

doi: 10.3788/gzxb20164503.0314004

# 非链式脉冲 HF 激光器激光介质净化技术

周松青, 马连英, 黄珂, 唐影, 黄超, 安晓霞, 沈炎龙, 栾昆鹏, 李高鹏, 易爱平

(西北核技术研究所, 激光与物质相互作用国家重点实验室, 西安 710024)

**摘 要:** 反应产物基态 HF 分子对激态 HF 分子的碰撞弛豫是导致非链式脉冲 HF 激光器激光能量快速下降的重要原因. 为解决该问题, 理论分析了 3A 型分子筛去除基态 HF 分子的可行性, 并开展了实验研究. 实验结果表明, 在不采用任何激光介质净化技术情况下, 激光器重复频率 50 Hz 出光 20 s 的激光能量下降率高达 52%, 无法满足高功率重频 HF/DF 激光器的应用需求. 在激光器循环管道中增加 3A 型分子筛吸附单元之后, 激光器连续 10 余次重复频率 50 Hz 出光 20 s 的激光能量下降率小于 15%, 其中首次出光能量下降率仅为 7.2%, 提高了激光能量稳定性且延长了激光介质使用寿命. 3A 型分子筛不仅对基态 HF 分子具有良好吸附效果, 而且具有再生活化功能, 有望取代非链式脉冲 HF 激光器激光介质净化技术中常用的化学吸附法.

**关键词:** 激光器; 激光能量; 净化技术; 电激励脉冲 HF 激光器; 基态 HF 分子; 3A 型分子筛

中图分类号: TN248.5

文献标识码: A

文章编号: 1004-4213(2016)03-0314004-5

## Purify Technology of Laser Medium in Non-chain Pulsed HF Laser

ZHOU Song-qing, MA Lian-ying, HUANG Ke, TANG Ying, HUANG Chao, AN Xiao-xia,  
SHENG Yan-long, LUAN Kun-peng, LI Gao-peng, YI Ai-ping

(State Key Laboratory of Laser Interaction with Matter, Northwest Institute of Nuclear Technology,  
Xi'an 710024, China)

**Abstract:** The collision relaxation of reaction products ground state to the excited state HF molecules is the key reason to reduce the non-chain pulsed HF laser energy. To solve this problem, the possibility of 3A type molecular sieve to eliminate the ground state HF molecules was analysed, and the experimental research was started as well. The result shows that, in the condition of non-utilization of any laser medium purity technology, the laser energy decreased by 52% after  $10^3$  laser shots is obtained at a pulse repetition rate of 50 Hz. So it can not satisfy the demand of high power, high repetitive frequency HF/DF laser in the future. After adding the 3A type molecular sieve adsorptive unit in the circulating pipe, the laser energy reduction is less than 15% after  $10^3$  laser shots is obtained for more than ten times, and the initial laser energy decreased by only 7.2%, this improves the stability of laser energy, and the useful time of laser medium. The 3A type molecular sieve is not only good at adsorb the ground state HF molecules, but also has the ability of regeneration and activation, it is expected to replace the ordinary chemical adsorption method.

**Key words:** Lasers; Laser energy; Purify technique; Discharge-pumped pulsed HF laser; Ground state HF Molecules; 3A molecular sieve

**OCIS Codes:** 140.3460; 140.1550; 140.3425; 230.0230; 010.1030

## 0 引言

非链式电激励脉冲 HF/DF 激光器可实现高峰值

功率输出、高重频运行, 且具有光束质量好、运行安全可控、结构紧凑、便于小型化工程化等优点<sup>[1]</sup>. 其 2.6~3.1  $\mu\text{m}$  和 3.5~4.1  $\mu\text{m}$  的宽谱带输出涵盖了常用中

