

УДК 537.56

## КИНЕТИКА ХИМИЧЕСКОЙ ИОНИЗАЦИИ В УДАРНЫХ ВОЛНАХ. III. ВЛИЯНИЕ ИНЕРТНОГО ГАЗА-РАЗБАВИТЕЛЯ НА СКОРОСТЬ ХИМИЧЕСКОЙ ИОНИЗАЦИИ

© 2009 г. Ю. К. Карасевич

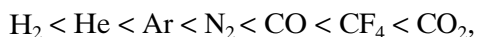
*Институт химической физики им. Н.Н. Семенова РАН, Москва**E-mail: yukarasevich@yandex.ru*

Поступила в редакцию 28.09.2007 г.

Экспериментально в ударных волнах исследованы процессы ионизации при распаде азотистоводородной кислоты и окислении метана. В обоих случаях установлено существенное изменение кинетических характеристик химической ионизации при замене аргона в качестве инертного газа-разбавителя на гелий. Для объяснения эффекта разбавителя предположена гипотеза о том, что ответственные за химическую ионизацию реакции протекают через стадию образования промежуточного возбужденного комплекса. Проведены расчеты с использованием кинетических схем рассматриваемых процессов.

Химическая ионизация, открытая и изучаемая в пламенах [1, 3], является сверхравновесной. Неравновесный характер ионизации установлен не только для углеводородных, но и для некоторых других пламен (аммиачных [4, 5], дициановых [6] и др.) и в релаксационной зоне за сильными ударными волнами в воздухе [7]. Это явление связано с протеканием сильно экзотермических реакций, таких как реакции рекомбинации атомов или радикалов, при которых в результате образования сильных химических связей выделяется энергия, близкая по величине к потенциалу ионизации продукта рекомбинации. Такие реакции были обнаружены и получили название реакций ассоциативной ионизации.

В ряде работ отмечается влияние инертного газа-разбавителя на скорость химической ионизации в различных системах. Данные по этому вопросу немногочисленны и противоречивы. Впервые эффект был замечен в работе [8]. При исследовании химионизации в смесях атомарных азота и кислорода было установлено, что скорость ионизации в среде гелия почти в 300 раз выше, чем в среде аргона. Авторы только констатируют этот факт, никак его не объясняя. В работе [9] влияние газа-разбавителя на скорость ионизации и интенсивность УФ-излучения исследовали для реакции ацетилена с атомарным кислородом при комнатной температуре в среде гелия, который частично или полностью замещали другими разбавителями. Было установлено, что ток насыщения при замене гелия на другие разбавители изменяется. Эффективность различных разбавителей изменялась в ряду

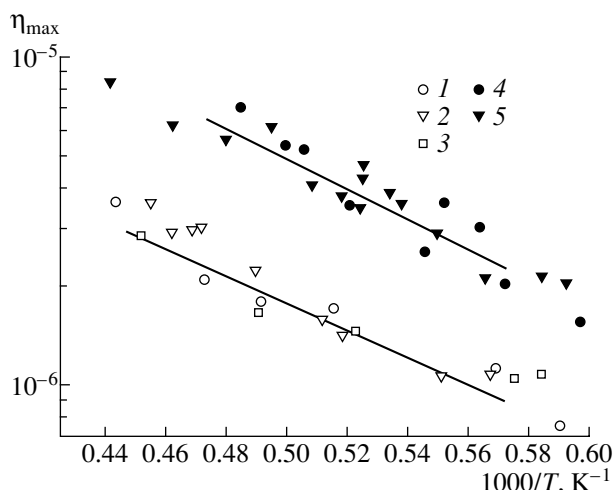


причем скорость ионизации в среде  $\text{H}_2$  была в 10 раз меньше, а в среде  $\text{CO}_2$  – в 20 раз больше, чем в гелии. Предложенная обобщенная схема процесса, хотя и позволяет при определенных предположениях качественно описать экспериментально наблюдаемые зависимости, не конкретна. Влияние газа-разбавителя на чувствительность ионизационно-пламенного детектора хроматографа исследовали в работах [10, 11]. Было обнаружено изменение тока детектора в зависимости от того, какой инертный газ добавляли в поток. Эффективность различных инертных газов при этом изменялась в ряду



Обратим внимание на то, что ряд этот существенно отличается от ряда, полученного в работе [9]. Авторы обнаружили, что эффективность разбавителей возрастает с уменьшением их теплопроводности, и проверили возможность объяснения эффекта изменениями температуры за счет разницы в теплотерях. Однако величина эффекта оказалась, по их мнению, слишком большой.

В работе [12] исследовали влияние  $\text{Ar}$ ,  $\text{Ne}$ ,  $\text{N}_2$  и  $\text{H}_2\text{O}$  на ионизационный процесс в ацетилено-кислородном пламени. Эффект изучался при помощи зонда Ленгмюра. Показано, что введение в пламя присадок оказывает заметное влияние на полное количество электронов в зоне горения. Для объяснения эффекта авторы предположили, что в реакции ассоциативной ионизации на первой стадии образуется комплекс, представляющий собой либо возбужденный радикал  $\text{CNO}^*$  с уровнем возбуждения, близким к границе континуума, либо ион  $\text{CNO}^+$  и электрон, совершающий финитное движение около иона. При столкнове-



**Рис. 1.** Зависимости от температуры выхода электронов при распаде  $\text{HN}_3$  в смесях: 0.5 (1), 1.0 (2) и 2.3% (3)  $\text{HN}_3$  в аргоне; 0.5 (4) и 1.0% (5)  $\text{HN}_3$  в гелии. Точки – эксперимент, прямые линии – зависимости, полученные из расчетов по схеме (табл. 1) для аргона и гелия.

