

ИНИЦИИРОВАНИЕ ВОСПЛАМЕНЕНИЯ ПРИ ВОЗДЕЙСТВИИ НА ГАЗ ИМПУЛЬСНОГО СИЛЬНОТОЧНОГО РАЗРЯДА

А. Ю. Стариковский

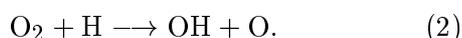
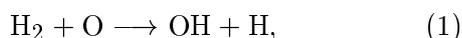
Московский физико-технический институт (государственный университет), 141700 Долгопрудный
astar@neq.mipt.ru

Показана возможность нетермического инициирования химических реакций однородным импульсным наносекундным разрядом. Получены зависимости изменения времени задержки воспламенения от начальных условий. Показано, что основную роль в процессе инициирования горения в условиях импульсного газового разряда при умеренных электрических полях и малой степени ионизации играют реакции диссоциативного тушения электронно-возбужденных уровней азота.

Ключевые слова: импульсный электрический разряд, неравновесное возбуждение, воспламенение.

ХИМИЧЕСКИЕ РЕАКЦИИ В ТОПЛИВНО-ВОЗДУШНОЙ СМЕСИ, ИНИЦИИРОВАННЫЕ ИМПУЛЬСНЫМ СИЛЬНОТОЧНЫМ РАЗРЯДОМ

Реакция окисления водорода, стехиометрическое уравнение которой имеет вид $2\text{H}_2 + \text{O}_2 \rightarrow 2\text{H}_2\text{O}$, является примером разветвленной цепной реакции, протекающей с образованием промежуточных химически активных компонентов. В условиях высокотемпературного горения ($T \approx 1000$ К) таковыми являются атомы водорода H, кислорода O и радикал OH (см., например, [1]). Основным источником этих частиц — реакции ветвления цепи



Реакции (1), (2) имеют высокий энергетический барьер, поэтому при низких температурах ($T \approx 300$ К) их скорости очень малы [2], обрыв цепи в реакции



более эффективен и реакция горения не идет.

Однако в условиях газового разряда в водородовоздушной смеси существует и другая

Работа частично поддержана фондом Министерства образования РФ (проекты E00-3.2-427, E00-5.0-304), Российским фондом фундаментальных исследований (номера проектов 01-02-17785, 02-02-06523, 02-03-33376), фондами МНТЦ (проект 1474) и CRDF (грант MO-011-0).

возможность генерации активных элементов посредством диссоциации молекул кислорода и водорода электронным ударом, диссоциативного тушения электронных возбужденных состояний молекул азота и понижения величины энергетического порога химических реакций при колебательном возбуждении реагентов.

При достаточно высокой концентрации атомов даже при низкой температуре идут быстрые процессы окисления водорода и азота, что приводит к нагреву газа. Это, в свою очередь, вызывает рост скорости процессов (1), (2) и ускорение горения. С другой стороны, в условиях интенсивного газового разряда возможен нетермический режим горения, когда наработка активных частиц на протяжении практически всей реакции осуществляется электронным ударом. Именно по этой причине электрический разряд интенсивно используется, например, для инициирования реакций в химических лазерах [3, 4]. Традиционным применением неравновесного газового разряда являются также синтез озона, оксидов азота и ряд реакций углеводородов (в том числе полимеризация) [5, 6].

В последнее время существенно усилился интерес к интенсификации горения газофазных систем с использованием различных форм газового разряда [7, 8], что, в первую очередь, связано с проблемой создания камер сгорания с высокоскоростными потоками реагентов.

