

03;07;12

К вопросу об иницировании горения водородно-воздушных смесей лазерным излучением

© А.М. Старик, П.С. Кулешов, Н.С. Титова

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

(Поступило в Редакцию 17 марта 2008 г.)

Проанализированы кинетические механизмы, ответственные за интенсификацию цепных реакций в водородно-воздушной смеси при фотодиссоциации молекул O_2 лазерным излучением с длиной волны $\lambda_l = 193.3$ nm и при возбуждении в электронное состояние $b^1\Sigma_g^+$ излучением с $\lambda_l = 762.346$ nm. Проведен сравнительный анализ эффективности обоих методов иницирования горения. На основе численного моделирования показано, что метод, основанный на лазерно-индуцированном возбуждении молекул O_2 в состояние $b^1\Sigma_g^+$, позволяет при том же количестве подведенной к смеси энергии сильнее понизить температуру воспламенения, чем фотодиссоциация молекул O_2 лазерным излучением УФ-диапазона. Однако оба этих фотохимических метода намного эффективнее простого нагрева среды лазерным излучением или другим источником тепла.

PACS: 47.70.Pq, 31.10.+z, 42.62.-b

Введение

Использование лазерного излучения для иницирования цепных реакций в горючих смесях — весьма перспективный метод управления процессами воспламенения и горения [1–4]. Селективность лазерного излучения позволяет избирательно воздействовать на те молекулы, которые либо непосредственно участвуют в реакциях иницирования и продолжения цепи, либо в результате фотодиссоциации производят активные атомы и радикалы — носители цепного механизма. В первом случае положительный эффект достигается за счет возбуждения колебательных или электронных состояний реагирующих молекул. Такие молекулы реагируют в десятки или даже в сотни раз быстрее, чем невозбужденные. При этом для возбуждения необходимо использовать излучение инфракрасного либо видимого диапазонов [4–6]. Во втором случае эффект ускорения цепных процессов обусловлен исключением стадии иницирования цепи в химических реакциях, которую заменяет фотодиссоциация молекул (обычно используется излучение ультрафиолетового (УФ) диапазона). Скорость фотодиссоциации определяется интенсивностью воздействующего излучения и может быть существенно выше, чем скорость обычных химических реакций [3]. Поэтому есть надежда на то, что данный метод может быть весьма эффективен для воспламенения горючей смеси даже при низких температурах (вплоть до комнатной).

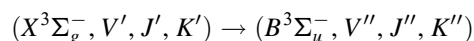
Оба указанных метода имеют как преимущества, так и недостатки. В первом случае необходимо с достаточно большой скоростью возбуждать метастабильные состояния реагирующих молекул, для которых время релаксации больше, чем характерное время протекания химических реакций с образованием активных радикалов, что не всегда является простой задачей. Во втором — при низких температурах ($T = 300$ – 600 K)

происходит интенсивная рекомбинация атомов — продуктов фотодиссоциации, и они не успевают вступать в реакцию продолжения либо разветвления цепи.

Вплоть до настоящего времени нет единого мнения о преимуществе того или иного метода иницирования горения лазерным излучением, хотя считается, что как метод, основанный на фотодиссоциации реагирующих молекул, так и метод, связанный с возбуждением метастабильных состояний реагентов, существенно эффективнее локального нагрева среды лазерным излучением [3,4]. Поэтому представляет интерес для одного и того же типа возбужденных и фотодиссоциирующих молекул и при одних и тех же параметрах смеси провести сравнение энергетической эффективности двух указанных методов. Такое сравнение для смеси H_2 /воздух и проводится в данной работе.

Постановка задачи и кинетическая модель

Анализ проведем на примере иницирования горения в неподвижной смеси H_2 /воздух путем фотодиссоциации молекул O_2 ультрафиолетовым излучением с длиной волны $\lambda_l = 193.3$ nm (оно генерируется эксимерным ArF-лазером) и путем возбуждения молекулярного кислорода из основного состояния $O_2(X^3\Sigma_g^-, V', J', K')$ в электронное $O_2(b^1\Sigma_g^+, V'', J'', K'')$ с колебательными квантовыми числами $V' = V'' = 0$ и вращательными квантовыми числами $J' = 9$, $J'' = 8$ и $K' = K'' = 8$ в центре спектральной линии излучением с длиной волны 762.346 nm (оно генерируется диодным лазером или лазером на красителях). Поглощение излучения УФ-диапазона с $\lambda_l = 193.3$ nm осуществляется в полосе Schumann-Runge на переходе



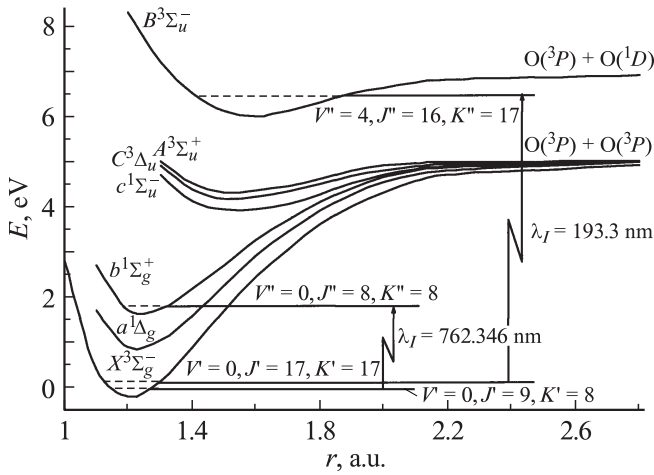


Рис. 1. Схема нижних электронных уровней молекулы O_2 и электронно-колебательные переходы, соответствующие длинам волн воздействующего излучения с $\lambda_l = 193.3$ и 762.346 nm.

с колебательными квантовыми числами $V' = 0, V'' = 4$ и вращательными квантовыми числами $J' = 17, J'' = 16$ (ближайшая по частоте линия имеет вращательные квантовые числа $K' = 17, K'' = 17$) [7].

На рис. 1 представлена схема электронных термов молекулы O_2 , и показаны соответствующие этим длинам волн переходы. Скорость фотодиссоциации W_{ph} и скорость индуцированных переходов W_l определяются соотношением $W_{ph(l)} = \sigma_l I / h\nu_l$, где σ_l — сечение поглощения на частоте воздействующего излучения, ν_l — его частота, h — постоянная Планка, I — интенсивность воздействующего излучения.

Пусть на однородную смесь H_2 /воздух действует импульс лазерного излучения с длительностью $\tau_p = 100 \mu s$ и с длиной волны λ_l , которая равна либо 193.3 , либо 762.346 nm. Будем рассматривать процессы в центре лазерного пучка с гауссовым распределением интенсивности по радиусу

$$I(r, t) = I_0(t) \exp\left(-\frac{r^2}{R_a^2}\right).$$

Здесь R_a — характерный радиус пучка, а $I_0(t) = I_0$ при $0 < t \leq \tau_p$ и $I_0(t) = 0$ при $t > \tau_p$. Для достаточно узких пучков ($R_a = 1-3$ cm) и для представляющих практический интерес диапазонов изменения давления $P_0 = 1-100$ kPa и температуры $T_0 = 300-1000$ K (здесь и далее индекс нуль относится к параметрам невозмущенной среды) всегда можно удовлетворить условиям $\tau_a < \tau_p \sim \tau_l \sim \tau_{ph} < \tau_D \leq \tau_\lambda$, где τ_a — время распространения акустических колебаний поперек луча, τ_D — характерное время диффузии (оно определяется диффузией самых легких частиц — носителей цепного механизма — атомов H), $\tau_{ph(l)} = W_{ph(l)}^{-1}$ — характерное время фотодиссоциации (индуцированных переходов) и τ_λ — характерное время теплопроводности. Для пучка

с $R_a = 3$ cm при рассматриваемых параметрах среды $\tau_a \approx 10^{-5}$, $\tau_D \sim 0.1-0.5$ и $\tau_\lambda \sim 0.2-1$ s. Более того, в этом случае также выполняется условие $R_a \ll L_v$, где $L_v = (\sigma_l N_{O_2(X^3\Sigma_g^-)})^{-1}$ — характерная длина поглощения ($N_{O_2(X^3\Sigma_g^-)}$ — плотность молекул O_2 в основном электронном состоянии), и можно пользоваться приближением тонкого оптического слоя.

