

用 CARS 技术测量氮气温度的初步研究

徐兆顺 李郁芬 金耀根 董耕发
(复旦大学物理系)

提 要

建立了测量气体温度的 CARS(相干反斯托克斯喇曼光谱)装置,进行了氮气温度的初步研究。温度的确定采用将实测谱与计算谱对比的近似方法。

温度是燃烧研究中最重要参数,精确地测量温度的空间分布对于了解并控制燃烧过程是十分必要的。常规的测温技术由于探头的介入会破坏燃烧体系温度场的原来分布,而非接触式的光学测温手段可作为常规测温的重要补充。利用自发喇曼散射作火焰远距离点探测很早就引起人们的重视,但是由于它的信号微弱及非相干性,一般只限于相当“干净”的火焰研究。由于许多实际燃烧体系中往往混有大量烟灰,炽热微粒发出的杂散光将掩盖喇曼信号。而 CARS 技术具有高转换效率和输出信号,以及象激光一样的相干特性,故收集效率高,背景干扰小,且易使信号与入射光束在空间分离,特别适用于有光亮背景的燃烧过程的温度测量^[1,2]。各类新颖 CARS 技术的出现能适应复杂燃烧过程诊断所提出的空间分辨率和时间分辨率的要求。例如采用交叉光束方法(称为 BOX CARS)^[3]能进行空间微区点探测,获得温度场的空间分布;单脉冲多道 CARS(multiplex CARS)技术^[4]能有效地用于燃烧过程动力学的研究。因此, CARS 测温技术可为改进燃烧室设计,提高燃料燃烧效率,节约能源等方面提供有价值的依据。

一、原 理

气体 CARS 谱的轮廓形状取决于分子振转能级上粒子布居数的分布,而这一分布又与体系的温度有关。这就是 CARS 光谱测温方法的基础。

CARS 过程是一种非线性四波混频的相干喇曼过程。将频率为 ω_p (泵浦光束)和 ω_s (斯托克斯光束)的两束激光照射样品,当调谐 ω_s 至 $\omega_p - \omega_s = \omega_{v,J}$ (样品的喇曼频移)时,就可得到强的 CARS 信号 ω_A 。信号谱的轮廓形状决定于三阶非线性极化率 $\chi^{(3)}$ 模的平方:

$$P_{\text{CARS}} \propto |\chi^{(3)}|^2 P_p^2 P_s, \quad (1)$$

式中 P 代表功率; $\chi^{(3)}$ 可由半径典模型推得^[5]:

$$\chi^{(3)} = \chi_{NR} + \sum_{v,J} \frac{2Nc^4}{\hbar\omega_s^4} \left(\frac{d\sigma}{d\Omega} \right)_{v,J} \frac{\omega_{v,J} A_{v,J}}{\omega_{v,J}^2 - (\omega_p - \omega_s)^2 - i2\Gamma(\omega_p - \omega_s)}, \quad (2)$$

式中 χ_{NR} 为极化率的非共振部分; $(d\sigma/d\Omega)_{v,J}$ 为自发喇曼散射截面; 下标 v, J 为振转能级

相应的量子数; i 为虚数; Γ 为喇曼线宽的半峰值半宽度(HWHM)*; N 为样品中待测成份的总粒子数; $\Delta_{v,J}$ 为跃迁上下能级出现粒子几率的差。因此 $N \cdot \Delta_{v,J}$ 即为 Q 支跃迁上下能级粒子数差值

$$N\Delta_{v,J} = N_{v,J} - N_{v+1,J} \quad (3)$$

在体系处于热平衡时, 振转能级上的粒子数满足波尔茨曼分布

$$N_{v,J} = N(2J+1)g_I \exp[-E_{v,J}/kT]/Q_v Q_r \quad (4)$$

式中 g_I 是核自旋统计权重因子; $E_{v,J}$ 为跃迁初能级的能量; Q_v 、 Q_r 分别为振动和转动配分函数^[6]; T 是体系热平衡时的温度, 即体系的宏观温度。

