

适用于化学动力学研究的激光纹影系统

张朝选 陈 瑜 杨惠星 韩德刚

(北京大学 化学系, 北京 100871)

提 要

激光纹影技术特别适合检测激波后高温快速反应的速率。本文建立的激光纹影系统能很好地从事化学动力学研究。并对 Kiefer 的激光纹影系统进行了改进, 改进后的激光纹影系统测定结果稳定, 操作简便。

关键词: 激光纹影, 激波。

激光纹影技术是测定快速密度变化的最有力工具之一, 它具有高灵敏度、高时间分辨等特点^[1]。与激波管技术结合, 激光纹影技术特别适合于高温快速化学反应动力学的研究, 但这一领域目前在国内尚属空白。为了研究微秒时间范围的动力学行为, 作者建立了跟踪检测激波后化学反应速率的激光纹影系统, 此系统能很好地符合化学动力学的要求。

激光纹影技术自六十年代问世以来不断地得到改进, 发展到 Kiefer^[2]时期已相当完善。本文在 Kiefer^[2]的基础上, 又在实验装置及相应的校准方法作了进一步改进。改进后的激光纹影系统操作更简便、校准更准确、性能更稳定。

一、激波后化学反应速率与激光纹影信号的关系

激光纹影技术检测激波管轴向密度梯度引起的光束偏转角 θ ^[2]:

$$\theta = kw \frac{d\rho}{dx}, \quad (1)$$

式中 w 为激波管内径, k 为 Gladstone-Dale 常数。若激波后有一些化学反应发生, 则由化学反应产生的密度梯度与化学反应速率为^[2]

$$\frac{d\rho_2}{dx} = \frac{\rho_2 \sum_j \gamma_j (\Delta H_j - c_p T_2 \Delta N_j)}{\rho_1 u_1 [(\bar{c}_p T_2 / \bar{M}) - (\bar{c}_v u_2^2 / R)]}, \quad (2)$$

式中 γ_j 、 ΔH_j 、 ΔN_j 分别为反应 j 的反应速率、反应焓、计量系数差, ρ_1 、 ρ_2 分别为激波前、后的气体密度, u_1 为激波速度, u_2 为气体相对于激波头的流动速度, T_2 为激波后温度, \bar{c}_p 、 \bar{c}_v 分别为激波后气体的平均恒压摩尔热容、恒容摩尔热容, \bar{M} 为气体平均分子量, R 为理想气体常数。

可反应气体在体系中所占的摩尔分数一般都比较小(百分之几), 故可认为 k 、 \bar{c}_p 、 \bar{c}_v 及 \bar{M} 在反应过程中保持不变, 这在动力学研究中是允许的^[3]。这样在反应过程中, 激光纹影检测的光束偏转 θ 仅与反应速率有关, 由 θ 可直接得到反应速率, 进而可计算出各动力学参数。

二、激光纹影实验装置

实验光路如图 1 所示。波长 6328 \AA He-Ne 激光器^{*}，激波管由内径 42 mm 的紫铜管构成，高、低压段长度分别为 500、2000 mm，距管底 35 mm 处开出两个平行槽，槽上开出二条 $85 \times 5 \text{ mm}$ 的口，光学玻璃嵌于槽中。

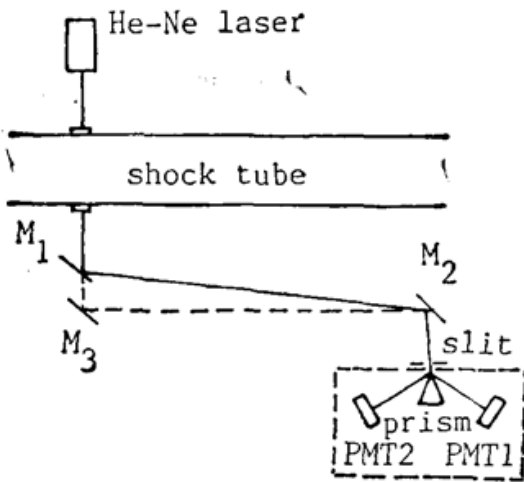


Fig. 1 Schematic diagram of the optical arrangement

光束穿过激波管后，经可旋转的反射镜 M_1 和固定反射镜 M_2 再由狭缝进入暗箱，光束在两腰边镀反射膜的三棱镜处被劈成两束光，分别由两个光电倍增管**接收，它们的输出信号被送往差分放大器，由 Tektronix 486 存储示波器记录差分信号。

