

02;03;07;12

О кинетических механизмах инициирования горения водородно-кислородных смесей при возбуждении электронных степеней свободы молекулярного кислорода лазерным излучением

© А.М. Старик, Н.С. Титова

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

(Поступила в Редакцию 2 июля 2002 г.)

Анализируются кинетические механизмы, приводящие к интенсификации воспламенения смесей $H_2 + O_2$ при возбуждении молекул O_2 в состояния $a^1\Delta_g$ и $b^1\Sigma_g^+$ лазерным излучением с длиной волны $\lambda_l = 1.268 \mu m$ и 762 nm . Показано, что возбуждение молекул O_2 резонансным лазерным излучением приводит к появлению новых каналов образования O , H и OH , ускорению воспламенения исходной смеси и снижению температуры самовоспламенения. Даже при относительно небольшой энергии лазерного излучения с $\lambda_l = 762 \text{ nm}$ температура самовоспламенения при начальных давлениях $P_0 = 10^3 - 10^4 \text{ Pa}$ может быть уменьшена до 300 K .

Введение

Возможность интенсификации процессов горения путем инициирования в реагирующей смеси газов плазмохимических реакций с участием возбужденных атомов и молекул достаточно давно обсуждается в литературе [1–5]. Так, было показано, что предварительное возбуждение молекулярных исходных реагентов приводит к существенному ускорению образования активных радикалов, уменьшению порога самовоспламенения и ускорению горения [5,6].

Связано это в основном с уменьшением барьера эндоэргических реакций с участием колебательно-возбужденных молекул. Возбуждение электронных степеней свободы реагирующих молекул должно приводить к еще большему снижению барьера в силу значительно большей энергии электронных состояний по сравнению с колебательными. Однако детальная информация о механизмах инициирования горения при возбуждении электронных степеней свободы реагентов практически отсутствует. Обусловлено это в первую очередь неразработанностью кинетических моделей процессов в реагирующих смесях в участии электронно-возбужденных молекул.

Простейшей доступной для теоретического анализа системой является смесь $H_2 + O_2$, в которой молекулы O_2 могут быть возбуждены в состояния $a^1\Delta_g$ и $b^1\Sigma_g^+$. Такое возбуждение может быть реализовано либо в электрическом разряде [7], либо резонансным лазерным излучением [8]. Проведенный недавно в [9] анализ показал, что присутствие в смеси даже небольшого ($\sim 1\%$) количества электронно-возбужденных молекул $O_2(a^1\Delta_g)$ может привести к существенной интенсификации цепного механизма горения и к самовоспламенению смеси H_2 и O_2 даже при начальной температуре $T_0 \approx 400 \text{ K}$. Молекулы $O_2(b^1\Sigma_g^+)$ должны быть более активны по сравнению с $O_2(a^1\Delta_g)$ в преодолении барьеров эндо-

эргических реакций. Кроме того, молекулы $O_2(b^1\Sigma_g^+)$ существенно легче получить, чем молекулы $O_2(a^1\Delta_g)$, при возбуждении молекулярного кислорода лазерным излучением.

Целью данной работы как раз и является анализ динамики воспламенения смеси $H_2 + O_2$ при возбуждении молекул O_2 в состояния $a^1\Delta_g$ и $b^1\Sigma_g^+$ лазерным излучением.

Кинетическая модель

Одной из наиболее важных и в то же время сложной проблемой при анализе элементарных процессов в реагирующих системах является разработка кинетической схемы, позволяющей правильно описать основные характеристики процесса горения и провести анализ механизмов воспламенения. В данной работе будем рассматривать заранее перемешанную смесь газов $H_2 + O_2$, находящуюся в замкнутом адиабатическом реакторе, в которой могут присутствовать возбужденные молекулы $O_2(a^1\Delta_g)$ и $O_2(b^1\Sigma_g^+)$. При этом будем полагать, что между поступательными, вращательными и колебательными степенями свободы молекул смеси существует термодинамическое равновесие, которое не нарушается при протекании химических реакций.

Известно, что даже при отсутствии электронно-возбужденных молекул O_2 для описания воспламенения простой смеси $H_2 + O_2$ в широком диапазоне начальных температур и давлений необходимо использовать достаточно разветвленную кинетическую схему, содержащую 29 реакций с участием H , O , OH , H_2O , H_2 , O_2 , HO_2 , H_2O_2 и O_3 . Реакции и соответствующие им константы скоростей приведены в [9,10]. Присутствие в реагирующей системе возбужденных молекул $O_2(a^1\Delta_g)$ и $O_2(b^1\Sigma_g^+)$ приводит к необходимости введения в схему дополнительных каналов, причем не только с участием указанных молекул, но и атомов $O(^1D)$, которые обра-

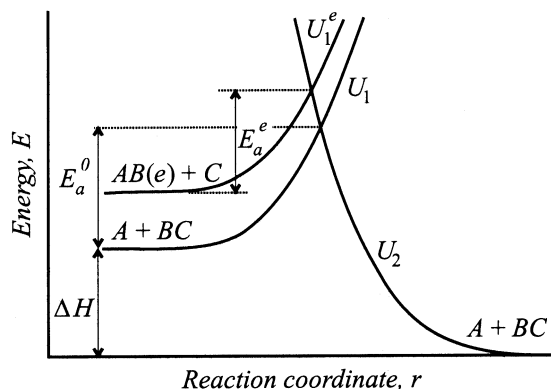


Рис. 1. Энергетическая диаграмма экзотермической обменной реакции $AB + C = A + BC$ при участии невозбужденной молекулы AB и возбужденной $AB(e)$.

зуются при протекании реакций с участием $O_2(a^1\Delta_g)$ и $O_2(b^1\Sigma_g^+)$ [8]. Включенные в кинетическую схему процессы представлены в таблице.

Возбуждение колебательных или электронных степеней свободы реагирующих молекул приводит к увеличению сечения взаимодействия и к снижению барьера эндэргических реакций [11]. Константа скорости такой реакции может быть представлена в обычном виде

$$k_{ex,q} = A_q T_n^{n_q} \exp\left(-\frac{E_{aq}^e}{T}\right). \quad (1)$$

Здесь E_{aq}^e — энергия активации реакции с участием возбужденной молекулы. На рис. 1 представлена диаграмма экзотермической реакции обмена $AB + C = A + BC$ для случая, когда молекула AB находится в основном электронном состоянии и когда молекула AB возбуждена в состояние „ e “ $AB(e)$. Здесь ΔH — тепловой эффект реакции, E_a^0 — энергия активации реакции при отсутствии возбуждения молекулы AB . В соответствии с [11] поверхности потенциальной энергии прямой и обратной реакции при отсутствии возбуждения молекулы AB определяются соотношениями

$$U_1(r) = \Delta H + E_a^0 \exp(r/r_1),$$

$$U_2(r) = (\Delta H + E_a^0) \exp(-r/r_2).$$

Поверхность потенциальной энергии для прямой реакции с участием возбужденной в состоянии „ e “ с энергией E_e молекулы $AB(e)$ записывается в виде

$$U_1^e = \Delta H + E_e + E_a^0 \exp(r/r_1).$$

Здесь r_1 и r_2 — радиусы действия обменных сил для реагентов и продуктов соответственно. Для многих реакций $r_1 \approx r_2$ [11]. В этом случае в точке пересечения потенциальных поверхностей U_1^e и U_2 справедливо соотношение

$$E_a^0 t^2 + (\Delta H + E_e)t - (\Delta H + E_a^0) = 0,$$

где $t = \exp(r/r_1)$.

