

文章编号: 1001-3806(2005)03-0311-04

## 受激布里渊散射的新介质

哈斯乌力吉<sup>1,2</sup>, 吕志伟<sup>\*</sup>, 何伟明<sup>1</sup>, 王双义<sup>1</sup>

(1 哈尔滨工业大学 光电子技术研究所, 哈尔滨 150001; 2 内蒙古民族大学 化学学院, 通辽 028043)

**摘要:** 为了寻找性能良好的受激布里渊散射 (SBS) 介质, 根据 SBS 对介质的要求, 试验了几种全卤代烃新介质。测定或计算了增益系数、声子寿命和吸收系数等参数。四氯乙烯 ( $C_2Cl_4$ ) 具有良好的 SBS 特性, 其增益系数为  $9.0 \text{ cm} \cdot \text{GW}^{-1}$ , 声子寿命为  $0.59 \text{ ns}$ , 吸收系数为  $0.003 \text{ cm}^{-1}$ 。分析和讨论了介质化学结构对 SBS 特性的影响。

**关键词:** 受激布里渊散射; 液体介质; 化学结构; 全卤代烃

中图分类号: O437.2 文献标识码: A

## The new liquid mediums for stimulated Brillouin scattering

Hasiwuliji<sup>1,2</sup>, Lü Zhizhi<sup>\*</sup>, He Weiming<sup>1</sup>, Wang Shuangyi<sup>1</sup>

(1. Institute of Optoelectronics Harbin Institute of Technology, Harbin 150001, China; 2. Faculty of Chemistry, Inner Mongolia University for Nationalities, Tongliao 028043, China)

**Abstract** In order to find high-quality stimulated Brillouin scattering (SBS) mediums, experiments have been performed on several fully halogenated hydrocarbon liquid mediums. SBS parameters, including gain coefficient, phonon lifetime and absorption coefficient, are measured or calculated. The medium tetrachloroethylene ( $C_2Cl_4$ ) has a gain coefficient of  $9.0 \text{ cm} \cdot \text{GW}^{-1}$ , phonon lifetime  $0.59 \text{ ns}$  and absorption coefficient  $0.003 \text{ cm}^{-1}$ . The influence of chemical construction on SBS characteristics is also discussed.

**Key words** stimulated Brillouin scattering; liquid medium; chemical construction; fully halogenated hydrocarbon

### 引 言

由于受激布里渊散射 (SBS) 具有相位共轭特性, 能够消除光传输过程中的相位畸变, 提高光束质量, 因此, 多年来 SBS 相位共轭一直被广泛地研究。大量研究表明介质对 SBS 性能有很大的影响。虽然 SBS 液体介质的种类繁多, 但是大部分液体介质的应用受到一定的限制。例如  $GeCl_4$ ,  $SiCl_4$ ,  $SnCl_4$ ,  $TiCl_4$  和  $PCl_5$  等介质在空气中因水解而发烟, 不便于实验操作; 丙酮、苯、甲苯、硝基苯、正己烷、环己烷、甲醇和水等介质的吸收系数过大等。液体介质中只有少数几种介质最常用, 如  $CS_2$ ,  $CCl_4$ , FC-72 ( $C_6F_{14}$ ) 和 FC-75 ( $C_8F_{18}$ ) 等。最常用的少数几种液体介质中  $CCl_4$ , FC-72 和 FC-75 的增益系数过小, 而  $CS_2$  的声子寿命过长, 因此有时满足不了 SBS 的要求。寻找出理想的新介质是进一步提高 SBS 特性的重要环节, 根据受激布里渊散射对介质的要求入手, 寻找出了几种 SBS 特性良好的全卤代

