

формации как о спектре поглощающих частиц, так и о виде зависимости  $\sigma/\pi R_0^2$ . Однако неизбежно возникает вопрос о мере адекватности используемой модели. В рассматриваемом случае ход экспериментальной кривой, а именно ее отрыв от  $AB$  при  $t_0 \rightarrow 0$ , нельзя непротиворечиво объяснить, не выходя за рамки принятого приближения, даже сделав физически маловероятное допущение о монодисперсности включений или достаточно резком падении их коэффициента поглощения  $\sigma/\pi R_0^2$  при  $R_0 \rightarrow 0$ , поскольку при  $t_0 \leq 10^{-7}$  с она идет значительно выше расчетных для  $R_0 = (1,5 \div 2) \cdot 10^{-5}$  см. Ясно, что модель требует уточнений и, на наш взгляд, в первую очередь необходим учет выгорания. Это следует из того, что температура очагов разогрева, как показывает проведенный расчет (см. рис. 3, в, з), исключительно высока ( $T \geq 1500$  К) и выгорание может значительно ухудшить условия зажигания [15—16], причем тем сильнее, чем выше разогрев, т. е. чем короче действие возбуждающего импульса.

Поступила в редакцию 13/VI 1983

#### ЛИТЕРАТУРА

1. Е. И. Александров, А. Г. Вознюк. ФГВ, 1978, 14, 4, 86.
2. Е. И. Александров, В. П. Ципилев. ФГВ, 1981, 17, 5, 77.
3. Е. И. Александров, В. П. Ципилев. ФГВ, 1982, 18, 2, 100.
4. Е. И. Александров, В. П. Ципилев. ФГВ, 1982, 18, 6, 60.
5. Ф. Боуден, А. Иоффе. Быстрые реакции в твердых веществах. М.: ИЛ, 1962.
6. С. Е. Weir, S. Block, G. J. Piermarini. Chem. Phys., 1970, 53, 11, 4265.
7. P. V. Phung. Chem. Phys., 1970, 53, 7, 2906.
8. И. М. Лифшиц, В. В. Слезов. ЖЭТФ, 1968, 35, 4, 479.
9. Ан. В. Виноградов, М. И. Трибельский. Письма в ЖТФ, 1979, 5, 10, 595.
10. М. А. Кук. Наука о промышленных ВВ. М.: Недра, 1980.
11. Д. Янг. Кинетика разложения твердых веществ. М.: Мир, 1969.
12. А. П. Иванов. Оптика рассеивающих сред. Минск: Наука и техника, 1969.
13. Г. В. Розенберг. УФН, 1967, 91, 4, 529.
14. A. Eppos. Topics in Applied Optics (Speckles in Optics), 1975, 9, 203.
15. А. И. Грядун и др. ФГВ, 1982, 18, 4, 35.
16. К. Г. Шкадинский. ФГВ, 1971, 7, 3, 332.

### ИССЛЕДОВАНИЕ РЕАКЦИИ ОКИСЛЕНИЯ СЕРОУГЛЕРОДА В ГАЗОВЫХ ПОТОКАХ МЕТОДАМИ ИНФРАКРАСНОЙ СПЕКТРОСКОПИИ

*В. А. Дудкин, В. А. Огуречников, В. Б. Рухин*

*(Москва)*

Процесс окисления сероуглерода интенсивно изучается в последнее время в связи с тем, что образующиеся в ходе химической реакции молекулы окиси углерода имеют большой запас колебательной энергии и могут быть использованы для создания активной среды лазеров [1]. Ранее проведены исследования спектрально неразложенного инфракрасного излучения сероуглеродного пламени [2] и найдены зависимости интенсивностей излучения молекул СО и СО<sub>2</sub> от стехиометрического соотношения между концентрациями окислителя и горючего. В данной работе приводятся результаты спектроскопического исследования излучения пламени в ближней инфракрасной области спектра.

