

Cl⁻ 和 ZnCl₄²⁻ 离子对水中超快超连续谱激光脉冲的影响

陈道阳 耿继宏 李郁芬

王 润 文

(复旦大学 物理系)

(中国科学院上海光学精密机械研究所)

提 要

采用 1.06 μm、35 ps 激光脉冲泵浦,研究了四种不同卤化物水溶液 (NaCl、KCl、ZnCl₂、K₂ZnCl₄) 在不同浓度时所产生的超快超连续谱激光脉冲的光谱分布。在可见区、由于卤化物的种类和浓度不同、其光谱分布明显变化,其主要特点是由于 Cl⁻ 离子加入而使得受激喇曼散射强度明显地增加和由于络合离子 ZnCl₄²⁻ 形成而导致的有效光谱展宽。

关键词: 超快超连续谱激光; 卤素阴离子; 络合离子。

一、引 言

当一高强度的微微秒或亚微微秒脉冲激光通过某些非线性介质时,由于特定的非线性光学过程,可以得到由紫外至红外近乎白光的微微秒甚至亚微微秒的激光脉冲输出。这种连续谱的激光脉冲被称为超快超连续谱激光 (ultrafast supercontinuum laser)。这种高功率、超短脉冲所特有的非线性光学现象,也可称为光谱超展宽 (spectral superbroadening) 早在 1970 年 Alfano 和 Shapiro 等^[1~3]就观察到这种光谱展宽现象产生的相干光、鉴于其广泛的实用性^[4~7],深入研究其产生的机理、提高其转换效率就具有非常重要的意义。

一种提高效率的可能方法是所谓的诱导位相调制^[8]。而 Alfano 等^[9]报道了在水中加入一定的阳离子可以使超快超连续激光增加近十倍的实验结果,在文献 [9] 中,由脉宽为 8 ps 产生的超快超连续激光的强度增加,其原因被认为是由于阳离子的贡献而与阴离子无关。这一结果引起我们的极大兴趣。我们做了一系列的实验对溶解的卤素阴离子对水中超快超连续谱激光脉冲的影响进行了研究。本文报道了 35 ps、1.06 μm 激光脉冲泵浦时的一些结果。明显地观察到由于 Cl⁻ 和络合 Cl⁻ 离子存在而产生的反斯托克斯受激喇曼散射的较大增强和光谱展宽。

二、实验方法

实验装置如图 1 所示。YG 401 C 型 Quantel 公司的掺钕 YAG 激光器作为泵浦光源。基频的微微秒激光脉冲是由主被动锁模、单脉冲选择和一级放大产生。每个脉冲的能量约 4 mJ。脉宽为 35 ps。激发脉冲由一焦距为 46 cm 的聚焦透镜 L₁ 聚入盛有水或水溶液的

20 cm 长的样品池。实验中对四种溶质 NaCl、KCl、ZnCl₂ 和 K₂ZnCl₄ 进行了研究。通过一系列中性衰减片以调整出射光进入探测系统的强度,再由透镜 L₂ 成像至棱镜单色仪上。超快超连续激光光谱分布由光学光谱分析仪(OSA-500)测量。

实验中,鉴于探测器的光谱响应,仅反斯托克斯边(即可见光区域)被测量。光学光谱分析仪探测灵敏度在 >750 nm 波段迅速下降。在所得到的光谱中均未对光谱响应作相应的光谱强度校正、因而实际上在长波方面的峰(红和深红)比短波长段的峰(蓝和绿),其强度要比图中显示的强得多。脉冲之间的超快超连续激光涨落较大。因而本文中显示的超快超连续激光谱大约是 150 个激光脉冲的平均。

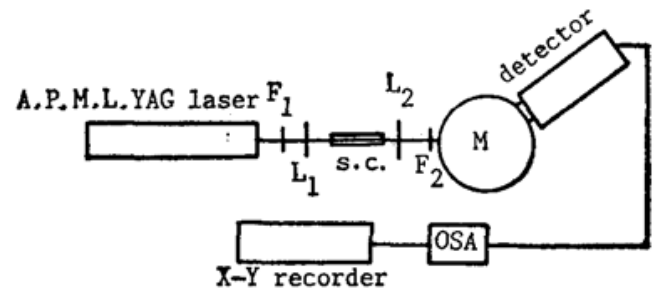


Fig. 1 Schematic diagram for USL measurement

F₁: filter; L₁, L₂: Lenses; s. c.: sample cell; F₂: neutral density filters; M.: monochromator

三、实验结果和讨论

在本文的实验条件下,水溶液中超快超连续激光的主要特征是:(1)在垂直于激光传播方向的平面上观察时,其空间分布是由一中心小白亮点和外面的同心色环组成;(2)小白点的光谱分布是在一连续本底上叠加一些分立的峰;(3)分立峰的位置总是与非线性介质的喇曼位移相关联。

