

# Колебательная неравновесность и электронное возбуждение в реакции водорода с кислородом за ударной волной

О.В. Скробков, С.П. Каркач

*Институт проблем химической физики РАН, Черноголовка*

Данное исследование посвящено теоретическому анализу процессов воспламенения и развития горения в водород-кислородной смеси за ударной волной с учетом колебательной неравновесности и электронного возбуждения молекул и радикалов. С целью идентификации реакций как элементарных и независимой оценки их констант скорости широко использовался неэмпирический (*ab initio*) анализ топологии потенциальных поверхностей соответствующих молекулярных систем. Работа направлена на создание физически адекватного механизма процесса воспламенения-горения в водород-кислородной смеси, решающего проблему согласованности теоретической модели с различными экспериментами.

Полный текст статьи – (0.67 Мб).

## ВВЕДЕНИЕ

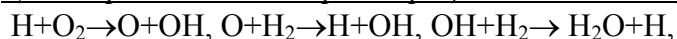
Реагирующая система водород-кислород, являясь важнейшей в практическом отношении, вот уже много десятилетий остается одной из центральных в современной химической физике и физико-химической газодинамике модельной системой, содержащей все ключевые детали кинетики газофазных процессов воспламенения, горения и детонации (см., например, [1-18] и ссылки там). Так, в частности, один из первых расчетов химически неравновесного течения газовой смеси через сопло [19] был выполнен нами в середине 60-х годов с использованием именно этой системы, как «наиболее изученной с точки зрения кинетики и механизма реакций».

Самые основные закономерности развития процесса химических превращений в объеме водород-кислородной смеси, установленные Н.Н. Семеновым его учениками и последователями, кратко можно описать следующей схемой:

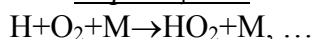
### Инициирование



### Цепное разветвление и регенерация активных ч-ц



### Обрыв цепей



Т. е., реакция горения водорода протекает по цепному механизму, а именно: инициирование, цепное разветвление и регенерация активных частиц, обрыв цепей (в объеме последнее происходит главным образом в результате тримолекулярной реакции рекомбинации радикала  $\text{HO}_2$ ).

Главным элементом «механизма химических превращений», является знание величин констант скорости важнейших элементарных процессов. Схема извлечения величины константы скорости той или иной реакции из эксперимента состоит в следующем: мы задаемся механизмом (т.е., набором реакций и величин констант скорости), рассчитываем измеряемую величину (это может быть давление, температура, концентрация того или иного компонента, и т.д.), сравниваем расчет с экспериментом.

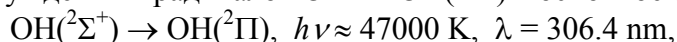
Очень удобны для этих целей эксперименты в ударных трубах (при правильно подобранных условиях можно отвлечься от влияния стенок, при малых концентрациях реагирующей добавки можно не учитывать саморазогрев, при правильно выбранном составе смеси можно выйти практически на одну реакцию при минимуме параметров и предположений). Но даже для такого рода «чистых» экспериментов, результаты разных

авторов, как правило, всегда различаются; на этот счет в современной газофазной кинетике существует «магическое число» - 2÷3 раза, характеризующее разброс данных разных авторов в случае «надежно измеренной константы». Например число работ, посвященных измерению константы скорости важнейшей реакции цепного разветвления  $H+O_2 \rightarrow O+OH$  измеряется десятками; разброс данных разных авторов - более, чем 3 раза).

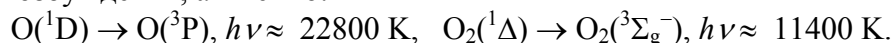
Для экспериментов в ударных трубах характерны следующие условия по температуре и давлению за ударной волной:  $1000 \leq T \leq 2500$  К;  $2.0 \geq p \geq 0.3$  атм. В этих условиях для удовлетворительного расчета главных характеристик (газодинамических параметров и концентраций основных компонентов  $H_2$ ,  $O_2$ ,  $OH$ ,  $O$ ,  $H$ ) вполне достаточно 5÷6 реакций. Однако, при этом константы скорости реакций для разных экспериментов будут различаться в 2÷3 раза. В настоящее время для интерпретации экспериментов используются программы, в которых учитываются до 100 реакций и более. Однако, это проблемы не решает, при интерпретации различных экспериментов различие констант скорости важнейших реакций в 2÷3 раза остается. Последнее означает, что в настоящее время отсутствует универсальный (физически адекватный/истинный) механизм химических превращений в системе водород-кислород. В этом контексте особое значение, как независимый источник кинетической информации, приобретают неэмпирические квантовохимические (*ab initio*) расчеты динамики элементарных процессов.

При использовании современных методов диагностики в практике эксперимента неизмеримо повышаются требования к точности кинетического расчета, поскольку возникает необходимость правильного расчета компонентов с концентрациями на несколько порядков меньше концентраций основных компонентов. (Так, для условий, характерных для экспериментов в ударных трубах и составов с незначительным содержанием реагирующей добавки - < 5 % ( $2H_2+O_2$ ):  $[H_2]$ ,  $[O_2]$ ,  $[H_2O] \sim 10^{-7}$  моль/см<sup>3</sup>;  $[H]$ ,  $[O]$ ,  $[OH] \sim 10^{-8} \div 10^{-9}$ ;  $[HO_2]$ ,  $[O_2^*] \sim 10^{-9} \div 10^{-10}$ ;  $[H_2O_2] \sim 10^{-11}$ ;  $[O^*] \sim 10^{-12}$ ;  $[OH^*] \sim 10^{-15} \div 10^{-17}$ .) Последнее, как видим, в полной мере относится к концентрациям электронно возбужденных  $OH^*$ ,  $O_2^*$  и  $O^*$ .

Действительно, при исследовании физико-химической кинетики в газовых разрядах или при наличии радиационных воздействий (например, при исследовании верхней атмосферы) нет сомнения относительно важности электронно возбужденных частиц в кинетике соответствующих газофазных процессов. Однако, в случае обычных пламен, а также ударных или детонационных волн (т.е., в отсутствие электрических или радиационных воздействий), влиянием электронного возбуждения на основные кинетические характеристики обычно пренебрегается. Между тем, горение водорода (или углеводородов) сопровождается ультрафиолетовым излучением, обусловленным переходами возбужденных радикалов  $OH^* \equiv OH(^2\Sigma^+)$  в основное состояние  $OH(^2\Pi)$ :



а регистрация этого излучения давно используется в исследовательской практике в качестве метода определения времени индукции воспламенения. Так как энергия перехода  $OH \rightarrow OH^*$ , велика, то, естественно, возникает вопрос о механизме образования возбужденного радикала  $OH^*$  в процессе воспламенения и горения в условиях сравнительно низких температур, ~1000 К, и о роли электронно возбужденных частиц, таких как  $O^* \equiv O(^1D)$  и  $O_2^* \equiv O_2(^1\Delta)$ , обладающих более низкими энергиями возбуждения, а именно:

