

308nm 处气体的拉曼微分散射截面值*

向世清 楼祺洪 王之江

(中国科学院上海光学精密机械研究所, 上海 201800)

摘 要 采用 Placzek 模型, 选取部分可用作拉曼介质的气体在 488 nm 处的拉曼微分散射截面作为基准, 外推得出 308 nm 处的散射截面, 通过将结果与 H_2 几个已有实验结果的比较及讨论, 分析了推算结果的可靠性, 为 XeCl 准分子激光拉曼散射实验提供分析的基础参量。

关键词 拉曼微分散射截面, Placzek 模型, 外推法, 308 nm。

1 引 言

在受激拉曼散射相关的各个领域, 散射介质的微分散射截面 $\partial\sigma/\partial\Omega$ (以下简称“截面”) 是一个最基本的参数, 它从内在的角度决定了受激拉曼散射的增益特性^[1,5,7]。通过它考虑拉曼增益情况, 可以合适地选择拉曼介质, 同时对前向和后向散射给出适当的估计, 给实验上设计总体拉曼系统提供基本的保证。从理论上来看截面随着拉曼散射的泵浦光波长的变化而变化, 为了解特定波段中拉曼散射的特点就必须首先有该波长处的截面值。作者曾在理论和实验的研究中^[11,12], 主要采用 308 nm 的 XeCl 准分子激光作为泵浦光源, 且以气体作为拉曼介质, 因而获取此波长处所用气体的截面值是必不可少的工作。

由于在 308 nm 处的实验测量和理论近似计算均给出各异的截面值, 这些值各自具有不同的误差原因和范围, 难于确认各值的可信程度, 所以作者以一些气体 488 nm 处的已公认较精确的实验结果截面值作为基准, 按照合理的理论模型进行波长的外推而取得此波段的推算值, 然后将其与其它已有值比较, 通过分析误差情况, 决定出截面推算值的可靠性。

本文先给出推算的模型和方式, 然后再给出计算过程和结果。由于截面与泵浦光的偏振及散射探测角度有关, 本文仅考虑总的截面值, 这适用于通常的实验中泵浦光和斯托克斯光同轴且不附加任何偏振的情形, 也与实验情形相符。同时也假定无共振效应。

2 推算模型

可见光区域截面值的直接测量已有许多实验结果, 逐步的改善使其已具有相当的准确性^[2,5]。但在 350 nm 以下波段, 直接测量不多 (即已有的也仅限于 H_2 等少数气体), 精确的

* 本工作得到国家高技术计划和国家基金会的资助。

收稿日期: 1993 年 12 月 16 日; 收到修改稿日期: 1993 年 3 月 16 日

结果则更少,而且没有波长连续性,原因主要在:1) 350 nm 以下的单色光源的缺乏,连续可调则更困难;2) 探测仪器的性能的判定,尤其材料的单色光探测效率(亦即能量转换率)的定标最困难;3) 探测方法和光路等对准确性的影响。文献[8]尽管努力解决这些问题,但结果仍然受到局限,而这样的结果也是目前不多见的。另外,间接测量即先测定散射的增益系数再推出截面的方法除了遇到同样的测量问题,还有增益系数与截面的变换关系中各参量引起的误差,所以就本质来看,它较直接测量具有更大的误差可能性。

另一方面,理论计算限于数学手段以及对物理特性描述的准确性等问题难以严格完成。在计算过程中,不可避免地要引入某些近似。而引入的近似其物理意义往往不明显,以至无法了解这些近似在物理上是否合适,因而在目前理论近似计算的可信程度也不够。当然,某些近似计算也和实验值符合得较好^[8]。

鉴于以上原因,在目前采用外推法来获取未知(尤其是 350 nm 以下)波段的截面值是一可行的方法。外推法建立在严格理论采用某些近似手段而得的理论模型基础之上,由一气体已知波段实验值通过模型外推出该气体未知波段的值。在此过程中因以实验值作为外推基准,使得理论计算中某些物理内部量被“隐去”或“替换”,所以它有着理论和实验结合的特点,只要外推模型可靠,有可能达到较上述单一方法更为可信的结果。

N_2 的 Q 支跃迁的可见光波段的绝对截面经过不断进展的测量和精心校正,其精确度已获得公认;而其它气体则只需进行以它为基准的相对截面测量^[1,2,5],然后从 N_2 各波长处的基准值根据相对截面换算即获得各气体的各波长处的绝对截面值,只要相对截面的准确度同 N_2 的测量一样或相近,这些截面即可认为有同样或相近的准确度^[5]并取为外推的基准。这里取部分可作为拉曼介质的气体在 488 nm 的这样的值作为外推至 308 nm 波长的基准,其中相对截面取自文献[5]和文献[4]的多个结果中的低限(后面将给出这样取值的缘由),基准从误差范围内取出中间单值以便计算。取定的基准值列于表 1 的①行。

