

Refinement of State-Resolved Models for Chemical Kinetics Using the Data of Trajectory Calculations

E.V. Kustova, A.S. Savelev, A.A. Lukasheva

Saint-Petersburg State University, St. Petersburg, 199034 Russia
e.kustova@spbu.ru , aleksey.schumacher@gmail.com

Abstract

In simulations of strongly non-equilibrium gas flows, the most accurate results are obtained by detailed state-resolved approach. For modeling state-to-state vibrational-chemical kinetics, data on the rate coefficients of chemical reactions, depending on the vibrational states of reacting molecules are needed.

In the present paper, several models of state-resolved reaction rate coefficients existing in the literature for air components are discussed. Using the data of modern quasiclassical trajectory calculations, the simple semi-empirical Treanor–Marrone model assuming dissociation from any vibrational level is improved. For this purpose, the parameter of the model U is represented as a function of temperature and vibrational energy of reagents. For all dissociation reactions occurring in air, recommendations are given on the optimal choice of parameters in the Arrhenius law and in the Treanor–Marrone model; the proposed parameters provide an excellent agreement with the results of trajectory calculations in the temperature range of 1000–20000 K for the entire range of vibrational energies of molecules. For Zeldovich exchange reactions, a simple and effective model taking into account the vibrational excitation of both reagents and products is proposed.

Keywords: vibrational-chemical kinetics, state-to-state model, exchange reactions.

УДК 533.6.011

Уточнение поуровневых моделей химической кинетики с помощью данных траекторных расчетов

Е.В. Кустова, А.С. Савельев, А.А. Лукашева

Санкт-Петербургский государственный университет
Россия, Санкт-Петербург, 199034, Университетская набережная 7–9
e.kustova@spbu.ru, aleksey.schumacher@gmail.com, an.lukasheva@gmail.com

Аннотация

При исследовании сильнонеравновесных течений газов наиболее точные результаты дает детальный поуровневый подход. Для моделирования поуровневой колебательно-химической кинетики необходимы данные о коэффициентах скорости химических реакций, зависящих от колебательных состояний реагирующих молекул.

В работе анализируются существующие в литературе модели поуровневых коэффициентов скорости реакций для компонентов воздуха. С помощью современных квазиклассических траекторных расчетов проведено уточнение простой полуэмпирической модели Тринора–Маррона, предполагающей диссоциацию с любого уровня. Для этого параметр модели U представляется в виде функции температуры и колебательной энергии реагента. Для реакций диссоциации, протекающих в воздухе, даны рекомендации по оптимальному выбору параметров в законе Аррениуса и параметра модели Тринора–Маррона; предложенные параметры обеспечивают отличное совпадение с результатами траекторных расчетов в диапазоне температур 1000 ÷ 20000 К для всего диапазона колебательных энергий молекул. Для обменных реакций Зельдовича также предложена простая и эффективная модель, учитывающая колебательное возбуждение реагентов и продуктов.

Ключевые слова: химическая кинетика, поуровневые модели, траекторные расчеты.

1. Введение

Неравновесная химическая кинетика широко используется в современной газовой динамике для моделирования гиперзвуковых течений, исследования атмосфер планет, решения проблем экологии. На сегодняшний день в литературе представлены различные подходы к описанию сильнонеравновесной кинетики: одготемпературное, многотемпературное и поуровневое приближения [1]. Наиболее подробным является поуровневый подход, поскольку он учитывает колебательные состояния молекул, участвующих в химических реакциях. Моделирование неравновесных потоков с использованием этой модели требует точных данных о коэффициентах скорости химических реакций. Наиболее точным, но в то же время и ресурсоемким способом получения достоверных данных о скоростях химических реакций являются методы молекулярной динамики, в частности, квазиклассические траекторные расчеты (QCT), описываемые в [2, 3, 4, 5, 6, 7, 8, 9, 10, 11]. Основным недостатком траекторных расчетов является невозможность их прямого использования в расчетах течений.

Целью данного исследования является модернизация модели диссоциации Тринора–Маррона [12] для обеспечения максимального согласования поуровневых коэффициентов скорости реакций с данными траекторных вычислений. Рассмотрены реакции диссоциации с

участием нейтральных компонентов воздуха. Для выполнения поставленной задачи с помощью алгоритма, предложенного в [13,14], проводится поиск оптимального значения параметра U с последующим уточнением параметров закона Аррениуса. Полученные выражения для параметров можно легко интегрировать в существующие программные коды.

Далее анализируются существующие теоретические модели обменных реакций [15–20], и на основе траекторных расчетов [2, 21] предлагается провести обобщение модели, описанной в [19]. Полученные коэффициенты скорости обменных реакций зависят от колебательного возбуждения реагента и продукта. Проводится сравнение с траекторными расчетами [2] и коэффициентами, рассчитанными по модели Старика [20].

2. Коэффициенты скорости реакции

2.1. Коэффициенты скорости диссоциации

В данном параграфе рассматриваются поуровневые реакции диссоциации в воздухе:



где i – колебательный уровень молекулы.

В основу нашего исследования положена широко известная модель Тринора–Маррона [12], в которой поуровневые коэффициенты скорости диссоциации представляется в виде:

$$k_{i,diss}^M = Z_i^M k_{diss,eq}^M(T) \quad (6)$$

Здесь M – партнер по столкновению; $k_{diss,eq}^M(T)$ – термически равновесный коэффициент скорости диссоциации, вычисляемый по закону Аррениуса

$$k_{diss,eq}^M(T) = AT^b \exp\left(-\frac{D}{kT}\right), \quad (7)$$

где D – энергия диссоциации реагента; k – постоянная Больцмана; A , b – параметры, определяемые на основе экспериментальных данных.

Неравновесный фактор Z_i^M , связанный с колебательным уровнем реагента, вычисляется по формуле

$$Z_i^M(T) = Z_i(T, U) = \frac{Z_{vibr}(T)}{Z_{vibr}(-U)} \exp\left(-\frac{\varepsilon_i}{kT}\right), \quad (8)$$

где ε_i – колебательная энергия i -го уровня; $Z_{vibr}(T)$ – равновесная статистическая сумма; U – параметр модели Тринора–Маррона.

