

# NO 气体的空间交叉 CARS\*

赵朔嫣 朱为民 张培林  
(清华大学 现化应用物理系)

## 提 要

采用具有高空间分辨率的空间交叉 BOX CARS 相位匹配方法, 完成了对 NO 气体室温下、Q 支 ( $v=0 \rightarrow v=1$ ) 振转 CARS 谱的测量, 研究了它与 NO 气体压强及激光线宽的关系。从 CARS 基本理论出发, 考虑到激光线宽及不同线型, 计算出理论曲线, 与实验谱线进行了比较, 洛伦兹线型的理论模拟和实验结果符合较好。

关键词: 空间交叉相干反斯托克斯喇曼散射; 相位匹配; 线型。

## 一、前 言

相干反斯托克斯喇曼散射(CARS) 是解决测量燃烧气体成分及温度的一个十分有效的方法。其突出优点为它是一种无干扰探测, 而且由于 CARS 信号是窄束相干光, 很容易与各种明亮背景分开, 具有很高的接收效率及信噪比。

在诊断煤燃烧的研究中, NO 气体含量的检测具有重要意义, NO 的 CARS 谱虽已有报道<sup>[1]</sup>, 但系共线相位匹配, 不能用于场分布或逐点测量, 本文采用的是空间交叉相位匹配能充分发挥 CARS 谱分辨率高的优点。

## 二、CARS 的空间交叉相位匹配

CARS 信号光强  $I_{as}$  与入射光强  $I_p, I_s$  的关系为

$$I_{as} = \frac{12\pi^2\omega_p}{n_{as}n_p^2n_s c^2} I_p^2 I_s |\chi^{(3)}|^2 \text{sinc}^2\left(\frac{\Delta k \cdot l}{2}\right), \quad (1)$$

式中  $n$  为折射率; 脚标  $as, p, s$  分别代表 CARS 输出、泵浦和斯托克斯光; 三阶极化率  $\chi^{(3)}$  可近似表示为<sup>[2]</sup>:

$$\chi^{(3)}(\omega_p - \omega_s) = \chi_{NR} + \sum_r \frac{A_r}{\omega_r - (\omega_p - \omega_s) - i\Gamma_r}, \quad (2)$$

式中

$$A_r = \frac{2N\Delta_r C^4}{\hbar\omega_s^4} \left(\frac{d\sigma}{d\Omega}\right)_r;$$

$\chi_{NR}$  为三阶极化率的非共振部分;  $r$  表示喇曼共振模;  $\left(\frac{d\sigma}{d\Omega}\right)_r$  为自发喇曼截面;  $\Gamma_r$  为喇曼线

宽;  $N$  为粒子数密度;  $\Delta_r$  为共振能级间的布居几率差; 当  $\omega_p - \omega_s$  与介质的分子能级间隔频率  $\omega_r$  相一致时, 将产生共振增强。对振转跃迁, 选择定则为  $\Delta V = 0, \pm 1, \Delta J = 0, \pm 2$ 。

为了最有效地产生 CARS 信号, 入射光和 CARS 信号光之间须满足相位匹配条件。

$$\mathbf{K}_p + \mathbf{K}'_p - \mathbf{K}_s - \mathbf{K}_{as} = 0,$$

其中  $\mathbf{K}_p, \mathbf{K}'_p$  为泵浦光波矢, 大小相同, 方向不同,  $\mathbf{K}_s, \mathbf{K}_{as}$  分别为斯托克斯光及 CARS 光的波矢。对于气体介质而言, 可采用三种相位匹配方式, 共线匹配、平面交叉匹配和空间交叉匹配, 如图 1 所示。共线匹配实验调整比较容易, 但信号光与泵浦光、斯托克斯光在空间上不能分离, 当 CARS 光频移很小时, 很难用色散仪器把泵浦光滤除干净, 而造成很大的背景, 而且所检测到的信号为光程中所产生的信号叠加, 无法用作场分布测量。文本采用空间交叉相位匹配, 与其它两种相位匹配比较, 不仅空间分辨率高, 而且信号光与泵浦光不在同一平面上, 与斯托克斯光传播也不同方向, 很容易用空间滤波器把它分离出来, 使有较高的信噪比。

