

文章编号: 1002-2082(2006)05-0455-05

燃烧产物组成激光诱导荧光光谱的测量

陈 锐, 周 霖

(北京理工大学 爆炸科学与技术国家重点实验室, 北京 100081)

摘 要: 对激光诱导荧光(LIF)光谱技术在燃烧过程中的应用进行研究, 介绍测量燃烧过程中常见自由基OH和NO的LIF光谱的实验方案, 以及采用激光诱导荧光光谱技术测量小分子荧光光谱的方法, 利用YAG激光器、染料激光器、CO₂激光器、光谱仪、ICCD等设备对燃烧产物中常见小分子自由基OH和NO进行了测量, 从实验中得到了自由基OH和NO的荧光光谱。实验结果表明, 荧光光谱与激发波长无关, 但是激发波长改变后, 荧光强度因离开最佳波长而有所下降, 这符合分子荧光光谱的特征。与其他光谱技术相比, 激光诱导荧光光谱技术具有极高的选择性和灵敏度。

关键词: 激光诱导荧光光谱; 激发波长; 荧光强度; OH自由基; NO自由基

中图分类号: TN249

文献标志码: A

Laser-induced fluorescence spectra measurement of combustion product components

CHEN Rui, ZHOU Lin

(State Key Laboratory of Explosion Science and Technology,
Beijing Institute of Technology, Beijing 100081, China)

Abstract: Laser-induced fluorescence (LIF) spectrum technique is introduced to study combustion process. The experimentation for LIF spectrum of small molecules common in combustion process is described and its results are given. Experimental schemes are designed to measure the spectrum of OH and NO free-radicals by the technique of LIF. OH free-radical in alcohol burner and candle flame and NO free-radical in B/KNO₃ pyrolyzing and laser ignition are measured by instruments of YAG laser, dye laser, CO₂ laser, spectrometer and ICCD. Experiment results show that fluorescence spectrum is independent with excitation wavelength, but the fluorescence intensity may be decreased when the excitation wavelength changes because the fluorescence deviates from optimal wavelength. The experiment shows that the results agree with fluorescence spectrum characteristics. In comparison with other techniques, the LIF spectrum technique possesses the advantages of superior selectivity and sensitivity.

Key words: spectrum of laser-induced fluorescence (LIF); excitation wavelength; fluorescence intensity; OH free-radical; NO free-radical

引言

激光光源和微弱信号探测技术的应用使激光诱导荧光光谱达到光谱分析灵敏度极限的可能^[1]。

1969年利用LIF技术成功获得了NO₂分子的高分辨率光谱, 从而推动了LIF技术的研究和应用。激光技术的发展和光电测量方法的改进也极大地

收稿日期: 2005-06-11; 修回日期: 2005-11-08

作者简介: 陈锐(1977—), 女, 内蒙古呼和浩特人, 北京理工大学机电工程学院硕士研究生, 主要从事激光诱导荧光光谱(LIF)在爆轰产物中的应用方面的研究。E-mail: chenrui-771107@163.com

提高了LIF的选择性和灵敏度。如今,激光诱导荧光光谱方法和技术被广泛地应用于痕量分析和燃烧系统的温度测量、粒子浓度测量等方面。LIF对火焰中粒子浓度的测量包括:

1) 瞬态自由基测量。瞬态自由基是燃烧中的反应中间体,如OH,H,O等,它们在燃烧剂分子的复合与燃烧产物(如CO、NO等污染粒子)的形成中起着重要作用。此外,自由基在火焰反应区的输运、火焰的稳定与点燃中起着关键作用。

2) 污染粒子测量。污染粒子测量主要用于对污染物的控制与排放,常见的污染粒子有NO,CO,NO₂,SO₂等分子,LIF方法的空间与时间的分辨率有助于深入理解燃烧过程中这些粒子的形成机理。

3) 金属粒子测量。金属粒子如Na,K,V,NaS等原子在煤与油燃烧的污染、腐蚀及结渣中起着重要作用。

利用LIF方法测量自由基OH和NO的荧光光谱,可获取燃烧过程中瞬态自由基和污染粒子的详细数据,以便深入研究燃烧系统。

1 实验原理

激光诱导荧光(LIF)光谱是利用激光作为激发光源的荧光光谱^[2-3]。简单说来,将激光光源调制到某一频率照射研究物体,以激励物体中某种原子或分子的电子吸收跃迁(对于不同的原子或分子,其激发频率不同),如表1所示^[2]。电子吸收光子能量后,从基态跃迁到相应的激发态,原子或分子在激发态不稳定,经过一段时间激发态电子又会自发蜕化(自发发射)到初始状态并释放出一个光子,这就是荧光。另外,由于在相邻态之间频繁发生碰撞,在激发态附近的电子也会发生跃迁,导致出现非共振荧光信号。用光谱仪对这些荧光进行解析,可以得到各个跃迁的状态,这就是荧光光谱。

