文章编号：1672-8785(2018)07-0035-07

二氧化碳气体高温红外辐射的测量与研究

罗　杰　王国林　马昊军　刘丽萍　张　军　赵长浩　肖学仁

（中国空气动力研究与发展中心超高速所，绵阳　621000）

摘　要：在高频等离子体风洞中建立了高温二氧化碳流场，通过测量和计算获得了温度和摩尔比数分布，同时进行了红外光谱测量实验。给出了测量实验装置、原理及方法，并在 1500 K～3000 K 范围内四个不同的温度环境下进行实验，获得了二氧化碳在不同温度下 4.3 μm 附近 υ_3 振动带的红外光谱数据。发现随着温度的升高，光谱曲线的最高峰位置向长波方向移动。通过理论分析得到了高温下二氧化碳气体红外辐射实验测量中出现“红移”现象的理论原因，以及与天体物理中红移现象的区别。该理论可应用于高温气体温度测量。

关键词：高温；二氧化碳；红外光谱；红移

中图分类号：O56　**文献标志码**：A　**DOI**：10.3969/j.issn.1672-8785.2018.07.007

Measurement and Study of High Temperature Infrared Radiation of CO_2

LUO Jie，WANG Guo-lin，MA Hao-jun，LIU Li-ping，ZHANG Jun，ZHAO Chang-hao，XIAO Xue-ren

（*Hypervelocity Aerodynamics Institute，China Aerodynamics Research and Development Center，Mianyang 621000，China*）

Abstract：A high temperature CO_2 flow field was set up in a high frequency plasma wind tunnel. The profiles of temperature and mole fraction were obtained through measurement and calculation. At the same time，infrared spectrum measurement experiment was carried out. The equipment，principle and method used in the experiment were given. Experiment was made under four different temperature conditions between 1500 K and 3000 K. The infrared spectral data of v3 vibration band of CO_2 near 4.3 μm at different temperatures were acquired. It was found that the peak position of the spectral curve moved in the direction of long wavelength as temperature increased. Through theoretical analysis，the reason about the "red shift" occurred in the measurement of infrared radiation of CO_2 at high temperature and its difference from the red shift in astrophysics were obtained. This theory could be used in the measurement of high temperature gas.

Key words：high temperature；CO_2；infrared spectrum；red shift

0　引言

对于超高声速再入目标飞行器来说，高温气体的红外辐射是非常重要的侦测手段，对目标识别具有重要意义。对于在地球大气中的高

收稿日期：2018-04-12

作者简介：罗杰(1983-)，男，四川射洪人，工程师，主要研究方向为防热试验与技术。

E-mail：roger_ljon@163.com

速飞行器，气体的高温辐射主要来自空气和二氧化碳的红外辐射，而火星的大气层主要是二氧化碳[1]。我们在高频等离子体风洞上建立了稳定的高温二氧化碳流场，并对其进行了红外辐射测量研究。实验中，我们测量到 4.3 μm 附近 v_3 振动带的 P 支，并发现在最强峰位置出现了“红移”现象。众所周知，红移现象在天体物理中非常普遍，有多普勒红移、引力红移和宇宙学红移[2]共 3 种。本文对测试中出现的最强峰位置“红移”现象作出了理论解释，同时明确了它与上述三种红移的本质区别。

1 实验状态的确定

按照实验要求，对风洞运行参数进行调试，得到核心区域温度分别为 1500 K、2000 K、2500 K、3000 K 左右的流场，将其分别命名为状态 1、状态 2、状态 3、状态 4。

1.1 实验测量

通常，温度范围在 1500 K～3000 K 范围内的气流温度测量采用光学测试技术(激光诱导荧光、吸收光谱)[3-6]。当射流温度分布比较均匀时，测量的准确度比较高，但对于射流截面上温度梯度较大的情况，光学测试技术得到的结果存在较大误差。同时，常规的接触式热偶测温技术由于受到热电偶测温范围的限制[7]和热偶自身辐射损失的影响，无法进行较高气体温度的测量。本文通过热电偶动态测温技术[8]成功解决了这一问题。

考虑热电偶与气流之间的辐射换热，气流温度可表示为

$$T_g = T + kT^4 + \tau \frac{dT}{dt} \tag{1}$$

式中，k 为热电偶辐射系数，热电偶时间常数 $\tau = \frac{\rho C_p V}{\alpha A}$，$\rho$ 为密度，C_p 为比热，α 为换热系数，$\frac{V}{A}$ 为特征尺寸。