烃新介质, 并测定或计算出四氯乙烯 ( $C_2Cl_4$ ) 的 SBS 参数。分析和讨论了介质化学结构对 SBS 特性的影响。

### 1 受激布里渊散射对介质的要求

作为性能良好的 SBS 介质, 首先介质的吸收系数必须很小, 否则抽运光和 Stokes 光在介质中传输时被介质所吸收, 从而降低能量转换效率。两个以上原子组成的物质分子, 除了电子相对于电子核的运动以外, 还有原子核间的现相对振动和分子作为整体绕着中心的转动。这些运动状态各自具有相应的能量, 分别称为电子能量  $E_e$ , 振动能量  $E_v$  和转动能量  $E_r$ 。这些运动状态的变化是不连续的, 即能级间的能量差是量子化的, 即分子只能吸收能量与其能级间隔相一致的光子, 而不对各种能量的光子普遍吸收, 这就是分子对光的吸收具有选择性的原因。对不同的介质来说, 组成分子的原子以及原子间的化学键不同, 因此, 不同介质的吸收系数也互不相同。介质对近红外区的吸收主要是 Y—H (Y 代表是 C, N, O, S, P) 键的倍频、合音频的吸收<sup>[1]</sup>, 因此, 含有以上键的介质的吸收系数都比较大, 如丙酮、苯、甲苯、硝基苯、正己烷、环己烷、甲醇和水等。

其次, 尽量要求介质具有理想的 SBS 参数, 即 SBS

基金项目: 国家高技术惯性约束聚变主题资助项目 (60278033); 国家自然科学基金资助项目 (60088001)

作者简介: 哈斯乌力吉 (1971-), 男, 讲师, 博士研究生, 主要从事非线性光学方面的研究。

\* 通讯联系人。E-mail: zhiwei@yeah.net

收稿日期: 2003-12-22 收到修改稿日期: 2004-03-10

阈值低、增益系数高和声子寿命短。抽运光只有达到 SBS 阈值,才能产生相位共轭波,但是抽运光也不能太强,如果太强,则在 SBS 介质中产生其它非线性效应,诸如自聚焦、光学击穿现象等。这些非线性效应与 SBS 进行竞争,其结果严重地破坏 SBS 的相位共轭保真度,因此选择 SBS 阈值低的散射介质是有效地消除其它非线性效应与 SBS 的竞争,进而提高 SBS 相位共轭保真度的关键(一般认为,抽运光能量等于 SBS 阈值的 2 倍~4 倍时产生的 SBS 相位共轭保真度最好)。系统指数增益系数  $G = gL$  越大,抽运光向 Stokes 光的能量转移就越大,因此介质的增益系数  $g$  越大越好。声子寿命越短, SBS 过程就越接近于稳态过程,故声子寿命越短, SBS 稳定性越好。

最后,要求介质必须具有很高的稳定性,否则强光的入射下很容易发生光学击穿或化学反应,从而导致 SBS 特性的降低或安全隐患。另外,一般要求介质的沸点比室温高,否则室温下介质处于沸腾状态,不便于实验操作。

## 2 新介质的寻找以及 $C_2Cl_4$ 的 SBS 特性

### 2.1 新介质的寻找

根据以上受激布里渊散射对介质的要求,笔者在液体化合物当中寻找了新介质。结果表明,一部分全

卤代烃(烃分子中的氢全部被卤素原子取代后所生成的化合物)具有稳定性高和吸收系数小等特性。例如四氯乙烯( $C_2Cl_4$ ), 1, 1, 2-三氟-1, 2, 2-三氯乙烷( $C_2Cl_3F_3$ ), 1, 2-二氟-1, 1, 2, 2-四氯乙烷( $C_2Cl_4F_2$ ), 一氟三氯甲烷( $CCl_3F$ ), 六氟代苯( $C_6F_6$ ), FC-72( $C_6F_{14}$ )和 FC-75( $C_8F_{18}$ )等。

卤素元素包括氟、氯、溴、碘和砷 5 种元素,它们的价电子层结构为  $ns^2 np^5$ ,与稀有气体 8 电子稳定结构比较只缺少一个电子,因此,它们极易取得一个电子形成氧化数为 -1 的稳定的  $X^{-1}$  离子。卤素与同周期的其它元素比较,有最大的电子亲合势,最大的第一电离势(稀有气体除外),最大的电负性和最小的原子半径,因此,卤素是最活泼的非金属元素。卤素元素的以上特性决定了全卤代烃具有稳定性高和种类繁多等特点。另外,全卤代烃分子中不含有 Y-H 键,对近红外光来说全卤代烃的吸收系数很小。

全卤代烃中有些是属于氟里昂系列化合物,如  $C_2Cl_3F_3$  是 F-113,  $CCl_3F$  是 F-11(氟里昂用数字代表它的结构,在商业上用  $F_{xxx}$  代号表示, F 表示它是一个氟代烃, F 右下角的数字,个位数代表分子中的氟原子数,十位数代表分子中氢原子数加 1,百位数代表分子中碳原子数减 1)。表 1 中列出了一些液体全卤代烃的物理参数<sup>[2,3]</sup>。

