

## 第 4 章 吸收光谱

吸收光谱有易于操作、选择性强、定量准确、灵敏度高的优点，是最基本的燃烧诊断方法。本章介绍基于吸收光谱燃烧诊断方法的基本原理和测量方法。

### 4.1 吸收光谱原理

吸收光谱研究的是光与物质作用过程中最基本的吸收过程，是最基本的燃烧诊断方法。在燃烧诊断中，通过测量透射光强被火焰吸收而减弱的定量信息，可以获得燃烧体系中分子浓度、温度、压力和速度的信息。吸收光谱的测量一般由光源和探测器组成。传统的吸收光谱的光源多采用宽频的非相干光源如闪光灯和红外热幅射光源，结合光栅、滤片或者干涉仪进行分光得到不同波长电磁波的吸收光谱。激光在 20 世纪下半叶的发明和应用，极大地促进了吸收光谱的发展。激光吸收光谱的关键是高亮度、窄线宽的可调激光光源，通过扫描激光的波长，光电探测器直接测量不同波长激光在通过燃烧体系后的光强损失，从得到所扫描的激光波长范围内的火焰吸收光谱。

吸收光谱所测量的光谱有位置、强度、和线宽三个基本信息，可以定量地研究反应流中分子浓度、温度、压力和流速等各种信息。谱线的位置由所测量分子的能级结构决定，与燃烧体系的温度压力等热力学状态与流场结构无关。因此可以通过测量燃烧体系的吸收谱准确地区分所测量的不同分子，具有极高的选择性(selectivity)。燃烧诊断所涉及的分子光谱学内容已在本书第二章介绍。在高压燃烧环境中，分子碰撞和多普勒效应还会引起的微小的吸收峰位置的移动，但在一般的燃烧诊断测量中，可以不考虑分子压力和速度导致的谱线位移。

在谱线强度测量方面结合高频调制、光腔共振等方法，吸收光谱可以测量 ppt 量级的分子浓度，具有很高的灵敏度(sensitivity)。研究吸收光谱所测量的谱线吸收强度只需考虑体系状态从低能级到高能级的光子吸收这一简单过程，可以忽略上能级过程，实验和理论计算均可较准确的定量研究。因此吸收光谱的最大特点为定量准确(absolute)。

这里从分子角度对光子的吸收过程稍做描述。分子对光子的吸收模型是上下两个能级之间的跃迁，因此将分子看作包含 $|\psi_a\rangle|\psi_b\rangle$ 两个态的两能级系统(two-level system)，将光用经典的电磁波理论看作一个正弦波描述的波动电场。由于吸收光谱中所用激光的瞬时电场强度远远小于分子内原子和电子之间的作用强度，可以将激光的作用做含时微扰处理。当电磁波达到共振频率 $\nu$ (单位 Hz)时，有较大的跃迁速率。可以得到下能级到上能级的吸收(absorption)与上能级到下能级的受激辐射(stimulated emission)的跃迁速率  $B$  (单位  $\text{s}^{-1}/(\text{J}\cdot\text{m}^{-3}\cdot\text{Hz}^{-1})$ ):<sup>[1]</sup>

$$\frac{dN}{dt} = B \cdot \rho(\nu) \cdot N$$
$$B = \frac{2\pi^2}{3\epsilon_0 h^2} \cdot |\boldsymbol{p}|^2$$

其中 $\rho(\nu)$ 为普朗克定理中单位电磁波频率的光场辐射强度，电磁波的频率以 Hz 为单位。若电磁波频率的单位不同，跃迁速率常数  $B$  的单位和与跃迁偶极的定量关系也有所不同<sup>[2]</sup>。假设激光能量(辐射照度)为  $I$  (单位  $\text{W}\cdot\text{m}^{-2}$ )，则激光的辐射能量密度为  $\rho = I/c = h\nu F/c$ ，单位为  $\text{J}\cdot\text{m}^{-3}$ ，其中  $F$  为光子的通量(单位为  $\text{m}^{-2}\cdot\text{s}^{-1}$ )。则单位电磁波频率的光场辐射强度 $\rho(\nu) = I(\nu)/c = h\nu \cdot F/c$ ，单位为  $\text{J}\cdot\text{m}^{-3}\cdot\text{Hz}^{-1}$ 。 $h=6.62607015\times 10^{-34} \text{ J}\cdot\text{s}$  为普朗克常数； $\boldsymbol{p} = q\langle\psi_b|\boldsymbol{r}|\psi_a\rangle$  为两能级间的电子跃迁偶极矩，光与分子的作用还包括电四极矩和磁偶极矩作用，基本原理是相同的，与常数  $B$  有类似的定量关系<sup>[3]</sup>。

分子的自发辐射(spontaneous emission)的速率常数  $A(s^{-1})$  是分子本身固有的性质，与激光强度、跃迁种类无关，单位固定，是广泛适用的吸收强度参数<sup>[4]</sup>，并与常数  $B$  相关：

$$\frac{dN}{dt} = A \cdot N$$

$$A = \frac{8\pi h\nu^3}{c^3} \cdot B$$

$c = 299792458 \text{ m/s}$  为光速。可见分子自发辐射的寿命可以由其吸收系数计算。当分子跃迁频率较低时，比如核磁与微波光谱范围，激发态寿命由受激发光决定；而在燃烧诊断关心的红外与紫外波段，分子跃迁频率高，激发态寿命由自发辐射( $T_1$ )和分子间碰撞( $T_2$ )决定，无需考虑分子与激光的相干作用。

下面推导激光与大量分子相互作用时的吸收定律。激光与单位长度分子体系发生吸收与受激辐射两类相互作用，假设下能级布居数为  $N_1$ ，上能级布居数为  $N_2$ 。分子的吸收跃迁在各种作用下呈现各种展宽线形(profile)，定义归一化的线形函数  $g(v - v_0)$ ， $\int g(v - v_0) d(v - v_0) = 1$ 。激光能量的吸收：

$$dI(v) = h\nu \frac{dN_2}{dt} \cdot dl = -(B_{12} \cdot N_1 - B_{21} \cdot N_2) \cdot \rho(v) \cdot h\nu \cdot g(v - v_0) \cdot dl$$

$$= -(B_{12} \cdot N_1 - B_{21} \cdot N_2) \cdot \frac{I(v)}{c} \cdot h\nu \cdot g(v - v_0) \cdot dl$$

因此可以得到激光强度的减弱与吸收长度的微分关系：

$$\frac{dI(v)}{I(v)} = -(B_{12} \cdot N_1 - B_{21} \cdot N_2) \cdot \frac{h\nu}{c} \cdot g(v - v_0) \cdot dl$$

此公式为以上关于吸收光谱讨论的关键结论，联系了宏观上的观测量光强  $I$  和微观的分子跃迁常数  $B$  与分子数密度  $N$ 。考虑体系吸收的光子数量为：

$$\frac{dN_2}{dt} = -(B_{12} \cdot N_1 - B_{21} \cdot N_2) \cdot \rho(v) \cdot g(v - v_0) = -\sigma(v) \cdot F \cdot (N_1 - N_2)$$

其中  $\sigma(v) = B \cdot h\nu \cdot g(v - v_0)/c$ ，单位为  $\text{m}^2$ ，称为吸收截面，物理意义为一个分子对光子通量吸收的有效面积。因此，单位长度中光子通量的吸收为：

$$dF(v) = \frac{dN_2}{dt} \cdot dl = -\sigma(v) \cdot F(v) \cdot (N_1 - N_2) \cdot dl$$

若所测量体系长度为  $l$ ，吸收后激光能量  $I$  与  $I_0$  的关系为：

$$\ln\left(\frac{I(v)}{I(v)_0}\right) = \ln\left(\frac{F(v)}{F(v)_0}\right) = -\sigma(v) \cdot (N_1 - N_2) \cdot l$$

即吸收光谱中的 Beer-Lambert 定律，并定义无量纲数  $\tau(v) = -\ln\left(\frac{I(v)}{I(v)_0}\right)$  为吸光厚度(optical depth)。在燃烧诊断研究的红外与紫外可见光谱波段，可以忽略上能级的布局数，将吸收体系的吸光厚度写为：

$$\tau(v) = \int k(v) \cdot N \cdot dl$$

其中  $l$  为吸收距离，单位为[cm]； $N$  为分子密度，当分子浓度以分压或密度为单位时，吸收系数  $k(v)$  有相应的不同单位，此处我们统一以分子的数密度[molecule·cm<sup>-3</sup>]为单位， $k(v)$  单位为[1/molecule·cm<sup>-3</sup>·cm]。定义局部光衰减系数(local attenuation coefficient)  $\mu(v)$ ，单位为[cm<sup>-1</sup>]：

$$\mu(v) = k(v) \cdot N$$

在红外与紫外波段，电磁波频率一般用波数  $\bar{\nu}$  表示，单位为每米  $\text{m}^{-1}$  或者每厘米  $\text{cm}^{-1}$  中

波长的个数。波数与频率的关系为： $\bar{\nu} = \frac{\nu}{c}$  ( $\text{m}^{-1}$ ) 或者  $\bar{\nu} = \frac{\nu}{100 \cdot c}$  ( $\text{cm}^{-1}$ )。波数也是方便使用的光子能量的单位， $1 \text{ cm}^{-1} = 29.9792458 \text{ GHz}$ 。下面所讨论电磁波的频率单位统一由波数 $\bar{\nu}$ 表示，单位为 $[\text{cm}^{-1}]$ 。考虑吸收谱线的展宽线形为 $f(\bar{\nu} - \bar{\nu}_0)$ ，单位为 $[1/\text{cm}^{-1}]$ 。因此定义谱线的光谱轴上积分的吸收强度  $S$ ，与吸收系数 $k(\nu)$ 的关系为：

$$k(\bar{\nu} - \bar{\nu}_0) = S \cdot f(\bar{\nu} - \bar{\nu}_0)$$

$$S = \int k(\bar{\nu} - \bar{\nu}_0) d(\bar{\nu} - \bar{\nu}_0)$$

$S$ 单位为 $[\text{cm}^{-1}/\text{molecule} \cdot \text{cm}^{-3} \cdot \text{cm}]$ ，进行单位约化后，也可以被写为 $[1/\text{cm}^{-1}]$ ，但应注意其应用条件。

