

ФЕДЕРАЛЬНОЕ ГОСУДАРСТВЕННОЕ БЮДЖЕТНОЕ  
ОБРАЗОВАТЕЛЬНОЕ  
УЧРЕЖДЕНИЕ ВЫСШЕГО ОБРАЗОВАНИЯ  
"МОСКОВСКИЙ ГОСУДАРСТВЕННЫЙ УНИВЕРСИТЕТ  
имени М.В. ЛОМОНОСОВА"  
НАУЧНО-ИССЛЕДОВАТЕЛЬСКИЙ ИНСТИТУТ ЯДЕРНОЙ ФИЗИКИ  
имени Д.В. СКОБЕЛЬЦЫНА

На правах рукописи

Чукаловский Александр Александрович

**Исследование кинетических процессов с участием  
возбуждённого в плазме синглетного кислорода в  
кислород-йодных и водород-кислородных газовых  
потоках**

*Специальность 01.04.08 – Физика плазмы*

ДИССЕРТАЦИЯ

на соискание ученой степени

кандидата физико-математических наук

Научный руководитель  
к. ф.-м. н. Рахимова Т. В.

Москва – 2015

# Оглавление

<b>Введение</b> .....	6
<b>Глава 1. Обзор литературы</b> .....	14
1.1 Введение.Синглетный кислород.....	14
1.2 Методы получения и регистрации синглетного кислорода.....	15
1.3 Применение и использование синглетного кислорода.....	21
1.4а. Электроразрядный кислород-йодный лазер.....	22
1.4б. Плазменно-стимулированное горение топливосодержащих газовых смесей.....	29
<b>Глава 2. Описание разработанных моделей и методики расчётов</b> .....	35
2.1 Введение.....	35
2.2 Разработанные модели газодинамики.....	36
2.2а. Нульмерная кинетическая модель.....	36
2.2б. Квазидвумерная диффузионно-транспортная модель.....	37
2.2с. Двумерная самосогласованная газодинамическая модель.....	40
2.2d. Методика расчёта коэффициентов переноса.....	42
2.2е. Методика расчёта коэффициента усиления.....	44
2.3 Используемые модели разрядов.....	46
2.3а. Одномерная модель разряда постоянного тока.....	46
2.3б. Двумерная модель СВЧ-разряда.....	48
2.4 Системы кинетических процессов исследуемых смесей.....	49
2.4а. Модель кинетики в смеси $I_2 - O_2 - O_2(^1\Delta)$ .....	49
2.4б. Модель кинетики в смеси $H_2 - O_2$ .....	52
<b>Глава 3. Моделирование процессов в системе смешения КИЛ с ЭР ГСК</b> .....	57
3.1 Введение.....	57
3.2 Моделирование процессов в системе смешения КИЛ с ЭР ГСК.....	57
3.2а. Описание эксперимента и детали численного анализа.....	58
3.2б. Расчёт инъекции смеси $I_2/He$ в возбуждённый поток $O_2/O_2(^1\Delta_g)/O$ .....	60
3.2с. Анализ кинетических процессов в смеси $I_2/He-O_2/O_2(^1\Delta_g)/O$ .....	62
3.2d. Сравнение с данными эксперимента.....	66

3.3	Оптимизация параметров модельного КИЛ с ЭР ГСК на основе ВЧ-разряда.....	70
3.4	Выводы.....	77
<b>Глава 4. Исследование кинетических процессов с участием молекул <math>O_2(a^1\Delta_g)</math> в <math>H_2-O_2-O_2(a^1\Delta_g)</math> смесях при низких температурах.....</b>		
4.1	Введение.....	79
4.2	Анализ кинетических процессов в системе ( $O_2(a^1\Delta_g) - H_2 - H - HO_2$ ).....	80
4.3	Образование и тушение электронно-колебательно возбужденных молекул $HO_2^*(A')$ в $H_2-O_2-O_2(a^1\Delta_g)$ смесях.....	84
4.4	Учёт процессов с участием молекул $HO_2^*(A')$ при описании кинетики $H_2-O_2-O_2(a^1\Delta_g)$ смесей.....	88
4.5	Система реакций для описания процессов в $H_2-O_2-O_2(a^1\Delta_g)$ смесях.....	91
4.6	Моделирование тушения $O_2(a^1\Delta_g)$ в бедной $H_2-O_2$ смеси при температуре 300 К.....	94
	4.6a. Описание эксперимента и детали численного анализа.....	94
	4.6b. Определение остаточной доли нечётного кислорода.....	97
	4.6c. Анализ процессов тушения $O_2(a^1\Delta_g)$ в условиях эксперимента.....	99
4.7	Моделирование кинетики $H_2-O_2-O_2(a^1\Delta_g)$ смеси с участием молекул $HO_2^*(A')$ в проточном реакторе.....	109
4.8	Выводы.....	114
<b>Глава 5. Исследование кинетических процессов с участием молекул <math>O_2(a^1\Delta_g)</math> в <math>H_2-O_2-O_2(a^1\Delta_g)</math> смесях в диапазоне температур 500 - 1000 К.....</b>		
5.1	Введение.....	116
5.2	Исследование влияния $O_2(^1\Delta_g)$ на воспламенение смеси $H_2-O_2$ в проточном реакторе.....	119
	5.2a. Описание эксперимента и детали численного анализа.....	120
	5.2b. Моделирование самовоспламенения в реакторе.....	122
	5.2c. Моделирование разряда тлеющего тока - генератора $O_2(^1\Delta_g)$ .....	127
	5.2d. Моделирование транспорта возбуждённого потока в реактор.....	128
	5.2e. Расчёты воспламенения смеси в реакторе с включённым разрядом. Сравнение с данными эксперимента.....	130

5.3	Моделирование тушения $O_2(a^1\Delta_g)$ в бедной $H_2-O_2$ смеси за фронтом ударной волны при температуре 500 – 1000 К.....	137
5.3а.	Описание эксперимента и детали численного анализа.....	138
5.3б.	Методика анализа эксперимента в ударной трубе.....	139
5.3с.	Анализ процессов тушения $O_2(a^1\Delta_g)$ за фронтом ударной волны.....	144
5.3д.	Анализ расхождений модели с данными эксперимента.....	150
5.3е.	Анализ полученных результатов.....	155
5.4	Выводы.....	158
<b>Глава 6. Исследование реакции <math>H + O_2(a^1\Delta_g) \rightarrow products</math> в диапазоне температур 300 - 1000 К.....</b>		
6.1	Введение.....	160
6.2	О реакции $H + O_2(a^1\Delta_g) \rightarrow products$ .....	162
6.2а.	Анализ данных по реакции $H + O_2(a^1\Delta_g) \rightarrow products$ .....	162
6.2б.	Тушение $O_2(a^1\Delta_g)$ атомами $H$ .....	169
6.3	О механизме реакции реакции $H + O_2(a^1\Delta_g) \rightarrow products$ .....	171
6.4	Учёт канала реакции $H + O_2(a^1\Delta_g) \rightarrow HO_2(^2A', ^2A'')(+M)$ в эксперименте по тушению $O_2(a^1\Delta_g)$ за фронтом ударной волны.....	177
6.5	Зависимость реакции $H + O_2(a^1\Delta_g) \rightarrow products$ от давления.....	181
6.6	Температурная зависимость константы скорости реакции $H + O_2(a^1\Delta_g) \rightarrow O + OH$ .....	183
6.6а.	Моделирование эксперимента с соотношением $[H] \ll [H_2]$ .....	186
6.6б.	Моделирование эксперимента с соотношением $[H] \sim [H_2]$ .....	192
6.7	Расчёты времени индукции в смеси $H_2-O_2-O_2(a^1\Delta_g)$ .....	197
6.8	Выводы.....	200
<b>Приложение. Верификация кинетической модели процессов в <math>H_2-O_2</math> смеси.....</b>		
П.1	Введение.....	203
П.2	Верификация модели по времени индукции.....	206
П.3	Верификация модели по динамике реагентов и продуктов сгорания в проточном реакторе.....	209
П.4	Верификация модели по динамике радикалов за фронтом УВ.....	211
П.5	Выводы.....	213

<b>Заключение</b> .....	214
<b>Литература</b> .....	217
<b>Благодарности</b> .....	241

# Введение

## Актуальность

Данная работа была проведена в связи с сохраняющимся на протяжении нескольких последних десятилетий интересом к физике и химии процессов с участием молекул синглетного кислорода (СК,  $O_2(a^1\Delta_g)$ ) в различных средах. Благодаря своим уникальным свойствам - высокой химической активности, значительному радиационному времени жизни (порядка 3900 секунд) и устойчивости к тушащим столкновениям, синглетное состояние  $a^1\Delta_g$  молекулы  $O_2$  находит применение в органической химии, атмосферной и плазменной химии, биологии, медицине, а также физике лазеров и плазменно - стимулированного горения.

Значимым достижением в области разработки мощных газовых лазеров стало создание в 1978 г. непрерывного химического кислород-йодного лазера (КИЛ). В КИЛ молекулы СК обеспечивают накачку верхнего лазерного уровня атомов йода на переходе  $- I^*(^2P_{1/2}) \rightarrow I(^2P_{3/2})$ . КИЛ обладает уникальным излучением, которое характеризуется узкой линией генерации на длине волны 1315 нм, попадающим в окно прозрачности атмосферы, а также высоким качеством, с малыми потерями в кварцевой оптике (~1 дБ/км). Такие характеристики делают этот лазер весьма перспективным для применения в технологических целях. Однако, химический способ наработки молекул  $O_2(a^1\Delta_g)$  представляет опасность с точки зрения экологии. Электроразрядный генератор СК (ЭР ГСК) - наиболее реальная альтернатива химическому ГСК на сегодняшний день. Интенсивные исследования электрических разрядов различных типов, проведённые с середины 80-х по 2000-е года, привели к созданию эффективных ЭР ГСК, в которых большой выход СК из плазмы разряда (около 20% при давлении кислорода в десятки Тор) сопровождается высокой энергетической эффективностью. Полученные результаты по наработке СК в ГСК на основе поперечного ВЧ-разряда позволили впервые осуществить непрерывную генерацию в системе КИЛ с ЭР ГСК в 2005 году. Проведённые до настоящего момента работы по оптимизации системы ЭР КИЛ, включающие разработку эффективного ГСК, оптимизацию системы транспортировки возбуждённого в ЭР ГСК кислородного потока, системы инъекции йодсодержащего газа, лазерного резонатора, а также детальные исследования кинетики в рабочей смеси ЭР КИЛ, позволили довести мощность генерации КИЛ с ЭР ГСК до 538 Вт, при вложенной в разряд мощности до 5 кВт. С момента первой демонстрации непрерывной генерации системы ЭР КИЛ коэффициент усиления был увеличен в 150 раз с первоначального результата 0.002 %/см до 0.30 %/см. Однако несмотря на серьёзные успехи, по сей день очень остро стоит вопрос

об эффективности передачи энергии от возбуждённых молекул синглетного кислорода к йоду в рабочей смеси ЭР КИЛ и КПД этой системы в целом, который не превышает нескольких процентов. Важной особенностью ЭР КИЛ является присутствие в его рабочей среде нечётного кислорода - атомов О и молекул  $O_3$ , роль которого неоднозначна. Помогая снизить потери СК на разложение молекулярного йода, за счёт процессов каталитической диссоциации в реакциях с атомами О, присутствие в смеси  $I_2-O_2/O_2(a^1\Delta_g)$  остаточных долей нечетного кислорода приводит к тушению возбуждённых состояний -  $O_2(a^1\Delta_g)$  и  $I^*(^2P_{1/2})$ . Процессы с участием нечётного кислорода в рабочей смеси ЭР КИЛ до сих пор являются предметом дискуссий и поняты не до конца. Таким образом, необходимо проведение исследовательских работ по детализации кинетических процессов, в том числе с участием атомарного кислорода, и установлению механизмов препятствующих извлечению запасённой энергии в рабочей среде ЭР КИЛ.

Также, в последнее время существенно возрос интерес к исследованию возможностей применения возбуждённого в электрическом разряде синглетного кислорода для целей плазменно-стимулированное горения (ПСГ) и воспламенения топливосодержащих смесей ( $H_2$ ,  $C_xH_y/O_2$ , воздух). Использование неравновесной плазмы представляется перспективным для воспламенения бедных, сверхзвуковых топливных смесей, а также управления и стабилизации ультра-бедных пламен. Это делает ПСГ перспективной технологией применительно к использованию в авиационных двигателях и на наземном транспорте, в промышленных газовых турбинах, а также для риформинга углеводородных топлив и биогаза и др. Селективное возбуждение сверхравновесных концентраций активных частиц - атомов, радикалов электронно- и колебательно-возбуждённых молекул и др., позволяет в заданных условиях создать возможность управления характеристиками горения и воспламенения топливной смеси - сократить время индукции, сместить пределы воспламенения, увеличить скорость пламени и др. Приоритетной проблемой в данной области является разработка детальных кинетических моделей, описывающих физико-химические процессы в условиях ПСГ. Особое внимание исследователей для целей ПСГ привлекают молекулы СК, имеющие низкий энергетический порог возбуждения. Применение СК для ПСГ актуально как с точки зрения энергоэффективности, так и потому, что позволяет снизить выход окислов  $NO_x$  при плазменной активации воздуха за счёт работы в диапазоне низких приведённых полей (до 100 Тд). Однако, имеющиеся на сегодняшний момент данные об элементарных процессах с участием  $O_2(^1\Delta_g)$  и  $O_2(^1\Sigma_g)$  в смеси в присутствии водородсодержащих компонентов ограничены и противоречивы. Экспериментальное определение констант скоростей и

каналов реакций с этими компонентами осложняется наличием остаточных долей нечётного кислорода ( $O$  и  $O_3$ ) в смеси, нарабатываемых в разряде. В этой связи теоретические исследования кинетики реакций СК с водород-содержащими радикалами ( $H$ ,  $HO_2$  и др.) в широком диапазоне температур и давлений на имеющемся экспериментальном материале являются актуальными для верификации и построения адекватной модели процессов с участием молекул синглетного кислорода в водородсодержащих топливных смесях.

### **Цель диссертационной работы**

Целью диссертационной работы ставилось исследование и детальное описание кинетических процессов в кислород-йодных и водород-кислородных газовых средах с участием возбуждённых в плазме газового разряда молекул синглетного кислорода (СК) -  $O_2(^1\Delta_g)$ , применительно к задачам: 1) повышения эффективности создания инверсии в рабочей среде кислород-йодного лазера с электроразрядной генерацией СК, 2) разработки детальных кинетических схем для описания процессов в топливо-содержащих смесях в с плазменной активацией окислителя.

### **Содержание диссертационной работы**

Диссертация состоит из шести глав.

Глава 1 посвящена освещению существующих экспериментальных и теоретических работ, связанных с применением синглетного кислорода к задачам кислород-йодного лазера и плазменно-стимулированного горения, а также обзору экспериментальных данных, методов и подходов к генерации СК.

В Главе 2 приведено подробное описание разработанных в ходе проведения исследовательских работ по данной тематике теоретических моделей и описана методика проведения расчётов.

Глава 3 посвящена исследованию процессов в потоке газа кислород-йодного лазера с электроразрядной генерацией синглетного кислорода и влиянию их на оптические свойства и температурный режим ЭР КИЛ.

Глава 4 посвящена рассмотрению кинетических процессов с участием молекул  $O_2(a^1\Delta_g)$  и радикалов  $HO_2$  в  $H_2$ - $O_2$ - $O_2(a^1\Delta_g)$  смесях при низких температурах.

В Главе 5 приведены результаты исследований влияния процессов с участием синглетного кислорода на воспламенение кислород-водородной смеси, а также результаты исследования процессов тушения  $O_2(a^1\Delta_g)$  в бедной смеси  $H_2$ - $O_2$  за фронтом ударной волны в диапазоне температур 500 - 1000 К.

Глава 6 посвящена исследованию каналов реакции  $\text{H} + \text{O}_2(^1\Delta_g) \rightarrow \text{products}$ . Предложен новый механизм рассматриваемой реакции с учётом взаимодействия нижних электронных состояний  $^2\text{A}'$  и  $^2\text{A}''$  молекулы  $\text{HO}_2$ . Разработана модифицированная кинетическая модель воспламенения смеси  $\text{H}_2\text{-O}_2\text{-O}_2(^1\Delta_g)\text{-O}$  с учётом электронно-возбуждённых радикалов  $\text{HO}_2^*$ .

В Приложении проведена процедура верификации используемой в работе кинетической схемы процессов для смесей  $\text{H}_2:\text{O}_2$  на известных экспериментальных данных по времени индукции, а также динамике компонент в проточных реакторах и за фронтах УВ.

В Заключение представлены основные результаты диссертационной работы.

### Научная новизна

1. Разработана самосогласованная двумерная (в  $(r,z)$ -геометрии) газодинамическая модель с учётом детальной химической кинетики для анализа транспорта и смешения реагирующих газовых потоков.

2. На основе численного анализа процессов в зоне смешения КИЛ с ЭР ГСК в смеси  $\text{I}_2/\text{He-O}_2/\text{O}_2(^1\Delta_g)/\text{O}$  показано, что диссоциация  $\text{I}_2$  в реакциях с атомами  $\text{O}$ , реакция накачки возбуждённого состояния  $\text{I}^*(^2\text{P}_{1/2})$ , а также тушение  $\text{I}^*(^2\text{P}_{1/2})$  и  $\text{O}_2(^1\Delta_g)$  на атомах  $\text{O}$  являются процессами, определяющими температурный режим и коэффициент усиления (КУ). Получена оценка константы скорости реакции  $\text{I}^*(^2\text{P}_{1/2}) + \text{O} \rightarrow \text{I}(^2\text{P}_{3/2}) + \text{O}$ . Продемонстрирована необходимость снижения концентрации атомов  $\text{O}$  в зоне смешения КИЛ для увеличения КУ. Для модельной системы непрерывного дозвукового КИЛ с ЭР ГСК на основе ВЧ-разряда найден оптимальный режим по расходу и степени предварительной диссоциации потока йода.

3. Проведен анализ кинетических процессов в системе  $\text{H}_2\text{-O}_2\text{-O}_2(^1\Delta_g)$  в диапазоне температур 300-1000 К. Впервые показано, что константа скорости тушения электронно-возбуждённых состояний молекулы  $\text{HO}_2^*(^2\text{A}')$  не превышает константы скорости V-T релаксации молекул  $\text{HO}_2(v)$ . На основе моделирования данных экспериментов в проточных реакторах и ударных трубах в смесях  $\text{H/H}_2\text{-O}_2/\text{O}_2(^1\Delta_g)/\text{O}$  получены оценки констант скоростей процессов с участием молекул  $\text{O}_2(^1\Delta_g)$  и  $\text{HO}_2$ .

4. Впервые проведено полное численное моделирование эксперимента по воздействию наработанного в DC-разряде  $\text{O}_2(^1\Delta_g)$  на длину индукции в смеси  $\text{H}_2\text{-O}_2\text{-O}_2(^1\Delta_g)$ . Показано, что даже в случае принудительного удаления атомов  $\text{O}$  из потока возбуждённого кислорода именно остаточные доли нечётного кислорода ( $\text{O} + \text{O}_3$ ) инициируют процесс окисления водорода в смеси  $\text{H}_2\text{-O}_2\text{-O}_2(^1\Delta_g)$ , нивелируя роль реакции

$\text{H}_2 + \text{O}_2(a^1\Delta_g) \rightarrow \text{H} + \text{HO}_2$ . Получено, что реакция  $\text{H} + \text{O}_2(a^1\Delta_g) \rightarrow \text{O} + \text{OH}$  является ключевой для ускорения воспламенения смеси  $\text{H}_2\text{-O}_2\text{-O}_2(a^1\Delta_g)$ . Впервые получена оценка константы скорости реакции  $\text{H} + \text{O}_2(a^1\Delta_g) \rightarrow \text{O} + \text{OH}$  при температуре 780 К.

5. Предложен новый механизм реакции  $\text{H} + \text{O}_2(^1\Delta_g) \rightarrow \text{products}$  и её каналов с учётом взаимодействия нижних электронных состояний  $^2\text{A}'$  и  $^2\text{A}''$  молекулы  $\text{HO}_2$  за счёт эффекта Реннера-Теллера. Дано объяснение высокой вероятности спин-запрещённой реакции  $\text{H} + \text{O}_2(^1\Delta_g) \rightarrow \text{H} + \text{O}_2(^3\Sigma)$  за счёт быстрой конверсии состояний  $^2\text{A}''$  и  $^2\text{A}'$  вблизи линейной геометрии молекулы  $\text{HO}_2$ . Впервые на основе моделирования эксперимента по тушению  $\text{O}_2(^1\Delta_g)$  в бедной  $\text{H}_2\text{-O}_2$  смеси за фронтом ударной волны в диапазоне температур 500 - 1000 К была получена зависимость константы скорости реакции  $\text{H} + \text{O}_2(a^1\Delta_g) + (\text{M}) \rightarrow \text{HO}_2(^2\text{A}', ^2\text{A}'') + (\text{M})$  от давления.

6. На основе полученных данных разработана оригинальная детальная кинетическая модель для описания процессов в смесях  $\text{H}_2\text{-O}_2\text{-O}_2(a^1\Delta_g)$  с учётом электронно-возбуждённых молекул  $\text{HO}_2^*$ . Данная модель позволяет описать имеющиеся экспериментальные данные по задержке воспламенения и эволюции концентрации компонентов в широком диапазоне температур, давлений и состава смеси.

### Практическая значимость

Практическая значимость полученных результатов заключается в том, что созданные модели могут быть использованы для анализа, проведения прогностических оценок и оптимизации параметров реагирующих газовых потоков с учётом различной геометрии системы транспорта и смешения, а также детальная химическая кинетика. В частности для оптимизации параметров КИЛ с ЭР ГСК в различных режимах работы с целью увеличения коэффициента усиления и мощности выходного излучения, а также исследования кинетики топливо-содержащих смесей в проточных реакторах с плазменной активацией окислителя.

Разработанная кинетическая модель кинетических процессов в смесях  $\text{H}_2\text{-O}_2\text{-O}_2(^1\Delta_g)$  может быть использована для создания детальная модели плазмохимических процессов в различных топливо-содержащих смесях ( $\text{H}_2\text{-O}_2/\text{воздух}$ ;  $\text{C}_x\text{H}_y/\text{воздух}$ ) с целью контроля и управления процессом зажигания, горения и поддержания стабильного горения в камерах сгорания реактивных двигателей различного назначения (газотурбинные, прямоточные и ракетно-прямоточные) и в двигателях внутреннего сгорания. Кроме того, полученные данные по кинетике  $\text{H}_2\text{-O}_2\text{-O}_2(^1\Delta_g)$  могут использоваться также при моделировании процессов, протекающих в верхней и средней атмосфере.

**На защиту выносятся следующие основные результаты и положения:**

1. Результаты численного анализа процессов в смеси  $I_2/He-O_2/O_2(^1\Delta_g)/O$ , влияющих на температурный режим и коэффициент усиления в системе смешения КИЛ с ЭР ГСК, полученные с использованием разработанной двумерной газодинамической модели (2-D(r,z)).
2. Оценка константы скорости реакции тушения возбуждённого йода атомами  $O$   
 $I(^2P_{1/2})+O \rightarrow I(^2P_{3/2})+O$  -  $k = (3.5 - 5.6) \times 10^{-12} \text{ см}^3/\text{с}$
3. Параметры оптимального режима работы модельной системы дозвукового КИЛ с ЭР ГСК на основе ВЧ-разряда.
4. Результаты анализа процессов тушения молекул  $O_2(^1\Delta_g)$  в бедной смеси  $H_2-O_2$  в диапазоне температур 300 - 1000 К.
5. Оценки и значения констант скоростей кинетических процессов с участием молекул  $O_2(^1\Delta_g)$  и радикалов  $HO_2$  в основном и электронно-возбуждённом состоянии, полученные в результате моделирования экспериментов в проточных реакторах и ударных трубах в смесях  $H/H_2-O_2/O_2(^1\Delta_g)/O$ :
  - для реакции квазирезонансной передачи энергии от молекул СК:  
 $O_2(^1\Delta)+HO_2(^2A'',v_3''=0) \rightarrow O_2+HO_2(^2A',v_3'=1)$ ,  $k = (1 \div 3) \times 10^{-11} \text{ см}^3/\text{с}$ ,
  - для реакции накачки высоких колебательных уровней электронно-возбуждённого радикала  $HO_2^*$ :  
 $HO_2(^2A',v_3' \leq 1)+O_2(^1\Delta) \rightarrow HO_2(^2A',v_3' \leq 8)+O_2$ ,  $k = (0.5 \div 1.0) \times 10^{-11} \text{ см}^3/\text{с}$ ,
  - для реакции диссоциации электронно-возбуждённого радикала  $HO_2^*$ :  
 $HO_2(^2A',v_3' \leq 1)+O_2(^1\Delta) \rightarrow H+O_2+O_2$ ,  $k = (1 \div 3) \times 10^{-12} \text{ см}^3/\text{с}$ .
6. Результаты численного исследования воздействия наработанного в ДС-разряде  $O_2(a^1\Delta_g)$  на длину индукции в смеси  $H_2-O_2-O_2(a^1\Delta_g)$  в проточном реакторе с использованием разработанной двумерной газодинамической модели (2-D(r,z)).
7. Значение константы скорости реакции  $H+O_2(a^1\Delta_g) \rightarrow O+OH$  при температуре 780 К -  $k = (2.5 \div 3.75) \cdot 10^{-13} \text{ см}^3/\text{с}$ , полученное в расчётах воспламенения смеси  $H_2-O_2-O_2(a^1\Delta_g)$  в проточном реакторе при давлении 10 Тор.
8. Результаты анализа воздействия остаточных долей нечётного кислорода ( $O+O_3$ ) на инициирование процесса окисления водорода в системах с принудительным удалением атомарного кислорода гетерогенным способом - путем покрытия стенок оксидом ртути.

9. Механизм реакции  $\text{H} + \text{O}_2(^1\Delta_g) \rightarrow \text{products}$  и её каналов с учётом взаимодействия нижних электронных состояний  $^2\text{A}'$  и  $^2\text{A}''$  молекулы  $\text{HO}_2$  за счёт эффекта Реннера-Теллера. Трактовка высокой вероятности спин-запрещённой реакции  $\text{H} + \text{O}_2(^1\Delta_g) \rightarrow \text{H} + \text{O}_2(^3\Sigma)$ .
10. Результаты моделирования эксперимента по тушению  $\text{O}_2(^1\Delta_g)$  в бедной  $\text{H}_2\text{-O}_2$  смеси за фронтом ударной волны в диапазоне температур 500 - 1000 К. Зависимость константы скорости реакции  $\text{H} + \text{O}_2(^1\Delta_g) + \text{M} \rightarrow \text{HO}_2(^2\text{A}', ^2\text{A}'') + \text{M}$  от давления.
11. Температурная зависимость константы скорости реакции  $\text{H} + \text{O}_2(^1\Delta_g) \rightarrow \text{O} + \text{OH}$  -  $6.8 \cdot 10^{-16} \cdot T^{1.51} \cdot \exp(-(3040 \pm 360)/T)$  см<sup>3</sup>/с в диапазоне температур 300 - 1000 К.
12. Детальная кинетическая модель для описания процессов в смесях  $\text{H}_2\text{-O}_2\text{-O}_2(^1\Delta_g)$  с учётом электронно-возбуждённых молекул  $\text{HO}_2^*$ .

### Личный вклад

Личный вклад автора заключается в разработке и создании численных моделей, в т.ч. двумерной газодинамической модели (2-D( $r, z$ )) с учётом детальной химической кинетики для анализа и детального описания процессов в кислород-йодных и водород-кислородных газовых потоках; модификации модели кинетики в смеси  $\text{H}_2\text{-O}_2$ , создании оригинальной кинетической модели процессов в смеси  $\text{H}_2\text{-O}_2\text{-O}_2(^1\Delta_g)$  с учётом электронно-возбуждённых радикалов  $\text{HO}_2$ . Все приведенные в диссертационной работе результаты по анализу и моделированию рассматриваемых систем получены лично соискателем.

### Апробация работы

Основные результаты работы докладывались на 9-ти российских и международных конференциях:

1. XIV Международная научная конференция студентов, аспирантов и молодых ученых «Ломоносов 2007», Москва, МГУ, 11–14 апреля 2007 г
2. Всероссийская конференция по физике низкотемпературной плазмы ФНТП-2007, Петрозаводск, 24-28 июня 2007 г
3. 63rd Gaseous Electronics Conference, Paris 4-8 october 2010,
4. XIII Школа молодых ученых «Актуальные проблемы физики» и IV Всероссийская Школа-семинар «Инновационные аспекты фундаментальных исследований», ФИАН, 2010, Звенигород, 14-19 ноября 2010
5. 33rd International Symposium on Combustion - Beijing, China, 1-6 August 2010.
6. 28th International Symposium on Shock Waves; Manchester, UK, 17 - 22 July 2011.

7. 23-rd International Colloquium on the Dynamics of Explosions and Reactive Systems, USA, Irvine, 24-29 July 2011
8. 5th International Symposium on Non-equilibrium Processes, Plasma, Combustion, and Atmospheric Phenomena (NEPCAP 2012), October 1-6, 2012, Sochi (Loo), Russia
9. 5th Central European Symposium on Plasma Chemistry, 25 - 29 August 2013, Balatonalmádi, Hungary
10. 22nd International Symposium on Plasma Chemistry (ISPC 22), 5 - 10 July 2015, Antwerp, Belgium

Результаты работы обсуждались на семинаре по фундаментальным проблемам горения и эмиссии вредных веществ под руководством А.М. Старика в ЦИАМ им. П.И.Баранова (12 марта 2014 г), а также на семинаре ОМЭ НИИЯФ им. Скобельцына МГУ «Плазменные процессы в микро- и нанотехнологии» под руководством проф. Рахимова А. Т. (3 июня 2014 г.)

### **Публикации**

Основное содержание и результаты диссертационного исследования изложены в 19 печатных работах, из них 8 статей в рецензируемых журналах - [1]–[8], 7 статей в сборниках трудов конференций - [9]–[15] и 4 тезиса докладов [16]–[19].

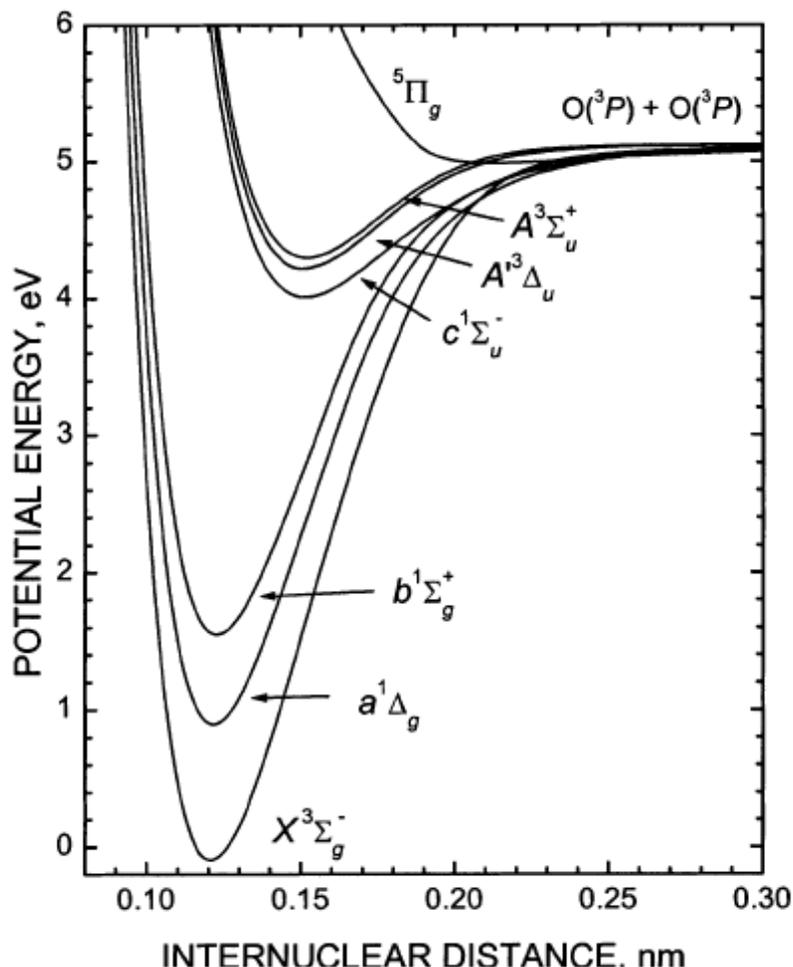
# Глава 1

## Обзор литературы.

### 1.1 Введение. Синглетный кислород

"Синглетный кислород" (СК) - общепринятый термин для обозначения электронно-возбуждённых молекул кислорода в состояниях  $a^1\Delta_g$  и  $b^1\Sigma_g^+$ , с энергией возбуждения 0.98 эВ и 1.63 эВ соответственно [20]. Однако, чаще этот термин используется для молекул в нижнем электронно-возбуждённом состоянии -  $O_2(a^1\Delta_g)$ . На Рис. 1.1 показаны потенциальные кривые электронных состояний молекулы кислорода. Синглетные состояния  $a^1\Delta_g$  и  $b^1\Sigma_g^+$  являются связанными относительно предела диссоциации  $O(^3P) + O(^3P)$  и, вследствие двойного запрета перехода в основное триплетное состояние, метастабильными. Радиационные времена жизни состояний  $a^1\Delta_g$  и  $b^1\Sigma_g^+$  составляют порядка 3900 с [21] и 11.8 с [22] соответственно.

В природе молекулы  $O_2(a^1\Delta_g)$  и  $O_2(b^1\Sigma_g^+)$  принимают непосредственное участие в различных циклах окисления, в том числе биологических систем [23], [24], а также играют значимую роль в геохимическом цикле углерода, способствуя разложению органических соединений [20]. Кроме того, эти состояния являются одними из наиболее важных компонентов ночного свечения земной атмосферы и играют заметную роль как в тепловом, так и в компонентном балансе в верхних слоях атмосферы (80 - 100 км) [20], [25].



**Рисунок 1.1** Потенциальные кривые нижних связанных электронных состояний молекулы кислорода [25].

Обладая существенной химической активностью, долгим радиационным временем жизни и устойчивостью к тушащим столкновениям в кислородной среде, синглетное состояние  $a^1\Delta_g$  молекулы  $O_2$  с середины 1920-х годов [26] стало предметом активных исследований во многих областях науки: органической химии, атмосферной и плазменной химии, биологии, медицине, физике лазеров и плазменно-стимулированного горения.

## 1.2 Методы получения и регистрации синглетного кислорода

Для исследования кинетических процессов с участием молекул  $O_2(a^1\Delta_g)$  в различных средах применяются разнообразные способы его получения: непосредственное оптическое возбуждение, фотосенсибилизация, фотолиз озона, возбуждение в плазме газового разряда; наработка СК в результате разложения перекиси водорода, термического распада озонидов или ароматических углеводородов и др. [20], [23]–[25], [27]. Перечисленные методы генерации СК отличаются различной производительностью,

эффективностью, выходом молекул  $O_2(a^1\Delta_g)$ , а также рабочими условиями. Остановимся лишь на тех из них, которые будут упомянуты по ходу изложения диссертации.

#### *Фотолиз озона*

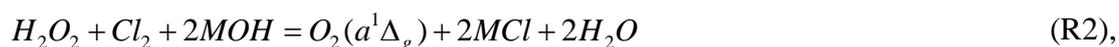
Фотолиз озона является одним из наиболее чистых с точки зрения экологии методов получения СК. Молекулы озона диссоциируют под действием УФ-излучения ( $\lambda < 300$  нм) в реакции:



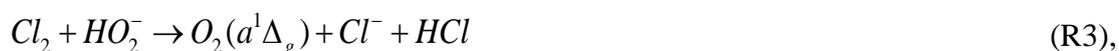
образуя молекулу СК с вероятностью 90 %. Реакция (R4) является основным источником молекул  $O_2(a^1\Delta_g)$  в верхней атмосфере в дневное время [20], [25]. Стоит отметить, что эффективность такого способа генерации СК ограничена отношением энергии состояния  $a^1\Delta_g$  к энергии кванта УФ-излучения и не превышает 23% [28]. Этот способ в основном применяется для изучения кинетики СК в кислородной газовой среде в присутствии различных добавок [29], [30].

#### *Химический способ*

Наиболее распространённым методом химической генерации молекул СК является способ, основанный на протекании газожидкостной реакции хлорирования щелочного раствора перекиси водорода. Брутто - реакция такого процесса записывается в виде [31]:



где М – атом щелочного металла (К, Na, Li). Основным звеном в цепочке процессов (R2) является реакция растворённого хлора с ионом  $HO_2^-$  [32]:



в которой и образуется синглетный кислород. Химические генераторы СК (ХГСК) обладают высокой эффективностью и производительностью, обеспечивая выход СК вплоть до 60 - 80 % при давлениях кислорода до 100 Тор [31]. В этой связи данная технология получила наибольшую применимость для накачки активной среды химического кислород - йодного лазера (КИЛ) [31], [33], [34].

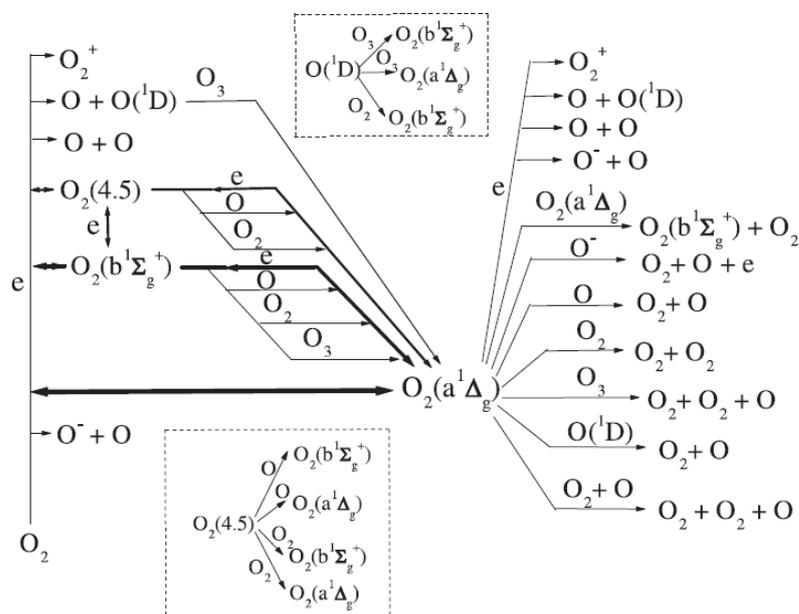
#### *Генерация в плазме газового разряда*

В плазме газового разряда в кислородсодержащих смесях  $O_2(a^1\Delta_g)$  в основном образуется при возбуждении молекул кислорода электронным ударом. Электроразрядный

генератор СК (ЭР ГСК) является экологически чистым, так как в нем не используются токсичные компоненты, и достаточно эффективным источником молекул СК [31], [35].

По-видимому первое упоминание о регистрации молекул  $O_2(a^1\Delta_g)$  в электрическом разряде (СВЧ-типа) дано в работе [36], в 1956 году, в которой масс-спектрометрически наблюдалось присутствие в частиц с потенциалом ионизации на 1эВ ниже, чем у основного состояния молекулы  $O_2$ . Спектроскопические подтверждения образования СК в разряде появились только вначале 1960-х годов в работах Ноксона [37] и Огрызло [38]. Однако, вплоть до 80-х годов механизм возбуждения СК в электрическом разряде установлен не был [35].

Толчком к развитию работ, посвященных электроразрядным ГСК, послужила высказанная в статье [39] идея о возможности создания КИЛ с электроразрядной накачкой. Проведённые различными научными группами интенсивные экспериментально - теоретические исследования разрядов различных типов (подробнее см. п.1.3а) позволили выявить основные процессы, ответственные за образование и гибель молекул  $O_2(a^1\Delta_g)$  в электрическом разряде в кислород - содержащих газовых смесях [35], схема которых представлена на Рис. 1.2



**Рисунок 1.2** Схема процессов, ответственных за баланс молекул СК в плазме газового разряда в чистом кислороде [35].  $O_2(4,5)$  - эффективная сумма состояний Герцберга ( $c^1\Sigma_u^-$ ,  $C^3\Delta_u$ ,  $A^3\Sigma_u^+$  - см. Рис. 1.1)

Роль этих процессов варьируется в зависимости от вложенной в разряд энергии, мощности разряда, давления, состава смеси и др. Однако, такие процессы как

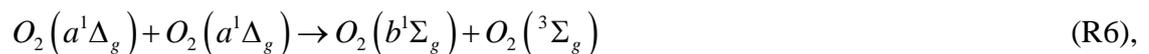
возбуждение/девозбуждение  $O_2(a^1\Delta_g)$  прямым электронным ударом:



а также процессы релаксации энергии из состояний  $O_2(b^1\Sigma_g^+)$  и  $O_2(4,5)$  - см. Рис. 1.2, являются наиболее важными для баланса  $O_2(a^1\Delta_g)$  при любых условиях [35]. При этом гибель  $O_2(a^1\Delta_g)$  в основном определяется процессами девозбуждения в столкновениях с электронами - (R-4), накачкой более высоких электронно-возбуждённых состояний в электронных соударениях, процессами диссоциации с образованием атомов в основном -  $O(^3P)$  и синглетном -  $O(^1D)$  состояниях:



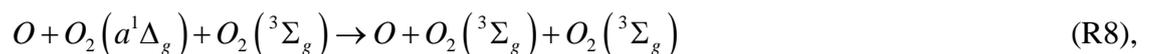
ионизацией  $O_2(a^1\Delta_g)$ , а также процессами с участием нейтральных компонент, такими как реакция пулинга [20]:



реакция с молекулой озона:



а также реакцией трёхтельного тушения СК, впервые предложенной в работах [40], [41]:

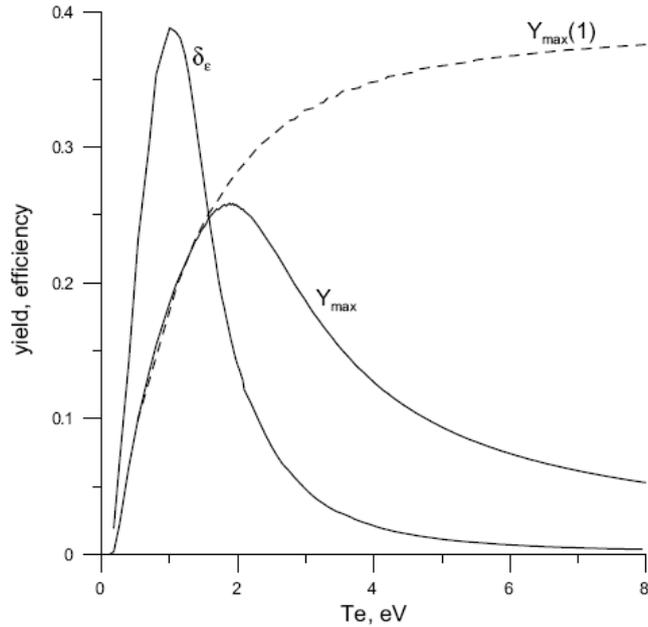


и другими процессами [35].

Теоретические оценки и модельные расчеты [42], показали, что существует принципиальное ограничение на выход СК в электрических разрядах, которое связано с процессами сверхупругих соударений молекул кислорода с электронами - (R4) и диссоциации  $O_2(a^1\Delta_g)$  прямым электронным ударом - (R5). На Рис. 1.3. приведена зависимость выхода СК, т.е. параметра:

$$Y = \frac{[O_2(a^1\Delta_g)]}{[O_2(X^3\Sigma_g^-)] + [O_2(a^1\Delta_g)]} \quad (1.1),$$

от температуры электронов -  $T_e$ , в плазме разряда в чистом кислороде.



**Рисунок. 1.3** Максимальный теоретический выход СК -  $Y_{\max}$  и энергетическая эффективность -  $\delta_{\varepsilon}$  в зависимости от температуры электронов  $T_e$  в плазме чистого кислорода [42].

Без учёта процессов диссоциации СК зависимость  $Y_{\max(1)}$  насыщается с увеличением  $T_e$  до значения около 37%. С учётом реакций (R10), (R11) выход СК принимает максимальное значение для плазмы чистого кислорода, равное 25% при  $T_e \approx 2$  эВ (что соответствует величине приведённого поля  $E/N \approx 35$  Тд, где  $E$  - напряженность электрического поля,  $N$  - концентрация газа). Реальная зависимость лежит между этими двумя кривыми. В то же время известно, что оптимум энергетической эффективности образования молекул  $O_2(a^1\Delta_g)$ :

$$\delta_{\varepsilon} = \frac{[O_2(a^1\Delta_g)](\text{см}^{-3}) \times 0.98 \text{ эВ}}{W(\text{Дж} \times \text{см}^{-3})} \quad (1.2),$$

где  $W$  – объёмный энерговклад, достигается при  $T_e \approx 1.1$  эВ (что соответствует  $E/N$  порядка 10 Тд). Для создания эффективных электроразрядных ГСК для КИЛ необходимо одновременно обеспечить высокий выход молекул  $O_2(^1\Delta_g)$  при оптимальной энергетической эффективности.

Детектирование и измерение абсолютной концентрации молекул  $O_2(a^1\Delta_g)$  является достаточно сложной задачей. Существуют разнообразные методы детектирования  $O_2(a^1\Delta_g)$ , основанные на характерных химических, спектроскопических и магнитных свойствах молекулы СК [20], [25]. Поскольку в диссертации проведено рассмотрение

экспериментов, в которых применяются различные методы регистрации СК, кратко остановимся на их описании.

### *Метод электронного парамагнитного резонанса*

Орбитальный момент молекулы  $O_2(a^1\Delta_g)$  позволяет измерять её концентрацию методом электронного парамагнитного резонанса (ЭПР) [20]. При помещении исследуемого газа в магнитное поле за счёт эффекта Зеемана снимается вырождение по проекции полного момента ( $M_J$ ) молекулы  $O_2(a^1\Delta_g)$ , образуя  $2J+1$  - уровней, а приложенное при этом СВЧ поле индуцирует электронные переходы между этими подуровнями, ЭПР-спектр поглощения которых регистрируется. Этот метод обеспечивает достаточно высокую точность измерений при низких давлениях (несколько Тор), однако, зачастую неудобен в использовании и нуждается в калибровке [35], [43].

### *Спектроскопические методы*

Среди методов детектирования синглетного кислорода наиболее надежными и современными являются спектроскопические методы.

#### *1). Излучение/поглощение в инфракрасной (ИК) области спектра*

Такое излучение обусловлено переходом  $O_2(a^1\Delta_g) \rightarrow O_2(X^3\Sigma_g)$  на длине волны 1.27  $\mu\text{m}$  и характеризуется существенно слабым спектром. Для его регистрации необходимо использовать охлаждаемые германиевые (Ge) или арсенид-галлиевые (InGaAs) детекторы. Данный метод требует процедуры калибровки измерительной системы. Для этого должен использоваться хорошо известный источник молекул  $O_2(a^1\Delta_g)$ . Так, для проведения калибровки возможно использование химического генератора СК [35], либо спектра хемилюминесценции молекул  $NO_2$  [40].

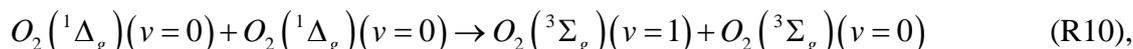
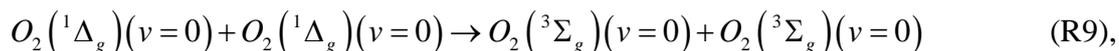
Достаточно высокой чувствительностью обладают методы рамановской спектроскопии (спонтанной и когерентной антистоксовской - КАРС), позволяющие проводить измерения сразу нескольких компонент ( $O_2(a^1\Delta_g)$ ,  $O_2(X^3\Sigma_g)$ ,...) на выходе ГСК в реальном времени [44] вплоть до концентраций  $10^{14}$  -  $10^{15}$   $\text{cm}^{-3}$ .

Идея многопроходной поглощающей ячейки лежит в основе методов внутриврезонаторной спектроскопии - intracavity laser spectroscopy (ICLS) [45] и cavity ring-down spectroscopy (CRDS) [46], чувствительность к концентрации СК которых достигает порядка  $2 \cdot 10^{14}$  и  $10^{13}$   $\text{cm}^{-3}$  соответственно [35]. Однако, первый метод не нуждается в применении зеркал с экстремально высоким показателем отражения. Из недостатков этих

методов можно указать следующие: измерение средней по линии наблюдения концентрации, а также сложность аппаратуры.

2). *Излучение в видимой области спектра*

В видимой области спектра возможна регистрация линий на длинах волн 634 нм и 703 нм, излучение которых происходит в результате парных столкновений двух молекул СК [47] в процессах (R16) и (R17) соответственно<sup>1</sup>.



Такое излучение синглетного кислорода традиционно называется "димольным", так как изначально полагалось, что свет излучает образующийся в результате столкновений (R9), (R10) стабильный димер [20].

Основные достоинства метода измерения концентрации СК на основе димольного излучения - это простота и доступность. Однако, при это необходим высокий выход молекул  $O_2(a^1\Delta_g)$  из генератора [48].

3). *Поглощение в ВУФ области спектра.*

В силу сильного запрета переходов из состояния  $a^1\Delta_g$  в близлежащие валентные состояния вероятности (сечения) переходов оказываются заметными только в области вакуумного ультрафиолета (ВУФ) - 120 - 170 нм. Наибольший контраст по отношению к поглощению из основного состояния  $O_2(X^3\Sigma_g)$  в ВУФ-области достигается на длине волны 128.5 нм [49]. Данный метод не требует сложной процедуры калибровки измерительной системы. Однако, ошибки, связанные с поглощением других молекул в среде, сложность аппаратуры (вакуумные монохроматоры детекторы и т.п.) существенно ограничивают его применимость. Измеряемая с помощью данного метода концентрация  $O_2(a^1\Delta_g)$  лежит в пределах  $10^{14} - 10^{16} \text{ см}^{-3}$ .

### 1.3 Применение и использование синглетного кислорода

Как было сказано в пункте 1.1, благодаря своим физико - химическим свойствам, молекулы синглетного кислорода  $O_2(a^1\Delta_g)$  играют значительную роль в различных газовых и жидких средах. В данной диссертационной работе основной упор сделан на изучение процессов с участием СК в рабочей среде электроразрядного кислород-йодного

<sup>1</sup> В выражениях (R16) и (R17)  $v$  обозначает номер колебательного уровня.

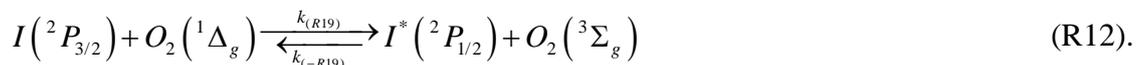
лазера (ЭР КИЛ), а также в водород - кислородной топливной смеси для целей плазменно-стимулированного горения.

### 1.3а Электроразрядный кислород-йодный лазер.

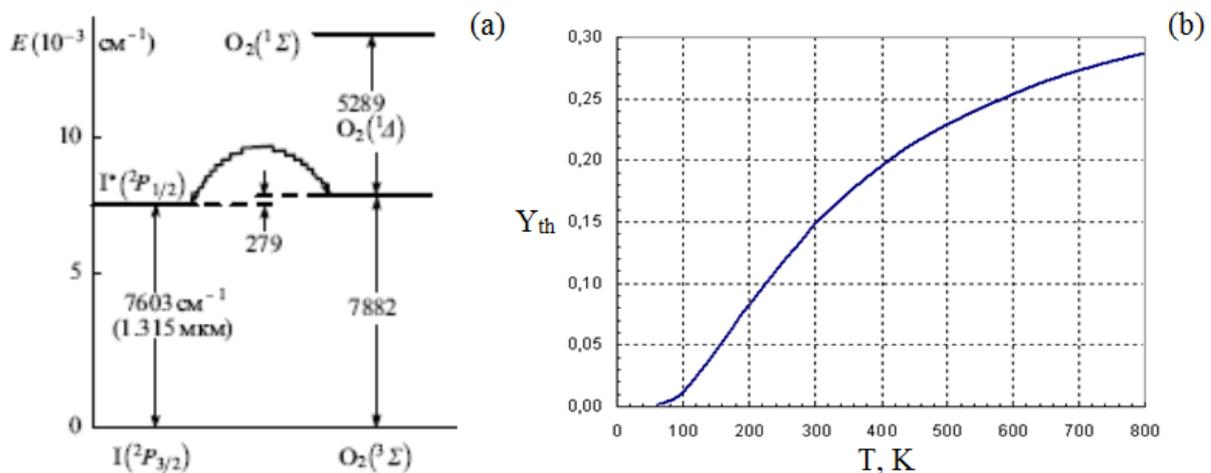
Создание в 1978 г. [50] непрерывного химического кислород-йодного лазера (КИЛ) стало одним из наиболее важных достижений в области создания мощных газовых лазеров. Генерация в КИЛ достигается за счёт создания инверсии на переходе атома йода  $-^2P_{1/2} \rightarrow ^2P_{3/2}$ :



а накачка верхнего уровня атома йода -  $I^*(^2P_{1/2})$ , осуществляется в результате квазирезонансной передачи энергии от молекул  $O_2(a^1\Delta_g)$ :



Реакция (R19) является очень быстрым процессом с константой скорости  $k_{(R19)} = 7.8 \cdot 10^{-11} \text{ см}^3/\text{с}$ , и обеспечивает эффективную накачку верхнего лазерного уровня  $I^*(^2P_{1/2})$ . Структура верхнего и нижнего состояний атома йода вместе со схемой нижних электронных уровней молекулы кислорода представлена на Рис. 1.4(а) [31].



**Рисунок. 1.4** (а) - Энергетическая диаграмма процесса передачи энергии в реакции (R12) [31]. (б) - Пороговое содержание СК -  $Y_{th}$  в зависимости от температуры газовой смеси.

Дефект энергии между состояниями  $O_2(a^1\Delta_g)$  и  $I^*(^2P_{1/2})$  составляет всего 0.04 эВ или около 402 К. Процесс (R12) является обратимым и устанавливает равновесие в смеси кислорода и атомарного йода. Константа равновесия  $K_{eq}$  процесса (R12) определяется только электронными статистическими суммами компонентов:

$$K_{eq} = [I(^2P_{1/2})][O_2(^3\Sigma_g^-)]/[O_2(a^1\Delta_g)][I(^2P_{3/2})] = \frac{3}{4} \exp\left(\frac{401.4}{T}\right) \quad (1.3)$$

где  $T$  - температура газа. Для существования инверсии на переходе йода  $I(^2P_{1/2}) \rightarrow I(^2P_{3/2})$  необходимо выполнение условия [31]:

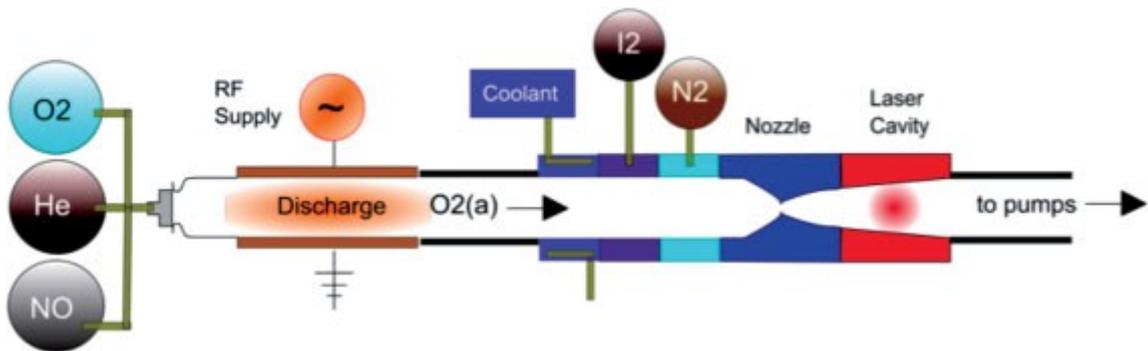
$$\frac{[I(^2P_{1/2})]}{g^*} > \frac{[I(^2P_{3/2})]}{g} \quad (1.4)$$

где  $g$  и  $g^* = 24$  и  $12$  - статистические веса основного и возбуждённого уровней атома йода соответственно. Соотношение (1.4) определяет пороговое содержание  $Y_{th}$  синглетного кислорода  $O_2(a^1\Delta_g)$ , необходимое для возникновения инверсии на переходе атома йода [31]:

$$Y_{th} = \frac{[O_2(a^1\Delta_g)]}{[O_2(X^3\Sigma_g^-)] + [O_2(a^1\Delta_g)]} = \frac{1}{1 + 2K_{eq}} = \frac{1}{1 + 1.5 \exp\left(\frac{401.4}{T}\right)} \quad (1.5),$$

которое имеет вид зависимости, приведённой на Рис.1.4(b). При температуре  $T = 300$  К необходимый минимум содержания СК составляет  $Y_{th} = 0.15$ .

Принципиальная схема КИЛ представлена на Рис.1.5 (в частности приведёна схема электроразрядного КИЛ с ГСК на основе ВЧ-разряда). Основными составными частями КИЛ являются: генератор СК (химический/фотолизный/электроразрядный), в котором нарабатываются молекулы  $O_2(a^1\Delta_g)$ , газовый тракт, в котором происходит подмешивание молекулярного йода в содержащий СК поток и транспортировка этой смеси к лазерному резонатору, собственно лазерный резонатор и система откачки.



**Рисунок. 1.5** Схема электроразрядного КИЛ с электроразрядным ГСК [51].

Уникальность КИЛ заключается в том, что он обладает длиной волны излучения, попадающей в окно прозрачности атмосферы, узкой линией генерации и высоким качеством излучения, характеризующимся малыми потерями в кварцевой оптике [31],

[34]. Кроме того, излучение с длиной волны КИЛ хорошо поглощается рядом материалов (железо, никель, вольфрам и т.д.) и, тем самым, высокоэффективно для обработки поверхностей из этих материалов, а также стальных и алюминиевых поверхностей [31], [52]. Эти характеристики делают этот лазер весьма перспективным для применения в технологических [52]–[54], в том числе для бурения нефтяных скважин, а также утилизации ядерных отходов [34]. В результате многочисленных исследований по всему миру были созданы непрерывные КИЛ с химическим ГСК, которые характеризуются высокой мощностью генерации, достигающей единиц мегаватт, и обладают высокой эффективностью преобразования химической энергии в энергию лазерного излучения ~ 30 - 40% [31], [33], [34]. Химический способ получения  $O_2(a^1\Delta_g)$  на основе реакции (R2) является наиболее эффективным на сегодняшний день – обеспечивается выход СК порядка 50÷80% при давлениях кислорода до десятков Тор [31], [33].

Несомненные достоинства ХКИЛ нивелируются тем, что в нем для наработки синглетного кислорода (СК) используются экологически опасные и токсичные компоненты влажной химии - хлор, перекись водорода и щелочь (R2). Кроме того, технологически химический способ наработки СК предполагает громоздкие размеры кислород-йодной лазерной системы с химическим ГСК [31], [33]. Поэтому с момента выхода работы [39] проводятся работы по созданию эффективных КИЛ с электроразрядным ГСК, для чего тщательному исследованию и оптимизации подвергаются все составные части ЭР КИЛ: электроразрядный ГСК, система транспортировки, впрыска и теплообмена, лазерный резонатор (Рис. 1.5), детально исследуется кинетика [31], [33], [35], [55].

Как следует из принципа работы КИЛ, содержание  $O_2(a^1\Delta_g)$  в активной среде лазера в первую очередь определяет его энергетические характеристики. Это объясняет внимание, которое уделяется разработкам генераторов СК. Детальный обзор работ по созданию электроразрядных генераторов СК применительно к работе КИЛ, а также процессы, определяющие особенности возбуждения и тушения йода в ЭР КИЛ, проведёны в обзоре [35], а также позднее в обзоре [55].

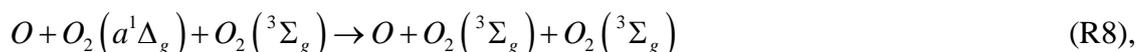
С целью выявления условий, при которых электроразрядные генераторы СК имели бы высокую эффективность и выход  $O_2(a^1\Delta_g)$ , на протяжении более, чем 20 лет, проводились интенсивные исследования возбуждения СК в разрядах различного типа, как в чистом кислороде, так и в смесях. Подробное описание этих исследований можно также найти в обзоре [39].

Так, долгое время для наработки СК предполагалось использование несамостоятельных разрядов (НР), в которых плазма инициируется либо электронным

пучком [56]–[61], либо высоковольтным импульсом [62]–[66]. Действительно, с точки зрения эффективности, НР разряды предпочтительны, так как работают в области низких значений приведенных электрических полей  $E/N$ , обеспечивающих температуру электронов  $T_e \sim 1$  эВ (в чистом  $O_2$ ), при которой на возбуждение СК электронным ударом идет наибольшая доля вложенной в разряд удельной энергии (см. Рис. 1.3). Однако, для получения необходимой концентрации (выхода) СК для КИЛ, необходимы большие энергозатраты, приводящие к развитию разрядных неустойчивостей [56]–[61], [67].

В этой связи исследованию возможности образования СК с достаточной эффективностью и выходом в различных самостоятельных разрядах уделялось достаточно большое внимание. Для этого использовались разряды постоянного тока (импульсные и стационарные) [41], [49], [68]–[74], микроволновые [75]–[84] и высокочастотные разряды [40], [42], [48], [85]–[109].

Детальный анализ продуктов ( $O_2(a^1\Delta_g)$ ,  $O_2(^1\Sigma_g)$ ,  $O(^3P)$ ,  $O(^1D)$ ,  $O(^1S)$ ..), а также аспектов электронной и ионной кинетики тлеющего разряда постоянного тока (DC) в кислороде при низких давлениях порядка 0.2 - 5 Тор проводился в работах [49], [68], [69], [72], [110]. Было обнаружено увеличение СК при повышении величины приведенного поля  $E/N$ , а также снижение выхода СК с 20% до 8% при повышении парциального давления кислорода. Позднее, в работах [40], [41] для объяснения стационарной концентрации  $O_2(a^1\Delta_g)$ , был предложен механизм быстрого тушения СК с участием атомарного кислорода. Авторы предположили, что тушение СК идет через образование электронно-колебательного состояния озона и записанного как брутто процесс в виде трехтельной реакции с атомарным кислородом:



с константой реакции, порядка  $10^{-32}$  -  $10^{-31}$  см<sup>6</sup>/с. С другой стороны, быстрое тушение СК в послесвечении разряда, как показано в работах [111]–[113], может быть описано с участием колебательно-возбужденных молекул озона  $O_3(v)$ . В экспериментах по фотолизу озона [30], [114], [115] также была отмечена роль колебательно - возбужденных молекул озона -  $O_3(v)$ , в тушении  $O_2(a^1\Delta_g)$  в процессе:



Долгое время именно по причине наличия атомов  $O$  в потоке ЭР ГСК не получалось создать требуемую концентрацию СК [41], а также получить усиление и генерацию в рабочей среде ЭР КИЛ [55]. Снижение концентрации атомов  $O$  в потоке газа

возможно двумя путями: за счёт связывания О объеме в цикле реакций с оксидами азота [60], [96], [103], [116], [117]:



либо гетерогенным, путем использования в газовом тракте ЭР КИЛ материалов с каталитической поверхностью [118]. Одним из таких методов является покрытие стенок тракта оксидом ртути [48]:



Отметим, что основных успехов по оптимизации выходной мощности и коэффициента усиления в КИЛ с ЭР ГСК [103] удалось достичь, благодаря добавкам оксидов  $NO_x$  к рабочей смеси. В этой связи в работах [60], [83], [84], [98] изучались аспекты кинетики азотных окислов, в том числе влияние добавок  $NO/NO_2$  на образование СК, а также возникновение инверсии в рабочей среде ЭР КИЛ.

Экспериментально - теоретические исследования, проведенные коллективом НИИЯФ МГУ в цикле работ [40], [42], [48], [90]–[99] показали, что для генерации СК наиболее оптимальными с точки зрения эффективности и выхода одновременно, являются поперечные ВЧ емкостные разряды. Исследования были проведены в широком диапазоне давлений, вкладываемых мощностей и составов газовой смеси. На экспериментальных стендах, а также с помощью разработанных самосогласованных моделей ВЧ-плазмы (1D, 2D) проводились исследования геометрии разряда, влияния энерговклада и частоты (в диапазоне 13.56 - 160 МГц), покрытия стенок разрядной трубки оксидом ртути (HgO) на режимы горения разряда, выход СК, а также кинетику основных компонент  $O_2(a^1\Delta_g)$ ,  $O_2(^1\Sigma_g)$ ,  $O(^3P)$  [40], [92]–[95]. Были выделены альфа, гамма и переходная моды горения ВЧ-плазмы, показано, что оптимальным режимом для наработки СК является горение ВЧ-разряда в альфа-моду. При этом, приэлектродные слои разряда играли стабилизирующую роль, предотвращая развитие неустойчивостей. В работах [42], [48], [97], [98] проведена оптимизация выхода СК по параметру  $P \cdot D$  (где  $P$  - давление газа,  $D$  - диаметр трубки) с добавками оксида  $NO$  к смеси, а также покрытия стенок оксидом ртути -  $HgO$ . В итоге использование непрерывного поперечного ВЧ разряда (81 МГц) в качестве ЭР ГСК позволило получить рекордные результаты по наработке СК в чистом кислороде:  $Y$  около

21%, 17% и 13% при давлениях кислорода 10, 20 Тор и 30 Тор соответственно и энергетической эффективности  $\delta_e$  до 7 % [98]. Эффективность возбуждения СК в поперечном ВЧ разряде также была продемонстрирована в работе [106].

Применение в схеме ЭР КИЛ, разработанной в группе из CU Aerospace<sup>2</sup> (Рис. 1.5), генератора СК на основе ВЧ-разряда впервые позволило наблюдать усиление [116], а позже осуществить лазерную генерацию сначала в сверхзвуковом [119], а затем и в дозвуковом потоке [120]. За этим последовали масштабные работы по оптимизации как самого ВЧ-ГСК, так и всей системы ЭР КИЛ в целом. Так, с целью оптимизации выхода  $O_2(a^1\Delta_g)$  из ВЧ-ГСК и увеличения потока и рабочего давления газа в КИЛ был осуществлен переход от продольного [100], [101] к поперечному ВЧ емкостному разряду [102], [103]. Подтверждены результаты НИИЯФ МГУ по влиянию частоты и вкладываемой мощности ВЧ-генератора на выход СК, степень диссоциации  $O_2$ , а также структуру горения разряда в смеси  $O_2$ -He-NO [104], [105], а также проведено масштабирование ГСК по параметру  $P \cdot D$  [121]. Для оптимизации температурного режима в среде КИЛ с ЭР ГСК была усовершенствована конструкция теплообменника в послесвечении разряда [102], [122], применена схема ЭР КИЛ с разбавлением основного потока  $O_2$ -He-NO- $I_2$  в дозвуковом тракте холодным (до 90 К) потоком азота (см. Рис. 1.5) [123], [124], кроме того было увеличено сверхзвуковое сопло ( $M^3 \sim 2$ ) для удлинения области усиления [125]. Для увеличения энергосъема в работах [122] проводилась оптимизация конструкции и увеличение объема лазерного резонатора, за счёт перехода к "Z и X - образной" геометрии резонатора [122], [126].

Использование ВЧ-разряда вместо разряда с высоковольтной импульсной предыонизацией позволило авторам [127] также получить лазерную генерацию в сверхзвуковом потоке ( $M \sim 3$ ) с охлаждением потока в сопле почти до 100 К.

Кроме того, в работах различных групп авторов было показано, что замена молекулярного йода на атомарный может существенно повысить эффективность работы КИЛ с ЭР ГСК, за счёт снижения расхода СК на диссоциацию  $I_2$  [121], [128]–[130]. Так, в работе [121] был использован вспомогательный ВЧ-разряд для предварительной диссоциации инжектируемого  $I_2$ .

Помимо работ по разработке и оптимизации ГСК, лазерного резонатора и системы смешения также проводились детальные исследования кинетики и построение механизмов, обуславливающих процессы передачи и потери энергии в

---

<sup>2</sup> CU Aerospace - <http://www.cuaerospace.com/>

<sup>3</sup> M - число Маха

активной среде ЭР КИЛ [55].

В отличие от химического ГСК в газовом потоке на выходе из электроразрядного, кроме молекул СК, присутствует атомарный кислород, образующийся при диссоциации  $O_2$  в плазме разряда. При этом концентрация атомов  $O$  может быть сравнима с концентрацией  $O_2(a^1\Delta_g)$ . Это существенно меняет кинетику процессов в рабочей среде ЭР КИЛ по сравнению с химическим КИЛ. С одной стороны в потоке  $O_2/O/O_2(a^1\Delta)-I_2$  атомы  $O$  являются источником быстрой объёмной диссоциации молекул  $I_2$  в цикле реакций [78], [131], [132]:

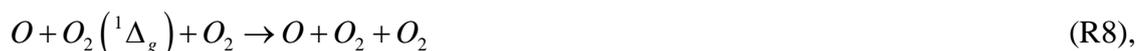


Это позволяет существенно сократить расход молекул СК на разложение  $I_2$  в реакции:



в которой затрачивается от 3 до 6 молекул  $O_2(a^1\Delta_g)$  [31]. Отметим, что процесс (R21) является многоступенчатым, и идёт через образование колебательно-возбуждённых состояний молекулы йода, однако, его детали до сих пор уточняются [133], [134].

С другой стороны, атомарный кислород эффективно тушит возбуждённые состояния -  $O_2(a^1\Delta_g)$  и  $I^*$  в реакциях (R8) [41] и (R22) [131] соответственно:



что снижает энергозапас и инверсию в рабочей смеси ЭР КИЛ. Константы скоростей процессов (R8), (R22) находились путем сопоставления модельных расчётов с измерениями динамики компонент в экспериментах по фотолизу  $N_2O$  и  $O_3$  в кислород- или йодсодержащих смесях [135]–[137] соответственно, в послесвечении разрядов в кислороде [94], а также восстанавливались исходя из расчётов КУ рабочей среды ЭР КИЛ [116], [138]. На сегодняшний момент неопределённость констант скоростей реакций (R8), (R22) составляет  $(1 - 3) \times 10^{-32}$  см<sup>6</sup>/с и  $(1 - 12) \times 10^{-12}$  см<sup>3</sup>/с (при температуре 300 К) соответственно.

До сих пор остаются неясными некоторые аспекты кинетики рабочей среды ЭР КИЛ, как например, возможность тушения возбуждённых состояний  $I^*$  молекулами  $O_2$  с образованием колебательно-возбуждённых состояний кислорода -  $O_2(v)$  [84]. Также вызывает вопросы механизм, который в 2 - 3 раза замедляет передачу энергии

возбуждения от молекул СК атомам йода в резонаторе ЭР КИЛ [123], [139]. В качестве возможного объяснения этого эффекта предлагается существование промежуточного агента, на роль которого рассматриваются различные молекулы, в том числе  $O_2(v)$ , а также различные возбуждённые состояния молекул NO [84], [140].

В целом за последние 10 лет было получено существенное увеличение коэффициента усиления и мощности лазерного излучения КИЛ с ЭР ГСК за счет оптимизации рабочих параметров системы. С момента первой демонстрации непрерывной генерации системы КИЛ с ЭР ГСК [119] коэффициент усиления увеличен в 150 раз с первоначально полученного результата 0.002 %/см до 0.30 %/см. Мощность излучения увеличена с 0.16 Вт до 538 Вт при длине области усиления 22.9 см и вложенной мощности около 5 кВт [103].

Несмотря на достигнутые успехи, КПД системы КИЛ с ЭР ГСК не превышает нескольких процентов [140], что существенно ниже, чем у химического КИЛ [31], [33]. Таким образом, необходимо проведение исследовательских работ по дальнейшей оптимизации системы КИЛ с ЭР ГСК в целом, и в частности, по детализации кинетических процессов, в том числе с участием атомарного кислорода, и установлению механизмов препятствующих извлечению запасённой энергии в рабочей среде ЭР КИЛ.

### *1.3b Плазменно-стимулированное горение топливосодержащих газовых смесей.*

В последнее время существенно возрос интерес к исследованию возможностей применения возбуждённого в электрическом разряде синглетного кислорода для целей плазменно-стимулированного горения (ПСГ<sup>4</sup>) и воспламенения топливосодержащих смесей ( $H_2$ ,  $C_xH_y/O_2$ , воздух) [141]–[144].

Задача оптимизации и увеличения эффективности процессов горения в целом является чрезвычайно важной, поскольку практически 80% всей энергии в мире на вырабатывается при сгорании углеводородных топлив [145], [146]. Неравновесная плазма представляет собой инструмент, способный решить поставленные задачи, демонстрируя широкие возможности для управления ультра-бедными, сверхбыстрыми, низкотемпературными пламенами, что делает ПСГ перспективной технологией применительно к использованию в авиационных двигателях (газотурбинных, поршневых, прямоточных воздушно-реактивных двигателях (ПВРД) и гиперзвуковых ПВРД (ГПВРД), детонационных), на наземном транспорте - в различных вариантах двигателей внутреннего сгорания с объемным воспламенением смеси (HCCI, PPCI, RCCI), в

---

<sup>4</sup> plasma assisted combustion (PAC) - в англоязычной литературе

промышленных газовых турбинах, риформинга углеводородных топлив и биогаза, а также для управления высокоскоростными потоками газа [144], [147]–[152].

*Процесс горения* представляет собой комплекс разветвлено-цепных химических реакций [153], протекающих при определённых внешних условиях (температура, давление и состав смеси), в результате которых происходит интенсивное выделение тепла (за исключением случая холодных пламен) и образуются продукты сгорания [146]. Как правило процесс горения развивается в несколько стадий: инициирование - на этом этапе происходит зарождение активных центров (радикалов и атомов) реакции из исходных реагентов (топлива и окислителя); разветвление цепи - происходит увеличение числа радикалов и атомов, участвующих в реакциях; развитие цепи - в этих реакциях сохраняется число активных центров реакции; и обрыв цепи - характеризуется гибелью или рекомбинацией атомов и радикалов [145], [146].

*Основная идея ПСГ* заключается в том, чтобы путем внешнего воздействия плазмы газового разряда на различные стадии процесса цепного окисления топливосодержащей смеси создать возможность управления характеристиками горения (временем индукции, пределами воспламенения, скоростью пламени и др. [146]) в заданных условиях. ПСГ - динамично развивающаяся область исследований, о чем свидетельствуют многочисленные обзорные работы, опубликованные за последнее десятилетие [147]–[152], [154], [155]. К настоящему времени проведены обширные экспериментально - теоретические исследования воздействия плазмы газовых разрядов различных типов: плазменных струй [156]–[158], скользящих дуговых [159], [160], импульсных наносекундных [161]–[164], высокочастотных [165]–[167], микроволновых (СВЧ) [168]–[170], барьерных [171], [172] и других разрядов [144], [147], [151], на процессы горения и воспламенения топливных смесей в широком диапазоне температур и давлений [144]. Было продемонстрировано, что плазма существенно ускоряет процесс горения, понижая время индукции и температуру воспламенения смеси, увеличивает скорость пламени и стабилизирует его, а также расширит пределы воспламенения бедных<sup>5</sup> горючих смесей [147], [149], [151]. Подробно особенности каждого из типов разрядов с точки зрения возможной применимости для ПСГ обсуждаются в обзорах [147], [151].

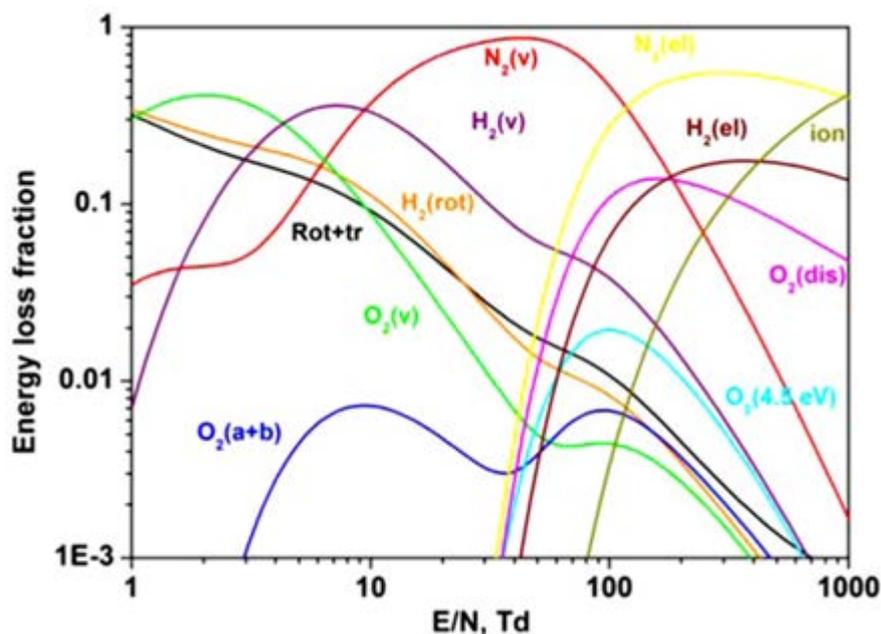
Можно выделить два основных механизма воздействия - тепловой и нетепловой (неравновесный) [147], [149], [151], [154]. Тепловой механизм вызывает ускорение развития цепных реакций за счёт нагрева газа в результате выделения энергии в разряде,

---

<sup>5</sup> бедная топливная смесь - смесь, в которой отношение массовой доли топлива к массовой доле окислителя меньше стехиометрического; для смеси  $H_2 - O_2$  стехиометрическое отношение равно 2:1

кроме того, неоднородный нагрев газа генерирует возмущения потока, приводя к турбулизации и перемешиванию реагентов [149]. Нетепловой механизм заключается в создании в объеме горючей смеси неравновесной концентрации активных частиц за счёт процессов возбуждения и диссоциации газа в разряде, что приводит к повышению реакционной способности смеси и ускорению развития цепного окисления [147], [149]. Многочисленные исследования показывают, что использование внутренней энергии для инициации горения (т.е. нетепловой механизм) может быть существенно более эффективно, чем инициирование лишь посредством нагрева [144], [147].

В зависимости от величины приведенного поля  $E/N$  в электрическом разряде возможно селективное возбуждение внутренних степеней свободы молекул [148]. На Рис. 1.6 показано распределение энергии по внутренним степеням свободы газовой смеси  $N_2:O_2:H_2$  для различных значений  $E/N$  в разряде.



**Рисунок. 1.6** Распределение энергии разряда по внутренним степеням свободы газовой смеси  $N_2:O_2:H_2 = 4:2:1$  [149].

Так, при очень низких  $E/N \leq 1$  Тд более 85% энергии плазмы газового разряда идет на возбуждение вращений молекул, при  $E/N \sim 10 - 100$  Тд основным каналом энерговыклада становится колебательное возбуждение молекул  $N_2(v)$ ,  $H_2(v)$  и др. [149], [173], а также возбуждение низколежащих электронно-возбуждённых состояний кислорода -  $O_2(a^1\Delta_g)$  и  $O_2(b^1\Sigma_g^+)$ , которые эффективно нарабатываются в диапазоне  $E/N \sim 5 - 10$  Тд - см. Рис. 1.3 и Рис. 1.6 [42]. Дальнейшее увеличение приведённого поля  $E/N$  до 100-500 Тд делает основным каналом заселение высоко возбуждённых состояний молекул  $O_2(A^3\Sigma^+)$ ,

$N_2(A^3\Sigma^+)$ ,  $N_2(B^3\Pi_g)$ ,  $N_2(C^3\Pi_u)$ , преддиссоционных состояний  $O_2(B^3_u)$ ,  $O_2(C^3\Delta_u)$ ,  $H_2(a^3\Sigma^+_g)$ ,  $N_2(b^1\Pi_u)$  и др. При этом образующиеся возбуждённые молекулы могут диссоциировать, участвовать в процессах энергообмена с молекулами топлива и окислителя, излучения, тушения, ионизации и др. [149]. Важнейшим для ПСГ каналом вложения энергии в разряде является прямая диссоциация молекул  $O_2$  электронным ударом [144], [147], [174] - образующиеся при этом атомы в основном  $O(^3P)$  и возбуждённом  $O(^1D)$  состояниях позволяют на порядки ускорить инициирование развитие цепей окисления, при этом существенно не изменяя компонентный состав и кинетику топливной смеси [144]. При еще больших значениях  $E/N \sim 1000$  Тд основная часть энергии электронов идет на ионизацию газа, см. Рис. 1.6.

Наиболее важными реакциями с колебательно- и электронно-возбужденными молекулами с точки зрения ПСГ являются каналы с образованием радикалов [148] - константы скоростей таких процессов существенно (на порядки) превышают значения констант аналогичных реакций, но без возбуждения [147]. Однако, зачастую константы скоростей, а также каналы образования продуктов реакций с участием возбужденных частиц известны лишь для ограниченного числа процессов [144], [149], поэтому приоритетной проблемой для ПСГ является разработка детальных кинетических моделей, описывающих физико-химические процессы в условиях ПСГ [144], [151], [175], [176].

Особое внимание исследователей для целей ПСГ привлекают молекулы СК ( $O_2(a^1\Delta_g)$  и  $O_2(b^1\Sigma_g)$ ), имеющие низкий энергетический порог возбуждения [147]–[149], [151]. Помимо более низких энергетических затрат на возбуждение СК по сравнению с атомами  $O$ , плазменная активации воздуха в режимах, оптимизированных под генерацию СК позволяет снизить наработку окислов  $NO_x$  в зоне воздействия за счёт работы в диапазоне низких приведённых полей (до 100 Тд) [142].

Идея использовать СК для ускорения воспламенения была впервые предложена в работах [177], [178]. Позднее в многочисленных расчётно-теоретических работах [142], [179]–[184], проведённых коллективом из ЦИАМ им. Баранова, исследовалась эффективность воздействия молекул СК, возбужденных различными способами (в плазме разряда, лазерным излучением и др.), на воспламенение и горение водородо- и метано-воздушных смесей. Результаты моделирования показали существенное снижение времени воспламенения (на порядки), а также увеличение скорости пламени (до десятков процентов) преимущественно для бедных смесей.

В то же время спектр специально поставленных экспериментов по воздействию молекул СК на горение достаточно узок. Значимой работой, в которой была предпринята

попытка продемонстрировать влияние неравновесных концентраций синглетного кислорода  $O_2(^1\Delta_g)$  на задержку воспламенения водород-кислородной смеси в реакторе с нагреваемыми стенками, является эксперимент [185]. Авторами было показано существенное снижение длины индукции в слегка обогащенной смеси  $H_2-O_2$  при увеличении тока DC-разряда и выхода  $O_2(^1\Delta_g)$  при давлении 10 Тор. Однако, проведённые измерения не позволяют полностью исключить влияние на результаты эксперимента остаточных концентраций нечётного кислорода ( $O + O_3$ ).

Другими работами, в которых авторы стремились проанализировать изолированное воздействие молекул СК (из MW разряда) на распространение пламени горелки стали эксперименты в смеси  $C_2H_4:O_2:Ar$  [186], а позднее в смесях  $H_2/CH_4/C_2H_4:O_2:Ar$  при субатмосферном давлении (не выше 50 Тор) [187]. Работы продемонстрировали наличие существенного тушения молекул  $O_2(^1\Delta_g)$  в исследуемых смесях [186], однако, смогли подтвердить увеличение скорости пламени преимущественно для бедных и богатых смесей.

Имеющиеся на настоящий момент модели кинетики процессов с участием молекул  $O_2(^1\Delta_g)$  в водородо- [7], [183], [188] и метано-воздушных [184], [189] смесях обладают существенными разногласиями даже по ключевым реакциям, например, с атомами H, радикалами  $HO_2$  и  $CH_3$ :



а также другими компонентами. Прямое экспериментальное определение констант скоростей этих реакций крайне затруднительно, поэтому большая часть данных получена на основе кинетического моделирования отдельных экспериментов [6], [7], [143], [188], либо теоретических расчётов [189], [190].

В этой связи теоретические исследования кинетики реакций СК с водородсодержащими радикалами (H,  $HO_2$  и др.) в широком диапазоне температур и давлений на имеющемся экспериментальном материале являются актуальными для верификации и построения адекватной модели процессов с участием молекул синглетного кислорода в водородсодержащих топливных смесях. Кроме того, результаты таких исследований при низких температурах также важны для решения ряда проблем химии стратосферы и

---

мезосферы Земли [25], в том числе для анализа высотного распределения озона и молекул СК [29], [112].

В заключении стоит отметить, что, для исследования кинетических процессов в смесях с участием синглетного кислорода, возбужденного в разряде, крайне важно знать остаточную концентрацию нечётного кислорода ( $O+O_3$ ). Присутствие в смеси остаточных долей нечётного кислорода может существенным образом влиять на процессы, протекающие как в рабочей среде ЭР КИЛ, так и на определение констант скоростей реакций, определяющих инициирование и поддержание горения топлив синглетным кислородом. Очень часто, при исследовании элементарных процессов с участием молекул СК, используются как разряды постоянного тока [185], так и СВЧ разряды [78]–[81], [191]–[193], работающие вдали от оптимальных режимов генерации  $O_2(^1\Delta_g)$ . Возбуждение СК в таких разрядах будет проанализировано в диссертации в соответствующих главах при исследовании кинетических процессов в реакционных потоках.

## Глава 2

### Разработанные модели и методики расчётов

#### 2.1 Введение

В данном разделе приведено описание разработанных численных моделей, а также методов, применявшихся по ходу анализа и решения рассматриваемых в настоящей работе задач. Так в Главе 3 при анализе кинетики КИЛ с ЭРГСК и описании процессов, происходящих в зоне транспорта и смешения потоков возбуждённого в разряде кислорода и йода, использовались разработанные газодинамические (упрощённая диффузионная и двумерная самосогласованная газодинамическая) модели. Также самосогласованная газодинамическая модель была использована в расчётах реактора при анализе воспламенения водород - кислородной смеси, в расчётах тушения СК за фронтом ударной волны в ударно-трубном эксперименте - для анализа влияния пограничных слоёв на измеряемые в этой работе характеристики - см. Главу 5, а также в расчётах транспорта возбуждённого потока кислорода - для оценки остаточных долей нечётного кислорода, попадающих в объем реактора или ударной трубы, в условиях рассматриваемых экспериментов - Глава 4 и Глава 5. Кроме размерных моделей, для выявления важнейших кинетических процессов, влияющих на исследуемые в экспериментах интегральные параметры, такие как: коэффициент усиления, время индукции смеси, эффективная скорость тушения, температура газа и проч., использовалась упрощённая нульмерная кинетическая модель, которая позволяет с минимальными временными затратами выявить роль тех или иных процессов в рассматриваемых модельных условиях, а также провести прогностические оценки необходимых параметров.

Кроме того, в данной работе для условий экспериментов [185] и [193] (см. Главы 4 и 5) проводились расчёты плазмы газовых разрядов: разряда постоянного тока и СВЧ-разряда, для чего были использованы ранее разработанные в отделе микроэлектроники НИИЯФ МГУ модели тлеющего разряда постоянного тока [41], [194] и СВЧ-разряда [77], [195], краткое описание которых приведено в пункте 2.3.

Все использованные модели как газодинамические, так и модели разрядов включали блок кинетических процессов для описания происходящих в различных смесях химических реакций, соответствующих условиям рассматриваемых экспериментов - см. пункт 2.4.

## 2.2 Разработанные модели газодинамики

### 2.2a Нульмерная кинетическая модель

Для расчётов различных параметров химически реагирующих газовых смесей (кислород-йодной, водород-кислородной и т.п.) была разработана упрощённая нульмерная кинетическая модель, в которой решалась система уравнений баланса химических компонент смеси:

$$\frac{\partial n_i}{\partial t} = R_i \quad (2.1),$$

где  $n_i$  – концентрация  $i$ -го компонента смеси.  $R_i$  – скорость образования и гибели  $i$ -ой компоненты газа в химических реакциях, которая выражается следующим образом:

$$R_i = \sum_{k=1}^K (b_{ik} - a_{ik}) \times \left[ k_k \prod_{s=1}^S n_{kn}^s \right] \quad (2.2),$$

где  $a_{ik}$  и  $b_{ik}$  – стехиометрические коэффициенты  $i$ -ой компоненты смеси на стороне реагентов и продуктов  $k$ -ой реакции соответственно,  $k_k$  – константа скорости  $k$ -ой реакции.

При этом температура исследуемого газа находилась путем итерационной процедуры поиска решения уравнения, получаемого из условия сохранения суммарной энтальпии смеси  $H$ :

$$H = \sum_i h_i = const \quad (2.3),$$

где  $h_i$  – энтальпия компонент газовой смеси, которая рассчитывается с учетом теплоты образования  $h_{0i}$  при стандартных условиях (стандартная теплота образования при  $T_0=293\text{K}$ ) [196]:

$$h_i(T) = h_{0i} + \int_{T_0}^T C_p^i(T) dT \quad (2.4),$$

$C_p^i$  – теплоемкость компонента смеси при постоянном давлении.

В модели использовались эмпирические температурные зависимости  $C_p^i(T)$ ,  $h_i(T)$  и  $S_i(T)$  - изобарной теплоемкости, энтальпии и энтропии компонента смеси соответственно, которые аппроксимировались полиномами пятой степени:

$$\frac{C_p^i}{R} = a_1 + a_2 T + a_3 T^2 + a_4 T^3 + a_5 T^4 \quad (2.5),$$

$$\frac{H_p^i}{RT} = a_1 + a_2 \frac{T}{2} + a_3 \frac{T^2}{3} + a_4 \frac{T^3}{4} + a_5 \frac{T^4}{5} + \frac{a_6}{T} \quad (2.6),$$

$$\frac{S_p^i}{R} = a_1 \ln T + a_2 T + a_3 \frac{T^2}{2} + a_4 \frac{T^3}{3} + a_5 \frac{T^4}{4} + a_7 \quad (2.7),$$

коэффициенты стандартной аппроксимации,  $a_1$ -  $a_7$  были взяты из таблиц [197],  $R$  - универсальная газовая постоянная.

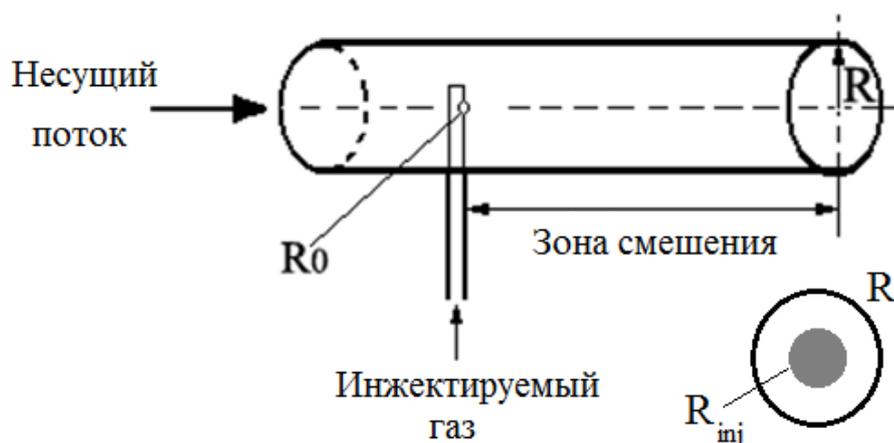
Расчёты с использованием нульмерной кинетической модели проводились в предположении предварительно перемешанной реакционной смеси при постоянном давлении газа -  $P$ . В качестве начальных условий задавались концентрации компонент и температура газа. Кинетические процессы с участием различных газовых компонент, а также имеющиеся в литературе данные по константам скоростей химических реакций в исследуемых смесях рассмотрены в пункте 2.4.

### **2.2b Квазидвумерная диффузионно-транспортная модель**

Применение сложных самосогласованных моделей, одновременно учитывающих процессы газодинамики, кинетики и излучения, для анализа и описания химически реагирующих газовых потоков в устройствах различной геометрии эффективно лишь при наличии детальной кинетической информации. Однако часто (см. Главы 3, 4) детальные данные по кинетическим процессам не известны, а потому использование упрощенных теоретических моделей, позволяющих путем сравнения результатов численного многопараметрического моделирования с

экспериментом выделить ключевые процессы, является оправданным, в особенности с точки зрения временных затрат.

Для описания процессов перемешивания химически реагирующих газовых потоков в системах, в которых течение газа и соответствующие газодинамические параметры являются установившимися, в данной работе была разработана диффузионно - транспортная модель смешения потоков. В этой модели рассматривается модельная система соосной инъекции газа в несущий поток, который прокачивается через трубку радиуса  $R$  - см. Рис. 2.1.



**Рисунок 2.1** Модельная схема соосной инъекции.

Анализ в такой системе проводится при следующих предположениях. Предполагается, что впрыскиваемый в несущий поток газ адиабатически расширяется до давления, равного давлению несущего потока, образуя пятно радиусом -  $R_{inj}$  ( $R_0 < R_{inj} < R$ ) и при этом охлаждается до температуры  $T_{inj}$ . Далее в зоне смешения (Рис. 2.1) происходит перемешивание потоков за счет радиального тепло - и массопереноса при постоянном давлении смеси. Течение газовой смеси в зоне смешения предполагается установившимся, скорость прокачки газа – постоянной.

Анализ физическо-химических процессов, происходящих в зоне смешения потоков (Рис.2.1), проводится с использованием математической модели, которая описывает газодинамическое перемешивание потоков в диффузионном приближении. Модель является квазидвумерной. Она включает в себя систему уравнений непрерывности для компонент и уравнение теплопроводности смеси в цилиндрической симметрии, записанную в виде:

$$\begin{cases} v_f \cdot \frac{\partial n_i}{\partial z} = \frac{1}{r} \cdot \frac{\partial}{\partial r} r \cdot \left[ D_i \cdot \frac{\partial n_i}{\partial r} + D_i^T \cdot \frac{n_i}{T} \cdot \frac{\partial T}{\partial r} \right] + R_i \\ v_f \cdot \frac{\partial \sum_i C_p^i \cdot n_i \cdot T}{\partial z} = \frac{1}{r} \cdot \frac{\partial}{\partial r} r \cdot \left[ \lambda \cdot \frac{\partial T}{\partial r} + \sum_i \left( D_i^T \cdot \frac{T}{n_i} \cdot \frac{\partial n_i}{\partial r} \right) \right] + \sum_k R_k \cdot \delta_k \end{cases} \quad (2.8),$$

где  $n_i$  – концентрации компонент газовой смеси (всего N),  $v_f$  - скорость потока газа, направленная вдоль оси  $z$ ;  $D_i$  и  $D_i^T$  - коэффициенты диффузии и термодиффузии компонент смеси соответственно,  $\lambda$  – коэффициент теплопроводности,  $R_i$  - скорость образования и гибели  $i$ -ой компоненты газа в химических реакциях - см. (2.2),  $\delta_k$  - дефект энергии  $k$  - ой реакции, суммирование по  $k$  предполагает суммирование по всем реакциям. Коэффициенты переноса -  $D_i$ ,  $D_i^T$  и  $\lambda$ , рассчитываются на основе методики, изложенной в пункте 2.2d.  $C_p^i$  – теплоемкость  $i$  - го компонента смеси при постоянном давлении, которая определяется из соотношения (2.5).