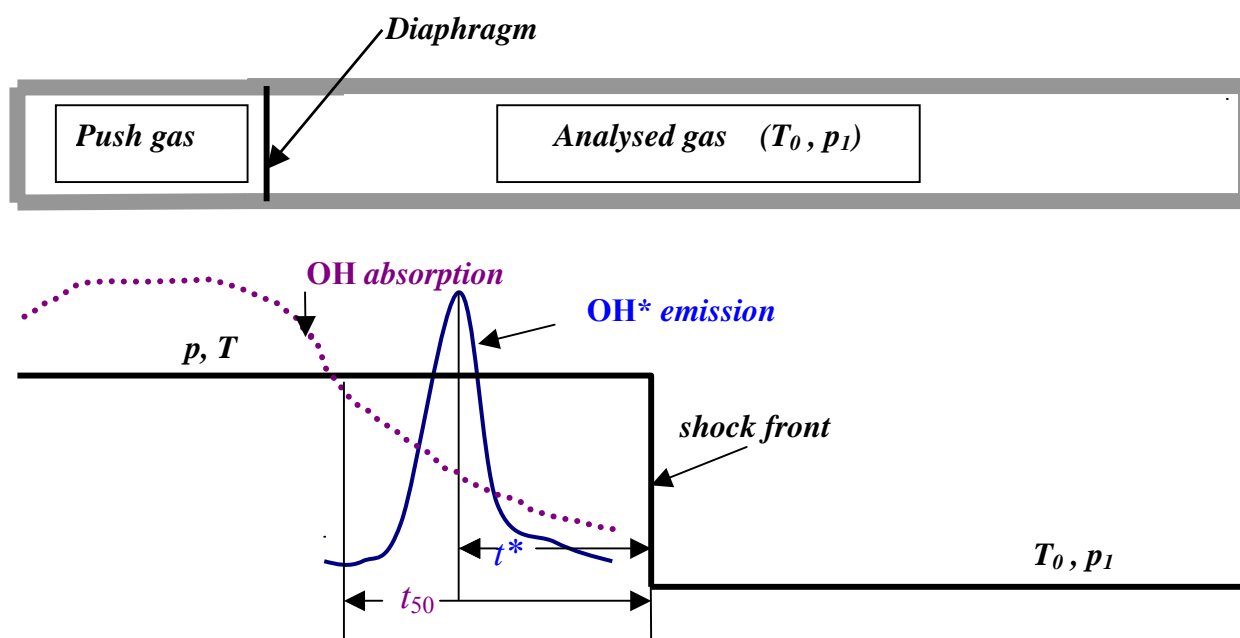


Важность ответов на эти вопросы непосредственно связана с поиском эффективных способов воздействия на процессы воспламенения и горения.

## ЭКСПЕРИМЕНТ

В ходе проведения данного исследования были поставлены эксперименты на установке “ударная труба” [17]. Методом эмиссионной спектроскопии осуществлялся мониторинг электронно возбужденного радикала  $\text{OH}^*$  за падающей ударной волной; исследовались стехиометрические смеси  $2\text{H}_2+\text{O}_2$  разбавленные аргоном; измерялось время,  $t^*$  (см. Рис. 1), между моментом прохождением ударного фронта и моментом максимального излучения на длине волны 306.4 нм (момент максимальной концентрация  $\text{OH}^*$ ).

В качестве экспериментальных использовались также корректные результаты других авторов, полученные другими методами для других условий [11] (отраженная ударная волна, мониторинг радикала  $\text{OH}$  в основном электронном состоянии методом абсорбционной спектроскопии, богатые по водороду смеси  $\text{H}_2+\text{O}_2+\text{Ar}$ ), [15] (отраженная ударная волна, мониторинг атомов  $\text{O}$ , бедные по водороду смеси  $\text{H}_2+\text{O}_2+\text{Kr}$ ). В [11] (см. Рис. 1) измерялось время между моментом прохождения фронта и моментом, когда поглощение радикалом  $\text{OH}$  (концентрация радикала  $\text{OH}$  в основном состоянии) достигала половины своего максимального значения.



**Рис. 1.** Принципиальная схема ударно волновых экспериментов. Измеряемые величины  $t^*$  - время между моментом прохождением ударного фронта и моментом максимального излучения [17], и  $t_{50}$  - время между моментом прохождения фронта и моментом, когда поглощение радикалом  $\text{OH}$  достигало половины своего максимального значения.

## ТЕОРИЯ

Теоретическое рассмотрение содержало следующие аспекты.

1. Неэмпирический (*ab initio*) анализ топологии потенциальных поверхностей ряда молекулярных систем ( $\text{H}_2\text{O}_2$ ,  $\text{H}_3\text{O}$ ,  $\text{O}_4$ ,  $\text{H}_3\text{O}_2$ ,  $\text{H}_4\text{O}_2$  и  $\text{H}_2\text{O}_4$ ) с целью выделения элементарных стадий и независимой оценки величин констант скорости. Использовались программы квантовохимических расчетов из пакетов GAUSSIAN и GAMESS, а также статистические методы оценки констант скорости (традиционный и вариационный методы переходного состояния, а также статистическая теория Ландау).

2. Кинетический расчет химического процесса и уточнение констант скорости в результате сравнения расчета с экспериментом. Общая постановка задачи расчета химически и колебательно неравновесного течения многокомпонентной газовой смеси изложена в наших работах [20, 21]. Здесь задача упрощена до изотермической (имеется ввиду, что смесь  $\text{H}_2 + \text{O}_2$  сильно разбавлена инертным газом, и тепловым эффектом реакции можно пренебречь). Неравновесность по колебаниям учитывалась только для исходных молекул  $\text{H}_2$  и  $\text{O}_2$  (рассматривается начальная стадия процесса). В этих условиях достаточно проинтегрировать два уравнения Ландау-Теллера,

$$E_k(t) = E_k^0 - [E_k^0 - E_k(0)] \cdot \exp(-t/\tau_{vib}), \quad T_k(t) = \theta_k / \ln \{ [1 + E_k(t)] / E_k(t) \};$$

в результате, получаем аналитические зависимости для колебательных температур  $\text{H}_2$  и  $\text{O}_2$ . Влияние колебательной неравновесности на скорости химических реакций рассчитываем в рамках нашей модели [20, 21] по формулам:

$$k_r(T, T_k) = \kappa_r(T, T_k) \cdot k_r^0(T), \quad \kappa_r(T, T_k) = \exp \left[ \frac{E_r}{k} \cdot \left( \frac{1}{T} - \frac{\sum_i \beta_{ri}^2}{\sum_i \beta_{ri}^2 T_i} \right) \right], \quad (1)$$

$$E_r = \begin{cases} E_r^A - (\xi_r + 4)kT/2 \\ 0, & E_r \leq 0 \end{cases}. \quad (2)$$

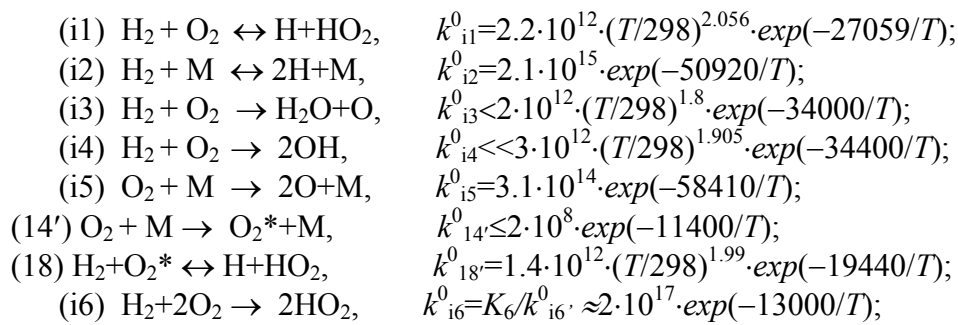
Здесь,  $T_k$  – колебательная температура  $k$ -ой моды (в нашем случае,  $\text{H}_2$  или  $\text{O}_2$ );  $k_r^0(T)$  – равновесная константа скорости  $r$ -ой реакции;  $E_r^A$  – энергия активации  $r$ -ой реакции;  $E_r$  – доля энергии активации  $r$ -ой реакции, приходящаяся на колебательные степени свободы молекул – реагентов (она получается вычитанием из энергии активации вращательной,  $\xi_r$  – число вращательных степеней свободы молекул, и поступательной энергий);  $\beta_{ri}$  – коэффициенты разложения координаты  $r$ -ой реакции по нормальным колебаниям (модам).

