

基于分子发射光谱的温度测量技术及其应用

彭志敏 杨乾锁 竺乃宜 姜宗林

中国科学院力学研究所 高温气体动力学重点实验室 北京 100190

摘要: 本文基于 CN 自由基所固有的分子结构特征, 通过光谱理论计算了 CN 自由基 $B^2\Sigma^+ \rightarrow X^2\Sigma^+$ 电子带系发射光谱的谱线强度, 并结合实际的光谱实验, 分析了谱线的自然展宽、碰撞展宽、多普勒展宽以及仪器展宽等各种展宽因素对谱线线型的影响, 从理论上计算了任意转动温度、振动温度以及谱线展宽线型条件下 CN 自由基 $B^2\Sigma^+ \rightarrow X^2\Sigma^+$ 电子带系发射光谱的强度分布, 为测量等离子体的转动温度和振动温度提供理论依据。基于上述光谱理论分析结果, 实验中利用光学多通道分析仪对不同延时刻等离子体的发射光谱进行分析, 通过理论计算光谱与实验光谱进行拟合, 从而得到等离子体的转动温度和振动温度随时间的变化过程, 并根据温度的变化过程分析等离子体的热力学状态以及能量的转移和传递过程。

关键词: 分子光谱, CN 自由基, 温度测量

1. 引言

随着航天技术、燃烧技术、等离子体技术以及真实气体效应研究的深入^[1-6], 对高温气体某些基本参数的测量尤其是温度的测量成为上述研究领域的主要实验基础。在数千度的高温环境以及非平衡、非定常流动条件下, 高温气体的性质变的异常复杂, 分子的转动、振动和电子自由度全面地被激发, 甚至出现离解、电离等现象, 同时对外产生强烈的辐射作用, 经典热力学再也难以描述其热力学状态, 传统的“平动”温度概念和温度测量手段存在着局限性甚至不再适用。如在等离子体温度测量过程中, 由于一些等离子体现象的持续时间在毫秒量级甚至微秒量级, 等离子体往往处于非平衡状态, 而传统的原子谱线相对强度法测温是在局部热力学平衡的假设基础得到等离子体的电子温度, 对平动温度、转动温度和振动温度的测量却无能为力; 但实际情况却是: 电子自由度属于“惰性自由度”, 需要上万次甚至数万次的碰撞才能达到平衡, 而转动自由度和平动自由度属于“活性自由度”, 只需要十来次的碰撞即可达到平衡, 即转动总是具有“平动温度”, 因此在某些情况下对转动温度的测量更具有实际意义。

基于上述原因, 本文以分子光谱理论为基础, 结合实际的光谱测量实验, 建立以 CN 自由基 $B^2\Sigma^+ \rightarrow X^2\Sigma^+$ 电子带系发射光谱为依据的分子发射光谱温度测量技术, 并将其成功地应用于激光诱导等离子体的转动温度和振动温度的测量。

2. 光谱理论分析和计算

分子发射光谱的理论分析和计算是分子发射光谱测温技术的理论依据所在, 在 CN 自由基中存在着非常多的能级, 而不同能级间的跃迁产生相应频率的光谱谱线。发射光谱的谱线强度 $I_{\nu_j^j}$ 定义为辐射源每秒所发射出的能量, 如果高能级粒子数为 $N_{\nu_j^j}$, 则发射光谱的谱线强度可表示为^[9] (说明: 在本文中, 高能级均采用单撇“'”表示, 低能级均采用双撇“''”表示):

$$I_{\nu_j^j} = N_{\nu_j^j} A_{\nu_j^j} h c \nu_j^j \quad (1)$$

式中: h 为普朗克常数, c 为光速, $N_{\nu_j^j}$ 为高能级粒子数, ν_j^j 为跃迁波数, $A_{\nu_j^j}$ 为自发发射的爱因斯坦跃迁几率。对于选定的分子而言, 不同能级间的跃迁几率 $A_{\nu_j^j}$ 和跃迁波数 ν_j^j 是确定的, 而高能级粒子数 $N_{\nu_j^j}$ 是由分子各自由度温度的函

