

02;03;07;12

## Кинетика низкотемпературного иницирования горения смесей $\text{H}_2 + \text{O}_2 + \text{H}_2\text{O}$ при возбуждении молекулярных колебаний $\text{H}_2\text{O}$ лазерным излучением

© А.М. Старик, Н.С. Титова, Б.И. Луховицкий

Центральный институт авиационного моторостроения им. П.И. Баранова,  
111116 Москва, Россия  
e-mail: star@ciam.ru

(Поступило в Редакцию 17 апреля 2003 г.)

Рассмотрены особенности иницирования горения смесей  $\text{H}_2/\text{O}_2/\text{H}_2\text{O}$  при возбуждении асимметричных колебаний молекул  $\text{H}_2\text{O}$  резонансным инфракрасным лазерным излучением. Показано, что вследствие колебательного возбуждения молекул возникают новые интенсивные каналы образования химически активных атомов О, Н и радикалов ОН, что приводит к интенсификации цепного механизма горения смесей  $\text{H}_2/\text{O}_2/\text{H}_2\text{O}$  и, как следствие, к уменьшению времени индукции и температуры воспламенения. Даже при небольшой энергии излучения, подведенной к газу ( $E_{in} \approx 2.5 \text{ J/cm}^2$ ), температура воспламенения стехиометрической смеси  $\text{H}_2/\text{O}_2$ , содержащей всего 5%  $\text{H}_2\text{O}$ , может быть уменьшена до 300 К.

### Введение

Возможность использования лазерного излучения для иницирования горения различных смесей достаточно давно обсуждается в литературе [1]. К настоящему времени только три метода иницирования горения лазерным излучением прошли экспериментальную апробацию. Это лазерно-индуцированный термический нагрев среды, фотодиссоциация или фотоионизация молекул под действием лазерного излучения и, наконец, возникновение в поле мощного излучения пробоя среды (лазерная искра) [2–10].

Одним из наиболее широко исследуемых, как теоретически, так и экспериментально, является метод, основанный на локальном нагреве реагирующей смеси лазерным излучением, которое резонансно поглощается на колебательно-вращательных переходах специально вводимых в смесь молекул, обладающих высокими скоростями колебательно-поступательной релаксации (например,  $\text{SF}_6$ ,  $\text{NH}_3$ ) [2–4]. В результате в области воздействия излучения температура газа увеличивается, что приводит к разрушению молекулярных связей, образованию в смеси химически активных свободных радикалов, инициирующих протекание цепных реакций. Такой метод иницирования горения излучением  $\text{CO}_2$  лазера с длиной волны  $\lambda_l = 10.6 \mu\text{m}$  был реализован в смесях  $\text{H}_2/\text{O}_2$ ,  $\text{CH}_4/\text{O}_2$ ,  $\text{C}_2\text{H}_4/\text{O}_2$ ,  $\text{C}_3\text{H}_8/\text{O}_2$ .

В фотохимическом методе иницирования горения поглощение лазерного излучения, обычно ультрафиолетового диапазона, на связанно-свободных электронных переходах облучаемой молекулы приводит к фотодиссоциации и образованию активных атомов или радикалов, которые являются носителями цепного механизма горения. Таким методом было реализовано воспламенение

в смесях  $\text{H}_2/\text{O}_2$ ,  $\text{CH}_4/\text{O}_2$ ,  $\text{C}_2\text{H}_2/\text{O}_2$  при воздействии излучения с  $\lambda_l = 157, 193$  и  $242 \text{ nm}$  [5–7].

При иницировании горения лазерной искрой последняя возникает при воздействии на очень узкую область (характерный размер  $\sim 1 \mu\text{m}$ ) мощного импульса излучения (длительность  $\sim 10\text{--}100 \text{ ns}$ , интенсивность  $10^{10}\text{--}10^{11} \text{ W/cm}^2$ ), которое приводит к многофотонной ионизации газа в канале пучка и электрическому пробое среды. При этом в области воздействия резко возрастают температура ( $\sim 10^6 \text{ K}$ ) и давление ( $\sim 10^8 \text{ Pa}$ ), что ведет к возникновению ударной волны, распространяющейся от оси пучка, которая и поджигает смесь. Воспламенение при помощи лазерной искры было реализовано как в газообразных, так и в жидких средах [8–10]. Следует, однако, отметить, что все эти методы обладают существенными недостатками и эффективность их невелика [10,11].

Более эффективным является предложенный недавно метод иницирования горения и детонации, который основан на возбуждении электронных состояний  $\text{O}_2(a^1\Delta_g)$  и  $\text{O}_2(b^1\Sigma_g^+)$  лазерным излучением с длиной волны  $\lambda_l = 1.268 \mu\text{m}$  и  $762 \text{ nm}$  соответственно [12,13]. В этом случае иницирование горения происходит за счет интенсификации цепных реакций, в которых участвуют электронно-возбужденные молекулы  $\text{O}_2$ . Необходимые значения энергии лазерного излучения здесь существенно меньше ( $\sim 1 \text{ J/cm}^2$ ), чем в рассматриваемых ранее способах. Основной причиной интенсификации цепных реакций при возбуждении молекул  $\text{O}_2$  в состояния  $a^1\Delta_g$  и  $b^1\Sigma_g^+$  является уменьшение барьера эндотермических реакций при участии в них электронно-возбужденных молекул.

Колебательно-возбужденные молекулы также реагируют в  $10^2\text{--}10^3$  раз быстрее, чем невозбужденные [14]. Для возбуждения молекулярных колебаний необходимо

использовать лазерное излучение ИК диапазона. Однако его использование требует введения в горючую смесь, например в  $\text{H}_2/\text{O}_2$ , небольшого количества молекул, активных в ИК спектре. Одним из наиболее подходящих кандидатов на эту роль являются молекулы  $\text{H}_2\text{O}$ , которые весьма интенсивно поглощают излучение  $\text{HF}$ ,  $\text{CO}$  и  $\text{CO}_2$  лазеров (длины волн  $\sim 2.7, 5.6, 10.4 \mu\text{m}$  соответственно) [15] и введение которых в горючую смесь не ухудшает характеристики горения [16].

