

ВЛИЯНИЕ ТЕПЛОНЫХ ЭФФЕКТОВ И НЕМОНОХРОМАТИЧНОСТИ  
НА ХАРАКТЕР ФОТОХИМИЧЕСКОЙ ВОЛНЫ

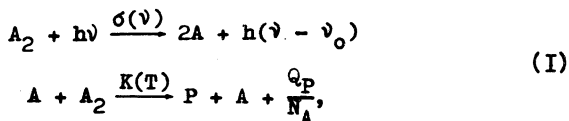
А. Н. Ораевский, В. П. Пименов, В. А. Шеглов

УДК 535.14:621.001

Рассмотрено совместное влияние тепловых эффектов и немонохроматичности излучения на фотохимическую волну. Найдено приближенное аналитическое выражение для скорости такой волны. Показано, что влияние фотолизного нагрева газа менее существенно, чем автоускорение химических реакций.

В ряде работ /1-7/ рассматривались различные аспекты задачи о распространении волны просветления в химически активной среде. В частности, было получено выражение для скорости волны в случае немонохроматического излучения /7/ и в случае, когда происходит тепловое автоускорение химических реакций /6/. Данная работа посвящена изучению совместного влияния этих факторов.

Рассмотрим следующую упрощенную схему реакций, происходящих во фронте волны /5,7/:



где  $A_2$  - фотодиссоциирующий реагент ( $[A_2] = \text{см}^{-3}$ ),  $\sigma(\nu)$  - сечение фотолиза ( $[\sigma] = \text{см}^2$ ),  $A$  и  $P$  - активный центр и продукт реакции соответственно,  $Q_p$  - тепловой эффект реакции ( $[Q_p] = \text{эрг/моль}$ ),  $N_A$  - число Авогадро,  $K(T) = K_0 \exp(-E_a/RT) = K(T_0) \exp(1/f_0 - 1/f)$  - константа скорости цепной реакции,  $E_a$  - энергия активации,  $f = RT/E_a$ ,  $T$  - температура газа,  $T_0$  - температура начального состояния. Исследуем характер стационарной волны просветления. В соответствии с /7/ будем считать, что спектр излучения уже полосы поглощения фотодиссоциирующего реагента ( $\sigma(\nu) > 0$ ). Воспользуемся также результатом работы /6/, где показано, что во фрон-

те стационарной волны можно пренебречь сжимаемостью газа и применить обычное уравнение теплового баланса. Систему уравнений, описывающую фронт волны, можно записать в виде:

$$\begin{aligned} \frac{du}{d\eta} &= -\sigma a_2 u, \quad \frac{da_2}{d\eta} = \frac{a_2}{y} \int_{\tilde{\nu}_1}^{\tilde{\nu}_2} \sigma \delta u d\tilde{\nu} + \frac{\xi}{2y} \exp(1/f_0 - 1/f) a a_2 \\ \frac{da}{d\eta} &= -\frac{2a_2}{y} \int_{\tilde{\nu}_1}^{\tilde{\nu}_2} \sigma \delta u d\tilde{\nu}, \\ \frac{df}{d\eta} &= -\frac{q\xi}{2y} \exp(1/f_0 - 1/f) - q_0 \frac{a_2}{y} \int_{\tilde{\nu}_1}^{\tilde{\nu}_2} (\tilde{\nu} - \tilde{\nu}_0) \sigma \delta u d\tilde{\nu}, \end{aligned} \quad (2)$$

где  $u = I_\nu / I_\nu^0$ ,  $I_\nu$  - спектральная интенсивность излучения в данной точке,  $I_\nu^0$  - спектральная интенсивность излучения источника ( $\eta = -\infty$ ,  $\nu_1 < \nu < \nu_2$ ),  $\eta = (x - Dt) \sigma_m (\Lambda_2^0)$ ,  $\sigma = \sigma(\nu) / \sigma_m < 1$ ,  $\sigma_m = \sigma(\nu_m) = \max(\sigma(\nu))$ ,  $a_2 = (\Lambda_2) (\Lambda_2^0)$ ,  $a = (\Lambda) / (\Lambda_2^0)$ ,  $\delta = I_\nu^0 / I_{\nu_m}^0$ ,  $\xi = 2K(T_0) (\Lambda_2^0) / \sigma_m I_m^0$ ,  $I_m^0 = I_{\nu_m}^0 \Delta\nu$ ,  $\tilde{\nu} = \nu / \Delta\nu$ ,  $\Delta\nu = \nu_2 - \nu_1$ ,  $y = = D(\Lambda_2^0) / I_m^0$ ,  $q = Q_p(\Lambda_2^0) / N_A E_{\text{акт}}$ ,  $q_0 = (\Lambda_2^0) h \Delta\nu / E_{\text{акт}}$ ,  $E_{\text{акт}} = \rho_0 c_v E_a / R$  - тепловая энергия единицы объема смеси при температуре, для которой показатель экспоненты в факторе Аррениуса равен минус единице.

