

无机液体激光工作物质 $\text{Nd} \cdot \text{POCl}_3/\text{ZrCl}_4$ 体系折射率梯度的测定 及某些添加物的影响

石春山 吕玉华

(中国科学院长春应化所)

提要: 采用自制装置测定了 $\text{POCl}_3\text{-ZrCl}_4\text{-Nd}(\text{CF}_3\text{COO})_3$ 体系 (亦写作 $\text{Nd} \cdot \text{POCl}_3/\text{ZrCl}_4$) 的 β 、 n_D 及 dn_D/dt , 并通过 Gladstone-Dale 公式求得了 dn_D/dt 的计算值。实验考察了 SeCl_4 等八种添加物对体系 dn_D/dt 的影响。

Measurement of refractive index gradient of inorganic liquid laser system $\text{Nd} \cdot \text{POCl}_3/\text{ZrCl}_4$ and the effect of some additives on its dn_D/dt

Shi Chunshan, Lu Yuhua

(Changchun Institute of Applied Chemistry, Academia Sinica)

Abstract: Measurements of expansion coefficients (β) and refractive indexes (n_D) and its gradient (dn_D/dt) are described. β , n_D and dn_D/dt of system $\text{POCl}_3\text{-ZrCl}_4\text{-Nd}(\text{CF}_3\text{COO})_3$ are determined and dn_D/dt is calculated by means of Gladstone-Dale equation. Effect of 8 additives such as SeCl_4 etc. on dn_D/dt are studied.

无机液体激光材料, 虽然不象固体那样会因应力而造成某些不均匀性, 但由于液体的热膨胀系数通常比固体大 1000 倍^[1], 所以在泵浦作用下会产生比较严重的温度梯度和折射率梯度, 从而破坏了液体的受激发射行为。所以消除、减少或利用泵浦过程中产生的热光畸变是十分重要的。

Алексеев 等^[2] 指出, 无机活性溶液的热光系数主要取决于溶剂。然而探找一种对稀

土既有很好溶解能力, 而且在很宽的光谱覆盖范围内透明, 同时热光系数又很小的溶剂是相当困难的事。

膨胀系数 (β) 或折射率温度系数 (dn_D/dt) 为零的溶液不呈现折射率梯度。水接近冰点时满足这种条件^[3,4], 但它作为稀土离子的激活溶剂目前尚未成为可能, 目前只能设法寻找降低溶剂 dn/dt 的途径。

收稿日期: 1982年4月3日。

一、实验部分

实验以 $[\text{Nd}^{3+}] = 0.3$ 莫尔, $[\text{Nd}^{3+}]/[\text{ZrCl}_4] = 1/1.5$ 条件配制的溶液为标准样品^[5], 在惰性气体保护的手套箱中将溶液装入石英激光管。

1. 光管内液体温升的测量

为了选择折射率(n_D)及膨胀系数(β)测定的温度范围, 测量了光泵浦后光管体内溶液的温升。实验条件: 石英光管 $\phi 10 \times 85$ 毫米; 输出能量 $E_{\text{出}} = 675$ 焦耳; 脉冲氙灯泵浦; 室温(约 25°C); 95-A 型半导体点温度计测定温升(误差 $\leq \pm 0.5^\circ\text{C}$)。结果列于表 1。

表 1 光管内标准样品的温升

点 温 度 计 接 触 的 位 置	溶 液 温 度 ($^\circ\text{C}$)		
	泵浦前	泵浦瞬间	泵浦结束时
光管距氙灯最近一侧 (光管溶液底部)	25.5	38~39	~26.5
光 管 轴 向	25.5	37~38	~27
光管距氙灯最远一侧 (光管溶液上部)	25.5	37~38	~26.5

由表 1 看出, 泵浦瞬间(即氙灯闪光同时)溶液的温度可由 25.5°C 上升到 $\sim 39^\circ\text{C}$,

而泵浦结束时(即闪光停止后约 2 秒)光管内溶液平均温升为 $\sim 1^\circ\text{C}$ 。由于闪光后溶液可能吸收腔内各受热元件一部分热量, 所以实验所测结果会比实际温升要偏高一些^[6]。

