

傅里叶变换红外光谱 (FTIR) 测量热气体温度

刘志明, 高闽光, 张天舒, 徐亮

(中国科学院环境光学与技术重点实验室 中国科学院安徽光学精密机械研究所环境光学中心, 安徽 合肥 230031)

摘要: 利用 HITRAN 数据库计算出了一氧化碳分子的转动常数 B , 并对分子转振光谱测温法的数据处理做了改进; 用 FTIR 光谱仪测量两个不同参考温度下一氧化碳气体辐射光谱, 获取其转振光谱带的精细结构 (波数为 $2000\text{ cm}^{-1} \sim 2250\text{ cm}^{-1}$), 通过每条谱线对应的转动量子数 J 和相对强度 I_r 计算出了温度 T , 并与参考温度做了比较。结果表明该方法能够对热气体温度进行快捷实时的遥感测量, 并且具有较高的测量精度。

关键词: 转动常数 B ; 转振光谱; 测温; FTIR

中图分类号: O657.33 **文献标识码:** A **文章编号:** 1001-8891(2007)04-0243-04

Measuring the Temperature of Hot Gas by FTIR Spectrometry

LIU Zhi-ming, GAO Min-guang, ZHANG Tian-shu, XU Liang

(Key Lab of Environment Optics & Technology, Anhui Institute of Optics and Fine Mechanics, Chinese Academy of Sciences, CAS, Hefei Anhui 230031, China)

Abstract: The constant B of Carbon Monoxide is computed with the database of HITRAN. At the data processing aspect, the Molecular Rotation-Vibration Emission Spectra Method is improved; and several fine structures of molecular rotation-vibration emission spectra of Carbon Monoxide ($2000\text{ cm}^{-1} \sim 2250\text{ cm}^{-1}$) at different reference temperatures measured are measured with FTIR spectrum instrument. Then T is computed by J and I_r , and compared with the reference temperatures.

Key words: rotation constant; rotation-vibration emission spectrum; temperature measurement; FTIR

引言

利用傅里叶变换红外光谱测量热气体温度, 具有非接触, 实时, 快速, 准确, 灵敏度高的特点。所以在不能直接测量温度时, 人们经常采用红外光谱法来测量热气体温度。常用的方法有两种: 分子转振光谱测温法、分子发射基带最大强度光谱测温法。

我们在研究上述两种方法时发现: 转动常数 B 的精确度对测量结果影响很大, 分子在不同的发射带转动常数不完全相同, 而相关文献上只给出了 B 的平均值, 若用该值进行计算, 结果会有很大的偏差。我们利用 HITRAN 数据库, 结合测温方法计算了在关心波段的 B 值, 并在数据处理上对分子转振光谱测温法做了改进, 所得实验结果与参考值吻合的很好。

1 理论部分

1.1 分子转动能级和跃迁光子波数

双原子分子转振发射基带光谱精细结构是由其转动能级引起的。我们把双原子分子当作简单刚性转子来处理^[1]。

按照量子力学, 其只存在一系列分立的能级:

$$E = h^2 J(J+1) / (8\pi^2 \mu r^2) = h^2 J(J+1) / (8\pi^2 I) \quad (1)$$

式中: h 为普朗克常数。 I 为转子的转动惯量, $I = \mu r^2$; J 为转动量子数, $J = 0, 1, 2, \dots$

转子从较高能级跃迁到较低能级要发射出光子, 光子的波数为:

$$\nu = \frac{E'}{hc} - \frac{E''}{hc} = \frac{hJ'(J'+1)}{8\pi^2 cI} - \frac{hJ''(J''+1)}{8\pi^2 cI} \quad (2)$$

'标号为初态的量, ''标号为末态的量。

$$\text{令: 分子转动常数: } B = h / (8\pi^2 I) \quad (3)$$

根据跃迁定则:

$$\Delta J = J' - J'' = \pm 1 \quad (4)$$

对于 R 支 ($\Delta J = +1$):

