

## 气体化学反应速率的 DSMC 方法\*

陈伟芳 任 兵 吴其芬

(国防科技大学航天技术系 长沙 410073)

**摘 要** 为预报化学反应过程,应用 DSMC 方法研究了双原子分子的离解反应,讨论了高温情况下( $T \sim E_a/k$ )采用由实验测定得到的反应速率与气体温度间 Arrhenius 经验关系式的可靠性问题,分析了振动热非平衡效应对于离解反应速率的影响,给出了由 DSMC 方法得到的离解反应速率与气体温度的关系曲线。

**关键词** 化学反应动力学,稀薄气体,DSMC 方法,热力学非平衡,反应速率

**分类号** O643.1

## Study on Gaseous Chemical Reaction Rate Using Direct Monte Carlo Simulation Method

Chen Weifang Ren Bin Wu Qifen

(Department of Aerospace Technology, NUDT, Changsha, 410073)

**Abstract** This paper uses direct Monte Carlo simulation method to predict the process of gaseous chemical reaction. The paper studies the dissociation reaction of gaseous molecules, discusses the reliability of extrapolating chemical reaction rate from lower-temperature region to higher-temperature region through Arrhenius empirical relationship obtained by experiments under lower-temperature condition, analyses the effects of thermal nonequilibrium on chemical reaction rate, and presents the relation between chemical reaction rate and gas temperature obtained through direct Monte Carlo simulation method.

**Key words** chemical reaction dynamics, rarefied gas, direct Monte Carlo simulation method, thermal nonequilibrium, chemical reaction rate

\* 国防预研基金资助项目  
1996 年 3 月 23 日收稿

化学反应动力学一般采用微分方程方法预测化学反应过程及化学反应速率,但微分方程方法掩盖了由分子碰撞引起的化学反应的随机性本质。在稀薄气体力学领域,起源于 Bird 的蒙特卡罗直接仿真(DSMC)方法随着计算机技术的发展,取得了广泛的成就,解决了大量先前用微分方程方法难以解决的问题<sup>[1]</sup>。迄今为止,有关 DSMC 方法在化学反应动力学领域应用的文献为数不多, Piersall 和 Anderson 最近给出了 DSMC 方法在简单双分子反应体系的应用情况<sup>[2]</sup>。本文采用 DSMC 方法着重于研究双原子分子的离解反应,给出了由 DSMC 方法得到的离解反应速率与气体温度的关系曲线。

## 1 离解反应的速率理论及动力学基础

双原子分子  $A_2$  的离解反应式为:



式中,  $M$  为催化物,可以是分子,也可以是原子。反应式(1)的动力学方程为

$$\frac{d[A_2]}{dt} = -K_f[A_2][M] \quad (2)$$

符号  $[\ ]$  表示分子浓度,  $K_f$  为离解反应速率。  $K_f$  与气体温度  $T$  之间存在以下 Arrhenius 经验关系式:

$$K_f = a_f T^{b_f} \exp(-E_a/kT) \quad (3)$$

式中  $E_a$  为反应阈能,  $k$  为玻尔兹曼常数,  $a_f$ 、 $b_f$  为实验确定的常数。

现有的反应速率一般来源于激波管实验,而激波管中反应气体温度一般不高于 1 万度,且假设反应气体处于热力学平衡态。因此,在更高温度(4 万度)以及热力学非平衡条件下采用现有的 Arrhenius 关系式时,必须考虑两个问题:在高温情况下( $T \sim E_a/k$ )采用关系式(2)的可靠性;热力学非平衡效应对反应速率的影响。

解决问题最根本的方法是应用分子反应动态学的有关理论,得到态-态反应速率。但是,迄今为止有关态-态反应速率的化学反应动态学方面的知识仍远没达到实用的目的。因此,对于上述问题,目前只能是在一些简单理论分析的基础上,部分地解决<sup>[3]</sup>。