2. 折射率的测定

文献 [7] 的实验数据表明, $\text{Nd} \cdot \text{POCl}_3/\text{ZrCl}_4$ 体系的 n_D^b 与 $n_{1.06\mu\text{m}}^i$ 值十分接近, 所以实验中常以 n_D^b 代替体系的 $n_{1.06\mu\text{m}}^i$ 。

采用 WZV-1 型 V 棱镜折射仪测定折射率(n_D^{25}), 在玻璃干燥箱内进行。所测样品是标准溶液以及其中引入添加剂的各体系溶液。

3. 折射率温度系数的测定

样品密封在玻璃保温罩中, 严格控制温升, 严格保持恒温。根据泵浦前后光管内温度变化, 选择的温升范围为 $20 \sim 56^\circ\text{C}$ 。温升间隔为 6°C , 温控误差 $\sim \pm 1^\circ\text{C}$ 。样品恒温时间为 30 分钟。

二、结果与讨论

表 2 列出了测得的 n_D^b 、 τ 和几个典型体系的 dn_D^{25}/dt 值。

由于体系的主要溶剂 POCl_3 是典型的非水溶剂, 因此所测样品仍有少许水解现象

表 2 各体系的折射率及折射率温度系数

样品 编号	溶 液 组 成*	n_D^b							$-\frac{dn_D^{25}}{dt} \cdot 10^4 \cdot ^\circ\text{C}^{-1}$		荧光 寿命 τ (微秒)
		20°	26°	32°	38°	44°	50°	56°	实 验	计 算	
(1)	标 准 样 品	1.4816	1.4798	1.4783	1.4761	1.4738	1.4714	1.4689	3.6	4.03	370
(2)	(1) + Se_2Cl_2 (0.04M)		1.4853							4.17	340
(3)	(1) + CF_3COOK (0.04M)		1.4799							4.08	370
(4)	(1) + KClO_3 (0.05M)		1.4791							4.22	360
(5)	(1) + $\text{Ba}(\text{CF}_3\text{COO})_2$ (0.02M)	1.4811	1.4793	1.4770	1.4766	1.4743	1.4707	1.4669	3.9	4.36	370
(6)	(1) + $\text{Yb}(\text{CF}_3\text{COO})_3$ (0.004M)		1.4685							3.8	390
(7)	(1) + Fe_2O_3 (0.04M)		1.4769							4.05	360
(8)	(1) + SeCl_4 (0.02M)		1.4666							4.06	—
(9)	(1) + SeCl_4 (0.04M)	1.4819	1.4801	1.4784	1.4770	1.4754	1.4735	1.4716	2.9	3.36	370
(10)	(1) + PBr_5 (0.017M)	1.4777	1.4756	1.4734	1.4725	1.4711	1.4680	1.4672	3.2	3.76	300
(11)	(1) + PBr (0.033M)		1.4720							4.19	280

* 添加剂选择原则: 液体——膨胀系数要尽量小;

固体——易溶于体系中的主要溶剂 POCl_3 。

出现,表中所列 dn_D^{25}/dt 值因而比计算值通常低 10~15%, 折射率温度系数 dn_D^{25}/dt 前面的负号表示体系的折射率是随温度的升高而降低的。

图 1 示出了标准样品以及三个含有添加剂的溶液的 $n_D^t \sim t$ 关系。直线的斜率即为 dn_D^t/dt 的实验值。所得结果列于表 2 第四栏中。

