

На правах рукописи

Чукаловский Александр Александрович

**ИССЛЕДОВАНИЕ КИНЕТИЧЕСКИХ ПРОЦЕССОВ С УЧАСТИЕМ ВОЗБУЖДЁННОГО В  
ПЛАЗМЕ СИНГЛЕТНОГО КИСЛОРОДА В КИСЛОРОД-ЙОДНЫХ И ВОДОРОД-  
КИСЛОРОДНЫХ ГАЗОВЫХ ПОТОКАХ**

*Специальность 01.04.08 – Физика плазмы*

Автореферат диссертации на соискание ученой степени  
кандидата физико-математических наук

Москва – 2015

Работа выполнена в отделе микроэлектроники Научно-исследовательского института ядерной физики имени Д.В. Скобельцына Московского государственного университета имени М.В. Ломоносова

Научный руководитель: Рахимова Татьяна Викторовна, кандидат физико-математических наук.

Официальные оппоненты: Аязов Валерий Николаевич, доктор физико-математических наук, профессор, *Федеральное государственное автономное образовательное учреждение высшего образования «Самарский государственный аэрокосмический университет имени академика С.П.Королева» (национальный исследовательский университет), г. Самара*, главный научный сотрудник.

Кочетов Игорь Валерианович, кандидат физико-математических наук, *Государственный научный центр Российской Федерации Троицкий институт инновационных и термоядерных исследований, г. Троицк*, ведущий научный сотрудник.

Ведущая организация: Национальный исследовательский центр «Курчатовский институт», г. Москва.

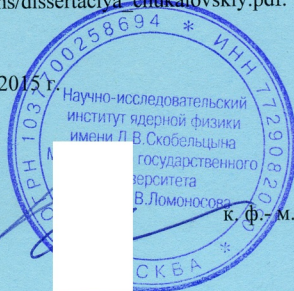
Защита состоится « 07 » октября 2015 года в 15 часов на заседании диссертационного совета Д501.001.45 на базе МГУ имени М.В.Ломоносова по адресу: 119991, Москва, Ленинские горы, дом 1, строение 5 (19 корпус НИИ ядерной физики имени Д.В.Скобельцына МГУ имени М. В. Ломоносова), аудитория 2-15.

С диссертацией можно ознакомиться в Научной библиотеке Московского государственного университета имени М.В. Ломоносова, а также по адресам в интернете: [http://istina.msu.ru/media/dissertations/dissertation/360/959/10292262/dissertaciya\\_chukalovskiy.pdf](http://istina.msu.ru/media/dissertations/dissertation/360/959/10292262/dissertaciya_chukalovskiy.pdf) и [http://www.sinp.msu.ru/ru/system/files/dissertations/dissertaciya\\_chukalovskiy.pdf](http://www.sinp.msu.ru/ru/system/files/dissertations/dissertaciya_chukalovskiy.pdf).

Автореферат разослан «01» сентября 2015 г.

Ученый секретарь

диссертационного совета Д501.001.045



к. ф. - м. н. О.М.Вохник

## Общая характеристика работы

### Актуальность работы

Данная работа была проведена в связи с сохраняющимся на протяжении нескольких последних десятилетий интересом к физике и химии процессов с участием молекул синглетного кислорода (СК,  $O_2(a^1\Delta_g)$ ) в различных средах. Благодаря своим уникальным свойствам - высокой химической активности, значительному радиационному времени жизни (порядка 3900 секунд) и устойчивости к тушащим столкновениям, синглетное состояние  $a^1\Delta_g$  молекулы  $O_2$  находит применение в органической химии, атмосферной и плазменной химии, биологии, медицине, а также физике лазеров и плазменно - стимулированного горения.

Значимым достижением в области разработки мощных газовых лазеров стало создание в 1978 г. непрерывного химического кислород-йодного лазера (КИЛ). В КИЛ молекулы СК обеспечивают накачку верхнего лазерного уровня атомов йода на переходе  $-I^*(^2P_{1/2}) \rightarrow I(^2P_{3/2})$ . КИЛ обладает уникальным излучением, которое характеризуется узкой линией генерации на длине волны 1315 нм, попадающим в окно прозрачности атмосферы, а также высоким качеством, с малыми потерями в кварцевой оптике ( $\sim 1$  дБ/км). Такие характеристики делают этот лазер весьма перспективным для применения в технологических целях. Однако, химический способ наработки молекул  $O_2(a^1\Delta_g)$  представляет опасность с точки зрения экологии. Электроразрядный генератор СК (ЭР ГСК) - наиболее реальная альтернатива химическому ГСК на сегодняшний день. Интенсивные исследования электрических разрядов различных типов, проведённые с середины 80-х по 2000-е года, привели к созданию эффективных ЭР ГСК, в которых большой выход СК из плазмы разряда (около 20% при давлении кислорода в десятки Тор) сопровождается высокой энергетической эффективностью. Полученные результаты по наработке СК в ГСК на основе поперечного ВЧ-разряда позволили впервые осуществить непрерывную генерацию в системе КИЛ с ЭРГСК в 2005 году. Проведённые до настоящего момента работы по оптимизации системы ЭР КИЛ, включающие разработку эффективного ГСК, оптимизацию системы транспортировки возбуждённого в ЭР ГСК кислородного потока, системы инъекции йодсодержащего газа, лазерного резонатора, а также детальные исследования кинетики в рабочей смеси ЭР КИЛ, позволили довести мощность генерации КИЛ с ЭР ГСК до 538 Вт, при вложенной в разряд мощности до 5 кВт. С момента первой демонстрации непрерывной генерации системы ЭР КИЛ коэффициент усиления был увеличен в 150 раз с первоначального результата 0.002 %/см до 0.30 %/см. Однако несмотря на серьёзные успехи, по сей день очень остро стоит вопрос об эффективности передачи энергии от возбуждённых молекул синглетного кислорода к йоду в рабочей смеси ЭР КИЛ и КПД этой системы в целом, который не превышает нескольких процентов. Важной особенностью ЭР КИЛ является присутствие в его рабочей среде нечётного кислорода - атомов O и молекул  $O_3$ , роль которого неоднозначна. Помогая снизить потери СК на разложение молекулярного йода, за счёт процессов каталитической диссоциации в реакциях с атомами O, присутствие в смеси  $I_2-O_2/O_2(a^1\Delta_g)$  остаточных долей нечетного кислорода приводит к тушению возбуждённых состояний -  $O_2(a^1\Delta_g)$  и  $I^*(^2P_{1/2})$ . Процессы с участием нечётного кислорода в рабочей смеси ЭР КИЛ до сих пор являются предметом дискуссий и поняты не до конца. Таким образом, необходимо проведение исследовательских работ по детализации кинетических процессов, в том числе с участием атомарного кислорода, и установлению механизмов препятствующих извлечению запасённой энергии в рабочей среде ЭР КИЛ.

Также, в последнее время существенно возрос интерес к исследованию возможностей применения возбуждённого в электрическом разряде синглетного кислорода для целей плазменно-стимулированного горения (ПСГ) и воспламенения топливосодержащих смесей ( $H_2$ ,  $C_xH_y/O_2$ , воздух). Использование неравновесной плазмы представляется перспективным для воспламенения бедных, сверхзвуковых топливных смесей, а также управления и стабилизации ультра-бедных пламен. Это делает ПСГ перспективной технологией применительно к использованию в авиационных двигателях и на наземном транспорте, в промышленных газовых турбинах, а также для риформинга углеводородных топлив и биогаза и др. Селективное

возбуждение сверхравновесных концентраций активных частиц - атомов, радикалов электронно- и колебательно-возбуждённых молекул и др., позволяет в заданных условиях создать возможность управления характеристиками горения и воспламенения топливной смеси - сократить время индукции, сместить пределы воспламенения, увеличить скорость пламени и др. Приоритетной проблемой в данной области является разработка детальных кинетических моделей, описывающих физико-химические процессы в условиях ПСГ. Особое внимание исследователей для целей ПСГ привлекают молекулы СК, имеющие низкий энергетический порог возбуждения. Применение СК для ПСГ актуально как с точки зрения энергоэффективности, так и потому, что позволяет снизить выход окислов  $\text{NO}_x$  при плазменной активации воздуха за счёт работы в диапазоне низких приведённых полей (до 100 Тд). Однако, имеющиеся на сегодняшний момент данные об элементарных процессах с участием  $\text{O}_2(^1\Delta_g)$  и  $\text{O}_2(^1\Sigma_g)$  в смеси в присутствии водородсодержащих компонентов ограничены и противоречивы. Экспериментальное определение констант скоростей и каналов реакций с этими компонентами осложняется наличием остаточных долей нечётного кислорода ( $\text{O}$  и  $\text{O}_3$ ) в смеси, нарабатываемых в разряде. В этой связи теоретические исследования кинетики реакций СК с водородсодержащими радикалами ( $\text{H}$ ,  $\text{HO}_2$  и др.) в широком диапазоне температур и давлений на имеющемся экспериментальном материале являются актуальными для верификации и построения адекватной модели процессов с участием молекул синглетного кислорода в водородсодержащих топливных смесях.

### Цель диссертационной работы

Целью диссертационной работы является исследование и детальное описание кинетических процессов в кислород-йодных и водород-кислородных газовых средах с участием возбуждённых в плазме газового разряда молекул синглетного кислорода (СК) -  $\text{O}_2(^1\Delta_g)$ , применительно к задачам: 1) повышения эффективности создания инверсии в рабочей среде кислород-йодного лазера с электроразрядной генерацией СК, 2) разработки детальных кинетических схем для описания процессов в топливо-содержащих смесях в с плазменной активацией окислителя.

### Научная новизна

1. Разработана самосогласованная двумерная (в  $(r,z)$ -геометрии) газодинамическая модель с учётом детальной химической кинетики для анализа транспорта и смешения реагирующих газовых потоков.
2. На основе численного анализа процессов в зоне смешения КИЛ с ЭР ГСК в смеси  $\text{I}_2/\text{He}-\text{O}_2/\text{O}_2(^1\Delta_g)/\text{O}$  показано, что диссоциация  $\text{I}_2$  в реакциях с атомами  $\text{O}$ , реакция накачки возбуждённого состояния  $\text{I}^*(^2\text{P}_{1/2})$ , а также тушение  $\text{I}^*(^2\text{P}_{1/2})$  и  $\text{O}_2(^1\Delta_g)$  на атомах  $\text{O}$  являются процессами, определяющими температурный режим и коэффициент усиления (КУ). Получена оценка константы скорости реакции  $\text{I}^*(^2\text{P}_{1/2})+\text{O}\rightarrow\text{I}(^2\text{P}_{3/2})+\text{O}$ . Продемонстрирована необходимость снижения концентрации атомов  $\text{O}$  в зоне смешения КИЛ для увеличения КУ. Для модельной системы непрерывного дозвукового КИЛ с ЭР ГСК на основе ВЧ-разряда найден оптимальный режим по расходу и степени предварительной диссоциации потока йода.
3. Проведен анализ кинетических процессов в системе  $\text{H}_2-\text{O}_2-\text{O}_2(^1\Delta_g)$  в диапазоне температур 300-1000 К. Впервые показано, что константа скорости тушения электронно-возбуждённых состояний молекулы  $\text{HO}_2^*(^2\text{A}')$  не превышает константы скорости V-T релаксации молекул  $\text{HO}_2(\nu)$ . На основе моделирования данных экспериментов в проточных реакторах и ударных трубах в смесях  $\text{H}/\text{H}_2-\text{O}_2/\text{O}_2(^1\Delta_g)/\text{O}$  получены оценки констант скоростей процессов с участием молекул  $\text{O}_2(^1\Delta_g)$  и  $\text{HO}_2$ .
4. Впервые проведено полное численное моделирование эксперимента по воздействию наработанного в DC-разряде  $\text{O}_2(\text{a}^1\Delta_g)$  на длину индукции в смеси  $\text{H}_2-\text{O}_2-\text{O}_2(\text{a}^1\Delta_g)$ . Показано, что даже в случае принудительного удаления атомов  $\text{O}$  из потока возбуждённого кислорода именно остаточные доли нечётного кислорода ( $\text{O}+\text{O}_3$ ) инициируют процесс окисления водорода в смеси  $\text{H}_2-\text{O}_2-\text{O}_2(^1\Delta_g)$ , нивелируя роль реакции  $\text{H}_2+\text{O}_2(\text{a}^1\Delta_g)\rightarrow\text{H}+\text{HO}_2$ . Получено, что реакция  $\text{H}+\text{O}_2(\text{a}^1\Delta_g)\rightarrow\text{O}+\text{OH}$  является ключевой для ускорения воспламенения смеси  $\text{H}_2-\text{O}_2-\text{O}_2(\text{a}^1\Delta_g)$ .

Впервые получено значение константы скорости реакции  $\text{H} + \text{O}_2(a^1\Delta_g) \rightarrow \text{O} + \text{OH}$  при температуре 780 К.

5. Предложен новый механизм реакции  $\text{H} + \text{O}_2(^1\Delta_g) \rightarrow \text{products}$  и её каналов с учётом взаимодействия нижних электронных состояний  $^2\text{A}'$  и  $^2\text{A}''$  молекулы  $\text{HO}_2$  за счёт эффекта Реннера-Теллера. Дано объяснение высокой вероятности спин-запрещённой реакции  $\text{H} + \text{O}_2(^1\Delta_g) \rightarrow \text{H} + \text{O}_2(^3\Sigma)$  за счёт быстрой конверсии состояний  $^2\text{A}''$  и  $^2\text{A}'$  вблизи линейной геометрии молекулы  $\text{HO}_2$ . Впервые на основе моделирования эксперимента по тушению  $\text{O}_2(^1\Delta_g)$  в бедной  $\text{H}_2\text{-O}_2$  смеси за фронтом ударной волны в диапазоне температур 500 - 1000 К была получена зависимость константы скорости реакции  $\text{H} + \text{O}_2(a^1\Delta_g)(+\text{M}) \rightarrow \text{HO}_2(^2\text{A}', ^2\text{A}'')(+\text{M})$  от давления.

6. На основе моделирования экспериментов в смеси  $\text{H}_2\text{-O}_2\text{-O}_2(^1\Delta_g)$  в диапазоне температур 300 - 1000 К получена температурная зависимость константы скорости реакции  $\text{H} + \text{O}_2(a^1\Delta_g) \rightarrow \text{O} + \text{OH}$  и дана оценка её погрешности.

7. На основе полученных данных разработана оригинальная детальная кинетическая модель для описания процессов в смесях  $\text{H}_2\text{-O}_2\text{-O}_2(a^1\Delta_g)$  с учётом электронно-возбуждённых молекул  $\text{HO}_2^*$ . Данная модель позволяет описать имеющиеся экспериментальные данные по задержке воспламенения и эволюции концентрации компонентов в широком диапазоне температур, давлений и состава смеси.

### **Практическая значимость**

Практическая значимость полученных результатов заключается в том, что созданные модели могут быть использованы для анализа, проведения прогностических оценок и оптимизации параметров реагирующих газовых потоков с учётом различной геометрии системы транспорта и смешения, а также детальной химической кинетики. В частности для оптимизации параметров КИЛ с ЭР ГСК в различных режимах работы с целью увеличения коэффициента усиления и мощности выходного излучения, а также исследования кинетики топливо-содержащих смесей в проточных реакторах с плазменной активацией окислителя.

