

文章编号: 0253-2239(2005)02-261-4

环氧丙烷爆燃转爆轰过程中产物 C₂ 的发射光谱*

肖海波¹ 李萍^{1*} 袁长迎² 胡栋³

(1 四川大学原子与分子物理研究所, 成都 610065
2 西南科技大学物理系, 绵阳 621002
3 中国工程物理研究院流体物理研究所, 绵阳 621900)

摘要: 采用具有增强功能的光谱探测器增强型电荷耦合器件(Intensified charge coupled device, ICCD)和自行设计的光电转换器,应用激波管技术对环氧丙烷爆燃转爆轰过程的发射光谱进行了拍摄,探测器快门开启时间为 2 μs,在 500~570 nm 之间进行了多次测量,由压力传感器监测的压力信号来判断爆燃转爆轰过程的重复性。实验结果表明:探测到了产物 C₂ 分子的发光光谱,它们可归属为斯旺(Swan)带的 $d^3 \prod_g -a^3 \prod_u$ 跃迁中 $\Delta\nu = -1, 0$ 的两个振动序列。各序列的带头分别为 516.52 nm, 512.94 nm, 563.55 nm, 558.55 nm, 554.07 nm, 550.19 nm 和 544.77 nm。通过对所拍摄光谱的分析,推断中间产物 C₂ 是环氧丙烷爆燃转爆轰过程中的主要产物之一,并给出了 C₂ 自由基形成的几种可能的反应通道。

关键词: 光谱学; C₂ 发射光谱; 爆燃转爆轰; 环氧丙烷; 增强型电荷耦合器件探测器

中图分类号: O433.5 文献标识码: A

Emission Spectra of C₂ in the Process of Deflagration To Detonation Transition of Epoxypropane

Xiao Haibo¹ Li Ping¹ Yuan Changying² Hu Dong³

(1 Institute of Atomic and Molecular Physics, Sichuan University, Chengdu 610065
2 Physics Department, Southwest University of Science and Technology, Mianyang 621002
3 Institute of Fluid Physics, The Chinese Academy of Engineering Physics, Mianyang 621900)

Abstract: The process of deflagration to detonation transition (DDT) of epoxypropane is studied in the shock tube. The study aimed to obtain the spectra information about the intermediate products of epoxypropane after fast reaction. In the experiment, by using an advanced intensified CCD spectroscopic detector and self-made electrical single pulse trigger, emission spectra of C₂ with bandheads 516.52 nm, 512.94 nm, 563.55 nm, 558.55 nm, 554.07 nm, 550.19 nm, and 544.77 nm have been detected in the DDT process of epoxypropane with exposure time of 2 μs. Two vibrational band sequences ($\Delta\nu = -1, 0$) of $d^3 \prod_g -a^3 \prod_u$ are identified. And the experiment is performed many times; from the pressure sign monitored by pressure sensors, it can be nearly confirmed the sameness of DDT in the 500~570 nm region. Furthermore, this experiment indicate that C₂ radical is one of the main products of epoxypropane in the DDT process, and the several possible reaction passage are given, too.

Key words: spectroscopy; C₂ instantaneous emission spectrum; deflagration to detonation transition; Epoxypropane; intensified charge coupled device detector

* 国家自然科学基金与中国工程物理研究院联合基金(10176020)资助课题。

作者简介: 肖海波(1980~),湖北潜江人,四川大学原子与分子物理研究所研究生,主要从事分子结构与光谱的研究。

E-mail: xhb775@tom.com。

** 通信联系人。lpscun@263.net

收稿日期: 2004-02-19; 收到修改稿日期: 2004-08-16

1 引 言

有机燃料(环氧丙烷)的爆燃转爆轰(DDT)是一个非常复杂的过程,它覆盖了物理、化学以及其它学科的许多领域。对它的研究在军事和工业防爆方面具有重要的意义。含能材料是一种高能量密度的能源,在爆炸激波管的研究中,它的反应机理多数是从宏观物理量的测量来分析整个物理和化学过程。大约在 20 世纪 80 年代,国外学者步入了微观领域的研究,理论上主要是从分子动力学和分子轨道法入手,实验上则利用光谱技术监测反应过程的中间产物。有机化合物的反应中,包含有 C_2 , CH 和 OH 等小分子自由基的基元反应扮演了非常重要的角色,而且这些基元反应也是国外许多学者研究微观反应机理的重要途径^[1,2]。过去本实验室曾用大型棱镜谱仪和 OMAⅢ^[3]探测器对含能材料的爆轰光谱进行了研究,得到了许多有价值的成果,但是由于当时实验条件的限制,还没有能够真正从微秒量级反映含能材料爆燃转爆轰的瞬态变化过程。本文实验所用的增强型电荷耦合器件光谱探测器,其曝光时间最短可达 5 ns,灵敏度最高可达一个光子记 80 个数,因此,可以对含能材料爆燃转爆轰的瞬态过程进行实时拍摄。本文利用激波管技术,结合使用增强型电荷耦合器件探测器和控制系统同步的数字延迟发生器对环氧丙烷爆燃转爆轰过程的瞬态光谱进行了实时拍摄,探测到了中间产物 C_2 自由基的光谱,并对其形成的几种可能反应通道进行了初步分析。

