

用激光激发 OH 基荧光方法测量火焰温度

王大地 蒋占魁

(吉林大学物理系)

提要: 用 YAG 泵浦染料激光器, 激发乙炔/空气火焰中 OH 基 $A^2\Sigma^+ - X^2\Pi(1, 0)$ 带紫外荧光谱, 并通过谱线的相对强度, 计算出火焰的温度分布, 与用 CARS 法的结果基本符合。此外还观察到火焰中局部地区非玻尔兹曼分布的现象。

Temperature measurement by laser-excited fluorescence of hydroxyl radical in flame

Wang Dadi, Jiang Zhankui

(Department of Physics, Jilin University, Changchun)

Abstract: Temperature profile in C_2H_2 /air flame was measured by means of relative fluorescence intensities of OH radical at $A^2\Sigma^+ - X^2\Pi(1, 0)$ transition excited by Nd: YAG laser pumped dye laser. The results essentially agree with those obtained by CARS. We also observed non-Boltzmann distribution at local region of the flame.

引 言

近十几年里, 激光已经越来越多地用于燃烧诊断^[1]。由于激光激发荧光方法 (LEF) 具有高的灵敏度, 因此特别适合于探测微量成份和中间产物 (如火焰中的 OH 基), 从而能获得化学反应中的一些参量及研究反应的动力学过程。

OH 基主要产生于燃烧过程和其它的化学反应过程, 它是燃烧过程的中间产物。历史上对 OH 的研究相继进行了几十年。1974 年 Charles C. Wang 等人首先用 LEF 方法对甲烷/空气火焰中 OH 基基态布居进行了

研究, 发现了火焰中某些区域有非玻尔兹曼分布的现象^[2]。Bechtel 等对曲面型的甲烷/空气火焰基态布居进行了测量, 获得了这种火焰的温度^[3]。此后 William R. Anderson 等用吸收和荧光相结合的方法对 CH_4/N_2O 火焰的温度分布进行了测量, 得到了较好的结果^[4]。

我们在以前对 OH 基研究的基础上^[5], 使用 Nd:YAG 激光泵浦的可调谐染料激光器, 经倍频后在紫外波段扫描激发乙炔/空气火焰中 OH 基 $A^2\Sigma^+ - X^2\Pi$ 电子-转动吸收线, 在垂直激光方向检测某些固定线系的 OH 荧光, 得到了不同高度的 OH(1, 0) 带激

收稿日期: 1986年4月15日。

发荧光谱。从这些谱支线强度的变化, 计算了火焰不同高度点的温度, 结果与我们用 CARS 方法测量的结果基本符合。

基本原理

实现温度测量是基于这样一个前提——基电子态上振转能级的粒子数分布满足玻尔兹曼定律。如果我们能够测出分布数, 就可以根据玻尔兹曼定律计算出温度。实现这种测量的步骤如图 1 所示。激光分别调谐到属于上下两电子态中某两个转动能级 ($X^2\Pi(v'', J'') \rightarrow A^2\Sigma^+(v'_0, J'_0)$) 的跃迁线上, 被激发到高能级 (v'_0, J'_0) 上的 OH 基, 经碰撞弛豫, 跃迁到 $A^2\Sigma^+$ 的 (v', J') 上, 然后向下跃迁到 $X^2\Pi$ 的转动能级上发出荧光。我们收集这些非共振荧光, 有利于消除瑞利和米氏散射的影响。荧光强度正比于 v' 上的粒子数 $n_{J'}$ ($I_F = \sum_{J'} n_{J'} h\nu_{J'J''} A_{J'J''}$)。 $n_{J'}$ 是由于激光的激发使 (v'_0, J'_0) 上有粒子数 $n_{J'_0}$ 。处在 (v'_0, J'_0) 的自然辐射寿命为 10^{-6} s, 而在火焰环境中 OH 基两次碰撞之间的平均自由时间为 10^{-10} s, 因此在 (v'_0, J'_0) 态的寿命期间发生碰撞的几率很大, 在 (v'_0, J'_0) 上的粒子数通过碰撞很快地分布到 $A^2\Sigma^+$ 各振转态上。所以, 在每个振转态上的粒子数与 $n_{J'_0}$ 成正比。 $n_{J'_0}$ 与下能级 (v'', J'') 上的粒子数 $n_{J''}$ 、爱因斯坦

