

04; 07

САМОУСКОРЯЮЩЕЕСЯ ФОТОСТИМУЛИРОВАННОЕ ГОРЕНИЕ ДИСПЕРСНЫХ СРЕД В ОПТИЧЕСКОМ РЕЗОНАТОРЕ

Б. Д. Бармашенко, В. А. Кочелап, А. И. Ланда

Предсказывается явление самоускоряющегося фотостимулированного горения дисперсных сред в оптическом резонаторе. Если при горении смеси частиц горючего и газообразного окислителя возникает лазерная генерация, то поглощение излучения частицами приводит к ускорению их испарения, горения смеси и лазерной генерации. Времена сгорания частиц горючего сокращаются, а энергия лазерного излучения составляет значительную долю запасаемой химической энергии и превышает 10 Дж/л при горении металлических частиц в атмосфере фтора.

Введение

Для большинства действующих химических лазеров (ХЛ) активной средой служат газообразные реагирующие смеси. Другим типом активной среды ХЛ могут являться гетерофазные реагирующие смеси, в которых один из реагентов (горючее) распылен в виде мелкодисперсных частиц в атмосфере другого реагента (окислителя). Если горючее, испаряясь, вступает в газообразную реакцию с окислителем и часть химической энергии идет на возбуждение колебательных (или электронных) состояний продуктов, то VV -, VT -, RT -, EE' -процессы и газотранспортные процессы могут формировать инверсную заселенность молекул продуктов. Испарение горючего может обеспечиваться либо подводом тепла из реакционной зоны (самоподдерживающееся горение), либо внешним источником энергии.

Реагирующие дисперсные среды (ДС) предлагалось использовать в CS_2-O_2 [1], HF [2, 3] лазерах, в лазерах видимого диапазона с накачкой в реакциях окисления металлов [4, 5]. В [6, 7] показано, что действие широкого класса ИК ХЛ, возбуждаемых при электрическом взрыве проводников в атмосфере окислителя [8], также основано на реакциях накачки в ДС. Образование активной среды лазеров [8] происходит при распылении капель жидкого металла в процессе взрыва проводника и последующем горении капель в окислителе.

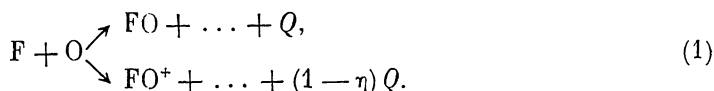
В настоящей работе предсказывается и теоретически исследуется новое явление, возникающее в режиме развитой генерации в ХЛ на реагирующих ДС, — самоускоряющееся фотостимулированное горение (СФГ) ДС в оптическом резонаторе. Суть явления заключается в следующем. Пусть ДС, способная к экзотермической реакции, помещена в резонатор и обеспечено начальное испарение горючего так, что возникают инверсная населенность и лазерная генерация (усиление света больше всех видов потерь в резонаторе). Пусть потери света в активном объеме определяются в основном поглощением на каплях горючего. Энергия поглощенных фотонов расходуется на испарение капель. Испаренное горючее вступает в реакцию с окислителем, что приводит к образованию новых возбужденных продуктов, которые в случае высокой плотности фотонов в резонаторе индуцированно испускают новые фотоны. Если энергия генерируемых фотонов, приходящихся на каждый акт реакции, превышает энергию, необходимую для испарения одного атома горючего, то фотоны будут накапливаться в резонаторе. Это приведет к тому, что темп испарения горючего будет опреде-

литься скоростью поглощения генерируемого излучения. В результате возникнет СФГ. Времена сгорания ДС и лазерной генерации значительно сократятся, энергия генерируемого излучения составит значительную долю химической энергии, запасенной в исходной ДС. Следует отметить, что явления, рассматриваемые в этой работе, аналогичны лазерохимическим процессам с фотонным разветвлением, изучавшимся в [3, 9].

Ниже мы рассмотрим самоускоряющееся фотостимулированное горение ДС, возникающее при иницировании испарения капель горючего внешним излучением.

Модель реагирующей ДС и исходные уравнения

Диспергированное горючее F будет характеризоваться радиусом капель R , их концентрацией K , плотностью частиц в каплях n_F , теплотой испарения в расчете на одну частицу H . Газовая составляющая ДС включает окислитель O и инертный газ M . Реакция накачки протекает в газовой фазе



Здесь FO^+ — колебательно-возбужденный продукт реакции FO ; Q — энергия экзотермичности; η — доля этой энергии, идущей на возбуждение FO .

Будет предполагаться сильное разбавление инертным газом $[M] \gg [O]$, чтобы избежать перегрева среды даже в зонах, где протекает реакция, а также избыток окислителя $[O] \gg \gamma n_F \equiv [\bar{F}]$, где $\gamma \equiv 4/3 \pi R_0^3 [K]$ — объемная доля горючего. При этих предположениях испарение и тепловые физико-химические процессы для каждой из капель должны протекать независимо.

Для исследования режимов лазерной генерации и фотостимулированного горения капель необходимо определить пространственно-временные распределения концентраций реагентов $[F]$, $[O]$, продуктов реакции $[FO]$, а также изменения радиуса капель R и плотности фотонов во времени t .

Пространственно-временные зависимости $[F]$, $[O]$, $[FO]$ и T можно найти, решая уравнения переноса [10] в окрестности каждой капли

$$\hat{L}[F] = \hat{L}[O] = -\hat{L}[FO] = -W, \quad \hat{L} \equiv \frac{\partial}{\partial t} - \frac{D}{r^2} \frac{\partial}{\partial r} r^2 \frac{\partial}{\partial r}, \quad (2)$$

где r — расстояние до центра капли; $W = k_r [O] \cdot [F]$ — скорость реакции (1); D — коэффициент диффузии, одинаковый для всех компонент.