Основная идея исследования заключалась в поиске параметра U , обеспечивающего максимальное согласование с результатами траекторных расчетов в широком диапазоне температур и колебательных уровней. В предшествующих исследованиях [13, 14] было установлено, что наилучшее согласование данных достигается при использовании параметра U , представляющего собой кусочно-непрерывную функцию, зависящую не только от температуры, но и от энергии колебательного уровня молекулы реагента. Для построения данной функции использовалось сравнение с данными молекулярной динамики, а именно квазиклассических траекторных расчетов (QCT). На первом шаге выбирались параметры закона Аррениуса, обеспечивающие наилучшее согласование с данными траекторных расчетов в широком диапазоне температур при использовании наиболее популярных значений U (∞ ,

$\frac{D}{6k}$ или $3T$). В работе [13] было показано, что ни один из этих вариантов выбора параметра U и параметров закона Аррениуса, представленных в литературе, не может обеспечить приемлемого согласования результатов с данными траекторных расчетов в широком диапазоне температур и колебательных состояний молекул. Требовалось определить зависимость параметра U , обеспечивающую оптимальные результаты, и построить соответствующие функции. Было установлено, что для реакций диссоциации при столкновении молекулы с атомом оптимальным выбором параметра U является функция вида

$$U(\tilde{\epsilon}_i, T) = \sum_{n=0}^N a_n \tilde{\epsilon}_i^n \exp(T \sum_{m=0}^M b_m \tilde{\epsilon}_i^m), \quad (9)$$

где $\tilde{\epsilon}_i$ – колебательная энергия, выраженная в эВ; коэффициенты a_n , b_m подбирались для каждой реакции так, чтобы обеспечить наилучшее согласование с данными QCT.

Далее, если требовалось, производилось дополнительное уточнение параметров закона Аррениуса. В Таблице 1 даны уточненные значения параметров закона Аррениуса для всех рассмотренных реакций.

Таблица 1

Рекомендованные значения параметров в законе Аррениуса
 $(k_{diss,eq}^M(T), m^3/s)$

No.	Реакция	A	B	$D/k(K)$
1	$O_2 + O_2$	$5.33 \cdot 10^{-11}$	-0.89	60496
2	$O_2 + O$	$6.195 \cdot 10^{-12}$	-0.56	60496
3	$N_2 + N_2$	$4.1 \cdot 10^{-12}$	-0.62	115000
4	$N_2 + N$	$1 \cdot 10^{-11}$	-0.68	115000
5	$N_2 + O$	$4 \cdot 10^{-12}$	-0.68	115000

Рассмотрим по очереди реакции диссоциации в воздухе. Начнем с наименее исследованной реакции диссоциации молекулы азота при столкновении с атомом кислорода (5). Данная реакция может играть важную роль в кинетике воздуха за ударными волнами, поскольку молекулы кислорода быстро диссоциируют, создавая значительный запас атомарного кислорода. Для реакции (5) до последнего времени отсутствовали траекторные расчеты, и только недавно в работе [21] появились первые достоверные данные, которые мы использовали для вычисления параметра модели Тринора–Маррона. Рекомендованные значения коэффициентов для расчета параметра для реакции $N_2 + O$ приводятся в Таблице 2.

На рис. 1 проводится сравнение коэффициентов скорости диссоциации $N_2 + O$, рассчитанных с помощью нашей модели, с результатами траекторных расчетов [21] и расчетов по модели, описываемой в [20]. Последняя модель предлагает рассчитывать поуровневые коэффициенты на основе закона Аррениуса с учетом сдвига энергии активации вследствие колебательного возбуждения молекул. Модель отличается простотой и вычислительной эффективностью. На рисунке приведены коэффициенты, вычисленные как функции температуры при фиксированных значениях i , соответствующих уровням энергии ангармонического осциллятора. Анализ результатов показал, что обе теоретические модели достаточно корректно предсказывают поведение коэффициентов скорости диссоциации и их зависимость от колебательного состояния. Однако результаты, полученные по нашей модели, заметно лучше согласуются с результатами QCT во всем рассмотренном диапазоне температур и колебательных энергий.

Таблица 2

Рекомендованные значения коэффициентов для расчета параметра U для реакции $N_2(i) + O \rightarrow N + N + O$

n,m	a_n		b_m		$\tilde{\epsilon}_i > 8.31 \text{ eV}$
	$\tilde{\epsilon}_i < 4.08 \text{ eV}$	$\tilde{\epsilon}_i > 4.08 \text{ eV}$	$\tilde{\epsilon}_i < 7.08 \text{ eV}$	$\tilde{\epsilon}_i > 7.08 \text{ eV}$	
0	$1.7279 \cdot 10^4$	$1.9047 \cdot 10^4$	$-1.8010 \cdot 10^{-6}$	$-9.3408 \cdot 10^{-7}$	$U = 3167.49 \cdot e^{0.0000437 \cdot T}$
1	$2.1824 \cdot 10^3$	$-1.9109 \cdot 10^3$	$1.4027 \cdot 10^{-5}$	$9.07331 \cdot 10^{-5}$	
2	$7.5022 \cdot 10^2$	—	$-9.3408 \cdot 10^{-7}$	$-6.2672 \cdot 10^{-7}$	
3	$-2.3799 \cdot 10^3$	—	—	—	
4	$1.1073 \cdot 10^3$	—	—	—	
5	$-2.2119 \cdot 10^2$	—	—	—	
6	$1.6877 \cdot 10^1$	—	—	—	