Система уравнений (2.8) дополняется граничными условиями:

- на стенке трубки ( $r=R$ ):

$$\begin{cases} \left( D_i \frac{\partial n_i}{\partial r} \right) \Big|_{r=R} = - \frac{\gamma_i v_T n_i}{4} \Big|_{r=R}, \\ T \Big|_{r=R} = T_{wall}. \end{cases} \quad (2.9),$$

где  $v_T$  - тепловая скорость частиц,  $R$  – радиус трубки,  $T_{wall}$  - температура стенок трубки,  $\gamma_i$  - вероятность гибели  $i$ -ой компоненты смеси на стенке трубки.

- на срезе ( $z=0$ ), где выравниваются давления после адиабатического расширения инжектируемого газа, задание граничных условий происходит следующим образом:

$$\begin{cases} n_i \Big|_{z=0} = \begin{cases} \eta_i \frac{P_0}{k_B T_{inj}}, r < R_{inj} \\ \chi_i \frac{P_0}{k_B T_0}, R_{inj} < r < R \end{cases}; \\ T \Big|_{z=0} = \begin{cases} T_{inj}, r < R_{inj} \\ T_0, R_{inj} < r < R \end{cases}. \end{cases} \quad (2.10),$$

где  $P_0$ ,  $T_0$  - давление и температура несущего потока,  $T_{inj}$  и  $R_{inj}$  – температура и радиус инжектируемого газа после адиабатического расширения (Рис. 2.1),  $k_B$  – постоянная Больцмана,  $\chi_i$  и  $\eta_i$  – мольная доля компонент в несущем и инжектируемом газе

соответственно. Эффективный радиус  $R_{inj}$  и температура  $T_{inj}$  инжектируемого потока являются либо параметрами задачи, либо задаются, исходя из эмпирических данных.

Разработанная модель позволяет получать пространственное  $(r,z)$  распределение компонент смешиваемых газов и температуры среды с учётом происходящих химических реакций. Следует отметить, что в данной модели не рассчитывается поле скоростей при смешивании потоков.

### 2.2с Двумерная самосогласованная газодинамическая модель

В работе также была разработана самосогласованная двумерная  $(r,z)$  газодинамическая модель с учётом детальной химической кинетики, которая применима для анализа и описания как стационарных, так и нестационарных течений в химических реакторах, ударных трубах и проч., происходящих при смешении химически реагирующих газовых потоков в устройствах различной геометрии: конвективного переноса, диффузии, теплопроводности, вязкости, а также кинетики химических реакций компонентов потоков.

Математическое описание такой системы проводится с помощью системы нестационарных уравнений газодинамики в одножидкостном приближении, включающей уравнение непрерывности, уравнение импульса по каждому из направлений ( $r$  и  $z$  в цилиндрической геометрии), уравнение для внутренней энергии системы и уравнение непрерывности для каждой из компонент смеси [198]–[200]:

$$\begin{cases} \frac{\partial \rho}{\partial t} = -div(\rho \vec{v}); \\ \frac{\partial(\rho v_i)}{\partial t} = -\nabla_i p - div(\rho v_i \vec{v}) + div(\Pi_{ik}); \\ \frac{\partial \rho e}{\partial t} = -div(\rho e \cdot \vec{v}) + (-p + \Pi_{ik}) div \vec{v} + div\left(\lambda \bar{\nabla} T - \sum_{\alpha} h_{\alpha} J_D^{\alpha}\right); \\ \frac{\partial \rho_{\alpha}}{\partial t} = -div(\rho_{\alpha} \vec{v}) + div\left(\rho D_{\alpha} \bar{\nabla} \frac{\rho_{\alpha}}{\rho}\right) + R_{\alpha}^{chem}; \end{cases} \quad (2.11)$$

где  $\rho_{\alpha}$  – плотность компонент смеси,  $\rho$  – плотность,  $P$ ,  $T$  – давление и температура газа,  $e$  – внутренняя энергия смеси:

$$\begin{cases} P = \sum_{\alpha} \rho_{\alpha} R_{\alpha} T, \\ \rho = \sum_{\alpha} \rho_{\alpha}, \\ \rho e = \sum_{\alpha} \rho_{\alpha} (h_{\alpha} - R_{\alpha} T), \end{cases} \quad (2.12)$$

где  $R_{\alpha} = k_B \cdot N_{\alpha} / M_{\alpha}$  – газовые постоянные компонент газа,  $k_B$  – постоянная Больцмана,  $N_{\alpha}$  – число Авогадро,  $M_{\alpha}$  – молярная масса компонент газа;  $h_{\alpha}$  – энтальпия компонент газовой смеси, которая определяется из соотношения (2.6).

Газ в модели описывается как среда с линейным тензором вязкости [196]:

$$\Pi_{ik} = \eta \left( \frac{\partial v_i}{\partial x_k} + \frac{\partial v_k}{\partial x_i} - \frac{2}{3} \delta_{ik} \frac{\partial v_l}{\partial x_l} \right) + \xi \delta_{ik} \frac{\partial v_l}{\partial x_l}, \quad (2.13)$$

где  $v_i$  – компоненты скорости газа ( $v_r$  – радиальная,  $v_z$  – аксиальная),  $\eta(\rho, T)$ ,  $\xi(\rho, T)$  – коэффициенты первой и второй динамической вязкости соответственно.

Коэффициенты переноса  $D_{\alpha}(\rho, T)$ ,  $\eta(\rho, T)$ ,  $\lambda(\rho, T)$  в общем случае являются функциями температуры и плотности среды и рассчитываются на основе кинетической теории многокомпонентных газовых смесей, описанной в пункте 2.2d.

Системы уравнений (2.11) – (2.13) дополняется начальными и граничными условиями в зависимости от условий рассматриваемой задачи.

Численный алгоритм решения общей системы газодинамических уравнений (2.11) – (2.13) был разработан с использованием комбинирования двух конечно-разностных схем. На каждом шаге по времени все конвективные члены вычисляются явно с использованием схемы «upwind» («вверх по потоку») первого порядка, обладающей большой устойчивостью, а также особенно ценными свойствами – консервативности и транспортивности [200]. Вязкие члены рассчитывались по схеме с центральными разностями, дающей второй порядок точности по пространству [199], [200]. Для расчётов применялся шахматный сеточный шаблон, в центрах ячеек сетки которого вычислялись термодинамические параметры газа, а на границах ячеек – скорости, конвективные потоки и потоки переноса массы, тепла и импульса в соответствующем направлении [201].

Разработанная самосогласованная двумерная газодинамическая модель была протестирована на решении задач газовой динамики, в том числе на задаче о распаде разрыва, задаче о течении газа в сопле Лавая, а также на задаче об инжекции недорасширенной газовой струи в дозвуковой поток [198]. Сравнение вычисленных с

помощью численной модели характеристик и аналитических зависимостей показало хорошую точность и надежность численной модели.

### 2.2d Методика расчёта коэффициентов переноса

Транспортные коэффициенты  $D_a(\rho, T)$ ,  $\eta(\rho, T)$ ,  $\lambda(\rho, T)$  – диффузии компонент, вязкости и теплопроводности смеси соответственно рассчитывались в обеих разработанных газодинамических моделях (п. 2.2b и 2.2c) на основе кинетической теории многокомпонентных газовых смесей [196], с использованием параметров Леннарда-Джонса для каждого компонента смеси [196], [202], [203].

Коэффициенты диффузии  $D_a(\rho, T)$ :

Коэффициенты  $D_i$  - диффузии компонент смеси рассчитывались в приближении парных столкновений в соответствии с процедурой Чепмена - Энскога по формуле [196]:

$$D_{ji} = \frac{3}{16} \cdot \frac{k_B T \sqrt{2k_B T / \pi \mu_{ij}}}{P \sigma_{ij}^2 \Omega_D(\Psi_{ij})} \quad (2.14)$$

где  $D_{ji}$  - коэффициент диффузии  $i$  - ой компоненты смеси в  $j$  - ой,  $P$  – давление,

$\mu_{ij} = \frac{m_i \cdot m_j}{m_i + m_j}$  - приведённая масса,  $\sigma_{ij} = (\sigma_i + \sigma_j) / 2$  - диаметр парных соударений,

$\Psi_{ij} = T / \varepsilon_{ij}$  - безразмерная температура,  $\varepsilon_{ij} = \sqrt{\varepsilon_i \cdot \varepsilon_j}$ . Для расчёта  $\sigma_{ij}$  и  $\Psi_{ij}$  использовались параметры Леннарда – Джонса - ( $\sigma_i$ , [Å];  $\varepsilon_i$ , [K]) для каждой из компонентов газа, взятые из работ [196], [202], [203].

В соотношении (2.14)  $\Omega_D(\Psi)$  - представляет собой диффузионный интеграл столкновений, аппроксимируемый функцией:

$$\Omega_D(\Psi_{ij}) = \frac{A}{\Psi_{ij}^B} + \frac{C}{e^{D\Psi_{ij}}} + \frac{E}{e^{F\Psi_{ij}}} + \frac{G}{e^{H\Psi_{ij}}} \quad (2.15),$$

соответствующие параметры:  $A = 1.06036$ ,  $B = 0.15610$ ,  $C = 0.19300$ ,  $D = 0.4735$ ,  $E = 1.03587$ ,  $F = 1.52996$ ,  $G = 1.76474$ ,  $H = 3.89411$  - были взяты из работы [204].

Таким образом, коэффициент диффузии  $i$  - ой компоненты в остальном газе вычисляется исходя из соотношения:

$$D_i = \frac{(1 - \chi_i)}{\sum_{j=1, j \neq i}^N \frac{\chi_j}{D_{ji}}} \quad (2.16)$$

где  $\chi_i$  – доля  $i$  - го компонента в смеси. Тогда, зная коэффициенты диффузии для каждой

компоненты смеси  $D_i$ , можно написать соотношение для коэффициентов  $D_i^T$  – термодиффузии [196]:

$$D_i^T = K_i \cdot D_i \quad (2.17)$$

В соотношении (2.17) безразмерный коэффициент  $K_i$  вычисляется следующим образом:

$$K_i = -\frac{1}{P} \sum_{j=1}^N (\beta_{ij} - \beta_{ji}) \quad (2.18)$$

где

$$\beta_{ij} = -P \cdot \frac{\chi_i \chi_j \mu_{ij} \tau_j}{4m_j \gamma_j D_{ij}} \quad (2.19)$$

$m_i$  – масса  $i$ -ой компоненты смеси,  $\gamma_i = \frac{m_i}{2k_B T}$ ,  $P$  – давление смеси.

$$\tau_i = \left( 2 \sum_{j=1}^N \pi \frac{n_j \sigma_{ij}^2}{\sqrt{\pi \gamma_{ij}}} \right)^{-1} \quad (2.20)$$

$\tau_i$  – представляет собой среднее время соударений  $i$ -ой компоненты смеси,  $\gamma_{ij} = \frac{\gamma_i \cdot \gamma_j}{\gamma_i + \gamma_j}$ .

*Коэффициент вязкости  $\eta(\rho, T)$ :*

Коэффициент вязкости многокомпонентной газовой смеси рассчитывался, исходя из полуэмпирического соотношения [196]:

$$\eta = \frac{\sum_{i=1}^N \chi_i \cdot \eta_i}{\sum_j \chi_j \cdot \Phi_{ij}} \quad (2.21),$$

где

$$\Phi_{ij} = \frac{1}{\sqrt{8}} \left( 1 + \frac{m_i}{m_j} \right)^{-\frac{1}{2}} \left[ 1 + \left( \frac{\eta_i}{\eta_j} \right)^{\frac{1}{2}} \cdot \left( \frac{m_j}{m_i} \right)^{\frac{1}{4}} \right]^2 \quad (2.22).$$

Коэффициенты вязкости в чистом газе  $\eta_i$ , равны:

$$\eta_i = \frac{5}{16} \cdot \frac{\sqrt{\pi m_i k T}}{\pi \sigma_i \Omega_\eta(\Psi_i)} \quad (2.23),$$

В соотношении (2.18)  $\Omega_\eta(\Psi_i)$  – представляет собой интеграл столкновений для вязкости, аппроксимируемый в данной работе функцией:

$$\Omega_{\eta}(\Psi_i) = 1.157 \cdot (\Psi_i)^{-0.1472} \quad (2.24).$$

Коэффициент теплопроводности  $\lambda(\rho, T)$ :

Для расчёта коэффициента теплопроводности газа использовалось полуэмпирическое соотношение Эйкена [196]:

$$\lambda = \left( C_p + \frac{9}{4} \cdot \frac{R}{M} \right) \cdot \eta \quad (2.25),$$

где  $C_p$  - теплоемкость газа при постоянном давлении,  $M$  - молярная масса газа,  $R$  - универсальная газовая постоянная,  $\eta$  - определяется соотношением (2.16).

### 2.2e Методика расчёта коэффициента усиления

Глава 3 посвящена исследованиям процессов, происходящих в зоне транспорта и смешения потоков в КИЛ с ЭР ГСК в смеси  $I_2/I-O_2/O_2(a^1\Delta_g)/O-He$ . Одним из исследуемых параметров системы и значимым показателем достижения инверсии на переходе атома йода  $I^*(^2P_{1/2}) \rightarrow I(^2P_{3/2})$  является коэффициент усиления смеси - КУ [31], [205].

Коэффициент усиления на любом из 6-ти магнитно-дипольных переходов атома йода рассчитывается с помощью известного соотношения для коэффициента усиления (поглощения) слабого сигнала [206]:

$$G(\omega, a) = \sigma(\omega_{ik}) \times \left( N_{uT} - \frac{N_{lT}}{2} \right) \times \varphi(\omega, a) \quad (2.26),$$

где

$$\sigma(\omega_{ik}) = \frac{g_u}{g_{lT}} \left( \frac{\lambda_{ik}^2 A_{ik}}{8\pi} \right) \quad (2.27),$$

сечение перехода  $i \rightarrow k$  на частоте  $\omega_{ik}$ ,  $\lambda_{ik}$  - длина волны перехода,  $A_{ik}$  - коэффициент Эйнштейна сверхтонкого перехода.  $N_{uT}$ ,  $N_{lT}$  - полная населённость возбуждённого уровня атома йода -  $^2P_{1/2}$  и основного -  $^2P_{3/2}$  соответственно,  $g_u$  и  $g_{lT}$  - соответственно статистический вес верхнего возбуждённого сверхтонкого уровня ( $F=2$  или  $3$ ) и полный статвес возбуждённого состояния ( $g_{lT} = 12$ ).

Каждый из 6-ти сверхтонких переходов атома йода за счёт уширения уровней имеет свой профиль  $\varphi(\omega, a)$  [206]. При малых давлениях (порядка несколько Тор) уширение линий переходов возникает за счёт эффекта Доплера, при этом характерный профиль линии уширен неоднородно и имеет гауссовский профиль. При высоких

давлениях выше 40-50 Тор доминирует столкновительное уширение, и профиль линий имеет лоренцевский вид. В диапазоне давлений от нескольких Тор до 50 Тор на ширину линии перехода влияют оба эти механизма уширения, поэтому для аккуратного учёта уширения линии перехода используется профиль Фойгта [206]:

$$\varphi(w, a) = \frac{2}{\Delta v_D} \sqrt{\frac{\ln 2}{\pi}} \times \frac{a}{\pi} \int_{-\infty}^{\infty} \frac{\exp(-x^2)}{a^2 + (w-x)^2} dx \quad (2.28),$$

где  $w = \frac{(\omega - \omega_{ik})}{2\pi \cdot \Delta v_D} \sqrt{\ln 2}$ ,  $a = \frac{\Delta v_N + \Delta v_P}{\Delta v_D} \sqrt{\ln 2}$  - отношение эффективной Лоренцевской ширины линии ( $\Delta v_P$  - столкновительной и  $\Delta v_N$  - естественной) к доплеровской -  $\Delta v_D$ :

$$\begin{cases} \Delta v_P = P_{tot} \sqrt{\frac{T_{ref}}{T}} \sum_{i=1}^N \alpha_i \chi_i, \\ \Delta v_N = \frac{A_{ik}}{4\pi}, \\ \Delta v_D = \frac{2}{\lambda} \sqrt{\frac{2 \cdot RT \cdot \ln 2}{M}} = 1.4492 \times 10^7 \sqrt{T}. \end{cases} \quad (2.29),$$

где  $M$  - молярная масса йода (126,90447 г/моль),  $T_{ref} = 295\text{K}$ ,  $\alpha_i$  – коэффициенты ударного уширения, отнесённые к  $T_{ref}$ , приведены в Табл. 2.1 [207]:

**Таблица 2.1.** Коэффициенты ударного уширения

Элемент	$\alpha$ , МГц/Тор
I	4.4
I <sub>2</sub>	10.5
O <sub>2</sub>	7.3
He	3.6

В данной работе коэффициент усиления -  $G_{34}$  рассчитывался на самом сильном (по интенсивности) свертонком переходе атома йода ( $F'=3 \rightarrow F=4$ ) [205], [206]. При этом расчёт проводился не по всему профилю линии излучения, а только в центре линии, таким образом:

$$\omega = \omega_{34} \Rightarrow w = 0 \quad (2.30)$$

Поэтому формулу (2.21) с учётом (2.25) можно переписать в виде [31]:

$$G_{34} = \frac{7}{12} \left( \frac{\lambda_{34}^2 \times A_{34}}{8\pi} \right) \times \left( \left[ I^*(^2P_{1/2}) \right] - \frac{I}{2} \left[ I(^2P_{3/2}) \right] \right) \times \varphi(\omega_{34}) \quad (2.31),$$

где  $[I^*(^2P_{1/2})]$  и  $[I(^2P_{3/2})]$  - концентрации возбуждённого и основного состояний атома йода, а функция Фойгта записывается следующим образом [31], [206]:

$$\varphi(\omega_{34}) = \varphi(0, a) = \frac{2}{\Delta v_D} \sqrt{\frac{\ln 2}{\pi}} \times \frac{a}{\pi} \int_{-\infty}^{\infty} \frac{\exp(-x^2)}{a^2 + x^2} dx \quad (2.32).$$

### 2.3 Используемые модели разрядов

В данном пункте приводится краткое описание моделей разрядов, которые были использованы для расчётов характеристик плазмы, температуры газа и состава компонент на выходе из разрядов (постоянного тока и СВЧ) в условиях рассматриваемых в данной работе экспериментов.

#### 2.3а Одномерная модель разряда постоянного тока

В качестве источника активных частиц в эксперименте [185] для исследования воздействия плазменной активации окислителя на воспламенение кислород-водородной смеси в проточном реакторе (подробнее см. Главу 5) использовался генератор синглетного кислорода на основе электрического разряда постоянного тока. В Главе 5 (см. пункт 5.2с) были выполнены расчеты плазмы разряда в этой установке с помощью одномерной (вдоль радиуса трубы) самосогласованной модели DC-разряда в потоке кислорода через трубку при постоянном давлении, которая детально описана в работах [41], [194].

Численная пространственно-одномерная модель разряда постоянного тока, представляет собой систему уравнений непрерывности для всех компонент в диффузионно-дрейфовом приближении:

$$\frac{\partial n_i(r, t)}{\partial t} = -\nabla \Gamma_i + S_i(r, t) \quad (2.33),$$

где  $S_i$  – суммарная скорость образования и гибели  $i$ -ой компоненты в кинетических процессах, а  $\Gamma_i$  - поток частиц, обусловленный диффузией, а также дрейфом в поле  $E_r$ :

$$\Gamma_i = -D_i \nabla n_i + q_i n_i \mu_i E_r \quad (2.34),$$

где  $n_i$  – концентрация  $i$ -ой компоненты,  $\mu_i$  и  $D_i$  – соответственно подвижность и коэффициент диффузии,  $q_i = -1$  для электронов и отрицательных ионов,  $q_i = 1$  для положительных ионов,  $q_i = 0$  для нейтральных компонент,  $E_r$  – радиальная компонента напряженности электрического поля,

Эта система уравнений замыкается уравнением Пуассона для радиальной компоненты электрического поля  $E_r$ :

$$\frac{1}{r} \frac{\partial(rE_r)}{\partial r} = 4\pi e(n_p - n_e - n_n) \quad (2.35),$$

где  $n_e$  – концентрация электронов,  $n_p$  и  $n_n$  – концентрация положительных и отрицательных ионов соответственно. Продольная компонента электрического поля  $E_z$  не зависит от  $r$  и, следовательно, ее величина может быть определена из условия равенства полного тока в осевом направлении экспериментально измеренному значению [41].

Граничные условия для системы уравнений (2.28) - (2.30) были выбраны исходя из условия осевой симметрии в центре разряда, условия поглощения потоков заряженных и нейтральных частиц на стенке разрядной камеры с вероятностью 1 и  $\gamma_k$  соответственно:

$$\begin{aligned} \left. \frac{\partial n_e}{\partial r} \right|_{r=0} = 0; \quad \left. \frac{\partial n_i}{\partial r} \right|_{r=0} = 0; \quad \left. \frac{\partial n_k}{\partial r} \right|_{r=0} = 0; \\ n_e \Big|_{r=R} = 0; \quad n_i \Big|_{r=R} = 0; \quad \Gamma_k \Big|_{r=R} = \gamma_k \frac{n_k v_{Tk}}{4}; \\ E_r \Big|_{r=0} = 0 \end{aligned} \quad (2.36),$$

где  $v_{Tk}$  – тепловая скорость частиц сорта  $k$ .

Подвижность  $\mu_e(E_z, T)$  и коэффициент  $D_e(E_z, T)$ , определялись из полученных на основе решения уравнения Больцмана [208] зависимостей -  $\mu_e N(E/N)$ ,  $D_e N(E/N)$ . При определении коэффициентов ионной диффузии и скоростей ионно-молекулярных реакций учитывался также нагрев ионов в продольном электрическом поле. Распределение температуры газа по радиусу моделировалось функцией Бесселя нулевого порядка [41].

Кинетическая схема процессов в кислороде в объеме разряда включала 15 компонент: электроны, ионы:  $O^-$ ,  $O_2^-$ ,  $O_3^-$ ,  $O^+$ ,  $O_2^+$ ,  $O_3^+$ ,  $O_4^+$ , нейтральные частицы:  $O_2(X^3\Sigma_g)$ ,  $O_2(a^1\Delta_g)$ ,  $O_2(b^1\Sigma_g)$ ,  $O_2^*$  - эффективная сумма состояний Герцберга,  $O(^3P)$ ,  $O(^1D)$  и  $O_3$ . Используемые в кинетической модели сечения электронного рассеяния на молекулах  $O_2$ , а также сама схема процессов была верифицирована на широком спектре экспериментальных данных в различных режима плазмы и послесвечения [94], [95]. Подробно модель кинетики представлена в работе [94].

### 2.3b Двумерная модель СВЧ - разряда

В качестве источника синглетного кислорода в эксперименте [193] использовался СВЧ-разряд в потоке кислорода при давлении 6 Тор и мощности 100 Вт (подробно см. пункт 4.6а). В данной работе для оценки значений долей основных компонент возбуждённого потока кислорода ( $O_2(^3\Sigma_g^-)$ ,  $O_2(^1\Delta_g)$ ,  $O_2(^1\Sigma_g^-)$ , O,  $O_3$ ) и температуры газа на выходе факела разряда была использована двумерная модель СВЧ разряда в цилиндрической  $(r, z)$  геометрии с учётом поглощаемой мощности СВЧ-волны. Эта модель была специально разработана для изучения образования и гибели синглетного и атомарного кислорода в плазме при различных параметрах разряда в работах [40], [77], [92] и тестировалась на большом объёме экспериментальных данных.

Модель включает нестационарные уравнения сохранения массы, импульса и энергии, аналогичные системе (2.11) - (2.13) для всех сортов частиц - нейтральных и заряженных. Для транспорта заряженных частиц использовалось приближение амбиполярной диффузии с общим (для электронов  $n_e$  и разных ионов  $n_{+i}$ ) коэффициентом диффузии  $D_a \approx D_{ion} \cdot (1 + T_e/T)$  [208]. Коэффициенты скоростей плазмо-химических процессов (диссоциации, ионизации и т.п.) рассчитывались отдельно на основе решения уравнения Больцмана для функции распределения электронов (ФРЭЭ) в двучленном приближении [208]. Для типичных плазменных условий (состав смеси, температура газа  $T$ ) в предположении локальной зависимости энергетического спектра электронов от приведенного среднеквадратичного электрического поля  $E/N$  находилось решение уравнения :

$$\frac{\partial n}{\partial t} = \frac{\partial}{\partial \varepsilon} \left( D_\varepsilon \frac{\partial n}{\partial \varepsilon} + C_\varepsilon n \right) + I \quad (2.37),$$

где  $n_e = \int n(\varepsilon) d\varepsilon$  - концентрация электронов, а коэффициенты:

$$D_\varepsilon = \frac{2e^2 E^2}{3m_e \sum_i \chi_i \cdot v_{mi}} \varepsilon, C_\varepsilon = \sum_i \frac{2m_e}{M_i} \varepsilon v_{mi} - \frac{2e^2 E^2}{3m_e \sum_i \chi_i \cdot v_{mi}} \quad (2.38),$$

где  $m_e$  и  $M_i$  – массы электронов и тяжелых частиц  $i$ , с которыми сталкиваются электроны. Соответствующие сечения  $\sigma_{mi}(\varepsilon)$  упругих столкновений и частоты столкновений с тяжелыми частицами  $i$  с соответствующими концентрациями -  $\nu_{mi}(\varepsilon) = \sigma_{mi}(\varepsilon) \cdot (2\varepsilon/m_e)^{0.5} \cdot n_i$ , использовались для расчета этих коэффициентов. При расчете интеграла неупругих столкновений электронов  $I$  использовались сечения  $\sigma_j$  для различных процессов из работы [94].

В 2-D модельных расчетах поглощаемая плотность мощности  $P_w$  (СВЧ волны) в каждой ячейке разностной сетки с данными локальными параметрами ( $E/N$ ,  $n_e$ ,  $T$ ,  $p$ ) и химическим составом газа рассчитывалась непосредственно как сумма потерь и набора энергии электронов в различных процессах (упругое рассеяние электронов, возбуждение/девозбуждение различных состояний частиц, диссоциация, ионизация частиц) [195]:

$$P_w = \sum_i k_i N_j n_e \varepsilon_i \quad (2.39).$$

Здесь  $\varepsilon_i$  – потеря ( $\varepsilon_i > 0$ ) или набор ( $\varepsilon_i < 0$ ) энергии электроном в  $i$ -ом процессе. В предположении слабой неоднородности распределения температуры электронов  $T_e$  (или поля  $E/N$ ) для заданной из эксперимента полной поглощаемой мощности  $P$  и размеров плазмы можно определить  $T_e$  (и  $E/N$ ), которое обеспечивает выполнение соотношения:

$$P = \int P_w dV_p \quad (2.40),$$

где  $V_p$  - объём плазмы [195].

Также представленная модель СВЧ - разряда включала упоминавшуюся в предыдущем пункте систему кинетических процессов в кислороде [94]. Более подробное описание модели можно найти в работах [40], [77], [92], [195].

## 2.4 Системы кинетических процессов исследуемых смесей

### 2.4a Модель кинетики в смеси $I_2 - O_2 - O_2(^1\Delta)$

Глава 3 посвящена исследованию физико-химических процессов, происходящих в системе транспорта и смешения КИЛ с ЭР ГСК. Расчёты проводились с использованием разработанных газодинамических моделей (см. пункты 2.2b, 2.2c) с учётом кинетических процессов в смесях  $I_2-O_2/O_2(a^1\Delta_g)$ -He. Используемая в расчётах для смеси  $I_2 - O_2 - O_2(^1\Delta)$  схема химических реакций приведена в Табл. 2.2. Выбранная модель учитывает 48 химических реакций для 12 компонент смеси:  $I_2$ ,  $I_2(v \sim 45)$ ,  $I_2(B^3\Pi)$ ,  $I^*(^2P_{1/2})$ ,  $I(^2P_{3/2})$ ,  $IO$ ,  $O_2(^1\Delta)$ ,  $O_2(^1\Sigma)$ ,  $O_2(^3\Sigma)$ ,  $O(^3P)$ ,  $O_3$ , He.

Таблица 2.2 Кинетические процессы в смеси I<sub>2</sub> - O<sub>2</sub> - O<sub>2</sub>(<sup>1</sup>Δ).

№	Реакция*	Константа скорости, см <sup>3</sup> /с	Источник
(R1)	O <sub>2</sub> ( <sup>1</sup> Σ) + He → O <sub>2</sub> ( <sup>1</sup> Δ) + He	1.0×10 <sup>-17</sup>	[209]
(R2)	O <sub>2</sub> ( <sup>1</sup> Σ) + O <sub>2</sub> ( <sup>3</sup> Σ) → O <sub>2</sub> ( <sup>1</sup> Δ) + O <sub>2</sub> ( <sup>3</sup> Σ)	3.9×10 <sup>-17</sup>	[209]
(R3)	O <sub>2</sub> ( <sup>1</sup> Δ) + O <sub>2</sub> ( <sup>3</sup> Σ) → O <sub>2</sub> ( <sup>3</sup> Σ) + O <sub>2</sub> ( <sup>3</sup> Σ)	1.6×10 <sup>-18</sup>	[209]
(R4)	I <sub>2</sub> + O <sub>2</sub> ( <sup>1</sup> Σ) → I + I + O <sub>2</sub> ( <sup>3</sup> Σ)	4.0×10 <sup>-12</sup>	[209]
(R5)	I <sub>2</sub> + O <sub>2</sub> ( <sup>1</sup> Σ) → I <sub>2</sub> + O <sub>2</sub> ( <sup>3</sup> Σ)	1.6×10 <sup>-11</sup>	[209]
(R6)	I <sub>2</sub> + O <sub>2</sub> ( <sup>1</sup> Δ) → I <sub>2</sub> <sup>*</sup> + O <sub>2</sub> ( <sup>3</sup> Σ)	7.0×10 <sup>-15</sup>	[209]
(R7)	I <sub>2</sub> + I <sup>*</sup> → I + I <sub>2</sub> <sup>*</sup>	3.5×10 <sup>-11</sup>	[209]
(R8)	I <sub>2</sub> <sup>*</sup> + O <sub>2</sub> ( <sup>1</sup> Δ) → I + I + O <sub>2</sub> ( <sup>3</sup> Σ)	3.0×10 <sup>-10</sup>	[209]
(R9)	I <sub>2</sub> <sup>*</sup> + O <sub>2</sub> ( <sup>3</sup> Σ) → I <sub>2</sub> + O <sub>2</sub> ( <sup>3</sup> Σ)	4.9×10 <sup>-12</sup>	[209]
(R10)	I <sub>2</sub> <sup>*</sup> + He → I <sub>2</sub> + He	9.8×10 <sup>-12</sup>	[209]
(R11)	I + O <sub>2</sub> ( <sup>1</sup> Δ) → I <sup>*</sup> + O <sub>2</sub> ( <sup>3</sup> Σ)	7.8×10 <sup>-11</sup>	[209]
(R12)	I <sup>*</sup> + O <sub>2</sub> ( <sup>3</sup> Σ) → I + O <sub>2</sub> ( <sup>1</sup> Δ)	1.0×10 <sup>-10</sup> exp(-401.4/T)	[209]
(R13)	I + O <sub>2</sub> ( <sup>1</sup> Δ) → I + O <sub>2</sub> ( <sup>3</sup> Σ)	1.0×10 <sup>-15</sup>	[209]
(R14)	I <sup>*</sup> + O <sub>2</sub> ( <sup>3</sup> Σ) → I + O <sub>2</sub> ( <sup>3</sup> Σ)	3.5×10 <sup>-16</sup>	[209]
(R15)	I <sup>*</sup> + O <sub>2</sub> ( <sup>1</sup> Δ) → I + O <sub>2</sub> ( <sup>1</sup> Σ)	1.0×10 <sup>-13</sup>	[209]
(R16)	I <sup>*</sup> + O <sub>2</sub> ( <sup>1</sup> Δ) → I + O <sub>2</sub> ( <sup>1</sup> Δ)	1.1×10 <sup>-13</sup>	[209]
(R17)	I <sup>*</sup> + I → I + I	1.7×10 <sup>-13</sup>	[209]
(R18)	I <sup>*</sup> + He → I + He	5.0×10 <sup>-18</sup>	[209]
(R19)	I + I + I <sub>2</sub> → I <sub>2</sub> + I <sub>2</sub>	3.6×10 <sup>-30</sup>	[209]
(R20)	I + I + He → I <sub>2</sub> + He	3.8×10 <sup>-33</sup>	[209]
(R21)	I <sup>*</sup> + I + I <sub>2</sub> → I <sub>2</sub> (B) + I <sub>2</sub>	3.6×10 <sup>-30</sup>	[209]
(R22)	I <sub>2</sub> (B) → I + I	1.0×10 <sup>6</sup>	[209]
(R23)	O + O + He → O <sub>2</sub> ( <sup>3</sup> Σ) + He	5.2×10 <sup>-35</sup>	[209]

№	Реакция*	Константа скорости, см <sup>3</sup> /с	Источник
(R24)	$O + O + O_2(^3\Sigma) \rightarrow O_2(^3\Sigma) + O_2(^3\Sigma)$	$5.2 \times 10^{-35}$	[209]
(R25)	$O + O + O_2(^1\Delta) \rightarrow O_2(^3\Sigma) + O_2(^1\Delta)$	$5.2 \times 10^{-35}$	[209]
(R26)	$O + O + O \rightarrow O_2(^3\Sigma) + O$	$5.2 \times 10^{-35}$	[209]
(R27)	$O + O_2(^3\Sigma) + He \rightarrow O_3 + He$	$6.0 \times 10^{-34} (T/300)^{-2.8}$	[209]
(R28)	$O + O_2(^3\Sigma) + O_2(^3\Sigma) \rightarrow O_3 + O_2(^3\Sigma)$	$6.0 \times 10^{-34} (T/300)^{-2.8}$	[209]
(R29)	$O + O_2(^3\Sigma) + O_2(^1\Delta) \rightarrow O_3 + O_2(^1\Delta)$	$6.0 \times 10^{-34} (T/300)^{-2.8}$	[209]
(R30)	$O + O_2(^3\Sigma) + O \rightarrow O_3 + O$	$6.0 \times 10^{-34} (T/300)^{-2.8}$	[209]
(R31)	$O_2(^1\Sigma) + O \rightarrow O_2(^1\Delta) + O$	$7.2 \times 10^{-14}$	[209]
(R32)	$O_2(^1\Sigma) + O \rightarrow O_2(^3\Sigma) + O$	$0.8 \times 10^{-14}$	[209]
(R33)	$O + O_3 \rightarrow O_2(^3\Sigma) + O_2(^3\Sigma)$	$8.0 \times 10^{-12} \exp(-2060/T)$	[209]
(R34)	$O_2(^1\Delta) + O_3 \rightarrow O_2(^3\Sigma) + O_2(^3\Sigma) + O$	$5.2 \times 10^{-11} \exp(-2840/T)$	[209]
(R35)	$I_2 + O \rightarrow IO + I$	$1.4 \times 10^{-10}$	[209]
(R36)	$IO + O \rightarrow I + O_2(^3\Sigma)$	$3.0 \times 10^{-11}$	[209]
(R37)	$I^* + O \rightarrow I + O$	$3.5 \times 10^{-12}$	[116]
(R38)	$O + O_2(^1\Delta) + O_2(^3\Sigma) \rightarrow O + O_2(^3\Sigma) + O_2(^3\Sigma)$	$2.5 \times 10^{-32}$	[48]
(R39)	$O + O_2(^1\Delta) + He \rightarrow O + O_2(^3\Sigma) + He$	$6.3 \times 10^{-33}$	[209]
(R40)	$O_2(^1\Sigma) + O_3 \rightarrow O_2(^1\Delta) + O$	$3.3 \times 10^{-12}$	[209]
(R41)	$O_2(^1\Delta) + O \rightarrow O_2(^3\Sigma) + O$	$2.0 \times 10^{-16}$	[209]
(R42)	$O_2(^1\Sigma) + O_3 \rightarrow O_2(^3\Sigma) + O_2(^3\Sigma) + O$	$1.5 \times 10^{-11}$	[209]
(R43)	$O_2(^1\Sigma) + O_3 \rightarrow O_2(^3\Sigma) + O_3$	$3.3 \times 10^{-12}$	[209]
(R44)	$O_2(^1\Delta) + O_2(^1\Delta) \rightarrow O_2(^1\Sigma) + O_2(^3\Sigma)$	$2.7 \times 10^{-17}$	[209]
(R45)	$O_2(^1\Delta) + O_2(^1\Delta) \rightarrow O_2(^3\Sigma) + O_2(^3\Sigma)$	$1.7 \times 10^{-17}$	[209]
(R46)	$O_2(^1\Delta) + He \rightarrow O_2(^3\Sigma) + He$	$8.0 \times 10^{-21}$	[209]
(R47)	$I + O_3 \rightarrow IO + O_2(^3\Sigma)$	$2.0 \times 10^{-11} \exp(-890/T)$	[209]

№	Реакция*	Константа скорости, см <sup>3</sup> /с	Источник
(R48)	$\text{IO} + \text{IO} \rightarrow \text{I} + \text{I} + \text{O}_2(^3\Sigma)$	$8.2 \times 10^{-11}$	[131]

\* - Принятые в таблице обозначения:  $\text{I}^*(^2\text{P}_{1/2}) - \text{I}^*$ ,  $\text{I}^*(^2\text{P}_{3/2}) - \text{I}$ ,  $\text{I}_2(\text{B}^3\Pi) - \text{I}_2(\text{B})$ ,  $\text{I}_2(\nu \sim 45) - \text{I}_2^*$ ,  $\text{O}(^3\text{P}) - \text{O}$ . T – газовая температура.

### 2.4b Модель кинетики в смеси $\text{H}_2 - \text{O}_2$

Главы 4 - 6 посвящены исследованию кинетических процессов в смесях  $\text{H}_2\text{-O}_2\text{-O}_2(\text{a}^1\Delta_g)$ . Кинетические модели процессов для таких смесей строятся на базе реакционных механизмов, верифицированных в условиях горения/воспламенения  $\text{H}_2\text{-O}_2$  смесей [174], [183], [210]–[213]. К этим реакциям добавляются известные процессы с участием СК (подробнее см. Главу 4). В качестве базовой схемы процессов в  $\text{H}_2\text{-O}_2$  смеси была выбрана кинетическая модель из работы [174]. Однако, в данной работе эта реакционная схема была существенно модифицирована. Для константы скорости реакции (R5) была использована температурная зависимость -  $4.17 \times 10^{-12} \cdot \exp(-19625/T)$  из работы [214], константы скоростей процессов (R2), (R6), (R7), (R25) - (R31), также были скорректированы с учётом современных данных по этим реакциям (подробнее см. Прил.). Для расчётов при низких температурах схема реакций была дополнена процессами с участием молекул озона [215]. В итоге полная схема процессов в  $\text{H}_2\text{-O}_2$  смеси, которая была использована в данной работе, включает 38 обратимых реакций для 9 основных:  $\text{H}_2$ ,  $\text{O}_2$ ,  $\text{H}$ ,  $\text{O}$ ,  $\text{OH}$ ,  $\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{HO}_2$ ,  $\text{H}_2\text{O}_2$ ,  $\text{O}_3$  и буферных:  $\text{N}_2$ ,  $\text{Ar}$ ,  $\text{He}$ ,  $\text{Kr}$ , компонент. Схема реакций представлена в Табл. 2.3 (внесённые в базовую схему [174] изменения отмечены в Табл. 2.3 серым цветом).

**Таблица 2.3** Кинетические процессы в смеси  $\text{H}_2 - \text{O}_2$ .ссылки

№	Реакция	Константа скорости *, см <sup>3</sup> /с	Источник
(R1)	$\text{O} + \text{H}_2 \rightarrow \text{H} + \text{OH}$	$8.50 \cdot 10^{-20} \cdot T^{2.67} \cdot \exp(-3160/T)$	[174]
(R-1)	$\text{H} + \text{OH} \rightarrow \text{O} + \text{H}_2$	-	
(R2)	$\text{H} + \text{O}_2 \rightarrow \text{O} + \text{OH}$	$1.62 \cdot 10^{-10} \cdot \exp(-7470/T)$	[216]
(R-2)	$\text{O} + \text{OH} \rightarrow \text{H} + \text{O}_2$	$2.0 \cdot 10^{-10} \cdot T^{-0.352} \cdot \exp(113/T)$	
(R3)	$\text{OH} + \text{H}_2 \rightarrow \text{H} + \text{H}_2\text{O}$	$1.70 \cdot 10^{-16} \cdot T^{1.6} \cdot \exp(-1660/T)$	[174]

№	Реакция	Константа скорости *, см <sup>3</sup> /с	Источник
(R-4)	$H + H_2O \rightarrow OH + H_2$	$7.50 \cdot 10^{-16} \cdot T^{1.6} \cdot \exp(-9270/T)$	
(R5)	$H_2 + O_2 \rightarrow OH + OH$	$4.17 \cdot 10^{-12} \cdot \exp(-19625/T)$	[214]
(R-5)	$OH + OH \rightarrow H_2 + O_2$	-	
(R6)	$H_2 + O_2 \rightarrow H + HO_2$	$1.23 \cdot 10^{-18} \cdot T^{2.43} \cdot \exp(-26926/T)$	[217]
(R-6)	$H + HO_2 \rightarrow H_2 + O_2$	-	
(R7)	$H + HO_2 \rightarrow OH + OH$	$1.18 \cdot 10^{-10} \cdot \exp(-151/T)$	[218]
(R-7)	$OH + OH \rightarrow H + HO_2$	-	
(R8)	$H + HO_2 \rightarrow H_2O + O$	$5.00 \cdot 10^{-11} \cdot \exp(-866/T)$	[174]
(R-8)	$H_2O + O \rightarrow H + HO_2$	$3.20 \cdot 10^{-13} \cdot T^{0.621} \cdot \exp(-27166/T)$	
(R9)	$OH + HO_2 \rightarrow H_2O + O_2$	$4.80 \cdot 10^{-11} \cdot \exp(250/T)$	[174]
(R-9)	$H_2O + O_2 \rightarrow OH + HO_2$	$7.71 \cdot 10^{-12} \cdot \exp(-37280/T)$	
(R10)	$OH + OH \rightarrow H_2O + O$	$2.50 \cdot 10^{-15} \cdot T^{1.14} \cdot \exp(-50/T)$	[174]
(R-10)	$H_2O + O \rightarrow OH + OH$	$4.00 \cdot 10^{-14} \cdot T^{1.083} \cdot \exp(-8650/T)$	
(R11)	$O + HO_2 \rightarrow OH + O_2$	$3.00 \cdot 10^{-11} \cdot \exp(200/T)$	[174]
(R-11)	$OH + O_2 \rightarrow O + HO_2$	$3.70 \cdot 10^{-11} \cdot \exp(-26500/T)$	
(R12)	$HO_2 + H_2 \rightarrow OH + H_2O$	$1.08 \cdot 10^{-12} \cdot \exp(-9400/T)$	[174]
(R-12)	$OH + H_2O \rightarrow HO_2 + H_2$	$1.20 \cdot 10^{-14} \cdot T^{0.43} \cdot \exp(-36100/T)$	
(R13)	$HO_2 + HO_2 \rightarrow H_2O_2 + O_2$	$3.10 \cdot 10^{-12} \cdot \exp(-775/T)$	[174]
(R-13)	$H_2O_2 + O_2 \rightarrow HO_2 + HO_2$	$9.00 \cdot 10^{-11} \cdot \exp(-20000/T)$	
(R14)	$OH + H_2O_2 \rightarrow HO_2 + H_2O$	$1.30 \cdot 10^{-11} \cdot \exp(-670/T)$	[174]
(R-14)	$HO_2 + H_2O \rightarrow H_2O_2 + OH$	$2.00 \cdot 10^{-13} \cdot T^{0.61} \cdot \exp(-16670/T)$	
(R15)	$H + H_2O_2 \rightarrow HO_2 + H_2$	$2.80 \cdot 10^{-12} \cdot \exp(-1890/T)$	[174]
(R-15)	$HO_2 + H_2 \rightarrow H_2O_2 + H$	$5.00 \cdot 10^{-15} \cdot T^{0.694} \cdot \exp(-10200/T)$	
(R16)	$H + H_2O_2 \rightarrow OH + H_2O$	$1.70 \cdot 10^{-11} \cdot \exp(-1800/T)$	[174]

№	Реакция	Константа скорости *, см <sup>3</sup> /с	Источник
(R-16)	$\text{OH} + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{H}_2\text{O}_2 + \text{H}$	$1.10 \cdot 10^{-16} \cdot T^{1.29} \cdot \exp(-35500/T)$	[174]
(R17)	$\text{O} + \text{H}_2\text{O}_2 \rightarrow \text{OH} + \text{HO}_2$	$5.50 \cdot 10^{-13} \cdot \exp(-2000/T)$	
(R-17)	$\text{OH} + \text{HO}_2 \rightarrow \text{H}_2\text{O}_2 + \text{O}$	$5.50 \cdot 10^{-16} \cdot T^{0.666} \cdot \exp(-9390/T)$	
(R18)	$\text{H} + \text{OH} + \text{M} \rightarrow \text{H}_2\text{O} + \text{M}$	$6.10 \cdot 10^{-26} \cdot T^{-2.0}$	
(R-18)	$\text{H}_2\text{O} + \text{M} \rightarrow \text{H} + \text{OH} + \text{M}$	$5.80 \cdot 10^{-9} \cdot \exp(-52920/T)$	
(R19)	$\text{H} + \text{OH} + \text{M} \rightarrow \text{H}_2\text{O} + \text{M}$	$6.10 \cdot 10^{-26} \cdot T^{-2.0}$	
(R-19)	$\text{H}_2\text{O} + \text{M} \rightarrow \text{H} + \text{OH} + \text{M}$	$5.80 \cdot 10^{-9} \cdot \exp(-52920/T)$	
(R20)	$\text{H} + \text{H} + \text{M} \rightarrow \text{H}_2 + \text{M}$	$5.14 \cdot 10^{-30} \cdot T^{-1}$	
(R-21)	$\text{H}_2 + \text{M} \rightarrow \text{H} + \text{H} + \text{M}$	$1.65 \cdot 10^{-5} \cdot T^{-0.86} \cdot \exp(-52088/T)$	
(R22)	$\text{O} + \text{O} + \text{M} \rightarrow \text{O}_2 + \text{M}$	$2.37 \cdot 10^{-31} \cdot T^{-0.63}$	
(R-22)	$\text{O}_2 + \text{M} \rightarrow \text{O} + \text{O} + \text{M}$	$3.66 \cdot 10^{-8} \cdot \exp(-59380/T)$	
(R23)	$\text{H} + \text{O} + \text{M} \rightarrow \text{OH} + \text{M}$	$1.30 \cdot 10^{-29} \cdot T^{-1}$	
(R-23)	$\text{OH} + \text{M} \rightarrow \text{H} + \text{O} + \text{M}$	$1.05 \cdot 10^{-5} \cdot T^{-0.97} \cdot \exp(-51420/T)$	
(R24)	$\text{OH} + \text{OH} + \text{M} \rightarrow \text{H}_2\text{O}_2 + \text{M}$	$6.10 \cdot 10^{-29} \cdot T^{-0.76}$	
(R-24)	$\text{H}_2\text{O}_2 + \text{M} \rightarrow \text{OH} + \text{OH} + \text{M}$	$2.00 \cdot 10^{-7} \cdot \exp(-22900/T)$	
(R25)	$\text{H} + \text{O}_2 + \text{H}_2 \rightarrow \text{HO}_2 + \text{H}_2$	$k_{\text{inf}}=7.74 \cdot 10^{-12} \cdot T^{0.44}$ $k_{\text{low}}=2.36 \cdot 10^{-28} \cdot T^{-1.4}, F_c=0.5$	[211]
(R-25)	$\text{HO}_2 + \text{H}_2 \rightarrow \text{H} + \text{O}_2 + \text{H}_2$	-	
(R26)	$\text{H} + \text{O}_2 + \text{O}_2 \rightarrow \text{HO}_2 + \text{O}_2$	$k_{\text{inf}}=7.74 \cdot 10^{-12} \cdot T^{0.44}$ $k_{\text{low}}=1.57 \cdot 10^{-29} \cdot T^{-1.094}, F_c=0.5$	[211]
(R-26)	$\text{HO}_2 + \text{O}_2 \rightarrow \text{H} + \text{O}_2 + \text{O}_2$	-	
(R27)	$\text{H} + \text{O}_2 + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{HO}_2 + \text{H}_2\text{O}$	$k_{\text{inf}}=1.50 \cdot 10^{-11} \cdot T^{0.2}$ $k_{\text{low}}=1.01 \cdot 10^{-28} \cdot T^{-1}, F_c=0.8$	[211]
(R-27)	$\text{HO}_2 + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{H} + \text{O}_2 + \text{H}_2\text{O}$	-	

№	Реакция	Константа скорости *, см <sup>3</sup> /с	Источник
(R28)	$H + O_2 + N_2 \rightarrow HO_2 + N_2$	$k_{inf}=7.74 \cdot 10^{-12} \cdot T^{0.44}$ $k_{low}=1.57 \cdot 10^{-28} \cdot T^{-1.4}, F_c=0.5$	[211]
(R-28)	$HO_2 + N_2 \rightarrow H + O_2 + N_2$	-	
(R29)	$H + O_2 + Ar \rightarrow HO_2 + Ar$	$k_{inf}=7.74 \cdot 10^{-12} \cdot T^{0.44}$ $k_{low}=2.05 \cdot 10^{-29} \cdot T^{-1.2}, F_c=0.5$	[211]
(R-29)	$HO_2 + Ar \rightarrow H + O_2 + Ar$	-	
(R30)	$H + O_2 + He \rightarrow HO_2 + He$	$k_{inf}=7.74 \cdot 10^{-12} \cdot T^{0.44}$ $k_{low}=8.97 \cdot 10^{-29} \cdot T^{-1.4}, F_c=0.5$	[211]
(R-30)	$HO_2 + He \rightarrow H + O_2 + He$	-	
(R31)	$HO_2 + Kr \rightarrow H + O_2 + Kr$	$2.0 \cdot 10^{-5} \cdot T^{-1.18} \cdot \exp(-24363/T)$	[217]
(R-31)	$H + O_2 + Kr \rightarrow HO_2 + Kr$	-	

Дополнительные реакции с участием O<sub>3</sub>

(R32)	$O_3 + O_2 \rightarrow O + O_2 + O_2$	$7.26 \cdot 10^{-10} \cdot \exp(-11435/T)$	[215]
(R-32)	$O + O_2 + O_2 \rightarrow O_3 + O_2$	$5.58 \cdot 10^{-29} \cdot T^{-2}$	
(R33)	$O_3 + O_3 \rightarrow O + O_2 + O_3$	$7.15 \cdot 10^{-10} \cdot \exp(-11195/T)$	[215]
(R-33)	$O + O_2 + O_3 \rightarrow O_3 + O_3$	$1.65 \cdot 10^{-34} \cdot \exp(300/T)$	
(R34)	$O_3 + O \rightarrow O_2 + O_2$	$1.83 \cdot 10^{-11} \cdot \exp(-2300/T)$	[215]
(R-34)	$O_2 + O_2 \rightarrow O_3 + O$	$1.99 \cdot 10^{-11} \cdot \exp(-50500/T)$	
(R35)	$H_2 + O_3 \rightarrow OH + HO_2$	$9.97 \cdot 10^{-14} \cdot \exp(-10000/T)$	[179]
(R-35)	$OH + HO_2 \rightarrow H_2 + O_3$	-	
(R36)	$H + O_3 \rightarrow OH + O_2$	$1.4 \cdot 10^{-10} \cdot \exp(-480/T)$	[215]
(R-36)	$OH + O_2 \rightarrow H + O_3$	-	
(R37)	$OH + O_3 \rightarrow HO_2 + O_2$	$1.9 \cdot 10^{-12} \cdot \exp(-1000/T)$	[215]
(R-37)	$HO_2 + O_2 \rightarrow OH + O_3$	-	

№	Реакция	Константа скорости *, см <sup>3</sup> /с	Источник
(R38)	$\text{HO}_2 + \text{O}_3 \rightarrow \text{OH} + \text{O}_2 + \text{O}_2$	$1.4 \cdot 10^{-14} \cdot \exp(-600/T)$	[215]
(R-38)	$\text{OH} + \text{O}_2 + \text{O}_2 \rightarrow \text{HO}_2 + \text{O}_3$	-	

\* - Константы скоростей реакций, для которых в Таблице 2.3 не приведены значения, рассчитывались, исходя из принципа детального равновесия. T – газовая температура.  $k_{\text{inf}}$ ,  $k_{\text{low}}$  - константы скорости реакции в пределе высокого и низкого давления соответственно.  $F_c$  - фактор расширения [216].

В Приложении приведено детальное описание проведённых тестов для схемы кинетических процессов в  $\text{H}_2\text{-O}_2$  смеси из Табл. 2.3 и верификации модели реакций в широком диапазоне условий по температуре, давлению и составу смеси на данных как ударно-трубных экспериментов, так и данных экспериментов в проточных реакторах. Результаты тестирования кинетической схемы опубликованы в работах [4]-[6], [11]-[13].

## Глава 3

### Моделирование процессов в системе смешения КИЛ с ЭР ГСК

#### 3.1 Введение

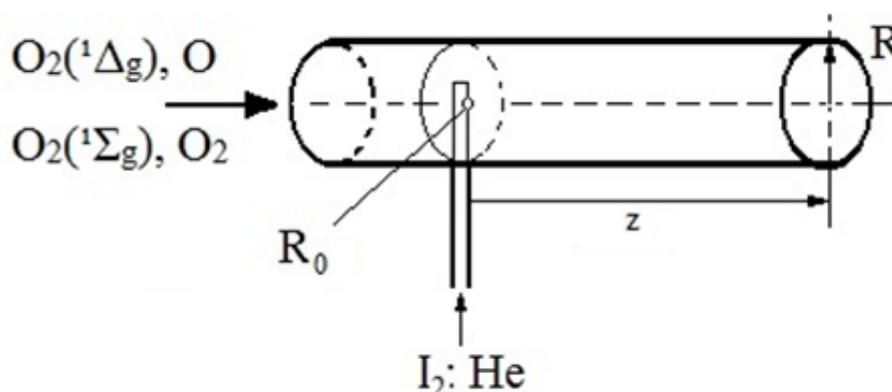
Как было показано в Главе 1, кинетика процессов в системе транспортировки возбуждённого кислородного потока, смешения рабочего газа и резонаторе кислород-йодного лазера (КИЛ) с электроразрядным генератором молекул  $O_2(^1\Delta_g)$  (ЭР ГСК) существенным образом отличается от КИЛ с химическим генератором. Из анализа работ, подробный обзор которых проведён в Главе 1, следует, что понимание процессов, происходящих в системе КИЛ с ЭР ГСК недостаточно, а потому требует дальнейшего изучения. Основным интерес представляет выявление кинетических процессов, затрудняющих передачу запасённой в возбуждённом кислородном потоке энергии, в условиях присутствия в рабочей смеси КИЛ с электроразрядным ГСК -  $I_2/He-O_2/O_2(^1\Delta_g)/O$ , атомарного кислорода, а также окислов азота [33], [55], [84], [140].

Данная глава посвящена исследованию процессов транспорта и смешения (в дозвуковом режиме), кинетических процессов в смеси  $I_2/He-O_2/O_2(^1\Delta_g)/O$  в системе КИЛ с ЭР ГСК на основе ВЧ (продольного) разряда, которая была использована в работе [209].

#### 3.2 Моделирование процессов в системе смешения КИЛ с ЭР ГСК

В работе [209] проводилось экспериментально-теоретическое исследование процессов в системе с одиночным впрыском  $I_2/He$  в возбуждённый в ВЧ-разряде поток кислорода  $O_2/O_2(^1\Delta_g)/O$ . В данной Главе рассмотрение и анализ физико-химических процессов в системе смешения КИЛ с ЭР ГСК в смеси  $I_2/He-O_2/O_2(^1\Delta_g)/O$  проводились с

использованием модельной системы соосной инъекции йодсодержащего газа в несущий поток возбуждённого в электрическом разряде кислорода, который прокачивается через трубку радиуса  $R$  - см. Рис. 3.1.



**Рисунок 3.1** Модельная схема соосной (спутной) инъекции йодсодержащего потока в поток возбуждённого в ЭР ГСК кислорода.

### 3.2a Описание эксперимента и детали численного анализа

В качестве камеры смешения в эксперименте [209] использовалась кварцевая трубка с внутренним диаметром  $R = 4.9$  см. Расход возбуждённого потока через сечение камеры составлял  $Q_{O_2} = 5$  ммоль/с при давлении чистого кислорода -  $P_{O_2} = 1.94$  Тор. В послесвечении разряда содержание СК в кислородном потоке по данным измерений [219] составляло  $Y = 16\%$ , а доля молекул в состоянии  $b^1\Sigma$  -  $\chi(O_2(b^1\Sigma)) = 2\%$ . При этом необходимо отметить, что прямых измерений концентрации атомарного кислорода в экспериментах [209], [219] не проводилось. Доля атомов O в потоке кислорода из разряда -  $\chi(O)$ , в работе [209] полагалась равной доле СК -  $\chi(O) = Y = 16\%$ , на основании данных работы [194], в которой выход O определялся как экспериментально, так и из моделирования схожих условий разряда постоянного тока. Температура основного потока в системе смешения измерялась термопарой, а также спектроскопически по колебательно-вращательной структуре  $O_2(b^1\Sigma)$  и в точке инъекции  $I_2:He$  составляла -  $T_{O_2} = 340$ К.

Подача йодсодержащего газа (молекулярного йода и гелия в соотношении 1:40 соответственно) производилась по нагреваемым капиллярным трубкам [209]. Инжекция смеси происходила через отверстие диаметром  $R_0 = 0.238$  см при этом расход газа через инжектор составлял -  $Q_{inj} = 1.025$  ммоль/с.

В работах [1], [2] было проведено исследование возможности применения

упрощённой квазидвумерной (в цилиндрической геометрии) диффузионной модели (см. Главу 2) для описания результатов эксперимента [209]. В этой модели производился учёт радиального тепло- и массопереноса с транспортным описанием поля скоростей в предположении постоянного давления и скорости перемешиваемого потока. Разработанная модель позволила описать радиальное перемешивание потоков при давлениях смеси  $P \leq 5$  Тор и с минимальными расчётными затратами исследовать влияние кинетики на коэффициент усиления и температурный режим с учётом радиальных неоднородностей распределения температуры и концентраций газов [1], [2]. Однако, сопоставление результатов моделирования, полученных с помощью такой упрощённой модели [1] с экспериментальными данными из работы [209] показало, что для детального описания процессов, происходящих в системе транспортировки СК и лазерной системе КИЛ с ЭР ГСК и влияющих на пространственное распределение коэффициента усиления и температурный режим, необходим полный учёт газодинамических процессов, происходящих при смешении потоков. Это особенно актуально при моделировании сложных систем инжекции при высоких давлениях смеси, а также для расчётов сверхзвуковой части ЭР КИЛ, где существует возможность возникновения крупномасштабных вихревых областей, приводящих к неоднородности распределения коэффициента усиления.

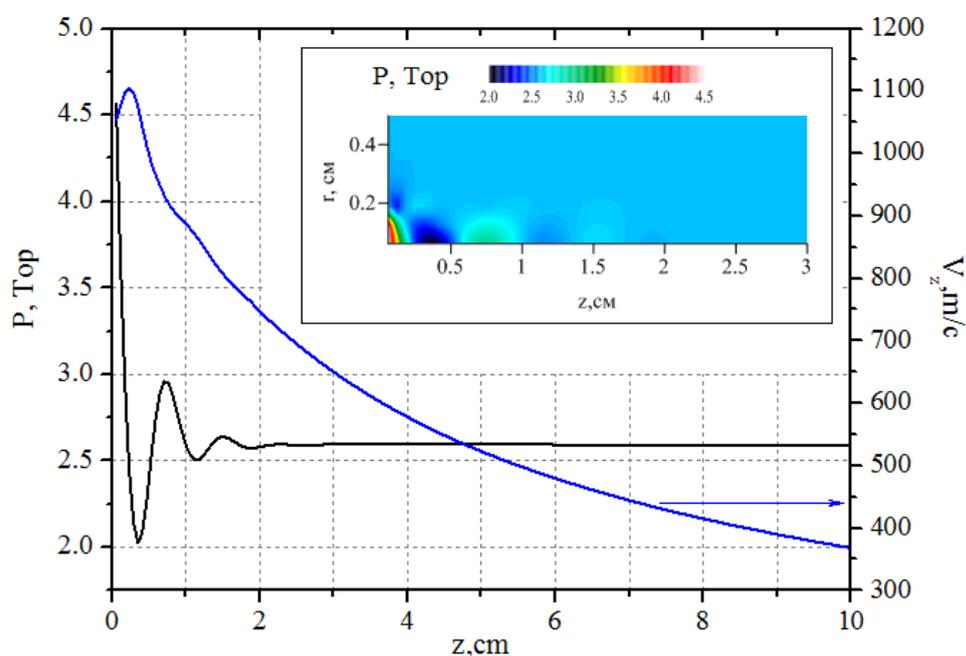
В связи с этим, далее анализ в условиях эксперимента [209] проводился с использованием разработанной двумерной (в  $(r, z)$ -геометрии) газодинамической модели, которая описывает основные процессы, происходящие при смешении потоков: конвективный перенос, диффузию, теплопроводность, вязкость, а также детальную кинетику химических реакций. Подробное описание разработанной модели содержится в Главе 2. Используемая в модели система химических реакций для смеси  $I_2-O_2-O_2(^1\Delta_g)$  приведена полностью в пункте 2.4а. Кинетическая модель учитывает 48 химических реакций [48], [116], [131], [209] для 12 компонент смеси:  $I_2$ ,  $I_2(v \sim 45)$ ,  $I_2(B^3\Pi)$ ,  $I^*(^2P_{1/2})$ ,  $I(^2P_{3/2})$ ,  $IO$ ,  $O_2(^1\Delta)$ ,  $O_2(^1\Sigma)$ ,  $O_2(^3\Sigma)$ ,  $O(^3P)$ ,  $O_3$ ,  $He$ .

В качестве граничных условий в модели задавались расходы и температура основного кислородного и инжектируемого потоков, а также содержание компонент потоков. В работе [209] не содержится каких-либо данных о давлении или скорости газа на срезе сопла инжектора, а также о температуре торможения инжектируемого потока  $I_2:He$ . Поэтому в расчётах предполагалось, что расход газа через инжектор равен критическому при температуре 340 К, то есть поток впрыскивался со скоростью звука  $a_{He+I_2}(T_{inj}=340 \text{ К}) \approx 10^3$  м/с. При этих условиях давление на срезе инжектора составляло

$P_{inj}=4.562$  Тор. Температура стенки трубки смешения (Рис. 3.1) полагалась равной  $T_g=300$  К, а на её поверхности были заданы условия прилипания для скорости газа [198]. На правой границе трубки смешения задавались условия дозвукового вытекания с заданным расходом. Расчёт проводился на сетке  $200 \times 40$  ячеек с шагом по времени  $10^{-7}$  с до установления стационарных распределений основных параметров смеси вдоль трубки.

### 3.2b Расчёт инъекции смеси $I_2/He$ в возбуждённый поток $O_2/O_2(^1\Delta_g)/O$

На Рис. 3.2 представлены полученные распределения давления газа по оси трубки смешения и z-компоненты скорости движения потока.

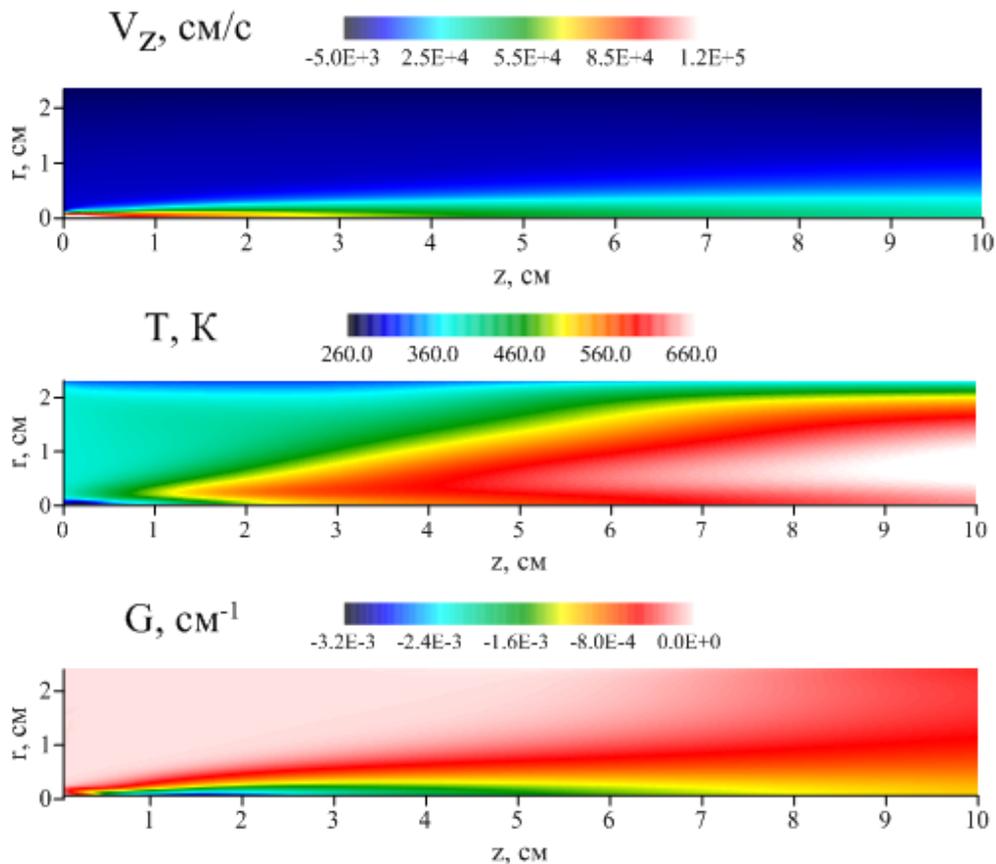


**Рисунок 3.2** Распределение давления (сплошная кривая) и аксиальной компоненты скорости (штрихпунктирная кривая) смеси на оси зоны смешения ( $r=0$ ). Вставка - распределение давления газа в области за инжектором.

При этом явно выделяются две области – область непосредственно за инжектором йода (в пределах 2 см по оси трубки), с немонотонным распределением давления, и остальная часть, где давление смеси постоянно по сечению и устанавливается равным 2.6 Тор. Такое распределение давления вблизи от инжектора объясняется тем, что впрыск йодсодержащей смеси производится при давлении большем, чем давление в основном потоке кислорода. Начальная степень недорасширения инжектируемой смеси, т.е. отношение давлений инжектируемого потока и газа за срезом инжектора, составляет  $P_{inj}/P_{O_2} \approx 2.35$ . При таком режиме истечения, струя газа будет расширяться во внешнее

пространство до того момента, пока на границе струи давление не станет равным окружающему. В это время газ ускоряется, а линии тока струи за инжектором искривляются, что приводит к возрастанию поперечного сечения струи до некоторого максимального значения, зависящего от  $P_{inj}/P_{O_2}$  [198]. Отметим, что для расчётного случая радиус струи в этой точке составляет примерно два радиуса инжектора.

В наибольшем сечении струи происходит «перерасширение» инжектируемого газа, и в среднем по сечению инжектируемого потока давление становится ниже окружающего  $P_{O_2}$ , что можно увидеть на Рис. 3.2 – давление на оси падает ниже установившегося уровня, в то время как на границе струи статическое давление равно внешнему (Рис. 3.2, вставка). При этом адиабатически расширяющаяся струя охлаждается до температуры около 250 К. Это можно увидеть на Рис. 3.3, на котором показаны результаты расчётов аксиальной компоненты скорости -  $V_z$ , температуры газа -  $T$  и коэффициента усиления -  $G$ , по длине трубки смешения (Рис. 3.1).



**Рисунок 3.3** Распределение аксиальной компоненты скорости -  $V_z$ , температуры газа -  $T$  и коэффициента усиления -  $G$ , по длине трубки смешения (Рис. 3.1). Результаты расчета в условиях эксперимента [209].

Затем в струе формируется течение сжатия, которое тормозит и сужает струю. Этот процесс сопровождается нарастанием статического давления в струе. Далее процесс повторяется до того момента, пока давление в струе не сравняется с внешним. В итоге истечение струи происходит с образованием так называемых «бочек» и сопровождается появлением скачков уплотнения, на которых рассеивается энергия струи [198]. Из-за потерь полного давления струи ( $P^*$ ) на скачках каждая последующая бочка «слабее» и меньше предыдущей. В расчётном случае, как видно из Рис. 3.2, энергии струи хватает на образование всего 2 бочек.

После того как статическое давление инжектируемого потока выровнялось, скорость струи уменьшается за счёт молекулярной вязкости, так как основной поток движется со скоростью порядка 30 м/с. Однако, аксиальная компонента скорости течения хотя и снижается за счёт вязкого торможения струи, но к концу расчётной зоны на оси трубки составляет около 350 м/с, радиальная же очень мала. Таким образом, как видно из Рис. 3.3, поле скорости потока не успевает выровняться к концу расчётной зоны перемешивания, и течение инжектируемого газа в потоке кислорода почти вдоль всей расчётной зоны имеет характер струйного.

### **3.2с Анализ кинетических процессов в смеси $I_2/He-O_2/O_2(^1\Delta_g)/O$**

На Рис. 3.3 также приведено стационарное распределение температуры смеси по длине расчётной зоны смешения. При этом можно выделить несколько характерных зон: зона втекания (в расчётную область) холодного потока кислорода ( $T \approx 340$  К), зона газодинамического охлаждения инжектируемого йодсодержащего газа  $I_2/He$  - температура составляет около ( $T \approx 250$  К) и зона активного нагрева смеси, в которой происходит существенный рост температуры за счёт выделения тепла в химических реакциях ( $T \approx 550$  - 600 К). Как видно из Рис. 3.3 зона реакционного нагрева расширяется вдоль оси трубки по мере перемешивания потоков и отведения части тепла на холодную стенку камеры смешения. Основными процессами, которые приводят к увеличению температуры потока являются каталитические реакции диссоциации молекулярного йода и тушения электронно-возбуждённого состояния атома  $I^*(^2P_{1/2})$ , а также тушение  $O_2(^1\Delta)$  при высоких давлениях - см. Табл. 3.1. Рассмотрим их подробнее.

**Таблица 3.1** Основные кинетические процессы в смеси I<sub>2</sub> - O<sub>2</sub> - O<sub>2</sub>(<sup>1</sup>Δ).

№	Реакция*	Константа скорости, см <sup>3</sup> /с	Источник
(R1)	$I_2 + O_2(^1\Sigma) \rightarrow I + I + O_2(^3\Sigma)$	$4.0 \times 10^{-12}$	[209]
(R2)	$I_2 + O_2(^1\Delta) \rightarrow I_2^* + O_2(^3\Sigma)$	$7.0 \times 10^{-15}$	[209]
(R3)	$I_2^* + O_2(^1\Delta) \rightarrow I + I + O_2(^3\Sigma)$	$3.0 \times 10^{-10}$	[209]
(R4)	$I + O_2(^1\Delta) \rightarrow I^* + O_2(^3\Sigma)$	$7.8 \times 10^{-11}$	[209]
(R5)	$I^* + O_2(^3\Sigma) \rightarrow I + O_2(^1\Delta)$	$1.0 \times 10^{-10} \exp(-401.4/T)$	[209]
(R6)	$I_2 + I^* \rightarrow I + I_2(v)$	$3.5 \times 10^{-11}$	[209]
(R7)	$I_2 + O \rightarrow IO + I$	$1.4 \times 10^{-10}$	[209]
(R8)	$IO + O \rightarrow I + O_2(^3\Sigma)$	$3.0 \times 10^{-11}$	[209]
(R9)	$IO + IO \rightarrow I + I + O_2(^3\Sigma)$	$8.2 \times 10^{-11}$	[220]
(R10)	$I^* + O \rightarrow I + O$	$(1.0 \div 12.0) \times 10^{-12}$	[116], [135], [136], [138], [220]
(R11)	$O + O_2(^1\Delta) + O_2(^3\Sigma) \rightarrow O + O_2(^3\Sigma) + O_2(^3\Sigma)$	$2.5 \times 10^{-32}$	[48], [114]

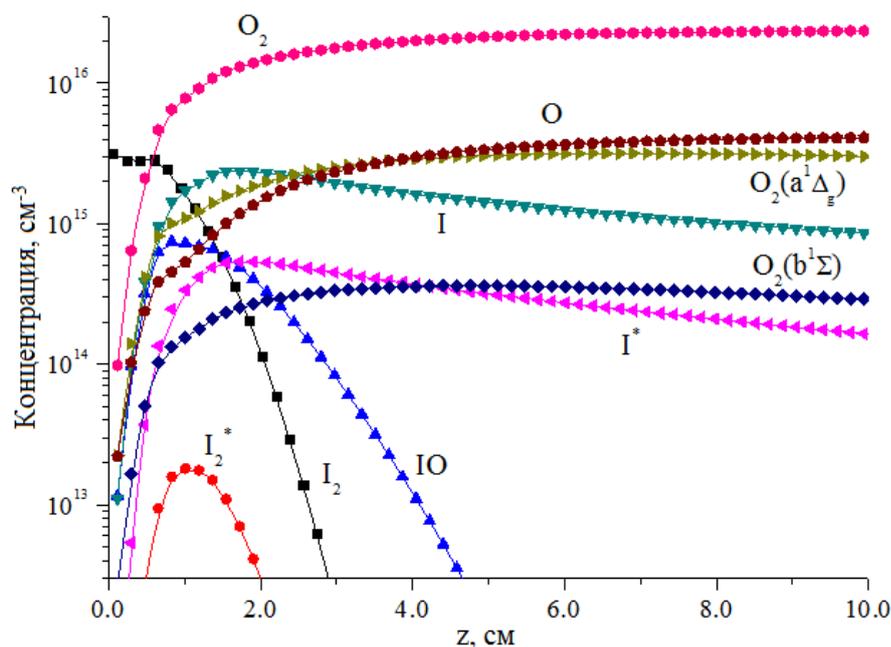
\* - Принятые в таблице обозначения:  $I^*(^2P_{1/2}) - I^*$ ,  $I(^2P_{3/2}) - I$ ,  $I_2(v \sim 45) - I_2^*$ ,  $O(^3P) - O$ . T – газовая температура.

Как видно из приведённого на Рис. 3.3 пространственного распределения температуры потока газа, процесс разложения молекулярного йода в возбуждённом потоке кислорода начинается на границе инжектируемой йодсодержащей струи. По мере диффузионного проникновения кислорода в поток йода зона реакции продвигается к оси трубки смешения. В возбуждённом потоке кислорода, поступающем в трубку смешения из разряда, мольная доля атомов O достаточно высока и составляет  $\chi(O)=16\%$  [209]. Это приводит к тому, что процессы многоступенчатой диссоциации I<sub>2</sub> через образование высоко возбуждённого колебательного состояния I<sub>2</sub><sup>\*</sup>(v) в соударениях с молекулами СК - (R2) - (R3), а также с электронно-возбуждёнными атомами йода - (R6), не играют существенной роли в рассматриваемых условиях [209], также как и реакция прямой диссоциации (R1). Стоит отметить, что именно с помощью этих реакций, в основном, описывается диссоциация йода в численных моделях химических КИЛ [31].

Основным каналом разложения йода становится цикл каталитических реакций с участием атомов O - (R7) - (R8), идущий через образование промежуточного радикала IO, в котором выделяется примерно 3.5 эВ за один шаг [132]:



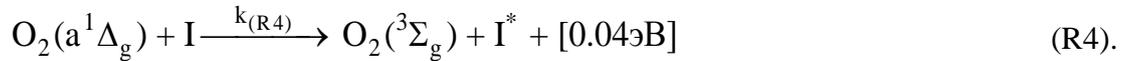
На Рис. 3.4 приведены концентрации компонент смеси вдоль оси трубки смешения.



**Рисунок 3.4** Распределение концентрации компонент смеси вдоль оси трубки смешения (Рис. 3.1) в условиях эксперимента [209].

Видно, что диссоциация  $\text{I}_2$  за соплом инжектора происходит очень быстро. При этом концентрация  $\text{I}_2$  снижается на 2 порядка на длине около 2.5 см. С учётом скорости потока за соплом (см. Рис. 3.3) время диссоциации  $\text{I}_2$  составляет порядка  $2.5 \times 10^{-5}$  с. Концентрация радикала IO в зоне диссоциации йода примерно в 40 раз выше концентрации  $\text{I}_2^*(v)$ . При этом температура газового потока вблизи оси возрастает до 450 К - 500 К, см. Рис. 3.3, Рис. 3.5. Таким образом, на разложение молекул йода не растрчивается полезная энергия разряда, запасённая в молекулах  $\text{O}_2(a^1\Delta_g)$  и  $\text{O}_2(b^1\Sigma_g)$ , выход которых в электрическом разряде существенно ограничен по сравнению с химическим генератором СК (см. Главу 1).

Одновременно с взаимным проникновением потоков и диссоциацией молекулярного йода происходит квазирезонансная передача энергии возбуждения от молекул синглетного кислорода атомам йода в реакции накачки [31]:



Однако, при такой температуре газа ( $T \approx 500 \text{ K}$ ) необходимое содержание синглетного кислорода в возбуждённом потоке из ЭР ГСК для возникновения инверсии в смеси должно составлять не менее, чем  $Y_{\text{th}}=23\%$  (см. Главу 1, Рис. 1.4(b)). В расчётном случае содержание СК в потоке составляет  $Y_{\text{th}}>Y=16\%$ , и инверсия отсутствует -  $[\text{I}^*]/[\text{I}] \leq 0.2$  - см. Рис. 3.4. Поэтому коэффициент усиления -  $G \sim [\text{I}] \times ([\text{I}^*]/[\text{I}] - 0.5) < 0$  - отрицательный, наблюдается поглощение - см. Рис. 3.3.

Выделяемое в реакциях разложения молекулярного йода тепло конвективно переносится течением в направлении потока. Дальнейший монотонный рост температуры газа по длине зоны смешения после диссоциации  $\text{I}_2$  ( $z > 2.5 \text{ см}$ ) обусловлен выделением энергии в реакциях тушения возбуждённых атомов йода. Основным процессом которого является тушение  $\text{I}^*(^2\text{P}_{1/2})$  атомарным кислородом в реакции:



При этом, очевидно, в реакции тушения (R10) бесполезно растрчивается энергия, запасённая в молекулах синглетного кислорода в электрическом разряде. Зона активного тепловыделения, в которой происходит интенсивное тушение возбуждённых атомов йода расширяется по мере радиального перемешивания потоков. Теплоотвод на стенку трубки, поддерживаемую при температуре  $T_g=300 \text{ K}$ , устанавливает температуру газа на оси, равной около  $550 \text{ K}$  - см. Рис. 3.3 и Рис. 3.5.

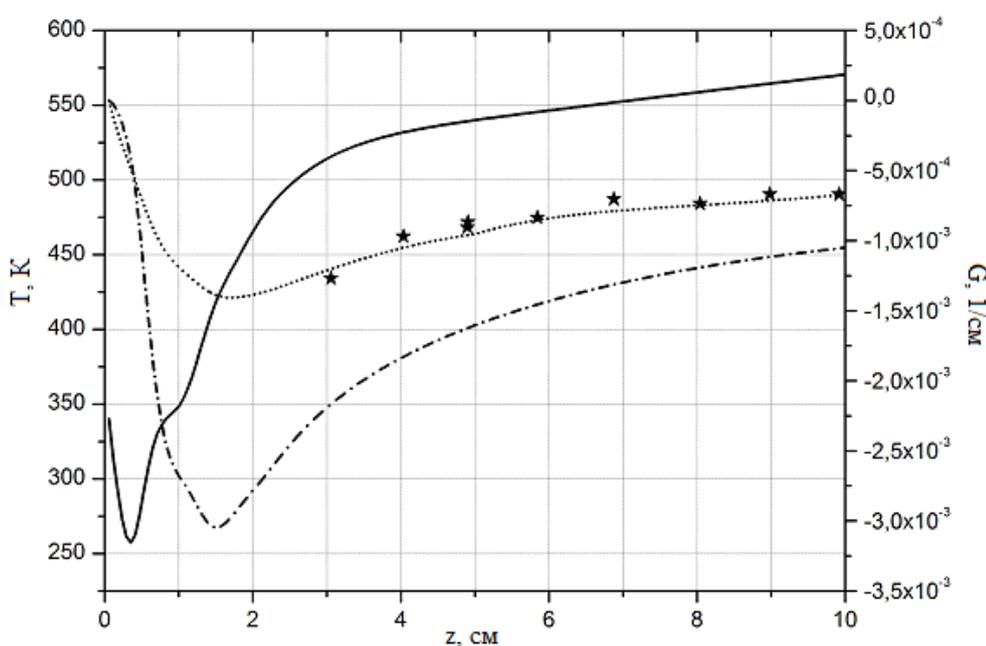
Отметим, что остальные процессы тушения  $\text{I}^*(^2\text{P}_{1/2})$  не вносят существенного вклада в дезактивацию этого состояния, а также не влияют на температурный режим, в том числе и реакция тушения  $\text{O}_2(a^1\Delta_g)$  - (R11), которая проявляется при более высоких давлениях ( $P \approx 10 \text{ Тор}$ ).

Коэффициент усиления (поглощения) слабого сигнала -  $G$ , имеет неоднородное распределение по длине и радиусу зоны смешения - на оси трубки наблюдается наибольшее поглощение, см. Рис. 3.3. Это объясняется тем, что на длине расчётной зоны смешения радиальная диффузия не успевает полностью перемешать потоки. А кроме того, поле температуры также имеет неоднородный характер распределения. Диффузия атомов

йода к стенке трубки замедлена из-за того, что скорость потока не успевает выровняться к концу расчётной зоны смешения и течение имеет струйный характер, что приводит к удлинению эффективной длины диффузии йода к стенкам трубки.

### 3.2d Сравнение с данными эксперимента

Сравнение результатов, полученных с помощью представленной модели, с экспериментальными измерениями коэффициента усиления и температуры смеси приведено на Рис. 3.5. Отметим, что по данным спектроскопических измерений температура газа в зоне смешения составляла около 500 К [209]



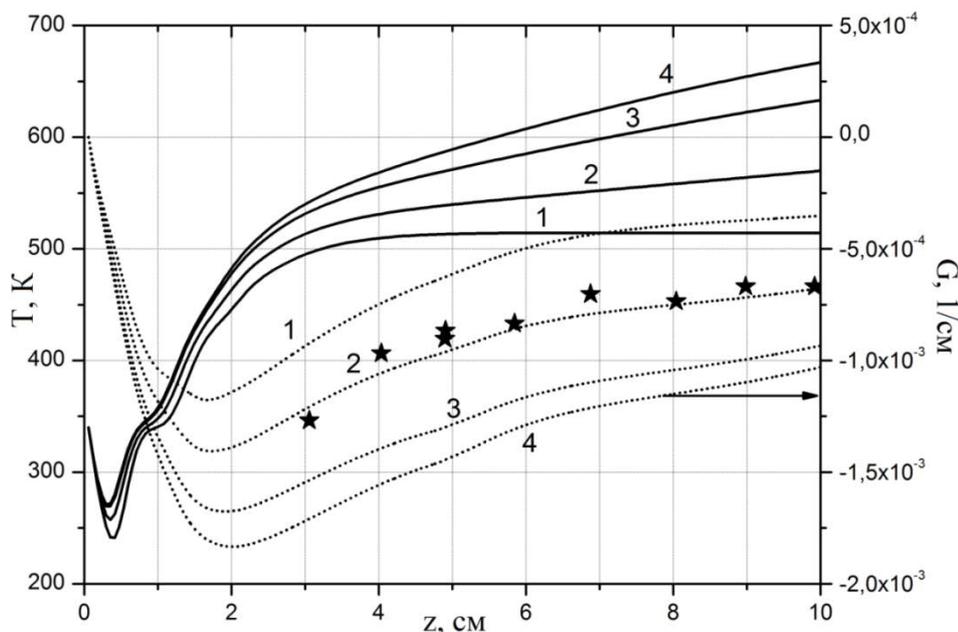
**Рисунок 3.5** Распределение температуры (сплошная кривая) и коэффициента поглощения по длине зоны смешения. Штрихпунктирная кривая - расчётный коэффициент  $G$  на оси трубки, пунктирная кривая - расчётные значения усреднённого коэффициента поглощения  $\langle G \rangle$ , звёздочки - данные эксперимента [209].

Для сравнения с экспериментально измеренными значениями КУ смеси, значения рассчитанного коэффициента усиления усреднялись по радиусу диффузионного расплывания атомов йода, т.е. по области, где  $G \neq 0$ . Из Рис. 3.5 видно, что рассчитанные на основе разработанной двумерной газодинамической модели усреднённые значения коэффициента усиления хорошо ложатся на экспериментальные данные [209].

Однако, в предыдущем пункте было получено, что температурный режим в зоне смешения (Рис. 3.1), а, следовательно, и коэффициент поглощения в рассматриваемых условиях [209] существенным образом определяются частотой тушения  $I^*(^2P_{1/2})$  в реакции

(R10). В настоящее время данные по константе скорости тушения возбужденного йода на атомах О в реакции (R10) различаются в пределах порядка -  $(1.0 \div 12.0) \times 10^{-12}$  при 300 К (см. Табл. 3.1). Так, в работах [135], [136], [220] константа скорости определялась экспериментально, а в работах [116], [138] путем сравнения расчётов по модели Blaze II<sup>6</sup> с данными по динамике КУ и температуре газа в зоне смешения сверхзвукового ЭР КИЛ в смесях, содержащих окислы NO<sub>x</sub>.

В данной же работе с учётом имеющейся неопределённости по константе скорости  $k_{(R10)}$  были проведены расчеты смешения в условиях [209] с вариацией  $k_{(R10)}$  в пределах референсных значений [116], [135], [136], [138], [220]. На Рис. 3.6 приведены результаты расчётов усреднённого коэффициента усиления и температуры смеси для 4-х значений  $k_{(R10)}$  и дано сравнение с экспериментально измеренным значением коэффициента усиления [209].



**Рисунок 3.6** Распределение температуры (сплошные кривые) и усреднённого коэффициента поглощения  $\langle G \rangle$  (пунктирные кривые) соответствующие различным значениям константы скорости реакции (R10): 1 -  $k_{37} = 1 \times 10^{-12}$  см<sup>3</sup>/с, 2 -  $3.5 \times 10^{-12}$  см<sup>3</sup>/с, 3 -  $8 \times 10^{-12}$  см<sup>3</sup>/с, 4 -  $1.2 \times 10^{-11}$  см<sup>3</sup>/с. Звёздочками обозначены данные эксперимента [209].

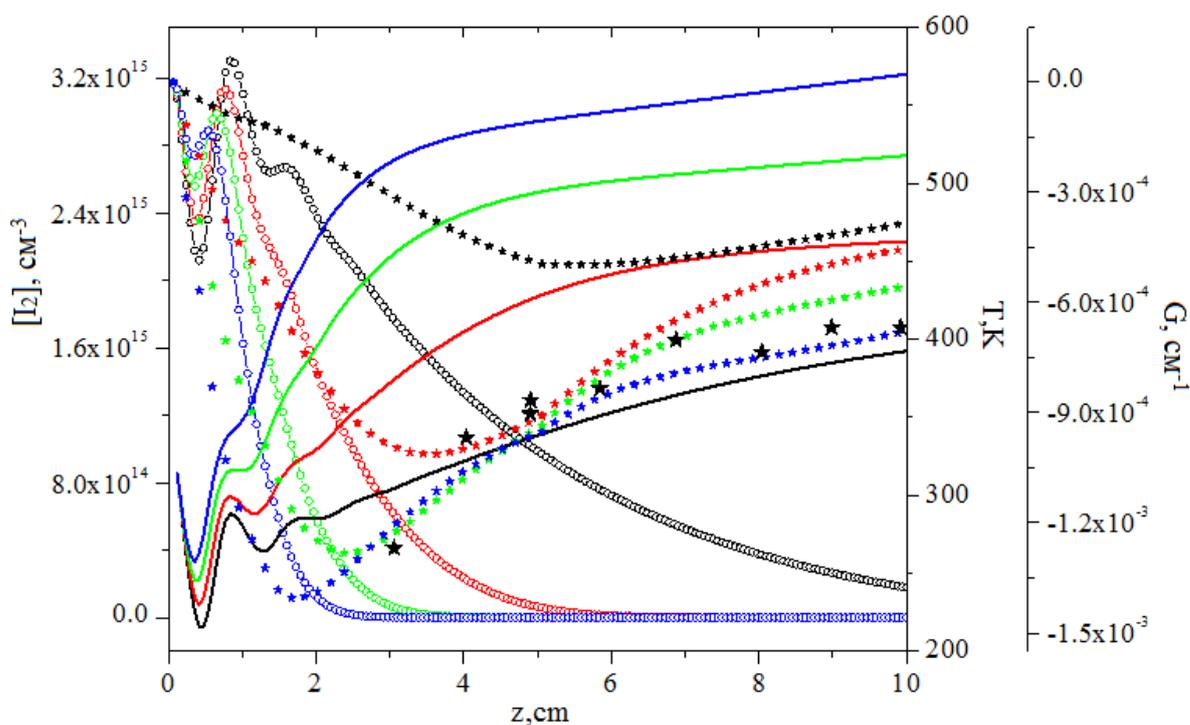
Видно, что с повышением константы скорости реакции (R10) растёт температура газа и усиливается поглощение. Наилучшие результаты расчётов усреднённого коэффициента поглощения и температуры газа, количественно описывающие экспериментальные

<sup>6</sup> Модель Blaze II (и её последующие модификации вплоть до Blaze IV) используется группой из CU Аеросрасе для описания физ-хим. процессов в различных лазерных системах, включая ЭР КИЛ [301], [302].

данные [209], были получены в расчётах со значением константы  $k_{(R10)}=3.5 \times 10^{-12} \text{ см}^3/\text{с}$  с учётом доли атомов О в возбуждённом потоке, равной  $\chi(\text{O}) = 16\%$ .

Однако, очевидно, что также существенным параметром является концентрация атомов О, попадающая в зону смешения (Рис. 3.1), прямых измерений которой в эксперименте [209] не проводилось (см. пункт 3.2а). Поэтому был проведён параметрический анализ влияния процентного содержания атомарного кислорода  $\chi(\text{O})$ , в возбуждённом кислородном потоке на коэффициент усиления и температурный режим в рабочей смеси КИЛ с ЭР ГСК в условиях эксперимента [209].

На Рис. 3.7 приведены расчётные кривые зависимостей концентрации молекулярного йода и температуры потока газа по длине расчётной камеры смешения при вариации мольной доли атомов О в потоке из ЭР ГСК -  $\chi(\text{O})$  в пределах от 1% до 16%.



**Рисунок 3.7** Распределение концентрации  $I_2$  (кружковые символы), температуры газа (сплошные линии) и коэффициента усиления (звездочки) по длине трубки смешения (на оси) в зависимости от содержания атомов О в возбуждённом потоке. Цветом на рисунке показаны результаты расчетов для случаев: черный -  $\chi(\text{O})=1\%$ , красный -  $\chi(\text{O})=5\%$ , зелёный -  $\chi(\text{O})=10\%$ , синий -  $\chi(\text{O})=16\%$ . Значение  $k_{(R10)}$  полагалось равным  $3.5 \times 10^{-12} \text{ см}^3/\text{с}$ . Чёрными звёздами обозначены данные эксперимента [209].

Видно, что снижение доли атомарного кислорода О в основном потоке приводит к существенному увеличению эффективной длины диссоциации молекулярного йода с 2 см при  $\chi(\text{O})=16\%$  см до 9 см в случае  $\chi(\text{O})=1\%$ . Несмотря на существенное снижение

концентрации атомов О, процесс разложения  $I_2$  в цикле с образованием радикала IO - (R7)-(R8), остается доминирующим. Даже при  $\chi(O)=1\%$  концентрация колебательно-возбуждённых молекул  $I_2(v)$  более чем на порядок меньше IO. Немонотонность распределения концентрации молекулярного йода по длине зоны смешения при  $z \leq 1$  см объясняется характером установления статического давления в струе за инжектором.

Энерговыделение в рабочей смеси за счёт реакции тушения (R10) пропорционально концентрации атомов О в возбуждённом потоке. Это приводит к тому, что температура в расчётной зоне реакции снижается с 550 К до 400 К при понижении содержания атомов О с 16% до 1% - см. Рис. 3.7. Отметим, что в эксперименте [209] в рабочей зоне регистрировалась температура потока около 500 К. Уменьшение  $\chi(O)$  приводит к снижению абсолютного значения коэффициента поглощения, а его максимум сдвигается вдоль оси трубки по направлению потока. Сравнение проведённых расчётов и данных эксперимента (на Рис. 3.7) свидетельствует о том, что приведённая в работе [209] оценка концентрации атомарного кислорода, поступающего в зону смешения из разряда в пределах 10 - 16 % является адекватной, что также подтверждается данными работы [194] для сходных с [209] параметров горения разряда. Таким образом, полученное с учётом неопределённости концентрации атомов кислорода в зоне смешения значение константы скорости реакции (R10) составляет  $k_{(R10)}^{est} = (3.5 - 5.6) \times 10^{-12} \text{ см}^3/\text{с}$ .

Стоит отметить, что полученная оценка для  $k_{(R10)}^{est}$  лежит существенно ниже экспериментальных данных по  $k_{(R10)}$ , полученных с помощью кинетического моделирования в фотолизных экспериментах [135], [136]. Так, в работе [136] в диапазоне температур 295 - 360 К была получена температурная зависимость  $k_{(R10)}(T) = 6.5 \times 10^{-11} \times (T/300)^{1.76}$ . Тогда для рассматриваемых в данной работе условий эксперимента [209] ( $T \approx 500$  К) значение  $k_{(R10)}$  составит  $1.6 \times 10^{-11} \text{ см}^3/\text{с}$ . В работе [135] было получено значение  $k_{(R10)} = 1.2 \times 10^{-11} \text{ см}^3/\text{с}$  при 300 К. В то же время полученная оценка  $k_{(R10)}^{est}$  оказывается выше значения, полученного в эксперименте [220] -  $1 \times 10^{-12} \text{ см}^3/\text{с}$ . Однако, как показало проведённое моделирование, значения  $k_{(R10)}$ , восстановленные из экспериментов [135], [136], [220], не позволяют описать распределение КУ и температурный режим в рассматриваемых условиях [209]. Следует отметить, что условия фотолизных экспериментов [135], [136], [220] различны как по давлению, так и по газовому составу. Так, в работах [220] и [136] атомы кислорода получали при фотолизе  $N_2O$  в смесях с  $CF_3I$  ( $P \approx 10$  Тор) и  $I_2$  ( $P \approx 60$  Тор) соответственно. В работе [135] атомарный кислород нарабатывался при фотолизе озона в смеси с молекулярным йодом при давлении около 17 Тор. В случае последнего может оказаться важным то обстоятельство, что колебательно-

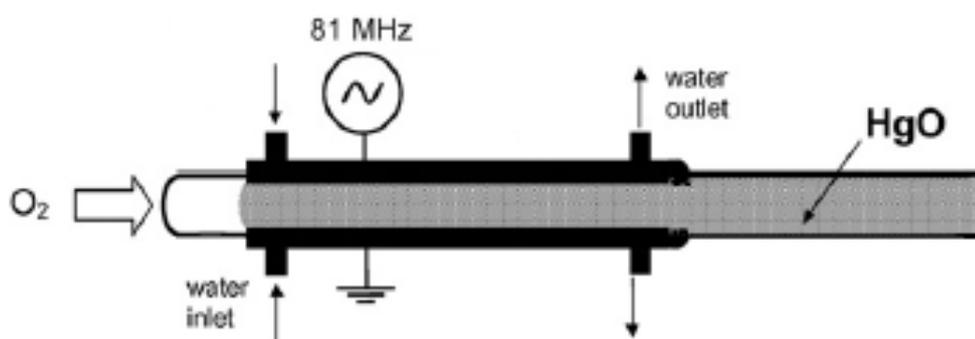
возбуждённый озон эффективно участвует в тушении молекулы синглетного кислорода  $O_2(a^1\Delta_g)$ , что было показано в работах [91], [111], [114]. Аналогичный эффект возможен и в случае [135], что требует дополнительных исследований.

