

太赫兹波段火焰碳黑的光学特性研究

刘冬, 严建华*, 王飞, 黄群星, 池涌, 岑可法

浙江大学能源清洁利用国家重点实验室, 浙江 杭州 310027

摘要 火焰碳黑是碳氢燃料不完全燃烧的重要固体产物, 对于一些污染物的生成具有重要影响, 其光学特性是光学燃烧诊断的基础。利用太赫兹时域光谱技术研究了 0.2~1.6 THz 火焰碳黑的光学特性, 通过傅里叶变换得到了碳黑的频域光谱, 利用定点迭代法获得了太赫兹波段火焰碳黑的复折射率, 把太赫兹波段的复折射率与热辐射波段的复折射率进行了比较, 此外还对比了两种光学参数提取方法所得到的结果, 结果表明, 碳黑在太赫兹波段的吸收性较强, 其折射率在太赫兹波段与在热辐射波段的差别不是很大, 而吸收率在热辐射波段变化更大一些, 两种参数提取方法得到的复折射率差别不是很大, 研究结果可为太赫兹波技术应用于光学燃烧诊断提供基础性数据, 扩展了光学燃烧诊断应用的范围。

关键词 太赫兹波; 碳黑; 复折射率; 光学燃烧诊断

中图分类号: O434 **文献标识码**: A **DOI**: 10.3964/j.issn.1000-0593(2009)12-3185-05

引言

火焰碳黑是许多燃料燃烧过程中的重要固体产物, 对于一些污染物的生成具有重要的影响, 也是光学燃烧诊断中需要深入研究的一种物质, 文献[1, 2]详细地综述了碳黑在煤燃烧系统和柴油机中的性质和光学诊断的方法。碳黑的重要光学参数复折射率是光学诊断和计算的基础性数据, 对其研究通常集中在可见光和近中红外波段(属于热辐射波段), 文献[3]较为详细地总结了碳黑在热辐射波段的光学性质, 而在远红外波段对火焰碳黑的光学性质研究比较少。太赫兹(THz)波在电磁波谱中位于微波和红外之间, 属于远红外波段, 虽然傅里叶变换红外光谱也是中远红外波段的光谱技术, 但在太赫兹波时域光谱中测量的物理量是太赫兹波脉冲的电场, 其中包含振幅和相位的信息, 太赫兹波时域光谱可以直接获得样品的折射率, 而傅里叶变换红外光谱与其他传统光谱一样, 只能测量振幅的信息, 需要进行克拉默斯-克勒尼希变换才能够获得物体的折射率^[4], 因此太赫兹波时域光谱在测量物质的复折射率上具有简便的优势。

THz 检测技术不会破坏被检测样品, 可以做到无损检测, 还可以进行物质辨识, 应用到了许多领域, 如晶体检测, 药品和有机化合物检测^[5], 生物分子检测^[6-8], 食品检测, 农

药检测, 危险物检测等。

Bassi 等^[9]利用太赫兹波技术研究了碳黑火焰, 并表明太赫兹波技术可能应用于危险环境的火焰燃烧诊断上; Cheville 等^[10]研究了燃烧火焰的太赫兹时域光谱特性, 并获得了火焰温度。本文利用太赫兹时域光谱技术, 研究了 0.2~1.6 THz 波段碳黑的光学特性, 通过傅里叶变换得到了碳黑的频域光谱, 利用定点迭代法得到了其复折射率, 把太赫兹波段的复折射率与热辐射波段的复折射率进行了比较, 此外还对比了两种光学参数提取方法所得到的结果, 为太赫兹波技术应用于光学燃烧诊断方面提供了基础性数据, 扩展了光学燃烧诊断应用的范围。

1 实验部分

1.1 实验样品及制备

蜡烛火焰可以得到较多的烟黑, 在大气环境下也通常容易得到, 一些国外学者在太赫兹波段对火焰的研究较多地使用蜡烛火焰^[9], 因此本文研究所使用的碳黑是蜡烛火焰燃烧产生的碳黑。

对收集到的碳黑进行干燥之后用 25MP 的压力压成直径为 13 mm, 厚度约为 0.18 mm 左右的圆盘形薄片。文献[11]发现聚乙烯-碳黑复合材料的吸收性随着碳黑含量的增加而