可以得到所定义的吸收系数与跃迁常数  $B$  的关系：

$$k(\bar{\nu} - \bar{\nu}_0) \cdot N = (B_{12} \cdot N_1 - B_{21} \cdot N_2) \cdot \frac{h\bar{\nu}}{c} \cdot f(\bar{\nu} - \bar{\nu}_0)$$

其中  $N$  为体积中的总粒子数，假设下能级简并度为  $g_1$ ，上能级简并度为  $g_2$ ，则有  $g_1 \cdot B_{12} = g_2 \cdot B_{21}$ 。上下能级布居数占总粒子数比例为：

$$\frac{N_1}{N} = g_1 \frac{e^{-\frac{c_2 E_1}{T}}}{Q_{\text{tot}}(T)}$$

$$\frac{N_2}{N} = g_2 \frac{e^{-\frac{c_2 E_2}{T}}}{Q_{\text{tot}}(T)}$$

其中  $c_2 = hc/k_B$  为第二辐射常数， $k_B = 1.380649 \times 10^{-23} \text{ J/K}$  为波兹曼常数； $Q_{\text{tot}}(T)$  为温度  $T$  分子的配分函数。可见谱线的吸收系数和跃迁强度  $B$  与分子的温度  $T$  有关。

$$k(\bar{\nu} - \bar{\nu}_0) = \left( B_{12} \cdot g_1 \frac{e^{-\frac{c_2 E_1}{T}}}{Q_{\text{tot}}(T)} - B_{21} \cdot g_2 \frac{e^{-\frac{c_2 E_2}{T}}}{Q_{\text{tot}}(T)} \right) \cdot \frac{h\bar{\nu}_0}{c} \cdot f(\bar{\nu} - \bar{\nu}_0)$$

线强与跃迁系数  $B$  的关系为：

$$S = \int k(\bar{\nu} - \bar{\nu}_0) d(\bar{\nu} - \bar{\nu}_0) = \left( e^{-\frac{c_2 E_1}{T}} \cdot B_{12} \cdot g_1 - e^{-\frac{c_2 E_2}{T}} \cdot B_{21} \cdot g_2 \right) \frac{h\bar{\nu}_0}{c Q_{\text{tot}}(T)}$$

线强与跃迁系数  $A$  的关系为：

$$S = \frac{g_2}{Q_{\text{tot}}(T)} \frac{A_{21}}{8\pi c \bar{\nu}_0^2} \left( e^{-\frac{c_2 E_1}{T}} - e^{-\frac{c_2 E_2}{T}} \right)$$

注意谱线强度与温度的关系表现为不同温度下两个能级布居数之差的变化：

$$\frac{S(T_1)}{S(T_2)} = \frac{Q_{\text{tot}}(T_2)}{Q_{\text{tot}}(T_1)} \frac{\left( e^{-\frac{c_2 E_1}{T_1}} - e^{-\frac{c_2 E_2}{T_1}} \right)}{\left( e^{-\frac{c_2 E_1}{T_2}} - e^{-\frac{c_2 E_2}{T_2}} \right)}$$

在燃烧诊断研究的红外与紫外可见光谱波段，上下能级  $E_1$  与  $E_2$  之差较大。因此上态布居数较小，上下态布居数之差可以近似为下态布局数。

$$\frac{S(T_1)}{S(T_2)} \cong \frac{Q_{\text{tot}}(T_2) e^{-\frac{c_2 E_1}{T_1}}}{Q_{\text{tot}}(T_1) e^{-\frac{c_2 E_1}{T_2}}}$$

分子的振动转动跃迁在燃烧高温环境中可以大量占据高能级布局数，因此分子的高温光谱结构非常复杂。以燃烧诊断中最常见的  $\text{CO}_2$  分子为例，其在  $4.1\mu\text{m}$  附近的弯曲振动  $\nu_3$

是有典型的对称分子的能级结构。图 1 所示为不同转动态的能级和 R 支对应的  $J'' = J' + 1$  跃迁，可见不同转动能级的能量差别很大，因此在燃烧高温时  $J$  较大的跃迁会有明显的布居数分布。同时，高温时振动热带(hot band)，也会有较强的吸收。图 2 模拟了不同温度下  $\nu_4=0$  和  $\nu_4=1$  两个吸收带在 2350-2400 $\text{cm}^{-1}$  范围内的吸收系数。可见，室温时  $\nu_4=1$  吸收带和较高转动量子数  $J$  的跃迁几乎没有吸收，吸收带的强度集中于较低能级，吸收谱带有清晰的转动能级等间距结构。随着温度的升高，高  $J$  跃迁和热带吸收明显增强，热带与基带的重叠使光谱结构变复杂。当温度升高到 2000K 时， $\nu_4=1$  热带的吸收强度几乎与基带的吸收强度相同，而且出现明显的带头吸收。图 4-2 是燃烧诊断中重要的  $\text{C}_2$  分子在不同温度下的吸收光谱。高温时，分子密度减小，且布居数分布更广，使得吸收光谱吸收变弱，且总体变复杂，增加了测量和分析的难度。但另一方面，通过吸收光谱测量不同能级布局数的比值是非常灵敏的燃烧诊断测温方法。

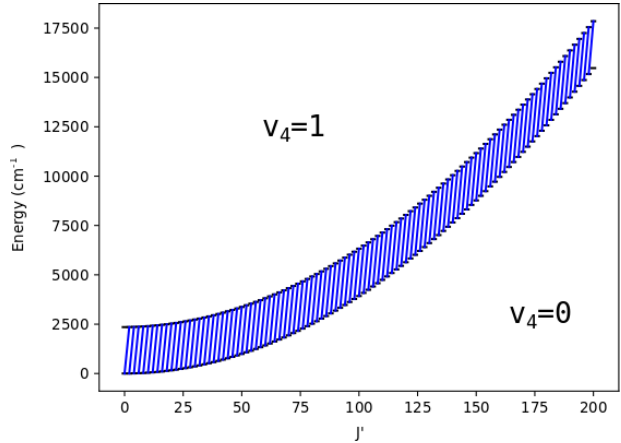
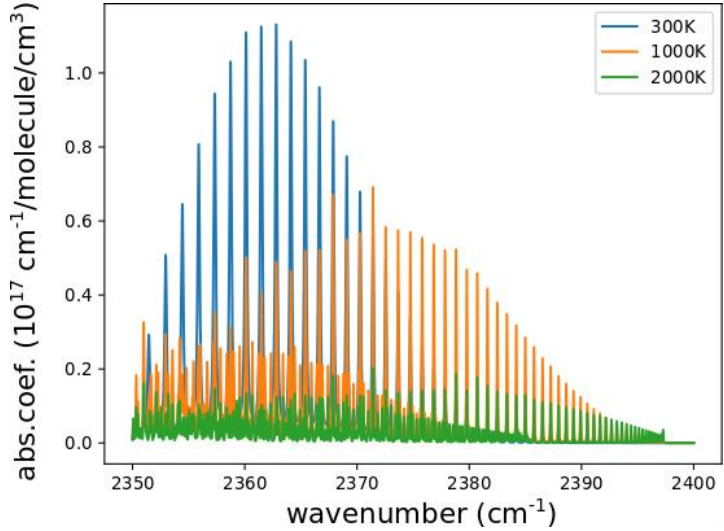


图 1:  $\text{CO}_2$  分子  $\nu_4=0$  和  $\nu_4=1$  振动能级对应的转动能级和 R 支跃迁



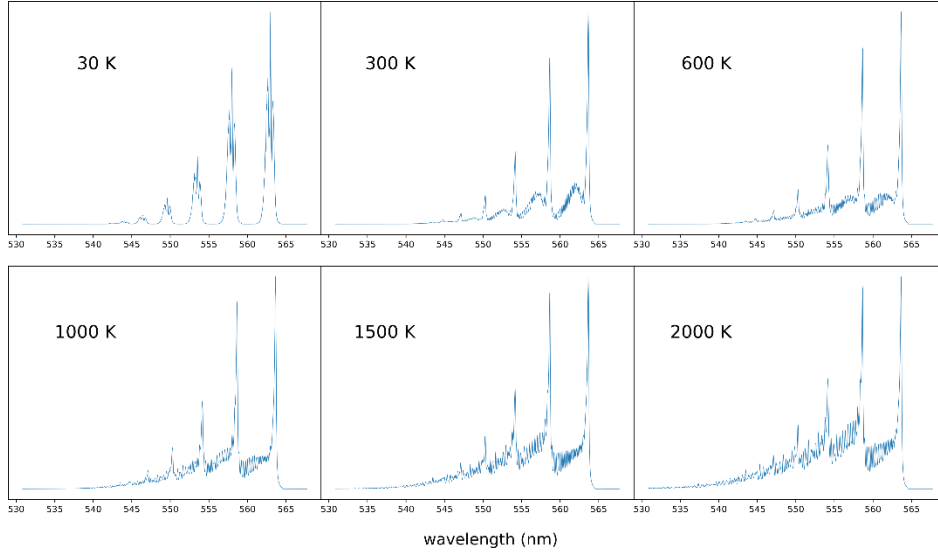


图 4-2 C2 中间体在不同温度下的吸收光谱

温度测量是燃烧诊断中的重要任务，不同吸收谱线的谱线强度  $S$  的不同反应了所对应的上下能级的布居数变化，因此可以准确的测量热力学温度<sup>[5]</sup>。常用的双色测温法的原理即通过测量两个跃迁的线强可以计算所对应的温度。在实际应用中，通常选择位置相邻的两个吸收峰进行测量以避免如果激光线宽、强度、探测器效率等系统误差。假设同一个分子有两个相邻跃迁 $v'$ 与 $v''$ ，在温度  $T$  时分别测量其线强 $S'$ 与 $S''$ ：

$$\frac{S'}{S''} = \frac{g'_2 Q''_{\text{tot}}(T) A'_{21} \bar{v}_0'^2 \left( e^{-\frac{c_2 E'_1}{T}} - e^{-\frac{c_2 E'_2}{T}} \right)}{g''_2 Q'_{\text{tot}}(T) A''_{21} \bar{v}_0''^2 \left( e^{-\frac{c_2 E''_1}{T}} - e^{-\frac{c_2 E''_2}{T}} \right)}$$

