

文章编号 :1001-4322(2003)07-0625-04

# 利用喇曼光谱测量氧碘 激光器氧发生器的 O<sub>2</sub>(a<sup>1</sup>) 产率\*

赵伟力<sup>1,2</sup>, 多丽萍<sup>1</sup>, 陈 方<sup>1</sup>, 房本杰<sup>1</sup>, 张岳龙<sup>1</sup>, 桑凤亭<sup>1</sup>

(1. 中国科学院 大连化学物理研究所,辽宁 大连 116023; 2. 海军大连舰艇学院,辽宁 大连 116018)

摘 要: 利用自发喇曼成像技术实时监测氧碘激光器 O<sub>2</sub>(a<sup>1</sup>) 发生器流场组分,得到了发生器气流中 O<sub>2</sub>(a<sup>1</sup>) 和 O<sub>2</sub>(X<sup>3</sup>) 以及 N<sub>2</sub> 的自发喇曼散射光谱,由此得到了不同条件下的 O<sub>2</sub>(a<sup>1</sup>) 产率,测量误差不超过 8%。

关键词: 自发喇曼散射; 单态氧发生器; 产率

中图分类号: TN248.5 文献标识码: A

氧碘化学激光器的化学能源是单重态氧 O<sub>2</sub>(a<sup>1</sup>),氧发生器的 O<sub>2</sub>(a<sup>1</sup>) 产率将直接影响到激光器的输出功率<sup>[1,2]</sup>。

$$Y = \frac{[O_2(a^1)]}{[O_2(a^1)] + [O_2(X^3)]} \quad (1)$$

式中: Y 为发生器的 O<sub>2</sub>(a<sup>1</sup>) 产率, [O<sub>2</sub>(a<sup>1</sup>)] 和 [O<sub>2</sub>(X<sup>3</sup>)] 分别为单态氧和基态氧的相对或绝对浓度。为了准确检测工作状态下 COIL 的单重态氧发生器气流当中 O<sub>2</sub>(a<sup>1</sup>) 的产率,首先就要能够准确检测 O<sub>2</sub>(a<sup>1</sup>) 的绝对或相对浓度,为此人们探求了许多办法,但是迄今仍没找到一种既方便又准确的方法来测定 O<sub>2</sub>(a<sup>1</sup>) 的浓度,目前主要是通过吸收光谱法、发射光谱法等<sup>[3~9]</sup>来进行 O<sub>2</sub>(a<sup>1</sup>) 浓度的测试。吸收光谱法是通过测基态氧浓度来获得 O<sub>2</sub>(a<sup>1</sup>) 的浓度,由于吸收系数比较低,测量不易,而且信噪比也需进一步提高;发射光谱法比较简单,但对于绝对浓度的测量,标定很不容易且误差较大。同上述方法相比,喇曼光谱法在该领域有着极大的潜在应用价值<sup>[10]</sup>。

本文采用了方便准确的自发喇曼成像法,利用 ICCD 对发生器流场进行了测量,仅在 20s 内便同时得到了发生器的主要组分 O<sub>2</sub>(a<sup>1</sup>) 和 O<sub>2</sub>(X<sup>3</sup>) 的自发喇曼散射光谱,并由其散射截面的比值得到了 O<sub>2</sub>(a<sup>1</sup>) 的产率。由于各组分是在同一实验环境中同时监测,避免了激光能量波动等诸多常见的实验问题的相对影响,从而提高了测量精度,在目前的散射截面精度下,实际单次测量误差小于 8%,这极大地改善了目前 O<sub>2</sub>(a<sup>1</sup>) 的浓度测试精度较低的状况。

## 1 测量原理

由分子光谱学可知,自由分子由始态 m 跃迁到终态 n 所对应的喇曼散射总强度为

$$\begin{cases} I_{mn} = \frac{2^7}{3^2} \frac{5}{e^4} I_0 ( \nu_0 - \nu_{mn} )^4 \sum_{i,j} | ( ij )_{mn} |^2 \\ ( ij )_{mn} = \frac{1}{h} \nu_r \left[ \frac{ ( M_i )_{mr} ( M_i )_{m} }{ \nu_r - \nu_0 } + \frac{ ( M_j )_{mr} ( M_j )_{m} }{ \nu_r + \nu_0 } \right] \end{cases} \quad (2)$$