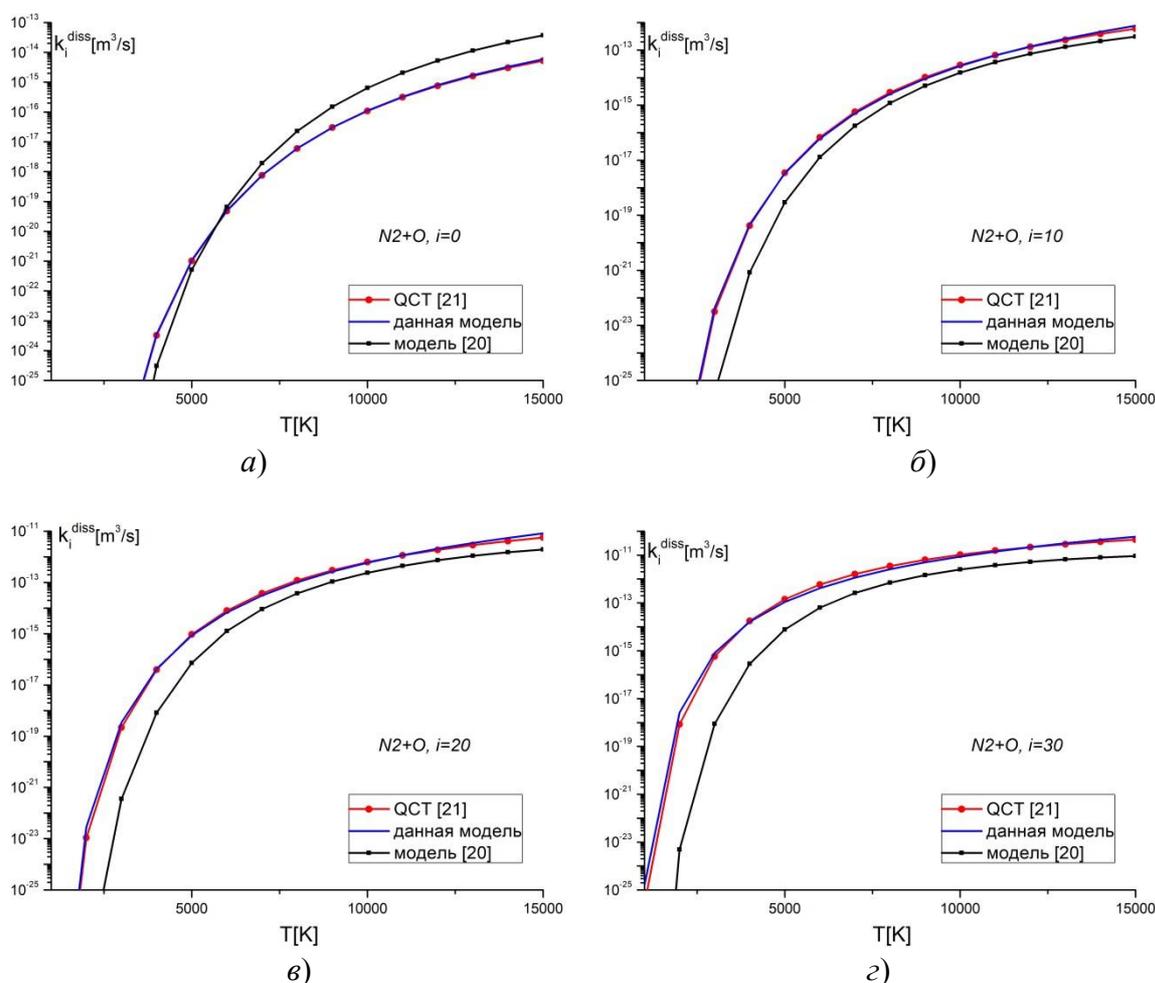


Рис. 1. Коэффициент скорости диссоциации $N_2 + O$. а) $i = 0$, б) $i = 10$, в) $i = 20$, г) $i = 30$

Далее рассмотрим реакцию (2) диссоциации молекулы кислорода при столкновении с атомом кислорода. Для данной реакции параметр U вычисляется по формуле (9) с коэффициентами, приведенными в Таблице 3.

Таблица 3

Рекомендованные значения коэффициентов для расчета параметра U для реакции $O_2(i) + O \rightarrow O + O + O$

n,m	a_n	b_m		$\tilde{\epsilon}_i > 2.237 \text{ eV}$
	$\tilde{\epsilon}_i < 2.237 \text{ eV}$	$\tilde{\epsilon}_i < 0.67 \text{ eV}$	$\tilde{\epsilon}_i > 0.67 \text{ eV}$ $\tilde{\epsilon}_i < 2.237 \text{ eV}$	
0	$2.9177 \cdot 10^4$	$1.0034 \cdot 10^{-4}$	$1.2267 \cdot 10^{-4}$	$U = 30194 \cdot e^{0.000055 \cdot T}$
1	$-5.7075 \cdot 10^4$	$-1.3047 \cdot 10^{-5}$	$-3.041 \cdot 10^{-5}$	
2	$2.7321 \cdot 10^5$	$2.4290 \cdot 10^{-5}$	—	
3	$-6.6291 \cdot 10^5$	—	—	
4	$8.8254 \cdot 10^5$	—	—	
5	$-6.8447 \cdot 10^5$	—	—	
6	$3.2435 \cdot 10^5$	—	—	
7	$-9.5511 \cdot 10^4$	—	—	
8	$1.7081 \cdot 10^4$	—	—	
9	$-1.7002 \cdot 10^3$	—	—	
10	$7.2293 \cdot 10^1$	—	—	

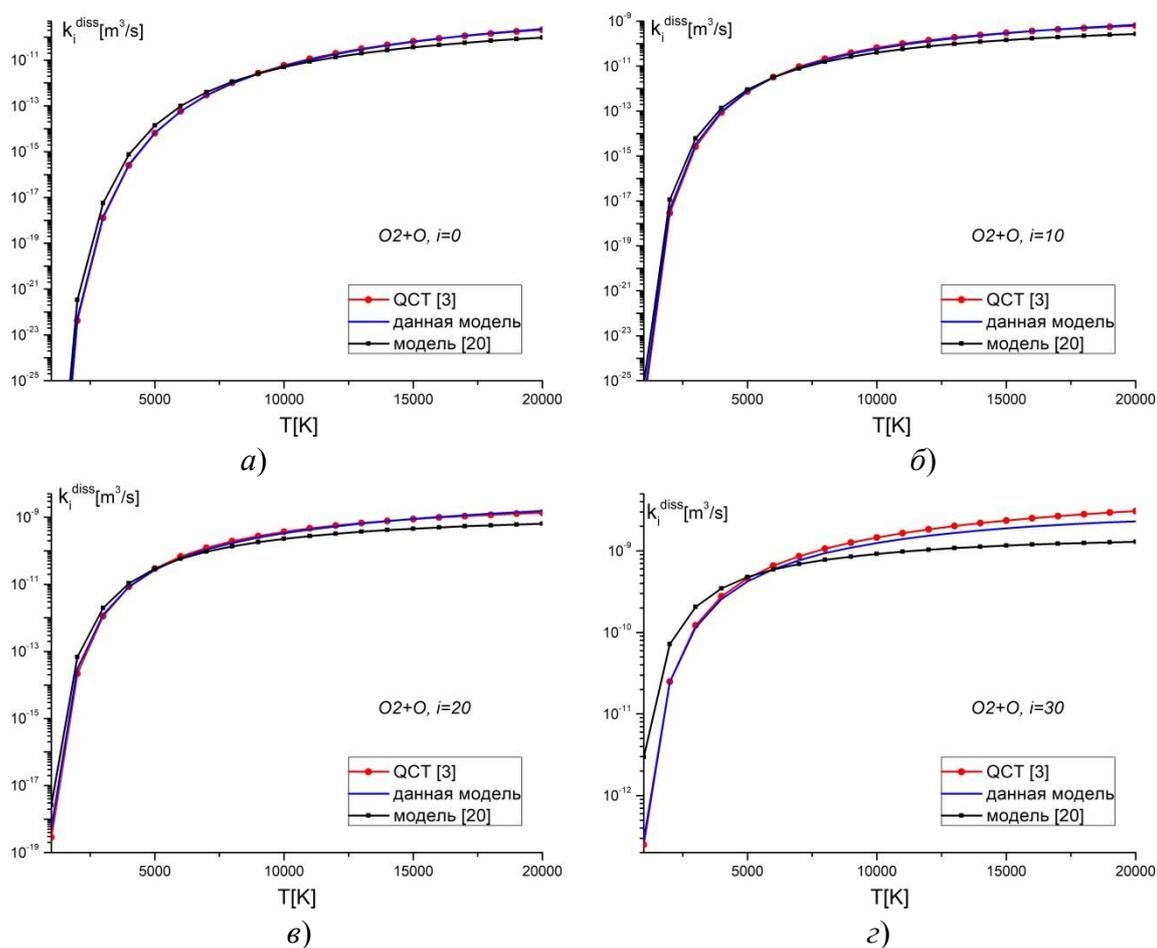


Рис. 2. Коэффициент скорости диссоциации $O_2 + O$. а) $i = 0$, б) $i = 10$, в) $i = 20$, з) $i = 30$

Сравнение коэффициентов скорости реакции диссоциации (2) с данными траекторных расчетов [3] и расчетов по модели [20] приведены на рис. 2. В данном случае модель [20] лучше согласуется с данными QCT, чем для реакции (5), исключение составляют лишь верхние колебательные уровни. Предложенная нами модель снова дает отличное согласие с траекторными расчетами во всем рассмотренном диапазоне условий.