Однако, оценка  $k^{est}_{(R10)}$  оказывается близкой к значениям  $3.5 \times 10^{-12}$  см<sup>3</sup>/с и  $8 \times 10^{-12}$  см<sup>3</sup>/с полученным из сопоставления расчётов КУ с экспериментальными данными в КИЛ с ЭР ГСК, полученными в работах [102] и [131], в которых расчёты проводились в квазидвумерной постановке на модели Blaze II.

В последующих расчётах для константы скорости реакции (R10) использовалось полученное в данной работе значение -  $(3.5 - 5.6) \times 10^{-12}$  см<sup>3</sup>/с.

### 3.3 Оптимизация параметров модельного КИЛ с ЭР ГСК на основе ВЧ-разряда

В данном разделе проводились расчёты и оптимизация модельной системы дозвукового КИЛ с ЭР ГСК со спутной инъекцией молекулярного йода с гелием в возбуждённый кислородный поток для условий электроразрядной системы генерации  $O_2(^1\Delta)$ , описанной в работе [98]. Для наработки молекул  $O_2(^1\Delta)$  в работе [98] использовался ГСК разработанный в отделе микроэлектроники НИИЯФ МГУ, изображённый на Рис. 3.8. С использованием этого ЭР ГСК на основе поперечного ВЧ разряда высокой частоты (81 МГц) в работе [98] были получены рекордные результаты по наработке СК в чистом кислороде (подробнее см. Главу 1).

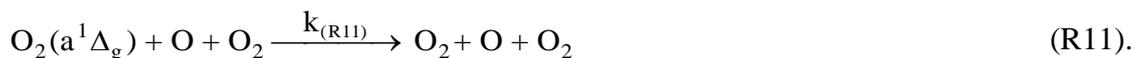


**Рисунок 3.8** Схематичное изображение генератора СК на основе ВЧ-разряда<sup>7</sup> из работы [98].

В рассматриваемом ГСК наработка молекул  $O_2(a^1\Delta_g)$  происходила в поперечном ВЧ-разряде, который зажигался, в прокачиваемом через охлаждаемую водой кварцевую трубку

<sup>7</sup> Установка отдела микроэлектроники НИИЯФ МГУ

газовом потоке чистого кислорода либо в смеси  $O_2/Ar$ . Давление кислорода в потоке составляло  $P_{O_2}=7 - 15$  Тор, газ прокачивался через трубку с постоянной скоростью  $v_f=6.3$  м/с, вкладываемая в разряд мощность  $W$  варьировалась в пределах от 25 до 450 Дж/ммоль при частоте разряда 13.56 и 81 МГц. Принципиально, что для удаления атомов O, стенки трубки в ячейке разряда и в послесвечении покрывались HgO, что позволило существенно увеличить выход СК за счёт снижения частоты тушения СК в трёхтельной реакции (R11), см Табл. 3.1:



Максимальный выход СК из ЭР ГСК с покрытием стенок трубки оксидом ртути при условиях  $P_{O_2}=10$  Тор,  $v=81$  МГц и  $W=350$  Дж/ммоль составил порядка  $Y=16\%$ . В работе [42] были проведены модельные расчёты поперечного ВЧ-разряда и его послесвечения в потоке кислорода с целью выяснения оптимальных условий получения СК на выходе из такой разрядной системы. Сравнение результатов моделирования [42] с данными экспериментов [97] показало хорошее совпадение по выходу синглетного кислорода, значение которого составило 16 - 18 % в условиях рабочих параметров ВЧ ЭР ГСК. Кроме того, в этих расчётах были получены данные о концентрации атомарного кислорода в возбуждённом потоке -  $\chi(O) \approx 0.1 - 0.2\%$ , т.к. в случае обработки стенок камеры HgO её прямые измерения затруднены.

Полученные в этих работах характеристики возбуждённого потока использовались в настоящей работе в качестве входных параметров задачи об оптимизации газотранспортной системы смешения КИЛ с ВЧ ЭР ГСК. Модельная система спутной инжекции потоков выбиралась аналогичной той, что изображена на Рис. 3.1. Радиус трубки смешения составлял  $R = 8$  мм, радиус инжектора йодсодержащего газа  $R_0 = 0.8$  мм. Давление и расход потока кислорода варьировались.

Как было показано выше, температурный режим в системе смешения является критическим фактором, влияющим на инверсию в рабочей среде КИЛ. Поэтому поступление в зону смешения разогретого в разряде кислородного потока (до температур порядка 500 - 600 К в зависимости от вкладываемой мощности) недопустимо. Чтобы снизить температуру рабочей смеси ЭР КИЛ на выходе из разрядного промежутка устанавливаются теплообменники с жидкостным охлаждением стенок [207]<sup>8</sup>. Помимо этого, в зону смешения несущего кислородного потока с йодсодержащим газом подаётся охлаждённый поток азота ( $T \sim 80$  К) для разбавления смеси, а также дополнительного

<sup>8</sup> Стоит отметить, что при таком способе возможны потери  $O_2(^1\Delta)$  на стенках теплообменника.

охлаждения и выноса тепла из рабочей зоны КИЛ [123]. Затем полученная смесь поступает сверхзвуковую часть КИЛ, где адиабатически охлаждается до рабочих температур около 110 - 140 К.

Как обсуждалось в Главе 1, замена молекулярного йода на атомарный может существенно повысить эффективность работы КИЛ с ЭР ГСК за счёт снижения расхода СК на диссоциацию  $I_2$ . Также это способствует снижению энерговыделения за счёт диссоциации молекулярного йода в реакциях с остаточным О. Возможным методом является предварительная диссоциация молекулярного йода вне рабочей зоны ЭР КИЛ [121] (см. Главу 1). Кроме того, молекулярный йод имеет низкое давление насыщенных паров [31], что делает неудобным использование  $I_2$  в качестве донора атомов йода, из-за трудности контролирования концентрации молекул  $I_2$ . Предварительная диссоциация йодсодержащего газа ( $I_2$ ,  $CF_3I$ ,  $CH_3I$ ) может осуществляться, например, в дополнительном электрическом разряде [121], [128]–[130], [221]. При этом диссоциация йода в разряде в смеси с добавками  $O_2$  может обеспечить практически полную диссоциацию молекул  $I_2$ , однако требует последующего удаления атомов О из йодсодержащего потока.

Таким образом, в данной работе оптимизация модельной системы смешения КИЛ (Рис. 3.1) с ВЧ ЭР ГСК (Рис. 3.8) проводилась параметрически с учётом вариации температуры несущего потока и степени предварительной диссоциации  $I_2$  вне рабочей зоны КИЛ. Температура несущего кислородного потока на входе в камеру смешения (Рис. 3.1) варьировалась в пределах  $240 \div 140$  К, при этом в расчётах температура стенок трубки смешения полагалась равной температуре несущего газа  $T_w = T_{O_2}$ . При таких температурах пороговое содержание СК для существования инверсии на переходе атома йода составляет  $Y_{th} \approx 11 \div 4\%$  соответственно (Рис. 1.4(b)). Кроме того, в степень предварительной диссоциации потока инжектируемого йода на срезе инжектора задавалась параметром -  $D(I_2)$ , значение которого варьировалось в пределах 0 - 100%. В расчётах расход йодсодержащего газа ( $I_2:He$ ) через инжектор полагался равным -  $Q_{inj} = Q_{O_2}/4$ , на основании данных работ [209], при этом содержание йода варьировалось. Оптимизация системы смешения проводилась путём вариации расхода потока молекулярного йода через инжектор с учётом обозначенных выше параметров.

На Рис. 3.9 приведены результаты расчётов максимума усреднённого по радиусу диффузионного расплывания атомов йода коэффициента усиления смеси в модельной системе КИЛ (Рис. 3.1) с ВЧ ЭР ГСК (Рис. 3.8) при различных значениях параметра:

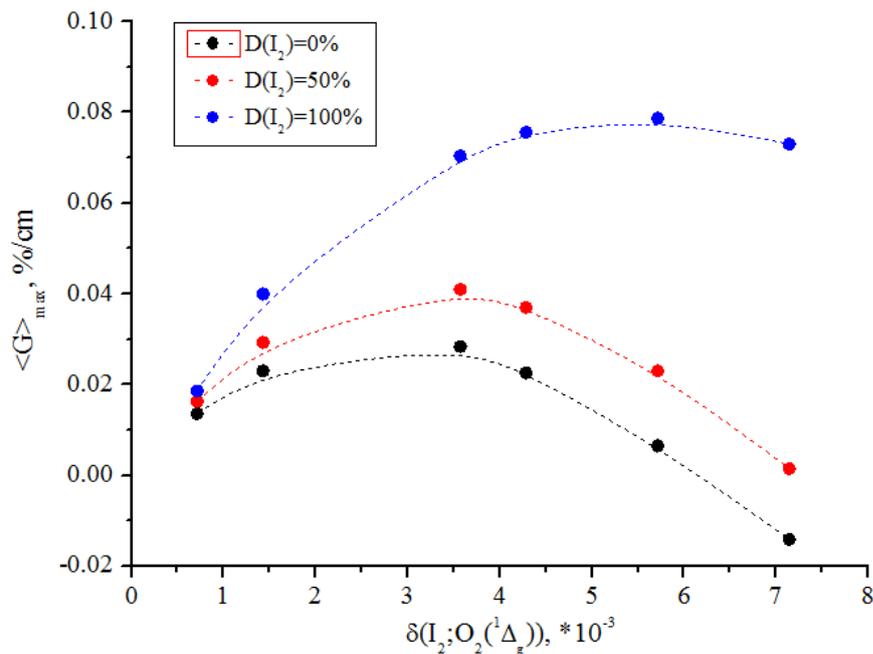
$$\delta(I_2; O_2(1\Delta_g)) = \frac{Q(I_2)}{Q(O_2(1\Delta_g))} \quad (2.1),$$

где  $Q(I_2) = \chi(I_2) \cdot Q_{inj}$  - расход  $I_2$  через инжектор,  $\chi(I_2)$  - доля молекулярного йода в потоке  $I_2/He$ ,  $Q(O_2(^1\Delta_g)) = Q_{O_2} \cdot Y$  - расход СК через трубку камеры смешения. Параметр  $\delta$  означает соотношение молекулярного йода и молекул СК в рабочем потоке КИЛ.

Из Рис. 3.9 видно, что расчётная система КИЛ с ЭР ГСК с заданными параметрами ВЧ-разряда имеет оптимум коэффициента усиления, который в случае предварительно недиссоциированного потока йода ( $D(I_2)=0$ ) достигается при  $\delta=3.6 \times 10^{-3}$  ( $Q(I_2)=0.42$  мкмоль/с) -  $\langle G \rangle_{max}=0.028\%/cm$ . Существование оптимума КУ по  $\delta$  в рабочей смеси КИЛ объясняется тем, что  $G$  является функцией концентрации йода и температуры газа при заданном выходе СК:

$$G \sim [I] \times \left( \frac{Y}{1-Y} \cdot \exp(401.4/T) - \frac{1}{2} \right) \quad (2.2),$$

а увеличение концентрации йода в рабочей смеси приводит к существенному росту температуры (за счёт процессов диссоциации  $I_2$  и тушения  $I^*$ ), см. Рис. 3.5.

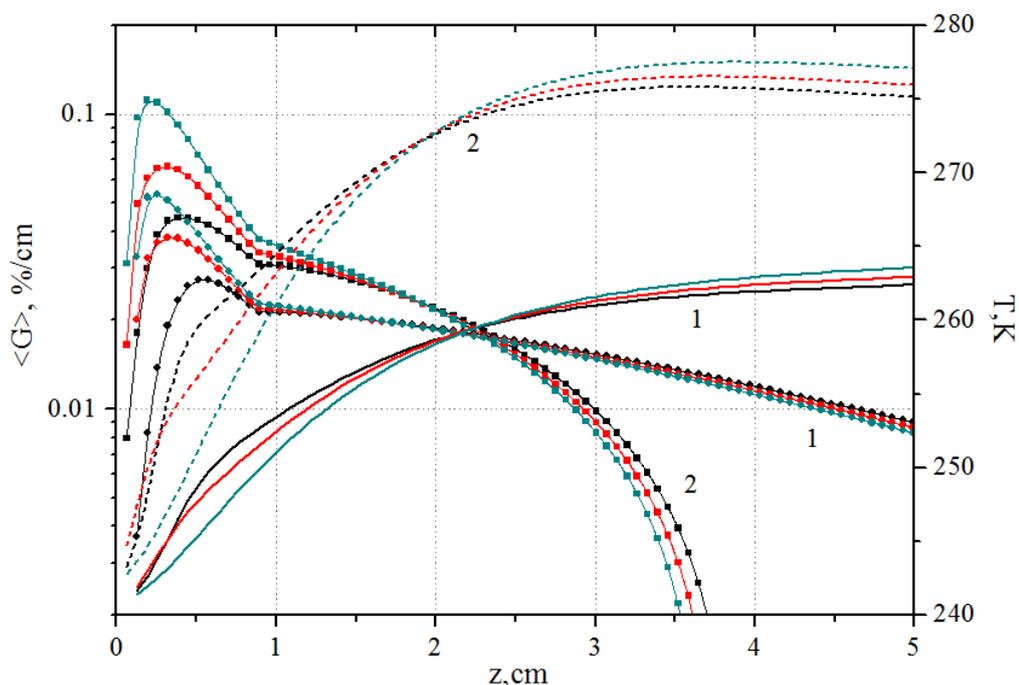


**Рисунок 3.9** Зависимость  $\langle G \rangle_{max}$  от  $\delta(I_2, O_2(^1\Delta_g))$  при различной степени диссоциации инжектируемого потока йода -  $D(I_2)$ .  $P_0=10$  Тор,  $T_0=240$  К,  $Q_{O_2}=0.677$  ммоль/с.

Как видно из Рис. 3.9, при малом расходе йода  $\delta \leq 10^{-3}$  ( $Q(I_2) \approx 0.1$  мкмоль/с) увеличение степени предварительной диссоциации  $I_2$  слабо сказывается на коэффициенте усиления смеси, лишь незначительно увеличивая  $\langle G \rangle_{max}$ . Однако, с ростом расхода  $Q(I_2)$  повышение доли атомов йода в инжектируемой смеси  $I/I_2/He$  (за счёт увеличения  $D(I_2)$ ) существенно увеличивает  $\langle G \rangle_{max}$  рабочей смеси. Так вблизи оптимума  $\langle G \rangle_{max}$  по  $\delta$ , т.е.

при  $\delta=3.6 \times 10^{-3}$ , увеличение  $D(I_2)$  с 0% до 50% и 100% позволяет увеличить КУ почти в 1.5 и 2.8 раза соответственно (Рис. 3.9). Более того, увеличение  $D(I_2)$  существенно расширяет диапазон оптимальных значений  $\delta$  в рабочей смеси КИЛ, при этом сдвигая максимально достижимое значение  $\langle G \rangle$  в сторону больших расходов йода -  $Q(I_2)$ .

На Рис. 3.10 приведены результаты расчётов температуры и усреднённого коэффициента усиления смеси для случаев, когда расход йода через инжектор составлял  $Q(I_2)=0.17$  и  $0.42$  мкмоль/с.

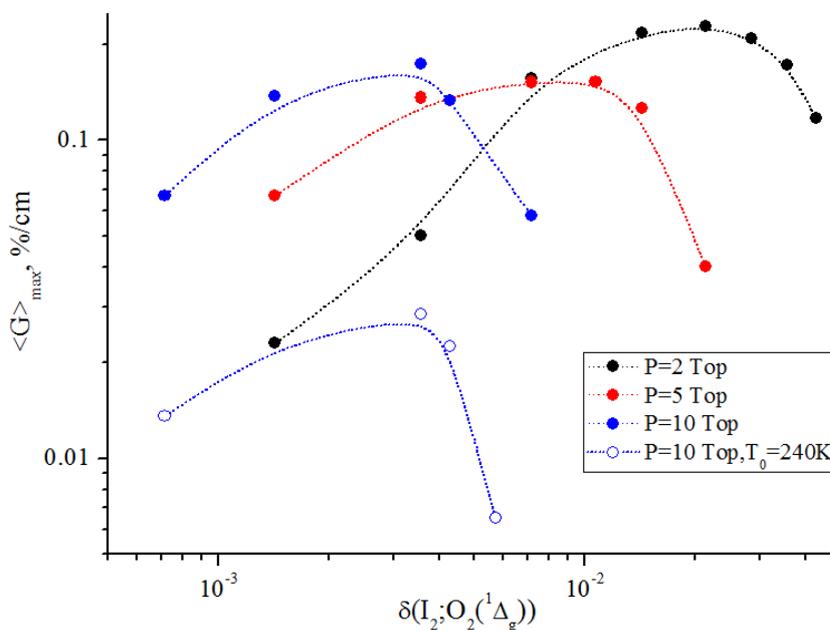


**Рисунок 3.10** Распределение усреднённого коэффициента усиления (символы) и температуры рабочей смеси на оси трубки (линии) по длине модельной зоны смешения КИЛ. Цифрами 1 и 2 обозначены наборы кривых для расчётов с  $Q(I_2)=0.17$  ( $\delta=1.4 \times 10^{-3}$ ) и  $Q(I_2)=0.42$  мкмоль/с ( $\delta=3.6 \times 10^{-3}$ ) соответственно. Чёрным, красным и зелёным цветом на рисунке показаны результаты расчётов в зависимости от степени предварительной диссоциации  $I_2$ :  $D(I_2)=0, 50$  и  $100\%$  - соответственно.  $P_0=10$  Тор,  $T_0=240$  К,  $Q_{O_2}=0.677$  ммоль/с.

Видно, что температура газа постепенно нарастает по длине зоны смешения и увеличивается с ростом расхода йода. Это связано с тем, что основным источником нагрева рабочей смеси являются реакции тушения (R10) и (R11), см. Табл. 3.1. Отметим, что распределение температуры по длине смешения зависит от  $D(I_2)$ . Так, в непосредственной близости к инжектору ( $z \leq 1$  см) температура смеси выше, чем меньше

значение  $D(I_2)$ , а в области  $z \geq 2.5$  см - наоборот. Это объясняется тем, что остаточное содержание атомов О в возбуждённом потоке после разложения  $I_2$  выше для случая с более высокой степенью предварительной диссоциации молекул йода, поэтому энерговыделение в реакциях тушения идёт интенсивнее. Стоит отметить, что увеличение расхода молекулярного йода приводит к тому, что коэффициент  $\langle G \rangle$  быстрее падает по длине трубки смешения (за счёт нарастания температуры смеси), уменьшая эффективную длину зоны усиления, при заданном расходе кислородного потока и одном и том же выходе  $O_2(^1\Delta)$  из ЭР ГСК, Рис. 3.10. Оптимальным для непрерывной работы рассмотренной системы КИЛ с ЭР ГСК с дозвуковым смешением потоков в промоделированном диапазоне параметров является режим -  $\delta_{opt} = (1.4 \div 4.3) \times 10^{-3}$  (при  $Q(I_2) = 0.17 \div 0.5$  мкмоль/с).

Снижение температуры несущего потока кислорода в зоне смешения до 140 К приводит к существенному увеличению КУ (примерно на порядок величины), при этом оптимальное соотношение молекулярного йода и молекул СК в рабочей смеси КИЛ -  $\delta_{opt} \approx 3.5 \times 10^{-3}$ , остается тем же, что и в случае  $T_0=240$  К, что можно увидеть на Рис. 3.11.

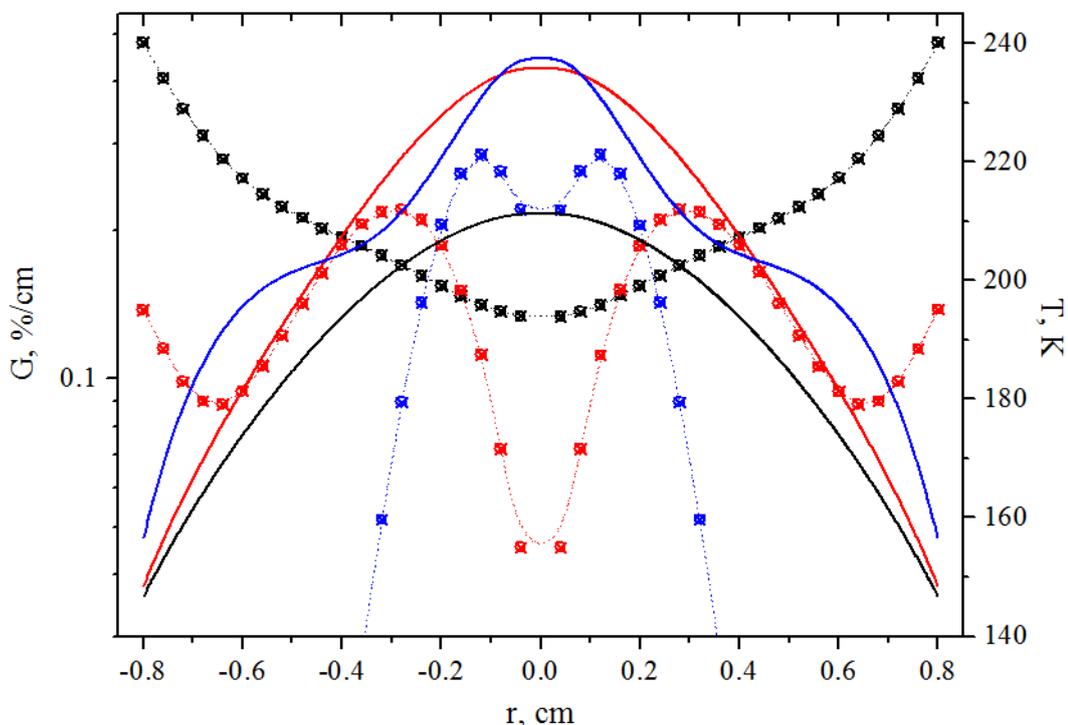


**Рисунок 3.11** Зависимость  $\langle G \rangle_{max}$  от соотношения  $\delta(I_2, O_2(^1\Delta_g))$  в рабочей смеси КИЛ при различном давлении рабочего газа в зоне смешения.  $Q_{O_2}=3.5$  ммоль/с,  $D(I_2) = 0\%$ .

Однако, при понижении давления рабочей смеси оптимум  $\langle G \rangle_{max}$  по  $\delta$  сдвигается в сторону больших  $\delta$ , см. Рис. 3.11. Это обусловлено балансом тепла в зоне смешения, т.к инверсия рабочей смеси является резкой функцией температуры газа - (2.2). Основным источником нагрева является реакция (R10), а при давлении 10 Тор реакции тушения

(R10) и (R11) вносят сравнимый вклад. Охлаждение газа происходит за счёт отвода тепла холодным несущим потоком кислорода и стенкой трубки. Оптимальное соотношение йода и молекул СК в рабочей смеси обратно пропорционально давлению несущего потока и составляет -  $\delta_{opt} \approx 0.043/P_0$ , с учётом рассмотренных параметров модельной системы смешения с ВЧ ЭР ГСК.

На Рис. 3.12 приведены распределения коэффициента усиления и температуры смеси по диаметру трубки смешения, соответствующие различным  $\delta_{opt}$  (см. Рис. 3.11). Представленные на Рис. 3.12 распределения получены в сечениях трубки смешения, в которых усреднённый по диффузионному радиусу КУ принимает максимальное значение, т.е.  $z=z(\langle G \rangle_{max})$ .



**Рисунок 3.12** Распределение КУ (символы) и температуры смеси (линии) по диаметру трубки смешения КИЛ в точках  $z=z(\langle G \rangle_{max})$  при  $\delta=\delta_{opt}$ . Цветом показаны распределения, полученные при давлении рабочего газа  $P_0 = 2$  Тор (чёрный), 5 Тор (красный) и 10 Тор (синий), аналогично Рис. 3.11.  $T_0=140$  К,  $Q_{O_2}=3.5$  ммоль/с.

Очевидно, что при высоком давлении затруднён процесс диффузионного перемешивания потоков. Снижение давления рабочей смеси существенно ускоряет перемешивание. Как видно из Рис. 3.12, лишь в случае  $P_0 = 2$  Тор потоки инжектируемого йодсодержащего газа и возбуждённого кислорода практически полностью перемешаны, при этом КУ имеет радиальный профиль, соответствующий профилю температуры смеси. В остальных

приведённых на Рис. 3.12 случаях ( $P_0 = 5$  и  $10$  Тор) течение имеет струйный характер. При этом на границе инжектируемой струи  $I_2/He$  коэффициент усиления смеси выше, чем на оси, за счёт имеющегося в рассматриваемом сечении  $z=z(\langle G \rangle_{\max})$  радиального градиента доли  $O_2(^1\Delta_g)$  в потоке кислорода -  $\text{grad}Y(r)$  (по направлению от оси к границе струи), а также за счёт установившегося в данном сечении трубки профиля температуры газа.

Отметим, что в случае  $P_0 = 2$  Тор на оси трубки в сечении  $z=z(\langle G \rangle_{\max})$  устанавливается максимум температуры рабочей смеси на уровне  $210$  К, что примерно на  $30$  К ниже, чем в двух других случаях ( $P_0 = 5$  и  $10$  Тор) - см. Рис. 3.12. Это объясняет разницу полученных на Рис. 3.11 значений  $\langle G \rangle_{\max}$  в точках  $\delta_{opt}$  при вариации давления смеси. В случае  $P_0 = 10$  Тор помимо выделения тепла в реакции тушения  $I^*$  атомами  $O$  - (R10), в приосевой области трубки, нагрев рабочей смеси в области несущего потока кислорода обеспечивается процессом тушения СК в трёхтельной реакции (R11), что приводит к формированию характерного профиля температуры, см. Рис. 3.12.

### 3.4 Выводы

Проведён анализ кинетических процессов в зоне смешения КИЛ с ЭР ГСК в смеси  $I_2/He-O_2/O_2(^1\Delta_g)/O$  на основе двумерной (в  $(r,z)$ -геометрии) газодинамической модели, описывающей транспорт, смешение и детальную химическую кинетику процессов в ЭР КИЛ. Выявлены основные процессы, влияющие на динамику температуры и коэффициента усиления смеси. Показано, что диссоциация  $I_2$  в реакциях с атомами  $O$ , реакция накачки возбуждённого состояния  $I^*(^2P_{1/2})$ , а также тушение  $I^*(^2P_{1/2})$  и  $O_2(^1\Delta_g)$  на атомах  $O$  являются процессами, определяющими температурный режим и коэффициент усиления (КУ).

Сравнение результатов расчётов на разработанной 2D-модели с экспериментальными данными эксперимента [209] показало корректность описания разработанной моделью транспорта и смешения потоков в КИЛ с ЭР ГСК, что дало возможность получить оценку для константы скорости реакции  $I^*(^2P_{1/2})+O \rightarrow I(^2P_{3/2})+O$ , которая составила  $k_{(R10)} = (3.5 - 5.6) \times 10^{-12}$  см<sup>3</sup>/с с учётом неопределённости выхода атомарного кислорода из ЭР ГСК в пределах  $10 - 16\%$ .

Для модельной системы непрерывного дозвукового КИЛ с ЭР ГСК на основе поперечного ВЧ-разряда с рекордным выходом СК [98] найден оптимальный режим по расходу и степени предварительной диссоциации потока йода. В исследованном диапазоне параметров показано, что оптимальное для достижения максимума по КУ соотношение молекулярного йода и молекул СК в рабочем потоке ЭР КИЛ ( $\delta =$

---

$Q(I_2)/Q(O_2(^1\Delta_g))$  имеет зависимость обратно пропорциональную давлению потока. При давлении 10 Тор и выходе СК из разряда 18 % [98] оптимум составляет -  $\delta_{opt} = (1.4 \div 4.3) \times 10^{-3}$ . Показано, что увеличение степени предварительной диссоциации йода вне зоны смешения позволяет сдвинуть значение  $\delta_{opt}$  в сторону больших расходов йода, увеличив КУ до трёх раз.

Основные результаты Главы 3 опубликованы в работах [1]-[3], [14], [16]-[18].

## Глава 4

### Исследование кинетических процессов с участием $O_2(a^1\Delta_g)$ в $H_2-O_2-O_2(a^1\Delta_g)$ смесях при низких температурах

#### 4.1 Введение

Несмотря на многолетнюю историю изучения физико-химических процессов с участием СК в водород-кислородных смесях, описание как самих кинетических механизмов, так и определение констант скоростей реакций вызывают до сих пор разногласия [6], [178], [179], [183], [188], [192], [222]–[226]. Особое внимание в этих исследованиях уделяется изучению реакций с участием молекул синглетного кислорода  $O_2(a^1\Delta_g)$  и водородсодержащих радикалов (H,  $HO_x$ ,...). Реакции с этими радикалами оказываются важными для анализа процессов в атмосферной химии, а также для целей плазменно-стимулированного горения (ПСГ).

Сложности в описании кинетики синглетного кислорода и нечетного водорода ( $H + NO_2$ ) связаны с тем, что протекание реакций зачастую идет через образование колебательно- и электронно-возбужденных состояний молекулы  $NO_2$  [227]. Поэтому механизмы релаксации и трансформации энергии в системе ( $O_2(a^1\Delta_g) - H_2 - H - NO_2$ ) требуют детального анализа и изучения. Подобные исследования проводились в системе ( $O_2(a^1\Delta_g) - O - O_3$ ), где при интерпретации экспериментальных результатов необходимо было учитывать электронное и колебательное возбуждение озона [29], [111], [112].

В данной главе проведён анализ существующих в настоящее время данных по кинетике процессов в системе ( $O_2(a^1\Delta_g) - H_2 - H - NO_2$ ), а также исследован диапазон изменения величин констант скоростей этих реакций, известных к моменту написания

работы. На основе проведенного анализа в данной главе выполнено моделирование экспериментов, в которых при низких температурах: 1) исследовалось тушение молекул  $O_2(a^1\Delta_g)$  в бедной смеси  $H_2 - O_2$  [193], 2) изучалось воздействие добавок  $O_2(a^1\Delta_g)$  на динамику различных компонент газовой смеси  $H/H_2 - O_2/O_2(a^1\Delta_g) - He$  [191].

Следует отметить, несмотря на то, что моделирование было проведено для смесей  $H_2 - O_2$ , результаты анализа реакций системы  $(O_2(a^1\Delta_g) - H_2 - H - HO_2)$  также важны для смесей с углеводородами [184], [186], [189].

## 4.2 Анализ кинетических процессов в системе $(O_2(a^1\Delta_g) - H_2 - H - HO_2)$ .

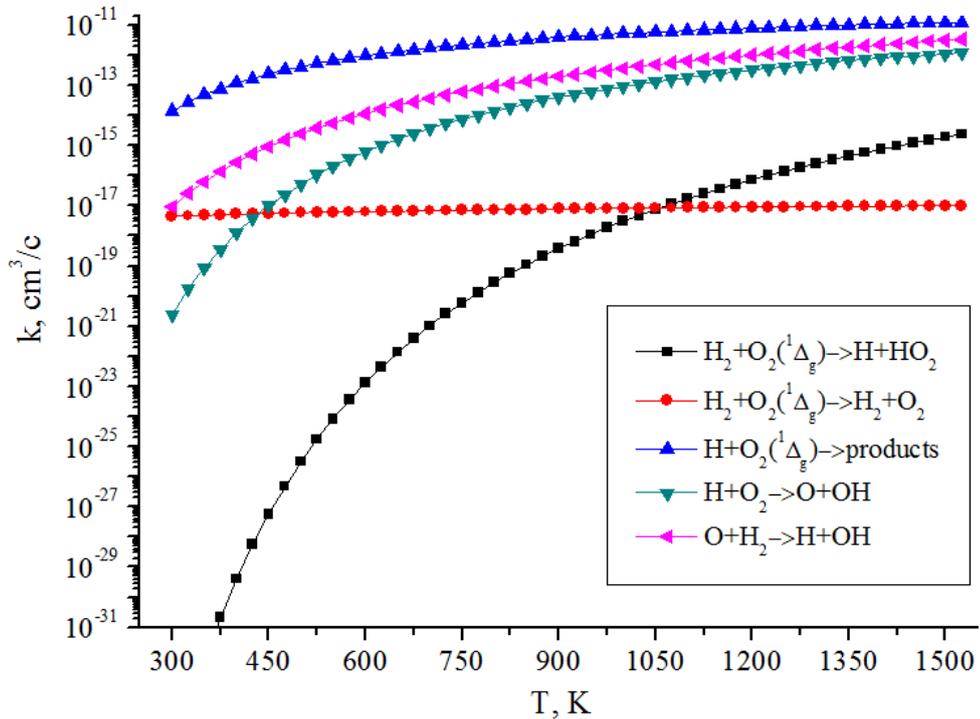
Современные кинетические схемы, предназначенные для описания процессов в среде  $H_2-O_2-O_2(a^1\Delta_g)$  построены следующим образом. В кинетическую схему, верифицированную для описания окисления водорода в смеси с невозбужденным кислородом (см. например Приложение), добавляются основные реакции с участием  $O_2(a^1\Delta_g)$ , влияющие на иницирование и продолжение цепных реакций [6], [183], [188], [222], а также на тушение  $O_2(a^1\Delta_g)$ . В Табл. 4.1 представлены ключевые реакции с участием  $O_2(a^1\Delta_g)$  в системе  $(O_2(a^1\Delta_g) - H_2 - H - HO_2)$ .

**Таблица 4.1** Кинетические процессы в системе  $(O_2(a^1\Delta_g) - H_2 - H - HO_2)$ .

№	Реакция*	Константа скорости, $cm^3/c$	Источник
(R1)	$O_2(^1\Delta) + H_2 \leftrightarrow H + HO_2(^2A'')$	$1.8 \cdot 10^{-16} \cdot T^{1.88} \cdot \exp(-17070/T)$	[190]
(R2)	$O_2(^1\Delta) + H_2 \rightarrow O_2 + H_2$	$2.6 \cdot 10^{-19} \cdot T^{0.5}$	[228]
(R3)	$H + O_2(^1\Delta_g) \rightarrow \text{продукты} \Rightarrow \begin{cases} O + OH - (a) \\ H + O_2 - (b) \end{cases}$	$k_{(R3)} = 6.5 \cdot 10^{-11} \cdot \exp(-2530/T),$ $k_{(R3a)}/k_{(R3)} \approx 0.1 \div 0.2$	[188]
(R4)	$O_2(^1\Delta) + HO_2(^2A'', v_3''=0) \leftrightarrow O_2 + HO_2(^2A', v_3'=1)$	$3.6 \cdot 10^{-14} - 3.3 \cdot 10^{-11}$ $K_{eq} = 3 \cdot \exp(1330/T)$	[191], [223], [226], [229], [230]
(R5)	$HO_2(^2A') + M \rightarrow HO_2(^2A'') + M$	$6 \cdot 10^{-12}$ ( $M=O_2$ ), $2 \cdot 10^{-12}$ ( $M=He$ )	[191], [223], [229]

\* - Здесь  $HO_2(^2A'')$  и  $HO_2(^2A')$  - гидропероксидные радикалы в основном и электронно-возбужденном состояниях соответственно [231]. Диаграмма энергетических уровней для основного и возбужденного состояний молекулы  $HO_2$  схематично представлена на Рис. 4.2.  $K_{eq}$  – константа равновесия реакции (R4).  $T$  – газовая температура.

Обычно при моделировании кинетических процессов в  $H_2-O_2-O_2(a^1\Delta_g)$  смесях, и в частности для описания плазменно-стимулированного воспламенения, ограничиваются лишь таким набором реакций. Температурные зависимости констант скоростей этих процессов в сравнении с константами важнейших цепных рекций приведены на Рис. 4.1.



**Рисунок 4.1** Температурные зависимости некоторых констант скоростей реакций, приведённых в Табл. 4.1.

Основными процессами в  $H_2-O_2$  смесях с участием  $O_2(a^1\Delta_g)$ , в которых происходит ускорение наработки радикалов [6], [183] по сравнению со случаем невозбуждённой  $H_2-O_2$  смеси, являются реакции инициирования



и развития цепи:



Долгое время в кинетических схемах [179], [188], [213] в качестве реакции инициирования вместо реакции (R1) использовался процесс:



Однако, после работ [232]–[234], в которых было показано, что процесс  $H_2+O_2 \rightarrow OH+OH$  не является элементарной реакцией (подробнее см. Прил.), и последующих работ по квантово-механическому расчёту каналов реакции  $H+HO_2 \rightarrow \text{products}$  [235], [236] в том числе каналов с образованием  $O_2(a^1\Delta_g)$ , в реакционных схемах для  $H_2-O_2-O_2(a^1\Delta_g)$  смесей стали использовать реакцию (R1) [6], [183], [222]. Константа скорости реакции (R1) была рассчитана в работе [190] с использованием полученной в *ab initio* расчётах [235] константы скорости обратного процесса (R-1).

Необходимо отметить, что наработка СК в плазме газового разряда всегда сопровождается образованием нечётного кислорода ( $O+O_3$ ) [42], а потому, исходя из температурных зависимостей констант скоростей представленных на Рис. 4.1 реакций следует ожидать, что основным источником радикалов и зарождения цепных реакций в  $H_2-O_2-O_2(a^1\Delta_g)$  смесях с плазменной активацией окислителя будут реакции с участием атомов O:

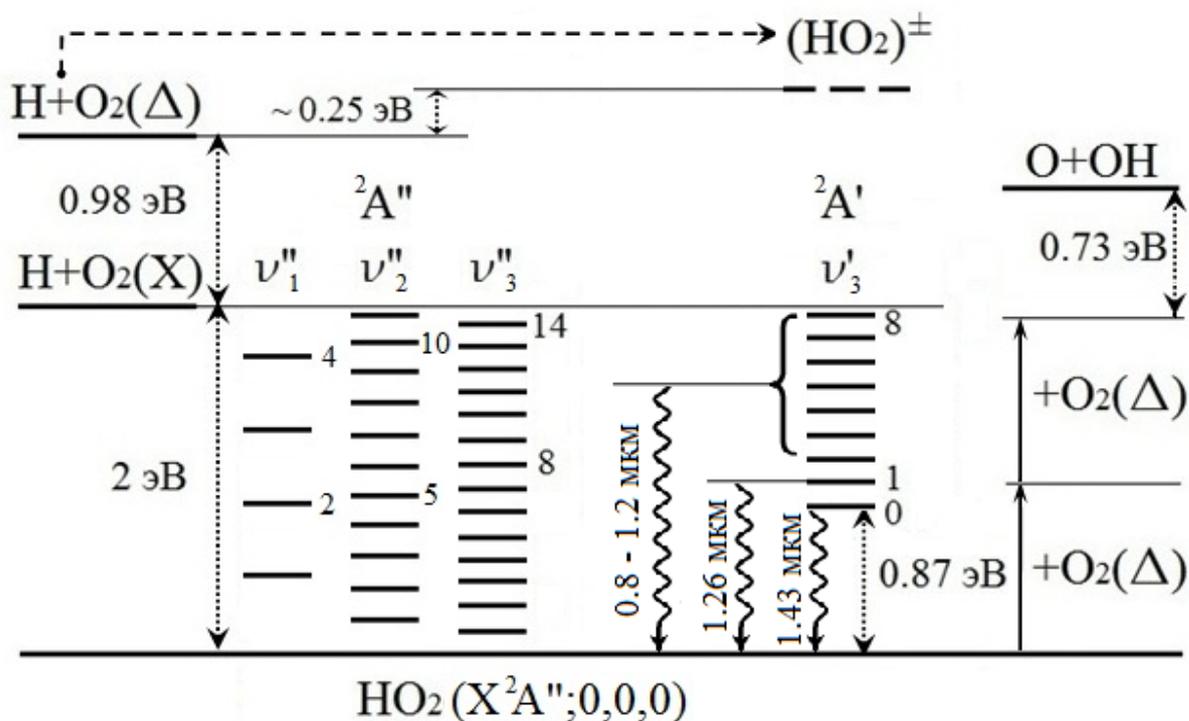


даже в случае принудительного удаления атомарного кислорода в объеме или на поверхности (см. пункт 4.6.b). Поэтому, если горение инициируется в смеси с возбуждённым в электрическом разряде окислителем, реакция (R1) практически не влияет на ускорение воспламенения (подробнее об этом см. пункт 5.4). Поэтому ключевую роль в ускорении развития цепного окисления играет именно процесс (R3a), обладающий более низким порогом активации по сравнению с классической реакцией ветвления цепи [190], [237], [238] (см. Рис. 4.1):



Реакция (R3) происходит в результате столкновения атомарного водорода с молекулой  $O_2(a^1\Delta_g)$  через образование доживущего переходного комплекса  $(HO_2)^\ddagger$  на поверхности потенциальной энергии (ППЭ) состояния ( $^2A'$ ) радикала  $HO_2$ , [190], [231], [237], [238], см. Рис. 4.2. Во входном канале реакции (R3) на ППЭ состояния ( $^2A'$ ) имеется потенциальный барьер, величина которого составляет около 0.25 эВ [237], [238]. Реакция (R3) может иметь несколько выходных каналов [239] - см. Табл. 4.1, однако, представление реакции (R3) в виде двухканальной реакции до сих пор является предметом дискуссий [6], [190]. Дело в том, что четко установленные систематические экспериментальные данные по определению возможных выходных каналов этой реакции и их вероятностей в литературе отсутствуют. По этой причине при интерпретации реакции (R3) возникают разногласия,

как по поводу возможных выходных каналов этой реакции, так и по поводу соотношения вероятностей для этих каналов, в особенности важного для воспламенения канала ветвления (R3a).



**Рисунок 4.2.** Диаграмма энергетических уровней для основного (<sup>2</sup>A'',ν<sub>3</sub>'') и электронно-возбужденного (<sup>2</sup>A',ν<sub>3</sub>') состояний радикала HO<sub>2</sub>. ν<sub>1</sub>, ν<sub>2</sub>, ν<sub>3</sub> – номера колебательных уровней по валентной - (H ↔ OO), изгибной и валентной - (HO ↔ O) модам нормальных колебаний молекулы HO<sub>2</sub> соответственно. (HO<sub>2</sub>)<sup>±</sup> - переходное состояние молекулы HO<sub>2</sub>\*.

Разработанные на данный момент кинетические схемы процессов в H<sub>2</sub>-O<sub>2</sub>-O<sub>2</sub>(a<sup>1</sup>Δ<sub>g</sub>) смесях [6], [183], [188], [222], опираются на полученные в экспериментах [192], [224], [240], [241] данные по суммарной величине константы скорости реакции (R3) - Рис. 4.1. Однако, описание выходных каналов рассматриваемой реакции (R3) существенно отличается:

1). В кинетических схемах [183], [222] учитывается единственный выходной канал реакции (R3) - канал ветвления (R3a). Этот подход был предложен в работе [224] и основывается на предположении отсутствия взаимодействия между ППЭ состояний (<sup>2</sup>A') и (<sup>2</sup>A'') радикала HO<sub>2</sub>.

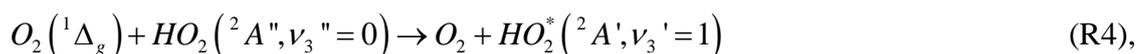
2). В системе реакций [6], [188] учитывается как канал ветвления (R3a), так и канал гипотетического тушения, записываемый в виде (R3b), при этом вероятность канала (R3a) не превышает 10 - 20%. Основанием для такого подхода стали данные измерений

динамики тушения  $O_2(a^1\Delta_g)$  [192], а также концентраций радикалов O, H и OH при температуре 300-423K [191], кинетическое моделирование которых показало низкую вероятность канала (R3a) [188]. Однако, механизм такого тушения в этих работах не обсуждался

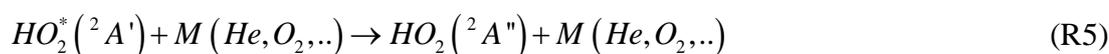
Подробному исследованию реакции (R3), которая является важнейшей для кинетики  $O_2(a^1\Delta_g)$  в топливо-содержащих смесях, посвящена Глава 6 диссертации.

### 4.3 Образование и тушение электронно-колебательно возбужденных молекул $HO_2^*(A',v')$ в $H_2-O_2-O_2(a^1\Delta_g)$ смесях

Анализ литературы показал, что также существенные неопределенности имеются в величине константы скорости процесса квазирезонансной передачи энергии радикалу  $HO_2$  от молекулы СК в реакции (R4), см. Табл. 4.1:



в результате которой образуется радикал  $HO_2^*$  в электронно-колебательно возбуждённом состоянии. Энергетическая схема процесса показана на Рис 4.2. В работах разных авторов [188], [190], [191], [223], [226], [229], [230] значения для константы скорости этой реакции варьируются в пределах 3-х порядков величины (см. Табл. 4.1). Так в экспериментально-теоретической работе [226] при фотолизе озона в присутствии паров воды было обнаружено, что описать динамику концентрации молекул  $O_3$  возможно лишь с учётом высокой константы скорости реакции (R4) в пределах:  $(1.6 - 3.3) \cdot 10^{-11}$  см<sup>3</sup>/с. Однако, в кратком абстракте [229] было представлено гораздо более низкое значение константы скорости этого процесса -  $3.6 \cdot 10^{-14}$  см<sup>3</sup>/с, которое используется в некоторых кинетических схемах (см. например [183]). Этот результат основывается на обработке экспериментальных данных [229] по интенсивности излучения на длине волны 1.43 мкм (это излучение соответствует переходу из электронно-возбужденного состояния в основное  $HO_2^*(^2A', v_3'=0) \rightarrow HO_2(^2A'', v_3''=0)$  - Рис. 4.2). При обработке данных в работе [229] было сделано предположение, что тушение электронно-возбужденного состояния на буферном газе, т.е. реакция:



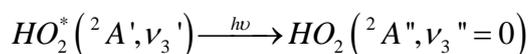
имеет достаточно высокую константу скорости, порядка  $10^{-12} \div 10^{-11}$  см<sup>3</sup>/с. При этом значения варьируются незначительно как для тушения на молекулах, так и для тушения на

бесструктурных частицах (назовем такой подход "быстрым тушением"  $\text{HO}_2^*$ ). В статье [223] со ссылкой на работу [229] были приведены значения констант скоростей тушения электронно-возбужденного состояния  $\text{HO}_2^*$  на различных газах: кислороде, гелии и  $\text{CO}_2$ , равные соответственно  $6 \cdot 10^{-12} \text{ см}^3/\text{с}$ ,  $2.1 \cdot 10^{-12} \text{ см}^3/\text{с}$  и  $2 \cdot 10^{-13} \text{ см}^3/\text{с}$  (Табл. 4.1). Однако, до сих пор данные прямых измерений константы тушения электронно-возбужденного состояния  $\text{HO}_2^*$  в реакции (R5) в литературе отсутствуют. В абстракте [229] дана лишь косвенная ссылка на частное сообщение. Сделанные в [229] предположения представляются не совсем корректными. Во-первых, столь низкое (порядка  $10^{-14} \text{ см}^3/\text{с}$ ) значение константы скорости реакции (R4) не соответствует константам квазирезонансной передачи энергии, полученных в других сходных системах (например, кислород-йод, см. Главу 3). Во-вторых, тушение электронно-возбужденного состояния на буферном газе представляется завышенным. Оценка величины константы скорости  $k_{(R5)}$  с использованием данных по радиационному времени жизни рассматриваемого возбужденного состояния [231] ( $\sim 1 \text{ мс}$ ) показывает, что в условиях эксперимента [229], это значение составляет порядка  $10^{-14} \text{ см}^3/\text{с}$  - такое значение константы скорости тушения  $\text{HO}_2^*$  вполне разумно для тушения трехатомной молекулы.

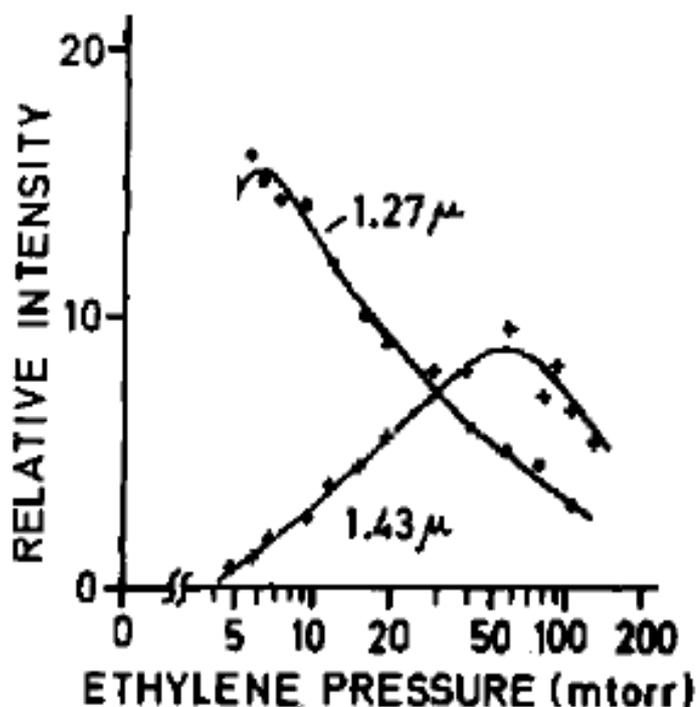
Несмотря на это, и следуя рекомендации [229], в кинетических схемах [183], [188], [191], [222], [230] процесс (R4) рассматривается в рамках приближения быстрого (либо мгновенного) тушения электронно-возбужденного состояния  $\text{HO}_2^*$ . Такой подход существенно упрощает кинетические схемы реакций в системе ( $\text{O}_2(a^1\Delta_g) - \text{H}_2 - \text{H} - \text{HO}_2$ ) (фактически ограничивая систему реакций процессами (R1) - (R5) из Табл. 4.1), но корректность его до сих пор не подтверждена.

Интересно отметить, что в кинетических схемах многих работ [188], [191], [230] используется высокое значение константы передачи (R4) (в пределах  $1.67 \cdot 10^{-12} - 3.3 \cdot 10^{-11} \text{ см}^3/\text{с}$ ) наряду с большой константой тушения в реакции (R5) – около  $6 \cdot 10^{-12} \text{ см}^3/\text{с}$ . Но такое соотношение констант противоречит данным [229], полученным в предположении медленной передачи энергии в реакции (R4).

Очевидно, что вопрос величины константы скорости тушения  $\text{HO}_2^*$  в реакции (R5) является существенным для перераспределения энергии в системе ( $\text{O}_2(a^1\Delta_g) - \text{H}_2 - \text{H} - \text{HO}_2$ ). В работах [225], [242], [243] изучалось излучение электронно-колебательных переходов молекулы  $\text{HO}_2$  (см. Рис. 4.2):



В работе [243] было показано, что при увеличении парциального давления релаксанта ( $C_2H_4$ ,  $H_2O$ ) в смеси, наблюдается исчезновение из спектра линий, соответствующих переходам с уровней выше первого -  $HO_2^*(^2A', v_3' \geq 2)$ , т.е. электронно-колебательных полос. При этом соотношение интенсивностей линий  $(v_3'=1) \rightarrow (v_3''=0)$  и  $(v_3'=0) \rightarrow (v_3''=0)$  ведет себя, как показано на Рис. 4.3. Интенсивность линии  $(v_3'=1) \rightarrow (v_3''=0)$  (населенность которого квазирезонансно накачивается молекулами СК в реакции (R4)) спадает с повышением давления, в то время как линия  $(v_3'=0) \rightarrow (v_3''=0)$  сначала нарастает, затем после определённого значения давления релаксанта обе линии спадают. Однако, соотношение между ними остается постоянным.

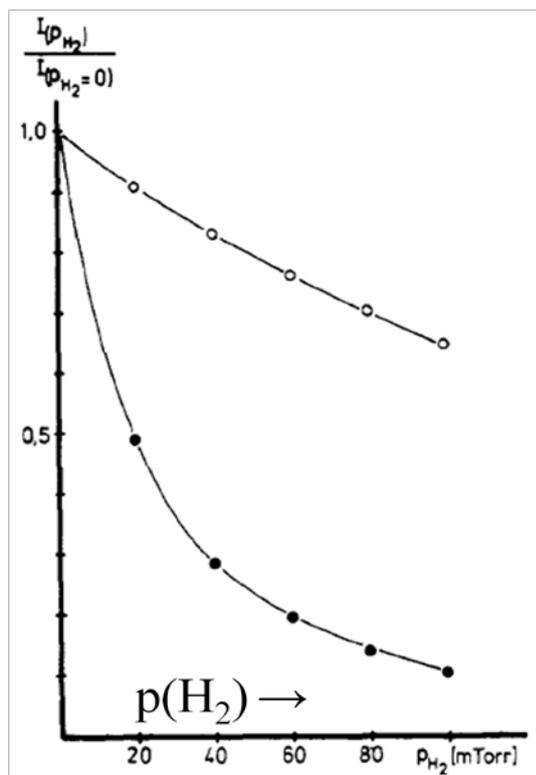


**Рисунок 4.3** Относительная интенсивность линий переходов  $HO_2^*(^2A', v_3'=1) \rightarrow HO_2(^2A'', v_3''=0)$  - 1.27 мкм, и  $HO_2^*(^2A', v_3'=0) \rightarrow HO_2(^2A'', v_3''=0)$  - 1.43 мкм (см. Рис. 4.2) в зависимости от давления этилена в смеси [243].

Этот факт свидетельствует о том, что скорость V-T релаксации на  $C_2H_4$ ,  $H_2O$  превышает скорость тушения электронного состояния  $HO_2^*(^2A', v_3'=0)$ . Аналогичное поведение можно ожидать и для релаксации энергии состояний  $HO_2^*(^2A', v_3')$  на более простых молекулах -  $H_2$  и  $O_2$ .

Интересно отметить, что авторы работы [225] привели данные измерений интенсивностей линий переходов  $HO_2^*(^2A', v_3'=3) \rightarrow HO_2^*(^2A'', v_3''=0)$  на длине волны 1128

нм и линии свечения  $O_2(b^1\Sigma_g)$  на длине волны 762 нм в зависимости от концентрации водорода в смеси - см. Рис. 4.4.



**Рисунок 4.4** Относительная интенсивность линии перехода  $HO_2^*(^2A', v_3'=3) \rightarrow HO_2^*(^2A'', v_3''=0)$  - открытые символы, и свечения  $O_2(b^1\Sigma_g)$  на длине волны 762 нм - закрытые символы (см. Рис. 4.2) в зависимости от давления водорода в смеси [225].

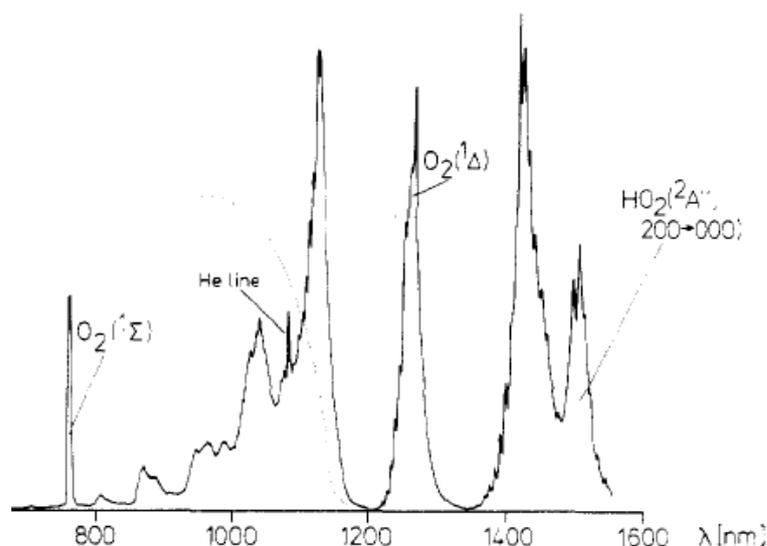
Эти данные позволяют оценить константу скорости дезактивации состояния  $HO_2^*$  на молекулах  $H_2$  и рассматривать эту константу как оценку константы скорости V-T релаксации на водороде при температуре 300 К. При этом, как сказано выше, константа скорости тушения электронного состояния не должна превышать этой величины. Из измерений следует, что константа скорости дезактивации электронно-возбуждённых состояний  $HO_2^*(^2A', v_3')$  на молекулах водорода примерно в 4 раза меньше константы скорости тушения  $O_2(b^1\Sigma_g)$  на  $H_2$ , значение которой при температуре 300 К составляет  $8.2 \cdot 10^{-13} \text{ см}^3/\text{с}$  [244]. Тогда для константы скорости процесса (R5) получаем оценку сверху -  $k_{(R5)}^{H_2} \approx 2 \cdot 10^{-13} \text{ см}^3/\text{с}$ . Обработка результатов измерений [225] интенсивностей линий переходов  $HO_2^*(^2A', v_3'=3) \rightarrow HO_2^*(^2A'', v_3''=0)$  на длине волны 1128 нм в зависимости от концентрации  $H_2$  и  $O_2$  в смеси также позволяет получить соотношение констант тушения этого состояния молекулами водорода и кислорода:  $k_{(R5)}^{H_2}/k_{(R5)}^{O_2} = 5.3 \cdot P_{O_2}[\text{Тор}] \approx 5.3$ . Откуда может быть получена оценка для  $k_{(R5)}^{O_2} \approx 3.6 \cdot 10^{-14} \text{ см}^3/\text{с}$ .

Отметим, что оценка константы скорости V-T релаксации  $\text{HO}_2(^2A'', v_3''=1) \rightarrow \text{HO}_2(^2A'', v_3''=0)$  на кислороде на основе SSH-теории составляет  $k_{(1 \rightarrow 0)}^{\text{VT}} = 7.6 \cdot 10^{-14} \text{ см}^3/\text{с}$  при температуре 300 К [227], что лишь немногим выше полученной нами оценки для  $k_{(R5)}^{\text{O}_2}$ . На основе приведенных выше данных в настоящей работе мы предполагаем, что константа скорости тушения электронного состояния  $\text{HO}_2^*$  не превышает значения константы скорости V-T релаксации:  $k_{(R5)} \leq k_{(1 \rightarrow 0)}^{\text{VT}}$ . Такой подход будем в дальнейшем называть приближением «медленного» тушения  $\text{HO}_2^*$ . Если выполнено обратное, т.е.  $k_{(R5)} > k_{(1 \rightarrow 0)}^{\text{VT}}$ , то такое приближение будем называть приближением «быстрого» тушения  $\text{HO}_2^*$ .

#### 4.4 Учёт процессов с участием молекул $\text{HO}_2^*(A')$ при описании кинетики $\text{H}_2\text{-O}_2\text{-O}_2(a^1\Delta_g)$ смесей.

Наряду с определением константы скорости тушения радикала  $\text{HO}_2^*$ , необходимо рассмотреть возможные процессы с его участием, а также проанализировать значения констант скоростей этих процессов. На необходимость учета процессов с участием  $\text{HO}_2^*$  указывает ряд экспериментальных фактов.

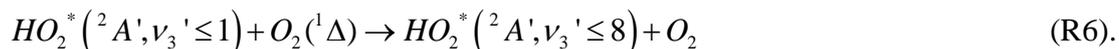
Так в работе [225] в различных водородо-содержащих смесях в присутствии СК исследовалось интенсивное свечение радикала  $\text{HO}_2^*$  на длинах волн 0.8-1.6 мкм, соответствующее переходам молекулы  $\text{HO}_2^*(^2A', v_3') \rightarrow \text{HO}_2(^2A'', v_3'')$ , где  $\Delta v_3 = v_3' - v_3'' \leq 6$  (Рис. 4.2), спектр излучения которого представлен на Рис. 4.5.



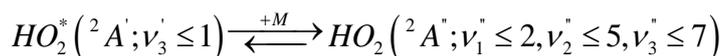
**Рисунок 4.5** Исследуемый в работе [225] спектр излучения, соответствующий переходам молекулы  $\text{HO}_2^*(^2A', v_3') \rightarrow \text{HO}_2(^2A'', v_3'')$ , где  $\Delta v_3 = v_3' - v_3'' \leq 6$  (см. Рис. 4.2).

Исследования [225] показали, что при изменении концентрации  $O_2(^1\Delta_g)$  интенсивность излучения на длинах волн 1.27 мкм и 1.43 мкм, соответствующая переходам  $HO_2^*(^2A', v_3'=1) \rightarrow HO_2(^2A'', v_3''=0)$  и  $HO_2^*(^2A', v_3'=0) \rightarrow HO_2(^2A'', v_3''=0)$ , имеет первый порядок по концентрации синглетного кислорода. В то время как интенсивность излучения на переходах, соответствующая высоким колебательно-возбужденным состояниям  $HO_2^*(^2A', v_3' \geq 2)$  (длины волн 0.8-1.2 мкм) имело второй порядок по концентрации  $O_2(^1\Delta_g)$ .

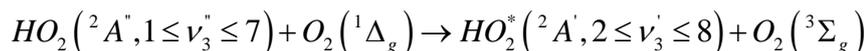
Для объяснения полученного результата авторами [225] были рассмотрены различные механизмы образования высоко-возбужденных колебательных уровней электронного состояния  $HO_2^*(^2A', v_3' \geq 2)$ . Первой стадией этих механизмов является процесс (R4) - образование  $HO_2^*(^2A', v_3' \leq 1)$ . На второй - происходит "накачка" электронно-колебательно возбуждённых состояний  $HO_2^*$ :



Однако, по принципу Франка - Кондона вероятность передачи энергии состояниям  $HO_2^*(^2A', v_3' \leq 8)$  от  $O_2(^1\Delta_g)$  в прямом столкновении довольно мала, так как  $\Delta v_3 = v_3' - v_3'' \geq 6$ . Поэтому в работе [225] был предложен другой механизм - постадийной передачи возбуждения, на второй стадии которого происходит индуцированное столкновениями преобразование электронного возбуждения состояния  $HO_2^*$  в колебательные степени свободы молекулы  $HO_2$  в основном состоянии (см. Рис. 4.2):



Эти колебательные моды обмениваются энергией между собой (межмодовый обмен), а также опустошаются в процессе V-T релаксации энергии. На третьей стадии происходит накачка более высоких колебательных уровней  $HO_2^*(^2A', v_3' \geq 2)$  в реакции СК с основным, но колебательно-возбуждённым состоянием  $HO_2$ :

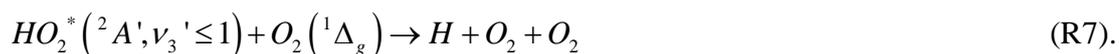


Следует отметить, что такой механизм предполагает сильную связь электронных дублетных состояний  $^2A'$  и  $^2A''$  при низких энергиях колебательного возбуждения молекулы  $HO_2$  - подробнее об этом см. пункт 6.3.

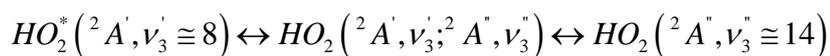
Исходя из представленных механизмов реакции (R6), константа скорости этого процесса может быть сопоставима со значением константы скорости процесса (R4). Очевидно, что важность учёта подобных возбуждённых состояний  $HO_2^*(^2A', v_3' \geq 2)$  будет

особенно проявляться при описании  $H_2-O_2-O_2(^1\Delta_g)$  смесей при низких температурах и давлениях (например, в условиях верхней атмосферы), где скорости V-T релаксации сравнительно малы.

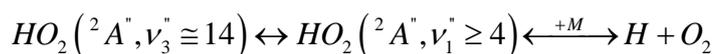
Помимо реакции образования высоко возбужденных колебательных состояний молекулы  $HO_2^*(^2A', v_3' \leq 8)$ , также возможен их распад с образованием атомарного водорода, т.е. следуя (R6), можно написать:



Такой процесс был впервые предложен в работе [223] для объяснения увеличения концентрации атомарного водорода при добавлении СК в водород-кислородную смесь при температуре 300 К по сравнению со случаем отсутствия СК (подробнее см. пункт 4.7). Энергетически процесс (R7) разрешён [191], [225] (см. Рис. 4.2). Однако, необходимо выяснить механизм этого процесса. В данной работе было предположено, что в условиях эксперимента [223] этот процесс имеет несколько стадий. Начальная стадия – образование состояний  $HO_2^*(^2A', v_3' \leq 8)$ , в реакции (R6). Затем, так как ППЭ состояний  $HO_2^*(^2A', v_3')$  и  $HO_2(^2A'', v_3'')$  лежат очень близко друг к другу при высоких  $v_3$  (вырождены по выходному каналу  $O + OH$ ) [231], то за счёт эффекта Реннера – Теллера [239] может происходить быстрая конверсия этих состояний (подробнее см. пункт 6.3). В этом случае образуется смешанное состояние молекулы  $HO_2(^2A', v_3'; ^2A'', v_3'')$  [191], которое включает в себя группу высоковозбуждённых колебательных уровней как электронно-возбуждённого радикала  $HO_2^*(^2A', v_3')$ , так и электронно-невозбуждённого  $HO_2(^2A'', v_3'')$ :



Образуемые в результате этого высокие колебательные уровни основного состояния  $HO_2(^2A'', v_3'')$  путем межмодового обмена (за характерное время порядка  $10^{-12}$  с [227]) передают энергию возбуждения в состояния  $HO_2(^2A'', v_1'' \geq 4)$ , которое может диссоциировать с образованием H и  $O_2$  (см. Рис. 4.2):



В работах [191], [223] была определена величина константы скорости процесса (R7) при 300 К, которая в предположении "быстрого тушения" состояния  $HO_2^*$  составила  $1.66 \cdot 10^{-10}$  см<sup>3</sup>/с. Это значение оказалось примерно в 5 раз выше самой высокой оценки константы скорости реакции (R4) -  $3.3 \cdot 10^{-11}$  см<sup>3</sup>/с [226], в которой передача энергии происходит квазирезонантным образом. Учитывая описанный выше стадийный механизм

реакции (R7) и полагая, что константы скорости процессов (R6) и (R4) сопоставимы, можно получить более адекватную оценку значению константы скорости реакции (R7).

Разброс значений для константы скорости передачи энергии в реакции (R4), полученный в работе [226], составляет -  $1.67 \cdot 10^{-11}$  -  $3.3 \cdot 10^{-11}$  см<sup>3</sup>/с. Тогда в предположении диссоциации состояния  $\text{HO}_2^* (^2A', \nu_3 \approx 8)$  и без учёта ангармонизма колебательного спектра для  $k_{(R7)}$  можно написать:

$$k_{(R7)} \geq k_{(R4)}^{\min} \cdot \exp \left( - \frac{E\{H + O_2\} - E\{O_2(^1\Delta_g)\} - E\{HO_2^*(^2A', \nu_3 = 0)\}}{k_b \cdot T} \right) \quad (4.1),$$

$$k_{(R7)} \leq k_{(R4)}^{\max} \cdot \exp \left( - \frac{E\{H + O_2\} - E\{O_2(^1\Delta_g)\} - E\{HO_2^*(^2A', \nu_3 = 1)\}}{k_b \cdot T} \right) \quad (4.2),$$

где  $E\{\dots\}$  в (4.1) и (4.2) – энергии соответствующих состояний, представленных на Рис. 4.2, в электронвольтах ( $E\{HO_2^*(^2A', \nu_3 = 1)\} - E\{HO_2^*(^2A', \nu_3 = 0)\} \approx 0.11$  эВ [225]). Таким образом, диапазон оценки константы скорости реакции (R7) составляет:

$$5 \cdot 10^{-14} \leq k_{(R7)} \leq 6 \cdot 10^{-12} \left[ \text{см}^3 / \text{с} \right] \quad (4.3).$$

Как видно из (4.3), полученная оценка константы скорости реакции (R7) примерно на 3 порядка величины меньше рекомендованного в работе [223] значения. Следует отметить, что в приближении «быстрого» тушения  $\text{HO}_2^*$  последующие реакции с участием радикала  $\text{HO}_2^*$  (например, реакции (R-4), (R6), (R7)) практически никак не могут повлиять на перераспределение энергии в системе ( $\text{O}_2(^1\Delta_g)$  -  $\text{H}_2$  -  $\text{H}$  -  $\text{HO}_2$ ), и запасённая в  $\text{O}_2(^1\Delta_g)$  энергия в основном идёт на нагрев газа.

#### 4.5 Система реакций для описания процессов в $\text{H}_2$ - $\text{O}_2$ - $\text{O}_2(^1\Delta_g)$ смесях

С учётом проведённого анализа кинетических процессов в пунктах 4.2 - 4.4 схема реакций, рассматриваемых в данной работе для описания  $\text{H}_2$ - $\text{O}_2$ - $\text{O}_2(^1\Delta_g)$  смесей, была существенно модифицирована, что можно увидеть из Табл. 4.2.

Таблица 4.2 Модифицированная схема кинетических процессов в  $\text{H}_2\text{-O}_2\text{-O}_2(^1\Delta_g)$  смесях.

№	Реакция	Константа скорости*, $\text{см}^3/\text{с}$	Источник
Кинетические процессы в системе $\text{O}_2(^1\Delta_g) - \text{H}_2 - \text{H} - \text{HO}_2$			
(R1)	$\text{O}_2(^1\Delta) + \text{H}_2 \leftrightarrow \text{H} + \text{HO}_2(\text{A}'')$	$1.8 \cdot 10^{-16} \cdot T^{1.88} \cdot \exp(-17070/T)$	[190]
(R2)	$\text{O}_2(^1\Delta) + \text{H}_2 \rightarrow \text{O}_2 + \text{H}_2$	$2.6 \cdot 10^{-19} \cdot T^{0.5}$	[228]
(R3)	$\text{H} + \text{O}_2(^1\Delta_g) \rightarrow \text{продукты} \Rightarrow \begin{cases} \text{O} + \text{OH} - (a) \\ \text{H} + \text{O}_2 - (b) \end{cases}$	$k_{(R3)} = 6.5 \cdot 10^{-11} \cdot \exp(-2530/T),$ $k_{(R3a)}/k_{(R3)} \approx 0.1 \div 0.2$	[188]
(R4)	$\text{O}_2(^1\Delta) + \text{HO}_2(^2\text{A}'', v_3''=0) \leftrightarrow \text{O}_2 + \text{HO}_2(^2\text{A}', v_3'=1)$	$3.6 \cdot 10^{-14} - 3.3 \cdot 10^{-11}$ $K_{\text{eq}} = 3 \cdot \exp(1330/T)$	[191], [223], [226], [229], [230]
(R5)	$\text{HO}_2(^2\text{A}') + \text{M} \rightarrow \text{HO}_2(^2\text{A}'') + \text{M}$	$6 \cdot 10^{-12}$ (M=O <sub>2</sub> ), $2 \cdot 10^{-12}$ (M=He) приближение $k_{(R5)} > k_{(R8)}$	[191], [223], [229]
		$2 \cdot 10^{-13}$ (M = H <sub>2</sub> ), $3 \cdot 10^{-14}$ (M = O <sub>2</sub> ) приближение $k_{(R5)} \leq k_{(R8)}$	**
(R6)	$\text{HO}_2(^2\text{A}', v_3' \leq 1) + \text{O}_2(^1\Delta) \rightarrow \text{HO}_2(^2\text{A}', v_3' \leq 8) + \text{O}_2$	$(0.5 - 1.0) \cdot 10^{-11}$ приближение $k_{(R5)} \leq k_{(R8)}$	**
(R7)	$\text{HO}_2(^2\text{A}', v_3' \leq 1) + \text{O}_2(^1\Delta) \rightarrow \text{H} + \text{O}_2 + \text{O}_2$	$1.66 \cdot 10^{-10}$ приближение $k_{(R5)} > k_{(R8)}$	[191], [223]
		$(1.0 - 3.0) \cdot 10^{-12}$ приближение $k_{(R5)} \leq k_{(R8)}$	**
(R8)	$\text{HO}_2(^2\text{A}', v_3' \geq 1) + \text{M} \rightarrow \text{HO}_2(^2\text{A}', v_3' = 0) + \text{M}$	$2.1 \cdot 10^{-13} \exp(-11.60 \cdot T^{-1/3}), \text{M} = \text{O}_2$	**
		$1.5 \cdot 10^{-12} \exp(-11.85 \cdot T^{-1/3}), \text{M} = \text{H}_2$	**
		$6.2 \cdot 10^{-11} \exp(-12.37 \cdot T^{-1/3}), \text{M} = \text{H}_2\text{O}$	[227]
(R9)	$\text{HO}_2(^2\text{A}', v_3' \leq 1) + \text{M} \rightarrow \text{H} + \text{O}_2(^1\Delta) + \text{M}$	$2.66 \cdot 10^{-6} \cdot T^{-0.85} \cdot \exp(-24800/T),$ M = O <sub>2</sub>	**
(R10)	$\text{HO}_2(^2\text{A}') + \text{O} \rightarrow \text{OH} + \text{O}_2$	$3.0 \cdot 10^{-11}$	**

№	Реакция	Константа скорости*, см <sup>3</sup> /с	Источник
(R11)	$\text{HO}_2^*(^2\text{A}') + \text{H} \rightarrow \text{OH} + \text{OH}$	$1.18 \cdot 10^{-10}$	**
(R12)	$\text{HO}_2^*(^2\text{A}') + \text{H} \rightarrow \text{O} + \text{H}_2\text{O}$	$5.0 \cdot 10^{-11}$	**

Кинетические процессы в системе  $\text{O}_2\text{-O}_2(^1\Delta_g)\text{-O-O}_3$ 

(R13)	$\text{O}_2(^1\Delta_g) + \text{O}_2 \leftrightarrow \text{O}_2 + \text{O}_2$	$2.2 \cdot 10^{-18}$ -	[42]
(R14)	$\text{O}_2(^1\Delta_g) + \text{O}_3 \leftrightarrow \text{O}_2 + \text{O}_2 + \text{O}$	$5.2 \cdot 10^{-11} \cdot \exp(-2840/T)$ -	[42]
(R15)	$\text{O} + \text{O}_2(^1\Delta_g) + \text{M} \leftrightarrow \text{O} + \text{O}_2 + \text{M}$	$1.0 \cdot 10^{-32}$ -	[42]
(R16)	$\text{O} + \text{O} + \text{M} \leftrightarrow \text{O}_2(^1\Delta_g) + \text{M}$	$3.8 \cdot 10^{-31} \cdot T^{-1} \cdot \exp(-170/T)$ -	[42]

\* Константы обратных реакций рассчитывались согласно принципу детального равновесия.  $K_{\text{eq}}$  – константа равновесия реакции (R4). T – газовая температура.

\*\* Данная работа.

К обычно учитываемым реакциям (R1) - (R5) в системе ( $\text{O}_2(a^1\Delta_g)$  -  $\text{H}_2$  -  $\text{H}$  -  $\text{HO}_2$ ) были добавлены процессы с участием электронно-колебательно возбуждённых радикалов  $\text{HO}_2^*(^2\text{A}', v_3')$  - (R6), (R7), процессы V-T релаксации состояний  $\text{HO}_2^*(^2\text{A}', v_3' \geq 1)$  на молекулах кислорода, водорода и воды. Кроме того, для полноты кинетической схемы были учтены процессы термического распада  $\text{HO}_2^*(^2\text{A}', v_3')$  - (R9), а также быстрые реакции с атомами O и H - (R10) и (R11) соответственно, константы которых были взяты аналогичными реакциям без возбуждения  $\text{HO}_2$  (см. Прил.), но без учёта порогов этих реакций. Кроме того, в кинетическую схему процессов для описания  $\text{H}_2\text{-O}_2\text{-O}_2(^1\Delta_g)$  смесей были включены ключевые процессы в системе  $\text{O}_2\text{-O}_2(^1\Delta_g)\text{-O-O}_3$  из работы [42] (см. Табл. 4.2).

Очевидно, что любая система реакций полученная либо эвристически, либо на основе обработки конкретных экспериментальных данных, либо из квантово-механических расчётов констант скоростей должна быть верифицирована и протестирована на имеющемся в литературе экспериментальном материале. Проведённый в предыдущих пунктах анализ кинетических процессов в системе ( $\text{O}_2(a^1\Delta_g)$  -  $\text{H}_2$  -  $\text{H}$  -  $\text{HO}_2$ ) свидетельствует о необходимости корректного учёта процессов с участием электронно-

возбуждённых радикалов  $\text{HO}_2^*$  (в Табл. 4.2 помечены серым цветом) при описании  $\text{H}_2\text{-O}_2\text{-O}_2(^1\Delta_g)$  смесей. В данной главе на экспериментальных данных работ [193] и [191] (пункт 4.6 и 4.7 соответственно) будет проведено детальное исследование системы процессов из Табл. 4.2. с учётом приближения «быстрого» и «медленного» тушения  $\text{HO}_2^*$ .

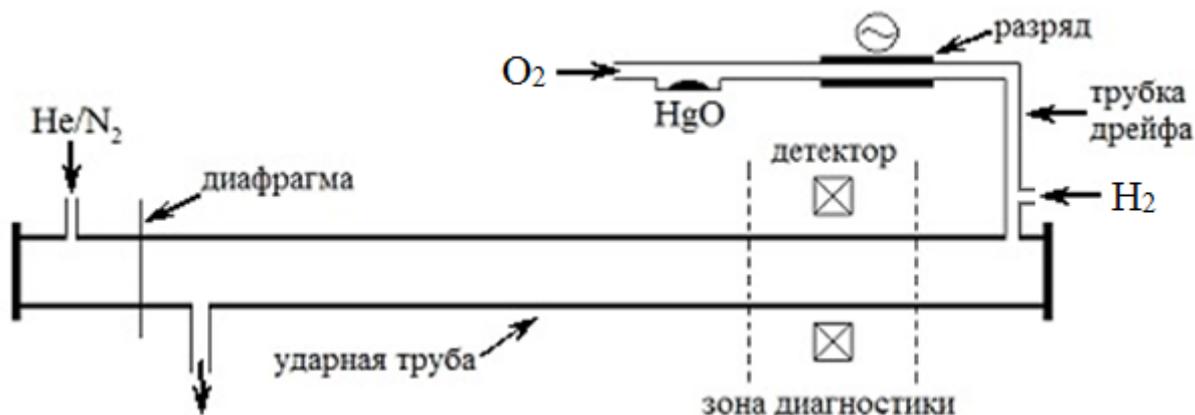
#### **4.6 Моделирование тушения $\text{O}_2(^1\Delta_g)$ в бедной $\text{H}_2\text{-O}_2$ смеси при температуре 300 К**

Одной из немногочисленных экспериментальных работ по изучению кинетических процессов с участием синглетного кислорода в кислород-водородной смеси в широком диапазоне температур и давлений, является эксперимент по тушению СК в бедной  $\text{H}_2\text{-O}_2$  смеси [193]. В этом эксперименте в диапазоне температур 300-1020 К по величине снижения интенсивности сигнала димольного излучения молекул СК определялась эффективная константа скорости гибели СК в присутствии  $\text{H}_2$ . Полученная температурная зависимость эффективной константы тушения СК на  $\text{H}_2$  составила  $(2.16 \pm 1.66) \cdot 10^{-13} \cdot \exp(-2600/T)$   $\text{см}^3/\text{с}$ , что оказалось существенно выше известных данных по константе скорости тушения СК на молекулах водорода (R2) - см. Табл. 4.2.

Ранее моделирование экспериментальных условий [193] проводилось в работах [188], [245] при повышенных температурах выше 500 К. Так, в работе [245] подчёркивалось, что полученная в [193] сильная температурная зависимость константы скорости тушения СК, связана с химическими процессами, происходящими в  $\text{H}_2\text{-O}_2$  смеси в рассматриваемых условиях. В работе [188] было показано, что динамика тушения СК обусловлена процессами с участием радикалов Н и  $\text{HO}_2$  - (R3) и (R4) соответственно. Однако, к недостаткам предыдущих исследований эксперимента [193] следует отнести некорректный учёт остаточных долей нечётного кислорода в смеси. Кроме того, в работах [188], [245] анализ и моделирование кинетики  $\text{H}_2\text{-O}_2\text{-O}_2(^1\Delta_g)$  смеси проводился лишь в приближении быстрого тушения  $\text{HO}_2^*$  и без учёта рассмотренных в пунктах 4.3 - 4.4 процессов с участием  $\text{HO}_2^*$ . Также были оставлены без внимания данные эксперимента, полученные при температуре 300 К, которые могли бы оказаться важными с точки зрения определения констант скоростей процессов (R6) и (R7).

##### ***4.6а Описание эксперимента и детали численного анализа.***

Упрощенная схема рассматриваемого эксперимента [193] представлена на рисунке 2. Синглетный кислород  $\text{O}_2(^1\Delta_g)$  в [193] нарабатывался в СВЧ разряде в потоке кислорода при давлении 6 Тор и мощности 100 Вт в кварцевой трубке, радиусом 0.5 см.



**Рисунок 4.6** Схема рассматриваемого эксперимента [193].

Доля синглетного кислорода достигала значения  $[O_2(a^1\Delta_g)]/[O_2]_0 \leq 5\%$ . Для удаления атомов  $O(^3P)$  в возбуждённом потоке из разряда применялось гетерогенное покрытие стенок дрейфовой трубки оксидом ртути  $HgO$ . Длина дрейфовой трубки составляла порядка 50 см. Затем к потоку кислорода подмешивали  $H_2$ . Доля водорода в смеси варьировалась от 0.5 до 3%. Далее смешанный поток газов попадал в ударную трубу, диаметром 5 см и длиной 6.3 м (длина секции высокого давления составляла 1.3 м). Диагностическая часть находилась на расстоянии 4 метров от диафрагмы. Скорость тушения  $O_2(a^1\Delta_g)$  в присутствии  $H_2$  измерялась по падению интенсивности димольного свечения (на длине волны 634 нм). Более детальное описание экспериментальной установки приведено в работе [246]. Сначала измерения проводились в холодном потоке газа при температуре 300 К в режиме проточного реактора, затем тушение СК изучалось за фронтом ударной волны, бегущей навстречу потоку возбужденного  $O_2$ , в диапазоне температур 500 - 1020 К. В качестве толкающего газа использовался гелий и азот. Скорость УВ измерялась датчиками, расположенными в нескольких сечениях трубы, для нахождения температуры за фронтом УВ.

Экспериментальное исследование реакций с участием СК часто осложнено тем, что генерация СК (разряд, фотолиз озона) сопровождается наработкой нечётного кислорода (атомов  $O$  и озона  $O_3$ ), который активно реагирует с водородом. Присутствие нечётного кислорода в смеси даже в малых концентрациях (например, в случае его принудительного удаления) затрудняет создание условий, при которых тот или иной процесс (R1) - (R7) проявляется в чистом виде. В рассматриваемом эксперименте [193] авторы использовали распространённую методику удаления атомов  $O$  в возбуждённом потоке кислорода из разряда, осажая пары ртути вдоль транспорта возбуждённого потока в направлении ударной трубы (Рис. 4.6). Образовавшийся в разряде атомарный кислород связывался на

поверхности трубки оксидом ртути (HgO). Концентрация атомов O контролировалась в эксперименте [193] при помощи подмешивания NO в послесвечении разряда, и при этом характерного зеленого свечения возбуждённых молекул  $\text{NO}_2^*$  при титровании возбуждённого потока кислорода визуально не наблюдалось. Однако, как показано в работе [42], даже тщательно контролируемое покрытие стенок трубки оксидом ртути в разряде и его послесвечении не гарантирует полного удаления атомов и не исключает присутствия небольших остаточных концентраций атомарного кислорода. В Главе 5 будет показано, что при гетерогенном способе удаления атомов O, остаточные концентрации нечётного кислорода, смешиваясь с топливом, могут существенно влиять на длину индукции смеси, что необходимо учитывать при анализе экспериментальных данных. Кроме того, работа [247] свидетельствует, что подмешивание NO и отсутствие характерного свечения  $\text{NO}_2^*$  в потоке возбуждённого кислорода не может служить достаточным основанием для предположения о полном отсутствии остаточных долей атомарного кислорода.

В связи с указанными выше неопределенностями в используемых константах скоростей, а также входных параметрах моделирования (т.е. остаточной доли нечётного кислорода), необходимо проанализировать:

- 1). остаточную долю нечётного кислорода в потоке газа из разряда и в области ударной трубы, её влияние на интерпретацию полученных экспериментальных данных;
- 2). чувствительность, измеряемых в эксперименте характеристик, к вариации констант скоростей процессов с участием СК и радикалов  $\text{HO}_2$  и  $\text{HO}_2^*$  из Табл. 4.2 с учётом имеющихся неопределённостей их значений;
- 3). корректность предложенной в пункте 4.5 кинетической модели процессов в  $\text{H}_2\text{-O}_2\text{-O}_2(^1\Delta_g)$  смесях на данных эксперимента в рассматриваемых условиях.

В данной работе для расчётов рассматриваемых экспериментальных условий *при температуре 300 K* были использованы следующие модели: 1) двумерная (r,z) модель СВЧ разряда, 2) двумерная (r,z) газодинамическая и 3) нульмерная кинетическая модели, которые были подробно описаны в Главе 2.

Модель СВЧ разряда была использована в данной работе для оценки значений долей основных компонент возбуждённого потока кислорода ( $\text{O}_2(^3\Sigma_g)$ ,  $\text{O}_2(^1\Delta_g)$ ,  $\text{O}_2(^1\Sigma_g)$ , O,  $\text{O}_3$ ) и температуры газа на выходе факела СВЧ разряда. Двумерная газодинамическая модель с учётом химических реакций в послесвечении разряда в кислороде из работы [42] и потерь тепла на стенках дрейфовой трубки использовалась для моделирования транспорта возбуждённого кислородного потока вдоль трубки дрейфа (Рис. 4.6) и анализа остаточной

концентрации нечётного кислорода (см. пункт 4.6 б). В качестве начальных данных для расчёта транспорта возбуждённого кислорода задавались усреднённые по радиусу трубки значения долей основных компонент возбуждённого потока ( $O_2(^3\Sigma_g)$ ,  $O_2(^1\Delta_g)$ ,  $O_2(^1\Sigma_g)$ , O,  $O_3$ ) и температуры газа на выходе факела СВЧ разряда. При этом вероятность гетерогенной гибели атомов O и возбуждённых молекул  $O_2(b^1\Sigma_g)$  и  $O_2(a^1\Delta_g)$  на покрытой оксидом ртути стенке, следуя работе [42], полагалась равной:  $\gamma(O)=1$ ,  $\gamma(O_2(b^1\Sigma_g))=0.1$  и  $\gamma(O_2(a^1\Delta_g))=3\cdot 10^{-4}$  соответственно.

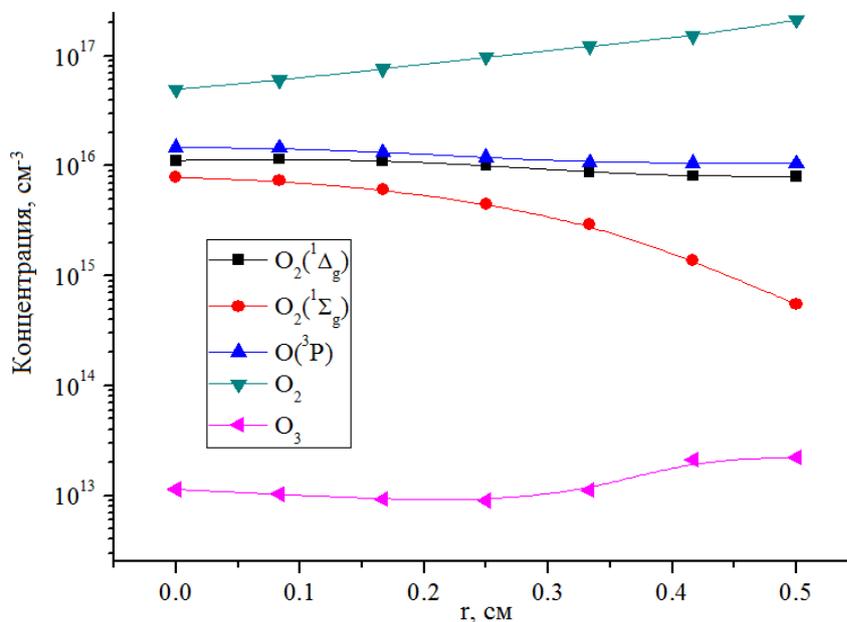
Нульмерная кинетическая модель была использована для анализа тушения синглетного кислорода в потоке  $H_2-O_2-O_2(a^1\Delta_g)$  смеси при температуре 300 К. В качестве входных данных для расчётов с использованием нульмерной кинетической модели задавались усреднённые по радиусу трубки значения концентраций основных компонент возбуждённого потока газа и температуры смеси, полученные на выходе двумерной газодинамической модели. Полная схема химических реакций, которая использовалась в расчётах  $H_2-O_2-O_2(a^1\Delta_g)$  смеси при моделировании эксперимента [193], сочетает в себе схему процессов для  $H_2-O_2$  смеси (см. Главу 2) и реакции из Табл. 4.2. Итоговая схема кинетических процессов учитывает 12 компонент:  $H_2$ ,  $O_2$ , H, O, OH,  $H_2O$ ,  $HO_2$ ,  $H_2O_2$ ,  $O_3$ ,  $O_2(a^1\Delta_g)$ ,  $NO_2^*$ ,  $NO_2^*(v)$ .

#### ***4.6b Определение доли остаточного атомарного кислорода в возбуждённом потоке из разряда.***

В работе [245] авторы также указывают на неопределённость остаточной концентрации O в эксперименте [193], поэтому расчёты динамики компонент смеси за ударной волной были проведены с учётом присутствия атомарного кислорода в смеси (при этом доля атомов кислорода полагалась равной полученной на выходе из разряда -  $10^{-3}$ ) и без учёта атомов O. Позднее в работе [188], исходя из интенсивности видимого глазом свечения  $NO_2^*$ , была приведена оценка остаточной концентрации атомарного кислорода, попадающего в эксперименте [193] в зону диагностики - см. Рис. 4.6, которая не превышала значения -  $3\cdot 10^{-5}$ . Однако, все кинетические расчёты в работе [188] были проведены с остаточной долей атомов O, равной -  $10^{-6}$ . В данной работе для более достоверного определения остаточных долей нечётного кислорода в потоке были проведены расчёты СВЧ разряда, в котором нарабатывался  $O_2(^1\Delta_g)$ , а также расчёты транспорта возбуждённого потока из разряда в направлении ударной трубы.

В рассматриваемом эксперименте [193] средняя скорость прокачки газа в разряде и дрейфовой трубке составляла примерно 30 м/с. При заданной мощности генератора – 100

Вт, энерговклад в разряде составлял около 110 Дж/ммоль. При рассматриваемых условиях в модели СВЧ разряда было получено, что выход СК составляет около 5-10%. При этом доля нарабатываемого в разряде атомарного кислорода сравнима с долей  $O_2(^1\Delta_g)$ , а их отношение -  $[O]/[O_2(^1\Delta_g)]$  находится в пределах 1 - 1.5 - см. Рис. 4.7.

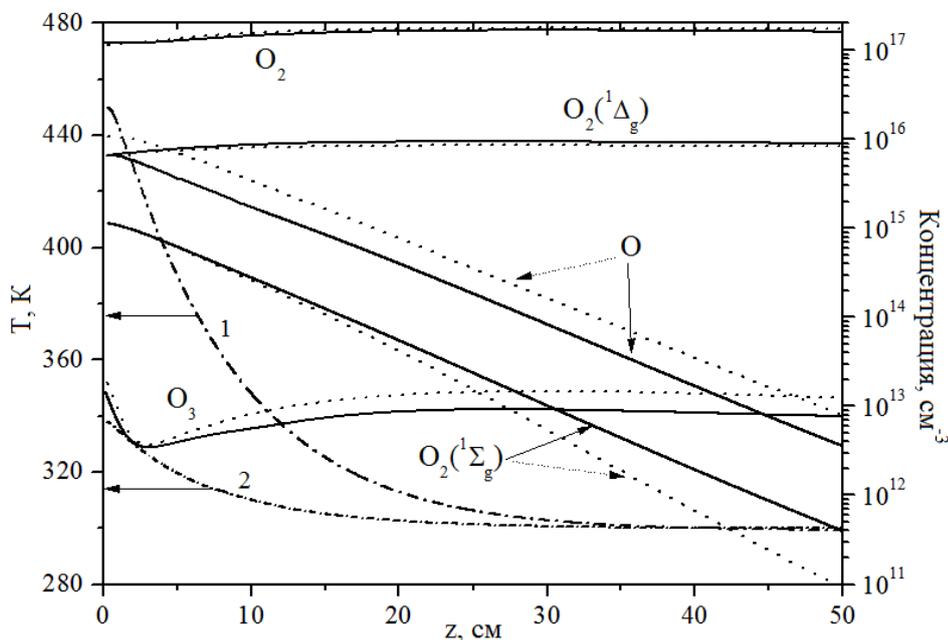


**Рисунок 4.7** Распределение основных компонент -  $O_2$ ,  $O$ ,  $O_3$ ,  $O_2(a^1\Delta_g)$  и  $O_2(b^1\Sigma_g)$  по радиусу трубки разряда в выходном сечении.

Таким образом, исходя из полученных в расчётах разряда данных, начальные доли компонент  $O_2(^1\Delta_g)$ ,  $O$ ,  $O_2(b^1\Sigma_g)$ ,  $O_3$  для моделирования транспорта возбуждённого кислорода по дрейфовой трубке в данной работе полагались равными 0.05, 0.05 - 0.08,  $5 \cdot 10^{-3}$ ,  $1 \cdot 10^{-4}$  соответственно. Температура газа на выходе факела разряда, который распространялся на 5 – 10 см вдоль оси трубки от резонатора, не превышала 450 К.

Результаты расчётов температуры и состава возбуждённого потока вдоль дрейфовой трубки представлены на Рис. 4.8. Учет теплоотвода с поверхности трубки дрейфа окружающим воздухом (без специального обдува) в расчётах транспорта позволил рассчитать температуру внутренней стенки - кривая 2 на Рис. 4.8. Было получено, что температура стенки не превышает 350 К по всей длине трубки. Таким образом, можно заключить, что осаждение оксида ртути на стенки дрейфовой трубки происходит по всей длине трубки вне факела разряда (около 50 см), т.к. из экспериментов [95] известно, что оксид ртути может удерживаться стенками кварцевой трубки вплоть до температуры

около 70 °С. Из Рис. 4.8 видно, что остаточная доля нечётного кислорода в возбуждённом потоке газа после прохождения дрейфовой трубки не превышает значения  $(0.5 - 1.0) \cdot 10^{-4}$ .



**Рисунок 4.8** Распределение температуры и компонент газа -  $O_2$ ,  $O$ ,  $O_3$ ,  $O_2(a^1\Delta_g)$  и  $O_2(b^1\Sigma_g)$  в возбуждённом потоке кислорода по длине дрейфовой трубки. Сплошные линии – результаты расчёта с долей атомов  $O$  в потоке газа на выходе факела разряда равной 0.05, пунктирные линии - результаты расчёта с долей атомов  $O$  равной 0.08. Штрих-пунктирные линии: 1 - температура газа и 2 - температура внутренней стенки трубки.