数, 如下式所示:

$$N_{v'J'} = \frac{N_0 g_e (2J' + 1)}{Q_e Q_v Q_r} e^{-\frac{E_e}{kT_e} - \frac{E_v}{kT_v} - \frac{E_r}{kT_r}} \quad (2)$$

式中: N_0 为分子总数, k 为波尔兹曼常数, T_e 、 T_v 、 T_r 分别为电子温度、振动温度和转动温度, E_e 、 E_v 、 E_r 分别为电子态、振动态和转动态的能量, g_e 为电子态简并度, J' 为高能级转动量子数, Q_e 、 Q_v 、 Q_r 分别为电子态、振动态和转动态的配分函数。

在发射光谱的谱线强度计算过程中, 自发发射爱因斯坦跃迁几率 $A_{v'J', v''J''}^{v'J'}$ 计算至关重要, 其计算公式如 (3) 式所示, 且 $A_{v'J', v''J''}^{v'J'}$ 满足: $\sum_{v''J''} A_{v'J', v''J''}^{v'J'} = 1/\tau_{v'J'}$, 其中 $\tau_{v'J'}$ 为 $v'J'$ 态的能级寿命。

$$A_{v'J', v''J''}^{v'J'} = \frac{64\pi^4}{3h} \cdot \frac{P_{v'J', v''J''}^{v'J'} \cdot S_{J'}^{J'} \cdot (\nu_{v'J', v''J''}^{v'J'})^3}{2J'+1} \quad (3)$$

式中: J' 为高能级转动量子数; $S_{J'}^{J'}$ 为亨尔-伦敦因子 (Horn-London factor), 也称之为谱线的线强度, 且 $S_{J'}^{J'}$ 满足: $\sum_{J''} S_{J'}^{J''} = (2 - \delta_{0,\Lambda'+\Lambda''})(2S'+1)(2J'+1)$, 当 $i=j$ 时, $\delta_{i,j}=1$, 当 $i \neq j$ 时, $\delta_{i,j}=0$, $P_{v'J', v''J''}^{v'J'}$ 为跃迁几率, 其计算公式为^[10-13]:

$$P_{v'J', v''J''}^{v'J'} = \left[\int_{-\infty}^{+\infty} \psi_{v'J'}(r) R_e(r) \psi_{v''J''}(r) dr \right]^2 \quad (4)$$

式中: $R_e(r)$ 电偶极矩函数(EDMF), 可通过实验或量子力学从头算法(*ab initio*)得到; $\psi_{v'J'}(r)$ 为振转波函数。将 $N_{v'J'}$ 和 $A_{v'J', v''J''}^{v'J'}$ 的表达式代入到公式 (1) 中, 得到发射光谱的谱线强度 $I_{v'J', v''J''}^{v'J'}$ 计算公式为:

$$I_{v'J', v''J''}^{v'J'} = \frac{64\pi^4 P_{v'J', v''J''}^{v'J'} \cdot S_{J'}^{J'} \cdot (\nu_{v'J', v''J''}^{v'J'})^4 \cdot c}{3} \cdot \frac{N_0 g_e}{Q_e Q_v Q_r} e^{-\frac{E_e}{kT_e} - \frac{E_v}{kT_v} - \frac{E_r}{kT_r}} \quad (5)$$

式中: $P_{v'J', v''J''}^{v'J'}$ 、 $S_{J'}^{J'}$ 、 $\nu_{v'J', v''J''}^{v'J'}$ 、 g_e 、 E_e 、 E_v 和 E_r 是由分子结构本身决定的, 因此对于选定的分子而言, 谱线强度 $I_{v'J', v''J''}^{v'J'}$ 是电子温度 T_e 、振动温度 T_v 和转动温度 T_r 的函数, 因此通过分析发射光谱的谱线强度可得到分子的电子温度、振动温度和转动温度。

