

Уточнение модели колебательной неравновесности с использованием однотраекторных молекулярно-динамических расчетов применительно к воспламенению синтез-газа за ударной волной

Арсентьев И.В., Шарипов А.С., Луховицкий Б.И.

Центральный институт авиационного моторостроения им. П.И. Баранова, г. Москва

e-mail: assharipov@ciam.ru

С использованием термически неравновесной модели проведено исследование процессов воспламенения и горения синтез-газа в воздухе за ударной волной. Рассмотрено влияние коэффициента использования колебательной энергии в химических реакциях на факторы неравновесности реакций и время задержки воспламенения. Проведен анализ чувствительности, и выявлены ключевые реакции, для которых посредством однотраекторных молекулярно-динамических расчетов в рамках теории функционала электронной плотности определено энерговыделение в колебательные степени свободы продуктов обратной реакции. Это позволило уточнить параметры модели колебательной неравновесности, в частности коэффициент использования колебательной энергии. Показано, что уточнение данного параметра может привести к изменению рассчитанного времени задержки воспламенения синтез-газа за ударной волной до 7%.

Ключевые слова: синтез-газ, воспламенение, термическая неравновесность, колебательная энергия, молекулярная динамика, квантовая химия

Refinement of the vibrationally nonequilibrium model using single-trajectory molecular dynamics calculations applied to syngas ignition behind a shock wave

Arsentiev I.V., Sharipov A.S., Loukhovitski B.I.

CIAM, Moscow

A thermal nonequilibrium model was used to study the processes of ignition and combustion of syngas in air behind a shock wave. Influence of the vibrational efficiency in chemical reactions on the nonequilibrium factors of the reactions and the ignition delay length was considered. Sensitivity analysis was carried out and key reactions were identified, for which, using single-trajectory molecular dynamics calculations within the framework of the density functional theory, the energy release into vibrational degrees of freedom of reverse reaction products was determined, which made it possible to refine the parameters of the vibrational nonequilibrium model, namely, the vibrational efficiency. It was shown that the refinement of this parameter can lead to a change in the calculated syngas ignition delay behind the shock wave by up to 7%.

Keywords: syngas, ignition, thermal nonequilibrium, vibrational energy, molecular dynamics, quantum chemistry

Введение

В настоящее время исследователи проявляют повышенный интерес к композитным и синтетическим топливам [1–4]. В качестве перспективного топлива для различных энергетических и транспортных систем

рассматривают в том числе синтез-газ [1; 5; 6]. Это требует изучения характеристик воспламенения и горения синтез-газа в широком диапазоне начальных условий и соотношения H_2/CO , в том числе при воспламенении за ударной волной и горении в детонационных волнах [5; 7; 8].

В последних случаях течение характеризуется нарушением термодинамического равновесия между поступательными и внутренними степенями свободы молекул, т.е. когда внутренняя энергия газа не может быть описана двумя термодинамическими параметрами, что существенно влияет на скорость протекающих в газе физико-химических процессов. Например, в работах [9; 10] было показано, что учет задержки установления равновесия колебательных степеней свободы молекул за фронтом детонационной волны в водородно-воздушной смеси приводит к существенному увеличению, иногда в два раза, рассчитываемого характерного размера детонационной ячейки. Однако при моделировании детонационных волн или расчете времени индукции (задержки воспламенения) синтез-газа за падающими и отраженными ударными волнами колебательную неравновесность обычно не принимают во внимание. Тем более учет колебательной неравновесности необходим при изучении перспективных способов воспламенения синтез-газа, с помощью резонансного лазерного излучения или некоторых видов разряда, когда энергия воздействия тратится в том числе на возбуждение колебательных степеней свободы реагентов [11; 12].

Наиболее часто применяемые модели для учета колебательной неравновесности основаны на использовании полуэмпирических параметров, которые могут быть оценены теоретически или по имеющимся экспериментальным данным. Например, в работе [13] использовались экспериментальные данные об энерговыделении в ходе обратных реакций для определения параметров α -модели [14], модели Маррона – Тринора [15] и ее обобщения – модели CVCV (coupled vibration-chemistry-vibration) [16], а также теоретико-информационного приближения (ТИП-модели) [17]. В то же время наиболее точные подходы к учету колебательной неравновесности основаны на использовании результатов квазиклассических траекторных расчетов или даже метода волновых пакетов. Но полученные в таких расчетах наборы уровней констант скорости, которые потом могут быть усреднены для использования в усовершенствованных многотемпературных моделях, доступны только для отдельных простейших реакций [18–20]. Однако существуют более простые, как в методологическом, так и в вычислительном плане, одно-траекторные методы молекулярной динамики [21–25], которые можно использовать для уточнения параметров моделей колебательной неравновесности и тем самым повысить точность моделирования воспламенения.

Авторы настоящей работы ставили перед собой следующие цели: исследовать кинетику воспламенения синтез-газа в неравновесных условиях, а именно при нагреве в падающей ударной волне; выявить влияние выбора модели колебательной неравновесности

на время задержки воспламенения; выделить ключевые с точки зрения учета колебательной неравновесности реакции и определить методами молекулярной динамики долю энергии, выделяющуюся в колебания продуктов (и реагентов в обратных реакциях), чтобы уточнить коэффициенты использования колебательной энергии в этих процессах.

