

文章编号:1001-9014(2006)05-0397-04

红磷烟幕中红外光谱和红外消光性能研究

王玄玉^{1,2}, 潘功配¹

(1. 南京理工大学 化工学院, 江苏 南京 210094;

2. 防化指挥工程学院 烟火技术实验室, 北京 102205)

摘要:在中型烟幕试验柜中测试了红磷烟幕的红外光谱和粒度分布,分析了红磷烟幕在 $7.4\mu\text{m} \sim 13.8\mu\text{m}$ 波段的红外透过率和消光系数.测试了红磷烟幕对 $10.6\mu\text{m}$ 激光的质量消光系数.根据 Mie 理论计算了红磷烟幕粒子对该波段红外的散射、吸收和消光效率因子.结果表明,在中等湿度条件下红磷烟幕对 $8.2\mu\text{m} \sim 11.0\mu\text{m}$ 红外和入射功率为 1.0W 的 $10.6\mu\text{m}$ 激光的质量消光系数分别为 $0.424\text{m}^2/\text{g}$ 和 $0.396\text{m}^2/\text{g}$.红磷烟幕在成烟后 $10\text{min} \sim 30\text{min}$ 时间内粒度分布在 $0.5\mu\text{m} \sim 3\mu\text{m}$.平均粒度较小的红磷烟幕对红外辐射的消光主要是吸收作用,随着烟幕粒度增加,散射作用和消光效果逐渐加强.

关键词:军事化学与烟火技术;烟幕;红外光谱;Mie 理论;红磷;消光系数

中图分类号:TN21, TQ567 **文献标识码:**A

STUDY ON MIDDLE INFRARED SPECTRUM AND EXTINCTION PERFORMANCE OF RED PHOSPHORUS SMOKE

WANG Xuan-Yu^{1,2}, PAN Gong-Pei¹

(1. School of Chemical Engineering, Nanjing University of Science & Technology, Nanjing 210094, China;

2. Laboratory of Pyrotechnical Technology, Institute of Chemical Defense, Beijing 102205, China)

Abstract:The infrared spectrum and the granularity distribution of red phosphorus smoke were measured in a middle-size smoke chamber. The mass extinction coefficients of the smoke to middle infrared and $10.6\mu\text{m}$ laser emission were measured too. The absorption, scattering and extinction efficiency factors of the smoke to middle infrared were calculated according to Mie scattering theory. According to the experimental results, the average mass extinction coefficient of the smoke to infrared between $8.2\mu\text{m}$ and $11.0\mu\text{m}$ is $0.424\text{m}^2/\text{g}$ and to 1.0W $10.6\mu\text{m}$ laser emission is $0.396\text{m}^2/\text{g}$ under a middle humidity. The particle diameters are about $0.5\mu\text{m}$ to $3\mu\text{m}$ between 10 and 30 minutes after forming the smoke. The extinction effect of the smoke partide with a small diameter is dependent upon the absorption in middle infrared. The scattering function becomes stronger and the extinction effect obviously increases with the diameter increment.

Key words:military chemistry and pyrotechnical technology; smoke screen; infrared spectrum; Mie theory; red phosphorus; extinction coefficient

引言

红磷(RP)是磷元素的同素异形体,分子式记为 P_4 ,但其分子结构为图 1 所示的复杂链状结构^[1],与空气中的氧气充分燃烧后生成 P_4O_{10} ,若氧气不足则反应生成 P_4O_6 . P_4O_6 相当于 P_4 中 6 个 P-P 键断开,尔后各自嵌进一个氧原子,而 P_4O_{10} 则相当于在 P_4O_6 基础上每个 P 原子又各自连结了一个氧原子,每个 P 原子共连结 4 个氧原子形成磷氧四面体结构. P_4O_{10} 和 P_4O_6 分别是正磷酸和亚磷酸的酸酐,后者具有很强的吸湿性,与空气中的水分相遇后生成

具有不同结晶水的正磷酸和亚磷酸粒子,因此空气中水分愈多,形成的红磷烟幕就越浓密,红磷烟幕粒子直径就变得越大,这就使得红磷烟幕的消光特性随其粒子大小的变化而变化.

