

Поскольку при $x \rightarrow 0$ $\Pi \rightarrow \text{const } e^{-bx^3} + 0(x^4)$, то из (12) следует, что $u \rightarrow 0$. Таким образом, повышение начальной температуры, с одной стороны, способствует ускорению химической реакции, а с другой — сдерживает развитие процесса трещинообразования. Это согласуется с результатом работы [1], в которой не обнаружено влияние нагрева на порог инициирования азидов свинца гигантским лазерным импульсом.

При воздействии на ВВ миллисекундного лазерного импульса матрица вблизи включения прогревается, что приводит к снижению термонапряжений. Процесс трещинообразования не идет, и зажигание происходит по обычному тепловому механизму в результате теплообмена между включением и окружающим ВВ.

Прессование азидов серебра и свинца сопровождается частичным разложением ВВ с выделением металлической фазы [1, 2]. Вероятно, этот процесс обусловлен электронной эмиссией при растрескивании кристаллов [11]. Образовавшиеся продукты разложения способствуют увеличению размеров включения, что может быть одной из причин гистерезиса зависимости энергии инициирования от давления. Другой причиной гистерезиса может быть увеличение структурного фактора γ , связанное с ростом дефектности матрицы вблизи включения при прессовании ВВ [9]. Рост γ ведет к уменьшению эффективной энергии активации трещинообразования и в соответствии с (12) к увеличению скорости волны поглощения.

Из сказанного следует, что термонапряжения, возникающие при лазерном воздействии, могут играть существенную роль в процессе лужистого зажигания ВВ.

*Поступила в редакцию 31/VIII 1983,
после доработки — 12/VII 1984*

ЛИТЕРАТУРА

1. Е. И. Александров, А. Г. Вознюк. ФГВ, 1978, 14, 4.
2. Ю. Ф. Карабанов, В. К. Боболев. Докл. АН СССР, 1981, 256, 5.
3. Е. И. Александров, В. П. Ципилев. ФГВ, 1982, 18, 2.
4. А. А. Маненков, В. С. Нечитайло, А. С. Цаприлов. Квантовая электроника, 1981, 8, 4.
5. В. С. Нечитайло. Изв. АН СССР. Сер. физ., 1982, 46, 6.
6. Таблицы физических величин/Под ред. И. К. Кикоина. М.: Атомиздат, 1976.
7. С. Е. Weir, S. Blok, G. J. Piermariny. J. Chem. Phys., 1970, 53, 11.
8. В. Р. Регель, А. И. Слуцкер. Кинетическая природа прочности твердых тел. М.: Наука, 1974.
9. М. А. Гезалов, В. С. Куксенко, А. И. Слуцкер. ФТТ, 1972, 14, 2.
10. Б. В. Дерягин, Н. А. Кротова, В. П. Смилга. Адгезия твердых тел. М.: Наука, 1973.
11. М. И. Молоцкий. VII Всесоюзное совещание по кинетике и механизму реакций в твердом теле. Черногоровка, 1978.

О КИНЕТИКЕ ХИМИЧЕСКИХ ПРЕВРАЩЕНИЙ В СМЕСИ СО С N₂O В УСЛОВИЯХ ГДЛ

*С. И. Крючков, Н. Н. Кудрявцев, С. С. Новиков
(Москва)*

В работах [1, 2] обнаружено повышение коэффициента усиления K_0 в СО₂-ГДЛ за счет выделения химической энергии в результате протекания соответственно реакций $\text{CO} + \text{O}_2 + \text{H}_2$ и $\text{CO} + \text{N}_2\text{O}$, проходящих в расширяющемся потоке газа, в колебательные степени свободы СО₂. Величина K_0 увеличивалась на 20—40% при расширении реагирующей смеси $\text{CO} + \text{N}_2\text{O}$ по сравнению с инертной смесью сравнения, моделирующей ее конечный состав [2]. Дальнейшие исследования сверхравновесной накачки асимметричной моды СО₂ в реагирующей смеси $\text{CO} + \text{N}_2\text{O}$ проведены в [3]. На основе полученных данных высказано предположение,

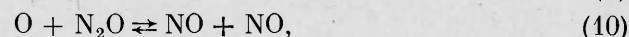
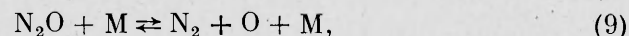
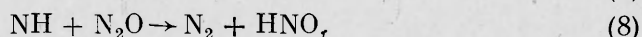
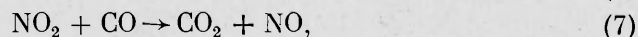
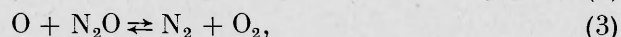
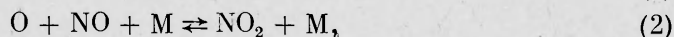
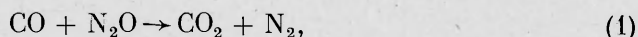
что эффект определяется выделением энергии в колебательные степени свободы в реакции рекомбинации $\text{CO} + \text{O} + \text{M} \rightarrow \text{CO}_2 + \text{M}$, эффективно протекающей в области критического сечения сопла [3].

