

# 用激光诱导 BaCl 分子热助振动荧光 光谱测量燃烧温度\*

张江波 王仕康

(天津大学热能研究所, 300072)

**摘要:** 本文提出了利用分子体系的激光诱导热助振动荧光光谱(LITVF)实现燃烧温度测量新技术。建立了分子激发态振动能级粒子碰撞能量弛豫模型,研究了 BaCl 分子的 LITVF 光谱特性,通过 517 nm 波长选择激发  $C^2\Pi_{1/2}(v'=1) \leftrightarrow X^2\Sigma(v''=0)$  跃迁,对液化石油气/空气预混层流火焰温度进行了实验测量。结果表明,对 BaCl 分子,该方法的测量精度可达  $\sigma_T=30$  K。

**关键词:** 激光诱导荧光, 温度测量

## Temperature measurement using laser induced thermally-assisted vibrational fluorescence of BaCl

Zhang Jiangbo, Wang Shikang

(Thermal Science Institute, Tianjin University, Tjanjin)

**Abstract:** A new method called laser induced thermally-assisted vibrational fluorescence (LITVF) for combustion temperature measurement was proposed. The collisional relaxation model of the populations in the excited electro-vibrational states were established. By using light at 517.0nm to excite the transition of  $C^2\Pi_{1/2}(v'=1) \leftrightarrow X^2\Sigma(v''=0)$ , the LITVF spectra of BaCl were obtained in the seeded premixed liquified petroleum gas/air flame, from which the temperature were calculated. The results indicate that the accuracy of this method is  $\sigma_T=30$  K when BaCl is used as the seeded molecule.

**Key words:** laser induced fluorescence, temperature measurement

### 一、引言

在以往的激光诱导荧光(LIF)光谱技术研究中,人们采用 LIF 技术获得燃烧温度的方法主要是通过扫描入射激光波长获得分子基态电子态振转能级粒子数分布规律,从而得到粒子数平衡分布温度<sup>[1~5]</sup>。由于扫描波长需要一定的时间,这种方法只能用于稳定燃烧过程的测量,对非稳定燃烧过程,人们曾采用过双光束 LIF 技术<sup>[6,7]</sup>。八十年代中期,出现了热助荧光

收稿日期:1991年1月28日;修改稿收到日期:1991年4月1日。

\*本课题得到国家自然科学基金资助。

技术, G. Zizak 等人<sup>[8]</sup> 首先采用添加原子的热助荧光光谱测得了火焰温度; D. R. Crosley<sup>[9]</sup>, J. D. Winefordner<sup>[10]</sup>, J. W. Daily<sup>[11]</sup> 曾用 OH 分子的热助转动荧光获得燃烧温度, 但由于分子转动谱线的密集性, 他们只能通过采用高分辨单色仪扫描方法获得转动光谱, 而无法实现用光学多通道分析仪获得单个脉冲下的可分辨转动光谱。

本文提出了利用分子激发态振动能级弛豫而产生的激光诱导热助振动荧光(LITVF)光谱实现瞬态燃烧温度测量新技术。在对分子激光激发动力学过程的进一步理论分析和实验观测基础上, 建立了分子激发态振动能级碰撞能量弛豫模型, 以 BaCl 分子为对象, 研究了 BaCl 分子的 LITVF 光谱特性以及获得燃烧温度的具体方法。对预混层流火焰的测量结果表明了 LITVF 测温技术的正确性和实现瞬态温度测量的可行性。

## 二、基本理论

### 1. 激光诱导热助振动荧光(LITVF)

分子能级一般是由电子能级、振动能级和转动能级三部分构成。假设当一束具有适当频率的激光束作用于分子体系时, 处于基态  $X$  的  $(v'', J'')$  振转能级上的分子吸收入射光能量, 被激发到高能态  $A(v', J')$  振转能级上, 如果被测体系的压力非常低, 以致于分子间几乎不发生碰撞, 那么这部分跃迁到  $(v', J')$  振转能级上的分子将在自发辐射寿命之内, 从该态辐射荧光光子将能量释放返回基态, 此时所辐射的荧光称为共振荧光。一般情况下, 分子激发态的自然寿命约为  $10^{-8} \sim 10^{-7}$  s<sup>[12, 13]</sup>, 如果被测体系具有一定的压力, 则在该寿命之内, 处在  $(v', J')$  态上的分子还未来得及返回基态时, 便由于分子之间的非弹性碰撞使其能量发生变化。这种变化方式有两种, 一种是激发态分子与其它粒子发生非弹性碰撞将能量全部损失掉, 而经无辐射跃迁返回基态, 此即为荧光猝灭效应; 另一种是激发态分子与其它粒子发生非弹性碰撞之后, 得到或失去部分能量而重新按玻尔兹曼规律分布到其它附近能级上, 这种过程称为能量转移弛豫。

