

Санкт-Петербургский государственный университет

Фундаментальная математика и механика
Молекулярно-кинетическая теория жидкости и газа

Баялина Дарина Куанышевна



Расчет сечений диссоциации с помощью обратного преобразования Лапласа

Дипломная работа

Научный руководитель:
заведующий кафедрой гидроаэромеханики,
профессор, доктор физико-математических наук
Кустова Е. В.

Рецензент:
младший научный сотрудник лаборатории
вычислительной аэродинамики,
Институт теоретической и прикладной механики
им. С.А. Христиановича СО РАН
Молчанова А. Н.

Санкт-Петербург

2016

SAINT-PETERSBURG STATE UNIVERSITY

Fundamental Mathematics and Mechanics

Molecular-kinetic theory of fluids and gases

Darina Baialina

Calculation of dissociation cross sections using Laplace inverse transformation

Graduation Thesis

Scientific supervisor:

Head of the chair of hydroaeromechanics,
professor, Doctor of Physical and Mathematical sciences

Elena Kustova

Reviewer:

Junior researcher, Laboratory of computational aerodynamics,
Institute of Theoretical and Applied Mechanics of RAS, Novosibirsk

Alexandra Molchanova

Saint-Petersburg

2016

Содержание

Условные обозначения.....	4
Введение.....	5
Глава 1. Теоретическая часть.....	8
1.1 Определение сечений реакции диссоциации.....	8
1.2 Определение коэффициентов скорости реакции диссоциации.....	9
1.3 Метод расчёта.....	10
Глава 2. Расчётная часть.....	12
2.1. Аппроксимация для коэффициентов скорости реакции диссоциации.....	12
2.2 Нахождение сечений реакции диссоциации.....	19
2.3 Построение и анализ полученных сечений.....	20
2.4 Сравнение полученных результатов с моделью твёрдых сфер.....	21
Заключение.....	25
Список литературы.....	26

Условные обозначения

<i>Символ</i>	<i>Размерность</i>	<i>Определение</i>
T	К	температура
E	Дж	поступательная энергия молекулы
k	$1.38 \cdot 10^{-23}$ Дж/К	постоянная Больцмана
$m_{cd} = m_c m_d / (m_c + m_d)$	кг	приведённая масса частиц
σ_{ijkl}^{diss}	м ²	сечение реакции диссоциации
ε_j	Дж	вращательная энергия частицы, не зависящая от колебательного уровня
ε_i	Дж	колебательная энергия частицы
N_A	$6.022 \cdot 10^{23}$ моль ⁻¹	число Авогадро

ВВЕДЕНИЕ.

Для решения множества современных задач требуется вычисление сечений столкновений, приводящих к химическим реакциям. Так, в задачах кинетической теории газов знание сечений необходимо, в частности, для расчета интегралов столкновений, поправок первого порядка к коэффициентам скорости неравновесных реакций, расчета релаксационного давления. Сведения о сечениях столкновений требуются также для решения задач неравновесной газовой динамики методом прямого статистического моделирования (ПСМ). В частности, данные о сечениях диссоциации необходимы для расчёта течения за фронтом ударной волны при входе космического корабля в атмосферы планет. В этом случае за фронтом начинает резко возрастать температура, вследствие чего происходит процесс диссоциации. Также данные о сечениях диссоциации полезно знать при проектировании жидкостных ракетных двигателей. В камере сгорания такого двигателя могут достигаться крайне высокие температуры, это вызывает активную диссоциацию продуктов сгорания топлива вплоть до получения атомарных кислорода O, азота N, водорода H и т.д., что является нежелательным в данном случае. Изучение реакции диссоциации необходимо для многих прикладных и инженерных задач, т.к. при ней происходит качественное изменение состава газа, что приводит к изменениям его характеристик и свойств, а это значительно влияет на поведение параметров вещества в целом.

Получением сечений физико-химических процессов ранее занимался ряд авторов [1, 2, 3, 4, 5, 6, 7, 8, 9, 10]. В этих работах различными методами сечения были получены из данных о коэффициентах скоростей процессов. В работе [5] сечения находились путём сравнения формул для коэффициентов скорости реакции, первая из которых получена на основе функции распределения от некоторого значения энергии столкновения, а вторая – из закона Аррениуса. В [10] предложен новый подход к моделированию

высокотемпературной неравновесной диссоциации в воздухе на уровне молекулярных столкновений. Информация об энергетической зависимости конкретных сечений реакций определяется численно из имеющейся макроскопической информации о зависимости коэффициента скорости реакции от поступательной и колебательной температур. Проверяется предложенная модель методом прямого статистического моделирования Монте-Карло. В работе [7] поуровневое сечение диссоциации получено с помощью обратного преобразования Лапласа, которое определяется путём минимизации квадрата разницы между эталонными коэффициентами скорости и коэффициентами скорости, полученными с помощью параметризации тестового сечения. Затем численно, с помощью метода трапеций, оценивается полученный интеграл. В работе Рыдалевской [1] описывается метод определения сечений столкновений по известной зависимости в общем случае для однотемпературного приближения, а в работе [2] были вычислены сечения вращательных переходов для молекул параводорода.

Группа профессора Капителли из университета Бари [11] с помощью методов молекулярной динамики провела точные траекторные расчеты коэффициентов скорости диссоциации, дающие значения коэффициентов скорости реакции для каждого колебательного уровня как функции температуры $K_i(T)$. Исходя из полученных таблиц для коэффициентов скорости диссоциации, интересно получить точные выражения для сечений диссоциации.

Эта задача уже рассматривалась в работах [8, 9]. В этих работах формулы для $K_i(T)$ были получены путём интерполяции полиномами. Полученные Д. В. Макаркиным формулы для сечений дают хорошую точность при расчете коэффициентов скорости диссоциации. Недостатком модели [8, 9] является то, что сечения могут становиться отрицательными в некотором диапазоне энергий, что неверно с физической точки зрения. В

этой работе мы попробуем найти другую аппроксимацию, обеспечивающую неотрицательную величину сечений во всем диапазоне энергий. Итак, *целью работы* является решение задачи о нахождении сечений столкновений при известных поуровневых коэффициентах скорости реакции диссоциации молекулы азота N_2 при столкновении с атомом азота N и реакции диссоциации молекулы кислорода O_2 при столкновении с атомом кислорода O .

Исходя из поставленной цели работы, были обозначены следующие *задачи*:

1. Для выбранных реакций найти наиболее подходящие аппроксимации для коэффициентов скорости диссоциации $K_i(T)$, пригодные для дальнейшего применения обратного преобразования Лапласа.
2. Вычислить сечения реакций путём применения обратного преобразования Лапласа (ОПЛ).
3. Проанализировать полученные результаты для разных уровней, а также сравнить результаты, найденные по построенной модели и по модели твёрдых сфер.

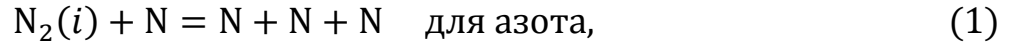
ГЛАВА 1. ТЕОРЕТИЧЕСКАЯ ЧАСТЬ

1.1 Определение сечений реакции диссоциации

В данной работе будут рассматриваться химические реакции, возникающие при столкновении частиц, а это процессы, которые имеют вероятностный характер. Эффективное сечение определяет вероятность протекания такого процесса и важно для описания поведения частиц при столкновении. Для определения эффективного сечения, прежде всего, вводят определение дифференциального сечения столкновения. Так, для бинарного столкновения, приводящего к изменению внутренней энергии молекул дифференциальное сечение рассеяния $\sigma_{ij}^{kl}(g, \chi, \varepsilon)$ равно отношению числа молекул с относительной скоростью g , которые при этом с i -ого колебательного и j -ого вращательного уровней переходят на k -ый и l -ый уровни, соответственно, причем вектор g повернется на полярный угол χ и азимутальный угол ε , к общему числу молекул. Если дифференциальное сечение проинтегрировать по всем углам χ и ε , то получится полное эффективное сечение. Оно является функцией относительной скорости сталкивающихся частиц. В физическом смысле при столкновении двух частиц оно определяет площадь сечения цилиндра столкновений, в который частицы должны попасть, чтобы имел место тот или иной процесс. Поэтому сечение реакции имеет размерность м^2 .

