

Θ_b в соответствии с (26) равно $\Theta_b = \Theta_{\max} = (\varepsilon - 1)(G + 2)^{-1}\Theta$, т. е. $T_{1b} = (G + 2)^{-1}T_{пр}$. Эта температура значительно меньше максимальной температуры, определяемой из условия завершенности реакции $Q_1 = 0$: $\Theta_b = \Theta_* = (\varepsilon - 1)\Theta$, т. е. $T_{1b} = T_{пр}$.

Для существования стационарной экзотермической волны должно выполняться условие $\Theta_0 \leq \Theta_b \leq \Theta_{\max}$. Однако не все стационарные состояния, для которых выполняется это условие и $Se \leq Se_{кр}$, будут соответствовать режимам распространения стационарной экзотермической волны, так как теплоотвод от частиц может оказаться большим, чем реакционное тепловыделение. Минимальное (предельное) число Семенова $Se_{пр}$, ограничивающее такие режимы, находится из условия равенства реакционного тепловыделения и теплоотвода

$$4Se\Theta^2\vartheta(Se) = \exp[\vartheta(Se)], \quad (27)$$

где $\vartheta(Se) = (\Theta + k_1\Theta_b)^{-1}$.

Таким образом, стационарная экзотермическая волна в двухфазной среде распространяется при значениях чисел Se , удовлетворяющих неравенству $Se_{пр} \leq Se \leq Se_{кр}$. Аналогично (см. [4, 5, 11]) могут быть найдены пределы изменения определяющих параметров G , Θ , ε и др.

Поступила в редакцию 9/III 1982

ЛИТЕРАТУРА

1. С. И. Вольфович, А. И. Егоров, Д. А. Эштейн. Общая химическая технология. М.—Л.: Химия, 1952.
2. Ал. Ал. Берлин, С. А. Вольфсон, Н. С. Ениколопиан. Кинетика полимеризационных процессов. М.: Химия, 1978.
3. Г. С. Сухов, Л. П. Ярин.— В сб.: Химическая физика процессов горения и взрыва. Горение конденсированных и гетерогенных систем. Черноголовка, 1980.
4. Г. С. Сухов, Л. П. Ярин. Докл. АН СССР, 1981, 256, 370; ФГВ, 1981, 17, 3, 10.
5. П. Л. Гусика. Химическая физика, 1982, 1.
6. Р. И. Нигматуллин. Основы механики гетерогенных сред. М.: Наука, 1978.
7. Х. С. Богдасарьян. Теория радикальной полимеризации. М.: Изд-во АН СССР, 1959.
8. П. Л. Гусика, Г. В. Жижин. ПММ. 1978, 44, 4.
9. А. А. Андронов, Е. А. Леонтович и др. Качественная теория динамических систем второго порядка. М.: Наука, 1966.
10. Я. Б. Зельдович, Г. И. Баренблатт и др. Математическая теория горения и взрыва. М.: Наука, 1980.
11. А. Л. Генкин, П. Л. Гусика, Л. П. Ярин. ФГВ, 1981, 17, 5.
12. А. Л. Генкин, П. Л. Гусика, Л. П. Ярин.— В сб.: Проблемы технологического горения. Т. II. Химия, технология, свойства и применение продуктов горения. Черноголовка, 1981.

СПЕКТРАЛЬНЫЕ ХАРАКТЕРИСТИКИ II ПРИРОДА ИЗЛУЧЕНИЯ ПРИ ВЗРЫВАХ В ЗАМКНУТОМ ОБЪЕМЕ. II. ВЗРЫВЫ СМЕСЕЙ $CS_2/O_2 = 1/4$

Ю. Б. Шекк, М. И. Ревин, М. С. Дроздов, С. Г. Хидиров,
Ю. А. Пластинин

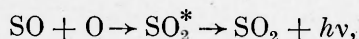
(Черноголовка)

Введение¹

Ранее [1—3] сообщалось о наблюдении сверхравновесного квазистационарного излучения в ближней УФ области при взрывном окислении сероуглерода окислами азота и кислородом в замкнутом объеме при исходных давлениях смесей, близких к атмосферному. Наблюдаемое свечение приписано в [2—4] излучению молекул SO_2 , образующихся в ре-

¹ Первое сообщение см. [7].

