



CSTAM-2010-0044

激光诱导CH荧光在燃烧诊断中的初步应用

张少华，李飞，余西龙，陈立红，张新宇

中国科学院力学研究所高温气体动力学重点实验室
中国空气动力研究与发展中心

第三届高超声速科技学术会议

2010年10月26-28日 江苏·无锡

激光诱导 CH 荧光在燃烧诊断中初步应用

张少华, 李飞, 余西龙, 陈立红, 张新宇

(1 中国科学院力学研究所高温气体动力学重点实验室, 北京海淀区 100190)

摘要 本文以碳氢燃料燃烧过程中最为重要和关键的自由基 CH 为对象, 采用分子光谱测温的技术, 在未采用任何滤光设备的情况下, 通过 CH 激光诱导荧光色散谱实现了对甲烷/空气的预混本生火焰中 CH 自由基所处位置的温度测量。同时以平面激光诱导荧光成像的手段实现了甲烷/空气的预混本生火焰中 CH 的荧光分布情况的研究, 从而为实现 CH 荧光的在线测量提供实验验证和准备。

关键词 激光诱导荧光, CH, 光谱, 测温

引言

由于分子光谱的谱线强度分布是由分子结构本身及其各自由度温度所决定, 当对象分子确定后, 其光谱谱线强度分布直接取决于其分子内部的各自由度温度, 因此通过分析某分子的光谱即可得到此分子的电子、振动及转动温度。具体的实现方法为: 根据对象分子已知的光谱常数和能级结构计算得到它的理论谱带, 将其与实验光谱相对比以确定各自由度的温度。这种测温的方法可以克服传统测量手段的限制, 为测量环境恶劣的燃烧流场提供可靠的温度数据。

目前, 这种通过分子光谱测温的技术在欧美一些发达国家已经取得了重大进展, 如 Sharma S. P. 等人对高温空气发射光谱中 N_2 和 N_2^+ 的光谱进行不同峰值不同振动带系的强度比分析得到分子的振动及转动温度^[1]; Chul Park 等人利用 NO 分子的振转谱带得到它的转动温度^[2]; Laux C. O. 等人通过等离子体实验得到大气等离子的振转温度都为 7500K^[3]; Chun Fu Su 等通过分析 OH 自由基 (A-X) 的发射光谱得到了火箭尾焰的温度在 3000K 左右^[4] 以及 2005 年 J. Servaites 就“OH 自由基和 CH 自由基的发射光谱测量火焰温度的方法”申请的专利^[5] 等等。同时, 以 NASA 为首的科研机构通过分子理论对平衡态和非平衡态高温空气的发光光谱及其真实气体效应进行了大量的理论计算和实验研究^[1-3], 并开发出了相应的光谱计算模拟程序 NEQAIR、SPRADIAN 及 SPECAIR 等。因此, 这种

光谱测温技术应用也越来越广泛, 尤其对于激波波后、燃烧过程以及等离子体等高温气体有着不可比拟的优势。

但同样的问题, 在国内到目前为止其研究却远远滞后于国外, 利用分子光谱技术测温技术在国内基本处于空白阶段, 只有少数的一些研究工作者在此方面做过一些工作, 如杨乾锁等人利用激波管加热技术对 N_2^+ 离子的发射光谱的研究^[6]; 刘莉莹等人利用 N_2^+ 离子的发射光谱对氮气直流辉光放电的温度进行了测量^[7] 以及最近彭志敏等利用 OH 自由基的 A-X 跃迁对酒精煤油等火焰以及激波管中的进行的温度测量^[8] 等。总观国内的研究情况可以发现这些仅有的关于分子光谱测温的工作也大多只是集中在 N_2^+ 的发射光谱的应用上, 很少涉及到在燃烧以及高温气体一些常见且关键的分子和自由基, 更没有涉及到采用激光诱导荧光光谱来摆脱初始条件对于测温粒子选择范围的限制。另外, 在光谱的理论模拟方面也明显缺少研究, 至今没有一个通用的光谱模拟程序。由此可见, 我们在分子光谱测温技术方面还有很多工作要做。

