

На правах рукописи

Луховицкий Борис Иосифович

**Воспламенение и горение газовых смесей при
возбуждении молекул резонансным лазерным
излучением**

Специальность 01.02.05 – Механика жидкости, газа и плазмы

АВТОРЕФЕРАТ

диссертации на соискание ученой степени
кандидата физико-математических наук

Работа выполнена в Центральном институте авиационного моторостроения
имени П.И. Баранова.

Научный руководитель: доктор физико-математических наук,
А.М. Старик

Официальные оппоненты: доктор физико-математических наук,
профессор А.Б. Ватажин

доктор физико-математических наук,
профессор А.В. Уваров

Ведущая организация: Учреждение РАН Институт химической
физики им. Н.Н. Семенова

Защита состоится 29 апреля 2011 г. в 15 часов на заседании
диссертационного совета Д.501.001.89 при Московском государственном
университете им. М.В. Ломоносова по адресу: 119991, г. Москва, Ленинские
горы, д. 1, Главное здание МГУ, аудитория 16-10

С диссертацией можно ознакомиться в Научной библиотеке
механико-математического факультета МГУ им. М.В. Ломоносова.

Автореферат разослан «___» марта 2011 г.

Ученый секретарь

диссертационного совета Д.501.001.89,
доктор физико-математических наук

А.Н. Осипцов

Общая характеристика работы

Актуальность темы

В большинстве используемых в практике устройств, в основе которых лежит процесс горения, необходимо специальным образом инициировать воспламенение. Поиск способов интенсификации химических процессов и управления процессами горения является одной из основных задач химической физики и физики горения. Эта проблема также актуальна для создания новых поколений авиационных и ракетных двигателей, двигателей внутреннего сгорания, разработки технологий энергоэффективного и экологически чистого сжигания органических и неорганических топлив. Одним из возможных способов инициирования цепных реакций в горючих смесях является воздействие на систему лазерного излучения. Несмотря на то, что обсуждению вопроса о возможности использования лазерного излучения для инициирования и интенсификации горения посвящено достаточно большое количество исследований [1], как теоретических, так и экспериментальных, в большинстве из них рассматриваются по сути лишь три метода инициирования горения: локальный тепловой нагрев среды, фотодиссоциация молекул резонансным лазерным излучением и организация искрового разряда в очень малом объеме при воздействии мощного сфокусированного лазерного луча.

Рассмотренный в данной работе метод инициирования горения путем селективного возбуждения внутренних степеней свободы реагентов является новым и требует детального анализа механизмов развития энергетически разветвленных цепных реакций (реакций с переходом химической энергии в энергию возбуждения внутренних степеней свободы образующихся частиц), инициируемых в горючих смесях при таком типе воздействия резонансного лазерного излучения.

Исследование возможностей данного метода требует создания новых термически неравновесных моделей, которые также могут быть использованы при исследовании процессов, протекающих в сильных ударных волнах, детонационных волнах, в задачах внешней аэродинамики при движении тел с гиперзвуковыми скоростями, в авиационных и ракетных двигателях, в низкотемпературной плазме и других задачах.

Цель диссертационной работы

Задачей данной работы являлось теоретическое исследование физико-химических процессов при воспламенении различных горючих смесей, инициированном резонансным лазерным излучением, поглощаемым на колебательно-вращательных или электронно-колебательных переходах реагирующих молекул, и исследование возможности использования и энергетиче-

ческой эффективности данного метода инициирования горения.

Научная новизна состоит в следующем:

- Разработаны новые термически неравновесные физико-химические модели для кислородной атомно-молекулярной системы с учетом возбужденных как колебательных, так и электронных состояний молекул в приближении уровневой и модовой кинетики.

- Проведено исследование неравновесных процессов в диссоциирующем молекулярном кислороде за фронтом сильной ударной волны, выполнено сравнение результатов модовой и уровневой моделей при различных параметрах ударной волны и выявлены диапазоны применимости модовой модели для описания процессов в релаксационной зоне ударной волны. Изучены закономерности формирования неравновесной функции распределения молекул O_2 по колебательным уровням как в основном, так и в возбужденных электронных состояниях.

- Разработаны новые термически неравновесные модели физико-химической кинетики на базе модового приближения для описания воспламенения и горения смесей $H_2 - O_2$ (воздух), $CH_4 -$ воздух, $C_2H_2 -$ воздух инициированного лазерным излучением при возбуждении колебательных степеней свободы реагирующих молекул.

- С использованием данных моделей проведено исследование кинетики протекания цепных реакций при инициировании горения смеси $H_2 - O_2 - H_2O$ в случае возбуждения асимметричных колебаний молекулы H_2O лазерным излучением с длиной волны $\lambda_I = 2.7$ мкм, генерируемым ИФ-лазером, а также при инициировании горения смесей $H_2 -$ воздух $- O_3$, $CH_4 -$ воздух $- O_3$ и $C_2H_2 -$ воздух $- O_3$ при возбуждении асимметричных колебаний молекул O_3 в замкнутом объеме либо в сверхзвуковом потоке излучением CO_2 -лазера с $\lambda_I = 9.7$ мкм.

- Для перечисленных смесей найдены диапазоны наибольшей эффективности рассматриваемого метода инициирования воспламенения по сравнению с методом термического нагрева смеси. Показано, что в широком диапазоне параметров предложенный метод намного (в десятки раз) более эффективен с точки зрения сокращения задержки воспламенения или длины зоны индукции, а также уменьшения температуры воспламенения смеси для всех рассмотренных в работе смесей.

- Создана оригинальная термически неравновесная модель химической кинетики для описания воспламенения кислородно-водородных смесей при возбуждении электронно-колебательных степеней свободы молекулярного кислорода.

- Показано, что совместное возбуждение колебательных и электронных

состояний молекулы O_2 резонансным лазерным излучением приводит к значительному ускорению цепных реакций по сравнению с возбуждением только электронных степеней свободы молекулярного кислорода, что позволяет воспламенить водородно-кислородную смесь в сверхзвуковом потоке при достаточно низких температурах газа и малых значениях энергии излучения, подведенной к газу, на небольших расстояниях от зоны воздействия излучения.

Практическая значимость

Созданные термически неравновесные модели могут быть использованы при разработке новых систем лазерного и электроразрядного зажигания горючих смесей и управления процессами горения в авиационных и ракетных двигателях и двигателях внутреннего сгорания, при моделировании процессов, протекающих за сильными ударными волнами, при движении тел с гиперзвуковыми скоростями, входе спускаемых аппаратов в атмосферы различных планет, при поиске путей снижения эмиссии вредных веществ в различных энергоустановках и химических производствах при инициировании энергетически разветвленных цепных реакций и в других отраслях науки и техники.

В результате проведенных теоретических исследований продемонстрирована возможность успешного применения и высокая эффективность метода инициирования горения путем возбуждения внутренних степеней свободы молекул резонансным лазерным излучением. Полученные результаты могут лечь в основу экспериментальных работ, направленных на практическую реализацию данного метода.

Достоверность диссертационной работы обусловлена корректностью и обоснованностью применяемых моделей и сопоставлением полученных результатов с работами других авторов и экспериментальными данными, где это возможно.

На защиту выносятся следующие основные результаты и положения:

- Детальная термически неравновесная уровневая кинетическая модель для атомно-молекулярной системы $O(^3P) - O(^1D) - O_2(X^3\Sigma_g^-) - O_2(a^1\Delta_g) - O_2(b^1\Sigma_g^+) - O_3$, включающая процессы $V-T$ релаксации, $V-V$ и $V-V'$ обмена, $E-T$ релаксации, $E-E$ обмена и химические реакции с указанными компонентами.

- Термически неравновесная модовая кинетическая модель для исследования физико-химических процессов при лазерно-индуцированном воспламенении водородно- и углеводородно-воздушных смесей путем возбуждения колебательных степеней свободы реагирующих молекул.

- Анализ физико-химических процессов, протекающих при диссоциации молекулярного кислорода за ударной волной, с использованием двух термически неравновесных кинетических моделей: модели колебательных температур и уровневой модели для химически реагирующего газа.
- Результаты исследования влияния термической неравновесности на процессы воспламенения и горения смесей $\text{H}_2 - \text{O}_2$ и $\text{CH}_4 - \text{воздух}$, инициируемого наклонной ударной волной.
- Термически неравновесная модовая кинетическая модель для исследования физико-химических процессов при лазерно-индуцированном воспламенении водородно-кислородных смесей путем совместного возбуждения колебательных и электронных степеней свободы реагирующих молекул.
- Результаты численного исследования инициирования воспламенения смесей $\text{H}_2(\text{CH}_4, \text{C}_2\text{H}_2) - \text{O}_2(\text{воздух})$ при возбуждении колебаний молекул H_2O и O_3 , а также при совместном электронно-колебательном возбуждении молекул O_2 .
- Сравнительный анализ методов лазерно-индуцированного горения: метода локального нагрева смеси, фотохимического метода, метода лазерной искры и метода, основанного на возбуждении внутренних степеней свободы молекул.