Для реакции диссоциации молекулы азота при столкновении с атомом азота (4) коэффициенты для расчета параметра U даны в Таблице 4. Рассчитанные значения параметра U в сочетании с уточненными параметрами закона Аррениуса обеспечивают практически точное совпадение коэффициентов скорости диссоциации с результатами траекторных расчетов для всех температур и колебательных энергий (рис. 3). Модель Старика [20] дает очень хорошие результаты при низких и средних колебательных энергиях молекулы азота, однако при $i > 20$ начинает несколько недооценивать коэффициенты скорости диссоциации, особенно при низких температурах.

Таблица 4

Рекомендованные значения коэффициентов для расчета параметра U для реакции $N_2(i) + N \rightarrow 2N + N$

n,m	a_n		b_m		$\xi_i > 8.31 \text{ eV}$
	$\xi_i < 2.85 \text{ eV}$	$\xi_i > 2.85 \text{ eV}$	$\xi_i < 8.31 \text{ eV}$	$\xi_i > 8.31 \text{ eV}$	
0	$1.8586 \cdot 10^4$	$1.5970 \cdot 10^4$	$5.4119 \cdot 10^{-5}$	$1.7421 \cdot 10^{-4}$	$U = 6763.66 \cdot e^{0.000045 \cdot T}$
1	$-1.2897 \cdot 10^3$	$8.4580 \cdot 10^2$	$7.3290 \cdot 10^{-6}$	$-8.9603 \cdot 10^{-5}$	
2	$7.5022 \cdot 10^2$	$-6.9535 \cdot 10^2$	–	$2.7691 \cdot 10^{-5}$	
3	$-2.3799 \cdot 10^3$	$1.1342 \cdot 10^2$	–	$-3.3879 \cdot 10^{-6}$	
4	$1.1073 \cdot 10^3$	$-6.9833 \cdot 10^2$	–	$1.3575 \cdot 10^{-7}$	
5	$-2.2119 \cdot 10^2$	–	–	–	
6	$1.6877 \cdot 10^1$	–	–	–	

Особого внимания требуют реакции диссоциации при столкновении двух молекул. Эти реакции исследованы значительно меньше, поскольку построение поверхности потенциальной энергии и проведение траекторных расчетов заметно усложняется при описании столкновений молекул. При этом реакции (1) и (3) представляют заметный интерес при описании ударно нагретых газов, в которых непосредственно за фронтом ударной волны отсутствуют атомы.

В связи с недостатком траекторных данных ранее для реакции (1) предлагалось использовать те же значения параметра U , что и для реакции $O_2 + O$, см., например, [9, 14]. В недавней работе [10] для данной реакции приводятся точные результаты траекторных расчетов. В результате анализа этих данных было установлено, что наилучшее качественное согласование с данными QCT для реакции (1) достигается при использовании значения $U = \infty$, если надлежащим образом подобрать параметры закона Аррениуса, см. Таблицу 1. Результаты сравнения приводятся на рис. 4. Можно отметить, что, как и в предыдущих случаях, простая модификация модели Тринора–Маррона оказывается достаточно надежной и обеспечивает отличное согласие с данными траекторных расчетов. Модель [20] также показывает хорошую точность, за исключением энергий, соответствующих примерно 20-му колебательному уровню.