Отметим, что последующие параметрические расчёты динамики компонент  $H_2$ - $O_2$ - $O_2(a^1\Delta_g)$  смеси и анализ процессов тушения  $O_2(a^1\Delta_g)$  в зоне диагностики установки (см. Рис. 4.6) при температуре 300 К проводились с вариацией остаточной доли нечетного кислорода (обозначаемой далее -  $\chi([O]_0)$ ). Однако, полученная в двумерных расчетах оценка доли нечётного кислорода в пределах -  $\chi([O]_0) = (0.5 - 1.0) \cdot 10^{-4}$  рассматривалась в данной работе в качестве ориентировочного значения, близкого к экспериментальному.

#### 4.6с Анализ процессов тушения $O_2(a^1\Delta_g)$ в условиях эксперимента

Частота тушения СК в смеси  $H_2$ - $O_2$ - $O_2(a^1\Delta_g)$  в эксперименте [193] при температуре 300К измерялась в потоке газа вдоль ударной трубы. Снижение концентрации СК измерялось по сигналу на длине диагностической зоны в 1 метр. При этом диагностическая аппаратура располагалась на расстоянии 50 см от места входа потока

кислорода в ударную трубу - Рис. 4.6. Было получено, что разность измеренных частот тушения СК в случае с добавлением тушителя –  $H_2$  и без него:

$$\Delta \nu_{300K} = \nu_{O_2} - \nu_{O_2} \quad (4.4)$$

прямо пропорциональна концентрации  $H_2$ :

$$\Delta \nu_{300K} = k_{300}^O \cdot [H_2]_0 \quad (4.5)$$

Однако, определённая таким образом константа скорости тушения СК в водород-содержащей смеси, приведённая к начальной концентрации  $H_2$ , составила -  $3.5 \cdot 10^{-17} \text{ см}^3/\text{с}$ , что примерно на порядок выше принятых в литературе значений константы скорости реакции тушения (R2) при 300 К [228], [248].

Как было показано в экспериментальных работах [191], [223], [225], [226], в условиях быстрого образования радикала  $HO_2$  (например, в водород-кислородных смесях) ответственными за тушение СК при низких температурах могут быть процессы с участием  $HO_2$ . В таком случае для соблюдения условия (4.5) необходимо, чтобы на длине диагностической части трубки выполнялось соотношение:

$$[HO_2]_{st} \propto const \cdot [H_2]_0 \quad (4.6).$$

Таким образом, концентрация радикала  $HO_2$  должна принимать стационарное значение на временах протекания потока вдоль диагностической зоны и при этом должна быть прямо пропорциональна начальной концентрации молекулярного водорода. С учётом приведённых размеров установки (Рис. 4.6) и параметров газового потока время выхода концентрации тушителя на стационарное значение не должно превышать 0.5 с, а время в течение которого должно сохраняться стационарное значение концентрации  $HO_2$  должно составлять не менее 1 с.

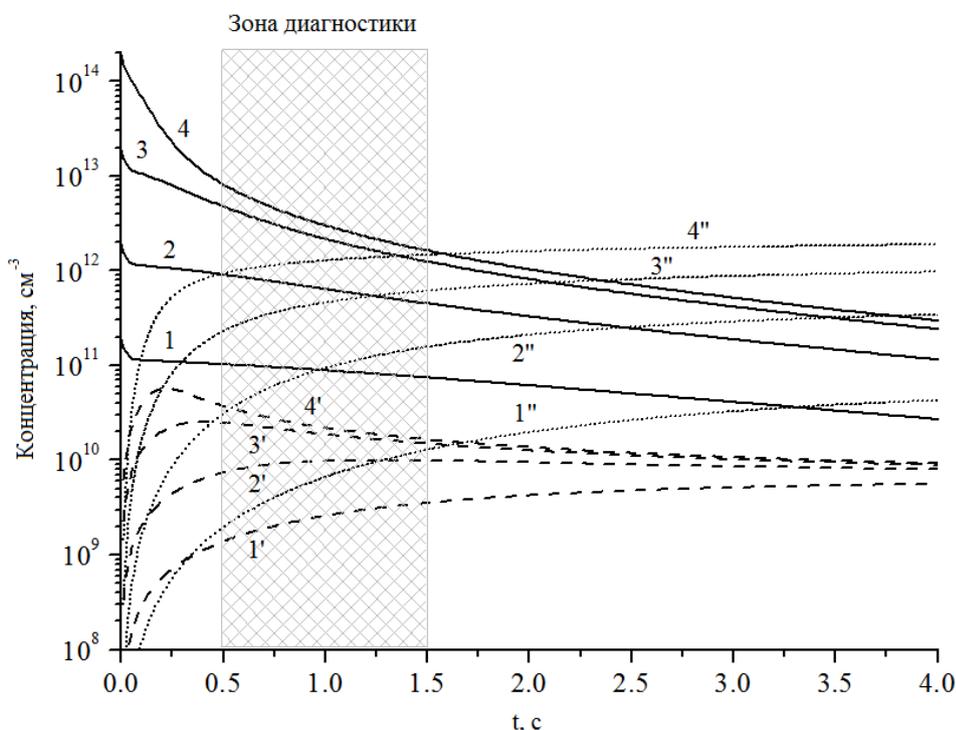
С учётом неопределенностей констант скоростей реакций с участием радикалов  $HO_2$  и  $HO_2^*$  (см. Табл.4.2), параметрическое моделирование экспериментальных данных по тушению СК при 300 К в бедной  $H_2$ - $O_2$  смеси проводилось по следующим сценариям:

- ✓ **FQ** (fast quenching,  $k_{(R5)} > k_{(R8)}$ ) - Расчёты с учётом тушения СК на молекулах  $HO_2$  в предположении «быстрого тушения» состояния  $HO_2^*$  - см. Табл. 4.2.
- ✓ **SQ** (slow quenching,  $k_{(R5)} \leq k_{(R8)}$ ) - Расчёты с учётом тушения СК на молекулах  $HO_2$  в предположении «медленного тушения» состояния  $HO_2^*$  - см. Табл. 4.2.

Расчёты динамики компонент смеси при температуре 300 К по сценариям FQ и SQ проводились с вариацией констант скоростей реакций (R4), (R6) и (R7). Константа

скорости реакции (R4) варьировалась в пределах оценки  $(1.6 \div 3.3) \cdot 10^{-11} \text{ см}^3/\text{с}$ , полученной в работе [226]. Константы скоростей реакций (R6) и (R7) полагались параметрами кинетической модели, при этом константа реакции (R7) варьировалась в пределах оценки, полученной в выражении (4.3). Остаточная доля нечётного кислорода в возбуждённом потоке кислорода также варьировалась в пределах  $10^{-6} \leq \chi([\text{O}]_0) \leq 10^{-3}$ .

На Рис. 4.9 приведены результаты расчётов концентрации атомов O, радикалов  $\text{HO}_2$  и молекул  $\text{H}_2\text{O}$ , полученные по сценарию FQ. Динамика компонент на Рис. 4.9 приведена на временах движения потока вдоль диагностической секции ударной трубы, которая показана на Рис. 4.9 заштрихованной областью. Скорость потока составляла около 1 м/с.

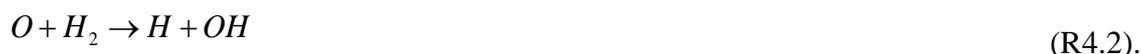


**Рисунок 4.9** Динамика компонент смеси: O (сплошные линии, цифры 1 - 4),  $\text{HO}_2$  (штриховые линии, цифры 1' - 4') и  $\text{H}_2\text{O}$  (пунктирные линии, цифры 1'' - 4'') на оси ударной трубы при температуре 300 К. Расчёты по сценарию FQ при различных значениях параметра  $\chi([\text{O}]_0)$ : 1 -  $\chi([\text{O}]_0)=10^{-6}$ , 2 -  $\chi([\text{O}]_0)=10^{-5}$ , 3 -  $\chi([\text{O}]_0)=10^{-4}$ , 4 -  $\chi([\text{O}]_0)=10^{-3}$ . Содержание водорода в смеси -  $[\text{H}_2]_0=1\%$ .

Из Рис. 4.9 видно, что динамика концентрации  $\text{HO}_2$  зависит от остаточной концентрации нечётного кислорода ( $\text{O}+\text{O}_3$ ) в возбуждённом кислородном потоке. Так, при  $\chi([\text{O}]_0)=10^{-6}$  концентрация  $\text{HO}_2$  не достигает квазистационарного значения на длине ударной трубы. Однако, начиная с некоторого значения  $\chi[\text{O}]_0=10^{-5}$ , квазистационарная концентрация  $[\text{HO}_2]_{\text{st}}$  практически не зависит от параметра  $\chi([\text{O}]_0)$ . При том в случае, когда доля

нечётного кислорода равна  $\chi([O]_0)=10^{-5}$  соответствующая концентрация радикала  $HO_2$  практически постоянна по всей длине диагностической части трубы и составляет  $[HO_2]_{st}=1.3 \cdot 10^{10} \text{ см}^{-3}$ . Заметим также, что с увеличением доли атомов O в потоке газа, возрастает эффективность окисления водорода - увеличивается выходная концентрация молекул  $H_2O$ , Рис. 4.9.

Такая динамика радикалов  $HO_2$  объясняется следующими процессами. В рассматриваемых условиях в смеси происходит частичное окисление водорода, инициируемое в реакциях с участием атомарного кислорода:



Так как на входе в камеру смешения с водородом присутствует не только атомарный кислород, но и озон (Рис. 4.8), то дополнительным источником атомов кислорода для химических реакций с участием водорода является реакция:



Образованные в реакции  $O+H_2 \rightarrow H+OH$  радикалы OH далее конвертируются в атомы H в реакциях с атомами O и молекулами водорода:



Из Рис. 4.9 видно, что концентрация атомарного кислорода быстро снижается по длине трубы. Так как температура смеси слишком мала для развития цепного механизма окисления, лимитирующими процессами которого являются реакции (R3a) и  $H+O_2 \rightarrow O+OH$ , то происходит обрыв цепи и образование радикалов  $HO_2$  в реакции рекомбинации атомов H на кислороде:

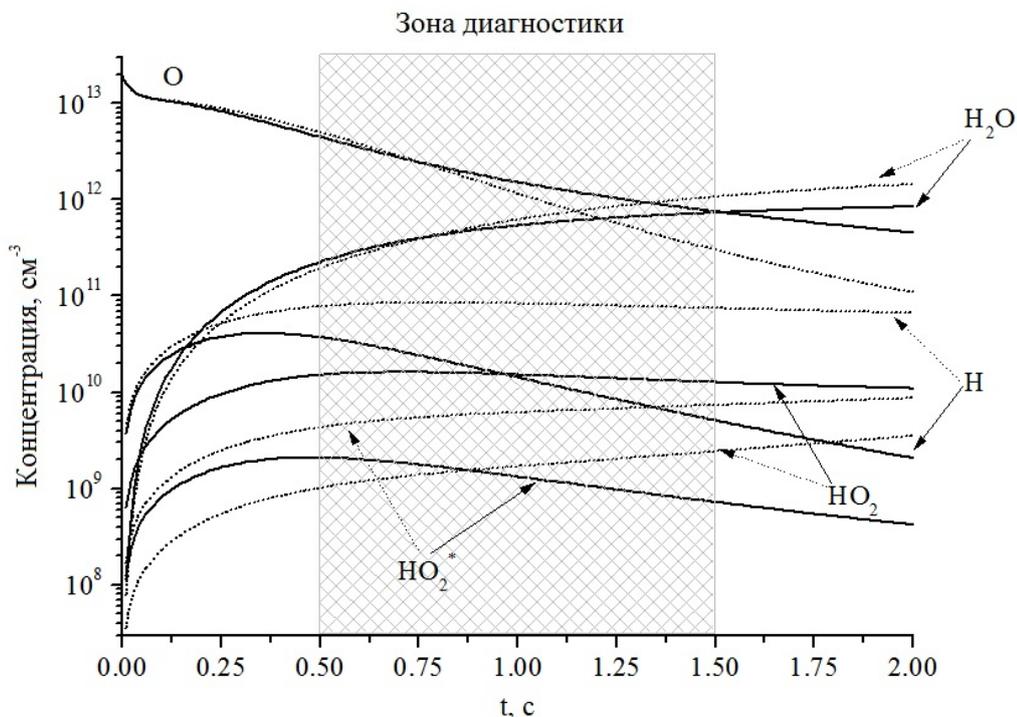


Снижение концентрации радикала  $HO_2$  (Рис. 4.9) в рассматриваемых условиях в основном определяется процессами:



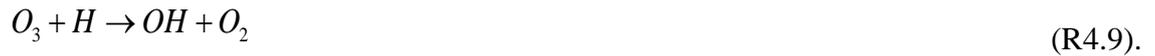
При этом процесс (R4.8) является лимитирующим. Очевидно, что в случае сценария FQ процессы (R4) и (R6), (R7) не влияют на концентрацию радикала  $HO_2$ .

На Рис. 4.10 приведено сравнение результатов расчётов динамики компонент смеси O, H, HO<sub>2</sub>, HO<sub>2</sub><sup>\*</sup> и H<sub>2</sub>O при [H<sub>2</sub>]<sub>0</sub>=1%, по сценариям FQ и SQ для заданного параметра  $\chi([O]_0)=10^{-4}$ . Расчёт приведён с учётом следующего набора констант:  $k_{(R4)} = 3.0 \cdot 10^{-11}$  см<sup>3</sup>/с,  $k_{(R6)} = 1.0 \cdot 10^{-11}$  см<sup>3</sup>/с,  $k_{(R7)} = 3.0 \cdot 10^{-12}$  см<sup>3</sup>/с.



**Рисунок 4.10** Динамика компонент смеси: O, H, HO<sub>2</sub>, HO<sub>2</sub><sup>\*</sup>, H<sub>2</sub>O на оси ударной трубы при температуре 300 К. Результаты расчётов по сценариям: FQ – сплошные кривые, SQ – пунктирные кривые. Расчёт приведён для случая  $\chi([O]_0)=10^{-4}$ , [H<sub>2</sub>]<sub>0</sub>=1%,  $k_{(R4)} = 3.0 \cdot 10^{-11}$  см<sup>3</sup>/с,  $k_{(R6)} = 1.0 \cdot 10^{-11}$  см<sup>3</sup>/с,  $k_{(R7)} = 3.0 \cdot 10^{-12}$  см<sup>3</sup>/с

Из Рис. 4.10 видно, что рассчитанная динамика концентрации атомарного кислорода близки для различных сценариев FQ и SQ. Однако, расчёт по сценарию SQ показывает существенное отличие как по динамике, так и по величине концентрации HO<sub>2</sub> в диагностической зоне, которое в среднем на порядок ниже, чем в случае сценария FQ (Рис. 4.10) для выбранных параметров моделирования. В случае SQ диссоциация HO<sub>2</sub><sup>\*</sup> в реакции (R7) является доминирующим каналом стока HO<sub>2</sub><sup>\*</sup>, так как реакция (R6) не приводит опустошению электронно-возбуждённого состояния HO<sub>2</sub><sup>\*</sup>, лишь перезаселяя его колебательные уровни. Соотношение частот реакций (R5) и (R7) составляет один к десяти соответственно. Это приводит к существенному увеличению концентрации атомов H и дополнительно стимулирует окисление в реакциях (R3a) и:



При этом концентрация  $H_2O$ , полученная по сценарию SQ на выходе диагностической зоны ( $z=1.5$  м), оказывается примерно в 1.5 раза выше, чем в случае сценария FQ (Рис. 4.10). Таким образом, включение в схему реакций (Табл. 4.2) процесса (R7) приводит к перераспределению энергии в системе водород-кислород при добавлении СК, изменяя механизм её расхода с теплового (разогрев смеси, в случае сценария FQ) на увеличение интенсивности окисления водорода (увеличение длины цепи, в случае сценария SQ), за счёт диссоциации  $HO_2^*$ .

В общем случае тушение СК на водороде в рассматриваемых условиях определяется реакциями (R4), (R6) и (R7):

$$\begin{aligned} \frac{d[O_2(^1\Delta_g)]}{dt} = & -k_{(R4)} \cdot [HO_2] \cdot [O_2(^1\Delta_g)] + k_{(R-4)} \cdot [HO_2^*] \cdot [O_2] - \\ & - (k_{(R6)} + k_{(R7)}) \cdot [HO_2^*] \cdot [O_2(^1\Delta_g)] \end{aligned} \quad (4.7).$$

При этом соотношение между концентрациями радикалов  $HO_2^*$  и  $HO_2$  находится из условия квазистационарности на длине диагностической зоны и равно:

$$[HO_2^*] = [HO_2] \cdot \beta, \quad \beta = \frac{k_{(R4)} \cdot \delta}{k_{(R4)}/K_{(R4)}^{eq} + k_{(R5)} + k_{(R7)} \cdot \delta} \quad (4.8).$$

где  $\delta = [O_2(^1\Delta_g)]/[O_2]$  – доля молекул синглетного кислорода в потоке. Тогда в общем случае для частоты тушения СК в реакциях с участием водородных радикалов при температуре 300 К получаем выражение:

$$\Delta v_{300K} = k_{(R4)} \cdot [HO_2] \cdot \left( 1 + \frac{[HO_2^*]}{[HO_2]} \cdot C_1 \right) \quad (4.9),$$

где

$$C_1 = \left( \frac{(2 \cdot k_{(R7)} + k_{(R6)}) \cdot \delta - k_{(R4)}/K_{(R4)}^{eq}}{k_{(R4)} \cdot \delta} \right) \quad (4.10),$$

Так как  $\delta \gg 1/K_{(R4)}^{eq}$ , то выражение (4.9) можно представить в виде:

$$\Delta v_{300K} = k_{(R4)} \cdot [HO_2] \cdot \left( 1 + \beta \cdot \frac{2 \cdot k_{(R7)} + k_{(R6)}}{k_{(R4)}} \right) \quad (4.11),$$

Таким образом, из выражений (4.8) и (4.11) следует, что частота тушения СК зависит от концентрации радикала  $\text{HO}_2$ , а также от соотношения констант скоростей реакций (R4) - (R7). При сделанных в пунктах 4.2 - 4.4 ограничениях на значения констант скоростей реакций (R4) - (R7) вклад в тушение СК процесса (R4), а также реакций (R6) и (R7) сравним. Можно также показать, что квазистационарная концентрация радикала  $\text{HO}_2$  определяется соотношением:

$$[\text{HO}_2]_{st} \propto C_2 \cdot \chi([\text{O}]_0) \cdot [\text{H}_2] \cdot \left( 1 + \beta \cdot \left( 1 + \frac{k_{(R6)} \cdot \delta}{k_{(R8)}} + \frac{k_{(R7)} \cdot \delta}{k_{(\text{HO}_2)} \cdot [\text{O}_2]} \right) \right)^{-1} \quad (4.12),$$

где  $C_2$  – действительное число,  $k_{(R8)}$  – константа скорости колебательно-поступательной релаксации состояния  $\text{HO}_2^*$  ( $A', \nu_3 \approx 8$ ) на кислороде, а  $k_{(\text{HO}_2)}$  – константа скорости образования  $\text{HO}_2$  в реакции (R4.6) (см. Главу 2). При больших значениях константы скорости реакций (R7) ( $k_{(R7)} \gg k_{(R6)} \cdot k_{(\text{HO}_2)} \cdot [\text{O}_2] / k_{(R8)}$ ) выражение (4.12) можно переписать в виде:

$$[\text{HO}_2]_{st} \propto C_2 \cdot \chi([\text{O}]_0) \cdot \frac{1}{\beta} \cdot \frac{k_{(\text{HO}_2)} \cdot [\text{O}_2]}{k_{(R7)} \cdot \delta} \cdot [\text{H}_2] \quad (4.13).$$

Таким образом, частота тушения синглетного кислорода в присутствии  $\text{H}_2$  при температуре 300 К зависит от соотношения констант процессов (R4) - (R7), доли наработанного СК в разряде, остаточной доли нечётного кислорода и содержания водорода в потоке газа (т.е. выполнены условия (4.5) и (4.6)):

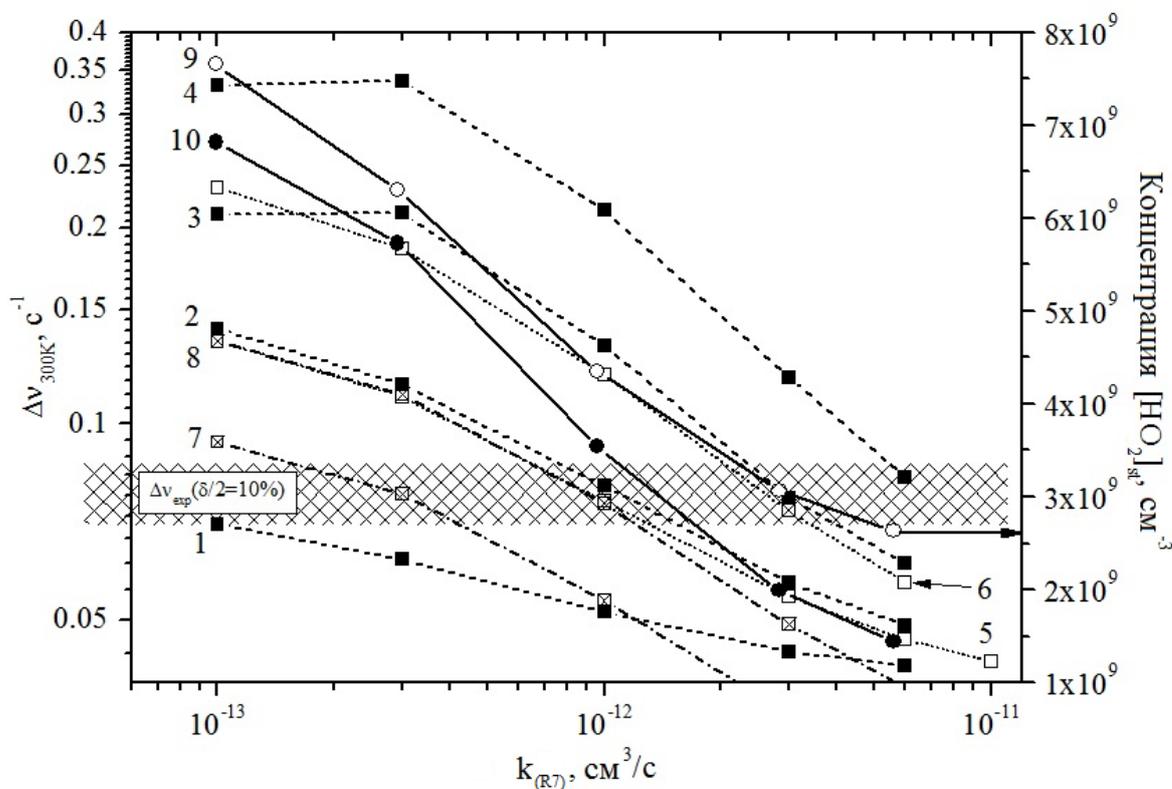
$$\Delta \nu_{300K} = k_{(R4)} \cdot C(k_{(R4)}, k_{(R5)}, k_{(R6)}, k_{(R7)}, \chi([\text{O}]_0), \delta) \cdot [\text{H}_2] \quad (4.14).$$

В случае быстрого тушения  $\text{HO}_2^*$  -  $\beta \rightarrow 0$  (при  $k_{(R5)} \gg k_{(R4)} \cdot \delta$ ), и выражение (4.14) упрощается:

$$\Delta \nu_{300K} = k_{(R4)} \cdot C(\chi([\text{O}]_0)) \cdot [\text{H}_2] \quad (4.15).$$

Из (4.15) следует, что в случае быстрого тушения  $\text{HO}_2^*$  частота тушения СК определяется исключительно константой процесса квазирезонансной передачи энергии возбуждения в реакции (R4), остаточной долей нечётного кислорода и концентрацией водорода. В случае же сценария SQ ситуация сложнее - (4.14).

На Рис. 4.11 представлены расчётные зависимости частоты тушения  $O_2(^1\Delta_g) - \Delta v_{300K}$  и квазистационарной концентрации радикала  $HO_2$  в диагностической зоне реактора (Рис. 4.6) от величины константы скорости реакции (R7).



**Рисунок 4.11** Зависимость частоты тушения СК (кривые 1 - 8 с квадратными символами) и концентрации радикала  $HO_2$  (кривые 9 и 10 с круглыми символами) от величины константы скорости реакции (R7) при  $T=300$  К. Заштрихованная область - экспериментальный разброс измерений [193] (стандартное отклонение которого равно 10%) частоты тушения СК при доле  $H_2$  в смеси равной 1%. Сценарий SQ.

Расчёты проведены по сценарию SQ при вариации констант скоростей процессов (R4), (R6) и (R7), а также доли нечётного кислорода в потоке газа. Кривыми 1 - 8 на Рис 4.11 показаны зависимости частоты тушения СК от  $k_{(R7)}$ , рассчитанные по сценариям:

- ❖ параметры  $k_{(R4)} = 3.0 \cdot 10^{-11}$   $cm^3/c$  и  $\chi([O]_0) = 1 \cdot 10^{-4}$  фиксировались, варьировалось значение константы скорости  $k_{(R6)}$ : 1 -  $k_{(R6)} = 2.0 \cdot 10^{-12}$   $cm^3/c$ , 2 -  $k_{(R6)} = 5.0 \cdot 10^{-12}$   $cm^3/c$ , 3 -  $k_{(R6)} = 1.0 \cdot 10^{-11}$   $cm^3/c$ , 4 -  $k_{(R6)} = 2.0 \cdot 10^{-11}$   $cm^3/c$ ;
- ❖ параметры  $k_{(R4)} = 1.0 \cdot 10^{-11}$   $cm^3/c$  и  $\chi([O]_0) = 1 \cdot 10^{-4}$  фиксировались, варьировалось значение константы скорости  $k_{(R6)}$ : 5 -  $k_{(R6)} = 5.0 \cdot 10^{-12}$   $cm^3/c$ , 6 -  $k_{(R6)} = 1.0 \cdot 10^{-11}$   $cm^3/c$ ;
- ❖ параметры  $k_{(R4)} = 3.0 \cdot 10^{-11}$   $cm^3/c$  и  $k_{(R6)} = 1.0 \cdot 10^{-11}$   $cm^3/c$  фиксировались, варьировалось значение доли нечётного кислорода: 7 -  $\chi([O]_0) = 3 \cdot 10^{-5}$ , 8 -  $\chi([O]_0) = 5 \cdot 10^{-5}$ .

Заштрихованная область на Рис .4.11 представляет собой разброс экспериментальных данных [193] по частоте тушения СК. Кривыми 9 и 10 на Рис 4.11 показаны расчётные концентрации радикалов  $\text{HO}_2$  при  $\chi([\text{O}]_0) = 1 \cdot 10^{-4}$  и  $k_{(R6)} = 1.0 \cdot 10^{-11} \text{ см}^3/\text{с}$ , полученные при вариации значения константы скорости  $k_{(R4)}$ : 9 -  $k_{(R4)} = 1.0 \cdot 10^{-11} \text{ см}^3/\text{с}$ , 10 -  $k_{(R4)} = 3.0 \cdot 10^{-11} \text{ см}^3/\text{с}$ .

На основе полученных результатов можно сделать следующие выводы:

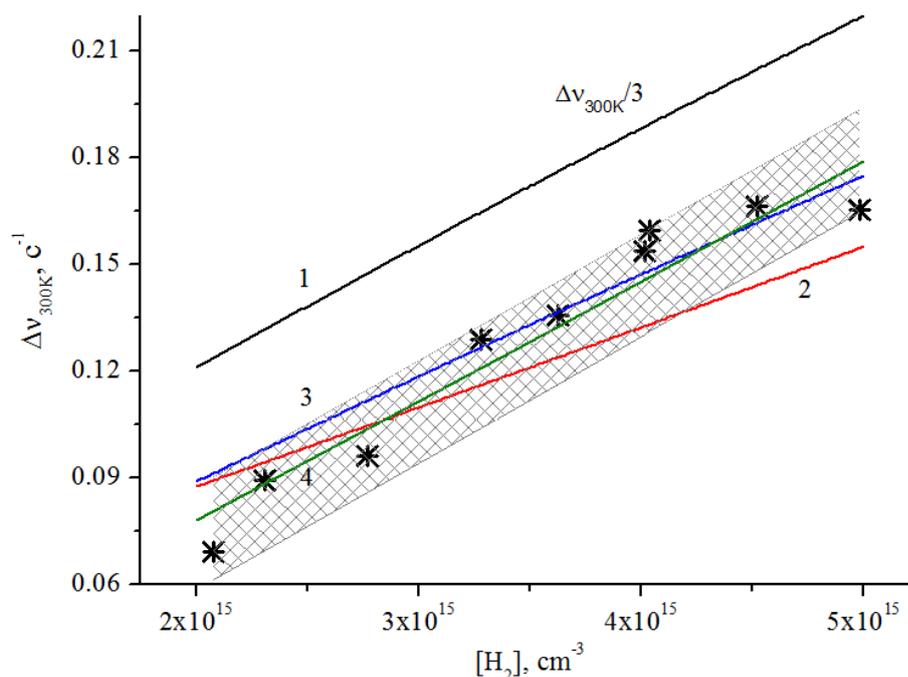
- 1). Частота тушения СК снижается с увеличением значения константы скорости реакции (R7) и возрастает с увеличением  $k_{(R6)}$ , что демонстрируют кривые 1 - 6.
- 2). При  $k_{(R7)} \ll k_{(R6)}$  частота тушения СК практически не зависит от  $k_{(R7)}$ , что демонстрируют кривые 3 и 4.
- 3). Увеличение начальной доли нечётного кислорода в потоке газа приводит к нарастанию частоты тушения  $\text{O}_2(^1\Delta_g)$ , что демонстрируют кривые 7, 8 и 3.
- 4). Концентрация  $\text{HO}_2$  в диагностической зоне снижается с увеличением значений констант скоростей реакций (R4) и (R7) - кривые 9 и 10.
- 5). Изменение константы скорости реакции (R4) в пределах  $1 \cdot 10^{-11} - 3 \cdot 10^{-11} \text{ см}^3/\text{с}$  практически не сказывается на частоте тушения СК, что демонстрируют кривые 3 и 6, а также 2 и 5.

Следует отметить, что результаты расчётов, приведённые на Рис. 4.11, согласуются с полученными зависимостями (4.11) и (4.13).

Исходя из представленных на Рис. 4.11 результатов расчётов для сценария SQ, с учётом полученной в пункте 4.6b остаточной доли нечётного кислорода в потоке газа в реакторе -  $\chi([\text{O}]_0) = (0.5 - 1.0) \cdot 10^{-4}$ , можно определить диапазон изменения констант скоростей реакций (R4), (R6) и (R7), который описывает частоту тушения СК в пределах разброса экспериментальных данных [193]:

$$\left. \begin{array}{l} 1 \cdot 10^{-11} \leq k_{(R4)} \leq 3 \cdot 10^{-11} \\ 5 \cdot 10^{-12} \leq k_{(R6)} \leq 1 \cdot 10^{-11} \\ 1 \cdot 10^{-12} \leq k_{(R7)} \leq 3 \cdot 10^{-12} \end{array} \right\} \quad (4.16).$$

На Рис. 4.12 показаны результаты расчётов частоты тушения СК -  $\Delta v_{300\text{K}}$  по сценариям FQ и SQ в зависимости от содержания молекулярного водорода в смеси (1 - 2.5%) в сравнении с экспериментальными данными [193]. Расчёты проведены с учётом полученной в пункте 4.6b остаточной доли нечётного кислорода в потоке -  $\chi([\text{O}]_0) \approx 1.0 \cdot 10^{-4}$



**Рисунок 4.12** Частота тушения СК при температуре 300 К в зависимости от концентрации  $\text{H}_2$  в смеси. Символы – экспериментальные данные [193], штрихованная область – область ошибки экспериментальных данных. Линии – результаты расчётов по сценариям FQ - кривые 1 - 3; SQ - кривая 4.

Для сценария быстрого тушения  $\text{HO}_2^*$  (FQ) расчёты проводились со следующими параметрами: 1 -  $k_{(R4)} = 3.0 \cdot 10^{-11} \text{ см}^3/\text{с}$ ; 2 -  $k_{(R4)} = 4.5 \cdot 10^{-12} \text{ см}^3/\text{с}$ ; 3 -  $\chi([\text{O}]_0) = 2 \cdot 10^{-5}$ ,  $k_{(R4)} = 9.0 \cdot 10^{-12} \text{ см}^3/\text{с}$ . Результаты расчётов по сценарию SQ с учётом следующего набора констант скоростей:  $k_{(R4)} = 3.0 \cdot 10^{-11} \text{ см}^3/\text{с}$ ,  $k_{(R6)} = 1.0 \cdot 10^{-11} \text{ см}^3/\text{с}$ ,  $k_{(R7)} = 3.0 \cdot 10^{-12} \text{ см}^3/\text{с}$ , показаны на Рис 4.12 кривой 4.

Расчёты показали, что необходимое условие линейности частоты тушения СК в зависимости от содержания водорода в потоке - (4.5) выполняется для обоих сценариев.

Однако, в случае сценария FQ с учётом базового набора параметров (т.е.  $\chi([\text{O}]_0) \approx 1 \cdot 10^{-4}$  (см. пункт 4.6 б) и  $k_{(R4)} = 3.0 \cdot 10^{-11} \text{ см}^3/\text{с}$  [226]) расчёты существенно (примерно в 5 - 6 раз) завышают частоту тушения СК по сравнению с экспериментальными данными [193]. Как следует из (4.15), для согласования с данными эксперимента [193] в случае быстрого тушения  $\text{HO}_2^*$  (сценарий FQ) необходимо существенно снизить либо константу скорости процесса (R4) – кривая 2, либо значение остаточной доли нечётного кислорода в потоке – кривая 3. При этом в случае 2 величина константы скорости реакции (R4) примерно в 4 раза ниже полученной в эксперименте [226] нижней границы оценки для  $k_{(R4)}$ , равной  $1.67 \cdot 10^{-11} \text{ см}^3/\text{с}$ . В случае 3 значение остаточной доли нечётного кислорода

оказывается более чем вдвое меньшим нижней границы диапазона оценки  $\chi([O]_0)$ , определённой из моделирования разряда и трубки дрейфа (пункт 4.6б). Расчёты же по сценарию SQ с учётом приведённых в (4.16) параметров демонстрируют наилучшее согласие с экспериментальными данными как по величине частоты тушения СК, так и по её зависимости от давления водорода, что демонстрирует кривая 4.

В Табл. 4.3 представлен набор параметров для сценариев FQ и SQ - остаточной доли нечётного кислорода и констант скоростей реакции (R4) - (R7), наилучшим образом описывающий экспериментальные данные [193] по тушению СК в потоке газа при температуре 300 К (см. Рис. 4.12).

**Таблица 4.3** Рекомендуемые значения параметров: доля нечётного кислорода и константы скоростей реакции (R4) – (R7), для расчётов по сценариям быстрого (FQ) и медленного (SQ) тушения  $HO_2^*$

Сценарии	$\chi([O]_0)$	$k_{(R4)}, \text{см}^3/\text{с}$	$k_{(R5)}(O_2), \text{см}^3/\text{с}$	$k_{(R6)}, \text{см}^3/\text{с}$	$k_{(R7)}, \text{см}^3/\text{с}$
FQ	$(0.5 - 1.0) \cdot 10^{-4}$	$(4.5 - 6.0) \cdot 10^{-12}$	$6 \cdot 10^{-12}$	-	-
SQ		$(1 - 3) \cdot 10^{-11}$	$3 \cdot 10^{-14}$	$(0.5 - 1) \cdot 10^{-11}$	$(1 - 3) \cdot 10^{-12}$

Еще раз отметим, что полученное в данной работе в случае сценария «быстрого» тушения состояния  $HO_2^*$  значение константы скорости реакции (R4) оказывается существенно сниженным (примерно в 4 раза) по сравнению с результатом работы [226].

#### 4.7 Моделирование кинетики $H_2-O_2-O_2(a^1\Delta_g)$ смеси с участием молекул $HO_2^*$ (A') в проточном реакторе

В данном разделе проведен анализ экспериментальных данных работ [191], [223], в которых изучалась кинетика смесей  $H_2-O_2-O_2(a^1\Delta_g)$  с участием электронно-возбуждённых молекул  $O_2(a^1\Delta_g)$  и радикалов  $HO_2$  с учётом введённого в разделе 4.3 приближения медленного тушения (SQ) радикала  $HO_2^*$ .

Эксперименты [191], [223], проведённые в условиях проточного реактора в смеси  $H/H_2-O_2/O_2(a^1\Delta_g)$ -He в диапазоне температур 299 - 423 К при низком давлении смеси (порядка 1 Тор), позволили получить набор данных по динамике важнейших радикалов - H, O, OH [191]. Как было показано в этих работах полученные данные оказались чувствительными к реакциям молекул  $O_2(a^1\Delta_g)$  как с атомами H, так и радикалами  $HO_2$ , что

актуально для верификации кинетики процессов с участием СК в рассматриваемых условиях.

Молекулы  $O_2(^1\Delta_g)$  и атомы Н в обоих экспериментах нарабатывались в разрядах, содержащих  $O_2$  и  $H_2/He$  соответственно. При этом степень диссоциации  $H_2$  в экспериментах [191], [223] оказывалась существенно малой -  $[H]/[H_2] \sim 10^{-3}$ . Синглетный кислород нарабатывался в микроволновом разряде мощностью 50 - 120 Вт. Атомы О (в данном случае основной продукт разряда в кислороде) удалялись в послесвечении разряда в кислороде с помощью оксида ртути ( $HgO$ ). Причём уже на расстоянии 5 см после разряда атомарный кислород не регистрировался даже при мощности 100 Вт за счёт быстрой гибели на стенках [191]. После этого потоки газов смешивались и поступали в проточный реактор. В обоих экспериментах стенки трубок проточного реактора специально обрабатывались для снижения скорости гибели радикалов на стенках, тем самым обеспечивая минимальное влияние поверхности на кинетику внутри газового потока. В диагностической части проточного реактора проводились спектроскопические измерения концентрации радикалов О, ОН и Н на длинах волн 130.5 нм, 308.2 нм и 121.6 нм соответственно, пределы измерений концентраций которых составили:

$$\begin{cases} [O]_{lim} \geq 3.0 \cdot 10^9 \text{ см}^{-3}, \\ [OH]_{lim} \geq 2.4 \cdot 10^7 \text{ см}^{-3}, \\ [H]_{lim} \geq 1.8 \cdot 10^9 \text{ см}^{-3}. \end{cases} \quad (4.17).$$

Концентрация СК находилась путём измерения тока фотоионизации от аргоновой лампы (на длине волны 106.7 нм). Суммарное время наблюдения в рассматриваемых экспериментах [191], [223] не превышало 70 мс.

В условиях экспериментов [191] и [223] было показано, что добавление СК к смеси  $H/H_2-O_2-He$  приводит к частичному восстановлению атомарного водорода. Кроме того, одновременно с этим было зарегистрировано снижение концентрации радикалов ОН.

Ранее результаты этих измерений анализировались как в самих экспериментально-теоретических работах [191], [223], так и в теоретической статье [188]. Для объяснения наблюдаемой динамики атомов Н и радикалов ОН в работе [223] была впервые предложена реакция (R7):



Однако, как было сказано ранее, в этих работах результаты экспериментов рассматривались в предположении мгновенного либо быстрого тушения  $\text{HO}_2^*$  в процессе (см. Табл. 4.2):



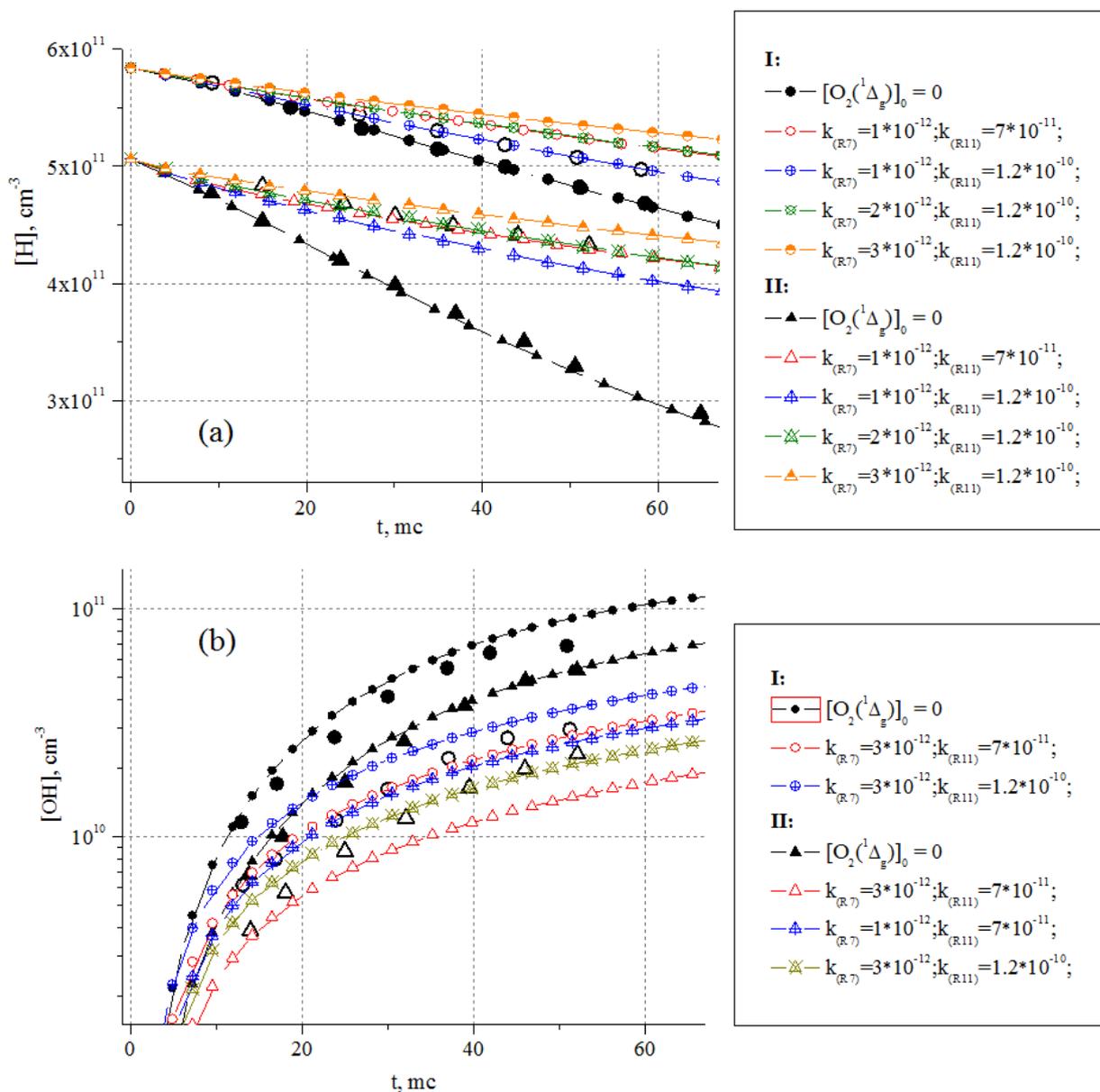
С учётом такого предположения о времени жизни электронно-возбуждённого состояния  $\text{HO}_2^*$  в работе [223] была получена оценка для константы скорости  $k_{(\text{R7})}$ , равная  $1.66 \cdot 10^{-10} \text{ см}^3/\text{с}$ . Позднее в работе [188] для описания динамики Н при схожих предположениях было использовано ещё более высокое значение константы скорости  $k_{(\text{R7})}$ , равное  $5.0 \cdot 10^{-10} \text{ см}^3/\text{с}$ . Однако, подобные оценки  $k_{(\text{R7})}$  оказались почти на порядок выше значения константы скорости квазирезонансного процесса:



равной  $k_{(\text{R4})} = (3.3 \pm 1.67) \cdot 10^{-11} \text{ см}^3/\text{с}$  [226]. Поэтому с учётом предложенного в пункте 4.3 постадийного механизма процесса (R7), начальной стадией которого является реакция (R4), оценки значения  $k_{(\text{R7})}$ , полученные в работах [188], [191] представляются существенно завышенными.

Очевидно, что предложенное в пункте 4.3 приближение о том, что скорость тушения электронно-возбуждённых состояний  $\text{HO}_2^*$  не превосходит скорости колебательной (VT) релаксации радикала  $\text{HO}_2(\text{v})$ , т.е.  $k_{(\text{R5})} \leq k^{\text{VT}}$  (приближение «медленного тушения»  $\text{HO}_2^* - \text{SQ}$ ), может повлиять на интерпретацию полученных в работах [191], [223] данных, и в частности на величину константы скорости реакций (R7). Поэтому, используя полученные в пункте 4.6 оценки скоростей кинетических процессов с участием  $\text{HO}_2^*$  и  $\text{O}_2(^1\Delta_g)$  из Табл. 4.2, было проведено моделирование эксперимента [191]. Отметим, что в расчётах константа скорости реакции тушения  $\text{HO}_2^*$  на атомах He полагалась равной  $k_{(\text{R5})}^{\text{He}} \leq k_{2(\text{R5})}^{\text{O}} \approx 3 \cdot 10^{-14} \text{ см}^3/\text{с}$ .

На Рис. 4.13(a) и 4.13(b) представлены результаты расчётов динамики концентрации компонент Н и ОН соответственно в сравнении с экспериментальными данными [191]. Расчёты проводились в условиях эксперимента [191] для двух серий экспериментальных измерений по атомам Н и радикалам ОН с добавками и без добавок молекул  $\text{O}_2(^1\Delta_g)$  (см. подпись к Рис. 4.13).



**Рисунок 4.13** Динамика концентрации атомов Н - (а), и радикалов ОН - (б), в условиях эксперимента [191]. Символы - данные измерений с добавками (открытые символы) и без добавок (сплошные символы)  $O_2(^1\Delta_g)$ . Кривые - результаты моделирования. Начальные данные для расчётов были взяты из работы [191]:

для Рис. 4.13(а):

$$\text{I} - [H]_0 = 5.84 \times 10^{11}, [O_2]_0 = 2.47 \times 10^{15}, ([O_2(^1\Delta_g)]_0 = 9.64 \times 10^{13});$$

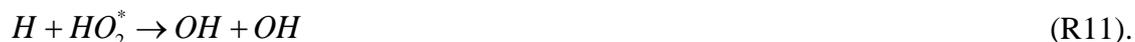
$$\text{II} - [H]_0 = 5.06 \times 10^{11}, [O_2]_0 = 6.02 \times 10^{15}, ([O_2(^1\Delta_g)]_0 = 2.59 \times 10^{14});$$

для Рис. 4.13(б):

$$\text{I} - [H]_0 = 5.36 \times 10^{11}, [O_2]_0 = 4.82 \times 10^{15}, ([O_2(^1\Delta_g)]_0 = 1.99 \times 10^{14});$$

$$\text{II} - [H]_0 = 3.8 \times 10^{11}, [O_2]_0 = 4.82 \times 10^{15}, ([O_2(^1\Delta_g)]_0 = 1.99 \times 10^{14}).$$

Проведённое моделирование показало, что наблюдаемое в эксперименте [191] влияние добавок  $O_2(^1\Delta_g)$  на динамику концентраций атомов Н и радикалов ОН в (см. Рис. 4.13(a), (b)) в основном определяется процессом (R7) и быстрой реакцией:



Константы скоростей каналов реакции  $H+HO_2^* \rightarrow \text{products}$  неизвестны точно. Ранее в работах величины констант скоростей каналов этой реакции брались аналогичными тем, что и для реакций с основным электронным состоянием  $HO_2$  [191], либо вовсе не учитывались [188]. Однако, в данной работе также принималось во внимание, что при наличии возбуждения одного из реагентов возможно понижение активационного барьера реакции (т.е.  $E_a^* \leq E_a^9$ ) [190] (см. также пункт 6.6). Поэтому с учётом температурной зависимости для реакции с  $HO_2$  в основном состоянии, равной  $1.18 \cdot 10^{-10} \cdot \exp(-151/T)$  см<sup>3</sup>/с [218], величина неопределённости значения  $k_{(R11)}$  составляет  $(7 \div 12) \cdot 10^{-11}$  см<sup>3</sup>/с (т.е.  $0 \leq E_a^* \leq 151$  К) при температуре 300 К.

Расчёты, представленные на Рис. 4.13, проведены с вариацией значений  $k_{(R7)}$  и  $k_{(R11)}$ . С учётом обозначенной неопределённости значения  $k_{(R11)}$  из моделирования динамики радикалов Н и ОН может быть получена оценка константы скорости реакции (R7), равная  $k_{(R7)} = (1 \div 3) \cdot 10^{-12}$  см<sup>3</sup>/с, см. Рис. 4.13(a), (b). Такое значение  $k_{(R7)}$  хорошо согласуется с результатами моделирования эксперимента [193], полученными в пункте 4.6 (см. Табл. 4.3). Отметим, что результаты расчётов концентрации Н и ОН практически не чувствительны к другим процессам с участием радикалов  $HO_2^*$  - реакции (R10), а также к процессу:



константа скорости которого варьировалась в пределах -  $(0.3 \div 5.0) \cdot 10^{-11}$  см<sup>3</sup>/с.

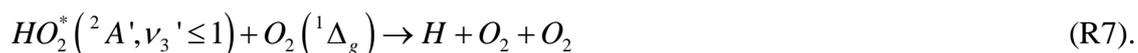
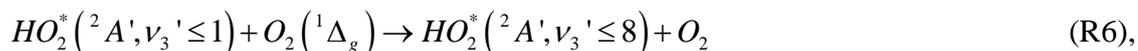
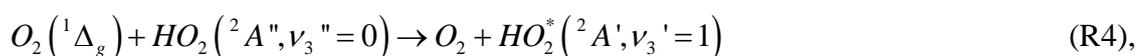
Таким образом, разработанная схема кинетических процессов из Табл. 4.2, учитывающая реакции с электронно-возбуждённым состоянием радикалов  $HO_2^*$ , позволяет описать экспериментальные данные по динамике атомов Н и радикалов ОН [191] без завышения величины константы скорости реакции (R7) более, чем на порядок.

<sup>9</sup> где  $E_a$  ( $E_a^*$ ) - значение энергии активации реакции с основным (возбуждённым) состоянием  $HO_2$ .

## 4.8 Выводы

В данной главе проведен анализ существующих в литературе данных по кинетическим процессам в смеси  $\text{H}_2\text{-O}_2\text{-O}_2(a^1\Delta_g)$ . Выполнен анализ неопределенностей констант скоростей этих процессов и определен диапазон их вариации. Рассмотрены приближения «быстрого» и «медленного» (по сравнению со временем колебательной релаксации  $\text{HO}_2$ ) тушения электронно-возбуждённого состояния радикала  $\text{HO}_2^*$ . Проведены оценки констант V-T релаксации и тушения состояния  $\text{HO}_2^*(^2A',v_3')$  на молекулах  $\text{H}_2$  и  $\text{O}_2$ .

Проведено моделирование экспериментов [193] по тушению в бедной водород-кислородной смеси молекул СК, возбуждаемых в СВЧ разряде, с учётом сценариев «быстрого» и «медленного» тушения состояния  $\text{HO}_2^*$ . Показано, что основную роль в дезактивации  $\text{O}_2(a^1\Delta_g)$  при температуре 300 К играют процессы с участием радикала  $\text{HO}_2$ . Получено, что частота тушения СК на временах наблюдения в эксперименте [193] зависит от содержания молекулярного водорода и остаточной доли нечётного кислорода в потоке газа, а также определяется соотношением констант скоростей процессов:



Из моделирования СВЧ разряда и транспорта возбуждённого потока кислорода вдоль дрейфовой трубки в условиях эксперимента [193] было определено значение остаточной доли нечётного кислорода в потоке газа –  $(0.5 - 1.0) \cdot 10^{-4}$ . Полученное значение остаточной доли нечётного кислорода позволило дать рекомендации по константам скоростей процессов (R4) - (R7) с участием СК и  $\text{HO}_2$  при описании измеренной в эксперименте [193] зависимости частоты тушения СК от содержания молекулярного водорода в смеси  $\text{H}_2\text{-O}_2\text{-O}_2(a^1\Delta_g)$ . Показано, что в случае медленного тушения  $\text{HO}_2^*$  происходит увеличение интенсивности окисления водорода, за счёт диссоциации  $\text{HO}_2^*$  в реакции (R7).

Проведена верификация кинетики процессов с участием СК и  $\text{HO}_2$  в условиях экспериментов [191], [223] на данных измерений динамики атомов Н и радикалов ОН с учётом приближения «медленного» тушения состояния  $\text{HO}_2^*$ . Было продемонстрировано

согласование с результатами моделирования эксперимента [193] по значению константы скорости реакции  $k_{(R7)}$  в пределах  $(1 \div 3) \cdot 10^{-12} \text{ см}^3/\text{с}$ .

Основные результаты Главы 4 опубликованы в работах [7], [19].

## Глава 5

### Исследование кинетических процессов с участием молекул $O_2(a^1\Delta_g)$ в $H_2-O_2-O_2(a^1\Delta_g)$ смесях в диапазоне температур 500 - 1000 К

#### 5.1 Введение

В Главе 4, пунктах 4.2 - 4.5, диссертационной работы были подробно проанализированы имеющиеся литературные данные по кинетике реакций в системе ( $O_2(a^1\Delta_g) - H_2 - H - HO_2$ ), которые представлены в Табл.5.1.

**Таблица 5.1.** Модифицированная схема кинетических процессов в  $H_2-O_2-O_2(a^1\Delta_g)$  смесях.

№	Реакция	Константа скорости*, $cm^3/c$	Источник
Кинетические процессы в системе $O_2(a^1\Delta_g) - H_2 - H - HO_2$			
(R1)	$O_2(^1\Delta) + H_2 \leftrightarrow H + HO_2(^2A'')$	$1.8 \cdot 10^{-16} \cdot T^{1.88} \cdot \exp(-17070/T)$	[190]
(R2)	$O_2(^1\Delta) + H_2 \rightarrow O_2 + H_2$	$2.6 \cdot 10^{-19} \cdot T^{0.5}$	[228]
(R3)	$H + O_2(^1\Delta_g) \rightarrow \text{продукты} \Rightarrow \begin{cases} O + OH - (a) \\ H + O_2 - (b) \end{cases}$	$k_{(R3)} = 6.5 \cdot 10^{-11} \cdot \exp(-2530/T),$ $k_{(R3a)}/k_{(R3)} \approx 0.1 \div 0.2$	[249]
(R4)	$O_2(^1\Delta) + HO_2(^2A'', v_3''=0) \leftrightarrow O_2 + HO_2^*(^2A', v_3'=1)$	$(4.5 - 6.0) \cdot 10^{-12}$	**
		приближение $k_{(R5)} > k_{(R8)}$	
		$(1 - 3) \cdot 10^{-11}$	** , [226]
		$K_{eq} = 3 \cdot \exp(1330/T)$	[226]

№	Реакция	Константа скорости*, см <sup>3</sup> /с	Источник
(R5)	$\text{HO}_2^*(^2\text{A}') + \text{M} \rightarrow \text{HO}_2(^2\text{A}'') + \text{M}$	$6 \cdot 10^{-12}$ (M=O <sub>2</sub> ), $2 \cdot 10^{-12}$ (M=He) приближение $k_{(R5)} > k_{(R8)}$	[223]
		$2 \cdot 10^{-13}$ (M = H <sub>2</sub> ), $3 \cdot 10^{-14}$ (M=O <sub>2</sub> ) приближение $k_{(R5)} \leq k_{(R8)}$	**
(R6)	$\text{HO}_2^*(^2\text{A}', v_3' \leq 1) + \text{O}_2(^1\Delta) \rightarrow \text{HO}_2^*(^2\text{A}', v_3' \leq 8) + \text{O}_2$	$(0.5 - 1) \cdot 10^{-11}$ приближение $k_{(R5)} \leq k_{(R8)}$	**
(R7)	$\text{HO}_2^*(^2\text{A}', v_3' \leq 1) + \text{O}_2(^1\Delta) \rightarrow \text{H} + \text{O}_2 + \text{O}_2$	$(1 - 3) \cdot 10^{-12}$ приближение $k_{(R5)} \leq k_{(R8)}$	**
(R8)	$\text{HO}_2^*(^2\text{A}', v_3' \geq 1) + \text{M} \rightarrow \text{HO}_2^*(^2\text{A}', v_3' = 0) + \text{M}$	$2.1 \cdot 10^{-13} \exp(-11.60 \cdot T^{-1/3})$ , M=O <sub>2</sub>	**
		$1.5 \cdot 10^{-12} \exp(-11.85 \cdot T^{-1/3})$ , M=H <sub>2</sub>	**
		$6.2 \cdot 10^{-11} \exp(-12.37 \cdot T^{-1/3})$ , M=H <sub>2</sub> O	[227]
(R9)	$\text{HO}_2^*(^2\text{A}', v_3' \leq 1) + \text{M} \rightarrow \text{H} + \text{O}_2(^1\Delta) + \text{M}$	$2.66 \cdot 10^{-6} \cdot T^{-0.85} \cdot \exp(-24800/T)$ , M = O <sub>2</sub>	**
(R10)	$\text{HO}_2^*(^2\text{A}') + \text{O} \rightarrow \text{OH} + \text{O}_2$	$3.0 \cdot 10^{-11}$	**
(R11)	$\text{HO}_2^*(^2\text{A}') + \text{H} \rightarrow \text{OH} + \text{OH}$	$1.18 \cdot 10^{-10}$	**

Кинетические процессы в системе O<sub>2</sub>-O<sub>2</sub>(<sup>1</sup>Δ<sub>g</sub>)-O-O<sub>3</sub>

(R12)	$\text{O}_2(^1\Delta_g) + \text{O}_2 \leftrightarrow \text{O}_2 + \text{O}_2$	$2.2 \cdot 10^{-18}$ -	[42]
(R13)	$\text{O}_2(^1\Delta_g) + \text{O}_3 \leftrightarrow \text{O}_2 + \text{O}_2 + \text{O}$	$5.2 \cdot 10^{-11} \cdot \exp(-2840/T)$ -	[42]
(R14)	$\text{O} + \text{O}_2(^1\Delta_g) + \text{M} \leftrightarrow \text{O} + \text{O}_2 + \text{M}$	$1.0 \cdot 10^{-32}$ -	[42]
(R15)	$\text{O} + \text{O} + \text{M} \leftrightarrow \text{O}_2(^1\Delta_g) + \text{M}$	$3.8 \cdot 10^{-31} \cdot T^{-1} \cdot \exp(-170/T)$ -	[42]

\* Константы обратных реакций рассчитывались согласно принципу детального равновесия. K<sub>eq</sub> – константа равновесия реакции (R4). T – газовая температура. Приближение быстрого (FQ) и медленного (SQ) тушения состояния HO<sub>2</sub><sup>\*</sup> обозначены как "приближение  $k_{(R5)} > k_{(R8)}$ " и "приближение  $k_{(R5)} \leq k_{(R8)}$ " соответственно (подробнее см. Главу 4).

\*\* Данная работа.

Проведённый в Главе 4 анализ показал, что тушение радикалов  $\text{HO}_2^*$  происходит с существенно меньшими скоростями нежели считалось ранее [188], [191], [223], [229], не превышающими величины константы скорости VT-релаксации этих состояний ( $k_{(R5)} \leq k_{(R8)}$ , см. пункт 4.3). Поэтому для корректного описания смесей  $\text{H}_2\text{-O}_2\text{-O}_2(a^1\Delta_g)$ , в кинетическую схему процессов были включены реакции с участием электронно-колебательно возбуждённых молекул  $\text{HO}_2^*$  - см. Табл. 5.1. Моделирование экспериментальных данных работ [193] и [191] (см. пункт 4.6 и 4.7 соответственно) - частоты тушения СК и динамики компонент (H и OH) в смесях  $\text{H}_2\text{-O}_2\text{-O}_2(a^1\Delta_g)$  - с использованием модифицированной системы процессов (Табл. 5.1) позволило получить рекомендуемые значения констант скоростей процессов (R4) - (R7) с участием радикалов  $\text{HO}_2^*$  при температуре 300 К. Стоит отметить, что полученные в ходе моделирования значения  $k_{(R4)}$ ,  $k_{(R6)}$  и  $k_{(R7)}$  отличаются для приближения «быстрого» ( $k_{(R5)} > k_{(R8)}$ , FQ, используемого ранее) и «медленного» ( $k_{(R5)} \leq k_{(R8)}$ , SQ, введённого в разделах 4.2 - 4.5 диссертации) тушения  $\text{HO}_2^*$ . Однако, с учётом последнего (т.е. приближения SQ) удастся описать экспериментальные данные [193] и [191] без необходимости существенного завышения значений констант скоростей  $k_{(R5)}$  и  $k_{(R7)}$  более, чем на порядок величины, как это имеет место в случае приближения FQ.

Однако, для построения адекватной модели, описывающей кинетику процессов в  $\text{H}_2\text{-O}_2\text{-O}_2(a^1\Delta_g)$  смесях (в частности, для задач плазменно-стимулированного горения) требуется проведение нормировки системы кинетических реакций (Табл. 5.1) на экспериментальные данные при более высоких температурах. На сегодняшний момент существуют 3 набора экспериментальных данных по кинетике СК в смеси  $\text{H}_2\text{-O}_2$  в области высоких температур:

- 1). измерения константы скорости реакции (R3) в диапазоне температур 523 – 933 К [224],
- 2). измерения длины индукции в смеси  $\text{H}_2\text{-O}_2\text{-O}_2(a^1\Delta_g)$  [185] при температуре 780 К,
- 3). данные измерений эффективной скорости тушения СК в бедной  $\text{H}_2\text{-O}_2$  смеси за фронтом УВ [193] в диапазоне температур 500 - 1000 К.

Данная глава посвящена детальному анализу кинетических процессов в смеси  $\text{H}_2\text{-O}_2\text{-O}_2(a^1\Delta_g)$  с учётом системы реакций из Табл. 5.1. в условиях этих экспериментов.

## 5.2 Исследование влияния $O_2(^1\Delta_g)$ на воспламенение смеси $H_2-O_2$ в проточном реакторе.

Как уже говорилось в Главе 1, одним из экспериментов, в котором была предпринята попытка продемонстрировать влияние нарабатываемых в плазме газового разряда неравновесных концентраций возбуждённых молекул синглетного кислорода  $O_2(^1\Delta_g)$  на параметры воспламенения топливо-содержащей смеси ( $H_2-O_2$ ), стал недавний эксперимент [185], проведённый группой исследователей из ИОФАН им. Прохорова и ЦИАМ им. Баранова. Было показано существенное снижение длины индукции в слегка обогащенной смеси  $H_2-O_2$  при добавлении СК, возбуждённого в электрическом разряде.

В эксперименте для удаления атомов O, образование которых всегда сопровождает наработку  $O_2(^1\Delta_g)$  в плазме разряда, использовалась распространённая схема - стенки разрядной камеры и дрейфовой трубки покрывались оксидом ртути HgO. Однако, прямых измерений концентрации атомарного кислорода на входе в реактор не проводилось, наблюдалось лишь косвенное снижение сигнала атомов O (подробнее см. пункт 5.2с). Однако, в работе [42], а также в пункте 4.6b предыдущей главы было показано, что гетерогенное удаление атомов O в послесвечении не является полным и в возбуждённом кислородном потоке присутствует остаточная концентрация нечётного кислорода - ( $O+O_3$ ). Очевидно, что это может сказаться на характере воспламенения смеси в рассматриваемом эксперименте [185], так как нечётный кислород активно реагирует с  $H_2$ .

Данные эксперимента [185] были проанализированы в работах [250] и [182] с помощью нульмерной и одномерной моделей соответственно с использованием кинетической схемы из работы [179]. Указанные модели не учитывали возникающие радиальные неоднородности распределения температуры и профиля скорости течения в реакторе, а также остаточную концентрацию нечётного кислорода в возбужденном потоке из разряда. Пренебрежение этими важными факторами может привести к некорректному анализу экспериментальных данных и идентификации ключевых процессов с участием  $O_2(^1\Delta_g)$ , которые влияют на *длину индукции смеси*. Поэтому для тщательного анализа процессов, происходящих при добавлении СК в горючую смесь необходимо провести:

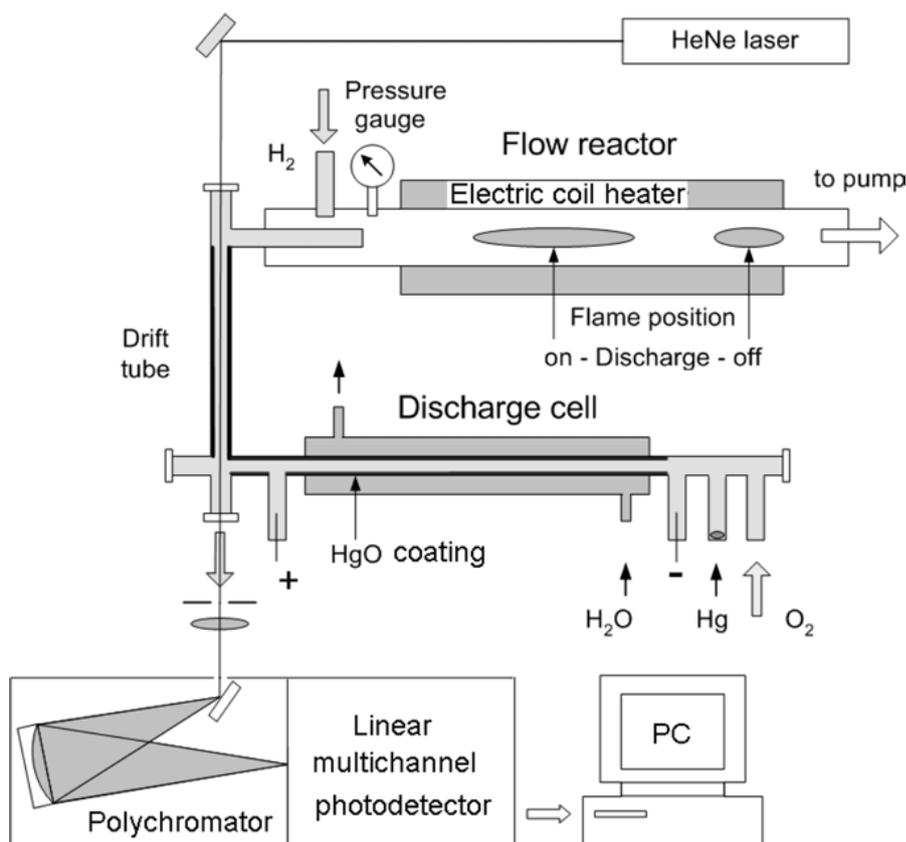
- 1) моделирование влияния возникающих в реальном реакторе неоднородностей распределения температуры и профиля скорости течения газа на длину воспламенения  $H_2-O_2$  смеси,
- 2) анализ основных кинетических процессов с участием электронно-возбуждённых молекул  $O_2(^1\Delta_g)$ , влияющих на ускорение воспламенения смеси  $H_2-O_2$ ,

- 3) исследование влияния остаточных концентраций нечетного кислорода ( $O+O_3$ ) в возбуждённом потоке на длину воспламенения смеси.

В данном разделе представлены результаты анализа полученных в эксперименте [185] данных с использованием размерных моделей: одномерной модели разряда постоянного тока (см. пункт 2.9) и двумерной газодинамической модели (см. пункт 2.3).

### 5.2a Описание эксперимента и детали численного анализа

Детальная схема установки эксперимента [185] приведена на Рис. 5.1. Поток кислорода возбуждался в электрическом разряде постоянного тока, стенки трубки которого охлаждались водой. Далее возбуждённый поток прокачивался через дрейфовую трубку, в которой происходило гетерогенное удаление атомарного кислорода на стенках трубки. Для этого стенки разрядной камеры и дрейфовой трубки покрывались окидом ртути -  $HgO$ .



**Рисунок 5.1** Схема экспериментальной установки из работы [185].

Очищенный поток кислорода далее попадал в реактор, в котором соосно смешивался с водородом в соотношении  $H_2 : O_2 = 5 : 2$ . Реактор представлял собой кварцевую трубку длиной 700 мм и внутренним диаметром 18 мм, с прозрачными боковыми стенками.

Горение полученной  $\text{H}_2 : \text{O}_2$  смеси инициировалось в реакторе за счёт индукционного нагрева стенок до температуры 780 К. Длина нагреваемой части трубки составляла около 50 см, рабочее давление реактора - 10 Тор. При достижении устойчивого горения изучаемой смеси на исследуемой длине камеры, специальной камерой производилась регистрация положения пламени по свечению газа. В рассматриваемом эксперименте наблюдалось снижение длины воспламенения (длины индукции) смеси при увеличении тока электрического разряда (т.е. выхода  $\text{O}_2(^1\Delta_g)$  в потоке окислителя и газа).

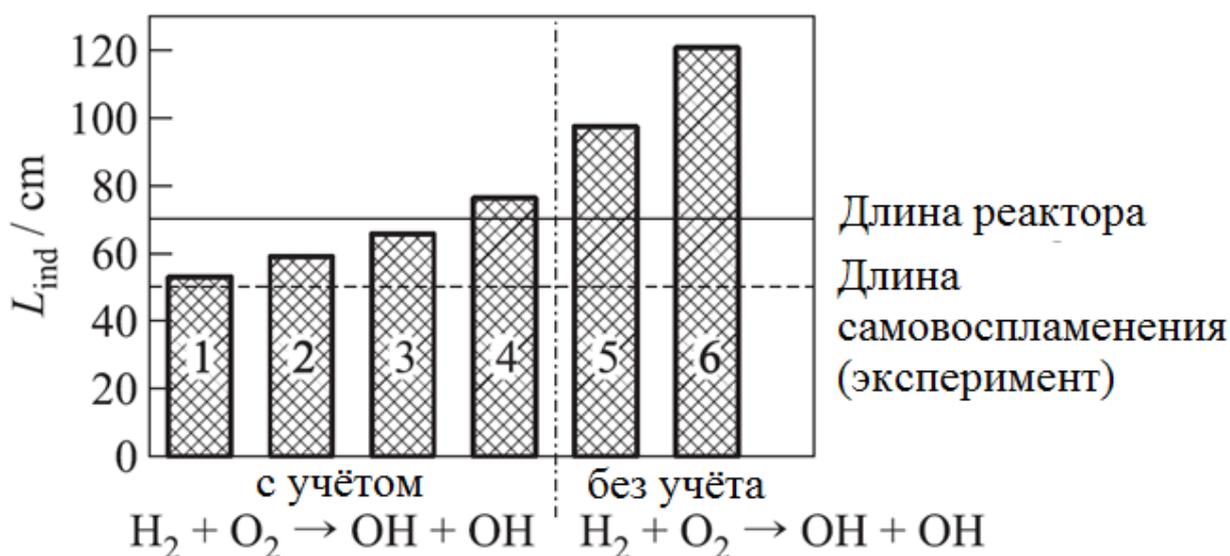
Для моделирования всех стадий рассматриваемого эксперимента использовались следующие самосогласованные модели: 1) 1D(r) - одномерная радиальная модель DC-разряда постоянного тока из работы - для расчётов разряда и выходных компонент возбуждённого кислородного потока, 2) 2D(r,z) - двумерная в цилиндрической геометрии (r, z) газодинамическая модель - для расчётов транспорта возбуждённого потока по дрейфовой трубке и воспламенения смеси в реакторе. Детальное описание этих моделей дано в Главе 2.

Так как в рассматриваемом эксперименте рабочее давление составляло  $P=10\text{Тор}$ , а диаметр разрядной трубки -  $D=0.52\text{мм}$ , то в модели одномерного (по радиусу) DC-разряда для описания кинетики электронов использовалось приближение локального поля. Кинетическая схема процессов в кислороде в объеме разряда включала 15 компонент: электроны, ионы:  $\text{O}^-$ ,  $\text{O}_2^-$ ,  $\text{O}_3^-$ ,  $\text{O}^+$ ,  $\text{O}_2^+$ ,  $\text{O}_3^+$ ,  $\text{O}_4^+$ , нейтральные частицы:  $\text{O}_2(\text{X}^3\Sigma_g)$ ,  $\text{O}_2(\text{a}^1\Delta_g)$ ,  $\text{O}_2(\text{b}^1\Sigma_g)$ ,  $\text{O}_2^*$  - эффективная сумма Герцберговских состояний,  $\text{O}(^3\text{P})$ ,  $\text{O}(^1\text{D})$  и  $\text{O}_3$  [42].

В качестве базовой для расчётов воспламенения  $\text{H}_2 : \text{O}_2$  смеси в 2D-модели реактора использовалась схема реакций, которая полностью представлена в Главе 2. Эта реакционная схема состоит из 38 обратимых реакций и включает 9 компонент:  $\text{H}_2$ ,  $\text{O}_2$ ,  $\text{H}$ ,  $\text{O}$ ,  $\text{OH}$ ,  $\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{HO}_2$ ,  $\text{H}_2\text{O}_2$  и  $\text{O}_3$ . В Приложении приведено подробное исследование и верификация этой схемы на имеющихся в литературе данных различных экспериментов. Дополнительно в данной главе был проведён анализ самовоспламенения водород - кислородной смеси в реакторе в условиях рассматриваемого эксперимента [185] с использованием как базовой схемы, так и различных современных кинетических схем окисления водорода: [174], [179], [183], [211], [212], [218], [222] - см. пункт 5.2b. Для расчётов воспламенения  $\text{H}_2\text{-O}_2$  смеси с учётом возбуждённых в электрическом разряде компонент в базовую реакционную схему (см. Главу 2) были добавлены кинетические процессы с участием  $\text{O}_2(\text{a}^1\Delta_g)$ , которые приведены в Табл. 5.1.

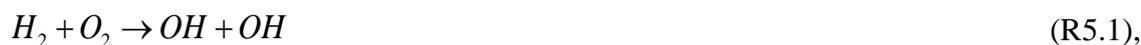
### 5.2b Моделирование самовоспламенения в реакторе.

В эксперименте [185] в случае выключенного разряда длина самовоспламенения смеси, которая определялась как расстояние, на котором достигается максимум свечения сгораемого газа, составила около 50 см (см. Рис. 5.4). Однако, предварительные расчёты задержки самовоспламенения с использованием нульмерной модели показали, что различные механизмы реакций [174], [179], [183], [211], [212], [218], [222] демонстрируют большой разброс по длине воспламенения смеси в условиях рассматриваемого эксперимента - Рис. 5.2.



**Рисунок 5.2** Длина индукции в случае самовоспламенения смеси для условий эксперимента [185] в зависимости от используемой в расчётах кинетической схемы  $H_2 - O_2$  процессов. Расчёты приведены для средней скорости потока, равной 20 м/с. Цифры соответствуют расчётам длины самовоспламенения по кинетическим схемам: 1 - схема из Главы 2, 2 - [222], 3 - [179], 4 - [211], 5 - [212], 6 - [183].

Как видно из Рис. 5.2, кинетические схемы, включающие брутто-процесс иницирования цепи:



с достаточно высокой константой скорости (см. Прил.), показывают гораздо более близкое к экспериментальному значение длины индукции смеси в отличие от тех реакционных схем, в которых этот процесс учитывается с очень малой константой скорости, как например схема [211], или не учитывается вовсе [183], [212] (Рис. 5.2). При этом в случае

последних смесь в условиях эксперимента [185] не успевает воспламениться даже на длине реактора. Наилучшее согласие с экспериментом по длине индукции показывает базовая схема из пункта 2.9 настоящей работы.

Для определения роли основных кинетических процессов, влияющих на длину самовоспламенения  $H_2-O_2$  смеси в условиях эксперимента [185], был проведен анализ чувствительности длины индукции смеси к учитываемым в различных кинетических схемах реакциям. Анализ был проведен следующим образом. Константа скорости каждой реакции уменьшалась вдвое и отдельно для каждой реакции рассчитывалось время индукции смеси. Полученное таким образом время индукции сравнивалось с рассчитанным без снижения констант реакций - в итоге параметр чувствительности для  $i$ -ой реакции определялся соотношением:

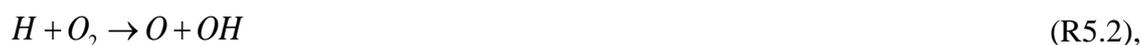
$$S_i = \frac{\tau_i - \tau_0}{\tau_0} \cdot 100\% \quad (5.1),$$

где  $\tau_0$  – время индукции при неизменных константах скорости,  $\tau_i$  – время индукции при уменьшенной константе скорости  $i$ -ой реакции. Полученные параметры чувствительности длины индукции к реакциям для различных кинетических схем приведены в Табл. 5.2.

**Таблица 5.2** Чувствительность длины индукции к процессам в  $H_2 - O_2$  смеси в условиях эксперимента [185] в зависимости от используемой в расчётах кинетической схемы.

Реакция	Базовая (п.2.9)	[222]	[179]	[211]	[212]	[183]
$H + O_2 \rightarrow O + OH$	87.4	88.0	83.6	94.1	95.8	127.4
$O + H_2 \rightarrow H + OH$	8.6	8.5	6.6	8.4	10.5	6.2
$OH + H_2 \rightarrow H + H_2O$	2.0	1.7	1.5	1.6	1.2	1.0
$H_2 + O_2 \rightarrow OH + OH$	3.8	3.5	4.5	0.0	0.0	0.0
$H_2 + O_2 \rightarrow H + HO_2$	0.0	0.0	0.0	2.8	2.9	3.1
$H + O_2 + H_2 \rightarrow HO_2 + H_2$	-1.4	-1.5	0.0	-2.1	-2.9	-6.6
$H + HO_2 \rightarrow OH + OH$	0.7	0.7	0.7	0.5	0.8	1.2

Как видно из Табл. 5.2, анализ показывает схожие значения параметров  $S_i$  для различных схем. При этом реакция ветвления цепи:



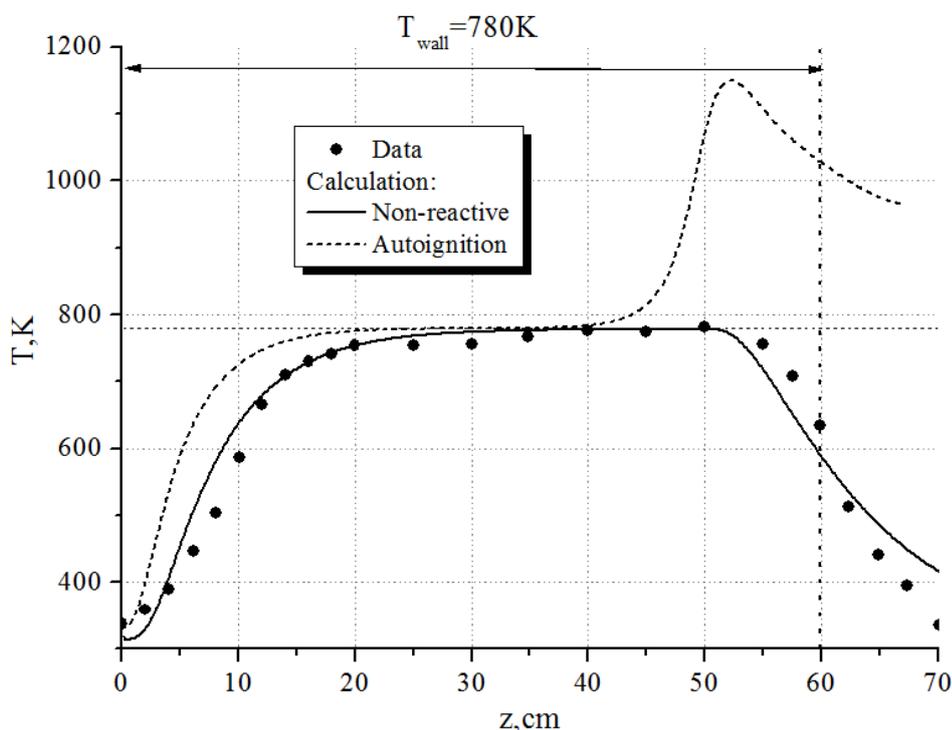
является важнейшей для задержки самовоспламенения в условиях рассматриваемого эксперимента [185] -  $S \sim 90\%$ . Следующим по степени важности является процесс:



$S \sim 10\%$ . Отметим, что несмотря на то, что полученные для реакции инициирования  $H_2 + O_2 \rightarrow OH + OH$  значения параметра чувствительности  $S$  не превышают 4%, различие данных по длине индукции в различных схемах (см. Рис. 5.2) объясняется наличием или отсутствием в этих схемах именно брутто-реакции  $H_2 + O_2 \rightarrow OH + OH$ , так как она играет роль затравочной.

Все последующие расчеты и анализ эксперимента [185] были проведены с использованием базовой схемы реакций из Главы 2, так как она показала наилучшее согласие с экспериментальными данными по длине самовоспламенения.

В эксперименте [185] с помощью термопары были проведены измерения профиля температуры газа вдоль оси камеры реактора в случае, когда через реактор прокачивался поток не реагирующего газа –  $N_2$ , см. Рис.5.3.



**Рисунок 5.3** Профиль температуры газа на оси реактора. Точки - данные эксперимента [185] для  $N_2$ , линии - результаты расчётов. Сплошная линия - газ  $N_2$ , пунктир - самовоспламенение смеси  $H_2-O_2$ .

Эти данные были использованы для тестирования и доработки газодинамической модели реактора с целью учёта охлаждения потока газа на выходе из нагреваемой камеры.

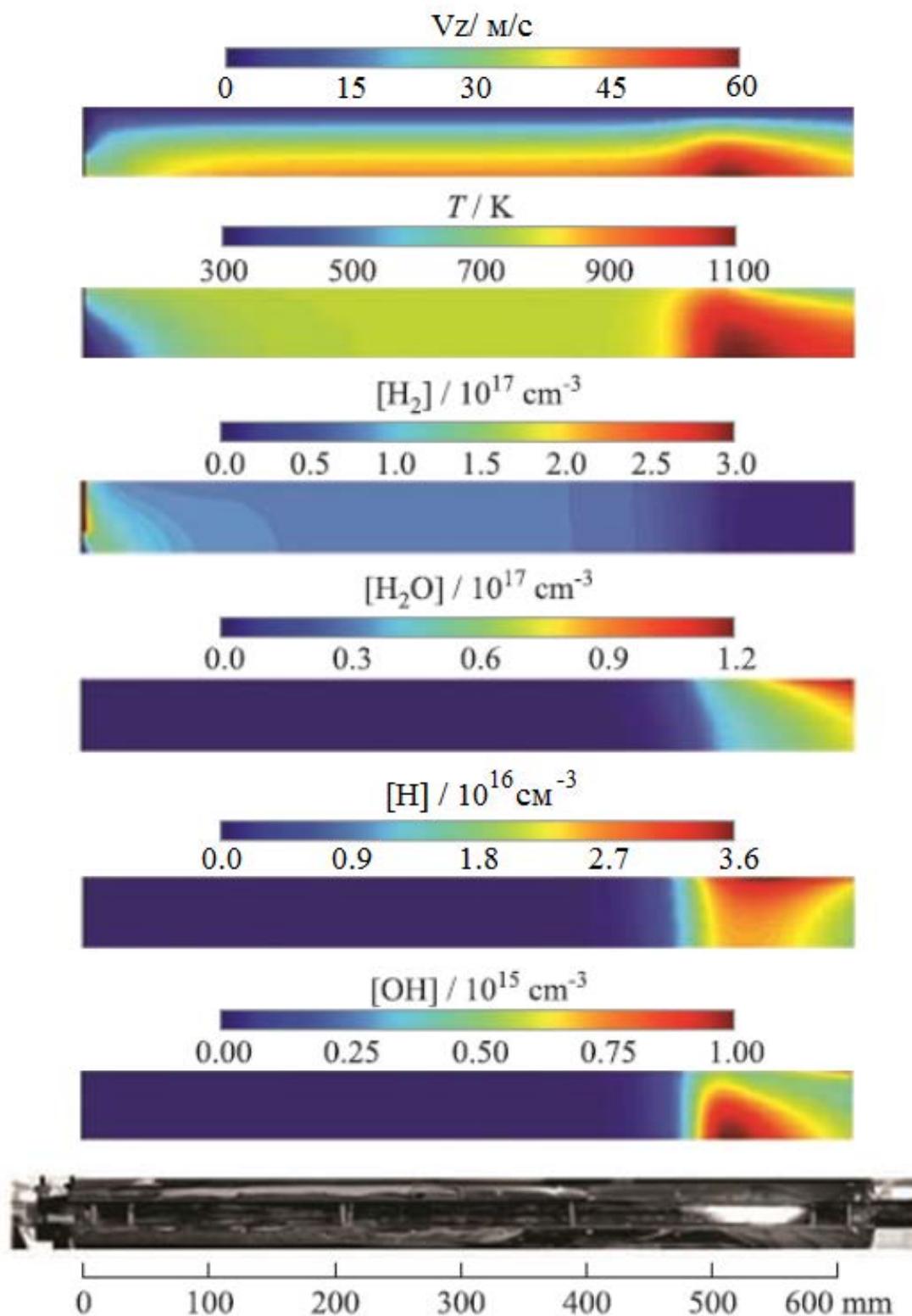
Результаты тестового моделирования потока  $N_2$  в реакторе также показаны на Рис. 5.3. Как видно, расчёты течения хорошо согласуются с экспериментом по динамике нагрева газа до температуры стенок. Расчеты демонстрируют, что профиль температуры определяется аксиальной компонентой скорости потока. Кроме того, разработанная модель реактора адекватно учитывает охлаждение трубки вниз по потоку от зоны нагрева ( $z \geq 55$  см).

Расчёты в случае реакционной смеси  $H_2:O_2 = 5:2$  показали, что нагревание потока газа до температуры стенок ( $T_w = 780K$ ) происходит быстрее, чем в случае нереакционного  $N_2$ , вследствие почти вдвое большей теплопроводности смеси  $H_2:O_2$  по сравнению с  $N_2$  - см. Рис. 5.3. Результаты двумерных расчётов самовоспламенения смеси  $H_2:O_2 = 5:2$  для экспериментальных условий [185] в сравнении с экспериментальными данными показаны на Рис. 5.4, на котором приведены профили распределения аксиальной компоненты скорости потока, температура, распределения компонент газа -  $H_2$ ,  $H_2O$ ,  $H$   $OH$ , вдоль проточного реактора.

В ходе эксперимента стабильное горение смеси наблюдалось на длине реактора 50 см, при этом размер зоны свечения составил около 10 см. В расчётах длина индукции определялась как расстояние от входа в реактор до точки на оси реактора, в которой достигался максимум концентрации радикала  $OH$ . Как видно из Рис. 5.4. полученная в расчётах длина индукции в случае самовоспламенения хорошо согласуется с данными эксперимента - максимум  $OH$  локализуется примерно на длине 51 см. Из расчётов следует, что вблизи точки воспламенения резко спадает концентрация молекулярного водорода, при этом концентрация  $H_2O$ , наоборот, возрастает. Концентрация радикалов  $H$  и  $OH$  резко увеличивается вблизи точки воспламенения за счёт циклических реакций (R5.2), (R5.3) и



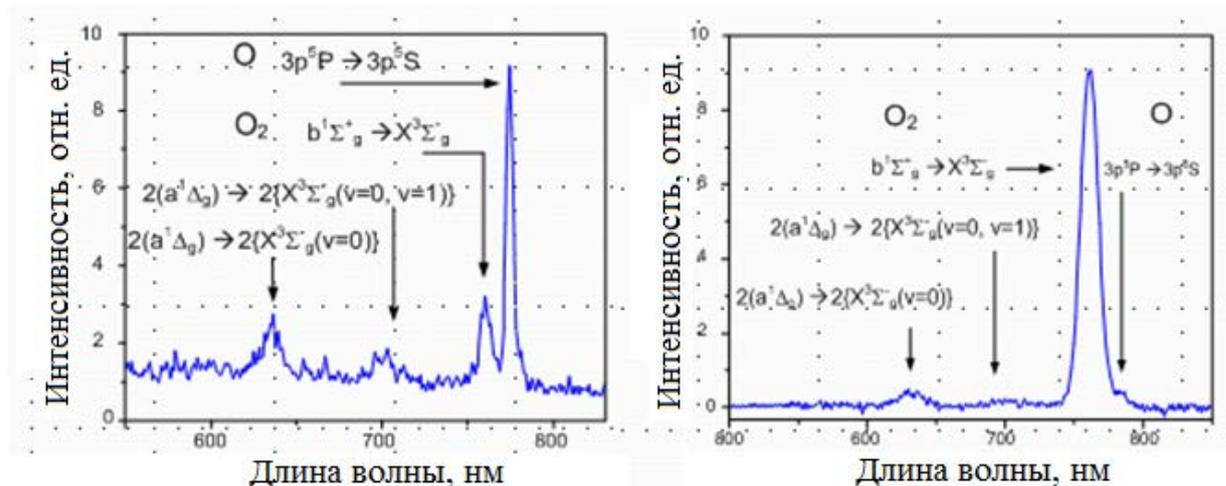
При этом также резко нарастает температура газа и скорость потока - см. Рис. 5.4. Максимум температуры устанавливается на уровне около 1150 К - Рис. 5.3. Вследствие быстрого охлаждения на выходе из реактора (Рис. 5.3) зона горячего сгоревшего газа имеет неоднородное распределение по радиусу трубки, при этом её длина составляет около 10 см, что согласуется с данными эксперимента.



**Рисунок 5.4** Распределение аксиальной скорости, температуры газа и компонент смеси:  $H_2$ ,  $H_2O$ ,  $H$ ,  $OH$ , вдоль реактора в случае самовоспламенения. 2D - расчёт. Нижнее фото - свечение горящего газа, регистрируемое в эксперименте [185].

### 5.2с Моделирование разряда тлеющего тока - генератора $O_2(^1\Delta_g)$ .

Как уже было сказано ранее, непосредственных измерений концентрации атомарного кислорода на входе в проточный реактор в эксперименте [185] не проводилось. В эксперименте вдоль дрейфовой трубки (см. Рис. 5.1) регистрировался лишь спектр излучения возбуждённого потока кислорода, который представлен на Рис. 5.4 для случаев покрытия стенок оксидом HgO (справа) и без него (слева). Как видно из Рис. 5.5, при использовании HgO на стенках разряда и трубки дрейфа интенсивность сигнала на переходе атомарного кислорода  $^5P \rightarrow ^5S$  снижалась более чем в 100 раз [185], по сравнению со случаем без HgO. Очевидно, что на основе имеющихся данных (Рис. 5.5), можно сделать лишь вывод о том, что средняя по длине дрейфовой трубки концентрация атомов снизилась более, чем в сто раз, однако, с точностью говорить о полном отсутствии нечётного кислорода в возбуждённом потоке нельзя.



**Рисунок 5.5** Спектр излучения потока возбуждённого кислорода, измеренный в эксперименте [185] вдоль оси дрейфовой трубки (см. Рис. 5.1). Слева - без покрытия стенок HgO, справа - с покрытием HgO.

Исходя из этого, в данной работе концентрации компонент возбужденного кислорода на входе в проточный реактор были получены в расчётах тлеющего разряда и транспорта возбуждённого потока вдоль дрейфовой трубки.

Моделирование разряда проводилось для значений постоянного тока  $I = 2, 4$  и  $10$  мА, что соответствует условиям эксперимента [185], где ток разряда варьировался в пределах  $2 - 30$  мА. Расчёты разряда были проведены для 2 случаев: с покрытием стенок разрядной трубы оксидом ртути (HgO) и без него. При расчётах с покрытием с HgO для учёта гетерогенных процессов на поверхности трубки значение коэффициента гибели

атомов О в каталитических реакциях с HgO полагалось равным  $\gamma_O = 1.0$ , коэффициенты тушения ( $\gamma_i$ ) для молекул  $O_2(^1\Sigma_g)$  и  $O_2(^1\Delta_g)$  полагались равными 0.1 и  $3 \cdot 10^{-4}$  - соответственно [97]. В Табл.5.3 представлены полученные в расчётах тлеющего разряда мольные доли компонент кислородного потока, усредненные по радиусу трубы.

**Таблица 5.3** Доли компонент потока кислорода, полученные в расчётах DC - разряда.

Покрытие HgO	I, mA	$O_2(^3\Sigma_g)$	$O_2(^1\Delta_g)$	$O_2(^1\Sigma_g)$	$O(^3P)$	$O_3$	E/N, Td
Есть	2	$9.77 \cdot 10^{-1}$	$1.57 \cdot 10^{-2}$	$1.83 \cdot 10^{-3}$	$5.37 \cdot 10^{-3}$	$2.39 \cdot 10^{-5}$	56
	4	$9.61 \cdot 10^{-1}$	$2.66 \cdot 10^{-2}$	$3.38 \cdot 10^{-3}$	$8.71 \cdot 10^{-3}$	$1.99 \cdot 10^{-5}$	51
	10	$9.28 \cdot 10^{-1}$	$5.02 \cdot 10^{-2}$	$7.37 \cdot 10^{-3}$	$1.47 \cdot 10^{-2}$	$1.74 \cdot 10^{-5}$	44
Нет	2	$9.77 \cdot 10^{-1}$	$1.57 \cdot 10^{-2}$	$1.09 \cdot 10^{-3}$	$1.83 \cdot 10^{-2}$	$2.14 \cdot 10^{-4}$	53
	4	$9.61 \cdot 10^{-1}$	$2.61 \cdot 10^{-2}$	$2.25 \cdot 10^{-3}$	$3.07 \cdot 10^{-2}$	$1.48 \cdot 10^{-4}$	48
	10	$9.28 \cdot 10^{-1}$	$4.82 \cdot 10^{-2}$	$5.49 \cdot 10^{-3}$	$5.96 \cdot 10^{-2}$	$8.71 \cdot 10^{-5}$	42

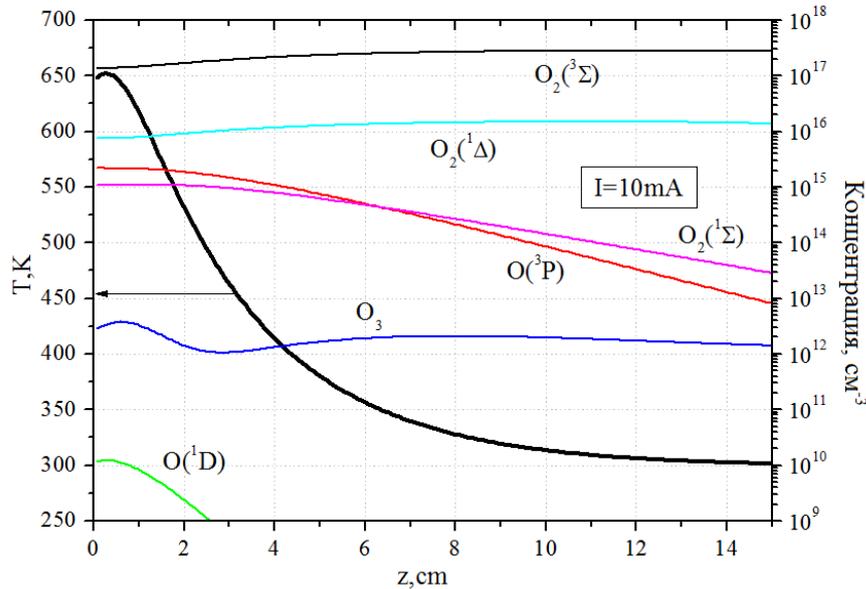
Результаты расчётов выходной доли синглетного кислорода в потоке кислорода, а также значения вложенной энергии хорошо согласуются с экспериментальными. Например, в случае I=10 мА значение энерговклада в разряде составило 106 J/mmol (с покрытием HgO), что подтверждается данными эксперимента – 107 J/mmol (I=10мА, U=4200В). Средняя температура газа в разряде по расчетам модели с составила 650 К, что соответствует экспериментальной - 640К [185].

