

# МОДЕЛИРОВАНИЕ ДИНАМИКИ МОЛЕКУЛЯРНЫХ РЕАКЦИЙ И СРАВНИТЕЛЬНЫЙ АНАЛИЗ С ТЕОРЕТИЧЕСКИМИ МОДЕЛЯМИ ПРИМЕНИТЕЛЬНО К ТЕРМИЧЕСКИ НЕРАВНОВЕСНЫМ УСЛОВИЯМ

Погосбекян М.Ю., Сергиевская А.Л.

*НИИ механики МГУ им. М.В.Ломоносова, Россия, Москва, Мичуринский пр. 1*

## Аннотация

В работе представлены результаты МКТ-расчетов для процесса диссоциации  $O_2+O \rightarrow 3O$  и сравнительный анализ с теоретическими моделями Мэрроуна – Тринора, Смехова, Мачерета – Фридмана и  $\gamma$ -моделью по уровневому фактору и фактору неравновесности. На основе проведенного сравнения была получена температурная зависимость параметра  $U$  модели Мэрроуна – Тринора, которая позволяет хорошо описать результаты траекторных расчетов. Данную модель можно рекомендовать для описания процесса диссоциации  $O_2$  в уровневом приближении.

## SIMULATION OF MOLECULAR REACTION DYNAMICS AND COMPARATIVE ANALYSIS WITH THEORETICAL MODELS APPLIED TO THERMAL NONEQUILIBRIUM CONDITIONS

M.Ju. Pogosbekian, A.L. Sergievskaja

*Institute of Mechanics M.V.Lomonosov Moscow State University, Russia, Moscow, 119192*

QCT-calculations results for dissociation process  $O_2+O \rightarrow 3O$  and comparative analysis with theoretical models Marrone – Treanor, Smekhov, Macheret – Fridman and  $\gamma$ -models by level and nonequilibrium factors are represented in the paper. On the basis of this comparison the temperature dependence of  $U$  parameter Marrone – Treanor model was obtained. It permits correctly describe the QCT calculations results. This model can be recommended for level simulation of  $O_2$  dissociation process.

## 1. ВЕДЕНИЕ

При проектировании перспективных гиперзвуковых летательных аппаратов встает вопрос о корректном описании кинетики химических реакций при высоких температурах в условиях термической неравновесности. Экспериментальные данные при таких режимах практически отсутствуют, с другой стороны наработана большая база теоретических моделей, которая позволяет рассчитывать характеристики химических реакций на разных уровнях описания - в модо-вом и уровневом приближениях. Как правило, в этих моделях имеются эмпирические и подгоночные параметры, которые либо декларируются авторами из общих соображений, либо получаются при сравнении с другими моделями или с результатами конкретных экспериментальных работ. С другой стороны, используя методы квантовой механики и молекулярной динамики, можно рассчитать различные кинетические характеристики элементарных реакций и определить параметры этих моделей.

В данной работе представлены результаты по верификации теоретических моделей диссоциации, обменных химических реакций и колебательной релаксации на основе траекторных расчетов. Аналогичная работа была проведена ранее лишь для обменных реакций [1].

Для моделирования молекулярной динамики использовался созданный ранее вычислительный комплекс "MD Trajectory" [2], который ориентирован в первую очередь на изучение процессов диссоциации, обменных реакций и колебательной релаксации. Для эффективного использования возможностей совре-

менных высокопроизводительных кластерных систем программный код вычислительного комплекса был распараллелен с использованием технологии MPI (message passing interface).

Вычислительные эксперименты по определению параметров моделей проводились в среде Интернет-Каталога моделей физико-химических процессов упругих столкновений, энергообмена и химических реакций в различных приближениях [3]. Каталог - специально разработанная коллекция моделей процессов с возможностью проведения вычислений с любой моделью в широком диапазоне значений аргументов, позволяющая модифицировать параметры моделей. Каталог предоставляет возможность построения трехмерных графических иллюстраций полученных закономерностей, т.е. одновременного изменения двух аргументов в случае исследования двухтемпературных целевых функций моделей или аргумента и одного из параметров.

## 2. К МОДЕЛИРОВАНИЮ ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИХ ПРОЦЕССОВ В ТЕРМИЧЕСКИ НЕРАВНОВЕСНОМ ГАЗЕ

Рассматриваемый здесь термически неравновесный газ – 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). В термически неравновесном газе отклонение от равновесия происходит не только на отдельных колебательных уровнях, но и возможно на многих уровнях, что определяет общий объем коле-

бательной энергии реагирующего и релаксирующего газа, отличающейся от равновесных значений.

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 является предметом экспериментальных и теоретических исследований и вычислительных экспериментов.

