

文章编号: 0258-7025(2004)06-0677-04

# 甲烷和氢气混合气体中的多波长拉曼转换

叶震寰<sup>1,2</sup>, 楼祺洪<sup>1</sup>, 董景星<sup>1</sup>, 朱晓峥<sup>1,2</sup>, 魏运荣<sup>1</sup>

(<sup>1</sup> 中国科学院上海光学精密机械研究所, 上海 201800; <sup>2</sup> 中国科学院研究生院, 北京 100039)

**摘要** 探索 Nd:YAG 倍频激光与受激拉曼散射(SRS)结合获得从紫外到可见光范围的多波长输出,可应用于激光雷达探测空气污染等领域。利用 Nd:YAG 激光的三倍频355 nm 波长输出在甲烷及甲烷和氢气混合气体中的拉曼特性进行研究。获得在 396 nm, 416 nm, 447 nm 和 503 nm+515 nm 等多个波长分别约 100 mW 的同时输出,以及对个别波长的增强。讨论了不同常见的工作气体及混合气体的特点。与单一工作气体(氢气或甲烷)相比,混合气体可以获得更为丰富的波长输出。相比甲烷气体在紫外激光照射下的分解作用,由于氢气的加入一定程度上抑制了分解反应,混合气体产生的分解沉淀较少。

**关键词** 激光技术;受激拉曼散射;倍频激光;激光雷达

中图分类号 O 437.3 文献标识码 A

## Multi-Wavelength Raman Frequency Conversion in the Mixture of CH<sub>4</sub> and H<sub>2</sub>

YE Zhen-huan<sup>1,2</sup>, LOU Qi-hong<sup>1</sup>, DONG Jing-xing<sup>1</sup>, ZHU Xiao-zheng<sup>1,2</sup>, WEI Yun-rong<sup>1</sup>

(<sup>1</sup> Shanghai Institute of Optics and Fine Mechanics, The Chinese Academy of Sciences, Shanghai 201800, China)  
(<sup>2</sup> Graduate School of The Chinese Academy of Sciences, Beijing 100039, China)

**Abstract** A combinative technology of triple-frequency solid laser and SRS has been investigated to obtain multi-wavelength laser lines covering waveband from ultraviolet to visible. This technology could be applied in LIDAR such as measurement of air pollution. The SRS characteristics have been studied pumped by a triple-frequency Nd:YAG laser in methane and a mixture gas of methane and hydrogen. Multiple wavelength lines were obtained simultaneously at 396 nm, 416 nm, 447 nm and 503 nm+515 nm with output power about 100 mW for each line. The characteristics of the most familiar Raman gases and a mixture gas of methane and hydrogen were also discussed. Comparing with the individual gas (methane or hydrogen), more abundant lines have been obtained in the mixture gas. Unlike strong decomposition in methane irradiated by UV laser, the decomposition was restrained by adding hydrogen in the mixture gas.

**Key words** laser technique; stimulated Raman scattering (SRS); harmonic laser; lidar

## 1 引 言

固体激光的倍频技术已经越来越成熟。传统的抽运方式是氙灯抽运方式,其主要优点是成熟价廉、性能稳定、脉宽短、上升快、单脉冲能量大,缺点是体积偏大、效率低、寿命短;而半导体激光作为抽运源克服了氙灯抽运的缺点,体积大大减小,转换效率高,稳定性也大大提高,缺点是脉宽较长,单脉冲能

量小,价格较贵。

空间、大气、环境、气象等学科越来越多地应用到基于激光技术的激光雷达(Lidar)技术,并发展了像差分吸收以及双差分吸收等测试手段<sup>[1~7]</sup>。一方面提高了测量精度,另一方面也对激光的波长有了更多的要求。在测量大气臭氧分布时需要多个紫外激光波长<sup>[1,3]</sup>;水蒸气的测量也需要多个紫外激光波长<sup>[4]</sup>;由于浮尘有各种各样的大小分布和折射

收稿日期:2003-03-20;收到修改稿日期:2003-05-06

基金项目:国家自然科学基金(10334110)和国家 863-804(2002AA846020)及上海市科技发展基金(021111000)资助项目。

作者简介:叶震寰(1968—),男,中国科学院上海光学精密机械研究所先进激光技术研究室博士研究生,主要从事紫外激光的受激拉曼散射以及激光消融的研究。E-mail:ye\_zhenhuan@hotmail.com

率,因此就需要有多种激光波长<sup>[2]</sup>;云彩的观察需要的激光波长从可见光到红外光甚至微波段<sup>[5,6]</sup>。这其中有很多应用需要同时采用多种波长。

