

Generation of Oxygen Atoms during Laser Photolysis of O₂ behind Reflected Shock Waves and the Kinetics of their Interaction with Methane

N. S. Bystrov¹, A. V. Emelianov¹, A. V. Eremin¹,
E. S. Kurbatova^{1,2}, P. I. Yatsenko^{1,3}

¹Joint Institute for High Temperatures of Russian Academy of Sciences, Moscow, 125412, Russia

²Moscow Institute of Physics and Technology, Dolgoprudny, 141700 Russia

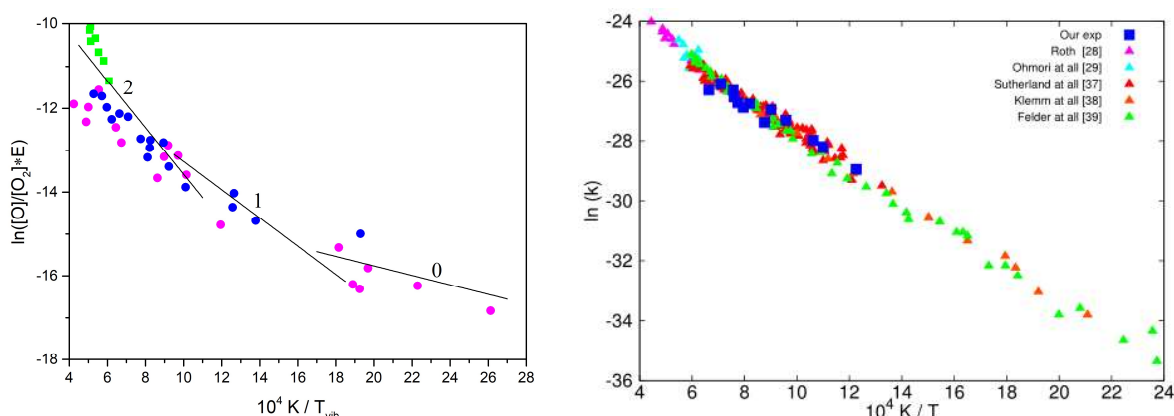
³Bauman Moscow State Technical University, Moscow, 105005, Russia

aemelia@ihed.ras.ru

Abstract

The paper presents the first experimental results of measuring the time profiles of atomic oxygen concentration by atomic resonance absorption spectroscopy (ARAS, 130.5 nm) obtained using the developed experimental complex combining shock-wave heating and pulsed laser photolysis (LP, 193 nm) of gas mixtures. Using the example of photolysis of oxygen molecules and the reaction of O atoms with methane, the capabilities of the developed setup for studying the kinetics of elementary reactions are demonstrated. The temperature dependence of the absorption cross section of oxygen and methane molecules for a wavelength of 130.5 nm is obtained. The efficiency of oxygen atom formation during LP of oxygen molecules is determined in the temperature range of 700 ÷ 1900 K at laser pulse energies of 300 ÷ 400 mJ. The rate constant of the reaction of oxygen atoms with methane at temperatures of 770 ÷ 1900 K and pressures of 3–4 bar is obtained. Additionally, numerical modeling of experimental profiles was carried out using current kinetic schemes of hydrocarbon combustion.

Keywords: laser photolysis, shock waves, atomic resonance absorption spectroscopy, oxidation, oxygen, methane.



Relative yield of oxygen atoms during laser photolysis at different shock-heating temperatures and the rate constant of the reaction of methane with atomic oxygen

УДК 544.536.2

Генерация атомов кислорода при лазерном фотолизе O_2 за отраженными ударными волнами и кинетика их взаимодействия с метаном

Н. С. Быстров¹, А. В. Емельянов¹, А. В. Еремин¹,
Е. С. Курбатова^{1,2}, П. И. Яценко^{1,3}

¹Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Объединенный институт высоких температур РАН (ОИВТ РАН), Россия, Москва, 125412, ул. Ижорская, д.13, стр. 2

²Московский Физико-Технический Институт
(Национальный Исследовательский Университет),
Россия, Московская область, Долгопрудный, 141700, Институтский переулок, 9

³Московский государственный технический университет имени Н.Э. Баумана,
Россия, Москва, 105005, ул. 2-я Бауманская, д. 5, с. 1

aemelia@ihed.ras.ru

Аннотация

Представлены первые экспериментальные результаты измерений временных профилей концентрации атомарного кислорода методом атомно-резонансной абсорбционной спектроскопии (АРАС, 130.5 нм), полученные на созданном экспериментальном комплексе, сочетающем ударно-волновой нагрев и импульсный лазерный фотолиз (ЛФ, 193 нм) газовых смесей. На примере фотолиза молекул кислорода и реакции метана с атомами О показаны возможности созданной установки для исследования кинетики элементарных реакций. Получена температурная зависимость сечения поглощения молекул кислорода и метана для длины волны 130.5 нм. Определена эффективность образования атомов кислорода при ЛФ молекул кислорода в диапазоне температур 700 ÷ 1900 К при энергиях лазерного импульса 300 ÷ 400 мДж. Получена константа скорости реакции взаимодействия атомов кислорода с метаном при температурах 770 ÷ 1600 К и давлениях 3 ÷ 4 бар. Дополнительно, проведено численное моделирование экспериментальных профилей с использованием актуальных кинетических схем горения углеводородов.

Ключевые слова: лазерный фотолиз, ударные волны, атомно-резонансная абсорбционная спектроскопия, окисление, кислород, метан.

1. Введение

Для исследования кинетики высокотемпературных физико-химических процессов наиболее востребованными остаются ударные трубы [1–9], основным достоинством которых является возможность создания объема однородно нагретой газовой смеси в широком диапазоне температур и давлений. Надежный контроль химических и термодинамических параметров за падающими и отраженными ударными волнами позволяет проводить количественное сопоставление экспериментальных данных с численными результатами кинетических моделей. Однако, серьезным недостатком для исследований кинетики неравновесных процессов, инициируемых в ударной трубе, является ограниченное время сохранения невозмущенного объема газа у торца трубы после прохождения отраженной ударной волны, обычно составляющее от одной до нескольких миллисекунд. Удлинение камеры низкого давления в

сочетании с рядом других приемов позволили авторам [10] увеличить это время до десятков миллисекунд, но даже эти времена оказываются короче характерных времен горения в существующих энергетических установках при температурах порядка и ниже 1500 К. Для преодоления связанных с низкой температурой трудностей, в работах [11, 12] было впервые предложено вслед за прохождением ударной волны искусственно генерировать активные радикалы с помощью флэш-фотолиза. Это открыло возможность исследовать кинетику взаимодействия образовавшихся радикалов с молекулами различных горючих газов при произвольных и хорошо контролируемых температурах, определяемых интенсивностью ударной волны. В дальнейшем такой подход был реализован с использованием эксимерных лазеров в работах [13–15]. В настоящее время с появлением более совершенных и мощных эксимерных лазеров актуальность совместного использования лазерного фотолиза и ударно-трубного нагрева для исследования кинетики отдельных реакций не только атомарного кислорода с различными молекулами, но и разнообразных радикалов с топливными компонентами представляет широкое поле для экспериментальных исследований. Один из актуальных вариантов такой системы, впервые реализован в России в Лаборатории неравновесных процессов ОИВТ РАН, где используется эксимерный ArF лазер на длине волны 193 нм, импульсом которого производится фотолиз кислорода с образованием двух атомов О. Для надежного и точного определения абсолютной концентрации атомов кислорода в этих условиях используется прецизионный метод атомно-резонансной абсорбционной спектроскопии (АРАС), который называют «золотым стандартом» в кинетике высокотемпературных реакций и который тоже уже в течение ряда лет успешно применяется в этой лаборатории.

Реакции атомарного кислорода с углеводородами играют ключевую роль на начальных этапах их взаимодействия и имеют большое значение в процессах горения. Метан, как основной компонент природного газа и наиболее распространенный углеводород в атмосфере, один из главных представителей этого ряда. В работе [16] отмечено, что реакция атомарного кислорода с метаном является одной из наиболее широко изученных реакций окисления углеводородов и существует хорошее «согласование» между данными по низким и высоким температурам; таким образом, она обеспечивает хороший эталон для сравнения экспериментальных результатов. Однако даже в 2017 году [17], замечено, что реакции атома О с простейшей молекулой углеводорода изучены недостаточно, так как ее слабая эндотермичность приводила при температурах $250 \div 400$ К, к завышению константы скорости реакции в $2 \div 3$ раза. Большинство экспериментальных данных по прямым измерениям константы реакции метана с атомом кислорода получены в конце прошлого века [18–26]. Лишь с помощью измерений АРАС в ударных волнах с чрезвычайно низкими начальными концентрациями метана удалось выделить самые первые стадии реакции термического разложения CH_4 [27]. В работе [28] отмечено неаррениусовское поведение константы скорости от комнатной температуры до примерно 3000 К. В дальнейшем использование лазерного фотолиза в сочетании с высокочувствительной техникой АРАС помогло в принципе исключить спекулятивный анализ побочных реакций [29].

В работе [30] кратко приведено описание созданного экспериментального комплекса, включающего ударную трубу и эксимерный лазер для детальных исследований кинетики окисления, например, топливных смесей, в диапазоне температур и давлений, типичных для режимов работы практических энергетических установок с использованием процессов горения.

Целью данной работы явился детальный анализ временных профилей атомарного кислорода, полученных методом О-АРАС при лазерном фотолизе кислорода за ударными волнами с учетом возможной колебательной неравновесности и применение данной методики для прецизионных измерений константы скорости элементарной химической реакции $\text{CH}_4 + \text{O} = \text{CH}_3 + \text{OH}$.

