

基于 XeF(C-A)激光激励的自发拉曼散射技术研究

张振荣 朱 峰 李国华 瞿谱波 黄 超 沈炎龙 胡志云

(西北核技术研究所激光与物质相互作用国家重点实验室, 陕西 西安 710024)

摘要 针对自发拉曼散射技术应用于实际燃烧场参数测量时面临的主要技术难题,采用 XeF(C-A)激光作为激励光源,开展了自发拉曼散射技术实验研究。通过分析拉曼散射过程对光源参数的要求,优化了 XeF(C-A)激光器部分参数,建立了自发拉曼散射诊断系统,实现了气体介质主要组分浓度在线测量,对比了 XeF(C-A)激光与主流激光作为拉曼散射光源的优缺点。结果表明:与现有主流光源相比,具有脉冲能量大、微秒级脉宽,位于可见光波段等特点的放电抽运 XeF(C-A)激光非常适合作为自发拉曼散射激励光源。

关键词 光谱学;自发拉曼散射;XeF(C-A)激光;能量;脉宽;波长;拉曼光谱

中图分类号 TN241 **文献标识码** A **doi**: 10.3788/AOS201434.1114001

Research on Spontaneous Raman Scattering Excited by XeF(C-A) Laser

Zhang Zhenrong Zhu Feng Li Guohua Qu Pubo Huang Chao
Shen Yanlong Hu Zhiyun

(State Key Laboratory of Laser Interaction with Matter, Northwest Institute of Nuclear Technology, Xi'an, Shaanxi 710024, China)

Abstract The main drawbacks of the spontaneous Raman scattering is its poor efficiency due to small Raman scattering cross sections and the interference with radiations from the laser when it is used to measurement actual combustion parameters. To overcome these drawbacks, XeF(C-A) laser is used as excited source in spontaneous Raman scattering research. Some parameters of the XeF(C-A) laser is optimized for adapt to the need of spontaneous Raman scattering. The experimental setup is built, which is used to measurement the mole fraction of components in the atmosphere. The advantages and disadvantages of spontaneous Raman scattering excited by different lasers are compared. The result shows that the XeF(C-A) laser with high energy, long pulse width and long wavelength is very fit to be used as spontaneous Raman scattering light source.

Key words spectroscopy; spontaneous Raman scattering; XeF(C-A) laser; energy; pulse width; wavelength; Raman spectra

OCIS codes 140.2180; 140.3550; 300.6450; 290.5860

1 引 言

自发拉曼散射(SRS)技术可用来测量燃烧场的温度及主要组分浓度信息,是为数不多的能够实现流场参数定量测量光学技术之一^[1-4]。SRS技术理论比较成熟,数据处理相对容易,且单次测量即可获取燃烧场主要组分及其浓度信息,因此,在燃烧场多组分定量测量方面具有不可替代的独特优势。

与SRS技术的独特优势相比,该技术的缺点也比较明显:1)由于分子的拉曼散射截面很小,导致拉曼散射信号非常弱,特别是在火焰介质,由于气体分子密度降低,使拉曼散射信号进一步减弱;2)激光与介质作用导致的各种背景干扰较强,尤其是激光诱导气体介质产生的等离子体光谱和荧光光谱。

激励光源是拉曼散射系统的关键设备之一,光

收稿日期:2014-07-01;收到修改稿日期:2014-07-15

基金项目:激光与物质相互作用国家重点实验室基金(SKLLIM1208)

