

火焰中 OH 基激光激发的荧光光谱

王大地 蒋占魁

(吉林大学物理系)

提要: 给出了火焰中 OH 基 $A^2\Sigma^+-X^2\Pi$ 紫外跃迁激光激发荧光光谱。对得到的 0-0, 1-0, 2-1 带可分辨的线逐一进行了标定。对乙炔/空气火焰中 OH 相对浓度在不同燃烧区的分布进行了测量。

Laser-excited fluorescence spectra of OH radicals in C_2H_2 /air flame

Wang Dadi, Jiang Zhankui

(Department of Physics, Jilin University)

Abstract: Laser-excited UV fluorescence spectra of OH radicals at transition $A^2\Sigma^+-X^2\Pi$ in C_2H_2 /air flame have been measured. All lines in 0-0, 1-0, 2-1 bands obtained are in very good agreement with those by other methods, thus the present work provides useful data for temperature detection of flame. We have also determined the OH concentration distribution at different heights of the flame.

引 言

燃烧过程的研究对节约能源、排除污染具有重要意义。燃烧过程的激光诊断近几年来得到了各国的重视。其中有三种主要诊断方法: 相干反斯托克斯喇曼光谱方法^[1]; 激光感生荧光(LIF)方法(包括激光激发荧光 LEF 方法)^[2]; 激光喇曼光谱方法^[3]。其中 LIF 和 LEF 适合对火焰中各种成分的分析 and 温度的测定。1974 年 Charles C. Wang 和 L. I. Davis Jr 首先报道了甲烷/空气火焰中 OH 基态布居的激光荧光研究^[4], 它们激发 OH 的(1, 0)带, 检测(0, 0)带非共振荧光。此后又有一些关于其它带跃迁的 LIF 方法

研究的报道^[5~7]。David 等对在这种燃烧反应中 OH 分子的碰撞和能量转移机制做了讨论^[8,9], J. H. Bechtel^[10] 和 Calvin Chan^[11] 用 OH 荧光光谱对火焰的温度进行了计算, Paul M. Doherty 和 P. M. Selzer 等人对 OH 荧光偏振和淬灭速率作了报道^[12,13]。本文详细地给出了在乙炔/空气火焰中 OH 的(1, 0)、(2, 1)、(0, 0)带激光激发荧光光谱, 从这些谱中我们可以清晰地看到各带系的振-转结构, 这对火焰中有关 OH 各种机制的研究和温度测量打下了基础。另外我们还对燃烧区中不同位置 OH 的浓度分布进行了测量, 给出了 OH 在火焰中不同高度的浓度分布图。

收稿日期: 1985 年 4 月 15 日。

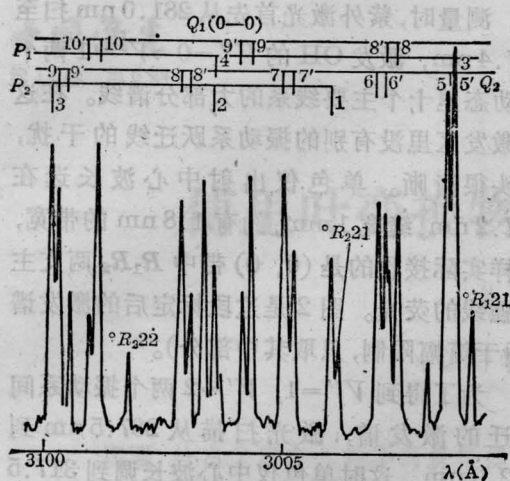


图4 (0,0)带激发荧光光谱(部分)

谱。激发扫描 307.5~312.2 nm 正好激发 $V''=0 \rightarrow V'=0$ 带跃迁(注意此段也没有别的振动系的谱线),而检测到的荧光都在短波的(1,0)带上(中心波长在 287.5 nm),这意味着通过碰撞使 $V'=0$ 到 $V'=1$ 的较高振动态上去。接着,激光继续扫到 313.4 nm,又得到了(1,1)带的 R_1 、 R_2 两个带头,它对温度的测量是很有意义的^[15]。