收稿日期: 2008-12-02, 修订日期: 2009-03-06

基金项目: 国家自然科学基金重点项目(60534030), 浙江省自然科学基金项目(Y107387), “高等学校学科创新引智计划”项目(B08026)和“863”重点课题子课题(2007AA061302-3)资助

作者简介: 刘冬, 1982年生, 浙江大学热能工程研究所博士生 e-mail: liudong@zju.edu.cn

*通讯联系人 e-mail: yanjh@cmeec.zju.edu.cn

显著增强，本实验中也发现，碳黑对太赫兹波具有较强的吸收性，如果碳黑薄片的厚度太大，太赫兹波将很难穿透，因此这里为了得到碳黑的光学特性，采用了较薄的全碳黑薄片。

1.2 实验装置

实验是在浙江大学信息学院太赫兹波研究中心的 THz 时域光谱装置上进行的，实验装置示意图如图 1 所示，飞秒激光脉冲的中心波长为 800 nm，脉宽 < 100 fs，重复频率 80 MHz，输出功率 960 mW。工作原理已在文献[7]上详细讨论过，实验在室温(约 294 K)下进行，为了减少水分对 THz 波的吸收并提高信噪比，将 THz 光路罩在充有 N₂ 的箱体内，箱体的相对湿度约为 4.0%，THz 波系统的操作是基于 Labview 的 THz 控制软件的。

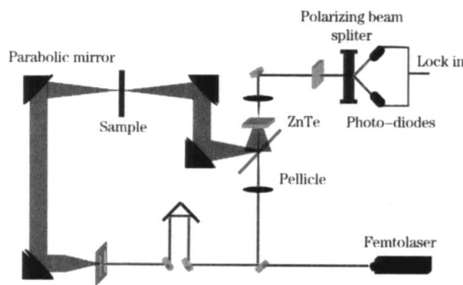


Fig 1 The schematic setup of the THz time-domain spectroscopy

2 数据处理方法

随频率变化的物质 *a* 的复折射率 $\tilde{n}_a = n_a - i a$ 是研究电磁波在介质中传播的最基本参数，其中，*n_a* 是折射率，它决定着材料内部波传播的速度，*a* 是吸收率，它决定着材料内部波的衰减。

本实验根据 Withayachumnankul 等^[12] 提出的定点迭代法对碳黑样品进行复折射率的参数提取，方法简述如下：设 $E_{sample}(\omega)$ 和 $E_{ref}(\omega)$ 分别为样品信号(经过样品)和参考信号(不经过样品)，则样品的传递函数可以表示为^[12]

$$H(\omega) = \frac{E_{sample}(\omega)}{E_{ref}(\omega)} = \frac{4\tilde{n}_{sample}\tilde{n}_{air}}{(\tilde{n}_{sample} + \tilde{n}_{air})^2} \cdot \exp\left[-i(\tilde{n}_{sample} - \tilde{n}_{air})\frac{L}{c}\right] \cdot FP(\omega) \quad (1)$$

$FP(\omega)$ 代表 Fabry-Pérot 效应

$$FP(\omega) = \sum_{k=0}^{\infty} \{r_{sample,air}^2 \cdot p_{sample}^2(\omega, L)\}^k = \frac{1}{1 - \left(\frac{\tilde{n}_{sample} - \tilde{n}_{air}}{\tilde{n}_{sample} + \tilde{n}_{air}}\right)^2 \cdot \exp\left[-2i\tilde{n}_{sample}\frac{L}{c}\right]} \quad (2)$$

其中， $r_{a,b} = \frac{\tilde{n}_a - \tilde{n}_b}{\tilde{n}_a + \tilde{n}_b}$ 是介质 *a* 和 *b* 交界处的反射系数， $p_a(\omega, L) = \exp\left[-i\tilde{n}_a\frac{L}{c}\right]$ 是在介质 *a* 中长度 *L* 的衰减因子， $\tilde{n}_a = n_a - i a$ 是随频率变化的介质 *a* 的复折射率，其中，*n_a* 是折射率，*a* 是吸收率。

