

УДК 533.6.011.5:532.526:541.2

© 2007 г. В.Л. КОВАЛЕВ, М.Ю. ПОГОСБЕКЯН

МОДЕЛИРОВАНИЕ ГЕТЕРОГЕННОЙ РЕКОМБИНАЦИИ АТОМОВ НА ТЕПЛОЗАЩИТНЫХ ПОКРЫТИЯХ КОСМИЧЕСКИХ АППАРАТОВ МЕТОДАМИ МОЛЕКУЛЯРНОЙ ДИНАМИКИ

В рамках классической молекулярной динамики разработан эффективный метод исследования процессов взаимодействия газовых смесей с каталитическими поверхностями. Он позволяет определять на каталитической поверхности коэффициенты рекомбинации и аккомодации химической энергии при меньших затратах вычислительных ресурсов по сравнению с квантовомеханическим и полуклассическим подходами.

Исследуется рекомбинация атомов кислорода на поверхности β -кристобалита, который часто используется в теплозащитных системах космических аппаратов. Полученные величины вероятности рекомбинации атомов и коэффициента аккомодации энергии рекомбинации хорошо согласуются с имеющимися экспериментальными данными и расчетами полуклассическим методом.

Подтверждена гипотеза о том, что при возрастании энергии столкновений атомов вероятность реакции Или–Райдила уменьшается, а вероятность адсорбции атомов увеличивается. Она объясняется тенденцией атомов при высоких энергиях столкновений с поверхностью быть пойманными в потенциальную яму и десорбироваться в атомарном состоянии вместо того, чтобы вступить в реакцию рекомбинации и потом уже десорбироваться в составе молекулы.

Ключевые слова: гетерогенные каталитические процессы, гиперзвуковые потоки, молекулярная динамика.

Несмотря на то что о значительном влиянии гетерогенной рекомбинации на теплообмен при гиперзвуковых скоростях полета стало известно еще в 50-е годы [1], проблема описания гетерогенных каталитических процессов в гиперзвуковых потоках остается актуальной и в настоящее время [2–4].

По сравнению с кинетикой гомогенных реакций механизм и скорости процессов, определяющие взаимодействие газа с поверхностью, гораздо менее изучены и выражены количественно. Тем не менее понимание и контроль за этими процессами имеют решающее значение для разработки и создания теплозащитных систем, применяемых при входе космических аппаратов в атмосферу планет. Тепловой поток к лобовой поверхности аппарата может быть снижен за счет использования низкокatalитических покрытий в несколько раз на значительной части траектории спуска, включая область максимальных тепловых нагрузок [1–7].

В большинстве работ для описания гетерогенного катализа на поверхности космических аппаратов при их входе в атмосферу применяются феноменологические модели. Они отличаются детализацией механизма гетерогенных каталитических процессов и величинами коэффициентов скоростей элементарных стадий [3–7]. Такие модели легко использовать в расчетах химически неравновесных течений у обтекаемых тел. Однако многие параметры феноменологических моделей недостаточно хорошо известны, их выбор по имеющимся экспериментальным данным неоднозначен, и поэтому они существенно различаются у разных авторов [7].

В последние годы, по мере того как увеличивались возможности компьютерной техники, стали использоваться новые подходы, основанные на квантовой механике и молекулярной динамике [8–12]. Они позволяют лучше понять механизм гетерогенных ката-

литических процессов, проанализировать их элементарные стадии и оценить влияние пространственной структуры поверхностного слоя на каталитические явления. При этом могут быть найдены коэффициенты скоростей элементарных поверхностных реакций, распределение энергии продуктов реакции по степеням свободы (поступательной и внутренним). Эта информация очень важна для оценки величины энергии, передаваемой поверхности от формируемых на ней молекул. В то время как параметры кинетических моделей обычно находятся с помощью сравнения с экспериментальными данными, при новых подходах требуется информация только об атомных числах и положении атомов в твердом теле. Теоретическое описание реакций позволяет существенно уменьшить объем экспериментальной работы, необходимой для достоверного описания гетерогенного катализа.

Из-за больших затрат вычислительных ресурсов точное решение квантово-механических уравнений для многоатомных систем является недостижимой задачей. Использование различных приближений при решении уравнений квантовой механики уменьшает расчетное время, однако все еще не позволяет использовать такой подход при расчетах гетерогенного катализа на теплозащитных покрытиях. Применение полуклассических моделей, в которых поверхность описывается квантово-механическими уравнениями, а газ – на основе уравнений классической молекулярной динамики, также требует значительных вычислительных затрат [9, 10].