2. Экспериментальная установка

Эксперименты по импульсному лазерному фотолизу (ЛФ) проводились на экспериментальной установке «Нефрит», входящей в уникальный научный комплекс «Сфера» Объединенного института высоких температур РАН. Установка представляет собой высоковакуумную ударную трубу диафрагменного типа из нержавеющей стали, оснащенную АРАС-диагностикой. Длины камер низкого (КНД) и высокого давления (КВД) составляли 6.6 и 2.7 м соответственно при внутреннем диаметре трубы 107 мм. В качестве диафрагмы между камерами использовались предварительно отоженные алюминиевые пластины толщиной 80 мкм. Перед каждым экспериментом КВД откачивалась безмасляным спиральным насосом до давления 8×10^{-3} мбар, КНД последовательно откачивалась спиральным и турбомолекулярным насосами до давления 2×10^{-7} мбар. Процесс откачки КНД сопровождался нагревом ее стенок для лучшей дегазации и контролировался вакуумметром Pfeiffer Vacuum PKR 251, работающим с 6-канальным монитором управления Pfeiffer Vacuum TPG 256A. Процессы натекания и дегазации в КНД строго контролировались и их уровень не превышал 3×10^{-6} мбар/мин. Схема экспериментальной установки представлена на рис. 1.

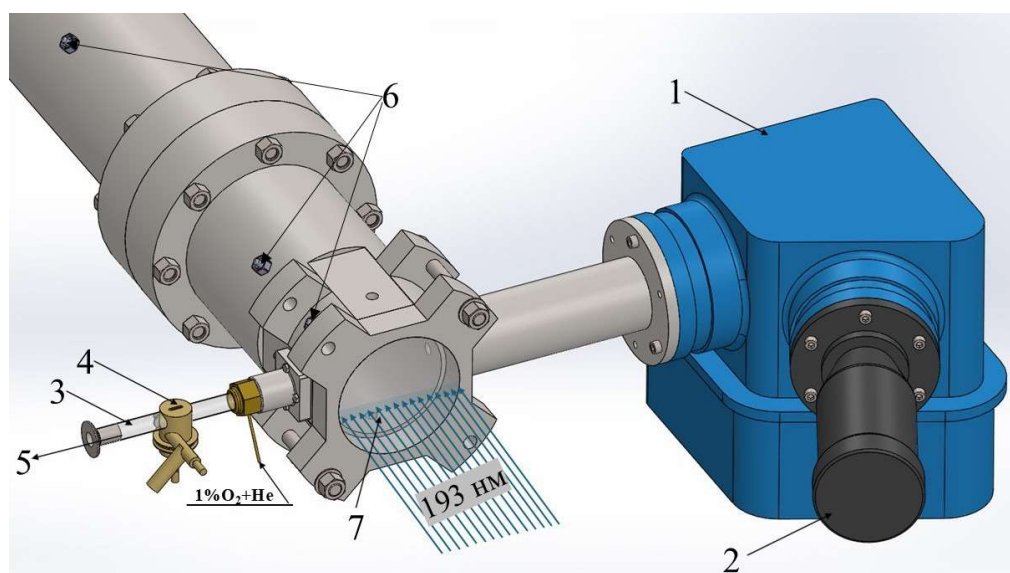


Рис. 1. Схема экспериментальной установки: 1 – вакуумный монохроматор; 2 – ФЭУ-181; 3 – проточная кварцевая трубка; 4 – антенна высокочастотного разряда; 5 – откачка ПКТ; 6 – датчики давления; 7 – кварцевое окно в торце ударной трубы и плоскопараллельный пучок импульса эксимерного лазера

Скорость падающей ударной волны измерялась с помощью трех датчиков давления PCB Piezotronics (113B26), которые были установлены на расстояниях (35 мм, 470 мм, 870 мм) от торца КНД (типичный профиль давления вместе с сигналами поглощения атомами кислорода показан на рис. 2). Параметры падающей (T_2, p_2) и отраженной (T_5, p_5) ударных волн рассчитывались на основе одномерных уравнений газовой динамики [1]. Для АРАС-измерений использовались окна из MgF_2 диаметром 9 мм с пропусканием в диапазоне вакуумного ультрафиолета (ВУФ), установленные на расстоянии 35 мм от торца КНД. От датчика давления, расположенного в этом же сечении, через генератор импульсов Stanford Research Systems DG535 происходил запуск лазера и регистрирующей аппаратуры осциллографов Tektronix TDS 2014B и Lecroy WaveRunner 6050A. Газовые смеси готовились методом частичного давления в сосуде из нержавеющей стали емкостью 60 л, который перед каждой новой смесью вакуумировался до 2×10^{-7} мбар. Объемные доли газовых компонентов смеси контролировались электронными датчиками Pfeiffer Vacuum с различными диапазонами измерений, показания которых также отображались на контрольном мониторе. Перед каждым

этапом разбавления смесь выдерживалась в сосуде не менее 4 часов для обеспечения полной гомогенизации. В составе исследуемых газовых смесей использовались сверхчистые газовые компоненты: Ar – 99.9999 % (Voessen), O₂ – 99.9999 % (Linde Gas), CH₄ – 99.9 % (НИИКМ). В качестве толкающего газа использовался гелий чистотой 99.99 % (МГПЗ).

Измерение концентрации атомарного кислорода осуществлялось с помощью метода О-АРАС [31] на длине волны 130.5 нм, что соответствует линии резонансного перехода атомарного кислорода из основного триплетного состояния ($^3S_1 \rightarrow ^3P_{2,1,0}$). Диагностика включала: источник с линейчатым спектром излучения, монохроматор Acton VM-502 и фотоумножитель ФЭУ-181. Источником излучения служил разряд в газовой смеси, которая пропусклась через проточную кварцевую трубку (ПКТ) с воздушным охлаждением. Разряд инициировался с помощью твердотельного высокочастотного СВЧ-генератора Sairem GMS-200, передающего СВЧ-излучение через антенну, установленную вокруг кварцевой трубки. Вакуумный тракт ПКТ откачивался спиральным насосом до 5×10^{-3} мбар. В качестве проточного газа в ПКТ использовалась заранее приготовленная смесь 1 % O₂ в He под давлением 15 мбар. Расход газа, величина которого регулировалась игольчатым клапаном, контролировался манометром Edward CG16K. В этих условиях, при мощности генератора 80 Вт, в ПКТ возникал индуктивно связанный высокочастотный разряд с максимальной интенсивностью излучения. Это излучение электронно-возбужденных атомов кислорода на длине волны 130.5 нм проходило через исследуемую смесь в УТ, где частично поглощалось. Прошедшее излучение вырезалось монохроматором и регистрировалась ФЭУ. Монохроматор, как и вакуумный тракт, откачивались спиральными насосами до давления 1×10^{-3} мбар. Ширина входной и выходной щелей монохроматора составляла 30 мкм, что соответствовало спектральному разрешению 1.2 нм. Питание ФЭУ осуществлялось от источника высокого напряжения 0 ÷ 2000 В, рабочее напряжение составляло 1500 В.

Фотолиз молекул кислорода осуществлялся эксимерным лазером ArF с длиной волны 193 нм (CL-7700 Оптосистемы). Длительность лазерного импульса составляла ~20 нс, что, в условиях общего времени наблюдения ~1 мс, можно считать мгновенным. Луч лазера размером 28×10 мм и равномерной плотности через специально разработанную систему из двух цилиндрических линз и двух зеркал с высокой отражательной способностью преобразовывался в плоскопараллельный горизонтальный пучок шириной 107 мм и высотой 10 мм и направлялся на кварцевое окно, установленное в торце ударной трубы (см рис. 1). Эксимерный луч освещал весь диагностический путь зондирующего излучения АРАС в УТ, в результате чего область абсорбционного поглощения полностью находилась в области фотолиза. Выходная мощность эксимера могла варьироваться в пределах 300 ÷ 400 мДж за импульс, что соответствовало плотности потока квантов в измерительном сечении $2.7 \times 10^{16} \div 3.6 \times 10^{16}$ фотонов/см². Профиль эксимерной освещенности был ровным (± 5 %) по ширине и длине диагностического луча АРАС.

3. Экспериментальные результаты

Исследование совместного воздействия флэш-фотолиза O₂ с использованием ArF-лазера и ударно-волнового нагрева проводилось в смесях 500 ÷ 1000 ppm O₂ + Ar и 10 ÷ 20 ppm CH₄ + 1000 ppm O₂ + Ar при температурах 700 ÷ 1600 К и давлениях 2 ÷ 3 бар. На рис. 2 показаны примеры абсорбционных сигналов АРАС диагностики за отраженной ударной волной, а также сигнал с датчика давления в том же сечении. Наблюдается небольшой рост сигнала поглощения за падающей и отраженной ударными волнами, обусловленный скачками плотности в смесях. При лазерном фотолизе (моменты времени 3 и 4 на рис. 2) виден заметный рост сигнала поглощения, обусловленный образованием атомов кислорода. В смесях кислорода с аргоном концентрация атомов кислорода остается постоянной (синяя линия) в течение по крайней мере 1 мс. В смесях кислорода с метаном (голубая линия), после лазерного фотолиза и подъема сигнала заметен равномерный спад поглощения, обусловленный началом химической реакции взаимодействия атомов кислорода с метаном.

