

УДК 539.4:542.8:544.4:544.14:544.342:544.45

КОЛЕБАТЕЛЬНАЯ НЕРАВНОВЕСНОСТЬ РАДИКАЛА HO_2 В РЕАКЦИИ ВОДОРОДА С КИСЛОРОДОМ ЗА УДАРНОЙ ВОЛНОЙ; $1000 < T < 1200 \text{ K}$

О. В. Скребков, С. П. Каркач, А.Н. Иванова, С.С. Костенко

Институт проблем химической физики РАН, Черноголовка
skreb@icp.ac.ru**Аннотация**

Представлена теоретическая модель химической и колебательной кинетики высокотемпературного окисления водорода. Центральным элементом модели является последовательный учет колебательной неравновесности радикала HO_2 как важнейшего промежуточного продукта. Главное отличие от традиционно используемых кинетических схем заключается в отсутствии реакции $\text{H} + \text{O}_2 \rightarrow \text{O} + \text{OH}$ как элементарной. Приводятся результаты расчетов для условий по температуре и давлению $1000 < T < 1200 \text{ K}$, $0.9 < p < 2.0 \text{ атм}$, характерных для экспериментов в ударных трубах. Проиллюстрирована перспективность предлагаемого подхода с точки зрения решения проблемы согласованности теоретической модели с экспериментальными результатами, полученными разными авторами различными методами для различных составов и условий.

VIBRATIONAL NONEQUILIBRIUM OF HO_2 RADICAL IN THE REACTION OF HYDROGEN WITH OXYGEN BEHIND A WEAK SHOCK WAVE

Suggested is a theoretical model of chemical and vibrational kinetics for high-temperature oxidation of hydrogen. The model is based on consistent account of the vibrational nonequilibrium of HO_2 radical. This radical is assumed to act as a key intermediate. Principal distinction of traditional schemes is the absence of $\text{H} + \text{O}_2 \rightarrow \text{O} + \text{OH}$ reaction as the elementary one. Presented are the data of calculations at temperatures and pressures $1000 < T < 1200 \text{ K}$, $0.9 < p < 2.0 \text{ atm}$ of shock tube experiments. The suggested approach seems rather promising to solve the problem of theoretical model agreement with the available experimental data obtained by different authors in different conditions and for various compositions.

1 Введение

После работ Семенова и Хиншельвуда реакция водорода с кислородом исследовалась на протяжении более 70-ти лет, и в настоящее время механизм этой реакции считается наиболее изученным (в отличие, например, от реакций окисления углеводородов). За это время появились новые методы экспериментального исследования и диагностики, был накоплен обширный экспериментальный материал, число возможных химических реакций достигло нескольких десятков. Однако, все проводившиеся при интерпретации экспериментов кинетические расчеты основаны на использовании предположения о наличии равновесия по внешним и внутренним степеням свободы молекул и радикалов, а относительные (с точки зрения практических приложений) успехи кинетических описаний в рамках равновесного подхода достигнуты благодаря значительной вариации констант скорости важнейших процессов. Так, полученные разными авторами (см. [1]) константы скорости важнейшей реакции цепного разветвления $\text{H} + \text{O}_2 \leftrightarrow \text{O} + \text{OH}^1$ значительно различаются в зависимости от условий проведения эксперимента, при этом около половины полученных значений превышают теоретические оценки сверху (подробнее см. [3, 4]). Часто согласование теории и экс-

перимента выполняется с нарушением связи констант скорости реакций в прямом и обратном направлениях, введением нереалистичных констант; например, в недавних работах [5, 6] учтен несуществующий (см. [3]) процесс $\text{H}_2 + \text{O}_2 \rightarrow 2\text{OH}$ с константой скорости, выводящей его в разряд важнейших. Ряд экспериментальных фактов и результатов количественного сравнения теории и эксперимента (подробнее см. [3, 4]) указывают на необходимость не только дальнейшего уточнения и детализации кинетической схемы, но и пересмотра самой концепции кинетики, основополагающим элементом которой является предположение о наличии равновесия по внутренним (колебательным) степеням свободы. Согласно выводам работы [3] это прежде всего относится к реакциям с участием колебательно возбужденного радикала $\text{HO}_2(\text{v})$, образующегося в результате бимолекулярной рекомбинации $\text{H} + \text{O}_2 \rightarrow \text{HO}_2(\text{v})$ и перераспределения энергии образования связи $\text{H}\cdots\text{O}_2$ по колебательным степеням свободы (модам) HO_2 .² Таковыми являются следующие главные реакции общепринятого цепного механизма окисления водорода: вышеназванная реакция $\text{H} + \text{O}_2 \leftrightarrow \text{O} + \text{OH}$ и реакция обрыва цепей $\text{H} + \text{O}_2 + \text{M} \leftrightarrow \text{HO}_2 + \text{M}$. В рамках существующей (аррениусовской) концепции кинетики эти брутто-реакции формально трактуются как элементарные с константами скорости, зависящими только от газовой температуры, T .

Показательным примером недостаточности этой, ставшей традиционной, равновесной концепции кинетики является невозможность в ее рамках объяснить образование, уже на самых ранних стадиях процесса горения, электронно возбужденного радикала $\text{OH}({}^2\Sigma^+)$. При этом излучение $\text{OH}({}^2\Sigma^+) \rightarrow \text{OH} + \text{Q}$, $Q = 47000 \text{ K}$ ($\lambda \approx 306 \text{ nm}$), давно используется в исследовательской практике для определения времени индукции воспламенения. Из многочисленных вариантов, обсуждаемых в литературе, в качестве единственно количественно приемлемого может служить предложенная еще в [7] реакция $\text{H} + \text{O}_2 + \text{H}_2 = \text{OH}({}^2\Sigma^+) + \text{H}_2\text{O}$. Как сейчас представляется, эта брутто реакция протекает в две стадии - $\text{H} + \text{O}_2 \rightarrow \text{HO}_2(\text{v})$ и $\text{HO}_2(\text{v}) + \text{H}_2 \rightarrow \text{OH}({}^2\Sigma^+) + \text{H}_2\text{O}$ – через образование колебательно возбужденного радикала HO_2 . Наличие сверхравновесного колебательного возбуждения радикала $\text{HO}_2(\text{v})$ увеличивает равновесную константу скорости реакции $\text{HO}_2 + \text{H}_2 \rightarrow \text{OH}({}^2\Sigma^+) + \text{H}_2\text{O}$ на порядки.

Предметом данного исследования является создание и апробация теоретической модели, центральным элементом которой является последовательный учет колебательной неравновесности радикала $\text{HO}_2(\text{v})$ – важнейшего промежуточного продукта в процессе цепного разветвления и при образовании электронно-возбужденных частиц [3]. В рамках предлагаемой модели реакции цепного разветвления $\text{H} + \text{O}_2 \rightarrow \text{O} + \text{OH}$ и обрыва цепей $\text{H} + \text{O}_2 + \text{M} \leftrightarrow \text{HO}_2 + \text{M}$ рассматриваются как единый многоканальный процесс образования, внутримолекулярного перераспределения энергии по модам, релаксации и мономолекулярного распада долгоживущего промежуточного комплекса – колебательно возбужденного радикала $\text{HO}_2(\text{v})$, реагирующего с другими компонентами смеси. Последнее означает значительный пересмотр всего механизма химических превращений в системе водород-кислород.

2 Кинетические уравнения

Уравнения химической и колебательной кинетики для общего случая реагирующей многокомпонентной газовой смеси в рамках макроскопического описания (для средних энергий колебательных мод, ε_k , и концентраций компонентов смеси, n_i) впервые были опубликованы в [8]. В основном следуя [8] (см. также [9]) для расчета ε_k и n_i как функций времени при заданных газовой температуре, T , и давлении, p , имеем:

- для мольных концентраций компонентов на единицу массы газовой смеси, n_i ,

$$\rho \frac{dn_i}{dt} = \sum_{r=1}^{L_1} (v'_{ir} - v_{ir})(R_r - R'_r), \quad R_r = k_r \prod_{j=1}^N (\rho n_j)^{v_{jr}}, \quad R'_r = k'_r \prod_{j=1}^N (\rho n_j)^{v'_{jr}}, \quad (1)$$

$$i = 1, 2, \dots, N.$$

Влияние процесса колебательной релаксации на кинетику химических превращений выражается в зависимости констант скорости реакций от средних энергий, ε_k , колебательных мод реагентов через соответствующие эффективные колебательные температуры, T_k :

$$k_r(T, \{T_k\}) = \kappa_r(T, \{T_k\})k_r^0(T), \quad (2)$$

где k_r (k'_r) – константа скорости r -ой реакции в прямом (обратном) направлении; $k_r^0(T)$ – равновесная константа скорости r -й реакции; $\kappa_r(T, \{T_k\})$ – фактор неравновесности, $\{T_k\}$ – набор колебательных температур, участвующих в r -ой реакции молекул (реагентов), $k = 1, 2, \dots, b_r$, b_r – общее число колебательных мод реагентов; T_k – эффективная колебательная температура k -й моды, $T_k = \theta_k / \ln[(1 + \varepsilon_k) / \varepsilon_k]$, θ_k – характеристическая температура,

$$\kappa_r(T, \{T_k\}) \cong \exp \left[\frac{E_r}{k} \left(\frac{1}{T} - \frac{\sum_i \beta_{ri}^2}{\sum_i \beta_{ri}^2 T_i} \right) \right], \quad E_r = \begin{cases} E_r^A - (\xi_r + 4)kT/2 & \text{при } E_r > 0 \\ 0 & \text{при } E_r \leq 0 \end{cases}, \quad (3)$$

E_r – часть энергии активации r -ой реакции, приходящаяся на колебательные степени свободы, т.е., энергия активации за вычетом равновесных энергии относительного поступательного движения ($2kT$) и вращательной ($\xi_r \cdot kT/2$) энергии молекул – реагентов; ξ_r – число вращательных степеней свободы, участвующих в r -й реакции молекул (реагентов), E_r^A – энергия активации r -й реакции, β_{ri} – коэффициенты разложения координаты r -ой реакции по нормальным колебаниям (модам реагентов), $\sum_i \beta_{ri}^2 = 1$. В конкретных расчетах, как правило, постулируется равномерное (в среднем, статистически) распределение вкладов (в E_r) различных мод участвующих в r -й реакции молекул ($\beta_{r1} = \beta_{r2} = \dots$).

