

для конденсированных сред. Некоторые другие аналогичные предположения анализируются в [9—11].

Таким образом, проведенное обобщение динамического метода [4] дает возможность на основе доступных измерению величин изучать релаксационные процессы в ударно-волновом движении среды практически с единственным предположением — о существовании калорического уравнения состояния вида (15). При дополнительном предположении  $\dot{Q} = 0$ ,  $n = 1$  этот метод позволяет дать замкнутое решение (25) задачи о кинетике указанных процессов. Попытки [5—8] применить динамический метод для определения кинетического уравнения типа (20) для химического состава преждевременны за отсутствием экспериментальных методов определения явного вида уравнения (15).

Автор выражает благодарность А. Н. Дремину и В. А. Даниленко за обсуждения, которые существенно помогли улучшить аргументацию.

Поступила в редакцию  
24/III 1981

#### ЛИТЕРАТУРА

1. А. Н. Дремин, О. Н. Бреусов. Усп. химии, 1968, 37 (5), 898.
2. В. С. Трофимов, В. А. Веретенников.— В сб.: Хим. физика процессов горения и взрыва. Детонация. Черноголовка, 1977.
3. Л. В. Бабарэ, А. Н. Дремин и др. ФГВ, 1969, 5, 4, 528.
4. Г. А. Ададунов, В. С. Трофимов, В. А. Яковлева. ФГВ, 1968, 4, 3, 397.
5. J. Wackerle, J. O. Johnson, P. M. Halleck. Proceedings 6-th Symp. on Detonation. Coronado, California, 1976, p. 20.
6. A. N. Dremim. Proceedings 6-th Symp. on Detonation, Coronado, California, 1976, p. 60.
7. Г. И. Канель. ФГВ, 1978, 14, 1, 113.
8. Г. И. Канель, Т. Н. Фортова и др.— В сб.: Хим. физика процессов горения и взрыва. Детонация. Черноголовка, 1977.
9. В. С. Трофимов.— В сб.: Детонация. Критические явления. Физ.-хим. превращения в ударных волнах. Черноголовка, 1978.
10. В. С. Трофимов, Г. П. Трофимова. ФГВ, 1980, 16, 2, 92.
11. В. С. Трофимов, Г. П. Трофимова. ВИНТИ, 1980, № 558—80 Деп.
12. А. Н. Дремин, В. С. Трофимов. ФГВ, 1969, 5, 3, 304.
13. R. Flowles, R. F. Williams. J. Appl. Phys., 1970, 41, 1, 360.
14. M. Cowperthwait, R. F. Williams. J. Appl. Phys., 1971, 42, 1, 456.
15. Л. В. Альтшулер, М. Н. Павловский. ПМТФ, 1971, 2, 110.
16. А. А. Дерibas, А. М. Ставер. ФГВ, 1974, 10, 4, 568.
17. В. М. Зайцев, П. Ф. Похил, К. К. Шведов. Докл. АН СССР, 1960, 133, 1, 155.
18. Г. А. Ададунов, В. В. Густов и др. ФГВ, 1973, 9, 4, 576.
19. И. Дьярмати. Неравновесная термодинамика. М.: Мир, 1974.

#### ИЗЛУЧЕНИЕ ПОЛОС СВАНА $C_2(a^3\Pi_u \leftarrow d^3\Pi_g)$ ПРИ ВЗРЫВНОМ ОКИСЛЕНИИ АЦЕТИЛЕНА

Л. В. Дорофеева, Ю. Л. Москвин, А. П. Суегинов  
(Черноголовка)

При исследовании интенсивного свечения углеводородных пламен в области длин волн  $\lambda = 4670—5630$  нм, связанного с полосами Свана радикала  $C_2$  (переход  $a^3\Pi_u \leftarrow d^3\Pi_g$ ), показано, что населенность верхнего электронного уровня указанного фотоперехода существенно выше соответствующих равновесных значений — в  $10^3$  раз при температуре пламени 1400 К [1] и в 50—70 раз при  $T = 2500$  К [2, 3]. По литературным

