

УДК 541.124

ОПРЕДЕЛЕНИЕ УРОВНЕВЫХ СЕЧЕНИЙ ДИССОЦИАЦИИ ДЛЯ РЕАКЦИЙ ВИДА $A + B_2(v) \rightarrow A + 2B$ МЕТОДОМ ОБРАТНОЙ ЗАДАЧИ

А. И. Осипов, Л. А. Шелепин, С. Л. Шелепин

Предложен метод расчета уровневого сечения диссоциации двухатомных молекул из экспериментальных данных о константе скорости реакции, основанный на решении обратной задачи. Обсуждается численная реализация и иллюстрируется применение метода.

Определение характеристик элементарных процессов (сечений взаимодействия, констант скорости) – важнейшая составная часть задач физико-химической кинетики. Зная сечения и их энергетическую зависимость, можно вычислить константу скорости процесса в области температур, где практически невозможно осуществить точные экспериментальные измерения. Если известна зависимость сечений от квантового колебательного числа v , представляется возможным вычислить константу скорости в неравновесных условиях, а также при любых функциях распределения. Знание констант необходимо для решения конкретных задач плазмохимии, физики лазеров, физики ударных волн и т.д.

В настоящей работе развит метод расчета уровневого сечения $\sigma_v(\epsilon)$ диссоциации по экспериментальным данным о константах скорости реакции $K(T)$, в котором используются подходы и алгоритмы решения некорректных обратных задач [1, 2].

Рассматривается следующая схема диссоциации. Молекула моделируется ангармоническим осциллятором, уровни колебательной энергии которого описываются стандартным четырехчленным выражением [3]. При столкновении молекул с частицами окружающего газа происходит диссоциация с каждого колебательного уровня v с эффективным сечением $\sigma_v(\epsilon_v)$.

Зависимость константы скорости от сечения в условиях максвелловского распределения сталкивающихся частиц по энергии определяется выражением [4]

$$K(T) = \frac{1}{kT} \left(\frac{8}{\pi \mu kT} \right)^{1/2} \int_0^{\infty} \varepsilon \exp\left(-\frac{\varepsilon}{kT}\right) \sigma(\varepsilon) d\varepsilon, \quad (1)$$

где μ – приведенная масса сталкивающихся частиц.

Если ввести уровневые константы скорости диссоциации $K_v(T)$, то, учитывая Больцмановскую заселенность колебательных уровней, получим:

$$K(T) = \sum_{v=0}^{v^*} K_v(T),$$

$$K_v(T) = \frac{1}{kT} \left(\frac{8}{\pi \mu kT} \right)^{1/2} \frac{\exp\left(-\frac{\varepsilon_v}{kT}\right)}{Q} \int_{D_0 - \varepsilon_v}^{\infty} \varepsilon \exp\left(-\frac{\varepsilon}{kT}\right) \sigma_v(\varepsilon) d\varepsilon, \quad (2)$$

где Q – колебательная статистическая сумма, D_0 – энергия диссоциации.

Интегрирование ведется с переменным нижним пределом, поскольку диссоциация возможна, если энергия ε налетающей частицы больше $D_0 - \varepsilon_v$.

Уравнение (2) является исходным для определения $\sigma_v(\varepsilon)$, если известно значение $K_v(T)$. В качестве нулевого приближения предполагается, что все $K_v(T)$ одинаковы. Тогда $K_v^{(0)}(T) = \frac{K(T)}{v^*+1}$, где v^* – последний дискретный уровень.

По своей структуре уравнение (2) – это уравнение Фредгольма 1-го рода:

$$\int_a^b \mathcal{K}(x, s) z(s) ds = u(x), \quad c \leq x \leq d, \quad (3)$$

или в операторном виде

$$Az = u \quad (4)$$

(значение верхнего предела интегрирования b при переходе от (2) к (3) берется, исходя из нечувствительности результатов к его дальнейшему увеличению).

Задача определения $\sigma_v(\varepsilon)$ принадлежит к классу некорректных обратных задач, что обусловлено неустойчивостью решения относительно малых возмущений правой части уравнения (3). Некорректную задачу нельзя решать стандартными методами. Если интеграл в левой части заменить с помощью какой-нибудь квадратурной формулы и решать получившуюся систему линейных уравнений относительно $z(z)$, то будет возникать осциллирующее решение с большой амплитудой.

Теория некорректных задач дает практическую возможность построения приближенного решения в классе гладких функций при помощи регуляризующих алгоритмов.