Разработанная модель кинетических процессов в смесях  $\text{H}_2\text{-O}_2\text{-O}_2(^1\Delta_g)$  может быть использована для создания детальной плазмохимической модели в различных топливо-содержащих смесях ( $\text{H}_2\text{-O}_2/\text{воздух}$ ;  $\text{C}_x\text{H}_y/\text{воздух}$ ). Кроме того, полученные данные по кинетике  $\text{H}_2\text{-O}_2\text{-O}_2(^1\Delta_g)$  могут использоваться при моделировании процессов, протекающих в верхней и средней атмосфере.

### **Достоверность результатов**

Достоверность полученных в работе результатов обусловлена корректностью и обоснованностью применяемых теоретических методов и моделей, согласием полученных с использованием разработанных математических моделей результатов с экспериментальными данными в широких диапазонах варьируемых параметров.

### **Основные результаты и положения, выносимые на защиту:**

1. Результаты численного анализа процессов в смеси  $\text{I}_2/\text{He-O}_2/\text{O}_2(^1\Delta_g)/\text{O}$ , влияющих на температурный режим и коэффициент усиления в системе смешения КИЛ с ЭР ГСК, полученные с использованием разработанной двумерной газодинамической модели (2-D( $r, z$ )).
2. Оценка константы скорости реакции тушения возбуждённого йода атомами  $\text{O } \Gamma^*(^2\text{P}_{1/2}) + \text{O} \rightarrow \text{I}(^2\text{P}_{3/2}) + \text{O}$  -  $k = (3.5 - 5.6) \times 10^{-12} \text{ см}^3/\text{с}$
3. Параметры оптимального режима работы модельной системы дозвукового КИЛ с ЭР ГСК на основе ВЧ-разряда.
4. Результаты анализа процессов тушения молекул  $\text{O}_2(^1\Delta_g)$  в бедной смеси  $\text{H}_2\text{-O}_2$  в диапазоне температур 300 - 1000 К.
5. Оценки и значения констант скоростей кинетических процессов с участием молекул  $\text{O}_2(^1\Delta_g)$  и радикалов  $\text{HO}_2$  в основном и электронно-возбуждённом состоянии, полученные в



результате моделирования экспериментов в проточных реакторах и ударных трубах в смесях  $\text{H}/\text{H}_2\text{-O}_2/\text{O}_2(^1\Delta_g)/\text{O}$ :

- для реакции квазирезонансной передачи энергии от молекул СК:  
 $\text{O}_2(^1\Delta) + \text{HO}_2(^2\text{A}''; v_3''=0) \rightarrow \text{O}_2 + \text{HO}_2(^2\text{A}', v_3'=1)$ ,  $k = (1 \div 3) \times 10^{-11} \text{ см}^3/\text{с}$ ,
  - для реакции накачки высоких колебательных уровней электронно-возбуждённого радикала  $\text{HO}_2^*$ :  
 $\text{HO}_2(^2\text{A}', v_3' \leq 1) + \text{O}_2(^1\Delta) \rightarrow \text{HO}_2(^2\text{A}', v_3' \leq 8) + \text{O}_2$ ,  $k = (0.5 \div 1.0) \times 10^{-11} \text{ см}^3/\text{с}$ ,
  - для реакции диссоциации электронно-возбуждённого радикала  $\text{HO}_2^*$ :  
 $\text{HO}_2(^2\text{A}', v_3' \leq 1) + \text{O}_2(^1\Delta) \rightarrow \text{H} + \text{O}_2 + \text{O}_2$ ,  $k = (1 \div 3) \times 10^{-12} \text{ см}^3/\text{с}$ .
6. Результаты численного исследования воздействия наработанного в DC-разряде  $\text{O}_2(^1\Delta_g)$  на длину индукции в смеси  $\text{H}_2\text{-O}_2\text{-O}_2(^1\Delta_g)$  в проточном реакторе с использованием разработанной двумерной газодинамической модели (2-D( $r, z$ )).
  7. Значение константы скорости реакции  $\text{H} + \text{O}_2(^1\Delta_g) \rightarrow \text{O} + \text{OH}$  при температуре 780 К -  $k = (2.5 \div 3.75) \cdot 10^{-13} \text{ см}^3/\text{с}$ , полученное в расчётах воспламенения смеси  $\text{H}_2\text{-O}_2\text{-O}_2(^1\Delta_g)$  в проточном реакторе при давлении 10 Тор.
  8. Результаты анализа воздействия остаточных долей нечётного кислорода ( $\text{O} + \text{O}_3$ ) на инициирование процесса окисления водорода в системах с принудительным удалением атомарного кислорода гетерогенным способом - путем покрытия стенок оксидом ртути.
  9. Механизм реакции  $\text{H} + \text{O}_2(^1\Delta_g) \rightarrow \text{products}$  и её каналов с учётом взаимодействия нижних электронных состояний  $^2\text{A}'$  и  $^2\text{A}''$  молекулы  $\text{HO}_2$  за счёт эффекта Реннера-Теллера. Траектория высокой вероятности спин-запрещённой реакции  $\text{H} + \text{O}_2(^1\Delta_g) \rightarrow \text{H} + \text{O}_2(^3\Sigma)$ .
  10. Результаты моделирования эксперимента по тушению  $\text{O}_2(^1\Delta_g)$  в бедной  $\text{H}_2\text{-O}_2$  смеси за фронтом ударной волны в диапазоне температур 500 - 1000 К. Зависимость константы скорости реакции  $\text{H} + \text{O}_2(^1\Delta_g) (+\text{M}) \rightarrow \text{HO}_2(^2\text{A}', ^2\text{A}'') (+\text{M})$  от давления.
  11. Температурная зависимость константы скорости реакции  $\text{H} + \text{O}_2(^1\Delta_g) \rightarrow \text{O} + \text{OH}$  -  $6.8 \cdot 10^{-16} \cdot T^{1.51} \cdot \exp(-(3040 \pm 360)/T) \text{ см}^3/\text{с}$  в диапазоне температур 300 - 1000 К.
  12. Детальная кинетическая модель для описания процессов в смесях  $\text{H}_2\text{-O}_2\text{-O}_2(^1\Delta_g)$  с учётом электронно-возбуждённых молекул  $\text{HO}_2^*$ .

### Личный вклад

Личный вклад автора заключается в разработке и создании численных моделей, в т.ч. двумерной газодинамической модели (2-D( $r, z$ )) с учётом детальной химической кинетики для анализа и детального описания процессов в кислород-йодных и водород-кислородных газовых потоках; модификации модели кинетики в смеси  $\text{H}_2\text{-O}_2$ , создании оригинальной кинетической модели процессов в смеси  $\text{H}_2\text{-O}_2\text{-O}_2(^1\Delta_g)$  с учётом электронно-возбуждённых радикалов  $\text{HO}_2$ . Все приведенные в диссертационной работе результаты по анализу и моделированию рассматриваемых систем получены лично соискателем.

### Апробация работы

Основные результаты работы докладывались на 9-ти российских и международных конференциях: 1) XIV Международная научная конференция студентов, аспирантов и молодых ученых «Ломоносов 2007», Москва, МГУ, 11–14 апреля 2007 г, 2) Всероссийская конференция по физике низкотемпературной плазмы ФНТП-2007, Петрозаводск, 24-28 июня 2007 г, 3) 63rd Gaseous Electronics Conference, Paris 4-8 October 2010, 4) XIII Школа молодых ученых «Актуальные проблемы физики» и IV Всероссийская Школа-семинар «Инновационные аспекты фундаментальных исследований», ФИАН, 2010, Звенигород, 14-19 ноября 2010, 5) 33rd International Symposium on Combustion - Beijing, China, 1-6 August 2010, 6) 28th International Symposium on Shock Waves; Manchester, UK, 17 - 22 July 2011, 7) 23-rd International Colloquium on the Dynamics of Explosions and Reactive Systems, USA, Irvine, 24-29 July 2011, 8) 5th International Symposium on Non-equilibrium Processes, Plasma, Combustion, and Atmospheric Phenomena (NEPCAP 2012), October 1-6, 2012, Sochi (Loo), Russia, 9) 5th Central European

Symposium on Plasma Chemistry, 25 - 29 August 2013, Balatonalmádi, Hungary, 10) 22nd International Symposium on Plasma Chemistry (ISPC 22), 5 - 10 July 2015, Antwerp, Belgium

Результаты работы обсуждались на семинаре по фундаментальным проблемам горения и эмиссии вредных веществ под руководством А.М. Старика в ЦИАМ им. П.И. Баранова (12 марта 2014 г), а также на семинаре ОМЭ НИИЯФ им. Д.В. Скобельцына МГУ «Плазменные процессы в микро- и нанотехнологии» под руководством проф. Рахимова А. Т. (3 июня 2014 г.)

## Публикации

Основное содержание и результаты диссертационного исследования изложены в 19 печатных работах, из них 8 статей в рецензируемых журналах - [A1]-[A8], 7 статей в сборниках трудов конференций - [A9]-[A15] и 4 тезиса докладов.

## Объём и структура работы

Диссертация изложена на 241 странице, содержит 76 рисунков и 16 таблиц. Список литературы включает 303 библиографических наименования. Работа состоит из введения, шести глав и заключения, приложения и списка литературы.

## Содержание работы

**Во введении** обоснована актуальность диссертационной работы, сформулированы цели и аргументирована научная новизна исследований, показана практическая значимость полученных результатов, представлены выносимые на защиту научные положения.

**В Главе 1** автором проведено краткое рассмотрение основных физико-химических свойств молекул синглетного кислорода, а также методов и подходов к генерации СК, в том числе получению СК в плазме электрических разрядов в кислородсодержащей смеси.

Также в Главе 1 проведён обзор экспериментальных и теоретических работ применительно к задаче создания кислород-йодного лазера с электроразрядным генератором СК, рассмотрены проведённые до настоящего времени работы по оптимизации различных систем ЭР КИЛ. Дан обзор работ, посвящённых изучению кинетики в рабочей смеси  $I_2/He-O_2/O_2(^1\Delta_g)/O$  лазера. Обоснована необходимость проведения дальнейших работ по детализации кинетических процессов и установлению механизмов, препятствующих извлечению запасённой энергии в рабочей среде ЭР КИЛ в целях повышения КПД с ЭР ГСК.

Селективное возбуждение колебательных и электронных степеней свободы молекул [1], в том числе и синглетных состояний  $O_2(^1\Delta_g)$ , в плазме газового разряда представляет значительный интерес для плазменно-стимулированного горения. В этой связи автором проведён обзор экспериментальных и теоретических работ, связанных с использованием синглетного кислорода для интенсификации воспламенения различных топливных смесей. Сделан вывод об ограниченности имеющегося набора данных об элементарных процессах с участием  $O_2(^1\Delta_g)$  в присутствии водородсодержащих радикалов (H,  $HO_x$ ), что делает теоретические исследования кинетики реакций СК с этими компонентами в широком диапазоне температур и давлений актуальными для верификации и построения адекватной модели процессов с участием  $O_2(^1\Delta_g)$  в топливных смесях.

**В Главе 2** приведено подробное описание разработанных в ходе проведения исследовательских работ по тематике диссертации теоретических моделей и описана методика проведения расчётов.

Для расчётов транспорта и смешения реагирующих потоков в рассматриваемых реакторах автором были разработаны газодинамические - упрощённая диффузионная (квазидвумерная) и самосогласованная двумерная (в  $(r, z)$  - геометрии) модели, учитывающие детальную кинетику рассматриваемых смесей. Квазидвумерная диффузионная модель включает в себя систему уравнений непрерывности для компонентов газа и уравнение теплопроводности смеси в цилиндрической симметрии, с учётом радиального тепло- и массопереноса, в предположении

постоянного давления и скорости потока газа вдоль аксиальной оси. Математическое описание двумерной самосогласованной газодинамической модели проводится с помощью системы нестационарных уравнений газодинамики в одножидкостном приближении, включающей уравнение непрерывности, уравнение импульса по каждому из направлений ( $r$  и  $z$  в цилиндрической геометрии), уравнение для внутренней энергии системы и уравнение непрерывности для каждой из компонент смеси.

Используемые в представленных газодинамических моделях коэффициенты переноса - диффузии, термодиффузии, вязкости и теплопроводности, в общем случае являются функциями температуры и плотности среды и рассчитываются на основе кинетической теории многокомпонентных газовых смесей с учётом параметров Леннарда-Джонса для каждого компонента смеси. Системы уравнений моделей дополняются начальными и граничными условиями в зависимости от условий рассматриваемой задачи.

Помимо размерных моделей, для выявления важнейших кинетических процессов, влияющих на исследуемые в экспериментах интегральные параметры, такие как: коэффициент усиления, время индукции смеси, эффективная скорость тушения и другие, использовалась упрощённая нульмерная кинетическая модель, включающая уравнения баланса химических компонент смеси и уравнение сохранения суммарной энтальпии смеси.

Вышеперечисленные модели учитывали эмпирические температурные зависимости изобарной теплоемкости, энтальпии и энтропии компонентов смеси, аппроксимируемые полиномами пятой степени с коэффициенты, взятыми из табличных данных.

Автором также представлено краткое описание моделей, используемых для расчётов плазмы газовых разрядов.

Для расчётов плазмы разряда постоянного тока была использована одномерная (по радиусу) самосогласованная модель DC-разряда в потоке кислорода через трубку при постоянном давлении [2]. В модели учитывается система уравнений непрерывности для всех компонент в диффузионно-дрейфовом приближении, которая замыкается уравнением Пуассона для радиальной компоненты электрического поля. Продольная компонента поля определяется из условия равенства полного тока в осевом направлении экспериментально измеренному значению.

Для расчётов значений долей основных компонент возбуждённого потока кислорода ( $O_2(^3\Sigma_g^-)$ ,  $O_2(^1\Delta_g)$ ,  $O_2(^1\Sigma_g^-)$ ,  $O$ ,  $O_3$ ) и температуры газа на выходе факела разряда СВЧ разряда была использована двумерная модель в цилиндрической ( $r, z$ ) геометрии с учётом поглощаемой мощности СВЧ-волны. [3]. Модель включает нестационарные уравнения сохранения массы, импульса и энергии для всех сортов частиц - нейтральных и заряженных, с учётом приближения амбиполярной диффузии для заряженных частиц.

Коэффициенты скоростей всех процессов, определяемых электронным ударом (ионизация, возбуждение, диссоциация), рассчитывались в моделях на основе решения уравнения Больцмана для функции распределения электронов (ФРЭЭ) в двучленном приближении.

Представленные модели разрядов в кислороде учитывали кинетическую схему процессов, включающую 15 компонентов: электроны, ионы:  $O^-$ ,  $O_2^-$ ,  $O_3^-$ ,  $O^+$ ,  $O_2^+$ ,  $O_3^+$ ,  $O_4^+$ , нейтральные частицы:  $O_2(X^3\Sigma_g^-)$ ,  $O_2(a^1\Delta_g)$ ,  $O_2(b^1\Sigma_g^-)$ ,  $O_2^*$  - эффективная сумма состояний Герцберга,  $O(^3P)$ ,  $O(^1D)$  и  $O_3$ . Используемые в кинетической модели сечения электронного рассеяния на молекулах  $O_2$ , а также сама схема процессов была верифицирована на широком спектре экспериментальных данных в различных режима плазмы и послесвечения.

