

УДК 534.272.2

## О КИНЕТИЧЕСКОМ МЕХАНИЗМЕ ВОСПЛАМЕНЕНИЯ ДИБОРАНА В СМЕСЯХ С ВОЗДУХОМ

А. М. Савельев, П. С. Кулешов, Б. И. Луховицкий, А. В. Пелевкин,  
В. А. Савельева, А. С. Шарипов

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

Предложена реакционная модель воспламенения диборана в смесях с воздухом. В модели обобщены и развиты разработанные ранее кинетические модели окисления диборана, бора, а также низших оксидов и гидрооксидов бора. Особенностью модели является использование физически обоснованных констант скоростей важнейших реакционных каналов, которые были получены либо расчетным путем, либо на основе имеющихся опытных данных. Разработанный механизм протестирован на экспериментальных данных по периоду задержки воспламенения диборана и скорости пламени в смесях диборан/кислород и диборан/воздух. Получено разумное соответствие между результатами расчетов по предложенной модели и экспериментальными данными. Разработанная модель может быть использована в технических расчетах, а также для численного моделирования процессов горения диборана в бедных и стехиометрических смесях с воздухом.

Ключевые слова: гидриды бора, диборан, воспламенение, горение, реакционный механизм.

DOI 10.15372/FGV20200301

### ВВЕДЕНИЕ

Исследование строения и реакционной способности бороводородов к настоящему времени выделилось в самостоятельный, быстро развивающийся раздел химии. Интерес к бороводородам обусловлен в первую очередь их специфическим электронным строением — двухэлектронная трехцентровая связь в бороводородах является электронно-дефицитной, поэтому молекулы бороводородов обладают высокой химической активностью и легко вступают в реакцию с различными соединениями. Благодаря этому бороводороды находят применение как универсальные реагенты при синтезе большой номенклатуры борсодержащих соединений. Наиболее широко в этом качестве используется диборан  $B_2H_6$  — простейший стабильный бороводород. С его помощью получают органические производные, такие, например, как алкил- и арилбораны, триалкилбораны, карбораны, разнообразные азотсодержащие соединения диборана: аминбораны, гидразинбораны, боразины и др. [1]. Реакцией ди-

борана с галогенами получают галоидопроизводные, реакцией с металлами — борогидриды металлов, с сульфидами — сульфиды боранов и меркаптобораны [2]. В последнее время рассматривается применение диборана в таких инновационных технологиях, как синтез композитных наночастиц и выращивание тонких алмазоподобных пленок [3, 4]. Кроме высокой химической активности, диборан обладает и другой важной особенностью — высокой теплотой сгорания, составляющей 72.5 МДж/кг, что существенно больше теплоты сгорания углеводородов. Поэтому диборан всегда рассматривался и продолжает рассматриваться как высокоэффективный энергоноситель [5, 6]. Однако реализации высокого потенциала  $B_2H_6$  в этом качестве препятствует его высокая токсичность — ПДК диборана в воздухе рабочей зоны составляет 0.1 мг/м<sup>3</sup>. Более перспективными для практического использования считаются менее токсичные органические производные диборана, такие как, например, алкилированные бораны. Топливо такого типа — HEF-1 на основе этилдиборана было синтезировано для сверхзвукового самолета ХВ-70А [7, 8].

В настоящее время важнейшей задачей химии бороводородов является синтез гидридов бора для нужд водородной энергетики. Наиболее перспективным источником водорода счи-

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (проекты № 16-29-01098-офи-м, № 18-08-00476-а).

© Савельев А. М., Кулешов П. С., Луховицкий Б. И., Пелевкин А. В., Савельева В. А., Шарипов А. С., 2020.

тается боразан  $\text{H}_3\text{NBH}_3$ , который под действием определенных катализаторов способен отдавать практически весь содержащийся в нем водород [9]. В традиционном методе синтеза боразана диборан диспергируется в тетрагидрофуране [10]. Новые методы его синтеза также предполагают использование диборана. Например, разрабатывается метод синтеза боразана, основанный на реакции между дибораном и аммиаком [11]. Поскольку диборан не только токсичен, но и пожароопасен, разработка новых технологий синтеза перспективных гидридов бора и борорганических соединений связана с определенными трудностями. Для сокращения рисков при исследовании новых технологических процессов на основе диборана лабораторные эксперименты целесообразно дополнить имитационным моделированием, направленным в первую очередь на определение условий, при которых обеспечивается приемлемый уровень пожаро- и взрывобезопасности. Очевидно, необходимым условием имитационного моделирования является наличие реакционной модели, описывающей воспламенение и горение  $\text{B}_2\text{H}_6$ . Наиболее законченная реакционная модель воспламенения и горения  $\text{B}_2\text{H}_6$  предложена В. Шаубом и М. Лином в работе [12]. Эта модель описывает развитие цепного механизма, включая стадии инициирования, развития цепи и образования конечных продуктов. К настоящему времени модель Шауба — Лина уже не в полной мере отражает современные представления о горении бороводородов, поскольку за время, прошедшее с момента выхода работы [12], появилось много новых данных о кинетике горения как бороводородов, так и других борсодержащих соединений [13–22]. В частности, была детально исследована кинетика в реагирующих системах В—Н—О [13, 14], описаны новые каналы образования газообразного оксида бора [14, 15], экспериментально и теоретически определены константы скоростей важнейших реакций [16–20], включая реакции водородного блока [21], предложены и апробированы первые модели гомогенной нуклеации паров оксида бора [22]. Цель настоящей работы — развитие модели Шауба — Лина с учетом новых данных о кинетике систем В—Н—О.

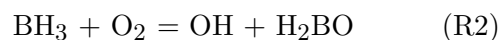
### КИНЕТИЧЕСКАЯ МОДЕЛЬ

Оригинальная кинетическая модель Шауба — Лина включает в себя 60 реакций для 19 компонентов:  $\text{B}_2\text{H}_6$ ,  $\text{B}_2\text{H}_5$ ,  $\text{BO}_x$  ( $x = 1, 2$ ),

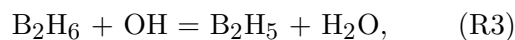
$\text{B}_2\text{O}_2$ ,  $\text{B}_2\text{O}_3$ ,  $\text{BH}_x$  ( $x = 1 \div 3$ ),  $\text{HBO}_x$  ( $x = 1, 2$ ),  $\text{H}_2\text{BO}$ ,  $\text{H}_2\text{BOH}$ ,  $\text{O}_x$  ( $x = 1, 2$ ),  $\text{H}_x$  ( $x = 1, 2$ ),  $\text{OH}$ ,  $\text{H}_2\text{O}$  [12]. Модель описывает цепной процесс воспламенения и горения паров диборана в смеси с кислородом. В ее основу положена следующая схематизация процессов в период индукции. Считается, что воспламенение инициируется распадом молекулы  $\text{B}_2\text{H}_6$  на две молекулы бора  $\text{BH}_3$ :



На следующем этапе молекулы бора вступают в реакцию с кислородом



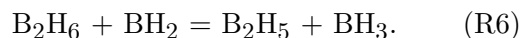
с образованием химически активных радикалов  $\text{OH}$  и  $\text{H}_2\text{BO}$ , которые в дальнейшем реагируют непосредственно с дибораном:



Таким образом, за счет реакций (R2)–(R4) каждая молекула  $\text{BH}_3$  порождает два радикала  $\text{B}_2\text{H}_5$  ( $\text{H}_2\text{BOH}$  — валентно-насыщенная молекула). Хотя реакции (R3) и (R4) не приводят к разветвлению цепного процесса, они играют важную роль в его развитии, поскольку предполагается, что радикал  $\text{B}_2\text{H}_5$  нестабилен и быстро распадается:



Образовавшаяся в реакции (R5) молекула  $\text{BH}_3$  вступает в реакцию с кислородом с образованием двух новых радикалов  $\text{B}_2\text{H}_5$  за счет реакций (R2)–(R4). Радикал  $\text{BH}_2$  реагирует с  $\text{B}_2\text{H}_6$  также с образованием радикала  $\text{B}_2\text{H}_5$ :



В итоге распад одного радикала  $\text{B}_2\text{H}_5$  влечет за собой образование трех новых радикалов  $\text{B}_2\text{H}_5$ , и в период индукции диборан постепенно превращается в  $\text{B}_2\text{H}_5$ . Этот процесс продолжается до полного исчерпания  $\text{B}_2\text{H}_6$ , после чего воспламенение определяется реакциями с участием  $\text{BH}_2$  и  $\text{BH}_3$ . Возможно также и прямое образование радикала  $\text{B}_2\text{H}_5$  в реакции  $\text{B}_2\text{H}_6 = \text{B}_2\text{H}_5 + \text{H}$ , однако ее энергетический барьер более чем в два раза превышает барьер реакции (R1). Таким образом, согласно схеме Шауба —

Лина развитие предпламенного процесса определяется в первую очередь реакцией (R5). Ее константа скорости

$$k = 10^{20} \exp(-8052/T) \text{ [с}^{-1}\text{]} \quad (1)$$

в прямом направлении определялась в модели [12] эмпирически: предэкспонента и энергия активации подбирались так, чтобы модель описывала температурную зависимость периода задержки воспламенения  $\text{B}_2\text{H}_6$  из [23]. Но найденная таким путем константа скорости, вообще говоря, соответствует тем термодинамическим данным реагентов, которыми пользовались авторы модели [12], поскольку процесс воспламенения определяется скоростями реакций не только в прямом, но и в обратном направлении, а константы скоростей обратных реакций в модели [12] вычисляются, как и в других подобных моделях, через константы равновесия. За время, прошедшее с момента выхода работы [12], термодинамические данные реагентов многократно пересматривались и уточнялись. В табл. 1 приведены энтальпии образования реагентов рассматриваемой кинетической схемы при температурах  $T = 298$  и  $1700$  К из работы [12] и те же энтальпии, вычисленные с помощью более современных баз термодинамических данных [24–26]. Видно, что термодинамические функции реагентов были пересмотрены, особенно в высокотемпературной области. Поэтому доработку реакционной модели Шауба — Лина необходимо начать с включения в нее современных термодинамических данных и проверки, насколько хорошо модель с этими данными воспроизводит результаты эксперимента [23], на базе которого она построена. В эксперименте [23] определялся период задержки воспламенения  $\tau_i$  смесей  $\text{B}_2\text{H}_6/\text{O}_2/\text{Ar}$  в ударной трубе. Было исследовано воспламенение бедной, стехиометрической и богатой смесей. На рис. 1 показаны результаты расчета задержки воспламенения стехиометрической смеси по модели Шауба — Лина с термодинамическими данными [24–26] для условий эксперимента [23]. Расчет выполнен по модели замкнутого адиабатического изохорного реактора из программного пакета Chemkin. Значения  $\tau_i$  определялись по максимальному градиенту температуры, для проверки их определяли также по максимальной концентрации радикала OH. Оба способа дали близкие результаты. Как следует из рис. 1, модель завышает период задержки воспламенения стехиометриче-

Таблица 1

Реагент	$\Delta H_f^0$ , ккал/моль			
	$T = 298$ К		$T = 1700$ К	
	[12]	[24–26]	[12]	[24–26]
ВН	105.8	106.8	103.7	104.8
НВО	–20.0	–45.0	–21.8	–47.2
НВОН	–17.0	–16.5	–24.5	–19.2
$\text{H}_2\text{ВОН}$	–70.0	–69.0	–82.6	–72.0
$\text{HVO}_2$	–134.0	–134.0	–137.1	–137.3
$\text{ВН}_2$	48.0	39.2	46.0	37.7
$\text{ВН}_3$	25.5	24.9	21.1	21.4
ВО	10.7	2.36	8.2	–0.23
$\text{VO}_2$	–75.3	–68.0	–75.8	–68.5
$\text{B}_2\text{H}_5$	50.8	55.2	52.1	54.6
$\text{B}_2\text{H}_6$	9.8	8.74	6.0	4.65
$\text{B}_2\text{O}_2$	–109.0	–110.35	–111.0	–112.0
$\text{B}_2\text{O}_3$	–199.1	–199.7	–201.2	–201.95
Н	52.1	51.9	54.0	53.7
ОН	9.3	9.4	9.0	8.9
$\text{H}_2\text{O}$	–57.8	–57.6	–60.0	–59.7
О	59.6	59.3	60.9	60.3
$\text{O}_2$	0	0	0	0
$\text{H}_2$	0	0	0	0

