

文章编号: 0253-2239(2007)10-1873-4

# 用单色谱仪技术研究苯快速反应中碳生成的 微观机理\*

吴旌贺<sup>1,2</sup> 炎正馨<sup>1,2</sup> 叶松<sup>1,2</sup> 杨向东<sup>2</sup> 胡栋<sup>1</sup>

(<sup>1</sup> 中国工程物理研究院流体物理研究所冲击波物理与爆轰物理国家级重点实验室, 绵阳 621900)  
(<sup>2</sup> 四川大学原子分子物理研究所, 成都 610065)

**摘要:** 利用单色谱仪、压力传感器和示波器等组成的单色谱瞬态测试系统研究了苯的快速反应光谱及点火特性。由于苯在冲击波的作用下极易发生高温分解, 介绍了一种在入射激波条件下确定含能材料冲击点火延迟时间和防止提前触发的新方法。运用反应动力学程序模拟出主要生成物(C<sub>2</sub>)浓度随时间的变化关系, 结合谱仪记录的该生成物随时间变化的信号曲线, 对两条曲线的起跳点, 最大波峰进行比较。模拟结果与测定的出现时间符合得较好, 证明该单色谱瞬态测试系统能够较好的研究冲击发射光谱的时间分辨特性。把光谱实验和化学反应动力学相结合分析了苯在快速反应过程中碳的生成机理。

**关键词:** 光谱学; 瞬态测试技术; 苯; 反应动力学

中图分类号: O433 文献标识码: A

## Micro-Mechanism of Carbon Generation from Benzene's Quick Reaction Using Monochromator

Wu Jinhe<sup>1,2</sup> Yan Zhengxin<sup>1</sup> Ye Song<sup>1</sup> Yang Xiangdong<sup>2</sup> Hu Dong<sup>1</sup>

(*National Key Laboratory for Shock Wave and Detonation Physics Research, Institute of Fluid Physics,*  
*Chinese Academic Engineering Physics, Mianyang 621900*)  
(*2 Institute of Atomic and Molecular Physics, Sichuan University, Chengdu 610065*)

**Abstract:** An instantaneous spectrum detection apparatus, consisting of monochromator, piezoelectric pressure sensor and oscilloscope was applied to study quick reaction and ignition delay time of benzene. On account of the pyrolysis of benzene easily driven under shock compression, a new method was introduced to determine ignition delay time of energetic materials and prevent advance trigger under incident shock wave. Comparison of calculated concentration of major species (C<sub>2</sub>) by the chemical kinetic program plotted against time with the experimental data recorded by oscilloscope. A fairly good agreement between calculated results and recorded data was obtained. It proved that using this apparatus can study the behavior of instantaneous emission spectrum preferably. Combination of experiment and chemical kinetic analyzed the reaction mechanism of formation of carbon in thermal decomposition process under shock wave.

**Key words** spectroscopy; instantaneous spectrum detection technique; benzene; reaction kinetics

### 1 引 言

对物质快速反应的微观机理研究, 均利用快速响应的谱仪观察其瞬态光谱, 研究其主要成份的变化<sup>[1,2]</sup>。由于快速反应为微秒量级, 普通的谱仪无

法研究中间产物、最终产物随时间的变化过程, 必须采用快速响应的瞬态光谱仪, 利用爆炸激波管、单色谱仪及研制的相关测试技术可研究易点火苯的快速反应光谱。

\* 国家自然科学基金(10672150)和冲击波物理与爆轰物理国家级重点实验室基金资助课题。

作者简介: 吴旌贺(1977-), 河南商丘人, 博士研究生, 主要从事原子分子物理与凝聚态物理等方面的研究。

E-mail: wujinghe2005@163.com

导师简介: 胡 栋(1943-), 男, 上海人, 研究员, 博士生导师, 主要从事凝聚态物理方面的研究。

E-mail: wujinghe2005@163.com

收稿日期: 2006-05-24; 收到修改稿日期: 2006-11-20

苯是组成芳香族化合物的基本结构单元,而芳香族硝基化合物又是爆炸化合物中最主要的一种,炸药爆轰中碳的生成和苯的反应中碳的生成有共同点:即它们都需要将苯环上的 C—C 键断开后才能有碳的生成。由于炸药的分子比较复杂,通过反应动力学研究炸药中碳的生成机理十分困难,所以,通过瞬态光谱微观实时测量方法研究苯在快速反应过程中碳的析出过程,对研究炸药的非稳态爆轰特性是十分重要的。

## 2 实验装置和测试技术

### 2.1 单色谱瞬态测试系统

为了研究材料冲击发射光谱的时间分辨特性,利用现有实验设备,研制了由单谱仪、压力传感器、示波器等组成单色谱瞬态测试系统(图 1)。该测试系统可测量主要产物组分的特征谱线强度的变化情况,反映出苯在冲击高温分解条件下动力学机理的一些信息。