Отметим, что ряд особенностей стационарного горения сероуглерода уже изучался спектроскопическими методами. Например, на основе изучения спектров излучения СО в обертоном (2,3—2,7 мкм) проведены оценки запаса колебательной энергии СО [3], относительной скорости образования молекул СО на различных колебательных уровнях [4], изучалось влияние третьих компонентов смеси на распределение интенсивности в спектрах [5, 6]. При этом лучшее спектральное разрешение полос от отдельных колебательных переходов СО в обертоном по сравнению

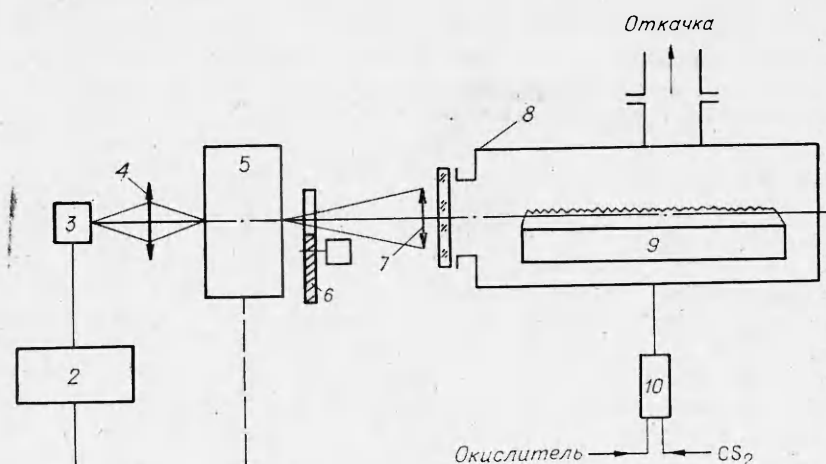


Рис. 1. Схема экспериментальной установки.  
 1 — самописец; 2 — усилитель; 3 — приемник излучения; 4 — линза; 5 — монохроматор; 6 — модулятор; 7 — линза; 8 — вакуумная камера; 9 — горелка; 10 — смеситель.

с полосами излучения в основном тоне (4,4—5,7 мкм) способствовало тому, что в большинстве работ, связанных с изучением колебательной кинетики CO в сероуглеродном пламени, использовались спектры обертона. В [7] показано, что спектры основного тона CO позволяют получать информацию об отрыве колебательной температуры молекул CO от газовой при записи спектров со сравнительно большой величиной аппаратной функции спектрального прибора  $\sim 10 \text{ см}^{-1}$ .

Цель данной работы — сопоставление спектров сероуглеродного пламени, получаемых с различными смесями, а также нахождение зависимости их вида от давления среды для более детального изучения влияния процессов химической и колебательной кинетики на излучение молекул CO. Составы реакционной смеси выбирали близкими к тем, при которых сероуглеродное пламя может служить активной средой лазера: исследовали смеси  $\text{CS}_2$  — воздух,  $\text{CS}_2$  —  $\text{O}_2$  и  $\text{CS}_2$  —  $\text{N}_2\text{O}$  —  $\text{O}_2$ . Давление среды меняли в пределах 0,01—0,20 атм. Спектры записывали в спектральных интервалах 2—3 и 4—6 мкм, где лежат полосы CO.

Схема экспериментальной установки приведена на рис. 1. Источник излучения — пламя над плоской горелкой с протяженностью в длину 100 см, помещенной внутри вакуумной камеры, откуда двумя насосами ВН-6 производилась откачка. Горючую смесь получали смешением газобразных потоков  $\text{CS}_2$  и окислителя в смесителе, после чего ее подавали в горелку. Оценки скорости газа на выходе из горелки, проводившиеся на основе данных о суммарном массовом расходе смеси и давлении среды в камере, дают значения 0,5—1 м/с для большинства экспериментов. Как правило, с повышением давления скорость потока приходилось уменьшать для лучшей стабилизации пламени на горелке.

Излучение выводилось через окно в торцевом фланце камеры (кварцевое окно для обертона и флюоритовое — для основного тона) и флюоритовой линзой фокусировалось на входную щель монохроматора СРМ-2. Приемниками излучения служили охлаждаемые жидким азотом фотосопротивления ФСВ-19-АА для области 2—3 мкм и ФСГ-22-3А для 4—6 мкм. Использовалась модуляция интенсивности излучения с помощью обтюлятора, усиление переменной составляющей электрического сигнала с фотоприемника и выпрямление его перед подачей на самописец. В качестве диспергирующего элемента в монохроматоре использована реплика дифракционной решетки размером  $60 \times 60 \text{ мм}$  с периодом 200 штрих/мм, работавшая в первом или втором порядке.