ниях этого комплекса с молекулами, имеющими отрицательное сродство к электрону, происходит ионизация, положительное – диссоциация на нейтральные частицы.

Таким образом, из приведенных работ видно, что газ-разбавитель оказывает влияние на измерения ионизационных характеристик различных пламен. Однако на основании этих данных нельзя сделать однозначного заключения о причинах такого влияния. Все упомянутые выше данные получены в пламенах, и кинетику ионизации при этом не исследовали. В работе [13] исследовали кинетику ионизации при распаде азотистоводородной кислоты в ударных волнах в условиях, свободных от проблем, связанных со сложной газодинамикой, явлениями переноса, градиентами температуры, и также наблюдали существенное, почти на порядок, увеличение скорости ионизации при замене аргона, используемого в качестве газа-разбавителя, на гелий. Для объяснения этого эффекта было принято, что реакция ассоциативной ионизации, определяющая протекание ионизации в исследуемой системе, происходит с образованием промежуточного возбужденного комплекса.

Настоящая работа предпринята в продолжение работы [13] с привлечением дополнительного экспериментального материала, включая данные, полученные при исследовании в ударных волнах влияния газа-разбавителя на кинетику ионизации при окислении метана.

### ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Исследования производили в ударной трубе, описанной в [14], за отраженными ударными волнами. В экспериментах с азотистоводородной кисло-

той был выбран диапазон температур 1670–2300 К и давлений 0.4–2.3 атм, с метановыми смесями – диапазон температур 2150–3150 К, атмосферное давление. Термодинамические параметры смесей за фронтом отраженной ударной волны рассчитывали по данным измерений скорости падающей ударной волны в приближении одномерной теории ударной трубы; необходимые данные взяты из [15]. Погрешность при определении температуры и давления газа составляла не более 1.5 и 5% соответственно. В опытах по исследованию кинетики ионизации использовали смеси следующих составов: 0.5, 1.0 и 2.3%  $\text{HN}_3$  в аргоне; 0.5 и 1.0%  $\text{HN}_3$  в гелии; 0.6%  $\text{CH}_4$  + 2.4%  $\text{O}_2$  в аргоне и гелии.

В опытах измеряли концентрации электронов в зависимости от времени ( $n_e(t)$ ) и частоту столкновений электронов с частицами окружающего газа с помощью СВЧ-интерферометра с двухпроводной линией в качестве зондирующего элемента. Применение двухпроводной линии обеспечивает достаточно высокое пространственное разрешение: 3–5 мм. Погрешность измерений концентраций электронов не превышала  $\pm 30\%$ . Описание интерферометра приведено в работе [16]. В опытах с азотистоводородной кислотой одновременно регистрировали интенсивность ультрафиолетового излучения возбужденных радикалов  $\text{NH}(A^3\Pi_u \rightarrow X^3\Sigma^-)$  на длине волны  $\lambda = 337.5$  нм.

При обработке экспериментальных профилей в соответствии с методикой, предложенной в [13], определяли характерные параметры зависимостей концентрации электронов от времени: максимальную скорость ионизации ( $w_{\text{max}}$ ) и максимальный выход электронов на одну молекулу метана или азотистоводородной кислоты ( $\eta_{\text{max}}$ ). В опытах с метановыми смесями дополнительно определяли время индукции ( $\tau_i$ ), а в опытах с азотистоводородной кислотой – максимальное значение интенсивности излучения возбужденных радикалов  $\text{NH}(A^3\Pi_u \rightarrow X^3\Sigma^-)$  на длине волны  $\lambda = 337.5$  нм ( $J_{\text{max}}$ ).

### РЕЗУЛЬТАТЫ ЭКСПЕРИМЕНТОВ

На рис. 1–6 представлены температурные зависимости параметров, характеризующих профили концентрации электронов, полученные в экспериментах. Рассмотрим сначала результаты опытов с аргоном в качестве газа-разбавителя. Из рис. 1 (1–3) видно, что выход электронов на одну израсходованную молекулу  $\text{HN}_3$  в опытах с аргоном возрастает при увеличении температуры с эффективной энергией активации 19 ккал/моль и достигает при  $T = 2250$  К величины  $3.3 \times 10^{-6}$ . При той же температуре выход электронов на один атом углерода несколько ниже и составляет  $2 \times 10^{-6}$  (рис. 4), а температурная зависимость выхода соответствует эффективной энергии активации 30 ккал/моль. Скорость ионизации при распаде  $\text{HN}_3$  существенно выше, чем при окислении ме-

