

УДК 539.196+541.127

Сравнительное моделирование процесса диссоциации молекул N₂ в термически неравновесных условиях

Погосбекян М.Ю.*, Сергиевская А.Л., Крупнов А.А.*****

*Научно-исследовательский институт механики МГУ им. М.В.Ломоносова,
Мичуринский проспект, 1, Москва, 119192, Россия*

**e-mail: pogosbekian@imec.msu.ru,*

***e-mail: sergievska@imec.msu.ru*

****e-mail: kroupnov@imec.msu.ru*

Аннотация

При сильных ударных волнах в разреженных газах в условиях термической неравновесности происходят химические процессы, такие как реакции диссоциации и обмена, в условиях незавершенной колебательной релаксации. В связи с этим коэффициенты скорости этих процессов являются функциями как поступательно-вращательной, так и колебательной температур. В этой работе объектом исследований являются физико-математические модели химической реакции диссоциации молекул в термически неравновесных условиях. Целью работы является сравнительное исследование моделей физико-химических процессов на примере диссоциации молекул азота. Для сравнения были выбраны хорошо известные и часто применяемые теоретические модели диссоциации, представляющие процесс в однотемпературном, двухтемпературном и уровневом приближениях. В работе представлено детальное описание теоретических моделей,

позволяющих рассчитать целевые функции моделей диссоциации молекул N_2 в термически неравновесных условиях как в двухтемпературном, так и в уровневом приближениях.

Для проведения обоснованного и достоверного сравнения кроме теоретических моделей привлечены результаты динамики столкновений N_2-N , полученные методом квазиклассических траекторий, а также данные физического эксперимента на ударной трубе.

Для моделирования молекулярной динамики использовался вычислительный комплекс "MD Trajectory". Вычислительные эксперименты с теоретическими моделями проводились в среде Интернет-Каталога моделей физико-химических процессов.

На основе проведенного сравнения было предложено новое, функциональное, зависящее от поступательной температуры, выражение для эмпирического параметра уровневой модели Мэрроуна-Тринора. Использование модифицированной модели позволяет хорошо описать результаты траекторных расчетов на широком диапазоне поступательных температур от 2000 до 10000К.

Ключевые слова: уровни описания, диссоциация, модели процессов, константа скорости, фактор неравновесности, уровеньный фактор, метод классических траекторий, эксперимент

Введение

Для многих важных прикладных задач аэродинамики, физики горения и взрыва необходимо моделировать физико-химические процессы в условиях когда химические реакции протекают при незавершенной колебательной релаксации и высокой поступательной температуре, так называемые условия термической неравновесности [1-4]. Экспериментальные данные при таких режимах практически отсутствуют, с другой стороны наработана большая база теоретических моделей, которая позволяет рассчитывать константы скорости химических реакций на разных уровнях описания - в модовом (двухтемпературном) и уровневом приближениях [5]. Однако, в этих моделях имеются, как правило, эмпирические и подгоночные параметры, которые обычно либо декларируются авторами из общих соображений, либо получаются при сравнении с другими моделями или с результатами конкретных экспериментальных работ. Построены также и строгие теоретические модели, основанные на предположении о конкретных моделях сталкивающихся частиц и потенциалов их взаимодействия [6]. С другой стороны, используя методы квантовой механики и молекулярной динамики, можно рассчитать различные кинетические характеристики элементарных реакций и определить параметры этих моделей. В последние годы появляются модели процессов диссоциации, опирающиеся на результаты траекторных расчетов [7-11].

Однако, экспертиза моделей и подготовка информации об их параметрах не является достаточно эффективной в том случае, когда эта работа проводится параллельно с решением газодинамических задач. Поэтому актуальными являются заранее выполненные экспертные оценки моделей, удобство, надежность и

доступность информации об этих моделях, их параметрах и допустимых условиях применения.

Для организации эффективной экспертной работы с моделями физико-химических процессов в газах, проведения вычислительных экспериментов, выработки рекомендаций по использованию моделей в Институте механики был разработан Интернет-Каталог моделей физико-химических процессов [12,13]. Он призван обеспечить пользователя всей необходимой для моделирования информацией: уравнениями, формулами, соотношениями вместе с величинами коэффициентов и параметров - в таком наборе, который оптимально соответствует поставленной задаче, а также предоставить возможность пробной реализации отобранных и модифицируемых моделей. Библиотека вычислительных модулей Каталога является логико-алгоритмическим представлением моделей и обеспечивает выполнение расчетов по каждой модели (расчет сечений, констант скорости, характерных граничных значений энергии и других характеристик процессов), сравнение результатов расчетов по различным моделям.

Все результаты работы Каталога выводятся в стандартные внешние протокольные файлы, которые при необходимости могут быть использованы для дополнительных исследований или вычислений.

Кроме того, каждый сеанс работы с модулем сопровождается демонстрацией графического изображения получаемой целевой функции или семейства целевых функций, с обязательной выдачей в графическое поле всей информации, необходимой для идентификации данного графика.

Каталог моделей процессов фактически содержит наиболее полное изложение практического материала по физико-химической кинетике в газах и может быть полезен как для предметного исследования самих моделей физико-химических процессов, так и для обучения студентов и аспирантов.

Исследование каждой конкретной модели начинается с проверки соответствия сформулированных автором ограничений на входные параметры. В случае несоответствия входных параметров задачи авторским ограничениям последние фиксируются как дополнительный признак данной модели. Впоследствии это ограничение может включаться в тексты, выдаваемые пользователю в режиме подсказки или в протокол сеанса, если это потребуется.

Возможны ситуации, когда авторские априорные ограничения оказываются неоправданно строгими и противоречат имеющимся экспериментальным данным. В таких случаях Каталог предоставляет возможность исследователю отказаться от некоторых допущений или ограничений, и выполнить экстраполяцию модели на более широкие диапазоны входных параметров.

Такие вычислительные эксперименты позволяют получать новые сведения, которые при сопоставлении с физическим экспериментом могут служить основанием для расширения первоначально указанной области применимости модели. Определенный интерес для исследователя представляют вычислительные эксперименты в пограничных областях главных параметров модели, а также в тех случаях, когда физический эксперимент по каким-либо причинам не был выполнен или вообще затруднен. В последнем случае можно говорить о некотором прогнозировании поведения изучаемого физического процесса, например,

неравновесной диссоциации, и его характеристик, например, константы скорости и фактора неравновесности.

Тестирование модели и ее испытания в различных вычислительных режимах подчас может повлечь модификацию модели для конкретных условий среды, например, для заданного набора частиц, процессов и ограниченного диапазона температур.

Решение проблемы достоверности данных, полученных с помощью выбранных и модифицированных моделей, опирается на результаты экспериментальных исследований, которых, к сожалению, крайне мало, и на результаты моделирования динамики столкновений, в частности - методом квазиклассических траекторий (МКТ).

Для сравнительного моделирования процессов в двухтемпературном приближении использовались взаимосвязанные данные по величинам поступательной и колебательной температурам, полученным в результате обработки экспериментальных данных, полученных на ударной трубе [14].

1. Качественное описание предметной области – возможные приближения моделирования

В данной работе рассматриваются процессы диссоциации, происходящие в термически неравновесном газе. Это - газ, в котором отсутствует равновесие между поступательными и колебательными степенями свободы молекул как при протекании химических реакций (реагирующий газ), так и без химических превращений (релаксирующий газ). Значительное нарушение равновесия между указанными степенями свободы молекул происходит при сильном и резком

воздействии на газ в ударных волнах, при сверхзвуковом течении в соплах и струях, в пограничных слоях, при интенсивном горении, детонации и взрывах, при образовании и реализации активных сред в различных лазерах и воздействии на газ лазерного излучения, при воздействии на газ электрических разрядов различного типа.

В термически неравновесном газе отклонение от равновесия происходит не только на отдельных колебательных уровнях молекул, но и возможно на многих уровнях, что определяет общий объем колебательной энергии реагирующего и релаксирующего газа, отличающейся от равновесных значений.

Значительный интерес представляет рассмотрение термически неравновесного реагирующего газа при высоких температурах, когда время колебательной релаксации становится сравнимым с характерным временем протекания реакций диссоциации и рекомбинации двухатомных молекул, распада и образования многоатомных молекул, химических реакций простого и двойного обмена.

В двухтемпературном приближении уравнения термически неравновесной химической кинетики описывают:

– изменение концентраций химических компонент газовой смеси – как уравнения химической кинетики, но с коэффициентами (константами скорости реакций), зависящими от поступательной температуры (температуры газа) T и колебательной температуры T_v , определяемой колебательно возбужденной молекулой;

– изменение колебательной энергии молекулярных компонент газовой смеси с учетом влияния химических реакций на колебательную энергию.

