

4. W. A. Rosser, E. T. Gerry. J. Chem. Phys., 1969, 51, 2286.
5. F. Heller, C. V. Moore. J. Chem. Phys., 1970, 52, 1005.
6. Д. Д. Т. Уайлд. Методы поиска экстремума. М., «Наука», 1967.
7. В. Д. Жарков, Л. Ю. Лапушонко, Н. Н. Чебыкин. ПМТФ, 1974, 5, 3.
8. E. T. Gerry, D. A. Leopold. Appl. Phys. Letts., 1966, 8, 227.
9. В. В. Данилов, П. Кругляков, Е. В. Шунько. ПМТФ, 1972, 6, 24.
10. А. Б. Британ, С. А. Лосев, О. П. Шаталов. Квантовая электроника, 1974, 1, 12, 2620.
11. Гринберг и др. РТК, 1972, 10, 11, 131.
12. В. Н. Крошко, Р. И. Солоухин, А. А. Фомин. ФГВ, 1973, 9, 3, 353.
13. А. С. Бирюков. Канд. дис. ФИАН, 1973.

### О ВОЗМОЖНОСТИ ПОЛУЧЕНИЯ ГЕНЕРАЦИИ НА МОЛЕКУЛЕ СО ЗА ФРОНТОМ ВОЛНЫ ПЕРЕСЖАТОЙ ДЕТОНАЦИИ В СМЕСИ $CS_2+O_2$

*В. М. Акулинцев, А. С. Башкин, Н. М. Горшунов, Ю. П. Немищенко,  
А. Н. Ораевский, В. И. Трушкин, Н. Н. Юрышев*

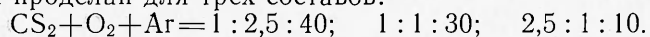
В [1] указывалось на возможную перспективность химических лазеров с инициированием реакций в детонационной волне. Экспериментально генерация излучения за фронтом волны пересжатой детонации наблюдалась впервые на молекулах HF в смеси  $F_2O+H_2$ , разбавленной аргоном [2].

Поиск условий генерации излучения за детонационной волной целесообразно начинать с исследования пересжатой детонации в связи с тем, что в таком режиме можно широко изменять температуру и плотность продуктов реакции путем использования смесей, лежащих вне концентрационных пределов самоподдерживающейся детонации.

Цель настоящей работы — исследование химической кинетики в одномерной по сечению волне пересжатой детонации в смеси  $CS_2+O_2+Ar$  и расчет коэффициента усиления излучения на колебательно-вращательных переходах молекул CO, образующихся в детонационной волне. Предполагается, что фронт детонации представляет собой комплекс из плоской ударной волны и следующей за ней зоны горения. Правомерность такой модели подтверждается тем, что согласно проделанным расчетам время индукции химических реакций более чем в 5 раз превышает время установления термодинамического равновесия за ударной волной. Поэтому сначала вычислялись параметры за фронтом ударной волны без учета химических превращений, а затем из уравнений химической кинетики методом Рунге — Кутты рассчитывались изменения концентраций всех компонентов. Каждый колебательный уровень молекулы CO ( $V$ ) с нулевого по семнадцатый принимался за отдельный компонент. Значения термодинамических величин  $p$ ,  $\rho$ ,  $T$  и скорости полагались постоянными до тех пор, пока тепловыделение в результате химических реакций оставалось меньшим заданного значения  $\Delta q$ . Затем рассчитывались новые значения термодинамических величин и скорости, соответствующие полученным концентрациям, и вычислялись константы скоростей химических реакций при новых значениях температуры. Учет изменения теплоемкостей с температурой проводился методом итераций. Найденные значения констант скоростей химических реакций и концентраций использовались для следующего цикла расчета.

