

## О ВОЗМОЖНОСТИ ИНТЕНСИФИКАЦИИ ЦЕПНЫХ ПРОЦЕССОВ В ГОРЮЧИХ СМЕСЯХ ПРИ ВОЗБУЖДЕНИИ МОЛЕКУЛЯРНЫХ КОЛЕБАНИЙ РЕАГЕНТОВ ЛАЗЕРНЫМ ИЗЛУЧЕНИЕМ

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

ФГУП Центральный институт авиационного моторостроения им. П. И. Баранова, 111116 Москва  
star@ciam.ru

Анализируются особенности кинетики горения смесей  $H_2$  — воздух с небольшими ( $< 1\%$ ) добавками озона при возбуждении асимметричных колебаний молекул  $O_3$  лазерным излучением  $CO_2$ -лазера с длиной волны  $\approx 9.7$  мкм. Показано, что воздействие излучения приводит к ускорению столкновительной диссоциации молекул  $O_3$ , интенсификации цепного механизма воспламенения, уменьшению периода индукции и к снижению температуры воспламенения. Возбуждение асимметричных колебаний молекул  $O_3$  излучением  $CO_2$ -лазера в  $10 \div 10^3$  раз более эффективно, чем рассматриваемый в настоящее время метод инициирования горения, основанный на локальном нагреве среды излучением ИК-диапазона.

Ключевые слова: смесь водород — воздух — озон,  $CO_2$ -лазер, кинетика горения.

### ВВЕДЕНИЕ

Воспламенение и горение большинства газовых смесей осуществляется либо по механизму теплового взрыва, либо вследствие протекания цепных реакций [1]. Для интенсификации процессов горения необходимо увеличить скорость реакций, ответственных за образование активных радикалов. Одним из эффективных методов ускорения химических реакций является возбуждение колебательных или электронных степеней свободы реагирующих молекул. Даже возбужденные в нижнее колебательное состояние молекулы реагируют в  $10 \div 100$  раз быстрее, чем невозбужденные [2, 3]. Самой простой для исследования молекулярной системой, в которой разветвленные цепные реакции определяют динамику воспламенения, является смесь  $H_2-O_2$  (воздух).

Ранее было показано, что предварительное возбуждение колебаний молекул  $H_2$  и  $O_2$  приводит к интенсификации цепных реакций в таких смесях, уменьшению температуры воспламенения и сокращению длины задержки воспламенения в сверхзвуковом потоке за фронтом наклонной ударной волны [4–6]. Однако практическая реализация возбуждения молекулярных колебаний  $H_2$  и  $O_2$  сопряжена с рядом существенных трудностей. Так, достаточно высокой эффективности возбуждения колебаний

молекулы  $H_2$  ( $\approx 70\%$ ) удается добиться только при использовании несамостоятельного разряда [7], что требует применения сравнительно сложных систем преионизации.

В самостоятельном разряде значительная часть энергии электронов идет на диссоциацию молекул  $H_2$ , что приводит к образованию атомов  $H$ , интенсивно дезактивирующих колебательные состояния молекулярного водорода. Поэтому эффективность колебательного возбуждения  $H_2$  здесь низка. Для молекул  $O_2$  достичь высокой степени возбуждения колебательных состояний даже сложнее, чем для молекулярного водорода. Связано это с тем, что максимумы сечений возбуждения колебаний молекулярного кислорода и ассоциативной диссоциации соответствуют близким значениям энергии электронов, т. е. одновременно с возбуждением колебаний  $O_2$  происходит и образование атомов  $O$ , являющихся интенсивным релаксантом. Поэтому получить достаточно высокие колебательные температуры молекул  $O_2$  в электрическом разряде не удастся. Поскольку оптические переходы в гомоядерных молекулах ( $H_2$ ,  $O_2$ ,  $N_2$ ) с изменением колебательного квантового числа запрещены в дипольном приближении, то и возбуждение колебаний этих молекул лазерным излучением не представляется возможным при разумных интенсивностях воздействующего излучения.

Высокая эффективность возбуждения колебательных степеней свободы лазерным из-

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (номера проектов 02-01-00703 и 02-02-16915).

лучением реализуется для дипольных трехатомных молекул ( $O_3$ ,  $H_2O$ ,  $N_2O$ ). Недавно в [6] было показано, что возбуждение асимметричных колебаний молекул  $O_3$ , в небольших количествах ( $\approx 1\%$ ) присутствующих в смеси  $H_2-O_2-N_2$ , также приводит к интенсификации цепных реакций и ускорению горения. Возбуждение асимметричных колебаний молекулы  $O_3$  реализуется при поглощении излучения с длиной волны  $\lambda_I \approx 9.7$  мкм, генерируемого обычным  $CO_2$ -лазером [8]. Поэтому представляет интерес определить, при каких интенсивностях воздействующего излучения и каких параметрах среды возбуждение колебаний молекул  $O_3$  приведет к уменьшению периода индукции и температуры воспламенения и насколько такое возбуждение эффективнее чисто теплового воздействия лазерного излучения на среду, рассмотренного в работах [9–11]. Такой анализ и является целью данной работы.

### ПОСТАНОВКА ЗАДАЧИ И ОСНОВНЫЕ ДОПУЩЕНИЯ

Рассмотрим неподвижную однородную смесь  $H_2$  — воздух с небольшой примесью молекул  $O_3$  ( $\leq 1\%$ ), на которую действует импульс лазерного излучения с длиной волны  $\lambda_I = 9.714$  мкм (линия  $R38(00^{\circ}1 \rightarrow 02^{\circ}0)$   $CO_2$ -лазера) длительностью  $\tau_p$ . Частота этого излучения почти резонансна частоте колебательно-вращательного перехода  $000(12_{0,14}) \rightarrow 001(11_{0,13})$  в молекуле  $O_3$  (длина волны в центре спектральной линии  $\lambda_{mn} = 9.714085$  мкм) [12]. Напомним, что молекула  $O_3$  имеет три невырожденных типа колебаний: симметричный, деформационный и асимметричный с частотами  $\nu_1 = 1103.15$   $cm^{-1}$ ,  $\nu_2 = 700.95$   $cm^{-1}$ ,  $\nu_3 = 1042.1$   $cm^{-1}$ . Вращательное движение молекулы  $O_3$  и соответственно систему вращательных энергетических уровней можно характеризовать квантовыми числами  $J$ ,  $K_a$ ,  $K_c$ . Первое определяет полный угловой момент, второе и третье — его проекции на ось вытянутого и сплюсненного симметричного волчка. Таким образом, колебательно-вращательное состояние молекулы  $O_3$  характеризуется тремя колебательными  $V_i$  ( $i = 1 \div 3$ ) и тремя вращательными квантовыми числами:  $m = V_1 V_2 V_3 (J_{K_a, K_c})$ .