忽略上态的布居数，可以得到一个计算温度的解析式：

$$\ln\left(\frac{S'}{S''}\right) \cong \ln\left(\frac{g'_2 A'_{21} \bar{v}_0'^2}{g''_2 A''_{21} \bar{v}_0''^2}\right) - \frac{c_2(E'_1 - E'_2)}{T}$$

$$T \cong \frac{c_2(E'_1 - E'_2)}{\ln\left(\frac{g'_2 A'_{21} \bar{v}_0'^2}{g''_2 A''_{21} \bar{v}_0''^2}\right) - \ln\left(\frac{S'}{S''}\right)}$$

温度测量的灵敏度与两个跃迁的下态能级差成正比，在测量时需尽量选择下能级差较大的两个峰以得到较高的测温灵敏度。此外，吸收谱线对的选择还需考虑两个吸收峰都需要有较强的吸收、距离适合同一个半导体激光扫描且无重叠、线强比例与温度是单值函数等要求<sup>[6-8]</sup>。一般通过分子的吸收系数测量温度，通过双色测温法测量的温度可以进一步用于确定分子的浓度。

常见的吸收峰展宽机制包括压力展宽与多普勒展宽两种机制，分别对应均匀展宽的洛伦兹线形与非均匀展宽的高斯线形。当同时考虑压力展宽与速度展宽的简单叠加时，对两者做卷积可以得到 Voigt 线形(VP)。Voigt 线形同时包含了两种线形的展宽机制，可以通过计算误差函数的实部得到。进一步考虑压力展宽和速度展宽的相互作用时，需要考虑分子碰撞导致的速度变化导致的线形变窄和速度依赖的消相碰撞导致的洛伦兹线形的变窄两种效应<sup>[9-11]</sup>。但这些模型参数较多，一般需要在低压环境下进行高精度测量，并不适合燃烧诊断的直接应用。此处我们只简单讨论最简单的 Voigt 线形<sup>[12, 13]</sup>和 Rautian 线形<sup>[14, 15]</sup>。

分子的归一化多普勒展宽线形可以写做：

$$f_D(v - v_0) = \frac{1}{\sqrt{2\pi\sigma^2}} e^{-\frac{(v-v_0)^2}{2\sigma^2}}$$

其中  $\sigma = \frac{v}{c} \sqrt{\frac{kT}{m}}$ , 则多普勒展宽的半峰宽(HWHM)为  $\gamma_D = \sqrt{2\ln 2} \cdot \sigma = \frac{v}{c} \sqrt{\frac{2000\ln 2 RT}{M}}$ , 其中  $R=k \cdot N_A$  为气体常数,  $N_A=6.02214076 \times 10^{23}$ ,  $M$  为所测量分子的分子量。

分子间碰撞导致的压力展宽线形可以写做:

$$f_C(v - v_0) = \frac{1}{\pi} \left[ \frac{\gamma_C}{(v - v_0)^2 + \gamma_C^2} \right]$$

其中碰撞展宽的半峰宽为  $\gamma_C$ , 与分子碰撞寿命  $T_2$  的关系为  $\gamma_C = \frac{1}{2\pi T_2}$ ; 另外洛伦兹线宽与分子激发态寿命  $\tau_{sp}$  的关系为  $\gamma_{sp} = \frac{1}{4\pi\tau_{sp}}$ 。碰撞展宽的峰宽由分子间碰撞导致, 因此与压力为线形关系, 并与温度负相关, 一般由标准情况的实验值外推得到。

$$\frac{\gamma_C}{p} \cdot T^n = \text{cons}$$

可见较轻的分子的多普勒展宽较大, 高温情况下分子的多普勒展宽变大, 而碰撞展宽变小。

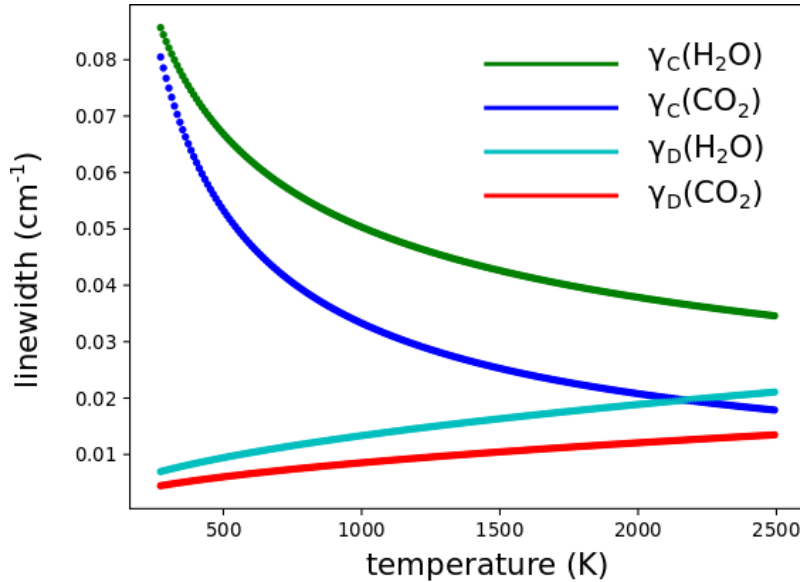


图 4-3 水与二氧化碳吸收峰的碰撞展宽与多普勒展宽随温度变化

图 4-3 是在 2 $\mu\text{m}$  处, 水与二氧化碳吸收峰的碰撞展宽与多普勒展宽随温度变化的情况。可见在燃烧诊断面临的高温情况下分子的多普勒展宽与碰撞展宽都需要考虑, 因此需要用同时考虑这两种展宽线形的模型。Voigt 线形可以写做以上两种线形的卷积, 并定义变量  $z$

$$z = \frac{(v - v_0) + i \cdot \gamma_C}{\sigma\sqrt{2}}$$

则 Voigt 线形可由法捷耶娃函数  $w(z)$  得到:

$$w(z) = \frac{i}{\pi} \int_{-\infty}^{+\infty} \frac{e^{-t^2}}{z - t} dt$$

$$f_{VP}(v - v_0) = \frac{\text{Re}[w(z)]}{\sqrt{2\pi\sigma^2}}$$

针对硬球模型的 Rautian 线形, 定义变量  $z_{RP}$ , 其中包含 Dicke 变窄系数  $\beta$  ( $\text{cm}^{-1}\text{atm}^{-1}$ ) 和碰撞分子的分压  $p$  ( $\text{atm}$ )。

$$z_{RP} = \frac{(v - v_0) + i \cdot (\gamma_c + \beta p)}{\sigma \sqrt{2}}$$

则变压力情况下的 Rautian 线形可以由与 Voigt 线形类似的方法得到：

$$f_{RP}(v - v_0) = \frac{1}{\sqrt{2\pi}\sigma^2} \operatorname{Re} \left[ \frac{w(z)}{1 - \sqrt{\pi} \cdot w(z)} \right]$$

燃烧诊断研究更关心的是通过对实验室环境中线宽参数的精确测量，可以更好的预测模拟高温高压情况下展宽的吸收光谱。在燃烧诊断面临的高压工况中，吸收光谱的线宽变宽是突出的现象。图 4 是不同压力下 CO<sub>2</sub> 分子在 2.7μm 处 v<sub>1</sub>+v<sub>3</sub> 吸收带在不同压力下的展宽情况<sup>[16]</sup>。可见在常压下有明显的吸收谱线，而 10 个大气压甚至更高的压力下，吸收谱线逐渐变为宽谱的吸收带。

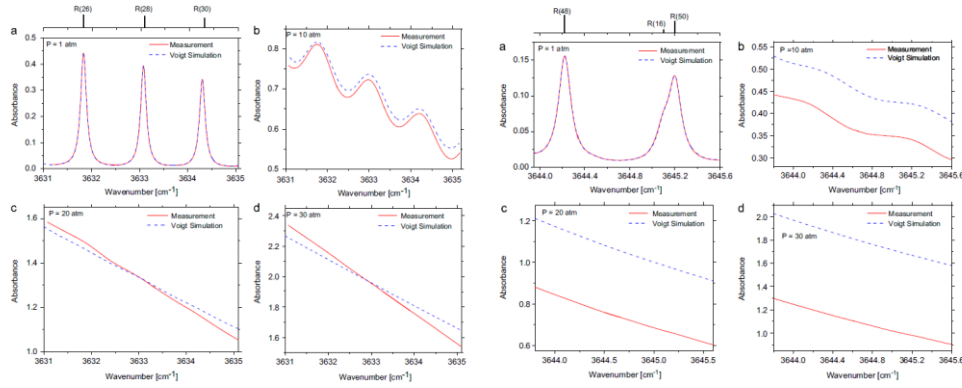


图 4-4 不同压力下 CO<sub>2</sub> 分子在 2.7μm 处 v<sub>1</sub>+v<sub>3</sub> 吸收带在不同压力下的展宽情况<sup>[16]</sup>

同时，在转动量子数较高的吸收带头位置，实验测量值比简单用吸收峰叠加的模型模拟值小很多，体现了谱线混合效应(line mixing)。即在高温高压条件下，分子间的碰撞增加了高能级的布局数，气体分子的吸收系数可以表达为：

$$k = \frac{NL}{\pi} \operatorname{Im}(\mathbf{d} \cdot \mathbf{G}^{-1} \cdot \mathbf{p} \cdot \mathbf{d})$$

其中，N 代表分子数密度，L 代表有效吸收光程，**d** 为吸收强度向量，**G** 为碰撞矩阵，**p** 代表玻尔兹曼分布的对角矩阵。G 矩阵可以进一步写作为：

$$\mathbf{G} = \mathbf{v} \mathbf{I} - \mathbf{v}_0 - i \mathbf{P} \mathbf{W} \quad (3)$$

*v* 为任意波数，**I** 为单位矩阵，*v*<sub>0</sub> 为吸收频率对角矩阵，*P* 代表压强，**W** 矩阵的对角量表征碰撞展宽大小，其非对角量表征不同转动能级之间的分子碰撞速率。在一定压强条件下，可以利用基于实验测量的经验公式来计算分子碰撞速率大小。经简化后，分子吸收率可以写作：

$$k = \frac{NL}{\pi} \operatorname{Im} \left[ \sum_j \frac{(\mathbf{d} \cdot \mathbf{A})_j (\mathbf{A}^{-1} \cdot \mathbf{p} \cdot \mathbf{d})_j}{(v - v_j)} \right] \quad (4)$$