Аналитическое решение системы (2) найти не удастся, поэтому мы отдельно рассмотрим случай малого вклада энергии фотонов ( $q_0 = 0$ ) и случай слабой экзотермичности цепной реакции ( $q = 0$ ), когда нагрев газа во фронте волны происходит только за счет энергии излучения. В первом случае интегралы системы (2)

$$a = \frac{2}{y} \alpha, \quad f = f_0 + q(1 - a_2) - q \frac{q}{y}$$

позволяют найти соотношение

$$\int_{f_0}^f \exp(1/f - 1/f_0) df = q \frac{\xi}{y^2} \gamma \left( \alpha = \int_{\tilde{\nu}_1}^{\tilde{\nu}_2} \sigma u d\tilde{\nu}, \quad \gamma = \int_{\tilde{\nu}_1}^{\tilde{\nu}_2} \frac{\delta}{\sigma} u d\tilde{\nu} \right), \quad (3)$$

из которого следует уравнение для скорости сверхзвуковой волны просветления

$$\begin{aligned}
 q \frac{\xi}{y^2} \gamma_0 = & \\
 = & \int_{f_0}^{f_0 + q \left(1 - \frac{\alpha_0}{y}\right)} \exp(1/f - 1/f_0) df \left( \alpha_0 = \int_{\bar{v}_1}^{\bar{v}_2} \delta d\bar{v}, \gamma_0 = \int_{\bar{v}_1}^{\bar{v}_2} \frac{\delta}{\sigma} d\bar{v} \right).
 \end{aligned}
 \tag{4}$$

При выполнении неравенства

$$q/f_0^2 \ll 1, \tag{5}$$

которое является условием слабого влияния нагрева газа на скорость волны, из (5) следует известная формула /7/

$$y = \alpha_0/2 + \sqrt{\alpha_0^2/4 + \xi \gamma_0}.$$

Если неизотермичность значительна ( $q/f_0^2 \gg 1$ ), то интеграл в (4) может быть вычислен приближенно, что позволяет и в этом случае получить аналитическое выражение для скорости

$$y^2 = \xi \gamma_0 q / f_0^2. \tag{6}$$

Из (6) следует, что влияние монохроматичности инициирующего излучения сводится к увеличению скорости волны по сравнению со случаем, рассмотренным в /6/ (фактор  $\gamma_0 \gg 1$ ). \*) Скорость волны, найденная из (4), имеет физический смысл, если она превосходит скорость соответствующей детонационной волны /8/:  $D_{\text{фх}}^2 > D_{\text{дет}}^2 = 2(\gamma^2 - 1)Q_p(A_2^0)/\rho_0 N_A$ . Если же  $D_{\text{фх}} < D_{\text{дет}}$ , то во фронте появляется газодинамический разрыв, и наблюдаемая скорость волны определяется условием Жуге /6,8/. Роль излучения в этом случае сводится к инициированию реакции перед фронтом ударной волны, так что собственно детонация идет по газу, предварительно нагретому до некоторой температуры  $f = f_D$ . Этот предварительный нагрев значителен только при потоках излучения, близких к критическому, когда  $D_{\text{фх}} = D_{\text{дет}}$ . Действительно, из (3) в случае сильной неизотермичности следует (формула применима при выполнении неравенства  $\xi \ll 1$ )

\*) Подробнее о влиянии спектрального состава излучения смотри /7/.

$$f_D = f_0(1 + \varepsilon), \quad \text{где } \varepsilon = f_0 \ln \left[ 1 - \left( \frac{D_{\text{фк}}}{D_{\text{дет}}} \right)^2 \right]^{-1}. \quad (7)$$

Для монохроматического излучения (7) записывается более наглядно, так как справедливо соотношение  $(D_{\text{фк}}/D_{\text{дет}})^2 = I_0/I_0^*$ , где  $I_0^*$  - критическая интенсивность /6/. Приведем численный пример. При интенсивности, равной половине критической и  $f_0 = 0,1$  имеем  $T_D = T_0(1 + 0,07)$ , то есть волна очень мало отличается от обычной детонации.

