

光引发 F_2/H_2 链反应激光的时间分辨光谱研究

陈锡荣 葛树杰 卫禹洲 张存浩
(中国科学院大连化学物理研究所)

提 要

首次定量地研究了氧对 F_2/H_2 链反应化学激光谱线输出数目、单谱线出现时间和谱线强度的影响。各振动能级的单谱线出现次序均呈现正 J 移规律。 $v=1$ 至 $v=6$ 的转动能级都存在非平衡分布。实验测定到 $P_6(4) \rightarrow P_1(9)$ 和 $P_6(6) \rightarrow P_1(11)$ 激光的级联跃迁。

模型计算结果与实验结果相当符合。

一、引 言

光引发 F_2/H_2 链反应脉冲化学激光时间分辨光谱的实验结果与理论模型计算之间有较大差异。例如 S. N. Suchand et al^[1] 测得 $P_1(3)$ 至 $P_4(3)$ 的激光谱线仅有 24 条, 而理论模型计算预言谱线为 47 条^[4]。V. P. Borisov 等^[2] 测得 $P_1(6)$ 至 $P_5(7)$ 激光谱线为 27 条, Suchard^[3] 采用高 Q 值光腔使输出谱线增加到 40 条, 而转动非平衡的理论模型计算所预言的谱线输出却多达 60 条^[5]。此外, 理论模型计算预言的激光谱线的正 J 移规律, 也与实验结果有很大差异^[5]。

另一方面, 我们在实验中发现, 激光输出谱线特性与 F_2/H_2 混合物中的 O_2 含量有很大关系。而作为 F_2/H_2 混合物预反应抑制剂的 O_2 量多少, 与 F_2/H_2 预混合物中产生基态 $HF(v=0)$ 的多少有直接关联^[6], 因而显著地影响着激光输出光谱。这可能是前人实验结果与理论模型计算常常不一致的一个重要原因。

但是, 迄今未见有关 O_2 含量(也即 F_2/H_2 预反应生成的 $HF(0)$ 含量)对激光输出光谱的研究结果发表。本文采用时间分辨光谱实验和理论模型计算, 首次对此进行较系统的研究。

二、实验装置和理论模型

1. 实验装置

实验装置如图 1 所示。激光输出由 HRD-2 型双单色仪($f=0.5$ m, 分辨率为 ± 1 cm^{-1}) 测定其波长, 信号由低温(77 K)碲镉汞红外探测器接收, 用 300 MHz 的记忆示波器显示并照相。测试系统的响应时间约为 0.1 μs 。

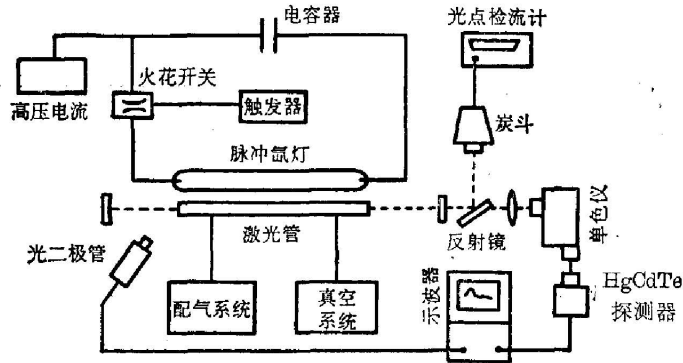


图1 实验装置示意图

Fig. 1 Schematic diagram of experiment

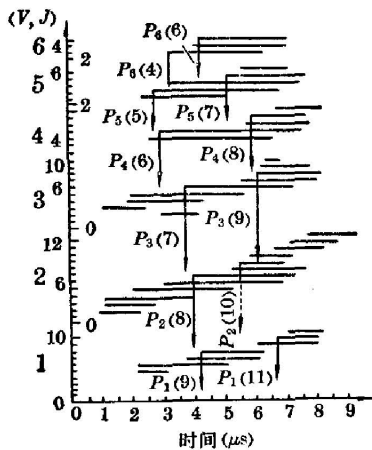
2. 理论模型

光引发脉冲化学激光的理论模型见文献[7]。模型考虑了 $\text{HF}(v, J)$ 分子的前7个振动能级, 14个转动能级(假定它是 Boltzmann 分布)共84条 P 支振转跃迁的时间分辨特性, 并有监视 R 支跃迁的功能。采用 Gear 自动数值积分法, 编制 Fortran 程序, 在 NORD-100 计算机上进行演算。

