

УДК 533.5

## **Модификация метода прямого статистического моделирования макроскопической химической реакции**

**Р. Закери<sup>1</sup>, Р. Камали-Мохадам<sup>2</sup>, М. Мани<sup>3</sup>**

<sup>1</sup>*Технологический университет Шахруд, Шахруд, Иран*

<sup>2</sup>*Институт аэрокосмических исследований, Тегеран, Иран*

<sup>3</sup>*Технологический университет Амиркабир, Тегеран, Иран*

E-mail: r\_zakeri@shahroodut.ac.ir

В связи с ограничениями, присущими макроскопическим моделям химических реакций, основанным на использовании полной энергии столкновения (total collision energy, TCE) и общей энергии столкновения (GCE, general collision energy), реализована новая модификация алгоритма прямого статистического моделирования (ПСМ) диссоциации воздуха вдоль линии торможения вокруг типичного затупленного тела STS-2, движущегося в атмосфере с гиперзвуковой скоростью в неравновесных условиях. Приводится сравнение модифицированной модели с другими используемыми моделями. Модели TCE и GCE зависят от величин экспериментально определяемых параметров (а именно от величин параметров *A* и *B* в аррениусовском выражении для скорости реакции), а модель квантовой кинетики QK страдает неточностью. Модифицированные версии моделей химических реакций, являющиеся гибридами модифицированной модели квантовой кинетики (MQK) и модифицированной модели энергии столкновения (MCE), не требуют обращения к экспериментальным данным для извлечения величин параметров *A* и *B*. Точность рассматриваемой прикладной модели для расчета характеристик поля потока оценивается путем сравнения ее результатов с результатами других методов (аналитических моделей и имеющихся экспериментальных данных). Результаты показывают, что сочетание модифицированной гибридной модели с преимуществами использования независимых эмпирических параметров дает более точные результаты и обеспечивает более точное решение по сравнению с обычными методами без необходимости использования экспериментальных данных для определения постоянных *A* и *B*.

**Ключевые слова:** модифицированная квантовая кинетика (MQK), полная энергия столкновения (TCE), общая энергия столкновения (GCE), прямое статистическое моделирование (ПСМ).

### **Введение**

В динамике разреженного газа существует несколько задач, в которых газ нельзя считать термически равновесным и однотемпературным. К ним относятся, например, задачи по входению в атмосферу гиперзвуковых летательных аппаратов, а также задачи, связанные с обработкой материалов. Неравновесные потоки газа сопровождаются химическими процессами, которые заметно отличаются от процессов при традиционном термическом равновесии [1].

Самым известным методом моделирования разреженных потоков газа является метод прямого статистического моделирования (ПСМ, англ. DSMC) [2], предназначенный для реактивных/нереактивных потоков разреженного газа. Метод ПСМ, основанный на использовании микроскопических свойств движущихся и сталкивающихся частиц газа, применяется для расчета свойств поля газового потока в неравновесном состоянии [3, 4]. Согласно уравнению Больцмана, метод ПСМ включает в себя два разделных этапа расчета потоков, соответствующих стадии движения частиц и столкновительной стадии. Частицы переносят свойства газа на молекулярном уровне, что базируется на их положении и векторе скорости, а также на молекулярных физических характеристиках, таких как диаметры частиц или их масса. На следующем этапе независимо рассчитывается столкновение частиц с шагом по времени, меньшим, чем среднее местное время свободного пробега частиц. При этом расчетная область дискретизируется сеткой ячеек для сбора частиц, которые могут участвовать в том или ином столкновении [2]. Столкновение является наиболее важной частью алгоритма ПСМ, для которой в работах [5–8] было предложено несколько моделей — VHS, VSS, GHS и GSS. Хотя в методе ПСМ обычно используется столкновительная модель VHS, однако в работе [8] была разработана модель GSS на основе комбинации потенциалов Леннарда–Джонса, а также столкновительная модель VHS, появление которых связано с условием пренебрежения силами притяжения и неточного отношения импульса к вязкому сечению молекул. Было показано, что в рамках столкновительной модели GSS точность решения может быть значительно улучшена. Следует отметить, что различные столкновительные модели предсказывают разные значения поперечных сечений вязкости, что влияет на величину вязкости [2, 7]. Расчет вязкости по столкновительной модели GSS выполнялся в работе [8], и была продемонстрирована приемлемая точность этой модели.

Расчеты химических реакций, протекающих при высоком значении энталпии, чрезвычайно важны для расчета столкновений [9]. В методе ПСМ представлены различные модели химических реакций с присущими ими достоинствами и недостатками. В исследовании [2] была предложена модель полной энергии столкновения (TCE), в которой для расчета вероятностей химических реакций (диссоциации, рекомбинации и обмена) использовались макроскопические уравнения Аррениуса для скорости реакций. Авторы [1] дали оценку точности метода TCE с учетом анализа чувствительности, проведенного с использованием байесовского статистического метода для чистого азота и диссоциации воздуха, чтобы определить, какие параметры оказывают наибольшее влияние на результаты моделирования. Данные этой работы могут быть использованы для выбора констант параметров в методе ПСМ. В более широком исследовательском плане (в задаче моделирования неравновесной химии) значительные усилия и внимание посвящались изучению совместно процессов колебательных возбуждений и диссоциации, как, например, в модели диссоциации с колебательным предпочтением (VFD, vibrationally favored dissociation) [10]. Согласно методу TCE, и следуя аналогичному аналитическому подходу, использованному при разработке модели VFD [11, 12], авторами этих работ была предложена общая модель химической реакции в ПСМ — GCE. Вероятность реакции в модели GCE определяется поступательной, вращательной и колебательными энергетическими модами, и, таким образом, указанная модель имеет больший по сравнению с другими моделями контроль над зависимостью поперечного сечения столкновения посредством рассмотрения внутренних энергетических мод. Авторы [13] реализовали метод химических реакций GCE, использовав для этого параллельный код общего

назначения PDSC++. Этот код имеет ряд преимуществ, таких как генерация неструктурированной сетки, а также наличие параллельных вычислений, используемых для повышения эффективности вычислений в целом. В работе [12] было проведено сравнение результатов, полученных методом PDSC ++ и с помощью модели ТСЕ, в применении к моделированию сферы диаметром 1,6 м в условиях гиперзвукового потока разреженного газа.