受激吸收系数 B 、激光强度成正比。这样当我们扫描激发不同的下能级 J'' 时, 就有:

$$I_{FJ''} \propto n_{J''} \propto n_{J'_0} \propto n_{J''} B_{J''J'_0} I_L$$

在激光扫描的范围内 (大约 5 nm), 激光强度可近似认为不变。受激吸收系数 $B_{J''J'_0}$ 可以表示为:

$$B_{J''J'_0} = \frac{8\pi^3}{3h^2c} q_{v''v'_0} T_{J''J'_0} S_{J''J'_0} / (2J'' + 1) \quad (1)$$

式中 $q_{v''v'_0}$ 、 $T_{J''J'_0}$ 分别是纯振动跃迁几率和振-转相互作用因子, $S_{J''J'_0}$ 是转动线强, 它们可以从文献 [6, 7] 中查到。 $n_{J''}$ 服从玻尔兹曼定律:

$$n_{J''} = \frac{(2J'' + 1) N_0 \exp(-E_{J''}/KT)}{Q_{VIB} Q_{ROT}}$$

式中 N_0 是火焰中 OH 的总数目, T 是转动温度, Q_{VIB} 、 Q_{ROT} 分别是振动和转动配分函数。在计算温度中, 我们只关心与 J'' 、 J'_0 有关的量, 其它的视为常数。 $E_{J''}$ 是 Π 态中转动能级的能位, 可从文献 [7] 中得到。因此我们可以推出下面的关系:

$$\ln \left[\frac{I_{FJ''}}{S_{J''J'_0} T_{J''J'_0}} \right] = \left[-\frac{1}{KT} \right] E_{J''} + \text{const.} \quad (2)$$

如果我们以 $E_{J''}$ 为横坐标, 将实验所测谱线相对强度 $I_{FJ''}$ 代入等式左面得到的值作为纵坐标, 画出所有的测量点。这些点在图中应为直线, 该直线斜率是 $(-1/KT)$, 这样就计算出温度 T 的值。

实验与测量

实验装置与文献 [5] 中所述相同。稳定的平面型火焰是乙炔和空气预混合后在燃烧器的喷口上产生的, 喷口的高度可以调节。紫外波段激光沿火焰平面通过, 在垂直激光方向收集荧光。

激光扫描从 282 nm 到 287 nm, 激发了 OH 基 $v''=0 \rightarrow v'_0=1$ 中大部分 Q 和 P 支强线。单色仪中心波长放在 307.2 nm, 带通

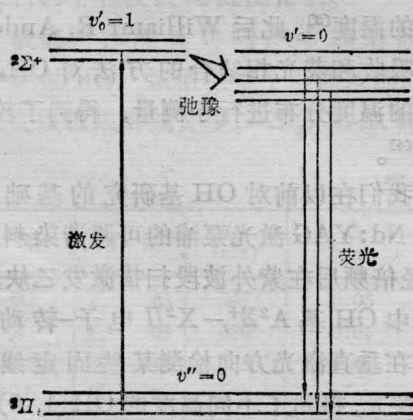


图 1 激光激发 OH 荧光过程

宽度为 1.8 nm, 它覆盖了(0, 0)带中 R_1 、 R_2 的带头强线。选择接收这两个支的荧光主要有几点考虑: 它远离激发线; 自发跃迁几率大; 强线集中, 这样单色仪带通可选得小些, 减少了背景干扰。

在实验中我们特别注意保证火焰平稳, 配气比恒定, 紫外倍频同步调谐及不同高度的系列测量在短时间内完成。典型的荧光谱如图 2 所示。图中高度是任意单位。在该谱中我们选用了 39 条可分辨并较强的 Q_1 、 Q_2 、 P_1 、 P_2 支的谱线, 用它们计算火焰的温度。