因此, 当被测体系具有适当压力时, 在激光激发过程中, 除激光激发能级之外, 其它附近能级上也布居着分子, 因为这些能级上的分子是由于热碰撞而导致的, 所以分子从这些能级上通过自发辐射返回基态所辐射的荧光称之为热助荧光。本文所研究的就是利用分子激发态振动能级上的激光诱导热助振动荧光光谱来实现燃烧温度测量。

通过对分子能级结构和分子激发动力学过程的物理描述, 我们将分子能级和激发过程加以抽象, 只考虑振动能级的弛豫过程和振动跃迁谱线, 建立了如图 1 所示的分子能级激发、弛豫和跃迁过程能级模型。

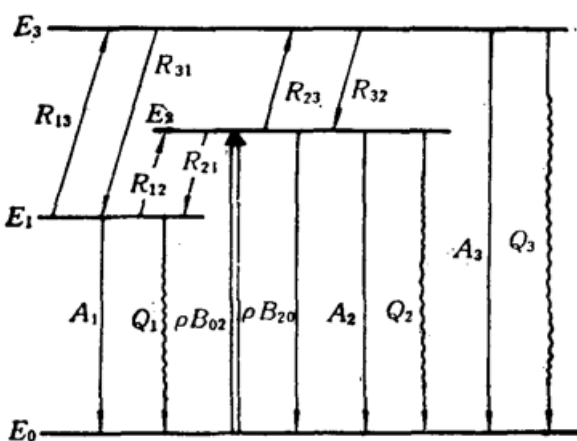


Fig. 1 Diagram of excitation, relaxation and transition of the molecule energy levels

模型。  $E_0$  为分子基态,  $E_1, E_2, E_3$  分别为分子激发态上的不同振动能级。  $B_{02}$  和  $B_{20}$  分别为爱因斯坦吸收和受激辐射系数,  $Q_i$  分别为各态的碰撞猝灭速率,  $A_i$  分别为各态的自发辐射跃迁几率,  $R_{ij}$  分别表示各对应能级之间的碰撞弛豫速率。

在激光激发之前, 由于  $E_1, E_2, E_3$  与  $E_0$  态的能量相差约  $10^5 \text{ cm}^{-1}$ , 故可认为这些能级上

的粒子数近似为零。当频率为  $\nu_2 = \nu_{20}$  的激光脉冲作用于分子体系时, 分子的能级弛豫和荧光跃迁过程也伴随着激发脉冲的出现而同时进行, 即  $E_1$ ,  $E_3$  态上也开始有分子布居, 当这些过程达到稳态时, 处在各高能态上的分子数将遵从玻尔兹曼分布规律, 因此存在如下关系:

$$\frac{N_1}{N_3} \propto \exp[(E_3 - E_1)/KT] \quad (1)$$

因此, 当入射激光频率  $\nu_2 = \nu_{20}$  时, 荧光辐射中除了有  $\nu_{20}$  的共振荧光之外, 同时也可接收到分别来自于  $E_1$  和  $E_3$  态的热助振动荧光  $\nu_{10}$  和  $\nu_{30}$ , 其荧光强度分别为

$$S_{F_1}(t) = C \cdot h\nu_{10} \cdot A_1 N_1(t) \quad (2)$$

$$S_{F_3}(t) = C \cdot h\nu_{30} \cdot A_3 N_3(t) \quad (3)$$

由于  $N_1(t)$  和  $N_3(t)$  在激发和弛豫过程中, 是时间  $t$  的函数, 因此  $S_{F_1}(t)$ ,  $S_{F_3}(t)$  也是  $t$  的函数, 如果能够在稳态时刻  $t = t_s$  接收到热助振动荧光, 即

$$S_{F_1} = S_{F_1}(t = t_s) = C \cdot h\nu_{10} \cdot A_1 \cdot N_1(t = t_s) = C \cdot h\nu_{10} \cdot A_1 (N_1)_s \quad (4)$$

$$S_{F_3} = S_{F_3}(t = t_s) = C \cdot h\nu_{30} \cdot A_3 \cdot N_3(t = t_s) = C \cdot h\nu_{30} \cdot A_3 (N_3)_s \quad (5)$$