ской смеси относительно данных эксперимента примерно в 10 раз. Таким образом, включение в модель [12] современных термодинамических данных ведет к снижению ее точности. Повысить точность модели можно двумя альтернативными путями. Первый — подбор константы (1) под более современные термодинамические данные. Это та методология, которой придерживались авторы модели [12]. Второй путь — проверка ключевых каналов исходного реакционного механизма. Первый путь более простой, но он не гарантирует, что модель окажется способной, помимо  $\tau_i$ , описывать и другие характеристики процесса горения  $\text{B}_2\text{H}_6$ . Поэтому в настоящей работе модификация реакционной модели Шауба — Лина была выполнена путем проверки ее ключевых реакций. Анализ чувствительности позволил установить, что наиболее важными при воспламенении, помимо реакций (R1), (R2) и (R5), в реакционной модели

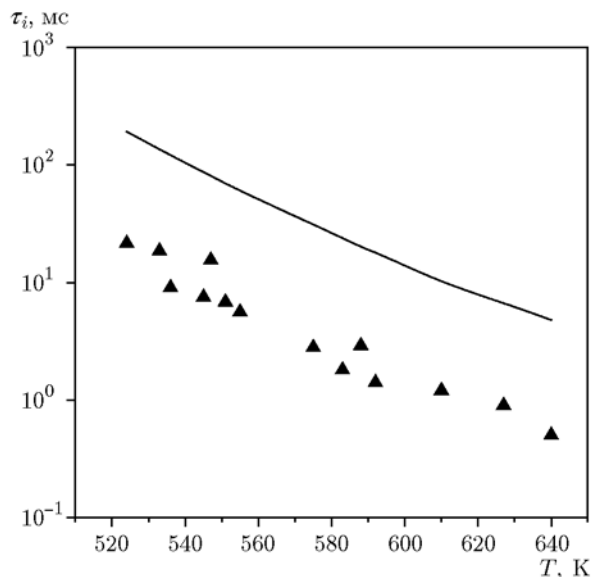
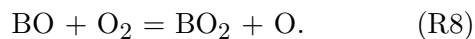
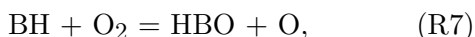


Рис. 1. Период задержки воспламенения в стехиометрической смеси  $B_2H_6/O_2/Ar$  в зависимости от температуры:

точки — эксперимент [23], линия — расчет по модели [12] с термодинамическими данными [24–26]

[12] являются еще две реакции:



Реакция (R1) описывает симметричный распад молекулы  $B_2H_6$  на две молекулы  $BH_3$ . Вообще говоря, возможны и другие каналы термодеструкции  $B_2H_6$ , такие, например, как  $B_2H_6 = BH_4 + BH_2$  или  $B_2H_6 = H_2 + B_2H_4$ , однако их энергетический барьер в несколько раз больше, чем барьер реакции (R1) [27]. Поэтому в большинстве работ именно симметричный распад диборана рассматривается в качестве начальной стадии пиролиза или окисления (см., например, [28–30]). Нужно также отметить, что пиролиз диборана не сводится только к распаду молекулы  $B_2H_6$ . Он включает в себя и образование более сложных гидридов бора, таких как  $B_3H_7$ ,  $B_4H_{10}$  и др., за счет последовательного присоединения  $BH_3$  к  $B_2H_6$  и  $B_3H_7$  [29]. Однако в кислородной среде более вероятно протекание реакции  $BH_3$  с кислородом, а не с  $B_2H_6$ . Распад диборана может происходить и по каталитическому механизму. Данный механизм исследовался методами масс-спектропии в [31, 32]. Рассматривалось разложение диборана при низком давлении на поверхности раскаленной вольфрамо-

вой [31] или графитовой нити [32]. Обнаружено, что диборан разлагается с высокой скоростью, причем основными продуктами разложения являются не только  $BH_3$ , но и атомарный водород, атомарный бор и радикал  $BH$  [32]. Следовательно, если стенки реакционного объема, в котором происходит разложение диборана, поддерживаются при высокой температуре или реакционный объем содержит высокотемпературную дисперсную фазу, то необходимо учитывать не только газофазное, но и каталитическое разложение молекул  $B_2H_6$ . В настоящей работе каталитическое разложение диборана не рассматривалось.

Очень часто эксперименты с дибораном выполняются в условиях пониженного давления, поэтому для реакции (R1) прежде всего необходимо определить константу скорости в пределе низких давлений. Для решения этой задачи была использована теория мономолекулярного распада, разработанная Ю. Трое [33]. В теории Трое константа скорости мономолекулярного распада в пределе низких давлений определяется энергетическим барьером реакции  $E_0$ , энергией ее нулевых колебаний и плотностью колебательных состояний при энергии  $E_0$ . Так как при распаде молекулы  $B_2H_6$  новые связи не образуются, барьер реакции может быть определен как энергия разрыва связей. Для определения этой энергии была выполнена оптимизация молекул  $B_2H_6$  и  $BH_3$  средствами пакета Firefly QC с помощью теории функционала плотности (DFT) в версии гибридного функционала Бекке (B3LYP) с последующим расчетом энергий молекул  $B_2H_6$  и  $BH_3$ . В табл. 2 приведены значения энер-

Таблица 2

Уровень теории	$E_0$ , ккал/моль
B3LYP/6-31G(d,p)	33.65
B3LYP/6-311+G(3d,3p)	32.95
B3LYP/6-311G*	31.45
B3LYP/6-311G	27.75
B3LYP/6-311G**	32.51
UB3LYP/6-31+G(d)	31.71
UB3LYP/6-311+G(3d,3p)	32.83
UB3LYP/6-311G**	32.67
UB3LYP/6-311+G(3df,2p)	33.10

гии  $E_0$ , полученные с разными базисными наборами. Эти значения близки к энергии диссоциации  $B_2H_6$ , найденной опытным путем:  $28.4 \pm 2$  [34],  $35 \pm 5$  [35],  $35 \pm 0.5$  [36],  $36 \pm 3$  ккал/моль [37]. Для расчета константы скорости реакции (R1) выбраны результаты, полученные с помощью валентно-расщепленного базиса 6-311+G(3d,3p) с поляризационными орбиталями. Энергетический барьер  $E_0$ , отвечающий этому базису, равен 1.43 эВ или 32.95 ккал/моль. При расчете константы скорости по теории Трое принимались во внимание также поправочные факторы, учитывающие ангармоничность колебаний и вращение молекулы. Эти факторы вычислялись согласно рекомендациям справочника [38]. Строго говоря, необходимо учесть и поправку на внутреннее вращение, однако из-за недостатка данных о характере внутреннего вращения в  $B_2H_6$  эта поправка не учитывалась. Плотность колебательных состояний при энергии  $E_0$  определялась по Виттену — Рабиновичу [39]. На рис. 2 показана зависимость константы скорости реакции (R1) в пределе низких давлений от температуры, рассчитанная по модели Трое (кривая 1). Эта зависимость была аппроксимирована аррениусовской экспонентой:

$$k_0 = 6.68 \cdot 10^{45} T^{-8.44} \exp(-19\,700/T) \quad [см^3/(\text{моль} \cdot \text{с})]. \quad (2)$$

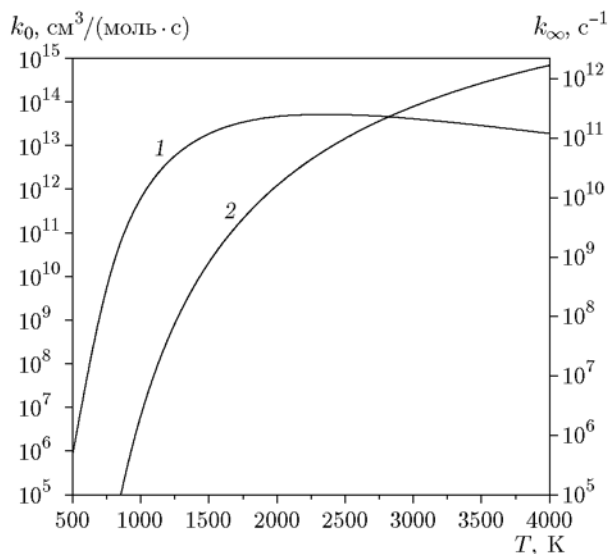


Рис. 2. Константа скорости реакции (R1) в зависимости от температуры:  
1 — предел низких давлений, 2 — предел высоких давлений

При повышенных давлениях, согласно теории РРKM (Райса, Рамспергера, Касселя, Маркуса), скорость мономолекулярного распада определяется выражением [40]

$$k_\infty = \frac{L^\ddagger kT Q_r^\ddagger Q_v^\ddagger}{h Q_r Q_v} \exp\left(-\frac{E_0}{kT}\right), \quad (3)$$

где  $L^\ddagger$  — коэффициент прохождения, равный числу кинетически эквивалентных путей реакции,  $Q_r, Q_v$  — вращательная и колебательная статсуммы исходной молекулы,  $Q_r^\ddagger, Q_v^\ddagger$  — вращательная и колебательная статсуммы активированного комплекса. В теории РРKM предполагается, как известно, равновесие между возбужденным состоянием и активированным комплексом. С повышением давления равновесие устанавливается не только в этом случае, но и непосредственно между активированным комплексом и исходными молекулами [40], т. е. реализуются условия, которые рассматриваются в теории переходного состояния. В этом случае  $L^\ddagger \rightarrow 1$  и теория РРKM приводит к такому же выражению для константы скорости, что и теория переходного состояния:

$$k_\infty = \frac{kT Q_r^\ddagger Q_v^\ddagger}{h Q_r Q_v} \exp\left(-\frac{E_0}{kT}\right). \quad (4)$$

Для приближенной оценки константы скорости в формуле (4) можно положить  $Q_r^\ddagger/Q_r \approx 1$ ,  $Q_v^\ddagger/Q_v \approx 1 - \exp[-h\nu_{ef}/(kT)]$  [38], где  $\nu_{ef}$  — частота колебаний разрываемой связи. С учетом этого из (4) следует

$$k_\infty = \frac{kT}{h} \left[1 - \exp\left(-\frac{h\nu_{ef}}{kT}\right)\right] \exp\left(-\frac{E_0}{kT}\right). \quad (5)$$

Частота колебаний разрываемой связи равна  $800 \text{ с}^{-1}$ . Подставив это значение в (5) и принимая во внимание полученное выше значение энергии  $E_0 = 1.43$  эВ, можно рассчитать зависимость константы  $k_\infty$  от температуры. Полученная таким путем зависимость показана на рис. 2 (кривая 2). Зависимость была аппроксимирована формулой

$$k_\infty = 4.46 \cdot 10^{11} T^{0.659} \exp(-16\,571/T) \quad [с^{-1}]. \quad (6)$$

Несмотря на обширные исследования пиролиза  $B_2H_6$ , надежных экспериментальных данных о константе скорости реакции (R1) нет, поэтому прямая проверка констант скоростей, рассчитываемых по формулам (2) и (6), для

Таблица 3

Номер реакции	Реакция	Константа скорости реакции в прямом направлении, $\text{с}^{-1}$ , $\text{см}^3/(\text{моль} \cdot \text{с})$
(R1)	$\text{B}_2\text{H}_6 = \text{BH}_3 + \text{BH}_3$	$4.46 \cdot 10^{11} T^{0.659} \exp(-16571/T)$ , $p_h > 3.75$ атм
(R1)	$\text{B}_2\text{H}_6 + \text{M} = \text{BH}_3 + \text{BH}_3 + \text{M}$	$6.68 \cdot 10^{45} T^{-8.44} \exp(-19700/T)$ , $p_l < 0.02$ атм
(R2)	$\text{BH}_3 + \text{O}_2 = \text{H}_2\text{BO} + \text{OH}$ $\text{BH}_3 + \text{O}_2 = \text{HBO} + \text{H}_2\text{O}$ $\text{BH}_3 + \text{O}_2 = \text{H}_2\text{BOH} + \text{O}$ $\text{BH}_3 + \text{O}_2 = \text{HBO}_2 + \text{H}_2$	$1.20 \cdot 10^{13} \exp(-3019/T)$
(R5)	$\text{B}_2\text{H}_5 = \text{BH}_2 + \text{BH}_3$	$2.95 \cdot 10^{11} T^{0.703} \exp(-17241/T)$ , $p_h > 3.01$ атм
(R5)	$\text{B}_2\text{H}_5 + \text{M} = \text{BH}_2 + \text{BH}_3 + \text{M}$	$3.17 \cdot 10^{43} T^{-7.73} \exp(-20119/T)$ , $p_l < 0.01$ атм
(R7)	$\text{BH} + \text{O}_2 = \text{HBO} + \text{O}$	$2.88 \cdot 10^8 T^{1.64} \exp(114/T)$
(R14)	$\text{BO} + \text{O}_2 = \text{BO}_2 + \text{O}$	$7.96 \cdot 10^{12} T^{0.17}$

реакции (R1) невозможна. Однако возможна косвенная проверка на основе данных о скорости реакции ассоциации  $2\text{BH}_3 = \text{B}_2\text{H}_6$ . Ассоциация  $\text{BH}_3$  исследовалась экспериментально в работе [41]. Для температуры  $T = 545$  К на основе полученных данных сделана оценка константы скорости реакции ассоциации при высоком давлении:  $10^{10.6 \pm 0.4}$  л/(моль·с) или  $2.63 \cdot 10^{-11} \div 1.67 \cdot 10^{-10}$   $\text{см}^3/\text{с}$  [41]. Так как реакция  $2\text{BH}_3 = \text{B}_2\text{H}_6$  является обратной для реакции (R1), константу ее скорости  $k_a$  можно найти через константу равновесия  $K_p$ :

$$k_a = k_\infty K_p (kT/10^6). \quad (7)$$

При  $T = 545$  К из (6) следует  $k_\infty = 1.77 \text{ с}^{-1}$ . Учитывая  $\lg(K_p) = 8.949$ , получаем из (7) значение  $1.18 \cdot 10^{-10}$   $\text{см}^3/\text{с}$ , которое находится в пределах интервала неопределенности полученных в [41] данных. В то же время расчет по формуле (7) с константой скорости реакции (R1) из [12] дает значение  $5.4 \cdot 10^{-12}$   $\text{см}^3/\text{с}$ , выходящее за границы этого интервала. Область низких давлений, в которой реакция (R1) протекает как бимолекулярная, ограничена сверху давлением  $p_l = 5T(k_\infty/k_0)$  [38]. Область высоких давлений, в которой реакция (R1) имеет первый порядок, ограничена снизу давлением  $p_h = 10^3 T(k_\infty/k_0)$  [38]. В табл. 3 приведены значения предельных давлений  $p_l$  и  $p_h$  при  $T = 1000$  К.