三、结果与讨论

1. 级联效应与转动非平衡分布

图2是光引发 F_2/H_2 链反应激光 $P_1(J) \sim P_6(J)$ 的时间分辨光谱图。水平线表示 P 支跃迁的持续时间, 线上圆点表示峰功率出现时间。垂直箭头表示上能级向下能级的跃迁。从图2可以看到, 在光引发 F_2/H_2 链反应脉冲激光过程中, 出现两组级联跃迁: $P_6(4) \rightarrow P_1(9)$ 和 $P_6(6) \rightarrow P_1(11)$ 。从图2还可看到, 同一振动带内有几个相邻跃迁同时发射较强的受激辐射。 $v=1$ 至 $v=6$ 振动带都有这种现象。这说明在光引发脉冲 F_2/H_2 链反应体系中, 存在着转动能级的非平衡分布。

图2 $P_v(J)$ 时间分辨光谱Fig. 2 Time resolved spectroscopy of $P_v(J)$

($\text{F}_2:\text{H}_2:\text{He}:\text{O}_2=1:0.8:4:\text{O}_2$, $\text{O}_2/\text{F}_2=0.06 \sim 0.4$, $P=120 \sim 140$ Torr)

虽然转动平衡分布模型在描述激光输出能量、功率、组份影响、谱线数目和相对强度以及时间分辨光谱等方面与转动非平衡分布模型的计算结果基本一致^[4,5], 但后者可更逼真地描述上述的几个跃迁同时激射的实验现象。我们的理论模型不具备这种功能, 故不能与这类实验现象作比较。但我们考虑了 $\text{HF}(v)$ 转动量子态粒子浓度热分布随时间的变化^[7], 故可用作描述激光的时间

分辨光谱和 J 移现象, 并与本文实验结果作比较。

2. 时间分辨光谱

Kerber 等^[4]的理论模型计算表明, F_2/H_2 链反应脉冲激光的时间分辨光谱随着时间而推移, 一个振动带内各谱线出现次序, 具有正的 J 移规律。但 Suchard 等^[1, 3]测得的实验结果与该模型计算有很大差异; 激光单线出现的次序, 按转动量子数 J 来说, 很不规则。Kerber^[5]认为, 这种不规则性是光引发激光器的一个特征。

图 3 是我们实验测得的 HF 激光输出多谱线总合激光波形, 表 1 列出测得的 41 条激光谱线的各参数值。

图 4 是 $P_2(J)$ 各支谱线的时间分辨光谱($F_2:H_2:He:O_2=1:0.8:3.5:0.1$, $P=132$ Torr)。从图 4 看到, F_2/H_2 链反应被引发后, $P_2(J)$ 激光的最高增益跃迁随时间依次向高转动能级(高 J 值)移动, 即 $P_2(J)$ 激光谱线的次序呈现正的 J 移规律。从图 2 可以看出, 其它 $P_v(J)$ 跃迁也有相似规律。这与 Kerber 模型计算所预言的结果相符。图 5 为实验结果与我们的理论模型计算相比较, 很显然它们是相符合的。