Газодинамические и нульмерная кинетическая модели включали блок кинетических процессов для описания происходящих в различных смесях химических реакций. Так для расчётов рабочей смеси  $I_2/He-O_2/O_2(^1\Delta_g)/O$  ЭР КИЛ автором использовалась схема кинетических процессов учитывающая 48 химических реакций для 12 компонентов смеси:  $I_2$ ,  $I_2(v\sim 45)$ ,  $I_2(B^3\Pi)$ ,  $I^*(^2P_{1/2})$ ,  $I(^2P_{3/2})$ ,  $IO$ ,  $O_2(^1\Delta)$ ,  $O_2(^1\Sigma)$ ,  $O_2(^3\Sigma)$ ,  $O(^3P)$ ,  $O_3$ ,  $He$ .). В качестве базовой схемы процессов в  $H_2-O_2$  смеси была использована кинетическая модель, которая включает 38 обратимых реакций для 9 основных:  $H_2$ ,  $O_2$ ,  $H$ ,  $O$ ,  $OH$ ,  $H_2O$ ,  $HO_2$ ,  $H_2O_2$ ,  $O_3$  и буферных:  $N_2$ ,  $Ar$ ,  $He$ ,  $Kr$ , компонент. В **Приложении** автором приведено детальное описание проведённых тестов



и процедуры верификации используемой модели реакций в  $\text{H}_2\text{-O}_2$  смеси в широком диапазоне условий по температуре, давлению и составу смеси на литературных данных как ударно-трубных экспериментов, так и данных экспериментов в проточных реакторах.

Результаты тестирования кинетической схемы опубликованы в работах [A4-A6, A11-A13].

**Глава 3** посвящена исследованию процессов в среде кислород-йодного лазера с электроразрядной генерацией синглетного кислорода и их влиянию на коэффициент усиления и температурный режим ЭР КИЛ.

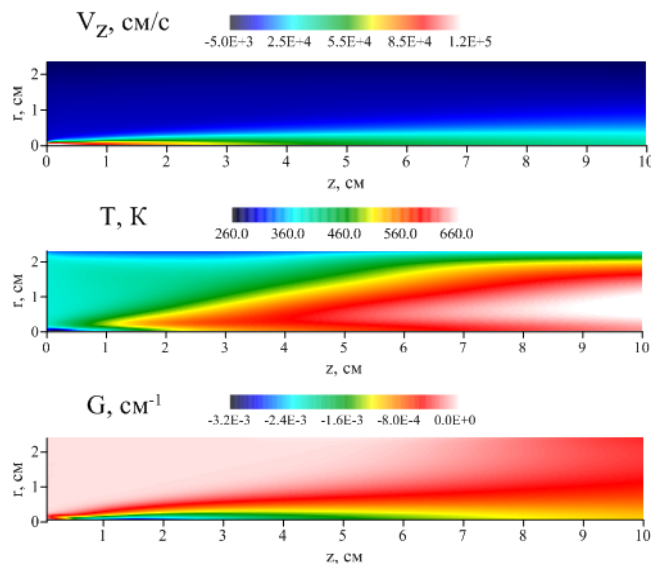
В этой связи автором проведено моделирование эксперимента [4], в котором на модельной установке проводились измерения коэффициента усиления (КУ,  $G$ ) и исследовались кинетические процессы в среде ЭР КИЛ. В эксперименте поток кислорода возбуждался в плазме ВЧ-разряда при давлении около 2 Тор, затем продукты разряда -  $\text{O}_2/\text{O}_2(^1\Delta_g)/\text{O}_2(^1\Sigma_g)/\text{O}$ , поступали в реактор, в котором через одиночный соосный инжектор к несущему потоку с температурой около 340 К подмешивался йодсодержащий газ -  $\text{I}_2/\text{He}$ . Содержание компонент возбуждённого кислородного потока на входе в реактор по данным эксперимента составило:  $\chi(\text{O}_2(^1\Delta_g)) \approx 16\%$ ,  $\chi(\text{O}_2(^1\Sigma_g)) \approx 2\%$ . Измерений концентрации атомов  $\text{O}$  не проводилось.

Анализ физико-химических процессов в потоке газа  $\text{I}_2/\text{He-O}_2/\text{O}_2(^1\Delta_g)/\text{O}$  проводился с использованием разработанных газодинамических моделей в системе с соосной инжекцией, параметры которой соответствовали условиям эксперимента [4]. В качестве начальных условий были заданы давление, температура, расходы газов и их состав. Неопределённость содержания атомов  $\text{O}$  в возбуждённом потоке -  $\chi(\text{O}) \approx (10 \div 16)\%$ , была определена на основании данных работы [2] со схожими параметрами разряда постоянного тока. КУ слабого сигнала рассчитывался на сверхтонком переходе атома йода ( $3 \rightarrow 4$ ) [4].

Анализ эксперимента, проведённый с помощью упрощённой диффузионной модели, показал необходимость детального расчёта поля скорости и распределения температуры потока газа за срезом сопла инжектора [A1],[A2].

Автором с помощью двумерной газодинамической модели было проведено исследование структуры течения в зоне смешения потоков в рассматриваемой модельной системе ЭР КИЛ. Расчётные распределения аксиальной компоненты скорости, температуры газа и коэффициента усиления по длине реактора модельного ЭР КИЛ приведены на Рис. 1. Получено, что в условиях эксперимента [4] радиальное перемешивание потоков затруднено и течение имеет струйный характер. При этом за соплом инжектора происходит формирование ударно-волновой конфигурации с образованием бочек, так как статическое давление впрыскиваемого газа на срезе сопла инжектора более, чем вдвое превышает давление несущего потока возбуждённого кислорода. Резкое охлаждение до  $T \approx 250$  К йодсодержащего потока, расширяющегося за соплом инжектора, и последующий нагрев смеси  $\text{I}_2/\text{He-O}_2/\text{O}_2(^1\Delta_g)/\text{O}$  за счёт химических реакций до  $T \approx 500$  К обуславливают неоднородное распределение температуры газа и коэффициента усиления в зоне смешения модельного ЭР КИЛ - Рис. 1.

Проведённый анализ кинетических процессов в зоне смешения модельного ЭР КИЛ в смеси  $\text{I}_2/\text{He-O}_2/\text{O}_2(^1\Delta_g)/\text{O}$  позволил выявить основные процессы, влияющие на динамику



**Рисунок 1.** Распределение аксиальной компоненты скорости -  $V_z$ , температуры газа -  $T$  и коэффициента усиления -  $G$ , по длине трубки смешения модельной системы ЭР КИЛ. Результаты расчета в условиях эксперимента [4].

температуры и коэффициента усиления смеси. Показано, что цикл каталитической диссоциации  $I_2$  в реакциях с атомами  $O$  -  $I_2+O \rightarrow IO+O$ ,  $IO+O \rightarrow I+O_2$ , реакция накачки возбуждённого состояния  $I^*(^2P_{1/2}) - I(^2P_{3/2})+O_2(^1\Delta_g) \rightarrow I^*(^2P_{1/2})+O_2$ , а также тушение  $I^*(^2P_{1/2})$  на атомах  $O$  в реакции  $I^*(^2P_{1/2})+O \rightarrow I(^2P_{3/2})+O$ , являются процессами, определяющими температурный режим и коэффициент усиления (поглощения) смеси в условиях эксперимента [4]. Сделан вывод о необходимости снижения концентрации атомов  $O$  в рабочей среде ЭР КИЛ для увеличения КУ.

Сравнение результатов расчётов на разработанной 2D(r,z)-модели с экспериментальными данными эксперимента [4] продемонстрировало чувствительность температуры и КУ в зоне смешения модельного ЭР КИЛ к реакции тушения  $I^*(^2P_{1/2})+O \rightarrow I(^2P_{3/2})+O$  - см. Рис. 2. Это дало возможность получить оценку для константы скорости этой реакции, которая составила  $k^{est} = (3.5 - 5.6) \times 10^{-12} \text{ см}^3/\text{с}$  с учётом неопределённости выхода атомарного кислорода из ЭР ГСК в пределах  $\chi(O) \approx 10 - 16\%$ .

Полученная оценка для константы скорости реакции  $I^*(^2P_{1/2})+O \rightarrow I(^2P_{3/2})+O$  оказалась ниже значения  $k(500K) = 1.6 \times 10^{-11} \text{ см}^3/\text{с}$ , рекомендуемого температурной зависимостью -  $k(T) = 6.5 \times 10^{-11} \times (T/300)^{1.76}$ , которая была восстановлена из кинетического анализа экспериментальных данных фотолизных экспериментов в смеси  $N_2O$  и  $I_2$  в диапазоне температур 295 - 360 К [5]. Однако, полученная автором оценка  $k^{est}$  оказывается близкой к значениям  $(3.5 \div 8.0) \times 10^{-12} \text{ см}^3/\text{с}$ , полученным из сопоставления квазидвумерных расчётов КУ с экспериментальными данными в ЭР КИЛ (см. библиографию в [5]).

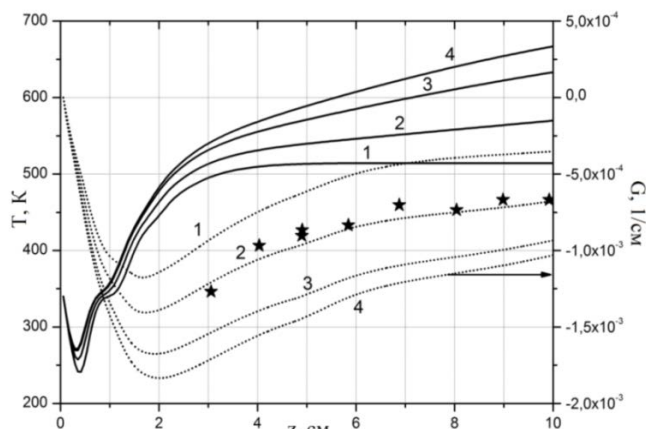
Далее автором была рассмотрена задача об оптимизации параметров модельной системы непрерывного дозвукового ЭР КИЛ с ЭР ГСК на основе поперечного ВЧ-разряда (81 МГц), на котором был получен рекордный выход СК в потоке чистого кислорода в диапазоне давлений 10 - 30 Тор [6]. В рассматриваемом ЭР ГСК концентрация атомарного кислорода в возбуждённом потоке была снижена до  $\chi(O) \approx 0.1 - 0.2\%$  за счёт обработки стенок разрядной камеры и послесвечения оксидом ртути -  $HgO$ . В расчётах варьировался состав и степень предварительной диссоциации йодсодержащего газа, а также температура несущего потока.

В исследованном диапазоне параметров показано, что оптимальное (для достижения максимума по КУ) соотношение расходов молекул  $I_2$  и СК в рабочем потоке ЭР КИЛ -  $\delta = Q(I_2)/Q(O_2(^1\Delta_g))$ , имеет зависимость обратно пропорциональную давлению потока. При давлении 10 Тор и выходе СК из разряда 18 % [6] оптимум составляет -  $\delta_{opt} = (1.4 \div 4.3) \times 10^{-3}$ . Увеличение степени предварительной диссоциации йода вне зоны смешения позволяет сдвинуть значение  $\delta_{opt}$  в сторону больших расходов йода, увеличив КУ до 3 раз.

Основные результаты Главы 3 опубликованы в работах [A1-A3, A14].

**Глава 4** посвящена рассмотрению кинетических процессов с участием молекул  $O_2(a^1\Delta_g)$  в  $H_2$ - $O_2$ - $O_2(a^1\Delta_g)$  смесях при низких температурах.

В данной главе автором проведен анализ существующих в литературе данных по кинетическим процессам в смеси  $H_2$ - $O_2$ - $O_2(a^1\Delta_g)$ , которые представлены в Табл. 1. Проанализирован диапазон неопределённостей констант скоростей известных процессов с участием молекул СК и водородосодержащих радикалов -  $H$  и  $HO_2$ . Основной упор сделан на рассмотрение реакций с молекулами  $HO_2$ .



**Рисунок 2.** Распределение температуры (сплошные кривые) и усреднённого коэффициента поглощения  $\langle G \rangle$  (пунктирные кривые) соответствующие различным значениям константы скорости реакции  $I^*(^2P_{1/2})+O \rightarrow I(^2P_{3/2})+O$ : 1 -  $k_{37}=1 \times 10^{-12} \text{ см}^3/\text{с}$ , 2 -  $3.5 \times 10^{-12} \text{ см}^3/\text{с}$ , 3 -  $8 \times 10^{-12} \text{ см}^3/\text{с}$ , 4 -  $1.2 \times 10^{-11} \text{ см}^3/\text{с}$ . Звёздочками обозначены данные эксперимента [4].

**Таблица 1** Кинетические процессы в системе  $O_2(a^1\Delta_g) - H_2 - H - HO_2$ .

№	Реакция*	Константа скорости, $см^3/с$	Источник
(R1)	$O_2(^1\Delta_g)+H_2\leftrightarrow H+HO_2$	$1.8\cdot 10^{-16}\cdot T^{1.88}\cdot \exp(-17070/T)$	[7]
(R2)	$O_2(^1\Delta_g)+H_2\rightarrow O_2+H_2$	$2.6\cdot 10^{-19}\cdot T^{0.5}$	[8]
(R3)	$H+O_2(^1\Delta_g)\rightarrow \begin{cases} O+OH & (a), \\ H+O_2(^3\Sigma_g) & (b). \end{cases}$	$6.5\cdot 10^{-11}\cdot \exp(-2530/T)$	[9]
(R4)	$O_2(^1\Delta_g)+HO_2\leftrightarrow O_2+HO_2^*(^2A',v_3'\leq 1)$	$(3.0 - 1.0)\cdot 10^{-11}$ $K_{eq}=3\cdot \exp(1330/T)$	[10]
(R5)	$HO_2^*+M\rightarrow HO_2+M$	$2\cdot 10^{-13}$ , (M = H <sub>2</sub> ); $3\cdot 10^{-14}$ , (M = O <sub>2</sub> )	**
(R6)	$HO_2^*+O_2(^1\Delta_g)\rightarrow HO_2^*(^2A',v_3'\leq 8)+O_2$	$(0.5 - 1.0)\cdot 10^{-11}$	**
(R7)	$HO_2^*+O_2(^1\Delta_g)\rightarrow H+O_2+O_2$	$(1.0 - 3.0)\cdot 10^{-12}$	**
(R8)	$HO_2^*(A',v_3'=1)+M\rightarrow HO_2^*(A',v_3'=0)+M$	$2.1\cdot 10^{-13}\cdot \exp(-11.60\cdot T^{-1/3})$ , M=O <sub>2</sub>	**
		$1.5\cdot 10^{-12}\cdot \exp(-11.85\cdot T^{-1/3})$ , M=H <sub>2</sub>	
(R9)	$HO_2^*+M\rightarrow H+O_2(^1\Delta_g)+M$	$2.66\cdot 10^{-6}\cdot T^{-0.85}\cdot \exp(-24800/T)$ , M = O <sub>2</sub>	**
(R10)	$HO_2^*+O\rightarrow OH+O_2$	$3.0\cdot 10^{-11}$	**
(R11)	$HO_2^*+H\rightarrow OH+OH$	$(7.1 - 11.8)\cdot 10^{-11}$	**
(R12)	$HO_2^*+H\rightarrow O+H_2O$	$(2 - 3)\cdot 10^{-11}$	**

\* - Здесь.  $v_3'$  – номер колебательного уровня по валентной - (HO ↔ O) моде нормальных колебаний молекулы HO<sub>2</sub>\*.  $K_{eq}$  – константа равновесия реакции (R4). T – газовая температура.

\*\* - данная работа.