акции радиационной рекомбинации



идущей в нагретых и диссоциированных продуктах взрыва. Как отмечалось и ранее [2], эти результаты любопытны, по крайней мере, с двух точек зрения. С одной стороны, весьма необычным представляется сам факт существования сверхравновесных концентраций возбужденных частиц в столь плотной и горячей среде ($p \approx 10$ атм, $T = 3700$ К) и столь продолжительные (10^{-3} с) отрезки времени, особенно, если иметь в виду, что времена установления равновесия по внутренним степеням свободы для двух- и трехатомных молекул в этих условиях обычно не превышают 1 мкс · атм [5], а для молекул SO_2 еще короче, т. е. менее чем $0,1$ мкс · атм [6]. С другой стороны, если выводы работ [2—4] верны, то отчетливое понимание физических причин этого явления может привести к интересным практическим приложениям.

В связи с изложенным в настоящей работе предприняты дополнительные спектральные и энергетические измерения излучения при взрывах смесей сероуглерода с кислородом атмосферного давления состава $\text{CS}_2/\text{O}_2 = 1/4$, направленные на уточнение степени неравновесности и установление природы наблюдаемого свечения. В ходе работы измерены истинный спектр излучения нагретых продуктов взрыва, а также коэффициенты поглощения нагретых продуктов взрыва. Полученные результаты позволили сделать вывод о тепловом, равновесном характере наблюдаемого излучения и поставить под сомнение справедливость выводов работ [1—4].

Эксперимент

Смеси состава $\text{CS}_2/\text{O}_2 = 1/4$ готовились путем последовательного напуска компонентов в бачок с принудительным перемешиванием, состав и давление смесей контролировались по образцовому манометру. Взрывы инициировались автомобильной свечой с разгонной детонационной трубкой длиной 10 см в цилиндрических сосудах (внутренний диаметр 40 мм, длина 1 , 7 и 26 см) из нержавеющей стали с сапфировыми окнами в торцах диаметром 16 мм. Взрывы при самовоспламенении проводились в стальном сосуде (внутренний диаметр 80 мм, длина 11 см) с сапфировым окном диаметром 80 мм в торце. Стенки этого сосуда нагревались до температуры 150 — 180°C . После взрывов остывшие продукты откачивались из камеры сгорания форвакуумным насосом.

Излучение взрывов регистрировалось фотоприемниками, расположенными на строго фиксированном расстоянии (1 — 2 м) по оси реакционных сосудов. При измерениях абсолютных интенсивностей свечения в качестве фотоприемника использовался фотодиод ФД 9Э111Б в комбинации со сменными интерференционными светофильтрами Karl Zeiss Jena (ширина полосы пропускания 4 — 10 нм) и стеклянным тепловым фильтром СЗС-25. При калибровке фотодиода применялись два источника сравнения: ленточная вольфрамовая лампа ТШ 8-60 с температурой рабочего тела 2850 К и импульс излучения при взрыве смеси $\text{C}_2\text{N}_2/\text{O}_2 = 52/48$ (толщина слоя 26 см), обеспечивающий в максимуме импульса яркостную температуру 5500 К [7] в диапазоне длин волн $\lambda = 350 \div 500$ нм. Правильность калибровки тщательно и перекрестно проверялась с помощью оптического пиromетра ОПИР-017, импульсного фотометра ФИМ и фотометра-радиометра Egerton EG & G Model 500.

Спектральное распределение излучения в области $\lambda = 260 \div 500$ нм измерялось монохроматором ДМР-4 в сочетании с фотоумножителем ФЭУ-68, кривая спектральной чувствительности этого приемника определялась известными [8] методами по излучению вольфрамовой и водородной лампы. Перед фотоэлектрическими измерениями спектры фотографировались на аэрофотопленку типа 29 с использованием спектро-

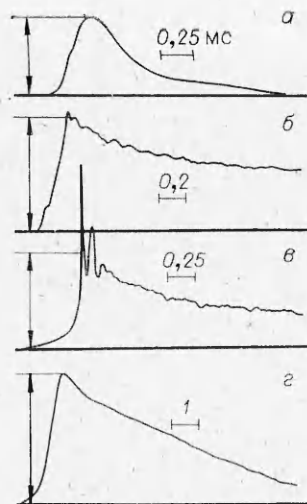


Рис. 1. Типичные осциллограммы импульсов излучения ($\lambda = 380$ нм) при взрывах смесей $\text{CS}_2/\text{O}_2 = 1/4$ ($p_0 = 1$ атм), инициированных электрической искрой (а — в) и путем самовоспламенения (г) в цилиндрических камерах с длиной оптического пути $l = 1$ (а), 7 (б), 26 (в) и 11 см (г).