表1 炸药爆炸过程中常见分子自由基荧光激发波长
Table 1 The wavelength excited by familar molecule free-radical fluorescence during explosion

分子或自由基	激发波长/nm
OH	284,311
CN	388
NCO	399
NH ₂	430~900
CH ₂ O	320~345
NO	226
NO ₂	450~470

以OH自由基为例,OH自由基受到激光激发

(波长为284 nm),吸收光子从低能级(X²Π)被激发到能量较高的状态(A²Σ⁺),但处于激发态的OH基不稳定,它通过辐射或非辐射的方式释放出能量而返回基态,如图1^[2]所示。OH基通过自发发射返回基态所发射的光称为荧光(波长为309 nm和314 nm)。

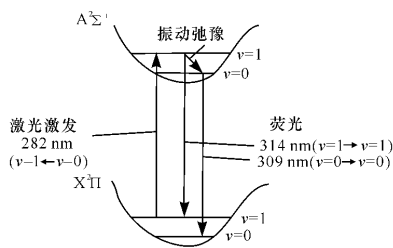


图1 OH自由基的跃迁示意图

Fig.1 Schematic diagram of OH free-radical transition

本文利用激光诱导荧光光谱技术测量自由基OH和NO的荧光光谱。假定分子中的某一个电子激发态的振动-转动能级(ν'_k, J'_k)被选择激发,其中 ν'_k 和 J'_k 为相应的振动量子数与转动量子数,能级(ν'_k, J'_k)集居数密度为 N_k ,则在平均寿命为 τ 之内,分子必须通过允许的所有低能级(ν''_j, J''_j)自发发射跃迁,发射荧光。一条 $k \rightarrow j$ 荧光线的强度为

$$I_{kj} \propto N_k A_{kj} h \nu_{kj} \quad (1)$$

式中 A_{kj} 是能级间的爱因斯坦自发发射系数。其频率满足以下条件:

$$h \nu_{kj} = \epsilon_k - \epsilon_j \quad (2)$$

此时 $\epsilon_k - \epsilon_j$ 为能级 k 与能级 j 能量之差。

采集LIF信号一般是在与激光成90°方向上,用一个透镜收集散射出来的LIF信号^[2]。这是由于荧光发射没有方向性,为了避免激光光源的干扰,并尽可能多的收集荧光,我们采用在激光入射方向的侧面接受荧光^[1]。

LIF技术也可以展现一维或二维的温度分布。Lucht, Cattolica和其他人证明了使用LIF技术测量燃烧场中旋转温度的可能性,同时建议,改为测量振动温度可以减少测量系统体积和随机误差^[4]。

2 实验

2.1 实验仪器及装置

实验中采用YAG激光器(YAG 980)作为泵浦光源,激光束泵浦染料激光器(Lambda Physik EMG 201E)经过倍频后产生可调谐脉冲激光源,用以激发样品产生荧光。CO₂激光器作为B/KNO₃

的点火激光器,光谱仪(Chromex 560x+Andor)作为光信号解析仪,ICCD作为信号检测仪,时间延迟发生器(DG535)作为激光器和ICCD的时序控制器,所有设备均由PC机控制,构成了一套激光光谱检测系统,如图2所示。

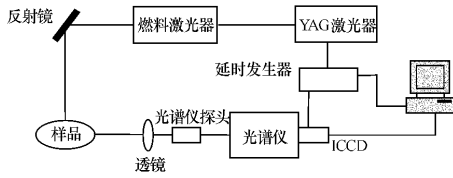


图2 LIF光谱测试实验装置示意图

Fig. 2 Distribution figure of the experiment installations for the LIF spectrum test

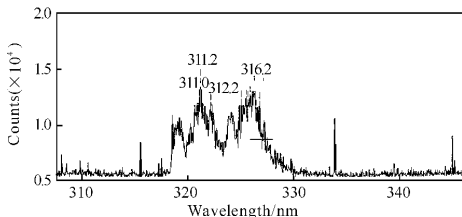
2.2 OH自由基的LIF光谱测量

OH自由基是燃烧过程中一种关键性中间产物,它的LIF谱图对于研究燃烧剂的复合与燃烧产物的形成具有十分重要的意义。本文测量了酒精灯火焰中OH自由基与蜡烛火焰中OH自由基的LIF光谱。