Несмотря на то, что исследователями было предложено значительное количество химических моделей для моделирования как разреженных, так и плотных потоков газа, однако из-за отсутствия экспериментальных данных для неравновесных условий трудно осуществить сравнение точности моделей [2]. Недостатком указанных химических моделей является их зависимость от экспериментальных параметров, присутствующих в коэффициентах аррениусовой скорости реакции. Для снятия этого ограничения в работе [14] Берд предложил новую модель, получившую название «квантово-кинетическая» (QK, quantum-kinetic), для химических реакций, рассчитываемых посредством ПСМ, которая не требует информации об экспериментальных параметрах  $A$  и  $B$  в аррениусовском выражении для скорости реакции. Все вероятности реакции в этой модели рассчитываются на основе учета колебательного состояния сталкивающихся молекул. Автор показал, что метод QK можно использовать для экзотермических и эндотермических реакций без знания каких-либо параметров в выражении для скорости реакции в сплошной среде. Он также применил модель QK химической реакции для моделирования диссоциации воздуха и горения водородно-кислородных смесей при высоких температурах. Кроме того, модель QK была реализована в открытом исходном коде ПСМ, разработанном авторами [16]. Здесь была предложена комбинация метода QK и подхода ТСЕ для нескольких тестовых случаев в условиях гиперзвукового потока. Проведенные исследования показали, что точность модели QK требует оценки и улучшения [16–18]. Авторы [19], например, смоделировали с использованием метода QK поле потока вокруг носовой части возвращаемого аппарата во время его входа в атмосферу и обнаружили примерно 10-процентную погрешность относительно экспериментальных данных для теплового потока на поверхности. Авторами [20] была улучшена модель химической реакции в методе QK путем модификации энергетического спектра гармонического осциллятора. А в работе [21] для моделирования самопроизвольного горения водородно-кислородной смеси в модели QK использовалась модифицированная скорость реакции рекомбинации. В работах [16–18] были разработаны модифицированная модель QK (MQK) и модифицированная модель энергии столкновения (MCE, modified collision energy), которые применяются для моделирования химических реакций в различных одномерных условиях и для осесимметричных потоков газа с целью повышения точности решения. Также в работе [18] авторы представили модифицированную модель энергии столкновения (MCE), в которой используется аналитический или QK-метод для извлечения постоянных параметров в аррениусовском выражении для скорости реакции в методах ТСЕ или GCE.

Поскольку известно, что метод ТСЕ определяет вероятность реакции с помощью коэффициентов скорости реакции ( $k_f$ ), то последний вычисляется из соотношения Аррениуса, которому требуются две важные постоянные, которые должны быть извлечены из эксперимента. В работе [18] было показано, что эти параметры можно извлекать с помощью аналитического и численного методов ОК главным образом при решении задачи о гиперзвуковом обтекании затупленного тела.

Так как каждая химическая модель обладает присущими ей достоинствами и недостатками, модифицированная версия моделей химических реакций была представлена

в виде комбинации модифицированной энергии столкновения и модифицированной квантовой кинетики. В настоящем исследовании оценки точности различных известных моделей химических реакций, включая QK, TCE и GCE, а также их модифицированных версий, выполнены для осесимметричных геометрий. Анализ проводится для диссоциации воздуха в неравновесных условиях. Поскольку модели TCE и GCE зависят от экспериментальных параметров (а именно от величин параметров  $A$  и  $B$  в аррениусовском выражении для скорости реакции), то изучается влияние вариаций этих параметров, а также используется модифицированная версия модели, как независящая от упомянутых ограничений.

В представленной статье впервые продемонстрирован способ извлечения этих параметров с помощью MQK-метода в ходе решения тестовой задачи STSS-2. Результаты показывают, что модифицированная версия моделей химических реакций обеспечивает лучшую точность результатов без необходимости знания экспериментально определенных величин параметров  $A$  и  $B$  в аррениусовском выражении для скорости реакции.

## 1. Описание численных методов

Прямое статистическое моделирование, или метод Монте–Карло, является распространенным численным подходом для изучения потоков разреженного газа. В методе ПСМ вместо большого количества реальных молекул используется некоторое количество модельных частиц. Частицы движутся и сталкиваются друг с другом на отдельных этапах в соответствии с заданными граничными условиями. Столкновение частиц моделируется статистически, а не детерминистически, что отличает метод ПСМ от метода молекулярной динамики. Столкновение между парами частиц происходит упруго (без обмена внутренней энергией) или неупруго (с обменом поступательной энергии столкновения и вращательной и колебательной модами внутренней энергии).

Моделирование методом ПСМ сильно зависит от способа моделирования сталкивающейся пары частиц. Кроме того, при моделировании химических реакций, в особенности протекающих при высоких температурах или скорости потока, расчет вероятности реакции оказывает заметное влияние на точность результатов [2, 5, 9].

### 1.1. Модели химических реакций

Как правило, реализация химической реакции при использовании метода ПСМ осуществляется в два этапа. На первом этапе после расчета вероятности реакции, которая зависит от поступательной, вращательной и колебательной энергий, эта вероятность сравнивается со случайными числами для определения того, происходит реакция или нет. Затем должен реализовываться механизм реакции, определяющийся принятой химической моделью, соответствующий реактивному столкновению [9].

#### 1.1.1. Модель ТСЕ химической реакции

Согласно методу ТСЕ, вероятность реакции определяется из коэффициента скорости химической реакции. Скорость реакции равна интегралу от функции распределения при микроскопическом равновесии:

$$k_f = \langle \sigma_T g \rangle \int_{\varepsilon_0}^{\infty} P_{TCE}(\varepsilon_c) f_B(\varepsilon_c) d\varepsilon_c, \quad (1)$$

где  $K_f$  — коэффициент скорости химической реакции, который находится по формуле Аррениуса:

$$k_f = AT^B \exp(E_a/kT), \quad (2)$$

здесь  $f_B(\varepsilon_c)$  — микроскопически равновесное распределение Больцмана,  $k$  — постоянная Больцмана,  $A$  и  $B$  — константы, подлежащие экспериментальному определению. Наконец, вероятность реакции в модели ТСЕ рассчитывается как

$$P_{\text{TCE}} = A_{\text{TCE}} \frac{(\varepsilon_c - E_a)^\psi}{(\varepsilon_c)^\chi}, \quad (3)$$

где

$$\chi = 1 + \zeta - \omega, \quad (4)$$

$$\psi = B + 1/2 + \zeta \quad (5)$$

и

$$A_{\text{TCE}} = \frac{A\varphi \sqrt{\frac{1}{2m_t\pi}}}{\sigma_{\text{ref}} [(2-\omega)kT_{\text{ref}}]^\omega k^B} \frac{\Gamma(\zeta + 2 - \omega)}{\Gamma(2 - \omega)\Gamma(\zeta + B + 3/2)}. \quad (6)$$

Значение  $\varphi = 1$  принимается для столкновений между одинаковыми частицами, а значение  $\varphi = 0,5$  — для столкновений между разными частицами [9, 12].