Наибольший интерес вызывают самостоятельные объемные разряды с большой ско-

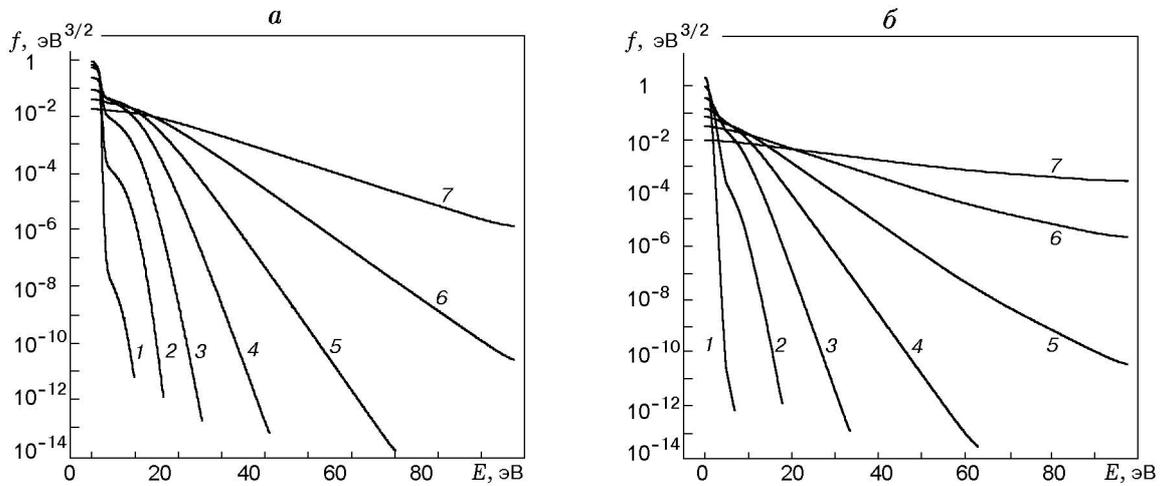


Рис. 1. Функция распределения электронов по энергии:
 а — смесь 9,5 % CH_4 + воздух, б — смесь 66,7 % H_2 + 33,3 % O_2 ; $E/n = 15$ (1), 30 (2), 60 (3), 125 (4), 250 (5), 500 (6), 1000 Тд (7)

Распределение энергии в разряде в смеси $\text{H}_2 : \text{O}_2 : \text{N}_2 = 5 : 19 : 76$

Процессы	E/n , Тд	Относительная энергия разряда для компонентов		
		H_2	N_2	O_2
Упругие столкновения	10	$6,06 \cdot 10^{-3}$	$4,19 \cdot 10^{-3}$	$5,91 \cdot 10^{-4}$
Вращательное возбуждение		$2,59 \cdot 10^{-1}$	$3,67 \cdot 10^{-2}$	$2,95 \cdot 10^{-3}$
Колебательное возбуждение		$7,18 \cdot 10^{-2}$	$5,23 \cdot 10^{-1}$	$7,74 \cdot 10^{-2}$
Электронное возбуждение		0	0	$1,81 \cdot 10^{-2}$
Ионизация		0	0	0
Диссоциация		0	0	0
Прилипание		0	0	0
Упругие столкновения	100	$6,85 \cdot 10^{-4}$	$7,09 \cdot 10^{-4}$	$7,65 \cdot 10^{-5}$
Вращательное возбуждение		$1,13 \cdot 10^{-2}$	$5,02 \cdot 10^{-3}$	$3,24 \cdot 10^{-4}$
Колебательное возбуждение		$6,82 \cdot 10^{-3}$	$4,89 \cdot 10^{-1}$	$1,25 \cdot 10^{-2}$
Электронное возбуждение		$1,31 \cdot 10^{-2}$	$3,15 \cdot 10^{-1}$	$7,64 \cdot 10^{-2}$
Ионизация		$9,76 \cdot 10^{-5}$	$1,02 \cdot 10^{-3}$	$1,64 \cdot 10^{-3}$
Диссоциация		$2,21 \cdot 10^{-2}$	$4,26 \cdot 10^{-2}$	$2,08 \cdot 10^{-3}$
Прилипание		$5,38 \cdot 10^{-6}$	0	$9,24 \cdot 10^{-7}$
Упругие столкновения	1000	$7,98 \cdot 10^{-5}$	$1,36 \cdot 10^{-4}$	$2,25 \cdot 10^{-5}$
Вращательное возбуждение		$5,05 \cdot 10^{-5}$	$2,45 \cdot 10^{-4}$	$1,64 \cdot 10^{-5}$
Колебательное возбуждение		$6,04 \cdot 10^{-5}$	$2,34 \cdot 10^{-3}$	$4,86 \cdot 10^{-4}$
Электронное возбуждение		$8,42 \cdot 10^{-3}$	$4,13 \cdot 10^{-1}$	$8,14 \cdot 10^{-2}$
Ионизация		$8,12 \cdot 10^{-3}$	$2,20 \cdot 10^{-1}$	$4,52 \cdot 10^{-2}$
Диссоциация		$8,10 \cdot 10^{-3}$	$2,12 \cdot 10^{-1}$	$3,14 \cdot 10^{-4}$
Прилипание		$4,34 \cdot 10^{-7}$	0	$1,62 \cdot 10^{-4}$

ростью распространения и высокой пространственной однородностью, которые способны обеспечить практически одновременное контролируемое зажигание смеси во всем объеме разряда [9].

Одной из разновидностей самостоятельного объемного импульсного разряда является высокоскоростная волна ионизации — тип пробоя, возникающий при значительном перенапряжении на одном из электродов разрядного промежутка [10]. При распространении высокоскоростной волны ионизации фронт волны перемещается со скоростью $\approx 10^9 \div 10^{10}$ см/с от высоковольтного электрода к низковольтному независимо от полярности приложенного импульса напряжения. Во фронте волны реализуются высокие напряженности электрического поля, в результате чего происходит активное возбуждение внутренних степеней свободы, ионизация и диссоциация газа. Наиболее привлекательными чертами данного типа пробоя с точки зрения изучения элементарных процессов являются пространственная однородность [11], хорошая воспроизводимость и малые времена возбуждения газа.