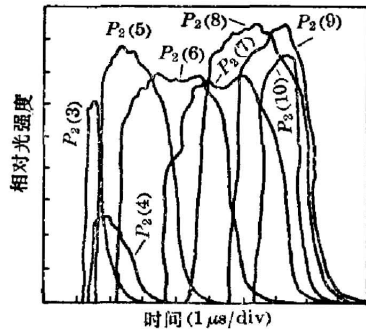


图 4 $P_2(J)$ 时间分辨光谱

Fig. 4 Time resolved spectroscopy of $P_2(J)$
($F_2:H_2:He:O_2=1:0.8:3.5:0.1$, $P=132$ Torr)

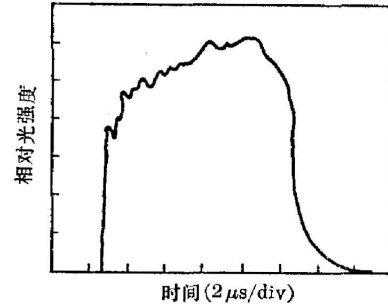


图 3 HF 激光总输出

Fig. 3 Total laser emission
($F_2:H_2:He:O_2=1:0.8:3.5:0.1$, $P=120$ Torr, Xe flash lamp: 26 kV/2.1 μF, t_0 (FWHM) = 5 μs)

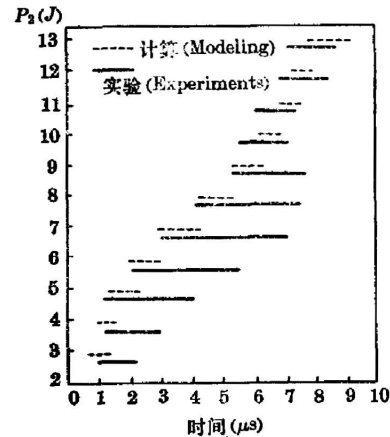


图 5 $P_2(J)$ 时间分辨光谱实验与计算结果比较

Fig. 5 Comparison of the modeling with the experiments for $P_2(J)$ time resolved spectra
($F_2:H_2:He:O_2:HF(0) \approx 1:1.2:1.5:0.1:0.1$, $P=150$ Torr)

J 值向高转动能级推移的原因, 可能是 F_2/H_2 链反应放热而使系统温度升高的缘故。我们的模型计算表明, 在激光作用后期, 介质温度可达 1000°C 以上, 因此使最高增益跃迁向高 J 值移动。但与 Kerber 观点不同, 我们认为这种正 J 移现象才是 F_2/H_2 链反应化学激光器的一个特征, 而 Suchard 所得到的不规则 J 移结果, 可能是他们的实验还存在一些问题所致。

3. 氧对激光输出谱线数目的影响

在 $F_2/H_2/He$ 混合物组分一定的条件下, 预反应生成的 $HF(0)$, 主要受混合物中附加的 O_2 量来控制, O_2 含量与 $HF(0)$ 生成的定量关系(示于图 7 的横坐标)。因此, O_2 不仅通

表1 脉冲 HF 化学激光输出的时间分辨光谱
Table 1 Time resolved spectroscopy of pulsed HF chemical laser

