

激光拉曼散射在气体动力学测量中的应用

赵庶陶 高智

(中国科学院力学研究所)

激光拉曼散射原理及其特点

拉曼光谱虽然在 1928 年就已问世,应用于固体和液体中的力学测量方面曾得到了一些结果,但由于拍照片常常需要几天的时间,所以应用很少. 气体介质的拉曼实验几乎是一个空白点. 气体介质的密度和散射截面均很小,对非相干光源(如碳弧灯、氙灯、碳钨灯等)有不可克服的困难. 自激光出现之后,从根本上改变了这种情况,激光是相干光,方向性强,能量高度集中,是一种十分理想的激发光源,用它可作过程的瞬态分析.

当激光作用在气体分子上时,分子吸收光能并由基态跃迁到激发态,同时散射出频率为 $\nu_0 - \nu_R$ 的光线,这就是司托克谱线(频率减少). 这里, ν_0 为入射光频率; ν_R 为该物质的拉曼特征频率. 但按照平衡波尔兹曼分布律,气体中总有少数分子处在激发态. 当激发态上的分子吸收激光能量而跃迁到基态时,就会同时散射出 $\nu_0 + \nu_R$ 的反司托克谱线(频率增加). 反司托克线强度总比司托克线弱. 但随着温度的增加,激发态上的分子数目越来越多,因而反司托克线越来越强. 于是反司托克线强度的变化就反映了气体温度的变化. 司托克线与反司托克线(有的文献统称为伴线)在波长坐标图上距入射中心线(瑞利散射线)有相等的距离,此距离称为拉曼特征频移.

拉曼散射是光与分子非弹性碰撞的结果. 对于气体混合物,拉曼散射好像是一个自动分离泵,它可以在气体不受扰动的前提下把混合物的组分分开. 伴线正是该组份物质的表征. 通过测定伴线的强度、线形、半宽度、峰值位移以及强度比值等,就可得出该组份物质的物理-

化学和热力学参数.

根据分子振动偶极子极性的差别,拉曼光谱与红外光谱是互相补充、互相排斥的. 对于简单的无机分子,其拉曼特征谱线如表所示.

简单气体分子的拉曼特征谱线

气体分子	波数 (cm^{-1})	气体分子	波数 (cm^{-1})
O_2	1103	CO	2143
SO_2	1151	N_2	2331
N_2O	1287	H_2S	2611
CO_2	1286 1388	CH_4	2914 3020
O_2	1556	H_2O	3652
NO	1877	H_2	4155
F_2	892	HF	3962

拉曼散射(又称并合散射)有如下特点: 1. 把红外光(转动,振动光谱一般在红外区)转换成可见光来处理,即用可见光谱来研究红外光谱. 可见光已为人们所熟悉,研究得也比较透彻,其分光和接收技术都是很成熟的. 2. 拉曼散射强度与气体介质密度成正比,无需考虑自吸收的影响,因此它的测量范围很宽. 从理论上来说,气压在 10^{-12} 大气压之上即可进行测量. 通常在压力大于 0.01 托时测量是足够准确的. 当然,测定的压力范围与入射光的强度有关. 3. 可以遥测和遥控. 4. 探测时对气体不产生扰动. 5. 响应时间快,约为 10^{-12} - 10^{-14} 秒,可以作快速测量,这在激波管风洞中是很适合的. 6. 无需标准样品,也不需取样分析. 因此它既可作绝对强度测定又可作相对强度测定. 7. 可作点的测量,例如可取直径为 0.1mm 的点进行测量,这可由光学系统来控制. 于是可作

出分布曲线,而不是平均值。8.可应用于稳态测定,也可应用于非稳态测定,这是由响应时间快的特点所决定的,因而很适用于紊流的物理-化学性质的测定。9.测量准确度高。七十年代初,遥测距离为1.6公里测量烟囱排气流中SO₂的浓度达到1PPM(1%)的准确度,因此可作微量和超微量的分析。最近据有关文献报道测量杂质含量的准确度已达百亿分之一。10.可进行多通道二维和三维测量,同时给出立体参数分布图。

