

О ВОЗМОЖНОСТИ ИНИЦИИРОВАНИЯ ГОРЕНИЯ СМЕСЕЙ $\text{CH}_4\text{-O}_2$ (ВОЗДУХ) ПРИ ВОЗБУЖДЕНИИ МОЛЕКУЛ O_2 ЛАЗЕРНЫМ ИЗЛУЧЕНИЕМ

А. М. Старик, Н. С. Титова

ФГУП Центральный институт авиационного моторостроения им. П. И. Баранова, 111116 Москва
star@ciam.ru

Рассмотрена возможность инициирования горения смесей $\text{CH}_4\text{-O}_2$ при возбуждении молекул O_2 в состояния $a^1\Delta_g$ и $b^1\Sigma_g^+$ лазерным излучением с длиной волны 1,268 мкм и 762 нм. Показано, что возбуждение молекул O_2 приводит к значительному уменьшению периода индукции и к снижению температуры воспламенения вследствие ускорения образования активных атомов и радикалов и интенсификации цепного механизма процесса. Даже при небольшой поглощенной газом удельной энергии лазерного излучения ($\approx 0,1$ эВ/молекула) температура воспламенения смеси $\text{CH}_4\text{:O}_2$ в соотношении 1:2 может быть уменьшена с 1000 до 300 К.

Ключевые слова: горение, электронно-возбужденные молекулы, лазерное излучение.

ВВЕДЕНИЕ

Возможность управления процессами горения при использовании различных физических воздействий исследуется уже в течение нескольких десятилетий [1–7]. Одним из наиболее перспективных методов является использование лазерного излучения для инициирования цепного механизма горения [8–10]. Ранее было показано, что возбуждение молекул O_2 в электронные состояния $a^1\Delta_g$ и $b^1\Sigma_g^+$ лазерным излучением с длиной волны $\lambda_I = 1,268$ мкм и 762 нм соответственно приводит к ускорению процессов образования химически активных атомов O, H и радикалов OH при горении кислородно-водородных смесей. Это позволяет существенно (до 300 К) уменьшить температуру воспламенения смесей $\text{H}_2\text{-O}_2$ (воздух). Обусловлены эти эффекты возникновением новых интенсивных каналов инициирования цепных реакций [11, 12]. Предложенный метод воздействия на смесь лазерного излучения может быть применен и к движущимся потокам. Так, в [12] было показано, что возбуждение молекул O_2 в состояния $a^1\Delta_g$ и $b^1\Sigma_g^+$ излучением с длиной волны 1,268 мкм и 762 нм приводит к инициированию детонационной волны в сверхзвуковом потоке при $T > 600$ К.

Поскольку молекулярный кислород является окислителем в процессах горения и угле-

водородных топлив, можно ожидать, что воздействие лазерного излучения с длиной волны $\lambda_I = 1,268$ мкм и 762 нм на смесь $\text{C}_n\text{H}_{2n+2}\text{-O}_2$ (воздух) может также привести к интенсификации горения. Самым простым углеводородом является метан, кинетика окисления которого достаточно хорошо изучена. С другой стороны, он является наиболее трудновоспламеняемым предельным углеводородом. Поэтому представляет интерес проанализировать, как возбуждение молекул O_2 в состояния $a^1\Delta_g$ и $b^1\Sigma_g^+$ лазерным излучением повлияет на процессы образования активных радикалов и динамику воспламенения метаноокислородных смесей. Такой анализ и проведен в данной работе.

КИНЕТИЧЕСКАЯ МОДЕЛЬ

Известно, что даже в отсутствие электронно-возбужденных молекул O_2 для описания динамики химических превращений при горении метаноокислородных смесей необходимы достаточно сложные кинетические схемы [13–15]. Так, в [15] была предложена схема химических процессов для описания объемной реакции метана с O_2 , содержащая 270 обратимых реакций с участием 43 компонентов, позволяющая получить хорошее соответствие экспериментальным данным по времени задержки воспламенения в достаточно широком диапазоне изменения температуры T_0 и давления p_0 исходной смеси.

Однако не все эти процессы важны для определения механизмов инициирования горе-

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (номера проектов 02-01-00703 и 02-02-81016).

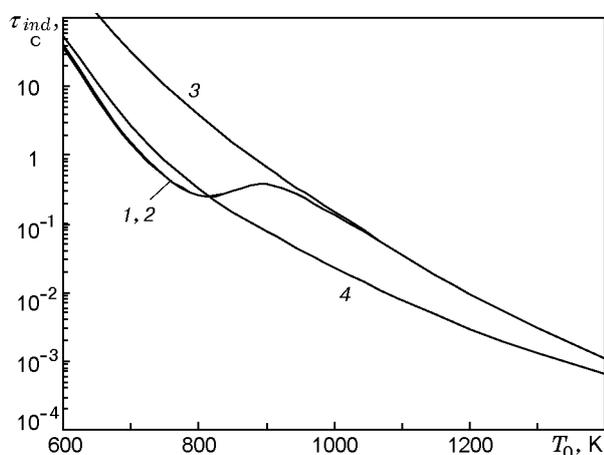


Рис. 1. Зависимость времени индукции от начальной температуры смеси $\text{CH}_4 + 2\text{O}_2$ ($p_0 = 0,1$ МПа) при использовании различных кинетических схем: цифры 1–4 соответствуют рассмотренным схемам

ния при возбуждении молекул O_2 лазерным излучением в состояния $a^1\Delta_g$ и $b^1\Sigma_g^+$. Для того чтобы определить минимальный набор реакций, позволяющий правильно описать динамику воспламенения и тепловыделение в смеси $\text{CH}_4\text{--O}_2$ в отсутствие молекул $\text{O}_2(a^1\Delta_g)$ и $\text{O}_2(b^1\Sigma_g^+)$, был проведен анализ возможности редукции кинетической схемы [15]. Рассматривалось несколько схем: 1 — содержащая 217 обратимых реакций с участием 35 компонентов; 2 — 172 реакции с участием 29 компонентов (исключены реакции с участием C_2 , CH_2CO , CH_3CO , C_2HO , CH_3CHO , $\text{CH}_3\text{O}_2\text{CH}_3$); 3 — 140 реакций с участием 25 компонентов (дополнительно исключены реакции с участием CH_2OH , CH_3OH , CH_3O_2 , $\text{CH}_3\text{O}_2\text{H}$); 4 — 78 реакций с участием 19 компонентов (дополнительно, по сравнению со схемой 3, исключены реакции с C_2H , C_2H_2 , C_2H_3 , C_2H_4 , C_2H_5 , C_2H_6). На рис. 1 представлены рассчитанные с использованием кинетических схем 1–4 зависимости периода индукции τ_{ind} (его значение определялось по моменту времени, соответствующему максимальному градиенту температуры) от начальной температуры T_0 при начальном давлении смеси $p_0 = 0,1$ МПа. Все расчеты проводились для гомогенной стехиометрической смеси $\text{CH}_4\text{--O}_2$ в адиабатическом реакторе (полагалось, что все внутренние степени свободы молекул находятся в равновесии с поступательными). Зависимости констант скоростей прямых и обратных реакций от температуры взяты из [15]. Видно, что в области высоких температур ($T_0 > 900$ К) рас-

чет по схемам 1–3 дает одинаковые результаты для τ_{ind} . Использование схемы 4 приводит при $T_0 > 900$ К к существенному (до 6 раз) снижению значений τ_{ind} , в то же время расчет по схеме 3 при $T_0 < 900$ К дает завышенные значения τ_{ind} (в ≈ 20 раз). Расчет по всем рассмотренным схемам дает одинаковые значения конечной температуры продуктов сгорания.

Из приведенного анализа следует, что для исследования механизмов инициирования горения смесей $\text{CH}_4\text{--O}_2$ (воздух) в диапазоне температур $T_0 = 600 \div 1400$ К можно использовать редуцированную схему 2. Наличие в смеси молекул $\text{O}_2(a^1\Delta_g)$ и $\text{O}_2(b^1\Sigma_g^+)$ приводит к необходимости введения в кинетическую схему дополнительных процессов. В таблице представлен полный список элементарных процессов, включенных в кинетическую модель.

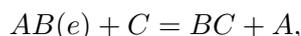
Кинетическая модель	
Реакции с O, H, O ₂ , O ₃ , H ₂ , OH, H ₂ O, HO ₂ , H ₂ O ₂	
1.	$\text{H}_2\text{O} + \text{M} = \text{OH} + \text{H} + \text{M}$
2.	$\text{H}_2 + \text{M} = 2\text{H} + \text{M}$
3.	$\text{O}_2(X^3\Sigma_g^-) + \text{M} = 2\text{O} + \text{M}$
4.	$\text{O}_2(a^1\Delta_g) + \text{M} = 2\text{O} + \text{M}$
5.	$\text{O}_2(b^1\Sigma_g^+) + \text{M} = 2\text{O} + \text{M}$
6.	$\text{OH} + \text{M} = \text{O} + \text{H} + \text{M}$
7.	$\text{H}_2 + \text{O} = \text{OH} + \text{H}$
8.	$\text{O}_2(X^3\Sigma_g^-) + \text{H} = \text{OH} + \text{O}$
9.	$\text{O}_2(a^1\Delta_g) + \text{H} = \text{OH} + \text{O}$
10.	$\text{O}_2(b^1\Sigma_g^+) + \text{H} = \text{OH} + \text{O}$
11.	$\text{H}_2\text{O} + \text{O} = 2\text{OH}$
12.	$\text{H}_2\text{O} + \text{H} = \text{OH} + \text{H}_2$
13.	$\text{H}_2 + \text{O}_2(X^3\Sigma_g^-) = 2\text{OH}$
14.	$\text{H}_2 + \text{O}_2(a^1\Delta_g) = 2\text{OH}$
15.	$\text{H}_2 + \text{O}_2(b^1\Sigma_g^+) = 2\text{OH}$
16.	$\text{HO}_2 + \text{M} = \text{O}_2(X^3\Sigma_g^-) + \text{H} + \text{M}$
17.	$\text{HO}_2 + \text{M} = \text{O}_2(a^1\Delta_g) + \text{H} + \text{M}$
18.	$\text{HO}_2 + \text{M} = \text{O}_2(b^1\Sigma_g^+) + \text{H} + \text{M}$
19.	$\text{H}_2 + \text{O}_2(X^3\Sigma_g^-) = \text{H} + \text{HO}_2$
20.	$\text{H}_2 + \text{O}_2(a^1\Delta_g) = \text{H} + \text{HO}_2$
21.	$\text{H}_2 + \text{O}_2(b^1\Sigma_g^+) = \text{H} + \text{HO}_2$
22.	$\text{H}_2\text{O} + \text{O} = \text{H} + \text{HO}_2$

