

АКУСТИКА И МОЛЕКУЛЯРНАЯ ФИЗИКА

УДК 541.124

КОНСТАНТЫ СКОРОСТИ ДИССОЦИАЦИИ АТМОСФЕРНЫХ ГАЗОВ

А. И. Осипов, С. Л. Шелепин
(кафедра молекулярной физики)

E-mail: osipov@phys.msu.ru

На основе предложенного метода расчета уровней сечений диссоциации, основанного на решении некорректной обратной задачи, вычислены константы скорости диссоциации молекул атмосферных газов в широком диапазоне температур.

Изучение химических процессов в атмосфере, возникающих при движении летательных аппаратов со сверхзвуковой скоростью, требует знания констант скоростей химических реакций в атмосфере. Одной из важнейших реакций является диссоциация молекул атмосферных газов O_2 , N_2 , CO , NO . Константы скорости диссоциации молекул этих газов известны в довольно узком интервале температур. Вместе с тем в самой атмосфере температуры меняются в пределах от 200 до 1000 К, а локальный разогрев атмосферы летательными аппаратами и метеорами может достигать $10^4 - 10^5$ К. Экстраполяция экспериментальных данных в область низких и высоких температур осуществляется обычно с помощью формулы Аррениуса, параметры которой определяются из сопоставления с наиболее надежными экспериментальными данными. Так, в работе [1] для констант скорости диссоциации двухатомных молекул предложена следующая аппроксимационная формула

$$K_0 = AT^n (1 - \exp(-\theta/T)) \exp(-D/T), \quad (1)$$

где θ — характеристическая колебательная температура, D — энергия диссоциации в градусах Кельвина. Параметры A и n приведены в [1].

Целью настоящей работы является расчет на основе предложенного ранее метода [2] констант скоростей диссоциации молекул N_2 , O_2 , CO , NO при столкновениях с N_2 , O_2 , N и O в области температур 300–40 000 К и вывод приближенных аппроксимационных формул для них.

Метод расчета состоит в следующем. Наиболее надежные экспериментальные данные [1, 3] о константах скоростей реакций, полученные в узком диапазоне температур, использованы для расчета сечений реакций как функций относительной поступательной \mathcal{E} и внутренней \mathcal{E}_v энергий сталкивающихся частиц (считается, что реакции идут при бинарных столкновениях без образования комплексов). Сечения реакции $\sigma(\mathcal{E}_v)$ определяются путем решения обратной задачи с использованием метода регуляризации Тихонова [4]. Затем эти сечения усредняются с

помощью максвелл-больцмановского распределения по поступательной и внутренней энергиям. Найденные таким образом константы скорости диссоциации справедливы уже в более широком диапазоне температур. Их значения можно аппроксимировать аналитическими формулами, которые сравниваются с аппроксимацией (1).

Рассматривается следующая схема диссоциации. Молекула моделируется ангармоническим осциллятором, уровни колебательной энергии которого описываются стандартным четырехчленным выражением. При столкновении молекул с частицами окружающего газа происходит диссоциация с каждого колебательного уровня v с эффективным сечением $\sigma_v(\mathcal{E}_v)$.

Константа скорости диссоциации в условиях термического равновесия определяется выражением

$$K(T) = \frac{1}{kT} \left(\frac{8}{\pi \mu kT} \right)^{1/2} \frac{1}{Q} \sum_{v=0}^{v^*} \exp\left(-\frac{\mathcal{E}_v}{kT}\right) \times \int_{D-\mathcal{E}_v}^{\infty} \mathcal{E} \exp\left(-\frac{\mathcal{E}}{kT}\right) \sigma_v(\mathcal{E}) d\mathcal{E}, \quad (2)$$

где μ — приведенная масса сталкивающихся частиц, D — энергия диссоциации, Q — колебательная статистическая сумма.

Если ввести уровневые константы скорости диссоциации

$$K_v(T) = \frac{1}{kT} \left(\frac{8}{\pi \mu kT} \right)^{1/2} \frac{1}{Q} \exp\left(-\frac{\mathcal{E}_v}{kT}\right) \times \int_{D-\mathcal{E}_v}^{\infty} \mathcal{E} \exp\left(-\frac{\mathcal{E}}{kT}\right) \sigma_v(\mathcal{E}) d\mathcal{E}, \quad (3)$$

то

$$K(T) = \sum_{v=0}^{v^*} K_v(T). \quad (4)$$

Уравнение (3) является исходным для определения $\sigma_v(\mathcal{E})$, если известно значение $K_v(T)$. В качестве нулевого приближения предполагается, что все $K_v(T)$

одинаковы. В таком случае $K_v^{(0)}(T) = \frac{K(T)}{v^*+1}$, где v^* — последний дискретный уровень. С помощью этого значения $K_v^{(0)}(T)$ путем решения обратной задачи для уравнения (3) получаем $\sigma_v^{(0)}(\mathcal{E})$.