При воздействии высокоскоростной волны ионизации на молекулярный газ в первую очередь осуществляются эффективное заселение возбужденных уровней внутренних степеней свободы газа электронным ударом, диссоциация и ионизация газа. Затем энергия внутренних степеней свободы за счет VT -процессов, нерезонансных VV -процессов и рекомбинационных процессов частично переходит в поступательные степени свободы. При низких значениях отношения напряженности электрического поля к концентрации частиц ($E/n \approx 10^{-17} \div 10^{-16}$ В·см²) основная часть энергии передается колебательным степеням свободы молекул, частично переходит во вращение; при $E/n \approx 10^{-15}$ В·см² происходит электронное возбуждение, и, наконец, при $E/n \approx 4 \cdot 10^{-15}$ В·см² начинается эффективная ионизация газа электронным ударом [12].

Экспериментальные исследования структуры высокоскоростной волны ионизации и анализ динамики наработки активных частиц в данном типе разряда [13, 14] позволяют выделить несколько зон волны, соответствующих различным приведенным напряженностям электрического поля. Первые несколько наносекунд напряженность поля примерно на порядок превышает порог перехода электронов в

режим непрерывного ускорения (так называемое «убегание») и основной энерговклад приходится на формирование электронного пучка. Затем напряженность поля резко падает, и $10 \div 15$ нс идут активная ионизация газа и наработка электронно-возбужденных молекул и атомов. При больших временах (100 нс) напряженность поля в разряде уменьшается настолько, что основная часть энергии расходуется на заселение электронных и колебательных уровней молекул. При этом наносекундный высоковольтный разряд в виде высокоскоростной волны ионизации дает уникальную возможность широкого варьирования энерговклада по различным степеням свободы за счет изменения амплитуды и длительности прикладываемого импульса, что делает такой разряд эффективным и высокоскоростным источником возбужденных молекул и продуктов их диссоциации.

Настоящая работа посвящена анализу кинетики химических реакций в условиях инициирования горения высокоскоростной волной ионизации.

РАСЧЕТ ВОЗБУЖДЕНИЯ ГАЗА В ВЫСОКОСКОРОСТНОЙ ВОЛНЕ ИОНИЗАЦИИ

Как было показано в работе [13], основное возбуждение газа в высокоскоростной волне ионизации наблюдается за ее фронтом, в относительно слабых электрических полях. В этом случае при расчете диссоциации газа и заселения низколежащих электронных состояний можно с достаточной степенью точности воспользоваться двучленным приближением уравнения Больцмана.

На рис. 1, а показана функция распределения электронов по энергии ($f(E)$), рассчитанная для смеси 9,5 % CH_4 + воздух. Для всех смесей, содержащих азот, функция распределения в значительной мере определяется возбуждением колебательных состояний N_2 . Хорошо виден срыв распределения в области энергий, соответствующих порогу возбуждения колебательных уровней ($3 \div 5$ эВ).

Для стехиометрической кислородоводородной смеси вид функции распределения отличается от описанной выше. Колебательное возбуждение газа в этой смеси играет заметно меньшую роль, и в результате при одинаковых значениях приведенной напряженности электрического поля средняя энергия электронов в данной смеси заметно выше, чем в смеси, содержащей N_2 (рис. 1, б).

Резкая зависимость функции распределения электронов по энергии от величины приведенного электрического поля ярко выражена в распределении энергии по различным степеням свободы газа. При анализе воспламенения газа наиболее критичным фактором является соотношение распределения энергии между колебательными, электронными степенями свободы газа и диссоциацией.

Наиболее критичным процессом для высокотемпературного воспламенения является производство атомарного кислорода и водорода, которые обеспечивают развитие воспламенения. Существенная часть энергии электронов уходит в диссоциацию газа только при относительно высоких значениях приведенного электрического поля. В смесях, содержащих молекулярный азот, практически до значений $E/n \simeq 200$ Тд* основным каналом потерь энергии остается возбуждение молекулярных колебаний.

Необходимо отметить существенное различие в распределении энергии в смесях, содержащих в качестве топлива молекулярный водород, и в смесях с метаном. В случае водородсодержащих смесей значительная часть энергии разряда уходит на прямую диссоциацию водорода электронным ударом, порождая большое количество атомарного водорода. Высокая степень диссоциации H_2 приводит, как будет видно из дальнейшего, к быстрому развитию воспламенения.