$8\mu\text{m} \sim 12\mu\text{m}$ 中红外波段是许多新型红外侦察和制导武器工作的大气窗口,而且兼容了 $10.6\mu\text{m}$ 波长的二氧化碳激光,因此研究烟幕对该波段红外的干扰或消光机理具有现实意义.红磷烟幕在光电对抗、作战防护等军事技术领域具有广泛应用,但有关红磷烟幕对该波段红外消光特性的定量研究较少,因此有必要对红磷烟幕的中红外光谱和红外消

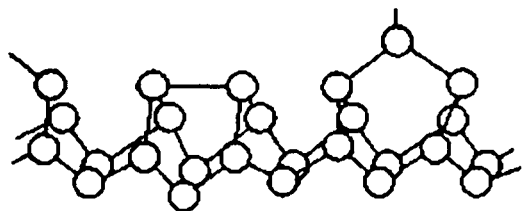


图1 红磷分子结构

Fig. 1 Structure of red phosphorus (RP) molecules

光性能进行测试分析。

1 实验部分

红磷(化学纯) 10g.

1.1 实验装置

中型烟幕试验箱^[2]. 总体积 5.58m³, 最大光程 2.42m.

WQF-400 型傅里叶变换红外光谱仪, 液氮制冷 MCT 探测器, 波数范围: 7800 cm⁻¹ ~ 400cm⁻¹, 分辨率 0.65cm⁻¹, 波数精度 ± 0.01cm⁻¹, 信噪比优于 10000:1, 高强度空气冷却红外光源.

CY-40 型二氧化碳气体激光器, 可连续输出波长为 10.6μm 的红外激光, 采用全光谱功率测量探头及数字显示器.

BT-9300H 型激光粒度仪, 测量范围 0.1μm ~ 340μm. FC-IV 型气溶胶采样器, 最大双通道流量: 35dm³/min, 超细纤维膜采样. AE200 分析天平.

1.2 实验步骤

在烟幕试验箱的一端窗口外安装红外光源, 对应的另一端安装红外光谱仪并连接至计算机数据处理系统. 调节烟幕柜内湿度至 60%, 温度为 25℃. 将 10g 红磷置于耐火平板上使其与空气中的氧气充分接触, 并准备好电点火用具. 关闭排风口, 密闭烟幕试验箱, 采集无烟时本底光谱. 点火施放红磷烟幕并低速搅拌. 待红磷完全燃烧之后停止搅拌, 10min 时采集红外透过光谱和烟幕浓度, 并利用洗气瓶负压采集 10min、20min 和 30min 时的烟幕粒子样品.

同理安装二氧化碳气体激光器及功率探测器, 测试相对湿度 40%、65% 和 80% 条件下红磷烟幕对 10.6μm 红外激光的质量消光系数. 实验时激光输出功率调至 1.0W.

1.3 实验结果

试验测得红磷烟幕的质量浓度为 2.365g/m³. 相应时刻烟幕粒度分布数据如表 1 所示.

表 1 中 D_{10} 、 D_{50} 、 D_{90} 分别代表粒度分布百分率累积值为 10%、50%、90% 时对应的烟幕粒子直径,

表 1 红磷烟幕在不同时刻的粒度分布数据

Table 1 The granularity distribution of particles of RP smoke at different time after forming the smoke

Time/min	$D_{10}/\mu\text{m}$	$D_{50}/\mu\text{m}$	$D_{90}/\mu\text{m}$	$D/\mu\text{m}$
10	1.75	3.57	5.94	2.98
20	1.21	1.75	2.42	1.66
30	0.41	0.56	0.75	0.54

D 为烟幕粒子的面平均直径. 由表 1 可见, 随着成烟时间增加, 红磷烟幕的平均直径逐渐减小.

图 2 为红磷烟幕在中红外波段的红外透过光谱. 从图上可见, 红磷烟幕在 8.0μm ~ 11.2μm 有一个很宽的吸收带(透过率很低), 这与前文述及的磷酸酐分子结构密切相关, 是由红磷烟幕主要组分正磷酸中大量的 P-O 单键在 9.09μm ~ 10.53μm 产生的伸缩振动吸收、P=O 双键在 7.41μm ~ 8.77μm 产生的强伸缩振动吸收和亚磷酸等组分中 P=O 双键在 8.1μm 附近的伸缩振动吸收以及 P-OH 键在 9.62μm ~ 11.0μm 和 P-O-P 在 10.0μm ~ 11.5μm 强峰相互叠加的结果, 所以红磷烟幕对 8.0μm ~ 11.2μm 红外具有显著的吸收作用.

