

03

Колебательная неравновесность в реакции водорода с кислородом (обзор)

© **О.В. Скребков**, С.С. Костенко, А.Л. Смирнов

Федеральный исследовательский центр проблем химической физики и медицинской химии РАН,
142432 Черноголовка, Россия
e-mail: asm@icp.ac.ru

Поступило в Редакцию 27 марта 2023 г.

В окончательной редакции 13 июня 2023 г.

Принято к публикации 13 июня 2023 г.

Область исследования процессов колебательной релаксации в их взаимодействии с химическими реакциями в настоящее время характеризуется высокой активностью. Обзор основан на работах авторов. Представлена колебательно-неравновесная модель окисления водорода в рамках последовательного элементарно-кинетического подхода. Центральным элементом является учет колебательной неравновесности радикала HO_2 как важнейшего промежуточного продукта в процессе цепного разветвления и при образовании электронно-возбужденных частиц. Обсуждены результаты ударно-волновых экспериментов и соответствующих расчетов для системы $\text{H}_2 + \text{O}_2 + \text{Ar}$ при температурах $T < 1500$ К и давлениях $p < 4$ atm. Показано, что в этих условиях колебательная неравновесность является важнейшим фактором, определяющим механизм и скорость процесса. Дан анализ теплового эффекта на различных стадиях процесса, ингибирования реакции водорода с кислородом добавками многоатомных газов и механизма образования электронно-возбужденного радикала $\text{OH}(\text{A}^2\Sigma^+)$.

Ключевые слова: химическая кинетика, колебательная релаксация, электронное возбуждение, ударная волна.

DOI: 10.21883/ЖТФ.2023.08.55969.39-23

Введение

Широкий класс задач, требующих учета кинетики процессов энергообмена между различными степенями свободы молекул, является предметом многочисленных исследований, начиная с середины прошлого века и до настоящего времени (см. например, [1–38]). Именно к такому классу задач следует отнести процессы горения, детонации, течений газа за ударными волнами, включая ударные волны перед гиперзвуковым аппаратом в условиях входа в атмосферу Земли и других планет [1,2,7–33], течения в соплах, включая течения в соплах ракетных двигателей, газодинамических или химических лазеров [3–6,34–38].

При нарушении термодинамического равновесия и его последующем установлении путем молекулярных столкновений происходит возбуждение (или дезактивация) всех степеней свободы (поступательных, вращательных, колебательных и электронных), а также химические превращения и ионизация. Однако в сравнительно широком интервале температур ($T < 3000$ К) и газодинамических условий, характерных, в частности, для процессов горения, достаточно ограничиться учетом только химической и колебательной неравновесности. Процессы возбуждения и дезактивации поступательных и вращательных степеней свободы молекул происходят значительно быстрее, и их можно считать закончившимися [2] (см. также [19,20,30]), а процессы ионизации компонентов, типичных для

задач [1–38] при $T < 3000$ К, еще не начавшимися [2] (см. также [15]). Характерные времена химических реакций [1,6,7–33] или характерное время течения газа [3–5,32,34–38] бывают сравнимы по величине с характерными временами колебательной релаксации, что приводит к взаимному влиянию процессов.

В общем случае для правильного описания кинетического процесса с учетом взаимного влияния химических реакций и колебательной релаксации необходимо сформулировать кинетические уравнения в виде уравнений баланса заселенностей (микроскопический или поуровневый способ описания). Такой подход используется при решении задач исследования простейших по составу систем с целью получения или экстраполяции кинетических констант и оценок влияния различных факторов, имеющих место в реальных условиях (см., например, [10–14,20,35,36]). В этих задачах учитывается лишь несколько колебательных мод, участвующих в химической реакции (как правило, это диссоциация двухатомных молекул). В работах [12,14,20,35,36] предметом исследования являлся поток диссоциирующего N_2 , а в работах [10,13] — поток диссоциирующего чистого O_2 или разбавленного Ar [13] O_2 . С увеличением числа компонентов и реакций сложность задачи резко возрастает. В работах [39,40] в поуровневом приближении исследован углекислый газ и 5-компонентная смесь CO_2 , CO , O_2 , O , C с учетом более 8000 различных колебательных состояний.

При моделировании и анализе процессов воспламенения и горения в реальных условиях (различного рода реакторы или ударные волны) приходится иметь дело со сложными по составу системами при наличии большого количества процессов энергообмена и химических реакций. В таких задачах кинетические уравнения целесообразно сформулировать в рамках гидродинамического уровня описания на основе соответствующих упрощающих предположений (модовое приближение) в виде макроскопических уравнений для концентраций компонентов и средних энергий колебательных степеней свободы (колебательных мод) [3,4,8,9,16–18,21–24,31–34,41]. Использование упрощенного описания ставит вопрос об обоснованности вводимых в тех или иных конкретных случаях упрощений. Соответствующее тестирование модового приближения путем сравнения с результатами решения задач, сформулированных на микроскопическом (state-to-state) уровне проводилось в работах [9,18,32,33] для случаев диссоциации и обменных реакций двухатомных молекул. Результаты такого сравнения указывают на достаточность этого приближения при условии правильного выбора параметров, описывающих взаимодействие химических реакций и процессов колебательной релаксации (см. также [13,14,37]).

Следует отметить другие подходы, направленные на корректный учет роли ангармоничности и формы колебательного распределения, а также на сокращение вычислительной сложности задачи. В работах [39,40] сформулирован гибридный модовый подход для многоатомных газов, основанный на осреднении поуровневых скоростей колебательной релаксации и химических реакций, проведено сравнение решений. Другие гибридные подходы, сочетающие элементы поуровневого и модового описаний предложены в [42,43]. В работе [44] расчет диссоциации выполнен с учетом колебательной неравновесности на основе нового асимптотического метода решения уравнения Больцмана, и фактор неравновесности в константе диссоциации вычисляется явно.

Простейшей (в отличие, например, от реакций окисления углеводородов) по количеству компонентов и элементарных процессов (химические реакции и процессы энергообмена) является система водород–кислород. Важность исследования этой системы с точки зрения фундаментальной науки состоит в том, что она является модельной системой, содержащей все ключевые детали кинетики процессов воспламенения, горения и детонации [45]. После работ Семенова и Хиншельвуда (1927 г. — Нобелевская премия 1957 г.) реакция водорода с кислородом является объектом пристального исследования. Однако проблема количественного описания кинетики в этой системе остается нерешенной как с точки зрения согласования между результатами различных экспериментов, так и с точки зрения согласия между теоретическими моделями и экспериментом [16,46,47]. Исследование процессов воспламенения и горения в системе водород–кислород имеет важное практическое

значение, связанное с использованием водорода в качестве эффективного и экологически чистого энергоносителя [48–52]. Все кинетические расчеты, связанные с практическим использованием горения водорода или с интерпретацией экспериментов, проводились в рамках традиционного (формального) описания кинетики, в котором кинетические уравнения связывают только концентрации компонентов. Такой подход радикально упрощает задачу, и он обоснован в предположении о наличии равновесия по степеням свободы молекул и радикалов. Между тем характерные времена релаксации внутренних состояний, а именно времена колебательной релаксации, зависят от условий и сравнимы или даже превышают характерные времена быстрых химических реакций. Игнорирование влияния колебательной неравновесности приводит в итоге к различным формальным кинетическим схемам, которые наряду с элементарными (в одну стадию) химическими реакциями, включают „брутто-реакции“, детальный механизм которых неизвестен, а их эффективные константы скорости зависят от условий (см. подробнее [17,21]). Именно эти обстоятельства являются главной причиной происхождения термина „uncertainty“ применительно к константам скорости реакций и механизмам. Так, например, в недавних работах [51,52] сравниваются с экспериментом и анализируются результаты компьютерного моделирования пятнадцати [51] и пяти [52] механизмов горения водорода в двигателях. Между тем „проблема механизма реакции может считаться полностью решенной только на основании количественных сведений о константах скорости элементарных химических процессов“ [53].

Термин „простейшая“ по отношению к реагирующей системе H_2+O_2 имеет весьма условный характер, поскольку даже в этом случае приходится иметь дело с большим количеством компонентов и элементарных процессов. Однако использование модового приближения позволяет сформулировать достаточно общую замкнутую колебательно неравновесную модель, учитывающую зависимость констант скорости реакций от энергии внутренних (колебательных) степеней свободы молекул [17,21–24,31,41]. Формулировка кинетических уравнений в виде уравнений баланса заселенностей в данном случае просто не имеет практического смысла из-за отсутствия требующейся информации о количественных характеристиках очень большого числа элементарных процессов.

В настоящей работе дается краткий обзор наших работ [17,21–24,31] по моделированию процессов воспламенения и горения в системе водород–кислород при сравнительно низких давлениях $p < 4 \text{ atm}$ и температурах $T < 1500 \text{ K}$, когда колебательная неравновесность является важнейшим фактором, определяющим механизм и скорость процесса [21,22]. Колебательно неравновесная кинетика описывается в рамках последовательного элементарно-кинетического подхода, суть которого состоит в следующем. Химические превращения описываются элементарными (в одну стадию)

бимолекулярными реакциями. „Формальные“ [54] три-молекулярные реакции с участием третьего тела M , $A+B+M=AB+M$, описываются в явном виде как последовательность бимолекулярных реакции рекомбинации $A+B=AB(v)$, с образованием колебательно возбужденной молекулы/радикала $AB(v)$, и процессов колебательной (VRT и VV') релаксации $AB(v)+M=AB(v-1)+M$. При этом $AB(v)$ в процессе релаксации может вступать в реакции с другими компонентами смеси. Центральным элементом такого подхода (решение уравнений для средних энергий колебательных мод совместно с уравнениями для концентраций) является последовательный учет колебательной неравновесности радикала HO_2 , который является ключевым в процессе цепного разветвления. Реакции $H+O_2=O+OH$ и $H+O_2+M=HO_2+M$ заменяются совокупностью элементарных процессов образования, внутримолекулярного перераспределения энергии по модам, мономолекулярного распада и релаксации сравнительно долго живущего (см. [55–58]) колебательно возбужденного радикала $HO_2(v)$, способного вступать в реакции с другими компонентами смеси.

Применительно к рассматриваемым условиям при теоретических оценках констант скорости элементарных процессов можно пренебречь многоквантовыми переходами. Недостаток экспериментальных данных по константам скорости процессов энергообмена может быть дополнен результатами теоретических оценок, основанных на использовании таких молекулярных моделей как гармонические осцилляторы, слабо ангармонические осцилляторы, а также их наборы в случае многоатомных молекул [59–63]. Для оценок констант скорости элементарных химических реакций важнейшее значение приобретают результаты *ab initio* анализа поверхностей потенциальной энергии (ППЭ) молекулярных систем типа H_nO_m в сочетании с использованием различных вариантов теории переходного состояния и результатов соответствующих динамических расчетов [16,56–58,64–69].

1. Колебательно неравновесная модель

Уравнения химической и колебательной кинетики в общем случае реагирующей многокомпонентной газовой смеси в рамках макроскопического описания, т.е. в виде уравнений для средних энергий колебательных мод, ε_k , и концентраций компонентов, n_i , опубликованы в [4] (см. также [34]). Ранее они использовались для расчетов течения химически и колебательно неравновесных многокомпонентных газовых смесей через сопла газодинамических CO_2 -лазеров на горении [70–72]. Эти уравнения являются соответствующими моментами уравнений баланса заселенностей колебательных состояний (Master Equations), полученными с использованием следующих упрощающих предположений [43]: (а) химические реакции не нарушают распределение

Максвелла; (b) вращательные степени свободы находятся в равновесии с поступательными; (с) каждый тип молекулярных колебаний (мода) моделируется квазибольцмановским ансамблем гармонических осцилляторов.

1.1. Изотермическая задача ($T = \text{const}$)

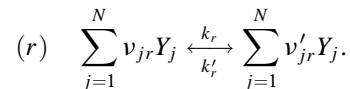
В изотермическом случае при заданных газовой температуре T , и давлении p эти уравнения имеют следующий вид [21,22].

Уравнения для молярных концентраций на единицу массы газовой смеси (n_i):

$$\rho \frac{dn_i}{dt} = \sum_{r=1}^{L_1} (v'_{ir} - v_{ir})(R_r - R'_r),$$

$$R_r = k_r \prod_{j=1}^N (\rho n_j)^{\nu_{jr}}, \quad R'_r = k'_r \prod_{j=1}^N (\rho n_j)^{\nu'_{jr}}, \quad (1)$$

где N — число компонентов смеси, L_1 — количество реакций, все считаются обратимыми, ρ — плотность смеси. Стехиометрические коэффициенты ν_{jr} и ν'_{jr} , j -го химического компонента Y_j , в r -й реакции уравнений химической кинетики (1) соответствуют следующей записи химической реакции:



Влияние колебательной неравновесности на химические реакции проявляется через зависимости соответствующих констант скорости, k_r , от колебательных температур мод реагентов:

$$k_r(T, \{T_k\}) = \kappa_r(T, \{T_k\}) k_r^0(T). \quad (2)$$

Здесь $k_r^0 \equiv k_r(T)$ — константа скорости r -й реакции при условии термического равновесия. Теоретически величину k_r^0 можно получить из динамических расчетов путем усреднения соответствующих сечений по равновесным распределениям реагентов или как результат использования различных вариантов теории переходного состояния. Величина k_r^0 отвечает полученному экспериментально значению константы скорости, определенному в пределе высоких давлений. $\kappa_r(T, \{T_k\})$ — фактор неравновесности, $\{T_k\}$ — набор колебательных температур, участвующих в r -й реакции молекул (реагентов), T_k — эффективная колебательная температура как мера средней энергии k -й колебательной моды, $T_k = \theta_k / \ln[(1 + \varepsilon_k)/\varepsilon_k]$, θ_k — характеристическая температура k -го колебания (величина колебательного кванта перехода $1 \rightarrow 0$).

$$\kappa_r(T, \{T_k\}) \equiv \exp \left[E_r^{(V)} \left(1/T - 1 / \sum_i \delta_{ri} T_i \right) \right], \quad (3)$$

где $E_r^{(V)}$ — доля энергии активации, приходящаяся на колебательные степени свободы молекул реагентов, δ_{ri} — относительная эффективность i -й колебательной моды

реагентов с колебательной температурой T_i , $\sum_i \delta_{ri} = 1$; полагаем здесь $\delta_{r1} = \delta_{r2} = \dots$

В предположениях (а) и (б) — сохранение равновесия по поступательным и вращательным степеням свободы в ходе реакции — имеем:

$$E_r^{(V)} = f(E_r^{(A)} - (\xi_r + 4)T/2), \quad f(x) = \begin{cases} x, & x > 0 \\ 0, & x \leq 0 \end{cases} \quad (4)$$

Здесь из энергии активации $E_r^{(A)}$ (высота активационного барьера) вычитаются равновесные значения энергии относительного поступательного движения, $E_{\text{trans}} = 2T$ (см. [73], формула (3.5)), и вращательной энергии $E_{\text{rot}} = \xi_r T/2$ молекул, участвующих в r -й реакции, ξ_r — число вращательных степеней свободы реагентов. Высота активационного барьера $E_{r'}^{(A)}$ обратной реакции r' определяет суммарную колебательную энергию продуктов r -ой реакции.

Формула (4) играет важную роль при описании взаимодействия между процессами колебательной релаксации и химическими реакциями. Она основана на подходе [1,74,75], развитом для диссоциации, введена в [4] для многокомпонентной смеси, включающей реакции обмена, уточнена в [16]. Согласно (3), (4) высота активационного барьера $E_r^{(A)}$ является главным критерием степени влияния колебательного возбуждения реагентов на константу скорости r -й реакции, результат более точен для высокого активационного барьера $E_r^{(A)}$ (когда $E_r^{(V)} \gg E_{\text{trans}} + E_{\text{rot}} = 2T + \xi_r T/2$), что отвечает случаям наибольшего влияния колебательной неравновесности.