В настоящей работе разработан эффективный метод исследования процессов взаимодействия газовых смесей с каталитическими поверхностями в рамках уравнений классической молекулярной динамики. В этом случае существенно уменьшается расчетное время, так как рассматриваются уравнения, описывающие лишь движение ядер в потенциальном поле, создаваемом электронами. Рассчитанные величины коэффициентов рекомбинации и аккомодации химической энергии на поверхности β -кристобалита согласуются с расчетами полуклассическим методом [9] и экспериментальными данными [13, 14].

1. При исследовании взаимодействия диссоциированной смеси с поверхностью рассматривались две группы атомов. Первая группа включала атомы из газовой фазы ($i = 1, \dots, n$), а вторая – атомы кристаллической решетки твердого тела ($k = 1, \dots, N$).

В рамках классической молекулярной динамики уравнения движения атомов записывались в форме Гамильтона

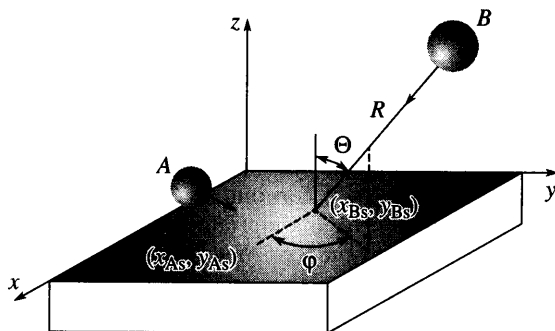
$$M_i \frac{d\gamma_i}{dt} = P_{i\gamma}, \quad M_k \frac{d\gamma_k}{dt} = P_{k\gamma}$$

$$\frac{dP_{i\gamma}}{dt} = -\frac{\partial H}{\partial \gamma_i} = -\sum_{j \neq i} \frac{\partial V_{11}}{\partial R_{ij}} \frac{\partial R_{ij}}{\partial \gamma_i} - \sum_k \frac{\partial V_{12}}{\partial R_{ik}} \frac{\partial R_{ik}}{\partial \gamma_i}$$

$$\frac{dP_{k\gamma}}{dt} = -\frac{\partial H}{\partial \gamma_k} = -\sum_{l \neq k} \frac{\partial V_{22}}{\partial R_{kl}} \frac{\partial R_{kl}}{\partial \gamma_k} - \sum_i \frac{\partial V_{12}}{\partial R_{ik}} \frac{\partial R_{ik}}{\partial \gamma_k}$$

$$H = \sum_{i=1}^n \sum_{\gamma=x,y,z} \frac{1}{M_i} P_{i\gamma}^2 + \sum_{k=1}^N \sum_{\gamma=x,y,z} \frac{1}{M_k} P_{k\gamma}^2 + \sum_{i < j} V_{11}(R_{ij}) + \\ + \sum_{k < l} V_{22}(R_{kl}) + \sum_{ik} V_{12}(R_{ik})$$

$$R_{ij} = |R_i - R_j| = \sqrt{(X_i - X_j)^2 + (Y_i - Y_j)^2 + (Z_i - Z_j)^2}$$



Фиг. 1. Схема ударного механизма рекомбинации Или-Райдила

$$\frac{\partial R_{ij}}{\partial \gamma_i} = -\frac{\partial R_{ij}}{\partial \gamma_j} = \frac{\gamma_i - \gamma_j}{R_{ij}}$$

Здесь R_{ij} – расстояние между i -тым и j -тым атомами, P_{γ} – γ -компонента импульса i -того атома в декартовых координатах ($\gamma = x, y, z$).

Первые два члена в гамильтониане H описывают кинетическую энергию газовой фазы и поверхности, а последние три – потенциальную энергию взаимодействия между атомами газовой фазы V_{11} , атомами решетки V_{22} и атомами газовой фазы с поверхностью V_{12} .

Траектории движения атомов исследовались для множества заданных случайным образом начальных условий. Для представленного на фиг. 1 процесса рекомбинации атомов в реакциях Или-Райдила начальные условия записывались следующим образом.