式中: I<sub>0</sub> 是频率为 ν<sub>0</sub> 的入射光强; ν<sub>mn</sub> 为喇曼频移; r 是与某一电子激发态相联系的中间态; (M<sub>i</sub>)<sub>m</sub>, (M<sub>j</sub>)<sub>mr</sub> 分别是 r 到 n 态 i 方向和从 m 到 r 态 j 方向的电偶极跃迁矩。

喇曼谱线的强度主要决定于散射分子的结构,激发条件对谱线的影响较小,另外,当分子之间不存在显著的相互作用时,喇曼谱线强度与单位体积中所含散射物质的分子数成正比,故可利用它检测多种成分和浓度,其灵敏度高,可以实时检测。当在测试点处加入某种已知绝对浓度的物质时,根据散射强度的比较就可确定各

\* 收稿日期:2002-04-08; 修订日期:2003-01-06

基金项目:国家 863 计划项目资助课题

作者简介:赵伟力(1967-),女,副教授,博士生,从事氧碘化学激光器诊断测试及相关基础研究工作;大连市 110-7 信箱;Email: zhaoweili @yahoo.com.cn

种物质的绝对浓度<sup>[11]</sup>,因此方便了绝对浓度的测定。

COL 中单重态氧发生器的  $O_2(a^1)$  和  $O_2(X^3)$  的喇曼振动频移分别为  $1\,509, 1\,580\text{cm}^{-1}$ 。在可见光波段,  $Q$ -支两者的斯托克斯频移为  $3\text{nm}$ ,因此可用 OMA 直接测量,再由二者的喇曼散射截面的比值可以得到  $O_2(a^1)$  和  $O_2(X^3)$  的相对浓度,从而进一步得到发生器的  $O_2(a^1)$  产率,

$$Y = \frac{I_{O_2(a^1)} / \sigma_{O_2(a^1)}}{I_{O_2(a^1)} / \sigma_{O_2(a^1)} + I_{O_2(X^3)} / \sigma_{O_2(X^3)}} = \frac{I_{O_2(a^1)} \sigma_{O_2(X^3)}}{I_{O_2(a^1)} \sigma_{O_2(X^3)} + I_{O_2(X^3)} \sigma_{O_2(a^1)}} \quad (3)$$

式中:  $I_{O_2(a^1)}$  和  $I_{O_2(X^3)}$  分别为  $O_2(a^1)$  和  $O_2(X^3)$  喇曼谱线峰下的面积,  $\sigma_{O_2(a^1)}$  和  $\sigma_{O_2(X^3)}$  为喇曼散射截面,其中  $O_2(a^1)$  和  $O_2(X^3)$  喇曼散射截面的比值  $\sigma_{O_2(a^1)} / \sigma_{O_2(X^3)}$  已经由 L. F. Rubin 等人<sup>[12]</sup>经一系列实验得到,其值为  $0.45 \pm 0.03$ 。

## 2 实验装置

实验装置如图 1 所示。考虑到尽量避免实验测量中的荧光干扰问题,另外喇曼散射强度又与激光频率的 4 次方成正比,故光源采用倍频 (532nm) 的 Nd:YAG 激光器,激光器的频率为 10Hz,脉宽 20ns,每个脉冲的激光能量约为 400mJ。激光器 Q-switch 同步输出信号外触发数字延迟/脉冲发生器 DG-535,计算机控制 DG-535 时间延迟输出,微通道增强器的探头门宽为 25ns。用  $f/6.7$  的聚焦透镜将激光光束聚焦于发生器出口的腔体中,用一带有增透膜的聚焦透镜在焦点下方与激光光束垂直的方向收集散射的喇曼信号,并成像于带有 notch filter 的  $f/6.5$  光谱仪的狭缝上,光被 1 200 线/mm 的光栅分光并重新聚焦于 ICCD 列阵上,CCD 芯片被冷却到  $-30^\circ\text{C}$  以减低暗电流的影响。另外,在实验过程中要尽量避免杂散光的干扰。

