

# Evaluation of Secondary Processes Influence on Result the Rate Constants Measurement of the Gas-Phase Chemical Reactions

M. F. Danilov

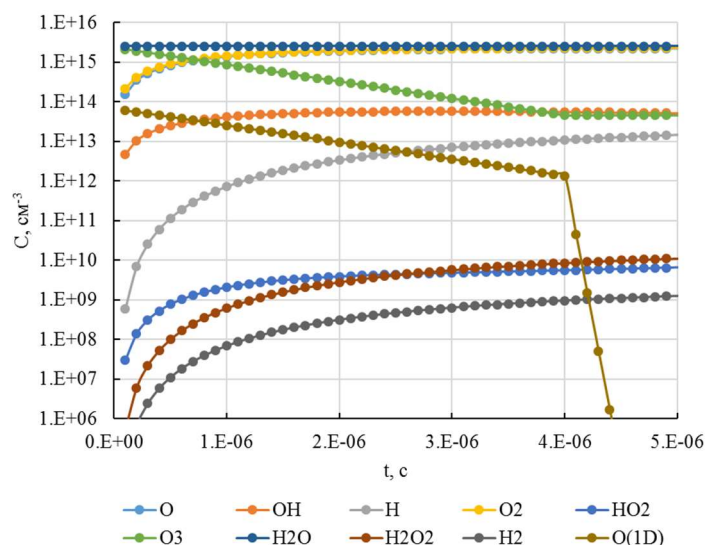
*Scientific Research Institute for Optoelectronic Instrument Engineering,  
Sosnovy Bor, Leningrad region, 188540, Russia*

[danilovmf@nioep.ru](mailto:danilovmf@nioep.ru)

## Abstract

Using the example of one of the important chemical reactions  $\text{OH} + \text{O} \rightarrow \text{O}_2 + \text{H}$  in the combustion mechanism of a mixture of hydrogen and oxygen, current issues of constructing a model for the process of measuring rate constants are considered, and the role of secondary chemical reactions in this process is analyzed. It is noted that to assess the adequacy of the kinetic model of the measurement process, the intended purpose of the model is important, and the difference in requirements for models designed to solve direct and inverse kinetic problems is emphasized. The main attention in the article is paid to one of the components of the uncertainty in the results of measurements of rate constants of chemical reactions, caused by a systematic effect associated with incomplete consideration of secondary reactions when constructing a kinetic model of the measuring process. When considering this issue, it is proposed to use the principle of “necessary and sufficient redundancy”, when the relative contributions of reactions are not assessed a priori based on a limited number of “leading processes”, but are calculated automatically taking into account the entire set of reactions from the basic set. Using mathematical modeling methods, a numerical analysis of the experimental results was performed, the most important secondary processes were identified that can play a significant role in determining the reaction constant; the systematic components of the uncertainty of the measurement results were studied, corrections were proposed to compensate for them, and refined values of the constants at a temperature of  $T = 295 \text{ K}$  were presented.

Keywords: chemical reactions, kinetic models, structural-parametric identification, rate constants, activation energy, secondary processes.



Concentrations of chemical components at the measurement preparation stage

УДК 541.126:127; 544.3

# Оценка влияния вторичных процессов на результат измерения констант скорости газофазных химических реакций

М. Ф. Данилов

*Научно-исследовательский институт оптико-электронного приборостроения,  
Россия, г. Сосновый Бор, Ленинградская обл., 188540*

[danilovmf@nioep.ru](mailto:danilovmf@nioep.ru)

## Аннотация

На примере одной из важных химических реакций  $\text{OH} + \text{O} \rightarrow \text{O}_2 + \text{H}$  механизма горения смеси водорода с кислородом рассматриваются актуальные вопросы построения модели процесса измерения констант скорости, анализируется роль вторичных химических реакций в этом процессе. Отмечается, что для оценки адекватности кинетической модели измерительного процесса важное значение имеет целевое назначение модели, подчеркивается отличие требований к моделям, предназначенным для решения прямых и обратных кинетических задач. Основное внимание в статье уделено одной из составляющих неопределенности результатов измерений констант скорости химических реакций, обусловленной систематическим эффектом, связанным с неполным учетом вторичных реакций при построении кинетической модели измерительного процесса. При рассмотрении этого вопроса предлагается использовать принцип «необходимой и достаточной избыточности», когда относительные вклады реакций не оцениваются априори на основе ограниченного числа «ведущих процессов», а рассчитываются автоматически с учетом всего множества реакций из базового набора. Методами математического моделирования выполнен численный анализ экспериментальных результатов, выявлены наиболее важные вторичные процессы, которые могут играть существенную роль при определении константы реакции; исследованы систематические составляющие неопределенности результатов измерений, предложены поправки для их компенсации, представлены уточненные значения констант при температуре  $T = 295 \text{ K}$ .

Ключевые слова: химические реакции, кинетические модели, структурно-параметрическая идентификация, константы скорости, энергия активации, вторичные процессы.

## 1. Введение

Как известно, прямая задача химической кинетики заключается в определении зависимости концентраций химических компонентов от времени. Обратная кинетическая задача для химически реагирующей системы состоит в создании модели химических процессов, описывающей экспериментальные данные. В общем случае решение обратной задачи сводится к нахождению механизма сложной химической реакции [1], исходя из экспериментальных кинетических кривых её участников. В частном случае решение обратной задачи заключается в определении константы скорости элементарной химической реакции, состоящей из одной стадии, на основании сопоставления результатов расчетов и экспериментов.

Традиционные методы определения механизма и констант реакций основаны на аналитических решениях уравнений кинетики, получение которых возможно только в ряде простейших случаев, когда учитывается ограниченное число реакций, идущих одновременно [2–5]. Очевидно, что подход, основанный на упрощении моделей, является одним из источников

систематической погрешности определения констант скорости реакций. В последнее время в связи с мощным развитием вычислительной техники и математических методов стали активно применяться численные методы анализа условий проведения экспериментов по определению констант скорости реакций для компенсации систематических эффектов, связанных с вторичными процессами, смотрите, например, [6–8]. Однако, несмотря на значительное число опубликованных работ, решение ряда актуальных проблем в этой области исследований по-прежнему далеко от своего завершения.

Цель настоящей работы состоит в исследовании роли вторичных процессов при определении констант скорости газофазных химических реакций. Конкретные расчеты и оценки выполнены на примере одной из важных экзотермических реакций  $\text{OH} + \text{O} \rightarrow \text{O}_2 + \text{H}$  механизма горения водорода в смеси с кислородом.

## 2. Обзор литературы

Основная идея при планировании химического эксперимента для измерения констант скорости реакций заключается в создании таких условий (температуры, давления, начальных концентраций реагентов), которые бы обеспечили максимально простую кинетическую модель исследуемой химической системы [2–5]. Так, например, при оценке порядка реакции по скоростям изменения концентраций, участвующих в реакции молекул (метод Вант-Гоффа) [2], на концентрации реагентов накладываются существенные ограничения: исходную концентрацию одного из реагентов берут такой малой, чтобы расходом остальных реагентов за время опыта можно было пренебречь (метод избытков Оствальда). При этих условиях скорость реакции будет зависеть только от концентрации этого компонента. При другом методе берут равные концентрации реагентов (если стехиометрические коэффициенты реагентов равны) (метод равных концентраций).

Для этой же цели, в частности, используется принцип необратимости химической реакции, который предполагает возможность пренебречь скоростью обратной реакции, что возможно, если система далека от термодинамического равновесия. Как в химической практике, так и в технике измерений констант скорости обратимые реакции, которые одновременно протекают в двух взаимно противоположных направлениях существенно усложняют задачу. Поэтому всеми доступными методами их стараются сделать практически необратимыми.

При кинетическом анализе сложных реакций применяют приближенные методы квазиравновесных и квазистационарных концентраций [2, 3]. Метод квазиравновесных концентраций применяется, если в сложных реакциях есть обратимая стадия с быстро устанавливающимся равновесием, а все остальные стадии этого процесса - медленные. Метод квазистационарных концентраций использует условия приближенного равенства скоростей образования и расходования промежуточного вещества. Он дает возможность анализировать кинетические механизмы без учета информации о концентрации промежуточных частиц. В этих случаях концентрации участников сложной реакции можно рассчитать не методами решения дифференциальных уравнений химической кинетики, а с использованием более простых алгебраических уравнений.

При измерении констант скорости реакций с участием активных нестабильных атомов и радикалов применяется метод конкурирующих реакций [4]. Он заключается в измерении скоростей двух реакций, в которых участвует одна и та же активная частица. При этом для одной из этих реакций константа скорости известна с хорошей точностью. Тогда, измерив отношение скоростей обеих реакций, можно найти отношение констант скорости и неизвестную константу по другой известной. В [5] подробно представлены примеры аналитических решений кинетических уравнений для необратимых и обратимых реакций второго порядка, параллельных и последовательных реакций, аналитические методы определения порядка реакций.

Следует также обратить внимание на то, что обратная задача химической кинетики часто относится к классу некорректно поставленных задач [1]. Встречающиеся на практике обратные задачи химической кинетики обычно имеют решение, но оно может быть не единственно

и неустойчиво (небольшие изменения в экспериментальных данных резко влияют на значения определяемых параметров модели).

Основная причина возникновения неединственности обратной кинетической задачи обусловлена ограниченностью времени эксперимента и недостаточностью разрешения по времени экспериментальных методик. Время экспериментального исследования может оказаться недостаточно большим, чтобы определить константы скорости медленных реакций. Разрешение по времени экспериментальных измерений может оказаться недостаточным для определения констант скорости быстрых реакций. Достаточное условие существования единственного решения обратной кинетической задачи, которое заключается в возможности измерения концентраций всех компонентов в любые моменты времени с любой точностью, практически не выполнимо [1].

Химические процессы с участием водорода являются одними из наиболее изученных. Подробный обзор работ, посвященных анализу химической кинетики горения водорода и выполненных до 2012 года, представлен в [9]. Приведенные примеры механизмов горения водорода зависят от технического устройства, режимов его работы, возможностей вычислительной техники, программ, предназначенных для реализации моделей газовой динамики, и как следствие, отличаются по составу учитываемых реакций. Так, например, в [10] механизм реакции горения водородо-воздушной смеси задается набором из 33 реакций, подробная кинетика в смеси водород-кислород состоит из 20 реакций, в сокращенной модели [11] учитывается только 7 реакций между 6 частицами с добавлением молекулы  $N_2$  и т.д.

Кроме того, разные источники дают для одной и той же реакции существенно различные значения констант скорости, зачастую отличающиеся во много раз [12]. Так, например, при горении смеси водорода с кислородом одной из важных является прямая реакция  $2H + M \rightarrow H_2 + M$ . В разных источниках константы этой реакции отличаются в 16 раз [13]. Для второстепенной реакции  $H_2O + O \rightarrow H + HO_2$  отличие составляет более  $10^9$  [13, 14] для  $T = 300$  К.

Химические реакции



являются наиболее важными процессами горения в газовой фазе [15] и вместе с обратными реакциями



привлекают значительный интерес исследователей [6–24]. Экспериментально экзотермическая реакция (3) исследована только при низких температурах [12]. Для измерения константы скорости этой реакции при температурах в диапазоне  $136 \div 377$  К использовали фотолиз озона в азоте при давлении 40 Торр с небольшим количеством воды или водорода [6, 7].

Эти работы представляют пример применения математического моделирования химической кинетики для повышения точности определения константы скорости газофазной реакции. В указанных выше условиях, когда  $[O] > 20[OH]$ , константа скорости определялась анализом скоростей распада  $OH$  в зависимости от концентрации атомов  $O$ . При этом вторичные процессы учитывались количественно, и окончательно значение константы было определено кинетическим моделированием распада  $OH$ , контролируемого лазерной флуоресценцией, с учетом небольшого числа реакций, к которым чувствителен распад  $OH$ , установленным в соответствии с анализом чувствительности. Были выполнены прогоны моделирования для согласования результатов моделирования с экспериментальными данными путем изменения константы скорости реакции (3).