В методе регуляризации Тихонова [5] нахождение регуляризованного решения эквивалентно задаче минимизации функционала:

$$M^\alpha[z, u] = \|Az - u\|^2 + \alpha\|z\|^2, \quad (5)$$

где $\Omega = \alpha\|z\|^2$ есть регуляризирующий функционал (или стабилизатор), α – параметр регуляризации. Минимум функционала достигается в точке z^α , определяемой уравнением Эйлера

$$A^*Az^\alpha + \alpha Cz^\alpha = A^*u, \quad (6)$$

где A^* – сопряженный A оператор, $(z, Cz) = \|z\|^2$. Таким образом, обратную задачу можно решить либо минимизируя функционал, либо при помощи уравнения Эйлера (6).

Для численного решения необходимо построить конечно-разностную аппроксимацию уравнения (3), т.е. определить матрицу оператора A и столбец правой части u в уравнении Эйлера (6). Введем равномерные сетки $\{s_j\}_{j=1}^{j_0}$ и $\{x_i\}_{i=1}^{i_0}$ на отрезках $[a, b]$ и $[c, d]$, с шагами h_s, h_x соответственно. С помощью метода Симпсона получим матрицу A размером $i \times j$:

$$A_{i,1} = \mathcal{K}(x_i, a) \frac{h_s}{3},$$

$$A_{i,j_0} = \mathcal{K}(x_i, b) \frac{h_s}{3},$$

$$A_{ij} = 2 \cdot \mathcal{K}(x_i, s_j) \frac{h_s}{3}, \quad j = 3, 5 \dots j_0 - 1,$$

$$A_{ij} = 4 \cdot \mathcal{K}(x_i, s_j) \frac{h_s}{3}, \quad j = 2, 4 \dots j_0 - 1. \quad (7)$$

Записав правую часть как вектор–столбец, получим конечно разностный аналог уравнения (3)

$$A_{ij}z_j = u_i. \quad (8)$$

Метод Тихонова задает принципиальный алгоритм для анализа обратных задач. Конкретное выделение однозначного решения определяется физическими требованиями. Эта процедура является специфической для каждого класса задач. С физической точки зрения в рассматриваемом классе физико-химических реакций осмысленными могут быть два вида сечений: колоколообразное, имеющее максимум при энергии $\epsilon = \epsilon_{max}$,

и монотонно возрастающее, имеющее некоторый конечный предел σ_{max} при $\varepsilon \rightarrow \infty$. На наличие максимума указывает критерий Месси – правило адиабатического максимума, согласно которому сечение неупругого взаимодействия максимально на границе адиабатичности [6]. С другой стороны, в ряде траекторных расчетов [7, 8] получались монотонно возрастающие сечения, выходящие затем на плато. Чтобы сохранить общность задачи и не сужать круг возможных решений, расчеты в работе проводились для обоих возможных типов сечений.

Несмотря на то, что возможные решения принадлежат компактным множествам (максимум сечения не может быть более газокинетического), применение градиентных методов, итеративно минимизирующих невязку $\|Az - u\|$, оказалось неэффективным. Это связано с видом ядра уравнения (2): $\mathcal{K}(T, \varepsilon) = \varepsilon \exp\left(-\frac{\varepsilon}{kT}\right)$ – функция имеет резкий всплеск, а затем сильно затухает, что приводит к вырождению оператора A при больших s .

Первый тип сечений должен удовлетворять следующим граничным условиям:

$$z(a) = 0, \quad z(b) = 0, \quad z'(b) = 0; \quad (9)$$

второй:

$$z(a) = 0, \quad z'(b) = 0. \quad (10)$$

Обозначим множество функций, удовлетворяющих граничным условиям (9) и имеющих один максимум, – B_1 , множество неубывающих функций, удовлетворяющих (10), – G_1 .

Для записи граничных условий используем матрицу $F(n \times j_0)$ и столбец $g(n)$, n – число граничных условий. Строки F представляют собой коэффициенты при дискретизации производных, столбцы соответствуют сетке по z . Строки вектора g – это значения граничных условий. Таким образом, граничные условия (9) записываются в виде:

$$F = \begin{pmatrix} 1 & 0 & 0 & \dots & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & \dots & 0 & 1 \\ -1 & 1 & 0 & \dots & 0 & 0 \end{pmatrix} \quad g = \begin{pmatrix} 0 \\ 0 \\ 0 \end{pmatrix}.$$

Аналогично можно записать не только условия на границах, но и любое условие вида $z^{(n)}(s_j) = u_0$, где u_0 – число.