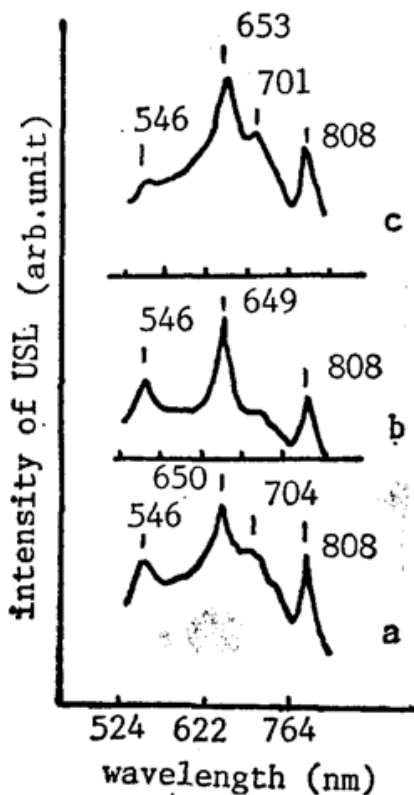


Fig. 2 The spectral distribution of USL in H₂O.

- (a) white spot+rings;
- (b) rings;
- (c) bright white spot

水中超快超连续激光光谱如图 2 所示,图 2(a)给出的是整个光谱分布,包括中心小亮点和外环的光谱,可见是由本底和分立峰二部分组成,同样图 2(b、c)也是由二部分组成,仅是相对强度的不同。在我们所用的 35 ps 脉冲泵浦下,超快超连续激光的产生机理主要是突变性的自聚焦的存在,导致由此所产生的等离子体折射率随时间迅速变化,其自位相调制参量地产生极宽带的种子光源,然后进一步通过与非线性系数 $\chi^{(3)}$ 相关联的过程放大,主要是喇曼过程和参量过程起作用。

超快超连续激光光谱中的分立峰的位置如图 3 所示与水的喇曼位移相关,即 808 nm、651 nm 和 546 nm 的峰分别对应于一级至三级 OH 伸缩键振动的反斯托克斯受激喇曼散射,而 703 nm 峰同时与伸缩键和弯曲键有关。实验中,水的伸缩键振动频率比正常的 3200~3400 cm⁻¹ 小,向弯曲振动频率又较正常值 1640 cm⁻¹ 大。而同时研究的 CCl₄ 情形,其超快超连续激光直至 15 级反斯托克斯均与其喇曼位移 459 cm⁻¹ 符合很好。

作者研究了四种不同溶质在不同浓度下水溶液产生的超快超连续激光光谱,主要结果

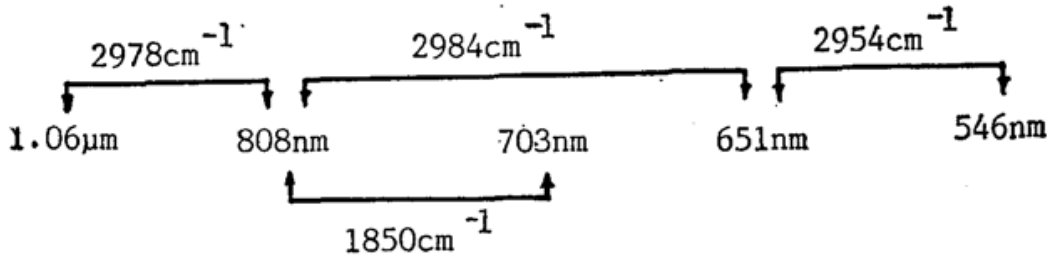


Fig. 3 The shift values of the experimental peaks

如下:

1. NaCl 和 KCl 溶液

实验表明: 具有同样浓度 NaCl 和 KCl 的水溶液的超快超连续激光光谱分布基本相同。图 4 是 NaCl 水溶液中的超快超连续激光光谱, 其特点是: 分立峰的相对强度随盐的浓度变化, 即一级反斯托克斯受激喇曼散射随盐浓度增加而明显地增加, 而在可见区, 随着离子的加入超快超连续激光总强度并没有明显的增加。

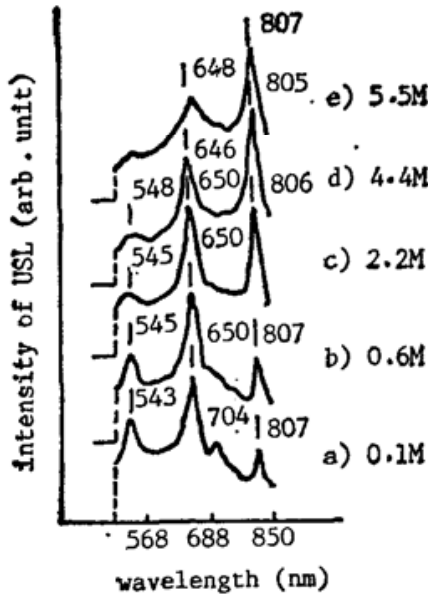


Fig. 4 The NaCl concentration dependence of spectral distribution of USL in Anti-stokes side