作者简介:张振荣(1974—),男,硕士,副研究员,主要从事燃烧流场激光诊断技术方面的研究。

E-mail: zhangzhenrong@nint.ac.cn

源的参数指标直接影响了 SRS 诊断系统的性能。随着激光器技术的发展以及诊断对象的变化, SRS 技术所用的激光光源也在不断地发展变化。在 SRS 技术发展过程中, 处于紫外波段的准分子激光一度成为 SRS 技术的首选光源^[5-7]。借助于准分子激光波长短、能量大等特点, 拉曼散射信号强度大大增强, 对洁净燃烧场的诊断取得了长足的进展, 在火焰中获得了单脉冲、高信噪比的拉曼光谱, 甚至实现了流场参数的二维可视测量。但是, 随着诊断对象变得越来越复杂, 准分子激光波长短、能量大的特点却带来了强烈的光谱干扰。特别是对于高碳数碳氢燃料燃烧场, 未燃烧的燃料、产物多环芳烃(PAH)等在紫外激光作用下产生很强的荧光干扰, 造成拉曼散射信号的信噪比严重下降, 甚至完全被淹没在荧光干扰中。

为了解决在实际燃烧场诊断中的强荧光干扰, 许多研究人员开始关注可见光源。YAG 激光就逐渐取代准分子激光成了 SRS 的主要激光光源^[8-10]。与紫外激光相比, 可见光一般不会激励燃料产生强的荧光干扰, 但由于拉曼散射信号与激光波长的近四次方成反比, 因此, 可见激光激励所得到的信号强度远低于紫外激光激励。为了在使用可见激光作为激励源的同时提高信号强度, 最直接的方法就是提高激光的脉冲能量, 但随着激光能量的提高, 激光诱导击穿效应以及激光对光学窗口的损伤等变得越来越严重。短脉冲激光很高的峰值功率是导致激光诱导击穿及激光对光学窗口损伤的主要原因。为了在保持激光脉冲能量的同时降低峰值功率, 普遍采用的方法是借助脉冲展宽技术对纳秒级激光进行脉冲扩展, 达到降低激光峰值功率的目的。目前, 用于燃烧诊断的 SRS 技术大多采用 YAG 激光作为激励光源, 其脉冲宽度约 8 ns, 采用脉冲展宽技术可以将几个纳秒的激光脉宽扩展到近百纳秒^[11-12]。这种方法在一定程度上降低了激光的峰值功率, 利于降低激光诱导击穿的概率并减少光学器件损伤。但脉冲展宽装置的展宽效果有限, 而且会导致诊断系统变得较为庞大, 系统的稳定性、抗振性大大减低。为此, 满足 SRS 实验所需的新型光源就成为研究人员的探寻目标。

与现有激光光源相比, 放电抽运 XeF(C-A) 准分子激光^[13-14]具有脉冲能量大、微秒级激光脉宽、处于可见光波段等特点, 有望成为一种较为理想的 SRS 激励光源。本文针对 SRS 技术测量实际燃烧场参数时面临的系列技术难题, 采用 XeF 激光作为

激励光源, 开展了 SRS 技术实验研究, 通过分析拉曼散射过程对光源参数的要求, 对 XeF 激光器的参数进行了分析优化, 并建立了 SRS 诊断系统, 实现了气体介质主要组分摩尔分数在线测量。

2 基本原理

激光作用到气体介质时, 激光与气体分子相互作用会产生弱的非弹性散射, 称为拉曼散射。拉曼散射光的频率与入射光的频率有一定的频差, 即拉曼频移。拉曼频移是由散射分子的性质决定。入射光频率与散射光频率的相互关系为

$$\nu = \nu_0 \pm \nu_R, \quad (1)$$

式中 ν 为散射光频率, ν_0 为入射光频率, ν_R 为拉曼频移, 频率减小代表斯托克斯拉曼散射, 频率增加代表反斯托克斯拉曼散射。当所测气体介质处于热平衡状态时, 实验测得的拉曼散射信号强度可表示为

$$I_R = \eta I_0 \frac{d\sigma}{d\Omega} V, \quad (2)$$

式中 I_R 为探测到的拉曼散射强度, η 为探测系统的接收效率, 它与系统光路布局、光谱仪、探测系统等硬件的效率有关, 一般需要通过标定的方法获得, I_0 为入射激光的强度, $d\sigma/d\Omega$ 为被测组分的拉曼散射截面, n 为被探测组分的分子数密度, V 为探测区域的空间体积。