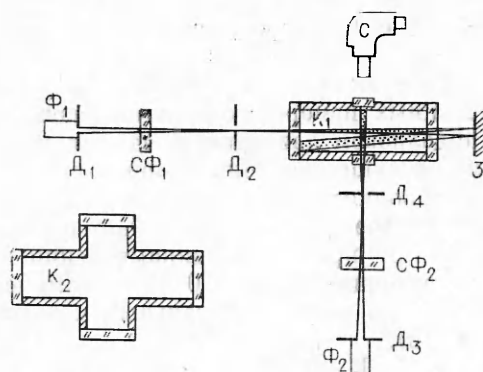


Рис. 1. Схема измерения световых потоков и коэффициентов поглощения при взрыве газовой смеси в замкнутом объеме.  $K_1$  — цилиндрическая кювета с двумя оптическими длинами  $L_1 = 13$  см,  $L_2 = 3$  см;  $K_2$  — кювета в форме симметричной крестовины с  $L_1 = 30$  см,  $L_2 = 10,5$  см;  $D_1 - D_4$  — диафрагмы, задающие световой поток на фотоумножители  $\Phi_1, \Phi_2$ ;  $Z$  — глухое плоское зеркало для удвоения эффективной оптической длины;  $C$  — спектрограф;  $CF$  — светофильтры.

данном,  $C_2(d^3\Pi_g)$  в основном образуется в реакции  $C + CH \rightarrow C_2 + H + 63$  ккал [4, 5]. Следовательно, при температурах до 2500 К процесс окисления ацетилена сопровождается образованием значительных сверхравновесных концентраций  $C$  и  $CH$ , что и приводит к сверхравновесным концентрациям радикала  $C_2$ .

Представляет интерес вопрос о возможности получения сверхравновесных концентраций  $C_2(d^3\Pi_g)$  при более высоких температурах сгорания углеводородов. С этой целью в настоящей работе исследовалось излучение полос Свана при взрывном окислении ацетилена в замкнутом объеме, что позволило достичь адиабатической температуры продуктов сгорания 4000 К. Аналогично [6] в работе определялись интенсивность и спектральное распределение светового потока  $\Phi_\lambda$  и коэффициент поглощения  $\kappa(\lambda)$  в зависимости от состава и давления исходной смеси.

Принципиальная схема установки, на которой производились измерения световых потоков  $\Phi_\lambda$  и коэффициентов поглощения  $\kappa(\lambda)$  продуктов взрыва смеси ацетилена с кислородом, приведена на рис. 1. Кювета представляла собой латунный цилиндрический сосуд внутренним диаметром 3 и длиной 12 см. На торцах кюветы, а также на ее боковых поверхностях крепились окна из сапфира, что позволяло проводить исследования интенсивности светового излучения и коэффициента поглощения при двух базовых расстояниях. В отдельных экспериментах использовалась кювета из пержавеющей стали (X18H10T), выполненная в виде симметричной крестовины с длинами плеч 30 и 10,5 см соответственно. Рабочая смесь в кювете поджигалась с помощью искрового разрядника, соединенного с кюветой трубкой диаметром 4 и длиной 70 мм. В опытах ацетилен очищался от примесей посредством перемораживания; кислород и аргон (газ-разбавитель) брались непосредственно из баллонов.

Спектры излучения продуктов взрыва смеси  $C_2H_2 + O_2$  и эталонного источника сравнения регистрировались на одну и ту же пленку с помощью спектрографа ИСП-51 с девятиступенчатым ослабителем в интервале длин волн 420—680 нм. Указанная методика давала возможность обрабатывать микрофотограммы, полученные на микрофотометре МФ-4, методом сравнения исследуемого спектра с известным спектром излучения вольфрамовой нити с точностью до 20—30%.

С помощью фотоумножителя (ФЭУ-79) с последующей записью сигнала на запоминающем осциллографе С8-2 регистрировалось излучение в интервале длин волн  $\lambda = 508 - 516$  нм, выделяемом интерференционным светофильтром. Указанный интервал длин волн соответствовал трем электронно-колебательным переходам радикала  $C_2$  с сохранением колебательного числа  $\Delta v = 0$  ( $v' - v'' \rightarrow 2 - 2, 1 - 1, 0 - 0$ ). Коэффициенты пропускания интерференционного светофильтра и нейтральных светофильтров серии НС, используемых в качестве ослабителей, определены на спектрофотометре «Сачу-14». Абсолютная калибровка интенсивности

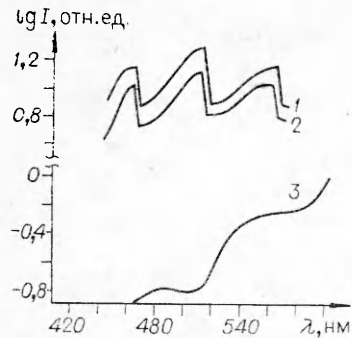


Рис. 2. Спектр излучения продуктов взрыва смесей ацетилена с кислородом различного состава при начальном давлении 0,1 ата.

