

МЕХАНИКА

УДК 533.6.011

**ИСПОЛЬЗОВАНИЕ ОБРАТНОГО ПРЕОБРАЗОВАНИЯ ЛАПЛАСА
ДЛЯ ОПРЕДЕЛЕНИЯ ПОУРОВНЕВЫХ СЕЧЕНИЙ ДИССОЦИАЦИИ
И ОБМЕНОВ КОЛЕБАТЕЛЬНОЙ ЭНЕРГИЕЙ****Б. С. Байков, Д. К. Баялина, Е. В. Кустова*Санкт-Петербургский государственный университет,
Российская Федерация, 199034, Санкт-Петербург, Университетская наб., 7–9

В работе исследуются сечения VV- и VT-обменов в азоте и кислороде, а также сечения реакции диссоциации молекулы азота N_2 , зависящие от колебательного состояния частиц. Для VV- и VT-обменов были модифицированы исходные аппроксимации коэффициента скорости реакции, позволившие применить к ним обратное преобразование Лапласа в аналитической форме. Получена удовлетворительная аппроксимация для коэффициента скорости реакции диссоциации, пригодная для применения обратного преобразования Лапласа. Для всех перечисленных реакций получены аналитические выражения для сечений. Построены графики в широком диапазоне энергий и колебательных уровней. Проведен анализ полученных результатов. Показано, что сечения VV-обменов практически линейно возрастают с увеличением энергии столкновения. Реакции VT-обмена и диссоциации имеют ярко выраженный пороговый характер, сечения этих реакций ведут себя немонотонно. Порог диссоциации заметно сдвигается в область более низких энергий с ростом колебательного уровня. Использование модели твердых сфер приводит к существенной ошибке при расчете поуровневых сечений диссоциации. Результаты работы можно применять при решении задач неравновесной аэродинамики методами прямого статистического моделирования. Библиогр. 23 назв. Ил. 4. Табл. 2.

Ключевые слова: неравновесная колебательно-химическая кинетика, сечения реакций, поуровневый коэффициент скорости диссоциации, коэффициенты скорости VV- и VT-обменов.

1. Введение. В работе решается задача о нахождении сечений столкновений по известным поуровневым коэффициентам скоростей следующих процессов: VV-обмена колебательными квантами в молекулах азота N_2 и кислорода O_2 ; VT-обмена колебательной и поступательной энергией при столкновении молекулы и атома азота; VT-обмена при столкновении молекулы и атома кислорода; реакции диссоциации молекулы азота N_2 при столкновении с атомом азота N.

Сечения обменов внутренней энергии и химических реакций, зависящие от колебательного состояния партнеров по столкновению, необходимы для решения задач неравновесной газовой динамики методами прямого статистического моделирования

*Работа выполнена при поддержке СПбГУ (тема НИР 6.37.206.2016) и РФФИ (грант 15-08-03371).

© Санкт-Петербургский государственный университет, 2016

(ПСМ), а также в кинетической теории для расчета коэффициентов переноса и поправок первого порядка к коэффициентам скорости неравновесных реакций. В настоящее время достоверных данных о сечениях физико-химических процессов в литературе недостаточно. Во многих работах для расчета сечений используется модель твердых сфер или сфер переменного диаметра (VSS), а зависимость сечений от уровней внутренней энергии описывается с помощью стерических факторов, зачастую определяемых эмпирически и вносящих заметную неопределенность в результаты [1]. Квантово-кинетическая (Q-K) модель Бёрда [2], широко используемая в методах ПСМ, по сути является феноменологической и имеет ограниченную область применимости. Вычисление сечений методами молекулярной динамики [3–5] пока не удается непосредственно применять при решении задач неравновесной аэродинамики методами ПСМ в связи с большими затратами времени и ресурсов. Все это обуславливает актуальность построения простых и достаточно надежных моделей поуровневых сечений физико-химических процессов.

Задача о расчете сечений на основании данных о коэффициентах скоростей процессов уже рассматривалась в ряде работ [6–14]. Идея метода принадлежит М. А. Рыдалевской [6], в ее работах приводятся некоторые результаты для однотемпературного приближения. В работе [7] изучались поуровневые сечения диссоциации молекулы азота; обратное преобразование Лапласа получено путем минимизации квадрата разницы между эталонными коэффициентами скорости диссоциации и коэффициентами, полученными с помощью параметризации тестового сечения. Недостатком данного подхода является невозможность получения аналитических выражений для сечения диссоциации. Метод, используемый в данной работе, был предложен в работах [8, 9] и применен для расчета поуровневых сечений диссоциации азота. Однако в [8, 9] была использована неудачная аппроксимация для коэффициента скорости реакции, что приводило к нефизичным результатам и, в частности, отрицательным значениям сечений в некотором диапазоне энергий. Целью данной работы является усовершенствование подхода, предложенного в [8], для отыскания поуровневых сечений различных процессов в кислороде и азоте. С помощью обратного преобразования Лапласа получены аналитические выражения для сечений VV-, VT-обменов и диссоциации, зависящие от колебательного состояния молекул.