根据公式 (5) 可计算出 $T_e = T_v = T_r = 3000K$ 时 CN 自由基 $B^2\Sigma^+ \rightarrow X^2\Sigma^+$ 电子带系发射光谱的谱线强度, 其谱线强度分布如图 1 所示, 并将最大谱线强度定义为 1000, 当各自由度温度发生变化时, 谱线强度分布也发生变化。其它任意转动温度和振动温度下的谱线相对强度可利用图 1 中的数据进行计算得到, 因为对于同一条谱线而言, 自发发射爱因斯坦跃迁几率 $A_{v'J', v''J''}^{v'J'}$ 、谱线波数 $\nu_{v'J', v''J''}^{v'J'}$ 、转动量子数 J' 以及电子简并度 g_e 等参数是固定不变的, 因此在不同电子温度、振动温度和转动温度条件下, 谱线强度的比值满足下述关系:

$$\frac{I_{v'J', v''J''}^{v'J'}(T)}{I_{v'J', v''J''}^{v'J'}(T^{ref})} = \frac{Z(T)}{Z(T^{ref})} \cdot e^{-\frac{E_e(T_e^{ref}-T_e)}{kT_e T_e^{ref}} - \frac{E_v(T_v^{ref}-T_v)}{kT_v T_v^{ref}} - \frac{E_r(T_r^{ref}-T_r)}{kT_r T_r^{ref}}} \quad (6)$$

式中: T^{ref} 为参考温度, 即 $T_e^{ref} = T_v^{ref} = T_r^{ref} = 3000K$; $I_{v'J', v''J''}^{v'J'}(T^{ref})$ 为参考温度条件下谱线相对强度, 如图 1 所示; $\frac{Z(T)}{Z(T^{ref})}$ 为

配分函数的比值, 满足:

$$\frac{Z(T)}{Z(T^{ref})} = \frac{Q_e(T_e^{ref}) Q_v(T_v^{ref}) Q_r(T_r^{ref})}{Q_e(T_e) Q_v(T_v) Q_r(T_r)}; \text{ 通过 (6)}$$

式可计算得到任意转动温度和振动温度条件下谱线强度分布。

事实上, 光谱谱线在频率坐标上并不是无限狭窄的, 而是具有一定的频率宽度, 实验中所得到的谱线线型是自然展宽、碰撞展宽、多普勒展宽和仪器展宽相互作用的结果, 谱线展宽线型为 Voigt 线

型，其中自然展宽、碰撞展宽和多普勒展宽是谱线所固有的属性，与气体的温度、压力以及组分等因素有关，不因为光谱测试系统的改变而改变。而仪器展宽是光谱测试系统固有的属性，其展宽大小与光谱测试系统的性能有关，在多数情况下甚至远大于自然展宽、碰撞展宽、多普勒展宽。

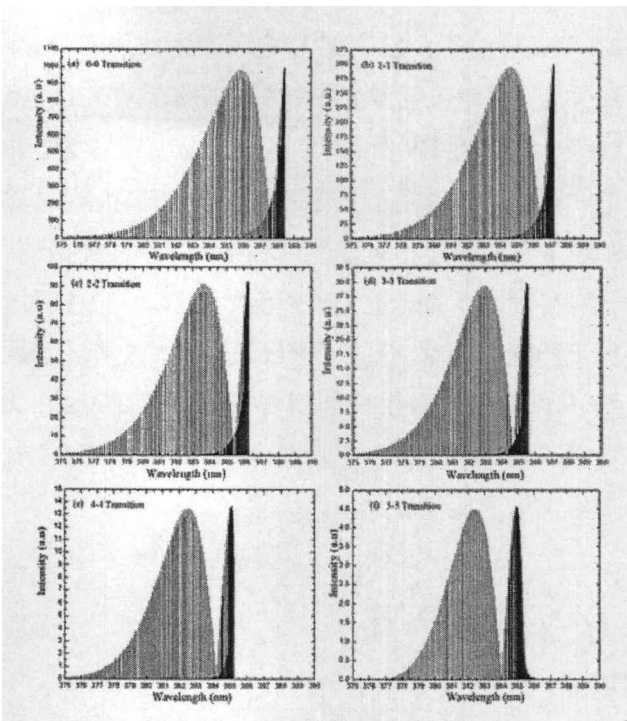


图1 CN 自由基 $B^2\Sigma^+ \rightarrow X^2\Sigma^+$ 电子带系各振动带谱线强度分布

由于谱线展宽线型的重要性，在实验前需要准确确定谱线展宽线型，在本文实验中，仪器展宽远大于其它类型的展宽，因此可认为谱线展宽线型主要是由仪器展宽引起的，在实验中可通过汞灯 404.7nm 谱线进行拟合确定。图 2 中实线为实验所采集到的汞灯 404.7nm 谱线，虚线为 Voigt 线型的拟合结果，Gauss 线型和 Lorentz 线型所占的比例如图所示。