Окончание таблицы

248.	$\text{CH}_3\text{O}_2\text{H} + \text{M} = \text{CH}_3\text{O} + \text{OH} + \text{M}$
249.	$\text{CH}_3\text{O}_2\text{H} + \text{OH} = \text{CH}_3\text{O}_2 + \text{H}_2\text{O}$
Реакции тушения возбужденных состояний O_2	
250.	$\text{O}_2(a^1\Delta_g) + \text{M} = \text{O}_2(X^3\Sigma_g^-) + \text{M}$
251.	$\text{O}_2(b^1\Sigma_g^+) + \text{M} = \text{O}_2(a^1\Delta_g) + \text{M}$

Если для реакций с участием невозбужденных молекул O_2 константы скоростей для молекулярной системы $\text{CH}_4\text{--O}_2$ достаточно хорошо известны, то для процессов с $\text{O}_2(a^1\Delta_g)$ и $\text{O}_2(b^1\Sigma_g^+)$ ситуация существенно хуже. Экспериментальные данные имеются лишь для отдельных реакций (№ 9, 20, 58–60, 250, 251). Здесь и далее нумерация реакций соответствует нумерации в таблице.

Рассмотрим вопрос об определении констант скоростей реакций с участием молекул $\text{O}_2(a^1\Delta_g)$ и $\text{O}_2(b^1\Sigma_g^+)$. Среди всего набора исследуемых химических процессов можно выделить два класса. К первому классу относятся эндотермические реакции с активационным барьером, ко второму — реакции с энергией активации $E_a \approx 0$. В первом случае использовалась процедура уменьшения активационного барьера, аналогичная той, которая проводилась для реакций с участием колебательно-возбужденных молекул [16]. Проиллюстрируем эту процедуру на примере обменной реакции



где $AB(e)$ — молекула, возбужденная в некоторое электронное состояние e . Константу скорости такой реакции можно представить в виде

$$k(T) = AT^n \exp(-E_a^e/T), \quad (1)$$

где T — температура газа, A — коэффициент аррениусовской зависимости, n — степенной коэффициент, E_a^e — энергия активации реакции с участием возбужденной молекулы $AB(e)$. Полагаем, как и для процессов с участием колебательно-возбужденных молекул, что форма потенциальной поверхности U_1^e реакций с участием электронно-возбужденных молекул $AB(e)$ совпадает с формой потенциальной поверхности U_1 для молекул AB в основном электронном состоянии. Тогда

$$U_1^e = \Delta H + E_e + E_a^0 \exp(r/r_1). \quad (2)$$

Поверхность потенциальной энергии U_2 реакции, протекающей в обратном направлении, при этом имеет следующий вид:

$$U_2 = (\Delta H + E_a^0) \exp(-r/r_2). \quad (3)$$

Здесь ΔH — тепловой эффект реакции, E_e — энергия электронно-возбужденного состояния молекулы O_2 , E_a^0 — энергия активации при протекании реакции в прямом направлении, когда молекула AB не возбуждена, r_1 и r_2 — радиусы действия обменных сил для реагентов и продуктов соответственно. Для многих реакций $r_1 \approx r_2$ [16]. Приравнявая U_1^e и U_2 (линия пересечения потенциальных поверхностей), нетрудно получить

$$E_a^e = \frac{1}{2} \left(\sqrt{(\Delta H + E_e)^2 + 4E_a^0(\Delta H + E_a^0)} - (\Delta H + E_e) \right). \quad (4)$$

По соотношениям (1) и (4) были определены константы скорости прямых реакций № 4, 5, 10, 14, 15, 21, 24, 25, 29, 30, 40, 41, 65, 66, 72, 73, 75, 76, 89, 90, 97, 98, 115, 116, 123, 124, 132, 133, 143, 144, 162, 163, 185, 186, 188, 189, 198, 199, 216, 217 и обратных реакций № 35, 36, 46, 47, 49, 50, 222, 223.

Отметим, что использование такого достаточно простого подхода для вычисления констант скоростей барьерных реакций с участием электронно-возбужденных молекул $\text{O}_2(a^1\Delta_g)$ и $\text{O}_2(b^1\Sigma_g^+)$ позволяет получить достаточно хорошее соответствие как с экспериментально определенными и рекомендованными в [3] значениями констант скоростей реакций $\text{H} + \text{O}_2(a^1\Delta_g) = \text{OH} + \text{O}$, $\text{H}_2 + \text{O}_2(a^1\Delta_g) = \text{H} + \text{HO}_2$ (реакции № 9, 20), так и с рассчитанными на основе метода «bond-energy — bond-order» [17] значениями $k_q(T)$ для реакций $\text{H}_2\text{O} + \text{O}_2(a^1\Delta_g) = \text{OH} + \text{HO}_2$, $\text{CH}_4 + \text{O}_2(a^1\Delta_g) = \text{CH}_3 + \text{HO}_2$ (реакции № 24, 65). Так, значения $k_q(T)$, определенные по соотношениям (1), (4) для реакций № 9, 20, всего в два раза меньше значений, приведенных в [3] для $T \geq 600$ К, для реакции № 24 при $300 \leq T \leq 1000$ К (область воспламенения) отличаются не более чем в два раза от определенных по методике [17], а для реакции № 65 отличие не больше трех раз.

Для реакций с $E_a \approx 0$, продуктом которых является молекула O_2 в состояниях $X^3\Sigma_g^-$,

$a^1\Delta_g$ и $b^1\Sigma_g^+$, полагалось, что вероятность образования $O_2(X^3\Sigma_g^-)$, $O_2(a^1\Delta_g)$ и $O_2(b^1\Sigma_g^+)$ пропорциональна кратности вырождения этих состояний: $q_X = 0,5$; $q_a = 0,33$; $q_b = 0,17$ (реакции № 16–18; 51–53; 55–57; 225–227; 228–230; 232–234; 245–247). При этом константы скоростей суммарных процессов взяты такими же, как и в [15].

Для реакций № 10 и 21 с участием молекул $O_2(b^1\Sigma_g^+)$ константы скорости прямых процессов определились по формулам (1) и (4) с учетом того, что в (4) величины ΔH и E_a^0 соответствуют реакциям № 9, 20, а $E_e = \Delta E_{b,a}$, где $E_{b,a}$ — разность энергий состояний $b^1\Sigma_g^+$ и $a^1\Delta_g$ молекулы O_2 ($\Delta E_{b,a} = 7593$ К). При определении констант скоростей прямых реакций № 43, 44, 101, 102, 243, 244 и обратных № 92, 93 (продуктами которых являются молекулы $O_2(a^1\Delta_g)$ и $O_2(b^1\Sigma_g^+)$, а значение E_a для реакций, в которых образуется молекула O_2 в основном электронном состоянии, отлично от нуля) энергетический барьер E_a возрастает на величину энергии соответствующего электронного состояния ($e = a^1\Delta_g, b^1\Sigma_g^+$).

Константы скоростей реакций № 9, 20 выбраны на основе рекомендаций [3], а реакций № 58, 59 — рекомендаций [18]. Данные по константам скорости электронно-электронного (Е-Е) обмена (реакция № 60) и процессов тушения состояний $a^1\Delta_g$ и $b^1\Sigma_g^+$ молекулы O_2 (реакции № 250, 251) для $M = O, O_3, O_2, H_2, H_2O, H_2O_2$ взяты из [19], а для $M = CO_2, CO$ — из [20, 21]. Для $M = H, C$ полагалось, что тушение происходит с той же вероятностью, что и для $M = O$, а для $M = CH_m, C_2H_m, CH_mO, CH_3O_2, CH_3O_2H$ — что и для $M = H_2O$. Скорости обратных реакций определялись на основе принципа детального равновесия.

ПОСТАНОВКА ЗАДАЧИ И ОСНОВНЫЕ УРАВНЕНИЯ

Анализ проведем для стехиометрической смеси CH_4-O_2 , на которую действует излучение с частотой, соответствующей частоте центра линии связанно-связанного электронно-колебательного перехода в молекуле O_2 $m(e', V', j', K') \rightarrow n(e'', V'', j'', K'')$, где $e' = X^3\Sigma_g^-, e'' = a^1\Delta_g$ или $b^1\Sigma_g^+$, V' и V'' — колебательные, а j', K' и j'', K'' — вращательные квантовые числа в основном ($X^3\Sigma_g^-$) и возбужденных ($a^1\Delta_g$ или $b^1\Sigma_g^+$)

состояниях O_2 . Пусть $V' = V'' = 0$, а $j' = 10$, $j'' = K' = K'' = 9$. При этом центру спектральной линии перехода $X^3\Sigma_g^- \rightarrow a^1\Delta_g$ соответствует длина волны $\lambda_I = 1,268$ мкм, а $X^3\Sigma_g^- \rightarrow b^1\Sigma_g^+ - \lambda_I = 762$ нм. Коэффициенты Эйнштейна A_{mn} для этих переходов равны соответственно $2,58 \cdot 10^{-4}$ и $8,5 \cdot 10^{-2}$ с $^{-1}$. Будем рассматривать электронно-возбужденные молекулы O_2 как отдельные химические компоненты с соответствующей энтальпией образования.