Было показано, что реакции с радикалами HO<sub>2</sub> играют существенную роль в кинетике молекул СК при низких температурах. Так, процесс квазирезонансой передачи энергии в реакции  $O_2(^1\Delta_g)+HO_2\leftrightarrow O_2+HO_2^*(^2A',v_3'\leq 1)$  - (R4), обладая высоким значением константы скорости, порядка -  $10^{-11}$  см<sup>3</sup>/с, приводит к образованию электронно-возбуждённого состояния радикала HO<sub>2</sub>\*.

Долгое время при рассмотрении кинетики смесей H<sub>2</sub>-O<sub>2</sub>-O<sub>2</sub>(a<sup>1</sup>Δ<sub>g</sub>) полагалось, что образуемое в реакции (1) состояние HO<sub>2</sub>\* тушится в столкновениях как на молекулах, так и на бесструктурных частицах в процессе  $HO_2^*(^2A')+M\rightarrow HO_2(^2A'')+M$ , M=H<sub>2</sub>, O<sub>2</sub>, He - (R5), с константами скоростей, порядка  $10^{-12} \div 10^{-11}$  см<sup>3</sup>/с. Автором такой подход был назван - приближением «быстрого<sup>1</sup> тушения» (FQ) электронно-возбуждённого состояния радикала HO<sub>2</sub>\*. Такой подход позволяет ограничиться учётом реакций (R1) - (R5) при описании кинетики смеси H<sub>2</sub>-O<sub>2</sub>-O<sub>2</sub>(a<sup>1</sup>Δ<sub>g</sub>). Однако, детальное рассмотрение данных спектроскопических экспериментов по измерению вибронных переходов  $HO_2^*(^2A',v_3')\rightarrow HO_2(^2A'',v_3'')$ , показало, что тушение электронно-возбуждённого состояния радикала HO<sub>2</sub>\* в реакции (R5) на молекулах H<sub>2</sub> и O<sub>2</sub> не превышает значений констант скоростей V-T релаксации и составляют порядка  $10^{-13}$  и

<sup>1</sup> быстрого по сравнению со временем колебательной релаксации молекулы HO<sub>2</sub>(v<sub>3</sub>).

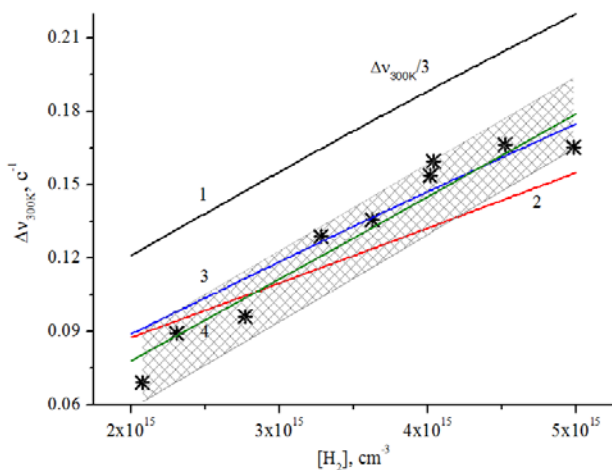
$10^{-14}$  см<sup>3</sup>/с для молекул H<sub>2</sub> и O<sub>2</sub> соответственно. Такой подход был назван приближением «медленного тушения» (SQ) состояния HO<sub>2</sub><sup>\*</sup>.

Для корректного описания кинетики процессов в смеси H<sub>2</sub>-O<sub>2</sub>-O<sub>2</sub>(a<sup>1</sup>Δ<sub>g</sub>) в области низких температур схема кинетических процессов была дополнена реакциями с участием радикалов HO<sub>2</sub><sup>\*</sup> - см. Табл. 1. Были включены реакции, приводящие к заселению высоко возбуждённых колебательных уровней молекулы HO<sub>2</sub><sup>\*</sup>(v) - (R6), а также к их диссоциации в процессе (R7). С учётом стадийного механизма протекания реакций (R6) и (R7), автором были даны оценки для констант скоростей этих процессов. Также в схему процессов были включены процессы V-T релаксации состояний HO<sub>2</sub><sup>\*</sup>(v) - (R8), термического распада HO<sub>2</sub><sup>\*</sup> - (R9), а также быстрые реакции радикалов HO<sub>2</sub><sup>\*</sup> с атомами O и H - (R10) - (R12).

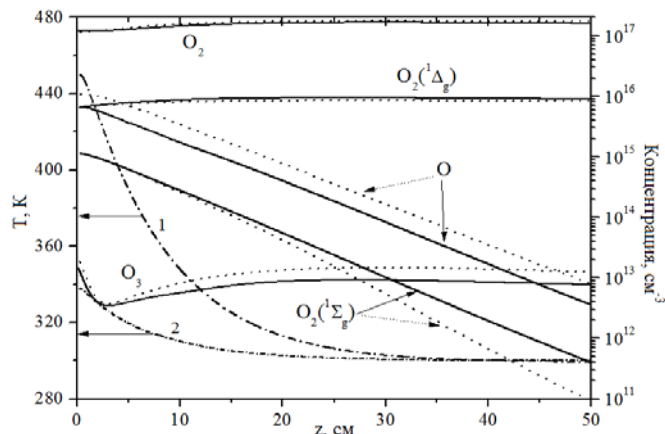
Для верификации модифицированной схемы процессов в смеси H<sub>2</sub>-O<sub>2</sub>-O<sub>2</sub>(a<sup>1</sup>Δ<sub>g</sub>) из Табл. 1 было проведено детальное моделирование данных экспериментов [11] и [12].

В эксперименте [11] при температуре 300 К и давлении 6 Тор в потоке бедной водород-кислородной смеси исследовалось тушение молекул СК, возбуждаемых в СВЧ разряде. Атомы O удалялись из возбуждённого потока кислорода за счёт гетерогенных реакций с оксидом ртути HgO, которым покрывались стенки дрейфовой трубки после СВЧ разряда. Эксперимент продемонстрировал, что частота дезактивации СК оказывается прямо пропорциональной концентрации H<sub>2</sub> - см. Рис. 3.

Проведённый автором анализ показал необходимость корректного учёта остаточных долей нечётного кислорода (O+O<sub>3</sub>) в потоке газа, так как в реакции O+H<sub>2</sub>→H+OH происходит иницирование цепного окисления водорода. Частичное окисление H<sub>2</sub> приводит в условиях эксперимента к наработке радикалов HO<sub>2</sub>, реакции с участием которых играют основную роль в дезактивации O<sub>2</sub>(a<sup>1</sup>Δ<sub>g</sub>) при температуре 300 К. При этом измеряемая в эксперименте [11] частота тушения СК зависит от содержания молекулярного водорода и остаточной доли нечётного кислорода в потоке газа, а также определяется соотношением констант скоростей процессов (R4) - (R7).



**Рисунок 3.** Частота тушения СК в зависимости от концентрации H<sub>2</sub> в смеси. Символы – экспериментальные данные [11], штрихованная область – область ошибки экспериментальных данных. Линии – результаты расчётов по сценариям FQ - кривые 1 - 3; SQ - кривая 4. T = 300 К

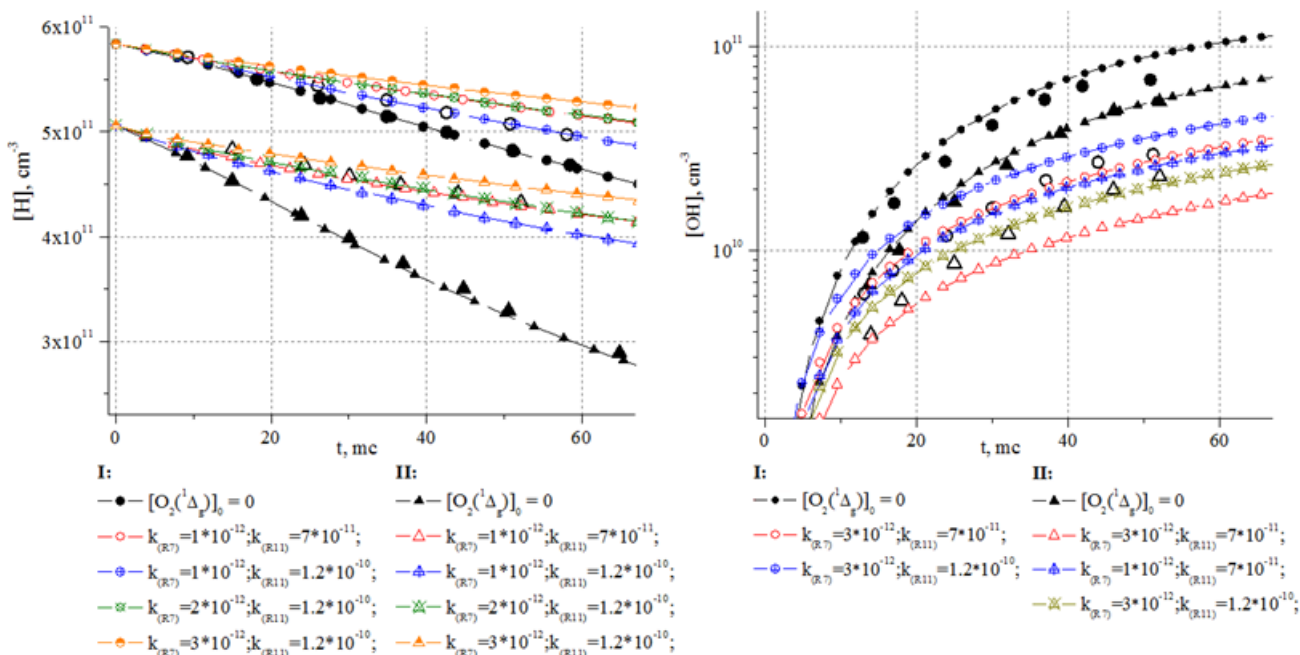


**Рисунок 4.** Распределение температуры и концентраций O<sub>2</sub>, O, O<sub>3</sub>, O<sub>2</sub>(a<sup>1</sup>Δ<sub>g</sub>) и O<sub>2</sub>(b<sup>1</sup>Σ<sub>g</sub>) по длине дрейфовой трубки. Сплошные и пунктирные линии - результаты расчётов с учётом неопределённости  $\chi(O) = 0.05 \div 0.08$  на выходе факела разряда. Кривые 1 и 2 - температура газа и внутренней стенки трубки.

Моделирование СВЧ разряда и транспорта возбуждённого потока кислорода вдоль дрейфовой трубки (см. Рис. 4) в условиях эксперимента [11] с помощью двумерных моделей СВЧ-разряда и газодинамики дало возможность определить значение остаточной доли нечётного кислорода в потоке газа –  $\chi(O) = (0.5 - 1.0) \times 10^{-4}$ . Полученное значение  $\chi(O)$  позволило дать рекомендации по константам скоростей процессов (R4) - (R7) с участием СК и

HO<sub>2</sub> (см. Табл. 1) при кинетическом описании измеренной в эксперименте [11] зависимости частоты тушения СК от содержания молекулярного водорода в смеси H<sub>2</sub>-O<sub>2</sub>-O<sub>2</sub>(a<sup>1</sup>Δ<sub>g</sub>) - Рис. 3. Сопоставление сценариев «быстрого» и «медленного» тушения состояния HO<sub>2</sub><sup>\*</sup> показало необходимость снижения в 4 - 5 раз рекомендуемого для константы скорости реакции (R4) значения - (1 ÷ 3)×10<sup>-11</sup> см<sup>3</sup>/с, в случае «быстрого» тушения HO<sub>2</sub><sup>\*</sup>. Также кинетическое моделирование показало, что в случае медленного тушения HO<sub>2</sub><sup>\*</sup> происходит увеличение интенсивности окисления водорода, за счёт диссоциации HO<sub>2</sub><sup>\*</sup> в реакции (R7).

Дополнительная верификация схемы процессов с участием СК и HO<sub>2</sub> была проведена в условиях эксперимента [12], в котором в проточном реакторе в смеси H/H<sub>2</sub>-He-O<sub>2</sub>/O<sub>2</sub>(a<sup>1</sup>Δ<sub>g</sub>) при давлении около 1 Тор и температуре 300 К измерялась динамика радикалов Н и ОН - см. Рис. 5.



**Рисунок 5** Динамика концентрации атомов Н - (слева), и радикалов ОН - (справа), в условиях эксперимента [12]. Символы - данные измерений с добавками (открытые символы) и без добавок (сплошные символы) O<sub>2</sub>(<sup>1</sup>Δ<sub>g</sub>). Кривые - результаты моделирования с вариацией значений k<sub>(R7)</sub> и k<sub>(R11)</sub>.

В работе [12] для описания динамики атомов Н в присутствии молекул СК впервые была предложена реакция (R7), константа скорости которой в предположении «быстрого» тушения HO<sub>2</sub><sup>\*</sup> полагалась равной 1.66×10<sup>-10</sup> см<sup>3</sup>/с. Проведённое в диссертации кинетическое моделирование с учётом приближения «медленного» тушения состояния HO<sub>2</sub><sup>\*</sup> продемонстрировало согласование с данными эксперимента со значением константы скорости реакции k<sub>(R7)</sub> = (1 ÷ 3)×10<sup>-12</sup> см<sup>3</sup>/с с учётом неопределённости константы k<sub>(R11)</sub> в пределах (7 ÷ 12)×10<sup>-11</sup> см<sup>3</sup>/с (см. Рис.5). Результат проведённого моделирования подтвердили полученное из моделирования эксперимента [11] рекомендуемое значение константы скорости реакции (R7).

Основные результаты Главы 4 опубликованы в работе [A7].

**В Главе 5** автором проведено рассмотрение кинетических процессов в смесях H<sub>2</sub>-O<sub>2</sub>-O<sub>2</sub>(a<sup>1</sup>Δ<sub>g</sub>) в температурном диапазоне 500 - 1000 К с учётом разработанной системы кинетических процессов из Табл. 1. Проанализирован существующий набор экспериментальных данных по кинетике СК в смеси H<sub>2</sub>-O<sub>2</sub> в области высоких температур:

- ✓ измерения длины индукции в смеси H<sub>2</sub>-O<sub>2</sub>-O<sub>2</sub>(a<sup>1</sup>Δ<sub>g</sub>) [13] при температуре 780 К,
- ✓ данные измерений эффективной скорости тушения СК в бедной H<sub>2</sub>-O<sub>2</sub> смеси за фронтом УВ [11] в диапазоне температур 500 - 1000 К,
- ✓ экспериментальные данные по константе скорости реакции H+O<sub>2</sub>(a<sup>1</sup>Δ<sub>g</sub>)→products в диапазоне температур 523–933 К [14].