Систему уравнений, описывающих изменение параметров и состава смеси в центральной части зоны воздействия излучения, можно при этом представить в следующем виде:

$$\frac{dN_i}{dt} = G_i + q_{l,i}, \quad (1)$$

$$\rho \frac{dH}{dt} = \sigma_l N_{O_2(X^3\Sigma_g^-)} I_0, \quad (2)$$

$$H = \sum_{i=1}^M \frac{h_{0i}}{\mu} \gamma_i + \int_0^T C_{v,T} dT,$$

$$C_{v,T} = \frac{R}{\mu} \left(\frac{5}{2} + \sum_{i=1}^S C_{R,i} \gamma_i + \sum_{i=1}^S C_{v,i} \gamma_i \right),$$

$$C_{v,i} = \sum_{j=1}^L \left(\frac{\theta_{i,j}}{T} \right)^2 \frac{\exp(\theta_{i,j}/T)}{[\exp(\theta_{i,j}/T) - 1]^2},$$

$$P = \frac{\rho RT}{\mu}, \quad \gamma_i = \frac{N_i}{N}, \quad N = \sum_{i=1}^M N_i, \quad \mu = \sum_{i=1}^M \mu_i \gamma_i,$$

$$G_i = \sum_{q=1}^{M_{1,i}} S_{i,q}, \quad S_{i,q} = (\alpha_{i,q}^- - \alpha_{i,q}^+) [R_q^+ - R_q^-],$$

$$R_q^{+(-)} = k_{+(-)q} \prod_{j=1}^{n_q^{+(-)}} N_j^{\alpha_{j,q}^{+(-)}}.$$

Здесь ρ, P и T — плотность, давление и температура газа; R — универсальная газовая постоянная; h_{0i} — энтальпия образования i -го компонента смеси при $T = 298$ K; μ_i — его молярная масса; N_i — концентрация молекул (атомов) i -го сорта (электронно-возбужденные атомы и молекулы рассматриваются как отдельные химические компоненты); M — число атомарных и молекулярных компонентов смеси, а S — только молекулярных; $C_{R,i} = 1$ — для компонентов из линейных и $C_{R,i} = 1.5$ — для компонентов из нелинейных молекул; $\theta_{i,j}$ — характеристическая температура j -й моды i -го компонента ($j = 1, \dots, L$); $M_{1,i}$ — число реакций, приводящих к образованию (уничтожению) i -го компонента; $\alpha_{i,q}^+$ и $\alpha_{i,q}^-$ — стехиометрические коэффициенты q -й реакции; $n_q^{+(-)}$ — число компонентов, участвующих в прямой (+) (обратной (-)) реакции; $k_{+(-)q}$ — константы скорости этих реакций. В случае фотодиссоциации $q_{l,i} = l_{ph,i} W_{ph} N_{O_2(X^3\Sigma_g^-)}$, $l_{ph,i} = -1$ для $i = O_2(X^3\Sigma_g^-)$, $l_{ph,i} = 1$ для $i = O(^3P)$ и $O(^1D)$ и $l_{ph,i} = 0$

для всех остальных i . В случае возбуждения молекул O_2 излучением с $\lambda_I = 762.346$ nm

$$q_{I,i} = l_{I,i} W_I \left(\frac{g_n}{g_m} N_m - N_n \right),$$

где g_m и g_n — кратности вырождения нижнего и верхнего состояний поглощающего перехода, N_m и N_n — плотности молекул O_2 в этих состояниях, $l_{I,i} = -1, 1$ для $i = O_2(X^3\Sigma_g^-)$, $O_2(b^1\Sigma_g^+)$, соответственно, и $l_{I,i} = 0$ для всех остальных i .

Поскольку даже при умеренных давлениях $P_0 = 10$ kPa в спектральном диапазоне, соответствующем полосам Schumann-Runge, происходит перекрытие спектральных линий, то при вычислении сечения поглощения σ_I на длине волны воздействующего излучения $\lambda_I = 193.3$ nm учитывался вклад не только ближайшей линии

$$(X^3\Sigma_g^-, V' = 0, J' = 17, K' = 17) \rightarrow \\ \rightarrow (B^3\Sigma_u^-, V'' = 4, J'' = 16, K'' = 17),$$

но и других линий из данного спектрального диапазона (всего рассматривалось 100 линий). Для этого использовались соотношения, приведенные в [7]. При этом сечение на заданной частоте ν_I определяется по формуле

$$\sigma_I = \sigma_c(\nu_I) + \sum_k \sigma_k(\nu_I). \quad (3)$$

Здесь $\sigma_c(\nu_I)$ — сечение поглощения на частоте ν_I в континууме Schumann-Runge, а $\sigma_k(\nu_I)$ — сечение на частоте ν_I для k -й линии поглощения. Величина $\sigma_k(\nu_I)$ связана с сечением в центре линии $\sigma_k(\nu_k)$ соотношением [7]:

$$\frac{\sigma_k(\nu_I)}{\sigma_k(\nu_k)} = \left(1 - \frac{b_c}{b_v} \right) \exp \left[-2.772 \left(\frac{\nu_I - \nu_k}{b_v} \right)^2 \right] \\ + \frac{b_c/b_v}{1 + 4 \left(\frac{\nu_I - \nu_k}{b_v} \right)^2} + 0.016 \left(1 - \frac{b_c}{b_v} \right) \left(\frac{b_c}{b_v} \right) \\ \times \left[\exp \left\{ -0.4 \left(\frac{\nu_I - \nu_k}{b_v} \right)^{2.25} \right\} - \frac{10}{10 + \left(\frac{\nu_I - \nu_k}{b_v} \right)^{2.25}} \right].$$

Сечение в центре k -й линии определяется через интегральное сечение поглощения S_k

$$\sigma_k(\nu_k) = \frac{S_k}{\frac{b_v}{c} \left[1.065 + 0.447 \left(\frac{b_c}{b_v} \right) + 0.058 \left(\frac{b_c}{b_v} \right)^2 \right]}.$$

Здесь

$$b_v = \frac{b_c}{2} + \left[\frac{b_c^2}{4} + b_D^2 \right]^{1/2}$$

— фойгтовская ширина линии, b_c — ширина линии, обусловленная ударным уширением, b_D — доплеровская ширина линии на полувысоте, c — скорость света, ν_k — частота центра k -й спектральной линии.

При рассматриваемых параметрах $\sigma_c(\nu_I) \ll \sum_k \sigma_k(\nu_I)$ и вкладом континуума можно пренебречь. Значения b_c, b_D, b_v для всех рассматриваемых линий переходов вычислялись по известным формулам в зависимости от температуры и давления. Интегральные сечения поглощения линий S_k определялись через силы осцилляторов, значения которых даны в [7].

При воздействии излучения с $\lambda_I = 762.346$ nm поглощение происходит в P -ветви связанно-связанного перехода

$$(X^3\Sigma_g^-, V' = 0, J' = 9, K' = 8) \rightarrow \\ \rightarrow (b^1\Sigma_g^+, V'' = 0, J'' = 8, K'' = 8).$$

Для полосы

$$(X^3\Sigma_g^-, V' = 0) \rightarrow (b^1\Sigma_g^+, V'' = 0)$$

расстояние между соседними спектральными линиями составляет $1-5$ cm^{-1} . При $P_0 = 10$ kPa и $T_0 = 500$ K ширина спектральной линии рассматриваемого перехода составляет ~ 0.1 cm^{-1} , т.е. перекрытия спектральных линий не происходит. Только при более высоком давлении этот эффект может давать вклад в сечение поглощения излучения с $\lambda_I = 762.346$ nm. При $P_0 > 10$ kPa при расчете сечения поглощения рассматривался вклад только линий полосы

$$(X^3\Sigma_g^-, V' = 0) \rightarrow (b^1\Sigma_g^+, V'' = 0)$$

с различными J', K' и J'', K'' , причем считалось, что для всех линий коэффициент Эйнштейна одинаков $A_{nm} = 8.5 \cdot 10^{-2}$ s^{-1} . Сечение поглощения $\sigma_k(\nu_I)$ k -й линии на частоте ν_I определялись в этом случае по соотношению

$$\sigma_k(\nu_I) = \sqrt{\frac{\ln 2}{\pi}} \frac{A_{nm} \lambda_k^2}{4\pi b_D} H(a, x), \\ x = \frac{2(\nu_I - \nu_k) \sqrt{\ln 2}}{b_D}, \quad a = \frac{b_c \sqrt{\ln 2}}{b_D},$$

где $H(a, x)$ — функция Фойгта. Величина σ_I определялась при этом как сумма вкладов спектральных линий данной полосы на частоте ν_I . Столкновительные ширины линий b_c в полосе

$$(X^3\Sigma_g^-, V' = 0) \rightarrow (b^1\Sigma_g^+, V'' = 0)$$

были измерены в [8,9]. Коэффициенты ударного уширения b_c^M для $M = O_2$ и N_2 были взяты в соответствии с рекомендациями [9], одинаковыми для всех линий полосы

$$(X^3\Sigma_g^-, V' = 0) \rightarrow (b^1\Sigma_g^+, V'' = 0).$$

Для $M = H_2$ значение b_c^M пересчитывалось через газикинетические сечения столкновения O_2-O_2 и O_2-H_2 . Величина b_c при этом вычислялась по соотношению $b_c = \sum_M b_c^M P_M$, где P_M — парциальное давление M -го компонента.