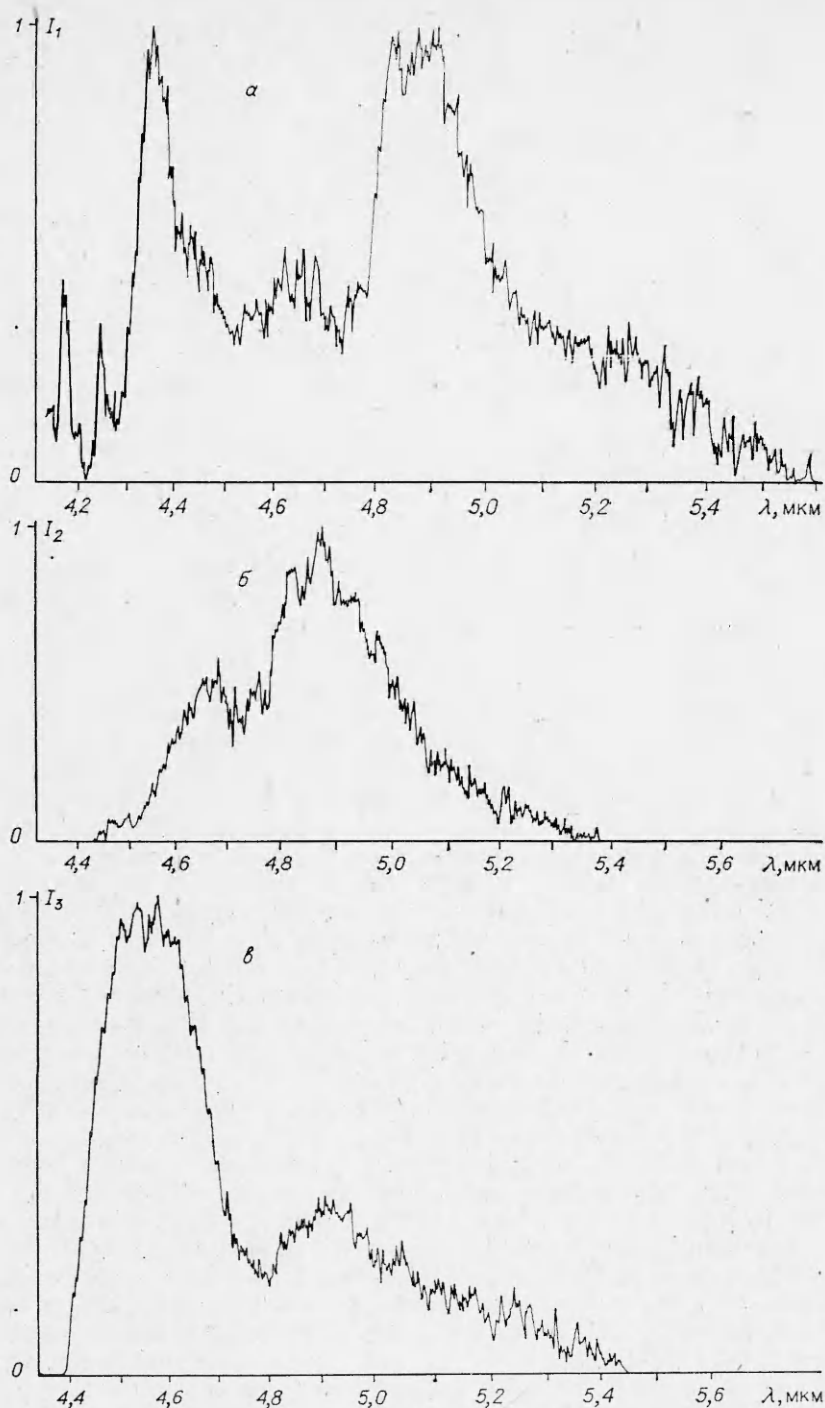


Рис. 2. Спектры излучения сероуглеродного пламени при различных составах смеси. 1 — 0,5 ммоль/с  $\text{CS}_2$  + 17,9 ммоль/с воздуха,  $p = 0,052$  атм; 2 — 0,38 ммоль/с  $\text{CS}_2$  + 35 ммоль/с  $\text{O}_2$ ,  $p = 0,046$  атм; 3 — 0,82 ммоль/с  $\text{CS}_2$  + 0,53 ммоль/с  $\text{N}_2\text{O}$  + 26,3 ммоль/с  $\text{O}_2$ ,  $p = 0,026$  атм.