В смесях, содержащих метан, сечения диссоциации CH_4 электронным ударом относительно малы и основным активным радикалом на стадии инициирования воспламенения является атомарный кислород [15].

Интегральное по степеням свободы распределение энергии при развитии разряда в смеси $H_2 : O_2 : N_2 = 5 : 19 : 76$ при трех различных напряженностях поля показано в таблице. Хорошо видно, что в диапазоне $10^2 \div 10^3$ Тд, наиболее интересном с точки зрения неравновесного возбуждения бедной смеси газовым разрядом, основная часть энергии разряда распределяется между колебательными и электронными степенями свободы азота, а также идет на ионизацию и диссоциацию. В раннем послесвечении разряда происходит конверсия ионов и возбужденных частиц в радикалы (один из важнейших процессов на данном эта-

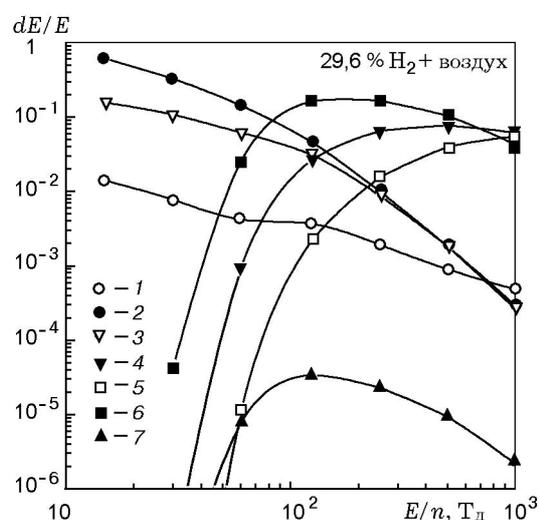


Рис. 2. Распределение энергии электронов в смеси 29,6 % H_2 + воздух для водорода:

1 — потери энергии при упругих столкновениях, 2 — вращательное возбуждение, 3 — колебательное возбуждение, 4 — возбуждение электронных состояний, 5 — ионизация, 6 — диссоциация, 7 — прилипание

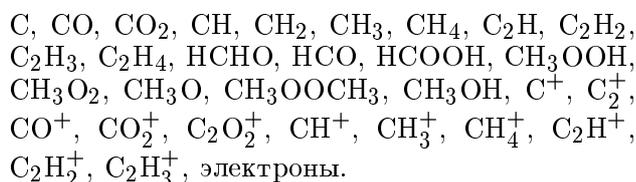
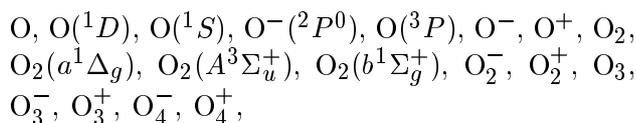
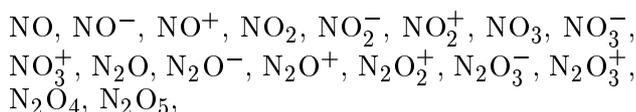
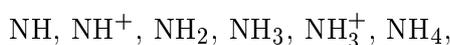
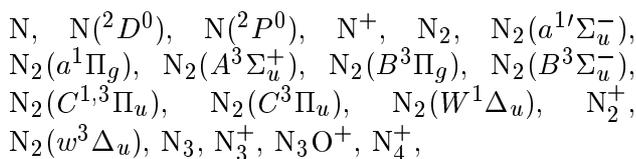
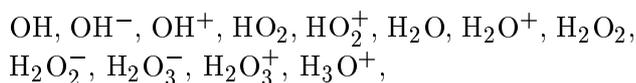
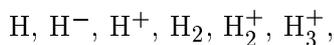
пе — столкновительное тушение электронно-возбужденного азота молекулярным кислородом, что приводит к диссоциации последнего). При повышении доли водорода в смеси растет и доля энергии разряда, расходуемая на его возбуждение, диссоциацию и ионизацию. Так, в стехиометрической водородовоздушной смеси на диссоциацию молекулярного водорода затрачивается до 20 % энергии, вложенной в разряд, что значительно повышает эффективность неравновесного возбуждения (рис. 2).

ВОСПЛАМЕНЕНИЕ ГАЗОВОЙ СМЕСИ ПОД ДЕЙСТВИЕМ ВЫСОКОСКОРОСТНОЙ ВОЛНЫ ИОНИЗАЦИИ

Для моделирования воспламенения газовой смеси использовалась кинетическая схема, подробно описанная в работе [16]. Принималось во внимание колебательное и электронное возбуждение газа, а также процессы с участием ионов и электронов. Кинетическая схема включала в себя 83 компонента (за основу принята модель GRI-Mech 3.0, хорошо описывающая экспериментальные результаты по воспламенению водородовоздушных и метановоздушных смесей в условиях термически-равновесного нагрева; данная схема дополнена

*1 Тд = 10^{-17} В · см².