基金项目: 激光与物质相互作用国家重点实验室基金课题(No. SKLLIM1412)资助

第一作者: 周松青(1981-), 男, 助理研究员, 硕士, 主要研究方向为激光技术及应用. Email: zhousongqing918@163.com

收稿日期: 2015-09-17; 录用日期: 2015-11-26

<http://www.photon.ac.cn>

红外波段探测器的响应波长,同时也处于中红外指纹光谱区,是研究物质组分和分子结构的有效工具<sup>[2]</sup>,因此脉冲 HF/DF 激光技术的发展在激光光谱学、激光医学、大气吸收监测和光电对抗等领域都有很好的应用前景<sup>[3]</sup>.近年来在国际上也受到越来越多的关注.美国 Rudko 等人于 1982 年在一台封闭流动型激光器上采用碱性物质去除基态 HF 分子,获得了重频 4 000 Hz/4.5 W 的 HF 激光输出<sup>[4]</sup>;法国 Brunet 研究小组于 1995 年采用激光介质吸附技术获得了重频 110 Hz/500 W 的 HF 激光输出<sup>[5]</sup>.国内,中国科学院电子学研究所、长春光学精密机械研究和西北核技术研究所针对激光介质吸附技术进行了研究,其中中国科学院电子学研究所柯长军等人采用 1 cm 厚特种化学分子筛去除基态 HF 分子,激光器在重复频率 2 Hz 条件下输出  $3 \times 10^3$  个脉冲后激光能量下降率为 20%<sup>[6]</sup>.

非链式电激励脉冲 HF/DF 激光器通常使用  $\text{SF}_6$  和  $\text{C}_2\text{H}_6$  作为激光介质,两者在高压放电条件下发生化学反应,生成激发态 HF 分子和基态 HF 分子,基态 HF 分子对激发态 HF 分子的碰撞弛豫,形成无辐射跃迁,其中基态 HF 对受激发态 HF 碰撞弛豫最为显著<sup>[7]</sup>.随着激光器时间出光增长,反应产物基态 HF 分子的含量不断提高,导致在重复频率条件下激光输出能量的快速降低,严重影响激光能量稳定性和激光介质的使用寿命.本文针对基态 HF 分子带来的消激问题开展激光介质净化技术研究,采用 3A 型分子筛物理吸附法去除基态 HF 分子,并开展了实验研究和分析.

## 1 净化方法及原理

非链式电激励脉冲 HF 激光器每输出一个脉冲激光都会发生不可逆的化学反应,并生成基态 HF 分子,在激光器出光过程中,消激过程用化学反应方程表示为:  $\text{HF}(\nu) + \text{M} \rightarrow \text{HF}(\nu-1) + \text{M}$ . 方程中的 M 代表具有较强消激作用的基态 HF 分子和激光介质  $\text{SF}_6$ /

$\text{C}_2\text{H}_6$ , 以及反应产物  $\text{CF}_4$  分子.

化学吸附法是非链式脉冲 HF/DF 激光器激光介质净化技术中最常见的方法,比如采用一定质量比的 NaOH 和 CaO 混合颗粒吸收基态 HF 分子,这种酸碱中和方法消除基态 HF 分子的效果比较明显.但由于颗粒粉尘的存在,会污染激光腔室,影响激光能量,最重要的是该化学反应不可逆,不能实现吸附剂再生活化.为了解决这些问题,实验采用 3A 型分子筛物理吸附法取代化学吸附法,激光介质  $\text{SF}_6$ 、 $\text{C}_2\text{H}_6$  和反应产物基态 HF 分子的分子直径分布为 0.47 nm、0.39 nm 和 0.28 nm,而 3A 型分子筛具有比较均匀的孔径 0.3 nm,对分子直径较小的基态 HF 分子具有理想的吸附效果,从而实现基态 HF 分子和激光介质分离.分子筛吸附法属于物理吸附过程,分子筛吸附饱和后,通过高温低压处理实现分子筛再生活化<sup>[8]</sup>.