Таблица 1. Сечение поглощения излучения с $\lambda_l = 193.3$ и 762.346 nm σ_λ (10^{-22} cm²) при различных значениях P и T для стехиометрической смеси H₂/воздух

T, K	300		500		700		900	
	$\sigma_{\lambda=193.3 \text{ nm}}$	$\sigma_{\lambda=762.346 \text{ nm}}$	$\sigma_{\lambda=193.3 \text{ nm}}$	$\sigma_{\lambda=762.346 \text{ nm}}$	$\sigma_{\lambda=193.3 \text{ nm}}$	$\sigma_{\lambda=762.346 \text{ nm}}$	$\sigma_{\lambda=193.3 \text{ nm}}$	$\sigma_{\lambda=762.346 \text{ nm}}$
1	2.67	211.43	2.90	164.92	2.57	139.80	2.23	123.50
10	8.85	186.85	8.45	151.89	7.23	131.47	6.30	117.60
100	55.29	153.83	69.44	120.61	111.11	104.23	148.86	94.13

Таблица 2. Список реакций, включенных в модель

№	Реакция	№	Реакция
1	$O_2(X^3\Sigma_g^-) + M = 2O + M$	41	$O_3 + HO_2 = OH + 2O_2(X^3\Sigma_g^-)$
2	$O_2(a^1\Delta_g) + M = O + O + M$	42	$O_3 + O_2(a^1\Delta_g) = 2O_2(X^3\Sigma_g^-) + O$
3	$O_2(b^1\Sigma_g^+) + M = O + O + M$	43	$O_3 + O_2(b^1\Sigma_g^+) = 2O_2(X^3\Sigma_g^-) + O$
4	$H_2 + M = 2H + M$	44	$O_2(a^1\Delta_g) + M = O_2(X^3\Sigma_g^-) + M$
5	$OH + M = O + H + M$	45	$O_2(b^1\Sigma_g^+) + M = O_2(a^1\Delta_g) + M$
6	$H_2O + M = OH + H + M$	46	$2O_2(a^1\Delta_g) = O_2(b^1\Sigma_g^+) + O_2(X^3\Sigma_g^-)$
7	$H + O_2(X^3\Sigma_g^-) + M = HO_2 + M$	47	$N_2 + M = 2N + M$
8	$H_2O_2 + M = 2OH + M$	48	$NO + M = N + O + M$
9	$O_3 + M = O_2(X^3\Sigma_g^-) + O + M$	49	$NO_2 + M = NO + O + M$
10	$H_2 + O_2(X^3\Sigma_g^-) = 2OH$	50	$O + N_2 = N + NO$
11	$H_2 + O_2(a^1\Delta_g) = 2OH$	51	$O + NO = N + O_2(X^3\Sigma_g^-)$
12	$H_2 + O_2(b^1\Sigma_g^+) = 2OH$	52	$O + NO = N + O_2(a^1\Delta_g)$
13	$H_2 + O_2(X^3\Sigma_g^-) = H + HO_2$	53	$O + NO = N + O_2(b^1\Sigma_g^+)$
14	$H_2 + O_2(a^1\Delta_g) = H + HO_2$	54	$O_2(X^3\Sigma_g^-) + NO = O + NO_2$
15	$H_2 + O_2(b^1\Sigma_g^+) = H + HO_2$	55	$O_2(a^1\Delta_g) + NO = O + NO_2$
16	$O_2(X^3\Sigma_g^-) + H = OH + O$	56	$O_2(b^1\Sigma_g^+) + NO = O + NO_2$
17	$H + O_2(a^1\Delta_g) = OH + O$	57	$NO_2 + N = 2NO$
18	$H + O_2(b^1\Sigma_g^+) = OH + O$	58	$2NO_2 = 2NO + O_2(X^3\Sigma_g^-)$
19	$H_2 + O = OH + H$	59	$O_3 + NO = NO_2 + O_2(X^3\Sigma_g^-)$
20	$H_2O + H = OH + H_2$	60	$OH + NO_2 = NO + HO_2$
21	$H_2O + O = H + HO_2$	61	$OH + NO = H + NO_2$
22	$H_2O + O = 2OH$	62	$H + NO = N + OH$
23	$H_2O + O_2(X^3\Sigma_g^-) = OH + HO_2$	63	$N + HO_2 = NO + OH$
24	$H_2O + OH = H_2 + HO_2$	64	$O(^1D) + M = O + M$
25	$2OH = H + HO_2$	65	$O(^1D) + O_2(X^3\Sigma_g^-) = O + O_2(a^1\Delta_g)$
26	$OH + O_2(X^3\Sigma_g^-) = O + HO_2$	66	$O(^1D) + O_2(X^3\Sigma_g^-) = O + O_2(b^1\Sigma_g^+)$
27	$OH + O_2(a^1\Delta_g) = O + HO_2$	67	$O_2 + O(^1D) = 2O_2(X^3\Sigma_g^-)$
28	$OH + O_2(b^1\Sigma_g^+) = O + HO_2$	68	$O_3 + O(^1D) = O_2(a^1\Delta_g) + O_2(X^3\Sigma_g^-)$
29	$H + H_2O_2 = H_2 + HO_2$	69	$O_3 + O(^1D) = O_2(b^1\Sigma_g^+) + O_2(X^3\Sigma_g^-)$
30	$H + H_2O_2 = H_2O + OH$	70	$O_3 + O(^1D) = O_2(X^3\Sigma_g^-) + O + O$
31	$HO_2 + H_2O = H_2O_2 + OH$	71	$O(^1D) + O_2(a^1\Delta_g) = O_2(b^1\Sigma_g^+) + O$
32	$OH + HO_2 = H_2O_2 + O$	72	$O(^1D) + H_2 = OH + H$
33	$H_2O + O_2(X^3\Sigma_g^-) = H_2O_2 + O$	73	$O(^1D) + H_2O = 2OH$
34	$2HO_2 = H_2O_2 + O_2(X^3\Sigma_g^-)$	74	$O(^1D) + H_2O = H_2 + O_2(X^3\Sigma_g^-)$
35	$O_3 + H = OH + O_2(X^3\Sigma_g^-)$	75	$O(^1D) + HO_2 = OH + O_2(X^3\Sigma_g^-)$
36	$O_3 + O = 2O_2(X^3\Sigma_g^-)$	76	$O(^1D) + HO_2 = OH + O_2(a^1\Delta_g)$
37	$O_2(X^3\Sigma_g^-) + O_2(a^1\Delta_g) = O_3 + O$	77	$O(^1D) + HO_2 = OH + O_2(b^1\Sigma_g^+)$
38	$O_2(X^3\Sigma_g^-) + O_2(b^1\Sigma_g^+) = O_3 + O$	78	$O(^1D) + NO_2 = NO + O_2(X^3\Sigma_g^-)$
39	$O_3 + OH = HO_2 + O_2(X^3\Sigma_g^-)$		
40	$O_3 + H_2 = OH + HO_2$		

При вычислении σ_I для излучения с $\lambda_I = 193.3$ nm значения b_c^M были взяты такими же, как и для полосы

$$(X^3\Sigma_g^-, V' = 0) \rightarrow (b^1\Sigma_g^+, V'' = 0).$$

Полагалось, что коэффициенты ударного уширения зависят от температуры как $b_c \sim T^{-1/2}$. Следует отметить, что использование таких значений b_c^M позволило получить достаточно хорошее совпадение расчетных значений σ_I с измеренными в [10], как на частоте лазерного излучения $\nu_I = 51\,733.05742$ cm⁻¹ ($\lambda_I = 193.3$ nm), так и на ближайших к ней частотах $\nu_k = 51\,735.01$ и $51\,739.64$ cm⁻¹, соответствующих центрам линий P17 и R19 перехода ($X^3\Sigma_g^-, V' = 0$) \rightarrow ($B^3\Sigma_u^-, V'' = 4$). Расхождение между расчетными и измеренными значениями сечений не превышает 20%. В табл. 1 даны расчетные значения сечения поглощения излучения с $\lambda_I = 193.3$ и 762.346 nm в стехиометрической смеси H₂/воздух при различных значениях давления и температуры газа.