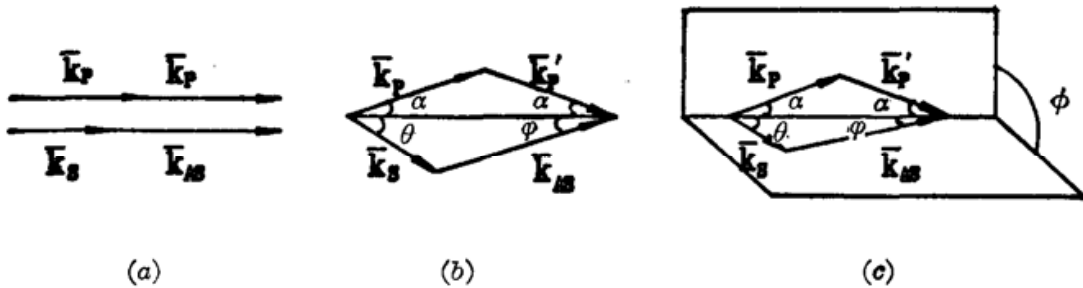


Fig. 1 CARS phase-matching approach

(a) Collinear; (b) Planar BOXCARS; (c) Folded BOXCARS

### 三、实验装置

实验装置示于图 2, 用倍频 Nd:YAG 激光 (532 nm) 泵浦染料激光器, 产生波长可调谐的光, 用它作为斯托克斯光, 染料用 R610+R640 甲醇溶液, 调谐范围 590.5~591.1 nm, 剩余的 1.06  $\mu\text{m}$  光再经倍频 (532 nm), 分为两束, 用作为泵浦光, 其能量相等, 总能量为 30 mJ/pulse, 斯托克斯光的能量为 5 mJ/pulse, 激光脉冲 10 ns, 线宽均为 0.05  $\text{cm}^{-1}$ , 用透镜  $L_1$  将三束光聚焦在 NO 样品室中, 产生的 CARS 光经空间滤波进入 0.5m 光谱仪, 由光电倍增管接收后, 输入双通道取样积分器的 A 通道, 与泵浦光强成正比的信号, 送入取样积分器的 B 通道, 两通道的相除信号 ( $A/B$ ), 用记录仪记录, 以部分消除泵浦光强涨落的影响。

在没有其它共振吸收与发射条件下, 对于气体介质, 可认为折射率为 1, 用简单几何关系可以得到, CARS 信号光方向角  $\phi$  满足公式:

$$\sin \phi = \frac{\omega_s}{\omega_{as}} \sin \theta. \quad (3)$$

斯托克斯光方向角  $\theta$  满足下式

$$\cos \theta = \frac{\omega_s^2 + (2\omega_p \cos \alpha)^2 - (2\omega_p - \omega_s)^2}{4\omega_p \omega_s \cos \alpha}. \quad (4)$$

式中  $\alpha$  为泵浦光方向角。根据 [3],  $\alpha$  角增加时 CARS 信号强度下降, 但若  $\alpha$  过于小, 则会影响空间分辨率, 在作综合考虑后, 选取  $\alpha = 3.5^\circ$ ,  $\phi$  角任意选择, 令  $\phi = 90^\circ$ , 由式 (3), (4)

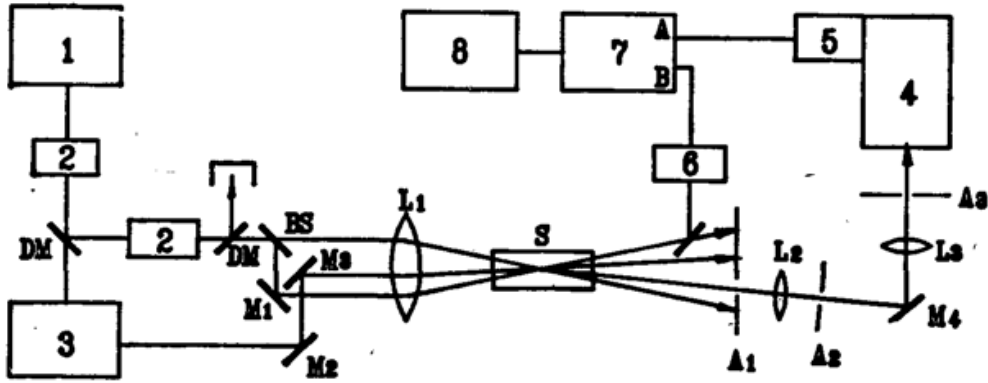


Fig. 2 Schematic diagram of apparatus

1. Nd:YAG laser; 2. Doubler; 3. Dye laser; 4. Spectrometer; 5. PMT; 6. Photodiode; 7. Boxcar; 8. Chart recorder DM-Dichroic mirror; BS-Beam splitter; S-NO sample;  $L_1, L_2, L_3$ -Lens;  $A_1, A_2, A_3$ -Iris