## 2 离解反应的 DSMC 方法

### 2.1 DSMC 方法的一般描述

在稀薄气体力学的 DSMC 方法中,流场被划分成许多小网格,网格长度为当地分子平均自由程的 1/3,每个网格布置大约 30 个仿真分子。为保证动力学相似,仿真分子的平均自由程和碰撞频率与真实分子保持一致,仿真流场和实际流场努森数保持一致,而仿真分子的有效碰撞截面与真实分子有效碰撞截面之比值为每个仿真分子代表的真实分子数。在确定了模拟区域中仿真分子的初始状态后,便可以通过跟踪仿真分子实现气体流动的 DSMC 仿真。

Bird 引入的 DSMC 方法的主要技巧在于仿真过程中将分子间碰撞与分子运动解耦。认为分子碰撞是瞬间完成,不改变运动分子位置,而在相临两次碰撞间分子做匀速直线运动。这样便大大简化了运算,但也使得 DSMC 方法仅适用于稀薄且分子间远程作用力可以忽略不计的情况。

## 2.2 分子间作用力模型

分子碰撞时, 分子间存在相互作用力, 本文采用如下分子作用力模型:

$$F(r) = \frac{K}{r^{\alpha+1}} \quad (4)$$

式中,  $F(r)$  为分子间作用力,  $r$  为分子间距,  $K$  为常数,  $\alpha$  为幂律指数。Vincenti 和 Kruger 根据 Chapman-Enskog 理论证明了幂律作用势分子的动量传输截面  $\sigma$  与相对速率  $g$  存在以下关系<sup>[4]</sup>:

$$\sigma = \beta g^{-4/\alpha} \quad (5)$$

式中  $\beta$ 、 $\alpha$  值由气体粘性系数关系式匹配确定。

## 2.3 分子碰撞选择模型

仿真分子碰撞对选择模型为:

$$P_c = (\sigma g)/(\sigma g)_{\max} > R \quad (6)$$

式中,  $P_c$  为碰撞选择几率,  $(\sigma g)_{\max}$  为网格中  $(\sigma g)$  的最大值,  $R$  为在区间  $(0, 1)$  上均匀分布的随机数。

## 2.4 分子反应选择模型

仿真分子发生离解反应的选择模型为:

$$P_d > R \quad (7)$$

式中,  $P_d$  为离解反应选择几率。图 1 描述了有阈能条件下反应几率  $P_d$  对碰撞分子对能量  $\epsilon_c$  的典型关系。图 1 中曲线可分为四部分: (a) 存在阈值现象, 只有  $\epsilon_c$  大于阈能  $E_a$ , 分子碰撞才是反应性的。(b) 过阈值后,  $P_d$  依  $\epsilon_c$  增加而增加。这一段曲线与简单碰撞理论的预测定性吻合。(c) 在  $P_d$  极值附近,  $\epsilon_c$  对  $P_d$  影响很小。(d) 在反应几率通

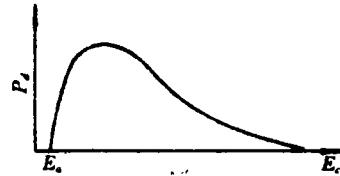


图 1  $P_d$  与  $\epsilon_c$  之间的普遍关系

过极值以后,  $\epsilon_c$  增加  $P_d$  反而下降。这可由分子力学中所谓的“黄金规则”得到解释。由于  $\epsilon_c$  过大, 碰撞持续时间很短, 分子中原子尚未完成较明显的核位移, 碰撞过程即已结束, 反应几率必然很小。考虑到高超声速气流分子的能量范围, 一般采用如下关系式考虑分子碰撞对能量  $\epsilon_c$  对反应几率的影响:

