

ИССЛЕДОВАНИЕ МОДЕЛИ ТЕРМИЧЕСКОЙ ИОНИЗАЦИИ ПРОДУКТОВ ДЕТОНАЦИИ С ПОМОЩЬЮ МЕТОДОВ КВАНТОВОЙ МЕХАНИКИ

С.-Л. Ван, Д. Е. Ф. Гу

Центральная лаборатория по разработке технологии получения энергии по методу экологически чистого сжигания угля, Юго-восточный университет, 210096 Нанкин, провинция Цзянсу, Китай
xinliangwang@seu.edu.cn, fangu@seu.edu.cn

Представлена модель термической ионизации продуктов газовой детонации, улучшенная с использованием методов квантовой механики. Основное внимание уделено неэмпирическим квантово-механическим расчетам потенциальной энергии и статистических сумм продуктов детонации, результаты которых затем использовались для решения уравнения Саха для продуктов детонации в термодинамически равновесном состоянии. После этого рассчитывались электропроводность и другие физические параметры продуктов детонации газовых смесей H_2/O_2 и $\text{C}_2\text{H}_2/\text{O}_2$. Сравнение результатов расчетов по предложенной модели с результатами расчетов по простой модели термической ионизации, а также с данными экспериментов показало, что рассматриваемая модель обеспечивает лучшее согласие с экспериментальными данными.

Ключевые слова: детонация, модель ионизации, плазма, электрическая проводимость, неэмпирические методы (ab initio).

ВВЕДЕНИЕ

Исследование детонационной плазмы важно для понимания процесса преобразования энергии детонации и для разработки новых устройств преобразования энергии с высокой эффективностью.

Образование плазмы в процессе детонации было обнаружено при исследовании конденсированных взрывчатых веществ (ВВ). Это явление описано в работах [1, 2]. Вскоре ионизация продуктов детонации была обнаружена и при детонации газовых смесей H_2/O_2 и $\text{C}_2\text{H}_2/\text{O}_2$ [3]. Основной характеристикой для описания электрических свойств продуктов детонации является электропроводность, которая зависит от температуры, давления и состава продуктов. Экспериментальные данные по детонации газовых смесей представлены в работах [3–14]. Электропроводность продуктов детонации в этих работах измерялась с помощью зондов постоянного тока и по поглощению микроволнового излучения. Полученные значения электропроводности лежат в диапазоне $10^{-2} \div 10^{-1} (\text{Ом} \cdot \text{м})^{-1}$. Для конденсиро-

ванных ВВ аналогичные измерения выполнены в работах [15, 16]. Электропроводность продуктов детонации конденсированных ВВ измерялась в основном электроконтактным методом. Стоит отметить, что результаты различных авторов отличаются значительным разбросом данных — от ≈ 10 до $\approx 10^3 (\text{Ом} \cdot \text{м})^{-1}$. Однако недавно в этой области достигнут определенный прогресс как для случая детонации газовых смесей [17–19], так и для детонации конденсированных ВВ [20].

В случае конденсированных ВВ механизм ионизации сложен. В настоящее время общепризнанной модели этого процесса не существует. В связи с этим основное внимание уделяется изучению плазмы, образующейся при детонации газовых смесей. Для водородовоздушных смесей главную роль играет термическая ионизация, в то время как для углеводородсодержащих смесей заметный вклад вносит также химическая ионизация. В работе [13] предложены радикальные реакции $\text{CH} + \text{O} = \text{CHO}^+ + e$ и $\text{CHO}^+ + \text{H}_2\text{O} = \text{H}_3\text{O}^+ + \text{CO}$, которые могут протекать в реакционной зоне детонационной волны при детонации углеводородов. Плотность электронов и ионизированных продуктов детонации может быть получена путем решения уравнения Саха. Однако в уравнении Саха чаще всего используются эмпириче-

Xinliang Wang, Dan Ye, Fan Gu.
Key Laboratory of Clean Coal Power Generation Combustion Technology of Ministry of Education, School of Energy and Environment, Southeast University, 210096 Nanjing, Jiangsu, China.

ские значения энергии ионизации и статистических сумм молекул (атомов) и ионизированных продуктов детонации. Отсутствие таких данных приводит к погрешности в определении электропроводности. В данной статье основное внимание уделено теоретическому расчету этих параметров с помощью неэмпирических квантово-механических расчетов и получению точного значения электропроводности.

Неэмпирические (*ab initio*) квантово-механические методы в теории самосогласованного поля относятся к числу основных вычислительных методов квантовой химии, характеризующихся высокой точностью расчета. Не нуждаясь ни в каких эмпирических параметрах, эти методы используют только постоянную Планка, скорость света, массу электрона, электрический заряд, порядковый номер элемента, а также некоторые данные об элементах, необходимые для решения уравнения Шредингера и получения таких параметров, как геометрия и энергия молекул. Недавно в работе [21] неэмпирические квантово-механические методы были применены для изучения параметров потенциала межмолекулярного взаимодействия некоторых газообразных продуктов разложения ВВ.

В данной работе описывается модель ионизации для случая детонации газов. Проведен анализ результатов расчетов и представлено сравнение их с имеющимися экспериментальными данными.

