

基于 OH 自由基 $A^2\Sigma^+ \rightarrow X^2\Pi_r$ 电子带系 发射光谱的温度测量技术

彭志敏¹⁾ 丁艳军^{1)†} 杨乾锁²⁾ 姜宗林²⁾

1) (清华大学热能系, 电力系统与发电设备控制与仿真国家重点实验室, 北京 100084)

2) (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)

(2010年6月19日收到; 2010年7月29日收到修改稿)

本文基于 OH 自由基所固有的分子结构特征, 通过分子光谱理论系统地分析和计算了 OH 自由基 $A^2\Sigma^+ \rightarrow X^2\Pi_r$ 电子带系发射光谱的谱线跃迁频率、能级分布以及爱因斯坦自发发射跃迁概率等重要参数. 同时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条件下 OH 自由基 $A^2\Sigma^+ \rightarrow X^2\Pi_r$ 电子带系发射光谱的强度分布, 并分析了光谱强度分布与转动温度、振动温度以及谱线展宽的关系, 为 OH 自由基 $A^2\Sigma^+ \rightarrow X^2\Pi_r$ 电子带系发射光谱测温技术提供理论依据. 在实验过程中通过理论计算光谱与实验光谱进行拟合, 对氢气燃烧火焰的转动温度和振动温度进行了初步的实验研究.

关键词: 发射光谱, 转动温度, 振动温度, 自发发射爱因斯坦跃迁概率

PACS: 33. 70. - w, 33. 20. Vq, 95. 30. Ky, 47. 80. Fg

1. 引言

随着再入航天技术、燃烧技术以及等离子体技术的发展, 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. 在上述数千度的高温环境以及非平衡、非定常流动条件下, 经典热力学再也难以描述其热力学状态, 传统的“平动”温度概念以及温度测量技术存在着局限性甚至不再适用. 如飞行器再入大气层时, 飞行器头部形成强大的弓形激波对空气产生强烈的压缩作用, 空气温度高达数千度甚至上万度, 再入流中的气动热、辐射以及真实气体效应等物理现象都有是由高温所引起的^[1-5]. 又如在超声速燃烧过程中, 在有限的空间(米级)和时间(毫秒)内要实现燃料的喷射、雾化、掺混、点火以及稳定燃烧, 并以最高的热效率将化学能转化为热能, 而这一切研究都是在定量获得燃烧室内高温气体的热力学状态参数得到的, 其中温度的测量成为关键技术, 而传统的接触式测温手段不仅动态性能差, 而且会影响

当地的化学反应进程, 甚至改变了局部波系结构^[6,7]. 再如在等离子体温度测量过程中, 传统的原子谱线相对强度法测温技术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, 而对平动温度、转动温度和振动温度的测量却无能为力^[8,9]; 因此发展先进的、准确的、有效的温度测量技术对上述领域的研究有着重要的推动作用.

在上述高温环境下, 粒子间的高速碰撞使得气体分子的各自由度全面地被激发, 当其从高能级跃迁到低能级时产生相应频率的发射光谱, 该发射光谱就如同人类的“指纹”一样, 蕴含了高温气体分子的温度和浓度等信息, 因此自上世纪 90 年代末以来, 基于分子发射光谱的温度测量技术逐渐得到发展和应用. 如 2003 年 Laux 等通过大气等离子体实验获得 180—780 nm 波段范围高温空气的发射光谱, 同时采用 NASA AMES 研究中心的 NEQAIR 计算程序对高温空气的发射光谱进行了理论计算, 通过理论计算光谱与实验光谱进行拟合, 得到大气等离子体的转动温度和振动温度在 7500 K 左右^[10,11]. 与此同时, 2003 年 Chun 等通过 OH 自由基

† 通讯联系人. E-mail: djy@tsinghua.edu.cn

$A^2\Sigma^+ \rightarrow X^2\Pi_r$ 电子带系的理论计算光谱与实验光谱进行拟合,从而得到火箭发动机尾焰的转动温度和振动温度在 3000 K 左右^[12];又如 2005 年 James 就“OH 自由基和 CH 自由基的发射光谱测量火焰温度的方法”申请了相关方面的专利^[13].

尽管分子发射光谱测温技术在欧美等发达国家取得了较大的发展,然而令人遗憾的是目前分子发射光谱的理论计算方法、相关数据以及计算程序(如 NEQAIR、SPRADIAN 等)掌握在少数科研工作者的手中^[14-16],从而制约了分子发射光谱测温技术在全球范围内的发展和应用. 尤其是目前对国内而言,分子发射光谱理论计算在很大程度上制约了分子发射光谱测温技术在国内的发展和应用,使得分子发射光谱测温技术在国内还处于刚刚起步甚至空白的状态. 近几年来由《光谱学与光谱分析》发表的涉及分子发射光谱测温技术的文章^[17-21],真实地反映了目前国内分子发射光谱测温技术的水平.

基于上述原因,本文以分子光谱理论为基础,通过分子光谱理论系统地分析和计算了 OH 自由基 $A^2\Sigma^+ \rightarrow X^2\Pi_r$ 电子带系发射光谱的能级分布、谱线跃迁频率以及爱因斯坦自发发射跃迁概率等重要参数,同时结合实际的光谱测量实验,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条件下 OH 自由基 $A^2\Sigma^+ \rightarrow X^2\Pi_r$ 电子带系发射光谱的强度分布,建立以 OH 自由基 $A^2\Sigma^+ \rightarrow X^2\Pi_r$ 电子带系发射光谱为依据的分子发射光谱温度测量技术,并将其成功的应用于氢气燃烧火焰的转动温度和振动温度的测量.

2. 测温原理

OH 自由基在数千度的高温环境下广泛存在,国内外科研工作者对 OH 自由基的分子结构和光谱特性进行了众多的研究^[22-27],本文以这些研究内容为基础,通过分子光谱理论对 OH 自由基 $A^2\Sigma^+ \rightarrow X^2\Pi_r$ 电子带系发射光谱的强度分布进行了详细地计算,为 OH 自由基 $A^2\Sigma^+ \rightarrow X^2\Pi_r$ 电子带系发射光谱测温技术提供理论依据.