В отсутствие химических реакций концентрация возбужденных молекул O_2 определяется скоростью индуцированных переходов W_I (или временем $\tau_I = W_I^{-1}$) и скоростью (временем τ_Q) электронно-поступательной (Е-Т) релаксации (радиационные времена жизни для $O_2(a^1\Delta_g)$ и $O_2(b^1\Sigma_g^+)$ аномально велики):

$$W_I = \frac{\sigma_{mn} I}{h\nu_I}, \quad \sigma_{mn} = \frac{\lambda_{mn}^2}{4\pi b_D} A_{mn} \sqrt{\frac{\ln 2}{\pi}} H(x, a).$$

Здесь I — интенсивность воздействующего излучения; ν_I — его частота; h — постоянная Планка; λ_{mn} — длина волны, соответствующая центру спектральной линии перехода $m \rightarrow n$, а b_D — доплеровская ширина этой линии на полувысоте, $H(x, a)$ — функция Фойхгта. Для типичных условий эксперимента ($T_0 = 500 \div 1100$ К, $p_0 = 10^3 \div 10^5$ Па), $\tau_Q \approx 0,01 \div 3$ с, а $\tau_I = 10^{-3} \div 10^{-5}$ с при $I_0 = 1 \div 10$ кВт/см 2 . То есть $\tau_I \ll \tau_Q$, и даже при небольших значениях I_0 можно обеспечить высокую эффективность возбуждения молекул O_2 . В то же время при таких значениях I_0 $\tau_I \gg \tau_t, \tau_R, \tau_V$, где τ_t, τ_R и τ_V — характерные времена поступательной, вращательной и колебательной релаксации. Будем, как обычно, полагать, что между колебательными, вращательными и поступательными степенями свободы существует термодинамическое равновесие.

Пусть на газ действует импульс лазерного излучения длительностью τ_p с гауссовым распределением интенсивности по радиусу $I(r, t) = I_0(t) \exp(-r^2/R_a^2)$, где R_a — характерный радиус пучка, а $I_0(t) = I_0$ при $0 < t \leq \tau_p$ и $I_0(t) = 0$ при $t > \tau_p$. Динамика изменения гидродинамических параметров в зоне облучения определяется иерархией характерных времен различных процессов макро- и микропереноса. В отсутствие химических превращений это время распространения акустических возмущений поперек области воздействия τ_a ,

времена многокомпонентной диффузии $\tau_{D,i}$ и термодиффузии $\tau_{T,i}$ для i -го компонента смеси, время теплопроводности τ_λ , время индуцированных переходов τ_I , время тушения возбужденных состояний $O_2(a^1\Delta_g)$ и $O_2(b^1\Sigma_g^+)$ τ_Q и время изменения параметров среды вследствие действия стрикционной силы τ_F [22]. При протекании химических процессов, стимулированных лазерным излучением, необходимо дополнительно ввести характерные времена реакций, ответственных за тепловыделение (например, реакции рекомбинации), и реакций распространения цепного механизма горения $\tau_{i,q}^{ch}$. Последние определяют время задержки воспламенения или период индукции τ_{ind} .

Проведем теперь оценку характерных времен при воздействии на смесь $CH_4 + 2O_2$ излучения с $\lambda_I = 762$ нм для условий численного эксперимента и $R_a = 10$ см. При указанных ранее значениях I_0 , p_0 и T_0 имеем $\tau_a = 2 \cdot 10^{-4}$ с, $\tau_{D,i} \approx \tau_{T,i} \approx \tau_\lambda = 0,3 \div 10$ с, $\tau_F = 0,5 \div 10$ с. Коэффициент поглощения излучения с $\lambda_I = 762$ нм при этом меняется в диапазоне $k_\nu = 5 \cdot 10^{-5} \div 2 \cdot 10^{-3}$ см $^{-1}$, а для излучения с $\lambda_I = 1,268$ мкм он в $50 \div 75$ раз меньше и, следовательно, $k_\nu^{-1} \geq R_a$, т. е. характерный радиус пучка R_a существенно меньше длины поглощения $L_\nu = 1/k_\nu$ (при условиях, рассматриваемых в статье, длина поглощения изменяется от 500 до 20 000 см). Поэтому возбуждение кислорода можно осуществить многократным проходом достаточно узкого пучка (диаметром $0,1 \div 1$ см и менее) в рассматриваемой области. При этом можно использовать приближение тонкого оптического слоя.

Будем рассматривать режимы, когда $\tau_a \ll \tau_p \approx \tau_I \leq \tau_{ind} \ll \tau_D, \tau_F$. В этом случае уравнения, описывающие состояние среды в центральной зоне облучения, можно представить в виде

$$\frac{dN_i}{dt} = G_i + q_{I,i} + \frac{N_i}{\rho} \frac{d\rho}{dt}, \quad (5)$$

$$\rho \frac{dH}{dt} = k_\nu I,$$

$$H = \sum_{i=1}^M \frac{h_{0,i}}{\mu} \gamma_i + C_p T,$$

$$C_p = \frac{R}{\mu} \left(\frac{5}{2} + \sum_{i=1}^S C_{R,i} \gamma_i + \sum_{i=1}^S C_{V,i} \gamma_i \right),$$

$$\mu = \sum_{i=1}^M \mu_i \gamma_i, \quad p = \frac{\rho RT}{\mu},$$

$$C_{V,i} = \sum_{j=1}^L \left(\frac{\theta_{ij}}{T} \right)^2 \frac{\exp(\theta_{ij}/T)}{[\exp(\theta_{ij}/T) - 1]^2},$$

$$\gamma_i = \frac{N_i}{N}, \quad N = \sum_{i=1}^M N_i,$$

$$G_i = \sum_{q=1}^{M_1} S_{i,q}, \quad S_{i,q} = (\alpha_{i,q}^- - \alpha_{i,q}^+) [R_q^+ - R_q^-],$$

$$R_q^{+(-)} = k_{+(-)q} \prod_{j=1}^{n_q^{+(-)}} N_j^{\alpha_{j,q}^{+(-)}},$$

$$q_{I,i} = l_{i,I} W_I \left(\frac{g_n}{g_m} N_m - N_n \right),$$

$$k_\nu = \sigma_{mn} \left(\frac{g_n}{g_m} N_m - N_n \right), \quad N_m = N_1 \varphi_m,$$

$$N_n = N_l \varphi_n, \quad l = 2 \text{ или } 3,$$

$$\varphi_m = \frac{g_m B_{V'}}{kT} \frac{\exp(-\theta_1 V'/T)}{1 - \exp(-\theta_1/T)} \exp\left(-\frac{E_{j'}}{kT}\right),$$

$$\varphi_n = \frac{g_n B_{V''}}{kT} \frac{\exp(-\theta_l V''/T)}{1 - \exp(-\theta_l/T)} \exp\left(-\frac{E_{j''}}{kT}\right).$$

Здесь p , ρ , T — давление, плотность и температура газа; N_i — плотность молекул (атомов) i -го сорта ($i = 1, 2, 3$ соответствуют $O_2(X^3\Sigma_g^-)$, $O_2(a^1\Delta_g)$, $O_2(b^1\Sigma_g^+)$); μ_i — их молекулярная масса; $h_{0,i}$ — энтальпия образования i -го компонента при $T = 298$ К; M — число атомарных и молекулярных компонентов в смеси, а S — число только молекулярных компонентов; $C_{R,i} = 1$ — для компонентов из линейных молекул и $C_{R,i} = 1,5$ — для компонентов из нелинейных молекул; θ_{ij} — характеристическая колебательная температура j -й моды для i -го компонента ($j = 1, \dots, L$); M_1 — число реакций, приводящих к образованию (уничтожению) i -го компонента; $\alpha_{i,q}^+$ и $\alpha_{i,q}^-$ — стехиометрические коэффициенты q -й реакции; $n_q^{+(-)}$ —

число компонентов, участвующих в прямой (+) (обратной (-)) реакции; $k_{+(-)q}$ — константы скорости этих реакций; R — универсальная газовая постоянная; k — постоянная Больцмана; $l_{i,I}$ — число квантов, теряемых (приобретаемых) i -м компонентом при индуцированных переходах; N_m и N_n — число молекул в нижнем и верхнем состояниях поглощающего перехода $m \rightarrow n$; g_m и g_n — кратности вырождения этих состояний; B_V — вращательная постоянная молекулы O_2 в состоянии V ($V' \in m$, $V'' \in n$); $E_{j'}$ и $E_{j''}$ — вращательные энергии молекулы O_2 в состояниях m и n . Их значения вычислялись с учетом расщепления уровня j' в состоянии $X^3\Sigma_g^-$ на три компонента $j' = K' + 1$, $j' = K'$ и $j' = K' - 1$ [23].

Численное интегрирование уравнений (5) проводилось так же, как и в [12], с использованием неявной разностной схемы второго порядка аппроксимации.

ДИНАМИКА ВОСПЛАМЕНЕНИЯ СМЕСИ CH_4-O_2 ПРИ ВОЗДЕЙСТВИИ ИЗЛУЧЕНИЯ

Известно, что воспламенение углеводородно-кислородных смесей обусловлено цепными реакциями. Для смеси CH_4-O_2 это реакции с участием атомов O, H и радикалов OH, CH_3 , CH_2O . Для развития цепного механизма, а следовательно, и для воспламенения смеси необходимо, чтобы скорость образования этих радикалов была больше скорости их разрушения в реакциях обрыва цепи и больше скорости их ухода из зоны реакции вследствие диффузионных процессов (их характерное время определяется временем диффузии самых легких носителей цепного механизма — атомов H, $\tau_{D,H}$). Поскольку $\tau_{ind} \sim \tau_{i,q}^{ch}$ ($i = H, O, OH, CH_3, CH_2O, CH_3O$), то условие воспламенения в первом приближении можно представить в виде $\tau_{ind} \leq \tau_{D,H}$.