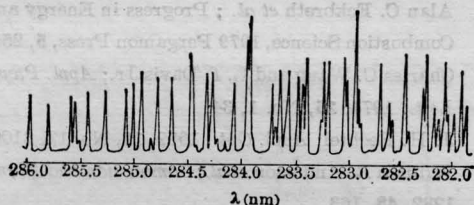


图 2 用于温度测量的荧光谱

结果与讨论

按照前面的公式(2), 把这 39 条线分别代入到公式中, 计算出相应的对数值作为纵坐标, 以能级高度 $E_{j'}$ 为横坐标(用波数表示)得到如图 3 所示的粒子数分布规律。图中把 Q_1 、 Q_2 、 P_1 、 P_2 四个分支的相应点都画到了一起, 它们基本在一条直线上——玻尔兹曼分布。由这条直线的斜率便可得出温

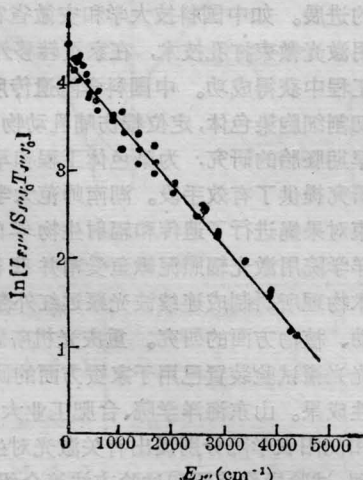


图 3 从 LEF 谱中画出的下能级 OH 粒子分布图

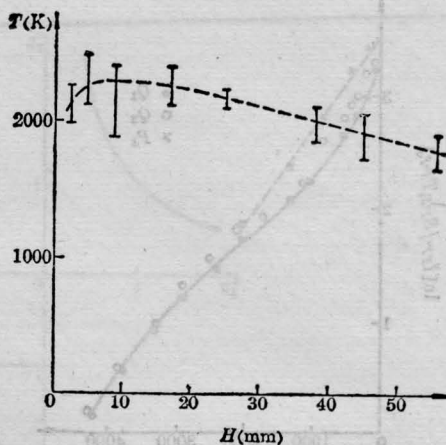


图 4 LEF 方法测量的火焰温度按高度的分布图

度。按照同样方法, 我们对火焰燃烧区中不同高度测量的谱逐一进行分析, 画出分布图, 计算出不同高度的温度分布如图 4 所示。可见预混合乙炔/空气火焰的温度在 2200 K 左右, 图中的误差范围是粒子数分布图中最大的温度偏差。这一误差主要有两个来源: ①测量的偶然误差; ② OH 基基态按能级分布并非严格呈玻尔兹曼形式。

下面分别讨论这两个问题:

(1) 在实验中, 由于我们所用的激光器重复频率的限制(1 次/s), 使得完成一个谱的扫描时间较长。在这段时间里, 激光强度的起伏、火焰的波动等都会对结果产生影响。如果我们能把激光器的重复率提高十倍以上, 上述的偶然误差会大大地减小。

(2) 火焰中 OH 基粒子数分布规律探讨
在图 3 中我们看到了分布点的离散情况, 这不完全是测量的偶然误差所致。如果我们把 Q_1 、 Q_2 、 P_1 、 P_2 分支的点分开画出来, 会看到有一定的规律: Q_1 和 Q_2 都非常明显地呈“S”形分布, Q_1 尤为突出(图 5), 相对应的 P 分支确是直线分布。这些现象在多次测量中都重复。C. C. Wang 在他的文章中也曾报道过在甲烷/空气火焰中在轴线上出现的非玻尔兹曼分布情况, 而在偏离圆锥火焰轴线的区域确是玻尔兹曼分布^[2]。我们在实验

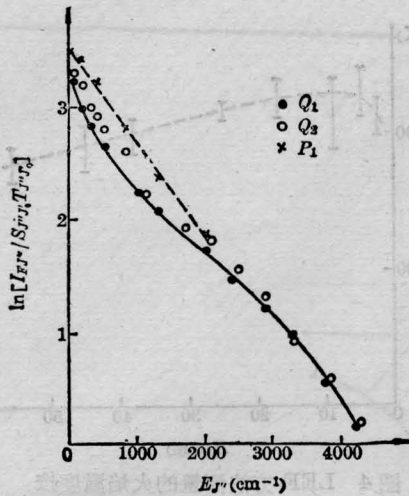


图5 从谱中不同分支画出的OH基态相对粒子数分布

中也确实发现,在距离火焰口8 mm处 Q_1 支偏离直线分布最远。而随着距火焰口高度的增加,“S”型的分布逐渐拉成直线分布。这与Wang的结论是类似的。但他只测量了(1, 0)带中 R 支的激发线,我们把 P 、 Q 分支同时测量发现处在同一个 $X^2\Pi$ 基态分布中,