3 XeF(C-A) 激光参数及其优化

光源参数中, 影响拉曼散射信号信噪比的主要参数有波长、线宽、脉冲宽度、脉冲能量以及偏振态等。

3.1 XeF(C-A) 激光光谱

XeF(C-A) 激光的波长位于 460~500 nm 范围内的宽光谱蓝绿波段。计算结果表明, 激励激光的线宽对拉曼光谱的光谱分辨率和信号强度影响较大, 图 1

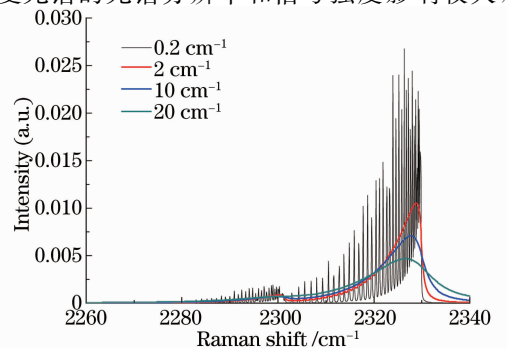


图 1 不同线宽激光激励下的 N_2 拉曼光谱
Fig. 1 Effect of laser line width on the Raman spectra

所示为理论计算的不同线宽激光激励下 N_2 分子的拉曼散射光谱。计算时设定的温度为 1000 K, 压强为 1.01×10^5 Pa。由图 1 可以看出, 随着激励激光线宽的增加, N_2 分子拉曼光谱的分辨率逐渐降低, 转动光谱结构逐渐消失, 同时, 光谱轮廓线的峰值强度逐渐降低。因此, 为了提高信号强度, 获得光谱分辨率较高的拉曼光谱, 需要激励激光具有较窄的线宽。

通过在 XeF(C-A)激光器光学腔内设置色散元件, 对激光线宽进行压缩, 实现了较窄带激光输出, 而且可以在一定范围内对输出激光的波长进行调谐, 激光输出能量随波长呈近高斯分布, 最佳输出波长位于 480 nm 附近。根据 XeF(C-A)激光波长与输出能量的相互关系, 结合拉曼散射信号强度与激励激光波长的关系, 可以计算出用于拉曼散射过程激励时的最佳激光波长。

在考虑激光波长对拉曼散射信号强度影响的同时, 还需要分析激光激励燃烧场气体分子产生荧光干扰的情况。XeF(C-A)激光位于可见蓝绿光波段, 一般不会激励煤油等高碳数碳氢燃料产生强烈的荧光干扰。但由于 XeF(C-A)激光的光谱范围很宽, 在该范围内, 燃烧场中部分组分可能会共振吸收激光并辐射荧光, 同样会严重干扰微弱的拉曼信号。计算结果表明, 在 XeF(C-A)激光的调谐范围内, 燃烧场中部分自由基(CN、CH 等)能够对激光形成共振吸收并可能产生荧光辐射干扰拉曼光谱。

根据 XeF(C-A)激光可调谐的特点, 综合考虑拉曼散射信号强度和荧光干扰, 认为用作拉曼散射光源时 XeF(C-A)激光的最佳输出波长为 473 nm, 此时能够获得最佳的信号强度, 且不容易产生荧光干扰。图 2 为实验测量得到的优化后 XeF(C-A)激光光谱, 波长为 473.7 nm, 线宽为 0.87 nm。