1 —  $C_2H_2 : O_2 = 1 : 0,9$ ; 2 —  $C_2H_2 : O_2 = 1 : 1$ ; 3 —  $C_2H_2 : O_2 = 1 : 1,1$ .

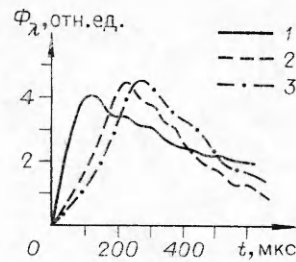


Рис. 3. Типичные осциллограммы светового импульса при взрыве смесей ацетилена с кислородом и аргонном при начальном давлении 0,4 ата.

1 —  $C_2H_2 : O_2 = 1 : 0,9$ ; 2 —  $C_2H_2 : O_2 : Ar = 1 : 0,9 : 0,95$ ; 3 —  $C_2H_2 : O_2 : Ar = 1 : 0,9 : 1,95$ .

светового потока проводилась с помощью ленточной вольфрамовой лампы накаливания СИ-200 с температурой 2850 К. Коэффициент поглощения продуктов взрыва смеси ацетилена с кислородом, аналогично [6], определялся по методике двухпроходной кюветы. Температура и концентрации радикалов С,  $C_2$ , СН рассчитывались в предположении адиабатичности процесса взрывного окисления ацетилена на основе термодинамических данных [7].

Типичный спектр излучения продуктов взрыва для различных соотношений кислорода и ацетилена в исходной смеси приведен на рис. 2. В случае  $\delta \leq 1$  ( $\delta = [O_2]/[C_2H_2]$ ) наблюдаются три неразрешенные системы, обладающие четкими кантами с длинноволновой стороны:  $\lambda_{канта} = 473,7; 516,5; 563,5$  нм, что соответствует переходам  $v' - v''$   $1 \rightarrow 0, 0 \rightarrow 0, 0 \rightarrow 1$  полос Свана молекулы  $C_2$ . Вид спектра не меняется при разбавлении смеси  $[O_2]/[O_2H_2]$  ( $\delta = 0,9$ ) аргонном. В случае обогащенных кислородом смесей ( $\delta > 1$ ) полосы Свана в спектре излучения продуктов взрыва полностью исчезают, а интенсивность фонового излучения падает на два порядка. Этот факт коррелирует с результатами термодинамического расчета состава продуктов взрывного окисления ацетилена, из которого следует, что при  $\delta > 1$  резко уменьшается концентрация радикалов С, СН,  $C_2$ , что и приводит к изменению спектра излучения.

Типичные осциллограммы импульса излучения продуктов взрыва в спектральном диапазоне 508—516 нм для смесей с различным содержанием аргона приведены на рис. 3. Видно, что для чистой смеси ацетилена с кислородом длительность переднего фронта импульса излучения, обусловленная процессами, связанными с распространением пламени в реакторе, существенно меньше характеристического времени спада интенсивности излучения из-за охлаждения смеси. Поэтому с достаточной точностью пиковое значение светового потока  $\Phi_{пик}(\lambda)$  соответствует условиям адиабатического сгорания смеси. По мере разбавления смеси аргонном длительность переднего фронта возрастает и, по-видимому, экспериментально измеренные пиковые значения светового потока занижены по отношению к адиабатическим условиям.

