

新型准分子—— $O_2(^1\Delta_g)$ 二聚物 增益特性的研究

高惠德 赵科仁 赵砚石 董蕴华 马祖光

(哈尔滨工业大学光电子技术研究所, 哈尔滨 150006)

提 要

本文从理论上估算了 $O_2(^1\Delta_g)$ 二聚物的增益系数, 在实验中以微波 (2450 MHz) 激励产生激发态 ($^1\Delta_g$) 的氧分子, 利用放大的自发辐射法, 首次获得了波长为 6561 nm 处介质的增益特性曲线。当气压为 0.3 torr, 激发功率为 300 W 时, 净增益为 0.0183 cm^{-1} 可望实现激光振荡。

关键词: 氧、准分子, 二聚物, 增益。

一、引 言

双原子分子 (O_2 , N_2) 等在通常状态下是很稳定的结构, 但当它们处于激发态时, 通过分子间的相互作用, 两个激发态分子形成二聚物——一种新型的准分子。当这种二聚物分子通过碰撞、受激辐射、自发辐射等跃迁到基态后, 又分解成两个基态分子。象这种在激发态形成稳定的二聚物, 基态是排斥态的构型, 就容易实现粒子数反转。若再满足增益大于损耗, 可望这种新型准分子输出激光。

根据量子化学^[1]采用 Abinitis 计算法来处理较复杂分子的势能问题, 具体求解 Hartree-Fock-Roothaan (HFR) 方程

$$\left. \begin{aligned} \hat{F}(1) \phi_i(1) &= \varepsilon_i \phi_i(1), \\ \hat{F}(1) &= \hat{H}_{\text{core}}(1) + \sum_j [2\hat{J}_j(1) - \hat{K}_j(1)], \\ \hat{H}_{\text{core}} &= -\frac{\hbar^2}{2m} \nabla_1^2 - \sum_{\alpha} z_{\alpha} \frac{e^2}{r_{1\alpha}}, \\ \hat{J}_j(1) \phi_i(1) &= \phi_i(1) \int |\phi_j(2)|^2 \frac{e^2}{r_{12}} dU_2, \\ \hat{K}_j(1) \phi_i(1) &= \phi_j(1) \int \phi_j^*(2) \phi_i(2) \frac{e^2}{r_{12}} dU_2, \\ \phi_i(1) &= \sum_k C_{ik} g_k, \end{aligned} \right\} \quad (1)$$

式中 \hat{F} 、 \hat{J}_j 、 \hat{K}_j 分别 Hartree-Fock, Coulomb 和交换算符; (1) 式表示依赖于某一电子; g_k 为一个电子基函数完备集。采用 Gaussian-80 程序, STO-3G 基组, 通过计算机对 $[O_2(^1\Delta_g)]_2^*$ 按群论可能存在着八种构群 $D_{\infty h}$, C_{2v} , C_{2h} , C_s , $D_{2\alpha}$, D_2 及 D_{2h} 等进行求解, 结果表明: 除 D_{2h} 群外的七种构群对本课题均无意义, 其中有的构群无收敛解, 有的能级间交叉, 只

有 D_{2h} 群有较理想的解^[2]。计算得到的结果如图 1 所示。可见, $[O_2(^1\Delta_g)]_2^*$ 是以 D_{2h} 构群存在的, 上能态($2^1\Delta_g$)为束缚态, 下能态($X^1\Delta_g$)为排斥态, 具有典型的准分子构型。

据上述结论, 不难看出, 只要增益大于损耗, 就可能实现激光振荡。并且激光介质的增益特性是分析振荡条件, 模竞争效应、输出功率等的基础, 因此, 本文从理论上计算分析了增益系数, 并用放大的自发辐射法测定了 $O_2(^1\Delta_g)$ 二聚物的净增益。