1. МОДЕЛЬ ИОНИЗАЦИИ ПРИ ДЕТОНАЦИИ, УЛУЧШЕННАЯ С ПОМОЩЬЮ КВАНТОВОЙ МЕХАНИКИ

При газовой детонации после воспламенения смеси горючего с окислителем быстро начинается химическая реакция. В это же время ударная волна, сопровождающаяся протеканием химических реакций, распространяется во все стороны, вызывая резкое повышение температуры и давления, и поджигает свежую смесь. Ударная волна усиливается в одном направлении распространения и становится стационарной детонационной волной Чепмена — Жуге. Так как скорость химических реакций намного меньше скорости перемещения молекул и ударного сжатия, то в модели детонации с химическими реакциями, учитывающей реальное течение, выделяются три области: 1) скачок уплотнения нулевой толщины, в котором отсутствуют химические реакции, 2) реакционная область конечной толщи-

ны, 3) область течения продуктов, в которой химические реакции завершены, а продукты химических реакций находятся в термодинамически равновесном состоянии. Это так называемая модель детонации ЗНД (Зельдовича — Неймана — Дёринга). Однако реальная волна не является стационарной плоскостью, поэтому свойства среды сильно неоднородны и она имеет ячеистую структуру. Модель ЗНД описывает средние значения в одном направлении. Поскольку эта модель описывает основные особенности процесса детонации и наиболее проста в математическом плане по сравнению с другими, то именно ее мы использовали для расчета параметров продуктов детонации.

Моделирование термической ионизации проводили в три этапа:

- 1) расчет термодинамических параметров газовой детонации с использованием модели газовой детонации,
- 2) расчет методами квантовой механики энергии ионизации и статистических сумм для каждого продукта детонации,
- 3) расчет электропроводности продуктов детонации по уравнению Саха.

1.1. Модель газовой детонации

Для описания одномерной устойчивой детонации газов используется модель ЗНД. Она включает в себя соотношение Рэнкина — Гюгонио, гипотезу Чепмена — Жуге и уравнения состояния идеальных газов: закон сохранения массы:

$$\rho_0 D = \rho_1 (D - u_1), \quad (1)$$

закон сохранения импульса:

$$\rho_0 + \rho_0 D^2 = \rho_1 + \rho_1 (D - u_1)^2, \quad (2)$$

закон сохранения энергии:

$$h_0 + D^2/2 = h_1 + (D - u_1)^2/2, \quad (3)$$

закон сохранения вещества:

$$\rho_1 \frac{dY_k}{dt} = \dot{\omega}_k W_k, \quad (4)$$

уравнение состояния:

$$p\bar{W} = \rho RT, \quad (5)$$

гипотеза Чепмена — Жуге:

$$D - u_1 = a_1 = \sqrt{(\partial p / \partial \rho)_1}. \quad (6)$$

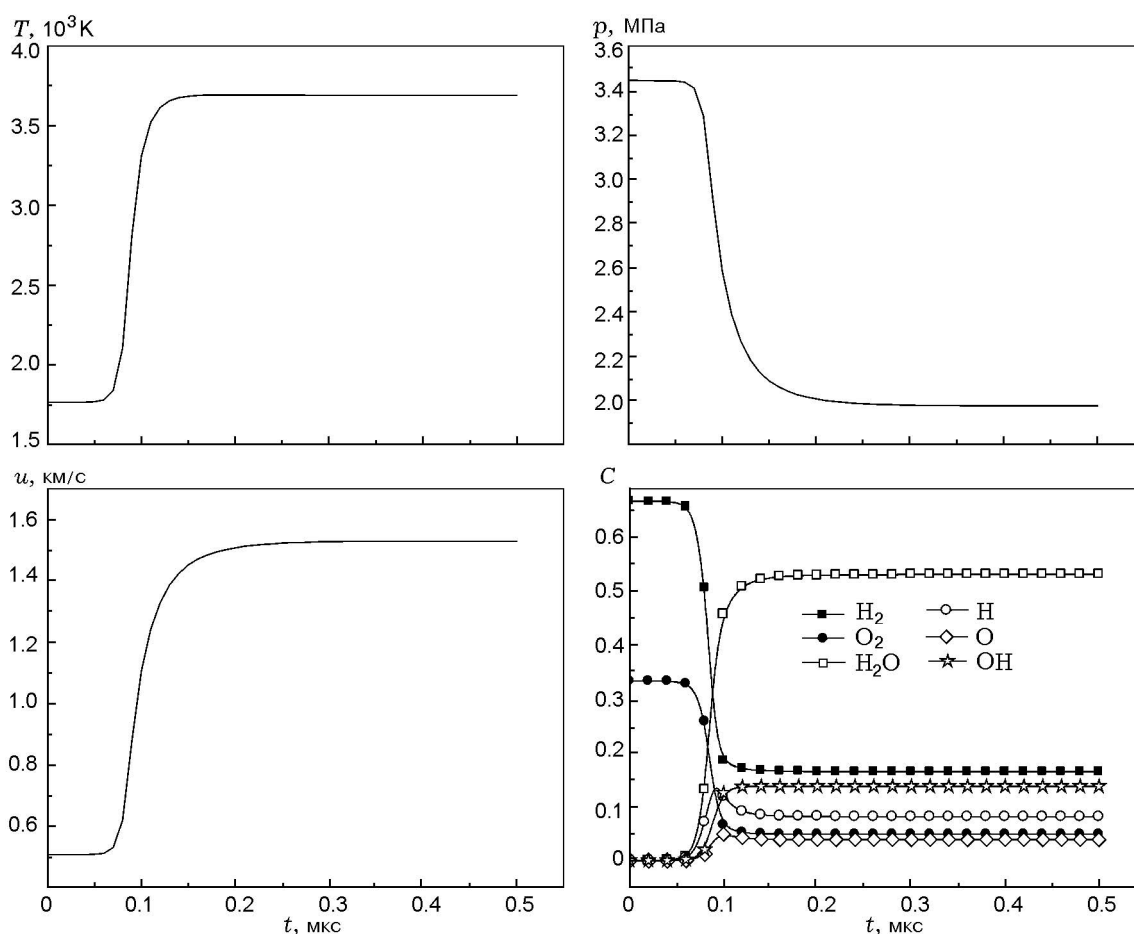


Рис. 1. Изменение температуры T , давления p , скорости u и молярных долей C продуктов во времени при детонации стехиометрической смеси кислорода с водородом ($T_0 = 300$ К, $p_0 = 1$ атм)

Здесь ρ — плотность; D — скорость детонационной волны; u — массовая скорость в детонационной волне; p — давление; a — скорость звука; h_0, h_1 — энтальпия; Y_k, W_k и $\dot{\omega}_k$ — массовая доля, молекулярная масса и суммарная молярная скорость образования каждого компонента, определяемая химическими реакциями; \bar{W} — средняя молекулярная масса; t — время; T — температура; R — универсальная газовая постоянная.

В этой статье для моделирования химических реакций при детонации смесей H_2/O_2 и $\text{C}_2\text{H}_2/\text{O}_2$ использовалась соответствующая программа из пакета Chemkin (2.0). Кинетический механизм для смеси H_2/O_2 включал в себя 8 веществ и 20 элементарных реакций [22]. В случае смеси $\text{C}_2\text{H}_2/\text{O}_2$ использовался механизм GRI 3.0 [23], содержащий 53 вещества и 325 элементарных реакций.

В результате расчетов получены значения температуры, давления, массовой скорости и молярных долей каждого продукта детонации. Расчеты проводились для смесей стехиометрического состава при $T_0 = 300$ К и $p_0 = 1$ атм. Результаты расчета зависимостей температуры, давления, массовой скорости и молярных долей основных продуктов детонации от времени для смесей кислорода с водородом и кислорода с ацетиленом представлены на рис. 1 и 2 соответственно.

1.2. Расчет электропроводности по уравнению Саха

Какие бы химические реакции не протекали в плазме (включая реакции разложения-рекомбинации и ионизации-рекомбинации), концентрации всех частиц (включая электроны, ионы и нейтральные частицы) в состоянии