$$P_d = \beta_d \frac{(\epsilon_c - E_a)^\psi}{E_a^{\xi^1}} \quad (8)$$

式中,  $\beta_d$ 、 $\psi$ 、 $\xi^1$  为待定常数,  $\epsilon_c = \epsilon_{\text{rot}A_2} + \epsilon_{\text{rot}A_1} + \epsilon_{\text{rot}M} + \epsilon_{\text{vib}M} + \epsilon_{\text{rel}}$ ,  $\epsilon_{\text{rel}}$  为碰撞对相对动能,  $\epsilon_{\text{rel}} = \frac{1}{2} \mu g^2$ ,  $\mu$  为简并质量,  $g$  为碰撞对相对速率。  $\epsilon_{\text{rel}}$  服从的 Boltzmann 能量分布式为:

$$f_{(\epsilon_{\text{rel}})}^* d\epsilon_{\text{rel}} = \frac{1}{\Gamma(\xi_{\text{rel}})/2} \left( \frac{\epsilon_{\text{rel}}}{kT} \right)^{\xi_{\text{rel}}/2-1} \exp\left(-\frac{\epsilon_{\text{rel}}}{kT}\right) \frac{d\epsilon_{\text{rel}}}{kT} \quad (9)$$

式中,  $\xi_{\text{rel}}$  为相对运动的自由度, 针对本文考虑的幂律作用势分子模型,  $\xi_{\text{rel}} = 4 - 4/\alpha$ 。记  $\epsilon_{\text{rot}}$  为分子转动能, 本文考虑双原子分子的转动自由度  $\xi_{\text{rot}} = 2$ , 且服从 Boltzmann 能量分布律。  $v$  为分子振动能, 与振动能级  $q$  的关系式:

$$v = qk\theta_v \left( 1 - \frac{\eta}{4} \frac{\theta_v}{\theta_d} q \right) \quad (10)$$

式中,  $\theta_v$  为振动特征温度,  $\theta_d$  为双原子分子离解特征温度,  $\eta$  为非谐性因子。

为进一步讨论振动热非平衡效应对于离解反应速率常数的影响, 将关系式 (8) 改写成:

$$P_d = \beta_d \frac{(\epsilon_c - E_d)^\psi}{(\epsilon_c - v)^{\epsilon^l}} v^\phi \quad (11)$$

式中,  $\phi$  为待定常数。

针对关系式 (11) 关于所有可能的分子能量求积, 就得到仿真分子发生离解反应的平均几率  $\langle P_d \rangle$  的表达式为:

$$\langle P_d \rangle = \sum_{q=0}^{q_d} \left( \int_{E_d - v}^{\infty} P_d F_v^*(v) f_\epsilon^*(\epsilon) d\epsilon \right) \quad (12)$$

式中,  $q_d$  为与离解反应阈能  $E_d$  相联系的振动量子能级,  $F_v^*(v)$   $f_\epsilon^*(\epsilon)$  代表相互独立的能量  $v$  和  $\epsilon$  的联合分布。  $f_\epsilon^*(\epsilon)$  服从玻尔兹曼分布律,  $\xi_\epsilon = \xi_{\text{rel}A_2, M} + 4 + \xi_{\text{vib}A_2}$ ; 而  $F_v^*(v)$  为:

$$F_v^*(v) = \frac{\exp(-v/kT)}{\sum_{q=0}^{q_d} \exp(-v/kT)} \quad (13)$$

(12) 式的积分下限为  $E_d - v$ , 认为双原子分子所具有的振动能  $v$  降低了离解反应阈值, 将 (11) 式及联合分布律  $F_v^*(v)$   $f_\epsilon^*(\epsilon)$  代入 (12) 式, 可得到:

$$\begin{aligned} \langle P_d \rangle &= \frac{\beta_d}{\Gamma(\xi_\epsilon/2) (kT)^{\xi_\epsilon/2} \sum_{q=0}^{q_d} \exp(-v/kT)} \\ &\times \sum_{q=0}^{q_d} \left[ v^\phi \exp(-v/kT) \int_{E_d - v}^{\infty} \frac{(\epsilon + v - E_d)^\psi}{\epsilon^{\epsilon^l}} \epsilon^{\xi_\epsilon/2 - 1} \right. \\ &\left. \times \exp(-\epsilon/kT) d\epsilon \right] \quad (14) \end{aligned}$$