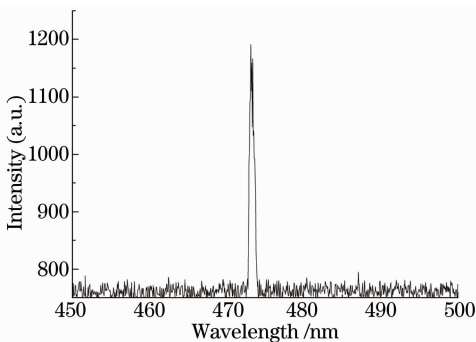


图 2 XeF(C-A)激光光谱

Fig. 2 Spectrum of the XeF(C-A) laser radical

3.2 激光脉冲能量/脉冲宽度

XeF(C-A)激光器在宽带状态下的单脉冲能量

范围为 3~4 J, 由于采用了线宽压缩技术, 所以在一定程度上降低了激光输出能量, 实验中测量得到的激光单脉冲能量约为 1 J。图 3 所示为 XeF 激光的典型脉冲波形, 由图 3 可以计算出激光的脉冲宽度约为 $1.2 \mu\text{s}$, 这一时间尺度既能够满足燃烧诊断所需的时间分辨率, 同时也能够很好地保持较低的激光峰值功率, 从而消除激光诱导击穿现象。

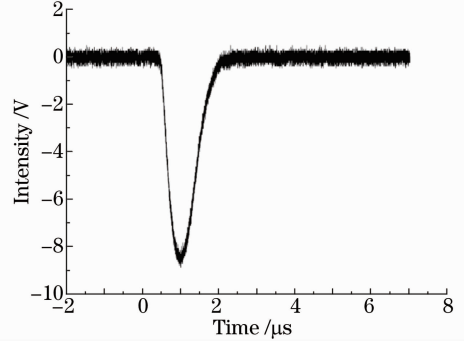


图 3 XeF 激光脉冲波形

Fig. 3 Waveform of the XeF laser pulse

3.3 偏振态

XeF 激光器通过采用布儒斯特窗结构设计, 实现了线偏振激光输出, 输出激光的偏振方向与激光器窗口的安装方式直接相关, 可以通过改变窗口的方向调整输出激光的偏振方向。激光器窗口有两种不同的安装方式, 如图 4 所示。其中, 采用图 4(a) 中所安装方式时, 出射的激光为水平偏振, 采用图 4(b) 中所安装方式时, 出射的激光为垂直偏振。由于拉曼散射实验中, 输出激光、信号接收系统等位于同一水平面内, 由拉曼散射理论可知, 此时应使输出激光垂直偏振, 即激光器窗口应采用图 4(b) 所示的安装方式。

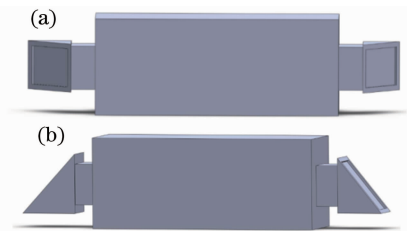


图 4 XeF 激光器光学窗口示意图

Fig. 4 Optical windows of the XeF laser device

4 基于 XeF(C-A)激光激励的拉曼散射实验

基于 XeF(C-A)激光激励的拉曼散射实验系统如图 5 所示。实验系统主要由激光器、光谱仪及外光路等几部分组成。XeF(C-A)激光作为拉曼散射

激励光源,由焦距为 30 cm 的球面透镜聚焦于探测点,散射信号由大口径收集透镜($F=1.5$)以成像方式会聚于光谱仪狭缝处,经光谱仪分光后由 ICCD 探测。为了减少背景干扰,在收集光路上放置了空间滤波装置,并且在光谱仪狭缝前放置了一块陷波

滤光片,用于滤掉激励激光的各种散射光。在激光聚焦透镜前放置了一个分束镜,分出约 5% 的能量到激光能量计中,用于测量激光的脉冲能量。光纤光谱仪接收激光散射信号,获得激光的光谱信息。

