

对 CH_2Br_2 、 CH_2I_2 、 CH_3F 和 D_2O 远红外 激光工作物质和谱线的研究

(详细摘要*)

秦 毅 潘承志 韩绍平 后其国

(北京真空电子器件研究所)

摘要——利用光栅选频 TEA- CO_2 激光器作为泵源, 泵浦小孔耦合输入输出的长 2m、直径 34mm 的稳定腔远红外激光器, 以 CH_2Br_2 、 CH_2I_2 、 CH_3F 和 D_2O 气体作为工作物质, 得到了波长从 $66\ \mu\text{m}$ 至 $496\ \mu\text{m}$ 范围内的 40 条远红外激光谱线, 其中 CH_2Br_2 和 CH_2I_2 远红外激光工作物质以及 13 条远红外激光谱线未见有过报道。我们对这些谱线的波长进行了测量, 并讨论了其中部分谱线相对应的跃迁。

一、引 言

自从 1970 年 T. Y. Chang 和 Bridges^[1] 首次使用 CO_2 激光泵浦 CH_3F 、 $\text{C}_2\text{H}_2\text{Cl}$ 和 CH_3OH 得到几十条远红外谱线振荡以来, 这一技术已经获得相当大的成功。迄今为止, 至少从 50 种工作物质中产生了近 2000 条谱线, 复盖了 $40\ \mu\text{m}$ 至 $2\ \text{mm}$ 谱带^[2]。目前, 在发掘远红外激光工作物质方面, 人们开始将注意力逐渐转向一些已知远红外工作物质的同位素化合物上^[3~10], 或采用序列带 CO_2 激光器进行泵浦^[11]。但是, 在如此众多的谱线中, 具有高功率输出的强线却为数不多, 在实际系统中得到兆瓦级输出的谱线的数目仍受到限制。大部分已知谱线还局限在实验室使用或简单的光谱学应用。在分立的谱线中还存在着空白。

我们除对前人已报道过的工作物质用与以前不同的 CO_2 激光谱线进行泵浦作开发工作外, 还通过对已知的远红外工作物质的研究, 应用分子物理学知识^[12], 对新的有效的远红外激光工作物质进行了预研。根据对远红外激光机理的理解^[1, 4], 选定 CH_2Br_2 和 CH_2I_2 作为最有希望的候选分子。本文报道了 CH_2Br_2 和 CH_2I_2 分子产生的远红外激光行为, 有的谱线的强度可与已知的典型的 D_2O $385\ \mu\text{m}$ 强线相比拟。

本文 1984 年 4 月 2 日收到。修改稿 1984 年 11 月 20 日收到。

* 全文将发表于《红外研究》英文版(1985)。

二、远红外激光工作物质的选择及部分 新见谱线相应跃迁的判别

1. 远红外激光工作物质的选择

E. J. Danielewicz 等人^[14]和 D. A. Jennings 等人^[15]分别用 CO₂ 激光泵浦 CH₂F₂ 和 CH₂Cl₂ 分子, 得到了远红外激光输出。这使我们想到, 泵浦具有类似分子结构的 CH₂Br₂ 和 CH₂I₂ 分子可能获得成功。CH₂F₂、CH₂Cl₂、CH₂Br₂ 和 CH₂I₂ 同属甲烷卤代物, 都是非对称分子。表 1 中给出了一组基本参数的对比。由表可见, CH₂Br₂ 和 CH₂I₂ 在价键频率、动力系数上都比较接近。很显然, CH₂Br₂ 和 CH₂I₂ 都具有永久偶极矩, 故有产生远红外激光跃迁的可能性; 又因为它们存在九种振动方式, 故不排除有某些振动方式的吸收带与 CO₂ 激光发射带发生重合的可能性。因此, 我们推测 CH₂Br₂ 和 CH₂I₂ 很有可能成为用 CO₂ 激光泵浦而产生远红外激光发射的候选分子。当我们分别使用 CO₂ 激光的 9R(12)、9R(22) 和 9R(34) 线泵浦 CH₂Br₂ 和 CH₂I₂ 分子时, 确实观察到了它们发射的 10 条远红外谱线。由于缺少这些分子的必要的光谱数据, 我们还不能对其相应的量子跃迁作出判别。

