

02;03;07;12

Кинетика низкотемпературного иницирования горения смесей $\text{H}_2 + \text{O}_2 + \text{H}_2\text{O}$ при возбуждении молекулярных колебаний H_2O лазерным излучением

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

Центральный институт авиационного моторостроения им. П.И. Баранова,

111116 Москва, Россия

e-mail: star@ciam.ru

(Поступило в Редакцию 17 апреля 2003 г.)

Рассмотрены особенности иницирования горения смесей $\text{H}_2/\text{O}_2/\text{H}_2\text{O}$ при возбуждении асимметричных колебаний молекул H_2O резонансным инфракрасным лазерным излучением. Показано, что вследствие колебательного возбуждения молекул возникают новые интенсивные каналы образования химически активных атомов О, Н и радикалов ОН, что приводит к интенсификации цепного механизма горения смесей $\text{H}_2/\text{O}_2/\text{H}_2\text{O}$ и, как следствие, к уменьшению времени индукции и температуры воспламенения. Даже при небольшой энергии излучения, подведенной к газу ($E_{in} \approx 2.5 \text{ J/cm}^2$), температура воспламенения стехиометрической смеси H_2/O_2 , содержащей всего 5% H_2O , может быть уменьшена до 300 К.

Введение

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

Одним из наиболее широко исследуемых, как теоретически, так и экспериментально, является метод, основанный на локальном нагреве реагирующей смеси лазерным излучением, которое резонансно поглощается на колебательно-вращательных переходах специально вводимых в смесь молекул, обладающих высокими скоростями колебательно-поступательной релаксации (например, SF_6 , NH_3) [2–4]. В результате в области воздействия излучения температура газа увеличивается, что приводит к разрушению молекулярных связей, образованию в смеси химически активных свободных радикалов, инициирующих протекание цепных реакций. Такой метод иницирования горения излучением CO_2 лазера с длиной волны $\lambda_l = 10.6 \mu\text{m}$ был реализован в смесях H_2/O_2 , CH_4/O_2 , $\text{C}_2\text{H}_4/\text{O}_2$, $\text{C}_3\text{H}_8/\text{O}_2$.

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

в смесях H_2/O_2 , CH_4/O_2 , $\text{C}_2\text{H}_2/\text{O}_2$ при воздействии излучения с $\lambda_l = 157, 193$ и 242 nm [5–7].

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

Более эффективным является предложенный недавно метод иницирования горения и детонации, который основан на возбуждении электронных состояний $\text{O}_2(a^1\Delta_g)$ и $\text{O}_2(b^1\Sigma_g^+)$ лазерным излучением с длиной волны $\lambda_l = 1.268 \mu\text{m}$ и 762 nm соответственно [12,13]. В этом случае иницирование горения происходит за счет интенсификации цепных реакций, в которых участвуют электронно-возбужденные молекулы O_2 . Необходимые значения энергии лазерного излучения здесь существенно меньше ($\sim 1 \text{ J/cm}^2$), чем в рассматриваемых ранее способах. Основной причиной интенсификации цепных реакций при возбуждении молекул O_2 в состояния $a^1\Delta_g$ и $b^1\Sigma_g^+$ является уменьшение барьера эндотермических реакций при участии в них электронно-возбужденных молекул.

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

использовать лазерное излучение ИК диапазона. Однако его использование требует введения в горючую смесь, например в H_2/O_2 , небольшого количества молекул, активных в ИК спектре. Одним из наиболее подходящих кандидатов на эту роль являются молекулы H_2O , которые весьма интенсивно поглощают излучение HF , CO и CO_2 лазеров (длины волн $\sim 2.7, 5.6, 10.4 \mu\text{m}$ соответственно) [15] и введение которых в горючую смесь не ухудшает характеристики горения [16].

Целью данной работы как раз и является анализ кинетических механизмов инициирования горения в смесях $\text{H}_2/\text{O}_2/\text{H}_2\text{O}$ при возбуждении колебательных степеней свободы молекулы H_2O лазерным излучением.