Для ударяющего атома B из газовой фазы:

$$X_B = R_B \sin \theta_B \cos \varphi_B + X_{B_0}, \quad Y_B = R_B \sin \theta_B \sin \varphi_B + Y_{B_0}, \quad Z_B = R_B \cos \theta_B,$$

$$P_{X_B} = -P_{R_B} \cos \theta_B \cos \varphi_B, \quad P_{Y_B} = -P_{R_B} \sin \theta_B \sin \varphi_B, \quad P_{Z_B} = -P_{R_B} \cos \theta_B$$

$$\theta_B = \arccos(1 - 2\xi_1) \in [0, \pi], \quad \varphi_B = 2\pi\xi_2 \in [0, 2\pi], \quad P_{R_B} = \sqrt{2M_B E_r}$$

$$X_{B_0} = X_{\max} \xi_3 \in [0, X_{\max}], \quad Y_{B_0} = Y_{\max} \xi_6 \in [0, X_{\max}]$$

Для адсорбированного атома A :

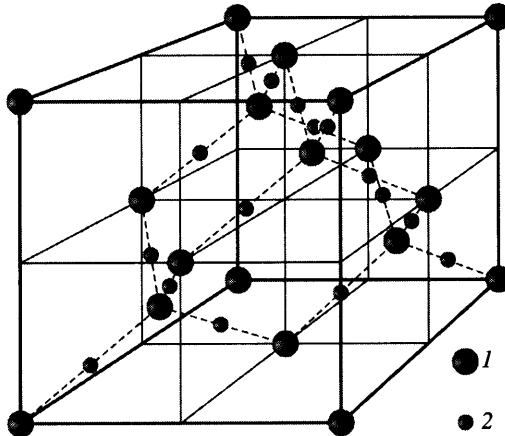
$$X_A = X_{A_0} = X_{\max} \xi_5 \in [0, X_{\max}], \quad Y_A = Y_{A_0} = Y_{\max} \xi_6 \in [0, Y_{\max}]$$

$$P_{X_A} = -P_{R_A} \cos \theta_A \cos \varphi_A, \quad P_{Y_A} = -P_{R_A} \sin \theta_A \sin \varphi_A, \quad P_{Z_A} = -P_{R_A} \cos \theta_A$$

$$P_{R_A} = \sqrt{2M_A kT_s}, \quad \theta_A = \arccos(1 - 2\xi_7) \in [0, \pi], \quad \varphi_A = 2\pi\xi_8 \in [0, 2\pi]$$

Здесь ξ_i – случайные числа, равномерно распределенные в интервале $(0, 1)$; M_A, M_B – массы атомов A и B , E_r – относительная энергия столкновений между атомом B и решеткой, k – константа Больцмана, T_s – температура поверхности.

Расстояние R_B выбиралось настолько большим, чтобы начальным взаимодействием атома B с поверхностной решеткой можно было пренебречь, а величина Z_A выбиралась настолько малой, чтобы потенциальная энергия взаимодействия атома A и решетки была выше энергии атома A и не позволила ему покинуть поверхность.



Фиг. 2. Единичная ячейка кристаллической решетки β -квартца: 1 – атомы Si, 2 – атомы O

Для атомов решетки

$$R_{k\gamma} = R_{k\gamma}^2 + \sqrt{\frac{2kT_s}{F_k}} \cos(\varphi_{k\gamma}^0), \quad P_{k\gamma} = \sqrt{2M_k kT_s} \sin(\varphi_{k\gamma}^0)$$

где $R_{k\gamma}^2$ – равновесное расстояние, F_k – силовая постоянная для k -той моды, $\varphi_{k\gamma}^0$ – фазовый угол, случайно распределенный в промежутке $[0, 2\pi]$ (в зависимости от случайных чисел ξ), M_k – масса k -того атома.

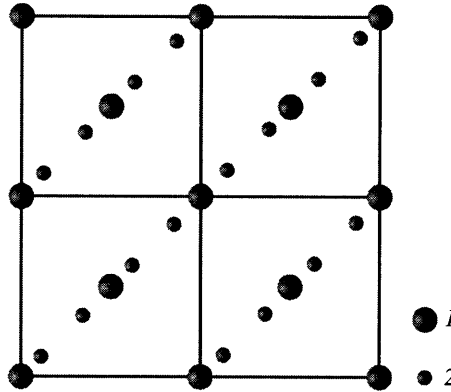
Траекторные вычисления заканчивались при $Z_A + Z_B > R_{\max}$ (по крайней мере один из атомов покидает поверхность) или $Z_A + Z_B < R_{\min}$ при $\tau > \tau_{\max}$ (оба атома в течение длительного времени τ находятся вблизи поверхности). Здесь R_{\min} , R_{\max} , τ_{\max} – заданные величины, τ – время расчета.