表 1 CH₂F₂、CH₂Cl₂ 和 CH₂Br₂ 基本参数对比

参 数	CH ₂ F ₂	CH ₂ Cl ₂	CH ₂ Br ₂
$\nu_{C-X}(\text{cm}^{-1})$	1078	700	570
$\nu_{C-H}(\text{cm}^{-1})$	2964	2985	2988
C—X 键动力系数	6.8	3.8	3.05

注: X 表示卤素原子

2. CH₃F—447.71 μm 跃迁的判别

CH₃F 分子的光谱结构已研究得比较透彻^[1,16~19], 为我们判别它发射的 447.71 μm 谱线的相应跃迁提供了方便。

由选择定则^[20], ^qQ(Jⁿ, K) 吸收线将导致上振动态的 R(J''-1, K) 线跃迁, ^qR(J'', K)

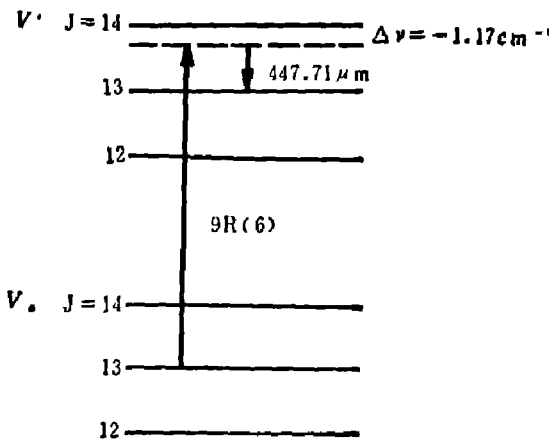


图 1 CH₃F—447.71 μm 跃迁的部分能级示意图

吸收线将导致 R(J'', K) 线跃迁(这里上角标“'”表示跃迁下能级)。使用 CO₂ 激光 9R(6) 线泵浦时, 相应发生在 CH₃F 分子中的过程是 ^qR(J'', K) 吸收和 R(J'', K) 跃迁^[21]。已知^[16]

$$\begin{aligned}
 {}^qP, R(J, K) = & \nu_0 + K^2[(A' - A'') - (B' - B'')] - K^4[D'_K - D''_K] \\
 & + n[(B' + B'') - K^2(D'_{JK} + D''_{JK})] \\
 & + n^2(B' - B'') - K^2(D'_{JK} - D''_{JK}) \\
 & - (D'_J - D''_J) - 2n^3[D'_J + D''_J] \\
 & - n^4(D'_J - D''_J)。 \quad (1)
 \end{aligned}$$

对于 P 支, $n = -J$; 对于 R 支, $n = J + 1$; 并且

$$\begin{aligned}
 {}^qQ(J, K) = & \nu_0 + K^2[(A' - A'') - (B' - B'')] - K^4[D'_K - D''_K] \\
 & + J(J + 1)[(B' - B'') - K^2(D'_{JK} - D''_{JK})] - J^2(J + 1)^2(D'_J - D''_J); \quad (2)
 \end{aligned}$$

式中带“'”和“''”角标的转动参量表示处于上、下振动态。各量数值见表 2。由式 (1)、式 (2) 及表 2 和 CO_2 激光 $9R(6)$ 线波长测量值 1068.89 cm^{-1} ^[22], 我们算出了 CH_3F - $447.71 \mu\text{m}$ 跃迁的能级位置, 波长及泵浦失谐量等数据, 并依此画出与之有关的 CH_3F 的部分能级示意图(见图 1)。由于该跃迁的泵浦失谐量 $>100 \text{ MHz}$, 故此属受激喇曼跃迁。

表 2 CH_3F 分子基态、 ν_3 态部分参量^[16]

	0	ν_3
E_v	$\begin{cases} 0 \\ 0 \end{cases}$	$1,048.610767(62) \text{ cm}^{-1}$ $31,436,559.7 \pm 1.8 \text{ MHz}$
B	$25,536.1446 \pm 0.0015 \text{ MHz}$	$25,197.57 \pm 0.03 \text{ MHz}$
$A - A_0$	0	$-294.09 \pm 0.60 \text{ MHz}$
D_J	$59.87 \pm 0.2 \text{ KHz}$	$55.5 \pm 1.2 \text{ KHz}$
D_{JK}	$440.27 \pm 0.4 \text{ KHz}$	$575 \pm 63 \text{ KHz}$
$D_K - D_{K_0}$	0	$-145 \pm 74 \text{ KHz}$