### 1.1.2. Модель GCE химической реакции

Бойд с соавторами в работе [9] представили химическую модель GCE, в рамках которой можно учитывать влияние колебательной энергии при моделировании диссоциации с учетом разных энергетических мод при расчете вероятности реакции. Коэффициент скорости реакции может быть вычислен из соотношения

$$k_f = \langle \sigma g \rangle \int_{\varepsilon_0}^{\infty} P_c(\varepsilon_c) \int_0^{\varepsilon_r} P_r(\varepsilon_r) f_B(\varepsilon_r) \int_0^{\varepsilon_c - \varepsilon_r} P_t(\varepsilon_t) P_v(\varepsilon_v) f_B(\varepsilon_t) f_B(\varepsilon_v) d\varepsilon_v d\varepsilon_r d\varepsilon_c, \quad (7)$$

где  $\varepsilon_{tv}$  — сумма энергии поступательного движения ( $\varepsilon_t$ ) и колебательной энергии ( $\varepsilon_v$ ). Вероятность реакции вычисляется как

$$P_{\text{GCE}} = P_c(\varepsilon_c) P_v(\varepsilon_v) P_r(\varepsilon_r) P_t(\varepsilon_t) = \\ = A_{\text{GCE}} = (\varepsilon_t/\varepsilon_c)^a (1 - \varepsilon_r/\varepsilon_c)^\beta (\varepsilon_v/\varepsilon_c)^\gamma \frac{(\varepsilon_c - E_a)^\chi}{\varepsilon_c^\chi}, \quad (8)$$

где

$$A_{\text{GCE}} = \frac{A\varphi \sqrt{\frac{1}{2m_t\pi}}}{\sigma_{\text{ref}} [(2-\omega)kT_{\text{ref}}]^\omega k^B} \frac{\Gamma(a + 2 - \omega + \frac{\zeta v}{2} + \gamma)}{\Gamma(a + 2 - \omega + \frac{\zeta v}{2} + B + \gamma)} \times \\ \times \frac{\Gamma(\zeta_v/2)}{\Gamma(\zeta_v/2 + \gamma)} \frac{\Gamma(a + 2 - \omega + B + \gamma + \zeta)}{\Gamma(2 - \omega + a) \Gamma(\zeta + B + 3/2)}. \quad (9)$$

Если в уравнении (9) положить  $a = \beta = \gamma = 0$ , то модель GCE преобразуется в модель TCE [9, 12].

### 1.1.3. Модель QK химической реакции

В отличие от предыдущих макроскопических моделей, в химических моделях QK используются микроскопические данные о молекулах газа и их квантованного колебательного спектра. Когда система имеет энталпию, достаточную для диссоциации, колебательные моды молекул газа обычно являются активными. Чтобы рассчитать потенциальное столкновение для диссоциации, следует сравнивать обратное колебательное число столкновения с нормализованным равномерно случайным числом. Наконец, вероятность осуществления диссоциации  $P_{\text{QK}}$  рассчитывается как [14]:

$$P_{\text{QK}} = \left( 1 - i^* \frac{k\theta_v}{E_c} \right)^{3/2-\omega}, \quad (10)$$

где число  $i^*$  выбирается случайным образом из интервала от 0 до номера максимального колебательного уровня. В случае воздуха рекомбинация и обмен возникают в условиях высокого значения энталпии в процессах, протекающих с участием различных частиц, таких как N, O, NO, N<sub>2</sub> и O<sub>2</sub>. Способ расчета вероятностей этих процессов был указан авторами настоящей работы в публикациях [16, 17]. Как видно из уравнения (10), наиболее существенный аспект метода QK состоит в том, что функция вероятности зависит от микроскопических данных молекул, при этом отсутствует необходимость в наличии экспериментальных констант  $A$  и  $B$  в аррениусовском выражении для скорости реакции (см. (2)) [14, 16].

### 1.2.4. Модифицированные модели химической реакции:

Ввиду отсутствия приемлемой точности у метода QK [11], в работе (16) была представлена модификация метода QK, получившая название MQK. Детальное описание этого метода приведено в публикациях [16, 17]. Также следует отметить необходимость повышения точности и надежности методов TCE и GCE. Один из недостатков микроскопических моделей химических реакций, например, GCE или TCE, состоит в том, что эти методы формулируются на основе труднодоступных экспериментальных значений параметров  $A$  и  $B$ . Для решения этой проблемы разработана модифицированная версия метода макроскопической химической реакции, в которой эти параметры извлекаются из двух уравнений, а именно: из уравнения для коэффициента скорости реакций и из уравнения для функции вероятности реакции. Для этого посредством расчета скорости реакций и функции вероятности реакций (например, в методе QK) и приравнивания полученных значений химическим отношениям и функции вероятности микроскопических моделей реакций можно определить постоянные параметры в уравнениях (2) и (9) с использованием аналитических и численных методов [18]. Этот метод может быть реализован для каждой макроскопической модели реакции.

Для расчета функции вероятности модифицированной кинетики (MQK), которая применяется для определения констант макроскопической химической реакции, используется процедура MQK:

$$k_{r_{\text{Mac}}} = k_{r_{\text{MQK}}}, \quad (11)$$

$$P_{r_{\text{Mac}}} = P_{r_{\text{MQK}}}. \quad (12)$$

В настоящей работе постоянные параметры извлекаются из скорости реакции и функции вероятности метода MQK. Причина выбора метода MQK для извлечения значений аррениусовых параметров заключается в том, что этот метод обеспечивает более высокую точность за счет использования столкновительной модели GSS и функции потенциала Морзе, а также модифицированных характеристик. Указанные преимущества оказывают влияние на способ извлечения постоянных параметров на основе процедуры MCE [18]. Отметим, что метод MQK использует столкновительную модель GSS, в то время как другие методы — столкновительную модель VHS. В настоящем методе, основанном на методах TCE и GCE, применяется столкновительная модель VHS, но нахождение двух постоянных из аррениусской скорости реакции базируется на методе MQK, в котором используется столкновительная модель GSS. Таким образом, в рассматриваемой в настоящей работе модификации метода TCE или GCE непосредственно применяется столкновительная модель VHS и косвенно используются преимущества столкновительной модели GSS.