В условиях сильного разбавления в (2) мы пренебрегаем конвективным переносом и считаем, что $D \simeq \text{const}$ (температура газа $T \simeq \text{const}$). Для радиуса капли $R(t)$ справедливо уравнение

$$4\pi R^2 \frac{dR}{dt} n_F = -\frac{\dot{m}}{m_F}, \quad (3)$$

где \dot{m} — массовая скорость испарения капли, m_F — молекулярная масса F .

Метод расчета лазерной генерации аналогичен описанному в [9] для случая гомогенных ХЛ. Рассматриваются переходы $v, j \rightleftharpoons v-1, j+1$, где v и j — номера колебательного и вращательного уровней (P — ветвь спектра); плотности фотонов, участвующих в этих переходах, обозначим q_v . Как и в [9], считаем, что $v=1, \dots, v_m$, где v_m не зависит от t , генерация для различных v идет на близких j . Из теории гомогенных ХЛ [9] известно, что расчет энергетических характеристик генерации удастся провести без конкретизации распределения молекул FO по колебательным уровням (такое распределение совершенно необходимо, например, для расчета спектра генерации). Покажем, что для реагирующей ДС при оговоренных ниже предположениях также можно изучить режимы генерации, не детализируя зависимости $[FO(v)]$ ($[FO(v)]$ — концентрация FO на колебательном уровне v).

Введем полную плотность генерируемых фотонов $q = \sum_v q_v$, а также осреднен-

ные по пространству величины — средняя плотность колебательных квантов FO E и средняя плотность молекул FO N

$$E = \frac{1}{k\theta_v} [K] \int_{V_d} dV \sum_{\nu=0}^{\infty} \nu [\text{FO}(\nu)], \quad N = [K] \int_{V_d} dV \sum_{\nu=0}^{\infty} [\text{FO}(\nu)]. \quad (4)$$

Интегрирование ведется по объему V_d , примыкающему к капле. Получим уравнение, определяющее $q(t)$. Для этого рассмотрим физическую систему, состоящую из двух подсистем — осцилляторов FO и фотонов. Как можно показать, уравнение энергетического баланса для этой системы имеет вид

$$\frac{dq}{dt} + \frac{dE}{dt} = \varepsilon_q \dot{N} - \frac{E}{\tau_{VT}} - q \left(\sigma_a c [K] + \frac{1}{\tau_c} \right), \quad (5)$$

где $\varepsilon_q = \eta Q / k\theta_v$, $\dot{N} \equiv dN/dt = [K] \int_{V_d} dV W$; τ_{VT} — время VT-релаксации FO в газовой фазе; σ_a — сечение поглощения генерируемого излучения на каплях в случае малых металлических капель ($R \ll \lambda$, λ — длина волны излучения), который мы будем рассматривать; $\sigma_a = 6\pi R^2 \zeta$, где ζ — поверхностный импеданс; τ_c — время жизни фотона в резонаторе.

В правой части (5) присутствуют слагаемые типа источника возбуждений в химической реакции и их стока по каналам релаксации и световых потерь. Процессы VV-обмена и стимулированного излучения не изменяют полной энергии системы. VT-релаксацией FO⁺ на поверхности капель можно пренебречь в условиях фотостимулированного испарения, критерий которого будет приведен ниже (см. (13)).

На этапе развитой генерации накопление фотонов в резонаторе приводит к насыщению усиления для всех переходов, участвующих в генерации, населенности лазерных уровней сравниваются. При этом, как и в [9], E и N оказываются связаны соотношением

$$E = \varepsilon_j N, \quad (6)$$

где

$$\varepsilon_j = \frac{\beta}{1-\beta} \left[1 - \frac{(1+\nu_m)(1-\beta)\beta^{2m}}{1-\beta^{2m+1}} \right], \quad \beta = \exp\left(-\frac{2j\theta_r}{T}\right),$$

θ_r — характеристическая вращательная температура FO.

Соотношение (6) справедливо для времен генерации

$$t_g \gg \nu_m / c \sigma_0^1 q (1-\beta), \quad (7)$$

где σ_0^1 — сечение усиления на переходе 1, $j \rightarrow 0, j+1$, т. е. для времен, превышающих характерные времена вынужденных переходов.

Подставляя (6) в (5), получим окончательное уравнение для $q(t)$

$$\frac{dq}{dt} = (\varepsilon_q - \varepsilon_j) \dot{N} - \varepsilon_j \frac{N}{\tau_{VT}} - q \left(6\pi R^2 \zeta c [K] + \frac{1}{\tau_c} \right). \quad (8)$$

Граничными и начальными условиями к (2), (3), (5), (8) являются

$$r = R, \quad -D \frac{\partial [F]}{\partial r} = U_{ev}(T_d) - U_{cond}(T_d) = \frac{\dot{m}}{4\pi R^2 m_F}, \quad \frac{\partial [O]}{\partial r} = \frac{\partial [FO]}{\partial r} = 0, \quad (9)$$

$$\frac{\dot{m}}{m_F} = \frac{1}{H} 6\pi R^2 (k\theta_v \zeta c q + \zeta' I_{ex}), \quad (10)$$

$$r \rightarrow \infty, \quad [F] = [FO] = 0, \quad [O] = [O]_{\infty}, \quad (11)$$

$$t = 0, \quad [F] = [FO] = E = q = 0, \quad R = R_0, \quad [O] = [O]_{\infty}. \quad (12)$$

Здесь I_{ex} — интенсивность внешнего излучения, ζ' — поверхностный импеданс на его частоте, $U_{ev}(T_d)$ и $U_{cond}(T_d)$ — темпы испарения и конденсации горючего, T_d — температура капли.

