

# 激光光谱在燃烧诊断中的应用

## ——温度与浓度的测量

杨 维 纲

(大 连 工 学 院)

能源和环境保护是人类生活中的两件大事。为了提高燃料的利用效率,防止燃烧排放物对人类健康与生态平衡的危害,人们普遍认为,应从大量使用化石燃料的燃烧设备和汽车工业入手,加强对燃烧过程的研究。燃烧是一个极其复杂的过程,直到现在才有了能详细描述和预言这种过程的理论并可用计算机求出各有关方程的数值解。针对某特定燃烧体系求解这些方程,可从理论上给出各燃烧组分的温度和浓度等变量值。为验证理论和计算方法的正确性,需要对这些变量给出更高精度的测量,例如给出温度和浓度的空间和时间上的高分辨测量。由于要求的测量精度高,过去常用的实验手段难以胜任,采用激光探测技术,可以很好地解决这个问题。

激光探测有三个优点:第一是测量的非扰动性质。用热电偶测温或用取样法测火焰成分,都要将探测元件置于火焰中,这会改变火焰的运动状态和化学性质,使测量失真。对那些腐蚀性很强的燃烧体系,探测将更加困难。所有这些均可用非接触的激光探测技术加以解决。第二个优点是激光探测具有很高的空间分辨率。激光有很好的聚焦特性,可探测很小的样品体积,一般为 $1\text{mm}^3$ ,有时可以小于 $10^{-3}\text{mm}^3$ 。利用这一性质,人们能够以很高的空间分辨率测量实验室混合层流焰的结构<sup>[1]</sup>,探测火焰和冷壁间的相互作用<sup>[2]</sup>。激光探测的第三个优点是它的高时间分辨率。这通常是用脉冲激光实现的。一般讲,火焰是不稳定的,在几微秒的时间内会发生明显的改变。这时如采用脉宽为

10ns的激光脉冲,就可以进行时间高分辨的测量。

火焰的温度和浓度(包括原子、分子和自由基,为简单起见,以下统称分子)可用激光光谱技术求得。目前主要有三种测量方法,即自发喇曼散射(SRS)、相干反斯托克斯喇曼光谱(CARS)和激光诱导荧光光谱(LIFS)。这些光谱给出的信号光频率,决定于入射光的频率和受光作用的分子的固有性质,因此,根据所测信号光的频率,就可确定探测区内存在的组分的种类。信号光的强度与相应组分的浓度有关,据此可求得组分的浓度。根据所测的光谱数据还可决定某组分在不同量子态的布居数,若布居处于热平衡,则可由此导出温度<sup>[3]</sup>。利用激光光谱技术可单独确定某一种组分的温度,还可比较它的振动、转动和平动等不同情况下温度的异同。

除上述三种光谱技术外,还有多光子荧光、瑞利散射、光电流光谱、光声光谱和吸收光谱等技术,它们也可用来探测火焰温度和浓度。限于篇幅本文仅就SRS, CARS和LIFS三种方法的基本原理和用于燃烧研究的现状作一简要的评介。

### 一、自发喇曼散射(SRS)

最早用于燃烧诊断的是SRS,它技术成熟,设备简单。实验时,只要将一束频率固定的激光聚焦于燃烧区内,再用透镜把焦区成象在光谱仪的入射狭缝上,用光电倍增管或光学多道

分析仪探测<sup>[4]</sup>,就可观测到与入射光频率不同的喇曼散射光。其中频率较高的称为反斯托克斯线,较低的称为斯托克斯线。

SRS 可用经典模型来理解。当一束单色光通过一群分子时,光辐射可使受作用的分子电子云畸变并感生出偶极振荡。这个偶极振荡同时还受到分子固有的振动或转动所调制,因此它不仅以入射光的频率而且还以入射光频率与分子固有频率的和频及差频进行辐射。后两种辐射就是所见到的喇曼散射。按量子理论,SRS 过程可用图 1 说明。分子吸收一个能量为  $\hbar\omega_L$  的光子从能级  $E_i$  到达一个虚能级,再从这一虚能级发射一个能量为  $\hbar\omega_s$  的光子后到达分子的另一能级  $E_f$ 。图中  $\omega_s$  与  $\omega_L$  分别表示斯托克斯线和入射光的角频率。