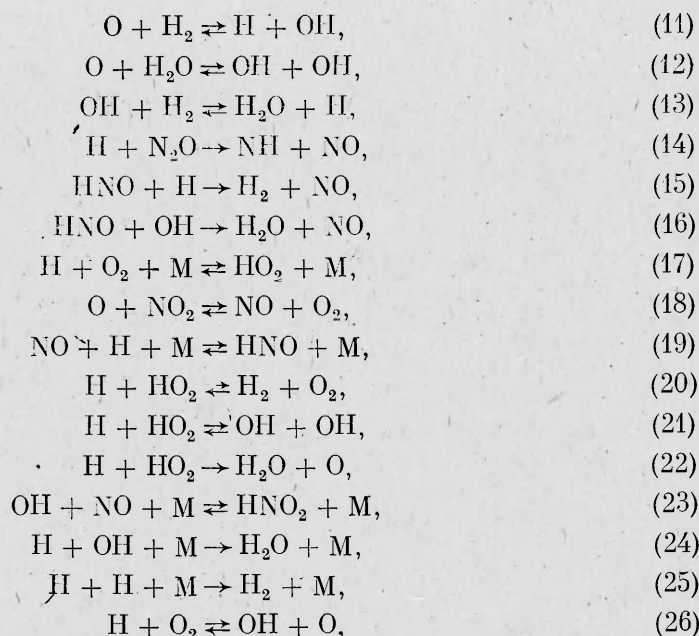
Газодинамический лазер на смешении с использованием реакции $\text{CO} + \text{O} + \text{M}$ создан в [4] и реакции $\text{CO} + \text{N}_2\text{O}$ — в [5]. В поток нагретой окиси углерода соответственно подмешивали молекулы O_2 и N_2O . Максимальные значения $K_0 = 1,0 \div 1,3 \text{ м}^{-1}$ достигнуты при вдуве кислорода из окиси азота в дозвуковую часть сопла.

Для исследования механизма сверхравновесной накачки в ГДЛ на реагирующей смеси $\text{CO} + \text{N}_2\text{O}$ необходимый элемент — моделирование кинетики протекания химических превращений. Анализ химических превращений в CO_2 -ГДЛ на смеси $\text{CO} + \text{N}_2\text{O}$ в [2, 3] проводился с использованием предложенной в [6, 7] схемы, включающей пять элементарных стадий: распад N_2O с выделением элементарного кислорода, взаимодействие атомов O с молекулами N_2O с образованием N_2 и O_2 или 2NO , рекомбинацию $\text{CO} + \text{O} + \text{M} \rightarrow \text{CO}_2 + \text{M}$ и прямую обменную реакцию $\text{CO} + \text{N}_2\text{O} \rightarrow \text{CO}_2 + \text{N}_2$. Такая схема не позволяет описать некоторые кинетические закономерности реакции $\text{CO} + \text{N}_2\text{O}$, например наличие периода индукции [8].

В [9] показано, что механизм протекания реакции $\text{CO} + \text{N}_2\text{O}$ цепной, обусловленный наличием в смеси следовых количеств молекулярного водорода. В узком температурном диапазоне $T = 1,7 \div 2,1 \text{ кК}$ наблюдаются энергетически неравновесный режим и ускорение реакции, связанные с передачей колебательной энергии от образующихся возбужденных молекул к исходным реагентам [10]. При этом происходит сверхравновесное возбуждение колебательных степеней свободы, колебательная температура которых на $0,2\text{—}0,4 \text{ кК}$ превышает поступательную. Отметим, что неравновесный механизм реакции $\text{CO} + \text{N}_2\text{O}$ к настоящему времени недостаточно изучен, что не позволяет проводить его количественное моделирование.

В данной работе расчет химических превращений в смеси $\text{CO} + \text{N}_2\text{O}$ осуществлялся с использованием цепного механизма реакции, обусловленного примесями водорода и паров воды. За основу взята кинетическая схема [9], хорошо описывающая воспламенение при $T = 0,8 \div 1,1 \text{ кК}$. Сверхравновесная накачка в CO_2 -ГДЛ на смеси $\text{CO} + \text{N}_2\text{O}$ наблюдается в области более высоких значений $T = 1,5 \div 2,3 \text{ кК}$ на стадиях реакции после воспламенения, характеризующихся высокой степенью завершения химических превращений [2, 3]. В соответствии с этим на основе анализа констант скоростей кинетическая схема [9] дополнена элементарными стадиями, существенными в области повышенных температур $1,5 < T < 2,5 \text{ кК}$. В кинетическую схему включены также обратные реакции, что позволяет описывать химические превращения после воспламенения, когда в смеси присутствуют в значительных количествах конечные продукты. Предлагаемая для смеси $\text{CO} + \text{N}_2\text{O}$ с добавками H_2 и H_2O кинетическая схема включает следующие элементарные стадии:





Использованные значения предэкспоненциальных множителей A , энергии активации E и тепловых эффектов Q реакций (1)–(26) приведены в таблице. Множитель σ характеризует имеющуюся к настоящему времени неопределенность в выборе констант скоростей элементарных стадий.

Константа скорости обменной реакции (1) k_1 , выбрана согласно результатам измерений [11], представляющих наиболее надежными. Близкая величина k_1 получена также авторами [9]. Несколько большее значение константы k_1 получено в [19] для области температур 1,0–1,2 кК. В работах [11, 20] предложен активационный механизм протекания этой реакции, при котором величина k_1 существенно зависит от состава смеси. В приводимых ниже расчетах выбиралось значение k_1 , соответствующее избытку CO.

