

文章编号:1001-2486(2011)06-0116-04

HF 化学激光器光腔流场荧光光谱分析*

罗威,袁圣付,闫宝珠,陆启生

(国防科技大学 光电科学与工程学院,湖南 长沙 410073)

摘要:化学发光方法是 HF/DF 化学激光器光腔流场参数的重要实验测量方法。观察并记录了在增大 H₂ 流量时,电激励 HF 激光光腔流场可见光荧光的变化现象,对光轴处可见光荧光进行了光谱测量。对激光器光腔内介质成分进行了理论分析, HF 高阶泛频谱线计算结果显示第 3 振动激发态到基频的跃迁谱线处于红外区。通过对荧光实验测量光谱与光腔内介质谱线的比对,发现黄绿色的荧光是由 F、He、H、N、HF 等及其他激发态介质共同形成的,修正了经典文献中关于荧光是由 HF 分子的 3、4、5 高阶泛频辐射形成的观点,对光轴处荧光的颜色作出了解释。

关键词:化学激光器;荧光;光谱分析;HF

中图分类号:TN248.5 文献标识码:A

Studies of Chemiluminescence Spectrum in the Optical Cavity of HF Chemical Laser

LUO Wei, YUAN Sheng-fu, YAN Bao-zhu, LU Qi-sheng

(College of Opto-Electronic Science and Engineering, National Univ. of Defense Technology, Changsha 410073 China)

Abstract: Chemiluminescence is an important method of measuring parameter in optical cavity flow field for HF/DF chemical laser. In the process of increasing H₂ flow rate, the changing of the chemiluminescence in visible range in the optical cavity flow field of discharge driven HF laser was observed and recorded, and the spectrum of the chemiluminescence on the optic axis was measured. The component particle of the gas in the optical cavity was analyzed theoretically, and the high order overtone spectral line of HF molecule was computed. It was found that the spectral line of the transition from 3 order vibration excited state to ground state was in infrared region. The measured spectrum of the chemiluminescence and the spectral line of the particle was compared, discovering that the yellow-green chemiluminescence was formed by the radiation of the excited F, He, H, N, HF and other particle, which corrected the explanation in some classic literature that the yellow-green chemiluminescence was formed by the 3, 4, 5 order overtone radiation of HF molecule. This further explains the color forming of the chemiluminescence on the optic axis.

Key words: chemical laser; chemiluminescence; spectral analysis; HF laser

HF/DF 化学激光器的光腔流场参数,如组分、喷管混合性能、增益分布、流速等,对激光器性能具有重要影响。对流场参数的实验测量方法中,激光诱导碘荧光^[1-4]和化学发光方法^[2,4-6]可以直观形象地显示流场状态,得到了广泛的应用。化学发光方法是直接观测光腔流场的可见光荧光^[2,4],或利用红外超光谱成像设备对基频辐射的红外荧光^[5-6]进行成像来研究流场,不影响激光器的正常工作。

对于可见光化学发光,文献[7]认为 HF 激光光腔流场的黄绿色荧光是由 HF 高次泛频辐射产生的,即受激 HF 的第 3、4、5 振动能级到基态的

跃迁,许多相关文献引用了这种说法^[2,4],但对于光谱的具体成分目前没有相关研究结果,因此一般认为,虽然可见光荧光化学发光方法简单方便,反映了化学激光器工作时的真实情况^[2],但其包含的信息量小,测量精度较低^[2],仅能用于对激光器流场的粗略观测。本文对 HF 激光光腔流场的可见光荧光随注入 H₂ 流量增大而变化的现象,进行了观察拍摄及光谱测量,并对光谱谱线成分及颜色变化进行了具体分析,得出了不同的结论,认为可见光荧光是由多种激发态介质共同形成的,并且包含了丰富的关于光腔流场参数的信息。

* 收稿日期:2011-03-29

基金项目:国家自然科学基金资助项目(10974255)