2. Теоретическая модель. Будем рассматривать физико-химические процессы, происходящие при столкновениях частиц. Уравнения для реакций VV-обмена имеют вид

$$N_2(i+1) + N_2(k) = N_2(i) + N_2(k+1), \quad (1)$$

$$O_2(i+1) + O_2(k) = O_2(i) + O_2(k+1), \quad (2)$$

где i, k — колебательные уровни молекул. Также рассматриваем VT-обмены при столкновении с атомом:

$$N_2(i) + N = N_2(i') + N, \quad (3)$$

$$O_2(i) + O = O_2(i') + O. \quad (4)$$

Уравнение реакции диссоциации азота при столкновении с атомом имеет вид

$$N_2(i) + N = N + N + N. \quad (5)$$

Кинетическая теория дает следующее выражение для поуровневого коэффициента скорости химической реакции или обмена энергией (в предположении, что сечение

столкновения не зависит от вращательного уровня молекулы) [15]:

$$K_i(T) = \left(\frac{8kT}{\pi m_{cd}} \right)^{1/2} \int_0^\infty \exp\left(-\frac{E}{kT}\right) \frac{E}{kT} \sigma_i(E) d\frac{E}{kT}, \quad (6)$$

где K_i — коэффициент скорости реакции диссоциации VV- или VT-обменов, k — постоянная Больцмана, T — температура в Кельвинах, E — поступательная энергия сталкивающихся частиц, σ_i — сечение столкновения, $m_{cd} = m_c m_d / (m_c + m_d)$ — приведенная масса сталкивающихся частиц сорта c и d . Для обменов колебательной энергией сечение и коэффициент скорости обмена зависят также от начального и конечного колебательных состояний партнеров по столкновению.

Произведем замену в выражении (6):

$$t = \frac{E}{k}, \quad x = \frac{1}{T}, \quad \left(\frac{E}{k} \right) \sigma_i(E) = t \sigma_i(kt) = f_i(t).$$

Тогда (6) принимает вид

$$\tilde{K}_i(x) = \left(\frac{8k}{\pi m_{cd}} \right)^{1/2} x^{3/2} \int_0^\infty \exp(-tx) f_i(t) dt. \quad (7)$$

Выражение (7) представляет собой не что иное, как преобразование Лапласа, где изображением является выражение

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

Таким образом, выражение для сечения реакции $\sigma_i(E)$ может быть получено путем применения обратного преобразования Лапласа к (8).

Следует отметить, что постановка задачи о решении уравнения (7) в общем случае некорректна, так как оператор, обратный к вполне непрерывному оператору (в нашем случае это интеграл из правой части (7)), если он существует, не обязательно является непрерывным. Однако в данной работе мы получаем сечения для конкретных частных случаев, которые проверяются сравнением с другими моделями.

3. Коэффициенты скорости VV- и VT-обменов. Для определения сечений VV- и VT-обменов будем использовать аналитические аппроксимации траекторных расчетов Г. Билинга [16, 17] коэффициентов скорости различных переходов колебательной энергии в молекулярных компонентах воздуха, приведенные в работе [18]. Все перечисленные ниже коэффициенты имеют размерность m^3/s .

Для коэффициента $K_{i+1,i}^{k,k+1}$ скорости VV-обмена в азоте (1) в работе [18] предложена формула

$$K_{i+1,i}^{k,k+1} = 2.5 \cdot 10^{-20} (i+1)(k+1) \left(\frac{T}{300} \right)^{3/2} e^{-\delta_{VV}|i-k|} \left(\frac{3}{2} - \frac{1}{2} e^{-\delta_{VV}|i-k|} \right), \quad \delta_{VV} = \frac{6.8}{\sqrt{T}}, \quad (9)$$

где δ_{VV} — поправка на ангармоничность колебаний. Анализируя формулу (9), видим, что она не подходит для применения к ней обратного преобразования Лапласа, так как конечное выражение не представляется в элементарных функциях, а нашей целью является получение аналитических выражений, пригодных для численных расчетов. В связи с этим в данной работе используется модификация формулы: вместо

поправки на ангармоничность δ_{VV} была взята ее аппроксимация в форме $c_1 + c_2/T$, где c_1 и c_2 — коэффициенты, полученные методом наименьших квадратов. Итоговое выражение для $K_{i+1,i}^{k,k+1}$ выглядит так:

$$K_{i+1,i}^{k,k+1} = 2.5 \cdot 10^{-20} (i+1)(k+1) \left(\frac{T}{300}\right)^{3/2} \exp \left\{ - \left(0.042101 + \frac{117.0378}{T} \right) |i-k| \right\} \times \left(\frac{3}{2} - \frac{1}{2} \exp \left\{ - \left(0.042101 + \frac{117.0378}{T} \right) |i-k| \right\} \right). \quad (10)$$

Коэффициенты, рассчитанные по формуле (10), практически не отличаются от коэффициентов, полученных по формуле (9). Ошибка не превышает 3.5%, что позволяет использовать формулу (10) в качестве аппроксимации $K_{i+1,i}^{k,k+1}$.

Для реакции VV-обмена в кислороде (2) коэффициент $K_{i+1,i}^{k,k+1}$ выражается формулой

$$K_{i+1,i}^{k,k+1} = 2.8 \cdot 10^{-24} (i+1)(k+1) T^{3/2} e^{\delta_{VV}(i-k)}, \quad \delta_{VV} = \frac{2.4}{\sqrt{T}}, \quad i \leq k. \quad (11)$$

По аналогии с азотом вместо формулы (11) будем использовать более удобную аппроксимацию, позволяющую получить аналитическое выражение для сечения:

$$K_{i+1,i}^{k,k+1} = 2.8 \cdot 10^{-24} (i+1)(k+1) T^{3/2} \exp \left\{ \left(0.015794 + \frac{40.94475}{T} \right) (i-k) \right\}, \quad i \leq k. \quad (12)$$

Ошибка аппроксимации не превышает 4%.