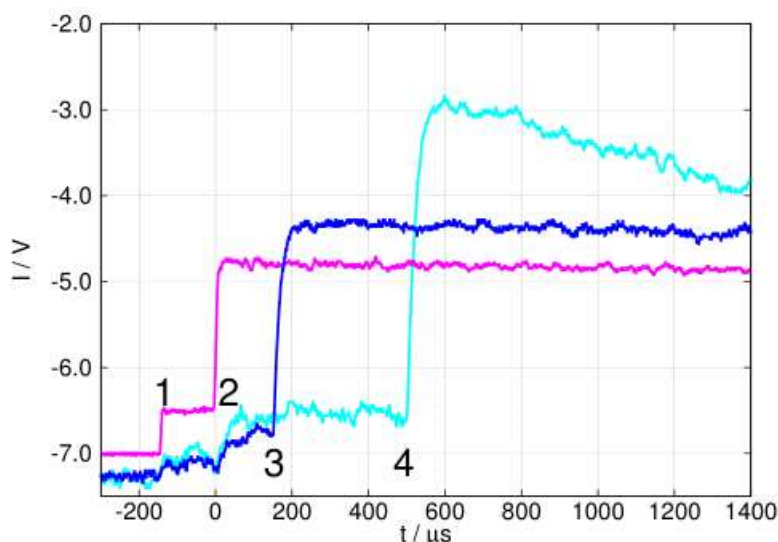


Рис. 2. Характерные осциллограммы сигналов АРАС (синяя и голубая кривые) и давления (розовая кривая). Параметры смесей: синяя линия – смесь 1000 ppm $O_2 + Ar$, $T_5 = 1200$ K, $p_5 = 3.3$ бар; голубая линия – смесь 20 ppm $CH_4 + 1000$ ppm $O_2 + Ar$, $T_5 = 1220$ K, $p_5 = 3.5$ бар. Точками обозначены: 1, 2 – приход падающей и отраженной ударной волны; 3 – задержка 150 мкс и лазерный фотолиз с энергией 350 мДж в смеси $O_2 + Ar$; 4 – задержка 500 мкс и лазерный фотолиз с энергией 410 мДж в смеси $CH_4 + O_2 + Ar$

3.1. Измерение сечений поглощения

Сечение молекулярного поглощения на длине волны 130.5 нм определялось по поглощению сигнала при наполнении КНД до эксперимента, и по уровню поглощения за падающей и отраженной ударными волнами, где изменение поглощения обусловлено скачком плотности. Используя закон Ламберта-Бера и известную концентрацию молекул при наполнении КНД, а также за падающей и отраженной ударными волнами, было определено сечение поглощения молекулярного кислорода. Отметим, что во всем измеряемом температурном диапазоне, молекула кислорода не подвергалась диссоциации за счет ударно-волнового нагрева, а поглощение молекулярного кислорода достигало устойчивого уровня очень быстро по сравнению с характерными временами реакции. На рис. 3 показано измеренное сечение поглощения молекулярного кислорода как функция температуры газа.

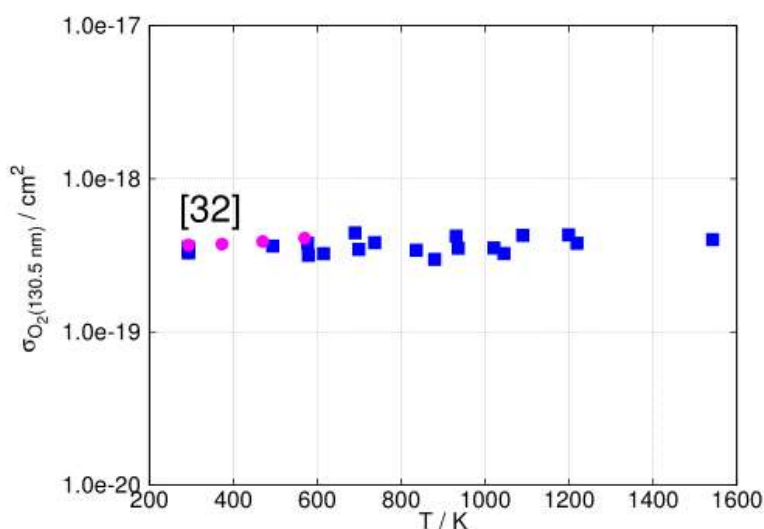


Рис. 3. Температурная зависимость сечения поглощения молекулярного кислорода на 130.5 нм, ■ – данная работа, ● – из работы [32]

Определенное значение изменялось от $3.4 \times 10^{-19} \text{ см}^2$ при 293 К до $4.0 \times 10^{-19} \text{ см}^2$ при 1560 К, что хорошо согласуется с результатами, полученными при температурах $293 \div 570 \text{ К}$ в работе [32].

В смесях кислорода с метаном сечение молекулярного поглощения метана на длине волны 130.5 нм удалось достоверно измерить только за отраженными ударными волнами, так как концентрация метана в смесях была много меньше концентрации молекулярного кислорода и изменение уровня поглощения при наполнении КНД, а также за падающей ударной волной было на уровне шума сигнала поглощения. Учитывая полученное сечение молекулярного кислорода, оценено сечение поглощения метана. На рис. 4 приведена температурная зависимость сечения поглощения метана. В литературе имеется только одно измерение сечения поглощения метана на 130.5 нм при комнатной температуре, которое составляет $1.65 \pm 0.05 \times 10^{-17} \text{ см}^2$ [33]. На данном графике виден незначительный рост сечения поглощения с ростом температуры.

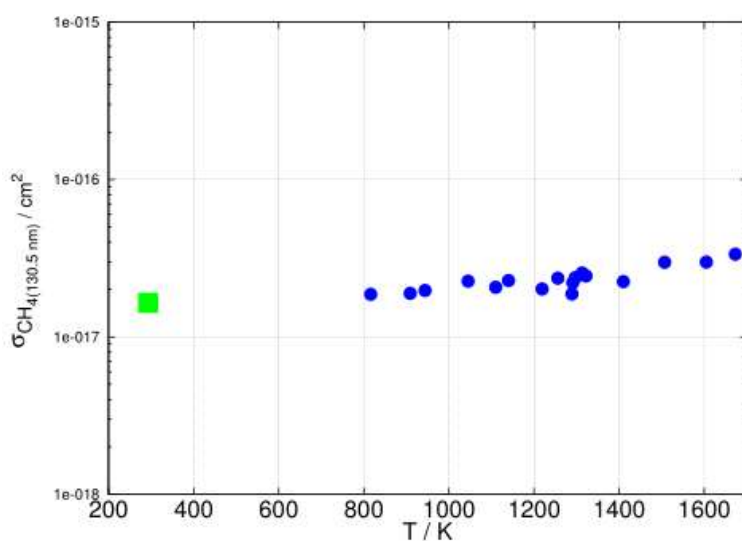


Рис. 4. Температурная зависимость сечения поглощения метана на 130.5 нм, ● — данная работа, ■ — из работы [33]

3.2. Измерение выхода атомов кислорода под действием лазерного фотолиза при различных температурах ударно-трубного нагрева

Все абсорбционные профили атомарного кислорода, генерируемые в результате лазерного фотолиза (с учетом поглощения молекулярным кислородом и метаном на длине волны 130.5 нм), были преобразованы в соответствующие концентрационные профили. Для этого была использована полученная в работе [34] калибровочная функция, учитывающая температурную зависимость сечения поглощения атомов О. В результате показано, что генерируемые концентрации атомарного кислорода варьировались в диапазоне $10^{12} \div 10^{14} \text{ см}^{-3}$ в зависимости от условий эксперимента. Вследствие сильного разбавления смеси аргоном и небольшой концентрации атомов О, процессы рекомбинации оказывались несущественными, и концентрация образующихся в результате фотолиза атомов О оставалась неизменной в течение всего времени наблюдения в смесях $\text{O}_2 + \text{Ar}$, или до начала реакции в смесях $\text{CH}_4 + \text{O}_2 + \text{Ar}$. Следует отметить, что подобные измерения в данном температурном диапазоне проведены впервые. При их анализе необходимо было учесть, что при исследуемых температурах и давлениях время колебательной релаксации молекулярного кислорода составляет от 10 мкс до 2 мс [35]. Поскольку поглощение энергии импульса эксимерного лазера может происходить из различных колебательных уровней [15], эффективность фотолиза должна зависеть от стадии колебательной релаксации кислорода, определяемой временем задержки импульса лазера и конкретной температурой ударно волнового нагрева. Для расчета

стадии колебательной релаксации и текущей колебательной температуры в момент лазерного импульса были использованы данные по колебательной релаксации молекулярного кислорода в атмосфере аргона из работы [35].

На рис. 5 представлена экспериментальная зависимость относительного выхода атомарного кислорода, нормированная на энергию лазерного импульса, от колебательной температуры, рассчитанной для момента лазерного фотолиза. Круглые точки – результаты настоящих экспериментов, квадратные точки – результаты из работы [15], где выход атомов кислорода был преимущественно обусловлен переходом из второго колебательного уровня молекулы O_2 . В той же работе произведен расчет вклада различных уровней колебательного возбуждения молекулы O_2 для температуры 2000 К при лазерном фотолизе на 193 нм и показано, что на второй уровень приходится около 60 % выхода атомов О, а остальное – на 1-й и 3-й уровни. Данные, приведенные на рис. 5, показывают изменение эффективной энергии возбуждения колебательных состояний молекулярного кислорода с нулевого до второго колебательного уровня O_2 при повышении колебательной температуры, которые ответственны за поглощение лазерного импульса на длине волны 193 нм. Наклон линий на рис. 5 демонстрирует энергии нулевого, первого и второго колебательных уровней молекулы O_2 , равные 0.0976 эВ, 0.291 эВ, 0.481 эВ соответственно [36]. На основании этого можно сделать вывод, что вклад различных уровней возбуждения молекулярного кислорода меняется постепенно с увеличением температуры, от нулевого до второго колебательного уровня в данном температурном диапазоне. Проведенные оценки показали, что в настоящих экспериментах, выполненных при более низких температурах, чем в работе [15], концентрации атомарного кислорода необходимо определять с учетом текущей колебательной температуры молекулярной смеси.

