

文章编号: 0258-7025(2008)04-0529-05

# SiO( $b^3\Pi$ )与 Na 近共振传能实验研究

王增强 多丽萍 桑凤亭 金玉奇

(中国科学院大连化学物理研究所, 辽宁 大连 116023)

**摘要** SiO( $b^3\Pi$ )与 Na 的近共振传能过程是钠原子化学激光的关键步骤。为了对这一过程进行初步的实验研究,建立了一个包括 SiO( $b^3\Pi$ )合成系统和 Na 蒸气生成供给系统在内的近共振传能实验装置。通过 SiH<sub>4</sub>热解产物与 N<sub>2</sub>O 反应合成了一定浓度的亚稳态储能粒子——SiO( $b^3\Pi$ );在此基础上进行了 SiO( $b^3\Pi$ )与 Na 混合传能的实验研究。测到了 SiO( $b^3\Pi$ )和 Na( $4d^2D$ )的自发辐射光谱,并且验证了 SiO( $b^3\Pi$ )与 Na 近共振传能及 Na( $4d^2D$ )粒子的存在。进一步研究发现,在 SiH<sub>4</sub>流量为 0.09 mmol/s, SiH<sub>4</sub>载气流量为 14.88 mmol/s, N<sub>2</sub>O 流量为 0.744 mmol/s, SiH<sub>4</sub>热解炉温度为 1350 K 实验条件下,当 Na 蒸气载气流量(7.44 mmol/s)保持不变时, Na( $4d^2D$ )粒子数密度与 Na 池温度成递增关系;而当 Na 池温度(分别在 673 K 和 723 K)固定时, Na( $4d^2D$ )粒子数密度与 Na 蒸气载气流量基本成线性递增关系。

**关键词** 光谱学;钠原子化学激光;近共振传能;亚稳态储能粒子

**中图分类号** O 433.1; TN 248.5 **文献标识码** A

## Experimental Research of Near Resonant Energy Transfer from SiO( $b^3\Pi$ ) to Na

Wang Zengqiang Duo Liping Sang Fengting Jin Yuqi

(Dalian Institute of Chemical Physics, Chinese Academy of Sciences, Dalian, Liaoning 116023, China)

**Abstract** The near resonant energy transfer from SiO( $b^3\Pi$ ) to Na is one of the most important processes of the chemical sodium atom laser. In order to research the process, an experimental device of near resonant energy transfer, which includes a system of synthesizing SiO( $b^3\Pi$ ) and a system of producing and carrying sodium vapor, was set up. The metastable state energy storage particle—SiO( $b^3\Pi$ ) was synthesized by the reaction of products of silane pyrolysis and N<sub>2</sub>O. Based on these works, the experimental research of energy transfer from SiO( $b^3\Pi$ ) to Na has been done. The spontaneous emission spectra of SiO( $b^3\Pi$ ) and Na( $4d^2D$ ) was detected; the existence of the near resonant energy transfer from SiO( $b^3\Pi$ ) to Na and the existence of Na( $4d^2D$ ) were testified. The further research showed that under the experimental conditions of the flow rate of SiH<sub>4</sub> at 0.09 mmol/s, the flow rate of SiH<sub>4</sub> buffer gas at 14.88 mmol/s, the flow rate of N<sub>2</sub>O at 0.744 mmol/s, and the pyrolysis temperature of SiH<sub>4</sub> at 1350 K, when the flow rate of Na buffer gas (7.44 mmol/s) is fixed, the density of Na( $4d^2D$ ) increases with the rise of the temperature of Na oven; and when the temperatures of Na oven (673 K and 723 K respectively) are fixed, the density of Na( $4d^2D$ ) increases with the rise of the flow rate of Na buffer gas almost linearly. This work provides a preparation for the further research of this laser system, such as the measurement of signal gain and performance of lasing.

