



中国科学院大学

University of Chinese Academy of Sciences

博士学位论文

高温热化学非平衡流动的精细模拟研究

作者姓名: 洪启臻

指导教师: 孙泉华 研究员 中国科学院力学研究所

学位类别: 理学博士

学科专业: 流体力学

培养单位: 中国科学院力学研究所

2022年6月

**Study on Detailed Simulation of High Temperature
Thermochemical Nonequilibrium Flow**

**A dissertation submitted to
University of Chinese Academy of Sciences
in partial fulfillment of the requirement
for the degree of
Doctor of Philosophy
in Fluid Mechanics**

By

Qizhen Hong

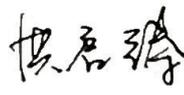
Supervisor: Professor Sun Quanhua

Institute of Mechanics, Chinese Academy of Sciences

June 2022

中国科学院大学
研究生学位论文原创性声明

本人郑重声明：所提交的学位论文是本人在导师的指导下独立进行研究工作所取得的成果。尽我所知，除文中已经注明引用的内容外，本论文不包含任何其他个人或集体已经发表或撰写过的研究成果。对论文所涉及的研究工作做出贡献的其他个人和集体，均已在文中以明确方式标明或致谢。

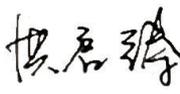
作者签名：

日期：2022.04.06

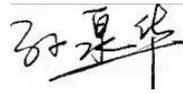
中国科学院大学
学位论文授权使用声明

本人完全了解并同意遵守中国科学院有关保存和使用学位论文的规定，即中国科学院有权保留送交学位论文的副本，允许该论文被查阅，可以按照学术研究公开原则和保护知识产权的原则公布该论文的全部或部分内容，可以采用影印、缩印或其他复制手段保存、汇编本学位论文。

涉密及延迟公开的学位论文在解密或延迟期后适用本声明。

作者签名：

日期：2022.04.06

导师签名：

日期：2022.04.06

摘要

高超声速流动中，气体来流经激波压缩后温度升高，高温导致气体分子的内能激发，甚至引起离解、电离等化学反应。这些物理化学过程的特征时间通常大于流动特征时间，因此高超声速流动一般处于热化学非平衡状态。如何准确刻画这样的非平衡流动状态至今仍是一个开放的课题。

本文采用物理力学的方法，研究了高温热化学非平衡流动的建模与模拟。首先，通过分子内态的态-态方法实现了高温热化学非平衡流动的精细模拟；然后为提高态-态模拟的工程可行性，发展了流动降维模型并研究了物理降维模型；最后从微观分子碰撞着手，构建了体系碰撞势能面，结合量子-经典动力学模拟得到了大量的振动态-态速率常数，为空气组分高置信度振动态-态模拟提供坚实的数据支持。通过研究，初步打通了从微观分子碰撞的量子化学计算出发，态-态方法为桥梁的高温热化学非平衡流动模拟链条。主要研究内容和研究成果如下：

1) 分析了热化学非平衡效应对典型高超声速流动的影响。针对高焓来流的二维双楔激波-边界层干扰流动，分别采用冻结 (Fr)、热非平衡 (TN) 和热化学非平衡 (TCN) 三种热化学模型进行了数值模拟。二维基本流结果表明，不同热化学模型得到的分离区大小差别很大，但初始分离和二次分离发生的临界折转角几乎一样。采用全局稳定性分析发现，当超过不稳定临界折转角后，流动中出现三维全局不稳定模态，而热化学非平衡效应推迟了全局不稳定的发生，相当于起稳定流动的作用。

2) 开展了一维流动的高置信度态-态模拟。首先，采用振动态-态模拟方法求解了正激波后 O_2/O 气体混合物的松弛过程。相比于常用的双温度模型，振动态-态模拟预测的振动温度峰值更靠近实验结果，并且氧原子质量分数分布也与实验数据符合最好，说明了振动态-态模拟有较高的置信度。进一步地，实现了正激波后五组分空气 $N_2/N/O_2/O/NO$ 气体混合物的热化学松弛过程的振动态-态模拟，得到了激波后 N_2 、 O_2 和 NO 分子所有振动能级的演化曲线，从中可以明显看出振动松弛和化学反应（主要是离解）各自主导的区域。其次，根据本文新补充的 C_2 电子态 HPIE 及 HPID 速率常数实现了 EAST 激波管实验条件 (Shot 92-102) 的电子态-态模拟，得到的高温非平衡 C_2 的 Red 辐射和 CO 的 VUV 辐射与 EAST 激波管的实验测量值符合很好，而文献中的双温 QSS 方法计算结果与实验数据有较大差别，说明了电子态-态模拟有更高的置信度。以上结果表明，高置信度的态-态模拟可以得到更准确的流场信息和详细的非平衡演化规律。

