

# 铝粉快速反应光谱中 $A \text{ } \text{O} \text{ B}^2\Sigma^+ \text{ } X^2\Sigma^+$ 发射光谱的研究\*

李招宁

中国科学院力学研究所, 高温气体动力学开放研究实验室 北京 100080

王永国 胡 栋 苟清泉

四川联合大学应用物理研究所 成都 610065

## 摘 要

在由光学多道分析仪收集的氢氧气体爆轰激励下铝粉快速反应光谱中, 观察到  $A \text{ } \text{O} \text{ B}^2\Sigma^+ \text{ } X^2\Sigma^+$  跃迁  $\Delta v = 0$  带系的光谱特征与通常铝氧化反应的光谱特征不同。经分析是因为存在一个从 467nm 开始向长波方增强的连续辐射, 它改变了该波长区  $A \text{ } \text{O}$  分子的辐射特征。这一连续辐射可能是由铝与水蒸汽发生水合反应生成, 而处于不同激发态的多原子分子  $\text{HA } \text{OH}$  产生。

关键词: 快速反应光谱 铝粉  $A \text{ } \text{O}$

## 1 引 言

铝粉是固体推进剂中双基推进剂和复合推进剂中最常用的金属燃烧剂和不稳定阻尼剂<sup>[1]</sup>, 同时铝粉也是一种容易发生燃烧以至爆炸的金属粉末。它的氧化反应机理主要是通过利用爆炸容器<sup>[2-4]</sup>、激波管<sup>[6-7]</sup>、爆炸丝技术<sup>[8]</sup>、火焰<sup>[9]</sup>和激光加热<sup>[10]</sup>等研究手段来研究铝(气相、粉末、铝板)与氧的反应而获得。

Markstein<sup>[11]</sup>1966年发展了一种被广泛接受的物理化学模型。这个模型的关键是火焰的温度高于金属氧化物的沸点, 使金属粉末可以迅速变为气相原子, 然后通过大量并行

\* 收稿日期: 1995年10月23日

和连续的均相和多相反应而氧化, 其中反应



为反应速率的决定步骤。因为反应的光谱中非常易于观察到  $Al$  原子和  $AlO$  分子的发射光谱, 所以  $AlO$  分子的存在是毫无疑问的。 $AlO_3$  也可以通过回收的反应产物用扫描电镜、透射电镜、电子衍射和 X 射线衍射等手段的分析而确定。但是对于反应中是否存在  $AlO$ ,  $AlO_2$  等多原子分子的光谱却很难证实。

Driscoll 等人<sup>[6]</sup>利用激波管反射激波后高温高压的环境(可达 5000K, 40 个大气压)研究了铝在纯氧和在  $N_2$ - $H_2$ - $Cl_2$ - $O_2$  混合气体中的燃烧, 以模拟高温高压条件下固体火箭推进剂添加铝粉的燃烧机理。他们主要想通过拍摄反应的发射光谱, 以证实反应中存在哪些主要中间产物。 $Al-O_2$  反应的发射光谱中存在强的  $AlO(B^2\Sigma^- \rightarrow X^2\Sigma^+)$  的六个谱带(437.37nm, 447.05nm, 464.82nm, 505.93nm, 522.69nm)和较弱的  $AlA^1$ 、 $H$ 、 $AlH$  的谱线或谱带。在 300-700nm 的光谱范围未发现存在  $AlO_2$ 、 $AlO$  和  $AlO_2$  的谱带。

Jones 和 Brewster<sup>[8]</sup>用光学多道分析仪(OMA)收集了 300-800nm 光谱范围铝丝爆炸时  $Al-H_2O$  反应光谱。记录到的光谱中存在强的  $AlA^1$ 、 $AlO$ 、 $AlH$ 、 $OH$ 、 $H$  的光谱和弱的连续辐射。光谱中没有观察到  $Al_2$ 、 $AlO_2$  等中间产物的光谱。Jones 和 Brewster 认为弱的连续辐射来自液态的  $AlO_3$  颗粒。

