

обобщающая экспериментальные данные в диапазоне величин  $L = 0,6—4,0$  м,  $C = 3,5—6,5\%$  с точностью до 20%. Такой разброс обусловлен тем, что в качестве характерного масштаба скорости движения вихря принята средняя по длине импульсной камеры скорость движения пламени, в то время как характер зависимости должен быть подобен изменению локальной скорости движения пламени в процессе его движения по трубе.

Диаметр вихревого кольца определяется характеристиками процесса горения и зависит только от диаметра импульсной камеры. Экспериментально получена нелинейная зависимость диаметра вихревого кольца от пройденного пути для различных длин импульсной камеры (рис. 6).

Как отмечалось выше, в случае если пламя догоняет сформировавшееся вихревое кольцо, то оно разрушается. Однако существует критическое расстояние  $S_{кр}$  от среза импульсной камеры, дальше которого пламя не распространяется. Величина этого расстояния будет определяться геометрическими и динамическими параметрами установки. С другой стороны, как следует из рис. 3, между моментом начала движения вихревого кольца и появлением пламени на открытом конце импульсной камеры существует определенная задержка во времени ( $\Delta t$ ), величина которой увеличивается с ростом длины камеры. Следовательно, если за время  $\Delta t$  вихревое кольцо пройдет расстояние больше  $S_{кр}$ , то его структура не нарушается за счет процесса горения.

Поступила в редакцию  
14/II 1979

#### ЛИТЕРАТУРА

1. Я. М. Щелоков, Э. М. Телегин и др. Методы наружной очистки котлов-утилизаторов. Казань, Изд-во КГУ, 1974.
2. Ю. А. Харламов, М. Х. Шоршоров и др. ФГВ, 1975, 11, 1, 88.
3. В. Б. Ребин, Ю. И. Панарин, А. П. Быковец.— В сб.: Сжигание топлив с минимальными вредными выбросами. Таллин, 1978.
4. М. А. Лаврентьев, Б. В. Шабат. Проблемы гидродинамики и их математические модели. М., Наука, 1973.
5. Б. А. Луговцов.— В сб.: Некоторые проблемы математики и механики. Л., Наука, 1970.
6. А. П. Быковец, Д. А. Ильин, Я. М. Щелоков.— В сб.: Вибрационное горение. Казань, Изд-во КГУ, 1977.
7. Л. А. Васильев. Теневые методы. М., Наука, 1968.
8. К. И. Щелкин, Я. К. Трошин. Газодинамика горения. М., Изд-во АН СССР, 1963.
9. Л. Н. Хитрин. Физика горения и взрыва. М., Изд-во МГУ, 1957.
10. F. K. Elder, Jr., N. de Haas. J. Appl. Phys., 1952, 23, 10, 1065.
11. W. Pauman, W. G. F. Shepherd. Proceedings of the Royal Society. 1946, 186, 293.
12. C. Liess, N. Didden. ZAMM, 1976, 56, 206.

#### ИНИЦИИРОВАНИЕ РЕАКЦИИ $N_2O + H_2$ ИЗЛУЧЕНИЕМ ИМПУЛЬСНОГО HF-ЛАЗЕРА

Г. К. Васильев, Е. Ф. Макаров, Ю. А. Чернышев, В. Г. Якушев  
(Черноголовка)

Исследование воздействия лазерного ИК-излучения на молекулярные системы привлекает внимание в связи с изучением возможностей стимулирования химических реакций и управления ими. В [1—4] исследован ряд реакций при воздействии излучения непрерывного  $CO_2$ -лазера. В условиях [1—4] параметр, характеризующий меру «отрыва» колебательной