В данной работе рассматривается реакция диссоциации. Это реакция, при которой сталкивающиеся частицы разбиваются на меньшие составляющие. В нашем случае молекула азота N_2 и молекула кислорода O_2 , сталкиваясь с атомом азота N и кислорода O , соответственно, разбиваются на два атома азота N и два атома кислорода O . Так как партнёрами по столкновению являются не молекулы, а атомы, сечение не зависит от k и l . Однако мы будем рассматривать ещё более простую модель, полагая, что сечение диссоциации σ_{ij}^{diss} не зависит от вращательного уровня j . Далее

будем обозначать сечение диссоциации как $\sigma_i^{diss} = \sigma_i$. Уравнения рассматриваемых реакций диссоциации имеют вид:



где i – колебательный уровень молекулы.

1.2 Определение коэффициентов скорости реакции диссоциации

В данной работе мы будем находить сечения диссоциации по известным поуровневым коэффициентам скорости реакции. Это возможно, так как кинетическая теория даёт следующее выражение для коэффициента скорости реакции [12]:

$$K_i(T) = \left(\frac{kT}{2\pi m_{cd}}\right)^{\frac{1}{2}} \sum_{jl} \frac{s_j s_l}{Z_{i,rot} Z_{k,rot}} \int_0^\infty \exp\left(-\gamma^2 - \frac{\varepsilon_j}{kT} - \frac{\varepsilon_l}{kT}\right) \gamma^3 \sigma_{ijkl}^{diss} d\gamma \quad (3)$$

где γ – безразмерная относительная скорость сталкивающихся частиц, ε_j , ε_l – вращательные энергии уровней j и l сталкиваемых частиц, s_j – статистический вес j -ого вращательного уровня, $Z_{rot} = \sum_j s_j e^{-\frac{\varepsilon_j}{kT}}$ – вращательная статистическая сумма.

Так как партнёр по столкновению – атом, то его вращательная энергия $\varepsilon_l = 0$, соответствующая статистическая сумма равна единице и суммирование по l пропадает. Тогда получаем упрощённое выражение для коэффициента скорости реакции:

$$K_i(T) = \left(\frac{kT}{2\pi m_{cd}}\right)^{\frac{1}{2}} \sum_j \frac{s_j}{Z_{rot}} \int_0^\infty \exp\left(-\gamma^2 - \frac{\varepsilon_j}{kT}\right) \gamma^3 \sigma_{ij}^{diss} d\gamma \quad (4)$$

Теперь учтём наше допущение, что сечение не зависит от вращательного уровня j , а также перейдём от безразмерной скорости γ к

поступательной энергии частиц E по формулам $\gamma = \sqrt{\frac{m_{cd}}{2kT}} g$ и $E = \frac{m_{cd}g^2}{2}$, где g – относительная скорость молекул. Получим

$$K_i(T) = \left(\frac{8kT}{\pi m_{cd}}\right)^{\frac{1}{2}} \int_0^{\infty} \exp\left(-\frac{E}{kT}\right) \frac{E}{kT} \sigma_i(E) d\frac{E}{kT} \quad (5)$$

Данная формула будет использоваться для дальнейших расчётов.

1.3 Метод расчёта

Для K_i существуют данные траекторных расчетов [11], [14]. На их основе будем находить аппроксимацию для K_i , а затем и выражения для сечений. Полиномиальная аппроксимация, предложенная в [8], давала отрицательные значения сечений в некотором диапазоне энергий. Поэтому мы будем искать аппроксимацию в более подходящем виде.

Произведём следующую замену в выражении (5):

$$t = \frac{E}{k}, \quad x = \frac{1}{T}$$

и обозначим

$$\left(\frac{E}{k}\right) \sigma_i(E) = t \sigma_i(kt) = f_i(t).$$

Тогда (5) принимает вид:

$$\tilde{K}_i(x) = \left(\frac{8k}{\pi m_{cd}}\right)^{\frac{1}{2}} x^{\frac{3}{2}} \int_0^{\infty} \exp(-tx) f_i(t) dt \quad (6)$$

Сравним полученную формулу (6) с формулой прямого преобразования Лапласа:

$$F(s) = \mathcal{L}\{f(t)\} = \int_0^{\infty} e^{-st} f(t) dt, \quad (7)$$

где $F(s)$ называют изображением, а $f(x)$ – оригиналом. Итак, в нашем случае получим выражение для изображения

$$F_i(x) = \sqrt{\frac{\pi m_{cd}}{8k}} \tilde{K}_i(x) x^{-3/2} \quad (8)$$

Для отыскания сечения нам нужно применить обратное преобразование Лапласа, которое позволит определить оригинал по известному отображению. Вообще говоря, поставленная задача является некорректной, т.к. мы рассматриваем операторное уравнение I рода $Ax = f$. Здесь A – линейный оператор. В бесконечномерном пространстве, если существует обратный оператор к A , то он необязательно непрерывен. Таким образом, поставленная задача о нахождении сечения с помощью ОПЛ в общем случае является некорректной. В этой работе, однако, мы получаем сечения для конкретного случая и не претендуем на решение в общем случае.

Итак, если получить удачное приближение для коэффициентов скорости реакции, то с помощью применения обратного преобразования Лапласа к выражению (8) можно в аналитическом виде найти $\sigma_i(E)$ как оригинал по изображению. Искать соответствующий вид ОПЛ будем с помощью таблиц [13].

ГЛАВА 2. РАСЧЁТНАЯ ЧАСТЬ

2.1 Аппроксимация для коэффициентов скорости реакции диссоциации

Группой профессора Капителли были проведены точные траекторные расчёты методами молекулярной динамики [11] и получены значения коэффициентов скорости диссоциации. Полученные данные о коэффициентах представлены в электронной базе данных [14]. Они имеют вид таблиц значений коэффициентов для колебательных уровней молекул азота N_2 и кислорода O_2 в диапазоне температур от 300 до 20000К. Значения коэффициентов скорости в таблицах даны не для каждого уровня, и с ростом температуры значения коэффициентов очень резко возрастают. Всё это в совокупности вызвало определенные трудности при нахождении аппроксимации для коэффициентов скорости диссоциации. Мы требовали, чтобы вид аппроксимации был пригоден для дальнейшего применения ОПЛ и чтобы полученные далее выражения для сечений не имели разногласий с физикой процесса.

Исходя из данных траекторных расчётов [11], [14], для реакции диссоциации молекулы азота N_2 при столкновении с атомом азота N была получена следующая аппроксимация для коэффициента скорости реакции:

$$K_i = \frac{AT^{-1/4}}{N_A} C_{2i} \exp\left(\frac{\varepsilon_i - C_{1i}}{kT}\right), \quad (9)$$

где ε_i – энергия i -го колебательного уровня молекулы азота, берётся из работы [15], а постоянная A , совпадающая с константой из закона Аррениуса, – из [16]. Коэффициенты C_{1i} и C_{2i} были подобраны для каждого колебательного уровня молекулы методом наименьших квадратов. Значения коэффициента C_{1i} показаны в таблице 1. Заметим, что C_{1i} дискретно зависит от номера энергетического уровня. C_{2i} зависит от номера энергетического уровня следующим образом:

$$C_{2i} = a_1 i^3 + a_2 i^2 + a_3 i + a_4, \quad (10)$$

значения коэффициентов a_i приведены в таблице 2.

Отношение констант в этом случае будет $A/N_A = 7.16 \cdot 10^{-2} \text{ см}^3/\text{с}$. Показатель степени $n = -1/4$ выбран для удобства при дальнейшем применении ОПЛ.

