

火焰中 N_2 分子 CARS 谱及温度测量

王大地 蒋占魁
(吉林大学物理系)

提 要

本文实现了对乙炔/空气火焰中 N_2 分子 CARS 谱的测量,同时也进行了 N_2 分子 CARS 谱的理论计算,通过实验测量与理论计算比较,确定了火焰的温度。其结果与我们用 OH 基荧光方法测量的结果基本符合。

一、引 言

相干反斯托克斯喇曼散射(CARS)光谱法,以它高信号强度,背景抑制的有效能力和高的时、空分辨率作为燃烧过程的诊断手段,一直为人们所重视。一些综述性文章相继发表^[1,2]。自从 Maker 和 Terhune^[3]在1964年发现 CARS 现象以后,Pealat, Taran 和 Moya 等人^[4,5]成功地把 CARS 应用于燃烧环境的探测中,对火焰中的多种成分及温度进行了测量。Eckbreth, J. Hall 等用 Boxcars 和 Folded Boxcars 方法,提高了 CARS 的空间分辨率,并通过用 CARS 理论的计算谱和实验测量谱相拟合的办法,精确地测量了火焰的温度^[6]。复旦大学的徐兆顺等人^[7]用 CARS 方法测量了热管炉的温度。但由于温度在 1000 K 以下,所以没有观察到 N_2 分子 CARS 谱的“热带”。本文用自制的 YAG 倍频激光器(532nm)及其泵浦的染料激光器(607nm)测量了乙炔/空气火焰的 CARS 谱,并按 CARS 理论编排了计算程序,用计算机计算出理论 CARS 谱与实验谱拟合方法,确定了火焰的温度。

二、实 验 装 置

实验装置如图1所示。Nd:YAG 脉冲激光器倍频输出(532nm),脉冲能量 40mJ,脉冲宽度 13ns,用它泵浦可调谐染料激光器(R610染料),在 607nm 附近输出 6mJ 作为斯托克斯(Stokes)光。YAG 倍频后剩余的 $1.06\mu\text{m}$ 基波(线宽 0.1cm^{-1})经分束片 BS_1 分出后,由 LiIO_3 晶体再次倍频产生 23mJ 绿光,并以它作为实验的泵浦光 ω_p ,经过延迟后由分束片 BS_2 与斯托克斯光作共线混合,混合处两束光的直径约为 3mm。紧靠着分束片放置透镜 L_1 ,使光束在火焰中心会聚(最小直径约为 0.4mm)。预混合的乙炔/空气在燃烧室喷口产生平面型火焰(混合比为 1:6)。在火焰中, N_2 分子产生的 CARS 光经棱镜分光后,通过滤色片(F_1, F_2)、光阑(A_1),进入 0.5m 光栅单色仪,以便有效地滤掉杂光。由 M-12FC 51

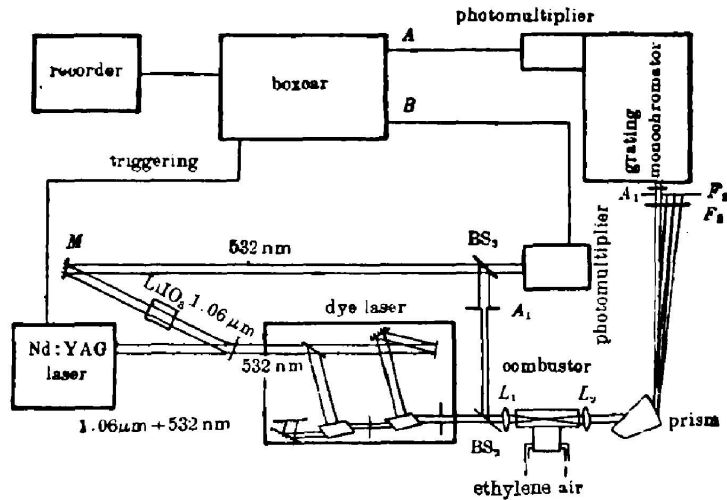


Fig. 1 Experimental arrangement of CARS apparatus

型光电倍增管把 CARS 光转为电信号送至 Boxcar 积分器 A 通道。从分束片 BS_2 分出一小部分激光, 由另一光电倍增管接收送至 B 通道, PARC 162 平均器以 A/B 横式输出, 以便尽可能消除激光功率起伏的影响, 通过记录仪得到 CARS 谱。