спектральная плотность яркости свечения поверхности окна I_λ в единицах фотон/(с · см² · нм) путем умножения на соответствующий калибровочный множитель. При обработке результатов измерений использовался закон Кирхгофа в форме [9]:

$$I_\lambda(p_0, T) = B_\lambda^0(T) \{1 - \exp[-k'_\lambda(p_0, T)l]\}, \quad (4)$$

где $I_\lambda(p_0, T)$ — интенсивность излучения с единичной поверхности слоя толщиной l ; $B_\lambda^0(T)$ — функция Планка; $k'_\lambda(p_0, T)$ — коэффициент поглощения продуктов взрыва (в см⁻¹) на длине волны λ ; T — температура; p_0 — начальное давление смеси, а все выражение в фигурных скобках представляет собой степень черноты (поглощательную способность) слоя нагретых продуктов взрыва. Заметим, что $k'_\lambda(p_0, T) = \sum \sigma_i(\lambda) N_i$, где $\sigma_i(\lambda)$ — сечение поглощения (в см²) соответствующей излучающей частицы на длине волны λ ; N_i — концентрация этой частицы (в см⁻³).

Термодинамические расчеты адиабатической температуры и равновесного состава продуктов взрыва проводили на ЭВМ БЭСМ-6, как описано ранее [10]. Необходимые для дальнейшего обсуждения результаты расчетов приведены на рис. 2.

Используемый сероуглерод (Апольда, ГДР) марки «ч» применялся без дополнительной очистки. Кислород содержал 0,5—0,8% N_2 и Ar (по объему). В условиях опытов можно было последовательно выполнять около двух десятков взрывов, после чего окна и кювета очищались от налета. Взрывы удавалось инициировать искрой вплоть до начальных давлений смеси 0,1—0,2 атм.

Результаты и обсуждение

После поджигания смеси в камере сгорания протекает реакция взрывного окисления сероуглерода, быстро распространяющаяся по всему объему (передний фронт импульса, см. рис. 1), смесь продуктов взры-

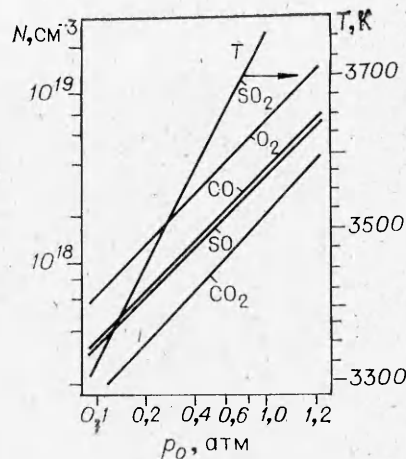


Рис. 2. Зависимость адиабатической температуры T и содержания некоторых частиц в продуктах взрыва смесей $\text{CS}_2/\text{O}_2 = 1/4$ от начального давления.

гафа ИСП-51 ($\lambda = 370 \div 700$ нм). Форма импульсов излучения регистрировалась запоминающими осциллографами С8-11 или С8-13.

Характерные осциллограммы импульсов излучения в различных условиях опытов представлены на рис. 1, где показаны также и способы измерения амплитуды импульсов в каждом конкретном случае. По амплитуде импульса, измеряемой в милливольтгах, вычислялась

ва разогревается до температуры, определяемой составом и давлением исходной смеси (см. рис. 2), чему соответствует максимум импульса излучения. Затем газовая смесь продуктов более медленно остывает вследствие потерь энергии через излучение и теплообмен со стенками, и этому процессу соответствует задний фронт импульса. Как видно из рис. 1, при некоторых условиях в камерах сгорания возникали довольно сильные акустические колебания, которые сопровождалась кратковременными (в микросекундном диапазоне) всплесками яркости из-за локальных перегревов. При измерениях амплитуды импульсов эти всплески во внимание не принимались (см. рис. 1).