次甲基 CH 是自然界中最为活泼和最简单的有机自由基, 广泛存在于地球大气环境和星际间, 它是碳氢类化合物燃烧过程中的重要中间产物, 性质非常活泼, 能与 NH_3 , O_2 , N_2 , NO 等很多物质发生反应, 在氮氧化物的生成以及“重燃”过程中起着重要的作用, 如: CH 在整个碳氢化合物的燃烧反应机理中起关键作用, 在烃/空气火焰中, 观察到的 OH (A → X)

特性辐射主要是由CH + O₂ 反应才产生激发态的OH, 因此研究CH自由基对于深入了解碳氢燃烧机理和环境保护具有潜在的重要的理论指导意义和实验参考价值。另外, 由于CH的性质活泼, 寿命较短, 在火焰内部的空间和温度分布都极窄, 一般认为它代表化学反应带等内层信息, 因此可以借助它了解湍流火焰中的火焰褶皱及熄灭及火焰锋面等情况。其光谱, 浓度及其在火焰场中的分布等信息对于了解燃烧过程极为关键, 但同样由于CH自由基的性质活泼, 寿命较短, 分布极窄的缘故, 实验测量较为困难。目前为止, 在燃烧领域对于CH自由基的研究仍相对贫乏, 尤其在国内, 至今未见有关CH-PLIF的研究报导, 更未见到有关CH激光诱导荧光光谱测量温度的信息。

因此, 我们以自由基CH为对象, 通过测量CH激光诱导荧光色散谱实现了对甲烷/空气的预混火焰中CH自由基所处位置的温度测量, 验证了所建设的激光诱导荧光光谱测温设备的可行性。并采用平面激光诱导荧光成像的手段实现了甲烷/空气本生火焰中CH的荧光分布情况研究, 填补了国内PLIF技术在CH自由基上的应用空白, 为实现CH荧光的在线测量及表征火焰锋面的应用提供实验依据和准备。

1 实验部分

1.1 实验原理

激光诱导荧光法的基本原理就是用特定波长的激光辐照被测粒子, 使之发生由低电子态向高电子态的共振跃迁。被激发粒子随即经过自发辐射回到较低电子态, 同时发射荧光。图1即表示特定波长的激光将分子由基电子态X中的V=0的振动态激励至电子激发态A的V=4振动态, 后者向下辐射跃迁而发出荧光的过程。

一般情况下, 粒子激光诱导荧光的谱线强度表达式为:

$$I_{ji} \propto N_j A_{ji} h\nu_{ji} \quad (1)$$

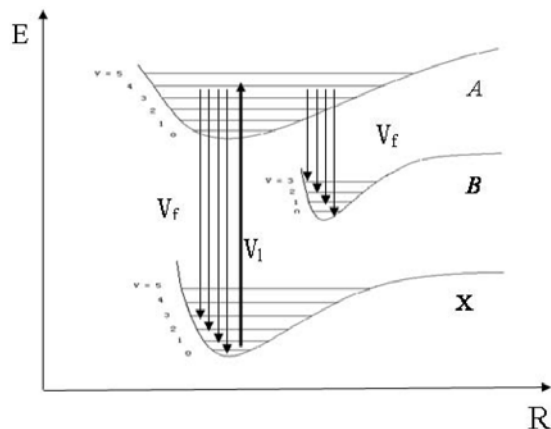


图1 激光诱导荧光产生机制示意图

其中, i, j 分别代表下能级与上能级; N 为能级粒子数; A 为上下能级间的跃迁几率; $h\nu$ 为能级间跃迁单光子的能量。其中跃迁几率 A 正比于矩阵元的平方, 根据玻恩-奥本海默近似, 它正比于三个因子的乘积, 即:

$$A_{ji} \propto |M_{el}|^2 |M_{vib}|^2 |M_{rot}|^2$$

其中, 第一个为电子矩阵元, 取决于两个电子态之间的耦合; 第二个是弗兰克-康登因子, 第三个为Hönl-London因子。只有在三个因子全部非零时, 荧光强度才能非零, 因此出现了分子跃迁的跃迁选择定则, 且对于选定的分子跃迁谱线 A 为常数。

因为分子能量可以分为三部分, 在满足玻尔兹曼-爱因斯坦分布的情况下, (1) 式可写为 (2) 式如下:

$$I_{ji} \propto N_j \frac{g_j}{g_i} A_{ji} h\nu_{ji} \exp\left[-\frac{E_e}{kT_e}\right] \exp\left[-\frac{E_v}{kT_v}\right] \exp\left[-\frac{E_r}{kT_r}\right] \quad (2)$$