Критерием фотостимулированного испарения, т. е. возможности пренебрежения подводом энергии к капле из газовой фазы, является

$$6\pi R^2 \zeta' I_{ex} \gg |j_T| + |j_{ev}| \sim 2\pi R^2 \bar{v} (kT_d [M] + \eta Q [O]_{\infty}), \quad (13)$$

где j_T , j_{ev} — потоки тепла и колебательной энергии из газовой фазы, $\bar{v} = (8/\pi kT_d/m_m)^{1/2}$ — средняя тепловая скорость молекул газа.

Критерий (13) является одновременно критерием упомянутого выше пренебрежения VT -релаксацией FO на капле в уравнении (5).

Уравнения (6), (8) для E и q , уравнения (2), (3) для [F], [O], [FO], R и условия (9)—(12) составляют замкнутый набор соотношений, позволяющих рассматривать режимы развитой генерации в реагирующих ДС.

Случай «быстрой» диффузии

Ниже будет проанализировано два предельных случая: случай «быстрой» диффузии, когда время диффузии частиц в зону реакции существенно меньше времени развития генерации, и случай «медленной» диффузии, когда диффузионный перенос контролирует процесс горения и генерации.

Рассмотрим случай, при котором время диффузии реагентов в зону реакции, расположенную на расстоянии r_D , много меньше характерного времени генерации t_g : $t_D = r_D^2/D \ll t_g$. В этом случае уравнения (2) для [F] и [O] могут считаться квазистационарными. Из них следует условие для оценки r_D : $\dot{m}/m_F \simeq \simeq 4\pi r_D D [O]_{\infty}$, а также соотношение $\dot{m}/m_F = \int_{V_d} dV W$. Интегрирование уравнения для [FO] дает связь для каждого момента времени пространственно осредненного темпа производства продукта FO со скоростью испарения горючего F

$$\dot{N} = \frac{\dot{m}}{m_F} [K]. \quad (14)$$

Учитывая (3), получим

$$N = [\bar{F}] (1 - \chi^3), \quad (15)$$

где $\chi = R/R_0$.

Соотношения (14), (15) совместно с (10) и уравнениями (3) и (5) (или (6), (8)) позволяют найти временные зависимости пространственно осредненных величин N , E , а для режима генерации и $q(t)$. Критерий применимости такого рассмотрения следует из приведенных оценок

$$t_g \gg \frac{9(k\theta_T c q \zeta' + I_{ex} \zeta')^2}{4H^2 D^3 [O]_{\infty}^2} R_0^4. \quad (16)$$

Пороговые условия генерации. Генерация возможна лишь при достаточно высокой плотности колебательных квантов E . Как и в случае гомогенных ХЛ [9], должно выполняться пороговое условие

$$E > E_{th} = N \varepsilon_j + \frac{B}{\sigma_0} \left([K] 6\pi R^2 \zeta' + \frac{1}{c\tau_c} \right), \quad (17)$$

где $B \simeq v_m / (1 - \beta)$ (при $v_m (1 - \beta) \gg 1$).

С учетом (15) E_{th} можно привести к виду

$$E_{th} = \varepsilon_j [\bar{F}] \left[1 - \chi^3 + a \left(\chi^2 + \frac{\tau_r}{\tau_c} \right) \right], \quad a \equiv \frac{B}{\varepsilon_j [\bar{F}] \sigma_0 c \tau_c}. \quad (18)$$

При $t=0$ имеем $E=0$. При включении внешнего источника I_{ex} ($t \geq 0$) = const происходит накопление и дезактивация колебательной энергии, что в допороговом режиме ($q=0$) описывается уравнением, следующим из (3), (5),

$$\frac{dE}{d\chi} = \frac{\tau_r}{\tau_{VT P}} E - 3\varepsilon_j [\bar{F}] \chi^2. \quad (19)$$

Здесь $\tau_a = (6\pi R_0^2 \zeta [K] c)^{-1}$. Ниже нас будет интересовать случай, для которого порог достигается уже при $1 - \chi_{th} \ll 1$, т. е. уже при малом испарении капель. В этом случае решение (19) имеет вид $E = 3\varepsilon_\rho [\bar{F}] [1 - \exp((\chi - 1) \tau_a / p \tau_{VT})]$. Сравнивая это выражение с E_{th} из (18), получим, что наименьшее значение p_c , для которого достигается порог, и соответствующее значение χ_{th}^c равны

$$p_c = \frac{a\tau_n(1 + \tau_n/\tau_c)}{3\tau_{VT} \left(\frac{\varepsilon_\rho}{\varepsilon_j} - 1 - \ln \frac{\varepsilon_\rho}{\varepsilon_j} \right)}, \quad 1 - \chi_{th}^c = \frac{\tau_{VT}}{\tau_a} p_c \ln \frac{\varepsilon_\rho}{\varepsilon_j}. \quad (20)$$