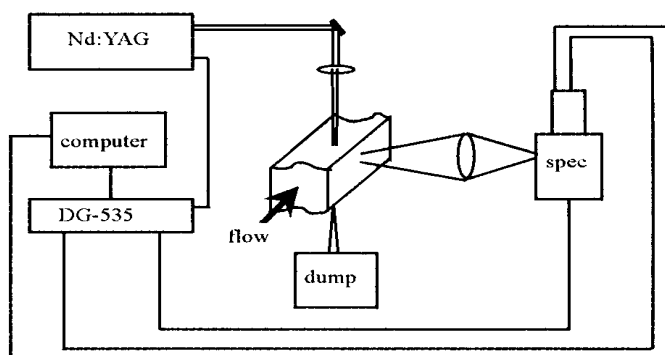


Fig. 1 Schematic illustration of experimental setup

图 1 实验装置示意图

上,CCD 芯片被冷却到  $-30^\circ\text{C}$  以减低暗电流的影响。另外,在实验过程中要尽量避免杂散光的干扰。

## 3 测量结果与讨论

### 3.1 发生器主要成份检测

我们利用前述装置对一氮流量为  $0.1\text{mol/s}$  方管式射流发生器的气流进行了检测,积分时间固定在 20s。开始时得到的谱图见图 2。此时已隐约可以见到  $O_2(a^1)$ 、 $O_2(X^3)$  的喇曼信号,但背景噪声相当高。为此我们采取了一系列措施,如又增加了一块滤光片和一个消光筒等,而后获得的谱图见图 3。图中由左至右依次为  $O_2(a^1)$ 、 $O_2(X^3)$  以及  $N_2$  的一阶斯托克斯峰,显然信噪比得到了明显的提高,通过比较峰下面积与背景面积,可得此时信噪比大约为 30,于是可对峰下面积进行准确积分。

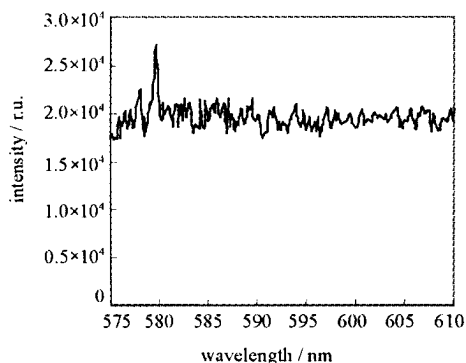


Fig. 2 Raman spectrum in general case

图 2 处理前得到的喇曼光谱

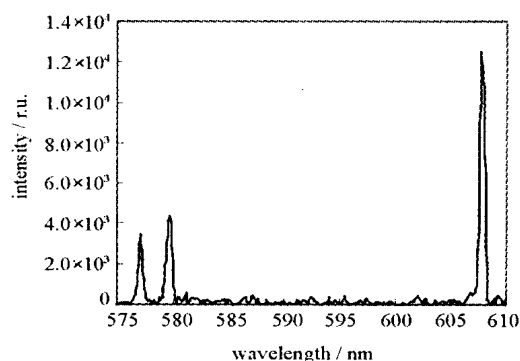


Fig. 3 Manipulated Raman spectrum

图 3 处理后得到的喇曼光谱

### 3.2 发生器 $O_2(a^1)$ 产率

我们在不同实验条件下进行了  $O_2(a^1)$  产率测试,所有的测试时间都为 20s。

表 1 中列出了一系列实验数值,为了保证单态氧发生器的稳定工作,我们将氮氮流量比保持为 1:1。为了

更直观地反映此条件下压力与产率间的关系,我们于图 4 给出了大量实验的压力与产率间的关系,其间基本保持氯气流量和稀释气体的比例不变,其中图 4(a)为通纯氯时的实验结果,(b)为用 N<sub>2</sub> 作为载气的实验结果,从相应的产率值来看,加载气后在同样的发生器出口压力下 O<sub>2</sub>(a<sup>1</sup>) 的产率得到了明显的提高,这是因为在反应区中 O<sub>2</sub>(a<sup>1</sup>) 分子有一定的停留时间。当加载气作为保护气体后,在同样发生器出口压力情况下,O<sub>2</sub>(a<sup>1</sup>) 分压较纯氯情况低,使得 O<sub>2</sub>(a<sup>1</sup>) 分子之间以及 O<sub>2</sub>(a<sup>1</sup>) 与液相物质之间的碰撞几率减小,O<sub>2</sub>(a<sup>1</sup>) 分子的脱活减少,因此提高了 O<sub>2</sub>(a<sup>1</sup>) 的产率。另外,随着发生器出口压力的不断降低,O<sub>2</sub>(a<sup>1</sup>) 的产率逐渐增大,这也同样是由于在流量不变时压强减小,气体流速变大,在反应区停留时间变短,从而使 O<sub>2</sub>(a<sup>1</sup>) 分子脱活几率降低而造成的。