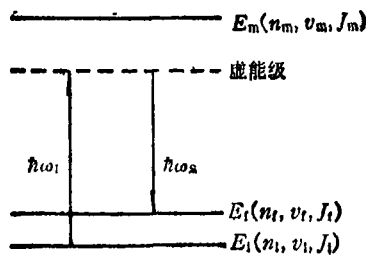


图 1 自发喇曼散射 (SRS) 能级图

在燃烧过程的研究中,双原子分子十分重要,因为空气的主要成分是  $N_2$  和  $O_2$ 。这些分子没有固有偶矩,因而没有红外光谱,所以喇曼光谱成了检测它们温度和浓度的重要方法。在碳氢-空气焰中  $N_2$  极丰富,因而常用  $N_2$  的喇曼光谱来测量火焰温度。测量的方法很多,较常用的是测量  $N_2$  的振动 Q 支喇曼线型,以温度为参量,将实验结果与理论曲线拟合后即可求得温度<sup>[5]</sup>。

SRS 的一个重要应用是确定预混层流焰的结构。这种火焰在大气压下层厚约几百微米,其结构可以完全分辨出来。在甲烷-空气焰的实验中,曾进行过这种测量,结果与理论相符<sup>[1]</sup>。

SRS 用于燃烧测量的另一实例是对甲烷-

空气焰的火焰与冷壁交界处的研究。通过温度和浓度的分布测量,表明在焰心和冷壁附近,燃料消耗几乎一样。通常认为内燃机中未燃烧的碳氢化合物主要来自冷壁,现在看来这一问题应重新考虑。

除实验室火焰外,SRS 也用于内燃机的实验研究。Setchell 通过测量提前点火燃料/空气比,研究燃料喷射量对曲轴角点火间隔的影响。J. Smith 曾根据温度起伏规律的变化推断出湍流焰的厚度。

SRS 技术的主要缺点是散射截面太小,信号很弱。任何火焰都是一个严重的噪声源。工业上用的火焰又多是湍流扩散焰,发光效率高,颗粒多。为了产生可与火焰光强相比的 SRS 信号,不得不采用高峰功率的脉冲激光。而火焰中的颗粒在激光辐照下会发出荧光,甚至会由于加热而出现白炽化。这就更加干扰了信号的测量。因此对于这类火焰,SRS 技术是不理想的。

## 二、相干喇曼光谱 (CARS)

频率可调激光器的发展使各种相干喇曼光谱实验有可能实现。相干喇曼是一种多光束参量过程,它集中了受激喇曼和自发喇曼的优点,信号强,有方向性,相干且无阈值。相干拉曼过程可以这样理解,两束或多束频率不同的激光同时入射于介质中,调谐其中两束光的频差,待其与介质的某个喇曼跃迁频率相等时,介质分子的极化系数发生受迫振荡,与受激喇曼散射类似,在某一特定方向上会产生一束强相干光。相干喇曼与受激喇曼的主要不同之处,是用入射激光代替了原来介质中产生的喇曼散射光。

通常 CARS 实验有三束入射激光,其中两束频率相同,均为  $\omega_1$ ,另一束为  $\omega_2$ ,习惯上认为  $\omega_1 > \omega_2$ 。理论证明,当  $\omega_1 - \omega_2 = \omega_R$  时,其中  $\omega_R = (E_f - E_i)/\hbar$  为喇曼跃迁频率,输出信号  $\omega_3$  共振最大,且有

$$\omega_3 = 2\omega_1 - \omega_2$$

显然  $\omega_3 = \omega_1 + \omega_R$ ,即为反斯托克斯光。图 2

是这个过程的能级图。

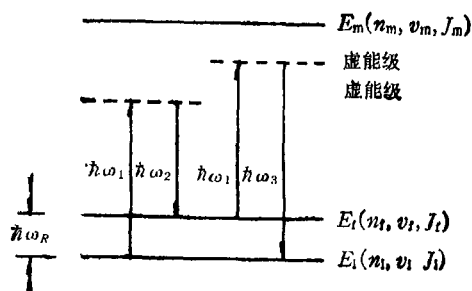


图 2 CARS 过程的能级图

CARS 信号有特定的传播方向。这个方向是由相匹配条件确定,即

$$\mathbf{K}_3 = \mathbf{K}_1 + \mathbf{K}'_1 - \mathbf{K}_2,$$

式中  $\mathbf{K}_i$  ( $i$  指角码 1, 2, ……) 是角频率为  $\omega_i$  的光的波矢。一般地说, 相匹配条件不要求各波矢一定要共线或共面, 所以各输入输出光可有不同的空间方向, 增加了空间分辨率。图 2 是平面相匹配与非平面相匹配的两个例子。