Спектры излучения. Как уже отмечалось, перед фотоэлектрическими измерениями проводилось фотографирование спектров излучения при различных начальных давлениях. В отличие от нормальных горячих пламен CS_2/O_2 (с недостатком кислорода), в спектрах свечения которых видны [11, 12] сильные полосы S_2 и слабые полосы SO на фоне интенсивного континуума, денситограммы спектров излучения при взрывах смесей CS_2/O_2 представляют собой совершенно гладкий континуум в области $\lambda = 300 \div 500$ нм. Одна из таких денситограмм без исправлений на чувствительность фотоматериала и спектрографа приведена в [3]. Сам факт «гладкости» наблюдаемого спектра излучения согласуется с данными [13], где показано, что полосатые при низких температурах спектры поглощения SO становятся непрерывными при $T > 1200$ К.

На рис. 3 представлен исправленный спектр излучения при взрывах смесей $\text{CS}_2/\text{O}_2 = 1/4$ в замкнутом объеме (толщина слоя $l = 1$ см); поправки сделаны на спектральную чувствительность фотоэлектрического приемника (ДМР-4 с ФЭУ-68) и на небольшое самопоглощение в коротковолновой части спектра 3. Для сравнения на том же рис. 3 даны еще два спектра, полученные в условиях, наиболее близких к данным экспериментам: кривая 2 соответствует спектру излучения молекул SO_2 в среде аргона непосредственно за фронтом ударной волны ($p = 0,1$ атм, $T = 3333$ К) [14], которое авторы цитируемой работы идентифицировали как тепловое излучение SO_2 ; кривая 1 представляет собой спектр излучения, наблюдавшийся примерно через 20 мкс после прохождения фронта ударной волны ($p = 0,5$ атм, $T = 3600$ К). Авторы [15] идентифицировали его как рекомбинационное свечение, связанное с реакцией $\text{O} + \text{SO} \rightarrow \text{SO}_2 + h\nu$, аналогично тому, как это было сделано в опытах [16—18] с послесвечением продуктов разложения SO_2 в электрическом разряде при комнатной температуре (хотя мы сомневаемся в том, что в условиях установившегося, как полагают авторы [15], к этому моменту термодинамического равновесия имеет смысл называть излучение рекомбинационным).

Как видно из рис. 3, спектр излучения при взрывах смесей CS_2/O_2 существенно отличается от «рекомбинационного» спектра и выглядит еще более «термализованным» по сравнению с «термическим» спектром свечения CO_2 во фронте ударной волны, где болцмановское распределение по внутренним степеням свободы SO_2 могло в принципе и не успеть установиться к моменту наблюдения (см., например, [19]).

Таким образом, из данных рис. 3 следует, во-первых, что говорить о рекомбинационном типе возбуждения SO_2 в продуктах взрыва смесей CS_2/O_2 как о доминирующем (ср. работы [2—4]) нет никаких спектроскопических оснований, но зато, во-вторых, появляются указания на термический, т. е. обычный, равновесный характер излучения при взрывах, когда заселение уровней излучающих

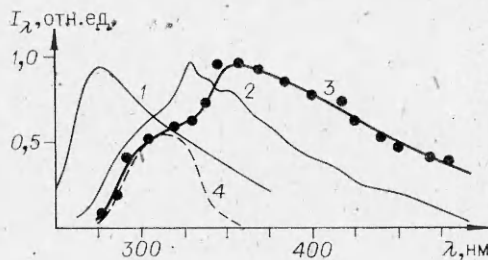


Рис. 3. Исправленный спектр излучения продуктов взрыва смесей $\text{CS}_2/\text{O}_2 = 1/4$ ($p_0 = 1$ атм, $l = 1$ см) и другие литературные данные (см. текст).