Возбуждение асимметричных колебаний молекулы  $O_3$  резонансным излучением опреде-

ляется скоростью индуцированных переходов  $W_I$  или характерным временем  $\tau_I = W_I^{-1}$ , где

$$W_I = \frac{\sigma_{mn} I}{h\nu_I}, \quad \sigma_{mn} = \frac{\lambda_{mn}^2}{4\pi b_D} \sqrt{\frac{\ln 2}{\pi}} A_{mn} H(x, a),$$

$$x = \frac{2c}{b_D(\lambda_I - \lambda_{mn})}, \quad a = \frac{b_c \sqrt{\ln 2}}{b_D}.$$

Здесь  $I$  — интенсивность воздействующего излучения;  $\nu_I$  — его частота;  $h$  — постоянная Планка;  $c$  — скорость света в вакууме;  $b_D$  — доплеровская, а  $b_c$  — столкновительная ширина поглощающей спектральной линии на высоте;  $H(x, a)$  — функция Фойхгта;  $A_{mn}$  — коэффициент Эйнштейна для перехода  $m \rightarrow n$ . Для перехода  $000(12_{0,14}) \rightarrow 001(11_{0,13})$   $A_{mn} = 10.65$   $s^{-1}$  [12]. Для  $M = O_2, N_2$  и  $O_3$  значения  $b_c$  определялись на основе предположения о равенстве газокинетических и оптических сечений, а для  $M = N_2$  взяты из работы [13]. Для получения достаточно высокой концентрации колебательно-возбужденных молекул  $O_3$  в поле лазерного излучения необходимо обеспечить условия, при которых время индуцированных переходов  $\tau_I$  этих молекул меньше времени колебательно-поступательной ( $V-T$ ) релаксации ( $\tau_{VT}$ ). Как будет показано ниже, условие  $\tau_I < \tau_{VT}$  обеспечивается даже при  $I = 1 \div 5$   $kВт/см^2$ .

Будем рассматривать случай, когда  $\tau_I \gg \tau_t, \tau_r, \tau_{VV}$ , где  $\tau_t$  и  $\tau_r$  — времена поступательной и вращательной релаксации, а  $\tau_{VV}$  — время внутримодового колебательно-колебательного ( $V-V$ ) обмена. Для большинства молекул  $\tau_t \leq \tau_r < \tau_{VV}$ . При этом можно полагать, что вращательные и поступательные степени свободы находятся в термодинамическом равновесии, а внутри каждой моды существует локальное бальцмановское распределение со своей колебательной температурой  $T_\xi$  ( $\xi = 1, \dots, n$ , где  $n$  — число типов колебаний как в исходных молекулах, так и в молекулах, образующихся в результате химических реакций).

Весьма важной величиной при анализе процессов в области воздействия лазерного излучения является коэффициент поглощения  $k_\nu$ , связанный с сечением поглощения  $\sigma_{mn}$  соотношением

$$k_\nu = \sigma_{mn} \left( \frac{g_n}{g_m} N_m - N_n \right).$$

Здесь  $g_m$  и  $g_n$  — кратности вырождения нижнего ( $m$ ) и верхнего ( $n$ ) состояний поглощающего перехода, а  $N_m$  и  $N_n$  — плотности молекул  $O_3$  в этих состояниях. Для рассматриваемого перехода  $000 \rightarrow 001$

$$N_m = N_{O_3} \frac{g_m}{z_m} \exp\left(-\frac{E_{J'}}{kT}\right),$$

$$N_n = N_{O_3} \frac{g_n}{z_n} \exp\left(-\frac{E_{J''}}{kT}\right) y_3,$$

$$z_q (q = m, n) = \frac{1}{2} \sqrt{\frac{\pi T^3}{A_q B_q C_q}} \prod_{\xi=1}^3 (1 - y_{\xi,0})^{-1},$$

$$y_{\xi} = \exp\left(-\frac{\theta_{\xi}}{T_{\xi}}\right),$$

$$y_{\xi,0} = y_{\xi} (T_{\xi} = T), \quad \theta_{\xi} = \frac{h\nu_{\xi}}{k}.$$

Здесь  $k$  — постоянная Больцмана;  $T$  — температура газа;  $N_{O_3}$  — концентрация молекул  $O_3$  в смеси;  $A_q, B_q, C_q$  — вращательные постоянные  $O_3$  в состоянии  $q$ ;  $E_{J'}$  и  $E_{J''}$  — вращательная энергия молекулы  $O_3$  в состояниях  $m$  и  $n$ .

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:  $I_0(t) = I_0$  при  $0 < t \leq \tau_p$  и  $I_0(t) = 0$  при  $t > \tau_p$ . Пусть  $R_a$  существенно меньше длины поглощения  $L_{\nu} = k_{\nu}^{-1}$ . При этом изменением параметров в продольном направлении по сравнению с их изменением поперек пучка можно пренебрегать и рассматривать оптически тонкий слой газа. В этом случае изменение гидродинамических параметров и концентраций компонентов будет определяться иерархией характерных времен различных процессов макро- и микропереноса [14, 15]. Для колебательно-неравновесного реагирующего газа это следующие времена: индуцированных переходов ( $\tau_I$ ); релаксации энергии колебательно-возбужденных состояний ( $\tau_{VT}$ ); длительности импульса воздействующего излучения ( $\tau_p$ ); протекания химической реакции,

приводящей к образованию (разрушению) компонента, определяющего механизм воспламенения смеси ( $\tau_{i,q}^{ch}$ ); распространения звуковых колебаний поперек пучка ( $\tau_a$ ), многокомпонентной ( $\tau_{D,i}$ ) и термодиффузии  $i$ -го компонента ( $\tau_{T,i}$ ); колебательной термодиффузии ( $\tau_{D,i}^V$ ); теплопроводности ( $\tau_{\lambda}$ ); колебательной теплопроводности  $j$ -го осциллятора ( $\tau_{V,j}$ ); конвекции вследствие вязкости ( $\tau_c$ ); изменения состояния среды вследствие действия стрикционной силы ( $\tau_F$ ).

Для типичных условий численного эксперимента ( $T_0 = 400 \div 900$  К,  $p_0 = 10^3 \div 10^5$  Па,  $I_0 = 1 \div 20$  кВт/см<sup>2</sup>,  $R_a = 1$  см) при воздействии излучения с длиной волны  $\lambda_I = 9.714$  мкм на стехиометрическую смесь  $H_2$  — воздух, содержащую 0.5 % озона, получены оценки:  $\tau_I = 7 \cdot 10^{-7} \div 6 \cdot 10^{-5}$  с,  $\tau_{VT} = 3 \cdot 10^{-3} \div 6 \cdot 10^{-4}$  с,  $\tau_a = 2 \cdot 10^{-5}$  с. Для наиболее легких атомов Н, являющихся носителями цепного механизма в смеси  $H_2-O_2-N_2$ ,  $\tau_{D,H} \approx \tau_{T,H} \approx (0.2 \div 5) \cdot 10^{-4}$  с,  $\tau_{D,O_3}^V = (1 \div 5) \cdot 10^{-3}$  с,  $\tau_{\lambda} \approx \tau_{V,O_3} \approx (0.3 \div 7.5) \cdot 10^{-4}$  с,  $\tau_c \sim \tau_F = 10^{-2} \div 10^{-1}$  с. При заданных условиях длина поглощения молекулами  $O_3$  лазерного излучения меняется в диапазоне  $58 \div 1.5 \cdot 10^3$  м, т. е. всегда  $L_{\nu} \gg R_a$ . Будем рассматривать случаи, когда  $\tau_{VT} \leq \tau_I \leq \tau_p \approx \tau_a < \tau_{ch} < \tau_{D,H}$ ,  $\tau_{\lambda}, \tau_c$  (где  $\tau_{ch} = \min\{\tau_{i,q}^{ch}\}$ ). Время  $\tau_{i,q}^{ch}$  определяет период индукции  $\tau_{ind}$ . При этом на интервале  $[0, \tau_{ind}]$  процессами макропереноса можно пренебречь. Систему уравнений, описывающих в данном случае изменение параметров и состава смеси в центральной части зоны воздействия, можно представить в следующем виде:

$$\frac{d\gamma_i}{dt} = G_i - \gamma_i \sum_{k=1}^{M_1} G_k, \quad (1)$$

$$\frac{d\varepsilon_{\xi}}{dt} = Q_{\xi,VV'} + Q_{\xi,VT} + Q_{\xi,ch} + Q_{\xi,I}, \quad (2)$$

$$\frac{dH}{dt} + \sum_{i=1}^S \frac{de_{V,i}}{dt} = \frac{k_{\nu} I_0(t)}{\rho}, \quad (3)$$

$$Q_{\xi,VV'} = N \sum_{p=1}^{L_1} \frac{l_{\xi} L_{\xi,p}}{g_{\xi} g_p} W'_{\xi,p},$$

$$Q_{\xi,VT} = (\varepsilon_{\xi,0} - \varepsilon_{\xi})(1 - y_{\xi,0}) \sum_{i=1}^{M_1} W_{\xi,0}^i \gamma_i,$$

$$Q_{\xi,ch} = \sum_{r=1}^{L_{2,\xi}} \frac{\alpha_{i,r}^- - \alpha_{i,r}^+}{N_i} \left[ (\chi_{r,\xi}^+ - \varepsilon_{\xi}) R_r^+ - (\chi_{r,\xi}^- - \varepsilon_{\xi}) R_r^- \right], \quad Q_{\xi,I} = \frac{k_{\nu} I_0(t)}{h\nu_I N_{O_3}},$$

$$L_{\xi,p} = \varepsilon_{\xi}^{l_{\xi}} (g_p + \varepsilon_p)^{l_p} - \varepsilon_p^{l_p} (g_{\xi} + \varepsilon_{\xi})^{l_{\xi}} \exp \frac{l_{\xi} \theta_{\xi} - l_p \theta_p}{T},$$

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

$$G_i = \sum_{q=1}^{M_2} S_{i,q}, \quad S_{i,q} = \frac{\alpha_{i,q}^- - \alpha_{i,q}^+}{N} (R_q^+ - R_q^-),$$

$$\chi_{r,\xi}^{+(-)} = \frac{E_r}{k\theta_{\xi}} \eta_{r,\xi}^{+(-)}, \quad \eta_{r,\xi}^+ = \beta_{r,\xi}^2 / \sum_i \beta_{r,i}^2,$$

$$\eta_{r,\xi}^- = \beta_{r,\xi}^2 T_{\xi}^2 \sum_i \beta_{r,i}^2 \left( \sum_j \beta_{r,j}^2 T_j \right)^{-2},$$

$$H = \frac{1}{\mu} \sum_{i=1}^{M_1} h_{0,i} \gamma_i + \left[ \frac{3}{2} + C_R \right] \frac{R}{\mu} T,$$

$$C_R = \sum_{i=1}^L \gamma_i + \frac{3}{2} \sum_{i=L+1}^S \gamma_i, \quad \mu = \sum_{i=1}^{M_1} \mu_i \gamma_i,$$

$$p = \frac{\rho RT}{\mu}, \quad N = \frac{p}{kT},$$

$$e_{V,i} = \gamma_i \frac{R}{\mu} \sum_{j=1}^{Z_i} \theta_{ij} \varepsilon_{ij}, \quad \gamma_i = \frac{N_i}{N},$$

$$\varepsilon_{\xi} = g_{\xi} y_{\xi} / (1 - y_{\xi}), \quad \varepsilon_{\xi,0} = \varepsilon_{\xi} (y_{\xi} = y_{\xi,0}).$$

Здесь  $\rho$ ,  $p$  — плотность и давление газа;  $R$  — универсальная газовая постоянная;  $h_{0,i}$  — энтальпия образования  $i$ -го компонента смеси при  $T = 298$  К, а  $\mu_i$  — его молекулярная масса;  $S$  — число молекулярных компонентов;  $L$  — число компонентов из линейных молекул;  $g_{\xi}$  — кратность вырождения  $\xi$ -й моды;  $Z_i$  — число типов колебаний в молекуле  $i$ -го сорта;  $W_{\xi,p}^I = \sum_{i=1}^{M_1} W_{\xi,p}^i \gamma_i$  в случае внутримолекулярного  $V-V'$ -обмена и  $W_{\xi,p}^I = W_{\xi,p} \gamma_j$  ( $\xi \leftrightarrow i$ ,  $p \leftrightarrow j$ ) в случае межмолекулярного  $V-V'$ -обмена;  $W_{\xi,p}^i$  и  $W_{\xi,0}^i$  — константы скорости внутримолекулярного  $V-V'$ -обмена и  $V-T$ -релаксации при столкновении с  $i$ -м партнером;  $W_{\xi,p}$  — константа скорости межмолекулярного  $V-V'$ -обмена;  $N_i$  — 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);  $\alpha_{i,q}^+$  и  $\alpha_{i,q}^-$  — 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;  $L_{2,\xi}$  — число реакций, приводящих к образованию (уничтожению) молекулы, содержащей моду  $\xi$ ;  $M_2$  — число реакций, приводящих к образованию  $i$ -го компонента;  $\beta_{r,j}$  — коэффициенты разложения  $r$ -й реакции по координатам нормальных колебаний;  $E_r$  — энергия, выделяющаяся в колебательные степени свободы при протекании  $r$ -й реакции. Значения  $\beta_{r,\xi}$  так же, как и в [6], взяты равными 1. В рамках модового приближения константа скорости химической реакции при отсутствии равновесия между поступательными и колебательными степенями участвующих в реакции молекул является функцией  $T$  и  $T_{\xi}$ :

$$k_q = \varphi_q(T, T_{\xi}) k_{q,0}(T).$$

Здесь  $k_{q,0}(T)$  — константа скорости  $q$ -й химической реакции при  $T_{\xi} = T$ ,  $\varphi_q(T, T_{\xi})$  — фактор неравновесности, вычисляемый при данных  $T$  и  $T_{\xi}$  так же, как и в [6].

Система уравнений (1)–(3) для заданной кинетической модели решается численно. В данной работе для ее решения использовалась неявная разностная схема второго порядка аппроксимации.