При этом величина E_a^e определяется следующим выражением:

$$E_a^e = \frac{1}{2} \left(\sqrt{(\Delta H + E_e)^2 + 4E_a^0(\Delta H + E_a^0)} - (\Delta H + E_e) \right). \quad (2)$$

По соотношениям (1) и (2) вычислялись константы скорости прямых реакций 4, 5, 16, 17, 27, 28, 32, 33, 46, 47 (здесь и далее нумерация реакций соответствует нумерации в таблице) и реакций 41, 42, 52, 53, 55, 56, протекающих в обратном направлении.

Для безбарьерных реакций или реакций с низким энергетическим барьером ($E_a^0 \approx 0$), продуктом которых является O_2 в различных электронных состояниях $X^3\Sigma_g^-$, $a^1\Delta_g$ и $b^1\Sigma_g^+$ в соответствии с [12] полагалось, что вероятность образования $O_2(X^3\Sigma_g^-)$, $O_2(a^1\Delta_g)$ и $O_2(b^1\Sigma_g^+)$ пропорциональна кратности вырождения этих состояний $q_X = 0.5$, $q_a = 0.33$, $q_b = 0.17$. В таблице каналы соответствующих реакций указаны под отдельными номерами (18–20, 34–36, 61–63, 65–67). При этом константы скорости суммарных процессов взяты такими же, как и в [13].

Константы скорости реакций развития цепи с участием $O_2(a^1\Delta_g)$ (10, 22) были взяты из [14], а константы аналогичных реакций с участием $O_2(b^1\Sigma_g^+)$ (11, 23) вычислялись по формулам (1) и (2). При этом однако полагалось, что в (2) тепловой эффект реакции ΔH и энергия активации E_a^0 соответствуют реакциям 10, 22, а $E_e = \Delta E_{ba}$, где ΔE_{ba} — разность между энергиями состояний $b^1\Sigma_g^+$ и $a^1\Delta_g$ молекулы O_2 с нулевым колебательным квантовым числом ($E_{ba} = 7593$ К).

Константы скоростей реакций с участием возбужденных атомов $O(^1D)$ (8, 13, 25, 57–60, 73–76) были выбраны на основе рекомендаций [8,12,15], а процессов электронно-электронного ($E-E$) обмена и электронно-поступательной ($E-T$) релаксации (реакции 70–72) были взяты из [16]. Значения констант скоростей реакций 34–36, 41, 42, 52, 53, 55, 56, протекающих в прямом, и реакций 4, 5, 8, 11, 13, 16, 17, 23, 25, 27, 28, 32, 33, 46, 47, 49, 50, 57–60, 62–76, протекающих в обратном направлении, определялись на основе принципа детального равновесия.

Постановка задачи и основные уравнения

Рассмотрим неподвижную однородную смесь газов $N_2 + O_2$, на которую действует импульс лазерного излучения длительностью τ_p , частота которого резонансна частоте центра линии электронно-колебательного перехода в молекуле O_2 $m(e', v', j', K') \rightarrow n(e'', v'', j'', K'')$, где $e' = X^3\Sigma_g^-$, $e'' = a^1\Delta_g$ или $b^1\Sigma_g^+$, v' и v'' — колебательные, а j', K' и j'', K'' — вращательные квантовые числа в основном $X^3\Sigma_g^-$ и возбужденных $a^1\Delta_g$ или $b^1\Sigma_g^+$ состояниях молекулы O_2 . Анализ проведем

Реакции, включенные в кинетическую схему

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

для случаев, когда время индуцированных переходов $\tau_I \gg \tau_R, \tau_V$, где τ_R и τ_V — характерные времена вращательной и колебательной релаксации. При этом можно полагать, что между вращательными, колебательными и поступательными степенями свободы молекул существует термодинамическое равновесие. Будем рассматривать электронно-возбужденные молекулы $O_2(a^1\Delta_g)$, $O_2(b^1\Sigma_g^+)$ и атомы $O(^1D)$ как отдельные химические компоненты со своей энтальпией образования. В этом случае $E-E$ -обмен и $E-T$ -релаксацию можно рассматривать как обычные химические реакции.

При сделанных допущениях уравнения, описывающие процессы в реагирующей смеси газов при возбуждении молекул O_2 в состоянии $a^1\Delta_g$ или $b^1\Sigma_g^+$ лазерным излучением, можно представить в следующем виде:

$$\frac{\partial N_i}{\partial t} + \nabla [N_i(V_i + u)] = G_i + q_i^j + q_{i,sp}^j, \quad (3)$$

$$\rho \frac{\partial u}{\partial t} + \rho(u \nabla) u + \nabla P = \sum_{i=1}^M N_i X_i, \quad (4)$$

$$\begin{aligned}
& \frac{\partial}{\partial t} \left[\rho \left(E + \frac{u^2}{2} \right) \right] + \nabla \left[\rho u \left(E + \frac{P}{\rho} + \frac{u^2}{2} \right) + q_e \right] \\
&= Q_l - \rho \sum_{i=1}^M \frac{h_{0i}}{N} (G_i + q_i^+ + q_{sp}^i) + \sum_{i=1}^M N_i X_i (V_i + u), \\
& G_i = \sum_{q=1}^{M_1} S_{iq}, \quad S_{iq} = (\alpha_{iq}^- - \alpha_{iq}^+) [R_q^+ - R_q^-], \\
& R_q^{+(-)} = k_{+(-)q} \prod_{j=1}^{n_q^{+(-)}} N_j^{\alpha_j^{+(-)}}, \\
& q_{sp}^i = \sum_{q=1}^3 (A_{qi}^s N_q - A_{iq}^s N_i), \\
& q_i^+ = l_i W_i \left(\frac{g_n}{g_m} N_m - N_n \right), \quad W_i = \sigma_{mn} I / h \nu_l, \\
& \sigma_{mn} = \frac{\lambda_{mn}^2}{4\pi b_D} A_{mn} \sqrt{\frac{\ln 2}{\pi}} H(x, a), \quad P = \frac{\rho R T}{\mu}, \\
& Q_l = k_v I, \quad k_v = \sigma_{mn} \left(\frac{g_n}{g_m} N_m - N_n \right), \\
& q_e = \rho T \sum_{i=1}^M C_{VT}^i V_i - \lambda \nabla T + \frac{k_B T}{N} \sum_{i \neq j} \frac{D_i^T N_i}{m_i D_{ij}} (V_i - V_j), \\
& V_i = \frac{N^2}{N_i \rho} \sum_{j=1}^M m_j D_{ij} d_j - \frac{1}{m_i N_i} D_i^T \nabla \ln T, \\
& E = \sum_{i=1}^M C_{VT}^i T, \\
& d_j = \nabla \frac{N_j}{N} + \left(\frac{N_j}{N} + \frac{N_j m_j}{\rho} \right) \nabla \ln P + \frac{N_j m_j}{\rho P} \sum_{i=1}^M N_i X_i - \frac{N_j X_j}{\rho}, \\
& \gamma_i = N_i / N, \\
& C_{VT}^i = \frac{R}{\mu} \gamma_i \left(\frac{3}{2} + C_R + C_V^i \right), \\
& C_V^i = \sum_{l=1}^{L_i} \left(\frac{\Theta_{il}}{T} \right)^2 \frac{\exp(\Theta_{il}/T)}{[\exp(\Theta_{il}/T) - 1]^2}, \\
& \mu = \sum_{i=1}^M \mu_i \gamma_i, \quad N = \sum_{i=1}^M N_i. \quad (5)
\end{aligned}$$