首先采用稳态测温技术确定热电偶辐射系数和时间常数。在 1500 K 左右的流场条件下使用有/无防辐射罩的铂铑——铂总温探针测量流场同一位置处的温度。实验结果表明，二者之间的差异小于 1%，在该温度范围内可忽略辐射对测试结果的影响，如图 1 所示。式(1)可简化为

$$T_g = T + \tau \frac{dT}{dt} \tag{2}$$

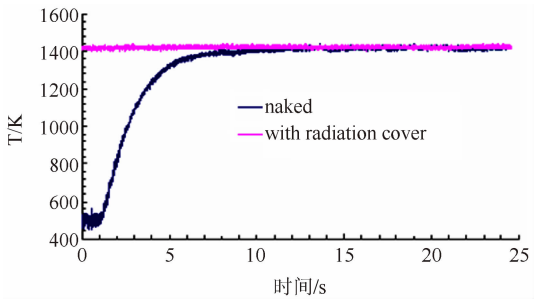


图 1

因此，将 1500 K 的流场温度作为参考流场温度 T_{gc}，将此流场温度条件下在热电偶温度上升段 600 K～850 K 范围内使用式(2)确定的热电偶时间常数作为参考时间常数 τ_c。

当所测气流的温度高于 1500 K 时，对热电偶时间常数作如下修正：

$$\alpha \propto (\rho_\infty \mu_\infty)^{0.5} \propto (p_\infty T_\infty^{0.5})^{0.5} \propto T_\infty^{0.25}$$

$$\Rightarrow \tau = \tau_c \left(\frac{T_{gc}}{T_g}\right)^{0.25} \tag{3}$$

代入式(2)，得到：

$$T_g^{\frac{1}{4}} - TT_g^{-\frac{1}{4}} - T_{gc}^{\frac{1}{4}} \tau_c \frac{dT}{dt} = 0 \tag{4}$$

气流温度高于 1500 K 时，利用测试数据对式(4)进行拟合，即可得到所需流场的温度。实验中，我们使用上述方法确定 2000 K～3000 K的流场核心区域温度。同时发现，在一定的误差范围内，这一方法也可以测量低于 1500 K 的温度。在流场核心区域温度为 2000 K左右时，在距离喷管出口 85 mm、偏离喷管轴心 35 mm 位置处，利用上述方法得到的结果(1274 K)与稳态测量结果(1240 K)相比，误差在 3%以内。通过上述方法测量获得了 4 个实验状态下二氧化碳流场中心区域的温度，它们分别为 1575 K、2198 K、2431 K 和 2945 K。

1.2　温度浓度计算

由于二氧化碳化学平衡气体在我们实验温度范围内(1000 K＜T＜5000 K)的电离度很小，所以在对流体状态参数进行建模的过程中，忽略流体介质的电离，视其为中性组元混合物。计算中，仅考虑 CO_2、CO、O_2、C 和 O 共 5 种组元。5 种组元可发生化学反应以平衡二氧化碳，各组元平衡成分的约束条件为以下 3 个反应[9]：

$$CO_2 \leftrightarrow CO+O \quad (5)$$

$$CO \leftrightarrow C+O \quad (6)$$

$$O_2 \leftrightarrow 2O \quad (7)$$

图 2～图 5 为各状态流场的计算温度和测量温度分布比较曲线，圆形表示距离喷管出口 65 mm 处截面的温度分布，方形表示距离喷管出口 85 mm 处截面的温度分布，曲线为计算温度(取上述两个截面温度的平均值)，横坐标为偏离喷管轴心的距离。从图中看出，在射流中心区域内，测量温度与计算温度相一致；在射流边缘区域，测量温度与计算温度之间差异较大。这一现象的主要原因是，由于热电偶处在该测试区域范围内的温度时，已经受到流场的辐射加热，即热电偶的温度因辐射加热而升高，同时，射流边缘的温度较低，导致热电偶的时间响应参数发生变化。

