

## 光谱诊断

光谱诊断方法具有非侵入性，高时空分辨以及能实现多物理量场的实时在线测量等优点，目前已经广泛应用于燃烧诊断中。本节主要介绍燃烧反应动力学发展中常用的光谱诊断方法的基本原理及其应用。在 4.3.1 小节中简要介绍光谱的基本原理；4.3.2 小节中介绍几种常用的光谱诊断方法，包括吸收光谱，激光诱导荧光光谱和散射光谱的原理和测量方法，并针对光谱诊断方法在燃烧反应动力学中的应用介绍了一些实例应用。

### 1 光谱诊断基础

化学反应动力学中的光谱诊断方法主要研究不同波长电磁波与火焰中气体分子的相互作用。光谱诊断方法对火焰无干扰，可以提供极高的时间和空间分辨率，能够准确地区分不同物种，并精确地测量不同物种的浓度。光谱学中常用的电磁波的波长尺度包括微波光谱中的厘米波、毫米波，红外光谱中的微米波，到可见和紫外光范围的纳米波；相应的，电磁波的频率一般从吉赫兹（GHz， $10^9\text{Hz}$ ）、太赫兹（THz， $10^{12}\text{Hz}$ ）到拍赫兹（PHz， $10^{15}\text{Hz}$ ）。脉冲激光的时间尺度从纳秒（ns， $10^{-9}\text{s}$ ）、皮秒（ps， $10^{-12}\text{s}$ ）到飞秒（fs， $10^{-15}\text{s}$ ），是研究各种自然现象的重要手段。图 4.17 给出了常用电磁波的频率和波长范围，其中波数（ $\text{cm}^{-1}$ ）是指 1 cm 长度中有几个波长，与光的能量成正比，是红外波段常用的单位。

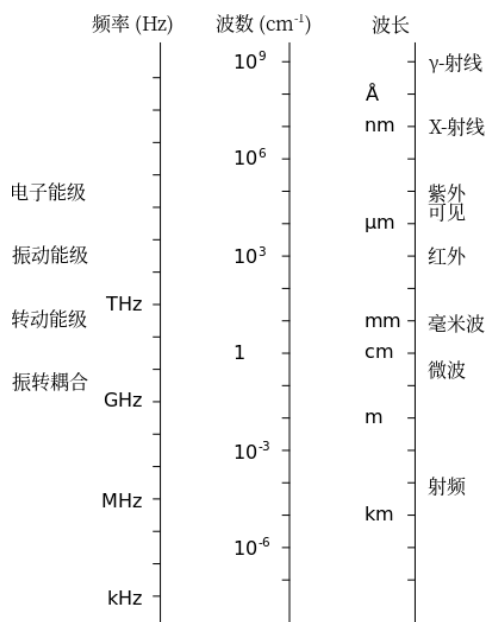


图 4.17 常用电磁波的频率与波长关系

分子的能级结构一般分为电子能级、振动能级和转动能级。将分子中原子核与电子之间的相互作用进一步分为电子能量（ $E_e$ ）、振动能量（ $E_{vib}$ ）和转动能量（ $E_{rot}$ ），即满足：

$$E_{total} = E_e + E_{vib} + E_{rot}$$

其中，电子能量的量级对应里德伯常量 $R_y \approx 13.6 \text{ eV}$ ，因此电子跃迁对应的电磁波在紫外和可见光波段。由于分子中原子核的质量(M)比电子质量(m)大 10000 倍左右，可以定义无量纲的 Born-Oppenheimer 常数 $\kappa \sim 0.1$ 。分子振动可以用简谐振子模型处理，其能量的数量级为 $\kappa^2 R_y \sim 1000 \text{ cm}^{-1}$ ，因此跃迁波长在红外波段；分子转动常用刚性转子模型处理，能级数量级为 $\kappa^4 R_y \sim 10 \text{ cm}^{-1}$ ，因此转动跃迁对应微波波段的电磁波。更细微的分子能级结构包括振动转动相互作用常数 $\alpha$ （量级为 $\kappa^6 R_y$ ），刚性转子变形带来的离心畸变系数 $D$ 和 $H$ （量级为 $\kappa^8 R_y$ 和 $\kappa^{12} R_y$ ）等高分辨率光谱学所研究的内容<sup>[8]</sup>。

在一个双能级体系中，当分子处于高能级时，会以一阶速率向低能级发生跃迁，此系数称为爱因斯坦系数 A，此跃迁称为**自发辐射**。当一束激光与这个双能级体系发生相互作用时，处于高能级和低

能级的分子将以相同的速率向另一个能级发生跃迁，此系数成为爱因斯坦系数  $B$ ，低能级的分子吸收光子能量后向高能级的跃迁称为**吸收**，高能级向低能级的跃迁称为**受激辐射**。

应用光谱研究火焰的历史可以追溯到 1875 年 Swan 对蜡烛火焰的测量，1860 年 Bunsen 和 Kirchhoff 开始了针对火焰中金属的光谱测量。时至今日，几乎所有的光谱方法都已经应用于燃烧诊断研究<sup>[9-19]</sup>，图 4.18 列出了常见的几种光谱诊断方法的原理和光路示意图。分子与不同波长电磁波主要通过分子的电偶极矩与光的电场发生吸收、发射、散射等相互作用。分子的电偶极矩包含永久偶极和诱导偶极两部分。其中分子的永久偶极产生对电磁波的吸收光谱，进而产生激光诱导荧光等发射光谱。分子的诱导偶极包含线性的一阶部分和非线性的二阶、三阶部分，后者虽然很小，但在强激光作用下也是不可忽视的。分子的一阶诱导偶极导致拉曼散射；二阶诱导偶极与激光电场的相互作用需要非对称环境，测量的是物质界面的光谱，如和频光谱、二次谐波光谱，可用于界面现象的诊断；三阶诱导偶极与激光电场发生各种四波混频过程，这些非线性光学过程需要三束满足相位匹配条件的高强度激光做同步激发，所发射的光子的相位也是相干的，因此被称为相干光谱法。