**Key words** spectroscopy; chemical sodium atom laser; near resonant energy transfer; metastable state energy storage particle

### 1 引言

目前存在的几个成熟的化学激光<sup>[1]</sup>体系包括 HCl/DCI, HF/DF 及氧碘化学激光 (Chemical

Oxygen Iodine Laser, COIL)等,其中 HF 和氧碘化学激光的发展尤其引人注目<sup>[2~5]</sup>。由于化学激光的主要能量来自化学反应,而且具有良好的放大性和

收稿日期:2007-08-21;收到修改稿日期:2007-11-06

基金项目:大连化学物理研究所创新基金(K2004F02)资助项目。

作者简介:王增强(1976—),男,山东人,助理研究员,硕士研究生,主要从事化学激光研究。E-mail:wzq@dicp.ac.cn

导师简介:多丽萍(1968—),女,吉林人,研究员,主要从事化学激光研究。E-mail:dlp@dicp.ac.cn

光束质量,因此化学激光在高功率激光应用方面具有独特的优势。科学家们一直在探索可见波段的化学激光<sup>[1-6]</sup>。SiO( $b^3\Pi$ )-Na 体系是研究最多,也是最有可能被发展放大的一个可见波段化学激光体系。

SiO( $b^3\Pi$ )-Na 激光体系的能量来自亚稳态储能粒子——SiO( $b^3\Pi$ ),发光介质为钠蒸气,最佳输出波长为569 nm(黄绿光)<sup>[7]</sup>。亚稳态的 SiO( $b^3\Pi$ )是一种很好的储能粒子,其能量接近3.5 eV,寿命在10 ms量级<sup>[8]</sup>。实验证实 SiO( $b^3\Pi$ )可以与 Tl(535 nm),Ga(417 nm),Na(569 nm)等原子发生高效的近共振传能并将这些原子从基态激发到激发态。其中 Na 原子与 SiO( $b^3\Pi$ )的近共振传能是最有效的<sup>[8]</sup>。有研究称 SiO( $b^3\Pi$ )-Na 激光体系的饱和光强可达到6 W/cm<sup>2</sup>,这表明钠原子化学激光有很好的放大潜力<sup>[9]</sup>。

SiO( $b^3\Pi$ )是钠原子化学激光的能量。高效地合成 SiO( $b^3\Pi$ )是实现钠原子化学激光的基础,而 SiO( $b^3\Pi$ )与 Na 的近共振传能是钠原子化学激光的关键步骤。在以往的近共振传能研究中, SiO( $b^3\Pi$ )主要通过硅单质蒸发获得硅原子,然后通过硅原子和 N<sub>2</sub>O 反应获得 SiO( $b^3\Pi$ )<sup>[8-10]</sup>。该技术主要问题是单质硅蒸发获得的硅原子浓度较低,很难合成高浓度的 SiO( $b^3\Pi$ )。本文采用 SiH<sub>4</sub> 热解产物与 N<sub>2</sub>O 反应的方法<sup>[11]</sup>合成了较高浓度的亚稳态储能粒子——SiO( $b^3\Pi$ )。建立了一个包括 SiO( $b^3\Pi$ )合成系统和 Na 蒸气生成供给系统在内的近共振传能实验装置,并对 SiO( $b^3\Pi$ )与 Na 的近共振传能规律进行了实验探索。

## 2 实验装置

实验装置如图1所示。SiH<sub>4</sub>的高温分解是在高温管式炉中完成的。管式炉加热到1420 K左右。一个铂铑热电偶(S型)伸至炉膛中央部位检测炉内

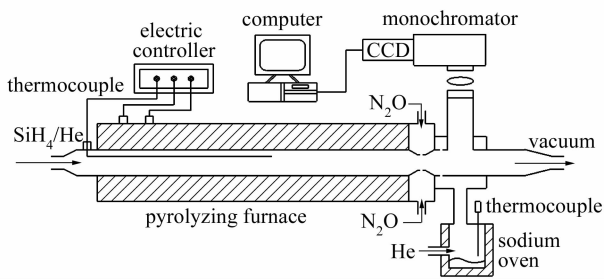


图1 实验装置图

Fig.1 Schematic of experimental configuration

温度,并将信号反馈给电源控制器,通过电源控制器控制管式炉的通电电流实现对炉膛内部温度的精确控制。炉膛和热电偶保护套管的材料均为结晶碳化硅。稀释后的 SiH<sub>4</sub>从管式炉上游进入。SiH<sub>4</sub>和其稀释气体(He或Ar)的流量由两个质量流量计(七星华创 D07-7B/DM)精确控制。N<sub>2</sub>O从管式炉出口部位通入,为了使 N<sub>2</sub>O与从管式炉出来的主气流充分混合,N<sub>2</sub>O采用了小孔圆周喷射的方式进入。实验中 N<sub>2</sub>O没有加稀释气,其流量同样由一个质量流量计来控制。