Поскольку в результате фотодиссоциации в смеси H₂/O₂/N₂ появляются атомы O(¹D), а при возбуждении молекул O₂ излучением с $\lambda_I = 762.346$ nm — молекулы O₂($b^1\Sigma_g^+$) и O₂($a^1\Delta_g$), то реакционный механизм должен содержать химические реакции с участием этих компонентов, а также процессы электронно-электронного ($E-E$) обмена и процессы тушения электронно-возбужденных состояний ($E-T$). Такая кинетическая модель была разработана ранее для анализа динамики воспламенения водородно-кислородных смесей в [4]. Однако не все реакции, приведенные в [4], важны для описания процессов воспламенения и горения в смеси H₂/O₂ (воздух). На основе анализа чувствительности кинетической модели [4] были выбраны реакции, оказывающие определяющую роль на величину задержки воспламенения и на изменение концентраций основных компонентов. Редуцированная таким образом модель была дополнена процессами образования молекул NO и NO₂ в том числе и в реакциях с возбужденными атомами O(¹D) и молекулами O₂($a^1\Delta_g$) и O₂($b^1\Sigma_g^+$). Эта модель позволяет анализировать процессы воспламенения смеси H₂/O₂/N₂ как при фотодиссоциации молекул O₂, так и при их возбуждении в состоянии $b^1\Sigma_g^+$.

В табл. 2 дан список всех процессов (в том числе и процессов $E-E$ и $E-T$ обмена), включенных в модель. Константы скоростей для этих процессов и термодинамические свойства отдельных веществ были взяты такими же, как и в [4,11].

Сравнение с экспериментальными данными

Естественно, что любая модель, содержащая новые процессы по сравнению с традиционными реакционными механизмами, должна описывать известные экспериментальные данные по временам задержки воспламенения в смеси H₂/O₂ (воздух) и, кроме того, правильно предсказывать эволюцию и равновесные значения

молекулярных долей как невозбужденных, так и электронно-возбужденных компонентов.

Отметим здесь, что модель, принятая в настоящей работе, основана на более ранних публикациях [12–14]. Особенности разработанных в этих работах реакционных механизмов являются: во-первых, включение в модель важной для иницирования цепи реакции H₂ + O₂ = 2OH [15] и, во-вторых, включение реакций с участием молекул O₃. Последние играют заметную роль в низкотемпературной области воспламенения смеси H₂/O₂ (воздух). Как оказалось, особую роль играет реакция O₃ + OH = HO₂ + O₂ (реакция № 39). Здесь и далее нумерация реакций соответствует нумерации из табл. 2. В ранних работах [13,14] температурная зависимость константы скорости обратного процесса № 39 задавалась аналитической формулой. Вычисления показали, что использование этой формулы не позволяет правильно описать экспериментальные данные по задержкам воспламенения в смеси H₂/O₂ (воздух) при низкой температуре. Поэтому она вычислялась по константе скорости прямой реакции через константу равновесия. Как будет показано ниже, расчеты периода индукции с использованием такой константы скорости для этой реакции дают существенно лучшее соответствие экспериментальным данным в низкотемпературной области ($T_0 < 950$ K).

Данная модель позволяет с хорошей точностью описать результаты экспериментов по задержкам воспламенения, полученные в ударных трубах за отраженной от торца ударной волной, как в смеси H₂/O₂/Ar, так и в смеси H₂/воздух в широком диапазоне давлений, температур и составов смеси.

На рис. 2 показано сравнение времен задержки воспламенения τ_{in} , измеренных в [16–19] для стехиометрической смеси H₂/воздух при $P_0 = 1$ atm, а также

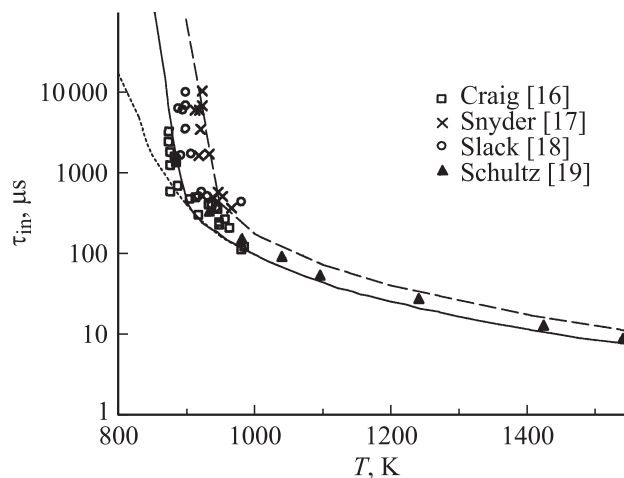


Рис. 2. Изменение периода индукции τ_{in} для стехиометрической смеси H₂/воздух в зависимости от начальной температуры T_0 при $P_0 = 1$ atm: символы — экспериментальные данные [16–19]; сплошная, штриховая и пунктирная кривые — расчеты по моделям данной работы, GRI-Mech 3.0 [20] и модели [14] соответственно.

рассчитанных по модели данной работы и по модели [14] с константой скорости обратной реакции № 39, определенной по аналитической формуле. Здесь же для сравнения представлены расчетные значения τ_{in} , полученные с использованием известной модели GRI-Mech 3.0 [20]. Как видно из рис. 2, в низкотемпературной области $T_0 < 950$ К существует достаточно большой разброс экспериментальных данных. Так, результаты измерений [16,18], которые достаточно хорошо согласуются друг с другом в диапазоне $T_0 = 950-1000$ К, при $T_0 = 930$ К отличаются более чем в 20 раз от данных работы [17]. Отметим, что и результаты более поздней работы [19], полученные для более высоких температур ($T_0 = 950-1550$ К) за отраженной ударной волной, при $T_0 = 950$ К лучше соответствуют измерениям [16,18].

Видно, что модель настоящей работы вполне удовлетворительно описывает данные [16,18,19]. Модель GRI-Mech 3.0, напротив, в низкотемпературной области хорошо соответствует данным [17]. В высокотемпературной области ($T_0 \geq 1000$ К) обе модели дают близкие результаты. Использование для данного реакционного механизма константы скорости обратной реакции № 39 в аналитической форме [13,14] приводит к существенному занижению величины τ_{in} при $T_0 < 900$ К. Модель данной работы и модель GRI-Mech 3.0 позволяют получить хорошее соответствие с экспериментом [21] и для бедной смеси H_2 /воздух с эквивалентным соотношением $\phi = 0.1$ в диапазоне $T_0 = 920-1200$ К, что иллюстрирует рис. 3.

Представленная в данной работе модель с участием возбужденных молекул $O_2(a^1\Delta_g)$, $O_2(b^1\Sigma_g^+)$ и атомов $O(^1D)$ позволяет также получить в состоянии термодинамического равновесия продуктов сгорания бальмановское распределение молекул O_2 и атомов O по

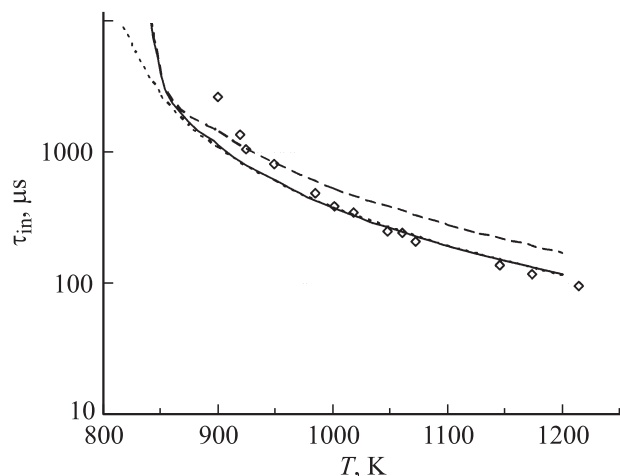


Рис. 3. Изменение периода индукции τ_{in} для смеси H_2 /воздух с $\phi = 0.1$ в зависимости от начальной температуры T_0 при $P_0 = 0.45$ atm: символы — экспериментальные данные [21]; сплошная, штриховая и пунктирная кривые — расчеты по моделям данной работы, GRI-Mech 3.0 [20] и модели [14] соответственно.