Описание модели

Моделирование процесса воспламенения синтез-газа в воздухе проводилось в одномерной постановке для воспламенения за прямой ударной волной в смесях различного стехиометрического состава. Параметры газа непосредственно за фронтом ударной волны определялись исходя из законов сохранения в предположении, что химический состав смеси и колебательные температуры молекул остаются неизменными при переходе через фронт.

Кинетическая модель воспламенения синтез-газа была взята из работы [26]. Однако в отличие от [26] не учитывались реакции с азотсодержащими компонентами, а молекулярный азот рассматривался как химически инертный разбавитель. Такое допущение верно для случая не слишком высокой температуры за фронтом, когда оксиды азота, образующиеся при нагреве воздуха в ударной волне, не успевают образоваться в достаточном количестве для того, чтобы повлиять на воспламенение. Всего кинетическая модель включала 44 обратимые реакции со следующими компонентами: O_2 , O , O_3 , H_2 , H , OH , H_2O , HO_2 , H_2O_2 , CO , CO_2 , HCO , CH_2O .

Учет неравновесного колебательного возбуждения проводился в модовом приближении, согласно которому энергия колебательной степени свободы (моды) молекулы определяется одним параметром – своей колебательной температурой, при этом неравновесно-возбужденными считались колебания молекул CO , H_2 , O_2 , OH и N_2 . Учитывались междумодовые колебательные $V-V'$ -обмены, $V-T$ -релаксация, а также взаимное влияние колебаний и химических реакций. Для определения факторов неравновесности химических реакций и изменения среднего запаса колебательных квантов в ходе реакций в качестве базовой была взята разработанная ранее методология [27], которая успешно применялась при исследовании процессов за ударными волнами в воздухе [28] и водородно-воздушной смеси [29].

В основе данной методологии лежит предположение о снижении барьера уровневой химической реакции на величину колебательной энергии реагентов, находящихся на конкретных колебательных уровнях. То есть колебательная энергия считается полностью эффективной в преодолении барьера реакции. Однако данное предположение для ряда реакций может быть неверно

[30]. Также в большинстве моделей колебательной неравновесности, позволяющих рассчитывать уровневые константы скорости реакций, вероятность протекания уровневой реакции может быть выражена в виде

$$P(E_{V,r}, E_{V,p}) = g(E_{V,r}, E_{V,p}, T) \exp\left(-\frac{E_a^+ - E_{V,r}}{k_b T}\right), \quad (1)$$

где E_a^+ – энергия активации брутто-реакции; $E_{V,r}$ и $E_{V,p}$ – полные колебательные энергии реагентов и продуктов, находящиеся на конкретных колебательных уровнях; k_b – постоянная Больцмана. Функция $g(E_{V,r}, E_{V,p}, T)$, в которой обычно содержатся все подгоночные параметры модели, фактически определяет вклад элементарных реакций с определенных колебательных уровней в брутто-реакцию. Также эта функция задает распределение образующихся в обратной реакции молекул по колебательным уровням. Таким образом, экспериментальные или расчетные данные об особенностях энерговыделения в колебательные степени свободы молекул в ходе химических реакций можно использовать для уточнения полуэмпирических параметров моделей колебательной неравновесности.

Для этой цели в настоящей работе в модель [27] был введен новый параметр – коэффициент использования колебательной энергии (α). Ранее данный параметр использовался в других моделях и обсуждался, например, в [14; 30; 31]. Согласно этой постановке, вероятности протекания уровневых реакций, которые затем усредняются в предположении о больцмановской заселенности уровней, экспоненциально зависят от барьера реакции

$$E_a(E_{V,r}, E_{V,p}) = \max(E_a^+, \Delta H + E_{V,p}) - \alpha E_{V,r}, \quad (2)$$

если $\max(E_a^+, \Delta H + E_{V,p}) - \alpha E_{V,r} > 0$, и постоянны в обратном случае. Здесь ΔH – теплота брутто-реакции.

Обычно коэффициент α считают меньше или равным единице, однако, согласно исследованию [13], нет теоретического запрета и на значения $\alpha > 1$.

Влияние колебательной неравновесности

Расчеты течения за фронтом прямой ударной волны проводились при начальной равновесной температуре невозмущенного газа $T = 300$ К, начальном давлении $p_0 = 0,1$ атм и при числе Маха набегающего потока $M = 3,4 \dots 5$, что соответствует поступательной температуре непосредственно за фронтом примерно $900 \dots 1600$ К, если определять ее в термически равновесной постановке. Был рассмотрен случай смеси синтез-газа с воздухом при соотношении $H_2/CO = 1/1$ и разным коэффициенте избытка топлива, $\phi = 0,1 \dots 1,0$.

Моделирование показало, что в рассмотренных условиях замедленное колебательное возбуждение исход-

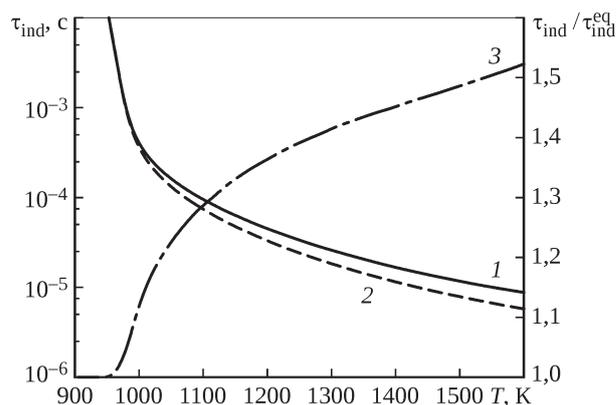


Рис. 1. Время индукции стехиометрической смеси синтез-газ/воздух с учетом (1) и без учета (2) колебательной неравновесности и отношение результатов расчета (3)

ных компонентов топливовоздушной смеси, а также сверхравновесное возбуждение образующихся молекул ОН действительно приводят к увеличению времени индукции по сравнению с термически равновесным расчетом.