图 6～图 9 为各状态下流场摩尔分数分布的比较曲线。可以看出，随着流场中心温度的升高，二氧化碳的离解率升高，其摩尔分数也随之下降。

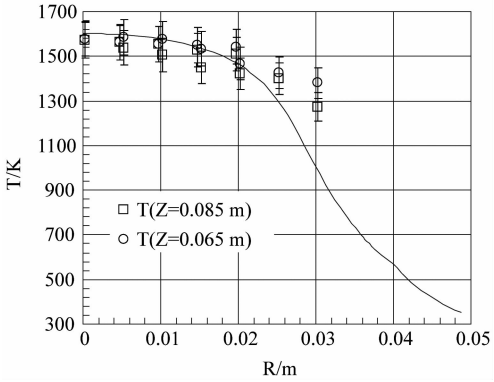


图 2

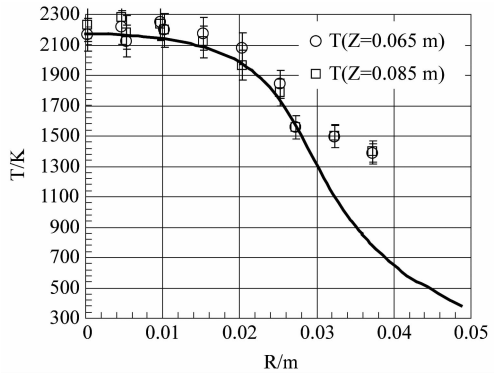


图 3

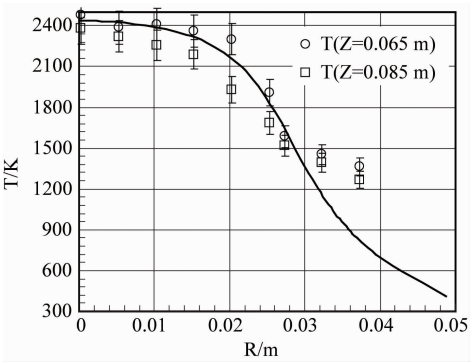


图 4

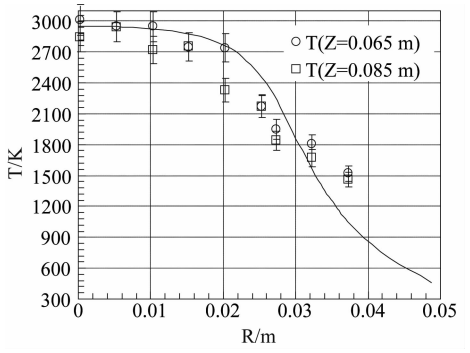


图 5

2　实验装置与手段

高温二氧化碳气体红外辐射测量在高频等离子体风洞上进行，如图 10 所示。采用锥形喷管，理论上获得的流场是轴对称的。其核心部件是高频等离子体发生器，该发生器的主要原理是石英管外缠绕高频感应线圈，通过感应加热原理使石英管内流动的气体电离，从而产生等离子体流体。其特点是流场纯净、运行时间长和状态稳定可控，同时工作介质多样化，如空气、氮气、氧气、氩气、二氧化碳等都可