реакциями с участием возбужденных молекул и заряженных частиц:



Степень диссоциации кислорода в наносекундном импульсном разряде была измерена в работе [17] по данным регистрации образования озона. Диапазон концентрации атомарного кислорода в послесвечении импульсного наносекундного разряда в зависимости от давления и состава газа равен $(1 \div 5) \cdot 10^{13} \text{ см}^{-3}$.

Оценки наработки атомарного кислорода в импульсном наносекундном разряде, сделанные по предлагаемой в настоящей работе модели с использованием результатов измерений полного энерговклада в газ (схема измерения подробно изложена в [17]), хорошо согласуются с экспериментальными результатами [17].

Таким образом, при моделировании воспламенения волна ионизации может рассматриваться как практически мгновенный источник атомов, радикалов, возбужденных частиц, концентрации которых в начальный момент времени можно вычислить исходя из полного энерговклада в газ с использованием двучленного приближения уравнения Больцмана.

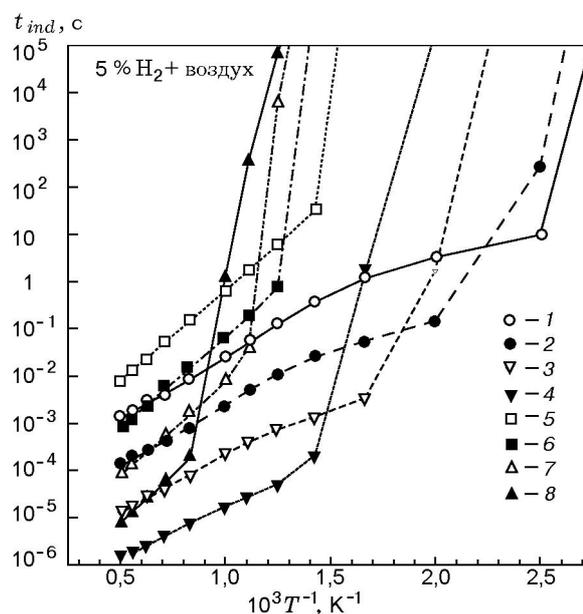


Рис. 3. Зависимость периода индукции воспламенения от температуры в условиях термического (5–8) и комбинированного (1–4) инициирования:

$p = 0,001$ (1, 5), $0,01$ (2, 6), $0,1$ (3, 7), 1 атм (4, 8)

МЕХАНИЗМЫ РАЗВИТИЯ ВОСПЛАМЕНЕНИЯ В ВОДОРОДО- И МЕТАНОВОЗДУШНОЙ СМЕСЯХ ПОД ДЕЙСТВИЕМ ИМПУЛЬСНОГО РАЗРЯДА

Развитие процесса воспламенения в смеси $\text{H}_2 : \text{O}_2 : \text{N}_2 = 5 : 19 : 76$ было рассчитано для условий воздействия волны ионизации на смесь при амплитуде импульса высокого напряжения $U \approx 250 \text{ кВ}$ и полной длительности 30 нс . Как показано в работе [13], максимальный энерговклад в волне ионизации происходит на стадии перекрытия промежутка при относительно невысоких электрических полях (до 500 Тд). При этом полный энерговклад во всех случаях составлял $0,1 \text{ Дж/см}^3$.

Были рассчитаны периоды индукции воспламенения t_{ind} при давлениях $p = 1, 0,1, 0,01, 0,001 \text{ атм}$ (рис. 3). Во всем исследованном диапазоне начальных температур $2500 \div 800 \text{ К}$ период индукции воспламенения существенно сокращается под действием дополнительного неравновесного возбуждения газа.

При высоких температурах ($\approx 2500 \text{ К}$) времена задержки воспламенения в случаях термического и неравновесного возбуждения газа отличаются в $1,5$ раза. Это отличие монотонно нарастает с уменьшением температу-