Особое внимание было уделено колебательной кинетике в исследуемой системе: колебательные состояния  $OH$  и столкновительная релаксация были явно включены до  $v = 8$ . Кроме

того, приближенная модель диффузии O, OH и O<sub>3</sub> была включена путем добавления экспоненциального члена с константами времени, рассчитанными с использованием констант диффузии в N<sub>2</sub> и расстояния, определяемого разницей между радиусами фотолиза и зондирующего лазера. На основании результатов моделирования был сделан вывод, что константа скорости реакции слабо зависит от колебательного уровня и диффузионных процессов. Анализ наиболее значимых источников неопределенности процесса измерения, включая кинетику вторичных процессов, дал оценку стандартной суммарной неопределенности константы скорости в пределах 16 % [7].

В связи с поставленной задачей отметим, что набор реакций, использованных для моделирования и уточнения константы реакции (3) в [6, 7] предназначен для исследований химических процессов в атмосфере, связанных с проблемой озонового слоя [25, 26]. Специальные меры для адаптации используемой кинетической модели к решению задачи определения константы скорости исследуемой реакции в работах [6, 7] не применялись.

Одно из первых исследований по численному моделированию химической кинетики в многокомпонентной газовой смеси [27, 28] было выполнено с помощью компьютерной программы для исследования низкотемпературной плазмы. В этой программе решалась система из 24 обыкновенных дифференциальных уравнений, учитывающих 200 реакций, играющих существенную роль в исследованиях ионосферы. С развитием методов вычислений и вычислительной техники были созданы еще более сложные и эффективные программы моделирования газовой динамики (CFD) на основе уравнений в частных производных. Современные CFD-модели могут быть многокомпонентными, многофазными и многодоменными, учитывать перенос тепла, массы, излучения и химические процессы [9].

Отметим, что трудоемкость вычислений сильно возрастает при переходе от простых моделей реакций к детальным кинетическим механизмам. Однако, количество компонентов и сложность химических уравнений, описывающих их кинетику, далеко не единственные параметры, которые определяют стоимость вычислений. Более существенным параметром при этом является жесткость системы кинетических уравнений – она ограничивает сверху максимальный шаг по времени при расчетах концентраций химических компонентов. Сущность явления жесткости состоит в том, что решение, которое нужно вычислить, меняется медленно, но при этом существуют быстро затухающие возмущения [29]. Поэтому одной из основных причин использования упрощенных кинетических моделей является большая вычислительная трудоемкость вычислительных задач в газовой кинетике.

В процессе валидации математической модели определяющую роль играет ее целевое назначение, от которого, в частности, зависят критерии отбора реакций для включения в кинетическую модель [30]. В работе [9] целью является моделирование течения газа в камере сгорания ракеты, для которой в качестве топлива используется водород. Работа кинетических моделей горения оценивается по экспериментальным данным воспламенения водорода и скорости пламени. Важной особенностью рассматриваемой проблемы является тот факт, что значения констант скорости одних и тех же реакций изменяются от механизма к механизму [22].

Отметим, что использование метода валидации для оценки модели химической кинетики, как составной части CFD-модели не всегда оправдывает себя. Действительно, при выполнении множества попыток разработать механизм горения водорода, который наилучшим образом подходит для данного режима работы конкретного технического устройства, не наблюдается процесс сходимости результатов определения константы скорости исследуемой реакции к одному значению с повышением их точности [9, 22, 23]. Оптимизированные константы скорости можно рассматривать только как тесно связанный набор параметров конкретной модели, но не как значения, в равной степени применимые и к другим детальным кинетическим механизмам.

На наш взгляд, причина здесь кроется в том, что CFD-модель сложным образом зависит от большого числа параметров. Кроме перечня химических компонентов, реакций, констант скорости, геометрических параметров камер сгорания, режимов работы, экспериментальных

параметров, используемых для валидации модели, результаты моделирования очень сильно зависят от вычислительных схем, пространственных сеток, временных шагов и т.д.

Кроме того, константы скорости часто используются в процессе валидации для подгонки результатов моделирования к значениям параметров, полученных в экспериментах с использованием конкретного технического устройства, что нарушает принцип независимости простых химических реакций [2]. В соответствии с этим принципом, каждая из простых реакций протекает по таким же кинетическим законам и с той же скоростью, как и при наличии или в отсутствие других реакций. Из принципа независимости следует, что скорость простой реакции в исследуемой области зависит от локальных значений концентраций и температуры, и не зависит от их пространственных распределений, от технических параметров конкретного физического устройства.

Таким образом, актуальной является задача разработки таких кинетических моделей измерения констант скорости газофазных химических реакций, которые бы обеспечивали сходимость итерационных процессов определения констант скорости в части повышения точности их значений.

### 3. Кинетическая модель для определения констант скорости

Кинетическая модель – это система дифференциальных уравнений, описывающих скорости химических реакций в зависимости от концентраций реагирующих веществ, от температуры и других внешних условий. Из принципа независимости химических реакций следует: если химический компонент является участником нескольких реакций, то скорость изменения его концентрации равна сумме скоростей реакций, где этот компонент образуется, минус сумма скоростей реакций, где он расходуется [2]. Для построения модели обычно используют стехиометрическое уравнение реакции, закон действующих масс и фундаментальный факт зависимости констант скорости реакций от температуры, установленный Сванте Аррениусом [1].

Для оценки качества результатов численного моделирования необходима проверка адекватности модели и полученных с ее помощью результатов численных расчетов экспериментальным данным в соответствующих расчету условиях. Рассмотрим имеющуюся в распоряжении исследователей информацию, которую можно использовать для оценки адекватности моделей измерения констант скорости газофазных химических реакций.

Разработка кинетической модели измерительного процесса начинается с установления условий эксперимента. В простейшем случае к условиям эксперимента относятся температура и давление газовой смеси, более общими характеристиками являются поля температур, давлений и скоростей. Поэтому, прежде всего, необходимо оценить структурную неопределенность, связанную с переходом к однородной модели, переменные которой зависят от времени, но не зависят от пространственных координат. Для выяснения механизма химической реакции и построения кинетической модели также весьма существенное значение имеют вопросы: протекает ли данная реакция целиком в гомогенной фазе, и какое влияние на него оказывают гетерогенные факторы? В случае газофазных реакций таким фактором чаще всего является стенка реакционного сосуда [2].

Создание кинетической модели тесно связано с формированием перечня химических компонентов и реакций с участием этих компонентов, которые определяют конкретную структуру модели. В первом приближении для построения кинетической модели процесса измерения констант скорости достаточно принять в качестве математической основы систему обыкновенных дифференциальных уравнений.

Важное значение имеет задача верификации применяемых численных методов, работоспособность которых принято проверять на задаче с известным точным решением [31], когда численное решение сравнивается с точным и вычисляется действительная величина погрешности. Поскольку точные решения для задач кинетики химических реакций, которые считаются особенно сложными, неизвестны, то для проверки численных методов можно использовать стехиометрические законы сохранения [1]: числа частиц химических элементов, массы и

электрического заряда. Так, например, в [32] баланс концентраций заряженных частиц в процессе счета по методу Гира выполняется с относительной погрешностью не более  $10^{-4}$ , а элементный состав плазмы оболочки согласуется со стехиометрическими коэффициентами исходного материала плазмообразующей диафрагмы ( $C_{37}H_{47}O_{16}$ ) с относительной погрешностью  $\sim 10^{-2}$ .

К общим требованиям к кинетическим моделям кроме выполнения всех видов балансовых уравнений как для процесса в целом, так и для каждой отдельной стадии относится ряд ограничений, которым должны удовлетворять параметры модели [30]. Например, очевидно, что энергия активации любой из стадий не может превышать энергию разрыва соответствующей связи, все константы скоростей и концентрации не могут принимать отрицательные значения, константы скоростей элементарных стадий зависят только от температуры  $T$  (в неравновесных системах от параметров распределения).

Если при определении данной измеряемой величины использовать конкретные значения параметров однородной газовой среды – температуры и давления  $p$ , то следует принять, что константа скорости химической реакции в термически-равновесной химической системе, в которой нарушение равновесия между внутренними (колебательными, вращательными, электронными) и поступательными степенями свободы молекул пренебрежимо мало [1], имеет единственное значение.

Этот вывод можно обосновать тем, что в течение времени, который мал по сравнению со временем между столкновениями, но намного превосходит длительность одного столкновения, систему двух сталкивающихся молекул можно считать изолированной от всех остальных частиц и описывать ее уравнениями механики, в которых учитываются степени свободы и параметры только этих молекул [2]. Поскольку физические параметры молекул, как правило, определены с высокой точностью, то диапазон значений констант скорости для заданной температуры  $T$  можно считать малым по сравнению с погрешностью определения этих констант.

Таким образом, сама измеряемая величина имеет единственное значение, но задача определения этой величины может не иметь единственного решения. Как уже отмечалось выше, это связано с ограниченностью времени эксперимента и недостаточностью разрешения по времени экспериментальных методик [1]. Другой наиболее вероятной причиной некорректности обратной кинетической задачи является неопределенность механизмов и констант скоростей реакций, входящих в состав кинетической модели процесса измерения. Структурно-параметрическая идентификация кинетических моделей имеет все признаки так называемых некорректно поставленных задач, которые часто возникают при определении количественных параметров явления по результатам измерений их косвенных характеристик [34]. Действительно, эффект запутанности химических реакций, который проявляет себя в процессе определения механизмов и констант реакций из-за неадекватного учета вторичных процессов, приводит к росту неопределенности положения экстремума целевой функции при определении констант скорости стандартным методом наименьших квадратов и, как следствие, к неустойчивости задачи.

Проанализируем экспериментальные условия определения константы скорости реакции (3) в работе [6]. Реакция исследуется при температуре  $T=295$  К, в области давлений  $P \approx 40$  Торр. Очевидно, что при температуре  $T=295$  К эндотермические реакции не будут играть существенной роли в процессе измерения константы реакции (3). С другой стороны, при разработке модели процесса измерения необходимо в обязательном порядке рассмотреть экзотермические реакции, в которых ОН участвует в качестве реагента или продукта – химического компонента, по концентрации которого определяется константа скорости исследуемой реакции (3). К ним также следует добавить и другие экзотермические реакции с участием всех компонентов исследуемой химической системы.

При включении химических реакций в модель измерительного процесса вместо принципа «ведущих процессов» будем следовать принципу «необходимой и достаточной избыточности» [33]. Этот принцип снимает большинство ограничений на число компонентов исследуемой химической системы и число реакций, идущих между ними. Избыточность считается

«необходимой и достаточной», если компоненты и реакции, включенные в кинетическую модель, отвечают следующим требованиям: учитываются только те реакции, которые описаны в литературе, для которых известны оценки значений констант скорости, и их описание не противоречит известным физическим и химическим законам.

Данные по 54 реакциям в смеси кислорода и водорода из базового перечня реакций [33] представлены в табл. 1. В качестве частицы М в реакциях третьего порядка взята молекула буферного газа N<sub>2</sub>. При этом константы скорости реакций пересчитаны с учетом концентрации молекул азота, взятой из табл. 2, [N<sub>2</sub>]=1.3E+18 см<sup>-3</sup>, как для реакции второго порядка. Значения величины А получены из двух источников [12, 14] и численно равны константам реакций при T=298 К.

При дальнейшем рассмотрении примем следующий вариант обобщенной формулы Аррениуса для зависимости констант скорости реакций от температуры [1, 14]

$$k(T) = A(T/298)^n \exp(-E_a/RT), \quad (5)$$

где А – постоянный предэкспоненциальный множитель; n – безразмерный показатель степени в температурном факторе предэкспоненциального множителя; E<sub>a</sub> – энергия активации элементарной реакции; R – универсальная газовая постоянная. Следуя [13, 33], энергию активации экзотермических реакций положим равной нулю, а для эндотермических – энергию активации определим, как разностью потенциальных энергий конечного и начального состояний в данной реакции и численно равной ее абсолютной величине. При этом, вопрос о выборе показателя n оставим открытым, так как согласно (5) для малых отклонений температуры от значения T≈298 К его величина не будет играть какой-либо значительной роли.