式中 E_e, E_v, E_r 分别为粒子的电子、振动和转动能量, T_e, T_v, T_r 分别为粒子的电子、振动和转动温度。

若将激发激光波长调谐至分子跃迁 $E^j \rightarrow E^i$ 时, 在探测器上以 $\delta/4\pi$ 立体角在单位时间内收集得到的激光诱导荧光的光子数为:

$$n = N_i n_L \sigma_{ij} \Delta x \eta_j \eta_{ph} \delta$$

即它正比于分子的粒子数密度 N_i , 激发光光子数 n_L , 探测器视野中吸收程长, 受激分子能级 E_j 的量子产率 η_j 和探测器的量子效率 η_{ph} 。因此在饱和效应可以忽略的较低激光能量下, 激

光诱导荧光的光强信号正比于被激发能上的分子密度 N_i 。

而当激光相继调谐到两个不同的吸收跃迁如 $1 \rightarrow i$ 和 $2 \rightarrow j$ 时，只要激发激光强度、量子产率和量子效率相同，则实验测得的LIF信号强度的比率则为：

$$\frac{n_1}{n_2} = \frac{N_1 \sigma_{1i}}{N_2 \sigma_{2j}} \quad (3)$$

即此时荧光信号强度的比率正比于粒子数密度之比和吸收截面比率的乘积。因此，若吸收截面已知，则从测得的荧光信号比率可直接得到相对粒子数 N_i/N_j ，即得到被激发粒子的内能态分布。知道能级粒子数后，即可利用 Boltzman 分布 $n_j \propto (2j+1) \exp(-E_j/kT)$ 便可推导出温度。也就是说在某些常数已知的情况下，可以根据光谱信息得到所测粒子的温度，包括粒子的转动温度进而得到它的平动温度。

根据测量方式的不同，激光诱导荧光可分为激光诱导荧光激发谱 (Laser Excitation Fluorescence Spectrum) 和激光诱导荧光色散谱 (Laser Dispersion Fluorescence Spectrum) 两类。其中激发谱是利用可调谐波长的激光激发分子至上态，收集分子向下态跃迁时发射的总荧光强度随激发波长的变化，从而得到分子上电子态的结构信息。而色散谱则是用单一波长的激光将分子激发到某一特定的激发态，然后观察处于激发态的分子向下态跃迁而发出的荧光的频率分布，用单色仪对荧光进行分光，扫描单色仪就可以获得一个或几个振转光谱带，对色散谱的分析可以获得分子下能态的能级结构信息。在本实验中实验数据的获得采用的是激光诱导荧光色散谱。

若将线激光展成片状激光束进行激发，则可能对燃烧场中的某个断面进行成像，此时 LIF 又被称为 PLIF (Planar Laser Induced Fluorescence)，即平面激光诱导荧光。PLIF 信号强度是温度、压力、摩尔浓度和其它已知的实验参数的函数，可以写为下式：

$$S_f = \frac{E_p \chi_a P}{A_{las} kT} \sum_i [f_{J''} B g] \left[\frac{A}{A+Q} \right] C_{opt} \quad \dots (4)$$

其中：加和是对所有跃迁进行的； E_p 是每个激光脉冲的能量； A_{las} 是片光源激光束的截面积； V_a 是吸收组份的摩尔浓度； P 是压力； k 是玻耳兹曼常数； T 是温度； $f_{J''}$ 是转动量子数为 J'' 的吸收态的玻耳兹曼份数； B 是爱因斯坦吸收系数； g 是光谱重叠积分； A 是全部直接和间接聚居态有效自发发射速率； Q 是电子受激态总碰撞淬灭速率； C_{opt} 是由气体发射的光子在 ICCD 相机中被转换成光电子的效率，它依赖于收集光路的性能、滤光片、时间快门、光阴极量子效率和增强器增益； $A/A + Q$ 即是荧光产生率。

LIF信号包含温度和浓度两种信息，若采集的LIF 光强分别是温度的强函数和浓度的弱函数或者反之，通过一定的实验参数的设置，可以通过PLIF图像求得燃烧场的相对温度或浓度分布。例如，在实验中，选取强度是温度的弱函数的荧光谱线，这样在对激光强度和面阵接收器的均匀性进行校正后，即可得到仅与浓度成正比的荧光信号。