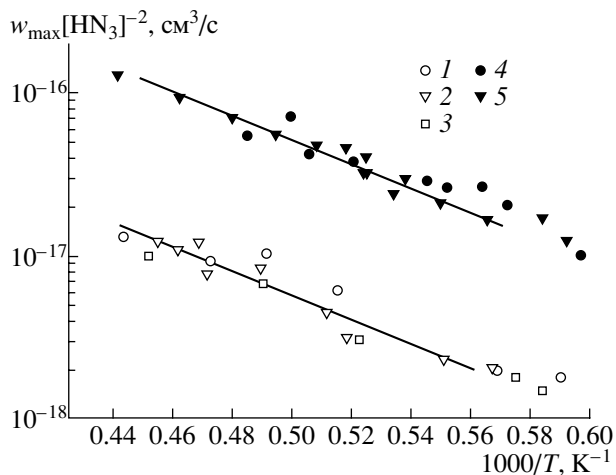


Рис. 2. Зависимости от температуры максимальной скорости ионизации при распаде  $\text{HN}_3$ . (Обозначения как на рис. 1).

тана. Например, максимум скорости ионизации в смеси 0.5%  $\text{HN}_3 + \text{Ar}$  при  $T = 2250 \text{ K}$  составляет  $1.7 \times 10^{16} \text{ cm}^{-3} \text{ c}^{-1}$  (рис. 2), а в смеси 0.6%  $\text{CH}_4 + 2.4\% \text{ O}_2 + \text{Ar}$  при той же температуре –  $7 \times 10^{14} \text{ cm}^{-3} \text{ c}^{-1}$  (рис. 5, точки 1). При этом процесс ионизации при распаде  $\text{HN}_3$  начинается сразу после прихода фронта отраженной ударной волны в измерительное сечение, а при окислении метана наблюдается задержка начала ионизации (рис. 6, точки 1). Отметим, что максимум скорости ионизации при распаде  $\text{HN}_3$  по времени примерно совпадает с максимумом интенсивности излучения возбужденных радикалов  $\text{NH}(A^3\Pi_u \rightarrow X^3\Sigma^-)$ . На рис. 2 (1–3) приведена экспериментальная температурная зависимость отношения  $w_{\text{max}}/[\text{HN}_3]^2$ , полученная в опытах с аргоновыми смесями. Это отношение наилучшим образом отражает экспериментально наблюдаемую зависимость скорости ионизации от концентрации азотистоводородной кислоты в исходных смесях. Аналогичный характер имеет и температурная зависимость отношения максимальной интенсивности ультрафиолетового излучения  $J_{\text{max}}/[\text{HN}_3]^2$  (рис. 3).

Замена аргона на гелий приводит к изменению всех параметров, что наглядно видно из рис. 1–6. При этом для смесей с гелием выход при распаде  $\text{HN}_3$  в ~2.5 раза более высокий, чем для смесей с аргоном (рис. 1), при окислении метана выход также увеличивается в ~1.8 раза (рис. 4). Скорость ионизации при распаде  $\text{HN}_3$  возрастает почти на порядок (рис. 2), а интенсивность излучения увеличивается значительно слабее – всего в 1.3 раза (рис. 3). Скорость ионизации при замене аргона на гелий возрастает и в процессе окисления метана, хотя и в несколько меньшей степени, чем при распаде  $\text{HN}_3$  – в 3.5 раза (рис. 5). При этом становится короче и период индукции ионизации (рис. 6).

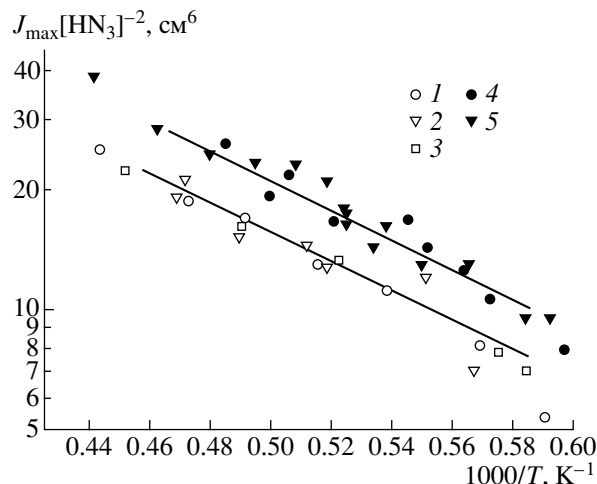


Рис. 3. Зависимости от температуры максимальной интенсивности излучения радикалов  $\text{NH}(A^3\Pi_u)$  на длине волны  $\lambda = 337.5 \text{ nm}$  при распаде  $\text{HN}_3$ . (Обозначения как на рис. 1).

### ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Обратимся сначала к анализу влияния разбавителя на ионизацию при распаде  $\text{HN}_3$ . Проведенный в работе [13] анализ экспериментальных данных для этого процесса представляет веские аргументы в пользу механизма ионизации и возбуждения, основанного на следующих реакциях:

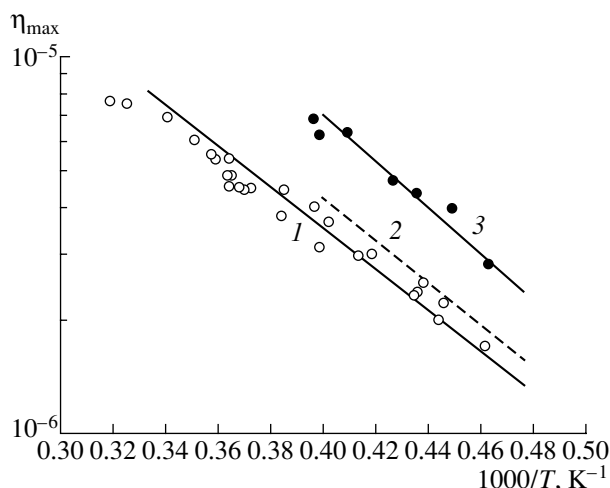
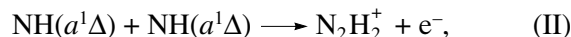
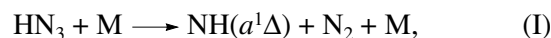


Рис. 4. Зависимости от температуры выхода электронов в смесях 0.6%  $\text{CH}_4 + 2.4\% \text{ O}_2$  в аргоне (1) и в гелии (2, 3). Точки – эксперимент, прямые – результаты расчета по кинетической схеме работы [27] для аргона (1) и гелия с  $k_{\text{эф}}^{\text{Ar}} = 1.5 \times 10^{-13} \text{ cm}^3/\text{c}$  (2) и для гелия с  $k_{\text{эф}}^{\text{He}} = 6.5 \times 10^{-13} \text{ cm}^3/\text{c}$  (3).

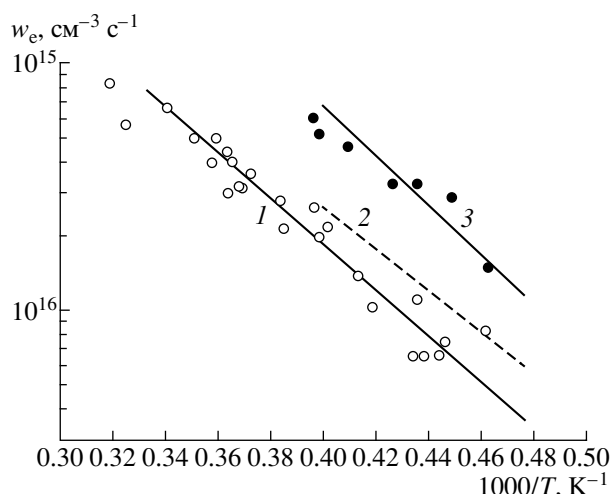


Рис. 5. Зависимости от температуры максимальной скорости ионизации в смесях 0.6%  $\text{CH}_4$  + 2.4%  $\text{O}_2$ . (Обозначения как на рис. 4).

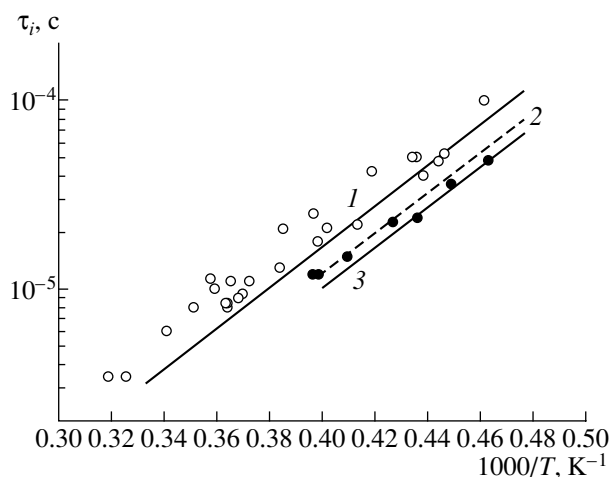
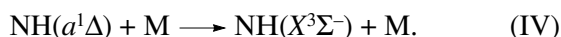


Рис. 6. Зависимости от температуры времени индукции ионизации в смесях 0.6%  $\text{CH}_4$  + 2.4%  $\text{O}_2$ . (Обозначения как на рис. 4).

Распад  $\text{HN}_3$  в ударных волнах (I), как показано в [17], при температурах выше 1200 К протекает по каналу, разрешенному по спину, с образованием синглетного электронно-возбужденного радикала  $\text{NH}(a^1\Delta)$ .

В работе [13] приводятся качественные соображения относительно того, что весьма ошутимое влияние инертного газа-разбавителя на скорость ионизации связано с протеканием реакции (II) через образование промежуточного возбужденного комплекса  $\text{N}_2\text{H}_2^*$ . Рассмотрим это явление подробнее.

Очевидно, что такое влияние может осуществляться либо за счет изменения концентрации радикалов  $\text{NH}(a^1\Delta)$ , вступающих в реакцию, путем воздействия на скорости их образования и распада, либо за счет непосредственного участия молекул разбавителя в реакции (II). Учитывая, что в реакции (II) принимают участие электронно-возбужденные радикалы  $\text{NH}(a^1\Delta)$ , естественно предположить, что влияние разбавителя связано с различной эффективностью тушения электронного возбуждения аргоном и гелием. На первый взгляд наблюдаемый эффект качественно соответствует этим ожиданиям. Предположим, что гибель радикала  $\text{NH}(a^1\Delta)$  происходит, главным образом, в реакции тушения возбуждения при столкновениях с атомами разбавителя:



Рассмотрев две последовательные реакции (I) и (IV), получаем аналитическую зависимость концентрации радикалов  $\text{NH}(a^1\Delta)$  от времени, из которой находим, что интегральный выход электронов по реакции (II) при этом равен

$$\eta_i = \frac{k_2}{[\text{HN}_3]} \int_0^\infty [\text{NH}(a^1\Delta)]^2 dt = \frac{1}{2} \frac{[\text{HN}_3] k_2 \kappa^2}{[\text{M}] k_1 (1 + \kappa)}, \quad (1)$$

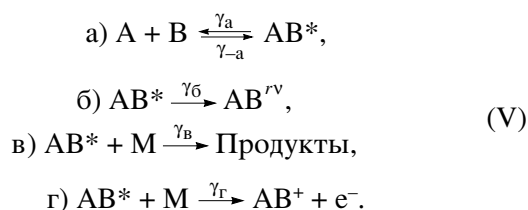
где  $\kappa = k_1/k_4$ .

Из соотношения (1) следует, что выход электронов должен быть обратно пропорционален давлению и пропорционален исходной концентрации  $\text{HN}_3$ . Однако в экспериментах зависимость выходов электронов от начальной концентрации  $\text{HN}_3$  и давления не наблюдается (рис. 1). Добавим, что согласно [18], скорость расходования  $\text{NH}(a^1\Delta)$  при фотолизе  $\text{HN}_3$  в среде аргона практически зависит только от концентрации  $\text{HN}_3$  даже при содержании ее в смеси 0.1%, что указывает на слабое тушение электронного возбуждения  $\text{NH}(a^1\Delta)$  в процессах с участием аргона.

Это рассмотрение показывает, что реакции с участием разбавителя в аргоне и гелии либо вносят примерно одинаковый вклад в процессы формирования профиля концентрации радикала  $\text{NH}(a^1\Delta)$ , либо, что более вероятно, малозначительны. Следует заключить, что влиянием газоразбавителя на образование и гибель радикалов  $\text{NH}(a^1\Delta)$  не удастся описать изменения скорости ионизации, наблюдаемые при замене одного разбавителя на другой.

Поэтому для объяснения наблюдаемых различий в скоростях ионизации предположим непосредственное участие разбавителя в реакции (II). Процесс в этом случае протекает через образование промежуточного комплекса, представляющего собой либо возбужденный радикал  $\text{N}_2\text{H}_2^*$  с уровнем возбуждения, близким к границе континуума, либо ион  $\text{N}_2\text{H}_2^+$  и электрон, совершающий финитное движение около иона, как предлагалось в работе [12].

Рассмотрим следующую схему процесса ассоциативной ионизации с участием частиц А и В через образование промежуточного электронно-возбужденного комплекса  $\text{AB}^*$ :



В схеме (V) реакция (а) соответствует образованию комплекса при столкновении и его спонтанному распаду на исходные реагенты; реакция (б) – дезактивации комплекса путем конверсии электронного в колебательно-вращательное возбуждение АВ; реакции (в) и (г) – дезактивации и ионизации комплекса при столкновении с частицей окружающего газа соответственно.

В квазистационарном приближении для концентрации АВ\* получим выражение для скорости ионизации:

$$w_e = [\text{A}][\text{B}] \frac{\gamma_a \gamma_r}{\gamma_b + \gamma_{-a}} \frac{[\text{M}]}{1 + \frac{\gamma_b + \gamma_r}{\gamma_b + \gamma_{-a}} [\text{M}]}. \quad (2)$$

В предельном случае высоких давлений, когда

$$G = \frac{\gamma_b + \gamma_r}{\gamma_b + \gamma_{-a}} [\text{M}] \gg 1, \quad (3)$$

скорость ионизации равна

$$w_e = [\text{A}][\text{B}] \frac{\gamma_a \gamma_r}{\gamma_b + \gamma_r} = k_{\text{эф}} [\text{A}][\text{B}], \quad (4)$$

а при  $G \ll 1$

$$w_e = [\text{A}][\text{B}] \frac{\gamma_a \gamma_r}{\gamma_b + \gamma_{-a}} = k_{\text{эф}} [\text{A}][\text{B}][\text{M}]. \quad (5)$$

Поскольку в условиях наших опытов зависимость скорости ионизации от давления не обнаружена (см. рис. 2), то следует принять, что реализуется случай высоких давлений (4). При этом влияние газа-разбавителя определяется различным соотношением констант скорости ионизации ( $\gamma_r$ ) и дезактивации ( $\gamma_b$ ) комплекса при столкновении с разными частицами.

В качестве структуры промежуточного комплекса можно предположить так называемое ридбергеровское состояние, т.е. такое, когда вся энергия электронного возбуждения сосредоточена на одном из электронов. Существует ряд указаний на то, что ридбергеровские состояния играют важную роль в реакциях, обратных ионизации, – рекомбинации [19], в том числе и в реакциях диссоциативной рекомбинации [20], обратных ассоциативной ионизации.

Энергия возбуждения внешнего электрона молекулы в ридбергеровском состоянии находится вблизи потенциала ионизации, и, следовательно, он имеет низкую кинетическую энергию (<1 эВ). Аргон благодаря эффекту Рамзауэра имеет аномально низкое сечение рассеяния электронов при

низких (~1 эВ) энергиях столкновений. В гелии эффект Рамзауэра не выражен.