CARS 信号强度由下式给出:

$$I_3 = C |X^{(3)}|^2 I_1 I'_1 I_2,$$

式中  $I_1, I'_1$  与  $I_2$  分别表示各入射光的强度,  $C$  是比例常数。实验中  $I_1, I'_1$  是由同一束激光经过分束后得到, 频率可调的  $I_2$  往往也是由这束激光泵浦产生。因此 CARS 信号强度与初始激光强度的立方成正比。

由于  $X^{(3)}$  一般是一个含有实、虚两部分的张量, 所以 CARS 信号具有复杂的偏振和干涉效应。

CARS 信号有一个比例于  $|X^{NR}|^2$  的本底, 当待测分子浓度很小时, 信号会淹没在噪声中。为减小本底, 可适当选取入射激光的偏振方向, 并探测 CARS 信号的特定偏振成分。这种光谱常称偏振 CARS。Teets 等人<sup>[7]</sup> 曾用这种方法探测火焰中的氧原子, 光谱分辨率比 SRS 提高十倍。

测量 CARS 或偏振 CARS 信号, 常用两种方法, 它们的主要区别是选取不同的  $\omega_2$  激光。一种是窄带扫描法, 它是用一束频率可调的窄带激光的频率作为  $\omega_2$ 。调谐  $\omega_2$ , 当  $\omega_1 -$

$\omega_2 = \omega_R$  时, 得光信号  $\omega_3 = \omega_1 + \omega_R$ ; 另一种是宽带激光法, 它是用一束频带较宽的激光的频率作为  $\omega_2$ 。实验中无须对  $\omega_2$  扫描, 只要所用各激光脉冲在时间和空间上重合, 一次触发就可求得全部 CARS 信息<sup>[8]</sup>。不论采用哪种方法, 实验中两束窄带激光的频率  $\omega_1$  始终保持不变。

用 CARS 法测量火焰温度和浓度的报道很多。除测量实验室火焰<sup>[9]</sup>外, 还有测量实际燃烧器的火焰。例如用宽带激光和交叉相匹配方法, 通过  $N_2$  的 CARS 信号测量燃烧器烟道中的温度<sup>[10]</sup>, 空间分辨率很高, 所测温度与热电偶的测量值相比, 温差为  $\pm 50K$ 。测量中 CARS 信号可用光导纤维传送, 这样, 光谱仪和光学多道分析仪可远离燃烧器, 以避免受振动、噪声及热波的干扰。

CARS 应用的另一个重要对象是内燃机。早在 1979 年就证明了这种应用的可能性。而后来的工作表明, 用宽带激光和光学多道分析仪, 在火花点火内燃机中进行温度测量, 可给出精度为  $\pm 50K$  的空间和时间分辨的测量值<sup>[11]</sup>。

CARS 或偏振 CARS 多用来探测火焰中的主要成分, 若检测稀有物质浓度仅为几个 ppm 的组分, 必须用其他方法, 其中激光诱导荧光光谱法最为常用。

### 三、激光诱导荧光光谱 (LIFS)

探测微量物质 (例如碳氢-空气焰) 中一些不稳定的自由基, 上述两种方法的灵敏度是不够的。这时可用激光诱导荧光法, 它对大气压火焰中钠的探测灵敏度可达  $10^4$  原子/ $cm^3$ 。目前用 LIFS 可以探测的燃烧中间产物近三十种<sup>[12]</sup>。

火焰中最主要的中间产物是 OH, H 和 O。用 LIFS 研究 OH 已有许多报道<sup>[3, 13-15]</sup>。人们重视 OH 有两个原因: 一是它在碳氢-空气焰的许多化学反应中起重要作用, 是个强氧化剂; 二是它的光谱数据较全, 便于研究。下面我们仍以 OH 为例说明 LIFS 的基本原理和它在温度和浓度测量中的应用。