算出  $\theta=3.86^\circ$ ,  $\varphi=3.16^\circ$ , 对实验的扫描范围,  $\theta$  角的改变仅为  $0.005^\circ$ , 在实验中可不考虑这一变化, 从而简化了实验操作。

### 四、结果及讨论

首先研究了激光线宽对振转 CARS 谱的影响, 当  $\omega_p$  和  $\omega_s$  的线宽分别为  $0.4\text{cm}^{-1}$  和  $0.2\text{cm}^{-1}$  左右, 在室温下测得的 NO 气体 CARS 谱如图 3 所示, 无法辨识其振转结构, 对空气中的  $\text{N}_2$  气和甲烷火焰中的  $\text{N}_2$  气, 测得类似结果, 当  $\omega_p, \omega_s$  线宽压窄到  $0.05\text{cm}^{-1}$  时, NO 的 CARS 谱振转结构清晰可辨。

其次我们研究了室温下不同压强 NO 气体电子基态  $X^2\Pi_{1/2}$ ,  $X^2\Pi_{3/2}$  振动能级  $v=0 \rightarrow v=1$  的 Q 支振转 CARS 谱, 其最大值位置随气压下降向转动量子数  $J$  增加方向 (即  $\omega_p - \omega_s$  减少方向) 移动, 如图 4 所示。

根据 NO 分子能级的有关常数<sup>[4]</sup>, 我们可以写出 NO 的  $X^2\Pi_{1/2}$  态的  $v=0$  和  $v=1$  的振转态能级:

$$E_0(J) = 948.58212 + 1.6634J(J+1) - 5.00758 \times 10^{-7}J^2(J+1)^2,$$

$$E_1(J) = 2824.6549 + 1.6463J(J+1) - 5.02273 \times 10^{-7}J^2(J+1)^2.$$

对  $X^2\Pi_{3/2}$  态:

$$E_0(J) = 1071.6403 + 1.71106J(J+1) - 10.206 \times 10^{-6}J^2(J+1)^2,$$

$$E_1(J) = 2947.2656 + 1.69283J(J+1) - 10.218 \times 10^{-6}J^2(J+1)^2,$$

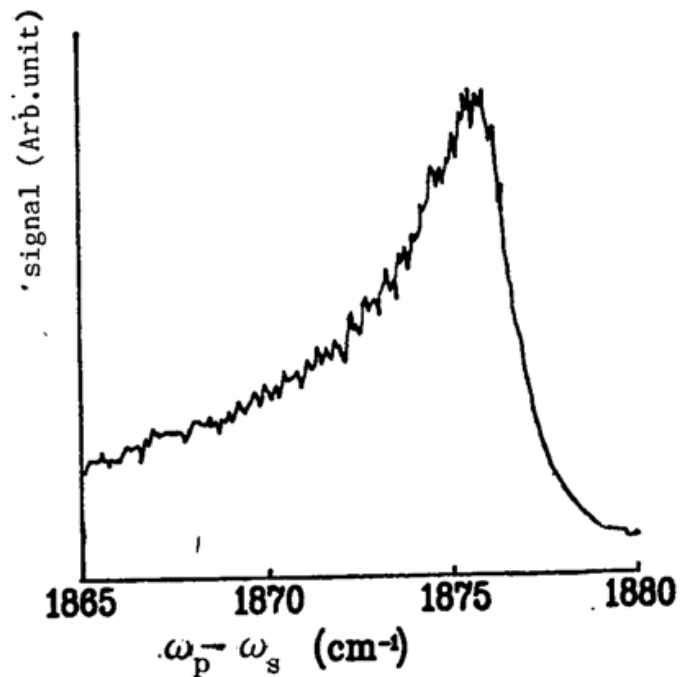


Fig. 3 Experimental CARS spectrum of NO at room temperature  $\Delta\omega_p=0.4\text{cm}^{-1}; \Delta\omega_s=0.2\text{cm}^{-1}$