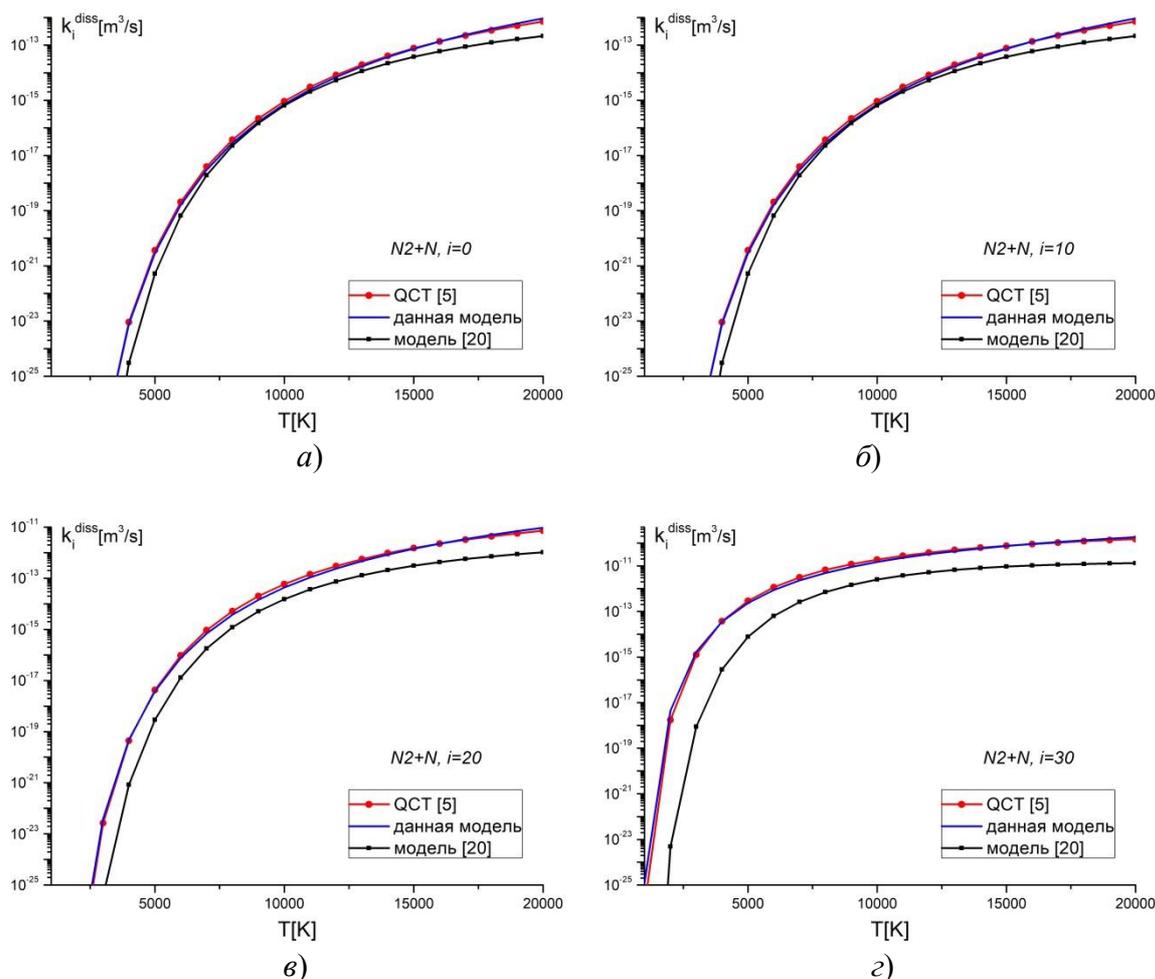


Рис. 3. Коэффициент скорости диссоциации $N_2 + N$. а) $i = 0$, б) $i = 10$, в) $i = 20$, г) $i = 30$

Для реакции $N_2 + N_2$ до недавнего времени в литературе также отсутствовали траекторные расчеты. Поэтому ранее в работе [14] для реакции (3) было предложено использовать те же значения параметра U , что и для реакции $N_2 + N$. На рис. 5 приведено сравнение результатов с недавними данными QCT расчетов по этой реакции [2]. Оказалось, что предположение, использованное в [14], слабо влияет на точность расчета коэффициентов скорости диссоциации (3). Таким образом, мы рекомендуем использовать параметры из Таблицы 4 для расчета U и улучшенные значения параметров в законе Аррениуса из Таблицы 1. Модель Старика дает неплохую точность на средних уровнях, однако для низких и высоких энергий расхождение с результатами траекторных расчетов увеличивается.

В целом, анализируя коэффициенты скорости диссоциации, можно отметить, что предложенная нами модель хорошо согласуется с данными QCT во всем диапазоне температур и энергий. Модель Старика [20] дает хорошее согласование для более низких температур и колебательных состояний молекул N_2 и O_2 , но далее наблюдается расхождение с данными траекторных расчетов. Тем не менее, модель [20] является достаточно универсальной и отличается простым видом. Она может быть рекомендована для моделирования поуровневых реакций диссоциации в случае отсутствия достоверных QCT расчетов.

2.2. Коэффициенты скорости обменных реакций

В данном параграфе речь пойдет об обменных реакциях Зельдовича с образованием молекулы NO.





На сегодняшний день существует ряд теоретических и полуэмпирических моделей, описывающих коэффициенты скорости обменных реакций, среди них наиболее известными являются модели Бозе–Кандлера [15], Русанова–Фридмана [16], Полака [17], Варнаца [18], Старика [20]. Некоторые данные QCT доступны в базе данных STELLAR [2]. Недавние точные результаты с учетом вращательных состояний представлены в [21]. Результаты [2] и [21] демонстрируют хорошее качественное согласие, хотя имеются некоторые количественные различия для состояний с высокой энергией. Анализ теоретических моделей, проведенный в [22], показывает, что наилучшее согласие с вычислениями QCT получается при использовании модели Алиата [19] после исправления опечатки в первоначально опубликованной формуле и корректировки параметров модели.

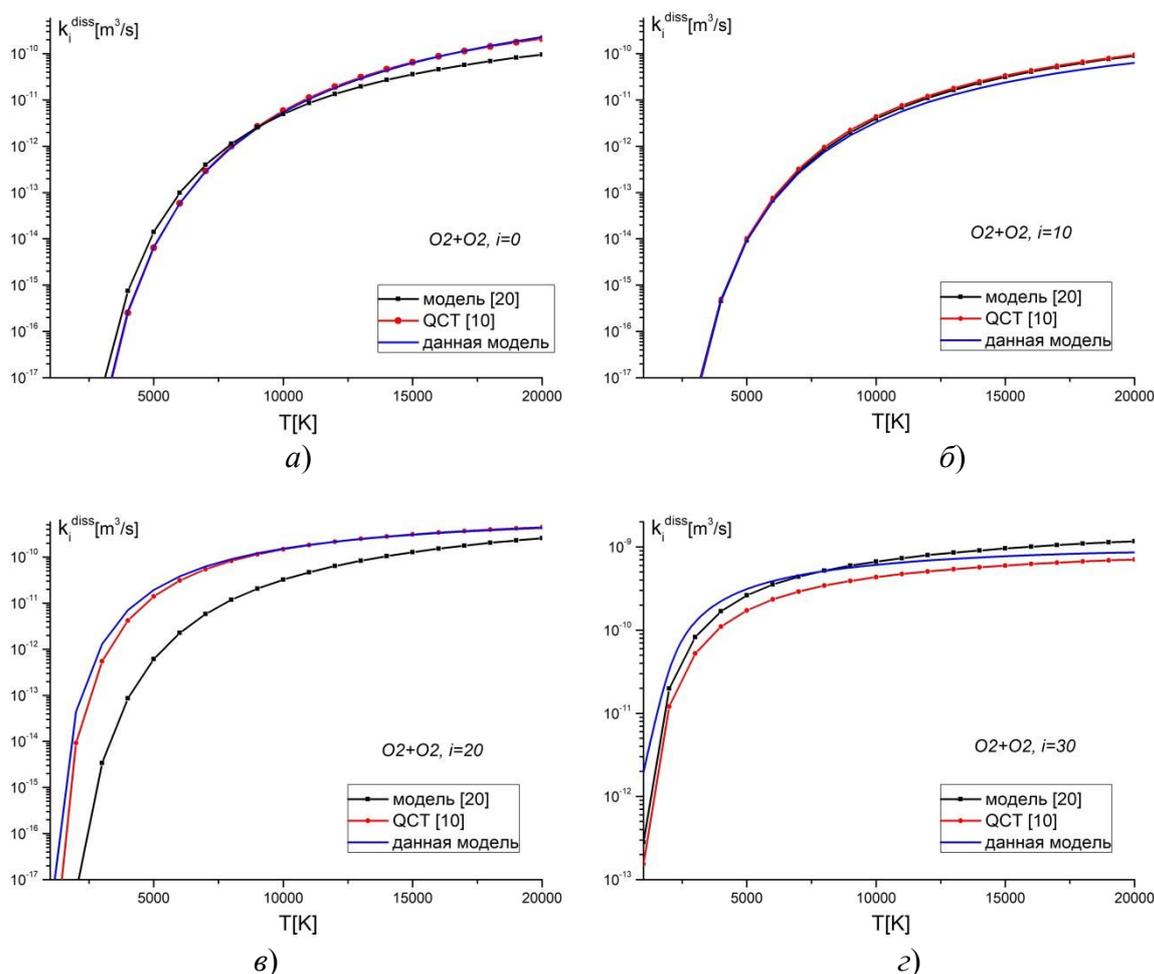


Рис. 4. Коэффициент скорости диссоциации $O_2 + O_2$. а) $i = 0$, б) $i = 10$, в) $i = 20$, г) $i = 30$