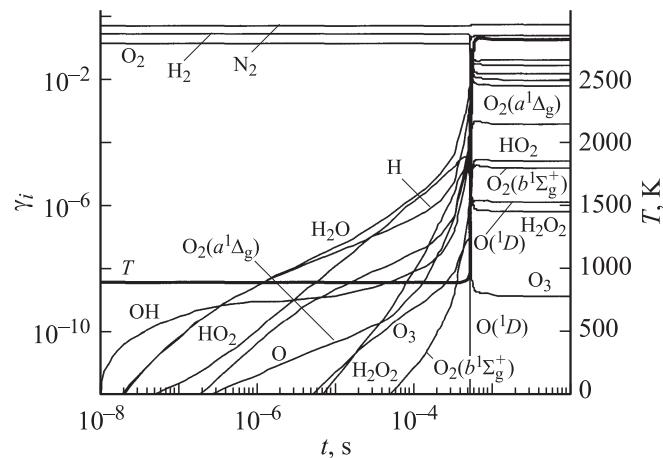


Рис. 4. Изменение мольных долей отдельных компонентов γ_i и температуры T во времени при воспламенении стехиометрической смеси H_2 /воздух в замкнутом объеме ($\rho = \text{const}$) с $T_0 = 900$ К и $P_0 = 1$ atm.

электронным состояниям при соответствующей конечной температуре, что также свидетельствует о непротиворечивости модели.

На рис. 4 показано изменение температуры газа и мольных долей всех компонентов смеси во времени при воспламенении стехиометрической смеси H_2 /воздух с $T_0 = 900$ К, $P_0 = 1$ atm при условии $\rho = \text{const}$, которое реализуется за отраженной от торца ударной волной. Видно, что даже в отсутствие внешнего воздействия, приводящего к образованию в исходной смеси H_2 /воздух сверхравновесных концентраций возбужденных молекул $O_2(a^1\Delta_g)$ и $O_2(b^1\Sigma_g^+)$ или атомов $O(^1D)$, эти компоненты появляются за счет химических реакций и процессов $E-E$ обмена. Естественно, что в этом случае концентрация молекул $O_2(b^1\Sigma_g^+)$ в смеси много меньше, чем концентрация молекулярного кислорода в состоянии $a^1\Delta_g$ и, тем более, в основном электронном состоянии $X^3\Sigma_g^-$. Возбужденный атомарный кислород $O(^1D)$ образуется в заметных количествах только при $t > \tau_{in}$ ($\tau_{in} = 5.4 \cdot 10^{-4}$ s), когда происходит заметный рост температуры газа. Отметим, что при правильном определении термодинамических свойств возбужденных и невозбужденных компонентов реакционный механизм, в котором возбужденные молекулы и атомы рассматриваются как отдельные компоненты, должен давать те же значения τ_{in} и конечной температуры продуктов сгорания, что и обычные модели, в которых такого разделения не сделано. Модель данной работы такому критерию удовлетворяет, хотя реакции иницирования и продолжения цепи с участием возбужденных молекул O_2 протекают значительно быстрее (ранее на это указывалось в экспериментальных работах [22,23]).

Используемый в данной работе реакционный механизм позволяет также с хорошей точностью описать профили компонентов H_2 , O_2 , H_2O и температуры газа при реакции H_2 и O_2 в проточном реакторе, экспериментально измеренные в [24]. Это хорошо видно из

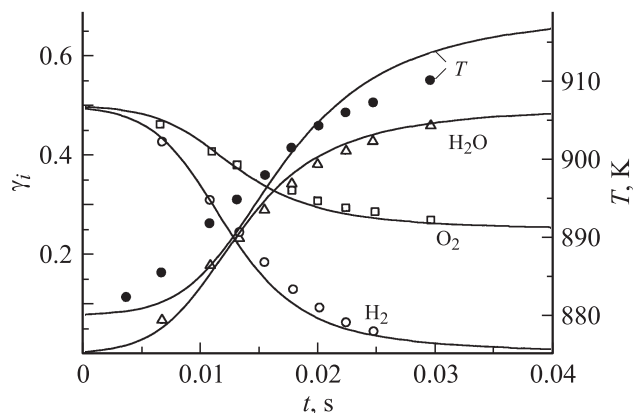


Рис. 5. Изменение мольных долей компонентов H_2 , O_2 , H_2O и температуры в проточном реакторе при протекании реакции в смеси H_2/O_2 с $T_0 = 880 \text{ K}$, $P_0 = 30 \text{ kPa}$: символы — эксперимент [24], кривые — расчет с использованием модели данной работы.

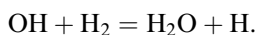
рис. 5, где представлено сравнение расчетных и экспериментальных данных для смеси H_2/O_2 с $T_0 = 880 \text{ K}$ и $P_0 = 0.3 \text{ atm}$.

Результаты численного анализа

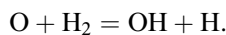
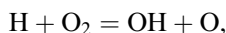
Как известно, воспламенение смеси H_2/O_2 (воздух) происходит благодаря протеканию цепных реакций [15,25]. Основными реакциями инициирования цепи при невысоких начальных температурах ($T_0 < 2000 \text{ K}$) являются реакции № 10 и 13 (табл. 2):



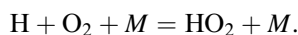
Важной реакцией, приводящей к образованию активных атомов H , является реакция продолжения цепи № 20



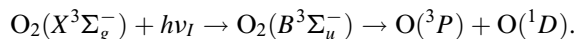
Далее процесс развивается через разветвление цепи (реакции № 16 и 19)



Обрыв цепи происходит в основном вследствие протекания реакции рекомбинации № 7



Фотодиссоциация молекул O_2 излучением с $\lambda_I = 193.3 \text{ nm}$ приводит к образованию электронно-возбужденных атомов кислорода



Константа скорости реакции разветвления цепи с участием атома $\text{O}(^1D)$ (реакция № 72) намного больше

константы скорости реакции с участием атома $\text{O}(^3P)$ (реакция № 19) [26]. Несмотря на очень высокую скорость тушения состояния $\text{O}(^1D)$ в реакции № 64 (константа скорости при $M = \text{O}_2 \sim 10^{-11} \text{ cm}^3/\text{s}$ [27]) часть атомов $\text{O}(^1D)$ все же вступает в реакцию с H_2 и, таким образом, интенсифицирует цепной процесс. Кроме того, тушение $\text{O}(^1D)$ приводит к образованию хоть и менее реакционноспособных, но все же химически очень активных атомов O в основном электронном состоянии, что позволяет исключить стадию инициирования цепи (реакции № 10, 13, 20) и тем самым ускорить протекание цепных процессов.

В случае возбуждения молекул O_2 в состояние $b^1\Sigma_g^+$ излучением с $\lambda_I = 762.346 \text{ nm}$ происходит ускорение как реакций инициирования цепи, так и реакций разветвления цепи вследствие появления в смеси высоко реакционноспособных молекул $\text{O}_2(a^1\Delta_g)$ и $\text{O}_2(b^1\Sigma_g^+)$ (реакции № 11, 12, 14, 15, 17, 18). Следует указать, что вследствие быстрого тушения $\text{O}_2(b^1\Sigma_g^+)$ (реакция № 45) основную роль в интенсификации цепного процесса играют реакции с участием $\text{O}_2(a^1\Delta_g)$ [4]. Отметим, что, вообще говоря, в результате этого процесса молекулы $\text{O}_2(a^1\Delta_g)$ образуются колебательно-возбужденными, т.е. в реальности это процесс электронно-колебательного обмена: $\text{O}_2(b^1\Sigma_g^+, V=0) + M = \text{O}_2(a^1\Delta_g, V=1 \dots 5) + M$ [28].