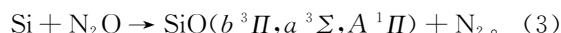
在靠近 N<sub>2</sub>O与气相 Si 原子反应区的位置,连接一个测试池。在测试池和反应区之间,以圆周喷射的方式通入 Na 蒸气。固体 Na 单质存放于 Na 池中,实验中加热 Na 池,获得 Na 蒸气,并且在 Na 池中通入载气(He),将其载入反应装置中。通过精确控制 Na 的温度和载气的流量可以控制 Na 蒸气的浓度和流量。大部分实验的 Na 池温度在 630~760 K之间。由于 Na 蒸气在常温下是固体,在管道中容易凝结,装置中的 Na 蒸气输运管道和测试池都进行了加热和保温处理。

光谱测试池紧挨 Na 蒸气通入的位置,即靠近共振传能区。测试池中激发态粒子的自发辐射荧光通过一个光路收集系统被聚焦到单色仪(Acton SpectraPro 2300i)狭缝上,在单色仪的出口狭缝上连接着一个光电探测器(Charge Coupled Device, Princeton Instruments Pixis 400),用以探测光谱信号。光电探测器、管式炉电源控制器及流量计都与计算机连接,实验中通过不同的软件在计算机上记录所有的实验数据。

## 3 结果与讨论

### 3.1 SiO( $b^3\Pi$ )的合成

通过 SiH<sub>4</sub>热解得到气相硅原子,然后气相硅原子与 N<sub>2</sub>O 反应得到气相 SiO( $b^3\Pi$ )。过程为



一般认为 SiH<sub>4</sub>的热解可分为两个步骤,如(1),(2)式所示。热解的最终产物——气相 Si 原子与氧化剂 N<sub>2</sub>O 反应产生 SiO( $b^3\Pi, a^3\Sigma, A^1\Pi$ ),其中 SiO( $b^3\Pi$ )占绝对优势<sup>[11]</sup>,实验测到的光谱信号也证明了这一点。图2给出了实验中测到的一个典型 SiO( $b^3\Pi$ )自发辐射谱图,其各峰的位置与文献

上查到的数据(表 1<sup>[12]</sup>) 非常吻合,这充分证明了 SiO( $b^3\Pi$ ) 的存在。

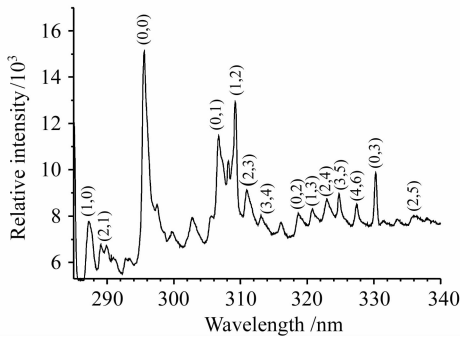


图 2 Si+N<sub>2</sub>O 反应产生的 SiO( $b^3\Pi$ ) 自发辐射谱  
Fig. 2 SiO( $b^3\Pi$ ) chemiluminescent emission spectra produced in the reaction of atomic silicon and N<sub>2</sub>O

表 1 SiO( $b^3\Pi-X^1\Sigma$ ) 各跃迁的光谱波长  
Table 1 Band system of SiO( $b^3\Pi-X^1\Sigma$ )

$\lambda$ /nm	$\lambda$ /nm
(0,0)	(1,3)
(0,1)	(2,1)
(0,2)	(2,3)
(0,3)	(2,4)
(1,0)	(2,5)
(1,2)	

表 2 SiO( $b^3\Pi-X^1\Sigma$ ) 与 Na  $3s^2S-4d^2D$  近共振传能跃迁之间的能量差

Table 2 Near resonances of SiO( $b^3\Pi-X^1\Sigma$ ) with Na  $3s^2S-4d^2D$  pump transition

Upper atomic level	SiO( $\nu',\nu''$ ) $b-X$	$\Delta E$ /cm <sup>-1</sup>
Na $4d^2D_{5/2,3/2}$	(1,0)	294
	(2,1)	45

$\Delta E$  /cm<sup>-1</sup> is the approximate value of molecular energy level minus atomic energy level.