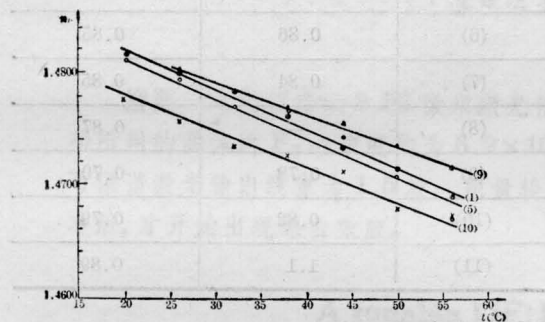


图 1 折射率(n_D^t)与温度(t)的关系

- (1) 标准样品; (5) 标准样品+Ba(TFA)₂;
(9) 标准样品+SeCl₄(0.04 M); (10) 标准样品+PBr₅(0.017 M)

dn/dt 值除了通过实验直接测定外,还可采用 Gladstone-Dale 公式进行计算。

因为液体的折射度(r)与物质的密度(ρ)及折射率(n)之间的关系,符合 Gladstone-Dale 公式^[8]:

$$r = \frac{n-1}{\rho} \quad (1)$$

当温度与组分改变时物质结构不变,于是:

$$dn/dt = \rho \frac{dr}{dt} + r \frac{d\rho}{dt} \quad (2)$$

根据文献[8]的实验数据,方程(2)中右边第一项可以忽略,只考虑热效应,于是:

$$\begin{aligned} dn/dt &= r \frac{d\rho}{dt} = -r\rho \frac{dv}{dt} \\ &= -(n-1) \frac{dv}{dt} \end{aligned} \quad (3)$$

其中 $\frac{dv}{dt}$ 为单位体积随温度的变化,即为 β 。因此,如果能够知道液体的 n_D 及 $\frac{dv}{dt}$, 就

可按(3)式求得 dn/dt 的计算值。

我们采用自制的装置(见图 2)测定了各体系的体膨胀系数(β), 样品恒温时间 30 分钟,使用 95-A 型半导体点温度计测温。测温范围 20~30°C, 间隔 2°C(误差 $\leq \pm 0.5^\circ\text{C}$)。体积变化的观察误差 ± 0.01 毫升。可用两种方法求得 $\frac{dv}{dt}$ 值:

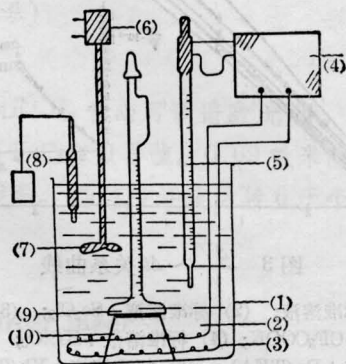


图 2 体膨胀系数测定装置示意图

- (1) 玻璃缸; (2) 蒸馏水; (3) 电热丝;
(4) 继电器; (5) 控制温度计; (6) 搅拌马达; (7) 搅拌棒; (8) 95-A 型半导体点温度计; (9) 膨胀计; (10) 支架

(I) 作 $\frac{\Delta V}{V} \sim \Delta t$ 图。图 3 曲线的斜率即为 $\frac{dv}{dt}$ 值。

(II) 利用牛顿公式计算

设 t 、 $\frac{\Delta V}{V_0}$ 为牛顿公式中二个变量, 则

$$\begin{aligned} \frac{d\left(\frac{\Delta V}{V_0}\right)}{dt} &= \frac{1}{\Delta t} \left[\Delta\left(\frac{\Delta V}{V_0}\right) \right. \\ &\quad + (2n-1) + \frac{\Delta^2\left(\frac{\Delta V}{V_0}\right)}{2!} \\ &\quad + (3n^2-6n+2) \left(\frac{\Delta^3\left(\frac{\Delta V}{V_0}\right)}{3!}\right) \\ &\quad + (4n^3-18n^2+22n-6) \\ &\quad \left. \times \frac{\Delta^4\left(\frac{\Delta V}{V_0}\right)}{4!} + \dots \right] \end{aligned} \quad (4)$$