Существует значительная неопределенность в выборе константы скорости рекомбинации $\text{CO} + \text{O} + \text{M}$. Использованное значение k_4 [15] получено в условиях, близких к условиям данной работы. Предполагалось, что реакция (4) протекает по третьему порядку.

Кинетические уравнения, описывающие химические превращения, относятся к типу жестких систем, характеризующихся существенно различающимися собственными временами отдельных процессов. Интегрирование таких систем производится с использованием неявных методов. В данной работе интегрирование системы кинетических уравнений, описывающих химические превращения в элементарных стадиях (1)–(26), проводилось методом Гира по программе, описанной в [21].

Давление в реагирующей смеси предполагалось постоянным, что соответствует условиям экспериментов за падающими и отраженными ударными волнами (УВ). На рис. 1 приведены результаты расчетов задержки воспламенения τ в смесях $\text{CO} + \text{N}_2\text{O} + (\text{H}_2)$ и $\text{H}_2 + \text{N}_2\text{O}$, проведенных в данной работе для условий экспериментов [9, 22, 23]. Согласно [9], выбор критерия для определения величины τ в некоторой степени условен, поскольку температура смеси непрерывно повышается от начальной T_0 до значений, соответствующих взрыву. Задержка воспламенения определялась по подъему температуры на величину $\Delta T = 2RT_0^2/E$, что соответствует увеличению скорости реакции на порядок величины, $E \approx 40$ ккал/моль — энергия активации, определенная по зависимости τ от T_0 . В тех условиях, когда при воспламенении происходит резкий подъем температуры, определение τ с использованием приведенного выше критерия согласуется с экспериментальными значе-

Использование значения $k = A \exp(-E/RT)$ и тепловых эффектов элементарных стадий (1)–(26)

Реакция	Температурный диапазон, К	A	$\frac{E, \text{ккал}}{\text{моль}}$	σ	$\frac{Q, \text{ккал}}{\text{моль}}$	Литература	Реакция	Температурный диапазон, К	A	$\frac{E, \text{ккал}}{\text{моль}}$	σ	$\frac{Q, \text{ккал}}{\text{моль}}$	Литература
1	1,6–2,5	14,845	53	—	87,3	[11]	—13	0,3–2,2	14,00	20,40	0,1–10,0	15	[15]
2	0,3–1,7	15,500	—1,87	0,5–2,0	73,0	[12]	14	1,4–2,2	14,80	29,00	—	—22	[12]
—2	1,4–2,4	16,000	65	0,8–1,3	—73,0	[12]	15	1,6–2,0	12,70	0	0,6–1,7	66	[15]
3	1,2–2,0	13,200	—25	0,4–2,5	79,0	[9]	16	1,6–2,0	14,00	1,80	0,6–1,6	71	[15]
—3	1,2–2,0	13,800	109,6	0,4–2,5	—79,0	[14]	17	0,23–1,5	15,30	0	0,8–1,3	47	[15]
4	1,4–3,0	13,800	0	1,5–2,0	127,0	[15]	—17	1,0–1,9	15,30	46,00	0,7–1,5	—47	[13]
—4	1,5–2,5	15,000	99,3	0,5–2,0	127,0	[14]	18	1,5–2,5	13,00	0,60	0,5–2,0	46	[12]
5	0,7–1,1	14,300	17,4	—	62,0	[17]	—18	0,3–0,55	12,23	46,47	0,7–1,5	—46	[14]
6	0,3–1,7	11,600	0,81	0,8–1,3	25,0	[15]	19	1,5–2,5	15,70	—0,60	0,5–2,0	49	[12]
—6	0,3–0,55	14,176	26,40	0,8–1,3	—25,0	[14]	—19	1,1–1,8	16,70	49,00	—	—49	[15]
7	0,5–2,0	12,300	29,30	0,5–2,0	54,0	[14,15]	20	1,5–2,5	13,40	0,70	0,5–2,0	56	[13]
8	Оценка	12,500	3,0	Оценка	76,0	[15]	—20	0,3–1,2	13,74	57,70	0,3–3,0	—56	[16]
9	1,3–2,2	14,700	58,0	—	—40,0	[9]	21	1,5–2,5	14,40	1,90	0,5–2,0	38	[13]
—9	1,3–2,5	13,146	20,65	0,7–1,5	40,0	[14]	—21	0,3–2,0	13,08	40,10	0,7–1,5	—38	[14]
10	1,2–2,0	13,200	25,00	0,4–2,5	36,0	[9]	22	0,9–2,5	13,00	0	0,2–5,0	53	[13]
—10	1,2–2,0	13,114	63,75	0,4–2,5	—36,0	[14]	23	1,1–1,5	16,00	—1,60	—	48	[18]
11	0,4–1,7	13,400	9,80	0,8–1,3	1,8	[15]	—23	—	13,00	45,00	—	—48	[15]
—11	0,4–2,0	9,92	6,95	0,7–1,3	—1,8	[16]	24	1,3–2,0	15,60	0	0,6–1,6	119	[15]
12	0,3–2,0	13,900	18,10	0,3–3,0	17,30	[15]	25	1,3–2,8	15,60	0	0,8–1,3	104	[15]
—12	0,3–2,0	12,900	1,00	0,5–2,0	17,0	[15]	26	0,7–2,5	14,20	16,70	0,7–1,4	—16,6	[15]
13	0,3–2,5	13,350	5,24	0,8–1,3	15,0	[15]	—26	0,3–2,0	13,80	1,0	0,5–2,0	16,8	[15]

Примечание. Множитель σ характеризует имеющуюся неопределенность в выборе значений константы скорости. Размерность величин K для бимолекулярных процессов см³/(моль·с), тримолекулярных — см⁶/(моль²·с).