Здесь ρ, T, P, u — плотность, температура, давление и скорость газа; N_i — плотность молекул i -го сорта ($i = 1 \dots M$); m_i — их масса; h_{0i} — энтальпия образования i -го компонента при $T = 298$ К; μ_i — его молярная масса ($i = 1, 2, 3$ отвечают $O_2(X^3\Sigma_g^-)$, $O_2(a^1\Delta_g)$, $O_2(b^1\Sigma_g^+)$), α_{iq}^+ и α_{iq}^- — стехиометрические коэффициенты q -й реакции; $k_{+(-)q}$ — константы скорости q -й реакции, протекающей в прямом (+) и обратном (-) направлениях; $n_q^{+(-)}$ — число компонентов, участвующих в этой реакции; M_1 — число реакций,

приводящих к образованию (разрушению) i -го компонента; D_i^T и D_{ij} — соответственно коэффициенты термо- и многокомпонентной диффузии i -го компонента; λ — коэффициент теплопроводности; R — универсальная газовая постоянная; k_B — постоянная Больцмана; h — постоянная Планка; l_i — число квантов, теряемых (приобретаемых) молекулой i -го сорта при индуцированных переходах; $C_R^i = 0$ — для атомов, $C_R^i = 1$ — для линейных и $C_R^i = 1.5$ — для нелинейных молекул; Θ_{il} — характеристическая температура l -го типа колебаний в молекуле i -го сорта; L_i — полное число типов колебаний в этой молекуле; ν_l — частота действующего излучения; I — его интенсивность; A_{qi}^s — скорость разрушения молекулы q -го и образования молекулы i -го сорта при спонтанных переходах; λ_{mn} — длина волны, соответствующая центру линии перехода $m \rightarrow n$; A_{mn} — коэффициент Эйнштейна для этого перехода; g_n и g_m — кратности вырождения состояний n и m ; N_n и N_m — заселенности этих состояний; X_i — сила, действующая на молекулу i -го сорта со стороны электромагнитного поля.

В общем случае выражение для X_i можно представить в виде [17]

$$\begin{aligned}
X_i &= f_{ig} l_r + (f_{iA} + f_{ip}) l_z, \\
f_{ig} &= \alpha_i \frac{2\pi}{c n_0} \frac{\partial I}{\partial r}, \quad f_{ip} = \frac{k_p I}{N_i c}, \\
f_{iA} &= \frac{4\pi \alpha_i}{c^2} \frac{\partial I}{\partial t} + \frac{4\pi I}{c^2} \frac{\partial \operatorname{Re} \alpha_i}{\partial t}.
\end{aligned}$$

Здесь f_{ig} — так называемая градиентная или стрикционная сила; f_{ip} — сила светового давления; f_{iA} — сила Абрагама; l_z и l_r — единичные векторы, направленные вдоль распространения пучка и по его радиусу; α_i — поляризуемость молекул i -го сорта; c — скорость света в вакууме; n_0 — показатель преломления невозмущенной смеси при $t = 0$. Будем рассматривать условия, когда величиной f_A и f_p можно пренебречь.

Конкретный анализ будем проводить на примере поглощения излучения в центре спектральной линии переходов $X^3\Sigma_g^- \rightarrow a^1\Delta_g$ и $X^3\Sigma_g^- \rightarrow b^1\Sigma_g^+$ при $v' = v'' = 0$ и $j' = 9$, $j'' = K' = K'' = 8$ (при таких вращательных числах для $T_0 = 300$ К коэффициент поглощения максимален). Переходу $X^3\Sigma_g^- \rightarrow a^1\Delta_g$ при данных v', j', K' и v'', j'', K'' соответствует длина волны излучения $\lambda_l = 1.268 \mu\text{m}$, а переходу $X^3\Sigma_g^- \rightarrow b^1\Sigma_g^+$ — $\lambda_l = 762 \text{ nm}$. Коэффициенты Эйнштейна слабо зависят от вращательного квантового числа и для рассматриваемых переходов ветви $Q_P(9)$ были приняты равными $2.58 \cdot 10^{-4}$ и $8.5 \cdot 10^{-2} \text{ s}^{-1}$ [8]. При вычислении функции Фойхгта $H(x, a)$ (в центре линии $x = 0$) полагалось, что сечения столкновительного уширения спектральной линии равны газокинетическим сечениям. Вращательные энергии молекулы O_2 в состояниях m и n вычислялись с учетом расщепления уровня j' в состоянии $X^3\Sigma_g^-$ на три компонента с $j' = K' + 1$, $j' = K'$ и $j' = K' - 1$ [18].

Рассмотрим воспламенение горючей смеси в лазерном пучке с гауссовым распределением интенсивности по

радиусу $I(r, t) = I_0(t) \exp(-r^2/R_a^2)$, где R_a — характерный радиус пучка, $I_0(t) = I_0$ при $0 < t \leq \tau_p$ и $I_0(t) = 0$ при $t > \tau_p$. Пусть $R_a \ll k_v^{-1}$, при этом изменением параметров в продольном направлении по сравнению с их изменением в поперечном сечении области воздействия можно пренебречь и рассматривать оптически тонкий слой газа, в котором изменение параметров среды происходит только по радиусу пучка. Вводя безразмерные координаты $r' = r/R_a$ и $t' = t/\tau_p$ и переходя к безразмерным переменным $\tilde{N}_i = N_i/N_0$, $\tilde{\rho} = \rho/\rho_0$, $\tilde{u} = u(\tau_p/R_a)$, $\tilde{P} = P/N_0 k_B T_0$, $\tilde{T} = T/T_0$, $\tilde{V}_i = V_i \tau_p / R_a$, $\tilde{k}_v = k_v/k_v^0$, $\tilde{I} = I/I_0$, $\tilde{X}_i = f_{ig}/f_g^0$, $f_g^0 = 2\pi\alpha_{10} I_0 N_{10} / c n_0 R_a$ (индекс нуль относится к моменту времени $t = 0$), приведем систему (3)–(5) к безразмерному виду (штрихи и тильды далее опускаем)

$$\frac{\partial N_i}{\partial t} = \sum_{q=1}^{M_1} S_{iq} \frac{\tau_p}{\tau_{iq}^{ch}} - \nabla \left[N_i \left(\tau_p \sum_k \frac{N_0 m_k N^2 d_k}{\rho_0 N_i \rho \tau_D^{ik}} - \frac{\tau_p}{\tau_{Ti}} \frac{\nabla \ln T}{N_i} + u \right) \right] + l_i k_v I \gamma_{10} \frac{\tau_p}{\tau_i} + \sum_{q=1}^3 \left(N_q \frac{\tau_p}{\tau_{qi}^s} - N_i \frac{\tau_p}{\tau_{iq}^s} \right), \quad (6)$$

$$\rho \frac{\partial u}{\partial t} + \rho(u \nabla) u = - \frac{\nabla P}{\chi} \left(\frac{\tau_p}{\tau_a} \right)^2 + \left(\frac{\tau_p}{\tau_F} \right)^2 \sum_{i=1}^M N_i f_{ig}, \quad (7)$$