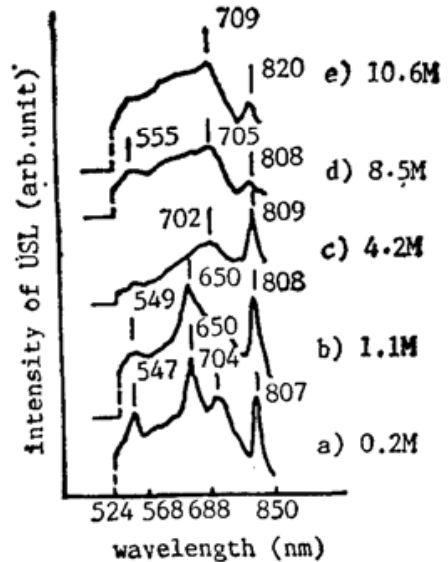


Fig. 5 The ZnCl₂ concentration dependence of spectral distribution of USL in anti-stokes side

2. ZnCl₂ 和 K₂ZnCl₄ 溶液

图 5 是 ZnCl₂ 溶液的超快超连续激光光谱, 仔细比较 ZnCl₂ 和 K₂ZnCl₄ 溶液中光谱说明, 当 Cl⁻ 的浓度近似相同时, 其光谱分布也基本相同、而与阳离子的种类和浓度无明显依赖关系。

对高浓度 ZnCl₂ 溶液(如图 5、4.2 M 或更高)和 K₂ZnCl₄ 溶液(1.5 M 或更高)较之稀溶液时有很大的不同, 当溶液足够浓时, 在 600~750 nm 波长范围的展宽成为超快超连续激光的主要特征。

对于以上的实验结果, 作者认为可以作如下的解释:

在 NaCl、KCl 和稀 K₂ZnCl₄、ZnCl₂ 溶液中, 碱卤化合物的主要作用是 Cl⁻ 增强一级反斯托克斯受激喇曼散射, 这与 Schultz 和 Hotnig 所报道的研究碱卤化合物对水喇曼光谱的影响的结果一致^[10], 但是对高浓度的 K₂ZnCl₄ 和 ZnCl₂ 溶液就不一样了, 此时的主要特征

是位于 750~709 nm 处的峰明显展宽和一级反斯托克斯的强度抑制, 这样光谱变化可由离子平衡方程 $ZnCl_4^{2-} \rightleftharpoons Zn^{2+} + 4Cl^{2-}$ 随离子浓度的变化来解释, 随着溶液变浓, 平衡就主要趋向左边, 即在非常浓的溶液中, 络合离子 $ZnCl_4^{2-}$ 成为溶液中的主要阴离子它对于光谱展宽的效应是主要的, 而由 Cl⁻ 离子产生的受激喇曼散射增强被抑制。至于在浓 $ZnCl_2$ 和 K_2ZnCl_4 溶液中络合离子 $ZnCl_4^{2-}$ 的存在已由喇曼光谱所证实, 如图 6 所示。络合离子 $ZnCl_4^{2-}$ 有一波数 273.4 cm^{-1} 的喇曼位移, 这与晶体中的 $ZnCl_2$ 的喇曼模符合得很好^[11], 同样也可用络合离子的形成来解释 Alfano 报道^[9, 12] 的高浓度下 $ZnCl_2$ 和 K_2ZnCl_4 溶液中受激喇曼散射的斯托克斯分量向长波方向位移和受激喇曼散射减小的现象。

考虑水分子的结构, 可以较好地说明实验结果, 众所周知, 水通过氢键而形成四面体结构。如前所述, 在纯水和水溶液的超快超连续激光光谱分布中的 808 nm 峰是水的 OH 伸缩振动的一级反斯托克斯受激喇曼散射, 除 F⁻ 离子外, 所有卤素阴离子均比水大, 大的阴离子扭曲其邻近水的结构, 因而在水中 OH—X⁻ 键定比 OH—O 键长、键极化减小, 由此势必导致喇曼强度的增加。一般来说, 简单的卤素离子主要影响 OH 伸缩振动。而在高浓度时的络合离子 $ZnCl_4^{2-}$ 比阴离子 Cl⁻ 大得多, 必须严重扭曲水的四面体结构。与 Cl⁻ 的情况不同, 它将更加严重地影响弯曲键, 因而峰值位于 703~705 nm 处的 600~750 nm 波段的光谱展宽可以很好地解释, 它是络合离子 $ZnCl_4^{2-}$ 对前面所说的与弯曲振动有关的 703 nm 峰的影响。