Коэффициент скорости VT-обмена в азоте (3) описывается выражением

$$K_{i,i'}^N = 1 \cdot 10^{-6} \exp \{ b_0 + b_1(i-i') + b_2(i-i')^2 + i(c_0 + c_1(i-i') + c_2(i-i')^2) \}, \quad i > i', \quad (13)$$

где коэффициенты b_i, c_i являются функциями температуры:

$$\begin{aligned} b_0 &= -25.078 - \frac{5633.1543}{T}; & b_1 &= -0.1554 + \frac{111.3426}{T}; \\ b_2 &= 0.0054 - \frac{2.189}{T}; & c_0 &= 0.0536 + \frac{122.4835}{T}; \\ c_1 &= 0.0013 - \frac{4.2365}{T}; & c_2 &= -1.197 \cdot 10^{-4} + \frac{0.0807}{T}. \end{aligned}$$

Мы будем рассматривать случай одноквантовых обменов, когда $i' = i - 1$. В этом случае формула (13) не требует предварительной модификации для применения к ней обратного преобразования Лапласа.

Для кислорода имеем

$$K_{i,i-1}^O = (3i-2) \frac{\varepsilon_1 O_2 - \varepsilon_0 O_2}{0.124} \frac{7 \cdot 10^{-20}}{\exp(30/T^{1/3})}, \quad (14)$$

$\varepsilon_1 O_2$ и $\varepsilon_0 O_2$ — энергии первых двух колебательных уровней молекулы кислорода, выраженные в см^{-1} . Для кислорода вместо формулы (14) будем использовать аппроксимацию

$$K_{i,i-1}^O = (3i-2) \frac{\varepsilon_1 O_2 - \varepsilon_0 O_2}{0.124} \frac{7 \cdot 10^{-20}}{\exp(0.046946 + 38.359793/T)}, \quad (15)$$

ошибка аппроксимации не превышает 4.4%.

4. Аппроксимация для коэффициента скорости диссоциации. В данной работе аппроксимацию для коэффициента скорости диссоциации мы будем искать, опираясь на данные траекторных расчетов [3, 19]. Отметим, что полиномиальная аппроксимация, предложенная в [8], дает отрицательные значения сечений в некотором диапазоне скоростей. В связи с этим мы искали более подходящую аппроксимацию. Аппроксимация K_i , пригодная для применения обратного преобразования Лапласа, имеет следующий вид

$$K_i = \frac{AT^{-1/4}}{N_A} C_{2i} \exp\left(\frac{\varepsilon_i - C_{1i}}{kT}\right), \quad (16)$$

где N_A — число Авогадро, ε_i — энергия i -го колебательного уровня молекулы азота [20], постоянная A совпадает с константой в законе Аррениуса и берется из работы [21]. Для нашего случая имеем $A/N_A = 7.16 \cdot 10^{-2} \text{ см}^3/\text{с}$. Показатель степени $n = -1/4$ выбран из соображений удобства применения обратного преобразования Лапласа. Коэффициенты C_{1i} и C_{2i} подбирались методом наименьших квадратов для каждого колебательного уровня. Коэффициент C_{1i} дискретным образом зависит от номера энергетического уровня, его значения отражены в таблице 1. Зависимость C_{2i} от номера колебательного уровня i можно выразить полиномом третьей степени:

$$C_{2i} = a_1 i^3 + a_2 i^2 + a_3 i + a_4, \quad (17)$$

коэффициенты a_i приведены в таблице 2.

Таблица 1. Значения коэффициентов C_{1i}

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

Таблица 2. Значения коэффициентов в формуле для C_{2i}

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

Сравним коэффициенты скорости диссоциации, полученные из результатов траекторных расчетов и вычисленные по аппроксимации (16) для $i = 0$ и $i = 10$ (рис. 1). Для температур выше 2000 К различие между K_i , полученными с помощью траекторных расчетов и по нашей аппроксимации, лежит в пределах одного порядка, что для коэффициентов скорости диссоциации является вполне удовлетворительным приближением. Это дает основание для использования формулы (16) в дальнейших расчетах.

5. Обратное преобразование Лапласа. Применим обратное преобразование Лапласа к формулам, полученным выше. При этом будем использовать справочник [22]. Так, преобразуя выражение (10), получаем

$$f_{i+1,i}^{k,k+1}(t)_{N_2} = 2.5 \cdot 10^{-20} (i+1)(k+1) \sqrt{\frac{\pi m_{N_2}}{16k}} \left(\frac{1}{300}\right)^{3/2} \times$$

$$\times \begin{cases} 0, & t < a_1|i-k|, \\ \frac{3}{2} e^{a_2|i-k|} \frac{(t - a_1|i-k|)^2}{2}, & a_1|i-k| \leq t < 2a_1|i-k|, \\ \frac{3}{2} e^{a_2|i-k|} \frac{(t - a_1|i-k|)^2}{2} - \frac{1}{2} e^{2a_2|i-k|} \frac{(t - 2a_1|i-k|)^2}{2}, & t \geq 2a_1|i-k|. \end{cases} \quad (18)$$