Наличие колебательно-возбужденных молекул $\text{O}_2(a^1\Delta_g, V)$ должно привести к дополнительному ускорению реакций инициирования и разветвления цепи № 11, 14 и 17. Однако учет этих процессов требует создания новой термически неравновесной модели химической кинетики, которая предполагает отсутствие термодинамического равновесия между колебательными степенями свободы молекул (в том числе и электронно-возбужденных) и вращательно-поступательным резервуаром. Для создания такой модели необходима информация о константах скоростей процессов электронно-колебательного и колебательно-поступательного обмена с участием молекул $\text{O}_2(a^1\Delta_g, V)$ и $\text{O}_2(b^1\Sigma_g^+, V)$. Однако в настоящее время такие данные в необходимом объеме еще не получены. Поэтому на данном этапе исследований используется термически равновесная модель, которая предполагает наличие термодинамического равновесия между поступательными, вращательными и колебательными степенями свободы всех молекул в смеси. Очевидно, что такая модель будет занижать значения констант скоростей цепных реакций с участием возбужденных молекул $\text{O}_2(a^1\Delta_g, V)$ и поэтому результаты, полученные с использованием этой модели, по определению влияния возбуждения молекул O_2 в состояние $b^1\Sigma_g^+$ излучением с $\lambda_I = 762.346 \text{ nm}$ на интенсификацию воспламенения можно рассматривать как оценку снизу.

Поскольку процессы, приводящие к ускорению цепных реакций в этих двух случаях, даже при таком тривиальном рассмотрении отличаются, то и результаты воздействия излучения с $\lambda_I = 193.3$ и 762.346 nm на реагирующую смесь $\text{H}_2/\text{воздух}$ должны быть различными даже при одинаковом количестве энергии лазерного излучения, поглощенной одной молекулой O_2 , $E_s = \sigma_I I_0 \tau_p$.

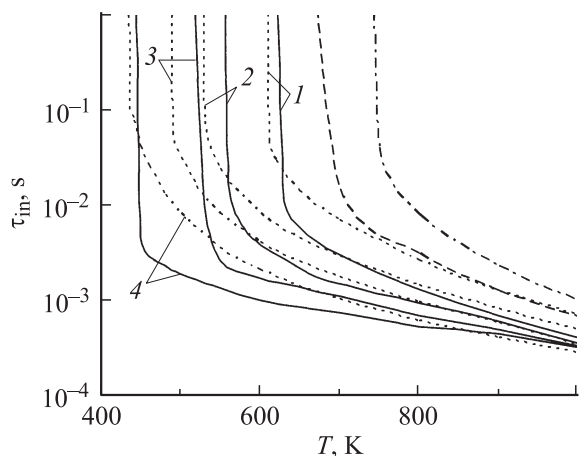


Рис. 6. Зависимость τ_{in} от начальной температуры T_0 стехиометрической смеси $H_2/воздух$ ($P_0 = 10$ кПа) для различных значений $E_s = 0.01; 0.03; 0.06; 0.12$ eV/(molecule O_2) (кривые 1 — 4 соответственно), в случае воздействия излучения с $\lambda_l = 193.3$ и 762.346 нм при $\tau_p = 10^{-4}$ с (сплошные и пунктирные кривые соответственно). Штрихпунктир отвечает зависимости $\tau_{in}(T_0)$ при $E_s = 0$, а штриховая кривая — зависимости $\tau_{in}(T_0)$ при $E_s = 0.12$ eV/(molecule O_2), когда вся поглощенная энергия идет на нагрев газа.

Из представленных на рис. 6 зависимостей $\tau_{in}(T_0)$ видно, что как метод фотодиссоциации молекул O_2 , так и метод, основанный на возбуждении электронных состояний молекулярного кислорода лазерным излучением, позволяют при небольших значениях E_s существенно уменьшить период индукции и температуру воспламенения T_{ign} . Даже при $E_s = 0.01$ eV/(molecule O_2) это уменьшение в случае фотодиссоциации молекул O_2 составляет 120 К, а при возбуждении в состояние $b^1\Sigma_g^+$ — 140 К. Видно также, что для каждого значения E_s существует некоторое граничное значение температуры T_b , которое определяется как точка пересечения зависимостей $\tau_{in}(T_0)$, полученных при воздействии излучения с $\lambda_l = 193.3$ и 762.346 нм. При $T_0 > T_b$ сокращение периода индукции при фотодиссоциации молекул O_2 излучением с $\lambda_l = 193.3$ нм больше (\sim в 2 раза), чем при возбуждении O_2 в состояние $b^1\Sigma_g^+$, а при $T_0 < T_b$, наоборот, величина τ_{in} становится в десятки и даже сотни раз меньше, чем в случае фотодиссоциации молекул O_2 . Меньше в этом случае и температура воспламенения. Так, например, при $E_s = 0.06$ eV/(molecule O_2) уменьшение T_{ign} в случае возбуждения O_2 по сравнению с фотодиссоциацией составляет 40 К.

Таким образом, проведенные расчеты показывают, что при невысоких начальных температурах газа и небольших значениях подведенной энергии ($E_s \leq 0.1$ eV/(molecule O_2)) метод, основанный на возбуждении электронных состояний молекул O_2 , более эффективен, чем фотодиссоциационный метод иницирования горения. В самом деле, чтобы при $P_0 = 10$ кПа уменьшить температуру воспламенения стехиометрической смеси $H_2/воздух$ на 140 К при возбуждении O_2

в состояние $b^1\Sigma_g^+$ необходимо подвести энергию $E_s = 0.01$ eV/(molecule O_2), а при фотодиссоциации уже $E_s \sim 0.02$ eV/(molecule O_2). Однако оба эти метода намного эффективнее, чем простой нагрев газа (в том числе и лазерным излучением). Это видно из рис. 6, где приведена зависимость $\tau_{in}(T_0)$ для наибольшего из рассматриваемых значений E_s ($E_s = 0.12$ eV/(molecule O_2)), когда вся энергия, подведенная к газу, идет на возбуждение поступательных степеней свободы молекул. Даже при $E_s = 0.01$ eV/(molecule O_2) возбуждение молекул O_2 в состояние $b^1\Sigma_g^+$ или их фотодиссоциация УФ излучением позволяет получить большее сокращение периода индукции и уменьшение T_{ign} , чем нагрев среды с существенно большим значением подведенной к газу энергии ($E_s = 0.12$ eV/(molecule O_2)).

Отметим здесь, что для обеспечения таких значений E_s при относительно небольших сечениях поглощения ($\sigma_l \sim 10^{-22} - 10^{-20}$ см²) как на длине волны $\lambda_l = 193.3$ нм, так и на длине волны $\lambda_l = 762.346$ нм требуется достаточно большая интенсивность лазерного излучения. Так, например, при $P_0 = 10$ кПа, $T_0 = 500$ К и $E_s = 0.03$ eV/(molecule O_2) при $\tau_p = 10^{-4}$ с необходимо иметь $I_0 \approx 60$ кВт/см² на длине волны $\lambda_l = 193.3$ нм и $I_0 \approx 3$ кВт/см² на длине волны $\lambda_l = 762.346$ нм. Учитывая, что длина поглощения L_v при заданных P_0 и T_0 составляет соответственно $\sim 6 \cdot 10^3$ и $\sim 3 \cdot 10^2$ см, то такую величину I_0 можно получить в небольшой области (~ 1 см) путем многократного сканирования достаточно узким пучком радиуса 0.1 см с существенно меньшим значением интенсивности ($I_0 \sim 10$ Вт/см²).

Для объяснения физических причин отмеченных закономерностей рассмотрим более подробно процессы, приводящие к воспламенению смеси $H_2/воздух$ как при фотодиссоциации молекул O_2 , так и при их возбуждении. На рис. 7 представлены изменения мольных долей компонентов смеси и температуры при $T_0 \sim T_{ign}$ для двух рассматриваемых методов иницирования горения. Видно, что при воздействии излучения с $\lambda_l = 193.3$ нм в результате фотодиссоциации молекулярного кислорода на интервале $[0, \tau_p]$ ($\tau_p < \tau_{in}$) формируются атомы $O(^3P)$ и $O(^1D)$, причем вследствие быстрого тушения $O(^1D)$ (реакция № 64) концентрация атомов $O(^3P)$ значительно больше, чем $O(^1D)$. В результате $E-E$ обмена (реакции № 65 и 66) в смеси очень быстро появляются возбужденные молекулы $O_2(b^1\Sigma_g^+)$ и $O_2(a^1\Delta_g)$. Концентрация активных атомов Н и радикалов ОН — носителей цепного механизма — растет вплоть до момента времени $t = \tau_p$ за счет протекания реакций № 19, 20 и 72. Однако при $t > \tau_p$ концентрация атомов О резко уменьшается вследствие протекания реакции разветвления цепи № 19, что приводит к замедлению цепного процесса и к прекращению роста концентрации атомов Н и радикалов ОН. Заметим, что атомы Н участвуют в двух конкурирующих процессах: в реакции разветвления цепи № 16 (эта реакция является лимитирующим процессом в цепном механизме воспламенения смеси H_2/O_2 (воздух)) и в реакции обрыва цепи № 7.

