

УТВЕРЖДАЮ

Заместитель директора по научной работе

Лобанович Э.Ф.



2015

ОТЗЫВ

ведущей организации НИЦ «Курчатовский институт»
на диссертационную работу Чукаловского Александра Александровича
«Исследование кинетических процессов с участием возбуждённого в плазме синглетного
кислорода в кислород-йодных и водород-кислородных газовых потоках»,
представленную на соискание учёной степени кандидата физико-математических наук по
специальности 01.04.08 – «Физика плазмы»

Диссертационная работа Чукаловского А.А. посвящена исследованию кинетики и
детальному описанию процессов в кислород-йодных и водород-кислородных газовых средах с
участием возбуждённых в плазме газового разряда молекул синглетного кислорода (СК) -
 $O_2(^1\Delta_g)$ для задач: 1) повышения эффективности создания инверсии в рабочей среде кислород-
йодного лазера с электроразрядной генерацией СК, 2) разработки детальных кинетических схем
для описания процессов в топливо-содержащих смесях с плазменной активацией окислителя.

Актуальность темы диссертационной работы обусловлена как фундаментальным
интересом к проблемам кинетики и механизмов газофазных реакций, протекающих в
рассматриваемых смесях, так и практической необходимостью детализации имеющихся
механизмов плазмохимических реакций для моделирования процессов, протекающих в рабочей
среде электроразрядного кислород-йодного лазера (ЭР КИЛ), реакций в верхней и средней
атмосфере Земли, а также процессов в условиях горения и воспламенения топливо-содержащих
смесей, стимулированного плазмой газовых разрядов.

Диссертационная работа состоит из введения, обзора литературы, пяти глав (главы 2-6),
одного приложения и заключения, а также списка цитируемых источников (303 ссылки).

Во введении обоснована актуальность темы, сформулированы цели и задачи диссертации, описана её структура и основные положения, выносимые на защиту.

В первой главе проведён подробный литературный обзор экспериментальных и теоретических работ применительно к задачам оптимизации КИЛ с ЭР ГСК и построения детальных кинетических схем для целей плазменно-стимулированного горения (ПСГ) с плазменной активацией окислителя, в том числе для процессов с участием $O_2(^1\Delta_g)$. Обзор литературы является достаточно полным и однозначно позиционирует результаты диссертационной работы в контексте современного состояния обозначенных проблем.

Во второй главе диссертантом дается подробное описание разработанных в ходе работы размерных газодинамических моделей, в том числе самосогласованной двумерной (в (r,z) -геометрии), используемых для расчётов плазмы одномерной модели разряда постоянного тока и двумерной модели СВЧ разряда, а также базовых кинетических механизмов для расчётов процессов в кислород-йодных и водород-кислородных средах.

Третья глава диссертации посвящена анализу процессов с участием СК и нечётного кислорода ($O+O_3$) в среде ЭР КИЛ и их влиянию на динамику коэффициента усиления (КУ) и температуры в рассматриваемом диапазоне параметров. Основные результаты получены с использованием 2D(r,z) газодинамической модели. Значимым результатом является значение оценки для константы скорости реакции тушения возбуждённого состояния йода атомами O в реакции - $I^*(^2P_{1/2})+O \rightarrow I(^2P_{3/2})+O$ при температуре 500 K.

В четвертой главе диссертации проведен детальный анализ существующих в литературе данных по кинетическим процессам в смеси $H_2-O_2-O_2(^1\Delta_g)$ и константам скоростей. Продемонстрирована необходимость учёта реакций с участием возбуждённых радикалов HO_2^* в кинетической схеме $H_2-O_2-O_2(^1\Delta_g)$ процессов. Проведена верификация предложенной схемы реакций, в том числе констант скоростей кинетических процессов с участием молекул СК и радикалов HO_2 на данных низкотемпературных (при 300 K) экспериментов.

В пятой главе проанализирован существующий набор экспериментальных данных по кинетике СК в смеси H_2-O_2 в области высоких температур 500 - 1000 K: измерений длины воспламенения в смеси H_2-O_2 с $O_2(^1\Delta_g)$ в проточном реакторе, а также данных измерений эффективной скорости тушения СК в бедной H_2-O_2 смеси за фронтом ударной волны. Значимым результатом является полученная впервые оценка для константы скорости реакции $H+O_2(^1\Delta_g) \rightarrow O+OH$ при температуре 780 K.