Для многих реакций, представленных на сайте NIST [14], приведены значения констант для T=298 К, которые и представлены в табл. 1. Если эти значения отсутствуют, они рассчитываются по значениям параметров А, n и E<sub>a</sub>/R для T=298 К. Для реакций с участием частиц М использовались данные [12]. В отличие от [14], в этом обзоре представлены данные для реакций, где в качестве частицы М выступает молекула N<sub>2</sub>.

Таким образом, в качестве исходных данных при построении кинетической модели для численных исследований процесса измерения константы реакции (3) примем 54 реакции базового набора, добавив сюда значимые реакции 55) – 57) на этапе подготовки измерительного процесса (см. табл. 1), начальные концентрации компонентов и температуру T=295 К [6]. Отметим, что рассмотрение процессов переноса и гетерофазных процессов выходит за рамки настоящей работы.

Таблица 1

Базовый набор реакций

№	Реакция	A=k(298), см <sup>3</sup> с <sup>-1</sup>	Источник	E <sub>a</sub> /R, К
1)	O + O (+M) → O <sub>2</sub> (+M)	2.41×10 <sup>-15</sup>	[12]	0
2)	H + OH (+M) → H <sub>2</sub> O (+M)	8.88×10 <sup>-13</sup>	[12]	0
3)	H + H (+M) → H <sub>2</sub> (+M)	1.18×10 <sup>-14</sup>	[12]	0
4)	O + H (+M) → OH (+M)	1.62×10 <sup>-13</sup>	[12]	0
5)	O <sub>3</sub> + O → O <sub>2</sub> + O <sub>2</sub>	8.00×10 <sup>-15</sup>	[14]	0
6)	O <sub>3</sub> + H → OH + O <sub>2</sub>	2.89×10 <sup>-11</sup>	[14]	0
7)	HO <sub>2</sub> + OH → O <sub>2</sub> + H <sub>2</sub> O	1.11×10 <sup>-10</sup>	[14]	0
8)	H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> + H → H <sub>2</sub> O + OH	4.02×10 <sup>-14</sup>	[14]	0



9)	$\text{HO}_2 + \text{H} \rightarrow \text{H}_2 + \text{O}_2$	$5.60 \times 10^{-12}$	[14]	0
10)	$\text{O} + \text{HO}_2 \rightarrow \text{O}_2 + \text{OH}$	$5.80 \times 10^{-11}$	[14]	0
11)	$\text{H} + \text{HO}_2 \rightarrow \text{H}_2\text{O} + \text{O}$	$2.40 \times 10^{-12}$	[14]	0
12)	$\text{OH} + \text{OH} (+\text{M}) \rightarrow \text{H}_2\text{O}_2 (+\text{M})$	$8.95 \times 10^{-13}$	[12]	0
13)	$\text{HO}_2 + \text{HO}_2 \rightarrow \text{H}_2\text{O}_2 + \text{O}_2$	$1.60 \times 10^{-12}$	[14]	0
14)	$\text{H} + \text{O}_2 (+\text{M}) \rightarrow \text{HO}_2 (+\text{M})$	$5.77 \times 10^{-14}$	[12]	0
15)	$\text{O}_3 + \text{OH} \rightarrow \text{HO}_2 + \text{O}_2$	$7.25 \times 10^{-14}$	[14]	0
16)	$\text{H} + \text{HO}_2 \rightarrow \text{OH} + \text{OH}$	$7.20 \times 10^{-11}$	[14]	0
17)	$\text{O}_3 + \text{HO}_2 \rightarrow \text{OH} + \text{O}_2 + \text{O}_2$	$2.00 \times 10^{-15}$	[14]	0
18)	$\text{H}_2\text{O}_2 + \text{OH} \rightarrow \text{H}_2\text{O} + \text{HO}_2$	$1.70 \times 10^{-12}$	[14]	0
19)	$\text{O}_2 + \text{O} (+\text{M}) \rightarrow \text{O}_3 (+\text{M})$	$7.41 \times 10^{-16}$	[12]	0
20)	$\text{OH} + \text{OH} \rightarrow \text{H}_2 + \text{O}_2$	$1.00 \times 10^{-13}$	Оценка	0
21)	$\text{OH} + \text{O} \rightarrow \text{O}_2 + \text{H}$	$3.50 \times 10^{-11}$	[14]	0
22)	$\text{H}_2\text{O}_2 + \text{H} \rightarrow \text{H}_2 + \text{HO}_2$	$4.95 \times 10^{-15}$	[14]	0
23)	$\text{OH} + \text{OH} \rightarrow \text{H}_2\text{O} + \text{O}$	$1.48 \times 10^{-12}$	[14]	0
24)	$\text{H}_2\text{O}_2 + \text{O} \rightarrow \text{HO}_2 + \text{OH}$	$1.70 \times 10^{-15}$	[14]	0
25)	$\text{OH} + \text{H}_2 \rightarrow \text{H}_2\text{O} + \text{H}$	$6.33 \times 10^{-15}$	[14]	0
26)	$\text{H}_2\text{O} + \text{O} \rightarrow \text{H}_2 + \text{O}_2$	$1.00 \times 10^{-13}$	Оценка	0
27)	$\text{H} + \text{OH} \rightarrow \text{H}_2 + \text{O}$	$9.92 \times 10^{-17}$	[14]	0
28)	$\text{H}_2 + \text{O} \rightarrow \text{OH} + \text{H}$	$7.88 \times 10^{-18}$	[14]	$1.0 \times 10^3$
29)	$\text{H}_2 + \text{O}_2 \rightarrow \text{H}_2\text{O} + \text{O}$	$4.66 \times 10^{-16}$	Оценка	$1.6 \times 10^3$
30)	$\text{H}_2\text{O} + \text{H} \rightarrow \text{H}_2 + \text{OH}$	$1.56 \times 10^{-25}$	[14]	$6.8 \times 10^3$
31)	$\text{HO}_2 + \text{OH} \rightarrow \text{H}_2\text{O}_2 + \text{O}$	$1.07 \times 10^{-25}$	Оценка	$7.0 \times 10^3$
32)	$\text{H}_2\text{O} + \text{O} \rightarrow \text{OH} + \text{OH}$	$5.97 \times 10^{-24}$	[14]	$7.8 \times 10^3$
33)	$\text{H}_2 + \text{HO}_2 \rightarrow \text{H} + \text{H}_2\text{O}_2$	$3.91 \times 10^{-30}$	[14]	$8.0 \times 10^3$
34)	$\text{O}_2 + \text{H} \rightarrow \text{OH} + \text{O}$	$2.10 \times 10^{-21}$	[14]	$8.4 \times 10^3$
35)	$\text{H}_2 + \text{O}_2 \rightarrow \text{OH} + \text{OH}$	$1.47 \times 10^{-42}$	[14]	$9.4 \times 10^3$
36)	$\text{O}_3 + \text{M} \rightarrow \text{O}_2 + \text{O} + \text{M}$	$9.08 \times 10^{-27}$	[12]	$1.2 \times 10^4$
37)	$\text{H}_2\text{O} + \text{HO}_2 \rightarrow \text{H}_2\text{O}_2 + \text{OH}$	$4.49 \times 10^{-35}$	[14]	$1.5 \times 10^4$
38)	$\text{OH} + \text{O}_2 + \text{O}_2 \rightarrow \text{O}_3 + \text{HO}_2$	$9.62 \times 10^{-39}$	Оценка	$1.6 \times 10^4$
39)	$\text{OH} + \text{OH} \rightarrow \text{H} + \text{HO}_2$	$2.99 \times 10^{-49}$	[14]	$1.9 \times 10^4$
40)	$\text{HO}_2 + \text{O}_2 \rightarrow \text{O}_3 + \text{OH}$	$1.48 \times 10^{-41}$	Оценка	$1.9 \times 10^4$
41)	$\text{H}_2\text{O}_2 + \text{O}_2 \rightarrow \text{HO}_2 + \text{HO}_2$	$7.18 \times 10^{-40}$	[14]	$2.1 \times 10^4$
42)	$\text{HO}_2 + \text{M} \rightarrow \text{H} + \text{O}_2 + \text{M}$	$1.22 \times 10^{-44}$	Оценка	$2.1 \times 10^4$
43)	$\text{H}_2\text{O}_2 + \text{M} \rightarrow \text{OH} + \text{OH} + \text{M}$	$8.50 \times 10^{-41}$	[12]	$2.5 \times 10^4$
44)	$\text{H}_2\text{O} + \text{O} \rightarrow \text{HO}_2 + \text{H}$	$1.86 \times 10^{-62}$	[14]	$2.7 \times 10^4$
45)	$\text{O}_2 + \text{OH} \rightarrow \text{O} + \text{HO}_2$	$1.01 \times 10^{-49}$	[14]	$2.8 \times 10^4$

46)	$\text{H}_2 + \text{O}_2 \rightarrow \text{H} + \text{HO}_2$	$6.89 \times 10^{-52}$	[14]	$2.9 \times 10^4$
47)	$\text{H}_2\text{O} + \text{OH} \rightarrow \text{H}_2\text{O}_2 + \text{H}$	$1.13 \times 10^{-63}$	Оценка	$3.4 \times 10^4$
48)	$\text{O}_2 + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{HO}_2 + \text{OH}$	$3.53 \times 10^{-66}$	[14]	$3.6 \times 10^4$
49)	$\text{OH} + \text{O}_2 \rightarrow \text{O}_3 + \text{H}$	$4.20 \times 10^{-68}$	Оценка	$3.9 \times 10^4$
50)	$\text{O}_2 + \text{O}_2 \rightarrow \text{O}_3 + \text{O}$	$1.99 \times 10^{-84}$	[14]	$4.7 \times 10^4$
51)	$\text{OH} + \text{M} \rightarrow \text{O} + \text{H} + \text{M}$	$7.56 \times 10^{-88}$	Оценка	$5.1 \times 10^4$
52)	$\text{H}_2 + \text{M} \rightarrow \text{H} + \text{H} + \text{M}$	$7.31 \times 10^{-85}$	[12]	$5.3 \times 10^4$
53)	$\text{H}_2\text{O} + \text{M} \rightarrow \text{H} + \text{OH} + \text{M}$	$4.37 \times 10^{-86}$	[12]	$5.3 \times 10^4$
54)	$\text{O}_2 + \text{M} \rightarrow \text{O} + \text{O} + \text{M}$	$2.90 \times 10^{-95}$	[12]	$5.9 \times 10^4$
55)	$\text{O}_3 + h\nu \rightarrow \text{O}({}^1\text{D}) + \text{O}_2$	*	[6]	
56)	$\text{O}({}^1\text{D}) + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{OH} + \text{OH}$	$2.0 \times 10^{-10}$	[6]	
57)	$\text{O}({}^1\text{D}) + \text{N}_2 \rightarrow \text{O} + \text{N}_2$	$2.6 \times 10^{-11}$	[6]	

\* – величина константы выбирается из условия согласования с начальными значениями концентраций компонентов, представленными в табл. 2, и кинетической кривой, приведенной в [6].

Для наглядности представим данные из табл. 1 на рис. 1. Светло-синей линией показаны результаты расчета по формуле (5) с использованием энергии активации  $E_a$  из табл. 1 и значения постоянного предэкспоненциального множителя  $A = 1.0 \times 10^{-13}$ . Отметим, что эта модель достаточно точно описывает общую тенденцию изменения значений констант реакций в зависимости от их номера и энергии активации.