Table 1. Raman differential scattering cross sections of some Raman gases
(Units: frequency: cm^{-1} , wavelength: nm, cross section: $10^{-31} cm^2/sr$)

Gas	H_2	CH_4	SiH_4	GeH_4	CF_4	SF_6	N_2	O_2	
transition	Q_{01} (l) line	Q branch		ν_1 symmetric stretch		Q branch			
assumed ν_e	91700	75000*	70000*	65000*	100000	95000*	100000	49800	
Raman ν_e	4155	2917	2186	2111	908	775	2327	1552	
λ_e at 308 nm	353.0	338.4	330.2	329.4	316.9	315.5	331.8	323.5	
λ_e at 448 nm	612.1	569.0	546.3	544.0	510.6	507.2	550.5	528.0	
$\frac{\partial \sigma}{\partial \Omega}$ at 488 nm	①	19.7	37.33	87.54	109.8	9.88	20.31	5.49	5.49
	②	5.28	19.8	52.8	66.0	6.44	13.2	3.3	4.29
$\frac{\partial \sigma}{\partial \Omega} \Big _{308 nm} / \frac{\partial \sigma}{\partial \Omega} \Big _{488 nm}$ according to placzek model		10.67	10.37	10.17	10.71	7.73	7.78	8.69	14.81
calculated results at 308 nm	③	210.0	387.1	890.3	1176.0	76.4	158.0	47.7	81.3
	④	56.3	205.3	537.0	707.0	49.8	102.7	28.7	63.5

Note: All denoted by * are best approximate value by estimation.

- ① The cross sections at 488 nm from Ref. [5] and after calculation by relative cross sections taken lower limit.
- ② The cross sections at 488 nm from Ref. [4] (Actually Ref. [4] from Ref. [1, 2]).
- ③ The values calculated from ①, all have errors of about 20%.
- ④ The values calculated from ②, each value has at most a factor of 2~4 corresponding to each value at this line

通常在简单的情形, 人们使用 $(\partial \sigma / \partial \Omega) \propto \nu_i^4$ 作为截面的波段外延模型^[2]. 但事实证明^[4, 5], 此模型仅在可见光内外推波段平移较小时给出较好的结果; 对于平移较大的情况, 尤其是外推至近紫外或紫外波段, 则显得不够精确. 为了使外推准确程度更高, 采用 Placzek 模型^[3]. 该模型给出截面与泵浦光频率的关系为:

$$\left. \frac{\partial \sigma}{\partial \Omega} \right|_{\nu_p} \propto \frac{\nu_i^4}{(\nu_e - \nu_p)^2 (\nu_e + \nu_p)^2} \quad (1)$$

式中 ν_p 为泵浦光频率, ν_e 为拉曼介质的可能的拉曼跃迁的中间态所对应的频率, 而 ν_i 为在 ν_p 下介质所产生的一阶斯托克斯频率. 因 Placzek 模型的导出过程中考虑到了介质极化率按泵浦光频率的幂级数展开式中的一次项 (忽略了二次以上的高阶项), 这样 (1) 式考虑到了泵浦光与中间态间的差距所引起的变化关系, 这就使它在外推过程中很大程度上可消除泵浦光波长偏移造成的误差, 消除上述四次方模型中的误差源, 因而可获得误差更小的结果.

3 推算过程及结果

下面先逐一考虑 Placzek 模型中各量的取值.

对一种气体例如 CH_4 或 H_2 而言, 其拉曼跃迁的中间态一般取决介质本身, 不随泵浦光波长而变化, 即具有一定的值, 这些值已由人们已有的工作相继给出, 这里给出取自文献[4]的值, 列于表 1. 同时, 给定气体介质, ν_e 也就给定, 也不随泵浦光频率变化, 只由介质本身的分子结构所决定. 而由 $\nu_e - \nu_p = \nu_i$ 的关系, 该介质一阶斯托克斯频率 ν_i 也即得出, 并可换算为波长 λ_i . 表 1 也列出取自文献[4]的 ν_e 值, 同时给出同样换算得到的 308 nm 和 488 nm 处的 ν_i 和 λ_i .