(2)、(3)、(4)式是计算 CARS 理论谱即 $|\chi^{(3)}|^2$ 的主要公式, 这些公式中的参数仅涉及被测体系所处的状态。由(1)式可知, 实验获得的 CARS 谱除了决定于 $|\chi^{(3)}|^2$ 外, 还需考虑入射激光束 $P_p^2 P_s$ 的影响。当激光线宽不是远小于样品的喇曼线宽 Γ 值时, 它将对谱线产生如下的卷积展宽影响^[2]:

$$P_{\text{CARS}}(\omega) \sim \int_{-\infty}^{\infty} d\omega_p P_p(\omega_p) \int_{-\infty}^{\infty} P_p(\omega - \delta) P_s(\omega_p - \delta) \cdot |\chi(\delta)|^2 d\delta, \quad (5)$$

其中 $\delta = \omega_p - \omega_s$ 。根据卷积的数学含义, Shaub^[7] 给出一个简便的求和公式, 当 ω_p 线宽足够窄时, 可仅考虑 ω_s 的展宽影响为

$$|\chi_k^{(3)}|^2 = \left| \sum_j (\chi'_j + \chi_{NR}) g_{k-j} \right|^2 + \left| \sum_j \chi''_j g_{k-j} \right|^2, \quad (6)$$

其中 χ' 和 χ'' 分别是 $\chi^{(3)}$ 共振部分的实部和虚部, χ_{NR} 仍指非共振部分(是一实数), g_{k-j} 是 ω_s 能量的高斯函数

$$g_{k-j} = \exp \left\{ - \frac{[(\omega_n - \omega_s)_k - (\omega_p - \omega_s)_j]^2}{(\Delta\omega_s)^2} \right\}. \quad (7)$$

本文将采用(6)式进行卷积以计算 CARS 理论谱。

从实测谱提取温度信息的常用方法是用实测谱与理论谱的对比符合法或进一步用拟合法求得温度值, 也可从实测谱的轮廓斜率求得温度^[8], 或用转动峰强度的比求得转动温度和振动带面积的比以及振动温度等等^[9,10]。

二、谱线的理论计算

根据(1)~(7)式计算氮气的 CARS 谱理论, 作了以下几点近似: (1) 考虑氮气的 χ_{NR} 比共振部分小几个数量级, 可以略去不计; (2) 认为不同 J 值的转动峰以及在不同温度下, 其喇曼线宽 Γ 值相差不大, 暂取作相同, 文献中多数用 $0.05 \sim 0.07 \text{ cm}^{-1}$ (1 大气压下); (3) Q 支光谱的喇曼散射截面 $(d\sigma/d\Omega)_{v,J}$ 是 J 的缓变化函数, 计算中视作与 J 无关, 这样仅需考虑散射截面与 v 的关系, 即 $(d\sigma/d\Omega)_v$ 正比于 $(v+1)^{[1,2]}$ (v 是跃迁初能级振动量子数); (4) 计算时, 略去跃迁上能级粒子数。

对于氮气等双原子分子, (2)式中的喇曼频移 $\omega_{v,J}$ (用 cm^{-1} 单位), 可由跃迁能级相应的谱项公式推得:

* 本文中激光线宽和喇曼线宽均指半峰值半宽度(HWHM)。

$$\omega_{v,J} = \tilde{\nu}_{v \rightarrow v+1} - (B_v - B_{v+1})J(J+1), \quad (8)$$

计算中氮气的主要光谱常数取自 D. A. Long^[11] 给出的数据: 振动能级波数差 $\tilde{\nu}_{0 \rightarrow 1} = 2329.92 \text{ cm}^{-1}$; 转动常数差 $B_0 - B_1 = 1.7384 \times 10^{-2} \text{ cm}^{-1}$; (4) 式中 g_1 在 J 为偶数和奇数时分别等于 6 和 3。(2) 式中对 J 累加须视具体情况取 50 项甚至 100 项以上。