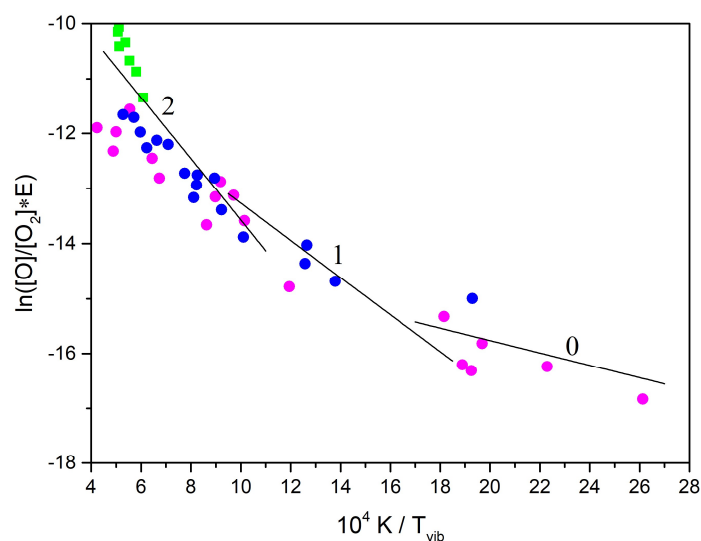


Рис. 5. Зависимость относительного выхода атомов кислорода, нормированная на величину энергии лазерного импульса, от колебательной температуры. Прямые 0, 1, 2 – характеризуют энергию перехода из нулевого, первого и второго колебательного уровня O_2 соответственно; ● – данная работа, розовые точки – смесь с кислородом, синие – смесь с метаном и кислородом, ■ – из работы [15]

3.3. Измерение константы скорости реакции метана с атомарным кислородом

На рис. 6 показан характерный концентрационный профиль атомарного кислорода в смеси с метаном. Начальный подъем концентрации обусловлен лазерным фотолизом за отраженной ударной волной, а спад концентрации атомов О в основном характеризуется реакцией кислорода с метаном (1)



Из-за общих очень низких концентраций CH_4 вторичные реакции в начальный момент времени эксперимента можно считать незначительными. В этом случае скорость изменения концентраций атомов О можно записать как

$$-d[\text{O}]/dt = k_1[\text{O}][\text{CH}_4]$$

В таком случае константу скорости реакции (1) можно непосредственно оценить из спада этой кривой методом первоначального наклона. Линией показан пример обработки экспериментальных данных для получения константы скорости этой реакции.

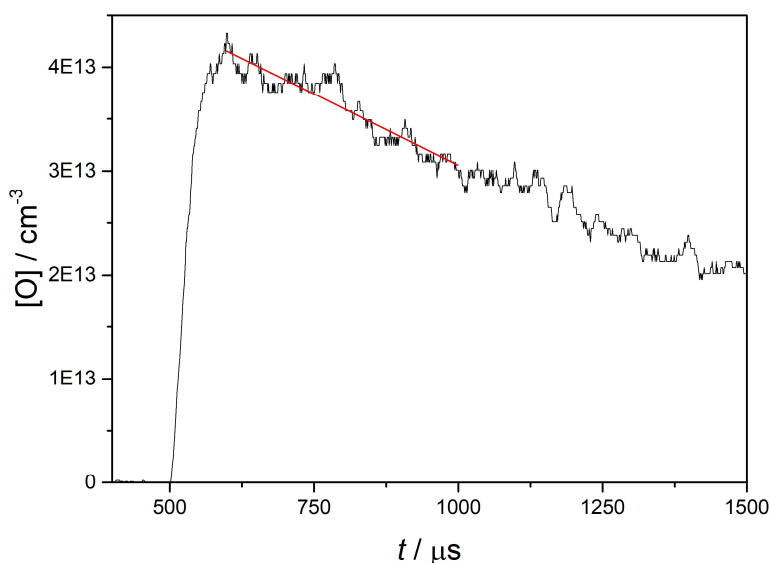


Рис. 6. Характерный концентрационный профиль атомарного кислорода в смеси с метаном. Смесь – 20 ppm CH_4 + 1000 ppm O_2 + Ar, $T_5 = 1220$ K, $p_5 = 3.5$ бар. Прямой показан пример получения константы скорости реакции (1) методом первоначального наклона

Все полученные экспериментальные константы скорости реакции (1) представлены на рис. 7 в Аррениусовских координатах, там же приведены данные из работ [28, 29, 37–39], полученные АРАС методом или ему подобным методом атомной резонансной флюоресценции на различных установках.

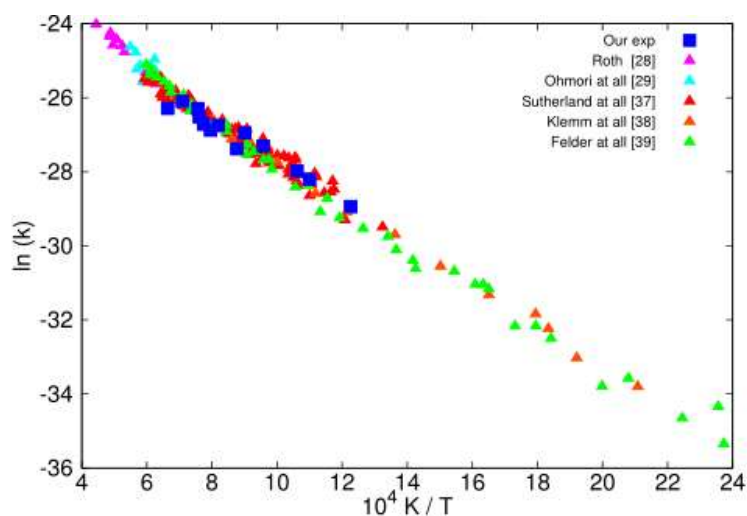


Рис. 7. Константы скорости реакции (1), полученные экспериментально (синие квадраты) Другими символами показаны данные из работ [28, 29, 37–39]

Отчетливо видно, что полученные экспериментальные результаты хорошо согласуются с результатами предыдущих работ, что демонстрирует точность использованной в данном исследовании методики

4. Моделирование экспериментальных результатов

Для сопоставления полученных экспериментальных профилей атома кислорода с результатами кинетического моделирования были проведены численные расчеты образования и потребления атомарного кислорода при соответствующих экспериментальных условиях, начиная с момента лазерного импульса. Все расчеты выполнены в программном пакете «Chemkin» с использованием 0-мерного реактора постоянного давления, который хорошо подходит для описания химических превращений в сильно разбавленных смесях за отраженной ударной волной в ударной трубе. В качестве моделей горения метана были выбраны несколько наиболее актуальных кинетических механизмов различной специализации: FFCM-1 (Foundational Fuel Chemistry Model) [40], Ranzi (CRECK Modeling Group) [41], Glarborg [42].

Модель FFCM-1 [40] – достаточно новый редуцированный кинетический механизм, разработанный специалистами из Стэнфордского университета и Стэнфордского исследовательского института, и активно поддерживаемый на данный момент. Эта модель состоит из 38 соединений и 291 реакции и предназначена для моделирования горения некоторых простейших C0-C2 углеводородов, в том числе горения природного газа, основным компонентом которого является метан. Частично опираясь на оптимизированный механизм GRI Mech 3.0 [43] и современные термодинамические сведения из АТсТ [44, 45], данная модель валидирована на большом наборе экспериментальных данных (задержки воспламенения, скорость ламинарного пламени, концентрационные профили и т.д.) и поэтому, по заявлению авторов, применима для температур выше 1000 К вплоть до высоких (до 80 бар) давлений.

Модель Ranzi [41] – одна из кинетических моделей, разрабатываемых сотрудниками Политехнического университета Милана. Главным достоинством механизмов данной научной группы является их иерархическая организованность, т.е. простые кинетические схемы самосогласованно включаются в более сложные модели горения в виде подмеханизмов. Это позволило создать хорошо валидированную всеобъемлющую модель, применимую для описания горения широкого спектра соединений: от простых синтез-газовых смесей до многофракционных дизельных и реактивных топлив. Многие механизмы группы также доступны с модулями азотной химии и сажи. В данном случае для сопоставления экспериментальных и расчетных концентрационных профилей выбрана кинетическая схема горения углеводородов до C3-соединений с подмеханизмом азотной химии. Она включает 159 веществ и 2459 реакций и по заявлению авторов применима для высоких и низких температур в широком диапазоне давлений. Последнее обновление модели проведено в марте 2020 года.

Модель Glarborg [42] также является кинетической схемой иерархического типа. Она разработана для моделирования горения углеводородных топлив различных классов: алканов, спиртов, эфиров и их производных. В данной работе для кинетических расчетов был использован механизм горения метана и его смесей с метанолом в газовой фазе и сверхкритической воде. Модель включает 165 соединений и 1454 химических реакции и разработана на основе предыдущих моделей Гларборга [46,47]. Используемый подмеханизм CH₄ [47] разработан и продолжает уточняться и дополняться как новыми экспериментальными данными, так и результатами квантово-химических расчетов. Этот подмеханизм хорошо оттестирован на таких экспериментальных данных, как концентрационные профили, задержки воспламенения и самовоспламенения, скорости ламинарного пламени.

Конкретный состав смеси для кинетического моделирования определялся по следующей зависимости:

$$x \text{ ppm O} + (1000 - 0.5x) \text{ ppm O}_2 + 20 \text{ ppm CH}_4 + \text{Ar},$$

где 1000 ppm O_2 + 20 ppm CH_4 + Ar – известная начальная концентрация исходной смеси до лазерного импульса; x ppm – концентрация атомарного кислорода после лазерного импульса, полученная с помощью собственной калибровочной зависимости [34] и с учетом паразитного поглощения молекул O_2 и CH_4 на длине волны 130.5 нм, которое обсуждалось ранее в пункте 3.1. Экспериментальные погрешности определяемых таким образом профилей концентрации O, подробно описаны в работе [34] и не превышают 10 % для безфотолизных экспериментов. Однако, при наличии короткого лазерного импульса, суммарная погрешность, по нашим оценкам, может достигать 20 %. В первую очередь это связано с ограниченным пространственно-временным разрешением экспериментальной установки. В результате этого, при повышенных температурах (когда скорость химических реакций потребления атомарного кислорода становится значительной) регистрируемая сразу после быстрого лазерного импульса, концентрация O может быть несколько ниже начальной из-за «сглаживания резкого пика». В этой связи состав моделируемой смеси может несколько отличаться от состава реально присутствующей в эксперименте смеси.