运用 FX80 红外光谱分析软件测算该红外光谱在中红外大气窗口内不同波长处的红外透过率 T 并根据 Lambert-Beer 定律计算红磷烟幕对该波段红外辐射的质量消光系数 M_e . 结果如表 2 所示.

由表 2 可知, 红磷烟幕在 8.2μm ~ 11.0μm 波段对红外的吸收效应最为显著, 平均质量消光系数为 0.424m²/g; 在 8.2μm ~ 13.8μm 中红外波段的平均质量消光系数为 0.367m²/g, 表明红磷烟幕对该

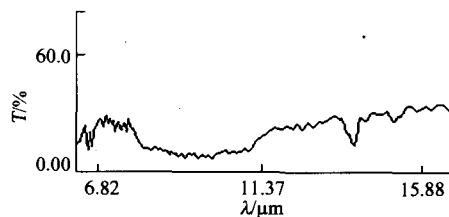


图 2 红磷烟幕的红外透过光谱

Fig. 2 The Infrared spectrum of RP smoke

表 2 红磷烟幕中红外波段的质量消光系数

Table 2 The mass extinction coefficients of RP smoke to middle infrared

$\lambda/\mu\text{m}$	7.4	8.2	9.0	9.8	10.2	10.6	11.0	11.4	12.2	13.0	13.8
$T/\%$	23.02	10.47	7.67	7.45	9.28	7.91	10.68	17.44	21.40	24.88	17.19
$M_e/\text{m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$	0.257	0.394	0.449	0.454	0.415	0.443	0.391	0.305	0.269	0.243	0.308

表3 红磷烟幕对10.6μm 红外激光的质量消光系数
Table 3 The mass extinction coefficient of RP smoke to 10.6 μm laser emission

Relative humidity/%	40	65	80
$M_e/m^2 \cdot g^{-1}$	0.298	0.396	0.453

波段红外也具有良好的消光作用.表3为25℃时通过实验测试得到的不同湿度条件下红磷烟幕对入射功率为1.0W的10.6μm 激光的质量消光系数.

根据表3,空气相对湿度对红磷烟幕的质量消光系数具有显著影响,并且相对湿度增加,红磷烟幕对10.6μm 激光的质量消光系数也显著增加.

2 理论分析

烟幕气溶胶粒子对入射电磁波的衰减主要是通过吸收和散射作用造成的^[3].对于一定大小的烟幕粒子其消光能力通常可用Mie 散射理论中的消光效率因子 Q_{ex} 、散射效率因子 Q_{sc} 和吸收效率因子 Q_{ab} ^[4]来表征.引入无因次参数 x ,且定义 $x = 2\pi r/\lambda$, r 为烟幕粒子半径, λ 为入射波的波长.当 $x > 0.1 \sim 0.3$ ^[5]时可用Mie 散射理论精确求解单个球形粒子的效率因子.

根据实验结果,红磷烟幕粒子为相当规则的球形粒子,其面平均直径 D 分布在 $0.54\mu m \sim 2.98\mu m$,考虑 $7.8\mu m \sim 12.6\mu m$ 的关心波段,则线性尺寸参数 x 对应的边界值为 $0.14 \sim 1.20$,因此可用Mie 散射理论精确求解单个红磷烟幕粒子对该波段红外辐射消光的效率因子.若给定烟幕粒子的复折射率为 $m = m_r - im_i$,其中 m_r, m_i 分别为折射率实部和虚部,则 Q_{ex}, Q_{sc}, Q_{ab} 分别由式(1)~(3)^[6]计算:

$$Q_{sc}(m, x) = \frac{2}{x^2} \sum_{n=1}^{\infty} (2n+1) (|a_n|^2 + |b_n|^2) \quad (1)$$

$$Q_{ex}(m, x) = \frac{2}{x^2} \sum_{n=1}^{\infty} (2n+1) Re(a_n + b_n) \quad (2)$$