На рис. 1 показано время индукции стехиометрической смеси в зависимости от температуры за фронтом, рассчитанное без учета (τ_{ind}^{eq}) и с учетом (τ_{ind}) термической неравновесности по базовой модели с $\alpha = 1$. Влияние неравновесности растет с увеличением интенсивности ударной волны, и для $M = 5$ отношение результатов расчета достигает $\tau_{ind}/\tau_{ind}^{eq} = 1,5$. При низких температурах влияние колебательной неравновесности становится незаметно, так как в этом случае зона колебательной релаксации и зона активного протекания химических реакций разделяются, и воспламенение происходит в термически равновесных условиях.

Аналогичные зависимости влияния колебательной неравновесности на время индукции от температуры наблюдаются и в бедных смесях, во всем рассмотренном диапазоне ϕ .

Анализ чувствительности

Был проведен анализ чувствительности времени индукции к варьированию коэффициента использования колебательной энергии для различных реакций. При этом коэффициент α уменьшался на 10% от значения $\alpha = 1$, а чувствительность вычислялась по формуле

$$\varepsilon = \frac{\Delta \tau_{ind}}{\tau_{ind}} \frac{\alpha}{\Delta \alpha}, \quad (3)$$

где τ_{ind} и $\Delta \tau_{ind}$ – время индукции и его изменение.

Оказалось, что наибольшее изменение времени индукции происходит при варьировании коэффициента использования колебательной энергии следующих реакций:

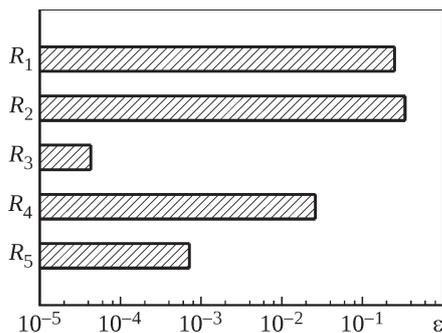
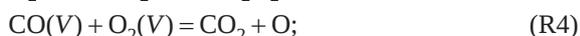
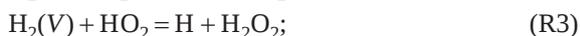
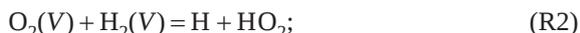


Рис. 2. Чувствительность времени индукции к варьированию коэффициента использования колебательной энергии $\Delta\alpha = 10\%$ для реакций (R1)–(R5)



Параметр ϵ для данных реакций для случая $M = 4$ и $\varphi = 1$, полученный в ходе расчетов, показан на рис. 2. Положительный знак ϵ означает, что при уменьшении α время индукции также сокращается, так как факторы неравновесности ключевых реакций при этом слабее зависят от колебательной температуры реагентов. Самое заметное влияние на время задержки воспламенения оказывает коэффициент α для реакций (R1), (R2) и (R4). Это связано с тем, что, с одной стороны, данные ключевые реакции цепного механизма воспламенения обладают заметным барьером, на преодоление которого оказывает влияние колебательная энергия, запасенная в реагирующих молекулах, а с другой стороны, реагентами в данных реакциях являются начальные компоненты смеси, полная релаксация колебаний которых не успевает произойти к моменту начала воспламенения.

Интересно отметить, что фактор неравновесности еще одной важной реакции:



а вместе с ним и время задержки воспламенения практически не меняются с изменением α на небольшую величину при $\alpha \approx 1$. Это связано с тем, что барьер данной реакции, $E_a^+ = 4480$ К, меньше энергии первого колебательного уровня водорода, $E_1 = 5990$ К, а следовательно, согласно формуле (2), переходы с верхних колебательных уровней молекулы H_2 равновероятны, и эта вероятность не изменяется при уменьшении коэффициента использования колебательной энергии вплоть до $\alpha = 0,75$. При дальнейшем уменьшении α величина αE_1 становится меньше энергии активации, и вероятность перехода с первого уровня начинает экспоненциально падать с ростом их разницы. При этом величина чувствительности (ϵ) становится существенной. Так, например,

при $\alpha = 0,5$ для реакции (R6) $\epsilon = 0,017$, что сопоставимо со значением ϵ для реакции (R4).

Результаты молекулярно-динамических расчетов

Чтобы точно вычислить α для реакций (R1), (R2), (R4) и (R6), удобно использовать данные о выделении химической энергии во внутренние степени свободы молекул интересующих компонентов в ходе соответствующих обратных реакций [13]. Преимущество данного подхода заключается в том, что долю энергии, выделяемую в колебания продуктов реакции, можно достаточно надежно определить по излучению в инфракрасном спектре [32], а также в ходе одномолекулярных молекулярно-динамических (МД) расчетов [21; 22].