$$\rho \frac{\partial E}{\partial t} + \rho(u \nabla) E = k_v I \delta_l - \frac{\rho}{N} \left[\sum_{i=1}^3 \left(k_v I l_i \gamma_{10} \frac{\tau_p}{\tau_i} \right. \right.$$

$$\left. + \sum_{q=1}^3 \left(\frac{N_q}{\tau_{qi}^s} - \frac{N_i}{\tau_{iq}^s} \right) \tau_p \right] \frac{h_{0i}}{C_{VT}^0 T_0} + \sum_{i=1}^M \frac{\tau_p}{\tau_i^{ch}} G_i \frac{h_{0i}}{C_{VT}^0 T_0} \left[\right.$$

$$\left. - (\chi - 1) \left[P \nabla u - \chi \left(\frac{\tau_a}{\tau_F} \right)^2 \sum_{i=1}^M N_i f_{ig} V_i \right] \right]$$

$$- \nabla \left[\frac{\rho T}{C_{VT}^0} \sum_{i=1}^M C_{VT}^i V_i - \frac{\tau_p}{\tau_\lambda} \nabla T \right.$$

$$\left. + (\chi - 1) \frac{T}{N} \sum_{i \neq j} (V_i - V_j) \frac{\tau_D^{ij} N_i}{\tau_{Ti}} \right],$$

$$V_i = - \frac{\tau_p}{\tau_{Ti}} \frac{\nabla \ln T}{N_i} - \frac{\tau_p}{\tau_D^i} \sum_j \nabla d_j \frac{N_0 m_j}{\rho_0 \gamma_i \rho},$$

$$\chi = 1 + \left(C_{VT}^0 \frac{\mu_0}{R} \right)^{-1},$$

$$d_k = \gamma_{k0} \nabla(\gamma_k) + \gamma_{k0} \left(\gamma_k - \frac{N_k}{\rho} \frac{m_k N_0}{\rho_0} \right) \nabla \ln P + \frac{\chi \gamma_{k0} \tau_a^2}{P \tau_F^2} \left[\frac{N_k m_k}{\rho \gamma_{10}} \sum_{i=1}^M N_i f_{ig} - N_k f_{kg} \right]. \quad (8)$$

Здесь $\tau_a = R_a / \sqrt{\chi P_0 / \rho_0}$ — время распространения звуковых колебаний поперек пучка $\tau_D^{ij} = R_a^2 / D_{ij}$, $\tau_{Ti} = R_a^2 m_i N_0 / D_i^T$ — соответственно времена многокомпонентной диффузии и термодиффузии; $\tau_\lambda = \rho_0 R_a^2 C_{VT}^0 / \lambda$ — время теплопроводности; $\tau_{iq}^{ch} = N_0 (S_{iq}^0)^{-1}$ — характерное время q -й химической реакции, приводящей к образованию i -го компонента; $\tau_i = N_{10} h \nu_i / k_v^0 I_0$ — время индуцированных переходов; $\tau_{qi}^s = (A_{qi}^0)^{-1}$ — время радиационного распада возбужденных состояний O_2 ($i = 1, 2, 3$) в результате спонтанных переходов; $\tau_F = \sqrt{\rho_0 R_a / f_g^0 N_0}$ — время изменения состояния среды при воздействии стрикционной силы, $\delta_l = -k_v^0 I_0 \tau_p / \rho_0 C_{VT}^0 T_0$.

Проведем теперь оценку характерных времен при воздействии на стехиометрическую смесь $2H_2 + O_2$ лазерного излучения с длиной волны $\lambda_l = 762$ nm при условиях численного эксперимента $I_0 = 1-10$ kW/cm², $R_a = 10$ cm, $P_0 = 10^3-10^4$ Pa, $T_0 = 300-700$ K. Иерархия этих времен в значительной мере определяет степень влияния различных процессов на изменение концентрации компонентов в зоне воздействия, а следовательно, и на процесс воспламенения. При указанных условиях $\tau_l \approx 2 \cdot 10^{-1} - 4 \cdot 10^{-3}$ s, $\tau_a \approx 2 \cdot 10^{-4}$ s, $\tau_D \sim \tau_{Ti} \sim \tau_\lambda = 0.3-10$ s, $\tau_F = 1-10$ s, для перехода $a^1\Delta_g \rightarrow X^3\Sigma_g^-$ $\tau_{21}^s = 3.87 \cdot 10^3$ s и для перехода $b^1\Sigma_g^+ \rightarrow X^3\Sigma_g^-$ $\tau_{31}^s = 1.18 \cdot 10^1$ s. Будем рассматривать режимы, когда $\tau_a \ll \tau_p \sim \tau_l \leq \tau_{in} \ll \tau_D$, где τ_{in} — характерное время воспламенения (период индукции).

В этом случае на интервале $[0, \tau_{in}]$ процессами макропереноса и спонтанной эмиссией возбужденных состояний можно пренебрегать и считать, что при $u(t=0) = 0$ заметного движения газа поперек пучка не происходит. Уравнения (6)–(8) при этом можно представить в виде

$$\frac{\partial N_i}{\partial t} = \sum_{q=1}^{M_1} S_{iq} \frac{\tau_p}{\tau_{iq}^{ch}} + l_i k_v I \gamma_{10} \frac{\tau_p}{\tau_i}, \quad (9)$$

$$\nabla P = 0, \quad (10)$$

$$\rho \frac{\partial E}{\partial t} = k_v I \left(\delta_l - \frac{\rho}{N} \sum_{i=1}^3 \frac{h_{0i}}{C_{VT}^0 T_0} l_i \gamma_{10} \frac{\tau_p}{\tau_i} \right) - \frac{\rho}{N} \sum_{i=1}^M \frac{h_{0i}}{C_{VT}^0 T_0} \frac{\tau_p}{\tau_i^{ch}} G_i. \quad (11)$$

Уравнение (10) имеет простое решение $P(r) = P_a$, где P_a — давление в невозмущенном газе ($P_a = P_0$). Уравнения вида (9) для $i = O_2(X^3\Sigma_g^-)$, $O_2(a^1\Delta_g)$, $O_2(b^1\Sigma_g^+)$, H_2 , H_2O , OH , HO_2 , H_2O_2 , O_3 , $O(^3P)$, $O(^1D)$, H и уравнение (11) решались численно с использованием неявной разностной схемы второго порядка аппроксимации.

Воспламенение смеси $\text{H}_2 + \text{O}_2$ при возбуждении молекул O_2 в состоянии $a^1\Delta_g$ и $b^1\Sigma_g^+$

Известно, что воспламенение водородно-воздушных смесей обусловлено протеканием цепных реакций с участием активных атомов О, Н и радикалов ОН. Образование в смеси $\text{H}_2 + \text{O}_2$ атомов и радикалов происходит вследствие химических превращений и характеризуется временем соответствующих химических реакций τ_{iq}^{ch} . Величина этих времен определяет период индукции или время задержки воспламенения τ_{in} . Уход активных радикалов из зоны реакции осуществляется помимо их гибели в реакциях обрыва цепи также вследствие диффузии. Режим самовоспламенения реализуется только при $\tau_i^{ch} \sim \tau_{in} \leq \tau_D^1$. Для смеси $\text{H}_2 + \text{O}_2$ τ_D^1 соответствует времени диффузии самых легких носителей цепного механизма — атомов Н (τ_D^H).