Далее уточняем значение $K_v(T)$, считая, что

$$K_v^{(1)}(T) = \alpha(v)K_v^{(0)}. \quad (5)$$

Функция $\alpha(v)$ находится из решения обратной задачи для уравнения (4), которое теперь записывается в виде

$$1 = \sum_{v=0}^{v^*} \frac{\alpha(v)}{v^*+1}. \quad (6)$$

Граничные условия для $\alpha(v)$ выбирались в виде $\alpha(0) = 0$ и $\alpha(v^*) = \sigma_0/\max(\sigma_{v^*})$, где σ_0 — газокинетическое сечение. В соответствии с траекторными расчетами [5, 6] функция $\alpha(v)$ должна быть такой, что $\sigma_{v+1}^{(1)} > \sigma_v^{(1)}$. Кроме того, очевидно, что $\alpha(v) \geq 0$.

В общем случае уравнение (6) имеет бесконечное множество решений. Однако применение системы описанных выше условий позволяет существенно

сузить класс возможных решений. Более того, наложенных условий оказывается достаточно, чтобы с помощью метода регуляризации получить приближенное решение.

Найденное значение $\alpha(v)$ позволяет вычислить уточненные сечения $\sigma_v^{(1)}(\mathcal{E})$:

$$\sigma_v^{(1)} = \alpha(v)\sigma_v^{(0)}. \quad (7)$$

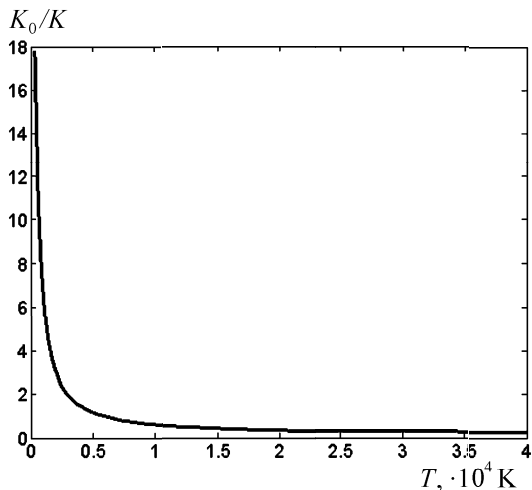
Сечение $\sigma_v^{(0)}$ искалось в виде функции, имеющей нулевое значение при $\mathcal{E} = D - \mathcal{E}_v$ и нулевую производную на границе интервала \mathcal{E}^* . Значение \mathcal{E}^* выбиралось из условия нечувствительности результатов к \mathcal{E}^* .

Граничные условия для $\sigma_v^{(0)}$ и требование наличия не более одного максимума позволяют из уравнения (3) получить по крайней мере два вида решений: сечение в виде колоколообразной кривой и в форме размытой ступеньки. В соответствии с траекторными расчетами [5] в работе выбирается сечение в форме размытой ступеньки.

Для иллюстрации на рисунке приведено отношение K_0 к рассчитанному значению $K(T)$ для реак-