При сравнительно высоких температурах ( $T > 1400$  К) влияние процесса колебательной релаксации исходных молекул  $\text{H}_2$  и  $\text{O}_2$  проявляется в замедлении реакций из-за уменьшения констант скорости реакций с участием  $\text{H}_2$  и  $\text{O}_2$  в неравновесной по колебаниям области, т.е., на стадии инициирования в индукционный период. Из-за более слабой (чем аррениусовская для  $k_r^0$ ) температурной зависимости Ландау-Теллера для времени колебательной релаксации это влияние увеличивается с увеличением температуры (в пределах, диктуемых соотношением (2)) и тем больше, чем больше энергия активации. При этом, величина множителя  $\kappa_r(T, T_k)$ , см. (1), существенно меньше 1 и может достигать значений  $10^{-2}$ - $10^{-3}$ ; см. ниже Рис. 2, на котором, в частности, приведены значения  $\kappa_r(T, T_k)$  для реакций инициирования.

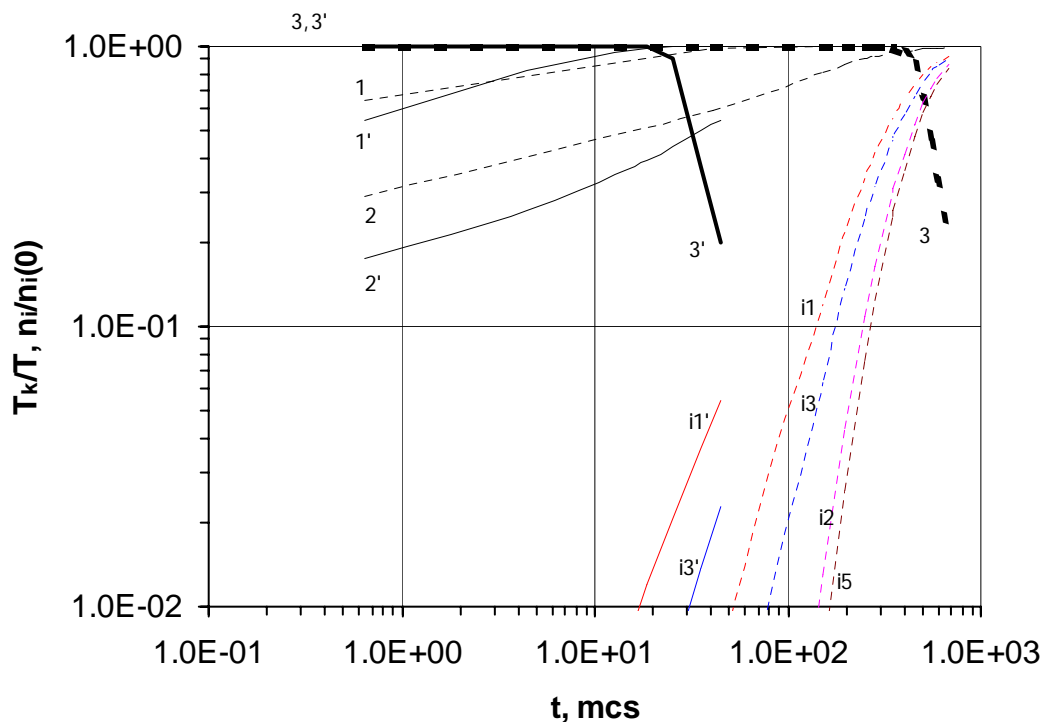
## РЕЗУЛЬТАТЫ

### 1. Механизм инициирования

При проведении кинетических расчетов в полной кинетической схеме учитывались следующие реакции инициирования (величины констант скорости получены нами на основании соответствующих *ab initio* расчетов):



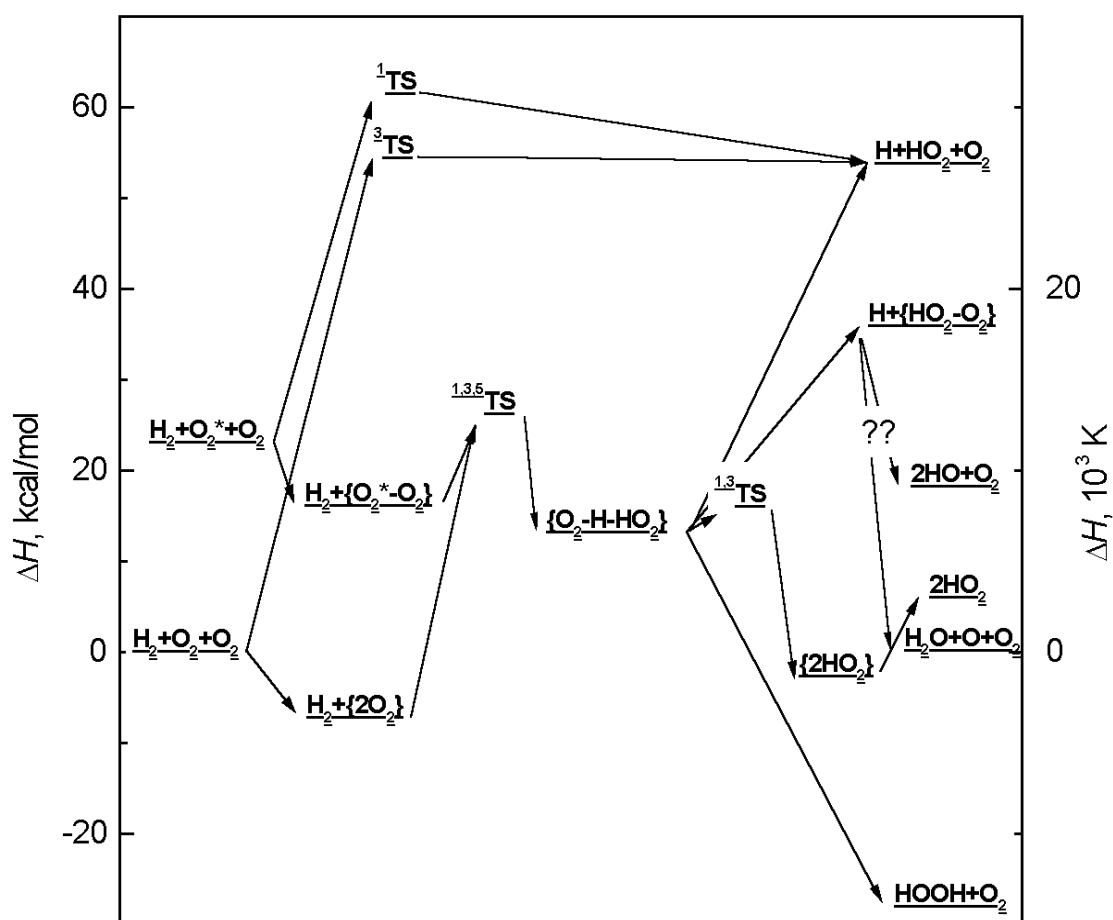
Как оказалось, для количественного описания экспериментов при  $1000 \leq T \leq 2500$  К,  $2.0 \geq p \geq 0.3$  атм достаточно учесть реакции инициирования (i1) и (i2). Для реакции (i1), как экспериментальные, так и теоретические значения константы скорости хорошо согласуются между собой. Реакция (i2) становится определяющей в области  $T > 2200$  К,  $p < 0.6$  атм. Реакциями (i3), (i4), (i5), а также двухстадийным процессом инициирования (14'), (18) с участием  $O_2^*$  (в отсутствии электрических и радиационных воздействий), можно пренебречь.