Целью данной работы как раз и является анализ кинетических механизмов инициирования горения в смесях  $\text{H}_2/\text{O}_2/\text{H}_2\text{O}$  при возбуждении колебательных степеней свободы молекулы  $\text{H}_2\text{O}$  лазерным излучением.

## Постановка задачи и основные уравнения

Напомним, что молекула  $\text{H}_2\text{O}$  имеет три типа колебаний: симметричный  $\nu_1 = 3656 \text{ cm}^{-1}$ , деформационный  $\nu_2 = 1594 \text{ cm}^{-1}$  и асимметричный  $\nu_3 = 3755.8 \text{ cm}^{-1}$ . Вращательное движение молекулы  $\text{H}_2\text{O}$  и соответственно систему вращательных энергетических уровней можно описать, используя модель асимметричного волчка, энергия которого характеризуется тремя квантовыми числами  $J, K_a, K_c$  [17]. Первое определяет величину полного углового момента, а два последующих — его проекцию на ось сплюсненного и вытянутого симметричного волчка. Поэтому колебательно-вращательное состояние в молекуле  $\text{H}_2\text{O}$  характеризуется тремя колебательными  $V_i$  ( $i = 1-3$ ) и тремя вращательными квантовыми числами:  $m \equiv V_1 V_2 V_3 (J_{K_a K_c})$ .

Излучение с длиной волны  $\lambda_l \approx 2.7 \mu\text{m}$  поглощается на колебательно-вращательных переходах полос  $000 \rightarrow 001$  (100), излучение с  $\lambda_l \approx 5.6 \mu\text{m}$  — на переходах полос  $010 \rightarrow 001$  (100) и излучение с  $\lambda_l = 10.4 \mu\text{m}$  — на переходах полосы  $000 \rightarrow 010$  [15]. Для эффективного возбуждения колебаний лазерным излучением необходимо выполнить условие  $\tau_l \ll \tau_v$ , где  $\tau_l$  — время индуцированных переходов, а  $\tau_v$  — время релаксации возбужденного состояния. Наибольшее время релаксации характерно для асимметричной моды молекулы  $\text{H}_2\text{O}$  [18]. Поэтому максимальная эффективность возбуждения молекулярных колебаний  $\text{H}_2\text{O}$  будет достигаться при воздействии излучения с  $\lambda_l \approx 2.7 \mu\text{m}$ .

Конкретный анализ проведем для стехиометрической смеси  $\text{H}_2/\text{O}_2$ , содержащей 5% водяного пара, на которую действует излучение с  $\lambda_l = 2.66 \mu\text{m}$ . Излучение с такой длиной волны поглощается в центре спектральной линии перехода  $000(6_{34}) \rightarrow 001(6_{33})$  в молекуле  $\text{H}_2\text{O}$ . Будем рассматривать случай, когда  $\tau_l > \tau_r, \tau_r, \tau_{VV}$ , где  $\tau_r, \tau_r$  — соответственно характер-

ные времена поступательной и вращательной релаксации, а  $\tau_{VV}$  — время внутримодового колебательно-колебательного обмена. При этом можно полагать, что при  $t \geq \tau_l$  поступательные и вращательные степени свободы молекул находятся в термодинамическом равновесии, а внутри каждой моды очень быстро устанавливается локальное больцмановское распределение молекул по колебательным уровням со своей колебательной температурой  $T_\xi$  ( $\xi = 1, \dots, n$ , где  $n$  — число типов колебаний, как в исходных, так и в образующихся в результате протекания химических реакций молекулах реагирующей смеси).

Рассмотрим процессы в центральной зоне лазерного пучка ( $r < R_a$ ) с гауссовым распределением интенсивности по радиусу  $I(r, t) = I_0(t) \exp(-r^2/R_a^2)$ , где  $R_a$  — характерный радиус пучка при воздействии импульса излучения с длительностью  $\tau_p$ :  $I_0(t) = I_0$  при  $0 < t \leq \tau_p$  и  $I_0(t) = 0$  при  $t > \tau_p$ . Характер изменения гидродинамических параметров и концентраций компонентов в зоне облучения определяется иерархией характерных времен различных процессов макро- и микропереноса [19,20]. Для колебательно-неравновесного реагирующего газа — это время распространения акустических колебаний поперек пучка  $\tau_a$ , времена многокомпонентной  $\tau_D^i$  и термодиффузии  $\tau_T^i$   $i$ -го компонента, время колебательной термодиффузии  $\tau_{D_i}^V$ , время теплопроводности  $\tau_\lambda$ , время изменения состояния среды вследствие действия стрикционной силы  $\tau_F$ , время индуцированных переходов  $\tau_l$ , время релаксации энергии колебательно-возбужденных состояний  $\tau_v$ , длительность импульса воздействующего излучения  $\tau_p$  и характерное время химической реакции, приводящей к образованию (разрушению) компонента, являющегося носителем цепного механизма процесса (в рассматриваемом случае — это атомы  $\text{O}$ ,  $\text{H}$  и радикалы  $\text{OH}$ )  $\tau_{iq}^{ch}$ .

Оценка характерных времен различных процессов при воздействии на стехиометрическую кислородно-водородную смесь, содержащую 5% паров воды ( $\text{H}_2/\text{O}_2/\text{H}_2\text{O} = 0.633/0.317/0.05$ ), излучения с  $\lambda_l = 2.66 \mu\text{m}$  для типичных условий численного эксперимента:  $I_0 = 1-20 \text{ kW/cm}^2$ ,  $R_a = 10 \text{ cm}$ ,  $P_0 = 10^3-10^5 \text{ Pa}$ ,  $T_0 = 300-700 \text{ K}$ , дает  $\tau_a \approx 2 \cdot 10^{-4} \text{ s}$ ,  $\tau_l \approx 4.5 \cdot 10^{-4} - 3 \cdot 10^{-6} \text{ s}$ ,  $\tau_v \approx 2 \cdot 10^{-5} - 3.4 \cdot 10^{-7} \text{ s}$ ,  $\tau_D \sim \tau_T \sim \tau_\lambda \sim \tau_D^V \approx 0.3-10 \text{ s}$ ,  $\tau_F \approx 0.1-1 \text{ s}$ . Будем рассматривать случаи, когда  $\tau_v < \tau_l \leq \tau_p < \tau_a \ll \tau_D, \tau_F$ . При рассматриваемых условиях величина коэффициента поглощения молекулами  $\text{H}_2\text{O}$  излучения  $k_v$  меняется в диапазоне  $5 \cdot 10^{-4} - 2 \cdot 10^{-2} \text{ cm}^{-1}$ . Поэтому также выполняется условие  $k_v^{-1} \gg R_a$ . Это позволяет пренебрегать изменением параметров среды вдоль направления распространения луча и пользоваться для анализа приближением тонкого оптического слоя. Систему уравнений, описывающую изменение состояния среды в центральной зоне воздействия, можно при этом