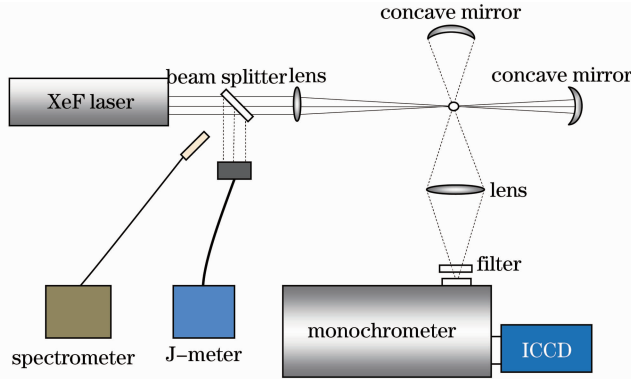


图 5 自发拉曼散射实验系统

Fig. 5 Experimental setup of SRS

为了提高激光能量的利用率,在激光光路上放置了一个凹面反射镜,反射镜的凹面球心与探测点重合,可以实现激励激光原路返回。同样,为了提高信号的收集效率,在收集透镜对面放置了一个凹面反射镜,由探测点发出的拉曼散射光经凹面反射镜反射后回到探测点,并由收集透镜收集。通过上述方法,可以将最终测得的信号强度提高为原来的 4 倍。

拉曼散射实验系统中,需要精确控制激光和信号探测之间的时序。拉曼散射信号与激励激光在时间上同步,因此,要求探测系统中 ICCD 相机的拍摄时间与激光信号同步,而 XeF 激光器输出激光的时间特性主要由激光器的放电时间决定。为了精确设置实验系统的时序参数,测量了 XeF 激光器运行时各个信号之间的时序,如图 6 所示。图中给出了激光放电触发信号、放电电流信号和激光信号的时序波形,由此可以测量得到触发信号与激光信号之间的延时为 $1.39 \mu\text{s}$,激光脉冲宽度为 $1.2 \mu\text{s}$ 。

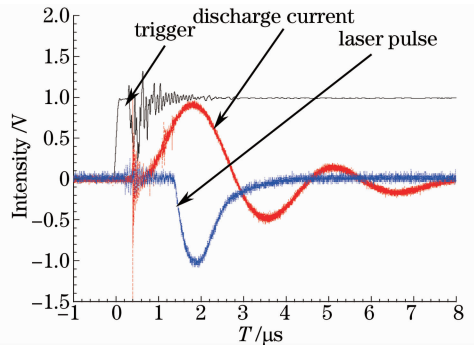


图 6 XeF 激光器触发、放电和激光信号波形
Fig. 6 Waveforms of trigger, discharge current and laser pulse

拉曼散射实验系统的时序同步控制以 XeF 激光器放电触发信号作为时间基准和触发源,触发用于数据采集的 ICCD 相机,根据激光与触发信号之间的延时和激光信号的脉冲宽度设置相应的 ICCD 拍摄延时和曝光时间,实现信号同步采集。

统,开展了气体介质拉曼散射测量实验,获得了空气中主要组分的单脉冲拉曼光谱,如图 7 所示。图中的两条谱线分别对应空气中的 N_2 和 O_2 。通过计算每种组分拉曼光谱的强度,由(2)式可以计算出两种

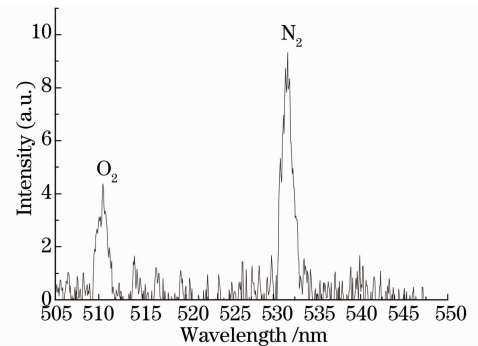


图 7 大气的拉曼散射光谱

Fig. 7 Raman spectra of the atmosphere induced by XeF(C-A) laser

5 结果与讨论

5.1 空气中主要组分的拉曼光谱

基于 XeF(C-A) 激光激励的拉曼散射实验系

组分的相对分子数密度,进而可以获得两种组分的摩尔分数。计算得到的空气中 N_2 的摩尔分数为 0.77, O_2 的摩尔分数为 0.23。与空气中 N_2 、 O_2 两种组分的实际摩尔分数相比,测量存在一定的不确定度,主要原因有两个方面:首先,由于光谱信噪比的原因导致计算光谱强度时存在一定的不确定度,最终引起组分摩尔分数计算的不确定度;其次,自发拉曼散射技术一般只计算实际测量到的组分,这种计算方法往往会忽略微量组分。上述两种原因导致了最终测量得到的组分摩尔分数存在一定的不确定度,特别是对于摩尔分数较小的组分,会产生较大的