拉曼频移技术结合固体激光倍频技术可以得到多种激光波长的组合<sup>[1,2,4]</sup>。本文着重研究 Nd:YAG 激光的三倍频 355 nm 波长输出在甲烷以及甲烷和氢气混合气体中的受激拉曼特性,并获得多个波长的输出。

## 2 实验装置

采用如图 1 所示的实验装置进行受激拉曼散射 (SRS) 实验研究。用英国 Spectron Laser Systems 公司生产的 SL454G Nd:YAG 激光器的三倍频输出作为抽运源。重复频率为 30 Hz, 355 nm 的能量输出为 70 mJ, 脉宽 8 ns。Nd:YAG 激光器的三倍频 355 nm 输出经过石英分束镜反射一部分用作能量监测, 透过部分通过透镜  $L_1$  (焦距 50 cm) 聚焦后进入拉曼池, 并在拉曼池的出射窗口后用具有相同焦距的透镜  $L_2$  准直,  $L_1$  和  $L_2$  为共焦系统。实验中

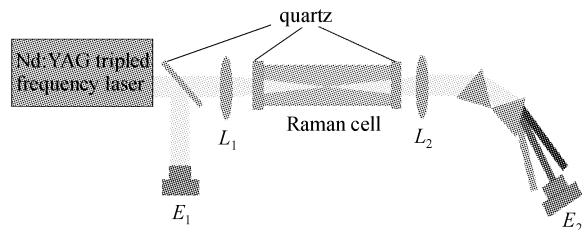


图 1 受激拉曼散射实验装置

Fig. 1 Experimental setup of the SRS

表 1 各种气体的拉曼频移及 295 K 温度下计算拉曼增益系数的相关参数, 增益系数是气压为 2 MPa 时的数据

Table 1 Raman shift and parameters used in calculating Raman gain at 295 K for  $H_2$ ,  $D_2$  and  $CH_4$ , the Raman gain presented is a calculation at pressure of 2 MPa

Gas	Raman shift / $cm^{-1}$	$\Delta N / cm^{-3}$	$\Delta \nu / (10^{-3} cm^{-1}), p / atm$	$d\sigma/d\Omega / (10^{-30} cm^2 \cdot sr^{-1})$	$g_R / (cm \cdot GW^{-1})$
$H_2 Q(1)$	4155	$0.66 N_{tot}$	$11.2/p + 1.58p$	0.79	2.72
$D_2 Q(2)$	2987	$0.38 N_{tot}$	$3.67/p + 3.58p$	0.80	0.56
$CH_4 Q$	2917	$N_{tot}$	$320 + 12p$	2.7	0.63

氢气具有增益系数大、干净、价廉的特点,因此是理想的工作气体,但其频移较大限制了它的应用。氘气则具有较小的拉曼频移,但是增益系数较小且价格较昂贵。而甲烷气体则具有较理想的增益系数、频移以及廉价的特点。但是到目前为止甲烷的应用还是有限,这是因为在高功率紫外激光的作用下,甲烷会被分解反应并在拉曼窗口产生沉淀污染。这在本次的实验中是明显的。不过在加进氢气成混

输入到拉曼池的有效激光功率为 1360 mW。拉曼池为长 85 cm 的不锈钢管,入射窗和出射窗均是没有镀膜的石英平板,并与光轴的垂直面成  $5^\circ \sim 10^\circ$  的夹角,抽运光焦点位于拉曼池中心位置。再经准直输出以后由棱镜组将不同阶次的 Stokes 光分开。

## 3 工作气体

作为拉曼工作气体有很多种,氢气 ( $H_2$ )、氘气 ( $D_2$ ) 和甲烷气体 ( $CH_4$ ) 是最常见的选择。在所有的参数中,最重要的是工作气体的拉曼频移以及拉曼增益。表 1 列出了各种气体的拉曼频移以及计算拉曼增益系数所需的相关参数,并给出了在 2 MPa 气压和 25°C 下的稳态增益系数。图 2 所示为各种气体的稳态增益系数与气体压力的关系曲线。

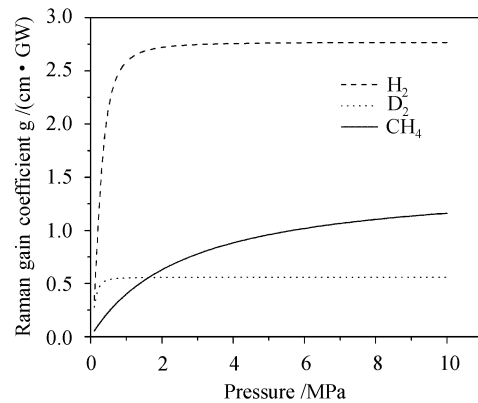
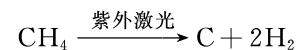