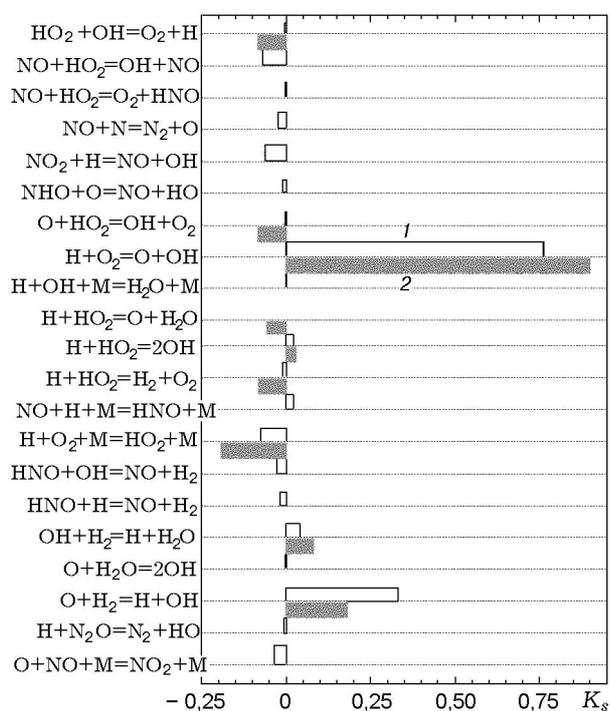


Рис. 4. Чувствительность периода индукции воспламенения смеси 5 % H_2 + воздух при $T = 1250$ К, $p = 1$ атм в условиях термического (гистограмма 1) и комбинированного (гистограмма 2) инициирования к выбору констант скоростей реакции ($K_s = (dt_{ind}/t_{ind})(k_{chem}/dk_{chem})$)

ры и становится больше порядка величины при $T \leq 1150$ К ($p = 1$ атм) и $T \leq 1100$ К ($p = 0,5$ атм).

Дальнейшее снижение начальной поступательной температуры приводит к смене лимитирующих стадий механизма воспламенения, меняется характер зависимости периода индукции от температуры и увеличивается различие между термическим и неравновесным режимами инициирования воспламенения (см. рис. 3).

Чувствительность периода индукции воспламенения смеси при $T = 1250$ К, $p = 1$ атм в условиях чисто теплового и неравновесного возбуждения к выбору констант скоростей реакций между незаряженными невозбужденными компонентами показана на рис. 4. Хорошо видно, что в обоих случаях максимальная чувствительность соответствует процессам развития цепи

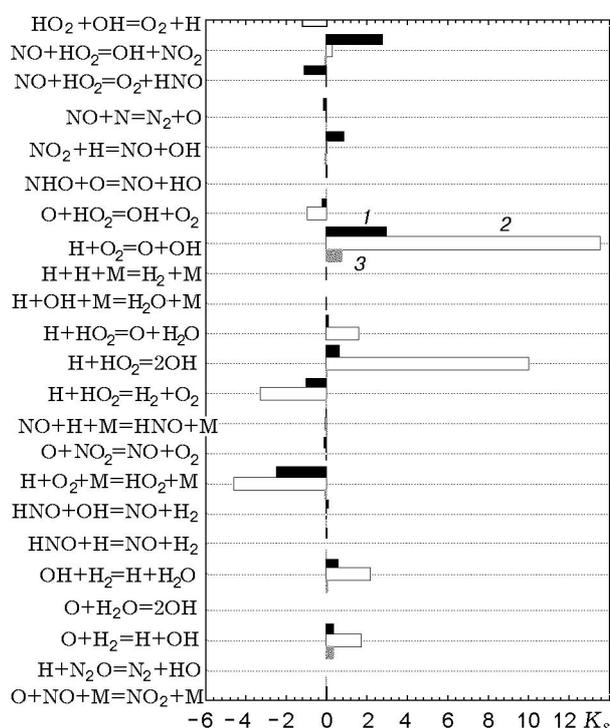
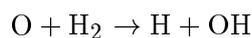
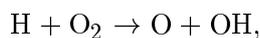
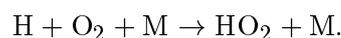


Рис. 5. Чувствительность периода индукции воспламенения смеси 5 % H_2 + воздух при $p = 1$ атм и $T = 820, 925$ и 1250 К (гистограммы 1–3 соответственно) в условиях комбинированного инициирования к выбору констант скоростей реакции

и реакции ее обрыва



Чувствительность периода индукции воспламенения к выбору констант скоростей различных процессов при комбинированном возбуждении при различных температурах показана на рис. 5. Динамика процесса в целом определяется одними и теми же стадиями во всем рассмотренном диапазоне температур. Резкий рост коэффициентов чувствительности хорошо виден при $T = 925$ К. Эта точка соответствует смене механизма воспламенения (см. рис. 3), что обусловлено возрастанием роли процессов с участием HO_2 при понижении температуры.