Модель Алиата для основного электронного состояния реагента с учетом поправки записывается в следующем виде:

$$k_{M_2 i}^{exch}(T, U) = \begin{cases} C(T, U) k_{eq}^{exch} \exp\left(-\frac{E_a}{kU}\right) \exp\left[\frac{\varepsilon_i^{M_2}}{k} \left(\frac{1}{T} + \frac{1}{U}\right)\right], & \varepsilon_i^{M_2} < E_a \\ C(T, U) k_{eq}^{exch} \exp\left(\frac{E_a}{kT}\right), & \varepsilon_i^{M_2} > E_a, \end{cases} \quad (12)$$

где нормировочный множитель $C(T, U)$ рассчитывается по формуле

$$C(T, U) = Z_{M_2}^{vibr}(T) \left[\sum_{i=0}^{i^*} \exp\left(-\frac{E_a - \varepsilon_i^{M_2}}{kU}\right) + \sum_{i^*+1}^{l_s} \exp\left(\frac{E_a - \varepsilon_i^{M_2}}{kT}\right) \right]^{-1} \quad (13)$$

Здесь M_2 – химический сорт реагента (N_2 или O_2); i – номер колебательного уровня реагирующей молекулы; i^* соответствует последнему колебательному уровню с энергией меньше энергии активации $\varepsilon_i^{M_2} < E_a$; l_s – последний колебательный уровень молекулы M_2 ; k_{eq}^{exch} термически равновесная константа скорости реакции, вычисляемая по закону Аррениуса

$$k_{exch,eq}^M(T) = AT^b \exp\left(-\frac{E_a}{kT}\right), \quad (14)$$

где E_a – энергия активации; A , b – эмпирические параметры. Большинство представленных теоретических моделей позволяют рассчитывать коэффициенты скорости обменных реакций только для основного колебательного состояния NO, за исключением модели, предложенной в [20]. В наших недавних исследованиях [22] было показано, что для корректного моделирования колебательной релаксации за ударными волнами важно учитывать возбужденные колебательные состояния NO. Поэтому мы предложили провести обобщение модели Алиата, позволяющее учесть колебательный уровень формирующейся молекулы NO.

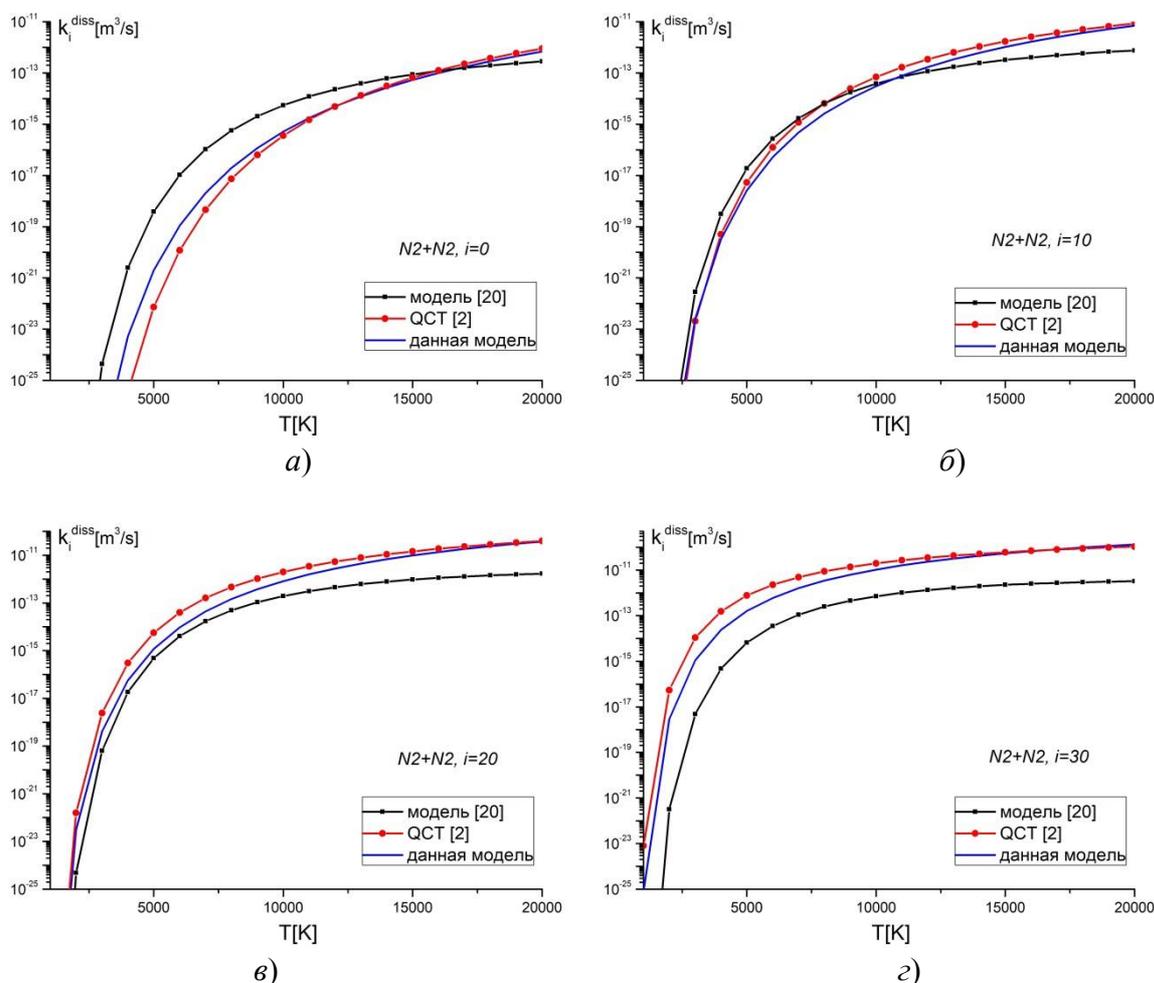


Рис. 5. Коэффициент скорости диссоциации $N_2 + N_2$. а) $i = 0$, б) $i = 10$, в) $i = 20$, г) $i = 30$

Для построения обобщенной модели была предварительно проанализирована чувствительность коэффициентов скорости обменных реакций к выбору параметра U . Установлено, что с траекторными расчетами лучше всего согласуются результаты, получаемые при использовании значения $U = \infty$. Для того, чтобы учесть возбуждение NO, было предложено внести в