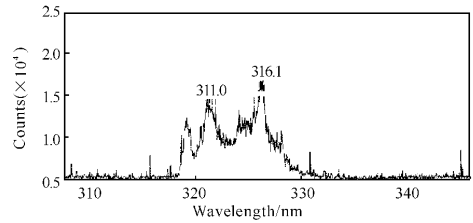
2.2.1 酒精灯火焰中OH自由基的LIF光谱测量

从表1可知,OH自由基的荧光激发波长在284 nm附近,其荧光光谱区域在308 nm附近。实验中利用YAG激光器产生频率为10 Hz、输出脉宽为20 ns、波长为532 nm的激光来泵浦染料激光器,在532 nm激光激发下产生280~292 nm的可调谐紫外激光,此紫外激光可以激发OH自由基的荧光光谱。染料激光器在工作范围内连续扫描,产生的紫外激光照射酒精灯火焰,用光谱仪探测荧光信号,观察其信号的强弱。实验测得的光谱图如图3所示。

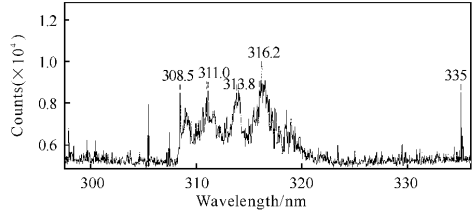
由图3可见,当激光处于282.26 nm,283.20 nm,283.93 nm,284.49 nm时,光谱强峰出现在310~320 nm区域内。也就是说,荧光光谱带不随激发波长而改变。但是,激发波长改变后,荧光强度会因离开最佳波长而有所下降,此时最佳波长为284.49 nm。



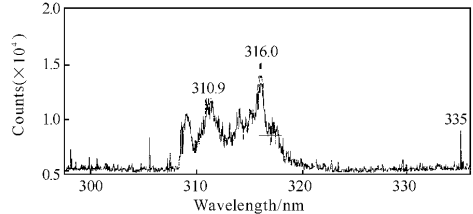
(a) OH自由基在282.26nm激发波长时的LIF谱图



(b) OH自由基在283.2nm激发波长时的LIF谱图



(c) OH自由基在283.93nm激发波长时的LIF谱图



(d) OH自由基在284.49 nm激发波长时的LIF谱图

图3 酒精灯火焰中OH自由基的LIF谱图

Fig. 3 LIF spectrum charts of OH free-radical in alcohol burner at different wavelengths

2.2.2 蜡烛火焰中OH自由基的LIF光谱测量

同样的测量方案也适用于其它介质中OH自由基的LIF光谱测量。为了进行比较和更全面地掌握OH自由基LIF谱的特性,笔者还测量了普通蜡烛火焰中OH自由基的LIF光谱,如图4所示。

比较图3和4可知,蜡烛和酒精灯火焰谱图形状一致,荧光光谱与激发波长无关,也与OH基存在的介质无关。

2.3 NO的LIF光谱测量

NO是一种剧毒但十分活泼的气体,在空气中与氧气接触时便氧化成NO₂。由于NO和NO₂都是污染粒子,因此LIF方法对于了解燃烧过程中污染物粒子的形成机理具有十分重要的意义。

本文测量了B/KNO₃在热分解及激光点火过程中NO的LIF光谱图。实验中用二极管激光器作为B/KNO₃的点火设备,由延时发生器控制。

2.3.1 B/KNO₃热分解时NO的LIF光谱测量

从表1可知,NO的荧光激发波长在226 nm附近,其荧光光谱区域在230~350 nm范围之内。

实验中利用 YAG 激光器产生 355 nm 的激光来泵浦染料激光器,在 355 nm 激光激发下产生 225~240 nm 可调谐紫外激光,此紫外激光可以用来激发 NO 的荧光光谱。