为方便起见, 取  $\xi^2 = \xi_\epsilon/2 - 1$ , (14) 式改写为:

$$\begin{aligned} \langle P_d \rangle &= \beta_d \frac{\Gamma(\phi + 1)}{\Gamma(\xi_\epsilon/2)} \frac{\sum_{q=0}^{q_d} v^\phi}{\sum_{q=0}^{q_d} \exp(-v/kT)} \\ &(kT)^{\phi - \xi_\epsilon/2 + 1} \exp(-E_d/kT) \quad (15) \end{aligned}$$

离解反应速率  $K_f$  与  $\langle P_d \rangle$  间的关系式为:

$$K_f = \frac{z_{A_2, M}}{n_{A_2} n_M} \langle P_d \rangle \quad (16)$$

式中,  $n$  代表数密度,  $z$  为碰撞频率。  $z_{A_2, M}$  与气体温度  $T$  的关系式为:

$$z_{A_2, M} = \frac{n_{A_2} n_M}{1 + \delta_{A_2, M}} \sqrt{\frac{4}{\pi}} \left( \frac{2kT}{\mu_{M, A_2}} \right)^{\frac{1}{2} - \frac{2}{\alpha_{A_2, M}}} \beta_{A_2, M} \Gamma \left( 2 - \frac{2}{\alpha_{A_2, M}} \right) \quad (17)$$

式中  $\delta$  为 Kronecker delta 函数。 $A_2$  若与  $M$  为同类分子,  $\delta=1$ ;  $A_2$  若与  $M$  为异类分子,  $\delta=0$ 。

匹配 (3) 式与 (16) 式的各项系数后就得到  $\beta_d$  与  $\psi$  的值:

$$\psi = b_f - \frac{1}{2} \left( 1 - \frac{4}{\alpha} \right) + \frac{\xi_e}{2} - 1 \quad (18)$$

$$\beta_d = (1 + \delta_{A_2, M}) \frac{a_f \sqrt{(\pi/4)} (\mu/2)^{1/2-2/\alpha}}{\beta k^{b_f} C_v(T)} \times \frac{\Gamma(\xi_e/2)}{\Gamma(\psi+1)\Gamma[2-2/\alpha]} \quad (19)$$

式中

$$C_v(T) = (kT)^{\xi_v/2} \frac{\sum_{q=0}^{q_d} v^q}{\sum_{q=0}^{q_d} \exp(-v/kT)}$$

### 3 仿真实例及结果分析

#### 3.1 仿真分子初始设置

仿真分子的初始速度分量由下式确定:

$$U_{,i} = \pm \left( \frac{2kT}{M} \right)^{1/2} \text{erf}(R) \quad (20)$$

式中  $U_{,i}$  为仿真分子  $x$  方向的初始速度,  $M$  为分子质量, erf 为误差函数。 $U_{,i}$  的正负号情况由随机数  $R$  确定。若  $R > \frac{1}{2}$ ,  $U_{,i}$  取正号; 反之,  $U_{,i}$  就取负号。仿真分子所有速度分量

都做乘  $\sqrt{\frac{3}{2} kT / \langle E \rangle}$  的校正, 其中  $\langle E \rangle$  为仿真分子平均平动能, 减少  $\langle E \rangle$  的误差。

仿真分子振动能及相应的振动能级由接收一排斥方法给出。

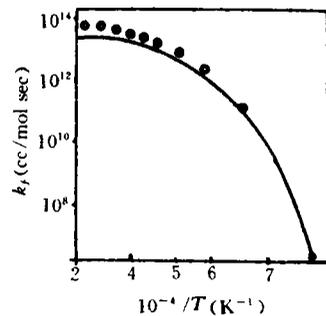
#### 3.2 仿真结果分析

考虑单个网格内分子碰撞与发生化学反应的情况。每次分子碰撞后, 分子种类、具有的平动能、振动能均保持不变。计录分子发生化学反应的次数, 再由 (16) 式就可得到一定平动温度  $T$  和振动温度  $T_v$  下的反应速率。