将稳态条件下的荧光信号相比, 可得

$$\frac{S_{F_1}}{S_{F_3}} = \frac{\nu_{10} \cdot A_1 (N_1)_s}{\nu_{30} \cdot A_3 (N_3)_s} = \frac{A_1 \lambda_{30}}{A_3 \lambda_{10}} \cdot \exp[(E_3 - E_1)/KT] \quad (6)$$

则有

$$T = \frac{(E_3 - E_1)/K}{\ln(A_3/A_1) + \ln(\lambda_{10}/\lambda_{30}) + \ln(S_{F_1}/S_{F_3})} \quad (7)$$

由此可见, 只要能够获得上述两个荧光波长在稳态时的强度之比, 代入(7)式即可求出温度值。用这种方法求得温度无需定标, 该温度就是反映系统粒子数平衡分布规律的热力学统计温度。

稳态的概念也就是各态粒子数和荧光信号出现时间变化率为 0 的时刻:  $\frac{dN_i}{dt} = \frac{dS_{F_i}}{dt} = 0$ ,

该时刻在时域上表现为荧光强度的峰值时刻。因此, 必须能够进行时间可分辨光谱测量, 才能获得时域上荧光强度的峰值, 也才能得到稳态时的荧光强度。

## 2. BaCl 分子的能级结构和光谱结构

根据分子结构理论和光谱实验结果可知, BaCl 分子在 500~540 nm 范围内的光谱是由于  $C \leftrightarrow X$  电子态之间的跃迁而产生的, 其中  $C$  态具有双重结构, 分别为  $C^2\Pi_{1/2}$ ,  $C^2\Pi_{3/2}$ 。根据弗兰克-康登(F-O)原理, BaCl 分子的  $C^2\Pi_{1/2} \leftrightarrow X^2\Sigma$ , 和  $C^2\Pi_{3/2} \leftrightarrow X^2\Sigma$  跃迁将产生 6 条较强的谱线, 其波长和相应的能级跃迁分别为

$$C^2\Pi_{1/2}(v=0) \leftrightarrow X^2\Sigma(v=0): 524.5 \text{ nm} \quad C^2\Pi_{3/2}(v=0) \leftrightarrow X^2\Sigma(v=0): 514.0 \text{ nm}$$

$$C^2\Pi_{1/2}(v=1) \leftrightarrow X^2\Sigma(v=0): 517.0 \text{ nm} \quad C^2\Pi_{3/2}(v=1) \leftrightarrow X^2\Sigma(v=0): 506.6 \text{ nm}$$

$$C^2\Pi_{1/2}(v=0) \leftrightarrow X^2\Sigma(v=1): 532.3 \text{ nm} \quad C^2\Pi_{3/2}(v=0) \leftrightarrow X^2\Sigma(v=1): 521.5 \text{ nm}$$

## 3. 误差理论分析

对(7)式作微分处理之后可得

$$\frac{dT}{T} = \frac{KT}{E_3 - E_1} \cdot \frac{dx}{x} \quad \text{其中设: } x = \frac{S_{F_1}}{S_{F_3}}$$

该式反映了荧光强度比值的相对误差对温度测量相对误差的影响, 温度越高, 影响越大, 并与所选择的分子对象有关,  $E_3 - E_1$  越大, 影响就越小。对于 BaCl 分子,  $E_1 = 19202.80 \text{ cm}^{-1}$ ,

$E_2 = 19592.21 \text{ cm}^{-1}$ , 取  $k = 1.380662 \times 10^{-16} \text{ erg/K}$ , 则当  $T = 1500 \text{ K}$  时;

$$\frac{dT}{T} = 2.6 \frac{dx}{x}。$$

该式表明温度测量的相对误差几乎与荧光强度比值的测量相对误差同量级。

### 三、实验装置

图 2 是本文采用的单色仪扫描荧光光谱接收装置原理图。可调谐染料激光器的输出光束

经透镜  $f_1$  聚焦到被测火焰  $F$  上, 在与激光束成  $90^\circ$  的方向上, 设置一大口径短焦距接收透镜  $f_2$ , 将来自于激光束焦点处的荧光聚焦到单色仪入射狭缝上, 在单色仪出射狭缝处设置一光电倍增管, 通过光电转换即可获得某一波长的荧光强度信号, 该信号经前置放大器放大后输入由准分子激光器同步触发的积分平均器和存储示波器处理, 同时采用高速响应的光电二极管直接对准激光束以监测激光器的输出能量变化。通过扫描单色仪, 即可获得荧光光谱。