收稿日期: 2006-12-22

作者简介: 刘志明 (1983年-), 男, 硕士研究生, 主要从事傅里叶变换红外光谱学方面的研究。

基金项目: 中科院创新方向性项目支持

$$\nu = 2BJ' = 2B(J'' + 1) \quad (5)$$

对于 P 支 ($\Delta J = -1$)

$$\nu = -2B(J' + 1) = -2BJ'' \quad (6)$$

1.2 光谱强度

发射光谱强度 $I_{\text{发}}$ 定义为: 辐射源每秒所发射出的能量, 其大小与跃迁几率、频率 ν 和能态中的分子热分布有关。

1) 由波动力学得:

$$I_{\text{发}} \propto \nu^4 |R|^2 \quad (7)$$

R 为分子电偶极矩的矩阵元。

2) 按照麦克斯韦—玻耳兹曼分布律和量子论, 转动能级的热分布与玻耳

兹曼因子 $e^{-E/KT}$ 和能级的简并度 $(2J+1)$ 的乘积成正比。

$$N_J \propto (2J+1)e^{-BJ(J+1)hc/KT} \quad (8)$$

(振动态的因子已分离出, 不影响转动能级分子数的相对分布)

假设处于同一振动能级不同转动能级的分子总数为 N , 引入配分函数 Q_r , 可得转动态 J 的实际分子数为:

$$N_J = N \frac{hcB}{kT} (2J+1) e^{-BJ(J+1)hc/KT} \quad (9)$$

由式(7)、式(9)可得:

$$I_{\text{发}} = \frac{C_{\text{发}} \nu^4}{Q_r} (J' + J'' + 1) e^{-BJ'(J'+1)hc/KT} \quad (10)$$

式(10)等号右边 $(J' + J'' + 1)$ 是 $(2J+1)$ 在两能级间的平均值, $C_{\text{发}}$ 是一个常数, 它跟偶极矩的改变和初始振动能级的分子总数有关。

实验表明, 在给定温度下式(10)中 $C_{\text{发}} \nu^4 / Q_r$ 对于给定的转动谱带很接近于常数^[1]; 因此, 强度分布很像转动能级分布 ($N_J = N \frac{hcB}{kT} (2J+1) e^{-BJ(J+1)hc/KT}$)。

按照文献[4]的处理, 有如下方程:

按照文献[4]的处理, 有如下方程:

$$Y = AX + b \quad (11)$$

$$\text{式中: } Y = \ln[J\nu^4/I_r] \quad (R \text{ 支}) \quad (12)$$

$$X = J(J+1) \quad (13)$$

$$A = Bhc/(kT) \quad (14)$$

其中 b 是一个常数。

$$\text{由式(14)得: } B = TkA/hc \quad (15)$$

$$T = Bhc/kA \quad (16)$$

可见, 已知绝对温度 T , 可由式(15)计算出转动常数 B ; 已知转动常数 B , 可由式(16)计算出绝对温度 T 。

2 实验部分

2.1 通过 HITRAN 数据库计算一氧化碳分子转动常数 B

由式(11)用最小二乘法拟合, 如图 3 所示。

直线方程为: $Y = 0.00735X + 30.88$

由式(15)计算得到: $B = 1.78591$

在温度为: 360K、370K、380K、390K、400K、410K、420K 下,

用同样方法计算出 B , 分别为: 1.78695、1.78778、1.78861、1.79236、1.79389、1.79320、1.79611

B 的平均值: $\bar{B} = 1.7906$

2.2 实测

2.2.1 实验装置与仪器

用带有温控的加热带缠绕装有一氧化碳的样品池, 待温度平衡后, 测量一氧化碳的发射光谱; 仪器采用加拿大 BOMEM 公司的 MR-154 傅里叶变换红外光谱仪, 分辨率为 1 cm^{-1} , 16 次扫描平均, 液氮制冷型 InSb, 卡塞格林式望远镜, 仪器 $\text{NESR} = 5.0 \times 10^{-9} \text{ W} \cdot (\text{cm}^2 \cdot \text{sr} \cdot \text{cm}^{-1})^{-1}$