发射光谱的谱线强度 $I_{\nu'N'}^{\nu''N''}$ 定义为辐射源每秒所发射出的能量,计算公式如下^[25](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;频率和能量单位均使用 cm^{-1}):

$$I_{\nu'N'}^{\nu''N''} = N_{\nu''N''} A_{\nu''N''}^{\nu'N'} h c \nu_{\nu''N''}^{\nu'N'} \quad (1)$$

式中, h 为普朗克常数, c 为光速, $N_{\nu''N''}$ 为高能级粒子数, $\nu_{\nu''N''}^{\nu'N'}$ 为跃迁频率, $A_{\nu''N''}^{\nu'N'}$ 为自发发射爱因斯坦跃迁概率. 对于选定的分子而言,不同能级间的跃迁概率 $A_{\nu''N''}^{\nu'N'}$ 和跃迁频率 $\nu_{\nu''N''}^{\nu'N'}$ 是确定的,而高能级粒子数 $N_{\nu''N''}$ 是分子各自由度温度的函数,如下式所示:

$$N_{\nu''N''} = \frac{N_0 g_e}{Q_e Q_v Q_r} \exp\left(-\frac{E_e}{kT_e}\right) \cdot \exp\left(-\frac{E_v}{kT_v}\right) \times (2N' + 1) \cdot \exp\left(-\frac{E_r}{kT_r}\right) \quad (2)$$

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, N' 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.

2.1. $A^2\Sigma^+$ 和 $X^2\Pi_r$ 态能级分布

在 OH 自由基中, $A^2\Sigma^+$ 态总是严格的属于洪德情形(b),而 $X^2\Pi_r$ 态则属于一种过渡情形,在不转动或转动很慢的情形时接近洪德情形(a),但随着核转动的加快,电子自旋 S 和核间轴脱耦,逐渐过渡到洪德情形(b). OH 自由基 $A^2\Sigma^+$ 和 $X^2\Pi_r$ 态的能级分布如图 1 所示, $A^2\Sigma^+$ 和 $X^2\Pi_r$ 态中相关分子常数如表 1 所示^[26],其中 v 表示振动能级量子数, B_v 和 D_v 为各振动态中的转动常数, E_{ev} 为各振动态最低能量值, ω_v 为相邻振动能级间的间隔; Y_v 表示 $X^2\Pi_r$ 态中自旋 S 与轨道角动量 L 之间的耦合强度; γ_v 为洪德情形(b)中的 ρ 型裂距常数, b_v 为 Λ 型双重裂距常数.

2.1.1. $A^2\Sigma^+$ 态能级分布

$A^2\Sigma^+$ 态总是严格的属于洪德情形(b),由于分子转动与电子运动的耦合作用,使得具有不同量子数 J 和相同量子数 N 的能级产生一个很小的 ρ 型双重分裂,使得每个能级都分裂成两个组元,各组元的能级计算公式如(3)式所示. 其中 $F_1(N)$ 是指 $J = N + 1/2$ 的那些组元而言的, $F_2(N)$ 是指 $J = N - 1/2$ 的那些组元而言的;在各振动态中, $F_2(0)$ 这个能级不出现.

$$F_1(N) = E_{ev} + B_v N(N+1) - D_v N^2(N+1)^2 + \gamma_v(N+1/2), (J = N+1/2), \quad (3a)$$

$$F_2(N) = E_{ev} + B_v N(N+1) - D_v N^2(N+1)^2 - \gamma_v(N+1/2), (J = N-1/2). \quad (3b)$$

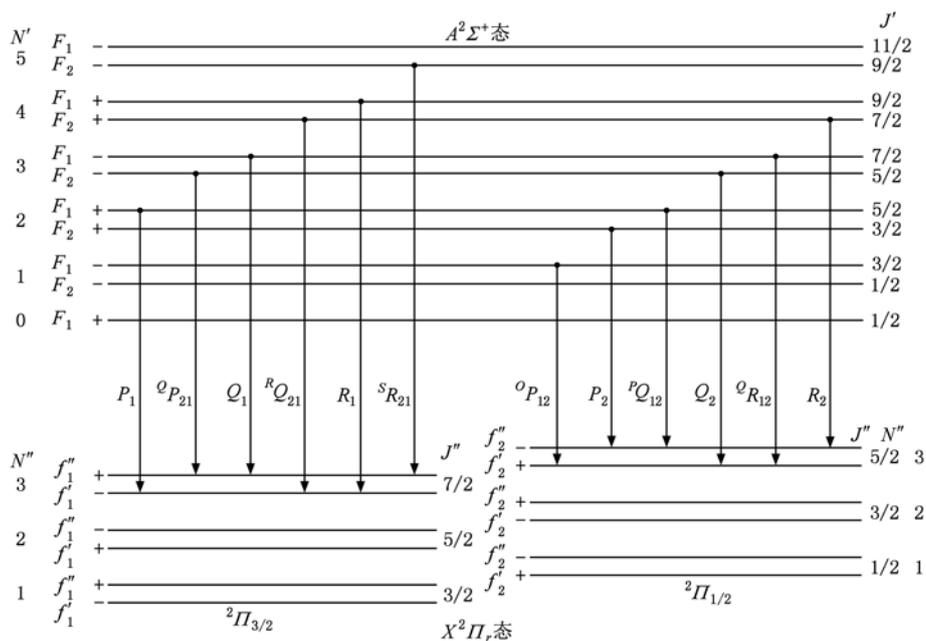


图1 OH 自由基 $A^2\Sigma^+$ 和 $X^2\Pi_r$ 态的能级分布以及跃迁选择定则

表1 OH 自由基 $A^2\Sigma^+$ 和 $X^2\Pi_r$ 态相关分子常数 (cm^{-1})