Из литературных данных известно, что процесс горения в рассматриваемой смеси описывается по крайней мере 42 элементарными

реакции. Из дальнейшего рассмотрения исключались те реакции неучет которых приводил к отличиям в концентрациях компонентов не более чем на 0,1% в первые 75 мкс с момента прихода ударной волны. Этот временной интервал полностью перекрывает время существования инверсии при рассматриваемых ниже условиях. Подобный анализ был проделан для трех составов:



Таким образом была получена система 16 основных реакций, определяющих химическую кинетику в первые 75 мкс после прихода ударной волны при температурах  $1400 \div 3400$  К и давлении  $p \sim 1$  атм.

Ниже приводятся константы скоростей этих реакций:

1.  $\text{CS}_2 + \text{CS}_2 \rightleftharpoons \text{CS} + \text{S} + \text{CS}_2$ ,  $K_1 = 0,166 \cdot 10^{15} \cdot \exp(-43700/RT)$  [3];
2.  $\text{CS}_2 + \text{Ar} \rightleftharpoons \text{CS} + \text{S} + \text{Ar}$ ,  $K_2 = 0,364 \cdot 10^{16} \cdot \exp(-80300/RT)$  [3];
3.  $\text{CS}_2 + \text{O} \rightleftharpoons \text{CS} + \text{SO}$ ,  $K_3 = 0,12 \cdot 10^{14} \cdot \exp(-1050/RT)$  [4];
4.  $\text{CS}_2 + \text{O} \rightleftharpoons \text{OCS} + \text{S}$ ,  $K_4 = 0,1 \cdot 10^{15} \cdot \exp(-8000/RT)$  [7];
5.  $\text{CS}_2 + \text{S} \rightleftharpoons \text{CS} + \text{S}_2$ ,  $K_5 = 0,1 \cdot 10^{16} \cdot \exp(-4000/RT)$  [7];
6.  $\text{O}_2 + \text{SO} \rightleftharpoons \text{SO}_2 + \text{O}$ ,  $K_6 = 0,35 \cdot 10^{12} \cdot \exp(-6500/RT)$  [5];
7.  $\text{O}_2 + \text{S} \rightleftharpoons \text{SO} + \text{O}$ ,  $K_7 = 0,1 \cdot 10^{14} \cdot \exp(-5600/RT)$  [5];
8.  $\text{O} + \text{OCS} \rightleftharpoons \text{CO} + \text{SO}$ ,  $K_8 = 0,4 \cdot 10^{13}$  при  $T = 1100$  К [5];
9.  $\text{O} + \text{S}_2 \rightleftharpoons \text{SO}_2 + \text{S}$ ,  $K_9 = 0,19 \cdot 10^{14} \cdot \exp(-4500/RT)$  [7];
10.  $\text{O} + \text{OCS} \rightleftharpoons \text{CO}_2 + \text{S}$ ,  $K_{10} = 0,16 \cdot 10^{13}$  при  $T = 1270$  К [6];
11.  $\text{CS} + \text{O}_2 \rightleftharpoons \text{OCS}_2 + \text{O}$ ,  $K_{11} = 0,1 \cdot 10^{14} \cdot \exp(-12000/RT)$  [7];
12.  $\text{S} + \text{OCS} \rightleftharpoons \text{CO} + \text{S}_2$ ,  $K_{12} = 0,19 \cdot 10^{14} \cdot \exp(-4500/RT)$  [7];
13.  $\text{SO} + \text{SO} \rightleftharpoons \text{SO}_2 + \text{S}$ ,  $K_{13} = 0,45 \cdot 10^{12} \cdot \exp(3800/RT!)$  [5], [6];
14.  $\text{OCS} + \text{Ar} \rightleftharpoons \text{CO} + \text{S} + \text{Ar}$ ,  $K_{14} = 0,398 \cdot 10^{20} \cdot T^{-1,37} \cdot \exp(-71500/RT)$  [3];
15.  $\text{O}_2 + \text{CS} \rightleftharpoons \text{CO}^* (\text{V}) + \text{SO}$ ,  $K_{15} = 0,55 \cdot 10^{11} \cdot \exp(-2000/RT)$  [7];
16.  $\text{O} + \text{CS} \rightleftharpoons \text{CO}^* (\text{V}) + \text{S}$ ,  $K_{16} = 0,24 \cdot 10^{15} \cdot \exp(-2000/RT)$  [7];

При замене аргона одним из реагирующих компонентов ( $\text{O}_2$ ,  $\text{CS}_2$ ) система остается той же, но из нее исключаются реакции (2) и (14).