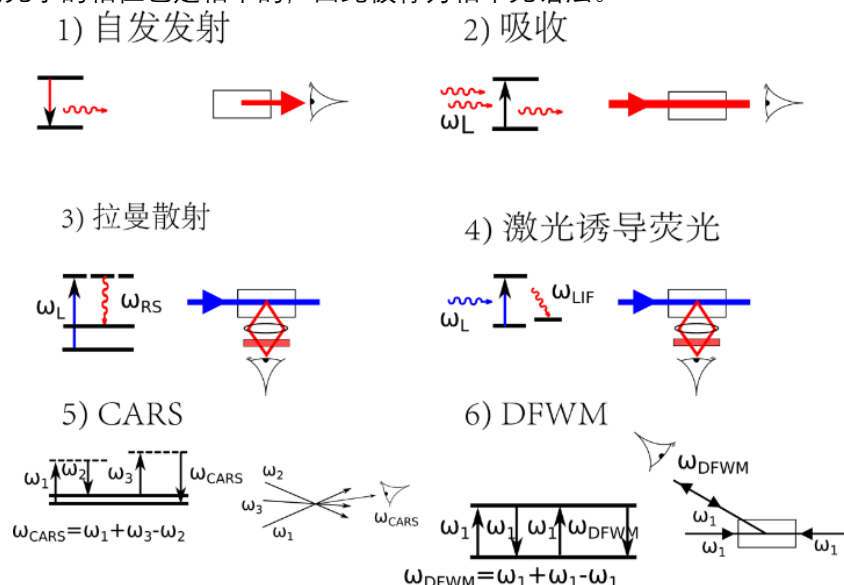


图 4.18 几种常见的光谱诊断方法的原理和示意图<sup>[11]</sup>

光谱诊断在燃烧反应动力学研究中的应用主要是在比较简单的反应条件下，通过高灵敏度的光谱测量方法测量反应中间产物和低浓度组分的浓度，校验燃烧反应动力学模型。各种自由基，如 OH、CH<sub>3</sub>、C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>、C<sub>3</sub>H<sub>7</sub>、HO<sub>2</sub> 和 CH<sub>3</sub>O<sub>2</sub> 等在燃烧反应中非常重要，测量这些与燃烧有关的活性中间产物是分子光谱研究的一个重要目标。美国标准局的 M. Jacox 综合各种测量方法，特别是基质隔离光谱方法<sup>[82]</sup>，编纂了非常全面的反应中间产物的基本光谱数据，包括了基本上所有常见的燃烧反应中间产物的电子跃迁和振动跃迁光谱<sup>[83-86]</sup>。

针对燃烧过程中的重要反应物种，如 H、O、OH 等重要中间产物与燃料分子的反应动力学研究是燃烧反应动力学的基础。针对原子中间产物，由于其电子能级相对简单，可由吸收光谱<sup>[90]</sup>或者激光诱导荧光光谱方法准确测量。例如，针对最简单的 H+H<sub>2</sub> 反应，理论计算的反应速率常数已能完美符合实验测量值<sup>[91]</sup>。复杂的分子中间产物多由激光光解方法产生，并通过激光诱导荧光方法<sup>[92]</sup>探测，例如，OH 可以由乙酰丙酮在 266 nm 激光光解作用下产生并由 282 nm 激发至 A<sup>2</sup>Σ<sup>+</sup> 激发态，并在 308 nm 探测其荧光。更详细的化学反应动力学研究需要确定分子中间产物的振动转动能级，一般通过共振增强多光子电离谱结合长寿命的 Rydberg 态作为共振能级，可以探测含 H、Cl、Br、H<sub>2</sub>、HCl、HBr、CH<sub>3</sub>、NH<sub>3</sub> 的反应。针对反应中间产物的光谱测量方法还包括光电子谱<sup>[93]</sup>和瞬态吸收光谱<sup>[94]</sup>。为进一步研究反应产物的能级分布，可由离子速度成像方法得到不同产物的动能分布并进而得到产物的振动转动能级分布<sup>[95; 96]</sup>。分子碰撞发生的化学反应一般通过交叉分子束<sup>[97-99]</sup>方法研究分子与分子<sup>[100]</sup>或分子与离子

[101]的反应。与燃烧诊断相关的化学反应动力学研究的光谱诊断方法一般采用比较简单的吸收光谱与激光诱导荧光方法，如在真空分子束中应用光腔衰荡<sup>[104]</sup>、激光诱导荧光<sup>[105]</sup>等高灵敏度激光测量方法进行测量。

燃烧反应动力学的重点和难点是极端条件下的反应动力学研究，如测量高温高压下的反应速率常数。在真实燃烧器中，燃烧室中的压力一般在 10-50 atm，但实验室中的反应速率常数一般是在 0.001-1 atm 的低压条件下测量的，高压下的速率常数一般通过外推得到，因此需要研究在高温高压条件下的反应速率常数。理想反应器与层流火焰可以进行包含详细化学反应机理的层流数值模拟<sup>[106; 107]</sup>，因此，通过针对理想反应器如激波管<sup>[108]</sup>和层流火焰<sup>[76]</sup>的激光光谱测量常被用于燃烧反应动力学的研究，在后文中将进行简要介绍。针对复杂的湍流火焰，多通过激光诊断方法测量平均值和脉动值，校验燃烧反应动力学模型计算。