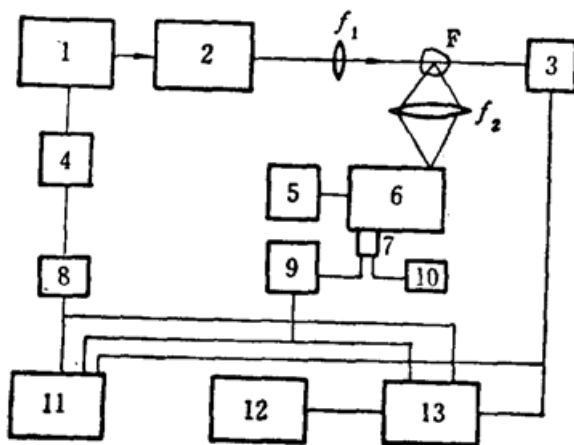


Fig. 2 Experimental set-up for LITVF technique

1—Excimer laser (EMG201); 2—Dye laser (FL3002); 3—PIN photo diode; 4—Power supply for the excimer laser; 5—Scanning contr. l of the monochrometer; 6—Monochromater (WDG 500-A); 7—Photomultiplier (RCA 6217); 8—photo coupler; 9—Pre-amplifier; 10—PMT high voltage; 11—Oscilloscope (Tek. 7934); 12—Recorder; 13—Boxcar (EG&G PARC4400)

燃烧装置是由喷雾器、混合室和燃烧头三部分构成, 该装置可通过助燃气(空气)进入时所产生的负压将被测粒子均匀地添加到火焰中。采用液化石油气/空气作为燃气, 可产生焰锥高度为 28 mm 的轴对称预混层流火焰。

由于  $\text{BaCl}$  分子在可见光范围内具有理想的光谱结构和能级结构, 因此, 选择  $\text{BaCl}$  分子作为被测粒子。将  $\text{BaCl}_2$  晶体溶于蒸馏水制成浓度为 10%

的溶液, 通过喷雾器进入燃烧头, 在高温火焰中即可形成  $\text{BaCl}$  分子。

实验中所采用的系统各部分参数如下: (a) 激光光源: 准分子激光器, 输出能量 300 mJ, 脉冲重复率 10 Hz, 染料激光器输出波长 510~530 nm, 中心波长 520 nm, 脉冲宽度 27 ns, 谱线宽度  $0.2 \text{ cm}^{-1}$ ; (b) 单色仪: 入射狭缝和出射狭缝宽度均为  $500 \mu\text{m}$ , 波长扫描速率  $0.0258 \text{ nm/s}$ ; (c) 倍增管: 阳极负载电阻  $50 \Omega$ , 倍增管高压  $-1200 \text{ V}$ ; (d) 前置放大器: 频带宽度  $0 \sim 200 \text{ MHz}$ , 电压增益 30 dB, 噪声系数小于 2.0 dB; (e) Boxcar 曲线内存长度 128 点, 时基范围  $1 \mu\text{s}$ , 细化时基 500 ns, 采样门宽 5 ns, 累加次数 50 次; f: 燃烧装置, 燃烧头内径  $\phi 10 \text{ mm}$ , 空气压力  $2 \text{ kg/cm}^2$ , 空气流量  $5.5 \text{ L/min}$ , 液化石油气流量  $0.3 \text{ L/min}$ 。