Table 1 Some physical parameters of SBS liquid mediums

	$C_2Cl_4$	$C_2Cl_3F_3$	$C_2Cl_4F_2$	$CCl_3F$	$C_6F_6$	$CCl_4$	FC-72	FC-75
refractive index	1.505	1.354	1.413	1.374	1.376	1.460	1.251	1.275
density/( $g \cdot cm^{-3}$ )	1.622	1.565	1.634	1.426	1.606	1.594	1.68	1.77
viscosity/( $mPa \cdot s$ )	0.88	0.66	1.21	0.42	—	0.97	0.67	1.461
boiling point/C	121.2	47.6	92.8	23.8	80.2	76.7	56	102
average molecular weight	165.8	187.4	203.8	137.4	186.1	153.8	340	420
sound velocity/( $m \cdot s^{-1}$ )	1050	—	—	—	—	1021	512	563
dipole moment	0	—	—	—	1.10	0	0	0

### 2.2 $C_2Cl_4$ 的 SBS 参数的确定

以上全卤代烃介质中  $CCl_4$ ,  $C_2Cl_3F_3$ , FC-72 和 FC-75 的 SBS 参数已经确定<sup>[3,4]</sup>。本文中测定或计算了  $C_2Cl_4$  的 SBS 参数,以及  $C_6F_6$  的吸收系数和光学击穿

阈值,如表 2 所示。吸收系数和光学击穿阈值(定义为介质内可见闪光或火花出现的概率 50% 时的输入光功率密度)是直接测定;声子寿命、增益系数、布里渊线宽和布里渊频移是根据下面 4 个方程计算而

Table 2 Some related parameters of SBS liquid mediums

	$C_2Cl_4$	$C_6F_6$	$CCl_4$	$C_2Cl_3F_3$	FC-72	FC-75
absorption coefficient/ $cm^{-1}$	0.003	0.002	0.003	$1.3 \times 10^{-7}$	$< 10^{-5}$	$< 10^{-5}$
frequency shift/MHz	4662	—	4390	2767	1100	1340
line width/MHz	539	—	520	189	270	350
gain coefficient/( $cm \cdot GW^{-1}$ )	9	—	6	6.2	6.5	5
phonon lifetime/ns	0.59	—	0.6	0.84	1.2	0.9
optical breakdown threshold/( $CW \cdot cm^{-2}$ )	$\approx 16$	$\approx 16$	$\approx 16$	—	$\approx 100$	$\approx 100$
SBS threshold/mJ	—	—	3	2.2	2.5	3.4

$$\text{得}^{[5,6]}: \tau = \rho_0 / k_s^2 \eta = 1 / \pi \Gamma \quad (1)$$

$$g = 2k_1^2 \gamma^2 \tau / cn \rho_0 v \quad (2)$$

$$\Delta v = \pi n v / \lambda \quad (3)$$

$$\gamma = (n^2 - 1)(n^2 + 2) / 3 \quad (4)$$

式中,  $\tau$  为声子寿命,  $\rho_0$  为介质的质量密度,  $k_s$  为声波波数,  $\eta$  为介质的粘滞系数,  $\Gamma$  为布里渊线宽,  $g$  为增益系数,  $k_1$  为入射光波数,  $\gamma$  为电致伸缩系数,  $n$  为介质折射率,  $c$  为真空中的光速,  $\Delta v$  为布里渊频移,  $v$  为介质中的声速,  $\lambda$  为入射光波长。

### 2.3 C<sub>2</sub>Cl<sub>4</sub> 的 SBS 特性

作者研究了 C<sub>2</sub>Cl<sub>4</sub> 双池 SBS 系统的特性, 实验装置如图 1 所示。Nd:YAG 调 Q 激光器由全反射镜 M<sub>1</sub>、