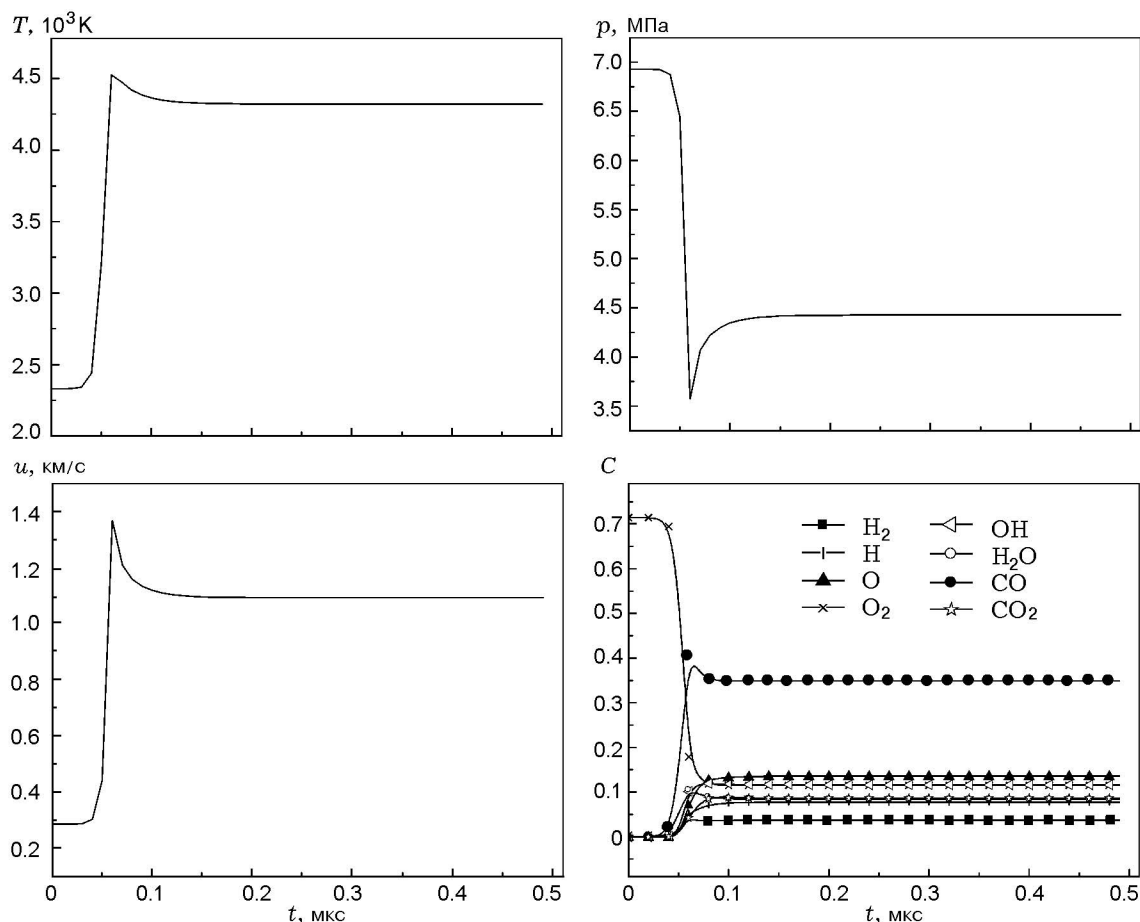


Рис. 2. Изменение температуры T , давления p , скорости u и молярных долей C продуктов во времени при детонации стехиометрической смеси кислорода с ацетиленом ($T_0 = 300$ К, $p_0 = 1$ атм)

химического равновесия определяются законом действующих масс. Для случая ионизации в газе этот закон выражается уравнением Саха [24]:

$$\frac{n_{r+1}n_e}{n_r} = \frac{2z_{r+1}}{z_r} \frac{(2\pi m_e kT)^{3/2}}{h^3} \exp\left(-\frac{E_{r+1}}{kT}\right), \quad (7)$$

где n_r и n_{r+1} — концентрации r - и $r+1$ -кратно ионизированных атомов (молекул); z_r и z_{r+1} — статистические суммы r - и $r+1$ -кратно ионизированных атомов (молекул); E_{r+1} — энергия $r+1$ -кратной ионизации; k и h — постоянные Больцмана и Планка соответственно.

При $r = 0$ уравнение Саха представляет собой уравнение для равновесной ионизации нейтральных частиц. Статистические суммы и энергия ионизации, входящие в него, мо-

гут быть рассчитаны с помощью квантово-механических методов.

Полная электропроводность продуктов детонации включает в себя электронную и ионную составляющие. Так как масса электрона значительно меньше массы иона, то электронная проводимость играет основную роль в формировании полной проводимости. Электронная проводимость рассчитывалась по выражению, предложенному в работе [24]:

$$\sigma_e = \frac{n_e e^2}{m_e c_e \sum_k n_k Q_k}, \quad (8)$$

где Q_k — сечения столкновений электронов с каждым компонентом; n_e — концентрация электронов; e и m_e — заряд и масса электрона соответственно; c_e — средняя тепловая скорость электронов. В случае максвелловского распределения скоростей электронов

Таблица 1
Сечения столкновений электронов
с основными продуктами детонации

Компонент смеси	$Q, 10^{-20} \text{ м}^2$	Источник
H ₂	13.8	[25]
H	35.2	[26]
O ₂	3.0	[27]
O	20	[27]
H ₂ O	75	[28]
ОН	10	[29]
CO ₂	15	[28]
CO	8	[28]
N ₂	6.5	[27]

$c_e = \sqrt{8kT/\pi m_e}$. Сечения столкновений электронов с основными компонентами приведены в табл. 1.

1.3. Расчет энергии ионизации и статистических сумм

В статистической термодинамике [30] статистические суммы r -кратно ионизированной молекулы (атома), входящие в уравнение Саха, определяются следующим образом:

$$z_r = \sum_s^{s_{\max}} g_{r,s} \exp\left(-\frac{E_{r,s}}{kT_{ex}}\right) = g_{r,0} + g_{r,1} \exp\left(-\frac{E_{r,2}}{kT_{ex}}\right) + \dots \quad (9)$$

Здесь $E_{r,s}$ — разность энергий s -го энергетического уровня и основного состояния r -кратно ионизированного атома, $g_{r,s}$ — степень вырождения s -го энергетического уровня, которая может быть получена путем анализа конфигурации молекулы, T_{ex} — температура возбужденного состояния. В термодинамически равновесном состоянии T_{ex} равна температуре системы. Так как разность энергий двух последовательных энергетических уровней велика, то статистическая сумма определяется в основном первым и вторым членами правой части выражения. Таким образом, если известны значения потенциальной энергии основного и первого возбужденного состояния молекул (атомов) и ионов, то статистические суммы становятся

функцией температуры. По сути, основная проблема расчета статистической суммы заключается в определении энергии основного и первого возбужденного состояния для каждой молекулы (атома) и иона в продуктах детонации.

К счастью, энергия каждой конфигурации молекулы может быть рассчитана методами квантовой химии. Использование неэмпирического квантово-механического метода позволяет решить уравнение Шредингера и определить некоторые основные параметры молекул, такие как конфигурация молекулы и энергия. Таким образом, с помощью неэмпирического квантово-механического метода можно вычислить энергию ионизации каждой молекулы (атома) и потенциальную энергию каждой молекулы (атома) и иона в основном и первом возбужденном состоянии.