На рис. 2 показаны рассчитанные зависимости периода индукции и времени диффузии атомов H при $R_a = 10$ см от начальной температуры смеси $CH_4 + 2O_2$ при $p_0 = 10^4$ Па в случае воздействия излучения с $\lambda_I = 1,268$ мкм и 762 нм, $\tau_p = 10^{-3}$ с при значениях потока энергии лазерного излучения $E_0 = 1$ и 10 Дж/см² ($E_0 = I_0\tau_p$). Видно, что воздействие излучения как с $\lambda_I = 762$ нм, так и с $\lambda_I = 1,268$ мкм приводит к заметному уменьшению периода индукции и температуры воспламенения T_{ign} , которая в первом приближе-

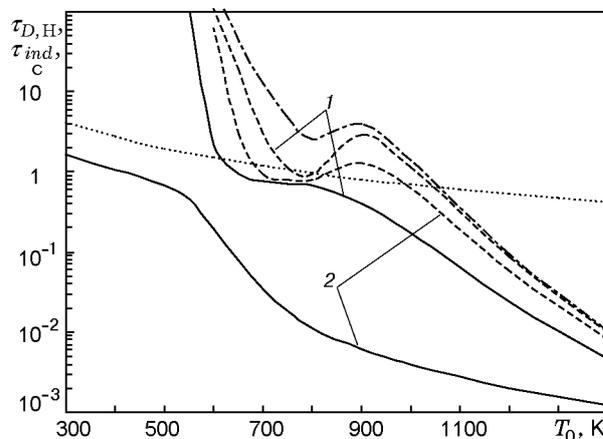


Рис. 2. Зависимости $\tau_{D,H}(T_0)$ (пунктирная линия) и $\tau_{ind}(T_0)$ для смеси $CH_4 + 2O_2$ ($p_0 = 10^4$ Па) в случае воздействия излучения с $\lambda_I = 1,268$ мкм (штриховые линии) и 762 нм (сплошные линии) при $I_0 = 1$ и 10 кВт/см² (кривые 1, 2) и $\tau_p = 10^{-3}$ с:

штрихпунктирная линия соответствует зависимости $\tau_{ind}(T_0)$ при $I_0 = 0$

нии может быть определена из соотношения $\tau_{ind}(T_{ign}, p_0) = \tau_{D,H}(T_{ign}, p_0)$. Так, при воздействии излучения с $\lambda_I = 762$ нм значение T_{ign} может быть уменьшено с 1050 К ($E_0 = 0$) до 300 К при $E_0 = 10$ Дж/см². Уменьшение значений τ_{ind} и T_{ign} при воздействии излучения с $\lambda_I = 1,268$ мкм существенно меньше. Объясняется это тем, что в этом случае меньшая доля подведенного к среде излучения поглощается молекулами O_2 . Так, при $T_0 = 700$ К, $p_0 = 10^4$ Па, $I_0 = 10$ кВт/см², $\tau_p = 10^{-3}$ с величина энергии излучения с $\lambda_I = 762$ нм, поглощенная одной молекулой O_2 , составляет 0,104 эВ, а для излучения с $\lambda_I = 1,268$ мкм — только $1,3 \cdot 10^{-3}$ эВ. При облучении смеси CH_4-O_2 с $p_0 = 10^4$ Па на длине волны 1,268 мкм может возникнуть несколько областей воспламенения. Так, при $E_0 = 10$ Дж/см² возникают две области начальных температур, в которых возможно воспламенение: $680 < T_0 < 820$ К и $T_0 > 1000$ К.

Уменьшение τ_{ind} и T_{ign} при возбуждении молекул O_2 в состояния $a^1\Delta_g$ ($\lambda_I = 1,268$ мкм) и $b^1\Sigma_g^+$ ($\lambda_I = 762$ нм) обусловлено в основном изменением кинетики образования активных атомов O, H и радикалов OH, CH_3 , CH_2O . Это иллюстрирует рис. 3, на котором показано изменение во времени концентраций основных компонентов, ответственных за развитие

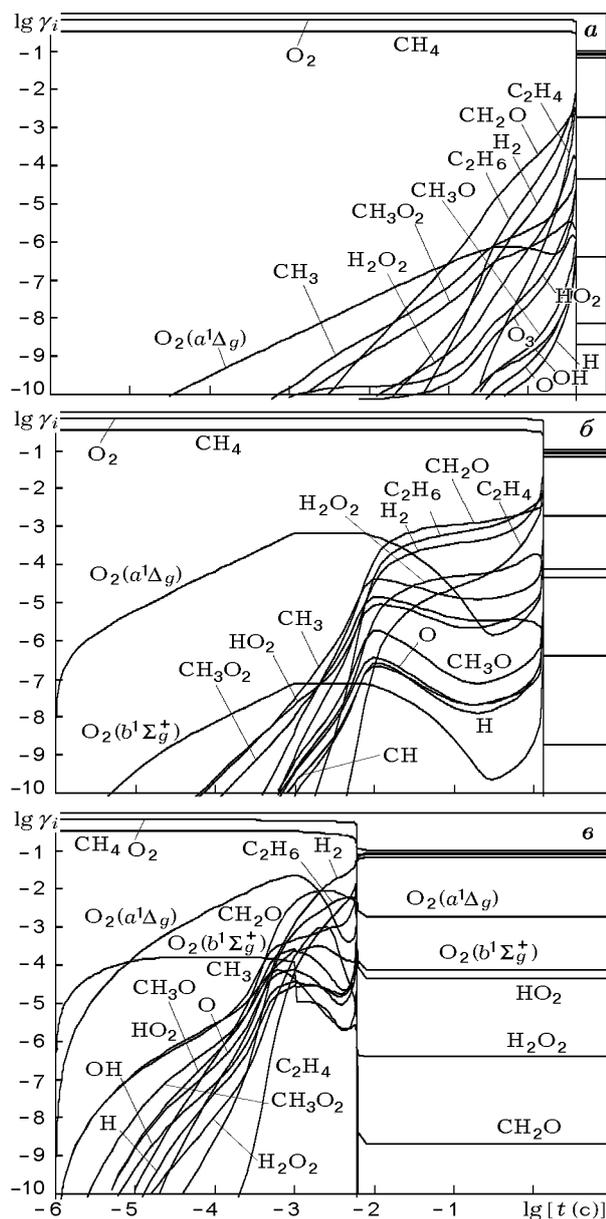


Рис. 3. Изменение мольных долей компонентов во времени при воспламенении смеси $\text{CH}_4 + 2\text{O}_2$ ($p_0 = 10^4$ Па, $T_0 = 900$ К) в отсутствие излучения (а) и при воздействии излучения с $\lambda_I = 1,268$ мкм (б) и 762 нм (в), $I_0 = 10$ кВт/см², $\tau_p = 10^{-3}$ с

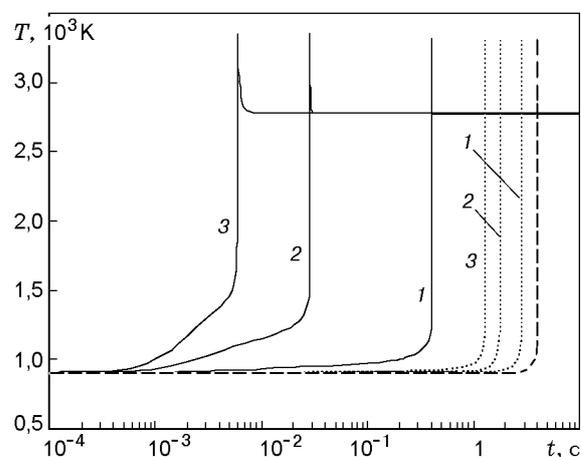


Рис. 4. Изменение температуры при воспламенении смеси $\text{CH}_4 + 2\text{O}_2$ ($T_0 = 900$ К, $p_0 = 10^4$ Па) излучением с $\lambda_I = 1,268$ мкм (пунктирные линии) и 762 нм (сплошные линии) при $I_0 = 1; 5$ и 10 Дж/см² (линии 1-3), $\tau_p = 10^{-3}$ с: штриховая линия соответствует случаю $I_0 = 0$

цепного механизма воспламенения смеси $\text{CH}_4 - \text{O}_2$, при отсутствии излучения и при воздействии излучения с $\lambda_I = 1,268$ мкм и 762 нм, $I_0 = 10$ кВт/см², $\tau_p = 10^{-3}$ с. Видно, что возбуждение молекул O_2 в состояния $a^1\Delta_g$ и $b^1\Sigma_g^+$ приводит к более интенсивному образованию химически активных радикалов CH_3 , CH_2O , O , H , OH на интервале $[0; \tau_{ind}]$ по сравнению со случаем отсутствия облучения. Другим интересным обстоятельством является то, что перед самым воспламенением (резкое увеличение температуры) концентрация молекул H_2 при облучении газа на длине волны 762 нм становится больше, чем концентрация C_2H_6 (при $I_0 = 0$ наблюдается противоположная ситуация). Следует отметить, что при возбуждении молекул O_2 в состояние $b^1\Sigma_g^+$ увеличивается и концентрация молекул $\text{O}_2(a^1\Delta_g)$. Обусловлено это процессом Е-Т-релаксации по каналу № 251. При этом несколько увеличивается и температура газа. В случае возбуждения состояния $a^1\Delta_g$ излучением с $\lambda_I = 1,268$ мкм изменение температуры на интервале $[0; \tau_{ind}]$ существенно меньше. Это хорошо видно из рис. 4, где показано изменение температуры во времени при воздействии на смесь $\text{CH}_4 + 2\text{O}_2$ ($T_0 = 900$ К, $p_0 = 10^4$ Па) излучения с $\lambda_I = 1,268$ мкм и 762 нм при $E_0 = 1, 5$ и 10 Дж/см² ($\tau_p = 10^{-3}$ с). Для излучения с $\lambda_I = 762$ нм при указанных параметрах смеси температура на интервале $[0; \tau_{ind}]$ меняется от 900 до

936 К при $E_0 = 5 \text{ Дж/см}^2$ и до 999 К при $E_0 = 10 \text{ Дж/см}^2$. При этом к моменту времени $t = \tau_p$ нарабатывается достаточно молекул $\text{O}_2(a^1\Delta_g)$ и $\text{O}_2(b^1\Sigma_g^+)$. Так, при $E_0 = 10 \text{ Дж/см}^2$ $\gamma_{\text{O}_2(a^1\Delta_g)} = 2,4 \cdot 10^{-2}$, а $\gamma_{\text{O}_2(b^1\Sigma_g^+)} = 1,18 \cdot 10^{-4}$. Если бы работал только тепловой механизм воспламенения, то значение τ_{ind} при этом составляло бы 3,07 с для $E_0 = 5 \text{ Дж/см}^2$ и 1,4 с для $E_0 = 10 \text{ Дж/см}^2$, что даже ниже предела воспламенения ($\tau_{ind} > \tau_{D,H}$). Поэтому сокращение времени задержки воспламенения при возбуждении молекул O_2 связано не с нагревом среды вследствие поглощения излучения, а с ускорением образования активных радикалов и интенсификацией цепного механизма процесса.