Кинетическое уравнение для концентрации N_i компонента i в реакциях l при этом записывается в форме, обычно принятой для химической кинетики:

$$\frac{dN_i}{dt} = -\sum_l \left(k_{fl} \cdot \prod_i N_i^{v_i^+} - k_{bl} \cdot \prod_i N_i^{v_i^-} \right),$$

где k_{fl} , k_{bl} – константы скорости прямых (f) и обратных (b) реакций l в виде зависимости $k(T, T_v)$, v_i^+ , v_i^- – стехиометрические коэффициенты для реагентов и продуктов реакций. Зависимость константы скорости реакций $k(T, T_v)$ от степени колебательного возбуждения молекул удобно представить в виде фактора неравновесности: $Z(T, T_v) = k(T, T_v) / k^0(T)$, где $k^0(T)$ – константа скорости реакции в термическом равновесии (при $T_v = T$). Таким образом, константа скорости прямой реакции равна $k_f(T, T_v) = Z_f(T, T_v) \cdot k_f^0(T)$ и константа скорости обратной реакции $k_b(T, T_v) = Z_b(T, T_v) \cdot k_b^0(T)$. Отношение констант скорости прямой и обратной реакции в термическом равновесии $k_f^0(T) / k_b^0(T) = K(T)$, где $K(T)$ – константа химического равновесия данной реакции в состоянии термодинамического равновесия. Следовательно, в термически неравновесном двухтемпературном газе константа скорости обратной реакции может быть получена из соотношения

$$k_b(T, T_v) = k_f(T, T_v) \cdot \frac{Z_b(T, T_v)}{Z_f(T, T_v)} \cdot \frac{1}{K(T)}$$

Константы скорости $k^0(T)$ термически равновесных реакций чаще всего описываются формулами Аррениуса.

Релаксационное уравнение в упрощенном представлении – для колебательной энергии двухатомных молекул с учетом VT-обмена и реакций диссоциации и рекомбинации

при малой примеси молекул АВ в газе М ($N^{AB} \ll N^M$) в приближении гармонического осциллятора записывается в виде:

$$\frac{d\varepsilon^{AB}}{dt} = \frac{\varepsilon_0^{AB} - \varepsilon^{AB}}{\tau_{VT}} - (E_d^* - \varepsilon^{AB}) \frac{1}{N^{AB}} \left(\frac{dN^{AB}}{dt} \right)_d + (E_r^* - \varepsilon^{AB}) \frac{1}{N^{AB}} \left(\frac{dN^{AB}}{dt} \right)_r,$$

$$\left(\frac{dN^{AB}}{dt} \right)_d = k_d N^{AB} N^M \left(\frac{dN^{AB}}{dt} \right)_r = k_r N^A N^B N^M,$$

где ε^{AB} – колебательная энергия молекул АВ, ε_0^{AB} – равновесная величина ε^{AB} (при $T_v = T$), k_d, k_r – константы скорости диссоциации и рекомбинации как функции T и T_v ,

E_d^*, E_r^* – средняя колебательная энергия, теряемая при диссоциации (d) и увеличивающаяся при рекомбинации (r). Величина этого параметра определяется уровневой кинетикой химических реакций, оценка для реакций диссоциации и рекомбинации: $E_d^* \approx E_r^* \approx (0.3 \div 0.5) D_0$, D_0 – энергия диссоциации.

В уровневом приближении уравнения термически неравновесной химической кинетики описывают изменение концентраций химических компонент – молекул в определенных колебательных состояниях (заселенности колебательных уровней).

Кинетическое уравнение для заселенности отдельных колебательных уровней N_m, N_n реагентов и продуктов реакции с изменением колебательных состояний $m \Leftrightarrow m', n \Leftrightarrow n'$ компонентов i, j, i', j' в реакциях $l(i \Leftrightarrow i', j \Leftrightarrow j')$ при бинарных столкновениях в общем представлении имеет вид:

$$\frac{dN_m}{dt} = \sum_l \left\{ \sum_{n,m',n'} k_{m'm'l}^{n'n} N_m^{i'} N_n^{j'} - \sum_{n,m',n'} k_{mm'l}^{nn'} N_m^i N_n^j \right\},$$

где $k_{m'm'l}^{n'n}, k_{mm'l}^{nn'}$ – уровневые константы скорости колебательных переходов

, $n \Leftrightarrow n'$ в l -ой реакции. Это уравнение учитывает также и процесс колебательного энергообмена без протекания химической реакции при столкновении, что соответствует нумерации реакций $l = 0$ и неменяющимся компонентам i и i', j и j' (в этом случае $i \equiv i', j \equiv j'$).

Наиболее часто в экспериментальных и теоретических работах рассматриваются реакции в определенных колебательных состояниях только молекул-реагентов, либо только молекул-продуктов реакции, и реже – тогда, когда в реакциях фиксируются колебательные состояния как реагентов, так и продуктов реакции.

2. Исследование физико-химических процессов методом классических траекторий

Современным способом исследования моделей является сравнение результатов моделей с результатами расчетов, выполненных методом классических траекторий. К настоящему времени большинство численных исследований динамики молекулярных реакций было проведено с использованием метода квазиклассических траекторий (МКТ) [15,16]. Положительной чертой МКТ является наглядная картина протекания реакции. В ходе расчетов имеется возможность определения всех наиболее значимых характеристик реакции, таких как сечение реакции, распределение продуктов реакции по колебательным и вращательным состояниям, угловое распределение продуктов реакции, константы скорости для всех трех подходов – однотемпературного, двухтемпературного и уровневого.

В данной работе для моделирования молекулярной динамики столкновения N_2+N использовался созданный ранее вычислительный комплекс "MD Trajectory" [17-19], который ориентирован в первую очередь на изучение процессов диссоциации, обменных реакций и колебательной релаксации. В расчетах использовалась поверхность потенциальной энергии, полученная в работе [20]. Вероятности переходов с одного колебательного уровня на другой были свернуты в уровневые и двухтемпературные константы скорости в предположении распределений Больцмана по внутренним степеням свободы и Максвелла по поступательным. Для эффективного использования возможностей современных высокопроизводительных кластерных систем программный код вычислительного комплекса был распараллелен с использованием технологии MPI (message passing

interface). Для детальных расчетов использовался суперкомпьютер «Ломоносов» вычислительного центра МГУ [21].

3. Модели диссоциации, использованные в сравнительном исследовании

Термическая неравновесность процесса диссоциации проявляется тем, что аппроксимация экспериментальных результатов измерения константы скорости диссоциации $k_d(T)$ обобщенной формулой Аррениуса $k(T) = AT^n \exp(-D_0/kT)$ (где D_0 – энергия диссоциации) в области высоких температур дает большие отрицательные значения показателя степени n и, как следствие, отклонение от простой зависимости Аррениуса. Так, по результатам экспериментов для диссоциации молекулярного азота $N_2 + N_2 \rightarrow N + N + N_2$ при $T = 6000 - 20000$ К $k_d(T) = 2.39 \times 10^{29} T^{-3.5} \exp(-D_0/kT)$ см³/моль·с, и для $N_2 + N \rightarrow N + N + N$ при $T = 6000 - 20000$ К $k_d(T) = 8.5 \times 10^{29} T^{-2.5} \exp(-D_0/kT)$ [22]. Такое однотемпературное представление результатов моделирования термически неравновесного газа возможно на квазистационарной стадии диссоциации в ударных волнах после формирования больцмановского распределения в результате колебательного возбуждения и в отсутствие реакций рекомбинации.

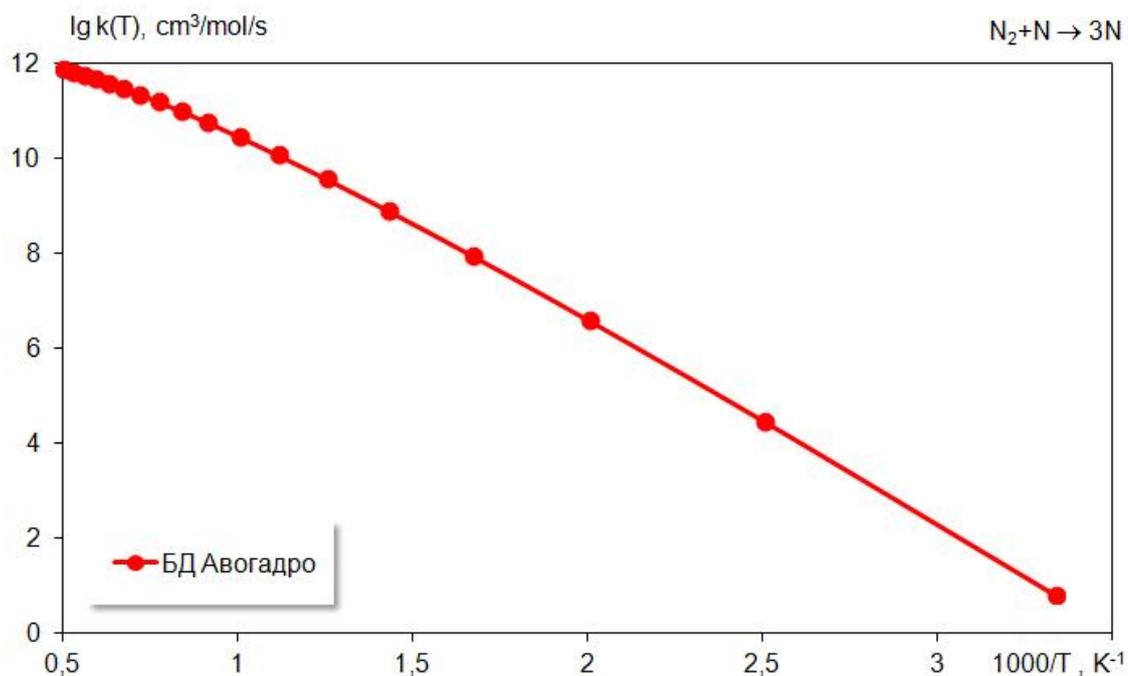


Рис.1. Однотемпературная константа скорости процесса диссоциации $N_2 + N_2 = N + N + N_2$ в диапазоне температуры $T=2000 - 20000K$

Из рисунка 1 видно, что в области высоких температур константа скорости диссоциации $N_2 + N_2 = N + N + N_2$ ведет себя нелинейно, что характеризует неявный учет влияния термической неравновесности на скорость химической реакции.