Как видно из (20), необходимым условием достижения порога является $\varepsilon_\rho > \varepsilon_j$; предположение о малом испарении ($1 - \chi_{th}^c \ll 1$) справедливо, если

$$a \ll 1. \quad (21)$$

Режим развитой генерации. При фиксированном $p > p_c$ после достижения порога возникает лазерная генерация. При $p \gg p_c$ переходной этап накопления фотонов сменится режимом развитой генерации, для которого были получены уравнения (3) и (8). Можно показать, что на переходном этапе степень выгорания капель будет по-прежнему мала при $p \ll (1/p_c) (\tau_a/\tau_{VT}) \sim 1/a$. Таким образом, если выполняются условия

$$p_c \ll p \ll \frac{\tau_n}{\tau_{VT}} \frac{1}{p_c}, \quad (22)$$

то основное изменение χ будет происходить на этапе развитой генерации. Введем обозначения

$$Q = q/3\varepsilon_H [\bar{F}], \quad \varepsilon_H \equiv H/k\theta_V. \quad (23)$$

С учетом (14), (15) для этапа развитой генерации получается

$$\frac{dQ}{d\chi} = - \frac{(A\chi^2 - G)Q + (1 + A)p\chi^2 - C(1 - \chi^3)}{Q + p}, \quad (24)$$

$$\frac{d\chi}{d\tau} = -(Q + p). \quad (25)$$

Здесь

$$A \equiv \frac{\varepsilon_\rho - \varepsilon_j}{\varepsilon_H} - 1, \quad G \equiv \frac{\tau_a}{\tau_c}, \quad C \equiv \frac{1}{3} \frac{\varepsilon_j}{\varepsilon_H} \frac{\tau_n}{\tau_{VT}}, \quad \tau \equiv \frac{t}{\tau_a}.$$

В предельных случаях (21), (22) в качестве начальных условий к (24), (25) можно принять $\tau = 0$, $Q = 0$, $\chi = 1$. На начальных этапах развитой генерации можно найти следующие решения (24), (25):

$$Q(\tau) = \frac{p}{\lambda_2 - \lambda_1} [(\lambda_2 + G + 1)(e^{\lambda_2\tau} - 1) - (\lambda_1 + G + 1)(e^{\lambda_1\tau} - 1)], \quad (26)$$

$$1 - \chi(\tau) = p \frac{1 + G}{\lambda_1\lambda_2} \left[1 + \frac{\lambda_1(\lambda_2 + G + 1)}{(\lambda_2 - \lambda_1)(G + 1)} e^{\lambda_2\tau} - \frac{\lambda_2(\lambda_1 + G + 1)}{(\lambda_2 - \lambda_1)(G + 1)} e^{\lambda_1\tau} \right]. \quad (27)$$

Здесь

$$\lambda_{1,2} = \frac{1}{2} (A - G \pm \sqrt{\Delta(p)}), \quad \Delta(p) \equiv \Delta(0) - 8(1 + A)p, \quad (28)$$

$$\Delta(0) \equiv (A - G)^2 - 12C. \quad (28)$$

Рассмотрим случай, когда одновременно выполняются неравенства:

$$A - G \equiv \frac{\varepsilon_\rho - \varepsilon_j - \varepsilon_H}{\varepsilon_H} - \frac{\tau_n}{\tau_c} > 0, \quad (29)$$

$$\Delta(0) = \left[\frac{\varepsilon_\rho - \varepsilon_j - \varepsilon_H}{\varepsilon_H} - \frac{\tau_a}{\tau_c} \right]^2 - 4 \frac{\varepsilon_j}{\varepsilon_H} \frac{\tau_n}{\tau_{VT}} > 0, \quad (30)$$

$$p < \Delta(0)/8(1 + A).$$

Из (28) следует, что $\lambda_{1,2}$ вещественны и положительны, т. е., согласно (26), (27), величины $Q(\tau)$ и $1-\chi(\tau)$ неограниченно возрастают. Это соответствует режиму СФГ. Сами выражения (26), (27) справедливы лишь при малых Q и $1-\chi$. Для времен $\tau > \tau_{1,2}^{-1}$ необходим анализ исходного уравнения (24).

Если возможен режим СФГ, то внешняя накачка существенна лишь на начальной стадии процесса. Накопление фотонов в резонаторе приводит к ускорению испарения частиц горячего за счет генерируемых фотонов. Покажем, что процесс СФГ развивается и в отсутствие накачки. Для этого в (24) положим $p=0$ и в пределе добротного резонатора ($G \ll 1$) получим

$$\frac{d\bar{Q}}{d\chi} = \frac{1 - \chi^3 - S\bar{Q}\chi^2}{\bar{Q}}, \quad (31)$$

$$Q \equiv \frac{Q}{\sqrt{c}}, \quad S \equiv \frac{A}{\sqrt{c}}.$$

Решения (31) зависят от одного параметра S . Режим СФГ реализуется при $S > \sqrt{12}$. Фазовый портрет уравнения (31) для этого случая приведен на рис. 1. Видно, что начальным условиям $Q=0, \chi=1$ соответствует бесконечно много траекторий. Выбор реальной траектории можно произвести с помощью формул

(26), (27), пригодных для малых Q и $1-\chi$. Из (26), (27) следует поведение реальной траектории на начальном участке СФГ $\bar{Q} \cong \bar{\lambda}_1(1-\chi)$, где $\bar{\lambda}_{1,2} = 1/2(S \pm \sqrt{S^2 - 12})$, $\bar{\lambda}_1 > \bar{\lambda}_2$. Приведенная зависимость совпадает с сепаратрисой уравнения (31) вблизи особой точки $\chi=1, \bar{Q}=0$ (вторая сепаратриса дается уравнением $\bar{Q} = \bar{\lambda}_2(1-\chi)$). Таким образом, реальная траектория дается первой из указанных сепаратрис. Решая (31) для различных S , можно определить макси-