## 2 各种常用的燃烧诊断方法简介

### 2.1 化学自发光

自发的发热发光是燃烧的一大显著特征。火焰中处于高能态的高温分子会自发跃迁到达相对较低的能态，从而发光，而发光的波长对应着高能态和低能态的能级差。化学发光光谱中主要的发光物种有 OH、CH、C<sub>2</sub>、CO<sub>2</sub> 等。图 4.19 所示为不同当量下的甲烷/空气火焰中的自由基自发发光光谱，在 250-500 nm 波段内，OH、CH 和 C<sub>2</sub> 有明显的特征发射光谱。可以通过滤光片选择特定自由基进行成像测量。在火焰中颗粒比较多的情况下，特别是碳烟成分较大情况下，火焰的发光可以近似看作连续的黑体辐射发光。例在工业应用中冶炼炉火的温度可通过光学高温计粗略地估计。

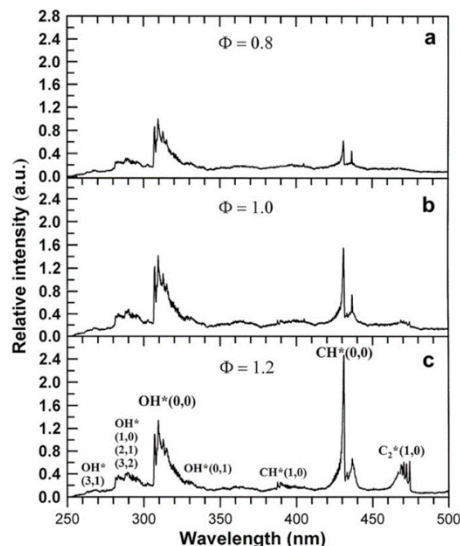


图 4.19 不同当量下的甲烷/空气火焰的发射光谱<sup>[20]</sup>

### 2.2 吸收光谱

吸收光谱主要用于测量物种浓度和温度，包括红外波段的振动转动吸收光谱和紫外可见波段的电子吸收光谱，由于前者的线宽远小于后者<sup>[21]</sup>，选择性更高，因此在燃烧诊断中红外吸收光谱更为常用。大气中常见的具有红外吸收特性的 H<sub>2</sub>O、CO<sub>2</sub> 等稳定小分子的各种同位素的吸收频率、谱线指认和跃迁强度等信息已被收录于 HITRAN 数据库<sup>[22]</sup>。图 4.20 是 800-3200 cm<sup>-1</sup> 范围内 HITRAN 数据库中主要分子的吸收强度。由于分子结构和质量的不同，分子的基本振动频率有极高的选择性，因此也被称为分子指纹峰，可以精确测量这些小分子的转动-振动能级，避免背景中其他物种的交叉干扰。