Шестая глава посвящена исследованию механизма и возможных каналов реакции $H+O_2(^1\Delta_g) \rightarrow \text{products}$ в диапазоне температур 300 - 1000 K. Впервые предложен механизм процесса $H+O_2(^1\Delta_g) \rightarrow \text{products}$ с учётом электронно-колебательного взаимодействия нижних

электронных состояний $^2A'$ и $^2A''$ молекулы HO_2 , а также дано объяснение высокой вероятности спин-запрещённой реакции тушения СК на атомах Н. На основе анализа данных низкотемпературных экспериментов и ударно-трубного эксперимента были получены температурная зависимость константы скорости реакции $H+O_2(^1\Delta_g)\rightarrow O+OH$ и зависимость константы скорости реакции рекомбинации $H+O_2(a^1\Delta_g)(+M)\rightarrow HO_2(^2A',^2A'')(+M)$ от температуры и давления, рекомендованные к использованию в кинетических схемах $H_2-O_2-O_2(^1\Delta_g)$ процессов.

Приложение посвящено описанию верификации используемой в расчётах кинетической модели реакций в H_2-O_2 смеси на известных литературных данных.

В заключении сформулированы основные результаты и выводы диссертации.

В качестве наиболее значимых результатов диссертационной работы, обладающих научной новизной, можно выделить следующие:

- 1) На основе численного анализа процессов в рабочей зоне электро-разрядного КИЛ получена оценка для константы скорости реакции тушения возбуждённого состояния йода атомами О в реакции $I^*(^2P_{1/2})+O\rightarrow I(^2P_{3/2})+O$ при температуре 500 К.
- 2) Впервые продемонстрировано, что константа скорости тушения электронно-возбуждённых состояний молекулы $HO_2(^2A')$ не превышает константы скорости V-T релаксации молекул $HO_2(v)$, что требует учёта реакций с участием возбуждённых радикалов HO_2^* в кинетической схеме $H_2-O_2-O_2(^1\Delta_g)$ процессов в особенности в области низких температур до 600 К.
- 3) Впервые на основе анализа эксперимента по воздействию наработанного в DC-разряде $O_2(^1\Delta_g)$ на длину воспламенения в смеси $H_2-O_2-O_2(^1\Delta_g)$ получено значение константы скорости реакции $H+O_2(a^1\Delta_g)\rightarrow O+OH$ при температуре 780 К, которая является ключевой для ускорения цепного окисления водорода.
- 4) Впервые предложен новый механизм реакции $H+O_2(^1\Delta_g)\rightarrow products$ и её каналов с учётом электронно-колебательного взаимодействия нижних электронных состояний $^2A'$ и $^2A''$ молекулы HO_2 за счёт эффекта Реннера-Теллера, который позволяет качественно объяснить высокую вероятность спин-запрещённой реакции тушения $H+O_2(^1\Delta_g)\rightarrow H+O_2(^3\Sigma)$.
- 5) Впервые из анализа данных ударно-трубного эксперимента по тушению $O_2(^1\Delta_g)$ в бедной H_2-O_2 смеси получена оценка константы скорости реакции рекомбинации $H+O_2(a^1\Delta_g)(+M)\rightarrow HO_2(^2A',^2A'')(+M)$ при температуре 780 К и давлении 70 - 90 Тор, а также предложена зависимость константы скорости этой реакции от давления и температуры.
- 6) Разработана оригинальная детальная кинетическая модель для описания процессов в смесях $H_2-O_2-O_2(^1\Delta_g)$ с учётом электронно-возбуждённых молекул HO_2^* , которая была

верифицирована на всех имеющихся в литературе экспериментальных данных по кинетике СК в смеси H_2-O_2 .