Как следует из Табл.5.3, увеличение тока разряда увеличивает концентрацию синглетного кислорода, а также нечетного кислорода ( $O+O_3$ ). При этом покрытие стенок разрядной трубы HgO приводит к едва заметному в рассматриваемых условиях увеличению выхода  $O_2(^1\Delta_g)$  из разряда - не более 4% по сравнению с случаем без HgO на стенках. В то же время гетерогенное удаление атомов О в реакциях с HgO существенно снижает концентрацию нечетного кислорода: атомарного кислорода в 3-4 раза и озона примерно на порядок. При этом из Табл.5.3 следует, что покрытие стенок HgO немного увеличивает отношение  $E/N$ , за счёт снижения скорости процессов отлипания электронов от отрицательных ионов  $O^-$ .

### 5.2d Моделирование транспорта возбуждённого потока в реактор.

Двумерные расчеты в дрейфовой трубке были проведены с использованием в качестве входных данных концентраций компонент и температуры газа, полученных в расчётах разряда (с покрытием HgO) - см. Табл. 5.3. На Рис.5.6 показаны расчетные

распределения компонент возбуждённого потока кислорода и температуры газа вдоль дрейфовой трубки в случае, когда ток разряда составлял  $I = 10 \text{ mA}$ .



**Рисунок 5.6** Распределение компонент кислородного потока и температуры по длине трубки дрейфа (на оси).

Как видно из Рис. 5.6 концентрации атомов O и молекул  $\text{O}_2(b^1\Sigma_g)$ , а также температура газа быстро спадают по длине трубки дрейфа. Наблюдаемая гибель атомов O происходит вследствие гетерогенных потерь на стенке и частичной рекомбинации атомов с  $\text{O}_2$  с образованием озона. Необходимо отметить, что при давлении  $P=10\text{Torr}$  гибель атомарного кислорода на стенке лимитируется процессом диффузии:

$$\frac{v_D}{v_{het}} = \frac{D_O / (R / 2.4)^2}{\frac{1}{4} \gamma \cdot v_T \cdot S / V} \cong 10^{-2} \quad (5.2),$$

где  $v_D$  - частота диффузии O,  $v_{het}$  - частота гетерогенной гибели O на стенке трубки,  $D_O$  - коэффициент диффузии O,  $R$  - радиус трубки,  $\gamma$  - коэффициент аккомодации O на стенке кварцевой трубки,  $v_T$  - тепловая скорость,  $S$  и  $V$  - площадь поверхности и объём трубки. Как видно из Рис. 5.6, концентрация атомов O в конце дрейфовой трубки падает почти в 500 раз, что согласуется с экспериментальными данными - Рис. 5.5.

Основным процессом, снижающим концентрацию  $\text{O}_2(b^1\Sigma_g)$ , является гибель на стенках трубки. Рассчитанные концентрации  $\text{O}_2(^1\Sigma)$  на выходе дрейфовой трубки оказались довольно малы -  $\chi(\text{O}_2(^1\Sigma)) \leq 10^{-4}$  при  $I=2-10 \text{ mA}$ . Кроме того, оценки характерного времени тушения  $\text{O}_2(^1\Sigma)$  на  $\text{H}_2$  дают порядка 4 мс. Таким образом, можно заключить, что

$O_2(^1\Sigma)$  не оказывает существенного влияния на воспламенение в рассматриваемых условиях в сравнении с  $(O+O_3)$  и  $O_2(^1\Delta_g)$ . В Табл. 5.4 приведены значения долей важнейших компонент кислородного потока для тока разряда  $I=2-10$  мА, попадающих в реактор из дрейфовой трубки, полученные в расчётах трубки дрейфа.

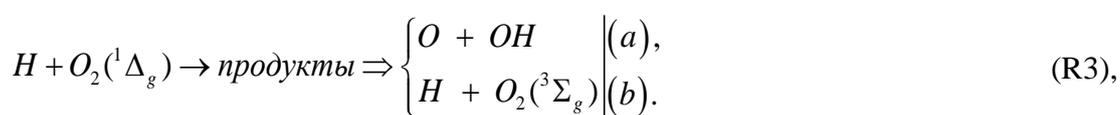
**Таблица 5.4** Доли основных компонент потока кислорода, полученные на выходе из трубки дрейфа.

I, мА	$O_2(^3\Sigma_g)$	$O_2(^1\Delta_g)$	$O(^3P)$	$O_3$
2	$9.86 \cdot 10^{-1}$	$1.36 \cdot 10^{-2}$	$7.43 \cdot 10^{-6}$	$1.35 \cdot 10^{-5}$
4	$9.76 \cdot 10^{-1}$	$2.36 \cdot 10^{-2}$	$1.36 \cdot 10^{-5}$	$8.76 \cdot 10^{-6}$
10	$9.54 \cdot 10^{-1}$	$4.63 \cdot 10^{-2}$	$2.81 \cdot 10^{-5}$	$4.76 \cdot 10^{-6}$

Как видно из Табл. 5.4, остаточная доля нечётного кислорода, поступающего в проточный реактор, является существенной даже в случае покрытия стенок HgO. Возбужденный кислородный поток содержит около -  $\chi(O+O_3) \approx (2.1-3.3) \cdot 10^{-5}$  для  $I=2-10$  мА нечётного кислорода, т.е его концентрация составляет порядка  $10^{13}$  см<sup>-3</sup>. Данные Табл.5.4 были использованы в качестве входных параметров возбужденного кислородного потока в расчетах проточного реактора. Отметим, что температура потока, попадающего в реактор из дрейфовой трубки, составляет около 300 К.

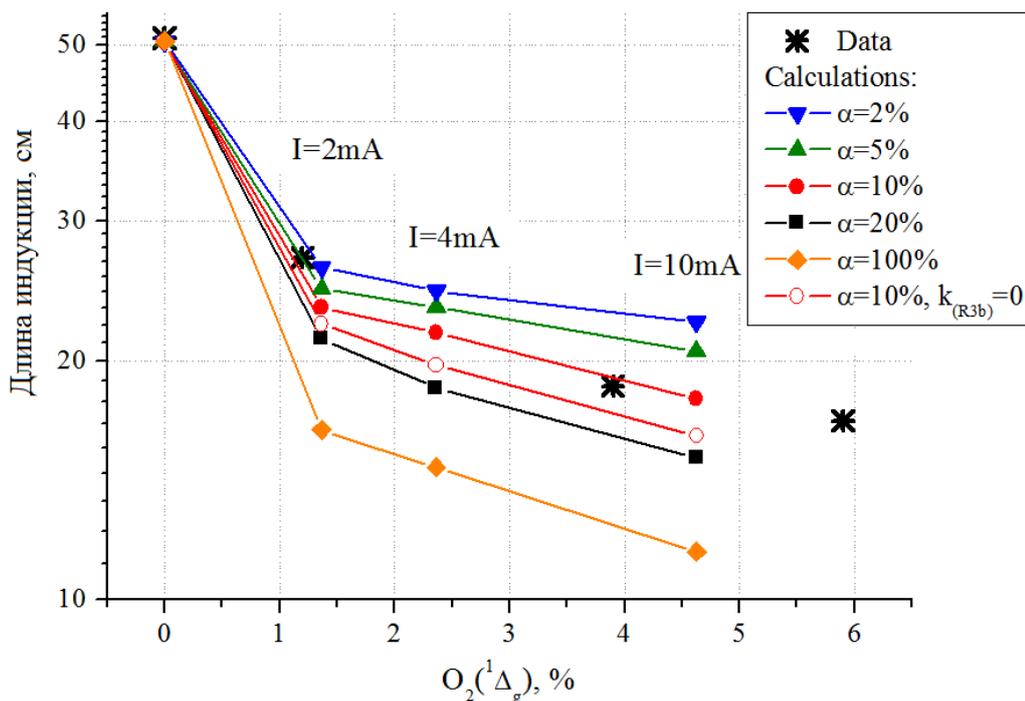
### 5.2e Расчёты воспламенения смеси в реакторе с включённым разрядом. Сравнение с результатами эксперимента

Отметим, что, следуя работам [191], [192], [249], моделирование воспламенения  $H_2-O_2$  смеси с учётом возбуждённых в электрическом разряде компонент проводилось с учётом того, что реакция:



имеет два выходных канала (см. Табл. 5.1). При этом вероятность выходного канала ветвления (R3a) -  $\alpha = k_{(R3a)}/k_{(R3)} * 100\%$ , в расчётах варьировалась.

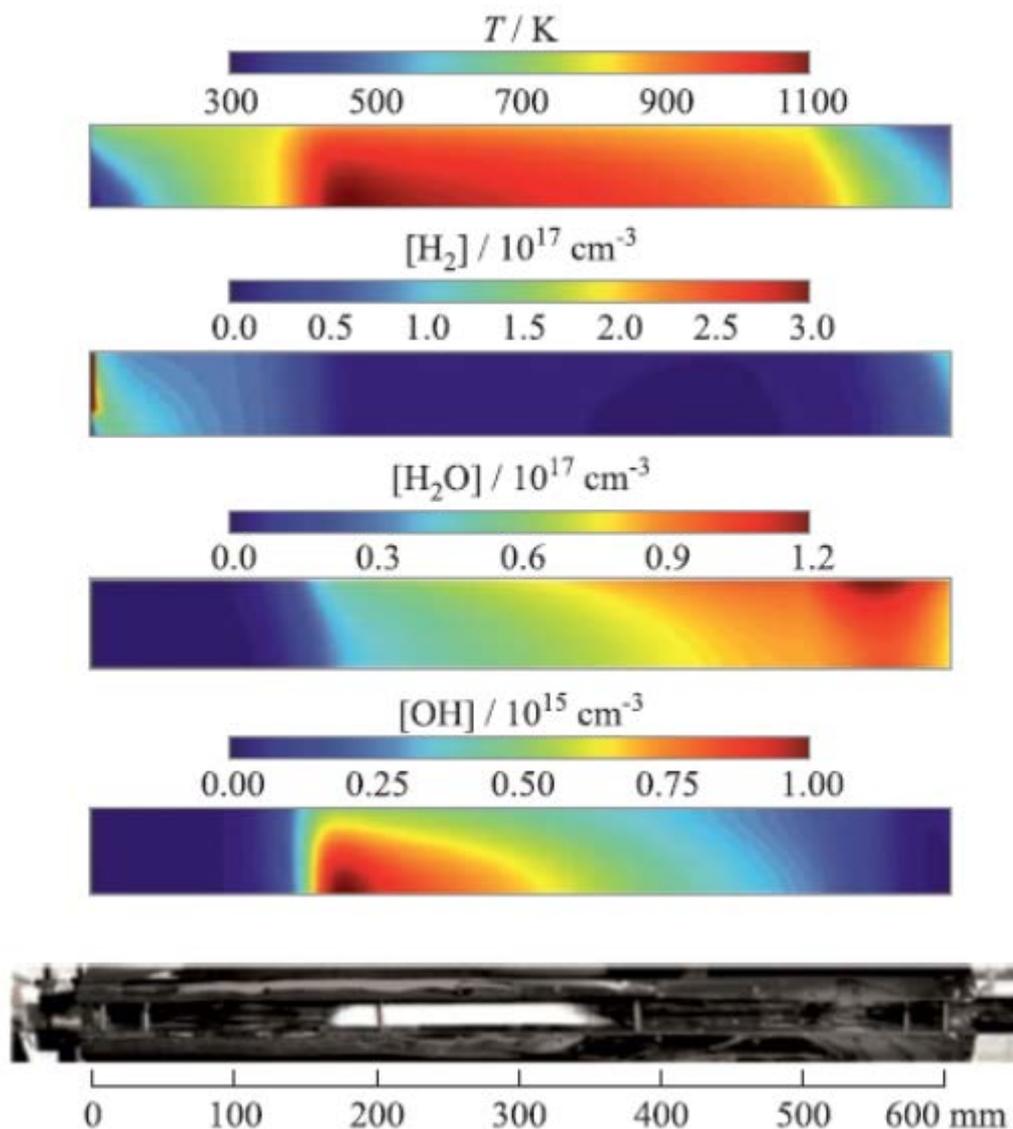
Результаты расчётов воспламенения для значений полного тока разряда  $I = 2 - 10$  мА в сравнении с экспериментальными данными представлены на Рис. 5.7.



**Рисунок 5.7** Длина индукции в зависимости от доли  $O_2(a^1\Delta_g)$  в смеси  $H_2-O_2$ . Звездочки - эксперимент [185]. Линии с символами - результаты расчётов.

Как видно из Рис. 5.7, моделирование демонстрирует сильную чувствительность длины индукции газовой смеси к значению доли канала реакции  $H+O_2(a^1\Delta_g)\rightarrow O+OH$ . Наилучшее согласие с экспериментом было получено для значения  $\alpha = 10\%$ . Расчёты с учётом лишь одного канала реакции (R3), т.е. при  $\alpha = 100\%$ , занижают длину воспламенения смеси в сравнении с экспериментом примерно в 1.5 раза. Кроме того, из Рис. 5.7 видно, что длина индукции практически не чувствительна к каналу тушения -  $H+O_2(a^1\Delta_g)\rightarrow H+O_2$ . Расчёты без учёта канала тушения (R3b) и с  $\alpha = 10\%$  в сравнении со случаем наилучшего совпадения с экспериментом показывают, что отличие длины индукции составляет не более чем 2 см. Все последующие расчёты реактора проводились с учётом обоих каналов реакции  $H+O_2(a^1\Delta_g)\rightarrow products$ , при этом доля канала ветвления полагалась равной  $\alpha = 10\%$ , если не указано иное.

На Рис. 5.8 приведены результаты двумерного моделирования воспламенения смеси для значения тока разряда, равного  $I = 10\text{ mA}$ . Представлены распределения температуры, аксиальной скорости газа, а также компонент смеси -  $H_2$ ,  $H_2O$ ,  $OH$  по длине реактора.

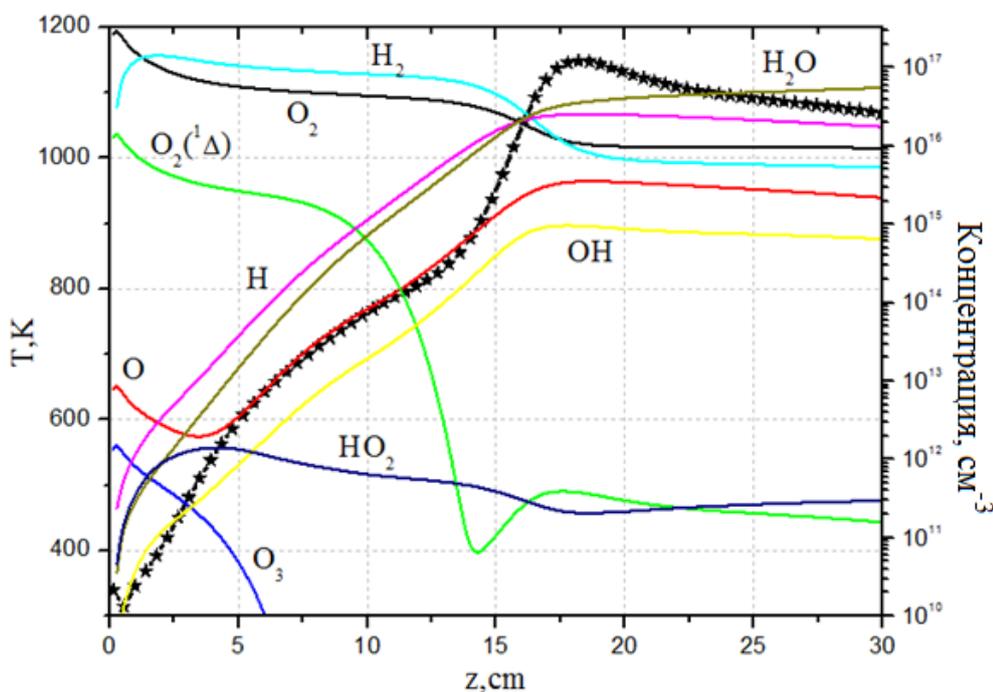


**Рисунок 5.8** Распределение температуры газа и компонент смеси:  $H_2$ ,  $H_2O$  и  $OH$  - вдоль реактора. 2D - расчёт воспламенения с включённым разрядом.  $I = 10 \text{ mA}$ . Нижнее фото - свечение горящего газа, регистрируемое в эксперименте [185].

Исходя из Рис. 5.8, полученная в расчётах с включённым разрядом зона горячего сгоревшего газа существенно увеличивается по длине реактора в сравнении со случаем самовоспламенения (см. Рис.5.4), что можно увидеть из сравнения распределений температуры газа или концентрации радикалов  $OH$  по длине реактора для этих двух случаев. Это имеет место за счёт существенно более низкой скорости отвода тепла на нагреваемых стенках внутри реактора по сравнению скоростью охлаждения стенки на выходе из реактора (см. Рис. 5.4). Полученные результаты моделирования согласуются с наблюдаемыми в эксперименте. При включении разряда ( $I = 10 \text{ mA}$ ) длина индукции, измеренная в эксперименте, снижается почти в три раза и составляет около 18.5 см, при

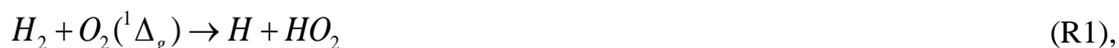
этом длина зоны яркого свечения газа увеличивается почти вдвое по сравнению со случаем самовоспламенения. Как видно из Рис. 5.8 (а также Рис. 5.7) полученное в расчётах значение длины индукции - 17.5 см хорошо согласуется с экспериментальными данными.

Рассмотрим более подробно кинетические процессы, происходящие в реакторе, которые приводят к такому существенному снижению длины воспламенения газовой смеси. На Рис. 5.9 представлены расчёты профилей температуры и компонент смеси вдоль оси проточного реактора.



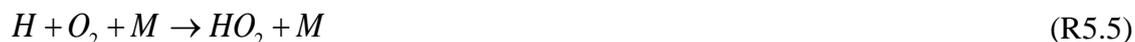
**Рисунок 5.9** Распределение температуры газа и компонент смеси вдоль оси реактора. Ток разряда -  $I = 10$  mA.

В расчётах разряда и трубки дрейфа (см. Табл. 5.4) было получено, что концентрации остаточных долей нечётного кислорода в возбуждённом потоке составляет порядка  $10^{13}$   $\text{cm}^{-3}$ . Этой концентрации оказывается достаточно для инициации развития цепного окисления водорода в реакции  $\text{O} + \text{H}_2 \rightarrow \text{H} + \text{OH}$ , при этом концентрация атомарного кислорода спадает примерно в три раза. Это приводит к резкому увеличению концентрации радикалов H и OH в холодной зоне реактора -  $z \leq 3$  см (Рис. 5.9) и наработке воды в реакции (R5.4). Необходимо отметить, что в этом случае влияние реакций "прямого" иницирования (R5.1) и реакции:



на развитие воспламенения в условиях рассматриваемого эксперимента оказывается несущественным.

Из Рис. 5.9. видно, что минимум концентрации О коррелирует с максимумом  $\text{HO}_2$ , молекулы которого образуются в процессе быстрой рекомбинации атомов Н в трёхтельной реакции:



в холодной зоне реактора ( $T \leq 500 \text{ K}$ ). В области минимума по концентрации атомов О происходит "включение" механизма наработки радикалов (в.т.ч. и атомов О) в реакции  $\text{H} + \text{O}_2(a^1\Delta_g) \rightarrow \text{O} + \text{OH}$ , которая совместно с цепными реакциями (R5.3) и (R5.4) становится основным процессом наработки радикалов на расстояниях  $3 \leq z \leq 9 \text{ см}$  по оси реактора, см. Рис. 5.9. При этом концентрация  $\text{HO}_2$  снижается в основном за счёт реакции с участием атомов Н:



основным каналом которой является реакция (R5.6a) [216].

Далее, начиная с  $z \geq 10 \text{ см}$  и до точки воспламенения смеси, на первое место выходит классическая реакция ветвления - (R5.2). Таким образом, ускорение воспламенения в рассматриваемых условиях происходит в две стадии: на первой происходит инициирование и наработка радикалов в реакциях с остаточным нечётным кислородом, на второй - ускорение ветвления цепи за счёт реакции (R3a). Реакция  $\text{H} + \text{O}_2(a^1\Delta_g) \rightarrow \text{O} + \text{OH}$  является ключевым процессом для ускорения развития цепи и включения наработки радикалов в условиях эксперимента [185].

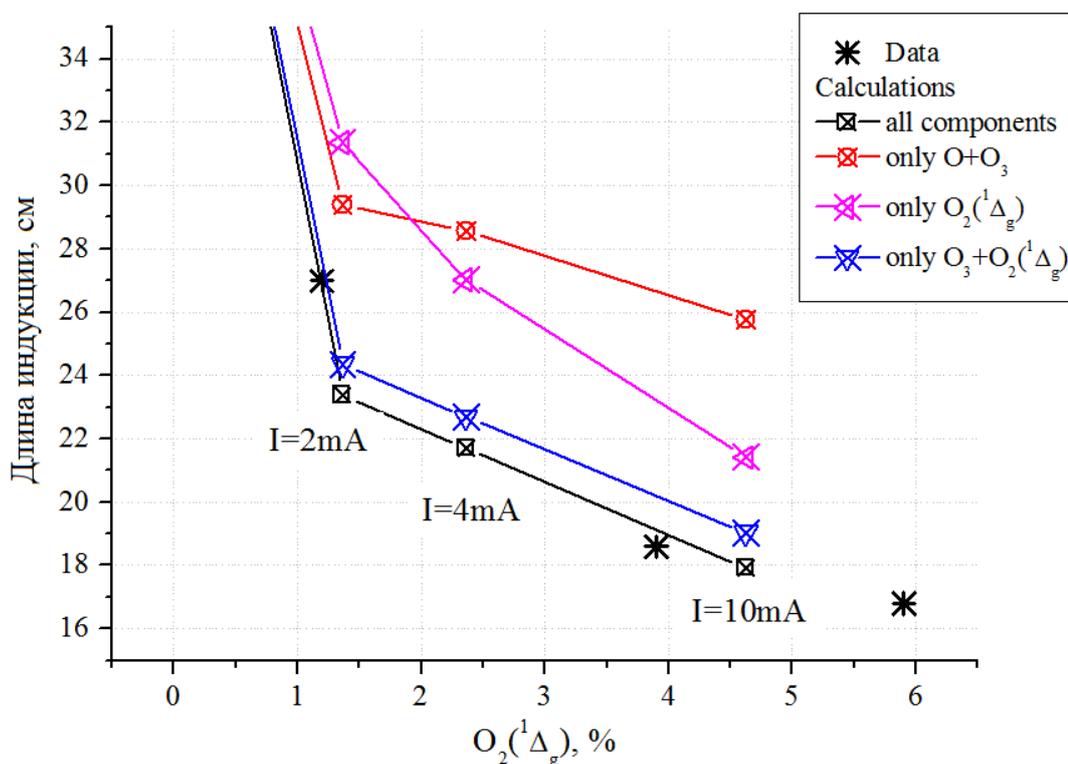
Необходимо отметить, что процессы с участием радикала  $\text{HO}_2$  - (R4) - (R7), приводят в условиях эксперимента [185] к тушению  $\text{O}_2(a^1\Delta_g)$  при температуре ниже 550 К. Однако, не оказывают существенного влияния на длину воспламенения смеси. С учётом даже самой высокой константы скорости реакции (R4) -  $3.3 \cdot 10^{-11} \text{ см}^3/\text{с}$ , полученной в работе [226], расчёты показывают чувствительность длины индукции к этому процессу не превышает значения 5%. Поэтому эти процессы не играют существенной роли для определения доли канала реакции (R3a) в рассматриваемых условиях.

Для выяснения роли различных активных компонент, попадающих в реактор из плазмы, на длину индукции смеси был проведен анализ на чувствительность. Для

проведения такого анализа было выполнено несколько серий расчётов по следующим сценариям:

- (1) учитывались все компоненты, попадающие из разряда в реактор,
- (2) концентрация  $[O_2(a^1\Delta_g)]$  на входе в реактор полагалась равной нулю - в реактор попадали лишь остаточные доли нечётного кислорода  $[O+O_3]$ ,
- (3) концентрация нечётного кислорода  $[O+O_3]$  на входе в реактор полагалась равной нулю - в реактор попадали только молекулы  $O_2(a^1\Delta_g)$ ,
- (4) концентрация  $[O]$  на входе в реактор полагалась равной нулю - в реактор попадали молекулы  $O_2(a^1\Delta_g)$  и остаточные доли  $O_3$ .

Сравнение результатов расчётов по представленным сценариям с экспериментальными данными приведено на Рис.5.10.



**Рисунок 5.10** Длина индукции в зависимости от доли  $O_2(a^1\Delta_g)$  в смеси  $H_2-O_2$ . Звездочки - данные эксперимента [185]. Линии с символами - расчёты по сценариям (1) - (4).

Очевидно, что полученная в случае сценария (1) длина индукции показывает наилучшее согласие с данными эксперимента. В случае сценария (2) с учётом лишь нечётного кислорода ( $O+O_3$ ), поступающего в камеру реактора, видно, что длина индукции смеси слабо спадает с увеличением тока разряда, так как суммарная концентрация  $[O+O_3]$  на входе в реактор практически не меняется от величины тока разряда - Табл.5.4. В этом

случае ускорение зажигания по сравнению с самовоспламенением происходит за счёт лишь замещения инициирования смеси в реакции  $O_2(^1\Delta)+H_2 \rightarrow H+HO_2$ , реакцией с атомом O:  $O+H_2 \rightarrow H+OH$ , т.е. имеет место только первая стадия описанного выше механизма ускорения воспламенения смеси. В случае сценария (3) длина индукции смеси также снижается, однако лежит выше экспериментальных значений. Из Рис. 5.10 видно, что влияние  $O_2(a^1\Delta_g)$  на воспламенение смеси возрастает с увеличением его концентрации в смеси (с увеличением тока разряда). Отметим, что уже при значении тока  $I=10$  мА (концентрации  $[O_2(a^1\Delta_g)] \approx 4\%$ ) полученная длина индукции в случае (3) лежит существенно ближе к экспериментальной, нежели в случае отсутствия СК - (2). В случае сценария (3) инициирование цепи происходит в реакции  $O_2(^1\Delta)+H_2 \rightarrow H+HO_2$ , затем имеет место ускорение наработки радикалов за счёт реакции  $O_2(^1\Delta)+H \rightarrow O+OH$ . Как видно, проведённые расчёты подтверждают двухстадийный механизм ускорения воспламенения смеси, который реализуется в рассматриваемых условиях эксперимента в случае (1). Отметим, что расчёты по сценарию (4) с учётом  $O_3$  и  $O_2(a^1\Delta_g)$  на входе в реактор показывают очень слабое отличие от случая (1), не более чем на 5% по длине индукции смеси. В этом случае за счёт реакции:



происходит дополнительная наработка атомов O, которые затем инициируют цепь в реакции  $O+H_2 \rightarrow H+OH$ .

Необходимо отметить, что в случае если в сценарии (1), снизить суммарную концентрацию нечётного кислорода на порядок, то для согласования с данными эксперимента расчёты показывают необходимость увеличения доли выходного канала (R3a) - реакции  $O_2(^1\Delta)+H \rightarrow O+OH$ , не более чем на 5%. Таким образом, в рассматриваемых условиях значение вероятности канала ветвления реакции (R3) не превышает 15 %.

Проведённое в данном разделе детальное моделирование эксперимента [185] показало чувствительность длины индукции смеси к величине доли выходного канала ветвления реакции  $H+O_2(a^1\Delta_g) \rightarrow \text{products}$  и независимость от величины канала тушения -  $H+O_2(a^1\Delta_g) \rightarrow H+O_2$ . Корректный анализ разряда, транспорта возбуждённого потока и моделирование воспламенения в реакторе впервые позволили получить значение вероятности выходного канала реакции  $H+O_2(a^1\Delta_g) \rightarrow O+OH$  в области высоких температур -  $T = 780$  К, которое с учётом возможных неопределённостей, связанных с определением выходных компонент разряда, в том числе остаточных долей нечётного

кислорода - ( $O+O_3$ ), составляет  $10 \div 15\%$ . Соответствующая оценка константы скорости реакции  $H+O_2(a^1\Delta_g) \rightarrow O+OH$  оказывается равной -  $(2.5 \div 3.75) \cdot 10^{-13} \text{ см}^3/\text{с}$ .

Однако, проведённые расчёты не позволяют ответить на вопрос относительно вероятности и доли выходного канала тушения  $H+O_2(a^1\Delta_g) \rightarrow H+O_2$ , так как длина индукции не чувствительна к этому каналу реакции (R3). Поэтому необходим дополнительный анализ и рассмотрение других экспериментальных данных, демонстрирующих чувствительность к суммарной константе реакции  $H+O_2(a^1\Delta_g) \rightarrow \text{products}$ , чему посвящены следующий пункт 5.3 и Глава 6 диссертации.

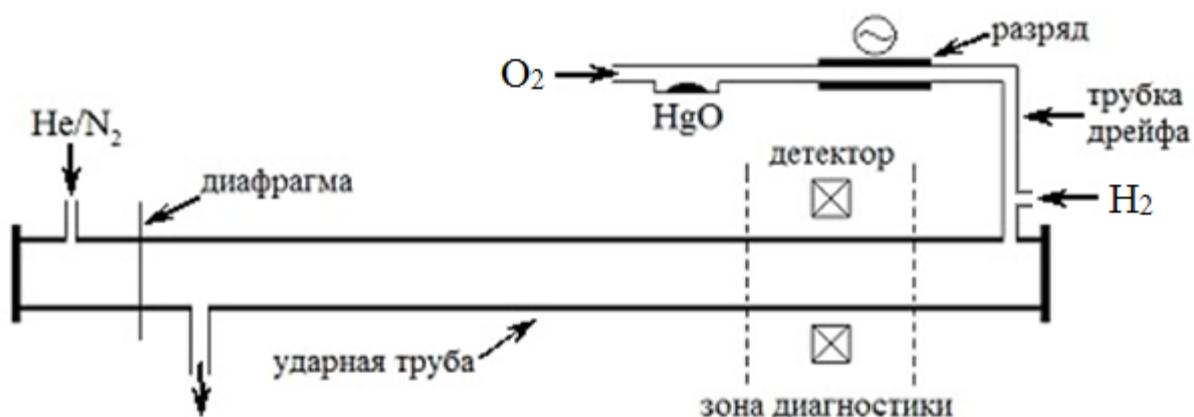
### **5.3 Моделирование тушения $O_2(a^1\Delta_g)$ в бедной $H_2-O_2$ смеси за фронтом ударной волны при температуре 500 – 1000 К.**

Проведённое в Главе 4 моделирование эксперимента [193], в котором в режиме проточного реактора изучалось тушение молекул СК в бедной  $H_2-O_2$  смеси при температуре 300 К, показало, что основную роль в дезактивации  $O_2(a^1\Delta_g)$  при низких температурах играют процессы с участием радикалов  $HO_2$  в основном и электронно-возбуждённом  $HO_2^*$  состояниях. При этом частота тушения СК при температуре 300 К зависит от содержания молекулярного водорода, остаточной доли нечетного кислорода в холодном потоке газа из разряда, а также определяется соотношением констант скоростей кинетических процессов (R4) - (R7) - см. Табл. 5.1 (см. пункт 5.1).

Помимо этого, в работе [193] на том же стенде (см. Рис. 5.11) проводились ударно-волновые эксперименты, в которых исследовалось тушение СК в смеси  $H_2-O_2-O_2(a^1\Delta_g)$  при более высоких температурах -  $500 \div 1000 \text{ К}$  и давлениях  $26 \div 90 \text{ Тор}$ . Данный раздел посвящён моделированию кинетики  $H_2-O_2-O_2(a^1\Delta_g)$  смеси в условиях такого эксперимента, с учётом системы реакций из Табл. 5.1, и верификации рассматриваемых в кинетической модели процессов на полученных в работе [193] данных. Результаты эксперимента [193] ранее анализировались в работах [245], [249], однако, как уже было сказано в пункте 4.6, в этих работах не был проведён корректный анализ остаточных долей нечётного кислорода, попадающих в рабочую  $H_2-O_2-O_2(a^1\Delta_g)$  смесь. Кроме того, при сопоставлении результатов моделирования с данными измерений по тушению СК в ударной трубе в области температур выше 850 К важно принять во внимание временные характеристики эксперимента (см. пункт 5.3b,c), что в работах [245], [249] сделано не было.

### 5.3а Описание эксперимента и детали численного анализа

Схема рассматриваемого эксперимента [193] представлена на Рис. 5.11. Скорость тушения  $O_2(a^1\Delta_g)$  в бедной  $H_2-O_2$  смеси измерялась в экспериментах [193] по падению интенсивности димольного излучения (на длине волны 634 нм) за фронтом ударной волны (УВ), бегущей навстречу возбужденному в СВЧ разряде потоку  $O_2$ , к которому подмешивался молекулярный водород (содержание  $H_2$  в смеси варьировалась от 0.5 до 3%), Рис. 5.11.



**Рисунок 5.11** Схема рассматриваемого эксперимента [193].

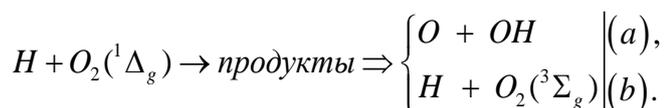
Доля синглетного кислорода в потоке не превышала значения  $[O_2(a^1\Delta_g)]/[O_2]_0 \leq 5\%$ . При этом в эксперименте атомарный кислород в потоке возбужденного кислорода удалялся в гетерогенных реакциях на поверхности дрейфовой трубки, покрытой оксидом ртути (HgO), Рис. 5.11 (подробнее см. пункт 4.6а).

Длина ударной трубы составляла 6.3 м, включая секцию высокого давления длиной 1.3 м, диаметр трубы - 5 см. Детектор димольного излучения находился на расстоянии 4 м от диафрагмы, разделяющей секции высокого и низкого давлений ударной трубы. В качестве толкающего газа в экспериментах в ударной трубе использовался гелий и азот. Температура газа и давление за фронтом УВ определялись по скорости распространения УВ, которая измерялась в нескольких сечениях ударной трубы. Измерения димольного излучения были выполнены в диапазоне температур 500 - 1000 К и давлений 26-90 Тор. Более детальное описание эксперимента и установки представлено в работе [246].

Для расчетов рассматриваемых экспериментов в ударной трубе, как и ранее для анализа данных эксперимента при 300 К (см. пункт 4.6), использовались 2 модели: двумерная газодинамическая и нульмерная кинетическая модели (см. Главу 2). Для корректного описания процессов за фронтом бегущей УВ, а также временных

характеристик эксперимента в диапазоне температур 500 - 1000 К, была использована двумерная газодинамическая модель с учётом полной кинетической схемы процессов для смеси  $\text{H}_2\text{-O}_2\text{-O}_2(a^1\Delta_g)$ . Параметрические расчёты рассматриваемых экспериментов в ударной трубе [193] в температурном диапазоне 500 – 1000 К проводились с использованием нульмерной кинетической модели с учетом данных двумерной модели. При описании экспериментов в качестве начальных условий для нульмерной модели задавались температура и давление смеси, соответствующие экспериментальным значениям за ударной волной ( $T_{sh}$ ,  $P_{sh}$ ), а также состав смеси.

Полная кинетическая схема процессов в  $\text{H}_2\text{-O}_2\text{-O}_2(a^1\Delta_g)$  смеси, учитываемых в обеих моделях, включает реакции в смеси  $\text{H}_2\text{-O}_2$  (см. пункт 2.9), а также процессы (R1) - (R15) из Табл. 5.1. Схема учитывает 12 компонент газа:  $\text{H}_2$ ,  $\text{O}_2$ ,  $\text{H}$ ,  $\text{O}$ ,  $\text{OH}$ ,  $\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{HO}_2$ ,  $\text{H}_2\text{O}_2$ ,  $\text{O}_3$ ,  $\text{O}_2(a^1\Delta_g)$ ,  $\text{HO}_2^*$ ,  $\text{HO}_2^*(v)$ . Отметим, что доля канала (R3a) - см. Табл. 5.1:



полагалась равной 10%, в соответствии с результатами пункта 5.2. Кроме того, аналогично пунктам 4.6 - 4.7 при моделировании тушения СК за фронтом УВ схема химических процессов с участием СК из Табл. 5.1 рассматривалась с учётом следующих приближений:

FQ - «быстрого» тушения состояния  $\text{HO}_2^*$ , т.е.  $k_{(R5)} > k_{(R8)}$ ,

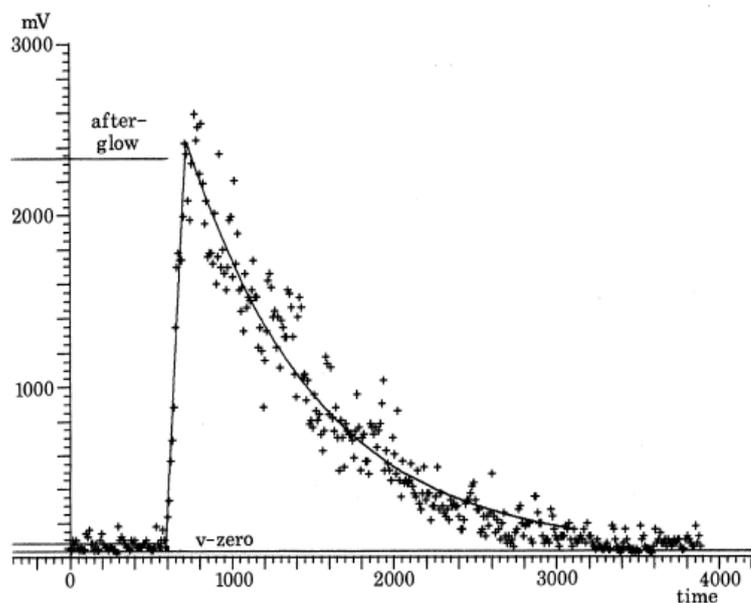
SQ - «медленного» тушения состояния  $\text{HO}_2^*$ , т.е.  $k_{(R5)} \leq k_{(R8)}$ .

В данном разделе при анализе эксперимента [193] было также учтено, что остаточная доля нечетного кислорода ( $\text{O}+\text{O}_3$ ) в холодном потоке газа спадает по длине ударной трубы (см. Рис. 4.10, пункт 4.6с). С учётом неопределённости содержания нечётного кислорода на выходе из дрейфовой трубки, полученной в расчетах при температуре 300 К (см. пункт 4.6b), среднее по длине трубы значение доли нечётного кислорода ( $\text{O}+\text{O}_3$ ) в потоке холодного газа -  $\chi([\text{O}])$  составило -  $(1.0 - 5.0) \cdot 10^{-5}$ .

### 5.3b Методика анализа эксперимента в ударной трубе

Для корректной интерпретации экспериментальных данных [193] важно проанализировать методику их обработки и представления. В рассматриваемых экспериментах на детекторе (Рис. 5.11) регистрировалось димольное излучение зоны горячего сжатого газа («горячей пробки»), которая возникает между распространяющимся

по трубе фронтом ударной волны и контактном разрывом, разделяющим область горячего сжатого и холодного толкающего газов. На Рис. 5.12 представлен характерный вид зависимости сигнала димольного излучения от времени, возникающий за фронтом УВ, который регистрировался в эксперименте [193].



**Рисунок 5.12** Характерный вид сигнала димольного излучения (634 нм) за фронтом УВ, регистрируемого в эксперименте [193], [246]. Точки - данные детектора, линия - МНК - аппроксимация данных.

При компьютерной обработке [246], [251] зарегистрированное снижение сигнала димольного излучения СК за фронтом УВ аппроксимировалось моноэкспоненциальной зависимостью с частотой тушения:

$$V_{Q(T_{sh})} = \frac{V_z}{V_{300K}} \cdot V_{300K} + V_{T_{sh}} \quad (5.3),$$

которая определяется вкладом двух составляющих: частотой тушения СК при 300 К -  $v_{300K}$ , (см. пункт 4.6с) и частотой тушения СК при температуре  $T_{sh}$  в зоне горячей пробки -  $v_{T_{sh}}$ .  $V_{300K}$  и  $V_z$  в формуле (5.3) есть соответственно скорость потока газа вдоль ударной трубы (при 300 К) и скорость газа внутри горячей пробки. Диапазон скоростей УВ (в числах Маха), при которых проводилась регистрация сигнала, составил -  $M_{sh}=1.75-3.5$ , в соответствии с рабочим диапазоном температур 500-1020 К ударной трубы. Полученная частота тушения СК при температуре  $T_{sh}$  была отнесена к начальной концентрации молекул  $[H_2]_0$ , поэтому в качестве выходных данных эксперимента [193] приводилась зависимость эффективной константы скорости тушения СК от температуры:

$$K_{eff}^{exp}(T) = \frac{v_{Q(T_{sh})}^{exp}}{[H_2]_0} \quad (5.4).$$

Ограничение температурного диапазона измерений было обусловлено тем, что при высоких температурах регистрация сигнала димольного излучения затруднялась сильным дополнительным излучением, связанным с воспламенением  $H_2-O_2$  смеси. Это существенно ограничивало время регистрации спада сигнала димольного излучения за фронтом УВ в эксперименте [193]. Так при  $T_{sh} = 1000$  К пик дополнительного излучения наблюдался на временах - 350 мкс [193]. Дальнейшее повышение температуры (или интенсивности УВ) еще более ограничивало время регистрации сигнала.

В эксперименте [193] при высоких температурах измерялась интегральная характеристика – величина эффективной константы тушения СК в бедной водород-кислородной смеси, определяемая формулой (5.4). Очевидно, что при таких условиях (температура смеси - 500-1020 К и давление 26-90 Тор), в смеси  $H_2-O_2-O(a^1\Delta_g)$  происходит активное окисление водорода, инициируемое реакциями с остаточным нечетным кислородом (см. [249] и пункт 4.6с). Соответственно дезактивация возбужденных молекул СК происходит на образующихся в результате этого окисления компонентах смеси:

$$\frac{d}{dt}[O_2(^1\Delta_g)] = -\left(\sum_i k_i \cdot [Q_i(t)]\right) \cdot [O_2(^1\Delta_g)] \quad (5.5),$$

где  $k_{Q_i}$  – константа  $i$ -ой скорости реакции СК с участием компонента  $Q_i$ ,  $[Q_i]$  – концентрация  $i$ -го компонента. Следовательно, частота тушения СК (5.3) включает в себя все процессы, в которых участвует СК, приводящие к снижению его концентрации:

$$v_{Q(T_{sh})}^{calc} = \sum_i k_{Q_i} \cdot [Q_i(t)] \quad (5.6).$$

Измерение этой интегральной характеристики в эксперименте [193] происходит на детекторе за время пролета горячей пробки мимо детектора –  $\tau_{hot} = L_{hot}/V_z$ . Тогда собственное время, за которое происходит формирование "картины" распределения концентраций компонент смеси за УВ в горячей пробке и соответственно профиля сигнала димольного излучения составляет:

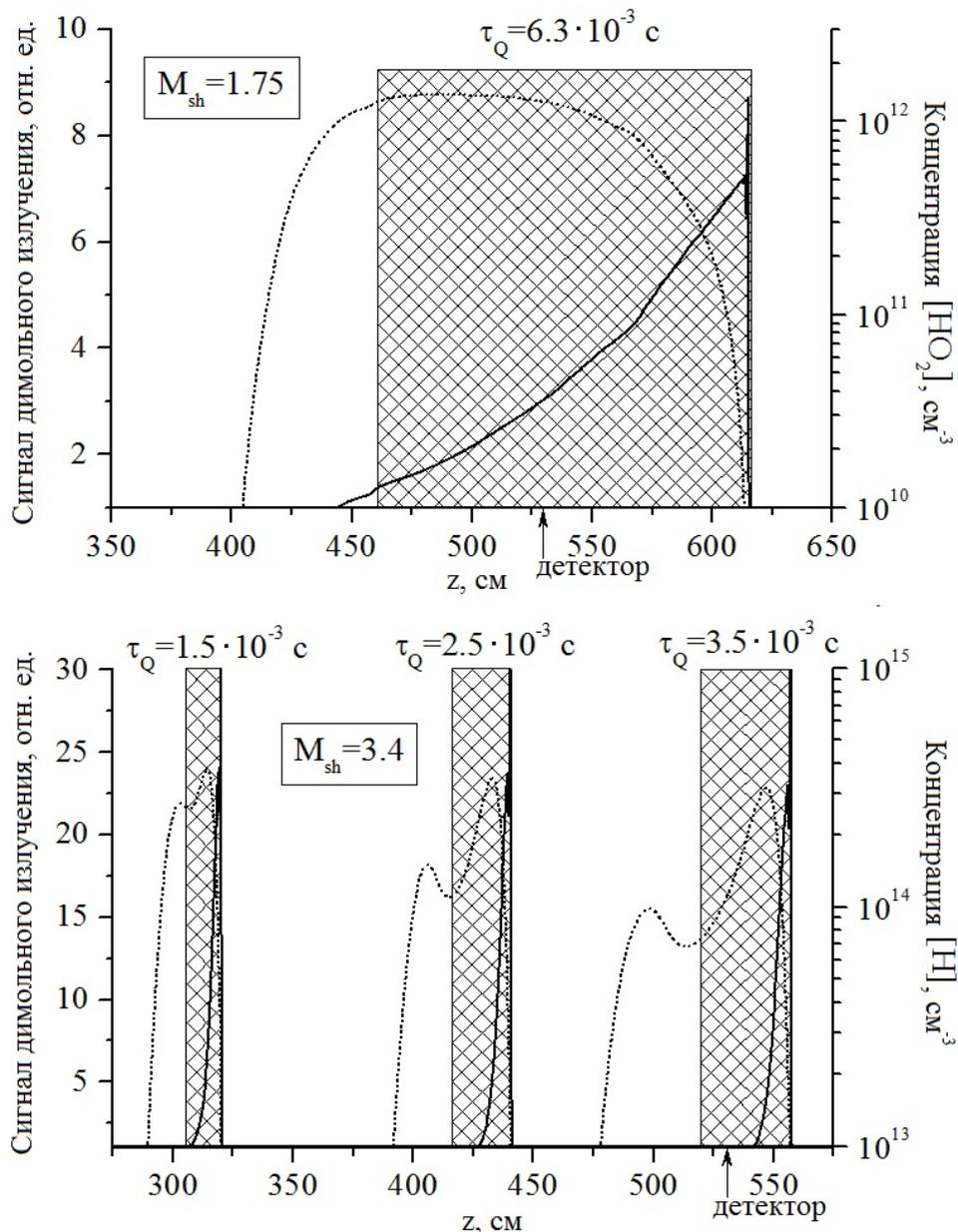
$$\tau_Q = \tau_{hot} \cdot \frac{V_z}{U_{sh} - V_z} = \frac{L_{det}}{V_z} \quad (5.7).$$

где  $U_{sh}$  - скорость УВ и  $L_{det}=4$  м – расстояние от диафрагмы до детектора.  $\tau_Q$  - собственное время пролета горячей пробки мимо детектора в системе координат, связанной с фронтом ударной волны. Согласно упрощённой одномерной теории ударной трубы, скорость распространения контактного разрыва равна скорости потока за фронтом бегущей УВ:

$$V_z = U_{sh} \left( 1 - \frac{\rho_0}{\rho} \right) \quad (5.8),$$

где  $\rho$  и  $\rho_0$  - плотность газа за и перед фронтом УВ соответственно. При этом отметим, что обработка измеренного сигнала димольного излучения и нахождение величины эффективной константы тушения СК из (5.3) и (5.4) проводилась в работе [193] согласно упрощённой одномерной теории ударной трубы с использованием соотношения (5.8). Однако, в условиях рассматриваемого эксперимента за счёт влияния пограничного слоя, а также перемешивания горячего сжатого и холодного толкающего газов в районе контактного разрыва скорость потока газа внутри горячей пробки может отличаться от простых оценок - (5.8) [252], [253], что, соответственно, отразится и на величине  $\tau_{hot}$  ( $L_{hot}$ ). В работе [193], данные о течении газа в области между УВ и контактной поверхностью не приводятся (в том числе нет данных и о длине горячей пробки), кроме указания на то, что снижение скорости УВ в области детектора не превышает значения 1%/м.

Для оценки влияния этих эффектов на длину горячей пробки за ударной волной в данном разделе были проведены двумерные газодинамические расчеты системы с учетом параметров установки [193]. На Рис.5.13, в качестве иллюстрации сказанного выше, приведены характерные расчетные профили сигнала димольного излучения внутри «горячей пробки», движущейся вдоль ударной трубы для двух значений скорости УВ -  $M_{sh}=1.75$  и  $M_{sh}=3.4$  (Рис. 5.13), а также профили концентрации основных тушителей СК – радикала  $NO_2$  и атомарного водорода при температуре за УВ 500 К и 950 К соответственно (подробнее см. в пункт 5.3с). Отметим, что на представленных на Рис. 5.13 (а также ниже на Рис. 5.15) расчётах относительная величина сигнала димольного излучения СК определялась, как квадрат отношения концентрации СК в потоке газа за УВ к концентрации СК в потоке газа перед УВ и усреднялась по радиусу ударной трубы.



**Рисунок 5.13** Распределение усреднённого по радиусу трубы сигнала димольного излучения (сплошная линия) внутри «горячей пробки» (штрихованная область), а также профилей концентраций основных тушителей СК (атома Н и радикала  $\text{NO}_2$  – пунктирная кривая) по аксиальной оси вдоль ударной трубы для двух значений скорости УВ -  $M_{sh}=1.75$  (верхний рисунок) и  $M_{sh}=3.4$  (нижний рисунок). Результаты двумерного моделирования.

Из Рис. 5.13 видно, что по мере пролета УВ вдоль ударной трубы происходит постепенное увеличение длины горячей пробки сжатого газа и формирование профилей сигнала димольного излучения и концентрации тушителей. В расчетах было получено, что длина пробки в условиях эксперимента в среднем меньше, чем полученная из оценок по

одномерной теории ударной трубы примерно в  $1.5 \div 2$  раза. С учетом этого параметр  $\tau_{hot}$  и, соответственно, величина  $\tau_Q$ , были скорректированы для серии параметрических расчетов с использованием нульмерной кинетической модели. Таким образом, рассмотрение задачи в рамках нульмерной модели соответствует исследованию течения физико-химических процессов в сопутствующей системе координат, связанной с фронтом ударной волны. Диапазон изменения времени  $\tau_Q$  для условий эксперимента [193] составил  $8.4 - 3.9$  мс при изменении температуры газа за УВ в пределах  $500 - 1050$  К ( $M_{sh}=1.75 - 3.5$ ).

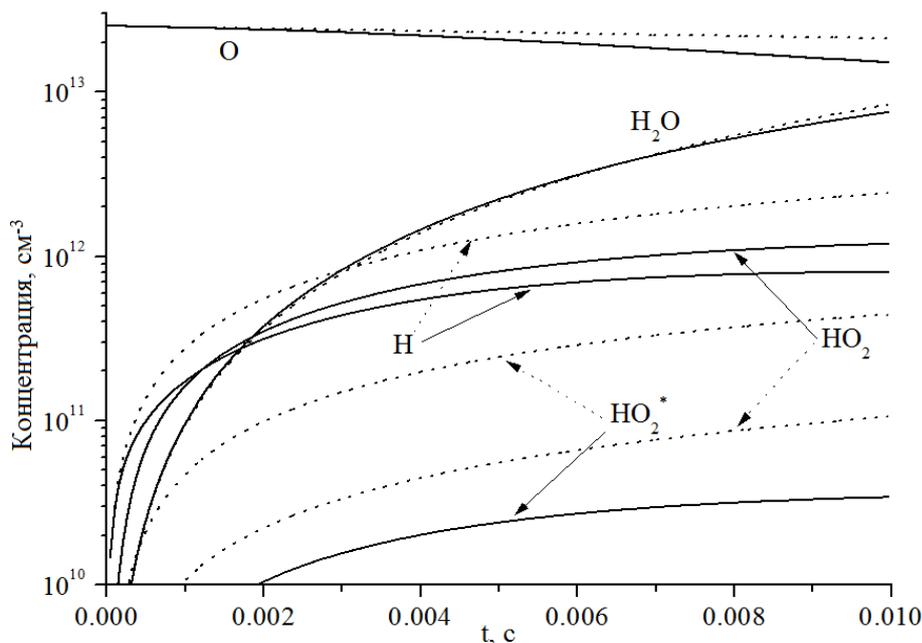
Кроме того, из Рис. 5.13 видно, что профили концентрации тушителей имеют существенно неоднородное распределение вдоль горячей пробки за счет происходящих в ней химических процессов, при этом степень неоднородности возрастает с повышением температуры, что существенно влияет на частоту тушения СК и соответственно на распределение сигнала СК вдоль горячей пробки. Учитывая неоднородный характер распределения компонент смеси за УВ (Рис. 5.13), для корректного сопоставления результатов расчетов с экспериментальными данными по эффективной константе тушения СК (5.4) рассчитанная частота процессов тушения СК  $\nu_{Q(T_{sh})}$  усреднялась по времени  $\tau_Q$ , следующим образом:

$$K_{eff}^{calc}(T_{sh}) = \frac{\langle \nu_{Q(T_{sh})}^{calc}(t) \rangle_{\tau_Q}}{[H_2]_0} = \frac{\int_0^{\tau_Q} \nu_{Q(T_{sh})}^{calc}(t) \cdot dt}{\tau_Q \cdot [H_2]_0} = \frac{\sum_i \int_0^{\tau_Q} k_{Q_i}(t) \cdot [Q_i(t)] \cdot dt}{\tau_Q \cdot [H_2]_0} \quad (5.9).$$

Поэтому очевидно, что важно знать  $\tau_Q$  для корректного сопоставления результатов расчетов с экспериментальными данными, особенно в области высоких температур.

### 5.3с Анализ процессов тушения $O_2(a^1\Delta_g)$ за фронтом ударной волны

Проанализируем основные процессы, происходящие в смеси  $H_2-O_2-O-O_2(a^1\Delta_g)$  в условиях высокотемпературных экспериментов [193] и влияющие на концентрацию синглетного кислорода. На Рис. 5.14 представлены результаты расчетов динамики компонент смеси за ударной волной при температуре  $500$  К и давлении газа  $26$  Тор, что соответствует интенсивности УВ -  $M_{sh}=1.75$ . Результаты расчетов приведены для обоих сценариев FQ и SQ с учетом параметров из Табл. 5.1.



**Рисунок 5.14** Динамика компонент смеси O, H, HO<sub>2</sub>, HO<sub>2</sub><sup>\*</sup>, H<sub>2</sub>O при T<sub>sh</sub>=500 K (M<sub>sh</sub>=1.75). Сплошные кривые - расчёт по сценарию FQ, пунктирные - расчёт по сценарию SQ.

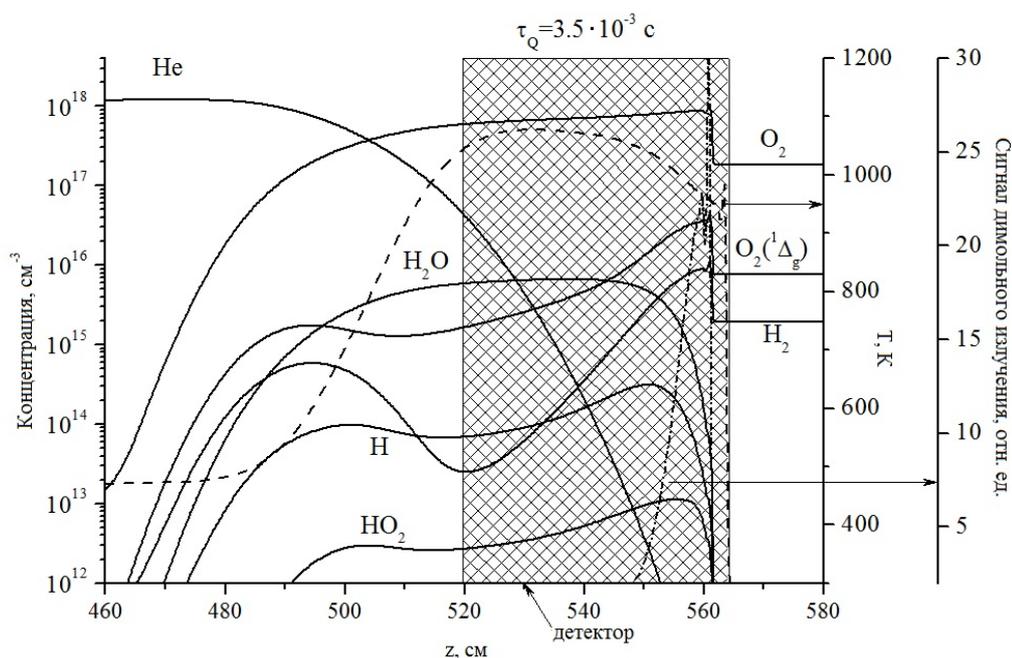
Как видно из Рис. 5.14, остаточный нечетный кислород в смеси инициирует развитие реакций окисления водорода, через образование водород-содержащих радикалов H, OH и HO<sub>2</sub>, аналогично случаю 300 K (см. пункт 4.6с).

Расчёты показали, что тушение СК в смеси в рассматриваемом на Рис. 5.14 случае обусловлено следующими процессами: в случае сценария FQ основной вклад в частоту тушения СК (5.6) вносит реакция (R4) – 95%, тушение на H в реакции (R3) дает около 5%; в случае же сценария SQ доли процессов равны: (R4) – 51%, (R6) – 26%, (R3) – 15% и (R7) – 8%. Из Рис. 5.14 видно, что за время τ<sub>Q</sub> концентрация радикалов HO<sub>2</sub> в обоих сценариях успевает достигнуть квазистационарных значений, однако, отличается примерно вдвое (по сумме состояний HO<sub>2</sub>). При этом, как видно из Рис. 5.14, в случае сценария SQ радикал HO<sub>2</sub> преимущественно находится в электронно-возбуждённом состоянии - HO<sub>2</sub><sup>\*</sup>. По этой причине за счёт реакции (R7) концентрация атомарного водорода в случае «медленного» тушения HO<sub>2</sub><sup>\*</sup> примерно в 3 раза выше, чем в случае «быстрого» (Рис. 5.14), что приводит к увеличению вклада реакции (R3) в тушение СК.

Расчетные частоты тушения СК (согласно выражению (5.6)) в сценариях FQ и SQ составляют 4.2 и 2.9 с<sup>-1</sup> соответственно и хорошо согласуются со значением, равным 6.1 с<sup>-1</sup>, которое было получено усреднением по серии экспериментов [193] при T<sub>sh</sub>=500 K. Следует отметить, что небольшое различие полученных в расчётах по сценариям FQ и

SQ значений частоты тушения СК связано с перераспределением каналов тушения за счёт введения процессов с участием  $\text{HO}_2^*$ .

При увеличении температуры газа за УВ (выше 800 К) на первый план выходят процессы тушения СК в реакциях с участием атомов Н. На Рис. 5.15 представлены результаты расчетов компонентного состава и температуры смеси, а также сигнала димольного излучения за фронтом ударной волны, полученные с использованием двумерного моделирования для случая, когда скорость ударной волны составляла  $M_{sh}=3.4$  ( $T_{sh}=950$  К).



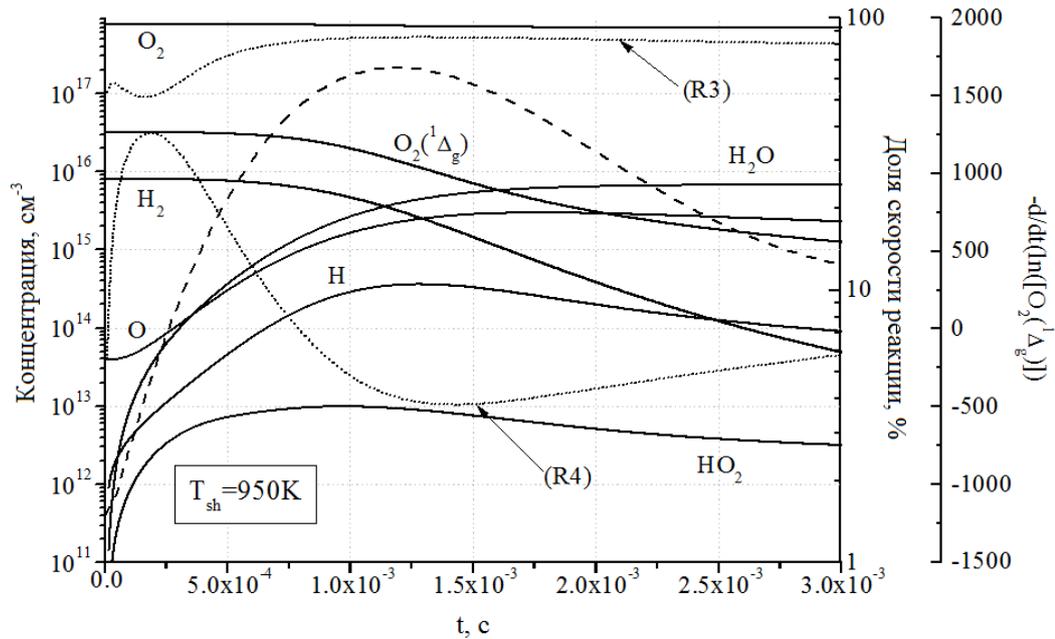
**Рисунок 5.15** Распределение концентраций компонент - He,  $\text{O}_2$ ,  $\text{H}_2$ ,  $\text{O}_2(a^1\Delta_g)$ , H,  $\text{HO}_2$ ,  $\text{H}_2\text{O}$  (сплошные кривые) и температуры газа (пунктирная кривая) внутри «горячей пробки» (штрихованная область) по аксиальной оси вдоль ударной трубы. Профиль сигнала димольного излучения - штрих-пунктирная кривая. Момент времени  $t=3.5$  мс. Результаты двумерного моделирования,  $M_{sh}=3.4$  ( $T_{sh}=950$  К).

Представленные на Рис. 5.15 расчетные профили за фронтом ударной волны, показаны (на оси  $z$ ) в момент времени ( $t = 3.5$  мс), когда область горячей пробки находится в зоне детектора димольного излучения ( $z = 530$  см). Длина горячей пробки в этом случае составляет около 45 см. Из Рис. 5.15 видно, что температура за ударной волной в области пробки увеличивается примерно на 100 К, вследствие тушения СК в реакции (R3b), а также за счёт сгорания  $\text{H}_2$  в цикле реакций:



Из Рис. 5.15 видно, что внутри горячей пробки концентрация радикалов  $HO_2$  и  $H$  быстро нарастает и достигает максимальных значений, при этом сигнал димольного излучения резко падает - происходит интенсивное тушение  $O_2(a^1\Delta_g)$  на продуктах сгорания водорода. Максимум концентрации атомов  $H$  коррелирует с падением концентрации СК в 2.8 раза, что соответствует снижению сигнала димольного излучения примерно в 8 раз.

Соответствующие этой картине (Рис. 5.15) результаты расчётов временной динамики компонент смеси с использованием нульмерной модели приведены на Рис. 5.16.

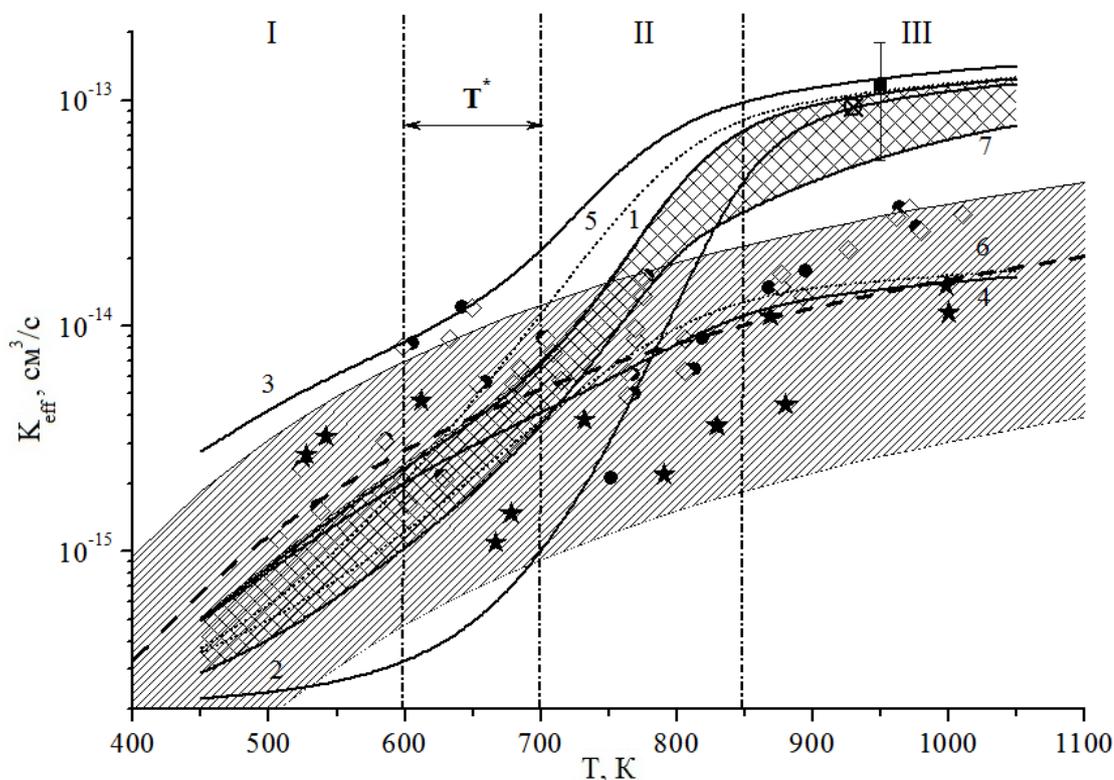


**Рисунок 5.16** Динамика компонент смеси  $H_2$ ,  $O_2$ ,  $O_2(a^1\Delta_g)$ ,  $O$ ,  $H$ ,  $HO_2$  и  $H_2O$  (сплошные линии), логарифмической производной концентрации СК (штриховая линия), а также скорости (в долях) основных процессов тушения  $O_2(a^1\Delta_g)$  (пунктирная линия) при  $T_{sh}=950$  К ( $M_{sh}=3.4$ ).

На Рис. 5.16 кроме динамики компонент смеси:  $H_2$ ,  $O_2(a^1\Delta_g)$ ,  $O$ ,  $H$ ,  $HO_2$  и  $H_2O$ , также показаны скорости основных процессов тушения  $O_2(a^1\Delta_g)$  и логарифмическая производная концентрации СК. Видно, что при температуре  $T_{sh}=950$  К основным каналом тушения является реакция атомов  $H$  с  $O_2(a^1\Delta_g)$  - (R3). Процесс квазирезонансной передачи энергии

радикалу  $\text{HO}_2$  (R4) существенен лишь на малых временах (Рис. 5.16) или вблизи самого фронта УВ, (Рис. 5.15). Учитывая соотношение (5.5), очевидно, что основной вклад в эффективную константу скорости тушения СК -  $K_{\text{eff}}$  (5.9), вносит область вблизи максимума логарифмической производной концентрации СК по времени (Рис. 5.16, штриховая кривая). Видно также, что эта же область коррелирует с максимумом концентрации атомарного водорода.

Сравнение экспериментальных данных по эффективной константе тушения СК в присутствии  $\text{H}_2$  в измеренном диапазоне температур с расчетными значениями, полученными в модели согласно выражению (5.9), приведено на Рис. 5.17. На этом же рисунке изображен доверительный интервал ошибок измерений.



**Рисунок 5.17** Зависимость эффективной константы тушения СК в присутствии  $\text{H}_2$  -  $K_{\text{eff}}$  от температуры газа за УВ. Символы – экспериментальные данные [193]. Пунктирная линия – экспериментальная зависимость –  $K_{\text{exp}}(T) = (2.16 \pm 1.66) \cdot 10^{-13} \cdot \exp(-2600 \pm 200/T)$   $\text{см}^3/\text{с}$  [193], штрихованная область – доверительный интервал, экспериментальной зависимости. Сплошные кривые - расчёты по сценарию FQ, пунктирные линии - расчёты по сценарию SQ (см. текст). Символ «черный квадрат» - значение  $K_{\text{eff}} = (1.17 \pm 0.63) \cdot 10^{-13}$   $\text{см}^3/\text{с}$ , полученное в двумерных расчётах (см. текст и Рис. 5.19). Символ «перечеркнутый круг» - результат усреднения экспериментальных данных [224] (см. текст к Табл. 5.5).

Расчетные зависимости эффективной константы тушения СК -  $K_{\text{eff}}(T_{\text{sh}})$ , представленные на Рис. 5.17 кривыми 1 - 7, были получены с учетом приближений быстрого (FQ) и медленного (SQ) тушения  $\text{HO}_2^*$  при вариации доли нечетного кислорода в смеси -  $\chi([\text{O}])$ , а также других параметров по следующим сценариям:

- ❖ сценарий FQ: 1 -  $\chi([\text{O}])=5 \cdot 10^{-5}$ , 2 -  $\chi([\text{O}])=10^{-6}$ , 3 -  $\chi([\text{O}])=10^{-3}$ , 4 -  $\chi([\text{O}])=5 \cdot 10^{-5}$  и  $k'_{(R3)}=k_{(R3)}/10$ ;
- ❖ сценарий SQ: 5 -  $\chi([\text{O}])=5 \cdot 10^{-5}$ , 6 -  $\chi([\text{O}])=5 \cdot 10^{-5}$  и  $k'_{(R3)}=k_{(R3)}/10$ , 7 -  $\chi([\text{O}])=1 \cdot 10^{-5}$ , с учётом соотношения (5.11) - см. текст.

Область между кривыми 1 и 7 представляет собой интервал ошибки расчётов  $K_{\text{eff}}(T_{\text{sh}})$  (подробнее см. текст после ф-лы (5.11)). В приведённых расчётах константы скоростей реакций (R4) - (R7) соответствовали приведённым в Табл.5.1.

Проведённые расчёты показали, что динамика тушения СК в рассматриваемом диапазоне температур определяется процессами (R3), (R4), (R6) и (R7) из Табл. 5.1 с участием нечетного водорода - H и  $\text{HO}_2$ . При этом на полученных зависимостях  $K_{\text{eff}}$  от температуры можно выделить три характерные области тушения СК (I-III), в которых тот или иной процесс имеет определяющий вклад:

$$v_{Q(T_{\text{sh}})} = \begin{cases} k_{(R4)} \cdot [\text{HO}_2] + (k_{(R6)} + k_{(R7)}) \cdot [\text{HO}_2^*] & \left| T_{\text{sh}} \leq T^* \right. \\ k_{(R4)} \cdot [\text{HO}_2] + (k_{(R6)} + k_{(R7)}) \cdot [\text{HO}_2^*] + k_{(R3)} \cdot [\text{H}] & \left| T^* < T_{\text{sh}} \leq 850\text{K} \right. \\ k_{(R3)} \cdot [\text{H}] & \left| T_{\text{sh}} > 850\text{K} \right. \end{cases} \quad \begin{matrix} (I), \\ (II), \\ (III). \end{matrix} \quad (5.10),$$

Эти области также отмечены цифрами I-III на Рис. 5.17. В выражении (5.10) « $T^*$ » - обозначает границу диапазона температур, в котором тушение СК полностью обусловлено реакциями с участием радикалов  $\text{HO}_2$ , и диапазона, в котором тушение СК атомами H в реакции (R3) и в процессах с участием  $\text{HO}_2$  становится сравнимым. Очевидно, что в выражении (5.10) в случае сценария «быстрого» тушения  $\text{HO}_2^*$ , член  $(k_{(R6)} + k_{(R7)}) \cdot [\text{HO}_2^*]$  пренебрежимо мал по сравнению с  $k_{(R4)} \cdot [\text{HO}_2]$ .

Отметим, что значение  $T^*$  оказывается различным для сценариев FQ и SQ и равно 700 K и 600 K соответственно. Это обусловлено тем, что за счет реакции (R7) в области температур до 800 K концентрация атомарного водорода в смеси существенно выше в случае сценария SQ (см. например Рис. 5.14), поэтому тушение СК в реакции (R3) начинает сказываться на динамике  $\text{O}_2(a^1\Delta_g)$  при более низких температурах, чем в случае сценария FQ. В области температур выше 850 K основным процессом тушения СК является реакция (R3).

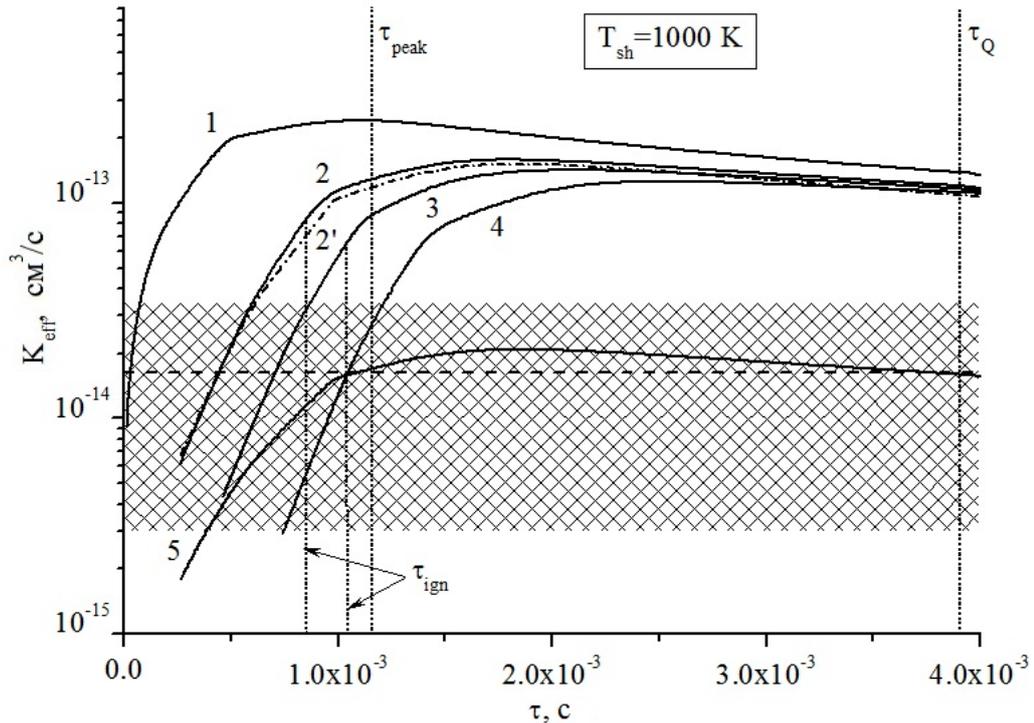
Из Рис. 5.17 видно, что в области I результаты расчетов (кривые 1 и 5) находятся в пределах ошибки эксперимента [193] и хорошо согласуются с данными измерений [193]. Тушение  $O_2(a^1\Delta_g)$  в области I полностью определяется процессами с участием радикалов  $HO_2$ . При этом  $K_{eff}(T_{sh})$  сильно зависит от остаточной доли нечётного кислорода в смеси -  $\chi([O])$ , что демонстрируют кривые 1 - 3 (Рис. 5.17).

Отметим, что оба сценария FQ и SQ позволяют согласовать результаты расчетов с экспериментальными данными по скорости тушения СК как при температуре 300 К и временах порядка секунд (см. Главу 4), так и в области температур 500-600 К и существенно более коротких временах – единицах миллисекунд, при одном и том же наборе констант скоростей процессов (R4) - (R7) (Табл. 5.1).

Однако, как видно из Рис. 5.17, в областях II и III моделирование демонстрирует существенное отличие полученных зависимостей эффективной константы тушения СК от экспериментального тренда, при этом при температуре выше 850 К (область III) расчетные значения  $K_{eff}(T)$  лежат существенно выше диапазона ошибок данных, отличаясь примерно в 10 раз от экспериментальной зависимости. Кроме того, при температуре выше 850 К (область III) результаты расчетов показывают независимость эффективной скорости тушения СК от остаточной доли нечётного кислорода в потоке газа из разряда (Рис. 5.17, кривые 1 - 3). Малая доля атомов О в этом случае играет роль затравочных радикалов для инициации процесса интенсивного окисления водорода в цикле реакций (R5.8) – (R5.10). При этом расчёты показывают, что эффективная константа скорости тушения СК в области III чувствительна только к величине константы реакции (R3) и не чувствительна к перераспределению долей каналов реакции между реакционным (R3a) и каналом тушения (R3b). Согласие с данными эксперимента может быть получено лишь при условии снижения полной константы скорости процесса (R3) в 10 раз, что демонстрируют кривые 4 и 6 на Рис. 5.17, полученные для случая  $k'_{(R3)} = k_{(R3)}/10$ .

### ***5.3d Анализ расхождений модели с данными эксперимента***

Необходимо отметить, что в области III (на Рис. 5.17) значение эффективной константы скорости тушения СК в выражении (5.9), используемом в модели для расчёта  $K_{eff}$ , существенно зависит от времени интегрирования -  $\tau$ . На Рис. 5.18 приведены результаты расчётов зависимости  $K_{eff}(T_{sh})$  от времени интегрирования в выражении (5.9) при  $T_{sh} = 1000$  К.



**Рисунок 5.18** Зависимость эффективной константы скорости тушения СК в присутствии  $\text{H}_2$  от времени интегрирования в выражении (5.9) при  $T_{\text{sh}} = 1000 \text{ K}$ . Пунктирная линия - полученное в эксперименте [193] значение  $K_{\text{eff}}$  при  $T_{\text{sh}} = 1000 \text{ K}$ . Штрихованная область - область ошибки эксперимента. Сплошные кривые 1 - 4 - расчёты с вариацией доли нечетного кислорода: 1 -  $\chi([\text{O}])=10^{-3}$ , 2 -  $\chi([\text{O}])=5 \cdot 10^{-5}$ , 3 -  $\chi([\text{O}])=1 \cdot 10^{-5}$ , 4 -  $\chi([\text{O}])=10^{-6}$ . Сплошная кривая 5 - расчет при  $\chi([\text{O}])=5 \cdot 10^{-5}$  и  $k'_{(\text{R}3)} = k_{(\text{R}3)}/10$ . Штрихпунктирная кривая 2' - расчёт при  $\chi([\text{O}])=5 \cdot 10^{-5}$  и  $\text{O}_2(\text{a}^1\Delta_g) = 1\%$ .

Из Рис. 5.18 видно, что особенно сильно значение  $K_{\text{eff}}$  зависит от времени интегрирования на временах меньше времени воспламенения газа -  $\tau_{\text{ign}}^{10}$ . Это обусловлено тем, концентрация атомов Н имеет существенно немонокотное распределение вдоль горячей пробки, возникающее при воспламенении смеси (см. Рис. 5.15 и Рис. 5.16).

Отметим также, что на временах меньше  $\tau_{\text{ign}}$  эффективная константа скорости тушения СК демонстрирует слабую зависимость от остаточной доли нечётного кислорода в смеси. Так, вариация  $\chi([\text{O}])$  в пределах  $10^{-6} - 10^{-3}$  (кривые 1 - 4) приводит к изменению  $K_{\text{eff}}(\tau=\tau_{\text{ign}})$  всего в 3 раза. При этом с учётом полученного в данной работе интервала

<sup>10</sup> В данной случае предполагалось, что время воспламенения газовой смеси -  $\tau_{\text{ign}}$  коррелирует с максимумом градиента температуры за фронтом УВ.

неопределённости значения  $\chi([O]) = (1.0 - 5.0) \cdot 10^{-5}$  расчётное значение  $K_{\text{eff}}$  оказывается ограниченным кривыми 2 и 3 на Рис. 5.18.

Также из приведённых на Рис. 5.18 расчётов можно сделать следующие выводы:

На временах больше  $\tau_{\text{ign}}$  зависимость  $K_{\text{eff}}$  от  $\tau$  насыщается и меняется по величине не более, чем в 1.5 раза на временах пролета горячей пробки -  $\tau_Q$  (Рис. 5.18), демонстрируя независимость  $K_{\text{eff}}$  от остаточной доли  $\chi([O])$ .

Расчёт со сниженным в 5 раз содержанием  $O_2(a^1\Delta_g)$  в потоке (до 1 %) показывает, что  $K_{\text{eff}}$  не зависит от доли СК (кривые 2' и 2 на Рис. 5.18).

Полученное с использованием  $k_{(R3)}$  из Табл. 1, значение эффективной константы скорости тушения СК существенно (примерно на порядок) превышает измеренное (кривые 1 - 4), а расчёт со сниженной на порядок константой скорости реакции (R3) показывает согласие с экспериментом (кривая 5).

Таким образом, расчёты  $K_{\text{eff}}$  в области температур 800 - 1000 К демонстрируют наибольшую чувствительность к выбору интервала интегрирования в выражении (5.9), который определяется временем регистрации сигнала димольного излучения в эксперименте [193].

В работе [193] дано указание на то, что при температурах выше 1000 К за фронтом УВ регистрация димольного излучения затруднялась за счёт возникновения сильного дополнительного излучения, связанного с воспламенением газовой смеси. Это ограничивало время регистрации спада сигнала димольного излучения в горячей пробке за фронтом УВ. Пик излучения при 1000 К регистрировался в [193] на временах - 350 мкс (в лабораторной системе координат), что, исходя из (5.7) и (5.8), соответствует собственному времени -  $\tau_{\text{peak}}$ , равному 1.15 мс. В расчётах время воспламенения при 1000 К варьируется в пределах 850 - 1050 мкс в зависимости от доли  $\chi([O]) = (1.0 - 5.0) \cdot 10^{-5}$  - Рис. 5.18 (что также согласуется с расчётами по 2D модели, Рис. 5.15).

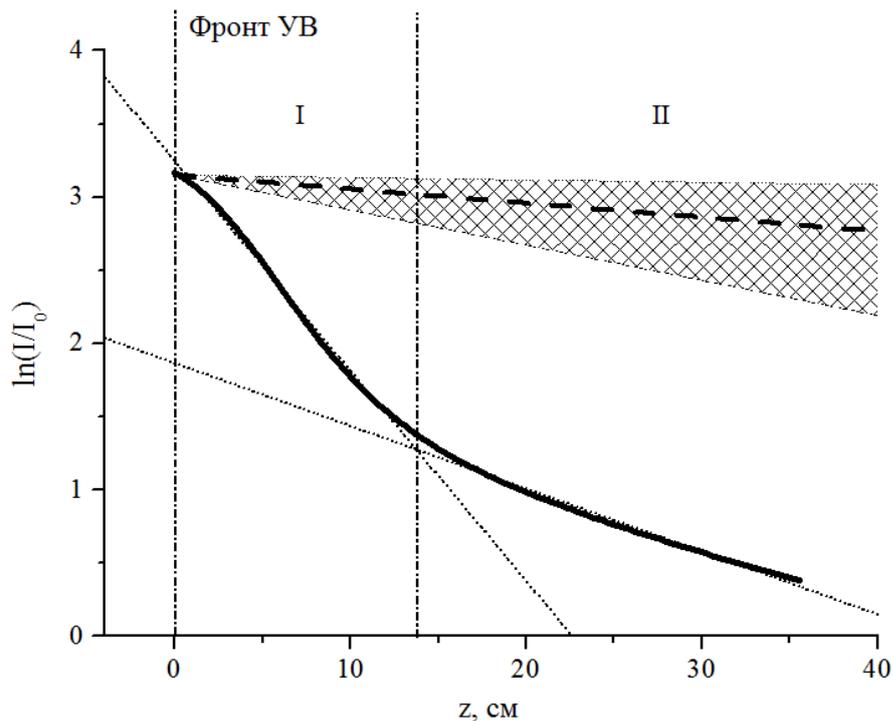
Чтобы учесть это обстоятельство для корректного сопоставления с данными эксперимента [193], полагалось, что время регистрации спада сигнала димольного излучения в горячей пробке за фронтом УВ было ограничено величиной времени воспламенения смеси -  $\tau_{\text{ign}}$ . Расчёты показали, что на временах пролета горячей пробки по ударной трубе газовая смесь успевает воспламениться, начиная с температур  $T_{\text{sh}}$  выше 800 К. С учётом этого были выполнены расчёты эффективной константы скорости тушения СК, исходя из соотношения:

$$K_{eff}^{calc}(T_{sh}) = \frac{\sum_i \int_0^{\tau} k_{Q_i}(t) \cdot [Q_i(t)] \cdot dt}{\tau \cdot [H_2]_0}, \tau = \min(\tau_{ign}, \tau_Q) \quad (5.11),$$

согласно которому время усреднения суммарной частоты тушения  $O_2(a^1\Delta_g)$  ограничивалось значением  $\tau_{ign}$ . Результаты расчётов  $K_{eff}$  по формуле (5.11) показаны на Рис. 5.17 кривой 7. Из рисунка Рис. 5.17 видно, что учёт ограничения времени наблюдения (кривая 7) снижает значение  $K_{eff}$ , полученное без учета этого обстоятельства (кривая 1), не более, чем в 2 раза и существенно не меняет тренд расчётной температурной зависимости  $K_{eff}(T_{sh})$ . Исходя из проведённых расчётов, можно сказать, что область между кривыми 1 и 7 (Рис. 5.17) представляет собой интервал ошибки расчётов  $K_{eff}(T_{sh})$  в диапазоне температур 500 - 1000 К с учётом неопределённости остаточной доли нечётного кислорода в возбуждённом потоке  $\chi([O]) = (1.0 - 5.0) \cdot 10^{-5}$  и времени регистрации сигнала димольного излучения в эксперименте [193].

Чтобы снять вопрос о влиянии неоднородностей, возникающих в течении газа за фронтом УВ, на измеряемый в эксперименте [193] сигнал димольного излучения, в данной работе с использованием двумерной модели было проанализировано влияние пограничного слоя на поведение сигнала в горячей пробке. На Рис. 5.19 представлено распределение усреднённого по радиусу ударной трубы сигнала димольного излучения по длине горячей пробки, полученное в двумерных расчётах - см. Рис. 5.15.

Также на Рис. 5.19 приведено распределение сигнала димольного излучения, который был восстановлен из экспериментальных данных (с учётом их разброса) по эффективной константе тушения СК при температуре 950 К (Рис. 5.17), исходя из того, что в эксперименте [193] наблюдалось моноэкспоненциальное снижение сигнала за фронтом УВ - см. Рис. 5.12.



**Рисунок 5.19** Распределение относительной интенсивности сигнала димольного излучения по длине горячей пробки за фронтом УВ в момент времени  $t=3.5$  мс: сплошная линия – усреднённый по радиусу трубы сигнал димольного излучения, полученный в двумерных расчётах (Рис. 5.15), пунктирная линия - сигнал, восстановленный из экспериментальных данных по  $K_{\text{eff}}$  при  $T_{\text{sh}} = 950$  К [193], штрихованная область – интервал ошибки эксперимента (см. Рис. 5.17). Обработка наклона дает -  $K_{\text{eff}}^{\text{calc}}(950 \text{ К}) = (1.17 \pm 0.63) \cdot 10^{-13} \text{ см}^3/\text{с}$ .

Из Рис. 5.19 видно, что полученный в модели сигнал существенно отличается от экспериментального. Рассчитанный профиль излучения имеет 2 характерных наклона: в области I происходит резкий спад сигнала, здесь интенсивность свечения определяется областью основного течения газа за УВ, в области II сигнал снижается существенно медленнее, здесь основной вклад вносит свечение пограничного слоя (Рис. 5.19).

Такой вид профиля сигнала объясняется тем, что температура газа в пограничном слое в среднем на 150 К меньше температуры основного течения, поэтому тушение СК в нём происходит с меньшей частотой. При этом расчёт показывает, что сигнал димольного излучения снижается в области I примерно на порядок величины прежде, чем интенсивности свечения областей I и II сравняются. Обработка наклона полученного сигнала димольного излучения дает для константы скорости тушения СК значение -  $K_{\text{eff}}^{\text{calc}}(950 \text{ К}) = (1.17 \pm 0.63) \cdot 10^{-13} \text{ см}^3/\text{с}$ . Верхняя граница этого значения  $K_{\text{eff}}$  полностью

определяется областью I, а нижняя соответствует области II на Рис. 5.19. Заметим, что в 2D-газодинамических расчётах использовалось условие прилипания вместе с изотермическим условием для температуры стенки трубки -  $T_{\text{wall}}=300$  К. Это, очевидно, завышает скорость теплоотвода на стенку трубы (по сравнению со случаем теплопроводящей или адиабатической стенки), тем самым существенно снижая частоту тушения СК в области пограничного слоя (II). Таким образом нижняя граница оценки  $K_{\text{eff}}$  при температуре 950 К за УВ приведена с запасом.

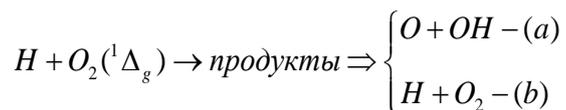
Полученное с учётом погрешности значение  $K_{\text{eff}}^{\text{calc}}(950 \text{ К})$  было нанесено на Рис. 5.17. Как видно из Рис. 5.17, результаты расчётов  $K_{\text{eff}}$  по формулам (5.9), (5.11) с использованием нульмерной модели, хорошо согласуются с результатом, полученным из двумерной модели, см. Рис. 5.17, что также подтверждает адекватность выбранного критерия в формуле (5.11).

Также отметим, что в эксперименте [193] проводились измерения эффективной константы тушения СК также и при разбавлении возбужденного кислорода азотом  $\text{N}_2$  в пропорции  $\text{N}_2:\text{O}_2=1:3$ . При этом экспериментальная зависимость  $K_{\text{eff}}(T_{\text{sh}})$  аппроксимировалась методом наименьших квадратов с учетом всего набора данных по тушению СК на водороде как с разбавлением, так и без него. Однако, как показали дополнительные кинетические расчеты с учетом реакций с азотом (с использованием модели GriMech 3.0 [254], а также механизма для смесей  $\text{H}_2\text{-O}_2\text{-N}_2$ , взятого из работы [255]), разбавление азотом не сказывается на скорости тушения СК в рассматриваемых экспериментальных условиях. Даже при температуре 1000 К окислы  $\text{NO}_x$  образуются в очень малых концентрациях (не превышающих значения  $5 \cdot 10^8 \text{ см}^{-3}$ ), а константы тушения СК в реакциях с их участием очень малы [35], [98].

Из проведённого в данном разделе анализа следует корректность выбранного подхода для анализа результатов эксперимента [193].

### **5.3e Анализ полученных результатов**

Рассмотренная кинетическая модель реакций с участием молекул СК в смеси  $\text{H}_2\text{-O}_2$ , Табл. 5.1 демонстрирует сильно завышенную скорость тушения СК в условиях рассматриваемого эксперимента, особенно в области температур выше 850 К. При этом в дополнительных расчётах было установлено, что полученный результат не зависит от выбранной схемы процессов в смеси  $\text{H}_2\text{-O}_2$  без  $\text{O}_2(a^1\Delta_g)$  [174], [183], [211], [212], [222]. Тушение  $\text{O}_2(a^1\Delta_g)$  в этой области температур в эксперименте [193] обусловлено реакцией:



Как было показано при анализе данных по кинетическим процессам в смеси  $H_2-O_2-O_2(^1\Delta_g)$  (см. пункт 4.2), все существующие кинетические системы процессов в таких смесях [183], [222], [249], Табл. 5.1 опираются на экспериментальные данные измерений полной константы скорости реакции (R3), которые в рассматриваемом диапазоне температур (500 - 1000 К) были получены в работе [224]. Однако, как следует из Рис.5.17, хорошее согласие с данными эксперимента [193] по тушению СК в бедной  $H_2-O_2$  смеси за фронтом УВ может быть получено лишь при условии снижения полной константы скорости процесса (R3) в 10 раз, Рис. 5.17 (кривые 4 и 6), что противоречит данным измерений константы скорости реакции (R3) [224] и теоретическим оценкам работы [190]. Сравним полученные данные и условия этих экспериментов [193], [224]. В обоих экспериментах фактически измерялась частота гибели СК в присутствии водорода в одном и том же температурном диапазоне. Однако, условия этих экспериментов различались: а) давлением - в эксперименте [224] оно не превышало 3.2 Тор, а в эксперименте [193] в интервале температур за фронтом УВ 850 - 1000 К составляло 68 – 85 Тор; б) составом газовой смеси - в эксперименте [224] состав  $H_2-O_2$  смеси был близок к стехиометрическому, но на 90% смесь была разбавлена гелием, а в эксперименте [193] измерения проводились в бедной  $H_2-O_2$  смеси (содержание  $H_2$  не превышало 3%). При этом время измерений в обоих экспериментах было сопоставимо и равнялось нескольким миллисекундам.

В Табл. 5.5 приведена серия измерений, проведённых в эксперименте [224] при температуре 933 К: доля атомарного водорода в смеси в начале -  $\chi(H_0)$  и конце  $\chi(H)$  измерений, время измерений -  $\tau$ , логарифм отношения концентраций СК в начале и конце измерений -  $Lg(O_2(^1\Delta_g))$ . Далее в столбцах приведены: средняя концентрация атомарного водорода -  $\langle H \rangle$ , рассчитанная с учетом того, что концентрация атомов H нарастает линейно [224], а также полученная, исходя из приведенных данных, частота реакции (R3) -  $\nu_{Bas}$ . Внизу таблицы жирным шрифтом приведены значения частоты тушения СК и концентрации атомарного водорода, усредненные по серии экспериментов при температуре 933 К.

**Таблица 5.5** Экспериментальные данные из работы [224] при температуре 933 К

№	P, Top	$\chi(H_0)$	$\chi(H)$	$\tau$ , мс	$Lg(O_2(a^1\Delta_g))$	$\langle H \rangle$ , см <sup>-3</sup>	$v_{Bas}$ , с <sup>-1</sup>
1	3.2	0	0.052	1.81	1.913	$8.0 \cdot 10^{12}$	110.7
2	3.2	0.014	0.0618	1.81	1.882	$1.2 \cdot 10^{13}$	150.1
3	2.7	0	0.15	1.59	1.84	$1.9 \cdot 10^{13}$	231.7
4	2.7	0	0.126	1.61	1.962	$1.6 \cdot 10^{13}$	54.4
5	2.7	0	0.204	1.59	1.858	$2.7 \cdot 10^{13}$	205.6
6	2.7	0	0.126	1.62	1.93	$1.6 \cdot 10^{13}$	99.5
7	2.7	0	0.232	1.59	1.842	$3.0 \cdot 10^{13}$	228.8
						<b><math>1.8 \cdot 10^{13}</math></b>	<b>154.4</b>

Используя приведенные в Табл. 5.5 данные эксперимента [224] и учитывая соотношение (5.4), можно получить эффективную константу скорости тушения СК, приведенную к концентрации молекулярного водорода. Соответствующая точка для температуры смеси 933 К приведена на Рис. 5.17. Как видно, полученное значение -  $K_{eff}(933 \text{ К})$  лежит существенно выше диапазона экспериментальных данных [193], однако при этом хорошо согласуется с приведенными модельными кривыми (1-3, 5) и результатом двумерного моделирования (для  $M_{sh}=3.4$ ), использующими для константы скорости реакции (R3) температурную зависимость -  $6.5 \cdot 10^{-11} \cdot \exp(-2530/T)$  [174], полученную аппроксимацией данных эксперимента [224].