Апробация работы

Основные результаты докладывались на 14 российских и международных конференциях: 1) International Symposium on Combustion and Atmospheric Pollution, St. Petersburg, Russia, 8-11 July, 2003, 2) 7th International Conference on Laser Ablation, Crete, Greece, October 5-10, 2003, 3) 17th International Symposium on Air Breathing Engines, Munich, Germany, September 4-9, 2005, 4) Всероссийская научно-техническая конференция молодых ученых и специалистов "Проблемы создания перспективных авиационных двигателей", Россия, Москва, 27-30 Сентября 2005, 5) 2nd International Symposium on Nonequilibrium Processes, Combustion and Atmospheric Phenomena (NEPCAP), Sochi, Russia, October 3-7, 2005, 6) ICONO/LAT, Minsk, Belarus, 28 May - 1 June, 2007, 7) 3rd International Symposium on Non-Equilibrium Processes, Plasma, Combustion and Atmospheric Phenomena, Sochi, Russia, 25-29 June 2007, 8) IEEE International Conference on Plasma Science, Karlsruhe, Germany, 15-19 June 2008, 9) International workshop "Nonequilibrium Processes in Combustion and Plasma Based Technologies", Minsk, Belarus, August 23-28, 2008, 10) 6th International Seminar on Flame Structure, Brussels, Belgium, September 14-17, 2008, 11) 19th International Symposium on Plasma Chemistry, Bochum, Germany, July 26 - 31, 2009, 12) 22nd International Colloquium on the

Dynamics of Explosions and Reactive Systems, Minsk, Belarus, July 27-31, 2009 13) 4th International Symposium on Non-Equilibrium Processes, Plasma, Combustion, and Atmospheric Phenomena, Sochi, Russia, 5-9 October 2009 14) III Международная научно-техническая конференция "АВИАДВИГАТЕЛИ XXI ВЕКА", 30.11.10-3.12.10, Москва, ЦИАМ

Результаты работы обсуждались на семинаре по аэромеханике под руководством академика РАН Г.Г. Черного в НИИ механики МГУ им. М.В. Ломоносова, 2 марта 2011 г.

Публикации и личный вклад автора

Основное содержание и результаты диссертационного исследования изложены в 21 работе [A1–A21], в том числе в 11 статьях [A1–A11] в рекомендованных ВАК журналах. Во всех работах соискателю принадлежит участие в постановке задачи, численном моделировании и анализе результатов. Все положения, выносимые на защиту, получены лично соискателем.

Структура и объем диссертации

Диссертация состоит из введения, четырех глав, заключения и одного приложения. Работа изложена на 191 листе, содержит 45 рисунков, 10 таблиц и библиографический список из 171 наименования.

Содержание работы

Во Введении обоснована актуальность диссертационной работы, сформулирована цель и аргументирована научная новизна исследований, показана практическая значимость полученных результатов, представлены выносимые на защиту научные положения.

Первая глава содержит обзор работ, посвященных методам лазерно-индуцированного инициирования горения, влиянию колебательного возбуждения молекул на скорости реакций, а так же анализ возможности эффективного возбуждения колебательных степеней свободы различных молекул лазерным излучением при инициировании горения различных смесей.

Возможность использования лазерного излучения для инициирования горения различных смесей достаточно давно обсуждается в литературе [1]. Потенциальных преимуществ лазерно-индуцированного воспламенения по сравнению с инициированием горения обычным искровым разрядом довольно много: (1) при лазерном инициировании горения не вносятся дополнительных возмущений в воспламеняемый объем, (2) есть возможность использования очень коротких часто повторяющихся лазерных импульсов

достаточной энергии, (3) лазерное излучение обладает свойством монохроматичности, что позволяет осуществлять селективное воздействие на компоненты горючей смеси, (4) лазерное излучение возможно сфокусировать для получения высоких плотностей потока энергии в очень небольшой области пространства, однако пока на практике лазер не используется в качестве устройства, инициирующего горение. К настоящему времени только три метода лазерного инициирования горения прошли экспериментальную апробацию. Это лазерно-индуцированный термический нагрев среды, фотодиссоциация или фотоионизация молекул под действием лазерного излучения и, наконец, возникновение в поле мощного лазерного излучения пробоя среды (лазерная искра). Однако, все эти методы обладают существенными недостатками и эффективность их невелика [2].

В то же время, значительное число исследований было посвящено обсуждению влияния колебательного возбуждения молекул на скорости химических реакций. В первой главе приведен анализ результатов данных работ, показывающих, что колебательно-возбужденные молекулы способны вступать в реакцию в $10^2 - 10^3$ раз быстрее, чем невозбужденные.

Сравнение характерных времен релаксации возбужденных состояний, времени индуцированных переходов и характерных времен реакций инициирования и продолжения цепи при воспламенении смесей $\text{H}_2 - \text{O}_2$ (воздух), синтез-газ – O_2 (воздух) и $\text{CH}_4(\text{C}_2\text{H}_2) - \text{O}_2$ (воздух) путем возбуждения внутренних степеней свободы молекул H_2O , O_3 , CO и O_2 указывает на высокую эффективность метода возбуждения молекул лазерным излучением для интенсификации воспламенения и горения.

В первой главе приводится краткое обоснование целей настоящей работы и формулируется постановка задач необходимых для исследования.

Вторая глава содержит описание термически неравновесных моделей уровневой и модовой кинетики и термически равновесной модели химической кинетики, сравнение результатов расчета параметров газа за ударной волной по уровневой и модовой моделям и сравнение результатов модовой модели и термически равновесной модели при описании горения, инициируемого наклонной ударной волной.

Предложена уровневая модель для описания термически-неравновесных процессов за сильной ударной волной в атомно-молекулярной системе $\text{O}(^3P) - \text{O}(^1D) - \text{O}_2(X^3\Sigma_g^-) - \text{O}_2(a^1\Delta_g) - \text{O}_2(b^1\Sigma_g^+) - \text{O}_3$, а так же при лазерно-индуцированном возбуждении колебательных и электронных состояний молекул O_2 и при инициировании горения смеси $\text{O}_3 - \text{O}_2$ при возбуждении колебательных степеней свободы молекул озона резонансным лазерным излучением, включающая в себя процессы колебательно-поступательной $V-T$ релаксации, внутримодового колебательно-колебательно-

го $V-V$ обмена, междумодового колебательно-колебательного $V-V'$ обмена, электронно-поступательной $E-T$ релаксации, электронно-электронного $E-E$ обмена и химические реакции.

Для валидации результатов модели использовались измерения скорости деактивации электронно-колебательных состояний молекулярного кислорода, колебательной и поступательной температур при диссоциации O_2 за фронтом ударной волны и пределов самовоспламенения озона. На Рисунке 1 представлено сравнение зависимости константы скорости деактивации колебательно-возбужденных состояний молекулы $O_2(X^3\Sigma_g^-)$ в зависимости от колебательного квантового числа s с экспериментальными и теоретическими данными.

Большинство приведенных расчетов проведены с учетом только внутримодового $V-V$ обмена и $V-T$ релаксации и не описывают с хорошей точностью экспериментальные данные одновременно для низко- и высоко-лежащих колебательных уровней. Только представленная в данной работе модель позволяет с достаточной точностью описать изменение k_V во всем диапазоне значений колебательного квантового числа V .

Разработанная уровневая модель позволяет описать эволюцию заселенности электронно-колебательного состояния $O_2(b^1\Sigma_g^+, V = 1)$ которая измерялась в работе [3]. Модельные исследования показывают, что основным процессом ответственным за деактивацию данного состояния молекулярного кислорода является электронно-электронный $E-E$ обмен $O_2(b^1\Sigma_g^+, V = 1) + O_2(X^3\Sigma_g^-, V = 0) = O_2(X^3\Sigma_g^-, V = 1) + O_2(b^1\Sigma_g^+, V = 0)$. Только с учетом данного процесса возможно получить хорошее соответствие результатов расчета и экспериментальных данных.

Кроме того, модель правильно воспроизводит изменения колебательной температуры за фронтом падающей ударной волны, распространяющейся в чистом молекулярном кислороде [4]. На Рисунке 2 дано сравнение результатов расчета поступательной температуры, T , и колебательной температуры молекул $O_2(X^3\Sigma_g^-)$, T_V , за фронтом ударной волны по уровневой

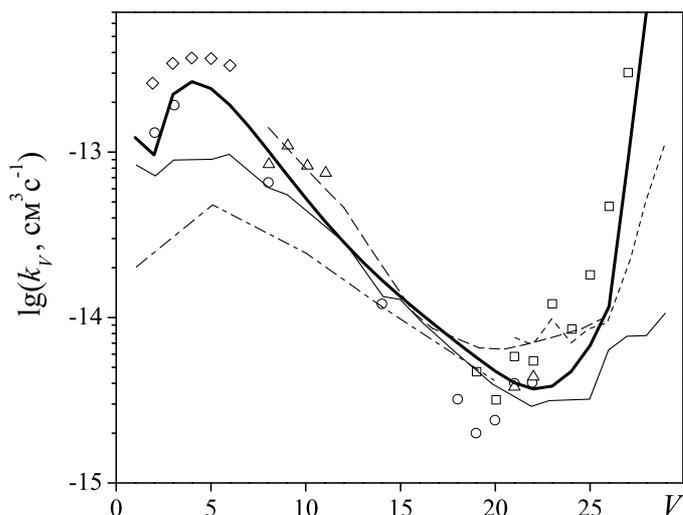


Рис. 1. Константа скорости деактивации колебательно-возбужденных состояний молекулы $O_2(X^3\Sigma_g^-)$ в зависимости от колебательного квантового числа при $T = 300$ К. Точками отмечены экспериментальные данные, кривые соответствуют теоретическим расчетам. Жирная сплошная линия – результаты данной работы

и модовой моделям с экспериментальными данными [4]. Видно, что обе модели дают практически одинаковые результаты.