### КИНЕТИЧЕСКАЯ МОДЕЛЬ

Кинетическая модель включает 42 обратимые реакции с участием H, O, OH, 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>, N<sub>2</sub>, N, NO, NO<sub>2</sub>, а также процессы V-V'-обмена между симметричной, деформационной и асимметричной ( $\nu_1, \nu_2, \nu_3$ ) модами молекулы O<sub>3</sub>, модами молекул H<sub>2</sub> ( $\nu_4$ ), O<sub>2</sub> ( $\nu_5$ ), OH ( $\nu_6$ ), N<sub>2</sub> ( $\nu_7$ ), NO ( $\nu_8$ ), симметричной, деформационной и асимметричной модами молекул H<sub>2</sub>O ( $\nu_9, \nu_{10}, \nu_{11}$ ), NO<sub>2</sub> ( $\nu_{12}, \nu_{13}, \nu_{14}$ ), HO<sub>2</sub> ( $\nu_{15}, \nu_{16}, \nu_{17}$ ) и между модами молекулы H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> ( $\nu_{18}, \nu_{19}, \nu_{20}, \nu_{21}, \nu_{22}$ ), а также процессы V-T-релаксации энергии мод  $\nu_2, \nu_4, \nu_5, \nu_6, \nu_7, \nu_8, \nu_{10}, \nu_{13}, \nu_{17}, \nu_{20}$ . Схема химических реакций и соответствующие каналы V-V' и V-T-обмена приведены в [6]. При записи уравнений для среднего числа колебательных квантов отдельных мод полагалось, что между модами  $\nu_{12}$  и  $\nu_{13}$  существует квазиравновесие, т. е.  $y_{12} = y_{13}^2 \exp[(\theta_{12} - 2\theta_{13})/T]$ , между модами  $\nu_1$  и  $\nu_3$  молекулы O<sub>3</sub>, а также между модами  $\nu_{18}, \nu_{20}, \nu_{21}$  и модами  $\nu_{19}, \nu_{22}$  молекулы H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> — точный резонанс ( $\theta_1 = \theta_3, \theta_{18} = 4\theta_{20} = \theta_{21}, \theta_{19} = \theta_{22}$ ). Константы скорости  $k_{q,0}(T)$  прямых и обратных химических реакций, а также константы скорости V-V'-обменов и V-T-релаксации взяты такими же, как в [6].

Данная модель достаточно хорошо описывает экспериментальные данные по измерению задержек самовоспламенения смесей H<sub>2</sub>-O<sub>2</sub> (воздух) [16]. Однако, поскольку в рассматриваемом случае в смеси H<sub>2</sub>-O<sub>2</sub> (воздух) присутствует также и озон, то было проведено дополнительное тестирование данной модели на экспериментальных данных по самовоспламенению озона. Анализ показал, что термически равновесная модель ( $T_\xi = T$ ) химической кинетики удовлетворительно описывает экспериментальную кривую воспламенения озона. Напомним, что схема химических превращений в системе O<sub>3</sub>-O<sub>2</sub>-O включает всего три обратимые реакции [8]:

1. O<sub>3</sub> + M = O<sub>2</sub> + O + M,
2. O + O<sub>3</sub> = 2O<sub>2</sub>,
3. O + O + M = O<sub>2</sub> + M.

При использовании модового приближения в модели термически неравновесной кинетики химических превращений, в которой учитывается нарушение равновесия между колебательными и поступательными степенями свободы реагирующих молекул, весьма важной является проблема определения колебательной

энергии молекулы, образующейся в элементарной химической реакции,  $E_r$ . Величина  $E_r$  составляет некоторую долю энергии, выделяющейся при протекании реакции в направлении образования данной молекулы. В [5] для вычисления этой энергии выдвинуто предположение, что при протекании химической реакции в направлении образования молекулы в колебательные степени свободы выделяется энергия, равная колебательной энергии молекулы, которая участвует в преодолении активационного барьера химической реакции, протекающей в направлении уничтожения этой молекулы. При этом

$$E_r = \alpha_r E_{a,r}^+, \quad (4)$$

где  $\alpha_r$  — коэффициент использования колебательной энергии, введенный в [17]:

$$\alpha_r = \frac{E_{a,r}^+}{E_{a,r}^+ + E_{a,r}^-}. \quad (5)$$

Здесь  $E_{a,r}^{+(-)}$  — энергия активации  $r$ -й химической реакции в направлении уничтожения (возникновения) колебательно-возбужденной молекулы. В общем случае величина  $\alpha_r$  зависит от того, с какой группы колебательных уровней (верхних или нижних) молекула вступает в реакцию, и лежит в диапазоне  $0 \leq \alpha_r \leq 1$  [18]. Использование (4) и (5) для вычисления  $E_r$  дает правдоподобные результаты для реакций рекомбинации (диссоциации) и обмена, в которых молекула образуется колебательно-возбужденной в основном электронном состоянии. В реакциях же 1–3 молекула O<sub>2</sub> может возникать также и в электронно-возбужденных состояниях  $a^1\Delta_g$  и  $b^1\Sigma_g^+$ . Поэтому часть энергии, выделяющейся в результате протекания этих реакций, будет идти не только в колебания основного состояния O<sub>2</sub>,  $X^3\Sigma_g^-$ , но и в колебания электронных состояний  $a^1\Delta_g$  и  $b^1\Sigma_g^+$ . И наоборот, на преодоление активационного барьера реакций 1–3, протекающих в обратном направлении, будет тратиться колебательная энергия молекул O<sub>2</sub> не только в основном электронном состоянии, но и в состояниях  $a^1\Delta_g$  и  $b^1\Sigma_g^+$ .

При определении величины  $\alpha_r$  для реакций 1–3 мы исходили из того, что молекулы O<sub>2</sub>( $X^3\Sigma_g^-$ ) образуются с возбужденными нижними уровнями  $V = 1 \div 5$  (энергия уровня с  $V = 5$  составляет 11 300 К, а энергия молекулы

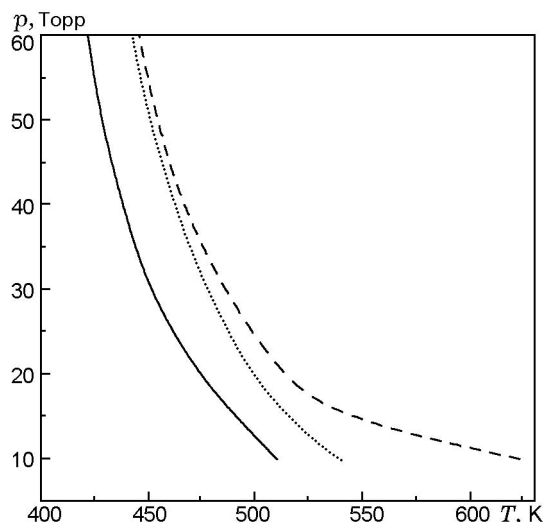


Рис. 1. Кривая воспламенения  $O_3$  в замкнутом реакторе с радиусом  $R_a = 3$  см:

сплошная линия — эксперимент [8], пунктирная и штриховая линии — расчеты по термически неравновесной модели при  $\alpha_r = 0.2$  для реакций 1, 2 и при вычислении  $E_r$  по формулам (4), (5) соответственно