其中**A**是矩阵 *v*<sub>0</sub> - *iPW* 的特征矩阵。高压分子吸收光谱拟合的一个关键点在于对不同气体组分应选取合适的分子碰撞速率计算公式，另外对于不同分子之间的碰撞，碰撞速率计算公式中的一些参数也要进行相应修正。一般采用高温高压标定管对模型中的参数进行实验测量和标定。图 4-5 为对测量的 CO<sub>2</sub> 带头位置光谱进行拟合的例子，可见必须考虑谱线混合效应，才可以对测量的高温高压光谱进行较好的拟合。



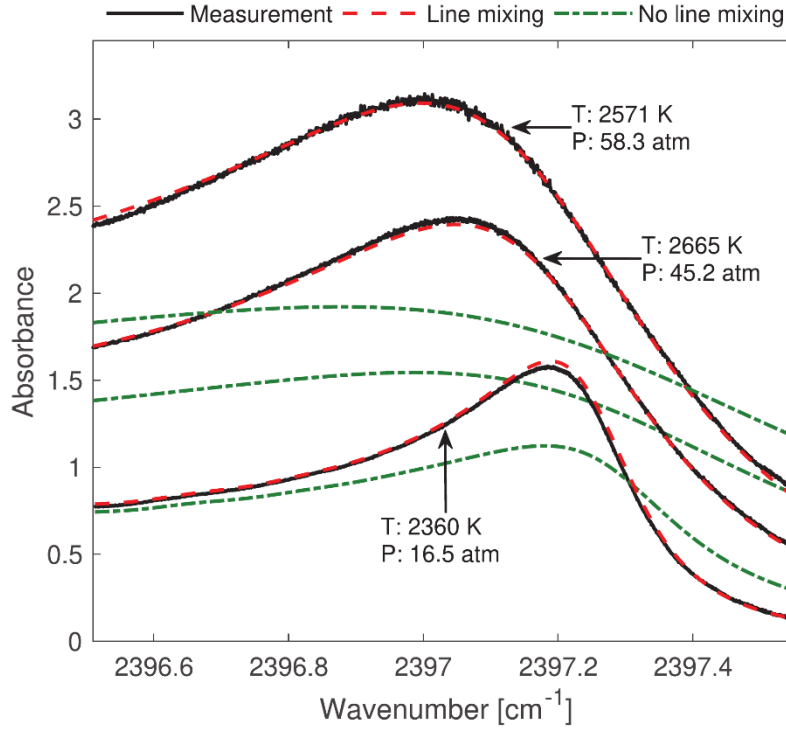


图 4-5 实验测量的 CO<sub>2</sub>-Ar 光谱的拟合<sup>[17]</sup>。

吸收光谱测量速度的原理是利用多普勒效应，研究谱线位置的移动。根据多普勒原理，谱线位置的相对移动由分子位移速度与光速的比例决定：

$$\frac{\Delta \bar{\nu}}{\bar{\nu}} = \frac{U \cdot \cos(\theta)}{c}$$

但谱线位置的绝对位移一般难以精确测量，一般采用相互垂直的两路激光，分别与所测流动速度成 45 度角和 135 度角，测量这两路激光所测谱线位置之差即可准确测量谱线位移：

$$\frac{\Delta \bar{\nu}_{\text{diff}}/2}{\bar{\nu}} = \frac{U \cdot \sin(\pi/4)}{c}$$

吸收光谱通常需要扫描吸收谱线，因此对激光器要求有窄线宽和较好的可调谐性，常用激光器主要包括连续固体激光器和半导体激光器。固体激光器主要用于紫外波段的自由基测量。例如 308nm 处有 OH 自由基的  $A^2\Sigma - X^2\Pi(0,0)$  吸收带的 Q<sub>1</sub>(5) 跃迁，可以由可调谐钛宝石激光器的 734.5nm 激光与 Nd:YAG 激光的 532nm 激光合频得到<sup>[18]</sup>。在红外波段，一般采用可调谐的二极管半导体激光器，即可调谐二极管激光吸收光谱(tunable diode laser absorption spectroscopy, TDLAS)。包括分布反馈(distributed feedback, DFB)二极管激光、垂直腔面发射激光器(vertical-cavity surface-emitting laser, VCSEL)、外腔二极管激光器(external cavity, ECDL)、带间级联激光器(interband cascade laser, ICL)，量子级联激光(quantum cascade laser, QCL)等。在 760nm-2.5μm 近红外波段，一般采用 VCSEL 和 DFB 激光，功率在 10mW 左右，由尾纤输出。在 2.5-4μm 的中红外波段，可以采用 ICL 光源，在 4.5-17μm 的中红外波段，需采用 QCL 光源。这两类激光器的功率一般在 1-10mW 左右，一般由自由空间耦合，需采用循环水制冷和热电制冷装置。一般单个激光器的扫描范围较小，采用波分复用等技术，可以采用多个激光同时检测多种分子。



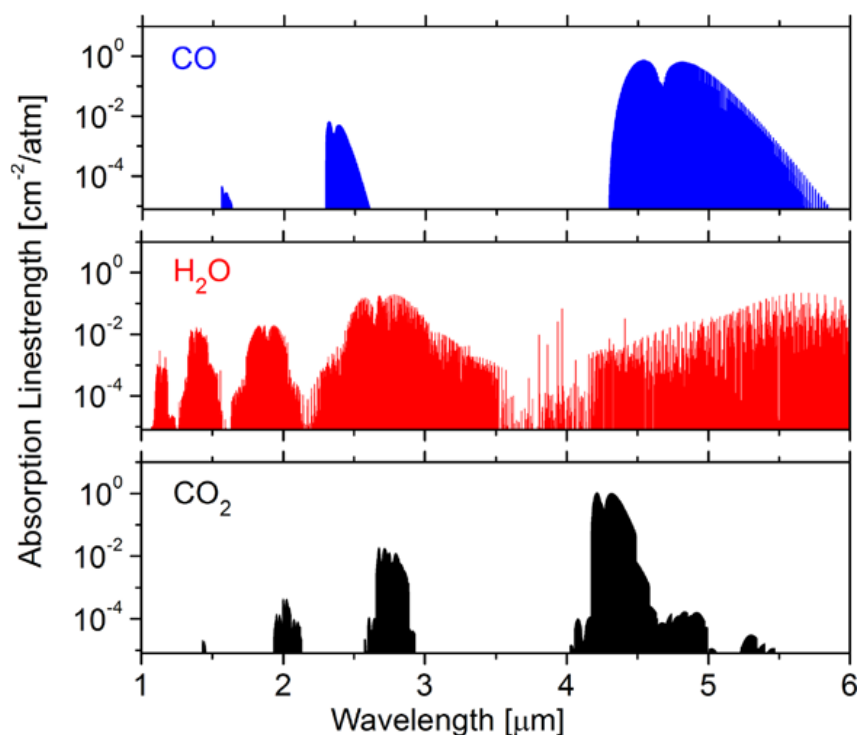


图 4-6 水、二氧化碳、一氧化碳分子的高温吸收光谱特征<sup>[19]</sup>

常见的燃烧诊断目标分子包括水、二氧化碳、一氧化碳、以及  $\text{NO}_x$  污染物等小分子。图 6 是由 HITRAN 数据库模拟的 1500K 时这三种主要燃烧产物的光谱特征。可见水分子为非对称陀螺分子，其光谱广泛分布于近红外<sup>[20]</sup>与中红外波段。在 1.34 $\mu\text{m}$  近红外波段的  $\nu_1+\nu_3$  波段、1.39 $\mu\text{m}$  附近的  $2\nu_1$ 、1.8 $\mu\text{m}$  附近的  $2\nu_2+\nu_3 \leftarrow \nu_2$  热带应用最为广泛<sup>[21, 22]</sup>。针对水分子在中红外波段的基频吸收，应用 ICL 的 2.5 $\mu\text{m}$  附近测量，应用 QCL 的测量包括 1312-1316 $\text{cm}^{-1}$ <sup>[23]</sup>。

二氧化碳是另一个在燃烧中广泛存在的主要分子。与水相比，二氧化碳分子不容易在表面吸附，也不易凝结；同时大气背景中二氧化碳浓度较小；二氧化碳分子也更容易掺入所测量气体体系。因此应用二氧化碳分子的测温应用最为广泛。在近红外波段的二氧化碳测量主要有 1.5 $\mu\text{m}$ ( $2\nu_1+2\nu_2+\nu_3$ )和 2.0 $\mu\text{m}$ ( $\nu_1+2\nu_2+\nu_3$ )<sup>[24-28]</sup>。在 2.7  $\mu\text{m}$  附近的  $\nu_1+\nu_3$  吸收带有选取 3645 $\text{cm}^{-1}$  和 3633 $\text{cm}^{-1}$  的 P(70)和 R(28)跃迁，应用两个 DFB 激光的双线测温方法<sup>[29, 30]</sup>。在中红外波段的  $\nu_3$  吸收带吸收强度大，特别适合燃烧诊断测温，有应用脉冲扫描 (intra-pulse)QCL 的 4.5 $\mu\text{m}$  附近 P-branch 测量<sup>[31]</sup>。特别是其 R 支的高 J 跃迁与水分子重叠较少，可以应用 QCL 进行温度测量<sup>[32-35]</sup>。

特别是在 4172nm 附近的带头位置，没有大气常温背景吸收，谱线吸收强度和温度呈正相关，因而对高温  $\text{CO}_2$  的吸收非常灵敏，特别适合测量火焰温度。由于中红外的基频吸收非常强，成功用于测量高碳烟浓度、吸收直径极小 ( $\leq 1\text{cm}$ ) 的同轴扩散火焰<sup>[36-38]</sup>。图 4-7 为通过高温管式炉，标定的高温  $\text{CO}_2$  光谱和通过视线积分扫描和 Abel 反演方法重构测量的两种标准扩散火焰的温度场和  $\text{CO}_2$  浓度场<sup>[37]</sup>。将本方法与纹影测量结合，用于测量球形传播火焰半径和温度。首次原位测量了燃烧弹内部球形自由传播火焰温度<sup>[39]</sup>。将中红外激光高频火焰测温技术应用于旋流火焰的燃烧不稳定性问题研究，实现了对动态火焰场温度和  $\text{CO}_2$  浓度的准确定量测量<sup>[40]</sup>。图 4-8 通过相位平均的温度场测量揭示了旋流火焰释热率随速度脉动产生的周期性分布变化。