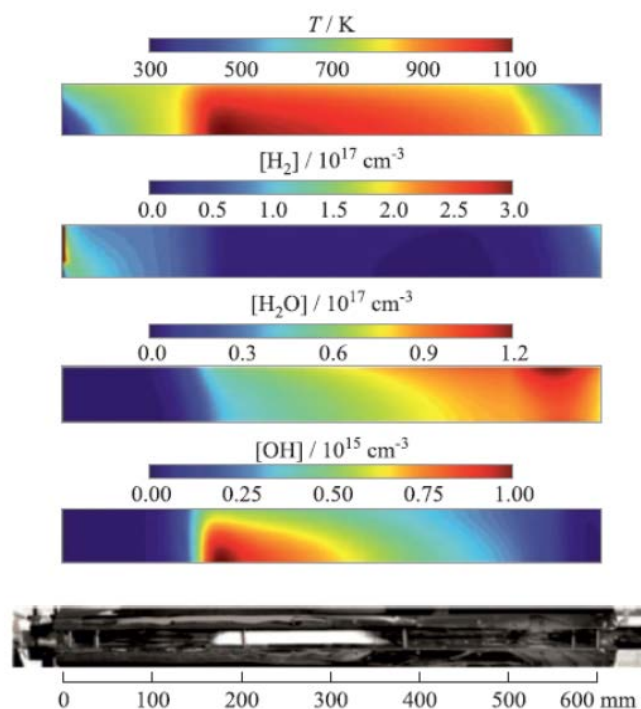
В эксперименте [13] в проточном реакторе (диаметром 18 мм и длиной 70 см) с нагреваемыми стенками исследовалось воздействие молекул СК на воспламенение обогащённой смеси  $\text{H}_2:\text{O}_2 = 5:2$  при давлении 10 Тор и температуре 780 К. Возбуждение молекул СК в потоке кислорода проводилось тлеющим DC-разрядом постоянного тока. Атомарный кислород удалялся из возбуждённого потока кислорода путём покрытия стенок разрядной камеры и дрейфовой трубки оксидом ртути  $\text{HgO}$ . В эксперименте наблюдалось снижение длины индукции смеси, регистрируемое по положению свечения горящего газа в реакторе (см. Рис. 6), при увеличении тока разряда и содержания СК в потоке газа - см. Рис. 7.

Учитывая возможность воздействия остаточных долей нечётного кислорода на инициирование воспламенения смеси  $\text{H}_2\text{-O}_2$  в реакторе, в диссертации был впервые проведён детальный анализ всех стадий эксперимента [13]. С помощью одномерной модели DC-разряда был промоделирован выход продуктов разряда, расчёты транспорта кислородного потока вдоль дрейфовой трубки и воспламенения смеси в реакторе проводились на двумерной газодинамической модели.

Автором была проведена процедура верификации базовой схемы для расчётов кинетики смеси  $\text{H}_2\text{-O}_2$  в условиях эксперимента [13]. Моделирование самовоспламенения с учётом базовой схемы показало наилучшее согласие с данными эксперимента (см. Рис. 7) по сравнению с другими кинетическими механизмами, описывающими горение и воспламенение  $\text{H}_2\text{-O}_2$  смесей при высоких температурах и давлениях (см. библиографию в работе [А6]).

В расчётах тлеющего разряда и трубки дрейфа с покрытием стенок оксидом  $\text{HgO}$  для учёта гетерогенных процессов на поверхности трубки значение коэффициента гибели атомов  $\text{O}$  в каталитических реакциях с  $\text{HgO}$  полагалось равным  $\gamma_{\text{O}} = 1.0$ , коэффициенты тушения ( $\gamma_i$ ) для молекул  $\text{O}_2(\text{b}^1\Sigma_g)$  и  $\text{O}_2(\text{a}^1\Delta_g)$  полагались равными 0.1 и  $3 \cdot 10^{-4}$  - соответственно [2]. В Табл. 2 приведены значения долей важнейших компонент кислородного потока, усредненные по радиусу трубы, которые были получены на выходе DC-разряда и трубки дрейфа соответственно для значения тока разряда  $I=2\text{-}10$  мА. Результаты расчётов выходной доли синглетного кислорода в потоке кислорода, а также значения вложенной энергии продемонстрировали хорошее согласие с экспериментальными. Расчёты показали, что при токе разряда 2 - 10 мА на входе в реактор остаточная доля нечётного кислорода составляет -  $\chi(\text{O}+\text{O}_3) \approx (2.1 - 3.3) \times 10^{-5}$  (см. Табл. 2).

Моделирование воспламенения смеси  $\text{H}_2\text{-O}_2$  в реакторе с включённым разрядом (см. Рис. 6) проводилось с учётом набора процессов для  $\text{O}_2(\text{a}^1\Delta_g)$  из Табл. 1. Автором были выявлены основные процессы, ускоряющие зажигание смеси при увеличении тока разряда. Так, было показано, что инициирование цепного окисления  $\text{H}_2$  происходит за счёт реакций с остаточным нечётным кислородом, в реакции  $\text{O}+\text{H}_2 \rightarrow \text{H}+\text{OH}$ . При этом процесс прямого инициирования  $\text{H}_2+\text{O}_2(\text{a}^1\Delta_g) \rightarrow \text{H}+\text{HO}_2$  оказывается несущественным. На втором этапе за счёт реакции  $\text{H}+\text{O}_2(\text{a}^1\Delta_g) \rightarrow \text{O}+\text{OH}$  происходит ускорение ветвления цепи окисления  $\text{H}_2$ , поддерживаемого



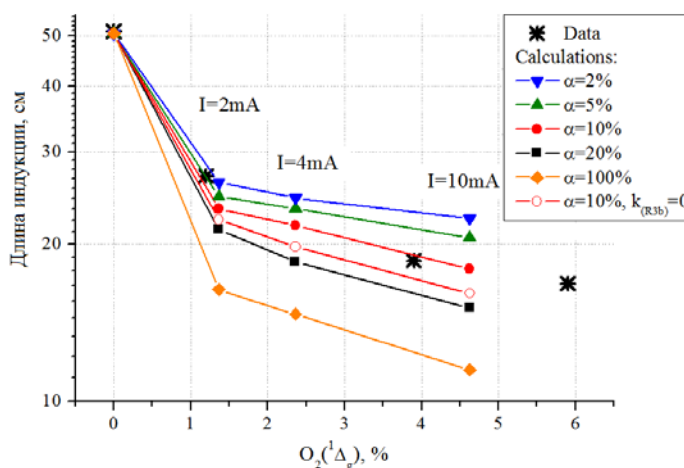
**Рисунок 6.** Распределение температуры газа и компонент смеси:  $\text{H}_2$ ,  $\text{H}_2\text{O}$  и  $\text{OH}$  - вдоль реактора. 2D - расчёт воспламенения с включённым разрядом.  $I = 10$  мА. Нижнее фото - свечение горящего газа, регистрируемое в эксперименте [13].

реакциями  $O+H_2 \rightarrow H+OH$  и  $OH+H_2 \rightarrow H+H_2O$ . В результате этих процессов длина индукции смеси существенно сокращается с увеличением тока разряда, см. Рис. 7.

**Таблица 2.** Доли основных компонент потока кислорода, полученные в расчётах DC - разряда и трубки дрейфа с покрытием стенок оксидом HgO.

	I, mA	$O_2(^3\Sigma_g)$	$O_2(^1\Delta_g)$	$O(^3P)$	$O_3$	E/N, Td
DC-разряд (1D(r)-расчёт)	2	$9.77 \cdot 10^{-1}$	$1.57 \cdot 10^{-2}$	$5.37 \cdot 10^{-3}$	$2.39 \cdot 10^{-5}$	56
	4	$9.61 \cdot 10^{-1}$	$2.66 \cdot 10^{-2}$	$8.71 \cdot 10^{-3}$	$1.99 \cdot 10^{-5}$	51
	10	$9.28 \cdot 10^{-1}$	$5.02 \cdot 10^{-2}$	$1.47 \cdot 10^{-2}$	$1.74 \cdot 10^{-5}$	44
Трубка дрейфа (2D(r,z)-расчёт)	2	$9.86 \cdot 10^{-1}$	$1.36 \cdot 10^{-2}$	$7.43 \cdot 10^{-6}$	$1.35 \cdot 10^{-5}$	
	4	$9.76 \cdot 10^{-1}$	$2.36 \cdot 10^{-2}$	$1.36 \cdot 10^{-5}$	$8.76 \cdot 10^{-6}$	
	10	$9.54 \cdot 10^{-1}$	$4.63 \cdot 10^{-2}$	$2.81 \cdot 10^{-5}$	$4.76 \cdot 10^{-6}$	

Проведённое моделирование показало чувствительность длины индукции смеси к величине доли выходного канала реакции  $H+O_2(a^1\Delta_g) \rightarrow O+OH$  - (R3a), и независимость от величины канала тушения -  $H+O_2(a^1\Delta_g) \rightarrow H+O_2$  - (R3b). Расчёты с вариацией доли выходного канала реакции (R3a) -  $\alpha = k_{(R3a)}/k_{(R3)}$ , в сравнении с данными эксперимента [13] по длине индукции позволили определить значение вероятности выходного канала реакции (R3a) при 780 К, которое составило -  $10 \div 15\%$  (см. Рис. 6). Таким образом, автором впервые была получена оценка константы скорости реакции (R3a) при  $T = 780$  К, равная  $(2.5 \div 3.75) \cdot 10^{-13}$  см<sup>3</sup>/с. При этом было показано, что процессы с участием радикалов  $HO_2$  - (R4) - (R7), не играют существенной роли для определения доли канала реакции (R3a) в условиях эксперимента [13].



**Рисунок 7** Длина индукции в зависимости от доли  $O_2(a^1\Delta_g)$  в смеси  $H_2-O_2$ . Звездочки - эксперимент [13]. Линии с символами - результаты расчётов.

Верификация разработанной в диссертации модели кинетики для описания процессов  $H_2-O_2-O_2(a^1\Delta_g)$  смеси была продолжена на данных эксперимента [11] по тушению молекул СК в бедной  $H_2-O_2$  смеси в области высоких температур. В ударно-трубном эксперименте [11] в диапазоне температур 500 - 1000К и давлений 26 - 90 Тор по сигналу димольного излучения (на длине волны 634 нм) за фронтом падающей УВ проводились измерения частоты гибели молекул  $O_2(a^1\Delta_g)$  в смеси  $H_2-O_2$ . Из этих данных восстанавливалась эффективная константа скорости тушения СК в присутствии молекул  $H_2$  в зависимости от температуры -  $K_{eff}(T)$ .

Анализ эксперимента [11] проводился в диссертации как с помощью нульмерной кинетической, так и двумерной газодинамической моделей с учётом кинетических процессов из Табл.1. При описании экспериментов в качестве начальных условий для нульмерной модели задавались температура и давление смеси, соответствующие значениям ( $T_{sh}$ ,  $P_{sh}$ ) за фронтом УВ, а также состав смеси, полученный в расчётах эксперимента [11] при  $T = 300$  К в Главе 4.

Проведённые двумерные расчёты динамики профиля сигнала димольного излучения и компонент газа внутри «горячей пробки», движущейся вдоль ударной трубы (см. Рис. 8), показали, что распределения компонент смеси за фронтом УВ имеют сильно неоднородный

характер. Кроме того, было показано, что длина горячей пробки в условиях эксперимента [11] в среднем в 1.5 ÷ 2.0 раза меньше, чем полученная из оценок по одномерной теории ударной трубы за счёт влияния пограничного слоя.

С учётом этого для корректного сопоставления результатов расчетов с экспериментальными данными по эффективной константе тушения СК рассчитанная в нульмерной модели частота процессов тушения молекул СК  $v_{Q(T_{sh})}$  усреднялась по времени  $\tau_Q$ , следующим образом:

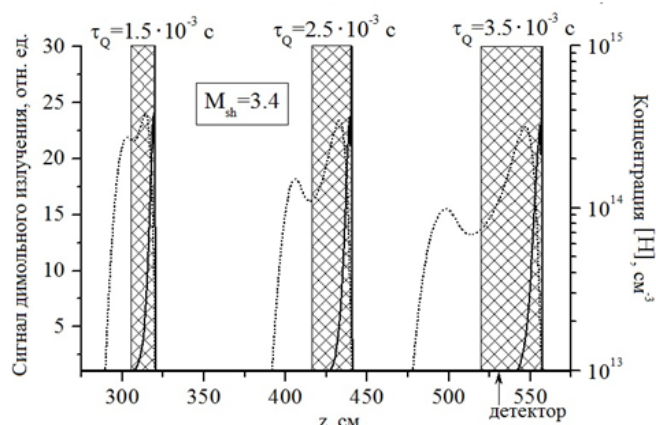
$$K_{eff}^{calc}(T_{sh}) = \frac{\langle v_{Q(T_{sh})}^{calc}(t) \rangle_{\tau_Q}}{[H_2]_0} = \frac{\int_0^{\tau_Q} v_{Q(T_{sh})}^{calc}(t) \cdot dt}{\tau_Q \cdot [H_2]_0} = \frac{\sum_i \int_0^{\tau_Q} k_{Q_i}(t) \cdot [Q_i(t)] \cdot dt}{\tau_Q \cdot [H_2]_0} \quad (1),$$

где  $k_{Q_i}$  – константа  $i$ -ой скорости реакции СК с участием компонента  $Q_i$ ,  $[Q_i]$  – концентрация  $i$ -го компонента,  $[H_2]_0$  – начальная концентрация водорода в смеси. Время усреднения ограничивалось собственным временем пролета горячей пробки мимо детектора (в системе координат, связанной с фронтом УВ) –  $\tau_Q$ , и корректировалось с учётом двумерных расчётов.

На Рис. 9, наряду с экспериментальными данными, представлены результаты параметрических расчётов эффективной константы скорости тушения СК, которые были проведены с учётом сценариев «быстрого» (FQ) и «медленного» (SQ) тушения состояния  $HO_2^*$ , а также вариации доли нечетного кислорода в потоке газа –  $\chi$  ( $[O]$ ). Расчёты показали, что при температурах до 700 К (область I на Рис. 9) динамика тушения СК определяется процессами (R4), (R6) и (R7) с участием радикалов  $HO_2$  и  $HO_2^*$ . При этом с учётом полученного в расчётах Главы 4 значения остаточной доли  $\chi([O]) = 5 \cdot 10^{-5}$  в потоке газа и набора констант скоростей процессов (R4) – (R7) из Табл. 1 расчёты продемонстрировали хорошее согласие с данными эксперимента для обоих сценариев FQ и SQ (кривые 1 и 5). При этом отметим еще раз, что в модели FQ для согласования с экспериментом, константа квазирезонансной передачи энергии процесса (R4) должна быть уменьшена в 4 – 5 раз.

Однако, в области температур выше 850 К (область III на Рис. 9), где тушение  $O_2(a^1\Delta_g)$  обусловлено реакцией  $H+O_2(a^1\Delta_g) \rightarrow products$ , моделирование показало существенное завышение частоты тушения СК по сравнению с экспериментом (кривые 1, 5 на Рис. 9). Этот результат также подтверждается 2D(r,z)-расчётом при  $T_{sh} = 950$  К (отмечено на Рис. 7 черным квадратным символом), с помощью которого автором была проведена оценка возможных погрешностей определения  $K_{eff}$  в нульмерной модели, связанных с влиянием пограничного слоя и неоднородности распределения сигнала димольного излучения по радиусу ударной трубы

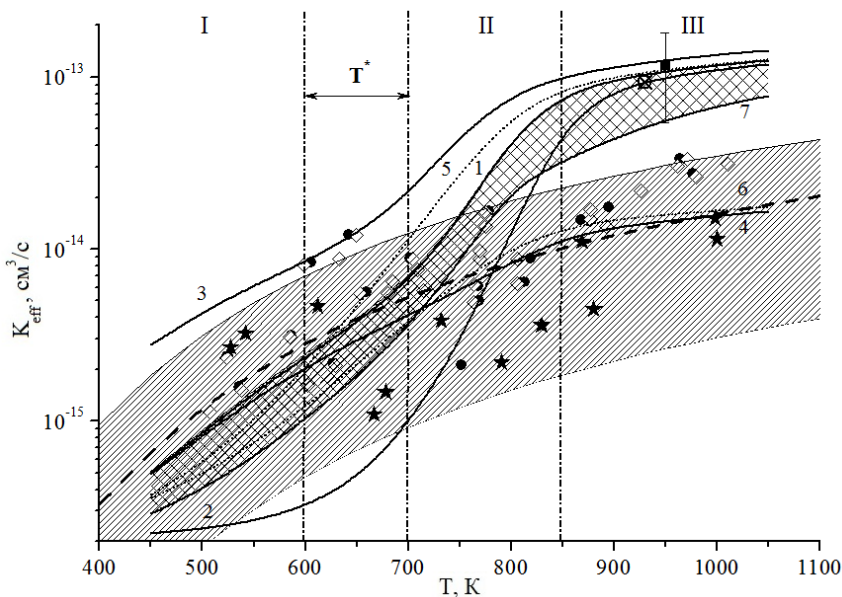
Автором было также проанализировано влияние на  $K_{eff}$  ограничения времени измерений, связанных с засветкой детектора, возникающей при воспламенении смеси в горячей пробке за УВ. Для учёта этого эффекта в выражении (1) время усреднения выбиралось равным –  $\tau = \min(\tau_Q, \tau_{ign})$ , где  $\tau_{ign}$  – время воспламенения смеси<sup>2</sup>. Однако, расчёты показали, что учёт данного обстоятельства существенно не меняет тренд расчётной температурной зависимости  $K_{eff}^{calc}(T_{sh})$ ,



**Рисунок 8.** Распределение усреднённого по радиусу ударной трубы сигнала димольного излучения (сплошная линия) внутри «горячей пробки» (штрихованная область), и аксиального профиля концентрации атомов H (пунктирная кривая) вдоль оси ударной трубы для значения скорости УВ –  $M_{sh}=3.4$ . Результаты двумерного моделирования.