**Рис. 2.** Расчитанные профили колебательных температур  $H_2$  и  $O_2$  (отнесенных к своим равновесным значениям), концентрации  $H_2$  (отнесенная к своему начальному значению) и величин  $\kappa_r(T, T_k)$  для реакций инициирования -  $\kappa_{i1}(T, T_{O_2}, T_{H_2})$ ,  $\kappa_{i2}(T, T_{O_2}, T_{H_2})$ ,  $\kappa_{i3}(T, T_{O_2}, T_{H_2}) \approx \kappa_{i4}(T, T_{O_2}, T_{H_2})$ ,  $\kappa_{i5}(T, T_{O_2}, T_{H_2})$ . Состав исходной смеси -  $H_2:O_2:Ar = 1.8:0.9:97.3$ . Обозначения - 1, 2, ... -  $T = 1100$ ,  $p = 1.96$ ; 1', 2', ... -  $T = 2300$ ,  $p = 0.5$ ; 1, 1' -  $T_{H_2}/T$ ; 2, 2' -  $T_{O_2}/T$ ; 3, 3' -  $[H_2]/[H_2(0)]$ .

Расчитанные профили колебательных температур  $H_2$  и  $O_2$ , концентрации  $H_2$ , а также  $\kappa_r(T, T_k)$  приведены на Рис. 2 для двух случаев по температуре за ударной волной

(пунктир –  $T = 1100$ , сплошная линия –  $T = 2300$ ). На рисунке хорошо виден индукционный период, его окончание и начало реакции; можно видеть, также, что по кислороду при высокой температуре колебательное равновесие не успевает установиться до конца индукционного периода.



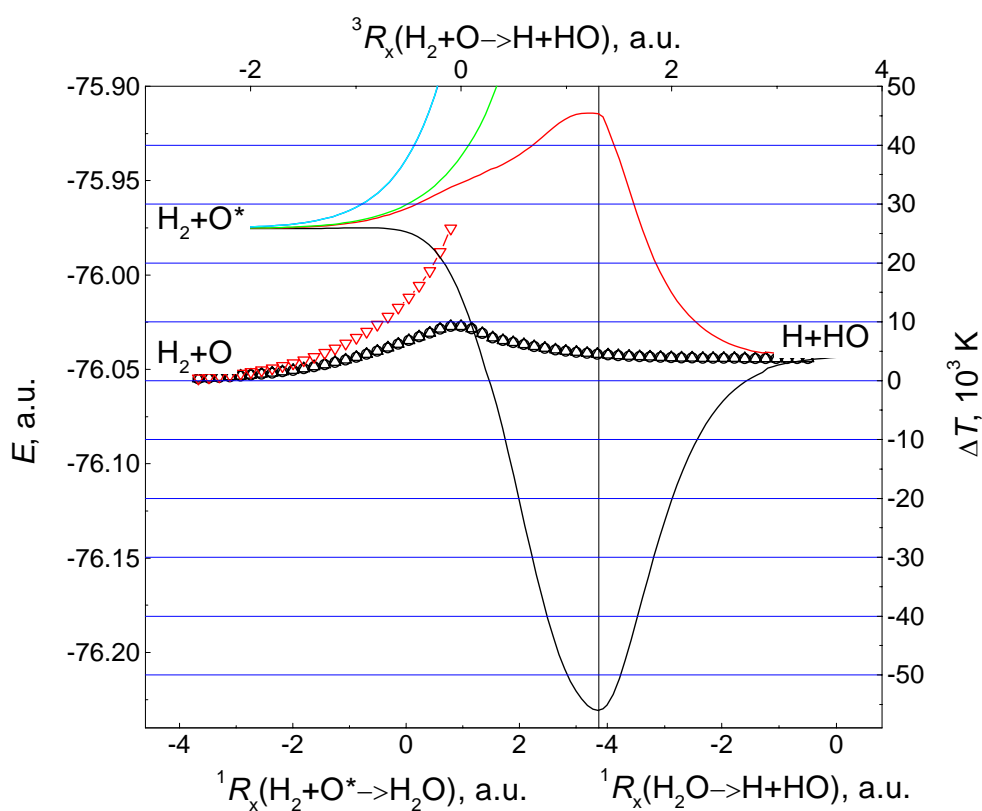
**Рис. 3.** Начальные, промежуточные и конечные состояния системы  $\text{H}_2\text{O}_4$ . Здесь, TS означает переходную структуру; верхние индексы отвечают мультиплетностям.

Приведенное выше значение константы скорости реакции (i6) получено нами на основе *ab initio* оценки термодинамических характеристик соответствующего переходного состояния и согласуется с имеющимися данными для константы скорости обратной реакции. Из специально проведенных кинетических расчетов следует, что влияние реакции (i6) существенно проявляется при температурах  $T < 1400$  К и, по-видимому, эта реакция становится одной из определяющих при низких температурах  $T \leq 900$  К. Здесь следует отметить, что механизм инициирования процесса химических превращений в системе водород – кислород в случае низких температур в настоящее время не понят и требует постановки специальных исследований (как экспериментальных, так и теоретических). По нашему мнению, основанному на результатах соответствующих *ab initio* расчетов, инициирование происходит через образование промежуточных комплексов (интермедиатов)  $\{\text{O}_2\text{-O}_2\}$ ,  $\{\text{O}_2\text{-H-HO}_2\}$  и  $\{\text{O}_2\text{-HO}_2\}$ ; см. Рис. 3, на котором приведены энергии начальных, промежуточных и некоторых конечных состояний в 6-ти атомной системе  $\text{H}_2\text{O}_4$ .

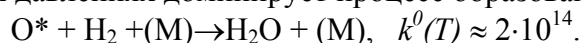
## 2. Механизм разветвления и продолжения цепей

