

# 固体化学反应的光声模型

沈瑞琪 孙同举 戴实之

(南京理工大学化工学院, 南京 210094)

**提要** 建立了含固相化学反应的光声模型. 通过对模型的数值模拟和对不锈钢、过氯酸铵复合材料样品的光声测试验证了该模型能较好地描述由激光引发的化学反应的光声效应。

**关键词** 光声模型, 固相化学反应, 激光化学

## 1 引言

利用激光与固体作用形成的声波和固体发生化学反应导致的声波可以研究固体中的化学反应过程<sup>[1,2]</sup>, 其中激光不仅用于激发声波, 也用于引发化学反应。目前的固体光声模型, 如著名的 G-R 模型<sup>[3]</sup>, 不考虑光对化学反应的引发过程以及化学反应对声波的贡献。当利用光声技术研究脉冲激光引燃、引爆含能材料的化学反应过程时, 现有的模型不能描述伴随化学反应的光声波。为了弥补现有的模型的不足, 本文将在 G-R 模型的基础上考虑到化学反应对声波的贡献, 建立单次脉冲的固相化学反应的光声模型。

## 2 模型的建立

当光脉冲作用于样品表面时, 由于光的加热作用, 在样品中和与之接触的空气介质中会产生声波。如果光脉冲的能量足够大时, 在样品的表面和亚表面处会发生相变和化学反应, 这些变化也会对声波有所贡献。根据光对固体的作用过程, 对具有化学反应的固体光声模型进行如下假设。1) 与固体作用的光束不仅使固体发热, 也会在固体中引发化学反应; 2) 固体与气体介质之间存在热传导过程和物质运输过程, 这些过程引起气体扰动, 即形成声波; 3) 气体介质中不存在热源; 4) 固体在加热过程和化学反应过程中的热物性参数不随时间变化; 5) 声波衰减由光声腔体的能量损失所致。

固体光声模型各组成单元的组合结构如图 1 所示。

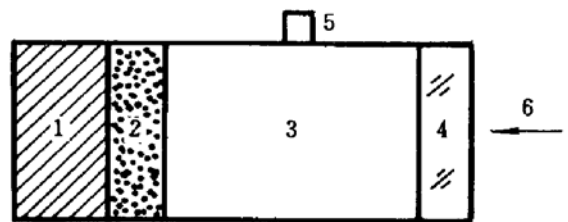


Fig. 1 Structural scheme of the photoacoustic cell

1: background; 2: sample; 3: gas room; 4: window;

5: microphone; 6: light beam

固体光声一维模型的数学表达由下列方程描述

$$\text{背衬} \quad \frac{\partial T}{\partial t} = \alpha_b \frac{\partial^2 T}{\partial x^2} + H_1 \quad (1)$$

$$\text{样品} \quad \frac{\partial T}{\partial t} = \alpha_s \frac{\partial^2 T}{\partial x^2} + \frac{\alpha_s}{\lambda_s} (H_1 + H_2) \quad (2)$$

$$\text{气体} \quad \frac{\partial V}{\partial t} + \frac{\partial F}{\partial x} = H \quad (3)$$

气体状态方程

$$P = \rho_g RT \quad \text{或} \quad e = \frac{RT}{\gamma_g - 1} \quad (4)$$

方程(3)中

$$V = \begin{bmatrix} M \\ U \\ E \end{bmatrix} \quad (5)$$

$$F = \begin{bmatrix} U \\ U^2/M + P \\ (U/M)(E + P) \end{bmatrix} \quad (6)$$

$$H = \begin{bmatrix} g_1 \\ g_2 \\ g_3 \end{bmatrix} \quad (7)$$

其中  $E = \rho_g(e + u^2/2)$ ,  $M = \rho_g$ ,  $U = \rho_g u$ ,  $g_1 = \dot{M}$ ,  $g_2 = 0$ ,  $g_3 = \lambda_g(\partial^2 T/\partial x^2) - A_c h_c(T - T_0)$ 。