Для расчета энерговыделения в колебательные степени свободы продуктов бимолекулярных реакций (при $T = 298$ К), а именно средней доли доступной для выделения химической энергии ($\langle f_{\text{vib}} \rangle$), идущей в колебания продуктов реакции, были проведены классические одномолекулярные МД-расчеты из переходного состояния [22] согласно методологии, описанной подробно в [24; 25]:

$$f_{\text{vib}} = \frac{E_{\text{v,r}}}{E_a^- + \frac{3}{2}k_bT + \frac{i_r}{2}k_bT}, \quad (4)$$

где i_r – суммарное число вращательных степеней свободы молекул реагентов. При этом необходимые силы, действующие на атомы реагирующей системы, определялись на каждом временном шаге через градиенты поверхности потенциальной энергии, вычисляемые с помощью программного пакета Firefly [33] непосредственно путем решения стационарного электронного уравнения Шредингера в рамках подхода Борна – Оппенгеймера и теории функционала электронной плотности (ФЭП).

Конкретный квантово-химический уровень теории для определения градиентов поверхности потенциальной энергии, а именно вариант теории ФЭП в корреляционно-согласованном базисном наборе Даннинга aug-cc-pVTZ [34], выбирался для каждой реакционной системы индивидуально (главным образом на основе точности воспроизведения значений энергетических барьеров в прямом и обратном направлениях (E_a^+ и E_a^-) относительно справочных данных). В частности, для рассматриваемых реакций использовались следующие популярные функционалы: revPBE0 [35], BH&HLYP [36], SOGGA-11X [37] и D-BLYP [38]. Типичные результаты МД-расчета на примере реакции обратной (R1) показаны на рис. 3 и рис. 4. Результаты МД-расчетов величины $\langle f_{\text{vib}} \rangle$ для реакций обратных (R1), (R2), (R4)

и (R6), а также использованные для этого версии теории ФЭП приведены в табл. 1.

Стоит отметить, что однотоекторные расчеты динамики реакции хотя и являются довольно приближенным подходом, поскольку вместо ансамбля траекторий рассматривается лишь одна (проходящая через переходное состояние), а существенно квантовые эффекты не учитываются, однако этот методологически простой и дешевый в вычислительном отношении метод оказался на удивление эффективным для определения того, как выделяемая в ходе реакции энергия при низкой температуре распределяется по различным степеням свободы молекул продуктов [22; 24].

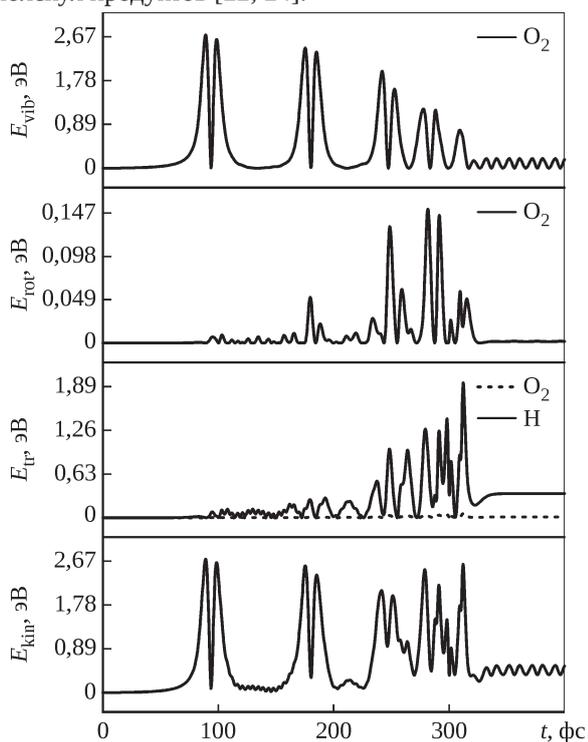


Рис. 3. Изменение различных видов энергии реагирующей системы $O_2 + H$ (колебательная энергия молекулы O_2 , вращательная энергия молекулы O_2 , поступательная энергия продуктов и полная кинетическая энергия системы)

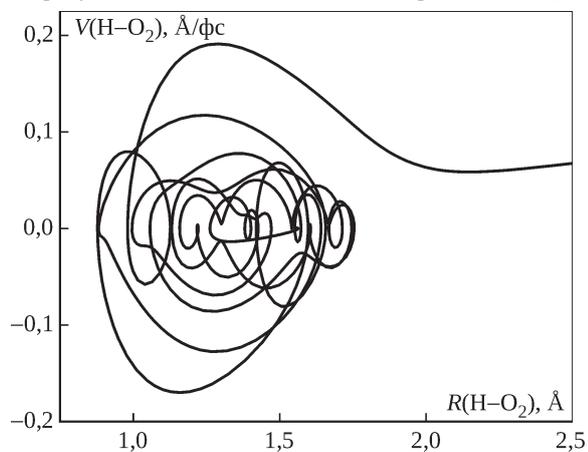


Рис. 4. Фазовый портрет реагирующей системы $O_2 + H$

Дополнительно к траекторным МД-расчетам значения $\langle f_{vib} \rangle$ при $T = 298$ К были определены в соответствии с аналитической моделью, предложенной в [25]. Данная модель для оценки доли химической энергии, выделяющейся в колебательные степени свободы продуктов бимолекулярных реакций, требует задания активационных барьеров в обоих направлениях и молекулярных свойств продуктов и реагентов, таких как число внутренних степеней свободы, атомный состав, статическая поляризуемость и набор колебательных частот. Модель теоретически обоснована, при этом в ней должным образом учтены известные закономерности распределения химической энергии по степеням свободы продуктов химических реакций. При ее разработке использовались надежные данные (как экспериментальные, так и теоретические) о доле химической энергии, выделяющейся в колебания, для большого количества бимолекулярных реакций разного типа.