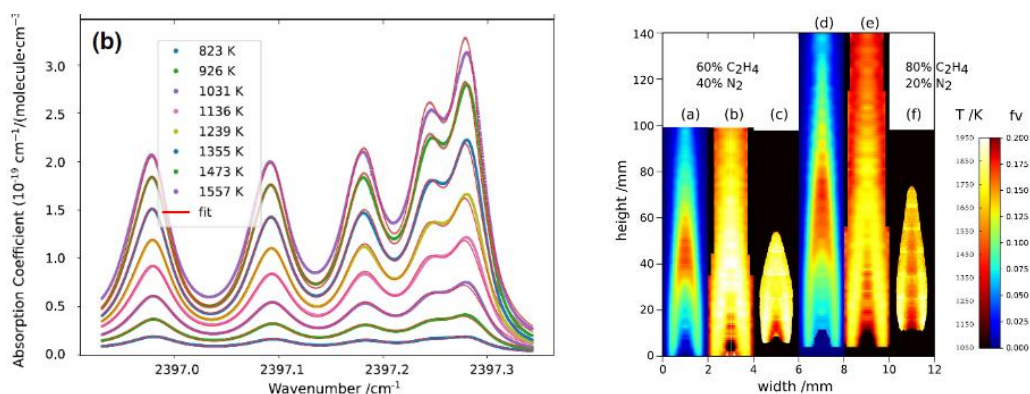


图 4-7 中红外量子级联激光直接吸收测量标定图；氮气稀释的 60% 乙烯(a)与 80% 乙烯火焰(b)的温度场、CO<sub>2</sub> 浓度场并与文献值(c)比较。

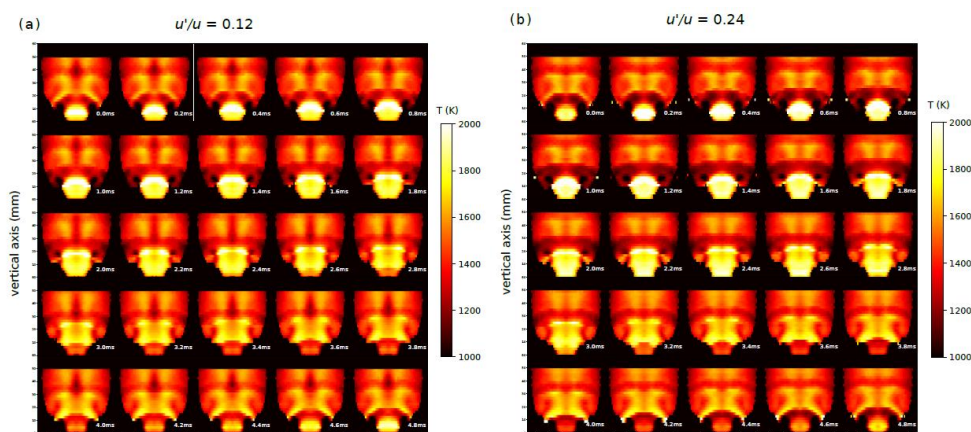


图 4-8 甲烷预混火焰在 200Hz 速度调制下的温度场时间变化

带头位置的另一个优点是特别适合高温高压燃烧环境的测量。由于高压环境分子碰撞导致的谱线混合效应，CO<sub>2</sub> 带头位置的吸收光谱在高压环境中仍有很明显的谱线特征，成功应用于 50bar 以上火箭发动机燃烧室内的温度测量<sup>[17, 41]</sup>。

常用的燃烧诊断探针分子还包括一氧化碳分子，只有一个振动模式，光谱特征比较简单。测量集中在中红外 4.7-4.8 $\mu\text{m}$ <sup>[42, 43]</sup>，需要考虑避开水和二氧化碳分子的吸收峰即可。此外，红外波段的吸收光谱也在燃烧诊断中被用于测量甲烷<sup>[44]</sup>、乙炔<sup>[45, 46]</sup>、乙烯<sup>[47]</sup>、甲醛<sup>[48]</sup>、氨气<sup>[49]</sup>、NO<sub>x</sub><sup>[50]</sup>、O<sub>2</sub><sup>[51]</sup>等分子。

## 4.2 测量方法

应用分光或者傅里叶变换光谱仪可以直接得到紫外可见及红外波段的光谱，但一般无法直接应用于燃烧诊断测量。这里讨论应用激光的吸收光谱测量方法。除了宽谱激光光源的直接测量之外<sup>[52-54]</sup>，固定波长和扫描波长的激光吸收光谱测量都可以分为直接吸收光谱 (direct absorption spectroscopy, DAS) 和波长调制光谱 (wavelength modulation spectroscopy, WMS) 两大类。直接吸收光谱法适合用于吸收系数较大的情况。如图 4 所示，以一个周期性波形对激光波长进行连续调制，并周期性测量探测器信号，得到激光强度随时间的变化波形从而得到光谱。针对波长难以快速调谐或者吸收较强激光器，如中红外分子基频波段的

量子级联激光直接吸收<sup>[55]</sup>是最常用的测量方法。

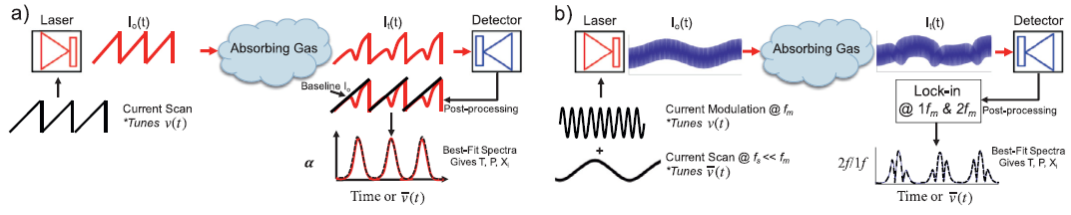


图 4-4 直接吸收和波长调制测量方法示意图<sup>[56]</sup>

直接吸收法面临的主要问题是难以准确的确定基线。传统的锯齿波扫描时，可以选取远离吸收峰的部分做拟合。但这种方法精度较差，实际上往往难以找到绝对没有吸收的基线。特别是高压情况下，谱线展宽较大，这种方法完全无法使用。一种解决方法是预先测量一个空背景，但难以避免激光强度的波动。另一个解决方法是同时测量一路参考光，这种方法可以解决激光能量波段的问题，但是增加了测量体系的复杂度，会导致干涉背景信号的产生。

近红外波段吸收较弱，一般采用波长调制光谱(Wavelength Modulation Spectroscopy, WMS)方法进行测量。WSM测量技术是一种常用的提高测量灵敏度的方法，可以提高测量灵敏度1-2个数量级<sup>[57-59]</sup>。如图4(b)所示，一般是在低频的激光波长扫描上叠加高频的调制信号。激光的波长以频率 $2\pi f_m = \omega$ 进行调制，最简化的近似下，探测器的信号  $I$  可以看作相同频率下的有一个相位延迟的正弦信号：

$$I = R \cdot \cos(\omega t + \eta)$$

用一个锁相放大器进行锁相测量(phase sensitive detection)。其原理是产生相位差为 $\pi/2$ 的倍频的参考信号，利用三角函数的正交特性和低通滤波器得到倍频信号以避免低频噪音：

$$X_n = I \cdot \cos(n\omega t)$$

$$Y_n = I \cdot \sin(n\omega t)$$

则信号  $I$  的幅度  $R$  和相位  $\alpha$  可以得到：

$$R = \sqrt{X_1^2 + Y_1^2}$$

$$\eta = \arctan\left(\frac{Y_1}{X_1}\right)$$

在实际测量中，需要考虑调制信号产生的高阶项，一般测量二倍频信号(WMS-2f)，激光波长与强度可以展宽为傅里叶级数：

$$v(t) = v_0 + \sum_{n=1}^{\infty} a_n \cos(2\pi n f_m t + \phi_n)$$

$$I_t = I_0 \left[ 1 + \sum_{n=1}^{\infty} b_n \cos(2\pi n f_m t + \phi_n) \right]$$

所测量的吸收光谱光学厚度则可一般的以 $f_m$ 频率展开为

$$\tau_t = H_0 + \sum_{n=1}^{\infty} H_n \cos(2\pi n f_m t)$$

两项相乘即可得到锁相放大器测量的结果<sup>[60]</sup>。应用 DFB 激光的非线性部分较小，二倍频(2f)信号可以近似为

$$X_{2f} = \frac{GI_0}{2} \left[ H_2 + \frac{b_1}{2} (H_1 + H_3) \cos\phi_1 + b_2 (H_0 + \frac{H_4}{2}) \cos\phi_2 \right]$$

$$Y_{2f} = -\frac{GI_0}{2} \left[ \frac{b_1}{2} (H_1 + H_3) \sin\phi_1 + b_2 (H_0 - \frac{H_4}{2}) \sin\phi_2 \right]$$