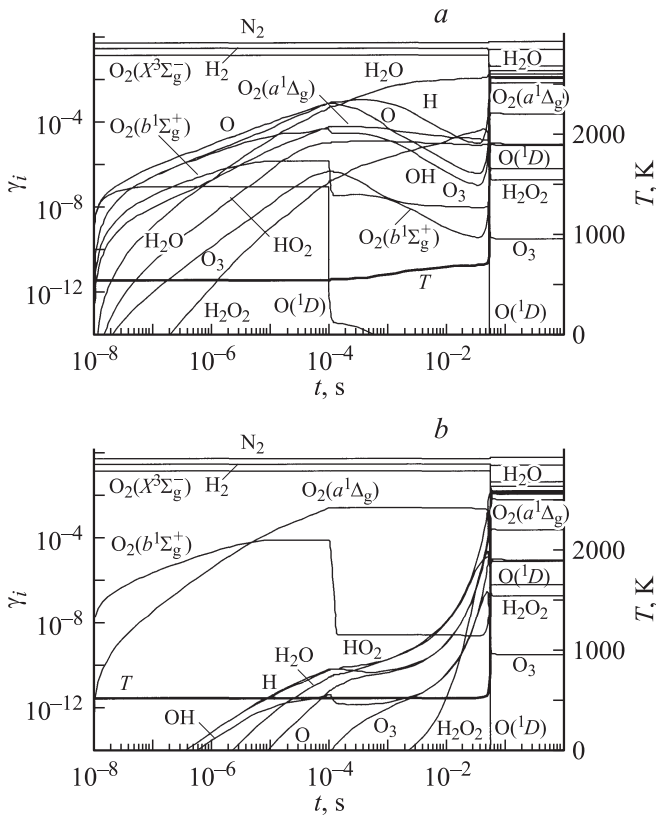


Рис. 7. Изменение мольных долей отдельных компонентов γ_i и температуры T во времени в стехиометрической смеси $\text{H}_2/\text{воздух}$ ($P_0 = 10 \text{ kPa}$) при $T_0 \sim T_{\text{ign}}$ при воздействии излучения $E_i = 0.03 \text{ eV}/(\text{molecule O}_2)$ с $\lambda_l = 193.3$ (a) и 762.346 nm (b).

При $T_0 > T_{\text{ign}}$ скорость реакции № 16 выше, чем скорость реакции № 7. При $T_0 < T_{\text{ign}}$ ситуация изменяется на противоположную. Однако поскольку реакция № 7 является экзотермической ($\Delta E \sim 200 \text{ kJ/mol}$), то температура газа даже в случае отсутствия воспламенения несколько возрастает. Тем не менее малое количество свободных атомов и радикалов в смеси не позволяет развиваться цепному процессу.

В случае воздействия излучения с $\lambda_l = 762.346 \text{ nm}$ прежде всего возникают возбужденные молекулы $\text{O}_2(b^1\Sigma_g^+)$, которые в результате тушения (реакция № 45) и процесса $E-E$ обмена (реакция № 46) переходят в состояние $\text{O}_2(a^1\Delta_g)$. Это приводит к тому, что при $t = \tau_p$ значение $\gamma_{\text{O}_2(a^1\Delta_g)}$ почти в 40 раз больше $\gamma_{\text{O}_2(b^1\Sigma_g^+)}$. Присутствие в смеси возбужденных молекул O_2 приводит к протеканию реакций инициирования цепи № 12 и 15.

Атомы H образуются также в результате реакции H_2 с OH (процесс № 20). Активные атомы H и радикалы OH в этом случае формируются значительно раньше, чем атомы O , но и те и другие — значительно позже, чем при фотодиссоциации молекул O_2 . С ростом концентрации возбужденных молекул $\text{O}_2(a^1\Delta_g)$ усиливается роль реакции $\text{H} + \text{O}_2(a^1\Delta_g) = \text{OH} + \text{O}$ (процесс № 17). Далее, как и в случае воздействия излучения с $\lambda_l = 193.3 \text{ nm}$, ато-

мы O взаимодействуют с молекулами H_2 во второй реакции разветвления цепи № 19, которая в данном случае является лимитирующей для развития цепного процесса. В отличие от случая фотодиссоциации молекул O_2 , атомы $\text{O}(^1D)$ образуются только при воспламенении смеси при достаточно высокой температуре. Так как скорость реакции № 17 с участием молекул $\text{O}_2(a^1\Delta_g)$ больше, чем скорость реакции № 16 с участием молекул O_2 в основном электронном состоянии, то предел воспламенения смеси H_2/O_2 (воздух) при возбуждении молекул O_2 смещается в область более низких температур по сравнению со случаем фотодиссоциации молекул O_2 .

Рис. 8 иллюстрирует последовательность образования активных атомов и радикалов при воздействии излучения с $\lambda_l = 193.3$ и 762.346 nm на стехиометрическую смесь $\text{H}_2/\text{воздух}$.

Итак, показано, что, хотя при фотодиссоциации молекул O_2 сразу образуются активные атомы O — носители цепного процесса, а при возбуждении молекул O_2 в состояние $b^1\Sigma_g^+$ активные атомы и радикалы образуются при протекании целого комплекса химических реакций с участием возбужденных молекул $\text{O}_2(b^1\Sigma_g^+)$ и $\text{O}_2(a^1\Delta_g)$ (т.е. на это необходимо дополнительное время), тем не менее существует область температур T_0 , при которых возбуждение молекул O_2 позволяет в значительно большей степени уменьшать период индукции и сильнее понизить температуру воспламенения, чем их фотодиссоциация.

Рассмотрим теперь, как влияет давление смеси на сокращение периода индукции в случае фотодиссоциации молекул O_2 лазерным излучением и при их возбуждении в состояние $b^1\Sigma_g^+$. Зависимость τ_{in} от начального давления смеси $\text{H}_2/\text{воздух}$ для этих двух методов иницирования

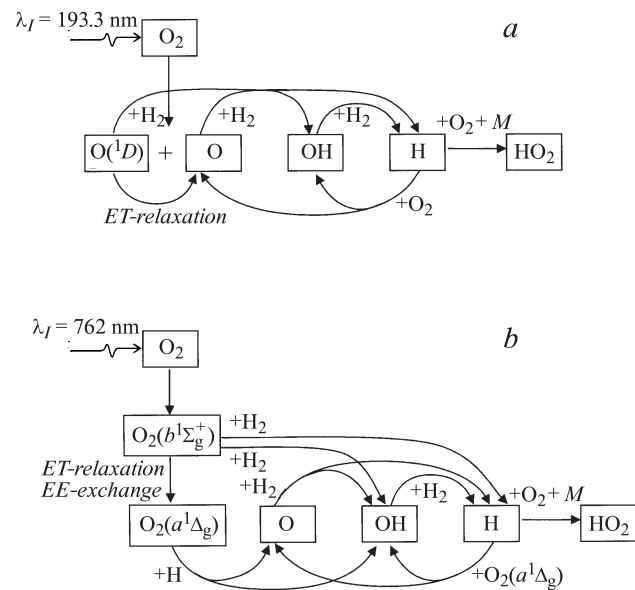


Рис. 8. Схема цепного механизма воспламенения смеси $\text{H}_2/\text{воздух}$ при фотодиссоциации молекул O_2 лазерным излучением с $\lambda_l = 193.3 \text{ nm}$ (a) и при возбуждении молекул O_2 лазерным излучением с $\lambda_l = 762.346 \text{ nm}$ (b).

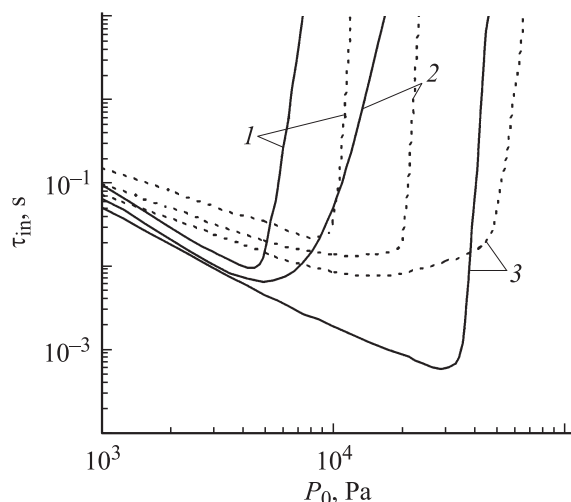


Рис. 9. Зависимость периода индукции, τ_{in} , от начального давления, P_0 , стехиометрической смеси $H_2/воздух$ ($T_0 = 500$ К) для различных значений энергии, подведенной к газу: $E_s = 0.06$ (1); 0.09 (2); 0.12 (3) eV/(молекула O_2) при фотодиссоциации молекул O_2 и при их возбуждении в состоянии $b^1\Sigma_g^+$ (сплошные и штриховые кривые соответственно), $\tau_p = 10^{-4}$ с.