$X^2\Pi_r$					
v	0	1	2	3	
B_v	18.515	17.807	17.108	16.415	$B_e = 18.87$
D_v	0.00182	0.00182	0.00182	0.00181	$\alpha = -0.714$
ω_v	3569.59	3403.97	3238.35	3072.73	$\beta = 0.0035$
E_{ev}	0.00	3569.59	6973.56	10211.91	$\omega_e x_e = 3735.21$
Y_v	-7.547	-7.876	-8.214	-8.568	$\omega_e x_c = 82.81$
b_v	0.0417	0.0399	0.0377	0.0351	$p = 0.242$
					$q = -0.0391$
$A^2\Sigma^+$					
v	0	1	2	3	
B_v	16.949	16.126	15.286	14.429	$B_e = 17.355$
D_v	0.00204	0.00203	0.00208	0.00206	$\alpha = -0.807$
ω_v	2988.60	2792.92	2597.24	2401.56	$\beta = -0.00825$
E_{ev}	32440.56	35429.16	38222.08	40819.32	$\omega_e = 3181.88$
γ_v	0.1122	0.1056	0.0997	0.098	$\omega_e x_c = 97.84$

2. 1. 2. $X^2\Pi_r$ 态能级分布

$X^2\Pi_r$ 态属于一种过渡情形且为倒双重态, 由于自旋与核间轴的相互作用, 使得 $^2\Pi_r$ 态分裂成 $^2\Pi_{1/2}$ 和 $^2\Pi_{3/2}$ 两个组元, f_1 和 f_2 分别表示 $^2\Pi_{3/2}$ 和 $^2\Pi_{1/2}$ 组元的能级, 其能级计算公式如下:

$$f_1(N) = E_{ev} + B_v \left[(N + 1)^2 - 1 - \frac{1}{2} \sqrt{4(N + 1)^2 + Y_v(Y_v - 4)} \right]$$

$$- D_v \left(N + \frac{1}{2} \right)^4, (J = N + 1/2), \quad (4a)$$

$$f_2(N) = E_{ev} + B_v \left[N^2 - 1 + \frac{1}{2} \sqrt{4N^2 + Y_v(Y_v - 4)} \right] - D_v \left(N + \frac{1}{2} \right)^4, (J = N - 1/2). \quad (4b)$$

${}^2\Pi_{3/2}$ 和 ${}^2\Pi_{1/2}$ 组元又由于 Λ 型双重分裂各自分裂成两个组元,即 $f_1(N)$ 分裂成 $f'_1(N)$ 和 $f''_1(N)$ 两个组元, $f_2(N)$ 分裂成 $f'_2(N)$ 和 $f''_2(N)$ 两个组元,其 Λ 型双重裂距计算方法如下^[28]:

1) 对于 ${}^2\Pi_{3/2}$ 组元而言($J=N+1/2$), Λ 型双重裂距 Δf_1 为

$$\begin{aligned} \Delta f_1 &= f''_1(N) - f'_1(N) \\ &= \left(J + \frac{1}{2}\right) \cdot \left\{ \left(1 - \frac{Y_v}{X_v} + \frac{2}{X_v}\right) \cdot \left(\frac{p}{2} + q\right) \right. \\ &\quad \left. + \frac{2q}{X_v} \left(J + \frac{3}{2}\right) \left(J - \frac{1}{2}\right) \right\}. \end{aligned} \quad (5)$$

2) 对于 ${}^2\Pi_{1/2}$ 组元而言($J=N-1/2$), Λ 型双重裂距 Δf_2 为

$$\begin{aligned} \Delta f_2 &= f''_2(N) - f'_2(N) \\ &= \left(J + \frac{1}{2}\right) \cdot \left\{ \left(-1 - \frac{Y_v}{X_v} - \frac{2}{X_v}\right) \cdot \left(\frac{p}{2} + q\right) \right. \\ &\quad \left. + \frac{2q}{X_v} \left(J + \frac{3}{2}\right) \left(J - \frac{1}{2}\right) \right\}. \end{aligned} \quad (6)$$

式中, $X_v = -\sqrt{Y_v(Y_v-4)+4(J+1/2)^2}$,分子常数 Y_v, p 和 q 如表1所示, J 为转动量子数. Λ 双重裂距 Δf_1 和 Δf_2 随着量子数 N 的增大逐渐增大,且对于同一个量子数 N 而言,裂距 $\Delta f_2 < \Delta f_1$.

2.2. 跃迁频率

根据能级间的跃迁选择定则: $J \rightarrow J$ 和 $J \rightarrow J \pm 1$,OH自由基 $A^2\Sigma^+ \rightarrow X^2\Pi_r$ 电子带系能级间跃迁共有十二支,其跃迁谱线以及命名方式如图1所示.各谱线跃迁频率通过(7)式进行计算,其中 $P_1(N)$, $P_2(N)$, $Q_1(N)$, $Q_2(N)$, $R_1(N)$ 和 $R_2(N)$ 为六主支,其谱线强度较大,其余六支为伴线支,谱线强度较弱^[26].

$$P_1(N) = F_1(N-1) - f'_1(N), (J-1 \rightarrow J), \quad (7a)$$

$${}^oP_{12}(N) = F_1(N-2) - f'_2(N), (J-1 \rightarrow J), \quad (7b)$$

$$P_2(N) = F_2(N-1) - f'_2(N), (J-1 \rightarrow J), \quad (7c)$$

$${}^qP_{21}(N) = F_2(N) - f'_1(N), (J-1 \rightarrow J), \quad (7d)$$

$$Q_1(N) = F_1(N) - f'_1(N), (J \rightarrow J), \quad (7e)$$

$${}^pQ_{12}(N) = F_1(N-1) - f'_2(N), (J \rightarrow J), \quad (7f)$$

$$Q_2(N) = F_2(N) - f'_2(N), (J \rightarrow J), \quad (7g)$$

$${}^RQ_{21}(N) = F_2(N+1) - f'_1(N), (J \rightarrow J), \quad (7h)$$

$$R_1(N) = F_1(N+1) - f'_1(N), (J+1 \rightarrow J), \quad (7i)$$

$${}^Q R_{12}(N) = F_1(N) - f'_2(N), (J+1 \rightarrow J), \quad (7j)$$

$$R_2(N) = F_2(N+1) - f'_2(N), (J+1 \rightarrow J), \quad (7k)$$

$${}^S R_{21}(N) = F_2(N+2) - f'_1(N), (J+1 \rightarrow J). \quad (7l)$$

2.3. 自发发射爱因斯坦跃迁概率

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概率 $A_{v''N''}^{v''N''}$ 计算至关重要,其计算公式如下式所示:

$$A_{v''N''}^{v''N''} = \frac{64\pi^4}{3h} \cdot \frac{P_{v''N''}^{v''N''} \cdot S_{N''}^{v''N''} \cdot (v_{v''N''}^{v''N''})^3}{2N''+1}, \quad (8)$$

式中, $v_{v''N''}^{v''N''}$ 为跃迁频率,通过(7)式可计算得到; N'' 为高能级转动量子数; $S_{N''}^{v''N''}$ 为亨尔-伦敦因子(Honl-London factor),也称之为谱线的线强度, $P_{v''N''}^{v''N''}$ 为跃迁概率.