激光跃迁谱线		波 长 (cm ⁻¹)		激光起始 时间(μs)	峰值时间 (μs)	全 宽 (μs)	终止时间 (μs)	备 注	
能级(v)	P _v (J)	实 测	计 算						
1→0	P ₁ (6)	3693.5	3693.54	2.2	2.7	1.0	3.2	F ₂ :H ₂ :He:O ₂ 1:1.3:1.6:0.3	
	P ₁ (7)	3644.3	3644.26	2.2	2.6	3.1	5.3	1:1.3:1.6:0.3	
	P ₁ (8)	3593.8	3593.81	3.8	4.8	2.5	6.3	1:1.3:1.6:0.3	
	P ₁ (9)	3542.3	3542.25	4.2	4.4	2.1	6.3	1:1.3:1.6:0.3	
	P ₁ (10)	3489.6	3489.64	6.1	6.3	2.1	8.2	1:0.8:3.5:0.2	
	P ₁ (11)	3436.0	3436.04	6.8	7.0	1.3	8.1	1:0.8:3.5:0.2	
	P ₁ (12)	3381.5	3381.50	7.2	7.3	1.0	8.2	1:0.8:3.5:0.2	
2→1	P ₂ (3)	3666.4	3666.40	1.0	1.1	1.1	2.1	1:1.2:1.5:0.1	
	P ₂ (4)	3622.6	3622.62	1.1	2.0	1.8	2.9	1:1.2:1.5:0.1	
	P ₂ (5)	3577.5	3577.54	1.1	2.2	2.9	4.0	1:1.2:1.5:0.1	
	P ₂ (6)	3531.2	3531.21	2.0	3.3	3.5	5.5	1:1.2:1.5:0.1	
	P ₂ (7)	3483.7	3483.69	3.0	5.2	4.0	7.0	1:1.2:1.5:0.1	
	P ₂ (8)	3435.0	3435.04	4.0	4.8	3.5	7.5	1:1.2:1.5:0.1	
	P ₂ (9)	3385.3	3385.30	5.3	6.4	2.5	7.8	1:1.2:1.5:0.1	
	P ₂ (10)	3334.5	3334.53	5.5	6.0	1.6	7.1	1:1.2:1.5:0.1	
	P ₂ (11)	3282.8	3282.80	5.9	6.3	1.4	7.3	1:1.2:1.5:0.1	
	P ₂ (12)	3230.1	3230.15	6.7	6.9	1.6	8.3	1:1.2:1.5:0.1	
	P ₂ (13)	3176.6	3176.63	7.1	7.4	1.5	8.6	1:1.2:1.5:0.1	
	P ₂ (14)	3122.3	3122.32	7.7	7.8	1.6	9.2	1:0.7:3.1:0.06	
	3→2	P ₃ (3)	3503.6	3503.60	3.0	3.3	1.1	4.1	1:1.1:1.4:0.4
		P ₃ (4)	3461.4	3461.43	1.2	1.9	1.3	2.5	1:1.1:1.4:0.1
P ₃ (5)		3418.0	3417.99	1.8	2.7	2.7	4.5	1:1.1:1.4:0.1	
P ₃ (6)		3373.3	3373.34	1.8	3.5	4.0	5.8	1:1.1:1.4:0.1	
P ₃ (7)		3327.5	3327.51	3.8	5.0	3.6	7.4	1:1.1:1.4:0.1	
P ₃ (8)		3280.6	3280.58	5.5	6.7	2.3	7.8	1:1.1:1.4:0.1	
P ₃ (9)		3232.6	3232.59	6.1	6.5	2.0	8.1	1:1.1:1.4:0.1	
3→2	P ₂ (10)	3183.6	3183.59	6.2	6.4	1.6	7.8	1:0.7:3.1:0.06	
	P ₃ (11)	3133.6	3133.65	6.4	6.6	0.4	6.8	弱 线	

(续表)

能级(v)	激光跃迁谱线 $P_v(J)$	波 长 (cm ⁻¹)		激光起始时间(μ s)	峰值时间(μ s)	全 宽(μ s)	终止时间(μ s)	备 注
		实 测	计 算					
4→3	$P_4(5)$	3262.5	3262.46	2.6	4.5	4.2	6.8	$F_2:H_2:He:O_2$ 1:1.3:1.6:0.1
	$P_4(6)$	3219.4	3219.41	3.0	5.6	4.7	7.7	1:1.3:1.6:0.1
	$P_4(7)$	3176.0	3175.23	5.8	6.8	2.1	7.9	1:1.3:1.6:0.1
	$P_4(8)$	3130.0	3129.95	6.0	6.3	1.8	7.8	1:1.3:1.6:0.1
	$P_4(9)$	3083.6	3083.64	6.8	7.5	1.4	8.2	1:0.9:3.7:0.4
5→4	$P_5(4)$	3150.7	3150.70	2.4	3.6	1.8	5.2	1:0.9:3.7:0.4
	$P_5(5)$	3110.4	3110.37	2.8	4.8	4.2	7.0	1:0.9:3.7:0.4
	$P_5(6)$	3068.9	3068.88	3.2	4.2	4.4	7.6	1:0.9:3.7:0.4
	$P_5(7)$	3026.3	3026.27	5.2	6.5	2.6	7.8	1:0.9:3.7:0.4
	$P_5(8)$	2982.6	2982.59	5.6	6.0	1.6	7.2	1:0.7:3.1:0.06
6→5	$P_6(4)$	2999.9	2999.93	3.3	5.0	3.1	6.4	1:0.9:3.8:0.4
	$P_6(5)$	2961.1	2961.09	4.0	5.2	3.0	7.0	1:0.9:3.8:0.4
	$P_6(6)$	2921.1	2921.10	4.3	5.6	2.7	7.0	1:0.9:3.8:0.4