Из рассмотрения выбранных уравнений видно, что имеет место сложная цепная реакция. Преобладание актов зарождения, разветвления или гибели цепи зависит от температуры и состава смеси. На рис. 1, 2 приведены кривые зависимости концентрации реагентов и температуры от времени движения выбранного объема газа от фронта ударной волны. Для смеси  $\text{CS}_2 + \text{O}_2 + \text{Ar}$  1 : 2,5 : 40 (см. рис. 1) при давлении газа перед ударной волной 15 торр и скорости ударной волны 1500 м/с температура в зоне реакций меняется незначительно. Штриховыми кривыми на рис. 1 нанесен ход концентраций  $\text{O}_2$ ,  $\text{CS}_2$ ,  $\text{CS}$  и  $\text{CO}$ , полученный при расчете, в котором начиная с 6 мкс константы скорости диссоциации  $\text{CS}_2$  ( $K_1$ ,  $K_2$ ) полагаются равными нулю. Из сравнения кривых видно, что после 6 мкс реакция может поддерживаться за счет процессов разветвления цепи, но процессы зарождения цепи значительно ускоряют горение. При меньших разбавлениях рабочей смеси температура в ходе реакций может возрастать.

На рис. 2 приведены результаты расчета химической кинетики в смеси  $\text{CS}_2 + \text{O}_2 + \text{Ar} = 1 : 9 : 0$  при давлении перед ударной волной 15 торр и скорости ударной волны 1700 м/с. Видно, что температура в ходе реакции меняется от 1510 до 2800 К.

Заселенности колебательных уровней молекул СО определяются химическими реакциями 15 и 16, процессами колебательно-колебательного обмена с молекулами СО(V), O<sub>2</sub>, OCS, CS<sub>2</sub> и колебательно-поступательного обмена с молекулами СО, О, Аг.

Вероятности заселения колебательных уровней молекул СО в результате реакций 15 и 16 взяты из работы [8].

Предполагается, что молекулы O<sub>2</sub>, OCS(v<sub>3</sub>) и CS<sub>2</sub>(v<sub>3</sub>) находятся на основном уровне и могут переходить на первый возбужденный колебательный уровень при столкновениях с СО(V). Процессы передачи возбуждения с O<sub>2</sub>, OCS(001) и CS<sub>2</sub>(001) на СО не учитывались. Константы скорости колебательно-поступательной релаксации СО на Аг, СО рассчитаны с использованием данных работы [9], а на О — [10]. Температурная зависимость вероятности перехода  $Q_{01}^{10}$  для молекул СО получена путем аппроксимации данных работы [9]. Вероятность колебательно-колебательного обмена СО(1) с O<sub>2</sub>(0), согласно [10], равна:

$$Q_{10}^{01} = 3 \cdot 10^7 \cdot \exp(845/T) \cdot T \cdot \operatorname{sech}^2(102/T^{1/2}).$$

Константы скорости V—V-релаксации молекул СО на молекулах OCS(v<sub>3</sub>) и CS<sub>2</sub>(v<sub>3</sub>) измерены только при 300 К [9, 11]. Мода v<sub>3</sub> молекулы OCS имеет величину колебательного кванта 2062 см<sup>-1</sup>, что близко к энергии перехода 0—1 молекулы СО (2143 см<sup>-1</sup>) и почти совпадает с энергией перехода 3—4 (2063 см<sup>-1</sup>). Поэтому можно считать, что сечение V—V-обмена близко к резонансному и мало изменяется с температурой. Отсюда следует, что константа скорости пропорциональна T<sup>1/2</sup>, как и для числа газокинетических столкновений. Температурная зависимость V—V-релаксации СО на CS<sub>2</sub> определялась по методике [12]. Получено, что соответствующая константа скорости релаксации ~ T<sup>3/2</sup>. Предполагалось, что зависимость константы релаксации СО(V) на CS<sub>2</sub> от колебательного квантового числа V такая же как и для гармонического осциллятора. Это допущение приводит к некоторому занижению роли релаксации на верхних уровнях.