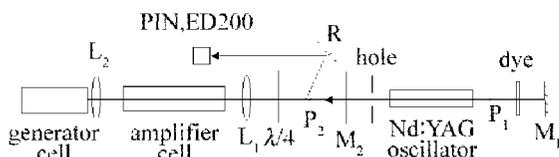


Fig 1 Experimental setup

调 Q 染料片、偏振片 P<sub>1</sub>、Nd:YAG 棒、小孔光阑 hole 和部分反射镜 M<sub>2</sub> 组成。偏振片 P<sub>2</sub> 和偏振片 P<sub>1</sub> 平行, P<sub>2</sub> 和 1/4 波片组成隔离器, 防止 SBS 后向散射放大光进入 YAG 振荡器, 振荡器输出的 p 偏振光经 1/4 波片后变成圆偏振光。SBS 系统由放大池、产生池和透镜 L<sub>1</sub> 和 L<sub>2</sub> 组成, 放大池 (池长为 60cm, 介质为 C<sub>2</sub>Cl<sub>4</sub>) 前面放入凸透镜 L<sub>1</sub> ( $f = 80\text{cm}$ ), 其目的是对抽运光缩束以增强放大池中抽运光的强度; 抽运光被透镜 L<sub>2</sub> ( $f = 5\text{cm}$ ) 聚焦到产生池 (池长为 30cm, 介质为 C<sub>2</sub>Cl<sub>4</sub>) 中产生种子光, 产生的种子光在放大池中与抽运光耦合, 并得到有效的放大, 经过 1/4 波片后变为 s 偏振光, 并被偏振片 P<sub>2</sub> 反射。抽运光和 SBS 光的能量用能量计 ED200 探测, 脉冲波形用 PIN 光电二极管探测, 并用数字示波器 TDS684A 来记录。

实验时 Nd:YAG 调 Q 激光器输出抽运光波长为 1.064 $\mu\text{m}$ , 重复率为 1Hz, 脉宽为 18.0ns~19.0ns, 能量为 15.0mJ~16.0mJ, 发散角为 1.6mrad (5 倍衍射极限)。此时, SBS 能量反射率约为 45%, 脉宽压缩率约为 9.0。图 2 是抽运光和 SBS 光波形。

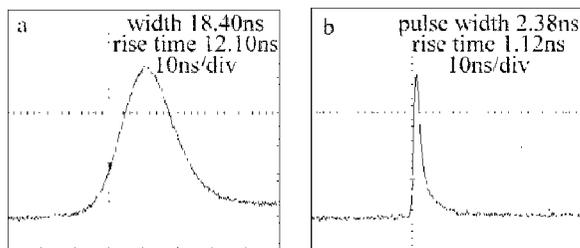


Fig 2 a—the pump pulse shape b—the SBS pulse shape

### 3.1 折射率和电致伸缩系数

受激布里渊散射是由介质的电致伸缩效应引起的。所谓电致伸缩效应是指介质在外电场的作用下诱导电极化而引起介质的变形现象。介质的电极化由 3 个因素组成<sup>[7]</sup>: (1) 电子的位移极化; (2) 离子的位移极化; (3) 固有电矩的转向极化。以上 3 种极化中, 电子的位移极化的惯性最小, 因此在高频电场中, 离子极化和偶极子取向极化都跟不上电场的变化而对极化率的贡献很小, 主要是电子的位移极化率的贡献。介质的极化率跟其组成成分、结构的对称性和化学键的形式等有关。

全卤代烃液体介质均属于共价型化合物, 并且是非极性分子或极性很小的分子。它们的极化主要是由电子的位移极化所引起的, 极化率的大小跟分子中电子云的大小有关。氟原子的电子层结构为 2s<sup>2</sup>2p<sup>5</sup>, 而氯原子的电子层结构为 3s<sup>2</sup>3p<sup>5</sup>, 氟原子比氯原子少一层电子, 因此, 全卤代烃分子中氯原子被氟原子取代之后电子云变小, 极化率降低, 从而导致折射率和电致伸缩系数都变小。例如 CCl<sub>4</sub>F 的折射率比 CCl<sub>4</sub> 的小; C<sub>2</sub>Cl<sub>3</sub>F<sub>3</sub> 的折射率比 C<sub>2</sub>Cl<sub>4</sub>F<sub>2</sub> 的小。