Отличие сечений рассеяния электронов в аргоне от гелия проявляется и в наших опытах. Измеренные СВЧ-интерферометром частоты столкновений электронов с частицами окружающего газа при атмосферном давлении в аргоне  $\nu_{\text{Ar}} = (1.5 \pm 0.4) \times 10^{10} \text{ c}^{-1}$  ниже, чем в гелии  $\nu_{\text{He}} = (8 \pm 3) \times 10^{10} \text{ c}^{-1}$ . Оценка сечений рассеяния, полученная на основе этих измерений, дает для аргона  $\sigma_{\text{Ar}} = (6.1 \pm 1.5) \times 10^{-16} \text{ cm}^2$ , а для гелия  $\sigma_{\text{He}} = (3.3 \pm 1.3) \times 10^{-15} \text{ cm}^2$ . Если обе реакции (Vб) и (Vг) происходят в результате рассеяния внешнего электрона возбужденного переходного комплекса на атомах окружающего газа, то можно оценить суммарную величину их констант скорости в разных газах:

$$\text{в аргоне } (\gamma_b + \gamma_r)_{\text{Ar}} = 2.4 \times 10^{-11} \text{ cm}^3/\text{c}, \quad (6a)$$

$$\text{в гелии } (\gamma_b + \gamma_r)_{\text{He}} = 2.9 \times 10^{-10} \text{ cm}^3/\text{c}. \quad (6б)$$

Проведенное выше рассмотрение позволило выработать качественные представления о механизме ионизации при распаде  $\text{HN}_3$ , на основании которых, пренебрегая незначительным влиянием реакций с участием вторичных продуктов распада в области высоких температур, для описания возбуждения и ионизации можно построить сравнительно простую кинетическую модель, ограничившись рассмотрением минимума реакций образования и гибели радикалов  $\text{NH}(a^1\Delta)$  в области температур выше 1700 К. При понижении температуры ниже 1700 К многочисленные реакции с участием вторичных продуктов распада начинают играть все более важную роль, сильно осложняя весь процесс.

Соответствующая кинетическая схема представлена в таблице, где приведены значения предэкспоненциальных множителей для аргона и гелия (A) в  $\text{cm}^3/\text{c}$  (для реакции № 9 в  $\text{c}^{-1}$ ) и энергий активации (E) в ккал/моль, принятых для соответствующих констант скорости в виде  $k = A_{\text{exp}}(-E/RT)$ .

Данная кинетическая модель не претендует на полноту. Только константа скорости реакции № 1 распада  $\text{HN}_3$  получена экстраполяцией ее значений при более низких температурах, взятых из работы [17] (для гелия константа увеличена в 2.5 раза [21]), и константа скорости реакции № 2 взята из работы [22]. Остальные константы скорости реакций, вошедших в таблицу, подбирали с целью получения наилучшего описания экспериментальных профилей концентрации электронов и интенсивности излучения и температурных зависимостей параметров этих профилей. Принято, что интенсивность излучения пропорциональна скорости реакции № 14. Анализ зависимости параметров ионизации при распаде  $\text{HN}_3$  от давления и концентрации исходного вещества привел к выводу, что процесс ассоциативной ионизации протекает по механизму (V) в условиях высоких давле-

Кинетическая модель ионизации и возбуждения при распаде  $\text{HN}_3^*$ 

№	Реакция	A, см <sup>3</sup> /с		E, ккал/моль
		аргон	гелий	
1	$\text{HN}_3 + \text{M} \rightarrow \text{NH}(a^1\Delta) + \text{N}_2 + \text{M}$	$3.2 \times 10^{-9}$	$8.0 \times 10^{-9}$	40
2	$\text{HN}_3 + \text{NH}(a^1\Delta) \rightarrow \text{продукты}$		$9.0 \times 10^{-13}$	0
3	$\text{NH}(a^1\Delta) + \text{M} \rightarrow \text{NH}(X^3\Sigma^-) + \text{M}$	$5.0 \times 10^{-15}$	$4.0 \times 10^{-15}$	0
4	$\text{NH}(a^1\Delta) + \text{NH}(a^1\Delta) \rightarrow \text{продукты}$		$8.0 \times 10^{-12}$	0
5	$\text{NH}(a^1\Delta) + \text{NH}(a^1\Delta) \rightarrow \text{N}_2\text{H}_2^*$		$3.0 \times 10^{-12}$	30
6	$\text{N}_2\text{H}_2^* \rightarrow \text{NH}(a^1\Delta) + \text{NH}(a^1\Delta)$		$3.0 \times 10^4$	0
7	$\text{N}_2\text{H}_2^* \rightarrow \text{продукты}$		$3.0 \times 10^6$	0
8	$\text{N}_2\text{H}_2^* + \text{M} \rightarrow \text{продукты} + \text{M}$	$2.3 \times 10^{-11}$	$2.5 \times 10^{-10}$	0
9	$\text{N}_2\text{H}_2^* + \text{M} \rightarrow \text{N}_2\text{H}_2^+ + \text{e}^- + \text{M}$	$7.0 \times 10^{-13**}$	$3.3 \times 10^{-11**}$	0
10	$\text{N}_2\text{H}_2^+ + \text{e}^- \rightarrow \text{продукты}$		$2.0 \times 10^{-7}$	0
11	$2\text{NH}(a^1\Delta) \rightarrow \text{NH}(A^3\Pi_u) + \text{NH}(X^3\Sigma^-)$		$3.5 \times 10^{-14}$	11.5
12	$\text{NH}(A^3\Pi_u) \rightarrow \text{NH}(X^3\Sigma^-)$		$1.0 \times 10^5$	0
13	$\text{NH}(A^3\Pi_u) + \text{M} \rightarrow \text{NH}(X^3\Sigma^-) + \text{M}$	$5.0 \times 10^{-14}$	$4.0 \times 10^{-14}$	0
14	$\text{NH}(A^3\Pi_u) + \text{M} \rightarrow \text{NH}(X^3\Sigma^-) + \text{M} + h\nu$	$1.0 \times 10^{-15}$	$1.5 \times 10^{-15}$	0