- для средних чисел колебательных квантов мод, ε_k ,

$$\frac{d\varepsilon_k}{dt} = \sum_{q=1}^{L_2} l_{kq} \sum_{i=1}^N \gamma_i k_{ji}^{(q)} (Q_q - Q'_q) + (\rho n_j)^{-1} \sum_{r=1}^{L_1} (v'_{jr} - v_{jr}) [(\chi_{rk} - \varepsilon_k)(R_r - R'_r)], \quad (4)$$

$$Q_q = \prod_m \left[\frac{\varepsilon_m^0 (1 + \varepsilon_m)}{1 + \varepsilon_m^0} \right]^{l_{mq}} \prod_n \left[\frac{\varepsilon_n (1 + \varepsilon_n^0)}{\varepsilon_n^0} \right]^{l_{nq}}, \quad Q'_q = \prod_m (\varepsilon_m)^{l_{mq}} \prod_n (1 + \varepsilon_n)^{l_{nq}}. \quad (5)$$

Здесь $\varepsilon_k^0 = \varepsilon_k(T) = \exp(-\theta_k/T) / [1 - \exp(-\theta_k/T)]$ – равновесное значение ε_k (мода k принадлежит молекуле сорта j , молекула сорта j образуется в r -ой реакции); $\gamma_i = n_i / \sum_j n_j$ – мольная

доля i -го компонента; $k_{ji}^{(q)}$ - константа скорости q -го канала колебательной релаксации при взаимодействии молекул j -го и i -го сортов;

Второе слагаемое в правых частях уравнений колебательной кинетики описывает влияние химических реакций на процесс колебательной релаксации. Здесь, χ_{rk} - среднее число колебательных квантов, получаемое k -й модой при одном акте образования молекулы сорта j в r -й реакции (полный набор величин χ_{rk} , $k = 1, 2, \dots, b_r$, характеризует распределение энергии по колебательным модам продуктов r -й реакции).

$$\chi_{rk} = (E_{r'} / \theta_k) \eta_{kr'}, \quad \eta_{kr'} = \beta_{r'k}^2 / \sum_i \beta_{r'i}^2, \quad (6)$$

$E_{r'}$ - часть энергии активации (обратной, т.е., в направлении уничтожения молекулы, содержащей k -ю моду) реакции r' , приходящаяся на колебательные степени свободы. В рамках данной модели естественно положить равномерное (в среднем, статистически) распределение колебательной энергии $E_{r'}$ между модами продуктов r -й реакции ($\sum_i \beta_{r'i}^2 = 1$, $\beta_{r'1} = \beta_{r'2} = \dots$).

Система уравнений (1), (4) решалась по неявной разностной схеме, методом Ньютона, с автоматическим выбором шага по времени, который выбирался в зависимости от сходимости итераций и величины аппроксимации, определявшейся по второй разделённой разности для вектора решения (n_i и ε_k). Исходная информация для программы задавалась в виде схемы химических реакций и каналов колебательной релаксации.

3 Кинетическая схема

Для описания процесса инициирования и развития реакции в системе $\text{H}_2 + \text{O}_2 + \text{Ar}$ в интервале температур $1000 < T < 1200$ К и давлений $0.9 < p < 2.0$ атм использовалась кинетическая схема, учитывающая химические реакции с участием H_2 , O_2 , H_2O , H , O , OH , H_2O_2 , O_3 в основном электронном состоянии, а также $\text{O}_2^* \equiv \text{O}_2(^1\Delta)$, $\text{O}^* \equiv \text{O}(^1\text{D})$ и $\text{OH}^* \equiv \text{OH}(^2\Sigma^+)$. Учтены каналы релаксации колебательных мод H_2 , O_2 , O_2^* , $\text{HO}_2(\nu_1) \equiv \text{HO}_2(100)$, $\text{HO}_2(\nu_2) \equiv \text{HO}_2(010)$ и $\text{HO}_2(\nu_3) \equiv \text{HO}_2(001)$ с характеристическими температурами θ_k , соответственно: 6000, 2250, 2170, 5325, 2059 и 1577 К [10, 11]. Возможным влиянием колебательной неравновесности H_2O_2 , H_2O и O_3 на процесс инициирования и развития реакции мы пренебрегаем по причине малости их концентраций на этой стадии процесса и высоких скоростей колебательной релаксации. В меньшей степени это относится к радикалу OH в основном электронном состоянии, интенсивно образующемуся и активно участвующему в развитии цепного процесса через быстрые бимолекулярные реакции $\text{H}_2 + \text{O} \leftrightarrow \text{OH} + \text{H}$ и $\text{H}_2 + \text{OH} \leftrightarrow \text{H}_2\text{O} + \text{H}$. Последние, однако, в соответствии с (3) протекают в практически равновесном режиме ($\kappa \approx 1$) из-за сравнительно малых энергий активации E_r^A , см. таблицу 1.

3.1 Химические реакции

Реакции, определяющие механизм химических превращений приведены в таблице 1. Принятые здесь значения равновесных констант скорости $k_r^0(T)$, как и в [3], выбирались на основе данных [1], результатов работ [12-14], наших собственных оценок на основе *ab initio* анализа (подробнее см. [3]), а также в результате подгонки расчетных величин к экспериментальным. Главное отличие приведенной в таблице 1 схемы химических реакций от соответствующей схемы работы [3] (и других аналогичных схем, см. например, [14]) заключается в отсутствии реакции $\text{H} + \text{O}_2 \rightarrow \text{O} + \text{OH}$ как элементарной. Согласно предлагаемой модели процесс образования колебательно возбужденного радикала $\text{HO}_2(\nu)$ представлен в таб-

лице 1 быстрой реакцией бимолекулярной рекомбинации (2). Реакционная способность $\text{HO}_2(\nu)$ и его дальнейшая эволюция определяются процессами перераспределения энергии по модам, колебательной релаксации, мономолекулярного распада (2'), (3) и реакциями с его участием.

Таблица 1

Реакции и их равновесные константы скорости, $k_r^0 = A_r \cdot (T/298.15)^n \cdot \exp(-E_r^A/T)$ (см^3 , моль, с), в смеси $\text{H}_2 + \text{O}_2 + \text{Ar}$ при $1000 < T < 1200$ К, $0.9 < p < 2.0$ атм

r	Реакции	M	A_r	n	E_r^A	Примечания
1	$\text{H} + \text{HO}_2 \leftrightarrow \text{H}_2 + \text{O}_2 + 26.7 \cdot 10^3$ К		$1.46 \cdot 10^{12}$	1.71	-598	[13] ^{a)}
2	$\text{H} + \text{O}_2 \leftrightarrow \text{HO}_2 + 25.5$		$2.0 \cdot 10^{13}$	0.986		
3	$\text{HO}_2 \leftrightarrow \text{O} + \text{OH} - 33.8$		$3.6 \cdot 10^{13}$		33800	^{b)}
4	$\text{H}_2 + \text{OH} \leftrightarrow \text{H}_2\text{O} + \text{H} + 7.5$		$7.7 \cdot 10^{11}$	1.64	1590	^{a)}
5	$\text{H}_2 + \text{O} \leftrightarrow \text{H} + \text{OH} - 0.85$		$7.4 \cdot 10^{12}$	0.861	4650	^{a)}
6	$\text{H}_2 + \text{HO}_2 \leftrightarrow \text{HOOH} + \text{H} - 9.2$		$2.6 \cdot 10^{12}$		10750	[1]
7	$\text{H} + \text{HO}_2 \leftrightarrow \text{HO} + \text{OH} + 17.3$		$3.8 \cdot 10^{13}$	0.486	103	[1]
8	$\text{O} + \text{HO}_2 \leftrightarrow \text{OH} + \text{O}_2 + 25.7$		$1.5 \cdot 10^{13}$	0.33	128	[1]
9	$2\text{OH} \leftrightarrow \text{H}_2\text{O} + \text{O} + 8.5$		$2.1 \cdot 10^{10}$	2.7	1251	[12]
10	$2\text{HO}_2 \leftrightarrow \text{H}_2\text{O}_2 + \text{O}_2 + 17.5$		$2.8 \cdot 10^{12}$	0.459	158	[1]
11	$\text{OH} + \text{HO}_2 \leftrightarrow \text{H}_2\text{O} + \text{O}_2 + 34.1$		$5.72 \cdot 10^{13}$	-0.322	112	[1]
12	$2\text{H} + \text{M} \leftrightarrow \text{H}_2 + \text{M} + 50.1$	H_2 H_2O O_2, Ar	$2.0 \cdot 10^{16}$ $1.2 \cdot 10^{16}$ $7.2 \cdot 10^{15}$	-1	-200	[1]
13	$2\text{O} + \text{M} \leftrightarrow \text{O}_2 + \text{M} + 59.0$	M	$1.7 \cdot 10^{14}$	-1		[1]
14	$\text{H} + \text{OH} + \text{M} \leftrightarrow \text{H}_2\text{O} + \text{M} + 59.5$	H_2 H_2O O_2 Ar	$1.2 \cdot 10^{17}$ $4.0 \cdot 10^{16}$ $3.1 \cdot 10^{16}$ $9.4 \cdot 10^{16}$	-1.21 -1.21 -1.21 -2	-295 -295 -295	[1]
15	$\text{O}_2 + \text{O} + \text{M} \leftrightarrow \text{O}_3 + \text{M} + 12.8$	H_2 O_2 Ar	$9.1 \cdot 10^{13}$ $2.6 \cdot 10^{14}$ $4.3 \cdot 10^{12}$	1.3 -2.06	-1050	[1]
16	$\text{H}_2\text{O}_2 + \text{M} \leftrightarrow 2\text{OH} + \text{M} - 25.6$	M	$6.1 \cdot 10^{23}$	-5.506	28950	[1]
17	$\text{H} + \text{O} + \text{M} \leftrightarrow \text{OH} + \text{M} + 50.1$	M	$1.1 \cdot 10^{15}$			
18	$\text{HO}_2 + \text{H}_2 \leftrightarrow \text{OH}^* + \text{H}_2\text{O} - 21.9$		$1.2 \cdot 10^{14}$	-0.738	24000	^{b)}
19	$\text{O}^* + \text{H} + \text{M} \leftrightarrow \text{OH}^* + \text{M} + 27.5$		$7 \cdot 10^{15}$	-1		^{b)}
20	$\text{O} + \text{H} + \text{M} \leftrightarrow \text{OH}^* + \text{M} + 4.5$	H_2 O_2, Ar OH	$5.6 \cdot 10^{11}$ $5.0 \cdot 10^{15}$ $2 \cdot 10^{15}$	0.18 -1.0 -1.0	4040 12000	^{b)}
21	$\text{OH}^* + \text{M} \leftrightarrow \text{OH} + \text{M} + 47.0$	H_2O O_2 H_2 Ar	$2.2 \cdot 10^{14}$ $4.0 \cdot 10^{12}$ $1.3 \cdot 10^{11}$ $1.3 \cdot 10^{11}$	0.5	276	[3, 14] ^{b)}
22	$\text{OH}^* + \text{O}_2 \leftrightarrow \text{O}_3 + \text{H} + 8.5$		$4.0 \cdot 10^{13}$	0.5		[3, 14] ^{b)}
23	$\text{OH}^* + \text{H}_2\text{O} \leftrightarrow \text{H}_2\text{O}_2 + \text{H} + 12.7$		$7.5 \cdot 10^{12}$		276	[3, 14] ^{b)}
24	$\text{OH}^* + \text{H}_2 \leftrightarrow \text{H}_2\text{O} + \text{H} + 54.3$		$8.5 \cdot 10^{13}$	0.5		[3, 14] ^{b)}
25	$\text{OH}^* + \text{O}_2 \leftrightarrow \text{HO}_2 + \text{O} + 21.0$		$2.0 \cdot 10^{13}$	0.5		[3, 14] ^{b)}
26	$\text{OH}^* \leftrightarrow \text{OH} + h\nu, h\nu = 47.0$		$1.4 \cdot 10^6$			[3, 14]
27	$\text{H} + \text{HO}_2 \leftrightarrow \text{H}_2\text{O} + \text{O}^* + 3.3$		$4.8 \cdot 10^{13}$		892	[1, 3]