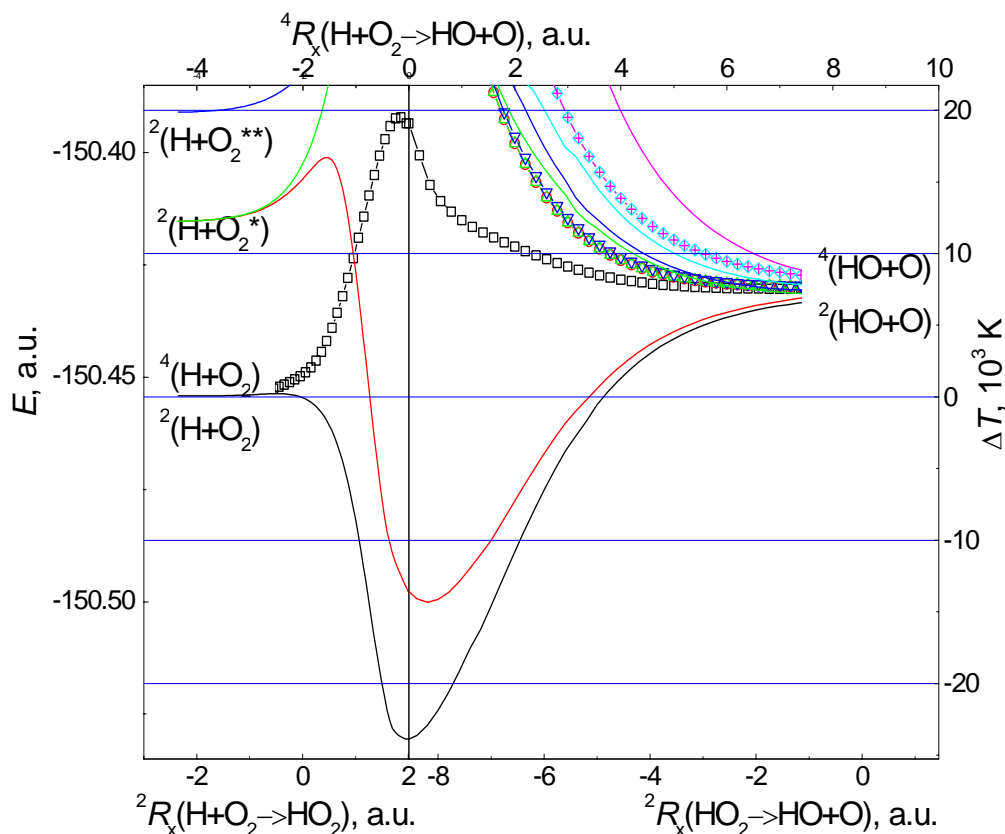
Важнейшая стадия цепного процесса – разветвление и продолжение цепей. На Рис. 4, как результат топологического анализа нижних (в смысле электронного возбуждения) потенциальных поверхностей молекулярной системы  $\text{H}_2\text{O}$ , изображены пути реакции (в проекции на одну плоскость) из состояний  $\text{H}_2+\text{O}$  и  $\text{H}_2+\text{O}^*$  в состояние  $\text{H}+\text{OH}$ . Можно видеть хорошо известную реакцию продолжения цепи  $\text{H}_2+\text{O}\rightarrow\text{OH}+\text{H}$ , протекающую по прямому механизму в одну стадию, т.е., являющуюся элементарной (на Рис. 4 обозначена черными маркерами). Прямой путь  $\text{H}_2+\text{O}^*\rightarrow\text{H}+\text{HO}$  вдоль синглетной поверхности (сплошная кривая, обозначенная красным цветом) не существует из-за высокого активационного барьера ( $\approx 20000$  К). Доминирующим по скорости здесь является безактивационный процесс образования воды.

Итак,  $\text{H}_2+\text{O}^*\rightarrow\text{H}_2\text{O}$  - новая важная реакция, которую необходимо учитывать при анализе влияния атомарного синглетного кислорода.



**Рис. 4.** *Ab initio* пути реакций из состояний  $\text{H}_2+\text{O}$  и  $\text{H}_2+\text{O}^*$  в состояние  $\text{H}+\text{OH}$ . При повышенных давлениях доминирует процесс образования воды

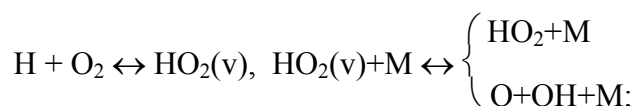




**Рис. 5.** Дублетные (сплошные кривые) и квадруплетные (сплошные кривые и маркеры) термы системы  $\text{HO}_2$  вдоль путей реакций из состояний  $\text{H}+\text{O}_2$ ,  $\text{H}+\text{O}_2^*$  и  $\text{H}+\text{O}_2^{**}$  в состояние  $\text{O}+\text{OH}$ . Здесь  $\text{O}_2 \equiv \text{O}_2(X^3\Sigma_g^-)$ ,  $\text{O}_2^* \equiv \text{O}_2(a^1\Delta_g)$ ,  $\text{O}_2^{**} \equiv \text{O}_2(b^1\Sigma_g^+)$ .

На Рис. 5, как результат *ab initio* анализа термов молекулярной системы  $\text{HO}_2$ , изображены пути реакции (проекции на плоскость) из состояний  $\text{H}+\text{O}_2$  и  $\text{H}+\text{O}_2^*$  в состояние  $\text{O}+\text{OH}$ . Можно видеть, что прямой путь (на Рис. 5 обозначен маркерами в виде квадратиков) из состояния  $\text{H}+\text{O}_2$  в состояние  $\text{O}+\text{OH}$  (важнейшая реакция цепного разветвления) на практике не реализуется из-за очень высокого активационного барьера ( $\approx 20000^\circ$ , что радикально отличается от литературных данных; разные авторы рекомендуют для энергии активации этой реакции значения от  $6500$  до  $11000^\circ$ , при тепловом эффекте  $8300^\circ$ ).

Таким образом, в качестве одного из главных результатов исследования констатируем, что важнейший механизм цепного разветвления при горении водорода (и углеводородов), принятый в современной литературе как реакция  $\text{H}+\text{O}_2 \rightarrow \text{O}+\text{OH}$ , не является элементарным в практически интересном интервале условий, а протекает через образование колебательно возбужденного радикала  $\text{HO}_2(v)$ , а именно:



т.е., радикал  $\text{HO}_2$  является важнейшим промежуточным компонентом с точки зрения развития цепного процесса.

Тот факт, что процесс  $\text{H}+\text{O}_2 \rightarrow \text{O}+\text{OH}$  не является элементарным, а его эффективная константа скорости зависит от конкретных условий (через влияние  $\text{M}$ ) подтверждается экспериментально.



### 3. Сравнение с экспериментом.

На рисунках 6 и 7 отдельные маркеры отвечают экспериментальным точкам; в наших экспериментах [17] на стехиометрических составах (Рис. 6) измерялось время между моментом прохождения фронта волны и моментом максимума люминесценции. В экспериментах [11] на богатых (с избытком водорода) составах измерялось время между моментом прохождения ударного фронта и моментом, когда поглощение радикалом ОН (концентрация радикала ОН в основном состоянии) достигало половины своего максимального значения.