Учет V—V-взаимодействия молекул СО с другими модами трехатомных молекул OCS и CS<sub>2</sub> не проводился.

В результате численного решения на ЭВМ системы уравнений, учитывающих химические, релаксационные и газодинамические процессы, получены временные зависимости заселенности колебательных уровней

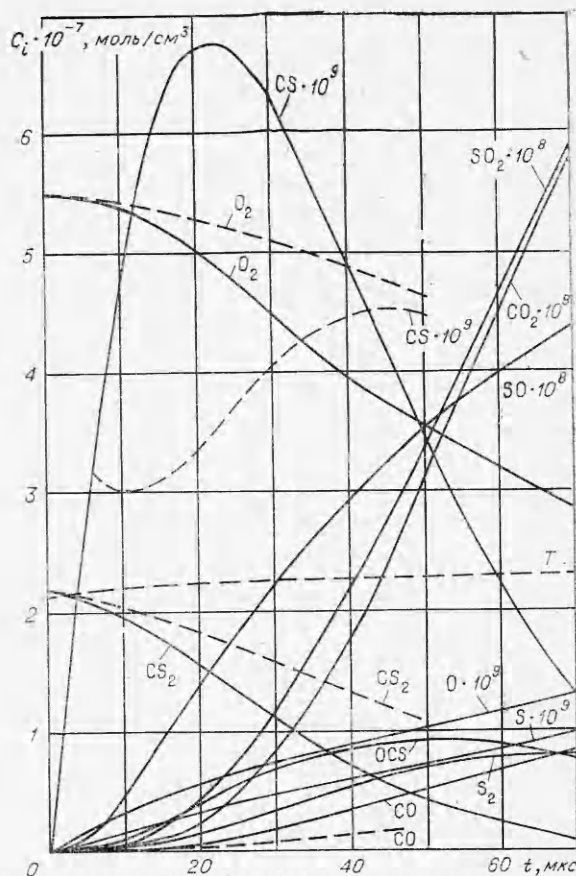


Рис. 1.

ней молекул CO с 1 по 17 в выделенном объеме смеси за ударной волной. При расчете констант скоростей релаксации в зависимости от колебательного числа  $V$  использовались формулы, приведенные в работе [12].

На рис. 3 приведены результаты вычислений временной зависимости полной инверсии колебательных уровней CO. Расчет проведен для тех же условий, что расчет концентраций, представленный на рис. 2. Коэффициент усиления излучения в центре линии для отдельных колебательно-вращательных переходов  $P$ - и  $R$ -ветвей вычислялся в моменты времени, соответствующие максимуму полной инверсии между каждой парой колебательных уровней. Расчет проводился при следующих допущениях:

- 1) вращательные уровни заселены в соответствии с распределением Больцмана при температуре, равной поступательной;
- 2) полуширина линии определяется ударным уширением;
- 3) зависимость ширины линии от квантовых чисел и от вида молекул, вызывающих уширение, незначительна.

В табл. 1 представлены максимальные значения коэффициента усиления на данном колебательном уровне  $V$ , относительные заселенности колебательных уровней  $n_V, n_V/n_{V-1}$ , соответствующие значения вращательного квантового числа  $J$  и частоты излучения  $\omega_{V-1, J+1}^V$  перехода, на котором достигается  $\alpha_{\max}$  для  $P$ - и  $R$ -ветвей. Расчет проводился для смеси  $\text{CS}_2 + \text{O}_2 = 1 : 9, T = 2495 \text{ K}$ .