### 3.2 SiO( $b^3\Pi$ ) 与 Na 原子近共振传能验证

理论分析表明,Na 原子很容易与 SiO( $b^3\Pi$ ) 碰撞发生近共振传能,并且最容易被激发到  $4d^2D$  能级<sup>[8]</sup>。Na  $3s^2S-4d^2D$  跃迁与 SiO( $\nu',\nu''$ ) $b-X$  跃迁的能级差如表 2 所示<sup>[10]</sup>。Na( $4d^2D$ ) 自发辐射出 569 nm 的光子 ( $4d^2D-3p^2P$ ),其精细结构如表 3 所示<sup>[10]</sup>。通过测试 569 nm 光信号来验证 Na( $4d^2D$ ) 的存在,并且用测到的 569 nm 光信号的强度来表征测试池中 Na( $4d^2D$ ) 的粒子数密度;变化实验条件来验证 SiO( $b^3\Pi$ ) 与 Na 原子近共振传能的存在。

如图 3(a)所示的实验只通入 Na 蒸气及其载气,CCD 曝光时间在 100 ms 时仍没有测试到任何信号;图 3(b)所示的实验又通入了 SiH<sub>4</sub> 及其载气和 N<sub>2</sub>O,即实验中产生了 SiO( $b^3\Pi$ ),这时候 CCD 曝

光时间在 10 ms 时(其他测试条件均相同),即测到了很强的 569 nm 辐射信号。这表明了 SiO( $b^3\Pi$ ) 与 Na 原子发生了明显的近共振传能,并且产生了 Na( $4d^2D$ )。从表 3 提供的精细结构数据可知,图 3(b)中的双峰应该是  $4d^2D-3p^2P$  跃迁的精细结构,实验中读取的是较高峰的强度值。

表 3 Na( $4d^2D$ ) 自发辐射的精细结构数据

Table 3 Energy and spontaneous emission rates of fine structures of Na( $4d^2D$ )

Transition	Energy /cm <sup>-1</sup>	A value /( $10^{-7}$ s)
$4d^2D_{5/2}-3p^2P_{3/2}$	17575.375	1.20
$4d^2D_{3/2}-3p^2P_{3/2}$	17575.410	0.21
$4d^2D_{3/2}-3p^2P_{1/2}$	17592.606	1.03

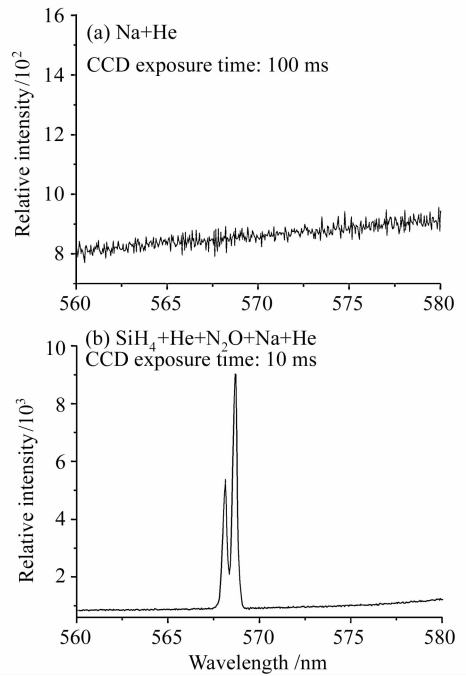


图 3 实验测到的 Na  $4d^2D-3p^2P$  (569 nm) 辐射谱  
Fig. 3 Spectra of Na  $4d^2D-3p^2P$  (569 nm) detected in the experiment