关于铝氧反应产生的连续辐射有很多解释。除了认为连续辐射来自炽热的  $AlO_3$  颗粒的黑体辐射外。还有研究者认为是由于铝蒸汽与氧在这些粒子表面的多相反应<sup>[11]</sup>。也有不少研究者认为铝氧反应中的连续辐射来自化学反应中的化学荧光<sup>[12-15]</sup>。

Oblath 和 Gole<sup>[15]</sup>研究了铝与纯氧、潮湿气体在多次和单次碰撞条件下的反应光谱, 认为铝氧化中的连续辐射是由铝与气体中残留的水蒸气发生水合反应生成的一水或多水合物产生了连续辐射。

我们在水平激波管内, 使氢氧气体爆轰点燃预先放入激波管内的铝粉, 通过光学多道分析仪收集氢氧气体爆轰激励下不同粒度铝粉的快速反应光谱, 研究了铝氧化反应中  $AlO(B^2\Sigma^- \rightarrow X^2\Sigma^+)$  带系光谱。观察到  $\Delta v=0$  振动带的特征与通常铝氧化反应和理论计算光谱的特征相差很大。经分析, 我们认为是由从 467nm 开始向长波方向的连续辐射改变了该波长区  $AlO$  分子的辐射特征, 这一连续辐射可能由铝水反应生成而处于不同激发态的多原子分子  $HAIOH$  产生。

## 2 光谱测量

我们的实验系统由爆轰激波管系统和 OMA 光学系统组成。OMA 光学系统由光谱仪、探测器和计算机组成, 配有 150g/mm 的低分辨光栅和 1200g/mm 高分辨光栅(500nm 处分辨率 0.071nm)。要由  $AlO$  分子的振动光谱测量振动温度必须使用高分辨光栅收集光谱。

实验用的铝粉是用分析筛从 100-200 目的化学纯铝粉(活性铝 97%)中选出粒度 < 30(E)和 54-98 $\mu$ m(A)的铝粉。每次实验铝粉的用量均为 50mg。实验时, 首先要将上次实验残留的未反应的铝粉和反应产物清除干净, 然后将一定数量的铝粉(50mg)均匀分散

在  $200 \times 65\text{mm}$  的平板上, 将该平板放入激波管内, 接收光纤正对放铝粉的平板。将激波管抽真空至  $13\text{Pa}$  左右, 充入一定混合比和初始压强的氢-氧气体。启动点火系统, 使激波管内的可爆气体产生爆轰波。当气体爆轰波传播至铝粉处时, 将铝粉扬起, 再由爆轰产物加热铝粉, 使铝粉发生快速反应。同时由处于连续扫描模式的 OMA 光学系统收集铝粉快速反应的光谱。

AlO 分子的  $X^2\Sigma^+$ ,  $A^2\Pi$ ,  $B^2\Sigma^+$ ,  $C^2\Pi$ ,  $D^2\Sigma^+$ ,  $E^2\Delta$  和  $F^2\Sigma^+$  七个电子态间的跃迁在不同的实验条件下都已观测到, 每个电子态的振动转动常数也有现成的数据。其中  $B^2\Sigma^+ - X^2\Sigma^+$  跃迁是铝氧化反应中最强, 也是最容易观测的跃迁。我们用高分辨光栅在中心波长  $520$  和  $472\text{nm}$  收集了  $30\text{kPa}$  ( $2\text{H}_2 + \text{O}_2$ ),  $40\text{kPa}$  ( $\text{H}_2 + \text{O}_2$ ),  $50\text{kPa}$  ( $2\text{H}_2 + 3\text{O}_2$ ) 三种气体条件下分别添加  $50\text{mg}$  Al(A) 和 Al(E) 铝粉的光谱。图 1 为中心波长  $472\text{nm}$  气体爆轰波作用下铝粉反应光谱的典型结果, 其实验条件为  $30\text{kPa}(2\text{H}_2 + \text{O}_2) + 50\text{mg}$  Al(A), 图中标出 AlO 的  $\Delta v = 0$  带系的三个振动带,  $\Delta v = -1$  的五个振动带, 其中  $(0, 0)$  带为最强带。铝粉 A 和 E 在  $30\text{kPa}(2\text{H}_2 + \text{O}_2)$ ,  $40\text{kPa}(\text{H}_2 + \text{O}_2)$  气体爆轰作用下 AlO 的  $B^2\Sigma^+ - X^2\Sigma^+$  跃迁都很清晰, 而在  $50\text{kPa}(2\text{H}_2 + 3\text{O}_2)$  气体爆轰波作用下不仅连续辐射变弱, 而且 AlO 的跃迁也变得很不清晰。