В предположении, что в обоих экспериментах гибель СК обусловлена лишь процессом (R3), то для одного и того же значения константы реакции (R3) при заданной температуре отношение измеренных частот гибели СК -  $\langle v \rangle$ , в этих двух экспериментах должно равняться отношению средних (по характерному времени эксперимента) концентраций тушителя -  $\langle H \rangle$ , т.е. должно выполняться соотношение:

$$1 \approx \frac{\langle v \rangle_{Borr}^{exp}}{\langle v \rangle_{Bas}^{exp}} \neq \frac{\langle H \rangle_{Borr}^{calc}}{\langle H \rangle_{Bas}^{exp}} \approx 5 \div 10 \quad (5.12),$$

где индексы Borr и Bas - обозначают принадлежность величины к эксперименту [193] и [224] соответственно; значение частоты тушения СК, полученное в эксперименте [9] при температуре 930 К, составляет  $v_{Borr}=107.3 \text{ с}^{-1}$  (см. Рис. 5.17). Очевидно, что концентрация

атомарного водорода за фронтом УВ в [193] не измерялась, а потому может быть получена только из модельных расчётов.

Как видно, соотношение (5.12) не выполняется. Несмотря на то, что частоты тушения СК в обоих экспериментах сравнимы, однако рассчитанная в модели концентрация атомов  $\langle H \rangle$  за фронтом УВ примерно в 5 - 10 раз превышает значение, полученное в эксперименте по прямому измерению константы скорости тушения СК [224]. Этот результат явно указывает на существование механизмов, снижающих частоту тушения СК в области температур выше 850 К в условиях эксперимента [193], которые не учитываются в существующих моделях  $H_2-O_2-O_2(a^1\Delta_g)$  кинетики. По-видимому, такой комплексный механизм должен одновременно включать в себя как процесс восстановления СК, так и процесс, снижающий концентрацию атомарного водорода  $H$  в присутствии СК. Вероятно, этот процесс проявляется при давлениях, порядка 100 Тор и выше. Выяснение этого механизма продолжено в Главе 6 диссертации.

## 5.4 Выводы

В данной главе проведено рассмотрение кинетических процессов в смесях  $H_2-O_2-O_2(a^1\Delta_g)$  в температурном диапазоне 500 - 1000 К с учётом разработанной системы кинетических процессов из Табл. 5.1. Проанализирован существующий набор экспериментальных данных по кинетике СК в смеси  $H_2-O_2$  в области высоких температур:

- ✓ измерения длины индукции в смеси  $H_2-O_2-O_2(a^1\Delta_g)$  [185] при температуре 780 К,
- ✓ данные измерений эффективной скорости тушения СК в бедной  $H_2-O_2$  смеси за фронтом УВ [193] в диапазоне температур 500 - 1000 К,
- ✓ экспериментальные данные по константе скорости реакции (R3) в диапазоне температур 523–933 К [224],

В ходе моделирования воспламенения смеси  $H_2-O_2$  с включённым разрядом в потоке кислорода были выявлены основные процессы с участием  $O_2(a^1\Delta_g)$ , влияющие на ускорение зажигания при увеличении тока разряда. Ускорение воспламенения в рассматриваемых условиях происходит в две стадии: на первой происходит иницирование образования радикалов остаточным нечётным кислородом в реакции  $O+H_2 \rightarrow H+OH$ , на второй - за счёт реакции  $H+O_2(a^1\Delta_g) \rightarrow O+OH$  происходит ускорение ветвления цепного окисления. Проведённое моделирование показало чувствительность длины индукции смеси к величине доли выходного канала реакции  $H+O_2(a^1\Delta_g) \rightarrow O+OH$  и независимость от величины канала тушения -  $H+O_2(a^1\Delta_g) \rightarrow H+O_2$ . Получено значение вероятности выходного канала реакции  $H+O_2(a^1\Delta_g) \rightarrow O+OH$  в области температур 780 К, которое

составляет  $10 \div 15\%$ . Соответствующая оценка константы скорости реакции  $\text{H} + \text{O}_2(a^1\Delta_g) \rightarrow \text{O} + \text{OH}$  оказывается равной -  $(2.5 \div 3.75) \cdot 10^{-13} \text{ см}^3/\text{с}$ .

Моделирование тушения СК в бедной  $\text{H}_2\text{-O}_2$  смеси за фронтом УВ показало, что схема процессов из Табл. 5.1 позволяет описать тушение СК в области температур 500 - 700 К, обусловленное реакциями с радикалами  $\text{HO}_2$  и  $\text{HO}_2^*$ . Однако, в области температур выше 850 К, где тушение  $\text{O}_2(a^1\Delta_g)$  обусловлено реакцией с атомарным водородом, моделирование показало необходимость снижения константы скорости реакции  $\text{H} + \text{O}_2(a^1\Delta_g) \rightarrow \text{products}$  на порядок величины, что противоречит данным эксперимента по измерению константы скорости этой реакции [224]. Полученный результат указывает на неполноту используемой модели  $\text{H}_2\text{-O}_2\text{-O}_2(a^1\Delta_g)$  кинетики и необходимость дальнейших исследований механизма реакции  $\text{H} + \text{O}_2(a^1\Delta_g) \rightarrow \text{products}$ .

Основные результаты Главы 5 опубликованы в работах [6],[8]-[10], [19].

## Глава 6

### Исследование реакции $H + O_2(a^1\Delta_g) \rightarrow products$

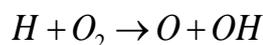
в диапазоне температур 300 - 1000 К

#### 6.1 Введение

В системе кинетических процессов, происходящих в  $H_2-O_2-O_2(a^1\Delta_g)$  смеси (см. Табл. 6.1), реакция атомарного водорода с молекулами СК:



играет ключевую роль в ускорении развития цепного окисления водорода [6], [185], [224], [245], [249], [256], [257]. Реакция (R1a) обладает существенно более низким активационным барьером по сравнению реакцией без возбуждения [190], [237]:



Несмотря на многолетнюю историю изучения реакции атомарного водорода с молекулами  $O_2(a^1\Delta_g)$  (т.е. процесса  $H+O_2(a^1\Delta_g)\rightarrow products$ ), описание и трактовка полученных в ряде экспериментов данных [191]–[193], [224], [241], [240], а также теоретических оценок как по константе скорости, так и по каналам этой реакции [6], [188], [190], [238], [258], [259] до сих пор является предметом дискуссий. Так например, до сих пор остается открытым вопрос о механизме реакции  $H+O_2(a^1\Delta_g)\rightarrow products$  и возможности реализации запрещённого по спину канала прямого тушения  $O_2(a^1\Delta_g)$  атомами H:



Помимо этого, в Главе 5 при описании эксперимента по тушению  $O_2(a^1\Delta_g)$  за фронтом УВ в  $H_2-O_2-O_2(a^1\Delta_g)$  смеси было получено существенное рассогласование модели и эксперимента [193] по скорости тушения СК в области температур 800 - 1000 К. Для согласования с данными [193] требуется снизить величину полной константы скорости реакции (R1) (см. Табл. 6.1) в пределах порядка. Такой вывод находится в противоречии с измерениями константы скорости этой реакции, полученными в работе [224].

**Таблица 6.1** Кинетические процессы в системе  $O_2(a^1\Delta_g) - H_2 - H - HO_2$

№	Реакция*	Константа скорости, см <sup>3</sup> /с	Источник
(R1)	$H+O_2(a^1\Delta_g)\rightarrow products$	Табл. 6.2	**
(R2)	$O_2(^1\Delta_g)+H_2\leftrightarrow H+HO_2$	$1.8\cdot 10^{-16}\cdot T^{1.88}\cdot \exp(-17070/T)$	[190]
(R3)	$O_2(^1\Delta_g)+H_2\rightarrow O_2+H_2$	$2.6\cdot 10^{-19}\cdot T^{0.5}$	[228]
(R4)	$O_2(^1\Delta_g)+HO_2\leftrightarrow O_2+HO_2^*$	$(3.0 - 1.0)\cdot 10^{-11}$ $K_{eq}=3\cdot \exp(1330/T)$	[226]
(R5)	$HO_2^*+M\rightarrow HO_2+M$	$2\cdot 10^{-13}$ , (M = H <sub>2</sub> ); $3\cdot 10^{-14}$ , (M = O <sub>2</sub> )	**
(R6)	$HO_2^*+O_2(^1\Delta_g)\rightarrow HO_2^{**}+O_2$	$(0.5 - 1.0)\cdot 10^{-11}$	**
(R7)	$HO_2^*+O_2(^1\Delta_g)\rightarrow H+O_2+O_2$	$(1.0 - 3.0)\cdot 10^{-12}$	**
(R8)	$HO_2^*(A',v_3'=1)+M\rightarrow HO_2^*(A',v_3'=0)+M$	$2.1\cdot 10^{-13}\cdot \exp(-11.60\cdot T^{-1/3}), M=O_2$	**
		$1.5\cdot 10^{-12}\cdot \exp(-11.85\cdot T^{-1/3}), M=H_2$	
		$6.2\cdot 10^{-11}\cdot \exp(-12.37\cdot T^{-1/3}), M=H_2O$	[260]
(R9)	$HO_2^*+M\rightarrow H+O_2(^1\Delta_g)+M$	$2.66\cdot 10^{-6}\cdot T^{-0.85}\cdot \exp(-24800/T)$ , M = O <sub>2</sub>	**
(R10)	$HO_2^*+O\rightarrow OH+O_2$	$3.0\cdot 10^{-11}$	**
(R11)	$HO_2^*+H\rightarrow OH+OH$	$(7.1 - 11.8)\cdot 10^{-11}$	**
(R12)	$HO_2^*+H\rightarrow O+H_2O$	$(2 - 3)\cdot 10^{-11}$	**

\* - Здесь  $HO_2$ ,  $HO_2^*$  и  $HO_2^{**}$  - гидропероксидные радикалы в основном ( $^2A''$ ), электронно-возбужденном ( $^2A'$ ) и высоко возбужденном колебательном ( $^2A', v_3'\leq 8$ ) состояниях.  $v_3'$  - номер колебательного уровня по валентной - (HO ↔ O) моде нормальных колебаний молекулы  $HO_2^*$ .  $K_{eq}$  - константа равновесия реакции (R4). T - газовая температура. \*\* - данная работа.

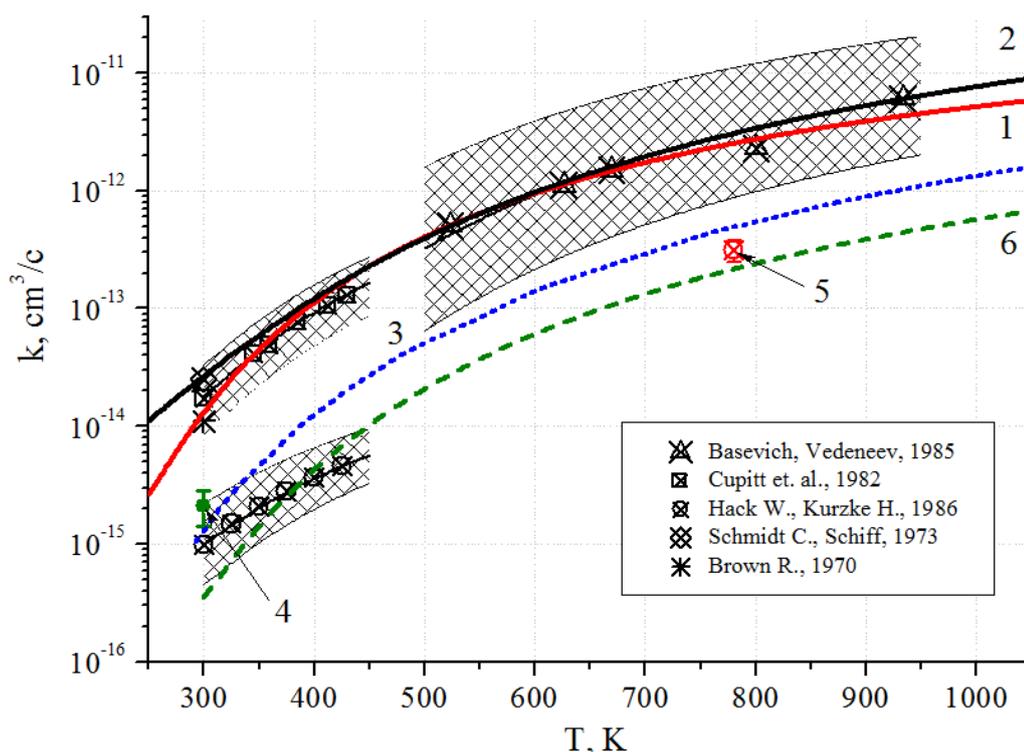
Также остаётся открытым вопрос о температурной зависимости константы скорости реакции (R1) и значениях вероятностей её возможных каналов.

Выявленные противоречия, а также неполнота кинетической схемы процессов в смеси  $\text{H}_2\text{-O}_2\text{-O}_2(a^1\Delta_g)$  стимулируют проведение работ по детальному анализу механизма реакции атомарного водорода с молекулами  $\text{O}_2(a^1\Delta_g)$ , а также корректировке модели процессов в системе  $\text{O}_2(a^1\Delta_g) - \text{H}_2 - \text{H} - \text{HO}_2$ . Анализу возможных путей решения этих задач посвящена данная Глава.

## 6.2 О реакции $\text{H} + \text{O}_2(a^1\Delta_g) \rightarrow \text{products}$

### 6.2a Анализ данных по каналам и константе скорости реакции $\text{H} + \text{O}_2(a^1\Delta_g) \rightarrow \text{products}$

На Рис. 6.1 и в Табл. 6.2 представлены имеющиеся в литературе данные по константе скорости и каналам реакции (R1) в зависимости от температуры газа.



**Рисунок 6.1** Литературные данные по константе скорости реакции  $\text{H} + \text{O}_2(a^1\Delta_g) \rightarrow \text{products}$  и её каналам. Эксперимент, теория и моделирование. Подробнее см. текст и Табл. 6.2.

**Таблица 6.2** Литературные данные по константе скорости реакции  $H+O_2(a^1\Delta_g)\rightarrow products$ .

Реакция	Метод	Константа скорости, см <sup>3</sup> /с	Рис. 6.1, Источник
$H + O_2(^1\Delta_g) \rightarrow \begin{cases} O + OH & (a) \\ \xrightarrow{(+M)} HO_2^*(v) & (b) \\ H + O_2 & (c - ?) \end{cases}$	эксперимент	$k_{(R1)}=2.5 \cdot 10^{-14}$ 300 К	Schmidt, [241]
		$k_{(R1)}=1.1 \cdot 10^{-14}$ 300 К	Brown, [240]
		$k_{(R1)}=1.46 \cdot 10^{-11} \cdot \exp(-2015/T)$ 300 К – 423 К	Cupitt, [192]
		$k_{(R1)}=1 \cdot 10^{-9.74} \cdot \exp(-3163/T)$ 520 К – 933 К	Basevich, [224]
		$k_{(R1a)}=1.83 \cdot 10^{-13} \cdot \exp(-1564/T)$ 300 К – 423 К	Наск, [191]
	теория	$k_{(R1)}=6.5 \cdot 10^{-11} \cdot \exp(-2530/T)$ (аппроксимация [192] и [224])	Кривая 1, [249]
		$k_{(R1a)}=6.4 \cdot 10^{-14} \cdot T^{1.0} \cdot \exp(-2480/T) + 1.94 \cdot 10^{-17} \cdot T^{1.56} \cdot \exp(-630/T)$	Кривая 2, [258]
		$k_{(R1a)}=5.81 \cdot 10^{-16} \cdot T^{1.45} \cdot \exp(-2270/T)$	Кривая 3, [259]
		$k_{(R1b)}=1.64 \cdot T^{2.03} \cdot \exp(-1691/T)$ , ( $M=N_2$ ) <sup>11</sup>	Не указ., [190]
		$k_{(R1c)}=8.79 \cdot 10^{-14} \cdot T^{0.68} \cdot \exp(-2825/T) + 8.9 \cdot 10^{-18} \cdot T^{1.4} \cdot \exp(-810/T)$	Кривая 6, [258]
	моделирование	$k_{(R1a)}=(1.4 \div 2.8) \cdot 10^{-15}$ 300 К	Символ 4, [249]
		$k_{(R1a)}=(2.5 \pm 3.75) \cdot 10^{-13}$ 780 К	Символ 5, пункт 5.2

Перечёркнутыми символами со штрихованными областями на Рис. 6.1 показаны данные экспериментов [191], [192], [224], [241], [240] (см. также Табл. 6.2). Кривой 1 на Рис .6.1 показана аппроксимация данных экспериментальных работ [192] и [224], полученная в [249]. Кривыми 2 и 6 приведены теоретические зависимости констант скоростей каналов

<sup>11</sup> зависимость константы скорости реакции (R1b) от температуры в пределе низкого давления.

реакции (R1a) и (R1c) от температуры, полученные в работе [258]. Кривой 3 показана температурная зависимости  $k_{(R1a)}(T)$ , которая была получена в работе [259] на основе имеющихся данных по сечению процесса  $H+O_2(a^1\Delta_g)\rightarrow O+OH$  из работ [238] и [259]. Символами 4 и 5 на Рис. 6.1 обозначены значения  $k_{(R1a)}$ , полученные соответственно в работе [249] в результате кинетических расчётов экспериментов [192] и [191] при  $T=300$  К, а также при моделировании воспламенения смеси  $H_2-O_2-O_2(a^1\Delta_g)$  при  $T=780$  К, которое было проведёно в разделе 5.2 диссертации.

Экспериментальные исследования реакции (R1) были проведены в небольшом количестве работ [191], [192], [224], [241], [240]. Как видно из Рис. 6. 1 и Табл. 6.2, эти данные недостаточно хорошо согласуются друг с другом как по величине предэкспоненциального фактора в константе скорости реакции, так и по величине энергии активации реакции (R1). Эти эксперименты можно условно подразделить на исследования в области низких температур - 300 - 423 К [191], [192], [241], [240], а также в области высоких температур - 520 - 933 К [224]. Существенным является тот факт, что практически во всех представленных экспериментах измерялась полная частота дезактивации состояния  $O_2(a^1\Delta_g)$  -  $\nu_{O_2(a^1\Delta_g)}$ , в присутствии атомарного водорода в различных по составу смесях  $H_2-O_2-O_2(a^1\Delta_g)$ . Далее, исходя из соотношения:

$$k_{(R1)} = \frac{\nu_{O_2(a^1\Delta_g)}}{[H]} \quad (6.1),$$

определялась константа скорости реакции (R1) [192], [224], [241], [240].

Полученное, исходя из соотношения (6.1), значение  $k_{(R1)}$  не позволяет сделать прямых выводов о принадлежности измеренной константы скорости к какому - либо из каналов реакции  $H+O_2(a^1\Delta_g)\rightarrow products$ . В таком случае можно лишь говорить об определении величины полной константы скорости процесса (R1), температурная зависимость которой на основании данных экспериментов [192] и [224] была аппроксимирована в работе [249] кривой 1 (см. Рис. 6.1 и Табл. 6.2). Помимо этого, в эксперименте необходимо исключить влияние сопутствующих реакций, например, процессов с участием радикала  $HO_2$ , которые, имея высокие значения констант скоростей, порядка  $10^{-11}$  см<sup>3</sup>/с, могут вносить существенный вклад в частоту дезактивации СК даже при малых концентрациях  $HO_2$ .

Единственная работа, из которой возможно определить оценку константы скорости  $k_{(R1a)}$  реакционного канала (R1a), является эксперимент [191]. В этом эксперименте

измерялась динамика концентраций компонентов смеси - О, ОН, Н до и после добавления к смеси Н/Н<sub>2</sub>-О<sub>2</sub>-Не возбуждённого в разряде О<sub>2</sub>(a<sup>1</sup>Δ<sub>g</sub>). На основе моделирования кинетики процессов и сравнения с измеренными данными по динамике атомарного кислорода в диапазоне температур 300 - 423 К в этой работе была получена температурная зависимость реакционного канала Н+О<sub>2</sub>(a<sup>1</sup>Δ<sub>g</sub>)→О+ОН, которая оказалась существенно (примерно на порядок величины) меньше полной константы скорости реакции (R1), полученной в работах [192], [241], [240], исходя из соотношения (6.1), в том же температурном диапазоне - см. Рис. 6.1 и Табл. 6.2. Эксперимент [191] стал первой работой, в которой была показана малость вероятности канала (R1a) по сравнению с другими возможными каналами реакции (R1). Более подробно некоторые из представленных экспериментов будут рассмотрены в пункте 6.6.

Современные концепции механизма реакции (R1) основаны на том, что в результате столкновения атомарного водорода с молекулой О<sub>2</sub>(a<sup>1</sup>Δ<sub>g</sub>) образуется доживущий переходной комплекс (НО<sub>2</sub>)<sup>‡</sup> на поверхности потенциальной энергии (ППЭ) состояния (<sup>2</sup>A') радикала НО<sub>2</sub> [231], который, эволюционируя по этой ППЭ, распадается по каналу (R1a), либо стабилизируется в столкновениях - (R1b) - см. Табл. 6.2. Поэтому в основе теоретических работ по расчёту константы скорости реакции Н + О<sub>2</sub>(a<sup>1</sup>Δ<sub>g</sub>) → products и её каналов лежат *ab initio*<sup>12</sup> вычисления и теоретические исследования поверхностей потенциальной энергии (ППЭ) электронно-возбуждённого состояния радикала НО<sub>2</sub>(<sup>2</sup>A'). ППЭ НО<sub>2</sub>(<sup>2</sup>A') были получены в расчетах [231], [239], [258], [261]–[263] с различной степенью точности в зависимости от выбранной методики и базиса. При этом в [231] было показано, что на ППЭ состояния НО<sub>2</sub>(<sup>2</sup>A') со стороны реагентов реакции Н+О<sub>2</sub>(a<sup>1</sup>Δ<sub>g</sub>)→products (в отличие от реакции водорода с основным состоянием О<sub>2</sub>) существует небольшой энергетический барьер, значение энергии которого варьируется в пределах - (0.2 ÷ 0.32) эВ [237], [261], [262]. Наиболее точной на сегодняшний день, с учётом воспроизводимости имеющихся термодинамических и спектроскопических экспериментальных данных, является аппроксимация поверхности ППЭ состояния НО<sub>2</sub>(<sup>2</sup>A'), полученная в работе [237], которая содержит около 17000 точек на масштабе длин: (1.8 - 20.0)·a<sub>0</sub><sup>13</sup> по координате О - О и (1.2 - 15.0)·a<sub>0</sub> - по координате О - Н. Расчёты работы [237] дают для входного барьера реакции Н + О<sub>2</sub>(a<sup>1</sup>Δ<sub>g</sub>) → products значение равное 0.26 эВ.

<sup>12</sup> из первых принципов

<sup>13</sup> Боровский радиус, равный 1 Бор = 0.53 Å.

Как правило расчёты константы скорости канала реакции  $\text{H}+\text{O}_2(a^1\Delta_g)\rightarrow\text{O}+\text{OH}$  проводились с использованием широко применяемых статистических методов, основанных на теории переходного состояния - (CTST<sup>14</sup> и CVT<sup>15</sup>) [190], [258], [261]. Также в работах [190], [258] были учтены возможные поправки на туннелирование атомарного водорода через потенциальный барьер реакции. Как было показано в [258], полученные таким образом туннельные поправки вносят существенный вклад в константу скорости реакции при низких температурах, увеличивая значение константы скорости реакции (R1a) более чем в 20 раз при температуре 300 К. Соответствующая температурная зависимость константы скорости реакции  $\text{H} + \text{O}_2(a^1\Delta_g) \rightarrow \text{O}+\text{OH}$  с учётом величины входного барьера  $E_a=0.26$  эВ [237] и туннельных поправок [258] приведена на Рис. 6.1 кривой 2. Как видно, эта зависимость хорошо согласуется с данными экспериментов [192], [224], [241], в которых измерялась суммарная скорость гибели СК.

Однако, квантовые расчёты динамики реакции  $\text{H}+\text{O}_2(a^1\Delta_g)\rightarrow\text{O}+\text{OH}$  методом EQM<sup>16</sup> (в основе которого лежит метод описания динамики рассеяния с помощью расчёта распространения волновых пакетов по ППЭ [237], [238]), проведённые с вариацией полного момента системы - J на ППЭ электронно-возбуждённого состояния радикала  $\text{HO}_2(A')$  [237], [238], показали, что динамика переходного комплекса  $(\text{HO}_2)^\ddagger$  вдоль ППЭ состояния  $^2A'$  носит существенно не статистический характер [264], а вероятность реакции  $\text{H}+\text{O}_2(a^1\Delta_g)\rightarrow\text{O}+\text{OH}$  имеет сложную резонансную структуру [238]. Это свидетельствует о необходимости корректного учета внутренней динамики переходного комплекса при рассмотрении эволюции  $(\text{HO}_2)^\ddagger$  вдоль ППЭ состояния  $^2A'$  от входного канала в вероятные выходные каналы реакции (R1) [238]. Проведённые в работе [238] расчёты сечения процесса  $\text{H}+\text{O}_2(a^1\Delta_g)(v_i=0, j_i=0)\rightarrow\text{O}+\text{OH}$  показали, что статистический подход (SQM<sup>17</sup>) существенно завышает сечение реакции (R1a) по сравнению с точным динамическим методом - см. Рис. 6.3. По мнению авторов [238] это говорит о наличии на ППЭ  $\text{HO}_2(^2A')$  значительных динамических «узких горловин»<sup>18</sup> [238], что связано с неэффективным процессом передачи энергии (IVR<sup>19</sup>) между валентными модами -  $(\text{H} \leftrightarrow \text{OO})$  и  $(\text{HO} \leftrightarrow \text{O})$  колебаний образующегося в результате реакции (R1) долгоживущего комплекса  $(\text{HO}_2)^\ddagger$ .

<sup>14</sup> Conventional Transition State Theory

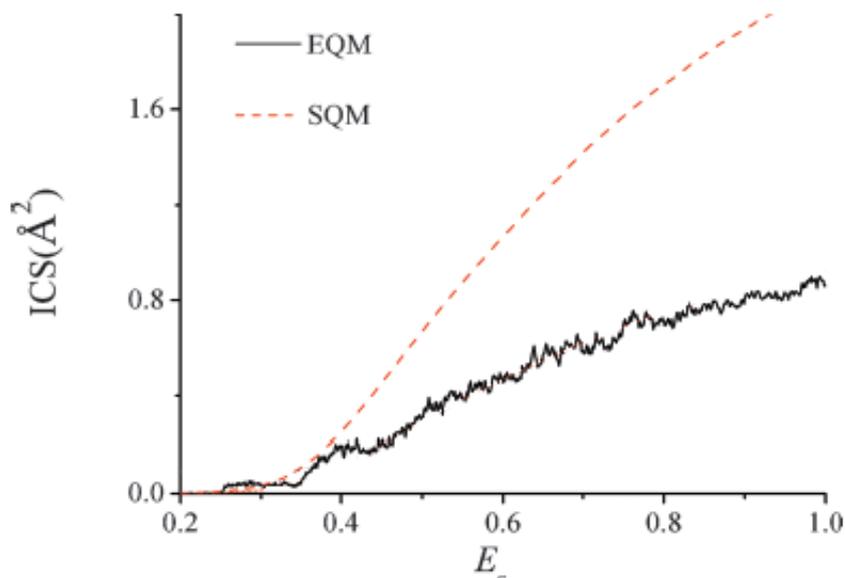
<sup>15</sup> Canonical Variational Theory

<sup>16</sup> Exact Quantum Mechanical Model

<sup>17</sup> Statistical Quantum Mechanical Model

<sup>18</sup> bottlenecks

<sup>19</sup> Intramolecular Vibrational Energy Redistribution



**Рисунок 6.3** Зависимость интегрального сечения процесса  $\text{H} + \text{O}_2(a^1\Delta_g)(v_i=0, j_i=0) \rightarrow \text{O} + \text{OH}$  от энергии столкновения реагентов [238]. Расчёты по методам EQM и SQM - см. текст.

В недавней работе [259] были проведены расчёты набора сечений процесса  $\text{H} + \text{O}_2(a^1\Delta_g)(v_i \geq 0, j_i \geq 0) \rightarrow \text{O} + \text{OH}$  для основного и возбуждённых состояний молекулы  $\text{O}_2(a^1\Delta_g)$ . В расчётах использовался квазиклассический метод траекторий (QCT<sup>20</sup>), но с учётом корректировки на полученные в EQM-расчётах [238] данные по сечению для  $\text{O}_2(a^1\Delta_g)(v_i=0, j_i=0)$  (см. Рис. 6.3). Помимо этого, в работе [259] был проведён учёт подбарьерного туннелирования во входном канале реакции. Усреднением рассчитанного набора сечений  $\sigma(v_i \geq 0, j_i \geq 0)$  по Максвелл-Больцмановскому распределению была получена температурная зависимость термической константы скорости реакции (R1a) -  $k_{(R1a)}^{\text{th}}(T)$ , которая проказана на Рис. 6.1 кривой 3.

Как видно из Рис. 6.1, оценка  $k_{(R1a)}^{\text{th}}(T)$  в диапазоне температур 300 - 1000 К лежит существенно ниже экспериментальных данных [192], [224], [241], [240] по константе скорости полного тушения  $\text{O}_2(a^1\Delta_g)$  - (6.1) и не превышает доли в 10 - 20% от этой величины. Однако,  $k_{(R1a)}^{\text{th}}(T)$  близка к данным по  $k_{(R1a)}$ , полученным в работе [191] при температурах 300 К.

Помимо этого, теоретическая зависимость  $k_{(R1a)}^{\text{th}}(T)$  показывает хорошее согласие с данными по константе скорости реакции (R1a), полученными путём моделирования и детального анализа экспериментов, демонстрирующих чувствительность измеряемых параметров к величине  $k_{(R1a)}(T)$  - см. Рис. 6.1. Так кинетическое моделирование

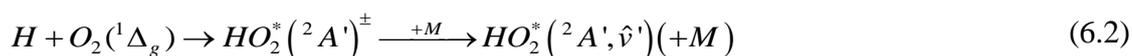
<sup>20</sup> Quasiclassical trajectory method

экспериментов [191], [192] при  $T=300\text{K}$ , проведённое в работе [249] с учётом двухканального представления реакции (R1a,c) (см. Табл.6.1), показало низкую вероятность канала (R1a), не превышающую 10 - 20% (символ 4 на Рис. 6.1). Кроме того, в Главе 5 (см. пункт 5.2) анализировался эксперимент [185] по воздействию СК на длину воспламенения смеси при давлении 10 Тор и температуре  $T=780\text{K}$  с вариацией вероятностей выходных каналов реакции (R1). Было показано, что вероятность канала ветвления (R1a) не превышает  $10 \div 15\%$ , а соответствующее значение константы скорости составляет -  $k_{(R1a)}(T=780\text{K}) = (2.5 \div 3.75) \cdot 10^{-13} \text{ см}^3/\text{с}$  (символ 5 на Рис. 6.1).

На основании данных эксперимента [191], результатов моделирования работы [249] и раздела 5.2, а также теоретических расчётов [259] можно заключить, что константа скорости реакции (R1a) существенно меньше величины полной константы реакции (R1) и не превышает доли в 10 - 20% от полной константы скорости реакции (R1). Как видно из Рис. 6.1, полученная в работе [259] оценка  $k_{(R1a)}^{\text{th}}(T)$  является достаточно хорошим приближением, особенно в области высоких температур. Однако, в области 300 - 400 К тренд температурной зависимости  $k_{(R1a)}^{\text{th}}(T)$  существенно отличается от восстановленной из эксперимента [191]. Более подробному обсуждению значений  $k_{(R1a)}$  в области низких температур, а также температурной зависимости  $k_{(R1a)}(T)$  посвящён раздел 6.6.

Таким образом, проведенный анализ явно указывает на существование других каналов реакции (R1), помимо канала ветвления (R1a), суммарная вероятность которых, исходя из Рис. 6.1, составляет порядка 80 - 90 %.

В работе [190] авторами обсуждается возможный канал реакции (R1b) (Табл. 6.1) с образованием сильно электронно-, колебательно-возбуждённой квазистабильной молекулы  $\text{HO}_2^*(^2A',v')$ . Рассматривая реакцию (R1) на одной адиабатической ППЭ  $^2A'$  состояния радикала  $\text{HO}_2$  по классическому механизму Линдемана-Хиншельвуда, авторы получили оценку скорости стабилизации промежуточного комплекса  $(\text{HO}_2)^\pm$  в столкновениях с третьим телом:



по RRKM<sup>21</sup> теории. На основе полученной оценки<sup>22</sup> был сделан вывод о том, что скорость распада комплекса  $(\text{HO}_2)^\pm$  по каналу реакции (R1a) существенно первалирует над реакцией стабилизации (R1b) вплоть до давлений порядка 100 Атм, а потому в условиях рабочих давлений (напр. в экспериментах [185], [191], [192], [224]) реакция (R1) может

<sup>21</sup> RRKM - Rice-Ramsperger-Kassel-Markus theory

<sup>22</sup> полученная в работе [190] температурная зависимость канала (R1b) приведена в Табл. 6.1.

рассматриваться как независимая от давления смеси, т.е. учитывается лишь один канал реакции - (R1a)<sup>23</sup>. Однако, как показало проведённое в данном разделе рассмотрение, учёт лишь одного канала реакции (R1a) приводит к рассогласованию теоретических и модельных расчётов значения  $k_{(R1a)}$  с данными экспериментов по суммарной константе скорости реакции (R1) в диапазоне температур 300 - 1000 К.

### 6.2b Тушение $O_2(a^1\Delta_g)$ атомами H

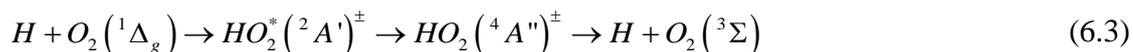
До настоящего времени остается невыясненным вопрос о возможности реализации процесса тушения молекул  $O_2(a^1\Delta_g)$  на атомах H - т.е. канала реакции:



так как механизм такого процесса на сегодняшний момент ещё не понят окончательно. Необходимо отметить, что прямое столкновительное тушение в реакции (R1c) запрещено по спине, поэтому учёт канала (R1c) при описании реакции (R1) до сих пор является предметом дискуссий [6], [249], [258]. Реакция тушения  $O_2(a^1\Delta_g)$  на атомах H, записываемая в виде (R1c), упоминается в работах [191], [192], [223], [224]. Так, Хак в своей статье [191] отмечал, что полученное в работе [192] высокое значение константы скорости реакции (R1), которое на порядок величины превышало полученное самим Хаком значение для  $k_{(R1a)}(T=300K)$  (см. Рис. 6.1), именно с наличием канала (R1c).

Рассмотренные в предыдущем пункте данные о константе скорости канала ветвления (R1a) свидетельствуют в пользу высокой вероятности канала тушения в реакции (R1c). Однако, в недавней работе [258] были проведены расчёты вероятности и константы скорости канала тушения  $H + O_2(a^1\Delta_g) \rightarrow H + O_2$ , с учётом неадиабатического взаимодействия ППЭ состояний  $^2A'$  и  $^4A''$  радикала  $HO_2$ , которое возникает при пересечении дублетной ППЭ возбуждённого состояния  $HO_2(^2A')$  и квадруплетной ППЭ основного состояния  $^4A''$  вблизи входного барьера реакции. Существование такого пересечения ППЭ также подтверждается данными работы [261]. В качестве пути реакции (R1c) был предложен механизм, основанный на возможности неадиабатического перехода квазисвязанного комплекса  $(HO_2)^\pm$ , образующегося в результате столкновения атома H с молекулой  $O_2(a^1\Delta_g)$ , с дублетной гиперповерхности (ППЭ) возбуждённого состояния  $HO_2 - (^2A')$  на квадруплетную поверхность основного состояния  $HO_2 - (^4A'')$  за счёт спин-орбитального взаимодействия [265], и последующим его распадом на H и  $O_2$ , т.е.:

<sup>23</sup> при рассмотрении реакции лишь на одной ППЭ -  $^2A'$



Вероятность этого канала реакции согласно [258] составила не более 10%. Соответствующая температурная зависимость константы скорости такого процесса, приведена на Рис. 6.1 кривой б, а также дана в Табл. 6.2. Из Рис. 6.1 очевидно, что полученной таким образом оценки константы скорости канала  $k_{(R1c)}(T)$  с учётом оценки термической константы скорости канала (R1a) -  $k_{(R1a)}^{th}(T)$ , явно недостаточно для объяснения экспериментальных данных [192], [224], [241], [240] по суммарной константе реакции (R1).

Таким образом, проведённый анализ показывает, что оба рассмотренных в работах [190], [258] возможных выходных канала реакции (R1): процесс образования сильно электронно-, колебательно-возбуждённой квазистабильной молекулы  $HO_2^*(v)$  в результате ударной стабилизации промежуточного комплекса третьим телом - (R1b), а также процесс тушения молекулы  $O_2(a^1\Delta_g)$  на атомах Н в результате конверсии состояния  $^2A'$  возбуждённого комплекса  $(HO_2)^{\pm}$  в состояние  $^4A''$  с последующим его распадом - (R1c), представляются весьма маловероятными. Полученные температурные зависимости констант скоростей этих процессов в совокупности с теоретической оценкой  $k_{(R1a)}^{th}(T)$  температурной зависимости термической константы скорости канала (R1a) демонстрируют существенное рассогласование с результатами экспериментальных данных по суммарной константе скорости реакции (R1) (см. Рис. 6. 1).

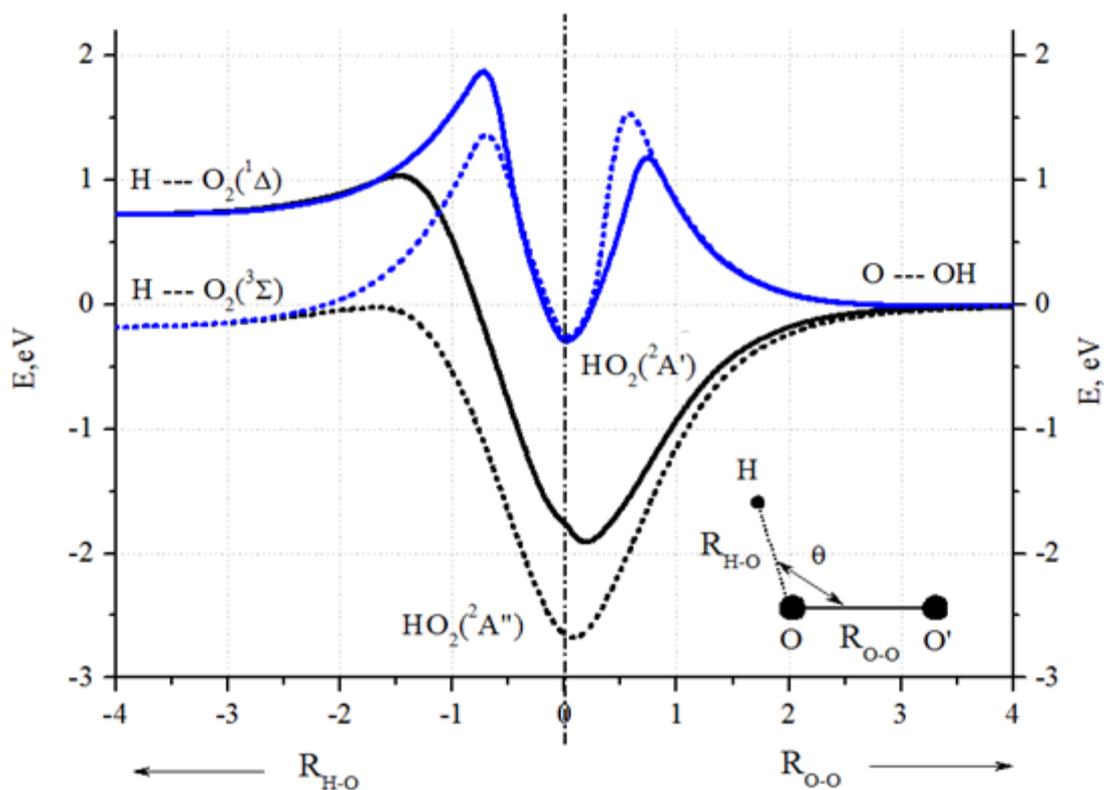
Из проведённого анализа с очевидностью следует, что механизм перераспределения энергозапаса возбуждённого комплекса  $(HO_2)^{\pm}$ , образуемого в результате столкновения атома Н с молекулой  $O_2(a^1\Delta_g)$ , требует дальнейших уточнений. По-видимому, в исследованиях динамики жизни возбуждённого комплекса  $(HO_2)^{\pm}$  следует принять во внимание электронно-колебательное взаимодействие дублетных основного -  $^2A''$  и первого возбуждённого  $^2A'$  состояний радикала  $HO_2$  [239], [264], [266]–[268]. Как правило, электронно-колебательное взаимодействие проявляется особенно сильно тогда, когда в молекуле имеются два близко расположенных квантовых состояния одного и того же типа симметрии [268].

На данный момент, в известной литературе отсутствуют результаты квантовомеханических расчетов динамики реакции (R1) с учетом неадиабатической связи дублетных состояний  $^2A'$  и  $^2A''$ . В данной работе предпринята попытка анализа перераспределения энергии возбуждённого комплекса  $(HO_2)^{\pm}$  на основе феноменологического подхода с учётом имеющихся литературных данных по

внутримолекулярной динамике и релаксации колебательного возбуждения молекулы  $\text{HO}_2$  в основном состоянии  $^2A''$  [269]–[272], а также квантовомеханических расчётов взаимодействия поверхностей  $^2A'$  и  $^2A''$  [239] молекулы  $\text{HO}_2$  - см. пункт 6.3.

### 6.3 О механизме реакции реакции $\text{H} + \text{O}_2(a^1\Delta_g) \rightarrow \text{products}$

Как уже было сказано выше, современные концепции механизма реакций (R1) основаны на том, что в результате столкновения атомарного водорода с молекулой  $\text{O}_2(a^1\Delta_g)$  образуется доживущий переходной комплекс  $(\text{HO}_2)^\ddagger$  на поверхности потенциальной энергии (ППЭ) состояния ( $^2A'$ ) радикала  $\text{HO}_2$ . При этом величина входного барьера реакции составляет 0.26 эВ по данным недавней работы [237]. На Рис. 6.5 приведены срезы ППЭ состояний  $^2A'$  и  $^2A''$  молекулы  $\text{HO}_2$  вдоль реакционных координат  $R_{\text{OH}}$  и  $R_{\text{OO}}$  для двух углов между ними  $\theta=100^\circ$  (вблизи равновесного<sup>24</sup>) и  $\theta=180^\circ$ .



**Рисунок 6.5** Адиабатические потенциальные кривые для двух нижних электронных состояний:  $^2A''$  (пунктирные) и  $^2A'$  (сплошные) молекулы  $\text{HO}_2$  для двух значений изгибного угла  $\text{H-O-O}$ :  $\theta=100^\circ$  (черные) и  $\theta=180^\circ$  (синие).

<sup>24</sup> равновесная конфигурация молекулы  $\text{HO}_2$  имеет угол  $\theta \approx 104^\circ$  [237], [272].

Сшивка срезов ППЭ вдоль координат  $R_{OH}$  и  $R_{OO}$  на Рис. 6.5 проведена в точке равновесной конфигурации молекулы -  $R_{OH}=1.83$  Бор и  $R_{OO}=2.51$  Бор (Этой точке соответствует точка начала отсчёта на Рис. 6.5). Изменение угла  $\theta$  представляет собой изгибное колебание молекулы  $HO_2$ . Данные поверхности для состояний  ${}^2A''$  и  ${}^2A'$  были получены в работах [272] и [237] соответственно, и любезно предоставлены группой профессора Hua Guo из университета Нью Мексико<sup>25</sup> [273].

На Рис. 6.5 видно существование барьера во входном канале реакции  $H+O_2(a^1\Delta_g)\rightarrow products$ . Образование долгоживущего промежуточного комплекса  $(HO_2({}^2A'))^\pm$  происходит на вершине барьера реакции в состоянии  ${}^2A'$  молекулы  $HO_2$ . При этом очевидно, что образуемый комплекс является сильно колебательно-возбуждённым по моде О-Н -  $\nu'_{OH} \approx 7$ . Энергия нормальных колебаний по моде О-Н в  $HO_2(A')$  составляет  $\sim 3560$   $cm^{-1}$  [237], [239], что соответствует периоду колебаний порядка  $10^{-14}$  с. Известно, что за счёт внутримолекулярного колебательного обмена энергия, запасённая в одной из мод молекулы, быстро перераспределяется по другим колебательным модам за счёт существования Ферми-резонансов [274]. При этом скорость процесса перераспределения колебательной энергии существенно увеличивается за счёт ангармонизма колебаний вблизи порога диссоциации, а также за счёт внутримолекулярных вращений [274].

В настоящий момент в литературе отсутствуют расчёты внутримолекулярной динамики релаксации колебательного возбуждения состояния  ${}^2A'$  молекулы  $HO_2$  даже без учёта взаимодействия между состояниями  ${}^2A'$  и  ${}^2A''$ . Поэтому анализ этих процессов в данном пункте выполнен с учётом работ [269]–[272], в которых рассматривалась такая динамика основного состояния  ${}^2A''$  вплоть до энергии порогов диссоциации -  $D_{H-O_2}({}^2A'') \approx 2.3$  эВ,  $D_{O-OH}({}^2A'') \approx 2.7$  эВ.

Энергия образующегося в результате столкновения Н и  $O_2(a^1\Delta_g)$  комплекса  $(HO_2({}^2A'))^\pm$  составляет около 2.75 эВ относительно точки абсолютного минимума потенциала  ${}^2A'$  (Рис. 6.5). Это существенно выше величины порога изомеризации<sup>26</sup> молекулы  $HO_2({}^2A')$ , равного 1.45 эВ [239] (для основного состояния порог изомеризации составляет около 1.6 эВ [239], [272]), что приводит к быстрой передаче энергии от нормальной моды О-Н в изгибную моду колебаний молекулы -  $\nu'_{Bent}$  [271], [272], а также к моде колебаний О - О -  $\nu'_{OO}$ . Времена перераспределения энергии между модами высоко возбуждённой молекулы ( $E \geq D_{H-O_2}({}^2A'')$ ) за счёт внутримолекулярного обмена составляют  $10^{-12}$  -  $10^{-11}$  с [269], [274]. Передача энергии возбуждения переходного комплекса из

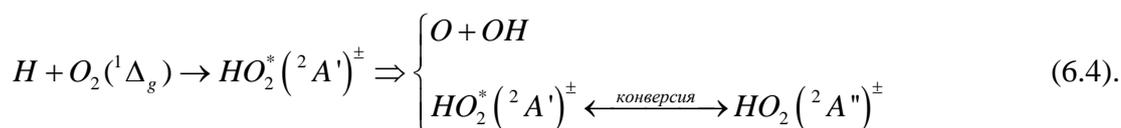
<sup>25</sup> E-mail: hguo@unm.edu

<sup>26</sup> Под изомеризацией понимается изменение геометрии системы атомов в молекуле  $HO_2$  с Н-О-О на О-О-Н.

колебательной моды О-Н (или с координаты входного канала реакции (R1)) во все другие степени свободы квазимолекулы делает возможным следующие процессы в системе квазисвязанного комплекса  $(HO_2(^2A'))^\pm$ . С одной стороны, как видно из Рис. 6.5, возбуждение моды колебаний  $\nu'_{OO}$  связано с распадом комплекса по пути  $HO_2(^2A') \rightarrow O + OH$ . Однако, в тоже время накачка изгибной моды колебаний молекулы  $HO_2$  может приводить к внутренней конверсии дублетных электронных состояний молекулы  $HO_2$  - см. Рис. 6.5.

Известно, что молекула  $HO_2$  в равновесной конфигурации является нелинейной ( $\theta \approx 104^\circ$  [237], [272]) и имеет два дублетных низколежащих электронных состояния: основное ( $^2A''$ ) и первое возбужденное ( $^2A'$ ) - см. Рис. 6.5. При возбуждении изгибной моды колебаний молекула  $HO_2$  может переходить от менее симметричной ( $\theta \approx 104^\circ$ ) к высокосимметричной (линейной,  $\theta \approx 180^\circ$ ) конфигурации ядер. Важным обстоятельством является то, что электронные состояния  $^2A'$  и  $^2A''$  являются вырожденными в линейной геометрии, соответствуя состоянию  $^2\Pi$  [239] - см. Рис. 6.5. Это может приводить к неадиабатическим переходам между двумя борн-оппенгеймеровскими состояниями молекулы  $HO_2$  за счёт эффекта Реннера-Теллера [239], [264], [268], [275], [276], поэтому при описании движения ядер по вырожденным ППЭ необходимо учитывать неадиабатическое взаимодействие низколежащих электронных состояний  $^2A'$  и  $^2A''$  молекулы  $HO_2$ . С точки зрения динамики промежуточного комплекса это означает, что на временах порядка распада по одному из возможных каналов диссоциации квазисвязанной молекулы  $(HO_2)^\pm$  происходит конверсия электронных состояний  $^2A'$  и  $^2A''$  молекулы  $HO_2$ .

Очевидно, что процессы распада комплекса по каналу реакции с образованием атома О и молекулы ОН, а также перехода комплекса из возбуждённого электронного состояния  $^2A'$  в основное  $^2A''$  являются конкурирующими и определяются временами внутримолекулярной трансформации энергии комплекса. С учётом сказанного для пути реакции (R1) можно написать:



Исходя из Рис. 6.5 видно, что для диссоциации комплекса по каналу реакции с образованием атома О и молекулы ОН на координате этой реакции (или что тоже самое в колебаниях по моде О - О) необходимо накопить энергию, равную порогу диссоциации из состояния  $^2A'$  молекулы  $HO_2$  -  $E = D(^2A')_{O-OH} \approx 1.9$  эВ. В то же время процесс конверсии состояний  $^2A'$  и  $^2A''$  в линейной конфигурации молекулы  $HO_2$  может осуществляться уже

при энергиях изгибных колебаний порядка  $E(^2A')_{\text{bent}} = E(^2A')(\theta=180^\circ) - E(^2A')(\theta=100^\circ) \approx 1.6$  эВ<sup>27</sup>, см. Рис. 6.5.

Отметим также, что в работе [239] было рассмотрено взаимодействие состояний  $^2A'$  и  $^2A''$  молекулы  $\text{HO}_2$  с учётом эффекта Реннера-Теллера и туннелирования между двумя изомерными состояниями системы Н-О-О и О-О-Н в интервале энергий системы ( $^2A'$ ,  $^2A''$ ) от 0.0 до 2.5 эВ и значений полного момента -  $1/2 \leq J \leq 9/2$ . Было показано, что начиная с энергии порядка 1.12 эВ относительно минимума потенциала  $^2A''$  (или 0.25 эВ относительно минимума потенциала  $^2A'$ ) эффект Реннера-Теллера приводит к перемешиванию состояний молекулы  $\text{HO}_2$ . Т.е. при таких энергиях с некоторой вероятностью молекулу  $\text{HO}_2$  можно обнаружить как в состоянии  $^2A'$  так и в состоянии  $^2A''$ . В этом смысле можно полагать, что при сильном возбуждении изгибной моды колебаний реализуется процесс взаимной конверсии  $\text{HO}_2(^2A') \leftrightarrow \text{HO}_2(^2A'')$  [239]. Но так как плотность колебательно-вращательных состояний молекулы тем выше, чем выше энергия комплекса, то и вероятность конверсии состояний  $^2A'$  и  $^2A''$  выше вблизи линейной конфигурации молекулы.

Исходя из рассмотренной эволюции комплекса, можно предположить, что вероятность конверсии состояний  $^2A'$  и  $^2A''$  должна быть выше вероятности распада комплекса по пути  $\text{HO}_2(^2A') \rightarrow \text{O} + \text{OH}$ , так как первый процесс энергетически выгоднее. Кроме того, так как трансформация энергии в процессе конверсии состояний  $^2A'$  и  $^2A''$  осуществляется с участием электронной подсистемы молекулы  $\text{HO}_2$ , то скорость этого процесса существенно выше скорости внутримолекулярного колебательного обмена.

Как видно из Рис. 6.5 состояние  $^2A''$  молекулы  $\text{HO}_2$  связано с двумя возможными каналами распада, поэтому процесс конверсии состояний  $^2A'$  и  $^2A''$  за счёт эффекта Реннера-Теллера "открывает" дополнительный канал реакции (R1) - диссоциацию комплекса по каналу с образованием Н и  $\text{O}_2(^3\Sigma_g^-)$ :



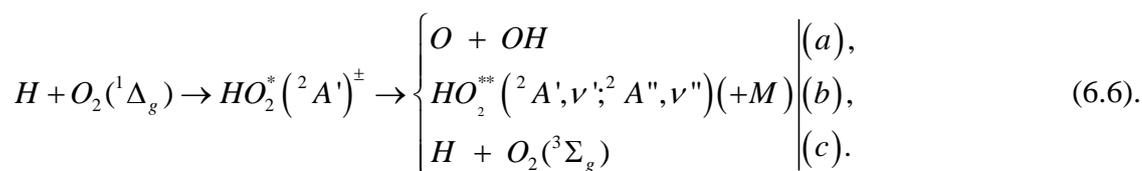
Очевидно, что для такого распада переходного комплекса необходимо, чтобы в результате внутримолекулярного обмена распределённая ранее между всеми модами колебаний переходного комплекса энергия вновь накопилась на координате реакции  $\text{H} \cdots \text{O}_2$  (или в колебательной моде О - Н состояния  $^2A''$ ) - см. Рис 6.5, равная порогу диссоциации состояния  $^2A''$  молекулы  $\text{HO}_2$  по этому каналу -  $D_{\text{H-O}_2}(^2A'') \approx 2.3$  эВ. Кроме того, возможен распад из состояния  $^2A''$  по каналу  $\text{HO}_2(^2A'') \rightarrow \text{O} + \text{OH}$ . Однако, этот канал по энергии

<sup>27</sup> соотношение получено в точке равновесной конфигурации молекулы  $\text{HO}_2(^2A')$  -  $R_{\text{OH}}=1.83$  и  $R_{\text{OO}}=2.51$  Бор.

лежит выше, чем канал диссоциации  $\text{HO}_2(^2\text{A}'') \rightarrow \text{H} + \text{O}_2$ , т.е.  $D_{\text{O-OH}}(^2\text{A}'') - D_{\text{H-O}_2}(^2\text{A}'') \approx 0.4$  эВ, а потому является менее вероятным. Таким образом, можно сделать вывод о том, что в результате процесса  $\text{H} + \text{O}_2(^1\Delta_g) \rightarrow (\text{HO}_2(^2\text{A}'))^\ddagger$  в среде могут образовываться два типа молекул  $\text{HO}_2(^2\text{A}'', \nu'')$  и  $\text{HO}_2^*(^2\text{A}', \nu')$ , которые распадаются по своим каналам диссоциации независимо - см. (6.4) - (6.5).

При высоких давлениях газа также становится возможен процесс стабилизации переходного комплекса в соударениях с третьим телом, приводящий к образованию квазистабильной колебательно-возбуждённой молекулы. С учётом связи состояний  $^2\text{A}'$  и  $^2\text{A}''$  стабилизация молекулы возможна как в верхнем (возбуждённом) -  $\text{HO}_2^*(^2\text{A}', \nu')$ , так и в нижнем (основном) электронном состоянии -  $\text{HO}_2(^2\text{A}'', \nu'')$ . В работах [269], [272] было показано, что существуют стабильные регулярные колебания по модам О-Н и О-О в состоянии  $^2\text{A}''$  вплоть до  $\nu''_{\text{OH}} = 4$  [269], [272] и  $\nu''_{\text{OO}} = 18$  [272] соответственно.

В результате проведённого в данном пункте рассмотрения реакция (R1) может иметь несколько выходных каналов:



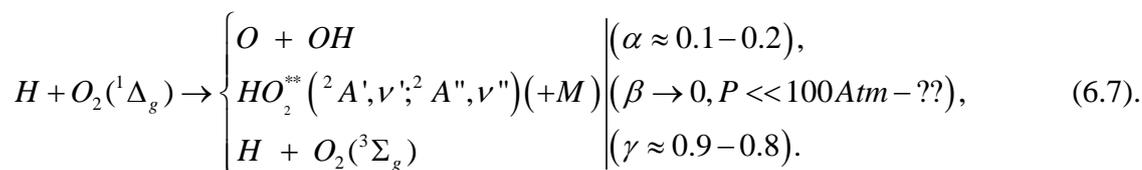
Отметим, что в данном случае именно внутренняя конверсия состояний  $^2\text{A}'$  и  $^2\text{A}''$  за счёт эффекта Реннера-Теллера ответственна за реализацию многоступенчатого процесса нереакционного тушения  $\text{O}_2(^1\Delta_g)$  атомарным водородом - (R1c).

Очевидно, что зависимость данного процесса от давления смеси будет определяться временем жизни промежуточного комплекса относительно его распада по возможным открытым каналам -  $\tau_{\text{dec}}$ . Скорость такого распада лимитируется процессом внутримолекулярной трансформации энергии между модами колебаний образуемого в результате реакции квазисвязанного комплекса с учётом связи состояний  $^2\text{A}'$  и  $^2\text{A}''$  молекулы  $\text{HO}_2$ . По данным как теоретических [272], [277], так и экспериментальных работ [278] скорость распада возбуждённой молекулы  $\text{HO}_2$  из основного электронного состояния с энергией вблизи порога диссоциации  $D_{\text{H-O}_2}(^2\text{A}'')$  варьируется в широких пределах от  $10^{-13}$  до  $10^{-10}$  с<sup>-1</sup>.

Следует отметить, что предложенный в данной работе механизм реакции (R1) нуждается в дальнейшем исследовании и проверке. Чтобы подтвердить высказанные предположения, представляется необходимым провести квантово-механические расчеты динамики сильно возбужденных состояний  $\text{HO}_2^*(^2\text{A}', \nu')$  с учетом внутримолекулярного

обмена энергией колебаний, Реннер-Теллеровского взаимодействии между состояниями  $^2A'$  и  $^2A''$  молекулы  $HO_2$ , туннелирования между двумя изомерными состояниями системы  $H-O-O$  и  $O-O-H$ , а также рассмотреть все возможные каналы диссоциации в этой системе. Подобная работа совсем недавно была проведена для молекулы  $SNO$  [279]. В этой работе была показана существенная роль процесса конверсии состояний за счёт эффекта Реннера-Теллера в динамике рассматриваемой возбуждённой молекулы. Однако, помимо того, что проведение таких работ требует существенных временных и машинных затрат, результаты квантово-механических расчётов сами по себе требуют проверки и верификации на экспериментальных данных. Данные как по каналам, так и по константам скоростей выходных каналов рассматриваемой в данной работе реакции (R1) также могут быть восстановлены из детального моделирования экспериментов, в которых проводятся измерения интегральных параметров, чувствительных к каналам этой реакции.

Как было показано в пункте 6.2а, доля реакционного канала (R1а) в температурном диапазоне 300 - 800 К не превышает 10 - 20 % - см. Рис. 6.1. Казалось бы, в таком случае результаты пункта 6.2а позволяют сделать вывод о малости канала реакции (R1а), а остальное "приписать" каналу тушения (R1с), т.е.:



Однако, следует отметить, что результаты данных работ были получены при давлениях 1 - 10 Тор. Как было показано в разделе 5.3, уже при чуть более высоких давлениях пренебрежение каналом реакции (R1b) при описании кинетики  $H_2-O_2-O_2(a^1\Delta_g)$  показывает существенное рассогласование с данными эксперимента [193] при температуре 850 - 1000 К и давлении 70 - 90 Тор. В этом эксперименте измерялась эффективная константа скорости тушения СК в бедной  $H_2-O_2$  смеси за фронтом ударной волны (УВ). В результате проведённого моделирования (подробнее см. пункт 5.3) было получено, что для согласования с данными эксперимента [193] суммарную константу скорости реакции (R1) необходимо было уменьшить почти на порядок величины, что явно противоречит данным измерений [224] - см. Рис. 6.1.

По-видимому, именно учёт канала реакции (R1b) может обеспечить необходимые условия и согласовать результаты расчётов с экспериментальными данными [193] по тушению СК в  $H_2-O_2$  смеси при повышенных давлениях газа (~ 70 - 90 Тор). В пункте 6.4 проанализирована такая возможность.

#### 6.4 Учёт канала реакции $\text{H} + \text{O}_2(\text{a}^1\Delta_g) \rightarrow \text{HO}_2(^2\text{A}', ^2\text{A}'') + \text{M}$ в эксперименте по тушению $\text{O}_2(\text{a}^1\Delta_g)$ за фронтом ударной волны.

Детальное моделирование этого эксперимента было проведено в Главах 4 и 5. Коротко напомним суть эксперимента [193]. В ударной трубе в потоке бедной смеси  $\text{H}_2\text{-O}_2\text{-O}_2(\text{a}^1\Delta_g)$  инициировалась ударная волна. На детекторе за фронтом УВ регистрировалось димольное излучение (на длине волны 634 нм) зоны горячего сжатого газа («горячей пробки»). По падению сигнала излучения определялась эффективная константа скорости тушения  $\text{O}_2(\text{a}^1\Delta_g)$  в смеси:

$$K_{eff}^{exp}(T_{sh}) = \frac{V_{Q(T_{sh})}^{exp}}{[H_2]_0} \quad (6.8),$$

где  $V_{Q(T_{sh})}^{exp}$  - частота тушения СК,  $[H_2]_0$  - начальная концентрация водорода в смеси. Рабочий диапазон температур ударной трубы составил 500 - 1020 К и давлений - 20-90 Тор. Данные эксперимента по  $K_{eff}^{exp}(T_{sh})$  в измеренном диапазоне температур, а также доверительный интервал ошибок эксперимента показаны на Рис. 6.6.

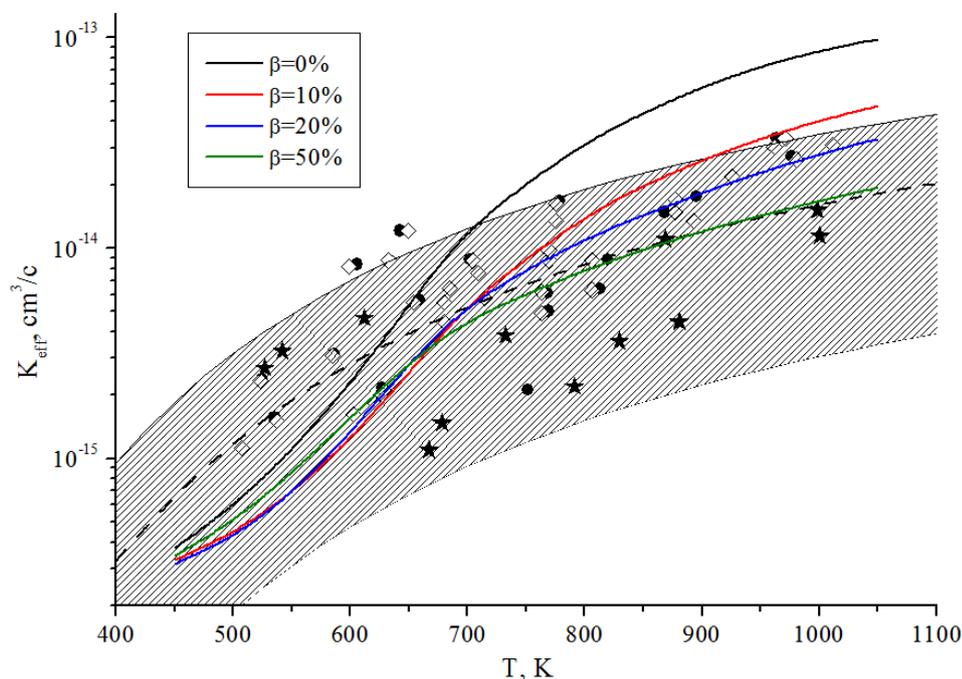
Моделирование эксперимента в данном разделе проводилось в полной аналогии с тем, как это было сделано в пункте 5.3. Схема кинетических процессов в  $\text{H}_2\text{-O}_2\text{-O}_2(\text{a}^1\Delta_g)$  смеси включала систему реакций из Табл. 2.3, а также реакции из Табл. 6.1 (приведённые в пунктах 2.4b и 6.1 соответственно), которая рассматривалась в приближении медленного тушения  $\text{HO}_2^*$ , с учётом 12 компонент газа:  $\text{H}_2$ ,  $\text{O}_2$ ,  $\text{H}$ ,  $\text{O}$ ,  $\text{OH}$ ,  $\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{HO}_2$ ,  $\text{H}_2\text{O}_2$ ,  $\text{O}_3$ ,  $\text{O}_2(\text{a}^1\Delta_g)$ ,  $\text{HO}_2^*$ ,  $\text{HO}_2^*(v)$ . Как и ранее, для константы скорости реакции (R1) использовалась температурная зависимость из работы [249] (см. Табл. 6.1), при этом доля канала реакции (R1a) полагалась равной -  $\alpha = k_{(R1a)}/k_{(R1)} \cdot 100\% = 10\%$ , в соответствии с результатами Главы 5, а доля канала (R1b) -  $\beta = k_{(R1b)}/k_{(R1)} \cdot 100\%$  (см. (6.15)), варьировалась.

Для сопоставления с результатами эксперимента в модели эффективная константа скорости тушения СК рассчитывалась, исходя из соотношения:

$$K_{eff}^{calc}(T_{sh}) = \frac{\sum_i \int_0^\tau k_{Q_i}(t) \cdot [Q_i(t)] \cdot dt}{\tau \cdot [H_2]_0}, \quad \tau = \min(\tau_{ign}, \tau_Q) \quad (6.9),$$

где  $[Q_i]$  - концентрация тушителя,  $k_{Q_i}$  - константы скоростей реакций с участием  $[Q_i]$ ,  $\tau$  - характерное время усреднения, которое ограничивается либо  $\tau_Q$  - собственным временем пролета горячей пробки мимо детектора, либо  $\tau_{ign}$  - временем воспламенения смеси.

На Рис. 6.6 приведены результаты расчётов  $K_{\text{eff}}$  в сравнении с экспериментальными данными [193].



**Рисунок 6.6** Зависимость эффективной константы тушения СК в присутствии  $\text{H}_2$  -  $K_{\text{eff}}$  от температуры газа за УВ. Символы – экспериментальные данные [193]. Штриховая линия – экспериментальная зависимость –  $K_{\text{exp}}(T) = (2.16 \pm 1.66) \cdot 10^{-13} \times \exp(-2600 \pm 200/T)$   $\text{cm}^3/\text{c}$  [193], штрихованная область – доверительный интервал, экспериментальной зависимости. Сплошные кривые - результаты расчётов.

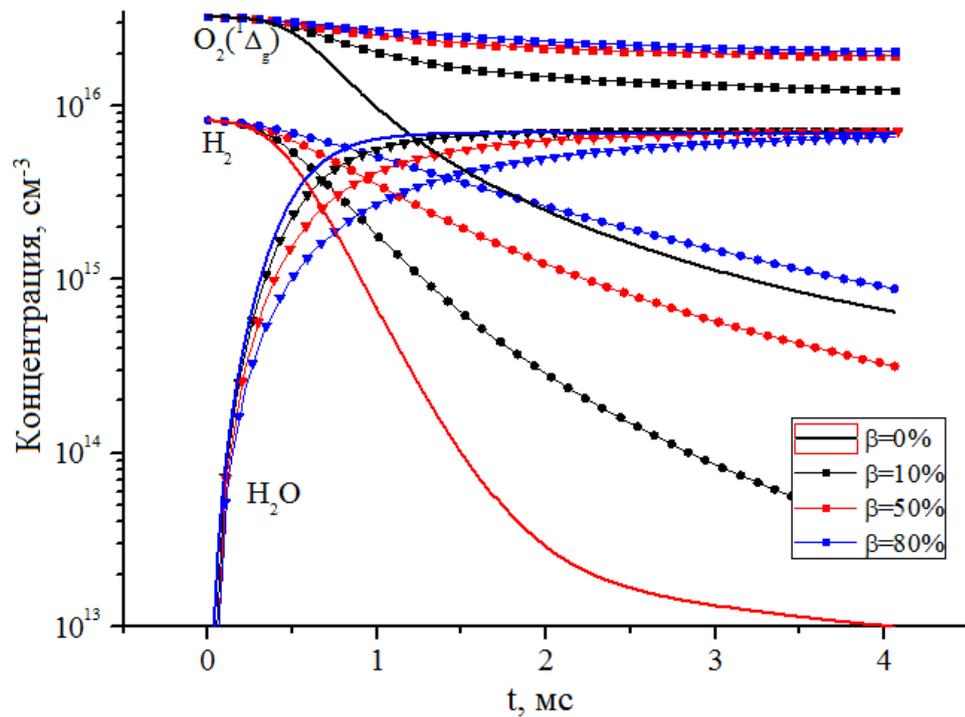
Как было показано в Главе 5 (см. пункт 5.3), тушение  $\text{O}_2(a^1\Delta_g)$  в условиях [193] обусловлено процессами с участием компонент, образующихся при окислении водорода. В области температур до 600 К - процессами с участием радикалов  $\text{HO}_2$  в основном и возбуждённом состоянии  $\text{HO}_2^*$ . При этом результаты расчетов в этой области находятся в пределах ошибки эксперимента и хорошо согласуются с данными измерений (Рис. 6.6). В области же температур выше 850 К тушение  $\text{O}_2(a^1\Delta_g)$  определяется реакцией (R1) с атомом Н. Как видно из Рис. 6.6, в случае пренебрежения каналом реакции (R1b) (т.е.  $\beta=0\%$ ), полученная в расчётах скорость тушения  $\text{O}_2(a^1\Delta_g)$  (независимо от распределения долей между выходными каналами реакции - (R1a,c)) завышает экспериментальные значения, примерно на порядок, что было отмечено ранее в пункте 5.3. Однако, включение канала реакции (R1b) в схему реакций приводит к существенному снижению скорости тушения молекул  $\text{O}_2(a^1\Delta_g)$  в смеси при температуре выше 800 К. При этом уже

при вероятности канала (R1b) равной  $\beta = 10\%$  (Рис. 6.6) полученная зависимость  $K_{\text{eff}}(T)$  снижается более чем в 2.5 раза по сравнению со случаем отсутствия этого канала и практически совпадает с верхней границей диапазона ошибок эксперимента в области температур выше 850 К. Дальнейшее увеличение вероятности канала (R1b) вплоть до значения  $\beta = 50\%$  позволяет полностью согласовать результаты расчётов с экспериментальной зависимостью  $K_{\text{exp}}(T)$ , полученной усреднением совокупности данных экспериментов методом наименьших квадратов [193] - Рис. 6.6.

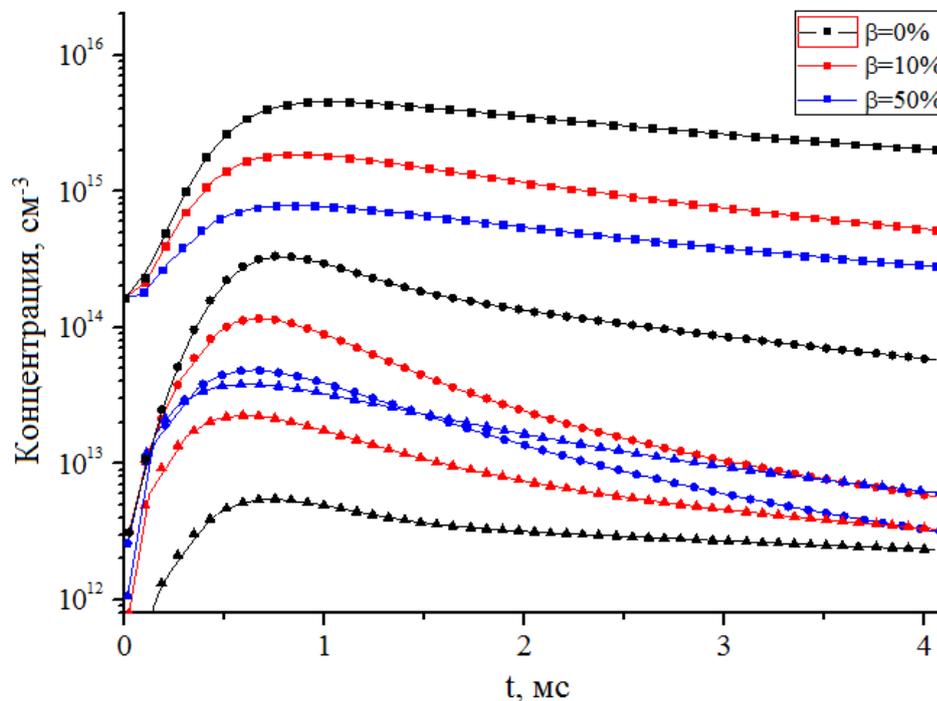
На Рис. 6.7 и Рис. 6.8 представлены результаты расчётов динамики компонент смеси:  $\text{H}_2$ ,  $\text{O}_2(a^1\Delta_g)$ ,  $\text{H}_2\text{O}$  и  $\text{O}$ ,  $\text{H}$ ,  $\text{HO}_2$ , соответственно, которые были проведены с вариацией вероятности канала реакции (R1b) для температуры за фронтом УВ, равной 1000 К. Как видно из Рис. 6.7, увеличение вероятности канала реакции (R1b) вплоть до значения  $\beta = 50\%$  существенно снижает скорость гибели  $\text{O}_2(a^1\Delta_g)$ . Дальнейшее увеличение  $\beta$  практически не отражается на динамике  $\text{O}_2(a^1\Delta_g)$  по сравнению со случаем  $\beta = 50\%$  и соответственно не влияет на ход температурной зависимости  $K_{\text{eff}}(T)$  - см. Рис. 6.6. В этом случае ( $\beta \geq 50\%$ ) на первый план выходят реакции  $\text{O}_2(a^1\Delta_g)$  с радикалами  $\text{HO}_2$  и  $\text{HO}_2^*$ , суммарная частота тушения  $\text{O}_2(a^1\Delta_g)$  в которых при  $T_{\text{sh}} = 1000$  К составляет около  $150 \text{ c}^{-1}$ , что соответствует величине  $K_{\text{eff}}(T_{\text{sh}}=1000)$  равной  $1.6 \cdot 10^{-14} \text{ см}^3/\text{с}$  (см. Рис. 6.6).

Как видно из Рис. 6.7, увеличение вероятности канала реакции (R1b) приводит к снижению частоты тушения СК, а соответственно и величины  $K_{\text{eff}}$ , см. Рис. 6.6. Это обусловлено тем, что за счёт реакции (R1b) происходит рекомбинация атомов водорода с образованием радикала  $\text{HO}_2$ . Действительно, как видно из Рис. 6.8, увеличение параметра  $\beta$  существенно снижает концентрацию атомарного водорода за фронтом УВ: при  $\beta = 50\%$  максимум концентрации  $\text{H}$  почти в 6 раз ниже по сравнению со случаем, когда  $\beta = 0\%$ . Также снижается и концентрация атомарного кислорода, нарабатываемого в результате циклического окисления водорода в реакциях (R1a) и  $\text{H} + \text{O}_2 \rightarrow \text{O} + \text{OH}$ . При этом пропорционально увеличивается концентрация радикала  $\text{HO}_2$  в смеси  $\text{H}_2\text{-O}_2$ . Очевидно, что увеличение константы скорости процесса (R1b) приводит к снижению скорости сгорания  $\text{H}_2$  и переработки его в воду по сравнению со случаем отсутствия канала (R1b), что можно увидеть из Рис. 6.7.

Таким образом, из проведённых расчётов можно получить оценку для вероятности выходного канала реакции (R1b) в условиях эксперимента [193], которая составляет  $\beta = 10 - 50\%$ . Константа скорости процесса (R1b), соответствующая значению  $\beta = 10 - 50\%$  вероятности выходного канала реакции (R1b), при температуре 1000 К и давлении 70 - 90 Тор варьируется в пределах  $(0.5 - 2.6) \cdot 10^{-12} \text{ см}^3/\text{с}$ .



**Рисунок 6.7** Временная динамика компонент смеси  $\text{H}_2$ ,  $\text{O}_2(a^1\Delta_g)$  и  $\text{H}_2\text{O}$  в условиях эксперимента [193] при  $T_{\text{sh}}=1000$  К.



**Рисунок 6.8** Временная динамика компонент смеси  $\text{O}$ ,  $\text{H}$  и  $\text{HO}_2$  в условиях эксперимента [193] - на рисунке приведены кривыми с квадратными ( $\text{O}$ ), круглыми ( $\text{H}$ ) и треугольными ( $\text{HO}_2$ ) символами соответственно.  $T_{\text{sh}}=1000$  К.

### 6.5 Зависимость реакции $\text{H} + \text{O}_2(\text{a}^1\Delta_g) \rightarrow \text{products}$ от давления.

Зависимость константы скорости канала реакции  $\text{H} + \text{O}_2(\text{a}^1\Delta_g) (+\text{M}) \rightarrow \text{HO}_2(\text{a}^1, \text{a}^2)$  (+M) от давления газа. может быть получена на основании теории мономолекулярных реакций Линдемана, исходя из соотношения:

$$k_{(R1b)}(M) \cong \frac{k^\pm \cdot k_{st}}{\tau_{dec}^{-1} + k_{st} \cdot [M]} \cdot [M] \quad (6.10),$$

в котором  $k^\pm$  - константа захвата (или образования промежуточного комплекса -  $\text{HO}_2(\text{a}^1, \text{a}^2)^+$ ),  $k_{st}$  - константа скорости стабилизации комплекса в столкновениях,  $\tau_{dec}$  - время жизни комплекса, относительно распада по одному из каналов диссоциации,  $[M]$  - концентрация газа.

В данном случае, предполагая в качестве первого приближения отсутствие канала обратного рассеяния в процессе (R1), для константы скорости захвата -  $k^\pm$ , была использована температурная зависимость -  $k_{(R1)}(T)$ , из работы [249], полученная аппроксимацией данных экспериментов по суммарной константе скорости реакции (R1) (см. Рис. 6.1). Оценка значения константы скорости стабилизации -  $k_{st}$ , может быть получена в приближении сильных столкновений с учётом потенциала Леннарда-Джонса с параметрами  $(\sigma_{ij}, \varepsilon_{ij})^{28}$  [203]:

$$k_{st} \cong \pi \sigma_{ij}^2 \cdot \Omega^{(1,1)*} \times \sqrt{\frac{8k_B T}{\pi \mu_{ij}}}; \Omega^{(1,1)*} \cong \left[ 0.7 + 0.52 \cdot \lg \left( \frac{k_B T}{\varepsilon_{ij}} \right) \right]^{-1} \quad (6.11),$$

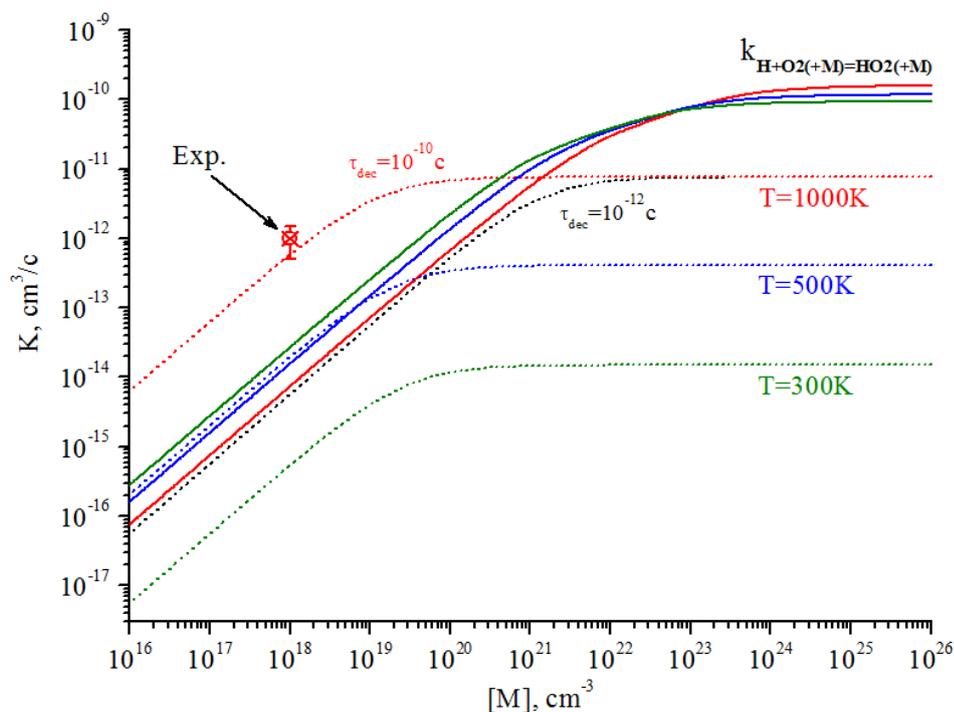
где  $\mu_{ij}$  - приведённая масса сталкивающихся частиц, а  $\Omega^{(1,1)*}$  - столкновительный интеграл. Для столкновений с молекулой  $\text{O}_2$  при температуре 1000 К оценка (6.19) даёт -  $k_{st}(M=\text{O}_2) \approx 3.9 \cdot 10^{-10} \text{ см}^3/\text{с}$ .

В соотношении (6.18)  $\tau_{dec}$  является не вполне определенным параметром. Как было отмечено ранее (см. пункт 6.2а) в работе [190] реакция (R1) рассматривалась на одной ППЭ состояния  $\text{a}^1$  молекулы  $\text{HO}_2$  с учётом возможности распада комплекса по каналу  $\text{HO}_2(\text{a}^1) \rightarrow \text{O} + \text{OH}$ . При этом оценка времени жизни комплекса, исходя из RRKM-теории, составила -  $\tau_{dec} \approx 10^{-12} \text{ с}$ .

Полученная таким образом зависимость константы скорости процесса (R1b) от давления приведена на Рис. 6.9. Там же приведена оценка скорости этого канала, полученная из моделирования эксперимента [193] (см. пункт 6.4). Можно видеть, что оценка константы скорости  $k_{(R1b)}$ , полученная из моделирования эксперимента [193],

<sup>28</sup> в данном случае использовались параметры Леннарда-Джонса из работы [303] для основного состояния молекулы  $\text{HO}_2$

примерно на 2 порядка величины превышает теоретическую зависимость, построенную на основе соотношения (6.18) с учётом значения времени жизни комплекса, равного  $\tau_{\text{dec}} \approx 10^{12}$  с [190]. Это говорит о существенно более сильной зависимости реакции (R1b) от давления газа, которая, как было показано в пункте 6.4, проявляется уже при давлениях порядка 100 Тор.



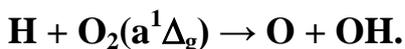
**Рисунок 6.9** Зависимость константы скорости реакции  $\text{H}+\text{O}_2(a^1\Delta_g)(+M)\rightarrow\text{HO}_2(^2A',^2A'')(+M)$  от давления. Символ - оценка константы скорости, полученная из моделирования эксперимента [193] -  $(0.5 - 2.6)\cdot 10^{-12}$   $\text{cm}^3/\text{c}$ . Пунктирные линии - результаты расчётов согласно формуле (6.10). Сплошные линии - зависимость константы скорости реакции с основным состоянием  $\text{O}_2(X)$ :  $\text{H}+\text{O}_2(X)(+M)\rightarrow\text{HO}_2(^2A'')(+M)$  [211].

Возможно, что предложенный в пункте 6.3 механизм реакции (R1) с учётом неадиабатической связи дублетных состояний  $^2A'$  и  $^2A''$  молекулы  $\text{HO}_2$ , за счёт многоступенчатого процесса трансформации энергии между колебательными модами образующегося комплекса  $\text{HO}_2(^2A')^\pm$  приводит к увеличению его времени жизни (относительно распада по каналам диссоциации) по сравнению с рассматриваемым ранее механизмом протекания этой реакции только на одной поверхности  $^2A'$  [190]. Действительно, зависимость константы скорости процесса (R1b) от давления с учётом значения времени жизни комплекса, равного  $\tau_{\text{dec}} \approx 10^{10}$  с (см. Рис. 6.9) согласуется с оценкой, полученной из моделирования. Такое значение  $\tau_{\text{dec}}$  превышает оценки времени

жизни комплекса по RRKM-теории [190], однако, лежит в пределах неопределённости, характерной для времени мономолекулярного распада молекулы  $\text{HO}_2$  с энергией вблизи порога диссоциации [280]. Более того, такое значение  $\tau_{\text{dec}}$  находится на верхнем пределе референсных значений, полученных для  $\text{HO}_2$  в эксперименте [278]. Отметим, что полученная с учётом  $\tau_{\text{dec}} \approx 10^{-10}$  с зависимость  $k_{(\text{R1b})}$  от давления при температуре 1000 К лежит существенно выше, чем константа скорости традиционной реакции:  $\text{H} + \text{O}_2(\text{X})(+\text{M}) \rightarrow \text{HO}_2(^2\text{A}'')(+\text{M})$ , вплоть до  $[\text{M}] \approx 10^{21} \text{ см}^{-3}$ , см. Рис. 6.9.

Исходя из предложенного в пункте 6.3 механизма реакции (R1), вероятнее всего, что стабилизация комплекса в реакции (R1b) осуществляется в основном электронном состоянии  $\text{HO}_2(^2\text{A}'', \nu'')$ , а стабилизация в возбуждённом состоянии  $\text{HO}_2(^2\text{A}', \nu')$  возможна лишь при очень высоких давлениях [190]. Однако, результаты расчётов рассмотренного в пункте 6.4 эксперимента по тушению  $\text{O}_2(\text{a}^1\Delta_g)$  за фронтом УВ не чувствительны к тому в каком именно из состояний  $^2\text{A}'$  либо  $^2\text{A}''$  происходит стабилизация.

## 6.6 Температурная зависимость константы скорости реакции



Как было отмечено в разделах 6.1 и 6.2, температурные зависимости реакции (R1), восстановленные из экспериментов [191], [192], [224] имеют различные значения энергии активации, что можно видеть из Табл. 6.3.

**Таблица 6.3** Энергия активации температурной зависимости константы скорости реакции (R1).

Энергия активации, К	Диапазон температур	Метод	Источник
1564	299 - 423	Эксперимент	[191]
2015	300 - 431	Эксперимент	[192]
3163	522 - 933	Эксперимент	[224]
2530	-	Аппроксимация данных экспериментов [192], [224]	[249]
3017 (0.26 эВ)*	-	Расчёты ППЭ состояния $\text{HO}_2(^2\text{A}')$	[237], [238]
2270	-	Расчёты $k_{(\text{R1a})}(\text{T})$ методом траекторий (QCT)	[259]

\*- величина входного барьера реакции (R1a), см. пункт 6.2

При этом, как видно из Табл. 6.3, энергия активации температурной зависимости константы скорости реакции (R1), восстановленной из экспериментальных данных, существенно возрастает с увеличением температуры. Так, в эксперименте [191] была получена температурная зависимость константы скорости реакции  $\text{H} + \text{O}_2(a^1\Delta_g) \rightarrow \text{O} + \text{OH} - k_{(R1a)}(T)$ , со значением энергии активации, равным  $E_a = 1564$  К. Такое значение  $E_a$ , примерно вдвое меньше величины  $E_a = 3163$  К, восстановленной из эксперимента [224] для суммарной константы скорости реакции  $\text{H} + \text{O}_2(a^1\Delta_g) \rightarrow \text{products} - k_{(R1)}(T)$ , в диапазоне температур 522 - 933 К, однако, близко к результату работы [192] ( $E_a = 2015$  К), полученному в том же температурном диапазоне, что и [191]. Аппроксимация данных экспериментов [192] и [224] на весь температурный диапазон простой аррениусовской зависимостью дает значение  $E_a = 2530$  К [249].

Стоит отметить, что величина входного барьера реакции (R1a) по данным теоретических работ [237], [238] составляет около  $E_{th} = 3017$  К (0.26 эВ), что как видно из Табл. 6.3 согласуется с данными эксперимента [224].

Для объяснения восстановленных из эксперимента [191] значений константы скорости реакции (R1a) в теоретической работе [259] в расчётах  $k_{(R1a)}(T)$  учитывался возможный эффект подбарьерного туннелирования во входном канале реакции. Для этого к рассчитанному на основе квазиклассического QCT-метода сечению реакции  $\text{H} + \text{O}_2(a^1\Delta_g)(v_i=0, j_i=0) \rightarrow \text{O} + \text{OH}$  добавлялась часть полученного в квантовых EQM-расчётах [238] сечения -  $\sigma(v_i=0, j_i=0)(E \leq E_{th})$ , лежащая по энергии ниже порога реакции. Такая процедура распространялась на весь набор сечений  $\sigma(v_i \geq 0, j_i \geq 0)$  реакции  $\text{H} + \text{O}_2(a^1\Delta_g)(v_i \geq 0, j_i \geq 0) \rightarrow \text{O} + \text{OH}$ . Такой учёт приводил к существенному увеличению константы скорости реакции (R1a) в области низких температур [259] (в пределах порядка величины при 300 К), тем самым эффективно снижая  $E_a$ . В итоге полученная температурная зависимость  $k_{(R1a)}^{th}(T)$  константы скорости реакции  $\text{H} + \text{O}_2(a^1\Delta_g) \rightarrow \text{O} + \text{OH}$  аппроксимируется глобальной аррениусовской зависимостью с энергией активации, равной  $E_a = 2270$  К (см. Табл. 6.2), тренд которой, как видно из Рис. 6.1, в области 300 - 400 К существенно отличается от восстановленной из эксперимента [191].

Вопрос о наблюдаемом при температурах 300 - 425 К [191], [192] низком значении  $E_a$ , а следовательно и вопрос о зависимости  $k_{(R1a)}$  от температуры остается открытым. В данном разделе предпринята попытка объяснения этого факта, а также даны рекомендации для температурной зависимости  $k_{(R1a)}(T)$ .

Для ответа на поставленный вопрос необходимо рассмотреть факторы, совокупность которых может сказываться как на величине  $E_a$ , так и на температурной зависимости  $k_{(R1a)}(T)$  в целом:

1) С точки зрения теории рассогласование с экспериментальными данными [191] может быть обусловлено следующим:

а). расчёты ППЭ состояния  $\text{HO}_2^*(^2A')$  [237] и сечения процесса  $\text{H} + \text{O}_2(a^1\Delta_g)(v_i=0, j_i=0) \rightarrow \text{O} + \text{OH}$  [238] были проведены без учёта взаимодействия состояний  $^2A'$  и  $^2A''$  радикала  $\text{HO}_2$  за счёт эффекта Реннера-Теллера, что может сказываться на температурной зависимости  $k_{(R1a)}(T)$ ;

б). процедура коррекции сечений реакции  $\text{H} + \text{O}_2(a^1\Delta_g)(v_i \geq 0, j_i \geq 0) \rightarrow \text{O} + \text{OH}$  на туннелирование [259] была проведёна без учёта канала тушения в реакции (R1), вероятность которого по данным пункта 6.2 составляет  $80 \div 90$  %. С учётом предложенного в пункте 6.3 механизма реакции (R1), поправки на туннелирование для канала реакции (R1c) должны быть выше, чем для канала (R1a).

2) С точки зрения эксперимента наблюдаемое рассогласование может указывать на то, что при интерпретации данных экспериментов [191] и [192] и определения зависимости  $k_{(R1a)}(T)$  не было учтено возможное влияние дополнительных кинетических процессов на измеряемые величины, например, на динамику концентрации атомарного кислорода.

Отсутствие необходимых расчётных данных делает на данный момент невозможной проверку первого пункта. Однако, кинетическое моделирование условий экспериментов [191] и [192] позволяет проверить второй.

Эксперименты [191] и [192] были проведены в условиях проточных реакторов в смесях  $\text{H}/\text{H}_2\text{-O}_2/\text{O}_2(^1\Delta_g)\text{-M}$  (где M есть He [191] и Ar [192]) в диапазоне температур 300 - 425 К при низком давлении смеси, порядка 1 Тор. Молекулы  $\text{O}_2(^1\Delta_g)$  и атомы H нарабатывались в разрядах, содержащих  $\text{O}_2$  и  $\text{H}_2/\text{M}$  соответственно. При этом степень диссоциации  $\text{H}_2$  в экспериментах [191], [192] существенно отличалась. Атомы O удалялись в послесвечении разряда в кислороде с помощью оксида ртути ( $\text{HgO}$ ). После этого потоки газов смешивались и поступали проточный реактор. В обоих экспериментах стенки реакторов смешения специально обрабатывались для снижения скорости гибели радикалов, тем самым обеспечивая минимальное влияние поверхности на кинетику внутри газового потока. В диагностической части проточного реактора проводились измерения концентрации радикалов O, OH и H, а также молекул  $\text{O}_2(^1\Delta_g)$  либо спектроскопически [191], либо по данным измерений ЭПР - сигналов [192]. Суммарное время наблюдения в экспериментах [191], [192] не превышало 70 мс.

Как было показано в Главе 4, в кинетике  $\text{H}_2\text{-O}_2\text{-O}_2(^1\Delta_g)$  смесей наряду с реакциями СК с атомарным водородом важную роль играют процессы с участием радикалов  $\text{HO}_2$  и  $\text{HO}_2^*$ . При этом влияние реакций с  $\text{HO}_2$  особенно сильно проявляется в области низких температур.

Измерения экспериментов [191] и [192], на основании которых были восстановлены данные по величине константы скорости реакции (R1), а также (R1a) (см. пункт 6.1), проводились в условиях, когда отношение концентраций атомов  $\text{H}$  к радикалам  $\text{HO}_2$  составляло порядка  $10^2$  - в работе [191], и  $10^4$  - в работе [192], что достигалось за счёт низкой и высокой степени предварительной диссоциации водорода в разряде соответственно. Исходя из этого, можно ожидать, что в первом случае ключевую роль в динамике компонентов будут играть процессы с участием  $\text{O}_2(^1\Delta_g)$  и молекул  $\text{HO}_2$ , а во втором (т.е при  $[\text{H}] \gg [\text{HO}_2]$ ) - реакции СК с атомами  $\text{H}$ .