28	$O^*+H_2 \leftrightarrow OH+H + 25.3$		$9.02 \cdot 10^{13}$		-14.1	[1]
29	$O^*+M \leftrightarrow O+M +23.0$	H ₂ O ₂ , Ar	$2.0 \cdot 10^8$ $2.0 \cdot 10^{11}$			[1]
30	$H+HO_2 \leftrightarrow H_2+O_2^* +15.4$		$6.47 \cdot 10^{11}$	1.67	3160	^{a)}
31	$O_2+M \leftrightarrow O_2^*+M - 11.3$	H ₂ O ₂ Ar	$1.0 \cdot 10^6$ $6.6 \cdot 10^5$ $2.0 \cdot 10^5$	0.03 0.03 0.03	11380 11380 11380	[1]
32	$O_2^*+H \leftrightarrow OH+O + 3.8$		$7.04 \cdot 10^{13}$	0.779	7000	^{a) b)}
33	$O^*+H_2 \leftrightarrow OH^*+H - 25.4$		$8.0 \cdot 10^{13}$		25200	
34	$OH+O+H_2 \leftrightarrow OH^*+ H_2O + 12.1$		$1.0 \cdot 10^{18}$		15000	
35	$2OH+H \leftrightarrow OH^*+ H_2O + 13.1$		$1.0 \cdot 10^{18}$		15000	

^{a)} CTST (см. [3]) – оценка; ^{b)} сглаживание с экспериментом.

3.2 Внутримолекулярное перераспределение колебательной энергии по модам HO₂.

Поскольку время жизни интермедиата HO₂ сравнимо с характерным временем между столкновениями [3, 15], то естественно полагать, что в промежутках между столкновениями важную роль играет внутримолекулярный обмен энергией между модами. Естественно также предположить, что роль этого процесса увеличивается с увеличением степени колебательного возбуждения (как следствие ангармоничности молекулярных колебаний и появления резонансов, а также усиления VR-взаимодействия) от слабого взаимодействия между модами при низких энергиях (или отсутствия такового ³⁾ до полного «перемешивания мод» и равномерного распределения энергии между модами при высоких энергиях, когда осцилляторы (моды) можно считать классическими с одинаковой теплоемкостью. В данном случае радикала HO₂, образующегося в результате бимолекулярной рекомбинации $H+O_2 \rightarrow HO_2$, энергия связи $H \cdots O_2$, $D \approx 25500$ К, практически мгновенно (по сравнению с характерным временем между столкновениями) успевает равномерно перераспределиться между модами до значения $E_0 \approx D/3$, приходящегося на каждую из мод. При этих энергиях ($E_0 \approx 8500$ К) внутримолекулярный обмен энергией между модами протекает за времена порядка периода колебаний; по мере релаксации, с уменьшением степени колебательного возбуждения, скорость этого процесса уменьшается.

В том, что касается зависимости скорости внутримолекулярного колебательного обмена от энергии возбуждения, то этот аспект динамики в случае радикала HO₂ не исследован. Однако, имеющиеся расчеты, как классические, так и квантовые для трехатомных молекул, таких, как H₂O (см., например, [16, 17] и ссылки там), а также расчеты динамики процесса диссоциации-рекомбинации HO₂ по механизму Линдемана [18-20] указывают на приемлемость следующих используемых здесь предположений, а именно: 1) внутримолекулярный обмен энергией между модами HO₂ в среднем (статистически) направлен на выравнивание энергий колебательных мод, $E_k = \theta_k \cdot \varepsilon_k$; 2) константа скорости процесса внутримолекулярного обмена зависит от энергии, уменьшаясь с уменьшением степени колебательного возбуждения.

При формулировке кинетической задачи постулируем процесс внутримолекулярного обмена энергией между модами HO₂ в отсутствие столкновений как процесс с константой скорости, зависящей от степени колебательного возбуждения:

$$(q=1) \quad HO_2(3E \ 0 \ 0) \leftrightarrow HO_2(E \ E \ E), \quad k_V^{(1)} = A_0 \cdot \exp[-\delta_1(1 - \frac{\varepsilon_2}{\delta_2})^2].$$

Полагаем здесь (в конечном итоге как результат подбора при сравнении с экспериментом) $\delta_1 = 14.0$, $\delta_2 \approx E_0/\theta_2 = 1.65$, $A_0 = 8 \cdot 10^{13}$. Чистая скорость процесса (1) в прямом направлении – соответствующий член в уравнениях колебательной кинетики (4) – имеет вид

$$Q_{16} - Q'_{16} = \frac{(E/\theta_4)(1+\varepsilon_4)}{1+E/\theta_4} \cdot \frac{\varepsilon_5(1+E/\theta_5)}{E/\theta_5} \cdot \frac{\varepsilon_6(1+E/\theta_6)}{E/\theta_6} - \varepsilon_4 \cdot (1+\varepsilon_5) \cdot (1+\varepsilon_6),$$

т.е., соответствующий (5), но при $\varepsilon_k^0 = E/\theta_k$; $k = 4, 5, 6$ отвечают нумерации мод HO_2 . Здесь, $E \equiv E(t) = (\varepsilon_4\theta_4 + \varepsilon_5\theta_5 + \varepsilon_6\theta_6)/3$ – текущее *неравновесное* значение энергии, приходящееся на каждую моду HO_2 , при равномерном распределении. Влияние процесса (1) на релаксацию колебательно возбужденного радикала HO_2 в инертном (Ar) термостате ($T = 1050$ К) иллюстрируется рис. 1. Из рис. 1 можно видеть, что основным результатом процесса внутримолекулярного перераспределения энергии до равномерного является изменение конечного состояния на неравновесное квазистационарное с перезаселенной (перегретой) по отношению к равновесному состоянию высокочастотной и недозаселенной (более холодной) низкочастотной модами. Другими словами, быстрый (на фоне других процессов) процесс выравнивания энергий мод HO_2 при сравнительно высоких энергиях возбуждения является своеобразным «генератором неравновесности».

3.3 Межмолекулярный колебательный обмен энергией при столкновениях

Каналы колебательно-поступательного (VT-) обмена и соответствующие характерные времена, $\tau_q^{(M)}$, представлены в таблице 2. Данные по VT-релаксации двухатомных молекул (процессы (2) – (4) таблицы 2) основаны на результатах работ [21-23] и представляются наиболее надежными.

В том, что касается кинетики VT- релаксации колебательных мод HO_2 на различных M (в данном случае это H_2 , O_2 , Ar и H_2O), то прежде всего следует отметить слабую изученность этого аспекта поведения радикала HO_2 , как с точки зрения эксперимента, так и с точки зрения теории. Последнее, также, относится к количественному аспекту кинетики колебательно-колебательного (VV'-) обмена в исследуемой смеси в целом. В таблице 3 приведены важнейшие каналы VV'-релаксации и их константы скорости в представлении $k_V^{(q)} = a_V^{(q)} \cdot \exp(-b_V^{(q)} \cdot T^{-1/3})$, достаточном на наш взгляд для рассматриваемого узкого интервала температур. Приведенные в таблицах 2 и 3 времена релаксации, $\tau_5^{(M)}$, и константы скорости процессов, $k_V^{(q)}$ ($q = 6 \div 14$), получены в конечном итоге как результат согласования расчетных величин t_{50} и t^* с экспериментальными [12, 24, 25]; см. ниже. В качестве исходных величин при подборе $\tau_5^{(M)}$ и $k_V^{(q)}$ были взяты оценки, полученные с использованием теории SSH (Schwartz-Slavsky-Herzfeld) [26] (см., также, [27]) и варианта SSHM (Schwartz-Slavsky-Herzfeld-Moor) этой теории, простейшим образом учитывающего колебательно-вращательный (VR-) перенос энергии [28] (см., также, [29, 30]). Основные формулы, использовавшиеся для SSH и SSHM оценок даны в Приложении.