Постановка задачи и основные уравнения

Напомним, что молекула H_2O имеет три типа колебаний: симметричный $\nu_1 = 3656 \text{ cm}^{-1}$, деформационный $\nu_2 = 1594 \text{ cm}^{-1}$ и асимметричный $\nu_3 = 3755.8 \text{ cm}^{-1}$. Вращательное движение молекулы H_2O и соответственно систему вращательных энергетических уровней можно описать, используя модель асимметричного волчка, энергия которого характеризуется тремя квантовыми числами J, K_a, K_c [17]. Первое определяет величину полного углового момента, а два последующих — его проекцию на ось сплюсненного и вытянутого симметричного волчка. Поэтому колебательно-вращательное состояние в молекуле H_2O характеризуется тремя колебательными V_i ($i = 1-3$) и тремя вращательными квантовыми числами: $m \equiv V_1 V_2 V_3 (J_{K_a K_c})$.

Излучение с длиной волны $\lambda_l \approx 2.7 \mu\text{m}$ поглощается на колебательно-вращательных переходах полос $000 \rightarrow 001$ (100), излучение с $\lambda_l \approx 5.6 \mu\text{m}$ — на переходах полос $010 \rightarrow 001$ (100) и излучение с $\lambda_l = 10.4 \mu\text{m}$ — на переходах полосы $000 \rightarrow 010$ [15]. Для эффективного возбуждения колебаний лазерным излучением необходимо выполнить условие $\tau_l \ll \tau_v$, где τ_l — время индуцированных переходов, а τ_v — время релаксации возбужденного состояния. Наибольшее время релаксации характерно для асимметричной моды молекулы H_2O [18]. Поэтому максимальная эффективность возбуждения молекулярных колебаний H_2O будет достигаться при воздействии излучения с $\lambda_l \approx 2.7 \mu\text{m}$.

Конкретный анализ проведем для стехиометрической смеси H_2/O_2 , содержащей 5% водяного пара, на которую действует излучение с $\lambda_l = 2.66 \mu\text{m}$. Излучение с такой длиной волны поглощается в центре спектральной линии перехода $000(6_{34}) \rightarrow 001(6_{33})$ в молекуле H_2O . Будем рассматривать случай, когда $\tau_l > \tau_r, \tau_r, \tau_{VV}$, где τ_r, τ_r — соответственно характер-

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

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

Оценка характерных времен различных процессов при воздействии на стехиометрическую кислородно-водородную смесь, содержащую 5% паров воды ($\text{H}_2/\text{O}_2/\text{H}_2\text{O} = 0.633/0.317/0.05$), излучения с $\lambda_l = 2.66 \mu\text{m}$ для типичных условий численного эксперимента: $I_0 = 1-20 \text{ kW/cm}^2$, $R_a = 10 \text{ cm}$, $P_0 = 10^3-10^5 \text{ Pa}$, $T_0 = 300-700 \text{ K}$, дает $\tau_a \approx 2 \cdot 10^{-4} \text{ s}$, $\tau_l \approx 4.5 \cdot 10^{-4} - 3 \cdot 10^{-6} \text{ s}$, $\tau_v \approx 2 \cdot 10^{-5} - 3.4 \cdot 10^{-7} \text{ s}$, $\tau_D \sim \tau_T \sim \tau_\lambda \sim \tau_D^V \approx 0.3-10 \text{ s}$, $\tau_F \approx 0.1-1 \text{ s}$. Будем рассматривать случаи, когда $\tau_v < \tau_l \leq \tau_p < \tau_a \ll \tau_D, \tau_F$. При рассматриваемых условиях величина коэффициента поглощения молекулами H_2O излучения k_v меняется в диапазоне $5 \cdot 10^{-4} - 2 \cdot 10^{-2} \text{ cm}^{-1}$. Поэтому также выполняется условие $k_v^{-1} \gg R_a$. Это позволяет пренебрегать изменением параметров среды вдоль направления распространения луча и пользоваться для анализа приближением тонкого оптического слоя. Систему уравнений, описывающую изменение состояния среды в центральной зоне воздействия, можно при этом