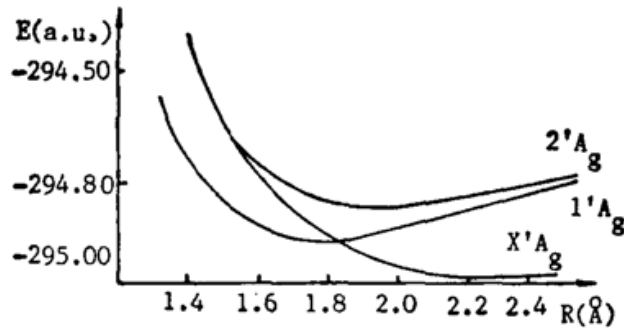


Fig. 1 Potential energy curves of $[O_2(^1\Delta_g)]_2^*$ ($r=1.22 \text{ \AA}$) Where R is the centre distance of two singlet oxygen molecules and r the centre distance of two atoms of a singlet oxygen

二、基本理论

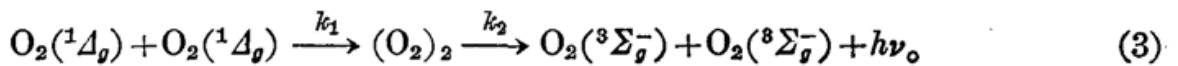
1. 增益系数的理论估算

由 $O_2(^1\Delta_g)$ 二聚物形成和跃迁的动力学过程分析, 可以认为 $O_2(^1\Delta_g)$ 二聚物是四能级系统, 从四能级系统的速率方程出发, 并考虑到在讨论受激发射时可不计损耗^[3], 得到增益系数的表达式:

$$G = \frac{dI(z)}{I(z)dz} = \Delta n \cdot \sigma_s = \Delta n \frac{v^2}{8\pi\nu_0^2} A_{32} g(\nu, \nu_0), \quad (2)$$

式中 Δn 为反转粒子数密度, σ_s 为受激发射截面。

首先估算 Δn 。由于下能态为排斥态, 反转粒子数密度近似等于上能态粒子数密度。根据反应过程,



此反应由两步反应组成, 设总的反应速率为 k_0 ^[4], 则

$$k_1 \cdot k_2 = k_0, \quad (4)$$

并可假定 $k_1 \approx k_2$, 则有 $k_1 = \sqrt{k_0} = \sqrt{0.0265} = 0.163$,

$$\therefore [(O_2)_2^*] = k_1 [O_2(^1\Delta_g)]^2. \quad (5)$$

在微波激励下, $^1\Delta_g$ 态的粒子数密度为初始氧分子密度的 5~10%, 我们取 8%^[5], 当气压为 0.3 torr 时, $(O_2)_2^*$ 的粒子数密度为

$$n^* = 1.6146 \times 10^{14} (\text{m}^{-3}). \quad (6)$$

其次估算 g_i 的数值。本文研究的是气压较低 (0.1~3 torr) 的情况, 线型函数主要表现为多普勒加宽。根据

$$g_i(\nu, \nu_0) = \frac{c}{\nu_0} \left(\frac{m}{2\pi kT} \right)^{1/2}, \quad (7)$$

可得温度为 500K, 波长为 6561 nm 的 g_i 值为 $7.285 \times 10^{-10} \text{ s}$ 。

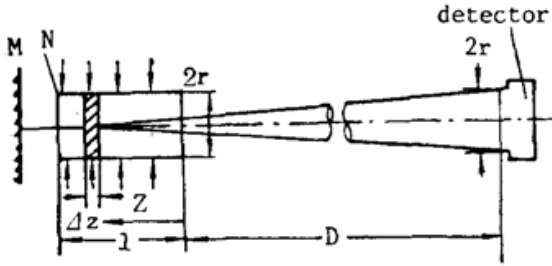


Fig. 2 Principle of gain measurement

本实验的原理是利用放大的自发辐射法测量净增益^[7]。如图 2 所示, z 处的激活中心元 Δz 产生光强为 $dI(z)$ 的单色光, 在探测距离远远大于增益介质线度 l (即 $D \geq 10 l$) 时, 探测器接收到的光强为

