

# 氮气 CARS 理论光谱计算及在温度测量中的应用

张 虎<sup>1</sup>, 戴景民<sup>1</sup>, 金 钊<sup>2</sup>, 辛春锁<sup>1</sup>

(1. 哈尔滨工业大学自动化检测及过程控制系统研究所, 黑龙江 哈尔滨 150001;

2. 哈尔滨工业大学电气工程系电工基础教研室, 黑龙江 哈尔滨 150001)

**摘 要:**基于量子理论,对相干反斯托克斯拉曼散射(CARS)的机理进行了探讨,给出了氮气分子 Q 支 CARS 光谱的理论计算模型。进行了氮气分子拉曼散射截面、不同能级分子布居数密度差、振转配分函数及三阶非线性极化率的计算。仿真结果表明适当的简化能够大大缩短光谱计算的时间,并且与已有的结果比较接近,能够应用于 CARS 测量应用。介绍了能够用于瞬态温度场测量的单脉冲 CARS 装置,理论光谱分辨率可达  $0.1\text{ cm}^{-1}$ ,轴向空间分辨率 5mm,光谱采样频率 10Hz。

**关键词:**相干反斯托克斯拉曼散射;激光诊断;氮气;光谱计算

**中图分类号:**TN249

**文献标识码:**A

## Calculation of N<sub>2</sub> CARS Theoretical Spectrum and Application in Temperature Measurement

ZHANG Hu<sup>1</sup>, DAI Jing-min<sup>1</sup>, JIN Zhao<sup>2</sup>, XIN Chun-suo<sup>1</sup>

(1. Institute of Automatic Detecting and Process Control System, Harbin Institute of Technology, Harbin 150001, China;

2. Department of Electrical Engineering, Harbin Institute of Technology, Harbin 150001, China)

**Abstract:** On the basis of quantum theory, coherent anti-Stokes Raman scattering (CARS) mechanism was discussed and theoretical calculation model for Nitrogen CARS spectrum was derived. Calculations of Raman scatter section, molecule population density difference between lower and upper vibration level, rotational and vibrational fraction function and the third nonlinear susceptibility were shown. The results were proved to coincide with previous literature although some predigestion were taken. Single-pulse CARS setup which can be used in transient temperature distribution measurement were introduced. The theoretical spectral resolution can be  $0.1\text{ cm}^{-1}$ , the axial spatial resolution is better than 5mm and the sample repetition rate can be up to 10Hz.

**Key words:** coherent anti-Stokes Raman spectroscopy (CARS); laser diagnostics; nitrogen; spectrum calculation

### 1 引 言

固体推进剂燃烧火焰温度是表征推进剂燃烧过程的参量之一,其大小对于火箭推进剂发动机的设计有重要意义。研究固体推进剂燃烧及发动机内流场的特性,首先要了解推进剂燃烧火焰温度及其分布。应用 CARS 法测量火焰温度研究很广泛,我国在实验室用于推进剂燃烧的机理研究,测量燃烧火焰温度,得到某推进剂火焰 CARS 实验谱图,求得火焰平衡区的 CARS 拟合温度。CARS 法测量信号强

是公认的,由于测量装置复杂等原因,未见其在羽焰测温上应用的报道<sup>[1]</sup>。

自从 1967 年相干反斯托克斯拉曼散射现象被发现以来,CARS 技术不断发展,到今天已经成为一种重要的激光光谱诊断技术。在 CARS 技术的应用

基金项目:预研基金项目(No. 51417070504HT0119)资助。

作者简介:张 虎(1981-),男,博士研究生,主要研究激光光谱诊断及光散射技术工作。E-mail:zhanghu@hit.edu.cn

收稿日期:2008-10-10

中,理论光谱库是必不可少的测量依据,实验光谱必须与理论光谱比较、拟合才能得到温度、组分浓度等信息。然而由于分子光谱的复杂性,计算 CARS 光谱相对困难,目前国内多数 CARS 应用研究都采用美国 Sandia 国家实验室开发的 CARSFT<sup>[2]</sup> 软件计算理论光谱。就温度而言,一般都是从谱形中推出,本文以氮气分子为探针分子,在对 CARS 信号产生机理进行讨论的基础上,采用合理的近似对 CARS 光谱进行简化计算,用相对简单的过程和相对短的计算时间得到了与其他研究者较为一致的氮气 Q 支 CARS 光谱<sup>[3]</sup>,设计了单脉冲空间交叉相位匹配 (BOXCARS) 方案,并建立起不同温度下的理论光谱数据库。