1.2 实验方法

研究火焰中自由基的激光诱导荧光色散光谱的实验装置如图 2 所示，装置大致可分为四个部分：激光光源系统，包括一台 YAG 激光器 (Quanta-Ray190, Spectra-physics) 以及由它泵浦的液体染料激光器 Sirah (PRSC-6A-30, Spectra-Physics)；数据采集处理系统，包括一台光栅光谱仪 (SP150, Princeton Instrument) 及一台紫外增强型 ICCD (PI-MAX, Princeton Instrument) 探测器；火焰发生装置以及时间同步系统，即 DG535 多通道信号发生器 (DG535, Stanford Research System Inc.)。

实验中采用甲烷/空气的预混本生火焰发生器，其中甲烷和空气的流量比可以调节，激光诱导荧光光谱实验中甲烷/空气的当量比定为 1.5。采用激发激光波长在 387.3nm附近，用以激发CH自由基的 $B^2\Sigma - X^2\Pi (0, 0)$ 跃迁谱带的R支带头谱线，所用激光能量约 2mJ/Pulse；脉冲宽度约 10ns；带宽小于 4pm。

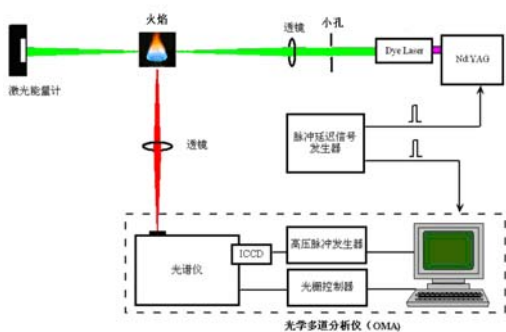


图2 激光诱导荧光光谱实验装置示意图

激发激光经过焦距为250mm的透镜聚焦在甲烷/空气本生火焰中部。光谱仪前采用焦距为150mm的透镜在激光传播的垂直方向收集荧光信号，光谱仪狭缝设为10 μ m，在激光脉冲过后2ns后开始采集数据，快门时间取为10ns，以达到从时间上滤去其他杂散信号影响的目的。

而火焰的平面激光诱导荧光（PLIF）成像的实验装置示意图如下所示：

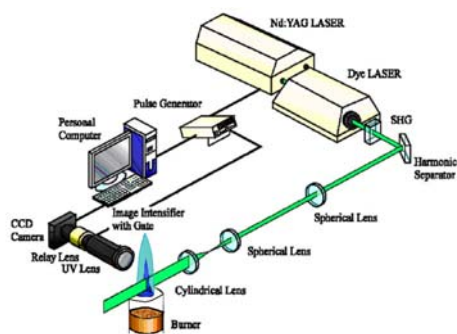


图3 PLIF 成像实验装置示意图

装置与第一部分中激光诱导荧光光谱的实验装置大致相同，只是数据采集处理系统只包括ICCD和数据处理电脑。

实验中采用CH自由基的激发激光波长约为387.3nm，用以激发CH自由基的 $B^2\Sigma - X^2\Pi$ (0, 0) 跃迁谱带的R支带头谱线，以便收集431nm附近CH自由基的 $B^2\Sigma - X^2\Pi$ (0, 1), $A^2\Delta - X^2\Pi$ (1, 1) 和 (0, 0) 多个跃迁谱带的荧光信号。激发激光由YAG激光器三倍频输出泵浦Sirah液体染料激光器产生，染料为Excite 389，溶剂为二恶烷；所用激光能量约1mJ/Pulse；脉冲宽度约10ns；带宽小于4pm。

激发激光经过片光系统在火焰出展成高约为65mm，厚度约为0.7mm的片光，其束腰长度足以铺盖火焰的径向范围。ICCD前采用焦距为105mm的Nikon的UV镜头在激光的垂直方向收集荧光信号。实验时在激光脉冲过后2ns后开始采集数据，快门时间取为ns量级。