在以上各方程中,下标  $b, s$  和  $g$  分别代表背衬、样品和气体介质。 $\alpha$  和  $\lambda$  代表热扩散系数和热传导系数,  $u$  为气体质点的速度,  $H_1$  和  $H_2$  为吸光的热功率密度和化学反应形成的热功率密度,  $A_c$  和  $h_c$  为光声腔的单位体积气室的热损失面积 ( $\text{cm}^2/\text{cm}^3$ ) 和热损失常数 ( $\text{J}/\text{cm}^2/\text{k}/\text{s}$ ),  $\dot{M}$  为化学反应和变相的质量速率。

下面列出的是辅助方程。吸收光能形成的热功率密度

$$H_1(x, t) = (1 - \text{ref}) \eta \beta I \cdot e^{-\beta x} \phi(t) \quad (8)$$

其中,  $\beta$  为光吸收系数 ( $1/\text{cm}$ ),  $\eta$  为光热转换率,  $\text{ref}$  为样品的光反射系数,  $\phi(t)$  为光脉冲形状函数,  $\phi(t) \in [0, 1]$ 。

光强

$$I = I_0 \phi(t) \quad (9)$$

当光脉冲为矩形脉冲时

$$I = \frac{E_i}{S \tau}, \quad t \in [0, \tau] \quad (10)$$

其中  $E_i$  为光脉冲能量,  $S$  为光斑面积,  $\tau$  为脉宽。

相变和化学反应的热功率密度

$$H_2(x, t) = \sum_{i=1}^n q_i \dot{m}_i, \quad T \geq T_i \quad (11)$$

其中  $\dot{m}_i$ ,  $q_i$  和  $T_i$  分别为相变或化学反应  $i$  的质量速率、热效应和反应起始温度。

当  $T \geq T_i$  和  $0 < f_i < 1$  时。相变的质量速率

$$\dot{m} = c_i \quad (12)$$

$$\frac{df_i}{dt} = - \frac{\dot{m}_i}{\rho_s} \quad (13)$$

其中,  $c_i$  和  $f_i$  分别为相变  $i$  的质量速率和相变的质量分数。

假设化学反应的速率符合 Arrhenius 方程, 则化学反应的质量速率

$$\dot{m}_i = - \rho_s \frac{df_i}{dt} \quad (14)$$

$$\frac{df_i}{dt} = - (1 - f_i) A_i \exp\left(- \frac{E_a}{RT}\right) \quad (15)$$

其中,  $f_i$ ,  $A_i$  和  $E_a$  分别代表了生成物的质量分数、反应的频率因子和活化能。从样品流入气室中的气流流速

$$U_{\text{star}} = \dot{m}_g / \rho_g \quad (16)$$

本文建立的固体光声模型与 G-R 模型有许多不同之处。G-R 模型中光为正弦调制的单色光, 光热是唯一的声激发能源, 空气介质与样品之间只存在热传导过程, 而且不考虑空气介质中的气体流动。本文建立的模型中光为单次光脉冲, 光热、相变热和化学反应热均为声激发能源, 在空气介质与样品之间存在热传导过程和物质输运过程, 而且在空气介质中存在不定常流, 因此, 本文建立的模型不论是方程组形式还是方程解的方法都比 G-R 模型的复杂。

### 3 数值模拟

热传导方程可以用向前差分方程来计算。

$$\frac{\partial T}{\partial t} = \alpha \frac{\partial^2 T}{\partial x^2} + G(x, t) \quad (17)$$

$$T_j^{n+1} = (1 - 2r)T_j^n + r(T_{j+1}^n + T_{j-1}^n) + \Delta t \cdot G_j^n \quad (18)$$

$$r = \alpha \frac{\Delta t}{(\Delta x)^2} \quad (19)$$

差分方程的稳定条件为  $0 < r \leq 1/2$ 。

气体的偏微分方程组, 方程(3) 可以由近似的一步差分方程<sup>[4]</sup>来计算

$$V_j^{n+1} = V_j^n - \frac{\xi}{2}(F_{j+1}^n - F_{j-1}^n) + \Delta t \cdot H_j^n + \frac{\xi^2}{2}(H_{j+1/2}^n + H_{j-1/2}^n) \quad (20)$$