энергию активации дополнительную функцию, учитывающую возбуждение продукта реакции. Поэтому, аналогично тому, как было предложено в [20], мы представили в (12)–(14) энергию активации в виде функции колебательной энергии продукта реакции

$$E_a(k) = E_a + \varepsilon_k^{NO}$$

После этого для реакции (10) было получено удовлетворительное согласование с траекторными расчетами. Однако для реакции (11) хорошего согласия добиться не удалось. По результатам анализа для хорошего соответствия с данными траекторных расчетов было предложено выбрать $E_a(k)$ следующим образом:

– для реакции $N_2(i) + O = NO(k) + N$:

$$\tilde{E}_a(k) = 2.8793 + 1.0223 \cdot \tilde{\varepsilon}_k^{NO}; \quad (15)$$

– для реакции $O_2(i) + N = NO(k) + O$:

$$\tilde{E}_a(k) = \begin{cases} 0.098, & \tilde{\varepsilon}_k^{NO} < 1.3706 \text{ eV} \\ -0.6521 + 0.5474 \cdot \tilde{\varepsilon}_k^{NO}, & 1.3706 \text{ eV} < \tilde{\varepsilon}_k^{NO} < 2.4121 \text{ eV}, \\ -1.8451 + 1.04189 \cdot \tilde{\varepsilon}_k^{NO}, & 2.4121 \text{ eV} < \tilde{\varepsilon}_k^{NO} \end{cases} \quad (16)$$

знак тильды над символом энергии обозначает, что данная величина измеряется в эВ.

На следующем этапе была получена поправка к закону Аррениуса

$$k_{eq,k}^{exch}(T) = AP(\tilde{\varepsilon}_k^{NO})T^b \exp\left(-\frac{E_a(k)}{kT}\right), \quad (17)$$

где функция $P(\tilde{\varepsilon}_k^{NO})$ компенсирует уменьшение коэффициентов скорости обменных реакций, вызванное увеличением значения энергии активации для возбужденных состояний молекулы NO. Рекомендованные значения параметров даны в Таблице 5. Окончательное выражение для коэффициентов скорости обменных реакций с учетом выражения $U = \infty$

$$k_{M2(i),NO(k)}^{exch}(T, U) = \begin{cases} C_k(T)k_{eq,k}^{exch} \exp\left(\frac{\varepsilon_i^{M_2}}{kT}\right), & \varepsilon_i^{M_2} < E_a(k) \\ C_k(T)k_{eq,k}^{exch} \exp\left(\frac{E_a(k)}{kT}\right), & \varepsilon_i^{M_2} > E_a(k) \end{cases}, \quad (18)$$

нормирующий множитель рассчитывается в виде

$$C_k(T) = Z_{M_2}^{vibr}(T) \left[i^* + 1 + \sum_{i^*+1}^{l_s} \exp\left(\frac{E_a(k) - \varepsilon_i^{M_2}}{kT}\right) \right]^{-1}. \quad (19)$$

Таблица 5

Рекомендованные значения параметров для обменных реакций

No.	Реакция	A	b	U	$P(\tilde{\varepsilon}_k^{NO})$
1	$N_2 + O$	$3 \cdot 10^{-17}$	0	∞	$1 + \frac{\tilde{\varepsilon}_k^{NO}}{3}$
2	$O_2 + N$	$4 \cdot 10^{-16}$	-0.39	∞	$\tilde{E}_a(k) + 0.8$

На рисунках 6 и 7 сравниваются коэффициенты скорости обменных реакций, рассчитанные по предложенной модели и по модели Старика [20], с данными траекторных расчетов,

приведенными в базе STELLAR [2]. Аналогично диссоциации, для реакции N_2+O при невысоких энергиях и температурах модель Старика дает удовлетворительное согласование, хотя предсказывает несколько более ранний выход коэффициента на предельное значение. Далее можно отметить заметное (более, чем на порядок) расхождение модели [20] и STELLAR.

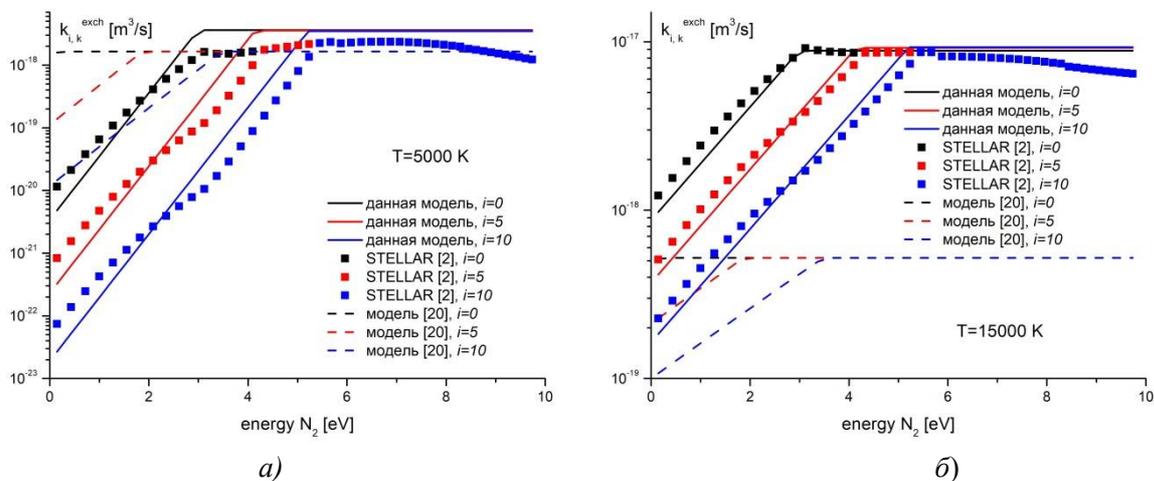


Рис. 6. Коэффициент скорости реакции $N_2(i) + O \rightarrow NO + N$ как функция колебательной энергии реагента для фиксированных значений температуры и колебательной энергии продукта. а) $T = 5000$ К, б) $T = 15000$ К