На рис. 5 показаны схемы развития процесса воспламенения смеси $\text{CH}_4\text{-O}_2$ ($T_0 \leq 900 \text{ К}$) в случае отсутствия облучения и при воздействии излучения с $\lambda_I = 762 \text{ нм}$. Для любых углеводородных топлив при низких начальных температурах ($T_0 \leq 900 \text{ К}$) реакцией инициирования цепи является реакция взаимодействия первичного предельного углеводорода (в данном случае CH_4) с молекулярным кислородом. Продуктами ее являются метильный радикал и HO_2 (реакция № 64). Последние так же взаимодействуют с O_2 в реакциях № 71, 74 и в реакции № 51, протекающей в обратном направлении. При этом образуются химически активные радикалы CH_2O , OH и озон. Диссоциация озона приводит к генерации химически активных атомов O (реакция № 42). Атомы O и радикалы OH взаимодействуют с CH_4 , образуя вновь CH_3 и OH (реакции № 63, 77). Однако при $T \leq 1000 \text{ К}$ образовавшихся радикалов недостаточно для реализации воспламенения, тем более что радикалы CH_3 при таких температурах интенсивно рекомбинируют, образуя пассивные соединения C_2H_6 и CH_3O_2 (реакции № 128 и 221, протекающие в обратном направлении). Эти реакции идут с выделением энергии и приводят к разогреву смеси. В результате скорости этих реакций уменьшаются и концентрация CH_3 увеличивается. При этом растет и скорость реакции № 74, в которой образуются радикалы CH_3O и атомы O . Распад радикалов CH_3O (реакция № 118) приводит к образованию CH_2O и атомов H . Последние, реагируя с O_2 , дают опять атомы O и радикалы OH (реакция № 8). Эти процессы, так же как и реакция № 63, являются реакциями разветвле-

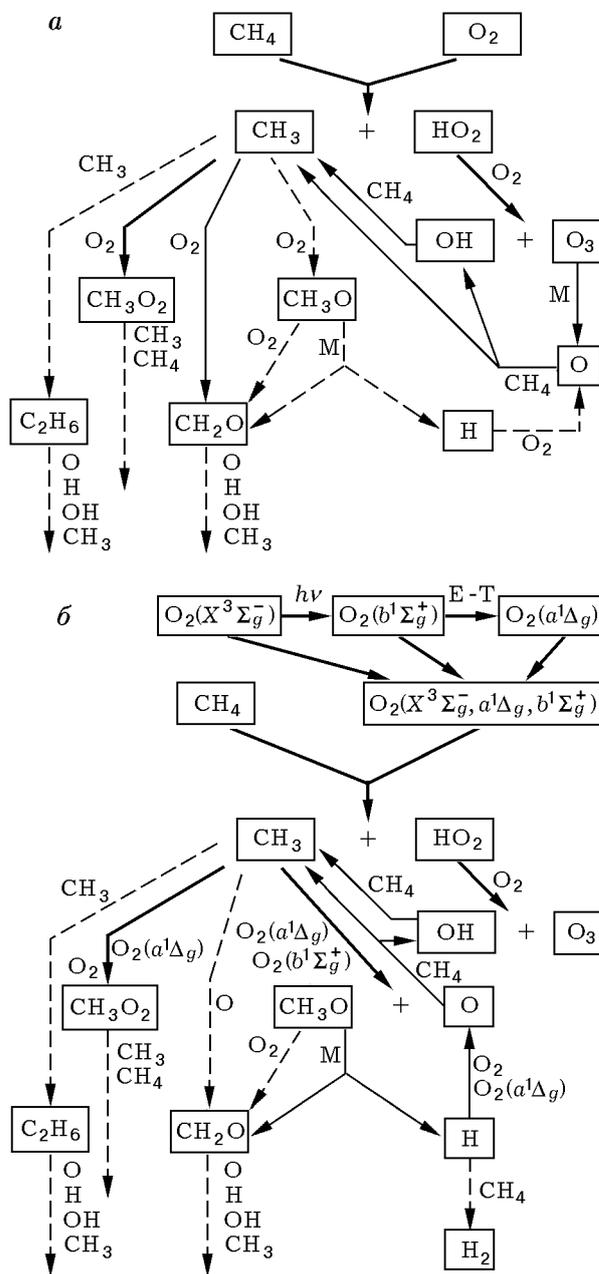


Рис. 5. Схема развития процесса воспламенения в смеси CH_4+2O_2 ($T_0 \leq 900 \text{ К}$) в отсутствие излучения (а) и при воздействии излучения с $\lambda_I = 762 \text{ нм}$ (б):

сплошные линии соответствуют реакциям, скорости которых максимальны при $t < 10^{-4} \text{ с}$ (а) и $t < 10^{-5} \text{ с}$ (б), штриховые — реакциям, ответственным за инициирование горения в более поздние моменты времени

ния цепи. Обилие активных центров O, H, OH, CH₃ приводит к разрушению пассивного C₂H₆ (реакции № 130, 134, 141, 145) и образованию химически активного радикала C₂H₅, что также ускоряет процесс воспламенения. Положительным моментом является и образование H₂ (реакции № 62, 108), поскольку молекулы H₂ быстро реагируют с атомами O в реакции разветвления цепи № 7.

В случае возбуждения молекул O₂ как в состояние $a^1\Delta_g$ ($\lambda_I = 1,268$ мкм), так и в состояние $b^1\Sigma_g^+$ схема процесса образования активных атомов и радикалов остается в основном прежней, с той лишь разницей, что скорости всех процессов, в которых участвуют возбужденные молекулы O₂($a^1\Delta_g$) и O₂($b^1\Sigma_g^+$), резко (до 10⁵ раз) возрастают. Прежде всего, это относится к реакциям инициирования и продолжения цепи (реакции № 65, 66, 75, 76). Поскольку в результате воздействия излучения увеличиваются концентрации всех активных радикалов, то возрастают скорости даже тех реакций, в которых возбужденные молекулы O₂($a^1\Delta_g$) и O₂($b^1\Sigma_g^+$) не принимают непосредственного участия. Вследствие того, что воздействие излучения с $\lambda_I = 762$ нм приводит к образованию в смеси не только молекул O₂($b^1\Sigma_g^+$), которые более химически активны, чем молекулы O₂($a^1\Delta_g$), но и молекул O₂($a^1\Delta_g$), причем в большем количестве, чем при непосредственном возбуждении молекул O₂ в состояние $a^1\Delta_g$ излучением с $\lambda_I = 1,268$ мкм, скорости реакций при воздействии излучения с $\lambda_I = 762$ нм увеличиваются значительно сильнее.

Метод, основанный на возбуждении электронных состояний O₂ лазерным излучением, намного эффективнее, чем широко рассматриваемый в настоящее время метод инициирования горения, основанный на локальном нагреве смеси лазерным излучением. Это иллюстрирует рис. 6, на котором показана зависимость τ_{ind} от начального давления смеси ($T_0 = 900$ К) при различных значениях E_0 для случая, когда вся поглощенная энергия излучения с $\lambda_I = 762$ нм переходит в поступательные степени свободы, т. е. расходуется на нагрев газа, и когда энергия излучения идет на возбуждение молекул O₂ в состояние $b^1\Sigma_g^+$. Для сравнения здесь же дана зависимость $\tau_{ind}(p_0)$ при $E_0 = 0$. Видно, что величина τ_{ind} при возбуждении молекул O₂ излучением с $\lambda_I = 762$ нм может быть при невы-

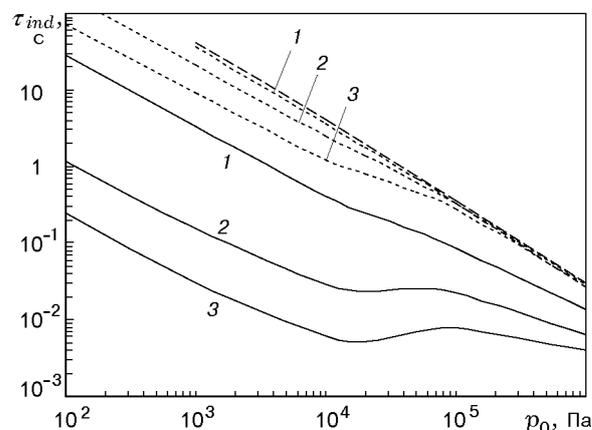


Рис. 6. Зависимость $\tau_{ind}(p_0)$ для смеси CH₄ + 2O₂ ($T_0 = 900$ К) при возбуждении молекул O₂ с $\lambda_I = 762$ нм (сплошные линии) и в случае, когда вся поглощенная энергия излучения идет на нагрев газа (пунктирные линии) при $E_0 = 1, 5$ и 10 Дж/см² (линии 1–3) и $\tau_p = 10^{-3}$ с:

штриховая линия соответствует зависимости $\tau_{ind}(p_0)$ в отсутствие облучения

соких давлениях ($p_0 < 10^5$ Па) в 10² ÷ 10³ раз меньше, чем при чисто тепловом воздействии лазерного излучения. Даже при высоких давлениях смеси ($p_0 = 10^6$ Па) воздействие излучения с $\lambda_I = 762$ нм при небольших значениях потока лазерного излучения ($E_0 = 5$ Дж/см²) позволяет уменьшить время задержки воспламенения в пять раз.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Возбуждение молекул O₂ в состояния $a^1\Delta_g$ и $b^1\Sigma_g^+$ резонансным лазерным излучением ускоряет образование активных атомов и радикалов в смеси CH₄–O₂ и интенсифицирует цепные реакции. В результате существенно уменьшаются период индукции и температура воспламенения. При этом возможно возникновение нескольких областей воспламенения по температуре. Возбуждение молекул O₂ излучением с $\lambda_I = 762$ нм более эффективно с точки зрения уменьшения τ_{ind} , чем возбуждение излучением с $\lambda_I = 1,268$ мкм. Даже при небольшом значении потока энергии лазерного излучения с $\lambda_I = 762$ нм, подведенного к газу (5 Дж/см²), температура воспламенения при $p_0 = 10^4$ Па для стехиометрической смеси CH₄–O₂ может быть уменьшена с 1100 до 620 К. Важную роль в интенсификации цепного механизма при возбуждении молекул O₂ в состояние $b^1\Sigma_g^+$ излучением с $\lambda_I = 762$ нм играет образование в этом

случае молекул $O_2(a^1\Delta_g)$ вследствие столкновительного тушения $O_2(b^1\Sigma_g^+)$. Возбуждение молекул O_2 в состояние $b^1\Sigma_g^+$ лазерным излучением существенно (в сотни раз) эффективнее для воспламенения смеси CH_4-O_2 , чем термический нагрев среды лазерным излучением. Поскольку механизмы окисления CH_4 и более тяжелых углеводородов (C_3H_8 , C_4H_{10} и др.) похожи, то можно ожидать, что предлагаемый метод интенсификации цепных реакций будет весьма эффективен и для других горючих смесей на основе углеводородов.