消掉 $FP(\omega)$ 之后可以得到

$$H_{meas}(\omega) = \frac{4\tilde{n}_{sample}\tilde{n}_{air}}{(\tilde{n}_{sample} + \tilde{n}_{air})^2} \cdot \exp\left[-i(\tilde{n}_{sample} - \tilde{n}_{air})\frac{L}{c}\right] \quad (3)$$

可以得到定点迭代利用的两个式子^[12]

$$n_{sample} = g_1(n_{sample}, a_{sample}) = -\frac{c}{L} \left\{ \arg[H_{meas}(\omega)] - \arg\left[\frac{4\tilde{n}_{sample}\tilde{n}_{air}}{(\tilde{n}_{sample} + \tilde{n}_{air})^2}\right] \right\} + \tilde{n}_{air} \quad (4)$$

$$a_{sample} = g_2(n_{sample}, a_{sample}) = -\frac{c}{L} \left\{ \ln|H_{meas}(\omega)| - \ln\left|\frac{4\tilde{n}_{sample}\tilde{n}_{air}}{(\tilde{n}_{sample} + \tilde{n}_{air})^2}\right| \right\} \quad (5)$$

定点迭代收敛的条件^[12]

$$\frac{L}{c} > 0.4024 \quad (6)$$

本文研究的太赫兹波段为 0.2 ~ 1.6 THz，根据(6)式得到了 0.2 ~ 1.6 THz 波段样品厚度适用范围，如图 2 所示，因此本实验中使用的样品厚度符合定点迭代收敛的条件式(6)。

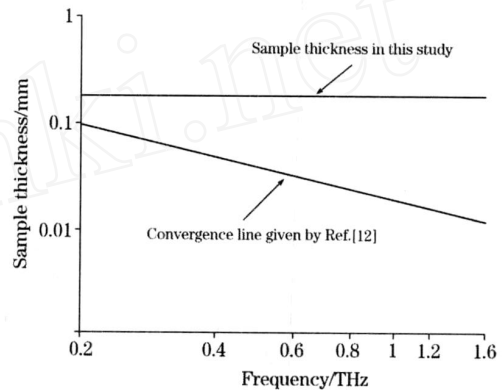


Fig 2 The sample thickness application range for convergence of iteration method

3 结果与讨论

太赫兹的参考波形和通过样品的波形如图 3 所示，从中可以看出，样品波形对于参考波形来说具有时间延迟，这是由 THz 波在样品中的折射率大于在空气中的折射率所致。

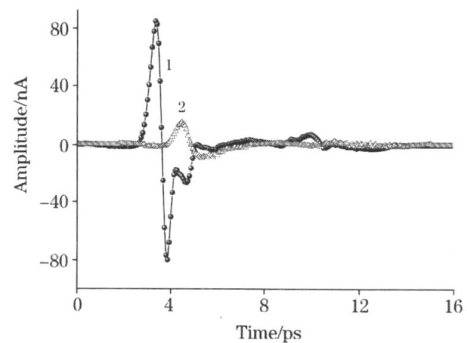


Fig 3 The time-domain spectra of reference and sample
1: Reference; 2: Sample

通过傅里叶变换,可以得到参考和样品的频域光谱,如图 4 所示。

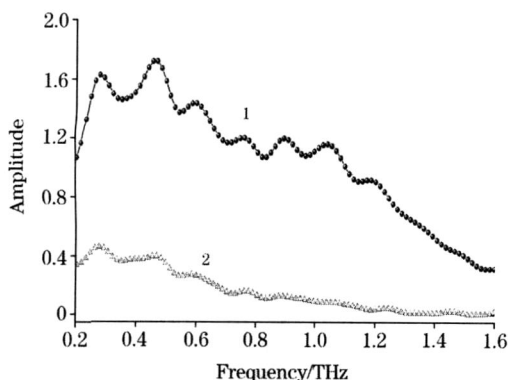


Fig 4 The frequency-domain spectra of reference and sample
1: Reference; 2: Sample