Аналогичным образом были определены константы скорости реакции (R5) в пределе низкого и высокого давления:

$$k_0 = 3.17 \cdot 10^{43} T^{-7.73} \exp(-20119/T) [\text{см}^3/(\text{моль} \cdot \text{с})], \quad (8)$$

$$k_\infty = 2.95 \cdot 10^{11} T^{0.703} \exp(-17241/T) [\text{с}^{-1}]. \quad (9)$$

Расчет этих констант, как и констант скорости реакции (R1), выполнен с помощью модели уровня V3LYP/6-311+G(3d,3p). Получен энергетический барьер реакции (R5), равный 1.49 эВ или 17290 К, что более чем в два раза превышает энергетический барьер реакции (R5) в схеме Шауба — Лина (см. константу (1)). Если учесть, что предэкспоненциальный фактор в (1) составляет  $10^{20} \text{ с}^{-1}$ , что много больше предэкспоненциального фактора в (9), то очевидно, что константа скорости реакции (R5) в схеме Шауба — Лина значительно превышает константу (9). На рис. 3 показаны результаты вычисления по формулам (1) и (9) константы скорости (R5) в пределе высокого давления, в интервале температур  $500 \div 1500$  К. Видно, что константа скорости (1) превышает константу (9) на несколько порядков. Причем при  $T > 600$  К константа скорости (1) много больше характерного значения частоты внутримолекулярных колебаний —  $10^{13} \text{ с}^{-1}$ , т. е. при таких температурах, согласно (1), время распада радикала  $\text{B}_2\text{H}_5$  много меньше, чем период внутримолекулярных колебаний, что физически невозможно. Предельные давления  $p_l$  и  $p_h$  для реакции (R5) приведены в табл. 3. Обращает на себя внимание тот факт, что как для реакции (R1), так и для реакции (R2)  $p_h > 1$  атм при  $T =$

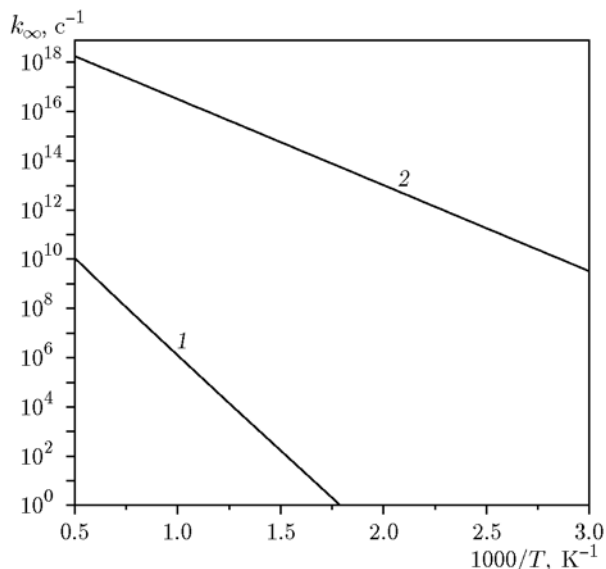


Рис. 3. Константа скорости реакции (R5) в пределе высоких давлений:

1 — расчет по формуле (9), 2 — расчет по формуле (1)

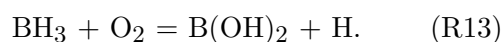
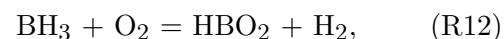
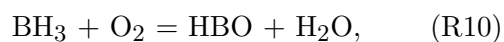
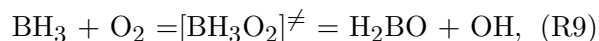
1 000 К. Это означает, что высокотемпературный распад  $\text{B}_2\text{H}_6$  и  $\text{B}_2\text{H}_5$  при нормальном давлении нельзя рассматривать как реакцию первого порядка.

Реакция (R2) — это основной канал зарождения цепи в процессе воспламенения  $\text{B}_2\text{H}_6$ . Константа скорости реакции (R2) в прямом направлении в модели [12]

$$k = 10^{12} \exp(-3019/T) \text{ [см}^3\text{/(моль} \cdot \text{с)]} \quad (10)$$

оценивалась по аналогии с углеводородными системами. Особая значимость реакции  $\text{BH}_3$  с  $\text{O}_2$  как реакции, инициирующей цепной процесс, была отмечена во многих работах (см., например, [42–45]). Тем не менее, четкого понимания, по каким реакционным каналам она может развиваться, до сих пор нет. В работе [42] предполагалось, что продуктами реакции  $\text{BH}_3$  с  $\text{O}_2$  являются  $\text{BH}_2$  и  $\text{HO}_2$ . Авторы [43] считали, что реакция  $\text{BH}_3$  с  $\text{O}_2$  протекает аналогично реакции  $\text{H} + \text{O}_2 + \text{M} = \text{HO}_2 + \text{M}$  с образованием  $\text{HBO}_2$  и  $\text{H}_2$ . В работе [44] рассматривался еще один возможный канал данной реакции:  $\text{BH}_3 + \text{O}_2 = \text{BHO} + \text{H}_2\text{O}$ . В [45] высказано предположение, что в результате реакции  $\text{BH}_3$  с  $\text{O}_2$  образуются  $\text{H}_2\text{BOH}$  и  $\text{O}$ . Первое подробное экспериментальное исследование реакции  $\text{BH}_3$  с  $\text{O}_2$  было выполнено в [16]. Основываясь на полученных результатах, авторы

[16] предположили, что в ходе реакции  $\text{BH}_3$  с  $\text{O}_2$  происходит экстенсивная перестройка взаимодействующих молекул  $\text{BH}_3$  и  $\text{O}_2$ , подобная той, что была отмечена в реакции  $\text{BH}_3$  с  $\text{NO}$ . При этом авторы [16] выделили следующие каналы взаимодействия  $\text{BH}_3$  с  $\text{O}_2$ :



В [16] для константы скорости реакции  $\text{BH}_3 + \text{O}_2$  при комнатной температуре получена оценка  $5 \cdot 10^{-15} \text{ см}^3\text{/с}$ , что примерно на два порядка больше, чем константа (10). К сожалению, никаких данных о том, какой конкретно канал является ведущим, авторы [16] не приводят. Вследствие многочисленности каналов реакции (R2) анализ ее поверхности потенциальной энергии (ППЭ) квантово-химическими методами затруднителен и является предметом отдельного исследования. В связи с этим в реакционную схему Шауба — Лина были включены все описанные в [16] каналы реакции  $\text{BH}_3 + \text{O}_2$ , кроме (R13), поскольку в настоящий момент отсутствуют какие-либо данные о кинетике гидроксида  $\text{B(OH)}_2$ . При этом реакциям (R9)–(R12) приписана константа скорости с таким же энергетическим барьером, как и в (10), но с увеличенным в 12 раз предэкспоненциальным фактором:

$$k = 1.20 \cdot 10^{13} \exp\left(-\frac{3019}{T}\right) \text{ [см}^3\text{/(моль} \cdot \text{с)]}, \quad (11)$$

с тем чтобы суммарная константа скорости реакций (R9)–(R12) при комнатной температуре соответствовала полученному в [16] опытному значению  $5 \cdot 10^{-15} \text{ см}^3\text{/с}$ .

Менее сложным является квантово-химический расчет константы скорости реакции (R7). ППЭ этой реакции определена на уровне теории  $\text{u-B2GP-PLYP/aug-cc-pVQZ}$  с учетом дисперсионной коррекции. Выявлены два канала реакции: через *цис*-переходное состояние с энергетическим барьером  $E_0 = 210 \text{ К}$  и через *транс*-переходное состояние ( $E_0 = 316 \text{ К}$ ).

Константа скорости рассчитывалась по невариационной теории переходного комплекса с поправкой на туннельный эффект по Экарту. Поскольку барьеры обоих каналов сравнимы, итоговая константа находилась путем суммирования. В итоге для интервала температуры  $200 \div 3000$  К получена следующая константа скорости реакции (R7):

$$k = 2.88 \cdot 10^8 T^{1.64} \exp(114/T) \quad [\text{см}^3/(\text{моль} \cdot \text{с})]. \quad (12)$$

На рис. 4 показана зависимость константы скорости (12) от температуры в сравнении с литературными данными [17, 46]. Приведены также константы скорости, отвечающие отдельно каналам с образованием *цис*-переходного состояния (*цис*-ПС) и *транс*-переходного состояния (*транс*-ПС). Видно, что константа (12) превышает константу скорости из [17] в  $3 \div 9$  раз, но близка к константе скорости [46].

Реакция (R8) играет важную роль не только в период индукции, но и на более поздних этапах процесса окисления. В частности, от скорости реакции  $\text{VO}$  с  $\text{O}_2$  во многом зависит скорость образования газообразного оксида бора  $\text{B}_2\text{O}_3$  в продуктах горения  $\text{B}_2\text{H}_6$  и других борводородов. Учитывая, что молекула  $\text{B}_2\text{O}_3$  — основной прекурсор конденсированной фазы в продуктах сгорания, следует уде-

литель особое внимание анализу константы скорости реакции  $\text{VO} + \text{O}_2$ . Ранее эта константа была измерена экспериментально в работах [20, 47]. Полученные результаты легли в основу ряда кинетических моделей (см., например, [13]). Однако экспериментальные данные о константе скорости реакции  $\text{VO} + \text{O}_2$  относятся к сравнительно узкому температурному диапазону, и их экстраполяция на высокотемпературную область представляется не вполне обоснованной. Кроме того, до сих пор отсутствует детальный анализ всех возможных продуктов реакции  $\text{VO} + \text{O}_2$  и ее путей. Лишь в [20] было сделано предположение, что данная реакция протекает через образование стабильного промежуточного комплекса. Для определения продуктов реакции  $\text{VO} + \text{O}_2$  и расчета константы ее скорости в области как низких, так и высоких температур была выполнена серия квантово-химических расчетов с использованием теории функционала плотности. В наших вычислениях геометрия реагентов, переходные состояния и возможные продукты вдоль пути реакции были оптимизированы на уровне теории с использованием базисного набора Дюннинга [48] — UB98-0/cc-pvDZ. В ходе расчетов методом DFT были исследованы дублетные и квартетные ППЭ системы  $\text{VO}-\text{O}_2$ . На рис. 5 представлена энергетическая диаграмма данной системы. Взаимодействие  $\text{VO}$  с  $\text{O}_2$  вдоль дублетной ППЭ приводит к безбарьер-

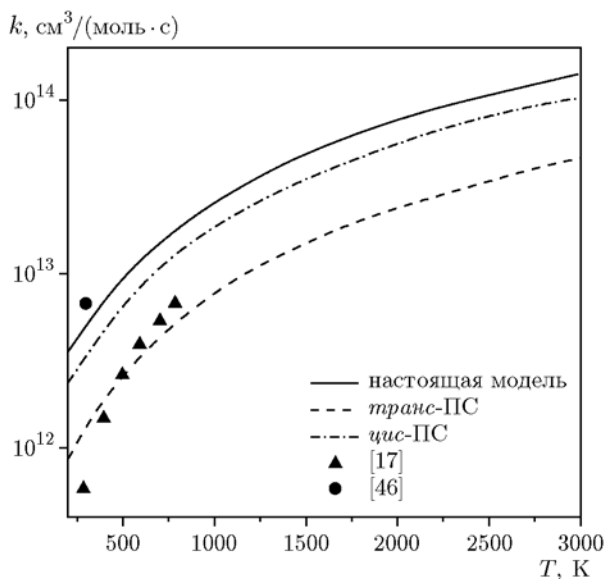


Рис. 4. Константы скорости реакции (R7) в зависимости от температуры (точки — эксперименты)