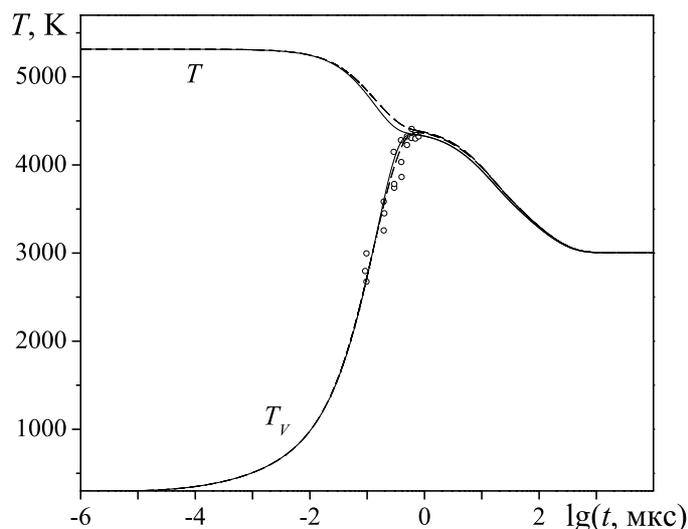
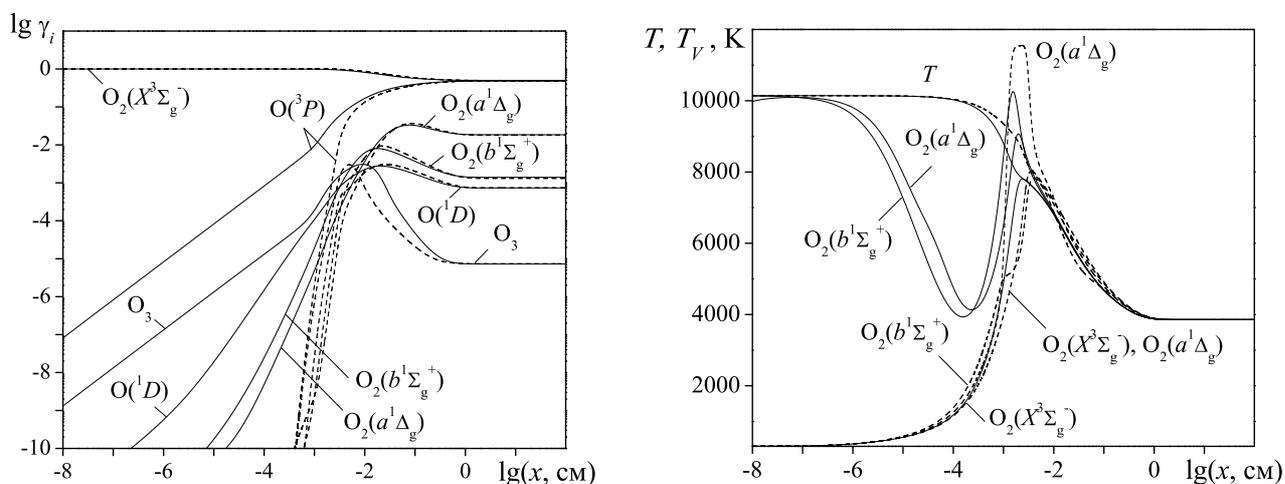


Рис. 2. Эволюция поступательной температуры, T , и колебательной температуры молекул $O_2(X^3\Sigma_g^-)$, T_v , за фронтом ударной волны при $P_0 = 2$ торр и скорости ударной волны 3.07 км/с. Точки — экспериментальные данные [4], кривые — результаты уровневой (сплошные линии) и модовой (штриховые линии) моделей

Изменение мольных долей компонентов, поступательной и колебательных температур компонентов за фронтом более сильной ударной волны (по сравнению с условиями эксперимента [4]) с числом Маха $M_0 = 13$ показано на Рисунке 3.



(а). Изменение мольных долей компонентов

(б). Изменение поступательной и колебательных температур

Рис. 3. Изменение параметров смеси в зависимости от расстояния до фронта ударной волны. Сплошные и пунктирные линии отвечают результатам, полученным с использованием уровневой и модовой моделей, соответственно, $T_0 = 300$ К, $P_0 = 1$ кПа, и $M_0 = 13$

Уровневая термически-неравновесная кинетическая модель предсказывает более быструю релаксацию колебаний электронно-возбужденных молекул $O_2(a^1\Delta_g)$ и $O_2(b^1\Sigma_g^+)$ за фронтом ударной волны, по сравнению с результатами модовой модели, что приводит к более раннему образованию

атомарного кислорода и молекул озона за фронтом ударной волны. Анализ показывает, что более детальное описание электронно-поступательной релаксации электронно-возбужденных молекул кислорода приводит к указанному выше различию в поведении колебательных температур $O_2(a^1\Delta_g)$ и $O_2(b^1\Sigma_g^+)$, и концентраций атомов $O(^3P)$, $O(^1D)$ и молекул озона. Тем не менее, обе модели дают приблизительно одинаковые результаты при определении эволюции газодинамических параметров (температуры, давления, плотности газа и скорости) за фронтом ударной волны.

Из полученных результатов следует важный методический вывод о том, что для оценки изменения макроскопических параметров потока за фронтом ударной волны достаточно использовать термически неравновесную модель химической кинетики в модовом приближении, однако для расчета профилей концентраций компонентов на ранних стадиях диссоциации молекул O_2 необходимым является применение уровневой кинетической модели.

Кроме того, разработанная модель уровневой кинетики позволяет с достаточной точностью описать экспериментальные данные по самовоспламенению озона. На Рисунке 4 приведено сравнение кривых самовоспламенения озона в координатах P – T , взятых из [5] и полученных с использованием уровневой и модовой моделей.

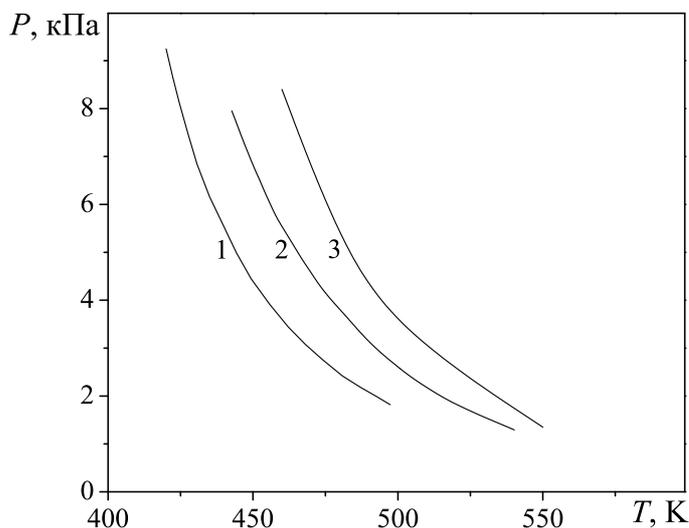


Рис. 4. Кривые самовоспламенения чистого озона. Кривая 1— экспериментальные данные [5], 2 — результаты уровневой модели, 3 — результаты модовой модели

Проведен анализ влияния термической неравновесности на характеристики горения метано-воздушных смесей за ударными волнами. Показано, что использование термически равновесной модели химической кинетики для описания горения, инициируемого наклонной ударной волной, как это делается подавляющим большинством исследователей, может привести к существенному (в 2–3 раза) занижению длины зоны индукции и на 25–30% завышению давления в продуктах сгорания по сравнению с термически неравновесной моделью. Обусловлены эти эффекты в основном уменьшением температуры и плотности газа в сверхзвуковом потоке за фронтом ударной волны вследствие перехода энергии из поступательных в колебательные степени свободы реагентов.

Величина изменения газодинамических параметров в релаксационной зоне ударной волны зависит от состава смеси и заметно увеличивается для смесей с большим содержанием многоатомных молекул, обладающих большой колебательной теплоемкостью. Также показано, что предварительное возбуждение молекулярных колебаний N_2 позволяет управлять динамикой изменения газодинамических параметров смеси CH_4 – воздух в релаксационной зоне и таким образом воздействовать на процесс воспламенения. Даже умеренное возбуждение молекул N_2 (колебательная температура N_2 $T_V(N_2) = 3000$ К) позволяет в 10 – 15 раз сократить длину зоны индукции и обеспечить воспламенение метано-воздушной смеси в сверхзвуковом потоке за фронтом ударной волны на приемлемых расстояниях от фронта (~ 1 м) даже при невысоких температурах газа за фронтом ударной волны ($T \approx 1500$ К), хотя в отсутствие возбуждения необходимая для получения такой же длины зона индукции температура должна быть больше 2000 К.

Третья глава посвящена анализу кинетических механизмов при иницировании воспламенения горючих смесей путем селективного возбуждения колебательных и электронно-колебательных состояний реагирующих молекул резонансным лазерным излучением.