\* Константа скорости представлена в виде  $k = A \exp(-E/kT)$ .\*\* Размерность A для реакции № 9 – с<sup>-1</sup>.

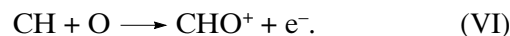
ний, т.е. при условии  $G \gg 1$ . Время жизни промежуточного электронно-возбужденного комплекса  $\text{N}_2\text{H}_2^*$  составляет  $\tau^* = 1/k_7 \approx 0.3$  мкс. При уменьшении этого времени на порядок значение критерия  $G$  становится  $\sim 1$ . Это означает, что комплекс должен быть достаточно долгоживущим. Существуют, однако, литературные свидетельства о том, что ридбергеровские состояния молекул в ряде случаев могут быть довольно устойчивы [23–26]. При значениях констант скорости реакций № 8 и № 9, полученных в предположении, что справедливы соотношения (6), процесс ионизации протекает в режиме высоких давлений ( $G \gg 1$ ). Эффективная константа скорости ионизации, определяемая из уравнения (4), дает  $k_{\text{эф}}^{\text{Ar}} = 87 \times 10^{-14} \exp(-E_5/RT)$  см<sup>3</sup>/с для аргона и  $k_{\text{эф}}^{\text{He}} = 3.5 \times 10^{-13} \exp(-E_5/RT)$  см<sup>3</sup>/с для гелия, где  $E_5 = 30$  ккал/моль – энергия активации реакции № 5.

Численное решение соответствующей системы уравнений производилось для условий:  $T = 1750\text{--}2250$  К,  $P = 0.5\text{--}2.5$  атм, содержание  $\text{HN}_3$  в исходных смесях – 0.5–2.5%. Хорошее совпадение с экспериментальными результатами (точки) получено для расчетных (прямые линии на рис. 1 и 2) температурных зависимостей  $\eta_{\text{max}}$  и  $w_{\text{max}}$ . Поскольку измерения интенсивности излучения относительны, то привязка расчета выполнена таким образом, чтобы совпадали максимальные значения расчетной и экспериментальной интенсивности излучения в опыте со смесью 0.5%  $\text{HN}_3$  +

+ Ar при  $T = 1850$  К. При всех остальных расчетах полученный таким образом переводной множитель, связывающий расчетную скорость реакции № 13 и интенсивность излучения, сохранялся. На рис. 3 сплошными линиями представлены расчетные зависимости для  $J_{\text{max}}$ . При варьировании содержания  $\text{HN}_3$  в исходных смесях и давления в 5 раз полученные при расчетах температурные зависимости параметров профиля ионизации отличались друг от друга не более чем на 25%. На рис. 1–3 приведены усредненные по всем расчетам зависимости.

Таким образом, несмотря на то, что принятая кинетическая модель является приближенной, она хорошо описывает кинетику ионизации и возбуждения при распаде азотистоводородной кислоты в смесях с аргоном и гелием.

Образование ионизованных продуктов при горении углеводородов обусловлено протеканием реакции ассоциативной ионизации:



В отличие от радикала  $\text{NH}(a^1\Delta)$ , который появляется в первом акте распада  $\text{HN}_3$ , радикал  $\text{CH}$  образуется в длинной последовательности реакций. Кинетическая схема ионизации при горении метана [27], разработанная на основе схемы горения метана [28], содержит десятки реакций с участием частиц газа-разбавителя. Схема хорошо описывает экспериментальные кинетические данные для ионизации метано-кислородных смесей в аргоне (рис. 4–6).

Попытаемся использовать схему [27] для оценки влияния газа-разбавителя на параметры иони-