Уравнения для средних чисел квантов в колебательных модах k (ε_k):

$$\frac{d\varepsilon_k}{dt} = \sum_q \Delta I_k^{(q)} \sum_{i=1}^N \gamma_i k_{ji}^{(q)} (Q_q - Q'_q) + (\rho n_j)^{-1} \times \sum_s (v'_{js} - v_{js}) [(\chi_{sk} - \varepsilon_k)(R_s - R'_s)], \quad (5)$$

$$Q_q = \prod_m \left[\frac{\varepsilon_m^0 (1 + \varepsilon_m)}{1 + \varepsilon_m^0} \right]^{l_{mq}} \prod_n \left[\frac{\varepsilon_n (1 + \varepsilon_n^0)}{\varepsilon_n^0} \right]^{l_{nq}},$$

$$Q'_q = \prod_m (\varepsilon_m)^{l_{mq}} \prod_n (1 + \varepsilon_n)^{l_{nq}}.$$

Первый член в правой части уравнений колебательной кинетики (5) описывает изменение средней энергии (в единицах θ_k) k -й колебательной моды (мода k принадлежит молекуле сорта j) в результате взаимодействия с другими (молекулы сорта i) колебательными модами газовой смеси. Формула получена в [60] суммированием уравнений для заселенностей колебательных уровней, умноженных на номер уровня. Использование предположений (б) и (с) и специфический вид вероятностей переходов для гармонических осцилляторов позволили получить замкнутую модель с зависимостью правых

частей уравнений только от средних энергий мод. Здесь $\varepsilon_k^0 = \exp(-\theta_k/T)/[1 - \exp(-\theta_k/T)]$ — равновесное значение ε_k , $\gamma_i = n_i/\sum_i n_i$ — мольная доля компонента i ,

$k_{ji}^{(q)}$ — константа скорости q -го канала колебательной релаксации при взаимодействии молекул сортов j и i ,

$$k_{ji}^{(q)} = Z_{ji} P_{ji}^{(q)}(m; n), \quad (6)$$

Z_{ji} — частота столкновений, $P_{ji}^{(q)}(m; n)$ — вероятность q -го процесса колебательного энергообмена, в котором при столкновении молекул сортов j и i в модах m происходит уменьшение колебательных квантовых чисел v_m на l_{mq} , а в модах n — увеличение v_n на l_{nq} . При использовании модели гармонических осцилляторов для мод, участвующих в q -м процессе, вероятность такого процесса однозначно характеризуется вероятностью соответствующего перехода между самыми нижними состояниями

$$P_{ji} \left\{ \begin{matrix} l_{mq}, & 0 \\ 0, & l_{nq} \end{matrix} \right\}.$$

Кинетические величины этого типа характеризуют процессы обмена колебательной энергией между модами, рассматриваемыми как целое. В простейшем (важнейшем для рассматриваемых условий) случае одноквантового ($l_{mq} = l_{nq} = 1$) колебательно-колебательного (VV') обмена между модами m, n и поступательного (VT) обмена моды m с атомом или молекулой сорта i ($l_{mq} = 1, l_{nq} = 0$) имеем

$$P_{ji}^{(q)} = P_{ji}^{(q)} \left\{ \begin{matrix} 1, & 0 \\ 0, & 1 \end{matrix} \right\} \quad \text{и} \quad P_{ji}^{(q)} = P_{ji}^{(q)} \left\{ \begin{matrix} 1, & 0 \\ 0, & 0 \end{matrix} \right\}.$$

Величина $\Delta I_k^{(q)}$ в уравнении (5) означает изменение числа квантов k -й моды в q -м (q' -м) процессе ($\Delta I_k^{(q')} = -\Delta I_k^{(q)}$). О конкретной, используемой на практике, записи процессов энергообмена и методе расчета $P_{ji}^{(q)}(m; n)$ см. Приложения 1 и 2 соответственно.

Второй член в правой части уравнения колебательной кинетики (5) описывает влияние химических реакций на процесс колебательной релаксации. Суммирование по s в (5) проводится для реакций, в которых образуется молекула j с модой k . В кинетической схеме и в уравнении (1) направлению образования моды соответствует реакция или r или r' . Здесь χ_{sk} — среднее число колебательных квантов, приобретаемое k -й модой в одном акте образования молекулы сорта j (которой принадлежит мода k) в s -й реакции:

$$\chi_{sk} = E_{s'}^{(V)} \eta_{sk} / \theta_k. \quad (7)$$

Полный набор величин η_{sk} характеризует межмодовое распределение энергии в продуктах s -й реакции. Здесь величина $E_{s'}^{(V)}$, определяемая по формуле (4), представляет собой долю энергии активации обратной реакции s' , приходящейся на колебательные степени свободы

продуктов реакции s (реагентов реакции s'). В рамках данной модели естественно предположить равномерное распределение энергии $E_{s'}^{(V)}$ между колебательными модами продуктов ($\eta_{s1} = \eta_{s2} = \dots, \sum_i \eta_{si} = 1$).

Изотермическая модель служит хорошим приближением для интерпретации ударно-волновых экспериментов на системе H_2+O_2+Ar при малых добавках реагирующей смеси; см., например, результаты сравнения расчета [17] с экспериментом [76] (падающая ударная волна, стехиометрическая смесь 0.93% $H_2+0.46\% O_2+98.61\% Ar$). Однако при использовании изотермической кинетической модели полностью игнорируется саморазогрев реагирующей смеси. Это может быть причиной существенных погрешностей в расчетах даже для сильно разбавленных смесей, когда концентрация реагирующей добавки составляет $\leq 5\%$ [31].

1.2. Неизотермическая задача

Применительно к ударно-волновым экспериментам для реагирующей газовой смеси за ударной волной в адиабатических условиях рассматриваются два случая: $V = \text{const}$ (при постоянном объеме, отраженная ударная волна [47,77–79]); и $p = \text{const}$ (при постоянном давлении, падающая ударная волна [76,80]). В условиях адиабатического протекания химических реакций и процессов колебательной релаксации к кинетическим уравнениям (1), (5) следует добавить уравнения состояния и сохранения энергии (см. [81] для колебательно равновесной смеси и [31]).

Уравнение состояния $p = n_\Sigma \rho R_0 T$, где $n_\Sigma = \sum_{i=1}^N n_i$, R_0 — универсальная газовая постоянная, при условии $V = \text{const}$, $\rho = \rho(t=0) = \text{const}$, в дифференциальной форме:

$$d \ln p / dt - d \ln T / dt - d \ln n_\Sigma / dt = 0. \quad (8)$$

Уравнение сохранения энергии

$$E(t) = \sum_{i=1}^N E_i(T(t), t) n_i(t) = \text{const}, \quad (9)$$

где E — энергия единицы массы колебательно неравновесной газовой смеси, E_i — неравновесная молярная энергия i -го компонента [K/mol], которая зависит от времени t как непосредственно, так и через температуру T , которая изменяется со временем t , являясь в свою очередь независимой переменной. В предположениях (a) и (b) — равновесие по поступательным и вращательным степеням свободы — полагаем

$$E_i(T(t), t) = \Delta_f H_i^0 + 3T/2 + \xi_i T/2 + \sum_{k=1}^{N_i} \theta_k \varepsilon_k(t), \quad (10)$$

где N_i — число колебательных мод и ξ_i — число вращательных степеней свободы в i -й молекуле, $\Delta_f H_i^0$ — теплота образования при $T = 0$ К. После дифференцирования (10) (при условиях адиабатичности и постоянства

объема) уравнение (9) в дифференциальной форме имеет вид

$$C_V \frac{dT}{dt} + \sum_j n_j \sum_{k=1}^{N_j} \theta_k \frac{d\varepsilon_k}{dt} + \sum_i E_i \frac{dn_i}{dt} = 0. \quad (11)$$

Здесь (и далее) i — любой компонент смеси (суммирование по всем компонентам), j — колебательно неравновесный компонент смеси, $C_V = \sum_i n_i C_V^{(i)}$ — теплоемкость единицы массы газовой смеси при постоянном объеме для поступательных и вращательных степеней свободы молекул, $C_V^{(i)} = (\partial E_i / \partial T)_V$ — молярная теплоемкость поступательных и вращательных степеней свободы i -го компонента.

При $p = \text{const} = p(t=0)$ уравнение состояния в дифференциальной форме

$$d \ln n_\Sigma / dt + d \ln \rho / dt + d \ln T / dt = 0. \quad (12)$$

Уравнение для энергии сводится к уравнению сохранения энтальпии

$$H(t) = \sum_{i=1}^N H_i(T(t), t) n_i(t) = \text{const},$$

или в дифференциальной форме

$$C_p \frac{dT}{dt} + \sum_j n_j \sum_{k=1}^{N_j} \theta_k \frac{d\varepsilon_k}{dt} + \sum_i H_i \frac{dn_i}{dt} = 0. \quad (13)$$

Здесь H_i — удельная энтальпия i -го компонента [K/mol], $H_i = E_i + T$, $C_p = \sum_i C_p^{(i)} n_i$ — теплоемкость единицы массы смеси, $C_p^{(i)}$ — молярная теплоемкость i -го компонента при постоянном давлении ($C_p^{(i)} = C_V^{(i)} + 1$).

Для молекул OH^* , O_3 , и H_2O_2 , рассматриваемых как равновесные (см. далее), $\varepsilon_k = \varepsilon_k(T) = \exp(-\theta_k/T) / [1 - \exp(-\theta_k/T)]$.

Тестирование формулы (10) (при условии термодинамического равновесия) путем сравнения с табличными данными для величины $H^0(T) - H^0(0)$ [82], показало, что для рассматриваемых условий такое представление дает ошибку порядка 1% или менее.

При численном решении системы уравнений (1), (5), и (8), (11) (или (12), (13)) относительно n_i , ε_k и p , T (или ρ , T) в качестве начальных условий при $t = 0$ используются значения n_i и ε_k , отвечающие состоянию газовой смеси перед фронтом ударной волны ($T = 300$ К). Температура, давление и плотность в начальный момент времени $t = 0$ принимаются равными их значениям за фронтом ударной волны.

2. Кинетическая схема

Приведенная ниже кинетическая схема описывает колебательно неравновесную кинетику в рамках последовательного элементарно-кинетического подхода и

является результатом анализа работ [16,56–58,64–69] по динамике атомно-молекулярных процессов с учетом электронного возбуждения атомов O, молекул O₂ и регистрируемых экспериментально радикалов OH. Эта схема химических реакций и каналов колебательной релаксации является конечным результатом многочисленных кинетических расчетов [17,21,22,24] по выявлению процессов, важнейших с точки зрения их влияния на измеряемые экспериментально величины. Кинетическая схема включает следующие компоненты: H₂, O₂, H₂O, HO₂, H, O, OH, H₂O₂ и O₃ в основном электронном состоянии, а также O₂(¹Δ), O(¹D) и OH(²Σ⁺) (обозначены как O₂^{*}, O^{*} и OH^{*}). Учитывается колебательная неравновесность мод H₂, OH, O₂, O₂^{*}, HO₂(100), HO₂(010), HO₂(001), H₂O(100), H₂O(010) и H₂O(001) (последние обозначены как HO₂(ν₁), HO₂(ν₂), HO₂(ν₃), H₂O(ν₁), H₂O(ν₂) и H₂O(ν₃)). Пренебрегается влиянием колебательной неравновесности компонентов OH^{*}, O₃ и H₂O₂ из-за их малого содержания и быстрой релаксации.

Моделирование колебательно-неравновесной химической кинетики в системе водород–кислород проводилось также в [32,33,41], где рассматривалась неравновесность исходных компонентов и OH, предварительное колебательное и электронное возбуждение исходных компонентов. При общности подхода (см., например, [9]) этих работ и наших имеются различия в деталях, так, список реакций и процессов обмена отличается в первую очередь в том, что касается радикала HO₂(ν).

2.1. Химические реакции

Важнейшие реакции, определяющие механизм химических превращений и их равновесные константы скорости, k_r^0 (см. (2)), приведены в табл. 1.

Динамическое поведение трехатомной системы H–O–O [54,67–69] представляет собой промежуточный случай между регулярным (прямой механизм) и полностью хаотизированным (статистическим) поведением („приближение сильной связи между модами или RRKM-приближение“ [54]). Последнее на кинетическом уровне моделируется следующими процессами: (I) образование колебательно возбужденного радикала HO₂(ν) как результат бимолекулярной рекомбинации и равномерного внутримолекулярного перераспределения энергии связи H–O₂ между модами HO₂, H+O₂ → HO₂(ν); (II) диссоциация по связи H–O₂, HO₂=H+O₂; (III) диссоциация по связи O–OH, HO₂=O+OH (реакции (c2) и (c3) табл. 1). Чтобы на кинетическом уровне учесть вклад регулярного динамического поведения (~ 0.1 фазового пространства), в дополнение к процессам (I)–(III) в кинетическую схему следует добавить элементарную (одностадийную, по прямому механизму) реакцию H+O₂ → O+OH (реакция (c4) в табл. 1).

Последовательный учет процессов колебательной релаксации HO₂, H₂O, H₂, O₂, O₂^{*} и OH избавляет от необходимости включать в кинетическую схему формальные

реакции типа A+B+M→AB+M с интуитивным подбором эффективностей третьих тел, M; см. реакции (c2), (c3'), (c12)–(c15), (c28) в табл. 1. С другой стороны, игнорирование колебательной неравновесности O₃, H₂O₂ и OH^{*} обуславливает включение в расчет формальных реакций рекомбинации в виде A+B+M→AB+M; реакция (c17) в табл. 1 (соответствующие реакции для H₂O₂ и OH^{*} не приводятся, поскольку их влияние пренебрежимо мало [31]). Для констант скорости реакций тримолекулярной рекомбинации, k_{rec}^0 , в расчетах использовались (пересчетом через константу равновесия) оценки сверху, удовлетворяющие соотношениям $k_{dis}^0 < Z_{coll} \exp(-D/T)$, где Z_{coll} — максимально возможный предэкспоненциальный множитель, отвечающий частоте столкновений, D — энергия диссоциации [21,22].

В табл. 1 нет реакции HO₂+H=H₂O+O, которая уже давно предполагается неэлементарной [83]. Согласно *ab initio* анализу ППЭ системы H₂O₂ и динамическим расчетам методом классических траекторий, выполненным в [16], известное в литературе значение константы скорости реакции HO₂+H=H₂O+O следует приписать реакции (c29), с последующим тушением атомов O^{*} в реакциях (c28), (c30) и (c35). Реакция (c35) является одной из важных реакций образования регистрируемых экспериментально радикалов OH^{*} [24].

2.2. Каналы колебательной релаксации

Каналы столкновительного колебательно-поступательного (VT) и колебательно-колебательного (VV') энергообмена приведены в табл. 2 и 3 соответственно. Константы скорости VV' обмена в представлении $k_{ji}^{(q)} = a_{ji}^{(q)} \exp(b_{1ji}^{(q)} T^{-1/3} + b_{2ji}^{(q)} T^{-2/3})$ с приемлемой точностью (погрешность не более 10%) описывают результаты расчетов (см. Приложение 2).

В качестве исходных значений использовались теоретические оценки (см. Приложение 2), основанные на использовании и модернизации (применительно к рассматриваемым условиям) теории SSH (Schwartz–Slavsky–Herzfeld) [84] (см. также [60]) и варианта SSHM (Schwartz–Slavsky–Herzfeld–Moor) этой теории, простейшим образом учитывающего колебательно-вращательный (VR) перенос энергии [85–87]. В [88] на примере CO₂ показано, что модель SSH может давать существенную погрешность при расчете скорости межмодовых обменов в многоатомном газе по сравнению с более точной моделью нагруженного гармонического осциллятора, FHO, разработанной в [89]. Для рассмотренных здесь процессов VV' обмена модели SSH и SSHM предположительно обеспечивают достаточную точность. Модели SSH и FHO не учитывают влияние вращения на процесс VT релаксации, для оценок этого эффекта в [22] использованы данные, основанные на результатах работ [90–92].