Для корректного описания физико-химических процессов в условиях термической неравновесности используются различные двухтемпературные модели. В Интернет-Каталоге моделей представлено 13 двухтемпературных моделей диссоциации $AB(v) + M \rightarrow A + B + M$, каждая со своими ограничениями и набором параметров, который определяет блок входных данных для расчета. Во входной пул могут быть включены следующие характеристики колебательно возбужденной молекулы или характеристики процесса взаимодействия реагентов:

θ - характеристическая колебательная температура молекулы АВ, D_0 – энергия диссоциации (в К), ω_e , $\omega_e x_e$ постоянная ангармоничности молекулы АВ, m_A , m_B , m_Z массы частиц А, В, М... , α – обратный радиус Борна-Майера, X_{AB} – концентрация колебательно возбужденных частиц АВ в среде, n – параметр обобщенной формулы Аррениуса , D_0^* , D_v^* , r , β , U , s , α_E – полуэмпирические параметры моделей.

Выявленная иерархия моделей по их информационной обеспеченности позволяет упорядочить модели по минимальным наборам числовых параметров, используемые в роли входных пулов данных при практической реализации вычислений.

Известно, что простые эмпирические модели не требуют больших наборов параметров для реализации. Однако, эмпирические параметры этих моделей в общем случае не гарантируют достаточной точности получения значений целевых функций процесса диссоциации. Аналитические модели, построенные на основе фундаментальных теоретических принципов, используют большие наборы данных как по свойствам отдельных частиц АВ и М, участвующих в процессе диссоциации, так и по свойствам пар частиц АВ-М. Как было замечено выше, эти модели более надежны хотя бы потому, что не имеют явных ограничений по применению к любым диссоциирующим молекулам и средам.

Параметры эмпирических моделей могут быть подобраны для конкретных процессов и сред из сравнения с результатами физических экспериментов или из сравнений с другими более точными данными, что позволяет использовать простоту

формы этих моделей одновременно получая необходимую точность, полученную в результате выработки рекомендаций. При описании двухтемпературной кинетики наиболее удобным и часто используемым является представление констант скорости $k(T, T_v)$ в виде произведения $k(T, T_v) = k^0(T)Z(T, T_v)$, где $k^0(T)$ - константа скорости термически равновесной однотемпературной реакции и $Z(T, T_v)$ – фактор неравновесности, учитывающий отклонение от состояния термического равновесия. Значения констант скорости $k^0(T)$ приводятся в базах данных по химической кинетике, а также получаются в расчетах по формулам моделей термически равновесных реакций (см. главу С в первом томе Справочника [5] и имеющиеся там библиографические ссылки). Вычисление фактора неравновесности $Z(T, T_v)$ является основной целевой функцией Каталога моделей термически неравновесных реакций в разделе, посвященном двухтемпературному приближению.

Выбор моделей термически неравновесного газа для практического применения при решении задач газовой динамики определяется их простотой, универсальностью и точностью.

Объектом сравнительного исследования был выбран фактор неравновесности диссоциации молекул N_2 , который реализуется следующими двухтемпературными моделями:

- адиабатическая модель Смехова;
- модель двух механизмов диссоциации Мачерета-Фридмана,
- бинарная модель Кузнецова,

- модель Мэрроуна-Тринора со значением эмпирического параметра $U=D_0/5$.

Ниже приводятся формулы для вычисления целевых функций отобранных моделей. Подробное описание моделей, содержащее все допущения, высказанные авторами моделей при их создании, и ограничения, как авторские, так и выявленные во время тестирования моделей, можно найти в Каталоге [13] или в уже цитированной выше статье [6].

Фактор неравновесности по адиабатической модели Смехова:

$$Z_{Sm}(T, T_v) = \frac{1 - \exp(-\theta / T_v)}{1 - \exp(-\theta / T)} \frac{\Phi(T, T_v)}{\Phi(T, T)},$$

где

$$\Phi(T, T_v) = \sum_{m=0}^{m_{\max}} A_m \exp\left[-E_m \left(\frac{1}{T_v} - \frac{1}{T}\right)\right], \quad \Phi(T, T) = \sum_{m=0}^{m_{\max}} A_m,$$

$$A_m = (D_0 - E_m)(D_0 - E_m + 2T) \exp(-\beta \sqrt{D_0 - E_m}),$$

$$E_m = m\theta(1 - 0,25m\theta / D_0),$$

$$m = 0, 1, 2, \dots, m_{\max}, \quad m_{\max} = 2 \left[\frac{D_0}{\theta} \right] - \text{целая часть}, \quad \beta = 0,016158 \frac{\sqrt{\mu}}{\alpha},$$

μ, α - приведенная масса и обратный радиус для пары частиц АВ и М,

Фактор неравновесности по модели двух механизмов диссоциации с учетом конфигурации сталкивающихся частиц (модель Мачерета-Фридмана)

В этой модели учитываются два возможных механизма протекания процесса:

- с верхних колебательных уровней для колебательно-возбужденных молекул

- и с нижних уровней - для слабо возбужденных молекул, когда велика роль поступательной энергии.

По определению, фактор неравновесности складывается из двух частей: из фактора неравновесности, характеризующего процесс диссоциации с верхних колебательных уровней Z_h и процесс диссоциации с нижних колебательных уровней Z_l

$$Z_{MF}(T, T_v) = Z_h(T, T_v) + Z_l(T, T_v)$$

$$Z_h(T, T_v) = \frac{1 - \exp(-\theta / T_v)}{1 - \exp(-\theta / T)} (1 - L) \exp \left[-D_0 \left(\frac{1}{T_v} - \frac{1}{T} \right) \right],$$

$$Z_l(T, T_v) = L \exp \left[-D_0 \left(\frac{1}{T_a} - \frac{1}{T} \right) \right]$$

$$\alpha_{fm} = \left(\frac{m_A}{m_A + m_B} \right)^2, \quad T_a = \alpha_{fm} T_v + (1 - \alpha_{fm}) T.$$

Для столкновения молекула – атом:

$$L = \frac{9\sqrt{\pi(1 - \alpha_{fm})}}{64} \left(\frac{T}{D_0} \right)^{1-n} \left[1 + \frac{5(1 - \alpha_{fm})T}{2D_0} \right].$$

Для столкновения молекула – молекула:

$$L = \frac{21(1 - \alpha_{fm})}{\pi^2 \alpha_{fm}^{3/4}} \left(\frac{T}{D_0} \right)^{3/2-n} \left[1 + \frac{7(1 - \alpha_{fm})(1 + \alpha_{fm}^{1/2})T}{2D_0} \right]$$

**Фактор неравновесности по модели диссоциации в бинарной среде
ангармонического осциллятора с учетом эффективной энергетической
границы областей быстрого и медленного обмена колебательными квантами
(модель Кузнецова)**

По определению,

$$Z_{\text{Куз}}(T, T_v, E_v^*(T, x_{\text{AB}})) = \frac{1 - \exp(-\theta/T_v)}{1 - \exp(\theta/T)} \exp\left[E_v^*(T) \left(\frac{1}{T} - \frac{1}{T_v}\right)\right], \quad (3.47)$$

где

$$E_v^*(T, x_{\text{AB}}) = \theta \frac{1 - y(T, x_{\text{AB}})}{2x_e}, \quad x_e = \frac{\omega_e x_e}{\omega_e}; \quad (3.48)$$

$y(T, x_{\text{AB}})$ - корень уравнения

$$f(y) = \exp[-a_1(1-y)] - a_2 z(3-z) = 0, \quad (3.49)$$

находящийся в интервале $0,5 < y < 1$, где

$$z(T, x_{\text{AB}}) = \exp\left(-\frac{2}{3} \chi_0^{3/2}(T) y\right),$$

$$a_1(T) = 0,6\sqrt{\pi} \chi_0^{3/2}(T), \quad a_2(T, x_{\text{AB}}) = \frac{\bar{m}}{\mu} \frac{\chi_0^3(T)}{4\pi^2 \lambda^2 x_{\text{AB}}},$$

$$\lambda^2 = \frac{1}{2} \frac{m_A^2 + m_B^2}{m_{\text{AB}}^2}, \quad \bar{m} = \frac{m_A m_B}{m_{\text{AB}}},$$

μ - приведенная масса частиц АВ и М, вычисляемая по правилу (1.12),

a - обратный радиус Борна-Майера, вычисляемый для пары частиц АВ и М,

χ_0 .- параметр адиабатичности,

$\omega_e, \omega_e x_e$ - колебательная постоянная и постоянная ангармоничности молекулы

AB.