2.3.1. 亨尔-伦敦因子 $S_{N''}^{v''N''}$

在OH自由基 $A^2\Sigma^+ \rightarrow X^2\Pi_r$ 电子带系中,各支谱线的亨尔-伦敦因子 $S_{N''}^{v''N''}$ 的计算公式如(9)式所示^[29,30],且 $S_{N''}^{v''N''}$ 满足 $\sum_{N''} S_{N''}^{v''N''} = (2 - \delta_{0,A'+A''})(2S'+1)(2N''+1)$,其中,当 $A'+A''=0$ 时, $\delta_{0,A'+A''}=1$,当 $A'+A'' \neq 0$ 时, $\delta_{0,A'+A''}=0$.

$$\left\{ \begin{matrix} P_1 \\ {}^oP_{12} \end{matrix} \right\} = \frac{1}{4} \frac{(2J+1)}{2J} \{ (2J+1) \pm U[(2J+1)^2 - 2Y_v] \}, \quad (9a)$$

$$\left\{ \begin{matrix} P_2 \\ {}^qP_{21} \end{matrix} \right\} = \frac{1}{4} \frac{(2J+1)}{2J} \{ (2J+1) \pm U[(2J+1)^2 + 2(Y_v - 4)] \}, \quad (9b)$$

$$\left\{ \begin{matrix} Q_1 \\ {}^pQ_{12} \end{matrix} \right\} = \frac{1}{4} \frac{(2J+1)}{(2J+2)} \left\{ \frac{(2J+1)^2 - 2 \pm U[(2J+1)^3 - 8J + 2(Y_v - 4)]}{J} \right\}, \quad (9c)$$

$$\left\{ \begin{matrix} Q_2 \\ R_{Q_{21}} \end{matrix} \right\} = \frac{1}{4} \frac{(2J+1)}{(2J+2)} \left\{ \frac{(2J+1)^2 - 2 \pm U[(2J+1)^3 - 8J - 2Y_v]}{J} \right\}, \quad (9d)$$

$$\left\{ \begin{matrix} R_1 \\ Q_{R_{12}} \end{matrix} \right\} = \frac{1}{4} \frac{(2J+1)}{(2J+2)} \{ (2J+1) \pm U[(2J+1)^2 + 2(Y_v - 4)] \}, \quad (9e)$$

$$\left\{ \begin{matrix} R_2 \\ S_{R_{21}} \end{matrix} \right\} = \frac{1}{4} \frac{(2J+1)}{(2J+2)} \{ (2J+1) \pm U[(2J+1)^2 - 2Y_v] \}. \quad (9f)$$

式中,六主支取“+”,六伴线支取“-”; $U = [(2J+1)^2 + Y_v(Y_v - 4)]^{-1/2}$, J 为 $X^2\Pi_r$ 态中的转动量子数, Y_v 的数值如表1所示.

2.3.2. 跃迁概率 $P_{v'v''}^{v'N'}$

在双原子分子中,分子的转动和振动同时存在且相互之间存在着耦合,对于同一个振动能级间跃

迁而言,不同转动能级间的跃迁概率 $P_{v'v''}^{v'N'}$ 并不相同,随着量子数 N 的变化而变化,其计算如下式所示:

$$P_{v'v''}^{v'N'} = P_{v'v''} [1 - \beta_{v'v''} \cdot N'(N'+1)], \quad (10)$$

式中, N' 为高能级量子数, $P_{v'v''}$ 和 $\beta_{v'v''}$ 的值如表2所示^[31].

表2 OH 自由基 $A^2\Sigma^+ \rightarrow X^2\Pi_r$ 电子带系中分子常数 $P_{v'v''}$ 和 $\beta_{v'v''}$ 的值

$v'' \backslash v'$	$P_{v'v''}$				$\beta_{v'v''}$			
	0	1	2	3	0	1	2	3
0	1.049×10^{-2}	2.580×10^{-3}	4.067×10^{-4}	5.629×10^{-5}	7.20×10^{-4}	9.00×10^{-5}	-8.40×10^{-4}	-1.91×10^{-3}
1	7.097×10^{-5}	6.560×10^{-3}	4.060×10^{-3}	1.130×10^{-3}	5.00×10^{-4}	1.03×10^{-3}	3.60×10^{-4}	-5.20×10^{-4}
2	2.967×10^{-6}	8.788×10^{-5}	3.620×10^{-3}	4.410×10^{-3}	-2.48×10^{-3}	1.02×10^{-3}	1.40×10^{-3}	6.20×10^{-4}
3	2.267×10^{-7}	1.323×10^{-5}	6.398×10^{-5}	1.660×10^{-3}	-4.01×10^{-3}	-2.63×10^{-3}	1.76×10^{-3}	1.75×10^{-3}

将高能级粒子数 $N_{v'N'}$ 、亨尔-伦敦因子 $S_{N'}^{N'}$ 以及跃迁概率 $P_{v'v''}^{v'N'}$ 代入到(1)式中,得到发射光谱的谱线强度 $I_{v'v''}^{v'N'}$ 计算公式为

$$I_{v'v''}^{v'N'} = \frac{64\pi^4 P_{v'v''}^{v'N'} \cdot S_{N'}^{N'} \cdot (v_{v'v''}^{v'N'})^4 \cdot c}{3 \cdot Q_e Q_v Q_r} \cdot \frac{N_0 g'_e}{Q_e Q_v Q_r} \times \exp\left(-\frac{E_e}{kT_e}\right) \cdot \exp\left(-\frac{E_v}{kT_v}\right) \cdot \exp\left(-\frac{E_r}{kT_r}\right), \quad (11)$$