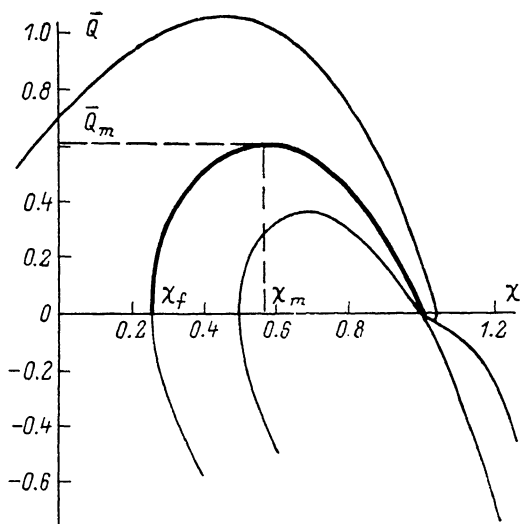


Рис. 1. Фазовый портрет уравнения (31). $S=4 > \sqrt{12}$, жирная линия — реальная траектория.

Таблица 1

S	\bar{Q}_m	χ_m	χ_f	$\bar{Q}(\chi=0)$
3.7	0.4	0.67	0.47	—
4.1	0.66	0.56	0.19	—
$S_c=4.4$	0.82	0.48	0	0
5	1.11	0.43	—	0.8
7	1.94	0.23	—	1.84
11	3.4	0	—	3.4

мально достижимые в режиме СФГ величины $\bar{Q} = \bar{Q}_m$; области значений $S < S_c$, при которых происходит срыв генерации для неполного выгорания горячего $\bar{Q}(\chi = \chi_f > 0) = 0$; значения $S > S_c$, при которых $\bar{Q}(\chi = 0) > 0$ и пр. Результаты такого расчета приведены в табл. 1. Приведенные параметры позволяют рассчитать энергию генерации в режиме СФГ

$$\mathcal{E}_l \equiv \frac{k\theta_V}{\tau_c} \int_0^{\infty} dt q(t) = H |\bar{F}| 3 \frac{\tau_a}{\tau_c} (1 - \chi_f), \quad S < S_c,$$

$$\mathcal{E}_l = H |\bar{F}| \left(3 \frac{\tau_a}{\tau_c} + Q(\chi=0) \right), \quad S > S_c. \quad (32)$$

В пределе $S \gg 1$ уравнение (31) решается аналитически

$$\begin{aligned} \bar{Q} &= \frac{1}{3} S (1 - \chi^3), \quad \ln \frac{\sqrt{1 + \chi + \chi^2}}{1 - \chi} + \sqrt{3} \arctg \frac{1 + 2\chi}{\sqrt{3}} = \\ &= -A\tau - \ln \left(p \frac{1 + A}{\sqrt{3}A} \right) + \sqrt{3} \frac{\pi}{3}, \end{aligned} \quad (33)$$

откуда видно, что максимум Q достигается при $\chi = 0$, $\tau_m = -(1/A) \ln (p(1+A)/A)$, $Q_m = 1/3 S$. Таким образом, ДС в режиме СФГ сгорает за время порядка τ_a , которое значительно меньше времени стгорания под действием внешнего излучения $t_b = \tau_a/p$ ($p \ll 1$).

Полученные результаты справедливы при выполнении неравенств (16) и (21), которые накладывают ограничения сверху и снизу на радиус R_0

$$R_0^4 \ll \frac{D}{\pi \zeta c A [K]} \left(\frac{|O|_\infty}{n_F} \right)^{2/3}, \quad (16')$$

$$R_0 \gg \frac{9}{2} \frac{B \zeta}{\varepsilon_j \sigma_0^2 n_F}. \quad (21')$$

Случай «медленной» диффузии

Исследуем СФГ в режимах, когда процессы горения и лазерной генерации контролируются диффузионным переносом. Этому случаю соответствуют неравенства, противоположные (16) и (16'). Соотношение (14) более не выполняется. Для определения N , \dot{N} необходимо решать нестационарные уравнения переноса (2). Рассмотрение проведем в актуальном предельном случае быстрой химической реакции. Если l_{ch} — толщина реакционного слоя, а r_s — расстояние от центра капли до этого слоя, то для быстрой реакции $r_s - R \gg l_{ch}$ и можно использовать приближение фронта пламени [10]

$$[F] > 0, \quad [O] = 0 \quad \text{для } r < r_s, \quad [F] = 0, \quad [O] > 0 \quad \text{для } r > r_s, \quad W \sim \delta(r - r_s).$$

В этом случае из уравнений (2) для $[F]$ и $[FO]$ следует

$$\dot{N} = 4\pi [K] \int_R^\infty dr r^2 W(r) = -4\pi D r_s^2 \left. \frac{\partial [F]}{\partial r} \right|_{r_s} [K]. \quad (34)$$

В режиме СФГ, как это следует из предыдущего рассмотрения, процессы испарения горючего, горения смеси и лазерной генерации сокращаются настолько, что VT -релаксацией молекул-продуктов ФО можно пренебречь. Для этого достаточно удовлетворить неравенству $\tau_{VT} \gg t_{ev}$, где t_{ev} — время испарения капель, выражение для которого будет приведено ниже (см. (42)). Полученные ниже результаты справедливы при

$$\tau_{VT} \gg \tau_c, \quad t_{ev} \gg \tau_a. \quad (35)$$

В силу (35) из (8) получается

$$\frac{dq}{dt} = (\varepsilon_q - \varepsilon_j) \dot{N} - q (6\pi \zeta R^2 [K] c + \tau_c^{-1}). \quad (36)$$