Сравнение экспериментальных и расчетных профилей приведено на рис. 8. Можно видеть, что кинетические модели достаточно хорошо согласуются с экспериментальными данными, особенно при невысоких температурах. Интересно также отметить, что несмотря на различия используемых в моделях FFCM-1 [40] и Ranzi [41] подмеханизмов CH_4 , их предсказательная способность очень близка. Тем не менее при повышенных температурах и в более поздние времена, где заметно протекание вторичных реакций, начинают проявляться несоответствия как между моделями, так и с экспериментом.

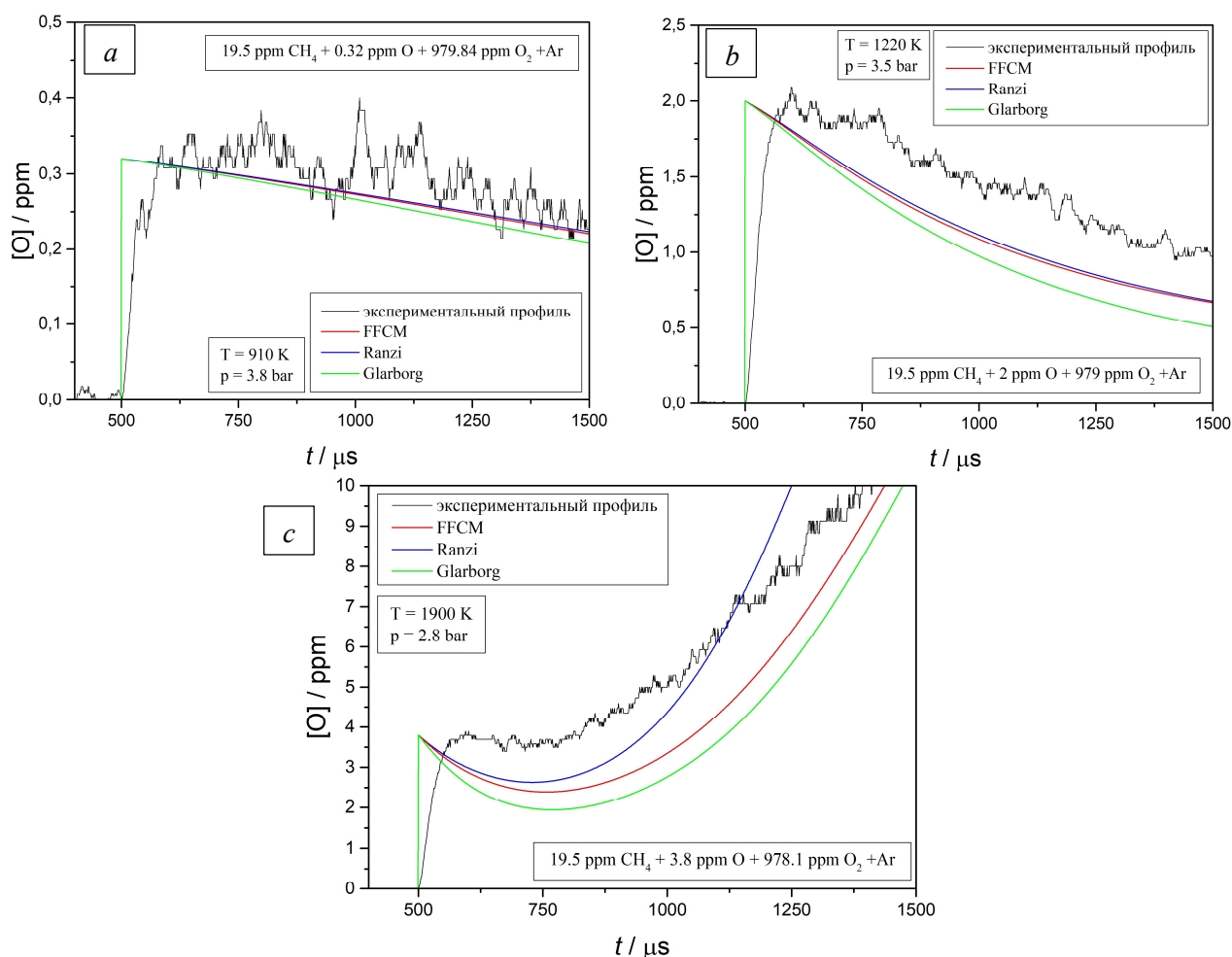


Рис. 8. Моделирование экспериментальных профилей атомарного кислорода: а) $T_5 = 910$ K, $p_5 = 3.8$ бар; б) $T_5 = 1220$ K, $p_5 = 3.5$ бар; в) $T_5 = 1900$ K, $p_5 = 2.8$ бар

Чтобы понять причины расхождения высокотемпературных расчетов с экспериментом, дополнительно был проведён анализ путей образования и расходования атомарного кислорода для каждой из используемых моделей. Он представлен на рис. 9.

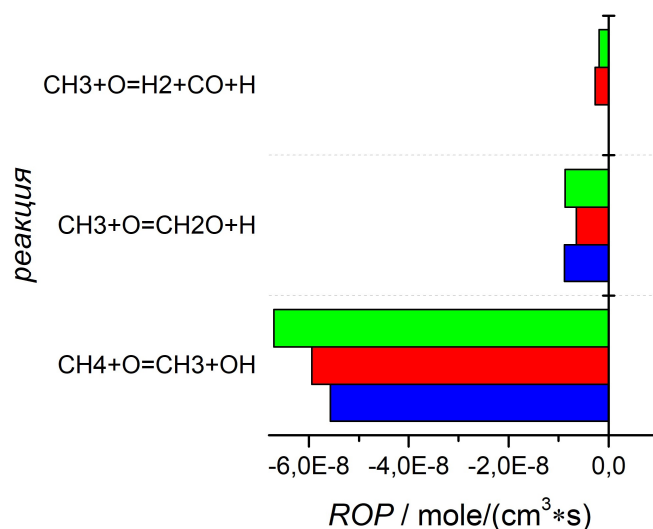


Рис. 9. Величина образования и расходования атомарного кислорода для времени 30 мкс после лазерного импульса для различных моделей (красный – FFCM, синий – Ranzi, зеленый – Glarborg) при $T = 1220$ K

Из полученных результатов следует, что сразу после лазерного импульса вклад в изменение концентрации атомарного кислорода вносит исключительно реакция (1). Этот факт еще раз подтверждает корректность применения метода первоначального наклона для определения величины константы скорости реакции (1). Однако при повышении температуры или на более поздних временах после лазерного импульса влияние вторичных реакций начинает возрастать. На рис. 10 приведен процентный вклад основных реакций в образование и расходование атомарного кислорода при различных температурах в зависимости от времени. Данные гистограммы относятся к модели горения FFCM-1, однако, как показано выше (см. рис. 9) для двух других кинетических схем выводы будут идентичны. Так при $T = 1200$ K и времени 100 мкс реакция окисления метильного радикала



вносит примерно 20 % в общее потребление атомарного кислорода. А при высоких температурах ($T = 1900$ K) или времени эксперимента выше 500 мкс реакция (2) становится и вовсе доминирующей в потреблении O, нивелируя еще один важный канал образования O атомов из реакции (3)



По нашему мнению, именно неопределенность в константе скорости реакции (2), которая остается на данный момент недостаточно изученной, особенно при $T > 1000$ K, объясняет возникшее несоответствие расчетов как с экспериментом в целом, так и между моделями в частности.

5. Заключение

На созданном в лаборатории Неравновесных процессов ОИВТ РАН экспериментальном комплексе, состоящим из кинетической ударной трубы, эксимерного лазера и диагностики О-АРАС в ВУФ области спектра, проведены экспериментальные исследования кинетики реакций с атомарным кислородом.

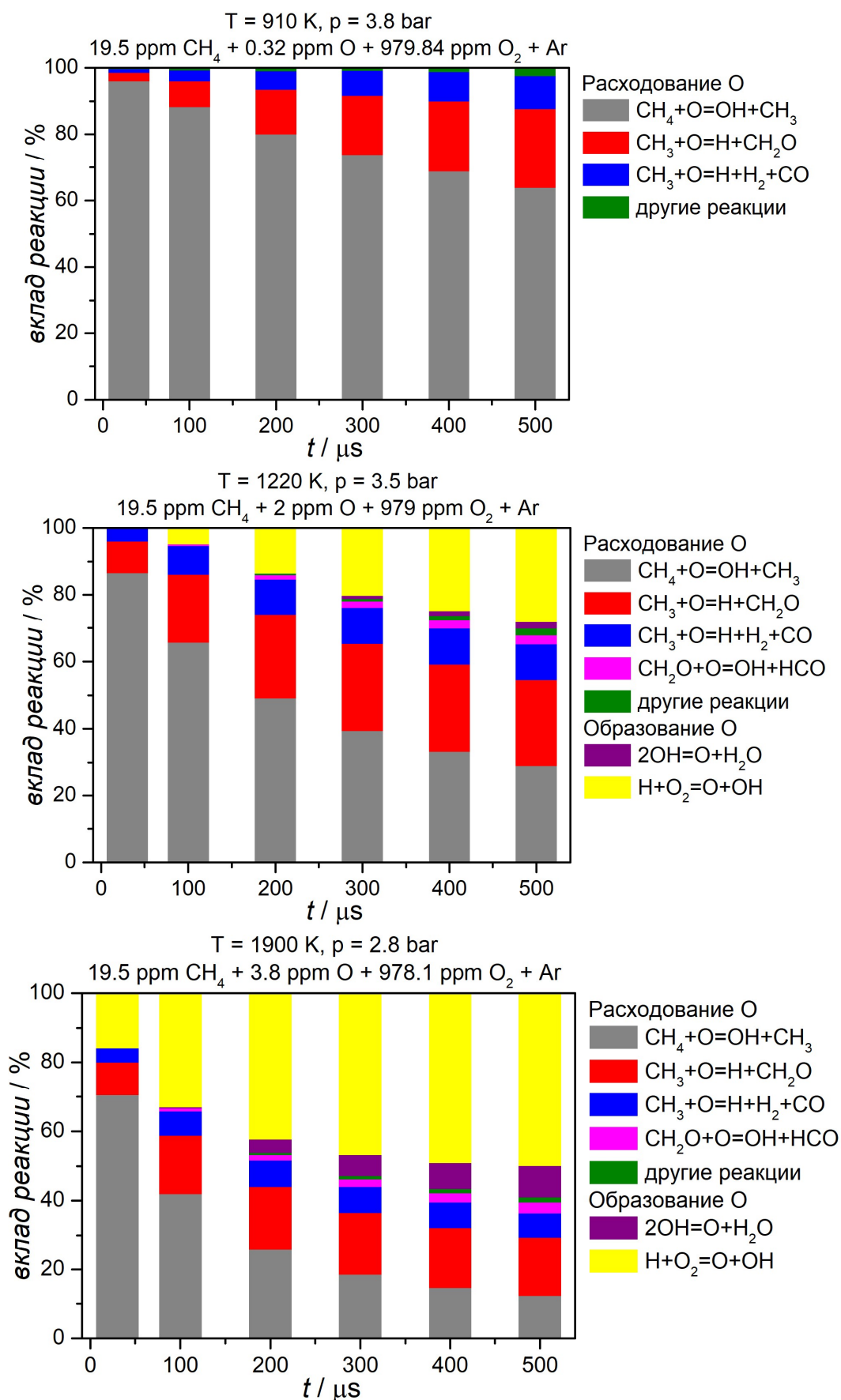


Рис. 10. Процентный вклад основных реакций в образование и расходование атомарного кислорода при различных температурах для модели FFCM-1