在 Kiefer 的装置中^[1]，旋转 M_1 对光束偏转角进行校准，校准结束后再将 M_1 调至原角度，使差分输出为 0，由于很难将 M_1 调至原角度，为此作者对 Kiefer 的光路^[1]作了改进。引入固定反射镜 M_3 (图 1 中虚线表示改进的光路)，转镜 M_1 可平行地移离光路。校准时将 M_1 移入光路，使光束经 M_1 反射到达 M_2 ；测定激波管中的密度梯度时将 M_1 移离光路，使光束经 M_3 反射到达 M_2 。经过这样的改进装置操作简便，且校准结果稳定，这在后面的实验结果中得到证实。

三、输出信号的校准

示波器记录的输出信号是差分电压信号，其和光束偏转角度 θ 的比例关系由校准实验得到。因为对 Kiefer 的光路作了改进，其校准方法也必需作相应改进。首先说明校准的数学基础，然后叙述实验方法和校准结果。

光束经狭缝进入暗箱，如图 2 所示。 x 方向为光斑移动方向，在 y 方向狭缝只允许 $y_1 \sim y_2$ 间的光通过。在 $\theta = 0$ 时，三棱镜的棱(无导角，可近似认为没有宽度)在光斑坐标中的位置为 x_0 。

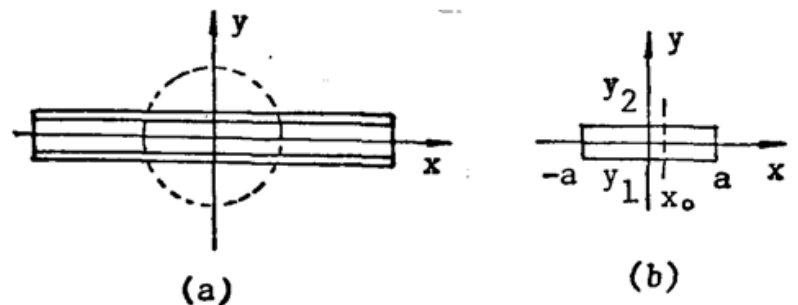


Fig. 2 Coordinate system for the laser beam at the slit (a) and the prism (b)

设光束截面的光强分布为高斯分布^[1]，则在 $\theta = 0$ 时 PMT1 (图 1 中的虚线框中) 的输出 V_{10} 为

* 北大物理系生产长为 25 cm。

** 日本生产的侧窗式 R456。

$$\left. \begin{aligned} V_{10} &= \gamma f_1 \left(\frac{2}{\alpha a^2} \right) P_y \int_{x_0}^{\infty} \exp\left(-\frac{2x^2}{a^2}\right) dx, \\ P_y &= \int_{y_1}^{y_2} \exp\left(-\frac{2y^2}{a^2}\right) dy, \end{aligned} \right\} \quad (3)$$

式中 f 为 PMT1 的灵敏度, P_0 为光源总光强, a 为光点半径, γ 为光束经 M_3 到达光电倍增管的整个光路中各光学元件的总反射系数。调节两个光电倍增管的灵敏度 f_1 、 f_2 , 使当 $\theta=0$ 时差分输出为 0。当 $\theta \neq 0$ 时, 光斑在三棱镜处产生位移 $L\theta$, L 为光束从激波管经 M_3 到三棱镜的传播距离。在 θ 较小时差分输出 ΔV 为

$$\Delta V = \gamma P_0 \left(\frac{2}{\alpha a^2} \right) P_y \exp\left(-\frac{2x_0^2}{a^2}\right) (f_1 + f_2) L\theta, \quad (4)$$

为消除光强对差分输出的影响, 将 ΔV 除以 V_{10} , 得

$$S = \frac{\Delta V}{V_{10}} = \frac{(f_1 + f_2) \exp(-2x_0^2/a^2)}{f_1 \int_{x_0}^{\infty} \exp(-2x^2/a^2) dx} L\theta. \quad (5)$$