В случае, когда оба атома покидают поверхность, проверялось, в каком состоянии находится атомная пара АВ. Если пара АВ оказывалась в связанном или квазисвязанном состоянии, то с помощью специальной итерационной процедуры [8, 10] определялись колебательные ν и вращательные числа j такой молекулы. При фиксированных температуре поверхности T_s и энергии столкновений E_r , варьировались остальные параметры, случайно распределенные в соответствующих интервалах. Зависимости ключевых характеристик гетерогенной рекомбинации – вероятности рекомбинации $\gamma(T_s, E_r)$ и коэффициента аккомодации энергии рекомбинации $\beta(T_s, E_r)$ находились в результате усреднения результатов по варьируемым параметрам.

Расчеты физико-химических процессов на основе молекулярной динамики требуют достаточно больших вычислительных ресурсов. В работе использовались кластерные системы высокой производительности и MPI-технология для распараллеливания вычислений. Комплекс MD Траjectory, разработанный ранее для исследования химических процессов в газовой фазе [15], был развит для изучения гетерогенных каталитических процессов. Он показал высокую эффективность при тестировании на суперкомпьютерных кластерах МГУ им. М.В. Ломоносова и Российской академии наук.

В рамках классического приближения молекулярной динамики проведены вычисления коэффициентов γ и β при рекомбинации атомов кислорода на поверхности β -квартца – одного из видов кварца, часто используемого в теплозащитных системах космических аппаратов.

Элементарная ячейка кристаллической решетки β -квартца имеет достаточно сложную структуру, включающую 9 слоев (фиг. 2 [16]). При численном моделировании



Фиг. 3. Структура двух верхних слоев поверхности β -кristобалита. На верхнем слое находятся атомы Si (1), на втором слое – атомы O (2)

рассматривалась поверхность размерностью 2×2 единичные ячейки, с заданными периодическими граничными условиями, моделирующими бесконечную поверхность. Исследовалась поверхность с атомами Si на верхнем слое (фиг. 3, поверхность B из [9]). Расчеты проводились при фиксированной температуре поверхности $T_s = 1000$ К, которая характерна для теплозащитных покрытий при входе космических аппаратов в атмосферу.

Слагаемые V_{11} и V_{12} потенциальной энергии для исследуемой системы были взяты из [9]:

$$V_{22}(R_1, R_2, R_3, \dots, R_N) = \sum_{i < j} V_2(R_i, R_j) + \sum_{i < j < k} V_3(R_i, R_j, R_k)$$

где слагаемые V_2 выражались с помощью модифицированного потенциала Борна-Майера:

$$V_2(R_i, R_j) = V_2(R_{ij}) = A_{ij} \exp\left(-\frac{R_{ij}}{\rho}\right) + \left(\frac{Z_i Z_j e^2}{R_{ij}}\right) \operatorname{erfc}\left(\frac{R_{ij}}{\beta_{ij}}\right)$$

$$A_{ij} = \left(1 + \frac{Z_i}{n_i} + \frac{Z_j}{n_j}\right) b \exp\left(\frac{\sigma_i + \sigma_j}{\rho}\right), \quad b = \text{const}$$

Здесь Z_i – заряд иона; ρ , β_{ij} – прицельные параметры; n_i – число валентных электронов. Отметим, что поверхность потенциальной энергии учитывает не только парные потенциалы взаимодействия, но и трехатомные потенциалы взаимодействия [17]:

$$V_3(R_i, R_j, R_k) = h(R_{ij}, R_{ik}, \theta_{jik}) + h(R_{jk}, R_{ji}, \theta_{kji}) + h(R_{ki}, R_{kj}, \theta_{ikj})$$

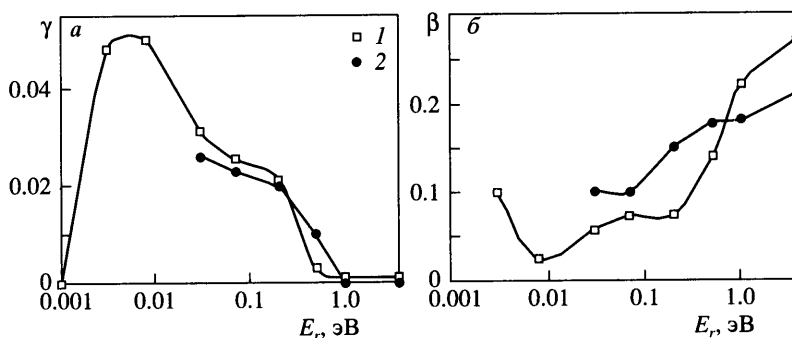
Считалось, что функции h принимают ненулевые значения

$$h(R_{ij}, R_{ik}, \theta_{jik}) = \lambda_i \exp\left[\frac{\gamma_i}{R_{ij} - R_i^c} + \frac{\gamma \eta_i}{R_{ik} - R_i^c}\right] (\cos \theta_{jik} - \cos \theta_{jik}^c)^2$$