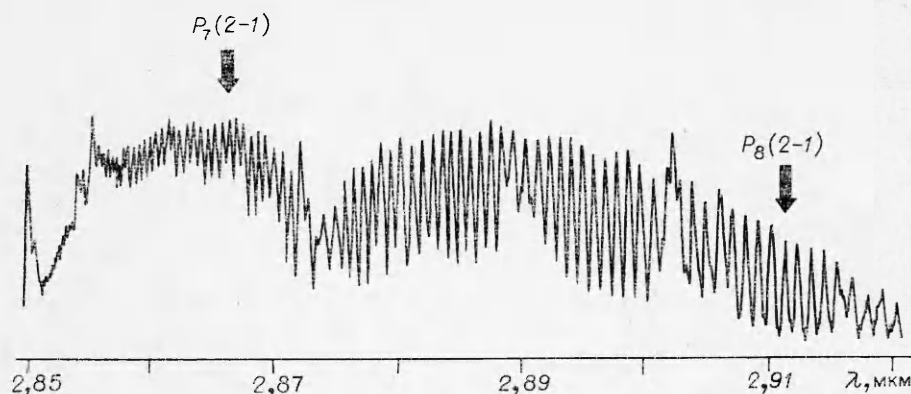


Рис. 1. Участок спектра  $N_2O$ , снятый на спектрометре «Перкин — Эльмер», модель E-14, разрешение  $\sim 1 \text{ см}^{-1}$ . Ширина стрелок характеризует экспериментальную неопределенность положения линий HF-лазера относительно линий поглощения молекул  $N_2O$ .

температуры от поступательной,  $I\delta\tau_{VT} \ll 1$  ( $I$  — интенсивность падающего излучения,  $\sigma$  — сечение поглощения,  $\tau_{VT}$  — характеристическое время  $V$  —  $T$ -релаксации). Однако на основании полученных результатов (пороговое по мощности излучения протекание реакций, иной, чем в термической реакции, состав продуктов, недостаточность по оценкам вкладываемой энергии для протекания термической реакции) авторы делают вывод о том, что наблюдаемые реакции носят нетепловой характер и считают, что при превышении интенсивностью пороговой величины реакцию «ведут» колебательно возбужденные молекулы. Такие реакции названы лазерохимическими.

В настоящей работе исследовано протекание реакции  $N_2O + H_2$  под воздействием излучения HF-лазера при  $I\sigma\tau_{VT} \simeq 1$ , когда колебательно-поступательная неравновесность заведомо имеет место. Кинетика термической реакции закиси азота с водородом изучена в широком диапазоне изменения температуры и парциальных давлений компонентов [5]. Это позволяло надеяться выделить проявления лазерохимических сторон процесса. Под лазерохимическим процессом мы будем далее понимать процесс, идущий в термодинамически неравновесных условиях (в условиях отрыва колебательной температуры от поступательной), которые достигаются за счет поглощения лазерной энергии.

В экспериментах использовали HF-лазер с полной энергией в импульсе  $\sim 10$  Дж при длительности импульса по основанию  $\tau_{имп} \simeq 2$  мкс [6]. Спектр генерации состоял из 20 линий первых четырех колебательно-вращательных полос HF. Снятый участок спектра молекул  $N_2O$ , на который попадают наиболее интенсивные линии HF-лазера  $P_7(2-1)$  и  $P_8(2-1)$ , представлен на рис. 1 (на эти линии приходится  $\sim 80\%$  энергии лазерного импульса). Поглощение лазерного излучения осуществляется комбинированной модой  $\phi_1 + \phi_2$  молекул  $N_2O$ . Используя фокусировку лазерного пучка (фокусное расстояние линзы  $f = 50$  см, диаметр пучка в каустике линзы 6 мм, длина освещаемой зоны, где этот размер практически не меняется,  $\sim 6$  см) и меняя напряжение питания импульсной лампы, можно было в достаточно широких пределах менять плотность энергии падающего излучения.

В опытах с помощью двух колориметров измерялась энергия падающего на реакционную ячейку (длина 5,5 см, диаметр 3 см) и прошедшего через нее лазерного излучения. Количественно поглощенную энергию характеризовали числом квантов излучения  $\epsilon$ , поглощенных из лазерного пучка, в расчете на молекулу  $N_2O$  в освещаемом объеме. Для определения макрокинетических характеристик реакции использовался мембран-

Парциальное давление компонентов в смеси, мм рт. ст.				$\epsilon_{\text{пор}}/S$ , Дж/см <sup>2</sup>	Парциальное давление компонентов в смеси, мм рт. ст.				$\epsilon_{\text{пор}}/S$ , Дж/см <sup>2</sup>
N <sub>2</sub> O	H <sub>2</sub>	Ar	He		N <sub>2</sub> O	H <sub>2</sub>	Ar	He	
70	70	—	—	13,7	70	70	280	—	16,9
70	210	—	—	17,6	70	70	420	—	20,0
70	70	—	140	17,0	70	70	560	—	25,5
70	70	—	280	21,7	35	105	—	—	25,0
70	70	140	—	11,2					

ный емкостной датчик давления, фиксирующий повышение давления смеси из-за тепловыделения в ходе реакции. Геометрия опытов (диаметр ячейки, определяемый конструкцией датчика, больше поперечного размера лазерного пучка) позволяла определять лишь верхнюю границу периода индукции воспламенения исследуемых смесей.