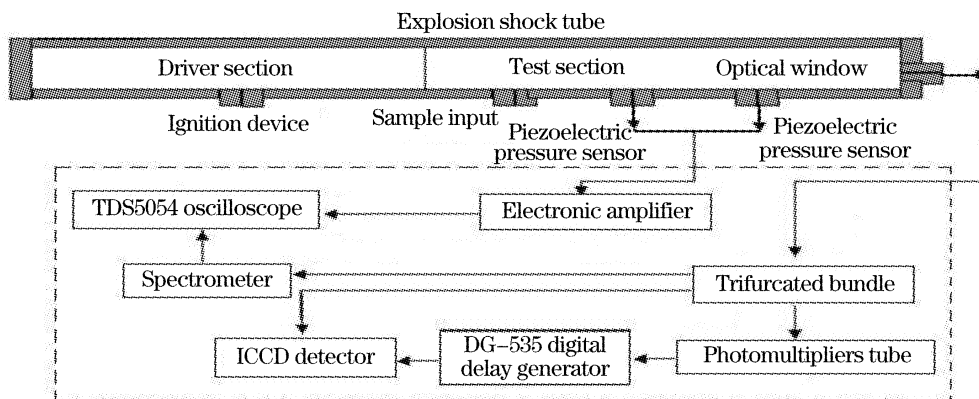


图 1 单色谱瞬态测试系统

Fig. 1 The diagram of instantaneous spectrum detection apparatus

### 2.2 实验方法

实验在长 4 m, 内径为 100 mm 的爆炸激波管中对苯在冲击波作用下的点火延迟特性进行研究。点火由氢氧混合物爆轰破膜产生冲击波激励, 改变氢氧混合物的配比, 便能改变冲击波的激励压力和速度<sup>[3]</sup>。实验前先把激波管的驱动段和实验段分别抽真空, 然后用针管抽取一定体积(1 ml)的液体苯, 经实验段的样品入口注入管内, 经过一段时间后苯挥发为实验所需要的雾化状态。氢氧混合物爆轰破膜后产生冲击波激励苯点火后产生的光信号通过塑料光纤( $\phi 1$  mm)至单谱仪, 把单谱仪调至出现产物的波长处, 经单谱仪色散后, 某一波长的单色光透过单谱仪出口狭缝照射到光电倍增管窗口, 光电倍增管完成光电转换及放大后, 输出信号由数字示波器记录电压波形。信号幅度的变化反映了该产物中相对百分含量的变化情况, 忽略光电倍增管系统响应时间(实验选用 Phillips XP2262 型光电倍增管响应时间为 10~20 ns)对辐射曲线的影响, 可以认为波形图的起跳点就是该产物出现的时刻, 峰值即对应着该产物大量生成的时刻。

实验前根据定标提供的测试系统线性响应区的特点, 确定响应在 470~550 nm 之间较好。利用 1024×256 PI-MAX ICCD<sup>[4]</sup> 观察了苯被激励后的

发射光谱, 观察到了苯快速反应的许多主要中间产物及最终产物, 如 CH、C<sub>2</sub>、C<sub>2</sub>H<sub>2</sub>、H 等。在此基础上将三台单色仪对准反应产物在该响应区较强谱带的带头位置, 分别为 H(486.1 nm)、C<sub>2</sub>(516.5 nm)和 CH(431.4 nm)采集相应对象的辐射信号, 确定产物出现时间和出现顺序。

实验中以靠近聚脂膜的第一个压力传感器接收到的人射激波信号的时刻作为测试信号时间的零点, 产物的出现时间也以此为时间零点, 测试信号起跳点与此位置的时间间隔就是该中间产物的出现时间(如图 2 所示: 图中两条垂直虚线间的间隔时间

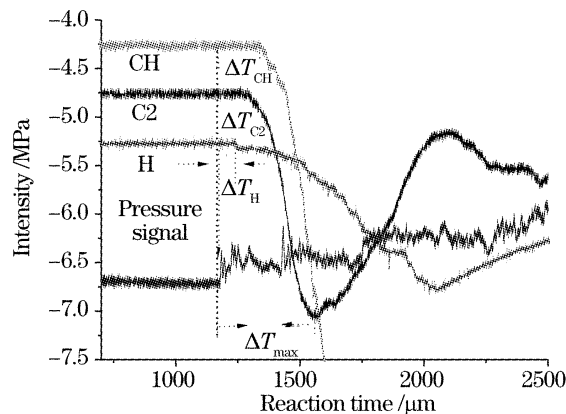


图 2 H、CH、C<sub>2</sub> 和压力传感器的讯号的典型结果

Fig. 2 Typical results of the signals of H, CH, C<sub>2</sub> and piezoelectric sensor

$\Delta T$  看作是产物出现的时间). 峰值即对应着该产物大量生成的时刻, 所以起跳点与最大峰值的时间间隔  $\Delta T_{\max}$  看作是产物达到最大时的时间(为了观察细节, 压力信号放大了 15 倍).