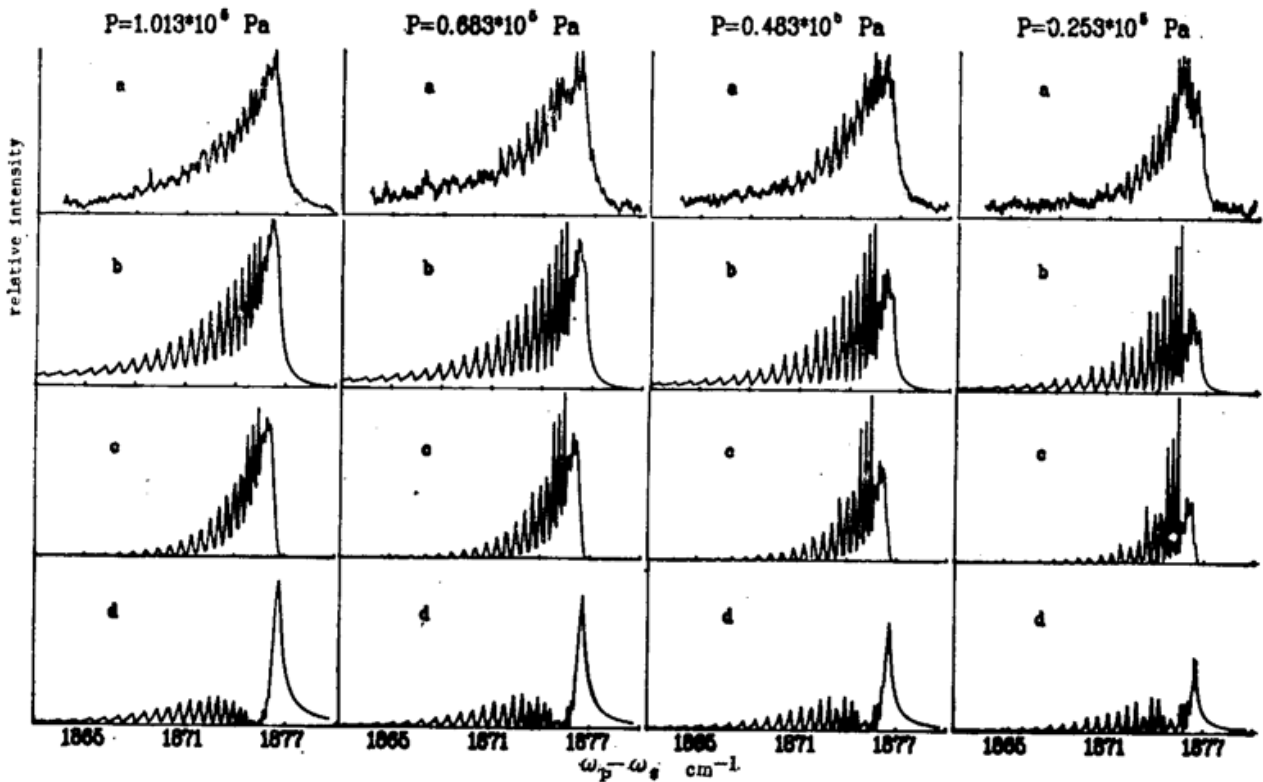


Fig. 4 Experimental and calculated CARS spectra of the Q branch of NO at room temperature for various gas pressures. The calculated spectrum is composed of real and imaginary contribution to  $\chi^{(3)}$

(a) Experimental; (b)  $|\chi^{(3)}|^2$ ; (c) Imaginary part  $|\chi_m^{(3)}|^2$ ; (d) Real part  $|\chi_{re}^{(3)}|^2$

单位为  $\text{cm}^{-1}$ , 喇曼线宽与气压、温度的关系为<sup>[5]</sup>:

$$\Gamma_r = (0.01499 \times 10^{-4} P + 0.0501) \sqrt{\frac{300}{T}} / 2 \text{ cm}^{-1}, \quad (5)$$

$$\left(\frac{d\sigma}{d\Omega}\right)_r = 0.43 \times 0.46 \times 10^{-30} \text{ cm}^2/\text{Sr}.$$

上下能级的粒子数差

$$N\Delta_r = N_{v,J} - N_{v+1,J_0}$$

式中

$$N_{v,J} = N g_J g_I \exp[-E_{v,J}/kT] / Q_V Q_R,$$

$g_J, g_I$  分别为转动能级简并度及核自旋统计权重,  $Q_V, Q_R$  分别为振、转能级配分函数, 与温度有关, 在室温下, 粒子数主要分布在低能级上, 配分函数可近似取为 1。