Поскольку степень диссоциации CH_4 в разряде при сопоставимых условиях существенно ниже, чем для молекулярного водорода, воспламенение в смесях метан — воздух в режиме комбинированного воздействия развивается несколько хуже. Различие между термическим и неравновесным режимами возбужде-

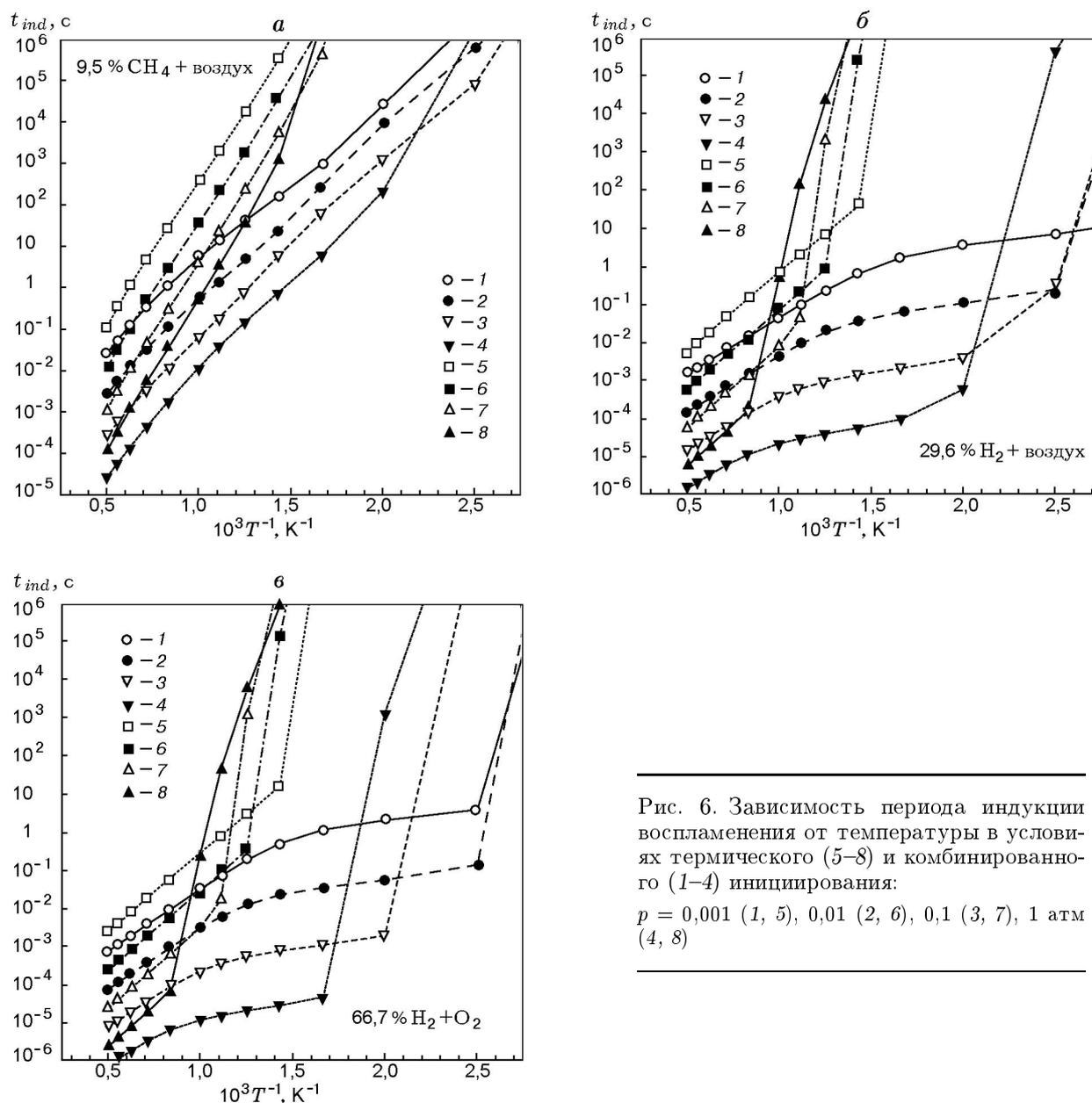


Рис. 6. Зависимость периода индукции воспламенения от температуры в условиях термического (5–8) и комбинированного (1–4) инициирования:

$p = 0,001$ (1, 5), $0,01$ (2, 6), $0,1$ (3, 7), 1 атм (4, 8)

ния в этом случае не так велико, как для водородовоздушных смесей (рис. 6–8).

Необходимо отметить, что с уменьшением концентрации горючего в смеси процесс может перейти из цепно-теплого в чисто цепной режим развития. При еще большем снижении концентрации H_2 или CH_4 развитие реакции прекращается вовсе. В этом случае влияние импульсного возбуждения газа электронным ударом в газовом разряде приводит к образованию радикалов, возбужденных молекул, электронов и ионов. Дальнейшее развитие со-

бытий может быть представлено как рекомбинация созданной плазмы, релаксация и термализация всех степеней свободы без возникновения режима самоподдерживающегося окисления.