2 实验装置和测试原理

实验装置如图 1 所示。所用激波管长 4 m,内径 100 mm。实验时,先对激波管抽真空,实验样品由侧窗 2 加入激波管,实验加入的环氧丙烷和氧气的混合气体初始蒸汽压为 0.0255 Mpa。用火花放电装置 9 点火后可燃气体即能产生传播的爆燃波,在本实验条件下它最终转变成爆轰波。环氧丙烷在激波管内由爆燃转化为爆轰的过程在窗口 4、5、7、8 用压力传感器监测。光触发信号从窗口 6 由光纤引至光电转换器 11,光电转换器将光信号转换为电信号去触发延迟发生器(DG535),由延迟发生器 12(DG535)在设定的延迟时间后开启增强型电荷耦合器件探测器的快门。由激波管侧窗 6 引出被测信号至光谱仪 15 色散后到达探测器 17 被采集,再经过计算机处理后绘出光谱图。

实验过程中,环氧丙烷的爆燃转爆轰过程非常

快,通常情况下只能持续几个毫秒,为了能够拍摄到所需的光谱信息,实验中探测器的快门开启时刻与被测信号到达快门的时刻必须同步。为了克服上述困难,本实验专门设计并加工了一套高速单脉冲光电转化系统,该系统对弱光有很好的响应能力,并且信号响应时间小于 60 ns。它把从激波管引出的光触发信号经光电倍增管转化为放大的电信号,此信号经整形限幅后,最终输出一电平为 5V 的窄脉冲。用此电脉冲去触发延迟发生器 DG535,然后由延迟发生器 DG535 在设定的延迟时间后打开探测器快门并控制其曝光。利用该系统和有增强能力的 CCD 探测器,拍摄到了环氧丙烷爆燃转爆轰过程中不同时刻的瞬态光谱。

在拍摄过程中,所摄光谱的信噪比对光谱分析很重要,当被测信号太弱时,信号记数与噪声记数往往在同一量级,信号与背景难以区分。降低探测器温度是提高信噪比的主要方法,只要尽量降低探测器温度,减小暗电流,就可以提高信噪比,采集到真实的光谱图。另外,实验中选用了芯径(Φ)为 0.6 mm 的石英光纤,而且每次实验都要对光纤进行抛光处理,以最大限度地减少光损失。

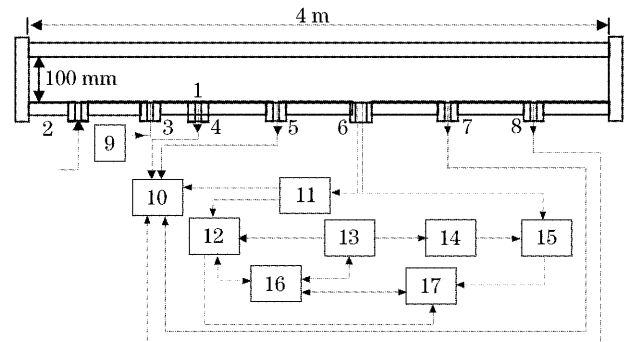


图 1 实验装置图。1: 激波管; 2: 样品注入; 3: 触发窗口; 4, 5, 7, 8: 石英传感器; 6: 光纤窗口; 9: 点火装置; 10: 数据采集与分析系统; 11: 光电转换器; 12: DG535 延迟发生器; 13: 计算机; 14: 光谱仪控制器; 15: 光谱仪; 16: ST-133 控制器; 17: PI-MAX 增强型电荷耦合器件探测器