представить в виде

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

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

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

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

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

горения, включает 29 обратимых химических реакций с участием Н, О, ОН, H₂O, H₂, O₂, HO₂, H₂O₂, O₃, а также процессы колебательно-колебательного ($V-V'$)-обмена между симметричной, деформированной и асимметричной (ν_1, ν_2, ν_3) модами молекулы H₂O, модами молекул H₂ (ν_4), O₂ (ν_5), ОН (ν_6), симметричной, деформационной и асимметричной модами молекул HO₂ (ν_7, ν_8, ν_9) и O₃ ($\nu_{10}, \nu_{11}, \nu_{12}$) и между модами молекулы H₂O₂ ($\nu_{13}, \nu_{14}, \nu_{15}, \nu_{16}, \nu_{17}$) и процессы колебательно-поступательной ($V-T$)-релаксации энергии мод $\nu_2, \nu_4, \nu_5, \nu_6, \nu_9, \nu_{11}$ и ν_{15} [21]. Температурные зависимости констант скоростей химических реакций $k_q^0(T)$, а также $V-V'$ -обмена $W_{\xi,p}^i, W_{\xi,p}$ и $V-T$ -релаксации $W_{\xi,0}^i$ были взяты такими же, как и в [21].

Иницирование горения смеси H₂/O₂/H₂O при воздействии излучения с $\lambda_l = 2.66 \mu\text{m}$

Известно, что воспламенение газовой смеси в зоне с радиусом R_a происходит при выполнении условия $\tau_i^{ch} \leq \tau_i^R$. Для смеси H₂/O₂ τ_i^{ch} характеризует время образования активных атомов Н, О и радикалов ОН, а τ_i^R — время их выноса из зоны реакции. В рассматриваемой задаче — это время диффузии самых легких носителей цепного механизма атомов Н, т.е. $\tau_i^R = \tau_D^H$. Таким образом, при $\tau_i^{ch} > \tau_D^H$ величина периода индукции τ_{in} ограничена сверху временем τ_D^H . Зависимости τ_D^H для $R_a = 10 \text{ cm}$ и τ_{in} при различных значениях

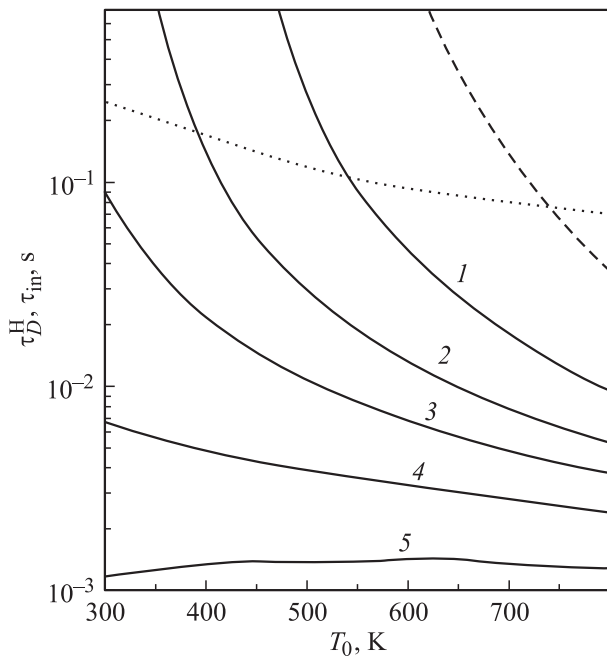


Рис. 1. Зависимости $\tau_D^H(T_0)$ (пунктир), $\tau_{in}(T_0)$ для смеси H₂/O₂/H₂O = 0.633/0.317/0.05 с $P_0 = 10^3 \text{ Pa}$ при воздействии импульса излучения длительностью $\tau_p = 10^{-4} \text{ s}$ и $E_{in} = 1, 2, 3, 5, 10 \text{ J/cm}^2$ (сплошные 1–5), $\tau_{in}(T_0)$ при отсутствии излучения (штрих).

