

doi: 10.11823/j.issn.1674-5795.2024.01.08

# 基于飞秒激光与纳秒激光协同多光子诱导荧光的火焰中氢原子瞬态检测

李博<sup>1</sup>, 李帅瑶<sup>2</sup>, 韩磊<sup>1</sup>, 高强<sup>1</sup>, 刘艳<sup>2\*</sup>

(1.天津大学内燃机国家重点实验室, 天津 300350; 2.中国科学院工程热物理研究所, 北京 100190)

**摘要:** 为了准确测量碳氢燃料燃烧过程中原位氢原子, 提出了飞秒-纳秒激光协同激发的氢原子瞬态在线探测策略。以 243 nm 的飞秒激光经过双光子过程将基态氢原子激发到 2S 能级, 随后这些氢原子再被 656 nm 的纳秒激光激发到 3P 能级, 通过探测 3P-2S 的荧光发射, 实现了宽当量比范围的氢原子无干扰瞬态在线测量。实验结果表明: 通过飞秒-纳秒协同的方式, 可以有效降低激光光解产生的氢原子对原位氢原子探测的干扰。

**关键词:** 氢原子测量; 飞秒激光; 激光诱导荧光; 在线测量

中图分类号: TB9; TK314 文献标志码: A 文章编号: 1674-5795 (2024) 01-0088-06

## Transient detection of hydrogen atoms in flames based on cooperative multiphoton-induced fluorescence with femtosecond and nanosecond lasers

LI Bo<sup>1</sup>, LI Shuaiyao<sup>2</sup>, HAN Lei<sup>1</sup>, GAO Qiang<sup>1</sup>, LIU Yan<sup>2\*</sup>

(1.State Key Laboratory of Engines, Tianjin University, Tianjin 300350, China;

2.The Institute of Engineering Thermophysics, Chinese Academy of Sciences, Beijing 100190, China)

**Abstract:** In order to accurately measure in-situ hydrogen atoms during the combustion process of hydrocarbon fuels, this paper proposes a strategy for transient online detection of hydrogen atoms using a femtosecond-nanosecond laser co-excitation method. In this approach, hydrogen atoms in the ground state are excited to the 2S level through a two-photon process using a 243 nm femtosecond laser. Subsequently, these hydrogen atoms are further excited to the 3P level by a 656 nm nanosecond laser, and the fluorescence emission from the 3P-2S transition is detected, enabling interference-free transient online measurement of hydrogen atoms over a wide equivalence ratio range. Experimental results demonstrate that the femtosecond-nanosecond co-excitation method effectively reduces the interference of hydrogen atoms produced by laser photolysis on the detection of in-situ hydrogen atoms.

**Key words:** hydrogen atom measurement; femtosecond laser; laser-induced fluorescence; online measurement

## 0 引言

碳氢燃料作为当前能源的主要载体, 被广泛

应用于地面运输、航空以及工业应用领域<sup>[1]</sup>。因此, 研究碳氢燃料的燃烧机理, 有利于提升碳氢燃料的能量转化效率并降低污染物排放。氢原子

收稿日期: 2023-12-20; 修回日期: 2024-02-20

基金项目: 国家自然科学基金项目(U2241258, 52276164)

引用格式: 李博, 李帅瑶, 韩磊, 等. 基于飞秒激光与纳秒激光协同多光子诱导荧光的火焰中氢原子瞬态检测[J]. 计量技术, 2024, 44(1): 88-93.

**Citation:** LI B, LI S Y, HAN L, et al. Transient detection of hydrogen atoms in flames based on cooperative multiphoton-induced fluorescence with femtosecond and nanosecond lasers [J]. Metrology & Measurement Technology, 2024, 44(1): 88-93.