Аналогичное заключение можно сделать относительно низкотемпературной границы воспламенения. Действительно, как показывают расчеты, неравновесное возбуждение газа может не привести к развитию воспламенения, если на начальной стадии окисления, поддерживаемого созданным в разряде запасом ак-

тивных радикалов и возбужденных молекул, не произойдет достаточно сильного энерговыделения для дальнейшего развития процесса в самоподдерживающемся режиме. При этом при низких температурах развитие воспламенения ограничено рекомбинацией радикалов и столкновительным тушением возбужденных частиц.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Обосновано использование импульсного наносекундного высоковольтного разряда в форме высокоскоростной волны ионизации для термически-неравновесного инициирования химических превращений.

Показано, что основную роль в процессе инициирования воспламенения под действием импульсного газового разряда в водородовоздушных и метановоздушных смесях при высокой температуре играют реакции прямой диссоциации газа электронным ударом и диссоциативного тушения электронно-возбужденных уровней азота кислородом, которые дают основной вклад в производство активных радикалов. Получены зависимости изменения времени задержки воспламенения от начальных условий. Показано, что при инициировании воспламенения импульсным сильноточным разрядом при энерговкладе менее $0,1 \text{ Дж/см}^3$ порог воспламенения может быть понижен на $300 \div 500 \text{ К}$.

ЛИТЕРАТУРА

1. **Кондратьев В. Н., Никитин Е. Е.** Кинетика и механизм газофазных реакций. М.: Наука, 1974.
2. **Химия горения** / Под ред. У. Гардинера, мл. М.: Мир, 1984.
3. **Химические лазеры** / А. С. Башкин, В. И. Игошин, А. Н. Ораевский, В. А. Щеглов. М.: Наука, 1982.
4. **Аполлонов В. В., Казанцев С. Ю., Орешкин В. Ф., Фирсов К. Н.** Нецепной электро-разрядный HF(DE)-лазер с высокой энергией излучения // Квант. электроника. 1998. Т. 25, № 2. С. 123.
5. **Словецкий Д. И.** Механизмы химических реакций в неравновесной плазме. М.: Наука, 1980.
6. **Русанов В. Д., Фридман А. А.** Физика химически активной плазмы. М.: Наука, 1984.
7. **Starikovskaia S. M., Starikovskii A. Yu., Zatsepin D. V.** Efficiency of non-equilibrium plasma ignition of air-fuel mixtures // 27th Intern. Symp. on Combustion. WIP Abstracts. Colorado, Boulder, 1998. P. 4.
8. **Morris R. A., Viggiano A. A., Arnold S. T., et al.** Effects of ionization on hydrocarbon-air combustion chemistry // Ibid. P. 343.
9. **Starikovskaia S. M., Starikovskii A. Yu., Zatsepin D. V.** Development of a spatially uniform fast ionization wave in a large discharges volume // J. Phys. D: Appl. Phys. 1998. V. 31. P. 1118.
10. **Starikovskaia S. M., Anikin N. B., Pancheshnyi S. V., et al.** Pulsed breakdown at high overvoltage: development, propagation and energy branching // Plasma Sources Sci. Technol. 2001. V. 10. P. 344.
11. **Костюченко С. В., Кудрявцев Н. Н., Стариковская С. М. и др.** Синтез озона в высокоскоростной волне ионизации // Хим. физика. 1994. Т. 13, № 10. С. 71.
12. **Райзер Ю. П.** Физика газового разряда. М.: Наука, 1987.
13. **Anikin N. B., Pancheshnyi S. V., Starikovskaia S. M., Starikovskii A. Yu.** Breakdown development at high overvoltage: electric field, electronic levels excitation and electron density // J. Phys. D: Appl. Phys. 1998. V. 31. P. 826.
14. **Anikin N. B., Starikovskaia S. M., and Starikovskii A. Yu.** Polarity effect of applied pulse voltage on the development of uniform nanosecond gas breakdown // J. Phys. D: Appl. Phys. 2002. V. 35. P. 2785.
15. **Starikovskaia S. M., Starikovskii A. Yu.** The electric discharge influence on the ignition and combustion of the CH₄-air and H₂-air mixtures // XXIV Intern. Conf. on Phenomena in Ionized Gases. Warsaw, Poland, 1999. V. 5. P. 83.
16. **Starikovskaia S. M., Starikovskii A. Yu., Zatsepin D. V.** Hydrogen oxidation in a stoichiometric hydrogen-air mixtures in the fast ionization wave // Combust. Theory Modelling. 2001. V. 5. P. 97.
17. **Starikovskaia S. M.** On the energy branching of high-voltage nanosecond discharge through the internal degrees of freedom of gas // Plasma Phys. Rep. 1995. V. 21. P. 510.

*Поступила в редакцию 5/VII 2002 г.,
в окончательном варианте — 5/II 2003 г.*