Типичный вид спектров излучения сероуглеродного пламени в спектральной области 4—6 мкм приведен на рис. 2. Для всех спектров характерно наличие широкой полосы с максимумом в области 4,8—4,9 мкм. Это излучение принадлежит молекулам  $\text{CO}$ , колебательная температура которых значительно выше температуры газовой среды (см. [7]). Если рассматривать особенности отдельных спектров, то отличительной чертой

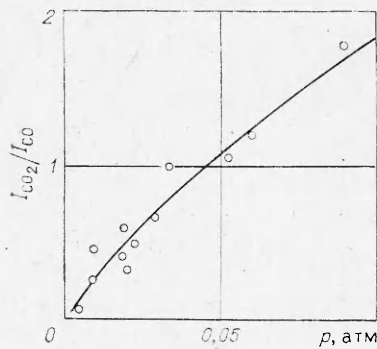


Рис. 3. Зависимость относительной интенсивности излучения молекул  $\text{CO}_2$  и  $\text{CO}$  от давления.

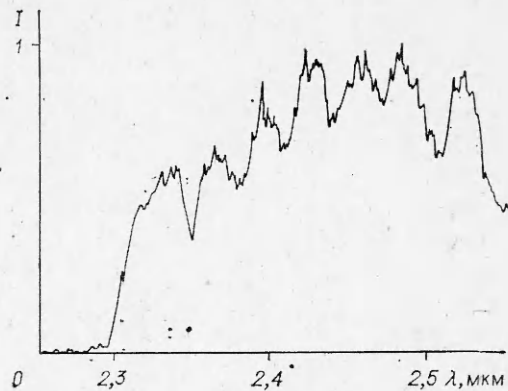


Рис. 4. Спектр излучения молекул  $\text{CO}$  в сероуглеродном пламени в первом оберitone.

спектров, полученных для смесей  $\text{CS}_2$  — воздух, является пик при  $\lambda = 4,37$  мкм. Этот пик обусловлен излучением молекул  $\text{CO}_2$ , образующихся в сероуглеродном пламени. Более коротковолновая часть излучения поглощается молекулами  $\text{CO}_2$ , находящимися в атмосферном воздухе (длина оптического пути от источника до приемника при переходе через атмосферу составляла  $\sim 2$  м).

Исследования показали, что относительная интенсивность пика  $\text{CO}_2$  ( $I_{\text{CO}_2}$ ) при  $\lambda = 4,37$  мкм зависит от давления в вакуумной камере. Значение  $I_{\text{CO}_2}$  сравнивалось с интенсивностью излучения молекул  $\text{CO}$  в максимуме полосы  $I_{\text{CO}}$ . Зависимость относительной интенсивности  $I_{\text{CO}_2}/I_{\text{CO}}$  от давления среды приведена на рис. 3. Видно, что эта зависимость близка к линейной, а при  $p > 0,05$  атм интенсивность пика молекул  $\text{CO}_2$  начинает превышать интенсивность излучения  $\text{CO}$ . По-видимому, с ростом давления увеличивается степень химического превращения молекул  $\text{CO}$  в  $\text{CO}_2$ , что проявляется в их спектрах излучения.

В смесях  $\text{CS}_2$  —  $\text{O}_2$  по сравнению с составом  $\text{CS}_2$  — воздух излучение молекул  $\text{CO}_2$  существенно уменьшается, так что пика излучения практически не наблюдалось (см. рис. 2). В последнем случае уменьшается интенсивность излучения  $\text{CO}$  в области  $\lambda > 5$  мкм, что связано, видимо, с увеличением скорости дезактивации высоковозбужденных молекул  $\text{CO}$  при соударениях с молекулами кислорода.

В составах  $\text{CS}_2$  —  $\text{N}_2\text{O}$  —  $\text{O}_2$  (см. рис. 2) интенсивная полоса излучения  $\text{N}_2\text{O}$  в области 4,2—4,6 мкм перекрывается с полосой излучения  $\text{CO}_2$ , так что об интенсивности последней трудно сделать какие-либо выводы. Излучение молекул  $\text{N}_2\text{O}$  в атмосфере поглощается существенно слабее, поэтому даже при процентном содержании  $\text{N}_2\text{O}$  в смеси излучение молекул закиси азота оказывается интенсивнее излучения молекул  $\text{CO}$ . Из вида спектра видно также, что интенсивность излучения молекул  $\text{CO}$  в смесях с  $\text{N}_2\text{O}$  в области 4,7—5,5 мкм уменьшается, что находится в согласии с трактовкой  $\text{N}_2\text{O}$  как хорошего акцептора колебательной энергии при соударениях с колебательно-возбужденными молекулами  $\text{CO}$ .