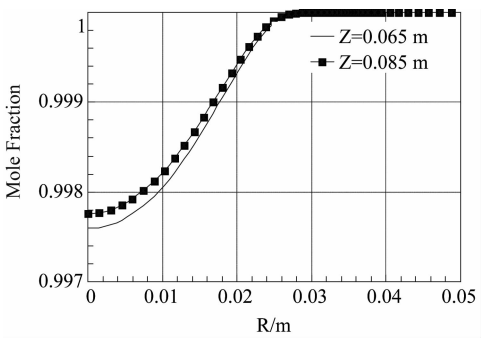


图 6

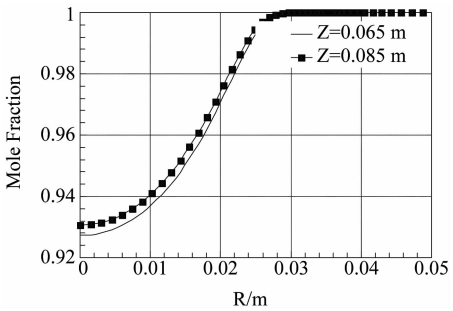


图 7

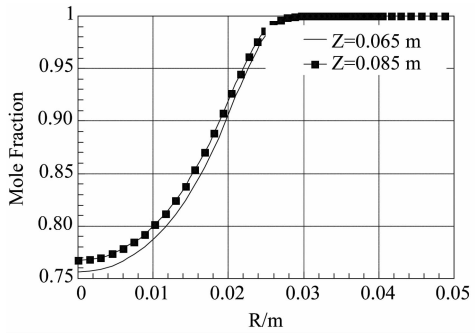


图 8

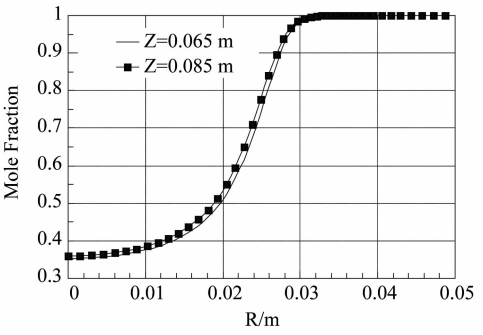


图 9

以作为工作气体。此次所用工作介质为二氧化碳。所用光谱仪为德国布鲁克公司生产的型号为 V80 的光谱仪，光谱分辨率选用 1 cm^{-1}。

图 11 给出了在高频等离子体风洞上光谱系统测量的光路布置图。为了保证低损耗，对于测试光路，使用镀金反射镜和其他辅助器材进行光路搭建。测试区域为截面距离喷管出口 65 mm～85 mm 的区域内，如图 10 所示。从第 1 节可以看出，该区域内的温度浓度分布相差不大，因此可以认为该区域内径向分布均匀，不会因此影响测量精度。实验过程中沿流场的径向由中心到外沿进行分段测量，从而测量出不同截面的积分强度。

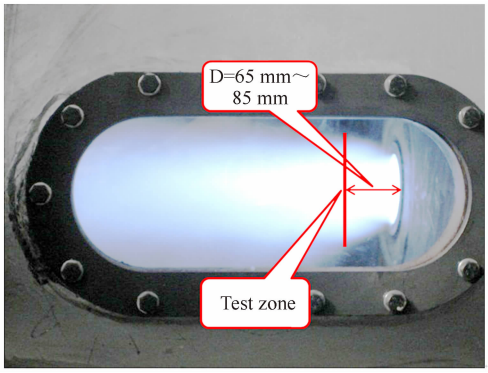


图 10 测试区域

流场的光辐射经平面反射镜和焦距为 400 mm的凹面反射镜后，成像于距离凹面反射镜 560 mm 处的光谱仪入口光阑处。实验中，石英管中心到平面反射镜的距离为 1020 mm，平面反射镜与凹面反射镜的距离为 380 mm，故成像物距为 1020 mm＋380 mm＝1400 mm。在该条件下光学测量系统的放大系数为 0.4。在搭建光路时，在确保光路不被遮挡的情况下，需使平面镜与凹面镜所确定的直线和光谱仪与凹面镜所确定的直线的夹角尽量小，从而减小像的畸变。

标定过程中，为了消除在传输中大气吸收的影响，整体光路未进行移动，将高温黑体置于实验时的流场位置，对光谱测试系统进行标定。

3 光谱获取原理[10,11]

通过光谱仪获得的辐射强度是测试光路路径上的积分强度，而在路径上气体存在较大的温度浓度梯度，并不能反映某个位置的辐射强度，因此需要将这个积分强度转化成沿径向均

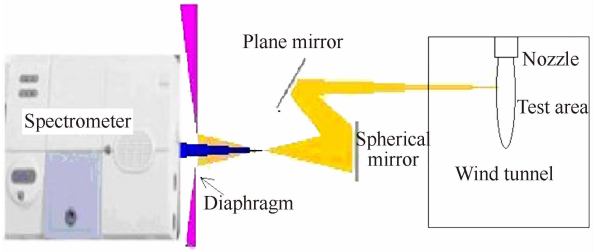


图 11　光谱测量系统的光路布置

匀分布的辐射强度。

由于考虑流场是轴对称分布的，所以，通过对测量到的同一温度下不同截面上的辐射能量进行 Abel 变换，即可实现这个转换：

$$I(y)=2\int_r^R \frac{\varepsilon_{ap}(r)rdr}{\sqrt{r^2-y^2}} \tag{8}$$

经 Abel 逆转换可求出 $\varepsilon_{ap}(r)$：

$$\varepsilon_{ap}(r)=-\frac{1}{\pi}\int_r^R \frac{I'(y)dy}{\sqrt{y^2-r^2}} \tag{9}$$