Таб. 1. Значения коэффициентов C_{1i}

$1.786 \cdot 10^{-18}$	$i \leq 8$
$1.71 \cdot 10^{-18}$	$9 \leq i \leq 34$
$1.68 \cdot 10^{-18}$	$35 \leq i \leq 52$
$1.66 \cdot 10^{-18}$	$53 \leq i$

Таб.2 Значения коэффициентов в формуле для C_{1i}

a_1	$5.24 \cdot 10^{-19}$
a_2	$-7.41 \cdot 10^{-17}$
a_3	$6.42 \cdot 10^{-15}$
a_4	$7.3 \cdot 10^{-14}$

Аналогично, опираясь на траекторные расчёты, была найдена аппроксимация для коэффициента скорости диссоциации молекулы кислорода O_2 при столкновении с атомом кислорода O:

$$K_i = \frac{AT^{-1/10}}{N_A} C_{2i} \exp\left(\frac{C_{1i}}{T}\right), \quad (11)$$

где T имеет размерность К, а отношение констант в этом случае будет $A/N_A = 1,53 \cdot 10^{-10} \text{ м}^3/\text{с}$.

Коэффициент C_{1i} выражается полиномом третьей степени от номера колебательного уровня

$$C_{1i} = b_1 i^3 + b_2 i^2 + b_3 i + b_4, \quad (12)$$

значения коэффициентов полинома (12) представлены в таблице 3.

Коэффициент C_{2i} выражается полиномом 4-ой степени

$$C_{2i} = d_1 i^4 + d_2 i^3 + d_3 i^2 + d_4 i + d_5, \quad (13)$$

значения коэффициентов полинома (13) представлены в таблице 4.

Таб. 3. Значения коэффициентов в формуле (12)

b_1	-0,3867
b_2	2,7425
b_3	1901,9
b_4	-61696

Таб. 4. Значения коэффициентов в формуле (13)

$i \backslash d_i$	d_1	d_2	d_3	d_4	d_5
$0 \leq i \leq 31$	0	$2 \cdot 10^{-9}$	$-1 \cdot 10^{-7}$	$3 \cdot 10^{-6}$	$7 \cdot 10^{-5}$
$32 \leq i \leq 37$	0	0	$7 \cdot 10^{-6}$	$5 \cdot 10^{-4}$	$7.9 \cdot 10^{-3}$
$38 \leq i \leq 46$	$8 \cdot 10^{-7}$	-10^{-3}	$8 \cdot 10^{-3}$	-0.23	2.4049

Сравним коэффициенты скорости диссоциации, полученные из данных траекторных расчётов и вычисленные по формулам (9) для азота и (11) для кислорода. Из анализа рисунков 1-8 видим, что коэффициент скорости диссоциации растёт с увеличением температуры и номера колебательного уровня. При этом коэффициент скорости диссоциации кислорода значительно выше, чем соответствующий коэффициент в азоте, что подтверждается на практике, т.к. молекула кислорода O_2 скорее диссоциирует, чем молекула азота N_2 . Отметим, что при температурах выше 2000К и для азота, и для кислорода разница между коэффициентами, полученными из данных траекторных расчётов и вычисленными по выше найденным аппроксимациям, лежит в пределах одного порядка. Отсюда следует, что была найдена хорошая аппроксимация для коэффициентов скорости диссоциации, пригодная для дальнейшего применения ОПЛ.

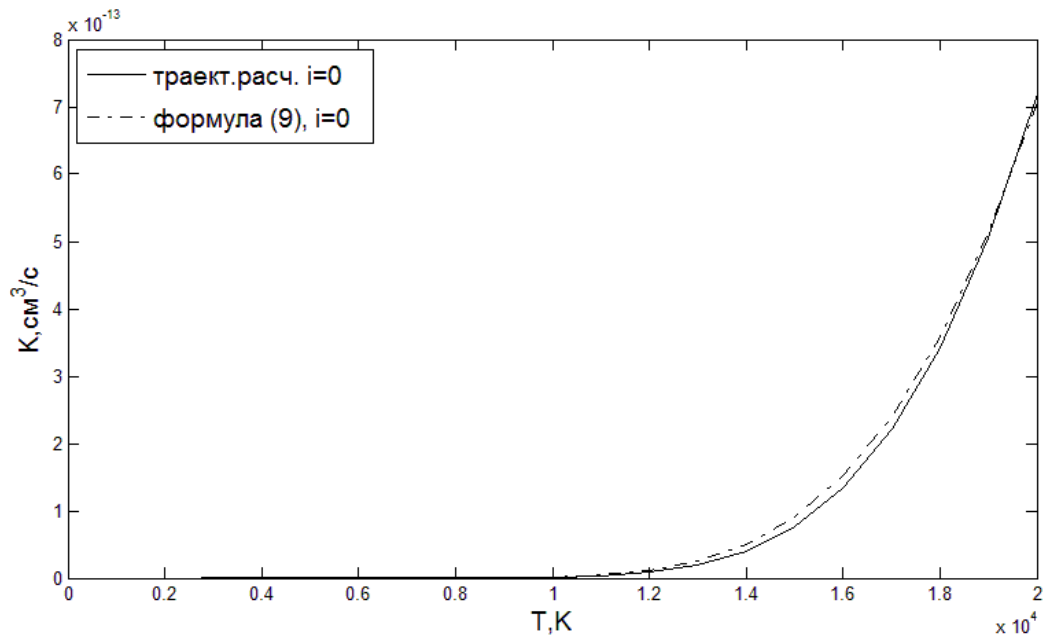


Рис. 1. Коэффициенты скорости диссоциации молекулы азота N_2 как функции температуры, полученные из результатов траекторных расчётов (штрих-пунктир) и вычисленные с помощью полученной аппроксимации (9) (сплошная кривая) для $i=0$.

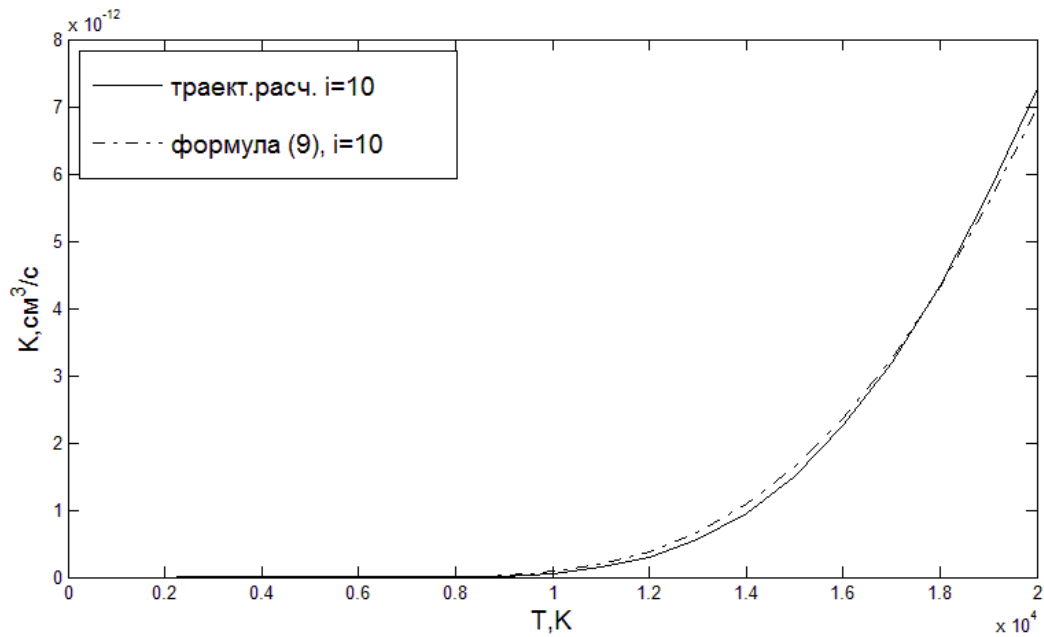


Рис. 2. Коэффициенты скорости диссоциации молекулы азота N_2 как функции температуры, полученные из результатов траекторных расчётов (штрих-пунктир) и вычисленные с помощью полученной аппроксимации (9) (сплошная кривая) для $i=10$.