Времена VT обмена (табл. 2) и константы скорости VV' обмена (табл. 3) получены в результате согласования расчетных величин τ_{50} (момент достижения по-

Таблица 1. Наиболее существенные химические реакции и их равновесные константы скорости $k_r^0 = A_r(T/298.15)^n \times \exp(-E_r^A/T)$ (cm³, mol, s) в реагирующей смеси H₂+O₂+Ar [24,31]

сг	Реакции	M	A _r	n	E _r ^(A) , K
c1	H ₂ +O ₂ =H+HO ₂ -26.7 ^a	—	4.36 · 10 ¹²	1.80	25872
c2	H+O ₂ =HO ₂ +25.2	—	8.91 · 10 ¹³	0	0
c3	HO ₂ =O+OH-33.8	—	1.45 · 10 ¹⁴	1.155	33800
c4	H+O ₂ =O+OH-8.3	—	2.40 · 10 ¹¹	3.00	8360
c5	H ₂ +OH=H ₂ O+H+7.5	—	1.60 · 10 ¹¹	1.60	1660
c6	H ₂ +O=H+OH-0.96	—	7.40 · 10 ¹²	0.861	4650
c7	H+HO ₂ =2OH+17.3	—	3.80 · 10 ¹³	0.486	103
c8	O+HO ₂ =OH+O ₂ +25.7	—	2.61 · 10 ¹³	0.06	650
c9	2OH=H ₂ O+O+8.4	—	2.07 · 10 ¹⁰	2.70	-1251
c10	2HO ₂ =H ₂ O ₂ +O ₂ +17.5	—	2.77 · 10 ¹²	0.459	158
c11	OH+HO ₂ =H ₂ O+O ₂ +34.1	—	5.80 · 10 ¹³	-0.322	112
c12	H+OH=H ₂ O+59.6	—	4.00 · 10 ¹²	0.5	400
c13	2H=H ₂ +52.0	—	7.00 · 10 ¹²	0.5	300
c14	2O=O ₂ +59.6	—	6.00 · 10 ¹²	0.5	300
c15	O+H=OH+51.0	—	6.50 · 10 ¹²	-0.5	450
c16	H ₂ +HO ₂ =OH+H ₂ O+24.9	—	2.6 · 10 ¹¹	0	1075
c17	O ₃ +M=O ₂ +O+M-11.8	M ^b	2.98 · 10 ¹³	-1.15	11830
c18	O ₃ +O=2O ₂ +47.5	—	1.34 · 10 ¹²	0.75	1580
c19	O ₃ +H=OH+O ₂ +39.2	—	1.64 · 10 ¹³	0.75	0
c20	O ₃ +H=HO ₂ +O+13.3	—	4.52 · 10 ¹¹	0.75	0
c21	H ₂ +HO ₂ =H ₂ O ₂ +H-8.7	—	2.56 · 10 ¹²	0	10750
c22	H+H ₂ O ₂ =OH+H ₂ O+33.6	—	4.64 · 10 ¹²	0	1760
c23	H ₂ O ₂ +O=HO ₂ +OH+7.7	—	1.00 · 10 ¹²	2.0	2000
c24	H ₂ O ₂ +OH=HO ₂ +H ₂ O+16.1	—	1.00 · 10 ¹²	0	670
c25	H+HO ₂ =H ₂ +O ₂ [*] +15.4	—	6.47 · 10 ¹¹	1.67	3160
c26	O ₂ [*] +M=O ₂ +M+11.3	H ₂ O ₂ Ar H ₂ O	1.5 · 10 ⁶ 1.0 · 10 ⁶ 2.94 · 10 ⁵ 6.60 · 10 ⁶	0.25 0.25 -0.25 -0.22	0 0 0 0
c27	O ₂ [*] +H=OH+O+3.0	—	7.0 · 10 ¹³	1.0	7500
c28	H ₂ +O ₂ [*] =H ₂ O+81.2	—	4.00 · 10 ¹¹	-0.5	0
c29	H+HO ₂ =H ₂ O+O [*] +3.1	—	4.84 · 10 ¹³	0	892
c30	O [*] +M=O+M+23.0	M ^b	1.0 · 10 ¹¹	0	0
c31	H ₂ +HO ₂ =OH [*] +H ₂ O-21.9	—	1.00 · 10 ¹³	0	36000
c32	OH [*] +M=OH+M+47.0	Ar H ₂ O	1.3 · 10 ¹¹ 1.2 · 10 ¹³	0.5 0.5	0 0
c33	OH [*] +O ₂ =HO ₂ +O+21.1	—	1.0 · 10 ¹³	0.5	0
c34	OH [*] +H ₂ O=H ₂ O ₂ +H+12.7	—	7.5 · 10 ¹²	0	276
c35	O [*] +H ₂ =OH [*] +H-25.4	—	8.0 · 10 ¹³	0	25200
c36	OH [*] +O ₂ =O ₃ +H	—	2.0 · 10 ¹³	0.5	0
c37	OH [*] +M→O+H+M-4.0	H ₂ OH, H ₂ O	8.1 · 10 ¹³ 5.8 · 10 ¹⁴	0.45 -0.73	8060 4017
c38	OH [*] +H ₂ =H ₂ O+H	—	4.0 · 10 ¹³	0.5	0
c39	OH [*] → OH + hν	—	1.4 · 10 ⁶	0	0

Примечание. ^a — тепловой эффект реакций приводится в 10³ K; здесь и далее знак равенства означает сокращенную запись для двух реакций (прямой, r, и обратной, r'); $k_r^0/k_{r'}^0 = K_r$, K_r — константа равновесия. Обратные реакции (с37') и (с39') не учитываются как маловероятные в рассматриваемых условиях (одинарная стрелка), ^b — M как инертная частица с концентрацией $n_{\Sigma} = \sum_i n_i$.

ловины максимальной концентрации радикала OH), τ^* (момент достижения максимальной концентрация OH^{*}) и τ_{ign} (начало свечения OH^{*}) с соответствующими результатами измерений [47,76–80] в падающих [76,80] и отраженных [47,77–79] ударных волнах. Сравнение рас-

считываемых величин с измеряемыми экспериментально показывает, что из всех каналов колебательной релаксации (табл. 2, 3) важнейшими являются процессы VT обмена, они протекают с изменением числа квантов и определяют скорость установления равновесия в систе-

Таблица 2. Каналы VT обмена в реагирующей смеси $\text{H}_2+\text{O}_2+\text{Ar}$ и их характерные времена $\rho\tau_q^{(M)}=a_q^{(M)}\exp(b_q^{(M)}T^{-1/3})$, s·atm [31]

vq	Канал VT обмена	M	$a_q^{(M)}$	$b_q^{(M)}$
v1	$\text{H}_2(1)+\text{M}=\text{H}_2(0)+\text{M}$	$\text{H}_2, \text{OH}, \text{H}_2\text{O}$	$1.2 \cdot 10^{-10}$	100
		O_2, O_2^*	$2.4 \cdot 10^{-10}$	101
		Ar	$9.2 \cdot 10^{-10}$	104
v2	$\text{OH}(1)+\text{M}=\text{OH}(0)+\text{M}$	H_2	$2.15 \cdot 10^{-7}$	13.9
		$\text{OH}, \text{H}_2\text{O}$	$3.33 \cdot 10^{-8}$	30.6
		O_2, O_2^*	$1.81 \cdot 10^{-6}$	30.6
		Ar	$2.4 \cdot 10^{-7}$	32.7
v3	$\text{O}_2(1)+\text{M}=\text{O}_2(0)+\text{M}$	$\text{H}_2, \text{OH}, \text{H}_2\text{O}$	$1.89 \cdot 10^{-9}$	49.5
		O_2, O_2^*	$1.0 \cdot 10^{-10}$	138
		Ar	$5.0 \cdot 10^{-11}$	173
v4	$\text{O}_2^*(1)+\text{M}=\text{O}_2^*(0)+\text{M}$	H_2	$1.03 \cdot 10^{-9}$	48.0
		$\text{OH}, \text{H}_2\text{O}$	$1.07 \cdot 10^{-9}$	48.0
		O_2, O_2^*	$1.1 \cdot 10^{-10}$	134
		Ar	$5.6 \cdot 10^{-11}$	169
v5	$\text{HO}_2(001)+\text{M}=\text{HO}_2(000)+\text{M}^a$	H_2	$5.6 \cdot 10^{-12}$	97
v6	$\text{HO}_2(010)+\text{M}=\text{HO}_2(000)+\text{M}$	O_2, O_2^*	$6.00 \cdot 10^{-10}$	96.34
v7	$\text{HO}_2(100)+\text{M}=\text{HO}_2(000)+\text{M}$	$\text{H}_2\text{O}, \text{OH}$	$1.00 \cdot 10^{-12}$	98.43
		Ar	$1.20 \cdot 10^{-7}$	53.00
v8	$\text{H}_2\text{O}(100)+\text{M}=\text{H}_2\text{O}(000)+\text{M}$	H_2	$1.56 \cdot 10^{-8}$	79.6
		$\text{OH}, \text{H}_2\text{O}$	$2.43 \cdot 10^{-8}$	74.1
v9	$\text{H}_2\text{O}(001)+\text{M}=\text{H}_2\text{O}(000)+\text{M}$	O_2, O_2^*	$5.17 \cdot 10^{-8}$	74.1
		Ar	$1.50 \cdot 10^{-8}$	81.3
		H_2	$1.41 \cdot 10^{-9}$	89.1
v10	$\text{H}_2\text{O}(010)+\text{M}=\text{H}_2\text{O}(000)+\text{M}$	$\text{OH}, \text{H}_2\text{O}$	$9.07 \cdot 10^{-6}$	-4.47
		O_2, O_2^*	$1.93 \cdot 10^{-5}$	-4.47
		Ar	$1.29 \cdot 10^{-10}$	122
		H_2	$1.41 \cdot 10^{-9}$	89.1

Примечание. ^a — одинаково для (v5)–(v7).

ме в целом. В свою очередь, самыми важными являются каналы релаксации колебательных мод HO_2 ($q = 5-7$), непосредственно определяющие скорость цепного разветвления, как результат процессов $\text{HO}_2(v) \rightarrow \text{O}+\text{OH}$ и $\text{HO}_2(v)+\text{M} \leftrightarrow \text{HO}_2+\text{M}$. Количественный аспект кинетики процессов VV' обмена в исследуемой смеси главным образом сводится к правильному учету наиболее быстрых (околорезонансных) процессов, протекающих без изменения числа колебательных квантов и формирующих промежуточное квазистационарное состояние („перемешивание квантов“ [61]).

В том, что касается кинетики VT релаксации колебательных мод HO_2 ($q = 5-7$), то, прежде всего, следует отметить слабую изученность этого аспекта поведения радикала HO_2 как с точки зрения эксперимента, так и с точки зрения теории. В основе SSH и SSHM оценок лежит предположение о независимости молекулярных колебаний (мод), т.е. в пренебрежении возмущений, обусловленных их взаимодействием во время столкновения. В случае радикала HO_2 (нелинейная молекула с угловым деформационным колебанием) такого рода возмущения, скорее всего не малы. Максимально упрощая проблему

индуцированного столкновением внутримолекулярного межмодового взаимодействия при расчете характерных времен VT релаксации колебательных мод HO_2 , молекула представляется как набор связанных осцилляторов, обменивающийся энергией с поступательными и вращательными степенями свободы через самую быстро релаксирующую моду; в данном случае — это низкочастотная мода HO_2 ; см. процессы (v5)–(v7) табл. 2.

3. Сравнение расчета с экспериментом

Настоящий раздел основан на работах [17,21,22,31].

Прямое исследование кинетики химических процессов в реальных условиях их протекания в природе или в технике (например, при горении или детонации) затруднено побочными, осложняющими факторами диффузии, конвекции, тепловыделения и теплопередачи, которые накладываются на основной химический процесс и в ряде случаев могут играть определяющую роль. Это приводит к появлению в теоретических моделях

Таблица 3. Каналы VV' обмена и их константы скорости в представлении $k_{ji}^{(q)} = a_{ji}^{(q)} \exp(b_{1ji}^{(q)} T^{-1/3} + b_{2ji}^{(q)} T^{-2/3})$, s⁻¹, в реагирующей смеси H₂+O₂+Ar[21,22]

vq	Канал VV' обмена	$a^{(q)}$	$b_1^{(q)}$	$b_2^{(q)}$	Примеч.
v11	H ₂ (1)+H ₂ O(000)↔H ₂ (0)+H ₂ O(001)	1.50 · 10 ⁵	32.53	-160.6	<i>a</i>
v12	H ₂ (1)+HO ₂ (000)↔H ₂ (0)+HO ₂ (100)	9.50 · 10 ⁴	31.71	-171.1	<i>a</i>
v13	H ₂ (1)+H ₂ O(000)↔H ₂ (0)+H ₂ O(100)	1.55 · 10 ⁵	31.32	-175.5	<i>a</i>
v14	H ₂ (1)+OH(0)↔H ₂ (0)+OH(1)	1.13 · 10 ⁵	30.07	-187.5	<i>a</i>
v15	H ₂ (1)+O ₂ (0)↔H ₂ (0)+O ₂ (1)	2.22 · 10 ⁵	14.17	-273.1	<i>b</i>
v16	H ₂ (1)+H ₂ O(000)↔H ₂ (0)+H ₂ O(010)	1.53 · 10 ⁴	14.64	-271.0	<i>b</i>
v17	H ₂ (1)+O ₂ [*] (0)↔H ₂ (0)+O ₂ [*] (1)	2.50 · 10 ⁵	13.60	-275.5	<i>b</i>
v18	HO ₂ (100)+H ₂ O(000)↔HO ₂ (000)+H ₂ O(100)	4.31 · 10 ⁵	34.85	-105.2	<i>a</i>
v19	HO ₂ (100)+OH(0)↔HO ₂ (000)+OH(1)	5.66 · 10 ⁴	32.61	-159.5	<i>a</i>
v20	HO ₂ (100)+O ₂ (0)↔HO ₂ (000)+O ₂ (1)	1.36 · 10 ⁵	-0.5415	-335.9	<i>b</i>
v21	HO ₂ (100)+O ₂ [*] (0)↔HO ₂ (000)+O ₂ [*] (1)	1.54 · 10 ⁵	-1.676	-341.0	<i>b</i>
v22	OH(1)+H ₂ O(000)↔OH(0)+H ₂ O(010)	1.04 · 10 ⁴	13.93	-274.0	<i>b</i>
v23	OH(1)+O ₂ (0)↔OH(0)+O ₂ (1)	1.39 · 10 ⁵	13.42	-276.2	<i>b</i>
v24	OH(1)+O ₂ [*] (0)↔OH(0)+O ₂ [*] (1)	1.58 · 10 ⁵	12.55	-279.9	<i>b</i>
v25	OH(1)+HO ₂ (000)↔OH(0)+HO ₂ (010)	1.22 · 10 ³	11.34	-285.0	<i>b</i>
v26	O ₂ (1)+O ₂ [*] (0)↔O ₂ (0)+O ₂ [*] (1)	1.01 · 10 ⁵	34.41	-118.2	<i>a</i>
v27	O ₂ (1)+HO ₂ (000)↔O ₂ (0)+HO ₂ (010)	7.79 · 10 ²	32.93	-154.5	<i>a</i>
v28	O ₂ [*] (1)+HO ₂ (000)↔O ₂ [*] (0)+HO ₂ (010)	8.40 · 10 ²	34.02	-131.3	<i>a</i>
v29	HO ₂ (010)+HO ₂ (000)↔HO ₂ (000)+HO ₂ (001)	6.56 · 10 ²	34.00	-131.9	<i>b</i>
v30	H ₂ O(001)+HO ₂ (000)↔H ₂ O(000)+HO ₂ (100)	4.32 · 10 ⁵	34.37	-119.6	<i>a</i>
v31	H ₂ O(001)+H ₂ O(000)↔H ₂ O(000)+H ₂ O(100)	1.27 · 10 ⁵	33.84	-136.3	<i>a</i>
v32	H ₂ O(001)+OH(0)↔H ₂ O(000)+OH(1)	1.01 · 10 ⁵	32.46	-161.6	<i>a</i>
v33	H ₂ O(001)+HO ₂ (000)↔H ₂ O(000)+HO ₂ (011)	6.23 · 10 ²	24.64	-224.2	<i>b</i>
v34	H ₂ O(001)+H ₂ O(000)↔H ₂ O(000)+H ₂ O(010)	1.49 · 10 ⁴	9.955	-290.8	<i>b</i>
v35	H ₂ O(001)+O ₂ (0)↔H ₂ O(000)+O ₂ (1)	2.05 · 10 ⁵	9.428	-293.0	<i>b</i>
v36	H ₂ O(001)+O ₂ [*] (0)↔H ₂ O(000)+O ₂ [*] (1)	2.30 · 10 ⁵	8.534	-296.7	<i>b</i>
v37	H ₂ O(001)+HO ₂ (000)↔H ₂ O(000)+HO ₂ (010)	1.05 · 10 ⁴	7.296	-301.9	<i>b</i>
v38	H ₂ O(100)+OH(0)↔H ₂ O(000)+OH(1)	9.71 · 10 ⁴	34.15	-127.4	<i>a</i>
v39	H ₂ O(100)+HO ₂ (000)↔H ₂ O(000)+HO ₂ (011)	6.08 · 10 ²	25.63	-218.6	<i>b</i>
v40	H ₂ O(100)+H ₂ O(000)↔H ₂ O(000)+H ₂ O(010)	1.47 · 10 ⁴	10.65	-287.8	<i>b</i>
v41	H ₂ O(100)+O ₂ (0)↔H ₂ O(000)+O ₂ (1)	2.02 · 10 ⁵	10.11	-290.1	<i>b</i>
v42	H ₂ O(100)+O ₂ [*] (0)↔H ₂ O(000)+O ₂ [*] (1)	2.27 · 10 ⁵	9.192	-293.9	<i>b</i>
v43	H ₂ O(100)+HO ₂ (000)↔H ₂ O(000)+HO ₂ (010)	1.04 · 10 ⁴	7.919	-299.3	<i>b</i>
v44	H ₂ O(010)+O ₂ (0)↔H ₂ O(000)+O ₂ (1)	7.17 · 10 ³	34.69	-108.6	<i>a</i>
v45	H ₂ O(010)+O ₂ [*] (0)↔H ₂ O(000)+O ₂ [*] (1)	7.93 · 10 ³	34.19	-125.9	<i>a</i>
v46	H ₂ O(010)+HO ₂ (000)↔H ₂ O(000)+HO ₂ (010)	3.63 · 10 ²	33.03	-152.9	<i>a</i>
v47	H ₂ O(010)+HO ₂ (000)↔H ₂ O(000)+HO ₂ (001)	6.30 · 10 ³	33.26	-149.0	<i>b</i>

Примечание. *a* — SSH оценка. *b* — SSHM оценка. См. Приложение 2.