Вообще говоря, неэмпирический расчет состоит из двух компонентов: теоретического метода и базисного набора (базиса). Теоретический метод устанавливает степень учета электронной корреляции. Обычно чем она выше, тем выше точность получаемых результатов, но при этом сильно возрастает время счета. При исследовании молекул в основном состоянии использовался метод второго порядка теории возмущений Меллера — Плессета, для молекул в возбужденном состоянии — метод конфигурационного взаимодействия. Базисный набор дает математическое описание орбиталей, необходимых для расчета полной электронной волновой функции системы. Опять-таки, чем больше базисный набор, тем выше точность результатов и больше время счета. В данной работе использовался базис 6-31⁺⁺G. Здесь G означает, что в качестве базисных атомных орбиталей выступают гауссовы функции, 6-31 — что атомные орбитали для электронов внутренних оболочек состоят из шести примитивных гауссовых функций, а для валентных электронов используются две линейные комбинации гауссовых функций: одна — из трех, другая — из одной примитивной гауссовой функции. Верхний индекс ++ указывает на то, что добавлены диффузные функции (большие орбитали) как для водорода, так и для тяжелых атомов, учитывающие электронную плотность на больших расстояниях от ядра. Для проведения расчетов с помощью неэмпирического квантово-механического метода использовалась компьютерная программа. Для систем H₂/O₂ и C₂H₂/O₂ были рассчитаны энергии

Таблица 2
Потенциальная энергия и степень вырождения молекул и ионов
продуктов детонации в основном и первом возбужденном состоянии

Молекулы и ионы	G_{00}	E_{00} , эВ	G_{01}	E_{01} , эВ	G_{10}	E_{10} , эВ	G_{11}	E_{11} , эВ
H	2	0	2	10.2	1	0	1	0
O	3	0	1	1.97	4	0	2	14.41
H ₂	1	0	4	11.02	2	0	2	12.23
N ₂	1	0	8	7.307	4	0	8	0.13
O ₂	6	0	8	0.977	4	0	2	0.30
OH	2	0	4	0.171	1	0	4	4.11
CO	1	0	8	5.232	4	0	12	7.46
NO	2	0	4	0.275	1	0	8	7.62
H ₂ O	1	0	8	8.089	2	0	4	2.13
CO ₂	1	0	8	8.364	4	0	8	1.04

Примечание. Индекс 00 обозначает молекулу в основном состоянии, 01 — молекулу в первом возбужденном состоянии, 10 — ион с одним положительным зарядом в основном состоянии, 11 — ион с одним положительным зарядом в первом возбужденном состоянии.

основного и возбужденного состояния молекул (атомов) и ионов, являющихся основными продуктами детонации. Кроме того, степень вырождения каждой конфигурации можно получить путем молекулярно-спектроскопического анализа.

При расчетах сначала выбирали подходящий теоретический метод и базисный набор для каждой молекулы, затем оптимизировали конфигурацию молекулы, исходя из принципа минимизации энергии. Для каждого компонента разность между энергиями молекулы и иона — это энергия ионизации. Потенциальную энергию возбужденного состояния можно рассчитать тем же методом. Принималось, что в продуктах имеет место термическая ионизация и свойства молекул должны быть рассчитаны при температуре детонации. Так как свойства молекул изменяются слабо в диапазоне температур, характерных для детонации, то расчеты были проведены при $T = 3500$ К. Потенциальная энергия и степень вырождения основных компонентов продуктов детонации (H, O, H₂, O₂, N₂, OH, CO, NO, H₂O и CO₂) в основном и возбужденном состоянии представлены в табл. 2. Ниже приведены рассчитанные значения энергии ионизации этих молекул:

	H	O	H ₂	N ₂	O ₂
E_1	13.57	13.02	15.3	15.07	11.91
	OH	CO	NO	H ₂ O	CO ₂
E_1	12.66	14.0	8.96	12.46	14.36

Для анализа процессов ионизации и возбуждения этих компонентов были рассчитаны верхняя занятая молекулярная орбиталь (ВЗМО) и нижняя вакантная молекулярная орбиталь (НВМО) основных компонентов газообразных продуктов детонации в основном состоянии (рис. 3).

Как правило, энергия ионизации связана с числом электронов, вращающихся вокруг ядра. Чем больше электронов, тем ниже энергия ионизации. Связь между молекулярными орбиталями и энергией ионизации обсудим отдельно для каждого из четырех классов молекул: одноатомных молекул (атомов), гомоядерных двухатомных молекул, гетероядерных двухатомных молекул и многоатомных молекул.

1. Атомы H и O. Атом H имеет только один электрон, вращающийся вокруг ядра, поэтому ВЗМО — это $1s$ -орбиталь, а НВМО — $2s$ -орбиталь. Один электрон, вращающийся вокруг ядра, находится под сильным воздействием кулоновского притяжения, поэтому атом H трудно ионизировать. Атом O — много-