Чтобы учесть заданные условия при решении, допишем матрицу F снизу матрицы A , столбец g снизу столбца u . Получим матрицу $\tilde{A}((i_0 + n) \times j_0)$ (которая менее вырождена, чем A) и столбец $\tilde{u}(i_0 + n)$. В дальнейшем, при решении уравнения Эйлера (6), вместо A и u будем использовать \tilde{A} и \tilde{u} .

Из априорных соображений ясно, что решение $z(s)$ непрерывно на $[a, b]$ и имеет квадратично интегрируемые производные до 3-й включительно. В данном случае норму $\|z\|^2$ удобно выбрать в виде

$$\|z\|^2 = \int_a^b \left\{ \sum_n q_n(s) \left(\frac{d^n z}{ds^n} \right)^2 \right\}, \quad n = 3, \quad (11)$$

а норму $\|Az - u\|$ взять в метрике L_2 . При каждой из производных запишем весовые множители $q_n(s)$. В описанной постановке функционал $M^\alpha[z]$ для задачи (3) имеет вид:

$$M^\alpha[z] = \|Az - u\|_{L_2}^2 + \alpha \|z\|^2 = \int_c^d \left[\int_a^b \mathcal{K}(x, s) z(s) ds - u(x) \right]^2 dx + \alpha \int_a^b \{ [q_0(s)z(s)]^2 + [q_1(s)z'(s)]^2 + [q_2(s)z''(s)]^2 + [q_3(s)z'''(s)]^2 \} ds. \quad (12)$$

Используя для аппроксимации интегралов регуляризующего функционала формулы прямоугольников, с учетом весов $q_n(s)$, получим:

$$\int_a^b [q_0(s)z(s)]^2 ds \approx \sum_{j=1}^{j_0} (q_{0j}z_j)^2 h_s, \quad (13)$$

$$\int_a^b [q_1(s)z'(s)]^2 ds \approx \sum_{j=2}^{j_0} (q_{1j}z_j - q_{1j-1}z_{j-1})^2 / h_s, \quad (14)$$

$$\int_a^b [q_2(s)z''(s)]^2 ds \approx \sum_{j=3}^{j_0} (q_{2j}z_j - 2q_{2j-1}z_{j-1} + q_{2j-2}z_{j-2})^2 / (h_s)^2, \quad (15)$$

$$\begin{aligned} & \int_a^b [q_3(s)z'''(s)]^2 ds \approx \\ & \approx \sum_{j=4}^{j_0} (q_{3j}z_j - 3q_{3j-1}z_{j-1} + 3q_{3j-2}z_{j-2} - q_{3j-3}z_{j-3})^2 / (h_s)^3. \end{aligned} \quad (16)$$

Таким образом, мы приходим к задаче решения системы линейных алгебраических уравнений. Теперь уравнение (7) можно записать в виде:

$$[A^T A + \alpha(C_0^T C_0 + C_1^T C_1 + C_2^T C_2 + C_3^T C_3)]z = A^T u, \quad (17)$$

где $(z, C_n^T C_n z)$ аппроксимирует интеграл $\int_a^b [q_n(s)z^{(n)}(s)]^2 ds$.

При решении системы (17), где в качестве параметров служат q_0, q_1, q_2, q_3 , также необходимо выбрать параметр регуляризации α .

Определение параметра α является важным моментом в методе регуляризации. Теория решения обратных задач не дает однозначного способа определения параметра регуляризации [9].

На практике при проведении численных расчетов возможные значения α обычно выбираются в виде убывающей геометрической прогрессии $\alpha_{k+1} = \alpha_k \cdot \gamma$, где $\gamma < 1$. Для каждого значения α_k в результате решения системы линейных уравнений (17) определяется сеточная функция $z^{\alpha_k}(s)$.

Несмотря на соответствующие параметры $q_n(s)$, некоторые из решений могут не принадлежать выбранному множеству B_1 или G_1 , в частности, это может быть связано с выбором очень большого или очень маленького α . Из полученного набора решений отбираются решения, принадлежащие компактному множеству B_1 или G_1 . Из них, в свою очередь, выбирается решение, обеспечивающее минимальную невязку. Иными словами, выбирается такое α , при котором

$$\|Az^\alpha - u\| = \min,$$

$$z^\alpha \in B_1(\text{или } G_1). \quad (18)$$

Выбор параметров $q_n(s)$ наряду с граничными условиями фактически задает множество решений $z^{\alpha_k}(s)$. Конкретные параметры подбираются исходя из того, на каком множестве решается задача (B_1 или G_1). В результате численных экспериментов выяснилось, что для поиска решений, принадлежащих множеству G_1 , в большинстве случаев лучше брать следующие параметры: $q_0(s) = 0$, $q_1(s) = s$ или 0 , $q_2(s) = s^2$, $q_3(s) = 0$, а для решения уравнения в классе функций B_1 : $q_0(s) = 0.1$, $q_1(s) = q_2(s) = 0$, $q_3(s) = (as + b)^2$, где a, b – числа.