$$I_l(\nu) = c \int_0^l \frac{\exp[G_0(\nu)z]}{(D+z)} dz, \tag{9}$$

若在腔的一侧加反射镜 M , 则接收到的光强为

$$I_{2l}(\nu) = I_l \{1 + r \exp[G_0(\nu)l]\}, \tag{10}$$

式中 r ($r=0.98$) 为反射镜 M 的反射率。由(9)式和(10)式得

$$G_0(\nu) = \frac{1}{l} \ln \left\{ \frac{[I_{2l}(\nu)/I_l(\nu)] - 1}{r} \right\}. \tag{11}$$

考虑到左面石英窗片 N 的透过率 ($T=0.88$), 则得介质的净增益为

$$G_0(\nu) = \frac{1}{l} \ln \left\{ \frac{[I_{2l}(\nu)/I_l(\nu)] - 1}{rT^2} \right\}. \tag{12}$$

三、增益测试与分析

根据图 2 所示的实验原理, 设计了图 3 所示的实验装置, 为了使图 2 的条件得到满足, 在装置中设置了光阑 A 和 B , 并使它们的孔径和光纤头的尺寸一样, 约 4 mm。加光阑避免杂散光进入光纤。并取 $D \geq 10 l$ 。

当真空系统的真空度达到 6×10^{-5} torr 时, 充入高纯氧气(纯度为 99.999%), 启动频率为 2450 MHz 的微波激励机, 用单色仪进行扫描, 获得了 6561 Å、4862 nm 和 3947 nm 等峰值的谱带, 它们来源于两个 1D_2 态氧分子形成 O_4 分子后的电子-振动跃迁, 特别是 6561 nm 谱带相当强。对上述谱做了净增益测量, 并对 6561 nm 谱得到了比较理想的结果。

图 4 表示气压为 0.3 torr, 微波功率为 300 W 波长处于 6561 Å 加反射镜 (I_{2l}) 和不加反射镜 (I_l) 两光强的对比值, 利用公式(12), 得到此时净增益为 0.0183 cm^{-1} 。

图 5 作出了气压分别为 2.5, 1.5, 1, 0.5, 0.3, 0.1 torr, 微波功率为 60~600 W, 波长为 6561 Å 处介质的净增益变化曲线。从图 5 可以看出, 在同一充气气压下, 增益系数随功

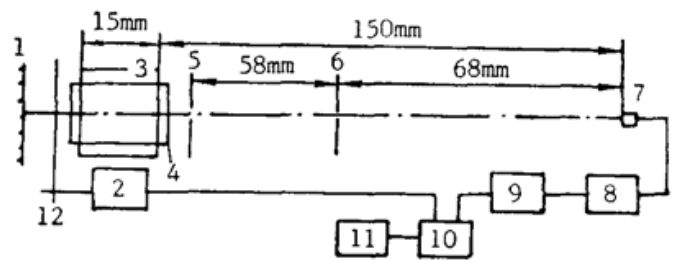


Fig. 3 Experimental setup

- 1—total reflection mirror
- 2—chopper controller
- 3—microwave cavity
- 4—observation tube
- 5—optical stop A
- 6—optical stop B
- 7—optical fiber
- 8—monochromator
- 9—photomultiplier
- 10—lock-in amplifier
- 11—X-Y recorder
- 12—chopper