作者简介:罗威(1985—),男,博士生。

1 实验装置

实验中使用的激光器为一台电激励连续波 HF 化学激光器。其基本工作原理如下: NF_3 和主 He 气注入经放电管解离出 F 原子,与 H_2 发生反应: $\text{F} + \text{H}_2 \rightarrow \text{HF} + \text{H}$,生成振动激发态的 HF 分子,获得粒子数反转,由外腔式结构形成激光激射,使用布鲁斯特窗进行密封,副 He 从放电管末端注入以提高激光器性能, N_2 从腔镜处注入以保护腔镜免受腐蚀。各实验过程前先进行 HF 激光出光实验,将激光器调解到较佳出光状态后,激光器不关机直接取下腔镜及镜架,在布鲁斯特窗口处采集数据。使用浮子流量计控制气体流量,单位为 m^3/h ,激光器各工作气体流量为:主 He 为 0.8, NF_3 为 0.15,副 He 为 1.2, N_2 为 0.6, H_2 流量在 0.5 左右时出光功率最大。全部实验过程均以上述运行参数为基础,下文中不再特别说明。

光谱仪选用 TRISTAN[®] light 系列 UV/VIS/NIR 型号便携台式光谱仪,测量范围 200 ~ 1100nm,光学分辨率 2nm,波长精度 0.1nm,实际扫描间距 0.6nm。分别用波长为 543.5nm^[8] 和 632.8nm He-Ne 激光器的漫反射光对光谱仪进行了标定。

2 荧光光谱理论分析

激光器工作气体只有 NF_3 、He、 N_2 、 H_2 等四种,放电管中 NF_3 解离不完全,一个 NF_3 分子解离出约一个 F 原子^[9],主 He、副 He 保持原子状态,故从放电管进入光腔的物质组成有 He、 NF_3 、 NF_2 、 NF 、F 等,还有数量极少的 N 原子; N_2 从光腔两侧注入,与主气流混合的接触面很小,基本不会发生分解反应;注入 H_2 后,发生泵浦反应生成振动激发态 HF 分子与 H 原子,H 原子有可能与其他物质发生系列化学反应,生成一些新的物质。光腔内介质成分比较复杂,可能产生荧光的激发态介质很多。

文献中认为光腔流场中的黄绿色荧光是由受激 HF 的第 3、4、5 振动能级到基态的泛频跃迁谱线形成的^[2,4,7],因此首先本文利用 Dunham 公式对 HF 高次泛频谱线进行了计算^[7]。而计算结果表明 HF 第 3 振动能级到基态跃迁谱线处于近红外区域,不属于可见光区域(380 ~ 780nm)。第 4、5、6 振动能级到基态谱线的波长范围分别为 668.8 ~ 880.5nm、548.6 ~ 710.7nm、468.3 ~ 601.1nm(计算到 $J=30$ 转动态)。

除 HF 高次泛频谱线之外,由于分子基频跃

迁谱线一般都处于红外区域,因而对于光腔内除 HF 分子外的其他分子介质,其谱线不再考虑。原子谱线多数处于可见光波段,因而荧光光谱还可能出现 He、F、H、N 等原子的谱线,He、F、H、N 等原子的光谱数据齐全^[10-12],本文中主要参考美国国家标准技术研究院(NIST)网站上的数据^[10]。限于篇幅,所有谱线具体数据不再单独列出。

3 荧光光谱实验测量

3.1 荧光变化规律

对光腔流场荧光随 H_2 流量变化的现象进行了观察拍摄。从小到大调节 H_2 流量,调节范围 0 ~ 0.8 m^3/h ,调节间隔 0.2 m^3/h ,拍摄的 HF 激光光腔荧光如图 1 所示。激光器的气流方向为图中从左至右,光路通道长 25mm,高 3mm, H_2 注入孔位于光腔气流通道中间上下壁面上,距通道前端面 11.5mm,光轴定在 H_2 注入孔下游 2mm 处。