## 2. Результаты и их обсуждение

В настоящей работе исследуется точность решения, полученного для разреженных потоков газа в разных тестовых случаях с использованием метода ПСМ и четырех моделей химических реакций: QK, MQK, TCE и GCE. Как уже упоминалось, одно из ограничений моделей TCE и GCE в численном моделировании заключается в трудности задания правильных значений постоянных параметров  $A$  и  $B$  в аррениусовском выражении для скорости реакции для получения точных результатов. Эти параметры рассчитываются на основе экспериментальных данных и условий испытаний, которые имеют разные значения в разных опубликованных работах [2]. Точность численного решения, полученного по моделям TCE и GCE, сильно зависит от принятых значений этих параметров. Поскольку в моделях QK и MQK отсутствует зависимость от экспериментальных параметров  $A$  и  $B$  в аррениусовском выражении для скорости реакции (см. (2)) и модели демонстрируют одинаковое поведение для всех химических условий, влияние параметров исследуется посредством моделирования коэффициента скорости реакции для неравновесных условий протекания химических реакций в воздухе вокруг осесимметричного затупленного тела STS-2.

### 2.1. Оценка точности моделей для расчета коэффициента скорости реакции в неравновесных условиях

Моделирование нестационарных химических процессов позволяет описывать диссоциацию частиц после протекания реакций в неравновесных условиях. В представленном исследовании приводится сравнение скоростей неравновесных нестационарных химических реакций (с зависящей от времени концентрацией частиц при диссоциации воздуха, включая атомы и молекулы азота, кислорода и оксида азота), полученных с использованием различных методов расчета. Кроме того, результаты сравниваются с аналитическими решениями, полученными путем интегрирования уравнений для скорости реакции [1, 22]. Из-за протекания в случае воздуха нескольких химических реакций в настоящей работе выбранные измененные значения параметров  $A$  и  $B$  ограничены значениями, представленными в таблице. При использовании методов MQK и QK для моделирования вероятности диссоциации, рекомбинации и обменных химических реакций необходимы данные о некоторых микроскопических константах, которые были приведены

Таблица

**Модификация значений параметров *A* и *B* в химических моделях TCE и GCE  
для условий тестов затупленного тела**

Реакции	<i>A</i> -TCE	<i>B</i> -TCE	Модифицированное значение	<i>B</i> -модифицированный
$N_2 + N_2 \rightarrow N + N + N_2$	$6,17 \cdot 10^{-9}$	-1,6	$9,8233 \cdot 10^{-9}$	-1,6013
$N_2 + O_2 \rightarrow N + N + O_2$	$6,17 \cdot 10^{-9}$	-1,6	$9,8233 \cdot 10^{-9}$	-1,6013
$N_2 + N \rightarrow N + N + N$	$1,85 \cdot 10^{-8}$	-1,6	$3,2778 \cdot 10^{-8}$	-1,6096
$N_2 + O \rightarrow N + N + O$	$1,85 \cdot 10^{-8}$	-1,6	$3,2778 \cdot 10^{-8}$	-1,6096
$N_2 + NO \rightarrow N + N + NO$	$6,17 \cdot 10^{-9}$	-1,6	$9,3215 \cdot 10^{-8}$	-1,6096
$O_2 + N_2 \rightarrow O + O + N_2$	$4,58 \cdot 10^{-11}$	-1	$1,2059 \cdot 10^{-9}$	-1,50825
$O_2 + O_2 \rightarrow O + O + O_2$	$4,58 \cdot 10^{-11}$	-1	$1,2059 \cdot 10^{-9}$	1,50825
$O_2 + N \rightarrow O + O + N$	$1,38 \cdot 10^{-10}$	-1	$1,2068 \cdot 10^{-8}$	-1,50825
$O_2 + O \rightarrow O + O + O$	$1,38 \cdot 10^{-10}$	-1	$1,2068 \cdot 10^{-8}$	-1,50825
$O_2 + NO \rightarrow O + O + NO$	$4,58 \cdot 10^{-11}$	-1	$1,2059 \cdot 10^{-9}$	-1,50825
$NO + N \rightarrow O + N_2$	$3,83 \cdot 10^{-13}$	-0,5	$4,915 \cdot 10^{-9}$	-0,02188
$NO + O_2 \rightarrow O + O + NO$	$3,83 \cdot 10^{-13}$	-0,5	$4,9150 \cdot 10^{-15}$	-0,02188
$NO + N \rightarrow N + O + N$	$7,66 \cdot 10^{-13}$	-0,5	$4,9150 \cdot 10^{-15}$	-0,02188
$NO + O \rightarrow N + O + O$	$7,66 \cdot 10^{-13}$	-0,5	$4,9150 \cdot 10^{-15}$	-0,02188
$NO + N \rightarrow O + N + N$	$3,83 \cdot 10^{-13}$	-0,5	$4,9150 \cdot 10^{-15}$	-0,02188

для воздуха в работе [13]. На рис. 1 для сравнения представлены результаты, полученные методами MQK и QK, модифицированными методами TCE и GCE, а также аналитическим методом, которые использовались для увеличения во времени отношения концентраций компонентов, включая молекулярные азот и кислород ( $n_N$ ,  $n_O$ ), атомарные азот и кислород ( $(n_{N_2}, n_{O_2})$ , оксид азота ( $n_{NO}$ )). Вследствие диссоциации молекул воздуха концентрация продуктов реакций увеличивается, в то время как концентрация реагентов со временем уменьшается. В целом тенденция всех химических моделей одинакова. Данные по концентрации реагентов показывают, что модель TCE демонстрирует небольшие отличия от других моделей. Для концентраций продуктов реакции модель MQK дает более точные результаты по сравнению с другими моделями реакций благодаря аналитическим данным. Это может быть следствием более высокой точности расчета сечений и использованной модели MQK химической реакции. Таким образом, модифицированные модели химических реакций дают несколько более точные результаты по сравнению с методом QK. Отметим, что и в методе QK, и в модифицированной версии метода TCE (GCE), и в методе MQK не требуется знаний экспериментальных данных о величинах параметров *A* и *B* для конкретных условий.