### 3.3 SiO( $b^3\Pi$ ) 与 Na 原子近共振传能实验

钠池温度与 569 nm 光信号强度的关系如图 4 所示,条件为:SiH<sub>4</sub> 流量 0.09 mmol/s, SiH<sub>4</sub> 载气流量 14.88 mmol/s, N<sub>2</sub>O 流量 0.744 mmol/s, Na 蒸气载气流量 7.44 mmol/s, SiH<sub>4</sub> 热解炉温度 1350 K。从图 4 可以看出,随着钠池温度在 630~760 K 范围内变化时,569 nm 光信号强度逐渐增大,而且增大速度逐渐加快。这应该与 Na 的饱和蒸气压随温度的变化规律相关。温度越高时,气流中 Na 蒸气的分压越高,即 Na 原子的粒子数密度越大。这有利于 SiO( $b^3\Pi$ ) 与 Na 的近共振传能,产生更多的激发态钠原子。由于目前 Na 池加热方式的限制,Na 池

温度最高只能做到760 K左右,图中拟合的曲线仍然没有出现拐点。这说明测试池中 Na 原子的粒子数密度还没有达到饱和值,所以图中曲线一直保持上升。在下一步的实验研究中,需要改进 Na 池的加热方式,以达到最佳的 Na 原子粒子数密度。

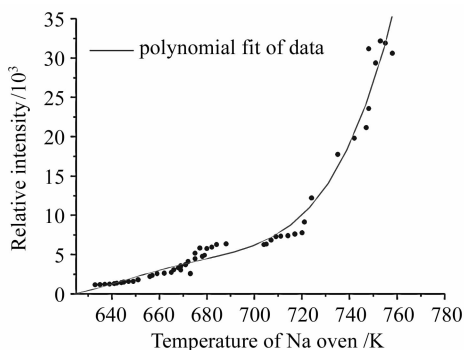


图4 569 nm 光信号强度与钠池温度的关系

Fig. 4 Intensity of 569 nm versus temperature of Na oven

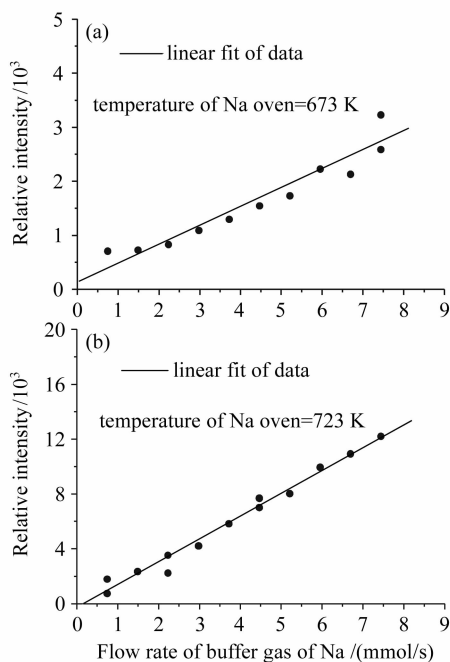


图5 569 nm 光信号强度与钠蒸气载气流量的关系

Fig. 5 Intensity of 569 nm versus flow rate of entraining gas of Na

Na 蒸气载气流量与 569 nm 光信号强度的关系如图 5 所示。实验的条件为:  $\text{SiH}_4$  流量 0.09 mmol/s,  $\text{SiH}_4$  载气流量 14.88 mmol/s,  $\text{N}_2\text{O}$  流量 0.744 mmol/s,  $\text{SiH}_4$  热解炉温度 1350 K, 钠池温度分别为 673 K(a), 723 K(b)。从图 5(a)和(b)的变化趋势来看, Na 蒸气载气的流量和光信号强度基本成线性递增关系。这说明,一方面在相同真空抽力的情况下,增大载气流量使得测试池压力增大,

即增加了 Na 原子的粒子数密度;另一方面增加 Na 蒸气的载气流量有利于气体混合,促进了碰撞传能。因此,在目前的实验条件下, Na 蒸气载气的流量直接影响了测试池中激发态钠原子的粒子数密度。