Из табл. 1 видно, что в первые полторы микросекунды проходит первая волна инверсии по всем колебательным уровням с 13 по 1. Для первой волны инверсии характерны малые заселенности колебательных уровней молекул CO и малые значения коэффициента усиления ( $10^{-8} \div 10^{-6} \text{ см}^{-1}$ ). Вторая волна инверсии появляется в период интенсивного протекания химических реакций и захватывает для выбранных

условий только три колебательных уровня (7, 8, 9). Для второй волны инверсии характерны большие значения максимального коэффициента усиления ( $10^{-3} \div 10^{-2} \text{ см}^{-1}$ ) и большие времена существования инверсии.

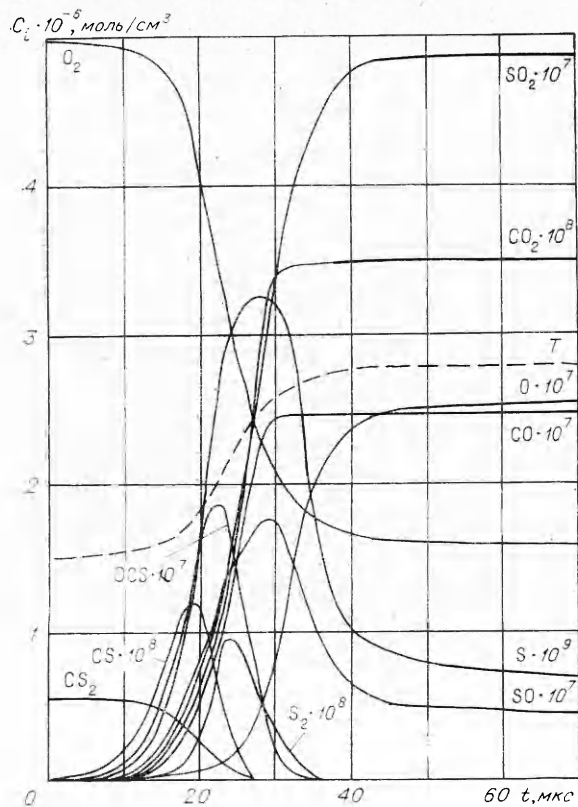


Рис. 2.

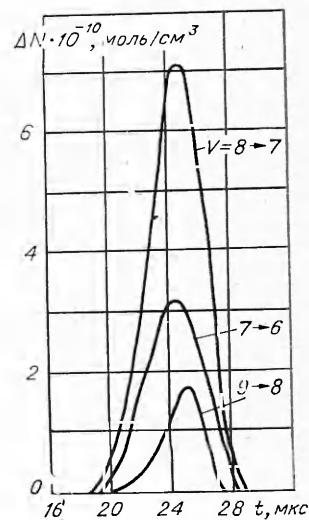


Рис. 3.