式中, $P_{v'v''}^{v'N'}$, $S_{N'}^{N'}$, $v_{v'v''}^{v'N'}$, 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 $I_{v'v''}^{v'N'}$ 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(11)式可以计算出任意转动温度和振动温度条件下 OH 自由基 $A^2\Sigma^+ \rightarrow X^2\Pi_r$ 电子带系发射光谱的谱线强度.图2为 $T_e = T_v = T_r = 3000$ K 时 OH 自由基 $A^2\Sigma^+ \rightarrow X^2\Pi_r$ 电子带系中 $\Delta v = 0$ 振动带系的谱线强度,将图中最大谱线强度定义为 1000.

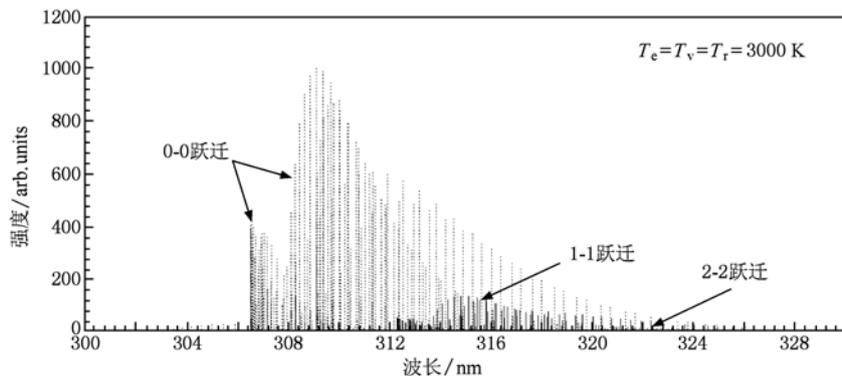


图2 OH 自由基 $A^2\Sigma^+ \rightarrow X^2\Pi_r$ 电子带系谱线强度分布

2.4. 谱线展宽线型

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,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所固有的属

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.

本文实验中所采用的光学多通道分析仪,其仪器展宽的最小值约为 0.32nm.表 3 给出了 OH 自由基 $A^2\Sigma^+ \rightarrow X^2\Pi_r$ 电子带系 $0 \rightarrow 0$ 振动带系跃迁中 $Q_1(8)$ (波长 $\lambda = 309.353 \text{ nm}$) 支谱线在 $T = 3000 \text{ K}$, $P = 1 \text{ atm}$ ($1 \text{ atm} = 1.01325 \times 10^5 \text{ Pa}$) 条件下各种展宽的半宽度大小.

表 3 各种展宽类型的半宽度比较

展宽类型	自然展宽	碰撞展宽	多普勒展宽	仪器展宽
半宽度 $\Delta\lambda/\text{nm}$	$10^{-6} - 10^{-5}$	$10^{-3} - 10^{-2}$	$10^{-3} - 10^{-2}$	$10^{-1} - 10^0$

由表 3 可知,仪器展宽的半宽度远大于其他类型的展宽,因此可认为在本文实验中谱线展宽线型主要是由仪器展宽引起的,实验中可通过汞灯

404.7 nm 谱线进行拟合确定.图 3 为 1200 lines/mm 光栅(狭缝 0.01 mm)的实验结果,其中实线为实验光谱,虚线为 Voigt 线型的拟合结果, Δ_G 和 Δ_L 分别

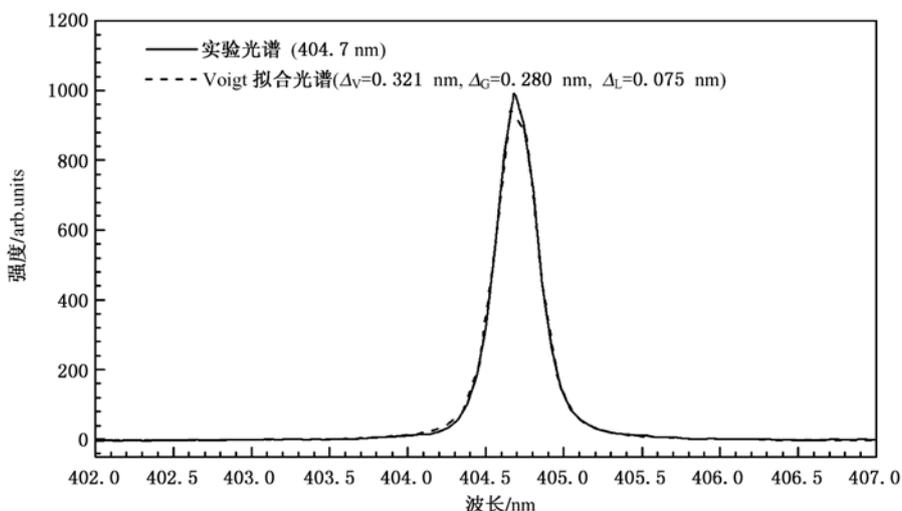


图 3 光学多通道分析仪的谱线展宽线型

为 Gauss 线型和 Lorentz 线型所占的比例.

2.5. 计算结果分析

通过上述分析可以计算出任意转动温度、振动温度以及谱线展宽条件下 OH 自由基 $A^2\Sigma^+ \rightarrow X^2\Pi_r$ 电子带系发射光谱的强度分布,在此以 Gauss 线型展宽为例,计算了不同转动温度、振动温度以及不同半宽度(即 Δ)条件下 OH 自由基 $A^2\Sigma^+ \rightarrow X^2\Pi_r$ 电子带系发射光谱的强度分布情况,其计算结果如图 4 所示.