$$H_{j+1/2}^n = (a^2)_{j+1/2}^n (F_{j+1}^n - F_j^n) \quad (21)$$

$$H_{j-1/2}^n = (a^2)_{j-1/2}^n (F_j^n - F_{j-1}^n) \quad (22)$$

$$(a^2)_{j\pm 1/2}^n = \frac{1}{2} [(a^2)_{j\pm 1}^n + (a^2)_j^n] \quad (23)$$

其中

$$\xi = \Delta t / \Delta x \quad (24)$$

$$a = \sqrt{\gamma RT} + |u| \quad (25)$$

式中,  $j$  和  $n$  分别为  $x \sim t$  空间上的格点。

$n + 1$  步的时间步长可以由稳定条件, 即 Courant-Friedrichs-Levy 临界条件确定。

$$\Delta t_{n+1} = \frac{1}{\text{Max}\{a \sqrt{1/(\Delta x)^2}\}_j} \quad (26)$$

在背衬、样品和气体介质之间的界面上,温度和热传导均连续。样品与气体介质、气体介质与透窗之间的界面可以假设为固壁,但是样品与气体介质的界面具有渗透性, $U_{in} = -U_{out} + U_{star}$ ,而气体介质与透窗的界面不可渗透, $U_{in} = -U_{out}$ ,其中  $U_{in}$  和  $U_{out}$  分别为流入和流出界面的气流速度。

固相化学反应的一维光声模型已被编成名为 PAMC- II 的编码。

下面利用 PAMC- II 编码对无化学反应和有化学反应的光声波进行数值模拟,数值模拟的基本输入参数如下所列。

背衬:  $\rho_b = 1.7 \text{ g/cm}$ ,  $C_b = 1.46 \text{ J/(g} \cdot \text{deg)}$ ,  $\lambda_b = 0.0036 \text{ W/(cm} \cdot \text{deg)}$ ,  $ref = 0$ ,  $\eta = 100\%$ ,  $\beta = 15 \text{ cm}^{-1}$ 。

样品:  $\rho_s = 1.7 \text{ g/cm}$ ,  $C_s = 1.46 \text{ J/(g} \cdot \text{deg)}$ ,  $\lambda_s = 0.0036 \text{ W/(cm} \cdot \text{deg)}$ ,  $ref = 10\%$ ,  $\eta = 100\%$ ,  $\beta = 15 \text{ cm}^{-1}$ 。

气体介质:  $\rho_g = 1.177 \times 10^{-3} \text{ g/cm}$ ,  $C_{vg} = 0.7136 \text{ J/(g} \cdot \text{deg)}$ ,  $\lambda_g = 2.61 \times 10^{-4} \text{ W/(cm} \cdot \text{deg)}$ ,  $\gamma = 1.40$ ,  $R = 0.2868 \text{ J/(g} \cdot \text{deg)}$ 。

光声腔参数: 直径 = 1 cm, 长度 = 1 cm,  $h = 0.15 \text{ W/(cm}^2 \cdot \text{deg)}$

光脉冲: 矩形光脉冲,  $\tau = 100 \mu\text{s}$ , 光斑直径为 1 mm, 样品厚度为 1 mm, 背衬厚度为 4 mm。

利用 PAMC- II 编码对无化学反应的光声波,有化学反应而无气体生成的光声波以及有化学反应并且有气体生成的光声波进行数值模拟,其模拟结果分别示于图 2、图 3、图 4。

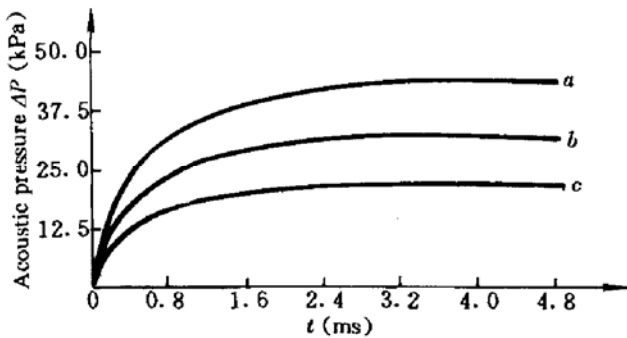


Fig. 2 Photoacoustic waves without chemical reaction at different light energies. *a*: 0.4 J, *b*: 0.3 J and *c*: 0.2 J