На рис. 2 представлена зависимость периода индукции τ_{in} и времени диффузии атомов Н τ_D^H от начальной температуры T_0 смеси $\text{H}_2/\text{O}_2 = 2/1$ при $P_0 = 10^3$ Па в случае воздействия излучения с $\lambda_l = 1.268 \mu\text{m}$ и 762 nm , $\tau_p = 10^{-3}$ с различным значениям $I_0 = 1, 5, 10 \text{ kW/cm}^2$. При данных I_0 , τ_p и параметрах среды значения энергии лазерного излучения E_c , поглощенной одной молекулой O_2 , в случае действия излучения с $\lambda_l = 762 \text{ nm}$ равны $0.017, 0.082, 0.15 \text{ eV/mol}$ соответственно, а при воздействии излучения с $\lambda_l = 1.268 \mu\text{m}$ — $2.4 \cdot 10^{-4}, 1.2 \cdot 10^{-3}, 2.4 \cdot 10^{-3} \text{ eV/mol}$. Видно, что воздействие излучения с $\lambda_l = 762 \text{ nm}$ приводит к существенно большему снижению τ_{in} и соответствующему уменьшению температуры самовоспламенения, которая в первом приближении может быть определена из равенства $\tau_{in}(T, I_0) = \tau_D^H(T)$ по сравнению с воздействием излучения с $\lambda_l = 1.268 \mu\text{m}$. Для излучения с $\lambda_l = 762 \text{ nm}$ и подведенной энергии $E_{in} = I_0 \tau_p \geq 5 \text{ J/cm}^2$

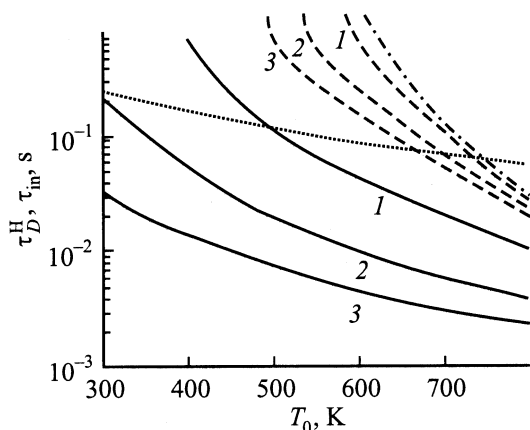


Рис. 2. Зависимость $\tau_D^H(T_0)$ (пунктир) и $\tau_{in}(T_0)$ в случае воздействия излучения $\lambda_l = 762 \text{ nm}$ и $1.268 \mu\text{m}$ (сплошные и штриховые линии) с интенсивностью $I_0 = 1, 5, 10 \text{ kW/cm}^2$ (1–3). Штрихпунктир — зависимость $\tau_{in}(T_0)$ при $I_0 = 0$.

температура самовоспламенения может быть уменьшена до $T_{ign} = 300 \text{ K}$. Укажем здесь, что даже при таком значении E_{in} величина энергии, идущей на возбуждение одной молекулы O_2 в состояние $b^1\Sigma_g^+$, составляет всего 0.15 eV , в то время как для фотодиссоциации молекулы O_2 из основного электронного состояния (этот процесс инициирует цепной механизм воспламенения смеси $\text{H}_2 + \text{O}_2$ вследствие образования атомов О) необходимо затратить 5.8 eV . Кроме того, при низких температурах газа ($T_0 \leq 600 \text{ K}$) рекомбинация атомов О протекает с весьма большой скоростью, что дополнительно снижает эффективность фотохимического метода воспламенения [19], основанного на фотодиссоциации молекул лазерным излучением.

Уменьшение τ_{in} при возбуждении молекул O_2 в состоянии $a^1\Delta_g$ ($\lambda_l = 1.268 \mu\text{m}$) и $b^1\Sigma_g^+$ ($\lambda_l = 762 \text{ nm}$) обусловлено изменением кинетики образования активных атомов О, Н и радикалов ОН. Это иллюстрирует рис. 3, на котором показано изменение концентраций (мольных долей) компонентов во времени при отсутствии лазерного излучения и при воздействии излучения с $\lambda_l = 1.268 \mu\text{m}$ и $\lambda_l = 762 \text{ nm}$. Видно, что при возбуждении молекул O_2 в состоянии $a^1\Delta_g$ ($\lambda_l = 1.268 \mu\text{m}$) и $b^1\Sigma_g^+$ ($\lambda_l = 762 \text{ nm}$) меняется не только величина τ_{in} , но и динамика изменения концентраций компонентов на интервале $[0, \tau_{in}]$. Интересным здесь является тот факт, что при возбуждении молекул O_2 в состоянии $b^1\Sigma_g^+$ увеличивается и концентрация молекул $\text{O}_2(a^1\Delta_g)$, что обусловлено процессом столкновительной $E-T$ -релаксации по каналу 72 (здесь и далее нумерация реакций соответствует нумерации в таблице). При этом концентрация молекул $\text{O}_2(a^1\Delta_g)$ при действии излучения с $\lambda_l = 762 \text{ nm}$ при $t = \tau_p$ существенно (в ~ 50 раз) больше, чем при непосредственном возбуждении молекул O_2 в состояние $a^1\Delta_g$ излучением с $\lambda_l = 1.268 \mu\text{m}$. Связано это с тем, что скорость индуцированных переходов $X^3\Sigma_g^- \rightarrow b^1\Sigma_g^+$ при одинаковом значении I_0 и параметров среды существенно (40–75 раз) больше, чем скорость переходов $X^3\Sigma_g^- \rightarrow a^1\Delta_g$.

Достаточно интенсивное столкновительное тушение состояния $b^1\Sigma_g^+$ при рассматриваемых параметрах среды приводит не только к росту концентрации $\text{O}_2(a^1\Delta_g)$, но и к небольшому увеличению температуры на интервале $[0, \tau_{in}]$. В то же время при возбуждении молекул O_2 в состояние $a^1\Delta_g$ такого увеличения T не наблюдается вследствие существенно меньшей скорости тушения состояния $a^1\Delta_g$ (реакция 73). Это иллюстрирует рис. 4, на котором показано изменение температуры газа во времени при воздействии на смесь $\text{H}_2/\text{O}_2 = 2/1$ с $T_0 = 600 \text{ K}$ и $P_0 = 10^3$ Па излучения с $\lambda_l = 1.268 \mu\text{m}$ и 762 nm и значениях $I_0 = 5$ и 10 kW/cm^2 , $\tau_p = 10^{-3}$ с. Для излучения с $\lambda_l = 762 \text{ nm}$ при указанных I_0 температура на интервале $[0, \tau_p]$ меняется от 600 до 647 и 688 K соответственно. Величина τ_{in} при этом составляет $9.8 \cdot 10^{-3}$ с и $4.6 \cdot 10^{-3}$ с. Отметим здесь, что время горения τ_c (его величина определялась по моменту времени, при кото-