Согласно модели [25], величина $\langle f_{vib} \rangle$ при $T = 298$ К может быть определена по выражению

$$\langle f_{vib} \rangle = 1 - \frac{1}{1 + \exp\left(\frac{\lambda_{eff} - 4,510}{6,084}\right)}, \quad (5)$$

где λ_{eff} – некоторый эффективный параметр, характеризующий распределение колебательной энергии в продуктах реакции. Для λ_{eff} , в свою очередь, было предложено аппроксимационное 11-параметрическое выражение:

$$\begin{aligned} \lambda_{eff} = & p_0 + \frac{E_R^-}{k_b T} \ln(\alpha_{RMF}^-)(1 + p_1) + \\ & + \frac{3 + i_p}{2} \left(1 + p_2 \frac{E_R^-}{k_b T}\right) + s_p \left(1 + p_3 \frac{E_R^-}{k_b T}\right) + \\ & + \frac{E_R^-}{k_b T} \ln \left[p_4 \left(\frac{E_R^+}{E_R^-}\right)^{p_5} \frac{\mu_r^{p_6} \mu_p^{p_7}}{m^{p_6+p_7}} \left(\frac{m_{av}}{m_1}\right)^{p_8} \sigma^{p_9} \left(\frac{\hbar \omega_{av}}{k_b T}\right)^{p_{10}} \right], \quad (6) \end{aligned}$$

где E_R^- и E_R^+ – значения E_a^- и E_a^+ в сумме с тепловыми поправками согласно теореме Толмена (средняя полная энергия, доступная для использования в ходе химической реакции по направлению к продуктам и реагентам соответственно); α_{RMF}^- – коэффициент использования колебательной энергии, оцениваемый путем применения модели Русанова – Мачерета – Фридмана [31] через величины E_R^- и E_R^+ ; i_p и s_p – суммарное число вращательных и колебательных степеней свободы молекул продуктов; μ_r и μ_p – приведенная масса реагентов и продуктов; m – масса реакционной системы; m_{av} – средняя масса атомов в реакционной системе; m_1 – масса самого легкого атома в системе; σ – сумма кубических корней поляризуемости продуктов, деленная на аналогичное значение для реагентов; ω_{av} – среднее геометрическое

Табл. 1. Значения $\langle f_{\text{vib}} \rangle$ при $T = 298 \text{ K}$, полученные в ходе однотраекторных МД-расчетов в рамках различных ФЭП и с помощью аналитической модели [25]

Реакция	$\langle f_{\text{vib}} \rangle$, МД	ФЭП	$\langle f_{\text{vib}} \rangle$, модель [25]
$\text{O} + \text{OH} = \text{O}_2(\text{V}) + \text{H}$	0,220	revPBE0 [35]	0,327
$\text{H} + \text{HO}_2 = \text{O}_2(\text{V}) + \text{H}_2(\text{V})$	0,319 ¹⁾	BH&HLYP [36]	0,155
$\text{CO}_2 + \text{O} = \text{CO}(\text{V}) + \text{O}_2(\text{V})$	0,194 ²⁾	SOGGA-11X [37]	0,141
$\text{H} + \text{OH} = \text{H}_2(\text{V}) + \text{O}$	0,091	D-BLYP [38]	0,218

¹⁾ 26% энергии идет в $\text{O}_2(\text{V})$; ²⁾ 98% энергии идет в $\text{O}_2(\text{V})$.

значение частоты нормальных колебаний молекул продуктов. Как видно, структура этого выражения включает либо безразмерные величины, либо безразмерные комбинации размерных величин.

В работе [25] были рекомендованы следующие значения параметров модели: $p_0 = -7,2096$; $p_1 = -0,5845$; $p_2 = -0,0575$; $p_3 = -0,0084$; $p_4 = 1,6449$; $p_5 = 0,0674$; $p_6 = 0,0376$; $p_7 = 0,0209$; $p_8 = 0,0197$; $p_9 = 0,1296$; $p_{10} = 0,0271$. Было показано, что точность разработанной модели адекватна ввиду значительных погрешностей в известных данных и достаточна для многих практических приложений, где есть потребность в быстрой и незатратной оценке доли энергии, идущей в колебания, для множества элементарных реакций.

В табл. 1 видно, что во всех выявленных ключевых реакциях значения $\langle f_{\text{vib}} \rangle$ при низкой температуре относительно невелики, причем результаты, полученные в рамках МД-моделирования и с помощью аналитической модели [25], достаточно близки между собой.

Уточнение модели колебательной неравновесности

Значения коэффициента использования колебательной энергии, полученные по приведенным значениям $\langle f_{\text{vib}} \rangle$ для рассматриваемых реакций, представлены в табл. 2. Для реакций, в которых участвуют две неравновесно-возбужденные молекулы, коэффициент α подсчитан для разных компонентов отдельно. Это возможно сделать, так как МД-расчет позволяет выяснить не только полное энерговыделение в колебания компонентов, но и распределение этой энергии по различным модам. Так, например, в реакции обратной (R4) при $T = 298 \text{ K}$ только 2% выделяющейся в колебания энергии приходится на возбуждение колебаний CO. При вычислении α по $\langle f_{\text{vib}} \rangle$, полученной с помощью модели [25], распределение энергии между молекулами было взято из результатов МД-расчетов.