考虑 Fabry-Pérot 效应,使用第二部分介绍的定点迭代方法对碳黑样品在 0.2~1.6 THz 波段内的复折射率进行了参数提取,图 5 所示为碳黑的折射率,图 6 为碳黑的吸收率,可以看出,碳黑对太赫兹波的吸收作用较强,原因分析可能为碳黑中导电载流子对太赫兹波电场能量的吸收^[11]。

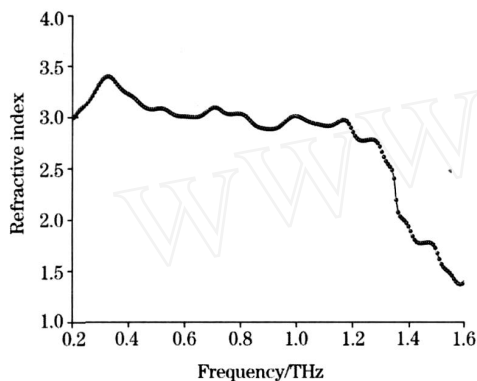


Fig. 5 The refractive index of the soot

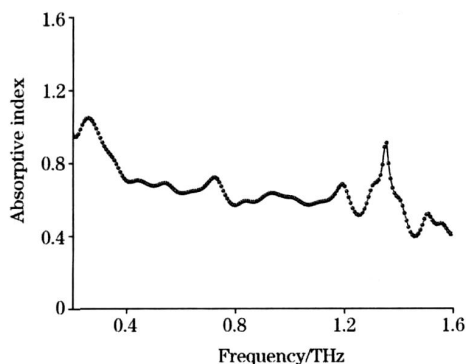


Fig. 6 The absorptive index of the soot

为了便于与可见光及近中红外波段的复折射率进行比较,把图 5 和图 6 转换成复折射率随波长的变化,对应波长范围取为 200~1 400 μm,如图 7 所示,可以看出,折射率的

范围约为 1.70~3.40,吸收率的范围约为 0.40~1.05。文献 [3]中总结了碳黑在 0.3~20 μm 热辐射波段范围内的复折射率,如图 8 所示。Lee, Tien 和 Dalzell, Sarofirm 的研究结果比较相近,取他们得到的复折射率作为比较对象,折射率的范围大致为 1.50~3.90,吸收率的范围大致为 0.50~2.80。由此看见,在比较的两个波长范围内,折射率差别不是很大,而在 0.3~20 μm 波长范围内,吸收率变化较大,在 200~1 400 μm 波长范围内,吸收率变化较为平缓一些。

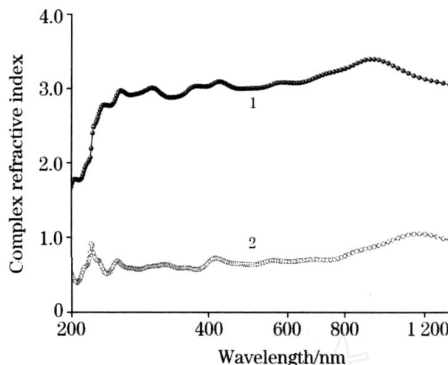


Fig. 7 The variation of the complex refractive index with the wavelength
1: Refractive index; 2: Absorptive index

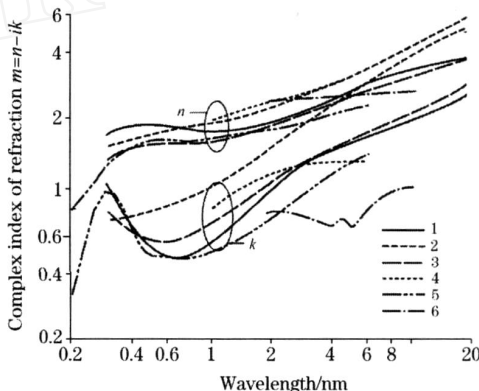


Fig. 8 Complex refractive index of soot for different studies

- 1: Lee and Tien (polystyrene and Plexiglas soot);
- 2: Stull and Plass (amorphous soot);
- 3: Dalzell and Sarofirm (propane soot);
- 4: Howarth and coworkers (pyrographite at 300 K);
- 5: Chang and Charalampopoulos (propane soot);
- 6: Felske and coworkers (propane soot)^[3]