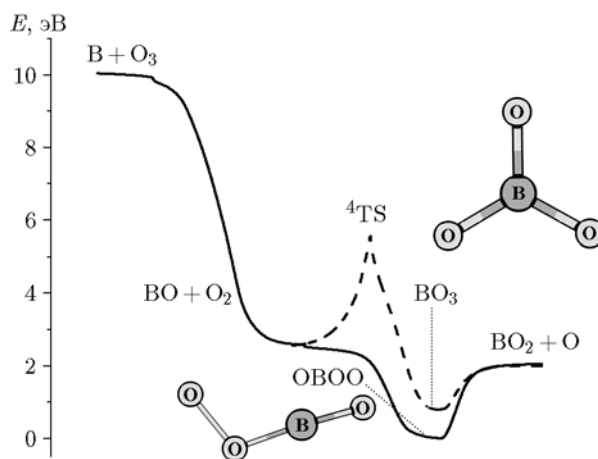
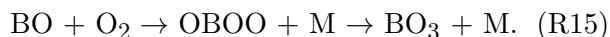
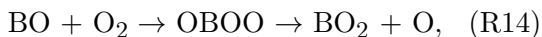


Рис. 5. Относительные энергии для реагентов, седловых точек, промежуточных соединений и продуктов системы  $\text{VO} + \text{O}_2$ , рассчитанные на уровне теории UB98-0/cc-pvDZ: сплошные и штриховые линии — дублетная и квартетная ППЭ соответственно



ному образованию комплекса ОВОО. Комплекс ОВОО может диссоциировать с образованием  $\text{VO}_2$  и  $\text{O}$ . Взаимодействие  $\text{VO}$  с  $\text{O}_2$  вдоль квартетной ППЭ приводит к образованию стабильной молекулы  $\text{VO}_3$  с симметрией  $D_{3h}$  через высоколежащее переходное состояние  $^4\text{TS}$ . Энергетический барьер этого процесса достаточно высок ( $E_0 \approx 3$  эВ). Квартетная молекула  $\text{VO}_3$  может диссоциировать также с образованием  $\text{VO}_2$  и  $\text{O}$ . На основе качественного анализа двух ППЭ можно сделать вывод, что комплекс ОВОО, образующийся при взаимодействии  $\text{VO}$  и  $\text{O}_2$ , является колебательно-возбужденным. Таким образом, предположение о стабильном промежуточном комплексе, сделанное в работе [20], не находит подтверждения. Распад колебательно-возбужденного промежуточного комплекса ОВОО может привести к образованию  $\text{VO}_2$  и  $\text{O}$ . Возбужденный промежуточный комплекс также можно стабилизировать столкновением с третьим телом, в результате которого образуется устойчивая молекула  $\text{VO}_3$ . Таким образом, в системе  $\text{VO}-\text{O}_2$  могут протекать две реакции через образование колебательно-возбужденного комплекса ОВОО:



Стоит отметить, что реакция (R14) существенно экзотермическая (тепловой эффект около 3 эВ — см. рис. 5), и в результате ее протекания молекула  $\text{VO}_2$  может образовываться в электронно-возбужденных состояниях, в том числе в состоянии  $A^2\Pi_u$  (энергия возбуждения  $18\,292\text{ см}^{-1}$  [49], соответствующая длина волны перехода 550 нм), излучение которого при горении диборана регистрировалось экспериментально (см. [50–52]).

Как известно, метод DFT имеет тенденцию занижать энергию активационного барьера для реакций обмена. Следовательно, безбарьерный характер процессов (R14) и (R15) должен быть проверен другим методом. Для этой цели были проведены дополнительные расчеты в рамках теорий  $\text{MP2/aug-cc-pvTZ}$  и  $\text{B2PLYP/aug-cc-pvTZ}$ . Отметим, что метод  $\text{MP2}$ , наоборот, завышает энергию активационного барьера, т. е. дает нам оценку сверху для  $E_0$ . Значения энергии, полученные по точечно вдоль соответствующих ППЭ, изображены на рис. 6. Видно, что профили электронной энергии, рассчитанные в рамках раз-

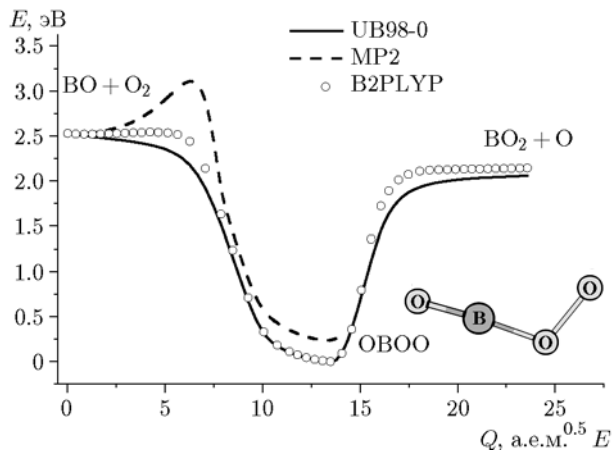


Рис. 6. Профили электронной энергии как функции координаты реакции вдоль ППЭ для системы  $\text{VO} + \text{O}_2$ , полученные в рамках теории  $\text{UB98-0/aug-cc-pvDZ}$  и теории  $\text{MP2/aug-cc-pvTZ}$  и  $\text{B2PLYP/aug-cc-pvTZ}$

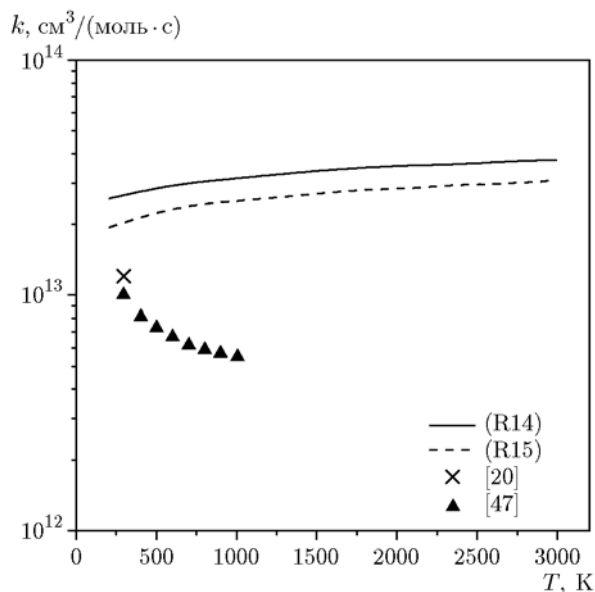


Рис. 7. Константы скорости реакций (R14) и (R15) в зависимости от температуры (точки — эксперименты)

ных теорий, довольно похожи. Это доказывает, что процессы (R14) и (R15) действительно являются безбарьерными. Только для процесса (R15) метод  $\text{MP2}$  предсказывает небольшой активационный барьер, однако, как указано выше,  $\text{MP2}$  обеспечивает оценку сверху для энергетического барьера  $E_0$ . Для того чтобы вычислить константы скоростей реакций (R14) и (R15), которые оказались безбарьерными, так

же, как и в [53], была применена модель захвата. Рассчитанная температурная зависимость констант скоростей и данные опытов показаны на рис. 7. Полученные зависимости были аппроксимированы аррениусовскими экспонентами:

$$k_{R14} = 7.96 \cdot 10^{12} T^{0.17} \text{ [см}^3\text{/(моль} \cdot \text{с)]}, \quad (13)$$

$$k_{R15} = 1.15 \cdot 10^{13} T^{0.17} \text{ [см}^3\text{/(моль} \cdot \text{с)]}. \quad (14)$$

Можно заметить, что константы (13) и (14) имеют слабую положительную зависимость от температуры. Отметим еще, что расчетное значение  $k_{R15}$  больше экспериментальных примерно в  $2 \div 4$  раза. Скорее всего, это вызвано тем, что колебательно-возбужденный комплекс, образующийся в ходе процесса  $\text{BO} + \text{O}_2 \rightarrow \text{ОВОО}$ , может распадаться в ходе обратной реакции  $\text{ОВОО} \rightarrow \text{BO} + \text{O}_2$  и образовывать не только  $\text{BO}_2 + \text{O}$ . Для того чтобы учесть этот эффект, необходимо провести детальный анализ на основе уравнений теории РРKM. Если применить анализ Линдемманна — Хиншелвуда и теорию РРKM, то легко показать, что при низких и умеренных давлениях ( $p < 100$  атм) распад  $\text{ОВОО}$  до  $\text{BO}_2 + \text{O}$  протекает быстрее, чем стабилизация столкновением. Таким образом, константа скорости процесса (R14) не зависит от давления и образование  $\text{BO}_3$  в ходе реакции (R15) незначительно. Поэтому реакционный канал (R15) далее не учитывался. В настоящей модификации кинетической модели [12] константы скоростей реакций (R1), (R2), (R5), (R7) и (R8) определяются формулами (2) и (6); (11); (8) и (9); (12); (13) соответственно. Эти константы приведены в табл. 3.

После израсходования  $\text{B}_2\text{H}_6$  и распада радикала  $\text{B}_2\text{H}_5$  на  $\text{BH}_3$  и  $\text{BH}_2$  процесс воспламенения определяется реакциями с простейшими гидридами и гидроксидами бора. Кинетика таких элементарных борсодержащих систем подробно изучалась в [13] и [14]. В [13] были проанализированы все разрешенные по спину реакции и выделены наиболее важные из них. Константы скоростей определялись в [13] либо на основе опытных данных, либо расчетным путем с использованием теории переходного состояния с различными упрощающими предположениями. В частности, при расчете констант реакций  $\text{A} + \text{HBO} \rightarrow \text{AH} + \text{BO}$ , где  $\text{A}$  — радикал ( $\text{O}$ ,  $\text{OH}$ ,  $\text{H}$  и т. д.), предполагалось, что переходный комплекс имеет линейную структуру. Для целого ряда реакций в [13]

константы скоростей находились приближенно путем масштабирования констант скоростей аналогичных реакций. Разработанная в [13] модель была развита в работе [14]. В модель были включены гидриды бора  $\text{BH}$  и  $\text{BH}_2$  и радикал  $\text{BON}$ . Хотя радикал  $\text{BON}$  менее стабилен, чем  $\text{HBO}$ , он может играть заметную роль при образовании  $\text{HBO}_2$ . Было показано, что реакции с  $\text{BON}$  обеспечивают быстрые каналы превращения  $\text{B}_2\text{O}_2 \rightarrow \text{BON} \rightarrow \text{HBO}_2$  [14]. Для радикала  $\text{BON}$  учитывался процесс изомеризации  $\text{BON} \rightarrow \text{HBO}$ . Его константа скорости в [14] определялась с помощью теории РРKM. Также в кинетическую схему [14] были введены дополнительные реакции образования  $\text{B}_2\text{O}_3$ :  $\text{BON} + \text{HBO}_2 = \text{B}_2\text{O}_3 + \text{H}_2$ ,  $\text{BO}_2 + \text{HBO} = \text{B}_2\text{O}_3 + \text{H}$  и  $\text{HBO}_2 + \text{BO} = \text{B}_2\text{O}_3 + \text{H}$ , которые не учитывались в [13]. Реакционные механизмы, описанные в [13] и [14], были учтены при модификации кинетической модели [12]. Реакции из механизмов [13] и [14], включенные в настоящую модификацию модели [12], приведены в табл. 4 и 5 соответственно. В них представлены также реакции, входившие ранее в механизм [12], для которых использованы более современные константы, заимствованные из [13] и [14] как физически более обоснованные.

Доработка модели [12] касалась и реакций водородной части. Водородный субмеханизм в настоящей модели целиком заимствован из кинетической схемы горения углеводородного топлива [54]. Этот субмеханизм базируется на новейших данных о реакциях, определяющих развитие цепного процесса в кислородоводородных системах, и на их константах скоростей. Азотная часть в настоящей модели, как и в модели [12], отсутствует. Молекулярный азот интерпретируется при этом как инертный компонент. Строго говоря, азотные компоненты могут оказывать некоторое влияние на горение  $\text{B}_2\text{H}_6$ . В первую очередь, за счет реакций  $\text{BH}_3$  с оксидами азота. Однако это влияние, скорее всего, незначительно, поскольку оксиды образуются, как известно, лишь при очень высоких температурах, при которых  $\text{BH}_3$  полностью диссоциирует.