根据 Placzek 模型, 下式将给出 308 nm 和 488 nm 处的截面比值:

$$\left. \frac{\partial \sigma}{\partial \Omega} \right|_{308 \text{ nm}} / \left. \frac{\partial \sigma}{\partial \Omega} \right|_{488 \text{ nm}} = \left(\frac{\lambda_{e, 488}}{\lambda_{e, 308}} \right) \left(\frac{\nu_e^2 - \nu_{p, 488 \text{ nm}}^2}{\nu_e^2 - \nu_{p, 308 \text{ nm}}^2} \right)^2 \quad (2)$$

由此算出的结果列于表 1. 其中用 nm 表示的波长与用 cm^{-1} 表示的频率按下式换算:

$$\nu (\text{cm}^{-1}) = 10^7 / \lambda (\text{nm}) \quad (3)$$

在表 1 中, 为了作出比较, 同时也列出取自文献[4]的 488 nm 处的截面值 (见表 1 的②行) 并也以它们为基准做推算, 这些截面值实际上是该文取自文献[1, 2]的值. 文献[4]在取这些值作为基准时特别选取了下限值, 因而由它推算出的截面一定程度上可视为推算方法可得的下限. 而表 1 的①行则如上所述, 其值已较②行有很大的改进. 从表 1 中①、②行分别推算出表 1 中的③、④两行结果, ③是所希望的结果, 两者各自误差范围的分析见于下面.

4 外推结果误差的分析和估计

根据外推过程及模型的本身近似根源, 所得结果的误差来自以下几个方面:

1) 根据 Placzek 模型^[3]可知,在波长的外推过程中,其误差的来源仍然是由于对泵浦光与截面的关系表达式的简化所造成,在(1)式的表达式之下,所推得的结果与实际准确值最多相差一个二倍的因子,这是最宽松的估计,实际差距还会较二倍小。由于 308 nm 较 488 nm 的间隔并不很大,此误差估计较二倍因子小许多。因用前述四次方模型推到 308 nm 处时有 20%稍大的误差^[5],Placzek 模型理应误差更小,所以姑且认为误差在 20%以内。

2) 作为外推基准的各种气体的截面取值是误差的另一主要来源。因最基本的值是 N_2 的 Q 支跃迁的截面,其它气体的值都是根据相对截面由它换算出来,所以关键在 N_2 的 Q 支跃迁的截面以及相对截面的准确程度。①行中经过精心校准的 N_2 的 Q 支跃迁的截面值实际只有 2%的误差^[5],而相对截面的取值最多也只差 10%^[5],因为推算时基准值只被单乘一次,这些误差将会直接传递到推算结果中。而上述②行中的 N_2 的 Q 支跃迁的截面值在 3.3 到 5.6 范围之内变化^[1,2],取下限 3.3 计算,所造成的误差不会超过二倍的因子,而且是准确值的下限^[4]。需说明的是相对截面取低限值可使进行拉曼散射等实验系统设计时考虑采用泵浦能量、气体的气压等因素的上限以达到同样水平的散射效率,也就是说取下限所得截面对系统将给出最坏的估计,而实验的最佳条件一定在此估计的范围内,这就使设计具有可靠性。

3) 对于推算过程所产生的取舍计算误差,相比前两个因素不会达到整体误差的一个可值得考虑的部分。

总结以上误差因素,③行的结果应该在相差约 20%的误差范围内,④值应该在此行外推值的相差二倍至四倍的因子的范围内,这对两种情形各自给出一个较合理的估计。这样明显地③的误差限比④的窄,这表明前者应该大大优于后者。

5 推算值与已有结果的比较及可靠性分析

为了检验上述推算结果的准确性,下面列出包括近年来 H_2 的截面实验和理论近似计算结果的值(单位为 $\times 10^{-31} \text{ cm}^2 \cdot \text{sr}^{-1}$),同推算值一起比较误差情况,从而得出推算值的可靠性。由于其它气体在 308 nm 波段附近的工作很少,这里仅以 H_2 为例。

1) 文献[8]给出了 200~600 nm 间的 H_2 的截面的取点直接测量值和拟合曲线,且误差范围在 10%内,其中在 300 nm 处的值为 205,从拟合曲线上可取点知 308 nm 处为 195 左右,这是目前能知道的实验最好结果;

2) 文献[8]中引用的文献[9]的理论计算给出的曲线上取点可得 308 nm 处约为 200 左右,且该理论计算的误差范围也在 10%左右;