其中  $G$  包含探测系统的增益与分子吸收之外的光强损失。可见即使在没有吸收信号时 ( $H_0=1$ )，也会产生测量信号，称为剩余幅度调制(Residual amplitude modulation, RAM)，需要标定后从所测量的吸收信号中扣除。

$$X_{2f}^0 = \frac{GI_0}{2} [b_2 \cos\phi_2]$$

$$Y_{2f}^0 = -\frac{GI_0}{2} [b_2 \sin\phi_2]$$

一般采用 WSM-2f/1f 方法。所测量的 WMS-1f 信号与剩余幅度调制：

$$X_{1f} = \frac{GI_0}{2} \left[ H_1 + b_1 (H_0 + \frac{H_2}{2}) \cos\phi_1 + \frac{b_2}{2} (H_1 + H_3) \cos\phi_2 \right]$$

$$Y_{1f} = -\frac{GI_0}{2} \left[ b_1 (H_0 - \frac{H_2}{2}) \sin\phi_1 + \frac{b_2}{2} (H_1 - H_3) \sin\phi_2 \right]$$

$$X_{1f}^0 = \frac{GI_0}{2} [b_1 \cos\phi_1]$$

$$Y_{1f}^0 = -\frac{GI_0}{2} [b_1 \sin\phi_1]$$

因此可以测量 WSM-1f 与 WSM-2f 的剩余幅度调制，用 WSM-2f/1f 信号去除激光强度波动与探测系统的系统增益等误差项。此方法称为免标定的波长调制技术(calibration-free WSM)，无需事先测量一直温度压力工况的波长调制光谱。

$$R_{2f/1f} = \sqrt{(X_{2f/1f} - X_{2f/1f}^0)^2 + (Y_{2f/1f} - Y_{2f/1f}^0)^2}$$

类似的，还可以采用高次谐波 WSM-nf/1f 等方法去除激光背景的波动。高次的 WSM-nf 信号虽然强度较弱，但是线宽窄，有利于在近红外波段避免相邻谱线的干扰。这一方法对激光器的调谐特性要求线性度较高，对 DFB 激光以外的如非线性调谐特性高的中红外激光，若要得到准确的测量结果，特别是定量的吸收强度，需要测量激光强度的调谐幅度和相位等调谐参数，即在无吸收情况下测量整个测量系统的调制背景信号。

$$\phi_n = \arctan \left( \frac{Y_{nf}^0}{X_{nf}^0} \right)$$

$$b_n = 2 \frac{R_{nf}^0}{R_{0f}^0}$$

固定波长的波长调制光谱测量频率可达 100kHz 以上<sup>[61]</sup>，但为全面的测量体系的温度压力速度等信息，还需对扫描激光波长测量吸收峰。在测量了激光的调谐特性后，即可根据已知的谱线模型模拟所测量的波长扫描 WMS 信号。有两种方法，第一种方法是根据谱线的解析模型，如碰撞展宽的洛伦兹线形，解析的 Voigt 线形<sup>[62]</sup> 得到谱线的高次调谐线形  $H_n$  进行模拟。这一方法假设较强，无法包括在实际测量中产生的背景辐射、非分子吸收的光强损失和激光调谐的非线性等因素。第二种实用的模拟方法是直接模拟锁相测量的过程，在时间尺度上进行直接模拟，将模拟的吸收光谱与高频正弦波相乘并加以低通滤波器，从而得到 WSM 信号。通过直接与实验测量的 WMS-nf/1f 信号进行非线性拟合，得到吸收光谱的位置，谱线宽度等信息<sup>[60, 63, 64]</sup>。

总而言之，波长调制光谱技术有较高的灵敏度，适合吸收较弱的情况，但有较多的仪器

参数需要标定。近红外 DFB 较高有较好的调谐特性，但是在其他半导体激光器，例如在中红外波段非常重要的 QCL，这一简化则不适合，需要标定更多的激光参<sup>[65]51</sup>。值得一提的是，剩余幅度调制的产生是由于半导体激光在通过注入电流进行波长调制时会同时改变激光强度。通过激光芯片附近二次温度调谐激光波长的新型激光器已经出现，有望只调谐激光波长而不改变激光强度。有望大大改变现有的波长调制光谱测量方法。

另一类测量方法是通过正弦波对激光的电流进行调制<sup>[19, 66]</sup>。由于正弦波中所含的频率成分单一，激光波长和强度的变化可以用调制频率 $\omega$ 和二倍频 $2\omega$ 对应的正弦波所拟合。

$$\bar{\nu} = \bar{\nu}_0 + a_1 \cos(\omega t + \phi_1) + a_2 \cos(2\omega t + \phi_2)$$

$$I = I_0 + b_1 \cos(\omega t + \phi_1) + b_2 \cos(2\omega t + \phi_2)$$

其中激光波数 $\bar{\nu}$ 可以由标准具信号的峰位置进行拟合，得到激光波数随时间的变化关系。激光强度随时间的变化关系可以直接在  $I$  的基础上叠加吸收峰的模型进行拟合。两者结合即可得到完整的吸收光谱。正弦扫描的波长调制光谱测量也非常简单，不需要叠加两个快慢波形，而只需要用一个高频正弦波 $\omega$ 进行扫描。对所测信号进行傅里叶变换，光谱信息可有保留所有的 $n\omega$ 项得到，所有其他频率的信号可以作为噪音去掉。

吸收光谱在燃烧诊断中应用的最大问题在于无法直接成像，检测器所测量的是路径积分的吸收信号，相比于各种平面成像的燃烧诊断方法，如平面激光诱导荧光，有先天的不足。但是平面成像方法也有其应用的局限，平面光的入射和相机的成像必须有足够的空间角度，但这在密闭的实际燃烧器应用中不容易实现。因此，通过测量围绕火焰不同位置的多路吸收 TDLAS 测量，可以层析(Tomography)反演得到二维或三维的火焰温度浓度<sup>[67]</sup>和速度<sup>[68]</sup>的分布，适合在开口有限的封闭环境中进行测量，例如发动机燃烧室内的燃烧诊断，有广泛的应用前景<sup>[69]</sup>。

除波长调制方法外，提高吸收光谱检测灵敏度的方法还包括光腔方法和吸收效应方法。基于光腔的测量方法包括光腔衰荡光谱(cavity ring-down spectroscopy, CRDS)和光反馈腔增强(cavity enhanced absorption spectroscopy, CEAS)方法。如图 5 所示，两种方法都需要用高反镜构建一个稳定<sup>[70]</sup>的光学腔体。

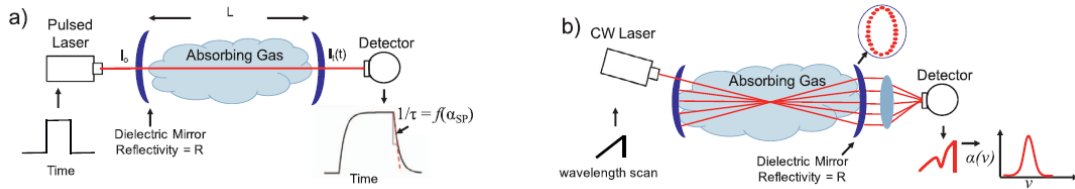


图 4-5 CRDS 和 CEAS 测量方法示意图<sup>50</sup>

在 CRDS 方法中<sup>[71]</sup>，脉冲激光与光腔的低阶模式(TEM<sub>00</sub>)耦合并在光腔内反复反射，假设高反镜的反射率为  $R$ ，一般高于 99.999%，则透过率与光腔的散射光损失为  $1-R$ ，第  $n$  次反射透过的光强度为：

$$I_n = I_0 (R e^{-\alpha l})^{2n} = I_0 e^{2n(\ln R - \alpha l)} \cong I_0 e^{-2n(1-R+\alpha l)}$$

由于反射时差很短， $t = 2nl/c$ ；定义空光腔的衰减特征时间 $\tau$ ：

$$\tau = \frac{l}{c(1-R)}$$

则探测器测量信号可以写为指数衰减的信号：

$$I(t) = I_0 e^{(-\frac{t}{\tau} - c \cdot \alpha \cdot t)} = I_0 e^{-(1-R+\alpha) \frac{c \cdot t}{l}}$$

一般使用高反镜片的光腔衰减时间 $\tau$ 可达到 100us，对应的有效吸收距离为几十 km，可见 CRDS 方法可以极大的提高吸收光谱的检测灵敏度。在燃烧诊断中，CRDS 方法一般用



于在紫外波段测量浓度极低的中间体<sup>[72]</sup>, 例如 NCO<sup>[73]</sup>、NCN<sup>[74]</sup>、HCN 自由基<sup>[75]</sup>。

在 CEAS 测量中, 一般采用连续激光与光腔的高阶模式耦合<sup>[76]</sup>, 由于此时激发的光腔模式非常密集, 可以进行波长扫描吸收光谱测量。在燃烧诊断中, 为提高测量的时间分辨率, 一般不采用高精细度的腔体以避免过长的共振时间; 而采用较低精细度的光学腔体以达到检测灵敏度与时间分辨率的平衡<sup>[77]</sup>。

吸收效应光谱一般测量被分子吸收的光子产生的光声<sup>[78]</sup>/光热/离子/偏振等效应, 由于没有背景信号, 可以达到很高的灵敏度。在燃烧诊断中常用的测量方法包括 REMPI<sup>[79]</sup>; 法拉第旋转光谱<sup>[80]</sup>; 和吸收偏振光谱<sup>[81]</sup>等, 多用于低浓度中间体的测量。

总而言之, 吸收光谱在燃烧诊断中有广泛应用。针对主要目标分子如水、二氧化碳的测量, 可用于燃烧器热力学状态的研究。如激波管<sup>[82]</sup>, 脉冲爆轰发动机<sup>[83, 84]</sup>和快压机<sup>[85]</sup>。固定波长的激光消光法在碳烟测量中用于定量研究碳烟的浓度<sup>[86]</sup>。但与分子相比, 碳烟的结构和光学性质复杂, 现有的模型还不能准确的模拟不同波长下各种碳烟颗粒的消光系数<sup>[87, 88]</sup>。吸收光谱还可用于检测燃烧中间体和燃烧反应动力学研究<sup>[89]</sup>, 以及测量液膜厚度<sup>[90]</sup>。在工业生产中, 吸收光谱多用于气体监测<sup>[91]</sup>和各种极端环境的传感器应用。