Моделирование физико-химических процессов в средах, где происходит резкое изменение температуры (в ударных волнах, газовых разрядах и т.п.), не может быть адекватным в рамках одностепенного приближения. Это связано с тем, что при описании движения молекул в этих условиях следует учитывать не только поступательное движение и вращение, но и колебания молекул.

Термически неравновесные процессы описываются в двух приближениях кинетики химических реакций:

(1) в отсутствие равновесия между поступательными и колебательными степенями свободы молекул-реагентов, но с сохранением больцмановского распределения молекул по колебательным уровням используется модовая кинетика, в которой реакции моделируются двух- или много температурными моделями. Введение второй температуры – колебательной температуры колебательно возбужденных молекул – в физико-математические модели процессов, происходящих в термически неравновесных условиях, позволяет более адекватно описать протекание реакций. Такие модели составляют CV-класс [4];

(2) в отсутствие больцмановского распределения для моделирования реакций используется уровневая кинетика с описанием заселенностей отдельных колебательных уровней, а реакции описываются моделями CVL-класса.

При описании процессов в термически неравновесном газе здесь и далее предполагается, что распределение молекул по поступательным и вращательным степеням свободы близко к равновесному с температурой  $T$ , поскольку эти степени свободы быстро приближаются к равновесию.

При рассмотрении процессов модовой и уровневой кинетики основной проблемой является знание коэффициентов в соответствующих уравнениях – величин констант скорости колебательного энергообмена и химических реакций.

Если из всех происходящих в среде процессов выделить отдельную  $j$ -ю реакцию, один из реагентов которой неравновесно колебательно возбужден, и если кроме температуры газа  $T$  в среде можно выделить одну колебательную температуру  $T_v$ , характеризующую запас колебательной энергии возбужденной частицы среды – реагента  $j$ -й реакции, то константа скорости этой реакции будет функцией двух температур  $k_j = k_j(T, T_v)$ . В случае многотемпературной кинетики константа скорости выражается формулой  $k_j(T, T_{vm})$ , где  $T_{vm}$  – набор колебательных температур.

В этом случае зависимость  $k_j(T, T_v)$  строится из константы скорости той же реакции  $k_j^0(T)$ , изучаемой

в термически равновесном приближении (в химически неравновесной среде), но с учетом отклонения от термического равновесия. Это отклонение характеризуется специальным множителем, называемым фактором неравновесности  $Z(T, T_v) = k_j(T, T_v) / k_j^0(T)$ . По определению, при  $T_v \rightarrow T$  фактор неравновесности  $Z_j(T, T_v) \rightarrow 1$ .

При тепловом воздействии соотношение температур  $T$  и  $T_v$  может быть различным: в ударных волнах обычно  $T_v < T$ , при охлаждении газа и при горении  $T_v > T$ . При воздействии излучения и электрических разрядов на газ  $T_v > T$ . Здесь мы будем в основном обсуждать вопросы, связанные лишь с первым способом выведения газа из равновесия – тепловым воздействием на газ.

Необходимость двухтемпературного рассмотрения газа возникает тогда, когда характерный масштаб (продолжительность по времени) изучаемого явления, время колебательной релаксации и характерное время химической реакции становятся сравнимы друг с другом. Примером такой ситуации является течение за фронтом очень сильной ударной волны в воздухе.

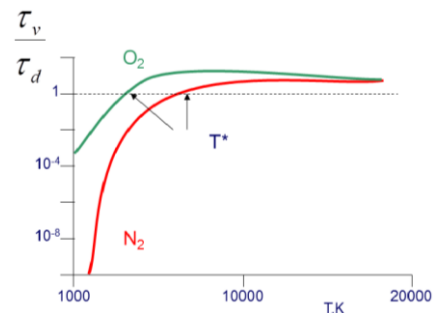


Рис. 1. Соотношение между временем колебательной релаксации и характерным временем протекания реакций диссоциации для двух исследуемых молекул  $O_2$  и  $N_2$

Температура  $T^*$  является граничной, разделяющей диапазоны температур, в которых с большей адекватностью используется модовое ( $T_v < T^*$ ) или уровневое ( $T_v > T^*$ ) описание.

Проведенные оценки выбора приближений [5] не являются однозначными, так как различия расчётов по разным моделям могут достигать более одного порядка по величине. Однако эти оценки позволяют сделать следующие выводы:

– решение задач термически неравновесной кинетики в модовом приближении наиболее обосновано при невысоких значениях поступательной температуры газа;

– необходимость использования уровневой кинетики возрастает с ростом поступательной температуры.