большого количества параметров (в дополнение к кинетическим характеристикам) часто либо неизвестных, либо имеющих высокую степень неопределенности, что в значительной мере затрудняет количественную интерпретацию экспериментов, внося неопределенность в модельные кинетические схемы.

В качестве метода экспериментального исследования кинетики окисления водорода давно используется метод ударной трубы (см., например, обзор [93]). Экспериментальные результаты, полученные этим методом, особенно удобны для сравнения с кинетическими расчетами. История экспериментального исследования водородно-кислородной реакции в ударных волнах насчитывает более полувека, однако в опубликованных статьях, как

правило, недостаточно информации для сопоставления результатов измерений с расчетами. Редким исключением являются работы [47,76–80], в которых приведены значения температуры и давления (а не только диапазон давлений), при которых производились измерения. Это особенно важно при использовании колебательно-неравновесной модели из-за прямой зависимости скоростей колебательной релаксации молекул и радикалов от давления.

В табл. 4 перечислены системы H₂+O₂+Ar, которые исследовались экспериментально методом ударной трубы в работах [76,80] (падающая волна) и [47,77–79] (отраженная волна). Результаты сравнивались с соответствующими результатами кинетических расчетов в

Таблица 4. Системы H_2+O_2+Ar , исследовавшиеся экспериментально [47,76-80], результаты которых сравнивались с соответствующими результатами кинетических расчетов [17,22,31]. Φ — коэффициент избытка горючего

Система, эксперимент	Состав			Φ	Измеряемые величины	Расчет, задача
	% H_2	% O_2	% Ar			
I, [76] ПВ ^a	0.93	0.46	98.61	1.0	τ^{*c}	[17,22], $T = \text{const}$
II, [80] ПВ	2.0	1.0	97.0	1.0	τ^*	[22], $T = \text{const}$
III, [80] ПВ	4.0	1.0	95.0	2.0	τ^*	[22], $T = \text{const}$
IV, [77] ОБ ^b	2.0	0.5	97.5	2.0	τ_{50}^d	[17,22], $T = \text{const}$
III, [77] ОБ	4.0	1.0	95.0	2.0	τ_{50}	[31], $V = \text{const}$
IV, [77] ОБ	2.0	0.5	97.5	2.0	τ_{50}	[31], $V = \text{const}$
V, [78] ОБ	3.0	1.5	95.5	1.0	$\tau^*, \tau_{\text{ign}}^e$	[31], $V = \text{const}$
VI, [78] ОБ	1.03	0.5	98.47	1.03	$\tau^*, \tau_{\text{ign}}$	[31], $V = \text{const}$
VII, [78] ОБ	3.36	1.14	95.5	1.47	$\tau^*, \tau_{\text{ign}}$	[31], $V = \text{const}$
VIII, [79] ОБ	1.69	0.81	97.5	1.04	τ_{ign}	[31], $V = \text{const}$
IV, [79] ОБ	2.0	0.5	97.5	2.0	τ_{ign}	[31], $V = \text{const}$
IX, [47] ОБ	1.5	1.5	97.0	0.5	τ^*, τ_{50}	[31], $V = \text{const}$

Примечание. ^a — падающая волна (ПВ), ^b — отраженная волна (ОБ), ^c — время между прохождением ударного фронта ($t = 0$) и моментом максимального излучения на длине волны $\approx 306 \text{ nm}$ (в расчете — момент достижения максимальной концентрации OH^*), ^d — время между прохождением ударного фронта и моментом, когда поглощение света радикалом OH достигало половины своего максимального значения (в расчете момент достижения половины максимальной концентрации радикала OH), ^e — время между прохождением ударного фронта и моментом начала излучения (в наших расчетах полагалось, что τ_{ign} примерно равно достижению 0.01 максимальной концентрации OH^*).

рамках колебательно неравновесной модели с использованием единой кинетической схемы (табл. 1–3).

Характеризуя в целом результаты сравнения экспериментальных данных [47,76–80] для системы H_2+O_2+Ar при температурах $T < 1500 \text{ K}$ и давлениях $p < 4 \text{ atm}$, констатируем качественное и количественное согласие результатов расчетов [17,22,31] с экспериментальными данными. В абсолютном большинстве случаев (подробнее см. [31]) величины τ_{50} и τ^* воспроизводятся в расчетах практически точно (различие не более 5%). Некоторое различие между измеренными и расчетными значениями τ_{ign} ($\approx 10\%$), по-видимому, является следствием различия в определениях этой величины в работах [78] и [31] (см. Примечание с в табл. 4).

3.1. Характерное время релаксации радикала HO_2

При согласовании расчетных величин τ^* , τ_{50} и τ_{ign} с величинами, полученными экспериментально, главным было варьирование и подбор по существу неизвестных кинетических постоянных, характеризующих процессы колебательно-поступательного и колебательно-колебательного обмена с участием мод HO_2 [21,22,31]. Для рассматриваемых составов и условий при $T < 1500 \text{ K}$ важнейшими оказались процессы VT энергообмена мод HO_2 (ключевая роль радикала

$HO_2(v)$ в реакции окисления водорода). При окончательном согласовании расчетных величин τ^* , τ_{50} и τ_{ign} с экспериментально измеренными единственным варьируемым параметром была величина $\tau_5^{(H_2)}$, т.е. характерное время V–RT энергообмена, единое (табл. 2) для всех трех мод радикала HO_2 при его столкновениях с молекулами H_2 . Среднее значение величины $\tau_5^{(H_2)}$ (приведено в табл. 2) следует рассматривать как количественную оценку неизвестной в настоящее время величины $\tau_{HO_2}^{(H_2)}$. Максимальное отклонение от среднего значения составило 1.5 раза (в обе стороны) при $T \approx 1000 \text{ K}$ [22], обработка новых экспериментальных данных привела к разбросу в 2.5 раза при $T \approx 1300 \text{ K}$ [31]. Эта погрешность характеризует наше незнание деталей динамики элементарных реакций, выражаемых на кинетическом уровне величинами $E_r^{(V)}$, δ_{rk} и η_{rk} , а также влияние других используемых приближений; см. соотношения (3), (4), (7) и (10).

3.2. Зависимость эффективной константы цепного разветвления от условий эксперимента

В отличие от традиционного равновесного описания кинетики, не способного обеспечить количественную интерпретацию различных экспериментов без варьирования констант скорости реакций, учет колебатель-

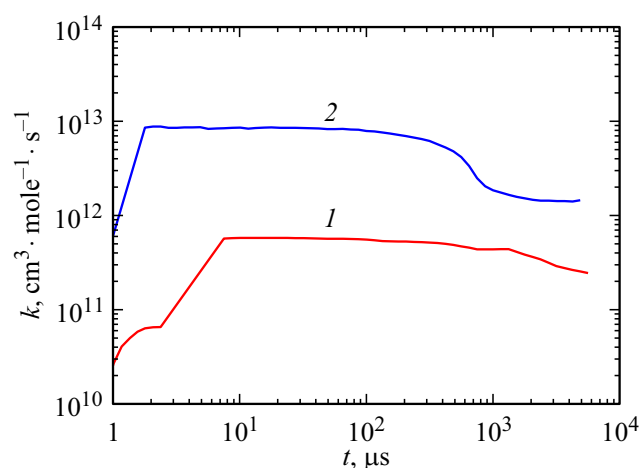


Рис. 1. Зависимости от времени величины $k_{\text{H}+\text{O}_2 \rightarrow \text{O}+\text{OH}}^{\text{eff}} = R_3/[\text{H}][\text{O}_2]$ (эффективной константы скорости брутто-процесса $\text{H}+\text{O}_2 \rightarrow \text{O}+\text{OH}$) для двух вариантов расчета [17]: 1 — система I, $T = 1050 \text{ K}$, $p = 1.9 \text{ atm}$, эксперимент [76]; 2 — система III, $T = 1052 \text{ K}$, $p = 2.2 \text{ atm}$, эксперимент [77], регистрация поглощения OH.

ной неравновесности решает проблему согласованности теоретической модели с экспериментальными результатами, полученными разными авторами различными методами для различных составов и условий. Именно неравновесный (по колебательным степеням свободы) характер процесса является причиной наблюдаемой зависимости от экспериментальных условий эффективной „константы“ скорости брутто-реакции $\text{H}+\text{O}_2 \rightarrow \text{O}+\text{OH}$ [17], энергия активации которой варьируется в пределах $6790 \leq E^A \leq 11430 \text{ K}$ по оценкам в различных экспериментах [46]. В принятом здесь механизме химических превращений такая реакция отсутствует. Скорость процесса цепного разветвления в основном определяется скоростью R_3 мономолекулярного распада колебательно возбужденного радикала HO_2 — реакцией (c3) табл. 1. Эффективную константу скорости брутто-процесса $\text{H}+\text{O}_2 \rightarrow \text{O}+\text{OH}$ извлекаем из расчета как $k_{\text{H}+\text{O}_2 \rightarrow \text{O}+\text{OH}}^{\text{eff}} = R_3/[\text{H}][\text{O}_2]$. Влияние экспериментальных условий иллюстрируется рис. 1, на котором приведены значения $k_{\text{H}+\text{O}_2 \rightarrow \text{O}+\text{OH}}^{\text{eff}}$ в зависимости от времени, полученные в расчетах, соответствующих экспериментам [76] (стехиометрическая смесь, регистрация излучения OH^*) и [77] (богатая смесь, регистрация поглощения OH) для практически одинаковых температур $T = 1050$ и 1052 K соответственно (табл. 4).

Ярко выраженная зависимость от давления и времени эффективной константы скорости важнейшей брутто-реакции, определяющей скорость всего процесса в целом, является следствием неравновесного характера его протекания и изменением роли различных элементарных реакций и каналов колебательной релаксации, на различных стадиях процесса.

4. Колебательная неравновесность и тепловой эффект на различных стадиях реакции

Настоящий раздел основан на работах [21,22,31].

Неравновесный по колебательным степеням свободы характер реакции в смеси $\text{H}_2+\text{O}_2+\text{Ar}$ за ударной волной иллюстрируется рис. 2, на которых приведены типичные зависимости от времени колебательных температур, T_k , и факторов неравновесности, $\kappa_r(T, \{T_k\})$ [21,22]. Отличие констант скорости от их равновесных значений может составлять порядки по величине, т. е. в рассматриваемых условиях природа этой реакции является неравновесной, и колебательная неравновесность радикала HO_2 наиболее существенная черта процесса окисления водорода.

На рис. 3 приведены тепловые эффекты, Q , и соответствующие температуры поступательных и вращательных степеней свободы молекул (газовые температуры), T , для двух вариантов расчета [31] с практически одинаковыми температурами за фронтом ударной волны. Расчеты моделируют эксперименты для двух следующих типичных систем: IV, $T = 1174 \text{ K}$, $p = 0.945 \text{ atm}$, регистрация радикала OH по поглощению [77]; и V, $T = 1173 \text{ K}$, $p = 1.3 \text{ atm}$, регистрация радикала OH^* по излучению [78].

Колебательно неравновесный характер реакции водорода с кислородом за фронтом ударной волны проявляется на протяжении всего процесса. На начальной стадии происходит колебательное возбуждение исходных молекул H_2 и O_2 от начальной (комнатной) температуры при $t = 0$ к равновесной газовой температуре, T , за фронтом ударной волны (рис. 2). На этой стадии процесс окисления водорода протекает как эндотермический; главными реакциями являются реакция инициирования (c1) и элементарный нестатистический процесс (c4), существенный на временах $t \leq 1 \mu\text{s}$.

На стадии интенсивного протекания реакции важнейший вклад в тепловыделение и, следовательно, в увеличение газовой температуры дают быстрые реакции (c2), (c5), (c7), (c9), (c11), (c13), (c1'). В реакциях (c1'), (c7), (c11), (c2), (c13) (и других бимолекулярных реакциях рекомбинации) энергия выделяется частично в виде энергии поступательных и вращательных степеней свободы молекул. В реакциях (c5) и (c9) энергия выделяется преимущественно в виде энергии поступательных и вращательных степеней свободы молекул продуктов. Именно эти реакции отвечают за взрывной характер саморазогрева реагирующей смеси при горении и детонации водорода.

Иллюстрируемые на рис. 3 варианты расчета (системы IV и V при практически одинаковых температурах и сравнительно близких давлениях за фронтом ударной волны) значительно различаются по составу. В данном случае имеем для величины ΔT (изменение температуры как результат саморазогрева реагирующей смеси) 53 K

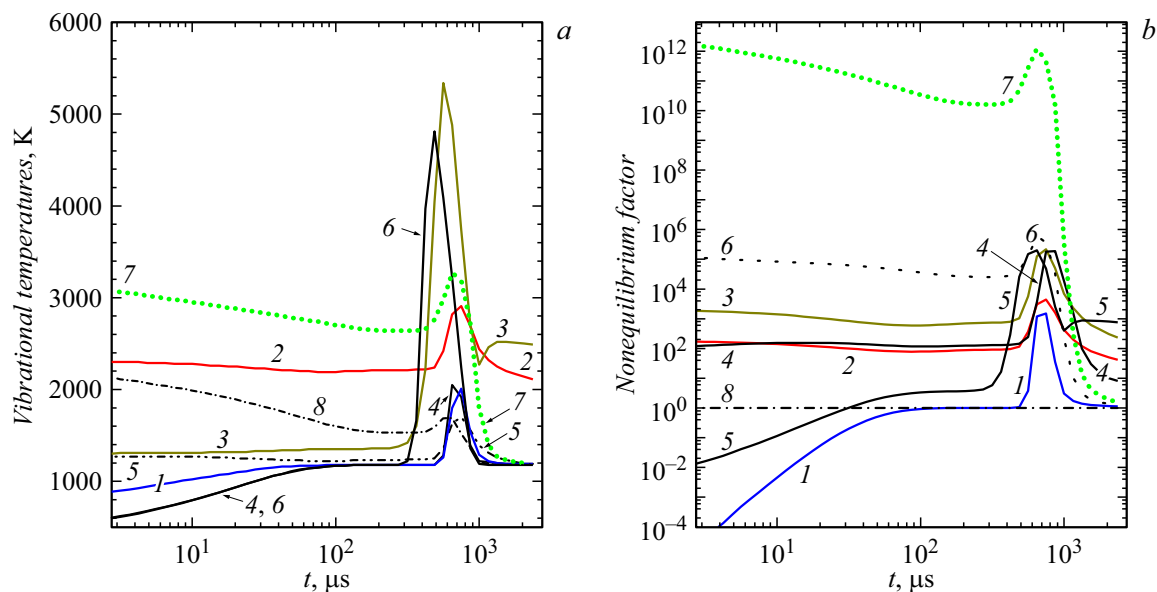


Рис. 2. Зависимости от времени колебательных температур T_k (a) и факторов неравновесности κ_r (b). $T = 1178$ K; $p = 1.675$ atm (система I, расчет [22]). Кривые (a) отвечают колебательным температурам следующих мод: 1 — H_2 , 2 — $\text{HO}_2(\nu_1)$, 3 — OH , 4 — O_2 , 5 — $\text{HO}_2(\nu_3)$, 6 — O_2^* , 7 — $\text{H}_2\text{O}(\nu_1)$ и 8 — $\text{H}_2\text{O}(\nu_2)$. Кривые (b) отвечают факторам неравновесности следующих реакций (табл. 1): 1 — (c1), 2 — (c2'), 3 — (c3), 4 — (c31), 5 — (c8'), 6 — (c11'), 7 — (c12'), 8 — реакции (c1'), (c2), (c3'), (c31'), (c8), (c11), (c12).