三、CARS 谱的测量

首先我们测量了室温空气中 N_2 分子的 CARS 谱(按上图所示的装置)。当没有点燃火焰时, 在两束光的会聚点处产生很强的 N_2 分子的 CARS 光, 以致在单色仪出口处可以用肉眼看到很亮的蓝光。染料激光器从 6065 \AA 扫描到 6075 \AA 记录了室温空气中 N_2 的 CARS 谱, 如图 2 所示。从谱中可看到转动结构基本上不能分辨出来, 当然也没有“热带”出现。

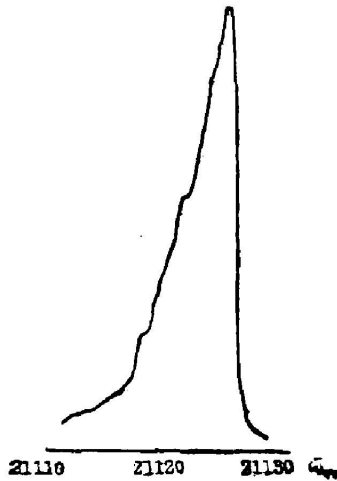


Fig. 2 CARS spectrum of N_2 at room temperature

其次我们测量了乙炔/空气火焰中氮分子的 CARS 谱。激光扫描从 $6055 \text{ \AA} \sim 6075 \text{ \AA}$, 由于火焰中 N_2 的相对浓度低, 而且背景光很强, 对入射激光的散射也相当严重, 因此它比空气中的 CARS 谱要小几个量级。为避免周围冷空气产生的 CARS 信号的影响, 我们让两束入射光在冷空气中重叠区尽量缩短, 同时采用短焦距透镜, 使火焰中 N_2 的 CARS 谱占有绝对优势。图 3 是实验得到火焰中的 N_2 的 CARS 谱。它包含了两个振动带, 右半部分是 $v'=1 \sim v''=0$ 振动带 Q 分支的 CARS 谱。显然它包含一系列转动峰, 峰上的数字是角动量转动量子数 J 值, J 从 10 到 38 的转动峰基本上都能分辨。转动峰的包络线也接近于玻尔兹曼分布。左半部分是所谓的“热带”, 它是 $v'=2 \sim v''=1$ 振动带 Q 分支的 CARS 谱, 在温度较低时 (1000°C 以下) 高能级 ($v''=1$) 粒子布居数少, 只有在火焰高温环

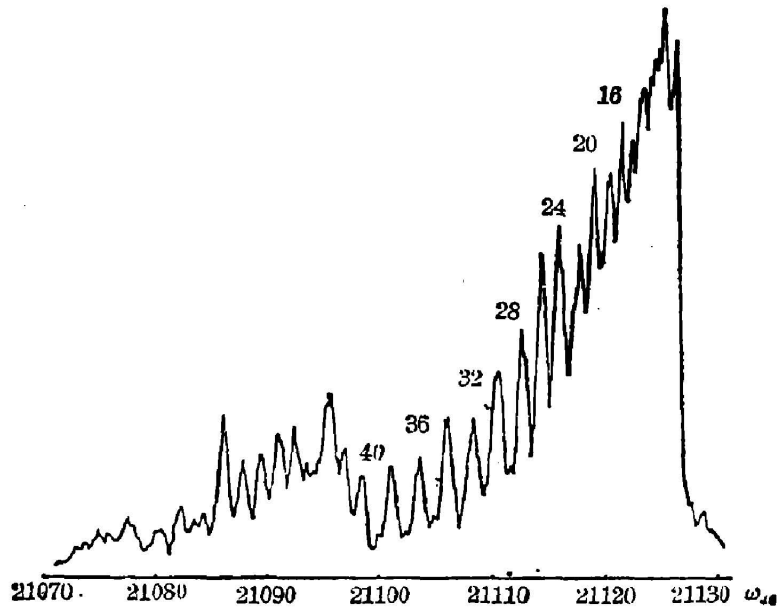


Fig. 3 Experimental CARS spectrum

境中这个带的 CARS 谱才会出现。我们所得的“热带” CARS 谱结构很清晰,说明该火焰温度很高。在这个谱区中除了有(2, 1)“热带”的谱线,还有(1, 0)带谱线叠加在上面,这使得“热带”中转动线强分布变得复杂了。例如,由于两个带的两条转动线完全重合而出现了两个高峰。

四、CARS 谱的理论计算

CARS 是一种三阶非线性光学效应。两个泵浦光子(ω_p)与一个斯托克斯光子(ω_s),通过介质的三阶极化率 $\chi^{(3)}$ 产生一个反斯托克斯光子($\omega_{as} = 2\omega_p - \omega_s$),产生的这一新的光束与入射光具有相似的时、空相干性,当 $\omega_p - \omega_s$ 正好调到介质拉曼能级间隔时,发生 CARS 的共振增强效应。