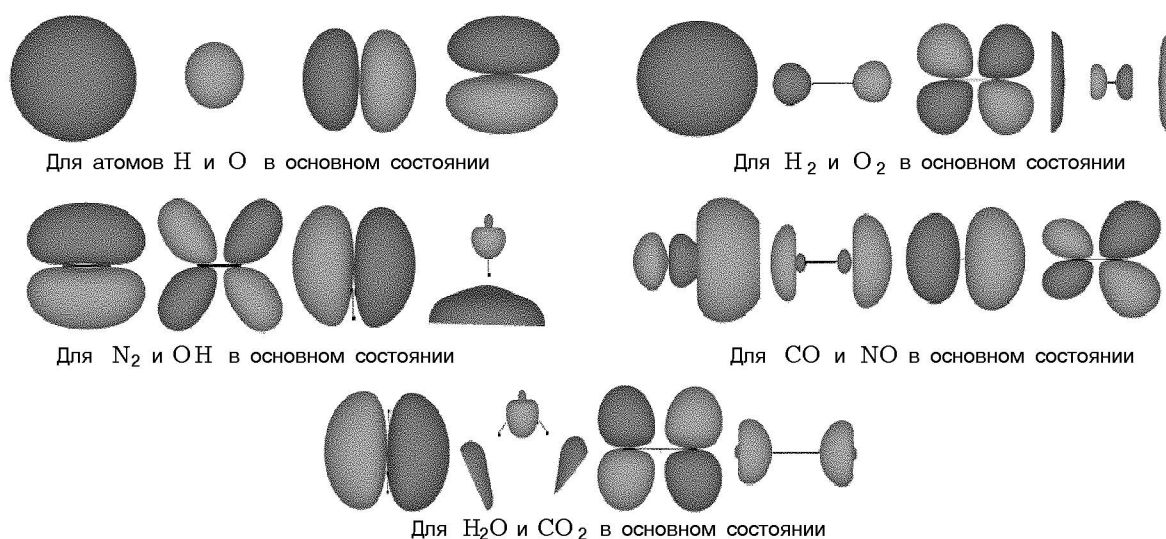


Рис. 3. Верхняя занятая и нижняя вакантная молекулярные орбитали основных компонентов продуктов газовой детонации в основном состоянии

электронный, с двумя основными электронными оболочками. И ВЗМО, и НВМО — это $2p$ -орбитали. Электронная оболочка заполнена не полностью, поэтому атом О легче ионизировать, чем атом Н.

2. Гомоядерные двухатомные молекулы H_2 , N_2 и O_2 . Для H_2 ВЗМО — это связывающая $1\sigma_g^+$ -орбиталь, тогда как НВМО — разрыхляющая $1\sigma_u^+$ -орбиталь. Связывающие молекулярные орбитали увеличивают электронную плотность в межъядерной области, что делает конфигурацию молекулы стабильной. В то время как разрыхляющие молекулярные орбитали имеют узловые плоскости между ядрами, что делает конфигурацию молекулы нестабильной. У молекулы H_2 в основном состоянии два электрона находятся на связывающей молекулярной орбитали и ни одного электрона на разрыхляющей, поэтому данная конфигурация очень стабильна и энергия ионизации H_2 высока. Для N_2 ВЗМО — это связывающая $3\sigma_g^+$ -орбиталь, НВМО — разрыхляющая $1\pi_g$ -орбиталь. Шесть электронов находятся на двух связывающих молекулярных орбиталях и ни одного электрона на разрыхляющей, поэтому конфигурация N_2 очень стабильна и энергия ионизации высока. Для O_2 ВЗМО — это разрыхляющая $1\pi_g$ -орбиталь, НВМО — разрыхляющая $3\sigma_u^+$ -орбиталь. Шесть электронов находятся на двух связывающих молекулярных орбиталях и два электрона на разрыхляющей, поэтому конфигурация молекулы O_2 менее ста-

бильна, чем у молекулы N_2 , а энергия ионизации ниже.

3. Гетероядерные двухатомные молекулы OH , CO и NO . Так как энергия $1s$ -орбитали атома Н высока, то эта орбиталь может взаимодействовать только с $2p$ -орбиталью атома О, чтобы образовать молекулярную орбиталь. Для OH ВЗМО — это 1π -связывающая орбиталь, на ней находятся 3 электрона и она не полностью заполнена. Поэтому электроны с этой орбитали легко возбуждаются и переходят на более высокий энергетический уровень. Для CO НВМО — это 2π -разрыхляющая орбиталь, а ВЗМО — 5σ -связывающая орбиталь. ВЗМО полностью заполнена электронами, поэтому данная конфигурация стабильна, а энергия ионизации высока. Для NO ВЗМО — это 2π -разрыхляющая орбиталь, а НВМО — 6σ -разрыхляющая орбиталь. Только один электрон находится на ВЗМО, и она не заполнена до конца. Поэтому этот электрон может легко перейти на более высокий энергетический уровень. Энергии ионизации упомянутых выше молекул должны располагаться в следующем порядке: $\text{NO} < \text{OH} < \text{CO}$.

4. Многоатомные молекулы H_2O и CO_2 . Молекула H_2O имеет симметрию C_{2v} , ВЗМО — это $1b_1$ -орбиталь, а НВМО — $4a_1$ -орбиталь. Четыре электрона находятся на двух связывающих орбиталях, конфигурация стабильна, потенциал ионизации высок. Молекула CO_2 имеет симметрию $D_{\infty h}$, ВЗМО —

это $1\pi_g$ -связывающая орбиталь, а НВМО — $2\pi_u$ -разрыхляющая орбиталь. Восемь электронов находятся на трех связывающих орбиталях, конфигурация стабильна, потенциал ионизации выше, чем у молекулы H_2O .

2. РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

На рис. 4 представлена зависимость электропроводности продуктов детонации от начального давления для стехиометрической смеси H_2/O_2 . Начальная температура смеси 291 К. Модель, улучшенная с помощью методов квантовой механики, обеспечивает лучшее согласие с экспериментальными данными работы [5] для стехиометрической смеси H_2/O_2 , чем модель из работы [5].

На рис. 5 показана зависимость электропроводности продуктов детонации от начальной концентрации ацетилена в смеси с кислородом при $p_0 = 1$ атм. Начальная температура смеси 296 К. Так же, как и в случае детонации кислородоводородной смеси, в случае детонации смесей C_2H_2/O_2 с начальным содержанием ацетилена до 70 % расчеты с помощью улучшенной модели обеспечивают лучшее согласие с экспериментальными данными, чем модель из работы [5]. Однако разница между результатами расчетов и данными экспериментов наблюдается для обеих моделей. В работе [5] указывается, что более высокая электропроводность может быть связана либо с ионизацией твердого углерода, либо с образованием и ионизацией других углеводородов с более низкой энергией ионизации, чем у C_2H_2 , например бензола (9.3 эВ).

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В статье представлена модель термической ионизации продуктов газовой детонации, улучшенная с помощью методов квантовой механики. Для каждого из основных продуктов детонации рассчитаны верхняя занятая и нижняя вакантная молекулярные орбитали. Проведен качественный анализ энергий ионизации. С помощью неэмпирических квантово-механических методов рассчитаны потенциальная энергия и статистические суммы продуктов детонации, которые затем использовались для решения уравнения Саха для продуктов детонации в термодинамически равновесном состоянии. После этого рассчитывались

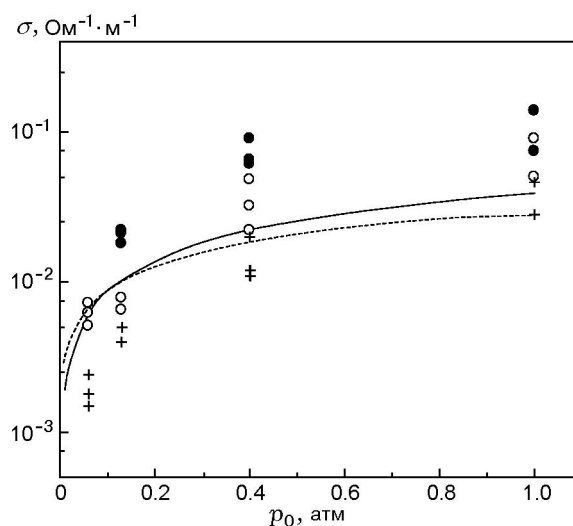


Рис. 4. Электропроводность продуктов детонации стехиометрической смеси H_2/O_2 при $T_0 = 291$ К (сравнение расчета с экспериментом):

точки — эксперимент [5]: кружки — зонд, состоящий из двух проволок с зазором, установленный перпендикулярно направлению детонации вблизи детонационного фронта (●) и в области стационарного течения (○), + — аксиальный зонд; линии — расчет: сплошная — улучшенная модель, штриховая — модель [5]

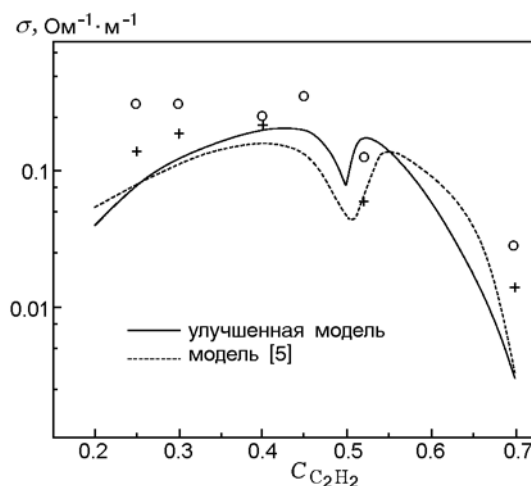


Рис. 5. Электропроводность продуктов детонации стехиометрической смеси C_2H_2/O_2 при $T_0 = 296$ К (сравнение расчета с экспериментом):

$C_{C_2H_2}$ — доля C_2H_2 в смеси с O_2 ; пояснение экспериментальных точек см. на рис. 4

электропроводность и другие физические параметры продуктов детонации смесей H_2/O_2 и C_2H_2/O_2 . Проведено сравнение результатов по улучшенной модели термической ионизации, с результатами, полученными с помощью простой модели термической ионизации, а также с данными экспериментов. В случае смеси H_2/O_2 результаты расчетов по улучшенной модели достаточно хорошо согласуются с экспериментальными данными, тогда как в случае смеси C_2H_2/O_2 согласие результатов расчета и эксперимента не такое хорошее при начальной концентрации C_2H_2 выше 70 %. Это может быть связано либо с ионизацией частиц твердого углерода, либо с образованием и ионизацией других веществ с более низкой энергией ионизации. Значения электропроводности продуктов детонации, рассчитанные с помощью улучшенной модели, приблизительно в два раза больше значений, предсказываемых простой моделью, и улучшенная модель обеспечивает лучшее согласие с экспериментальными данными.