Fig. 1 Schematic diagram of the experimental setup. 1: shock tube; 2: sample in; 3: window for trigger; 4, 5, 7, 8: quartz gauges; 6: fiber window; 9: ignition device; 10: data acquisition and analysis system; 11: photoelectric converter; 12: DG535 digital delay generator; 13: computer with WinSpec/32; 14: spectrometer controller; 15: spectrometer; 16: ST-133 controller; 17: PI-MAX ICCD detector

3 实验结果与分析

利用上述实验装置和技术,对环氧丙烷在爆炸激波管内爆燃转爆轰过程的发射光谱进行了大量拍摄,从压力传感器测得的压力信号同时监测着环氧丙烷的爆燃转爆轰过程。实验中我们在探测器快门开启时间为微秒量级的情况下对环氧丙烷爆燃转爆轰过程不同时刻的瞬态发射光谱进行了测量,其光辐射特性是,在燃烧的初始阶段其光辐射较弱,可见及紫外区域仅能见到一些激波管壁杂质的辐射光;但是随着燃烧波阵面传播的距离逐渐增大,光辐射也明显增强,直至爆燃波转变为爆轰波,光辐射达最大。

图 2(a)、图 2(b) 所示光谱图就是在选用 1200 g/mm 光栅和光谱仪狭缝宽 25 μm 的情况下探测到的环氧丙烷爆燃转爆轰过程中的瞬态发射光谱,此时增强型电荷耦合器件的分辨力可达 0.2 nm。由图可见,在 500~570 nm 的波段范围内,存在着较强的连续辐射,这是分子振转带状谱和线状原子谱叠加于连续辐射之上形成的。这些光谱特征也为我们直接提供了爆轰过程中的中间产物和爆轰温度等一系列重要的信息。通过波长定标处理后,从光谱图中可以定性反映出环氧丙烷爆燃转爆轰过程中中间产物 C₂ 自由基斯旺(Swan)带系的发射光谱,经标识,主要的谱线峰值可归为 C₂ 斯旺带 $d^3 \Pi_g - a^3 \Pi_u$ 跃迁中 $\Delta v = -1, 0$ 的两个振动序列。其特征波长和文献[4]中标准火焰波长值符合得极好。图中 $\Delta v = 0$ 仅能看到 2 个带,而 $\Delta v = -1$ 似乎可以看到 5~6 个带,可见其振动温度很高。C₂ 斯旺带系主要特征辐射见表 1。

表 1 C₂ 斯旺带系各振动序列带头

Table 1 Band heads of C₂ Swan system

Wavelength λ / nm	Transition	v''	Strength
516.52	$d^3 \Pi_g - a^3 \Pi_u$	(0,0)	Very strong
512.94	$d^3 \Pi_g - a^3 \Pi_u$	(1,1)	Moderate
563.55	$d^3 \Pi_g - a^3 \Pi_u$	(0,1)	Strong
558.55	$d^3 \Pi_g - a^3 \Pi_u$	(1,2)	Strong
554.07	$d^3 \Pi_g - a^3 \Pi_u$	(2,3)	Moderate
550.19	$d^3 \Pi_g - a^3 \Pi_u$	(3,4)	Weak
544.77	$d^3 \Pi_g - a^3 \Pi_u$	(5,6)	Moderate

对图 2 所示的光谱经过辨认与分析后发现爆燃转爆轰光谱中除了 C₂ 斯旺带系的发射光谱外,还有一些杂质谱(见谱图 2 所标),它们是环氧丙烷爆燃转爆轰过程中冲击波将激波管壁的 Fe, Mg, Al 等元素激发而产生的辐射。有关激波管壁发射光谱的研究见参考文献[5]。本实验在采用 1200 g/mm 光栅和光谱仪狭缝宽 25 μm 的情况下对环氧丙烷爆燃转爆轰过

程进行了多次重复性的测量,在保证每次药品用量和点火位置基本相同的情况下,测量的重复性可以通过压力传感器监测的压力信号来断定,实验结果表明:在本实验条件下探测到了 C₂ 自由基斯旺带系的谱线。因此我们可以推断 C₂ 自由基是环氧丙烷爆燃转爆轰过程中的主要产物之一。