Коэффициенты аппроксимации

Система	Диапазон температур	Формула	A	B	n	p
O ₂	[300, 13500]	8	4.10 · 10 ¹⁸	8.13 · 10 ³	-1	1.3
	[13500, 40000]		2.79 · 10 ²³	1.22 · 10 ⁻⁵	-1	-1
	[300, 13500]	8	4.13 · 10 ¹⁸	8.20 · 10 ³	-1	1.3
	[13500, 40000]		2.83 · 10 ²³	1.20 · 10 ⁻⁵	-1	-1
O	[300, 40000]	9	9.11 · 10 ¹⁵	6.95 · 10 ⁻⁵	0.3	-1
N	[300, 40000]	9	9.10 · 10 ¹⁵	7.56 · 10 ⁻⁵	0.3	-1
N ₂	[300, 28000]	9	3.01 · 10 ¹⁹	1.66 · 10 ²	-0.62	0.47
	[28000, 40000]		1.38 · 10 ¹⁹	2.08 · 10 ⁻⁶	-0.62	-1
	[300, 28000]	9	3.10 · 10 ¹⁹	1.72 · 10 ²	-0.62	0.47
	[28000, 40000]		1.37 · 10 ¹⁹	2.02 · 10 ⁻⁶	-0.62	-1
O	[300, 26200]	9	5.03 · 10 ¹⁹	1.26 · 10 ²	-0.62	0.47
[26200, 40000]	2.63 · 10 ¹⁹		2.75 · 10 ⁻⁶	-0.62	-1	
N	[300, 26500]	9	5.11 · 10 ¹⁹	1.28 · 10 ²	-0.62	0.47
[26500, 40000]	2.65 · 10 ¹⁹		2.73 · 10 ⁻⁶	-0.62	-1	
NO	[300, 17900]	9	1.68 · 10 ¹⁸	21.8	-0.37	0.1
	[17900, 40000]		2.03 · 10 ¹⁷	5.44 · 10 ⁻⁶	-0.37	-1
	[300, 17900]	9	1.99 · 10 ¹⁸	26.1	-0.37	0.1
	[17900, 40000]		2.04 · 10 ¹⁷	5.38 · 10 ⁻⁶	-0.37	-1
O	[300, 3785]	8	9.99 · 10 ¹⁴	2.12 · 10 ⁷	0	2.45
[3785, 20000]	1.93 · 10 ¹⁵		1.79 · 10 ⁻⁴	0	-1	
[20000, 40000]	-7.19 · 10 ¹⁴		-1.34 · 10 ⁻⁴	0	-1	
N	[300, 3785]	8	9.99 · 10 ¹⁴	1.46 · 10 ⁷	0	2.45
[3785, 20000]	1.91 · 10 ¹⁵		1.73 · 10 ⁻⁴	0	-1	
[20000, 40000]	-7.30 · 10 ¹⁴		-1.35 · 10 ⁻⁴	0	-1	
CO	[300, 40000]	9	3.96 · 10 ²¹	3.71 · 10 ⁴	-1.15	1.02
	[300, 40000]	9	3.42 · 10 ²¹	4.41 · 10 ⁴	-1.15	1.02
	[300, 40000]	9	-3.37 · 10 ²²	-6.35 · 10 ²	-1.15	0.5
	[300, 40000]	9	-1.94 · 10 ²²	-5.57 · 10 ²	-1.15	0.5



Отношение констант скорости диссоциации $K_0(T)/K(T)$ для CO-N₂

ции $\text{CO} + \text{N}_2 = 2\text{O} + \text{N}_2$ как функция температуры. Видно, что в области высоких температур $K(T)$ и $K_0(T)$ примерно совпадают. В области низких температур $K(T)$ может отличаться от $K_0(T)$ на несколько порядков.

Отношение $K_0(T)/K(T)$ имеет аналогичный вид и для других пар частиц. При этом в области высоких температур $K(T)$ меньше $K_0(T)$ в 1–5 раз, а в области низких температур — максимальное расхождение составляет несколько порядков. Отметим, однако, что в этой области температур нет надежных экспериментальных данных, с которыми можно

было бы сравнить наши результаты и результаты работ [1, 3].

Найденные значения $K(T)$ аппроксимировались формулами вида

$$K(T) = AT^n(1 + BT^{-p})^{-1} \exp(-D/T) \quad (8)$$

для экспериментальных данных из [3] и

$$K(T) = AT^n(1 + BT^{-p})^{-1}(1 - \exp(-\theta/T)) \exp(-D/T) \quad (9)$$

для экспериментальных данных из [1]. Значения A , B , n , p приведены в таблице. Аппроксимации воспроизводят рассчитанные константы с точностью 5–20%.

Литература

1. Ибрагимова Л.Б., Смахов Г.Д., Шаталов О.П. // Механика жидкостей и газов. 1999. № 1. С. 181.
2. Осипов А.И., Шелепин С.Л. // Вестн. Моск. ун-та. Физ. Астрон. 2003. № 5. С. 37 (Moscow University Phys. Bull. 2003. N 5. P. 45).
3. Jerig L., Thielen K., Roth P. // AIAA J. 1990. **29**, N 7. P. 1136.
4. Тихонов А.Н., Гончарский А.В., Степанов В.В., Ягола А.Г. Численные методы решения некорректных задач. М., 1990.
5. Esposito F., Capitelli M. // Chem. Phys. Lett. 2002. **364**. P. 180.
6. Esposito F., Capitelli M. // Chem. Phys. Lett. 1999. **302**. P. 49.

Поступила в редакцию
07.07.04