当激光线宽窄到可以不考虑其影响时,  $I_{as}$  与  $|\chi^{(3)}|^2$  成正比, 用以上数据算出 NO 的三阶极化率  $|\chi^{(3)}|^2$  及它的实部和虚部平方随  $\omega_p - \omega_s$  变化的曲线, 如图 4 所示。随着气压下降, 实部最大值相对下降,  $|\chi^{(3)}|^2$  的最大值位置向  $\omega_p - \omega_s$  减少方向移动, 与实验结果一致。

为了对实验测得的 CARS 谱型进行解释, 我们还进行了理论计算, 计算时考虑了激光线宽及线型的影响, 并与实验结果作了比较。泵浦光、斯托克斯光和 CARS 光的中心频率分别为  $\omega_p^0, \omega_s^0, \omega_{as}^0$ , 激光线型半宽度 (HWHM) 分别为  $\gamma_p, \gamma_s$ 。对激光为洛伦茨线型时, CARS 光强由下式表示<sup>[6]</sup>:

$$I(\omega_{as}^0) = K I_p^2 I_s (4 |\chi_{NR}|^2 + P + 2Q). \quad (6)$$

式中

$$P = 4 \chi_{NR} \sum_r A_r / D_r + \text{c.c.},$$

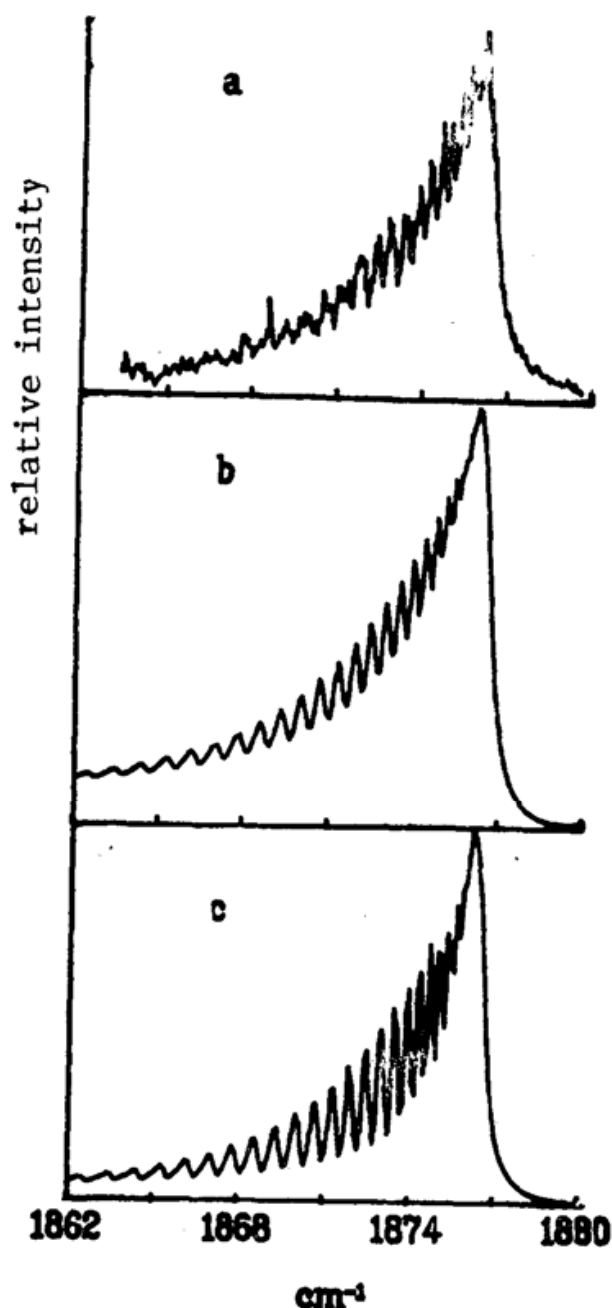


Fig. 5 Comparison of experimental and calculated CARS spectra of NO with different laser line-shape at room temperature and  $p=1.06 \times 10^5$  Pa

$$\Delta\omega_p = \Delta\omega_s = 0.05 \text{ cm}^{-1}$$

- (a) Experimental; (b) Lorentzian laser line-shape calculated with eq.(6); (c) Gaussian shape calculated with eq. (7)