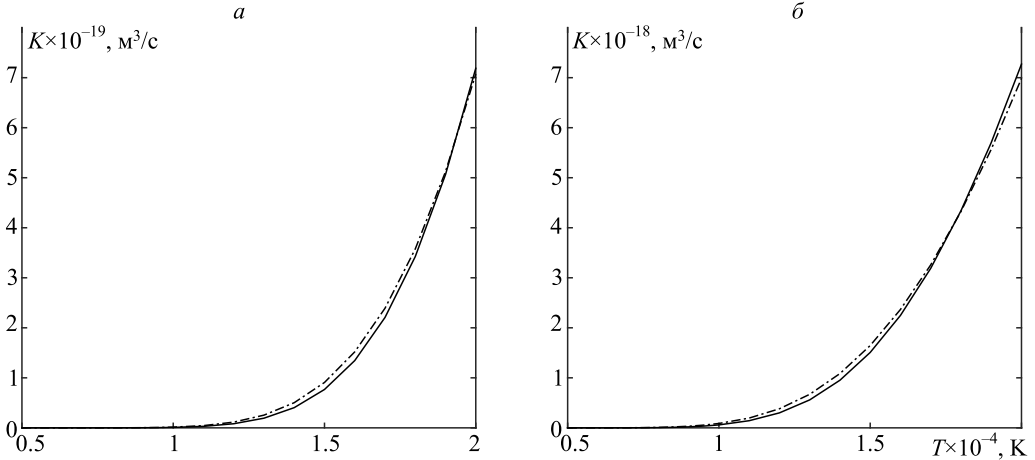


Рис. 1. Коэффициенты скорости диссоциации как функции температуры по результатам траекторных расчетов (сплошная кривая) и аппроксимации (16) (штрих-пунктирная кривая) для 0-го (а) и 10-го (б) уровней.

Функция $f_{i+1,i}^{k,k+1}(t)$ определяет вероятность реакции (1) VV-обмена молекулы азота N_2 . Отсюда получаем окончательное выражение для сечения реакции (1) для азота:

$$\sigma_{i+1,i}^{k,k+1}(kt)_{N_2} = 2.5 \cdot 10^{-20} (i+1)(k+1) \sqrt{\frac{\pi m_{N_2}}{16k}} \left(\frac{1}{300}\right)^{3/2} \times$$

$$\times \begin{cases} 0, & t < a_1|i-k|, \\ \frac{3}{2} e^{a_2|i-k|} \frac{(t - a_1|i-k|)^2}{2t}, & a_1|i-k| \leq t < 2a_1|i-k|, \\ \frac{3}{2} e^{a_2|i-k|} \frac{(t - a_1|i-k|)^2}{2t} - \frac{1}{2} e^{2a_2|i-k|} \frac{(t - 2a_1|i-k|)^2}{2t}, & t \geq 2a_1|i-k|, \end{cases} \quad (19)$$

где $a_1 = 117.0378$, $a_2 = -0.042101$.

Аналогично, сечение для реакции (2) VV-обмена молекулы кислорода O_2 будет иметь вид

$$\sigma_{i+1,i}^{k,k+1}(kt)_{O_2} = 2.8 \cdot 10^{-24} (i+1)(k+1) \sqrt{\frac{\pi m_{O_2}}{16k}} e^{b_1(i-k)} \times$$

$$\times \begin{cases} 0, & t < b_2|i-k|, \\ \frac{(t + b_2(i-k))^2}{2t}, & t \geq b_2|i-k|, \end{cases} \quad (20)$$

где $b_1 = 0.015794$, $b_2 = 40.94475$.

Для реакции (3) VT-обмена молекулы азота N_2 сечение будет выглядеть следующим образом:

$$\sigma_i^{i-1}(kt) = \begin{cases} 0, & t < c_1 - ic_2, \\ 10^{-6} \sqrt{\frac{\pi m_{N_2 N}}{8k}} e^{-c_3 + ic_4} \frac{(t - c_1 + ic_2)^{1/2}}{0.5\sqrt{\pi t}}, & t \geq c_1 - ic_2, \end{cases} \quad (21)$$

где $c_1 = 5524.0007$, $c_2 = 118.327$, $c_3 = 25.852$ и $c_4 = 0.0574803$.

Для реакции (4) VT-обмена молекулы кислорода O_2 сечение получено в виде

$$\sigma_i^{i-1}(kt) = \begin{cases} 0, & t < d_1, \\ (3i - 2) \frac{\varepsilon_1 O_2 - \varepsilon_0 O_2}{0.124} 7 \cdot 10^{-20} \sqrt{\frac{\pi m_{O_2 O}}{8k}} e^{-d_2} \frac{(t - d_1)^{1/2}}{0.5\sqrt{\pi t}}, & t \geq d_1, \end{cases} \quad (22)$$

где $d_1 = 38.36$, $d_2 = 0.0469$.

Для реакции диссоциации (5) молекулы азота N_2 сечение будет иметь следующий вид:

$$\sigma_i(kt) = \begin{cases} 0, & 0 < t < \frac{C_{1i} - \varepsilon_i}{k}, \\ \sqrt{\frac{\pi m_{N_2 N}}{8k}} \frac{AC_{2i}}{N_A} \frac{(t - \frac{C_{1i} - \varepsilon_i}{k})^{1/4}}{0.91t}, & t \geq \frac{C_{1i} - \varepsilon_i}{k}. \end{cases} \quad (23)$$

Таким образом, с использованием обратного преобразования Лапласа были получены аналитические выражения для поуровневых сечений всех рассмотренных процессов (1)–(5).