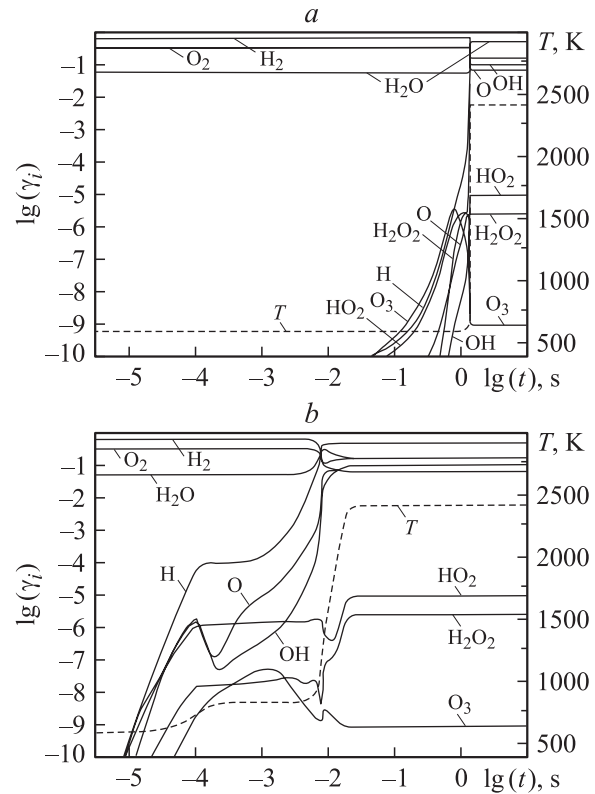


Рис. 2. Изменение концентраций (мольных долей) компонентов (сплошные кривые) и температуры (пунктир) во времени для смеси H₂/O₂/H₂O = 0.633/0.317/0.05 с $P_0 = 10^3 \text{ Pa}$, $T_0 = 600 \text{ K}$ в случае отсутствия излучения (a) и при воздействии излучения с $\lambda_l = 2.66 \mu\text{m}$ и $E_{in} = 2.5 \text{ J/cm}^2$, $\tau_p = 10^{-4} \text{ s}$ (b).

потока энергии лазерного излучения, подведенного к газу, — $E_{in} = I_0 \tau_p$ от начальной температуры смеси H₂/O₂/H₂O = 0.633/0.317/0.05 при $P_0 = 10^3 \text{ Pa}$, показаны на рис. 1, из которого видно, что воздействие излучения с $\lambda_l = 2.66 \mu\text{m}$ приводит к существенному уменьшению τ_{in} и температуры самовоспламенения T_{ign} , величина которой может быть в первом приближении определена из соотношения $\tau_{in}(T_{ign}, P_0, E_{in}) = \tau_D^H(T_{ign}, P_0)$. Так, уже при $E_{in} = 1 \text{ J/cm}^2$ величина T_{ign} составляет 540 К вместо 750 К при $E_{in} = 0$. При $E_{in} \geq 2.7 \text{ J/cm}^2$ воспламенение становится возможным даже при 300 К. Отметим, что при $E_{in} = 10 \text{ J/cm}^2$ наблюдается новая тенденция в изменении τ_{in} в зависимости от величины T_0 (при $T_0 < 600 \text{ K}$ величина τ_{in} начинает уменьшаться с уменьшением T_0).

Сокращение времени задержки воспламенения при возбуждении асимметричных колебаний молекулы H₂O лазерным излучением обусловлено как изменением кинетики образования химически активных атомов О, Н и радикалов ОН, так и увеличением температуры смеси в результате $V-T$ -релаксации энергии колебаний возбужденных молекул H₂O. На рис. 2 показано изменение мольных долей исходных и образующих-

ся компонентов во времени для смеси $H_2/O_2/H_2O$ с $T_0 = 600$ К, $P_0 = 10^3$ Па в случае отсутствия излучения и при $E_{in} = 2.5$ Дж/см². Видно, что при облучении газа излучением с $\lambda_l = 2.66$ мкм изменяется как поведение зависимостей $\gamma_i(t)$, так и динамика изменения температуры. Если при $E_{in} = 0$ наибольшие значения концентраций на интервале $[0, \tau_{in}]$ характерны для O_3 , Н и HO_2 , то при $E_{in} = 2.5$ Дж/см² для Н, О и ОН. При этом образование этих компонентов происходит даже при $t < \tau_p$. В результате релаксации поглощенной молекулами H_2O энергии лазерного излучения при $t > \tau_v$ (при данных T_0 и P_0 $\tau_v \approx 7 \cdot 10^{-5}$ с) температура газа начинает увеличиваться. При $t = \tau_p$ ее величина достигает 840 К, а затем на интервале $[\tau_p, \tau_{in}]$ остается практически постоянной.