(Hydrogen atom, H)是碳氢燃料燃烧链式反应开启和延续的重要中间物质,对于研究燃烧机理与控制燃烧过程具有重要意义<sup>[2-3]</sup>。同时, H还被证明与碳烟生成有关<sup>[4-6]</sup>,因此研究H还能为降低碳烟生成、减少污染提供理论指导。

H探测技术能够为碳氢燃料燃烧过程H的研究提供数据支撑,相关科研人员开发了许多可以实现燃烧过程中H探测的技术,例如:受激辐射技术<sup>[7]</sup>、偏振光谱技术<sup>[8-9]</sup>、激光诱导光栅光谱技术<sup>[10]</sup>、激光诱导荧光技术<sup>[11]</sup>等。其中,激光诱导荧光技术因其高时空分辨率及高信噪比的特点,得到了广泛应用。

因为氢原子的基态与第一激发态的能级间隔为10 eV,所以氢原子激光诱导荧光信号往往需要多光子激发。Goldsmith等人<sup>[12]</sup>曾以一束243 nm的纳秒激光通过双光子过程将H激发到2S能级,随后再以一束656 nm的纳秒激光将2S能级的H\*进一步激发到3P能级,通过观察Balmer- $\alpha$ 的荧光发射,实现H的探测。为了简化实验复杂度,Goldsmith等人<sup>[13]</sup>进一步开发了基于单束纳秒激光的H多光子探测技术。该技术利用486 nm激光及其二倍频,将H由基态激发到4P能级,通过观察Balmer- $\beta$ 荧光实现H探测。上述双色三光子的激光诱导荧光技术,可以实现火焰中H的高信噪比探测。Alden等人<sup>[14]</sup>开发了单色三光子的H原子激光诱导荧光技术,利用一束292 nm的激光通过三光子过程,将H激发到4P能级,并探测Balmer- $\beta$ 的荧光。Lucht等人则首次以一束205 nm激光的双光子过程,实现了H荧光探测。

因为H的激光诱导荧光探测是多光子过程,所以需要较高的激光能量密度才能实现足够的信噪比。但是,在碳氢燃料燃烧过程中,高能量密度的激光会光解燃烧中间产物,生成大量H<sup>[15]</sup>,对火焰中原生H的探测造成干扰。飞秒激光窄脉宽、宽线宽的特性可以在较低激光能量的情况下有效提升双光子激发效率,为解决H激光诱导荧光探测过程中激光光解干扰提供了一种解决方案<sup>[16-18]</sup>。Parajuli等人<sup>[11]</sup>以205 nm的飞秒激光实现了高效率H的双光子激光诱导荧光探测, Hall等人<sup>[19]</sup>则进一步基于此技术实现了H的定量测量。但是,因为205 nm的激光比243 nm的单光子能量更高,因此

以243 nm飞秒激光双光子将H激发到2S能级后再利用一束激光将其进一步激发到3P或4P能级的策略,可以进一步降低激光光解的干扰。在本课题组之前的工作中,曾以飞秒激光产生的468 nm的飞秒激光及其二倍频,以一束激光实现了甲烷/空气预混射流火焰中H的二维成像<sup>[20]</sup>。但是,因为2S-4P的激发过程为单光子过程,所以窄线宽的纳秒激光相较于飞秒激光能量更加集中、效率更高,同时也可以采用更低的激光能量,降低受激辐射的影响<sup>[21]</sup>。

因此,提出飞秒-纳秒激光协同激发的H探测技术。该技术充分利用飞秒激光多光子和纳秒激光单光子激发的优势,以一束中心波长为243 nm的飞秒激光经过双光子过程将H激发到2S能级,随后以一束中心波长为656 nm的纳秒激光将2S能级的H\*进一步激发到3P能级,通过观察Balmer- $\alpha$ 荧光实现火焰中原生H的无干扰瞬态在线探测。

## 1 实验方法

飞秒-纳秒激光协同激发H探测的策略如图1(a)所示。位于1S能级的H经243 nm飞秒激光的双光子激发跃迁到2S能级,随后,这些位于2S能级的H\*再由中心波长656 nm的纳秒激光单光子激发到3P能级。3P-2S的跃迁过程会释放中心波长在656 nm的荧光,通过探测该荧光,即可实现火焰中原生H的无干扰探测。

实现该飞秒-纳秒激光协同激发的实验装置由激光系统、燃烧系统、信号采集系统以及常见光学设备组成,如图1(b)所示。其中,中心波长为243 nm的飞秒激光是由飞秒激光器(Spitfire Ace, Spectra-Physics)的基频光泵浦光学参量放大器(TOPAS-Prime, Light Conversion)产生的,在基频光能量约为6 mJ时,243 nm的飞秒激光能量约为15  $\mu$ J;中心波长为656 nm的纳秒激光由Nd:YAG激光器2倍频泵浦的染料为DCM甲醇溶液的染料激光器(ND6000, Continuum)产生,656 nm的纳秒激光能量约为1 mJ。两束激光经过一个二向色镜在探测区域重合,飞秒激光由焦距为500 mm的透镜聚焦,纳秒激光不聚焦,光斑直径约10 mm。飞秒激光与纳秒激光的时序通过一台数字信号发生器(DG645, Stanford Research System)控制,使两束