Рассмотрим теперь случай чисто фотолитного энерговыделения ( $q = 0$ ). Аналитическое соотношение для скорости может быть получено только для монохроматического излучения некоторой частоты  $\nu = \nu_1$ , когда

$$\xi = \frac{2K(T_0)(A_2^0)}{\sigma(\nu_1)I_0}, \quad q_0 = \frac{(A_2^0)h(\nu - \nu_0)}{E_{\text{акт}}}, \quad y = \frac{D(A_2^0)}{I_1}.$$

Несложные вычисления позволяют получить следующее уравнение:

$$y^2 - y - \xi \int_0^1 \exp \left[ \frac{q_0 x}{I_0(I_0 y + q_0 x)} \right] dx = 0. \quad (8)$$

Из (8) следует условие слабого влияния фотолитного нагрева на скорость волны

$$\frac{q_0}{I_0^2} \ll \frac{1}{2} + \sqrt{\frac{1}{4} + \xi},$$

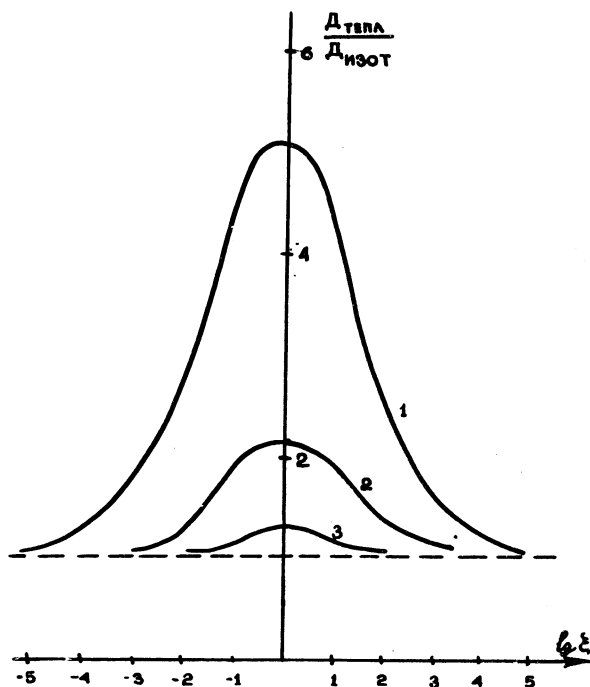
которое при больших значениях параметра  $\xi$  существенно слабее, чем аналогичное условие при тепловом автоускорении (5) ( $q_0 \ll q$ ).

На рис. I приведена зависимость отношения скорости (4) к скорости соответствующей изотермической волны от параметра  $\xi$ . Отметим, что максимум кривых лежит в области  $\xi = 1$ , причем величина максимума значительно меньше отношения

$$\frac{u_{\text{тепл}}}{u_{\text{изот}}} = \sqrt{\frac{q}{I_0^2}},$$

полученного для случая теплового автоускорения реакции. Поэтому в случае, когда характерное время фотолитиза значительно больше

характерного времени цепной реакции ( $\xi \gg 1$ ). а тепловыделений сравнимы ( $q_0 \lesssim q$ ), можно заранее не учитывать фотолизный нагрев газа и для нахождения скорости волны пользоваться фор-



Р и с. I. Влияние фотолизного энерговыведения на скорость волны.  
 $q_0 = 1$ ; 1 -  $f_n = 0,1$ , 2 -  $0,2$ , 3 -  $0,5$

мулами (4), (6). Соотношение (6) является естественным обобщением формул, полученных в работах /6,7/. Из сравнения этих выражений следует, что влияние тепловых эффектов на скорость волны в нашем приближении не зависит от спектрального состава излучения и формы линии поглощения.

Поступила в редакцию  
 7 марта 1975 года.

## Л и т е р а т у р а

1. В. Е. Харциев. ЖЭТФ, 54, 867 (1968).
2. Б. Л. Борович, В. С. Зуев, О. Н. Крокин. ЖЭТФ, 64, П184 (1973).
3. А. Н. Ораевский, В. А. Щеглов. ЖЭТФ, 59, 845 (1970).
4. А. Н. Ораевский, В. П. Пименов, В. А. Щеглов. ЖЭТФ, 62, 89 (1972).
5. А. Н. Ораевский, В. П. Пименов, В. А. Щеглов. ЖТФ, XLIV, № 6, 1244 (1974).
6. А. Н. Ораевский, В. П. Пименов, В. А. Щеглов. ЖТФ, XLV, № 4, 838 (1975).
7. А. Н. Ораевский, В. П. Пименов, В. А. Щеглов. ЖТФ, XLV, № 8 (1975).
8. Я. Б. Зельдович, А. С. Компанец. "Теория детонации", ГИИ, Москва, 1955 г.