表 1 激励激光对拉曼散射的影响

Table 1 Effect of different excited laser on SRS

Wavelength	Signal intensity	Fluorescence interference	Plasma interference	Damage of optical devices
355 nm	62	Strong	Middle strong	Yes
473 nm	14	None	None	No
532 nm	13	None	Middle strong	Yes

由表 1 可以看出,在相同激光能量条件下,473 nm 激光与 532 nm 激光激励的拉曼散射信号强度明显低于 355 nm 激光激励时的拉曼散射信号强度,因此,采用 355 nm 激光作为激励光源在提高信号强度方面具有很大的优势。另外,与 532 nm 激光相比,虽然 473 nm 激光激励拉曼散射具有一定的波长优势,但由于所用 473 nm 激光的线宽较宽,导致所激励拉曼散射信号强度降低,因此最终两种激光激励的拉曼散射信号强度相当。上述比较是在相同激光能量条件下进行的,而 XeF 激光具有输出能量大的特点,可以通过提高激光输出能量的方法增强信号强度,弥补波长和线宽等参数的不足。

在荧光干扰方面,通过用拉曼散射技术诊断富燃条件下煤油燃烧场,比较了不同激光作用下碳氢燃料的荧光干扰。实验发现燃烧场中的碳氢燃料会在 355 nm 激光的激励下产生出很强的荧光辐射,造成拉曼光谱信噪比降低甚至完全被荧光干扰淹没,而 473 nm 激光和 532 nm 激光波长较长,实验过程中未探测到荧光干扰。

YAG 激光脉宽较短(8 ns),焦点附件激光的功率密度很高,很容易诱导气体介质击穿,产生等离子体光谱,同时也容易对焦点附近的光学器件造成损伤。与之相比,XeF 激光的脉宽(1.2 μ s)远大于 YAG 激光脉宽,即使在聚焦情况下也不足以诱导介质击穿,且不会损伤光学器件。

相对不确定度。

5.2 不同激光激励拉曼散射比较

为了评价 XeF(C-A)激光激励拉曼散射过程的优劣,分析比较了几种不同激光激励下拉曼散射信号强度、干扰种类及强度和激光对器件损伤等情况。作为比较的光源有 YAG 激光器的二倍频输出(532 nm)、三倍频输出(355 nm)和放电抽运 XeF(C-A)准分子激光(473 nm)。其中,前两种激光是目前自发拉曼散射技术的主要光源。比较过程中激光能量、系统外光路和探测系统的参数设置保持不变。结果如表 1 所示。

6 结 论

自发拉曼散射技术应用于燃烧诊断面临的主要技术难题是信号弱,易受干扰。光源是拉曼散射诊断系统的关键设备之一,光源的参数指标直接影响拉曼散射系统的性能。选择合适的激励光源对于提高拉曼散射光谱的信噪比十分重要。通过理论分析、实验测量可知,与现有主流光源相比,具有脉冲能量大、微秒级脉宽、位于可见光波段等特点的放电抽运 XeF(C-A)激光适宜于用作自发拉曼散射激励光源,今后需要着力解决激光线宽较宽的不足,在保持大能量输出的同时实现窄线宽激光输出。