3) 发展了适用于热化学非平衡流动计算的准一维驻点线模型。通过与轴对称 CFD 计算结果、文献中的流动降维模型 DRNSE 结果以及球头驻点热流实验测量值比较，验证了驻点线模型的可靠性。然后借助驻点线模型实现了球头绕

流驻点线上空气五组分混合物的振动态-态模拟（包括 46、61 和 48 个 O_2 、 N_2 和 NO 振动态），给出了驻点线上 O_2 、 N_2 和 NO 所有振动态的精细分布，并发现在激波后、边界层内这两个关键区域由于振动松弛-化学反应的强烈耦合作用气体分子内态呈现强非 Boltzmann 分布。此外，采用 Park 双温度模型得到的结果与振动态-态模拟有较大差别，主要原因是双温度模型采用的假设没有考虑非 Boltzmann 分布效应的影响。以上结果表明驻点线模型是高效、准确地求解驻点线流动的有力工具，其与态-态模拟的结合有助于从微观上了解流场关键区域的热化学非平衡特征。

4) 研究了两种考虑非 Boltzmann 修正的高保真度热化学非平衡模型。首先，在 Macheret-Fridman 双温度模型基础上，引入非平衡离解速率和离解振动变化的非 Boltzmann 分布修正因子 α_k^{NB} 和 α_ϵ^{NB} ，构建了 MMF 模型。采用 MMF 模型计算了 O_2/O 气体混合物在正激波后的松弛过程以及球头绕流的激波脱体距离，计算结果与实验数据和振动态-态模拟符合较好。其次，对振动态-态模拟进行粗粒化，将振动态按能量均分为不同的组，构建了粗粒化模型。采用粗粒化模型计算了 O_2/O 气体混合物在正激波后的松弛过程，发现对于 Case2 和 3 这两个离解反应占优的情况，“2 groups”可以给出与振动态-态模拟近乎一致的结果。而对于 Case6 复合占优的情况，“2 groups”的结果稍差，随着分组的增多，粗粒化模型结果逐渐趋近于振动态-态模拟结果。以上结果表明两种热化学模型通过考虑内能能级的非 Boltzmann 修正，可以在接近于态-态模拟精度的前提下有效减少计算量，有希望应用到工程实际中。

5) 开展了振动松弛速率常数的量子化学计算。首先，采用 Improved Lennard-Jones (ILJ) 势能函数构建了 $O_2(^3\Sigma_g^-)+O_2(^3\Sigma_g^-)$ 体系的自旋平均势能面 (PES)，并改进了 $N_2(^1\Sigma_g^+)+N_2(^1\Sigma_g^+)$ 体系的 ILJ PES。通过与 *ab initio* 数据点以及色散系数、第二维里系数、输运系数等实验数据比较，验证了上述 PES 的可靠性。在此基础上，采用量子-经典动力学方法分别计算了 O_2+O_2 和 N_2+N_2 的大量 V-T 和 V-V-T 速率常数，通过与实验结果比较验证了所采用的 PES 及动力学方法适合于计算振动松弛速率常数，且计算量上优于文献中采用的方法。新得到的速率常数数据可以替代精度较低的半经典 FHO 模型数据，对提高态-态模拟结果的精度有重要意义。其次，采用 ILJ 势函数构建了 $N_2(^1\Sigma_g^+)+O(^3P)$ 体系的 $^3\Pi$ PES 和 $^3\Sigma$ PES，通过与 *ab initio* 数据点以及分子束实验的总碰撞截面比较，验证了新构建的 PES 的可靠性。然后分析了文献中振动松弛速率常数的计算结果和实验数据有很大差别的原因，排除了采用不同动力学方法以及不同 PES 带来的影响。随后通过引入非绝热振动-电子态 (V-E) 传能过程的贡献，首次定量得到了与实验数据吻合的总振动松弛速率，说明了 V-E 过程在含 $O(^3P)$ 等开壳层原子碰撞中起关键作用。