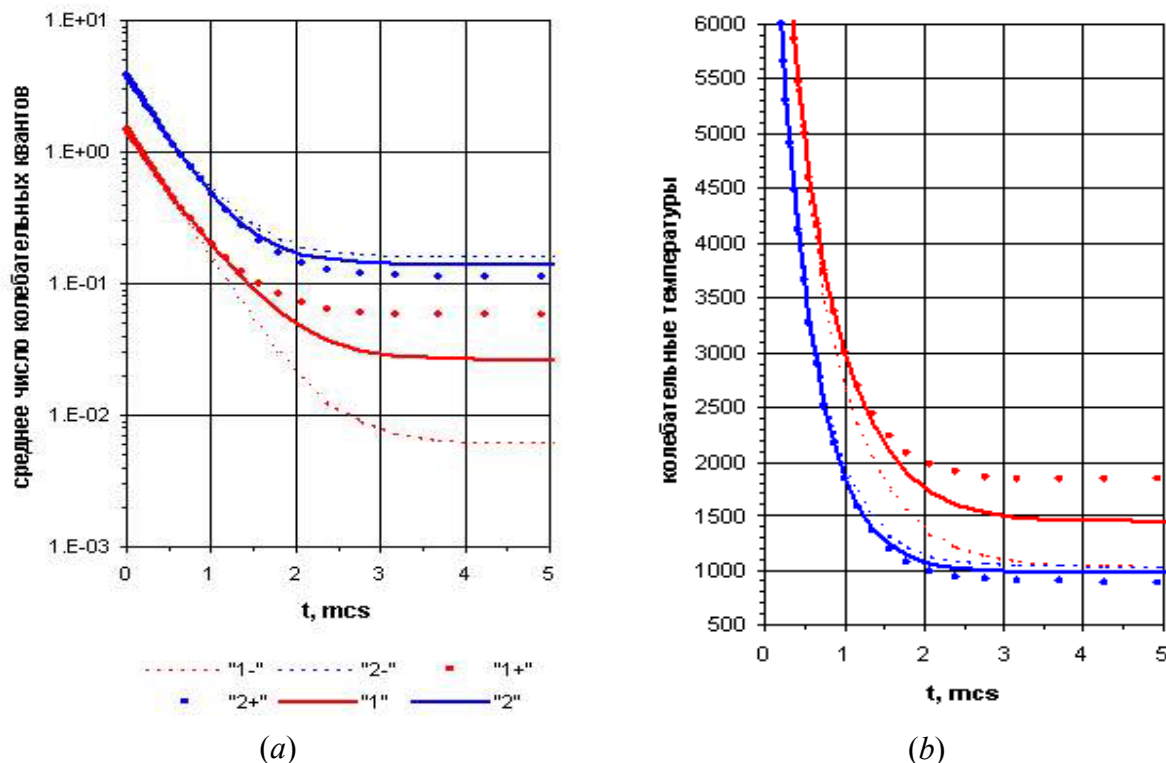


Рис. 1. Средние числа колебательных квантов, $\bar{\varepsilon}_k$ (a), и колебательные температуры, T_k (b), в зависимости от времени, t , в процессе колебательной релаксации малой (0.5%) примеси высоковозбужденного в начальный момент NO₂ ($\bar{\varepsilon}_k(0) \approx (D/3)/\theta_k$) в Ar при $T = 1050$ К. Кривые 1 (красный цвет) – высокочастотная мода NO₂(100), 2 (синий цвет) – низкочастотная мода NO₂(010). “-” (пунктир) – процесс (1) внутримолекулярного перераспределения энергии отсутствует; “+” (точки) – константа скорости процесса (1) $k_V^{(1)} = A_0 = 8 \cdot 10^{13} = const$ во всем интервале энергий возбуждения; сплошные кривые – промежуточный реально реализуемый случай ($\delta_1 = 14.0$, $\delta_2 \approx E_0/\theta_2 = 1.65$, $A_0 = 8 \cdot 10^{13}$).

В основе SSH и SSHM расчетов характерных времен VT- релаксации колебательных мод NO₂ лежит предположение о их независимости, т.е., в пренебрежении возмущений, обусловленных взаимодействием во время столкновения. В случае радикала NO₂ (нелинейная молекула с угловым деформационным колебанием) такого рода возмущения скорее всего не малы. Максимально упрощая далекую от решения проблему индуцированного столкновением межмодового взаимодействия, представляем молекулу как единый набор взаимосвязанных осцилляторов, обменивающийся энергией с поступательными и/или вращательными степенями свободы через самую быстро релаксирующую моду⁴; в данном случае – это одна из низкочастотных мод NO₂.

Таблица 2

Процессы VT-релаксации и их характерные времена, $\tau_q^{(M)} = a_q^{(M)} \cdot \exp(b_q^{(M)} \cdot T^{-1/3})$ (с·атм), в смеси $H_2+O_2+H_2O+Ar$ при $1000 < T < 1200$ К.

q	Канал колебательной релаксации	M	$a_q^{(M)}$	$b_q^{(M)}$	Примечания
2	$H_2(1)+M \leftrightarrow H_2(0)+M$	H_2, H_2O	1.2×10^{-10}	100	[21-23], ^{a)}
		O_2	2.4×10^{-10}	101	
		Ar	9.2×10^{-10}	104	
3	$O_2(1)+M \leftrightarrow O_2(0)+M$	H_2, H_2O	1.89×10^{-9}	49.5.0	[21-23], ^{a)}
		O_2	1.0×10^{-10}	138	
		Ar	5.0×10^{-11}	173	
4	$O_2^*(1)+M \leftrightarrow O_2^*(0)+M$	H_2, H_2O	2.14×10^{-9}	48.0	[21-23], ^{a)}
		O_2	1.1×10^{-10}	134	
		Ar	5.6×10^{-11}	169	
5	$HO_2(001)+M \leftrightarrow HO_2(000)+M$	H_2	2.53×10^{-9}	11.85	^{b), a)} ^{c), b), a)} ^{c), b), a)} ^{c), a)}
		O_2	8.62×10^{-8}	11.60	
		H_2O	6.01×10^{-10}	12.37	
		Ar	2.53×10^{-7}	11.85	

^{a)} сглаживание с экспериментом; ^{b)} SSHM – оценка; ^{c)} SSH – оценка.

Таблица 3

Каналы VV'-обмена и их константы скорости, $k_V^{(q)} = a_V^{(q)} \cdot \exp(-b_V^{(q)} \cdot T^{-1/3})$ (с⁻¹), в смеси $H_2+O_2+O_2^*+HO_2$ при $1000 < T < 1200$ К.

q	Канал колебательного обмена осцилляторов A(1)+B(0)	$\frac{\theta_B}{\theta_A}$	$a_V^{(q)}$	$b_V^{(q)}$	Примечания
6	$H_2(1)+HO_2(000) \leftrightarrow H_2(0)+HO_2(100)$	0.89	6.82×10^5	-0.12	^{b), a)}
7	$H_2(1)+O_2(0) \leftrightarrow H_2(0)+O_2(1)$	0.37	4.52×10^6	63.56	^{c), b), a)}
8	$H_2(1)+O_2^*(0) \leftrightarrow H_2(0)+O_2^*(1)$	0.36	5.31×10^6	67.85	^{c), b), a)}
9	$HO_2(100)+O_2(0) \leftrightarrow HO_2(000)+O_2(1)$	0.42	2.65×10^7	81.36	^{b), a)}
10	$HO_2(100)+O_2^*(0) \leftrightarrow HO_2(000)+O_2^*(1)$	0.41	2.79×10^6	60.29	^{b), a)}
11	$O_2(1)+HO_2(000) \leftrightarrow O_2(0)+HO_2(010)$	0.92	8.84×10^4	-9.35	^{c), a)}
12	$O_2(1)+O_2^*(0) \leftrightarrow O_2(0)+O_2^*(1)$	0.97	1.97×10^5	-11.56	^{c), a)}
13	$O_2^*(1)+HO_2(000) \leftrightarrow O_2^*(0)+HO_2(010)$	0.95	7.00×10^4	-12.77	^{c), a)}
14	$HO_2(010)+HO_2(000) \leftrightarrow HO_2(000)+HO_2(001)$	0.77	2.30×10^5	0	^{b), a)}

^{a)} сглаживание с экспериментом; ^{b)} SSHM – оценка; ^{c)} SSH – оценка.

4 Результаты и обсуждение

Результаты расчетов, приведенные в данном разделе, призваны проиллюстрировать эффективность предлагаемого подхода и его перспективность с точки зрения понимания физической сущности процесса высокотемпературного окисления водорода (как процесса принципиально неравновесного по колебательным степеням свободы) и количественной интерпретации экспериментальных результатов.

При проведении расчетов использовалась система координат, связанная с потоком газа за фронтом волны (газовая смесь покоится, $p = const$, $T = const$, момент времени $t = 0$ отвечает моменту прохождения фронта ударной волны).

4.1 Сравнение расчета с экспериментом

Прямое исследование кинетики химических процессов в реальных условиях её протекания в природе или в технике (например, при горении или детонации) затруднено побочными, осложняющими факторами диффузии, тепловыделения и теплопередачи, конвекции и/или вязкости, которые накладываются на основной химический процесс и в ряде случаев могут играть определяющую роль. Все это обуславливает появление в теоретических моделях большого количества параметров (в дополнение к кинетическим характеристикам), часто либо неизвестных, либо имеющих высокую степень неопределенности, что в значительной мере затрудняет количественную интерпретацию экспериментов, соответственно внося неопределенность в модельные кинетические схемы⁵. В данном исследовании в качестве экспериментальных результатов для сравнения с кинетическими (изотермическими) расчетами выбраны результаты работ [12, 24, 25], полученные методом ударной трубы на смесях H_2+O_2 , сильно разбавленных Ar. Результаты этих экспериментов могут быть использованы для непосредственного сравнения с изотермическими кинетическими расчетами, поскольку при их проведении авторы специально следили за минимизацией влияния такого «некинетического» фактора, как саморазогрев смеси, когда на первый план выступают явления газодинамической и тепловой природы.

Сравнение результатов кинетических расчетов по данной модели в рамках единой кинетической схемы (Таблицы 1 - 3) с соответствующими экспериментальными результатами [12, 25] иллюстрируется Таблицей 4. Эксперименты [12, 25] проводились методом ударной трубы, здесь, p и T – давление и температура за фронтом отраженной [12] или падающей [25] волны; t_{50} – время между прохождением ударного фронта и моментом, когда поглощение света радикалом OH достигало половины своего максимального значения (в расчете – момент достижения половины максимальной концентрации радикала OH); t^* – время между прохождением ударного фронта и моментом максимального излучения на длине волны ≈ 306 нм (в расчете – момент достижения максимальной концентрации OH*). Характеризуя результаты сравнения в целом, констатируем качественное и количественное согласие расчетных результатов с экспериментальными (в худшем случае, № 4, различие составляет 24%). Отметим здесь, что при подгонке расчетных величин t^* и t_{50} к экспериментальным главным было варьирование и подбор по существу неизвестных кинетических постоянных $\tau_5^{(M)}$ и $k_V^{(q)}$ ($q = 1, 6, 9, 10, 11, 13, 14$), характеризующих процессы, колебательно-поступательного, внутримолекулярного и колебательно-колебательного обмена с участием колебательных мод HO_2 . В дальнейшем, по мере расширения диапазона исследуемых составов и условий по температуре и давлению, в связи с изменением роли учитываемых компонентов и реакций (а также, с включением в кинетическую схему новых процессов) подразумевается уточнение приведенных в таблицах 1 – 3 кинетических постоянных k_r^0 , $\tau_q^{(M)}$ и $k_V^{(q)}$.

4.2 Зависимость эффективной константы скорости цепного разветвления от условий. Колебательно неравновесный характер процесса

Как уже отмечалось выше, в нашем механизме химических превращений отсутствует элементарная реакция $\text{H}+\text{O}_2 \rightarrow \text{O}+\text{OH}$ с энергией активации, по оценкам в различных экспериментах, см. [1], $6790 \leq E^A \leq 11430$ К. Скорость процесса цепного разветвления определяется (см. ниже) скоростью мономолекулярного распада колебательно возбужденного радикала HO_2 – реакция (3) таблицы 1. Эффективную константу скорости брутто-процесса $\text{H}+\text{O}_2 \rightarrow \text{O}+\text{OH}$ извлекаем из расчета как $k_{\text{H}+\text{O}_2 \rightarrow \text{O}+\text{OH}}^{\text{eff}} = R_3/[\text{H}][\text{O}_2]$; ее зависимость от экспериментальных условий иллюстрируется рис. 2, на котором приведены значения $k_{\text{H}+\text{O}_2 \rightarrow \text{O}+\text{OH}}^{\text{eff}}$ как функции t , полученные в расчетах, соответствующих экспериментам № 1 [25] и № 3 [12] таблицы 4 для практически одинаковых температур $T \cong 1050$ К.