Фактор неравновесности по модели распределенной вероятности диссоциации (модель Мэрроуна-Тринора)

По определению, фактор неравновесности

$$Z_{\text{MT}}(T, T_v, U) = \frac{Q_t}{Q_{tv}} \frac{Q_{tf}}{Q_U},$$

$$Q_t = \frac{1 - \exp(-D_0 / T)}{1 - \exp(-\theta / T)}, \quad Q_{tv} = \frac{1 - \exp(-D_0 / T_v)}{1 - \exp(-\theta / T_v)},$$

$$Q_{tf} = \frac{1 - \exp(-D_0 / T_f)}{1 - \exp(-\theta / T_f)}, \quad Q_U = \frac{1 - \exp(D_0 / U)}{1 - \exp(\theta / U)},$$

$$T_f = \frac{T T_v U}{T U - T_v U - T T_v},$$

где U - условная "отрицательная температура" распределения вероятности диссоциации с разных колебательных уровней – по рекомендации автора принимается близким к величине $U = D_0 / 6$.

Важным аспектом исследования процессов диссоциации в неравновесных условиях является применение уровневых моделей диссоциации. Аналогично двухтемпературному рассмотрению основной целевой функцией уровневого рассмотрения процесса диссоциации $[AB(m)+M \rightarrow A+B+M]$ является уровеньный фактор. Для удобства проведения вычислительных экспериментов с моделями уровневых констант скорости химической реакции вводится специальная

характеристика – относительный уровневый фактор. По определению относительный уровневый фактор

$$G(T, m, m^*) = \frac{k(T, m)}{k(T, m^*)},$$

где m^* – фиксированный исследователем номер колебательного уровня компонента в уровневом описании реакций.

В работе рассматривался уровневый фактор, рассчитанный относительно нулевого колебательного уровня:

$$G(T, m, m^*) = \frac{k(T, m)}{k(T, m^* = 0)}.$$

Сравнения выполнялись для относительного уровневого фактора, аргументом семейства которого является номер уровня m , параметр m^* заморожен, т.е. имеет фиксированное значение, а семействообразующим параметром является температура T , представленная параметрическим списком $\{T\}$,

$$G(m; m^* \{T\}) = \frac{k(m; \{T\})}{k(m^*; \{T\})}.$$

В расчетных формулах относительного уровневого фактора в уровневом приближении участвуют следующие физические величины:

D_0 – энергия диссоциации двухатомной молекулы АВ,

E_m – энергия m -го колебательного уровня, определяемая как

$E_m = m\theta$ – при моделировании молекулы АВ гармоническим осциллятором,

или

$$E_m = m\theta \frac{1 - (m+1)x_e}{1 - 2x_e}, \quad \text{где} \quad x_e = 0,25 \frac{\theta}{D_0}$$

при моделировании АВ ангармоническим осциллятором Морзе.

При исследовании различных моделей уровневого фактора для проведения корректных расчетов были сформулированы специальные ограничители номеров колебательных уровней:

m_{gr} – граничный номер колебательного уровня;

$m_{\max}^h = (D_0 / \theta)$ – максимальный колебательный уровень гармонического осциллятора АВ(m);

$m_{\max}^a = 2m_{\max}^h$ – максимальный колебательный уровень ангармонического осциллятора АВ(m).

К сравнительному исследованию были привлечены 2 модели:

Уровневая модель Мэрроуна-Тринора и **уровневая γ -модель** диссоциации двухатомных молекул.

Относительный уровневый фактор по модели Мэрроуна-Тринора:

По определению модели, абсолютный уровневый фактор

$$g(m, T, U) = \frac{Q_t}{Q_u} \exp \left[E_m \left(\frac{1}{T} + \frac{1}{U} \right) \right],$$

$$Q_t(T) = \frac{1 - \exp(-D_0 / T)}{1 - \exp(-\theta / T)} \quad Q_u(U) = \frac{1 - \exp(D_0 / U)}{1 - \exp(\theta / U)},$$

и соответственно относительный уровневый фактор выражается следующим образом

$$G(m, m^*, T, U) = \exp \left[(E_m - E_{m^*}) \left(\frac{1}{T} + \frac{1}{U} \right) \right],$$

где энергии E_m , E_{m^*} для m -го и m^* -го уровней определяются по формулам ангармонического осциллятора.

Относительный уровневый фактор по γ -модели диссоциации в гармоническом приближении (модель Лосева)

Абсолютный уровневый фактор:

$$g(m, T) = \exp \left(\frac{\gamma E_m}{T} \right) \frac{1 - \exp[(\gamma - 1) \theta / T]}{1 - \exp[(\gamma - 1) D_0 / T]} \frac{1 - \exp(- D_0 / T)}{1 - \exp(- \theta / T)},$$

относительный уровневый фактор выражается в явном виде:

$$G(m, m^*, T) = \frac{g(m, T)}{g(m^*, T)} = \exp \left[\frac{\gamma \theta (m - m^*)}{T} \right], m = 0, 1, 2, \dots, m_{\max}^h$$

Для вычисления E_m используется модель обрезанного гармонического осциллятора

$$E_m = m\theta, \quad m = 0, 1, 2, \dots, m_{\max}^h, \quad m_{\max}^h = \left[\frac{D}{\theta} \right]$$

Для диссоциации $N_2(m)$ $m_{\max}^h = 34$

4. Сравнение моделей с результатами МКТ расчетов

Для сравнения были использованы значения фактора неравновесности диссоциации азота, полученные методом МКТ для диапазона поступательной температуры от 2000К до 20000К и для двух значений колебательной температуры $T_v = 3000\text{К}$ и $T_v = 8000\text{К}$.

Все три теоретические модели Смехова, Кузнецова и Мачерета-Фридмана, выбранные для сравнения, не имеют эмпирических параметров и, соответственно, не модифицировались.

На рис. 2 представлены результаты сравнения выбранных моделей с данными МКТ расчетов для $T_v = 3000\text{К}$.

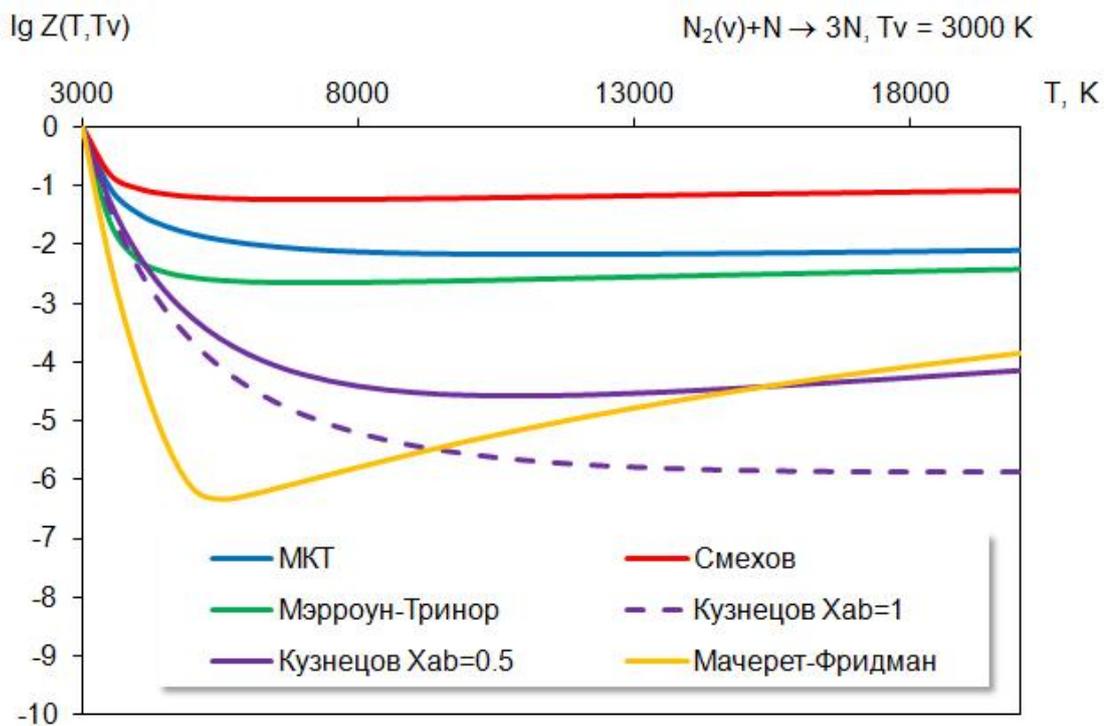


Рис. 2 Фактор неравновесности $Z(T, T_v)$ для процесса диссоциации $N_2 + N \rightarrow 3N$ как функция поступательной температуры T , для колебательной температуры $T_v = 3000$ К. Сравнение MKT расчетов с теоретическими моделями.