以无量次量 S 作为输出信号使测定结果更为稳定。

校准时将 M_1 移入光路, 光束由 M_1 反射到达 M_2 , 这样可能造成某些光学参数和光束经 M_3 反射时(即测定时)的不同。设校准时总反射系数为 γ' , 狭缝在 y 方向截取光斑的坐标为 y'_1 、 y'_2 , 若仍以差分输出, $\Delta V' = 0$ 时选定 $\theta' = 0$, L' 为光速从 M_1 到三棱镜的传播距离, 经过类似的运算, 可得 S' 为

$$S' = \frac{\Delta V'}{V'_{10}} = \frac{(f_1 + f_2) \exp(-2x_0^2/a^2)}{f_1 \int_{x_0}^{\infty} \exp(-2x^2/a^2) dx} \frac{\gamma' P_y}{\gamma P_y} L'\theta'. \quad (6)$$

比较(5)式和(6)式得

$$\left. \begin{aligned} \theta &= B \frac{L'\theta'}{LS'} S = AS, \\ B &= \frac{\gamma' P_y}{\gamma P_y} = \frac{V'_{10}}{V_{10}}. \end{aligned} \right\} \quad (7)$$

式中 θ'/S' 为校准信号直线段的斜率, A 即为校准系数。

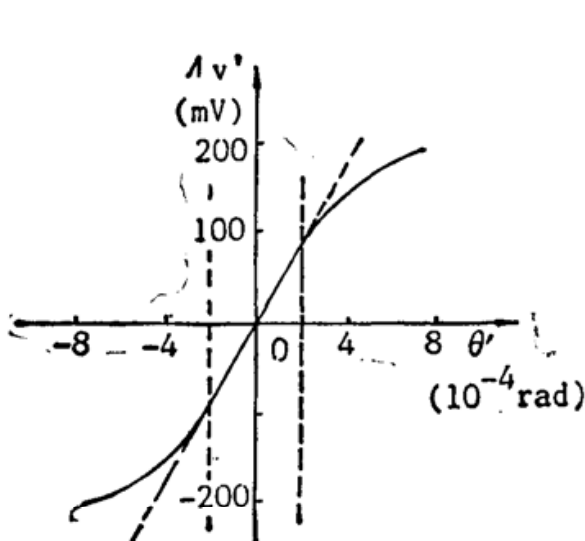


Fig. 3 Laser-schlieren signals in the calibration.

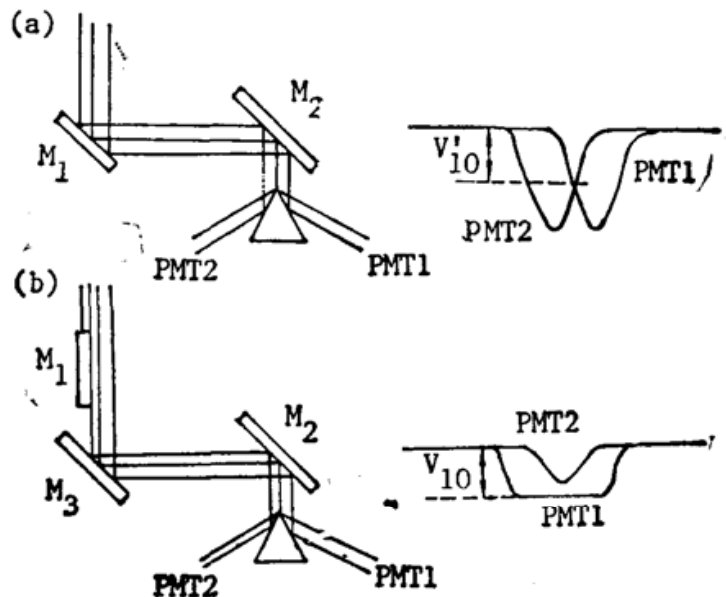


Fig. 4 Arrangement of M_1 and output of PMT1 and PMT2 for the calibration

图 3 是 M_1 旋转产生的差分信号, 可以看出当 θ 在 $-2 \times 10^{-4} \sim 2 \times 10^{-4}$ rad 范围内, $\Delta V'$ 与 θ' 呈直线关系, 激波实验产生的偏转角一般小于 1×10^{-4} rad, 输出在线性范围内。

校准时将 M_1 移入光路, 其位置须满足图 4 所示的要求。当 M_1 旋转至图 4(a) 位置时, 要保证激光束全部经 M_1 到达 M_2 , 当旋转至图 4(b) 位置时, 要保证 PMT1 接收到的光照面和 M_1 移离光路时的情况完全相同。