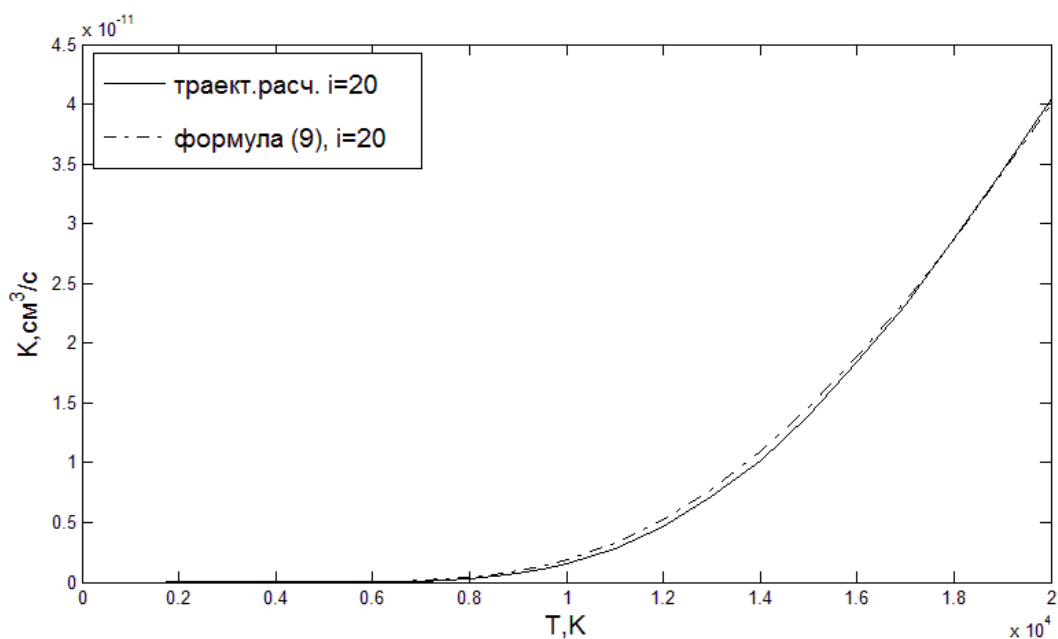


Рис. 3. Коэффициенты скорости диссоциации молекулы азота N_2 как функции температуры, полученные из результатов траекторных расчётов (штрих-пунктир) и вычисленные с помощью полученной аппроксимации (9) (сплошная кривая) для $i=20$.

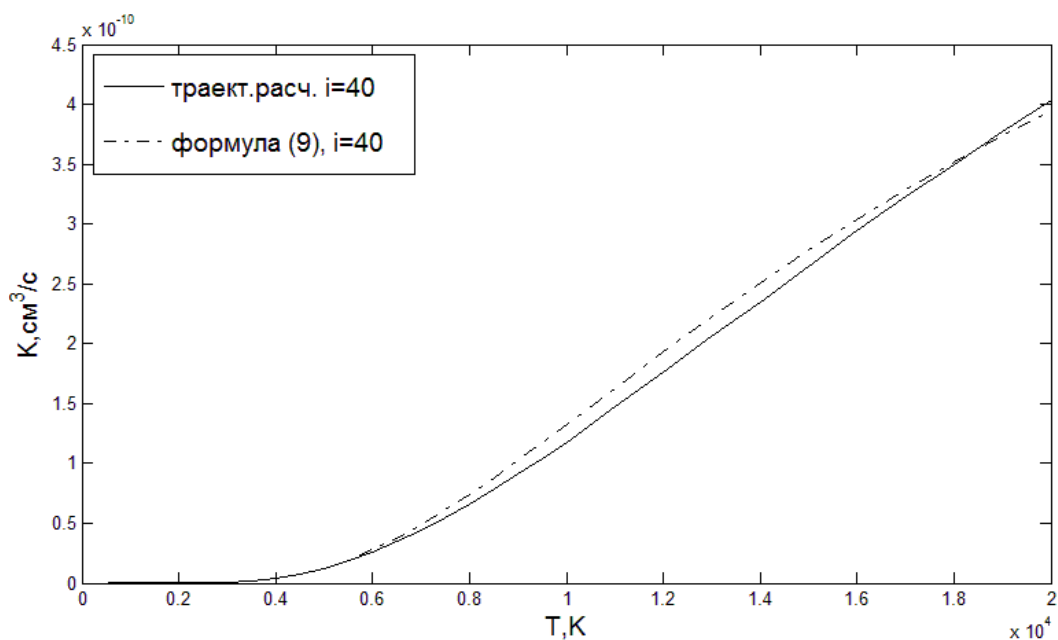


Рис. 4. Коэффициенты скорости диссоциации молекулы азота N_2 как функции температуры, полученные из результатов траекторных расчётов (штрих-пунктир) и вычисленные с помощью полученной аппроксимации (9) (сплошная кривая) для $i=40$.

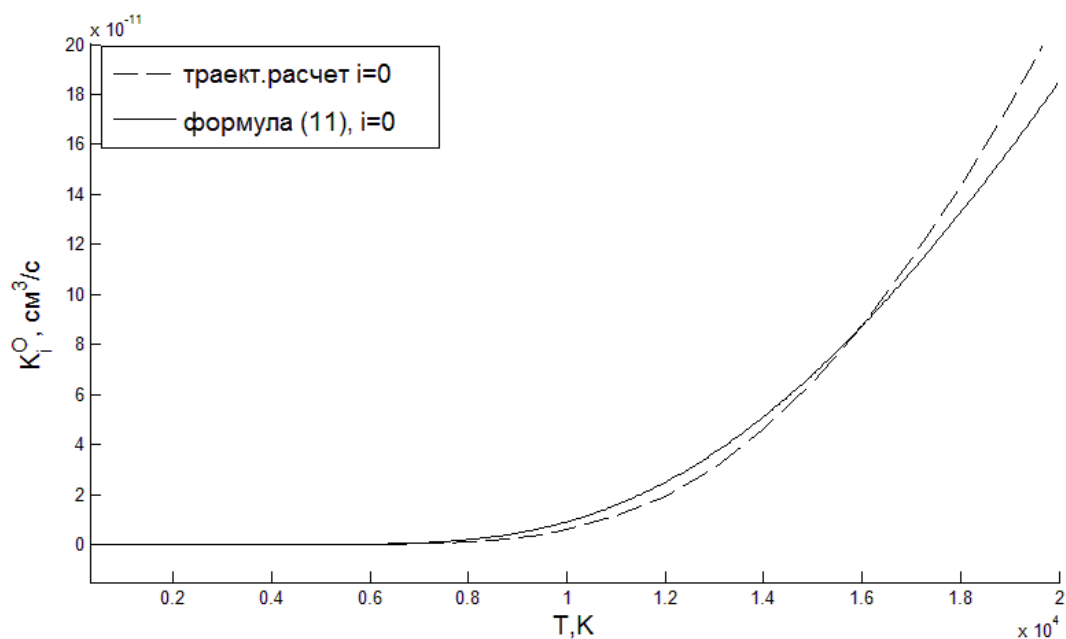


Рис. 5. Коэффициенты скорости диссоциации молекулы кислорода O_2 как функции температуры, полученные из результатов траекторных расчётов (пунктир) и вычисленные с помощью полученной аппроксимации (11) (сплошная кривая) для $i=0$.