### 2.3 快速反应的光辐射触发研究

由于苯快速反应的光辐射有效发光时间极短, 如何放置光纤是决定测量能否成功的关键. 实验表明: 如果将光纤的端面沿着入射波方向放置, 氢氧爆轰破膜后产生的激波一进入实验段就与苯作用点火, 由于光信号的速度远大于激波传播的速度, 产生的光讯号就会立刻触发测试系统, 采集到的光谱信号将出现在压力传感器信号之前, 不能准确记录苯点火时间. 为了避免冲击波阵面发光及氢氧爆轰产物光对测量的影响, 实验中将光纤置于第一个传感器正下方处且端面背向冲击波传播方向, 如图 3 所示: 虚线代表第一个压力传感器位置,  $\theta_{\max}$  是光纤的最大接受锥半角,  $S_1$  所对应的锥半角内的光都可以通过光纤传输出去; 把光纤嵌入镍管中, 此时能够进入光纤的光“锥半角”为  $S_2$ , 这个范围可以近似看作光掠过光纤中心轴才进入光纤. 经过多次实验认为这种方法可以准确测量反应中间产物的辐射特性, 可以防止提前触发.

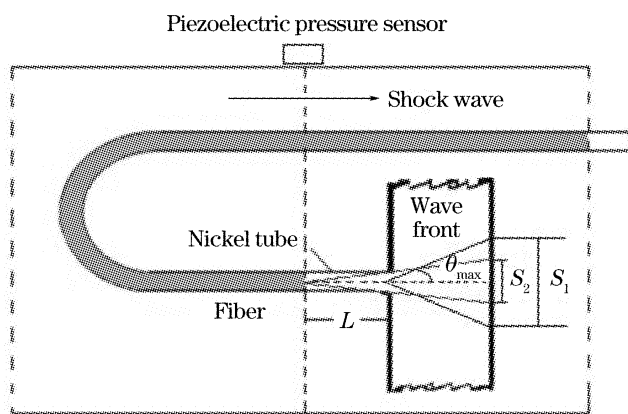


图 3 触发光纤探测改进图

Fig. 3 Improvement of trigged fiber

## 3 部分计算结果及分析

本文从 Kiefer 给出的苯在冲击压缩高温分解反应机理模型中挑出 23 个重要的反应通道, 给定初始反应物浓度和系统温度, 计算各反应组分的摩尔浓度随时间变化情况; 通过化学反应动力学研究, 可确定化学反应进行的速率及其影响因素. 本文使用 Kintecus 化学反应动力学软件, 计算了反应过程中几个重要产物的浓度-时间的变化关系, 对比实验中测定的 H、CH 和  $C_2$  等反应产物的出现时间, 拐点以及最大峰出现时间, 可以判定我们提出的这套单

色谱瞬态测试系统是否能够较好的研究冲击发射光谱的时间分辨特性.

图 2 中实验测量的  $C_2$  分子达到浓度最大时的时间为,  $4.75 \times 10^{-4}$  s, 图 4 计算的时间结果为:  $4.9 \times 10^{-4}$  s. 实际上, 人们为了便于理论研究而提出的模型都是一种平衡辐射假设的理想模型, 实际中的情况均为热力非平衡条件下的非平衡辐射模型. 因此忽略了这些条件造成的误差后, 可以认为计算结果与测定的出现时间符合得较好.

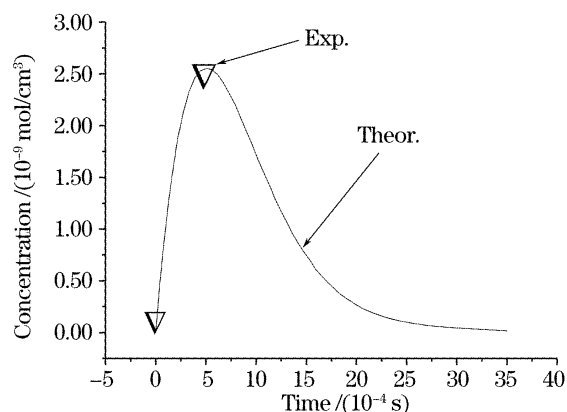


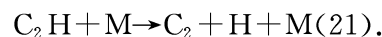
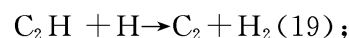
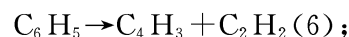
图 4  $C_2$  分子的动力学特征曲线