Таблица 1

Время от начала реакции, мкс	$V$	$n_V$	$\frac{n_V}{n_{V-1}}$	$J_p$	$\omega_{V-1, J_p+1}^{V, J_p}$	$\alpha_{p \max}$	$J_R$	$\omega_{V-1, J_R}^{V, J_R}$	$\alpha_{R \max}$
0,04	13	$0,42 \cdot 10^{-7}$	1,004	32	1699,31	$1,7 \cdot 10^{-7}$	—	—	—
0,08	12	$0,19 \cdot 10^{-6}$	1,044	28	1741,71	$1,2 \cdot 10^{-6}$	8	1882,08	$1,4 \cdot 10^{-7}$
0,11	12	$0,37 \cdot 10^{-6}$	1,062	27	1770,91	$2,5 \cdot 10^{-6}$	12	1920,64	$5,4 \cdot 10^{-7}$
0,15	10	$0,73 \cdot 10^{-6}$	1,075	26	1800,22	$4,9 \cdot 10^{-6}$	14	1953,02	$1,4 \cdot 10^{-6}$
0,22	9	$0,17 \cdot 10^{-5}$	1,092	25	1829,64	$1,2 \cdot 10^{-5}$	15	1982,47	$4,2 \cdot 10^{-6}$
0,31	8	$0,36 \cdot 10^{-5}$	1,109	25	1854,74	$2,5 \cdot 10^{-5}$	17	2015,01	$1,1 \cdot 10^{-5}$
0,38	7	$0,54 \cdot 10^{-5}$	1,127	24	1884,36	$13,7 \cdot 10^{-5}$	17	2041,68	$1,8 \cdot 10^{-5}$
0,43	6	$0,67 \cdot 10^{-5}$	1,147	24	1909,63	$4,4 \cdot 10^{-5}$	18	2071,44	$2,3 \cdot 10^{-5}$
0,48	5	$0,81 \cdot 10^{-5}$	1,169	23	1939,47	$4,9 \cdot 10^{-5}$	19	2101,30	$2,8 \cdot 10^{-5}$
0,57	4	$0,17 \cdot 10^{-4}$	1,176	23	1964,92	$6,11 \cdot 10^{-5}$	19	2128,25	$3,6 \cdot 10^{-5}$
0,67	3	$0,18 \cdot 10^{-4}$	1,203	23	1990,43	$7,5 \cdot 10^{-5}$	19	2165,26	$4,8 \cdot 10^{-5}$
0,81	2	$0,30 \cdot 10^{-4}$	1,258	22	2020,58	$1,0 \cdot 10^{-4}$	20	2185,43	$7,2 \cdot 10^{-5}$
5,49	7	$0,22 \cdot 10^{-3}$	1,220	23	1888,80	$2,2 \cdot 10^{-3}$	20	2050,51	$1,5 \cdot 10^{-3}$
5,74	8	$0,31 \cdot 10^{-3}$	1,417	22	1867,93	$5,0 \cdot 10^{-3}$	21	2026,57	$4,1 \cdot 10^{-3}$
6,14	9	$0,32 \cdot 10^{-3}$	1,087	26	1825,21	$21 \cdot 10^{-3}$	15	1982,47	$7,2 \cdot 10^{-4}$

В табл. 2 приведены результаты расчета максимальных коэффициентов усиления  $\alpha_{\max}$ , времени существования инверсии  $\tau_u$  и соответствующих этому времени размеров зоны инверсии  $\Delta x_u$ , а также значения скорости инициирующей ударной волны, температуры в зоне инверсии и колебательные и вращательные квантовые числа перехода, на котором достигается  $\alpha_{\max}$ . Расчет проводился при  $P_0 = 15$  торр. Изменение давления повлечет за собой обратно пропорциональное изменение всех характерных времен химических и релаксационных процессов, в том числе и  $\tau_u$ , так как все реакции, входящие в систему уравнений, одного порядка. Максимальный коэффициент усиления излучения при этом не меняется до тех пор, пока остается справедливым ударное приближение при вычислении уширения линии. Величина  $u_0$  в режимах 2 и 3 превышает на 20% скорость, соответствующую точке Жуге. Наибольшее значение коэффициента усиления  $\alpha_{\max} = 9,2 \cdot 10^{-3}$  получено для режима 2. Время существования инверсии растет по мере приближения состава к стехиометрическому. Повышение температуры с 1800 до 2495 К для того же состава (режимы 2 и 4) приводит к уменьшению и коэффициента усиления, и времени существования инверсии.

В приведенных расчетах, выполненных для идеализированной одномерной модели детонации, получают относительно высокие значения коэффициента усиления. Реальная детонация неоднородна и характеризуется наличием локальной неоднородности поля температуры и плотности, чередованием зон непрореагировавшей смеси и продуктов горения. Указанные явления должны уменьшить максимально возможный коэффициент усиления. Их роль в значительной мере зависит также от соотношения между масштабами неоднородностей и шириной