Для самосогласованного решения уравнений (2), (36) с $\dot{N}(t)$ из (34) и граничными условиями (9)–(11) удобно ввести величину $[C] = [F] - [O]$, для которой находим уравнение

$$\frac{\partial [C]}{\partial t} = \frac{D}{r^2} \frac{\partial}{\partial r} r^2 \frac{\partial [C]}{\partial r}. \quad (37)$$

Для режима СФГ характерно $r_s(t) \gg R(t)$, поэтому граничное условие (9) на поверхности капли может быть отнесено к $r \rightarrow 0$. В результате из (9)–(12) получаются граничные и начальные условия к (36), (37)

$$-r^2 \frac{\partial [C]}{\partial r} \Big|_{r \rightarrow 0} := \frac{3}{2} \frac{\zeta c R^2 q}{\varepsilon_H D}, \quad [C] \Big|_{r \rightarrow \infty} = -[O]_\infty,$$

$$[C] \Big|_{t=0} = -[O]_\infty, \quad q(t=0) = 0. \quad (38)$$

Для случая «медленной» диффузии время испарения каплей $t_{ev} \sim r_s^2/D \gg \tau_a$ (неравенство, противоположное (16), (16')). В силу этого неравенства и правого соотношения (35) в уравнении (36) можно на временном этапе $t < t_{ev}$ опустить члены dq/dt , $-(q/\tau_c)$. В результате находим квазистационарное решение для q

$$qR^2 = -r_s^2 \frac{\partial [C]}{\partial r} \Big|_{r_s} \frac{2D(\varepsilon_Q - \varepsilon_j)}{3\zeta c}. \quad (39)$$

Уравнение (37) при условиях (38), (39) на R и q допускает автомодельное решение для пространственно-временной зависимости $[C]$

$$[C] = [O]_\infty \frac{\Phi(\xi) - \Phi(\xi_s)}{\Phi(\xi_s)}, \quad \xi \equiv \frac{r}{\sqrt{Dt}}, \quad \Phi(\xi) = \int_{\xi}^{\infty} d\zeta \frac{e^{-\zeta^2/4}}{\zeta^2}, \quad (40)$$

где

$$\xi_s = \frac{r_s}{\sqrt{Dt}} = 2\sqrt{\ln(1+A)}. \quad (41)$$

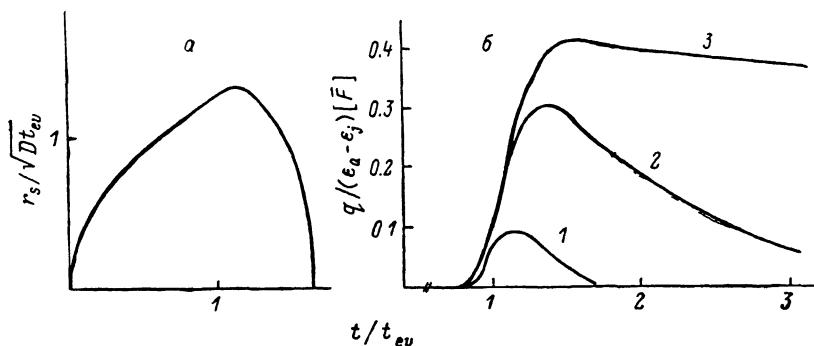


Рис. 2. Временные зависимости r_s и q для случая «медленной» диффузии. $a, b - A=0.5$; $\varepsilon_Q=30$, $\varepsilon_j=10$, $\varepsilon_H=13.5$. t_{ev}/τ_c : 1 — 10, 2 — 1, 3 — 0.1.

Из (39), (40) находим временную зависимость величины qR^2 , а с помощью (3), (40) находим $R(t)$ и $q(t)$

$$R = R_0 \sqrt[3]{1 - \left(\frac{t}{t_{ev}}\right)^{3/2}}, \quad t_{ev} \equiv \frac{R_0^2}{D} \left(\frac{n_r \Phi(\xi_s)}{2[O]_\infty}\right)^{2/3},$$

$$q = \frac{9}{2} \varepsilon_H [\bar{F}] \frac{\tau_a}{t_{ev}} \frac{\sqrt{t/t_{ev}}}{\sqrt[3]{1 - (t/t_{ev})^{3/2}}}. \quad (42)$$

Здесь t_{ev} — время испарения каплей. Легко убедиться, что для медленной диффузии действительно $t_{ev} \gg \tau_a$, что необходимо для справедливости (39).

Квазистационарное решение (39) нарушится на малом временном интервале вблизи t_{ev} : $t_{ev} - t \ll t_{ev}$. Анализ (36) показывает, что на этом интервале q резко возрастает и при $t = t_{ev}$ в актуальном предельном случае $(\tau_c/t_{ev})(\tau_c/\tau_a)^{3/2} \gg 1$ достигается

$$q \approx 2.68 \varepsilon_H [\bar{F}] \left(\frac{\tau_a}{t_{ev}}\right)^{3/5}. \quad (43)$$

На последнем этапе процесса $((t - t_{ev})/t_{ev} \equiv \nu > 0)$ уравнение (37) следует решать с начальным условием $[C] \Big|_{\nu=0} = [C]_0$, где $[C]_0$ дается формулой (40) при $t = t_{ev}$,

$$[C] = \frac{1}{2\mu \sqrt{\pi\nu}} \int_0^{\infty} d\xi \xi [C]_0 \left(e^{-\frac{(\mu-\xi)^2}{4\nu}} - e^{-\frac{(\mu+\xi)^2}{4\nu}} \right). \quad (44)$$

Здесь $\mu \equiv r/\sqrt{Dt_{ev}}$. Движение фронта реакции $r_s(t) = \mu_s(\nu)\sqrt{Dt_{ev}}$ на последнем этапе определяется условием $[C]|_{\mu_s, \nu} = 0$. Нетрудно видеть, что это условие определяет зависимость $\mu_s(\nu)$, содержащую лишь один параметр — значение ξ_s из (41). На рис. 2, а представлена зависимость $r_s(t)$ для фиксированного значения ξ_s . Видно, что полное выгорание реагентов происходит за конечное время.