Лучше всего описывает результаты MKT расчета классическая модель Мэрроуна-Тринора. Модель Смехова дает завышенные результаты. А модель Мачерета-Фридмана описывает диссоциацию азота более резким расхождением с результатами MKT расчетов. Очевидно, что модель Мачерета-Фридмана, рассчитанная для описания больших степеней неравновесности не справляется с описанием диссоциации при $T_v = 3000$ К. Модель Кузнецова представляет зависимость по форме более близкую к результатам MKT расчетов в отличие от модели Мачерета-Фридмана, но дает заниженные результаты. Попытка учесть

концентрацию возбужденных частиц в среде ($X_{AB} = 1$ и $X_{AB}=0.5$) не дает существенного результата (рис. 3).

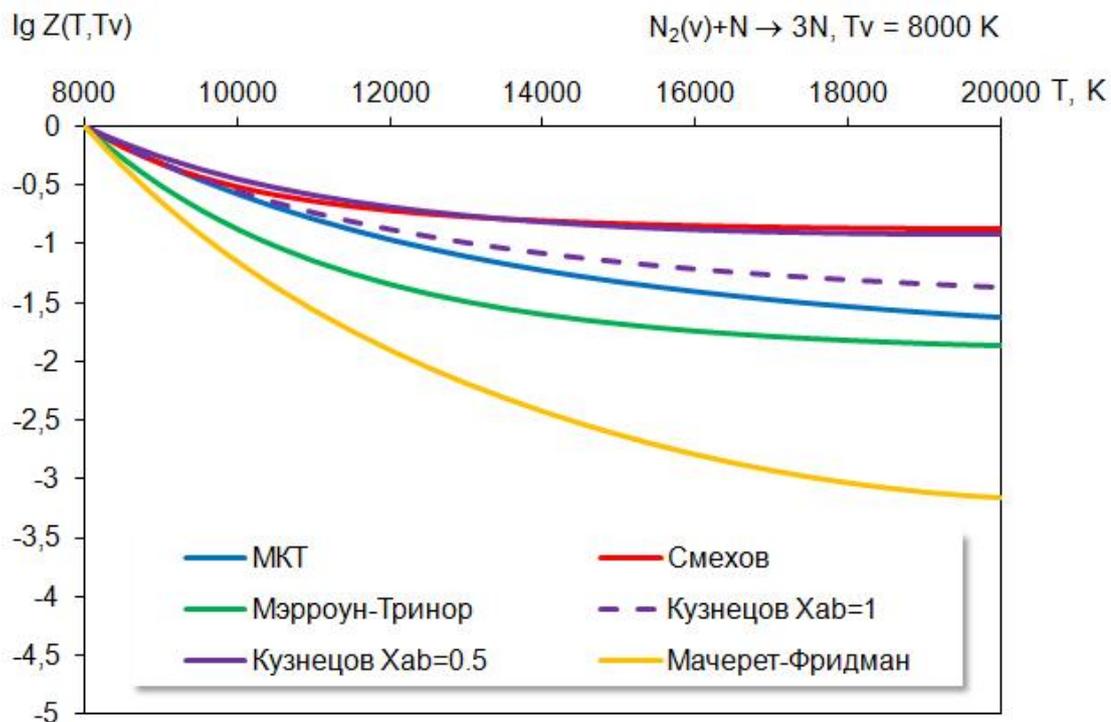


Рис. 3 Фактор неравновесности $Z(T, T_v)$ для процесса диссоциации $N_2 + N \rightarrow 3N$ как функция поступательной температуры T , для колебательной температуры $T_v = 8000 \text{ K}$. Сравнение MKT расчетов с теоретическими моделями

В случае значительных колебательных температур $T_v = 8000 \text{ K}$ модели Смехова и Кузнецова при $X_{AB}=0.5$ дают одинаково завышенные результаты. А вот модель Кузнецова, которая считает, что в среде есть только диссоциирующие колебательно-возбужденные молекулы дает результат близкий к результату MKT расчета. Модель Мачерета-Фридмана по-прежнему демонстрирует резкое отличие от MKT.

В ходе траекторных расчетов были получены уровневые константы скорости $k_m(T)$ для процесса диссоциации молекул кислорода с ν -ого колебательного уровня

$N_2(m) + N \rightarrow 3N$. Для последующего сравнения с теоретическими моделями они были приведены к уровневому фактору $G_m(T) = k_m(T)/k_0(T)$. На рис.4 представлены полученные зависимости уровня фактора по модели Лосева от номера колебательного состояния при различных поступательных температурах.

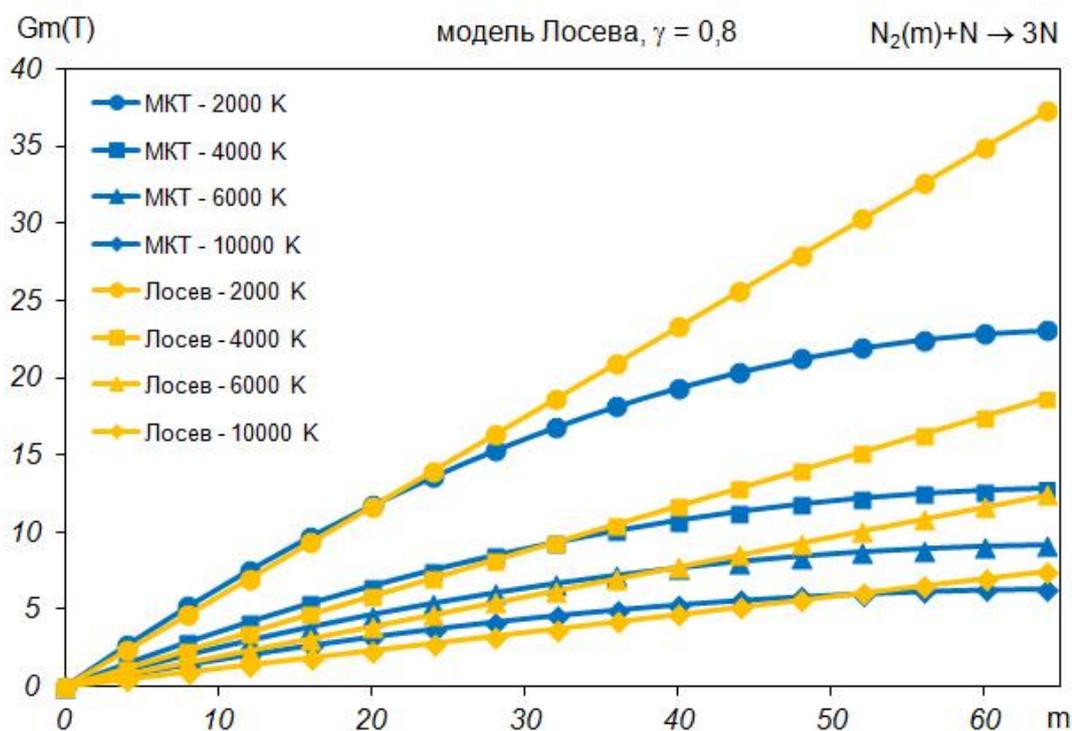


Рис.4. Уровневый фактор $G_m(T)$ для процесса диссоциации $N_2(m) + N \rightarrow 3N$ как функция колебательного состояния m молекулы N_2 при поступательных температурах $T= 2000, 4000, 6000$ и 10000 К. Сравнение МКТ расчетов с уровневой моделью Лосева.

Из рисунка видно, что модель демонстрирует линейную зависимость уровня фактора от колебательного уровня молекулы и, поэтому, может применяться только для простых оценок процесса диссоциации.

При сравнении модели Мэрроуна-Тринора с результатами траекторных расчетов было выявлено, что эта модель дает сравнимые с МКТ результаты только для низких колебательных уровней. Для высоких колебательных уровней отличие от МКТ расчетов достигает 2 порядков независимо от значения поступательной температуры (рис. 5).