Характерным для реакции N<sub>2</sub>O + H<sub>2</sub> оказалось наличие резкого порога по плотности энергии лазерного импульса: ниже порога реакция практически не протекала (сигнал датчика давления отсутствовал или был малым), выше порога — протекала со взрывом. Экспериментальные данные по порогам представлены в таблице. Характерные величины времен задержек воспламенения вблизи порогов составляли несколько миллисекунд, при достаточном превышении порога  $\leq 250$  мкс.

Для выяснения природы инициирования (термической и нетермической) исследовалась зависимость удельного поглощения на пороге  $\epsilon_{\text{пор}}$  от концентрации буферного газа (He, Ar). Идея этих исследований состояла в том, что разбавление, меняя теплоемкость системы и, следовательно, достигаемую при поглощении излучения температуру смесей, различно должно воздействовать на характер протекания реакции в случае термического и нетермического инициирования. Зависимость  $\epsilon_{\text{пор}}$  от парциального давления буферного газа представлена на рис. 2.

Рассмотрим полученные результаты в свете известных из химической кинетики представлений о критических явлениях (конкуренциях процессов), к ним относятся:

- 1) тепловое самовоспламенение (конкуренция между тепловыделением в реакции и теплоотводом);
- 2) цепное самовоспламенение (конкуренция между разветвлением и обрывом цепи);
- 3) фототепловое воспламенение (конкуренция теплового ускорения реакции и замедления ее вследствие гибели активных центров).

Последний тип критического явления был предметом исследований в [7] в связи с изучением кинетики реакции F<sub>2</sub> + H<sub>2</sub>(D<sub>2</sub>) при импульсном фотоиницировании. Возможности воздействия лазерного излучения на химически реагирующие смеси в смысле критичности их поведения, как нам представляется, исчерпываются указанными тремя случаями. Применительно к реакции N<sub>2</sub>O + H<sub>2</sub> на основании ее схемы можно ожидать реализации критических явлений типов 1 и 3. Очевидно, что в случае 1 смесь за счет поглощения лазерного излучения должна нагреться до температу-

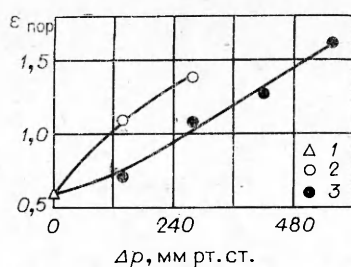
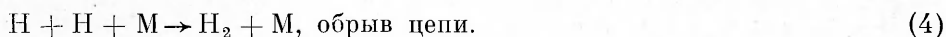
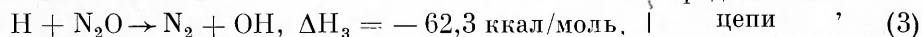
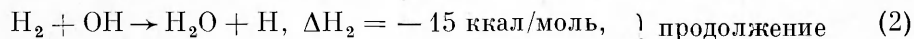
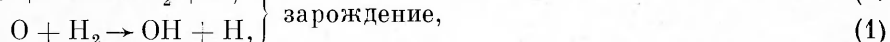


Рис. 2. Зависимость удельной поглощенной энергии  $\epsilon_{\text{пор}}$  (в квантах излучения HF-лазера на молекулу N<sub>2</sub>O) от разбавления смеси N<sub>2</sub>O + H<sub>2</sub> буферным газом.

1 — исходная смесь,  $p_{\text{N}_2\text{O}} = p_{\text{H}_2} = 10$  мм рт. ст.; 2 —  $\Delta p = \text{He}$ ; 3 —  $\Delta p = \text{Ar}$ .