式中，$I(y)$为测量到的辐射能量，$\varepsilon_{ap}(r)$为转换后的辐射强度。

4　实验结果

图 12 为二氧化碳振动带的高温红外光谱，光谱分辨率为 1 cm^{-1}。图中的光谱是经过标定并进行了 Abel 逆变换后获得的流场中心位置的辐射强度，4 条谱线分别对应 4 个状态核心区域的温度。

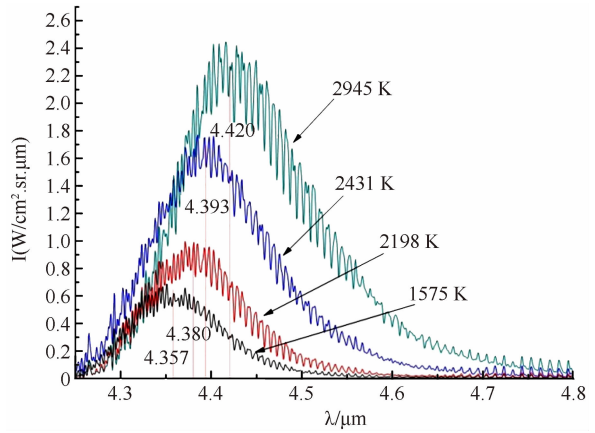


图 12　CO_2 振动带的高温红外光谱

可以看出，1575 K 的光谱辐射最强峰位置在 4.357 μm 处，2198 K 的光谱辐射最强峰位置在 4.380 μm 处，2431 K 的光谱辐射最强峰位置在 4.393 μm 处，2945 K 的光谱辐射最强峰位置在 4.420 μm 处。说明随着温度的升高，二氧化碳光谱辐射最强峰位置向长波方向移动(文献[12－14]中也有相同的现象)，并且强度也逐步增大。

5　结果分析

上述的测试结果中出现的随温度上升辐射最强峰位置向长波方向移动的现象国外文献也有相关结果，但未给出解释[14,15]。这种现象与天体物理中的“红移”现象很相似。天体物理中的“红移”主要有多普勒红移(由辐射源在固定空间中远离我们造成的)、引力红移(由光子摆脱引力场并向外辐射造成的)和宇宙学红移(由宇宙空间自身膨胀造成的)[2]共 3 种。由此看来，天体物理中的理论都无法解释高温产生的“红移”现象。下面我们从分子辐射理论中寻找解释方法。

5.1　自发辐射理论[15,16]

分子只能处于特定的离散能级上，在不同能级间跃迁、发射或吸收特定能量的光子，光子频率或波长在电磁波谱上具有特定的分布，形成分子光谱。

分子能级由电子能级、振动能级、转动能级构成：

$$E=E_g+E_v+E_r \tag{10}$$

式中，E 代表分子能级，E_g 代表分子的电子能级，E_v 代表分子的振动能级，E_r 代表分子的转动能级。

分子在能级 E' 与 E''($E'>E''$)间跃迁，发射或吸收的光子能量为

$$\Delta E=E'-E'' \tag{11}$$

式中，ΔE 代表能级差，E'代表高能级，E''代表低能级。

对应的谱线波数为

$$v=\frac{\Delta E}{hc} \tag{12}$$

式中，v 代表波数。

对于本文的情况，4.3 μm 处的辐射为振动带，振动带对应的能级波数为 2349 cm^{-1}，

所以式(12)对应能量应表示为 $E=2349\ hc+E_r$，其中转动能量的表达式为

$$E_r=hcBJ(J+1)-hcDJ^2(J+1)^2 \quad (13)$$

式中，J 对应发射是高能态的转动量子数，B 和 D 为光谱常数。

对于带光谱来说，转动跃迁的选择定则是 $\Delta J=0,\pm1$。$\Delta J=0$ 的线系叫作 Q 支，$\Delta J=+1$ 的线系叫作 R 支，$\Delta J=-1$ 的线系叫作 P 支。ΔJ 由 $\Delta J=J'-J''$确定，上标“′”指高位能级，上标“″”指低位能级。包括全部线系 Q 支、R 支和 P 支的谱带属于某个特定的振动跃迁。对于二氧化碳高能级和低能级的总角动量量子数 Ω 都等于 0 的跃迁，Q 支不存在，每个带中只有两个分支。