6. Результаты. Был проведен расчет сечений VV- и VT-обменов для азота N_2 и кислорода O_2 , а также сечений реакции диссоциации для молекулы азота N_2 . Результаты для сечений VV-обмена приведены на рис. 2 (здесь и далее сечения приводятся в размерности $\text{Å}^2 = 10^{-20} \text{ м}^2$). Здесь t — это поступательная энергия сталкивающихся частиц, выраженная в Кельвинах. Из графиков видно, что сечения VV-обмена как для азота, так и для кислорода практически линейно зависят от энергии. Аналогичное качественное поведение сечений VV-обменов отмечается для модели нагруженных гармонических осцилляторов ФНО [23]. Также можно отметить, что сечение обращается в нуль до достижения определенного, порогового, значения энергии, это значит, что реакция VV-обмена не происходит, если энергия при столкновении частиц меньше этого значения. Значение данного порога достаточно низкое для близко расположенных колебательных уровней партнеров по столкновению и несколько увеличивается с ростом $|i - k|$. Как видно из графиков, увеличение номера колебательного уровня, а также разницы $|i - k|$ ведет к увеличению сечения и скорости его роста, угол наклона графика к оси абсцисс растет. В случае $|i - k| = 0$ пороговое значение становится нулевым, вероятно, поскольку обмен становится резонансным.

На рис. 3. представлены результаты расчета сечений VT-обмена молекулы азота N_2 и кислорода O_2 , находящихся на 1, 5, 10 и 20-м уровнях, при столкновениях с атомом азота N и кислорода O соответственно. Графики ведут себя немонотонно. Снова видим, что реакция имеет пороговый характер. При этом для азота значение порога уменьшается с ростом колебательного уровня i , а для кислорода оно остается постоянным. Затем наблюдается резкий рост сечения с максимумом примерно при одинаковом значении энергии для всех уровней. При увеличении энергии значение сечения начинает убывать. Интересно отметить, что для модели нагруженного

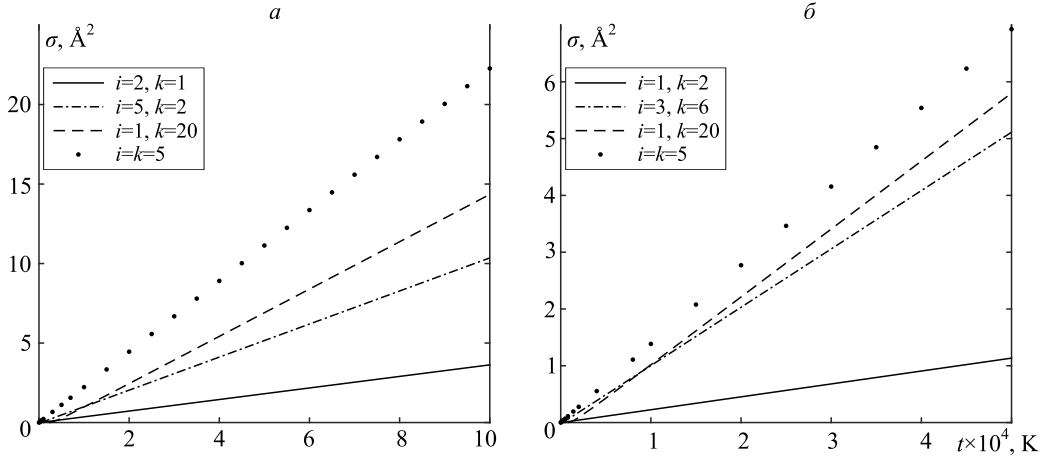


Рис. 2. Зависимости сечений VV-обмена от энергии, рассчитанные по формуле (19) для азота (а), по формуле (20) для кислорода (б).

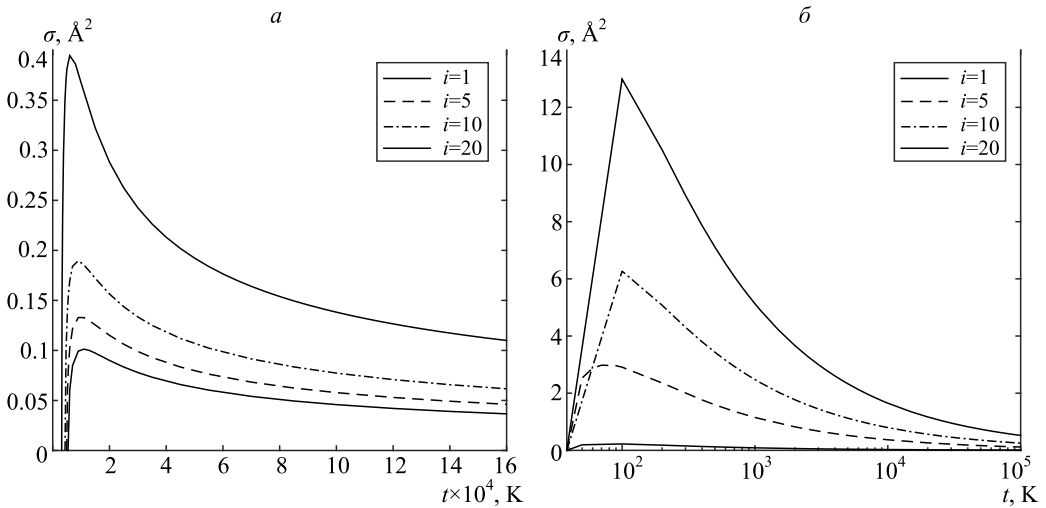


Рис. 3. Зависимости сечений VT-обмена от энергии, рассчитанные по формуле (21) для азота (а), по формуле (22) для кислорода (б).

гармонического осциллятора [23] график сечения VT-обмена выглядит практически симметричным, с максимумом, расположенным в области средних энергий. Такое качественное отличие может быть связано с различным поведением вероятности перехода, предсказанной траекторными расчетами и моделью ФНО. При этом коэффициенты скорости VT-обмена, вычисленные по модели ФНО и на основании сечений (21), (22), оказываются близкими.