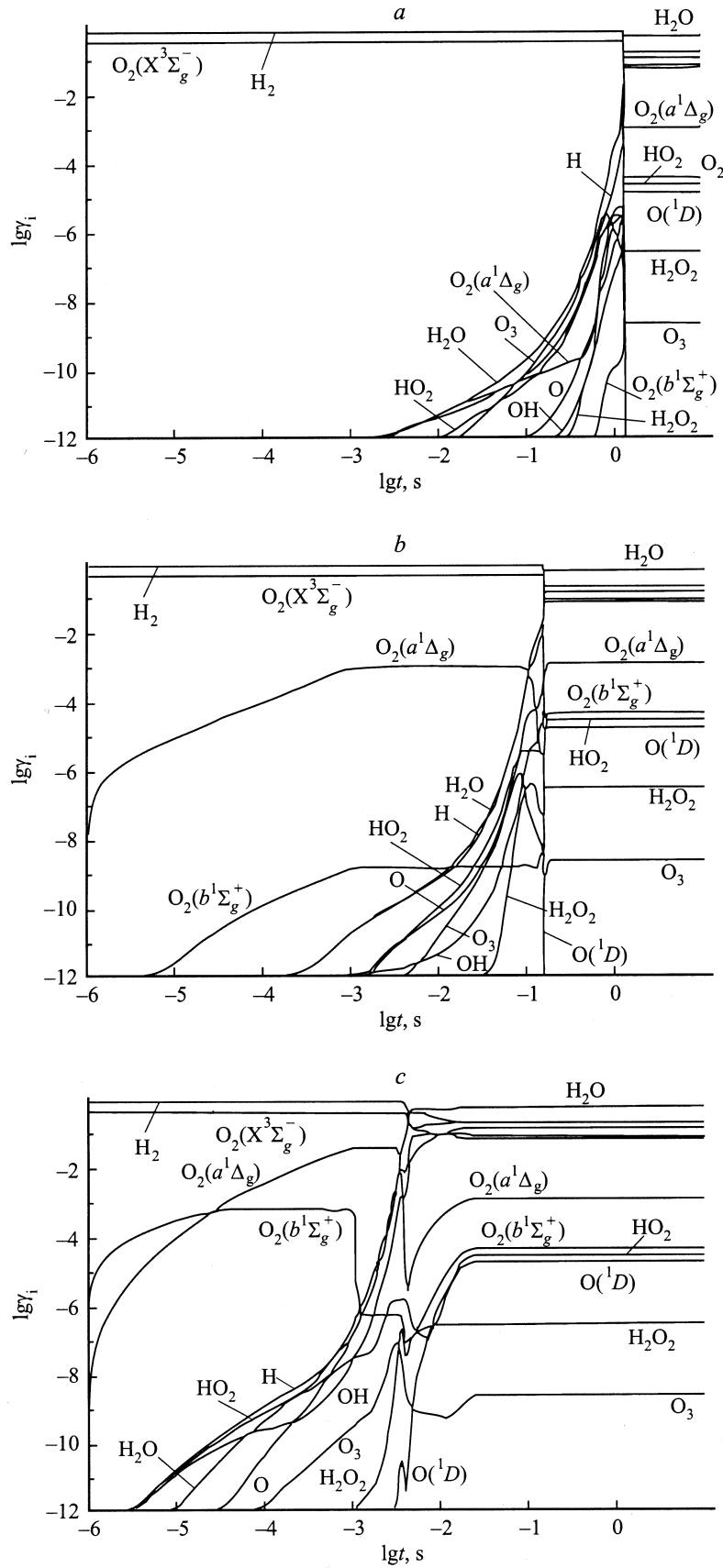


Рис. 3. Изменение концентраций компонентов во времени при воспламенении смеси $T_0 = 600$ К при отсутствии лазерного излучения (a) и при воздействии излучения с $\lambda_l = 1.268 \mu m$ (b) и $\lambda_l = 762$ nm (c). $I_0 = 10 \text{ kW/cm}^2$.

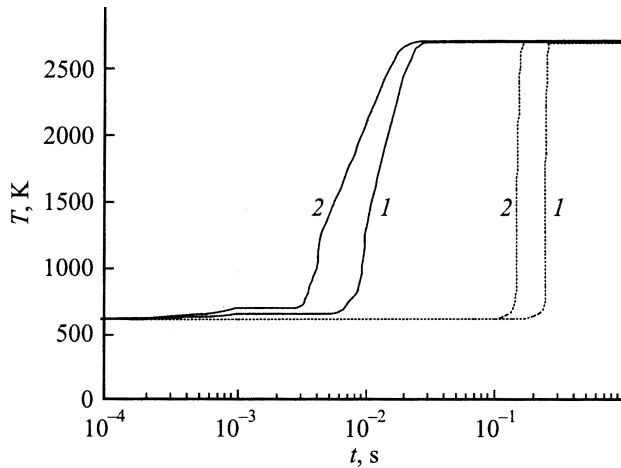


Рис. 4. Изменение температуры при инициировании воспламенения смеси при $T_0 = 600$ К лазерным излучением с $\lambda_l = 1.268 \mu\text{m}$ (пунктир) и $\lambda_l = 762$ нм (сплошные кривые) при $I_0 = 5, 10 \text{ kW/cm}^2$ (1, 2).

ром достигается значение $T = 0.99T_e$, где T_e — равновесная температура продуктов сгорания) изменяется не столь значительно при увеличении I_0 от 5 до 10 kW/cm^2 .

Сокращение времени задержки воспламенения связано в основном не с увеличением температуры при поглощении излучения с $\lambda_l = 762$ нм, а с появлением новых каналов образования активных атомов О, Н и радикалов ОН. Это хорошо видно из рис. 5, где показано изменение скоростей S_{iq} образования (+) и разрушения (–) атомов О (а) и Н (б) и ОН (в) в случае воздействия излучения с $\lambda_l = 1.268 \mu\text{m}$ и 762 нм (штриховые и сплошные кривые соответственно). Напомним, что при отсутствии возбужденных молекул $\text{O}_2(a^1\Delta_g)$ и $\text{O}_2(b^1\Sigma_g^+)$ главной реакцией инициирования цепи при воспламенении смесей $\text{H}_2 + \text{O}_2$ (воздух) при низких температурах ($T_0 < 800$ К) является реакция $\text{H}_2 + \text{O}_2 = 2\text{OH}$ (реакция 15). Далее в реакции продолжения цепи $\text{H}_2 + \text{OH} = \text{H}_2\text{O} + \text{H}$ образуются атомы Н, которые реагируют с молекулами O_2 с образованием О и ОН (реакция разветвления цепи 9). Замыкание цепного механизма происходит в процессе $\text{H}_2 + \text{O} = \text{OH} + \text{H}$ (реакция 7).

При возбуждении молекул O_2 лазерным излучением с $\lambda_l = 1.268 \mu\text{m}$ основной реакцией инициирования цепи становится реакция 16 с участием $\text{O}_2(a^1\Delta_g)$. Атомы Н образуются, как и в случае отсутствия возбужденных молекул $\text{O}_2(a^1\Delta_g)$, в реакции 14, протекающей в обрат-

