

同时测量氢和氧 CARS 谱的新方法*

赵建荣 杨仕润 俞刚

(中国科学院力学研究所 北京 100080)

提要 提出一种仅需一台染料激光器即可同时测量火焰中氢和氧的 CARS 谱的新方法。取带宽为 120 cm^{-1} 、中心波长位于 580.4 nm 的 Stokes 光束与 532 nm 的泵浦光束相配合,同时测量氢扩散火焰中的氢和氧的 CARS 谱,用氢的 $S(6)$ 和 $S(5)$ 的积分强度比确定火焰中的温度并与氮的 Q 支 CARS 谱测量的温度和经过热损耗修正的热电偶测得的温度取得了相当好的一致结果。一次测出氢和氧的 CARS 谱,避免多次测量中参数的难以重复性,提高了以温度为参数来确定浓度的准确性。

关键词 氢和氧的 CARS 谱,同时测量,单染料激光器

相干反斯托克斯拉曼光谱技术(CARS)作为一种非线性光学诊断技术,经过二十几年来的发展,已取得了长足进步,并被用于多种实际燃烧系统的温度和浓度测量^[1]。国内在这方面也开展过一些研究工作^[2~5]。到目前为止,CARS 测量经常是以氮作为测试对象以确定火焰温度。这是因为火焰中一般存在有丰富的氮气,因此可得到较强的 CARS 信号;加之氮的理论 CARS 计算较成熟,容易得到可靠的温度信息。但是,它无法用于不含氮的燃烧中,如氢/氧火箭发动机,并且为测量其它对燃烧更为重要成份的浓度,则需更换染料激光器的染料,然后进行测量。除了实验的繁琐外,由于测试条件难以保证重复性,必然会给以温度为基本参数而确定的浓度造成较大的误差。为解决这一问题,在八十年代发展了多色 CARS^[1],即至少增加一台染料激光器,以同时获得温度和浓度信息,但设备昂贵和光路的复杂化则是它不可避免的缺点。在八十年代后期又出现了用一台染料激光器获得 N_2 , CO_2 和 H_2 的 CARS 信号的方法^[6],但染料激光光线宽(FWHM)要求在 200 cm^{-1} 以上。

我们根据 CARS 谱线位置及信号强度的可测性,提出用一台带宽为 100 cm^{-1} 左右的染料激光器同时测量氢和氧的 CARS 谱,用氢的 $S(5)$ 和 $S(6)$ 谱线强度比确定温度,以温度为参数即可确定氢和氧的浓度。这种方法给含氢燃料的燃烧,尤其是不含氮的氢氧火箭发动机的燃烧的测量和分析提供了一个有效的手段。

1 基本分析

CARS 是包含四波混频的非线性光学现象。当频率为 ω_p (称为泵浦光)和 ω_s (称为 Stokes 光)的两束激光与介质相互作用时,它们混频产生频率为 $\omega_{as} = 2\omega_p - \omega_s$ 的相干光,即 CARS 光

* 863-2-2 专题支持项目。

收稿日期: 1996-10-03; 收到修改稿日期: 1996-12-30

束,这种混频对介质中所有的成份都将出现,但只有当 $\omega_p - \omega_s$ 趋近该分子的拉曼频率(ω_R)时,CARS 信号才会大大增强,成为共振 CARS 信号,其功率可写成^[7]

$$P_{AS} \propto P_p^2 P_s |\chi^{(3)}|^2 \tag{1}$$

其中, P_p 和 P_s 分别为泵浦和 Stokes 光束的功率,介质的第三级电极化率为

$$\chi^{(3)} = \chi_R + \chi_{NR} \tag{2}$$

χ_R 为共振贡献, χ_{NR} 为由于电子和远离共振产生的非共振贡献。因此,CARS 功率的大小及线型(功率随频率的变化)的计算归结为 $\chi^{(3)}$ 的计算。 $\chi^{(3)}$ 粗略地与粒子数密度成正比,与温度的关系则体现在正比于上下能级玻耳兹曼聚居因子之差(详细情况可参阅文献[7])。这样通过计算结果与实验 CARS 谱的拟合,可以确定介质的温度和克分子浓度。