由图 1 可以看出:(1)在没有加入 H_2 之前,光腔内上游流场已经存在红紫色的荧光。(2)加入少量 H_2 后,光腔内下游流场出现了明显的黄红色荧光;随着 H_2 的增大,下游流场的黄红色荧光逐渐变化为黄绿色(黄色为主),再到黄绿色(绿色为主), H_2 过量后显示为绿色荧光。(3)上下游流场之间存在明显边界,随着 H_2 流量的增大,边界向上游移动,边界处荧光基本保持为红黄色不变。边界即为氢气与放电管输出的含氟气流的接触面,边界上移表明气流为亚音速流场,氢气流流量增大后边界向上游膨胀。

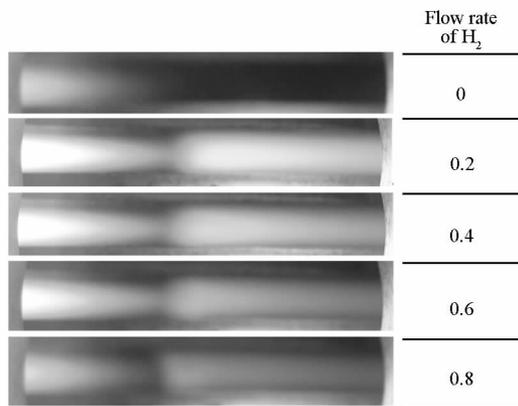


图 1 光腔流场荧光图

Fig.1 Photograph of chemiluminescence in optical cavity

3.2 荧光光谱测量

为进一步了解 HF 激光光腔流场荧光现象的本质,对荧光光谱进行了测量。光谱仪入口与激光光轴重合,即 H_2 注入孔下游 2mm 处,光谱扫描

范围为 380 ~ 780nm, 由小到大调节 H₂ 流量, 测量得到 HF 激光光腔荧光光谱图, 并将荧光光谱与 HF 高次泛频谱线及 He、F、H、N 等原子谱线进行对比, 以确定谱线归属, 得到的 HF 激光光腔流场荧光光谱图如图 2 所示。

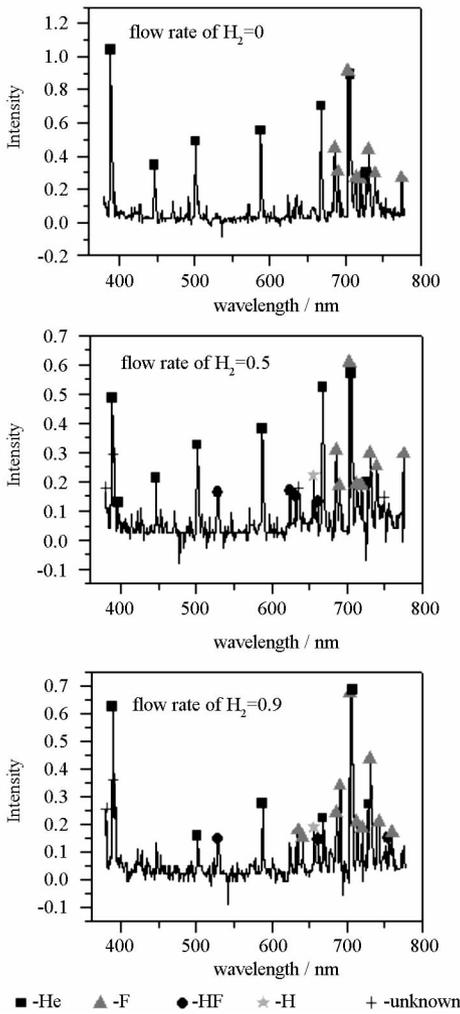


图 2 光轴处荧光光谱图

Fig. 2 Spectrum of chemiluminescence on optical axis

氢气流量为 0 时, 荧光中有波长为 388.3 (388.9)、446.7、501.1、587.6、668、707.1、728 (728.6)nm 的 7 条 He 原子谱线; 波长为 685.5、690.2、703.6、712.9、719.9、730.9 (731.5)、739.7、774.7nm 的 8 条 F 原子谱线。