下面我们将着重介绍拉曼散射在气体动力学中的应用,至于在生物、医学、气象、污染等其它方面的应用这里就不再赘述了。

应当指出,虽然各种散射仪器(如拉曼散射,瑞利散射,汤姆逊散射,布里渊散射,米氏散射)是不一样的,但它们都具有一定的共同性,它们都由光源、分光(分频)和接收三大部分组成。由于它们测量的都是散射能量,因此一些部件在一定程度上是可以交换使用的。只要把一种散射仪器做某些改装就可以作为另外的散射测量仪器来使用。

气体参数测定的方法与分光元件有关。目前分光元件主要是两类,光栅单色仪和干滤光片。这里我们主要介绍用滤光片来测定气体参数的方法。1.转动温度测定。用滤光片测定转动温度是采用光谱带区的强度比率方法。其计算是很复杂的,常需使用计算机。滤光片鉴别本领不高,其半宽度约为几十埃。首先要算出各支(如 θ 支、P支和R支等)谱区强度带,经常各取几百条甚至几千条线,再考虑到仪器函数作用的影响,然后算出最终的整个谱带强度积分。用同样方法算出反司托克转动带谱区的积分强度。于是可由两谱区积分强度之比求出转动温度。2.振动温度测定。我们可用如下的公式把待求的温度与所测的强度比率联系起来

$$\frac{I_{AS}}{I_S} = \left(\frac{\nu_0 + \nu_R}{\nu_0 - \nu_R} \right)^4 \exp\left(-\frac{h\nu_R}{kT} \right) \quad (1)$$

其中 I_S 为司托克光谱线强度; I_{AS} 为反司托克光谱线强度; ν_0 为入射激光频率; ν_R 为拉曼特征谱线频率; h 为普朗克常数; k 为波尔兹曼常

数; T 为待求的振动温度。3.数密度(浓度)测定。数密度和散射强度的关系可表示为

$$n = \frac{I_S}{I_{SS}} n_S F(T) \quad (2)$$

其中 n 为待求的数密度; n_S 为标准状态下的数密度; I_S 为所测司托克线强度; I_{SS} 为标准状态下的司托克线强度; $F(T)$ 为温度修正因子。4.松弛时间和速率常数的测定。根据拉曼散射响应快的特点,如果我们用上述方法测得数密度随时间的变化,则由此可推出松弛时间和速率常数。

拉曼光谱的实验装置

拉曼散射强度可用下面公式进行计算

$$N_R = N_i \sigma \Omega l \theta_e \epsilon_0 T_L T_R \quad (3)$$

其中 N_R 为被测到的拉曼光电子速率(秒⁻¹); N_i 为入射激光的光子速率(秒⁻¹); σ 为气体介质的散射截面(厘米⁻²弧度⁻¹); n 为散射粒子的数密度(厘米⁻³); Ω 为接收光路的立体角(弧度); l 为散射长度(厘米); θ_e 为光电倍增管量子效率; ϵ_0 为总的光学系统效率; T_L 为激光波长下介质的透射系数(通常取1); T_R 是介质在拉曼散射波长下的透射系数(通常取1)。拉曼光谱仪主要由激光器、分光装置和接收部件三大部分组成。

由于散射光很弱,因此我们希望采用平均功率大及峰值功率高的脉冲激光器,其中以脉冲染料激光器为最好。其它激光器,如氮分子、 θ 开关红宝石、倍频红宝石、倍频钕玻璃激光器等都是可以使用的。此外,脉冲激光器还具有提高信噪比的优点。这里信噪比可以写为:

$$S_N = \frac{F_R \sqrt{N}}{\sqrt{F_R + F_B}} \quad (4)$$

其中 S_N 为信噪比; F_R 为由单个激光脉冲所接收到的拉曼光电子数; F_B 在测 F_R 时所接收到的背景辐射光电子数; N 是激光脉冲的个数。

激光器激发的拉曼散射光强度与频率的四次方成正比。测量信号的平均时间则与激光器的平均功率成反比。

信噪比与所测量的时间关系为

$$\frac{S}{N} = \frac{\sqrt{t_m}}{a} \left[\frac{\dot{N}_s}{\dot{N}_s + \dot{N}_B} \right]^{\frac{1}{2}} \quad (5)$$