### 四、实验结果

图 3 是采用不同激发波长获得的  $\text{BaCl}$  分子的 LITVF 光谱。图 3(a)中所采用的激发

波长为 514.0 nm。在荧光光谱中,除了 514.0 nm 波长外,同时还存在着 517.0, 521.5 和 524.5 nm 波长。这证明了在高能态  $O$  上,确实存在着由于热碰撞而导致各振动能级粒子数重新分布,从而才产生了这些热助振动荧光。但由于对应各谱线跃迁的  $F-O$  因子不同,谱线的强度有明显差别。524.5 nm 谱线对应着  $O^2 \Pi_{1/2}(v=0) \leftrightarrow X^2 \Sigma(v=0)$ , 而 517.0 nm 和 521.5 nm 谱线则分别对应着  $O^2 \Pi_{1/2}(v=1) \leftrightarrow X^2 \Sigma(v=0)$  和  $O^2 \Pi_{3/2}(v=0) \leftrightarrow X^2 \Sigma(v=1)$ , 由于前者的  $F-O$  因子远大于后两者, 所以, 524.5 nm 谱线明显比 517.0 nm 和 521.5 nm 谱线强。图 3(b)、(c) 为分别采用 524.5 nm 和 517.0 nm 波长激发 BaCl 分子所得到的荧光光谱图。图 3(a)、(b) 中的热助荧光因其所对应的  $F-O$  因子不同而强度差别很大, 这将给热助荧光的强度比检测带来较大误差, 因此通过该实验, 选择了以 517.0 nm 作为激发波长, 在稳态条件下接收分别来自于  $O^2 \Pi_{3/2}(v=0)$  和  $O^2 \Pi_{1/2}(v=0)$  振动能级上的热助振动荧光谱线 514.0 nm 和 524.5 nm, 根据 LITVF 理论, 通过该两条谱线的峰值强度之比, 来求出燃烧温度。

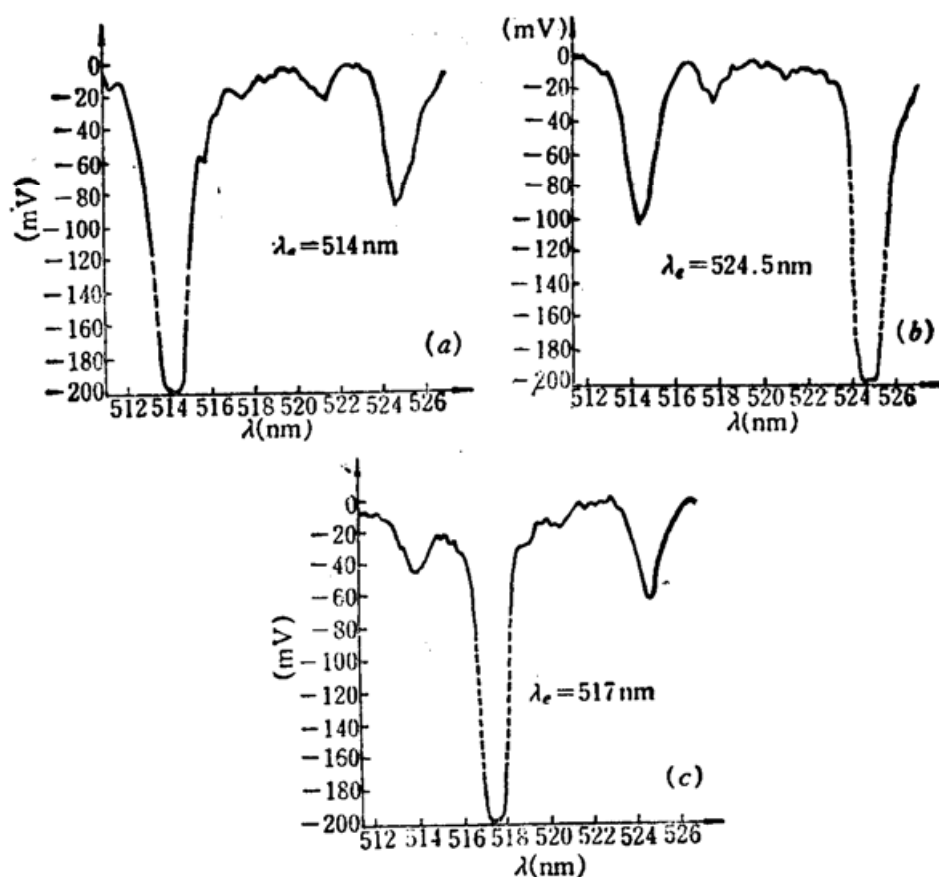


Fig. 3 LITVF spectra of BaCl at different excitation wavelengths

Table 1 Temperature of the different measuring points in the flame

$x \backslash y$	23 mm	28 mm	30 mm	35 mm	40 mm	45 mm
0 mm	N	N	1792 ± 30 K	1477 K	1317 K	1214 K
4 mm	1173 K	—	1275 K	—	—	—
8 mm	1135 K	—	1085 K	—	—	—