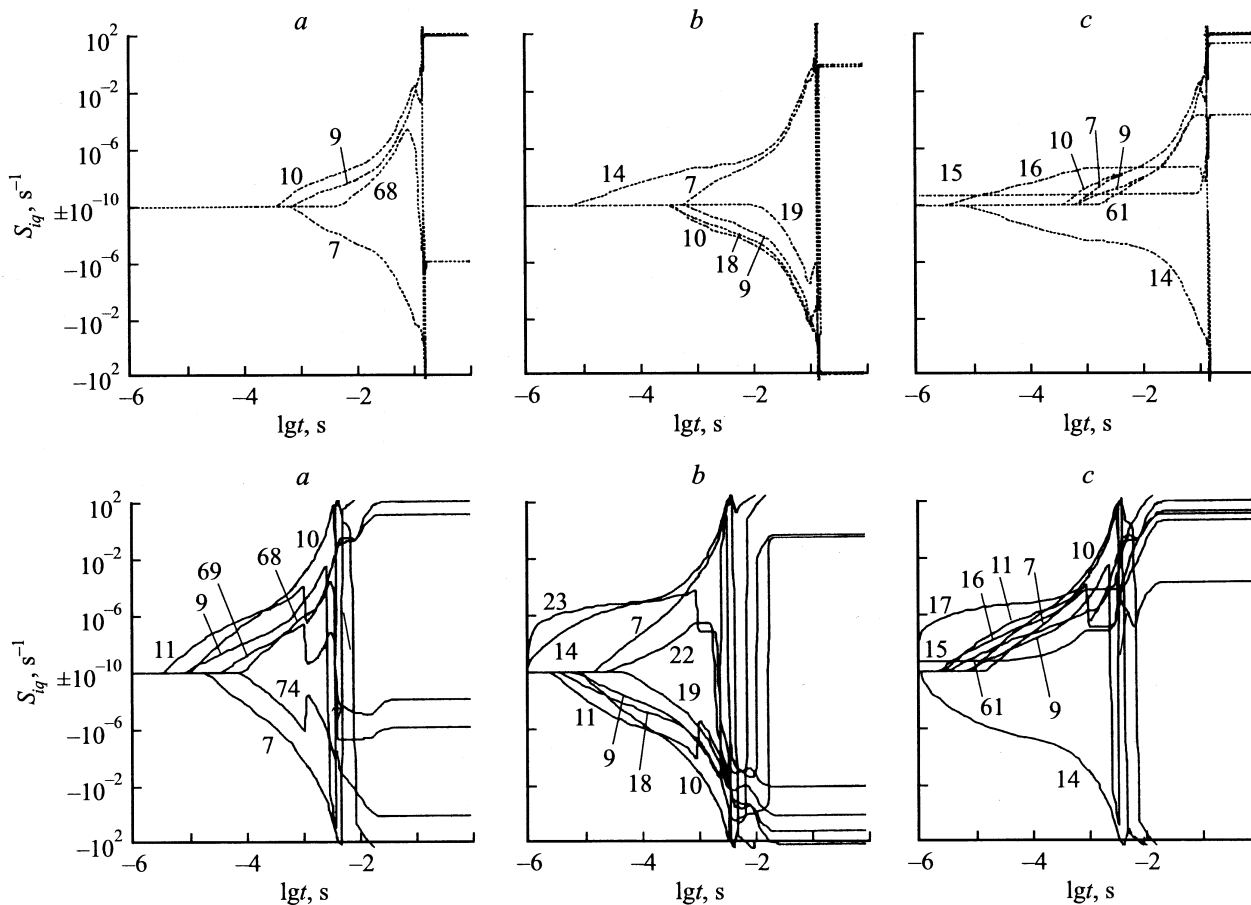


Рис. 5. Изменение скоростей S_{iq} образования (+) и разрушения (–) О (а), Н (б), ОН (с) во времени при горении смеси при воздействии излучения с $\lambda_l = 1.268 \mu\text{m}$ и $\lambda_l = 762$ нм (пунктир и сплошные кривые) при $I_0 = 10 \text{ kW/cm}^2$.

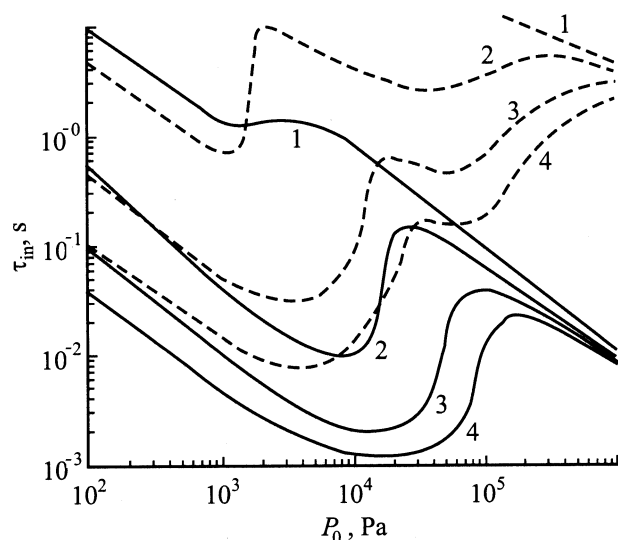


Рис. 6. Зависимость $\tau_{in}(P_0)$ при воздействии на смесь при $T_0 = 400$ и 600 К (штриховые и сплошные кривые соответственно) излучения с $\lambda_I = 762$ нм при $I_0 = 0$ (1), 1 (2), 5 (3), 10 kW/cm^2 (4).

ном направлении. Определяющую роль в образовании атомов О здесь начинает играть реакция 10. Следует отметить, что присутствие молекул $O_2(a^1\Delta_g)$ даже в незначительном количестве (при $I_0 = 10 \text{ kW/cm}^2$, $\tau_p = 10^{-3} \text{ s}$ их концентрация в смеси не превышает 0.1%) приводит к тому, что заметный вклад в увеличение концентрации атомов О начинает давать реакция 68 в участием молекул O_3 и $O_2(a^1\Delta_g)$. Указанные процессы протекают с существенно большими скоростями, чем соответствующие реакции с участием невозбужденных молекул O_2 . Поэтому даже при небольшом содержании $O_2(a^1\Delta_g)$ в смеси ($\sim 0.1\%$) величина τ_{in} уменьшается весьма существенно (при $T_0 = 600 \text{ K}$, $P_0 = 10^3 \text{ Pa}$, $I_0 = 10 \text{ kW/cm}^2$, более чем в 10 раз) по сравнению со случаем отсутствия излучения.

При возбуждении молекул $O_2(b^1\Sigma_g^+)$ основными реакциями инициирования цепи становятся реакции 17 и 23 с участием $O_2(b^1\Sigma_g^+)$. При этом в реакции 17 образуются радикалы ОН, а в реакции 23 атомы Н. Поскольку при воздействии излучения с $\lambda_I = 762 \text{ nm}$ помимо молекул $O_2(b^1\Sigma_g^+)$ в смеси также возникают и молекулы $O_2(a^1\Delta_g)$, то образование атомов О происходит на начальной стадии развития процесса в основном в реакциях разветвления цепи 11 и 10. Именно появление новых интенсивных каналов образования носителей цепного механизма воспламенения приводит к ускорению цепных реакций и сокращению τ_{in} . Так, если бы действовал только тепловой механизм воспламенения при воздействии излучения с $\lambda_I = 762 \text{ nm}$, то при $T_0 = 688 \text{ K}$ (температура, которая достигается при $t = \tau_p = 10^{-3} \text{ s}$ для $I_0 = 10 \text{ kW/cm}^2$) период индукции был бы равен $1.4 \cdot 10^{-1} \text{ s}$, т.е. в 30 раз больше, чем при учете интенсификации цепных реакций

вследствие присутствия молекул $O_2(a^1\Delta_g)$ и $O_2(b^1\Sigma_g^+)$ в смеси. Если бы энергия излучения, подводимая к газу, шла только на его нагрев, то при рассматриваемых параметрах температура смеси при $t = \tau_p$ составила бы 806 K , а величина τ_{in} была бы равна $2 \cdot 10^{-2} \text{ s}$, что в 4.4 раза больше значения τ_{in} , которое реализуется при возбуждении молекул O_2 в состоянии $b^1\Sigma_g^+$. При более низких T_0 и больших значениях P_0 отличие еще существеннее. Так, при $T_0 = 400 \text{ K}$, $P_0 = 10^4 \text{ Pa}$, $I_0 = 10 \text{ kW/cm}^2$, $\tau_p = 10^{-3} \text{ s}$ период индукции более чем в 60 раз меньше в случае возбуждения молекул O_2 в состоянии $b^1\Sigma_g^+$, чем при чисто тепловом воздействии излучения с $\lambda_I = 762 \text{ nm}$.