Уровневые сечения, найденные в самом простом предположении, что все $K_v(T)$ одинаковы, нуждаются в уточнении. Обозначим сечения, полученные в результате решения уравнения (3) в предположении $K_v^{(0)}(T) = \frac{K(T)}{v^{*+1}}$, т.е. в нулевом приближении, как $\sigma_v^{(0)}(\varepsilon)$.

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

$$K_v^{(1)}(T) = \zeta(v)K_v^{(0)}. \quad (19)$$

Функция $\zeta(v)$ находится из решения обратной задачи для уравнения (2), которое теперь записывается в виде

$$1 + \sum_{v=0}^{v^*} \frac{\zeta(v)}{v^* + 1}. \quad (20)$$

Граничные условия для $\zeta(v)$ выбирались в виде $\zeta(0) = 0$ и $\zeta(v^*) = \sigma_0/\max(\sigma_{v^*})$, где σ_0 – газокинетическое сечение. В соответствии с траекторными расчетами [7, 8] функция $\zeta(v)$ должна быть такой, что $\sigma_{v+1}^{(1)} > \sigma_v^{(0)}$. Кроме того, очевидно, что $\zeta(v) \geq 0$.

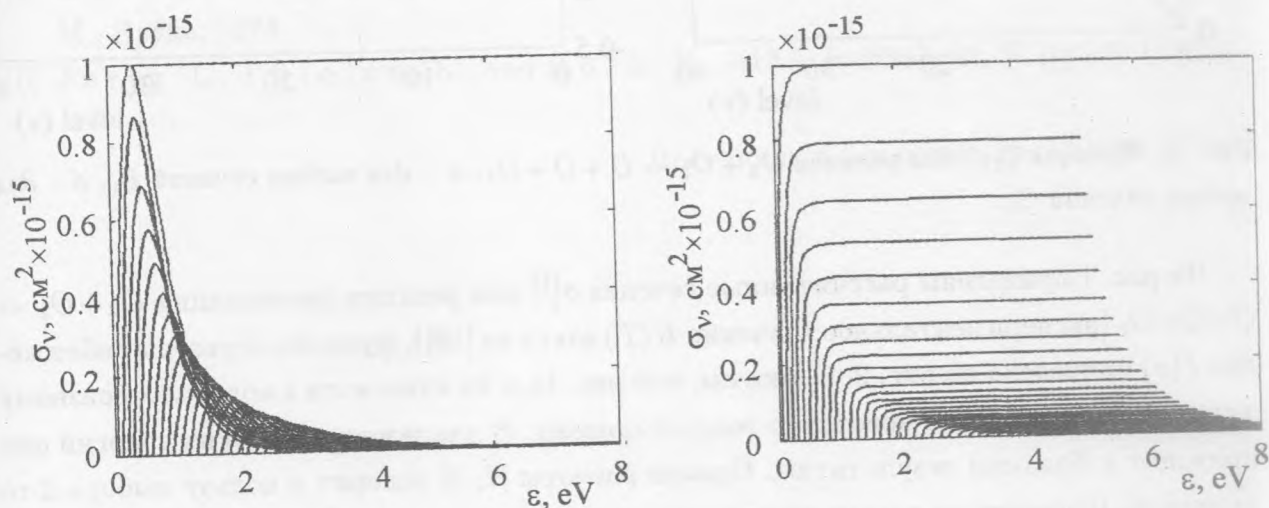


Рис. 1. Рассчитанные уровневые сечения реакции $O_2 + O_2 \rightarrow O + O + O_2$: а – сечения из множества B_1 , б – сечения из множества G_1 .

В общем случае уравнение (20) 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 в классе гладких функций приближенное физически осмысленное решение. При решении системы уравнений (19) использовался регуляризирующий функционал с параметрами $q_0(s) = q_1(s) = q_2(s) = 0, q_3(s) = 1$.

Найденное значение $\zeta(v)$ позволяет вычислить уточненные сечения $\sigma_v^{(1)}(\epsilon)$:

$$\sigma_v^{(1)} = \zeta(v)\sigma_v^{(0)}. \quad (21)$$

Сечения справедливы во всем диапазоне температур, т.к. зависят только от относительной энергии сталкивающихся частиц и номера уровня.