## 4 结 论

建立了基于高温管式炉的  $\text{SiH}_4$  热解装置和 Na 蒸气生成供给系统。利用高温热解  $\text{SiH}_4$  的方法获得了气相 Si 原子,然后通过气相 Si 原子与  $\text{N}_2\text{O}$  反应成功得到了亚稳态储能粒子—— $\text{SiO}(b^3\Pi)$ 。在此基础上对  $\text{SiO}(b^3\Pi)$  和 Na 进行了混合传能的实验研究。

测到了  $\text{Na}(4d^2D)$  的自发辐射光谱,并且验证了  $\text{SiO}(b^3\Pi)$  与 Na 近共振传能和  $\text{Na}(4d^2D)$  粒子的存在。进一步研究发现,在  $\text{SiH}_4$  流量 0.09 mmol/s,  $\text{SiH}_4$  载气流量 14.88 mmol/s,  $\text{N}_2\text{O}$  流量 0.744 mmol/s,  $\text{SiH}_4$  热解炉温度 1350 K 实验条件下,当 Na 蒸气载气流量 (7.44 mmol/s) 保持不变时,  $\text{Na}(4d^2D)$  粒子数密度与 Na 池温度成递增关系,而且变化曲线与 Na 的饱和蒸气压曲线相关;另外,在同样的  $\text{SiH}_4$  和  $\text{N}_2\text{O}$  相关流量参数下, Na 池温度分别固定在 673 K 和 723 K 时,  $\text{Na}(4d^2D)$  粒子数密度与 Na 蒸气载气流量基本成线性递增关系。

## 参 考 文 献

- Zhuang Qi, Sang Fengting, Zhou Dazhen. Short Wavelength Chemical Lasers [M]. Beijing: National Defense Industry Press, 1997. 1~22  
庄琦, 桑凤亭, 周大正. 短波长化学激光[M]. 北京: 国防工业出版社, 1997. 1~22
- Wang Zengqiang, Duo Liping, Sang Fengting. Measurement of absolute concentration of both  $\text{O}_2(^1\Delta)$  and water vapor in outlet stream of SOG [J]. *Acta Optica Sinica*, 2004, **24**(5): 683~686  
王增强, 多丽萍, 桑凤亭.  $\text{O}_2(^1\Delta)$  发生器出口气流中  $\text{O}_2(^1\Delta)$  及水汽绝对浓度测量[J]. *光学学报*, 2004, **24**(5): 683~686
- Liping Duo, Shukai Tang, Haijun Yu *et al.*. DC discharge characteristics and fluorine atom yield in  $\text{NF}_3/\text{He}$  [J]. *Chin. Opt. Lett.*, 2006, **4**(3): 170~172
- Du Yanyi, Shu Xiaojian, Li Shouxian. Effects of heat release from near-resonant energy transfer on chemical oxygen-iodine laser [J]. *Acta Optica Sinica*, 2007, **27**(7): 1224~1227  
杜燕怡, 束小建, 李守先. 近共振传能放热对氧碘激光器性能的影响[J]. *光学学报*, 2007, **27**(7): 1224~1227
- Wang Hongyan, Yuan Shengfu, Zhang Peng *et al.*. Choice of cavity's parameters for a discharge driven infrared multi-band chemical laser [J]. *Chinese J. Lasers*, 2005, **32**(8): 1040~1044  
王红岩, 袁圣付, 张鹏等. 电激励红外多波段化学激光器的光腔参量选择[J]. *中国激光*, 2005, **32**(8): 1040~1044
- James R. Woodward, Stephen H. Cobb, Kangkang Shen. A chemically driven visible laser transition using fast near-resonant

energy transfer [J]. *IEEE J. Quantum Electron.*, 1990, **26** (9):1574~1587

7 Wang Zengqiang, Duo Liping, Li Guofu *et al.*. Experimental research of metastable energy storage medium—SiO( $b^3\Pi$ ) [J]. *High Power Laser and Particle Beams*, 2007, **19**(9):1434~1438  
王增强,多丽萍,李国富等. 亚稳态储能粒子——SiO( $b^3\Pi$ )的实验研究[J]. *强激光与粒子束*, 2007, **19**(9):1434~1438

8 K. K. Shen, H. Wang, J. L. Gole. Evidence for continuous visible chemical lasing from the fast near-resonant energy-transfer pumping of atomic sodium [J]. *IEEE J. Quantum Electron.*, 1993, **29**(8):2346~2355