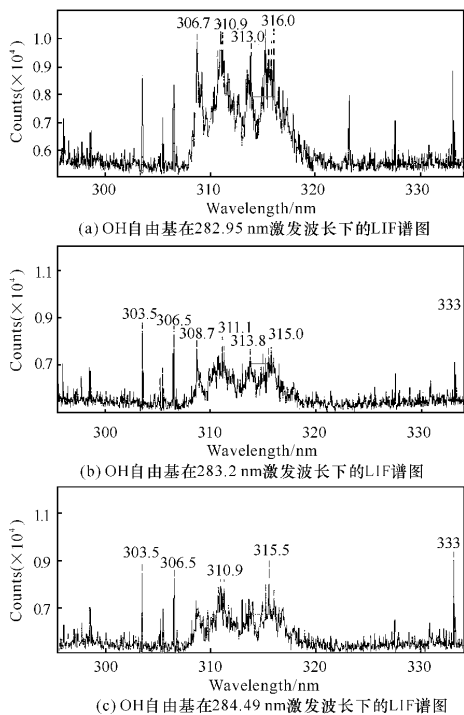


图4 蜡烛火焰中不同激发波长下的OH自由基LIF谱图

Fig. 4 LIF spectrum chart of OH free-radical in candle flame at the different excitation wavelengths of 282.95 nm, 283.2 nm and 284.49 nm

染料激光器在工作范围内连续扫描,产生的紫外激光照射在反应场中,用光谱仪探测NO的荧光信号,观察其信号的强弱,最终发现当染料激光处于230.08 nm时,NO的LIF光谱信号最强,荧光光谱的较强峰出现在310~340 nm区域内,如图5所示。

2.3.2 B/KNO₃ 激光点火时NO的LIF光谱测量

在上述实验的基础上,笔者进行了B/KNO₃激光点火时NO的LIF光谱的测定。实验中用一台点火激光器点燃B/KNO₃,将此激光器连接到时间延迟发生器(DG535)上,实验装置如图2所示。此时染料激光器的波长为282 nm,实验测得NO的LIF光谱如图6所示。

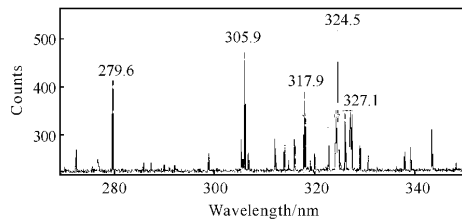


图5 B/KNO₃ 加热时的谱图

Fig. 5 The LIF spectrum of NO free-radical in B/KNO₃ pyrolyzing

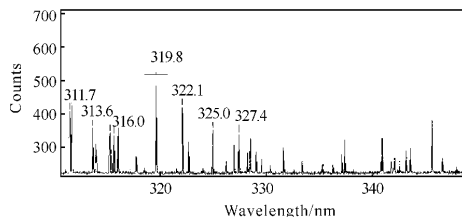


图6 B/KNO₃ 激光点火时NO的LIF光谱图

Fig. 6 The LIF spectrum of NO free-radical in B/KNO₃ laser ignition

由图5和图6可以得出这样的结论:B/KNO₃在加热时和激光点火时NO的LIF光谱谱线形状一致(激发波长均在230 nm附近),NO的荧光光谱与激发波长无关,当激发波长改变后,荧光强度可能会离开最佳波长而有所下降。此时最佳波长为230.08 nm。

3 结论

本文设计了测量OH自由基和NO的LIF光谱的光路图,测量了酒精灯火焰和蜡烛火焰OH自由基和B/KNO₃热分解及激光点火时NO的LIF光谱。由实验结果可看出,它们的荧光光谱与激发波长无关,但是当激发波长改变后,荧光强度会因离开最佳波长而有所下降^[1]。该结论符合分子荧光光谱的特征。由OH自由基的LIF光谱可以看出,光谱中包含了异常复杂的光谱信息,这是因为分子存在着电子的、振动的与转动的运动,运动自由度的数目较多,所以存在着非常复杂的光谱结构。B/KNO₃在激光点火时NO的LIF谱线形状不明显,这是因为实验是在空气中进行的,存在着碰撞猝灭干扰。为了减少这种干扰,可以将样品放在真空中

或在圆柱形石墨炉中冲入氩等作为缓冲气体,这样,也为继续测量其他分子的 LIF 光谱提供了方便。文中采用的激光诱导荧光光谱技术与其他光谱技术相比,具有极高的选择性和灵敏度。实验表明,激光诱导荧光光谱技术在燃烧系统研究中有着广阔的应用前景。

参考文献:

- [1] 陆同兴,路轶群. 激光光谱技术原理及应用[M]. 合肥:中国科学技术大学出版社,1999.
LU Tong-xing, LU Yi-qun. Laser Spectrum Technique and Its Application [M]. Hefei: University of Science and Technology of China, 1999. (in Chinese)
- [2] 刘鸿明. 激光光谱技术在炸药爆轰产物组成和爆温测量中的应用[D]. 北京:北京理工大学出版社,

2004.