### 3.2 增益系数和声子寿命

从方程 (2) 可知:  $g \propto \tau$  这就说明无法寻找出增益系数很大, 而声子寿命很短的介质。液体介质的增益系数和声子寿命跟诸多物理量有关, 但是粘滞系数对增益系数和声子寿命的影响显得特别明显, 从 (1) 式和 (2) 式可知:  $\tau \propto 1/\eta$  即介质的粘滞系数越大, 其声子寿命和增益系数越小。有关液体粘度的理论还没有完全建立, 但液体的粘度是力的一种粘度, 这个力是用以克服分子之间的相互作用力, 从而使它们得以相对移动, 因此分子之间的相互作用力越大, 粘度就越高。分子之间的相互作用力按作用力产生的原因和特性可分为 3 种: 取向力、诱导力和色散力。对于大多数分子, 色散力是主要的, 只有极性很大的分子, 取向力才占较大比重, 诱导力通常都很小。全卤代烃介质是非极性分子或弱极性分子, 因此, 它们分子之间的作用力是主要是由色散力所引起的。分子的分子量愈大, 越容易变形, 色散力就越大<sup>[8]</sup>。全卤代烃分子中的氯原子被氟原子取代之后分子量变小, 因此, 粘滞系数也变小。例如, CCl<sub>3</sub>F 粘滞系数比 CCl<sub>4</sub> 的小; C<sub>2</sub>Cl<sub>3</sub>F<sub>3</sub> 的粘滞系数比 C<sub>2</sub>Cl<sub>4</sub>F<sub>2</sub> 的小。

### 3.3 光学击穿阈值

介质光学击穿阈值除了跟介质所含杂质悬浮颗粒的大小有关, 还跟介质本身化学结构特性有关<sup>[5]</sup>。分子中化学键四周被外层原子包围的越严密, 电离能越高, 电子亲和能越小, 键能越高, 该分子就越不容易电离或断裂, 因此光学击穿阈值就越高。另外, 吸收系数

## 3 介质化学结构对 SBS 特性的影响

越大,抽运光到达焦点之前被介质吸收的越多,故越不易出现光学击穿现象。FC-72和FC-75分子中,化学键四周被氟原子包围,由于氟是半径最小的原子,其范德华半径是0.135nm,恰好把碳链骨架严密地包住,起了良好的保护作用<sup>[9]</sup>,因此,光学击穿阈值特别高。但是,C<sub>6</sub>F<sub>6</sub>分子中所有碳原子和氟原子都在同一平面上,氟原子的保护作用不好,故C<sub>6</sub>F<sub>6</sub>的光学击穿阈值比较低。显然,含有氯原子的全卤代烃(C<sub>2</sub>Cl<sub>4</sub>, C<sub>2</sub>Cl<sub>3</sub>F<sub>3</sub>和CCl<sub>4</sub>)分子中,由于氯原子的范德华半径(0.181nm)过大,外层原子对化学键的保护作用不是很严密,故光学击穿阈值相对比较低。

虽然全卤代烃是目前较好的SBS介质,但是一些全卤代烃的应用也受到形态、沸点或稳定性等的限制。这是因为一部分全卤代烃的分子之间的作用力过大,在室温下以固体形态存在,如C<sub>2</sub>Cl<sub>4</sub>和C<sub>6</sub>Cl<sub>6</sub>等;而另一部分全卤代烃的分子之间的作用力过小,在室温下以气体形态存在,如CF<sub>4</sub>和C<sub>2</sub>F<sub>6</sub>等。另外,随着卤素原子序数增加(F—Cl—Br—I的顺序),原子半径逐渐增大,C—Y(Y为卤素元素)键的键能变小(离解能分别为C—F:459kJ·mol<sup>-1</sup>~476kJ·mol<sup>-1</sup>;C—Cl:326kJ·mol<sup>-1</sup>~342kJ·mol<sup>-1</sup>;C—Br:280kJ·mol<sup>-1</sup>;C—I:221kJ·mol<sup>-1</sup>),稳定性降低,因此,只有氟代烃和氯代烃最适合于做SBS介质。

## 4 结 论

一部分全卤代烃具有稳定性高和吸收系数小等特性,因此,可成为性能良好的SBS液体介质。C<sub>2</sub>Cl<sub>4</sub>具

有理想的SBS参数,其增益系数为9.0cm·GW<sup>-1</sup>,声子寿命为0.59ns,吸收系数为0.003cm<sup>-1</sup>。全卤代烃分子中的氯原子被氟原子取代之后电子云和分子量发生变化,从而导致折射率、电致伸缩系数和粘滞系数等物理量的变化,故不同全卤代烃的SBS参数也互不相同。FC-72和FC-75分子中氟原子对化学键的保护作用特别好,因此,光学击穿阈值特别高。