Таблица 4

Экспериментально измеренные [12 ^{a)}, 25 ^{b)}] и полученные в результате расчетов в рамках единой кинетической схемы ^{c)} величины t_{50} ^{d)} и t^* ^{e)}

№	T, К	p, атм	Эксперимент		Расчет	
			t^* , мкс [25]	t_{50} , мкс [12]	t^* , мкс	t_{50} , мкс
1	1050	1.9	945÷1120	–	1102	
2	1225	1.5	600	–	603	
3	1052	2.2	–	618		525
4	1074	0.935	–	1005		1241
5	1086	0.94	–	985		1130
6	1102	1.2	–	836		911
7	1115	2.248	–	393		404

^{a)} отраженная ударная волна, богатая смесь (4% H₂+1% O₂+95% Ar), регистрация поглощения OH; ^{b)} падающая ударная волна, стехиометрическая смесь (0.93% H₂+0.46% O₂+98.61% Ar), регистрация излучения OH*; ^{c)} см. таблицы 1 – 3; ^{d)} время между прохождением ударного фронта и моментом, когда поглощение света радикалом OH достигало половины своего максимального значения (в расчете – момент достижения половины максимальной концентрации радикала OH); ^{e)} время между прохождением ударного фронта и моментом максимального излучения на длине волны ≈ 306 нм (при расчете отождествлялся с моментом достижения максимальной концентрация OH*).

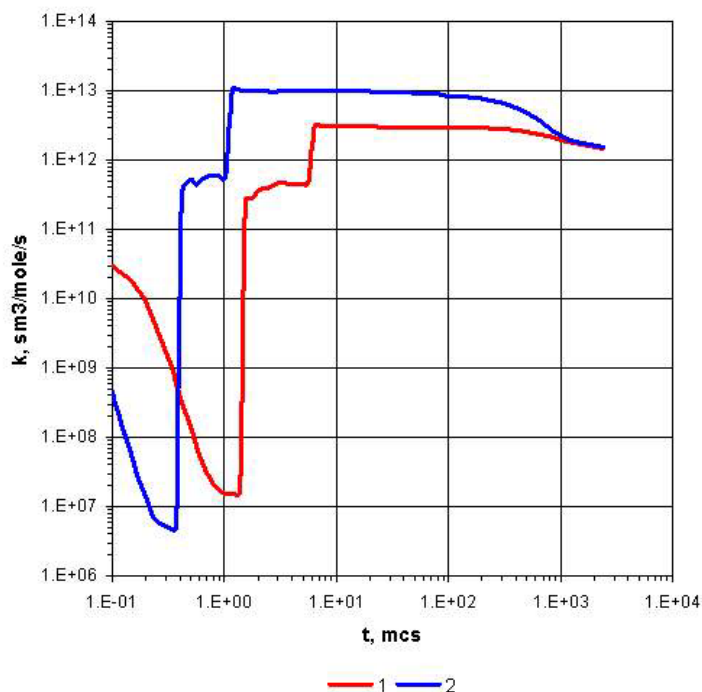


Рис. 2. Зависимости от времени величины $k_{H+O_2 \rightarrow O+OH}^{eff} = R_3/[H][O_2]$ (эф-фективной константы скорости брутто-процесса $H+O_2 \rightarrow O+OH$) для двух вариантов расчета: 1 - № 1 таблицы 4 ($T = 1050$ К, $p = 1.9$ атм, стехиометрическая смесь, регистрация излучения OH*); 2 - № 3 таблицы 4 ($T = 1052$ К, $p = 2.2$ атм, богатая смесь, регистрация поглощения OH).

Ярко выраженная зависимость от давления и времени эффективной константы скорости важнейшей (брутто-)реакции, определяющей скорость всего процесса в целом, является следствием неравновесного характера его протекания и изменением роли различных элементарных реакций и каналов колебательной релаксации, на различных стадиях процесса. Принципиально неравновесный по колебательным степеням свободы характер процесса окисления водорода иллюстрируется рис. 3 и 4, на которых, соответственно, приведены типичные для рассматриваемых условий зависимости от времени колебательных температур, T_k , и факторов неравновесности, $\kappa_r(T, \{T_k\})$, ряда важнейших реакций.

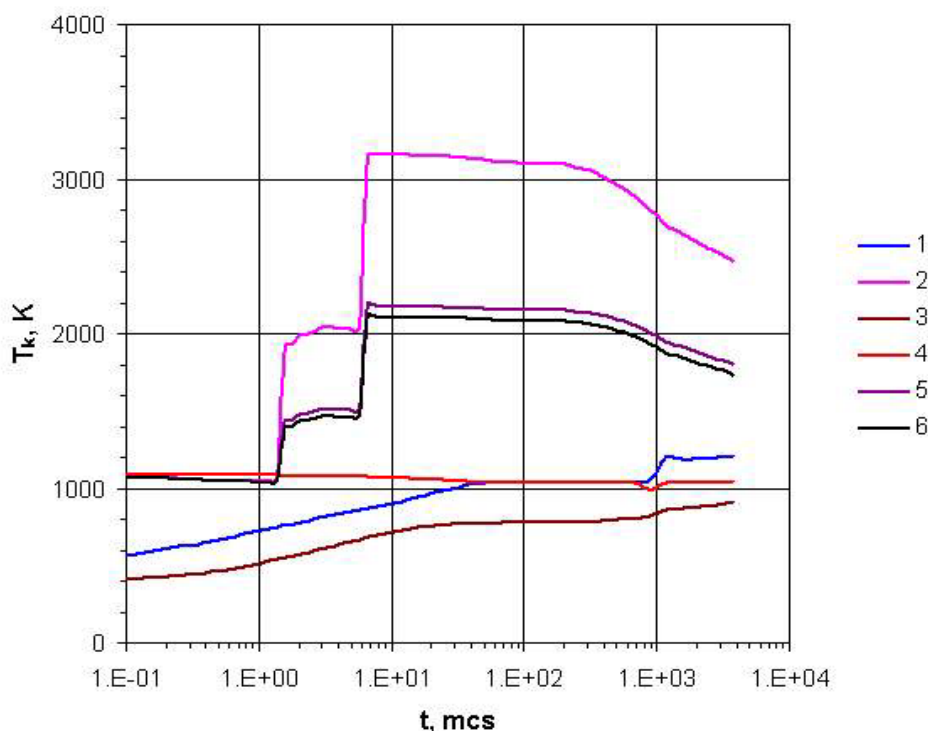


Рис. 3. Типичные для рассматриваемых условий зависимости от времени колебательных температур, T_k . Кривые пронумерованы в порядке убывания характеристических температур θ_k колебательных мод, а именно: 1 - H_2 , 2 - $HO_2(v(100))$, 3 - O_2 , 4 - O_2^* , 5 - $HO_2(010)$ и 6 - $HO_2(001)$. Здесь и на последующих рисунках иллюстрируется вариант расчета № 1 таблицы 4.

Из рис. 3, можно видеть, наличие следующих трех стадий процесса колебательной релаксации:

1. $1 < t < 10$ мкс - колебательное возбуждение исходных H_2 и O_2 от начальной температуры T_0 порядка комнатной до равновесной газовой, T , за фронтом ударной волны, образование незначительных количеств радикала HO_2 с равновесными колебательными энергиями мод $T_k = T$ ($k = 4, 5, 6$) в эндотермической реакции инициирования (1') $H_2 + O_2 \rightarrow H + HO_2$.

2. $10 \leq t < 1000$ мкс - квазистационарная стадия, включающая: образование и накопление колебательно возбужденного радикала $HO_2(v)$ в результате бимолекулярной рекомбинации (2) $H + O_2 \rightarrow HO_2$; внутримолекулярное перераспределение энергии до равномерного - (1) $HO_2(3E\ 0\ 0) \leftrightarrow HO_2(E\ E\ E)$; процессы колебательной релаксации.

3. $t \geq 1000$ мкс – уменьшение колебательного возбуждения $\text{HO}_2(v)$ в результате релаксации и расходования высокоэнергетических молекул в эндотермических реакциях, таких как реакция (3) $\text{HO}_2 \rightarrow \text{O} + \text{OH}$, в основном обеспечивающая цепное разветвление; рост колебательного возбуждения H_2 и O_2 за счет процессов колебательно-колебательного обмена и их образования как вторичных в экзотермических реакциях (5), (11), (30), см. таблицу 1.

Во время индукционного периода до начала интенсивного расходования исходных H_2 и O_2 происходит их колебательное возбуждение за фронтом ударной волны (кривые 1 и 3). В самом начале на стадии инициирования незначительные (см. рис. 5 и/или 6) количества HO_2 и O_2^* с колебательными температурами равными газовой (кривые 2, 5, 6 и 4) обязаны процессам инициирования (1') и ударного (индуцированного столкновениями) электронного возбуждения (31). Единственным на этой стадии (и главным на протяжении всего процесса в целом) источником сверхравновесного колебательного возбуждения HO_2 является безактивационная реакция бимолекулярной рекомбинации (2), изменение скорости которой определяется изменением количества атомарного H. Первый кратковременный квазистационар/квазиравновесие («полка» на рис. 3) – результат конкуренции «химической накачки» (за счет рекомбинации H, образовавшегося в реакции инициирования (1'), с исходным O_2) с процессами колебательной дезактивации HO_2 . Быстрый рост колебательного возбуждения HO_2 – «химическая накачка» как результат быстрого образования H в реакциях (3), (4), (5) и его рекомбинации с исходным O_2 . Второй продолжительный квазистационар – результат конкуренции «химической накачки» с процессами колебательной дезактивации и расходованием в эндотермических реакциях колебательно возбужденного HO_2 .