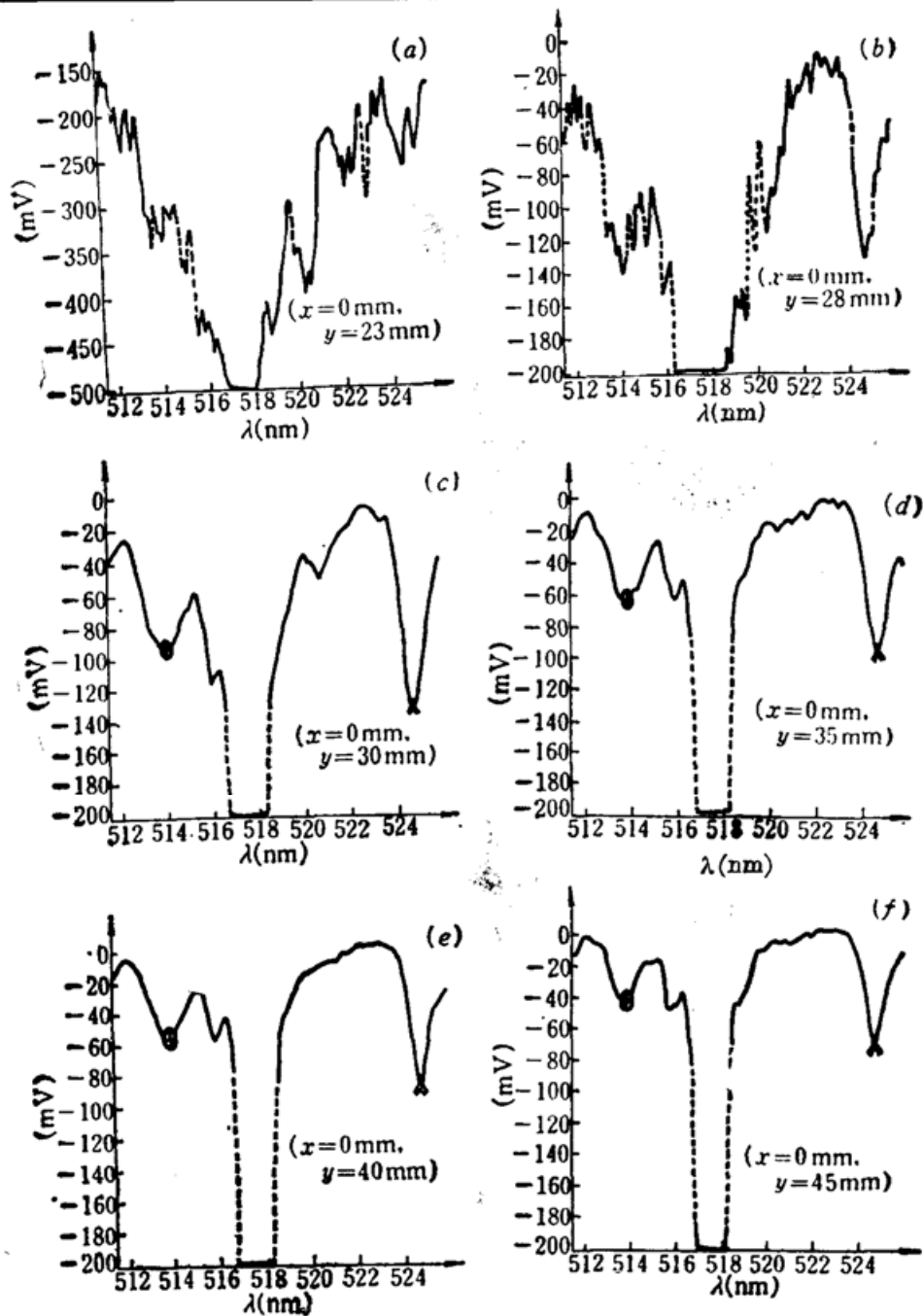


Fig. 4 LITVF spectra of BaCl for different measuring points in the flame

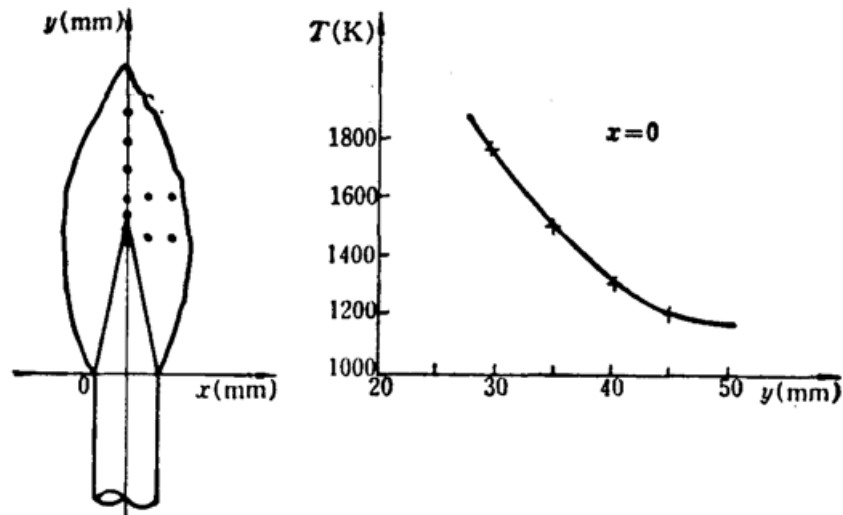


Fig. 5 Location of the different measuring points in the flame and temperature distribution along the axle

Tab'e 2 Measurements for the point of  $(x=0, y=30)$ 

No	Items <sup>s</sup>	$\frac{S_F(524.5 \text{ nm}) \text{ mV}}{S_F(514.0 \text{ nm}) \text{ mV}}$	Ratio	Temperature(K)
1		132.129/92.676	1.4257	1741
2		132.856/93.976	1.4137	1788
3		133.070/94.172	1.4131	1791
4		134.128/95/128	1.4087	1809
5		135.221/96.373	1.4032	1832
	Average value $\bar{x} = \frac{1}{n} \sum_{i=1}^n x_i$	133.4808/94.465	1.4129	1792
	Standard derivation $\sigma = \sqrt{\frac{1}{n} \sum_{i=1}^n (x_i - \bar{x})^2}$	1.08/1.233	0.0075	30

我们分别对火焰中 10 个不同位置进行了实验测量, 这 10 个点的位置示于图 5。图 4 是沿火焰对称轴上 6 个点的热助荧光光谱图。其中图(4)(a)、(b)分别对应焰锥的内部和焰锥的顶部, 由于焰锥内部温度较低, 被吸入的样品溶液不能完全干燥和融熔蒸发, 仍有大量雾滴存在, 因此背景散射噪声已将荧光信号完全湮灭, 以致无法求出温度值。通过所获得的每个点处的热助荧光光谱图, 我们得到了焰锥之外 8 个位置处的温度值, 其结果见表 1 和图 5。