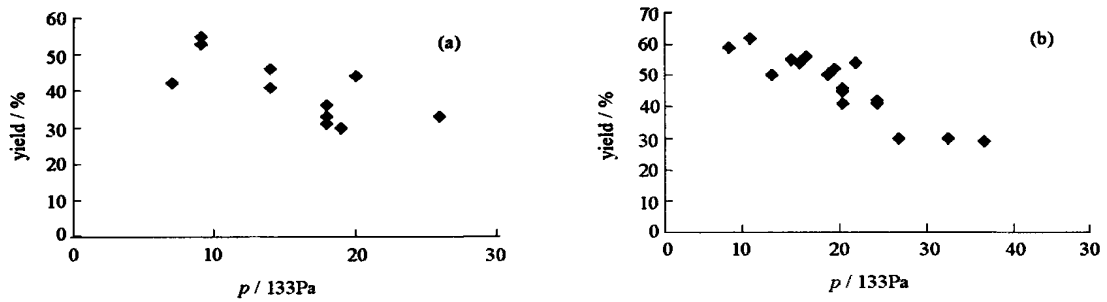


Fig. 4 Pressure of SOG exit vs O<sub>2</sub>(a<sup>1</sup>) yield

图 4 发生器出口压力与产率的关系

表 1 0.1mol 射流发生器 O<sub>2</sub>(a<sup>1</sup>) 产率的实验结果

Table 1 A series of experimental results for a 0.1mol jet-type SOG

exp. No.	N <sub>2</sub> / (mmol · s <sup>-1</sup> )	Cl <sub>2</sub> / (mmol · s <sup>-1</sup> )	p/ 133Pa	Y/ %	relative error/ %
1	0	105	7	42	8.0
2	0	102	19	30	6.5
3	0	102	18	36	5.3
4	0	102	14	41	6.2
5	0	102	18	31	7.9
6	117	102	25	45	4.7
7	117	102	33	30	7.3
8	117	104	45	29	7.9
9	117	104	19	54	6.8
10	114	102	12	62	5.8

### 3.3 误差分析

表 1 中的测试相对误差由下面的方法给出:由公式(3)可得 O<sub>2</sub>(a<sup>1</sup>) 产率测试的相对误差为

$$\left| \frac{dY}{Y} \right| = \frac{1}{( \quad + \quad )} \left( \left| \frac{d \quad}{\quad} \right| + \left| \frac{d \quad}{\quad} \right| + \left| \frac{d \quad}{\quad} \right| \right) \quad (4)$$

式中各量的物理意义与前述一致。从公式(4)及我们的测试结果可以得到最大相对误差仅为 8%,与理论分析的误差<sup>[13]</sup>十分相符,这种精确度与其它测试方法相比也是相当高的。

## 4 结 论

利用自发喇曼成像技术可以对发生器流场的主要成份及 O<sub>2</sub>(a<sup>1</sup>) 的产率进行检测,实验结果表明喇曼光谱法是一种可以精确测定 O<sub>2</sub>(a<sup>1</sup>) 产率的方法,由于各个组分是在同一实验环境中同时检测,因此避免了诸多实验问题的相对影响,从而减小了测量误差,实际测量误差小于 8%。

致谢 本实验得到了上海光学精密机械研究所李庆国研究员及宋永香、王英剑等同志的大力协助,在此表示衷心的感谢。

### 参考文献:

[1] Truesdell KA, Lamberson S E. Philips laboratory COIL technology overview[A]. Proc SPIE[C]. 1992, 1810 :476—483.