注: 单色仪分辨率 $\pm 1 \text{ cm}^{-1}$ 。反应混合物组成 $H_2/F_2=0.7\sim 1.3$, $He/F_2=1.4\sim 4.3$, $O_2/F_2=0.06\sim 0.4$, $P=120\sim 140 \text{ Torr}$, 预混温度 77 K, 氙灯能量 26 kV/2.1 μ F, 半宽 $t_0=5 \mu$ s。

过阻抑泵浦激光的 F_2/H_2 链反应, 而且是通过控制预混物中的 HF(0) 含量来影响 HF 化学激光性能的。我们在实验中观察到, F_2/H_2 混合物中的 O_2 含量对激光输出谱线数目有强烈的影响。理论模型计算表明, 虽然 O_2 量对激光输出能量有显著影响^[7], 但 O_2 本身对激光输出谱线数目的影响并不显著, 而预反应生成的基态 HF(0) 对它的影响却很大。我们将 O_2 含量及对应的 HF(0) 生成量对激光输出谱带作图, 如图 6 和图 7 所示。

从图 6 看到, 随着 O_2 含量的增加(即 HF(0) 量的减少), 激光输出谱线的数目逐渐增加到 41 条。由图 7 看到, 当预反应生成的 HF(0) 数量被控制在 5% 以下时, 则 $P_1(J)\sim P_6(J)$

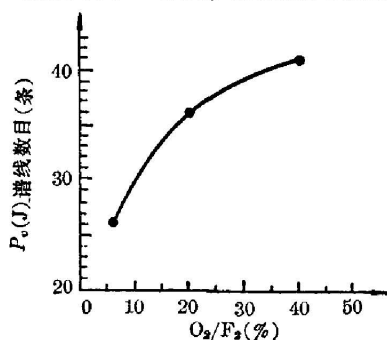


图 6 氧对 HF 激光谱线数目的影响

Fig. 6 Effect of O_2 on the total number of HF lasing lines

($F_2:H_2:He:O_2=1:0.8:4:O_2$, $P=140 \text{ Torr}$)

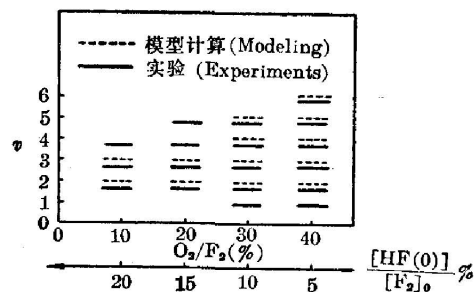


图 7 O_2 和 HF(0) 量对 $P_v(J=5)$ 激光谱带数目的影响

Fig. 7 Effect of O_2 and HF(0) on the number of $P_v(J=5)$ lasing lines

($F_2:H_2:He:O_2=1:1.2:1.5:O_2$, $P=140 \text{ Torr}$)