Для рассмотренных реакций коэффициент использования колебательной энергии в основном близок к единице. Но, например, для реакции (R4) значение α для CO составляет 0,65...0,7 – основная доля энерговыделения в обратной реакции идет на возбуждение колебаний O_2 . Также для реакции обратной (R6) аналитическая модель [25], по-видимому, дает завышенное значение $\langle f_{\text{vib}} \rangle$ из-за характерной особенности данной реакции, описанной ранее: она имеет барьер ниже, чем энергия первого колебательного уровня H_2 . Завышение $\langle f_{\text{vib}} \rangle$ приводит к значению коэффициента α заметно больше единицы.

Было проведено моделирование процесса воспламенения синтез-газа в воздухе с использованием значений α , уточненных по результатам МД-расчетов. На рис. 5 показано сравнение времени индукции бедной смеси с $\varphi = 0,5$, найденного по базовой и уточненной моделям, а также относительное изменение времени индукции при уточнении коэффициента α для реакций (R1), (R2), (R4) и (R6).

Табл. 2. Значения α , полученные с использованием значений $\langle f_{\text{vib}} \rangle$, вычисленных в ходе однотраекторных МД-расчетов в настоящей работе и с помощью аналитической модели [25]

Реакция	МД	Модель [25]
$\text{O} + \text{OH} = \text{O}_2(\text{V}) + \text{H}$	0,914	0,963
$\text{H} + \text{HO}_2 = \text{O}_2(\text{V}) + \text{H}_2(\text{V})$	0,912 (O_2) 0,977 (H_2)	0,855 (O_2) 0,950 (H_2)
$\text{CO}_2 + \text{O} = \text{CO}(\text{V}) + \text{O}_2(\text{V})$	0,955 (O_2) 0,695 (CO)	0,939 (O_2) 0,662 (CO)
$\text{H} + \text{OH} = \text{H}_2(\text{V}) + \text{O}$	0,886	1,926

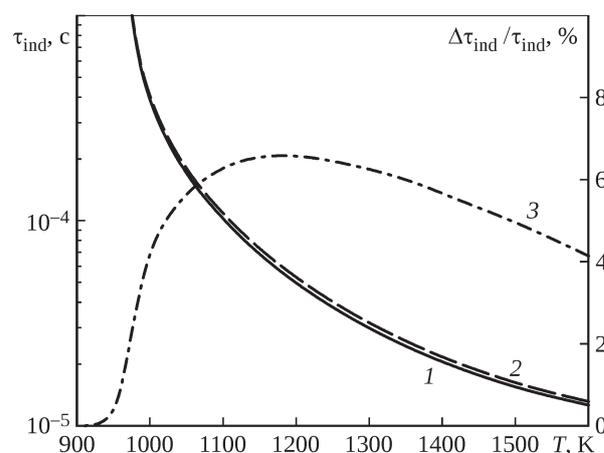


Рис. 5. Время индукции бедной ($\varphi = 0,5$) смеси синтез-газ/воздух при $\alpha = 1$ (1), при α , скорректированном по данным МД-расчетов (2), и относительное изменение времени индукции (3)

Изменение времени индукции здесь оказывается не таким большим, как при переходе к равновесной модели. Тем не менее поправка – сокращение времени задержки воспламенения – достигает 7%. Интересно отметить, что наибольшее влияние изменение α оказывает в области промежуточных температур ($T \sim 1200$ К), особенно интересных для практики. При $T < 1000$ К перестает сказываться колебательная неравновесность как таковая, о чем было сказано выше. В то же время температурная зависимость факторов неравновесности химических реакций при уменьшении коэффициента использования колебательной энергии становится более слабой (в особенности это проявляется для реакции (R1)). Поэтому при высоких температурах ($T > 1500$ К) уточнение α сказывается слабее.

Также можно заключить, что исходная модель [27], не содержащая подгоночных параметров и обладающая большей универсальностью, тем не менее позволяет получить результаты, очень близкие к результатам модели, усовершенствованной с использованием МД-расчетов.

Заключение

Таким образом, разработана методология уточнения полуэмпирических параметров моделей колебательной неравновесности, основанная на использовании вычислительно незатратных однотраекторных молекулярно-динамических расчетов. Данный подход возможно применять для настройки любых моделей неравновесности,

позволяющих вычислять выделение энергии в колебательные степени свободы продуктов реакции или среднюю энергию, забираемую из мод реагентов, например α -модели, моделей Маррона – Тринора, CVCV, ТИП-модели.

В частности, на примере воспламенения смеси синтез-газ/воздух за ударной волной были уточнены значения коэффициента использования колебательной энергии для отдельных элементарных процессов, наиболее важных с точки зрения влияния на период самовоспламенения.

В рамках принятых допущений (термическая неравновесность предполагалась лишь для двухатомных компонентов) исходная универсальная модель, разработанная авторами ранее, дает относительно небольшую погрешность в предсказании времени индукции (в пределах 7%) по сравнению с усовершенствованной путем молекулярно-динамических расчетов моделью. Тем не менее авторы полагают, что при учете неравновесного колебательного возбуждения многоатомных молекул, образующихся в зоне воспламенения (прежде всего H_2O , NO_2 , CO_2 и HCO), учет специфики энерговыделения в отдельных реакциях может оказаться гораздо более важным. Однако такой анализ требует расширения используемой термически неравновесной модели на случай трехатомных компонентов, что и станет предметом дальнейших исследований.