В уровневом приближении константа скорости химической реакции представляется функцией поступательной температуры и номера колебательного уровня возбужденной молекулы  $k(T, m)$ . Для каждой модели константы скорости вводится понятие относительного уровневого фактора

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

как функции целого аргумента  $m$  с параметрами  $m^*$  и  $T$ , где  $T$  – газовая температура,  $m$  и  $m^*$  – номера колебательных уровней диссоциирующей молекулы АВ.

Данные о константах скорости процессов, основанные на экспертном анализе известных работ, в основном – экспериментальных, опубликованы во многих справочниках и обзорах, однако в этих работах практически отсутствуют сведения о термически неравновесных реакциях. Общеизвестные базы данных включают, как правило, сведения о величинах констант скорости термически равновесных реакций в виде аппроксимированных функций температуры газа  $k(T)$ .

Сведения о константах скорости термически неравновесных реакций представляются соответствующими формулами, реализующими записи моделей процессов. Эти сведения, публикуемые в статьях и обзорах, были собраны в базу моделей процессов, частично реализованную в виде Справочника [6], и составляющую основу интернет-Каталога моделей процессов [7].

Состояние термической неравновесности реагирующего газа определяет также необходимость рассмотрения процессов колебательного энергообмена; модели этого класса (модели V-класса) также включены в рассмотрение. Для описания протекающих в газе процессов необходим учет и упругих столкновений, моделирование которых основано на применении модели твердых сфер и потенциалов взаимодействия частиц по Леннард–Джонсу и Борну–Майеру (см. [6], T-модели).

### 3. ТРАЕКТОРНЫЕ РАСЧЕТЫ

К настоящему времени большинство численных исследований динамики молекулярных реакций было проведено с использованием метода квазиклассических траекторий (МКТ) [8]. 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 изучаются взаимодействия двухатомной молекулы с атомом, моделирующие процессы диссоциации и обменные химические реакции, в рамках адиабатического приближения. В этом случае рассматривается динамика столкновения на одной поверхности потенциальной энергии (ППЭ), представляющая собой функцию трех межъядерных расстояний. В математическом плане задача состоит в решении классических уравнений движения при различных начальных условиях, описывающую реальную ситуацию столкновения.

На рис. 2 приведена схема к траекторному расчету для взаимодействия атома А с двухатомной молекулой ВС. Начальное состояние системы полностью определяется заданием девяти параметров. Z-компонента расстояния  $R$  между атомом А и центром масс молекулы ВС фиксируется и берется достаточно большой,

чтобы, начальное взаимодействие атома с молекулой было близко к нулю. Остальные восемь параметров являются варьируемыми. Это прицельный параметр  $b \in [0, b_{\max}]$ ; углы  $\Theta \in [0, \pi]$  и  $\phi \in [0, 2\pi]$ , определяющие пространственную ориентацию молекулы ВС;  $\xi \in [0, 2\pi]$  – начальная фаза колебаний молекулы ВС;  $\eta \in [0, 2\pi]$  – угол, определяющий ориентацию вектора углового момента молекулы ВС;  $v$  и  $j$  – соответственно колебательные и вращательные квантовые числа молекулы ВС, а также  $E_t$  – относительная энергия столкновения.

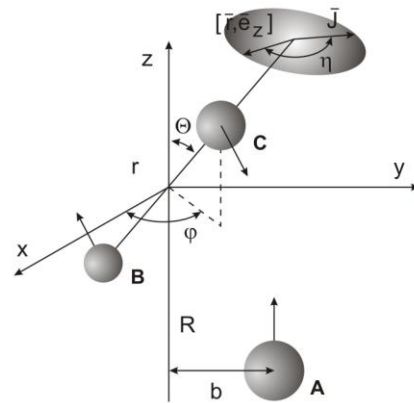


Рис. 2. Схема к траекторному расчету для взаимодействия атома А с двухатомной молекулой ВС

Моделирование столкновения сводится к проведению статистических испытаний с различными варьируемыми параметрами. Базовым результатом траекторных расчетов является сечение реакции, которое представляет собой многомерный интеграл по пяти варьируемым параметрам:

$$\sigma(E_t, v, j) = \pi b_{\max}^2 \langle P(E_t, v, j) \rangle,$$

$$\langle P(E_t, v, j) \rangle = \frac{1}{(2\pi)^3 b_{\max}^2} \times \int_0^{b_{\max}} b db \int_0^\pi \sin \Theta d\Theta \int_0^{2\pi} d\phi \int_0^{2\pi} d\eta \int_0^{2\pi} P_r(E_t, v, j, b, \Theta, \phi, \eta, \xi) d\xi$$

Здесь  $P_r(E_t, v, j, b, \Theta, \phi, \eta, \xi)$  является вероятностью реакции при заданных параметрах столкновения и принимает значение 1, если реакция произошла и 0 – в противном случае. Для определения факта протекания реакции при заданных параметрах, необходимо решить систему, состоящую из 12 обыкновенных дифференциальных уравнений. Для расчета многомерного интеграла использовался метод Монте-Карло:

$$\langle P(E_t, v, j) \rangle = \lim_{N \rightarrow \infty} \sum_{i=1}^N P_r(E_t, v, j; b^{(i)}, \Theta^{(i)}, \phi^{(i)}, \eta^{(i)}, \xi^{(i)}) = \lim_{N \rightarrow \infty} \frac{N_r(E_t, v, j)}{N(E_t, v, j)},$$

где  $N_r$  – число реактивных траекторий, а  $N$  – общее число траекторий.