关键词：高超声速，热化学非平衡，振动松弛，态-态模拟，量子化学计算

Abstract

In hypersonic flows, the temperature of the flow field is very high due to the shock wave compression, which leads to the internal energy excitation of gas molecules and even causes chemical reactions such as dissociation and ionization. The characteristic time of a hypersonic flow is usually much less than the characteristic time of the above-mentioned physical and chemical processes, so the flow is in a thermochemical nonequilibrium state. How to describe this thermochemical nonequilibrium flow accurately is still an open topic.

In this thesis, the modeling and simulation of high temperature thermochemical nonequilibrium flow is studied by means of physical mechanics. First, the detailed simulation of high-temperature thermochemical nonequilibrium flow is realized by state-to-state approach. Next, in order to improve the feasibility of state-to-state simulation in engineering application, a dimensionally reduced model is developed and two physically reduced models are investigated. Finally, potential energy surfaces of various systems are constructed for the microscopic molecular collision, and a large number of vibrational state-to-state rate coefficients are obtained by mixed quantum-classical dynamics simulation, which provides solid data support for high confidence vibrational state-to-state simulation of air species. The simulation chain starting from the quantum chemistry calculation of microscopic molecular collision and combining with the state-to-state approach is built. The main work accomplished in this thesis are summarized as follows:

1) The influence of thermochemical nonequilibrium effect on typical hypersonic flow is analyzed. Three different thermochemical models, namely frozen (Fr), thermal nonequilibrium (TN), and thermochemical nonequilibrium (TCN), are used to calculate the two-dimensional double-wedge shock-wave/boundary-layer interaction with high enthalpy incoming flow. The results of two-dimensional basic flow show that although the sizes of separation zones obtained by different thermochemical models are very different, the critical deflected angles of the incipient separation and secondary separation are almost the same. Through the global stability analysis of the basic flow, it is found that when the critical deflected angle of instability is exceeded, three-dimensional global instability modes appear. And the thermochemical nonequilibrium effect postpones the occurrence of global instability, which is equivalent to stabilizing the flow.

2) The high confidence state-to-state simulation of one-dimensional flow is carried out. Firstly, the relaxation process of O_2/O gas mixture behind the normal shock wave is solved by vibrational state-to-state approach. Compared with the commonly used two-temperature model, the peak value of vibrational temperature predicted by vibrational state-to-state simulation is closer to the experimental result. And the distribution of oxygen atom mass fraction is in good agreement with the

experimental data, indicating that vibrational state-to-state simulation has high confidence. Furthermore, the thermochemical relaxation process of the five species $N_2/N/O_2/O/NO$ gas mixture behind the normal shock wave is simulated, and the evolution curves of all the vibrational energy levels of N_2 , O_2 , and NO molecules after the shock wave are obtained, from which the dominant regions of vibrational relaxation and chemical reaction (mainly dissociation) can be clearly seen. Secondly, according to the newly added C_2 electronic state HPIE and HPID rate constants in this thesis, the electronic state-to-state simulations of the experimental conditions of the EAST shock tube (Shot92-102) are realized. The obtained high-temperature nonequilibrium C_2 Red radiation and CO VUV radiation are in good agreement with the experimentally measured values of the EAST shock tube. However, the results calculated by the 2T-QSS method in the literature are quite different from the experimental data, indicating that the electronic state-to-state simulation has higher confidence. The above results show that more accurate flow field information and detailed nonequilibrium evolution law can be obtained by state-to-state simulation with high confidence.