ЛИТЕРАТУРА

1. **Advanced Combustion Methods** / F. J. Wenberg (Ed.). London: Academic Press, 1986.
2. **Brown R. C.** A theoretical study of vibrationally induced reactions in combustion processes // *Combust. Flame*. 1985. V. 62, N 1. P. 1–12.
3. **Басевич В. Я., Беляев А. А.** Расчет увеличения скорости водородно-кислородного пламени при добавках синглетного кислорода // *Хим. физика*. 1989. Т. 8, № 8. С. 1124–1127.
4. **Старик А. М., Даутов Н. Г.** О возможности ускорения горения смеси H_2+O_2 при возбуждении колебательных степеней свободы молекул // *Докл. АН*. 1994. Т. 336, № 5. С. 617–622.
5. **Kof L. M., Starikovskaia S. M., Starikovskii A. Yu.** Ignition delay time reduction by nanosecond gas discharge // 12th Intern. Conf. on Gas Discharge and Their Applications. Greifswald, 1997. V. 1. P. 380.
6. **Селезнев А. А., Алейников А. Ю., Ярошенко В. В.** Влияние радиолитиза на смещение пределов воспламенения водород-кислородной газовой смеси // *Хим. физика*. 1999. Т. 18, № 5. С. 65–71.
7. **Старик А. М., Титова Н. С.** Низкотемпературное инициирование детонационного горения газовых смесей в сверхзвуковом потоке при возбуждении молекулярного кислорода в состояние $O_2(a^1\Delta_g)$ // *Докл. АН*. 2001. Т. 380, № 3. С. 332–337.
8. **Ronney P. D.** Laser versus conventional ignition of flames // *Optical Engng*. 1994. V. 33, N 2. P. 510–521.
9. **Tanoff M. A., Smooke M. D., Teets R. E., Sell J. A.** Computational and experimental studies of laser-induced thermal ignition in premixed ethylene-oxidizer mixtures // *Combust. Flame*. 1995. V. 103, N 4. P. 253–280.
10. **Phuoc T. X., White F. P.** Laser-induced spark ignition of CH_4 /air mixtures // *Combust. Flame*. 1999. V. 119, N 3. P. 203–216.
11. **Starik A. M., Titova N. S.** Kinetics of detonation initiation in supersonic flow of combustible mixtures under excitation of vibrational and electronic states of reacting molecules // *Nonequilibrium Processes and Their Applications: VI Intern. School-Seminar. Contributed Paper*. Minsk, 2002. P. 99–103.
12. **Starik A. M., Titova N. S.** Kinetics of ignition of gaseous mixtures by resonant laser radiation // *Confined Detonations and Pulse Detonation Engines* / G. Roy et al. (Eds). Moscow: Torus Press, 2002. P. 87–104.
13. **Sloane T. M.** Ignition and flame propagation modeling with an improved methane oxidation mechanism // *Combust. Sci. Technol*. 1989. V. 63, N 4–6. P. 287–313.
14. **Leung K. M., Lindstedt R. P.** Detailed kinetic modeling of C_1 – C_3 alkane diffusion flames // *Combust. Flame*. 1995. V. 102, N 1/2. P. 129–160.
15. **Даутов Н. Г., Старик А. М.** К вопросу о выборе кинетической схемы при описании объемной реакции метана с воздухом // *Кинетика и катализ*. 1997. Т. 38, № 2. С. 207–230.
16. **Русанов В. Д., Фридман А. А.** Физика химически активной плазмы. М.: Наука, 1984.
17. **Mayer S. W. and Schieler L.** Activation energies and rate constants computed for reactions of oxygen with hydrocarbons // *J. Phys. Chem*. 1968. V. 72, N 7. P. 2628–2631.
18. **Baulch D. L., Cox R. A., Crutzen P. J., et al.** Evaluated kinetic and photochemical data for atmospheric chemistry: Supplement I // *J. Phys. Chem. Ref. Data*. 1982. V. 11, N 2. P. 327–496.
19. **Кулагин Ю. А., Шелепин Л. А., Ярыгина В. И.** Кинетика процессов в газовых средах, содержащих метастабильный кислород // *Тр. ФИАН им. Л. Н. Лебедева*. 1994. Т. 212. С. 166–227.
20. **Дидюков А. И., Кулагин Ю. А., Шелепин Л. А., Ярыгина В. И.** Анализ скоростей процессов с участием молекул синглетного кислорода // *Квант. электроника*. 1989. Т. 16, № 5. С. 892–904.
21. **Мак-Ивен М., Филлипс Л.** Химия атмосферы. М.: Мир, 1978.
22. **Грабовский В. И., Старик А. М.** Влияние процессов макропереноса на изменение газодинамических параметров при воздействии импульса резонансного излучения // *Докл. АН*. 1992. Т. 322, № 4. С. 674–680.
23. **Ландау Л. Д., Лифшиц Е. М.** Квантовая механика. Нерелятивистская теория. М.: Наука, 1989.

Продолжение таблицы

23.	$\text{H}_2\text{O} + \text{O}_2(X^3\Sigma_g^-) = \text{OH} + \text{HO}_2$
24.	$\text{H}_2\text{O} + \text{O}_2(a^1\Delta_g) = \text{OH} + \text{HO}_2$
25.	$\text{H}_2\text{O} + \text{O}_2(b^1\Sigma_g^+) = \text{OH} + \text{HO}_2$
26.	$\text{H}_2\text{O} + \text{OH} = \text{H}_2 + \text{HO}_2$
27.	$2\text{OH} = \text{H} + \text{HO}_2$
28.	$\text{OH} + \text{O}_2(X^3\Sigma_g^-) = \text{O} + \text{HO}_2$
29.	$\text{OH} + \text{O}_2(a^1\Delta_g) = \text{O} + \text{HO}_2$
30.	$\text{OH} + \text{O}_2(b^1\Sigma_g^+) = \text{O} + \text{HO}_2$
31.	$\text{H}_2\text{O}_2 + \text{M} = 2\text{OH} + \text{M}$
32.	$\text{H}_2\text{O}_2 + \text{H} = \text{H}_2 + \text{HO}_2$
33.	$\text{H}_2\text{O}_2 + \text{H} = \text{H}_2\text{O} + \text{OH}$
34.	$2\text{HO}_2 = \text{H}_2\text{O}_2 + \text{O}_2(X^3\Sigma_g^-)$
35.	$2\text{HO}_2 = \text{H}_2\text{O}_2 + \text{O}_2(a^1\Delta_g)$
36.	$2\text{HO}_2 = \text{H}_2\text{O}_2 + \text{O}_2(b^1\Sigma_g^+)$
37.	$\text{HO}_2 + \text{H}_2\text{O} = \text{H}_2\text{O}_2 + \text{OH}$
38.	$\text{OH} + \text{HO}_2 = \text{H}_2\text{O}_2 + \text{O}$
39.	$\text{H}_2\text{O} + \text{O}_2(X^3\Sigma_g^-) = \text{H}_2\text{O}_2 + \text{O}$
40.	$\text{H}_2\text{O} + \text{O}_2(a^1\Delta_g) = \text{H}_2\text{O}_2 + \text{O}$
41.	$\text{H}_2\text{O} + \text{O}_2(b^1\Sigma_g^+) = \text{H}_2\text{O}_2 + \text{O}$
42.	$\text{O}_3 + \text{M} = \text{O}_2(X^3\Sigma_g^-) + \text{O} + \text{M}$
43.	$\text{O}_3 + \text{M} = \text{O}_2(a^1\Delta_g) + \text{O} + \text{M}$
44.	$\text{O}_3 + \text{M} = \text{O}_2(b^1\Sigma_g^+) + \text{O} + \text{M}$
45.	$\text{O}_3 + \text{H} = \text{OH} + \text{O}_2(X^3\Sigma_g^-)$
46.	$\text{O}_3 + \text{H} = \text{OH} + \text{O}_2(a^1\Delta_g)$
47.	$\text{O}_3 + \text{H} = \text{OH} + \text{O}_2(b^1\Sigma_g^+)$
48.	$\text{O}_3 + \text{O} = 2\text{O}_2(X^3\Sigma_g^-)$
49.	$\text{O}_3 + \text{O} = \text{O}_2(X^3\Sigma_g^-) + \text{O}_2(a^1\Delta_g)$
50.	$\text{O}_3 + \text{O} = \text{O}_2(X^3\Sigma_g^-) + \text{O}_2(b^1\Sigma_g^+)$
51.	$\text{O}_3 + \text{OH} = \text{HO}_2 + \text{O}_2(X^3\Sigma_g^-)$
52.	$\text{O}_3 + \text{OH} = \text{HO}_2 + \text{O}_2(a^1\Delta_g)$
53.	$\text{O}_3 + \text{OH} = \text{HO}_2 + \text{O}_2(b^1\Sigma_g^+)$
54.	$\text{O}_3 + \text{H}_2 = \text{OH} + \text{HO}_2$
55.	$\text{O}_3 + \text{HO}_2 = \text{OH} + 2\text{O}_2(X^3\Sigma_g^-)$
56.	$\text{O}_3 + \text{HO}_2 = \text{OH} + \text{O}_2(X^3\Sigma_g^-) +$ $+ \text{O}_2(a^1\Delta_g)$
57.	$\text{O}_3 + \text{HO}_2 = \text{OH} + \text{O}_2(X^3\Sigma_g^-) +$ $+ \text{O}_2(b^1\Sigma_g^+)$
58.	$\text{O}_3 + \text{O}_2(a^1\Delta_g) = 2\text{O}_2(X^3\Sigma_g^-) + \text{O}$
59.	$\text{O}_3 + \text{O}_2(b^1\Sigma_g^+) = 2\text{O}_2(X^3\Sigma_g^-) + \text{O}$
60.	$2\text{O}_2(a^1\Delta_g) = \text{O}_2(b^1\Sigma_g^+) + \text{O}_2$