## 参考文献:

- [1] HERZBERG G. Molecular spectra and molecular structure. Vol.1: Spectra of diatomic molecules [M]. 1950.
- [2] HILBORN R C. Einstein coefficients, cross sections, f values, dipole moments, and all that [J]. American Journal of Physics, 1982, 50(11): 982.
- [3] TATUM J B. Structure and intensities of microwave lines in the spectra of diatomic molecules [J]. The Astrophysical Journal Supplement Series, 1986, 60(433-74.
- [4] ŠIMEČKOVÁ M, JACQUEMART D, ROTHMAN L S, et al. Einstein A-coefficients and statistical weights for molecular absorption transitions in the HITRAN database [J]. Journal of Quantitative Spectroscopy and Radiative Transfer, 2006, 98(1): 130-55.
- [5] HANSON R K, FALCONE P K. Temperature measurement technique for high-temperature gases using a tunable diode laser [J]. Applied Optics, 1978, 17(16): 2477.
- [6] ZHOU X, LIU X, JEFFRIES J B, et al. Development of a sensor for temperature and water concentration in combustion gases using a single tunable diode laser [J]. Measurement Science and Technology, 2003, 14(8): 1459.
- [7] ZHOU X, JEFFRIES J B, HANSON R K. Development of a fast temperature sensor for combustion gases using a single tunable diode laser [J]. Applied Physics B: Lasers and Optics, 2005, 81(711-22.
- [8] OUYANG X, VARGHESE P L. Selection of spectral lines for combustion diagnostics [J]. Applied Optics, 1990, 29(33): 4884-90.
- [9] TRAN H, NGO N H, HARTMANN J-M. Efficient computation of some speed-dependent isolated line profiles [J]. Journal of Quantitative Spectroscopy and Radiative Transfer, 2013, 129(199-203.
- [10] NGO N H, LISAK D, TRAN H, et al. An isolated line-shape model to go beyond the Voigt profile in spectroscopic databases and radiative transfer codes [J]. Journal of Quantitative Spectroscopy and Radiative Transfer, 2013, 129(89-100.
- [11] TENNYSON J, BERNATH P F, CAMPARGUE A, et al. Recommended isolated-line profile for representing high-resolution spectroscopic transitions (IUPAC Technical Report) [J]. Pure and Applied Chemistry, 2014, 86(12): 1931-43.
- [12] ARMSTRONG B H. Spectrum line profiles: The Voigt unction [J]. Journal of Quantitative Spectroscopy and Radiative Transfer, 1967, 7(1): 61-88.

- [13] ZAGHLOUL M R, ALI A N. Algorithm 916: Computing the Faddeyeva and Voigt Functions [J]. ACM Trans Math Softw, 2012, 38(2): 15:1–22.
- [14] RAUTIAN S G, SOBEL'MAN I I. THE EFFECT OF COLLISIONS ON THE DOPPLER BROADENING OF SPECTRAL LINES [J]. Soviet Physics Uspekhi, 1967, 9(5): 701.
- [15] VARGHESE P L, HANSON R K. Collision width measurements of CO in combustion gases using a tunable diode laser [J]. Journal of Quantitative Spectroscopy and Radiative Transfer, 1981, 26(4): 339-47.
- [16] FAROOQ A, JEFFRIES J B, HANSON R K. High-pressure measurements of CO<sub>2</sub> absorption near 2.7  $\mu$ m: Line mixing and finite duration collision effects [J]. Journal of Quantitative Spectroscopy and Radiative Transfer, 2010, 111(7–8): 949-60.
- [17] LEE D D, BENDANA F A, NAIR A P, et al. Line mixing and broadening of carbon dioxide by argon in the  $\nu_3$  bandhead near 4.2  $\mu$ m at high temperatures and high pressures [J]. Journal of Quantitative Spectroscopy and Radiative Transfer, 2020, 253(107135).
- [18] WANG S, HANSON R K. Ultra-sensitive spectroscopy of OH radical in high-temperature transient reactions [J]. Optics Letters, 2018, 43(15): 3518.
- [19] REN W, FAROOQ A, DAVIDSON D F, et al. CO concentration and temperature sensor for combustion gases using quantum-cascade laser absorption near 4.7  $\mu$ m [J]. Applied Physics B, 2012, 107(3): 849-60.
- [20] GOLDENSTEIN C S, SPEARRIN R M, JEFFRIES J B, et al. Wavelength-modulation spectroscopy near 2.5  $\mu$ m for H<sub>2</sub>O and temperature in high-pressure and -temperature gases [J]. Applied Physics B, 2014, 1-12.
- [21] ARROYO M P, HANSON R K. Absorption measurements of water-vapor concentration, temperature, and line-shape parameters using a tunable InGaAsP diode laser [J]. Applied Optics, 1993, 32(30): 6104.
- [22] WEBBER M E, WANG J, SANDERS S T, et al. In situ combustion measurements of CO, CO<sub>2</sub>, H<sub>2</sub>O and temperature using diode laser absorption sensors [J]. Proceedings of the Combustion Institute, 2000, 28(1): 407-13.
- [23] CHRYSTIE R S M, NASIR E F, FAROOQ A. Towards simultaneous calibration-free and ultra-fast sensing of temperature and species in the intrapulse mode [J]. Proceedings of the Combustion Institute, 2015, 35(3): 3757-64.
- [24] WEBBER M E, KIM S, SANDERS S T, et al. In situ combustion measurements of CO<sub>2</sub> by use of a distributed-feedback diode-laser sensor near 2.0  $\mu$ m [J]. Applied Optics, 2001, 40(6): 821-8.
- [25] MIHALCEA R M, BAER D S, HANSON R K. Diode-laser absorption measurements of CO<sub>2</sub> near 2.0  $\mu$ m at elevated temperatures [J]. Applied Optics, 1998, 37(36): 8341-7.
- [26] SUR R, SUN K, JEFFRIES J B, et al. Multi-species laser absorption sensors for in situ monitoring of syngas composition [J]. Applied Physics B, 2014, 115(1): 9-24.
- [27] SUN K, SUR R, CHAO X, et al. TDL absorption sensors for gas temperature and concentrations in a high-pressure entrained-flow coal gasifier [J]. Proceedings of the Combustion Institute, 2013, 34(2): 3593-601.
- [28] CAI T, GAO G, GAO X, et al. Diode laser measurement of line strengths and air-broadening coefficients of CO<sub>2</sub> and CO in the 1.57  $\mu$ m region for combustion diagnostics [J]. Molecular Physics, 2010, 108(5): 539-45.
- [29] FAROOQ A, JEFFRIES J B, HANSON R K. CO<sub>2</sub> concentration and temperature sensor for combustion gases using diode-laser absorption near 2.7  $\mu$ m [J]. Applied Physics B, 2008, 90(3-4): 619-



28.

[30] FAROOQ A, JEFFRIES J B, HANSON R K. Measurements of CO<sub>2</sub> concentration and temperature at high pressures using 1f-normalized wavelength modulation spectroscopy with second harmonic detection near 27  $\mu\text{m}$  [J]. *Applied Optics*, 2009, 48(35): 6740.

[31] NAU P, KUTNE P, ECKEL G, et al. Infrared absorption spectrometer for the determination of temperature and species profiles in an entrained flow gasifier [J]. *Applied Optics*, 2017, 56(11): 2982-90.

[32] SPEARRIN R M, REN W, JEFFRIES J B, et al. Multi-band infrared CO<sub>2</sub> absorption sensor for sensitive temperature and species measurements in high-temperature gases [J]. *Applied Physics B*, 2014, 116(4): 855-65.

[33] GIRARD J J, HANSON R K. Minimally intrusive optical probe for in situ shock tube measurements of temperature and species via tunable IR laser absorption [J]. *Applied Physics B*, 2017, 123(11): 264.

[34] GIRARD J J, SPEARRIN R M, GOLDENSTEIN C S, et al. Compact optical probe for flame temperature and carbon dioxide using interband cascade laser absorption near 4.2  $\mu\text{m}$  [J]. *Combustion and Flame*, 2017, 178(158-67).

[35] MA L H, LAU L Y, REN W. Non-uniform temperature and species concentration measurements in a laminar flame using multi-band infrared absorption spectroscopy [J]. *Applied Physics B*, 2017, 123(3): 83.

[36] 黄燕. 中红外激光测量扩散火焰温度场 [J]. 2017,

[37] LIU X, ZHANG G, HUANG Y, et al. Two-dimensional temperature and carbon dioxide concentration profiles in atmospheric laminar diffusion flames measured by mid-infrared direct absorption spectroscopy at 4.2  $\mu\text{m}$  [J]. *Applied Physics B*, 2018, 124(4): 61.

[38] ZHANG G, WANG G, HUANG Y, et al. Reconstruction and simulation of temperature and CO<sub>2</sub> concentration in an axisymmetric flame based on TDLAS [J]. *Optik*, 2018, 170(166-77).

[39] WANG G, MEI B, LIU X, et al. Investigation on spherically expanding flame temperature of n-butane/air mixtures with tunable diode laser absorption spectroscopy [J]. *Proceedings of the Combustion Institute*, 2019, 37(2): 1589-96.

[40] LIU X, WANG G, ZHENG J, et al. Temporally resolved two dimensional temperature field of acoustically excited swirling flames measured by mid-infrared direct absorption spectroscopy [J]. *Optics Express*, 2018, 26(24): 31983-94.

[41] LEE D D, BENDANA F A, NAIR A P, et al. Exploiting line-mixing effects for laser absorption spectroscopy at extreme combustion pressures [J]. *Proceedings of the Combustion Institute*, 2020,

[42] SPEARRIN R M, GOLDENSTEIN C S, JEFFRIES J B, et al. Quantum cascade laser absorption sensor for carbon monoxide in high-pressure gases using wavelength modulation spectroscopy [J]. *Applied Optics*, 2014, 53(9): 1938-46.

[43] SUN K, WANG S, SUR R, et al. Time-resolved in situ detection of CO in a shock tube using cavity-enhanced absorption spectroscopy with a quantum-cascade laser near 46 $\mu\text{m}$  [J]. *Optics Express*, 2014, 22(20): 24559.

[44] SUR R, WANG S, SUN K, et al. High-sensitivity interference-free diagnostic for measurement of methane in shock tubes [J]. *Journal of Quantitative Spectroscopy and Radiative Transfer*, 2015, 156(80-7).

[45] SAJID M B, JAVED T, FAROOQ A. High-temperature measurements of methane and acetylene using quantum cascade laser absorption near 8  $\mu\text{m}$  [J]. *Journal of Quantitative Spectroscopy and Radiative Transfer*, 2015, 155(66-74).