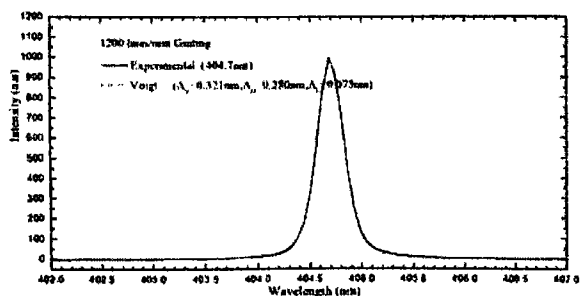


图2 谱线展宽线型拟合

为了说明转动温度、振动温度以及谱线展宽线型和 CN 自由基 $B^2\Sigma^+ \rightarrow X^2\Sigma^+$ 电子带系发射光谱强度分布的关系，图 3 以 Gauss 线型展宽为例，给出了不同转动温度、振动温度以及谱线展宽线型条件下 CN 自由基 $B^2\Sigma^+ \rightarrow X^2\Sigma^+$ 电子带系发射光谱的强度分布，图中 Δ 为谱线展宽的半宽度。

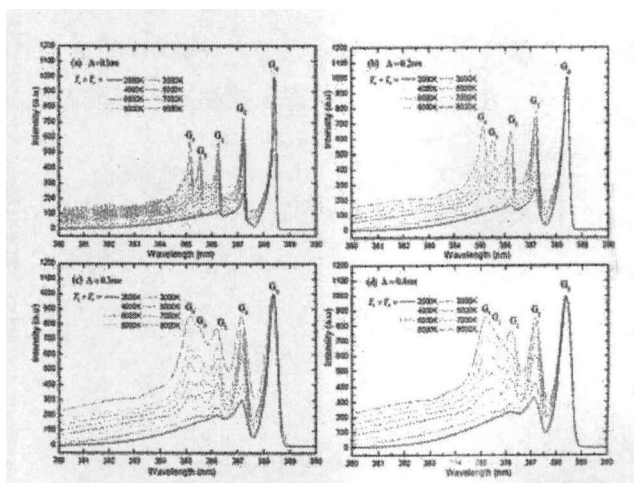


图3 CN 自由基 $B^2\Sigma^+ \rightarrow X^2\Sigma^+$ 电子带系发射光谱强度分布与转动温度、振动温度和谱线展宽线型的关系

由图 3(a)-(d)图可知，在 Δ 不变的情况下，随着转动温度和振动温度的升高，CN 自由基 $B^2\Sigma^+ \rightarrow X^2\Sigma^+$ 电子带系发射光谱的强度分布变化比较明显；如果将 G_0 峰值强度定义为 1000，则 G_1 、 G_2 、 G_3 、..... 峰值强度随着转动温度和振动温度的升高而逐渐增大，这也是 CN 自由基 $B^2\Sigma^+ \rightarrow X^2\Sigma^+$ 电子带系发射光谱测温依据所在。当 Δ 发生变化时，即使转动温度和振动温度相同，光谱强度分布变化也非常明显，如当 $\Delta = 0.2nm$ 时， G_3 和 G_4 峰相互独立，而当 $\Delta = 0.3nm$ 时， G_3 和 G_4 峰相互重叠而难以分辨，这也再次说明在实验过程中准确确定谱线展宽线型的重要性。