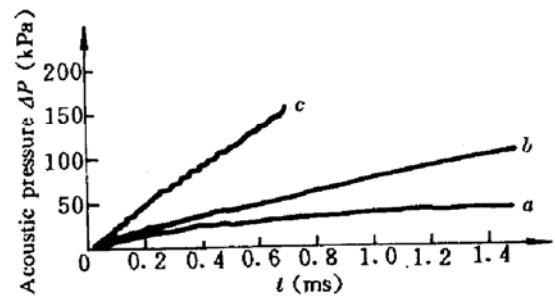


Fig. 3 Photoacoustic waves of chemical reaction without gas products. The light energy is 0.4 J, and the activation energy is  $9 \times 10^4 \text{ J/mol}$ . The reaction heat is  $3 \times 10^5 \text{ J/kg}$ , and the frequency factors are: *a*:  $1 \times 10^{15}$ , *b*:  $1 \times 10^{18}$ , *c*:  $1 \times 10^{19}$

数值模拟的结果表明样品受光激发导致的放热化学反应增强了光声波的强度,而且光声波强度达到最大值时所需的时间也比无化学反应的长得多。样品发生化学反应时无气体生成和有气体生成的差异在于气体的生成将有效地增强光声波的强度。

当样品的化学反应较弱时,气体介质中流场分布均匀,由此获得的光声波比较光滑,当化学反应较强时,在光声腔内形成较强的声扰动,由于声波在腔内的反射,由此获得的光声波比较粗糙。

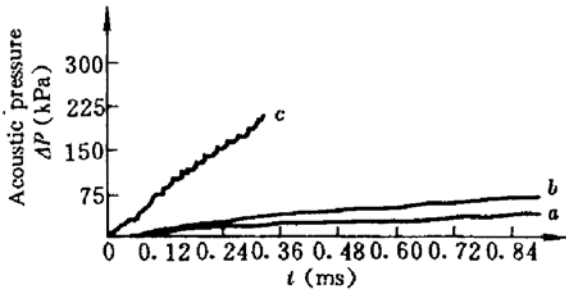


Fig. 4 Photoacoustic waves of chemical reaction with gas products. The light energy is  $9 \times 10^4$  J/mol, the reaction heat is  $3 \times 10^6$  J/kg, and the frequency factors are: a:  $1 \times 10^{10}$ , b:  $1 \times 10^{11}$ , c:  $1 \times 10^{12}$

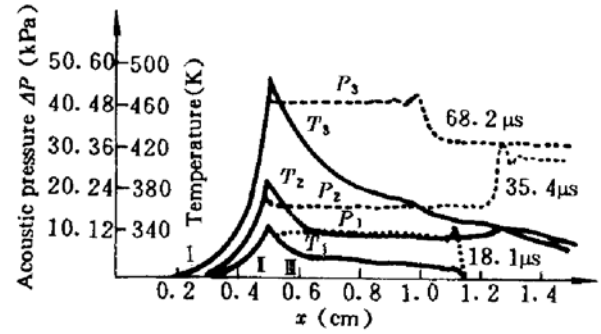


Fig. 5 Distribution of the flow field in the photoacoustic cell as a strong chemical reaction with gaseous products happens in the sample. The light energy is 0.4 J, the activation energy is  $9 \times 10^4$  J/mol, the reaction heat is  $3 \times 10^6$  J/kg, and the frequency factor is  $1 \times 10^{12}$ . I: background, II: sample and III: gas

### 4 光声波检测

利用动态光声检测系统<sup>[1]</sup>对不能发生化学反应的不锈钢试样和能发生化学反应的过氯酸铵复合材料试样进行测试。光源为自由振荡的 Nd:YAG 激光器,作用到试样上的能量从 0~0.306 J 可调,光斑直径约为 0.77 mm。检测到的两种试样的光声波分别由图 6 和图 7 所示。

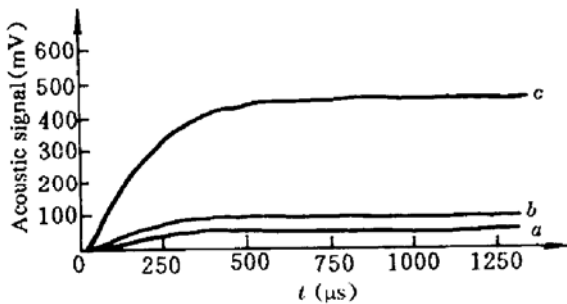


Fig. 6 Photoacoustic signals without chemical reaction of the stainless steel sample at the different laser energies. a: 46.6 mJ, b: 76.1 mJ and c: 123.4