представить в виде

$$\begin{aligned} \frac{dy_i}{dt} &= G_i - \gamma_i \sum_{k=1}^{M_1} G_k, \\ \frac{d\varepsilon_\xi}{dt} &= Q_{VV'}^\xi + Q_{VT}^\xi + Q_{ch}^\xi + Q_I^\xi, \\ \frac{dH}{dt} + \sum_{i=1}^S \frac{de_V^i}{dt} &= \frac{k_v I_0(t)}{\rho}, \\ Q_{VV'}^\xi &= N \sum_{p=1}^{L_1} \frac{l_\xi^p L_{\xi,p}}{g_\xi^p} W_{\xi,p}'^\xi, \\ Q_{VT}^\xi &= (\varepsilon_{\xi 0} - \varepsilon_\xi)(1 - y_{\xi 0}) \sum_{i=1}^{M_1} W_{\xi,0}^i \gamma_i, \\ Q_{ch}^\xi &= \sum_{r=1}^{L_2} \frac{\alpha_{ir}^- - \alpha_{ir}^+}{N_i} \left[ (\chi_{r\xi}^+ - \varepsilon_\xi) R_r^+ - (\chi_{r\xi}^- - \varepsilon_\xi) R_r^- \right], \\ Q_I^\xi &= l_{\xi I} \frac{k_v I_0(t)}{h\nu_I N_{H_2O}}, \\ L_{\xi,p} &= \varepsilon_\xi^{l_\xi} (g_p + \varepsilon_p)^{l_p} - \varepsilon_p^{l_p} (g_\xi + \varepsilon_\xi)^{l_\xi} \exp\left(\frac{l_\xi \theta_\xi - l_p \theta_p}{T}\right), \\ R_q^{+(-)} &= k_{+(-)q} \prod_{j=1}^{n_q^{+(-)}} N_j^{\alpha_j^{+(-)}}, \quad G_i = \sum_{q=1}^{M_2} S_{iq}, \\ S_{iq} &= \frac{(\alpha_{iq}^- - \alpha_{iq}^+)}{N} (R_q^+ - R_q^-), \\ k_v &= \sigma_{mn} \left( \frac{g_n}{g_m} N_m - N_n \right), \\ \sigma_{mn} &= \frac{\lambda_{mn}^2}{4\pi b_D} A_{mn} \sqrt{\frac{\ln 2}{\pi}} H(x, a), \quad \gamma_i = N_i/N, \\ \chi_{r\xi}^{+(-)} &= (E_r/K\theta_\xi) \eta_{r\xi}^{+(-)}, \quad \eta_{r\xi}^{+(-)} = \beta_{r\xi}^2 / \sum_i \beta_{ri}^2, \\ \eta_{r\xi}^- &= \beta_{r\xi}^2 T_\xi^2 \sum_i \beta_{ri}^2 \left( \sum_j \beta_{rj}^2 T_j \right)^{-2}, \\ H &= \frac{1}{\mu} \sum_{i=1}^{M_1} h_{0i} \gamma_i + \left[ \frac{3}{2} + C_R \right] \frac{R}{\mu} T, \\ P &= \frac{\rho RT}{\mu}, \quad N = P/KT, \\ e_V^i &= \gamma_i \frac{R}{\mu} \sum_{j=1}^Z \theta_{ij} \varepsilon_{ij}, \quad C_R = \sum_{i=1}^L \gamma_i + \frac{3}{2} \sum_{i=L+1}^S \gamma_i, \\ \mu &= \sum_{i=1}^{M_1} \mu_i \gamma_i, \quad E_r = \alpha_r E_{ar}^+, \quad \alpha_r = \frac{E_{ar}^+}{E_{ar}^+ + E_{ar}^-}, \\ \varepsilon_\xi &= g_\xi y_\xi / (1 - y_\xi), \quad \varepsilon_{\xi 0} = \varepsilon_\xi (y_\xi = y_{\xi 0}), \\ y_\xi &= \exp(-\theta_\xi/T_\xi), \quad y_{\xi 0} = y_\xi (T_\xi = T). \end{aligned}$$

Здесь  $\rho, T, P$  — плотность, температура и давление газа;  $R$  — универсальная газовая постоянная;  $K$  — постоянная