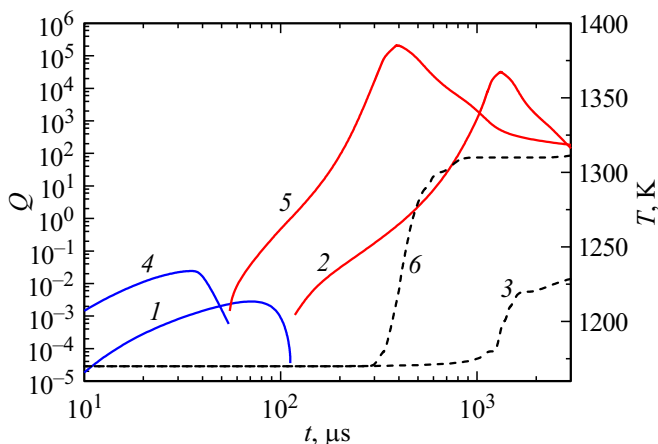


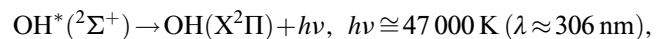
Рис. 3. Положительный, Q^+ (выделение тепла, кривые 2, 5), отрицательный, Q^- (поглощение тепла, кривые 1, 4) тепловые эффекты и газовые температуры, T (кривые 3, 6), для следующих двух вариантов расчета [31]: система IV, $T = 1174$ K, $p = 0.945$ atm (кривые 1–3) и система V, $T = 1173$ K, $p = 1.3$ atm (кривые 4–6).

(система IV) и 147 K (система V). Как показали расчеты [31], величина ΔT однозначно коррелирует с величиной стехиометрической части смеси (СЧС); так, ΔT уменьшается от ≈ 150 K при СЧС = 4.5% до ≈ 50 K при СЧС = 1.5%. Для составов с СЧС < 1.5% кинетические расчеты, выполненные в рамках изотермической формулировки задачи, могут служить удовлетворительным приближением.

5. Механизм образования электронно возбужденного радикала $\text{OH}^*(^2\Sigma^+)$

Настоящий раздел основан на работах [22,24].

Излучение электронно возбужденного радикала $\text{OH}^*(^2\Sigma^+)$,



давно используется в исследовательской практике для определения времени индукции воспламенения в этой системе [93–96]. В экспериментах, использующих метод ударной трубы, окончание периода индукции ассоциируется с моментом максимального излучения радикала OH^* , который является очень информативной величиной, реагируя даже на незначительные изменения параметров газовой смеси по температуре, давлению и составу, и может быть измерен с высокой точностью.

При формальном (равновесном) описании кинетики механизм образования радикала OH^* постулируется в виде набора реакций обратных бимолекулярным реакциям тушения OH^* при его столкновениях с молекулами и радикалами реагирующей смеси $\text{H}_2 + \text{O}_2 + \text{инертный разбавитель}$. К таким процессам, в частности, относятся тримолекулярные процесс рекомбинации $\text{H} + \text{O}^* + \text{M} \rightarrow \text{OH}^* + \text{M}$ и процесс обратный пре-диссоциации $\text{H} + \text{O} + \text{M} \rightarrow \text{OH}^* + \text{M}$ [76].

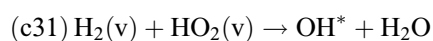
В том, что касается элементарных процессов тушения электронно возбужденного радикала OH^* , то исследованию кинетики и динамики этих процессов посвящено значительное количество экспериментальных и теоретических работ [16,76,97–101].

Рассматривая механизм образования электронно возбужденного радикала OH^* на элементарно-кинетическом уровне при сравнительно невысоких давлениях ($p < 10 \text{ atm}$), следует иметь в виду, что собственно тройными столкновениями $\text{H} + \text{O} + \text{M}$ и $\text{H} + \text{O}^*(^1\text{D}) + \text{M}$ из-за их малой вероятности заведомо можно пренебречь. Например, тримолекулярная реакция $\text{H} + \text{O}_2 + \text{H}_2 = \text{OH}^* + \text{H}_2\text{O}$, предложенная еще в [94] и объясняющая образование электронно возбужденного радикала OH^* на самых ранних стадиях процесса горения, в рамках колебательно неравновесной модели рассматривается [17,21,22] как протекающая в две стадии ($\text{H} + \text{O}_2 \rightarrow \text{HO}_2(\text{v})$ и $\text{HO}_2(\text{v}) + \text{H}_2 \rightarrow \text{OH}^* + \text{H}_2\text{O}$) через образование колебательно возбужденного радикала $\text{HO}_2(\text{v})$, реакции (c2) и (c31) табл. 1.

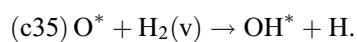
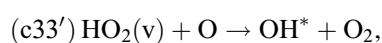
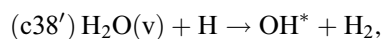
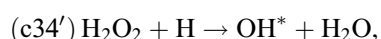
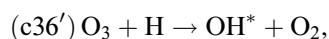
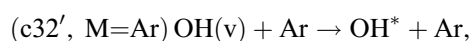
Реакции с участием электронно возбужденного радикала OH^* и их равновесные константы скорости, k_r^0 (см. (2)), приведены в табл. 1. Значения взяты из работ [21,22] и являются конечным результатом сравнения измеренных [76,80] величин τ^* (момент максимального излучения на длине волны 306.4 nm) с соответствующими расчетными величинами (момент максимальной концентрация OH^*), полученными в [21,22] с использованием единой кинетической схемы. Исходными данными для этих констант скорости послужили экспериментальные результаты [97,98], оценки методом переходного состояния на основе *ab initio* анализа поверхностей потенциальной энергии (ППЭ) [16,17,76], а также результаты динамических расчетов [99,100].

Основные реакции (c1)–(c3), (c5)–(c7), (c12) обеспечивают цепной механизм воспламенения и горения водорода и вместе с характерным временем релаксации радикала HO_2 определяют величину τ^* . Суммарные скорости реакций образования OH^* на 4–5 порядков меньше скоростей этих основных реакций [22,24]. Реакции с участием OH^* не оказывают влияния на скорость процессов воспламенения и горения водорода в целом.

Важнейшими (табл. 1) по своему вкладу в суммарный процесс образования радикала OH^* являются следующие реакции:



(на начальной стадии процесса),



Именно эти реакции, меняясь ролями по относительному вкладу, α_r , в зависимости от условий по составу, тем-

пературе и давлению, определяют механизм образования радикала OH^* (рис 4, a).

На рис. 4, b приведены соответствующие реакциям (c31), (c32', M=Ar), (c36'), (c34'), (c38'), (c33') и (c35) величины фактора неравновесности, κ_r (см. формулы (2)–(4)). Значения $\kappa_r \gg 1$ (кривые 1, 2, 4, 5, 7 на рис. 4, b) указывают на то, что соответствующие реакции (c32', M=Ar), (c31), (c33'), (c35) и (c38') протекают в неравновесном по колебательным степеням свободы режиме, преодолевая высокие активационные барьеры (46 990, 36 000, 21 150, 25 200 и 54 400 K соответственно) благодаря колебательному возбуждению реагентов. Так, например, в случае, иллюстрируемом на рис. 2, сверхравновесное возбуждение — величина отношения средней энергии к ее равновесному значению, $\varepsilon_k(t)/\varepsilon_k^0(T)$ — для колебательных мод H_2 , $\text{HO}_2(\text{v}_1)$, OH и $\text{H}_2\text{O}(\text{v}_1)$ достигает значений 8.68, 17.3, 47.5 и 21.6, соответственно (кривые 1, 2, 3, 7 рис. 2, b). Этим энергиям отвечают колебательные температуры: $T_{\text{H}_2} = 2010$, $T_{\text{HO}_2(\text{v}_1)} = 2910$, $T_{\text{OH}} = 5340$ и $T_{\text{H}_2\text{O}(\text{v}_1)} = 3270 \text{ K}$.

Для реакций (c36') и (c34') (кривые 3, 6 на рис. 4, b) значения $\kappa_r = 1$ (равновесный режим) являются следствием упрощающего предположения (пренебрегалось влиянием колебательной неравновесности O_3 , и H_2O_2), заложенного изначально при формулировке кинетической схемы [21]. Такое приближение, применимое (как показали расчеты) в случае богатых и стехиометрических смесей ($\Phi \geq 1$), может оказаться недостаточным для количественного описания кинетики в случае бедных смесей ($\Phi < 1$).

В том, что касается процессов тушения радикала OH^* , отметим следующее. Суммарный вклад этих процессов близок по величине к суммарному вкладу процессов образования OH^* , отличаясь от последнего по величине не более чем во втором знаке. Важнейшими реакциями тушения радикала OH^* (в порядке значимости) являются следующие реакции: (c38), (c36) на начальной стадии, (c32, M=H₂O), (c39), (c34) и (c37, M=H₂O).

6. Ингибирование реакции водорода с кислородом добавками многоатомных газов

Настоящий раздел основан на работе [23].

Ингибирующее действие добавок многоатомных газов на реакцию водорода с кислородом было обнаружено в середине прошлого века и наблюдалось экспериментально при использовании ряда углеводородов (от пентана до октана), а также низших спиртов, метана и пропана [102]. В последующие десятилетия, ввиду чрезвычайной практической важности проблемы ингибирования газофазного горения, взрыва и детонации, к этому списку были добавлены этан [103,104], формальдегид [105], этилен [106] и другие многоатомные газы, включая галогензамещенные (полностью или частично) углеводороды [107–109]. В цитированных работах механизм

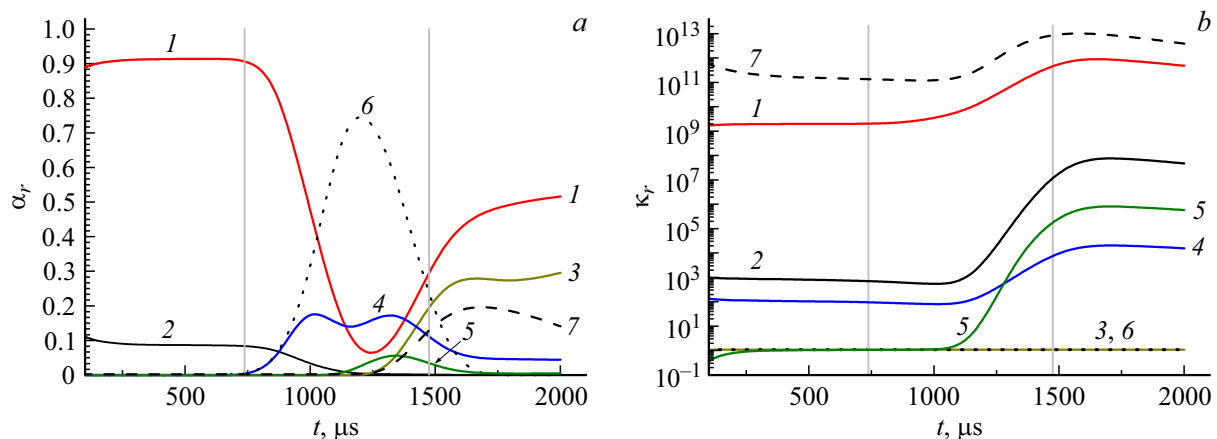


Рис. 4. Зависимости от времени, t , относительных вкладов реакций, α_r (a), в суммарную скорость реакций образования OH^* и соответствующих факторов неравновесности, κ_r (b); система II, $T = 1060 \text{ K}$, $p = 0.64 \text{ атм}$. Номера кривых на рисунках (a) и (b) отвечают следующим реакциям табл. 1: 1 — (с32'), 2 — (с31), 3 — (с36'), 4 — (с33'), 5 — (с35), 6 — (с34'), 7 — (с38'). Вертикальными светло-серыми линиями обозначены значения τ^* и $\tau^*/2$.

ингибирования связывают исключительно с химической активностью ингибиторов или продуктов их горения, приводящей к рекомбинации носителей цепи, таких как H, O и OH, важнейшим из которых в стехиометрических и богатых смесях является атом H [102,103,107]. При исследовании действия добавки CF_2Cl_2 на воспламенение водорода и метана обнаружены колебательно-возбужденные молекулы HF ($\nu = 2, 3$) [109], что может указывать на химический колебательно неравновесный процесс ингибирования.

В работе [23] эффект ингибирования реакции водорода с кислородом добавками многоатомных газов был исследован путем численного моделирования процесса в рамках колебательно неравновесной модели. Показано, что эффект можно объяснить влиянием ингибитора на скорость колебательной релаксации радикала $\text{HO}_2(\nu)$, образующегося в ходе реакции в колебательно-возбужденном состоянии.

На рис. 5 [23] на фоне основных колебательных частот радикала HO_2 ($\nu_1 = 3410 \text{ cm}^{-1}$, $\nu_2 = 1390 \text{ cm}^{-1}$ и $\nu_3 = 1095 \text{ cm}^{-1}$) приведены основные колебательные частоты метана (CH_4), тетрафторметана (CF_4), фторметана (CH_3F), дифторметана (CH_2F_2), хлорфторметана (CH_2ClF), формальдегида (H_2CO), этана (C_2H_6), гексафторэтана (C_2F_6), этилена (C_2H_4), тетрафторэтилена (C_2F_4) и пропана (C_3H_8). Выбор конкретных веществ из числа известных ингибиторов был, вообще говоря, произволен. В дальнейшем для обозначения многоатомной ингибирующей добавки вместо химической формулы мы будем часто использовать общее обозначение inh. Видно, что самые высокие частоты нормальных колебаний многих молекул относительно близки к колебательной частоте ν_1 радикала HO_2 : соответствующие отношения частот $\nu_1^{\text{inh}}/\nu_1 \approx 0.9$. Что касается более низких колебательных частот молекул-ингибиторов, то практически каждая из них обладает частотами, близкими к ν_2

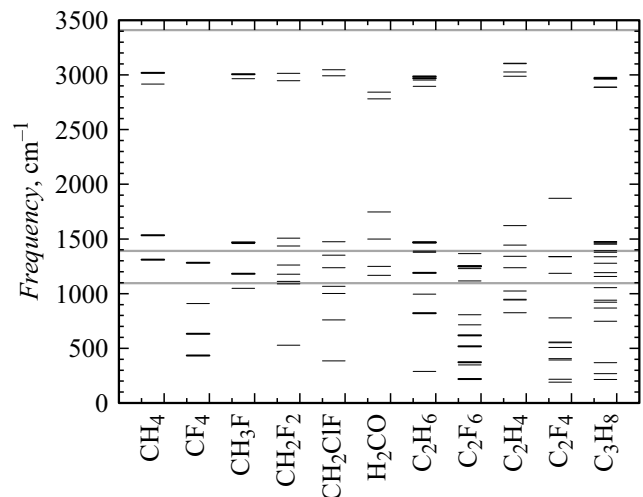


Рис. 5. Основные колебательные частоты (частоты основного электронного состояния) некоторых углеводородов, галогензамещенных углеводородов и формальдегида в сравнении с основными колебательными частотами радикала HO_2 (сплошные светло-серые линии). Жирными линиями обозначены двукратно вырожденные или близко расположенные невырожденные колебательные состояния соединений-ингибиторов.