3. 实验方案及结果

实验利用 Nd:YAG 自由振荡脉冲激光诱导煤靶等离子体射流，其实验方案如图 4 所示^[14]，用于产生等离子体射流的 Nd:YAG 自由振荡脉冲激光波长为 1064nm，激光脉冲能量可通过输出电压来控制，脉冲持续时间约为 200us。实验中选用普通的煤作

为靶材，通过焦距为 100mm 的聚焦透镜将脉冲激光聚焦于煤靶表面，当激光脉冲照射到煤靶上时，煤靶首先吸收激光能量产生的射流中含有大量的自由电子，随后自由电子和后续的激光光子及其气体分子通过逆韧致辐射过程产生高亮度的等离子体射流，等离子体射流中含有 CN 自由基、自由电子以及其它成分。

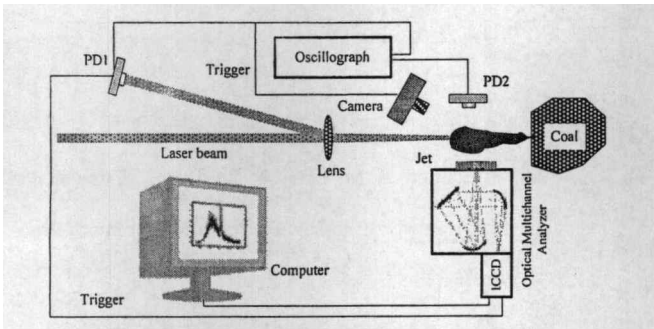


图 4 激光诱导煤靶等离子体射流实验方案

实验中采用 1200 线/mm 光栅对不同延时时刻等离子体射流中 CN 自由基 $B^2\Sigma^+ \rightarrow X^2\Sigma^+$ 电子带系的发射光谱进行分析，其发射光谱如图 5 所示，此时激光脉冲能量 $E=250\text{mJ}$ ，光学多通道分析仪的曝光时间为 $8\mu\text{s}$ ，狭缝宽度为 0.01mm ，谱线展宽的半宽度为 0.321nm 。在实验过程中，由于受到光学多通道分析仪采集速率的限制，每次实验只能采用到一幅光谱，但多次实验表明，在激光脉冲能量不变的条件下，随着激光脉冲与煤靶相互作用次数的增加，等离子体射流最终趋于稳定状态，实验重复性得到保证。

由图 5(a)~(d)图可知，在激光脉冲与煤靶相互作用的瞬间，等离子体的转动温度和振动温度急剧上升且转动温度的上升速率远高于振动温度。而在随后的过程中，由于粒子间的高速碰撞作用，使得粒子的平动能和转动能量逐步转移到振动能级和电子能级，在此过程中转动温度逐渐降低而振动温度却逐渐升高，在延时 $70\mu\text{s}$ 左右时，等离子体的转动温度和振动温度基本达到平衡状态，约为 7000K 。而在此之后，随着激光脉冲能量的逐渐减小直至消失，等离子体射流的转动温度和振动温度逐渐降低，且下降的幅度基本同步，其温度变化过

程如图 5(e)~(h)所示，在 $\Delta T=165\mu\text{s}$ 时，转动温度和振动温度下降到 4800K 左右，在 $\Delta T=200\mu\text{s}$ 左右时，等离子体射流基本消失。

由图 5(a)~(h)图可知，等离子体射流的转动温度和振动温度随时间的变化规律可表述为：等离子体射流产生的瞬间，转动温度在很短的时间内就达到最大值，而振动温度却处于较低的水平，在随后的过程中，由于粒子间的高速碰撞作用，转动能量逐步转移给振动能级和电子能级，使得转动温度逐渐降低而振动温度和电子温度却逐渐升高，在延时 $70\mu\text{s}$ 左右时转动温度和振动温度基本达到平衡。在此之后，随着激光能量的逐渐减小，转动温度和振动温度随之下降，并且在下降过程中二者基本处于平衡状态，直至最后等离子体消失。