在相同条件下, 我们在测量点  $(x=0, y=30 \text{ mm})$  处分别进行了 5 次独立的测量, 结果见表 2。测得该点的平均温度为 1792 K, 统计处理结果表明最大误差为  $\sigma_T=30 \text{ K}$ , 该结果与理论误差分析结果一致。

## 参 考 文 献

- 1 J.H. Bechtel, *Appl. Opt.*, **18**(13), 2100(1979)
- 2 W. K. McGregor, *Combustion Measurement*, ed. by R. Goulard, 1976
- 3 A. C. Eckbrethe, *Appl. Spectroscopy Rev.*, 1977~1978, 98
- 4 J. W. Daily, *Appl. Opt.*, **19**(19), 1963(1980)
- 5 王大地 *et al.*, *中国激光*, **19**(6), 348(1987)
- 6 J. W. Daily, *Appl. Opt.*, **21**(22), 4158(1982)
- 7 K. P. Gross, *Appl. Opt.*, **20**(12), 2153(1981)
- 8 G. Zizak, *Appl. Spectroscopy*, **38**(2), 113(1984)
- 9 D. R. Crosely, *Combustion and Flame*, **44**, 27(1982)
- 10 J. D. Winefordner, *Appl. Spectroscopy*, **35**(5), 488(1981)
- 11 J. W. Daily, *Appl. Opt.*, **19**(8), 1357(1980)
- 12 H. W. Cruse, *J. Chem. Phys.*, **60**(6), 2330(1974)
- 13 王国文, *原子与分子光谱学导论*, 北京大学出版社, 1985