зации по реакции (VI). Однако данные по константам скорости реакций с участием частиц газоразбавителя в среде гелия в литературе отсутствуют. Поэтому предположим, что константы скорости всех таких реакций изменяются при замене аргона на гелий пропорционально частоте столкновений. Это соответствует увеличению констант скорости в 2–2.5 раза. Результаты расчетов параметров ионизации при такой замене констант скорости представлены на рис. 4–6 (прямые 2). На рис. 6 можно видеть, что изменение расчетного времени индукции ионизации практически совпадает с экспериментальным. В то же время, рассчитанные зависимости от температуры максимального выхода электронов (рис. 4) и максимальной скорости ионизации (рис. 5) хотя и претерпевают изменения в сторону увеличения, но более слабые по сравнению с экспериментальными. Этот результат, во-первых, позволяет предположить, что сделанная замена констант скорости правильно отражает изменения, происходящие в процессе окисления метана при замене аргона на гелий, поскольку совпадают изменения характерных времен. Во-вторых, можно допустить, что реакция (VI) происходит с образованием промежуточного электронно-возбужденного комплекса СНО\*, аналогично реакции (II). В этом случае эффективная константа скорости реакции (VI) будет в аргоне  $k_{эф}^{Ar} = 1.5 \times 10^{-13}$  см<sup>3</sup>/с, как в работе [27], а в гелии  $k_{эф}^{He} = 6.5 \times 10^{-13}$  см<sup>3</sup>/с. Температурные зависимости параметров ионизации, полученные в результате расчетов по схеме работы [27] с константой скорости  $k_{эф}^{He}$ , представлены на рис. 4–6 (прямые 3).

### ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В статье рассмотрены два примера процессов, в которых проявляется влияние инертного газоразбавителя на кинетические характеристики химической ионизации в ударных волнах. В обоих случаях удалось количественно смоделировать это явление в предположении, что реакции ассоциативной ионизации, ответственные за ионизацию, протекают через стадию образования промежуточного возбужденного комплекса. Поскольку две различные реакции ассоциативной ионизации удалось описать с единых позиций, то можно предположить, что образование промежуточного возбужденного комплекса является общей чертой реакций ассоциативной ионизации. Однако для подтверждения этой гипотезы необходимо понять физический механизм, который приводит к тому, что в ходе реакции ассоциации электрон преимущественно оказывается в связанном, а не в свободном состоянии. Кроме того, макрокинетический эффект проявляется вследствие различного соотношения констант скорости ионизации и

деактивации комплекса при столкновениях с разными партнерами. Для выяснения причин возникновения этих различий необходимо исследовать динамику таких столкновений.

### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Аравин Г.С. Дис. ... канд. физ.-мат. наук. М.: ИХФ АН СССР, 1951.
2. Calcott H.F. // 3 Symp. (Intern.) on Combustion. 1949. P. 245.
3. Miller M.J. // 14 Symp. (Intern.) on Combustion. 1973. P. 307.
4. Peeters J., Vinckier C. // 15 Symp. (Intern.) on Combustion. 1974. P. 969.
5. Bertrand C., van Tiggelen P.J. // J. Phys. Chem. 1974. V. 78. P. 2320.
6. Bulewicz E.M., Padley P.J. // 9 Symp. (Intern.) on Combustion. 1963. P. 647.
7. Lin S.C., Tear J.D. // Phys. Fluids. 1963. V. 6. P. 355.
8. Young R.A., John G.St. // J. Chem. Phys. 1966. V. 45. P. 4156.
9. Blades A.T. // J. Chromatogr. Sci. 1976. V. 14. P. 45.
10. Chawner B.L., Blades A.T. // Can. J. Chem. 1978. V. 56. P. 2273.
11. Chawner B.L., Blades A.T. // Can. J. Chem. 1978. V. 56. P. 2278.
12. Зайцев А.С., Твердохлебов В.И., Твердохлебова Л.С. // Теплофизика высоких температур. 1980. Т. 18. № 3. С. 634.
13. Аравин Г.С., Карасевич Ю.К., Власов П.А. // Хим. физика. 1982. Т. 1. № 10. С. 1360.
14. Аравин Г.С., Карасевич Ю.К., Шумейко А.Н. // Физика горения и взрыва. 1977. № 5. С. 721.
15. Термодинамические свойства индивидуальных веществ. Справочник / Под ред. Глушко В.П. М.: Изво АН СССР, 1962.
16. Власов П.А., Карасевич Ю.К., Смирнов В.Н. // Теплофизика высоких температур. 1997. Т. 35. № 2. С. 200.
17. Демин А.И., Заслонко И.С., Козарко С.М., Мозжухин Е.В. // Кинетика и катализ. 1973. Т. 14. С. 283.
18. Paur R.J., Bair E.J. // J. Photochem. 1973. № 1. P. 255.
19. Zhdanov V.P. // J. Phys. B. 1980. V. 13. P. L311.
20. Куприянов С.Е. // ЖЭТФ. 1965. Т. 48. С. 467.
21. Заслонко И.С., Козарко С.М., Мозжухин Е.В. // Физика горения и взрыва. 1976. № 1. С. 4.
22. Okabe H. // J. Chem. Phys. 1968. V. 49. No 6. P. 2726.
23. Delpach J.-F. // XV Intern. Conf. on Phenomena in Ionized Gases. Minsk, 1981. Invited Papers. P. 131.
24. Yang R.A. // Intern. J. Chem. Kinetics. 1982. V. 14. № 2. P. 93.
25. Herzberg G. // Discuss. Chem. Soc. 1981. № 71. P. 165.
26. King H.F., Morokuma K. // J. Chem. Phys. 1979. V. 71. P. 3213.
27. Карасевич Ю.К. Кинетика и катализ. 2009. Т. 50. № 1. С. 80.
28. Тереза А.М., Слуцкий В.Г., Северин Е.С. // Хим. физика. 2003. Т. 22. № 6. С. 30.