- LIU Hong-ming. Application of laser spectrum technique for measuring explosive product components and detonation temperature [D]. Beijing: Beijing Institute of Technology Press, 2004. (in Chinese)
- [3] 张国威,王兆民. 激光光谱学原理与技术[M]. 北京:北京理工大学出版社,1988.
ZHANG Guo-wei, WANG Zhao-min. The Principle of Laser Spectrum & Technique [M]. Beijing: Beijing Institute of Technology Press, 1998. (in Chinese)
- [4] 张俊秀,刘光烈. 爆炸及其应用技术[M]. 北京:兵器工业出版社,1998.
ZHANG Jun-xiu, LIU Guang-lie. Explosion and Its applied Technology [M]. Beijing: Weapon Industry Press, 1998. (in Chinese)

美国陆军现役光学瞄准具概览

在过去几年,先进步兵光学器材大量装备美国陆军。此前,这些器材仅限于步兵和特种部队使用,而现在装备陆军所有的部队,其中包括装甲兵和骑兵部队。一些采用“拥有黑夜”技术的器材装备部队有些时间了,以下是部队装备的“拥有黑夜”器材:

M68 近距离作战光学瞄准具。M68 瞄准具是一种反射式瞄准具。它采用一个红光瞄准基准,可“睁开双眼”瞄准。光点随着枪手眼睛上下左右的移动,并保持固定在目标上,不需要定中心。M68 用于 M4 和 M16 系列步枪。

备用机械瞄准具(BIS)。BIS 是一种可折叠的机械瞄准具,配备有射程选择器和风力修正基座。如果主瞄准具失效,可以将其卸下,并将预先调零的 BIS 翻折上来,继续执行任务。BIS 将一直保留在模块化武器系统上,除非安装了手提把手/瞄准具,或影响了其他部件的安装。BIS 是一种作用距离更远的备用瞄准具,但 BIS 不适用于 M16A2。

M145 机枪光学瞄准具(MGO)。MGO 是一个放大倍率为 $3.4\times$ 、28 mm 光学瞄准具,瞄准距离为 1 200 m。MGO 通常安装在 M240B 机枪上,也可安装在当作轻机枪使用的班组自动武器上。

Trijicon 高级作战光学枪瞄具(AGOG)。AGOG 可提高 M4 模块化武器系统的目标识别距离(提高 500 m)和命中概率。尽管这种枪瞄具主要是用于白天,但是,使用氙照明的分划板,可用于夜间和低照度下。4×32 瞄准具的上方有一组用于近距离作战的机械瞄准具。

AGOG 是一种轻型、耐用、快速而精确的 4× 光学瞄准具。其壳体是用铸铝加工而成的,材料和抛光都和 M4 模块化武器系统的相同。该瞄准具采用内部调节方式,使瞄准具壳体可承受振动,而无须调节机构。AGOG 用于 M4 和 M16A4 步枪。

AN/PAO-4C 红外瞄准灯。瞄准灯投射一束人眼看不到而通过夜视镜可以看到的红外激光光束。瞄准灯用不同的安装支架和适配器可以安装到各种武器上。尽管 AN/PAQ-4C 可以安装在各种武器上,但是最常见的是安装在步枪和轻机枪上。用 AN/TVS-5 安装支架,可把它固定在在 M2 上,而用 AN/PAS-13 武器热瞄具安装支架,可固定在 MK19 上。

AN/PEQ-2A 目标指示器/红外瞄准灯(TPIAL)。TPIAL 发射高准直红外光束进行精确瞄准,而另外一束红外准直光束则用来调焦。光束可以单独调节或同时调节,并且可以对武器进行调零,或相互调零。TPIAL 与夜视设备一同使用,可以作为手持或武器安装的照明器/指示器。尽管 AN/PEQ-2A 可以安装在任何一种武器上,但是最常见的是安装在中型和重机枪上。AN/PAQ-4C 与 AN/PEQ-2A 拥有许多相同的部件。

AN/PE M-1 激光校准系统。该校准系统是 IIIa 级激光器,发射一束高准直可见光束,实现瞄准灯或武器瞄准具与武器的精确调零。校准组件包括几个心轴,这些心轴排成一行放在可见光激光组件上。将校准组件插入枪口末端,实现武器轴线校准。校准系统与瞄准灯或武器瞄准具相结合,通过人眼、光学系统或夜视系统来进行观察。校准系统配备有 5.56 mm、7.62 mm、50 mm 口径心轴。目前市场上 MK19 榴弹发射器的 40 mm 心轴。

(清泉 供稿)