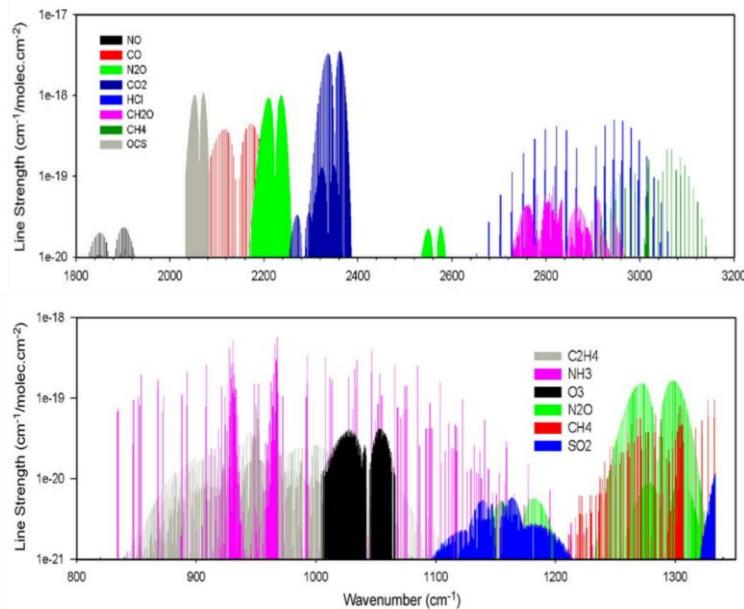


图 4.20 HITRAN 数据库对分子吸收强度的模拟<sup>[23]</sup>

红外吸收光谱一般应用可调谐半导体激光吸收光谱 (Tunable Diode Laser Absorption Spectroscopy, TDLAS) 方法, 通过调制连续发光的半导体激光波长, 直接测量燃烧体系在不同波长的吸收光谱。半导体激光器的波长扫描速度通常可达到每秒几千次, 是一种在线检测方法, 快速扫描配合波长调制光谱方法还可以降低散射、碳烟吸收等低频率噪音的影响。分子的红外吸收光谱受到浓度、温度、速度、压力的综合影响。通过同时测量两个谱线的强度, 可以确定分子的温度; 吸收谱线的变宽与压力相关, 在确定的温度压力状态下, 通过精确测量某一谱线的强度即可确定其对应物种的浓度; 此外, 通过测量不同光路下同一个谱线的多普勒位移, 可以确定分子的相对速度<sup>[24]</sup>。电信工业中常见的 0.95-1.5  $\mu\text{m}$  的近红外半导体激光多用于测量分子的振动倍频吸收<sup>[25]</sup>。近年来, 波长为 2-3  $\mu\text{m}$  的近红外激光和新型的 3-10  $\mu\text{m}$  的中红外量子级联激光也被应用于红外光谱的测量<sup>[26]</sup>。在波长从 3  $\mu\text{m}$  至 10  $\mu\text{m}$  的中红外波段, 几乎所有分子都有很强的基本振动模式, 吸收强度是近红外吸收的数十倍, 因此中红外 TDLAS 光谱具有极高的灵敏度, 已被广泛应用于测量高浓度的  $\text{CO}_2$ 、 $\text{CO}$  和  $\text{H}_2\text{O}$  等燃烧产物。一般来说, 活泼的燃烧中间产物大多浓度非常低, 普通的 TDLAS 方法还不足以测量中间产物的红外吸收信号<sup>[27]</sup>, 需应用各种增长光程的技术提高检测的灵敏度。吸收光谱研究中常用的提高灵敏度的方法有长程池、波长调制、光腔衰荡光谱 (Cavity Ring-Down Spectroscopy, CRDS) 和光腔增强吸收 (Cavity Enhanced Absorption Spectroscopy, CEAS) 等<sup>[28; 29]</sup>, 合理地应用这些方法, 可以检测到  $\text{OH}$ <sup>[30]</sup>、 $\text{CH}$ <sup>[31]</sup>、 $\text{HO}_2$ <sup>[32]</sup> 等活泼中间产物。光腔衰荡光谱方法测量透射过高精细度光学腔体的激光强度随时间的衰减, 当光腔中的物种对特定波长激光有吸收时, 激光强度的衰减会变快。一般来说 CRDS 光谱的吸收系数可以由衰荡曲线的时间常数求得:

$$\alpha = \frac{1}{c} \left( \frac{1}{\tau} - \frac{1}{\tau_0} \right)$$

其中  $c$  是光速,  $\tau$  和  $\tau_0$  分别是有吸收物种和无吸收物种的光腔衰荡时间常数。应用高反射率低透射率镜片构建的高精细度光学腔体的有效光程可以达到上千米, 衰荡时间可以达到 ms 级, 由此可用相对容易的时间常数的测量替代难以精确测量的激光强度的微小吸收变化, 大大提高吸收光谱的灵敏度<sup>[33-35]</sup>。

吸收光谱的缺点是空间分辨率低, 所测量的是从激光器到检测器之间所经过光路的积分信号, 是一种光程平均的测量方法。尽管在某些场合下这种平均效应可以看作是优势<sup>[36]</sup>, 却难以满足需要高空空间分辨的燃烧诊断需求。对于这种情况需要用多束光路交叉测量, 采用断层扫描的算法对火焰的浓度场和温度场进行重构<sup>[37; 38]</sup>。



激波管可以用于产生高温高压的反应环境，其中反射激波区域可以作为均匀的温度场与浓度场处理，特别适合吸收光谱的测量。采用多次反射与光腔增强吸收的高灵敏吸收方法，可测量多种物种浓度随时间的变化趋势，并可由物种浓度计算出相关的基元反应的速率常数，通过改变实验温度，即可得到不同温度下的速率常数，进而可以拟合得到速率常数和温度的函数关系。实验一般采用光解方法原位产生自由基或原子等反应物。针对 H、O 等原子自由基，常用的诊断方法包括多次反射吸收<sup>[109]</sup>与原子荧光方法。图 4.22 为采用闪光灯作为光源的 H 原子吸收法测量的乙醛热解反应中 H 原子浓度随时间的变化<sup>[110]</sup>。不同曲线为调整不同基元反应速率常数得到的计算结果，从中可以发现乙醛热解反应中的自由基游离反应路径。

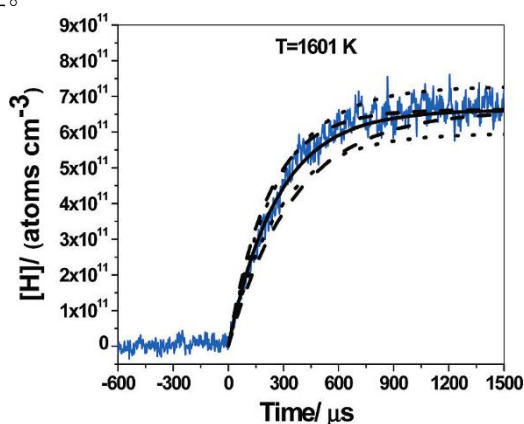


图 4.22 激波管中测量的乙醛热解反应产生的 H 原子浓度随时间的变化曲线<sup>[111]</sup>

激波管结合可调谐半导体红外吸收光谱是一种重要的检测燃烧基元反应中反应物及产物浓度的方法<sup>[112]</sup>。图 4.23(a)所示为激波管/红外吸收光谱实验装置的示意图，利用多个波长的激光可同时测量反应物和产物在不同压力、温度下的浓度，从而推导出基元反应的速率常数。由于吸收路径和测量时间的限制，目前的激波管/红外吸收光谱实验仍只能测量到一些高浓度的物种，无法直接测量低浓度中间产物。图 4.23(b)展示了通过 H<sub>2</sub>O 的 TDLAS 测量对 H + O<sub>2</sub> = OH + O 反应的测量结果。为提高吸收灵敏度，红外波段的光腔增强方法已被用于激波管中 CO<sup>[111]</sup>和 C<sub>2</sub>H<sub>2</sub><sup>[113]</sup>等微量分子的测量。