## ТРАНСФОРМАЦИЯ МЕТАБОРНОЙ КИСЛОТЫ В ОКСИД БОРА

Кинетическая модель [12] не содержит описания процесса конденсации оксида бора. Это оправданно, так как конденсированный

Таблица 4

№ п/п	Реакция	$k = AT^b \exp(-E/T)$ , см <sup>3</sup> /моль, с <sup>-1</sup>		
		A	b	E, К
1	$B + O_2 = BO + O$	$7.24 \cdot 10^{13}$	0	310
2	$B + BO_2 = BO + BO$	$3.63 \cdot 10^{13}$	0	0
3	$BO + OH + M = HBO_2 + M$	$3.63 \cdot 10^{14}$	0	-1990
4	$BO_2 + H_2 = HBO_2 + H$	$1.82 \cdot 10^{12}$	0	2980
5	$HBO_2 + OH = BO_2 + H_2O$	$1.20 \cdot 10^{12}$	0	1990
6	$HBO + OH = BO + H_2O$	$4.79 \cdot 10^{13}$	0	0
7	$HBO + OH = BO_2 + H_2$	$6.03 \cdot 10^3$	0	70 000
8	$HBO + O_2 = BO_2 + OH$	$6.03 \cdot 10^3$	0	70 000
9	$HBO + O + M = HBO_2 + M$	$3.63 \cdot 10^{20}$	-0.5	50 070
10	$B_2O_2 + OH = BO + HBO_2$	$3.63 \cdot 10^{13}$	0	0
11	$B_2O_2 + OH = BO_2 + HBO$	$6.03 \cdot 10^8$	0	69 940
12	$B + H_2O = HBO + H$	$2.40 \cdot 10^{14}$	0	2 680
13	$B_2O_2 + O_2 = BO_2 + BO_2^*$	$6.03 \cdot 10^8$	0	80 080
14	$BO + O + M = BO_2 + M^*$	$1.10 \cdot 10^{15}$	0	-1 990
15	$BO + OH = BO_2 + H^*$	$2.40 \cdot 10^{12}$	0	0
16	$BO + H_2O = HBO_2 + H^*$	$6.03 \cdot 10^{10}$	0	9 940
17	$BO_2 + OH = HBO_2 + O^*$	$1.82 \cdot 10^{12}$	0	990
18	$BO_2 + H + M = HBO_2 + M^*$	$1.82 \cdot 10^{15}$	0	-1 990
19	$HBO + O = BO_2 + H^*$	$4.79 \cdot 10^{12}$	0	0
20	$HBO + OH = HBO_2 + H^*$	$4.79 \cdot 10^{12}$	0	0
21	$B_2O_2 + O = BO + BO_2^*$	$3.63 \cdot 10^{13}$	0	0

Примечание. Реакции, помеченные звездочкой \*, имеются в реакционном механизме [12], в настоящей работе использованы константы скорости из [13].

оксид не влияет на воспламенение  $B_2H_6$ , поскольку он образуется в высокотемпературных продуктах на финальной стадии процесса горения и лишь при очень высоких давлениях из-за высокой упругости своих паров. Однако при охлаждении продуктов сгорания, например в процессе совершения ими технической работы, конденсация оксида бора возможна. При этом выделяющаяся теплота конденсации составляет заметную долю всего теплового эффекта. Основным газовым компонентом в продуктах горения борсодержащих составов, в которых присутствует водород, является, как известно, метаборная кислота  $HBO_2$ . Характерно, что энергия  $HBO_2$  меньше, чем у газообразного оксида бора, но больше, чем у конден-

сированного оксида  $B_2O_3$ . Поскольку конденсированный оксид образуется за счет гомогенной нуклеации, ясно, что процесс конденсации оксида  $B_2O_3$  имеет двойной потенциальный барьер. Первый — это обычный барьер нуклеации. Второй барьер чисто химический, связан с конверсией  $HBO_2$  в газообразный оксид  $B_2O_3$ . В зависимости от условий образование конденсированного оксида  $B_2O_3$  лимитируется либо первым, либо вторым потенциальным барьером. Механизм конверсии  $HBO_2 \rightarrow B_2O_3$  изучен к настоящему времени не в полной мере и заслуживает отдельного исследования. Поскольку основным компонентом в газовых продуктах является  $HBO_2$ , то прежде всего необходимо рассмотреть конверсию  $HBO_2 \rightarrow B_2O_3$

Таблица 5

№ п/п	Реакция	$k = AT^b \exp(-E/T)$ , см <sup>3</sup> /моль, с <sup>-1</sup>		
		$A$	$b$	$E$ , К
1	$B + O + M = BO + M$	$1.10 \cdot 10^{15}$	0	-1990
2	$B + H + M = BH + M$	$1.10 \cdot 10^{15}$	0	-1990
3	$B + H_2 + M = BH_2 + M$	$1.10 \cdot 10^{10}$	0	0
4	$B + H_2O = BOH + H$	$4.80 \cdot 10^{12}$	0	0
5	$B + OH + M = BOH + M$	$1.10 \cdot 10^{15}$	0	-1990
6	$BH + H_2O = HBO + H_2$	$3.00 \cdot 10^{12}$	0	380
7	$BH + O + M = HBO + M$	$1.10 \cdot 10^{15}$	0	-1990
8	$BH + OH = HBO + H$	$3.00 \cdot 10^{13}$	0	2400
9	$BH + BO_2 = HBO + BO$	$9.00 \cdot 10^{11}$	0	2400
10	$BH + BO = HBO + B$	$9.00 \cdot 10^{11}$	0	2400
11	$BH + HBO_2 = 2HBO$	$3.00 \cdot 10^{12}$	0	380
12	$BH + B_2O_3 = HBO + B_2O_2$	$9.00 \cdot 10^{11}$	0	2400
13	$BH_2 + BO = HBO + BH$	$6.03 \cdot 10^{11}$	0	0
14	$BO + H_2O = BO_2 + H_2$	$6.03 \cdot 10^{10}$	0	9940
15	$BO + OH = HBO + O$	$1.64 \cdot 10^3$	2.76	5015
16	$2BO + M = B_2O_2 + M$	$3.63 \cdot 10^{13}$	0	-1990
17	$BOH + BO_2 = HBO_2 + BO$	$4.20 \cdot 10^{12}$	0	-507
18	$BOH + O_2 = HBO_2 + O$	$4.20 \cdot 10^{12}$	0	-507
19	$BOH + OH = HBO_2 + H$	$2.40 \cdot 10^{12}$	0	0
20	$BOH + H_2O = HBO_2 + H_2$	$6.00 \cdot 10^{10}$	0	9940
21	$BOH + O + M = HBO_2 + M$	$1.10 \cdot 10^{15}$	0	-1990
22	$BOH + O = BO_2 + H$	$4.80 \cdot 10^{13}$	0	0
23	$BOH + HBO_2 = B_2O_3 + H_2$	$4.80 \cdot 10^{10}$	0	0
24	$BOH + OH = BO + H_2O$	$4.80 \cdot 10^{13}$	0	0
25	$BOH + O = BO + OH$	$4.80 \cdot 10^{13}$	0	0
26	$BO_2 + BH = HBO_2 + B$	$1.82 \cdot 10^{12}$	0	990
27	$BO_2 + HBO = HBO_2 + BO$	$1.82 \cdot 10^{12}$	0	990
28	$HBO_2 + BO = B_2O_3 + H$	$4.80 \cdot 10^{12}$	0	0
29	$HBO_2 + HBO = B_2O_3 + H_2$	$4.80 \cdot 10^{10}$	0	0
30	$B_2O_2 + H_2O = B_2O_3 + H_2$	$6.03 \cdot 10^{10}$	0	0
31	$B_2O_2 + BO_2 = B_2O_3 + BO$	$6.03 \cdot 10^{12}$	0	0
32	$B_2O_3 + OH = HBO_2 + BO_2$	$6.03 \cdot 10^8$	0	11920
33	$BH + O = BO + H$	$1.00 \cdot 10^{13}$	0	0

Продолжение таблицы 5

№ п/п	Реакция	$k = AT^b \exp(-E/T), \text{ см}^3/\text{моль} \cdot \text{с}^{-1}$		
		A	b	E, K
34	$\text{BH}_2 + \text{O} = \text{BH} + \text{OH}$	$1.00 \cdot 10^{13}$	0	0
35	$\text{BH}_2 + \text{OH} = \text{BH} + \text{H}_2\text{O}$	$5.00 \cdot 10^{12}$	0	0
36	$\text{HBO} + \text{O}_2 = \text{HBO}_2 + \text{O}$	$4.79 \cdot 10^{10}$	0	0
37	$2\text{BO}_2 = \text{B}_2\text{O}_3 + \text{O}$	$6.03 \cdot 10^{10}$	0	9940
38	$\text{BO} + \text{BO}_2 + \text{M} = \text{B}_2\text{O}_3 + \text{M}$	$7.24 \cdot 10^{13}$	0	-1990
39	$\text{BOH} + \text{M} = \text{HBO} + \text{M}$	$3.59 \cdot 10^{13}$	0	23400
40	$\text{HBO} + \text{H}_2\text{O} = \text{HBO}_2 + \text{H}_2^*$	$4.79 \cdot 10^{10}$	0	0
41	$\text{BO} + \text{H}_2 = \text{HBO} + \text{H}^*$	$4.52 \cdot 10^1$	3.53	3160
42	$\text{BO}_2 + \text{BH}_2 = \text{HBO}_2 + \text{BH}^*$	$1.82 \cdot 10^{12}$	0	990
43	$\text{BO}_2 + \text{HBO} = \text{B}_2\text{O}_3 + \text{H}^*$	$1.82 \cdot 10^{12}$	0	990
44	$\text{B}_2\text{O}_2 + \text{OH} = \text{B}_2\text{O}_3 + \text{H}^*$	$6.03 \cdot 10^{11}$	0	0
45	$\text{BH}_2 + \text{O} = \text{HBO} + \text{H}^*$	$1.00 \cdot 10^{13}$	0	0
46	$\text{BO} + \text{H} + \text{M} = \text{HBO} + \text{M}^*$	$1.10 \cdot 10^{15}$	0	-1990

Примечание. Реакции, помеченные звездочкой \*, имеются в реакционном механизме [12], в настоящей работе использованы константы скорости из [14].

за счет реакции  $\text{HBO}_2 + \text{HBO}_2$ . Для расчета синглетной ППЭ, отвечающей взаимодействию двух молекул  $\text{HBO}_2$ , использовался гибридный функционал электронной плотности с коррекцией по теории возмущений второго порядка B2PLYP с учетом дисперсионной коррекции [55]. Исследование ППЭ и оптимизация структур критических точек и расчет частоты нормальных колебаний проводились на уровне теории U-B2PLYP(D)/aug-cc-pVDZ. Для уточнения энергии критических точек проводились поточечные расчеты в расширенном базисе энергии с помощью двух подходов: U-B2PLYP(D)/aug-cc-pVTZ и U-CCSD(T)/cc-pVTZ. Квантово-химические расчеты были выполнены с помощью программных пакетов Firefly QC и GAMESS US. Результаты исследования ППЭ представлены в виде диаграммы реакции на рис. 8. Видно, что взаимодействие двух молекул  $\text{HBO}_2$  протекает безбарьерно с образованием слабосвязанного комплекса  $\text{HBO}_2 \cdot \text{HBO}_2$ . Далее этот комплекс может преобразоваться в относительно стабильные комплексы  $\text{B}_2\text{O}_2(\text{OH})_2$  (через переходное состояние  $\text{TS}_1$ ) и  $\text{B}(\text{OH})_2\text{BO}_2$  (через переходное состояние  $\text{TS}_2$ ). Последний может, в свою очередь, распасться на молекулы  $\text{B}_2\text{O}_3$  и

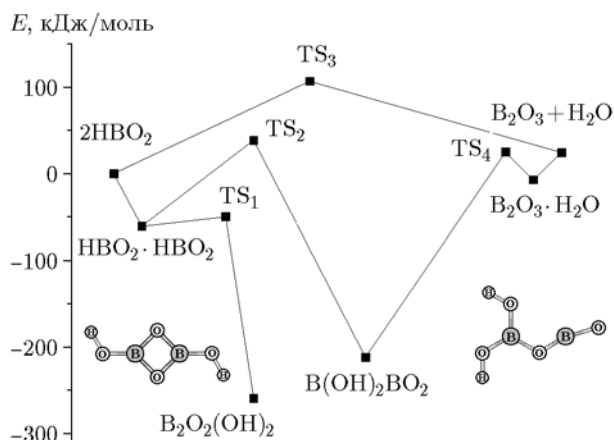
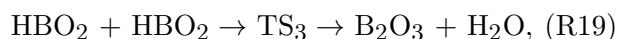
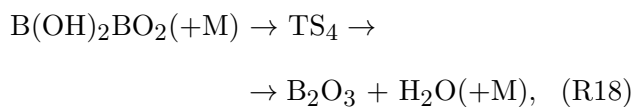
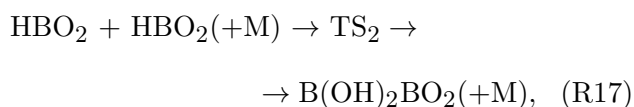
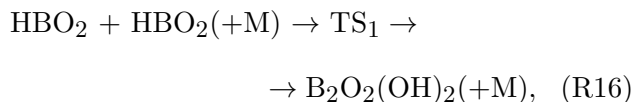