常用的提取复折射率计算的公式^[5-7]

$$n(\lambda) = \phi(\lambda) \frac{c}{d} + 1 \tag{7}$$

$$\phi(\lambda) = \ln \left[\frac{4n(\lambda)}{(\lambda)^2 [n(\lambda) + 1]^2} \right] \frac{c}{d} \tag{8}$$

其中, $\phi(\lambda)$ 为两信号的相位差, (λ) 为两信号的幅幅比。

把使用定点迭代法所计算的结果与(7)和(8)式所计算的结果进行了对比,如图 9 和图 10 所示,发现差别并不是很

大,文献中(7)和(8)式一般用于厚度为 1 mm 左右的样品,但样品的吸收性较弱,而本实验中的样品厚度较薄,但其吸收性较强,可能因此使用两种方法计算得到的结果差别不是很大。

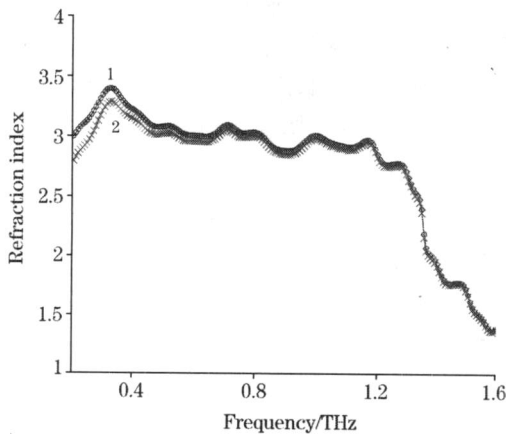


Fig 9 Comparison of the refractive index between two parameter extraction methods

1: Iteration method; 2: Noniteration method

4 结 论

利用太赫兹时域光谱技术研究了 0.2 ~ 1.6 THz 火焰碳

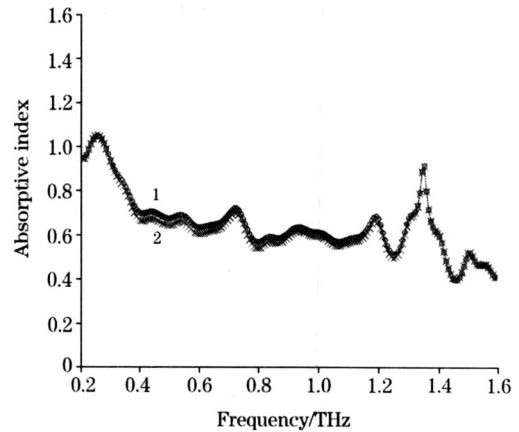


Fig 10 Comparison of the absorptive index between two parameter extraction methods

1: Iteration method; 2: Noniteration method

黑的特性,通过傅里叶变换得到了碳黑频域光谱,利用定点迭代法获得了太赫兹波段火焰碳黑的复折射率,发现碳黑在太赫兹波段的吸收性较强,其折射率在太赫兹波段与在热辐射波段的差别不是很大,而吸收率在热辐射波段变化更大一些,此外比较了两种参数提取方法得到的复折射率,结果差别不是很大。本文的研究结果可为太赫兹波技术应用于光学燃烧诊断提供基础性数据,扩展了光学燃烧诊断应用的范围。