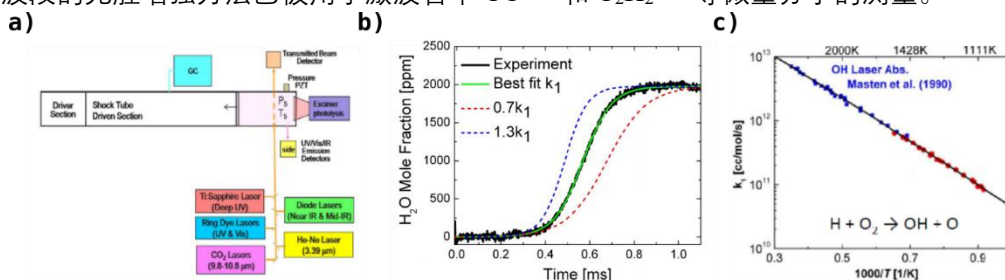


图 4.23 激波管/红外吸收光谱实验示意图<sup>[112]</sup>

比较复杂的燃烧化学反应，如燃料的氧化和热解反应，则通过测量关键中间产物的浓度变化用于校验燃烧反应动力学模型。例如图 4.24 为激波管研究甲苯氧化实验的示意图。本实验采用固定波长吸收的方法<sup>[114]</sup>，测量 308.6 nm 处 OH Q<sub>1</sub>(5)跃迁随反应时间的变化。由图 4.23 可见，虽然 LLNL 芳烃模型和 Narayanaswamy 等人的模型可以预测氧化反应后的平衡浓度，但无法准确预测在激波触发的氧化反应过程中 OH 自由基的增加过程。苑文浩等人发表于 2015 年的甲苯模型<sup>[115]</sup>能进行非常好的预测，与实验值几乎完全吻合<sup>[116]</sup>。这是因为此模型包含了准确的甲苯的分解氧化反应、苄基自由基和甲基苯基自由基的分解氧化反应，可以准确的捕捉到氧化反应过程 OH 的变化。

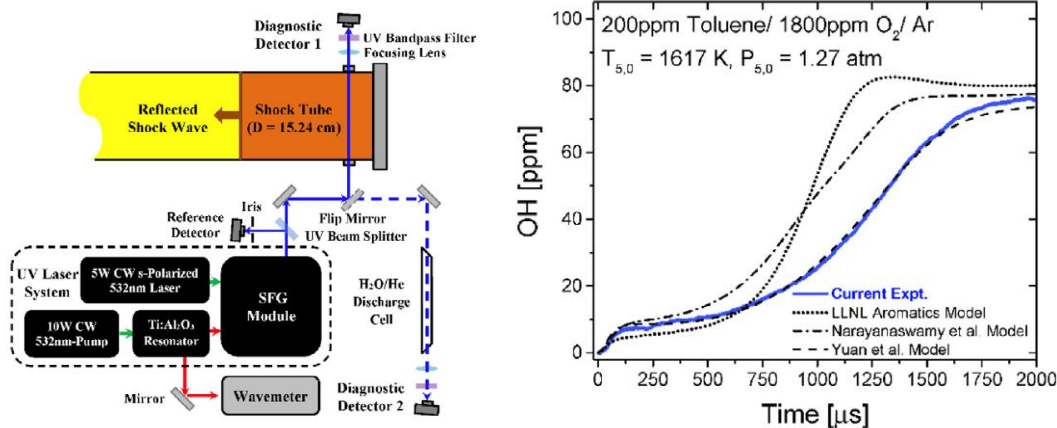


图 4.24 激波管中测 OH 自由基示意图

控温的热解和氧化实验是研究燃烧反应动力学的主要实验手段之一，也是与先进发动机技术发展直接相关的基础实验方法。例如，低温氧化研究（500-1000 K）是压燃式发动机技术和低温燃烧技术的重要理论基础。激波管、射流搅拌反应器和流动反应器是其中常用的反应器，关键测量对象就是非常活泼的热解和氧化中间产物。下面以  $\text{HO}_2$  这一低温氧化机理中非常重要的中间产物为例，简要回顾其在低温氧化体系中的发现过程。

Jacox 和 Milligan 早在 1972 年便对  $\text{HO}_2$  的三个基本振动模式做了测量<sup>[117]</sup>，Barnes<sup>[118]</sup>、Mckellar<sup>[119]</sup>、Nagai<sup>[120]</sup>和 Nelson<sup>[121]</sup>等人在中红外波段进一步测量了  $\text{HO}_2$  的高分辨率红外光谱。基于近红外波段激光光谱测量的可行性，Desain 和 Taatjes 测量并指认了 OH 键的倍频吸收光谱<sup>[122]</sup>。为进一步提高检测灵敏度，Thiebaud 和 Fittschen 等人应用 CRD 光谱对这组近红外光谱进行了测量<sup>[123-128]</sup>。