Рис. 8. Относительные энергии критических точек синглетной ППЭ для системы  $\text{HBO}_2 + \text{HBO}_2$ , рассчитанные на уровне теории CCSD(T)/cc-pVTZ — B2PLYP(D)/aug-cc-pVTZ

$\text{H}_2\text{O}$  (через переходное состояние  $\text{TS}_4$  и слабосвязанный комплекс  $\text{B}_2\text{O}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ ). Следует отметить, что описанные выше пути реакции были в общих чертах выявлены ранее в [15]. Кроме того, существует возможность прямой трансформации двух молекул метаборной кислоты в высшие оксиды  $\text{B}_2\text{O}_3$  и  $\text{H}_2\text{O}$  через сравни-

тельно высоко лежащее переходное состояние  $TS_3$ . Таким образом, в системе  $HBO_2 + HBO_2$  можно выделить следующие реакционные каналы:



где (R16) является каналом рекомбинации с образованием мономолекулярного продукта  $V_2O_2(OH)_2$ , каналы (R17) и (R18) по сути представляют собой единую бимолекулярную реакцию, протекающую через образование колебательно-возбужденного комплекса  $V(OH)_2VO_2^*$  с возможностью его стабилизации, и только канал (R19) можно назвать типичной прямой (барьерной) бимолекулярной реакцией.

Итак, взаимодействие двух молекул  $HBO_2$  прежде всего ведет к образованию мономолекулярного продукта  $V_2O_4H_2$  (R16), причем образование формы  $V_2O_2(OH)_2$  протекает безбарьерно, тогда как образование формы  $V(OH)_2VO_2$  лимитируется  $TS_2$  (R17). Поэтому в ходе реакции  $HBO_2 + HBO_2$  будет превалировать образование  $V_2O_2(OH)_2$ . Чтобы оценить сверху соответствующую константу скорости в пределе высоких давлений, использовалась модель захвата [53]. Полученная константа скорости процесса обладает слабой отрицательной температурной зависимостью ( $E_0 = 132$  К). При этом, как видно из рис. 8, константой скорости процесса (R17) по сравнению с процессом (R16) можно пренебречь.

Оценка константы скорости прямой бимолекулярной реакции (R19) проведена в рамках невариационной теории переходного состояния. Что касается возможности образования высших оксидов через возбужденный комплекс  $V(OH)_2VO_2^*$ , оценки с помощью теории РРКМ показали, что в практически значимом диапазоне давления вероятность распада колебательно-возбужденного комплекса  $V(OH)_2VO_2^*$  на  $V_2O_3$  и  $H_2O$  незначительна

по сравнению с его столкновительной стабилизацией, что говорит о практической невозможности протекания процесса (R18). Таким образом, выполненное исследование показало, что прямой путь реакции  $HBO_2 + HBO_2$  по направлению к  $V_2O_3$  и  $H_2O$  существует, но со значительным энергетическим барьером ( $107 \div 110$  кДж/моль). Напротив, реакция образования  $V_2O_2(OH)_2$  протекает безбарьерно, причем с существенным выделением энергии ( $\approx 259$  кДж/моль). Тем не менее включение реакции  $HBO_2 + HBO_2 \rightarrow V_2O_2(OH)_2$  в настоящую модель пока не представляется возможным, так как нет данных о кинетике  $V_2O_2(OH)_2$ . По всей видимости,  $V_2O_2(OH)_2$  после присоединения молекулы воды превращается в ортоборную кислоту. Однако это требует проверки. По результатам выполненного исследования в модель была включена только константа реакции (R19):

$$k = 1.15 \cdot 10^{-11} T^{6.36} \exp(-8224/T).$$

Итоговый реакционный механизм состоит из 128 реакций для 26 компонентов.

## СРАВНЕНИЕ МОДЕЛИ С ЭКСПЕРИМЕНТОМ

Естественно, разработанная модель должна быть проверена на экспериментальных данных, причем не только по периоду индукции, но и по скорости пламени, так как нормальная скорость пламени является важнейшим показателем пожаро- и взрывобезопасности паров. Скорость пламени зависит, как известно, от коэффициентов переноса смеси, в первую очередь от коэффициентов диффузии отдельных компонентов и коэффициента теплопроводности всей смеси. Для их расчета необходимы параметры потенциала межмолекулярного взаимодействия. Поскольку в программном пакете Chemkin межмолекулярное взаимодействие моделируется потенциалом Штокмайера, то для расчета скорости пламени в Chemkin необходимы параметры именно этого потенциала:  $\varepsilon/k$  — равновесная энергия,  $\sigma$  — газокинетический диаметр,  $\mu_D$  — дипольный момент. Кроме того, для расчета поляризационного компонента межмолекулярного потенциала необходима поляризуемость  $\alpha$  атомов и молекул. К сожалению, в литературе практически отсутствуют данные о параметрах межмолекулярного потенциала для продуктов горения борводородов в кислородсодержащих смесях. Лишь в

[56] приведены параметры потенциала Леннарда — Джонса для атома В и молекул В<sub>2</sub>, ВО, В<sub>2</sub>Н<sub>6</sub> и В<sub>2</sub>О<sub>3</sub>. Поэтому параметры потенциала Штокмайера были вычислены непосредственно в настоящей работе. Для этого использовалась методика из [57], в которую были внесены небольшие изменения, касающиеся вычисления равновесной энергии дисперсионного взаимодействия и газокинетического диаметра. В настоящей методике дисперсионный компонент межмолекулярного потенциала вычислялся для молекул по формуле Кирквуда — Мюллера, которая более адекватна для молекулярных систем по сравнению с формулой Слэтера — Кирквуда [58]. Для газокинетического диаметра атомарных реагентов, а также двухатомных и линейных трехатомных молекул применялись эмпирические правила из [56]. Для нелинейных многоатомных молекул использовался следующий подход. С помощью квантово-химического расчета определялась геометрия молекулы в основном состоянии. В ходе этого расчета определялись также поляризуемость и дипольный момент. Затем вокруг каждого атома в молекуле изображалась сфера, центрированная на этом атоме, с диаметром, пропорциональным  $\alpha^{1/3}$ . Далее определялись три линейных размера:  $L_1$  — максимальный линейный размер рассматриваемой молекулярной структуры с учетом размера сфер, центрированных на атомах;  $L_2$  — максимальный размер в плоскости, перпендикулярной оси, связанной с размером  $L_1$ ;  $L_3$  — максимальный размер вдоль оси, перпендикулярной плоскости, образованной осями, связанными с размерами  $L_1$  и  $L_2$ . Затем вычислялся объем эквивалентной сферы ограждения  $\Omega = (\Omega_1 + \Omega_2)/2$ , здесь  $\Omega_1$  — объем эллипсоида вращения с осями  $L_1$  и  $L_2$ ,  $\Omega_2$  — объем эллипсоида вращения с осями  $L_2$  и  $L_3$ . Искомый газокинетический диаметр определялся как  $\sigma = 2(3\Omega/4\pi)^{1/3}$ . Диамангнитная восприимчивость  $\chi$  в формуле Кирквуда — Мюллера определялась для молекулярной структуры заданной геометрии в ходе отдельного квантово-химического расчета. Расчеты  $\chi$  были выполнены на уровне теории ВЗLYP/6-311G\*. Описанная выше методика позволяет получить адекватные параметры межмолекулярного потенциала. Например, для молекулы В<sub>2</sub>Н<sub>6</sub> эта методика дает  $\sigma = 4.95$  Å и  $\varepsilon/k = 217$  К, что неплохо соответствует параметрам потенциала В<sub>2</sub>Н<sub>6</sub> из [56]:  $\sigma = 4.821$  Å и  $\varepsilon/k = 213.2$  К. Рассчитанные та-

Таблица 6

Реагент	$\sigma$ , Å	$\varepsilon/k$ , К	$\mu_D, D$	$\alpha$ , Å <sup>3</sup>
В <sub>2</sub> Н <sub>6</sub>	4.95	217	0	4.58
ВО	3.0	650	2.22	0
ВН	2.76	527	0	2.76
ВО <sub>2</sub>	3.45	1311	0	2.97
НВО	3.99	160	3.24	0
ВН <sub>2</sub>	3.13	393	0.446	0
ВОН	3.33	794.1	3.24	0
ВН <sub>3</sub>	3.42	284	0	2.24
В <sub>2</sub> О <sub>2</sub>	4.13	1367	0.677	0
В <sub>2</sub> Н <sub>5</sub>	4.64	287	0.464	0
НВО <sub>2</sub>	3.49	1132	3.834	0
НВОН	3.65	440	1.64	0
Н <sub>2</sub> ВОН	3.93	322	1.76	0
В	2.265	3331	0	0
В <sub>2</sub> О <sub>3</sub>	4.16	2092	0	0

ким путем параметры потенциала борсодержащих реагентов приведены в табл. 6. Для других компонентов в расчетах скорости пламени использовались параметры потенциала межмолекулярного взаимодействия из базы транспортных свойств Chemkin.

Рассмотрим теперь, как разработанная модель описывает результаты экспериментов. В [23] исследовалось воспламенение тернарной смеси В<sub>2</sub>Н<sub>6</sub>/О<sub>2</sub>/Аг в ударной трубе одноимпульсного типа. Измерялся период индукции богатых ( $\phi = 2$ ), бедных ( $\phi = 0.5$ ) и стехиометрических ( $\phi = 1$ ) смесей В<sub>2</sub>Н<sub>6</sub>/О<sub>2</sub>/Аг за отраженной ударной волной. Температура смесей ( $T = 520 \div 630$  К) и их давление ( $p = 5$  атм) за отраженной ударной волной были определены в [23] расчетным путем на основе данных по скорости падающей ударной волны. Полученные в [23] зависимости периода задержки воспламенения от температуры приведены на рис. 9. На этом рисунке показаны также результаты расчета по настоящей модели (кривая 1) и по модели [12] (кривая 2). Видно, что модель [12] завышает период задержки воспламенения бедных смесей относительно данных эксперимента [23] примерно в  $3 \div 6$  раз, а стехиометрических и богатых смесей — в  $10 \div 20$  раз. Настоящая модель имеет существенно меньшую ошибку: для

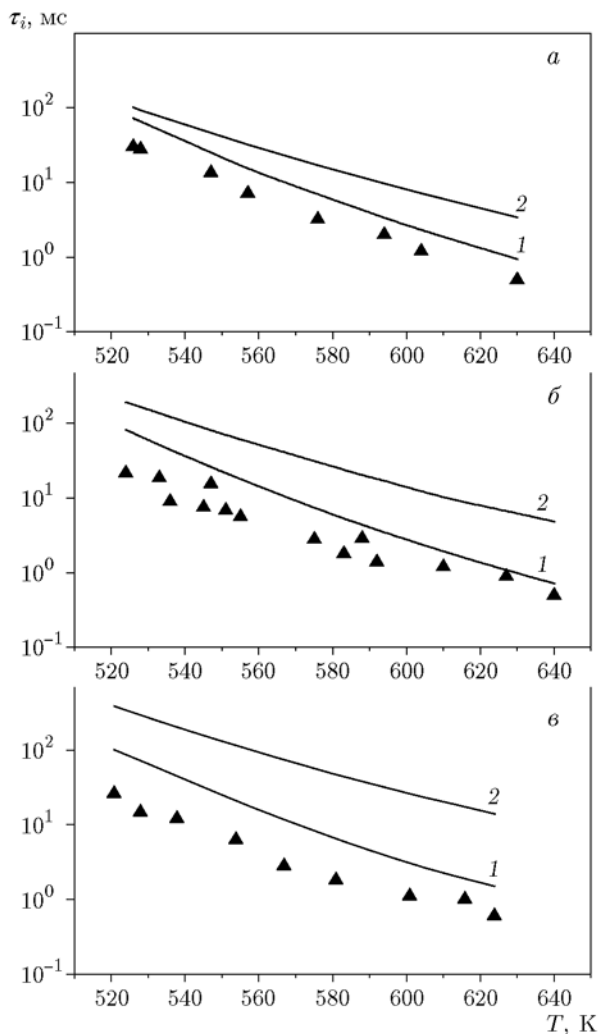


Рис. 9. Период задержки воспламенения смеси  $V_2H_6/O_2/Ar$  в зависимости от температуры смеси:

точки — эксперимент [23]; 1 — расчет по разработанной модели, 2 — расчет по модели [12]; а —  $\phi = 2.0$ , б —  $\phi = 1.0$ , в —  $\phi = 0.5$

бедных смесей завышение не более чем в  $1.5 \div 2$  раза, для стехиометрических — не более чем в  $2 \div 3$  раза, для богатых смесей — в  $3 \div 4$  раза. Видно, что в эксперименте значения задержки воспламенения очень малы. Период индукции углеводородов в условиях эксперимента [23] на несколько порядков больше. Например, время воспламенения *n*-декана в стехиометрической смеси с  $O_2$ , вычисленное с помощью реакционного механизма из работы [59], при  $T = 630$  К и  $p = 5$  атм составляет  $\tau_i \approx 20$  мс, что почти на два порядка превышает время воспламенения стехиометрической смеси диборана. Следовательно, при отдельной подаче диборана и

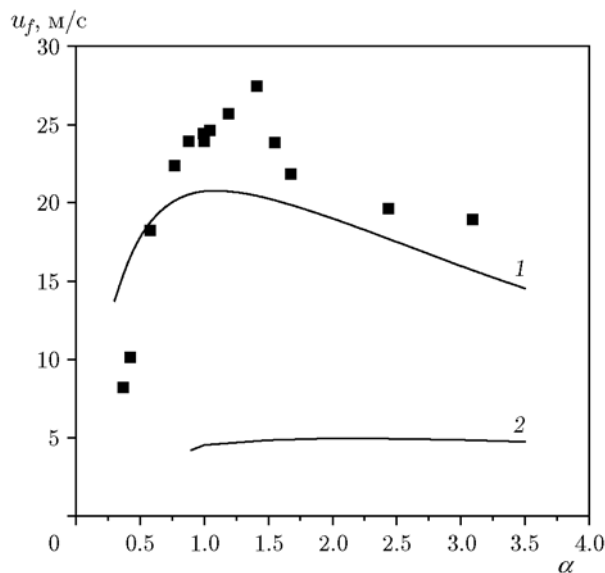


Рис. 10. Скорость пламени в смеси  $V_2H_6/O_2$  в зависимости от коэффициента избытка окислителя:

точки — эксперимент [60], 1 — расчет по настоящей модели, 2 — расчет по модели [12]

окислителя горение при высокой температуре будет определяться в первую очередь диффузионным переносом. Измерение скорости пламени в смеси  $V_2H_6/O_2$  выполнено в [60]. При этом исследовались смеси при  $p = 0.01$  атм и  $T_0 = 298$  К. Полученная в [60] зависимость скорости пламени от коэффициента избытка окислителя  $\alpha$  показана на рис. 10. Видно, что скорость пламени в смеси  $V_2H_6/O_2$  значительно выше, чем в водородо- или углеводородокислородных смесях и достигает  $u_f \approx 20 \div 25$  м/с при  $\alpha = 1$ . На рис. 10 приведены результаты расчета скорости пламени с помощью программного пакета Chemkin по настоящей модели (кривая 1) и по модели [12] (кривая 2). Видно, что модель [12] занижает скорость пламени примерно в  $4 \div 5$  раз. Относительная ошибка настоящей модели намного меньше: в области  $\alpha > 1.5$  не превышает  $10 \div 15$  %, в области  $0.7 < \alpha < 1.5$  — не более  $20 \div 25$  %. В [60] измерялась также скорость пламени в смеси  $V_2H_6$  с воздухом. Полученные результаты приведены на рис. 11. Опыты с воздухом выполнялись при тех же условиях, что и опыты с  $O_2$ :  $p = 0.01$  атм,  $T_0 = 298$  К. На рис. 11 сплошной линией показаны результаты расчета скорости пламени в смеси  $V_2H_6$ /воздух с помощью разработанной модели. Видно, что модель правильно описывает сдвиг максимума скорости в богатую об-



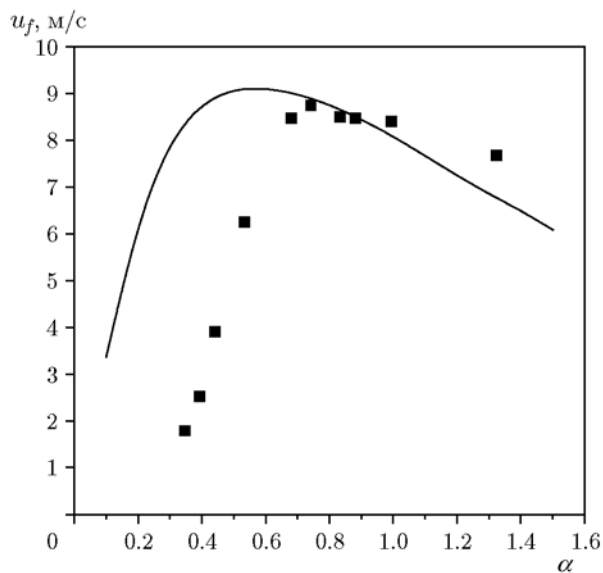


Рис. 11. Скорость пламени в смеси  $V_2H_6$ /воздух в зависимости от коэффициента избытка окислителя:

точки — эксперимент [60], сплошная линия — расчет по настоящей модели

ласть. При  $\alpha > 0.7$  результаты расчета хорошо описывают эксперимент, относительная ошибка модели не превышает 10 %. Однако в смесях с очень большим содержанием  $V_2H_6$  ( $\alpha < 0.7$ ) модель значительно завышает скорость пламени. Тенденция к завышению скорости пламени в богатых смесях проявляется, хотя и в меньшей степени, в смеси  $V_2H_6/O_2$  (см. рис. 10). Скорее всего, это вызвано избыточным количеством молекул  $VH_3$  в смеси вследствие того, что в модели нет реакций образования гидридов  $V_3N_7$  и  $V_4N_{10}$ , строительным материалом для которых являются как раз молекулы  $VH_3$ . Кроме того, образование  $V_3N_7$  и  $V_4N_{10}$  сопровождается выделением  $H_2$ , который эффективно ингибирует горение  $V_2H_6$  [23] и, следовательно, снижает скорость пламени. В [23] измерялась скорость пламени смеси  $V_2H_6$ /воздух с  $\alpha = 1.16$  в диапазоне  $p = 9 \div 780$  Торр. Результаты измерений (символы) и расчета по настоящей модели (сплошная линия) приведены на рис. 12 и находятся в качественном согласии: модель увеличивает скорость пламени с падением давления. Однако в эксперименте эта зависимость выражена более сильно. С уменьшением давления от 780 до 9 Торр в эксперименте зарегистрирован рост скорости пламени от 515 до 1020 см/с, в то время как согласно результатам расчетов по разработанной модели ско-

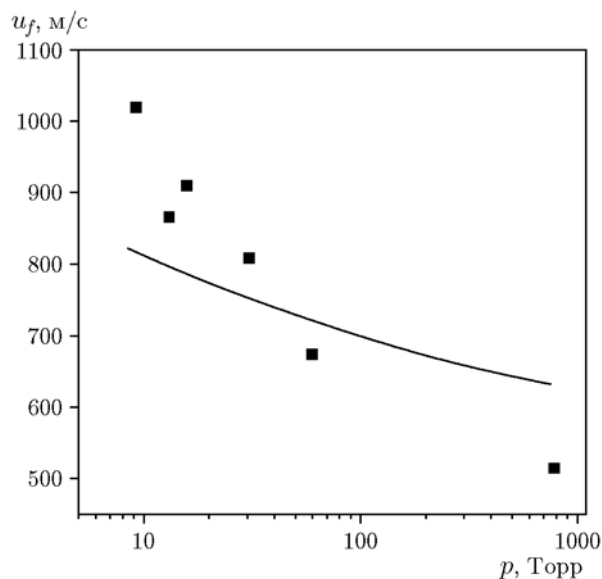


Рис. 12. Скорость пламени в смеси  $V_2H_6$ /воздух ( $\alpha = 1.16$ ) в зависимости от давления:

точки — эксперимент [23], сплошная линия — расчет по настоящей модели

рость возрастает от 630 до 821 см/с. Таким образом, ошибка модели в рассмотренном диапазоне давления составляет  $20 \div 22$  %. Вероятно, более слабый рост скорости пламени при падении давления в модели вызван тем, что в ней для описания зависимости констант скоростей реакций (R1) и (R2) от давления используется простейшая модель Линдемманна [40], которая не в полной мере отражает изменение механизма мономолекулярного распада с падением давления. Также нужно отметить, что данные эксперимента [23] при низком давлении находятся в некотором противоречии с данными работы [60], в которой для смесей с  $\alpha \approx 1$  при  $p = 0.01$  атм (7.6 Торр) получены скорости пламени, не превышающие 850 см/с, в связи с чем нельзя исключать, что данные [23] по скорости пламени имеют большую погрешность.

## ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Предложена модификация разработанной ранее кинетической модели горения  $V_2H_6$  в смесях с воздухом [12]. Благодаря использованию современных термодинамических данных и физически обоснованных констант скоростей основных реакций, удалось существенно повысить точность модели [12], не выходя за рамки ее основной концепции, согласно которой пред-

пламенный процесс развивается через образование и распад радикала  $B_2H_5$ . В модифицированную кинетическую модель включены реакции из разработанных ранее кинетических механизмов [13] и [14]. Кроме того, добавлено описание процесса конверсии  $HBO_2$  в газообразный оксид  $B_2O_3$  в виде прямой реакции  $HBO_2 + HBO_2 \rightarrow B_2O_3 + H_2O$ . Выполнен расчет параметров потенциала межмолекулярного взаимодействия для борсодержащих реагентов. Сопоставление с данными экспериментов показало, что модифицированная модель лучше описывает экспериментальные данные по времени задержки воспламенения и скорости пламени по сравнению с исходной моделью [12]. В то же время тестирование модели продемонстрировало и актуальность ее дальнейшей доработки. В модель необходимо включить описание процессов образования высокомолекулярных гидридов бора, с тем чтобы повысить точность моделирования при расчете смесей с большим избытком  $B_2H_6$ . Кроме того, целесообразно проверить базовую концепцию кинетической модели [12] и проанализировать прочие реакционные каналы с участием  $B_2H_5$ , в первую очередь реакцию  $B_2H_5 + O_2$ . Необходимость такой проверки обусловлена тем, что разработанная модель, хотя и не столь сильно, как модель [12], но все же завышает период индукции. Кроме того, требуется доработка модели для завершения начатого в настоящей работе исследования элементарных процессов в системе  $HBO_2 + HBO_2$  и определения возможных реакционных каналов с участием комплекса  $B_2O_2(OH)_2$ . Однако и в настоящем виде разработанная модель может быть использована в технических расчетах и при моделировании процессов горения диборана в бедных и стехиометрических смесях с воздухом. В будущем предложенная реакционная модель может стать основой для разработки кинетических механизмов воспламенения и горения в смесях с воздухом более сложных борсодержащих соединений, включая борорганические вещества или продукты газификации борсодержащих газогенераторных составов.

Авторы выражают благодарность за помощь в оформлении статьи и полезное обсуждение Н. С. Титовой и В. И. Копченкову.