Возможности данного экспериментального комплекса продемонстрированы на примерах генерации атомов кислорода в результате лазерного фотолиза O_2 и его взаимодействия в реакции с метаном при $T = 700 \div 1900$ К и $p = 2 \div 4$ бар. Получены температурные зависимости сечений поглощения молекулярного кислорода и метана на длине волны 130.5 нм. Показано, что при температурах $700 \div 1500$ К при использовании лазерного фотолиза, необходимо учитывать колебательную неравновесность молекулярных смесей. Установлено изменение энергии возбуждения колебательных состояний молекулярного кислорода (с нулевого по второй колебательные уровни), которые ответственны за эффективность поглощения лазерного импульса. Получены прецизионные экспериментальные данные о константе скорости реакции метана с атомами кислорода, хорошо согласующиеся с результатами предыдущих исследований и демонстрирующие точность использованной в данном исследовании методики. С использованием современных кинетических моделей горения метана проведено численное моделирование образования и потребления атомарного кислорода при соответствующих экспериментальных условиях с момента лазерного импульса. Показано, что при температурах выше $1100 \div 1200$ К в реакцию окисления метана атомами кислорода уже через $50 \div 100$ мкс после лазерного импульса начинают вносить вклад вторичные реакции.

Перспективы применения такого инициирования неравновесных процессов при совместном воздействии ударно-волнового нагрева и импульсного лазерного фотолиза достаточно очевидны – использование лазеров на различных длинах волн может позволить генерировать разнообразные активные атомы или радикалы, а варьирование состава смеси и параметров за ударной волной дает возможность исследовать кинетику их взаимодействия с различными молекулами в широком диапазоне температур и давлений.

Литература

1. Гейдон А., Герл И. Ударная труба в химической физике высоких температур. Изд. «МИР», Москва, 1966. С. 428.
2. Ступоченко Е.В., Лосев С.А., Осипов А.И. Релаксационные процессы в ударных волнах, Физматгиз, Москва, 1965. С. 484.
3. Hanson R.K., Davidson D.F. Advances in shock tube techniques for fundamental studies of combustion kinetics // 25th ICDERS. Leeds. UK. 2015. 1
4. Chao X., Shen G., Sun K., Wang Z., Meng Q., Wang S., Hanson R. K. Cavity-enhanced absorption spectroscopy for shock tubes: Design and optimization. Proc. Com. Ins. 2019. Vol. 37, issue 2. Pp. 1345–1353. <https://doi.org/10.1016/j.proci.2018.06.230>
5. Balan G. S., Raj S. A. A review on Shock tubes with multitudinous applications // International Journal of Impact Engineering 2023. V. 172. February. 104406. <https://doi.org/10.1016/j.ijimpeng.2022.104406>
6. Pavlov V., Gerasimov G., Levashov V., Kozlov P., Zabelinsky I., Bykova N. Shock Tube Study of Ignition Delay Times for Hydrogen–Oxygen Mixtures // Fire. 2023. Vol. 6. P. 435. <https://doi.org/10.3390/fire6110435>
7. Zhao Z., Wang Y., Zhang J., Liang J., Zhang Y., Zhao F., De Wang Q. A shock-tube experimental and kinetic simulation study on the autoignition of methane at ultra-lean and lean conditions // Heliyon. 2024. Vol. 10, issue 14. e34204. <https://doi.org/10.1016/j.heliyon.2024.e34204>
8. Cano Ardila F. E., Nagaraju S., Tranter R. S., Garcia G. A., Desclaux A., Ccacya A. R., Chaumeix N., Comandini A. External standard calibration method for high-repetition-rate shock tube kinetic studies with synchrotron-based time-of-flight mass spectrometry // The Royal Society of Chemistry. Analyst. 2024. Feb 26. Vol. 149(5). P. 1586. <https://doi.org/10.1039/d3an00819c>
9. Figueroa-Labastida M., Zheng L., Ferris A. M., Obrecht N., Callu C., Hanson R. K. Shock-tube laminar flame speed measurements of ammonia/argon mixtures at temperatures up to 771K // Combust. Flame. 2024. Vol. 260. 113256.

10. Campbell M.F., Parise T., Tulgestke A.M., Spearrin R.M., Davidson D.F., Hanson R.K., Strategies for obtaining long constant-pressure test times in shock tubes // *Shock Waves*. 2015. N 25. P. 651.
11. Ernst J., Wagner H.Gg., Zellner R. A combined flash photolysis/shock-tube study of the hydroxyl radical with CH₄ and CF₃H around 1300 K // *Ber Bunsenges Phys Chem*. 1978. V. 82. N 4. P. 409
12. Michael J.V., Sutherland J.W., Klemm R.B. The flash photolysis-shock tube technique using atomic resonance absorption for kinetic studies at high temperatures // *Int J Chem Kin* 1985. V. 17. P. 315.
13. Davidson D.F., Chang A., Hanson R.K. Laser photolysis shock tube for combustion kinetic studies // In: 22nd Sym (Int.) on Combust. Combust. Inst. 1989. P. 1877.
14. Michael J.V. and Lifshitz A. Atomic Resonance Absorption Spectroscopy with Flash or Laser Photolysis in Shock Wave Experiments. CHAPTER 16.3 Chemical and Combustion Kinetics. Handbook of Shock Waves. 2001. V. 3. P. 77
15. Koshi M., Yoshimura M., Matsui H. Photodissociation of O₂ and CO₂ from vibrationally excited states at high temperatures // *Chem. Phys. Lett*. 1991. V. 176. № 6. P. 519.
16. Felder W., Fontijn A. High temperature photochemistry, a new technique for rate coefficient measurements over wide temperature ranges: initial measurements on the O + CH₄ reaction from 525 ÷ 1250 K // *Chem. Phys. Lett*. 1979. Vol. 67. 1. 53.
17. Y. Peng, Z. Jiang, J. Chen Mechanism and Kinetics of Methane Combustion, Part I: Thermal Rate Constants for Hydrogen-abstraction Reaction of CH₄ + O(³P) // *The Journal of Physical Chemistry* 2017. 121(11). Pp. 2209–2220. DOI: 10.1021/acs.jpca.6b12125
18. Herron J. T. and Huie R. E. Rate Constants for the Reactions of Atomic Oxygen (O³P) With Organic Compounds in the Gas Phase // *J. Phys. Chem. Ref. Data* 1973. Vol. 2. N. 3. 467.
19. Westenberg A. A. and N. de Haas Reinvestigation of the Rate Coefficients for O + H₂ and O + CH₄ // *J. Chem. Phys*. 1969. Vol. 50. Pp. 2512–2516.
20. Roth P. und Just Th. Atomabsorptionsmessungen zur Kinetik der Reaktion CH₄ + O → CH₃ + OH im Temperaturbereich 1500 ≤ T ≤ 2250 K // *Ber. Bunsenger Physik. Chem*. 1977. Vol. 81. 6. 572.
21. Brabbs T. A. and Brokaw R. S. Shock tube measurements of specific reaction rates in the branched chain CH₄-CO-O₂ system // Fifteenth Symposium (International) on Combustion (The Combustion Institute. Pittsburgh. 1974. 893.
22. Klemm R. B., Tanzawa T., Skolnik E. G., Michael J. V. A resonance fluorescence kinetic study of the O(³P) + CH₄ reaction over temperature range 474 K to 1156 K // Eighteenth Symposium (International) on Combustion 1981. Pp. 785–799.
23. Dean A. M., Kistiakowsky G. B. Oxidation of Carbon Monoxide/Methane Mixtures in Shock Waves // *J. Chem. Phys*. 1971. Vol. 54. 1718.
24. Cadle R.D. and Alien E.R. Kinetics of the Reaction of O(³P) with Methane in Oxygen, Nitrogen, and Argon-Oxygen Mixtures // *J. Phys. Chem*. 1965. Vol. 69. 1611.
25. Brown J.M. and Thrush B.A. E.s.r. studies of the reactions of atomic oxygen and hydrogen with simple hydrocarbons // *Trans. Faraday Soc*. 1967. Vol. 63. Pp. 630–642.
26. Wong E. L. Potter A. E., Jr. Mass-Spectrometric Investigation of Reaction of Oxygen Atoms with Methane // *Can. J. Chern*. 1967. Vol. 45. 367.
27. Roth P., Th. Just. Atom-Absorptionsmessungen beim thermischen Zerfall von Methan hinter Stoßwellen. *Ber. Bunsenges. physik. Chem. Bd*. 1975. Vol. 79. S. 682/8
28. Roth P. ARAS-Messungen an einigen Hochtemperatur-Kohlenwasserstoff-Reaktionen // *Forsch. Ingenieurwes*. 1980. Vol. 46. N 3. Pp.93–102.
29. Ohmori K., Yoshimura M., Koshi M., Matsui H. A flash photolysis study of CH₄-O₂ mixtures behind shock waves: examination of reaction of CH₃ + O₂ // *Bull. Chem. Soc. Jpn*. 1992. Vol. 65. P. 1317.
30. Быстров Н.С., Емельянов А.В., Еремин А.В., Курбатова Е.С., Яценко П.И. Совместное воздействие ударно-волнового нагрева и лазерного фотолиза для генерации активных атомов и радикалов в широком диапазоне температур // *TBT*. 2024. Т. 62, вып. 5, стр. 796–800.