Т а б л и ц а 1

Коэффициенты* поглощения радикала SO($B^3\Sigma - X^3\Sigma$) $k_\lambda = A \cdot 10^n \text{ см}^{-1} \cdot \text{атм}^{-1}$													
λ , нм	T=3000 К		T=4000 К		T=5000 К		λ , нм	T=3000 К		T=4000 К		T=5000 К	
	A	n	A	n	A	n		A	n	A	n	A	n
225	6,95	-2	3,78	-2	2,22	-2	290	5,46	-1	7,97	-1	8,81	-1
230	2,74	-1	1,74	-1	1,13	-1	295	4,56	-1	7,01	-1	8,02	-1
235	4,91	-1	3,43	-1	2,37	-1	300	3,35	-1	5,71	-1	6,93	-1
240	6,70	-1	5,12	-1	3,76	-1	305	3,56	-1	6,02	-1	7,29	-1
245	8,58	-1	6,85	-1	5,20	-1	310	2,07	-1	4,05	-1	5,34	-1
250	8,85	-1	7,67	-1	6,14	-1	315	2,21	-1	4,20	-1	5,48	-1
255	9,75	-1	8,97	-1	7,45	-1	320	1,50	-1	3,18	-1	4,42	-1
260	1,00	0	9,80	-1	8,48	-1	325	1,14	-1	2,54	-1	3,65	-1
265	9,10	-1	9,69	-1	8,82	-1	330	8,19	-2	1,96	-1	2,95	-1
270	8,52	-1	9,65	-1	9,13	-1	335	3,43	-2	1,03	-1	1,77	-1
275	7,81	-1	9,31	-1	9,11	-1	340	1,47	-2	5,49	-2	1,08	-1
280	7,01	-1	8,83	-1	8,94	-1	345	6,49	-3	2,99	-2	6,69	-2
285	5,83	-1	8,05	-1	8,61	-1	350	2,93	-3	1,66	-2	4,21	-2

* Для получения k_λ^1 (в см^{-1}) нужно получаемое по приведенной формуле значение умножить на парциальное давление SO в нагретых продуктах взрыва (в атм), которое может быть вычислено по данным рис. 2.

частиц происходит как в результате «сильных» столкновений с другими частицами, так и вследствие реакций рекомбинации атомов и радикалов, а также при обмене энергией с другими возбужденными частицами. Следовательно, заселенность возбужденных состояний в общем случае должна определяться не произведением $[O][SO] \sim \exp(-D/RT)$, как это считалось в работах [2—4], а бальцмановским фактором $\exp(-E/RT)$, где D — энергия диссоциации SO_2 , а E — энергия излучающего уровня.

Обращаем внимание еще на одно, как нам кажется, важное обстоятельство. До сих пор считалось [2—4, 6, 14, 15], что спектральный континуум $\lambda = 250 \div 500$ нм, наблюдаемый при возбуждении смесей SO_2/Ar ударными волнами, а также при горении и взрывах серосодержащих веществ, принадлежит молекулам SO_2 . Сейчас, когда спектроскопическая информация о двухатомных излучателях существенно возросла и систематизирована [20], стало ясно, что нельзя пренебрегать вкладом в излучение и радикалов SO (переход $B^3\Sigma - X^3\Sigma$), силу осциллятора которых можно сравнивать с таким, например, известным излучателем, как радикал CN [20, табл. 4.7]. По апробированным ранее и описанным [9, 20] методикам выполнены машинные расчеты коэффициентов поглощения k_λ для радикала SO, результаты представлены в табл. 1. Зная величины k_λ (см. табл. 1) и парциальные давления SO в продуктах взрыва (см. рис. 2), можно получить величину k_λ^1 , а затем по формуле (1) рассчитать интенсивность и спектральное распределение излучения SO в условиях опытов ($p_0 = 1$ атм, $l = 1$ см).

Рассчитанный таким способом вклад излучения SO приведен на рис. 3, 4, откуда видно, что коротковолновое плечо в наблюдаемом спектре может быть обусловлено вкладом радикала SO, а весь спектр представляет тогда собой суперпозицию спектров излучения SO_2 (переходы $^1B_1 - ^1A_1$ и $^3B_1 - ^1A_1$ [14]) и SO (переход $B^3\Sigma - X^3\Sigma$ [20]). Способность радикала SO излучать квази непрерывно в области $\lambda = 260 \div 340$ нм при $T < 1200$ К продемонстрирована экспериментально [21].

Возможным вкладом других имеющихся среди продуктов взрыва частиц можно уверенно пренебречь на основании имеющихся литературных данных [9, 20] по сечениям поглощения этих частиц (CO_2 , CO, O, O_2 и т. д.) в нагретых газах.