## 2 理论表述

根据波动光学理论<sup>[4]</sup>,当激光电场入射到光学介质后,将感生出电偶极矩  $P$ :

$$P(\omega) = \chi^{(1)}(\omega) E(\omega) + \chi^{(2)}(\omega) E^2(\omega) + \chi^{(3)}(\omega) E^3(\omega) + \dots \quad (1)$$

当入射光的电场强度不大时,除了线性项外,其他均可忽略,这就是线性光学的基础。而当入射光的电场强度增加到一定程度时,高次项的作用变得不可忽略,这就产生了不同的非线性光学效应。CARS 就是对应于三次方项的三次谐波效应的一种,是一个三阶非线性极化率产生的四阶张量过程,即  $2\omega_1 - \omega_2 \rightarrow \omega_3$ 。简单地说,CARS 过程就是两束频率为  $\omega_1$  的泵浦光和一束频率为  $\omega_2$  的斯托克斯光按相位匹配条件入射到测量区域,产生一束频率为  $2\omega_1 - \omega_2$  的类似于弱激光的 CARS 信号的过程。这一过程可以用下两式表示:

$$\omega_3 = 2\omega_1 - \omega_2 \quad (2)$$

$$k_1 + k_1 = k_2 + k_3 \quad (3)$$

其中,  $k_i$  为频率为  $\omega_i$  的光的波矢量。

从式(2)和式(3)我们看出,CARS 过程满足的是一个能量守恒过程和一个动量守恒过程。CARS 光强表达式的推导相对冗长,在大量文献中已有描述,这里不再写出具体过程,直接给出结果<sup>[2]</sup>:

$$I_3 = \frac{\mu^2 \omega_3^2}{n_1^2 n_2 n_3} |\chi^{(3)}|^2 I_1^2 I_2^2 \frac{\sin^2(\Delta k L / 2)}{(\Delta L / 2)^2} \quad (4)$$

式中,  $\mu$  为磁导率;  $n_i$  为介质相对于光波频率为  $\omega_i$  时的折射率;  $L$  为测量区域长度;  $\Delta k$  为波矢失配;  $\chi^{(3)}$  为三阶非线性极化率。

## 3 光谱计算

在实际宽带 CARS 应用中,由于泵浦光总不可

能是完全单色的,而斯托克斯光线宽比泵浦光大得多,这时,斯托克斯光线型只表现为对光谱信号的强度调制,因此通常采用简化的卷积方法考虑线宽的影响<sup>[4]</sup>。即:

$$I(\omega_3) = K \int |\chi_{\text{CARS}}(\omega_1 - \omega_2)|^2 I_1^2(\omega_1) I_2(\omega_2) \cdot \delta(2\omega_1 - \omega_2 - \omega_3) d\omega_1 d\omega_2 \quad (5)$$

由式(4)可知,在测量条件确定的条件下,CARS 光的光强与三阶非线性极化率的平方成线性关系。因此三阶非线性极化率的求取就成为计算 CARS 光谱最主要的工作。通常,三阶非线性极化率由共振项  $\chi_{\text{res}}$  和非共振项  $\chi_{\text{nr}}$  两部分组成。共振项与频率有关,而非共振项与频率无关,通常可以作为常数处理,即:

$$\chi^{(3)} = \chi_{\text{res}} + \chi_{\text{nr}} = \chi_{\text{res}} + C \quad (6)$$

由密度矩阵的方法可以得到三级非线性极化率共振项的表达式<sup>[3-5]</sup>,且通常有  $\omega_j \gg \omega_1 - \omega_2$ :

$$\begin{aligned} \chi_{\text{res}}^{(3)} &= \sum_j \frac{a_j}{\omega_j^2 - (\omega_1 - \omega_2)^2 - i\Gamma(J, T, P)} \\ &= \sum_j \frac{a_j}{2(\omega_j - (\omega_1 - \omega_2)) - i\Gamma(J, T, P)} \quad (7) \end{aligned}$$

$$a_j = \frac{16\pi^2 n_1 \epsilon_0 c^4}{n_2 \hbar \omega_2^4} \Delta\rho_j \left( \frac{d\sigma}{d\Omega} \right)_j$$