Уровневые константы скорости определяются путем усреднения сечения реакции по максвелловскому распределению

$$k_{v,j}(T) = \left( \frac{8kT}{\pi \mu_{A-BC}} \right)^{1/2} \left( \frac{1}{kT} \right)^2 \times \int_0^{\infty} \sigma(E_t, v, j) E_t \exp\left( \frac{-E_t}{kT} \right) dE_t,$$

где  $k$  – постоянная Больцмана.

Предполагая наличие распределения Больцмана по внутренним степеням свободы молекулы-реагента, а также равенство вращательной и поступательной температур, получаем двухтемпературную константу скорости:

$$k(T, T_v) = \sum_v \frac{\exp(-E_v/kT_v)}{Q_v} \times \sum_j \frac{g_j(2j+1) \exp(-E_j/kT)}{Q_r} k_{v,j}(T),$$

где  $Q_v, Q_r$  – колебательная и вращательная статистические суммы;  $E_v, E_r$  – колебательная и вращательная энергии соответствующих состояний  $v, j$ .

Траекторные расчеты требуют больших вычислительных ресурсов. Современные суперкомпьютерные кластеры достигли огромных показателей производительности. Для использования кластерных систем была проведена оптимизация траекторного кода на основе технологии MPI (Message Passing Interface), которая представляет собой коммуникационную библиотеку для взаимодействия между различными процессами. Созданная параллельная версия вычислительного комплекса "MD Trajectory" является достаточно мощным инструментом для исследования химических реакций МКТ, в том числе для условий труднореализуемых в эксперименте.

Моделирование рассматриваемых в данной работе реакций проводилось с использованием ППЭ основанных на квантово-химических данных. Для детальных расчетов использовался суперкомпьютер "Чебышев" вычислительного центра МГУ.

### 3. СРАВНИТЕЛЬНОЕ МОДЕЛИРОВАНИЕ ПРОЦЕССОВ

Сравнительное моделирование характеристик физико-химических процессов (двухтемпературных и уровневых констант скорости химических реакций и других характерных параметров моделей) производится для определения степени достоверности результатов, полученных при использовании теоретических моделей, и для последующего принятия решения об их рекомендуемости для более эффективного применения наиболее адекватных моделей в прикладных задачах.

Большинство теоретических моделей имеют ряд эмпирических и подгоночных параметров, которые необходимо определять либо из эксперимента, либо на основе тех или иных допущений и предположений. Как правило, величины эмпирических параметров в моделях процессов приводятся авторами моделей ис-

ходя либо из общих теоретических соображений о размерности моделируемого параметра, либо из сравнения результатов моделирования с экспериментальными данными. И в первом, и во втором случаях величина полученного эмпирического параметра имеет большую погрешность. А результаты траекторных расчетов свободны от погрешности эксперимента и заведомо адекватнее общетеоретических оценок.

#### 3.1. Сравнение расчетов уровневого фактора диссоциации кислорода, полученных методом МКТ, по модели Мэрроуна – Тринора и $\gamma$ -модели Лосева

Полученные методом МКТ значения относительного уровневого фактора представлены на рис.3

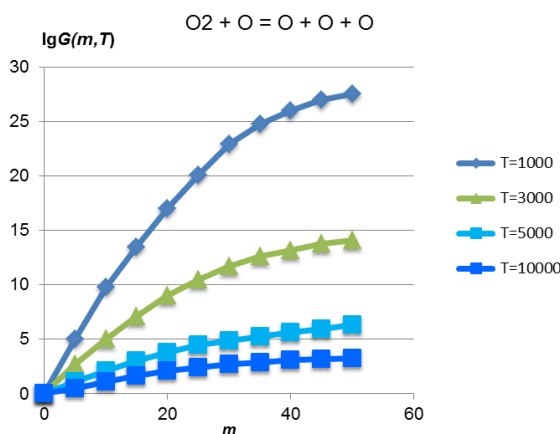


Рис.3. Относительный уровневый фактор в зависимости от колебательного уровня возбужденной молекулы  $O_2$ , полученный в результате моделирования диссоциации методом МКТ

С приведенными выше данными сравнивались результаты, полученные по двум моделям. Это, во-первых, уровневая модель распределенной вероятности диссоциации – уровневая модель Мэрроуна – Тринора, а, во-вторых, уровневая  $\gamma$ -модель диссоциации двухатомных молекул на основе решения динамической задачи в классическом приближении ( $\gamma$ -модель Лосева) [9].