Остановимся на данных, полученных на основе исследования излучения молекул  $\text{CO}$  в оберitone. Спектры регистрировали при использовании смесей  $\text{CS}_2$  — воздух, типичный вид спектра приведен на рис. 4. Видно, что отдельные колебательные переходы дают характерную модуляцию интенсивности по спектру. При  $\lambda > 2,6$  мкм вид спектра искажается вследствие атмосферного поглощения излучения от пламени парами воды и углекислого газа. В связи с этим определение относительных концентраций излучающих молекул  $\text{CO}$  по спектрам ограничивалось колебательными уровнями  $v = 2 \div 9$ . Обработку спектров проводили по

стандартной спектроскопической методике путем решения системы алгебраических уравнений вида

$$\begin{aligned}
 I_1 &= \sum_{i=2}^9 c_{1i} A_{i,i-2} N_i, \\
 &\dots \dots \dots \\
 I_m &= \sum_{i=2}^9 c_{mi} A_{i,i-2} N_i, \\
 &\dots \dots \dots \\
 I_8 &= \sum_{i=2}^9 c_{8i} A_{i,i-2} N_i.
 \end{aligned}$$

Здесь  $I_m$  — относительные интенсивности излучения, выбранные в различных точках спектра излучения CO;  $A_{i,i-2}$  — вероятности радиационных переходов молекул CO в первом оберitone, которые известны (см., например, [8]);  $N_i$  — искомые концентрации молекул CO на различных колебательных уровнях, а коэффициенты  $c_{ih}$  учитывают взаимное перекрытие полос излучения от отдельных колебательных переходов на заданной длине волны и могут быть вычислены при заданной вращательной температуре излучающих молекул и аппаратной функции регистрирующего спектрального прибора.

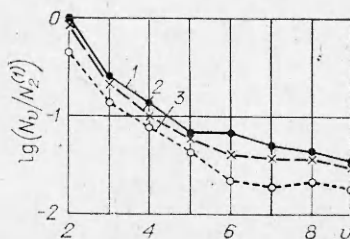
Согласно термопарным измерениям и оценкам температуры горения, при заданном составе горючей смеси температура газа в зоне излучения имела величину  $\sim 1000$  К, что принималось равным вращательной температуре CO (изменение вида полос излучения на отдельных колебательных переходах при отклонении температуры на  $\pm 200$  К от заданной мало влияло на вид решения уравнений). Аппаратная функция монохроматора считалась треугольной и имела спектральную ширину  $\sim 10$  см $^{-1}$ . Изменением спектральной чувствительности приемника излучения пренебрегалось.

Полученные при обработке спектров результаты приведены на рис. 5. Следует обратить внимание на то, что с увеличением давления вид распределения меняется несущественно, а основные изменения обусловлены уменьшением концентраций молекул CO на колебательных уровнях. При увеличении давления от 0,02 до 0,12 атм концентрации CO на уровнях  $v = 6 \div 9$  уменьшаются в 2–3 раза, хотя полная концентрация CO (оценки на основе данных о составе смеси при полном сгорании CS $_2$ ) в последнем случае должна быть по крайней мере вдвое выше. Таким образом, спектры излучения CO в сероуглеродном пламени являются индикатором скорости процесса колебательной релаксации молекул CO.

Если рассматривать зону химической реакции сероуглеродного пламени как активную среду лазера, то данные об уменьшении концентрации возбужденных молекул CO несут также информацию об изменении коэффициента усиления такой среды. Поскольку вид колебательного распределения при изменении давления среды меняется несущественно, то можно полагать (в предположении небольших изменений температуры пламени), что коэффициент усиления в диапазоне давлений 0,02–0,12 атм уменьшается с ростом давления в 2–3 раза. Тем не менее на уровнях  $v = 6 \div 9$  колебательная температура CO остается высокой, и в

Рис. 5. Колебательные распределения молекул CO в сероуглеродном пламени при различных давлениях (смесь CS $_2$  — воздух).