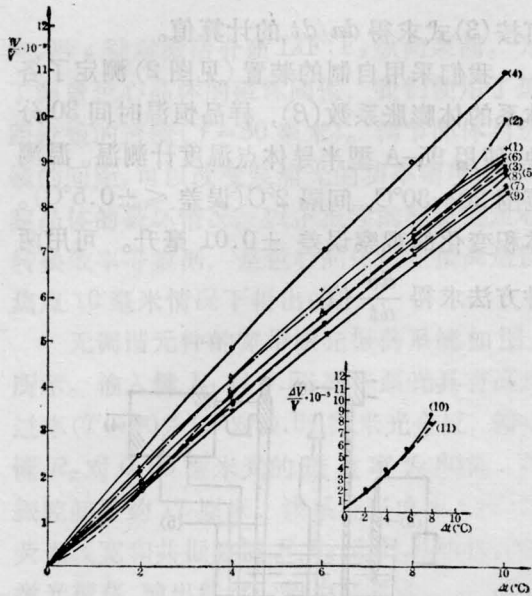


图3 $\frac{\Delta V}{V} \sim \Delta t$ 关系曲线

- (1) 标准溶液; (2) 标准溶液+ Se_2Cl_2 ; (3) 标准溶液+ CF_3COOK ; (4) 标准溶液+ KClO_3 ; (5) 标准溶液+ $\text{Ba}(\text{TFA})_2$; (6) 标准溶液+ $\text{Yb}(\text{TFA})_3$; (7) 标准溶液+ Fe_2O_3 ; (8) 标准溶液+ SeCl_4 (0.02M); (9) 标准溶液+ SeCl_4 (0.04M);

其中 $n = \frac{t-t_0}{\Delta t}$; $\frac{d(\frac{\Delta V}{V_0})}{dt}$ 即为 β^t 。

例如, 编号(10)样品: $t_0 = 24$, $t = 26$, $\Delta t = 2$, $n = \frac{t-t_0}{\Delta t} = 1$, 代入(4)式得:

$$\left. \frac{d(\frac{\Delta V}{V_0})}{dt} \right|_{t=26} = \left. \frac{dv}{dt} \right|_{t=26} = 0.79 \times 10^3。$$

也即 $\beta^{26} = 0.79 \times 10^3$ 。

实验值与计算值均列于表3。

将求得的 $\frac{dv}{dt}$ 代入(3)式, 利用测得的 n_D 分别计算出各体系的 dn/dt 。所得结果列于表2。

通常液体的热光畸变满足如下关系^[4]:

$$\Delta Q = \frac{\lambda \rho q}{dn/dt} \quad (5)$$

式中 ΔQ 是一个干涉条纹在两条光路上移动时需要的热量差; $\lambda = 5890 \text{ \AA}$ (Na); ρ 、 q 分别是材料的密度和比热; dn/dt 是液体的折射率温度系数。由此得知, 只有当 dn/dt 趋于0,

表3 各样品的膨胀系数(β)

编号	$\beta^{26} \times 10^3$	
	实验值	计算值
(1)	0.98	0.84
(2)	0.86	0.86
(3)	0.83	0.85
(4)	0.88	0.88
(5)	0.88	0.91
(6)	0.86	0.85
(7)	0.84	0.85
(8)	—	0.87
(9)	0.78	0.70
(10)	0.82	0.79
(11)	1.1	0.89

ΔQ 才会有最大值。

由 Gladstone-Dale 公式中看出, dn/dt 与液体的 n_D 和 β 均成正比, 理想的溶液应是 n 、 β 都很小, 但是实验结果表明, 大多数添加物引入标准溶液后都未能给出这种效果(见图4)。而如图1所示, 折射率随温度升高而变小。从表2数据看出, 只有少数添加物可以使体系的 dn/dt 稍有降低而又不明显影响激光溶液的荧光寿命。

对姚克敏同志在工作中的帮助与指导表示感谢。

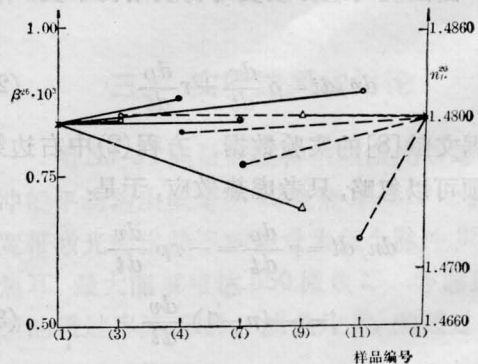


图4 不同添加剂时液体的折射率与膨胀系数

(下转第298页)