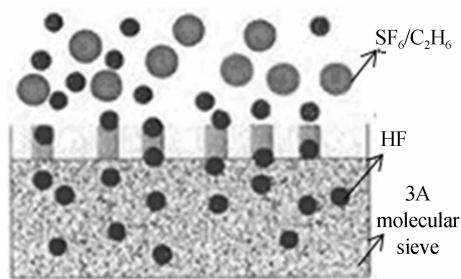


图 1 3A 分子筛物理吸附原理

Fig. 1 The adsorb principle chart of 3A molecular sieve

## 2 实验装置

图 2 为非链式电激励脉冲 HF 激光器装置结构,包括主放电电极、主电容和预电离单元、激光腔体、介质循环单元和 3A 型分子筛吸附单元.主电极为一对不锈钢材料加工的长 480 mm、宽 30 mm 的条形电极,电极两侧做了 10 mm 的圆滑处理(为了消除边缘效应导致的电场不均匀),电极间距 14~17 mm 可

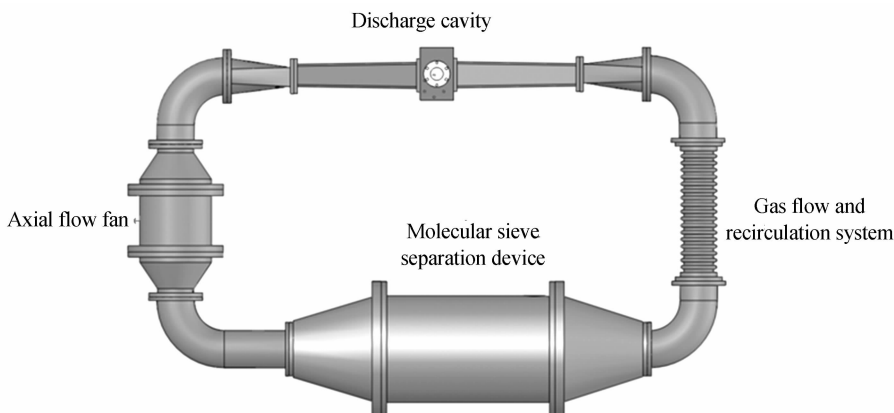


图 2 非链式电激励脉冲 HF 激光器装置

Fig. 2 The device schematic of non-chain discharge-pumped pulsed HF laser

调,有效增益区体积约 0.07~0.085 L. 主电容由 11 个 5.6 nF 的陶瓷电容并联组成,预电离单元由 24 对 0.4 nF 的峰化电容及不锈钢预电离针组成,用于实现均匀的辉光放电. 介质循环单元由轴流风机和气体循环管道组成,风机转速可调,增益区截面的激光介质流速在常压下最大可达 6.2 m/s,气体流向、放电泵浦方向和激光输出方向相互垂直,用于增益区激活介质的有效置换. 分子筛吸附单元由六个圆盘和连接杆组成,每个圆盘被均分为八个扇区,分子筛放置于扇区内,激光介质在轴流风机的驱动下贯穿于分子筛容器盘,这种径向型的吸附装置有利于增大分子筛与激光介质的接触面积,更有利于提高分子筛对基态 HF 分子的吸附效率<sup>[9]</sup>. 分子筛安装过程中,每个圆盘预留 1/8 空间不装分子筛(相邻圆盘预留空间以连接杆为轴对称分布),在确保增益区激活介质有效置换的同时也保证了激光介质与分子的较大接触面积. 增益区介质流速测量结果表明,当调整循环管道轴流风机工作电压至 140 V 时,增益区截面的平均流速在常压下可以达到 6.1 m/s,满足激光器重复频率 50 Hz 的放电要求. 实验设置激光介质 SF<sub>6</sub>/C<sub>2</sub>H<sub>6</sub> 总压力  $P=20$  kPa, C<sub>2</sub>H<sub>6</sub> 摩尔分数为 8%,激光器储能电容充电电压  $U=28$  kV.

### 3 实验结果与分析

#### 3.1 无分子筛吸附情况下输出激光能量特性

激光器一次充气后输出激光能量随脉冲数的增加而降低,引起激光能量降低的主要原因有:1) 激发态的 HF 分子与基态 HF 分子以及其他分子或粒子的碰撞引起的振动弛豫,其中基态 HF 对受激态 HF 碰撞弛豫最为显著;2) 积累的基态 HF 分子对  $(\nu) \rightarrow (\nu-1)$  跃迁辐射的俘获;3) 不可逆的化学反应使得激光介质分子数减少和反应产物的积累导致 F 原子的产生速率和激发态 HF 分子的生成速率降低<sup>[6]</sup>. 图 3 为激光器一次充气后且无任何反应产物吸附和激光介质补给情况