在以上的基础研究中， $\text{HO}_2$  都是由光解方法生成的，具有较高的浓度。但在低温氧化过程中的  $\text{HO}_2$  浓度较低，即使知道了以上确定的谱线位置，并通过 CRD 光谱等高灵敏度测量技术仍不能发现  $\text{HO}_2$ 。Fittschen 等人首先应用气体扩张激光诱导荧光技术（Fluorescence Assay by Gas Expansion, FAGE）在射流搅拌反应器中发现了  $\text{HO}_2$  自由基<sup>[129]</sup>。FAGE 仪器中的压力低于 1 Torr，相比于常压的 CRD 腔体，喷嘴取样后的样品碰撞更少，冷却效果更好，因而寿命更长，更容易被检测到。Djehiche 等人随后再次应用射流搅拌反应器喷嘴取样方法和 CRD 光谱相结合，并将 CRD 腔体保持低压，测量了正丁烷和二甲醚的低温氧化反应，成功地在近红外波段检测到  $\text{HO}_2$ <sup>[32]</sup>。在二甲醚的常压流动反应器低温氧化试验中，Wysocki 课题组和 Ju 课题组应用法拉第旋转光谱法，在中红外波段直接测量到了  $\text{HO}_2$ <sup>[130-132]</sup>。

## 2.3 激光诱导荧光光谱

各种激光诱导的发光光谱，如激光诱导荧光光谱（LIF）、激光诱导击穿光谱（LIBS）、激光诱导炽光光谱（LII）等在燃烧诊断中都有广泛应用。其中，LII 方法主要用于碳烟的检测<sup>[39]</sup>。LIBS 方法主要用于测量分子经过激光解离后产生的原子和双原子小分子<sup>[40-43]</sup>。LIF 有极高的灵敏度，并可通过选择不同分子的特定激发波长和发光波长得到较高的选择性<sup>[44; 45]</sup>。在燃烧诊断中，LIF 已用于  $\text{C}_2$ 、CH、OH、CO、 $\text{C}_3$ 、HCO、 $\text{CH}_2$ 、 $\text{C}_2\text{H}$ 、 $\text{C}_2\text{O}$ 、 $\text{CH}_2\text{O}$ 、HCCO、 $\text{CH}_3\text{O}$ 、 $\text{C}_2\text{H}_2\text{O}_2$ 、 $\text{C}_3\text{H}_5$ 、N、CN、NH、NO、NS、 $\text{NH}_2$ 、HCN、HNO、NCO、NCN、 $\text{NO}_2$ 、 $\text{NH}_3$ 、CCl、CF、CHF、 $\text{CF}_2$ 、 $\text{CF}_2\text{O}$ 、PO、 $\text{S}_2$ 、SH、SO、SiO 和  $\text{SO}_2$  等小分子和自由基的检测<sup>[12]</sup>。在燃烧诊断研究中，平面激光诱导荧光（Planar Laser Induced Fluorescence, PLIF）方法可以方便地得到 OH、CH、 $\text{C}_2$ 、 $\text{CH}_2\text{O}$  等燃烧产生的小分子自由基和中间产物的二维空间分布情况，用于测量火焰结构和火焰面位置等重要信息。通过添加 Kr<sup>[46]</sup>、NO<sup>[47]</sup>、乙醛、丙酮<sup>[48-52]</sup>、 $\text{SO}_2$ 、 $\text{NO}_2$  以及芳香族分子如甲苯等示踪分子<sup>[53]</sup>，PLIF 可以用于测量燃烧过程中的燃料分布与混合、温度场等信息<sup>[15; 16]</sup>。利用两种不同波长激发的 NO、OH 等小分子的 PLIF 信号强度比值也可以用于研究温度<sup>[54]</sup>的高空间分辨率成像，非常适合湍流燃烧诊断<sup>[55]</sup>。应用多个激光同时进行 PLIF 测

量则可以同时检测多种自由基在火焰中的分布<sup>[14; 56-58]</sup>，用于湍流燃烧的研究。但由于激光诱导荧光信号受到分子密度、激光强度、吸收截面、吸收距离、发光量子效率、荧光测量的接收角、感光器效率以及信号猝灭等各种因素影响，PLIF 方法难以定量测量物种浓度，往往需要用吸收光谱来标定物种浓度，或者用一种已知物种的浓度去标定另一种物种的浓度。高压下，分子间的非弹性碰撞降低了有效荧光量子产率，使得 LIF 信号强度大幅降低，不利于信号的解读。由于可见波段的摄像仪器发展比较成熟，大多数 PLIF 检测是利用分子电子激发态的发光机制进行检测。应用红外摄像仪器，也可以对振动激发态的分子通过其红外发光进行成像。Kirby 和 Hanson 等人发展了 CO 和 CO<sub>2</sub> 分子的红外 PLIF 检测方法<sup>[59-62]</sup>。但受高温分子红外发光的影响，红外 PLIF 适用于温度不高的体系，如催化反应的研究<sup>[63]</sup>。针对如平面预混燃烧器等层流火焰的光谱诊断研究多侧重于研究物种浓度和温度分布。例如，激光诱导荧光和光腔衰减方法被用于低压预混火焰中的 HCN<sup>[133]</sup>、NCO<sup>[134]</sup>、NCN<sup>[135]</sup>和 PAH<sup>[136]</sup>等微量组分测量。此外，光谱诊断研究还被用于研究取样分析方法中喷嘴对火焰的影响。例如，Kohse-Höinghaus 课题组研究了喷嘴取样对层流预混火焰的影响<sup>[137; 138]</sup>。