### 3 AlO $B^2\Sigma^+ - X^2\Sigma^+$ 跃迁的模拟

不考虑核自旋情况下, 双原子分子  $(v, J) \rightarrow (v', J')$  跃迁的积分强度

$$E_{\lambda} = [16\pi^2 c N_v v_v^4 / 3(2J + 1)] S_{v v'} S_{J J'}$$

式中  $c$  为光速,  $N_v$  为上能级的分子数,  $v_v$  为跃迁的振动带波数,  $S_{v v'}$  为振动带强,  $S_{J J'}$  为不考虑自旋分裂的线强因子。  $S_{v v'}$  的定义为

$$S_{v v'} = | \langle X^2\Sigma^+ \Psi_v | R_o(r) | B^2\Sigma^+ \Psi_{v'} \rangle |^2$$

文献[16]中给出不同研究者的相对带强数据。不考虑自旋分裂时,  $\Sigma - \Sigma$  跃迁只有  $P, Q$  两个支,  $S_{J J'}(P) = J + 1, S_{J J'}(Q) = J$ 。  $N_v$  由下式给出:

$$N_v = \frac{N(2J + 1)}{Q} \exp \left\{ - \frac{hc}{K} \left[ \frac{T_e}{T_{elect}} + \frac{G(v)}{T_{uib}} + \frac{F(J)}{T_{rot}} \right] \right\}$$

式中  $T_{elect}, T_{uib}$  和  $T_{rot}$  分别为电子温度, 振动温度, 转动温度,  $N$  为总分子数,  $Q$  为配分函数。有足够的精度配分函数可写为

$$Q = \sum_{i=1}^n [d_{ie} \exp(-hcT_{ei}/KT_{elect})] \left\{ \sum_{v_j=0}^{v_{jmax}} \left[ \frac{KT_{rot}}{T_{elect}} + \frac{G(v)}{T_{rot}} + \frac{F(J)}{T_{rot}} \right] \right\}$$

式中对  $i$  求和表示对所有的电子态求和。尽管配分函数严格的计算很复杂, 但是在计算相对跃迁强度时, 只需计算相对分子数分布, 这时可以把  $Q$  看作一个常数。

考虑高斯线型的谱线强度

$$I(\lambda) = I_0 \exp \left[ -4 \ln 2 \left( \frac{\lambda - \lambda_0}{\Delta \lambda_0} \right)^2 \right] = I_0 q(\lambda - \lambda_0)$$

式中  $q(\lambda - \lambda_0)$  为归一化的线型因子。由多普勒加宽决定的谱线半宽为

$$\Delta\lambda_b = 7.16 \times 10^{-7} \lambda \sqrt{\frac{T}{M}}$$

式中  $T$  和  $M$  分别为温度和分子质量。若光谱仪的光谱分辨率为  $\Delta\lambda$  则实验测量到  $\lambda$  波长处谱线强度为  $\lambda - \Delta\lambda/2$  到  $\lambda + \Delta\lambda/2$  波长范围内所有转动线的积分强度

$$I(\lambda) = \sum_{\lambda - \Delta\lambda/2}^{\lambda + \Delta\lambda/2} I_{0i} q(\lambda - \lambda_{0i}) d\lambda$$