Большмана;  $h_{0i}$  — энтальпия образования  $i$ -го компонента смеси при  $T = 298$  К;  $\mu_i$  — его молекулярная масса;  $S$  — число молекулярных компонентов;  $L$  — число компонентов из линейных молекул;  $\theta_\xi$  — характеристическая колебательная температура  $\xi$  моды;  $g_\xi$  — кратность ее вырождения;  $Z$  — число типов колебаний в молекуле  $i$ -го сорта;  $W_{\xi,p}'^\xi = \sum_{i=1}^{M_1} W_{\xi,p}^i \gamma_i$  — константа скорости в случае внутримолекулярного  $V-V'$ -обмена и  $W_{\xi,p}'^\xi = W_{\xi,p} \gamma_j$  ( $\xi \leftrightarrow i, p \leftrightarrow j$ ) в случае межмолекулярного  $V-V'$ -обмена;  $W_{\xi,0}^i$  — константа скорости  $V-T$ -релаксации при столкновении с  $i$ -м партнером;  $N_i$  — плотность молекул  $i$ -го сорта;  $M_1$  — количество атомарных и молекулярных компонентов в смеси;  $l_\xi$  — количество колебательных квантов, теряемых или приобретаемых модой  $\xi$  при  $V-V'$ -обмене ( $L_1$  — число каналов  $V-V'$ -обмена);  $\alpha_{iq}^+$  и  $\alpha_{iq}^-$  — стехиометрические коэффициенты  $q$ -й реакции, приводящей к образованию  $i$ -го компонента;  $k_{+q}$  и  $k_{-q}$  — константы скорости  $q$ -й реакции в прямом (+) и обратном (-) направлениях;  $L_2$  — число реакций, приводящих к образованию (уничтожению) молекулы, содержащей моду  $\xi$ ;  $M_2$  — число реакций, приводящих к образованию  $i$ -го компонента;  $\beta_{rj}$  — коэффициенты разложения  $r$ -й реакции по координатам нормальных колебаний;  $E_r$  — часть энергии активации  $r$ -й реакции, приходящейся на колебательные степени свободы;  $E_{ar}^{+(-)}$  — энергия активации  $r$ -й химической реакции в направлении уничтожения (возникновения) колебательно-возбужденной молекулы;  $l_{\xi,I}$  — число колебательных квантов, приобретаемых (теряемых) модой  $\xi$  при индуцированных переходах;  $N_m$  и  $N_n$  — концентрация молекул  $H_2O$  в нижнем и верхнем состояниях перехода  $m \rightarrow n$ , а  $g_m$  и  $g_n$  — кратность вырождения этих состояний;  $h$  — постоянная Планка;  $\lambda_{mn}$  — длина волны в центре спектральной линии поглощающего перехода  $m \rightarrow n$ , а  $A_{mn}$  — коэффициент Эйнштейна для этого перехода;  $b_D$  — доплеровская ширина спектральной линии на полувысоте;  $H(x, a)$  — функция Фойгта. Ее величина вычислялась с учетом совместного действия доплеровского и столкновительного уширения спектральной линии. Значения коэффициента столкновительного уширения  $b_C^M$  ( $M = H_2, O_2, H_2O$ ) были выбраны такими же, как и в [15]. Значения  $\beta_{r\xi}$  так же, как и в [21], были взяты равными 1. В рамках модового приближения константа скорости химической реакции при отсутствии равновесия между поступательными и колебательными степенями свободы участвующих в реакции молекул является функцией  $T$  и  $T_\xi$  и может быть представлена в виде

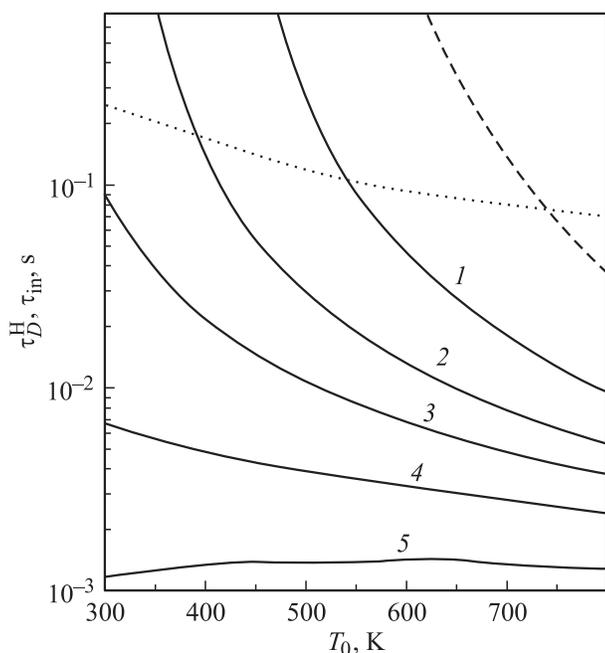
$$k_q = \varphi_q(T, T_\xi) k_q^0(T).$$

Здесь  $k_q^0(T)$  — константа скорости  $q$ -й химической реакции при  $T_\xi = T$ ,  $\varphi(T, T_\xi)$  — фактор неравновесности. Его величина при данных  $T$  и  $T_\xi$  вычислялась так же, как и в [21]. Кинетическая модель, которая использовалась в данной работе для анализа процессов иницирования

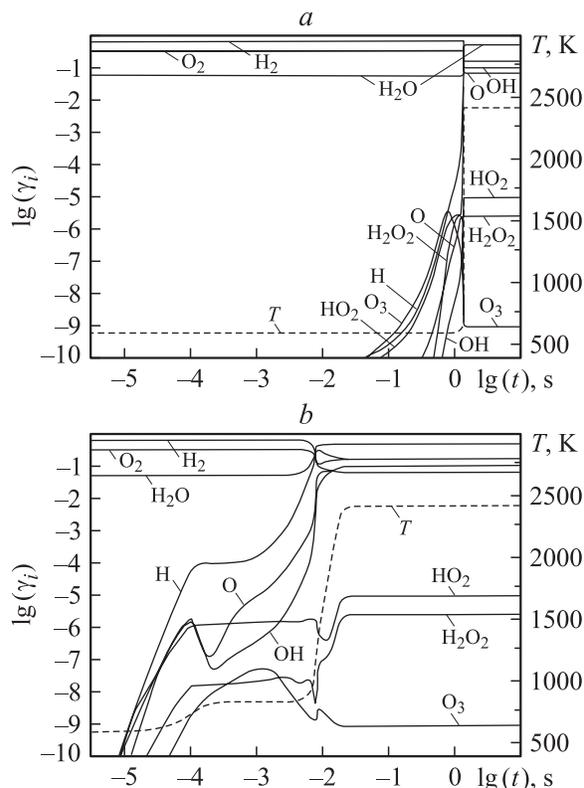
горения, включает 29 обратимых химических реакций с участием Н, О, ОН, H<sub>2</sub>O, H<sub>2</sub>, O<sub>2</sub>, HO<sub>2</sub>, H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>, O<sub>3</sub>, а также процессы колебательно-колебательного ( $V-V'$ )-обмена между симметричной, деформированной и асимметричной ( $\nu_1, \nu_2, \nu_3$ ) модами молекулы H<sub>2</sub>O, модами молекул H<sub>2</sub> ( $\nu_4$ ), O<sub>2</sub> ( $\nu_5$ ), ОН ( $\nu_6$ ), симметричной, деформационной и асимметричной модами молекул HO<sub>2</sub> ( $\nu_7, \nu_8, \nu_9$ ) и O<sub>3</sub> ( $\nu_{10}, \nu_{11}, \nu_{12}$ ) и между модами молекулы H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> ( $\nu_{13}, \nu_{14}, \nu_{15}, \nu_{16}, \nu_{17}$ ) и процессы колебательно-поступательной ( $V-T$ )-релаксации энергии мод  $\nu_2, \nu_4, \nu_5, \nu_6, \nu_9, \nu_{11}$  и  $\nu_{15}$  [21]. Температурные зависимости констант скоростей химических реакций  $k_q^0(T)$ , а также  $V-V'$ -обмена  $W_{\xi,p}^i, W_{\xi,p}$  и  $V-T$ -релаксации  $W_{\xi,0}^i$  были взяты такими же, как и в [21].