9 J. M. Stephens, J. L. Gole, L. H. Sentman *et al.*. Potential

for a chemically pumped sodium laser [J]. *AIAA, 28th Plasma Dynamics and Lasers Conference*, 1997, **2425**:1~12

10 James Michael Stephens, John David Stout, Joseph Abraham *et al.*. Measurement of low-level gain in a visible chemical laser amplifier [J]. *Opt. Eng.*, 2001, **40**(12):2788~2801

11 James M. Stephens, James L. Gole. Controlled formation of state selected SiO metastables using a new pyrolysis source [J]. *Chemical Physics*, 1996, **206**(1-2):173~183

12 Gordon Hager, Richard Harris, Steven G. Hadley. The  $a^3\Sigma^+ \rightarrow X^1\Sigma^+$  and  $b^3\Pi \rightarrow X^1\Sigma^+$  band systems of SiO and the  $a^3\Sigma^+ \rightarrow X^1\Sigma^+$  band system of GeO observed in chemiluminescence [J]. *The Journal of Chemical Physics*, 1975, **63**(7):2810~2820

\*\*\*\*\*

## 光学前沿——2008'激光技术论坛 暨“2007 中国光学重要成果”发布会在上海召开

3月18日下午,由中科院上海光学精密机械研究所和德国慕尼黑国际博览集团联合主办,光学期刊联合编辑部承办的光学前沿——2008'激光技术论坛暨“2007 中国光学重要成果”发布会在上海隆重召开。国家科技部副部长、中国光学学会副理事长、《光学期刊》杂志主编曹健林,中国光学学会理事长、《中国激光》杂志主编周炳琨院士、《激光与光电子学进展》主编范滇元院士,中科院上海光学精密机械研究所所长朱健强,德国慕尼黑国际展览有限公司副总裁张树青等出席了此次论坛。

朱健强所长在欢迎词中指出,随着激光技术的不断发展,激光应用已经渗透到科研、产业的各个方面,在新能源、汽车制造、环境监测、通信、国防安全等领域都起着重要的作用。光学前沿——2008'激光技术论坛对推动和发展激光技术将具有积极的意义。

《激光与光电子学进展》杂志主编范滇元院士在发言中指出,近年来,中国光学领域科研人员在国际著名期刊发表的具有重要学术、应用价值的论文越来越多,得到了国内外同行的肯定和好评。为了让更多的读者及时了解这些最新研究成果,扩大这些成果在国内的影响,《激光与光电子学进展》杂志从2005年起开设“年度中国光学重要成果”栏目,介绍当年中国光学领域研究人员在国际著名期刊发表研究成果。这个栏目得到了国内众多光学专家的认可与支持,该栏目内容丰富多彩,是国内光学期刊中少见的高含金量栏目。

范滇元院士在论坛上宣布了获奖名单。本次2007年度“中国光学重要成果”包括全国光学领域29个课题组在2007年发表在国外知名期刊上的研究成果。今年借2008'激光技术论坛之际举办2007年度“中国光学重要成果”发布会,获奖的研究工作代表了我国在相关领域的最高研究水平,非常值得向从事光学研究的人员推荐。曹健林副部长、周炳琨院士、范滇元院士等激光专家以及相干(北京)商业有限公司、恩耐(上海)激光技术有限公司等光电企业的代表为华中科技大学周治平研究组等13个获奖课题组代表颁发了获奖证书和奖杯。



图1 颁奖嘉宾和获奖代表合影。前面左起:邵建达,齐豪,朱健强,曹健林,周炳琨,范滇元,管小康;后排:张树青(左一),黄哲(左三),陈寅飞(左五),马向阳(左八),楼祺洪(左九),周常河(右三),龚尚庆(右二),付玲(右一)



图2 科技部副部长曹健林为获奖代表颁奖



图3 中国光学学会理事长周炳琨院士为获奖代表周常河研究员颁奖

此次激光技术论坛邀请了国内从事前沿激光技术研究的许祖彦院士、王骥研究员、张小民研究员、魏志义研究员、陈卫标研究员等就深紫外激光技术、高功率激光、空间激光等开展了广泛探讨。