## 2.2. Оценка точности моделей для осесимметричного затупленного тела STS-2

В данном разделе приводится оценка точности указанных выше моделей для осесимметричного затупленного тела с носовой частью STS-2 [23]. Условия испытаний и геометрия были описаны авторами в публикации [17]. На рис. 2 показаны линии тока и изолинии полной температуры в окрестности затупленного тела, рассчитанные методом MQK. Как и ожидалось, имеет место повышение температуры и диссоциация воздуха на линии торможения. Следующие результаты получены с помощью моделей TCE и GCE. Изначально постоянные параметры *A* и *B* в арениусовском выражении для скорости

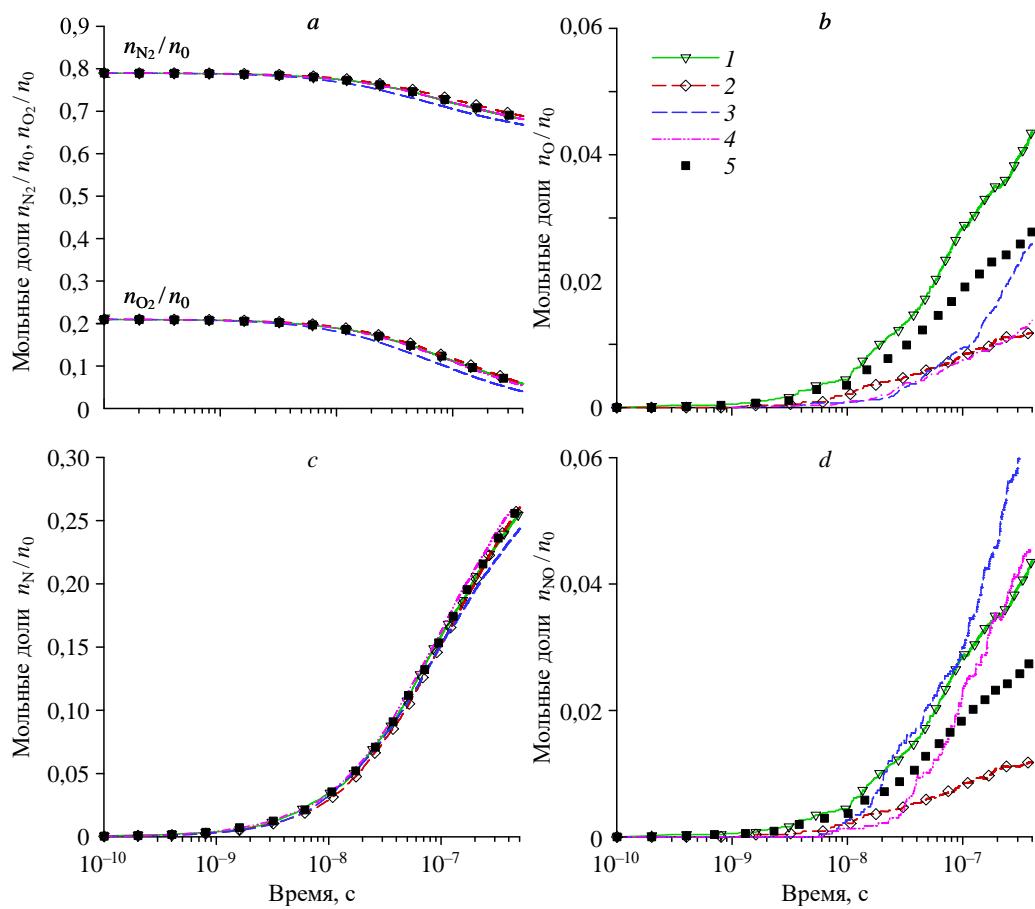


Рис. 1. Сравнение мольных долей компонент воздуха, рассчитанных методами MQK (1) и QK (2), модифицированными методами TCE (3) и GCE (4), а также полученных аналитическим методом (5).

Мольные доли: *a* —  $n_{N_2}/n_0$  и  $n_{O_2}/n_0$ , *b* —  $n_N/n_0$ , *c* —  $n_O/n_0$ , *d* —  $n_{NO}/n_0$ .

реакции задаются как значения по умолчанию из таблицы, а данные модифицированной версии модели представлены в этой таблице как результат применения методов МСЕ и MQK. В модификации химических реакций, основанной на методах ТСЕ и ГСЕ, используется процедура МСЕ, а для расчета параметров *A* и *B* применяется метод MQK, описанный в разделе 2.2. В итоге получены более точные данные, близкие к результатам модели MQK и экспериментальным данным.

Рисунок 3 позволяет сравнить изменения различных температур, включая поступательную, вращательную, колебательную и полную температуру

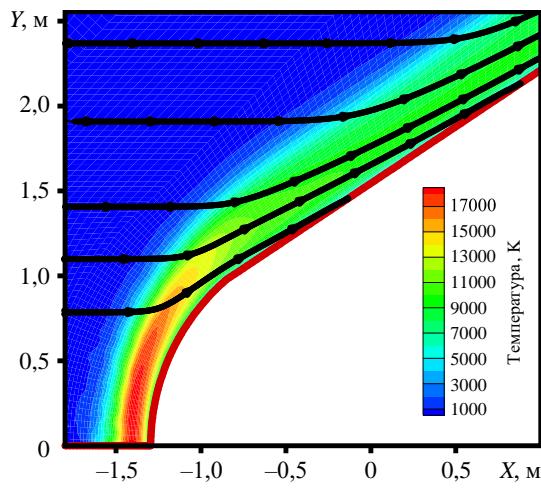


Рис. 2. Изолинии полной температуры и линии тока в окрестности затупленного тела.