- [2] Barmashenko B D, Elior A, Lebiush E, et al. Modeling of mixing in chemical oxygen-iodine lasers: Analytic and numerical solutions and comparison with experiments[J]. *J Appl Phys*, 1994, **75**(12):7653—7665.
- [3] Furman D, Barmashenko B D, Rosenwaks S. Diode-laser-based absorption spectroscopy diagnostics of a jet-type  $O_2(a^1)$  generator for chemical oxygen-iodine lasers[J]. *IEEE*, 1999, **35**(4): 540—547.
- [4] Podmar'kov Y P, Frolov M P. Determination of the concentrations of oxygen and water vapour, and of the active medium in a chemical oxygen-iodine laser by intracavity laser spectroscopy[J]. *Quantum Electronics*, 1996, **26**(7): 595—598.
- [5] 多丽萍, 崔铁基, 王增强, 等. 体光源模拟标定法测  $O_2(a^1)$  绝对浓度[J]. *强激光与粒子束*, 2000, 12(增刊): 25—30. (Duo L P, Cui T J, Wang Z Q, et al. Absolute  $O_2(a^1)$  concentration measurement in singlet oxygen generator using the piston source method. *High Power Laser and Particle Beams*, 2000, **12**(s0): 25—30)
- [6] Falick A M, Mahan B H, Myers R J. Paramagnetic resonance spectrum of the  $^1_g$  oxygen molecule[J]. *J Chem Phys*, 1965, **42**(5):1837—1838.
- [7] Mcneal R J, Cook G R. Photoionization of  $O_2$  in the metastable  $a^1_g$  state[J]. *J Chem Phys*, 1966, **45**(9): 3469—3470.
- [8] Fisk G A, Hays G N. A study of the 0.634 $\mu$ m dimol emission from excited molecular oxygen[J]. *Chem Phys Lett*, 1981, **79**(2): 331—333.
- [9] Foner S N, Hudson R L. Metastable oxygen molecules produced by electrical discharges[J]. *J Chem Phys*, 1956, **25**(3): 601—602.
- [10] McDermott W E. Measurement of the  $O_2(a^1) - O_2(X^3)$  ratio using Raman spectroscopy[A]. SPIE[C]. 2000, **3931**:131—137.
- [11] 郑顺旋. 激光喇曼光谱学[M]. 上海: 科学技术出版社, 1985. (Zheng S X. Laser Raman spectroscopy. Shanghai: Science and Technology Press, 1985)
- [12] Rubin L F, Gyls V T. Measurement of the Raman cross section of  $O_2(a^1_g)$  [J]. *Opt Lett*, 1997, **22**(17): 1347—1349.
- [13] 赵伟力, 多丽萍, 闵祥德, 等. 自发喇曼成像技术在线测量流场组分浓度(I) [J]. *强激光与粒子束*, 2001, **13**(5): 545—548. (Zhao W L, Duo L P, Min X D, et al. Measurements of the species concentration in flow field with the technique of spontaneous Raman imaging(I) [J]. *High Power Laser and Particle Beams*, 2001, **13**(5): 545—548)

## Measurement of $O_2(a^1)$ yield of COIL singlet oxygen generator using Raman spectroscopy

ZHAO Wei-li<sup>1,2</sup>, DUO Li-ping<sup>1</sup>, CHEN Fang<sup>1</sup>, FANG Ben-jie<sup>1</sup>, ZHANG Yue-long<sup>1</sup>, SANG Feng-ting<sup>1</sup>

(1. Dalian Institute of Chemical Physics, Chinese Academy of Sciences, P. O. Box 110-7, Dalian 116023, China;

2. Dalian Naval Academy, Dalian 116018, China)

**Abstract:** A spontaneous Raman scattering system was used to measure the  $O_2(a^1)$  yield of singlet oxygen generator for chemical oxygen iodine laser. Many common experimental problems, such as fluctuations in laser power, dirty windows, and misalignment, can be ratioed out because of monitoring in the same measurement volume. Present the results from the tests that conducted on 0.1mol/s jettype singlet oxygen generator. The error in the yield measurement is less than 8%.

**Key words:** Spontaneous Raman scattering; Singlet oxygen generator(SOG); Singlet oxygen yield