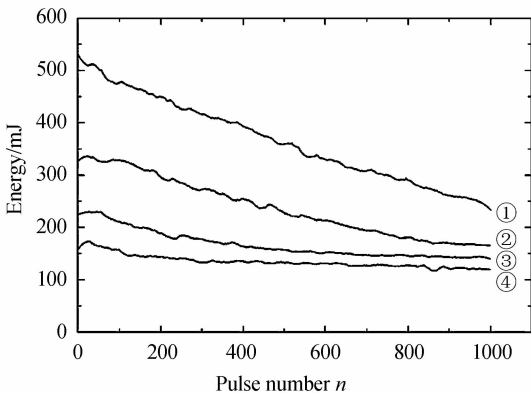


图 3 无分子筛情况下连续 4 次重复频率 50 Hz 出光 20 s 的激光能量曲线

Fig. 3 The laser energy curve of laser for four times at the repetition of 50 Hz/20 s without molecular sieve

下连续 4 次重复频率 50 Hz 出光 20 s 的能量变化曲线.

由图 3 可知,由于反应产物基态 HF 分子的积累和激光介质的消耗,激光器重复频率 50 Hz 出光 20 s 后的激光能量下降率(即本次出光过程中最后 50 个脉冲激光能量平均值相对于最初 50 个脉冲激光能量平均值的下降率)为 52%. 连续四次重复频率 50 Hz 出光 20 s 后,由于反应产物基态 HF 分子的含量持续增高,输出激光初始平均能量从最初的 512 mJ 逐渐下降到了 167 mJ,下降率高达 67%,末发能量最后接近 120 mJ,并逐渐趋于稳定. 因此,在不采取任何反应产物吸附和激光介质补给的情况下,该激光器的能量稳定性和激光器一次充气使用寿命无法满足对未来高功率重频非链式 HF/DF 激光器的应用需求<sup>[10]</sup>.

#### 3.2 有 3A 型分子筛吸附单元情况下输出激光能量特性

为解决激光能量不稳定和激光介质使用寿命短的问题,实验采用 3 A 型分子筛物理吸附法去除激光反应产物基态 HF 分子,激光器一次充气后连续 5 次重复频率 50 Hz 出光 20 s 的激光能量变化曲线见图 4.

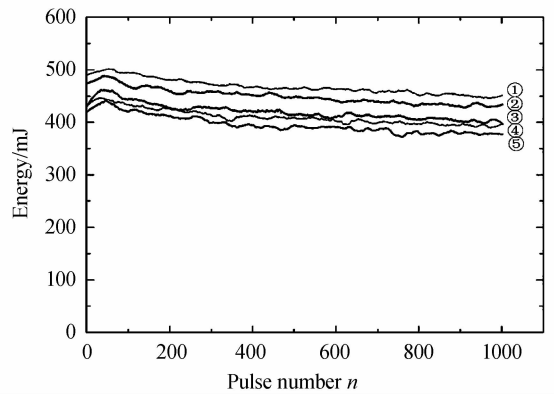


图 4 3A 型分子筛吸附情况下连续 5 次重复频率 50 Hz 出光 20 s 的激光能量曲线

Fig. 4 The laser energy curve of laser for five times at the repetition of 50 Hz/20 s with molecular sieve

从实验结果得知,激光器在使用 3 A 型分子筛吸附单元情况下,同样以重复频率 50 Hz 出光 20 s,输出激光初始平均能量由最初的 500 mJ 逐渐下降到 464 mJ,下降率仅为 7.2%. 连续 5 次重复频率 50 Hz 出光 20 s 后的激光能量变化曲线趋于平行状态,各曲线之间也只产生了微小的平移,下降率分别 7.2%、8.6%、9.4%、10.0% 和 11.1%. 该实验结果与未采用分子筛吸附单元情况下的实验结果相比,激光能量稳定性有了很大改善,且激光介质使用寿命也有了大幅度提高. 由此说明,3A 型分子筛对基态 HF 分子有较好的吸附效果,能有效提高激光能量的稳定性和延长激光介质一次充气后使用寿命.