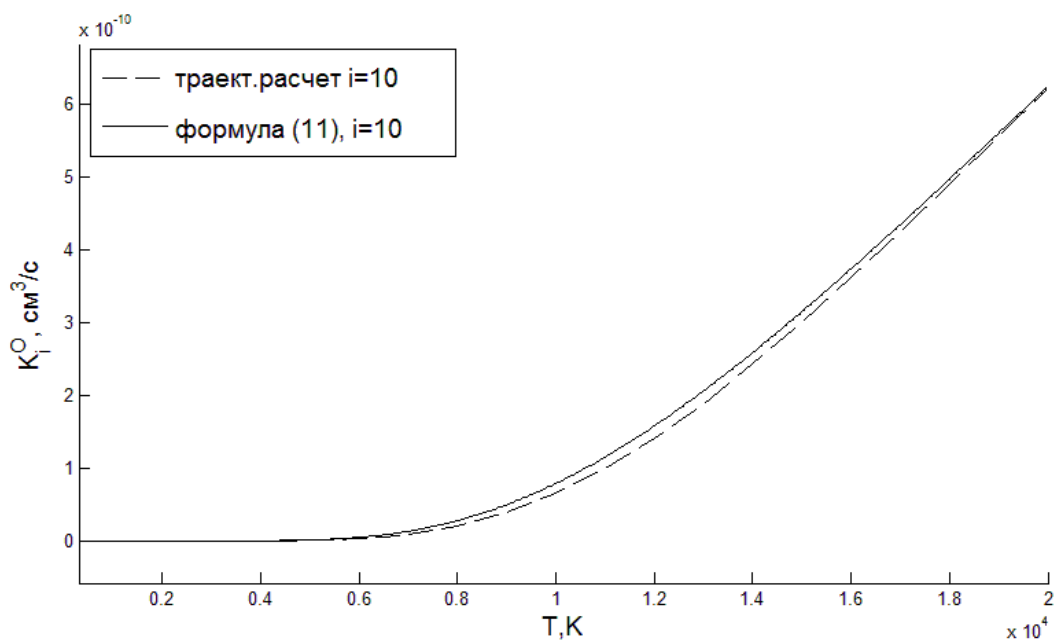


Рис. 6. Коэффициенты скорости диссоциации молекулы кислорода O_2 как функции температуры, полученные из результатов траекторных расчётов (пунктир) и вычисленные с помощью полученной аппроксимации (11) (сплошная кривая) для $i=10$.

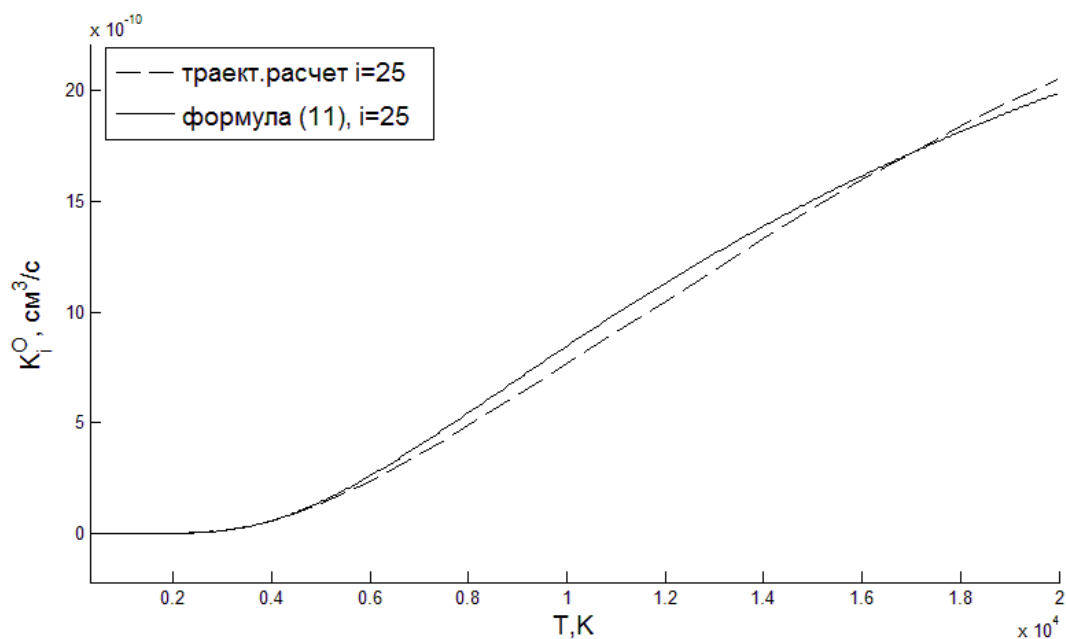


Рис. 7. Коэффициенты скорости диссоциации молекулы кислорода O_2 как функции температуры, полученные из результатов траекторных расчётов (пунктир) и вычисленные с помощью полученной аппроксимации (11) (сплошная кривая) для $i=25$.

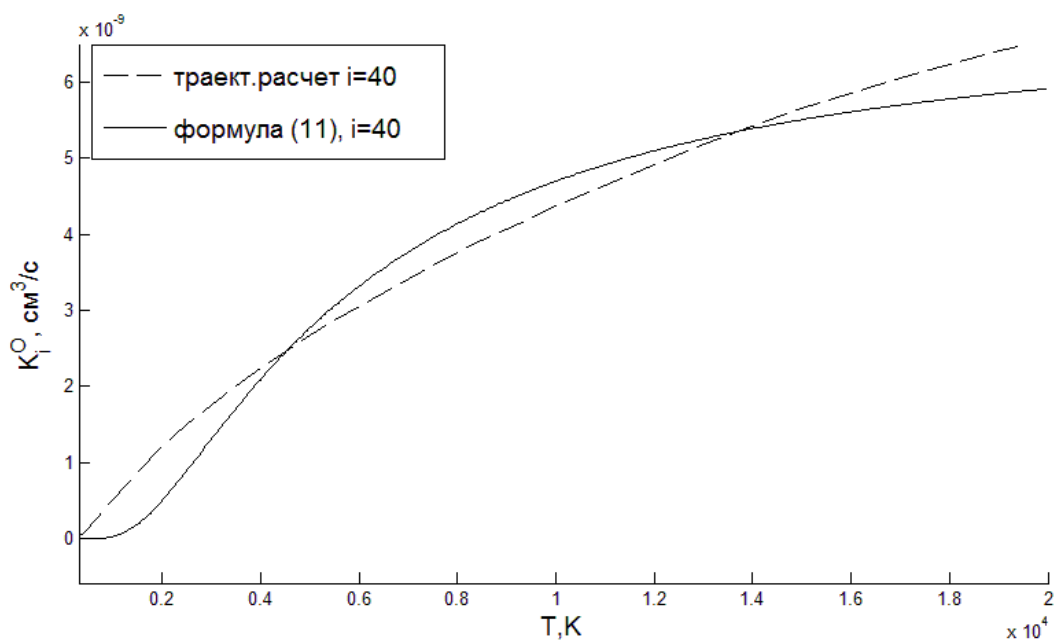


Рис. 8. Коэффициенты скорости диссоциации молекулы кислорода O_2 как функции температуры, полученные из результатов траекторных расчётов (пунктир) и вычисленные с помощью полученной аппроксимации (11) (сплошная кривая) для $i=40$.

2.2 Нахождение сечений реакции диссоциации

Найдём выражение для сечений диссоциации молекулы азота N_2 при столкновении с атомом азота N . Для кислорода все процедуры выполняются аналогичным образом.

Итак, производя замену $x = \frac{1}{T}$ и подставляя (9) в формулу для изображения (8), получим

$$F_i(x) = \sqrt{\frac{\pi m_{cd}}{8k}} \frac{Ax^{-5/4}}{N_A} C_{2i} \exp\left(\frac{(\varepsilon_i - C_{1i})x}{k}\right). \quad (12)$$

Используя справочник [13], найдём выражение для сечения как оригинал по изображению (12)

$$f_i(t) = \begin{cases} 0, & \text{если } 0 < t < \frac{C_{1i} - \varepsilon_i}{k} \\ \sqrt{\frac{\pi m_{N_2N}}{8k}} \frac{AC_{2i}}{N_A} \frac{\left(t - \frac{C_{1i} - \varepsilon_i}{k}\right)^{1/4}}{0.91}, & \text{если } t \geq \frac{C_{1i} - \varepsilon_i}{k} \end{cases} \quad (13)$$

Функция $f_i(t)$ определяет вероятность реакции (1) диссоциации молекулы азота N_2 при столкновении с атомом азота N . Производя обратную замену, получаем итоговую формулу для сечения диссоциации молекулы азота

$$\sigma_i(kT) = \begin{cases} 0, & \text{если } 0 < t < \frac{C_{1i} - \varepsilon_i}{k} \\ \sqrt{\frac{\pi m_{N_2N}}{8k}} \frac{AC_{2i}}{N_A} \frac{\left(t - \frac{C_{1i} - \varepsilon_i}{k}\right)^{1/4}}{0.91t}, & \text{если } t \geq \frac{C_{1i} - \varepsilon_i}{k} \end{cases} \quad (13)$$

Аналогичным образом, подставляя формулу (11) в (8), применяя ОПЛ и производя обратную замену, получаем выражение для сечения реакции (2)

$$\sigma_i(kT) = \sqrt{\frac{\pi m_{O_2O}}{8k}} \frac{AC_{2i}}{N_A} \begin{cases} 0, & \text{если } t \leq C_{1i} \\ \frac{(t - C_{1i})^{2/5}}{0.89t}, & \text{если } t > C_{1i} \end{cases} \quad (14)$$

Итак, путём обратного преобразования Лапласа были получены аналитические выражения для поуровневых сечений скорости реакций (1), (2). Из формул (13), (14) видно, что реакция диссоциации происходит только в том случае, если суммарная кинетическая энергия сталкивающихся частиц преодолевает некоторое пороговое значение.