物, $M=1$)。

从方程(9)我们可以看到,对一定尺寸的包裹,在某一脉宽的光脉冲作用下,损伤程度有一最小值, R 与 t_p 满足如下关系:

$$R \approx 0.9(Dt_p)^{1/2} \quad (10)$$

这意味着短脉冲比长脉冲更容易损伤小的包裹物,因此,在毫微秒脉冲作用下不易出现损伤的小包裹物在微微秒脉冲作用下可能容易损伤。由于我们所用的晶体用 80 毫瓦的 He-Ne 激光观察除个别点以外基本上没有大的散射颗粒,所以,可以推断,亚微观尺寸的包裹物造成的损伤是主要的。

在目前的工艺条件下,要得到完全没有亚微观包裹物的晶体是困难的,从这个意义上讲,真正的本征实验还无法进行。但是,从统计的观点看,包裹物的分布是随机的,它们之间还有一定的间距。只有当光束直径与包裹物的平均间距差不多时,包裹物的损伤几

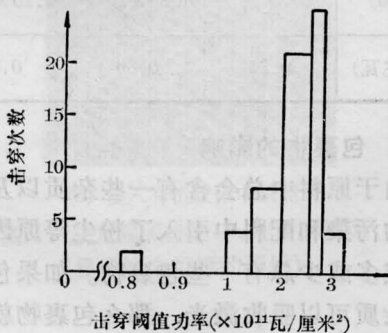


图4 NaCl 晶体中击穿阈值的分布图

率才是高的。从我们所测定的大量的数据点来看,大部分格位损伤阈值是接近的(见图4),只有个别点较低,甚至低一个量级。因此,我们认为这些高阈值的格位是本征损伤,那些特别低的损伤是亚微观包裹物产生的损伤。

3. 与脉宽的关系

从表1给出的结果看。损伤阈值随脉宽增大而减小。在100微微秒下,损伤阈值比20微微秒要低1~1.6倍。考虑到本实验所用器件能量起伏低于20%,这显然不是由于实验误差所致。

虽然目前在损伤阈值的定标方面还没有一致的结论^[4],但是损伤阈值随脉宽增大而减小已为很多实验所证实。我们的实验结果也证实了这一点。

长春光机所崔风柱同志为本实验提供了样品,本所陈绍和同志在实验工作中大力支持,钟永成先生,张守都同志给予很多帮助,谨此致谢。

参 考 文 献

- [1] Eli Yablonovitch; *Appl. Phys. Lett.*, 1971, **19**, 495.
- [2] D. W. Fradin et al.; *Appl. Opt.*, 1973, **12**, 700.
- [3] Yoshiyuki Yasojima et al.; *Jap. J. Appl. Phys.*, 1975, **14**, 815.
- [4] H. E. Bennett et al.; *Appl. Opt.*, 1980, **19**, 2375.

(上接第294页)

参 考 文 献

- [1] A. Lempicki et al.; *Scient. Amer.*, 1967, No. 6, 81~90.
- [2] Н. Е. Алексеев и др.: *Неорг. матер.*, 1973, **9**, №2, 239~242.
- [3] H. Winston et al.; *Appl. Opt.*, 1964, **3**, No. 1,

- 143.
- [4] F. W. Quelle, Jr.; *Appl. Opt.*, 1966, **5**, No. 4, 633.
- [5] 石春山,吕玉华;《激光》,1978, **5**, No. 5~6, 111.
- [6] E. P. Riedel et al.; *J. Appl. Phys.*, 1967, **38**, No. 7, 2720~2725
- [7] AD-710813.
- [8] С. С. Бапанов; *Структурная рефрактометрия*, Изд. МГУ, 1959.