图 1 和图 2 分别是室温 ($t=20^\circ\text{C}$) 和高温 ($t=1000^\circ\text{C}$) (在各图中标定条件下) 的 N_2 CARS 谱的计算结果。这些谱图直观地表明了被测体系的温度及压力(通过 Γ 值)和激光线宽卷积这三者是决定 CARS 谱线形状变化的主要因素。

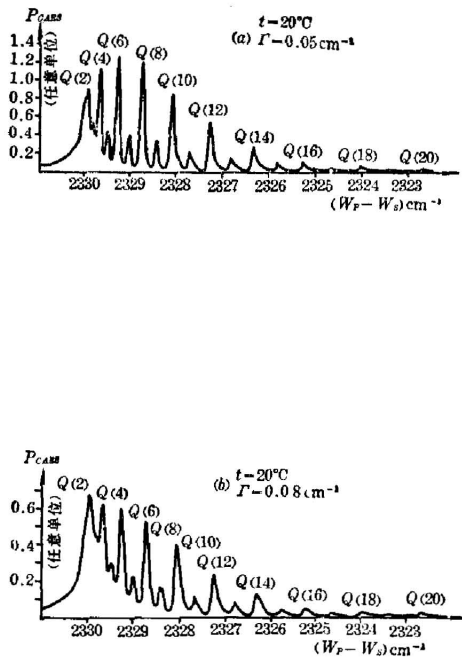


图 1 20°C 的氮气 CARS 计算谱

Fig. 1 Calculated N_2 CARS spectra at 20°C

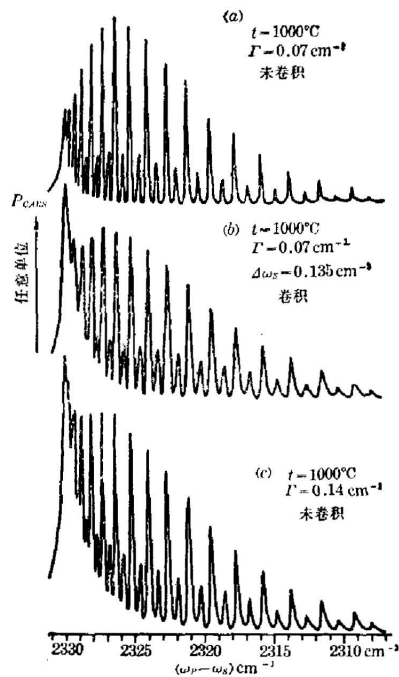


图 2 1000°C 的氮气 CARS 计算谱

Fig. 2 Calculated N_2 CARS Spectra at 1000°C

对比图 1 和图 2 可见, 当温度升高时, 由于转动激发态的粒子布居数上升, 高 J 值转动峰相对强度增大。进一步的分析表明当温度高达一定值时, 第一振动激发态将获得可观的粒子数, 而使振转谱中的“热带”开始变得明显, 并随温升而逐渐增强。

体系的喇曼线宽 Γ 值主要取决于压力加宽的程度。在一定的压力范围内, 体系的 Γ 值随压力线性增大^[12]。图 1(b) 和图 2(c) 表明当体系的 Γ 值增大, 即转动峰的半宽度增大时, 邻近谱线之间的相干叠加增强, 特别是最密集的低 J 值转动峰之间的叠加效应最强, 而使 $Q(2)$ 支和 $Q(4)$ 支之间的峰谷趋于淹没且相对强度上升至最大。

图 2(b) 的卷积采用 (6) 式, 计算时取 ω_p 为严格单色, ω_s 高斯型线宽为 0.135 cm^{-1} 。图 2(c) 为将 Γ 值适当增大后的计算谱。对比图 2(b) 和 (c) 可知, 卷积影响在效果上也可理解为对转动峰的展宽, 即定性地说: CARS 谱受激光线宽卷积展宽的影响与增大 Γ 值的影响有相同的趋势, 但程度有所不同。基于这一结果, 本文尝试以增大 Γ 值模拟激光线宽对 CARS 谱的影响, 从而提出一种从 CARS 实测谱精定温度的简化方法。