当温度为 4000K 时, AIO 分子 (0, 0) 带的  $\Delta\lambda_b$  约为 0.003nm, 比我们实验中光谱仪的分辨率  $\Delta\lambda = 0.076\text{nm}$  小二十多倍。在 AIO 分子谱带计算中  $J$  最大取 300, 这样每一个振动带包含 600 条转动线。计算 (4-14) 式的积分步长要与  $\Delta\lambda_b$  相当, 这样每一个计算点的计算量相当大。计算  $I(\lambda)$  不考虑转动线的线型公式为

$$I(\lambda) = \sum_i I_{0i}, \quad |\lambda - \lambda_{0i}| < \Delta\lambda/2$$

求和包含所有满足  $|\lambda - \lambda_{0i}| < \Delta\lambda/2$  的转动线。

模拟 AIO ( $B^2\Sigma^+ - X^2\Sigma^+$ ) 电子跃迁中相对振动带强度分布, 可以不考虑  $N_v$  中与电子跃迁有关的项, 并认为转动温度与振动温度相等, 用  $T_v$  表示。计算中有关 AIO 分子常数取自文献 [17],  $S_{v,v}$  取自文献 [16] 中的 Linton - Nicholls 的相对带强。图 2 为振动和转动温度为 2200K 时理论计算的光谱。计算中考虑  $\Delta v = 1, \Delta v = 0$  两个带系中九个振动带。从图 1 中的实验光谱仅能肯定有 (1, 0), (2, 1), (0, 0), (1, 1) 四个振动带, 其余带头落在 450 - 495nm 范围的弱带与带头附近连续辐射强度相差太少而不能肯定是否存在, 结合计算结果, 可以肯定实验光谱中有 (1, 0), (2, 1), (3, 2), (4, 3), (0, 0), (1, 1), (2, 2) 七个振动带。

图 1 AIO 的典型实验光谱

图 2 理论模拟光谱 (温度 2200 K)

## 4 讨 论

通过实验光谱与理论计算的比较, 发现我们实验观测到的 AIO ( $B^2\Sigma^+ - X^2\Sigma^+$ ) 的  $\Delta v = 0$  带系中叠加了一个强度向长波方向增加的连续辐射, 直到中心波长 472nm 收集光谱的最长端 495nm 强度仍不减弱, 这显然与  $T_v = 2200\text{K}$  时计算的光谱特征不相符合。在这种实验条件下由 AIO 分子的振动光谱测量的振动温度为  $2200 \pm 100\text{K}$ 。事实上无论振动

温度是多少,是否考虑转动线的谱线宽度,是否存在自吸,A I O 的  $\Delta v = 0$  带系在 495nm 处强度比 (0, 0) 带头处强度要弱许多。在用 OMA 收集的铝丝在水中爆炸的 A I - H<sub>2</sub>O 燃烧光谱中 490nm 处的强度也要比 (0, 0) 带头处强度减弱许多<sup>[8]</sup>。50kPa(2H<sub>2</sub> + 3O<sub>2</sub>) 条件下铝粉的反应很弱,A I O 的分子带也很弱,被一相对较强的连续辐射改变了辐射的特征。这一连续辐射约从 467nm 开始,向长波方向增强,直到中心波长 520nm 收集光谱的最长波长处约 542nm 仍存在。由于存在从 467nm 开始的逐渐增强连续辐射叠加到 A I O 分子的 B<sup>2</sup> $\Sigma^+$  - X<sup>2</sup> $\Sigma^+$  辐射带上,才使理论计算的光谱与实验光谱相差较大。