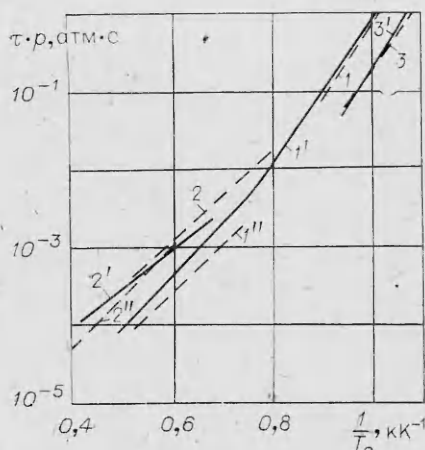


Рис. 1. Задержки воспламенения τ в смесях $\text{CO} + \text{N}_2\text{O} + (\text{H}_2)$ и $\text{H}_2 + \text{N}_2\text{O}$ при различных температурах газа.

1, 1' — результаты измерений τ в смеси начального состава $0,1 \text{ N}_2\text{O} + 0,1 \text{ CO} + 0,8 \text{ Ar}$ с примесью молекул $\text{H}_2 - \xi_{\text{H}_2}^{(0)} = \frac{[\text{H}_2^{(0)}]}{[M]} = 0,013\%$ в области $T_0 \leq 1,1 \text{ кК}$ и $T_0 \geq 1,3 \text{ кК}$ [9]; давление газа в низкотемпературной области $p_0 = 0,1 \text{ МПа}$, в высокотемпературной $p_0 = 0,26 \pm 0,87 \text{ МПа}$; 2 — $0,05 \text{ N}_2\text{O} + 0,05 \text{ CO} + 0,9 \text{ Ar}$, $\xi_{\text{H}_2}^{(0)} \approx 0,001\%$, $p_0 = 3 \text{ МПа}$ [23]; 2' — $0,05 \text{ N}_2\text{O} + 0,05 \text{ CO} + 0,9 \text{ Ar}$, $\xi_{\text{H}_2}^{(0)} = 0,01\%$, $p_0 = 0,1 \text{ МПа}$ [22]; 3 — $0,1 \text{ N}_2\text{O} + 0,1 \text{ H}_2 + 0,8 \text{ Ar}$, $p_0 = 0,1 \text{ МПа}$ [9]; 1'—3' — результаты расчетов τ для условий экспериментов, имеющих соответствующую порядковую нумерацию. [M] — общая плотность молекул.

водорода, который находится в основном в виде примеси в окиси углерода. Поэтому расчеты проводили с учетом содержания примесей H_2 в исследованных смесях, которые определены в рассматриваемых экспериментальных работах, за исключением [22]. Для расчетов в условиях экспериментов [22], согласно [9], полагалось, что количество примеси водорода в CO составляет $\sim 0,13\%$.

Из данных рис. 1 видно, что величина τ сильно зависит от температуры газа, уменьшаясь на четыре порядка при повышении T_0 с 1,0 до 2,0 кК. Наблюдается хорошая корреляция в пределах 20—50% расчетов задержек воспламенения в смеси $\text{CO} + \text{N}_2\text{O}$ в данной работе (кривая 1') с результатами низко- и высокотемпературных измерений [9], выполненных соответственно в статической перепускной установке и в отраженных ударных волнах.

Расчеты задержек воспламенения τ (см. рис. 1, 2') также хорошо согласуются с результатами измерений τ в отраженных ударных волнах при $T_0 = 1,2 \div 2,0 \text{ кК}$ (кривая 2) [23] и в падающих ударных волнах при $T_0 > 1,6 \text{ кК}$ (кривая 2'') [22]. Таким образом, приведенная выше кинетическая схема, основанная на примесном механизме, хорошо описывает наблюдаемые экспериментально задержки воспламенения в смеси $\text{CO} + \text{N}_2\text{O}$ в диапазоне $T_0 = 0,8 \div 2,5 \text{ кК}$.

Кинетическая схема (1)—(26) с исключенными элементарными стадиями (1), (4), (6) и (7) может быть использована также для расчета химических превращений в реакции $\text{N}_2\text{O} + \text{H}_2$. Результаты расчетов τ в смеси $\text{H}_2 + \text{N}_2\text{O}$ для условий экспериментов [9] $T_0 < 1,2 \text{ кК}$ представлены на рис. 1, 3'. Наблюдается хорошая корреляция между рассчитанными в данной работе задержками воспламенения в смеси $\text{H}_2 + \text{N}_2\text{O}$ и соответствующими измерениями в [9] (см. рис. 1, 3). Величина τ в смесях $\text{H}_2 + \text{N}_2\text{O}$ в 5—8 раз меньше, чем в смесях $\text{CO} + \text{N}_2\text{O}$ в аналогичных условиях (см. рис. 1, 1, 3).