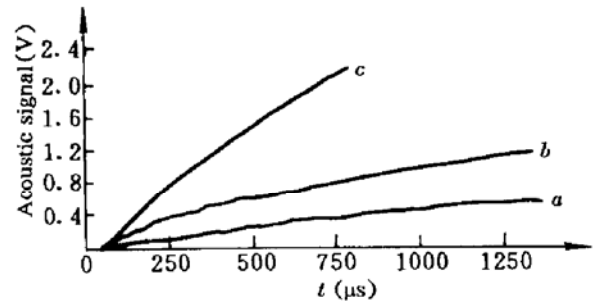


Fig. 7 Photoacoustic signals without chemical reaction of an aminoperchlorate/isocyanato-ester polymer composite material at the different energies. a: 46.6 mJ, b: 123.4 mJ and c: 0.306 J

不锈钢样品在激光作用下不发生相变和化学反应,它的光声信号与无相变和无化学反应的模拟光声波(见图 2)的特征一致。过氯酸铵复合材料在激光作用的光斑处形成黑色的化学反应斑,其光声信号与模拟的化学反应的光声波在特征上也是一致的。

### 参 考 文 献

- 1 沈瑞琪,叶迎华,戴实之. 光声检测叠氮化铅分解的化学反应过程. 应用激光, 1993, 13(6): 264
- 2 Shen R, Dai S, Ye Y.. Acoustic Effect and Its Modeling for Energetic Material Ignition by Laser. Proceedings of the 19th International Pyrotechnics Seminar, Christchurch, New Zealand, 1994
- 3 Rosenwaig A, Gersho A.. Theory of the Photoacoustic Effect with Solids. *J Appl. Phys.*, 1976, 47: 64
- 4 Van Leer B. The Following First-order Explicit Method. *J Comput Phys.*, 1969, 3: 473

## Photoacoustic Model of Solid Chemical Reaction

Shen Ruiqi Sun Tongju Dai Shizhi

(College of Chemical Engineering, Nanjing University of Science and Technology, Nanjing 210094)

**Abstract** A photoacoustic model for the solid phase chemical reaction was proposed. It was verified by simulation and the photoacoustic detection of two samples of the stainless steel and an amino-perchlorate composite material, indicating that the model can well describe the photoacoustic effect of the solid chemical reaction excited by laser.

**Key words** photoacoustic model, solid phase chemical reaction, laser chemistry

## '95 中国光学学会学术年会征稿简则

中国光学学会将于 1995 年 4 月在北京召开学术年会。本届年会征文内容如下：

### 1. 征文内容：

激光、红外、光学工程、信息光学、光学材料、基础光学、纤维光学、集成光学、颜色光学、薄膜光学、高速摄影与光子学、自适应光学、二元光学、微小光学、空间光学、遥感遥测、光谱学、光子测量、光学设计、医学光学、光电子技术等。

### 2. 重点范围

激光(包括：激光医学、激光加工)、红外、光学工程、信息光学、光学材料。

### 3. 征文要求

- (1) 特邀报告：提供全文和 200 字简明摘要，一式 2 份。
- (2) 普通论文：提供 800 字详细摘要和 200 字简明摘要，并附题目、作者、单位的英文名称，一式 2 份，摘要一般不含图表及参考文献。
- (3) 来稿请用标准稿纸书写，或用 B5 纸打印，文字请用正规简化汉字，字体工整，切勿潦草。对易混淆的英文、希文大小写字母，上下角标等应用铅笔注明。单位采用国际通用标准。
- (4) 来稿截止日期：1994 年 11 月 20 日(以邮戳为准)。
- (5) 经节目委员会组织专家评审录用的论文，会议将发录用通知和参加会议的通知。
- (6) 来稿请寄：上海市 800-211 信箱，《中国激光》编辑部 雷仕湛，邮政编码：201800。来稿请在信封上注明：“年会”字样。

电话：(021) 9529853

传真：(021) 9528885

中国光学学会  
1994 年 7 月 20 日