Абсолютные интенсивности излучения измерялись как в тех же условиях, что и ранее [2, 3] ($l = 11$ см, самовоспламенение), так и при значительно большей толщине излучающего слоя ($l = 26$ см, искровое иницирование). Результаты измерений представлены на рис. 4, где для

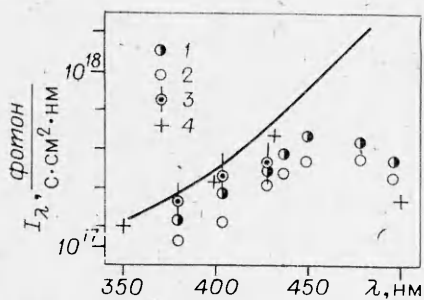


Рис. 4. Абсолютные (фотонные) яркости излучения I_λ поверхности окна камеры сгорания в различных условиях опытов:

1, 2 — иницирование искрой ($p_0=1$ атм, $l=26$ см); 3 — самовоспламенение ($p_0=1$ атм, $l=11$ см). Источники сравнения: 1 — 5500 К (см. текст), 2, 3 — 2860 К (поправка на пропускание сапфирового окна (85%) не сделана); 4 — расчет по формуле (1) значения I_λ с использованием $k(\lambda)$ из табл. 2 для $l=26$ см, $p_0=1$ атм.

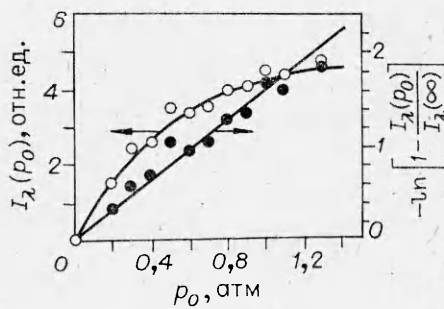


Рис. 5. Зависимость амплитуды импульса излучения I_λ при $\lambda=350$ нм от начального давления p_0 и ее полулогарифмическая анаморфоза; $l=7$ см.

но, что увеличение толщины светящегося слоя приводит к красному смещению максимума спектра из-за «насыщения» интенсивности излучения при более коротких длинах волн (см. формулу (1)). Главный вывод из приведенных на рис. 4 данных состоит в том, что независимо от способа иницирования никакого сверхравновесного излучения, превышающего уровень, заданный кривой B_λ^0 , о наблюдении которого сообщалось в работах [1—4], обнаружить не удалось. Свечение продуктов взрыва смесей CS_2/O_2 атмосферного давления хорошо подчиняется закону Кирхгофа, т. е. описывается в рамках представлений теории равновесного свечения нагретых газов [9], и поэтому следует считать, что оно имеет равновесный, тепловой характер. Таким образом, выводы работ [1—4] следует считать ошибочным. Возможные источники ошибок, допущенных в работах [2—4], будут обсуждены ниже.

Коэффициенты поглощения нагретых продуктов взрыва $k(\lambda)$ получались путем обработки кривых «насыщения» интенсивности I_λ с ростом начального давления смесей (рис. 5). Из рис. 2 видно, что концентрации SO_2 и SO , основных излучающих (поглощающих) частиц в продуктах взрыва, линейно увеличиваются с ростом p_0 , что позволяет записать формулу (1) в виде

$$I_\lambda(p_0) = I_\lambda(\infty) \{1 - \exp[-k(\lambda)p_0l]\}, \quad (2)$$

где $k(\lambda)$ имеет размерность $см^{-1} \cdot атм^{-1}$ (как и в табл. 1). В диапазоне начальных давлений 0,3—1,2 атм пренебрегалось зависимостью $I_\lambda(\infty)$ от температуры, которую при расчетах принимали равной 3780 К, что, конечно, снижало точность определения величины $k(\lambda)$.

Таким образом, если сделанные предположения верны, то анаморфоза формулы (2) — зависимость $\ln \left[1 - \frac{I_\lambda(p_0)}{I_\lambda(\infty)} \right]$ от p_0 — должна представлять собой линейную функцию. На рис. 5 представлен пример такой обработки экспериментальных результатов. Из наклона графика вычислялась ве-

Таблица 2
Коэффициенты поглощения * нагретых продуктов взрыва смесей $CS_2/O_2=1/4$

λ , нМ	$k(\lambda)$, $см^{-1} \cdot атм^{-1}$	λ , нМ	$k(\lambda)$, $см^{-1} \cdot атм^{-1}$
300	0,25	426	0,25 **
350	0,20	430	0,10
360	0,75 **	475	0,15
380	0,50 **	500	0,01
400	0,10	520	0,05 **

* Для получения k_λ (в $см^{-1}$) приводимое значение нужно умножить на начальное давление взрывающейся смеси (в атм).