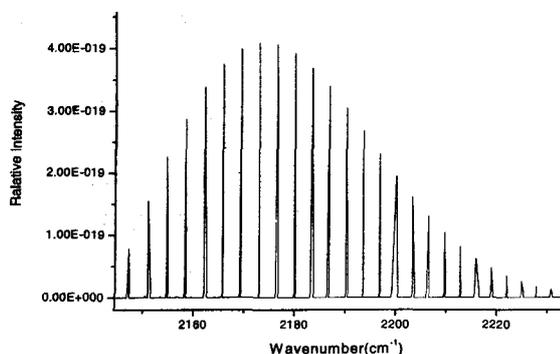


图 1 (HITRAN) CO 350K R 支光谱精细结构
Fig.1 (HITRAN) CO 350K R-branch Fine Structure

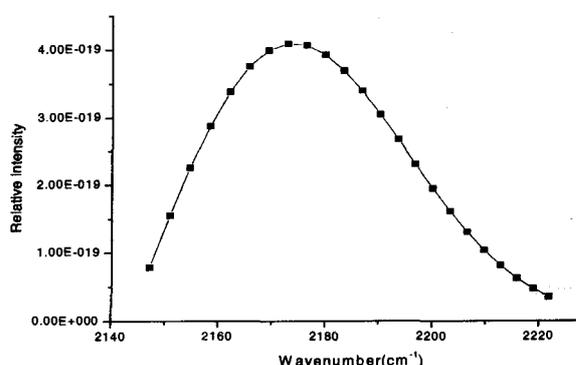


图 2 (HITRAN) CO 350K R 支峰值廓线
Fig.2 (HITRAN) CO 350K R-branch outline

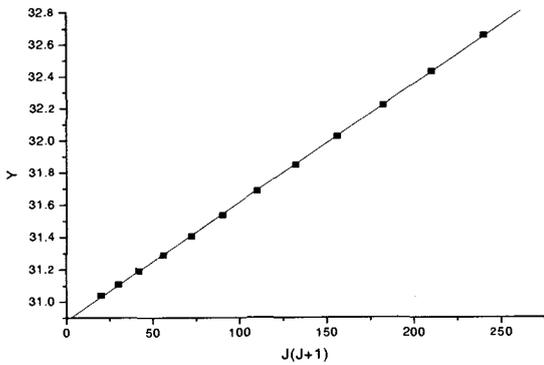


图3 (HITRAN) CO 350K R 支 XY (CLS) 拟合直线
Fig.3 (HITRAN) CO 350K R-branch XY (CLS) Fit-Line

2.2.2 结果与处理

可以看到图 4、5、6 并不像图 1、2、3 那样规则，有几个偏差较大的点。图 5 中第 6、8、9 峰值点的偏差是由于仪器的离散采样引起的，我们虽可以通过拟合仪器的响应函数来还原，如图 7。但为简单起见，我们这里将它们与图 6 中前三个偏差较大的数据点一并扣除。对其余数据点用最小二乘法拟合，见图 8 参考温度为 361 K 的数据做相同处理，见图 9。图 8，图 9 中拟合的直线方程和反演的温度结果如表 1 所示。

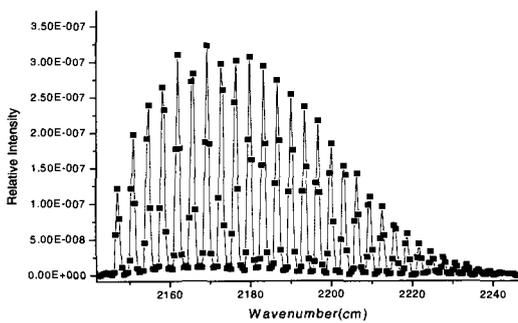


图4 参考温度为 350K CO R 支光谱精细结构
Fig.4 Reference Temperature 350K CO R-branch Fine Structure

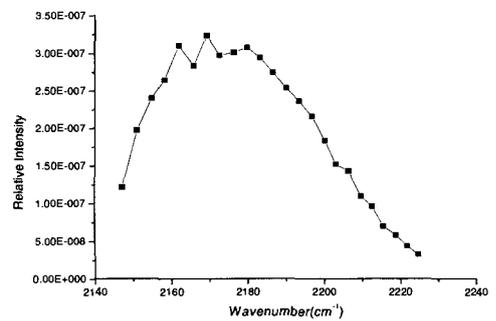


图5 参考温度为 350K CO R 支峰值廓线
Fig.5 Reference Temperature 350K CO R-branch outline

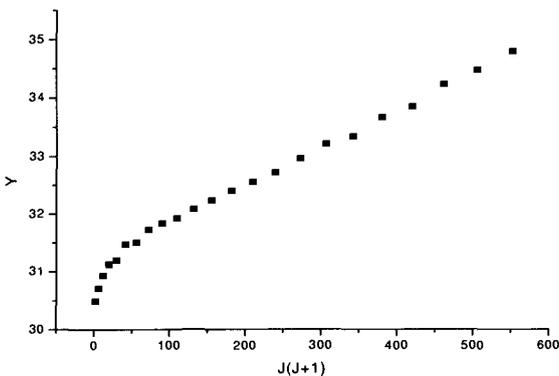


图6 参考温度为 350K CO R 支 XY 分布
Fig.6 Reference Temperature 350K CO R-branch XY Distribution