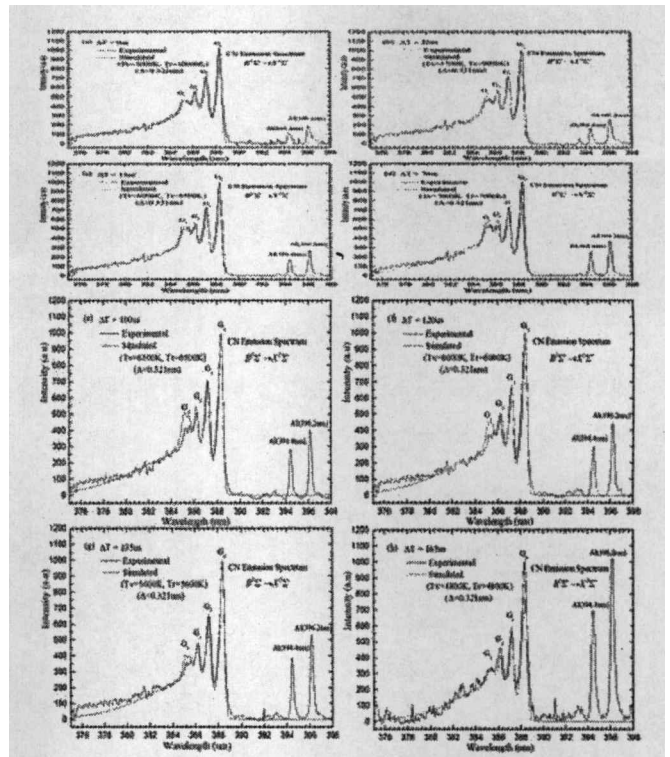


图 5 等离子体射流的转动温度和振动温度随时间的变化过程

另外从图 5 中可以看出，随着延时时间 ΔT 的增大，相对于 CN 自由基 $B^2\Sigma^+ \rightarrow X^2\Sigma^+$ 电子带系发射光谱的强度而言，Al 原子的 394.4nm 和 396.2nm 两条谱线强度在逐渐增大。该现象可以解释为：在激光与煤靶相互作用的瞬间，虽然转动温度和振动温度急剧上升，但由于电子自由度惰性较大，电子

温度需要上万次甚至数万次的碰撞才能达到平衡, 而 Na 和 Al 原子的谱线强度恰恰是由其电子温度所决定的。上述现象说明: 在激光诱导煤靶等离子体射流过程中, 平动温度和转动温度在极短的时间就达到平衡, 随后通过粒子间的碰撞作用将其能量逐渐转移给振动能级和电子能级, 但相对于电子自由度而言, 振动自由度更容易被激发, 转动温度和振动温度在较短的时间内就可以达到平衡, 而电子温度与转动温度和振动温度达到平衡则需要更长的时间。

上述实验都是在激光脉冲能量 $E=250\text{mJ}$ 条件下进行的, 多次实验发现, 当激光脉冲能量改变时, 等离子体射流的强度和尺寸都明显增大, 但激光脉冲和等离子体射流的辐射强度随时间的变化曲线几乎没有发生变化。因此可以认为: 尽管等离子体射流的强度随着激光脉冲能量的增大而增强, 但等离子体射流的演化过程以及转动温度和振动温度随时间的变化规律并未发生变化, 等离子体射流的转动温度和振动温度仍在延时 $70\mu\text{s}$ 左右时达到平衡。基于上述分析, 在此仅对不同激光脉冲能量条件下 (200mJ 、 325mJ 、 600mJ 和 1000mJ) 延时 $70\mu\text{s}$ 时 CN 自由基 $B^2\Sigma^+ \rightarrow X^2\Sigma^+$ 电子带系发射光谱的分析, 其实验结果如图 6 所示。