三、实验与结果

按 CARS 过程的动量守恒要求,各边束波矢 k 之间要满足相位匹配条件:

$$k_A = k_{P1} + k_{P2} - k_S$$

才能使信号转换效率达到最大。凝聚态介质的色散都比较大,要实现相位匹配,入射束之间需保持一定的匹配角。气体介质的折射率在不同频率时均近似为 1 (除很高气压外),光束可实现共线匹配,亦可采用箱式交叉匹配方式 (BOX CARS)。

气体介质的 CARS 实验与凝聚态介质的实验相比,由于气态粒子密度低,而且喇曼线宽比较窄(常压下为 0.1 cm^{-1} 量级),对实验选用的激光器性能提出较高的要求。我们建立的实验装置(详见文献[13])是以一台电光调 Q 的脉冲 Nd:YAG 激光器倍频输出作 CARS 的泵浦光束($\omega_{P1} = \omega_{P2} = 5320 \text{ \AA}$),激光线宽 $\Delta\omega_P = 0.25 \text{ cm}^{-1}$ (HWHM)。以若丹明 B 与若丹明 640 混和溶液产生的可调谐染料激光经放大后作斯托克斯光束 ($\omega_S \sim 6073 \text{ \AA}$),线宽 $\Delta\omega_S = 0.14 \text{ cm}^{-1}$ 。被检测对象(气体样品)选择空气中的氮气,因为氮是空气中燃烧体系的主要成份,而且氮气不参与燃烧,所以用 CARS 方法测量空气中燃烧体系各点温度时,通常是靠测量氮气的 Q 支振转光谱来实现的。

气体 CARS 实验的相位匹配方案见图 3,其中(a)图为共线匹配;(b)图为箱式交叉匹配,匹配角取 $\theta = 1^\circ 8'$, $\alpha = 1^\circ$, CARS 信号以 $\phi = 0^\circ 53'$ 方向出射。两种几何配置测得的 CARS 谱见图 4。氮气的 g_r 在 J 为奇偶时相差一倍,因此奇 J 峰强度是偶 J 峰的 1/4。图 4(a)顶部是染料激光在调谐时经 F-P 标准具后透射光强的扫描曲线,作为光谱图横标的频率尺度。

据此频率尺度或根据 (8) 式求得转动谱线频率间隔的变化规律,即可定出各转动峰对应的

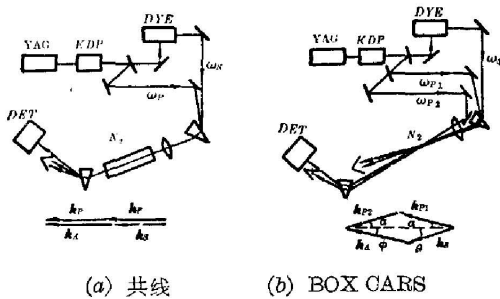


图 3 CARS 实验装置和相位匹配示意图
Fig. 3 Schematic diagram of CARS experimental arrangement and phase-matching approaches