2.3 Построение и анализ полученных сечений

Построим полученные сечения выбранных реакций на графике как функции от энергий на разных уровнях для азота (рис. 9) и для кислорода (рис. 10). Заметим, что сечения диссоциации немонотонны. По графикам видно, что сечения $\sigma = 0$ до некоторого порогового значения. Это значит, что реакция диссоциации не происходит, если энергия при столкновении меньше этого порогового значения. Также стоит отметить, что пороговые значения энергии на разных колебательных уровнях сильно отличаются друг от друга. С ростом колебательного уровня порог сдвигается в область низких энергий, что подтверждают многие исследования диссоциации. По достижении порогового значения сечение резко возрастает до максимума, а затем с дальнейшим ростом энергии плавно убывает. С физической точки зрения, точка максимума на графиках сечений показывает энергию, при которой диссоциация молекулы при столкновении с атомом наиболее вероятна. Сравнивая графики на рис. 9 для реакции диссоциации молекулы азота N_2 и на рис.10 для реакции диссоциации молекулы кислорода O_2 , замечаем, что значения сечений для кислорода существенно превышают значения сечений для азота. Кроме того, пороговые значения энергии в кислороде заметно ниже. Это объясняется тем, что в молекуле азота N_2 атомы связаны тремя электронными парами, так называемой тройной ковалентной связью, что значит, что молекула азота крайне прочна. В молекуле кислорода O_2 между атомами наблюдается гораздо более слабая

связь. Поэтому молекула кислорода скорее диссоциирует при столкновении, чем молекула азота.

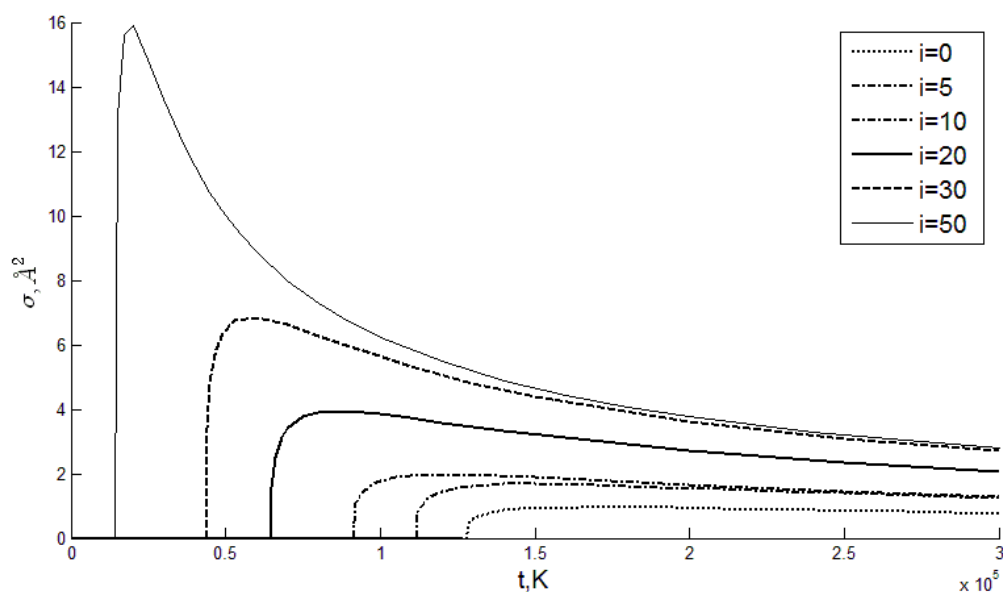


Рис.9 Зависимость сечений диссоциации молекулы N_2 от энергии на разных уровнях

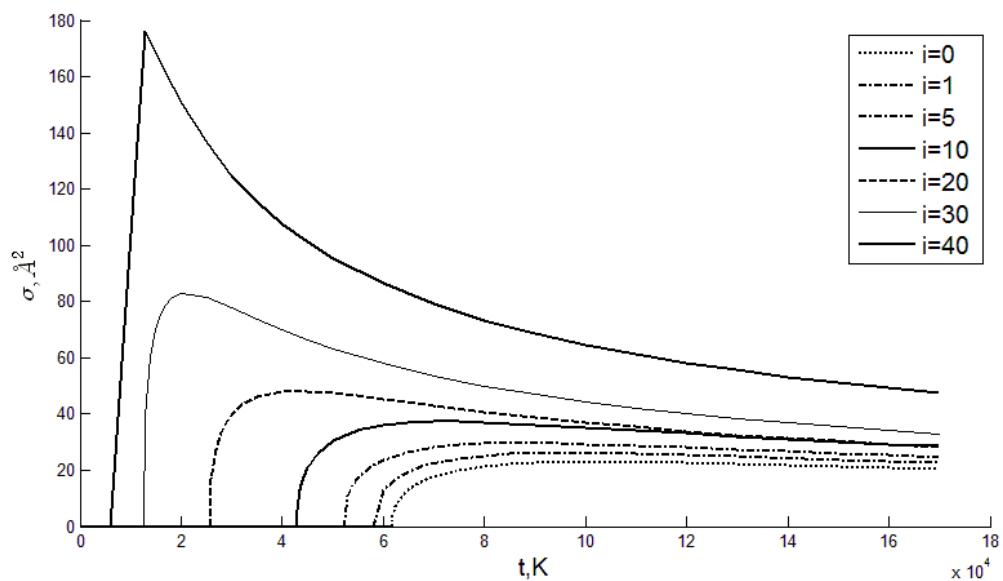


Рис. 10 Зависимость сечений диссоциации молекулы O_2 от энергии на разных уровнях

2.4 Сравнение полученных результатов с моделью твёрдых сфер

Теперь сравним сечения, полученные по формулам (13) для азота и (14) для кислорода, с сечениями для модели твёрдых сфер. Будем

рассматривать выражения для сечений, основанные на модели твёрдых сфер без учёта внутренних степеней свободы молекулы. Имеем два случая модели твёрдых сфер:

1) С вкладом в активацию всей энергии относительного движения частиц

Для этого случая

$$\sigma(E) = \begin{cases} 0, & E < E_d \\ \pi R^2, & E > E_d \end{cases} \quad (15)$$

где E – энергия столкновения частиц, а E_d – энергия диссоциации, R – газокинетический радиус столкновения.