由图 4(a) — (d) 可知,在 Δ 不变的情况下,随

着转动温度和振动温度的升高,OH 自由基 $A^2\Sigma^+ \rightarrow X^2\Pi_r$ 电子带系发射光谱强度分布发生明显的变化;如果将 G_0 峰值强度定义为 1000,则 G_1, G_2 和 G_3 峰值强度随着转动温度和振动温度的升高逐渐增大,这也是 OH 自由基 $A^2\Sigma^+ \rightarrow X^2\Pi_r$ 电子带系发射光谱测量转动温度和振动温度的一个重要判断依据.另外通过各图比较可知,当 Δ 发生变化时,即使转动温度和振动温度相同,光谱强度分布也发生明显的变化,如当 $\Delta = 0.2 \text{ nm}$ 时, G_1 和 G_2 峰相互独立;当 $\Delta = 0.3 \text{ nm}$ 时, G_1 和 G_2 峰相互重叠而难以分辨.

由上述分析可知,OH 自由基 $A^2\Sigma^+ \rightarrow X^2\Pi_r$ 电子

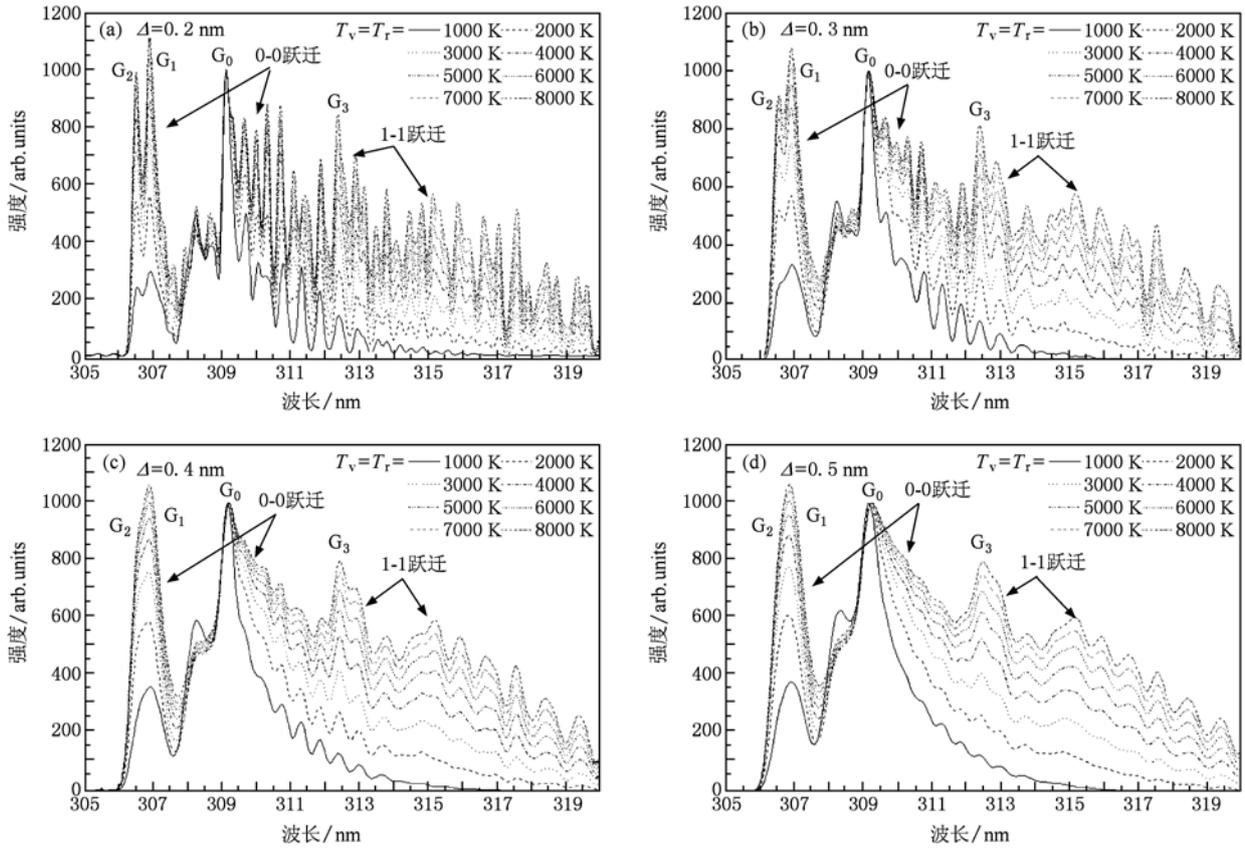


图4 光谱强度分布与转动温度、振动温度以及谱线展宽的关系 (a) $\Delta=0.2$ nm, (b) $\Delta=0.3$ nm, (c) $\Delta=0.4$ nm, (d) $\Delta=0.5$ nm

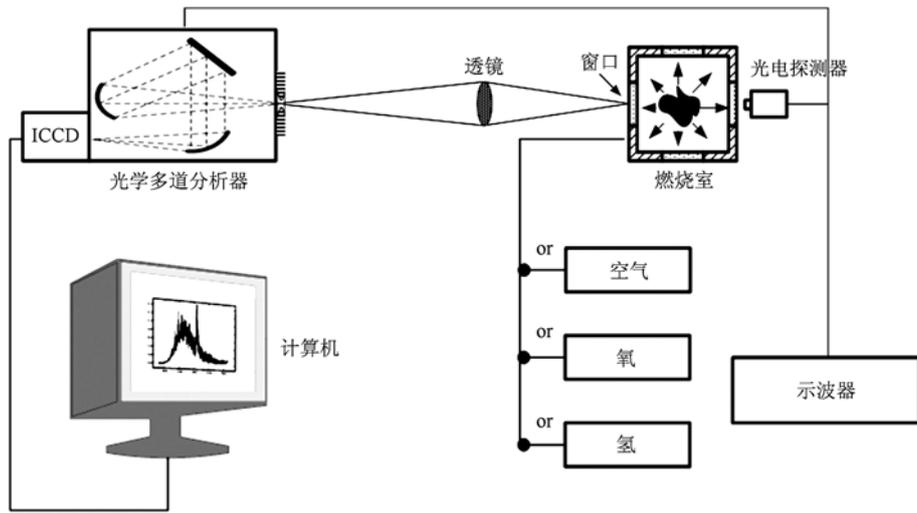


图5 氢气燃烧火焰转动温度和振动温度测量的实验方案

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(如 Δ 变化)的关系非常敏感,因此在实验过程中通过理论计算光谱和实验光谱进行拟合,当其拟合效果达到最佳时,即可认为理论计算所采用的温度就是实验测量得到的温度.