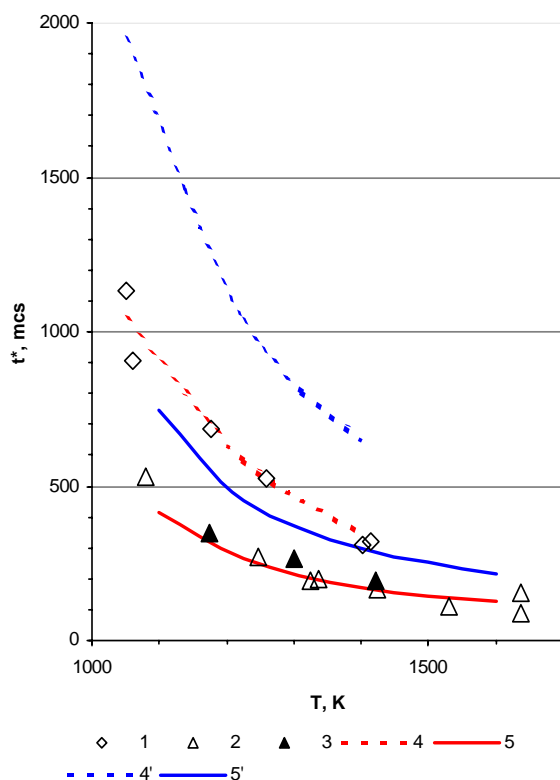


Рис. 6

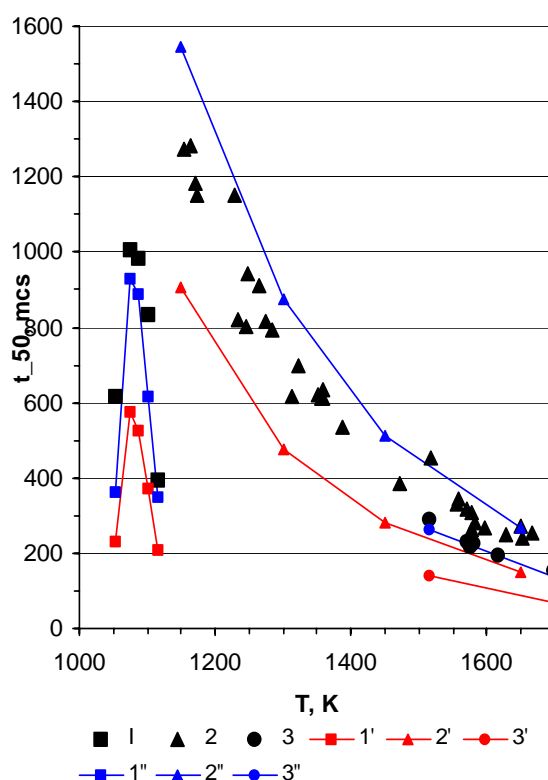


Рис. 7

**Рис. 6.** Время между моментом прохождения фронта волны и моментом максимума люминесценции,  $t^*$ , в зависимости от температуры за падающей ударной волной  $T$ . 1, 2, 3 – экспериментальные точки, полученные в наших экспериментах на стехиометрических ( $\Phi=1$ ) смесях, соответственно, 1.4, 2.5, 2.8 % ( $2\text{H}_2+\text{O}_2$ ) + Ar. 4,5 – расчет при  $k_{\text{O}_2+\text{H}\rightarrow\text{O}+\text{OH}} = 1.2 \cdot 10^{14} (T/298)^{0.5} \exp(-8000/T)$ ; 4',5' – расчет при  $k_{\text{O}_2+\text{H}\rightarrow\text{O}+\text{OH}} = 1.3 \cdot 10^{14} \exp(-8400/T)$ .

**Рис. 7.** Время между моментом прохождения фронта и моментом, когда поглощение радикалом ОН (концентрация радикала ОН в основном состоянии) достигала половины своего максимального значения,  $t_{50\%}$ , в зависимости от температуры за отраженной ударной волной  $T$ . 1, 2, 3 – экспериментальные точки, полученные в экспериментах [11] на богатых ( $\Phi>1$ ) смесях (1-  $\Phi=2$ , 95 % Ar; 2-  $\Phi=2$ , 3-  $\Phi=10$ , 89.5 % Ar). 1',2',3' – расчет при  $k_{\text{O}_2+\text{H}\rightarrow\text{O}+\text{OH}} = 1.2 \cdot 10^{14} (T/298)^{0.5} \exp(-8000/T)$ ; 1'',2'',3'' – расчет при  $k_{\text{O}_2+\text{H}\rightarrow\text{O}+\text{OH}} = 1.3 \cdot 10^{14} \exp(-8400/T)$ .

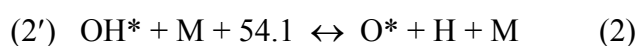
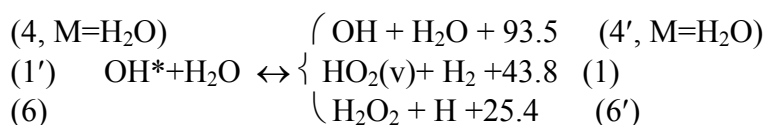
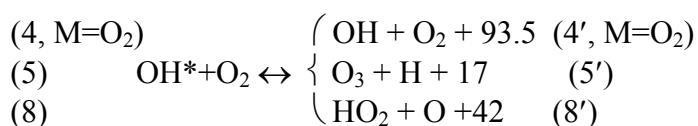
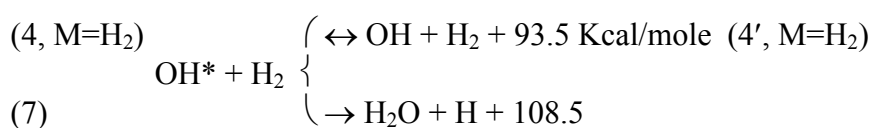
Две серии расчетов (красные и синие кривые) различались только значениями эффективной константы скорости процесса  $H+O_2 \rightarrow O+OH$  (различие в 2.5-3 раза). Из рисунков 6 и 7 констатируем следующее: красные кривые (расчет при  $k_{O_2+H \rightarrow O+OH} = 1.2 \cdot 10^{14} (T/298)^{0.5} \exp(-8000/T)$ ) - отличное согласие для экспериментов с мониторингом электронно возбужденного  $OH^*$  и значительное несовпадение для экспериментов с мониторингом радикала  $OH$  в основном состоянии; синие кривые (расчет при  $k_{O_2+H \rightarrow O+OH} = 1.3 \cdot 10^{14} \exp(-8400/T)$ ) - хорошее согласие для экспериментов с мониторингом радикала  $OH$  в основном состоянии и значительное несовпадение для экспериментов с мониторингом электронно возбужденного  $OH^*$ . Характер количественного несовпадения/совпадения результатов расчетов с экспериментальными данными ясно указывает на зависимость эффективной константы скорости процесса  $H+O_2 \rightarrow O+OH$  от концентрации "третьего тела"  $M$  (в данном случае  $M=H_2$ ), а именно: развитие цепного процесса в целом замедляется с увеличением содержания  $H_2$  в смеси, который наиболее эффективен в процессе колебательной релаксации  $HO_2(v)$ .

#### 4. Механизм реакций с участием электронно возбужденных частиц.

Для количественной интерпретации экспериментов с диагностикой электронно возбужденного  $OH^*$  (см. Рис. 6) требовалось наличие физически адекватного механизма его образования, информация о котором в настоящее время практически отсутствует. Однако, в литературе имеется значительная экспериментальная информация по константам скорости тушения  $OH^*$  на различных молекулах ( $H_2$ ,  $O_2$ ,  $H_2O$ , Инерты). Алгоритм использования этой информации состоит в следующем: 1) на основе *ab initio* анализа соответствующих потенциальных поверхностей определяются реально возможные (включая химические) каналы тушения и оцениваются их вклады в известную (измеренную) константу скорости суммарной реакции тушения; 2) соответствующие (тому или иному каналу тушения) константы скорости реакций образования определяются как константы скорости обратных реакций путем пересчета с использованием констант равновесия.