2 结果部分

2.1 激光诱导荧光光谱测温

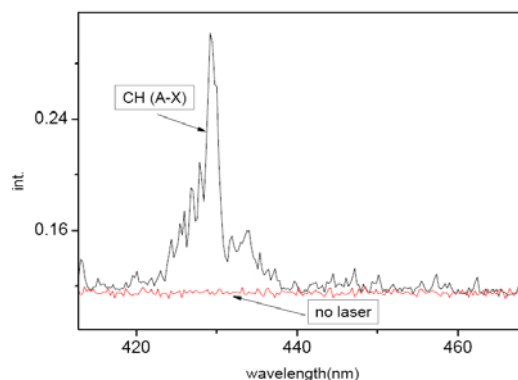


图4 CH 自由基 (A-X) 跃迁的激光诱导荧光信号及背景

实验中观测到的甲烷/空气的预混本生火焰中 CH (A-X) 的低分辨激光诱导荧光色散谱如图4所示。图中黑线为激光作用于火焰时采集得到的CH (A-X) 的荧光信号，而红线则是其他条件完全相同的情况下，无激光作用时的火焰背景信号。由光谱结构及背景对比情况可以确定信号为CH (A-X) 的荧光信号。

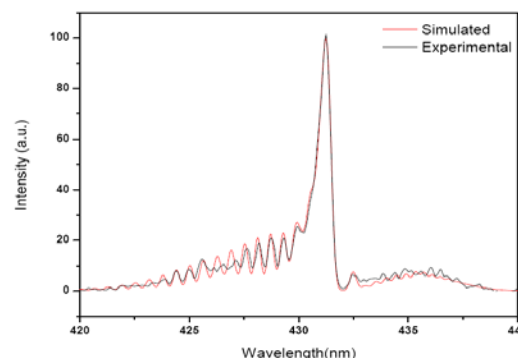


图5 甲烷/空气本生火焰中CH 自由基 (A-X) 跃迁的激光诱导荧光光谱及拟合光谱

对此信号采用12001/mm光栅分光，进行较高分辨光谱的实验采集及分析，得到如图5中黑线所示的较高光谱分辨的CH (A-X) 跃迁的激光诱导荧光色散谱，根据光谱理论和已知

的光谱常数，对其进行拟合可得到图 5 中红线所示的拟合光谱。

由于此实验光谱为激光诱导产生，因此此时CH自由基不再处于热平衡状态，也就是说它的振动温度不再等于它的转动温度。对实验光谱进行理论拟合后得到甲烷/空气本生火焰中激光诱导产生的CH自由基的转动温度约为1900K，振动温度约为3500K，光谱分辨约为0.33nm。由于分子的平动与转动间能量转移极度迅速和剧烈，也就是说两者之间可以极快的达到热平衡，所以通常认为分子的转动温度与宏观的平动温度一致，这是我们根据分子转动温度测量分子宏观温度的根据。由此得知：甲烷/空气本生火焰中CH自由基所处位置的温度约为1900K，此数据与采用双线OH-PLIF测量本生火焰的温度场得到的结果相当一致^[9]。

2.2 CH-PLIF 成像研究

根据激光诱导荧光光谱部分中CH自由基激光诱导荧光信号的性质，调试实验装置及实验参数后，得到如图6所示的CH自由基的PLIF图像信号产生和消失的整个时间分辨过程。图中系列图像是根据激发激光脉冲到达的时刻，按时间的先后顺序从左到右拍摄，每幅图片之间的时间间隔为5ns，即左起第一幅图为激发激光刚到达检测区时所拍摄，第二幅为5ns后以同样的参数拍摄，第三幅为10ns后同样的参数拍摄，依次下去。图像的具体实验参数为：ICCD像增强器的放大倍数设为250；门宽为10ns，单激光脉冲采集，激发激光单脉冲能量约为1mJ。各小幅图像下部白色部分为ICCD所接收到的激发激光辐射到火焰发生器出口玻璃上所产生的杂散光信号，整个持续时间约为20ns，即约为激光脉冲半高宽的两倍。

从图6中可以看到在实验所采集的时间范围内，甲烷空气预混本生火焰中出现不止一种信号：激发激光刚刚到达检测区时，本生火焰中只有少许的杂散信号；随着激光脉冲中较高能量部分的到达，5ns后本生火焰的内焰部分出现明显的信号，此信号在第三第四幅图中的一直存在，但随着时间变化，此信号在第五幅图中已不可观测到。将激光波长调谐至CH自由基的非共振吸收波长时，上述出现于本生火