Практическая значимость проведённых исследований заключается в том, что полученные в диссертации результаты по детализации кинетики СК и нечётного кислорода в кислород-водородных средах представляет ценность для дальнейших работ по оптимизации параметров ЭР КИЛ с целью увеличения его КПД. Кроме того, разработанная кинетическая схема в $H_2-O_2-O_2(^1\Delta_g)$ смесях может учитываться в обобщённых кинетических моделях плазмохимических реакций при моделировании процессов, протекающих как в верхней и средней атмосфере, так и при плазменном стимулировании горения и воспламенения топливо-содержащих смесей (H_2-O_2 /воздух; C_xH_y /воздух).

Результаты диссертации могут быть использованы в научно-исследовательских и проектных организациях: ФИ РАН, МГУ, НИЦ "Курчатовский институт", ЦИАМ им. Баранова, ИНХС РАН, ИОФАН им. Прохорова, ОИВТ РАН, МФТИ и других научных институтах и центрах.

Достоверность полученных в работе результатов обусловлена корректностью применяемых теоретических методов и математических моделей, а также согласием полученных с использованием разработанных моделей результатов с экспериментальными данными. Результаты работы неоднократно обсуждались на ведущих всероссийских и международных конференциях, опубликованы в рейтинговых реферируемых научных изданиях.

При оценке диссертационной работы сделаны следующие замечания:

1) на странице 13 автореферата, по-видимому, сделана описка. Вместо реакции R3 нужно понимать, что речь идет о реакции R1. При этом идет обсуждение каналов реакции a, b, c, хотя сами каналы не определены в кинетической схеме, представленной в Таблице 1. Ссылка на них появляется гораздо позже их непосредственного обсуждения (Таблица 3).

2) Ссылка на константу скорости реакционного канала R3, полученной методом классических траекторий в работе P. Szabó and G. Lendvay, как на величину, совпадающую с результатами главы 5, является дискуссионной. Достоверность метода классических траекторий работы P. Szabó and G. Lendvay не вызывает сомнений для высоких температур ($T > 1000$ K). Однако сравнение произведено для низких температур, где статистика скудна и результаты были получены косвенным методом.

3) Оценка жизни переходного комплекса HO_2 в реакции тушения R3c) $\sim 10^{-10}$ с требует дополнительного объяснения. Такое чрезвычайно большое время превышает на несколько порядков характерные времена жизни комплексов в аналогичных реакциях.

Указанные выше замечания не снижают общей высокой оценки диссертации Чукаловского А.А. Диссертация представляет собой серьезную законченную научно-исследовательскую работу. Полученные новые научные результаты имеют существенное значение для науки и практики. Выводы полностью обоснованы. Автореферат диссертации правильно и полно отражает её содержание. Диссертация и автореферат написаны ясно и тщательно оформлены. Личный вклад и высокая квалификация автора не вызывает сомнений. Используемые в работе материалы других научных коллективов подкреплены соответствующими ссылками. Результаты диссертации в достаточном объеме опубликованы в научных журналах и представлены на научных конференциях.

Представленная к защите диссертация Чукаловского А.А. полностью соответствует специальности 01.04.08 - "физика плазмы" и удовлетворяет требованиям ВАК РФ, предъявляемым к диссертациям на соискание учёной степени кандидата наук, а Чукаловский А.А. заслуживает присуждения ему учёной степени кандидата физико-математических наук по специальности 01.04.08 - физика плазмы.

Диссертация представлена и обсуждена на заседании семинара №19 ККФХТ (Курчатовский комплекс физико-химических технологий) НИЦ "Курчатовский институт" 09 сентября 2015 года. На семинаре присутствовало 7 человек.

Отзыв составил

Ведущий научный сотрудник ККФХТ
НИЦ "Курчатовский институт",
кандидат физ.-мат. наук



Деминский М.А.

Председатель семинара
Заместитель руководителя ККФХТ
по научной работе,
кандидат физ.-мат. наук



Коробцев С.В.

Сведения о составителе отзыва:

Деминский М.А., ведущий научный сотрудник ККФХТ (Курчатовский комплекс физико-химических технологий) НИЦ «Курчатовский институт». Адрес: Россия, г. Москва, 123182, пл. Академика Курчатова, д.1, здание 102, комната 408, тел. 8 499 196-73-62, e-mail deminskiy_MA@nrcki.ru.