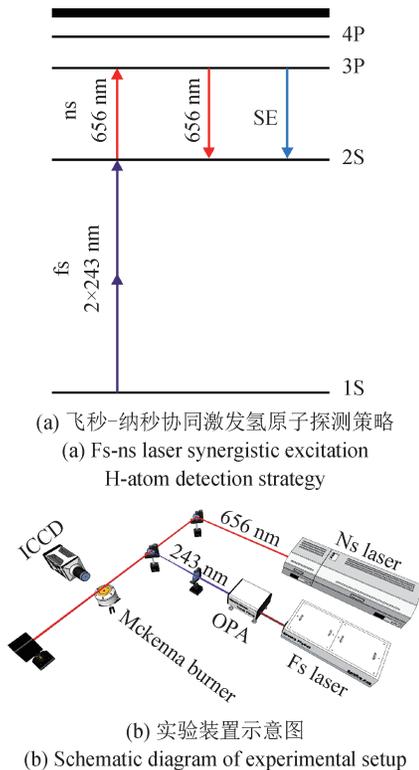
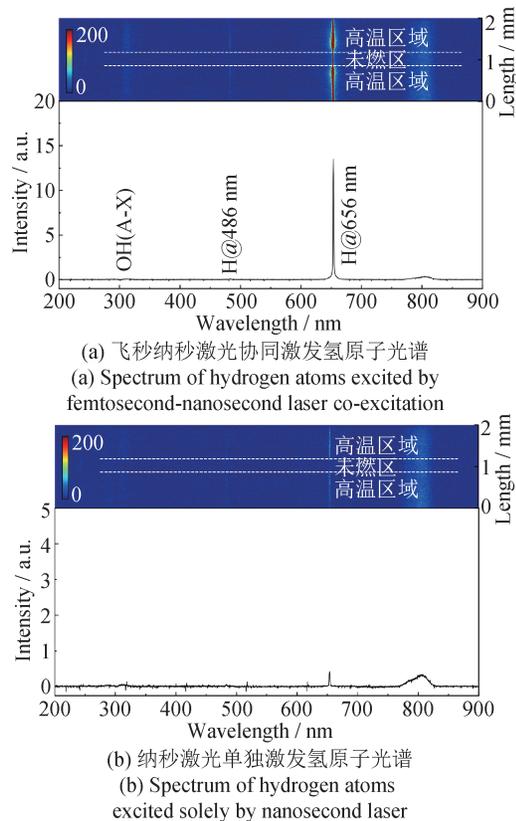


图1 飞秒-纳秒激光协同激发氢原子探测策略及实验装置图  
Fig.1 Femtosecond-nanosecond laser synergistic excitation of H-atom detection strategy and experimental setup diagrams

激光同时达到燃烧场待测区域。燃烧场为一个由平面火焰保护的甲烷/空气预混射流火焰，由McKenna燃具产生，该燃具的平面火焰和中心射流由质量流量计分别控制，调节流速及当量比。本实验中，中心射流火焰的当量比设置为1.2，速度为5 m/s，对应雷诺数为930；平面火焰的当量比为0.8，速度为0.1 m/s。激光与火焰相互作用后产生的3P-2S荧光由探测系统收集。本实验的测量部分分为成像测量及光谱测量，图1(b)仅给出了成像测量的装置，成像测量由一台装有镜头( $f=50\text{ mm}$ ,  $f^\# = 1.2$ , Nikon)的ICCD相机(PI-MAX3, Princeton Instruments)实现，ICCD相机门宽设置为5 ns，通过DG645控制时序，在激光到达探测区域的0时刻开始成像，成像区域为燃具上表面2~22 mm的范围。光谱测量部分由ICCD相机和光谱仪(Acton 2300i, Princeton Instruments)实现，光谱仪狭缝宽度150  $\mu\text{m}$ ，与激光传播方向水平放置。本次实验中共用到了两块光栅，300 G/mm的用于拍摄200~900 nm范围的全谱，1 200 G/mm的用于拍摄656 nm附近的高光谱分辨率光谱。