其中 S/N 为信噪比; \dot{N}_s 为用信号速率(次/秒); \dot{N}_B 为背景噪声(次/秒); t_m 为测量持续时间; a 为电子噪声系数(约等于 1.1)。

光电倍增管需要采用半导体致冷器冷却, 以减少暗电流和暗脉冲。

为了提高拉曼散射仪的灵敏度, 我们可采用光陷阱技术如图 1 所示。当激光射入光陷阱

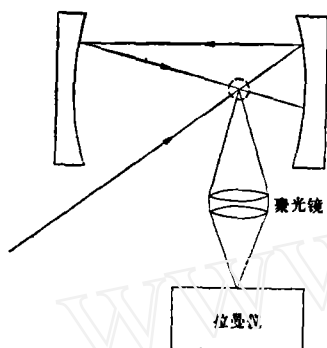


图 1 光陷阱

(由椭球镜构成)时, 光束(包括散射光束)在两个镜子之间来回反射, 多次通过被测区域, 因而提高了散射光的光通量, 一般可提高一百倍。这就是说在相同的条件下, 我们对光源强度的要求就可以降低一百倍。光通量提高的倍数与椭球的偏心率, 镜子的反射系数和镜子的半径大小等有关。

下面我们介绍用于气体测量的两种典型拉曼散射仪。1. 光子计数器拉曼仪如图 2 所示。

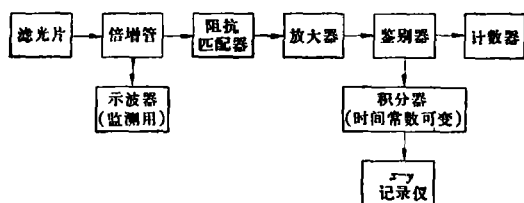


图 2 光子计数器拉曼仪

一个光子射在倍增管阴极面上时则打出电子, 经倍增极多次放大, 形成电脉冲(电子团)。倍增管放大倍数约为 10^8-10^{10} 。经阻抗匹配器和放大器后进入鉴别器。阻抗匹配器用作阻抗变换, 以提高传输效率。鉴别器的作用是将电脉

冲整形, 把低于阈值的脉冲去掉, 把高于阈值的脉冲变为与阈值高度相等的脉冲, 这样就实现了背景消除。经鉴别器后的标准脉冲一路进入计数器计数, 一路进入积分器进行单位时间内的叠加(累积), 以推动 $x-y$ 记录仪自动记录。2. 同步脉冲光子计数器拉曼仪如图 3 所示。触发器发出两个脉冲信号, 一个用来控制激光器, 一个用来控制门开关脉冲取样器。只有当后者的信号到达取样器时, 取样的门才会打开, 让鉴别器来的信号顺利通过并进入计数器进行计数。其它时间鉴别器来的信号是不能通过的, 这样就实现了同步化。通过的时间间隔由触发器来的信号控制, 由于荧光与拉曼光的时间相差较大, 从而能够把荧光消除。阻抗匹配器用作阻抗变换, 以提高传输效率。门延迟的作用是用来进行时间配合, 因为散射光经过一套电路装置时间有所滞后, 为了使其同步就需加入门延迟以便保证从触发器来的信号有一个相应的滞后。积分器和 $x-y$ 记录仪这组部件是作为监测用的。