и/или ν_3 радикала HO_2 , и поэтому соответствующие отношения частот равны или примерно равны единице. Все это указывает на наличие, по крайней мере, одного высокоскоростного резонансного или околорезонансного канала VV' обмена ингибитора с $\text{HO}_2(\nu)$. Поведение получившего энергию ингибитора естественно характеризовать быстрыми процессами перераспределения энергии между модами и VT релаксацией через моду с наименьшей частотой.

Чтобы учесть важнейшие по скорости процессы VV' и VT энергообмена в реагирующей системе $\text{H}_2 + \text{O}_2 + \text{inh}$, чрезмерно не усложняя задачу, молекула ингибитора

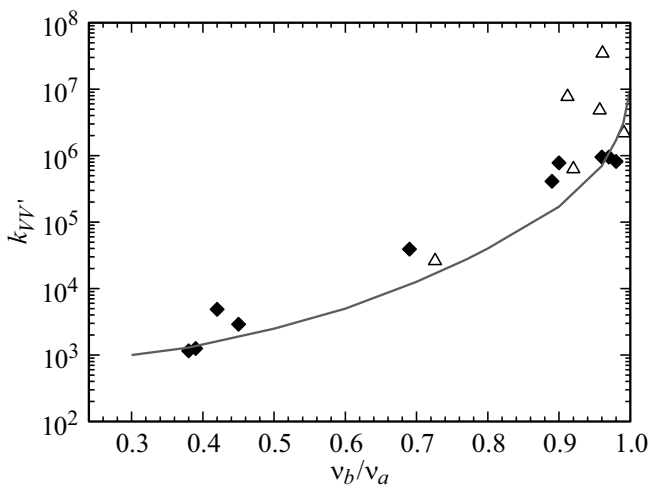
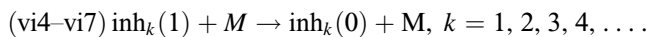
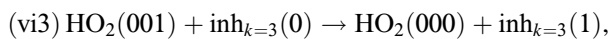
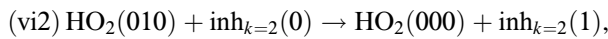
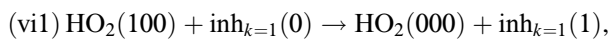


Рис. 6. Зависимость константы скорости каналов колебательно-колебательного VV' обмена при 1140 К от отношения частот обменивающихся энергией колебательных мод a и b взаимодействующих молекул. Точки, обозначенные черными ромбами, относятся к системе Н–О [21,22], а светлыми треугольниками — к системе С–Н–О [110,111]. Сплошная линия — принятые в расчетах в качестве оценки снизу значения $k_{vv'}$.

рассматривается как многомодовый осциллятор, обладающий четырьмя колебательными частотами $\nu_1^i, \nu_2^i, \nu_3^i$ и ν_4^i . Первые три из этих частот наиболее близки к частотам ν_1, ν_2 и ν_3 радикала HO_2 соответственно. Величина ν_4^i отвечает минимальной колебательной частоте ингибитора для учета процесса VT энергообмена молекулы ингибитора с молекулами и атомами газовой смеси. Таким образом, кинетическую схему, описывающую процесс инициирования и цепного разветвления в системе $\text{H}_2 + \text{O}_2 + \text{inh} + \text{Ar}$ (табл. 3), необходимо, как минимум, дополнить следующими каналами колебательной релаксации:



Здесь каналы (vi1)–(vi3) описывают процессы одно-квантового VV' энергообмена колебательных мод ингибитора (частоты ν_1^i, ν_2^i и ν_3^i), с соответствующими колебательными модами радикала HO_2 (частоты ν_1, ν_2 и ν_3), а каналы (vi4, vi5, ...) описывают процессы VT релаксации ингибитора через моду с наименьшей частотой ν_4^i в предположении быстрого перераспределения энергии между модами.

Ключевым параметром, определяющим величину константы скорости q -го колебательно-колебательного обмена энергией $k_{VV'}^{(q)}$ между двумя модами сталкивающихся молекул, является отношение их частот (см. При-

ложение 2). В [23] для констант скорости процессов (vi1)–(vi3) в качестве оценки снизу использовались минимальные значения их зависимостей от соответствующих отношений частот ν_k^i/ν_k (ближайших по величине к ν_k) (рис. 6).

В работе [23] для оценки характерных времен VT релаксации ингибитора в реагирующей смеси $\text{H}_2 + \text{O}_2 + \text{inh} + \text{Ar}$ при $T = 1140$ К использовались экспериментальные данные [112–114], полученные при $T \approx 300$ К. Экстраполяция выполнена в предположении справедливости зависимости Ландау–Теллера для τ_{VT} , что вполне обоснованно можно отнести к рассматриваемому здесь интервалу температур (см., например, гл. IV в [2]):

$$\tau_{VT} = [Z_{10}(1 - \exp(-\theta/T))]^{-1} = a \exp(bT^{-1/3}),$$

$$Z_{10} = ZP_{10},$$

где Z_{10} — число столкновений, приводящих к возбуждению/деактивации колебаний, Z — полное число столкновений молекулы в единицу времени ($Z = 1/\tau_c$), τ_c — среднее время между столкновениями. На рис. 7 представлены экспериментально измеренные величины Z_{10} для ряда многоатомных молекул в зависимости от наименьшей частоты колебаний [112].

Эффект ингибирования реакции водорода с кислородом добавками многоатомных газов демонстрируется в [23] на конкретном примере системы III (табл. 4) при $T = 1142$ К, $p = 0.71$ atm, которая была экспериментально исследована в работе [80]. В отсутствие ингибитора наблюдаемая химическая реакция является следствием колебательно неравновесного характера процесса (см., например, рис. 2). На временах

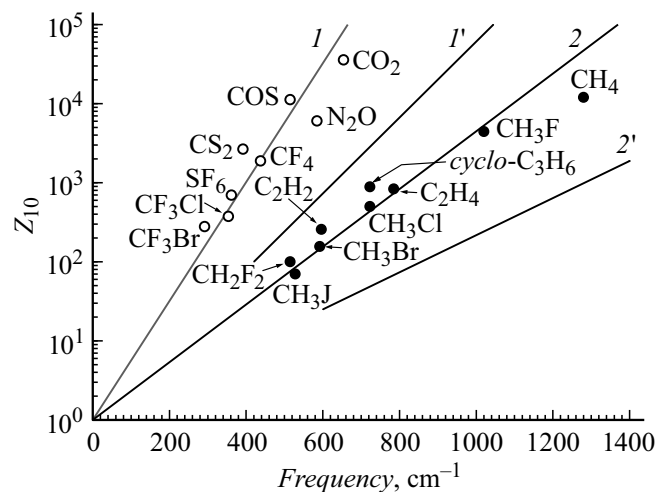


Рис. 7. [23]. Зависимости Z_{10} от наименьшей частоты колебаний многоатомных молекул при температуре 300 К (светлые точки на прямой 1, черные точки на прямой 2) [112]. Прямые 1' и 2' получены из прямых 1 и 2 соответственно путем пересчета к температуре 1140 К с использованием соотношения $\tau_{VT} = Z_{VT}\tau_c$ при $\tau_c = 5 \cdot 10^{-10}$ s (оценка сверху). В случае низких колебательных частот ($\nu_4^i < 600 \text{ cm}^{-1}$) в качестве оценки сверху принималось $Z_{10} = 10^2$.

Таблица 5. Результаты расчета минимальной концентрации добавки γ_{inh} (оценка сверху), ингибирующей процесс горения водорода в смеси $4\%H_2-1\%O_2-(95-\gamma_{inh})\%Ar$ за падающей ударной волной при $T = 1142\text{ K}$ и $p = 0.71\text{ atm}$

Inh	ν_4^i, cm^{-1}	τ_{VT}, s	Отношение частот в процессах VV' обмена			Константы скорости VV' обмена ^{b)} , s^{-1}			$\gamma_{inh}, \text{vol.}\%$
			vi1	vi2	vi3	vi1	vi2	vi3	
CH ₄	1311	$5 \cdot 10^{-7}$	0.89	0.91	0.84	$2 \cdot 10^5$	$2 \cdot 10^5$	$7 \cdot 10^4$	2.5
CF ₄	435	$5 \cdot 10^{-8}$	0.92	0.92	0.83	$2 \cdot 10^5$	$2 \cdot 10^5$	$6 \cdot 10^4$	5.7
CH ₃ F	1049	$1 \cdot 10^{-7}$	0.88	0.95	0.96	$1 \cdot 10^5$	$7 \cdot 10^5$	$8 \cdot 10^5$	1.9
CH ₂ F ₂	528	$2 \cdot 10^{-8a)}$	0.88	0.91	1.00	$1.5 \cdot 10^5$	$2 \cdot 10^5$	$1 \cdot 10^7$	0.4
CH ₂ ClF	554	$2 \cdot 10^{-8a)}$	0.89	0.94	0.98	$2 \cdot 10^5$	$3.5 \cdot 10^5$	$2 \cdot 10^6$	1.3
H ₂ CO	1167	$1 \cdot 10^{-5a)}$	0.83	0.90	0.94	$67 \cdot 10^4$	$1.7 \cdot 10^5$	$3.5 \cdot 10^5$	4.6
C ₂ H ₆	289	$1.1 \cdot 10^{-8}$	0.88	1.00	0.91	$1.3 \cdot 10^5$	$1 \cdot 10^7$	$2 \cdot 10^5$	0.32
C ₂ F ₆	125	$1.25 \cdot 10^{-8a)}$	0.40	0.98	0.98	$1.5 \cdot 10^3$	$2 \cdot 10^6$	$2 \cdot 10^6$	0.79
C ₂ H ₄	826	$3 \cdot 10^{-8a)}$	0.91	0.97	0.93	$2 \cdot 10^5$	$1 \cdot 10^6$	$3 \cdot 10^5$	0.14
C ₂ F ₄	190	$1.25 \cdot 10^{-8a)}$	0.55	0.96	0.92	$4 \cdot 10^3$	$5 \cdot 10^5$	$2 \cdot 10^5$	0.7
C ₃ H ₈	216	$1.3 \cdot 10^{-8}$ [113]	0.87	1.00	0.96	$1 \cdot 10^5$	$1 \cdot 10^7$	$5 \cdot 10^5$	0.31

Примечание. ^{a)} — оценка сверху по формуле $\tau_{VT} = \tau_c Z_{10}$ ($\tau_c = 5 \cdot 10^{-10}$ s, Z_{10} см. на рис. 6), ^{b)} — оценка снизу по величинам констант скорости и числу учитываемых процессов VV' обмена.

700–800 μs ($t = 0$ — момент прохождения фронта ударной волны) на стадии интенсивного протекания реакции достигаются максимальные скорости расходования H_2 , O_2 и образования H_2O , наблюдаются максимальные концентрации интермедиатов, включая регистрируемый по его излучению радикал OH^* (в данном случае $\tau^* = 820 \mu\text{s}$). Неравновесная константа скорости важнейшего процесса цепного разветвления (с3) $HO_2 \rightarrow O + OH$ превышает ее равновесное значение на 5 порядков ($k_{c3} \approx 10^5$ при $t = 800 \mu\text{s}$) (см. соотношение (3)). Наличие ингибитора вызывает подавление реакции, которая прекращается на временах $t \approx 600 \mu\text{s}$ в результате ускорения релаксации колебательных мод радикала HO_2 вследствие его взаимодействия с ингибитором по каналам VV' обмена (vi1)–(vi3) и быстрой VT релаксацией ингибитора по каналам (vi4), (vi5).

В табл. 5 приведены результаты расчетов [23] минимальной концентрации, γ_{inh} , добавок, ингибирующих процесс горения водорода в смеси $4\% H_2 + 1\% O_2 + (95 - \gamma_{inh})\% Ar$ за падающей ударной волной ($T = 1142\text{ K}$, $p = 0.71\text{ atm}$) до его подавления. По величине γ_{inh} можно судить о сравнительной эффективности того или иного ингибитора. Наиболее эффективными ингибиторами (CH_2F_2 , C_2H_6 , C_2H_4 , и C_3H_8 с $\gamma_{inh} < 0.5\%$) являются те, молекулы которых характеризуются частотами, близкими к соответствующим частотам ν_1 , ν_2 и ν_3 радикала HO_2 , и минимальной частотой $\nu_4^i \leq 800\text{ cm}^{-1}$ ($\tau_{VT} \approx 10^{-8}\text{ s}$) (рис. 5). Следует также отметить существование общей

тенденции к увеличению эффективности того или иного ингибитора по мере возрастания числа составляющих его атомов и, следовательно, числа колебательных степеней свободы. Последнее повышает вероятность процессов резонансного и околорезонансного VV' обмена типа (vi1)–(vi3) и, естественно, согласуется с экспериментальными данными, касающихся круга многоатомных молекул, известных как ингибиторы (см. публикации [102–109] и ссылки в них). Таблица отражает также тот экспериментальный факт, отмеченный в работе [103], что „этилен сам по себе является более эффективным ингибитором, чем этан“.

В работе [23] не учитывалось возможное параллельное влияние химических реакций молекул ингибитора с атомами водорода, протекающих, как и реакция (с2) с $k_1 \approx 8 \cdot 10^{13}\text{ cm}^3 \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$, практически без активационного барьера. Так, в работе [107] в случае ингибирования горения водорода пропиленом в качестве такой реакции рассмотрена реакция $H + C_3H_6 \rightarrow C_3H_7$ с $k \approx 4 \cdot 10^{13}\text{ cm}^3 \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$. Следует заметить, что образующийся в этой реакции радикал C_3H_7 также может являться не менее эффективным ингибитором именно как дезактиватор колебательно возбужденного радикала $HO_2(v)$. Расчет параллельного вклада процессов такого рода, приводящих к рекомбинации носителей цепи, в первую очередь атомов H, заслуживает особого внимания как предмет будущих исследований.

Заключение

Уравнения химической и колебательной кинетики для средних энергий колебательных мод и концентраций компонентов применимы в общем случае реагирующей многокомпонентной газовой смеси. Рассмотрена общая схема замены сложных реакций набором элементарных. Детали ее применения определяют как вычислительную трудность задачи, так и адекватность физической картины.

Для смеси водород–кислород–инертный газ (аргон) представлена схема химических реакций и каналов колебательной релаксации, которая является конечным результатом многочисленных кинетических расчетов. Центральным элементом модели является последовательный учет колебательной неравновесности радикала HO₂. Этот промежуточный продукт образуется в высоковозбужденном колебательном состоянии и далее участвует в реакциях цепного разветвления и образования электронно-возбужденных частиц.

Выполнено сравнение расчета с экспериментом, использующим метод ударной трубы для прямой и отраженной волны в сочетании с эмиссионной и абсорбционной спектроскопией. Для системы H₂+O₂+Ar при температурах $T < 1500$ К и давлениях $p < 4$ атм констатируем качественное и количественное согласие результатов расчетов и экспериментов при использовании единой кинетической схемы. Выбранный диапазон характеризуется высокой чувствительностью к параметрам реакций и сильным влиянием колебательной неравновесности. Это проиллюстрировано типичными зависимостями от времени колебательных температур и факторов неравновесности. Для эффективной „константы“ скорости брутто-реакции H+O₂=O+OH получена оценка, объясняющая ее наблюдаемую зависимость от экспериментальных условий.

С использованием колебательно неравновесной модели окисления водорода показано следующее. В вышеуказанных условиях по T и p определяющий вклад в суммарный процесс образования OH* вносят реакции, протекающие в колебательно неравновесном режиме, их активационный барьер преодолевается благодаря колебательному возбуждению реагентов. Эффект ингибирования реакции водорода с кислородом добавками различных многоатомных газов может быть связан с их влиянием на скорость колебательной релаксации радикала HO₂(v), а не только с химической активностью ингибитора.

Приложение 1: Конкретные типы столкновительного энергообмена

$$\frac{d\varepsilon_k}{dt} = \sum_q \left(\frac{d\varepsilon_k}{dt} \right)_{\text{vibr}}^{(q)} + \left(\frac{d\varepsilon_k}{dt} \right)_{\text{chem}}$$

Изменение средней энергии, $(d\varepsilon_k/dt)_{\text{vibr}}$, k -й колебательной моды как результат действия q -го канала колебательной релаксации, в общем виде представленные уравнениями (5), в конкретных случаях имеют следующий вид.