式中,  $\epsilon_0$  为介质中的介电常数;  $\Delta\rho_j$  上下振动能级之间的玻尔兹曼分子布居数差;  $(d\sigma/d\Omega)_j$  为拉曼微分散射截面;  $\Gamma(J, T, P)$  为考虑多普勒加宽、碰撞加宽等因素后的拉曼线宽,下面分别计算。

### 3.1 散射截面的计算

氮气 Q 支拉曼微分散射截面可以表示为<sup>[6]</sup>:

$$\left. \frac{d\sigma}{d\Omega} \right|_{v,J} = \left( \frac{\omega_2}{c} \right)^4 \cdot \left( \frac{\hbar}{2\omega_0} \right) \cdot \left[ \frac{\alpha^2}{M} + \frac{4}{45} \frac{\gamma^2}{M} b^J \right] \cdot (V+1) \quad (8)$$

### 3.2 分子布居数密度差的计算

特定能级的分子布居数密度可表示为:

$$f_{v,J} = \frac{g_1 N(2J+1)}{Q(T)} \exp\left[ \frac{-hc}{kT} (G(V) - G(0) + F_V(J)) \right] \quad (9)$$

式中,  $J$  为转动量子数,  $g_l = 6$  ( $J$  为偶数);  $g_l = 3$  ( $J$  为奇数)。则  $\Delta\rho_j = f_{v,J} - f_{v+1,J}$ 。

由分子物理的知识我们知道:

配分函数:

$$Q(T) = Q_V Q_R = \sum_v \exp[-hc(G(v) - G(0))/kT] \quad (10)$$

分子振动能量:

$$G(V) = \omega_e(v + 1/2) - \omega_e x_e(v + 1/2)^2 + \omega_e y_e(v + 1/2)^3 + \dots \quad (11)$$

分子转动能量<sup>[5]</sup>:

$$F_V(J) = B_V J(J+1) - D_V J^2(J+1)^2 + H_V J^3(J+1)^3 \quad (12)$$

### 3.3 拉曼共振频率与拉曼线宽的处理

拉曼共振活性模  $\omega_{V,J}$  可以表示为:

$$\omega_{V,J} = \omega_V + \alpha_n J(J+1) + \beta_n J^2(J+1)^2 + \eta_n J^3(J+1)^3 \quad (13)$$

式中,  $\alpha, \beta, \eta$  为氮气分子的光谱常数<sup>[5]</sup>。拉曼线宽主要由温度和气体压力确定, 在其他文献中通常作如下表示<sup>[2]</sup>:

$$\Gamma(J, T, P) = (AT^{-\alpha} - B \cdot J \cdot T^{-b})$$

$$300K < T < 2400K$$

这里, 我们考虑待测气体压力对拉曼线宽的影响, 将上式写为:

$$\Gamma(J, T, P) = (AT^{-\alpha} - B \cdot J \cdot T^{-b}) \cdot P$$

式中,  $T$  为热力学温度; 单位为 K;  $P$  为气体压力; 单位为 atm;  $A, B$  均为常数。这样, 式(14)就能够适用于火箭羽焰等高压气体的温度测量。由于转动量子数对拉曼线宽的影响很小, 因此参考文献[7]的结果, 上式可以近似地写为:

$$\Gamma(J, T, P) = \Gamma(300) \left(\frac{300}{T}\right)^{0.62} \cdot P \quad (14)$$

其中,  $\Gamma(300) = 0.12 \text{ cm}^{-1}$ 。

### 3.4 三阶非线性极化率的计算

根据以上的计算结果, 代入式(7)可得:

$$\chi_{\text{res}} = \sum_J \frac{8\pi^2 n_1 \epsilon_0 c^4}{n_2 \hbar \omega_2^4} \left( \frac{d\sigma}{d\Omega} \right)_J \cdot \frac{(f_{V,J} - f_{V+1,J}) [\omega_J - \Delta\omega + i\Gamma(J, T, P)]}{(\omega_J - \Delta\omega)^2 + \Gamma(J, T, P)^2} \quad (15)$$

显然, 共振三阶非线性极化率是一个复数, 可记为:

$$\chi_{\text{res}} = \text{Re}(\chi_{\text{res}}) + \text{Im}(\chi_{\text{res}})$$

通常, 非共振项比共振项小得多, 因此忽略非共振项的平方项, 即:

$$|\chi^{(3)}|^2 = [\text{Re}(\chi_{\text{res}})]^2 + [\text{Im}(\chi_{\text{res}})]^2 + 2\chi_{\text{nr}} \text{Re}(\chi_{\text{res}}) \quad (16)$$