#### ЛИТЕРАТУРА

1. **Onak T.** Organoborane Chemistry. — New York: Academic Press, 1975.
2. **Михайлов Б. М.** Химия борводородов. — М.: Наука, 1967.
3. **Yu J., Boatz J. A., Tang X., Hicks Z. A., Bowen K. H., Anderson S. L.** Borane-aluminum surface interactions: enhanced fracturing and generation of boron-aluminum core-shell nanoparticles // *J. Phys. Chem. C.* — 2017. — V. 121. — P. 14176–14190.
4. **Шубина Е. Н., Карасев П. А., Титов А. И., Подсвиров О. А., Виноградов А. Я., Карасев Н. Н., Поздняков А. В.** Влияние добавления диборана на свойства плазмохимически осаждаемых углеродных пленок // *Письма в ЖТФ.* — 2017. — Т. 43, № 1. — С. 80–88.
5. **Kaufman W. B., Gibbs J. B., Branstetter J. R.** Preliminary investigation of combustion of diborane in a turbojet combustor. — Washington: NASA RM E52L15, 1957.
6. **Энергоемкие горючие для авиационных и ракетных двигателей / под ред. Л. С. Яновского.** — М.: Физматлит, 2009.
7. **Organometallic Chemistry Research Perspectives / R. P. Irwing (Ed.).** — New York: Nova Publ. Inc., 2007.
8. **Simons G. M.** Valkyrie: The North American XB-70. The USA's Ill-fated Supersonic Heavy Bomber. — Pen and Sword Aviation, 2014.
9. **Zhang X., Kam L., Williams T. J.** Dehydrogenation of ammonia borane through the third equivalent of hydrogen // *Dalton Trans.* — 2016. — V. 45, N 18. — P. 7672–7677.
10. **Shore S. G., Boddeker K. W.** Large scale synthesis of  $H_2B(NH_3)_2 + BH_4^-$  and  $H_3NBH_3$  // *Inorg. Chem.* — 1964. — V. 3, N 6. — P. 914–915.
11. **Choi H. Y., Park S. J., Seo D., Baek J. M., Song H. D., Jung S. J., Lee K. J., Kim Y. L.** Low-temperature synthesis of ammonia borane using diborane and ammonia // *Int. J. Hydr. Energy.* — 2015. — V. 40, N 35. — P. 11779–11784.
12. **Shaub W. B., Lin M. C.** Predictive modeling of diborane oxidation // *Proc. 10th Mater. Res. Symp. on Characterization of High-Temperature Vapors and Gases.* — 1979. — P. 1249–1261. — (NBS Special Publ; N 561).
13. **Yetter R. A., Rabitz H., Dryer F. L., Brown R. C., Kolb C. E.** Kinetic of high-temperature B/O/H/C chemistry // *Combust. Flame.* — 1991. — V. 83, N 1-2. — P. 43–62.
14. **Pasternack L.** Gas-phase modeling of homogeneous boron/oxygen/hydrogen /carbon combustion // *Combust. Flame.* — 1992. — V. 90, N 3-4. — P. 259–268.
15. **Слущкий В. Г., Северин Е. С., Поленов Л. А.** Ab initio исследование реакций в системе  $H_3BO_3/B_2O_3/H_2O$  // *Хим. физика.* — 2007. — Т. 26, № 11. — С. 22–25.
16. **Pasternack L., Balls R. J., Nelson H. H.** Study of reactions of  $BH_3$  with  $CO$ ,  $NO$ ,  $O_2$ ,  $C_2H_4$ , and  $H_2O$  using diode laser absorption // *J.*

- Phys. Chem. — 1988. — V. 92, N 5. — P. 1200–1203.
17. **Garland N. L., Stanton C. T., Fleming J. W., Baronavski A. P., Nelson H. H.** BH reaction kinetics studied with a high-temperature reactor // *J. Phys. Chem.* — 1990. — V. 94, N 12. — P. 4952–4956.
  18. **Garland N. L., Stanton C. T., Nelson H. H.** Temperature dependence of the kinetics of the reaction boron monoxide + oxygen // *J. Phys. Chem.* — 1991. — V. 95, N 22. — P. 8741–8744.
  19. **Rice J. K., Caldwell N. J., Nelson H. H.** Gas-phase reaction kinetics of BH // *J. Phys. Chem.* — 1989. — V. 93, N 9. — P. 3600–3604.
  20. **Oldenborg R. C., Baughcum S. L.** Gas-phase oxidation of atomic boron and boron monoxide // *AIP Conf. Proc.* — 1986. — V. 146. — P. 562–563.
  21. **Michael J. V., Sutherland J. W., Harding L. B., Wagner A. F.** Initiation in  $H_2/O_2$ : Rate constants for  $H_2 + O_2 = H + HO_2$  at high temperature // *Proc. Combust. Inst.* — 2000. — V. 28, N 2. — P. 1471–1478.
  22. **Слуцкий В. Г.** Механизм горения борсодержащих соединений с клеточной структурой в водяном паре и кислородсодержащих средах: дис. ... д-ра физ.-мат. наук / Ин-т хим. физики. — М., 1997.
  23. **Skinner G. B., Snyder A. D.** Mechanism and chemical inhibition of the diborane-oxygen reaction // *Progr. Astronaut. Rocketry.* — 1964. — V. 15. — P. 345–374.
  24. **Gurvich L. V., Iorish V. S., Chekhovskoi D. V., Yungman V. S.** IVTANTHERMO — A Thermodynamic Database and Software System for the Personal Computer. User's Guide. — Boca Raton: CRC Press, Inc., 1993.
  25. **Burcat A., Ruscic B.** Third millennium ideal gas and condensed phase thermochemical database for combustion with update from active thermochemical tables // *Tech. Rep.* — Argonne Nat. Lab., 2005.
  26. **Chase M. W.** NIST-JANAF Thermochemical Tables. 2 Volume-Set. — Am. Inst. Physics, 1998. — (J. Phys. Chem. Ref. Data Monographs).
  27. **Sato K., Kanda N., Ogata T., Kumashiro Y.** Structures of the main precursors and initial decomposition products of diborane chemical vapor deposition: An experimental and ab initio molecular orbital study // *Chem. Phys. Lett.* — 2000. — V. 325, N 4. — P. 453–456.
  28. **Clarke R. P., Pease R. N.** A preliminary study of the kinetics of pyrolysis of diborane // *J. Am. Chem. Soc.* — 1951. — V. 73. — P. 2132–2134.
  29. **Long L. H.** The mechanisms of thermal decomposition of diborane and interconversion of the boranes // *J. Inorg. Nucl. Chem.* — 1970. — V. 32, N 4. — P. 1097–1115.
  30. **Ma J., Richley J. C., Davies D. R. W., Cheesman A., Ashfold M. N. R., Mankelevich Y. A.** Spectroscopic and modeling investigations of the gas-phase chemistry and composition in microwave plasma activated  $B_2H_6/Ar/H_2$  mixtures // *J. Phys. Chem. A.* — 2010. — V. 114, N 7. — P. 2447–2463.
  31. **Umamoto H., Kanemitsu T., Tanaka A.** Production of B atoms and BH radicals from  $B_2H_6/He/H_2$  mixtures activated on heated W wires // *J. Phys. Chem. A.* — 2014. — V. 118, N 28. — P. 5156–5163.
  32. **Comerford D. W., Cheesman A., Carpenter T. P. F., Davies D. M. E., Fox N. A., Sage R. S., Smith J. A., Ashfold M. N. R., Mankelevich Y. A.** Experimental and modeling studies of B atom number density distributions in hot filament activated  $B_2H_6/H_2$  and  $B_2H_6/CH_4/H_2$  gas mixtures // *J. Phys. Chem. A.* — 2006. — V. 110, N 9. — P. 2868–2875.
  33. **Troe J.** Theory of thermal unimolecular reactions at low pressures. I. Solutions of the master equation // *J. Chem. Phys.* — 1977. — V. 66, N 11. — P. 4745–4757.
  34. **McCoy R. E., Bauer S. H.** Energetics of the boranes. I. The heats of reaction of diborane with the methylamines, and of tetramethyldiborane with trimethylamine; the dissociation energy of diborane // *J. Am. Chem. Soc.* — 1956. — V. 78, N 10. — P. 2061–2065.
  35. **Garabedian M. E., Benson S. W.** The kinetics of the decomposition of  $BH_3CO$  and the bond dissociation energy of  $B_2H_6$  // *J. Am. Chem. Soc.* — 1964. — V. 86, N 2. — P. 176–182.
  36. **Burg A. B., Fu Y-Ch.** Kinetics of the decomposition of  $BH_3PF_3$  and related compounds. A revised estimate of the dissociation energy of diborane // *J. Am. Chem. Soc.* — 1966. — V. 88, N 6. — P. 1147–1151.
  37. **Fehlner T. P., Mappes G. W.** Mass spectrometric investigation of the low-pressure pyrolysis of borane carbonyl. Bond dissociation energy of diborane // *J. Phys. Chem.* — 1969. — V. 73, N 4. — P. 873–882.
  38. **Физико-химические процессы в газовой динамике: компьютеризованный справочник: в 3 т. Т. 1: Динамика физико-химических процессов в газе и плазме / под ред. Г. Г. Черного, С. А. Лосева.** — М.: Изд-во МГУ, 1995.
  39. **Whitten G. Z., Rabinovitch V. S.** Accurate and facile approximation for vibrational energy-level sums // *J. Chem. Phys.* — 1963. — V. 38, N 10. — P. 2466–2473.
  40. **Семиохин И. А., Страхов Б. В., Осипов А. И.** Кинетика химических реакций. — М.: Изд-во МГУ, 1995.
  41. **Mappes G. W., Fridmann S. A., Fehlner T. P.** The absolute rate of association of borane molecules // *J. Phys. Chem.* — 1970. — V. 74, N 18. — P. 3307–3316.
  42. **Carabine M. D., Norrish R. G. W.** The Oxidation of Diborane // *Proc. Roy. Soc. London, Ser. A.* — 1967. — V. 296, N 1444. — P. 1–23.

43. **Gobett E., Linnett J. W.** The reaction between diborane and oxygen // *J. Chem. Soc.* — 1962. — P. 2893–2907.
44. **Berl W. G.** A brief review on the combustion of boron hydrides // *Progr. Astronaut. Rocketry.* — 1964. — V. 15. — P. 311–326.
45. **Roth W., Bauer W. H.** Combustion of diborane-oxygen mixtures at the second explosion limit // *Symp. (Int.) Combust.* — 1955. — V. 5, N 1. — P. 710–717.
46. **Harrison J. A., Meads R. F., Phillips L. F.** Kinetics of reactions of BH with NO and C<sub>2</sub>H<sub>4</sub> // *Chem. Phys. Lett.* — 1988. — V. 150, N 3-4. — P. 299–302.
47. **Stanton C. T., Garland N. L., Nelson H. H.** Temperature dependence of the kinetics of the reaction boron monoxide + oxygen // *J. Phys. Chem.* — 1991. — V. 95, N 22. — P. 8741–8744.
48. **Kendall R. A., Dunning T. H., Jr., Harrison R. J.** Electron affinities of the first-row atoms revisited. Systematic basis sets and wave functions // *J. Chem. Phys.* — 1992. — V. 96, N 9. — P. 6796–6806.
49. **Термодинамические свойства индивидуальных веществ: справ. изд.: в 4 т. /** Л. В. Гурвич, И. В. Вейтц, В. А. Медведев и др. — 3-е изд. перераб. и расширен. — М.: Наука, 1981. — Т. III, кн. 1.
50. **Русин А. Д., Татевский В. М.** Природа зеленого свечения и состав продуктов сгорания бора при температуре 3300 К // *Докл. АН СССР.* — 1961. — Т. 7(139), № 3. — С. 630–633.
51. **Вольфгард Г., Кларк А., Вэмпи М.** Характеристики пламени диборана // *Гетерогенное горение: пер. с англ. / под ред. А. В. Ильинского.* — М.: Мир, 1967. — С. 240–253.
52. **Ягодников Д. А.** Экспериментальное исследование газодисперсного пламени частиц бора // *Физика горения и взрыва.* — 2010. — Т. 46, № 4. — С. 64–71.
53. **Sharipov A. S., Starik A. M.** Quantum chemical study of the reactions of Al, AlO and AlOH with H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> // *Chem. Phys.* — 2016. — V. 465–466. — P. 9–16.
54. **Starik A. M., Bezgin L. V., Kopchenov V. I., Titova N. S., Torokhov S. A.** Kinetic analysis of *n*-decane-hydrogen blend combustion in premixed and non-premixed supersonic flows // *Combust. Theory Modell.* — 2016. — V. 20, N 1. — P. 99–130.
55. **Schwabe T., Grimme S.** Double-hybrid density functionals with long-range dispersion corrections: higher accuracy and extended applicability // *Phys. Chem. Chem. Phys.* — 2007. — V. 9, N 26. — P. 3397–3406.
56. **Svehla R. A.** Estimated viscosities and thermal conductivities of gases at high temperatures // *NASA-TR-R-132.* — Lewis Res. Center, Cleveland, Ohio, USA, 1962.
57. **Sharipov A. S., Loukhovitski B. I., Tsai Ch.-J., Starik A. M.** Theoretical evaluation of diffusion coefficients of (Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>)<sub>*n*</sub> clusters in different bath gases // *Eur. Phys. J. D.* — 2014. — V. 68, N 4. — P. 99–107.
58. **Шахпоронов М. И.** Введение в молекулярную теории растворов. — М.: Гос. изд-во техн.-теорет. лит., 1956.
59. **Титова Н. С., Торохов С. А., Старик А. М.** О кинетических механизмах окисления *n*-декана // *Физика горения и взрыва.* — 2011. — Т. 47, № 2. — С. 3–22.
60. **Wolfhard H. G., Clark A. H., Vanpee M.** Characteristics of diborane flames // *Progr. Astronaut. Rocketry.* — 1964. — V. 15. — P. 327–343.

*Поступила в редакцию 26.07.2019.*

*После доработки 30.10.2019.*

*Принята к публикации 24.12.2019.*