Соответствующие приведенным на рис. 3 колебательным температурам T_k зависимости от времени факторов неравновесности, $\kappa_r(T, \{T_k\})$, реакций (1'), (2'), (3), (5), (12'), (18), приведены на рис. 4. Как можно видеть, учет колебательной неравновесности приводит к важнейшим эффектам, работающим на протяжении всего процесса; константы скорости реакций зависят от колебательных температур реагентов, и эта зависимость выражается множителями в несколько порядков по величине. В первую очередь это относится к реакциям с участием радикала HO_2 ; так, например, для реакции (18) $\text{HO}_2 + \text{H}_2 \rightarrow \text{OH}^* + \text{H}_2\text{O}$, предположительно определяющей образование электронно возбужденного радикала OH^* на протяжении всего периода индукции, $\kappa_{18} \approx 10^4$, а для важнейшей реакции (3) $\text{HO}_2 \rightarrow \text{O} + \text{OH}$, определяющей скорость цепного разветвления, $\kappa_3 \sim 10^8$. Столь значительное отличие значений фактора неравновесности κ_r от 1 означает, что природа реакции водород-кислород в этих условиях является сугубо неравновесной, и колебательная неравновесность радикала HO_2 является существом процесса окисления водорода.

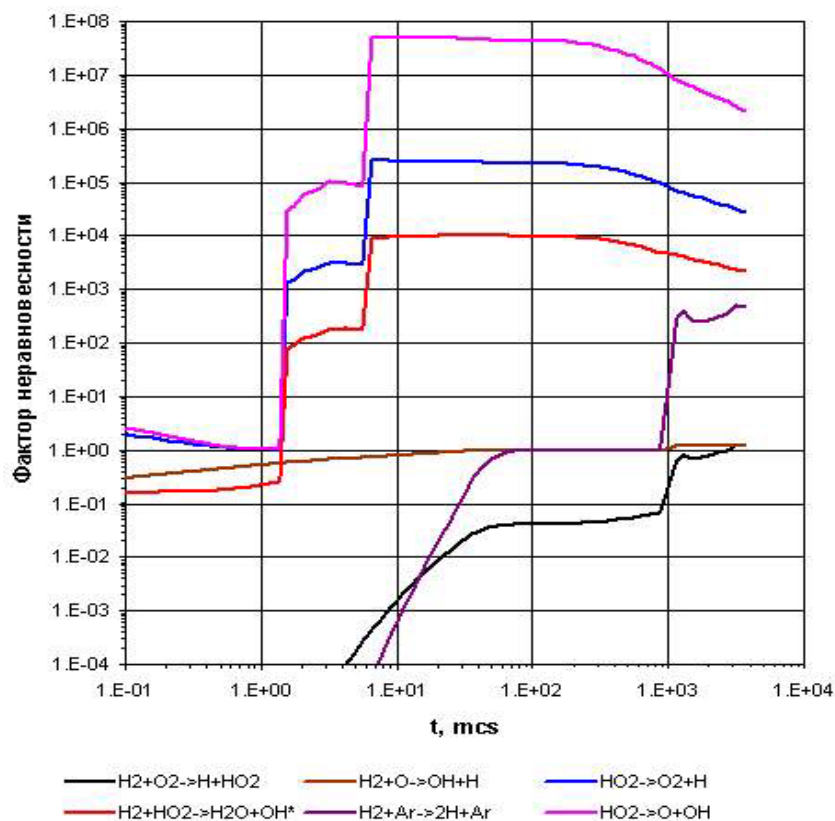


Рис. 4. Типичные для рассматриваемых условий зависимости от времени фактора неравновесности $\kappa_r(T, \{T_k\}) = k_r(T, \{T_k\})/k_r^0(T)$ для реакций (1') $\text{H} + \text{HO}_2 \leftarrow \text{H}_2 + \text{O}_2$, (5) $\text{H}_2 + \text{O} \rightarrow \text{OH} + \text{H}$, (2') $\text{H} + \text{O}_2 \leftarrow \text{HO}_2$, (18) $\text{HO}_2 + \text{H}_2 \rightarrow \text{OH}^* + \text{H}_2\text{O}$, (12') $2\text{H} + \text{Ar} \leftarrow \text{H}_2 + \text{Ar}$ и (3) $\text{HO}_2 \rightarrow \text{O} + \text{OH}$.

4.3 Кинетика химических превращений на различных стадиях процесса

Типичное для рассматриваемых условий поведение концентраций компонентов в реагирующей смеси $\text{H}_2 + \text{O}_2 + \text{Ar}$ за ударной волной иллюстрируется рис. 5 и 6.

Комментируя рис. 5 и 6, отметим прежде всего значительные количества синглетного молекулярного кислорода O_2^* , появляющегося уже на самых ранних стадиях процесса. В ходе реакции концентрации O_2^* достигают величин, означающих, что синглетный молекулярный кислород является одним из важнейших промежуточных компонентов наряду с такими компонентами как HO_2 , H , O или OH ⁶.

Индукционный период реакции (если оценивать его продолжительность по поведению исходных компонентов H_2 и O_2) в данном конкретном варианте расчета (стехиометрическая смесь, $T = 1050 \text{ K}$, $p = 1.9 \text{ атм}$) продолжается до времен $t \approx 800 \text{ мкс}$. Значительно изменяясь по величине в зависимости от условий (состав, температура, давление), времена окончания индукционного периода, начала и окончания стадии интенсивного протекания реакции во всех случаях отвечают временам, при которых концентрация радикала HO_2 находится вблизи своих максимальных значений.

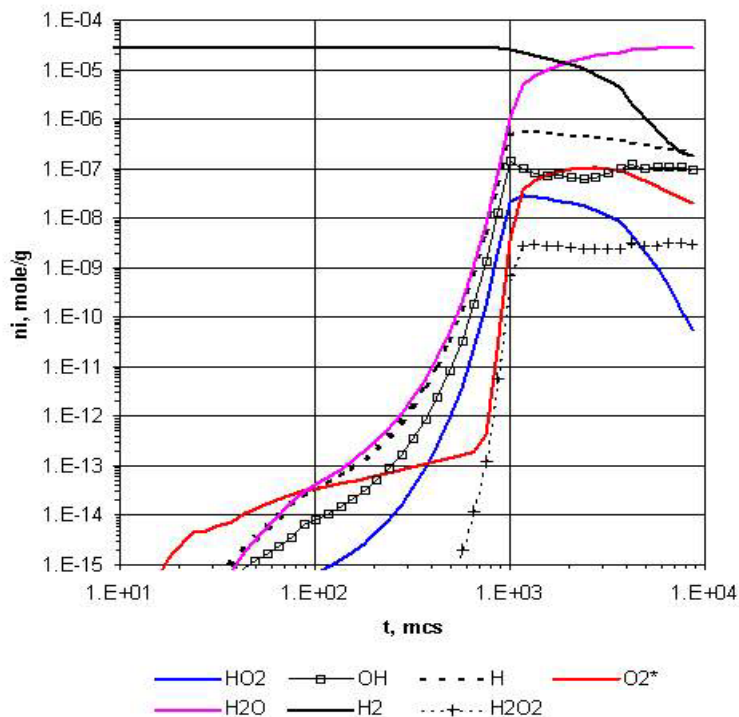


Рис. 5. Зависимости от времени концентраций, n_i (моль/г), HO_2 , OH , H , O_2^* , H_2O , H_2 и H_2O_2 в реагирующей смеси $\text{H}_2 + \text{O}_2 + \text{Ar}$ за ударной волной.

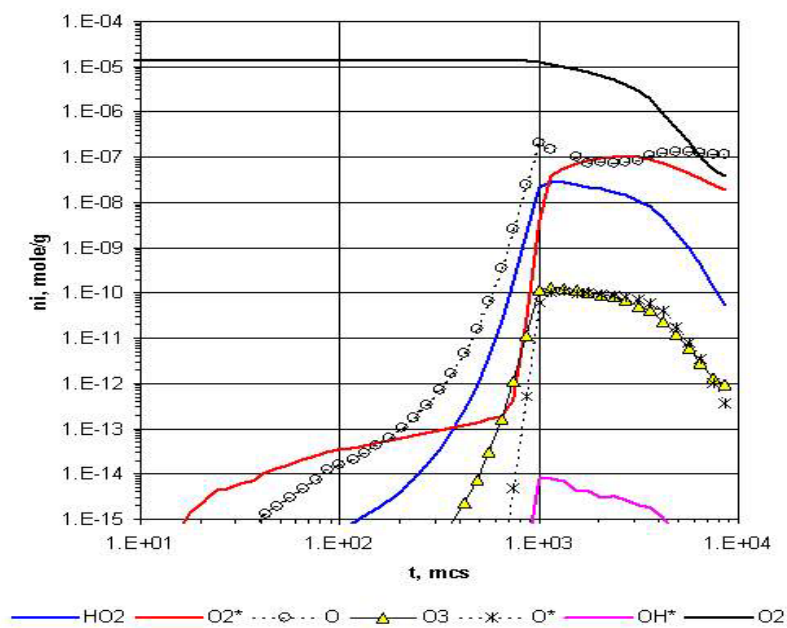


Рис. 6. Зависимости от времени концентраций, n_i (моль/г), HO_2 , O_2^* , O , O_3 , O^* , OH^* и O_2 в реагирующей смеси $\text{H}_2 + \text{O}_2 + \text{Ar}$ за ударной волной.

Скорость реакции является важнейшей характеристикой реакции, определяющей ее роль (вклад) на той или иной стадии сложного процесса химических превращений в многокомпонентной реагирующей смеси. На рис. 7 приведены скорости ($W_r = R_r/\rho$, моль·г⁻¹·с⁻¹) реакций (1') $\text{H}_2 + \text{O}_2 \rightarrow \text{H} + \text{HO}_2$ и (31) $\text{O}_2 + \text{Ar} \leftrightarrow \text{O}_2^* + \text{Ar}$, как важнейших по скорости на самой ранней стадии цепного процесса – стадии зарождения активных центров. На стадии интенсивного протекания реакции важнейшими по скорости являются реакция (3) мономолекулярного распада колебательно возбужденного радикала $\text{HO}_2(v)$, главная для рассматриваемых условий реакция цепного разветвления, и реакция (4) $\text{H}_2 + \text{OH} \rightarrow \text{H}_2\text{O} + \text{H}$, в основном обеспечивающая продолжение цепей. На рис. 7 приведены, также, скорости быстрых реакций (1) $\text{H} + \text{HO}_2 \rightarrow \text{H}_2 + \text{O}_2 + 26.7$ (здесь и далее тепловой эффект реакции приведен в 10^3 K), (7) $\text{H} + \text{HO}_2 \rightarrow \text{HO} + \text{OH} + 17.3$ и (30) $\text{H} + \text{HO}_2 \rightarrow \text{H}_2 + \text{O}_2^* + 15.4$, высокие скорости которых обусловлены значительными концентрациями радикала HO_2 (см. рис. 5 или 6) на этой стадии процесса. Реакции (1) и (30) ответственны за образование колебательно возбужденных O_2 и O_2^* на этой стадии процесса, а реакцию (7) следует рассматривать как один из важнейших – после реакции (3) – каналов наработки радикалов OH . Отметим здесь, что именно быстрые реакции (4), (1) и (30), сопровождающие столь же быстрые реакции (3) и (7) и протекающие с выделением энергии в значительной мере в виде энергии поступательного (и вращательного) движения молекул (см. соотношения (6) и (3) для E_r), обуславливают взрывной характер саморазогрева реагирующей смеси при горении и детонации водорода (и углеводородов).