对于上述所有谱线,我们主要依据文献[14]的数据,按测定的波长和相对强度逐一给以标识。

此外,我们还对 OH 在乙炔/空气火焰中浓度的分布进行了测量。我们选择激发了(1,0)带的一条强线,然后改变火焰头的高度,测出荧光信号在每一个高度的值,见图 5。在高于火焰口 5 mm 的处 OH 浓度最大,

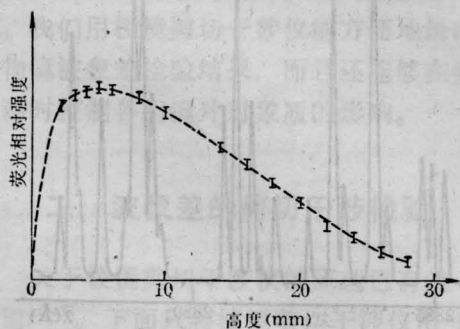


图5 OH 浓度按火焰高度的分布

它正处在第二燃烧区。改变激光强度,反复多次测量表明,同一高度的荧光信号是相同的,证明已达到饱和。按关系^[16]:

$$N^0 = \frac{4\pi}{A_{21}h\nu\Omega V} (1 + g_1/g_2) I_F = \text{const} \cdot I_F$$

(I_F 是荧光强度)

对浓度的测量是有意义的。

讨 论

从这几个带的谱中可以看出,所有的 R_1 、 R_2 、 Q_1 、 Q_2 、 P_1 、 P_2 、 P'_1 、 Q'_1 、 Q'_2 、 R'_2 十个谱支的线到 $K=7$ 时都出现了,有些谱支到 $K=15$ 以上还有谱线出现,尽管在 K 很小时,主、伴线不易被分开。

任何一个支系谱的序列排得都非常好,既没有缺线也没有多线。如果把其中一支的谱线单独提出来,排除别的支线的干扰,会看到每支的强度按 K 的分布都有一定的规律性,这些规律在多次测量中仍然保持。这些相对强度与[14]给的计算强度值基本符合,特别是强度的相对大小和我们的谱线是一致的。

所得谱线的信噪比与国外发表的同类型实验结果比较还要好些。这对进一步研究 OH 在火焰中能量转移和它们的速率方程及温度测量是非常重要的。之所以获得这么高的信噪比,主要是采取了如下措施:

首先,为了克服扫描中激光光强的变化,采用双通道系统,经 Boxcar 给出 A/B 的函数输出。在其它条件下都不变时,我们扫了三个谱,发现强度误差小于 5%。

其次,采用双透镜收集荧光和单色仪狭缝横向放置,提高了荧光收集效率,同时采取良好的接地和屏蔽措施压低噪声,使信噪比提高很大。

对本工作给予大力帮助的化学系邴贵德老师及物理系孙欣同志表示感谢。

(下转第 347 页)

量 $\mu_M = \left(\frac{1}{M_1} + \frac{1}{M_2} \right)^{-1}$, 而一般 $M_2 > M_1$, 故能级主要决定于 M_1 (即 CH_3), 这时用同族元素互代规律对能级的影响较小。而对于 CH_2F_2 、 CH_2Cl_2 、 $\text{CH}_2\text{OHCH}_2\text{OH}$ 、 HCHO 、 NH_2NH_2 等分子, 其能级主要决定于 F、Cl、O、N 等原子, 经计算表明, 同族元素互代规律不适用于这类分子。

(二) 根据简化模型和与已知的工作物质分子相似的化学结构, 寻找新的工作物质

由第二部分的分析可以发现下列物质有可能产生 CO_2 激光泵浦的 FIR 辐射。

- (1) 丙烷 ($\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_3$);
- (2) 丙酮 (CH_3COCH_3);
- (3) 碳酸 (OHCOOH);
- (4) 乙酸 (CH_3COOH);
- (5) 甲硫醚 (CH_3SCH_3);
- (6) 二甲胺 (CH_3NHCH_3);
- (7) 丁炔 ($\text{CH}_3\text{CH}_2\text{C}\equiv\text{CH}$);
- (8) 乙胺 ($\text{CH}_3\text{CH}_2\text{NH}_2$)。