### 3.5 CARS 谱线的生成

由于在 CARS 测温的应用中, 通常将实验光谱与理论光谱的谱线进行线型拟合得到温度。将式(4)所有与频率无关项的乘积写为  $K$ , 则在波矢失配为 0 的理想状态下:

$$I_{\text{CARS}} = \frac{\mu^2 (\omega_1 + \Delta\omega)^2}{n_1 n_2 n_3 n_4} |\chi^{(3)}|^2 I_1 I_2 I_3 L^2 \text{sinc}^2\left(\frac{\Delta k L}{2}\right) = K \cdot (\omega_1 + \Delta\omega)^2 |\chi^{(3)}|^2 \quad (17)$$

系数  $K$  只影响光谱线的幅度, 不影响线型。而通常, CARS 信号的温度与光谱线的线型存在确定的关系, 只有在浓度测量时才比较 CARS 信号绝对强度的大小。因此, 给出确定的温度  $T$ , 确定的压力  $P$ , 以及确定的氮气分子摩尔浓度, 氮气 Q 支理论 CARS 光谱图就很容易得到了。图 1 和图 2 分别为 300K 与 2000K 下的计算结果。

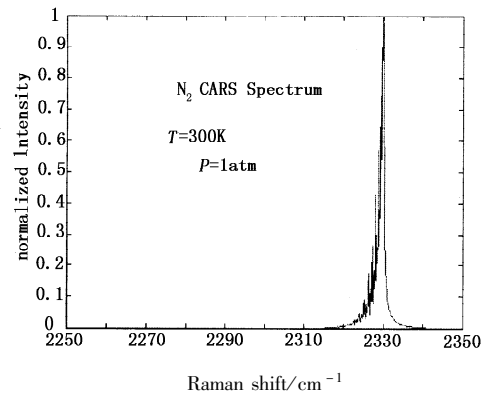


图 1  $T = 300K, P = 1\text{atm}$  下氮气 CARS 光谱

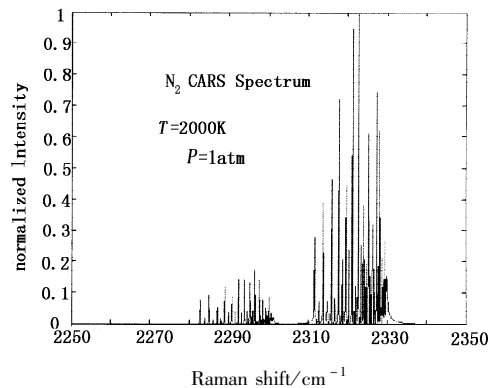
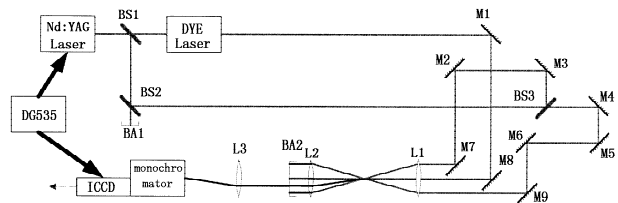


图 2  $T = 2000K, P = 1\text{atm}$  下氮气 CARS 光谱

## 4 单脉冲 CARS 测量装置

为了实现高的空间分辨率, 同时实现时间分辨的 CARS 测量, 我们设计了单脉冲空间交叉相位匹配 (BOXCARS) 方案<sup>[8-9]</sup>。系统结构如图 3 所示。



II 9010 作为泵浦光源,选定泵浦光波长为 532nm,脉冲宽度 7ns,线宽  $1\text{cm}^{-1}$ ,选用德国 Radiant Dye 公司的 RDP - 2M 宽带染料激光器,线宽可达  $100\text{cm}^{-1}$ 。染料激光器出射光在 330 ~ 850nm 范围内可调,方便对不同目标组分进行测量,本实验中定为 607nm。为了尽可能减小背景噪声的影响,提高测量信噪比,采用 TI 公司的 DG535 同步控制泵浦激光器和信号采集系统,在可靠采集 CARS 信号的前提下,尽量缩短 ICCD 采集时间,有效减小背景噪声的影响。在本系统中,泵浦激光器出射的泵浦光,经分光片 BS1 后分为两束,一束用于泵浦染料激光器,得到斯托克斯光,另一束经分光片 BS2 和 BS3 进行能量衰减后,分为两束,作为泵浦光和斯托克斯光经 M1 ~ M9 组成的光学系统一起入射到测量区域。