3. D_2O - $96.47 \mu\text{m}$ 跃迁的判别

我们分别用 CO_2 的 $10R(32)$ 和 $9R(6)$ 线泵浦 D_2O , 得到两条谱线, 其中 $129.4 \mu\text{m}$ 跃迁已由 T. A. Detemple 等人^[23] 在 1978 年作为可能跃迁提出, 因此, 我们只对 $96.47 \mu\text{m}$ 跃迁进行了计算。但因计算所用公式冗长, 包括了几十个常数^[24, 25], 故不在此赘述。图 2 是根据计算而得出的这两条谱线的能级示意图。

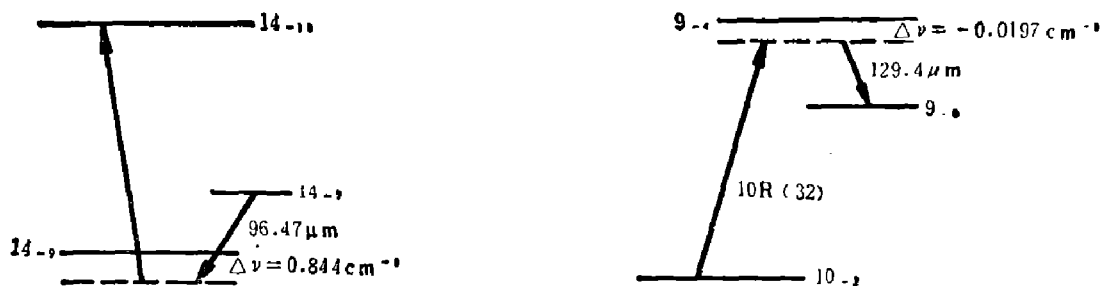


图 2 D_2O - $96.47 \mu\text{m}$ 和 $129.4 \mu\text{m}$ 跃迁的部分能级示意图

三、实验装置

远红外激光系统由 CO_2 泵浦激光器和远红外激光器两部分组成, 见图 3。

作为泵浦源的 TEA CO_2 激光器为电容火花阵列紫外预电离型, 管长 2 m , 放电体积为 $1500 \times 38 \times 38 \text{ mm}^3$, 用 120 线/mm 的金属原刻光栅作调谐元件。放电管靠近光栅的一端为 $\phi 60 \text{ mm}$ NaCl 垂直密封窗, 另一端为 Ge 平面输出镜。旋转光栅, 激光器可在 $00^\circ 1' \sim 02^\circ 0'$ 和 $00^\circ 1' \sim 10^\circ 0'$ 带选出 70 余条谱线, 单线输出能量为 $2 \sim 8 \text{ J}$, 光脉冲宽度约 100 ns 。

CO_2 激光经三块镀金镜反射聚焦后进入远红外激光腔。远红外激光器为长 2 m 、内径 34 mm 的玻璃圆波导管, 两端为两块中心开有小圆孔、曲率半径为 6 m 的镀金全反射镜, 构成稳定腔。采用小孔耦合输入输出方式工作。输入孔径为 9 mm , 用 NaCl 平面单晶密封,

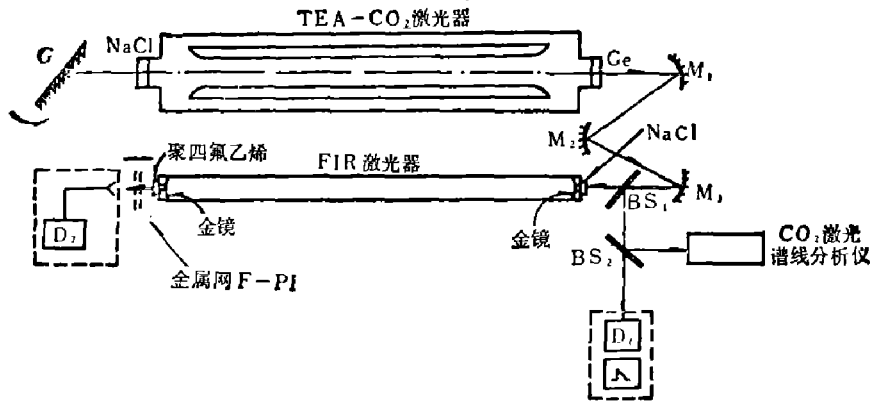


图3 实验装置示意图

以透射红外泵浦光; 输出孔径为 12 mm, 用聚四氟乙烯平片密封, 以输出远红外辐射, 并吸收剩余的泵浦光。谐振腔的输出一端带有柔性波纹管, 可精确调节腔长。

在远红外腔输出端与微能量计之间放置一个金属栅网法布里-珀罗干涉仪。将这个干涉仪和微能量计配合使用, 测量远红外谱线波长。微能量计读数精确到微焦耳级, 频率响应范围达远红外波段。