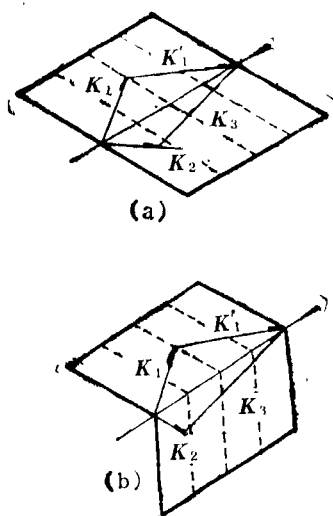


图3 波矢的相匹配

(a) 平面相匹配; (b) 非平面相匹配

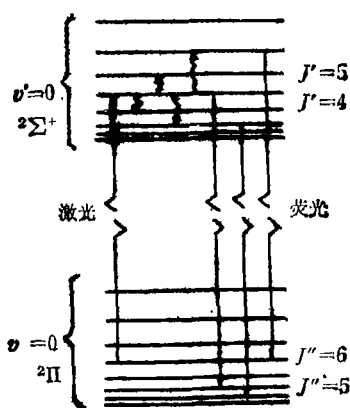


图4 OH的能级图

[激发跃迁为  $X^2\Pi(v''=0) \rightarrow A^2\Sigma^+(v'=0)$ ,  
波纹箭头表示碰撞能量转移过程]

图4是OH的有关能级图。荧光发射速率(功率/体积)来自所有激发态,不仅有被直接激发的量子态,也有因碰撞转移而布居的量子态。于是有

$$I_F = \sum_{v''J''} N_{v''J''} \hbar \omega_{v''J'',v''J''} A_{v''J'',v''J''}$$

式中  $N_{v''J''}$  是激发电子态中振转量子数为  $v''$  和  $J''$  态的分子数密度,  $\hbar \omega_{v''J'',v''J''}$  为  $v''J'' \rightarrow v''J''$  跃迁时发射的光子能量,  $A_{v''J'',v''J''}$  为相应跃迁的辐射几率。

处于电子激发态的分子有许多能量转移通

道。有辐射转移(发射荧光)和无辐射碰撞转移。后者又分为碰撞猝灭(向另一较低电子态的转移)和电子态内各态间的能量转移及它们与平动能级间的转移。LIFS的线型及激发态中的布居分布取决于这些转移过程的相对速率。

如果激发态内各转移过程的速率大于猝灭和辐射的速率,则在猝灭和荧光发生前,激发态内完成热平衡布居,这时尽管激光仅激发一个能级,也能观测到许多荧光。反之,若猝灭速率比激发态内各转移速率都大,或辐射速率大于其它无辐射转移速率,则仅能观测到来自最初激发能级的一条荧光。

OH的辐射寿命与  $J'$  关系不大,  $v'=0$  时约为700ns。处于激发态  $A^2\Sigma^+$  的OH,经碰撞可猝灭到基态  $X^2\Pi$ , OH与  $N_2$  的碰撞截面是  $0.1\text{nm}^2$ ,对于大气压下的碳氢-空气焰,这相当于猝灭几率为  $10^9/\text{s}$ 。因此OH的猝灭速率几乎为辐射速率的1000倍。在大气压下的碳氢-空气焰中,OH激发态内各转移速率稍大于猝灭速率,因此荧光出现前激发态内重新布居,发射的荧光可认为是热线。

下面是用LIFS测量火焰中OH温度的一个例子<sup>[3]</sup>。激光脉冲聚焦于大气压预混甲烷-空气焰的燃烧区内,沿着与激光束垂直的方向,将焦区成象在光电倍增管探测器上记录荧光。调谐激光频率,每扫过一个跃迁线测一次荧光发射强度。因为猝灭速率和辐射速率与转动量子数几乎无关,所以荧光强度仅与分子数密度  $N_{v''J''}$  及谱线强度  $S_{J''J''}$  成正比 ( $S_{J''J''}$  比例于  $J'' \rightarrow J'$  的跃迁几率)。荧光强度除以  $S_{J''J''}$ , 所得之值将正比于  $N_{v''J''}$ 。作出  $N_{v''J''}$  与  $E_{v''J''}$  (吸收态  $v''J''$  的能量)的半对数曲线,按玻耳兹曼定律这将是一条直线,根据直线斜率便可得出OH的转动温度。测量OH温度也可用双线荧光法<sup>[43]</sup>,把分子从基态中两个不同的转动能级激发到同一个上能级。当取两个荧光强度的比值时激发态上的任何碰撞效应均可消去,这个比值直接给出基态中两转动能级的布居比。如果这时仍然满足玻耳兹曼分布,则可由此求得温度。(下转封三)

(上接第226页)

除温度外, LIFS 也可用来测量浓度. 其理论根据是分子数密度  $N_{v''j''}$  与荧光强度  $I_F$  有如下关系:

$$I_F \propto \frac{P}{S} N_{v''j''} \frac{A}{A+R} f_{v''j'',v''j''}$$

式中  $P/S$  是荧光区内单位面积上的激光功率,  $f_{v''j'',v''j''}$  是振子强度,  $A$  与  $R$  分别为激发态的辐射几率和猝灭几率.