Работа выполнена при поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (грант № 20-38-70014).

Литература / References

1. Dryer F.L. Chemical kinetic and combustion characteristics of transportation fuels // Proceedings of the Combustion Institute. 2015. Vol. 35, iss. 1. P. 117–144.
2. Луховицкий Б.И., Шарипов А.С. Термодинамический анализ перспектив использования алюминий- и борсодержащих кластеров в комбинированных топливах // Инженерно-физический журнал. 2018. Т. 91, № 3. С. 815–823. Loukhovitski B.I., Sharipov A.S. Thermodynamic analysis of properties for using aluminum- and boron-containing clusters in combined high-energy fuels // Journal of Engineering Physics and Thermophysics. 2018. Vol. 91, no. 3. P. 766–773.
3. Луховицкий Б.И., Шарипов А.С. Анализ перспектив использования малых кластеров металлов и металлоидов для повышения энергоемкости композитных топлив // Авиационные двигатели. 2019. № 2 (3). С. 23–30. Loukhovitski B.I., Sharipov A.S. Analysis of the small clusters of metals and metalloids usage for the composite fuel energy intensity enhancement // Aviatsionnye dvigateli [Aviation Engines]. 2019. No. 2 (3). P. 23–30.
4. Bennewitz J.W., Badakhshan A., Talley D.G. Combustion characteristics of suspended hydrocarbon fuel droplets with various nanoenergetic additives // Combustion Science and Technology. 2021. DOI 10.1080/00102202.2020.1729756.
5. Chaos M., Dryer F.L. Syngas combustion kinetics and applications // Combustion Science and Technology. 2008. Vol. 180, iss. 6. P. 1053–1096.
6. Hagos F.Y., Aziz A.R.A., Sulaiman S.A. Trends of syngas as a fuel in internal combustion engines // Advances in Mechanical Engineering. 2014. Vol. 6. Art. 401587. 10 p.
7. Syngas oxidation mechanism / A.M. Starik, N.S. Titova, A.S. Sharipov, V.E. Kozlov // Combustion, Explosion, and Shock Waves. 2010. Vol. 46, iss. 5. P. 491–506.
8. Starik A.M., Sharipov A.S., Titova N.S. The effect of the vibrational excitation of molecules on the shock-induced combustion in a syngas-air mixture // Combustion Science and Technology. 2011. Vol. 183, iss. 1. P. 75–103.