R 支和 P 支谱线的波数分别为

$$\upsilon_R=\upsilon_0+2B+2BJ \quad (14)$$

$$\upsilon_P=\upsilon_0-2BJ \quad (15)$$

式中，υ_0 为 υ_3 振动带对应的能级波数。

分子的自发辐射功率为

$$P_{emi}=N'A_Ehc\upsilon \quad (16)$$

式中，P_{emi} 代表自发辐射功率，N'代表处于高能级的分子数，A_E 代表自发辐射的爱因斯坦跃迁几率，h 代表普朗克常数，c 代表真空光速。

由式(16)可知，由于 hc 对于所有自发辐射都是不变量，因此有

$$P_{emi}\propto N'A_E\upsilon \quad (17)$$

由式(17)可知，辐射强度正比于 N'、A_E、υ。这里的波数 υ 使用测试的波长区域所对应的波数，A_E 也能在 Hitran 数据库[17]中找到。所以重点在于如何获得 N'。

5.2 分子能级布局数[15,16]

处在能级 $E_{n,\upsilon,J}$ 上的分子数为

$$N_{n,\upsilon,J}=\frac{N(2J+1)\cdot W_I\cdot exp[-E_{n,\upsilon,J}/kT]}{Q} \quad (18)$$

式中，$N_{n,\upsilon,J}$ 代表能级 $N_{n,\upsilon,J}$ 上的分子数，N 代表总分子数，W_I 代表核自旋统计权重，k 代表玻尔兹曼常数，T 代表温度，Q 代表配分函数。

这里需要解释的是，能级 $N_{n,\upsilon,J}$ 对于发射来讲是处于激发态的高能级，即式(10)中的 E，$N_{n,\upsilon,J}$ 就是式(16)和式(17)中的 N'。对于二氧化碳来说，J 为偶数时 W_I 为 1，J 为奇数时 W_I 为 0。N/Q 在同一温度下对不同波长位置来说是同一数值。由此可以得出：

$$N_{n,\upsilon,J}\propto(2J+1)\cdot W_I\cdot\exp[-E_{n,\upsilon,J}/kT] \quad (19)$$

综上所述，对于同一温度的在对于波长位置的辐射功率

$$P_{emi}\propto(2J+1)\cdot W_I\cdot\exp[-E_{n,\upsilon,J}/kT]A_Ehc\upsilon \quad (20)$$

5.3 实验分析

为了计算方便，根据上述理论及式(20)，作出了 1500 K、2000 K、2500 K 和 3000 K 四个整数温度的辐射强度分布图，如图 13 所示。由于只判断最强峰位位置移动问题，不需要知道绝对强度，因此图 13 给出的强度没有参考性。

图 13 分别给出了 υ_3 振动带的 R 支和 P 支谱线。对于 P 支来说，1500 K 时最强峰位置是 4.358 μm，2000 K 时是 4.376 μm，2500 K 时是 4.388 μm，3000 K 时是 4.401 μm，分布趋势和实验测试到的结果相同。可以明显得出，辐射强度的最大位置随温度的升高而向长波方向移动。和测试谱线比较，峰位位置有所出入，这是由于选取的计算温度点与测试温度点不同，同时也跟测量时空间分辨率不高及所获得的光谱数据信噪比较差有关。对于 R 支来说，1500 K 时最强峰位置是 4.158 μm，2000 K时是 4.141 μm，2500 K 时是 4.120 μm，3000 K 是 4.114 μm，R 支辐射强度最大的位置随温度的升高向短波方向移动，可以认为出现了“蓝移”。在试验中没有测得 R 支，但查阅相关书籍文献[14,16,18]，无论是高温还是低温下都能测得 R 支，这可能是我们光谱仪自身的问题。

从上面的分析可以看出，最强峰位置与气体温度密切相关。同时，从计算结果可以看出，温度越高，每 500 K 温差间的波长差也越小。如果考虑通过最强峰位置来测量气体温度，温度越高，误差则越大。但目前我们的实

验要求温度最高为 3000 K，因此如果使用分辨率为 0.1 nm、温度分辨率在 5 K 以下的光谱仪，需有足够高的信噪比和空间分辨率，才可以较准确地确定最高峰位置。