$O_2$  в состоянии  $a^1\Delta_g$  с  $V = 0$  равна 11 391 K). При этом можно принять  $\alpha_r = 0.2 \div 0.3$  [18]. Заметим, что введение процессов с участием молекул  $O_2(a^1\Delta_g)$  и  $O_2(b^1\Sigma_g^+)$  в кинетическую модель не приводит к изменению динамики воспламенения  $O_3$ , рассчитанной с использованием схемы реакций 1–3. При таких значениях  $\alpha_r$  модель, учитывающая взаимное влияние колебательной и химической кинетики (термически неравновесная модель), дает ту же кривую воспламенения озона, что и модель обычной равновесной химической кинетики и описывает эксперимент по самовоспламенению  $O_3$  с точностью не хуже 7%. В то же время при вычислении  $\alpha_r$  для реакций 1, 2 по формулам (4) и (5) неравновесная модель дает существенно завышенную температуру воспламенения. Это иллюстрирует рис. 1, который позволяет сравнить кривую воспламенения озона в замкнутом реакторе радиусом  $R_a = 3$  см [8] с расчетами по термически неравновесной модели при использовании для реакций 1 и 2  $\alpha_r = 0.2$  и при использовании для вычисления  $E_r$  формул (4) и (5).

Для всех остальных химических реакций, включенных в кинетическую схему, значения  $E_r$  и  $\alpha_r$ , как и в [6], определялись с использованием соотношений (4), (5).

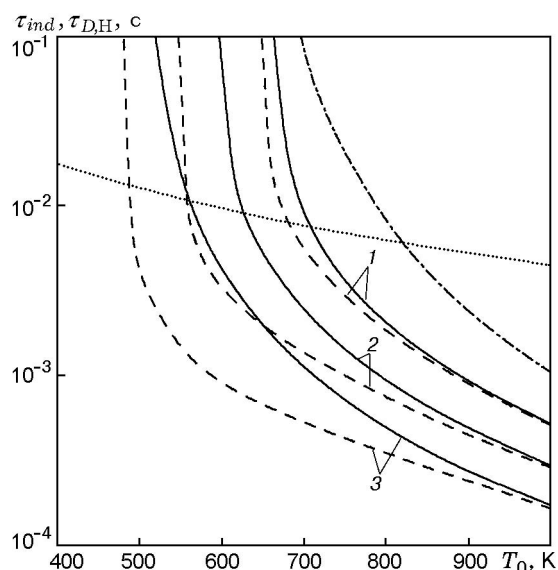


Рис. 2. Зависимости  $\tau_{D,H}(T_0)$  (пунктирная линия) и  $\tau_{ind}(T_0)$  при воздействии излучения длительностью  $\tau_p = 10^{-5}$  с на стехиометрическую смесь  $H_2$  — воздух —  $O_3$  при  $\gamma_{O_3} = 0.1, 0.5$  и 1% (кривые 1–3);  $p_0 = 10^4$  Па;  $E_0 = 0$  (сплошные линии) и  $E_0 = 5$  Дж/см<sup>2</sup> (штриховые):

штрихпунктирная линия — зависимость  $\tau_{ind}(T_0)$  для смеси  $H_2$ – $O_2$ – $N_2$  в соотношении 2:1:3.76 (стехиометрия)

### ОСОБЕННОСТИ ВОСПЛАМЕНЕНИЯ СМЕСИ $H_2$ – $O_2$ – $N_2$ – $O_3$ ПРИ ВОЗДЕЙСТВИИ ИЗЛУЧЕНИЯ

Известно, что воспламенение газовой смеси, находящейся в адиабатическом реакторе (или в лазерном пучке) радиусом  $R_a$ , возможно при выполнении условия  $\tau_i^{ch} \leq \tau_{R,i}$  [1]. Для смеси  $H_2$  — воздух символом  $\tau_i^{ch}$  обозначено время образования активных атомов H, O и радикалов OH — носителей цепного механизма, а  $\tau_{R,i}$  — время выноса этих компонентов из зоны реакции. В рассматриваемой задаче  $\tau_{R,i}$  — это время диффузии самых легких активных радикалов — атомов H, т. е.  $\tau_{R,i} = \tau_{D,H}$ . Это означает, что при  $\tau_i^{ch} > \tau_{D,H}$  период индукции  $\tau_{ind}$  ограничен сверху временем  $\tau_{D,H}$ , а температуру воспламенения  $T_{ign}$  можно в первом приближении определить из соотношения  $\tau_{ind}(T_{ign}, p_0) = \tau_{D,H}(T_{ign}, p_0)$ . При воздействии лазерного излучения величина  $\tau_{ind}$  зависит не только от состава и начальных параметров смеси  $T_0$  и  $p_0$ , но и от степени возбуждения молекул  $O_3$ . Последняя определяется интенсивностью излучения  $I_0$  и длительностью импульса