激发的 P 和 Q 支有着不同的分布律(见图5)。还可以看出, P 支对应直线的斜率与 Q 支的高 J'' 的分布是相同的。为什么会有这种现象呢?我们认为在选择 P 、 Q 支跃迁参量中有不合适的地方,即 P 、 Q 的参量中存在差异,使得它们对应的分布点不能吻合。这种差异是指目前采用的数据中 P 、 Q 两支不协调,或者修改其中一支的数据,或者两者都作改动,使那些点都落在了一起。

参考文献

- [1] Alan C. Eckbreth *et al.*; *Progress in Energy and Combustion Science*, 1979 Pergamon Press, **5**, 253.
- [2] Charles C. Wang and L. I. Davis Jr.; *Appl. Phys. Lett.*, 1974, **25**, No. 1, 34.
- [3] J. H. Bechtel; *Appl. Opt.*, 1979, **18**, No. 13, 2100.
- [4] William R. Anderson *et al.*; *Combustion and Flam*, 1982, **48**, 163.
- [5] 王大地, 蒋占魁;《中国激光》, 1986, **13**, No. 6, 348.
- [6] J. Anketell, R. C. M. Learner; *Proc. Roy. Soc.*, 1967, **A301**, 355.
- [7] G. H. Dieke, Crosswhite; *J. Quant. Spectrosc. Radiat. Transfer.*, 1962, **2**, 97~199.

全国激光遗传育种与激光生物学学术讨论会

由中国遗传学会召开的“全国激光遗传育种与激光生物学学术讨论会”于1986年10月在安徽省黄山市举行。参加会议的有来自全国15个省、市、自治区42个单位的66名代表。会上有40位代表作了学术报告,提出研究论文61篇。涉及的范围有动、植物遗传育种、遗传工程和生物学等各个方面。

激光遗传育种从1984年长沙会议以来又取得了可喜进展。如浙江省农科院原子能所育成早熟、高产、耐赤霉病的小麦优良品种“浙麦3号”,西南师大育成早熟、多糖、少核的甜橙品种,安徽农学院、安徽光机所和云南大学育成优质、高产水蜜桃品种“沙激1号”和“沙激2号”,湖南师大附中育成三倍体无籽西瓜,四川中药研究所育成中药材新品系“川芪78-1”,四川省蚕桑所和重庆光机所育成高茧层、长茧丝的家蚕新品种“激华”和山东省蚕业所育成早熟、多丝量柞蚕新品种等,都已通过省、市级鉴定。此外,应用激光辐照水稻、小麦、玉米、大豆、油菜、番茄、茄子、茶、桑、鸡和大肠杆菌等而获得一些突变类型和新品系,其中有的还进行了遗传效应、远缘杂交

和免疫力的试验。对过去已取得的研究成果,如湖北大学的杂交稻新组合“威优激”和安徽农学院的棉花新品种“皖棉1号”,在生产上已有明显的经济效益。

激光生物学作用的研究和激光仪器的研制也取得了新的进展。如中国科技大学和安徽省农科院蚕桑所应用激光微束打孔技术,在家蚕转移外源基因的遗传工程中获得成功。中国科学院遗传所利用激光微束切割细胞染色体,定位损伤哺乳动物、两栖类和鱼类早期胚胎的研究,为染色体工程和早期胚胎发育的研究提供了有效手段。湖南师范大学也利用激光微束对果蝇进行了遗传和辐射生物学的研究。山东海洋学院用激光辐照泥鳅鱼受精并获得畸变。上海技术物理所研制成连续波光泵远红外激光装置已用于动、植物方面的研究。重庆光机所研制成的激光荧光光谱试验装置已用于家蚕方面的研究取得了阶段性成果。山东海洋学院、合肥工业大学、江苏农学院和沈阳农学院分别提出有关激光对生物学作用的机理、试验操作装置和试验方法等介绍。

(陈秉古)