## 2 实验结果

飞秒-纳秒激光协同H探测的光谱如图2所示，其中，图2(a)为飞秒-纳秒激光协同激发H的光谱，图2(b)为飞秒激光单独激发得到的光谱。由光谱可知，通过飞秒激光的双光子以及随后纳秒激光的单光子协同激发的方式，成功探测到甲烷/空气火焰中原生H的荧光发射。同时，在光谱中还观察到OH(A-X)以及H位于486 nm附近的微弱荧光，因为激光波长并不与OH(A-X)以及氢原子2S-4P能级共振，所以这些荧光只能来自光解产生的OH(A)和处于4P能级的H。所以，在甲烷/空气火焰中原生H协同激发的过程中，飞秒激光仍然通过光解产生了一定的H，这些光解产生的H主要来自飞秒激光光解甲烷燃烧过程中产生的中间产物，例如 $\text{H}_2\text{O}$ 、 $\text{CH}_3$ 、 $\text{C}_2\text{H}_2$ 等<sup>[15]</sup>。根据光谱结果，光解产生的H主要位于3S能级，因此产生了H@656 nm的荧光，一部分的光解后的H位于4P能级，



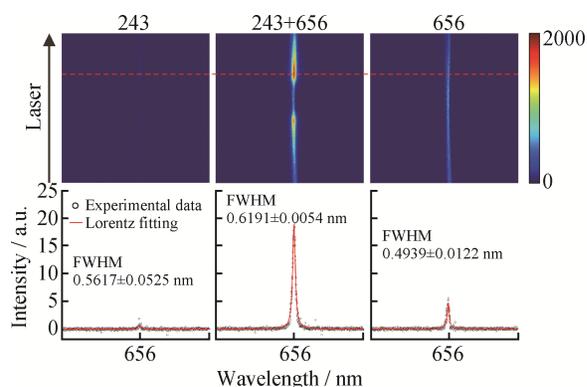
注：光栅为300 G/mm，光谱仪狭缝宽度150  $\mu\text{m}$ ，光谱结果为1500个激光脉冲的积分，相机门宽5 ns。

图2 不同策略下获得的实验光谱

Fig.2 Experimental spectra obtained under different strategies

因此产生了H@486 nm的荧光，H@486 nm处的荧光相较于H@656 nm处的荧光几乎可以忽略。根据H位于656 nm处荧光强度的比值，光解产生的H荧光仅占原生H荧光的4%。

为了进一步确认飞秒激光光解产生的H对火焰中原生H探测的影响，以1200 G/mm的光栅进行分光，拍摄了高光谱分辨率的空间分辨光谱，如图3所示，图3上半部分为空间分辨光谱，下半部分为红色虚线位置处光谱强度积分。其中，仅用656 nm激光激发时，656 nm处观察到的发光来自激光的散射光，与243 nm及243 + 656 nm激发得到的荧光在空间分布上有明显区别。对于荧光反射，无论是光解H荧光或原生H荧光，均主要集中于射流火焰的反应区及燃尽区等高温区域，低温的未燃区几乎没有信号。这是因为在甲烷/空气射流火焰中，原生H以及光解H前驱物主要存在于高温区域，未燃区主要是低温的燃料，不存在原生的H。而对于散射光，几乎是均匀分布在了射流火焰的不同区域。