3) A quasi-one-dimensional stagnation streamline model for thermochemical nonequilibrium flow calculation is developed. The reliability of the stagnation streamline model is verified by comparing with the results of axisymmetric CFD calculation, the DRNSE model in the literature, and the experimental measurement of the stagnation point heat flux of the sphere. With the help of the stagnation streamline model, the vibrational state-to-state simulation of the five species air mixture (including 46, 61 and 48 of O_2 , N_2 and NO vibrational states) along the stagnation streamline is realized, and the detailed distributions of all the O_2 , N_2 and NO vibrational state along the stagnation streamline are given. It is found that the vibrational states of the gas molecules show strong non-Boltzmann distribution due to the strong coupling effect of vibrational relaxation and chemical reaction both behind the shock wave and inside the boundary layer. In addition, the results obtained by Park's two-temperature model are quite different from the vibrational state-to-state simulation, which is mainly because the hypothesis adopted by the two-temperature model does not consider the effect of the non-Boltzmann distribution. The above results show that the stagnation streamline model is a powerful tool to solve the stagnation streamline flow efficiently and accurately, and its combination with state-to-state simulation is helpful to understand the thermochemical nonequilibrium characteristics of the key regions of the flow field microscopically.

4) Two high-fidelity thermochemical nonequilibrium models considering the non-Boltzmann correction are studied. Firstly, based on Macheret-Fridman two-temperature model, non-Boltzmann correction factors α_k^{NB} and α_ε^{NB} are introduced to construct the MMF model. The relaxation process of O_2/O gas mixture behind the normal shock wave and the shock standoff distance of the sphere are calculated by the MMF model. The calculated results are in good agreement with the experimental data

and vibrational state-to-state simulation. Secondly, the coarse-grained model vibrational state-to-state approach is constructed by dividing the vibrational states into different groups according to energy. The relaxation process of O₂/O gas mixture behind a normal shock wave is calculated by using the coarse-grained model. It is found that "2 groups" can give nearly the same results as the vibrational state-to-state simulation for Case2 and Case3 in which dissociation reactions dominate. However, in the recombination dominating Case6, the result of "2 groups" is slightly worse. With the increase of groups, results of the coarse-grained model gradually approaches that of vibrational state-to-state simulation. The above results show that the two physically reduced models can effectively reduce the calculation cost and keep the accuracy of the state-to-state simulation by considering the non-Boltzmann correction, which is expected to be applied to engineering practice.

5) The quantum chemistry calculation of the vibrational relaxation rate coefficient is carried out. Firstly, the spin-average potential energy surface (PES) of O₂(³Σ_g⁻)+O₂(³Σ_g⁻) system is constructed by using the Improved Lennard-Jones (ILJ) potential energy function, and the ILJ PES of N₂(¹Σ_g⁺)+N₂(¹Σ_g⁺) system is improved. The reliability of the above PESs is verified by comparing with *ab initio* data, experimental data such as dispersion coefficient, second virial coefficient, and transport coefficient. On this basis, a large number of V-T and V-V-T rate coefficients of O₂+O₂ and N₂+N₂ are calculated respectively by the mixed quantum-classical method. It is verified by comparing with the experimental data that the PES and the dynamical method are suitable for the calculation of vibrational relaxation rate coefficient, and the computational cost is better than that used in the literature. The new data of rate coefficient can replace the low accurate ones calculated by the semi-classical FHO model, which is of great significance to improve the accuracy of the state-to-state simulation. Secondly, the ³Π PES and ³Σ PES of N₂(¹Σ_g⁺)+O(³P) system are constructed by using ILJ potential function, and the reliability of the newly built PES is verified by comparing with *ab initio* data and the total collision cross sections of molecular beam experiments. Moreover, the reason for the rate coefficient anomaly in the literature is analyzed, and the influences of different dynamical methods and PESs are first excluded. Furthermore, by introducing the contribution of the non-adiabatic vibrational-electronic (V-E) energy transfer process, the total vibrational relaxation rate is obtained quantitatively for the first time with good agreement with the experimental data. It is indicated that the V-E process plays a crucial role in the collisions involving O(³P) and other open-shell molecules.