3) 文献[8]中引用的文献[10]的理论计算给出的曲线上取点可得 308 nm 处约为 190 左右,但该处没有给出误差范围。

将表 1 中③行的结果中 H_2 的 210 同这三个结果相比,发现在误差范围内它们符合得很好,而且其中给出的误差范围都相互包含了所得结果值。而以②为基础的④则具有较大的一致性,但是如果将④的结果按上述四倍因子的误差范围,发现它仍包含了③的结果。由此可以说,上面的推算结果有着较大的可靠性。作者也认为这样的结论适用于其它气体,尽管其它气体至多还有 10%的相对截面误差。同时这也说明推算过程中基准和推算模型的准确两者缺一不可。在此比较基础上,作者觉得还可进一步限定结果的误差范围和取值。但因除 H_2 和 N_2 的其它气体的相对截面还有一取值的误差不易判定,所以就不再完成这进一步的限

定过程, 而就按③给出的结果及 20% 的误差限作为本文的结果。

结 论 本文采用目前最佳的基准值及较好的外推模型, 获取了 308 nm 处的部分气体的截面值, 并且通过与已有的该波长的实验值及近似理论计算值的比较和误差范围分析, 肯定了结果的可靠性。在与相类的工作^[4] 比较时这里因采用了更好的基准值而具有更好的准确度。这些值的获取对拉曼散射系统的设计具有重要的意义。本法原则上可用于推算至其它的波段, 只要有一气体的可见光波段的截面值, 即可容易地获得该气体的任何波段的截面值。

参 考 文 献

- [1] W. R. Fenner, H. A. Hyatt, J. M. Kellam *et al.*, Raman cross sections of some simple gases. *J. Opt. Soc. Am.*, 1973, **63**(1): 73~77
- [2] H. A. Hyatt, J. M. Cherlow, W. R. Fenner *et al.*, Cross section for the Raman effect in molecular nitrogen gas. *J. Opt. Soc. Am.*, 1973, **63**(12): 1604~1606
- [3] G. Placzek, Rayleigh and Raman scattering in Handbuch der Radiologie. Leipzig, Germany; Akademische Verlag, 1934, 209~374, transl.: *Lawrence Radiation Lab. Rep. UCRL-Trans.* 1962, 526(L)
- [4] J. R. Murray, J. Goldhar, D. Eimerl *et al.*, Raman pulse compression of excimer lasers for application to laser fusion. *IEEE J. Quant. Electron.*, 1979, **15**(2): 342~368
- [5] H. W. Schrotter, H. W. Klockner, Raman Scattering Cross Sections in Gases and Liquids. in *Raman Spectroscopy of Gases and Liquids*, A. Weber, ed. (Springer, Berlin, 1979)
- [6] W. F. Murphy, W. Holzer, H. J. Bernstein, Gas phase Raman intensities: A review of "pre-laser" data. *Appl. Spectrosc.*, 1969, **23**(3): 211~218
- [7] W. K. Bischel, M. J. Dyer, Wavelength dependence of the absolute Raman gain coefficient for the Q(1) transition in H₂. *J. Opt. Soc. Am. (B)*, 1986, **3**(5): 677~682
- [8] W. K. Bischel, G. Black, Wavelength dependence of Raman scattering cross sections from 200~600nm. in *Excimer Lasers-1983 (Digest)*, Ed. by C. K. Rhodes, H. Egger, and H. Pummer, TuB3-1 (Am. Ins. Phys., New York, 1983)
- [9] W. Huo, Private communication. 1983
- [10] A. Lewis Ford, J. C. Browne, *Atomic Data*, 1973, **5**: 305
- [11] 楼祺洪, 准分子激光束的拉曼组束. *光学学报*, 1992, **12**(12): 1057~1061
- [12] Qihong Lou, High efficiency Raman shifting of excimer laser and their applications (invited paper). *Japan-China Symposium on Lasers*, 1992, 21~23, Osaka

The Values of Raman Differential Cross Sections of Gases at 308 nm

Xiang Shiqing Lou Qihong Wang Zhijiang

(Shanghai Institute of Optics and Fine Mechanics, Academia Sinica, Shanghai 201800)

(Received 16 December 1993; revised 16 March 1994)

Abstract By means of Placzek Model and using the finest experimental values so far of Raman differential cross sections at 488 nm as standards, we have calculated the values of Raman differential cross sections of gases at 308 nm. After comparing the results to some existing experimental and theoretical results in H₂ at 308 nm, we found that the results show good agreements with the existing results.

Key words Raman differential cross section, Placzek Model, extropolation, 308 nm.