CARS 信号的强度由理论分析^[2]可以写为

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

式中 P_p 、 P_s 分别是泵浦光功率和斯托克斯光功率。 $\chi^{(3)}$ 是介质的三阶极化率,它决定了 CARS 谱的形状。 $\chi^{(3)}$ 分为两部分: $\chi^{(3)} = \chi^R + \chi^{nr}$, χ^{nr} 是与频率无关的非共振项; χ^R 是与介质的共振结构有关的项,其表达式为

$$\chi^R(\omega_{as}) = \frac{2N\Omega^4}{\hbar\omega_s^2} \sum_{v,J} \frac{\left(\frac{d\sigma}{d\Omega}\right)_{v,J} A_{v,J} \omega_{v,J}}{\omega_{v,J}^2 - (\omega_p - \omega_s)^2 - i\Gamma(\omega_p - \omega_s)}, \quad (2)$$

式中 v 和 J 分别是电子基态能级振动量子数和转动量子数。 v 和 J 的取值范围按所需精度而定,我们这里取 $v=0, 1$; J 从 1 取到 100。 N 是氮分子浓度, $A_{v,J}$ 是与能级(v, J)相邻的能级布局数差。在热平衡条件下,分子按能级的布局服从玻尔兹曼定律

$$N_{v,J} = \frac{g_J(2J+1)}{Q_v \cdot Q_J} \exp(-E_{v,J}/kT), \quad (3)$$

式中 g_J 是核自旋统计权重因子。 $g_J = \begin{cases} 6, & J = \text{偶数}, \\ 3, & J = \text{奇数}. \end{cases}$ 因此偶数 J 峰要比奇数 J 峰高四倍。

Q_v 和 Q_J 分别是振动和转动配分函数。 χ^R 中的 $\omega_{v,J}$ 和 $E_{v,J}$ 可以从双原子分子能级公式中得到^[8], 氮分子的能级如图 4 所示, 两个带头分别位于

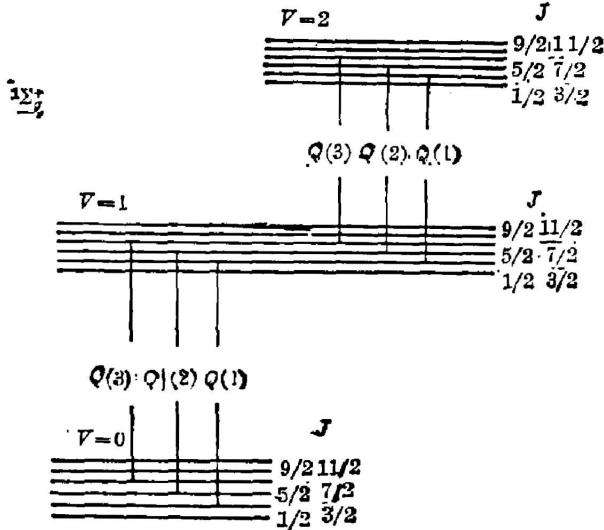


Fig. 4 Vibrational levels of ground-state N_2

不同的 χ^{nR} 取值, 这主要依据文献 [11] 中给出的 N_2 分子最大共振峰值 χ_{\max}^R 和 χ^{nR} 的比值。在做这两个参量的选择时发现, Γ 明显影响谱线的宽度, 且当 Γ 变大时, (1, 0) 带头突起。 χ^{nR} 除了普遍增加 CARS 的背底以外, 对“热带”的抬高尤为明显*。

此外, 我们对激光线宽带来的谱的卷积问题也做了计算。在一个实际的 CARS 实验中, ω_p 和 ω_s 都不是严格单色的, 它们都有一定的激光线宽, 因此 CARS 谱应是这些线型函数的卷积。在本实验中, ω_p 线宽比 ω_s 要小一个量级, 作为近似只考虑斯托克斯线宽的影响。假设它具有高斯线型^[12]

$$g(\delta) = \exp[-(\delta/\Delta\omega_D)^2], \quad (5)$$

那么 CARS 信号强度为

$$P_{as}(\omega_{as}) \propto \int |\chi^{(3)}(\omega_s - \delta)|^2 g(\delta) d\delta. \quad (6)$$