分子数密度一旦确定之后, 分子的总数密度  $N$  可由下式求出:

$$\frac{1}{N} = \frac{(2J'' + 1) \exp(-E_{v''j''}/KT)}{Q_v Q_j N_{v''j''}}$$

式中  $Q_v$  与  $Q_j$  各为振动与转动的配分函数.  $K$  是玻耳兹曼常数,  $T$  为温度,  $E_{v''j''}$  为吸收态能量,  $(2J'' + 1)$  是吸收态的简并度.

Bechtel 和 Teets<sup>[14]</sup> 测量了准一维预混层流甲烷-空气焰中 OH 的浓度. 这种火焰中 OH 的浓度还可用理论计算或吸收光谱法求得. 对  $A^2\Sigma^+(v' = 0) \leftarrow X^2\Pi(v'' = 0)$  中的五个跃迁求得的数据, 全部相近, 而且与理论计算及吸收光谱实验得到的结果符合很好.

前面曾指出, 为了用  $I_F$  求得  $N_{v''j''}$ , 必须知道猝灭几率  $R$ . 但若增大激光强度使荧光信号饱和, 则可使低态的吸收速率等于激发态的受激发射速率; 若分子可视为二能级体系, 这时上、下级的粒子数各占一半, 荧光强度与猝灭几率无关, 直接比例于  $N_{v''j''}$ . 这种饱和 LIFS 技术曾在含 OH 及  $C_2$  的火焰中得到应用<sup>[15]</sup>.

总之, 自发喇曼散射 (SRS)、相干反斯托克斯喇曼光谱 (CARS) 和激光诱导荧光光谱 (LIFS) 是用于燃烧诊断的三种主要的激光光谱方法. 温度和浓度的非接触探测以及高空间和高时间分辨的测量结果是它们优于其它方法的共同特点. 当前对燃烧过程的研究, 正普遍应用计算机拟合技术, 在检验理论正确性方向唯一能胜任的是激光光谱实验方法.

目前, 在压强为 1atm 压温度为 2000K 条件下, 浓度大于  $10^3$  ppm 的火焰组分, 可用 SRS 和 CARS 探测, 浓度更低的组分 (例如几个 ppm), 则要用 LIFS 来测量.

### 参 考 文 献

- [1] J. H. Bechtel et al., *Combust. Flame*, 42(1981), 197.
- [2] J. H. Bechtel, R. J. Blint, *Appl. Phys. Lett.*, 37(1980), 576.
- [3] J. H. Bechtel, *Appl. Opt.*, 18(1979), 2100.
- [4] L. R. Sochet et al., *Combust. Flame*, 36(1979), 109.
- [5] R. A. Hill et al., *J. Quant. Spectrosc. Radiat. Transfer*, 21(1979), 213.
- [6] A. C. Eckbreth, *Appl. Phys. Lett.*, 32(1978), 421.
- [7] R. E. Teets, J. H. Bechtel, *Opt. Lett.*, 6(1981), 458.
- [8] W. B. Roh et al., *Appl. Phys. Lett.*, 29(1976), 174.
- [9] A. C. Eckbreth, R. J. Hall, *Combust. Flame*, 36(1979), 87.
- [10] A. C. Eckbreth, *Combust. Flame*, 39(1980), 133.
- [11] D. Klick et al., *Appl. Opt.*, 20(1981), 1178.
- [12] D. R. Crosley, G. P. Smith, *Optic. Engineering*, 22 5(1983), 545.
- [13] R. Cattolica, *Appl. Opt.*, 20(1981), 1156.
- [14] J. H. Bechtel, R. E. Teets, *Appl. Opt.*, 18(1980), 4138.
- [15] M. Alden et al., *Appl. Phys. B*, 29(1982), 93.

## 1987 年第 5 期《物理》内容预告

大规模集成电路和短沟道效应(王守武); 现代陶瓷和新技术革命(潘振甦); 考古学中的穆斯堡尔技术(时庆云等); 激光在半导体电子学中的应用(邱明新等); 激光多普勒测速及其应用(孙渝生); 超导磁体的分层设计问题(曹效文); 固体电解质双电层电容静电

容量的测定(王大志等); 真空蠕变内耗仪的研制和应用(戴勇等); 数字图象处理技术讲座第五讲: 计算机断层 CT 技术(刘政凯); 晶体中光传播的几个问题(肖旭东); 从阴极射线之争到电子的发现(宋德生); 关于热力学平衡态假定(郑茂盛).