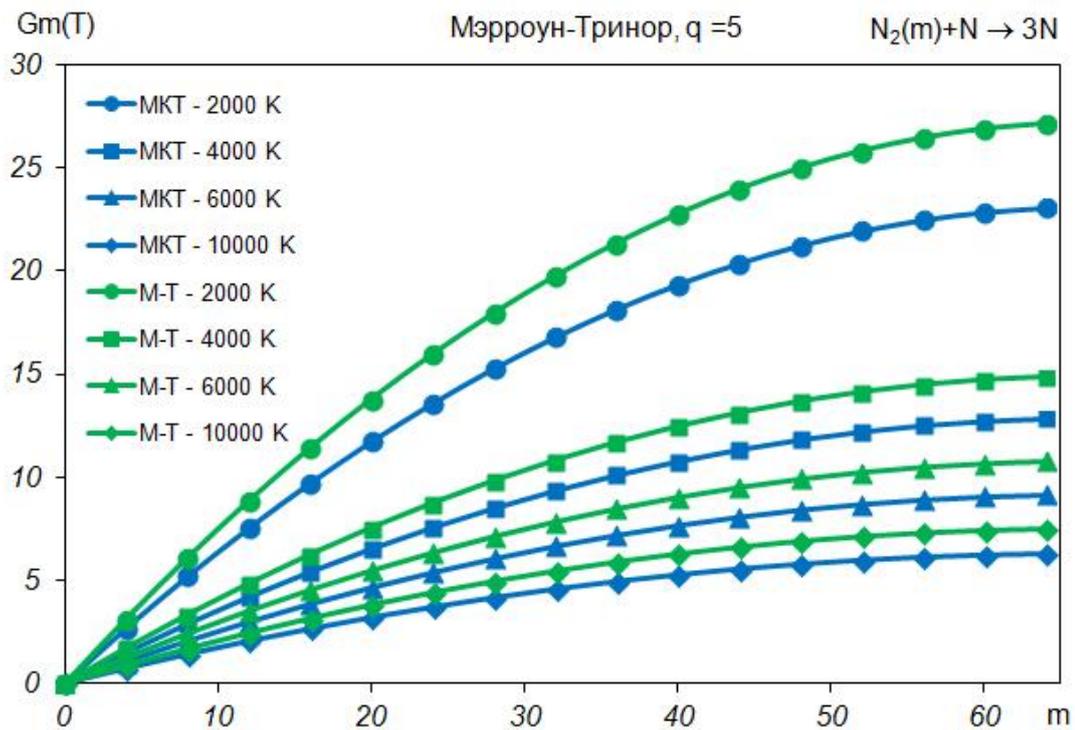


Рис.5. Уровневый фактор $G_m(T)$ для процесса диссоциации $N_2(m) + N \rightarrow 3N$ как функция колебательного состояния m молекулы N_2 при поступательных температурах $T = 2000, 4000, 6000$ и 10000 K. Сравнение МКТ расчетов с уровневой моделью Мэрроуна-Тринора (M-T) для $q = 5$.

При сравнении модели Мэрроуна-Тринора с результатами МКТ расчетов в широком диапазоне поступательной температуры T с вариацией дополнительного

параметра q этой модели была предложена модификация этой модели, которая внесла зависимость от поступательной температуры в этот параметр

$$q = 2.01 * \ln(T) - 15.296$$

Модифицированная модель дает результаты, практически совпадающие с результатами траекторных расчетов (рис. 6.) кроме, пожалуй, низких поступательных температур.

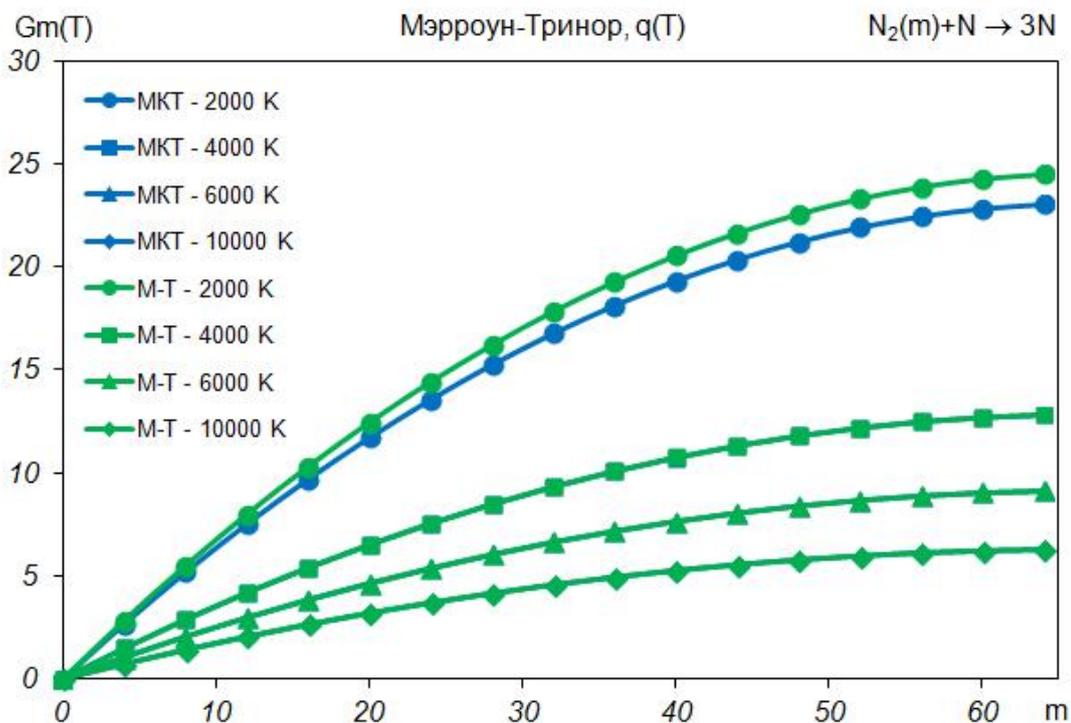


Рис.6. Уровневый фактор $G_m(T)$ для процесса диссоциации $N_2(m) + N \rightarrow 3N$ как функция колебательного состояния m молекулы N_2 при поступательных температурах $T= 2000, 4000, 6000$ и 10000 К. Сравнение МКТ расчетов с уровневой моделью Мэрроуна-Тринора (M-T) для $q(T)$.

На рисунке видно хорошее совпадение модельных и расчетных кривых относительного уровня фактора на всем диапазоне колебательных уровней

диссоциирующей молекулы азота при четырех различных поступательных температурах.

5. Сравнение моделей и МКТ расчетов с экспериментальными данными

Наиболее интересно и практически ценно – сравнить поведение моделей с экспериментальными данными.

Исследование кинетики колебательного возбуждения и диссоциации молекулярного азота при высоких температурах проводилось на однодиафрагменной трубе круглого сечения с внутренним диаметром 50 мм [14]. Для регистрации концентрации молекул азота в потоке нагретого газа за фронтом падающей ударной волны использовалась абсорбционная методика в вакуумно-ультрафиолетовой области. Исследуемым газом был как чистый азот, так и смеси азота (50 и 20%) с аргоном. Диапазон изменения скорости фронта ударной волны составлял 3-7 км/с, начального давления 1-12 Торр. В опытах измерялось поглощение света в двух участках спектра в области 1200 Å ($\delta\lambda = 17$ и 14 Å) и в области 1270 Å ($\delta\lambda = 34$ Å). Измерение поглощательной способности газа в двух спектральных интервалах позволило определить параметры состояния в каждом участке неравновесной области ударной волны и измерить константу скорости диссоциации вдоль потока диссоциирующего газа.

Для сравнения различных теоретических моделей (модель Смехова, Кузнецова, Мачерета-Фридмана и эмпирическая модель Мэрроуна-Тринора) использовалась временная эволюция колебательной температуры азота за фронтом сильных ударных волн, которая была получена в указанной выше работе.

Были отобраны два экспериментальных профиля колебательной и поступательной температур, соответствующих разным скоростям ударной волны и как следствие различным начальным температурам газа за фронтом.

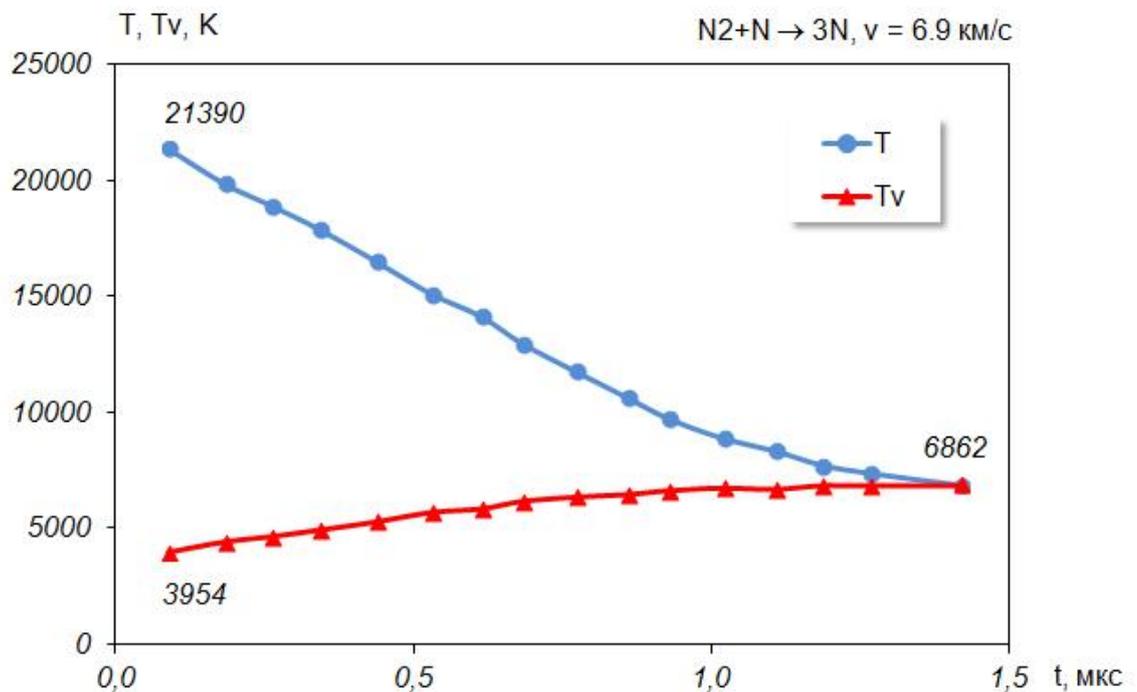


Рис.7. Профиль поступательной T и колебательной T_v температур молекул N_2 , измеренных в эксперименте для начальных условий за фронтом ударной волны $V=6.9$ км/с и давлении $P_0= 1.13$ Торр.