-
9. Assessment of vibrational non-equilibrium effect on detonation cell size / L. Shi, H. Shen, P. Zhang, D. Zhang, C. Wen // *Combustion Science and Technology*. 2017. Vol. 189, nr 5. P. 841–853.
 10. Analysis of hydrogen-air detonation waves with vibrational nonequilibrium / S. Voelkel, D. Masselot, P.L. Varghese, V. Raman // *30th International Symposium on Rarefied Gas Dynamics: RGD 30*. Melville, New York : AIP Publishing, 2016. (AIP Conference Proceedings ; vol. 1786, iss. 1). Art. 070015.
 11. Ignition of a syngas/air mixture intensified by an electrical discharge in air: experiment and modelling / I. Arsentiev, V. Kobtsev, S. Kostritsa, D. Kozlov, A. Sharipov, V. Smirnov, S. Torokhov // *International Conference on Physics and Chemistry of Combustion and Processes in Extreme Environments (ComPhysChem'20–21) and VI International Summer School "Modern Quantum Chemistry Methods in Applications"* : Samara, Russia, 26–30 July 2021 / ed.: V.N. Azyazov and A.M. Mebel. AIP Publishing, 2020. (AIP Conference Proceedings ; vol. 2304, iss. 1). Art. 020003.
 12. Starik A.M., Sharipov A.S., Titova N.S. Intensification of syngas ignition through the excitation of CO molecule vibrations: a numerical study // *Journal of Physics D: Applied Physics*. 2010. Vol. 43, nr 24. Art. 245501.
 13. К расчету констант скорости химических реакций с колебательно-возбужденными реагентами / Б.Ф. Гордиец, С.А. Лосев, А.Л. Сергиевская, Э.А. Ковач // *Химическая физика*. 2004. Т. 23, № 1. С. 9–17.
K raschetu konstant skorosti khimicheskikh reaktsii s kolebatel'no-vozbuzhdennymi reagentami [Chemical reaction rate constants, proceeding through vibrationally excited states of reagents]. B.F. Gordiets, S.A. Losev, A.L. Sergievskaja, E.A. Kovach. *Khimicheskaja fizika* [Chemical Physics]. 2004. Vol. 23, no. 1. P. 9–17.
 14. Plasma kinetics in atmospheric gases / M. Capitelli, C.M. Ferreira, B.F. Gordiets, A.I. Osipov. Springer, 2000. x, 300 p. (Springer Series on Atomic, Optical, and Plasma Physics; vol. 30).
 15. Marrone P.Y., Treanor C.E. Chemical relaxation with preferential dissociation from excited vibrational levels // *Physics of Fluids*. 1963. Vol. 6, nr 9. P. 1215–1221.
 16. Knab O., Frühauf H.-H., Jonas S. Multiple temperature descriptions of reaction rate constants with regard to consistent chemical-vibrational coupling. 1992. (27th Thermophysics Conference : 06 July 1992 – 08 July 1992, Nashville, TN, U.S.A. ; AIAA-92-2947).
 17. Levine R.D., Manz J. The effect of reagent energy on chemical reaction rates: an information theoretic analysis // *The Journal of Chemical Physics*. 1975. Vol. 63, nr 10. P. 4280–4303.
 18. Pogosbekian M.Ju., Sergievskaja A.L., Losev S.A. Verification of theoretical models of chemical exchange reactions on the basis of quasiclassical trajectory calculations // *Chemical Physics*. 2006. Vol. 328, iss. 1/3. P. 371–378.
 19. Teixidor M.M., Varandas A.J.C. Quantum dynamics study on the CHIPR potential energy surface for the hydroperoxyl radical: the reactions $O + OH \rightleftharpoons O_2 + H$ // *The Journal of Chemical Physics*. 2015. Vol. 142, nr 1. Art. 014309.
 20. Voelkel S., Varghese P.L. Multitemperature dissociation rate of $N_2 + N_2 \rightarrow N_2 + N + N$ calculated using selective sampling quasi-classical trajectory analysis // *Journal of Thermophysics and Heat Transfer*. 2017. Vol. 31, nr 4. P. 965–975.
 21. Helgaker T., Uggerud E., Jensen H.J.A. Integration of the classical equations of motion on ab initio molecular potential energy surfaces using gradients and Hessians: application to translational energy release upon fragmentation // *Chemical Physics Letters*. 1990. Vol. 173, iss. 2/3. P. 145–150.
 22. Lourderaj U., Park K., Hase W.L. Classical trajectory simulations of post-transition state dynamics // *International Reviews in Physical Chemistry*. 2008. Vol. 27, iss. 3. P. 361–403.
 23. Ma X., Hase W.L. Perspective: chemical dynamics simulations of non-statistical reaction dynamics // *Philosophical Transactions of the Royal Society A*. 2017. Vol. 375, nr 2092. Art. 20160204. 20 p.
 24. Loukhovitski B.I., Sharipov A.S. On the possibility of the post-transition state classical trajectory predictions of energy deposition in the reaction products' degrees of freedom // *Nonequilibrium processes : Recent accomplishments* / ed. by S.M. Frolov and A.I. Lanshin. Moscow : Torus Press, 2020. P. 3–4.
 25. Sharipov A.S., Loukhovitski B.I. Energy disposal into the vibrational degrees of freedom of bimolecular reaction products: key factors and simple model // *Chemical Physics*. 2021. Vol. 544. Art. 111098. 19 p.
 26. Starik A.M., Korobov A.N., Titova N.S. Combustion improvement in HCCI engine operated on synthesis gas via addition of ozone or excited oxygen molecules to the charge: modelling study // *International Journal of Hydrogen Energy*. 2017. Vol. 42, iss. 15. P. 10475–10484.
 27. Arsentiev I.V., Loukhovitski B.I., Starik A.M. Application of state-to-state approach in estimation of thermally nonequilibrium reaction rate constants in mode approximation // *Chemical Physics*. 2012. Vol. 398. P. 73–80.
 28. Kadochnikov I.N., Arsentiev I.V. Kinetics of nonequilibrium processes in air plasma formed behind shock waves: state-to-state consideration // *Journal of Physics D: Applied Physics*. 2018. Vol. 51, nr 37. P. 374001. 22 p.
 29. Kadochnikov I.N., Arsentiev I.V. Modelling of vibrational non-equilibrium effects on H_2 -air mixture ignition under shock wave conditions in state-to-state and mode approximations // *Shock Waves*. 2020. Vol. 30, nr 5. P. 491–504.
-

-
30. Birely J.H., Lyman J.L. The effect of reagents vibrational energy on measured reaction rate constants // *Journal of Photochemistry*. 1975. Vol. 4, iss. 4. P. 269–280.
 31. Fridman A. *Plasma chemistry*. Cambridge University Press, 2008. xlii, 978 p.
 32. Polanyi J.C. Some concepts in reaction dynamics // *Science*. 1987. Vol. 236, iss. 4802. P. 680–690.
 33. Granovsky A.A. Firefly computational chemistry program : Firefly version 8. URL: <http://classic.chem.msu.su/gran/firefly/index.html>.
 34. Kendall R.A., Dunning T.H., Harrison R.J. Electron affinities of the first-row atoms revisited. Systematic basis sets and wave functions // *The Journal of Chemical Physics*. 1992. Vol. 96, nr 9. P. 6796–6806.
 35. Adamo C., Barone V. Toward reliable density functional methods without adjustable parameters: the PBE0 model // *The Journal of Chemical Physics*. 1999. Vol. 110, nr 13. P. 6158–6169.
 36. Lee C., Yang W., Parr R.G. Development of the Colle-Salvetti correlation-energy formula into a functional of the electron density // *Physical Review B*. 1988. Vol. 37, iss. 2. P. 785–789.
 37. Peverati R., Truhlar D.G. Communication: a global hybride generalized gradient approximation to the exchange-correlation functional that satisfies the second-order density-gradient constraint and has broad applicability in chemistry // *The Journal of Chemical Physics*. 2011. Vol. 135, nr 19. Art. 191102. P. 191102-1–191102-4.
 38. Kozuch S., Martin J.M.L. DSD-PBEP86: in search of the best double-hybrid DFT with spin-component scaled MP2 and dispersion corrections // *Physical Chemistry Chemical Physics*. 2011. Vol. 13, nr 45. P. 20104–20107.

Материалы получены редакцией 19.03.2021