示波器的两个通道分别记录两个光电倍增管的输出信号。当 M_1 旋至图 4(a) 位置附近时, PMT1 和 PMT2 的输出见图 4, 其交叉点即为 V'_{10} ; 当 M_1 旋至图 4(b) 位置附近时, PMT1 的平台输出即为 V_{10} , 由 (7) 式即得到 B 值。

将示波器的一个通道记录差分信号, 另一通道记录 PMT1 信号, 分别得到图 3 所示的直线斜率和 V_{10} , 由 (6) 式即可得到 θ'/S' , 再将 B 、 (θ'/S') 代入 (7) 式即得到校准系数 A 值。

从前面的数学推导可知, A 仅与光路(除了 M_1)、光电倍增管的灵敏度和差分放大器的放大倍数有关, 而与 M_1 的位置(当然需附合图 4 的要求)、光强无关。这在实验中也得到证实。表 1 是三组校准结果, 每组数据均为 3 次实验平均结果。位置代号代表 M_1 处于不同位置转镜转速 2500 cm/min, $L=622$ cm, $L'=502$ cm。

Table 1 Calibration results

Exp.No.	location of M1	B	V10 (mV)	$10^8 \times \theta' / \Delta v$ (rad/mV)	$10^6 \times A$ (rad)		
					Ai	mean	RSD%
1	I	0.748	155	3.87	3.40		
2	I	0.748	146	3.79	3.14	3.28	4.0
3	I	0.748	144	4.04	3.30		
4	II	0.776	121	4.72	3.36		
5	II	0.776	121	4.34	3.09	3.29	5.2
6	II	0.776	127	4.56	3.41		
7	III	0.667	152	4.32	3.32		
8	III	0.667	152	4.23	3.25	3.24	2.5
9	III	0.667	152	4.11	3.16		

从表 1 可看出, M_1 的位置和光强的改变可以引起 $\theta'/\Delta V'$ 较大变化, 然而按照文中改进的校准方法得到的校准系数则没有明显变化。三组实验 A 的平均值的偏差小于同组实验的偶然偏差。

四、激波后化学反应产生的激光纹影信号及动力学参数

图 5(a) 为 Ar 中激波头产生的激光纹影信号, 图 5(b) 为 Ar 中混有 9% 丙烯的信号。丙烯在激波后发生自由基反应, 从图 5 可看出, 当有化学反应发生时, 曲线下降明显变缓。图 5 中激波头的最大信号相当于偏转角 1×10^{-4} rad, 密度梯度为 1.7×10^{-4} g/cm⁴。

由差分信号通过 (7)、(1) 式得到密度梯度。设计一组反应历程, 根据式 (2) 对实验得到的密度梯度进行拟合, 即可得到各反应的速率常数。图 6 是丙烷热解反应的密度梯度曲线,

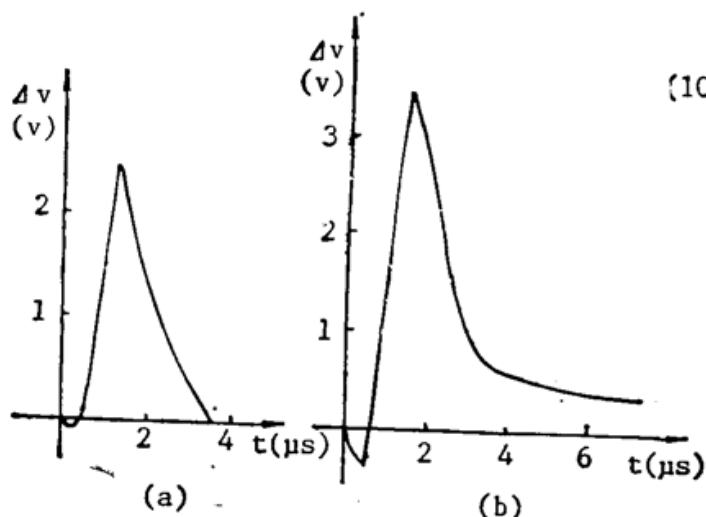


Fig. 5 Laser-schlieren signals generated by shocks in pure Ar (a) and the mixture containing 9% initial propene (b)