ры, при которой период индукции самовоспламенения станет меньше характеристического времени тепловой релаксации. Сопоставим эти времена. Характеристические времена тепловой релаксации в условиях опытов составляют  $0,05 \div 1$  с. В предположении полной термализации энергии в области поглощения лазерного излучения максимально возможное повышение температуры, вычисленное из данных рис. 2, составляет в зависимости от состава смесей  $350 \div 540^\circ$ . Вычисленные при этих разогревах на основании результатов [5] задержки воспламенения заключены в диапазоне  $10-10^4$  с, т. е. в условиях проведенных экспериментов тепловое самовоспламенение невозможно. Характеристическое время колебательной релаксации  $\tau_{VT}$  в использованных смесях, согласно данным [8], равно  $\sim 2 \cdot 10^{-6}$  с, что намного меньше задержки воспламенения вблизи порога. На основании вышеуказанного можно заключить, что наблюдаемую реакцию должны «вести» активные центры, зарождающиеся в течение фотоимпульса, т. е. мы имеем дело с фототепловым воспламенением. Один из наиболее реальных путей образования активных центров — неравновесная диссоциация молекул  $N_2O$  за счет селективного «разогрева» колебательных степеней свободы лазеростолкновительной накачкой.

Запишем кинетическую схему взаимодействия  $H_2$  с  $N_2O$  (из схемы [5] взяты наиболее существенные в условиях настоящих опытов процессы):



В предположении квазистационарности по радикалам  $OH$ ,  $O$  для задержки воспламенения можно получить

$$\tau = (e^{1/\Delta} - 1) / 2\alpha K_4 [N_2O] [M]. \quad (5)$$

Здесь  $\Delta = 2\alpha\nu\theta_{ад} = K_3/K_4[M] \cdot \theta_{ад}$  — параметр фототеплового воспламенения, определяющий кинетическое поведение системы;  $\alpha$  — степень неравновесной диссоциации молекул  $N_2O$ ;  $\theta_{ад} = E_3/RT^2 \cdot Q/C \cdot [N_2O]/[M]$  — максимальная адиабатическая температура в безразмерных единицах, достигаемая при полном превращении  $N_2O$ ;  $Q$  — тепловой эффект реакции (при  $\nu \gg 1$   $Q \simeq -\Delta H_2 - \Delta H_3$ ),  $c$  — теплоемкость смеси;  $T$  — температура смеси;  $\nu$  — длина цепи;  $[M]$  — полная концентрация молекул в смеси. В пренебрежении затратами на диссоциацию температура смеси  $T = T_0 + \epsilon_{пор}q[N_2O]/c[M]$ . Здесь  $T_0$  — начальная температура,  $q$  — энергия квантов излучения HF-лазера, поглощаемых молекулами  $N_2O$ . При заданных составах смесей и величинах  $\epsilon_{пор}$ , приведенных на рис. 2, значения  $T$  заключены в интервале  $750 \div 840$  К, соответственно значение  $\Delta$  — в интервале  $0,25 \div 5$  (большие значения  $\Delta$  относятся к смесям с He), вычисленные по формуле (5) значения степени неравновесной диссоциации, которые требуются, чтобы обеспечить задержку воспламенения примерно в несколько миллисекунд —  $\alpha = 10^{-3} \div 10^{-2}$ . Из соотношения  $\alpha \simeq K_D [N_2O] \Delta t$ , где  $K_D$  — константа скорости диссоциации,  $\Delta t = \max \{ \tau_{имп}, \tau_{VT} \}$ , получаем  $K_D \simeq 10^8 \div 10^9 \text{ см}^3/(\text{моль} \cdot \text{с})$ . Константа скорости диссоциации  $N_2O$ , выраженная в единицах, отвечающих концентрации (в моль/см<sup>3</sup>) и температуре в 10<sup>3</sup> К, равна  $10^{14,7-12,5/T}$  [5]. Если считать формулу справедливой при  $T = T_V$  ( $T_V$  — колебательная температура молекул  $N_2O$ ), то необходимому диапазону значений  $K_D$  соответствует температурный интервал  $T_V \simeq 1900 \div 2200$  К. На рис. 3 представлены расчетные зависимости  $T_V$  от величины  $\epsilon$ : кривая 2 построена в предположении равновесия между всеми колебательными модами  $N_2O$ , кривые 1, 3 соответствуют ситуации, когда существует равновесие между модами  $\nu_1, \nu_2$ , но нет полного равновесия. При построении считалось, что поглощенная энергия между