Для исследования воспламенения смесей H_2 , C_2H_2 и CH_4 с кислородом или воздухом использовалась единая термически неравновесная кинетическая модель. При построении термически неравновесных моделей химической кинетики необходимо учесть возможность нарушения термодинамического равновесия между поступательными и колебательными степенями свободы реагирующих молекул. При этом, однако, базовый реакционный механизм остается тем же, что и для термически равновесных моделей. В качестве базового в данной работе был принят механизм [А8]. Для термически неравновесного газа этот механизм должен был дополнен схемой колебательного энергообмена между симметричной, деформационной и антисимметричной модами молекулы H_2O , модами молекул H_2 , O_2 , OH , N_2 , NO и CO , симметричной, деформационной и асимметричной модам молекул NO_2 , HO_2 и CO_2 и модой CH_4 с наименьшей частотой колебаний, а также процессами $V-T$ релаксации для данных молекул.

Высокая эффективность возбуждения колебательных степеней свободы лазерным излучением реализуется для дипольных трехатомных молекул (H_2O , O_3 , N_2O). Молекулы H_2O весьма интенсивно поглощают излучение NF , CO и CO_2 лазеров, и их введение в горючую смесь не ухудшает характеристик горения.

Конкретный анализ был проведен для стехиометрической смеси $H_2 - O_2$, содержащей 5 % водяного пара, на которую действует излучение NF -лазера с $\lambda_l \sim 2.66$ мкм. Излучение с такой длиной волны поглощается в

центре спектральной линии перехода $000(6_{34}) \rightarrow 001(6_{33})$ в молекуле H_2O .

Возбуждение асимметричных колебаний молекулы H_2O излучением с $\lambda_I = 2.66$ мкм приводит также и к возбуждению симметричных колебаний H_2O вследствие очень быстрого внутримолекулярного $V-V'$ обмена $\text{H}_2\text{O}(001) + \text{M} = \text{H}_2\text{O}(100) + \text{M}$ и колебаний молекулы H_2 вследствие межмолекулярного $V-V'$ обмена $\text{H}_2(V=0) + \text{H}_2\text{O}(001) = \text{H}_2(V=1) + \text{H}_2\text{O}(000)$. В результате возбуждения молекул H_2O и H_2 формируются новые интенсивные каналы образования атомов O , H и радикалов OH .

Сокращение времени задержки воспламенения при возбуждении асимметричных колебаний молекулы H_2O лазерным излучением обусловлено как изменением кинетики образования химически активных атомов и радикалов, так и увеличением температуры смеси в результате $V-T$ релаксации энергии колебаний возбужденных молекул H_2O . Для сравнения эффективности предлагаемого метода инициирования горения и метода локального нагрева реагирующей смеси лазерным излучением (вся поглощенная газом энергия излучения идет на нагрев среды) на Рисунке 5 представлены зависимости времени

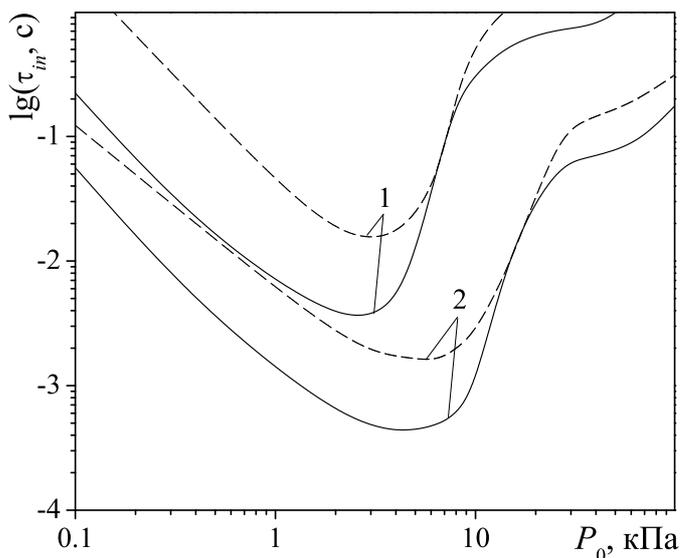


Рис. 5. Зависимости $\tau_{in}(P_0)$ при воздействии на смесь $\text{H}_2/\text{O}_2/\text{H}_2\text{O} = 0.633/0.317/0.05$ излучения с $\lambda_I = 2.66$ мкм, $E_{in} = 5$ и 10 Дж/см² (1,2) в случае возбуждения асимметричных колебаний молекулы H_2O и в случае, когда вся поглощенная энергия идет на нагрев газа (сплошные и штриховые кривые, соответственно)

индукции τ_{in} от начального давления смеси $\text{H}_2 - \text{O}_2 - \text{H}_2\text{O}$ для этих двух методов при различных значениях потока энергии лазерного излучения E_{in} . Видно, что значения τ_{in} при возбуждении молекул H_2O излучением с $\lambda_I = 2.66$ мкм при $E_{in} = 5$ Дж/см² могут быть в 5 – 10 раз меньше.

Таким образом, возбуждение асимметричных колебаний молекулы H_2O лазерным излучением приводит к формированию новых интенсивных каналов образования химически активных атомов O , H и радикалов OH . Это наряду с присутствием в реагирующей смеси колебательно-возбужденных молекул H_2 , образующихся вследствие процесса $V-V'$ обмена с молекулами H_2O , ведет к интенсификации цепного механизма горения смеси $\text{H}_2 - \text{O}_2 - \text{H}_2\text{O}$ и, как следствие, к уменьшению времени индукции и температуры воспламенения. Даже при небольшой энергии излучения,

подведенной к газу $E_{in} = 2.7 \text{ Дж/см}^2$, температура воспламенения рассматриваемой смеси при низком давлении $P_0 = 10^3 \text{ Па}$ может быть уменьшена до 300 К. Возбуждение асимметричных или симметричных колебаний молекулы H_2O резонансным лазерным излучением с точки зрения инициирования горения в несколько раз (5 – 10) более эффективно, чем термический нагрев среды лазерным излучением ИК диапазона.

Другой молекулой активной в ИК спектре и способной производить активные радикалы является молекула O_3 . Возбуждение асимметричных колебаний молекулы O_3 легко осуществимо при использовании обычного CO_2 лазера с длиной волны $\lambda_I \approx 9.7 \text{ мкм}$, представляет интерес определить, при каких интенсивностях воздействующего излучения и при каких параметрах среды возбуждение колебаний молекул O_3 приведет к снижению периода индукции и температуры воспламенения, и на сколько такое возбуждение эффективнее чисто теплового воздействия лазерного излучения на среду.

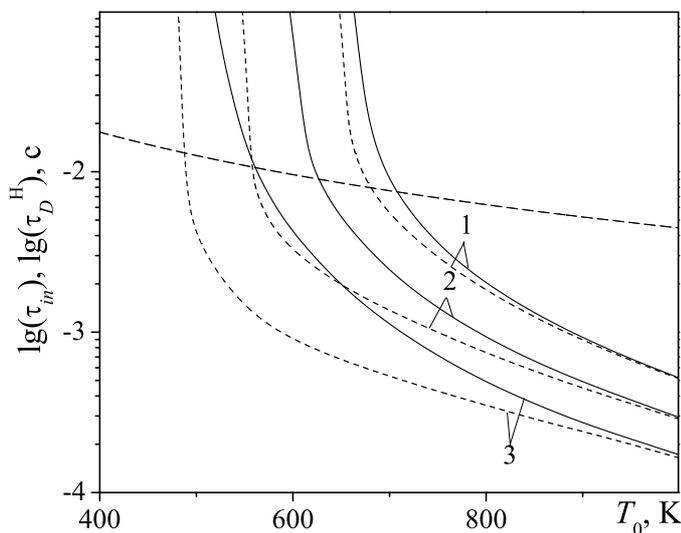


Рис. 6. Зависимости $\tau_D^H(T_0)$ (штриховая линия) и $\tau_{in}(T_0)$ для стехиометрической смеси H_2 – воздух – O_3 с $\gamma_{\text{O}_3} = 0.1; 0.5$ и 1 % (кривые 1–3) с $P_0 = 10^4 \text{ Па}$ при воздействии импульса излучения с длительностью $\tau_p = 10^{-5} \text{ с}$ при $E_{in} = 0$ и 5 Дж/см^2 (сплошные и пунктирные линии)

зависимости периода индукции τ_{in} и времени диффузии атомов Н из зоны воздействия τ_D^H для стехиометрической смеси H_2 – воздух – O_3 от начальной температуры. Введение в смесь H_2 – воздух даже небольшого количества молекул O_3 приводит к заметному снижению температуры воспламенения. Воздействие излучения с $\lambda_I \approx 9.7 \text{ мкм}$ приводит к дополнительному уменьшению периода индукции и температуры

Рассмотрим сначала неподвижную однородную смесь H_2 – воздух с небольшой примесью молекул O_3 ($\leq 1\%$), на которую действует импульс лазерного излучения с длиной волны $\lambda_I = 9.714 \text{ мкм}$ (линия $\text{R}38(0^0 10 \rightarrow 02^0 0)$ CO_2 лазера) длительностью τ_p . Частота этого излучения почти резонансна частоте колебательно-вращательного перехода $000(12_{0,14}) \rightarrow 001(11_{0,13})$ в молекуле O_3 (длина волны в центре спектральной линии $\lambda_{mn} = 9.714085 \text{ мкм}$).