参 考 文 献

- [1] Thomas H F, Ma J, James R R, et al. Progress in Energy Comhust. Sci., 1997, 23: 283.
- [2] Zhao H, Ladommatos N. Progress in Energy Comhust. Sci., 1998, 24: 221.
- [3] Modest M F. Radiative Heat Transfer. New York: McGraw-Hill, 1993.
- [4] XU Jing-zhou, ZHANG Xi-cheng(许景周,张希成). Terahertz Science Technology and Applications(太赫兹科学技术和应用). Beijing: Peking University Press(北京:北京大学出版社), 2007.
- [5] ZENG Xiao-ni, WANG Wei-ning(曾小妮,王卫宁). Chemistry Bulletin(化学通报), 2007, 70(10): 777.
- [6] YUE Wei-wei, WANG Wei-ning, ZHAO Guo-zhong, et al(岳伟伟,王卫宁,赵国忠,等). Acta Phys. Sin. (物理学报), 2005, 54(7): 3094.
- [7] YAN Zhi-gang, HOU Di-bo, CAO Bing-hua, et al(颜志刚,侯迪波,曹丙花,等). Journal of Infrared and Millimeter Waves(红外与毫米波学报), 2008, 27(5): 326.
- [8] MA Xiao-qing, ZHAO Hong-wei, DAI Bin, et al(马晓菁,赵红卫,代斌,等). Spectroscopy and Spectral Analysis(光谱学与光谱分析), 2008, 28(10): 2237.
- [9] Bassi J, Naftaly M, Miles B, et al. Flow Measurement and Instrumentation, 2005, 16: 341.
- [10] Cheville R A, Grischkowsky D. Optics Letters, 1995, 20(15): 1646.
- [11] SONG Yufeng, ZHU Zhi-yong, JI Te, et al(宋玉峰,朱智勇,吉特,等). Acta Physico-Chemica Sinica(物理化学学报), 2007, 23(2): 177.
- [12] Withayachumnankul W, Ferguson B, Rainsford T, et al. Proc. of SPIE, 2005, 5840: 221.

Study on the Optical Properties of Flame Soot in the Terahertz Spectra Domain

LIU Dong, YAN Jian-hua*, WANG Fei, HUANG Qur-xing, CHI Yong, CEN Ke-fa

State Key Laboratory of Clean Energy Utilization, Zhejiang University, Hangzhou 310027, China

Abstract Flame soot is an import product as a result of incomplete combustion of hydrocarbon fuels, and has important effect on the generation of some pollutant. The optical properties of the soot are the base for the optical combustion diagnostics. Terahertz time-domain spectroscopy technique was used to study the optical properties of the soot within 0.2-1.6 THz and the frequency-domain spectra were obtained through Fourier transform. The complex refractive index of the soot was deduced by the fixed-point iteration. The comparison of the complex refractive index between terahertz spectra domain and thermal radiation spectra domain was conducted and two methods of extracting the parameters were also compared. The results indicated that the soot has strong absorption in the studied spectra and the difference in the refractive index between the two spectra domains was not obvious, but the absorptive index variation in the thermal radiation spectra domain was larger. The difference between the two parameter extraction methods was not significant. The deduced results can provide the optical data of soot for the application of terahertz time-domain spectroscopy technique to the optical combustion diagnostics, and extend the optical combustion diagnostics application area.

Keywords Terahertz wave; Soot; Complex refractive index; Optical combustion diagnostics

(Received Dec. 2, 2008; accepted Mar. 6, 2009)

* Corresponding author

《光谱学与光谱分析》对来稿英文摘要的要求

来稿英文摘要不符合下列要求者, 本刊要求作者重写, 这可能要推迟论文发表的时间。

1. 请用符合语法的英文, 要求言简意明、确切地论述文章的主要内容, 突出创新之处。
2. 应拥有与论文同等量的主要信息, 包括四个要素, 即研究目的、方法、结果、结论。其中后两个要素最重要。有时一个句子即可包含前两个要素, 例如“用某种改进的 ICP-AES 测量了鱼池水样的痕量铅”。但有些情况下, 英文摘要可包括研究工作的主要对象和范围, 以及具有情报价值的其他重要信息。在结果部分最好有定量数据, 如检测限、相对标准偏差等; 结论部分最好指出方法或结果的优点和意义。
3. 句型力求简单, 尽量采用被动式, 通常应有 2000 个印刷字符, 300 个英文单词为宜, 不能太短; 也不要太长。用 A4 复印纸单面隔行打印。
4. 摘要不应有引言中出现的内容, 换言之, 摘要中必须写进的内容应尽量避免在引言中出现。摘要也不要对论文内容作解释和评论, 不得简单重复题名中已有的信息; 不用非公知公用的符号和术语; 不用引文, 除非该论文证实或否定了他人已发表的论文。缩略语、略称、代号, 除相邻专业的读者也能清楚地理解外, 在首次出现时必须加以说明, 例如用括号写出全称。