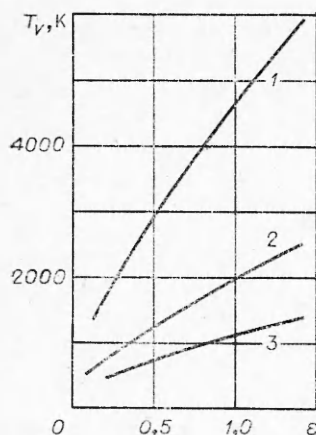


Рис. 3. Зависимость колебательной температуры от удельной поглощенной энергии (в квантах излучения HF-лазера на молекулу  $N_2O$ ).

1 — температура моды  $\nu_3$ , если моды  $\nu_1$ ,  $\nu_2$  находятся в равновесии, но равновесие между модами  $\nu_3$  и  $\nu_1$ ,  $\nu_2$  отсутствует; 2 — температура мод  $\nu_1$ ,  $\nu_2$ ,  $\nu_3$ , если они находятся в равновесии; 3 — температура мод  $\nu_1$ ,  $\nu_2$ .

модами  $\nu_3$  и  $\nu_1$ ,  $\nu_2$  распределяется пропорционально колебательным квантам мод  $\nu_3$  и  $\nu_1$ . Из сопоставления данных рис. 2 и 3 можно заключить, что для достижения  $T_v \approx 1900 \div 2200$  К необходимо частичное отсутствие равновесия по колебаниям  $N_2O$ .

На основании изложенного можно представить, что реакция  $N_2O + H_2$  при воздействии лазерного излучения идет через следующие стадии:

- 1) «разогрев» колебаний  $N_2O$  за счет поглощенной энергии и, как следствие, неравновесная диссоциация  $N_2O$ ;
- 2) термализация поглощенной энергии в  $V-T$ -процессах и нагрев реакционной смеси;
- 3) протекание химической реакции за счет образовавшихся активных центров в условиях температурного разогрева, вызванного термализацией поглощенной энергии.

В заключение отметим, что полученные экспериментальные данные по реакции  $N_2O + H_2$ , инициируемой излучением HF-лазера, удалось объяснить, привлекая лишь известные представления о природе критических явлений, механизме реакции и механизме неравновесной диссоциации.

Поступила в редакцию  
22/II 1979

#### ЛИТЕРАТУРА

1. Н. Г. Басов, Е. П. Маркин и др. Докл. АН СССР, 1971, 198, 1043.
2. Н. Г. Басов, Е. П. Маркин и др. Письма в ЖЭТФ, 1971, 14, 251.
3. N. G. Basov, A. N. Oraevskii, A. V. Pankratov. In: Chemical and Biochemical Appl. of Lasers, ed C. V. Moore. N. Y., Acad. Press, 1974.
4. А. Н. Ораевский, А. В. Панкратов и др. ХВЭ, 1977, 11, 152.
5. А. А. Борисов, В. М. Заманский и др.— В сб.: Химическая физика процессов горения и взрыва. Кинетика химических реакций. Черноголовка, 1977, с. 81.
6. В. Я. Агроскин, Г. К. Васильев и др. Квантовая электроника, 1976, 3, 1932.
7. Г. К. Васильев, Е. Ф. Макаров, Ю. А. Чернышев. ФГВ, 1976, 12, 6, 896.
8. J. T. Yarley. J. Chem. Phys., 1968, 49, 2816.

### ИССЛЕДОВАНИЕ ЭЛЕКТРОФИЗИЧЕСКИХ СВОЙСТВ СЕГНЕТОЭЛЕКТРИКОВ В УСЛОВИЯХ УДАРНО-ВОЛНОВОГО НАГРУЖЕНИЯ.

#### I. МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЯ

Е. З. Новицкий, В. Д. Садунов, Т. В. Трищенко  
(Москва)

Разработка преобразователей энергии [1, 2] требует выполнения комплексных исследований электрофизических характеристик их рабочего тела — пьезоэлектрических материалов, в частности пьезо-и сегнетоэлектрической керамики (ПК). Результаты этих исследований необходи-