## 2.4 散射光谱

激光与分子的散射相互作用主要包括弹性的瑞利散射 (Rayleigh Scattering) 和非弹性的拉曼散射 (Raman Scattering)。瑞利散射不改变光的波长，在燃烧诊断中主要用于密度<sup>[64-66]</sup>和速度测量<sup>[67]</sup>。自发拉曼散射的原理如图 4.21 所示，当分子与强激光（一般是 532 nm 激光）相互作用时，振动基态和激发态的分子会分别产生斯托克斯 (Stokes) 和反斯托克斯 (Anti-Stokes) 波长的散射峰，可以通过光栅光谱仪在可见光波段测量拉曼位移从而得到散射光谱。拉曼散射光谱反应了分子基态的振动转动能级结构，因此可以用于燃烧诊断中的主要组分测量，如 N<sub>2</sub>、O<sub>2</sub>、CO<sub>2</sub>、H<sub>2</sub>O、H<sub>2</sub>、CH<sub>4</sub>、C<sub>2</sub>H<sub>2</sub>、二甲醚、CH<sub>2</sub>O、C<sub>2</sub>H<sub>4</sub>、C<sub>2</sub>H<sub>6</sub> 的浓度测量<sup>[68-71]</sup>。拉曼光谱的测量需要将激光聚焦以获得较强的激光强度，因此有较高的空间分辨率，避免了吸收光谱测量视线平均的问题；但因需在可见光波段使用光栅分光，需较复杂的设备获得较高的光谱分辨率以提高光谱测量的选择性。另外，散射光谱的信号较吸收光谱低三至四个数量级，难以测量低浓度的反应中间产物。

当选择泵浦 (Pump) 光激发一个真实的分子振动激发态能级，并在相应的斯托克斯 (Stokes) 波长同时施加激光时，可以得到受激拉曼光谱 (Simulated Raman Scattering, SRS)，其原理类似于受激辐射，可以看作泵浦光的能量转移到斯托克斯光<sup>[72]</sup>。由于泵浦光同时还可以作为探测 (Probe) 光与泵浦光和斯托克斯光发生三阶非线性光谱效应，在泵浦光蓝移的波长产生相干反斯托克斯拉曼散射 (Coherent anti-Stokes Raman scattering, CARS) 光谱。图 4.21(b) 是一般的 CARS 光谱测量原理，其中需通过满足相位匹配的三束激光产生新的 CARS 信号。在燃烧诊断中通常选择探测激光的波长与泵浦光相同，这样只需要两个比较强的激光脉冲即可产生 CARS 信号。传统的窄线宽纳秒激光 CARS 需要逐步扫描斯托克斯光的波长得到 CARS 光谱，不适合湍流燃烧诊断的研究。应用波长范围比较宽的纳秒脉冲激光作为斯托克斯光，宽频 CARS (Broadband CARS, BB-CARS) 可以激发较宽波长范围内的振动转动能级，通过单脉冲得到全谱。图 4.21(c) 所示，通过窄线宽的泵浦/探测光和宽谱的斯托克斯光，可以通过单脉冲激发得到宽谱的 CARS 光谱。图 4.21(d) 所示，进一步使用两个宽谱脉冲激光，可以激发多个不同分子，同时得到如 N<sub>2</sub>-O<sub>2</sub>，N<sub>2</sub>-H<sub>2</sub> 的振动转动光谱。

由于 CARS 信号与物种浓度的三次方成正比，只有高浓度的主要物种才有比较强的信号，在燃烧诊断中 CARS 主要通过测量 N<sub>2</sub> 分子的电子光谱和转动光谱测量温度。其他可以通过 CARS 测量的主要物种还包括 O<sub>2</sub>、CO、CO<sub>2</sub>、H<sub>2</sub>、H<sub>2</sub>O 等<sup>[73; 74]</sup>。CARS 光谱在燃烧诊断中有如下几个优势：(1) 可以通过选择泵浦和斯托克斯光的能量差，有选择性的测量复杂组分中特定分子的光谱，避免火焰中其他组分的干扰；(2) 由于 CARS 信号相对于泵浦和斯托克斯光在蓝移位置，不受火焰中背景光波长的干扰；(3) CARS 信号需要三束激光交叉产生散射信号，因此具有极高的空间分辨率；(4) CARS 信号一般选择在火焰中吸收较弱的可见光产生，三阶散射产生的 CARS 信号光是相干光，像激光一样可以传播较远的距离，因而可以避免近距离大固体角测量产生的火焰背景，特别适合复杂燃烧器中高空间分辨率的单脉冲测量。