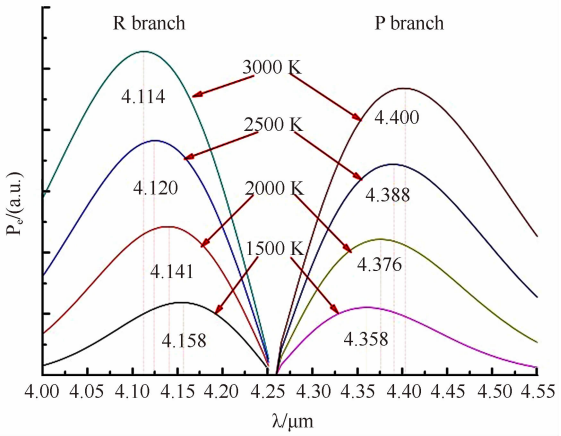


图 13 辐射强度分布

6 结论

由此可以看出，二氧化碳的 v_3 振动带光谱辐射中，随着温度的升高，在 4.3 μm 附近出现的辐射最强峰峰值位置“红移”现象，是由温度升高使得分子能级布居数在波长方向上的分布发生变化造成的。这与天体物理中的多普勒红移、引力红移及宇宙学红移现象有本质差异。

下一步希望优化实验方法，提高信噪比，并使用光谱分辨率更高的光谱仪再进行实验，同时通过减小视场尺寸和增加测试数据点，更加准确地给出不同温度下最高峰的波长位置。期望同时获得 R 支的光谱数据，通过 P 支和 R 支最高峰共同确定流场温度，在此基础上建立一套通过测量最强峰位置确定高温气体温度的光谱测温方法。

参考文献

[1] 李桂春. **气动光学** [M]. 北京：国防工业出版社，2006.

[2] 江涛. 时间、距离、速度、红移基本物理概念的演变简史 [J]. **天文学报**，2004，**45**(3)：288-300.

[3] 陈扬骎，杨晓华. **激光光谱测量技术** [M]. 上海：华东师范大学出版社，2006.

[4] 朱德忠. **热物理激光测试技术** [M]. 北京：科学出版社，1990.

[5] 辛仁轩. **等离子体发射光谱分析**[M]. 北京：化学工业出版社，2011.

[6] Griem H R. Plasma Spectroscopy [M]. New York：McGraw-Hill Book Company，1964.

[7] 刘初平. **气动热与热防护试验热流测量** [M]. 北京：国防工业出版社，2013.

[8] 朱麟章. **高温测量原理与应用** [M]. 北京：科学出版社，1991.

[9] 张军，王国林，马昊军，等. 高温二氧化碳气体红外辐射实验研究 [J]. **光谱学与光谱分析**，2014，**34**(12)：3169-3173.

[10] 项志遴，俞昌旋. 高温等离子体诊断 [M]. 上海：上海科学技术出版社，1982.

[11] 马税良，高洪明，张广军，等. 阿贝尔逆变换数据处理算法在电弧诊断中的应用 [J]. **光学学报**，2007，**27**(9)：1633-1638.

[12] Modest M F，Bharadwaj S P. Medium Resolution Transmission Measurements of CO_2 at High Temperature [J]. *Journal of Quantitative Spectroscopy & Radiative Transfer*，2002，**73**：329-338.

[13] Sudarshan P. Bharadwaj，Michael F. Modest. Medium Resolution Transmission Measurements of CO_2 at High Temperature-an Update [J]. *Journal of Quantitative Spectroscopy & Radiative Transfer* 2007，**103**(1)：146-155.

[14] Tashkun S A，Perevalov V I，Teffo J L，et al. CDSD-1000，the High-temperature Carbon Dioxide Spectroscopic Databank [J]. *Journal of Quantitative Spectroscopy & Radiative Transfer*，2003，**82**(1)：165-196.

[15] 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.

[16] G. 赫兹堡. **分子光谱与分子结构 第二卷：多原子分子的红外光谱与喇曼光谱** [M]. 科学出版社，1986.

[17] Rothman L S，Rinsland C P，Goldman A，et al. The HITRAN Molecular Spectroscopic Database and HAWKS（HITRAN Atmospheric Workstation：1996 edition）[J]. *Journal of Quantitative Spectroscopy & Radiative Transfer*，1998；**60**(5)：665-710.

[18] Packan D，Laux C O，Gessman R J. Measurement and Modeling of OH，NO and CO_2 Infrared Radiation at 3400 K [J]. *Journal of Thermophysics and Heat Transfer*，2003，**17**(4)：450-456.