31. Быстров Н. С., Емельянов А. В., Еремин А. В., Яценко П. И. Экспериментальное исследование реакции н-бутанола с кислородом за ударными волнами АРАС методом // Физико-химическая кинетика в газовой динамике. 2019. Т. 20, вып. 1. <http://chemphys.edu.ru/issues/2019-20-1/articles/799/>
32. Ahmed S.M., Kanik I., Link R. Temperature-dependent photoabsorption cross section measurements of O₂ at the OI - 1304 Å triplet emission lines // Chem. Phys. Lett. 1996. Vol. 259. P. 545.
33. Chen F. Z. and Wu C.Y.R. Temperature-dependent photoabsorption cross sections in the VUV-UV region. I. Methane and ethane // J. Quant. Spectrosc. Radiat. Transfer. 2004. Vol. 85. Pp. 195–209.
34. Bystrov N.S., Emelianov A.V., Eremin A.V., Yatsenko P.I. New insight into dissociation of molecular oxygen at temperatures below 5000 K // Combust flame. 2023. Vol. 258. No. 2(12). 113096
35. Millikan R.C., White D.R. Systematics of Vibrational Relaxation // J. Chem. Phys. 1963. Vol. 39. N. 12. 3209.
36. Andrienko D.A., Boyd I.D. Vibrational Relaxation and Dissociation of Oxygen in Molecule-Atom Collisions. AIAA AVIATION Forum 22-26 June 2015, Dallas, TX 45th AIAA Thermophysics Conference. Pp. 1–19. DOI: 10.2514/6.2015-3251
37. Sutherland J. W., Michael J. V., Klemm R. B. Rate Constant for the O(³P) + CH₄ → OH + CH₃ Reaction Obtained by the Flash Photolysis-shock Tube Technique over the Temperature Range 763 ≤ T ≤ 1755 K // J. Phys. Chem. 1986. Vol. 90, 5941.
38. Klemm R.B., Tanzawa T., Skolnik E.G., Michael J.V. A resonance fluorescence kinetic study of the O (3P) +CH₄ reaction over the temperature range 474 K to 1156 K // The Combustion Institute. 1981. Vol. 31. P. 785.
39. Felder W., Madronich S. High Temperature Photochemistry (HTP): Kinetics and Mechanism Studies of Elementary Combustion Reactions over 300–1700 K // Combustion Science and Technology. 1986. Vol. 50, issue 1–3. Pp. 135–150. DOI:10.1080/00102208608923929
40. Smith G.P., Tao Y., and Wang H. Foundational Fuel Chemistry Model Version 1.0 (FFCM-1), <http://nanoenergy.stanford.edu/ffcm1>, 2016.
41. Ranzi, E., Cavallotti, C., Cuoci, A., Frassoldati, A., Pelucchi, M., Faravelli, T., New reaction classes in the kinetic modeling of low temperature oxidation of n-alkanes // Combustion and Flame. 2015. Vol. 162, issue 5. Pp. 1679–1691, DOI: 10.1016/j.combustflame.2014.11.030
42. Li G., Lu Y., Glarborg P. Oxidation Kinetics of Methane and Methane/Methanol Mixtures in Supercritical Water // Ind. Eng. Chem. Res. 2022. Vol. 61, № 11. Pp. 3889–3899.
43. Smith G.P., Golden D.M., Frenklach M., Moriarty N.W., Eiteneer B., Goldenberg M., Bowman C.T., Hanson R.K., Song S., Gardiner Jr. W.C., Lissianski V.V., Qin Z. GRI-Mech 3.0. 1999.
44. Ruscic B., Pinzon R.E., von Laszewski G., Kodeboyina D., Burcat A., Leahy D., Montoya D., Wagner A.F. Active Thermochemical Tables: Thermochemistry for the 21st Century // J Phys Conf Ser. 2005. 16:561-70.
45. Goos E, Burcat A, Ruscic B. New NASA Thermodynamic Polynomials Database with Active Thermochemical Tables updates. Report ANL 05/20 TAE 960; Extended Third Millennium Thermodynamic Database of New NASA Polynomials with Active Thermochemical Tables update, Available from: <http://garfield.chem.elte.hu/Burcat/NEWNASA.TXT>
46. Hashemi H., Christensen J. M., Gersen S., Levinsky H., Klippenstein S. J., Glarborg P. High-pressure oxidation of methane // Combust. Flame. 2016, Vol. 172. Pp. 349–364
47. Li G., Lu Y., Hashemi H., Glarborg P. Kinetic model for high-pressure methanol oxidation in gas phase and supercritical water // Energy Fuels. 2022. Vol. 36. Pp. 575–588

References

1. Gaydon A. G., Hurle I. R., *The Shock Tube in High-Temperature Chemical Physics*, Chapman and Hall Ltd., London, 1963. P. 428.

2. Stupochenko E. V., Losev S. A., Osipov A. I., *Relaxation processes in shock waves*, Fizmatgiz, Moscow, 1965. 484 p.
3. Hanson R. K., Davidson D. F., *Advances in shock tube techniques for fundamental studies of combustion kinetics*, 25th ICDERS. Leeds. UK. 2015. 1.
<http://www.icders.org/ICDERS2015/abstracts/ICDERS2015-260.pdf>
4. Chao X., Shen G., Sun K., Wang Z., Meng Q., Wang S., Hanson R. K., Cavity-enhanced absorption spectroscopy for shock tubes: Design and optimization, *Proc. Com. Ins.*, 2019, vol. 37, issue 2. Pp. 1345–1353. <https://doi.org/10.1016/j.proci.2018.06.230>
5. Balan G. S., Raj S. A. A review on Shock tubes with multitudinous applications, *International Journal of Impact Engineering*, 2023, vol. 172, 104406. <https://doi.org/10.1016/j.ijimpeng.2022.104406>
6. Pavlov V., Gerasimov G., Levashov V., Kozlov P., Zabelinsky I., Bykova N., Shock Tube Study of Ignition Delay Times for Hydrogen–Oxygen Mixtures, *Fire*, 2023, vol. 6, p. 435.
<https://doi.org/10.3390/fire6110435>
7. Zhao Z., Wang Y., Zhang J., Liang J., Zhang Y., Zhao F., De Wang Q., A shock-tube experimental and kinetic simulation study on the autoignition of methane at ultra-lean and lean conditions, *Heliyon*, 2024, vol. 10, issue 14, e34204. <https://doi.org/10.1016/j.heliyon.2024.e34204>
8. Cano Ardila F. E., Nagaraju S., Tranter R. S., Garcia G. A., Desclaux A., Ccacya A. R., Chaumeix N., Comandini A. External standard calibration method for high-repetition-rate shock tube kinetic studies with synchrotron-based time-of-flight mass spectrometry, *The Royal Society of Chemistry. Analyst*, 2024, issue 5. <https://doi.org/10.1039/d3an00819c>
9. Figueroa-Labastida M., Zheng L., Ferris A. M., Obrecht N., Callu C., Hanson R. K., Shock-tube laminar flame speed measurements of ammonia/argon mixtures at temperatures up to 771 K, *Combust. Flame*, 2024, vol. 260. 113256. <https://doi.org/10.1016/j.combustflame.2023.113256>
10. Campbell M. F., Parise T., Tulgestke A. M., Spearrin R. M., Davidson D. F., Hanson R. K., Strategies for obtaining long constant-pressure test times in shock tubes, *Shock Waves*, 2015, vol. 25, p. 651. <https://doi.org/10.1007/s00193-015-0596-x>
11. Ernst J., Wagner H.Gg., Zellner R., A combined flash photolysis/shock-tube study of the hydroxyl radical with CH₄ and CF₃H around 1300 K, *Ber Bunsenges Phys Chem.*, 1978, vol. 82, no. 4, p. 409. <https://doi.org/10.1002/bbpc.197800074>
12. Michael J. V., Sutherland J. W., Klemm R. B., The flash photolysis-shock tube technique using atomic resonance absorption for kinetic studies at high temperatures, *Int. J. Chem. Kin.*, 1985, vol. 17, p. 315. <https://doi.org/10.1002/kin.550170308>
13. Davidson D. F., Chang A., Hanson R. K., Laser photolysis shock tube for combustion kinetic studies, *In: 22nd Sym (Int.) on Combust. Combust. Inst.*, 1989, vol. 22, issue 1. [https://doi.org/10.1016/S0082-0784\(89\)80202-4](https://doi.org/10.1016/S0082-0784(89)80202-4)
14. Michael J. V., and Lifshitz A., *Atomic Resonance Absorption Spectroscopy with Flash or Laser Photolysis in Shock Wave Experiments. CHAPTER 16.3 Chemical and Combustion Kinetics*, Handbook of Shock Waves, 2001, vol. 3, pp. 77–105. <https://doi.org/10.1016/B978-012086430-0/50039-7>
15. Koshi M., Yoshimura M., Matsui H., Photodissociation of O₂ and CO₂ from vibrationally excited states at high temperatures, *Chem. Phys. Lett.*, 1991, vol. 176, issue 6. [https://doi.org/10.1016/0009-2614\(91\)90248-8](https://doi.org/10.1016/0009-2614(91)90248-8)
16. Felder W., Fontijn A., High temperature photochemistry, a new technique for rate coefficient measurements over wide temperature ranges: initial measurements on the O + CH₄ reaction from 525–1250 K, *Chem. Phys. Lett.*, 1979, vol. 67, issue 1, pp. 53–56 [https://doi.org/10.1016/0009-2614\(79\)87104-3](https://doi.org/10.1016/0009-2614(79)87104-3)
17. Peng Y., Jiang Z., Chen J., Mechanism and Kinetics of Methane Combustion, Part I: Thermal Rate Constants for Hydrogen-abstraction Reaction of CH₄ + O(³P), *The Journal of Physical Chemistry*, 2017, vol. 121, issue 11, pp. 2209–2220. DOI: 10.1021/acs.jpca.6b12125