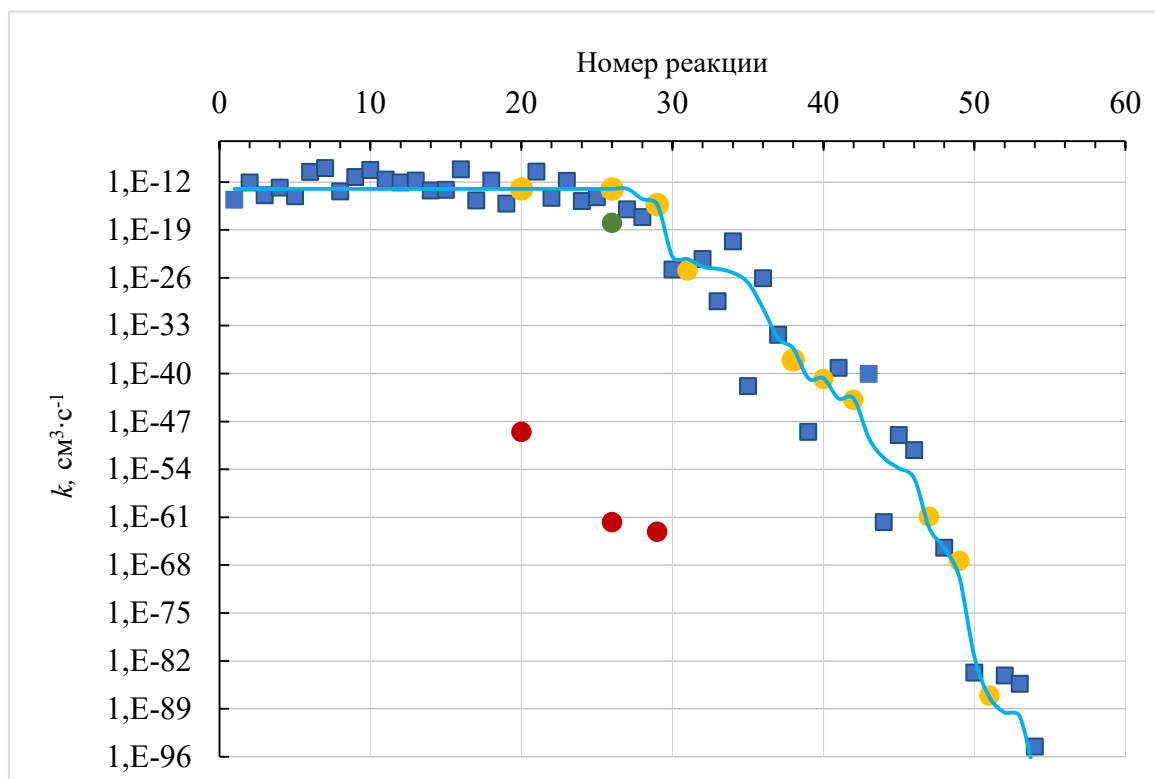


Рис. 1. Константы скорости реакций при  $T=298$  К. Кружками красного цвета показаны значения из теоретической работы [18], желтого – наша оценка с учетом энергии активации по модели [13, 33], зеленого – по результатам математического моделирования

Значения констант скорости реакций (20), (26) и (29), полученные на основе теории переходного состояния [18] заметно выделяются из общего ряда, поэтому для них были сделаны оценки по формуле (5) с использованием энергии активации, полученной на основе полной энергии диссоциаций молекул, участвующих в этих реакциях [13, 33], см. табл. 3. Из-за отсутствия данных по константам эндотермических реакций (29), (31), (38), (40), (42), (47), (49) и (51) они были оценены согласно выражению (5) с использованием констант соответствующих прямых (экзотермических) реакций и энергий активации  $E_a/R$  из табл. 1. Примем полученные значения в первом приближении для области низких температур и при возможности уточним их в будущем.

На первом этапе построения модели измерительного процесса зададим начальные концентрации компонентов, исходя из значений их парциальных давлений  $P = \sum_i n_i kT$ , где  $n_i$  – концентрации компонентов исследуемой химической системы. Данные по концентрациям компонентов к началу этапа подготовки приведены в табл. 2.

Таблица 2

**Начальные концентрации химических компонентов**

Компонент	N <sub>2</sub>	O <sub>3</sub>	H <sub>2</sub> O	O( <sup>1</sup> D)	O <sub>2</sub>	ОН	O	H	НО <sub>2</sub>	H <sub>2</sub> O <sub>2</sub>	H <sub>2</sub>
Концентрация, см <sup>-3</sup>	1.3×10 <sup>18</sup>	2.3×10 <sup>15</sup>	3.9×10 <sup>15</sup>	0	0	0	0	0	0	0	0

Исходный компонентный состав газовой смеси: N<sub>2</sub>, O<sub>3</sub>, H<sub>2</sub>O (N<sub>2</sub> участвует в реакциях в качестве буферного газа) и реакции, представленные в таблице 1, определяют начальный состав компонентов исследуемой химической системы в процессе измерения: N<sub>2</sub>, O<sub>3</sub>, H<sub>2</sub>O, O(<sup>1</sup>D), O<sub>2</sub>, O, ОН, Н, НО<sub>2</sub>, H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>, H<sub>2</sub>.

По результатам проведенных исследований [6] было показано, что процессы с участием колебательных уровней ОН, как и процессы диффузии, существенного влияния на результат определения константы скорости реакции (3) не оказывают, поэтому при построении кинетической модели на этапе подготовки процесса измерения ограничимся процессами, представленными в табл. 1. Из всех реакций обратного действия по отношению к распаду ОН в [6, 7] учитывалась только реакция б).

Таблица 3

**Энергия полной диссоциации молекул**

Молекула	H <sub>2</sub>	O <sub>2</sub>	ОН	H <sub>2</sub> O	НО <sub>2</sub>	H <sub>2</sub> O <sub>2</sub>	O <sub>3</sub>	O <sub>4</sub>
$E_{\text{дисс}}$ , эВ	4.481	5.119	4.394	9.461	7.119	10.907	6.174	10.244

Рассмотрим задачу оценки погрешности измерения константы скорости бимолекулярной реакции через измерение скорости изменения концентрации компонента с номером 1, участвующего в данной реакции в качестве реагента, аналогично определению константы реакции (21) в [6]. Запишем систему кинетических уравнений, используя следующую систему обозначений: нижний индекс – это номер исследуемой реакции, а верхний индекс в круглых скобках – номер компонента, участвующего в этой реакции. Тогда получим

$$\left(\frac{dn^{(1)}}{dt}\right)_0 = -k_0 n_0^{(1)} n_0^{(2)}, \quad (6)$$

$$\left(\frac{dn^{(1)}}{dt}\right)_\Sigma = \sum_c k_c n_c^{(1)} n_c^{(2)} - n^{(1)} \sum_{d \neq 0} k_d n_d \quad (7)$$

Здесь уравнение (6) описывает упрощенную кинетическую модель с учетом одной реакции, применяемую для определения константы скорости  $k_0$ ;  $n_0^{(1)}, n_0^{(2)}$  – концентрации реагентов реакции с номером 0. Уравнение (7) описывает погрешность оценки скорости исследуемой реакции, обусловленную недооценкой вклада вторичных реакций при условии, что из (7) исключен вклад реакции с номером 0, описываемой уравнением (6). Индекс “ $\Sigma$ ” в левой части уравнения (9) указывает на то, что в правой части уравнения учитывается суммарный вклад вторичных реакций.

Подразумевается также, что уравнение (6) согласовано с кинетической моделью, используемой для определения константы скорости, и в общем случае может иметь более сложный вид. Кроме того, оба уравнения (6) и (7) входят в общую систему уравнений, описывающих кинетику химических компонентов с учетом всех реакций из базового набора, имеющих отношение к данной измерительной задаче.

При этом в соответствии с принципом «ведущих процессов» должно выполняться условие

$$\left(\frac{dn^{(1)}}{dt}\right)_{\Sigma} \ll \left(\frac{dn^{(1)}}{dt}\right)_0, \quad (8)$$

что и позволяет при интерпретации результатов эксперимента пренебрегать вкладом в скорость исследуемой реакции множества неучтенных вторичных (сопутствующих) процессов. Если условие (8) не выполняется, то оценка погрешности константы скорости, обусловленной неопределенностью структурной идентификации модели, необходима. Очевидно, что теоретическая оценка на основе уравнения (6)

$$k_0 = \frac{-(dn^{(1)}/dt)_0}{n_0^{(1)}n_0^{(2)}} \quad (9)$$

ведет к искажению вклада исследуемой реакции в экспериментально измеренную скорость изменения концентрации  $n^{(1)}$ . Тогда после несложных преобразований получим оценку константы скорости с учетом соответствующей поправки

$$k_1 = \frac{-(dn^{(1)}/dt)_0 + (dn^{(1)}/dt)_{\Sigma}}{n_0^{(1)}n_0^{(2)}} \quad (10)$$

Здесь  $k_0$  – константа скорости, определенная без поправок;  $k_1$  – константа скорости, полученная с учетом поправки, обусловленной влиянием вторичных процессов.

#### 4. Численные исследования

При планировании исследований учтем, что для каждого эксперимента в [6] определяли константу скорости реакции (21), сначала подгоняя время затухания ОН к одной экспоненте в ограниченном временном диапазоне, что составляет от 85 % до 20 % от максимального сигнала ОН и дает оценку характерного времени затухания  $\approx 16$  мкс. При этом получали значение константы скорости, равное  $3.17 \times 10^{-11} \text{ см}^3\text{с}^{-1}$ . Тогда используемое для определения константы значение концентрации атомов кислорода должно составлять величину  $\approx 2 \times 10^{15} \text{ см}^{-3}$ .

Отметим, что в случае использования результатов эксперимента для оценки константы скорости в соответствии с выражениями (9), (10) предварительно необходимо выполнить сглаживание экспериментальных данных для подготовки к последующей операции численного дифференцирования. Для этой цели выполним аппроксимацию кинетической кривой методом наименьших квадратов, используя в качестве приближения сумму экспонент. Результаты аппроксимации представлены на рисунке 2 двумя кривыми. Особенность представленного набора экспериментальных данных [6] заключается в том, первые три точки на временном интервале от 4 до 8 мкс резко выделяются из общего ряда. Поэтому в процессе аппроксимации

при оценке суммы квадратов отклонений для этих точек вводились весовые коэффициенты. Так для кривой синего цвета значения этих коэффициентов были равны 0.2, а для кривой красного цвета они были равны нулю, т.е. первые три точки в расчет не принимались.

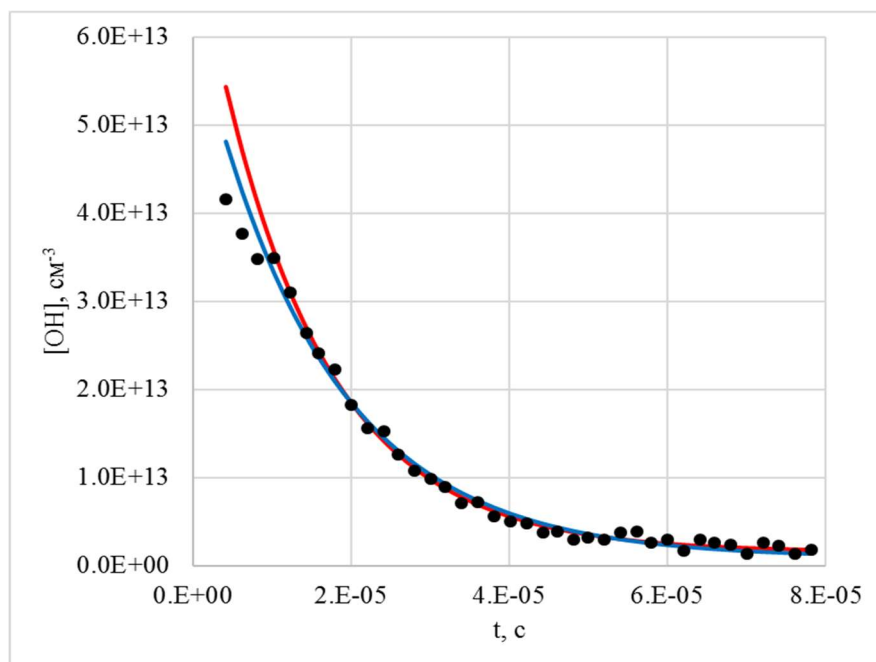


Рис. 2. Аппроксимация кинетической кривой; точки – экспериментальные данные, линии – результаты аппроксимации

Выполним численные исследования измерительного процесса с учетом этапа подготовки. Соответствующая кинетическая модель задается химическими процессами, представленными в табл. 1 и начальными концентрациями компонентов, приведенными в табл. 2. На этом этапе решаются две задачи: обеспечить соответствие исходных данных по концентрациям компонентов в табл. 2 условиям эксперимента по определению константы скорости реакции  $21) \text{OH} + \text{O} \rightarrow \text{O}_2 + \text{H}$  и добиться согласия результатов моделирования с соответствующими экспериментальными результатами [6].