由图 4 给出的每组激光能量变化曲线得知,连续 5 组的激光能量下降率呈上升趋势变化,由此说明 3A

型分子筛吸附剂具有一定的饱和度,随着激光脉冲数的增加使得反应产物基态 HF 分子逐渐增多,3A 型分子筛对基态 HF 分子的吸收也逐渐接近饱和.另外,从图 4 中的 5 组激光能量变化曲线还可以看出,随着激光器出光时长的增加,激光能量稳定性逐渐变差,能量幅值抖动明显加强.分析认为,这种现象可能由激光介质的消耗引起.由于激光介质  $\text{SF}_6$  和  $\text{C}_2\text{H}_6$  的最初比例为 92:8,基数相差较大,且理想情况下每消耗产生一个 F 原子需消耗一个  $\text{SF}_6$  分子,同时产生一个激发态 HF 分子,也对应消耗一个  $\text{C}_2\text{H}_6$  分子.因此,导致能量抖动性随出光时长增加而加强的主要原因来自激光介质  $\text{C}_2\text{H}_6$  的消耗.按照每输出一个脉冲激光消耗增益区 2% 的  $\text{C}_2\text{H}_6$ 、增益区有效体积 0.085 L、激光器气室总容积 36 L 来计算,输出 5 500 个脉冲激光后,激光介质  $\text{C}_2\text{H}_6$  消耗量约为初始量的 1/4.

图 5 为激光器在 3A 型分子筛吸附器情况下输出 5500 个脉冲激光过程中的气室压力变化曲线.

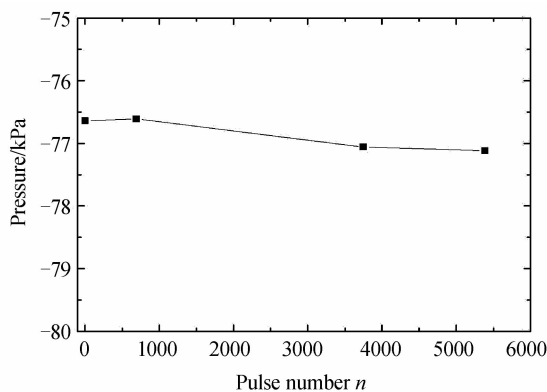


图 5 3A 型分子筛吸附器情况下气室压力曲线

Fig. 5 The gas chamber pressure curve in the condition of adding 3A molecular sieve

从图 5 中的气室压力变化曲线可知,气室初始状态压力为  $-76.64$  kPa(零点为一个大气压),随着激光器出光时长的增加,激光介质逐渐消耗,基态 HF 分子逐渐被吸附,气室压力逐渐降低,当输出第 5 500 个脉冲激光时,气室压力降到了  $-77.12$  kPa,整个过程中气室压力出现了微小下降( $\Delta P=480$  Pa).

### 3.3 分子筛低压再生活化处理

基态 HF 分子通过分子筛孔口进入孔穴内被吸附于孔穴表面属于物理吸附过程<sup>[11]</sup>,因此可以经过低压处理实现分子筛的再生活化.在第 3.2 节的实验基础上,继续运行激光器连续 9 次重复频率 50 Hz 出光 20 s,目的是尽量使 3A 型分子筛接近吸附饱和状态,此时吸附器中的 3A 型分子筛大约吸附了 14 000 个脉冲激光所产生的基态 HF 分子.实验采用长时间低压处理方式实现 3A 分子筛再生活化,首先将激光器气室压力抽至真空(气压低于 100 Pa),保持该状态 12 个小时之后再次抽真空,然后重新更换新的激光介质,开

展出光实验验证分子筛经低压再生活化处理后的吸附效果,其他实验条件同 3.2 节.图 6 给出了 3A 型分子筛低压再生活化处理之后连续 4 次重复频率 50 Hz 出光 20 s 的激光能量变化曲线.图 7 为 3A 型分子筛再生活化处理之前连续 14 次和再生活化处理之后连续 4 次重复频率 50 Hz 出光 20 s 的激光能量下降率变化曲线.