Douglas 等人研究了第二主族<sup>[18]</sup>,第三主族<sup>[19]</sup>,第四主族<sup>[20]</sup>元素的氟基体分离的电子吸收谱,认为这些元素与水形成水合物 M - OH<sub>2</sub>(M 金属元素),水合物光解后产生 MOH 和 MO,在 A I/H<sub>2</sub>O/Kr 基体分离的电子吸收谱中<sup>[18]</sup>有一 400nm 开始,约 450nm 达到最大,630nm 消失的宽带吸收。它归属于 A I 插入 H<sub>2</sub>O 的 OH 基形成的水合物 HA IOH,用截止波长 300nm 的光光解可以产生归属于 A IOH 和 A I O 的电子吸收带。Oblath 和 Gole<sup>[15]</sup>研究了单次碰撞条件下 A I 与 H<sub>2</sub>O, N<sub>2</sub>O 和 O<sub>3</sub> 的反应,以及多次碰撞条件下 A I 与潮湿的空气, H<sub>2</sub>O, N<sub>2</sub>O 和 O<sub>3</sub> 反应的转动弛豫,发现 A I 与极纯的 O<sub>2</sub> 反应无论在单次碰撞和多次碰撞条件下没有任何化学荧光,但与潮湿的空气或水反应产生连续的化学荧光。Oblath 和 Gole 提出铝的一水合物或多水合物是产生连续化学荧光的分子。附表列出由化学键能估计的铝水反应和分解的反应热<sup>[20]</sup>,由铝水合反应生成 HA IOH 的反应热估计产生连续辐射短波极限为 446 ± 70nm,这一截止波长与图 3 的强连续辐射的起点 467nm 符合。在氢氧气体爆轰波作用下的铝粉反应发生在爆轰波后,此时存在大量的爆轰产物—高温水蒸汽和气相铝原子可以发生水合反应



所以,我们认为这一连续辐射是由铝水合反应生成而处于不同激发态的 HA IOH 产生的。

图 3 50kPa(2H<sub>2</sub> + 2O<sub>2</sub>) + 50mg A I(A) 的发射光谱

附表 反应热的估计

反 应	$\Delta H / \text{kcal/mol}^{-1}$
A I + H <sub>2</sub> O $\longrightarrow$ HA IOH	- 64 ± 10
A I + H <sub>2</sub> O $\longrightarrow$ A I O + OH	- 5 ± 2
A I + H <sub>2</sub> O $\longrightarrow$ A IOH + H	- 5 ± 5
HA I(OH) ( <sup>2</sup> A ) $\longrightarrow$ A IOH ( <sup>1</sup> $\Sigma^+$ ) + H ( <sup>2</sup> S)	52
HA IOH ( <sup>2</sup> A ) $\longrightarrow$ A I O ( <sup>2</sup> $\Sigma^+$ ) + H <sub>2</sub> ( <sup>1</sup> $\Sigma_g^+$ )	59