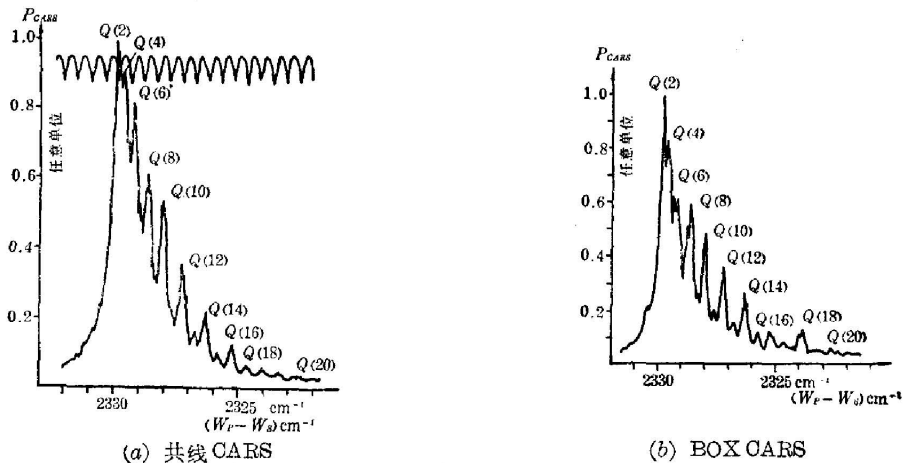


图 4 室温空气中氮气 CARS 实测谱
Fig. 4 Experimental CARS spectra of N_2 in laboratory air

J 值。

图 4(a)与(b)谱线轮廓相同,说明光束匹配方式不影响 CARS 谱线形状。共线光路在实验上调整方便,相互作用区长,则有利于获得强的 CARS 信号,作空间均匀稳定分布的气体分子光谱通常采用共线匹配。但在燃烧诊断方面,共线无法提供满意的纵向(光束行进方向)空间分辨率。BOX CARS 可实现微区点探测,仅要求具有较强的激光光源才能在测高温体系时获得足够强度的 CARS 信号,且在实验上要有三束激光分别以严格的匹配角入射,调整比较复杂。本文在测温中采用的是综合上述两种光路特点的两束光小角度交叉入射方式。

本实验所测的空气中的氮气,以一个长 30 cm、内径 4 cm 的管式炉加热,两端用平板光学玻璃片隔热。由于加热炉较长,炉腔中心段温度梯度很小,因此在测试中可能采用空间分辨率较低的方法测量中心段的温度。鉴于上述具体测试对象,本文采用 ω_p 、 ω_s 两束光小角度(0.6°)交叉入射方式,这样虽然由于相位失配而牺牲了转换效率,但却可换取合适的纵向空间分辨率。这种光路配置只需两束入射光束,使实验中的装置调整工作大为简化,而空间分辨率又能合乎测试要求。实验所得的 CARS 谱见图 5(a),谱上标明的温度值 500°C 和 835°C 是置于炉腔中被测点附近的 Ni-Cr/Ni-Al 热电偶测量值。测量时未测得“热带”,理论计算也表明温度低于 1000°C 时,“热带”不会明显出现,因此实测与计算图中均未给出“热带”。我们采用前面介绍的对比符合法,由(1)~(4)式取不同的 Γ 值和不同的温度 t 值,借助计算机获得各种不同 Γ 和 T 组合下理论计算的 CARS 谱,对应地示于图 5(b)。图 5(b)计算时 $t=500^\circ\text{C}$, $\Gamma_{\text{HWHM}}=0.15\text{ cm}^{-1}$ 。

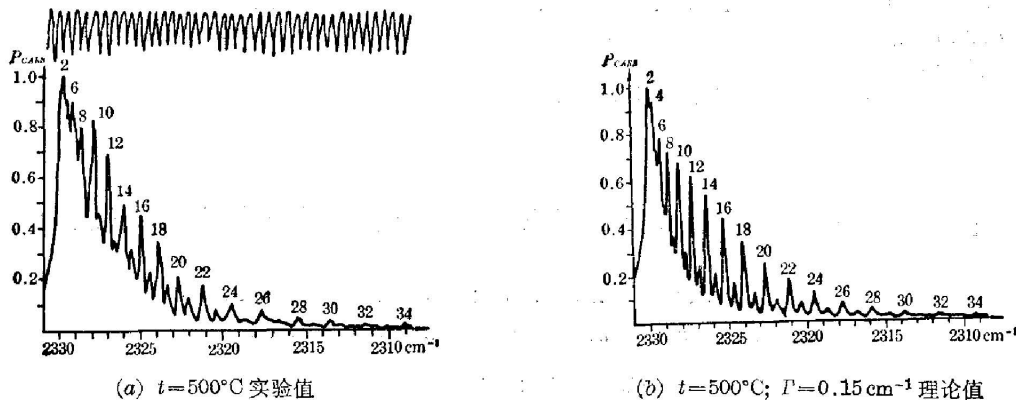


图 5 500°C N_2 CARS 实测谱与计算谱(适当增大 Γ)的比较

Fig. 5 Comparison of experimental (500°C) and calculated (with Γ properly enlarged) N_2 CARS spectra