** Вычислено по данным рис. 2 и 5 из [4].

личина $k(\lambda)$. Полученные результаты (погрешность $\pm 25\%$) сведены в табл. 2 (вместе с имеющимися в литературе данными). Отметим, что полученные в работе величины $k(\lambda)$ в среднем в 2—4 раза ниже полученных в [4]. Данные табл. 2 и рис. 2 позволяют рассчитать абсолютное значение сечения поглощения SO_2 . Полученный результат приведен в заключении.

Источники ошибок, приведших к неправильным выводам в работах [2—4], могли состоять в следующем.

Основным экспериментальным фактом, на основании которого наблюдаемое свечение было идентифицировано [2—3] как рекомбинационное, была приблизительно квадратичная зависимость энергии излучения W от начального давления смесей p_0 ($W \sim p_0^{1,7}$), причем энергия измерялась с использованием светофильтра СЗС-25, пропускающего излучение ближнего УФ и видимого участков спектра. Специально выполненные расчеты и измерения показали, что пропорциональные энергии площади под временными профилями импульсов интенсивности в таких условиях зависят от p_0 , как p_0^n , где $n = 1,4 \div 1,7$, тогда как зависимость амплитуды импульсов I_λ от p_0 есть функция линейная или сублинейная (см. рис. 5), из-за того, что с ростом p_0 увеличивается и эффективная длительность импульса, что ранее [2—3] не учитывалось. По этой причине, а также из-за постепенного смещения спектра излучения в красную сторону по мере роста p_0 измерения [2] абсолютных значений мощности излучения с использованием широкополосного светофильтра оказались некорректными.

На наш взгляд, использование светофильтров с широкими полосами пропускания (см. рис. 2 в ссылке [4]) также могло быть причиной ошибочных выводов [4] о сверхравновесной интенсивности излучения при взрывах смесей $\text{CS}_2/\text{O}_2 = 1/4$. В данном случае это могло существенно повлиять как на калибровку фотоприемника при абсолютных измерениях (особенно в коротковолновой части спектра, где эффект как раз и был наибольшим!), так и на результаты измерений $k(\lambda)$, которые затем использовались при пересчете результатов измерений.

Подытожим основные результаты работы.

Получен истинный спектр излучения при взрывах смесей $\text{CS}_2/\text{O}_2 = 1/4$ атмосферного давления в замкнутом объеме. Показано, что основной вклад в наблюдаемое излучение вносят молекулы SO_2 (переходы ${}^3B_1 - {}^1A_1$ и ${}^1B_1 - {}^1A_1$). Возможно, в спектре присутствует и излучение радикала SO (переход $B^3\Sigma \rightarrow X^3\Sigma$).

Показано, что выводы работ [2—4] о сверхравновесной интенсивности излучения при взрывах смесей $\text{CS}_2/\text{O}_2 = 1/4$ и об отнесении свечения исключительно на счет реакции радиационной рекомбинации $\text{SO} + \text{O} \rightarrow \text{SO}_2 + h\nu$ ошибочны. Наблюдаемое при взрывах этих смесей в замкнутом объеме свечение имеет тепловой, равновесный характер.

Сечение σ поглощения молекулы SO_2 , по которому можно рассчитывать излучение SO_2 в нагретых до 3500—3700 К газах, при $\lambda = 380$ нм составляет величину $\sim 3 \cdot 10^{-20}$ см², а зависимость σ от λ приблизительно повторяет кривую I на рис. 3.

В заключение авторы выражают благодарность Ю. М. Петрову и С. И. Светличному за помощь при выполнении термодинамических расчетов, Л. И. Бубновой за помощь при некоторых измерениях, а также Е. Б. Гордону за стимулирующие дискуссии и критику.

Поступила в редакцию 13/1 1982

ЛИТЕРАТУРА

1. J. van Liempt, J. A. De Vriend. *Rec. Trav. Chim.*, 1933, 52, 160, 549, 862.
2. Е. Б. Гордон, М. С. Дроздов и др. *Письма в ЖЭТФ*, 1973, 18, 560.
3. Е. Б. Гордон, М. С. Дроздов и др. *Докл. АН СССР*, 1974, 214, 846.
4. Л. В. Дорофеева, Е. Б. Гордон, Ю. Л. Москвин. *ФГВ*, 1978, 14, 5, 108.
5. A. G. Gaydon. *The Spectroscopy of Flames*. London, Chapman & Hall, 1971, p. 276.