В качестве математической основы кинетической модели были взяты уравнения баланса для концентраций компонентов химической системы, не зависящие от пространственных координат, в виде системы обыкновенных дифференциальных уравнений (ОДУ). Как известно, уравнения кинетики при решении прямой задачи [13] относятся к классу жестких систем ОДУ. При решении обратных задач их можно считать условно жесткими, так как решение задачи ищется на ограниченном отрезке времени, определяемом скоростью исследуемой реакции. При этом можно принять, что более медленные процессы не будут играть в этой ситуации значительной роли. Для решения поставленных задач был выбран метод Гира для численного решения жестких систем ОДУ, подробно изложенный в [35].

При моделировании учитывались 57 реакций из табл. 1 для начальных концентраций компонентов, представленных в табл. 2. При этом реакция фотолиза озона 55) рассматривалась в виде реакции первого порядка  $\text{O}_3 \rightarrow \text{O}(^1\text{D}) + \text{O}_2$ , величина константы которой выбиралась таким образом, чтобы получить наилучшее соответствие результатов моделирования с экспериментальными данными [6]. Прежде всего, к ним относится заявленная степень диссоциации озона не менее 98 %, соотношение концентрации кислорода  $[\text{O}] > 20[\text{OH}]$  и кинетическая кривая OH на временном интервале  $5 \text{ мкс} < t < 80 \text{ мкс}$ .

Для последующих расчетов был выбран вариант аппроксимации экспериментальных данных, представленный на рис. 2 кривой красного цвета. Чтобы добиться соответствия результатов математического моделирования экспериментальным данным варьировались три

параметра: длительность импульса лазерного излучения  $\tau$ , константа скорости реакции фотоллиза озона  $k_{55}$  и концентрация паров воды  $[\text{H}_2\text{O}]$ . На рис. 3 представлены экспериментальные данные из [6] и пример расчета, полученный в настоящей работе для следующих значений параметров:  $\tau = 4$  мкс,  $k_{55} = 9.8 \times 10^5 \text{ с}^{-1}$ ;  $[\text{H}_2\text{O}] = 2.7 \times 10^{15} \text{ см}^{-3}$ . Уменьшение начальной концентрации паров воды в 1.45 раза было вызвано необходимостью добиться соответствия результатов моделирования экспериментальным данным на временном интервале  $40 \text{ мкс} < t < 80 \text{ мкс}$ . Более подробно об этом будет сказано в следующем разделе.

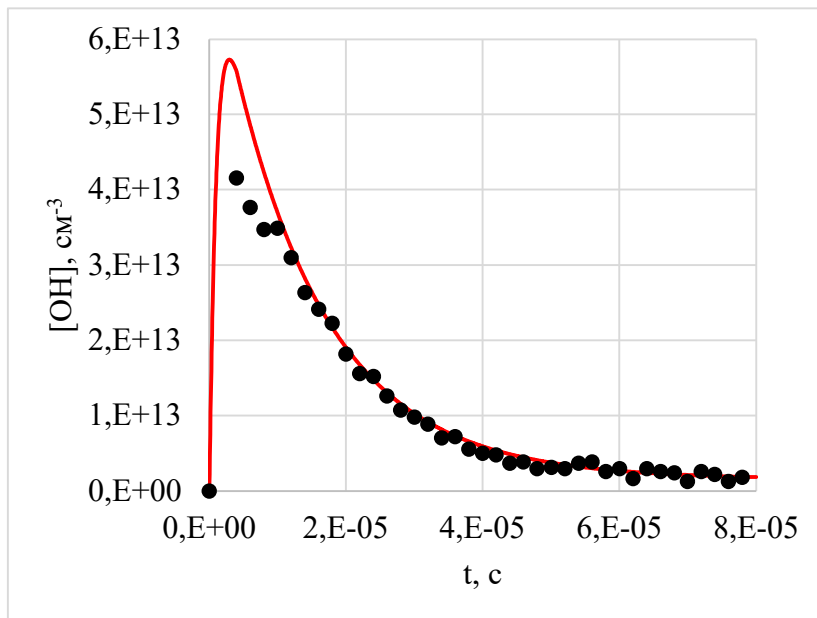


Рис. 3. Моделирование кинетической кривой; точки – экспериментальные данные, линия – результаты моделирования

На рис. 4 представлены результаты применения выражений (9), (10) при математическом моделировании исследуемой химической системы.

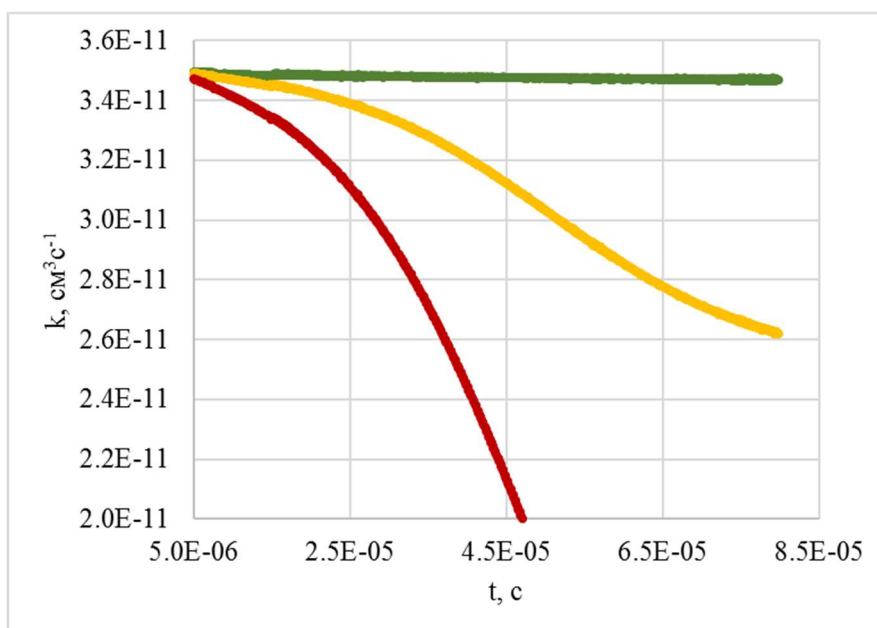


Рис. 4. Константа скорости реакции  $\text{O} + \text{OH} \rightarrow \text{O}_2 + \text{H}$  – результаты моделирования; зеленым цветом показаны результаты оценки константы по формуле (10) с учетом трех вторичных реакций 4), 6), 10); желтым – с учетом только одной вторичной реакции 6); красным – расчет выполнен на основе выражения (9)

Как видно из рисунка в идеальном случае мы получаем оценку константы реакции (21), близкую к той, которая была заложена в модель, равную  $3.5 \times 10^{-11} \text{ см}^3 \text{ с}^{-1}$ . Небольшие вариации значений константы (менее 1 % величины), скорее всего, обусловлены погрешностью расчетов и вкладом неучтенных реакций из базового набора при расчете поправки (7).

Далее при использовании экспериментальных данных и выражения (10) для оценки константы скорости дифференцирование можно выполнить используя гладкую кривую аппроксимации. На рис. 5 приведены результаты совместного использования экспериментальных данных (в соответствии с кривой красного цвета на рис. 2) и математического моделирования. Как и на предыдущем рисунке зеленым цветом показаны результаты оценки константы по формуле (10) с учетом трех вторичных реакций; желтым – с учетом только одной вторичной реакции б); красным – расчет выполнен на основе выражения (9). При этом размах вариации значений константы  $\Delta k_{21} = (k_{21})_{\max} - (k_{21})_{\min}$  составляет  $\approx 5\%$  от исходного значения величины.

Общей закономерностью результатов, представленных на рис. 4, 5, является то, что ролью вторичных процессов можно пренебречь без существенной потери точности только на начальном участке ( $5 \div 10$  мкс) этапа измерений. На величину константы заметное влияние оказывает ход кинетической кривой в самом начале временного интервала для  $t \approx 5$  мкс. Так, например, на рис. 5  $k_{21} = 3.16 \times 10^{-11} \text{ см}^3 \text{ с}^{-1}$ , что соответствует кривой красного цвета на рис. 2. Для другого варианта исходных данных (кривая синего цвета)  $k_{21} \approx 2.8 \times 10^{-11} \text{ см}^3 \text{ с}^{-1}$ . Кроме того, при определении константы скорости нельзя считать концентрацию атомов кислорода постоянной величиной, так как это допущение вносит дополнительную погрешность.

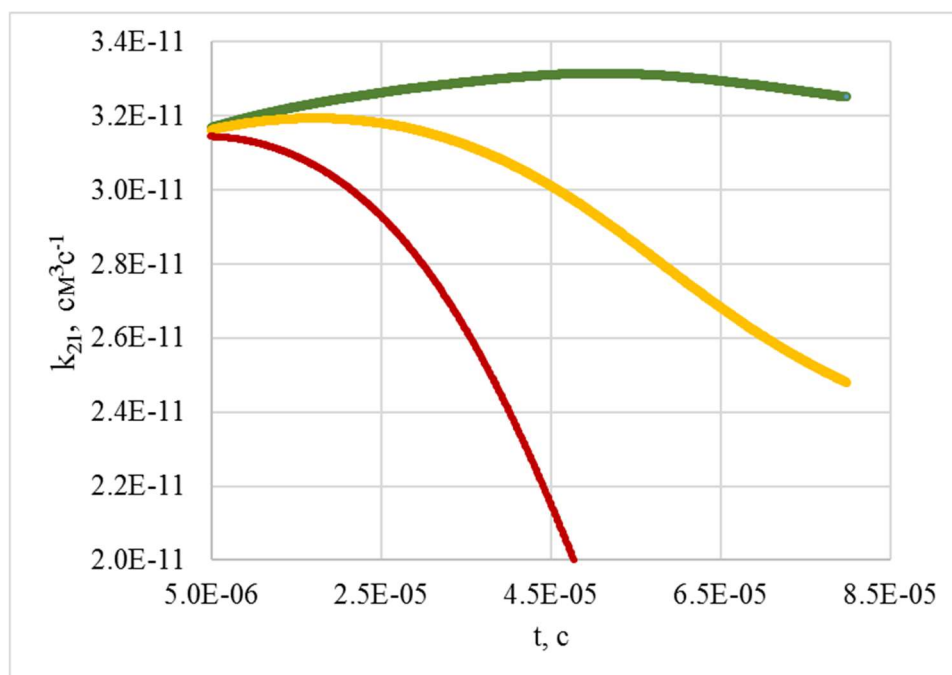


Рис. 5. Константа скорости реакции  $\text{O} + \text{OH} \rightarrow \text{O}_2 + \text{H}$  на основе экспериментальных данных [6]

Отметим, что в последнем варианте расчета (рис. 5) нет идеального соответствия между результатами аппроксимации экспериментальных данных и результатами математического моделирования, поэтому в отличие от варианта, представленного на рисунке 4, в данном случае константа скорости реакции (21) даже с учетом всех поправок (кривая зеленого цвета) изменяется в пределах от  $3.16 \times 10^{-11} \text{ см}^3 \text{ с}^{-1}$  до  $3.32 \times 10^{-11} \text{ см}^3 \text{ с}^{-1}$ . Подчеркнем также, что полученное значение константы  $3.16 \cdot 10^{-11} \text{ см}^3 \text{ с}^{-1}$  напрямую не определяется значением  $3.5 \times 10^{-11} \text{ см}^3 \text{ с}^{-1}$ , изначально заложенным в модель, а зависит от выбранного варианта аппроксимации кинетической кривой.