3. 实验结果

氢气和空气或氧气燃烧火焰温度测量的实验方案如图5所示,燃烧室采用不锈钢材料,燃烧室四

侧安装有石英玻璃窗口,透镜焦距为 100 mm,实验中采用 Nd:YAG 自由振荡脉冲激光诱导煤靶等离子体射流点火. 氢气、空气或氧气的比例通过阀门控制并使其当量比燃烧,考虑到实验的安全性,氢气和空气混合燃烧时,混合气体的压力为 1 atm;而氢气和氧气混合燃烧时,混合气体压力则为 0.5 atm.

实验中采用 1200 lines/mm 光栅对 OH 自由基 $A^2\Sigma^+ \rightarrow X^2\Pi_r$ 电子带系发射光谱进行分析,其谱线展宽线型如图 3 所示. 光电探测器和示波器用来监视和记录燃烧过程中辐射强度随时间的变化过程,并根据辐射曲线的变化情况来确定光学多通道分析

仪器的延时时间,本文实验选取在辐射强度最大处时进行曝光,且曝光时间设置为 100 μs .

图 6 中实线为实验采集得到的 OH 自由基 $A^2\Sigma^+ \rightarrow X^2\Pi_r$ 电子带系发射光谱,而虚线是通过上述理论计算得到的光谱,通过理论计算光谱和实验光谱进行拟合,即可确定氢气燃烧火焰的转动温度和振动温度. 图 6(a) 为氢气和空气燃烧的实验结果,通过 OH 自由基 $A^2\Sigma^+ \rightarrow X^2\Pi_r$ 电子带系的理论计算光谱和实验光谱进行拟合,可得到氢气和空气燃烧火焰的转动温度和振动温度约为 2800 K^[32];同样方法可以得到氢气和氧气燃烧火焰的转动温度和振动温度高达 3400 K 左右^[32],如图 6(b) 所示.

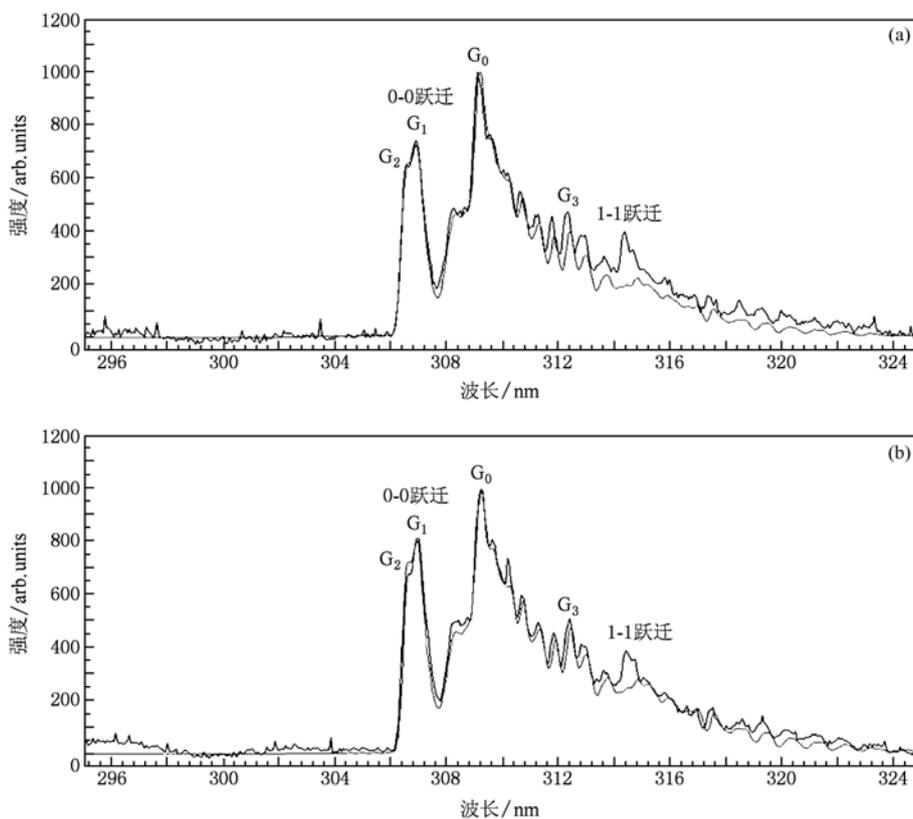


图 6 氢气燃烧火焰的转动温度和振动温度(实线为实验光谱,虚线为理论计算光谱) (a) 氢气和空气混合燃烧, (b) 氢气和氧气混合燃烧

4. 结 论

面对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温度测量存在的难题,本文以分子光谱理论为基础,系统地分析和计算了 OH 自由基 $A^2\Sigma^+ \rightarrow X^2\Pi_r$ 电子带系发射光谱的特征,从理论上计算了任意转动温度、振动温度以及谱线展宽条

件下 OH 自由基 $A^2\Sigma^+ \rightarrow X^2\Pi_r$ 电子带系发射光谱的强度分布情况,并分析了光谱强度分布与转动温度、振动温度和谱线展宽的关系,在实验中通过理论计算光谱和实验光谱进行拟合,建立以 OH 自由基 $A^2\Sigma^+ \rightarrow X^2\Pi_r$ 电子带系发射光谱为依据的分子发射光谱温度测量技术,并成功地测量了氢气燃烧火焰的转动温度和振动温度,为极端条件下高温气体的温度测量提供新的测试手段.