Таблица 2

Номер режима	Состав смеси $CS_2:O_2$	$u_0$ , см/с	$T$ , К	$V \rightarrow V-1$	$J \rightarrow J-1$	$\alpha_{\max}$ , см <sup>-1</sup>	$\tau_u$ , мкс	$\Delta x_u$
1	0,05 : 0,95	1700	1700	8—7	20—21	$6,11 \cdot 10^{-3}$	3,7	0,9
2	0,10 : 0,90	1700	1800	8—7	19—21	$9,2 \cdot 10^{-3}$	4,2	1,0
3	0,20 : 0,80	2000	2495	8—7	22—23	$3,8 \cdot 10^{-3}$	6,9	1,7
4	0,10 : 0,90	—	2495	8—7	22—23	$5,0 \cdot 10^{-3}$	3,5	—

области инверсии в одномерной модели. Количественный учет этих эффектов весьма сложен.

Проделанные расчеты показали принципиальную возможность создания детонационного химического СО-лазера на смеси  $\text{CS}_2 + \text{O}_2$ . Коэффициент полезного действия, необходимые размеры активной среды лазера и оптимальный состав смеси могут быть определены только при проведении соответствующих экспериментов.

Московский инженерно-физический институт

Поступила в редакцию  
4/XI 1975

#### ЛИТЕРАТУРА

1. А. Н. Ораевский. Химия высоких энергий, 1974, 8, 1.
2. W. F. Gross, R. R. Giedt, T. A. Jacobs. J. Chem. Phys., 1969, 51, 3.
3. В. Н. Кондратьев. Константы скорости газозафазных реакций. М.: «Наука», 1971.
4. R. D. Suart, P. H. Dauson, G. H. Kimbell. Appl. Phys., 1972, 43; 3.
5. Von K. H. Homann, C. Krome, H. G. Wagner. Berichte der Bunsen-Gesellschaft für Physikalische Chemie, 1968, 72, 8.
6. Von K. H. Homann, C. Krome, H. G. Wagner. Berichte der Bunsen-Gesellschaft für Physikalische Chemie, 1970, 74, 7.
7. D. W. Howgate, T. A. Barr. J. Chem. Phys., 1973, 59, 6.
8. G. Hancock, C. Morley, I. W. M. Smith. Chem. Phys. Lett., 1971, 12, 1.
9. R. E. Center, G. E. Caledonia. Appl. Optics, 1971, 10, 8.
10. R. E. Center. J. Chem. Phys., 1973, 58, 12.
11. J. K. Hancock, D. F. Starr, W. H. Green. J. Chem. Phys., 1974, 61, 8.
12. Б. Гордиец, А. И. Осипов и др. УФН, 1972, 108, 4.

#### МОДЕЛЬ ЯЧЕЙКИ МНОГОФРОНТОВОЙ ГАЗОВОЙ ДЕТОНАЦИИ

А. А. Васильев, Ю. А. Николаев

Характерный размер структуры фронта детонации в газовой смеси — размер ячейки  $a$ , экспериментально определяемый как среднее расстояние между траекториями поперечных волн одного направления в плоскости, перпендикулярной оси трубы.

Предполагая, что  $a$  определяется размером зоны индукции за плоской стационарной детонационной волной, движущейся со скоростью Чепмена — Жуге [1—3], авторы работы [1] сделали первую попытку теоретического предсказания размера ячейки, основанную на поведении звукового возмущения в зоне индукции. В [4, 5] более строго рассмотрен вопрос о поведении высокочастотного звукового сигнала в стационарной неоднородной зоне реакции. Количественные результаты этой теории весьма далеки от экспериментальных [6], однако некоторые качественные выводы согласуются с наблюдениями. Количественное определение размера ячейки значительно улучшено в работах [7, 8].

Общий недостаток указанных работ — использование акустической модели, не учитывающей реальных процессов, происходящих в многофронтной детонационной волне. Распространение и столкновение поперечных волн [1—3, 9—12] приводит к искривлению ударного фронта, течение газа за ним становится нестационарным и неоднородным, что исключает возможность применения упомянутых выше методов. Вопросы нестационарного распространения взрывных волн как и в инерт-