图 2 给出了由 DSMC 方法得到的氧气离解反应速率与温度  $T$  的关系曲线。此算例不考虑振动非平衡效应,  $T=T_v$ 。由图所示, DSMC 结果与离解反应的 Arrhenius 速率关系式在区间  $T < E_a/k$  内的一致性表明: 至少在区间  $T < E_a/k$  内, 采用由实验数据拟合的 Arrhenius 反应速率关系式 (3) 是可靠的。

记具有振动能  $v$  的分子发生离解反应的几率为  $P(d|v)$ 。由有关概率论知识, 条件几率  $P(d|v)$  与联合几率  $P(d, v)$  的关系为:

$$P(d|v) = P(d, v) / P(v) \quad (21)$$



—  $K_1 = 3.74 * 10^{18} T^{-1} e^{-59400/T}$   
 ●—● DSMC RESULT

图 2  $k_f(T, T)$

式中  $P(v)$  由平衡分布律  $F_v^*(v)$  给出,  $P(d, v)$  为联合几率  $P(d, v, \epsilon)$  关于  $\epsilon$  在区间  $(\Delta, \infty)$  的积分:

$$P(d, v) = \int_{\epsilon=\Delta}^{\infty} P(d, v, \epsilon) d\epsilon = \int_{\epsilon=\Delta}^{\infty} P_d F_v^*(v) f_i^*(\epsilon) d\epsilon \quad (22)$$

式中  $\Delta$  为反应阈能,  $\Delta = E_a$ , 将(22)式代入(21)式得:

$$P(d|v) = \int_{\epsilon=\Delta}^{\infty} P_d f_i^*(\epsilon) d\epsilon \sim v^\phi \exp(v/kT) \quad (23)$$

可见, 具有振动能  $v$  的分子发生离解反应的条件几率  $P(d|v)$  为振动能指数函数律 ( $\exp(v/kT)$ ) 和振动能幂函数律 ( $v^\phi$ ) 的组合。自由参数  $\phi$  值由 DSMC 仿真结果与实验数据比较后确定。不同的离解反应, 仿真中的  $\phi$  值亦不同。

采用  $K_f(T, T_v)$  和  $K_f(T, T)$  的比值反映振动热非平衡效应对双原子分子的离解反应速率的影响。图 3 给出了不同  $T_v/T$  值的  $K_f(T, T_v)/K_f(T, T)$  随气体温度  $T$  的变化趋势。结果表明, 随气体温度升高, 振动热非平衡对离解反应速率的影响呈减小趋势。

事实上, 本文叙述的 DSMC 方法仍不能构成仿真反应速率的封闭系。式(11)、(18)和(19)中的一些常数, 如  $\phi, a_f, b_f$ , 仍需由其它理论或数值经验给出, 这多少妨碍了 DSMC 方法在气体反应动力学领域应用的推广和深入。

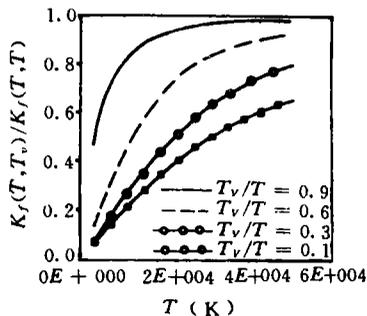


图 3  $K_f(T_v, T)/K_f(T, T)$

## 参 考 文 献

- 1 Bird G A. Molecular gas dynamics. Clarendon Press, 1972
- 2 Piersall S D, Anderson J B. Direct monte carlo simulation of chemical reaction systems: Simple bi-molecular reactions. J. Chem. Phys., 1991, 95(2)
- 3 Hansen C F. Rate processes in gas phase. N83-27809, 1983
- 4 维塞特. 物理气体动力学引论. 北京: 科学出版社, 1978
- 5 金家骏. 分子化学反应动态学. 上海: 上海交通大学出版社, 1988

(责任编辑 石少平)