На Рисунке 6 показаны рассчитанные зависимости периода индукции τ_{in} и времени диффузии

воспламенения.

Сокращение периода индукции при введении в смесь озона обусловлено с одной стороны образованием активных атомов O в результате диссоциации молекул O_3 , что ускоряет протекание цепных реакций, а с другой — увеличением температуры газа вследствие горения озона (основная энергия выделяется при этом в реакции $O + O_3 = O_2 + O_2$), что также интенсифицирует процесс воспламенения. Возбуждение асимметричных колебаний молекул O_3 лазерным излучением приводит к ускорению этих процессов. Причем такой подвод энергии к системе намного эффективнее, чем простой нагрев смеси при той же величине подведенной энергии. Это следует из Рисунка 7, на котором отображены зависимости τ_{in} от начального давления стехиометрической смеси $H_2 - O_2 - N_2 - O_3$ для этих двух методов воздействия.

Видно, что в достаточно широком диапазоне изменения давления значения τ_{in} при возбуждении молекул O_3 в $10 - 10^3$ раз меньше, чем при чисто тепловом воздействии излучения. Только при очень низких и высоких давлениях смеси это отличие становится меньше. При низких значениях P_0 это обусловлено малой скоростью индуцированных переходов и невысоким уровнем возбуждения молекул O_3 . При больших P_0 увеличение времени индукции происходит вследствие особенностей кинетики химических процессов в смесях $H_2 - O_2$ (воздух) и связано с образованием при низких значениях T и высоких P в реакциях рекомбинации пассивных молекул H_2O_2 , играющих роль резервуара, куда уходят носители цепного механизма — атомы H .

Таким образом, возбуждение асимметричных колебаний молекул O_3 , добавленных в небольшом количестве в смесь H_2 — воздух, излучением CO_2 -лазера с длиной волны ~ 9.7 мкм приводит к значительному (в

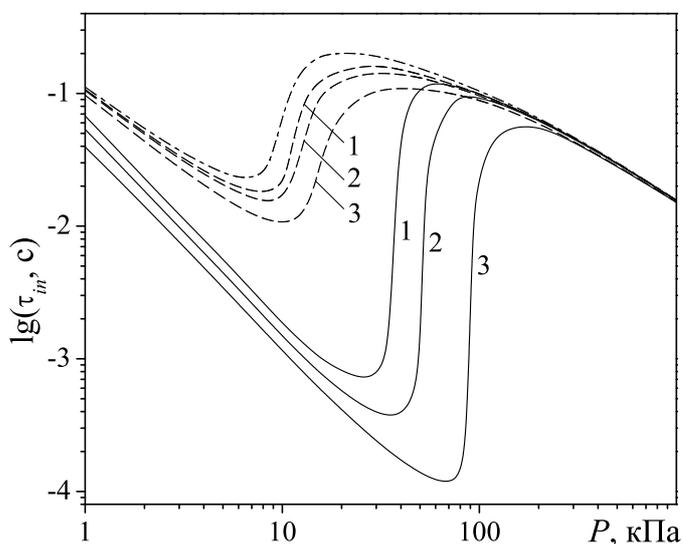


Рис. 7. Зависимости $\tau_{in}(P_0)$ при воздействии на стехиометрическую смесь H_2 — воздух — O_3 с $\gamma_{O_3} = 0.5\%$ ($T_0 = 600$ К) излучения с $\lambda_l \approx 9.7$ мкм, $\tau_p = 10^{-5}$ с, $E_{in} = 0.5; 1; 5$ Дж/см² (цифры 1–3) в случае возбуждения асимметричных колебаний молекул O_3 и в случае, когда вся поглощенная энергия идет на нагрев газа (сплошные и штриховые линии). Штрихпунктирная линия соответствует зависимости $\tau_{in}(P_0)$ при отсутствии излучения

10–100 раз) уменьшению времени индукции и времени горения смеси и снижению температуры воспламенения даже при невысоких значениях вложенной в газ энергии излучения $E_s = 0.1 - 0.5$ эВ/молекулу.

Озон является интенсивным окислителем не только для молекулярного водорода, но и для всех углеводородов и, поэтому представляет интерес определить, как введение молекул O_3 и возбуждение их молекулярных колебаний лазерным излучением повлияет на динамику воспламенения углеводородо-воздушных смесей. Такой анализ был проведен на примере смесей CH_4 – воздух – O_3 и C_2H_2 – воздух – O_3 .

Влияние введения озона в данные смеси на динамику воспламенения и величину τ_{in} иллюстрирует Рисунок 8, где показано изменение температуры для стехиометрических смесей C_2H_2 – воздух и CH_4 – воздух, содержащих различное количество озона в случае отсутствия излучения и при его воздействии.

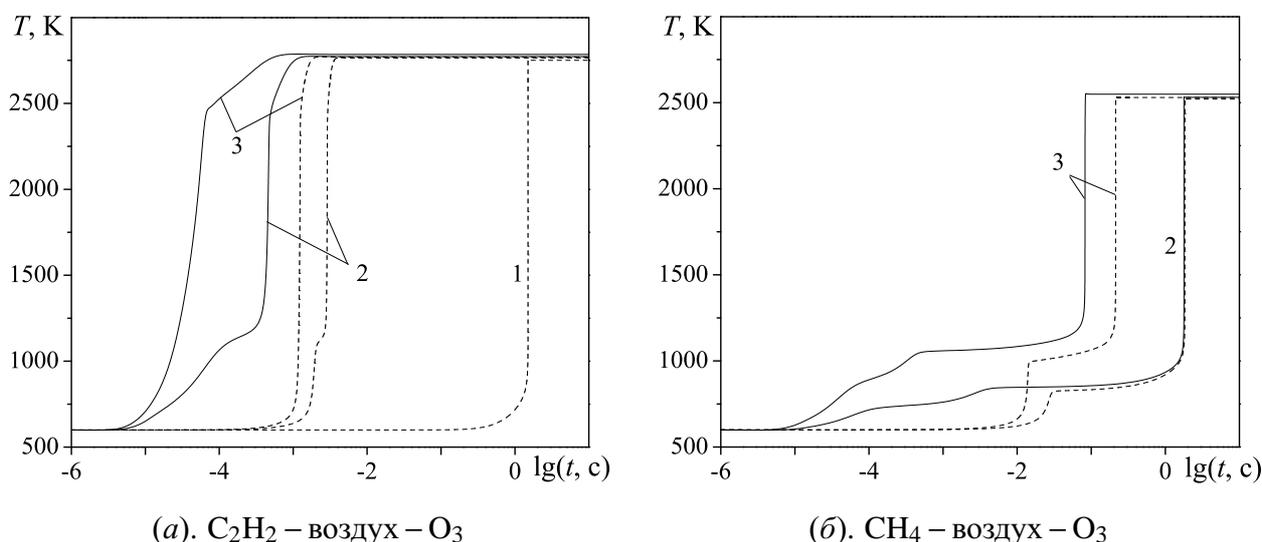


Рис. 8. Эволюция температуры газа при воспламенении стехиометрических смесей C_2H_2 – воздух и CH_4 – воздух (б) с добавками 0 (1), 2.5 (2) и 5 % (3) O_3 при $T_0 = 600$ К и $P_0 = 10^4$ Па в случае воздействия излучения с $\lambda_l \approx 9.7$ мкм, $E_{in} = 1$ Дж/см², $\tau_p = 10^{-5}$ с и в случае отсутствия облучения (сплошные и пунктирные кривые соответственно)

Видно, что введение молекул O_3 для обеих смесей приводит к заметному сокращению периода индукции, хотя даже при $\gamma_{O_3} = 5\%$ значения τ_{in} для смеси CH_4 – воздух – O_3 достаточно велики. Следует отметить, что при указанных параметрах среды величина времени диффузии активных атомов и радикалов, например, при радиусе лазерного луча $R_a = 2$ см составляет $\sim 10^{-1}$ с, т.е. для смеси C_2H_2 – воздух – O_3 с $\gamma_{O_3} = 0$ и для смесей CH_4 – воздух – O_3 с $\gamma_{O_3} = 0, 2.5,$ и 5% $\tau_{in} > \tau_D$ и воспламенение не реализуется.

Ускорение процесса воспламенения при добавлении озона в углеводородно-кислородные (воздушные) смеси обусловлено двумя причинами, и обе связаны с особенностями разложения молекул O_3 , которое при $T_0 \geq 600$ К происходит достаточно интенсивно. Кинетика процессов определяется в этом случае реакциями: $O_3 + M = O_2 + O + M$, $O + O_3 = 2O_2$ и $O + O + M = O_2 + M$. В первой реакции образуются активные атомы O , которые реагируют не только с молекулами O_3 в процессе второй реакции, которая протекает с выделением энергии, но и с молекулами исходного углеводорода CH_4 или C_2H_2 : $CH_4 + O = CH_3 + OH$, $C_2H_2 + O = CH_2 + CO$, $C_2H_2 + O = C_2HO + H$. В результате уже на начальной стадии в смесях $C_2H_2(CH_4) - O_2 - O_3$ образуются новые активные радикалы $CH_2(CH_3)$, $H(OH)$, приводящие к интенсивному развитию цепного процесса. Увеличение температуры газа также ускоряет образование активных атомов O , H и радикалов OH в реакциях.