#### 4. Анализ и обсуждение результатов

Для обоснования полученных данных и предварительно сформулированных выводов более подробно рассмотрим результаты математического моделирования анализируемой химической системы с учетом всех ее компонентов, представленных в табл. 2. На рис. 6 приведены результаты моделирования на этапе подготовки измерения.

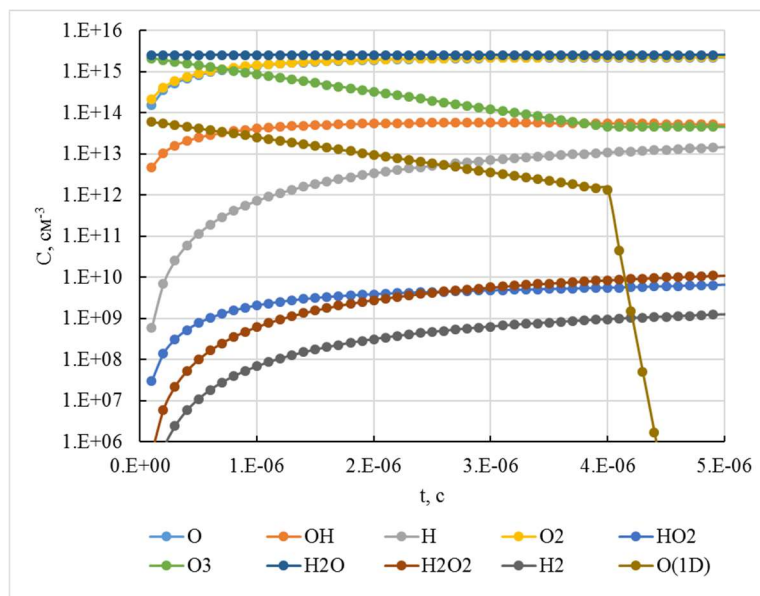


Рис. 6. Концентрации химических компонентов на этапе подготовки измерения

На рисунке хорошо видны результаты действия процессов фотолиза озона с образованием  $O(^1D)$ , наработки  $OH$  в течение лазерного импульса длительностью 4 мкс в реакциях 55), 56) и последующего гашения  $O(^1D)$  в реакции 57). Соответственно на рис. 7 представлены результаты математического моделирования системы непосредственно на этапе измерения. Отметим, что на рисунках не показан график концентрации буферного газа  $N_2$ , так как она с высокой точностью остается постоянной.

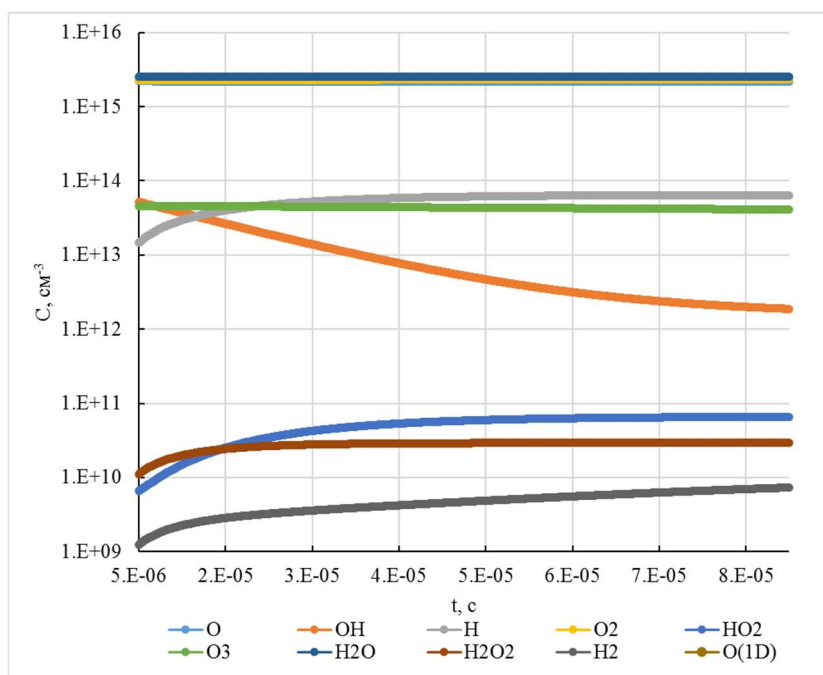


Рис. 7. Концентрации химических компонентов на этапе измерения



Для проверки метода численного решения системы кинетических уравнений для 11 компонентов, представленных в табл. 2, правые части которых формируются с учетом 57 реакций из табл. 1, выполнялась проверка элементного состава газовой смеси на основе концентраций атомов N, O и H, как в свободном состоянии, так и в составе молекул. Выразим начальную концентрацию атомов в момент времени  $t = 0$  и в произвольный момент времени  $t > 0$ :

$$[O]_0 = 3[O_3]_0 + [H_2O]_0;$$

$$[O] = 3[O_3] + [H_2O] + [O(^1D)] + 2[O_2] + [OH] + [O] + 2[HO_2] + 2[H_2O_2];$$

$$[H]_0 = 2[H_2O]_0;$$

$$[H] = 2[H_2O] + [OH] + [H] + [HO_2] + 2[H_2O_2] + 2[H_2]$$

Тогда коэффициенты  $\eta_N, \eta_O, \eta_H$  будут характеризовать погрешность воспроизведения элементного состава химической системы в процессе математического моделирования

$$\eta_N = [N_2]/[N_2]_0 - 1;$$

$$\eta_O = [O]/[O]_0 - 1;$$

$$\eta_H = [H]/[H]_0 - 1$$

Здесь индекс 0 у величины концентрации означает начальные значения концентрации компонентов. Установлено, что коэффициенты  $\eta_N, \eta_O, \eta_H$  в процессе счета имеют значения менее, чем  $10^{-4}$ .

Подробный анализ вкладов всех реакций показал, что у исследуемой реакции 21) отсутствуют сколько-нибудь значимые аналоги среди реакций прямого действия, завышающие константу скорости, см. рис. 8. Среди реакций обратного действия, которые ведут к воспроизведению OH и уменьшают истинное значение константы скорости, следует выделить реакции 4), 6) и 10) из базового набора реакций, см. рис. 9.

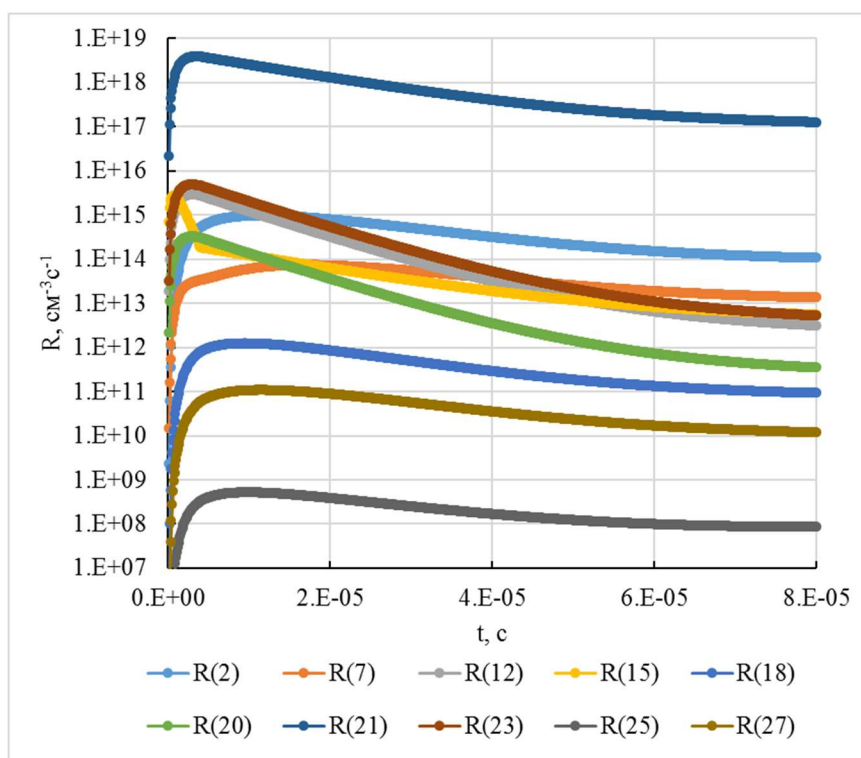


Рис. 8. Скорости реакций прямого действия

Из этих трех реакций при математическом моделировании в [6, 7] учитывалась только реакция 6). Влияние реакций 4) и 10) в расчет не принималось. Между тем, в середине временного интервала наблюдения ( $5 \text{ мкс} < t < 80 \text{ мкс}$ ) суммарная скорость этих реакций составляет не менее 35 % от скорости реакции 6). Именно этим можно объяснить возможную систематическую погрешность определения константы скорости реакции 21), обусловленную неполным учетом вклада вторичных процессов, при ориентации на скорость распада ОН в средней части кинетической кривой.

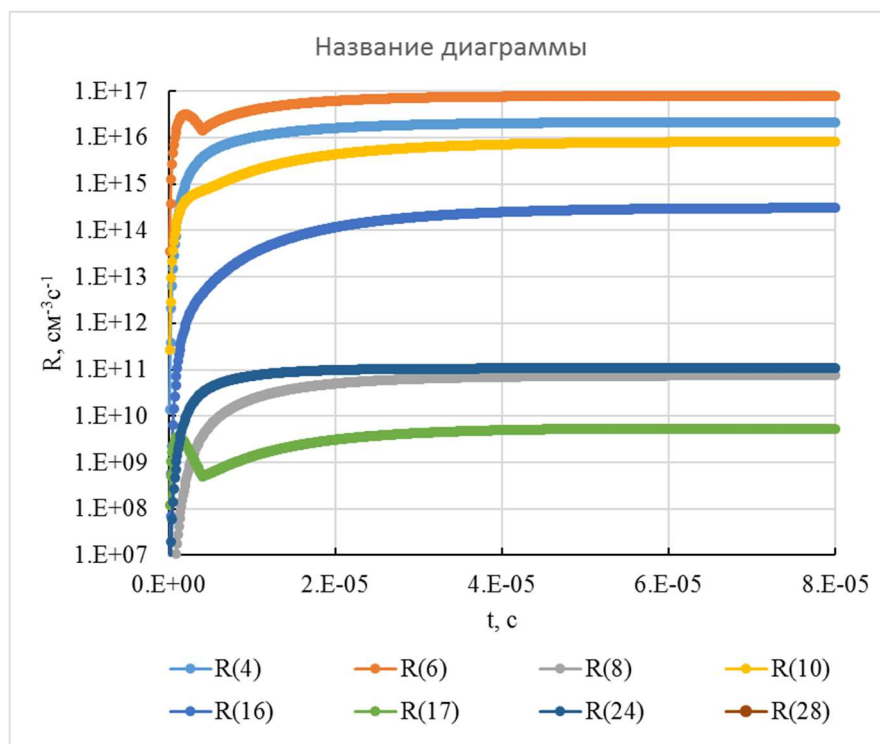


Рис. 9. Скорости реакций обратного действия

Влияние начальной концентрации паров воды  $\text{H}_2\text{O}$  на ход кинетической кривой объясняется ролью вторичных процессов 4) и 6), в которых участвуют атомы водорода Н, образующиеся в результате цепочки реакции 56) с участием воды и исследуемой реакции 21). Константы скорости и концентрации реагентов входят в кинетическое уравнение реакции симметрично, поэтому неопределенность результатов измерения констант скорости реакций будет существенным образом зависеть от неопределенности начальных концентраций реагентов. Измерение концентраций реагентов является частью общей задачи определения констант скорости, поэтому процесс подгонки результатов математического моделирования к экспериментальным данным, представленным в виде кинетической кривой, на наш взгляд, целесообразно начинать с подбора начальных концентраций компонентов.

Данные моделирования (график зеленого цвета на рис. 4) свидетельствуют, что исходные данные по константам скоростей реакций, представленные в модели, практически идеально согласуются с результатами расчетов константы скорости. На рис. 5 такого соответствия между параметрами модели и экспериментальными результатами, представленными кинетической кривой, не наблюдается. Чтобы его получить, необходимо внести соответствующие коррективы в параметры модели.