- [1] Levin D A 1999 *AIAA paper* **3567** 1
- [2] Anokhin E M, Ivanova T Y, Koudriavtsev N N, Starikovskii A Y 2007 *AIAA paper* **814** 1
- [3] Hyun S Y, Chul P, Chang K S 2008 *AIAA paper* **1276** 1
- [4] Sharma S P, Gillespie W 1991 *J. Thermophys Heat Transfer* **5** 257
- [5] Djameel R, Michel D, Raymond B 1999 *J. Thermophys Heat Transfer* **13** 219
- [6] Jeong E, Jeung I S, Byrne S O, Houwing A F 2008 *J. Propul Power* **24** 1258
- [7] Griffiths A D, Houwing A F P 2005 *Appl. Opt.* **44** 6653
- [8] Liu D B, Yang D, Jiang R G, Li Y, Wang J D 2002 *Spectrosc Spect Anal.* **23** 670 (in Chinese) [刘大斌、杨 栋、蒋荣光、李 燕、王俊德 2002 光谱学与光谱分析 **23** 670]
- [9] Dong L F, Ran J X, Yin Z Q, Mao Z G 2002 *Spectrosc Spect Anal.* **25** 1184 (in Chinese) [董丽芳、冉俊霞、尹增谦、毛志国 2005 光谱学与光谱分析 **25** 1184]
- [10] Laux C O, Kruger C H, Zare R N 2003 *Plasma Sources Sci. T.* **12** 125
- [11] Laux C O, Gessman R J, Kruger C H, Roux F, Michaud F, Davis S P 2001 *J. Quant Spectrosc RA* **68** 473
- [12] Chun F S, Tracy M, Fang Y Y 2003 *AIAA paper* **3750** 1
- [13] James S, Serguei Z U. S. Patent 6914246b2 [2005—06]
- [14] Chul P 1985 *NASA TM* 86707
- [15] Laux C O 1993 *Ph. D. Thesis* (US: Stanford University)
- [16] Fujita K, Takashi A B E 1997 *The Institute of Space and Astronautical Science Report* **669** 1
- [17] Liu L Y, Zhang J L, Ma T C, Deng X L 2002 *Spectrosc Spect Anal.* **22** 1013 (in Chinese) [刘莉莹、张家良、马腾才、邓新绿 2002 光谱学与光谱分析 **22** 1013]
- [18] Zhang J L 2002 *Ph. D. Thesis* (Dalian: Dalian University of Technology) (in Chinese) [张家良 2002 博士学位论文(大连理工大学)]
- [19] Tu X, Lu S Y, Yan J H, Ma Z Y, Pan X C, Cen K F 2002 *Spectrosc Spect Anal.* **22** 1013 (in Chinese) [屠 昕、陆胜勇、严建华、马增益、潘新潮、岑可法 2006 光谱学与光谱分析 **26** 1785]
- [20] Tu X 2007 *Ph. D. Thesis* (Hangzhou: ZheJiang University) (in Chinese) [屠 昕 2007 博士学位论文(浙江大学)]
- [21] Dong L F, Li Y H, Chen W J, Li X C 2007 *Spectrosc Spect Anal.* **27** 2406 (in Chinese) [董丽芳、李永辉、陈文军、李雪辰 2007 光谱学与光谱分析 **27** 2406]
- [22] Jorge L, David R C 1996 *SRI Report No.* MP 96-001
- [23] Jorge L, David R C 1998 *J. Chem. Phys.* **109** 439
- [24] Kristen L S, Jorge L, Jay B. J, David R C 1997 *J. Chem. Phys.* **106** 6262
- [25] Charles D I 2000 *J. Phys. D: Appl. Phys.* **33** 1697
- [26] Dieke G H, Crosswhite H M 1962, *J. Quant Spectrosc RA* **2** 97
- [27] Lawrence S B, Yu H C, James A G, Broadfoot A L, Rainer A D, Edmond M 2004 *AIAA paper* **1257** 1
- [28] Hinkley R K, Hall J A, Walker T E H, Richards W G 1972 *J. Phys. B; Atom. Molec. Phys.* **5** 204
- [29] David G D, Michael F A 1982 *The Astrophysical Journal* **258** 864
- [30] Bennett R F M 1970 *Mon. Not. R. astr. Soc.* **47** 35
- [31] Peng Z M 2010 *Ph. D. Thesis* (Beijing: Institute of Mechanics, Chinese Academy of Sciences) (in Chinese) [彭志敏 2010 博士学位论文(中国科学院力学研究所)]
- [32] Chris M <http://www.gaseq.co.uk>. 2010

Emission spectra of OH radical ($A^2 \Sigma^+ \rightarrow X^2 \Pi_r$) and its application on high temperature gas

Peng Zhi-Min¹⁾ Ding Yan-Jun^{1)†} Yang Qian-Suo²⁾ Jiang Zong-Lin²⁾

1) (State Key Laboratory of Power Systems, Dept of Thermal Engineering, Tsinghua University, Beijing 100084, China)

2) (Laboratory of High Temperature Gas Dynamics, Institute of Mechanics, Chinese Academy of Sciences, Beijing 100190, China)

(Received 19 June 2010; revised manuscript received 29 July 2010)

Abstract

Based on the inherent molecular structure characteristics of the OH radicals, the energy level distribution, the transition frequency and Einstein spontaneous emission transition probability are systematically analyzed and numerically studied. Meanwhile, combined with the spectra experiments, the natural broadening, collision broadening, Doppler broadening and instrumental broadening effects on spectral line shape are analyzed. The dependence of the spectral profile on the rotational temperature, the vibrational temperature, and the spectral function are numerically explored in certain ranges. The corresponding numerical results are also discussed for the emission spectra thermometry, which provides a theoretical basis for the emission thermometry. In experimental, the emission spectra of OH ($A^2 \Sigma^+ \rightarrow X^2 \Pi_r$) system of the hydrogen flames are recorded by the optical multi-channel analyzer and studied. By the fitting of the experimental spectra to the numerically calculated spectra, the corresponding rotational and vibrational temperatures of the hydrogen flames are determined, respectively.

Keywords: emission spectroscopy, rotational temperature, vibrational temperature, Einstein spontaneous emission transition probability

PACS: 33.70.-w, 33.20.Vq, 95.30.Ky, 47.80.Fg

† Corresponding author. E-mail: dyj@tsinghua.edu.cn