1 —  $p = 0,02$  атм, CS $_2$  — 0,74 ммоль/с, воздух — 14,8 ммоль/с; 2 —  $p = 0,06$  атм, CS $_2$  — 0,97 ммоль/с, воздух — 35,9 ммоль/с; 3 —  $p = 0,12$  атм, CS $_2$  — 1,06 ммоль/с, воздух — 46,1 ммоль/с.



принципе активная среда в сероуглеродном пламени существует и при давлениях порядка 0,1 атм. Эти результаты подтверждаются также спектрами молекул CO, снятыми в основном тоне.

Поступила в редакцию 21/VI 1983

#### ЛИТЕРАТУРА

1. Химические лазеры/Под ред. Р. Гросса, Дж. Ботта. М.: Мир, 1980.
2. В. А. Дудкин, В. Б. Либрович, В. Б. Рухин. ФГВ, 1975, 11, 6, 593.
3. G. Hancock, I. W. M. Smith. Chem. Phys. Lett., 1969, 3, 8, 573.
4. G. Hancock, G. Morley, I. W. M. Smith. Chem. Phys. Lett., 1971, 12, 1, 193.
5. R. D. Suart, S. J. Arnold, G. H. Kimbell. Chem. Phys. Lett., 1970, 7, 3, 337.
6. В. А. Дудкин. ЖПС, 1979, 31, 3, 457.
7. В. А. Дудкин, С. П. Санников. ЖПС, 1982, 36, 5, 780.
8. G. Hancock, I. W. M. Smith. Appl. Opt., 1971, 10, 1827.

### УРАВНЕНИЯ СОСТОЯНИЯ ПРОДУКТОВ ВЗРЫВА КОНДЕНСИРОВАННЫХ ВВ

В. Н. Зубарев, А. А. Евстигнеев  
(Москва)

#### Введение

В монографиях [1—5], сборниках и обзорных статьях [6—8] по детонации конденсированных ВВ неизбежно затрагивается вопрос об уравнениях состояния продуктов взрыва (ПВ). Это естественно, поскольку исследование термодинамических свойств ПВ — неотъемлемая часть изучения детонационного процесса.

Рассмотрение уравнений состояния ПВ изолированно от детонации, по существу, представляет собой ряд сложных задач из обширной области исследований свойств газов при высоких плотностях и температурах (см., например, [9]). В то же время специфические особенности этих уравнений, обусловленные вполне определенной областью давлений и температур, химическими реакциями, а также особенности методов исследования позволяют отдельно рассматривать задачи, возникающие в связи с изучением свойств ПВ, привлекая лишь общие выводы из молекулярной теории жидкого и газообразного состояний.

Продукты взрыва за фронтом детонационных волн в конденсированных ВВ представляют собой смесь плотных газов, способных к химическим реакциям. При возникающих в условиях детонации температурах и давлениях существенно тепловое движение молекул ПВ и их упругое взаимодействие. Составляющие давления и энергии, соответствующие этим факторам, при детонации плотных ВВ могут быть одного порядка, и при построении уравнений состояния ПВ необходимо учитывать обе составляющие.

В диапазоне плотности ПВ  $\rho_0 = 1 \div 3$  г/см<sup>3</sup>, характерном для детонационных волн в конденсированных ВВ, рассмотрение уравнений состояния ПВ наиболее сложно. Если принять энергию, выделяющуюся при химическом разложении ВВ,  $\sim 6$  кДж/г, а коэффициент Грюнайзера ПВ  $\gamma = 0,7$  (ТНТ), то давление, обусловленное тепловым движением, равно  $4 \div 13$  ГПа. При теплоемкости ПВ  $\sim 2$  Дж/г температура составляет  $3 \cdot 10^3$  К. В то же время, при  $\rho_0 = 1 \div 2$  г/см<sup>3</sup> давление за фронтом детонационных волн (10—40 ГПа) в  $2 \div 3$  раза превосходит тепловое.

Эти простые оценки показывают, что при выборе модели уравнения состояния плотных реагирующих газов в области детонационных давлений нельзя пренебрегать ни упругим взаимодействием, ни тепловым движением молекул ПВ. Понимание необходимости учета обоих факто-