Определим относительную интенсивность излучения  $I_\lambda$  как отношение светового потока  $\Phi_{пик}(\lambda)$  к потоку калибровочного источника света  $\Phi_K(\lambda)$  в одном и том же узком спектральном диапазоне. В соответствии с законом Вера

$$I_\lambda \equiv \frac{\Phi_{пик}(\lambda)}{\Phi_K(\lambda)} = \frac{B^0 (1 - e^{-\kappa L})}{\varepsilon \hat{B}(\lambda T_K)}, \quad (1)$$

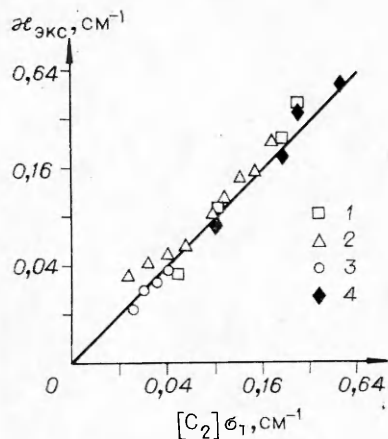


Рис. 4. Соответствие экспериментальных значений коэффициента поглощения расчетным значениям  $\kappa = \sigma [C_2]$  для равновесных адиабатических условий. Смеси состава: 1 —  $\alpha = 0$ ; 2 —  $\alpha = 0,95$ ; 3 —  $\alpha = 1,9$ ; 4 — расчет по спектрам.

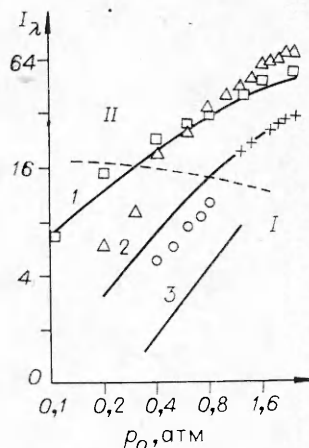


Рис. 5. Экспериментальная зависимость относительной интенсивности излучения с поверхности окна кюветы с  $L = 12$  см от начального давления для смесей (обозначения см. на рис. 4).

где  $\hat{B}(\lambda T_k)$  — интенсивность излучения черного тела с температурой  $T_k$ ;  $\epsilon$  — коэффициент серости калибровочного источника;  $B^0(\lambda)$  — пиковая интенсивность излучения продуктов взрыва в случае оптически плотной среды;  $\kappa$  — коэффициент поглощения света, соответствующий пиковому значению светового потока.

Для спектрального диапазона 508—516 нм экспериментальные значения коэффициента поглощения  $\kappa_{\text{экс}}$  представлены на рис. 4, где по оси абсцисс отложены расчетные значения коэффициента поглощения  $\kappa = \sigma [C_2]$ , соответствующие равновесным концентрациям  $C_2$  и табличным значениям сечения при адиабатической температуре сгорания смеси. Коэффициенты поглощения при малых давлениях смесей состава  $C_2H_2 : O_2 : Ar = 1 : 0,9 : \alpha$  измерялись вдоль оси цилиндрической кюветы с  $L = 12$  см, а для больших давлений вдоль диаметра ( $d = 3$  см). Прямой линией отмечено точное соответствие экспериментального коэффициента поглощения его теоретическому значению. Хорошее совпадение экспериментальных результатов с расчетом свидетельствует о равновесной концентрации частиц на нижнем уровне фотоперехода. На рис. 4 также приведены значения  $\kappa_{\text{экс}}$ , определенные из отношения интенсивности излучения с двух сторон канта полосы Свана. В этом методе предполагается, что отношение коэффициентов поглощения с коротковолновой  $\kappa(\lambda^-)$  и длинноволновой  $\kappa(\lambda^+)$  сторон канта не зависит от давления смеси  $p$ . Тогда из (1) имеем

$$\gamma = \lim_{p \rightarrow \infty} \frac{I(\lambda^-)}{I(\lambda^+)} = \lim_{p \rightarrow \infty} \frac{1 - e^{-\kappa(\lambda^-)L}}{1 - e^{-\kappa(\lambda^+)L}} = \frac{\kappa(\lambda^-)}{\kappa(\lambda^+)}. \quad (2)$$

Для канта полосы Свана  $v' - v''$  (0—0) ( $\lambda_k = 516,5$  нм) в пределе малых давлений «чистой» смеси ( $\alpha = 0$ ) получено отношение интенсивностей  $\gamma = 3$ . В этом случае из (1) и (2) для произвольных давлений смеси имеем зависимость

$$e^{-\kappa(\lambda^+)L} = \sqrt{\frac{I(\lambda^+)}{I(\lambda^-)} - \frac{3}{4} - \frac{1}{2}}.$$