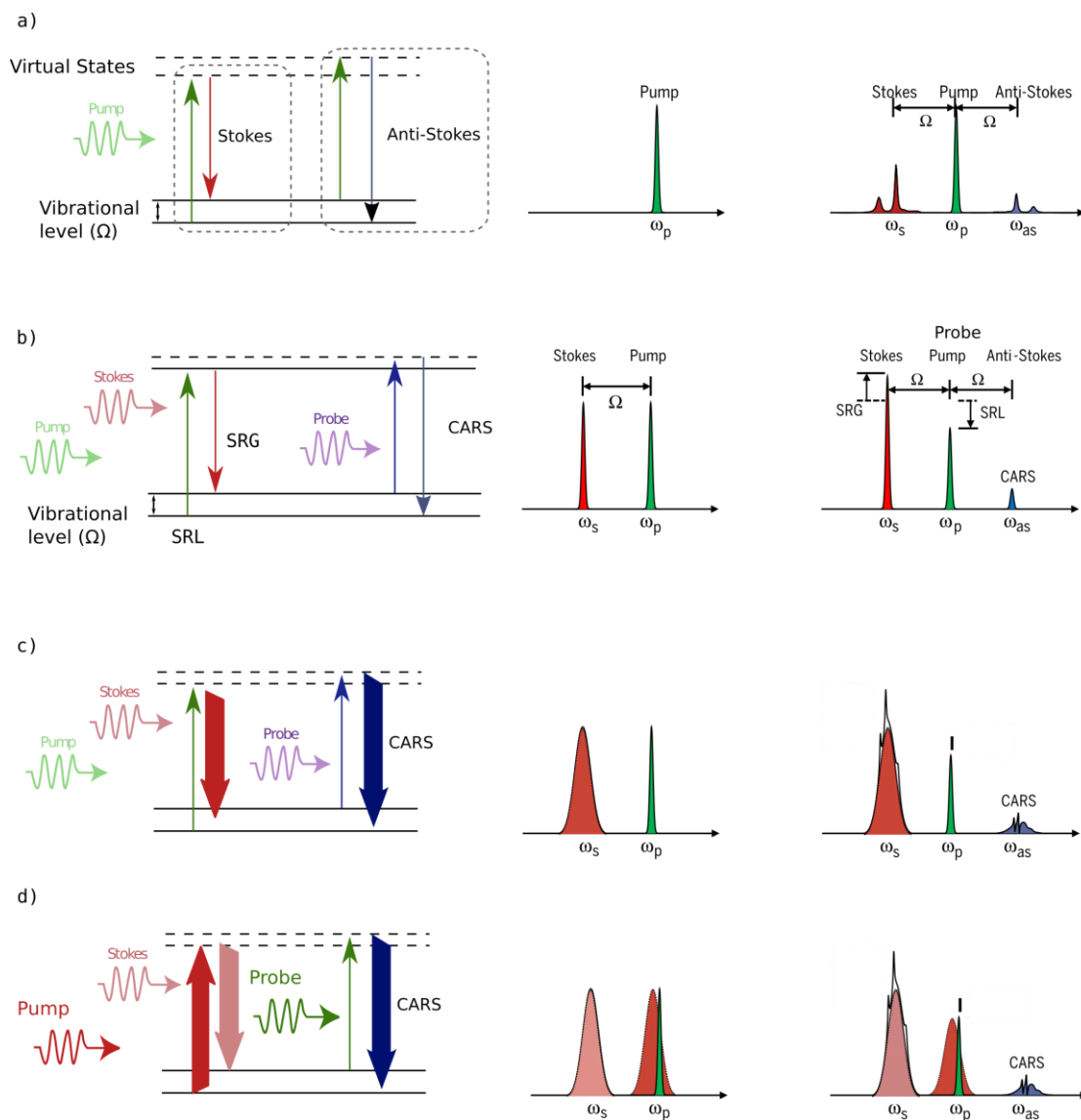


图 4.21 Raman 散射光谱示意图

燃烧诊断中应用的三阶非线性光谱主要有 CARS、简并四波混频光谱 (Degenerate Four-Wave Mixing Spectrum, DFWM)、偏振光谱 (Polarization Spectroscopy, PS)<sup>[75]</sup>和激光诱导热光栅光谱 (Laser Induced Thermal Grating Spectroscopy, LITGS) 四种。各种方法按照光路设计不同, 各有其特点。例如 DFWM 和 PS 方法有较高的灵敏度, 并可得到二维的相干成像; LITGS 在高压环境下具有独特的优势, 可以用于温度测量。

总的来说, 单独一种光谱法均有其局限性。在实际问题中, 通常根据需求将几种光谱法结合使用。在燃烧物种测量方面, 一些高浓度的稳定物种, 如  $\text{CO}$ 、 $\text{CO}_2$ 、 $\text{H}_2\text{O}$ 、 $\text{CH}_4$ 、 $\text{C}_2\text{H}_4$  等, 主要通过红外吸收光谱的方法测量, 而一些较高浓度的自由基, 如  $\text{OH}$  等, 主要通过 LIF 方法进行测量。在使用 LIF 方法测量其他低浓度中间产物时, 由于定量测量需要的吸收截面难以直接测量, 通常通过其他波段的光谱法估算得到, 因此一般需要结合 CRDS 等定量方法对 LIF 数据进行标定。例如 Evertsen 等人对  $\text{CH}$  自由基的绝对浓度进行了测量<sup>[31; 76]</sup>; Luque 和 Crosley 等人利用 CRDS 和 LIF 相结合, 利用 CRDS 校准 LIF 数据, 对  $\text{CH}$  和  $\text{CN}$  进行了定量测量<sup>[29; 77]</sup>在实际燃烧器的测量方面, 通常结合 Raman/CARS/LIF/LII



---

测量, 得到火焰中主要组分、温度、火焰结构、碳烟颗粒物和气溶胶颗粒物的平均信息<sup>[79]</sup>; 在湍流燃烧研究方面, 一般采用 Raman/Rayleigh/CO-LIF 准确测量温度和主要组分的浓度分布, 得到混合物分数、标量耗散率、反应进程数等火焰结构的关键信息<sup>[80]</sup>。

除上述基础研究中的应用之外, 光谱方法还被广泛应用于发动机、燃气轮机、锅炉、焚烧炉等工业燃烧器中的燃烧诊断。此类燃烧诊断常常需要克服噪音、空间限制、高温高压等局限, 因此需要应用很成熟的测量技术, 达到可靠、鲁棒的要求。PLIF 技术被广泛用于发动机缸内 OH、NO 和温度的测量。而对于比较活泼、不易直接进行 LIF 测量的分子, 如  $\text{H}_2\text{O}_2$ , 也已发展了光解 LIF (photofragmentation laser-induced fluorescence, PF-LIF) 技术用于均质充量压燃发动机发动机缸内测量<sup>[81]</sup>。TDLAS、拉曼散射、瑞利散射等光学技术也被应用于内燃机、航空发动机等的温度和组分测量; LII 技术则被用于发动机缸内碳烟颗粒物诊断。