$$Q_{ab} = Q_{ex} - Q_{sc} \quad (3)$$

式中 a_n, b_n 分别为反映电场振荡和磁场振荡对散射影响的Mie 散射参数,可用下式表达:

$$a_n = \frac{\varphi'_n(mx)\varphi_n(x) - m\varphi_n(mx)\varphi'_n(x)}{\varphi'_n(mx)\zeta_n(x) - m\varphi_n(mx)\zeta'_n(x)} \quad (4)$$

$$b_n = \frac{m\varphi'_n(mx)\varphi_n(x) - \varphi_n(mx)\varphi'_n(x)}{m\varphi'_n(mx)\zeta_n(x) - \varphi_n(mx)\zeta'_n(x)} \quad (5)$$

其中, $\varphi_n = \sqrt{\frac{\pi x}{2}} J_{n+\frac{1}{2}}(x)$, $J_{n+\frac{1}{2}}(x)$ 表示第一类Bessel 函数.

$$\zeta_n(x) = \sqrt{\frac{\pi x}{2}} [J_{n+\frac{1}{2}}(x) - i(-1)^{n+1} J_{-n-\frac{1}{2}}(x)]$$

根据上述各式可编程计算红磷烟幕对该波段红外的 Q_{ex}, Q_{sc}, Q_{ab} 等效率因子.图3、图4、图5依次为直径 $0.54\mu m, 1.66\mu m$ 和 $2.98\mu m$ 的单个红磷烟幕粒子对 $7.8\mu m \sim 12.6\mu m$ 中红外辐射的效率因子 Q 随入射波长变化的曲线.图6为3种直径红磷烟幕粒子消光效率因子 Q_{ex} 对比曲线.

根据图3~图5,对不同直径的红磷烟幕粒子,其效率因子曲线具有相似的变化规律,但散射效率因子和吸收效率因子在消光作用中的贡献却有很大

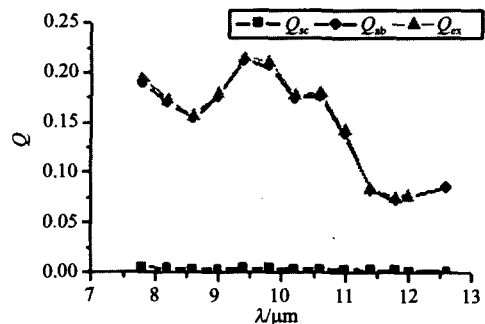


图3 $D = 0.54\mu m$ 时红磷烟幕粒子的效率因子曲线
Fig. 3 The efficiency factor curves with $D = 0.54\mu m$

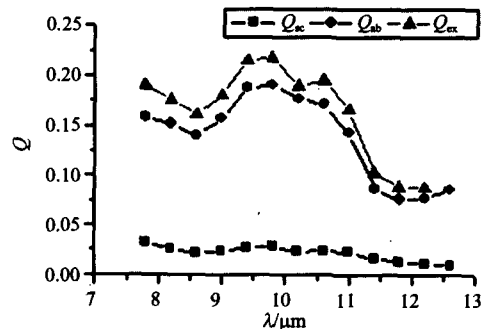


图4 $D = 1.66\mu m$ 时红磷烟幕粒子的效率因子曲线
Fig. 4 The efficiency factor curves with $D = 1.66\mu m$

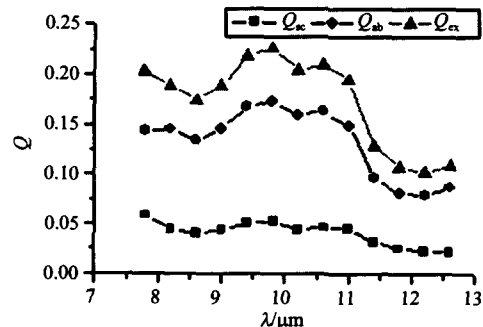


图5 $D = 2.98\mu m$ 时红磷烟幕粒子的效率因子曲线
Fig. 5 The efficiency factor curves with $D = 2.98\mu m$