ЛИТЕРАТУРА

1. **Cook M. A.** The Science of High Explosives. New York: Reinhold Publ., 1958.
2. **Бриш А. А., Тарасов М. С., Цукерман В. А.** Электропроводность продуктов взрыва конденсированных взрывчатых веществ // ЖЭТФ. 1959. Т. 37, № 6. С. 1543–1549.
3. **Basu S., Fay J. A.** Ionization in detonation waves // Seventh Symp. (Intern.) on Combustion. Oxford, London, 1959.
4. **Basu S.** Ionization in seeded detonation waves // The Phys. Fluids. 1960. V. 3, N 3. P. 456–463.
5. **Edwards D. H., Lawrence T. R.** Ionization measurements in detonation waves // Proc. of the Roy. Soc. of London. Ser. A: Math. and Phys. Sci. 1965. V. 286. P. 415–439.
6. **Edwards D. H., Hooper G., Collyer A. A.** Ionization measurement in reactive shock and detonation waves using microwave techniques // J. Phys. D: Appl. Phys. 1971. V. 4. P. 854–868.
7. **Hand C. W., Kistiakowsky G. B.** Ionization accompanying the acetylene-oxygen reaction in shock waves // J. Chem. Phys. 1962. V. 37, N 6. P. 1239–1245.
8. **Kistiakowsky G. B., Michael J. V.** Mechanism of chemi-ionization in hydrocarbon oxidations // J. Chem. Phys. 1964. V. 40, N 5. P. 1447–1448.
9. **Kelly J. R., Toong T. Y.** Detonation wave in electromagnetic fields // Eleventh Symp. (Intern.) on Combustion. Berkeley, California, 1966.
10. **Plett E. G., Toong T. Y.** Electromagnetic effect on flows behind gaseous detonation // AIAA Journal. 1969. V. 7, N 6. P. 1127–1133.
11. **Plett E. G., Toong T. Y.** Interaction of electromagnetically produced shocks with detonation waves // Ibid. P. 1180–1182.
12. **Cavenor M. C.** The behaviour of electric probes in gaseous detonation // Proc. of the Roy. Soc. of London. Ser. A: Math. and Phys. Sci. 1971. V. 322, N 1551. P. 469–481.
13. **Cavenor M. C., Munday G., Ubbelohde A. R.** Chemi-ionization in detonation chemistry // Combust. Flame. 1972. V. 18. P. 99–101.
14. **Saito K.** Measurements of the high electron density zone in $C_2H_2-O_2$ detonation waves by microwave reflection // Combust. Flame. 1973. V. 21. P. 241–251.
15. **Ершов А. П., Сатонкина Н. П., Дибиров О. А. и др.** Исследование взаимодействия компонентов гетерогенных взрывчатых веществ методом электропроводности // Физика горения и взрыва. 2000. Т. 36, № 5. С. 97–108.
16. **Jameson R. L.** Electrical resistivity measurements in detonating composition B and pentolite // J. Appl. Phys. 1964. V. 35. P. 714–720.
17. **Lu F. K., Kim C. H., Wilson D. R., et al.** Exploratory study of conductivity in detonation waves // AIAA 37th Aerospace Sciences Meeting. Reno, Nevada, 1999.
18. **Пинаев А. В., Сычев А. И.** Измерение профилей электропроводности и процессы ионизации при детонации газов // Физика горения и взрыва. 1984. Т. 20, № 1. С. 112–121.
19. **Пинаев А. В.** Измерение электропроводности при детонации газов со взвесьями алюминия // Физика горения и взрыва. 1991. Т. 27, № 6. С. 124–127.
20. **Gilev S. D., Trubachev A. M.** Study of physical-chemical transformations in detonation wave by the electric conductivity method // 12th Intern. Detonation Symp. San Diego, California. 2002.
21. **Write A., Zerilli F. J., Jones H. D.** Ab initio calculation of intermolecular potential parameters for gaseous decomposition products of energetic materials // Defense Science and Technology Organization (Australia) Available Freely on the Internet. 2000.
22. **Westbrook C. K.** Hydrogen oxidation kinetics in gaseous detonation // Combust. Sci. Technol. 1982. V. 29. P. 67–81.
23. **GRI Mech 3.0** http://www.me.berkeley.edu/gri_mech/version30/text30.html.
24. **Rosa R. J.** Magnetohydrodynamic Energy Conversion. McGraw-Hill Book Company, 1968.
25. **Brown S. C.** Basic Data of the Plasma Physics. The Technology Press of the Massachusetts Institute of Technology, Cambridge. New York: Mass and John Wiley, 1959.

26. **Bransden B. H., Dalgrano A., John T. L., Seaton M. J.** The elastic scattering of slow electrons by hydrogen atoms // Proc. of the Roy. Soc. of London. Ser. A: Math. and Phys. Sci. 1958. V. 77. P. 877–892.
27. **Lin S. C.** Electrical conductivity of thermally ionized air produced in a shock tube // J. Appl. Phys. 1957. V. 28. P. 754–759.
28. **Brogan T. R.** Ionization in High Temperature Gases. New York: Academic Press Inc., 1963.
29. **Blackmann V. H., Jones M. S., Demetriades A.** Engineering Aspects of Magneto Hydrodynamics. Columbia University Press, 1962.
30. **Tien C. L., Lienhard J. H.** Statistical Thermodynamics. Washington: Hemisphere Publ. Corp., 1979.

*Поступила в редакцию 24/X 2006 г.,
в окончательном варианте — 21/III 2007 г.*