应该说明, N_2 在常压下的 Γ 值约为 $0.05\sim 0.07\text{ cm}^{-1}$ (HWHM), 而本实验的两束激光线宽 ($\Delta\omega_p=0.25\text{ cm}^{-1}$, $\Delta\omega_s=0.14\text{ cm}^{-1}$) 均大于 Γ 值, 激光线宽对谱线的卷积展宽应是明显的。根据图 2 的计算结果及前面的讨论, 在人为增大 Γ 值而未经过卷积的理论谱中找到与实测谱相近的谱, 其对应的温度与热电偶测量的温度值有一定的偏差是不足为怪的。对此偏差的规律性尚需作进一步的研究。这种方法的试验, 特别是在不需要高精度的高温测量中, 作者认为用调整 Γ 值从而省去卷积计算步骤的近似作法是可行的。

四、结 论

本文给出了采用 CARS 光谱技术测量空气中氮气温度的实验和理论计算结果。利用已建立的实验装置,在温度梯度不大的场合,用两束激光小角度交叉入射的方式是可行的。在对高温体系作粗略温度测量时,用增大 T 值模拟激光线宽对 CARS 谱的卷积展宽的影响,可大大简化运算过程,由此所得的计算谱与实测谱对比,符合所获体系温度值同热电偶指示值相近。在要求精确测温的场合,计算上必须进行卷积运算,且需应用拟合法调整各参数从而获得被测体系的温度值。

参加本工作的还有钱士雄同志。

参 考 文 献

- [1] L. P. Goss *et al.*; *AIAA paper* 80-1543, (AIAA 15th Thermophysics Conference, Snowmass, Colorado, July 1980).
- [2] R. J. Hall; *Combustion and Flame*, 1979, **35**, No. 1, 47.
- [3] A. G. Eckbreth; *Appl. Phys. Lett.*, 1978, **32**, No. 7 (1 Apr), 421.
- [4] W. B. Roh *et al.*; *Appl. Phys. Lett.*, 1976, **29**, No. 3 (Aug), 174.
- [5] W. M. Tolles *et al.*; *Appl. Spectrosc.*, 1977, **31**, No. 4 (Jul/Aug), 253.
- [6] Gerald W. King; *«Spectroscopy and Molecular Structure»*, (N. Y. Holt Rinehart & Winston, 1964) 168.
- [7] W. M. Shaub *et al.*; *Appl. Spectrosc.*, 1979, **33**, No. 3 (May/Jun), 268.
- [8] F. Moya *et al.*; *AIAA paper* 76-0029, (AIAA 14th Aerospace Sciences Meeting, 1976).
- [9] J. W. Nibler *et al.*; *Opt. Commun.*, 1976, **18**, No. 3 (Aug), 371.
- [10] Lajos Rimai *et al.*; *IEEE J. Quant. Electron.*, 1981, **QE-17**, No. 12 (Dec), Part 2, 154.
- [11] D. A. Long; *«Raman Spectroscopy»*, (N. Y. McGraw-Hill International Book Company, 1977).
- [12] 徐兆顺; *«复旦大学研究生毕业论文»*.
- [13] 金耀根等; *«中国激光»*, 1984, **11**, No. 1 (Jan), 24.

Preliminary investigation on N_2 thermometry by CARS technique

XU ZHAOSHUN LI YUFEN JIN YAOPEN AND DONG GENFA

(Department of Physics, Fudan University, Shanghai)

(Received 8 September 1983)

Abstract

Experimental arrangement for CARS (Coherent anti-Stokes Raman Spectroscopy) thermometry has been established and preliminary results on N_2 temperature measurement have been obtained. An approximate method for temperature determination by comparing the experimental and calculated CARS spectra was demonstrated.