Для этих взаимосвязанных наборов поступательной и колебательной температур приведено сравнение результатов расчетов по выбранным моделям. На рис. 7 представлены профили поступательной и колебательной температур, измеренных в эксперименте для начальных условий за фронтом ударной волны $V=6.9$ км/с, по оси абсцисс отложено лабораторное время t , выраженное в микросекундах.

Для значений колебательной и поступательной температур, реализуемых в эксперименте, был рассчитан фактор неравновесности $Z(T, T_v)$.

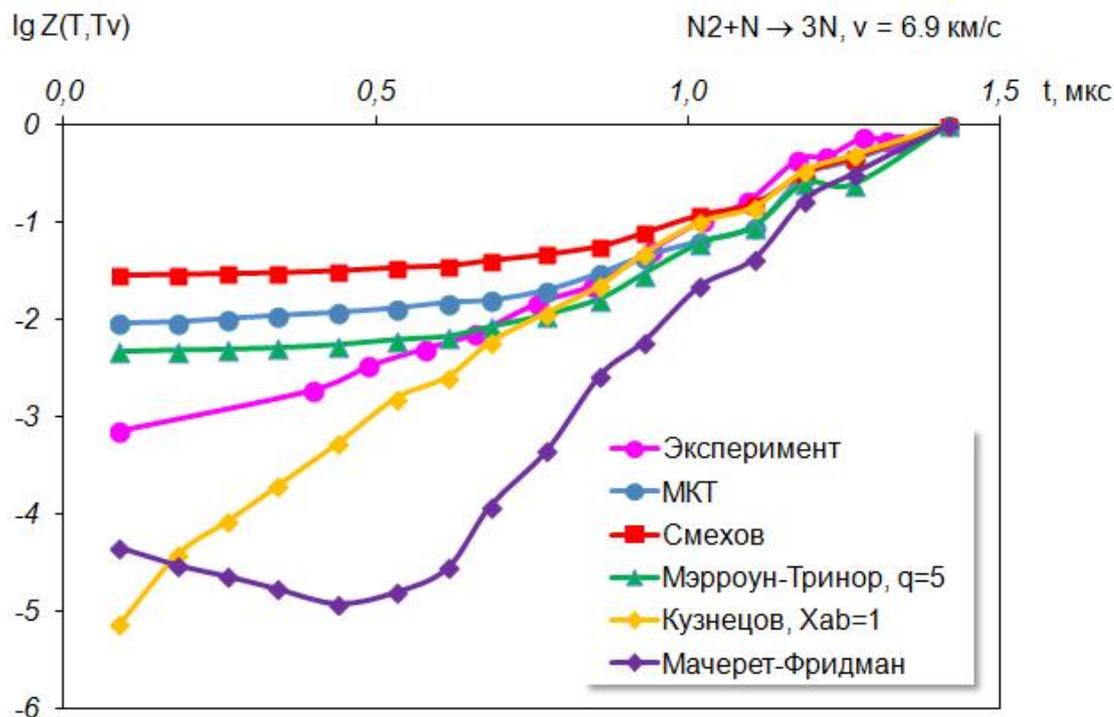


Рис.8. Фактор неравновесности для процесса диссоциации $N_2 + N \rightarrow 3N$ для температур T и T_v , реализуемых за фронтом ударной волны при начальных условиях $P_0=1.13$ Торр, $V=6.9$ км/с, $T_0=21390$ К. Сравнение экспериментальных данных, МКТ расчетов и моделей.

На рис. 8 приведено сравнение экспериментальных данных, результатов МКТ расчетов и теоретических моделей по фактору неравновесности для условий, реализуемых за фронтом ударной волны при начальной скорости $V=6.9$ км/с. Из сравнения видно, что наиболее близко к экспериментальным данным лежат МКТ расчеты и результаты по модели Смехова, в то время как две другие модели существенно отличаются от экспериментальных данных в области термической

неравновесности.

Аналогичное сравнение было проведено для других экспериментальных данных, соответствующих начальным условиям за фронтом ударной волны $P_1=0.8$ Торр, $V=4.44$ км/с, $T_0=10820$ К.

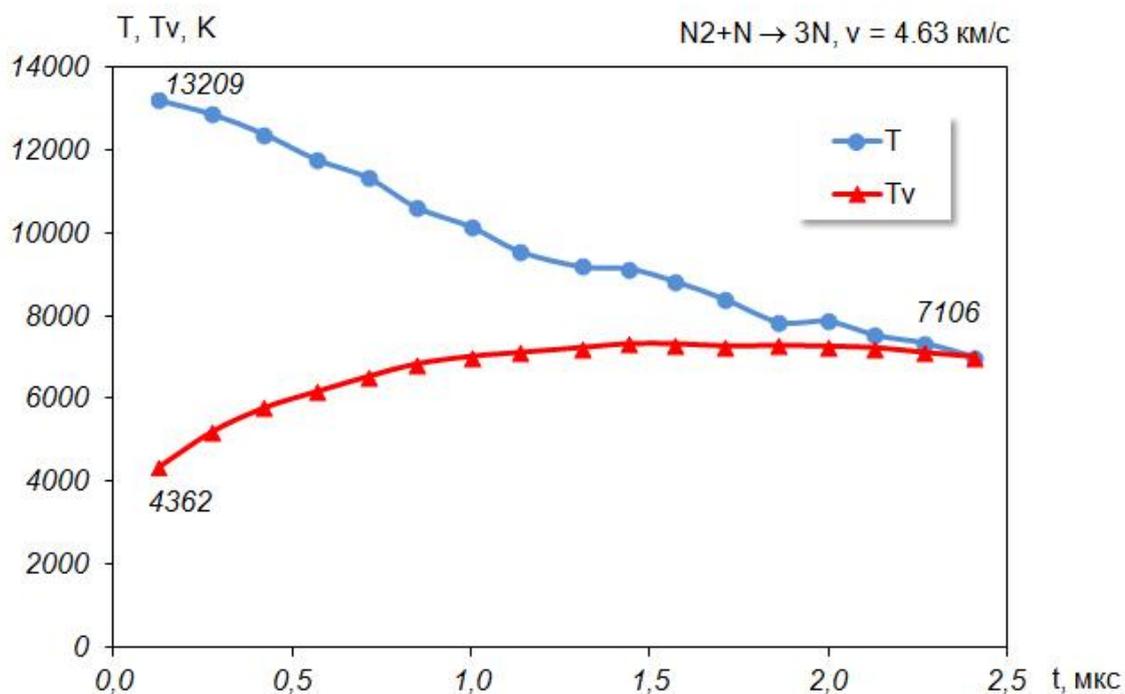


Рис.9. Профиль поступательной T и колебательной T_v температур молекул N_2 , измеренных в эксперименте для начальных условий за фронтом ударной волны $P_0=6.62$ Торр, $V=4.63$ км/с, $T_0=13209$ К.

И в этом случае наиболее адекватное описание экспериментальных данных достигается при использовании МКТ расчетов и теоретической модели Смехова. Модель Кузнецова переоценивает влияние неравновесности на начальном этапе $t < 0,1$ мкс, однако далее практически совпадает как с экспериментальными данными

там и МКТ расчетами и моделью Смехова. Модель Фрийдмана лежит существенно ниже на всем временном интервале и требует дальнейших модификаций для адекватного описания экспериментальных данных.