上面两式中 $\Delta\omega_D$ 是斯托克斯光的线宽, δ 是卷积变量。 $\Delta\omega_D$ 的存在使得 CARS 的光谱分辨率大大下降, 以致奇数 J 转动线被“淹没”。经过选取几个 $\Delta\omega_D$ 值后发现, 线宽 $\Delta\omega_D = 1.2 \text{ cm}^{-1}$ 时与实验谱谱线的可分辨情况相宜, 同时 Γ 取 0.09 cm^{-1} 和 $(\chi_{\max}^R/\chi^{nR}) = 52$ 与实验谱的结构相似。

在选择了这些参量后, 以温度 T 为变量计算了一个系列谱, 如图 5 所示, 从谱中可见, $T = 1000 \text{ K}$ 时几乎没有“热带”, (1, 0) 带也较窄。随着温度升高, 转动态布居向高 J 值方向移动, “热带”出现, 并逐渐升高。

* 文献 [7] 对这部分的影响没有考虑。

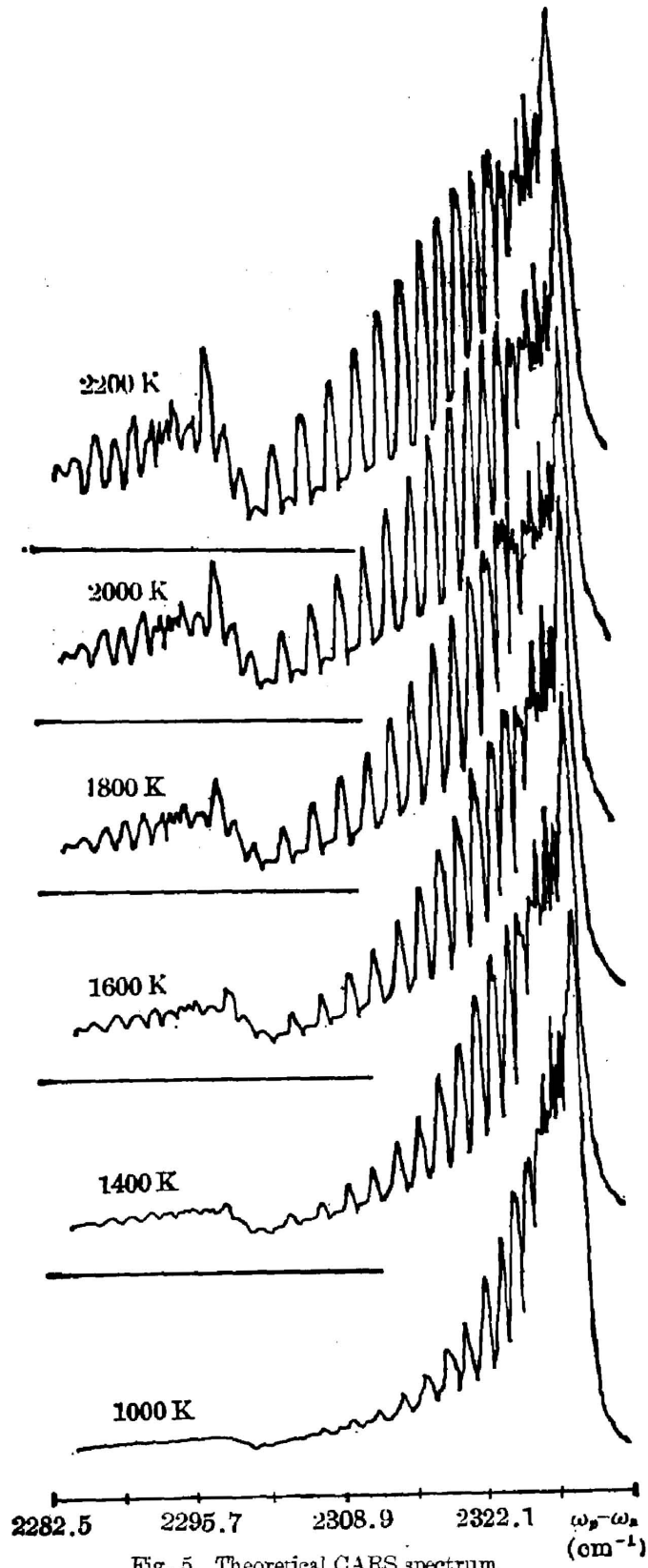


Fig. 5 Theoretical CARS spectrum

五、结果与讨论

在作出不同温度下的理论 CARS 谱以后, 将实验谱与理论谱进行了对比, 特别是热部分比较, 找出与实验谱拟合最好的理论谱, 从而确定火焰的温度为 $2200\text{ K} \pm 150\text{ K}$, 这与我们用激光激发 OH 基荧光方法所确定的同一点火焰温度 ($2300\text{ K} \pm 140\text{ K}$) 基本符合。