Продолжение таблицы

Реакции с C, CO, CO ₂ , CH, CH ₂ , CH ₃ , CH ₄ , HCO, CH ₂ O, CH ₃ O	
61.	$\text{CH}_4 + \text{M} = \text{CH}_3 + \text{H} + \text{M}$
62.	$\text{CH}_4 + \text{H} = \text{CH}_3 + \text{H}_2$
63.	$\text{CH}_4 + \text{O} = \text{CH}_3 + \text{OH}$
64.	$\text{CH}_4 + \text{O}_2(X^3\Sigma_g^-) = \text{CH}_3 + \text{HO}_2$
65.	$\text{CH}_4 + \text{O}_2(a^1\Delta_g) = \text{CH}_3 + \text{HO}_2$
66.	$\text{CH}_4 + \text{O}_2(b^1\Sigma_g^+) = \text{CH}_3 + \text{HO}_2$
67.	$\text{CH}_3 + \text{M} = \text{CH}_2 + \text{H} + \text{M}$
68.	$\text{CH}_3 + \text{M} = \text{CH} + \text{H}_2 + \text{M}$
69.	$\text{CH}_3 + \text{O} = \text{CH}_2\text{O} + \text{H}$
70.	$\text{CH}_3 + \text{OH} = \text{CH}_2\text{O} + \text{H}_2$
71.	$\text{CH}_3 + \text{O}_2(X^3\Sigma_g^-) = \text{CH}_2\text{O} + \text{OH}$
72.	$\text{CH}_3 + \text{O}_2(a^1\Delta_g) = \text{CH}_2\text{O} + \text{OH}$
73.	$\text{CH}_3 + \text{O}_2(b^1\Sigma_g^+) = \text{CH}_2\text{O} + \text{OH}$
74.	$\text{CH}_3 + \text{O}_2(X^3\Sigma_g^-) = \text{CH}_3\text{O} + \text{O}$
75.	$\text{CH}_3 + \text{O}_2(a^1\Delta_g) = \text{CH}_3\text{O} + \text{O}$
76.	$\text{CH}_3 + \text{O}_2(b^1\Sigma_g^+) = \text{CH}_3\text{O} + \text{O}$
77.	$\text{CH}_3 + \text{H}_2\text{O} = \text{CH}_4 + \text{OH}$
78.	$\text{CH}_3 + \text{HO}_2 = \text{CH}_3\text{O} + \text{OH}$
79.	$\text{CH}_3 + \text{H}_2\text{O}_2 = \text{CH}_4 + \text{HO}_2$
80.	$\text{CH}_3 + \text{HCO} = \text{CH}_4 + \text{CO}$
81.	$\text{CH}_3 + \text{CH}_2\text{O} = \text{CH}_4 + \text{HCO}$
82.	$\text{CH}_2 + \text{M} = \text{CH} + \text{H} + \text{M}$
83.	$\text{CH}_2 + \text{M} = \text{C} + \text{H}_2 + \text{M}$
84.	$\text{CH}_2 + \text{O} = \text{CH} + \text{OH}$
85.	$\text{CH}_2 + \text{OH} = \text{CH} + \text{H}_2\text{O}$
86.	$\text{CH} + \text{M} = \text{C} + \text{H} + \text{M}$
87.	$\text{CH} + \text{H} = \text{C} + \text{H}_2$
88.	$\text{CH} + \text{O}_2(X^3\Sigma_g^-) = \text{CO} + \text{OH}$
89.	$\text{CH} + \text{O}_2(a^1\Delta_g) = \text{CO} + \text{OH}$
90.	$\text{CH} + \text{O}_2(b^1\Sigma_g^+) = \text{CO} + \text{OH}$
91.	$\text{CH} + \text{O}_2(X^3\Sigma_g^-) = \text{HCO} + \text{O}$
92.	$\text{CH} + \text{O}_2(a^1\Delta_g) = \text{HCO} + \text{O}$
93.	$\text{CH} + \text{O}_2(b^1\Sigma_g^+) = \text{HCO} + \text{O}$
94.	$\text{CO} + \text{OH} = \text{H} + \text{CO}_2$
95.	$\text{CO} + \text{H}_2 = \text{HCO} + \text{H}$
96.	$\text{CO} + \text{O}_2(X^3\Sigma_g^-) = \text{CO}_2 + \text{O}$
97.	$\text{CO} + \text{O}_2(a^1\Delta_g) = \text{CO}_2 + \text{O}$

Продолжение таблицы

98.	$\text{CO} + \text{O}_2(b^1\Sigma_g^+) = \text{CO}_2 + \text{O}$
99.	$\text{CO} + \text{HO}_2 = \text{OH} + \text{CO}_2$
100.	$\text{CO} + \text{HO}_2 = \text{HCO} + \text{O}_2(X^3\Sigma_g^-)$
101.	$\text{CO} + \text{HO}_2 = \text{HCO} + \text{O}_2(a^1\Delta_g)$
102.	$\text{CO} + \text{HO}_2 = \text{HCO} + \text{O}_2(b^1\Sigma_g^+)$
103.	$\text{CO}_2 + \text{M} = \text{CO} + \text{O} + \text{M}$
104.	$\text{HCO} + \text{M} = \text{H} + \text{CO} + \text{M}$
105.	$\text{HCO} + \text{O} = \text{OH} + \text{CO}$
106.	$\text{HCO} + \text{O} = \text{H} + \text{CO}_2$
107.	$\text{HCO} + \text{OH} = \text{H}_2\text{O} + \text{CO}$
108.	$\text{HCO} + \text{H}_2 = \text{CH}_2\text{O} + \text{H}$
109.	$2\text{HCO} = \text{H}_2 + 2\text{CO}$
110.	$2\text{HCO} = \text{CH}_2\text{O} + \text{CO}$
111.	$\text{CH}_2\text{O} + \text{M} = \text{H} + \text{HCO} + \text{M}$
112.	$\text{CH}_2\text{O} + \text{O} = \text{HCO} + \text{OH}$
113.	$\text{CH}_2\text{O} + \text{OH} = \text{HCO} + \text{H}_2\text{O}$
114.	$\text{CH}_2\text{O} + \text{O}_2(X^3\Sigma_g^-) = \text{HO}_2 + \text{HCO}$
115.	$\text{CH}_2\text{O} + \text{O}_2(a^1\Delta_g) = \text{HO}_2 + \text{HCO}$
116.	$\text{CH}_2\text{O} + \text{O}_2(b^1\Sigma_g^+) = \text{HO}_2 + \text{HCO}$
117.	$\text{CH}_2\text{O} + \text{HO}_2 = \text{H}_2\text{O}_2 + \text{HCO}$
118.	$\text{CH}_3\text{O} + \text{M} = \text{CH}_2\text{O} + \text{H} + \text{M}$
119.	$\text{CH}_3\text{O} + \text{H} = \text{CH}_2\text{O} + \text{H}_2$
120.	$\text{CH}_3\text{O} + \text{O} = \text{CH}_2\text{O} + \text{OH}$
121.	$\text{CH}_3\text{O} + \text{OH} = \text{CH}_2\text{O} + \text{H}_2\text{O}$
122.	$\text{CH}_3\text{O} + \text{O}_2(X^3\Sigma_g^-) = \text{CH}_2\text{O} + \text{HO}_2$
123.	$\text{CH}_3\text{O} + \text{O}_2(a^1\Delta_g) = \text{CH}_2\text{O} + \text{HO}_2$
124.	$\text{CH}_3\text{O} + \text{O}_2(b^1\Sigma_g^+) = \text{CH}_2\text{O} + \text{HO}_2$
125.	$\text{CH}_3\text{O} + \text{HO}_2 = \text{CH}_2\text{O} + \text{H}_2\text{O}_2$
126.	$\text{CH}_3\text{O} + \text{CH}_3 = \text{CH}_2\text{O} + \text{CH}_4$
127.	$\text{CH}_3\text{O} + \text{CO} = \text{CH}_3 + \text{CO}_2$
Реакции с C_2H_n , CH_2OH , CH_3OH , CH_3O_2 , $\text{CH}_3\text{O}_2\text{H}$	
128.	$\text{C}_2\text{H}_6 + \text{M} = 2\text{CH}_3 + \text{M}$
129.	$\text{C}_2\text{H}_6 + \text{M} = \text{C}_2\text{H}_5 + \text{H} + \text{M}$
130.	$\text{C}_2\text{H}_6 + \text{O} = \text{C}_2\text{H}_5 + \text{OH}$
131.	$\text{C}_2\text{H}_6 + \text{O}_2(X^3\Sigma_g^-) = \text{C}_2\text{H}_5 + \text{HO}_2$
132.	$\text{C}_2\text{H}_6 + \text{O}_2(a^1\Delta_g) = \text{C}_2\text{H}_5 + \text{HO}_2$
133.	$\text{C}_2\text{H}_6 + \text{O}_2(b^1\Sigma_g^+) = \text{C}_2\text{H}_5 + \text{HO}_2$
134.	$\text{C}_2\text{H}_6 + \text{CH}_3 = \text{CH}_4 + \text{C}_2\text{H}_5$