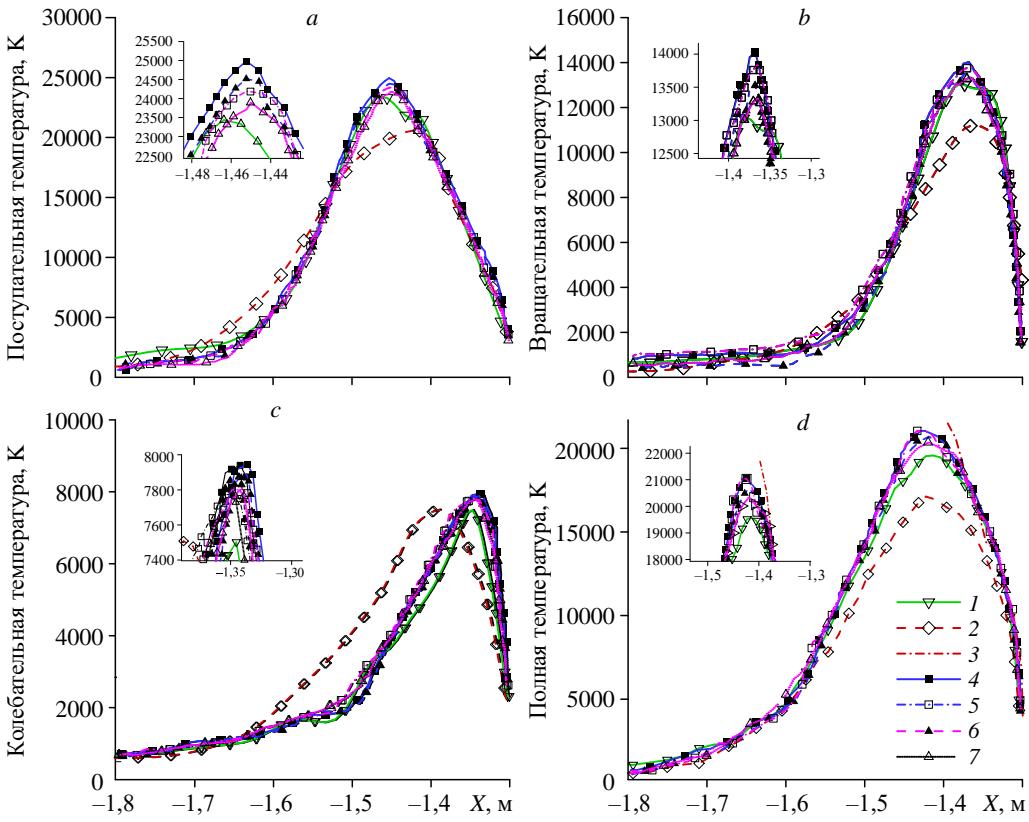


Рис. 3. Профили температур торможения в окрестности затупленного тела STS2, полученные с помощью моделей MQK (1), QK (2), VSL (3), TCE (4), GCE (5) и модифицированных моделей TCE (6) и GCE (7).

Изменения поступательной (а), вращательной (б), колебательной (в) и полной (г) температур по линии торможения.

вдоль линии торможения, смоделированные с помощью предложенных моделей ТСЕ и ГСЕ, с результатами, полученными методами QK, MQK, ТСЕ и ГСЕ. Видно, что реализация различных механизмов химических реакций приводит к некоторому изменению результатов, причем тенденция изменения температуры близка во всех моделях химических реакций. Как уже отмечалось, точный расчет вероятности химической реакции зависит от точных значений экспериментальных постоянных параметров в моделях ТСЕ и ГСЕ. Модифицированные модели химических реакций могут обеспечить результаты, более близкие к результатам метода MQK, по сравнению с методами ТСЕ и ГСЕ при использовании параметров по умолчанию, представленных в таблице. Модель ТСЕ и даже ГСЕ не учитывает физическую связь между колебательным возбуждением и диссоциацией, в то время как модели QK и MQK это учитывают без необходимости использования экспериментальных данных. Метод MQK с его акцентом на модификацию столкновений пар частиц и их относительной скорости, а также с использованием потенциальной функции Морзе, дает более близкие результаты по отношению к данным, полученным с помощью модифицированных методов ТСЕ и ГСЕ. Как показывают результаты, метод сплошной среды, такой как метод вязкого ударного слоя (Viscous Shock-Layer, VSL) [24], не способен адекватно предсказать свойства газа вследствие отсутствия учета непрерывности разреженного поля потока.

Для высоких значений энталпии газа вдоль линии торможения на рис. 4 приведены для сравнения профили химического состава, включая таковые для реагентов  $O_2$ ,  $N_2$  и продуктов  $N$ ,  $O$ ,  $NO$ , для методов TCE и GCE (параметры по умолчанию и модифицированные), а также QK и MQK. При использовании всех методов расчета концентрация реагентов уменьшается, а концентрация продуктов реакций увеличивается при приближении к области головной ударной волны, где протекают химические реакции, такие как реакции диссоциации и обмена. Как и ожидалось, при использовании модифицированных постоянных, основанных на скорости реакций MQK, вероятности реакции в методах TCE и GCE изменяются, и результаты этих моделей приближаются к результатам метода MQK. Напротив, метод VSL в сочетании с методом сплошной среды дает очень неточные результаты. Графики рис. 4 позволяют определить точность модифицированных методов TCE и GCE, а именно выяснить, лежат ли их кривые ближе к кривым моделей QK, VSL с низкой точностью или к кривым более точных моделей, таких как MQK, GCE и TCE. Видно, что модифицированные модели показывают результаты, более близкие к результатам более точных моделей. Предлагаемый метод, демонстрируя точность (см. рисунок), примерно равную точности более точных методов, имеет то преимущество, что для него не требуется знания экспериментальных параметров.

Для изучения влияния модифицированных параметров на результаты химических моделей TCE и GCE на рис. 5 приведено сравнение поверхностных тепловых потоков как важных параметров при проектировании гиперзвуковых аппаратов, оцененных