上述物质的特点是振动吸收能级间的波数 (在 $950\sim 1300\text{cm}^{-1}$ 之间) 和 CO_2 泵浦激光的谱区较大部分重迭, 分子线度中等, 分子量不大, 转动惯量在 $10^{-38}\sim 10^{-39}(\text{g}\cdot\text{cm}^2)$ 之间,

分子为非对称型, 都有一定的电矩, 而且在附表中可以找到与它们相似或相近的分子结构。

用简化的“基团振动”模型说明工作物质的辐射机理, 是一种简易的分析方法。该法简明直观, 可用它迅速判断一种物质是否可以作为工作物质, 甚至预言新的工作物质。当然, 这种方法还有某些不足之处, 如不够严格等, 尚需进一步研究。

参 考 文 献

(上接第 350 页)

参 考 文 献

- [1] Tolles. W. M. *et al.*; *Appl. Spectrosc.*, 1977, **31**, 253~272.
- [2] K. Schofield, M. Steinberg; *Opt. Engineering*, 1981, **20**, No. 4, 501.
- [3] Stanley M. Klainer; *Opt. Engineering*, 1983, **22**, No. 3, 281.
- [4] Charles C. Wang, L. I. Davis Jr., *Appl. Phys. Lett.*, 1974, **25**, No. 1, 34.
- [5] Russell K. Lengel; *J. Chem. Phys.*, 1977, **67**, No. 5, 2085.
- [6] Russell K. Lengel; *J. Chem. Phys.*, 1978, **68**, No. 12, 5309.
- [7] Calvin Chen, John W. Daily; *Appl. Opt.*, 1980, **19**, No. 8, 1357.

- [1] 傅恩生, 黄贡; 《红外物理与技术》, 1980, No. 6, 43.
- [2] Tucker J. R.; *Int. Conf. on Submillimeter Waves and their Applications*, Atlanta, Georgia USA, June 5-7, E7 (1974).
- [3] 南京大学化学系有机化学教研室编; 《有机化学》, 上册, p. 339~402.
- [4] [美] E. H. 威切曼著, 复旦大学物理系译; 《量子物理学》, 科学出版社, 1978 年, p. 412~420.
- [5] [美] H. 戈德斯坦著, 汤家镛, 陈为恂译; 《经典力学》, 科学出版社, 1981 年, p. 393.
- [6] 南京大学化学系有机化学教研室编; 《有机化学》, 上册, p. 18.
- [7] Danielewicz E. J., Weiss C. O.; *IEEE J. Quant. Elect.*, 1978, **QE-14**, No. 10, 704.
- [8] Danielewicz E. J. *et al.*; *IEEE J. Quant. Elect.*, 1980, **QE-16**, No. 4, 402.

- [8] David H. Campbell; *Appl. Opt.*, 1984, **23**, No. 5, 689.
- [9] David R. Crosley; *Opt. Engineering*, 1981, **20**, No. 4, 511.
- [10] J. H. Bechtel; *Appl. Opt.*, 1979, **18**, No. 13, 2100.
- [11] Calvin Chen, John W. Daily; *Appl. Opt.*, 1980, **23**, No. 12, 1963.
- [12] Paul M. Doherty, David R. Crosley; *Appl. Opt.*, 1984, **23**, No. 5, 713.
- [13] P. M. Selzer, Charles C. Wang; *J. Chem. Phys.*, 1979, **71**, No. 9, 3786.
- [14] G. H. Dieke, H. M. Crosswhite; *J. Quant. Spectrosc. Radiat. Transfer*, 1962, **2**, 97~199.
- [15] William R. Anderson *et al.*; *Combustion and Flame*, 1982, **48**, 163~176.
- [16] M. Alden *et al.*; *Lund Reports on Atomic Physics LPAP-1*, 1981.