ния горения при одинаковых значениях E_s иллюстрирует рис. 9.

Видно, что для каждого E_s существует некоторое граничное значение начального давления смеси P_{0b} , при превышении которого величина τ_{in} резко растет. При возбуждении молекул O_2 лазерным излучением с $\lambda_I = 762.346$ нм величина P_{0b} заметно больше, чем при их фотодиссоциации излучением с $\lambda_I = 193.3$ нм. Так, например, при $E_s = 0.06$ eV/(молекула O_2) и $T_0 = 500$ К величина P_{0b} в случае возбуждения молекул O_2 вдвое больше, чем при их фотодиссоциации. Важно отметить, что при $P_0 < P_{0b}$ значения τ_{in} от двух до пяти раз (в зависимости от E_s) меньше в случае воздействия излучения с $\lambda_I = 193.3$ нм. Однако при $P_0 > P_{0b}$ ситуация изменяется на противоположную — время задержки воспламенения (период индукции) при возбуждении молекул O_2 в десятки и даже сотни раз меньше, чем в случае их фотодиссоциации.

Наличие области при $P_0 > P_{0b}$, в которой τ_{in} растет с увеличением давления, объясняется тем, что скорость реакции обрыва цепи № 7 (она трехчастичная) квадратично зависит от P_0 . Скорости всех реакций продолжения и разветвления цепи (реакции № 16–20) линейно зависят от давления. Поэтому при некотором P_0 во всех случаях (и даже при очень больших E_s) скорость реакции обрыва цепи становится больше скорости реакции развития цепи. Чем больше значение E_s , тем больше в смеси концентрация активных атомов и радикалов и тем больше значение P_0 , при котором реализуется данная ситуация. При высоких P_0 и низких T_0 на увеличении τ_{in} сказывается и рекомбинация атомов, образующихся в больших количествах в случае фотодиссоциации молекул O_2 .

Выводы

Проведенный анализ показал, что фотохимические методы иницирования горения, основанные на фотодиссоциации молекул O_2 излучением с $\lambda_I = 193.3$ нм и на их возбуждении излучением с $\lambda_I = 762.346$ нм, намного эффективнее с точки зрения уменьшения температуры воспламенения и сокращения периода индукции, чем метод нагрева среды лазерным излучением. Несмотря на то что метод, основанный на фотодиссоциации молекул O_2 , позволяет фактически исключить стадию химического иницирования цепи и сразу получить активные атомы O — носители цепного механизма, тем не менее лазерно-индуцированное возбуждение молекул O_2 дает возможность воспламенить смесь $H_2/воздух$ при более низкой температуре. Обусловлено это тем, что скорость реакции разветвления цепи с участием возбужденных молекул O_2 при низких температурах во много раз больше скорости аналогичной реакции с участием молекул O_2 в основном электронном состоянии. Однако существует область параметров, где фотодиссоциация молекул O_2 приводит к более сильному сокращению периода индукции, чем их возбуждение — это область повышенных температур и низких давлений. Границы этой области при заданных P_0 и T_0 зависят от величины подведенной к газу энергии лазерного излучения.

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ (гранты № 08-01-00808 и 08-08-00839).

Список литературы

- [1] Lucas D., Dunn-Rankin D., Hom K., Brown N.J. // *Combust. Flame*. 1987. Vol. 69. N 2. P. 171–184.
- [2] Lavid M., Nachshon Y., Gulati S.K., Stevens J.G. // *Combust. Sci. Technol.* 1994. Vol. 96. N 4–6. P. 231–245.
- [3] Ronney P.D. // *Opt. Eng.* 1994. Vol. 33. N 2. P. 510–521.
- [4] Старик А.М., Тумова Н.С. // *ЖТФ*. 2003. Т. 73. Вып. 3. С. 59–68.
- [5] Старик А.М., Тумова Н.С., Луховицкий Б.И. // *ЖТФ*. 2004. Т. 74. Вып. 1. С. 77–83.
- [6] Луховицкий Б.И., Старик А.М., Тумова Н.С. // *Физика горения и взрыва*. 2005. Т. 41. № 4. С. 29–38.
- [7] Nicolet M., Cleslik S., Kennes R. // *Planet. Space Sci.* 1989. Vol. 31. N 4. P. 427–458.
- [8] Ritter K.J., Wilkerson T.D. // *J. Mol. Spectr.* 1987. Vol. 121. P. 1–19.
- [9] Seiser N., Robie D.C. // *Chem. Phys. Lett.* 1998. Vol. 282. P. 263–267.
- [10] Yoshino Y., Freeman D.E., Parkinson W.H. // *J. Phys. Chem. Ref. Data*. 1984. Vol. 13. N 1. P. 207–227.
- [11] Старик А.М., Тумова Н.С. // *Кинетика и катализ*. 2003. Т. 44. № 1. С. 35–46.
- [12] Димитров В.И. *Кинетика и механизмы превращений в быстропотекающих процессах*. Дис. докт. физ.-мат. наук. Новосибирск: ИТПМ СОАН СССР, 1981. 350 с.
- [13] Dougherty E.P., Rabitz H. // *J. Chem. Phys.* 1980. Vol. 72. N 12. P. 6571–6586.
- [14] Даутов Н.Г., Старик А.М. // *ТВТ*. 1993. Т. 31. № 2. С. 292–301.

- [15] Эммануэль Н.М., Кнорре Д.Г. Лекции по химической кинетике. М.: Высш. шк., 1974. 400 с.
- [16] Craig R.R. A shock tube study of the ignition delay of hydrogen-air mixtures near the second explosion limit. Report AFAPL-TR-66-74, 1966.
- [17] Snyder A.D., Robertson J., Zanders D.L., Skinner G.B. Shock tube studies of fuel-air ignition characteristics. Report AFAPL-TR-65-93, 1965.
- [18] Slack M., Grillo A. Investigation of hydrogen-air ignition sensitized by nitric oxide and nitrogen dioxide. NASA Report CR-2896, 1977.
- [19] Schultz E., Shepherd J. Validation of Detailed Reaction Mechanisms for Detonation Simulation. California Institute of Technology, Report FM99-5, 2000.
- [20] Smith G.P., Golden D.M., Frenklach M., Moriarty N.W., Eiteneer B., Goldenberg M., Bowman C.T., Hanson R., Song S., Gardiner W.C., Lissianski V., and Qin Z.
(http://www.me.berkeley.edu/gri_mech/)
- [21] Just T., Schmalz F. Measurements of ignition delays of hydrogen-air mixtures under simulated conditions of supersonic combustion chambers. AGARD CP. 1968. N 34. Pt. 2. Paper 19.
- [22] Cupitt L.T., Takacs G.A., Glass G.P. // Int. Chem. Kinet. 1982. Vol. 14. N 5. P. 487–497.
- [23] Басевич В.Я., Веденев В.И. // Хим. физика. 1985. Т. 4. № 8. С. 1102–1106.
- [24] Mueller M.A., Kim T.J., Yetter R.A., Dryer F.L. // Int. J. Chem. Kinet. 1999. Vol. 31. P. 113.
- [25] Азатян В.В., Рубцов Н.М., Цветков Г.И., Черныш В.И. // Журн. физ. хим. 2005. Т. 79. № 3. С. 397–402.
- [26] Baulch D.L., Bowman C.T., Cobos C.J. et al. // J. Phys. Chem. Ref. Data. 2005. Vol. 34. N 3. P. 757–1397.
- [27] Capitelli M., Ferreira C.M., Gordiets B.F., Osipov A.I. Plasma Kinetics in Atmospheric Gases. Springer Series on Atomic, Optical and Plasma Physics N 31. Berlin: Springer, 2000.
- [28] Slanger T.G., Copeland R.A. // Chem. Rev. 2003. Vol. 103. P. 4731–4765.