注：光栅为1200 G/mm，光谱仪狭缝宽度150 μm，光谱结果为1500个激光脉冲的积分，相机门宽5 ns。

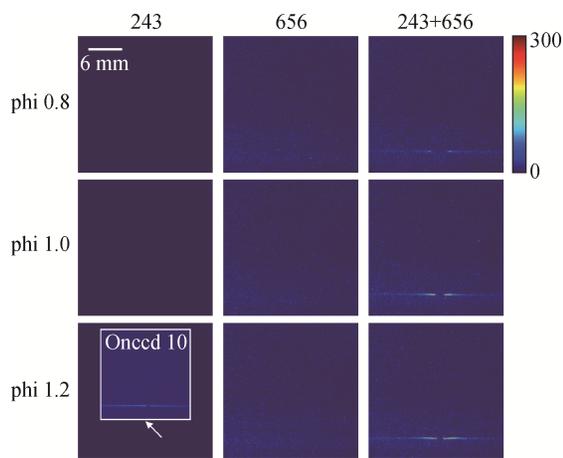
图3 不同激光激发的高光谱分辨率光谱

Fig.3 High spectral resolution spectra for different laser excitations

对红色虚线处光谱积分强度的实验数据进行 Lorentz 拟合，得到了图3中不同激光激发条件下的光谱半峰宽，其中，243 nm单独激发、243 + 656 nm协同激发H荧光、656 nm激光的散射光半峰宽分别为0.6299、0.6447、0.5158 nm。因为656 nm对应的光谱结果为激光的散射光，所以可以将其光谱半峰宽当做本次实验中1200 G/mm部分的光谱分辨率。显然，243 nm单独激发以及243

+ 656 nm共同激发的结果存在光谱展宽，这种展宽主要来自斯塔克展宽，与Goldsmith等人<sup>[12]</sup>之前以纳秒激光激发得到的结果类似。H的斯塔克展宽主要来自探测区域局部的电场增强，这可能意味着在H荧光探测区域，高功率密度的飞秒激光通过多光子光解、电离过程产生了一定量的自由电子，从而导致了局部电场增强。

根据光谱结果，确认了飞秒-纳秒激光协同激发实现H探测的可行性，通过飞秒激光双光子 + 纳秒激光单光子的H激发过程实现了甲烷/空气预混射流火焰中的H探测。并且，得到的荧光主要集中于H@656 nm处。为了实现H的瞬态探测，用ICCD相机对H荧光进行直接成像，结果如图4所示。从贫燃到富燃条件下，仅在飞秒-纳秒激光协同激发的条件下观察到了H荧光，且荧光主要存在于反应区，荧光强度由反应区向燃尽区方向逐渐减弱。这种强度分布主要由H的浓度决定，反应区的H浓度最高，燃尽区H的浓度逐渐降低。在仅以飞秒激光或纳秒激光激发时没有观察到荧光发射，主要是因为单幅瞬态成像的条件下，243 nm飞秒激光光解产生的H荧光强度低于ICCD相机单次成像的探测极限。对于656 nm纳秒激光的散射光，因为其为水平偏振态，所以在垂直激光传播方向上观测可以避免散射光的干扰。图4中插图显示了243 nm飞秒单独激发在当量比为1.2时，10次积分的成像结果，能够看到与飞秒-纳秒激光协同测量时类似的H分布结果，进一步证明了光解产



注：焦点能量密度约为41.58 mJ/cm<sup>2</sup>，相机门宽为5 ns。

图4 不同当量比下不同激光激发的成像结果

Fig.4 Imaging results for different laser excitations at different equivalence ratios

生的H荧光强度低于单次成像探测极限。因此,对于成像测量,本文提出的飞秒-纳秒激光协同H激发的方法,可以实现火焰中原生H的无干扰在线瞬态测量。

为了验证飞秒-纳秒激光协同H激发在全当量比范围的H探测能力,对当量比为0.6~2.4范围的甲烷/空气预混射流中H进行了成像,结果如图5所示。该结果表明,飞秒-纳秒激光协同H激发的方式能够在全当量比范围下,实现原生H的在线瞬态探测。根据成像结果,H主要分布于高温区域,并且随当量比变化其空间位置会产生一定变化,这是由火焰形态随当量比变化导致的。

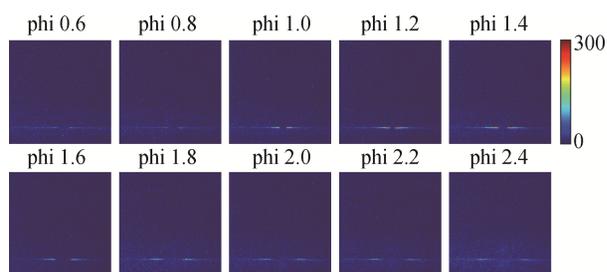


图5 飞秒-纳秒激光协同激发时不同当量比火焰中的成像结果

Fig.5 Imaging results in flames with different equivalence ratios during femtosecond-nanosecond laser co-excitation