2) С вкладом в активацию радиальной составляющей энергии относительного движения частиц (иначе говоря, вдоль линии, соединяющей центры масс этих частиц)

$$\sigma(E) = \begin{cases} 0, & E < E_d \\ \pi R^2 \left(1 - \frac{E_d}{E}\right), & E > E_d \end{cases} \quad (16)$$

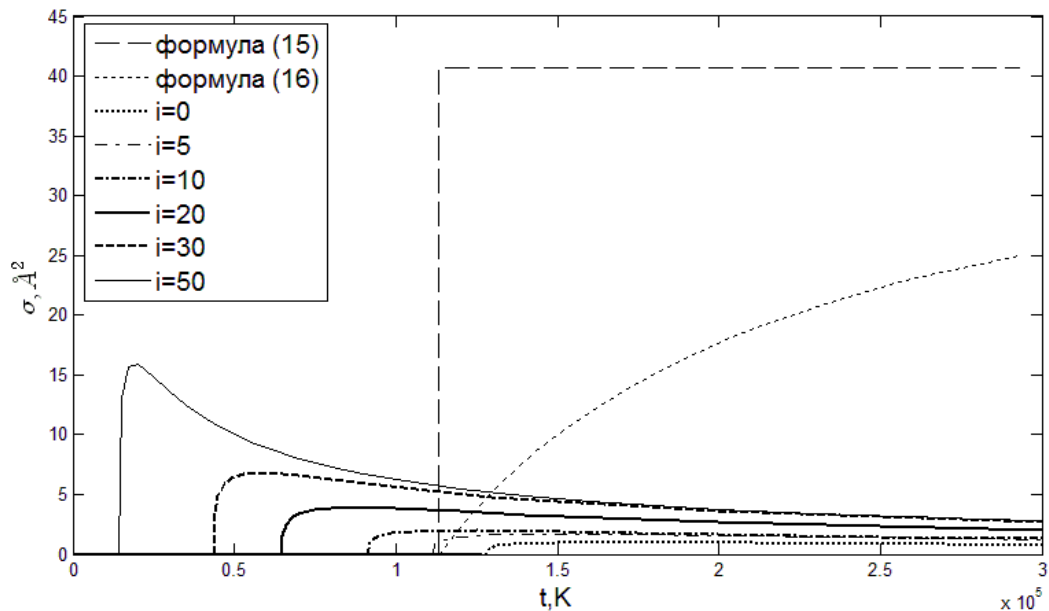


Рис. 11 Сечения реакции диссоциации молекулы азота N_2 для разных моделей: модель твёрдых сфер с вкладом в активацию всей энергии относительного движения (крупный пунктир) и с вкладом в активацию только радиальной составляющей энергии (мелкий пунктир), а также сечения, построенные по полученной формуле (13) для $i = 0, 5, 10, 20, 30, 50$.

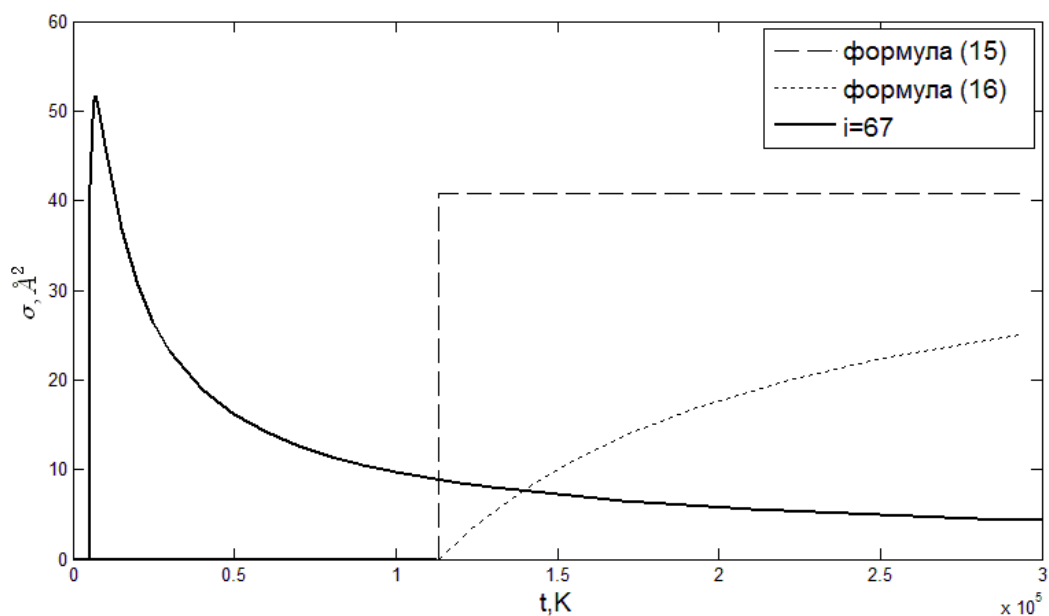


Рис. 12 Сечения реакции диссоциации молекулы азота N_2 для разных моделей: модель твёрдых сфер с вкладом в активацию всей энергии относительного движения (крупный пунктир) (а, б) и с вкладом в активацию только радиальной составляющей энергии (мелкий пунктир) (а, б), а также сечения, построенные по полученной формуле (13) для $i = 67$.

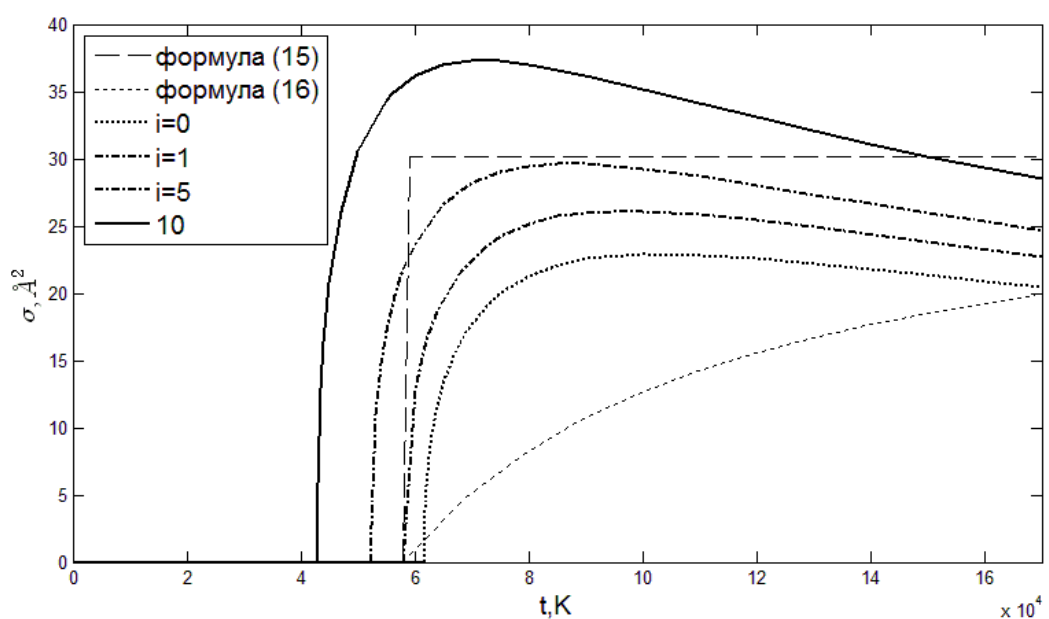


Рис. 13 Сечения реакции диссоциации молекулы кислорода O_2 для разных моделей: модель твёрдых сфер с вкладом в активацию всей энергии относительного движения (крупный пунктир) и с вкладом в активацию только радиальной составляющей энергии (мелкий пунктир), а также сечения, построенные по полученной формуле (13) для $i = 0, 1, 5, 10$.

Сравним вид сечений, вычисленных по формулам (13) и (14), с видом сечений, соответствующих модели твёрдых сфер (15) и (16). Результаты приведены на рис.11-12 для азота и рис.13-14 для кислорода.