<sup>2</sup>  $\tau_{ign}$  – в данном случае определялось по времени достижения максимума градиента температуры смеси.

снижая значение  $K_{\text{eff}}$  при  $T \geq 850$  К не более, чем вдвое (кривая 7 на Рис. 9). Таким образом, интервал ошибки модельных расчётов  $K_{\text{eff}}(T_{\text{sh}})$  с учётом неопределённости значения  $\chi([\text{O}])$  и времени регистрации сигнала был определён областью между кривыми 1 и 7 на Рис. 9.



**Рисунок 9.** Зависимость эффективной константы тушения СК в присутствии  $\text{H}_2$  -  $K_{\text{eff}}$  от температуры газа за УВ. Символы – экспериментальные данные [11]. Пунктирная линия с заштрихованной областью – экспериментальная зависимость –  $K_{\text{exp}}(T) = (2.16 \pm 1.66) \cdot 10^{-13} \times \exp(- (2600 \pm 200)/T) \text{ см}^3/\text{с}$ , с учётом доверительного интервала [11]. Символ «черный квадрат» - значение  $K_{\text{eff}} = (1.17 \pm 0.63) \cdot 10^{-13} \text{ см}^3/\text{с}$ , полученное в двумерных расчётах при  $T = 950$  К. Символ «перечеркнутый круг» - усреднение экспериментальных данных [14] при  $T = 933$  К. Сплошные кривые - результаты

расчётов по сценариям. **FQ:** 1 –  $\chi([\text{O}])=5 \cdot 10^{-5}$ , 2 –  $\chi([\text{O}])=10^{-6}$ , 3 –  $\chi([\text{O}])=10^{-3}$ , 4 –  $\chi([\text{O}])=5 \cdot 10^{-5}$  и  $k'_{(\text{R}3)}=k_{(\text{R}3)}/10$ ; **SQ:** 5 –  $\chi([\text{O}])=5 \cdot 10^{-5}$ , 6 –  $\chi([\text{O}])=5 \cdot 10^{-5}$  и  $k'_{(\text{R}3)}=k_{(\text{R}3)}/10$ , 7 –  $\chi([\text{O}])=1 \cdot 10^{-5}$ , с учётом  $\tau=\min(\tau_{\text{O}}, \tau_{\text{ign}})$ .

Было отмечено, что снижение константы скорости реакции (R3) на порядок величины позволяет согласовать расчётную зависимость  $K_{\text{eff}}^{\text{calc}}(T_{\text{sh}})$  с данными [11] во всем рассматриваемом диапазоне температур (кривые 4 и 6 на Рис. 9). Однако, такой результат противоречит данным эксперимента [14], в котором проводились измерения константы скорости реакции (R3) в диапазоне температур 523 - 933 К. На основании этих данных в работе [9] была получена аппроксимация температурной зависимости константы скорости реакции (R3), используемая в кинетической модели из Табл. 1.

Сопоставление данных экспериментов [11] и [14] показало, что при заданной температуре измеренные частоты гибели СК в обоих экспериментах сравнимы, в то время как усреднённая по времени измерений концентрация атомов Н в условиях эксперимента [11] превышает аналогичную величину в условиях эксперимента [14] на порядок. Это указывает на существование механизмов, снижающих частоту тушения СК в условиях эксперимента [11]. При этом такой механизм должен проявляться при высоких давлениях, порядка 100 Тор, снижая концентрацию атомарного водорода в присутствии СК.

На основании полученных результатов автором сделан вывод о неполноте используемой кинетической модели  $\text{H}_2\text{-O}_2\text{-O}_2(a^1\Delta_g)$  из Табл. 1 и необходимости исследований механизма реакции  $\text{H}+\text{O}_2(a^1\Delta_g) \rightarrow \text{products}$ .

Основные результаты Главы 5 опубликованы в работах [A6],[A8]-[A10].

**Глава 6** посвящена исследованию реакции  $\text{H} + \text{O}_2(a^1\Delta_g) \rightarrow \text{products}$  в диапазоне температур 300 - 1000 К.

Автором проведён подробный анализ имеющихся в литературе экспериментальных и теоретических данных по возможным каналам реакции  $\text{H}+\text{O}_2(a^1\Delta_g) \rightarrow \text{products}$  и их константам скоростей, которые приведены на Рис. 10. Так, было показано, что данные экспериментов по суммарной константе скорости реакции  $\text{H}+\text{O}_2(a^1\Delta_g) \rightarrow \text{products}$  -  $k_{(\text{R}3)}(T)$ , полученные на основе измерений скорости гибели СК в присутствии атомов Н [14]–[17] (аппроксимация данных по  $k_{(\text{R}3)}(T)$  [9] показана на Рис. 10 кривой 1) систематически превосходят результаты работы [12], в которой из измерений концентраций радикалов О, Н и ОН при  $T = 299 \div 423$  К



восстанавливалась температурная зависимость канала реакции  $\text{H} + \text{O}_2(a^1\Delta_g) \rightarrow \text{O} + \text{OH} - k_{(R3a)}(T)$  (см. Рис. 10).

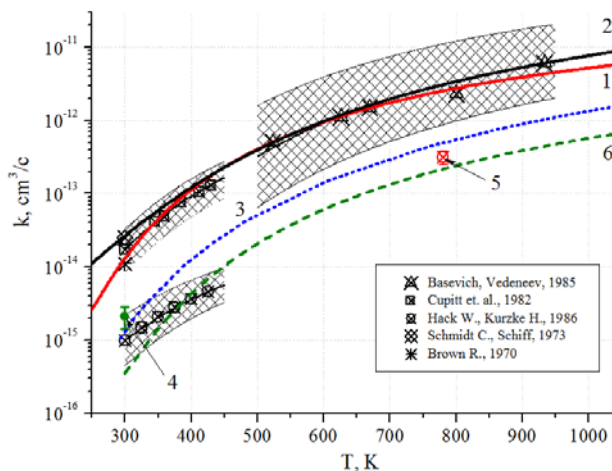
С точки зрения теории в результате столкновений атомов Н и молекул СК происходит образование долгоживущего переходного комплекса  $(\text{HO}_2)^\pm$  на поверхности потенциальной энергии (ППЭ) состояния  $^2A'$  радикала  $\text{HO}_2$  [18]. Расчёты  $k_{(R3a)}(T)$  с использованием теории переходного состояния (CVT) [7], показали согласие с данными по суммарной константе скорости  $k_{(R3)}(T)$  (кривая 2). Однако, квантовые расчёты динамики реакции  $\text{H} + \text{O}_2(a^1\Delta_g) \rightarrow \text{O} + \text{OH}$  [18] и сечения процесса  $\text{H} + \text{O}_2(a^1\Delta_g)(v=0, j=0) \rightarrow \text{O} + \text{OH}^3$  [19] продемонстрировали необходимость корректного учета эволюции переходного комплекса  $(\text{HO}_2)^\pm$  по ППЭ состояния  $^2A'$ , а также показали, что статистический подход существенно завышает сечение реакции (R3a) по сравнению с точным динамическим методом. Позднее в работе [20] с использованием квазиклассического метода траекторий (QCT) и туннельных поправок из квантовых расчётов [19] была получена температурная зависимость для термической константы скорости  $k_{(R3a)}^{\text{th}}(T)$  (кривая 3), которая хорошо согласуется как с данными эксперимента [12], так и с результатами кинетических расчётов [9] экспериментов [12], [15] при 300 К (символ 4), а также расчётов длины индукции смеси  $\text{H}_2\text{-O}_2\text{-O}_2(a^1\Delta_g)$  при 780 К, проведённых в Главе 5 диссертации (символ 5), в которых было получено, что вероятность канала реакции (R3a) не превышает  $10 \div 20 \%$ .

В работе [7] при рассмотрении реакции (R1) на одной адиабатической ППЭ состояния  $^2A'$  был сделан вывод, что скорость распада комплекса  $(\text{HO}_2)^\pm$  по каналу реакции (R1a) существенно превалирует над реакцией стабилизации в столкновениях с третьим телом (R1c) вплоть до давлений порядка 100 Атм.

Автором отмечается, что до настоящего времени остается невыясненным вопрос о реализации процесса тушения молекул  $\text{O}_2(a^1\Delta_g)$  на атомах Н - реакции (R3b), так как прямое столкновительное тушение в реакции (R1c) запрещено по спине. В работе [21] предлагался механизм такой реакции, основанный на возможности неадиабатического перехода:  $\text{H} + \text{O}_2(a^1\Delta_g) \rightarrow (\text{HO}_2(^2A'))^\pm \rightarrow (\text{HO}_2(^4A''))^\pm \rightarrow \text{H} + \text{O}_2(^3\Sigma_g)$ , который реализуется за счёт спин-орбитального взаимодействия состояний  $^2A'$  и  $^4A''$  молекулы  $\text{HO}_2$ . Однако, расчёты [21] показали малость вероятности и константы скорости такого процесса (кривая 6 на Рис. 10).

Таким образом, проведённый анализ указывает на рассогласование теоретических расчётов каналов реакции (R3) с данными экспериментов по суммарной константе скорости процесса  $\text{H} + \text{O}_2(a^1\Delta_g) \rightarrow \text{products}$ . В этой связи автором сделано заключение о необходимости уточнения механизма реакции  $\text{H} + \text{O}_2(a^1\Delta_g) \rightarrow \text{products}$  с учётом сильного электронно-колебательного взаимодействия двух низлежащих электронных состояний радикала  $\text{HO}_2 - ^2A''$  и  $^2A'$  [22].

Для этого был проведен анализ ППЭ этих дублетных состояний, предоставленных авторами работ [18], [23]. Образующий на вершине входного барьера реакции (R3) долгоживущий переходной комплекс  $(\text{HO}_2(^2A'))^\pm$  является сильно колебательно-возбуждённым. В результате межмодового обмена возможна интенсивная передача энергии возбуждения из



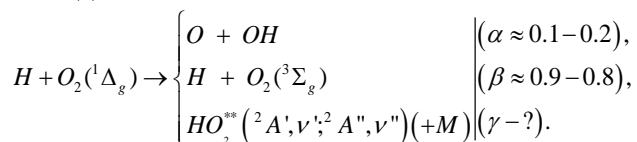
**Рисунок 10.** Литературные данные по константе скорости реакции  $\text{H} + \text{O}_2(a^1\Delta_g) \rightarrow \text{products}$  и её каналам. Символы со штрихованными областями - данные экспериментов [12], [14]–[17]; Кривые 1 - 3, 6 - теоретические расчёты; Символы 4 и 5 - данные моделирования (см. текст).

<sup>3</sup>  $v, j$  - колебательное и вращательное квантовые числа состояний молекулы  $\text{O}_2(a^1\Delta_g)$ .



моды колебаний O-H в изгибную моду и моду колебаний по координате O-O, за времена порядка  $10^{-12} \div 10^{-11}$  с. При возбуждении изгибной моды колебаний молекула  $\text{HO}_2$  может переходить от менее симметричной ( $\theta \approx 100^\circ$ ) к высоко симметричной ( $\theta \approx 180^\circ$ ) конфигурации ядер. При этом электронные состояния  ${}^2A'$  и  ${}^2A''$  являются вырожденными в линейной геометрии. Это может приводить к неадиабатическим переходам между двумя Борн-Оппенгеймеровскими состояниями молекулы  $\text{HO}_2$  за счёт эффекта Реннера-Теллера, т.е. на временах жизни комплекса возможна взаимная конверсия дублетных состояний  ${}^2A' \leftrightarrow {}^2A''$  молекулы  $\text{HO}_2$ . Процесс взаимной конверсии будет конкурировать с распадом комплекса по каналу с образованием O и OH. В работе [22] было показано, что эффект Реннера-Теллера приводит к перемешиванию состояний  ${}^2A'$  и  ${}^2A''$  молекулы  $\text{HO}_2$  уже при достаточно малой энергии возбуждения состояния  ${}^2A'$ , порядка одного кванта изгибной моды колебаний. Вероятность этого процесса возрастает с увеличением энергии возбуждения.

Конверсия состояний  ${}^2A'$  и  ${}^2A''$  "открывает" дополнительный канал реакции (R3) - распад комплекса по каналу с образованием H и  $\text{O}_2$ , т.е. тушение СК на атомах H. Помимо этого, при высоких давлениях газа также становится возможна стабилизация переходного комплекса в соударениях и образование колебательно-возбуждённой молекулы как в электронно-возбуждённом -  $\text{HO}_2^*({}^2A', v')$ , так и основном  $\text{HO}_2({}^2A'', v'')$  состояниях. Таким образом, реакция (R3) может иметь следующие выходные каналы:

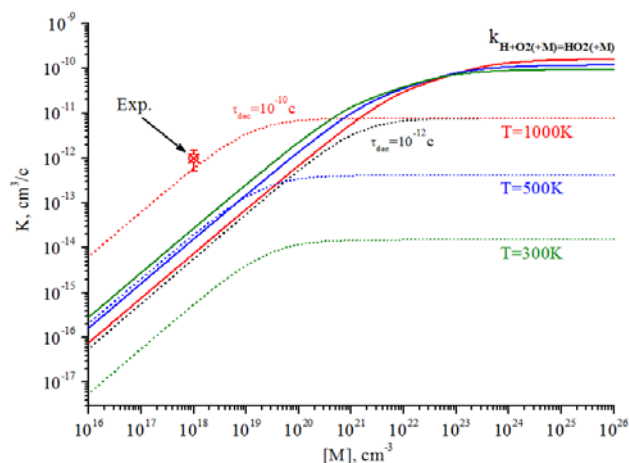


вероятности которых ( $\alpha, \beta, \gamma$ ), распределены в соответствии с данными на Рис. 10.