焰内焰部分且随着激光杂散光出现而出现，消失而消失的一种信号出现，由此我们可以判定此信号绝非CH的荧光信号。经过研究发现这个信号为甲烷气体的激光诱导拉曼光谱信号。

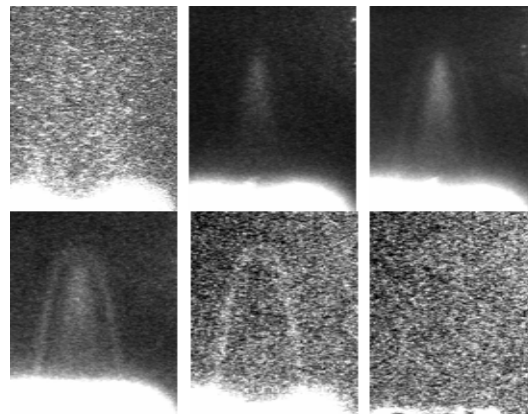


图6 甲烷/空气本生火焰中
CH-PLIF的产生过程

图中较晚出现较晚消失的环形线状信号，在激发激光经过被检测区10ns后才出现，激光消失后约5ns后即不可检测，共存在约15ns；且强度与激光诱导拉曼信号相比明显较弱，且稍调整激发激光波长后此信号即消失不见。由激光诱导荧光光谱部分我们知道CH的荧光的寿命约为十几个纳秒，即在时间上要滞后激发激光约10ns，因此我们确定此环形线状激光诱导而出的信号即为CH的荧光信号。

因此可以得出结论：甲烷/空气预混本生火焰中CH自由基的分布较窄，仅为火焰中的一条环状细线，且强度相对较弱，大致在内焰的外围分布。CH荧光约在激发激光10ns后出现，仅仅在激光杂散光消失后5ns即消失，因此寿命相对较短，大约为十几个纳秒。且随激发激光波长变化敏感，此性质源自于分子的共振吸收原理。

由于次甲基CH寿命较短，在火焰内部分布极窄，且靠近火焰的最高温度区，实验中通常以它作为化学反应带等内层信息和火焰前锋的标志，为验证此说法也为分析得到甲烷空气预混本生火焰的结构组成，本实验中我们将本生火焰长时间曝光，采集得到火焰本身的自发辐射背景，与相同情况下采集得到的CH荧光PLIF图像相比较如下：其中上一幅为火焰自发辐射背景；将其调整对比度后列于上二；下一幅为

相同情况下, CH 的荧光图像; 下二为上二和下一反色图的重迭图, 位置采用 ICCD 同像素数来严格重迭。具体的实验参数为: ICCD 像增强器的放大倍数设为 250; 门宽为 10ns, 10 个激光脉冲, 50 次曝光, 激发激光单脉冲能量约为 1mJ, 火焰当量比约为 1.35。

由火焰学^[10]的知识可知: 所有的烃类和有机燃料, 包括甲烷、甲醇和甲醛在内, 燃烧时都生成具有明显内锥的这种一般类型的火焰。这里内锥相当于火焰波面或反映面, 它是燃料和一次空气反应燃烧所生成的原始火焰, 即内锥才是燃料与空气的真正预混火焰。而外锥则是由于混合物与二次空气接触而进一步燃烧所形成, 相当于扩散火焰。而较高浓度的烃及有机燃料的氧焰其内锥周围还可能会形成一层发光膜或鞘, 约有几个mm厚, 它是以C₂、CH及CN等自由基的谱带为特征的带状光谱, 为火焰中温度最高的区域。由此我们可以把图6上-一中的本生火焰结构分为三部分: 内焰, 外焰和两者之间的亮度较大分布较窄的一层发光膜, 这一点与火焰学中的理论相符。