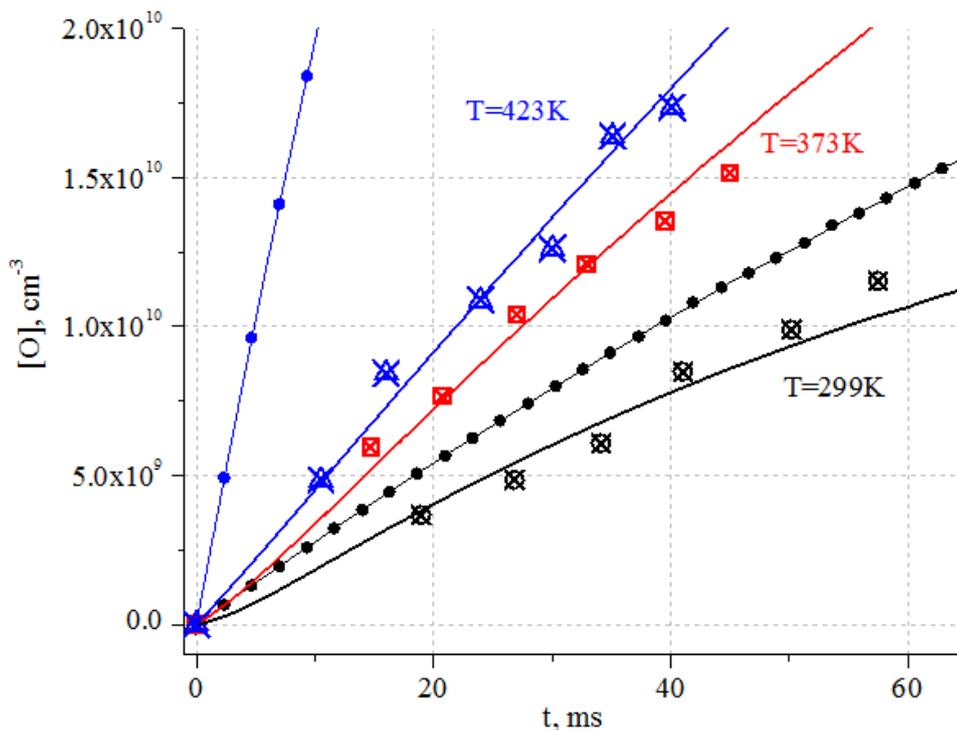
Однако, анализ данных как в самих экспериментальных работах [191] и [192], так и в более поздней теоретической статье [249] проводился либо без учёта реакций с радикалом  $\text{HO}_2^*$  [191], либо с учётом высокой константы скорости тушения состояния  $\text{HO}_2^*$ , порядка  $10^{-11}$   $\text{см}^3/\text{с}$  [191], [249] (см. Главу 4). Как было показано в пункте 4.7, такой подход приводит к необходимости существенного завышения значений констант скоростей реакций с участием радикалов  $\text{HO}_2^*$  и  $\text{O}_2(^1\Delta_g)$  для согласования с экспериментальными данными по динамике атомов  $\text{H}$  и радикалов  $\text{OH}$  в условиях эксперимента [191]. Поэтому неполный учет процессов с участием радикалов  $\text{HO}_2^*$  также может отразиться на интерпретации данных экспериментов по динамике атомов  $\text{O}$ , и определении температурной зависимости как константы скорости реакционного канала  $k_{(\text{R1a})}(\text{T})$ , так и константы скорости суммарной процесса  $\text{H} + \text{O}_2(^1\Delta_g) \rightarrow \text{products}$  в диапазоне температур 300 - 425 К. В данном пункте анализ экспериментов [191] и [192] проведен с учётом приближения о медленном тушении электронно-возбуждённых радикалов  $\text{HO}_2^*$  и модифицированной схемы процессов из Табл. 6.1.

#### 6.5a Моделирование эксперимента с соотношением $[\text{H}] \ll [\text{H}_2]$

В эксперименте [191] наряду с измерениями динамики атомов  $\text{H}$  и радикалов  $\text{OH}$  в смеси  $\text{H/H}_2\text{-O}_2/\text{O}_2(^1\Delta_g)\text{-He}$ , анализ которых позволил получить оценки констант скоростей процессов  $\text{HO}_2^* + \text{O}_2(^1\Delta_g) \rightarrow \text{H} + \text{O}_2 + \text{O}_2$  и  $\text{HO}_2^* + \text{H} \rightarrow \text{OH} + \text{OH}$  (см. пункт 4.7), также измерялась динамика концентрации атомов  $\text{O}$ .

На Рис. 6.10. представлены экспериментальные данные (символы) по временной зависимости концентрации атомарного кислорода в смеси  $\text{H/H}_2\text{-O}_2/\text{O}_2(^1\Delta_g)\text{-He}$  при

различных температурах. Помимо этого, на Рис. 6.10 линиями приведены результаты кинетических расчётов для всех температур, выполненные с использованием разработанной кинетической схемы процессов из Табл. 6.1. Расчёты были выполнены с учётом различных аппроксимаций температурной зависимости константы скорости реакции (R1a) -  $k_{(R1a)}(T)$ , соответствующие обозначения приведены в подписи к Рис. 6.10.



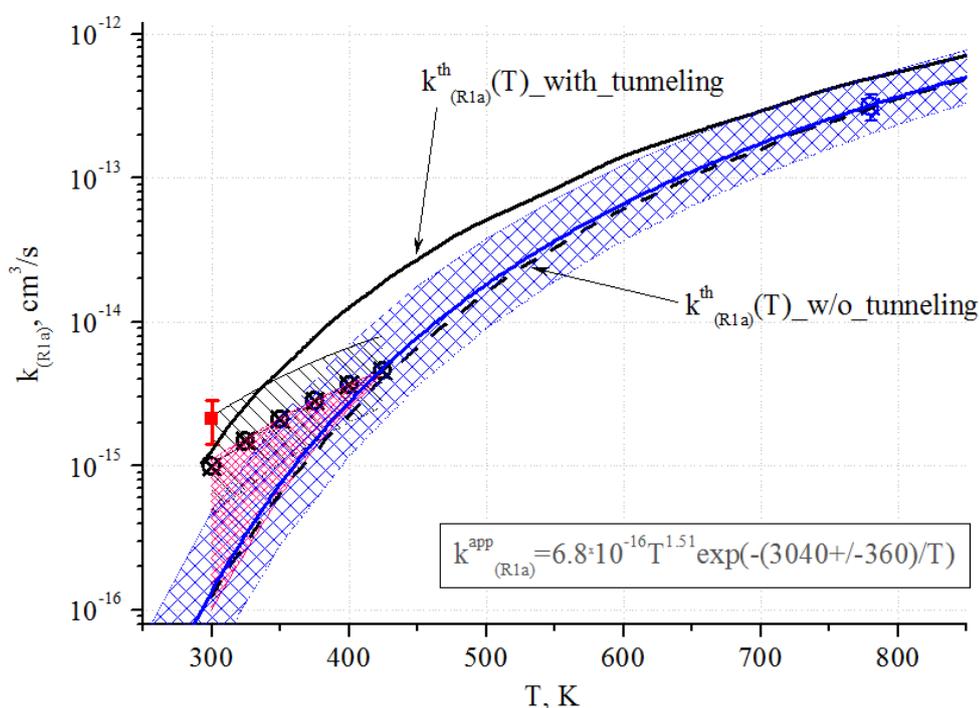
**Рисунок 6.10** Динамика концентрации атомов O в условиях эксперимента [191]. Символы - данные эксперимента. Результаты моделирования: линии с круговыми символами - расчёты с  $k_{(R1a)}^{th}(T)$  [259], сплошные линии - расчёты с  $k_{(R1a)}^{app}(T) = 6.8 \cdot 10^{-16} \cdot T^{1.51} \cdot \exp(-3040/T)$  и  $k_{(R12)} = 2.5 \cdot 10^{-11} \text{ см}^3/\text{с}$  (см. текст далее). Данные измерений и расчётные кривые, соответствующие одинаковой температуре, приведены единым цветом: 299 К (чёрный), 373 К (красный) и 423 К (синий). Исходные данные расчётов были взяты из работы [191]:  
 $T=299\text{K}$  -  $[O_2]_0 = 7.83 \cdot 10^{15}$ ,  $[H]_0 = 6.62 \cdot 10^{11}$ ,  $[O_2(^1\Delta_g)]_0 = 3.13 \cdot 10^{14}$ ;  
 $T=373\text{K}$  -  $[O_2]_0 = 5.36 \cdot 10^{15}$ ,  $[H]_0 = 6.62 \cdot 10^{11}$ ,  $[O_2(^1\Delta_g)]_0 = 2.17 \cdot 10^{14}$ ;  
 $T=423\text{K}$  -  $[O_2]_0 = 4.52 \cdot 10^{15}$ ,  $[H]_0 = 7.23 \cdot 10^{11}$ ,  $[O_2(^1\Delta_g)]_0 = 1.81 \cdot 10^{14}$ .

Авторы работы [191] связывали нарастание концентрации атомарного кислорода при добавлении  $O_2(^1\Delta_g)$  к смеси  $H/H_2-O_2-He$  - см. Рис. 6.10, с процессом (R1a). Влияние на динамику атомов O других процессов, в том числе реакции:



было исключено, благодаря дополнительным экспериментам с добавками к рассматриваемой смеси молекул  $\text{CO}_2$ , которые приводят в быстрой дезактивации колебательных состояний  $\text{HO}_2^*(v)$ . Отметим, что процесс (R6.1) наряду с реакцией  $\text{HO}_2^* + \text{O}_2(a^1\Delta_g) \rightarrow \text{H} + \text{O}_2 + \text{O}_2$  также возможен по энергетике для высоко колебательно-возбуждённых радикалов  $\text{HO}_2^*$  и был предложен авторами работы [191] с константой скорости порядка  $10^{-10} \text{ см}^3/\text{с}$  в предположении быстрого тушения молекул  $\text{HO}_2^*$ .

Измерения в эксперименте [191] проводились в температурном диапазоне 299 - 423 К, что позволило восстановить температурную зависимость константы скорости реакции (R1a) в данном диапазоне, которая приведена на Рис. 6.11.

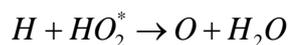


**Рисунок 6.11** Зависимость константы скорости реакции  $\text{H} + \text{O}_2(^1\Delta_g) \rightarrow \text{O} + \text{OH}$  от температуры. Круглые символы со штрихованной областью - данные эксперимента [191], красный квадрат (при  $T=300 \text{ К}$ ) - результаты моделирования [249], синий круг (при  $T=780 \text{ К}$ ) - данные полученные в пункте 5.2. Красная штрихованная область - неопределённость значения  $k_{(R1a)}(T)$ , полученная в расчётах динамики концентрации атомов  $\text{O}$  в условиях эксперимента [191] с учётом вариации значения  $k_{(R12)}$  в пределах -  $(0.3 \div 5.0) \cdot 10^{-11} \text{ см}^3/\text{с}$ . Черными кривыми показаны теоретические зависимости  $k_{(R1a)}^{\text{th}}(T)$  из работы [259] с учётом (сплошная) и без учёта (пунктирная) поправок на туннелирование. Синяя кривая со штрихованной областью - аппроксимация данных по значениям  $k_{(R1a)}$  в точках 373 К, 423 К и 780 К зависимостью  $k_{(R1a)}^{\text{app}}(T) = 6.8 \cdot 10^{-16} \cdot T^{1.51} \cdot \exp(-(3040 \pm 360)/T)$ .

Позднее в работе [249], было проведено моделирование этого эксперимента, которое показало неплохое согласие с данными по константе скорости  $k_{(R1a)}$  при температуре 300 К, полученными авторами [191] (на Рис. 6.11 показано красным квадратным символом). Стоит отметить, что в работе [249] было проведено моделирование эксперимента [191] лишь при температуре 300 К, а для константы скорости реакции (R1a) было рекомендовано значение  $k_{(R1a)} = (1.4 \div 2.8) \times 10^{-15} \text{ см}^3/\text{с}$ .

Как видно из Рис. 6.11, теоретическая зависимость  $k_{(R1a)}^{\text{th}}(T)$  из работы [259] хорошо согласуется с данными эксперимента [191] и работы [249] при 300 К. При этом расчёты динамики атомов О в условиях эксперимента [191] с использованием зависимости  $k_{(R1a)}^{\text{th}}(T)$  в реакционной схеме из Табл. 6.1 лишь несущественно завышают его концентрацию при  $T=300$  К. Однако, при более высокой температуре  $T > 300$  К использование температурной зависимости  $k_{(R1a)}^{\text{th}}(T)$  уже не позволяет описать данные эксперимента [191] по динамике атомов О. Как видно из Рис. 6.10, результаты такого моделирования существенно завышают концентрацию атомов О при  $T = 423$  К.

Ранее при анализе эксперимента [191] для реакций радикала  $\text{HO}_2^*$  с атомами О и Н (см. Табл. 6.1):



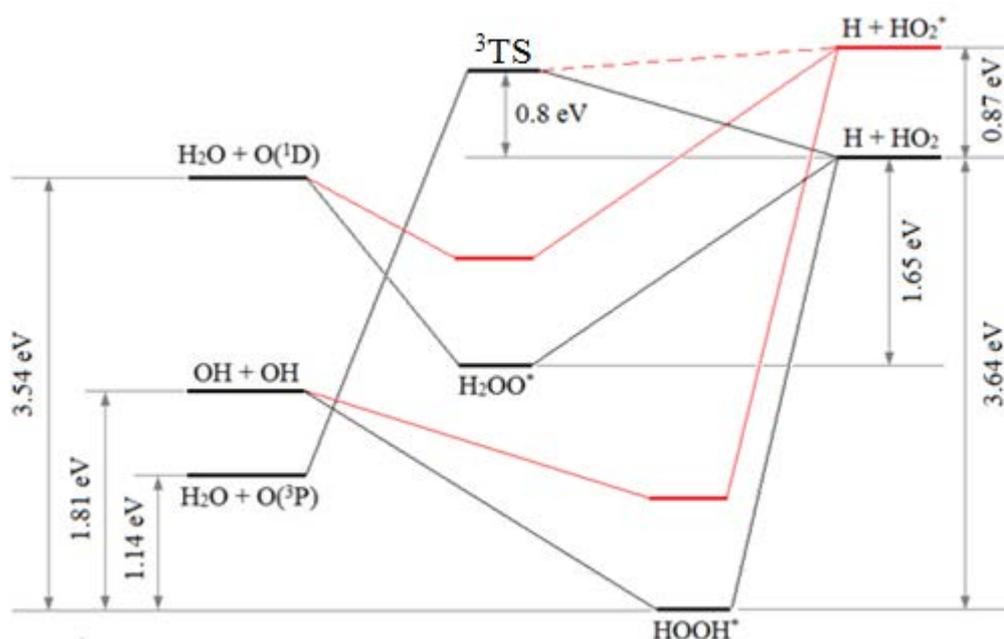
(R12),

авторами использовались константы скоростей, аналогичные константам скоростей с основным состоянием  $\text{HO}_2$ . В работе [249] эти процессы вообще не принимались во внимание. Очевидно, что с учётом используемого в этих работах приближения быстрого тушения  $\text{HO}_2^*$  такой подход исключает влияние реакций (R10) - (R12) на динамику радикалов, измеренных в работе [191], и в частности, на динамику атомов О, которая в таком случае определяется лишь реакцией (R1a). Однако, проведённые в данном пункте расчёты концентрации атомов О в условиях эксперимента [191] с учётом процессов (R10) - (R12) и предположения о том, что  $k_{(R4)} \leq k_{(R8)}$  (медленное тушение  $\text{HO}_2^*$ ) показали, что динамика О определяется двумя процессами (R1a) и (R12). Поэтому можно утверждать, что полученная в работе [191] температурная зависимость константы скорости  $k_{(R1a)}(T)$  является эффективной.

Для нахождения температурной зависимости константы скорости  $k_{(R1a)}(T)$  с учётом данных эксперимента [191] необходимо с хорошей точностью знать  $k_{(R12)}$ . Такие данные в известной литературе отсутствуют. В недавних работах [233], [235], [261] были проведены квантово-механические расчёты ППЭ молекулы  $H_2O_2$  и путей реакции  $H+HO_2 \rightarrow \text{products}$ , в которых было показано, что основными каналами этой реакции являются процессы:



доли которых распределены в следующей пропорции: (R6.2a) - 80 - 90%, (R6.1b) - 5 - 10%, (R6.2c) - 4 - 8%, соответственно, остальные возможные каналы реакции дают менее 1 % [235]. На Рис. 6.12 представлена энергетическая диаграмма путей для некоторых каналов реакции  $H+HO_2 \rightarrow \text{products}$  на ППЭ молекулы  $H_2O_2$ , основанная на данных работы [235].



**Рисунок 6.12** Энергетическая диаграмма состояний в системе  $H + HO_2$  на ППЭ молекулы  $H_2O_2$ . Данные для ППЭ основного состояния взяты из работы [235] (приведены чёрным цветом). Красным цветом приведены возможные пути каналов реакции  $H + HO_2^* \rightarrow \text{products}$ , а также промежуточные состояния на ППЭ возбуждённого состояния  $H_2O_2$  молекулы.

Видно, что реакционные каналы (R6.2a) и (R6.2c) протекают путём образования и распада промежуточных колебательно-возбуждённых молекул  $\text{HOON}^*$  и  $\text{H}_2\text{OO}^*$  соответственно. Канал реакции (R6.2) с образованием атома O в состоянии  $^3\text{P}$ , т.е. реакция  $\text{H} + \text{HO}_2 \rightarrow \text{O}(^3\text{P}) + \text{H}_2\text{O}$ , является пренебрежимо малым по сравнению с (R6.2c), т.к. реализуется путём неадиабатического перехода с синглетной на триплетную поверхность  $\text{H}_2\text{O}_2$ , энергетический барьер которого составляет порядка 0.8 эВ (см. Рис. 6.12) [235], [261]. Однако, часто в кинетических схемах для  $\text{H}_2\text{-O}_2$  смесей вероятность канала реакции (R13c) приписывают процессу  $\text{H} + \text{HO}_2 \rightarrow \text{O}(^3\text{P}) + \text{H}_2\text{O}$ , что верно лишь при условии быстрого тушения синглетного состояния атома O( $^1\text{D}$ ). В условиях рассматриваемых экспериментов [191], [192] это условие выполняется за счёт реакции атомов O( $^1\text{D}$ ) с молекулами  $\text{O}_2$ :



поэтому в кинетической модели не разделялись каналы реакции  $\text{H} + \text{HO}_2 \rightarrow \text{products}$  с образованием атомов O( $^3\text{P}$ ) и O( $^1\text{D}$ ).

Также на Рис. 6.12 приведены возможные пути реакций с участием электронно-возбуждённого состояния  $\text{HO}_2^*$ , полученные путем сдвига ППЭ основного состояния  $\text{H}_2\text{O}_2$  на величину энергии возбуждения:  $\Delta E = E\{\text{H} + \text{HO}_2^*\} - E\{\text{H} + \text{HO}_2\} = 0.87$  эВ. Исходя из теории переходного комплекса, наличие возбуждения (как электронного, так и колебательного) во входном канале реакции (R6.2) может приводить к снижению порогов каналов этой реакции и соответственно увеличивать их константы скоростей [281]. Действительно, в работе [236] было показано, что константы скоростей каналов (R13a) и (R13c) существенно возрастают с ростом колебательного возбуждения радикала  $\text{HO}_2(\nu)$ . Кроме того, также возможно увеличение доли канала реакции с образованием O( $^3\text{P}$ ), т.к. энергия возбуждения во входном канале реакции  $\text{H} + \text{HO}_2^* \rightarrow \text{products}$  превышает величину энергетического барьера процесса:  $\text{H} + \text{HO}_2 \rightarrow ^3\text{TS} \rightarrow \text{O}(^3\text{P}) + \text{H}_2\text{O}$ , см. Рис. 6.12.

С учётом сказанного в данной работе предполагалось, что величина энергии активации в выражениях для температурных зависимостей констант скоростей реакций (R11) и (R12) с возбуждёнными радикалами  $\text{HO}_2^*$  (которые были взяты аналогичными процессам с основным состоянием  $\text{HO}_2$ , см. Табл. 2.3) варьируется в пределах:  $0 \leq E_a^* \leq E_a^{29}$ . Таким образом, в расчётах диапазон неопределённости констант скоростей этих процессов составил:  $k_{(\text{R11})} = (7 \div 12) \cdot 10^{-11} \text{ см}^3/\text{с}$  и  $k_{(\text{R12})} = (0.3 \div 5.0) \cdot 10^{-11} \text{ см}^3/\text{с}$  соответственно.

<sup>29</sup> где  $E_a$  ( $E_a^*$ ) - значение энергии активации реакции с основным (возбуждённым) состоянием  $\text{HO}_2$ .

Расчёты динамики O в условиях эксперимента [191] показали, что с учётом неопределённости значения  $k_{(R12)}$  константа скорости  $k_{(R1a)}$  в диапазоне температур 299 - 423 K может принимать значения, лежащие в коридоре, который приведён на Рис. 6.11 (выделен красным цветом). Из Рис. 6.11 видно, что этот коридор резко сужается с увеличением температуры. При температуре 300 K величина неопределённости  $k_{(R1a)}$  составляет около порядка величины -  $(1 \div 11) \cdot 10^{-16}$  см<sup>3</sup>/с, однако уже при T = 373 K диапазон неопределённости по  $k_{(R1a)}$  не превышает  $2 - (1.5 \div 3.0) \cdot 10^{-15}$  см<sup>3</sup>/с, а в точке T = 423 K величина  $k_{(R1a)}(423 \text{ K})$  определяется с большой точностью -  $k_{(R1a)}(423 \text{ K}) \approx (4.0 \div 4.5) \cdot 10^{-15}$  см<sup>3</sup>/с, что совпадает с полученным в эксперименте [191] значением, см. Рис. 6.11.

С учётом данных по константе скорости реакции (R1a) при температуре T = 373 K и 423 K, а также оценки величины  $k_{(R1a)}$ , полученной в разделе 5.2 при T = 780 K (см. Рис. 6.11), константа скорости реакции (R1a) может быть аппроксимирована зависимостью -  $k^{\text{app}}_{(R1a)}(T) = 6.8 \cdot 10^{-16} \cdot T^{1.51} \cdot \exp(-(3040 \pm 360)/T)$  см<sup>3</sup>/с (Рис. 6.11), с энергией активации, практически равной величине входного барьера реакции (R1a), см. Табл. 6.2. Как видно из Рис. 6.11, аппроксимация  $k^{\text{app}}_{(R1a)}(T)$  лежит несколько ниже рекомендованной в теоретической работе [259] зависимости  $k^{\text{th}}_{(R1a)}(T)$ , однако, практически совпадает с зависимостью  $k^{\text{th}}_{(R1a)}(T)$ , которая была получена в работе [259] без учёта поправок на туннелирование. По-видимому, такой результат свидетельствует в пользу гипотезы о том, что туннельные поправки для канала тушения (R1c) должны быть выше, чем для канала (R1a), демонстрируя необходимость учёта взаимодействия между состояниями <sup>2</sup>A' и <sup>2</sup>A'' радикала HO<sub>2</sub> при расчётах сечения реакции (R1a).

Далее с учётом полученной температурной зависимости  $k^{\text{app}}_{(R1a)}(T)$  была проведена серия расчётов динамики атомов O в условиях [191] и вариацией константы скорости  $k_{(R12)}$ . Наилучшее согласие с данными эксперимента [191] показали расчёты со значением  $k_{(R12)} = (2 \div 3) \cdot 10^{-11}$  см<sup>3</sup>/с, см. Рис. 6.10.

Таким образом, проведённый анализ показал, что в условиях эксперимента [191] динамика атомов O определяется реакциями  $\text{H} + \text{O}_2(a^1\Delta_g) \rightarrow \text{O} + \text{OH}$  и  $\text{H} + \text{HO}_2^* \rightarrow \text{O} + \text{H}_2\text{O}$ , а также позволил определить диапазон неопределённости констант скоростей этих процессов в области 300 - 425 K.

#### 6.6b Моделирование эксперимента с соотношением [H]~[H<sub>2</sub>]

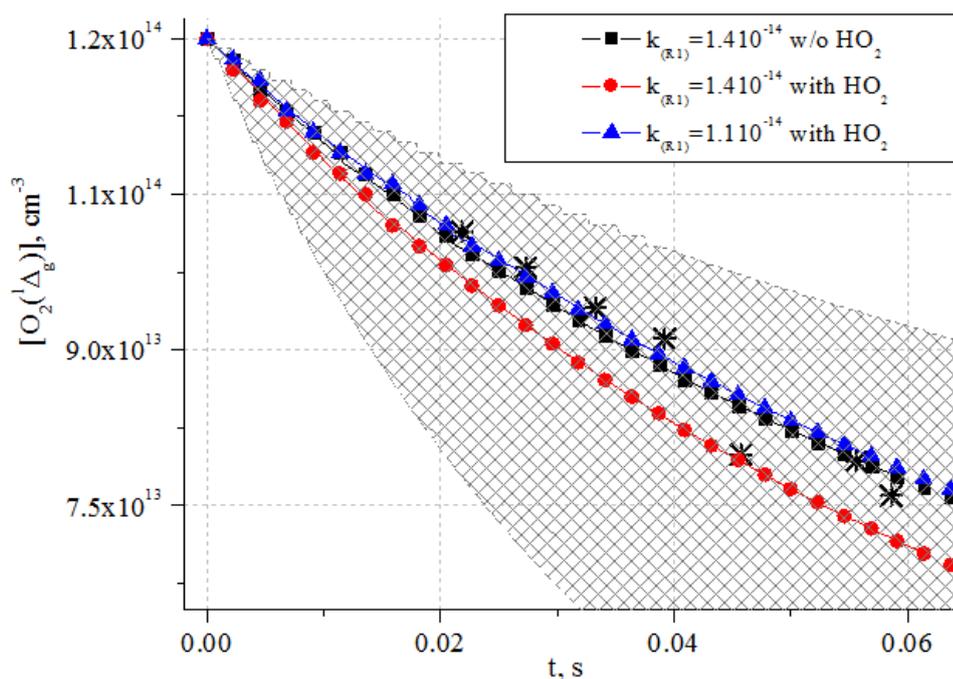
В работе [192] проводились измерения динамики концентрации O<sub>2</sub>(<sup>1</sup>Δ<sub>g</sub>) при температуре 300 - 425 K в смеси H-H<sub>2</sub>/O<sub>2</sub>/O<sub>2</sub>(<sup>1</sup>Δ<sub>g</sub>)/Ar, на основании описания которой авторами была получена температурная зависимость суммарной константы скорости

реакции  $H + O_2(^1\Delta_g) \rightarrow \text{products}$  (см. Табл. 6.1). Данные для  $T = 300$  К приведены на Рис. 6.13.

При анализе эксперимента в самой работе [192] реакции  $O_2(^1\Delta_g)$  с радикалами  $HO_2$  и  $HO_2^*$  не принимались во внимание, ввиду малости концентрации  $HO_2$ . Действительно, отношение концентрации атомов  $H$  и радикалов  $HO_2$  в условиях эксперимента [192] составляет порядка  $10^4$ . Однако, расчёты с учётом реакционной схемы из Табл. 6.1 показывают, что процессы с участием  $HO_2/HO_2^*$ :



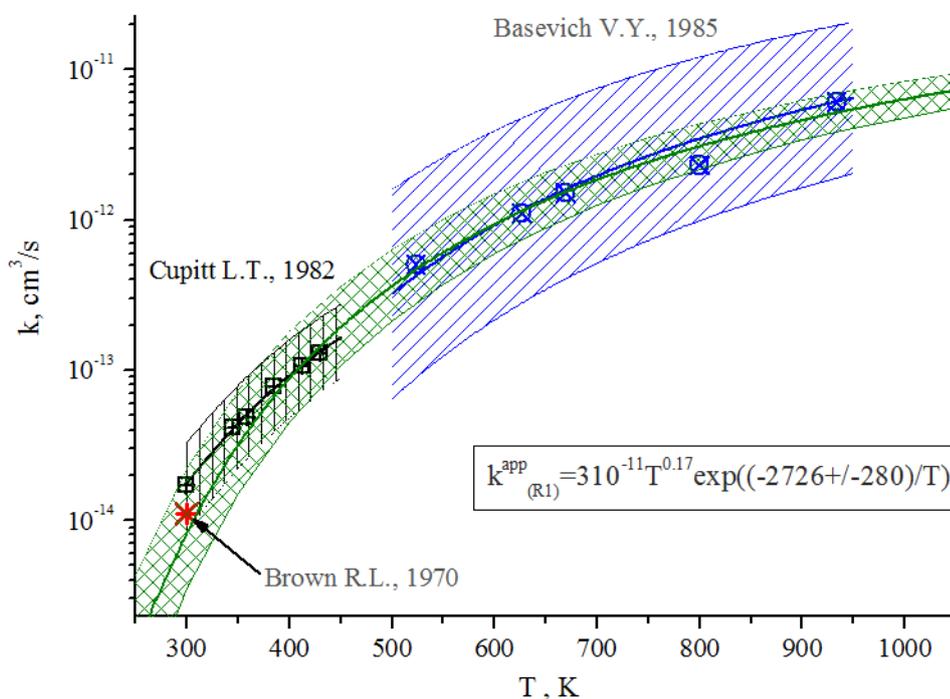
всё же вносят некоторый вклад (около 10 - 20 %) в суммарное тушение СК (см. Рис. 6.13), т.к. константы скоростей этих реакций существенно высоки (см. Табл. 6.1).



**Рисунок 6.13** Динамика концентрации молекул СК в условиях эксперимента [192]. Символы - данные эксперимента, линии - результаты расчётов. Штрихованная область - область изменения концентрации  $O_2(^1\Delta_g)$  с учётом неопределённости значения  $k_{(R1)} = 8.4 \cdot 10^{-15} \div 3.3 \cdot 10^{-14}$   $\text{cm}^3/\text{c}$ , рекомендованной в эксперименте [192] при  $T = 300$  К. Начальные данные расчётов:  $[O_2]_0 = 8.12 \cdot 10^{15}$   $\text{cm}^{-3}$ ,  $[H_2]_0 = 7.2 \cdot 10^{14}$   $\text{cm}^{-3}$ ,  $[H]_0 = 6.58 \cdot 10^{14}$   $\text{cm}^{-3}$ ,  $[Ar]_0 = 9.1 \cdot 10^{15}$   $\text{cm}^{-3}$ ,  $[O_2(^1\Delta_g)]_0 = 1.2 \cdot 10^{14}$   $\text{cm}^{-3}$  [192].

Моделирование динамики  $O_2(^1\Delta_g)$  позволяет несколько скорректировать величину полной константы реакции (R1) при температуре 300 К. Рекомендуемый в работе [192] диапазон неопределённости величины  $k_{(R1)}$  составил -  $8.4 \cdot 10^{-15} \div 3.3 \cdot 10^{-14}$   $cm^3/c$ , см. Рис. 6.13. Расчёты без включения процессов (R4), (R6) и (R7) в схему реакций показывают согласие с данными по динамике  $O_2(^1\Delta_g)$  при значении  $k_{(R1)} = 1.4 \cdot 10^{-14}$   $cm^3/c$ . Однако, с учётом этих реакций значение суммарной константы скорости реакции (R1) необходимо снизить, см. Рис. 6.13. Как видно из Рис. 6.13, полученное скорректированное значение  $k_{(R1)}(300K) = 1.1 \cdot 10^{-14}$   $cm^3/c$  не выходит за границы экспериментального разброса [192], а также демонстрирует хорошее согласие с данными работы [240] (см. Рис. 6.1).

При повышении температуры вклад процессов с участием  $HO_2/HO_2^*$  в суммарную частоту гибели  $O_2(^1\Delta_g)$  существенно снижается. Поэтому с учётом полученного при 300 К значения  $k_{(R1)} = 1.1 \cdot 10^{-14}$   $cm^3/c$ , а также данных экспериментов [192] и [224] по  $k_{(R1)}$  в диапазоне температур 350 - 425 К и 522 - 933 К соответственно, суммарная константа скорости реакции  $H + O_2(^1\Delta_g) \rightarrow products$  может быть аппроксимирована зависимостью:  $k_{(R1)}(T) = 3 \cdot 10^{-11} \cdot T^{0.17} \cdot \exp(-2726 \pm 280/T)$   $cm^3/c$ , которая приведена на Рис. 6.14.

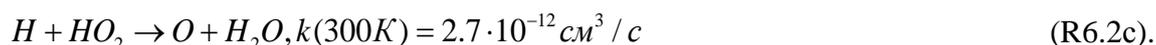
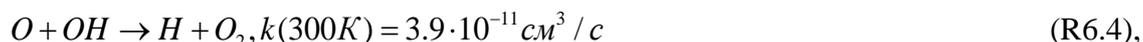


**Рисунок 6.14** Зависимость суммарной константы скорости реакции  $H+O_2(^1\Delta_g) \rightarrow products$  от температуры. Данные экспериментов - Cupitt - [192], Brown - [240] и Basevich - [224], приведены символами с учётом их неопределённости. Зелёная кривая со штрихованной областью - аппроксимация.

Несмотря на то, что авторы эксперимента [192] проводили измерения различных компонентов смеси (Н, О и ОН) по ЭПР сигналам, в самой работе [192] приведены лишь косвенные сведения об изменении состава смеси в случае добавления СК. Это затрудняет возможность прямой верификации кинетической схемы процессов в смеси  $\text{H}_2/\text{O}_2/\text{O}_2(^1\Delta_g)$  на данных эксперимента [192], в отличие, например, от детальных данных [191].

Так в работе [192] наблюдалось увеличение стационарной концентрации атомов О в смеси примерно в 2.2 раза (которая с добавками  $\text{O}_2(^1\Delta_g)$  к смеси составляла в среднем около  $2.2 \cdot [\text{O}]_{\text{av}} \approx 5 \cdot 10^{12} \text{ см}^{-3}$ )<sup>30</sup> по сравнению со случаем отсутствия  $\text{O}_2(^1\Delta_g)$ . При этом концентрация атомарного водорода на временах наблюдения менялась очень слабо, снижаясь в пределах 5 - 12%, вне зависимости от начальной доли  $\text{O}_2(^1\Delta_g)$ .

Однако, расчёты показали, что воспроизвести результаты эксперимента [192], полученные для концентраций радикалов О и Н, оказывается затруднительно без учёта дополнительных предположений даже в случае отсутствия СК. Так проведённое моделирование продемонстрировало завышенную по сравнению с экспериментом скорость гибели атомов Н, которая приводит к снижению концентрации атомарного водорода на временах регистрации в пределах 25 - 30% (против 5 - 12% в эксперименте [192]). Кроме того, обеспечить в условиях эксперимента [192] значение концентрации атомов О в наблюдаемом интервале  $[\text{O}]_{\text{lim}} \leq [\text{O}] \leq [\text{O}]_{\text{av}}$ , т.е. в пределах  $(1.0 \div 2.3) \cdot 10^{12} \text{ см}^{-3}$ , можно лишь путем существенного изменения констант скоростей процессов:



Так, значение константы скорости реакции (R6.3) необходимо снизить в 3 - 4 раза, либо увеличить в 10 - 20 раз значение константы скорости реакции (R6.2c). Такие значения констант скоростей существенно превышают имеющиеся пределы их неопределёностей [216], [282].

Однако, стоит отметить, что в условиях эксперимента [192], в отличие от эксперимента [191], радикал  $\text{HO}_2$  является существенно колебательно-возбуждённым, не успевая релаксировать на временах реакции с атомом Н, что может существенно сказываться на кинетике процессов в рассматриваемой смеси. По-видимому, для описания такой системы необходим корректный учёт колебательной динамики радикала  $\text{HO}_2(v)$ .

<sup>30</sup>  $[\text{O}]_{\text{av}}$  - средняя концентрация атомов О без добавок  $\text{O}_2(^1\Delta_g)$ .

Также отметим, что авторам эксперимента [192] в своих расчётах с добавками  $O_2(^1\Delta_g)$  к смеси  $H-H_2/O_2/Ar$  не удалось разделить величины каналов реакции (R1a) и (R1c), так как результат моделирования оказался существенно зависящим от перераспределения долей выходных каналов реакции  $H+HO_2 \rightarrow products$ , данные по которым на тот момент имели высокую неопределённость. Позднее в работе [249] при описании результатов эксперимента [192] для  $k_{(R1a)}$  при  $T=300K$  было получено значение  $2.8 \times 10^{-14} \text{ см}^3/\text{с}$  (или  $k_{(R1a)}/k_{(R1)} = 0.2$ ), которое как видно из Рис. 6.11, лежит выше данных эксперимента [191] и значения  $k_{(R1a)}^{th}$  из работы [259], а также существенно превышает величину  $k_{(R1a)}^{app}(300 \text{ K}) = (1.5 \pm 2.7) \times 10^{-16} \text{ см}^3/\text{с}$ , полученную в данном разделе.

Возможно, что в условиях эксперимента [192] помимо реакции (R1a) дополнительный вклад в наработку атомов  $O$  в присутствии СК могут давать реакции с участием высоко колебательно-возбуждённых радикалов  $HO_2^*(v)$ :



Однако, рассмотрение процессов с участием СК и водородсодержащих радикалов ( $H$ ,  $HO_2$ ) в условиях сильной колебательной неравновесности требует дополнительных исследований с использованием реакционных механизмов, детально описывающих колебательную кинетику молекул  $HO_2(v)$ , как например [283], а также детальных измерений динамики компонент  $O$ ,  $H$ ,  $OH$  и молекул СК.

Итак, проведённый анализ данных работы [192] с учётом в кинетической модели реакций с радикалами  $HO_2^*$  позволил скорректировать величину суммарной константы скорости реакции (R1) при температуре 300 K и получить температурную зависимость для  $k_{(R1)}(T)$ , представленную на Рис. 6.14. Однако, моделирование эксперимента [192] показало необходимость учёта колебательной динамики радикала  $HO_2(v)$  для корректного описания кинетических процессов в рассматриваемых условиях.

Также представляется необходимым провести более детальные измерения динамики радикалов  $H$ ,  $O$ ,  $OH$  в условиях, сходных с условиями эксперимента [192] с учётом вариации давления и состава смеси. Это даст возможность чёткого разделения вкладов реакций с участием возбуждённых радикалов  $HO_2^*$  и молекул СК на динамику рассматриваемых компонент, что позволит более точно определить величину  $k_{(R1a)}$  в интервале температур 300 - 350 K (см. Рис. 6.11).

С учётом проведённого анализа данных по каналам и константам скоростей, предложенного механизма реакции (R1), а также проведённого детального моделирования экспериментов [191]–[193] можно рекомендовать к использованию в кинетических схемах следующие зависимости констант скоростей каналов реакции (R1) от температуры и давления газа, которые приведены в Табл. 6.4.

**Таблица 6.4** Рекомендуемые зависимости констант скоростей каналов реакции (R1) от температуры и давления смеси.

Реакция	Каналы	Константа скорости, [см <sup>3</sup> /с], [см <sup>6</sup> /с]	#
$\text{H} + \text{O}_2(a^1\Delta_g) \rightarrow$	products	$k_{(R1)} = 3 \cdot 10^{-11} \cdot T^{0.17} \cdot \exp(-2726 \pm 280/T)$	(R1)
	O + OH	$k_{(R1a)} = 6.8 \cdot 10^{-16} \cdot T^{1.51} \cdot \exp(-(3040 \pm 360)/T)$	(R1a)
	$\text{HO}_2(^2A', ^2A'')(+M)$	$k_{(R1b)} = k_{\text{inf}} \cdot \left( \frac{k_{\text{low}} \cdot [M]}{k_{\text{inf}} + k_{\text{low}} \cdot [M]} \right)^{(a)}$ $k_{\text{inf}} = k_{(R1)}$ $k_{\text{low}} = 2.2 \cdot 10^{-37} \cdot T^{2.34} \cdot \exp(-1350/T),$	(R1b)
	H + O <sub>2</sub>	$k_{(R1c)} = k_{(R1)} - k_{(R1a)} - k_{(R1b)}$	(R1c)

<sup>(a)</sup> - выражение полностью аналогично выражению (6.18) при  $k_{\text{inf}} = k^{\pm}$ ,  $k_{\text{low}} = k_{\text{st}} \cdot k^{\pm} \cdot \tau_{\text{dec}}$ .

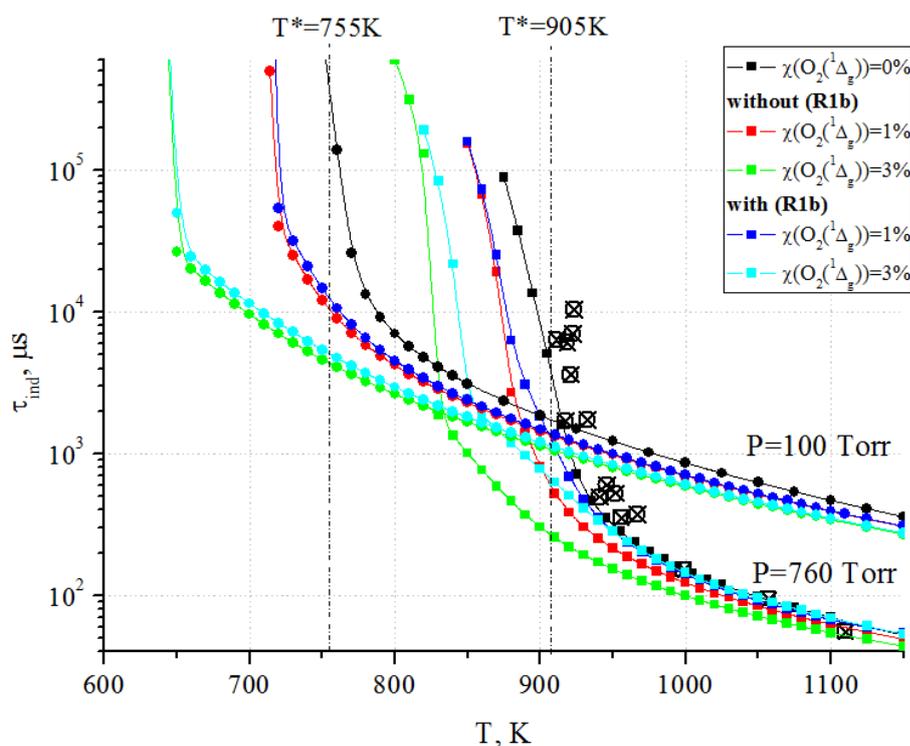
Несмотря на то, что вопрос о неопределённости величины константы скорости реакции (R1a) в области низких температур 300 - 350 К остается открытым, в данной работе в качестве рекомендуемой предлагается температурная зависимость константы скорости реакции (R1a), которая позволяет согласовать данные экспериментов [191] и [185] при температурах 300 - 423 К и 780 К соответственно. Отметим, что согласно Табл. 6.4 доли каналов (R1b) и (R1c) реакции  $\text{H} + \text{O}_2(a^1\Delta_g) \rightarrow \text{products}$  варьируются в зависимости от давления газа. С ростом давления доля канала (R1c) снижается и наоборот доля канала (R1b) нарастает, см. Рис. 6.9.

## 6.7 Расчёты времени индукции в смеси $\text{H}_2\text{-O}_2\text{-O}_2(^1\Delta_g)$

Проведённый анализ показал, что канал стабилизации (R1b) играет существенную роль в кинетике процессов  $\text{H}_2/\text{O}_2/\text{O}_2(^1\Delta_g)$  смеси, приводя к образованию радикалов  $\text{HO}_2$  и снижая концентрацию атомарного водорода H, при этом его константа скорости уже при температурах  $T \geq 500$  К превышает константу скорости традиционной реакции трёхтельной рекомбинации -  $\text{H} + \text{O}_2(X)(+M) \rightarrow \text{HO}_2(^2A'')(+M)$ , см. Рис. 6.9. Очевидно, это может негативно сказываться на эффективности добавок СК для ускорения развития

цепного окисления различных топливо-содержащих смесей, в особенности при высоких давлениях. Рассмотрим, как учёт канала стабилизации в реакции (R1) отразится на такой важной для физики горения характеристике как время индукции при различных условиях.

На Рис. 6.15 показаны результаты расчётов времени индукции стехиометрической водородо-воздушной смеси в зависимости от температуры для двух значений давления газовой смеси - 100 и 760 Тор (или 0.13 и 1.0 Атм соответственно). Расчёты были выполнены для случая самовоспламенения смеси, а также с учётом добавок синглетного кислорода, начальная доля которого составляла:  $\chi(\text{O}_2(a^1\Delta_g)) \equiv \text{O}_2(a^1\Delta_g)/\text{O}_2 = 1\%$  и  $3\%$ . При этом остаточные доли нечётного кислорода в расчёт не принимались. Моделирование проводилось как с учётом, так и без учёта канала реакции (R1b) в кинетической схеме, с константами скоростей из Табл. 6.1.



**Рисунок 6.15** Время индукции смеси  $\text{H}_2:\text{O}_2:\text{N}_2 = 29.6:14.8:55.6$  в зависимости от начальной температуры. Символы - данные экспериментов: квадраты - данные [284], круги - данные [285]. Линии - результаты расчётов.

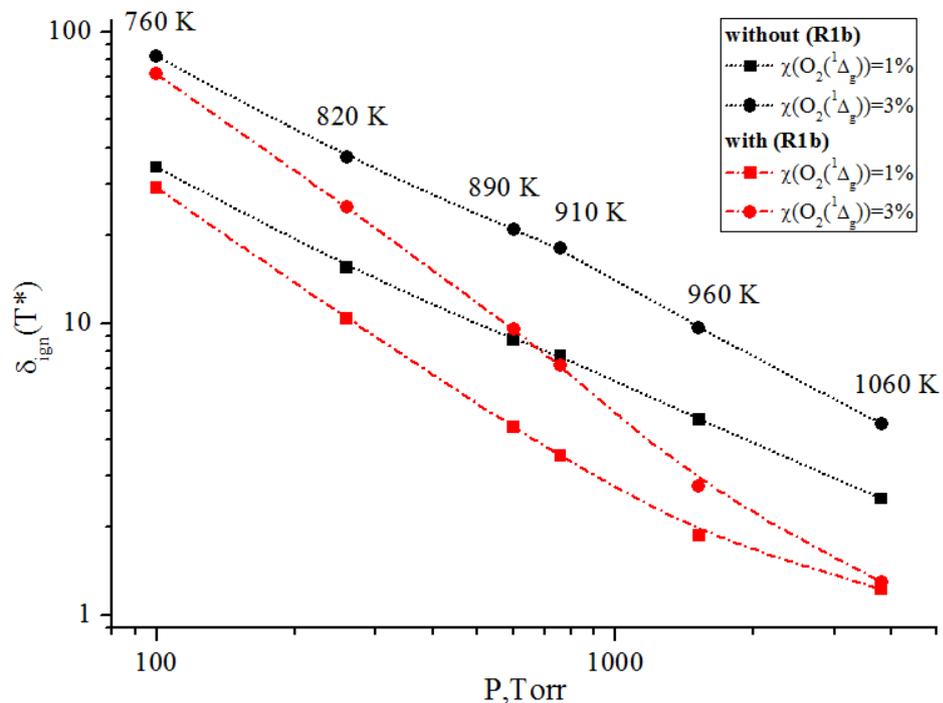
Также на Рис. 6.15 приведены экспериментальные данные из работ [284], [285] по времени индукции для случая самовоспламенения исследуемой смеси при давлении 760 Тор. Видно, что используемая в расчётах кинетическая схема из Табл. 2.3 показывает хорошее согласие с этими измерениями. Добавление  $\text{O}_2(a^1\Delta_g)$  к смеси приводит к снижению времени индукции, особенно вблизи границы самовоспламенения и даже

позволяет "сдвинуть" эту границу в область более низких температур [183], [249] - Рис. 6.15. Однако, как видно из Рис. 6.16, учёт канала реакции (R1b) приводит к тому, что при высоких давлениях эффект снижения времени индукции при добавлении  $O_2(a^1\Delta_g)$  к топливной смеси становится существенно менее выраженным, особенно при увеличении начальной доли синглетного кислорода.

Дополнительно проиллюстрировать сказанное помогает Рис. 6.16. На нём в дважды логарифмическом масштабе приведены зависимости от давления смеси параметра:

$$\delta(T^*) = \left[ \frac{\tau_{ind}(0)}{\tau_{ind}(\chi(O_2(^1\Delta_g)))} \right] \quad (6.12),$$

равного отношению времени индукции в случае самовоспламенения ко времени индукции при добавлении  $O_2(a^1\Delta_g)$ . Эти зависимости были получены при температуре -  $T^*$ , близкой к границе самовоспламенения смеси при заданном давлении. Значение  $T^*$  определялось, как начальная температура газа, при которой на кривой самовоспламенения достигается максимальный градиент времени индукции (на Рис. 6.15 показаны вертикальными линиями).



**Рисунок 6.16** Зависимость отношения  $\delta(T^*)$  (см. текст) от давления смеси. Стехиометрическая смесь -  $H_2:O_2:N_2 = 29.6:14.8:55.6$ .

Из Рис. 6.16 видно, что расчёты с учётом канала реакции (R1b) демонстрируют гораздо более сильную зависимость отношения  $\delta(T^*)$  от давления нежели в случае отсутствия этого канала в реакционной схеме. При давлениях ниже 100 Тор полученное с учётом канала (R1b) снижение  $\tau_{ind}$  в точке  $T^*$  относительно времени самовоспламенения практически не отличается от случая без этой реакции. Это неудивительно, так как доля канала этой реакции (R1b) не превышает 10 % при  $P = 100$  Тор.

Однако, с увеличением давления величина  $\delta(T^*)$  снижается быстрее для случая расчётов с учётом канала (R1b), Рис. 6.16. Так, в случае без (R1b) отношение  $\delta(T^*)$  спадает линейно при изменении давления от 100 Тор до 5 Атм, при этом наклон практически не зависит от доли  $\chi(O_2(a^1\Delta_g))$  в смеси, т.е.  $\delta(T^*) \sim \kappa/p$ ,  $\kappa = \text{const}$ . При учёте же канала стабилизации (R1b) отношение в области  $\delta(T^*)$  снижается существенно быстрее, спадая пропорционально квадрату давления -  $\delta(T^*) \sim \kappa(\chi(O_2(a^1\Delta_g)))/p^2$ . В этом случае уже при давлениях порядка 4000 Тор (5 Атм) эффект снижения времени индукции при добавках  $O_2(a^1\Delta_g)$  к смеси оказываются существенно более слабым ( $\delta(T^*)$  снижается не более, чем на 25 - 30 %). Кроме того, при учёте канала (R1b) проявляется зависимость  $\delta(T^*)$  от начальной доли  $\chi(O_2(a^1\Delta_g))$ . Это обусловлено тем, что в данной реакции происходит наработка молекул  $HO_2$ , реакции  $O_2(a^1\Delta_g)$  с которыми в процессах (R6) - (R7) приводят к тушению  $O_2(a^1\Delta_g)$ . Тем самым снижается эффективность канала реакции (R1a) для ускорения воспламенения.

Отметим, что проведённые расчёты показали отсутствие чувствительности времени индукции смеси к тому, в каком именно электронном состоянии состояний  $^2A'$  либо  $^2A''$  происходит стабилизация молекулы  $HO_2$  в реакции (R1b).

## 6.8 Выводы

В Главе проведён анализ имеющихся в литературе экспериментальных и теоретических данных как по константам скоростей, так и возможным каналам реакции  $H+O_2(a^1\Delta_g) \rightarrow \text{products}$ :

- 1). по каналу реакции с образованием O и OH, т.е.  $H+O_2(a^1\Delta_g) \rightarrow O+OH$  - (R1a);
- 2). по каналу стабилизации промежуточного комплекса в соударениях с третьим телом, т.е.  $H+O_2(a^1\Delta_g)(+M) \rightarrow HO_2(^2A', ^2A'')(+M)$  - (R1b);
- 3). по каналу тушения молекулы  $O_2(a^1\Delta_g)$  на атомах H, т.е.  $H+O_2(a^1\Delta_g) \rightarrow H + O_2$  - (R1c).

Анализ показал, что важный для целей плазменно-стимулированного горения канал (R1a) имеет низкую вероятность, значение которой не превышает 10 - 20% в диапазоне температур 300 - 1000 К. Это подтверждается результатами работы [249] и

Главы 5 настоящей диссертации, в которых проводилось моделирование экспериментов [191], [192] при 300 К и эксперимента [185] при 780 К соответственно. Также это согласуется с теоретической оценкой термической константы скорости реакции (R1a), рассчитанной в работе [259] на основе набора сечений процесса  $\text{H} + \text{O}_2(a^1\Delta_g)(v_i \geq 0, j_i \geq 0) \rightarrow \text{O} + \text{OH}$ , полученного с использованием ППЭ молекулы  $\text{HO}_2(^2\text{A}')$  из работы [238].

Анализ показал, что имеющиеся в литературе теоретические оценки вероятностей каналов реакции (R1a) и (R1b), полученные на одной ППЭ состояния молекулы  $\text{HO}_2(^2\text{A}')$ , в сумме с вероятностью канала тушения (R1c), протекающего за счёт неадиабатического взаимодействия состояний  $^2\text{A}'$  и  $^4\text{A}''$  [258], не позволяют согласовать с результаты расчётов суммарной константы скорости дезактивации  $\text{O}_2(a^1\Delta_g)$  на атомах Н с данными экспериментов [192], [224], [241], [240].

Для объяснения расхождения в данном разделе был предложен механизм реакции (R1) и возникающих каналов (R1a,b,c). Этот механизм определяется сильным электронно-колебательным взаимодействием нижних дублетных состояний радикала  $\text{HO}_2$ : основного -  $^2\text{A}''$  и первого электронно-возбуждённого  $^2\text{A}'$ , которое возникает за счёт проявления эффекта Реннера-Теллера при возбуждении изгибной моды колебаний молекулы  $\text{HO}_2$ . Феноменологическое рассмотрение показало, что за счёт вырождения состояний  $^2\text{A}'$  и  $^2\text{A}''$  вблизи линейной геометрии молекулы  $\text{HO}_2$  возможна быстрая конверсия этих состояний, при этом вероятность распада комплекса по каналу (R1c) может оказаться существенно выше, чем вероятность распада по каналу (R1a).

Рассмотренный механизм реакции (R1) позволяет обосновать предположения о существенно более высокой вероятности канала тушения, нежели канала реакции (R1a). А также делает возможным процесс стабилизации комплекса как в возбуждённом электронном состоянии  $^2\text{A}'$ , так и в основном -  $^2\text{A}''$ . Предложенный механизм реакции (R1) должен быть верифицирован в дальнейших экспериментальных и теоретических исследованиях

Проведено моделирование эксперимента по тушению  $\text{O}_2(a^1\Delta_g)$  за фронтом УВ в смеси  $\text{H}_2\text{-O}_2$  при температурах 500 - 1000 К и давлениях 25 - 90 Тор с учётом канала (R1b) в кинетической схеме процессов. Это позволило объяснить существенную (в пределах порядка) расходимость данных кинетической модели (без учета этого канала) и эксперимента по эффективной константе скорости тушения  $\text{O}_2(a^1\Delta_g)$  в области температур выше 800 К, полученную в Главе 5. Оценка константы скорости этого канала при  $T = 1000$  К и  $P \approx 100$  Тор составила -  $k_{(R1b)} = (0.5 - 2.6) \cdot 10^{-12} \text{ см}^3/\text{с}$ .

Анализ зависимости константы скорости реакции (R1b) от давления газа показал, что для согласования с полученной оценкой  $k_{(R1b)}$  необходимо, чтобы время жизни образующегося комплекса относительно распада по одному из каналов диссоциации составляло порядка  $10^{-10}$  с, что согласуется с данными эксперимента [278], однако, превышает оценки по RRKM-теории [280]. Восстановленная с учётом этих данных зависимость канала реакции (R1b) от давления газа оказывается существенной уже при температурах  $T \geq 500$  К, превышая константу скорости традиционной реакции рекомбинации  $H+O_2(X)(+M) \rightarrow HO_2(^2A'')(+M)$ , вплоть до давлений порядка 1 Атм.

Прогностические расчёты времени индукции стехиометрической  $H_2-O_2-N_2$  смеси с в широком диапазоне давлений (100 Тор - 5 Атм) с добавками  $O_2(a^1\Delta_g)$  показали, что учёт канала (R1b) с рекомендуемой в данном разделе зависимостью от давления снижает эффективность реакции  $H+O_2(a^1\Delta_g) \rightarrow O+OH$  для ускорения воспламенения, ограничивая применимость  $O_2(a^1\Delta_g)$  для целей ПСГ областью давлений вплоть до 1 - 2 Атм.

Проведён анализ данных эксперимента [191] с учётом приближения медленного тушения состояния  $HO_2^*$  и процессов с его участием. Показано, что в условиях низких температур 300 - 425 К динамика атомов О определяется реакциями  $H+O_2(a^1\Delta_g) \rightarrow O+OH$  и  $H+HO_2^* \rightarrow O+H_2O$ . Получена аппроксимация температурной зависимости константы скорости реакции  $H+O_2(a^1\Delta_g) \rightarrow O+OH$  -  $k_{(R1a)}(T) = 6.8 \cdot 10^{-16} \cdot T^{1.51} \cdot \exp(-(3040 \pm 360)/T)$  см<sup>3</sup>/с, со значением энергии активации, близким к величине входного барьера реакции (R1), а также опеределить диапазон неопределённости константы скорости  $H+HO_2^* \rightarrow O+H_2O$  -  $k_{(R12)} = (2 \div 3) \cdot 10^{-11}$  см<sup>3</sup>/с.

Рассмотрение процессов с участием СК и водородсодержащих радикалов (H, HO<sub>2</sub>) в эксперименте [192] показало, что в условиях сильной колебательной неравновесности требуются дополнительные исследования с использованием реакционных механизмов, детально описывающих колебательную кинетику молекул  $HO_2(v)$ , а также более детальные измерения динамики компонент О, Н, ОН и молекул СК с учётом вариации давления и состава смеси. Это даст возможность чёткого разделения вкладов реакций с участием возбуждённых радикалов  $HO_2^*$  и молекул СК на динамику рассматриваемых компонент, что позволит более точно определить величину  $k_{(R1a)}$  в интервале температур 300 - 350 К.

На основании вновь полученных и имевшихся литературных данных были даны рекомендации к использованию в кинетических схемах зависимостей константы скорости реакции  $H+O_2(a^1\Delta_g) \rightarrow products$  и её каналов (R1a,b,c) от температуры и давления газа.

Основные результаты Главы 6 опубликованы в работе [15].

# Приложение

## Верификация кинетической модели процессов в H<sub>2</sub>-O<sub>2</sub> смеси

### II.1 Введение

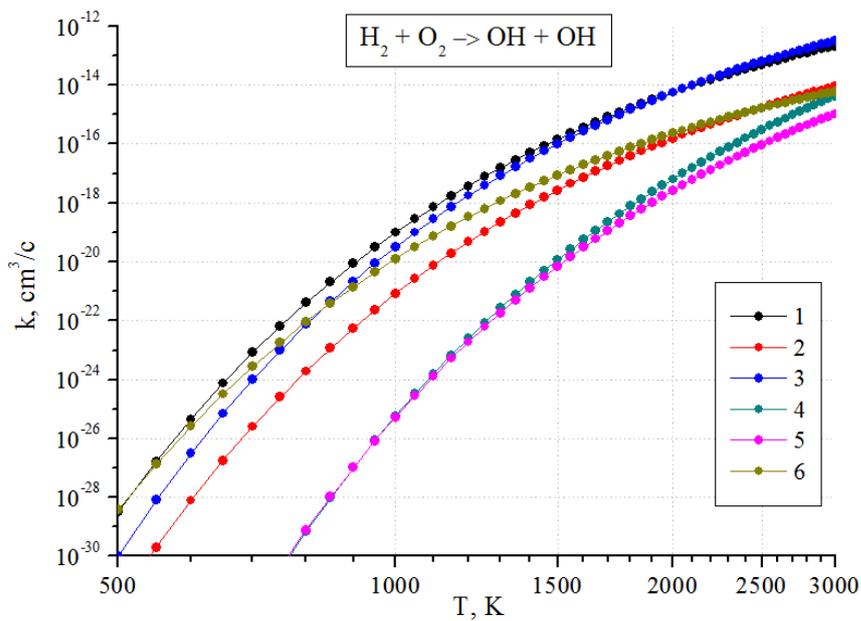
В литературе представлен большой набор кинетических механизмов, описывающих процессы в H<sub>2</sub>-O<sub>2</sub> смесях [145], [174], [183], [211], [212], [218], [222], [286]. Однако, исследования в области кинетики водород-кислородных смесей продолжают до сих пор [283], [287], поэтому по мере усовершенствования техники эксперимента [212], [288], а также расширения возможностей расчётов констант элементарных процессов с использованием *ab initio* моделирования [266], [272], [277] механизмы H<sub>2</sub>-O<sub>2</sub> реакций претерпевают уточнения и дополнения.

В данной работе в качестве базовой схемы процессов в H<sub>2</sub>-O<sub>2</sub> смеси использовалась реакционная схема из Табл. 2.3 (см. пункт 2.4b), которая включает 38 обратимых реакций для 9 основных компонент: H<sub>2</sub>, O<sub>2</sub>, H, O, OH, H<sub>2</sub>O, HO<sub>2</sub>, H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>, O<sub>3</sub> и дополнительных ("буферных"): N<sub>2</sub>, Ar, He, Kr.

Многие современные реакционные механизмы окисления водорода [183], [212], [218], [286] не включают реакцию инициирования:



Однако, этот процесс учитывается в кинетических схемах [174], [179], [211], [213], [289], а также в схеме из Табл. 2.3. Реакция (R1) является давним предметом изучения и предлагалась в качестве процесса инициирования окисления водорода в работах [214], [290]–[293]. Температурные зависимости константы скорости этого процесса, взятые из различных источников, приведены на Рис. П.1.



**Рисунок П.1** Константа скорости реакции  $H_2 + O_2 \rightarrow OH + OH$  в зависимости от температуры по данным работ: 1 - [291], 2 - [293], 3 - [174], 4 - [294], 5 - [211], 6 - константа скорости реакции (R1), используемая в базовой схеме из Табл. 2.3 [214].

Однако, в работах [233], [294] и позднее в работе [235] на основе проведённых *ab initio* расчётов было показано, что процесс (R1) не является элементарным, как считалось ранее. Механизм этой реакции происходит через образование комплекса  $\{H \cdots HO_2\}$ , который минуя несколько промежуточных стадий может распасться с образованием двух радикалов OH. Исходя из этого, квантовомеханические расчёты показали существенно более высокое значение энергии активации реакции (R1), которая составляет порядка 34000 K [294], по сравнению со старыми работами [291], [293] - см. Рис. П.1. Кроме того, в недавней экспериментально-теоретической работе [232], в которой за отраженной ударной волной измерялась и анализировалась динамика атомов O (см. ниже Рис. П.7), было показано, что реакция (R1) не играет значительной роли в процессе зарождения радикалов при температурах 1660 - 2100 K, по сравнению с процессом:



Начиная с этого момента, многие современные механизмы окисления водорода [183], [212], [218], [286] либо отказались от включения реакции (R1) в схему процессов  $H_2-O_2$  смеси, либо учитывают его с очень малой константой скорости, как например механизм [211] - Рис. П.1.

Однако, необходимо отметить, что до сих пор механизм инициирования цепей в системе водород-кислород при низких температурах (ниже 900 - 1000 K) остается не до конца понятным, что свидетельствует о необходимости его детального экспериментально-теоретического исследования. Так например, в работе [261] авторы предполагают возможность инициирования цепи при низких температурах через образование в смеси  $H_2-O_2$  промежуточных комплексов (интермедиатов):  $\{O_2-O_2\}$ ,  $\{O_2-H-NO_2\}$  и  $\{O_2-NO_2\}$ .

Для того, чтобы избавиться от подобных трудностей и адекватно описывать результаты экспериментов в  $H_2-O_2$  смесях при низких температурах, не усложняя при этом систему реакций, некоторые механизмы [174], [179], [213] включают брутто-реакцию  $H_2+O_2 \rightarrow OH+OH$  в систему процессов с константой скорости, существенно превышающей полученные в квантовомеханических расчётах значения - см. Рис. П.1. Однако, это при определённых условиях может приводить к завышению скорости наработки радикалов (см. например Рис. П.7, Рис. П.9), а потому требует аккуратной верификации полученной схемы на имеющихся экспериментальных данных как по интегральным характеристикам топливной смеси, как например, время индукции или нормальная скорость ламинарного пламени, так и по динамике газовой температуры и различных компонент -  $H_2$ ,  $O_2$ ,  $H_2O$ ,  $O$ ,  $OH$ ,  $H$  и т.д. в широком диапазоне температур, давлений и составов смеси.

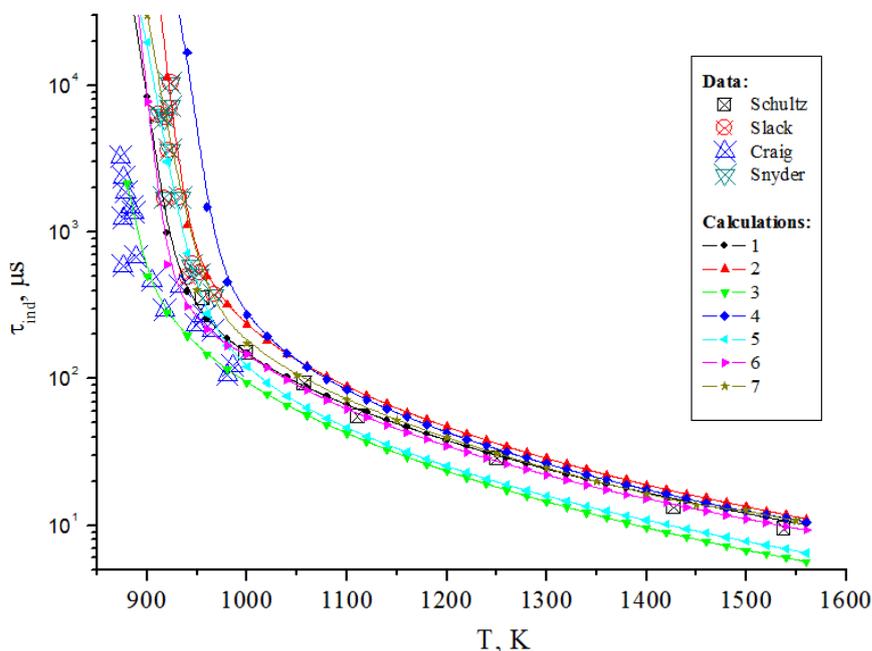
В данной работе для константы скорости реакции (R1) (в Табл. 2.3 это реакция (R5)) была выбрана температурная зависимость -  $4.17 \cdot 10^{-12} \cdot \exp(-19625/T)$  из работы [214] (см. Рис. П.1).

С учётом сказанного схема процессов в  $H_2-O_2$  смеси из Табл. 2.3 была протестирована в широком диапазоне начальных условий по температуре, давлению и составу смеси на данных как ударно-трубных экспериментов, так и данных экспериментов в проточных реакторах. Все расчёты проводились с использованием нульмерной кинетической модели (см. пункт 2.2а) предварительно перемешанной реакционной смеси при постоянном давлении, с учётом предположения об адиабатичности протекающего процесса.

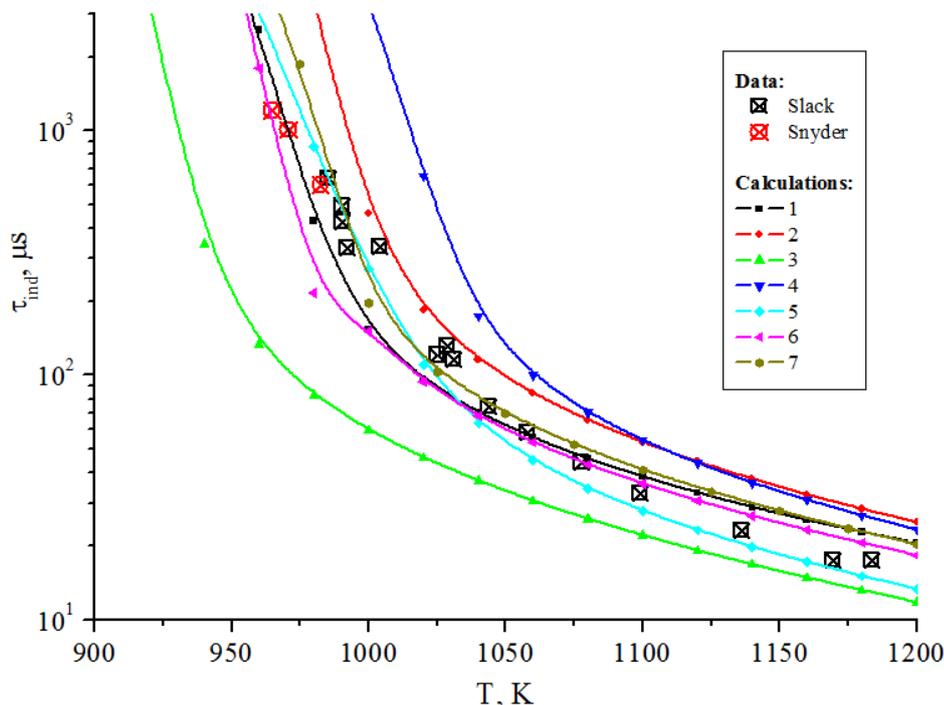
## П.2 Верификация схемы процессов в $\text{H}_2\text{-O}_2$ смеси по времени индукции

Расчёты времени индукции проводились в интервале начальных температур  $T_0 = 870 \div 1550$  К и давлений смеси  $P_0 = 1 \div 5$  Атм, а также различного состава смеси  $\text{H}_2:\text{O}_2:\text{M}$  (М - буферный газ  $\text{N}_2$  или Ar). Результаты расчётов сравнивались с экспериментальными данными из работ [285], [284], [295]–[297], а также с результатами расчётов с использованием кинетических схем других авторов.

В экспериментах нагрев газа происходил за фронтом ударной волны (УВ). Параметры смеси за фронтом УВ определялись по измеренным значениям скорости УВ и начальным параметрам газа (давление, температура, состав). Время индукции в экспериментах отсчитывалось от момента подъёма давления, связанного с приходом УВ, до момента резкого роста интенсивности диагностического излучения (свечение  $\text{OH}^*$ ,  $\text{H}_2\text{O}^*$  и др.). В проведенных расчётах время индукции определялось по времени достижения максимума концентрации радикала  $\text{OH}$  либо максимума градиента температуры газовой смеси. На Рис. П.2 и Рис. П.3 показаны результаты расчётов времени индукции стехиометрической смеси  $\text{H}_2:\text{O}_2:\text{N}_2 = 29.6:14.8:55.6$  в зависимости от начальной температуры газа при давлении 1 Атм и 2 Атм соответственно.



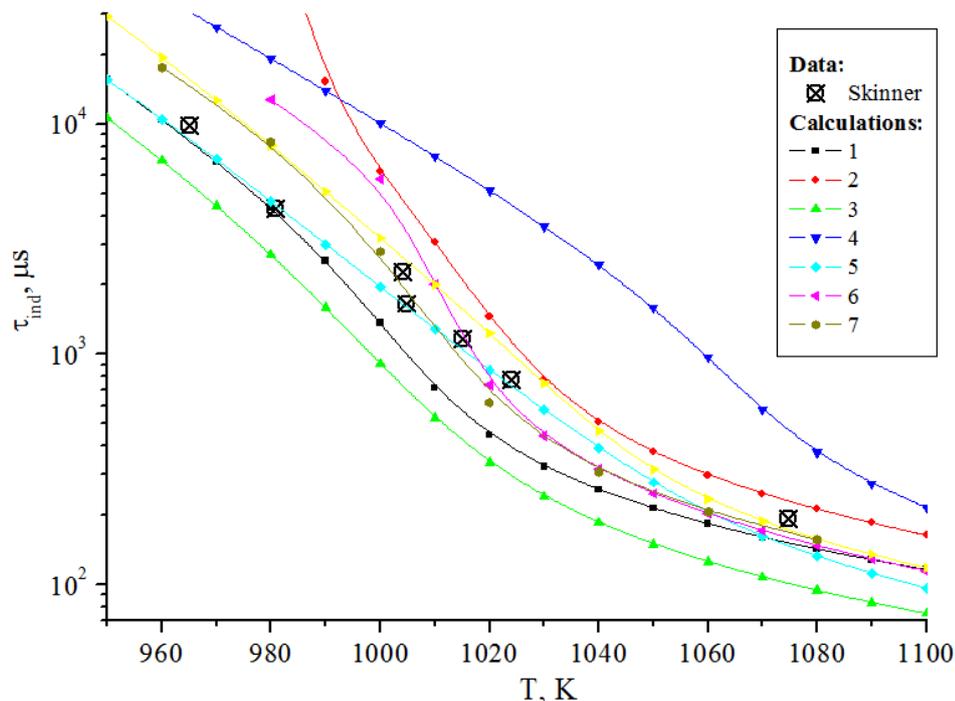
**Рисунок П.2** Зависимость времени индукции смеси  $\text{H}_2:\text{O}_2:\text{N}_2 = 29.6:14.8:55.6$  от начальной температуры газа.  $P_0 = 1$  Атм. Символами показаны данные экспериментов [285], [284], [295], [296], линиями - результаты расчётов по схемам: 1 - Табл.2.3, 2- [212], 3 - [179], 4 - [183], 5 - [174], 6 - [213], 7 - [211].



**Рисунок П.3** Зависимость времени индукции смеси  $H_2:O_2:N_2 = 29.6:14.8:55.6$  от начальной температуры газа.  $P_0 = 2$  Атм. Символами показаны данные экспериментов [285], [295], линиями - результаты расчётов по схемам: 1 - Табл.2.3, 2- [212], 3 - [179], 4 - [183], 5 - [174], 6 - [213], 7 - [211].

Из Рис. П.2 и Рис. П.3 видно, что приведённая в Табл. 2.3 схема процессов демонстрирует хорошее согласие с экспериментальными данными. При этом также видно, что все представленные схемы реакций показывают согласие по величине времени индукции при температурах выше 1000 К. В области температур ниже 1000 К расчёты по различным схемам окисления водорода демонстрируют существенно больший разброс по времени индукции. При давлении  $P_0 = 2$  Атм и  $T_0 \leq 1000$  К схема [179] значительно занижает время индукции, а расчёты по схеме [183] показывают завышенное время воспламенения относительно экспериментальных значений.

При увеличении давления газовой смеси и изменении состава проявляются ещё более существенные отличия рассматриваемых схем от результатов эксперимента по измерению времени самовоспламенения смеси. На Рис. П.4 приведены результаты расчётов для богатой смеси,  $H_2:O_2=8:2$ , разбавленной аргоном.



**Рисунок П.4** Зависимость времени индукции смеси  $H_2:O_2:Ar = 8:2:90$  от начальной температуры газа.  $P_0 = 5$  Атм. Символы - данные эксперимента [297], линии - результаты расчётов по схемам: 1 - Табл.2.3, 2- [212], 3 - [179], 4 - [183], 5 - [174], 6 - [213], 7 - [211].

Видно, что реакционные схемы [174], [211], [213], а также схема из Табл. 2.3 адекватно описывают экспериментальные данные на Рис. П.4, в то время как системы реакций [212] и [183] существенно завышают время индукции в области температур  $T_0 \leq 990$  К и  $T_0 = 990 \div 1080$  К соответственно.

Наиболее чувствительными с точки зрения верификации реакционного механизма процессов в  $H_2-O_2$  смеси на экспериментальных данных по времени индукции в ударных трубах в условиях Рис. П.2 - 2.4 являются реакции ветвления:



и продолжения цепи:



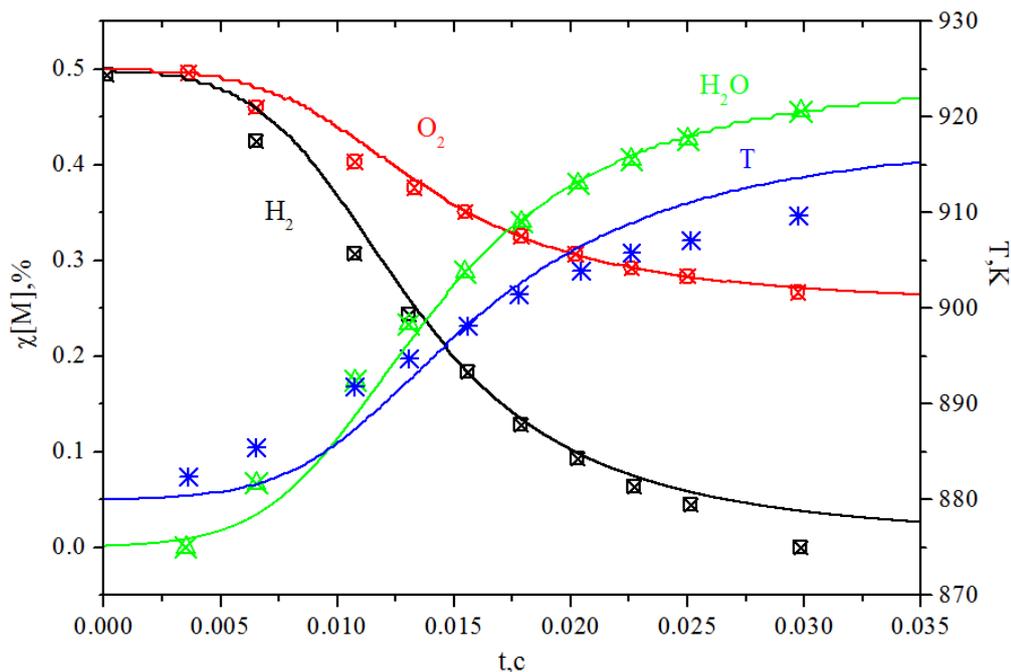
### П.3 Верификация схемы процессов в $H_2-O_2$ смеси по динамике реагентов и продуктов сгорания в проточном реакторе

Эксперименты в проточных реакторах позволяют исследовать кинетику процессов горения при температурах в пределах 1200 К, в условиях, где очень важными оказываются реакции с участием  $HO_2$  и  $H_2O_2$ , как например реакции:

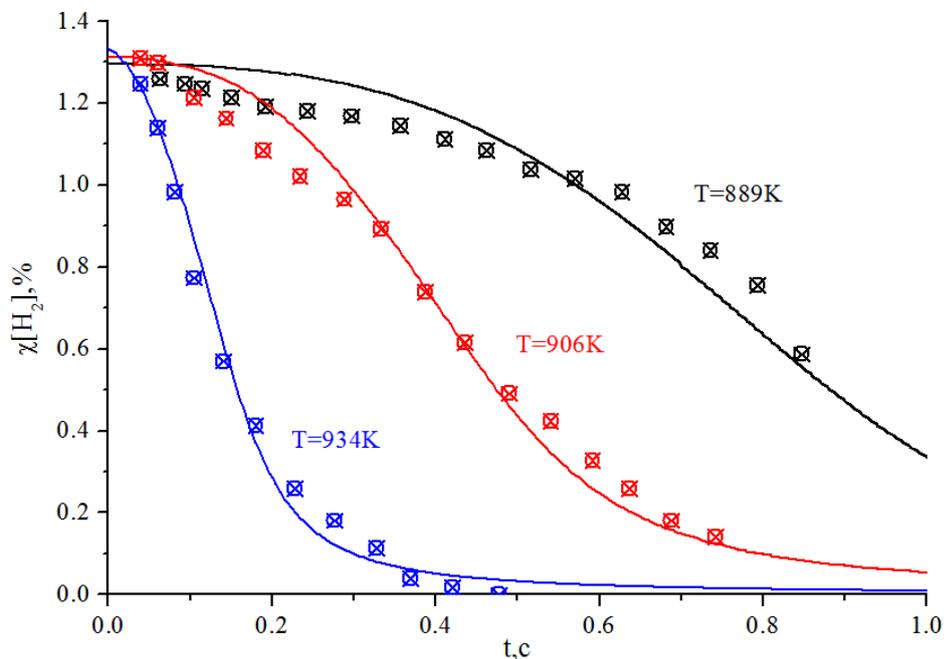


и др. [298]. Экспериментальные данные по константам скоростей этих процессов имеют существенный разброс, в особенности данные по реакциям (R7), (R8) [216]. Поэтому данные измерений в проточных реакторах позволяют провести верификацию кинетического механизма реакций в  $H_2-O_2$  смеси в условиях промежуточных температур.

На Рис. П.5 и П.6 приведено сравнение результатов расчётов динамики основных компонентов смеси -  $H_2$ ,  $O_2$  и  $H_2O$ , а также температуры газа с экспериментальными данными работы [298] в различных условиях (в основном по давлению смеси и соотношению  $H_2/O_2$ ). Измерения в эксперименте [298] проводились на оси проточного реактора с нагреваемыми стенками, смесь  $H_2-O_2$  разбавлялась азотом. Сопоставление результатов моделирования с экспериментальными данными проводилось с учётом сдвига расчётных кривых по времени. Величина сдвига по времени определялась из согласования данных с расчётами в точке, соответствующей 50%-ному снижению концентрации основного реагента ( $H_2$ ) [298]. Как видно, результаты проведённых расчётов хорошо согласуются с данными измерений. При этом отличие по температуре на Рис. П.5 объясняется тем, что в расчётах пренебрегалось потерями тепла вследствие использования в модели предположения об адиабатичности. Однако, ошибка по температуре составляет не более 5 К.



**Рисунок П.5** Динамика компонент и температуры смеси  $H_2-O_2-N_2$ . Символы - экспериментальные данные [298], кривые - расчёт по схеме реакций из Табл. 2.3. Начальные условия:  $P_0 = 0.3$  Атм,  $T_0 = 880$  К,  $\chi([H_2]_0) = 0.5\%$ ,  $\chi([O_2]_0) = 0.5\%$ .

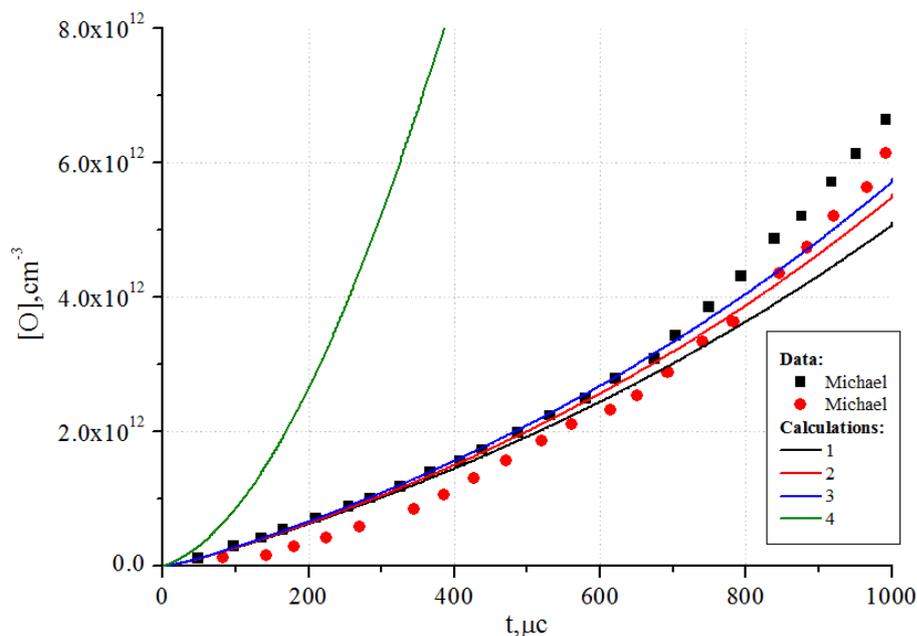


**Рисунок П.6** Динамика содержания водорода в  $H_2-O_2-N_2$  в зависимости от начальной температуры газа. Символы - экспериментальные данные [298], кривые - расчёты по схеме реакций из Табл. 2.3. Начальные условия:  $P_0 = 6.5$  Атм,  $\chi([H_2]_0) \approx 1.3\%$ ,  $\chi([O_2]_0) = 2.2\%$ .

## П.4 Верификация схемы процессов в $H_2-O_2$ смеси по динамике радикалов за фронтом УВ

Очень важным показателем является то, как кинетический механизм воспроизводит динамику промежуточных компонент, радикалов O, OH, H, образующихся при цепном окислении водорода.

В эксперименте [232] за фронтом отражённой УВ (число Маха  $M \approx 2.9$ ) в очень бедной смеси  $H_2-O_2$ , разбавленной криптоном Kr, проводились измерения динамики атомарного кислорода. В данных условиях ключевыми процессами, влияющими на скорость нарастания концентрации атомов O в смеси являются реакции иницирования, и в частности реакция (R2) (или (R-6) в Табл.2.3). На Рис. П.7 приведены результаты моделирования динамики концентрации атомов O с использованием как базовой реакционной схемы из Табл. 2.3, так схем других авторов [174], [211], [212] в сравнении с экспериментальными данными [232].

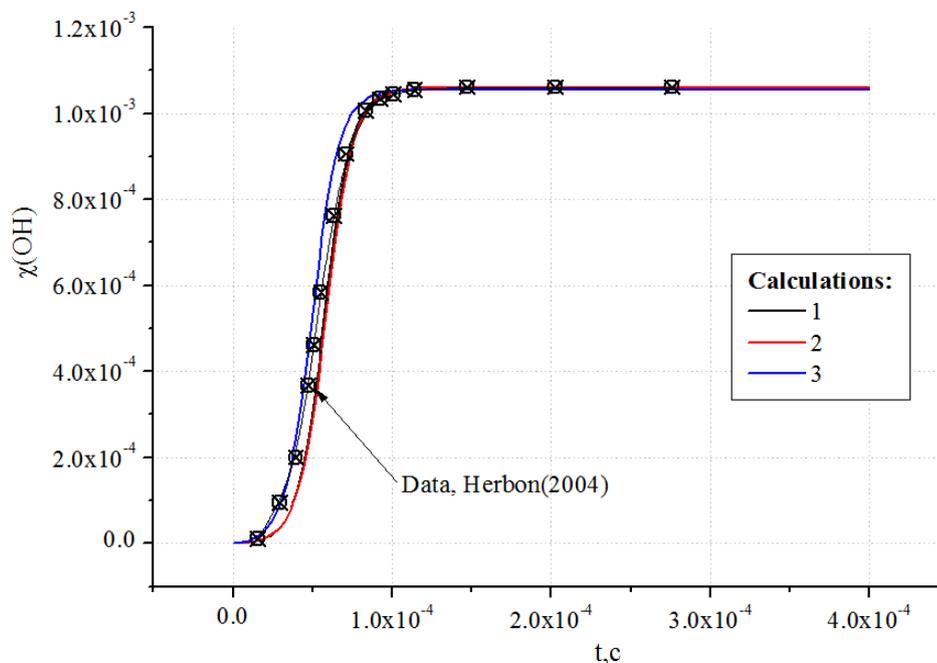


**Рисунок П.7** Динамика концентрации атомарного кислорода в смеси  $H_2:O_2(Kr) = 2.7 \cdot 10^{-5} : 6.7 \cdot 10^{-2}(Kr)$  за фронтом отражённой УВ. Символы - данные эксперимента [232], линии - результаты расчётов по схемам: 1 - [211], 2 - [212], 3 - Табл. 2.3, 4 - [174]. Условия за фронтом отражённой УВ:  $P_5 = 6.5$  Атм,  $T_5 = 1980$  К ( $M_{sh} = 2.915$ ).

Видно, что скорость нарастания концентрации атомов O в случае расчётов по схеме [174] существенно превышает измеренную, что происходит за счёт слишком быстрого

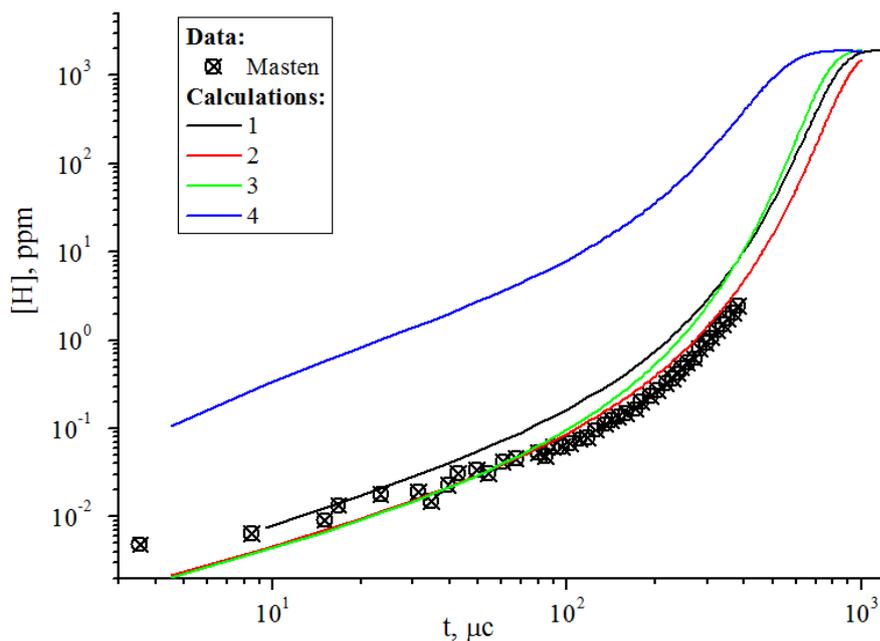
инициирования смеси и наработки радикалов OH в реакции (R1), которые затем в цепных реакциях (R5) и (R3) образуют O. При этом остальные кинетические схемы, в которых брутто-реакция (R1) либо не учитывается [212], либо имеет гораздо более низкое значение константы скорости при рассматриваемых температурах ( $T \approx 2000$  K) по сравнению с принятой в схеме [174] - схема [211] и схема из Табл. 2.3 (см. Рис. П.1), показывают хорошее согласование с данными эксперимента.

Также за фронтом отражённой УВ в эксперименте [299] в смеси  $H_2-O_2-Ar$  измерялась динамика концентрации радикала OH. На Рис. П.8 приведены результаты моделирования динамики концентрации OH с использованием различных кинетических схем в сравнении с данными эксперимента. Как видно, все приведённые схемы хорошо воспроизводят динамику радикала OH.



**Рисунок П.8** Динамика концентрации радикала OH в смеси  $H_2:O_2(Ar) = 4002[ppm]:3999[ppm](Ar)$  за фронтом отражённой УВ. Символы - данные эксперимента [299], линии - результаты расчётов по схемам: 1 - [211], 2 - [212], 3 - Табл. 2.3. Условия за фронтом отражённой УВ:  $P_5 = 1.075$  Атм,  $T_5 = 2590$  К.

В эксперименте [300] измерялась концентрация атомарного водорода за фронтом бегущей УВ в смеси  $H_2-O_2-Ar$ . На Рис. П.9 приведены результаты моделирования динамики концентрации атомов H с использованием различных кинетических схем в сравнении с данными эксперимента.



**Рисунок П.9** Динамика концентрации атомов Н в смеси  $\text{H}_2:\text{O}_2(\text{Ar}) = 0.99\%:0.103\%(\text{Ar})$  за фронтом бегущей УВ. Символы - данные эксперимента [300], линии - результаты расчётов по схемам: 1 - Табл. 2.3, 2 - [212], 3 - [183], 4 - [174]. Условия за фронтом УВ:  $P_0 = 0.794$  Атм,  $T_0 = 1700$  К.

Как видно из Рис. П.9, схема реакций [174] демонстрирует неадекватно высокую концентрацию атомарного водорода в условиях эксперимента [300] на временах измерений, что, как и в случае эксперимента [232] (см. Рис. П.7), что объясняется использованием завышенной константы скорости реакции иницирования цепи (R1). Наилучшее совпадение с измерениями демонстрирует схема реакций [212]. Остальные же схемы показывают удовлетворительное согласие с данными эксперимента (завышая концентрацию атомов Н на временах  $200 \div 400$  мкс в пределах 2 раз), в том числе и схема из Табл. 2.3, в которой используется скорректированная относительно схемы [174] температурная зависимость константы скорости реакции (R1) - см. Рис. П.1.

## П.5 Выводы

Проведена процедура верификации базовой для настоящей диссертации кинетической схемы процессов в смесях  $\text{H}_2:\text{O}_2$  (см. Табл. 2.3, Глава 2) на данных ключевых экспериментов, используемых для валидации кинетических механизмов. Показана корректность кинетической модели, используемой в Главах 4 - 6, как для расчётов времени индукции в ударно-грубных экспериментах, так и динамики компонент и температуры газа в проточных реакторах в смеси  $\text{H}_2 - \text{O}_2$ .

## Заключение

В ходе выполнения работы были получены следующие результаты:

1. Для анализа транспорта и смешения реагирующих газовых потоков разработаны кинетическая, а также квазидвумерная диффузионная и самосогласованная двумерная (в  $(r, z)$ -геометрии), с учётом детальной химической кинетики, газодинамические модели. Проанализированы процессы с участием молекул синглетного кислорода в смесях:  $O_2/O_2(^1\Delta_g)/O-I_2/He$  и  $H_2-O_2-O_2(^1\Delta_g)/O$  применительно к проблемам кислород-йодного лазера с электроразрядной генерацией СК (КИЛ с ЭР ГСК) и плазменно-стимулированного горения (ПСГ).

2. На основе численного анализа процессов в зоне смешения КИЛ с ЭР ГСК в смеси  $I_2/He-O_2/O_2(^1\Delta_g)/O$  получены следующие результаты:

- показано, что каталитическая диссоциация  $I_2$  в реакциях с атомами  $O$ , реакция накачки возбуждённого состояния  $I^*(^2P_{1/2})$ , а также тушение  $I^*(^2P_{1/2})$  и  $O_2(^1\Delta_g)$  на атомах  $O$  являются процессами, определяющими температурный режим и коэффициент усиления (КУ) дозвукового ЭР КИЛ.
- получена оценка константы скорости реакции тушения возбуждённого йода атомами  $O - I^*(^2P_{1/2}) + O \rightarrow I(^2P_{3/2}) + O$ ,  $k = (3.5 - 5.6) \times 10^{-12} \text{ см}^3/\text{с}$
- показана необходимость снижения концентрации атомов  $O$  в зоне смешения КИЛ для увеличения КУ.

Для модельной системы непрерывного дозвукового КИЛ с ЭР ГСК на основе ВЧ-разряда найден оптимальный режим по расходу и степени предварительной диссоциации потока йода.

3. Проведен численный анализ кинетических процессов в системе  $H_2-O_2-O_2(^1\Delta_g)$  в диапазоне температур 300-1000 К. Впервые показано, что константа скорости тушения электронно-возбуждённых состояний молекулы  $HO_2^*(^2A')$  в реакции  $HO_2^*(^2A') + M \rightarrow HO_2(^2A'') + M$  не превышает константы скорости V-T релаксации молекул  $HO_2(v)$ .

На основе моделирования экспериментальных данных в проточных реакторах и ударных трубах в смесях  $H/H_2-O_2/O_2(^1\Delta_g)/O$  получены оценки констант скоростей процессов с участием молекул  $O_2(^1\Delta_g)$  и  $HO_2$ :

- для реакции квазирезонансной передачи энергии от молекул СК:  
 $O_2(^1\Delta) + HO_2(^2A'', v_3''=0) \rightarrow O_2 + HO_2^*(^2A', v_3'=1)$ ,  $k = (1 \div 3) \times 10^{-11} \text{ см}^3/\text{с}$ ,

- для реакции накачки высоких колебательных уровней электронно-возбуждённого радикала  $\text{HO}_2^*$ :  $\text{HO}_2^*(^2\text{A}', v_3' \leq 1) + \text{O}_2(^1\Delta) \rightarrow \text{HO}_2^*(^2\text{A}', v_3' \leq 8) + \text{O}_2$ ,  $k = (0.5 \div 1.0) \times 10^{-11} \text{ см}^3/\text{с}$ ,
- для реакции диссоциации электронно-возбуждённого радикала  $\text{HO}_2^*$ :  $\text{HO}_2^*(^2\text{A}', v_3' \leq 1) + \text{O}_2(^1\Delta) \rightarrow \text{H} + \text{O}_2 + \text{O}_2$ ,  $k = (1 \div 3) \times 10^{-12} \text{ см}^3/\text{с}$ .

4. Впервые проведено полное численное моделирование эксперимента по воздействию наработанного в DC-разряде  $\text{O}_2(^1\Delta_g)$  на длину индукции в смеси  $\text{H}_2\text{-O}_2\text{-O}_2(^1\Delta_g)$ . Показано, что:

- в случае принудительного удаления атомов O из потока возбуждённого кислорода именно остаточные доли нечётного кислорода ( $\text{O} + \text{O}_3$ ) инициируют процесс окисления водорода в смеси  $\text{H}_2\text{-O}_2\text{-O}_2(^1\Delta_g)$ , нивелируя роль реакции  $\text{H}_2 + \text{O}_2(^1\Delta_g) \rightarrow \text{H} + \text{HO}_2$ .
- реакция  $\text{H} + \text{O}_2(^1\Delta_g) \rightarrow \text{O} + \text{OH}$  является ключевой для ускорения воспламенения смеси  $\text{H}_2\text{-O}_2\text{-O}_2(^1\Delta_g)$ .
- впервые получена оценка константы скорости реакции  $\text{H} + \text{O}_2(^1\Delta_g) \rightarrow \text{O} + \text{OH}$  при температуре 780 K,  $k = (2.5 \div 3.75) \cdot 10^{-13} \text{ см}^3/\text{с}$ .