图 2 稳态增益系数与气体压力的理论关系曲线

Fig. 2 Calculated Raman gain coefficient as a function of gas pressure for  $H_2$ ,  $D_2$  and  $CH_4$

合气体以后情况就大为好转了。这可能是因为氢气的增加使甲烷分解的化学平衡式逆向增强抑制了分解过程



## 4 结果和讨论

考虑到安全和实用性,没有进行超高压的实验。

这与笔者以往的实验是一样的<sup>[8]</sup>,不超过 1.3 MPa。

首先进行了 355 nm 在纯甲烷下的受激拉曼散射的实验。图 3,4 分别为剩余抽运光和各阶斯托克斯光以及一阶反斯托克斯光与气体压力的关系实验曲线。在相同的压力范围以及其他相似的实验条件下,将甲烷的实验结果与氢气的实验结果<sup>[8]</sup>进行比较。甲烷的斯托克斯光压力关系曲线比较简单,在现有的压力范围内呈单调上升的趋势。而氢气的斯托克斯光压力曲线则呈上升然后下降的变化,并有相应的极大值。在压力达到并超过 10 atm 以后,二阶斯托克斯光都超过了一阶斯托克斯光,这一规律是相同的。另外,剩余抽运光的压力关系曲线二者也是类似的。此外在实验中入射窗口上有明显的黑色沉淀。

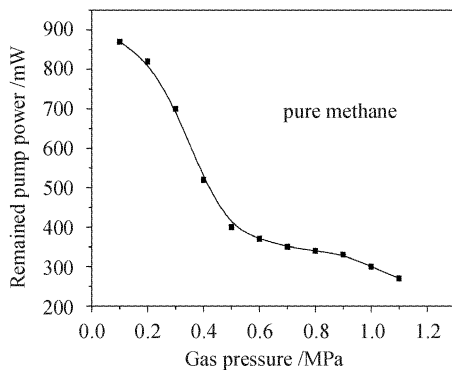


图 3 剩余抽运光与气体压力的关系(纯甲烷)  
Fig. 3 Remained pump laser power as a function of pure methane pressure

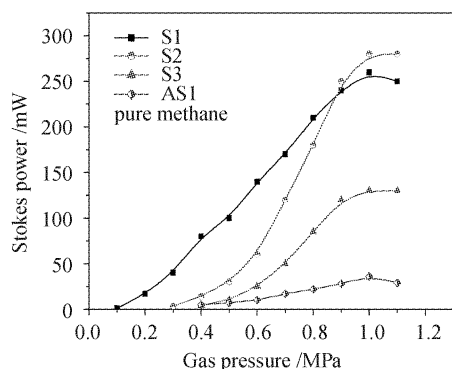


图 4 斯托克斯光与气体压力的关系(纯甲烷)  
Fig. 4 Stokes output power as a function of pure methane pressure

在实际使用过程中往往要求得到某一波长或某几个波长的输出。因此,经常采取一些改进的办法来增强或抑制各阶斯托克斯光的输出特性。比如采用加缓冲气体(He, Ar 等)的办法就可以有效地抑

制高阶斯托克斯光从而增强一阶斯托克斯光。这里采用甲烷和氢气混合气体的办法获得了意外的效果(图 5,6)。可以获得在某些波长的增强,以及在某几个波长的同时输出。此外也减弱了纯甲烷气体的光分解反应。如图 6 所示,在甲烷和氢气之比为接近对等(6:7)的情况下,可以获得输出能量接近的多个波长的输出(每个波长输出 100 mW 左右)。图中的一条曲线是甲烷的三阶斯托克斯光和氢气的二阶斯托克斯光的混合输出,因为同为绿光、波长接近的缘故(见表 2)才合为一条曲线。由曲线的走势可以判断,随着甲烷气体的比份增加混合输出中甲烷的三阶斯托克斯光成分也就增加。

表 2 355 nm 激光在甲烷和氢气混合气体中受激拉曼散射的部分波长

Table 2 Partial Stokes lines generated by 355 nm pumped SRS in a mixed gas of methane and hydrogen

Line identity	Wavelength /nm	Optimized output /mW
S1-CH <sub>4</sub>	396	120
S1-H <sub>2</sub>	416	120
S2-CH <sub>4</sub>	447	75
S2-H <sub>2</sub>	503	100
S3-CH <sub>4</sub>	515	