Fig. 4 Computed kinetic behaviors of  $C_2$

利用 Kiefer 的苯氧化反应模型中给出的反应路径对实验结果进行分析<sup>[5]</sup>: 在冲击波作用下, 在反应的初始阶段苯极易发生分解反应:



所以实验中 H 原子总是首先出现. 生成的苯基 ( $C_6H_5$ ) 接着进行链式分解:



此时  $C_2$  分子大量生成, 辐射强度也逐渐增大直到最大. 随后由于  $C_2$  分子形成了固相碳  $C_2 \rightarrow C(\text{solid})$  (22) 因此  $C_2$  分子的含量逐渐减小, 因此由示波器反映出的信息是: H 原子总是首先出现;  $C_2$  的出现时间要晚于 H 原子;  $C_2$  的辐射强度是先增大后逐渐减弱.

## 4 结 论

采用研制的单色谱瞬态测试系统较好地研究了高温激波管中苯的快速反应光谱和点火特性. 提出了一种防止瞬态时间内提前触发的方法, 该方法能使得光信号和压力信号同步, 准确测量反应中间产物的辐射特性. 将光谱实验和化学反应动力学相结

合,分析了苯在快速反应中碳的生成机理。计算与测定结果的吻合证明了该单色谱瞬态测试系统能够较好地研究冲击发射光谱的时间分辨特性。

### 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 Xiao Haibo, Li Ping, Hu Dong *et al.*. Emission spectra of C<sub>2</sub> in the process of deflagration to detonation transition of epoxypropane[J]. *Acta Optica Sinica*, 2005, **25**(2): 261~264 (in Chinese)  
肖海波,李 萍,胡 栋等. 环氧丙烷 DDT 过程中产物 C<sub>2</sub> 的发

- 射光谱[J]. *光学学报*, 2005, **25**(2): 261~264
- 3 Hu Dong, Wang Yongguo, Liu Caixue *et al.*. Studies on transition from deflagration to detonation of H<sub>2</sub> 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 Dai songhui, Li Ping, Yang Xiaozhan *et al.*. Fluorescence spectra of lycopene in different solvents[J]. *Acta Optica Sinica*, 2006, **26**(1): 141~146 (in Chinese)  
戴松晖,李 萍,杨晓占等. 不同溶剂中番茄红素的荧光光谱及其特性研究[J]. *光学学报*, 2006, **26**(1): 141~146
- 5 Kiefer J H, Mizerka L J. A shock tube investigation of major pathways in the high-temperature pyrolysis of benzene[J]. *J. Chem. Phys.*, 1970, **52**: 3850~3851

## 中国科学院上海光学精密机械研究所光学设计高级讲习班教材征订

中国科学院上海光学精密机械研究所光学设计高级讲习班于 2006 年 10 月 27 日胜利闭幕。现有少量讲习班辅导教材征订,数量有限,欲购从速。四本教材主要内容包括:

### 1) 王之江院士、徐文东研究员主讲光学系统设计

光学设计中的基本概念和问题:光学系统的基本要求及指标、高斯光学、像差理论、成像质量和发展各种不同结构的光学系统的意义等的阐述,结合现在流行的光学软件设计的基本功能进行介绍,立足于当前具有代表性的产品设计进行实例的分析和讲解。

### 2) 朱健强研究员主讲光机系统设计和光学加工

本课程的内容涵盖了光机设计的原理、设计方法及常规内容。介绍各类光学元件加工的各个环节及其相关测控技术,培养光学工程师所需掌握的必要光学加工工艺知识。平面、球面、透镜、棱镜等光学加工技术、非球面加工技术,特种光学元件加工技术,光学检测技术。

### 3) 范正修研究员主讲光学薄膜

从光学薄膜的一般性质出发,讲述光学薄膜在激光系统,光通信系统,显示系统中的应用,介绍极紫外和软 X 射线薄膜,功能性光学薄膜。分析激光对光学薄膜的破坏过程。

### 教材目录:

《光学加工与检测技术》、《光学机械设计》、《光学设计》、《光学薄膜及其应用》。

### 征订形式:

- 1) 全套教材或电子版: 400 元
- 2) 全套教材+电子版: 500 元
- 3) 单本教材+电子版: 150 元

### 优惠办法:

中国光学期刊网会员购买全套教材赠送价值 100 元的期刊阅读卡一张。

### 征订办法:

联系人: 高老师 电话: 021-69918253 邮箱: gfhai@siom.ac.cn

### 邮购方法:

请直接汇款到以下地址:

邮编: 201800 地址: 上海市嘉定区清河路 390 号 收款人: 光学期刊联合编辑部