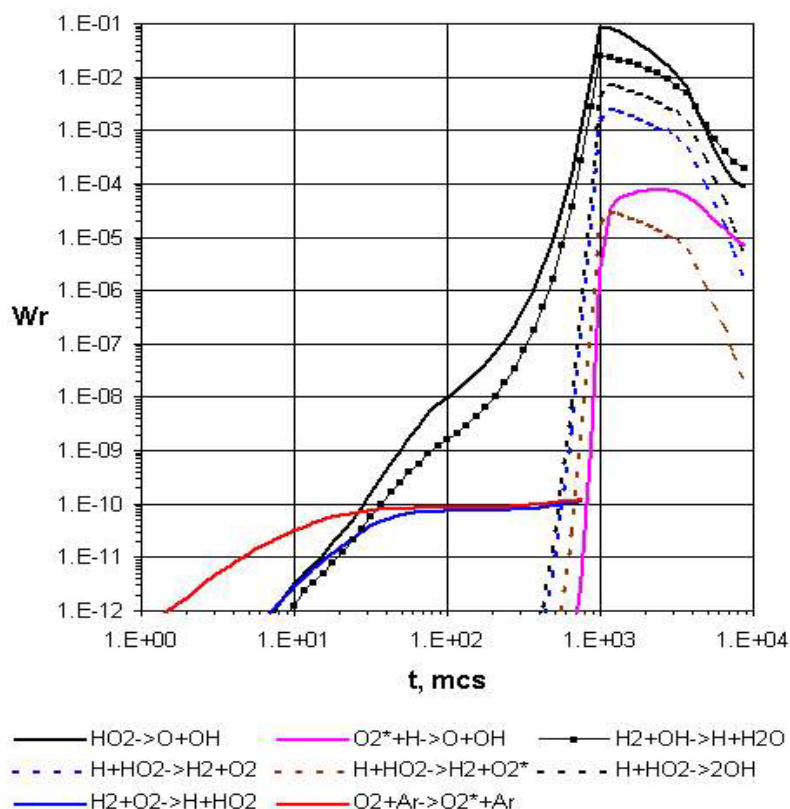


Рис. 7. Скорости ($W_r = R_r/\rho$, моль·г⁻¹·с⁻¹) реакций (3) $\text{HO}_2 \rightarrow \text{O} + \text{OH}$, (32) $\text{O}_2^* + \text{H} \rightarrow \text{OH} + \text{O}$, (4) $\text{H}_2 + \text{OH} \rightarrow \text{H}_2\text{O} + \text{H}$, (1) $\text{H} + \text{HO}_2 \rightarrow \text{H}_2 + \text{O}_2$, (30) $\text{H} + \text{HO}_2 \rightarrow \text{H}_2 + \text{O}_2^*$, (7) $\text{H} + \text{HO}_2 \rightarrow \text{HO} + \text{OH}$, (1') $\text{H}_2 + \text{O}_2 \rightarrow \text{H} + \text{HO}_2$ и (31) $\text{O}_2 + \text{Ar} \rightarrow \text{O}_2^* + \text{Ar}$, в зависимости от времени на различных стадиях развития цепного процесса окисления водорода за ударной волной.

В заключение обозначим основные результаты и выводы данной работы.

Разработана и апробирована теоретическая модель, центральным элементом которой является последовательный учет колебательной неравновесности радикала HO_2 как важнейшего промежуточного продукта в процессе цепного разветвления и при образовании электронно-возбужденных частиц. Проиллюстрирована перспективность предлагаемого подхода с точки зрения согласования теоретической модели с экспериментальными результатами, полученными разными авторами различными методами для различных составов и условий.

Показано что реакция $\text{H}_2 + \text{O}_2$ протекает в отсутствие равновесия по колебательным степеням свободы, при этом отличие констант скорости от их равновесных значений может составлять порядки по величине. Т.е., в рассматриваемых условиях природа этой реакции является сугубо неравновесной, и колебательная неравновесность радикала HO_2 является существом процесса окисления водорода.

Реакция $\text{H} + \text{O}_2 \rightarrow \text{O} + \text{OH}$ не является элементарной, а протекает через образование долгоживущего колебательно возбужденного радикала HO_2 ; неравновесный (по колебательным степеням свободы) характер процесса является причиной наблюдаемой зависимости от экспериментальных условий эффективной «константы» скорости брутто-реакции $\text{H} + \text{O}_2 \rightarrow \text{O} + \text{OH}$.

Роль колебательно возбужденного радикала $\text{HO}_2 \equiv \text{HO}_2(v)$ первостепенна в кинетике электронно возбужденных частиц, что имеет принципиальное значение при поиске способов управляющего воздействия на процессы воспламенения и горения водорода (и углеводородов) и при интерпретации экспериментов. Как следствие высокой реакционной способности радикала $\text{HO}_2(v)$, и благодаря его участию в процессе регенерации кислорода - $\text{H} + \text{HO}_2 \rightarrow \text{H}_2 + \text{O}_2(^1\Delta)$, концентрации $\text{O}_2(^1\Delta)$ достигают величин, означающих, что синглетный молекулярный кислород является одним из важнейших промежуточных компонентов наряду с такими компонентами как HO_2 , H , O или OH .

Дальнейшее совершенствование предложенной модели, учитывающей принципиально неравновесный характер кинетики высокотемпературного окисления водорода, мы связываем с учетом реакций $\text{HO}_2(v)$ с другими компонентами смеси и, в первую очередь, с исходными H_2 и O_2 ; это означает в значительной мере пересмотр механизма химических превращений в системе водород-кислород.

Работа поддержана РФФИ (Грант № 080300785).

Приложение

В силу использования модели гармонических осцилляторов вероятность процесса колебательного обмена

$$P_{ji}^{(q)}(m; n) \{v_m; v_n\} \rightarrow \{v_m - l_{mq}; v_n + l_{nq}\}, \quad (\text{П.1})$$

в котором при столкновении молекул j -го и i -го сортов в результате q -го процесса в модах m происходит уменьшение колебательных квантовых чисел v_m на l_{mq} , а в модах n - увеличение v_n на l_{nq} , однозначно характеризуется вероятностью соответствующего перехода

между самыми нижними состояниями $P_{ji} \left\{ \begin{matrix} l_{mq}, 0 \\ 0, l_{nq} \end{matrix} \right\}$. Применение на практике кинетических

величин такого типа, характеризующих тот или иной процесс колебательного энергообмена

как протекающий между модами, каждая из которых рассматривается как целое, означает замену записи (П.1) на запись

$$P_{ji}^{(q)}(m;n) \rightarrow \{l_{mq}; 0\} \rightarrow \{0; l_{nq}\}. \quad (\text{П.2})$$

В соответствии с теорией SSH [26] вероятность на одно столкновение q -го комплексного перехода колебательной энергии из мод m в моды n при взаимодействии молекул j -го и i -го сортов рассчитываем по формуле:

$$P_{ji}^{(q)}(m;n) \equiv P_{ji} \left\{ \begin{matrix} l_{mq}, 0 \\ 0, l_{nq} \end{matrix} \right\} = \zeta \cdot \prod_m V_{l_{mq}, 0}^2 \cdot \prod_n V_{l_{nq}, 0}^2 \cdot \Phi[\xi_0^{(m)}(1 - \omega_n / \omega_m)]. \quad (\text{П.3})$$

Здесь, ζ - ориентационный множитель (принят равным 0.1); $V_{l_{sq}, 0}$ - матричный элемент перехода $0 \rightarrow l_{sq}$ гармонического осциллятора (моды) сорта s , принимающего участие в q -ом процессе; ω_s - частота осциллятора сорта s ; $\xi_0^{(m)} = \tau_* \cdot \omega_m$ - параметр адиабатичности (усредненный по столкновениям параметр Мессе), τ_* - характерное время взаимодействия; $\Phi(x)$ - фактор адиабатичности, учитывающий изменение поступательной энергии при обмене с колебаниями.

Функция,

$$\Phi(x) = x^2 \int_0^\infty e^{-z} \operatorname{csc}^2(x/\sqrt{z}) dz \cong \begin{cases} 8\sqrt{\pi/3} x^{7/3} \exp(-3x^{2/3}), & x \gg 1, \\ \frac{1}{2}[3 - \exp(-\frac{2}{3}x)] \exp(-\frac{2}{3}x), & 0 \leq x \leq 20 \end{cases}, \quad (\text{П.4})$$

параметр адиабатичности,

$$\xi_0^{(m)} = \pi \beta \alpha^{-1} (D/kT)^{-1/2} (M/\mu)^{-1/2}, \quad (\text{П.5})$$

и матричные элементы (здесь учитываются только одноквантовые переходы),

$$V = \frac{1}{\sqrt{2}} (\beta/\alpha), \quad (\text{П.6})$$

определены известными в теории колебательной релаксации соотношениями (см. например, [33-37] и ссылки там). Здесь, M - приведенная масса столкновения, μ - приведенная масса осциллятора, α^{-1} - характерный радиус действия межмолекулярного потенциала, D - и β - параметры внутримолекулярного потенциала (соответствующего потенциала Морзе).

При применении формул (П.3) – (П.6) к молекуле NO_2 последняя рассматривалась как набор следующих осцилляторов: колебание по связи $\text{H}\cdots\text{O}$, $\text{NO}_2(100)$, с приведенной массой 1.0693 и основной частотой 3698 см^{-1} ; угловое колебание относительно равновесного значения угла $\angle\text{HOO} = 104.3^\circ$, $\text{NO}_2(010)$, с приведенной массой 1.1311 и основной частотой

той 1430 см^{-1} ; колебание по связи $\text{O} \cdots \text{O}$, $\text{HO}_2(001)$, с приведенной массой 13.0737 и основной частотой 1120 см^{-1} .