Оценка вероятности канала стабилизации (R3с) была проведена на основе моделирования эксперимента [11] по тушению СК за фронтом УВ в бедной  $\text{H}_2\text{-O}_2$  смеси, который рассматривался ранее в Главе 5. Учёт канала реакции (R3с) в кинетической схеме процессов из Табл. 1 показал, что согласование с данными эксперимента по эффективной константе скорости тушения СК [11] при  $T \geq 800$  К (см. Рис. 9) достигается при  $\gamma = 10 - 50\%$ . Исходя из этого оценка константы скорости канала (R3с) составила  $(0.5 - 2.6) \cdot 10^{-12} \text{ см}^3/\text{с}$  при температуре 1000 К и давлении 70 - 90 Тор.

На основе теории мономолекулярных реакций Линдемана для константы скорости реакции (R3с) была получена зависимость от давления, приведённая на Рис. 11. С учётом оценки константы скорости канала (R3с), восстановленной из моделирования эксперимента [11], было показано, что время жизни комплекса  $(\text{HO}_2)^\pm$  относительно распада по одному из каналов диссоциации в реакции (R3) -  $\tau_{\text{dec}}$ , составляет порядка  $10^{-10}$  с. Такое значение  $\tau_{\text{dec}}$  превышает оценки времени жизни комплекса по RRKM-теории (Rice-Ramsperger-Kassel-Markus theory), однако, лежит в пределах неопределённости, характерной для времени мономолекулярного распада молекулы  $\text{HO}_2$  с энергией вблизи порога диссоциации [24]. Как видно из Рис. 11, полученная константа скорости реакции (R3с) оказывается сильно зависящей от давления, при этом она уже при температурах  $T \geq 500$  К превышает константу скорости трёхтельной рекомбинации -  $\text{H} + \text{O}_2({}^3\Sigma_g) (+M) \rightarrow \text{HO}_2({}^2A'') (+M)$ .

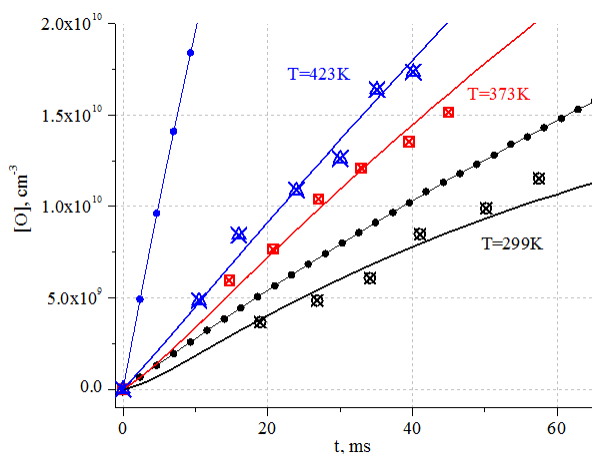
Анализ данных по реакции  $\text{H} + \text{O}_2({}^1\Delta_g) \rightarrow \text{products}$  также показал большой разброс по величине энергии активации в температурной зависимости константы скорости (R3) и её



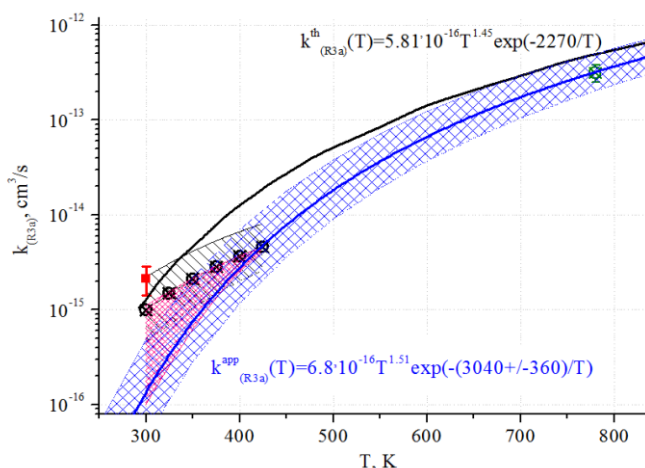
**Рисунок 11.** Зависимость константы скорости реакции  $\text{H} + \text{O}_2({}^1\Delta_g) (+M) \rightarrow \text{HO}_2({}^2A', {}^2A'') (+M)$  от давления. Символ - оценка константы скорости, полученная из моделирования эксперимента [11]. Пунктирные линии - результаты расчётов  $k_{\text{R3c}}$  по теории Линдемана. Сплошные линии - зависимость константы скорости реакции  $\text{H} + \text{O}_2(+M) \rightarrow \text{HO}_2({}^2A'') (+M)$ .

каналов:  $1564 \div 3163$  К. В этой связи автором было проведено рассмотрение низкотемпературных ( $T = 299 \div 423$  К) экспериментов [12] и [15], которое позволило уточнить температурные зависимости  $k_{(R3a)}(T)$  и  $k_{(R3)}(T)$  соответственно.

Так, с учётом схемы реакции из Табл. 1 было проведено кинетическое моделирование данных эксперимента [12], в котором на основе измерений концентрации атомов О в смеси  $H/H_2-He-O_2/O_2(a^1\Delta_g)$  - Рис. 12, восстанавливалась температурная зависимость константы скорости реакции (R3a) - см. Рис. 13.



**Рисунок 12.** Динамика концентрации атомов О в условиях эксперимента [12]. Символы - данные эксперимента при  $T = 299, 373$  и  $423$  К. Результаты моделирования: линии с круговыми символами - расчёты с  $k_{(R1a)}^{th}(T)$  [20], сплошные линии - расчёты с  $k_{(R1a)}^{app}(T) = 6.8 \cdot 10^{-16} \cdot T^{1.51} \cdot \exp(-3040/T)$  и  $k_{(R12)} = 2.5 \times 10^{-11}$  см<sup>3</sup>/с. Исходные данные для расчётов взяты из работы [12].



**Рисунок 13.** Зависимость константы скорости реакции  $H+O_2(a^1\Delta_g) \rightarrow O+OH$  от температуры. Круглые символы со штрихованной областью - данные эксперимента [12]. Красный квадрат ( $T=300$  К) - результаты моделирования [9], Зелёный круг ( $T=780$  К) - данные Главы 5. Черная кривая - теоретическая зависимость  $k_{(R3a)}^{th}(T)$ , QCT - расчёт [20]. Синяя кривая со штрихованной областью - аппроксимация для  $k_{(R3a)}^{app}(T)$ .

Моделирование показало, что температуре  $T > 300$  К, использование температурной зависимости  $k_{(R1a)}^{th}(T)$  из работы [23] не позволяет описать данные эксперимента [12] по динамике атомов О, существенно завышая концентрацию атомов - см. Рис.12. При этом расчёты продемонстрировали, что концентрация атомов О в условиях [12] оказывается чувствительной как к реакции  $H+O_2(a^1\Delta_g) \rightarrow O+OH$ , так и к процессу  $H+NO_2^* \rightarrow O+H_2O$  - (R12). При этом неопределённость величины  $k_{(R3a)}$  при вариации значения  $k_{(R12)}$  в пределах -  $(0.3 \div 5.0) \times 10^{-11}$  см<sup>3</sup>/с, существенно возрастает при снижении температуры (обозначена красной штрихованной областью на Рис.13). На основе этих данных и значения константы скорости реакции  $k_{(R3a)}$  при 780 К, полученного в Главе 5, была восстановлена температурная зависимость  $k_{(R3a)}^{app}(T)$  (синяя кривая, Рис. 13), которая лежит ниже зависимости, рекомендованной в QCT-расчётах [20] -  $k_{(R3a)}^{th}(T)$  (черная кривая, Рис. 13). По мнению автора, такой результат может свидетельствовать в пользу необходимости учёта взаимодействия между состояниями  $^2A'$  и  $^2A''$  радикала  $HO_2$  при расчётах сечения реакции (R3a). С учётом зависимости  $k_{(R3a)}^{app}(T)$  из моделирования концентрации атомов О в условиях [12] для константы скорости реакции  $H+NO_2^* \rightarrow O+H_2O$  было получено значение,  $k_{(R12)} = (2 \div 3) \times 10^{-11}$  см<sup>3</sup>/с - см. Рис.12.

Проведённый в Главах 4 - 6 анализ позволил рекомендовать к использованию для расчётов в  $H_2-O_2-O_2(a^1\Delta_g)$  смесях кинетическую схему процессов из Табл. 1, с учётом зависимостей каналов реакции  $H+O_2(a^1\Delta_g) \rightarrow products$  от давления и температуры, приведённых в Табл. 3.

В заключении Главы 6 автором проведены расчёты времени индукции стехиометрической  $H_2-O_2-N_2$  смеси с добавками  $O_2(a^1\Delta_g)$  в широком диапазоне давлений (100 Тор - 5 Атм) с учётом разработанной модифицированной модели кинетических процессов  $H_2-O_2-O_2(a^1\Delta_g)$  из Табл. 1. Показано, что учёт канала (R3c) с рекомендуемой в данном разделе зависимостью от

давления снижает эффективность реакции  $\text{H} + \text{O}_2(a^1\Delta_g) \rightarrow \text{O} + \text{OH}$  для ускорения воспламенения, ограничивая применимость  $\text{O}_2(a^1\Delta_g)$  для целей ПСГ областью давлений вплоть до 1 - 2 Атм.

**Таблица 3.** Рекомендуемые зависимости констант скоростей каналов реакции  $\text{H} + \text{O}_2(a^1\Delta_g) \rightarrow \text{products}$  от температуры и давления смеси.

Реакция	Каналы	Константа скорости, [см <sup>3</sup> /с], [см <sup>6</sup> /с]	#
$\text{H} + \text{O}_2(a^1\Delta_g) \rightarrow$	products	$k_{(R3)} = 3 \cdot 10^{-11} \cdot T^{0.17} \cdot \exp(-2726 \pm 280/T)$	(R3)
	O + OH	$k_{(R3a)} = 6.8 \cdot 10^{-16} \cdot T^{1.51} \cdot \exp(-(3040 \pm 360)/T)$	(R3a)
	$\text{HO}_2(^2A', ^2A'')(+M)$	$k_{(R1b)} = k_{\text{inf}} \cdot \left( \frac{k_{\text{low}} \cdot [M]}{k_{\text{inf}} + k_{\text{low}} \cdot [M]} \right),$ $k_{\text{inf}} = k_{(R3)},$ $k_{\text{low}} = 2.2 \cdot 10^{-37} \cdot T^{2.34} \cdot \exp(-1350/T)$	(R3c)
	H + O <sub>2</sub>	$k_{(R3b)} = k_{(R3)} - k_{(R3a)} - k_{(R3c)}$	(R3b)

Основные результаты Главы 6 опубликованы в работе [A15].

**В Заключение** представлены основные результаты диссертационной работы.

### Основные результаты и выводы

1. Для анализа транспорта и смешения реагирующих газовых потоков разработаны кинетическая, а также квазидвумерная диффузионная и самосогласованная двумерная (в  $(r, z)$ -геометрии), с учётом детальной химической кинетики, газодинамические модели. Проанализированы процессы с участием молекул синглетного кислорода в смесях:  $\text{O}_2/\text{O}_2(^1\Delta_g)/\text{O}-\text{I}_2/\text{He}$  и  $\text{H}_2-\text{O}_2-\text{O}_2(^1\Delta_g)/\text{O}$  применительно к проблемам кислород-йодного лазера с электроразрядной генерацией СК и плазменно-стимулированного горения.

2. На основе численного анализа процессов в зоне смешения КИЛ с ЭР ГСК в смеси  $\text{I}_2/\text{He}-\text{O}_2/\text{O}_2(^1\Delta_g)/\text{O}$  получены следующие результаты:

- показано, что каталитическая диссоциация  $\text{I}_2$  в реакциях с атомами O, реакция накачки возбуждённого состояния  $\text{I}^*(^2P_{1/2})$ , а также тушение  $\text{I}^*(^2P_{1/2})$  и  $\text{O}_2(^1\Delta_g)$  на атомах O являются процессами, определяющими температурный режим и коэффициент усиления (КУ) дозвукового ЭР КИЛ.
- получена оценка константы скорости реакции тушения возбуждённого йода атомами O -  $\text{I}^*(^2P_{1/2}) + \text{O} \rightarrow \text{I}(^2P_{3/2}) + \text{O}$ ,  $k = (3.5 - 5.6) \times 10^{-12} \text{ см}^3/\text{с}$
- показана необходимость снижения концентрации атомов O в зоне смешения КИЛ для увеличения КУ.

Для модельной системы непрерывного дозвукового КИЛ с ЭР ГСК на основе ВЧ-разряда найден оптимальный режим по расходу и степени предварительной диссоциации потока йода.

3. Проведен численный анализ кинетических процессов в системе  $\text{H}_2-\text{O}_2-\text{O}_2(^1\Delta_g)$  в диапазоне температур 300-1000 К. Впервые показано, что константа скорости тушения электронно-возбуждённых состояний молекулы  $\text{HO}_2^*(^2A')$  в реакции  $\text{HO}_2^*(^2A') + \text{M} \rightarrow \text{HO}_2(^2A'') + \text{M}$  не превышает константы скорости V-T релаксации молекул  $\text{HO}_2(v)$ .

На основе моделирования экспериментальных данных в проточных реакторах и ударных трубах в смесях  $\text{H}/\text{H}_2-\text{O}_2/\text{O}_2(^1\Delta_g)/\text{O}$  получены оценки констант скоростей процессов с участием молекул  $\text{O}_2(^1\Delta_g)$  и  $\text{HO}_2$ :

- для реакции квазирезонансной передачи энергии от молекул СК:  
 $\text{O}_2(^1\Delta) + \text{HO}_2(^2A'', v_3''=0) \rightarrow \text{O}_2 + \text{HO}_2^*(^2A', v_3'=1)$ ,  $k = (1 \div 3) \times 10^{-11} \text{ см}^3/\text{с}$ ,
- для реакции накачки высоких колебательных уровней электронно-возбуждённого радикала  $\text{HO}_2^*$ :  $\text{HO}_2^*(^2A', v_3' \leq 1) + \text{O}_2(^1\Delta) \rightarrow \text{HO}_2^*(^2A', v_3' \leq 8) + \text{O}_2$ ,  $k = (0.5 \div 1.0) \times 10^{-11} \text{ см}^3/\text{с}$ ,
- для реакции диссоциации электронно-возбуждённого радикала  $\text{HO}_2^*$ :  
 $\text{HO}_2^*(^2A', v_3' \leq 1) + \text{O}_2(^1\Delta) \rightarrow \text{H} + \text{O}_2 + \text{O}_2$ ,  $k = (1 \div 3) \times 10^{-12} \text{ см}^3/\text{с}$ .

4. Впервые проведено полное численное моделирование эксперимента по воздействию наработанного в DC-разряде  $O_2(a^1\Delta_g)$  на длину индукции в смеси  $H_2-O_2-O_2(a^1\Delta_g)$ . Показано, что:

- в случае принудительного удаления атомов O из потока возбуждённого кислорода именно остаточные доли нечётного кислорода ( $O+O_3$ ) инициируют процесс окисления водорода в смеси  $H_2-O_2-O_2(a^1\Delta_g)$ , нивелируя роль реакции  $H_2+O_2(a^1\Delta_g)\rightarrow H+HO_2$ .
- реакция  $H+O_2(a^1\Delta_g)\rightarrow O+OH$  является ключевой для ускорения воспламенения смеси  $H_2-O_2-O_2(a^1\Delta_g)$ .
- впервые получена оценка константы скорости реакции  $H+O_2(a^1\Delta_g)\rightarrow O+OH$  при температуре 780 K,  $k = (2.5 \div 3.75) \cdot 10^{-13} \text{ см}^3/\text{с}$ .