Возбуждение асимметричных колебаний молекулы O_3 излучением с длиной волны $\lambda_l \approx 9.7$ мкм существенно (в десятки и даже сотни раз) ускоряет эти процессы. Обусловлено это тем, что, во-первых, увеличивается скорость диссоциации возбужденных молекул O_3 и образования атомов O , а во-вторых, колебательно-возбужденные молекулы озона сами вступают в реакцию с C_2H_2 (или CH_4), образуя активные радикалы, являющиеся носителями цепного механизма при воспламенении C_2H_2 и CH_4 .

Из представленных на рис. 8 зависимостей также видно, что возбуждение молекул O_3 при одинаковых значениях γ_{O_3} и E_{in} приводит к более сильному уменьшению τ_{in} в смеси $C_2H_2 - \text{воздух}$, чем в смеси $CH_4 - \text{воздух}$. Связано это с тем, что время релаксации энергии асимметричных колебаний молекул O_3 сильно отличается от времени химических реакций, ответственных за образование радикалов CH_3 , CH_2O , являющихся носителями цепного механизма в метано-кислородных смесях. Таким образом в метано-кислородной смеси образовавшиеся за время импульса активные атомы O быстро рекомбинируют и не успевают вступать в реакцию с CH_4 , а уровень возбуждения молекул O_3 при $t > \tau_p$ недостаточен для интенсивной диссоциации молекул O_3 и образования избытка атомов O . В смеси $C_2H_2 - \text{воздух} - O_3$ ситуация иная.

На Рисунке 9 показаны зависимости периода индукции τ_{in} и времени диффузии τ_D^O от T_0 при одинаковых значениях E_{in} и $R_a = 1$ см для стехиометрической смеси $C_2H_2 - \text{воздух}$, содержащей 5 % O_3 , в случае возбуждения асимметричных колебаний молекулы O_3 лазерным излучением и в случае, когда вся поглощенная газом энергия идет на нагрев среды.

Из представленных зависимостей следует, что возбуждение молекул O_3 намного эффективнее с точки зрения уменьшения температуры воспла-

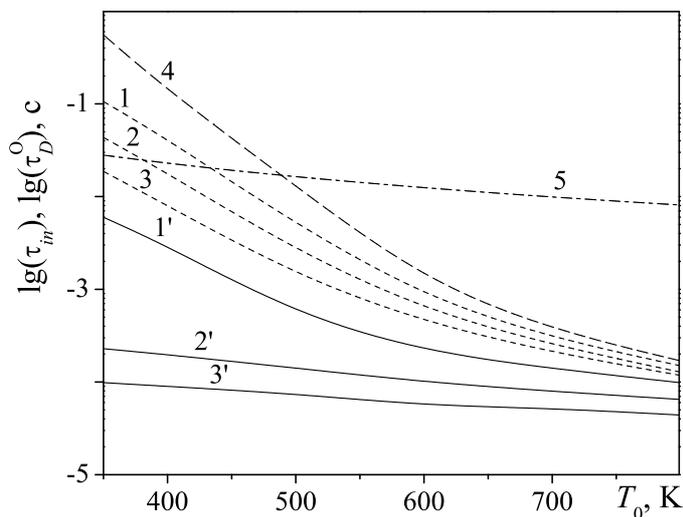


Рис. 9. Зависимости $\tau_D^0(T_0)$ (5) и $\tau_{in}(T_0)$ для стехиометрической смеси C_2H_2 – воздух, содержащей 5% O_3 ($P_0 = 10^4$ Па), при воздействии облучения с $\lambda_l \approx 9.7$ мкм и $E_{in} = 0.2$ (1, 1'), 0.5 (2, 2'), 1 Дж/см² (3, 3'), в случаях когда вся поглощенная энергия излучения идет на нагрев среды (1 – 3), и когда происходит возбуждение асимметричных колебаний O_3 (1' – 3'); 4 – зависимость $\tau_{in}(T_0)$ при $E_{in} = 0$

менения, чем простой нагрев смеси лазерным излучением. С уменьшением T_0 увеличивается различие в величинах τ_{in} , соответствующих рассматриваемым способам воздействия. Объясняется это тем, что при высоких T вклад колебательной энергии возбужденных молекул в преодоление активационного барьера в реакциях инициирования цепи, по сравнению с энергией поступательного движения молекул, не столь значителен, как при низких температурах.

Другим важным параметром, влияющим на величину периода индукции, является давление газа. На Рисунке 10 показана зависимости $T_{in}(P_0)$ для двух рассматриваемых случаев подвода энергии к газу при одинаковых значениях поглощенной энергии лазерного излучения.

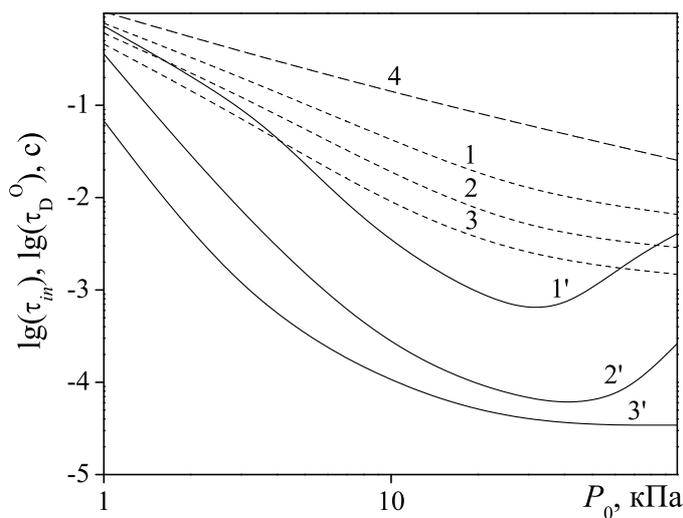


Рис. 10. Зависимость $\tau_{in}(P_0)$ для стехиометрической смеси C_2H_2 – воздух, содержащей 5% O_3 ($T_0 = 400$ К), при воздействии облучения $\lambda_l \approx 9.7$ мкм и $E_{in} = 0.2$ (1, 1'), 0.5 (2, 2'), 1 Дж/см² (3, 3') в случаях, когда вся поглощенная энергия излучения идет на нагрев среды (1 – 3), и когда происходит неравновесное возбуждение асимметричных колебаний O_3 (1' – 3'), 4 – зависимость $\tau_{in}(P_0)$ при $E_{in} = 0$

Видно, что в достаточно широком диапазоне давлений значения τ_{in} при возбуждении молекул O_3 лазерным излучением в 10 – 100 раз меньше, чем

при нагреве среды. Лишь при низких и высоких значениях давления смеси различие становится меньше.

В заключение можно сказать, что добавление молекул O_3 в углеводородо-воздушные смеси приводит к интенсификации процесса воспламенения. Обусловлено это образованием активных атомов O при диссоциации озона и увеличением температуры газа вследствие его разложения. Лазерно-индуцированное возбуждение асимметричных колебаний молекул O_3 приводит к дополнительному ускорению цепного механизма, уменьшению периода индукции и температуры воспламенения. Эффективность такого метода инициирования горения углеводородо-воздушных смесей во много (10 – 100) раз выше эффективности локального нагрева среды лазерным излучением в той области параметров, где время индуцированных переходов меньше времени релаксации энергии возбужденных молекул O_3 . Наиболее высокая эффективность рассматриваемого метода управления процессами воспламенения достигается в средах, для которых в отсутствии облучения величина периода индукции сопоставима или не намного превышает время релаксации асимметричных колебаний молекул O_3 .

Возбуждение как колебательных, так и электронных состояний атомов и молекул приводит к увеличению их реакционной способности. Одновременное возбуждение электронных и колебательных состояний реагирующей молекулы, например, молекулярных колебаний O_2 в электронно-возбужденном состоянии $a^1\Delta_g$ или $b^1\Sigma_g^+$ может привести к мультипликативному эффекту с точки зрения влияния на процесс горения. Такое возбуждение можно осуществить при облучении смеси излучением с длиной волны $\lambda_I = 1.065$ мкм, генерируемым Nd : YAG лазером, или излучением с $\lambda_I = 687$ нм. Излучение этих длин волн поглощается на электронно-колебательных переходах из основного состояния ($X^3\Sigma_g^-, V' = 0$) в возбужденное ($e'', V'' = 1$), где $e'' = a^1\Delta_g$ или $b^1\Sigma_g^+$, а V' и V'' — колебательные квантовые числа в основном и в возбужденном электронных состояниях.

Для исследования процессов образования активных радикалов и ускорения цепных реакций при совместном возбуждении колебательных и электронных степеней свободы молекулы O_2 кинетическая модель с участием возбужденных состояний $O_2(a^1\Delta_g)$ и $O_2(b^1\Sigma_g^+)$, развитая в [6], была расширена на случай термически неравновесных химических реакций, когда термодинамическое равновесие между колебательными степенями свободы и вращательно-поступательным резервуаром нарушено. Для описания процессов колебательной релаксации использовалась модель локальных колебательных температур. При этом в схему элементарных процессов [6] дополнительно были включены процессы колебательно-колебательного $V-V'$ обмена, а также процессы колебательно-поступательной $V-T$ релаксации и

процессы электронно-колебательного $E-V$ обмена.