Основной причиной уменьшения τ_{in} является все-таки не нагрев среды, а появление новых интенсивных каналов образования атомов Н, О и радикалов ОН. Так, если бы действовал только тепловой механизм, то величина τ_{in} составила бы только $2.24 \cdot 10^{-2}$ с. В то же время при учете дополнительно и механизма образования Н, О, ОН, обусловленного возбуждением молекул H_2O , величина τ_{in} снижается до $9.2 \cdot 10^{-3}$ с. С уменьшением T_0 это отличие в значениях τ_{in} возрастает и при $T_0 = 300$ К для $E_{in} = 5$ Дж/см² составляет 5.7 раза.

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

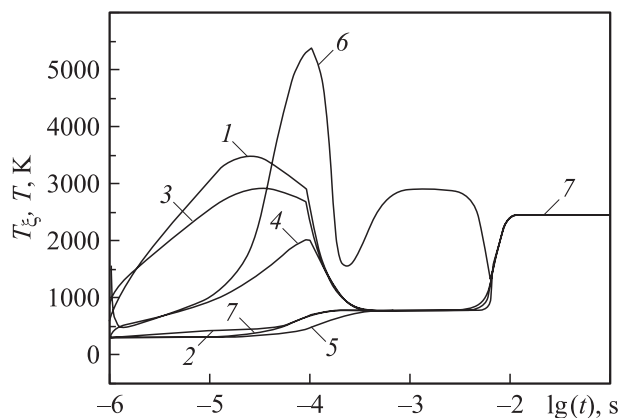


Рис. 3. Изменение колебательных температур T_ξ мод $\nu_1, \nu_2, \nu_3, \nu_4, \nu_5, \nu_6$ (1–6) и поступательной температуры T (7) во времени при воздействии на смесь $H_2/O_2/H_2O = 0.633/0.317/0.05$ с $P_0 = 10^3$ Па, $T_0 = 300$ К излучения с $\lambda_l = 2.66$ мкм и $E_{in} = 5$ Дж/см², $\tau_p = 10^{-4}$ с.

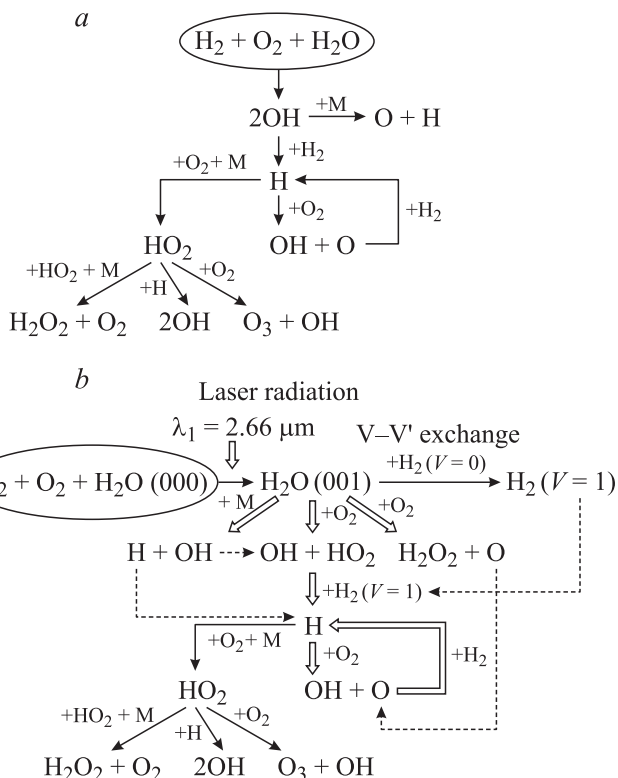


Рис. 4. Схемы формирования цепного механизма при воспламенении смеси $H_2/O_2/H_2O$ в случае отсутствия возбуждения молекул H_2O (a) и в случае возбуждения асимметричных колебаний H_2O излучением с $\lambda_l = 2.66$ мкм (b).