Первая из этих моделей широко используется при решении задач уровневой кинетики. В этой модели предполагается, что вероятность диссоциации экспоненциально возрастает с увеличением колебательной энергии диссоциирующей молекулы. При расчете статистических сумм принимается модель обрезанного гармонического осциллятора.

$$k(T; m) = k^0(T) \frac{Q(T)}{Q(-U)} \exp\left[ E_m \left( \frac{1}{T} + \frac{1}{U} \right) \right],$$

$$Q(T) = \frac{1 - \exp(-D/T)}{1 - \exp(-\theta/T)}, \quad Q(-U) = \frac{1 - \exp(D/U)}{1 - \exp(\theta/U)}$$

$$E_m = m\theta, \quad m = 0, 1, 2, \dots, m_{\max}, \quad m_{\max} = [D/\theta],$$

$U$  – условная температура.

Модель Мэрроуна – Тринора имеет эмпирический параметр  $U = D/q$ , где  $D$  – энергия диссоциации

диссоциирующей молекулы. Авторы хотели придать некоторый физический смысл этому параметру, так как по своей роли в выражении для константы скорости он подобен некой (условной) температуре, что и отразилось в его названии. В соответствии с этим было высказано предположение о том, что значение этого параметра может быть подобрано для конкретных реакций, если будет возможность получить экспериментальные данные с высокой точностью. Однако экспериментальных данных по константам скорости химических реакций мало. Одно из исследований зависимости  $U(T)$  приведено в [10].

Уровневая  $\gamma$ -модель Лосева для диссоциации двухатомных молекул на основе решения динамической задачи в классическом приближении была создана в 60-х годах 20 века. Это один из первых примеров использования метода классических траекторий для определения константы скорости процесса диссоциации. Результаты траекторных расчетов были аппроксимированы в форме близкой к форме модели Мэрроуна–Тринора. Модель предназначена для определения уровневой константы скорости диссоциации двухатомных молекул  $O_2, N_2$  в исходной уровневой кинетике.

При записи констант скорости диссоциации в зависимости от номера колебательного уровня  $m$  используется модель обрезанного гармонического осциллятора  $E_m = m\theta$ .

$$k(T; m, \gamma) = k^0(T) \exp\left(\frac{\gamma E_m}{T}\right) \times \frac{\{1 - \exp[(\gamma - 1)\theta/T]\} [1 - \exp(-D/T)]}{\{1 - \exp[(\gamma - 1)D/T]\} [1 - \exp(-\theta/T)]}$$

$$E_m = m\theta, \quad m = 0, 1, 2, \dots, m_{\max}, \quad m_{\max} = [D/\theta],$$

$$k^0(T) = A \exp\left(-\frac{D}{T}\right) \left[1 - \exp\left(-\frac{\theta}{T}\right)\right]$$

Примеры значений коэффициента  $A$  и параметра  $\gamma$  для диссоциации молекулы  $O_2$  в случае столкновения с атомом  $O$ :  $A = 7.8 \times 10^{16}$ ,  $\text{см}^3/\text{моль}\cdot\text{с}$ ,  $\gamma = 1.25$ .

В модели Лосева эмпирический параметр имеет постоянную величину, зависит только конкретной реакции и не может произвольно варьироваться, поскольку является параметром аппроксимации результатов вычислений.

Цель данной работы – получение зависимость параметра  $q$ , при использовании которой модель хорошо бы описывала диссоциацию молекул  $O_2$  в температурной области от 1000 К до 10000 К.

Для этого была проведена серия вычислительных экспериментов в заданном температурном диапазоне для получения значений относительного уровневого фактора. Для каждой температуры  $T$  были рассчитаны семейства значений относительно уровневого фактора по модели Мэрроуна–Тринора при разных значениях параметра  $q$ . Первоначально это были наборы постоянных значений, которые позволяли получить значения относительного фактора близкие к значениям фактора, полученным методом МКТ.

В каждой серии вычислений были рассмотрены также значения параметра  $q$  рекомендованные авторами модели ( $q = 5 \div 6$ ). Сравнения приведены для разных значений поступательной температуры  $T = 1000, 3000, 5000, 10000$  К.

На рисунках 4–7 видно, что результаты, полученные по модели Лосева, совпадают с результатами МКТ расчета только для малых номеров колебательного уровня:  $m$  от 0 до 5 в диапазоне температуры  $T = 1000 \div 3000$  К,  $m$  от 0 до 10–15 в диапазоне  $T = 5000 \div 10000$  К.