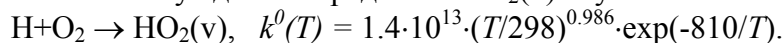
#### Механизм образования и тушения радикала $OH^* \equiv OH(^2\Sigma^+)$

Тушение ( $\rightarrow$ )      ( $\leftarrow$ ) Образование  $OH(^2\Sigma^+)$





В наших условиях ( $1000 \leq T \leq 2500 \text{ K}$ ,  $2.0 \geq p \geq 0.3 \text{ atm}$ ) радикал  $\text{OH}^*$  главным образом образуется в результате реакции (1)  $\text{HO}_2(\text{v}) + \text{H}_2 \rightarrow \text{OH}^* + \text{H}_2\text{O}$ ; источником колебательно возбужденного радикала  $\text{HO}_2(\text{v})$  служит бимолекулярная рекомбинация



Наличие сверхравновесного колебательного возбуждения может увеличить равновесную константу скорости реакции (1),  $k_1^0(T)$ , на 1÷2 порядка. Так, согласно нашей оценки по формулам (1), (2), при  $T=1050$  и  $T_k \sim 1500 \text{ K}$  имеем

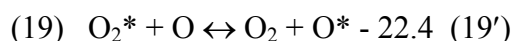
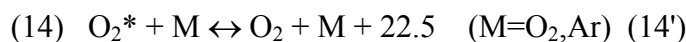
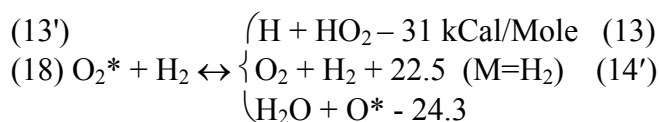
$$k_1(T, T_k) = \kappa_1(T, T_k) \cdot k_1^0(T) \approx 50 \cdot k_1^0(T).$$

Таким образом, радикал  $\text{HO}_2$  является важнейшим компонентом с точки зрения образования электронно возбужденного радикала  $\text{OH}^*$ .

К механизмам образования  $\text{O}^*$  и  $\text{O}_2^*$  применялся аналогичный подход.

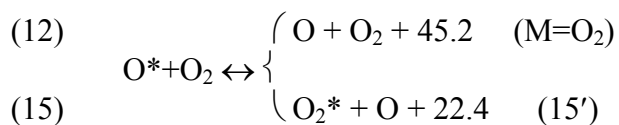
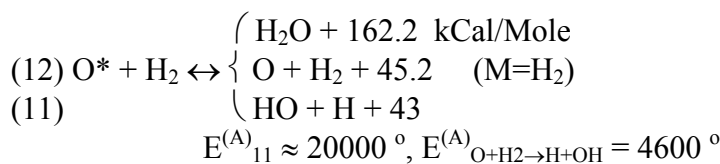
Механизм образования  $\text{O}_2^* \equiv \text{O}_2(a^1\Delta_g)$

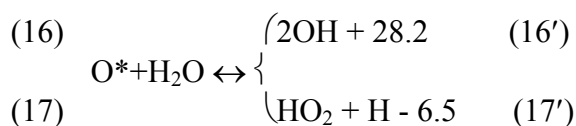
*Тушение ( $\rightarrow$ )      ( $\leftarrow$ ) Образование  $\text{O}_2^*$*



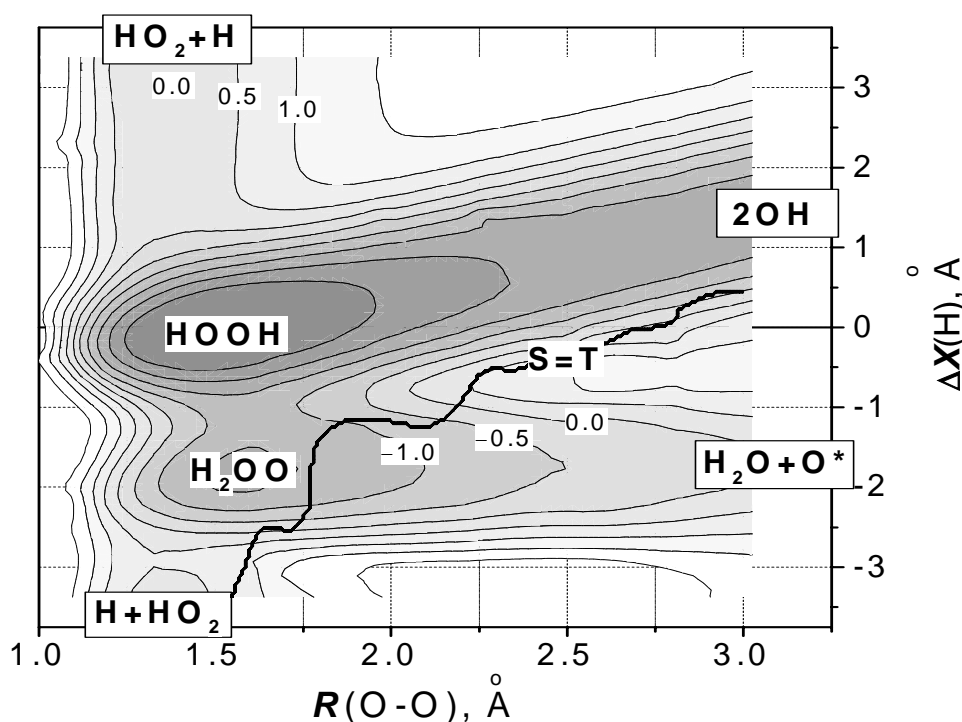
Механизм образования  $\text{O}^* \equiv \text{O}(^1\text{D})$

*Тушение ( $\rightarrow$ )      ( $\leftarrow$ ) Образование  $\text{O}^*$*





Комментируя механизм тушения-образования синглетных атомов кислорода, согласно сказанному выше (см. обсуждение Рис. 4), исправляем существующую в литературе кинетическую схему тушения  $\text{O}^*$  тезисом «тушение синглетных атомов кислорода на молекулах водорода идет с образованием молекул воды».



**Рис. 8.** 2D-проекция основного синглетного терма в окрестности потенциальной ямы  $\text{HOOH} \leftrightarrow \text{H}_2\text{OO}$ .  $R(\text{O}-\text{O})$  – расстояние между атомами O;  $\Delta X(\text{H})$  – смещение атома H вдоль оси OO. (Остальные 6 внутренних координат фиксированы.)  $\text{S}=\text{T}$  – линия пересечения с нижним триплетным термом. (Вероятность спин-неадиабатической преддиссоциации в канал  $\text{H}_2\text{O}+\text{O}$  пренебрежимо мала.)

Ab initio анализ потенциальных поверхностей в системе  $\text{H}_2\text{O}_2$  (см. Рис. 8) дает еще один новый интересный результат, а именно: известное в литературе значение константы скорости реакции  $\text{HO}_2 + \text{H} \rightarrow \text{H}_2\text{O} + \text{O}$  следует приписать реакции  $\text{HO}_2 + \text{H} \rightarrow \text{H}_2\text{O} + \text{O}^*$ . На Рис. 8 показана двумерная проекция основного синглетного терма в окрестности объединенной потенциальной ямы  $\text{HOOH} \leftrightarrow \text{H}_2\text{OO}$ ; триплетная поверхность здесь не показана, она проходит над плоскостью рисунка в его верхней левой части от линии  $\text{S}=\text{T}$  и – ниже плоскости рисунка в его нижней правой части (канал  $\text{H}_2\text{O}+\text{O}$ ). Для оценок вероятности того или иного процесса использовались статистические методы, а также метод классических траекторий. Оказалось, что при прохождении классическими траекториями области синглет-триплетного

взаимодействия  $S=T$  ландау-зинеровская вероятность перехода в триплетный канал  $H_2O+O$  (спин-неадиабатическая преддиссоциация) пренебрежимо мала; тогда как вероятность перехода в канал  $H_2O+O^* \approx 6\%$ . Согласно нашей оценке

$$k_{17}^0(HO_2+H \rightarrow H_2O+O^*) \approx 0.1 \cdot k^0(HO_2+H \rightarrow 2HO)$$

Основные результаты данного раздела (наиболее важные реакции с участием электронно возбужденных компонент и величины их констант скорости) приведены в Таблице 1.