测量的主要误差来自两个方面: 第一, 由于激光强度的起伏, 即使是微小的起伏, 也会使 CARS 信号强度产生接近立方的变化, 虽然我们采取了双通道对比的方法, 但光谱强度的起伏仍然较大, 这就使实验谱不能与理论谱的每一条线(强度)完全拟合, 在拟合过程中, 实验谱的强度采用平均值, 当然起伏较大。第二, 理论谱的参量选择还不理想, 即理论谱与真实谱还有一定的差距, 尚需要改进计算参量, 使其更接近于真实谱。

尽管如此, 我们认为用实验谱与理论谱相拟合的方法来确定温度, 比仅仅用实验谱振动带高度比、转动线强度比的方法确定温度要准确得多。原因是: 实验中由于存在喇曼线宽、激光线宽, 导致了转动线的重叠, 因此谱线强度的变化不是简单的玻尔兹曼形式, 还包含着卷积的影响, 此外非共振项 $\chi^{(2)}$ 对谱带的影响也比较复杂, 而理论谱的计算则把激光线宽、喇曼线宽、非共振项 $\chi^{(2)}$ 等因素一并考虑进去, 给出接近真空的 CARS 谱, 然后用实验谱与理论进行比较, 这种对比是整个谱的对比, 不是几个点的对比, 因此可以减少个别点所出现较大的偶然误差(包括火焰不稳定所造成的误差)。

可以设想, 如果进一步提高激光强度的稳定性, 或采取其它措施减少激光强度的起伏对测量信号的影响; 进一步完善计算程序, 提高理论计算的精度, 温度测量的准确度会大大提高, 本文仅仅给出实验的初步结果, 进一步的精确实验工作仍在进行。

感谢费浩生同志对本工作给予的帮助。

参 考 文 献

- [1] A. J. Druet Sylvie, E. Taran Jean-Pienc; *Prog. Quant. Electron.*, 1981, **7**, No. 1 (Apr), 1~72.
- [2] A. B. Harvey, J. W. Nibler; *Appl. Spectrosc. Rev.*, 1978, **14**, No. 1 (Apr), 101.
- [3] P. D. Maker, R. W. Terhune; *Phys. Rev. (A)*, 1965, **137A**, No. 3 (Feb), 801.
- [4] M. Aldén, H. Eduer, S. Svanberg; *Physica Scripta*, 1983, **27**, No. 1 (Jan), 29.
- [5] M. Pealat, J. P. Taran, F. Moya; *Opt. and Laser Technology*, 1980, **12**, No. 1 (Feb), 21.
- [6] R. J. Hall; *Combustion and Flame*, 1979, **35**, No. 1 (Aug), 47.
- [7] 徐兆顺等; *光学学报*, 1984, **4**, No. 4 (Apr), 326.
- [8] G. Herzberg; *Molecular Spectra and Molecular Structure I. Spectra of Diatomic Molecules*; (D. Van Nostrand Company, New York, 1950), 15, 168, 186.
- [9] K. P. Huber and G. Herzberg; *Molecular Spectra and Molecular Structure IV. Constants of Diatomic Molecules*; (D. Van Nostrand Reinhold Company, New York, 1979),
- [10] V. V. Smirnov, V. I. Fabelinskii; *JETP Lett.*, 1978, **28**, No. 7 (Oct), 427.
- [11] W. M. Tolles, R. D. Turner; *Appl. Spectrosc.*, 1977, **31**, No. 2 (Feb), 96.
- [12] W. M. Shaub, S. Lemont, A. B. Harvey; *Appl. Spectrosc.*, 1979, **33**, No. 3 (Mar), 263.

**CARS spectrum of N_2 and temperature
measurement in C_2H_2 /air flame**

WANG DADÉ AND JIANG ZHANKUI

(Department of Physics, Jilin University, Changchun)

(Received 30 August 1985; revised 25 April 1986)

Abstract

We have measured the spectrum of Coherent Anti-Stokes Raman Spectroscopy (CARS) of N_2 in a C_2H_2 /air flame and computed its theoretical spectrum. Based on the comparison between theoretical and experimental spectra, we have determined the temperature of the flame. It is in agreement with what we got by using the method of laser-excited fluorescence of OH in the same flame.