表3 实验得到的主要远红外激光谱线

工作物质	泵浦线	远红外跃迁	$\lambda_{\text{计算}}$ (μm)	$\lambda_{\text{测量}}$ (μm)	输出能量 (mJ)	最佳气压 (Torr)	失谐量 (cm^{-1})
D_2O	9P(32)	$5_1 \rightarrow 4_1$	66	66.3	1.7	4.8	0.04
	9R(6)	$14_{-7} \rightarrow 14_{-7}$	96.47*	96	0.096	3.2	0.844
	9E(12)	$9_{-6} \rightarrow 9_{-8}$	114	0.839	4.5	-0.023	
	9E(22)	$4_0 \rightarrow 4_{-2}$	385	0.412	2.8	-0.0108	
	9R(32)	$8_{-7} \rightarrow 9_{-7}$	121	0.243	2.5	0.0196	
	9E(30)	$10_{-9} \rightarrow 9_{-9}$	99	0.523	5.2	0.034	
	10E(22)	$10_{-3} \rightarrow 10_{-5}$	123.8	0.32	5.6	-0.087	
	10E(32)	$9_{-4} \rightarrow 9_{-6}$	129.4*	130	0.052	4.0	-0.0197
CH_3F	9E(34)	R(27)	213.2	214.8	0.162	8.9	-0.165
	9E(32)	R(26)	221.1	222	0.265	5.6	-0.206
	9E(30)	R(25)	229.2	231	0.272	6.4	-0.251
	9E(28)	R(24)	238.7	241	0.132	6.8	-0.298
	9E(26)	R(23)	248.6	250.6	0.147	6.4	-0.350
	9E(24)	R(22)	259.3	261.8	0.184	11.6	-0.404
	9E(18)	R(19)	298.1	303.4	0.155	5.2	-0.590
	9E(6)	R(13)	447.71*	448	0.11	4.8	-1.17
	9P(20)	Q(12)	496.3	496.1	0.015	1.6	-0.006
	10E(32)	P(32)	192.8	192.9	0.191	8.0	-0.156
	10E(28)	P(33)	186.8	187.2	0.486	12.4	-0.028
	10E(24)	P(34)	181.2	180.7	0.217	4.4	0.018
	10E(20)	P(35)	175.9	176.0	0.202	17	-0.020
CH_2I_2^*	9R(22)			316*	0.29	1.2	
				317.3*	0.24	1.2	
CH_2Br_2^*	9R(12)			94.8*	0.84	4.8	
	9E(22)			383*	0.27	4.8	
				384.5*	0.24		
				387*	0.14		
				388*	0.19		
				389*	0.21		
9R(34)			240.6*	0.31	2.8		
			234.4*	0.29			

* 我们选出的气体分子和新见的谱线

四、实验结果

运用上述实验装置,用 TEA CO₂ 激光器的不同谱线泵浦远红外激光器内的 CH₂Br₂、CH₂I₂、CH₃F 和 D₂O 气体,得到波长从 66 μm 至 496 μm 范围内的 40 条远红外激光谱线,表 3 列出一些主要谱线的结果。

以 CO₂ 9R(6) 线泵浦 CH₃F 气体,测得其输出波长为 448.0 μm,其理论计算值为 447.71 μm,可见测量误差较小,约为 0.1%。

以 CO₂ 9R(6) 和 10R(22) 线泵浦 D₂O 蒸汽,测得两条远红外激光发射波长为 96 μm 和 130 μm,而计算波长分别为 96.47 μm 和 129.4 μm。