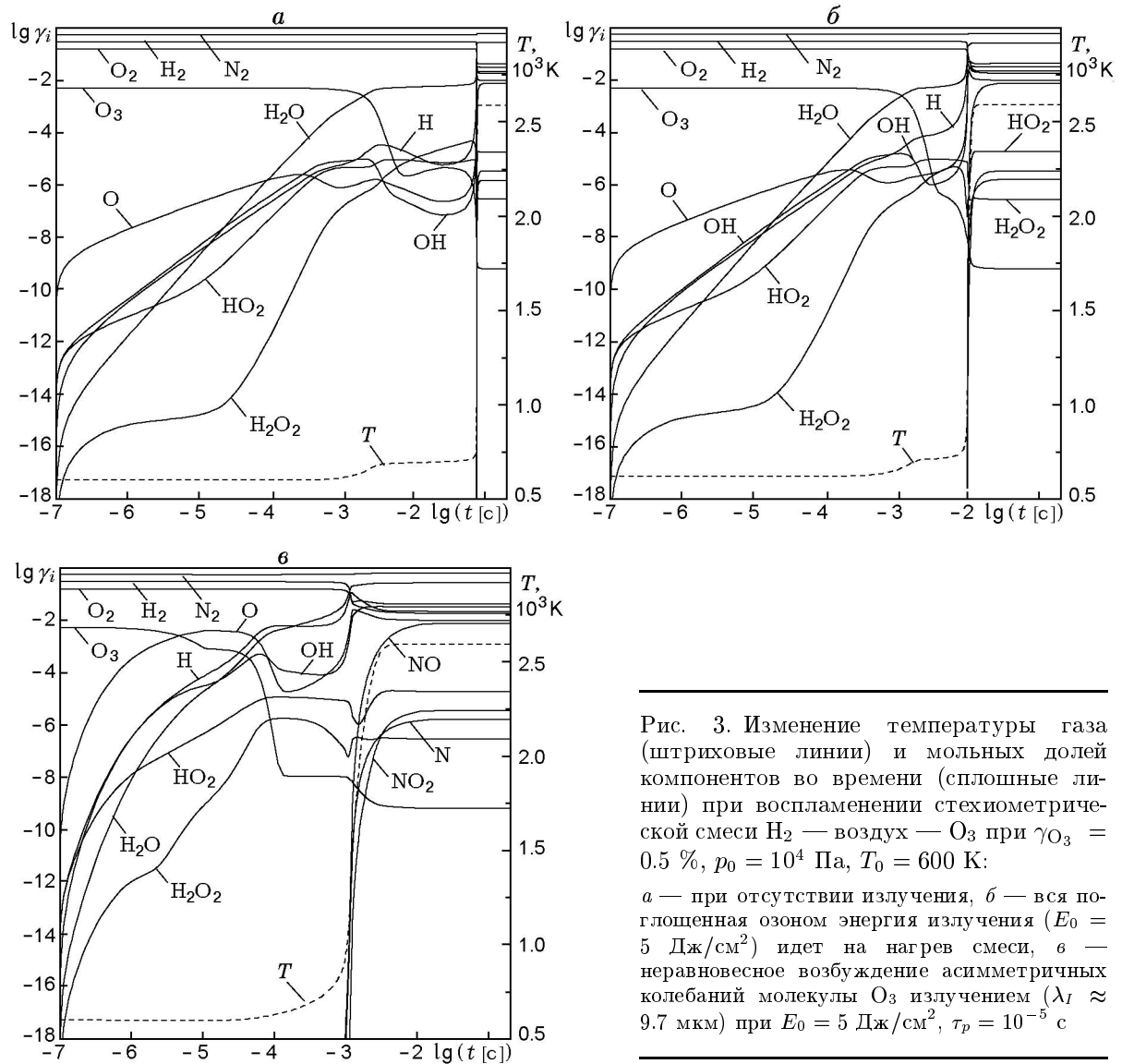


Рис. 3. Изменение температуры газа (штриховые линии) и мольных долей компонентов во времени (сплошные линии) при воспламенении стехиометрической смеси  $H_2$  — воздух —  $O_3$  при  $\gamma_{O_3} = 0.5\%$ ,  $p_0 = 10^4$  Па,  $T_0 = 600$  К:

*a* — при отсутствии излучения, *б* — вся поглощенная озоном энергия излучения ( $E_0 = 5$  Дж/см<sup>2</sup>) идет на нагрев смеси, *в* — неравновесное возбуждение асимметричных колебаний молекулы  $O_3$  излучением ( $\lambda_I \approx 9.7$  мкм) при  $E_0 = 5$  Дж/см<sup>2</sup>,  $\tau_p = 10^{-5}$  с

$\tau_p$  или величиной потока энергии лазерного излучения, подведенного к газу,  $E_0 = I_0 \tau_p$ .

На рис. 2 показаны зависимости периода индукции  $\tau_{ind}$  и времени диффузии  $\tau_{D,H}$  от температуры для стехиометрической смеси  $H_2$  — воздух, содержащей 0.1; 0.5 и 1 %  $O_3$  при воздействии излучения. Видно, что введение в смесь  $H_2$  — воздух даже небольшого количества молекул  $O_3$  приводит к заметному снижению температуры воспламенения. Так, если при рассматриваемых условиях для смеси  $H_2$  — воздух  $T_{ign} = 825$  К, то при добавлении всего 0.1 %  $O_3$  температура воспламенения уменьшается на 100 К, а в смеси, содержащей 1 % озона,  $T_{ign} = 560$  К. Воздействие излучения ( $\lambda_I \approx 9.7$  мкм) приводит к дополнитель-

ному уменьшению периода индукции и температуры воспламенения. Так, даже при небольшом значении  $E_0 = 5$  Дж/см<sup>2</sup> величина  $\tau_{ind}$  в смеси с  $\gamma_{O_3} = 1\%$  при  $T_0 = 550$  К уменьшается более чем в 10 раз (поглощенная газом энергия  $E_a = k_\nu I_0 \tau_p$  не превышает при этом  $10^{-3}$  Дж/см<sup>3</sup>), а величина  $T_{ign}$  для смеси с  $\gamma_{O_3} = 1\%$  — до 480 К.

Сокращение периода индукции при введении в смесь озона обусловлено, с одной стороны, образованием активных атомов  $O$  в результате диссоциации молекул  $O_3$ , что ускоряет протекание цепных реакций, а с другой — увеличением температуры газа вследствие горения озона (основная энергия выделяется при этом в реакции  $O + O_3 = 2O_2$ ),

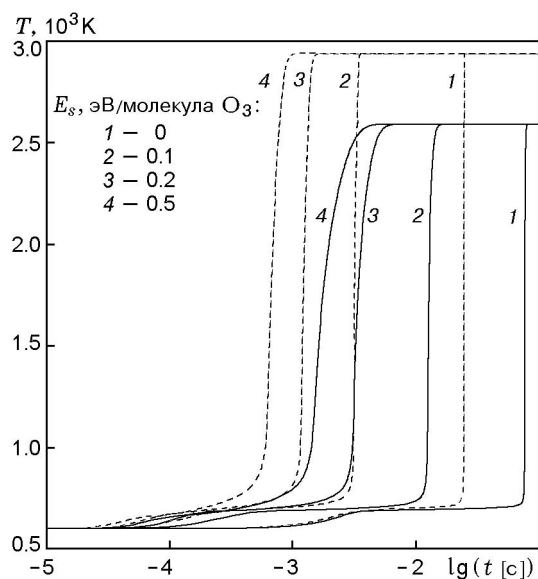


Рис. 4. Изменение температуры газа во времени при воспламенении стехиометрической смеси  $\text{H}_2\text{-O}_2$  (штриховые линии) и  $\text{H}_2$  — воздух (сплошные линии) с добавкой 0.5 %  $\text{O}_3$  ( $T_0 = 600 \text{ K}$ ,  $p_0 = 10^4 \text{ Па}$ ) при различных значениях поглощенной энергии излучения  $E_s$ .

что также интенсифицирует процесс воспламенения. Возбуждение асимметричных колебаний молекул  $\text{O}_3$  лазерным излучением приводит к ускорению этих процессов. Причем такой подвод энергии к системе, т. е. неравновесное возбуждение молекулярных колебаний  $\text{O}_3$ , намного эффективнее, чем простой нагрев смеси тем же количеством подведенной энергии (рис. 3). При этом меняется как характер зависимостей  $\gamma_i(t)$ , так и динамика изменения температуры. Возбуждение асимметричной моды молекул  $\text{O}_3$  (при  $t = \tau_p = 10^{-5} \text{ с}$  колебательная температура  $T_3$  достигает 2170 К) приводит к значительному увеличению скорости разложения озона, резкому увеличению концентрации атомов  $\text{O}$  и росту поступательной температуры уже при  $t \geq 6 \cdot 10^{-4} \text{ с}$  (рис. 3, в). Поскольку воспламенение смеси  $\text{O}_3\text{-O}_2$  происходит по механизму теплового взрыва [8], а смеси  $\text{H}_2\text{-O}_2$  (воздух) — вследствие протекания цепных реакций, то возбуждение колебаний молекул  $\text{O}_3$  в смеси  $\text{H}_2$  — воздух —  $\text{O}_3$  приводит к интенсификации обоих механизмов.