воздействия излучения с $E_{in} = 5$ Дж/см². Отметим, что увеличение колебательной температуры ОН на начальной стадии процесса ($t < 10^{-5}$ с) происходит вследствие $V-V'$ -обмена $OH(V=0) + H_2O(100) = OH(V=1) + H_2O(000)$, а при $t > 10^{-5}$ с вследствие выделения энергии в колебания ОН при протекании химической реакции $H_2 + O_2 = 2OH$. Таким образом, воздействие излучения с $\lambda_l = 2.66$ мкм приводит к тому, что в химические реакции уже на интервале $[0, \tau_p]$ вступают не только колебательно-возбужденные молекулы H_2O , но также и возбужденные молекулы H_2 и ОН.

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

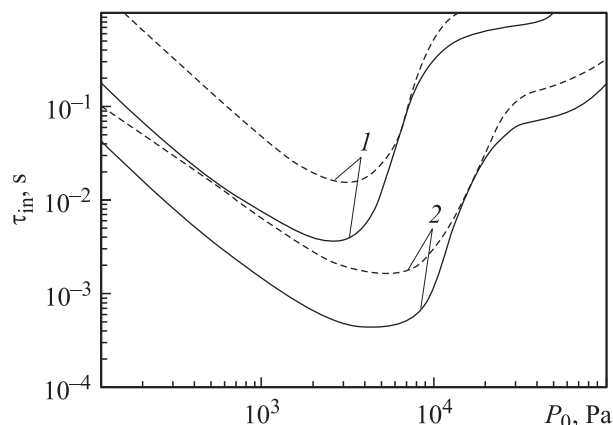


Рис. 5. Зависимости $\tau_{in}(T_0)$ при воздействии на смесь $\text{H}_2/\text{O}_2/\text{H}_2\text{O} = 0.633/0.317/0.05$ с $\lambda_l = 2.66 \mu\text{m}$, $E_{in} = 5$ и 10 J/cm^2 (1, 2) в случае возбуждения асимметричных колебаний молекулы H_2O и в случае, когда вся поглощенная энергия идет на нагрев газа (сплошные и штриховые кривые соответственно).

и радикалы OH : $\text{H} + \text{O}_2 = \text{OH} + \text{O}$. Это одна из реакций распространения цепи. Атомы O , реагируя с H_2 , дают OH и H . Это вторая главная реакция цепного механизма при воспламенении смеси H_2/O_2 . Другой реакцией, в которой участвуют атомы H , является реакция образования HO_2 : $\text{H} + \text{O}_2 + \text{M} = \text{HO}_2 + \text{M}$. При низких температурах $T_0 < 800 \text{ K}$ и достаточно высоких давлениях $P_0 > 10^4 \text{ Pa}$ смеси молекулы HO_2 интенсивно рекомбинируют и образуют химически пассивную перекись водорода.

Возбуждение асимметричных колебаний молекул H_2O излучением с $\lambda_l = 2.66 \mu\text{m}$ в значительной мере изменяет схему инициирования горения. Действительно, возбужденные молекулы H_2O диссоциируют уже при низких T . Они же реагируют с молекулами O_2 существенно быстрее ($\sim 10^2$ раз), чем невозбужденные. Поэтому основными реакциями инициирования цепи в данном случае являются процессы с участием возбужденных молекул H_2O : $\text{H}_2\text{O}(100,001) + \text{M} = \text{H} + \text{OH} + \text{M}$, $\text{H}_2\text{O}(100,001) + \text{O}_2 = \text{OH} + \text{HO}_2$ и $\text{H}_2\text{O}(100,001) + \text{O}_2 = \text{H}_2\text{O}_2 + \text{O}$, в которых сразу образуются активные атомы O , H и радикалы OH . Другой важной особенностью цепного процесса в этом случае является присутствие в смеси колебательно-возбужденных молекул H_2 . Скорость реакции разветвления цепи $\text{H}_2(V=1) + \text{O} = \text{H} + \text{OH}$ значительно больше, чем с участием невозбужденной молекулы H_2 . Именно эти особенности и приводят к сокращению времени задержки воспламенения и уменьшению T_{ign} при возбуждении молекулярных колебаний H_2O лазерным излучением.