氢气流量为 0.5m³/h 时, 荧光中有波长 388.3 (388.9)、395.9、446.7、501.1、587.6、668、705.9、728 (728.6)nm 的 8 条 He 原子谱线; 波长为 685.5、690.2、703.6、712.9、719.9、730.9 (731.5)、739.7、775.9nm 的 8 条 F 原子谱线; 波长为 655.8nm 的 1 条 H 原子谱线; 波长为 380.1、391.2、636.6、750.2nm 的 4 条未知谱线; 波长为 528.9、624.9、631.3、661.6nm 的四条谱线分别为 HF 分子的 6020、50P20、50P21、50P25 谱线。

氢气流量为 0.9m³/h 时, 荧光中有波长为 388.3 (388.9)、501.1、587.6、668、707.1、728 (728.6)nm 的 6 条 He 原子谱线, 波长为 634.8、641.2、685.5、690.2、703.6、712.9、719.9、730.9 (731.5)、742、760.1nm 的 10 条 F 原子谱线; 波长为 655.8nm 的 1 条 H 原子谱线; 波长为 380.1、391.2nm 的 2 条未知谱线; 波长为 528.9、661.6、754.3nm 的三条谱线分别为 HF 分子的 6020、50P25、40P18 谱线。

上述各支谱线中, 395.9、501.1、661.6nm 谱线也与 N 原子谱线符合, 因为推测 N 原子数量极少, 谱线强度相应也会很弱, 故在图 2 中没有标出 N 原子谱线; 705.9nm 谱线同时与 He 原子谱线和 HF 分子的 40P10 谱线相符合, 通过对图 2 中 3 幅光谱图的比较分析, 最终将其标注为 He 原子谱线, 该谱线更准确的归属有待进一步研究。

对于光腔流场中的可见光荧光, 测量光谱中的绝大部分谱线都能够找到相应的原子或分子光谱, 未知谱线可能为放电管电极金属原子谱线或某些激发态分子介质的泛频谱线。谱线测量值与理论值的差别都不超过 0.6nm, 差别主要是由光谱仪有限的扫描间隔和分辨率造成的。

3.3 荧光光谱分析

由图 1 和图 2 可以看出, 没有加入 H₂ 时, 光谱主要为 He 和 F 原子谱线, 还有少量 N 原子谱线。分析其原因为: 通过放电管放电, 解离出一定浓度的 F 原子; 大量 He 原子也被激发; 而由于 NF₃ 的离解率较低, 所以 N 原子数量极少。所以光谱中 He 和 F 原子的谱线数量多、强度大, N 原子光谱则很少。此时谱线有红紫、蓝、绿、红等四种颜色, 红紫色谱线最多, 这与光腔上游流场显示的红紫色荧光是符合的。

加入适量 H₂ 及 H₂ 过量后, 出现了 H 原子谱线、HF 高次泛频谱线、新的 He、F 原子谱线及少量 N 原子谱线, 原有的 He、F 原子谱线大部分减弱甚至消失, 少量 He、F 原子谱线有所增强。分析其原因为: H 原子由泵浦反应产生, 产生 H 原子光谱; 高振动激发态 HF 分子由激发态 HF 分子振动 - 振动传能过程产生, 或者是 H 原子与 F₂ 及其他含 F 气体反应产生, 而 F₂ 则是在 F 原子复合过程中产生的; F 原子与 H₂ 反应被大量消耗, 但同时 H 原子也可能从含 F 介质中置换出少量 F 及 N 原子; He 原子与其他介质碰撞交换能量, 回落到基态或中间过渡态。此时谱线主要为黄、橙、红、红紫等四种, 且红紫色谱线部分来自于光腔流场前半部分, 因此荧光颜色应该主要为红黄色。这与光轴附近显示的红黄色荧光相符合。