Для процессов VT- и сильно нерезонансного VV'- обмена с участием несимметричных (из-за наличия атома водорода) осцилляторов $\text{HO}_2(100)$ и $\text{HO}_2(010)$ скорость вращательного движения может быть выше поступательной. В простейшем варианте теории VR-обмена [28] динамические параметры теории VT- и VV'- обмена (приведенная масса и скорость), характеризующие поступательное движение, заменяются соответствующими параметрами, характеризующими вращательное движение (в этом приближении роль поступательного движения состоит просто в сближении молекул). В результате (подробнее см. [28-30]), при расчете констант скорости этих процессов с использованием формул (П.3) – (П.6) при вычислении параметра адиабатичности, $\xi_0^{(m)}$, вместо (П.5) для SSHM оценок применяем соотношение:

$$\xi_0^{(m)} \approx \pi \beta \alpha^{-1} (D/kT)^{-1/2}. \quad (\text{П.7})$$

Литература

1. Mallard W. G., Westley F., Herron J. T., Hampson R. F. NIST Chemical Kinetics Database – Ver. 6.0. NIST Standard Reference Data, Gaithersburg, MD. 1994.
2. Warnatz, J. In Combustion Chemistry; Gardiner, W.C., Jr., Ed.; Springer Verlag: New York, 1984; Chapter 5. (Цитируется по работе [12].)
3. Скрёбков О.В., Каркач С.П. Колебательная неравновесность и электронное возбуждение в реакции водорода с кислородом за ударной волной // Кинетика и катализ. 2007. Т. 48. № 3. С. 388-396.
4. Скрёбков О.В., Каркач С.П. Колебательная неравновесность и электронное возбуждение в реакции водорода с кислородом за ударной волной // Физико-химическая кинетика в газовой динамике, 2004, Том 2, <http://www.chemphys.edu.ru>
5. Попов Н.А.. Влияние неравновесного возбуждения на воспламенение водород-кислородных смесей // Теплофизика высоких температур, 2007, т. 45, № 2, с.296-315.
6. Старик А.М., Титова Н.С. О кинетике инициирования детонации в сверхзвуковом потоке смеси H_2+O_2 (воздух) при возбуждении молекул O_2 резонансным лазерным излучением // Кинетика и катализ, 2003, т. 44, № 1, С. 35-46.
7. Belles F.E. and Lauver M.R. Origin of OH chemiluminescence during the induction period of the H_2-O_2 reaction behind shock waves // J. Chem. Phys., 1964, V. 40, P. 415-419.
8. Васильев В.М., Куликов С.В., Скрёбков О.В. О расчете химически и колебательно неравновесного течения многокомпонентного газа через сопло. // ПМТФ. 1977. Т. 4. № 4. С. 13-21.
9. Skrebkov O.V., Kulikov S.V. Effect of the vibrational nonequilibrium on the characteristics of a gas flow of reacting $\text{N}_2\text{O}+\text{CO}(\text{H}_2)$ mixture // Chem. Phys. 1998. V. 227. P. 349-373.
10. Хьюбер К.П., Герцберг Г. Константы двухатомных молекул, т. 2. М.: Мир, 1984. С. 99.
11. <http://webbook.nist.gov/chemistry/enthalpy.html> NIST Standard Reference Data.
12. Ryu S.O., Hwang S.M., and Rabinovitz M.J. Shock tube and modeling study of the $\text{H}+\text{O}_2 = \text{OH}+\text{O}$ reaction over a wide range of composition, pressure, and temperature // J. Phys. Chem. 1995. V. 99. P. 13984-13991.
13. Michael J.V., Sutherland J.W., Harding L.B., and Wagner A.F. Initiation in H_2/O_2 : rate constants for $\text{H}_2+\text{O}_2 \rightarrow \text{H}+\text{HO}_2$ at high temperature // Proceed. Combust. Inst. 2000. V. 28. P. 1471-1478.
14. Смахов Г.Д., Ибрагимова Л.Б., Каркач С.П., Скрёбков О.В., Шаталов О.П. Численное моделирование воспламенения водородо-кислородной смеси с учетом электронно возбужденных компонентов // Теплофизика высоких температур, 2007, т. 45, № 3, с. 440.
15. Wadlinger R.L. and Darwent B.deB. The reaction H with O_2 . The dissociative lifetime of HO_2 // J. Phys. Chem. 1967. V. 71, P. 2057-2061.

16. Sibert E.L., Reinhardt W.P., and Hynes J.T. Classical dynamics of energy transfer between bonds in ABA triatomics // *J. Chem. Phys.* 1982. V. 77. P. 3583-3594.
17. Sibert E.L., Hynes J.T., and Reinhardt W.P. Quantum mechanics of local mode ABA triatomic molecules // *J. Chem. Phys.* 1982. V. 77. P. 3595-3604.
18. Dobbyn A.J., Stumpf M., Keller H.-M., and Schinke R. Theoretical study of the unimolecular dissociation $\text{HO}_2 \rightarrow \text{H} + \text{O}_2$. II. Calculation of resonant states, dissociation rates, and O_2 product state distributions // *J. Chem. Phys.* 1996. V. 104. P. 8357-8381.
19. Mandelshtam V.A., Taylor H.S., and Miller W.H. Collisional recombination reaction $\text{H} + \text{O}_2 + \text{M} \rightarrow \text{HO}_2 + \text{M}$: Quantum mechanical study using filter diagonalization // *J. Chem. Phys.* 1996. V. 105. P. 496-503.
20. Zhang D.H. and Zhang J.Z.H. Quantum reactive scattering with a deep well: Time-dependent calculation for $\text{H} + \text{O}_2$ reaction and bound state characterization for HO_2 // *J. Chem. Phys.* 1994. V. 101. P. 3671-3678.
21. Никитин Е.Е., Осипов А.И., Уманский С.Я. Колебательно-поступательный обмен энергией при столкновениях гомоядерных двухатомных молекул. В сб.: Химия плазмы. Вып. 15 (под ред. Б.М. Смирнова). М.: Энергоатомиздат, 1989. С. 3-43.
22. Скребков О.В., Смирнов А.Л. Влияние вращения на процесс колебательного энергообмена двухатомной молекулы - ангармонического осциллятора с атомом // *Хим. Физика.* 1991. Т. 10. № 8. С. 1036-1046.
23. Смирнов А.Л., Скребков О.В. Динамика колебательно-вращательно-поступательного обмена возбужденных молекул // *Хим. Физика.* 1992. Т. 11. № 1. С. 35-45.
24. Скребков О.В., Мягков Ю.П., Каркач С.П., Васильев В.М., Смирнов А.Л. Механизм образования возбужденного радикала $\text{OH}(^2\Sigma^+)$ при воспламенении ударной волной разбавленной смеси $\text{H}_2 + \text{O}_2$ // *ДАН.* 2002. Т. 383. № 6. С. 1-4.
25. Skrebkov O.V., Karkach S.P., Vasil'ev V.M., Smirnov A.L. Hydrogen-oxygen reactions behind shock waves assisted by $\text{OH}(^2\Sigma^+)$ formation // *Chem. Phys. Lett.* 2003. V. 375. P. 413-418.
26. Herzfeld K.F., Litovitz T.A. Absorption and dispersion of ultrasonic waves. N.Y.; L.: Acad. Press., 1959. 355 с.
27. Бирюков А.С., Гордиец Б.Ф. Кинетические уравнения релаксации колебательной энергии в смеси многоатомных газов // *ПМТФ.* 1972. № 6. С. 29-37.
28. Moore C.B. Vibration-rotation energy transfer // *J. Chem. Phys.* 1965. V. 43. P. 2979-2986.
29. Ormonde S. Vibrational relaxation theories and measurements. // *Rev. Mod. Phys.* 1975. V. 47. No. 1. P. 193-258.
30. Елецкий А.В. Процессы в химических лазерах // *УФН.* 1981. Т. 134. № 2. С. 237-278.
31. Никитин Е.Е., Осипов А.И. Колебательная релаксация в газах. // *Итоги науки и техники. Сер. Кинетика и катализ.* М.: ВИНТИ, 1977. Т. 4.
32. Басевич В.Я., Беляев А.А., Посвянский В.С. Распространение ламинарного пламени. Роль H_2O_2 при горении системы $\text{H}_2\text{-O}_2$ // *Химическая физика,* 1982, № 6, С. 842-847.
33. Сафарян М.Н., Скребков О.В. Кинетика колебательно-поступательного обмена двухатомных молекул – ангармонических осцилляторов в среде инертного газа // *ФГВ.* 1975. № 4. С. 614-623.
34. Волохов В.М., Скребков О.В. Колебательная релаксация двухатомных молекул – ангармонических осцилляторов в больцмановском термостате. Однокомпонентная система. // *ФГВ.* 1981. № 4. С. 91-100.
35. Волохов В.М., Скребков О.В. О классическом диффузионном и квантовом расчетах колебательной релаксации в бинарной смеси двухатомных молекул – ангармонических осцилляторов. // *Хим. Физика.* 1984. Т. 3. № 2. С. 224-233.
36. Скребков О.В. Диффузионное описание колебательной релаксации в бинарной смеси двухатомных молекул – ангармонических осцилляторов. Результаты расчета. // *ПМТФ.* 1991. № 6. С. 3-10.
37. Skrebkov O.V. Diffusional description of vibrational relaxation in a binary mixture of diatomic molecules – quantum oscillators // *Chem. Phys.* 1995. V. 191. P. 87-99.

¹ Согласно [2] при окислении водорода и большинства углеводородов; около 80% кислорода в типичных углеводородных пламенах при атмосферном давлении расходуется именно благодаря этой реакции.

² Анализ литературы (см. [3, 4]) и наши расчеты показывают, что важнейшая реакция цепного разветвления, $\text{H} + \text{O}_2 \rightarrow \text{O} + \text{OH}$, идет в основном по непрямому механизму (прямой механизм на квадруплетной поверхности на практике не эффективен из-за высокого активационного барьера и малого предэкспонента константы скорости соответствующей реакции) через образование дублетного промежуточного комплекса - колебательно возбужденного радикала $\text{HO}_2(\text{v})$. Время жизни этого промежуточного комплекса сравнимо с временем между столкновениями. Как следствие этого, эффективная константа скорости этой реакции зависит от конкретных экспериментальных условий через процессы колебательной релаксации и химические реакции с участием $\text{HO}_2(\text{v})$.

³ Рассмотрение, известное в литературе как приближение «локальных мод»; см., например, [16] и ссылки там.

⁴ Обсуждение такого подхода применительно к молекуле CO_2 и библиографию на эту тему см., например, в обзоре [31].

⁵ В этом контексте уместно привести справедливое замечание из работы [32]: «Кинетический механизм реакций в значительной мере определяет физико-химические характеристики процессов горения, такие, как скорость горения, состав продуктов и т.д. Это позволяет использовать последние для апробации различных кинетических схем, хотя при этом надо иметь в виду, что удовлетворительное описание характеристик горения является условием необходимым, но недостаточным.»

⁶ В существующей практике кинетических расчетов синглетный молекулярный кислород и реакции с его участием как правило не учитываются, если речь не идет о искусственном введении этого компонента в расчет при попытках моделирования воздействия разряда или излучения (см., например, [5, 6] и ссылки там).

⁷ В простейшем случае одноквантового VT-обмена эта связь характеризуется соотношением $P_{n,n-1} = nP_{10}$.