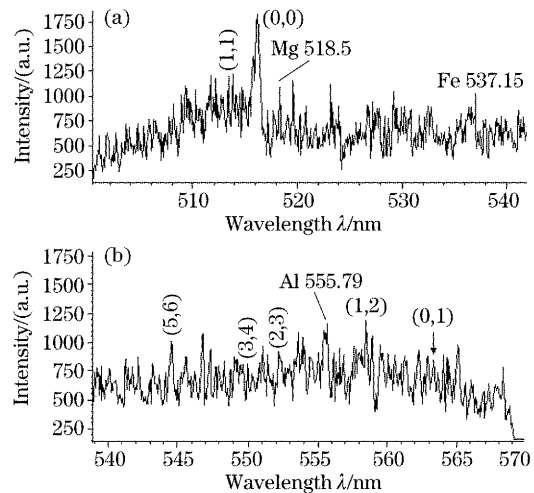
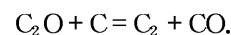
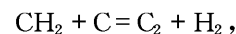
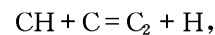


图 2 环氧丙烷爆燃转爆轰过程的发射光谱。(a) 振动带 $\Delta v = 0$ 序列, (b) 振动带 $\Delta v = -1$ 序列

Fig. 2 Emission spectra of Epoxypropane in the DDT process, acquired from window 6, gate width: 2 μs, gain: 228, spectrograph slit: 25 μm, grating: 1200 g/mm. (a) Vibrational band sequence $\Delta v = 0$, (b) vibrational band sequence $\Delta v = -1$

环氧丙烷在激波管中的爆燃转爆轰过程是一个相当复杂的过程。为方便分析,从化学反应动力学入手,该过程可主要看成是环氧丙烷的异构分解和氧化两个过程。其中环氧丙烷的异构分解前人已有研究^[1]。其异构物丙酮的分解和氧化也有报道^[2]。环氧丙烷在爆燃转爆轰过程中,可能出现的中间产物有 CH₂O, CH, CH₄, CH₃, CO, C₂H₂, C₂H₄, H₂O, CO₂ 等。这些中间产物对 C₂ 的形成有着重要的影响。在火焰光谱学中,Peeter 等^[6]曾对碳氢化合物燃烧火焰中 C₂ 和 CH 的形成机理作了研究,认为 C₂ 有以下几种最可能发生的反应通道:



在环氧丙烷爆燃转爆轰过程中,我们认为这些反应通道也可能是 C₂ 形成的主要途径。

4 结 论

利用激波管技术和增强型电荷耦合器件光谱探

测器以及自行设计的光电转换器探测到了环氧丙烷爆燃转爆轰过程中的中间产物 C_2 自由基斯旺带系的爆光时间(快门开启时间)为 $2 \mu s$ 的光谱以及一些杂质谱。经分析得知 C_2 自由基是环氧丙烷爆燃转爆轰过程中的主要产物之一。

本实验室将继续用高分辨 1200 g/mm 光栅更细致地拍摄环氧丙烷爆燃转爆轰过程的瞬态发射光谱, 并且将在强度定标的基础上对所摄光谱进行定量的分析, 研究主要产物的变化, 从而更进一步地了解环氧丙烷爆燃转爆轰过程的微观机理。

参 考 文 献

- 1 Lifshitz A, Tamburu C. Isomerization and decomposition of propylene oxide study with a single-pulse shock tube[J]. *J. Phys. Chem.*, 1994, **98**(4): 1161~1170
- 2 Kazutaka Sato, Yoshiaki Hidaka. Shock tube and modeling study of acetone pyrolysis and oxidation[J]. *Combustion and Flame*, 2000, (122): 291~311
- 3 Hu Dong, Wang Yongguo, Liu Caixue *et al.*. Studies on transition from deflagration to detonation of H_2 with prism spectrograph[J]. *Acta Optica Sinica*, 1993, **13**(9): 835~839 (in Chinese)
胡 栋, 王永国, 刘才学等. 利用棱镜谱仪研究氢燃烧转变为爆轰的过程[J]. *光学学报*, 1993, **13**(9): 835~839
- 4 Robinson J W. *Handbook of Spectroscopy* [M]. Cleveland: CRC Press, 1974
- 5 Li Zhaoning, Deng Xiangdong, Hu Dong *et al.*. A study of the emission spectra from shock tube wall under detection[J]. *Chinese J. High Pressure Physics*, 1992, **6**(3): 221~225 (in Chinese)
李招宁, 邓向东, 胡 栋等. 爆轰作用下激波管壁发射光谱的研究[J]. *高压物理学报*, 1992, **6**(3): 221~225
- 6 J. Peeter, J. F. Lambert, P. Hertoghe *et al.*. Mechanisms of C_2^* and CH^* formation in a hydrogen-oxygen flame containing hydrocarbon traces[C]. The 13th symposium (International) on combustion, The Combustion Institute, 1971. 321~332