На рис. 4 представлены результаты расчета сечений диссоциации молекулы азота N_2 , находящейся на 0, 5, 10, 20, 30, 50 и 67-м уровнях, при столкновении с атомом азота N. Также построены сечения для модели твердых сфер с вкладом в активацию всей энергии относительного движения и с вкладом лишь радиальной составляющей энергии (кривые 1 и 2 на рис. 4, б соответственно). Выражения для этих сечений при-

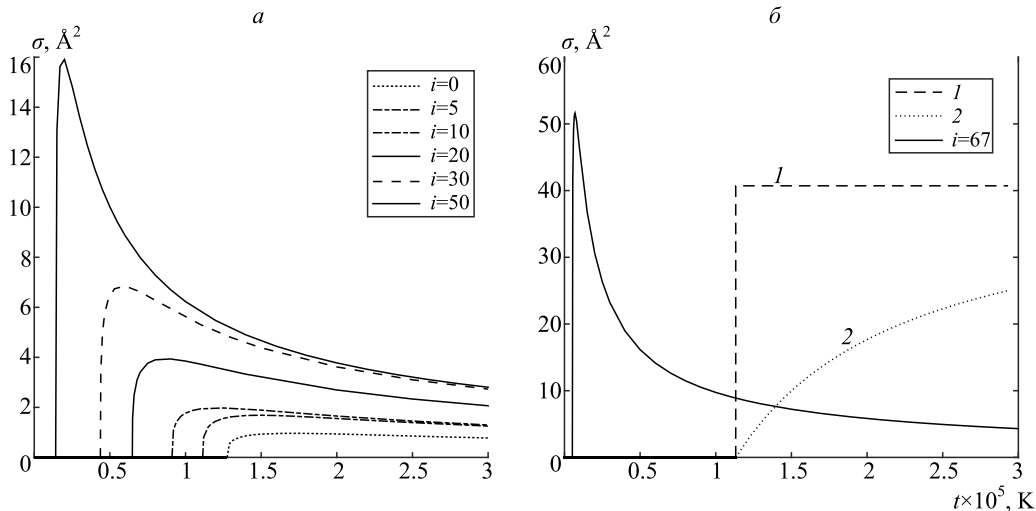


Рис. 4. Зависимость сечений диссоциации, вычисленных по формуле (23), от энергии для разных колебательных уровней: а — сечения для 0, 5, 10, 20, 30 и 50-го уровней, б — сечение для модели твердых сфер с вкладом в активацию всей энергии относительного движения (кривая 1), сечение для модели твердых сфер с вкладом в активацию радиальной составляющей энергии (кривая 2), сечение для 67 уровня (сплошная кривая).

ведены, например, в [8]. Сечение диссоциации, как и сечение VT-обмена, ведет себя немонотонно. При этом для случая диссоциации пороговые значения энергии для разных колебательных уровней гораздо сильнее отличаются друг от друга, чем для VT-обмена. С ростом колебательного уровня порог диссоциации смещается в область низких энергий, что подтверждается многими исследованиями реакции диссоциации. Модель твердых сфер не отражает зависимость сечения диссоциации от колебательного уровня, для нее пороговое значение равно энергии диссоциации молекулы азота. Кроме того, она дает сильно завышенные значения сечений диссоциации с нижних и средних уровней по сравнению с сечениями, рассчитанными по формуле (23).

7. Заключение. В работе были рассмотрены VV- и VT-обмены в азоте и кислороде, а также реакция диссоциации молекулы азота N_2 . Для VV- и VT-обменов были модифицированы исходные аппроксимации коэффициента скорости реакции для придания им вида, пригодного для применения обратного преобразования Лапласа. На основании траекторных расчетов была получена удовлетворительная аналитическая аппроксимация для коэффициента скорости диссоциации, также пригодная для применения к ней обратного преобразования Лапласа. Для всех перечисленных реакций были получены аналитические выражения для сечений, зависящих от колебательного состояния частиц. Построены графики в широком диапазоне энергий и колебательных уровней. Проведен анализ полученных результатов. Показано, что сечения VV-обменов практически линейно возрастают с увеличением энергии столкновения. Реакции VT-обмена и диссоциации имеют ярко выраженный пороговый характер, сечения этих реакций ведут себя немонотонно. Порог диссоциации заметно сдвигается в область более низких энергий с ростом колебательного уровня. Использование модели твердых сфер приводит к существенной ошибке при расчете поуровневых сечений диссоциации. Результаты работы можно применять при решении задач неравновесной аэродинамики методами прямого статистического моделирования.