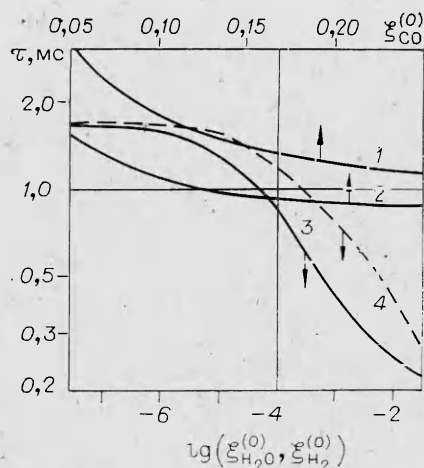


Рис. 2. Рассчитанные зависимости τ от содержания в смеси начального состава $0,05 \text{ N}_2\text{O} + \xi_{\text{CO}}^{(0)} \text{ CO} + (0,95 - \xi_{\text{CO}}^{(0)}) \text{ He}$ окиси углерода $\xi_{\text{CO}}^{(0)} (1 - \xi_{\text{H}_2}^{(0)} = 0,005\%$, 2 — $\xi_{\text{H}_2}^{(0)} = 0,05\%$) и от содержания в смеси $0,05 \text{ N}_2\text{O} + 0,25 \text{ CO} + 0,7 \text{ He}$ примесей водорода (3) и воды (4); $p_0 = 1 \text{ МПа}$, $T_0 = 1,3 \text{ кК}$.

ниями задержки воспламенения в пределах 25% [9].

В [23] установлено, что задержка воспламенения в смеси $\text{CO} + \text{N}_2\text{O}$ сильно зависит от содержания следовых количеств водо-

Зависимость задержки воспламенения τ от содержания в смеси $\text{CO} + \text{N}_2\text{O}$ окиси углерода и примесей водорода и паров воды приведены на рис. 2. При увеличении начального содержания молекул CO с $\xi_{\text{CO}}^{(0)} = 0,05 \div 0,15$ задержка воспламенения сокращается приблизительно в 2 раза, слабо изменяясь при дальнейшем повышении содержания окиси углерода до 0,25. Примеси водорода и воды начинают оказывать заметное влияние на τ при очень малых концентрациях ξ_{H_2} , $\xi_{\text{H}_2\text{O}} \geq 0,001\%$. При ξ_{H_2} и $\xi_{\text{H}_2\text{O}} \sim 1\%$ величина τ уменьшается примерно в 10 раз.

При типичном содержании примесей молекулярного водорода в $\text{CO} - \xi_{\text{H}_2} = 0,0013\xi_{\text{CO}}$ [9] в смесях $\text{CO} + \text{N}_2\text{O}$, используемых в CO_2 -ГДЛ ($\xi_{\text{CO}}^{(0)} \approx 0,1$), концентрация молекул H_2 превышает 0,01%. Согласно данным рис. 2, при такой величине ξ_{H_2} влияние примеси на кинетику химических превращений является определяющим, обуславливая цепной механизм реакции $\text{CO} + \text{N}_2\text{O}$.

Проведенный в работе [24] масс-спектрометрический анализ тщательно осушаемых используемых смесей показал, что $\xi_{\text{H}_2\text{O}} \leq 0,001\%$. Однако концентрация паров воды в исследуемой смеси может существенно повышаться в результате десорбции молекул H_2O с поверхности реакционного объема. Например, при откачке ударной трубы до давлений, меньших 10^{-2} мм рт. ст., и двукратной промывке гелием, первоначально осушенная до $\xi_{\text{H}_2\text{O}} < 0,001\%$ смесь после нахождения в ударной трубе 10 мин содержала примеси воды в количестве 0,01—0,05% [24].

Приблизительно такие же или большие концентрации примесей молекул H_2 и H_2O характерны для CO_2 -ГДЛ на реагирующей смеси $\text{CO} + \text{N}_2\text{O}$ [2—5]. Таким образом, для условий практического использования в ГДЛ кинетика химических превращений в реакции $\text{CO} + \text{N}_2\text{O}$ определяется следовыми примесями молекул H_2 и H_2O .

Принципиальным вопросом является выяснение механизма сверхравновесной накачки в CO_2 -ГДЛ на реагирующей смеси $\text{CO} + \text{N}_2\text{O}$. В [3] на основе использования пятистадийной схемы, включающей элементарные стадии (1), (3), (4), (9) и (10), показано, что сверхравновесное возбуждение CO_2 может быть обусловлено протеканием реакции рекомбинации (4) в области критического сечения сопла. В условиях, когда наблюдается данный эффект, характерные времена реакции (4), колебательной релаксации асимметричной моды CO_2 и пролета молекул через область критического сечения сопла имеют один порядок величины. При дальнейшем расширении газа происходит «замораживание» химических превращений и выделившейся в колебательные степени свободы энергии реакций. В [3] не исключалась возможность сверхравновесной накачки за счет протекания прямой обменной реакции (1) в области критического сечения сопла.

С целью выяснения механизма сверхравновесной накачки в реакции $\text{CO} + \text{N}_2\text{O}$ на основе анализа констант скоростей (см. таблицу) для типичных в условиях экспериментов [24] концентраций реагентов ($25\text{CO} + 5\text{N}_2\text{O} + 70\text{He} + 0,05(\text{H}_2, \text{H}_2\text{O})$) выделены восемь наиболее эффективных экзотермических элементарных стадий (1)—(8). В данных реакциях могут образовываться колебательно-возбужденные молекулы, способные передать эту энергию асимметричной моде CO_2 . Для условий, при которых наблюдалась сверхравновесная накачка CO_2 , проведены численные расчеты вкладов каждой из элементарных стадий (1)—(8) в образование колебательно-возбужденных молекул. При этом не учитывалось нарушение термодинамического равновесия между колебательными и поступательными степенями свободы в реагирующей смеси $\text{CO} + \text{N}_2\text{O}$, поскольку зависимости констант скоростей рассматриваемых стадий от колебательного возбуждения реагентов к настоящему времени недостаточно изучены.