В обычной смеси  $\text{H}_2\text{-O}_2$  (воздух) основной реакцией инициирования цепи при низких температурах является реакция  $\text{H}_2 + \text{O}_2 = 2\text{OH}$ . Радикалы  $\text{OH}$  далее реагируют с  $\text{H}_2$  в реак-

ции продолжения цепи  $\text{H}_2 + \text{OH} = \text{H}_2\text{O} + \text{H}$ . Образующиеся атомы  $\text{H}$  участвуют в процессе разветвления цепи  $\text{H} + \text{O}_2 = \text{OH} + \text{O}$ . Атомы  $\text{O}$ , взаимодействуя с молекулами  $\text{H}_2$  в реакции  $\text{O} + \text{H}_2 = \text{OH} + \text{H}$ , опять дают  $\text{H}$ , являясь, таким образом, важнейшим носителем цепного механизма воспламенения. В случае возбуждения колебаний молекул  $\text{O}_3$  основной реакцией инициирования цепи является процесс  $\text{O}_3(001) + \text{M} = \text{O} + \text{O}_2 + \text{M}$ . При этом образовавшиеся атомы кислорода, с одной стороны, непосредственно участвуют в цепных реакциях, а с другой — инициируют экзотермическую реакцию  $\text{O} + \text{O}_3 = 2\text{O}_2$ , которая приводит к росту температуры газа, а следовательно, к дополнительному увеличению скорости цепных реакций. Определенный вклад в интенсификацию цепного механизма вносит и реакция  $\text{O}_3(001) + \text{H}_2 = \text{OH} + \text{HO}_2$ . Все эти процессы характерны как для смесей  $\text{H}_2\text{-O}_2\text{-O}_3$ , так и для смесей  $\text{H}_2$  — воздух —  $\text{O}_3$  с той лишь разницей, что в первом случае вследствие большего количества молекул  $\text{H}_2$  и  $\text{O}_2$  в смеси все реакции протекают с большей скоростью, а конечная температура продуктов сгорания выше. И в том и в другом случае увеличение подведенной к газу энергии излучения сокращает период индукции и время горения (момент времени, при котором  $T = 0.99T_c$ , где  $T_c$  — температура продуктов сгорания в состоянии термодинамического и химического равновесия). Это хорошо видно из рис. 4, на котором показано изменение температуры во времени при объемной реакции в смесях  $\text{H}_2\text{-O}_2$  (соотношение 2:1) и  $\text{H}_2\text{-O}_2\text{-N}_2$  (2:1:3.76) с добавкой 0.5 %  $\text{O}_3$  для различных значений энергии излучения, поглощенной молекулой  $\text{O}_3$  ( $E_s = E_a/N_{\text{O}_3}$ ). Из представленных зависимостей следует, что в смеси  $\text{H}_2$  — воздух —  $\text{O}_3$  сокращение периода индукции при увеличении  $E_s$  от 0 до 0.5 эВ/молекула  $\text{O}_3$  даже больше, чем в смеси  $\text{H}_2\text{-O}_2\text{-O}_3$  (46 и 41 раз соответственно), а сокращение времени горения, наоборот, меньше (для смеси  $\text{H}_2$  — воздух —  $\text{O}_3$  оно составляет  $\approx 22$  раза, а для смеси  $\text{H}_2\text{-O}_2\text{-O}_3 \approx 25$  раз). Естественно, что при больших значениях  $E_s$  рост температуры газа на интервале  $[0, \tau_{ind}]$  за счет выгорания  $\text{O}_3$  начинается раньше, причем изменение температуры вследствие этого процесса практически не зависит от  $E_s$ .

Сравним эффективность предлагаемого метода инициирования горения, в основе которого лежит возбуждение асимметричных коле-



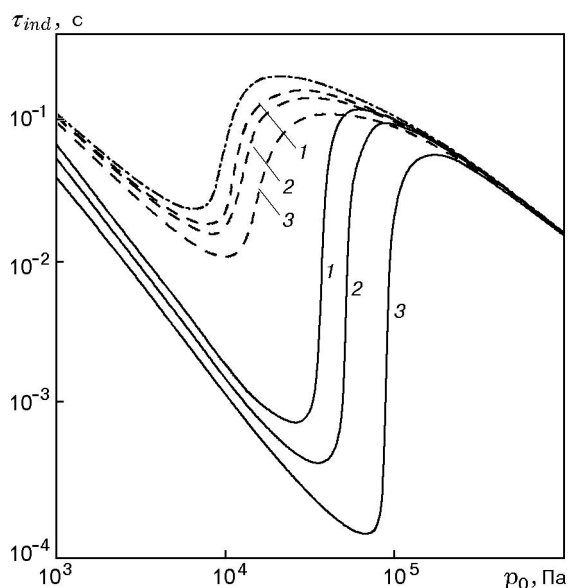


Рис. 5. Зависимости  $\tau_{ind}(p_0)$  при воздействии излучения ( $\lambda_I \approx 9.7$  мкм,  $\tau_p = 10^{-5}$  с) на стехиометрическую смесь  $\text{H}_2$  — воздух —  $\text{O}_3$  при  $\gamma_{\text{O}_3} = 0.5\%$ ,  $T_0 = 600$  К и  $E_0 = 0.5, 1, 5$  Дж/см<sup>2</sup> (линии 1–3) в случае возбуждения асимметричных колебаний молекул  $\text{O}_3$  (сплошные линии) и в случае расходования всей поглощенной энергии на нагрев газа (штриховые линии):

штрихпунктирная линия — зависимость  $\tau_{ind}(p_0)$  при отсутствии излучения

баний молекул  $\text{O}_3$ , и метода, основанного на нагреве реагирующей смеси резонансным лазерным излучением (вся поглощенная энергия излучения расходуется на нагрев смеси), который рассматривался в работах [9–11]. На рис. 5 показаны зависимости периода индукции от начального давления стехиометрической смеси  $\text{H}_2$ – $\text{O}_2$ – $\text{N}_2$  с добавлением 0.5%  $\text{O}_3$ , полученные этими двумя методами. Видно, что в достаточно широком диапазоне изменения начального давления ( $10^4 < p_0 \leq 10^5$  Па) значения  $\tau_{ind}$  при возбуждении молекул  $\text{O}_3$  излучением ( $\lambda_I \approx 9.7$  мкм) в  $10 \div 10^3$  раз меньше, чем при чисто тепловом воздействии излучения. Только при очень низких ( $p_0 < 10^3$  Па) и высоких ( $p_0 > 10^5$  Па) давлениях смеси это отличие становится меньше. При низких значениях  $p_0$  это обусловлено малой скоростью индуцированных переходов и невысоким уровнем возбуждения молекул  $\text{O}_3$ . При больших значениях  $p_0$  увеличение времени индукции (начиная с некоторого граничного значения  $p_{0,b}$ ) происходит вследствие особенностей кинетики химических про-

цессов в смесях  $\text{H}_2$ – $\text{O}_2$  (воздух) и связано с образованием в реакциях рекомбинации при низких температурах и высоких давлениях пассивных молекул  $\text{H}_2\text{O}_2$  ( $\text{H} + \text{O}_2 + \text{M} = \text{HO}_2 + \text{M}$ ,  $2\text{HO}_2 + \text{M} = \text{H}_2\text{O}_2 + \text{O}_2 + \text{M}$ ), играющих роль резервуара, куда уходят носители цепного механизма — атомы  $\text{H}$ .