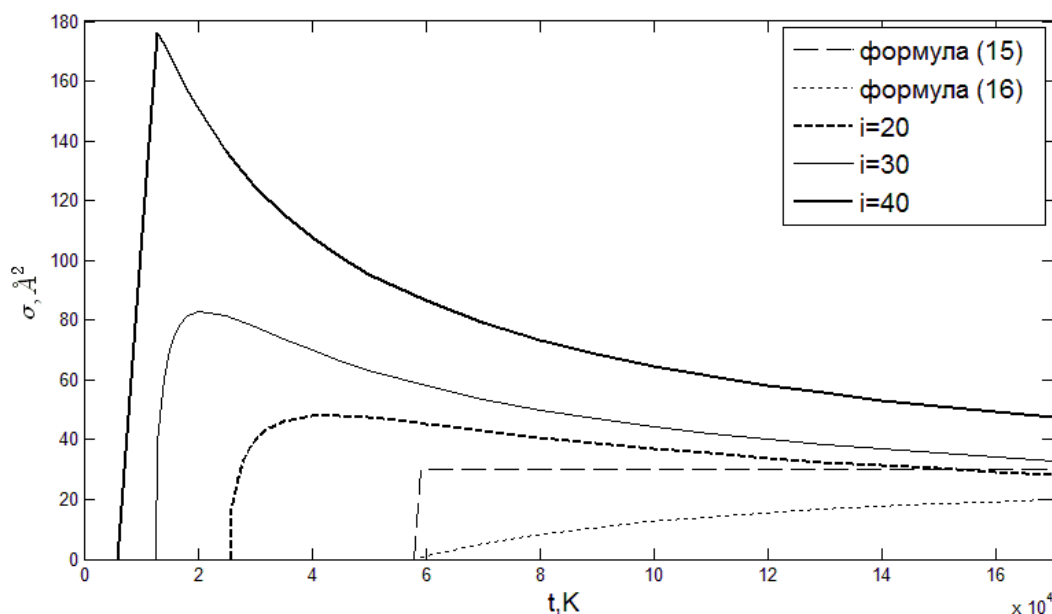


Рис. 14 Сечения реакции диссоциации молекулы кислорода O_2 для разных моделей: модель твёрдых сфер с вкладом в активацию всей энергии относительного движения (крупный пунктир) и с вкладом в активацию только радиальной составляющей энергии (мелкий пунктир), а также сечения, построенные по полученной формуле (13) для $i = 20, 30, 40$.

Значительным минусом модели твёрдых сфер является то, что она не даёт зависимости от номера колебательного уровня, и пороговое значение равно энергии диссоциации. Это не соответствует реальному поведению частиц при столкновении, т.к. данная модель не демонстрирует зависимость порогового значения сечений диссоциации от номера колебательного уровня, которая наблюдается в реальных процессах, вследствие чего порог диссоциации, предсказанный моделью твёрдых сфер, оказывается сильно завышенным на высоких уровнях колебательной энергии. Для азота на последнем уровне разница превышает 10^5 К, а для кислорода $5 \cdot 10^4$ К. Модель твёрдых сфер даёт слишком завышенные значения сечений для диссоциации молекулы азота по сравнению с моделью (13). В кислороде модель твёрдых сфер с вкладом в активацию всей энергии по сравнению с моделью (14) даёт удовлетворительные, но очень грубые значения сечений на всех уровнях, а с вкладом в активацию только радиальной составляющей энергии даёт заниженные значения.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В данной работе для коэффициентов скорости K_i диссоциации молекулы азота N_2 при столкновении с атомом N и молекулы кислорода O_2 при столкновении с атомом кислорода O были найдены аппроксимации соответственно (9) и (11), наилучшим образом приближающие коэффициенты скорости реакции диссоциации, рассчитанные методами молекулярной динамики. Путём обратного преобразования Лапласа для соответствующих реакций были получены аналитические выражения для сечений реакции диссоциации (13) для азота и (14) для кислорода. Построены графики сечений как функций энергии на разных колебательных уровнях. Произведено построение сечений выбранных реакций для модели твёрдых сфер с вкладом в активацию всей энергии относительного движения и с вкладом в активацию только радиальной составляющей энергии. Сравнение моделей показало, что выражения для сечений, полученные с помощью моделей твёрдых сфер, слишком грубо описывают процесс диссоциации, не учитывая зависимость сечений от колебательного уровня молекулы. Вследствие этого модель твёрдых сфер предсказывает гораздо более низкие значения сечений по сравнению с моделью (14) в кислороде и, напротив, сильно завышенные значения по сравнению с моделью (13) в азоте. Также модель твёрдых сфер сильно завышает порог энергии, при котором происходит диссоциация на высоких уровнях энергии в кислороде и азоте, т.к. за пороговое значение берётся значение энергии диссоциации, т.е. энергии только последнего колебательного уровня молекулы. Это даёт основания считать метод обратного преобразования Лапласа более пригодным для поиска сечений. Полученными результатами для сечений можно пользоваться при решении задач неравновесной аэродинамики.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- [1] *М.А. Рыдалевская* «Об определении сечений столкновений по известным скоростям химических реакций» Вестник Ленинградского университета серия 1 Математика, механика, астрономия. 1967. Вып. 4 (№1), Стр.119-123.
- [2] *М.А. Рыдалевская, А.В.Калмыков* Получение сечения вращательных переходов молекул параводорода из экспериментальных данных по поглощению звука // Вестник Ленинградского университета серия 1 Математика, механика, астрономия. 1979. Вып. 4 (№19), Стр.70-75.
- [3] *Bird, G.A.* Simulation of multi-dimensional and chemically reacting flows, Rarefied Gas Dynamics: Proceedings of the 11th International Symposium , edited by R. Campargue, Vol. 1, Paris, 1979, pp. 365-388.
- [4] *Brian L. Haas and Iain D. Boyd.* Models for direct Monte Carlo simulation of coupled vibration-dissociation. Phys. Fluids A 5, 478 (1993)
- [5] *Bird, G.A.* Molecular Gas Dynamics and the Direct Simulation of Gas Flows // Clarendon, Oxford, England, UK, 1994
- [6] *Ye.A. Bondar and M.S. Ivanov* DSMC Dissociation Model Based on Two-Temperature Chemical Rate Constant. AIAA Paper, 2007, No. 2007-0614.
- [7] *P. Minelli, F. Esposito, D. Bruno, M. Capitelli, S. Longo* Extracting Cross Sections from Rate Coefficients: Application to Molecular Gas Dissociation // Journal of Thermophysics and Heat Transfer, 2011, V. 25, №3, p. 374—381
- [8] *Кустова Е.В., Макаркин Д.В.* Определение сечений реакции диссоциации по поуровневым коэффициентам скорости реакции // Вестник Санкт-Петербургского университета. Серия 1. Математика. Механика. Астрономия. 2012. № 4. С. 100-105.

- [9] *Kustova E.V, Makarkin D.V., Mekhonoshina M.A.* Normal Mean Stress in Non-equilibrium Viscous N_2/N Flows with Dissociation and Electronic Excitation // AIP Conference Proceedings , 2012, Vol. 1501, p, 1086-1093.
- [10] *Ye.A. Bondar, A.A. Shevyrin, Y.S. Chen, A.N. Shumakova, A.V. Kashkovsky, M.S. Ivanov.* Direct Monte Carlo simulations of high-temperature chemical reactions in air. Thermophysics and Aeromechanics, 2013, Vol. 20, No. 5, pp. 553-564, DOI:10.1134/S0869864313050035.
- [11] *Armenise I., Esposito F., Capitelli M.* Dissociation-recombination models in hypersonic boundary layer flows // Chem. Phys. 2007. Vol. 336. P. 83–90.
- [12] *Е.А.Нагнибеда, Е.В.Кустова.* Кинетическая теория процессов переноса и релаксации в потоках неравновесных реагирующих газов. СПб: Изд. С.-Петербург. ун-та, 2003. 272 с.
- [13] *Г. Корн, Т. Корн.* Справочник по математике для научных работников и инженеров. М.: Наука, 1973, 238 с.
- [14] PHYS4ENTRY planetary entry integrated models seventh framework programme[интернет-ресурс]:
Phys4entrydb.ba.imip.cnr.it/Phys4EntryDB/index.php.
- [15] *Esposito, F., Capitelli, M., Gorse, C.:* Quasi-classical dynamics and vibrational kinetics in $N_2(v)$ -N system // Chem. Phys. Vol. 257, P. 193–202 (2000)
- [16] *Mc Kenzie R.L., Arnold J.O.* Experimental and theoretical investigations of the chemical kinetics and nonequilibrium CN radiation behind shock waves in CO₂-N₂ Mixture // AIAA -67-322.