5. Предложен новый механизм реакции атомов H с молекулами СК и её каналов с учётом сильного электронно-колебательного взаимодействия нижних дублетных состояний радикала  $\text{HO}_2$ : основного -  $^2\text{A}''$  и первого электронно-возбуждённого  $^2\text{A}'$  за счёт эффекта Реннера-Теллера.

- Впервые дано объяснение высокой вероятности спин-запрещённой реакции тушения  $\text{H} + \text{O}_2(^1\Delta_g) \rightarrow \text{H} + \text{O}_2(^3\Sigma)$  за счёт быстрой конверсии состояний  $^2\text{A}''$  и  $^2\text{A}'$  вблизи линейной геометрии молекулы  $\text{HO}_2$ , что обусловлено проявлением эффекта Реннера-Теллера.
- Показано, что образование колебательно-возбуждённой квазистабильной молекулы в реакции  $\text{H} + \text{O}_2(^1\Delta_g) (+\text{M}) \rightarrow \text{HO}_2(^2\text{A}', ^2\text{A}'') (+\text{M})$  возможно как в электронно-возбуждённом  $^2\text{A}'$ , так и в основном -  $^2\text{A}''$  состоянии радикала  $\text{HO}_2$ . Впервые на основе моделирования эксперимента по тушению  $\text{O}_2(^1\Delta_g)$  в бедной  $\text{H}_2\text{-O}_2$  смеси за фронтом ударной волны в диапазоне температур 500 - 1000 K была предложена зависимость константы скорости реакции  $\text{H} + \text{O}_2(^1\Delta_g) (+\text{M}) \rightarrow \text{HO}_2(^2\text{A}', ^2\text{A}'') (+\text{M})$  от давления.

6. На основе моделирования экспериментов в смеси  $\text{H}_2\text{-O}_2\text{-O}_2(^1\Delta_g)$  в диапазоне температур 300 - 1000 K получена температурная зависимость константы скорости реакции

$\text{H} + \text{O}_2(a^1\Delta_g) \rightarrow \text{O} + \text{OH}$  и дана оценка её погрешности. Показано, что температурная зависимость константы скорости данной реакции может быть описана обобщённой формулой Аррениуса -  $k(T) = 6.8 \cdot 10^{-16} \cdot T^{1.51} \cdot \exp(-(3040 \pm 360)/T)$  см<sup>3</sup>/с, со значением энергии активации, соответствующим величине барьера во входном канале реакции - 3020 К (0.26 эВ), который был получен на основе наиболее корректного в настоящее время квантово - механического подхода.

7. В итоге проведённых исследований была разработана оригинальная детальная кинетическая модель для описания процессов в смесях  $\text{H}_2\text{-O}_2\text{-O}_2(a^1\Delta_g)$  с учётом электронно-возбуждённых молекул  $\text{HO}_2^*$ . Данная модель позволяет описать имеющиеся экспериментальные данные по задержке воспламенения и эволюции концентрации компонентов в широком диапазоне температур, давлений и состава смеси.

# Литература

- [1] А. А. Чукаловский, К. С. Клоповский, and Т. В. Рахимова, “Численное моделирование влияния примесей атомарного кислорода на формирование инверсии при осесимметричном смещении потока йода с возбуждённым кислородом,” *Письма в ЖТФ*, vol. 34, no. 18, pp. 61 – 69, 2008.
- [2] А. А. Чукаловский, К. С. Клоповский, and Т. В. Рахимова, “Численное моделирование кинетики смещения йодсодержащего потока с потоком кислорода, возбужденного электроразрядным генератором,” *Вестник Московского Университета. Серия 3. Физика. Астрономия*, no. 5, pp. 29 – 33, 2008.
- [3] А. А. Чукаловский, Т. В. Рахимова, К. С. Клоповский, Ю. А. Манкелевич, and О. В. Прошина, “Исследование кинетики кислород-йодного лазера с электроразрядной генерацией синглетного кислорода при использовании двумерной газодинамической модели,” *Физика Плазмы*, vol. 37, no. 3, pp. 277 – 289, 2011.
- [4] M. A. Liberman, M. F. Ivanov, A. D. Kiverin, M. S. Kuznetsov, A. A. Chukalovsky, and T. V. Rakhimova, “Deflagration-to-detonation transition in highly reactive combustible mixtures,” *Acta Astronaut.*, vol. 67, no. 7–8, pp. 688–701, 2010.
- [5] М.А.Либерман, М.Ф.Иванов, А.Д.Киверин, М.Кузнецов, Т.В.Рахимова, and А. А.Чукаловский, “О механизме перехода медленного горения в детонацию в водород-кислородной смеси,” *Журнал экспериментальной и теоретической физики*, vol. 138, no. 4, p. 772, 2010.
- [6] A. A. Chukalovsky, K. S. Klopovsky, M. A. Liberman, Y. A. Mankelevich, N. A. Popov, O. V. Proshina, and T. V. Rakhimova, “Study of Singlet Delta Oxygen  $O_2(1\Delta_g)$  Impact on  $H_2-O_2$  Mixture Ignition in Flow Reactor: 2D Modeling,” *Combust. Sci. Technol.*, vol. 184, no. 10–11, pp. 1768–1786, Oct. 2012.
- [7] А. А. Чукаловский, Т. В. Рахимова, К. С. Клоповский, Н. А. Попов, Ю. А. Манкелевич, and О. В. Прошина, “Особенности кинетики  $H_2-O_2-O_2(a1\Delta_g)$  смесей. Часть I. Образование и тушение электронно-колебательно возбужденных молекул  $HO_2^*(2A')$  в  $H_2-O_2-O_2(a1\Delta_g)$  смесях при температуре 300 К,” *Физика Плазмы*, vol. 40, no. 1, pp. 44–62, 2014.
- [8] А. А. Чукаловский, Т. В. Рахимова, К. С. Клоповский, Ю. А. Манкелевич, and О. В. Прошина, “Особенности кинетики  $H_2-O_2-O_2(a1\Delta_g)$  смесей. Часть II. Тушение возбужденного в разряде  $O_2(a1\Delta_g)$  за фронтом ударной волны при температуре 500–1020 К,” *Физика Плазмы*, vol. 40, no. 1, pp. 63–76, 2014.
- [9] A. A. Chukalovsky, K. S. Klopovsky, M. A. Liberman, Y. A. Mankelevich, N. A. Popov, O. V. Proshina, and T. V. Rakhimova, “Two-dimensional Modeling of the Ignition Length Decrease in Hydrogen Mixture with Oxygen Excited in Electric Discharge,” in *ICDERS Conference Proceedengs*, 2011, vol. 2, pp. 1–6.
- [10] A. A. Chukalovsky, K. K. Klopovsky, M. A. Liberman, Y. A. Mankelevich, N. A. Popov, O. V. Proshina, and T. V. Rakhimova, “Study of singlet delta oxygen  $O_2(1\Delta_g)$  impact on  $H_2-O_2$  mixture ignition in flow reactor,” in *5th International Symposium on*

- Nonequilibrium Processes, Plasma, Combustion, and Atmospheric Phenomena (NEPCAP)*, 2012, pp. 39 – 48.
- [11] A. D. Kiverin, A. A. Chukalovsky, M. F. Ivanov, and M. A. Liberman, “Detonation Initiation by a Temperature Gradient for a Detailed Chemical Reaction Models,” in *23-rd International Colloquium on the Dynamics of Explosions and Reactive Systems (ICDERS)*, 2011.
- [12] M. A. Liberman, M. F. Ivanov, A. D. Kiverin, M. S. Kuznetsov, A. A. Chukalovsky, and T. V. Rakhimova, “Deflagration-to-Detonation Transition in Highly Reactive Combustible Mixtures,” in *23-rd International Colloquium on the Dynamics of Explosions and Reactive Systems (ICDERS)*, 2011.
- [13] M. A. Liberman, M. F. Ivanov, A. D. Kiverin, M. S. Kuznetsov, A. A. Chukalovsky, and T. V. Rakhimova, “Deflagration-to-Detonation Transition in Highly Reactive Combustible Mixtures,” in *28th International Symposium on Shock Waves*, 2011.
- [14] А. А. Чукаловский, К. С. Клоповский, and Т. В. Рахимова, “Численное моделирование кинетических процессов в кислород-йодном лазере с электроразрядным генератором синглетного кислорода,” in *Всероссийская конференция по физике низкотемпературной плазмы ФНТП-2007*, 2007, pp. 149 – 154.
- [15] A. A. Chukalovsky, K. S. Klopovsky, A. P. Palov, and T. V. Rakhimova, “Peculiarities of O<sub>2</sub>(a1Dg) kinetics in reactions with H atoms,” in *The proceedings of 22nd International Symposium on Plasma Chemistry (IPSC 22)*, 2015, pp. 1 – 4.
- [16] А. А. Чукаловский, “Численное моделирование кинетических процессов в кислород-йодном лазере с электроразрядным генератором синглетного кислорода,” in *XIV Международная научная конференция студентов, аспирантов и молодых ученых «Ломоносов 2007»*, 2007.
- [17] A. A. Chukalovsky, K. S. Klopovsky, T. V. Rakhimova, Y. A. Mankelevich, and O. V. Proshina, “The analysis of OIL with EDSOG on two-dimensional gas-dynamic model,” *Bull. Am. Phys. Soc. (Proceedings 63rd Gaseous Electron. Conf. )*, vol. 55, no. 7, p. 157, 2010.
- [18] А. А. Чукаловский, Т. В. Рахимова, К. С. Клоповский, Ю. А. Манкелевич, and О. В. Прошина, “Исследование дозвукового КИЛ с ЭРГСК на двумерной газодинамической модели с детальной кинетикой,” in *Сборник Трудов XIII Школы молодых ученых «Актуальные проблемы физики» и IV Всероссийской Школы-семинара «Инновационные аспекты фундаментальных исследований» (ФИАН)*, 2010, pp. 242 – 244.
- [19] A. A. Chukalovsky, K. S. Klopovsky, and T. V. Rakhimova, “Peculiarities of the Kinetics in H<sub>2</sub> -O<sub>2</sub>-O<sub>2</sub>(1aDg) Mixtures,” in *5th Central European Symposium on Plasma Chemistry*, 2013, vol. 1, no. August.
- [20] R. P. Wayne, “Singlet Molecular Oxygen,” *Adv. Photochem.*, vol. 7, pp. 311 –371, 1969.

- [21] R. M. Badger, A. C. Wright, and R. F. Whitlock, "Absolute intensities of the discrete and absorption bands of oxygen gas at 1.26 and 1.065  $\mu\text{m}$  and the radioactive lifetime of the 1Dg state of oxygen," *J. Chem. Phys.*, vol. 43, no. 12, pp. 4345 – 4350, 1965.
- [22] K. J. Ritter and T. D. Wilkerson, "High - resolution spectroscopy of the oxygen A band," *J. Mol. Spectrosc.*, vol. 121, pp. 1 – 19, 1987.
- [23] R. W. Wasserman, Harry H. Murray, *Singlet Oxygen (Organic Chemical Monograph)*. Academic Press Inc, 1979.
- [24] Н. В. Шинкаренко and В. Б. Алесковский, "Синглетный кислород, методы получения и обнаружения," *Успехи Химии*, vol. L, no. 3, pp. 406 – 428, 1981.
- [25] T. G. Slanger and R. A. Copeland, "Energetic Oxygen in the Upper Atmosphere and the Laboratory," *Chem. Rev.*, vol. 103, pp. 4731 – 4765, 2003.
- [26] R. S. Mulliken, "Interpretation of the Atmospheric Oxygen Bands; Electronic Levels of the Oxygen Molecule," *Nature*, vol. 122, no. 3075, p. 505, 1928.
- [27] C. Schweitzer and R. Schmidt, "Physical mechanisms of generation and deactivation of singlet oxygen.," *Chem. Rev.*, vol. 103, no. 5, pp. 1685–757, May 2003.
- [28] A. I. Didyukov, Y. I. Krasnoshchekov, Y. A. Kulagin, V. A. Morozov, S. A. Reshetnyak, and L. A. Shelepin, "Photolytic generator of excited oxygen O 2 ( a 1  $\Delta$  g )," *Sov. J. Quantum Electron.*, vol. 12, no. 4, pp. 451–455, Apr. 1982.
- [29] V. N. Azyazov, P. Mikheyev, D. Postell, and M. C. Heaven, "O<sub>2</sub>(a<sub>1</sub> $\Delta$ ) quenching in the O/O<sub>2</sub>/O<sub>3</sub> system," *Chem. Phys. Lett.*, vol. 482, no. 1–3, pp. 56–61, Nov. 2009.
- [30] V. N. Azyazov, P. a. Mikheyev, D. Postell, and M. C. Heaven, "O<sub>2</sub>(a<sub>1</sub> $\Delta$ ) quenching in O/O<sub>2</sub>/O<sub>3</sub>/CO<sub>2</sub>/He/Ar mixtures," in *Proc. SPIE 7581, High Energy/Average Power Lasers and Intense Beam Applications IV*, 2010, vol. 7581, pp. 758108–1 – 758108–9.
- [31] Н. Н. Юрышев, "Кислородно-йодный лазер с химической накачкой," *Квантовая электроника*, vol. 7, no. 23, pp. 583 – 600, 1996.
- [32] R. J. Richardson, "O<sub>2</sub>(1D) generation mechanisms in the chemically pumped iodine laser," *J. Appl. Phys.*, vol. 52, no. 2, p. 1066, 1981.
- [33] D. L. Carroll, "Overview of High Energy Lasers : Past , Present , and Future ?," in *42nd AIAA Plasmadynamics and Lasers Conference in conjunction with the 18th International Conference on MHD Energy Conversion (ICMHD)*, 2011, no. June, p. AIAA Paper 2011–3101.
- [34] J. Kodymova, "Overview on the chemical oxygen-iodine laser technology," *Proc. SPIE*, vol. 6346, pp. 63409–1, 2007.
- [35] A. A. Ionin, I. V Kochetov, A. P. Napartovich, and N. N. Yuryshv, "Physics and engineering of singlet delta oxygen production in low-temperature plasma," *J. Phys. D Appl. Phys.*, vol. 40, no. 2, pp. R25–R61, Jan. 2007.

- [36] S. N. Foner and R. L. Hudson, "Metastable Oxygen Molecules Produced by Electrical Discharges," *J. Chem. Phys.*, vol. 25, no. 3, p. 601, Oct. 1956.
- [37] J. F. Noxon, "Observation of the  $b1\Sigma_g - a1\Delta_g$  transition in  $O_2$ ," *Can. J. Phys.*, vol. 39, no. 8, pp. 1110–1119, Aug. 1961.
- [38] L. W. Bader and E. A. Ogryzlo, "Reactions of  $O_2(1D_g)$  and  $O_2(1S_g)$ ," *Discuss. Faraday Soc.*, vol. 37, p. 46, Jan. 1964.
- [39] V. Y. Zalesskii, "As discharge laser operating on the iodine 1315-nm transition," *J. Exp. Theor. Phys.*, vol. 40, no. 1, pp. 14 – 17, 1975.
- [40] T. V Rakhimova, A. S. Kovalev, A. T. Rakhimov, K. S. Klopovsky, D. V Lopaev, O. V Proshina, and O. V Braginsky, "Radio-frequency plasma generation of singlet oxygen in  $O_2$  and  $O_2:Ar(He)$  mixtures," in *AIAA Plasmadynamics and Lasers Conference*, 2003, no. June, p. 4306.
- [41] В. В. Иванов, К. С. Клоповский, Д. В. Лопаяев, О. В. Прошина, А. Т. Рахимов, and Т. В. Рахимова, "Самосогласованная численная модель разряда постоянного тока в кислороде," *Препринт НИИЯФ МГУ №2000-16/620*, pp. 1–29, 2000.
- [42] O. V Proshina, T. V Rakhimova, O. V Braginsky, a S. Kovalev, D. V Lopaev, Y. a Mankelevich, a T. Rakhimov, and a N. Vasilieva, "Discharge singlet oxygen generator for oxygen–iodine laser: II. Two-dimensional modelling of flow oxygen rf plasma at 13.56 and 81 MHz power frequency," *J. Phys. D. Appl. Phys.*, vol. 39, no. 24, pp. 5191–5200, Dec. 2006.
- [43] H. V. Lilenfeld, P. A. G. Carr, and F. E. Hovis, "Investigation of the temperature dependence of the excitation mechanism of the oxygen-iodine chemical laser," *Chem. Phys. Lett.*, vol. 93, no. 1, pp. 38–42, Nov. 1982.
- [44] V. T. Gylys and L. F. Rubin, "Direct Measurement of  $O_2(a1\Delta_g)$  and  $O_2(X3\Sigma)$  in Chemical Oxygen-Iodine Lasers with use of Spontaneous Raman Imaging," *Appl. Opt.*, vol. 37, no. 6, p. 1026, Feb. 1998.
- [45] V. S. Pazyuk, Y. P. Podmar'kov, N. A. Raspopov, and M. P. Frolov, "Direct detection of singlet oxygen  $O_2(a1\Delta_g)$  by absorption at the  $a1\Delta_g \rightarrow b1\Sigma_g$  transition using intracavity laser spectroscopy," *Quantum Electron.*, vol. 31, no. 4, pp. 363–366, Apr. 2001.
- [46] T. Földes, P. Čermák, M. Macko, P. Veis, and P. Macko, "Cavity ring-down spectroscopy of singlet oxygen generated in microwave plasma," *Chem. Phys. Lett.*, vol. 467, no. 4–6, pp. 233–236, Jan. 2009.
- [47] J. S. Arnold, R. J. Browne, and E. A. Ogryzlo, "The red emission bands of molecular oxygen," *Photochem. Photobiol.*, vol. 4, no. 6, pp. 963–969, Dec. 1965.
- [48] T. V Rakhimova, A. S. Kovalev, D. V Lopaev, O. V Proshina, Y. A. Mankelevich, and Y. V Kolobyanin, "Singlet oxygen generator operating at high oxygen pressure .," in *37th AIAA Plasmadynamics and Lasers Conference*, 2006, vol. 2, no. June, p. AIAA 2006–3762.

- [49] G. Gousset, P. Panafieu, M. Touzeau, and M. Vialle, “Experimental study of a DC oxygen glow discharge by VUV absorption spectroscopy,” *Plasma Chem. Plasma Process.*, vol. 7, no. 4, pp. 409–427, Dec. 1987.
- [50] W. E. McDermott, N. R. Pchelkin, D. J. Benard, and R. R. Bousek, “An electronic transition chemical laser,” *Appl. Phys. Lett.*, vol. 32, no. 8, p. 469, Aug. 1978.
- [51] D. Carroll, G. Benevides, J. Zimmerman, B. Woodard, A. Palla, J. Joe Verdeyen, and W. Solomon, “Systematic Technology Development of the Electric Oxygen-Iodine Laser (ElectricOIL),” in *Proc. SPIE 7131, XVII International Symposium on Gas Flow, Chemical Lasers, and High-Power Lasers*, 2009, p. 71310B.
- [52] H. Fujii and T. Atsuta, “Current status of industrial COIL development,” in *Proc. of SPIE 1980, Iodine Lasers and Applications*, 1993, p. 148.
- [53] M. Endo, D. Sugimoto, H. Okamoto, S. Takeda, and T. Fujioka, “Performance characteristics of the microwave-assisted chemical oxygen-iodine laser,” in *Proc. SPIE 3889, Advanced High-Power Lasers and Applications*, 2000, pp. 494–502.
- [54] M. Endo, D. Sugimoto, H. Okamoto, S. Takeda, and T. Fujioka, “Industrial chemical oxygen-iodine laser at Tokai University,” in *Proc. SPIE 3889, Advanced High-Power Lasers and Applications*, 2000, pp. 438–446.
- [55] M. C. Heaven, “Recent advances in the development of discharge-pumped oxygen-iodine lasers,” *Laser Photon. Rev.*, vol. 4, no. 5, pp. 671–683, Sep. 2010.
- [56] А. Н. Васильева, К. С. Гуляев, А. С. Ковалев, and Д. В. Лопаев, “Эффективность образования синглетного кислорода в несамостоятельном разряде в смесях O<sub>2</sub> с благородными газами,” *Теплофизика Высоких Температур*, vol. 29, pp. 54 – 56, 1991.
- [57] A. A. Ionin, Y. M. Klimachev, A. A. Kotkov, I. V Kochetov, A. P. Napartovich, L. V Seleznev, D. V Sinitsyn, and G. D. Hager, “Non-self-sustained electric discharge in oxygen gas mixtures: singlet delta oxygen production,” *J. Phys. D. Appl. Phys.*, vol. 36, no. 8, pp. 982–989, Apr. 2003.
- [58] Н. П. Вагин, А. А. Ионин, Ю. М. Климачев, А. А. Котков, И. В. Кочетов, А. П. Напартович, Ю. П. Подмарьков, Д. В. С. Л. В. Селезнев, М. П. Фролов, Г. Д. Хагер, and Н. Н. Юрышев, “Импульсный электроионизационный разряд в кислородсодержащих газовых смесях:,” *Квантовая электроника*, vol. 34, no. 9, p. 865 –, 2004.
- [59] N. P. Vagin, A. A. Ionin, Y. M. Klimachev, A. A. Kotkov, I. V. Kochetov, A. P. Napartovich, Y. P. Podmar'kov, O. A. Rulev, L. V. Seleznev, D. V. Sinitsyn, M. P. Frolov, and N. N. Yuryshev, “Singlet oxygen in the low-temperature plasma of an electron-beam-sustained discharge,” *Plasma Phys. Reports*, vol. 32, no. 5, pp. 429–439, May 2006.
- [60] A. A. Ionin, Y. M. Klimachev, A. Y. Kozlov, A. A. Kotkov, I. V Kochetov, a P. Napartovich, O. A. Rulev, L. V Seleznev, D. V Sinitsyn, N. P. Vagin, and N. N. Yuryshev, “Influence of nitrogen oxides NO and NO<sub>2</sub> on singlet delta oxygen production in pulsed discharge,” *J. Phys. D. Appl. Phys.*, vol. 42, no. 1, p. 015201, Jan. 2009.

- [61] A. Н. Васильева, К. С. Клоповский, А. С. Ковалев, Д. В. Лопаев, Ю. А. Манкелевич, Н. А. Попов, А. Т. Рахимов, and Т. В. Рахимова, “Генерация синглетного кислорода в несамостоятельном разряде,” *Физика Плазмы*, vol. 31, no. 4, pp. 361 – 375, 2005.
- [62] A. E. Hill, “Current advances toward the development of an electric-controlled avalanche O<sub>2</sub>I<sub>2</sub> generator-based oxygen-iodine laser,” in *Proc. SPIE 5448, High-Power Laser Ablation 2004*, 2004, pp. 269–281.
- [63] A. E. Hill, “Latest developments toward the demonstration of a KW-class EOIL laser,” in *Proc. SPIE 7005, High-Power Laser Ablation 2008*, 2008, p. 70051I–70051I–15.
- [64] A. Hicks, S. Norberg, P. Shawcross, W. R. Lempert, J. W. Rich, and I. V Adamovich, “Singlet oxygen generation in a high pressure non-self-sustained electric discharge,” *J. Phys. D. Appl. Phys.*, vol. 38, no. 20, pp. 3812–3824, Oct. 2005.
- [65] a Hicks, S. Tirupathi, N. Jiang, Y. Utkin, W. R. Lempert, J. W. Rich, and I. V Adamovich, “Design and operation of a supersonic flow cavity for a non-self-sustained electric discharge pumped oxygen–iodine laser,” *J. Phys. D. Appl. Phys.*, vol. 40, no. 5, pp. 1408–1415, Mar. 2007.
- [66] J. R. Bruzzese, A. Hicks, A. Erofeev, A. C. Cole, M. Nishihara, and I. V Adamovich, “Gain and output power measurements in an electrically excited oxygen–iodine laser with a scaled discharge,” *J. Phys. D. Appl. Phys.*, vol. 43, no. 1, p. 015201, Jan. 2010.
- [67] A. N. Vasiljeva, K. S. Klopovskiy, A. S. Kovalev, D. V. Lopaev, Y. A. Mankelevich, N. A. Popov, A. T. Rakhimov, and T. . V. Rakhimova, “On the possibility of O<sub>2</sub>(a<sup>1</sup>D<sub>g</sub>) production by a non-self-sustained discharge for oxygen–iodine laser pumping,” *J. Phys. D. Appl. Phys.*, vol. 37, no. 17, pp. 2455–2468, Sep. 2004.
- [68] G. Gousset, M. Touzeau, M. Vialle, and C. M. Ferreira, “Kinetic model of a DC oxygen glow discharge,” *Plasma Chem. Plasma Process.*, vol. 9, no. 2, pp. 189–206, Jun. 1989.
- [69] G. Gousset, C. M. Ferreira, M. Pinheiro, P. A. Sa, M. Touzeau, M. Vialle, and J. Loureiro, “Electron and heavy-particle kinetics in the low pressure oxygen positive column,” *J. Phys. D. Appl. Phys.*, vol. 24, no. 3, pp. 290–300, Mar. 1991.
- [70] А. Н. Васильева, И. А. Гришина, К. С. Клоповский, А. С. Ковалев, А. П. Осипов, А. Т. Рахимов, and Т. В. Рахимова, “Кинетика образования синглетного кислорода в низкотемпературной плазме,” *Физика Плазмы*, vol. 11, no. 2, pp. 221 – 226, 1985.
- [71] А. Н. Васильева, И. А. Гришина, К. С. Клоповский, А. С. Ковалев, А. П. Осипов, А. М. Попов, О. Б. Поповичева, А. Т. Рахимов, and Т. В. Рахимова, “Возбуждение метастабильных состояний в кислород-азотной плазме,” *Физика Плазмы*, vol. 15, no. 2, pp. 190 – 195, 1989.
- [72] S. G. Belostotsky, D. J. Economou, D. V Lopaev, and T. V Rakhimova, “Negative ion destruction by O( <sup>3</sup> P ) atoms and O<sub>2</sub> ( a<sup>1</sup> Δ g ) molecules in an oxygen plasma,” *Plasma Sources Sci. Technol.*, vol. 14, no. 3, pp. 532–542, Aug. 2005.

- [73] A. P. Napartovich, A. A. Deryugin, and I. V. Kochetov, “Discharge production of the singlet delta oxygen for an iodine laser,” *J. Phys. D. Appl. Phys.*, vol. 34, pp. 1827 – 1833, 2001.
- [74] Н. П. Вагин, А. А. Ионин, Ю. М. Климачев, И. В. Кочетов, А. П. Напартович, Д. В. Сеницын, and Н. Н. Юрышев, “Тлеющий разряд в синглетном кислороде,” *Физика Плазмы*, vol. 27, p. 211, 2003.
- [75] S. Itami, Y. Nakamura, A. Nakamura, K. Shinagawa, Y. Kihara, M. Okamura, E. Yoshitani, and H. Fujii, “Development of hybrid oxygen-iodine laser,” in *Proc. SPIE 3889, Advanced High-Power Lasers and Applications*, 2000, pp. 503–510.
- [76] Y. V. Savin, L. V. Goryachev, A. A. Adamenkov, Y. A. Adamenkov, V. V. Bakshin, V. V. Buzoverya, B. A. Vyskubenko, V. V. Yegorov, S. P. Ilyin, Y. V. Kolobyanin, and E. A. Kudryashov, “Luminescence of oxygen-nitrogen mix microwave discharge products in visible and near-IR spectral ranges: the moving microwave discharge as the singlet ( $a1\Delta g$ ) oxygen source,” in *XIV International Symposium on Gas Flow, Chemical Lasers, and High-Power Lasers*, 2003, pp. 433–436.
- [77] Y. V. Savin, L. V. Goryachev, Y. A. Adamenkov, T. V. Rakhimova, Y. A. Mankelevich, N. A. Popov, A. A. Adamenkov, V. V. Yegorov, S. P. Ilyin, Y. V. Kolobyanin, E. A. Kudryashov, G. S. Rogozhnikov, and B. A. Vyskubenko, “Singlet oxygen production and quenching mechanisms in travelling microwave discharges,” *J. Phys. D. Appl. Phys.*, vol. 37, no. 22, pp. 3121–3128, Nov. 2004.
- [78] W. T. Rawlins, Seonkyung Lee, William J. Kessler, D. B. Oakes, L. G. Piper, and S. J. Davis, “Spectroscopic studies of a prototype electrically pumped COIL system,” in *Proc. of SPIE 5334*, 2004, pp. 1– 12.
- [79] W. T. Rawlins, S. Lee, W. J. Kessler, L. G. Piper, and S. J. Davis, “Advanced Diagnostics and Kinetics of Oxygen-Iodine Laser Systems,” in *36th AIAA Plasmadynamics and Lasers Conference*, 2005, p. AIAA 2005–5299.
- [80] W. T. Rawlins, S. Lee, W. J. Kessler, D. B. Oakes, L. G. Piper, and S. J. Davis, “The electric oxygen-iodine laser: chemical kinetics of  $O_2(a1\Delta)$  production and  $I(2P_{1/2})$  excitation in microwave discharge systems,” in *Proc. of SPIE 6101*, 2006, pp. 1 – 14.
- [81] W. T. Rawlins, S. Lee, W. J. Kessler, and S. J. Davis, “Observations of gain on the  $I(2P_{1/2}) \rightarrow I(2P_{3/2})$  transition by energy transfer from  $O_2(a1\Delta g)$  generated by a microwave discharge in a subsonic-flow reactor,” *Appl. Phys. Lett.*, vol. 86, no. 5, p. 051105, Jan. 2005.
- [82] Y. Kolobyanin, A. Adamenkov, Y. Adamenkov, and V. Bakshin, “Gain Coefficient in Iodine-Oxygen Laser Cavity Activated by Traveling Microwave Discharge,” in *36th AIAA Plasmadynamics and Lasers Conference*, 2005, p. AIAA 2005–4920.
- [83] W. T. Rawlins, S. Lee, and S. J. Davis, “Production of metastable singlet oxygen in the reaction of nitric oxide with active oxygen,” in *SPIE Photonics West*, 2008, p. 68740B–68740B–11.

- [84] W. T. Rawlins, S. Lee, A. J. Hicks, I. M. Konen, D. B. Oakes, E. P. Plumb, and S. J. Davis, "New concepts of the chemistry of electric-discharge oxygen-iodine lasers," in *SPIE LASE*, 2011, pp. 791503–791503–9.
- [85] J. Schmiedberger and H. Fujii, "Radio frequency (rf) hollow electrode discharge generator of singlet delta oxygen," in *Proc. of SPIE 2502, Gas Flow and Chemical Lasers: Tenth International Symposium*, 1995, pp. 338–343.
- [86] J. Schmiedberger and H. Fujii, "Radio-frequency plasma jet generator of singlet delta oxygen with high yield," *Appl. Phys. Lett.*, vol. 78, no. 18, p. 2649, Apr. 2001.
- [87] J. Schmiedberger and H. Fujii, "RF plasma jet generator of singlet delta oxygen and RF discharge pre-dissociation of iodine for oxygen-iodine laser at lowered temperature," in *Proc. SPIE 5777, XV International Symposium on Gas Flow, Chemical Lasers, and High-Power Lasers*, 2005, pp. 211–214.
- [88] H. Fujii, Y. Kihara, J. Schmidberger, E. Yoshitani, and O. Minoru, "Experimental Study of Oscillation Threshold Conditions on a Discharge Oxygen-Iodine Laser," in *34th AIAA Plasmadynamics and Lasers Conference*, 2003, pp. 2003–4028.
- [89] J. Schmiedberger, V. Jirásek, J. Kodymová, and K. Rohlena, "Novel concept of electric discharge oxygen-iodine laser," *Eur. Phys. J. D*, vol. 54, no. 2, pp. 239–248, May 2009.
- [90] К. С. Клоповский, А. М. Попов, А. Т. Рахимов, Т. В. Рахимова, and В. А. Феоктистов, "Самосогласованная модель ВЧ разряда низкого давления в кислородной плазме," *Физика Плазмы*, vol. 19, no. 7, pp. 910 – 918, 1993.
- [91] К. С. Клоповский, А. С. Ковалев, Д. В. Лопаев, Н. А. Попов, А. Т. Рахимов, and Т. В. Рахимова, "Новый механизм образования синглетного кислорода в процессах с участием электронно- и колебательно-возбуждённых молекул озона," *Журнал экспериментальной и теоретической физики*, vol. 107, no. 4, pp. 1080 – 1099, 1995.
- [92] T. V. Rakhimova, Y. A. Mankelevich, A. S. Kovalev, K. S. Klopovsky, D. V. Lopaev, A. T. Rakhimov, O. V Braginsky, A. N. Vasilieva, and N. A. Popov, "Singlet oxygen generation in CW and pulsed RF discharges at 13.56 and 80 MHz," in *35th AIAA Plasmadynamics and Lasers Conference*, 2004, vol. 2, pp. AIAA–2004–2445.
- [93] a S. Kovalev, D. V Lopaev, Y. a Mankelevich, N. a Popov, T. V Rakhimova, a Y. Poroykov, and D. L. Carroll, "Kinetics of in oxygen RF discharges," *J. Phys. D. Appl. Phys.*, vol. 38, no. 14, pp. 2360–2370, Jul. 2005.
- [94] O. V Braginskiy, a N. Vasilieva, K. S. Klopovskiy, a S. Kovalev, D. V Lopaev, O. V Proshina, T. V Rakhimova, and a T. Rakhimov, "Singlet oxygen generation in O 2 flow excited by RF discharge: I. Homogeneous discharge mode:  $\alpha$ -mode," *J. Phys. D. Appl. Phys.*, vol. 38, no. 19, pp. 3609–3625, Oct. 2005.
- [95] O. V Braginskiy, a N. Vasilieva, a S. Kovalev, D. V Lopaev, Y. a Mankelevich, T. V Rakhimova, and a T. Rakhimov, "Singlet oxygen generation in O 2 flow excited by RF discharge: II. Inhomogeneous discharge mode: plasma jet," *J. Phys. D. Appl. Phys.*, vol. 38, no. 19, pp. 3626–3634, Oct. 2005.

- [96] T. V. Rakhimova, a. P. Palov, Y. a. Mankelevich, N. a. Popov, and D. L. Carroll, "Mixing of post-discharge O<sub>2</sub>/He flow with NO<sub>2</sub>/He flow: 3D modeling of experimental data," *Proc. SPIE*, vol. 6346, no. 2, pp. 634622–634622–7, Sep. 2006.
- [97] O. V Braginsky, a S. Kovalev, D. V Lopaev, Y. a Mankelevich, O. V Proshina, T. V Rakhimova, a T. Rakhimov, and a N. Vasilieva, "Discharge singlet oxygen generator for oxygen–iodine laser: I. Experiments with rf discharges at 13.56 and 81 MHz," *J. Phys. D. Appl. Phys.*, vol. 39, no. 24, pp. 5183–5190, Dec. 2006.
- [98] O. V Braginsky, a S. Kovalev, D. V Lopaev, O. V Proshina, T. V Rakhimova, a T. Rakhimov, and a N. Vasilieva, "Pressure scaling of an electro-discharge singlet oxygen generator (ED SOG)," *J. Phys. D. Appl. Phys.*, vol. 40, no. 21, pp. 6571–6582, Nov. 2007.
- [99] O. V Braginsky, A. S. Kovalev, D. V Lopaev, O. V Proshina, T. V Rakhimova, A. T. Rakhimov, and A. N. Vasilieva, "High pressure electro-discharge singlet oxygen generator (ED SOG) with high efficiency and yield," *J. Phys. D. Appl. Phys.*, vol. 41, no. 17, p. 172008, Sep. 2008.
- [100] B. S. Woodard, M. T. Day, J. W. Zimmerman, G. F. Benavides, a D. Palla, D. L. Carroll, J. T. Verdeyen, and W. C. Solomon, "The influence of radio-frequency discharge geometry on O<sub>2</sub> (a 1 Δ) production," *J. Phys. D. Appl. Phys.*, vol. 44, no. 11, p. 115102, Mar. 2011.
- [101] B. S. Woodard, J. W. Zimmerman, J. T. Verdeyen, D. L. Carroll, T. H. Field, G. F. Benavides, a D. Palla, and W. C. Solomon, "Improved production of O<sub>2</sub>(a1Δ) in transverse radio-frequency discharges," in *Proc. SPIE 7005, High-Power Laser Ablation VII*, 2008, vol. 7005, p. 70051L–70051L–9.
- [102] D. L. Carroll, G. F. Benavides, J. W. Zimmerman, B. S. Woodard, A. D. Palla, M. T. Day, J. T. Verdeyen, and W. C. Solomon, "Recent Electric Oxygen-Iodine Laser Experiments and Modeling," in *Proc. SPIE 7915, High Energy/Average Power Lasers and Intense Beam Applications V*, 2011, vol. 7915, pp. 791502–791502–9.
- [103] G. F. Benavides, B. S. Woodard, J. W. Zimmerman, A. D. Palla, M. T. Day, D. M. King, D. L. Carroll, S. Member, J. T. Verdeyen, and W. C. Solomon, "Superlinear Enhancement of Discharge Driven Electric Oxygen-Iodine Laser by Increasing g 0 L," *IEEE J. Quantum Electron.*, vol. 48, no. 6, pp. 741–753, 2012.
- [104] J. W. Zimmerman, B. S. Woodard, J. T. Verdeyen, D. L. Carroll, T. H. Field, G. F. Benavides, and W. C. Solomon, "Influence of frequency on O<sub>2</sub> ( a 1 Δ) and oxygen atom production in transverse radio-frequency discharges," *J. Phys. D. Appl. Phys.*, vol. 41, no. 19, p. 195209, Oct. 2008.
- [105] D. L. Carroll, G. F. Benavides, J. W. Zimmerman, B. S. Woodard, A. D. Palla, M. T. Day, J. T. Verdeyen, and W. C. Solomon, "Evolution of the electric discharge oxygen-iodine laser," in *Proc. SPIE 7751, XVIII International Symposium on Gas Flow, Chemical Lasers, and High-Power Lasers*, 2010, vol. 7751, no. iii, pp. 775108–775108–10.
- [106] A. Ionin, Y. Klimachev, O. Rulev, L. Seleznev, and D. Sinitsyn, "Transverce gas flow RF discharge generator of singlet delta oxigen for oxigen-iodine laser," *Bull. Am. Phys. Soc. (2-th Annu. Gaseous Electron. Conf.)*, vol. 54, no. 12, p. 28, 2009.

- [107] D. S. Stafford and M. J. Kushner, "O<sub>2</sub>(1Δ<sub>g</sub>) production in flowing He/O<sub>2</sub> plasmas. I. Axial transport and pulsed power formats," *J. Appl. Phys.*, vol. 98, no. 7, p. 073303, Oct. 2005.
- [108] R. Arakoni, D. S. Stafford, N. Y. Babaeva, and M. J. Kushner, "O<sub>2</sub>(1Δ) production in flowing He/O<sub>2</sub> plasmas. II. Two-dimensional modeling," *J. Appl. Phys.*, vol. 98, no. 7, p. 073304, 2005.
- [109] А. А. Ионин, Ю. М. Климачев, И. В. Кочетов, А. П. Напартович, О. А. Рулев, Л. В. Селезнев, and Д. В. Сеницын, "Генератор синглетного кислорода на основе щелевого высокочастотного разряда с поперечным потоком газа для электроразрядного кислород-йодного лазера (препринт ФИАН)," Москва, Россия, 2009.
- [110] M. Vialle, M. Touzeau, and G. Gousset, "Kinetics of O( 1 S) and O( 1 D) metastable atoms in a DC oxygen glow discharge," *J. Phys. D. Appl. Phys.*, vol. 24, no. 3, pp. 301–308, Mar. 1991.
- [111] К. С. Клоповский, А. С. Ковалев, Д. В. Лопаев, А. Т. Рахимов, and Т. В. Рахимова, "О роли колебательно-возбуждённого озона в образовании синглетного кислорода в кислород-азотной плазме," *Физика Плазмы*, vol. 18, no. 12, pp. 1606 – 1616, 1992.
- [112] K. S. Klopovskii, A. S. Kovalev, D. V Lopaev, N. A. Popov, and A. T. Rakhimov, "New mechanism of singlet-oxygen production in processes with participation of electronically and vibrationally excited ozone molecules," *J. Exp. Theor. Phys.*, vol. 80, no. April, pp. 603–613, 1995.
- [113] В. Н. Азязов, П. А. Михеев, А. А. Першин, А. П. Торбин, and М. С. Хэвен, "Механизм деактивации синглетного кислорода в электроразрядном кислородно-йодном лазере," *Квантовая электроника*, vol. 44, no. 12, pp. 1083 – 1084, 2014.
- [114] V. N. Azyazov, P. a. Mikheyev, D. Postell, M. C. Heaven, and C. Phipps, "O<sub>2</sub>(a<sub>1</sub>Δ) Quenching In The O/O<sub>2</sub>/O<sub>3</sub> System," in *AIP Conf. Proc.*, 2010, vol. 2, no. 1, pp. 175–183.
- [115] A. P. Torbin, P. A. Mikheyev, A. A. Pershin, A. V. Mezhenin, V. N. Azyazov, and M. C. Heaven, "Molecular singlet delta oxygen quenching kinetics in the EOIL system," in *XX International Symposium on High Power Laser Systems and Applications*, 2015, p. 92551T.
- [116] D. L. Carroll, J. T. Verdeyen, D. M. King, J. W. Zimmerman, J. K. Laystrom, B. S. Woodard, G. F. Benavides, K. W. Kittell, and W. C. Solomon, "Path to the Measurement of Positive Gain on the 1315-nm Transition of Atomic Iodine Pumped by," *IEEE J. Quantum Electron.*, vol. 41, no. 2, pp. 213–223, 2005.
- [117] F. Kaufman, "The Air Afterglow and Its Use in the Study of Some Reactions of Atomic Oxygen," *Proc. R. Soc. A Math. Phys. Eng. Sci.*, vol. 247, no. 1248, pp. 123–139, Sep. 1958.
- [118] G. F. Benavides, a. D. Palla, J. W. Zimmerman, B. S. Woodard, D. L. Carroll, and W. C. Solomon, "Oxygen atom density and thermal energy control in an electric-oxygen iodine laser," *Proc. SPIE*, vol. 8962, no. X, p. 89620G, Feb. 2014.

- [119] D. L. Carroll, J. T. Verdeyen, D. M. King, J. W. Zimmerman, J. K. Laystrom, B. S. Woodard, G. F. Benavides, K. Kittell, D. S. Stafford, M. J. Kushner, and W. C. Solomon, "Continuous-wave laser oscillation on the 1315 nm transition of atomic iodine pumped by O<sub>2</sub>(a<sup>1</sup>Δ) produced in an electric discharge," *Appl. Phys. Lett.*, vol. 86, no. 11, p. 111104, 2005.
- [120] J. T. Verdeyen, D. L. Carroll, D. M. King, J. K. Laystrom, G. F. Benavides, J. W. Zimmerman, B. S. Woodard, and W. C. Solomon, "Continuous-wave laser oscillation in subsonic flow on the 1315 nm atomic iodine transition pumped by electric discharge produced O<sub>2</sub>(a<sup>1</sup>Δ)," *Appl. Phys. Lett.*, vol. 89, no. 10, p. 101115, 2006.
- [121] J. W. Zimmerman, B. S. Woodard, G. F. Benavides, D. L. Carroll, J. T. Verdeyen, a. D. Palla, and W. C. Solomon, "Gain and continuous-wave laser power enhancement with a multiple discharge electric oxygen-iodine laser," *Appl. Phys. Lett.*, vol. 92, no. 24, p. 241115, 2008.
- [122] J. W. Zimmerman, G. F. Benavides, B. S. Woodard, M. T. Day, D. L. Carroll, A. D. Palla, J. T. Verdeyen, and W. C. Solomon, "Electric Oxygen-Iodine Laser Performance Enhancement using Larger Discharge and Resonator Mode Volumes," *AIAA 2010*, no. July, pp. 1–16, 2010.
- [123] J. W. Zimmerman, G. F. Benavides, a. D. Palla, B. S. Woodard, D. L. Carroll, J. T. Verdeyen, and W. C. Solomon, "Gain recovery in an electric oxygen-iodine laser," *Appl. Phys. Lett.*, vol. 94, no. 2, p. 021109, 2009.
- [124] G. F. Benavides, J. W. Zimmerman, B. S. Woodard, A. D. Palla, and D. L. Carroll, "Spatial and recovery measurements of gain in an electric oxygen- iodine laser," in *Proc. SPIE 7196, High Energy/Average Power Lasers and Intense Beam Applications III*, 2009, no. ii, p. 719603.
- [125] B. S. Woodard, J. W. Zimmerman, G. F. Benavides, D. L. Carroll, J. T. Verdeyen, a D. Palla, T. H. Field, W. C. Solomon, S. Lee, W. T. Rawlins, and S. J. Davis, "Demonstration of an iodine laser pumped by an air–helium electric discharge," *J. Phys. D. Appl. Phys.*, vol. 43, no. 2, p. 025208, Jan. 2010.
- [126] B. S. Woodard, G. F. Benavides, J. W. Zimmerman, D. L. Carroll, A. D. Palla, M. T. Day, J. T. Verdeyen, and W. C. Solomon, "Enhancement of electric oxygen-iodine laser performance using larger mode volume resonators.," *Opt. Lett.*, vol. 35, no. 10, pp. 1611–3, May 2010.
- [127] J. R. Bruzzese, R. Richards, and I. V Adamovich, "The effect of flow cooling on gain and output power of an electrically excited oxygen – iodine laser," *J. Phys. D. Appl. Phys.*, vol. 43, p. 425206, 2010.
- [128] A. Hicks, J. R. Bruzzese, and I. V Adamovich, "Effect of iodine dissociation in an auxiliary discharge on gain in a pulser-sustainer discharge excited oxygen–iodine laser," *J. Phys. D. Appl. Phys.*, vol. 43, no. 2, p. 025206, Jan. 2010.
- [129] A. V Demyanov, I. V Kochetov, A. P. Napartovich, V. N. Azyazov, and P. A. Mikheyev, "Study of iodine atom production in Ar/CH<sub>3</sub> I dc glow discharges," *Plasma Sources Sci. Technol.*, vol. 19, no. 2, p. 025017, Apr. 2010.

- [130] V. Jirásek, J. Schmiedberger, M. Čenský, and J. Kodymová, “Dissociation of molecular iodine in RF discharge for oxygen-iodine lasers,” *Eur. Phys. J. D*, vol. 66, no. 4, p. 89, Apr. 2012.
- [131] J. Han, A. V Komissarov, S. P. Tinney, and M. C. Heaven, “Kinetic studies for advanced iodine laser concepts,” in *Proceedings of SPIE - 4971, High-Power Lasers and Applications*, 2003, vol. 4971, no. X, pp. 45–56.
- [132] А. И. Захаров, К. С. Клоповский, Т. В. Рахимова, and В. А. Самородов, “Кинетика диссоциации иода в кислородосодержащей электроразрядной плазме,” *Химия высоких энергий*, vol. 26, no. 6, pp. 540 – 545, 1992.
- [133] V. N. Azyazov, S. Y. Pichugin, and M. C. Heaven, “On the dissociation of I<sub>2</sub> by O<sub>2</sub>(a<sup>1</sup>Δ): Pathways involving the excited species I<sub>2</sub>(A<sup>3</sup>Π<sub>2u</sub>, A<sup>3</sup>Π<sub>1u</sub>), I<sub>2</sub>(X<sup>1</sup>Σ<sub>g</sub><sup>+</sup>, u), and O<sub>2</sub>(a<sup>1</sup>Δ, u).,” *J. Chem. Phys.*, vol. 130, no. 10, p. 104306, Mar. 2009.
- [134] S. Y. Pichugin, “Three-block model of the kinetics of vibrationally excited I<sub>2</sub> (X) molecules in the active media of oxygen — iodine lasers,” *Quantum Electron.*, vol. 42, no. 9, pp. 858–862, Sep. 2012.
- [135] V. N. Azyazov, I. O. Antonov, and M. C. Heaven, “Quenching of I(2P<sub>1/2</sub>) by O<sub>3</sub> and O(3P).,” *J. Phys. Chem. A*, vol. 111, no. 16, pp. 3010–5, May 2007.
- [136] P. A. Mikheyev, D. J. Postell, and M. C. Heaven, “Temperature dependence of the O+I\*(2P<sub>1/2</sub>)→O+I(2P<sub>3/2</sub>) quenching rate constant,” *J. Appl. Phys.*, vol. 105, no. 9, p. 094911, May 2009.
- [137] V. N. Azyazov, P. A. Mikheyev, D. Postell, and M. C. Heaven, “O<sub>2</sub>(a<sup>1</sup>Δ) quenching in O/O<sub>2</sub>/O<sub>3</sub>/CO<sub>2</sub>/He/Ar mixtures,” in *Proc. SPIE 7581, High Energy/Average Power Lasers and Intense Beam Applications IV*, 2010, vol. 7581, pp. 1–9.
- [138] A. D. Palla, D. L. Carroll, J. T. Verdeyen, and W. C. Solomon, “Mixing effects in postdischarge modeling of electric discharge oxygen-iodine laser experiments,” *J. Appl. Phys.*, vol. 100, no. 2, p. 023117, Jul. 2006.
- [139] A. D. Palla, D. L. Carroll, and J. T. Verdeyen, “Modeling of Recent ElectricOIL Gain Recovery Data,” *AIAA Pap. 2010-5041*, no. July, pp. 1–24, 2010.
- [140] D. L. Carroll, B. S. Woodard, G. F. Benavides, J. W. Zimmerman, A. D. Palla, J. T. Verdeyen, and W. C. Solomon, “Super-linear enhancement of the electric oxygen-iodine laser,” *Proc. SPIE*, vol. 8677, p. 867702, Jan. 2013.
- [141] A. M. Starik, L. V Bezgin, V. I. Kopchenov, B. I. Loukhovitski, A. S. Sharipov, and N. S. Titova, “Numerical study of the enhancement of combustion performance in a scramjet combustor due to injection of electric-discharge-activated oxygen molecules,” *Plasma Sources Sci. Technol.*, vol. 22, no. 6, p. 065007, Dec. 2013.
- [142] A. M. Starik, P. S. Kuleshov, A. S. Sharipov, V. A. Strelnikova, and N. S. Titova, “On the influence of singlet oxygen molecules on the NO<sub>x</sub> formation in methane-air laminar flame,” *Proc. Combust. Inst.*, vol. 34, no. 2, pp. 3277–3285, Jan. 2013.

- [143] N. A. Popov, “Effect of Nonequilibrium Excitation on the Ignition of Combustible Mixtures,” in *43rd AIAA Plasmadynamics and Lasers Conference*, 2012, no. June, pp. AIAA-2012-2989.
- [144] S. M. Starikovskaia, “Plasma-assisted ignition and combustion: nanosecond discharges and development of kinetic mechanisms,” *J. Phys. D. Appl. Phys.*, vol. 47, no. 35, p. 353001, Sep. 2014.
- [145] J. Warnatz, U. Maas, and R. Dibble, *Combustion. Physical and Chemical Fundamentals, Modeling and Simulation, Experiments, Pollutant Formation*, 4th edn, S. Berlin, 2006.
- [146] M. A. Liberman, *Introduction to Physics and Chemistry of Combustion*. Berlin, Heidelberg: Springer Berlin Heidelberg, 2008.
- [147] S. M. Starikovskaia, “Plasma assisted ignition and combustion,” *J. Phys. D. Appl. Phys.*, vol. 39, no. 16, pp. R265–R299, Aug. 2006.
- [148] A. Starikovskiy, N. Aleksandrov, and A. Rakitin, “Plasma-assisted ignition and deflagration-to-detonation transition,” *Philos. Trans. A. Math. Phys. Eng. Sci.*, vol. 370, no. 1960, pp. 740–73, Feb. 2012.
- [149] A. Starikovskiy and N. Aleksandrov, “Plasma-assisted ignition and combustion,” *Prog. Energy Combust. Sci.*, vol. 39, no. 1, pp. 61–110, Feb. 2013.
- [150] W. Sun and Y. Ju, “Nonequilibrium Plasma-Assisted Combustion: A Review of Recent Progress,” *J. Plasma Fusion Res.*, vol. 89, no. 4, pp. 208–219, 2013.
- [151] Y. Ju and W. Sun, “Plasma assisted combustion: Dynamics and chemistry,” *Prog. Energy Combust. Sci.*, vol. 48, pp. 21–83, Jun. 2015.
- [152] I. V Adamovich, I. Choi, N. Jiang, J.-H. Kim, S. Keshav, W. R. Lempert, E. Mintusov, M. Nishihara, M. Samimy, and M. Uddi, “Plasma assisted ignition and high-speed flow control: non-thermal and thermal effects - Abstract - Plasma Sources Science and Technology - IOPscience.” IOP Publishing, 01-Aug-2009.
- [153] Н. Н. Семёнов, *Ценные реакции*, Москва: Наука. 1986.
- [154] A. Y. Starikovskii, “Plasma supported combustion,” *Proc. Combust. Inst.*, vol. 30 II, no. 2, pp. 2405–2417, Jan. 2005.
- [155] I. V Adamovich and W. R. Lempert, “Challenges in understanding and predictive model development of plasma-assisted combustion,” *Plasma Phys. Control. Fusion*, vol. 57, no. 1, p. 014001, Jan. 2015.
- [156] K. Takita, “Ignition and flame-holding of H<sub>2</sub> and CH<sub>4</sub> in high temperature airflow by a plasma torch,” *Combust. Flame*, vol. 132, no. 4, pp. 679–689, Mar. 2003.
- [157] K. Takita, “Ignition by Plasma Jet in Supersonic Flow,” in *23rd ICDERS Meeting*, 2011, pp. 1–4.

- [158] E. Barbi, J. R. Mahan, W. F. O' Brien, and T. C. Wagner, "Operating characteristics of a hydrogen-argon plasma torch for supersonic combustion applications," *J. Propuls. Power*, vol. 5, no. 2, pp. 129–133, Mar. 1989.
- [159] T. Ombrello, X. Qin, Y. Ju, A. Gutsol, A. Fridman, and C. Carter, "Combustion Enhancement via Stabilized Piecewise Nonequilibrium Gliding Arc Plasma Discharge," *AIAA J.*, vol. 44, no. 1, pp. 142 – 150, May 2006.
- [160] T. Ombrello, Y. Ju, and A. Fridman, "Kinetic Ignition Enhancement of Diffusion Flames by Nonequilibrium Magnetic Gliding Arc Plasma," *AIAA J.*, vol. 46, no. 10, pp. 2424 – 2433, May 2008.
- [161] S. V. Pancheshnyi, D. A. Lacoste, A. Bourdon, and C. O. Laux, "Ignition of Propane–Air Mixtures by a Repetitively Pulsed Nanosecond Discharge," *IEEE Trans. Plasma Sci.*, vol. 34, no. 6, pp. 2478–2487, Dec. 2006.
- [162] D. A. Lacoste, D. A. Xu, J. P. Moeck, and C. O. Laux, "Dynamic response of a weakly turbulent lean-premixed flame to nanosecond repetitively pulsed discharges," *Proc. Combust. Inst.*, vol. 34, no. 2, pp. 3259–3266, Jan. 2013.
- [163] F. Tholin, D. a. Lacoste, and A. Bourdon, "Influence of fast-heating processes and O atom production by a nanosecond spark discharge on the ignition of a lean –air premixed flame," *Combust. Flame*, vol. 161, no. 5, pp. 1235–1246, May 2014.
- [164] Z. Yin, Z. Eckert, I. V. Adamovich, and W. R. Lempert, "Time-resolved radical species and temperature distributions in an Ar–O<sub>2</sub>–H<sub>2</sub> mixture excited by a nanosecond pulse discharge," *Proc. Combust. Inst.*, vol. 35, no. 3, pp. 3455–3462, 2015.
- [165] N. Chintala, A. Bao, G. Lou, and I. V. Adamovich, "Measurements of combustion efficiency in nonequilibrium RF plasma-ignited flows," *Combust. Flame*, vol. 144, no. 4, pp. 744–756, Mar. 2006.
- [166] S. Leonov, D. Yarantsev, A. Napartovich, and I. Kochetov, "Plasma-Assisted Ignition and Flameholding in High-Speed Flow," in *44th AIAA Aerospace Sciences Meeting and Exhibit*, 2006, p. AIAA 2006–563.
- [167] S. B. Leonov and D. a Yarantsev, "Plasma-induced ignition and plasma-assisted combustion in high-speed flow," *Plasma Sources Sci. Technol.*, vol. 16, no. 1, pp. 132–138, Feb. 2007.
- [168] N. K. Berezhetskaya, S. I. Gritsinin, V. A. Kop'ev, I. A. Kossyi, N. A. Popov, V. P. Silakov, and D. Van Wie, "Microwave Discharge As A Method For Igniting Combustion In Gas Mixtures," in *43rd AIAA Aerospace Sciences Meeting and Exhibit*, 2005, p. AIAA 2005–0991.
- [169] Y. Ju, S. Macheret, R. Miles, and D. Sullivan, "Numerical Study of the Effect of Microwave Discharge on the Premixed Methane-air Flame," in *40th AIAA/ASME/SAE/ASEE Joint Propulsion Conference and Exhibit*, 2004, p. AIAA 2004–3707.

- [170] I. Esakov, L. Grachev, K. Khodatev, V. Vinogradov, and D. Van Wie, "Efficiency of Propane-Air Mixture Combustion Assisted by Deeply Undercritical MW Discharge in Cold High-Speed Airflow," in *44th AIAA Aerospace Sciences Meeting and Exhibit*, 2006, p. AIAA 2006-1212.
- [171] A. Vincent-Randonnier, S. Larigaldie, P. Magre, and V. Sabel'nikov, "Plasma assisted combustion: effect of a coaxial DBD on a methane diffusion flame," *Plasma Sources Sci. Technol.*, vol. 16, no. 1, pp. 149-160, Feb. 2007.
- [172] Y. Matsubara, K. Takita, and G. Masuya, "Combustion enhancement in a supersonic flow by simultaneous operation of DBD and plasma jet," *Proc. Combust. Inst.*, vol. 34, no. 2, pp. 3287-3294, Jan. 2013.
- [173] Э. А. Ковач, С. А. Лосев, А. Л. Сергиевская, and Н. А. Храпак, "Каталог моделей физико - химических процессов . 3. Термически равновесные и неравновесные химические реакции," *Физико-химическая кинетика в газовой динамике*, vol. 10, pp. 1-95, 2010.
- [174] Н. А. Попов, "Влияние неравновесного возбуждения на воспламенение водород-кислородных смесей," *Теплофизика Высоких Температур*, vol. 45, no. 2, pp. 296-315, 2007.
- [175] S. Samukawa, M. Hori, S. Rauf, K. Tachibana, P. Bruggeman, G. Kroesen, J. C. Whitehead, A. B. Murphy, A. F. Gutsol, S. Starikovskaia, U. Kortshagen, J.-P. Boeuf, T. J. Sommerer, M. J. Kushner, U. Czarnetzki, and N. Mason, "The 2012 Plasma Roadmap," *J. Phys. D. Appl. Phys.*, vol. 45, no. 25, p. 253001, Jun. 2012.
- [176] Низкотемпературное воспламенение метановоздушной смеси под действием неравновесной плазмы, "М. А. Деминский, И. В. Чернышева, С. Я. Уманский, М. И. Стрелкова, А. Е. Баранов, И. В. Кочетов, А. П. Напартович, Т. Sommerer, С. Садюги, Дж. Хербон, Б. В. Потапкин," *Химическая физика*, vol. 32, no. 7, pp. 1 - 15, 2013.
- [177] V. Y. Basevich and S. M. Kogarko, "To mechanism of the influence of glow discharge products on the hydrogen-oxygen flame velocity in conditions of inflammation peninsula," *Kinet. Catal. (in Russ.)*, vol. 7, pp. 393 - 399, 1966.
- [178] V. Y. Basevich and A. A. Belyaev, "Evaluation of hydrogen-oxygen flame velocity increase at singlet oxygen addition," *Chem. Phys. Rep.*, vol. 8, pp. 1124 - 1127, 1989.
- [179] A. M. Starik and N. S. Titova, "Kinetics of Detonation Initiation in the Supersonic Flow of the H<sub>2</sub> + O<sub>2</sub> ( Air ) Mixture in O<sub>2</sub> Molecule Excitation by Resonance Laser Radiation," *Kinet. Catal.*, vol. 44, no. 1, pp. 28-39, 2003.
- [180] A. M. Starik, N. S. Titova, L. V. Bezgin, V. I. Kopchenov, and V. V. Naumov, "Control of combustion by generation of singlet oxygen molecules in electrical discharge," *Czechoslov. J. Phys.*, vol. 56, no. S2, pp. B1357-B1363, Oct. 2006.
- [181] A. M. Starik, N. S. Titova, L. V. Bezgin, and V. I. Kopchenov, "Initiation of diffusion combustion in a supersonic flow of H<sub>2</sub>-air mixture by electrical-discharge-excited oxygen molecules," *J. Phys. D. Appl. Phys.*, vol. 41, no. 12, p. 125210, Jun. 2008.

- [182] V. V. Smirnov, A. M. Starik, O. M. Stel'makh, N. S. Titova, D. N. Kozlov, and V. I. Fabelinskii, "Intensification of hydrogen-oxygen mixture combustion in subsonic flow due to excitation of O<sub>2</sub> molecules to the a<sup>1</sup>Δ<sub>g</sub> electronic state in electric discharge," *Dokl. Phys.*, vol. 54, no. 2, pp. 67–71, May 2009.
- [183] A. M. Starik, B. I. Loukhovitski, A. S. Sharipov, and N. S. Titova, "Intensification of shock-induced combustion by electric-discharge-excited oxygen molecules: numerical study," *Combust. Theory Model.*, vol. 14, no. 5, pp. 653–679, Sep. 2010.
- [184] a. M. Starik, V. E. Kozlov, and N. S. Titova, "On the influence of singlet oxygen molecules on the speed of flame propagation in methane–air mixture," *Combust. Flame*, vol. 157, no. 2, pp. 313–327, Feb. 2010.
- [185] V. V Smirnov, O. M. Stelmakh, V. I. Fabelinsky, D. N. Kozlov, a M. Starik, and N. S. Titova, "On the influence of electronically excited oxygen molecules on combustion of hydrogen–oxygen mixture," *J. Phys. D. Appl. Phys.*, vol. 41, no. 19, p. 192001, Oct. 2008.
- [186] T. Ombrello, S. H. Won, Y. Ju, and S. Williams, "Flame propagation enhancement by plasma excitation of oxygen. Part II: Effects of O<sub>2</sub>(a<sup>1</sup>Δ<sub>g</sub>)," *Combust. Flame*, vol. 157, no. 10, pp. 1916–1928, Oct. 2010.
- [187] T. M. Ombrello and C. D. Carter, "Laminar Flame Propagation Enhancement by Singlet Molecular Oxygen," in *AIAA*, 2012, no. January, pp. 1–10.
- [188] N. A. Popov, "Effect of singlet oxygen O<sub>2</sub>(a<sup>1</sup>Δ<sub>g</sub>) molecules produced in a gas discharge plasma on the ignition of hydrogen–oxygen mixtures," *Plasma Sources Sci. Technol.*, vol. 20, no. 4, p. 045002, 2011.
- [189] A. V. Lebedev, M. A. Deminsky, A. V. Zaitzevsky, and B. V. Potapkin, "Effect of O<sub>2</sub>(a<sup>1</sup>D<sub>g</sub>) on the low-temperature mechanism of CH<sub>4</sub> oxidation," *Combust. Flame*, vol. 160, no. 3, pp. 530–538, Mar. 2013.
- [190] A. M. Starik and A. . Sharipov, "Theoretical analysis of reaction kinetics with singlet oxygen molecules," *Phys. Chem. Chem. Phys.*, vol. 13, no. 36, pp. 16424–16436, Sep. 2011.
- [191] W. Hack and H. Kurzke, "Kinetic Study of the Elementary Chemical Reaction H(2S)+O<sub>2</sub>(1D<sub>g</sub>)->OH+O in the Gas Phase," *J. Phys. Chem.*, vol. 90, no. 1982, pp. 1900–1906, 1986.
- [192] L. T. Cupitt, G. A. Takacs, and G. G.P., "Reaction of Hydrogen Atoms and O<sub>2</sub>(1D<sub>g</sub>)," *Int. J. Chem. Kinet.*, vol. 14, pp. 487–497, 1982.
- [193] P. Borrell and D. S. Richards, "Quenching of Singlet Molecular Oxygen , O<sub>2</sub>(a<sup>1</sup>D<sub>g</sub>) and O<sub>2</sub>(b<sup>1</sup>S<sub>g</sub>), by H<sub>2</sub>, D<sub>2</sub>, HCl and HBr," *J. Chem. Soc., Faraday Trans. 2*, vol. 85, no. 9, pp. 1401–1411, 1989.
- [194] V. V. Ivanov, K. S. Klopovsky, D. V. Lopaev, a. T. Rakhimov, and T. V. Rakhimova, "Experimental and theoretical investigation of oxygen glow discharge structure at low pressures," *IEEE Trans. Plasma Sci.*, vol. 27, no. 5, pp. 1279–1287, 1999.

- [195] Y. A. Mankelevich, M. N. R. Ashfold, and J. Ma, "Plasma-chemical processes in microwave plasma-enhanced chemical vapor deposition reactors operating with C/H/Ar gas mixtures," *J. Appl. Phys.*, vol. 104, no. 11, p. 113304, 2008.
- [196] R. B. Bird, W. E. Stewart, and E. N. Lightfoot, *Transport Phenomena*, Second Edi. New York: John Wiley & Sons, Inc., 2002.
- [197] A. Burcat and B. Ruscic, "Third Millennium Ideal Gas and Condensed Phase Thermochemical Database for Combustion with Updates from Active Thermochemical Tables," 2005.
- [198] Г. Н. Абрамович, *Прикладная газовая динамика. Часть 1*, 5-е изд., . Москва: Наука, 1991.
- [199] Э. Оран and Д. Борис, *Численное моделирование реагирующих потоков. (Пер. с англ.)*. Москва "Мир," 1990.
- [200] П. Роуч, *Вычислительная гидродинамика*. Москва "Мир," 1980.
- [201] О. М. Белоцерковский, *Численное моделирование в механике сплошных сред*. Наука, 1984.
- [202] M. J. Kushner, "Electron impact processes hybrid plasma equipment model," 2004. [Online]. Available: [http://uigelz.eecs.umich.edu/pub/data/e\\_reactions.pdf](http://uigelz.eecs.umich.edu/pub/data/e_reactions.pdf).
- [203] A. W. Jasper and J. A. Miller, "Lennard-Jones parameters for combustion and chemical kinetics modeling from full-dimensional intermolecular potentials," *Combust. Flame*, vol. 161, no. 1, pp. 101 – 110, 2014.
- [204] J. Perrin, O. Leroy, and M. C. Bordage, "Cross-Sections , Rate Constants and Transport Coefficients in Silane Plasma Chemistry," *Contrib. Plasma Phys.*, vol. 36, no. 1, pp. 3–49, 1996.
- [205] М. В. Загидуллин, В. И. Игошин, and Н. Л. Куприянов, "Кинетика насыщения активной среды кислородно-йодного лазера," *Квантовая электроника*, vol. 11, no. 7, pp. 1379 – 1389, 1984.
- [206] L. A. Schlie, "Anomalous dispersion effects in low-pressure atomic-iodine lasers at 1315  $\mu\text{m}$ ," *J. Opt. Soc. Am.*, vol. 71, no. 9, p. 1080, Sep. 1981.
- [207] J. W. Zimmerman, G. F. Benavides, B. S. Woodard, D. L. Carroll, A. D. Palla, J. T. Verdeyen, and W. C. Solomon, "Measurements of Improved ElectricOIL Performance, Gain, and Laser Power," *AIAA 2009-4059, 40 Plasmadynamics Lasers Conf.*, no. June, pp. 1–11, 2009.
- [208] Ю. П. Райзер, *Физика газового разряда*, 3-е изд. п. Долгопрудный: Издательский Дом "Интеллект," 2009.
- [209] D. L. Carroll, J. T. Verdeyen, D. M. King, B. S. Woodard, L. W. Skorski, J. W. Zimmerman, and W. C. Solomon, "Modeling of the electricoils system," *IEEE J. Quantum Electron.*, vol. 39, no. 9, pp. 1150–1159, Sep. 2003.

- [210] J. Li, Z. Zhao, A. Kazakov, and F. L. Dryer, "An Updated Comprehensive Kinetic Model of Hydrogen Combustion," vol. 36, pp. 566–575, 2004.
- [211] A. A. Konnov, "Remaining uncertainties in the kinetic mechanism of hydrogen combustion," *Combust. Flame*, vol. 152, no. 4, pp. 507–528, Mar. 2008.
- [212] Z. Hong, D. F. Davidson, and R. K. Hanson, "An improved H<sub>2</sub>/O<sub>2</sub> mechanism based on recent shock tube/laser absorption measurements," *Combust. Flame*, vol. 158, no. 4, pp. 633–644, Apr. 2011.
- [213] L. B. Ibragimova, G. D. Smekhov, and O. P. Shatalov, "Recommended rate constants of chemical reactions in an H<sub>2</sub>-O<sub>2</sub> gas mixture with electronically excited SPECIES O<sub>2</sub>(1Δ), O(1D), OH(2Σ) involved," Moscow, Russia, 2003.
- [214] В. П. Балахнин, Ю. М. Гершензон, В. И. Кондратьев, and А. Б. Налбандян, "Количественное изучение механизма горения водорода вблизи нижнего предела воспламенения," *ДАН СССР*, vol. 170, no. 5, pp. 1170 – 1120, 1966.
- [215] J. G. J. Steinfeld, S. Adler-Golden, "Critical Survey of Data on the Spectroscopy and Kinetics of Ozone in the Mesosphere and Thermosphere," *J. Phys. Chem. Ref. Data*, vol. 16, no. 4, pp. 911–951, 1987.
- [216] D. L. Baulch, R. A. Cox, T. Just, J. A. Kerr, M. J. Pilling, D. Stocker, J. Troe, W. Tsang, R. W. Walker, and J. Warnatz, "Evaluated Kinetic Data for Combustion Modeling: Supplement II," *J. Phys. Chem. Ref. Data*, vol. 34, no. 3, p. 757, 2005.
- [217] T. Yamamoto, S. Member, C. Yang, M. R. Beltran, and Z. Kravets, "Plasma-Assisted Chemical Process for NO<sub>x</sub> Control," vol. 36, no. 3, pp. 923–927, 2000.
- [218] J. Li, Z. Zhao, A. Kazakov, and F. L. Dryer, "An updated comprehensive kinetic model of hydrogen combustion," *Int. J. Chem. Kinet.*, vol. 36, no. 10, pp. 566–575, Oct. 2004.
- [219] D. L. Carroll, D. M. King, J. T. Verdeyen, B. Woodard, J. Zimmerman, L. Skorski, and W. C. Solomon, "Recent Experimental Measurements of the ElectriCOIL System," in *34th Plasmadynamics and Lasers Conference*, 2003, no. June, p. AIAA 2003–4029.
- [220] J. Han, S. P. Tinney, and M. C. Heaven, "I\* kinetics of relevance to discharge-driven COIL systems," in *Proc. SPIE 5448, High-Power Laser Ablation*, 2004, pp. 261–268.
- [221] П.А. Михеев, А. А. Шепеленко, А. И. Воронов, and Н. В. Купряев, "Получение атомарного иода в потоке газа при разложении метилиодида тлеющим разрядом постоянного тока," *Квантовая электроника*, vol. 32, no. 1, pp. 1 – 4, 2002.
- [222] G. D. Smekhov, L. B. Ibragimova, S. P. Karkach, O. V. Skrebkov, and O. P. Shatalov, "Numerical simulation of ignition of a hydrogen-oxygen mixture in view of electronically excited components," *High Temp.*, vol. 45, no. 3, pp. 395–407, Jun. 2007.
- [223] W. Hack and H. Kurzke, "The production of H(2S) atoms in the energy-transfer reaction of O<sub>2</sub>(1Dg) with HO<sub>2</sub>(X 2A)," *Chem. Phys. Lett.*, vol. 104, no. 1, pp. 93–96, 1983.

- [224] V. Y. Basevich and V. V.I., “Rate Constant of the Reaction  $H+O_2(1Dg)=OH+O$  (in Russian),” *Химическая физика*, vol. 4, no. 8, pp. 1102–1106, 1985.
- [225] K. J. Holstein, E. H. Fink, J. Wildt, R. Winter, and F. Zabel, “Mechanisms of  $HO_2(A')$  Excitation in Various Chemical Systems,” *J.Chem.Phys.*, vol. 87, no. 20, pp. 3943–3948, 1983.
- [226] J. R. Podolske and H. S. Johnston, “Rate of the Resonant Energy-Transfer Reaction between  $O_2(1Dg)$  and  $HO_2$ ,” *J. Phys. Chem.*, vol. 87, no. 1, pp. 628–634, 1983.
- [227] О. В. Скребков, С. П. Каркач, А. Н. Иванова, and С. С. Костенко, “Колебательная неравновесность радикала  $HO_2$  в реакции водорода с кислородом при  $1000 < T < 1200$  К,” *Кинетика и Катализ*, vol. 50, no. 4, pp. 483–495, 2009.
- [228] В. Г. Кустарёв, *Итоги науки и техники. Серия “Кинетика и катализ,”* vol. Т. 24. М.: Москва: М: ВИНТИ, 1991.
- [229] I. Glaschick-Schimpf, W. Hans, and U. Schurath, “Rate constant for excitation  $HO_2(2A' \rightarrow 2A'')$  in reaction with  $O_2(a1Dg)$ ,” in *Proceedings of the 1983 Annual Meeting of the German Bunsen Society of Physical Chemistry*, 1983, p. 84.
- [230] D. V. Michelangeli, C. Kuang-Yul, and M.-T. Leu, “Yields of  $O_2(1Sg)$  and  $O_2(1Dg)$  in the  $H+O_2$  Reaction System, and the Quenching of  $O_2(1Sg)$  by Atomic Hydrogen,” *Int. J. Chem. Kinet.*, vol. 20, pp. 915 – 938, 1988.
- [231] S. R. Langhoff and R. L. Jaffe, “Theoretical study of the four lowest doublet electronic states of the hydroperoxyl radical : Application to photodissociation,” *J.Chem.Phys.*, vol. 71, no. 3, pp. 1475–1485, 1979.
- [232] J. V Michael, J. W. Sutherland, L. B. Harding, and A. F. Wagner, “Initiation in  $H_2/O_2$ : rate constants for  $H_2+O_2 \rightarrow H+HO_2$  at high temperature,” *Proc. Combust. Inst.*, vol. 28, pp. 1471–1478, 2000.
- [233] M. Filatov, W. Reckien, S. D. Peyerimhoff, and S. Shaik, “What Are the Reasons for the Kinetic Stability of a Mixture of  $H_2$  and  $O_2$ ?,” *J. Phys. Chem. A*, vol. 104, no. 51, pp. 12014–12020, Dec. 2000.
- [234] O. V. Skrebkov, S. P. Karkach, V. M. Vasil’ev, and A. L. Smirnov, “Hydrogen–oxygen reactions behind shock waves assisted by  $OH(2S^+)$  formation,” *Chem. Phys. Lett.*, vol. 375, no. 3–4, pp. 413–418, Jul. 2003.
- [235] S. H. Mousaipour and V. Saheb, “Theoretical study on the kinetic and mechanism of  $H + HO_2$  reaction,” *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, vol. 80, no. 10, pp. 1901–1913, 2007.
- [236] S. H. Mousaipour and I. Yousefiasl, “Quasi-Classical Trajectory Dynamics Study on the Reaction of  $H$  with  $HO_2$ ,” *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, vol. 82, no. 8, pp. 953–962, 2009.
- [237] A. Li, D. Xie, R. Dawes, A. W. Jasper, J. Ma, and H. Guo, “Global potential energy surface, vibrational spectrum, and reaction dynamics of the first excited ( $2A'$ ) state of  $HO_2$ ,” *J. Chem. Phys.*, vol. 133, no. 14, p. 144306, Oct. 2010.

- [238] J. Ma, H. Guo, C. Xie, A. Li, and D. Xie, "State-to-state quantum dynamics of the  $H(2S) + O_2(a^1\Delta_g) \rightarrow O(3P) + OH(X^2\Pi)$  reaction on the first excited state of  $HO_2(2A')$ ," *Phys. Chem. Chem. Phys.*, vol. 13, no. 18, pp. 8407–8413, May 2011.
- [239] V. V Melnikov, T. E. Odaka, P. Jensen, and T. Hirano, "The double Renner effect in the  $X(2)A'$  and  $A(2)A'$  electronic states of  $HO_2(2)$ ," *J. Chem. Phys.*, vol. 128, no. 11, p. 114316, Mar. 2008.
- [240] R. L. Brown, "An Upper Limit for the Rate of Destruction of  $O_2(1D_g)$  by Atomic Hydrogen," *J. Geophys. Res. Sp. Phys.*, vol. 75, no. 19, pp. 3935–3936, 1970.
- [241] C. Schmidt and H. I. Schiff, "Reactions of  $O_2(1D_g)$  with Atomic Nitrogen and Hydrogen," *Chem. Phys. Lett.*, vol. 23, no. 3, pp. 339–342, 1973.
- [242] K. H. Becker, E. H. Fink, P. Langen, and U. Schurath, "Near infrared emission bands of the  $HO_2$  radical," *J. Chem. Phys.*, vol. 60, no. 11, p. 4623, 1974.
- [243] K. H. Becker, E. H. Fink, P. Langen, and U. Schurath, "Electronic energy transfer from  $O_2(1D_g)$  to  $HO_2$  radicals," *Symp. Int. Combust.*, vol. 15, no. 1, pp. 961–968, 1975.
- [244] K. Kohse-Höinghaus and F. Stuhl, " $H_2$ -laser photochemical study of the temperature dependent quenching of  $O_2(b^1\Sigma_g^+)$ ," *J. Chem. Phys.*, vol. 72, no. 6, p. 3720, 1980.
- [245] A. M. Starik, V. E. Kozlov, and N. S. Titova, "On mechanisms of a flame velocity increase upon activation of  $O_2$  molecules in electrical discharge," *J. Phys. D. Appl. Phys.*, vol. 41, no. 12, p. 125206, Jun. 2008.
- [246] P. Borrell, P. M. Borrell, M. D. Pedley, and K. R. Grant, "High Temperature Studies of Singlet Excited Oxygen,  $O_2(b^1\Sigma_g)$  and  $O_2(a^1D_g)$ , with a Combined Discharge Flow/Shock Tube Method," *Proc. R. Soc. A Math. Phys. Eng. Sci.*, vol. 367, pp. 395–410, Sep. 1979.
- [247] K. Furukawa and E. A. Ogryzlo, "Quenching of  $O_2(1\Delta_g)$  by organic molecules," *Chem. Phys. Lett.*, vol. 12, p. 370, 1971.
- [248] И. И. Морозов and С. М. Тёмчин, *Кинетика синглетного кислорода в газовой фазе. в сб. Химия плазмы. Вып.16*, Под ред. С. Москва: Энергоатомиздат, 1990.
- [249] N. A. Popov, "Effect of singlet oxygen  $O_2(a^1\Delta_g)$  molecules produced in a gas discharge plasma on the ignition of hydrogen–oxygen mixtures," *Plasma Sources Sci. Technol.*, vol. 20, no. 4, p. 045002, Aug. 2011.
- [250] L. Wu, J. Lane, N. P. Cernansky, D. L. Miller, a. a. Fridman, and a. Y. Starikovskiy, "Plasma-assisted ignition below self-ignition threshold in methane, ethane, propane and butane-air mixtures," *Proc. Combust. Inst.*, vol. 33, no. 2, pp. 3219–3224, Jan. 2011.
- [251] P. Borrell, "The analysis of kinetic results from discharge flow/shock tube experiments with interactive computer graphics," *Comput. Chem.*, vol. 4, pp. 131–135, 1980.
- [252] P. J. Musgrove and J. P. Appleton, "The Influence of Boundary Layer Growth on Schock Tube Test Times," *Appl. Sci. Res.*, vol. 18, no. 1, pp. 116–155, 1967.

- [253] С. А. Лосев and А. И. Осипов, “Исследование неравновесных явлений в ударных волнах,” *Успехи физических наук*, vol. LXXIV, no. 3, pp. 393–434, 1961.
- [254] G. P. Smith, D. M. Golden, F. M., and E. Al., “GRI - Mech 3.0.” [Online]. Available: [http://www.me.berkeley.edu/gri\\_mech/](http://www.me.berkeley.edu/gri_mech/).
- [255] M. Goswami, E. N. Volkov, A. A. Konnov, R. J. M. Bastiaans, and L. P. H. de Goeij, “Updated Kinetic Mechanism for NO<sub>x</sub> Prediction and Hydrogen Combustion (Milestone M2.2), Project: H2-IGCC,” 2008.
- [256] L. Wu, A. a. Fridman, and A. Y. Starikovskiy, “Kinetics of plasma assisted combustion at low reduced electric fields,” in *Plasma Science, 2010 Abstracts IEEE International Conference on*, 2010, pp. 1–4.
- [257] T. Ombrello, S. H. Won, Y. Ju, and S. Williams, “Flame propagation enhancement by plasma excitation of oxygen. Part II: Effects of O<sub>2</sub>(a<sup>1</sup>Δ<sub>g</sub>),” *Combust. Flame*, vol. 157, no. 10, pp. 1916–1928, Oct. 2010.
- [258] A. S. Sharipov and A. M. Starik, “Analysis of the reaction and quenching channels in a H+O<sub>2</sub>(a<sup>1</sup>Δ<sub>g</sub>) system,” *Phys. Scr.*, vol. 88, no. 5, p. 058305, Nov. 2013.
- [259] P. Szabó and G. Lendvai, “A Quasiclassical Trajectory Study of the Reaction of H Atoms with O<sub>2</sub>(1Δ<sub>g</sub>),” *J. Phys. Chem. A*, Feb. 2015.
- [260] О. В. Скребков, С. П. Каркач, А. Н. Иванова, and С. С. Костенко, “Колебательная неравновесность радикала HO<sub>2</sub> в реакции водорода с кислородом за ударной волной ; 1000 < T < 1200 К,” *Физико-химическая кинетика в газовой динамике*, vol. 06, pp. 1–21, 2008.
- [261] O. V. Skrebkov and S. P. Karkach, “Vibrational nonequilibrium and electronic excitation in the reaction of hydrogen with oxygen behind a shock wave,” *Kinet. Catal.*, vol. 48, no. 3, pp. 367–375, May 2007.
- [262] J. A. Kłos, F. Lique, M. H. Alexander, and P. J. Dagdigian, “Theoretical determination of rate constants for vibrational relaxation and reaction of OH(X 2Π<sub>i</sub>, v = 1) with O(3P) atoms,” *J. Chem. Phys.*, vol. 129, no. 6, p. 064306, Aug. 2008.
- [263] B. Kendrick and R. T. Pack, “Geometric phase effects in the resonance spectrum, state-to-state transition probabilities and bound state spectrum of HO<sub>2</sub>,” *J. Chem. Phys.*, vol. 106, no. 9, pp. 3519–3539, 1997.
- [264] H. Guo, “Quantum dynamics of complex-forming bimolecular reactions,” *Int. Rev. Phys. Chem.*, vol. 31, no. 1, pp. 1–68, 2012.
- [265] N. F. Mott and H. S. W. Massey, *The Theory of Atomic Collisions*, 3 rd. edit. Clarendon Press, 1965.
- [266] F. Lique, M. Jorfi, P. Honvault, P. Halvick, S. Y. Lin, H. Guo, D. Q. Xie, P. J. Dagdigian, J. Kłos, and M. H. Alexander, “O+OH→O(2)+H: A key reaction for interstellar chemistry. New theoretical results and comparison with experiment,” *J. Chem. Phys.*, vol. 131, no. 22, p. 221104, Dec. 2009.

- [267] S. Y. Lin, H. Guo, P. Honvault, C. Xu, and D. Xie, "Accurate quantum mechanical calculations of differential and integral cross sections and rate constant for the O+OH reaction using an ab initio potential energy surface.," *J. Chem. Phys.*, vol. 128, no. 1, p. 014303, Jan. 2008.
- [268] G. Herzberg, "Molecular Spectra and Molecular Structure III. Electronic Spectra and Electronic Structure Of Polyatomic Molecules." D. Van Nostrand Company, Inc., Princeton, New Jersey, USA, pp. 1 – 771, 1966.
- [269] D. Chapman, J. M. Bowman, and B. Gazdy, "Time dependence of OH overtone relaxation in the hydroperoxyl radical," *J. Chem. Phys.*, vol. 96, no. 3, pp. 1919–1930, 1992.
- [270] A. J. Dobbyn, M. Stumpf, H.-M. Keller, and R. Schinke, "Theoretical study of the unimolecular dissociation HO<sub>2</sub>→H+O<sub>2</sub>. I. Calculation of the bound states of HO<sub>2</sub> up to the dissociation threshold and their statistical analysis," *J. Chem. Phys.*, vol. 103, no. 23, p. 9947, 1995.
- [271] C. Zuhrt, L. Zulicke, and F. Schneider, "Reaction path description and internal-mode dynamics of molecular rearrangement in HO<sub>2</sub>," *Laser Chem.*, vol. 11, pp. 199–203, 1991.
- [272] C. Xu, B. Jiang, D. Xie, S. C. Farantos, S. Y. Lin, and H. Guo, "Analysis of the HO<sub>2</sub> vibrational spectrum on an accurate ab initio potential energy surface.," *J. Phys. Chem. A*, vol. 111, no. 41, pp. 10353–61, Oct. 2007.
- [273] H. Guo, *Private communication*. 2013.
- [274] T. Uzer, "Theories of intramolecular vibrational energy transfer," *Phys. Reports (Review Sect. Phys. Lett.)*, vol. 199, no. 2, pp. 73–146, 1991.
- [275] P. Taylor and R. P. Tuckett, "The emission bands of HO<sub>2</sub> between 1.43 and 1.51 μm," *Mol. Phys.*, vol. 37, no. 2, pp. 379–401, 1979.
- [276] E. H. Fink and D. A. Ramsay, "High-Resolution Study of the A<sub>2</sub>A'→X<sub>2</sub>A" Transition of HO<sub>2</sub>: Analysis of the 000 – 000 Band," *J. Mol. Spectrosc.*, vol. 185, no. 2, pp. 304–324, 1997.
- [277] M. Jorfi, P. Honvault, P. Bargaño, T. Gonzalez-Lezana, P. Laregaray, L. Bonnet, and P. Halvick, "On the statistical behavior of the O+OH→H+ O<sub>2</sub> reaction: A comparison between quasiclassical trajectory, quantum scattering, and statistical calculations," *J. Chem. Phys.*, vol. 130, no. 18, pp. 184301–11, May 2009.
- [278] R. L. Wadlinger and B. deB. Darwent, "The reaction of H with O<sub>2</sub>. The dissociative Lifetime of HO<sub>2</sub>," *J. Chem. Phys.*, vol. 71, no. 7, pp. 2057–2061, 1967.
- [279] O. Yazidi, A. Ben Houria, J. S. Francisco, and M. Hochlaf, "Electronic states, conical intersections, and spin-rovibronic spectroscopy of the nitrogen oxide sulfide radical.," *J. Chem. Phys.*, vol. 138, no. 10, p. 104318, Mar. 2013.
- [280] A. J. Dobbyn, M. Stumpf, H.-M. Keller, W. L. Hase, and R. Schinke, "Quantum mechanical study of the unimolecular dissociation of HO<sub>2</sub>: A rigorous test of RRKM theory," *J. Chem. Phys.*, vol. 102, no. 14, p. 5867, 1995.

- [281] С. Я. Уманский, “Теория элементарного акта химического превращения в газе,” *Физико-химическая кинетика в газовой динамике*, vol. 4, no. 28, pp. 1 – 235, 2006.
- [282] R. Atkinson, D. L. Baulch, R. A. Cox, J. N. Crowley, R. F. Hampson, R. G. Hynes, M. E. Jenkin, and M. J. Rossi, “and Physics Evaluated kinetic and photochemical data for atmospheric chemistry : Volume I – gas phase reactions of O x , HO x , NO x and SO x species,” vol. I, pp. 1461–1738, 2004.
- [283] O. V Skrebkov, “Vibrational Nonequilibrium in the Hydrogen-Oxygen Reaction at Different Temperatures,” *J. Mod. Phys.*, vol. 5, no. October, pp. 1806–1829, 2014.
- [284] E. Schultz and J. Shepherd, “Validation of detailed reaction mechanisms for detonation Laboratories, simulation. Tech. Rep. FM 99-5,” Pasadena, CA, 2000.
- [285] M. Slack and A. Grillo, “Investigation of hydrogen-air ignition sensitized by nitric oxide and nitrogen dioxide. NASA Report CR-2896,” NASA, Washington, United States, 1977.
- [286] M. O. Conaire, H. J. Curran, J. M. Simmie, W. J. Pitz, and C. K. Westbrook, “A comprehensive modeling study of hydrogen oxidation,” *Int. J. Chem. Kinet.*, vol. 36, no. 11, pp. 603–622, Nov. 2004.
- [287] Z. Hong, D. F. Davidson, E. a. Barbour, and R. K. Hanson, “A new shock tube study of the  $H+O_2 \rightarrow OH+O$  reaction rate using tunable diode laser absorption of  $H_2O$  near  $2.5\mu m$ ,” *Proc. Combust. Inst.*, vol. 33, no. 1, pp. 309–316, 2011.
- [288] D. F. Davidson and R. K. Hanson, “Interpreting shock tube ignition data,” *Int. J. Chem. Kinet.*, vol. 36, no. 9, pp. 510–523, Sep. 2004.
- [289] V. V. Azatyan, Z. S. Andrianova, and a. N. Ivanova, “Simulation of the inhibition of hydrogen-air flame propagation,” *Kinet. Catal.*, vol. 51, no. 4, pp. 461–468, Aug. 2010.
- [290] N. Semenov, “On the constants of the reactions  $H + O_2 = OH + O$  and  $H_2 + O_2 = 2OH$ ,” *Acta Physicochim. U.R.S.S.*, vol. 20, 1945.
- [291] V. V. Azatyan, E. N. Aleksandrov, and A. F. Troshin, “Chain Initiation Rate in the Reactions of Hydrogen and Deuterium with Oxygen,” *Kinet. Catal.*, vol. 16, 1975.
- [292] D. L. Ripley and W. C. J. Gardner, “Shock-tube study of the hydrogen-oxygen reaction. II. Role of exchange initiation,” *J. Chem. Phys.*, vol. 44, p. 2285, 1966.
- [293] C. J. Jachimowski and W. M. Houghton, “Shock-Tube Study of the Initiation Process in the Hydrogen-Oxygen Reaction,” *Combust. Flame*, vol. 17, p. 25, 1971.
- [294] S. P. Karkach and V. I. Osheroov, “Ab initio analysis of the transition states on the lowest triplet  $H_2O_2$  potential surface,” *J. Chem. Phys.*, vol. 110, no. 24, p. 11918, 1999.
- [295] A.D. Snyder, J. Robertson, D. L. Zanders, and G. B. Skinner, “Shock tube studies of fuel-air ignition characteristics,” 1965.
- [296] R. R. Craig, “A shock tube study of the ignition delay of hydrogen-air mixtures near the second explosion limit,” 1966.

- 
- [297] G. B. Skinner and G. H. Ringrose, "Ignition Delays of a Hydro- gen-oxygen-argon Mixture at Relatively Low Tempera- tures," *J. Chem. Phys.*, vol. 42, no. 6, p. 2190, 1965.
- [298] M. A. Mueller, T. J. Kim, R. A. Yetter, and F. L. Dryer, "Flow Reactor Studies and Kinetic Modeling of the H<sub>2</sub>/O<sub>2</sub> Reaction," *Int. J. Chem. Kinet.*, vol. 31, no. 2, pp. 113 – 125, 1999.
- [299] J. T. Herbon, R. K. Hanson, D. M. Golden, and C. T. Bowman, "A shock tube study of the enthalpy of formation of OH," *Proc. Combust. Inst.*, vol. 29, no. 1, pp. 1201–1208, Jan. 2002.
- [300] D. A. Masten, R. K. Hanson, and C. T. Bowman, "Shock Tube Study of the Reaction H + O<sub>2</sub> -> OH + O Using OH Laser Absorption," *J. Phys. Chem.*, vol. 94, no. 19, pp. 7119–7128, 1990.
- [301] L. H. Sentman, M. Subbiah, and S. W. Zelazny, "Blaze II: A Chemical Laser Simulation Computer Program," 1977.
- [302] A. D. Palla, J. W. Zimmerman, B. S. Woodard, D. L. Carroll, J. T. Verdeyen, T. C. Lim, and W. C. Solomon, "Oxygen discharge and post-discharge kinetics experiments and modeling for the electric oxygen-iodine laser system.," *J. Phys. Chem. A*, vol. 111, no. 29, pp. 6713–21, Jul. 2007.
- [303] J. V Michael, M. Su, J. W. Sutherland, J. J. Carroll, and A. F. Wagner, "Rate Constants For H+O<sub>2</sub>+M->HO<sub>2</sub>+M in Seven Bath Gases," *J. Phys. Chem. A*, vol. 106, pp. 5297–5313, 2002.

# Благодарности

В заключении проделанной работы хочу поблагодарить тех людей, без которых она была бы невозможна.

В первую очередь хочу выразить глубокую благодарность своему научному руководителю - *Рахимовой Татьяне Викторовне*. На протяжении работы над диссертацией она щедро делилась со мной своими знаниями и последовательно направляла мою деятельность в необходимое русло. Огромную благодарность хочу выразить *Клоповскому Константину Семёновичу* за крайне плодотворные обсуждения, постоянное внимание к решаемым задачам и поддержку в трудные периоды.

Хочу поблагодарить сотрудников коллектива отдела микроэлектроники НИИЯФ:

*Манкелевича Юрия Александровича* за ценные и всегда детальные консультации по численным методам, газодинамическим расчётам и расчётам разрядов;

*Прошину Ольгу Вячеславовну* за помощь и совместную работу по расчёту разрядов;

*Попова Николая Александровича* за плодотворные обсуждения деталей кинетики процессов с участием СК;

*Лопаева Дмитрия Викторовича* за консультации по вопросам техники рассматриваемых в работе экспериментов;

*Палова Александра Петровича* за обсуждения квантовомеханических расчётов поверхностей потенциальной энергии молекул и констант скоростей химических реакций;

*Волошина Дмитрия Григорьевича* за дискуссии на свободные темы;

Отдельно хочу поблагодарить *Рахимова Александра Турсуновича*, *Ястребова Александра Александровича* и *Поройкова Александра Юрьевича* за помощь в административных вопросах и тёплое отношение ко мне.

Также хочу выразить благодарность:

*Либерману Михаилу Андреевичу* и *Киверину Алексею Дмитриевичу* за совместную работу по исследованию физики перехода горения в детонацию.

*Старику Александру Михайловичу* и его команде за дискуссии и обсуждения кинетики синглетного кислорода на конференциях и семинарах.

*Шаталову Олегу Петровичу* за ценные консультации по ударно-трубным экспериментам.

Хочу сказать огромное спасибо *моей семье, родным и близким* за веру, терпение и поддержку в период моей работы над диссертацией.