3.4 流场参数诊断

通过对可见光荧光光谱的测量和分析,可以实现很多激光器流场参数的判断和评估。例如对由 H_2 喷注孔上游 F、N 原子荧光光谱的相对强度的分析,可以评估氟源的解离程度及 F 原子分布;通过对喷管不同位置处光谱成分及相对强度的分析,可以初步判断处于喷管不同位置处气流的主要成分及能级状态分布;在阵列喷管中,通过对流场荧光均匀性的观察比对,可以判断喷管的初始机械加工性能或使用过程中产生的形变破坏等情况;由 H_2 喷注孔下游 F、HF 荧光光谱的相对强度,可以判断泵浦反应是否正常产生、泵浦反应发生的位置、F 原子是否完全消耗、增益区大概长度与位置、最佳光轴位置等信息。

4 结论

通过对 HF 激光光轴处荧光的光谱测量,我们认为光腔中的可见光荧光及其颜色亮度变化过程,是 F、He、H、N、HF 等激发态介质,在碰撞去激活、自发辐射及化学反应等过程中共同产生的。HF/DF 化学激光器的光腔流场可见光荧光中蕴藏着丰富的信息,可以利用产生荧光的激发态介质本身作为示踪原子,对激光器流场进行非接触观测,能够比较准确地反映出激光器的工作状况。特别对于运行时间短(一般为秒量级)的燃烧驱动 DF/HF 激光器,荧光光谱测量提供了一种可靠的激光器诊断方法。

参考文献:

[1] Cenker A A, Driscoll R J. Laser Induced Fluorescence Visualization

on Supersonic Mixing Nozzles that Employ Gas-trips[J]. AIAA Journal, 1982, 20(6):812-819.

- [2] 施建华. 燃烧驱动 CW DF/HF 化学激光器 HYLTE 喷管流场的研究[D]. 长沙:国防科技大学, 2004.
- [3] Noren C A, Rothschof G, Perschbacher T, et al. PLIF Flow Visualization of a Supersonic Injection COIL Nozzle [C]// AIAA, 36th AIAA Plasmadynamics and Lasers Conference, 2005, Toronto, 5388: 1-10.
- [4] 庄琦,谢行滨,桑凤亭,等. 激光诱导荧光法和化学发光法诊断连续波 HF 化学激光器超音速流场[J]. 宇航学报, 1984, 7:66-69.
- [5] Davis S J, Rawlins W T, Oakes D B, et al. Dynamics of HF (v, j) Chemiluminescence and Lasing by Infrared Hyperspectral Imaging[C]// AIAA, 34th AIAA Plasmadynamics and Lasers Conference, Orlando, 3756: 1-7.
- [6] Rawlins W T, Davis S J, Oakes D B, et al. Studies of HF(v, J) Spatial Profiles with a Hyperspectral Image[C]// Gas and Chemical Lasers, and Applications IV, SPIE Proceedings, 2004, 5334:134-144.
- [7] 格罗斯 R W F, 博特 J F. 化学激光手册[M]. 北京:科学出版社, 1987.
- [8] 龙兴武,杨开勇,黄云,等. 全内腔绿光 He-Ne 激光器[J]. 光学学报, 2005, 25(12):1439-1443.
- [9] 罗威,李文煜,王红岩,等. 用于电激励 HF/DF 化学激光器的 F 原子流量检测新方法[J]. 中国激光, 2009, 36(6): 1407-1410.
- [10] National Institute of Standards and Technology(NIST). Atomic Spectra Database[EB/OL]. [2010-11-10]. <http://www.nist.gov/physlab/data/asd.cfm>.
- [11] Weber M J. Handbook of Laser Wavelengths [M]. CRC Press, 1999.
- [12] Lide D R, Haynes W M. Handbook of Chemistry and Physics [DB/CD]. CRC press, 2010.