在图5的结果中,还发现了H的荧光强度随着当量比变化,因此对100次单幅成像结果的荧光强度均值及其标准差进行了分析,结果如图6所示。其中,黑色空心圆为实验测得的H荧光信号,红色实线为GRI3.0机理计算得到的不同当量比条件下H摩尔分数,二者均在当量比为1.2时达到峰值。

这主要是因为,在甲烷/空气火焰中,其绝热燃烧温度在 $\phi = 1.2$ 时达到峰值,此时H原子浓度最

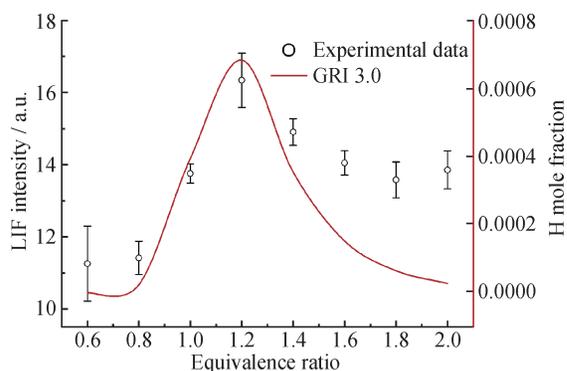


图6 LIF信号强度与氢原子浓度对比

Fig.6 LIF signal intensity versus H-atom concentration

高,H的荧光信号也最强;而在其他当量比下,燃烧温度较低,H浓度相应下降,荧光信号也下降。在富燃情况下,模拟结果与实验结果无法完全对应,这主要是因为实验中的火焰无法达到绝热燃烧的条件;同时,随着当量比的提升,可能存在一定的碳烟干扰,导致散射信号增强,从而使H荧光信号增强。

### 3 结论

提出了飞秒-纳秒激光协同激发的氢原子探测技术。一束中心波长243 nm的飞秒激光将火焰中原生的H通过双光子过程激发到2S能级,随后一束中心波长656 nm的纳秒激光将2S能级的H<sup>\*</sup>原子进一步激发到3P能级,通过探测3P-2S的荧光,实现了宽当量比范围的H无干扰瞬态在线成像测量。这项技术充分利用了飞秒激光双光子激发的优势及纳秒激光单光子激发的优势,降低了激光的能量需求,从而减少了激光光解产生的H对原生H探测的影响。理论上,这项技术是H探测中的最优技术,能够使用最低的激光能量实现H的高信噪比探测,可以应用于H的在线瞬态测量,为燃烧机理开发及燃烧过程控制提供数据基础,为碳氢燃料燃烧模型建立与优化提供实验依据,并且因其需要的能量较低,在未来有望实现二维乃至三维的氢原子瞬态探测。

### 参考文献

- [1] MASRI A R. Challenges for turbulent combustion[J/OL]. Proceedings of the Combustion Institute, 2021, 38(1): 121-155. <https://doi.org/10.1016/j.proci.2020.07.144>.
- [2] HU W P, ROSSI I, CORCHADO J C, et al. Molecular Modeling of Combustion Kinetics. The Abstraction of Primary and Secondary Hydrogens by Hydroxyl Radical[J/OL]. The Journal of Physical Chemistry A, 1997, 101(37): 6911-6921. <https://doi.org/10.1021/jp970188h>.
- [3] WALKER R W, MORLEY C. Chapter 1 Basic chemistry of combustion[M/OL]/PILLING M J. Comprehensive Chemical Kinetics, 1997(35): 1-124. <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0069804097800167>.
- [4] CHU Q, SHI B, WANG H, et al. Hydrogen abstraction/addition reactions in soot surface growth[J]. Physical Chemistry Chemical Physics, 2021, 23(4): 3071-3086.
- [5] WANG Y, GU M, CHAO L, et al. Different chemical effect of hydrogen addition on soot formation in laminar co-