拉曼散射发展的动向

近几年来国外拉曼光谱发展是非常迅速的, 构成了激光光谱学的一个重要分支。拉曼光谱和测距装置相结合就是激光拉曼雷达可进行遥测和遥控。

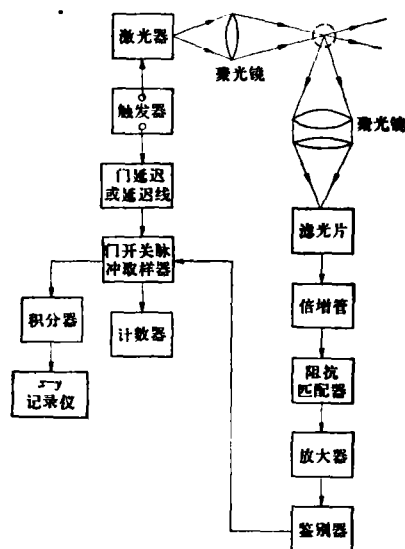


图 3 同步脉冲光子计数器拉曼仪

以上我们所介绍的只限于常规拉曼光谱。当前拉曼光谱还有两个重要的发展方向，即受激拉曼和共振拉曼技术。它们散射的光都很强，甚至不用分光装置，只用肉眼就能直接看到，因而测量设备可以大大简化。目前已报道了一些这方面的测量结果。

拉曼光谱特别适合于气体混合物的分析并且是一种多用途的测试工具。若我们测得激光器内的气体平动温度(约高于室温)以及用拉曼散射法测得氮气的振动温度，则可以推求出CO₂激光器的增益，这就是拉曼增益计；若在可见光的范围内把所测得的散射能量进行一定的标

定，则可以用来确定激光器的输出功率，这就是激光拉曼功率计；若测得转动温度(常近似认为与平动温度相等)及数密度，则可以用来确定比热，这就是拉曼比热计；若有了比热和温度，就可以确定气体的焓值，这就是拉曼量热计如此等等。

拉曼散射可作为检测气体的物理-化学和热力学状态的有力工具。它的应用范围相当广泛，如压力、温度和数密度等，这是吸收光谱和电子束荧光光谱所不能比拟的。期望拉曼散射测量能够在高温流场的分析中引起一场革命。

可以反复使用的弓形应变片

陶宝祺 邱宗佚 周述才 陈杰
(南京航空学院)

普通电阻应变片只能一次使用，它的性能参数只能根据同批应变片的抽样来确定。在同批产品中，这些数据的分散性，就成为测量时的误差。我们在弓形金属薄板(厚度为0.15—0.25 mm)上粘贴电阻应变片，制成了标距为4—10 mm的弓形应变片。它可以反复使用，性能参数可以直接标定。这就克服了普通应变片的上述缺点，提高了测量的准确度。此外，它还具有一系列的优点：如灵敏系数可以比普通应变片大；横向灵敏系数小；可以制成大应变量应变片和温度自补偿应变片等。应用它，还可以准确地测定构件中的残余应力。

弓形应变片的由来及构造原理

1974年，我们研制了测量材料拉伸机械性能的弓形小位移传感器。它的灵敏度很高，构造原理如图1所示。试件受力后，测量段内将产生应变 ϵ ，传感器两端的相对位移则为 $l\epsilon$ 。弓形弹性元件可视为两端固支的超静定刚架。根据计算，在A—A截面下表面处的应变数值(应

变片的指示应变)为：

$$\epsilon_i = \frac{3\epsilon}{2 \frac{h}{\delta} \left[\sqrt{\left(\frac{a}{l}\right)^2 + \left(\frac{h}{l}\right)^2} + 4 \frac{b}{l} \right]} \quad (1)$$

式中 h 、 δ 、 a 、 b ——弓形弹性元件的高度、厚度和长度尺寸；

l ——试件上测量段的尺寸 [$l = 2(a + b)$]。

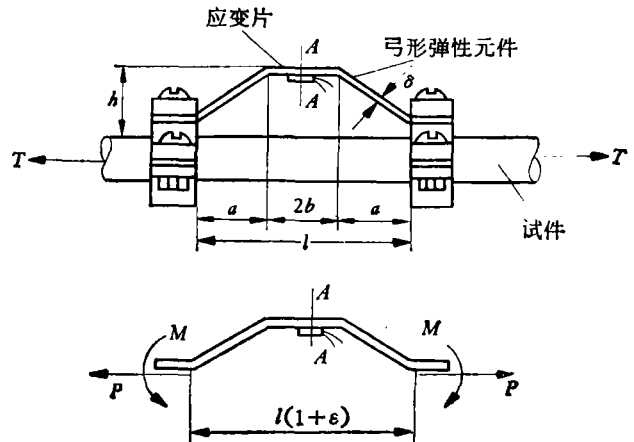


图1 弓形小位移传感器