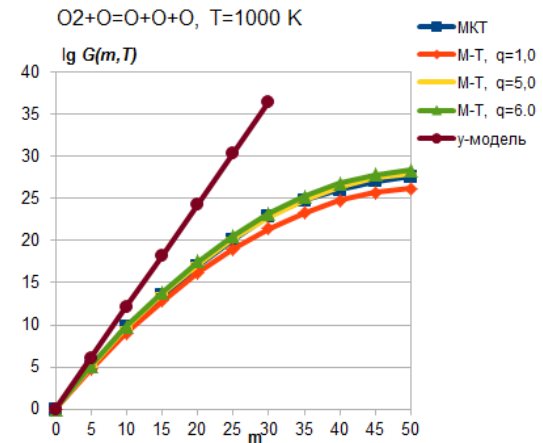


Рис. 4. МКТ расчеты и теоретические модели

$O_2 + O = O + O + O, T = 2000$  К

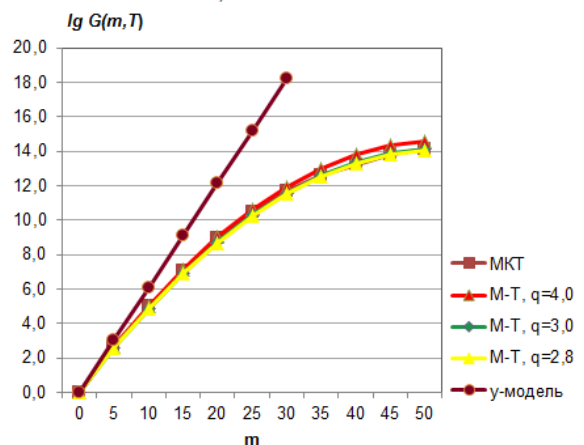


Рис. 5. МКТ расчеты и теоретические модели

$O_2+O=O+O+O, T = 5000$  К

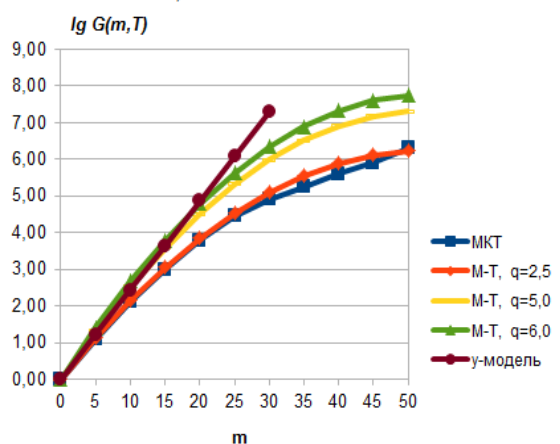


Рис. 6. МКТ расчеты и теоретические модели

В каждом эксперименте было найдено искомое значение параметра  $q$ . Так при  $T_v = 1000$  К, удовлетворительное совпадение показано и при  $q = 5$  и при  $q = 6$ , при  $T_v = 2000$  К –  $q = 4$ , при  $T_v = 5000$  К –  $q = 2.5$ , а при  $T_v = 10000$  К –  $q = 1.5$ .

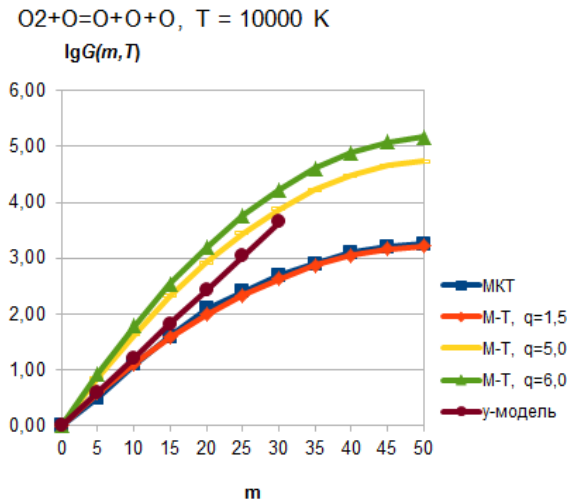


Рис. 7. Сравнение MKT расчетов с моделью Мэрроуна–Тринора и  $\gamma$ -моделью при температуре  $T = 10000$  К по уровневому фактору

В итоге была выполнена аппроксимация параметра  $q(T) = 1/(0.5 + T/20000)$ , которая проиллюстрирована на рис. 8.

С новым параметром  $U = D_0/1/(0.5 + T/20000)$  были получены новые значения относительного уровневого фактора и проведено сравнение с MKT результатами MKT. Сравнение показало очень хорошее совпадение – см. рис. 8.