Найденное из (43) значение $q(t=t_{ev})$ служит начальным условием для уравнения (36) на последнем временном этапе. Решение (36) имеет вид

$$q = e^{-\frac{t_{ev}}{\tau_c}} \left[(\varepsilon_0 - \varepsilon_j) t_{ev} \int_0^{\nu} \dot{N}(\nu) e^{\frac{t_{ev}}{\tau_c} \nu} d\nu + q(t=t_{ev}) \right]. \quad (45)$$

Здесь при вычислении \dot{N} по формуле (34) необходимо использовать решение (44) при $r=r_s = \mu_s(\nu)\sqrt{Dt_{ev}}$.

На рис. 2, б представлены зависимости $q(t)$ для различных значений t_{ev}/τ_c .

Примеры горения конкретных ДС

Изученные выше режимы горения ДС, помещенных в резонатор, могут быть реализованы для широкого класса дисперсных смесей горючего и окислителя. В качестве горючего могут использоваться металлы Li, Mg, Al и др., в качестве окислителя — газы F_2 , Cl_2 и др. Отметим, что лазерная генерация для таких ДС наблюдалась в [8] (см. также [6, 7]).

Различные режимы горения рассмотрены на одном примере ДС Li— F_2 —Ag. Для этого случая реакция накачки $Li + F_2 \rightarrow LiF + F$ характеризуется большой константой скорости $k_r = 10^{-9}$ см³/с, энергией экзотермичности $Q = 101$ ккал/моль 75 % которой выделяется в колебательные степени свободы продукта LiF. Для LiF известны $\theta_v = 1.3$ кК и $\theta_r = 2$ К. Теплота испарения $LiH = 35$ ккал/моль, поверхностный импеданс металла Li может быть оценен следующим образом: $\xi = \xi' = 2 \cdot 10^{-2}$ ($\lambda = 16$ мкм). Наиболее заселены вращательные уровни LiF $s_j = j_m = \sqrt{T/2\theta_r}$. Будем считать, что лазерная генерация идет с этих уровней. При $T = 300$ К получается $j_m = 9$, остальные параметры, необходимые для расчета, равны $\varepsilon_j = 10$, $B = 400$, $\varepsilon_0 = 30$, $\varepsilon_H = 13.5$, $A = 0.5$. Сечение усиления для колебательно-вращательных переходов LiF рассчитывалось по известной вероятности спонтанного излучения $w = 70$ с⁻¹ [11]. Для столкновительной полуширины линии полагалось $\Delta_{sc} P = 0.1$ см⁻¹·атм (P — давление в газе). В результате получается $\sigma_0 \cdot P = 2 \cdot 10^{-17}$ см⁻²·атм. Время VT-релаксации LiF на Ag оценивалось по формулам [12], оказалось $\tau_{VT}(300 \text{ K}) \cdot P = 10^{-5}$ с·атм. Рассмотрим разные режимы СФГ.

СФГ в случае «быстрой» диффузии. Этот случай реализуется при низких давлениях и малых радиусах капель. Пусть $[Li] = 1.5 \cdot 10^{15}$ см⁻³,

Т а б л и ц а 2

Состав смеси	T, К	P, атм	$[0]_{\infty}$, см ²	$[\bar{F}]$, см ⁻³	R_0 , мкм	I_{ex} , МВт/см ²	Номер вращательного уровня j	A	t_{ev} , мкс	ε_1 , Дж/л
Li— F_2 —Ag	300	1	$5 \cdot 10^{17}$	10^{17}	0.2	1	10	0.5	1	12
Mg— F_2 —Ag	200	0.5	$2 \cdot 10^{17}$	$8 \cdot 10^{16}$	0.3	0.5	40	0.46	2	8
Al— F_2 —Ag	200	0.2	10^{17}	$5 \cdot 10^{16}$	0.5	0.4	40	0.26	7	6.4
Na— F_2 —Ag	200	0.5	$3.5 \cdot 10^{17}$	10^{17}	0.1	0.3	16	1	0.1	15
K— F_2 —Xe	200	0.25	$2 \cdot 10^{17}$	10^{17}	0.2	0.1	19	1.2	0.2	15
Cs— F_2 —Xe	200	0.25	$2 \cdot 10^{17}$	10^{17}	0.2	0.1	23	1.8	0.1	20

$[F_2]=2.4 \cdot 10^{16}$ см⁻³, $[Ar]=1.2 \cdot 10^{17}$ см⁻³ ($P=5 \cdot 10^{-2}$ атм), $R_0=5 \cdot 10^{-6}$ см, тогда критерий (16'), (21') выполняются. Получается $\tau_a=6 \cdot 10^{-8}$ с, $a=3.7 \cdot 10^{-2} \ll 1$. Положим, резонатор таков, что $\tau_c > 10^{-7}$ с $> \tau_a$. При $I_{ex}=0.1$ МВт/см² выполняется критерий фотостимулированного испарения (13). При этом $p=3 \cdot 10^{-3} \gg p_c=2 \cdot 10^{-5}$ и в системе должна возникнуть генерация. При достижении порога степень выгорания Li мала: $1-\chi_{th}=10^{-2}$. Справедливо также неравенство (22), т. е. испарение капель в основном происходит на этапе развитой генерации. Горение и генерация описываются уравнением (31) с $S=60 \gg 1$, следовательно, для Q и χ справедливы формулы (33). Максимальное значение $Q_m=0.17$ достигается в момент времени $\tau_m=9.4$ ($t_m=6 \cdot 10^{-7}$ с). Излученная лазерная энергия равна $\epsilon_l=0.6$ Дж/л.