Влияние начального давления смеси $2H_2 + O_2$ на величину задержки воспламенения в случае возбуждения молекул O_2 излучением с $\lambda_I = 762 \text{ nm}$ при различных значениях I_0 для $T_0 = 400$ и 600 K иллюстрирует рис. 6. Видно, что существует три области изменения P_0 для каждого значения T_0 и I_0 . В первой величина τ_{in} уменьшается с ростом P_0 , во второй увеличивается, а в третьей опять начинает уменьшаться. Возбуждение молекул O_2 излучением с $\lambda_I = 762 \text{ nm}$ приводит не только к значительному уменьшению τ_{in} (например, для $I_0 = 10 \text{ kW/cm}^2$ величина τ_{in} при $P_0 = 10^4 \text{ Pa}$ в 600 раз меньше, чем при отсутствии излучения), но и к увеличению граничных значений P_0 , разделяющих эти области. Чем больше значение I_0 , тем выше значения P_0 , при которых наступает изменение характера зависимости $\tau_{in}(P_0)$. Так, если при $I_0 = 0$ и $T_0 = 600 \text{ K}$ значение P_{0b} , разделяющее первую и вторую области, составляет 10^3 Pa , то при $I_0 = 10 \text{ kW/cm}^2$ оно равно $2 \cdot 10^4 \text{ Pa}$. Наличие этих областей объясняется тем, что при достаточно низких T_0 при $P_0 > P_{0b}$ происходят интенсивное образование химически инертных молекул H_2O_2 и уменьшение скорости образования атомов О, Н и радикалов ОН, что и приводит к замедлению процесса воспламенения [13]. Из представленных зависимостей $\tau_{in}(P_0)$ следует, что существует диапазон P_0 (третья область): $P_0 > P_{0c}$, $P_{0c} = f(I_0, T_0)$, в котором воздействие излучения не приводит к заметному изменению τ_{in} . Так, при $T_0 = 600 \text{ K}$ и $I_0 = 10 \text{ kW/cm}^2$ величина $P_{0c} = 2 \cdot 10^5 \text{ Pa}$. При более низких начальных температурах смеси значение P_{0c} при тех же I_0 увеличивается.

Заключение

Возбуждение молекул O_2 в состоянии $b^1\Sigma_g^+$ резонансным лазерным излучением с $\lambda_I = 762 \text{ nm}$ приводит в результате $E-E$ - и $E-T$ -процессов к образованию в смеси не только электронно-возбужденных молекул $O_2(b^1\Sigma_g^+)$, но и метастабильных молекул $O_2(a^1\Delta_g)$. Концентрация молекул $O_2(a^1\Delta_g)$ в смеси при этом даже больше (в ~ 50 раз), чем при непосредственном возбуждении молекул O_2 в состоянии $O_2(a^1\Delta_g)$ излучением с $\lambda_I = 1.268 \mu\text{m}$ той же интенсивности. Присутствие

в смеси $\text{H}_2 + \text{O}_2$ возбужденных молекул $\text{O}_2(a^1\Delta_g)$ и $\text{O}_2(b^1\Sigma_g^+)$ приводит к появлению новых каналов образования активных атомов О, Н и радикалов ОН и интенсификации цепного механизма воспламенения. Это позволяет существенно уменьшить время индукции и температуру воспламенения. Даже при относительно небольшой энергии лазерного излучения с $\lambda_l = 762 \text{ nm}$, подведенной к газу $E_{\text{in}} = 5 \text{ J/cm}^2$, температура самовоспламенения может быть уменьшена до 300 К. Возбуждение молекул O_2 в электронное состояние $\text{O}_2(b^1\Sigma_g^+)$ резонансным лазерным излучением с точки зрения воздействия на процесс горения существенно (в десятки раз) эффективнее термического нагрева среды лазерным излучением. Поскольку молекулярный кислород является окислителем в процессах горения большинства органических и неорганических топлив, то можно ожидать, что данный метод интенсификации цепных процессов будет весьма эффективным и для других горючих смесей.

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

Список литературы

- [1] *Advanced Combustion Methods* / Ed F.J. Weinberg. London: Academic Press, 1986.
- [2] *Lucas D., Dunn-Rankin D., Hom K., Brown N.J.* // *Combust. Flame*. 1987. Vol. 69. N 2. P. 171–184.
- [3] *Morris R.A., Viggiano A.A., Arnold S.T.* et al. // 27th Intern. Symposium on Combustion. Boulder. Colorado, 1988. WIP. Abstracts. P. 343.
- [4] *Басевич В.Я., Когарко С.М.* // *Кинетика и катализ*. 1966. Т. 7. № 3. С. 393–399.
- [5] *Старик А.М., Даутов Н.Г.* // *ДАН*. 1994. Т. 336. № 5. С. 617–622.
- [6] *Старик А.М., Титова Н.С.* // *ДАН*. 2000. Т. 370. № 1. С. 38–42.
- [7] *Захаров А.И., Клоповский К.С., Осипов А.П.* и др. // *Физика плазмы*. 1988. Т. 14. Вып. 3. С. 327–333.
- [8] *Старик А.М., Таранов О.В.* // *Хим. физика*. 1999. Т. 18. № 3. С. 15–26.
- [9] *Старик А.М., Титова Н.С.* // *Хим. физика*. 2001. Т. 20. № 5. С. 17–25.
- [10] *Dougherty E.P., Rabitz H.* // *J. Chem. Phys.* 1980. Vol. 72. N 12. P. 6571–6586.
- [11] *Русанов В.Д., Фридман А.А.* *Физика химически активной плазмы*. М.: Наука, 1984. 416 с.
- [12] *Бирюков А.С., Решетняк С.А., Шелепин Л.А.* // *Труды ФИАН им. Л.Н. Лебедева*. 1979. Т. 107. С. 179–194.
- [13] *Старик А.М., Титова Н.С.* // *Хим. физика*. 2000. Т. 19. № 9. С. 61–70.
- [14] *Басевич В.Я., Беляев А.А.* // *Хим. физика*. 1989. Т. 8. № 8. С. 1124–1127.
- [15] *Atkinson R., Baulch D.L., Cox R.A.* et al. // *J. Phys. Chem. Ref. Data*. 1992. Vol. 21. N 6. P. 1125–1568.
- [16] *Кулагин Ю.А., Шелепин Л.А., Ярыгина В.И.* // *Труды ФИАН им. Л.Н. Лебедева*. 1994. Т. 212. С. 166–227.
- [17] *Грабовский В.И., Старик А.М.* // *Квантовая электрон.* 1994. Т. 21. № 4. С. 365–370.

- [18] *Ландау Л.Д., Лифшиц Е.М.* *Теоретическая физика*. Т. III. *Квантовая механика*. М.: Наука, 1989. 768 с.
- [19] *Chou M.S., Fendell F.E., Behrens H.W.* // *Proc. SPIE*. 1993. Vol. 1862. P. 45–58.