5. Предложен новый механизм реакции  $H+O_2(a^1\Delta_g)\rightarrow \text{products}$  и её каналов с учётом электронно-колебательного взаимодействия нижних дублетных состояний радикала  $HO_2$ : основного -  $^2A''$  и первого электронно-возбуждённого  $^2A'$  за счёт эффекта Реннера-Теллера.

Впервые дано объяснение высокой вероятности спин-запрещённой реакции тушения  $H+O_2(a^1\Delta_g)\rightarrow H+O_2(^3\Sigma)$  за счёт быстрой конверсии состояний  $^2A''$  и  $^2A'$  вблизи линейной геометрии молекулы  $HO_2$ , что обусловлено проявлением эффекта Реннера-Теллера.

Впервые на основе моделирования эксперимента по тушению  $O_2(a^1\Delta_g)$  в бедной  $H_2-O_2$  смеси за фронтом ударной волны в диапазоне температур 500 - 1000 K была предложена зависимость константы скорости реакции  $H + O_2(a^1\Delta_g)(+M) \rightarrow HO_2(^2A', ^2A'')(+M)$  от давления.

6. На основе моделирования экспериментов в смеси  $H_2-O_2-O_2(a^1\Delta_g)$  в диапазоне температур 300 - 1000 K получена температурная зависимость константы скорости реакции  $H+O_2(a^1\Delta_g)\rightarrow O+OH$  и дана оценка её погрешности. Показано, что температурная зависимость константы скорости данной реакции может быть описана обобщённой формулой Аррениуса -  $k(T) = 6.8 \cdot 10^{-16} \cdot T^{1.51} \cdot \exp(-(3040 \pm 360)/T) \text{ см}^3/\text{с}$ , со значением энергии активации, соответствующим величине барьера во входном канале реакции - 3020 K (0.26 эВ), который был получен на основе наиболее корректного в настоящее время квантово - механического подхода.

7. В итоге проведённых исследований была разработана оригинальная детальная кинетическая модель для описания процессов в смесях  $H_2-O_2-O_2(a^1\Delta_g)$  с учётом электронно-возбуждённых молекул  $HO_2^*$ . Данная модель позволяет описать имеющиеся экспериментальные данные по задержке воспламенения и эволюции концентрации компонентов в широком диапазоне температур, давлений и состава смеси.

### Основные публикации по теме диссертации

- [A1] А. А. Чукаловский, К. С. Клоповский и Т. В. Рахимова, “Численное моделирование влияния примесей атомарного кислорода на формирование инверсии при осесимметричном смешении потока йода с возбуждённым кислородом,” *Письма в ЖТФ*, Т. 34, № 18, С. 61 – 69, 2008.
- [A2] А. А. Чукаловский, К. С. Клоповский и Т. В. Рахимова, “Численное моделирование кинетики смешения йодсодержащего потока с потоком кислорода, возбуждённого электроразрядным генератором,” *Вестник Московского Университета. Серия 3. Физика. Астрономия*, № 5, С. 29 – 33, 2008.
- [A3] А. А. Чукаловский, Т. В. Рахимова, К. С. Клоповский, Ю. А. Манкелевич, and О. В. Прошина, “Исследование кинетики кислород-йодного лазера с электроразрядной генерацией синглетного кислорода при использовании двумерной газодинамической модели,” *Физика Плазмы*, Т. 37, № 3, С. 277 – 289, 2011.
- [A4] M. A. Liberman, M. F. Ivanov, A. D. Kiverin, M. S. Kuznetsov, A. A. Chukalovsky, and T. V. Rakhimova, “Deflagration-to-detonation transition in highly reactive combustible mixtures,” *Acta Astronaut.*, vol. 67, no. 7–8, pp. 688–701, 2010.
- [A5] М.А.Либерман, М.Ф.Иванов, А.Д.Киверин, М.Кузнецов, Т.В.Рахимова и А. А.Чукаловский, “О механизме перехода медленного горения в детонацию в водород-кислородной смеси,” *Журнал экспериментальной и теоретической физики*, Т. 138, № 4, С. 772, 2010.

- [A6] A. A. Chukalovsky, K. S. Klopovsky, M. A. Liberman, Y. A. Mankelevich, N. A. Popov, O. V. Proshina, and T. V. Rakhimova, "Study of Singlet Delta Oxygen  $O_2(1\Delta_g)$  Impact on  $H_2-O_2$  Mixture Ignition in Flow Reactor: 2D Modeling," *Combust. Sci. Technol.*, vol. 184, no. 10–11, pp. 1768–1786, Oct. 2012.
- [A7] А. А. Чукаловский, Т. В. Рахимова, К. С. Клоповский, Н. А. Попов, Ю. А. Манкелевич и О. В. Прошина, "Особенности кинетики  $H_2-O_2-O_2(a1\Delta_g)$  смесей. Часть I. Образование и тушение электронно-колебательно возбужденных молекул  $HO_2^*(2A')$  в  $H_2-O_2-O_2(a1\Delta_g)$  смесях при температуре 300 К," *Физика Плазмы*, Т. 40, № 1, С. 44–62, 2014.
- [A8] А. А. Чукаловский, Т. В. Рахимова, К. С. Клоповский, Ю. А. Манкелевич и О. В. Прошина, "Особенности кинетики  $H_2-O_2-O_2(a1\Delta_g)$  смесей. Часть II. Тушение возбужденного в разряде  $O_2(a1\Delta_g)$  за фронтом ударной волны при температуре 500–1020 К," *Физика Плазмы*, Т. 40, № 1, С. 63–76, 2014.
- [A9] A. A. Chukalovsky, K. S. Klopovsky, M. A. Liberman, Y. A. Mankelevich, N. A. Popov, O. V. Proshina, and T. V. Rakhimova, "Two-dimensional Modeling of the Ignition Length Decrease in Hydrogen Mixture with Oxygen Excited in Electric Discharge," in *ICDERS Conference Proceedings*, 2011, vol. 2, pp. 1–6.
- [A10] A. A. Chukalovsky, K. K. Klopovsky, M. A. Liberman, Y. A. Mankelevich, N. A. Popov, O. V. Proshina, and T. V. Rakhimova, "Study of singlet delta oxygen  $O_2(1\Delta_g)$  impact on  $H_2-O_2$  mixture ignition in flow reactor," in *5th International Symposium on Nonequilibrium Processes, Plasma, Combustion, and Atmospheric Phenomena (NEPCAP)*, 2012, pp. 39 – 48.
- [A11] A. D. Kiverin, A. A. Chukalovsky, M. F. Ivanov, and M. A. Liberman, "Detonation Initiation by a Temperature Gradient for a Detailed Chemical Reaction Models," in *23-rd International Colloquium on the Dynamics of Explosions and Reactive Systems (ICDERS)*, 2011.
- [A12] M. A. Liberman, M. F. Ivanov, A. D. Kiverin, M. S. Kuznetsov, A. A. Chukalovsky, and T. V. Rakhimova, "Deflagration-to-Detonation Transition in Highly Reactive Combustible Mixtures," in *23-rd International Colloquium on the Dynamics of Explosions and Reactive Systems (ICDERS)*, 2011.
- [A13] M. A. Liberman, M. F. Ivanov, A. D. Kiverin, M. S. Kuznetsov, A. A. Chukalovsky, and T. V. Rakhimova, "Deflagration-to-Detonation Transition in Highly Reactive Combustible Mixtures," in *28th International Symposium on Shock Waves*, 2011.
- [A14] А. А. Чукаловский, К. С. Клоповский и Т. В. Рахимова, "Численное моделирование кинетических процессов в кислород-йодном лазере с электроразрядным генератором синглетного кислорода," in *Всероссийская конференция по физике низкотемпературной плазмы ФНТП-2007*, 2007, pp. 149 – 154.
- [A15] A. A. Chukalovsky, K. S. Klopovsky, A. P. Palov, and T. V. Rakhimova, "Peculiarities of  $O_2(a1D_g)$  kinetics in reactions with H atoms," in *The proceedings of 22nd International Symposium on Plasma Chemistry (ISPC 22)*, 2015, pp. 1 – 4.

### Цитируемая литература

- [1] A. Starikovskiy and N. Aleksandrov, "Plasma-assisted ignition and combustion," *Prog. Energy Combust. Sci.*, vol. 39, no. 1, pp. 61–110, Feb. 2013.
- [2] V. V. Ivanov, K. S. Klopovsky, D. V. Lopaev, A. T. Rakhimov, and T. V. Rakhimova, "Experimental and theoretical investigation of oxygen glow discharge structure at low pressures," *IEEE Trans. Plasma Sci.*, vol. 27, no. 5, pp. 1279–1287, 1999.
- [3] Y. V Savin, L. V. Goryachev, Y. A. Adamenkov, T. V Rakhimova, et.al., "Singlet oxygen production and quenching mechanisms in travelling microwave discharges," *J. Phys. D. Appl. Phys.*, vol. 37, no. 22, pp. 3121–3128, 2004.
- [4] D. L. Carroll, J. T. Verdeyen, D. M. King, B. S. Woodard, et.al., "Modeling of the electricoilsystem," *IEEE J. Quantum Electron.*, vol. 39, no. 9, pp. 1150–1159, Sep. 2003.
- [5] P. A. Mikheyev, D. J. Postell, and M. C. Heaven, "Temperature dependence of the  $O+I^*(2P_{1/2}) \rightarrow O+I(2P_{3/2})$  quenching rate constant," *J. Appl. Phys.*, vol. 105, no. 9, p. 094911, 2009.
- [6] O. V. Braginsky, A. S. Kovalev, D. V. Lopaev, O. V. Proshina, et.al., "Pressure scaling of an



- electro-discharge singlet oxygen generator (ED SOG)," *J. Phys. D. Appl. Phys.*, vol. 40, no. 21, pp. 6571–6582, 2007.
- [7] A. M. Starik and A. S. Sharipov, "Theoretical analysis of reaction kinetics with singlet oxygen molecules," *Phys. Chem. Chem. Phys.*, vol. 13, no. 36, pp. 16424–16436, Sep. 2011.
- [8] В. Г. Кустарёв, *Итоги науки и техники. Серия "Кинетика и катализ"*, vol. Т. 24. М.: Москва: М: ВИНТИ, 1991.
- [9] N. A. Popov, "Effect of singlet oxygen O<sub>2</sub>(a<sup>1</sup>Δ<sub>g</sub>) molecules produced in a gas discharge plasma on the ignition of hydrogen–oxygen mixtures," *Plasma Sources Sci. Technol.*, vol. 20, no. 4, p. 045002, 2011.
- [10] J. R. Podolske and H. S. Johnston, "Rate of the Resonant Energy-Transfer Reaction between O<sub>2</sub>(1D<sub>g</sub>) and HOO," *J. Phys. Chem.*, vol. 87, no. 1, pp. 628–634, 1983.
- [11] P. Borrell and D. S. Richards, "Quenching of Singlet Molecular Oxygen, O<sub>2</sub>(a<sup>1</sup>D<sub>g</sub>) and O<sub>2</sub>(b<sup>1</sup>S<sub>g</sub>), by H<sub>2</sub>, D<sub>2</sub>, HCl and HBr," *J. Chem. Soc., Faraday Trans. 2*, vol. 85, no. 9, pp. 1401–1411, 1989.
- [12] W. Hack and H. Kurzke, "Kinetic Study of the Elementary Chemical Reaction H(2S)+O<sub>2</sub>(1D<sub>g</sub>) → OH+O in the Gas Phase," *J. Phys. Chem.*, vol. 90, no. 1982, pp. 1900–1906, 1986.
- [13] V. V Smirnov, O. M. Stelmakh, V. I. Fabelinsky, D. N. Kozlov, et.al., "On the influence of electronically excited oxygen molecules on combustion of hydrogen–oxygen mixture," *J. Phys. D. Appl. Phys.*, vol. 41, no. 19, p. 192001, Oct. 2008.
- [14] В. Я. Басевич, В. И. Веденеев, "Константа скорости реакции H+O<sub>2</sub>(1D<sub>g</sub>)=OH+O" *Химическая физика*, Т.4, № 8, С. 1102–1106, 1985.
- [15] L. T. Cupitt, G. A. Takacs, and G. G.P., "Reaction of Hydrogen Atoms and O<sub>2</sub>(1D<sub>g</sub>)," *Int. J. Chem. Kinet.*, vol. 14, pp. 487–497, 1982.
- [16] R. L. Brown, "An Upper Limit for the Rate of Destruction of O<sub>2</sub>(1D<sub>g</sub>) by Atomic Hydrogen," *J. Geophys. Res. Sp. Phys.*, vol. 75, no. 19, pp. 3935–3936, 1970.
- [17] C. Schmidt and H. I. Schiff, "Reactions of O<sub>2</sub>(1D<sub>g</sub>) with Atomic Nitrogen and Hydrogen," *Chem. Phys. Lett.*, vol. 23, no. 3, pp. 339–342, 1973.
- [18] A. Li, D. Xie, R. Dawes, A. W. Jasper, J. Ma, and H. Guo, "Global potential energy surface, vibrational spectrum, and reaction dynamics of the first excited (2A') state of HO<sub>2</sub>," *J. Chem. Phys.*, vol. 133, no. 14, p. 144306, Oct. 2010.
- [19] J. Ma, H. Guo, C. Xie, A. Li, and D. Xie, "State-to-state quantum dynamics of the H(2S) + O<sub>2</sub>(a<sup>1</sup>Δ<sub>g</sub>) → O(3P)+OH(X<sup>2</sup>Π) reaction on the first excited state of HO<sub>2</sub>(2A')" *Phys. Chem. Chem. Phys.*, vol. 13, no. 18, pp. 8407–8413, May 2011.
- [20] P. Szabó and G. Lendvay, "A Quasiclassical Trajectory Study of the Reaction of H Atoms with O<sub>2</sub>(1Δ<sub>g</sub>)," *J. Phys. Chem. A*, Feb. 2015.
- [21] A. S. Sharipov and A. M. Starik, "Analysis of the reaction and quenching channels in a H+O<sub>2</sub>(a<sup>1</sup>Δ<sub>g</sub>) system," *Phys. Scr.*, vol. 88, no. 5, p. 058305, Nov. 2013.
- [22] V. V Melnikov, T. E. Odaka, P. Jensen, and T. Hirano, "The double Renner effect in the X(2)A' and A(2)A' electronic states of HO(2)," *J. Chem. Phys.*, vol. 128, no. 11, p. 114316, Mar. 2008.
- [23] C. Xu, B. Jiang, D. Xie, S. C. Farantos, S. Y. Lin, and H. Guo, "Analysis of the HO<sub>2</sub> vibrational spectrum on an accurate ab initio potential energy surface," *J. Phys. Chem. A*, vol. 111, no. 41, pp. 10353–61, Oct. 2007.
- [24] A. J. Dobbyn, M. Stumpf, H.-M. Keller, W. L. Hase, and R. Schinke, "Quantum mechanical study of the unimolecular dissociation of HO<sub>2</sub>: A rigorous test of RRKM theory," *J. Chem. Phys.*, vol. 102, no. 14, p. 5867, 1995.

Подписано в печать 16.07.2015 г.

Формат А5

Бумага офсетная. Печать цифровая.

Тираж 100 Экз. Заказ № 5362-4-15

Типография ООО "Ай-клуб" (Печатный салон МДМ)

119146, г. Москва, Комсомольский пр-кт, д. 28

Тел. 8-495-782-88-39