СФГ в случае «медленной» диффузии. Этому режиму соответствует ДС высокой плотности. Параметры смеси Li—F₂—Ar приведены в табл. 2. Время $\tau_a=4 \cdot 10^{-9}$ с, величина $a=0.2$. Принято, что $\tau_c=10^{-7}$ с $\gg \tau_a$. Для того чтобы удовлетворить критерию фотостимулированного испарения (13), примем $I_{ex}=1$ МВт/см², тогда $p=4.5 \cdot 10^{-5} \gg p_c=2 \cdot 10^{-5}$. Последнего соотношения достаточно для возникновения лазерной генерации. Для принятых параметров ДС реализуется критерий, обратный (16'), т. е. случай медленной диффузии. Время сгорания капель t_{ev} , следующее из (42), приведено в табл. 2. На временном этапе $t < t_{ev}$ для $q(t)$ и $R(t)$ справедливы уравнения (42). Согласно (43), при $t=t_{ev}$, $q=0.1 \cdot \epsilon_H$ $[\overline{Li}]=1.4 \cdot 10^{17}$ см⁻³. При $t > t_{ev}$ формула (45) определяет зависимость $q(t)$. График этой зависимости приведен на рис. 2, б (кривая 1). Максимальное значение q достигается в момент $t_m=1.6$ мкс. Движение фронта реакции представлено на рис. 2, а. Обращение в нуль координаты фронта реакции при $t=1.65t_{ev}$ соответствует полному выгоранию реагентов. В табл. 2 также приведена удельная энергия лазерного излучения ϵ_l . Для рассматриваемого случая эта величина в два раза превышает энергию внешнего источника, необходимую для инициирования режима СФГ.

Аналогичные расчеты режима СФГ в случае «медленной» диффузии были проведены для ряда других смесей $M-F_2-Ar(Xe)$, $M=Mg, Al, Na, K, Cs$. В табл. 2 приведены исходные параметры смесей. Проверено, что условие $A > 0$, необходимое для существования режима СФГ, выполняется для всех смесей. Для $M=Al, Mg$ это условие выполнялось лишь для колебательно-вращательных переходов с $j > j_m$. В табл. 2 даны значения I_{ex} , при которых реализуется режим СФГ, а также время испарения капель t_{ev} и удельная энергия лазерной генерации в этом режиме.

Заключение

Из изложенного видно, что горение ДС в оптическом резонаторе имеет ряд интересных особенностей, если в такой среде возможна лазерная генерация. Генерируемое излучение частично поглощается каплями горючего, приводит к ускорению их испарения, возрастают скорость подачи горючего в реакционную зону, темп химической реакции и накачка возбужденных состояний.

Существует режим самоускоряющегося фотостимулированного горения. В таком случае внешняя накачка требуется лишь для того, чтобы ввести систему в режим с самоускоряющимся горением, затем горение и лазерная генерация протекают за счет запасенной в системе химической энергии, внешняя накачка может быть выключена. Как показали расчеты, время сгорания ДС в режиме СФГ резко сокращается и составляет доли или единицы микросекунд. Энергия лазерного излучения, напротив, заметно увеличивается, составляет десятки джоулей с литра и превышает энергию, затраченную на инициирование горения, т. е. в этом случае при горении ДС в оптическом резонаторе осуществляется режим усиления по энергии излучения.

Список литературы

- [1] Алферов В. Н., Бирюков А. С., Дмитриев Л. М. и др. // ДАН СССР. 1979. Т. 248. № 3. С. 1093—1096.
- [2] Chiu H. Y., Somers R. M., Benson R. C. // Chem. Phys. Lett. 1979. Vol. 61. N 1. P. 203—208.

- [3] Игошин В. Н., Пичугин С. Ю. // Квантовая электрон. 1983. Т. 10. № 9. С. 1922—1924.
- [4] Александров В. Я., Андреев А. П., Виноградов В. Ю., Подмошенский И. В. // Опт. и спектр. 1980. Т. 48. Вып. 3 С. 469—473.
- [5] Бармашенко Б. Д., Кочелап В. А., Мельников Л. Ю. // ЖТФ. 1987. Т. 57. Вып. 7. С. 1328—1335.
- [6] Бармашенко Б. Д., Кочелап В. А., Шварчук Е. А., Шпак М. Т. // УФЖ. 1985. Т. 30. № 7. С. 980—982
- [7] Бармашенко Б. Д., Кочелап В. А., Шварчук Е. А., Шпак М. Т. // ЖТФ. 1989. Т. 59. Вып. 4. С. 85—96.
- [8] Дженсен Р. // Химические лазеры / Под ред. Р. Гросса, Дж. Ботта. М.: Мир, 1980. 831 с.
- [9] Химические лазеры / Под ред. Н. Г. Басова. М.: Наука, 1982. 400 с.
- [10] Вильямс Ф. А. Теория горения. М.: Наука, 1971. 616 с.
- [11] Хьюбер К. П., Герцберг Г. Константы двухатомных молекул. М.: Мир, 1984. Т. 1. 408 с.
- [12] Milliken R. C., White D. R. // J. Chem. Phys. 1963. Vol. 39. N 12. P. 3209—3213.

Институт полупроводников АН УССР
Киев

Поступило в Редакцию
12 сентября 1988 г.