Литература

1. Koura K., Matsumoto H. Variable soft sphere molecular model for inverse-power-law or Lennard-Jones potential // *Phys. Fluids A*. 1991. Vol. 3. P. 2459–2465.
2. Bird G. A. The Q-K model for gas-phase chemical reaction rates // *Phys. Fluids*. 2011. Vol. 23. Paper 106101.
3. Armenise I., Esposito F., Capitelli M. Dissociation–recombination models in hypersonic boundary layer flows // *Chem. Phys.* 2007. Vol. 336. P. 83–90.
4. Armenise I., Esposito F., Capitta G., Capitelli M. O–O₂ state-to-state vibrational relaxation and dissociation rates based on quasiclassical calculations // *Chem. Phys.* 2008. Vol. 351. P. 91–98.
5. Kim J., Boyd I. Monte Carlo simulation of nitrogen dissociation based on state-resolved cross sections // *Phys. Fluids*. 2014. Vol. 26. Paper 012006.
6. Рыдалевская М. А. Об определении сечений столкновений по известным скоростям химических реакций // *Вестн. Ленингр. ун-та. Сер. 1. Математика. Механика. Астрономия*. 1967. Вып. 4, № 1. С. 119–123.
7. Minelli P., Esposito F., Bruno D., Capitelli M., Longo S. Extracting Cross Sections from Rate Coefficients: Application to Molecular Gas Dissociation // *J. Thermophys. Heat Transfer*. 2011. Vol. 25, N 3. P. 374–381.
8. Кустова Е. В., Макаркин Д. В. Определение сечений реакции диссоциации по поуровневым коэффициентам скорости реакции // *Вестн. С.-Петерб. ун-та. Сер. 1. Математика. Механика. Астрономия*. 2012. Вып. 4. С. 100–105.
9. Kustova E. V., Makarkin D. V., Mekhonoshina M. A. Normal Mean Stress in Non-equilibrium Viscous N₂/N Flows with Dissociation and Electronic Excitation // *AIP Conference Proceedings*. 2012. Vol. 1501. P. 1086–1093.
10. Bird G. A. Simulation of multi-dimensional and chemically reacting flows // *Rarefied Gas Dynamics: Proceedings of the 11th International Symposium* / ed. by R. Campargue. 1979. Paris. Vol. 1. P. 365–388.
11. Bird G. A. *Molecular Gas Dynamics and the Direct Simulation of Gas Flows*. Clarendon, Oxford, England, UK, 1994.
12. Haas B. L., Boyd I. D. Models for direct Monte Carlo simulation of coupled vibration–dissociation // *Phys. Fluids A*. 1993. Vol. 5. P. 478.
13. Bondar Ye. A., Ivanov M. S. DSMC Dissociation Model Based on Two-Temperature Chemical Rate Constant // *AIAA Paper*. 2007. N 2007-0614.
14. Bondar Ye. A., Shevyrin A. A., Chen Y. S., Shumakova A. N., Kashkovsky A. V., Ivanov M. S. Direct Monte Carlo simulations of high-temperature chemical reactions in air // *Thermophysics and Aeromechanics*. 2013. Vol. 20, N 5. P. 553–564. DOI: 10.1134/S0869864313050035.
15. Нагнибеда Е. А., Кустова Е. В. Кинетическая теория процессов переноса и релаксации в потоках неравновесных реагирующих газов. СПб.: Изд-во С.-Петерб. ун-та, 2003. 272 с.
16. Billing G. D., Fisher E. R. VV- and VT-rate coefficients in N₂ by a quantum-classical model // *Chem. Phys.* 1979. Vol. 43. P. 395–401.
17. Billing G. D., Kolesnick R. E. Vibrational relaxation of oxygen. State to state rate constants // *Chem. Phys. Lett.* 1992. Vol. 200, N 4. P. 269–280.
18. Armenise I., Capitelli M., Colonna G. e. a. Nonequilibrium vibrational kinetics in the boundary layer of re-entering bodies // *J. Thermophys. Heat Transfer*. 1996. Vol. 10, N 3. P. 397–405.
19. PHYS4ENTRY planetary entry integrated models seventh framework programme [интернет ресурс]: phys4entrydb.ba.imip.cnr.it/Phys4EntryDB/index.php (дата обращения: 30.08.2016).
20. Esposito F., Capitelli M., Gorse C. Quasi-classical dynamics and vibrational kinetics in N₂(v)-N system // *Chem. Phys.* 2000. Vol. 257. P. 193–202.
21. 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 Paper*. 1967. N 67-322.
22. Корн Г., Корн Т. Справочник по математике для научных работников и инженеров. М.: Наука, 1973. 238 с.
23. Adamovich I. V., Macheret S. O., Rich J. W., Treanor C. E. Vibrational energy transfer rates using a forced harmonic oscillator model // *J. Thermophys. Heat Transfer*. 1998. Vol. 12, N 1. P. 57–65.

Статья поступила в редакцию 3 февраля 2016 г.

Байков Богдан Сергеевич — студент; bogdan5555556@gmail.com

Баялина Дарина Куанышевна — студент; podarok2222@yandex.ru

Кустова Елена Владимировна — доктор физико-математических наук, профессор; e.kustova@spbu.ru

INVERSE LAPLACE TRANSFORMATION FOR EVALUATION OF STATE-SPECIFIC CROSS SECTIONS FOR DISSOCIATION REACTION AND VIBRATIONAL ENERGY TRANSITIONS

Bogdan S. Baykov, Darina K. Bayalina, Elena V. Kustova

St. Petersburg State University, Universitetskaya nab., 7–9, St. Petersburg, 199034, Russian Federation; bogdan5555556@gmail.com, podarok2222@yandex.ru, e.kustova@spbu.ru

In the present work we study the cross sections of VV (vibration-vibration) and VT (vibration-translation) energy exchanges in nitrogen and oxygen as well as the vibrational state-specific cross sections of dissociation reaction in N_2 molecules. For VV- and VT-transitions the original approximations of the rate coefficients have been modified to make it possible application of the inverse Laplace transformation in the analytical form. A satisfactory approximation of the state-to-state dissociation rate coefficient allowing for the application of the inverse Laplace transformation is also proposed. For all considered reactions, analytical expressions for the cross sections are obtained. The results are analyzed in the wide range of energies and vibrational levels. It is shown that cross sections of VV transitions increase almost linearly with the energy of colliding particles. VT-exchanges and dissociation reaction manifest threshold behaviour, and their cross sections are non-monotonic. Dissociation threshold is considerably shifted towards low energy region for high vibrational states. Using the hard sphere model for the dissociation cross section results in significant inaccuracy. The results of our work can be applied in non-equilibrium fluid dynamics while simulating rarefied gas flows using the direct Monte-Carlo methods. Refs 23. Figs 4. Tables 2.