Анализ был проведен на примере инициирования горения в сверхзвуковом потоке. Однородная смесь газов $\text{H}_2 - \text{O}_2$, движущаяся со сверхзвуковой скоростью, на некотором интервале длиной l_p подвергалась воздействию излучения постоянной интенсивности I , частота которого резонансна частоте электронно-колебательного перехода $\text{O}_2(X^3\Sigma_g^-, V' = 0) \rightarrow \text{O}_2(b^1\Sigma_g^+, V'')$ с $V'' = 0$ либо 1.

Было показано, что одновременное возбуждение колебательных и электронных состояний молекулы O_2 резонансным лазерным излучением приводит к более сильному ускорению цепных реакций по сравнению с возбуждением только электронных степеней свободы молекулярного кислорода, что позволяет воспламенить водородно-кислородную смесь в сверхзвуковом потоке при очень низких температурах газа ($T_0 = 400 \text{ K}$) на небольших расстояниях от зоны воздействия излучения ($L_{in} < 1 \text{ м}$) и малых значениях энергии излучения, подведенной к газу ($\sim 0.07 - 0.1 \text{ эВ/молекулу O}_2$). При возбуждении только электронных степеней свободы молекулы $\text{O}_2(b^1\Sigma_g^+, V = 0)$ для получения тех же значений L_{in} необходимо подвести к газу в 5–7 раз больше энергии. Инициирование низкотемпературного горения смеси $\text{H}_2 - \text{O}_2$ путем одновременного возбуждения колебательных и электронных состояний молекулы $\text{O}_2(b^1\Sigma_g^+, V = 1)$ излучением с $\lambda_l = 687 \text{ нм}$ позволяет значительно (до 30 %) увеличить эффективность использования химической энергии системы и получить более высокие значения температуры и давления продуктов сгорания по сравнению с обычным тепловым методом инициирования горения и по сравнению со случаем возбуждения только электронных состояний молекулярного кислорода.

В четвертой главе проведен сравнительный анализ методов инициирования горения лазерным излучением.

В Таблице 1 приведены данные различных экспериментальных и теоретических исследований, посвященных методам лазерно-индуцированного воспламенения, в том числе и для метода, основанного на возбуждении внутренних степеней свободы молекул, полученные в данной работе и позволившие провести это сравнение. В первом столбце указана исследуемая смесь, ее состав и параметры (если эти параметры не указаны, то смесь — стехиометрическая при нормальных условиях), молекула, ответственная за поглощение излучения, отмечена жирным шрифтом. Также в таблице приведена плотность поглощенной энергии лазерного излучения — E_a и время задержки воспламенения — τ_{in} .

Естественно, что данные величины представлены для различных смесей и условий, в которых реализуется воспламенение. Тем не менее, можно

Таблица 1. Характерные параметры среды и излучения при лазерно-индуцированном инициировании горения

Смесь, условия	E_a , мДж/см ³	τ_{in} , мс	Лит.
Локальный нагрев смеси			
H ₂ -O ₂ -H ₂ O(5%), 0.01 атм	4.1	200	[A1]
H ₂ -воздух-O ₃ (0.5%), 600 К, 0.6 атм	190	0.12	[A3]
Фотодиссоциация молекул реагентов			
H ₂ -O ₂ -NH ₃ (1%)	137	0.5	[7]
H ₂ -воздух-NH ₃ (1%)	190	1	[7]
H ₂ -воздух-O ₃ (0.5%), 600 К, 0.5 атм	0.048	100	[8]
Лазерная искра			
H ₂ -воздух	110	—	[9]
Возбуждение внутренних степеней свободы молекул			
H ₂ -O ₂ -H ₂ O(5%), 0.01 атм	2.55	200	[A1]
H ₂ -воздух-O ₃ (0.5%), 600 К, 0.6 атм	4.9	0.12	[A3]
H ₂ -O ₂ , 350 К, 0.1 атм	11	0.26	[A4]

отметить, что метод, основанный на возбуждении колебательных и электронных степеней свободы молекул наиболее энергетически эффективен. Он требует наименьшего вложения энергии в исходную смесь для обеспечения воспламенения. Однако необходимо отметить, что с точки зрения величины подведенной энергии данный метод проигрывает остальным методам, ввиду невысоких значений коэффициентов поглощения при возбуждении колебательных, либо электронных степеней свободы молекул. Этот недостаток может быть преодолен при использовании оптической схемы, позволяющей осуществлять многократное сканирование лазерным лучом по приблизительно одной и той же области пространства.

Сравнение продемонстрировало несомненное преимущество фотохимического метода, метода лазерной искры и метода, основанного на возбуждении внутренних степеней свободы перед методом термического нагрева смеси. Среди оставшихся трех методов определенными преимуществами обладают методы лазерного инициирования горения путем фотодиссоциации или возбуждения внутренних степеней свободы реагирующих молекул. Данные методы наиболее энергетически выгодны, позволяют осуществлять инициирование горения смеси как в импульсном, так и в непрерывном режиме, в отличие от метода лазерной искры, а также позволяют не только инициировать горение, но и управлять им. Основным

достоинством метода лазерной искры является то, что он позволяет использовать для инициирования горения любой лазер достаточной мощности вне зависимости от длины волны генерируемого излучения, однако он энергетически наименее эффективен. Сравнение метода фотохимического инициирования горения и метода, основанного на возбуждении внутренних степеней свободы молекул, показывает, что в широком диапазоне начальных параметров колебательное либо электронное возбуждение реагирующих молекул позволяет получить меньшие значения времени задержки воспламенения и температуры воспламенения при той же величине вложенной в газ энергии, однако в некотором диапазоне параметров, например при воспламенении водородно-воздушных смесей особенно в области повышенных температур и низких давлений, фотодиссоциация молекул лазерным излучением более энергетически выгодна.

В Заключение приведены основные результаты работы.

1. Разработана детальная термически неравновесная уровневая кинетическая модель для атомно-молекулярной системы $O(^3P) - O(^1D) - O_2(X^3\Sigma_g^-) - O_2(a^1\Delta_g) - O_2(b^1\Sigma_g^+) - O_3$, включающая процессы $V-T$ релаксации, $V-V$ и $V-V'$ обмена, $E-T$ релаксации, $E-E$ обмена и химические реакции с указанными компонентами. Произведено сравнение результатов, получаемых с использованием данной модели, с данными различных экспериментальных и теоретических работ. Показано, что разработанная модель позволяет правильно описать эксперименты по релаксации электронно-колебательных состояний молекулярного кислорода, диссоциации O_2 за фронтом ударной волны и самовоспламенению озона.

2. Для исследования физико-химических процессов при горении водородно- и углеводородно-воздушных смесей за ударной волной и при инициировании горения путем возбуждения внутренних степеней свободы реагирующих молекул была создана термически неравновесная модовая кинетическая модель.

3. С использованием модовой и уровневой моделей для химически реагирующего газа проведен детальный анализ диссоциации молекулярного кислорода за ударной волной. Показано, что для правильного описания поведения концентраций компонентов за фронтом сильной ударной волны необходимо использовать уровневую модель, учитывающую возбуждение и релаксацию колебаний молекул O_2 не только в основном электронном состоянии, но и в возбужденных электронных состояниях $a^1\Delta_g$ и $b^1\Sigma_g^+$. Однако для правильного предсказания эволюции макроскопических параметров при рассматриваемых условиях, достаточно использовать значительно более простую модовую модель.

4. Показано, что использование термически равновесных моделей хими-

ческой кинетики для описания горения различных смесей, инициируемого наклонной ударной волной, может привести к существенному (в 2 – 3 раза) занижению длины зоны индукции и на 25 – 30% завышению давления в продуктах сгорания по сравнению с термически неравновесной моделью. Обусловлены эти эффекты в основном уменьшением температуры и плотности газа в сверхзвуковом потоке за фронтом ударной волны вследствие перехода энергии из поступательных в колебательные степени свободы реагентов.

5. Показано, что предварительное возбуждение колебаний молекул N_2 перед фронтом ударной волны позволяет существенно (в 10–15 раз) сократить длину зоны индукции за фронтом ударной волны в метано-воздушной смеси.

6. Проведен анализ кинетических механизмов при инициировании горения смесей $H_2 - O_2$ (воздух), $CH_4 - O_2$ (воздух) и $C_2H_2 - O_2$ (воздух) путем возбуждения колебательных степеней свободы молекул воды или озона лазерным излучением. Показано, что возбуждение колебаний молекул H_2O и O_3 позволяет существенно снизить температуру воспламенения и время индукции (либо длину зоны индукции) данных смесей в достаточно широком диапазоне начальных условий. Эффективность такого метода инициирования горения во много (10 – 50) раз выше эффективности локального нагрева среды лазерным излучением в той области параметров, где время индуцированных переходов меньше времени релаксации энергии возбужденных молекул.

7. Проведен анализ кинетики цепных реакций в смеси $H_2 - O_2$ при одновременном возбуждении электронных и колебательных степеней свободы молекул O_2 резонансным лазерным излучением. Показано, что такое возбуждение приводит к значительному ускорению воспламенения смеси $H_2 - O_2$ в сверхзвуковом потоке по сравнению с возбуждением только электронных степеней свободы молекулярного кислорода.