Одноквантовый VT энергообмен (табл. 2, $q = 1-10$):

$$Y_j(1) + Y_i \xleftrightarrow{k_{ji}^{(q)}} Y_j(0) + Y_i,$$

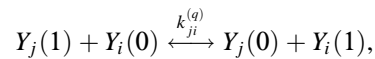
мода k принадлежит молекуле сорта j , молекула сорта i не меняет своего колебательного состояния, т.е. $l_{mq} = 1$, $l_{nq} = 0$, $\Delta l_k^{(1)} = 1$.

$$Q_q = \varepsilon_k^0(1 + \varepsilon_k)/(1 + \varepsilon_k^0), \quad Q'_q = \varepsilon_k,$$

$$\left(\frac{d\varepsilon_k}{dt} \right)_{\text{vibr}}^{(q)} = \sum_i \gamma_i k_{ji}^{(q)} \frac{\varepsilon_k^0 - \varepsilon_k}{1 + \varepsilon_k^0}, \quad (\text{П1.1})$$

$$k_{ji}^{(q)} = (1 + \varepsilon_k^0)/\tau_q^{(M)}, \quad \text{здесь } M \equiv Y_i.$$

Одноквантовый VV' энергообмен (табл. 3, $q = 11-32, 34-38, 40-47$):

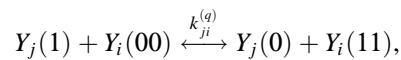


мода k принадлежит молекуле сорта j , мода l принадлежит молекуле сорта i , т.е. $l_{mq} \equiv l_{kq} = 1$, $l_{nq} \equiv l_{lq} = 1$, $\Delta l_k^{(q)} = 1$, $\Delta l_l^{(q)} = -1$

$$Q_q = \frac{\varepsilon_k^0(1 + \varepsilon_k)}{1 + \varepsilon_k^0} \frac{\varepsilon_l(1 + \varepsilon_l^0)}{\varepsilon_l^0}, \quad Q'_q = \varepsilon_k(1 + \varepsilon_l);$$

$$\left(\frac{d\varepsilon_k}{dt} \right)_{\text{vibr}}^{(q)} = \sum_i \gamma_i k_{ji}^{(q)} \left[\frac{\varepsilon_k^0(1 + \varepsilon_l^0)}{(1 + \varepsilon_k^0)\varepsilon_l^0} (1 + \varepsilon_k)\varepsilon_l - \varepsilon_k(1 + \varepsilon_l) \right]. \quad (\text{П1.2})$$

1 → 2 квантовый VV' энергообмен (табл. 3, $q = 33, 39$):



мода k принадлежит молекуле сорта j , моды l и p принадлежат молекуле сорта i , т.е. $l_{mq} \equiv l_{kq} = 1$, $l_{nq} \equiv (l_{lq}, l_{pq}) = (1, 1)$, $\Delta l_k^{(q)} = 1$, $\Delta l_l^{(q)} = -1$, $\Delta l_p^{(q)} = -1$

$$Q_q = \frac{\varepsilon_k^0(1 + \varepsilon_k)}{1 + \varepsilon_k^0} \frac{\varepsilon_l(1 + \varepsilon_l^0)}{\varepsilon_l^0} \frac{\varepsilon_p(1 + \varepsilon_p^0)}{\varepsilon_p^0},$$

$$Q'_q = \varepsilon_k(1 + \varepsilon_l)(1 + \varepsilon_p);$$

$$\left(\frac{d\varepsilon_k}{dt} \right)_{\text{vibr}}^{(q)} = \sum_i \gamma_i k_{ji}^{(q)} \left[\frac{\varepsilon_k^0(1 + \varepsilon_l^0)(1 + \varepsilon_p^0)}{(1 + \varepsilon_k^0)\varepsilon_l^0\varepsilon_p^0} (1 + \varepsilon_k)\varepsilon_l\varepsilon_p - \varepsilon_k(1 + \varepsilon_l)(1 + \varepsilon_p) \right]. \quad (\text{П1.3})$$

Приложение 2: К расчету констант скорости процессов колебательной релаксации

Согласно теории SSH [84] (см., также, [60,61,63]), вероятность на одно столкновение q -го перехода колебательной энергии из моды m в моды n при взаимодействии молекул j -го и i -го сортов рассчитываются по формуле:

$$P_{ji}^{(q)}(m; n) \equiv P_{ji} \left\{ \begin{matrix} l_{mq}, & 0 \\ 0, & l_{nq} \end{matrix} \right\} = \xi_{ji}^{(q)} \prod_m V_{l_{mq}0}^2 \prod_n V_{l_{nq}0}^2 \times \Phi[\xi_0^{(m)}(1 - \omega_n/\omega_m)]. \quad (\text{П2.1})$$

Здесь $\xi_{ji}^{(q)}$ — ориентационный множитель (варьируется в пределах от 0.1 до 0.02 на основе простейших соображений о динамике столкновения); $V_{l_{mq}0}$ — матричный элемент перехода $0 \rightarrow l_{mq}$ гармонического осциллятора (моды) сорта m участвующего в q -м процессе; ω_m — частота осциллятора; $\xi_0^{(m)} = \tau_* \omega_m$ — параметр адиабатичности (усредненный по столкновениям параметр Мессе), τ_* — характерное время взаимодействия; $\Phi(x)$ — фактор адиабатичности, учитывающий изменение поступательной энергии при обмене с колебаниями

$$\Phi(x) = x^2 \int_0^\infty e^{-z} \text{sh}^{-2}(x/\sqrt{z}) dz \cong \begin{cases} 8\sqrt{\pi/3} x^{7/3} \exp(-3x^{2/3}), & x \gg 1 \text{ [115]}, \\ \frac{1}{2} \left[3 - \exp\left(-\frac{2}{3}x\right) \right] \exp\left(-\frac{2}{3}x\right), & 0 \leq x \leq 20 \text{ [116]}. \end{cases} \quad (\text{П2.2})$$

Хотя зависимость (П2.1), (П2.2) получена в результате решения линейной динамической задачи (полуклассический расчет в первом порядке теории возмущений для модели осциллятор с вынуждающей силой) с использованием экспоненциального потенциала отталкивания, ее можно приближенно считать универсальной для множества сталкивающихся пар, поскольку можно учитывать эффекты вращения и дальнедействующего притяжения путем адаптации параметров осциллятора ξ_{ji} и ξ_0 .

Параметр адиабатичности

$$\xi_0^{(m)} = \pi \beta_m \alpha^{-1} (D_m/kT)^{-1/2} (M_{ji}/\mu_m)^{-1/2}, \quad (\text{П2.3})$$

и матричные элементы

$$|V_{10}^{(m)}|^2 \cong \frac{1}{2} \left(\frac{\beta_m}{\alpha} \right)^2, \quad |V_{20}^{(m)}|^2 \cong \frac{1}{8} \left(\frac{\beta_m}{\alpha} \right)^4, \\ |V_{30}^{(m)}|^2 \cong \frac{1}{48} \left(\frac{\beta_m}{\alpha} \right)^6 \quad (\text{П2.4})$$

определены известными в теории колебательной релаксации соотношениями (см., например, [63] и ссылки там). Здесь, M_{ji} — приведенная масса $j-i$ столкновения, μ_m — приведенная масса осциллятора, α — параметр потенциала межмолекулярного взаимодействия

(здесь принимается $1/\alpha = 0.2 \cdot 10^{-8}$ см), D_m и β_m — параметры внутримолекулярного потенциала (соответствующего потенциала Морзе).

При применении формул (П2.1)–(П2.4) к молекуле HO_2 , последняя рассматривалась как набор следующих гармонических осцилляторов: колебание по связи $\text{H} \cdots \text{O}$, $\text{HO}_2(100)$, с приведенной массой 1.0693 и частотой 3698 cm^{-1} ; угловое колебание относительно равновесного значения угла $\angle \text{HOO} = 104.3^\circ$, $\text{HO}_2(010)$, с приведенной массой 1.1311 и частотой 1430 cm^{-1} ; колебание по связи $\text{O} \cdots \text{O}$, $\text{HO}_2(001)$, с приведенной массой 13.0737 и основной частотой 1120 cm^{-1} .

Для процессов VT и нерезонансного VV' переноса энергии с участием несимметричных из-за наличия атома H молекул относительное поступательное движение является медленным по сравнению с вращательным. В простейшей теории VR обмена энергией [85] динамические параметры, скорость и приведенная масса, характеризующие поступательное движение, заменяются соответствующими параметрами, характеризующими вращательное движение. В рамках этого подхода роль поступательного движения заключается просто в сближении молекул. Следовательно, при расчете констант скоростей этих процессов с использованием соотношений (П2.1–П2.4) в качестве оценки SSHM вместо (П2.3) имеем следующее соотношение (см. также [86]):

$$\xi_0^{(m)} \approx \pi \beta_m \alpha^{-1} (D_m/kT)^{-1/2}. \quad (\text{П2.5})$$

Главные (табл. 2, 3) VT и VV каналы релаксации в реагирующей смеси $\text{H}_2 + \text{O}_2 + \text{Ar}$ при $T \geq 1000 \text{ K}$, $p \sim 1 \text{ atm}$ были выбраны в результате сравнительного анализа значений констант скорости, рассчитанных для этих условия. Этот выбор был основан на следующих оценках:

$$[\Phi(x)]_{\min} \sim 2 \cdot 10^{-4}, \quad |V_{10}^{(m)}|^2 \sim 0.05, \\ |V_{20}^{(m)}|^2 \sim 10^{-3}, \quad |V_{30}^{(m)}|^2 \sim 2 \cdot 10^{-5}, \quad (\text{П2.6})$$

т.е. в табл. 2, 3 был рассмотрен процесс с вероятностью

$$P_{ji}^{(q)} > [\Phi(x)]_{\min} |V_{10}^{(m)}|^2 = 10^{-5}. \quad (\text{П2.7})$$

Из неодноквантовых переходов только процессы VV' переноса (v33), $\text{H}_2\text{O}(001) + \text{HO}_2(000) \leftrightarrow \text{H}_2\text{O}(000) + \text{HO}_2(011)$, и (v39) $\text{H}_2\text{O}(100) + \text{HO}_2(000) \leftrightarrow \text{H}_2\text{O}(000) + \text{HO}_2(011)$ (табл. 3) отвечают условию (П2.7).

Финансирование работы

Работа выполнена по темам Государственного задания АААА-А19-119071190017-7 и АААА-А19-119022690098-3.

Конфликт интересов

Авторы заявляют, что у них нет конфликта интересов.

Список литературы

- [1] P.V. Marrone, C.E. Treanor. *Phys. Fluids*, **6**, 1215 (1963). DOI: 10.1063/1.1706888
- [2] Е.В. Ступоченко, С.А. Лосев, А.И. Осипов. *Релаксационные процессы в ударных волнах* (Наука, М., 1965)
- [3] С.А. Лосев. *Газодинамические лазеры* (Наука, М., 1977)
- [4] В.М. Васильев, С.В. Куликов, О.В. Скребков. *ПМТФ*, **4**, 13 (1977).
- [5] К. Смит, Р. Томсон. *Численное моделирование газовых лазеров* (Мир, М., 1981)
- [6] А.С. Башкин, В.И. Игошин, А.Н. Ораевский, В.А. Щеглов. *Химические лазеры* (Наука, М., 1982)
- [7] R.C. Brown. *Combustion and Flame*, **62**, 1 (1985). DOI: 10.1016/0010-2180(85)90088-4
- [8] C. Park. *Nonequilibrium Hypersonic Aerothermodynamics* (Wiley, NY., 1990), Document ID 19910029860
- [9] O. Knab, H.-H. Friihauf, E.W. Messerschmid. *J. Thermophys. Heat Transf.*, **9**, 219 (1995). DOI: 10.2514/3.649
- [10] F. Lordet, J.G. Meolans, A. Chauvin, R. Brun. *Shock Waves*, **4**, 299 (1995). DOI: 10.1007/BF01413872
- [11] E.M. Fisher. *Combustion and Flame*, **108**, 127 (1997). DOI: 10.1016/0010-2180(85)90088-4
- [12] E.V. Kustova, E.A. Nagnibeda. *Chem. Phys.*, **233**, 57 (1998). DOI: 10.1016/S0301-0104(98)00092-5
- [13] Y. Sakamura. *Shock Waves*, **13**, 361 (2003). DOI: 10.1007/s00193-003-0176-3
- [14] M. Lino da Silva, V. Guerra, J. Loureiro. *Chem. Phys.*, **342**, 275 (2007). DOI: 10.1016/j.chemphys.2007.10.010
- [15] M.A. Gallis, R.B. Bond, J.R. Torczynski. *J. Chem. Phys.*, **131**, 124311 (2009). DOI: 10.1063/1.3241133
- [16] О.В. Скребков, С.П. Каркач. *Кинетика и катализ*, **48** (3), 388 (2007). [O.V. Skrebkov, S.P. Karkach. *Kinetics and Catalysis*, **48** (3), 367 (2007). DOI: 10.1134/S0023158407030044]
- [17] О.В. Скребков, С.П. Каркач, А.Н. Иванова, С.С. Костенко. *Кинетика и катализ*, **50** (4), 483 (2009). [O.V. Skrebkov, S.P. Karkach, A.N. Ivanova, S.S. Kostenko. *Kinetics and Catalysis*, **50** (4), 461 (2009). DOI: 10.1134/S0023158409040016]
- [18] I.V. Arsentiev, B.I. Loukhovitski, A.M. Starik. *Chem. Phys.*, **398**, 73 (2012). DOI: 10.1016/j.chemphys.2011.06.011
- [19] M. Lino da Silva, J. Loureiro, V. Guerra. *Chem. Phys.*, **398**, 96 (2012). DOI: 10.1016/j.chemphys.2011.08.014
- [20] J.G. Kim, I.D. Boyd. *Chem. Phys.*, **415**, 237 (2013). DOI: 10.1016/j.chemphys.2013.01.027
- [21] O.V. Skrebkov. *J. Modern Phys.*, **5**, 1806 (2014). DOI: 10.4236/jmp.2014.516178
- [22] O.V. Skrebkov. *Combustion Theory and Modeling*, **19**, 131 (2015). DOI: 10.1080/13647830.2014.977352
- [23] О.В. Скребков, С.С. Костенко. *Кинетика и катализ*, **58** (1), 3 (2017). [O.V. Skrebkov, S.S. Kostenko. *Kinetics and Catalysis*, **58** (1), 1 (2017). DOI: 10.1134/S0023158417010098]
- [24] О.В. Скребков, А.Л. Смирнов. *Кинетика и катализ*, **59** (5), 531 (2018). [O.V. Skrebkov, A.L. Smirnov. *Kinetics and Catalysis*, **59** (5), 545 (2018). DOI: 10.1134/S0023158418050117]
- [25] C. Lin, A. Xu, G. Zhang, Y. Li. *Combustion and Flame*, **164**, 137 (2016). DOI: 10.1016/j.combustflame.2015.11.010
- [26] C.M. Tarver. *J. Phys. Chem. A*, **101**, 4845 (1997). DOI: 10.1021/jp9626430
- [27] L. Shi, H. Shen, P. Zhang, D. Zhang, C. Wen. *Combust. Sci. Technol.*, **189** (5), 841 (2017). DOI: 10.1080/00102202.2016.1260561
- [28] K.C. Uy, L. Shi, C. Wen. *Combustion and Flame*, **196**, 174 (2018). DOI: 10.1016/j.combustflame.2018.06.015
- [29] C. Lin, K.H. Luo. *Combustion and Flame*, **198**, 356 (2018). DOI: 10.1016/j.combustflame.2018.09.027
- [30] S.N. Dhurandhar, A. Bansal. *Phys. Fluids*, **30**, 117104 (2018). DOI: 10.1063/1.5054194
- [31] O.V. Skrebkov, S.S. Kostenko, A.L. Smirnov. *Int. J. Hydrogen Energy*, **45**, 3251 (2020). DOI: 10.1016/j.ijhydene.2019.11.168
- [32] А.М. Старик, Н.С. Титова. *ЖТФ*, **71** (8), 1 (2001).
- [33] I.N. Kadochnikov, I.V. Arsentiev. *Shock Waves*, **30**, 491 (2020). DOI: 10.1007/s00193-020-00961-0
- [34] O.V. Skrebkov, S.V. Kulikov. *Chem. Phys.*, **227**, 349 (1998). DOI: 10.1016/S0301-0104(97)00296-6
- [35] M. Capitelli, G. Colonna, F. Esposito. *J. Phys. Chem. A*, **108**, 8930 (2004). DOI: 10.1021/jp048847v
- [36] A. Guy, A. Bourdon, M-Y. Perrin. *Chem. Phys.*, **420**, 15 (2013). DOI: 10.1016/j.chemphys.2013.04.018
- [37] S. Voelkel, V. Raman, P.L. Varghese. *Shock. Waves*, **26**, 539 (2016). DOI: 10.1007/s00193-016-0645-0
- [38] A. Zidane, R. Haoui, M. Sellam, Z. Bouyahiaoui. *Int. J. Hydrogen Energy*, **44**, 4361 (2019). DOI: 10.1016/j.ijhydene.2018.12.149
- [39] O. Kunova, A. Kosareva, E. Kustova, E. Nagnibeda. *Phys. Rev. Fluids*, **5**, 123401 (2020). DOI: 10.1103/physrevfluids.5.123401
- [40] A. Kosareva, O. Kunova, E. Kustova, E. Nagnibeda. *Phys. Fluids*, **34**, 026105 (2022). DOI: 10.1063/5.0079664
- [41] Н.Г. Даутов, А.М. Старик. *Физика горения и взрыва*, **30** (5), 3 (1994). [N.G. Dautov, A.M. Starik. *Combustion, Explosion, and Shock Waves*, **30** (5), 571 (1994). DOI: 10.1007/BF00755819]
- [42] I.N. Kadochnikov, I.V. Arsentiev, B.I. Loukhovitski, A.S. Sharipov. *Chem. Phys.*, **562**, 111669 (2022). DOI: 10.1016/j.chemphys.2022.111669
- [43] О.В. Скребков. *Химическая физика*, **30** (3), 38 (2011). [O.V. Skrebkov. *Russ. J. Phys. Chem. B*, **5** (2), 227 (2011).]
- [44] Yu. Gorbachev, O. Kunova, G. Shoen. *Phys. Fluids*, **33**, 126105 (2021). DOI: 10.1063/5.0062628
- [45] В.Н. Кондратьев, Е.Е. Никитин. *Кинетика и механизм газофазных реакций* (Наука, М., 1974) [V.N. Kondratiev, E.E. Nikitin. *Gas-Phase Reactions: Kinetics and Mechanisms* (Springer, Berlin, 1981), DOI: 10.1007/978-3-642-67608-6]
- [46] *NIST, National Institute of Standards and Technology, Chemical Kinetics Database*, <http://kinetics.nist.gov/kinetics/index.jsp>
- [47] П.А. Власов, В.Н. Смирнов, А.М. Тереза. *Химическая физика*, **35** (6), 35 (2016). DOI: 10.7868/S0207401X16060157 [P.A. Vlasov, V.N. Smirnov, A.M. Tereza. *Russ. J. Phys. Chem. B*, **10**, 456 (2016). DOI: 10.1134/S1990793116030283]
- [48] D. Cecere, E. Giacomazzi, A. Ingenito. *Int. J. Hydrogen Energy*, **39**, 10731 (2014). DOI: 10.1016/j.ijhydene.2014.04.126
- [49] N.N. Smirnov, V.F. Nikitin. *Int. J. Hydrogen Energy*, **39**, 1122 (2014). DOI: 10.1016/j.ijhydene.2013.10.097
- [50] P. Sharma, A. Dhar. *Int. J. Hydrogen Energy*, **41**, 6148 (2016). DOI: 10.1016/j.ijhydene.2015.12.021