振转跃迁均可出现。

可以认为, 文献[1]与[2]测得的数目不同以及它们远低于理论模型计算预言的谱线数目, 其原因可能是 HF(0)量不同所致。在实验中, 很难完全避免 HF(0)的生成, 而在文献[4, 5]模型计算中, 则未考虑 HF(0)的影响。因此, 它所预言的谱线自然要多。

当我们的模型计算中考虑了 HF(0)的影响时, 理论计算与实验结果就比较接近(图7)。

4. 氧对 $P_v(J)$ 激射起始时间的影响

在 F_2/H_2 混合物中添加 O_2 , 虽然可抑制 HF(0)的生成, 使 HF(0)对 HF(v)的脱活作用减弱, 从而增加了激光输出的谱线数目。但是, 由于 O_2 也会与 H 或 F 发生 $O_2+H+M \rightarrow HO_2+M$ 和 $O_2+F+M \rightarrow FO_2+M$ 反应, 从而消耗 H 和 F 原子而阻滞激光泵浦反应的进行。图8、图9和表2是 O_2 量对 $P_v(J)$ 激射的起振时间的影响。

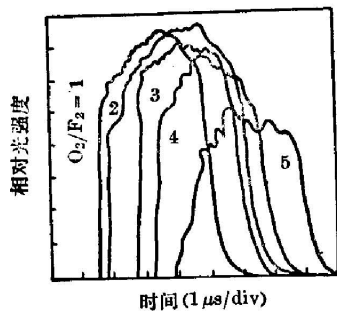


图8 O_2 浓度对 $P_3(6)$ 激射时间和强度的影响

Fig. 8 Effect of O_2 on the beginning time and intensity of $P_3(6)$ lasing lines

($F_2:H_2:He:O_2=1:0.9:3.8:O_2$, $P=124$ Torr)

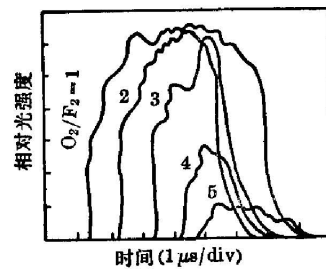


图9 O_2 浓度对 $P_5(6)$ 激射时间和强度的影响

Fig. 9 Effect of O_2 on the beginning time and intensity of $P_5(6)$ lasing lines

($F_2:H_2:He:O_2=1:0.8:3.6:O_2$, $P=128$ Torr)

表2 O_2 对 $P_v(J)$ 激射起始时间的影响

Table 2 Effect of O_2 on the beginning time of $P_v(J)$ lasing

$P_v(J)$ \ $O_2/F_2\%$	10	20	30	40	50
$P_2(6)$	2.5	2.8	2.5	2.4	—
$P_3(6)$	2.5	2.8	3.5	4.2	4.7
$P_5(6)$	2.5	3.3	4.5	5.3	5.9

从表2、图8和图9看到, 随着 O_2 量的增加, $P_3(6)$ 和 $P_5(6)$ 激光谱线的起始时间逐渐推迟, 而且高振动能级的跃迁受其影响更为显著。例如 $P_5(6)$ 跃迁, 其激射起始时间由 $2.5 \mu s$ 推迟至 $5.9 \mu s$ 。 $P_3(6)$ 只是从 $2.5 \mu s$ 推迟至 $4.7 \mu s$ 。而 $P_2(6)$ 跃迁, 基本上不受影响。这可能是由于 $P_2(J)$ 激射主要是由 $F+H_2 \rightarrow HF(v)+H$ 泵浦反应所贡献, 而 $F+O_2+M \rightarrow FO_2+M$ 反应速率较 $F+H_2 \rightarrow HF(v=2)+H$ 反应速率慢得多, 故 $P_2(6)$ 激射起始时间未受 O_2 量影响。

5. 氧量对谱线相对强度的影响

我们的模型计算表明^[7], 当 $O_2/F_2 > 20\%$ 时, 激光输出比能量随 O_2 量增加几乎呈直线下降。当 $O_2/F_2 = 40\%$ 时, 激光输出比能量下降到只有原来的五分之一左右。