6. В. Р. Левитт, Д. В. Шеен. *Trans. Far. Soc.*, 1965, 61, 2404.
7. Л. И. Бубнова, Е. Б. Гордон и др. *ФГВ*, 1982, 18, 5.
8. С. Паркер. *Фотолюминесценция растворов*. М.: Мир, 1972.
9. В. А. Каменщиков, Ю. А. Пластинин и др. *Радиационные свойства газов при высоких температурах*. М.: Машиностроение, 1971.
10. Е. Б. Гордон, М. С. Дроздов и др. *ФГВ*, 1980, 16, 2, 66.
11. A. Fowler, W. M. Vaidya. *Proc. Roy. Soc.*, 1931, 132, 310.
12. G. Skirrow, H. G. Wolfhard. *Proc. Roy. Soc.* 1955, 232, 78, 577.
13. A. G. Gaydon, G. H. Kimbell, H. B. Palmer. *Proc. Roy. Soc.*, 1963, A276, 461.
14. В. Р. Левитт, Д. В. Шеен. *Trans. Far. Soc.*, 1967, 63, 540.
15. S. B. Fletcher, В. Р. Levitt. *Trans. Far. Soc.*, 1969, 65, 1544.
16. L. Herman, J. Arkiche, H. Grenat. *J. Quant. Spectry Rad. Transfer*, 1962, 2, 215.
17. M. A. A. Clyne, C. J. Halstead, B. A. Thrush. *Proc. Roy. Soc.*, 1966, A295, 355.
18. C. J. Halstead, B. A. Thrush. *Proc. Roy. Soc.*, 1966, A295, 363, 380.
19. А. П. Геннич, Г. Г. Каспаров и др.— В сб.: *Молекулярная газовая динамика*. Новосибирск, 1980.
20. Л. А. Кузнецова, Н. Е. Кузьменко и др. *Вероятности оптических переходов двухатомных молекул*. М.: Наука, 1980.
21. W. H. Smith. *J. Quant. Spectry Rad. Transfer*, 1969, 9, 1191.

ПАРАМЕТРЫ РАВНОВЕСНОГО ГАЗОВОГО ПОТОКА В СТВОЛЕ ДЕТОНАЦИОННОЙ УСТАНОВКИ

С. А. Ждан, В. И. Феденок
(Новосибирск)

В последнее время широкое применение получил детонационный метод нанесения покрытий [1]. Однако до сих пор детонационные установки конструировались на базе эмпирических данных без глубокого знания динамики процессов, происходящих в канале ствола. Теоретический анализ и некоторые расчеты нестационарного течения за детонационной волной (ДВ) с учетом трения и теплообмена выполнены в [2]. Оценка влияния внутреннего диаметра ствола на параметры газового потока проведена в [3]. Авторы обеих работ исходили из упрощающего предположения о продуктах детонации (ПД) как инертном газе с постоянным показателем адиабаты. Неучет процесса диссоциации молекул приводит к тому, что расчетная температура ПД для ацетилено-кислородной смеси (см. [3]) на 1000° (24%) превышает действительную температуру продуктов. Это автоматически должно приводить к существенному завышению расчетных температур частиц металлов, ускоряемых потоком реагирующего газа.

В данной работе, исходя из представлений о ПД как реагирующей среде, имеющей в каждой точке равновесный химический состав, рассчитаны параметры газового потока за фронтом распространяющейся в трубе равновесной ДВ и для стехиометрической водородно-кислородной смеси проведено сравнение с имеющимися экспериментальными данными Эдвардса [4, 5].

Постановка задачи. Ствол детонационной установки длиной L (диаметром d) заполнен газовой реагирующей смесью при начальных давлении p_0 , плотности ρ_0 и температуре T_0 . В результате инициирования у закрытого конца трубы формируется ДВ, распространяющаяся по смеси. Необходимо определить движение среды за фронтом ДВ вплоть до момента выхода ее на срез ствола. Задача состоит в решении следующей системы одномерных нестационарных уравнений газовой динамики с учетом потерь на трение и теплоотвод в стенки ствола детонационной установки:

$$\begin{aligned} \partial \rho / \partial t + \partial / \partial r (\rho u) &= 0, \\ \partial (\rho u) / \partial t + \partial (\rho u^2 + p) / \partial r &= -4\tau / d, \\ \partial (\rho e) / \partial t + \partial [\rho u (e + p / \rho)] / \partial r &= -4q / d, \\ e &= U + u^2 / 2, \quad p = \rho RT / \mu, \end{aligned} \quad (1)$$