## 参 考 文 献

- 1 王克秀, 李保萱, 吴心平. 固体火箭推进剂及燃烧. 国防工业出版社(1983)
- 2 丁大玉, 浦以康, 袁生学等. 铝粉爆炸特性的实验研究. 爆炸与冲击, **13**(1): 32- 40(1993)
- 3 浦以康, 袁生学, 丁大玉等. 微细球形铝粉爆炸特性的实验研究. 爆炸与冲击, **13**(3): 193(1993)
- 4 Ogle R A, Beddow J K, Chen L D, and Butler P B. *An Investigation of Aluminium Dust Explosions*. *Combust Sci and Tech*. **61**: 75- 99(1988)
- 5 刘子超. 激波管模拟研究火箭推进剂中铝高温高压燃烧的机理. 工程热物理学报, **6**(3): 284- 286 (1985)
- 6 Driscoll J F, Nicholls J A, Patel V et al, *Shock Tube Study of the Ignition and Combustion of Aluminium*, AD- A 134 035, PP. 1- 62(1987)
- 7 Baek S W and Kauffman C W. *On Ignition of Dust Particles in Hot Stagnant Oxygen Gas*. *Combust Sci and Tech*. **56**: 149- 58(1987)
- 8 Jones M R and Brewster M Q. *Radiant Emission from the Aluminium Water Reaction*. *J. Quant Spectrosc Radiat Transfer*. **46**(2): 109- 18(1991)
- 9 Jensen D E and Jones G A. *Fluorimetric Determination of the Standard Enthalpies of Formation of  $Al(OH)_2$  and  $AlO$* . *J. Chem. Soc. Faraday Trans* **68**(pt 2): 259- 68(1972)
- 10 Kasatani K et al. *Chemiluminescent Reactions Studied by Laser Absorption Detection of  $AlO(B^2\Sigma^+)$  in the  $Al+O_2$  System*. *Chem. Phys Lett*, **174**(1): 71- 74(1990)
- 11 Markstein G H. *Heterogeneous Reaction Processes in Metal Combustion*. 11th Symp. (Int) on Combustion, The Combustion Institute, Pittsburgh: 219- 234
- 12 Kolb C E, Gershm E, and Herschbach D R. *A Suggested Mechanism for the Visible Chemiluminescence Observed in Gas Phase Aluminium Oxidation*. *Combust Flame* **25**: 31- 41(1975)
- 13 Lindsay D M and Gole J L.  *$Al+O_3$  Chemiluminescence: Perturbations and Vibrational Population Anomalies in the  $B^2\Sigma^+$  State of  $AlO$* . *J. Chem. Phys* **66**(9): 3886- 96(1977)
- 14 Sayers M J and Gole J L. *Chemiluminescence from  $Al+O_3$ : Perturbation, populations and vibrational analysis for the  $AlO A^2\Pi-X^2\Sigma^+$  transition*. *J. Chem. Phys* **67**(12): 5442- 51(1977)
- 15 Oblath S B and Gole J L. *On the Continuum Emissions Observed upon Oxidation of Aluminium and its Compounds*. *Combust Flame* **37**: 293- 312(1980)
- 16 Partridge H and Langhoff S R. *Theoretical study of the  $AlO$  bluegreen ( $B^2\Sigma^+ - X^2\Sigma^+$ ) band system*. *J. Quant Spectrosc Radiat Transfer*. **30**(5): 449- 462(1983)
- 17 Coxon J A and Naxakis S. *Rotational Analysis of the  $B^2\Sigma^+ - X^2\Sigma^+$  System of the Aluminium Monoxide Radical,  $AlO$* . *J. Molecular Spectroscopy*, **114**: 102- 143(1985)
- 18 Douglas M A, Hauge R H, and Margrave J L. *High Temp Sci* **17**: 201- 35(1984)
- 19 Douglas M A, Hauge R H, and Margrave J L. *Matrix-isolation Studies by Electronic Spectroscopy of Group IIIA Metal-Water Photochemistry*. *J. Chem Soc. Faraday Trans I* **79**: 1533- 53(1983)
- 20 Douglas M A, Hauge R H, and Margrave J L. *High Temp Sci* **22**(1): 47- 68(1986)

# A STUDY OF THE $\text{AlO}(\text{B}^2\Sigma^+ \text{X}^2\Sigma^+)$ BAND SYSTEM FROM FAST REACTION OF ALUMINIUM DUST

Li Zhaoning

*Laboratory of High Temperature Gas Dynamics  
Institute of Mechanics, Chinese Academy of Sciences Beijing 100080*

Wang Yongqun Hu Dong Gou Qinquan

*Institute of Applied Physics, Chengdu University  
of Science and Technology Chengdu 610065*

## ABSTRACT

The optical multichannel analyzer (OMA) was used to investigate the radiation emitted from the fast reaction of aluminium dust ignited by hydrogen-oxygen gas detonation in shock tube. An intense blue-green emission of the  $\text{AlO}(\text{B}^2\Sigma^+ \text{X}^2\Sigma^+)$  transition was observed. The spectra in the region of the  $\Delta v=0$  of  $\text{AlO}(\text{B}^2\Sigma^+ \text{X}^2\Sigma^+)$  transition are very different from the radiation from aluminium oxide. By analysis, there is an intense continuum increasing with wavelength, which has short wavelength 446nm in the region. The continuum radiation may be assigned to an aluminium monohydroxide-  $\text{HAIO}$ , which is the product of hydration reaction.

**Key Word:** spectra of fast reaction aluminium dust  $\text{AlO}$