如上所述,以氮为对象的 CARS 测试技术是经常用于确定火焰温度的。因为它的分子常数十分精确,所以计算结果更为可靠。计算表明,当其浓度高于 20% 时(一般都是满足的),其 CARS 线型基本与浓度无关^[8],因而线型仅依赖于温度。这样,用计算和测量的 CARS 谱相拟合就可以准确地定出温度,然后以温度为参数再确定感兴趣成份的浓度。

其实,氢是很好的测温对象。因为它的转动常数非常大,约为氮的 30 倍,使得它的振转谱线或转动谱线有较大距离,易于测量和分析。根据上述简单的理论分析,两支 CARS 谱线强度比可消除数密度的影响,即只依赖温度而变化。这样,只要我们能同时获得两支氢的谱线,即可确定火焰温度。氧是燃烧中必不可少的分子,氧浓度的确定对分析燃烧状况是非常重要的。而氧的拉曼位移 $\omega_R = 1556 \text{ cm}^{-1}$,所以我们选择了氢的 $S(5)$ ($\omega_R = 1447 \text{ cm}^{-1}$) 和 $S(6)$ ($\omega_R = 1637 \text{ cm}^{-1}$) 作为测试谱线,就可同时测得氧的 CARS 谱。由于 $S(5)$ 的核自核简并为 3, $S(6)$ 的为 1,在同样的泵浦条件下 $S(5)$ 的谱线强度将为 $S(6)$ 的 9 倍。我们可以选择 Stokes 激光中心波长略向长波移动,以增强 $S(6)$ 的强度,而用其短波方向较弱的尾翼去激发 $S(5)$, 这样用 FWHM $\sim 100 \text{ cm}^{-1}$ 的宽带 Stokes 激光也能得到较好的信号,降低了对染料激光的要求。

2 实验与结果

实验装置如图 1 所示。脉冲重复率为 30 Hz 的 YAG 激光器(Spectra-Physics, GCR290-30) 输出 1.06 μm 的近高斯激光束,倍频后入射到分光镜 BS,透射部分(300 mJ)用来泵浦染料激光器(Spectrum Master, HD-500B)。染料液体为 $1 \times 10^{-4} \text{ mol}$ 浓度的 R590 和 $1.5 \times 10^{-5} \text{ mol}$ 浓度的 R610 的甲醇溶液,得到 30 mJ,中心波长为 580.4 nm (17230 cm^{-1}),FWHM 为 4.0 nm

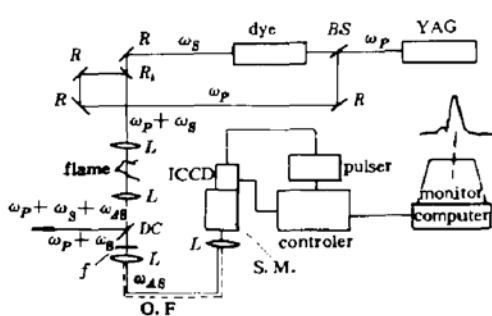


图 1 USED CARS 实验框图

Fig. 1 Schematic diagram for USED CARS experiment

(120 cm^{-1}) 的激光束作为 ω_s 。经分光镜 BS 反射的 30 mJ 的 532 nm 激光束 (ω_p) 经过延时光路与 ω_s 同时到达中心有 $\phi = 4 \text{ mm}$ 孔的全反镜 R_A 。 R_A 有两个作用:(1)人为地使高斯光束 ω_p 形成环状光束以满足 USED CARS^[8] (Unstable-resonator Specially Enhanced Detection CARS) 相位匹配要求;(2)保证了从孔中穿过的 ω_s 和被反射的 ω_p 均有优于普通双色镜的透射率和反射率,并且适用于测量不同介质所需要的不同 ω_s 。 ω_p 和 ω_s 经焦距为 20 cm 的聚焦镜 L_1 和与之共焦的收集透镜 L_2 后,通过双色镜 DC 和干涉滤光片 f 被

光纤收集,送入配有 2400 Line/mm 的全息光栅的光谱仪 (SPEX- 500M), 然后被 OMA4 (由 ICCD 1152MG-E, 控制器 ST-130 和门脉冲发生器 FG-100 组成, 均为 Princeton Instruments 产品) 记录并存入微机中, 为提高 USED CARS 的空间分辨率, 在干涉滤光片前插入一个空间滤波器, 可获得 5 mm 的纵向分辨率, 体积分辨率约为 0.2 mm³。