На рис. 5 приведены (в логарифмическом масштабе) экспериментальные значения относительной интенсивности излучения  $I_\lambda$  в зависи-

мости от начального давления смесей состава  $C_2H_2:O_2:Ar = 1:0,9:\alpha$ . Сплошными линиями изображены соответствующие расчетные  $I_\lambda$  в предположении, что яркостная температура излучающей среды равна адиабатической температуре продуктов взрыва  $T_{ад}$ . В этом случае

$$I_\lambda = \frac{\widehat{B}(\lambda T_{ад})}{\varepsilon(\widehat{B}(\lambda T_K))} = \frac{1}{\varepsilon} \exp \left[ -\frac{hc}{\lambda k} \left( \frac{1}{T_K} - \frac{1}{T_{ад}} \right) \right] (1 - e^{-\kappa L}).$$

В расчетах использовались литературные значения коэффициента поглощения  $\kappa$ .

Как следует из рис. 5, для «чистой» смеси ацетилена с кислородом экспериментальные значения  $I_\lambda$  хорошо согласуются с расчетными. При разбавлении смеси  $C_2H_2:O_2$  аргоном на 50% интенсивность излучения продуктов взрыва практически не меняется, в то время как расчетные  $I_\lambda$  уменьшаются в 2–2,5 раза по сравнению с «чистой» смесью. При дальнейшем разбавлении смеси аргоном ( $\alpha = 1,9$ ) интенсивность излучения падает, однако по-прежнему превышает в 2,5 раза соответствующие расчетные значения. Штриховая линия на рис. 5 условно отделяет области прозрачной среды  $I$  ( $\kappa L < 1$ ) от оптически плотной среды  $II$  ( $\kappa L > 1$ ). В области  $I$  относительная интенсивность излучения пропорциональна концентрации возбужденных радикалов  $C_2$ , и превышение  $I_\lambda$  над расчетными значениями в случае  $\alpha = 1,9$  свидетельствует о сверхравновесной (~ в 2,5 раза) заселенности верхнего электронного состояния. В области  $II$   $I_\lambda$  пропорциональна отношению концентраций радикала  $C_2$  на возбужденном и основном электронных уровнях. Так как, согласно экспериментальным данным,  $[C_2]$  на нижнем электронном уровне равновесная, то и в случае  $\alpha = 0,9$  имеет место сверхравновесная (~ в 2 раза) заселенность возбужденного электронного состояния. В то же время в случае чистой смеси ацетилена с кислородом концентрация  $C_2(d^3\Pi_g)$  соответствует равновесным значениям.

Итак, при взрывном окислении ацетилена в замкнутом объеме зависимости интенсивности излучения и коэффициента поглощения в полосе Свана  $v' - v''$  (0–0) от начального давления смеси указывают на равновесную заселенность возбужденного и основного электронных состояний радикала  $C_2$ . При разбавлении смеси  $C_2H_2:O_2$  аргоном обнаружена сверхравновесная (2–3 раза) заселенность возбужденного электронного уровня  $C_2(d^3\Pi_g)$ . Характеристическое время спада излучения при этом (возможно связанное с релаксацией к равновесному уровню) составляет в диапазоне начальных давлений смеси 0,4–2,5 ата величину 200–300 мкс.

Поступила в редакцию  
9/VII 1980

#### ЛИТЕРАТУРА

1. R. P. Porter, A. H. Clark et al. Proc. Eleventh Symp. (International) on Combustion, 1967.
2. R. Bleekrode, W. C. Nieuport. J. Chem. Phys., 1965, 43, 3680.
3. A. G. Gaydon, G. N. Spokes, J. van Suchtelen. Proc. Roy. Soc., 1960, A256, 323.
4. S. J. Arnold, G. H. Kimbell, D. R. Snellin. Canad. J. Chem., 1965, 53, 16, 2419.
5. M. Vanple, K. D. Casnin, R. J. Mainniero. Combustion and Flame, 1968, 31, 2, 197.
6. Л. В. Дорофеева, Е. Б. Гордон, Ю. Л. Москвин. ФГВ, 1978, 14, 5, 108.
7. В. П. Глушко. Термодинамические свойства индивидуальных веществ. М.: Изд-во АН СССР, 1962.