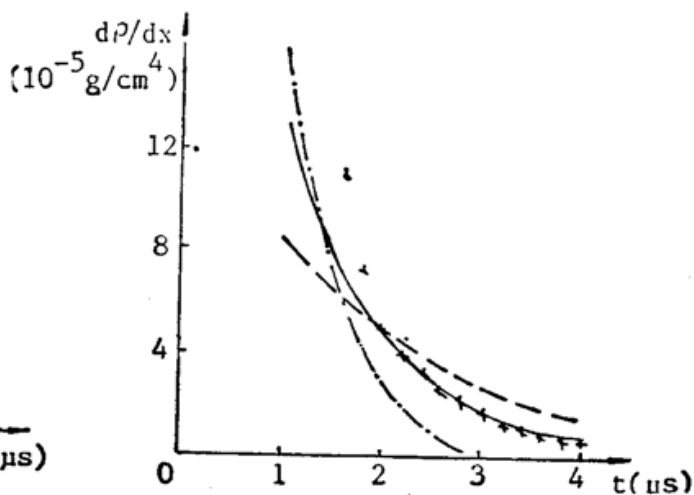


Fig. 6 Measured (x) and simulated (curves) density gradients profiles for propane pyrolysis. The rate constants of the initial dissociation used here to simulate are 1×10^5 (—), 2×10^5 (---) and 5×10^4 (-·-)

曲线是根据 32 步反应历程拟合出来的, 三条曲线是由引发反应速率常数的三个不同给定值计算得到的, 可以看出, 当引发反应速率常数改变一倍时, 曲线即产生明显差别。 $k_1 = 1 \times 10^5$ 的曲线和实验点基本一致, 在最初 $2 \mu\text{s}$ 里实验点偏高, 这是激波头的影响, 激波头的强信号掩盖了化学反应信号。

根据温度在 $1560 \sim 1720 \text{ K}$ 间的实验结果, 计算得到丙烷热解引发反应: $\text{C}_3\text{H}_8 \longrightarrow \text{C}_2\text{H}_5 + \text{CH}_3$ 的速率常数表达式: $k_1 = 6.3 \times 10^{12} \exp(-66.9/RT)$ R 单位 kcal/mol 。Al-Alaml 在 $1400 \sim 2200 \text{ K}$ 间得到的结果为 $k_1 = 7.74 \times 10^{11} \exp(-5.57/RT)$, 一般情况下, 反应活化能随温度升高而降低, 说明计算所得结果是合理的。

五、结 论

激光纹影技术可直接检测激波后化学反应速率, 而且反应速率越快, 信号越强, 只是在最初 $2 \mu\text{s}$ 里反应信号被强激波头信号掩盖了。

本文建立的激光纹影系统可以很好地从事激波后化学动力学研究, 达到微秒时间范围直接检测反应速率。

文中还对 Kiefer^[1]的光路作了改进, 相应的校准方法也作了改进。从数学推理和实验结果中都证明改进后的激光纹影系统测定结果稳定可靠, 校准系数不随转镜位置、光强等这些实验中可变因素而改变, 而且操作更简便。

参 考 文 献

- [1] J. H. Kiefer; *Shock Waves in Chemistry*, A. Lifshitz Ed. (Marcel Dekker, New York, 1981), 219~277.
- [2] W. D. Breshears *et al.*; *J. Chem. Phys.*, 1971, **55**, No. 8 (Aug), 4017~4025.
- [3] J. H. Kiefer *et al.*; *J. Phys. Chem.*, 1982, **86**, No. 4 (Apr.), 808~813.
- [4] M. Z. Al-Alaml *et al.*; *J. Phys. Chem.*, 1983, **87**, No. 3 (Mar), 499~506.

The improved laser-schlieren system for the study of chemical kinetics

ZHANG CHAOXUN, ZHEN YU, YANG HUIXING AND HAN DEGANG

(Department of Chemistry, Beijing University, Beijing 100871)

(Received 9 April 1990; revised 17 July 1990)

Abstract

The Laser-schlieren technique is especially suitable for detecting the rates of chemical reaction in high temperature and fast processes by shock waves. This paper deals with the improvement of this technique for study of chemical kinetics. The improved technique can produce a stable signal and is easier to be handled. Some chemical kinetics results by using our laser-schlieren set are also given in this paper.

Key words: Laser-schlieren, shock waves.