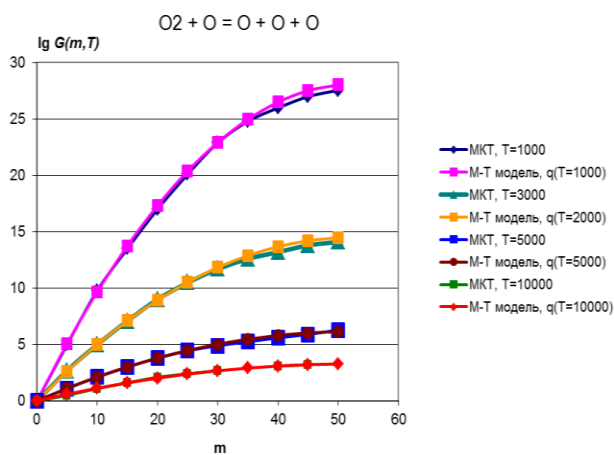


Рис. 8. Сравнение MKT расчетов с моделью Мэрроуна–Тринора с параметром  $U$ , зависящим от температуры.

Таким образом, в ходе сравнительного анализа получена новая зависимость от температуры эмпирического параметра модели Мэрроуна–Тринора, которая позволяет рекомендовать эту модель для расчета относительного уровневого фактора, а значит и константы скорости процесса диссоциации молекул  $O_2$  в широком температурном диапазоне.

### 3.2. Сравнение расчетов фактора неравновесности диссоциации кислорода, полученных методом MKT с расчетами по двухтемпературным моделям

Полученные методом MKT значения фактора неравновесности для реакции диссоциации в двухтемпературном описании представлены на рис. 9.

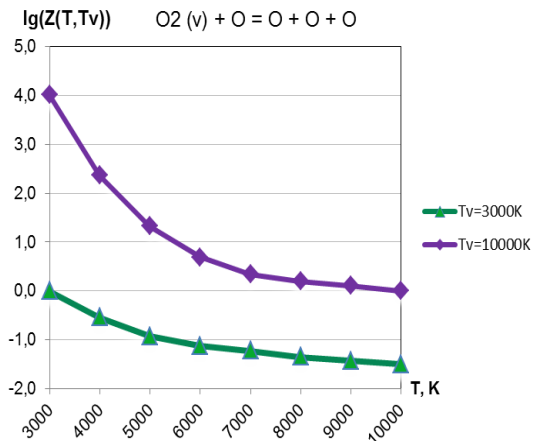


Рис. 9. Фактор неравновесности в зависимости от поступательной температуры  $T$  при фиксированной температуре  $T_v = 3000, 10000$  К (результаты MKT расчетов)

В экспериментах с моделями модового описания использовались модели Смехова, Мачерета–Фридмана и модель Кузнецова, а также CVCV, которая является обобщением модели Мэрроуна–Тринора [10]. В данном эксперименте в модели Кузнецова полагалось, что концентрация колебательно возбужденных молекул в среде не превышает 50%. В CVCV-модели полагали значение эмпирического параметра  $\alpha = 0.5$ , а значение отрицательной температуры  $U$  сохранили авторским  $D/5$ .

Анализ данных, приведенных на рис.10–11, позволяет утверждать, что при относительно невысокой колебательной температуре все исследуемые модели, за исключением моделей Смехова и Мачерета–Фридмана, могут достаточно адекватно описывать протекания диссоциации. Модель Смехова дает завышенные результаты. А модель Мачерета–Фридмана совсем не применима для описания диссоциации в этих условиях.

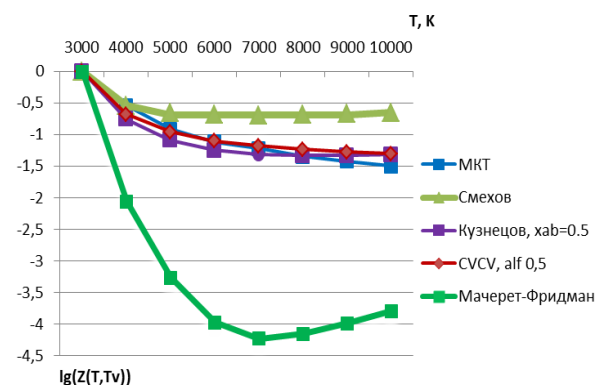


Рис. 10. Сравнение результатов MKT расчетов для процесса диссоциации  $O_2 + O \rightarrow 3O$  с теоретическими моделями по фактору неравновесности для фиксированной колебательной температуры  $T_v = 3000$  К