以 CO₂ 9R(12)、9R(22) 和 9R(34) 线分别泵浦 CH₂Br₂ 和 CH₂I₂,共得到 10 条远红外激光谱线。

这 13 条谱线的单脉冲输出能量的相对强度、最佳工作气压、实验测量波长及计算波长等详见表 3。表中新见谱线的相对强度除 447.71 μm 线是以 496 μm 线为参考外,其余均以 385 μm 线为参考。可以看出,大多数新见谱线都有较强输出,其中又以 94.8 μm 最为显著。关于 CH₂Br₂ 和 CH₂I₂ 的相应跃迁还有待研究。

致谢——藏建明同志参加了本实验;澳大利亚悉尼大学等离子体物理系 N. G. Dongles, 美国俄亥俄州立大学物理系 J. H. Shaw, 以及 U. S. C. 的 Katherine. L 寄来了有关数据,简化了我们的计算;在此一并致谢。

参 考 文 献

- [1] Chang T. Y. et al., *Opt. Commun.* **1** (1970), 423.
- [2] a) Yamanaka M., *Rev. Laser Eng. (Japan)*, **3** (1976), 253.
b) Rosenbluh M. et al., *Appl. Opt.* **15** (1976), 2635.
c) Gallagher J. J. et al., *Infrared phys.* **17** (1977), 43.
- [3] Dangoisse D. et al., *IEEE J-QE*, **QE-13** (1977), 730.
- [4] Beam B. L. et al., *Opt. Lett.* **1** (1977), 202.
- [5] Danielewicz E. J. et al., *IEEE J-QE*, **QE-15** (1979), 8.
- [6] Dangoisse D. *IEEE J-QE*, **QE-16** (1980), 296.
- [7] Landsberg B. M., *Appl. Phys.* **23** (1980), 127.
- [8] Felock F. D., *Opt. Lett.* **5** (1980), 430.
- [9] Vasconcellos E. C. C. et al., *Int. Infrared & MMW.* **2** (1981), 705.
- [10] Ahmecl H. et al., *Opt. Commun.* **44** (1983), 397.
- [11] Danielewicz E. J. et al., *Opt. Commun.* **27** (1978), 98.
- [12] 伏恩斯坦,分子的结构及物理性质,科学出版社,1955.
- [13] Hodges D. T. et al., *Infrared phys.* **16** (1976), 175.
- [14] Danielewicz E. J. et al., *IEEE J-QE*, **QE-14** (1978), 705.
- [15] Jennings D. A. et al., *IEEE J-QE*, **QE-11** (1975), 673.
- [16] Freund S. M. et al., *J. Mol. Spectrosc.* **52** (1974), 38.
- [17] Detemple J. A. et al., *IEEE J-QE*, **QE-12** (1976), 40.
- [18] Brown F. et al., *IEEE J-QE*, **QE-13** (1977), 445.
- [19] Deroche J. C., *J. Mol. Spectrosc.* **69** (1978), 19.
- [20] Hodges D. T. et al., *IEEE J-QE*, **QE-13** (1977), 491.
- [21] Biron D. G. et al., *IC-Infrared & SMM.* **213** (1979).
- [22] Cheo P. K., "CO₂ Lasers", in *Lasers*, vol. 3. Chapter 2.
- [23] Detemple T. A. et al., *IEEE J-QE*, **QE-14** (1978), 766.

[24] Steenbeckliers G. et al., *J. Mol. Spectrosc.* **4~5**(1973), 10.

[25] Watson J. K. G. *J. Chem. Phys.* **45** (1966), 1360; **46** (1967) 1935; **48** (1968), 181 & 4517.

STUDY OF CH₂Br₂, CH₂I₂, CH₃F AND D₂O FIR MEDIA AND LASER LINES

QIN YI, PAN CHENGZHI, HAN SHAOPING, HOU QIGUO

(*Beijing Vacuum Electron Devices Research Institute*)

ABSTRACT

40 FIR laser lines, including 13 newly-observed ones, with wavelengths ranged from 66 μm to 496 μm are observed in CH₂Br₂, CH₂I₂, CH₃F and D₂O, which are pumped by a grating-tuned TEA CO₂ laser with length of 2 m and active volume of 1500 \times 38 \times 38 mm³. The FIR laser tube with a hole-coupling stable cavity is 2 m in length. Its inner diameter is 34 mm. Two new FIR media, CH₂Br₂ and CH₂I₂, are reported. The wavelengths of all the newly-observed lines are measured.