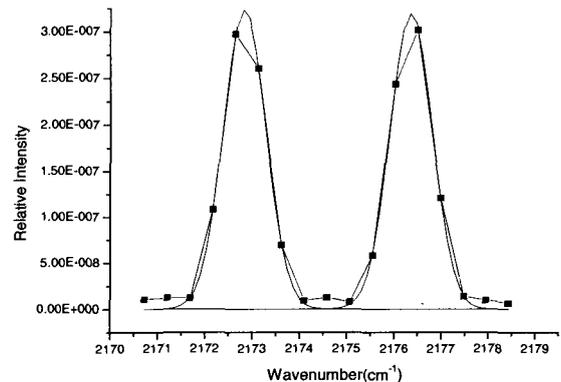


图7 还原光谱
Fig.7 Retrieval Spectrum

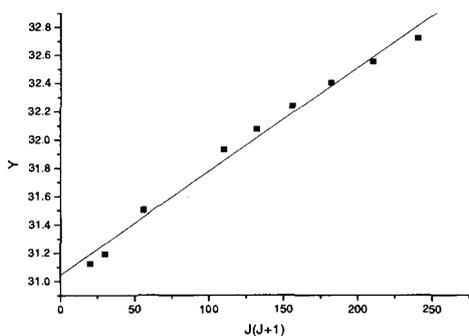


图8 参考温度为 350K CO R 支 XY (CLS) 拟合直线
Fig.8 Reference Temperature 350K CO R-branch XY (CLS) Fit-Line

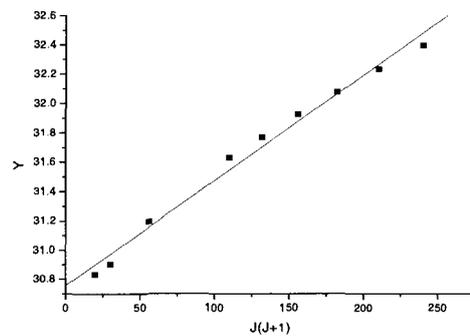


图9 参考温度为 361K CO R 支 XY (CLS) 拟合直线
Fig.9 Reference Temperature 361K CO R-branch XY (CLS) Fit-Line

表1 拟合直线方程和温度反演结果

Table1 The equations of fit-line and the result

参考 温度/K	直线方程	计算 温度/K	绝对 误差	相对 误差
350	$Y=0.00733X+31.04$	351.88	1.88	0.54%
361	$Y=0.00718X+30.76$	359.23	-0.77	0.49%

3 结论

由上述结果可以看出,利用 FTIR 光谱可以对热气体温度进行非接触,实时,快速,准确,灵敏度高的遥测。上述方法的最大优点是:不局限于高温,对于相对较低温度的气体也可以实现精确测量。基于上

述特点此方法在军事、国防预警、遥测固体推进剂温度和大气污染气体浓度遥感测量等领域将有很好的应用前景。

参考文献:

- [1] G赫兹堡. 分子光谱与分子结构(第一卷)双原子分子光谱[M]. 北京: 科学出版社. 1983.
- [2] Herget W. F. and Brasher J. D. Opt. Eng. 1980.19. 508
- [3] 高闽光, 刘文清, 张天舒, 等. 傅里叶变换红外光谱法被动遥测大气中 VOC[J]. 光谱学与光谱分析. 2005. 25(7): 1042.
- [4] 王俊德, 李燕. 分析化学新进展[M]. 北京: 科学出版社. 2002: 359
- [5] 王俊德. 近代傅里叶变换红外光谱技术及应用(上册)[M]. 北京: 科学技术文献出版社. 1994: 442.
- [6] 朱军, 刘文清, 陆亦怀. 基于 FTIR 的目标背景辐射测量方法研究[J]. 红外技术. 2004, 26(1): 52~55.