### Иницирование горения смеси H<sub>2</sub>/O<sub>2</sub>/H<sub>2</sub>O при воздействии излучения с $\lambda_l = 2.66 \mu\text{m}$

Известно, что воспламенение газовой смеси в зоне с радиусом  $R_a$  происходит при выполнении условия  $\tau_i^{ch} \leq \tau_i^R$ . Для смеси H<sub>2</sub>/O<sub>2</sub>  $\tau_i^{ch}$  характеризует время образования активных атомов Н, О и радикалов ОН, а  $\tau_i^R$  — время их выноса из зоны реакции. В рассматриваемой задаче — это время диффузии самых легких носителей цепного механизма атомов Н, т.е.  $\tau_i^R = \tau_D^H$ . Таким образом, при  $\tau_i^{ch} > \tau_D^H$  величина периода индукции  $\tau_{in}$  ограничена сверху временем  $\tau_D^H$ . Зависимости  $\tau_D^H$  для  $R_a = 10 \text{ cm}$  и  $\tau_{in}$  при различных значениях



**Рис. 1.** Зависимости  $\tau_D^H(T_0)$  (пунктир),  $\tau_{in}(T_0)$  для смеси H<sub>2</sub>/O<sub>2</sub>/H<sub>2</sub>O = 0.633/0.317/0.05 с  $P_0 = 10^3 \text{ Pa}$  при воздействии импульса излучения длительностью  $\tau_p = 10^{-4} \text{ s}$  и  $E_{in} = 1, 2, 3, 5, 10 \text{ J/cm}^2$  (сплошные 1–5),  $\tau_{in}(T_0)$  при отсутствии излучения (штрих).



**Рис. 2.** Изменение концентраций (мольных долей) компонентов (сплошные кривые) и температуры (пунктир) во времени для смеси H<sub>2</sub>/O<sub>2</sub>/H<sub>2</sub>O = 0.633/0.317/0.05 с  $P_0 = 10^3 \text{ Pa}$ ,  $T_0 = 600 \text{ K}$  в случае отсутствия излучения (а) и при воздействии излучения с  $\lambda_l = 2.66 \mu\text{m}$  и  $E_{in} = 2.5 \text{ J/cm}^2$ ,  $\tau_p = 10^{-4} \text{ s}$  (б).

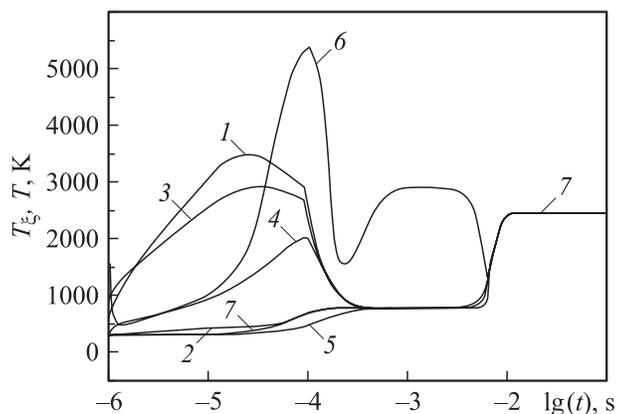
потока энергии лазерного излучения, подведенного к газу, —  $E_{in} = I_0 \tau_p$  от начальной температуры смеси H<sub>2</sub>/O<sub>2</sub>/H<sub>2</sub>O = 0.633/0.317/0.05 при  $P_0 = 10^3 \text{ Pa}$ , показаны на рис. 1, из которого видно, что воздействие излучения с  $\lambda_l = 2.66 \mu\text{m}$  приводит к существенному уменьшению  $\tau_{in}$  и температуры самовоспламенения  $T_{ign}$ , величина которой может быть в первом приближении определена из соотношения  $\tau_{in}(T_{ign}, P_0, E_{in}) = \tau_D^H(T_{ign}, P_0)$ . Так, уже при  $E_{in} = 1 \text{ J/cm}^2$  величина  $T_{ign}$  составляет 540 К вместо 750 К при  $E_{in} = 0$ . При  $E_{in} \geq 2.7 \text{ J/cm}^2$  воспламенение становится возможным даже при 300 К. Отметим, что при  $E_{in} = 10 \text{ J/cm}^2$  наблюдается новая тенденция в изменении  $\tau_{in}$  в зависимости от величины  $T_0$  (при  $T_0 < 600 \text{ K}$  величина  $\tau_{in}$  начинает уменьшаться с уменьшением  $T_0$ ).