氢气由 2×12 (mm) 的扁平喷嘴喷出, 流量为 180 mm³/s。限于光路和喷嘴升降装置的限制, 我们仅测量了从喷嘴向上 25 mm 的 CARS 谱。图 2 表明了不同位置测量的 H₂ 和 O₂ 的 CARS 谱。为了验证结果的可靠性, 我们也测量了 N₂ 的 CARS 谱, 并与理论谱拟合以判定温度。

为了由 H₂ 的 CARS 谱判定温度, 我们移植了美国 Sandia 国家实验室的 CARS 计算程序, 计算了氢的 S(6)/S(5) 的积分强度比与温度的关系, 如图 3 所示。理论与实验相比较就可以确定温度。由氢和氮 CARS 谱得到的温度结果示于图 4, 图 4 中也同时给出了经热损耗修正的热电偶测得的温度结果。可以看出, 三者的平均误差不大于 10%, 一致性是令人满意的。

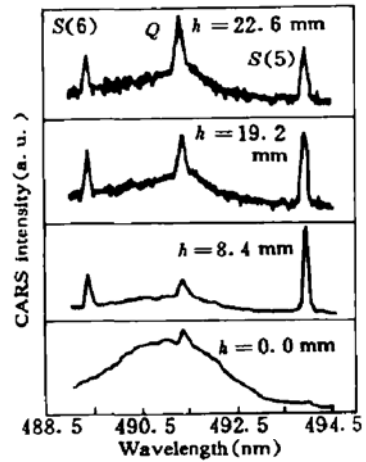


图 2 氢/氧扩散火焰中沿喷嘴中心线不同高度位置的氢和氧的 CARS 光谱

Fig. 2 CARS spectra of H₂ and O₂ in a H₂/air diffusion flame at different heights above the nozzle along the centreline

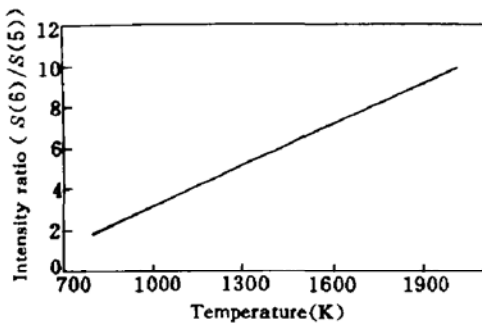


图 3 氢 S(6) 和 S(5) 理论强度比与温度的关系
Fig. 3 The relationship of the calculated S(6)/S(5) of H₂ with temperature

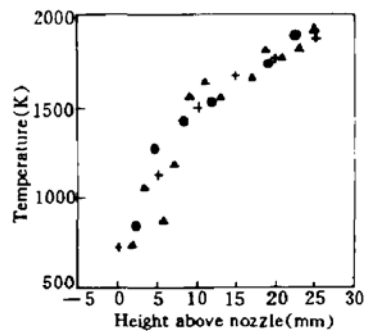


图 4 用氢的 S(6) 和 S(5) 强度比(●)、氮 Q 支 CARS 光谱(▲)及热电偶(+)在喷嘴中心线不同高度位置测量的温度

Fig. 4 The comparison between temperatures obtained from S(6)/S(5) of H₂ (●), Q-branch of N₂ (▲) and a corrected thermocouple (+)

3 讨 论

由于宽带染料激光束的能量随频率的分布接近高斯线型, 所以对于氢的 S(5) 和 S(6) 和氧的 Q 支 CARS 谱, ω_s 具有不同的强度。为消除不同强度的 ω_s 对 CARS 强度造成的影响, 一般地是用反映染料激光线型的非共振背景信号去归一 CARS 信号。我们没有特意另建一套光路收集非共振信号, 幸运的是由于在喷嘴处温度较低, 仅显示有极弱的 S(5) 线和经扩散进入氢气流中的氧的 CARS 谱叠加在极强的非共振背景上, 这可在图 2 ($h = 0.0$ mm) 中看出。测得的信

号是 6000 个脉冲信号的叠加,而 15 个信号的叠加的染料激光线型已趋于稳定^[9],可以相信,经 6000 个脉冲信号叠加的作为染料激光线型的映像的非共振 CARS 线型是相同的,可以用来对其它的测量结果进行归一以得到真实的强度。