**Таблица 1.** Наиболее важные реакции с участием  $O_2^*$ ,  $O^*$  и  $OH^*$  в реагирующих смесях ( $H_2 + O_2 +$  Инертный газ) при  $1000 \leq T \leq 2500$  К,  $2.0 \geq p \geq 0.3$  атм.

r	Reactions	$k_r^0(T)$ (in $cm^3$ , mole, s)
1	$HO_2+H_2 \leftrightarrow OH^*+H_2O$	$3.0 \cdot 10^{15} \cdot (T/298)^{-1.7} \cdot \exp(-19000/T)$
2	$O^*+H+M \leftrightarrow OH^*+M$	$7.0 \cdot 10^{15} \cdot (T/298)^{-1}$
3	$O+H+M \leftrightarrow OH^*+M$	$1.0 \cdot 10^{16} \cdot (T/298)^{-1} \cdot \exp(-12000/T);$ $M=OH: 2.0 \cdot 10^{15} \cdot (T/298)^{-1}$
4	$OH^*+M \leftrightarrow OH+M$	$M=H_2O: 2.2 \cdot 10^{14} \cdot \exp(-276/T); H_2: 1.0 \cdot 10^{12};$ $M=O_2: 6.0 \cdot 10^{12}; Ar: 1.3 \cdot 10^{11} \cdot (T/298)^{0.5}$
5	$OH^*+O_2 \leftrightarrow O_3+H$	$4.0 \cdot 10^{13} \cdot (T/298)^{0.5}$
6	$OH^*+H_2O \leftrightarrow H_2O_2+H$	$7.5 \cdot 10^{12} \cdot \exp(-276/T)$
7	$OH^*+H_2 \rightarrow H_2O+H$	$8.8 \cdot 10^{13} \cdot (T/298)^{0.5}$
8	$OH^*+O_2 \rightarrow HO_2+O$	$2.0 \cdot 10^{13} \cdot (T/298)^{0.5}$
9	$OH^* \rightarrow OH+h\nu$	$1.4 \cdot 10^6$
10	$HO_2+H \rightarrow H_2O+O^*$	$2.3 \cdot 10^{13} \cdot (T/298)^{0.458} \cdot \exp(-678/T)$
11	$O^*+H_2 \leftrightarrow OH+H$	$\approx 1 \cdot 10^{14} \cdot \exp(-20000/T)$
12	$O^*+H_2 \rightarrow H_2O$	$\approx 1 \cdot 10^{14}$
13	$O^*+M \leftrightarrow O+M$	$M=H_2: 1.0 \cdot 10^{14}; O_2: 2.0 \cdot 10^{11}; Ar: 2.0 \cdot 10^{11}$
14	$H+HO_2 \leftrightarrow H_2+O_2^*$	$6.5 \cdot 10^{11} \cdot (T/298)^{1.671} \cdot \exp(-3162/T)$
15	$O_2^*+M \leftrightarrow O_2+M$	$M=H_2: 2.7 \cdot 10^6; O_2: 1.0 \cdot 10^6; Ar: 3.0 \cdot 10^5$

## ЗАДАЧИ НА БУДУЩЕЕ

1. Дальнейшее детальное (как экспериментальное, так и теоретическое) исследование механизма образования и тушения электронно возбужденных частиц  $OH^*$ ,  $O^*$ ,  $O_2^*$  и  $HO_2^*$ .
2. Корректный кинетический расчет сверхравновесного колебательного возбуждения  $HO_2$  и его релаксации. (Радикал  $HO_2$  является важнейшим промежуточным продуктом в процессе цепного разветвления и при образовании электронно возбужденного  $OH(^2\Sigma^+)$ .)
3. Установление физически адекватного механизма инициирования при низких температурах и высоких давлениях. (Квантово-химические расчеты потенциальных поверхностей сложных многоэлектронных молекулярных систем, и, прежде всего, промежуточного комплекса  $\{H_2O_4\}$ .)

Работа поддержана РФФИ (Грант № 04-03-32678), Президиумом РАН (Программа фундаментальных исследований ОХНМ № 1, координатор – О.М. Нефедов) и ИНТАС (Грант № 03-51-4736).

## ЛИТЕРАТУРА

1. Н.Н. Семенов. Цепные реакции. Л.: Госхимтехиздат, 1934. 555с.
2. Н.Н. Семенов. О некоторых проблемах химической кинетики и реакционной способности. М.: Изд-во АН СССР, 1958. 686 с.
3. V. Lewis and G. von Elbe. Combustion, Flames and Explosions of Gases (N.Y.: Academic, 1961).
4. В.Н. Кондратьев, Е.Е. Никитин. Кинетика и механизм газофазных реакций. М.: Наука, 1974.
5. Г.Шотт и Р.Гетзингер. Исследование реакции водорода с кислородом в ударных трубах.- В сб.: Физическая химия быстрых реакций. М.: Мир, 1976.
6. E.P. Dougherty and H. Rabitz. - J. Chem. Phys., 1980, v. 72, p. 6571.
7. В.Н. Кондратьев, Е.Е. Никитин. Химические процессы в газах. М.: Наука, 1981.
8. U. Maas and J. Warnatz. - Combustion and Flame, 1988, v. 74, p. 53.
9. U. Maas and S.B. Pope. - Combustion and Flame, 1992, v. 88, p. 239.
10. N.A. Tonello, M. Sichel, and E.S. Oran. - 15<sup>th</sup> ICDERS, Colorado, 1995, p. 51.
11. S.-O. Ryu, S.M. Hwang, and M.J. Rabinovitz. – J. Phys. Chem, 1995, v. 99, p. 13984.
12. R. Blumenthal, K. Fieweger, K.H. Komp, G. Adomeit, B.E. Gelfand. - 20<sup>th</sup> Int. Symp. on Shock Tubes and Waves, 1996, p. 935.
13. Азатян В.В., Мержанов А.Г. Химическая физика на пороге XXI века. М.: Наука, 1996.
14. Диваков О.Г., Еремин А.В., Зиборов В.С., Фортов В.Е. - ДАН, 2000, т. 373, № 4, с. 487.
15. J.V. Michael, J.V. Suhterland, L.B. Harding, and A.F. Wagner. – Proceed. Combust. Inst., 2000, v. 28, p. 1471.
16. Старик А.М., Титова Н.С., - Хим. Физика, 2001, т. 20, № 5, с. 17.
17. О.В. Скребков, Ю.П. Мягков, С.П. Каркач, В.М. Васильев, А.Л. Смирнов. - ДАН, 2002, т. 383, № 6, с. 1.
18. O.V. Skrebkov, S.P. Karkach, V.M. Vasil'ev, A.L. Smirnov.– Chem. Phys. Lett. 2003, v. 375, p. 413.
19. М.Н. Сафарян, О.В. Скребков, В.М. Васильев, Л.Н. Стесик Расчет химически неравновесного течения системы  $H_2 + O_2$  в соплах РД. - Отчет ФИХФ АН СССР № 1529, Черноголовка, 1967. - 54 с.
20. В.М. Васильев, С.В. Куликов, О.В. Скребков. – ПМТФ, № 4, 13-21 (1977)
21. O.V. Skrebkov, S.V. Kulikov. - Chem. Phys. 227, 349-373 (1998)