- flow methane and ethylene diffusion flames[J/OL]. International Journal of Hydrogen Energy, 2021, 46(29): 16063–16074. <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2021.02.014>.
- [6] JAIN A, WANG Y, KULATILAKA W D. Effect of H-atom concentration on soot formation in premixed ethylene/air flames[J/OL]. Proceedings of the Combustion Institute, 2019, 37(2): 1289–1296. <https://doi.org/10.1016/j.proci.2018.07.093>.
- [7] GOLDSMITH J E M. Two-photon-excited stimulated emission from atomic hydrogen in flames[J/OL]. JOSA B, 1989, 6(11): 1979–1985. <https://doi.org/10.1364/JOSAB.6.001979>.
- [8] LINVIN M, LI Z S, ZETTERBERG J, et al. Single-shot imaging of ground-state hydrogen atoms with a nonlinear laser spectroscopic technique[J]. Optics Letters, 2007, 32(11): 1569–1571.
- [9] KULATILAKA W D, LUCHT R P, HANNA S F, et al. Two-color, two-photon laser-induced polarization spectroscopy (LIPS) measurements of atomic hydrogen in near-adiabatic, atmospheric pressure hydrogen/air flames[J]. Combustion and Flame, 2004, 137(4): 523–537.
- [10] GRAY J A, GOLDSMITH J E, TREBINO R. Detection of atomic hydrogen by two-color laser-induced grating spectroscopy[J]. Optics Letters, 1993, 18(6): 444–446.
- [11] PARAJULI P, WANG Y, HAY M, et al. Femtosecond two-photon LIF imaging of atomic hydrogen in high-pressure methane-air flames[J/OL]. Proceedings of the Combustion Institute, 2023, 39(1): 1445–1454. <https://doi.org/10.1016/j.proci.2022.09.040>.
- [12] GOLDSMITH J E M. Two-step saturated fluorescence detection of atomic hydrogen in flames[J/OL]. Optics Letters, 1985, 10(3): 116–118. <https://doi.org/10.1364/OL.10.000116>.
- [13] GOLDSMITH J E M, LAURENDEAU N M. Single-laser two-step fluorescence detection of atomic hydrogen in flames[J/OL]. Optics Letters, 1990, 15(10): 576–578. <https://doi.org/10.1364/OL.15.000576>.
- [14] ALDÉN M, SCHAWLOW A L, SVANBERG S, et al. Three-photon-excited fluorescence detection of atomic hydrogen in an atmospheric-pressure flame[J/OL]. Optics Letters, 1984, 9(6): 211–213. <https://doi.org/10.1364/OL.9.000211>.
- [15] KULATILAKA W D, FRANK J H, PATTERSON B D, et al. Analysis of 205-nm photolytic production of atomic hydrogen in methane flames[J]. Applied Physics B, 2009, 97: 227–242.
- [16] KULATILAKA W D, ROY S, JIANG N, et al. Photolytic-interference-free, femtosecond, two-photon laser-induced fluorescence imaging of atomic oxygen in flames[J]. Applied Physics B, 2016, 122: 1–7.
- [17] LI B, LI X, ZHANG D, et al. Comprehensive CO detection in flames using femtosecond two-photon laser-induced fluorescence[J]. Optics Express, 2017, 25(21): 25809–25818.
- [18] WANG Y, KULATILAKA W D. Detection of carbon monoxide (CO) in sooting hydrocarbon flames using femtosecond two-photon laser-induced fluorescence (fs-TPLIF)[J]. Applied Physics B, 2018, 124: 1–8.
- [19] HALL C A, KULATILAKA W D, GORD J R, et al. Quantitative atomic hydrogen measurements in premixed hydrogen tubular flames[J/OL]. Combustion and Flame, 2014, 161(11): 2924–2932. <https://doi.org/10.1016/j.combustflame.2014.05.015>.
- [20] LI B, ZHANG D, LI X, et al. Strategy of interference-free atomic hydrogen detection in flames using femtosecond multi-photon laser-induced fluorescence[J/OL]. International Journal of Hydrogen Energy, 2017, 42(6): 3876–3880. <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2016.05.294>.
- [21] DAILY J W. Saturation effects in laser induced fluorescence spectroscopy[J/OL]. Applied Optics, 1977, 16(3): 568–571. <https://doi.org/10.1364/AO.16.000568>.

(本文编辑: 刘宇轩)



**第一作者:** 李博(1978—), 博士, 教授, 博士生导师, 北洋学者, 就职于天津大学先进内燃动力全国重点实验室, 激光光谱测量课题组的创建人和负责人。发表SCI文章80余篇, 获得全国燃烧学术年会优秀论文奖2次, 期刊年度优秀论文奖1次; 主持国家自然科学基金5项(包括重点项目2项)。



**通讯作者:** 刘艳(1981—), 高级工程师, 博士, 主要研究方向为流场/燃烧场激光诊断。