18. Herron J. T. and Huie R. E., Rate Constants for the Reactions of Atomic Oxygen ($O(^3P)$) With Organic Compounds in the Gas Phase, *J. Phys. Chem. Ref. Data*, 1973, vol. 2, issue 3. <https://doi.org/10.1063/1.3253125>
19. Westenberg A. A., and N. de Haas, Reinvestigation of the Rate Coefficients for $O + H_2$ and $O + CH_4$, *J. Chem. Phys.*, 1969, vol. 50, issue 6. <https://doi.org/10.1063/1.1671409>
20. Roth P., und Just Th., Atomabsorptionsmessungen zur Kinetik der Reaktion $CH_4 + O \rightarrow CH_3 + OH$ im Temperaturbereich $1500 \leq T \leq 2250$ K, *Ber. Bunsenger Physik. Chem.*, 1977, vol. 81, issue 6. <https://doi.org/10.1007/BF01638157>
21. Brabbs T. A., and Brokaw R. S., Shock tube measurements of specific reaction rates in the branched chain CH_4 -CO- O_2 system, *Fifteenth Symposium (International) on Combustion* (The Combustion Institute. Pittsburgh), 1974, vol. 15, issue 1. [https://doi.org/10.1016/S0082-0784\(75\)80356-0](https://doi.org/10.1016/S0082-0784(75)80356-0)
22. Klemm R. B., Tanzawa T., Skolnik E. G., Michael J. V., A resonance fluorescence kinetic study of the $O(^3P) + CH_4$ reaction over temperature range 474 K to 1156 K, *Eighteenth Symposium (International) on Combustion*, 1981, vol. 18, issue 1. [https://doi.org/10.1016/S0082-0784\(81\)80082-3](https://doi.org/10.1016/S0082-0784(81)80082-3)
23. Dean A. M., Kistiakowsky G. B., Oxidation of Carbon Monoxide/Methane Mixtures in Shock Waves, *J. Chem. Phys.*, 1971, vol. 54, issue 4. <https://doi.org/10.1063/1.1675077>
24. Cadle R. D., and Alien E. R., Kinetics of the Reaction of $O(^3P)$ with Methane in Oxygen, Nitrogen, and Argon-Oxygen Mixtures, *J. Phys. Chem.*, 1965, vol. 69, issue 5. <https://doi.org/10.1021/j100889a027>
25. Brown J. M., and Thrush B. A., E.s.r. studies of the reactions of atomic oxygen and hydrogen with simple hydrocarbons, *Trans. Faraday Soc.*, 1967, vol. 63. <https://doi.org/10.1039/TF9676300630>
26. Wong E. L. Potter A. E., Jr., Mass-Spectrometric Investigation of Reaction of Oxygen Atoms with Methane, *Can. J. Chem.*, 1967, vol. 45, p. 367. <https://doi.org/10.1139/v67-065>
27. Roth P., Th. Just, Atom-Absorptionsmessungen beim thermischen Zerfall von Methan hinter Stoßwellen, *Ber. Bunsenges. physik. Chem. Bd.*, 1975, vol. 79, issue 8. <https://doi.org/10.1002/bbpc.19750790811>
28. Roth P., ARAS-Messungen an einigen Hochtemperatur-Kohlenwasserstoff-Reaktionen, *Forsch. Ingenieurwes*, 1980, vol. 46, issue 3. <https://doi.org/10.1007/BF02561051>
29. Ohmori K., Yoshimura M., Koshi M., Matsui H., A flash photolysis study of CH_4 - O_2 mixtures behind shock waves: examination of reaction of $CH_3 + O_2$, *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, 1992, vol. 65, issue 5. <https://doi.org/10.1246/bcsj.65.1317>
30. Bystrov N. S., Emelianov A. V., Eremin A. V., Kurbatova E. S., Yatsenko P. I., Combined action of shock-wave heating and laser photolysis for generation of active atoms and radicals in a wide temperature range, *High Temperature*, 2024, vol. 62, issue 5. <https://doi.org/10.31857/S0040364424050174>
31. Bystrov N. S., Emelianov A. V., Eremin A. V., Yatsenko P. I., Experimental study of the reaction of n-butanol with oxygen behind shock waves by the ARAS method, *Physical-Chemical Kinetics in Gas Dynamics*, 2019, vol. 20, issue 1 [in Russian]. <http://chemphys.edu.ru/issues/2019-20-1/articles/799/>
32. Ahmed S. M., Kanik I., Link R., Temperature-dependent photoabsorption cross section measurements of O_2 at the OI - 1304 Å triplet emission lines, *Chem. Phys. Lett.*, 1996, vol. 259, p. 545. <https://hdl.handle.net/2014/25250>
33. Chen F. Z., and Wu C.Y.R., Temperature-dependent photoabsorption cross sections in the VUV-UV region. I. Methane and ethane, *J. Quant. Spectrosc. Radiat. Transfer*, 2004, vol. 85, pp. 195–209. [https://doi.org/10.1016/S0022-4073\(03\)00225-5](https://doi.org/10.1016/S0022-4073(03)00225-5)
34. Bystrov N. S., Emelianov A. V., Eremin A. V., Yatsenko P. I., New insight into dissociation of molecular oxygen at temperatures below 5000 K, *Combust flame*, 2023, vol. 258, part 2. <https://doi.org/10.1016/j.combustflame.2023.113096>
35. Millikan R. C., White D. R., Systematics of Vibrational Relaxation, *J. Chem. Phys.*, 1963, vol. 39, issue 12. <https://doi.org/10.1063/1.1734182>

36. Andrienko D. A., Boyd I. D., Vibrational Relaxation and Dissociation of Oxygen in Molecule-Atom Collisions, AIAA Paper 2015-3251. <https://doi.org/10.2514/6.2015-3251>
37. Sutherland J. W., Michael J. V., Klemm R. B., Rate Constant for the $O(^3P) + CH_4 \rightarrow OH + CH_3$ Reaction Obtained by the Flash Photolysis-shock Tube Technique over the Temperature Range $763 \leq T \leq 1755$ K, *J. Phys. Chem.*, 1986, vol. 90, issue 22. <https://doi.org/10.1021/j100280a097>
38. Klemm R. B., Tanzawa T., Skolnik E. G., Michael J. V., A resonance fluorescence kinetic study of the $O(^3P) + CH_4$ reaction over the temperature range 474 K to 1156 K, *Symposium (International) on Combustion*, 1981, vol. 18, issue 1. [https://doi.org/10.1016/S0082-0784\(81\)80082-3](https://doi.org/10.1016/S0082-0784(81)80082-3)
39. Felder W., Madronich S., High Temperature Photochemistry (HTP): Kinetics and Mechanism Studies of Elementary Combustion Reactions over 300–1700 K, *Combustion Science and Technology*, vol. 50, issue 1-3. <https://doi.org/10.1080/00102208608923929>
40. Smith G. P., Tao Y., and Wang H., Foundational Fuel Chemistry Model Version 1.0 (FFCM-1), <http://nanoenergy.stanford.edu/ffcm1>, 2016. <http://nanoenergy.stanford.edu/ffcm>
41. Ranzi E., Cavallotti C., Cuoci A., Frassoldati A., Pelucchi M., Faravelli T., New reaction classes in the kinetic modeling of low temperature oxidation of n-alkanes, *Combustion and Flame*, 2015, vol. 162, issue 5. <https://doi.org/10.1016/j.combustflame.2014.11.030>
42. Li G., Lu Y., Glarborg P., Oxidation Kinetics of Methane and Methane/Methanol Mixtures in Supercritical Water, *Ind. Eng. Chem. Res.*, 2022, vol. 61, issue 11. <https://doi.org/10.1021/acs.iecr.1c04524>
43. Smith G.P., Golden D.M., Frenklach M., Moriarty N.W., Eiteneer B., Goldenberg M., Bowman C.T., Hanson R.K., Song S., Gardiner Jr. W.C., Lissianski V.V., Qin Z., GRI-Mech 3.0. 1999. http://www.me.berkeley.edu/gri_mech/
44. Ruscic B., Pinzon R.E., von Laszewski G., Kodeboyina D., Burcat A., Leahy D., Montoya D., Wagner A.F., Active Thermochemical Tables: Thermochemistry for the 21st Century, *J. Phys. Conf. Ser.*, 2005, vol. 16, issue 1. DOI <https://doi.org/10.1088/1742-6596/16/1/078>
45. Goos E, Burcat A, Ruscic B., New NASA Thermodynamic Polynomials Database with Active Thermochemical Tables updates. Report ANL 05/20 TAE 960; Extended Third Millennium Thermodynamic Database of New NASA Polynomials with Active Thermochemical Tables update, Available from: <http://garfield.chem.elte.hu/Burcat/NEWNASA.TXT>
46. Hashemi H., Christensen J. M., Gersen S., Levinsky, H., Klippenstein S. J., Glarborg P., High-pressure oxidation of methane, *Combust. Flame*, 2016, vol. 172. <https://doi.org/10.1016/j.combustflame.2016.07.016>
47. Li G., Lu Y., Hashemi H., Glarborg P., Kinetic model for high-pressure methanol oxidation in gas phase and supercritical water, *Energy Fuels*, 2022, vol. 36, issue 1. <https://doi.org/10.1021/acs.energyfuels.1c03469>

Статья поступила в редакцию 25 октября 2024 г.