在我们的实验中, 没有发现阳离子对超快超连续激光有明显的影响, 可能是较小的阳离子对水的结构影响不大。

参 考 文 献

- [1] R. R. Alfano, S. L. Shapiro; *Phys. Rev. Lett.*, 1970, **24**, No. 11 (May), 584~587, 592~594.
- [2] W. L. Smith, P. Liu *et al.*; *Phys. Rev.*, 1977, **15A**, No. 6 (Jun), 2396~2403.
- [3] R. L. Fork, C. V. Shank *et al.*; *Opt. Lett.*, 1983, **8**, No. 1 (Jan), 1.
- [4] S. L. Shapiro ed. *«Ultrashort Light Pulses*—Picosecond Techniques and applications»*, (Springer Verlag, New York, 1977).
- [5] R. R. Alfano ed. *«Biological Events probed by ultrafast Laser Spectroscopy»*, (Academic, New York, 1982).
- [6] R. A. Fisher ed. *«Optical Phase Conjugation»*, (Academic, New York, 1982).
- [7] J. T. Manassah, P. P. Ho *et al.*; *«Ultrafast Supercontinuum Laser Source»*, (*Photonics Spectra*, 1984, 53~59, Nov.)
- [8] J. T. Manassah, M. A. Mustafa *et al.*; *Phys. Lett.*, 1985, **113A**, No. 5, 242~247.
- [9] J. Timbo, V. L. Coplan *et al.*; *Opt. Lett.*, 1987, **12**, No. 7 (Jul), 477~479.
- [10] J. W. Schultz, D. F. Hornig; *J. Phys. Chem.*, 1961, **65**, 2131~2133.
- [11] Ansha Agarwal, M. B. Patel *et al.*; *Spectrochim. Acta*, 1984, **40A**, 1063.

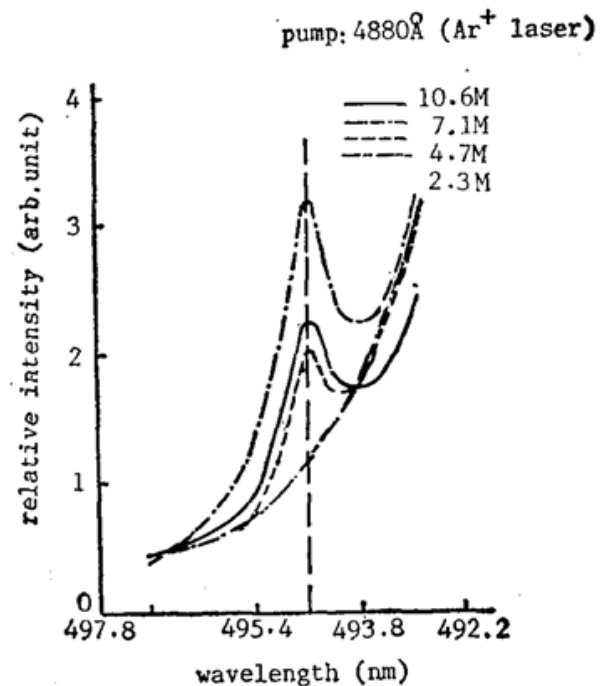


Fig. 6 The Raman spectra of complex anion $ZnCl_4^{2-}$ versus the concentration of $ZnCl_2$

[12] R. R. Alfano, P. P. Ho; *IEEE J. Quant. Electron.*, 1988, **QE-24**, No. 2 (Feb), 351-364.

The effect of Cl^- and ZnCl_4^{2-} ions on the ultrafast supercontinuum generation in water

CHEN DAORYANG, GEN JIHONG AND LI YUFEN

(*Department of Physics, Fudan University, Shanghai*)

WANG RENWEN

(*Shanghai Institute of Optics and Fine Mechanics, Academia Sinica*)

(Received 13 March 1989; revised 17 July 1989)

Abstract

The spectral distributions of ultrafast supercontinuum laser from aqueous solutions of NaCl, KCl, ZnCl_2 and K_2ZnCl_4 at several concentrations have been studied using 35-psec laser pulse at $1.06 \mu\text{m}$. In visible region the spectral distribution of USL from H_2O is strongly affected by halides. The main features are significant increase in SRS intensity by Cl^- and the effective spectral broadening due to the formation of complex anion ZnCl_4^{2-} in concentrated ZnCl_2 and K_2ZnCl_4 solutions.

Key words: ultrafast supercontinuum laser; halide anion; complex ion.