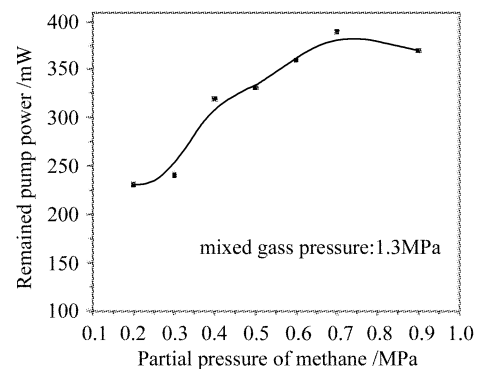


图 5 剩余抽运光与气体压力的关系(混合气体)  
Fig. 5 Remained pump laser power as a function of methane partial pressure

实验中还观测到较强的多阶反斯托克斯光。事实上,在混合气体中由于四波混频的作用,所产生的激光波长远远多于单一气体所产生的波长之和。其中的一些波长也具有较高的能量(数十毫瓦)。因此需要采用合适的办法对所需波长进行分光。类似空间滤波器的焦点处放有小孔的聚焦准直分光系统可以比较有效地分出各种波长。实验中正是采用这种方法进行测量输出功率。

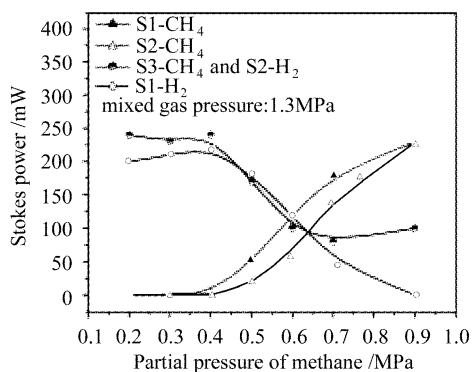


图 6 斯托克斯光与气体压力的关系(混合气体)

Fig. 6 Stokes output power as a function of methane partial pressure

## 5 结 论

利用 Nd:YAG 激光的三倍频 355 nm 波长输出在甲烷及甲烷和氢气混合气体中的拉曼特性进行研究,获得约 100 mW 的在 396 nm, 416 nm, 447 nm 和 503 nm+515 nm 等多个波长同时输出以及某些波长的增强。讨论了不常见的工作气体及混合气体的特点。结合前期采用三倍频固体激光在氢气中的受激拉曼散射的研究,认为用三倍频固体激光与受激拉曼散射结合可以获得从紫外到可见光范围的多波长输出。这在激光雷达等领域有广泛的应用。

## 参 考 文 献

- 1 V. Simeonov, W. Mitev, H. van den Bergh *et al.*. Raman frequency shifting in a CH<sub>4</sub>:H<sub>2</sub>:Ar mixture pumped by the fourth harmonic of a Nd:YAG laser [J]. *Appl. Opt.*, 1998, **37**(30):7112~7115
- 2 Zhiping Chu, U. N. Singh, T. D. Wilkerson. Multiple Stokes wavelength generation in H<sub>2</sub>, D<sub>2</sub>, and CH<sub>4</sub> for lidar aerosol measurements [J]. *Appl. Opt.*, 1991, **30**(30):4350~4357
- 3 J. A. Sunesson, A. Apituley, D. P. J. Swart. Differential absorption lidar system for routine monitoring of tropospheric ozone [J]. *Appl. Opt.*, 1994, **33**(30):7045~7058
- 4 S. E. Bisson. Parametric study of an excimer-pumped, nitrogen Raman shifter for lidar applications [J]. *Appl. Opt.*, 1995, **34**(18):3406~3412
- 5 E. J. Lerner. Lasers probe global climate from space [J]. *Laser Focus World*, 2002, **38**(10):95~100
- 6 A. B. Davis, S. P. Love, R. F. Cahalan *et al.*. Off-beam lidar senses cloud thickness and density [J]. *Laser Focus World*, 2002, **38**(10):101~104
- 7 Wang Zhien, Hu Huanling, Zhou Jun. Dual differential absorption LIDAR: a new method to reduce effectively the effect of aerosols on ozone measurement [J]. *Acta Meteorologica Sinica*, 1996, **54**(4):437~446  
王志恩,胡欢陵,周 军. 双差分吸收激光雷达:一种能有效减小气溶胶对臭氧测量影响的方法[J]. *气象学报*, 1996, **54**(4):437~446
- 8 Zhu Xiaozheng, Lou Qihong, Ye Zhenhuan *et al.*. Experimental investigation of stimulated Raman scattering in H<sub>2</sub> pumped by the third harmonic solid-state laser at 355 nm [J]. *Chinese J. Lasers*, 2003, **30**(9):819~822  
朱晓峥,楼祺洪,叶震寰等. 固体三倍频激光在高压 H<sub>2</sub> 中受激拉曼散射实验研究[J]. *中国激光*, 2003, **30**(9):819~822