только при

$$R_{ij} < R_i^c \quad \text{и} \quad R_{ik} < R_i^c$$

Здесь λ_i , γ_i , R_i^c , $\cos \theta_{jik}^c$ – заданные постоянные, θ_{jik} – угол между R_{ij} и R_{ik} .



Фиг. 4. Вероятность гетерогенной рекомбинации *a* – коэффициент accommodation энергии рекомбинации атомов О на поверхности β -квartzита *b* – при $T_s = 1000$ К в зависимости от энергии столкновения E_r : 1 – работа [9], 2 – данная работа

Параметры модифицированного потенциала Борна–Майера и параметры трехатомного потенциала взаимодействия приведены в табл. 1, 2 соответственно.

Коэффициенты рекомбинации и accommodation энергии рекомбинации были определены на основе расчета более чем 100000 траекторий в широком диапазоне изменения величины энергии столкновений атомов с кристаллической решеткой E_r при заданной температуре поверхности $T_s = 1000$ К. Расчеты показали, что коэффициент рекомбинации атомов кислорода в реакции Или–Райдила монотонно убывает с увеличением E_r и при $E_r \approx 1$ эВ становится равным нулю. Однако для коэффициента accommodation химической энергии ситуация обратная: чем больше E_r , тем большая доля энергии рекомбинации передается поверхности. Как следует из фиг. 4, рассчитанные величины γ и β хорошо согласуются с величинами этих коэффициентов, полученных в [9].

Для сравнения с приведенными в [13, 14] экспериментальными данными было проведено усреднение $\langle \gamma(T_s, E_r) \rangle$ по энергии столкновений атомов кислорода с поверхностью E_r в предположении, что реализуется ее максвелловское распределение. Температура газа T_g считалась равной температуре поверхности T_s .

Таблица 1

$X-Y$	A_{X-Y} , эВ	β_{X-Y} , Å
Si-O	1847	2.6
O-O	449	2.55
Si-Si	1173	2.53

Таблица 2

X	λ_X , эВ	γ_X , Å	r_X^c , Å	$\cos \theta_X^c$
Si	112	2.6	3.0	–
O	2	2.0	2.6	–
O-Si-O	–	–	–	-1/3
Si-O-Si	–	–	–	-1/3

Таблица 3

Источник	Образец	γ	T
Эксперимент [13]	Образец 1	0.0255	1008 К
Эксперимент [13]	Образец 2	0.0296	1005 К
Эксперимент [13]	Образец 3	0.0255	1017 К
Расчет [9]		0.029	1000 К
Расчет в данной работе		0.026	1000 К

Результаты, представленные в табл. 3, показывают, что полученная величина γ достаточно хорошо согласуется с экспериментальными данными, приведенными [13, 14] для трех образцов β -кристобалита, а также с рассчитанной величиной γ [9], где при расчете свойств поверхности использовалось квантово-механическое описание. Полученная величина коэффициента аккомодации энергии рекомбинации $\beta = 0.127$ хорошо согласуется с результатами расчетов [9].

Расчеты также показали, что при возрастании энергии столкновений атомов вероятность реакции Или–Райдилла уменьшается, а вероятность адсорбции атомов увеличивается. При высоких энергиях столкновений атомов с поверхностью для атомов наблюдается благоприятная тенденция быть пойманными в потенциальную яму и десорбироваться в атомарном состоянии вместо того, чтобы вступить в реакцию рекомбинации и потом уже десорбироваться в составе молекулы.

Заключение. В рамках классической молекулярной динамики разработан эффективный метод исследования процессов взаимодействия газовых смесей с каталитическими поверхностями. При меньших затратах вычислительных ресурсов по сравнению с квантово-механическим и полуклассическим методами он позволяет определить величины коэффициентов рекомбинации и аккомодации химической энергии, а также исследовать особенности процесса гетерогенной каталитической рекомбинации.