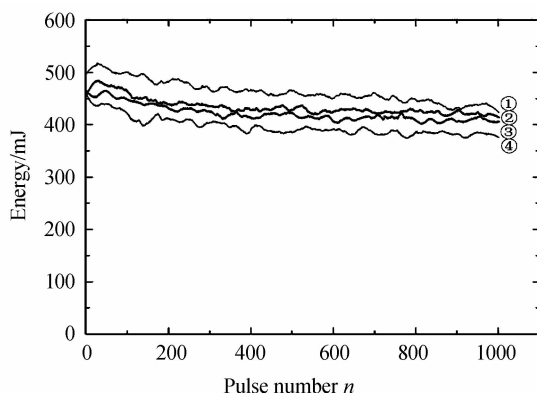


图 6 3A 分子筛经再生活化处理后的连续 4 次重复频率 50 Hz 出光 20 s 的激光能量曲线

Fig. 6 The laser energy curve of laser for four times at the repetition of 50 Hz/20 s after activation treatment of molecular sieve

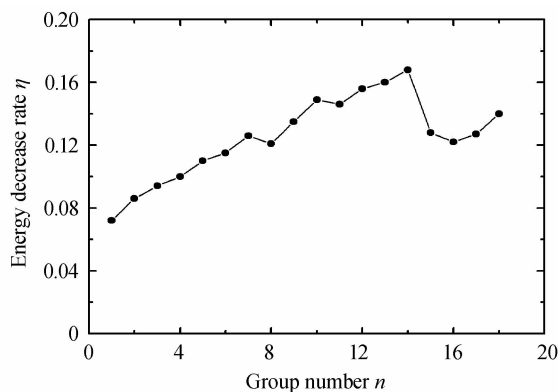


图 7 激光能量下降率曲线

Fig. 7 The decrease rate curve of laser energy

由图 6 和图 7 可知,在 3A 型分子筛经低压再生活化前,激光器连续 14 次重复频率 50 Hz 出光 20 s 的激光能量下降率逐渐提高(其中最后一次出光的能量下降率达到了 16.8%),说明 3A 型分子筛吸附效果随着出光时长的增加而逐渐接近饱和,吸附效率逐渐降低.经低压再生活化处理后,激光器连续 4 次重复频率 50 Hz 出光 20 s 后的能量下降率依次为 12.8%、12.2%、12.7% 和 14%.该结果与低压再生活化处理前的能量下降率相比有所下降,但仍大于首次使用该分子筛时的输出激光能量下降率 7.2%,由此说明 3A 型分子筛经低压处理之后一定程度上实现了再生活化,但是没有达到完全再生活化的效果.另外,将该分子筛在低压处理前的 14 组激光能量下降率与未使用分子

筛吸附剂情况下的激光能量下降率相比,前者远远低于后者,说明吸附过 14000 个脉冲激光反应产物 HF 分子的 3A 型分子筛仍没有达到使用寿命。

## 4 结论

本文采用 3A 型分子筛物理吸附方法去除基态 HF 分子,实现了激光器连续 10 余次重复频率 50 Hz 出光 20 s 的激光能量下降率低于 15%,而且首次出光激光能量下降率仅为 7.2%,一定程度上解决了激光能量不稳定和激光介质使用寿命短难题。另外,3A 型分子筛经低压处理之后也一定程度上实现了再生活化。因此,3A 型分子筛物理吸附法与参考文献[6]中所采用化学吸附法相比,前者在激光介质延寿、吸附剂再生活化、输出能量稳定性等方面具有更好的优势和应用前景。