参 考 文 献

- Alexander C Bayeh, Adonios N Karpetisy. Feasibility of One-Dimensional Rotational and Vibrational Raman in High Speed Flames [R]. 50th AIAA Aerospace Sciences Meeting Including the New Horizons Forum and Aerospace Exposition, 2012. AIAA 2012-0613.
- Nathan R Grady, Jennifer H Frankland, Robert W Pitz. UV Raman Scattering Measurements of Supersonic Reacting Flow Over a Piloted, Ramped Cavity [R]. 50th AIAA Aerospace Sciences Meeting Including the New Horizons Forum and Aerospace Exposition, 2012. AIAA 2012-0614.
- Shuang Chen, Tie Su, Furong Yang. Calibration method for 2D instantaneous OH-PLIF temperature measurements in flame [J]. Chin Opt Lett, 2013, 11(5): 053001.
- Zhang Lirong, Hu Zhiyun, Ye Jingfeng, *et al.*. Mobile CARS temperature measurements at exhaust of supersonic combustor [J]. Chinese J Lasers, 2013, 40(4): 0408007.
张立荣, 胡志云, 叶景峰, 等. 移动式 CARS 系统测量超声速燃烧室出口温度[J]. 中国激光, 2013, 40(4): 0408007.
- A Koch, A Chryssostomou, P Andresen, *et al.*. Multi-species

- detection in spray flames with tunable excimer lasers [J]. Appl Phys B, 1993, 56(3): 165–176.
- 6 E W Rothe, P Andresen. Application of tunable excimer lasers to combustion diagnostics: a review [J]. Appl Opt, 1997, 36(18): 3971–4033.
- 7 Liu Jiansheng, Liu Jingru, Zhang Zhenrong, *et al.*. Raman scattering measurement for multi-species and temperature in combustion [J]. Acta Optica Sinica, 2002, 20(9): 1263–1267. 刘建胜, 刘晶儒, 张振荣, 等. 利用拉曼散射法测量燃烧场的温度及组分浓度[J]. 光学学报, 2002, 20(9): 1263–1267.
- 8 C dreyer, T parker, M A linne. Raman scattering at 532 and 355 nm in atmospheric pressure propane/air flames, with and without liquid fuels [J]. Appl Phys B, 2004, 79(1): 121–130.
- 9 J Egermann, T Seeger, A Leipertz. Application of 266 nm and 355 nm Nd:YAG laser radiation for the investigation of fuel-rich sooting hydrocarbon flames by Raman scattering [J]. Appl Opt, 2004, 43(29): 5564–5574.
- 10 W Meier, O Keck. Laser Raman scattering in fuel-rich flames: background levels at different excitation wavelengths [J]. Meas Sci & Technol, 2002, 13(5): 741–749.
- 11 M A Gregor, F Seffrin, F Fuest, *et al.*. Multi-scalar measurements in a premixed swirl burner using 1D Raman/Rayleigh scattering [J]. Proceedings of the Combustion Institute, 2009, 32(2): 1739–1746.
- 12 Zhang Zhenrong, Hu Zhiyun, Huang Meisheng, *et al.*. Analysis and application of nanosecond laser pulse stretch system [J]. Optics and Precision Engineering, 2011, 19(2): 310–315. 张振荣, 胡志云, 黄梅生, 等. 纳秒级激光脉冲展宽系统的分析及应用[J]. 光学精密工程, 2011, 19(2): 310–315.
- 13 Yu Li, Ma Lianying, Yi Aiping, *et al.*. Technology of XeF blue-green laser with repetitive rate [J]. High Power Laser and Particle Beams, 2011, 23(7): 1839–1842. 于力, 马连英, 易爱平, 等. 重频 XeF 蓝绿激光技术 [J]. 强激光与粒子束, 2011, 23(7): 1839–1842.
- 14 Zhu Feng, Shen Yanlong, Yu Li, *et al.*. Spectral narrowing of XeF(C-A) blue-green lasers using prism dispersive resonator [J]. High Power Laser and Particle Beams, 2013, 25(4): 863–866. 朱峰, 沈炎龙, 于力, 等. 棱镜色散腔 XeF(C-A) 蓝绿激光线宽压缩[J]. 强激光与粒子束, 2013, 25(4): 863–866.

栏目编辑: 何卓铭