Продолжение таблицы

135.	$\text{C}_2\text{H}_6 + \text{HCO} = \text{CH}_2\text{O} + \text{C}_2\text{H}_5$
136.	$\text{C}_2\text{H}_5 + \text{M} = \text{C}_2\text{H}_4 + \text{H} + \text{M}$
137.	$\text{C}_2\text{H}_5 + \text{H} = 2\text{CH}_3$
138.	$\text{C}_2\text{H}_5 + \text{O} = \text{CH}_2\text{O} + \text{CH}_3$
139.	$\text{C}_2\text{H}_5 + \text{OH} = \text{C}_2\text{H}_4 + \text{H}_2\text{O}$
140.	$\text{C}_2\text{H}_5 + \text{OH} = \text{CH}_3 + \text{H} + \text{CH}_2\text{O}$
141.	$\text{C}_2\text{H}_5 + \text{H}_2 = \text{C}_2\text{H}_6 + \text{H}$
142.	$\text{C}_2\text{H}_5 + \text{O}_2(X^3\Sigma_g^-) = \text{C}_2\text{H}_4 + \text{HO}_2$
143.	$\text{C}_2\text{H}_5 + \text{O}_2(a^1\Delta_g) = \text{C}_2\text{H}_4 + \text{HO}_2$
144.	$\text{C}_2\text{H}_5 + \text{O}_2(b^1\Sigma_g^+) = \text{C}_2\text{H}_4 + \text{HO}_2$
145.	$\text{C}_2\text{H}_5 + \text{H}_2\text{O} = \text{C}_2\text{H}_6 + \text{OH}$
146.	$\text{C}_2\text{H}_5 + \text{HO}_2 = \text{CH}_3 + \text{CH}_2\text{O} + \text{OH}$
147.	$\text{C}_2\text{H}_5 + \text{HO}_2 = \text{C}_2\text{H}_4 + \text{H}_2\text{O}_2$
148.	$\text{C}_2\text{H}_5 + \text{H}_2\text{O}_2 = \text{C}_2\text{H}_6 + \text{HO}_2$
149.	$\text{C}_2\text{H}_5 + \text{HCO} = \text{C}_2\text{H}_6 + \text{CO}$
150.	$\text{C}_2\text{H}_5 + \text{CH}_3 = \text{CH}_4 + \text{C}_2\text{H}_4$
151.	$\text{C}_2\text{H}_5 + \text{C}_2\text{H}_4 = \text{C}_2\text{H}_6 + \text{C}_2\text{H}_3$
152.	$2\text{C}_2\text{H}_5 = \text{C}_2\text{H}_4 + \text{C}_2\text{H}_6$
153.	$\text{C}_2\text{H}_4 + \text{M} = \text{C}_2\text{H}_2 + \text{H}_2 + \text{M}$
154.	$\text{C}_2\text{H}_4 + \text{M} = \text{C}_2\text{H}_3 + \text{H} + \text{M}$
155.	$\text{C}_2\text{H}_4 + \text{H} = \text{C}_2\text{H}_3 + \text{H}_2$
156.	$\text{C}_2\text{H}_4 + \text{O} = \text{CH}_3 + \text{HCO}$
157.	$\text{C}_2\text{H}_4 + \text{O} = \text{CH}_2\text{O} + \text{CH}_2$
158.	$\text{C}_2\text{H}_4 + \text{OH} = \text{CH}_3 + \text{CH}_2\text{O}$
159.	$\text{C}_2\text{H}_4 + \text{OH} = \text{C}_2\text{H}_3 + \text{H}_2\text{O}$
160.	$\text{C}_2\text{H}_4 + \text{H}_2 = \text{C}_2\text{H}_5 + \text{H}$
161.	$\text{C}_2\text{H}_4 + \text{O}_2(X^3\Sigma_g^-) = \text{C}_2\text{H}_3 + \text{HO}_2$
162.	$\text{C}_2\text{H}_4 + \text{O}_2(a^1\Delta_g) = \text{C}_2\text{H}_3 + \text{HO}_2$
163.	$\text{C}_2\text{H}_4 + \text{O}_2(b^1\Sigma_g^+) = \text{C}_2\text{H}_3 + \text{HO}_2$
164.	$\text{C}_2\text{H}_4 + \text{CO} = \text{C}_2\text{H}_3 + \text{HCO}$
165.	$\text{C}_2\text{H}_4 + \text{CH}_3 = \text{C}_2\text{H}_3 + \text{CH}_4$
166.	$2\text{C}_2\text{H}_4 = \text{C}_2\text{H}_3 + \text{C}_2\text{H}_5$
167.	$\text{C}_2\text{H}_3 + \text{M} = \text{C}_2\text{H}_2 + \text{H} + \text{M}$
168.	$\text{C}_2\text{H}_3 + \text{H} = \text{C}_2\text{H}_2 + \text{H}_2$
169.	$\text{C}_2\text{H}_3 + \text{OH} = \text{H}_2\text{O} + \text{C}_2\text{H}_2$
170.	$\text{C}_2\text{H}_3 + \text{O}_2(X^3\Sigma_g^-) = \text{C}_2\text{H}_2 + \text{HO}_2$
171.	$\text{C}_2\text{H}_3 + \text{O}_2(a^1\Delta_g) = \text{C}_2\text{H}_2 + \text{HO}_2$
172.	$\text{C}_2\text{H}_3 + \text{O}_2(b^1\Sigma_g^+) = \text{C}_2\text{H}_2 + \text{HO}_2$
173.	$\text{C}_2\text{H}_3 + \text{HO}_2 = \text{OH} + \text{CH}_3 + \text{CO}$

Продолжение таблицы

174.	$C_2H_3 + H_2O_2 = C_2H_4 + HO_2$
175.	$C_2H_3 + CH_3 = C_2H_2 + CH_4$
176.	$2C_2H_3 = C_2H_4 + C_2H_2$
177.	$C_2H_3 + C_2H_5 = C_2H_2 + C_2H_6$
178.	$C_2H_3 + CH_2O = C_2H_4 + HCO$
179.	$C_2H_2 + M = C_2H + H + M$
180.	$C_2H_2 + H = C_2H + H_2$
181.	$C_2H_2 + O = CH_2 + CO$
182.	$C_2H_2 + OH = CH_3 + CO$
183.	$C_2H_2 + OH = C_2H + H_2O$
184.	$C_2H_2 + O_2(X^3\Sigma_g^-) = C_2H + HO_2$
185.	$C_2H_2 + O_2(a^1\Delta_g) = C_2H + HO_2$
186.	$C_2H_2 + O_2(b^1\Sigma_g^+) = C_2H + HO_2$
187.	$C_2H_2 + O_2(X^3\Sigma_g^-) = 2HCO$
188.	$C_2H_2 + O_2(a^1\Delta_g) = 2HCO$
189.	$C_2H_2 + O_2(b^1\Sigma_g^+) = 2HCO$
190.	$C_2H_2 + CH_3 = CH_4 + C_2H$
191.	$2C_2H_2 = C_2H_3 + C_2H$
192.	$C_2H_2 + C_2H_5 = C_2H + C_2H_6$
193.	$C_2H_2 + CO = C_2H + HCO$
194.	$C_2H + O = CH + CO$
195.	$C_2H + OH = C_2H_2 + O$
196.	$C_2H + OH = CH_2 + CO$
197.	$C_2H + O_2(X^3\Sigma_g^-) = CO + HCO$
198.	$C_2H + O_2(a^1\Delta_g) = CO + HCO$
199.	$C_2H + O_2(b^1\Sigma_g^+) = CO + HCO$
200.	$C_2H + C_2H_5 = C_2H_2 + C_2H_4$
201.	$CH_3O + CH_4 = CH_3OH + CH_3$
202.	$CH_3O + C_2H = CH_2O + C_2H_2$
203.	$CH_3O + C_2H_3 = CH_2O + C_2H_4$
204.	$CH_3O + C_2H_5 = CH_2O + C_2H_6$
205.	$CH_3O + C_2H_6 = CH_3OH + C_2H_5$
206.	$CH_3O + HCO = CH_3OH + CO$
207.	$CH_3O + CH_2O = CH_3OH + HCO$
208.	$CH_3O + CH_3O_2 = CH_2O + CH_3O_2H$
209.	$CH_2OH + M = CH_2O + H + M$
210.	$CH_3OH + M = CH_3 + OH + M$

Продолжение таблицы

211.	$CH_3OH + O = CH_2OH + OH$
212.	$CH_3OH + H = CH_2OH + H_2$
213.	$CH_3OH + H = CH_3 + H_2O$
214.	$CH_3OH + OH = CH_2OH + H_2O$
215.	$CH_2OH + O_2(X^3\Sigma_g^-) = CH_2O + HO_2$
216.	$CH_2OH + O_2(a^1\Delta_g) = CH_2O + HO_2$
217.	$CH_2OH + O_2(b^1\Sigma_g^+) = CH_2O + HO_2$
218.	$CH_3OH + HO_2 = CH_2OH + H_2O_2$
219.	$CH_3OH + CH_3 = CH_2OH + CH_4$
220.	$CH_3OH + CH_3O_2 = CH_2OH + CH_3O_2H$
221.	$CH_3O_2 + M = CH_3 + O_2(X^3\Sigma_g^-) + M$
222.	$CH_3O_2 + M = CH_3 + O_2(a^1\Delta_g) + M$
223.	$CH_3O_2 + M = CH_3 + O_2(b^1\Sigma_g^+) + M$
224.	$CH_3O_2 + H = CH_3O + OH$
225.	$CH_3O_2 + O = CH_3O + O_2(X^3\Sigma_g^-)$
226.	$CH_3O_2 + O = CH_3O + O_2(a^1\Delta_g)$
227.	$CH_3O_2 + O = CH_3O + O_2(b^1\Sigma_g^+)$
228.	$CH_3O_2 + OH = CH_3OH + O_2(X^3\Sigma_g^-)$
229.	$CH_3O_2 + OH = CH_3OH + O_2(a^1\Delta_g)$
230.	$CH_3O_2 + OH = CH_3OH + O_2(b^1\Sigma_g^+)$
231.	$CH_3O_2 + H_2 = CH_3O_2H + H$
232.	$CH_3O_2 + HO_2 = CH_3O_2H + O_2(X^3\Sigma_g^-)$
233.	$CH_3O_2 + HO_2 = CH_3O_2H + O_2(a^1\Delta_g)$
234.	$CH_3O_2 + HO_2 = CH_3O_2H + O_2(b^1\Sigma_g^+)$
235.	$CH_3O_2 + H_2O_2 = CH_3O_2H + HO_2$
236.	$CH_3O_2 + CH_3 = 2CH_3O$
237.	$CH_3O_2 + CH_4 = CH_3O_2H + CH_3$
238.	$CH_3O_2 + C_2H_4 = C_2H_3 + CH_3O_2H$
239.	$CH_3O_2 + C_2H_6 = CH_3O_2H + C_2H_5$
240.	$CH_3O_2 + HCO = CH_3O + H + CO_2$
241.	$CH_3O_2 + CH_2O = CH_3O_2H + HCO$
242.	$2CH_3O_2 = 2CH_3O + O_2(X^3\Sigma_g^-)$
243.	$2CH_3O_2 = 2CH_3O + O_2(a^1\Delta_g)$
244.	$2CH_3O_2 = 2CH_3O + O_2(b^1\Sigma_g^+)$
245.	$2CH_3O_2 = CH_3OH + CH_2O + O_2(X^3\Sigma_g^-)$
246.	$2CH_3O_2 = CH_3OH + CH_2O + O_2(a^1\Delta_g)$
247.	$2CH_3O_2 = CH_3OH + CH_2O + O_2(b^1\Sigma_g^+)$