Результаты расчетов скорости образования компонентов в стадиях (1)—(8) в ходе реакции ξ_{CO} представлены на рис. 3. По содержанию при-

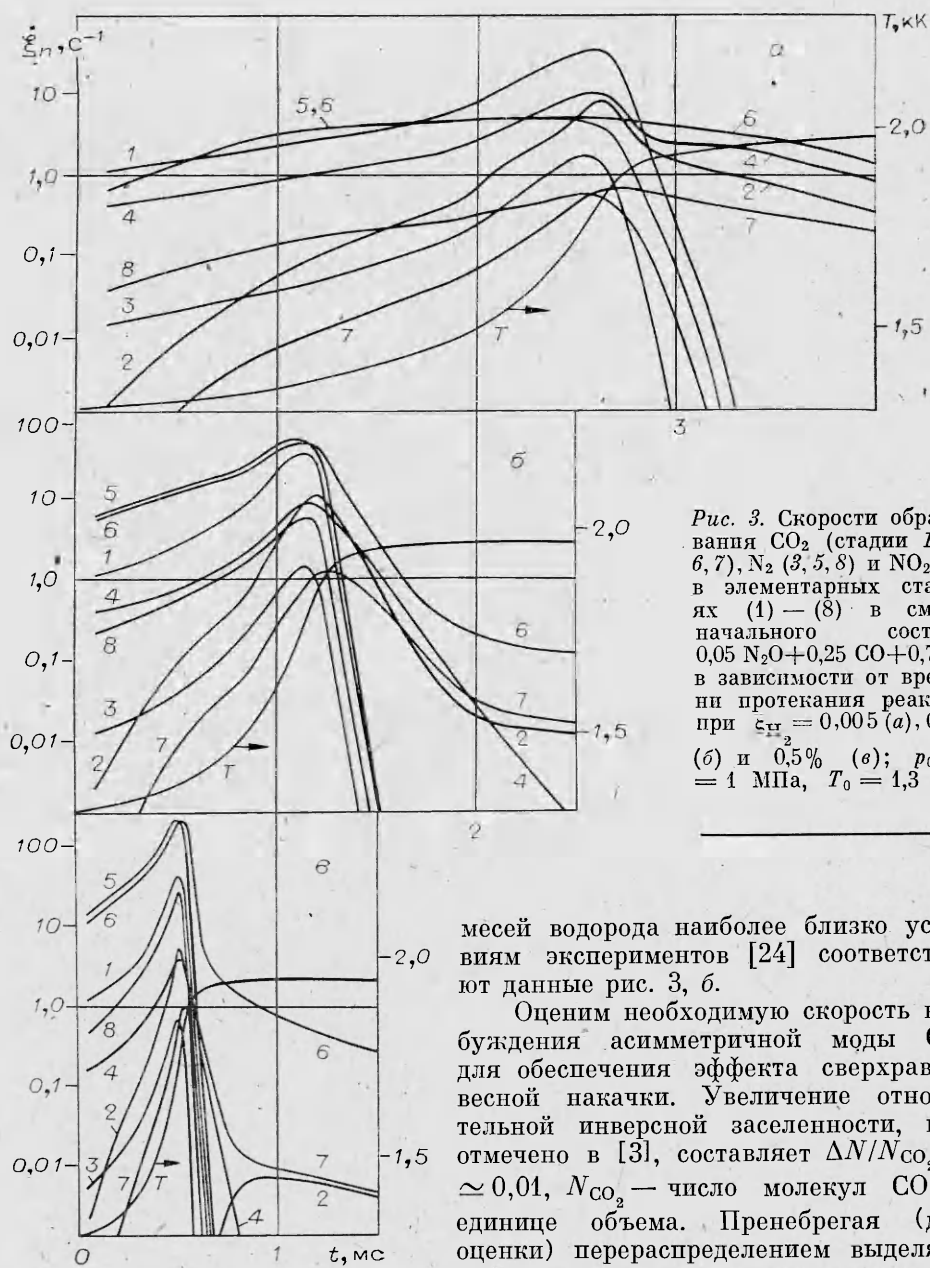


Рис. 3. Скорости образования CO_2 (стадии 1, 4, 6, 7), N_2 (3, 5, 8) и NO_2 (2) в элементарных стадиях (1) — (8) в смеси начального состава $0,05 \text{ N}_2\text{O} + 0,25 \text{ CO} + 0,7 \text{ He}$ в зависимости от времени протекания реакции при $\xi_{\text{H}_2} = 0,005$ (а), $0,05$ (б) и $0,5\%$ (в); $p_0 = 1 \text{ МПа}$, $T_0 = 1,3 \text{ КК}$.

месеи водорода наиболее близко условиям экспериментов [24] соответствуют данные рис. 3, б.