### 参考文献

- [1] YI Ai-ping, LIU Jing-ru, TANG Ying, *et al.* Electrically initiated repetitive-pulsed non-chain HF laser[J]. *Optics and Precision Engineering*, 2011, **19**(2): 360-366.  
易爱平,刘晶儒,唐影,等.电激励重复频率非链式 HF 激光器[J]. *光学精密工程*, 2011, **19**(2): 360-366.
- [2] BAO Mei-fang, QIAN Zhi-yu, LI Wei-tao, *et al.* Biological tissue's temperature field during the laser-induced interstitial thermotherapy[J]. *Acta Photonica Sinica*, 2011, **40**(5):718-721.  
包美芳,钱志余,李赳韬,等.激光诱导间质热疗中生物组织的温度场研究[J]. *光子学报*, 2011, **40**(5):718-721.
- [3] HUANG Ke, YI Ai-ping, YU Li, *et al.* Discharge characteristics of SF<sub>6</sub>/C<sub>2</sub>H<sub>6</sub> working mixture in electric-initiated pulsed HF laser[J]. *High Power Laser and Particle Beams*, 2010, **22**(10): 2353-2357.  
黄珂,易爱平,于力,等.电激励脉冲 HF 激光 SF<sub>6</sub>/C<sub>2</sub>H<sub>6</sub> 工作气体的放电特性[J]. *强激光与粒子束*, 2010, **22**(10): 2353-2357.
- [4] RUDKO R I, DROZDOWICZ Z, LINHARES S. High-repetition rate recirculating DF/HF laser [J]. *Review of Scientific Instruments*, 1982, **53**: 452-457.
- [5] BRUNET H, MABBU M, VOIGNIER F. High energy, high average power pulsed HF/DF chemical laser[C]. SPIE, 1995, **2502**: 388-392.
- [6] KE Chang-jun, ZHANG Kuo-hai, SUN Ke, *et al.* A periodically pulsed HF/DF gas discharge laser[J]. *Infrared and Laser Engineering*, 2007, **36**(suppl.): 36-38.  
柯长军,张阔海,孙科,等.重复频率放电引发的脉冲 HF(DF) 激光器[J]. *红外与激光工程*, 2007, **36**(增刊.): 36-38.
- [7] ZHOU Song-qing, MA Lian-ying, HUANG Ke, *et al.* Experimental investigation on influence factors of output energy stability of non-chain HF laser[J]. *High Power Laser and Particle Beams*, 2015, **27**(9): 091001.  
周松青,马连英,黄珂,等.非链式 HF 激光器能量稳定性影响因素实验研究[J]. *强激光与粒子束*, 2015, **27**(9):091001.
- [8] WANG Jin-qu, YANG Jian-hua, LI Hua-zheng, *et al.* Advance in zeolite membrane research[J]. *Membrane Science and Technology*, 2014, **34**(3): 1-7.  
王金渠,杨建华,李华征,等.沸石分子筛膜研究进展[J]. *膜科学与技术*, 2014, **34**(3):1-7.
- [9] MA Lian-ying, ZHOU Song-qing, HUANG Chao, *et al.* Molecular sieve separation of ground state hf molecules in a non-chain HF laser[C]. SPIE, **9543**.
- [10] LUO Cong, LI Dian-jun, ZHANG Lai-ming, *et al.* Simulation of the ultraviolet pre-ionization in the mixture gas of non-chain HF laser[J]. *Infrared and Laser Engineering*, 2012, **41**(8): 2017-2022.  
骆聪,李殿军,张来明,等.非链式 HF 激光器紫外预电离的数值模拟[J]. *红外与激光工程*, 2012, **41**(8):2017-2022.
- [11] LIU Lin-jiao, FENG Yue-fei, CHEN Zhi-hua, *et al.* Study on the adsorption of cyclic olefin from aromatic over molecular sieves[J]. *Chemical Industry and Engineering Progress*, 2014, **33**(10): 2552-2556.  
刘林娇,郭月飞,陈志华,等.分子筛吸附脱除芳烃中的环状烯烃[J]. *化工进展*, 2014, **33**(10):2552-2556.
- [12] FENG Guo-bin, ZHANG Jian-min, YANG Peng-ling, *et al.* Responsivity variation with temperature of uncooled mid-infrared HgCdTe photoconductive detector [J]. *Acta Photonica Sinica*, 2013, **42**(7): 787-791.  
冯国斌,张检民,杨鹏翎,等.室温中红外 HgCdTe 光导探测器响应率的温度特性[J]. *光子学报*, 2013, **42**(7):787-791.