## 参 考 文 献

- [1] 钟海庆. 红外光谱法入门 [M]. 北京: 化学工业出版社, 1984. 176~182.
- [2] 程能林. 溶剂手册 [M]. 3版, 北京: 化学工业出版社, 2002. 201, 227, 287, 288, 290, 291.
- [3] YOSHIDA H, KMETIK V, FUJITA H *et al*. Heavy fluorocarbon liquids for a phase-conjugated stimulated Brillouin scattering mirror [J]. *Appl Opt* 1997, 36(16): 3739~3744.
- [4] ANDREEV N F, KHAZANOV E, PASHANIK G A. Application of Brillouin cells to high repetition rate solid state lasers [J]. *IEEE JQE*, 1992, 28(1): 330~341.
- [5] EROKHINA A I, KOVALEVA I FA, IZULLOV F S. Determination of the parameters of a nonlinear of liquids in an acoustic resonance region by the method of nondegenerate four-wave interaction [J]. *Soviet JQE*, 1986, 16(7): 872~877.
- [6] POHL D, KAISER W. Time-resolved investigation of stimulated Brillouin scattering in transparent and absorbing media: determination of phonon lifetimes [J]. *Phys Rev* 1970, B(1): 31~34.
- [7] 方俊鑫, 殷之文. 电介质物理学 [M]. 北京: 科学出版社, 2000. 208~210.
- [8] 陈伯涛, 林平娣, 张启昆 *et al*. 无机化学 [M]. 3版, 北京: 高等教育出版社, 1991. 292~295.
- [9] 曾昭琼, 张振权, 苏永成 *et al*. 有机化学 [M]. 3版, 北京: 高等教育出版社, 1992. 148~150.
- [8] SHEN ZH, ZHANG S Y, CHENG J C. Theoretical study on SAW generated by laser pulse in solids [J]. *Analytical Science* 2001, 17: 204~207.
- [9] XU B Q, SHEN ZH, NIX W *et al*. Numerical simulation of laser generated ultrasound by finite element method [J]. *J A P*, 2004, 95(2): 2116~2122.
- [10] XU B Q, SHEN ZH, NIX W *et al*. Finite element models of laser generated surface acoustic waves in coating-substrate system [J]. *J A P*, 2004, 95(2): 2109~2115.
- [11] SHEN ZH, XU B Q, NIX W *et al*. Theoretical study on line source laser-induced surface acoustic waves in two-layer structure in ablative regime [J]. *Opt & Laser Technol* 2004, 36: 139~143.
- [12] 袁易全, 陈思忠, 章肖融 *et al*. 近代超声原理与应用 [M]. 南京: 南京大学出版社, 1996. 323~352.
- [13] NEITHAMMER M, JACOBS L J. Time-frequency representations of Lamb waves [J]. *J Acoust Soc Amer* 2001, 109(5): 1841~1847.
- [14] WU T T, CHEN Y Y. Wavelet analysis of laser-generated surface waves in a layered structure with unbonded regions [J]. *Journal of Applied Mechanics* 1999, 66: 507~513.
- [15] 许伯强, 倪晓武, 沈中华 *et al*. 激光激发板状材料中超声导波的有限元数值模拟 [J]. *中国激光*, 2004, 31(5): 621~625.

(上接第290页)

间频率分析,得到即定时刻的信号中所含的瞬时频率成分随着裂痕深度及分布位置的不同所呈现出的变化规律。

## 参 考 文 献

- [1] 张淑仪. 激光超声与材料无损评价 [J]. *应用声学*, 1992, 11(4): 1~6.
- [2] 张淑仪. 超声无损检测高新技术 [J]. *国际学术动态*, 1998, 8: 58~60.
- [3] 章肖融. 用激光超声评估复合材料 [J]. *应用声学*, 2000, 19(5): 1~9.
- [4] MCDONALD A F. On the precursor in laser-generated ultrasound waves in metals [J]. *J A P L*, 1990, 56: 230~232.
- [5] ROSE L R F. Point source representation for laser-generated ultrasound [J]. *J Acoust Soc Amer* 1984, 75: 723~732.
- [6] CHENG J C, ZHANG S Y, WU L. Excitations of thermoelastic waves in plates by a pulsed laser [J]. *Appl Phys* 1995, A6E: 311~319.
- [7] CHENG J C, ZHANG S Y. Quantitative theory for laser-generated Lamb waves in orthotropic thin plates [J]. *J A P L*, 1999, 74: 2087~2091.