Оценим необходимую скорость возбуждения асимметричной моды CO_2 для обеспечения эффекта сверхравновесной накачки. Увеличение относительной инверсной заселенности, как отмечено в [3], составляет $\Delta N/N_{\text{CO}_2} \approx 0,01$, N_{CO_2} — число молекул CO_2 в единице объема. Пренебрегая (для оценки) перераспределением выделяющейся энергии среди мод других мо-

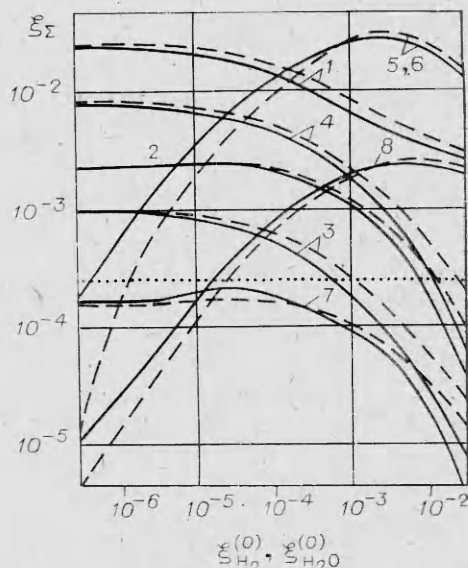
лекул, получим условие на необходимую скорость накачки

$$\frac{m\tau_v \dot{\xi}_n}{\xi_{\text{CO}_2}} > \frac{\Delta N}{N} \approx 0,01, \quad (1)$$

где $m = 5 \div 15$ — число выделяющихся квантов; τ_v — характерное время релаксации асимметричной моды CO_2 . При $p = 0,5 \text{ МПа}$, $T = 1,5 \text{ КК}$ типичное значение $\tau_v = 2 \cdot 10^{-6} \text{ с}$ [25]. При этом из (1) следует оценка $\dot{\xi}_n \geq 10 \text{ с}^{-1}$.

Согласно данным рис. 3, необходимой для обеспечения наблюдаемой величины эффекта сверхравновесной накачки скоростью протекания характеризуются элементарные стадии (1), (5) и (6) в период воспламенения смеси. Повышение содержания водорода приводит к увеличению максимальной скорости протекания элементарных стадий (5) и (6). Влияние молекул воды на скорости протекания стадий (1) — (8) во многом

Рис. 4. Полное количество молекул ξ_{Σ} (мольн. доли), образующееся в стадиях (1) — (8) (кривые 1—8 соответственно) в ходе реакции в смеси начального состава $0,05 \text{ N}_2\text{O} + 0,25 \text{ CO} + 0,7 \text{ He}$ при различном содержании примесей водорода (сплошные линии) и воды (штриховые линии); $T_0 = 1,3 \text{ кК}$, $p_0 = 1 \text{ МПа}$.



аналогично влиянию водорода. Так же как и в смесях с водородом, реакции (5) и (6) доминируют как в период индукции, так и при воспламенении смеси. При увеличении содержания воды относительный вклад этих двух реакций по сравнению с другими элементарными стадиями возрастает.

На рис. 4 представлены результаты расчетов полного количества

молекул CO_2 , N_2 и N_2O ($\xi_{\Sigma} = \int_0^{t_c} \frac{d\xi_n(t)}{dt} dt$), образующихся в каждой элементарной стадии (1)—(8) за время протекания реакции t_c . Видно, что влияние примесей молекул H_2 и H_2O на эффективность протекания реакций (1)—(8) аналогично.

При типичных для ГДЛ концентрациях примесей молекул H_2 и $\text{H}_2\text{O} > 0,01\%$ основная часть молекул CO_2 и N_2 — более 70—90% от полного количества — образуется соответственно в реакциях (5) и (6). Количество молекул N_2 и CO_2 , получаемых в прямой обменной реакции (1), и CO_2 в реакции рекомбинации (4) соответственно в 5 и 20 раз меньше.

Для области $\xi_{\text{H}_2}, \xi_{\text{H}_2\text{O}} > 0,01\%$ реакции (3) и (7) могут быть исключены, как возможные источники сверхравновесной накачки, поскольку количество полученных в них молекул составляет менее 1% от равновесных концентраций углекислого газа, что не может обеспечивать наблюдаемого эффекта даже при выделении всей химической энергии этих реакций в колебательной степени свободы CO_2 . Для реакций (2), (4) и в несколько меньшей степени для (1) отмечается снижение эффективности протекания при увеличении содержания молекул H_2 и H_2O в диапазоне $\xi_{\text{H}_2\text{O}} > 0,01\%$.

Величина экспериментально определенной сверхравновесной накачки слабо изменяется в рассматриваемом диапазоне концентраций водорода [24]. Поэтому можно предположить, что эти реакции не ответственны за сверхравновесное возбуждение CO_2 .

Таким образом, сопоставляя экспериментальные [24] и расчетные (см. рис. 4) данные, можно установить, что наиболее вероятными накачивающими реакциями являются стадии (5), (6) и в меньшей степени (1), эффективность которых слабо изменяется в рассматриваемом диапазоне $\xi_{\text{H}_2} = 0,01 \div 1,0\%$. Элементарная стадия (6) доминирует в течение всего периода протекания реакции. Ее эффективность незначительно изменяется в течение всего времени реагирования, что коррелирует с повышенными показателями усиления в течение значительного ($\tau = 0,5 \text{ мс}$) времени после воспламенения [24]. Имеющиеся к настоящему времени сведения о механизме протекания этой элементарной стадии и выделения в ней энергии в колебательные степени свободы CO_2 [26, 27] не позволяют сделать однозначного вывода о возможности накачки асимметричной моды CO_2 в данной реакции. Относительно реакции (5) можно предположить, что существенная доля теплового эффекта идет на колебательное возбуждение радикалов OH , которые могут эф-

эффективно передавать эту энергию молекулам азота и асимметричной моде CO_2 .