Увеличение начальной температуры при нагреве смеси лазерным излучением или возбуждение асимметричных колебаний молекул  $\text{O}_3$  приводит к изменению  $p_{0,b}$ : чем выше значение  $E_0$ , тем больше  $p_{0,b}$ . Увеличение значения  $p_{0,b}$  при возбуждении колебаний молекул  $\text{O}_3$  в несколько раз больше, чем при тепловом методе воздействия. Это приводит к тому, что с ростом давления смеси при  $p_0 > 10^4$  Па различие эффективности двух рассматриваемых методов иницирования горения возрастает. Так, для того чтобы в случае теплового воздействия излучения получить то же самое значение  $\tau_{ind}$  ( $p_0 = 6 \cdot 10^4$  Па,  $T_0 = 600$  К), что и при возбуждении молекулярных колебаний  $\text{O}_3$  излучением ( $\lambda_I \approx 9.7$  мкм,  $E_0 = 5$  Дж/см<sup>2</sup>, поглощенная энергия составляет при этом  $4.9 \cdot 10^{-3}$  Дж/см<sup>2</sup>), требуется затратить уже 0.19 Дж/см<sup>3</sup>. Увеличение концентрации озона в смеси позволяет при тех же значениях  $E_0$  сдвинуть граничное значение  $p_{0,b}$  в область больших давлений. Так, при увеличении  $\gamma_{\text{O}_3}$  с 0.5 до 1% значение  $p_{0,b}$  для  $E_0 = 1$  Дж/см<sup>2</sup> увеличивается вдвое.

## ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Возбуждение асимметричных колебаний молекул  $\text{O}_3$ , добавленных в небольшом количестве ( $\gamma_{\text{O}_3} \leq 1\%$ ) в смесь  $\text{H}_2$  — воздух, излучением  $\text{CO}_2$ -лазера с длиной волны  $\approx 9.7$  мкм приводит к значительному (в  $10 \div 100$  раз) уменьшению времени индукции и времени горения смеси  $\text{H}_2$  — воздух и снижению температуры воспламенения даже при невысокой, вложенной в газ энергии излучения ( $E_s = 0.1 \div 0.5$  эВ/молекула  $\text{O}_3$ ). Обусловлены эти эффекты в основном интенсификацией цепных реакций вследствие образования значительного количества активных атомов  $\text{O}$  в смеси при ускоренной диссоциации колебательно-возбужденных молекул  $\text{O}_3$ . Иницирование горения смеси  $\text{H}_2$  — воздух путем возбуждения молекул  $\text{O}_3$  в колебательное состояние 001 лазерным излучением во много раз эффективнее, чем локальный нагрев среды излучением ИК-диапазона, особенно в области достаточно вы-

соких давлений смеси ( $p_0 = 10^4 \div 10^5$  Па). Поскольку атомы О являются носителями цепного механизма и при воспламенении углеводородных топлив, предложенный метод иницирования горения излучением CO<sub>2</sub>-лазера может быть весьма эффективным и для других горючих смесей, широко используемых в различных технических устройствах.

### ЛИТЕРАТУРА

1. **Математическая** теория горения и взрыва / Я. Б. Зельдович, Г. И. Баренблатт, В. Б. Либрович, Г. М. Махвиладзе. М.: Наука, 1980.
2. **Light G. C.** The effect of vibrational excitation on the reaction of O(<sup>3</sup>P) with H<sub>2</sub> and the distribution of vibrational energy in the product OH // J. Chem. Phys. 1978. V. 68, N 6. P. 2831–2843.
3. **Nonequilibrium** vibrational kinetics / М. Capitelli (Ed.). Berlin: Springer-Verlag, 1986.
4. **Brown R. C.** A theoretical study of vibrationally induced reactions in combustion processes // Combust. Flame. 1985. V. 62, N 1. P. 1–12.
5. **Старик А. М., Даутов Н. Г.** О возможности ускорения горения смеси H<sub>2</sub> + O<sub>2</sub> при возбуждении колебательных степеней свободы молекул // Докл. АН. 1994. Т. 336, № 5. С. 617–622.
6. **Старик А. М., Титова Н. С.** О кинетических механизмах иницирования горения водородо-воздушных смесей в сверхзвуковом потоке за ударной волной при возбуждении молекулярных колебаний исходных реагентов // Журн. техн. физики. 2001. Т. 71, № 8. С. 1–12.
7. **Басов Н. Г., Данилычев В. А., Долгих В. А. и др.** Предельный удельный энергоклад в водород и роль VV-процессов // Квант. электроника. 1986. Т. 13, № 6. С. 1161–1168.
8. **Лунин В. В., Попович М. П., Ткаченко С. Н.** Физическая химия озона. М.: Изд-во Моск. ун-та, 1998.
9. **Trott W. M.** CO<sub>2</sub>-laser induced deflagration of fuel/oxygen mixtures // J. Appl. Phys. 1983. V. 54, N 1. P. 118–130.
10. **Raffel B., Warnatz J., Wolfrum J.** Experimental study of laser-induced thermal ignition in O<sub>2</sub>/O<sub>3</sub> mixtures // J. Appl. Phys. B. 1985. V. 37, N 4. P. 189–195.
11. **Tanoff M. A., Smooke M. D., Teets R. E., Sell J. A.** Computational and experimental studies of laser-induced thermal ignition in premixed ethylene-oxidizer mixtures // Combust. Flame. 1995. V. 103, N 4. P. 253–280.
12. **Панченко В. Я., Сизова И. М., Сухорюков А. П.** Динамика установления газовой температуры колебательно-возбужденного озона // ПМТФ. 1981. № 4. С. 17–27.
13. **Margolis J. S.** N<sub>2</sub> broadening parameters of ozone at 9.6 μm // J. Quant. Spectrosc. Radiat. Transfer. 1983. V. 29, N 6. P. 539–542.
14. **Грабовский В. И., Старик А. М.** Особенности изменения показателя преломления при взаимодействии импульса излучения с инверсной средой // Квант. электроника. 1994. Т. 21, № 4. С. 365–370.
15. **Старик А. М., Титова Н. С.** Об уменьшении температуры воспламенения молекулярных систем при неравновесном возбуждении колебательных степеней свободы реагирующих молекул // Кинетика и катализ. 2000. Т. 41, № 5. С. 650–657.
16. **Даутов Н. Г., Старик А. М.** Влияние возбуждения молекулярных колебаний на детонацию за ударной волной в смеси H<sub>2</sub> + O<sub>2</sub> // ПМТФ. 1995. Т. 36, № 6. С. 25–34.
17. **Русанов В. Д., Фридман А. А.** Физика химически активной плазмы. М.: Наука, 1984.
18. **Chernyi G. G., Losev S. A., Macheret S. O., Potapkin V. V.** Physical and chemical processes in gas dynamics: cross sections and rate constants // Progress in Astronaut. Aeronaut. 2002. V. 196.

Поступила в редакцию 31/V 2004 г.