Расчитанные величины вероятности рекомбинации атомов кислорода на поверхности β -кристобалита в реакции Или–Райдилла и коэффициента аккомодации энергии рекомбинации хорошо согласуются с имеющимися экспериментальными данными и расчетами другим методом.

Работа поддержана Российским фондом фундаментальных исследований (№ 05-01-00843) и International Atomic Energy Agency Grant № 13139.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Goulard R. On catalytic recombination rates in hypersonic stagnation heat transfer // *Jet Propuls.* 1958. V. 28. № 11. P. 737–745.
2. Беркут В.Д., Дорошенко В.М., Ковтун В.В., Кудрявцев Н.Н. Неравновесные физико-химические процессы в гиперзвуковой аэродинамике. М.: Энергоатомиздат, 1994. 399 с.
3. Ковалев В.Л. Гетерогенные каталитические процессы в аэротермодинамике. М.: Физматлит, 2002. 224 с.
4. Ковалев В.Л., Колесников А.Ф. Экспериментальное и теоретическое моделирование гетерогенного катализа в аэротермохимии // *Изв. РАН. МЖГ.* 2005. № 5. С. 3–31.
5. Ковалев В.Л., Колесников А.Ф., Крупнов А.А., Якушин М.И. Анализ феноменологических моделей, описывающих каталитические свойства высокотемпературных многоразовых покрытий // *Изв. РАН. МЖГ.* 1996. № 6. С. 133–144.
6. Афонина Н.Е., Громов В.Г., Ковалев В.Л. Моделирование каталитических свойств покрытий высокотемпературных теплозащитных материалов в диссоциированной смеси углекислого газа и азота // *Изв. РАН. МЖГ.* 2000. № 1. С. 106–116.

7. Ковалев В.Л., Крупнов А.А. Влияние образования оксида азота в гетерогенных каталитических реакциях на тепловые потоки к поверхности многоразовых космических аппаратов // Вестн. МГУ. Сер. 1. Математика, механика. 2004. № 1. С. 31–36.
8. Воронин А.И., Очеров В.И. Динамика молекулярных реакций. М.: Наука, 1990. 420 с.
9. Cacciatore M., Rutigliano M., Billing G.D. Eley-Rideal and Langmuir-Hinshelwood recombination coefficients for oxygen on silica surfaces // J. Thermophys. and Heat Transfer. 1999. V. 13. № 2. P. 195–203.
10. Billing G.D. Dynamics of Molecular Surface Interactions. N.Y.: Wiley, 2000. 235 p.
11. Kovalev V.L., Pogosbekian M.Ju. Investigation of heterogeneous atoms recombination by molecular dynamics method // Proc. 25th Int. Symp. Rarefied Gas Dynamics. St-Petersburg, 2006.
12. Ковалев В.Л., Погосбекян М.Ю. Моделирование гетерогенной рекомбинации методами молекулярной динамики на многопроцессорных кластерах // Междунар. семинар “Супер-вычисления и математическое моделирование”. Саров: Российский федеральный ядерный центр – Всерос. НИИ экспериментальной физики. 2006. С. 66–67.
13. Pichelin M., Kovalev V.L., Kolesnikov A.F. Modeling the surface catalysis of high-temperature reusable thermal insulation and heat transfer of space vehicles entering the Earth and Martian atmospheres // Trans. French-Russian A.M. Liapunov Institute for Applied Mathematics and Computer Science. 2004. V. 4. P. 86–99.
14. Бала-Пишлен М., Ковалев В.Л., Колесников А.Ф., Крупнов А.А. Экспериментальное и теоретическое моделирование неполной аккомодации энергии гетерогенной рекомбинации в диффузионно-калориметрической установке // Вестн. МГУ. Сер. 1. Математика, механика. 2006. № 3. С. 32–38.
15. Погосбекян М.Ю., Лосев С.А. Исследование реакции $\text{CO} + \text{N} \rightarrow \text{CN} + \text{O}$ методом квази-классических траекторий с использованием вычислительного комплекса “MD Trajectory” // Хим. физика. 2003. Т. 22. № 6. С. 38–46.
16. Wyckoff R.W.G. The crystal structure of the high temperature form of cristobalite (SiO_2) // Amer. J. Sci. 1925. Ser. 5. V. 9. № 54. P. 448–459.
17. Feuston B.P., Garofalini S.H. Empirical three-body for vitreous silica // J. Chem. Phys. 1988. V. 89. № 9. P. 5818–5824.

Москва

Поступила в редакцию
28.XI.2006