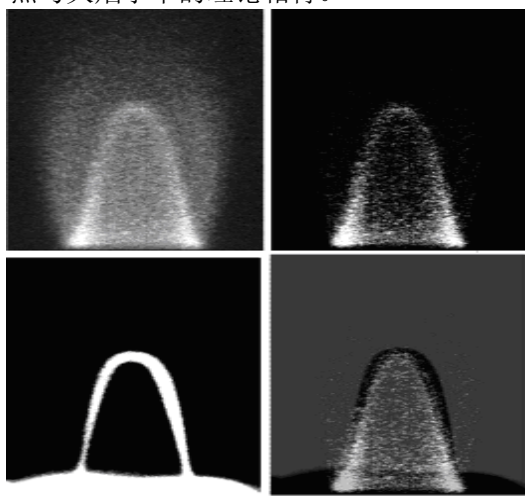


图6 甲烷/空气本生火焰中
CH 荧光的位置分布

在图下二中比较CH-PLIF与火焰背景图像可以明确看出: 甲烷空气预混本生火焰中CH荧光是沿着火焰内外焰间的肉眼可见的发光膜分布的, 范围较窄, 形状与发光膜层几乎完全一致, 也为一薄膜层, 但具体位置却是沿着发光膜外侧分布的。这证明了CH邻近火焰最高温度区的说法, 但同时也说明火焰学中所讲的烃类

氧焰中发光膜层是由C₂、CH及CN等自由基的谱带为特征的带状光谱的说法并不完全准确。从实验结果来看: 由于CH自由基只分布在发光膜外侧, 临近外焰, 与发光膜层重迭较少, 从而可推知: 甲烷空气预混本生火焰发光膜中主要发光粒子并不包括CH自由基, 还应存在其他自发辐射较强或浓度较高的发光粒子。

由 CH-PLIF 实验结果可以得出结论: 甲烷/空气本生火焰中 CH 自由基的荧光寿命较短, 只有约十几个 ns; 空间分布极窄, 只沿着本生火焰内外焰间的发光膜外侧分布成一薄层状分布; 邻近火焰的最高温度区及反应剧烈区, 可以较为准确的表征火焰锋面位置。

3 结 论

采用自行研制的激光诱导荧光光谱实验装置采集研究了碳氢燃料燃烧过程中最为重要和关键的自由基 CH 的激光诱导荧光色散谱, 并通过分子光谱测温技术实现了对甲烷/空气的预混本生火焰中 CH 自由基所处位置的温度测量, 得到了此处的火焰温度约为 1900K。并在国内首次实现了采用平面激光诱导荧光成像的手段对单脉冲情况下甲烷/空气的预混本生火焰中 CH 的荧光分布情况的研究, 得到了 CH 自由基的分布邻近于火焰的最高温度区及反应剧烈区, 可以较为准确地表征火焰锋面位置等结论。

参考文献

- 1 Sharma S. P. and Walter Gillespie AIAA paper 1990-0139
- 2 Chul Park User's Manual NASA TM-86707 July 1985
- 3 Laux C. O. Kruger C. H. and Zare R. N. Plasma sources science and technology, 2003, Vol. 12, 125-138
- 4 Chun Fu Su, Tracy Miller and Fang Yu Yuch AIAA paper 2003-3750
- 5 J. Servaites United States Patent, no: US 6914246B2
- 6 杨乾锁, 余西龙等 流体力学实验与测量, 2001, Vol. 14, no. 3, 57-62
- 7 刘莉莹, 张家良等 光谱学与光谱分析, 2002, Vol. 22, no. 6, 1013-1018
- 8 彭志敏, 杨乾锁等 气体物理, 2009, Vol. 4, no. 3, 244-248
- 9 张少华, 李飞等 第八届全国流动显示学术会议, 厦门, 2010, 139-146
- 10 盖顿, 王方 火焰学 中国科学技术出版社, 1994

APPLICATION OF LIF OF CH RADICALS IN COMBUSTION

ZHANG Shaohua; LI Fei; YU Xilong; CHEN Lihong; ZHANG Xinyu

(Key Laboratory of High Temperature Gas Dynamics, Institute of Mechanics, C A S, No.15 Beisihuanxi Road, Beijing 100190, China)

(Hypersonic Research Center CAS, No.15 Beisihuanxi Road, Beijing 100190, China)

Abstract Without any optical filters, the temperature of premixed Bunsen flame of CH₄/air was investigated by laser induced fluorescence spectroscopy of CH which is the most fundamental and important radical in hydrocarbon combustion. Meanwhile, the relative concentration distribution of CH radical in the premixed Bunsen flame of CH₄/air was also detected by single laser shot CH-PLIF imaging technique. Therefore, the necessary data and experimental preparations were provided for the next on-line measurements.

Key words laser induced fluorescence, spectroscopy, CH, combustion