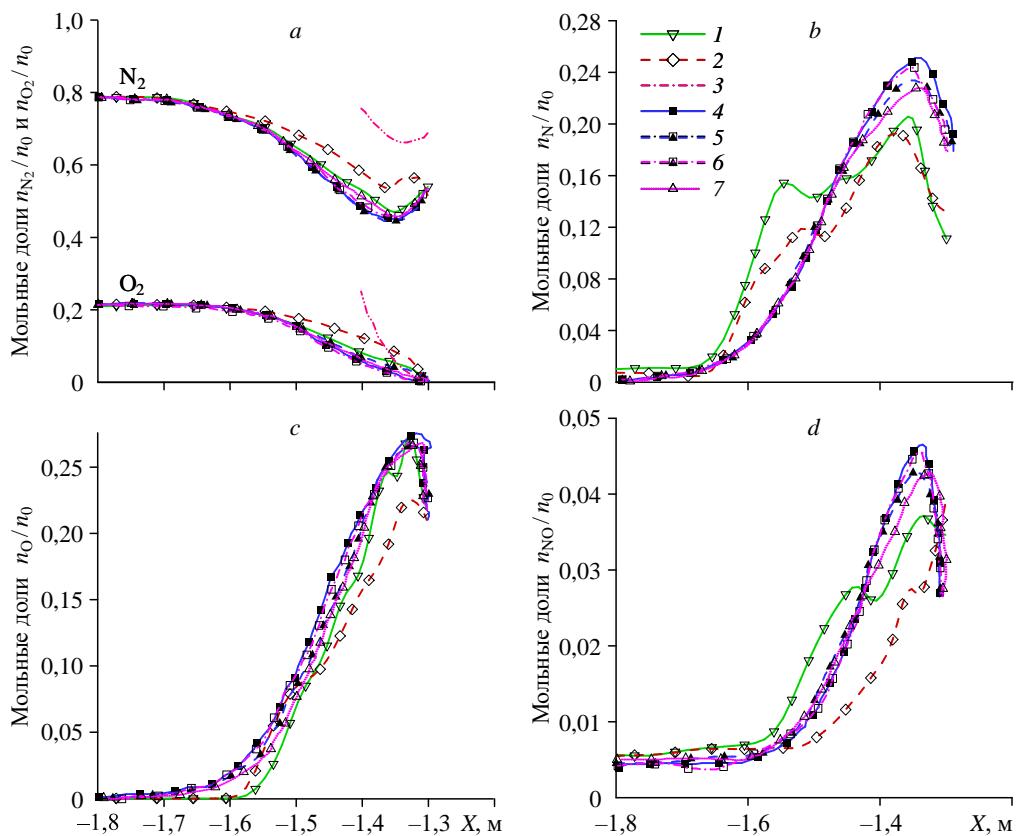


Рис. 4. Распределения мольных долей вдоль линии торможения затупленного тела STS2, полученные с помощью моделей MQK (1), QK (2), VSL (3), TCE (4), GCE (5) и модифицированных моделей TCE (6) и GCE (7).

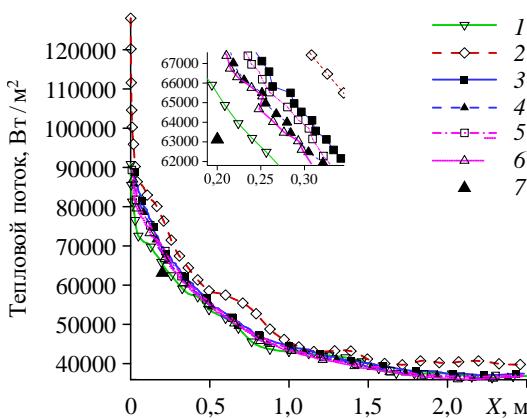
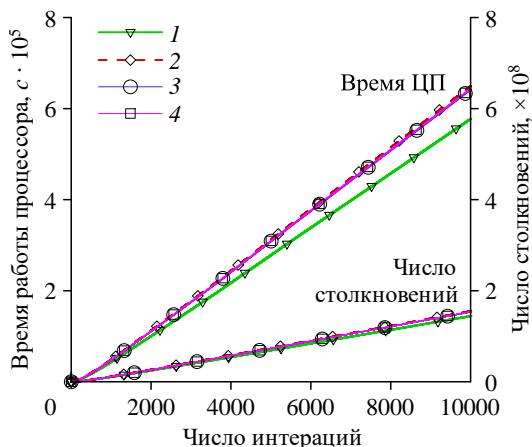


Рис. 5. Распределение коэффициентов тепловых потоков на поверхности затупленного тела STS2, полученные с помощью моделей MQK (1), QK (2), TCE (3), GCE (4) и модифицированных моделей TCE (5), GCE (6), а также экспериментально (7).

с методом TCE, в котором применяются параметры по умолчанию, или с методом GCE из-за более точного моделирования вероятности реакции. Следует отметить, что при использовании метода MQK, не требующего знания постоянных значений экспериментальных параметров аррениусовской скорости реакции, могут быть выбраны постоянные экспериментальные параметры, полученные методами TCE и GCE, которые обеспечивают более высокую точность модифицированных методов TCE и GCE.

Также нужно учитывать, что в методе ПСМ в приложении к различным моделям химических реакций проблемой являются затраты на вычисления. Эти затраты анализируются для области вокруг тупого тела на рис. 6. Исходя из полученных результатов можно сделать вывод, что затраты времени на расчеты по модифицированным и стандартным моделям TCE, GCE и QK примерно одинаковы, но, как было показано в статье [17], модель MQK обеспечивает заметное сокращение вычислений — примерно на 10 %. Это связано с тем, что в методе MQK используется столкновительная модель GSS и некоторые модификации процедуры столкновения, которые обеспечивают меньшее время вычислений при комплектации компьютера, включающей для этих расчетов процессор i5-3.3 ГГц, 4 ГБ оперативной памяти, 64 бит.

Рис. 6. Число столкновений и время работы центрального процессора (ЦП) в зависимости от числа итераций для различных моделей химических реакций в случае затупленного тела STS2. Расчет по моделям MQK (1), QK (2) и модифицированным моделям TCE (3), GCE (4).



## Выводы

Проведено численное исследование различных моделей химических реакций, в том числе моделей MQK, QK, TCE и GCE (модифицированной и стандартных), для диссоциации воздуха в неравновесных условиях, а также на линии торможения вокруг типично-го осесимметричного гиперзвукового затупленного тела. Так как модели TCE и GCE требуют знания некоторых экспериментальных параметров, использовался модифицированный метод для химических реакций, представляющий собой комбинацию методов

MQK и МСЕ. Точность и способность модифицированных химических моделей получать характеристики поля течения, включая скорость реакции, температуры различных типов, мольную долю и тепловой поток на поверхности тела, оцениваются путем сравнения их результатов с имеющимися аналитическими и экспериментальными данными. Также установлено, что в целом модель химических реакций MQK демонстрирует более точные результаты по сравнению с моделью химических реакций QK, при этом ограничения, присущие моделям GCE и TCE, отсутствуют. Более того, модифицированные варианты методов TCE и GCE увеличивают точность решения и приближают их результаты к результатам модели MQK. Использование химической модели MQK снижает вычислительные затраты примерно на 10 % по сравнению с другими моделями.

### Обозначения

$A_{TCE}$ — константа в уравнении (6),	$m_r$ — приведенная масса, кг,
$A_{GCE}$ — константа в уравнении (9),	$N$ — счетная плотность, $\text{м}^{-3}$ ,
$A, B$ — постоянные параметры в аррениусовской	$P_{QK}$ — вероятность диссоциации в методе квантовой
скорости реакции,	кинетики,
$E_t$ — переходная энергия, Дж,	$P_{TCE}$ — вероятность диссоциации в методе полной
$E_c$ — полная энергия, Дж,	энергии столкновения,
$E_d$ — энергия диссоциации, Дж,	$P_c(\varepsilon_c)$ — полная функция вероятности,
$E_a$ — энергия активации, Дж,	$P_v(\varepsilon_v)$ — колебательная функция вероятности,
$E_r$ — теплота реакции, Дж,	$P_r(\varepsilon_r)$ — вращательная функция вероятности,
$f_B(\varepsilon_c)$ — микроскопически равновесное	$P_t(\varepsilon_t)$ — переходная функция вероятности,
распределение Больцмана,	$R_f$ — случайная функция на интервале от 0 до 1,
$i_{\max}$ — верхний колебательный уровень,	$\Delta t$ — шаг по времени, с,
$i^*$ — колебательный уровень,	$T$ — температура, К,
$k$ — постоянная Больцмана, Дж·К <sup>-1</sup> ,	$T_{ref}$ — опорная температура, К,
$k_t$ — скорость реакции, $\text{м}^3 \cdot \text{молекула}^{-1} / \text{с}^{-1}$ ,	$Z_v$ — колебательное столкновительное число.