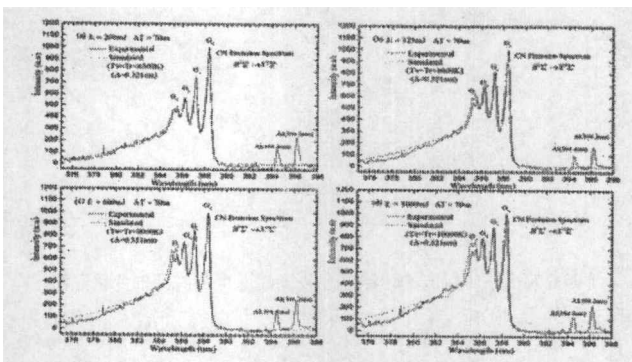


图 6 不同激光脉冲能量下等离子体射流的转动温度和振动温度

4. 总结

本文以分子光谱理论为基础, 系统地分析和计算了 CN 自由基 $B^2\Sigma^+ \rightarrow X^2\Sigma^+$ 电子带系发射光谱的强度分布与转动温度、振动温度以及谱线展宽线型

的关系; 在实验中通过理论计算光谱和实验光谱进行拟合, 对激光诱导等离子体射流的转动温度和振动温度进行了测量, 并通过对不同延时时刻射流中 CN 自由基 $B^2\Sigma^+ \rightarrow X^2\Sigma^+$ 电子带系发射光谱的分析, 得到等离子体射流的转动温度和振动温度随时间的变化过程, 并通过温度的变化分析其热力学状态以及其能量的转移和传递过程。

本文得到国家自然科学基金项目支持: 高温空气辐射特性和温度测量技术的研究(10772187)。

参考文献

1. C. Rond, P. Boubert, J. M. Félio, A. Chikhaoui. "Experimental Investigation of Radiative Emission Behind a Strong Shock Wave in N₂/CH₄/Ar Mixtures". AIAA 2006-3240.
2. A.M. Brandis, R.G. Morgan. "Nonequilibrium Radiation Intensity Measurements in Simulated Titan Atmospheres". AIAA 2008-4136.
3. D. Bose, M.J. Wright, D.W. Bogdanoff, G.A. Raiche, G.A. Allen. "Modeling and experimental assessment of CN radiation behind a strong shock wave". Journal of Thermophysics and Heat Transfer, 2006, 20(2), 220.
4. E.S. Lee, Chul Park, K.S. Chang. "Shock-Tube Determination of CN Formation Rate in a CO-N₂ Mixture". Journal of Thermophysics and Heat Transfer, 2007, 21(1), 50.
5. C. Rond, P. Boubert, J.M. Félio, A. Chikhaoui. "Radiation Measurements in a Shock Tube for Titan Mixtures". Journal of Thermophysics and Heat Transfer, 2007, 21(3), 638.
6. C. Rond, P. Boubert. "Chemical Kinetic and Radiative Simulations for Titan Atmospheric Entry". Journal of Thermophysics and Heat Transfer, 2009, 23(1), 72.
7. H.F. Nelson, Chul Park, E.E. Whiting. "Titan atmospheric composition by hypervelocity shock-layer analysis". Journal of Thermophysics and Heat Transfer, 1991, 5(2), 157.
8. Deepak Bose, Michael Wright, Tahir Gökçen. "Uncertainty and Sensitivity Analysis of Thermochemical Modeling for Titan Atmospheric Entry". AIAA 2004-2455.
9. Charles de Izarra. UV OH spectrum used as a molecular pyrometer. J. Phys. D: Appl. Phys, 2000, vol.33: 1697-1704.

10. Jorge Luque and David R. Crosley. Electronic transition moment and rotational transition probabilities in CH A-X system. J. Chem. Phys. 1996, vol.104, no.6: 2146-2155.
11. Jorge Luque and David R. Crosley. Electronic transition moment and rotational transition probabilities in CH B-X system. J. Chem. Phys. 1996, vol.104, no.11: 3907-3913.
12. Jorge Luque and David R. Crosley. LIFBASE: Database and spectral simulation for OH A-X, OD A-X, NO A-X, NO D-X and CH A-X, B-X, C-X. SRI Report No. MP 96-001, 1996.
13. Jorge Luque and David R. Crosley. Transition probabilities in the A-X electronic system of OH. J. Chem. Phys, 1998, vol.109, no.2: 439-447.
14. Qiansuo Yang, Chun Liu, Zhimin Peng and Naiyi Zhu. Laser-Induced particle jet and its ignition of application in premixed combustible gas. Chinese Physics Letters, 2009, vol.26, no.6: 065204.