Для решения этой задачи сформулируем принцип «инвариантности измеряемой величины»: в условиях постоянства измеряемой величины способ ее определения должен обеспечивать минимальный размах вариации ее значений. В частности, определяемые значения константы скорости должны оставаться постоянными в течение времени измерений, см. рис. 4. Этот принцип можно использовать в качестве критерия для поиска более точных значений

констант скорости для заданных условий эксперимента. Так, например, относительное изменение константы скорости реакции (21) в течение времени измерений можно уменьшить с 4.9 % до 2.5 %, если принять в модели следующие значения констант скорости ряда наиболее существенных процессов (единицы измерения –  $\text{см}^3\text{с}^{-1}$ ):  $k_4 = 1.57 \times 10^{-13}$ ,  $k_6 = 2.80 \times 10^{-11}$ ,  $k_{10} = 5.50 \times 10^{-11}$ ,  $k_{21} = 3.16 \times 10^{-11}$ ,  $k_{26} = 10^{-18}$ , см. на рис. 10 график зеленого цвета и точку зеленого цвета на рис. 1.

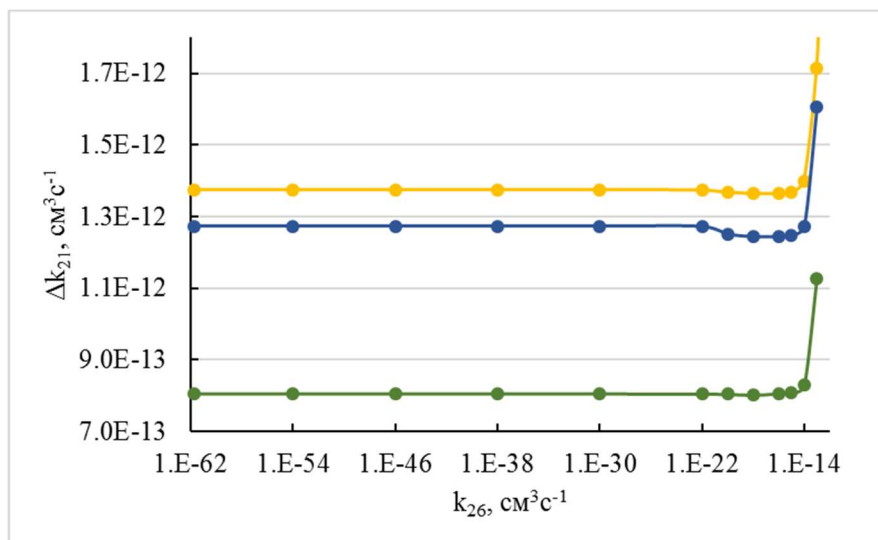


Рис. 10. Размах вариации константы скорости реакции (21) в зависимости от значений констант основных реакций в составе модели (единицы измерения –  $\text{см}^3\text{с}^{-1}$ );  
 желтый цвет –  $k_4 = 1.62 \times 10^{-13}$ ,  $k_6 = 2.9 \times 10^{-11}$ ,  $k_{10} = 5.8 \times 10^{-11}$ ,  $k_{21} = 3.5 \times 10^{-11}$ ;  
 синий цвет –  $k_4 = 1.62 \times 10^{-13}$ ,  $k_6 = 2.9 \times 10^{-11}$ ,  $k_{10} = 5.8 \times 10^{-11}$ ,  $k_{21} = 3.16 \times 10^{-11}$ ;  
 зеленый цвет –  $k_4 = 1.57 \times 10^{-13}$ ,  $k_6 = 2.8 \times 10^{-11}$ ,  $k_{10} = 5.5 \times 10^{-11}$ ,  $k_{21} = 3.16 \times 10^{-11}$

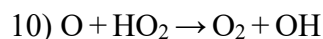
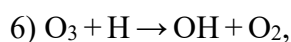
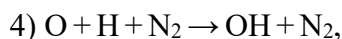
Отметим, что первоначально выбранное значение  $k_{26} = 10^{-13} \text{ см}^3\text{с}^{-1}$  дает размах вариации константы  $k_{21}$  заметно больший, чем при  $10^{-20} \text{ см}^3\text{с}^{-1} \leq k_{26} \leq 10^{-14} \text{ см}^3\text{с}^{-1}$ . Формальный минимум размаха вариации  $k_{21}$  наблюдается для  $k_{26} = 10^{-18} \text{ см}^3\text{с}^{-1}$ . При изменении  $k_{26}$  от  $10^{-22} \text{ см}^3\text{с}^{-1}$  до  $2 \times 10^{-62} \text{ см}^3\text{с}^{-1}$  величина размаха вариации не изменяется. Кроме погрешностей вычислений и неучтенных вторичных процессов на итоговую ширину интервала, которому принадлежат значения константы, может влиять неопределенность экспериментальных данных [6], представленных графически, и их оцифровки для последующего применения в наших расчетах.

## 5. Заключение

На примере экзотермической реакции  $\text{OH} + \text{O} \rightarrow \text{O}_2 + \text{H}$  выполнены численные исследования роли вторичных процессов при определении констант скорости газофазных химических реакций. Для этого была построена кинетическая модель измерения константы реакции с использованием базового набора реакций и исходных данных по условиям эксперимента [6]. В качестве математической основы для модели была выбрана система обыкновенных дифференциальных уравнений.

Модель измерительного процесса создавалась с учетом этапа подготовки измерения, который представлен реакцией фотолиза озона 55)  $\text{O}_3 + h\nu \rightarrow \text{O}(1\text{D}) + \text{O}_2$ , а также реакциями наработки реагентов OH и O: 56)  $\text{O}(1\text{D}) + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{OH} + \text{OH}$ ; 57)  $\text{O}(1\text{D}) + \text{N}_2 \rightarrow \text{O} + \text{N}_2$ . Соответствующая кинетическая модель задается химическими процессами из базового набора и значениями начальных концентраций компонентов, которые, по нашим оценкам, наилучшим образом соответствуют условиям эксперимента [6].

После выполнения предварительных расчетов были выявлены наиболее важные вторичные процессы, которые могут играть существенную роль при определении константы реакции 21):



Из трех реакций, представленных здесь, в [6, 7] учитывалась только реакция 6). При этом в середине временного интервала наблюдения ( $5 \text{ мкс} < t < 80 \text{ мкс}$ ) суммарная скорость реакций 4), 10) составляет не менее 35 % от скорости реакции 6). Для определения константы скорости была выполнена аппроксимация экспериментальных данных [6] суммой экспонент. Результаты аппроксимации служили исходными данными для дальнейших вычислительных операций. Значение константы  $3.16 \times 10^{-11} \text{ см}^3\text{с}^{-1}$ , которое было нами получено, и значение константы [6] ( $3.17 \times 10^{-11} \text{ см}^3\text{с}^{-1}$ ) оказались весьма близкими, хотя способы определения констант существенно отличались, что косвенным образом свидетельствует об адекватности разработанной математической модели измерительного процесса условиям эксперимента.

Методами математического моделирования установлено, что ролью вторичных процессов можно пренебречь без существенной потери точности только на начальном участке ( $5 \div 10 \text{ мкс}$ ) этапа измерений. Предложены поправки, позволяющие компенсировать неучтенное влияние вторичных процессов. Действие этих поправок хорошо согласуется с принципом «инвариантности измеряемой величины» и расширяет временной интервал, допускающий корректную обработку кинетической кривой. Этот принцип можно использовать также для коррекции значений констант вторичных процессов. Так, например, его применение позволило получить новые значения констант  $k_4 = 1.57 \times 10^{-13} \text{ см}^3\text{с}^{-1}$  ( $1.21 \times 10^{-31} \text{ см}^6\text{с}^{-1}$ ),  $k_6 = 2.80 \times 10^{-11} \text{ см}^3\text{с}^{-1}$ ,  $k_{10} = 5.50 \times 10^{-11} \text{ см}^3\text{с}^{-1}$  и  $k_{26} \sim 10^{-18} \text{ см}^3\text{с}^{-1}$ . Отметим, что экспериментальные данные по константе реакции 26) в известной нам литературе отсутствуют.

## Литература

1. Физико-химические процессы в газовой динамике. Справочник. Том 2: Физико-химическая кинетика и термодинамика // Под ред. Г.Г. Черного и С.А. Лосева - М.: Научно-издательский центр механики. 2002. 368 с.
2. Кондратьев В. Н., Никитин Е. Е. Химические процессы в газах. М.: Наука, 1981. 264 с.
3. Эйринг Г., Лин С. Г., Лин С. М. Основы химической кинетики: Пер. с англ. – М.: Мир, 1983. - 528 с.
4. Кондратьев В. Н. Определение констант скорости газофазных реакций. М.: Наука, 1971, 95 с.
5. Панченков Г. М., Лебедев В.П. Химическая кинетика и катализ. Учебное пособие для вузов. - 3-е изд. испр. и доп. – М., Химия, 1985. – 592 с.
6. Robertson Robert, Smith Gregory P. Photolytic measurement of the O+OH rate constant at 295 K // Chemical Physics Letters, 2002, vol. 358, pp. 157–162.
7. Robertson Robert, Smith Gregory P. Temperature Dependence of O + OH at 136 ÷ 377 K Using Ozone Photolysis // J. Phys. Chem. A 2006, vol. 110, pp. 6673–6679.
8. Ryu Si-Ok, Hwang Soon Muk, Rabinowitz Martin Jay. Rate coefficient of the O + H<sub>2</sub> = OH + H reaction determined via shock tube-laser absorption spectroscopy // Chemical Physics Letters, 1995, vol. 242, pp. 279–284.
9. Zhukov V. P. Verification, Validation, and Testing of Kinetic Mechanisms of Hydrogen Combustion in Fluid-Dynamic Computations // ISRN Mechanical Engineering, 2012, vol. 2012, Article ID 475607, 11 p. Doi:10.5402/2012/475607
10. Jachimowski C. J. An analytical study of hydrogen—air reaction mechanism with application to scramjet. NASA Technical Paper 2791, 1988, 14 p. <https://ntrs.nasa.gov/api/citations/19880006464/downloads/19880006464.pdf>