### Сокращения

VHS — переменная твердая сфера,	$\zeta$ — среднее число вращательных и колебательных
VSS — переменная мягкая сфера,	степеней свободы двух сталкивающихся частиц,
GHS — обобщенная твердая сфера,	$\omega$ — константы модели VSS,
GSS — обобщенная мягкая сфера,	$\sigma_{ref}$ — постоянное стандартное сечение,
TCE — полная энергия столкновений,	$m_r$ — приведенная масса столкновения,
GCE — общая энергия столкновений,	$\zeta_v$ — полное число колебательных степеней свободы
$\sigma_T$ — полное сечение,	диссоциирующей молекулы,
$\varepsilon_c$ — полная энергия столкновений,	$\varepsilon_v$ — колебательная энергия, Дж,
	$\varepsilon_r$ — вращательная энергия.

### Список литературы

- Strand J.S., Goldstein D.B. Sensitivity analysis for DSMC simulations of high-temperature air chemistry // AIAA Paper. 2011. No. 2011-0535.
- Bird G.A. Molecular gas dynamics and the direct simulation of gas flow. Chapter 6, 10 and 12. Clarendon Press, Oxford, England, 1994. 476 p.
- Bird G.A. Monte –Carlo simulation in an engineering context // AIAA J. 1981. Vol. 74, No. 2. P. 239–255.
- Karniadakis G., Beskok A., Aluru N. Microflows and nanoflows: fundamentals and simulation. Chapter 15. New York: Springer Verlag, 2005. 840 p.
- Reji R.V., Anil Lal S. Evolution of SPARTA DSMC tool for chemistry modelling in high temperature flows // Intern. J. of Sci. & Engng Research. 2014. Vol. 5, Iss. 7. P. 937–940.
- Hassan H., Hash D. A generalized hard-sphere model for Monte –Carlo simulation // J. Phys of Fluids. 1993. Vol. 5, Iss. 12. P. 738–744.

7. Koura K., Matsumoto H. Variable soft sphere molecular model for air species // J. Phys. of Fluids. 1992. Vol. 4, Iss. 5. P. 1083–1085.
8. Fan J. A generalized soft-sphere model for Monte–Carlo simulation // J. Phys of Fluids. 2002. Vol. 14, Iss. 12. P. 4399–4405.
9. Chemical dynamics in extreme environments. Chapter 3 / Ed. R. Dressler London: World Scientific Publishing Co., 2001. 632 p.
10. Haas B.L., Boyd I.D. Models for direct Monte–Carlo simulation of coupled vibration-dissociation // J. Phys of Fluids. 1993. Vol. 5, Iss. 2. P. 478–489.
11. Boyd I.D., Bose D., Candler G.V. Monte–Carlo modeling of nitric-oxide formation based on quasi-classical trajectory calculations // J. Phys of Fluids. 1997. Vol. 9, Iss. 4. P. 1162–1170.
12. Tseng K.C., Wu J.S., Boyd I.D. Simulations of re-entry vehicles by using DSMC with chemical-reaction module // AIAA Paper. 2006. No. 2006–8084.
13. Lo M.C., Su C.C., Wu J.S., Tseng K.C. Modelling rarefied hypersonic reactive flows using the direct simulation Monte–Carlo method // Communications in Computational Physics. 2015. Vol. 18, No. 4. P. 1095–1121.
14. Bird G.A. The Q-K model for gas-phase chemical reaction rates // J. Phys of Fluids. 2011. Vol. 23, No. 10. Art. 106101.
15. Scanlon T.J., White C., Borg M.K., Palharini R.C., Farbar E., Boyd I.D., Reese J.M., Brown R.E. Open-source direct simulation Monte–Carlo chemistry modeling for hypersonic flows // J. AIAA. 2015. Vol. 53, No. 6. P. 1670–1680.
16. Zakeri R., Kamali-Moghadam R., Mani M. A new approach for chemical reaction simulation of rarefied gas flow by DSMC method // J. Computers & Fluids. 2016. Vol. 140. P. 111–121.
17. Zakeri R., Kamali-Moghadam R., Mani M. New chemical-DSMC method in numerical simulation of axisymmetric rarefied reactive flow // J. Physics of Fluids. 2017. Vol. 29, Iss. 4. Art. 047105.
18. Zakeri R., Kamali-Moghadam R., Mani M. Modified collision energy (mce), a new chemical model in the dsmc algorithm // J. of Heat Transfer. 2018. Vol. 141, No. 1. Art. 011701.
19. Carlson A.B., Bird G.A. Implementation of a vibrationally linked chemical reaction model for DSMC // NASA Technical Memorandum 109109, Langley Research Centre Hampton, Virginia, 23681-0001, 1994. 11 p.
20. Gimelshein S., Wysong I., Bondar Y., Ivanov M. Accuracy analysis of DSMC chemistry models applied to a normal shock wave // AIP Conf. Proceeding. Sergey, ERC Inc, Edwards AFB CA 93524, USA, 2012. Vol. 1501, Iss. 1. P. 673–644.
21. Yang C., Sun Q. Investigation of spontaneous combustion of hydrogen-oxygen mixture using DSMC simulation // AIP Conf. Proceeding. 2014. Vol. 1628, Iss. 1. P. 1261–1267.
22. Kuo K.K. Principle of combustion. Chapter 2. USA: Wiley-Interscience, 2005. 2th edition. 768 p.
23. Moss J.N., Bird G.A. Direct simulation of transitional flow for hypersonic reentry conditions // AIAA Paper. 1944. No. 84-0223. 14 p.
24. Anderson J.D. Hypersonic and high temperature gas dynamics // AIAA. Education Series. 2th edition. USA, 2006. 811 p.

Статья поступила в редакцию 30 июля 2020 г.,  
после доработки — 17 октября 2023 г.,  
принята к публикации 21 ноября 2023 г.