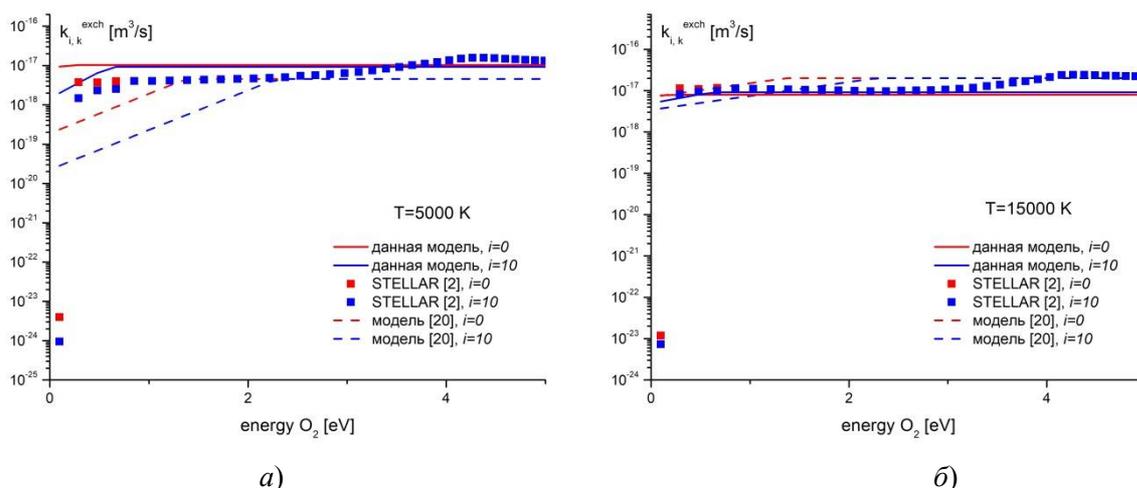


Рис. 7. Коэффициент скорости реакции $O_2(i) + N \rightarrow NO + O$ как функция колебательной энергии реагента для фиксированных значений температуры и колебательной энергии продукта. а) $T = 5000$ К, б) $T = 15000$ К

Наша модель удовлетворительно согласуется с данными QCT расчетов. Для реакции $O_2 + N$ обе аналитические модели не могут предсказать низкого значения коэффициента скорости реакции при малой энергии кислорода и дают хорошее совпадение при более высоких энергиях O_2 .

3. Заключение

В работе была предложена эффективная модель для вычисления поуровневых коэффициентов скорости реакций в воздухе. Показано, что расчеты по построенной модели дают хорошее согласование с результатами траекторных расчетов во всем рассмотренном диапазоне температур и энергий. Проведено сравнение с результатами расчета по аналитической модели Старика, которая, как и предлагаемая нами модель, позволяет учесть зависимость

коэффициентов скорости реакций от колебательной энергии реагентов и продуктов реакций. Отмечается, что предлагаемая нами модель обеспечивает лучшую точность. Простая аналитическая модель Старика дает хорошее качественное описание и может быть рекомендована для оценки поуровневых коэффициентов скорости реакций при отсутствии данных траекторных расчетов, необходимых для валидации модели.

Благодарности и ссылки на гранты

Работа выполнена при поддержке гранта РФФИ № 18-01-00493 и НИР СПбГУ № 6.37.206.2016.

Литература

1. Нагнибеда Е.А., Кустова Е.В. Кинетическая теория процессов переноса и релаксации в потоках неравновесных реагирующих газов. СПб.: Изд-во СПб ун-та, 2003.
2. STELLAR Database. <http://esther.ist.utl.pt/pages/stellar.html>
3. Esposito F., Armenise I., Capitta G., Capitelli M. O-O₂ state-to-state vibrational relaxation and dissociation rates based on quasiclassical calculations // Chem. Phys. 2008. Vol. 351, no. 1–3. Pp. 91–98
4. Armenise I., Esposito F., Capitelli M. Dissociation-recombination models in hypersonic boundary layer flows // Chem. Phys. 2007. Vol. 336, no. 1. Pp. 83–90
5. Esposito F., Armenise I., Capitelli M. N-N₂ state to state vibrational relaxation and dissociation rates based on quasiclassical calculations // Chem. Phys. 2006. Vol. 331, no. 1. Pp. 1–8
6. Armenise I., Esposito F. Dissociation-Recombination Models in Hypersonic Boundary Layer O₂ /O // Chem. Phys. 2012. Vol. 398. Pp. 104–110
7. Погосбемян 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. <http://chemphys.edu.ru/issues/2014-15-3/articles/227/>
8. Погосбемян М.Ю., Сергиевская А.Л. Моделирование реакции диссоциации кислорода в термически неравновесных условиях: модели, траекторные расчеты, эксперимент // Химическая физика, 2018, том 37, № 4, с. 20–31. DOI: 10.7868/S0207401X18040039
9. Andrienko Daniil A, Boyd Iain D. High fidelity modeling of thermal relaxation and dissociation of oxygen // Phys. Fluids. 2015. Vol. 27, no. 11. P. 116101
10. Andrienko Daniil A, Boyd Iain D. State-specific dissociation in O₂-O₂ collisions by quasiclassical trajectory method // Chemical Physics. 2017. no. 491. Pp. 74–81
11. Luo Han, Kulakhmetov M., Alexeenko A. Ab initio state-specific N₂ + O dissociation and exchange modeling for molecular simulations // J. Chem. Phys. 2017. Vol. 146. P. 074303.
12. Marrone P.V. and Treanor C.E.. Chemical relaxation with preferential dissociation from excited vibrational levels // Phys. Fluids, 6(9):1215–1221, 1963.
13. Савельев А.С., Кустова Е.В. Пределы применимости модели Тринора – Маррона для поуровневых коэффициентов скорости диссоциации N₂ и O₂ // Вестник СПбГУ. Сер. 1. 2015. Е. 2 (60), №2. С. 266–277.
14. Kunova O., Kustova E., and Savelev A., Chem. Phys. Lett. 659, 80–87 (2016).
15. Bose D., Candler G. V. Thermal rate constants of the N₂ + O → NO + reaction using *ab initio* ³A" and ³A' potential energy surfaces // J. Chem. Phys. 1996. Vol. 104, no. 8. P. 2825.
16. Русанов Д.В., Фридман А.А. Физика химически активной плазмы. Москва: Наука, 1984.
17. Полак Л., Голденберг М., Левитский А. Численные методы в химической кинетике. Москва: Наука, 1984.
18. Warnatz J.B., Riedel U., Schmidt R. Different Levels of Air Dissociation Chemistry and its Coupling with Flow Models // Advances in Hypersonics: Modeling Hypersonic Flows. Boston: Birkhäuser, 1992

19. Aliat A. State-to-state dissociation–recombination and chemical exchange rate coefficients in excited diatomic gas flows // *Physica A*, 387:4163–4182, 2008.
20. Arsentiev I.V., Loukhovitski B.I., Starik A.M. Application of state-to-state approach in estimation of thermally nonequilibrium reaction rate constants in mode approximation // *Chemical Physics* 398 (2012) 73–80
21. Esposito F., Armenise I. Reactive, inelastic and dissociation processes in collisions of atomic oxygen with molecular nitrogen // *J. Phys. Chem. A*. 2017. Vol. 121. Pp. 6211–6219.
22. Kustova E.V., Savelev A.S., and Kunova O.V. Rate coefficients of exchange reactions accounting for vibrational excitation of reagents and products // *AIP Conference Proceedings* 1959, 060010 (2018); doi: 10.1063/1.5034671.

Статья поступила в редакцию 6 декабря 2018 г.