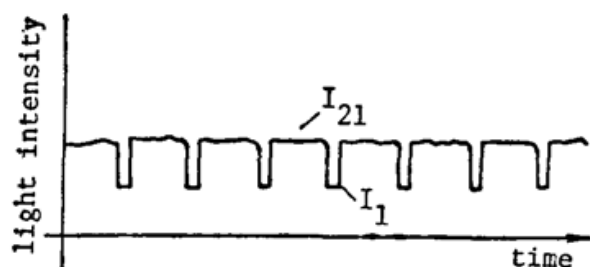


Fig. 4 Comparison of two kinds of light intensity

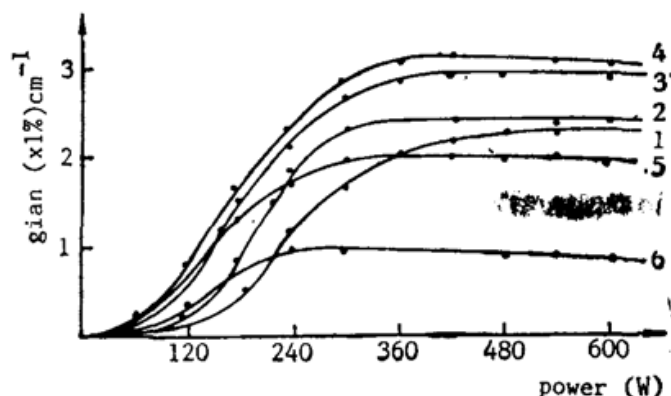


Fig. 5 Gain curves of $[O_2(^1\Delta_g)]_2^*$ at 6561 \AA .
Where 1, 2, 3, 4, 5, 6 refer to 2.5, 1.5, 1.0, 0.5, 0.3, 0.1 respectively

率的增大而增大,说明增益确实是由介质的受激发射所引起。

图6画出了激发功率为300 W,增益随气压变化的情况。曲线上有一极大值,出现这种情况的原因是:当气压较高时,微波功率有限,不易使 O_2 激发, $^1\Delta_g$ 态氧分子浓度小,因而 $[O_2(^1\Delta_g)]$ 的浓度也低,故 G 值小;随着气压的降低,使 O_2 易于激发, G 值增大;但当 O_2 压强太低时, $O_2(^1\Delta_g)$ 的浓度又随之减小,故存在一个极大值。

从实验测得的结果和理论期望值基本相符,说明主要动力学过程为(3)式表示的过程。

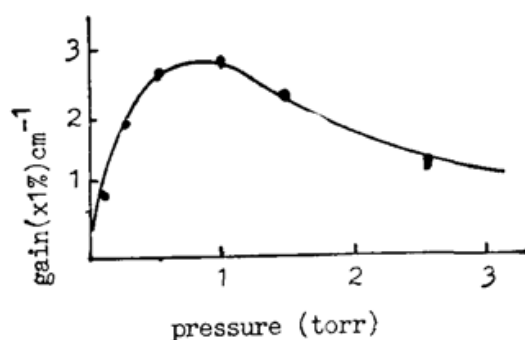


Fig. 6 The pressure dependence of gain

四、结 论

通过对 $O_2(^1\Delta_g)$ 二聚物的理论分析和增益特性的研究,可以得出结论: $O_2(^1\Delta_g)$ 二聚物属于准分子构型,在微波激励方式下,净增益较大,有希望实现激光振荡,并且将具有较高的量子效率,具有可调谐性等。此项工作开拓了同核双原子分子二聚物研究的新领域。

参 考 文 献

- [1] V. Adamantides *et al.*; *Chem. Phys.*, 1980, **48**, No. 2 (May), 215~220.
- [2] 私人通讯。
- [3] 周炳琨等;《激光原理》, (国防工业出版社,北京,1986), 170~171.
- [4] G. A. Fisk, G. N. Hays; *Chem. Phys. Lett.*, 1981, **79**, No. 2 (Apr), 331.
- [5] Razmik Boodaghians, P. M. Borrell *et al.*; *J. Chem. Soc., Faraday Trans.*, 1982, **78**, No. 8 (Aug), 1195~1209.
- [6] D. J. Benard *et al.*; *Chem. Phys. Lett.*, 1978, **55**, No. 3 (May), 552~554.
- [7] G. Marowsky *et al.*; *Appl. Opt.*, 1980, **19**, No. 1 (Jan), 138~143.