$$Q = 2 \sum_r A_r U_r / D_r + c.c.,$$

$$D_r = \omega_p^0 - \omega_s^0 - \omega_r - i\Gamma_r + i\gamma_p - i\gamma_s,$$

$$U_r = \sum_j A_j^* / (\omega_r - \omega_j + i\Gamma_r + i\Gamma_j).$$

$r, j$  为不同的喇曼共振模,  $\Gamma_r, \Gamma_j$  为对应的喇曼线宽半宽度 (HWHM)。对于激光线型为高斯线型, CARS 光强为<sup>[7]</sup>:

$$I(\omega_{as}^0) = K \int_{-\infty}^{+\infty} |\chi^{(3)}(\omega)|^2 \exp\left[-\frac{\ln 2}{\gamma_p^2 + \gamma_s^2} (\omega - \omega^0)^2\right] d\omega. \quad (7)$$

式中

$$\omega = \omega_p - \omega_s; \omega^0 = \omega_p^0 - \omega_s^0; \omega_{as}^0 = 2\omega_p^0 - \omega_s^0.$$

根据实验结果,激光线宽为  $0.05\text{ cm}^{-1}$ ,用公式(6)、(7)对不同线型,分别计算出室温下,一个大气压的 NO 气体基电子态  $X^2\Pi_{1/2}$ 、 $X^2\Pi_{3/2}$ ,  $v=0\rightarrow v=1$  的 Q 支振转谱,结果如图 5 所示,与实验结果相比较,发现采用高斯线型计算的谱,峰谷比要比实验谱稍大,采用洛伦茨线型计算的谱线轮廓与实验结果基本相符。

## 五、结 束 语

用空间交叉光束 CARS 方法测量了室温下不同气压 NO 气体 Q 支( $v=0\rightarrow v=1$ )的振转 CARS 谱,结果表明其最大值位置随着气压下降向  $\omega_p - \omega_s$  减少的方向移动。

从 NO 分子能级常数、能级的玻耳兹曼分布、喇曼线宽和截面,以及三阶极化率公式等出发,理论上计算出不同气压下 CARS 谱最大值位置与实验结果基本符合。

本文从实验和理论研究泵浦激光和斯托克斯激光的线宽对 CARS 谱分辨率的影响,对于激光线型为洛伦茨线型和高斯线型分别进行了计算,结果表明洛伦茨线型与实验比较符合。

本文提供的 CARS 谱实验测量技术和理论计算方法对燃烧场中测量 NO 气体的浓度、温度及其分布有重要参考价值。

## 参 考 文 献

- [1] A. Beckmann, H. Fietz *et al.*; *Phys. Rev. A.*, 1984, **24**, No. 5 (Nov), 2518.
- [2] P. R. Regnier, F. Moya and J-P. E. Taran; *AIAA J.*, 1974, **12**, 826.
- [3] D. A. Greenhalgh; *J. Raman Spectrosc.*, 1983, **14**, No. 3 (Jun), 150.
- [4] K. P. Huber and G. Herzberg; "*Molecular Spectra and Structure IV, Constant of Diatomic Molecules*", (Van Nostrand Reinhold Company, New York, 1979), 476.
- [5] M. Alden; "*Applications of Laser Techniques for Combustion Studies*", (Lund Institute of Technology, 1985).
- [6] R. E. Teets; *Opt. Lett.*, 1984, **9**, No. 6 (Jun), 226.
- [7] A. J. Kotlar and J. A. Vanderhoff; *Applied Spectroscopy*, 1982, **36**, No. 4 (Jul/Aug), 421.

## Folded BOXCARS of nitric oxide

ZHAO SHUOYAN, ZHU WEIMIN AND ZHANG PEILIN

*(Department of Modern Applied Physics, Tsinghua University, Beijing)*

(Received 24 July 1989; revised 21 December 1989)

### Abstract

Coherent Anti-stokes Raman Spectroscopy (CARS) of the Q-branch ( $v=0 \rightarrow v=1$ ) of NO has been obtained with folded BOXCARS which can provide high and unambiguous spectral resolution for diagnostic purpose. CARS measurement were performed for various gas pressures and various laser linewidths.

A theoretical calculation of the CARS spectra, taking into account the laser linewidth and lineshape, is presented and compared with experimental results. The calculated and compared with experimental results. The calculated CARS spectra using the Lorentzian laser lineshape gives the good fit to the experimental CARS.

**Key words:** folded BOXCARS; pass-matening; line-shape.