测量氮 CARS 的染料激光波长位于 607 nm 处,恰好处于激发基带与第一热带的 Stokes 波长中间,所以在起作用的 Stokes 光谱区,其强度变化很小,加之采用的是线型拟合确定温度(计算 CARS 线型时已考虑了染料激光线型的影响),所以,不必用非共振背景归一即可得到满意的结果。需要指出的是,在 $h < 5.8$ mm,氮的 CARS 热带极弱,而难以与非共振背景区分,所以仅能用基带做线型拟合以确定温度。因此准确度较低。由于火焰的摆动,必然会导致数据点的略微分散(氮的 CARS 信号是 1200 个脉冲的叠加,而氢和氧的则是 6000 个脉冲的叠加)。

图 2 中并未看到氧的热带($v = 1 \rightarrow 2$),这是因为氧浓度低,信号弱,以至于热带被非共振背景淹没。但由氧的基带($v = 0 \rightarrow 1$)信号随高度相对于非共振背景逐渐增强,可定性地判定氧的浓度在逐渐增加。对于氢,问题就复杂得多。因为 $S(5)$ 和 $S(6)$ 的强弱强烈地依赖于温度,并且完全不能代表氢的总信号强度,所以,必须有完整的理论计算结果才能确定浓度。

由 CARS 谱确定浓度的准确性,很大程度上依赖于理论计算中对非共振背景的估价^[10]。氢在燃烧中形成了大量的水,而水的非共振极化率是 H_2 、 O_2 或 N_2 的 2 倍左右,如何估计水在各位置的含量是问题症结所在。氢和氧的全部 CARS 计算程序尚未完成,故目前还不能由测量的 CARS 谱来定量地确定它们的浓度,只从实验角度解决了同时测量温度和氢、氧浓度问题。

参 考 文 献

- 1 Eckbreth A. C., Nonlinear Raman spectroscopy for combustion diagnostics. *J. Quant. Spectrosc. Radiant. Transfer*, 1988, 40(3): 369~383
- 2 徐兆顺,李郁芬,金耀根等. 用 CARS 技术测量氮气温度的初步研究. 光学学报, 1984, 4(4): 325~330
- 3 王大地,蒋占魁. 火焰中 N_2 分子 CARS 谱及温度测量. 光学学报, 1986, 6(11): 1043
- 4 王庆宇,金耀根等. CARS 技术测量煤气/空气火焰温度的实验研究. 中国激光, 1987, 14(11): 694
- 5 赵建荣,李春金,孙树兰. 宽带 CARS 技术用于气体温度测量. 中国激光, 1990, 17(3): 163
- 6 Yueh F. Y., Beiting E. S., Simultaneous N_2 , CO and H_2 multiplex CARS measurements in combustion environments using a single dye laser. *Appl. Opt.*, 1988, 27(15): 3233
- 7 Hall R. J., CARS spectra of combustion gases. *Combust. Flame*, 1979, 35: 47
- 8 赵建荣,李春金. USED CARS 测量乙炔/空气火焰的温度分析. 激光技术, 1993, 7(3): 131
- 9 赵建荣,俞刚等. 宽带 USED CARS 技术用于超音速燃烧温度测量. 推进技术, 1997, 18(3): 108
- 10 Eckbreth A. C., Hall R. J., CARS concentration sensitivity with and without nonresonant background suppression. *Comb. Sci Techn.*, 1981, 25: 175

A New Method of Simultaneous H_2 and O_2 CARS Measurement

Zhao Jianrong Yang Shirun Yu Gang

(Institute of Mechanics, Chinese Academy of Sciences, Beijing 100080)

Abstract A new method of simultaneous H_2 and O_2 CARS measurement in a H_2 /air diffusion flame using a single dye laser was developed. The integral intensity ratio of $S(6)$ and $S(5)$ of H_2 was utilized to determine the temperature. The agreement between temperatures measured by this new method and the conditional N_2 CARS was satisfactory. Because the CARS of H_2 and O_2 measured simultaneously, this method presented a possibility that their concentration and flame temperature will be obtained in one run.

Key words H_2 and O_2 CARS, simultaneous measurement, single dye laser