Сокращение времени задержки воспламенения при возбуждении асимметричных колебаний молекулы H<sub>2</sub>O лазерным излучением обусловлено как изменением кинетики образования химически активных атомов О, Н и радикалов ОН, так и увеличением температуры смеси в результате  $V-T$ -релаксации энергии колебаний возбужденных молекул H<sub>2</sub>O. На рис. 2 показано изменение мольных долей исходных и образующих-

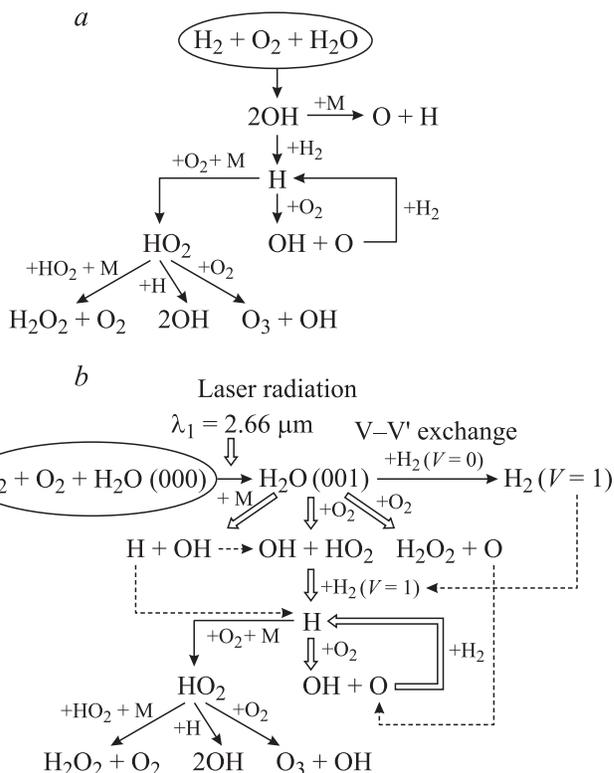
ся компонентов во времени для смеси  $H_2/O_2/H_2O$  с  $T_0 = 600$  К,  $P_0 = 10^3$  Па в случае отсутствия излучения и при  $E_{in} = 2.5$  Дж/см<sup>2</sup>. Видно, что при облучении газа излучением с  $\lambda_l = 2.66$  мкм изменяется как поведение зависимостей  $\gamma_i(t)$ , так и динамика изменения температуры. Если при  $E_{in} = 0$  наибольшие значения концентраций на интервале  $[0, \tau_{in}]$  характерны для  $O_3$ , Н и  $HO_2$ , то при  $E_{in} = 2.5$  Дж/см<sup>2</sup> для Н, О и ОН. При этом образование этих компонентов происходит даже при  $t < \tau_p$ . В результате релаксации поглощенной молекулами  $H_2O$  энергии лазерного излучения при  $t > \tau_v$  (при данных  $T_0$  и  $P_0$   $\tau_v \approx 7 \cdot 10^{-5}$  с) температура газа начинает увеличиваться. При  $t = \tau_p$  ее величина достигает 840 К, а затем на интервале  $[\tau_p, \tau_{in}]$  остается практически постоянной.

Основной причиной уменьшения  $\tau_{in}$  является все-таки не нагрев среды, а появление новых интенсивных каналов образования атомов Н, О и радикалов ОН. Так, если бы действовал только тепловой механизм, то величина  $\tau_{in}$  составила бы только  $2.24 \cdot 10^{-2}$  с. В то же время при учете дополнительно и механизма образования Н, О, ОН, обусловленного возбуждением молекул  $H_2O$ , величина  $\tau_{in}$  снижается до  $9.2 \cdot 10^{-3}$  с. С уменьшением  $T_0$  это отличие в значениях  $\tau_{in}$  возрастает и при  $T_0 = 300$  К для  $E_{in} = 5$  Дж/см<sup>2</sup> составляет 5.7 раза.

Следует отметить, что возбуждение асимметричных колебаний молекулы  $H_2O$  излучением с  $\lambda_l = 2.66$  мкм приводит также и к возбуждению симметричных колебаний  $H_2O$  вследствие очень быстрого внутримолекулярного  $V-V'$ -обмена  $H_2O(001) + M = H_2O(100) + M$  и колебаний молекулы  $H_2$  вследствие межмолекулярного  $V-V'$ -обмена  $H_2(V=0) + H_2O(001) = H_2(V=1) + H_2O(000)$ . Это иллюстрирует рис. 3, где показано изменение колебательных  $T_\xi$  ( $\xi = 1, 2, 3, 4, 5, 6$ ) и поступательной  $T$  температур во времени при воспламенении смеси  $H_2/O_2/H_2O$  с  $T_0 = 300$  К,  $P_0 = 10^3$  Па в случае



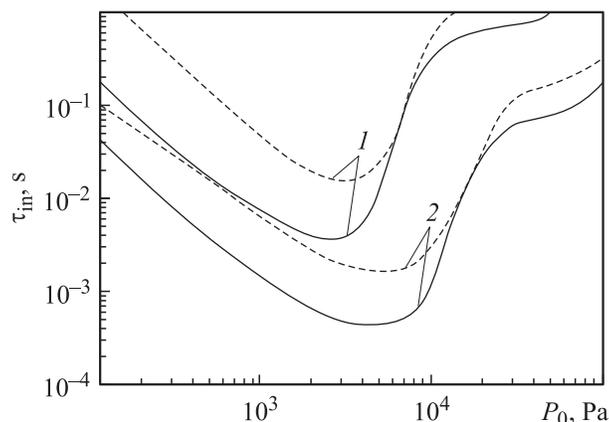
**Рис. 3.** Изменение колебательных температур  $T_\xi$  мод  $\nu_1, \nu_2, \nu_3, \nu_4, \nu_5, \nu_6$  (1–6) и поступательной температуры  $T$  (7) во времени при воздействии на смесь  $H_2/O_2/H_2O = 0.633/0.317/0.05$  с  $P_0 = 10^3$  Па,  $T_0 = 300$  К излучения с  $\lambda_l = 2.66$  мкм и  $E_{in} = 5$  Дж/см<sup>2</sup>,  $\tau_p = 10^{-4}$  с.



**Рис. 4.** Схемы формирования цепного механизма при воспламенении смеси  $H_2/O_2/H_2O$  в случае отсутствия возбуждения молекул  $H_2O$  (а) и в случае возбуждения асимметричных колебаний  $H_2O$  излучением с  $\lambda_l = 2.66$  мкм (б).

воздействия излучения с  $E_{in} = 5$  Дж/см<sup>2</sup>. Отметим, что увеличение колебательной температуры ОН на начальной стадии процесса ( $t < 10^{-5}$  с) происходит вследствие  $V-V'$ -обмена  $OH(V=0) + H_2O(100) = OH(V=1) + H_2O(000)$ , а при  $t > 10^{-5}$  с вследствие выделения энергии в колебания ОН при протекании химической реакции  $H_2 + O_2 = 2OH$ . Таким образом, воздействие излучения с  $\lambda_l = 2.66$  мкм приводит к тому, что в химические реакции уже на интервале  $[0, \tau_p]$  вступают не только колебательно-возбужденные молекулы  $H_2O$ , но также и возбужденные молекулы  $H_2$  и ОН.