- [51] R.K. Maurya, N. Akhil. *Int. J. Hydrogen Energy*, **42**, 11911 (2017). DOI: 10.1016/j.ijhydene.2017.02.155
- [52] B. Liu, G-Q. He, F. Qin, J. An, S. Wang, L. Shi. *Int. J. Hydrogen Energy*, **44**, 5007 (2019). DOI: 10.1016/j.ijhydene.2019.01.005
- [53] В.Н. Кондратьев. В сб. *Проблемы химической кинетики (К восьмидесятилетию академика Н.Н. Семенова)*, под ред. В.Н. Кондратьева (Наука, М., 1979), с. 13.
- [54] A. Fernandes-Ramos, J.A. Miller, S.J. Klippenstein, D.G. Truhlar. *Chem. Rev.*, **106**, 4518 (2006). DOI: 10.1021/cr050205w
- [55] R.L. Wadlinger, B.deV. Darwent. *J. Phys. Chem.*, **71**, 2057 (1967). DOI: 10.1021/j100866a013
- [56] R.T. Pack, E.A. Butcher, G.A. Parker. *J. Chem. Phys.*, **102**, 5998 (1995). DOI: 10.1063/1.469334
- [57] A.J. Dobbyn, M. Stumpf, H-M. Keller, R. Schinke. *J. Chem. Phys.*, **104**, 8357 (1996). DOI: 10.1063/1.471587
- [58] L.B. Harding, J. Troe, V.G. Ushakov. *Phys. Chem. Chem. Phys.*, **2**, 631 (2000). DOI: 10.1039/a908929b
- [59] D. Rapp, T. Kassal. *Chem. Rev.*, **69**, 61 (1969). DOI: 10.1021/cr60257a003
- [60] А.С. Бирюков, Б.Ф. Гордиец. *ПМТФ*, **6**, 29 (1972).
- [61] Е.Е. Никитин, А.И. Осипов. *Колебательная релаксация в газах. Итоги науки и техники. Сер. Кинетика и катализ (ВИНИТИ, М., 1977)*, т. 4.
- [62] Н.М. Кузнецов. *Кинетика мономолекулярных реакций* (Наука, М., 1982)
- [63] O.V. Skrebkov. *Chem. Phys.*, **191**, 87 (1995). DOI: 10.1016/0301-0104(94)00303-R
- [64] S.P. Karkach, V.I. Osharov. *J. Chem. Phys.*, **110**, 11918 (1999). DOI: 10.1063/1.479131
- [65] С.П. Каркач, В.И. Ошеров, В.Г. Ушаков. *Химическая физика*, **19**(10), 3 (2000). [S.P. Karkach, V.I. Osharov, V.G. Ushakov. *Chem. Phys. Reports*, **19** 10, 1777 (2001).]
- [66] J. Troe, V.G. Ushakov. *J. Chem. Phys.*, **128**, 204307 (2008). DOI: 10.1063/1.2917201
- [67] Z. Sun, D.H. Zhang, C. Xu, S. Zhou, D. Xie, G. Lendvay, S-Y. Lee, S.Y. Lin, H. Guo. *J. Am. Chem. Soc.*, **130**, 14962 (2008). DOI: 10.1021/ja8068616
- [68] M. Jorfi, P. Honvault, P. Bargueno, T. Gonzalez-Lezana, P. Larregaray, L. Bonnet, P. Halvick. *J. Chem. Phys.*, **130**, 184301 (2009). DOI: 10.1063/1.3128537
- [69] P. Szabo, G. Lendvay. *J. Phys. Chem. A*, **119**, 12485 (2015). DOI: 10.1021/acs.jpca.5b07938
- [70] Н.В. Евтюхин, С.В. Куликов, В.М. Васильев, А.П. Генич, Г.Б. Манелис, О.В. Скребков. В сб.: *Химическая физика горения и взрыва. Кинетика химических реакций. Материалы V Всесоюзного симпозиума по горению и взрыву* (Черноголовка, 1977), с. 5.
- [71] А.П. Генич, Н.В. Евтюхин, С.В. Куликов, Г.Б. Манелис, М.Е. Соловьева. *ПМТФ*, **1**, 34 (1979).
- [72] Н.В. Евтюхин, С.В. Куликов, М.Е. Соловьева. *ПМТФ*, **6**, 4 (1982).
- [73] С. Чепмен, Т. Каулинг. *Математическая теория неоднородных газов* (ИЛ, М., 1960), гл. 5. [S. Chapman, T.G. Cowling. *The Mathematical Theory of Non-Uniform Gases* (Cambridge University Press, UK., Cambridge, 1952)]
- [74] Н.М. Кузнецов. *ДАН СССР*, **202** (6), 1367 (1972).
- [75] С.А. Лосев. *Физика горения и взрыва*, **6**, 767 (1973).
- [76] O.V. Skrebkov, S.P. Karkach, V.M. Vasil'ev, A.L. Smirnov. *Chem. Phys. Lett.*, **375**, 413 (2003). DOI: 10.1016/S0009-2614(03)00875-3
- [77] S.-O. Ryu, S.M. Hwang, M.J. Rabinovitz. *J. Phys. Chem.*, **99**, 13984 (1995). DOI: 10.1021/j100038a033
- [78] E.L. Petersen, D.M. Kalitan, M.J.A. Rickard. *J. Propulsion and Power*, **20**, 665 (2004). DOI: 10.2514/1.11380
- [79] R. Mevel, S. Pichon, L. Catoire, N. Chaumeix, C-E. Paillard, J.E. Shepherd. *Proceedings of the 34th International Symposium on Combustion* (Warsaw, Poland, July 29 August 3 2012)
- [80] В.А. Павлов, О.П. Шаталов. *Кинетика и катализ*, **52** (2), 163 (2011). [V.A. Pavlov, O.P. Shatalov. *Kinetics and Catalysis*, **52** (2), 157 (2011). DOI: 10.1134/S0023158411020157]
- [81] J.A. Miller, R.J. Kee, C.K. Westbrook. *Annu. Rev. Phys. Chem.*, **41**, 345 (1990). DOI: 10.1146/annurev.pc.41.100190.002021
- [82] *Термодинамические свойства индивидуальных веществ*, под ред. В.П. Глушко (Наука, М., 1978)
- [83] R. Shaw. *Int. J. Chem. Kin.*, **9**, 929 (1977). DOI: 10.1002/kin.550090608
- [84] K.F. Herzfeld, T.A. Litovitz. *Absorption and Dispersion of Ultrasonic Waves* (Acad. Press, N.Y.L., 1959)
- [85] C.B. Moore. *J. Chem. Phys.*, **43**, 2979 (1965). DOI: 10.1063/1.1697261
- [86] S. Ormonde. *Rev. Mod. Phys.*, **47** (1), 193 (1975). DOI: 10.1103/RevModPhys.47.193
- [87] А.В. Елецкий. *УФН*, **134** (2), 237 (1981). DOI: 10.3367/UFNr.0134.198106b.0237
- [88] A. Kosareva, E. Kustova, M. Mekhonoshina. *Plasma Sources Sci. Technol.*, **31**, 104002 (2022). DOI: 10.1088/1361-6595/ac91f2
- [89] I. Adamovich, S. Macheret, J. Rich, C. Treanor. *J. Thermophys. Heat Transfer*, **12**, 57 (1998). DOI: 10.2514/2.6302
- [90] О.В. Скребков, А.Л. Смирнов. *Химическая физика*, **10** (8), 1036 (1991). [O.V. Skrebkov, A.L. Smirnov. *Sov. J. Chem. Phys.*, **10** (8), 1598 (1992).]
- [91] А.Л. Смирнов, О.В. Скребков. *Химическая физика*, **11** (1), 35 (1992). [A.L. Smirnov, O.V. Skrebkov. *Sov. J. Chem. Phys.*, **11** (1), 51 (1992).]
- [92] И.А. Коновалова, С.Я. Уманский. *Химическая физика*, **1** (7), 901 (1982).
- [93] Г. Шотт, Р. Гетзингер. *Исследование реакции водорода с кислородом в ударных трубах. В сб.: Физическая химия быстрых реакций* (Мир, М., 1976) [G.L. Schott, R.W. Getzinger. In: *Physical Chemistry of Fast Reactions, Gas Phase Reactions of Small Molecules* (London, Plenum, 1973), v. 1, p. 81.]
- [94] F.E. Belles, M.R. Lauer. *J. Chem. Phys.*, **40**, 415 (1964). DOI: 10.1063/1.1725129
- [95] G.B. Skinner, G.H. Ringrose. *J. Chem. Phys.*, **42**, 2190 (1965). DOI: 10.1063/1.1696266
- [96] Y. Hidaka, S. Takahashi, H. Kawano, M. Suga, W.C. Gardiner Jr. *J. Phys. Chem.*, **86**, 1429 (1982). DOI: 10.1021/j100397a043
- [97] P.W. Fairchild, G.P. Smith, D.R. Crosley. *J. Chem. Phys.*, **79**, 1795 (1983). DOI: 10.1063/1.446025
- [98] G.P. Smith, D.R. Crosley. *J. Chem. Phys.*, **85**, 3896 (1986). DOI: 10.1063/1.450910

- [99] L.P. Dempsey, C. Murray, M.I. Lester. *J. Chem. Phys.*, **127**, 151101 (2007). DOI: 10.1063/1.2800316
- [100] L.P. Dempsey, T.D. Sechler, C. Murray, M.I. Lester. *J. Phys. Chem. A*, **113**, 6851 (2009). DOI: 10.1021/jp902935c
- [101] M. Brouard, J. Lawlor, G. McCrudden, T. Perkins, S.A. Seamons, P. Stevenson, H. Chadwick, F.J. Aoiz. *J. Chem. Phys.*, **146**, 244313 (2017). DOI: 10.1063/1.4989567
- [102] R.R. Baldwin, N.S. Corney, R.M. Precious. *Nature*, **169**, 201 (1952). DOI: 10.1038/169201b0
- [103] R.R. Baldwin, R.F. Simmons. *Trans. Faraday Soc.*, **51**, 680 (1955). DOI: 10.1039/TF9555100680
- [104] R.R. Baldwin, R.F. Simmons. *Trans. Faraday Soc.*, **53**, 955 (1957). DOI: 10.1039/TF9575300955
- [105] R.R. Baldwin, D.W. Cowe. *Trans. Faraday Soc.*, **58**, 1768 (1962). DOI: 10.1039/TF9625801768
- [106] R.R. Baldwin, R.F. Simmons, R.W. Walker. *Trans. Faraday Soc.*, **62**, 2476 (1966). DOI: 10.1039/TF9666202476
- [107] В.В. Азатян, В.А. Павлов, О.П. Шаталов. *Кинетика и катализ*, **46** (6), 835 (2005). [V.V. Azatyan, V.A. Pavlov, O.P. Shatalov. *Kinetics and Catalysis*, **46** (6), (2005). DOI: 0.31857/S0453881120030041]
- [108] В.В. Азатян, Ю.Н. Шебеко, И.А. Болодьян, А.Ю. Шебеко, В.Ю. Навценя, А.В. Томили. *Хим. физика*, **27** (7), 72 (2008).
- [109] Н.М. Рубцов, Б.С. Сеплярский, А.П. Калинин, К.Я. Трошин. *ЖТФ*, **91** (6), 895 (2021). DOI: 10.21883/JTF.2021.06.50857.269-20
- [110] С.А. Лосев, В.Н. Макаров, В.А. Павлов, О.П. Шаталов. *Физика горения и взрыва*, **9** (4), 463 (1973).
- [111] А.С. Бирюков, А.Ю. Волков, А.И. Демин, Е.М. Кудрявцев, Ю.А. Кулагин, Н.Н. Соболев, Л.А. Шелепин. *ЖЭТФ*, **68** (5), 1664 (1975).
- [112] J.D. Lambert, R. Salter. *Proc. Roy. Soc.*, **A253**, 277 (1959). DOI: 10.1098/rspa.1959.0193
- [113] R. Holmes, G.R. Jones, N. Pusat. *J. Chem. Phys.*, **41** (8), 2512 (1964). DOI: 10.1063/1.1726296
- [114] R.C. Millican, D.R. White. *J. Chem. Phys.*, **39**, 3209 (1963). DOI: 10.1063/1.1734182
- [115] L. Landau, E. Teller. *Phys. Z. Sow.*, **10**, 34 (1936).
- [116] J.C. Keck, G. Carrier. *J. Chem. Phys.*, **43**, 2284 (1965). DOI: 10.1063/1.1697125