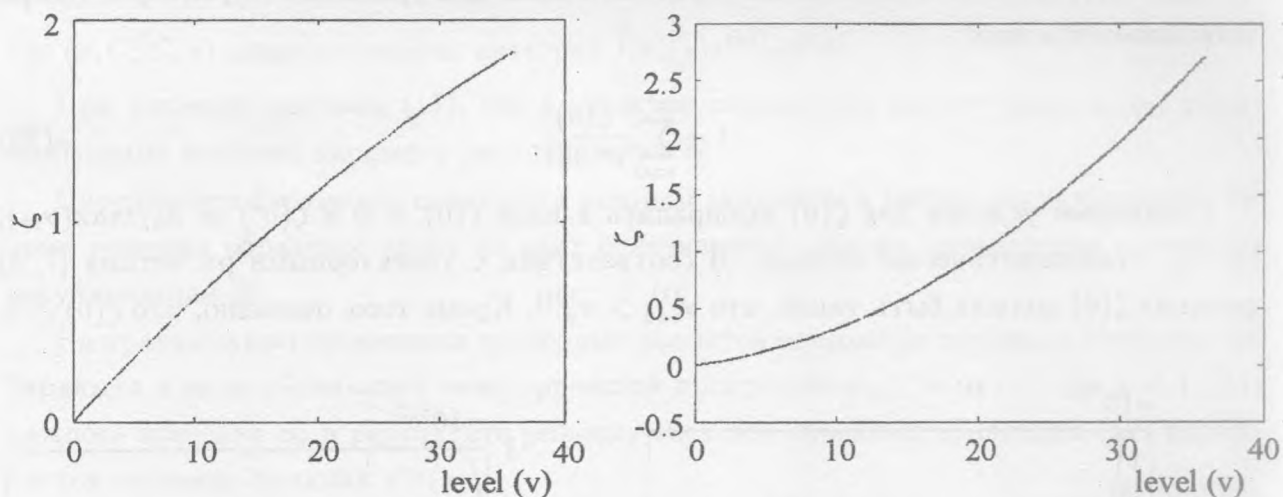


Рис. 2. Функция $\zeta(v)$ для реакции $O_2 + O_2 \rightarrow O + O + O_2$: а – для набора сечений B_1 , б – для набора сечений G_1 .

На рис. 1 приведены рассчитанные сечения $\sigma_v^{(1)}$ для реакции диссоциации $O_2 + O_2 \rightarrow O + O + O_2$ (экспериментальное значение $K(T)$ взято из [10]), функция первого приближения $\zeta(v)$ приведена на рис. 2. Отметим, что рис. 1а и 2а относятся к колоколообразному типу сечений, 1б и 2б к монотонно возрастающему. В диапазоне невысоких энергий они приводят к близким результатам. Однако расчеты [7, 8] говорят в пользу выбора 2-го варианта. Проведенное рассмотрение служит указанием на принципиальную важность физического анализа в методике обратных задач.

Сечения процесса диссоциации можно получать в результате квазиклассических траекторных расчетов [7, 8]. Такие расчеты занимают значительное время [7], представленный подход на основе решения обратной задачи позволяет на порядок сократить время вычислений.

Полученные уровневые сечения могут быть в дальнейшем использованы для определения скорости реакции в неравновесных системах при любых видах функций распределения.

ЛИТЕРАТУРА

- [1] Тихонов А. Н. Докл. АН СССР, 151, N 3, 501 (1963).

- [2] Тихонов А. Н. Докл. АН СССР, **153**, N 1, 49 (1963).
- [3] Хьюбер К. П., Герцберг Г. Константы двухатомных молекул, М., Мир, 1984.
- [4] Физико-химические процессы в газовой динамике. Справ. изд. в 2-х томах. Под ред. Г. Г. Черного и С. А. Лосева., **1**, М., изд. Московского ун-та, 1995.
- [5] Тихонов А. Н., Гончарский А. В., Степанов В. В., Ягола А. Г. Численные методы решения некорректных задач. М., 1990.
- [6] Massey M. S. Rept. Progr. Phys., **12**, 248 (1949).
- [7] Esposito F. and Capitelli M. Chem. Phys. Lett., **364**, 180 (2002).
- [8] Esposito F. and Capitelli M. Chem. Phys. Lett., **302**, 49 (1999).
- [9] Тихонов А. Н., Арсенин В. Я. Методы решения некорректных задач. М., Наука, 1974.
- [10] Jerig L., Thielen K., and Roth P. AIAA Journal, **29**, N 7, 1136 (1990).

Поступила в редакцию 25 октября 2004 г.