Сравним теперь эффективность предлагаемого метода инициирования горения, в основе которого лежит возбуждение асимметричных колебаний молекулы H_2O и широко обсуждаемого в настоящее время метода,

основанного на прямом нагреве реагирующей смеси резонансным лазерным излучением (вся поглощенная газом энергия излучения идет на нагрев среды). На рис. 5 представлены зависимости τ_{in} от начального давления смеси $\text{H}_2/\text{O}_2/\text{H}_2\text{O} = 0.633/0.317/0.05$ с $T_0 = 300 \text{ K}$ для этих двух методов при значениях потока энергии лазерного излучения $E_{in} = 5$ и 10 J/cm^2 , $\tau_p = 10^{-4} \text{ s}$. Видно, что значения τ_{in} при возбуждении молекул H_2O излучением с $\lambda_l = 2.66 \mu\text{m}$ при $E_{in} = 5 \text{ J/cm}^2$ могут быть в 5–10 раз меньше. С увеличением E_{in} до 10 J/cm^2 это отличие несколько уменьшается, но и здесь в диапазоне $P_0 = 10^2 - 10^4 \text{ Pa}$ оно составляет $2.5 \div 5$ раз. Видно также, что для каждого E_{in} существует некоторое граничное значение начального давления P_{0b} , при превышении которого величина τ_{in} начинает увеличиваться. Чем выше E_{in} , тем величина P_{0b} больше. Следует отметить, что величина P_{0b} зависит также и от начальной температуры смеси (с увеличением T_0 значения P_{0b} возрастают). Такая закономерность в поведении зависимостей $\tau_{in}(P_0)$ для смеси $\text{H}_2/\text{O}_2/\text{H}_2\text{O}$ объясняется тем, что при низких T_0 при $P_0 > P_{0b}$ происходит интенсивное образование молекул HO_2 в реакции $\text{H} + \text{O}_2 + \text{M} = \text{HO}_2 + \text{M}$, скорость которой при $T < 800 \text{ K}$ больше скорости реакции продолжения цепи $\text{H} + \text{O}_2 = \text{OH} + \text{O}$. При этом доминирующим процессом с участием HO_2 является реакция рекомбинации $2\text{HO}_2 + \text{M} = \text{H}_2\text{O}_2 + \text{M}$ (рис. 4). При низких T молекулы H_2O_2 химически пассивны и играют роль резервуара, куда уходят носители цепного механизма — атомы H . Увеличение E_{in} приводит к росту скорости образования атомов H в реакции $\text{H}_2\text{O}(001) + \text{M} = \text{H} + \text{OH} + \text{M}$ и соответственно к увеличению значения P_{0b} .

Заключение

Возбуждение асимметричных колебаний молекулы H_2O лазерным излучением приводит к формированию новых интенсивных каналов образования химически активных атомов O , H и радикалов OH . Это наряду с присутствием в реагирующей смеси колебательно-возбужденных молекул H_2 , образующихся вследствие процесса $V-V'$ -обмена $\text{H}_2\text{O}(001) + \text{H}_2(V=0) = \text{H}_2\text{O}(000) + \text{H}_2(V=1)$, ведет к интенсификации цепного механизма горения смеси $\text{H}_2/\text{O}_2/\text{H}_2\text{O}$ и, как следствие, к уменьшению времени индукции и температуры воспламенения. Даже при небольшой энергии излучения, подведенной к газу $E_{in} = 2.7 \text{ J/cm}^2$, температура воспламенения смеси $\text{H}_2/\text{O}_2/\text{H}_2\text{O} = 0.633/0.317/0.05$ при низком давлении $P_0 = 10^3 \text{ Pa}$ может быть уменьшена до 300 K . Возбуждение асимметричных или симметричных колебаний молекулы H_2O резонансным лазерным излучением с точки зрения инициирования горения в несколько раз (5–10) более эффективно, чем термический нагрев среды лазерным излучением ИК диапазона. Поскольку атомы O , H и радикалы OH являются носителями

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

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

Список литературы

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