8. На основе полученных в работе данных для метода лазерно-индуцированного инициирования горения путем возбуждения внутренних степеней свободы реагирующих молекул и имеющихся литературных данных для методов, основанных на термическом нагреве, фотодиссоциации исходных реагентов лазерным излучением, и метода лазерной искры был проведен сравнительный анализ эффективности данных способов лазерного инициирования горения, продемонстрировавший существенные преимущества метода, основанного на возбуждении внутренних степеней свободы, перед остальными методами.

Список публикаций по теме диссертации

- [A1] А. М. Старик, Н. С. Титова, Б. И. Луховицкий. Кинетика низкотемпературного инициирования горения смесей $\text{H}_2+\text{O}_2+\text{H}_2\text{O}$ при возбуждении молекулярных колебаний H_2O лазерным излучением // *Журнал технической физики*. — 2004. — Т. 74, № 1. — С. 77–83.
- [A2] Б. И. Луховицкий, А. М. Старик, Н. С. Титова. Об инициировании горения смесей O_2/O_3 при возбуждении асимметричных колебаний озона лазерным излучением // *Кинетика и катализ*. — 2004. — Т. 45, № 6. — С. 897–903.
- [A3] Б. И. Луховицкий, А. М. Старик, Н. С. Титова. О возможности интенсификации цепных процессов в горючих смесях при возбуждении молекулярных колебаний реагентов лазерным излучением // *Физика горения и взрыва*. — 2005. — Т. 41, № 4. — С. 29–38.
- [A4] А. М. Старик, Б. И. Луховицкий. О механизмах интенсификации горения при одновременном возбуждении колебательных и электронных состояний реагирующих молекул // *Доклады Академии наук*. — 2005. — Т. 402, № 3. — С. 333–338.
- [A5] Б. И. Луховицкий, А. М. Старик, Н. С. Титова. Об инициировании горения в сверхзвуковом потоке водородовоздушной смеси излучением CO_2 -лазера // *Механика жидкости и газа*. — 2005. — № 2. — С. 157–167.
- [A6] А. М. Старик, Б. И. Луховицкий. О механизмах инициирования горения смеси $\text{H}_2/\text{O}_3/\text{O}_2$ в сверхзвуковом потоке при воздействии ИК - лазерного излучения // *Кинетика и катализ*. — 2006. — Т. 47, № 3. — С. 339–346.
- [A7] А. М. Старик, Б. И. Луховицкий, В. В. Наумов, Н. С. Титова. О механизмах интенсификации горения при возбуждении молекул O_2 электрическим разрядом // *Журнал технической физики*. — 2007. — Т. 77, № 10. — С. 34–42.
- [A8] А. М. Старик, Б. И. Луховицкий, Н. С. Титова. О механизмах инициирования горения в смесях $\text{CH}_4(\text{C}_2\text{H}_2)/\text{O}_3$ при возбуждении молекул O_3 лазерным излучением // *Кинетика и катализ*. — 2007. — Т. 48, № 3. — С. 368–387.
- [A9] А. М. Старик, Б. И. Луховицкий, Н. С. Титова. Об инициировании горения смеси CH_4-O_2 в сверхзвуковом потоке при возбуждении молекул O_2 электрическим разрядом // *Физика горения и взрыва*. — 2008. — Т. 44, № 3. — С. 3–16.
- [A10] Б. И. Луховицкий, А. М. Старик, Н. С. Титова. Термически неравновесные процессы при воспламенении углеводородно-воздушных смесей за ударными волнами // *Химическая физика*. — 2008. — Т. 27, № 9. — С. 66–76.
- [A11] В. I. Loukhovitski, A. M. Starik. Modeling of vibration–electronic–chemistry coupling in the atomic–molecular oxygen system // *Chemical Physics*. — 2009. — Vol. 360. — P. 18–26.

- [A12] *A. M. Starik, N. S. Titova, B. I. Loukhovitski*. Control of combustion and detonation by means of resonance laser radiation. Analysis and potentialities // Society of Photo-Optical Instrumentation Engineers (SPIE) Conference Series / Ed. by C. Cavaller, G. P. Haddleton, M. Hugenschmidt. — Vol. 4948. — 2003. — P. 411–417.
- [A13] *A. M. Starik, N. S. Titova, B. I. Loukhovitski*. Novel approach to control the combustion processes by laser induced excitation of target molecules // Combustion and Pollution: Environmental Impact / Ed. by G. D. Roy, S. M. Frolov, A. M. Starik. — M.: Torus press, 2003. — P. 46–50.
- [A14] *A. M. Starik, B. I. Loukhovitski, N. S. Titiva*. Laser-induced generation of singlet oxygen as an efficient approach to control the supersonic combustion // Application of Detonation for Propulsion. — M.: Torus press, 2004. — P. 151–158.
- [A15] *A. M. Starik, N. S. Titiva, B. I. Loukhovitski*. Novel approach to enhance chain reactions in combustible mixtures by resonance laser radiation // Combustion and Pollution: Environmental Impact / Ed. by G. D. Roy, S. M. Frolov, A. M. Starik. — M.: Torus press, 2005. — P. 31–50.
- [A16] *A. M. Starik, N. S. Titova, B. I. Loukhovitski*. Laser-induced excitation of target molecules as an efficient approach to control the combustion and technological chemical processes // International Conference on Lasers, Applications, and Technologies 2005: High-Power Lasers and Applications / Ed. by W. L. Bohn, V. S. Golubev, A. A. Ionon, V. Y. Panchenko. — Vol. 6053. — 2005. — P. 1–12.
- [A17] *A. M. Starik, B. I. Lukhovitsky, N. S. Titova*. Initiation of combustion by laser-induced excitation of molecular vibrations of reactants // *Journal of Russian Laser Research*. — 2006. — Vol. 27, no. 6. — P. 533–551.
- [A18] *A. M. Starik, B. I. Loukhovitski, A. P. Chernukho, V. V. Naumov*. Initiation of Combustion of $H_2(CH_4)-O_2$ Mixture with Excitation of O_2 Molecules by Electric Discharge // Nonequilibrium Phenomena / Ed. by G. D. Roy, A. M. Starik, S. M. Frolov. — M.: Torus press, 2009. — P. 438–444.
- [A19] *A. M. Starik, B. I. Loukhovitski, N. S. Titova et al.* Intensification of shock-induced combustion by electrical discharge-excited oxygen molecules // 22nd International Colloquium on the Dynamics of Explosions and Reactive Systems ICDERS (CD). — 2009.
- [A20] *A. M. Старик, Б. И. Луховицкий*. Перспективы использования лазерного излучения для управления процессами воспламенения и горения // Неравновесные физико-химические процессы в газовых потоках и новые принципы организации горения / Под ред. А. М. Старика. — М.: Torus Press, 2011.
- [A21] *A. M. Starik, B. I. Loukhovitski, A. S. Sharipov, N. S. Titova*. Intensification of shock-induced combustion by electric-discharge-excited oxygen molecules: numerical study // *Combustion Theory and Modelling*. — 2010. — Vol. 14, no. 5. — P. 653–679.

Цитированная литература

- [1] P. D. Ronney. Laser versus conventional ignition of flames // *Optical Engineering*. — 1994. — Vol. 33, no. 2. — P. 510–521.
- [2] T. X. Phuoc, F. P. White. Laser-induced spark ignition of CH₄/air mixtures // *Combustion and Flame*. — 1999. — Vol. 119, no. 3. — P. 203–216.
- [3] D. A. Pejaković, E. R. Wouters, K. E. Phillips et al. Collisional removal of O₂(b¹Σ_g⁺, V = 1) by O₂ at thermospheric temperatures // *Journal of Geophysical Research*. — 2005. — Vol. 110. — P. A03308.
- [4] L. B. Ibragimova, N. G. Bykova, I. E. Zabelinskii et al. Determination of the vibrational temperature of molecular oxygen behind the shock wave front using absorption characteristics in a Schumann-Runge system // *West-East High Speed Flow Field Conference, Moscow*. — 2007. — P. 1–9.
- [5] В. В. Лунин, М. П. Попович, С. Н. Ткаченко. Физическая химия озона. — М.: Изд-во МГУ, 1998. — С. 480.
- [6] А. М. Старик, Н. С. Тимова. О кинетических механизмах инициирования горения водородно-кислородных смесей при возбуждении электронных степеней свободы молекулярного кислорода лазерным излучением // *Журнал технической физики*. — 2003. — Т. 73, № 3. — С. 334–343.
- [7] M. S. Chou, T. J. Zukowski. Ignition of H₂/O₂/NH₃, H₂/Air/NH₃ and CH₄/O₂/NH₃ mixtures by excimer-laser photolysis of NH₃ // *Combustion and Flame*. — 1991. — Vol. 87, no. 2. — P. 191–202.
- [8] А. М. Старик, П. С. Кулешов, Н. С. Тимова. Кинетика инициирования горения водородо-воздушной смеси с примесью озона лазерным излучением ультрафиолетового диапазона // *Журнал технической физики*. — 2008. — Т. 78, № 2. — С. 95–102.
- [9] J. A. Syage, E. W. Fournier, R. Rianda, R. B. Cohen. Dynamics of flame propagation using laser-induced spark initiation: ignition energy measurements // *Journal of Applied Physics*. — 1988. — Vol. 64, no. 3. — P. 1499–1507.