- [46] KC U, BESHIR M, FAROOQ A. Simultaneous measurements of acetylene and soot during the pyrolysis of ethylene and benzene in a shock tube [J]. *Proceedings of the Combustion Institute*, 2017, 36(1): 833-40.
- [47] TANAKA K, AKISHIMA K, SEKITA M, et al. Measurement of ethylene in combustion exhaust using a 3.3- $\mu\text{m}$  distributed feedback interband cascade laser with wavelength modulation spectroscopy [J]. *Applied Physics B*, 2017, 123(8): 219.
- [48] DONG L, YU Y, LI C, et al. Ppb-level formaldehyde detection using a CW room-temperature interband cascade laser and a miniature dense pattern multipass gas cell [J]. *Optics Express*, 2015, 23(15): 19821-30.
- [49] SUR R, SPEARRIN R M, PENG W Y, et al. Line intensities and temperature-dependent line broadening coefficients of Q-branch transitions in the  $\nu_2$  band of ammonia near 10.4  $\mu\text{m}$  [J]. *Journal of Quantitative Spectroscopy and Radiative Transfer*, 2016, 175(90-9).
- [50] ALMODOVAR C A, SPEARRIN R M, HANSON R K. Two-color laser absorption near 5 $\mu\text{m}$  for temperature and nitric oxide sensing in high-temperature gases [J]. *Journal of Quantitative Spectroscopy and Radiative Transfer*, 2017, 203(Supplement C): 572-81.
- [51] NATIONS M, WANG S, GOLDENSTEIN C S, et al. Shock-tube measurements of excited oxygen atoms using cavity-enhanced absorption spectroscopy [J]. *Applied Optics*, 2015, 54(29): 8766-75.
- [52] KLOSE A, YCAS G, CRUZ F C, et al. Rapid, broadband spectroscopic temperature measurement of  $\text{CO}_2$  using VIPA spectroscopy [J]. *Applied Physics B*, 2016, 122(4): 1-8.
- [53] REIN K D, ROY S, SANDERS S T, et al. Measurements of gas temperatures at 100 kHz within the annulus of a rotating detonation engine [J]. *Applied Physics B*, 2017, 123(3): 88.
- [54] WERBLINSKI T, FENDT P, ZIGAN L, et al. High-speed combustion diagnostics in a rapid compression machine by broadband supercontinuum absorption spectroscopy [J]. *Applied Optics*, 2017, 56(15): 4443-53.
- [55] MCMANUS J B, ZAHNISER M S, NELSON D D, et al. Recent progress in laser-based trace gas instruments: performance and noise analysis [J]. *Applied Physics B*, 2015, 119(1): 203-18.
- [56] GOLDENSTEIN C S, SPEARRIN R M, JEFFRIES J B, et al. Infrared laser-absorption sensing for combustion gases [J]. *Progress in Energy & Combustion Ence*, 2017, 60(132-76).
- [57] CHAO X, JEFFRIES J B, HANSON R K. Wavelength-modulation-spectroscopy for real-time, in situ NO detection in combustion gases with a 5.2  $\mu\text{m}$  quantum-cascade laser [J]. *Applied Physics B*, 2012, 106(4): 987-97.
- [58] REID J, LABRIE D. Second-harmonic detection with tunable diode lasers - Comparison of experiment and theory [J]. *Applied Physics B*, 1981, 26(203-10).
- [59] SILVER J A. Frequency-modulation spectroscopy for trace species detection: theory and comparison among experimental methods [J]. *Applied Optics*, 1992, 31(6): 707-17.
- [60] SUN K, CHAO X, SUR R, et al. Wavelength modulation diode laser absorption spectroscopy for high-pressure gas sensing [J]. *Applied Physics B*, 2012, 110(4): 497-508.
- [61] LI H, FAROOQ A, JEFFRIES J B, et al. Near-infrared diode laser absorption sensor for rapid measurements of temperature and water vapor in a shock tube [J]. *Applied Physics B*, 2007, 89(2-3): 407-16.
- [62] LIU Y, LIN J, HUANG G, et al. Simple empirical analytical approximation to the Voigt profile [J]. *Journal of the Optical Society of America B*, 2001, 18(5): 666.
- [63] SUN K, CHAO X, SUR R, et al. Analysis of calibration-free wavelength-scanned wavelength modulation spectroscopy for practical gas sensing using tunable diode lasers [J]. *Measurement Science*

and Technology, 2013, 24(12): 125203.

[64] GOLDENSTEIN C S, STRAND C L, SCHULTZ I A, et al. Fitting of calibration-free scanned-wavelength-modulation spectroscopy spectra for determination of gas properties and absorption lineshapes [J]. Applied Optics, 2014, 53(3): 356.

[65] DU Y, PENG Z, DING Y. Wavelength modulation spectroscopy for recovering absolute absorbance [J]. Optics Express, 2018, 26(7): 9263-72.

[66] DU Y, PENG Z, DING Y. High-accuracy sinewave-scanned direct absorption spectroscopy [J]. Optics Express, 2018, 26(22): 29550-60.

[67] LIU C, XU L. Laser absorption spectroscopy for combustion diagnosis in reactive flows: A review [J]. Applied Spectroscopy Reviews, 2018, 1-44.

[68] QU Q, CAO Z, XU L, et al. Reconstruction of two-dimensional velocity distribution in scramjet by laser absorption spectroscopy tomography [J]. Applied Optics, 2019, 58(1): 205-12.

[69] CAI W, KAMINSKI C F. Tomographic absorption spectroscopy for the study of gas dynamics and reactive flows [J]. Progress in Energy and Combustion Science, 2017, 59(1-31).

[70] KOGELNIK H, LI T. Laser Beams and Resonators [J]. Applied Optics, 1966, 5(10): 1550.

[71] O'KEEFE A, DEACON D A G. Cavity ring - down optical spectrometer for absorption measurements using pulsed laser sources [J]. Review of Scientific Instruments, 1988, 59(12): 2544-51.

[72] CHESKIS S, GOLDMAN A. Laser diagnostics of trace species in low-pressure flat flame [J]. Progress in Energy and Combustion Science, 2009, 35(4): 365-82.

[73] LAMOUREUX N, MERCIER X, PAUWELS J-F, et al. NCO Quantitative Measurement in Premixed Low Pressure Flames by Combining LIF and CRDS Techniques [J]. The Journal of Physical Chemistry A, 2011, 115(21): 5346-53.

[74] LAMOUREUX N, EL MERHUBI H, MERCIER X, et al. HCN quantitative measurement in a laminar low pressure flame at 1036 nm using pulsed CRDS technique [J]. Proceedings of the Combustion Institute, 2013, 34(2): 3557-64.

[75] LAMOUREUX N, WESTERN C M, MERCIER X, et al. Reinvestigation of the spectroscopy of the transition of the NCN radical at high temperature: Application to quantitative NCN measurement in flames [J]. Combustion and Flame, 2013, 160(4): 755-65.

[76] ROMANINI D, VENTRILLARD I, MÉJEAN G, et al. Introduction to Cavity Enhanced Absorption Spectroscopy [M]//GAGLIARDI G, LOOCK H-P. Cavity-Enhanced Spectroscopy and Sensing. Springer Berlin Heidelberg. 2014: 1-60.

[77] SUN K, WANG S, SUR R, et al. Sensitive and rapid laser diagnostic for shock tube kinetics studies using cavity-enhanced absorption spectroscopy [J]. Optics Express, 2014, 22(8): 9291-300.

[78] ROCHA M V, STHEL M S, SILVA M G, et al. Quantum-cascade laser photoacoustic detection of methane emitted from natural gas powered engines [J]. Applied Physics B, 2012, 106(3): 701-6.

[79] QI F, SORKHABI O, SUITS A G, et al. Photodissociation of Ethylene Sulfide at 193 nm: A Photofragment Translational Spectroscopy Study with VUV Synchrotron Radiation and ab Initio Calculations [J]. Journal of the American Chemical Society, 2001, 123(1): 148-61.

[80] BRUMFIELD B, SUN W, WANG Y, et al. Dual modulation Faraday rotation spectroscopy of HO<sub>2</sub> in a flow reactor [J]. Optics Letters, 2014, 39(7): 1783-6.

[81] SUN Z, ZETTERBERG J, ALWAHABI Z, et al. Single-shot, planar infrared imaging in flames using polarization spectroscopy [J]. Optics Express, 2015, 23(23): 30414.

[82] DAVIDSON D F, CHANG A Y, DI ROSA M D, et al. A cw laser absorption diagnostic for methyl radicals [J]. Journal of Quantitative Spectroscopy and Radiative Transfer, 1993, 49(5): 559-71.

- [83] SANDERS S T, MATTISON D W, JEFFRIES J B, et al. Sensors for high-pressure, harsh combustion environments using wavelength-agile diode lasers [J]. *Proceedings of the Combustion Institute*, 2002, 29(2): 2661-7.
- [84] SANDERS S T, BALDWIN J A, JENKINS T P, et al. Diode-laser sensor for monitoring multiple combustion parameters in pulse detonation engines [J]. *Proceedings of the Combustion Institute*, 2000, 28(1): 587-94.
- [85] NASIR E F, FAROOQ A. Time-resolved temperature measurements in a rapid compression machine using quantum cascade laser absorption in the intrapulse mode [J]. *Proceedings of the Combustion Institute*, 2017, 36(3): 4453-60.
- [86] FAETH G M, KÖYLÜ Ü Ö. Soot Morphology and Optical Properties in Nonpremixed Turbulent Flame Environments [J]. *Combustion Science and Technology*, 1995, 108(4-6): 207-29.
- [87] SIMONSSON J, OLOFSSON N-E, TÖRÖK S, et al. Wavelength dependence of extinction in sooting flat premixed flames in the visible and near-infrared regimes [J]. *Applied Physics B*, 2015, 119(4): 657-67.
- [88] STEINMETZ S A, FANG T, ROBERTS W L. Soot particle size measurements in ethylene diffusion flames at elevated pressures [J]. *Combustion and Flame*, 2016, 169(85-93).
- [89] NGUYEN Q V, EDGAR B L, DIBBLE R W, et al. Experimental and Numerical comparison of extractive and in situ laser measurements of non-equilibrium carbon monoxide in lean-premixed natural gas combustion [J]. *Combustion and Flame*, 1995, 100(3): 395-406.
- [90] LUBNOW M, JEFFRIES J B, DREIER T, et al. Water film thickness imaging based on time-multiplexed near-infrared absorption [J]. *Optics Express*, 2018, 26(16): 20902-12.
- [91] LINNÉRUD I, KASPERSEN P, JAEGER T. Gas monitoring in the process industry using diode laser spectroscopy [J]. *Applied Physics B*, 1998, 67(3): 297-305.