Keywords: non-equilibrium vibrational-chemical kinetics, reaction cross sections, state-to-state dissociation rate coefficient, rate coefficients of VV- and VT-exchanges.

References

1. Koura K., Matsumoto H., “Variable soft sphere molecular model for inverse-power-law or Lennard-Jones potential”, *Phys. Fluids A*, **3**, 2459–2465 (1991).
2. Bird G. A., “The Q-K model for gas-phase chemical reaction rates”, *Phys. Fluids* **23**, Paper 106101 (2011).
3. Armenise, I., Esposito, F., Capitelli, M., “Dissociation–recombination models in hypersonic boundary layer flows”, *Chem. Phys.* **336**, 83–90 (2007).
4. Armenise I., Esposito F., Capitta G., Capitelli M., “O–O₂ state-to-state vibrational relaxation and dissociation rates based on quasiclassical calculations”, *Chem. Phys.* **351**, 91–98 (2008).
5. Kim J., Boyd I., “Monte Carlo simulation of nitrogen dissociation based on state-resolved cross sections”, *Phys. Fluids* **26**, Paper 012006 (2014).
6. Rydalevskaya M. A., “On the evaluation of cross sections using known rates of chemical reactions”, *Vestnik of Leningr. University. Series 1. Mathematics. Mechanics. Astronomy* Issue 4(1), 119–123 (1967) [in Russian].
7. Minelli P., Esposito F., Bruno D., Capitelli M., Longo S., “Extracting Cross Sections from Rate Coefficients: Application to Molecular Gas Dissociation”, *J. Thermophys. Heat Transfer* **25**(3), 374–381 (2011).
8. Kustova E. V., Makarkin D. V., “Calculation of dissociation cross sections on the basis of state-to-state reaction rate coefficients”, *Vestnik of Saint Petersburg University. Series 1. Mathematics. Mechanics. Astronomy* Issue 4, 100–105 (2012) [in Russian].
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* **1501**, 1086–1093 (2012).
10. Bird G. A., “Simulation of multi-dimensional and chemically reacting flows”, *Rarefied Gas Dynamics: Proceedings of the 11th International Symposium* **1**, 365–388 (ed. by R. Campargue, Paris, 1979).
11. Bird G. A., *Molecular Gas Dynamics and the Direct Simulation of Gas Flows* (Clarendon, Oxford, England, UK, 1994).

12. Haas B.L., Boyd I.D., “Models for direct Monte Carlo simulation of coupled vibration–dissociation”, *Phys. Fluids A* **5**, 478 (1993).
13. Bondar Ye. A., Ivanov M. S., “DSMC Dissociation Model Based on Two-Temperature Chemical Rate Constant”, *AIAA Paper N 2007-0614* (2007).
14. Bondar Ye. A., Shevyrin A. A., Chen Y. S., Shumakova A. N., Kashkovsky A. V., Ivanov M. S., “Direct Monte Carlo simulations of high-temperature chemical reactions in air”, *Thermophysics and Aeromechanics* **20**(5), 553–564 (2013), DOI: 10.1134/S0869864313050035.
15. Nagnibeda E. A., Kustova E. V., *Kinetic theory of transport and relaxation processes in non-equilibrium flows of reacting gases* (St. Petersburg. Univ. Press, St. Petersburg, 2003, 272 p.) [in Russian].
16. Billing G. D., Fisher E. R., “VV- and VT-rate coefficients in N₂ by a quantum-classical model”, *Chem. Phys.* **43**, 395–401 (1979).
17. Billing G. D., Kolesnick R. E., “Vibrational relaxation of oxygen. State to state rate constants”, *Chem. Phys. Lett.* **200**(4), 269–280 (1992).
18. Armenise I., Capitelli M., Colonna G. e. a., “Nonequilibrium vibrational kinetics in the boundary layer of re-entering bodies”, *J. Thermophys. Heat Transfer* **10**(3), 397–405 (1996).
19. PHYS4ENTRY planetary entry integrated models seventh framework programme. Available at: <http://phys4entrydb.ba.imip.cnr.it/Phys4EntryDB/index.php> (accessed 30.08.2016).
20. Esposito F., Capitelli M., Gorse C., “Quasi-classical dynamics and vibrational kinetics in N₂(v)-N system”, *Chem. Phys.* **257**, 193–202 (2000).
21. 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 Paper N 67-322* (1967).
22. Korn G., Korn T., *Handbook on mathematics for scientific researchers and engineers* (Nauka, Moscow, 1973, 238 p.) [in Russian].
23. Adamovich I. V., Macheret S. O., Rich J. W., Treanor C. E., “Vibrational energy transfer rates using a forced harmonic oscillator model”, *J. Thermophys. Heat Transfer* **12**(1), 57–65 (1998).

Для цитирования: Байков Б. С., Баялина Д. К., Кустова Е. В. Использование обратного преобразования Лапласа для определения поуровневых сечений диссоциации и обменов колебательной энергией // Вестник Санкт-Петербургского университета. Серия 1. Математика. Механика. Астрономия. 2016. Т. 3 (61). Вып. 4. С. 663–674. DOI: 10.21638/11701/spbu01.2016.416

For citation: Baykov B. S., Bayalina D. K., Kustova E. V. Inverse Laplace transformation for evaluation of state-specific cross sections for dissociation reaction and vibrational energy transitions. *Vestnik of Saint Petersburg University. Series 1. Mathematics. Mechanics. Astronomy*, 2016, vol. 3 (61), issue 4, pp. 663–674. DOI: 10.21638/11701/spbu01.2016.416