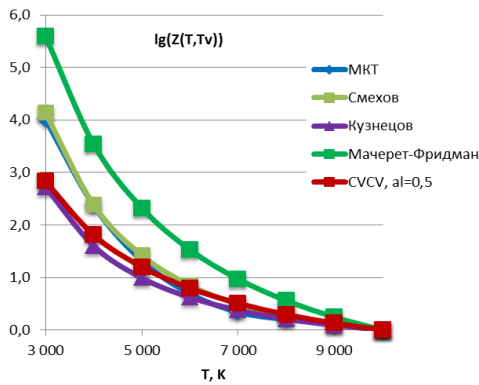


Рис. 11. Сравнение результатов МКТ расчетов для процесса диссоциации  $O_2 + O \rightarrow 3O$  с теоретическими моделями по фактору неравновесности для фиксированной колебательной температуры  $T_v = 10000$  К

Что касается высокой колебательной температуры, то в этом случае можно говорить об отличном совпадении результатов модели Смехова с данными МКТ расчета. Все остальные модели дают ту или иную не малую погрешность, когда отношение  $T/T_v < 0.6$ . Когда же эти температуры различаются не сильно, то результаты всех моделей становятся сравнимыми.

Таким образом, можно рекомендовать для моделирования диссоциации молекул  $O_2$  при не высоких значениях колебательной температуры на всем диапазоне поступательной температуры для прикладных расчетов модели Кузнецова и CVCV. А при высоких колебательных температурах переходить к моделированию с использованием модели Смехова. Однако требуются дополнительные исследования для количественного определения температурной границы применимости рассматриваемых моделей.

## ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В работе представлены результаты МКТ-расчетов для процесса диссоциации  $O_2 + O \rightarrow 3O$  и сравнительный анализ с теоретическими моделями Мэрроуна – Тринора, Смехова, Мачерета – Фридмана и  $\gamma$ -моделью по уровневому фактору и фактору неравновесности. На основе проведенного сравнения была получена температурная зависимость параметра  $U$  модели Мэрроуна – Тринора, которая позволяет хорошо описать результаты траекторных расчетов. Данную модель можно рекомендовать для описания процесса диссоциации  $O_2$  в уровневом приближении.

Работа выполнена с использованием ресурсов суперкомпьютерного комплекса МГУ имени М.В. Ломоносова [11].

## СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Pogosbekian M.Ju., Sergievskaya 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, N 1-3, Pp. 371–378.
2. Погосбекян М.Ю., Лосев С.А. Исследование реакции  $CO+N \rightarrow CN+O$  методом квазиклассических траекторий с использованием вычислительного комплекса "MD Trajectory" // *Хим. физика*, 2003, Т. 22, № 6, С. 38–46.

3. Лосев С.А., Сергиевская А.Л., Спичков А.В. Информационное обеспечение моделирования физико-химических процессов в газах с использованием Интернет-технологий // *Мат. моделирование*, 2007, т. 19, № 12, С. 13–24.
4. Лосев С.А., Сергиевская А.Л., Ковач Э.А. Информационно-математическое моделирование в двухтемпературной химической кинетике. // *Избранные проблемы современной механики* (под ред. В.А.Садовниченко). Т.1, Изд-во МГУ, 2011, С. 400–410.
5. Физико-химические процессы в газовой динамике. Том 1. Динамика физико-химических процессов в газе и плазме // Под ред. Г.Г. Черного, С.А. Лосева. М.: Изд-во МГУ, 1995, 350 с.
6. Лосев С.А., Сергиевская А.Л., Ковач Э.А. Моделирование уровневых процессов в химически реагирующем высокотемпературном газе. // Доклады международной конференции «Резонансные явления в атомных системах». Научный вiсник Ужгородського унiверситету. Серiя физика. Ужгород, 2007 г.
7. Лосев С.А., Сергиевская А.Л., Спичков А.В. Информационное обеспечение моделирования физико-химических процессов в газах с использованием Интернет-технологий // *Мат. моделирование*, 2007, Т. 19, №12, С.13–24.
8. Воронин А.И., Ошеров В.И. Динамика молекулярных реакций. М.: Наука. 1990.
9. Ковач Э.А., Лосев С.А., Сергиевская А.Л., Храпак Н.А. Каталог моделей физико-химических процессов.4. Химические реакции в уровневом представлении. // *Физико-химическая кинетика в газовой динамике*. 2010. Том.10 <http://www.chemphys.edu.ru/pdf/2010-07-08-004.pdf>
10. Сергиевская А.Л., Ковач Э.А., Лосев С.А. Опыт информационно-математического моделирования в физико-химической кинетике. – М.: Изд-во Моск. ун-та, 1995, 311 с.
11. Воеводин Вл.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*. - Москва: Издательский дом "Открытые системы", 2012. - 7: ISSN 1028-7493