光学系统的设计满足两方面的要求:①满足相位匹配条件;②保证泵浦光和斯托克斯光的光程差尽可能小。满足相位匹配条件是产生相干散射的前提,其中包含了两方面的含义即能量守恒和动量守恒。这就对入射到测量区域的光束的方向和波长的相对关系有了严格要求。根据目标组分的拉曼频移就可以根据实验条件适当调制合适的泵浦光与斯托克斯光波长,而光束方向则按采用相位匹配条件的不同在光路中调节。在我们的方案中,通过调整 M7 ~ M9 的位置,改变三束入射光在透镜的入射位置,精确实现相位匹配。由于泵浦光脉冲宽度约 7ns,因此理论上如果泵浦光和斯托克斯光的光程差大于 2.1m,则在时间上不能交迭,无法产生 CARS 信号。而在实际测量中,光程差大于几十毫米,CARS 信号就会大大减弱,难以检测。因此,应当保证各束入射光的光程尽可能相等,才能得到比较强的 CARS 信号。通过改变 M4 与 BS3 之间的距离,保证两束泵浦光光程基本相等,然后调整 BS3 与 BS2 的相对位置调整与斯托克斯光之间的光程差。这样,就可以保证入射光的光程基本相等,保证 CARS 信号在时间上的交迭。根据相位匹配关系,产生的 CARS 信号有确定的方向,因此,可以通过空间滤波的方式,保证很高的信号光收集效率。CARS 信号经透镜 L3 入射到单色仪,并完成信号采集。得到的 CARS 信号与理论光谱线型进行拟合即可得到待测温度。

## 5 结论与展望

本文从 CARS 技术的原理出发,应用量子理论,给出了对 CARS 光谱线型产生主要影响的拉曼散射截面、上下能级分子布居数密度差、拉曼线宽及拉曼活性模的计算,并进行了合理的近似,得到了较为理想的结果,并具有相对简单的计算过程和较短的计算时间,为 CARS 技术在燃烧诊断等领域的应用提供了有益的参考。建立了单脉冲 CARS 测量装置,对光学系统的设计及考虑进行了讨论。但计算并没有考虑激光源线宽、光强波动、碰撞致窄等在实际测量中的因素,存在一定的计算误差。在未来的工作中,还将考虑不同相位匹配方式,不同激光线型下采用不同的计算模型,在单脉冲方式下考虑仪器函数的影响,相信能够得到更为准确的计算结果。在实验装置上,还可以增加参考光路,确定非共振极化率,从而提高信噪比。还可以把现有装置通过简单的改变,升级为双泵浦,双宽带等高级 CARS 方式,实现多色 CARS 测量,这将在以后的文章中得到讨论。

## 参考文献:

- [1] 范传新. 固体火箭羽焰的辐射特性及其温度测量技术述评[J]. 固体火箭技术, 2004, 27(3): 238 - 242.
- [2] R E Palmer. The carsft computer code for calculating coherent anti-Stokes Raman spectra; user and programmer information [R]. Livermore; Sandia Report, 1989.
- [3] 杨仕润. CARS 在超音速燃烧中的应用[D]. 北京: 中国科学院, 1998.
- [4] 李麦亮. 激光光谱诊断技术及其在发动机燃烧研究中的应用[D]. 长沙: 国防科技大学, 2001.
- [5] 赫兹堡. 分子光谱与分子结构[M]. 北京: 科学出版社, 1983: 445 - 448.
- [6] J C Luthe, E J Beiting, F Y Yueh. Algorithms for calculating coherent anti-Stokes Raman spectra; applications to several molecules [J]. Computer Physics Communications, 1986, 42: 73 - 89.
- [7] 虞海平, 王庆宇, 李玉芳. 测温技术中 CARS 谱的模拟计算[J]. 中国激光, 1984, 14: 725 - 734.
- [8] 赵建荣, 杨仕润, 俞刚. 环形泵浦相位匹配 CARS 技术的匹配方式和空间分辨率的实验研究[J]. 激光与光电子学进展, 1998, (7): 12 - 17.
- [9] 李春喜, 赵鸣, 张蕊娥, 等. 双基推进剂燃烧火焰温度 CARS 测定技术[J]. 火炸药学报, 2003, 26(1): 65 - 67.