Возбуждение молекул  $H_2O$  и  $H_2$  приводит к формированию новых интенсивных каналов образования атомов О, Н и радикалов ОН. Это хорошо видно из рис. 4, где представлены схемы образования атомов Н, О и радикалов ОН в случае отсутствия в смеси  $H_2/O_2/H_2O$  возбужденных молекул и в случае возбуждения молекул  $H_2O$  излучением с  $\lambda_l = 2.66$  мкм. Основной реакцией инициирования цепи при  $T_0 < 800$  К в случае отсутствия возбуждения является реакция  $H_2 + O_2 = 2OH$ . Молекулы ОН при этом образуются колебательно-возбужденными. Далее радикалы ОН реагируют с молекулами  $H_2$ , в результате чего образуются атомы Н:  $OH + H_2 = H_2O + H$ . Последние вступают в реакцию с молекулами  $O_2$ , продуктами которой являются атомы Н



**Рис. 5.** Зависимости  $\tau_{in}(T_0)$  при воздействии на смесь  $\text{H}_2/\text{O}_2/\text{H}_2\text{O} = 0.633/0.317/0.05$  с  $\lambda_l = 2.66 \mu\text{m}$ ,  $E_{in} = 5$  и  $10 \text{ J/cm}^2$  (1, 2) в случае возбуждения асимметричных колебаний молекулы  $\text{H}_2\text{O}$  и в случае, когда вся поглощенная энергия идет на нагрев газа (сплошные и штриховые кривые соответственно).

и радикалы  $\text{OH}$ :  $\text{H} + \text{O}_2 = \text{OH} + \text{O}$ . Это одна из реакций распространения цепи. Атомы  $\text{O}$ , реагируя с  $\text{H}_2$ , дают  $\text{OH}$  и  $\text{H}$ . Это вторая главная реакция цепного механизма при воспламенении смеси  $\text{H}_2/\text{O}_2$ . Другой реакцией, в которой участвуют атомы  $\text{H}$ , является реакция образования  $\text{HO}_2$ :  $\text{H} + \text{O}_2 + \text{M} = \text{HO}_2 + \text{M}$ . При низких температурах  $T_0 < 800 \text{ K}$  и достаточно высоких давлениях  $P_0 > 10^4 \text{ Pa}$  смеси молекулы  $\text{HO}_2$  интенсивно рекомбинируют и образуют химически пассивную перекись водорода.

Возбуждение асимметричных колебаний молекул  $\text{H}_2\text{O}$  излучением с  $\lambda_l = 2.66 \mu\text{m}$  в значительной мере изменяет схему инициирования горения. Действительно, возбужденные молекулы  $\text{H}_2\text{O}$  диссоциируют уже при низких  $T$ . Они же реагируют с молекулами  $\text{O}_2$  существенно быстрее ( $\sim 10^2$  раз), чем невозбужденные. Поэтому основными реакциями инициирования цепи в данном случае являются процессы с участием возбужденных молекул  $\text{H}_2\text{O}$ :  $\text{H}_2\text{O}(100,001) + \text{M} = \text{H} + \text{OH} + \text{M}$ ,  $\text{H}_2\text{O}(100,001) + \text{O}_2 = \text{OH} + \text{HO}_2$  и  $\text{H}_2\text{O}(100,001) + \text{O}_2 = \text{H}_2\text{O}_2 + \text{O}$ , в которых сразу образуются активные атомы  $\text{O}$ ,  $\text{H}$  и радикалы  $\text{OH}$ . Другой важной особенностью цепного процесса в этом случае является присутствие в смеси колебательно-возбужденных молекул  $\text{H}_2$ . Скорость реакции разветвления цепи  $\text{H}_2(V=1) + \text{O} = \text{H} + \text{OH}$  значительно больше, чем с участием невозбужденной молекулы  $\text{H}_2$ . Именно эти особенности и приводят к сокращению времени задержки воспламенения и уменьшению  $T_{ign}$  при возбуждении молекулярных колебаний  $\text{H}_2\text{O}$  лазерным излучением.

Сравним теперь эффективность предлагаемого метода инициирования горения, в основе которого лежит возбуждение асимметричных колебаний молекулы  $\text{H}_2\text{O}$  и широко обсуждаемого в настоящее время метода,

основанного на прямом нагреве реагирующей смеси резонансным лазерным излучением (вся поглощенная газом энергия излучения идет на нагрев среды). На рис. 5 представлены зависимости  $\tau_{in}$  от начального давления смеси  $\text{H}_2/\text{O}_2/\text{H}_2\text{O} = 0.633/0.317/0.05$  с  $T_0 = 300 \text{ K}$  для этих двух методов при значениях потока энергии лазерного излучения  $E_{in} = 5$  и  $10 \text{ J/cm}^2$ ,  $\tau_p = 10^{-4} \text{ s}$ . Видно, что значения  $\tau_{in}$  при возбуждении молекул  $\text{H}_2\text{O}$  излучением с  $\lambda_l = 2.66 \mu\text{m}$  при  $E_{in} = 5 \text{ J/cm}^2$  могут быть в 5–10 раз меньше. С увеличением  $E_{in}$  до  $10 \text{ J/cm}^2$  это отличие несколько уменьшается, но и здесь в диапазоне  $P_0 = 10^2 - 10^4 \text{ Pa}$  оно составляет  $2.5 \div 5$  раз. Видно также, что для каждого  $E_{in}$  существует некоторое граничное значение начального давления  $P_{ob}$ , при превышении которого величина  $\tau_{in}$  начинает увеличиваться. Чем выше  $E_{in}$ , тем величина  $P_{ob}$  больше. Следует отметить, что величина  $P_{ob}$  зависит также и от начальной температуры смеси (с увеличением  $T_0$  значения  $P_{ob}$  возрастают). Такая закономерность в поведении зависимостей  $\tau_{in}(P_0)$  для смеси  $\text{H}_2/\text{O}_2/\text{H}_2\text{O}$  объясняется тем, что при низких  $T_0$  при  $P_0 > P_{ob}$  происходит интенсивное образование молекул  $\text{HO}_2$  в реакции  $\text{H} + \text{O}_2 + \text{M} = \text{HO}_2 + \text{M}$ , скорость которой при  $T < 800 \text{ K}$  больше скорости реакции продолжения цепи  $\text{H} + \text{O}_2 = \text{OH} + \text{O}$ . При этом доминирующим процессом с участием  $\text{HO}_2$  является реакция рекомбинации  $2\text{HO}_2 + \text{M} = \text{H}_2\text{O}_2 + \text{M}$  (рис. 4). При низких  $T$  молекулы  $\text{H}_2\text{O}_2$  химически пассивны и играют роль резервуара, куда уходят носители цепного механизма — атомы  $\text{H}$ . Увеличение  $E_{in}$  приводит к росту скорости образования атомов  $\text{H}$  в реакции  $\text{H}_2\text{O}(001) + \text{M} = \text{H} + \text{OH} + \text{M}$  и соответственно к увеличению значения  $P_{ob}$ .