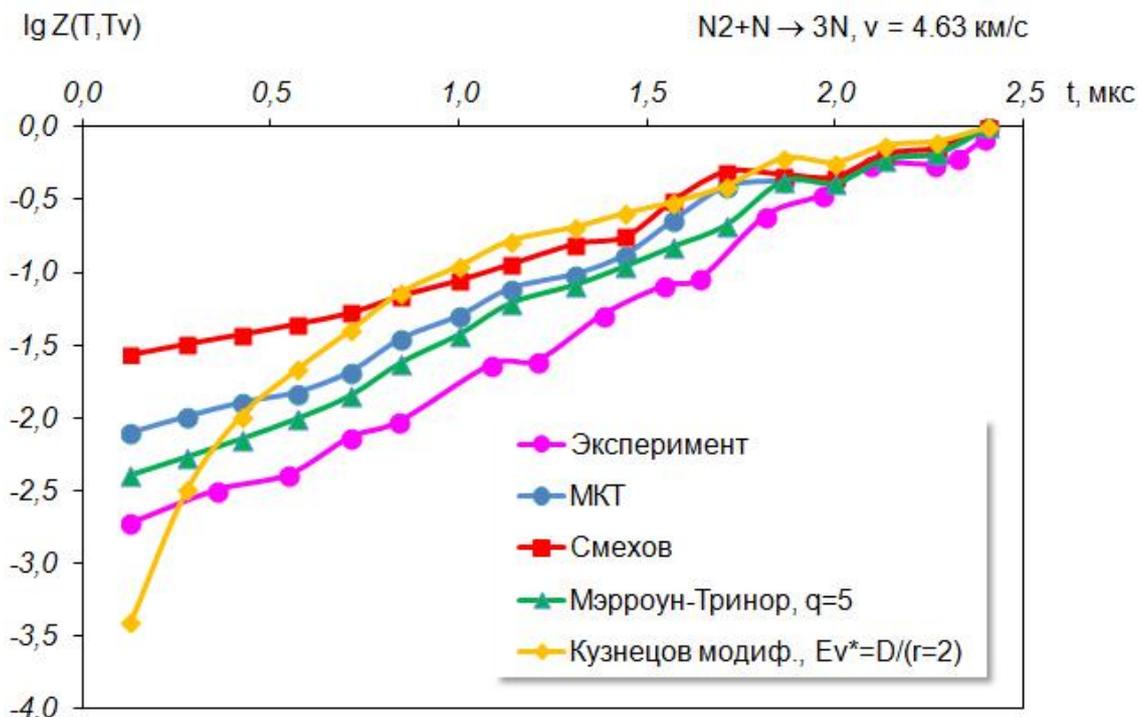


Рис.10. Фактор неравновесности для процесса диссоциации $N_2 + N \rightarrow 3N$ для температур T и T_v , реализуемых за фронтом ударной волны при начальных условиях $P_0=6.62$ Торр, $V=4.63$ км/с, $T_0=13209$ К. Сравнение экспериментальных данных, МКТ расчетов и моделей.

Заключение

В работе представлено детальное описание теоретических моделей позволяющих рассчитать константы скорости диссоциации в термически неравновесных условиях как в двухтемпературном, так и в уровневом приближениях.

Проведены расчеты константы скорости диссоциации $N_2 + N \rightarrow 3N$ для различных уровней описания с использованием вычислительного комплекса MD Trajectory и интернет каталога теоретических моделей.

Проведено сравнение результатов траекторных расчетов с теоретической моделью Мэрроуна-Тринора по уровневому фактору. Получено существенное отличие вплоть до 4 порядков при невысоких поступательных температурах для высоких колебательных уровней молекулы N_2 . Для описания траекторных расчетов предложена модификация модели Мэрроуна-Тринора с введением температурной зависимости параметра $q(T)$.

Проведено сравнение результатов траекторных расчетов и теоретических моделей с имеющимися экспериментальными данными для процесса диссоциации $N_2 + N \rightarrow 3N$. Показано, что наиболее адекватно экспериментальные данные описывает двухтемпературная модель Мэрроуна-Тринора.

Библиографический список

1. Kustova E., Nagnibeda E., Oblapenko G., Savelev A., Sharafutdinov I. Advanced models for vibrational–chemical coupling in multi-temperature flows // Chemical Physics, 2016, vol. 464, pp. 1 - 13.
2. Гидаспов В.Ю., Москаленко О.А. Численное моделирование инициирования детонации в керосино-воздушной газочапельной смеси падающей ударной волной // Труды МАИ. 2016. № 90. URL: <http://trudymai.ru/published.php?ID=74647>

3. Никитченко Ю.А. Модели первого приближения для неравновесных течений многоатомных газов // Труды МАИ. 2014. № 77. URL: <http://trudymai.ru/published.php?ID=52938>
4. Gidasпов V.Yu., Severina N.S. Numerical simulation of the detonation of a propane-air mixture, taking irreversible chemical reactions into account // High Temperature, 2017, vol. 55, no. 5, pp. 777 - 781.
5. Черный Г.Г., Лосев С.А. Физико-химические процессы в газовой динамике. Справочник. Динамика физико-химических процессов в газе и плазме. - М.: Научный мир, 2007. Т. 1. - 400 с.
6. Ковач Э.А., Лосев С.А., Сергиевская А.Л. Модели двухтемпературной химической кинетики для описания диссоциации молекул в сильных ударных волнах // Химическая физика. 1995. Т. 14. № 9. С. 44 – 76.
7. Савельев А.С., Кустова Е.В. Пределы применимости модели Тринора-Маррона для поуровневых коэффициентов скорости диссоциации N₂ и O₂ // Вестник Санкт-Петербургского университета. Математика. Механика. Астрономия. 2015. Т. 2. № 2. С. 266 - 277.
8. Kunova O., Kustova E., Savelev A. Generalized Treanor–Marrone model for state-specific dissociation rate coefficients // Chemical Physics Letters, 2016, vol. 659, pp. 80 – 87.
9. Esposito F., Armenise I., Capitelli M. N-N₂ state to state vibrational-relaxation and dissociation rates based on quasiclassical calculations // Chemical Physics, 2006, vol. 331, pp. 1 – 8.

10. Boyd I., Kim J.G. State-resolved master equation analysis of thermochemical nonequilibrium of nitrogen // *Chemical Physics*, 2013, vol. 415, pp. 237 – 246.
11. Scanlon T.J., White C., Borg M.K., Palharini R.C., Farbar E., Boyd I.D., Reese J.M., Brown R.E. Open-source direct simulation monte carlo chemistry modeling for hypersonic flows // *AIAA Journal*, 2015, vol. 53 (6), pp. 1670 – 1680, <http://dx.doi.org/10.2514/1.J053370>
12. Лосев С.А., Сергиевская А.Л., Спичков А.В. Информационное обеспечение моделирования физико-химических процессов в газах с использованием интернет-технологий // *Математическое моделирование*. 2007. Т. 19. № 12. С. 13 – 24.
13. Ковач Э.А., Лосев С.А., Сергиевская А.Л., Храпак Н.А. Каталог моделей физико-химических процессов. Термически равновесные и неравновесные химические реакции // *Физико-химическая кинетика в газовой динамике*. 2010. Т. 10. С. 1 - 95. URL: <https://istina.msu.ru/publications/article/1963642/>
14. Смехов Г.Д., Яловик М.С. Диссоциация молекул азота в колебательно неравновесном газе // *Химическая физика*. 1996. Т. 15. № 4. С. 17 – 35.
15. Воронин А.И., Ошеров В.И. Динамика молекулярных реакций. - М: Наука, 1990. - 420 с.
16. Billing Gert D. Dynamics of molecule surface interactions, John Wiley & Sons, Inc. 2000, 235 p.
17. Погосбемян М.Ю., Лосев С.А. Исследование реакции $\text{CO} + \text{N} \rightarrow \text{CN} + \text{O}$ методом квазиклассических траекторий с использованием вычислительного комплекса "MD Trajectory" // *Химическая физика*. 2003. Т. 22. № 6. С. 38 – 46.

18. Pogosbekian M.J., Sergievskaja A.L., Losev S.A. Verification of theoretical models of chemical exchange reactions on the basis of quasiclassical trajectory calculations // *Chemical Physics*, 2006, vol. 328, no. 1 - 3, pp. 371 – 378.
19. Погосбекян М.Ю., Сергиевская А.Л. Моделирование динамики молекулярных реакций и сравнительный анализ с теоретическими моделями применительно к термически неравновесным условиям // *Физико-химическая кинетика в газовой динамике*. 2014. Т. 15. № 3. С. 1 – 7.
20. Lagana A., Garcia E. Temperature Dependence of N + N₂ Rate Coefficients // *Journal of Physical Chemistry A*, 1994, vol. 98, pp. 502 – 507.
21. Воеводин В.В., Жуматий С.А., Соболев С.И., Антонов А.С., Брызгалов П.А., Никитенко Д.А., Стефанов К.С., Воеводин В.В. Практика суперкомпьютера «Ломоносов» // *Открытые системы*. 2012. № 7. С. 36 - 39.
22. Кривоносова О. Э., Лосев С. А., Наливайко В. П. и др. Рекомендуемые данные о константах скорости химических реакций между молекулами, состоящими из атомов N и O. - М.: Энергоатомиздат, 1987. Т. 14. С. 3 – 31.