Gain characteristics study of a new excimer——dimer of $O_2(^1\Delta_g)$

GAO HUIDE, ZHAO KEREN, ZHAO YANSHI, DONG YUNHUA AND MA ZUGUANG
(Institute of opto-electronic technology Harbin Institute of Technology, Harbin 150006)

(Received 15 October 1990; revised 7 December 1990)

Abstract

The gain coefficients of dimer of $O_2(^1\Delta_g)$ was estimated theoretically. Using microwave to generate singlet oxygen ($^1\Delta_g$) in our experiments, the gain characteristic of the dimer of $O_2(^1\Delta_g)$ at 6561 Å has been obtained for the first times by the means of amplified spontaneous emission. When the pressure was 0.3 torr and the power of the microwave was 300 W, the net gain was 1.83% cm^{-1} . It is expected to laser oscillation in the medium.

Key words: oxygen; excimer; dimer; gain.

更 正

《光学学报》第 11 卷第 1 期 21 页~39 页“Jaynes-Cummings 模型的非共振行为——原子能级占有几率和场的相干特性”一文中图 3 和图 4 正确的应为

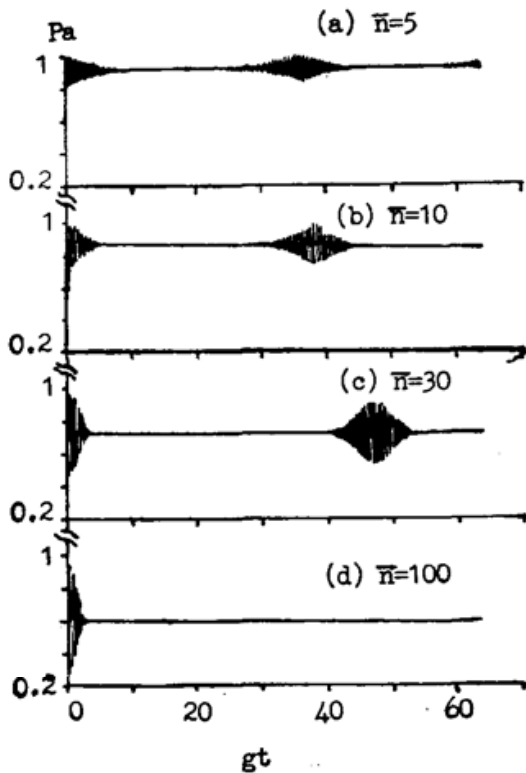


Fig. 3

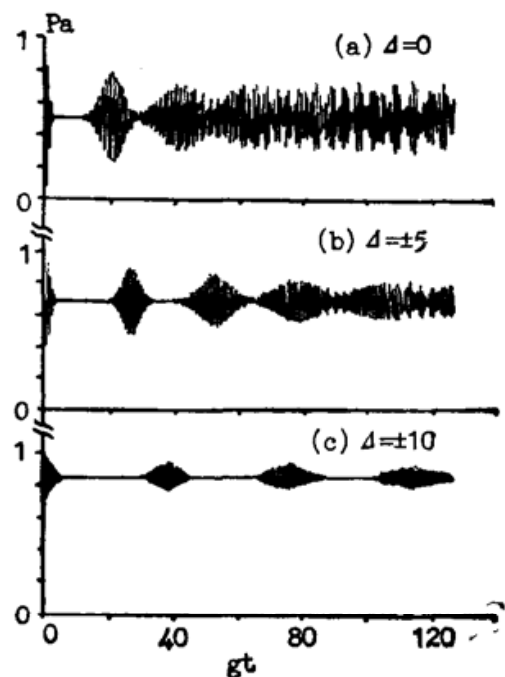


Fig. 4

并向作者致以谦意。