## Заключение

Возбуждение асимметричных колебаний молекулы  $\text{H}_2\text{O}$  лазерным излучением приводит к формированию новых интенсивных каналов образования химически активных атомов  $\text{O}$ ,  $\text{H}$  и радикалов  $\text{OH}$ . Это наряду с присутствием в реагирующей смеси колебательно-возбужденных молекул  $\text{H}_2$ , образующихся вследствие процесса  $V-V'$ -обмена  $\text{H}_2\text{O}(001) + \text{H}_2(V=0) = \text{H}_2\text{O}(000) + \text{H}_2(V=1)$ , ведет к интенсификации цепного механизма горения смеси  $\text{H}_2/\text{O}_2/\text{H}_2\text{O}$  и, как следствие, к уменьшению времени индукции и температуры воспламенения. Даже при небольшой энергии излучения, подведенной к газу  $E_{in} = 2.7 \text{ J/cm}^2$ , температура воспламенения смеси  $\text{H}_2/\text{O}_2/\text{H}_2\text{O} = 0.633/0.317/0.05$  при низком давлении  $P_0 = 10^3 \text{ Pa}$  может быть уменьшена до  $300 \text{ K}$ . Возбуждение асимметричных или симметричных колебаний молекулы  $\text{H}_2\text{O}$  резонансным лазерным излучением с точки зрения инициирования горения в несколько раз (5–10) более эффективно, чем термический нагрев среды лазерным излучением ИК диапазона. Поскольку атомы  $\text{O}$ ,  $\text{H}$  и радикалы  $\text{OH}$  являются носителями

цепного механизма и при воспламенении различных углеводородных топлив, то данный метод интенсификации цепных процессов, основанный на возбуждении молекулярных колебаний реагирующих или специально вводимых в смесь активных в ИК спектре молекул лазерным излучением, может быть весьма эффективным для многих технических приложений.

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (проекты № 02-01-00703, 02-02-16915).

## Список литературы

- [1] *Ronney P.D.* // Optical Engineering. 1994. Vol. 33. N 2. P. 510–521.
- [2] *Trott W.M.* // J. Appl. Phys. 1983. Vol. 54. N 1. P. 118–130.
- [3] *Raffel B., Warnatz J., Wolfrum J.* // J. Appl. Phys. B. 1985. Vol. 37. N 4. P. 189–195.
- [4] *Ranoff M.A., Smooke M.D., Teets R.E., Sell J.A.* // Combust. Flame. 1995. Vol. 103. N 4. P. 253–280.
- [5] *Lucas D., Dunn-Rankin D., Hom K., Brown N.J.* // Combust. Flame. 1987. Vol. 69. N 2. P. 171–184.
- [6] *Forch B.E., Fendell F.E., Behrens H.W.* // Proc. SPIE. 1993. Vol. 1862. P. 45–51.
- [7] *Chou M.-S., Zukowski T.J.* // Combust. Flame. 1991. Vol. 87. N 2. P. 191–202.
- [8] *Syage J.A., Fournier E.W., Rianda R., Cohen R.B.* // J. Appl. Phys. 1988. Vol. 64. N 3. P. 1499–1507.
- [9] *Ma J.X., Alexander D.R., Poulain D.E.* // Combust. Flame. 1998. Vol. 112. N 4. P. 492–506.
- [10] *Phuoc T.X., White F.P.* // Combust. Flame. 1999. Vol. 119. N 3. P. 203–216.
- [11] *Morsy M.H., Ko Y.S., Chung S.H.* // Combust. Flame. 1999. Vol. 119. N 4. P. 473–482.
- [12] *Старик А.М., Титова Н.С.* // ДАН. 2001. Т. 380. № 3. С. 332–337.
- [13] *Старик А.М., Титова Н.С.* // Кинетика и катализ. 2003. Т. 44. № 1. С. 35–46.
- [14] *Light G.G.* // J. Chem. Phys. 1978. Vol. 68. N 6. P. 2831–2843.
- [15] *Левин В.А., Сорокин А.А., Старик А.М.* // Неравновесные течения газа с физико-химическими превращениями. М.: Изд-во Московского университета. 1980. С. 4–25.
- [16] *Гуренцов Е.В., Диваков О.Г., Еремин А.В.* // ТВТ. 2002. Т. 40. № 3. С. 416–423.
- [17] *Benedict W.S., Pollack M.A., Tomplinson W.J.* // IEEE. J. Quant. Electron. 1969. Vol. QE-5. N 2. P. 108–124.
- [18] *Старик А.М., Хмелевский А.Н.* // Хим. физика. 1993. Т. 12. № 4. С. 456–465.
- [19] *Грабовский В.И., Старик А.М.* // Квантовая электрон. 1994. Т. 21. № 4. С. 365–370.
- [20] *Старик А.М., Титова Н.С.* // Кинетика и катализ. 2000. Т. 41. № 5. С. 650–657.
- [21] *Старик А.М., Титова Н.С.* // Хим. физика. 2000. Т. 19. № 9. С. 61–70.