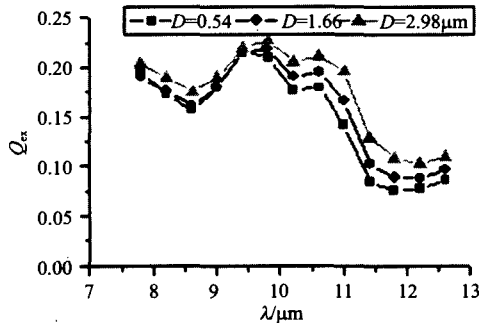


图6 不同直径红磷烟幕粒子的消光效率因子曲线
Fig.6 The extinction curves with different diameters

差异,并且与入射波长相比,烟幕粒子直径越小吸收效应越明显,反之散射效应逐渐增强.根据图6可知,红磷烟幕粒子在 $8\mu\text{m} \sim 11\mu\text{m}$ 波段内对入射电磁波具有相对较大的消光效率因子.此外,烟幕粒子直径越大,红磷烟幕对该波段入射电磁波的消光效率因子越大.

3 结论

(1) 红磷烟幕对 $8.2\mu\text{m} \sim 11.0\mu\text{m}$ 红外具有显著的消光作用,对 $8.2\mu\text{m} \sim 13.8\mu\text{m}$ 中红外波段也具有较好的消光作用,所以红磷烟幕可广泛用于对抗工作在该波段的红外侦察和制导系统.

(2) 实验条件下,红磷烟幕对 $10.6\mu\text{m}$ 红外辐射和 $10.6\mu\text{m}$ 红外激光都具有比较大的消光系数,表明运用红磷烟幕可以有效切断或者削弱工作在该波段的红外信息激光.

(3) 红磷烟幕粒子的平均粒度和消光特性与成烟时间有显著关系.在红磷烟幕形成的初期,发烟剂燃烧比较剧烈并伴有较为强烈的吸湿过程,组成烟幕的主要是大颗粒的粒子;随着成烟时间的增加,大

颗粒沉降,小颗粒在烟幕中逐渐占有多数.分析表明,与中红外波长相比尺度越小的烟幕粒子在辐射的消光作用中吸收效应越居于主导地位,散射效应则相对较弱;随着烟幕粒子直径的增加,散射效应明显加强,烟幕对中红外的消光作用逐渐增加,消光效率因子曲线将逐渐上移(图6).

(4) 红磷烟幕的成烟特性与空气相对湿度关系密切,空气相对湿度增加,烟幕浓度和平均粒度将会显著增加,红磷烟幕对中红外辐射的消光系数将会进一步增大.

REFERENCES

- [1] SONG Qi-Sheng, SUN Si-Xiu. *Inorganic chemistry tutorial* [M]. Shandong: Shandong University Press (宋其圣,孙思修.无机化学教程.山东:山东大学出版社), 2001. 244—245.
- [2] CHEN Hai-Ping, WANG Xuan-Yu, AN Gang. The design and application of $2.4 \times 1.5 \times 1.3\text{m}^3$ smoke chamber [J]. *Journal of Chemical Defense* (陈海平,王玄玉,安刚. $2.4 \times 1.5 \times 1.3\text{m}^3$ 烟幕柜的设计及应用.防化学报), 1999, 4: 34—38.
- [3] LI Ming, FAN Dong-Qi, YIN Chun-Yong. Study on corresponding relation of laser and infrared transmittivity for some smoke screen [J]. *J. Infrared Millim. Waves* (李明,范东启,殷纯永.烟幕激光和红外透过率对应关系研究.红外与毫米波学报), 2006, 25(2): 127—130.
- [4] Nussenzveig H M, Wiscombe W J. Efficiency factors in Mie scattering [J]. *Physical Review Letters*, 1980, 45 (18): 1490—1494.
- [5] ZHANG Jing-Xian, LI Yu-Dan, JIN Wei-Qi. *Technique of twilight and infrared imaging* [M]. Beijing: Beijing Institute of Technology Press (张敬贤,李玉丹,金伟其编著.微光与红外成像技术.北京:北京理工大学出版社), 1995. 75—76.
- [6] Earl McCartney. Optics of the atmosphere-scattering by molecules and particles [M]. Beijing: Science Press (麦卡特尼,大气光学分子和粒子散射.北京:科学出版社), 1988, 228—268.