11. Eklund D. R., and Stouffer S. D. A numerical and experimental study of a supersonic combustor employing swept ramp fuel injectors. AIAA Paper 94-2819, 1994. <https://doi.org/10.2514/6.1994-2819>
12. Ибрагимова Л.Б., Смехов Г.Д., Шаталов О.П., Сравнительный анализ скоростей химических реакций, описывающих горение водородо-кислородных смесей // Физико-химическая кинетика в газовой динамике. 2009. Т. 8. <http://chemphys.edu.ru/issues/2009-8/articles/204/>
13. Белов А. А., Калиткин Н. Н., Кузьмина Л. В. Моделирование химической кинетики в газах // Математическое моделирование, 2016, том 28, номер 8, стр. 46–64.
14. NIST Chemical kinetics database. Standard reference database 17-2Q98. 1998. NIST. Gaithersburg. MD. USA. <http://kinetics.nist.gov/kinetics/>
15. Ryu Si - Ok, Hwang Soon Muk and De Witt Kenneth J. High Temperature Kinetic Study of the Reactions  $H + O_2 = OH + O$  and  $O + H_2 = OH + H$  in  $H_2/O_2$  System by Shock Tube - Laser Absorption Spectroscopy. NASA Contractor Report 195473. May 1995. <https://ntrs.nasa.gov/api/citations/19950021274/downloads/19950021274.pdf>
16. Варнатц Ю. Константы скорости реакций с участием частиц, содержащих атомы С, Н и О. В сб.: Химия горения. Под ред. У. Гардинера мл. М.: Мир. 1988, с. 209 - 314.
17. Ronald J. Duchovic and J. David Pettigrew. An Application of Conventional Transition State Theory to Compute High-pressure Limit Thermal Rate Coefficients for the Reaction:  $H(D) + O_2 \rightleftharpoons H(D)O_2^* \rightleftharpoons OH(D) + O$  // J. Phys. Chem. 1994, vol. 98, pp. 10794–10801.
18. Karkach S. P., Osherov V. I. Ab-initio analysis of the transition states on the lowest triplet  $H_2O_2$  potential surface // J. Chem. Phys. 1999, vol.110, no. 24, pp.11918–11927.
19. Harding L. B., Maergoiz A. I., Troe J., and Ushakov V. G. Statistical rate theory for the  $HO + O \rightleftharpoons HO_2 \rightleftharpoons H + O_2$  reaction system: SACM/CT calculations between 0 and 5000 K // J. Chem. Phys., 2000, vol. 113, no. 24, pp. 11019–11034.
20. Konnov A. A. Refinement of the kinetic mechanism of hydrogen combustion // Химическая физика. 2004, том. 23, № 8, с. 5–18.
21. Baulch D. L., et al. Evaluated Kinetic Data for Combustion Modeling: Supplement II // J. Phys. Chem. Ref. Data, 2005, vol. 34, no. 3, pp. 757–1397.
22. Konnov A. A. Remaining uncertainties in the kinetic mechanism of hydrogen combustion // Combustion and Flame, 2008, vol. 152, no. 4, pp. 507–528.
23. Alekseev V. A., Konnov A. A. Data consistency of the burning velocity measurements using the heat flux method: Hydrogen flames // Combustion and Flame, 2018, vol. 194, pp. 28–36.
24. Chun-Hung Wang, Artëm E. Masunov, Timothy C. Allison, Sungho Chang, Chansun Lim, Yui Jin, Subith S. Vasu. Molecular Dynamics of Combustion Reactions in Supercritical Carbon Dioxide. 6. Computational Kinetics of Reactions between Hydrogen Atom and Oxygen Molecule  $H + O_2 \rightleftharpoons HO + O$  and  $H + O_2 \rightleftharpoons HO_2$  // J. Phys. Chem. A, 2019, vol. 123, no. 50, pp. 10772–10781.
25. Conway Robert R, Summers Michael E, Stevens Michael H., Cardon Joel G., Preusse Peter, Offermann Dirk. Satellite Observations of Upper Stratospheric and Mesospheric OH: The HOx Dilemma // Geophys. Res. Lett., 2000, vol. 27, no. 17, pp. 2613–2616.
26. Sander S. P., Friedl R. R., DeMore W. B., Ravishankara A. R., Golden D. M., Kolb C. E., Kurylo M. J., Hampson R.F., Huie R. E., Molina M. J., Moortgat G. K. Chemical Kinetics and Photochemical Data for Use in Stratospheric Modeling. Supplement to Evaluation 12: Update of Key Reactions. Evaluation 13, JPL Publication 00-3, Jet Propulsion Laboratory, California Institute of Technology, Pasadena, CA, 2000. [https://jpldataeval.jpl.nasa.gov/pdf/JPL\\_00-03.pdf](https://jpldataeval.jpl.nasa.gov/pdf/JPL_00-03.pdf)
27. Niles F.E. Airlike Discharges with  $CO_2$ ,  $NO$ ,  $NO_2$ , and  $N_2O$  as Impurities // J. Chem. Phys., 1970, vol.52, pp. 408–424.
28. Смит К., Томсон Р. Численное моделирование газовых лазеров. М.: Мир, 1981. 516 с.
29. Деккер К., Вервер Я. Устойчивость методов Рунге-Кутты для жестких нелинейных дифференциальных уравнений: Пер. с англ. – М.: Мир, 1988. – 334 с.

30. Применение вычислительной математики в химической и физической кинетике. Под ред. Полака Л. С. Изд-во «Наука», 1969 г., 280 с.
31. Белов А.А., Булатов П.Е., Калиткин Н.Н. Сравнительный анализ алгоритмов автоматического выбора шага для жёстких задач Коши // Препринты ИПМ им. М.В. Келдыша. 2019. № 146. 34 с. <http://doi.org/10.20948/prepr-2019-146> URL: <http://library.keldysh.ru/preprint.asp?id=2019-46>.
32. Данилов М.Ф., Калашников Е.В. Компонентный состав оболочки плазменной струи диафрагменного разряда в вакууме, ТВТ, 1995, том 33, выпуск 5, с. 663–668.
33. Данилов М. Ф. Анализ двух способов оценки температурной зависимости констант скорости газозфазных химических реакций // Физико-химическая кинетика в газовой динамике. 2023. Т. 24, вып. 1. <http://chemphys.edu.ru/issues/2023-24-1/articles/1032/>
34. Тихонов А. Н., Арсенин В. Я. М. Методы решения некорректных задач.: Наука. Главная редакция физико-математической литературы, 1979. Изд. 2-е. – 284 с.
35. Арушанян О. Б., Залеткин С. Ф. Численное решение обыкновенных дифференциальных уравнений на Фортране. М.: Изд-во МГУ, 1990. – 336 с.

## References

1. *Physical and Chemical Processes in Gas Dynamics: Handbook*. Ed. by G.G. Chernyi and S.A. Losev. Vol.2, Moscow, Scientific Publishing Center of Mechanics, 2002, 368 p. [in Russian].
2. Kondrat'ev V. N., Nikitin E. E., *Chemical processes in gases*, Moscow, Nauka, 1981, 264 p. [in Russian].
3. Eyring H., Lin S.N., Lin S.M., *Basic Chemical Kinetics*, NewYork: Wiley, 1980, 493 p.
4. Kondratiev V. N., *Determination of the rate constants of gas-phase reactions*, Moscow, Nauka 1971, 95 p. [in Russian].
5. Panchenkov G. M., Lebedev V. P., *Chemical kinetics and catalysis*, Textbook for higher education institutions. 3rd edition. Moscow, Chemistry, 1985. 592 p. [in Russian].
6. Robertson Robert, Smith Gregory P., *Chemical Physics Letters*, 2002, vol. 358, pp. 157–162.
7. Robertson Robert, Smith Gregory P., *J. Phys. Chem. A*, 2006, vol. 110, pp. 6673–6679. DOI: 10.1021/jp055863z
8. Ryu Si-Ok, Hwang Soon Muk, Rabinowitz Martin Jay., *Chemical Physics Letters*, 1995, vol. 242, no. 3, pp. 279–284. [https://doi.org/10.1016/0009-2614\(95\)00733-K](https://doi.org/10.1016/0009-2614(95)00733-K)
9. Zhukov V. P. *ISRN Mechanical Engineering*, 2012, vol. 2012, 11 p. Article ID 475607. DOI:10.5402/2012/475607
10. Jachimowski C. J. *NASA Technical Paper 2791*, 1988, 14 p. <https://ntrs.nasa.gov/api/citations/19880006464/downloads/19880006464.pdf>
11. Eklund D. R. and Stouffer S. D., AIAA Paper 94-2819, 1994. <https://doi.org/10.2514/6.1994-2819>
12. Ibragimova L. B., Smekhov G. D., Shatalov O. P., Comparative analysis of kinetic mechanisms of hydrogen-oxygen mixtures, *Physical-Chemical Kinetics in Gas Dynamics*, 2009, vol. 8. [in Russian]. <http://chemphys.edu.ru/issues/2009-8/articles/204/>
13. Belov A. A., Kalitkin N. N., Kuzmina L. V., Modeling of chemical kinetics in gases, *Mathematical Models and Computer Simulations*, 2017, Vol. 9, Issue 1, pp. 24–39. DOI: <https://doi.org/10.1134/S2070048217010057>
14. *NIST Chemical kinetics database. Standard reference database 17-2Q98*. 1998. NIST. Gaithersburg. MD. USA. <http://kinetics.nist.gov/kinetics/>
15. Si - Ok Ryu, Soon Muk Hwang and Kenneth J. De Witt., NASA Contractor Report 195473. May 1995. <https://ntrs.nasa.gov/api/citations/19950021274/downloads/19950021274.pdf>
16. Warnatz J., *Combustion chemistry*. Ed. by W. C. Gardiner, Pub. Springer-Verlag. NewYork, 1984, pp. 197–360.
17. Ronald J. Duchovic and J. David Pettigrew, *J. Phys. Chem.* 1994, vol. 42, iss. 98, pp. 10794–10801. DOI:10.1021/j100093a020

18. Karkach S. P., Osherov V. I., *J. Chem. Phys.* 1999, vol. 110, no. 24, pp. 11918–11927.  
<https://doi.org/10.1063/1.479131>
19. Harding L. B., Maergoiz A. I., Troe J., and Ushakov V. G., *J. Chem. Phys.*, 2000, vol. 113, no. 24, pp. 11019–11034. <https://doi.org/10.1063/1.1314374>
20. Konnov A. A. *Khimicheskaya Fizika*. 2004, vol. 23, no. 8, pp. 5–18.
21. Baulch D. L., Bowman C. T., Cobos C. J., Cox R. A., Kerr J. A., Pilling M. J., Stocker D., Troe J., Tsang W., Walker R. W., Warnatz J., *J. Phys. Chem. Ref. Data*, 2005, vol. 34, no. 3, pp. 757–1397.  
<https://doi.org/10.1063/1.1748524>
22. Konnov A. A., *Combustion and Flame*, 2008, vol. 152, no. 4, pp. 507–528.  
<https://doi.org/10.1016/j.combustflame.2007.10.024>
23. Alekseev V. A., Konnov A. A., *Combustion and Flame*, 2018, vol. 194, pp. 28–36.  
<https://doi.org/10.1016/j.combustflame.2018.04.011>
24. Chun-Hung Wang, Artëm E. Masunov, Timothy C. Allison, Sungho Chang, Chansun Lim, Yui Jin, Subith S. Vasu, *J. Phys. Chem. A.*, 2019, vol. 123, no. 50, pp. 10772–10781.  
DOI:10.1021/acs.jpca.9b08789
25. Conway Robert R, Summers Michael E, Stevens Michael H., Cardon Joel G., Preusse Peter, Offermann Dirk, *Geophys. Res. Lett.*, 2000, vol. 27, no. 17, pp. 2613–2616.
26. Sander S. P., Friedl R. R., DeMore W. B., Ravishankara A. R., Golden D. M., Kolb C. E., Kurylo M. J., Hampson R. F., Huie R. E., Molina M. J., Moortgat G. K., *JPL Publication 00-3*, Jet Propulsion Laboratory, California Institute of Technology, Pasadena, CA, 2000.  
[https://jpldataeval.jpl.nasa.gov/pdf/JPL\\_00-03.pdf](https://jpldataeval.jpl.nasa.gov/pdf/JPL_00-03.pdf)
27. Niles F.E., *J. Chem. Phys.*, 1970, vol. 52, pp. 408–424.
28. Smith K., Thomson R., *Computer modeling of gas lasers*, Plenum Press, 1978, 416 p.
29. Dekker K., Verwer J.G., *Stability of Runge-Kutta methods for stiff nonlinear differential equations*. North-Holland, 1984, 307 p.
30. *The use of computational mathematics in chemical and physical kinetics*. Ed. Polak L. S. Moscow, Nauka, 1969, 280 p.
31. Belov A. A., Bulatov P. E., Kalitkin N. N., Comparative analysis of automatic step selection algorithms for stiff Cauchy problems, *Preprints of Keldysh IAM RAS*, 2019, № 146, 34 p. [in Russian].  
<http://doi.org/10.20948/prepr-2019-146>
32. Danilov M.F., Kalashnikov E.V., *High Temperature*, 1995, vol. 33, no. 5, pp. 653–658.
33. Danilov M. F., Analysis of two methods for estimating the temperature dependence of the gas-phase chemical reactions rate constants, *Physical-Chemical Kinetics in Gas Dynamics*, 2023, vol. 24, no. 1. [in Russian]. <http://chemphys.edu.ru/issues/2023-24-1/articles/1032>.  
<http://doi.org/10.33257/PhChGD.24.1.1032>
34. Tikhonov A. N., Arsenin V. Ya., *Methods for solving ill-posed problems*, Moscow, Nauka, 1979, 284 p. [in Russian].
35. Arushanyan O. B., Zaletkin S. F., *Numerical solution of ordinary differential equations in Fortran*, Moscow: MGU, 1990, 336 p. [in Russian].

Статья поступила в редакцию 26 октября 2023 г.