从图 10 的实验结果看到, 当 $O_2/F_2 > 25\%$ 时, 较高振动能级的激光能量随 O_2 量增加几乎成直线下降。而当 $O_2/F_2 \geq 30\%$ 时, 可导致 $P_5(8)$ 谱线的激光输出消失。说明较高振动能级的激光谱线受 O_2 影响, 从而使激光输出能量降低的。

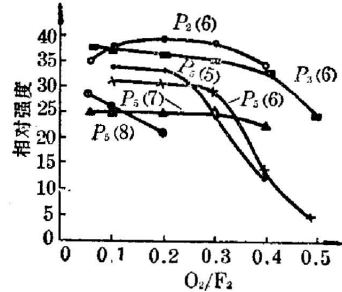


图 10 O_2 含量对 $P_v(J)$ 谱线相对强度的影响

Fig. 10 Effect of O_2 on the relative intensity of $P_v(J)$ laser lines

($F_2:H_2:He:O_2=1:0.8:3.7:O_2$, $P=128$ Torr)

四、结 论

首次进行了 O_2 对 F_2/H_2 链反应化学激光谱线输出影响的定量研究。模型计算和实验结果表明, O_2 量对激光谱线数目、各谱线的初始出现时间以及谱线强度都有显著影响。

实验测定到 $P_1(J) \sim P_6(J)$ 的 41 条激光谱线。时间分辨光谱研究表明, 各振动能级的单谱线出现次序均呈现正 J 移规律, 与理论模型计算结果相当符合。这就纠正了 Kerber^[5] 根据 Suchard 实验而认为不规则 J 移是该激光体系特征的观点。

实验结果表明, $P_6(4) \rightarrow P_1(9)$ 和 $P_6(6) \rightarrow P_1(11)$ 呈现激光的级联跃迁。在激光过程中, $v=1$ 至 $v=6$ 各振动能级的转动能级均存在非平衡分布。

致谢: 在理论模型计算工作中, 得到了中国科学院沈阳计算研究所李木、李中渊同志大力协作, 在此谨致谢意。

参加本实验工作的还有范传源同志。

参 考 文 献

- [1] S. N. Suchard, R. W. F. Gross *et al.*; *Appl. Phys. Lett.*, 1971, **19**, No. 10 (Aug), 411.
- [2] V. P. Borisov *et al.*; *Soviet J. Q. E.*, 1977, **7**, No. 2 (Feb), 187.
- [3] S. N. Suchard; *Appl. Phys. Lett.*, 1973, **23**, No. 2 (15 Jan), 68.
- [4] R. L. Kerber, G. Emanuel *et al.*; *Appl. Opt.*, 1972, **11**, No. 5 (1 Mar), 112.
- [5] R. L. Kerber, J. J. T. Hough; *Appl. Opt.*, 1978, **17**, No. 15 (1 Aug), 1369.
- [6] 陈锡荣, 王忠诚等; 《中国激光》, 1983, **10**, No. 3 (Mar), 129.

Time-resolved spectroscopic studies of photo-initiated F_2/H_2 chain reaction chemical lasers

CHEN XIRONG GE SHUIJIE WEI YUZHOU AND ZHANG CUNHAO

(*Dalian Institute of Chemical Physics, Academia Sinica*)

(Received 8 April 1983; revised 3 August 1983)

Abstract

The effect of O_2 on the number and IR intensity of lasing lines has been quantitatively studied for a pulsed F_2/H_2 laser. The sequence of appearance of each individual line in the lasing process is found to be quite regular with positive J -shift. Rotational nonequilibrium behavior is exhibited on all $v=1\sim 6$ levels. The cascade effect is markedly shown for transition $P_0(4) \rightarrow P_1(9)$ and $P_0(6) \rightarrow P_1(11)$.

These experiments are in good agreement with the predictions of our computer modeling.