Химико-газодинамический лазер на близкой по своим параметрам реакции $\text{O}_3 + \text{D}(\text{H}) \rightarrow \text{OD}(\text{OH}) + \text{O}_2$ с передачей энергии образующихся колебательно-возбужденных радикалов OD или OH асимметричной моде CO_2 реализован в [28]. Вопрос о возможности накачки в реакции (1) требует дополнительного анализа с учетом неравновесного механизма ее протекания [11, 20].

Зависимость количества образующихся молекул CO_2 в реакции рекомбинации (4) (см. рис. 4) также не коррелирует с наблюдаемой зависимостью величины сверхравновесной накачки от содержания водорода. Скорость образования компонентов в этой реакции в период воспламенения более чем в 5 раз ниже, чем в (5) и (6), и не достигает величины $\xi_n \approx 10 \text{ с}^{-1}$, необходимой для обеспечения повышения показателя усиления вследствие сверхравновесной накачки. Указанные факты позволяют считать сверхравновесную накачку в реакции рекомбинации (4) также менее вероятной, чем в (5) и (6).

В заключение авторы выражают благодарность А. А. Борисову, Ю. К. Мукосееву и Г. И. Скачкову за полезные обсуждения.

Поступила в редакцию 16/IV 1984

ЛИТЕРАТУРА

1. Н. Г. Басов, В. В. Грошев и др. Квантовая электроника, 1976, 3, 2, 463.
2. Н. Н. Кудрявцев, С. С. Новиков, И. Б. Светличный. Докл. АН СССР, 1976, 231, 5, 1113.
3. N. N. Kudryavtsev, S. S. Novikov, I. B. Svetlichnyi. Acta Astronautica, 1979, 6, 391.
4. В. В. Ковгун, С. С. Новиков, И. Б. Светличный. ФГВ, 1982, 18, 2, 88.
5. П. В. Белков, С. В. Валько и др. ЖТФ, 1980, 50, 11, 2407.
6. D. Milks, R. A. Matula. 14-th Symp. (Intern.) on Combustion, 1972.
7. M. C. Lin, S. H. Bauer. J. Chem. Phys., 1969, 50, 8, 3377.
8. R. I. Soloukhin. 13-th Symp. (Intern.) on Combustion, 1970.
9. А. А. Борисов, С. В. Егоркин и др. Кинетика и катализ, 1979, 20, 6, 1395.
10. И. С. Заслонко, С. М. Когарко и др. ФГВ, 1978, 19, 1, 3.
11. И. С. Заслонко, С. А. Лосев и др. Кинетика и катализ, 1979, 20, 6, 1385.
12. D. L. Baulch, D. D. Drysdale, D. G. Horne. Evaluated Kinetic Data for High Temperature Reactions. V. 1. 1972.
13. D. L. Baulch, D. D. Drysdale, D. G. Horne. Evaluated Kinetic Data for high Temperature Reactions. V. 2. 1973.
14. F. Westley. Table of Recommended Rate Constants for Chemical Reaction, Occuring in Combustion. US Dep. Commer., NBS, Ref. Dat. Ser., N 67, 1980.
15. В. Н. Кондратьев. Константы скорости газофазных реакций. М.: Наука, 1970.
16. С. К. Westbrook. Comb. Sci. Techn., 1982, 29, 1, 67.
17. E. A. Albers, K. Hoyerman e. a. 15-th Symp. (Intern.) on Combustion, 1974.
18. C. Morley, J. W. M. Smith. J. Chem. Soc. Faraday Trans. II, 1972, 68, 1016.
19. H. Loirat, F. Caralp, M. Destrian. J. Phys. Chem., 1983, 87, 14, 2455.
20. И. С. Заслонко, Ю. К. Мукосеев. Хим. физика, 1982, 11, 1508.
21. А. Ю. Захаров, В. И. Турчанинов. STIFF-программа для решения жестких систем обыкновенных дифференциальных уравнений. Препринт ИПМ АН СССР. М., 1977.
22. Р. И. Солоухин. Докл. АН СССР, 1970, 194, 1, 143.
23. L. J. Drummond. Austr. J. Chem., 1968, 21, 2631.
24. С. В. Кондрашов, С. И. Крючков и др. Исследование механизма сверхравновесной накачки асимметричной моды CO_2 в газодинамическом CO_2 -лазере на реагирующей смеси $\text{CO} + \text{N}_2\text{O} + (\text{H}_2)$. Препринт ИТМО АН СССР, № 5. Минск, 1984.
25. С. А. Лосев. Газодинамические лазеры. М.: Наука, 1977.
26. A. A. Westenberg, N. de Haas. J. Chem. Phys., 1973, 58, 10, 4061.
27. D. W. Trainor, C. W. Von Rosenberg. 15-th Symp. (Intern.) on Combustion, 1974.
28. А. С. Башкин, А. Г. Великанов и др. Квантовая электроника, 1978, 5, 12, 2656.