Key Words: Hypersonic, Thermochemical nonequilibrium, Vibration relaxation, State-to-state approach, Quantum chemistry calculation

目 录

摘 要.....	V
Abstract.....	VII
图目录.....	VIII
表目录.....	XII
第 1 章 绪论.....	1
1.1 研究背景及意义.....	1
1.1.1 高超声速飞行.....	1
1.1.2 高温气体效应.....	2
1.2 气动热化学研究现状及进展.....	5
1.2.1 热化学非平衡模型.....	5
1.2.2 高置信度态-态模拟.....	7
1.2.3 基元过程速率常数.....	10
1.3 本文研究内容.....	13
第 2 章 物理模型与数学方法.....	15
2.1 基于多温度模型的热化学非平衡流动计算.....	15
2.1.1 控制方程.....	15
2.1.2 热力学关系.....	16
2.1.3 输运系数.....	17
2.1.4 热化学松弛过程.....	19
2.2 基于态-态模拟方法的热化学非平衡流动计算.....	23
2.2.1 控制方程.....	24
2.2.2 热力学关系.....	24
2.2.3 态-态反应过程及速率常数.....	27
2.3 分子碰撞的第一性原理计算.....	30
2.3.1 相互作用势能.....	30
2.3.2 量子-经典混合动力学方法.....	33
2.4 本章小结.....	36
第 3 章 高温热化学非平衡效应初探.....	37

3.1 高焓圆柱绕流中的热化学非平衡效应	37
3.2 高焓激波-边界层干扰中的热化学非平衡效应	39
3.2.1 基本流分析	39
3.2.2 全局稳定性分析	45
3.3 本章小结	50
第 4 章 一维流动的高置信度态-态模拟	51
4.1 正激波后流动的振动态-态模拟	51
4.1.1 主控方程及振动态-态反应速率	51
4.1.2 振动态-态模拟结果	54
4.2 激波管中火星大气高温非平衡辐射	60
4.2.1 电子态-态模拟及基元过程	60
4.2.2 辐射强度计算及分析	65
4.3 本章小结	69
第 5 章 高超声速钝体绕流的驻点线模型	71
5.1 驻点线模型控制方程	71
5.2 驻点线模型验证	75
5.3 高超声速球头绕流驻点线的振动态-态模拟	79
5.4 本章小结	84
第 6 章 考虑非 Boltzmann 修正的两种热化学模型	85
6.1 两种热化学模型概述	85
6.1.1 非 Boltzmann 修正的 Macheret-Fridman 双温度模型	85
6.1.2 基于振动态-态模拟的粗粒化模型	86
6.2 MMF 模型验证	88
6.2.1 O ₂ /O 混合物正激波后松弛过程	88
6.2.2 球头绕流的激波脱体距离	90
6.3 振动态粗粒化模型验证	92
6.4 本章小结	96
第 7 章 振动松弛速率常数的量子化学计算	98
7.1 O ₂ (³ Σ _g ⁻)+O ₂ (³ Σ _g ⁻)碰撞	98
7.1.1 ILJ 自旋平均势能面	98
7.1.2 振动松弛态-态速率常数	103
7.2 N ₂ (¹ Σ _g ⁺)+N ₂ (¹ Σ _g ⁺)碰撞	109

7.2.1 改进的 ILJ 势能面	109
7.2.2 振动松弛态-态速率常数	112
7.3 $N_2(^1\Sigma_g^+)+O(^3P)$ 碰撞中的振动-电子态传能过程	118
7.3.1 V-T 过程速率常数	118
7.3.2 V-E 过程速率常数	123
7.4 本章小结	127
第 8 章 总结与展望	128
8.1 总结	128
8.2 展望	130
参考文献	132
致 谢	143
作者简历及攻读学位期间发表的学术论文与研究成果	145

图目录

图 1.1 从 1940 到 2020 年间世界各国发展的一些超声速、高超声速飞行器 (Urzay and Di Renzo, 2020)	2
图 1.2 分子能量模式.....	3
图 1.3 一些高速飞行器飞行轨道的速度-高度图 (图自斯坦福大学的 Javier Urzay)	3
图 1.4 激波层内热化学非平衡状态示意图 (Potter, 2011)	4
图 1.5 不同热化学模型得到的激波脱体距离比较.....	7
图 1.6 分子碰撞示意图.....	8
图 1.7 N_3 体系的 <i>ab initio</i> PES 示意图 (Jaffe et al., 2008)	11
图 1.8 热化学非平衡流动精细模拟的技术路线示意图.....	13
图 2.1 N_2 、 O_2 和 NO 分子电子基态的势能曲线和振动能级 (Lopez and Lino da Silva, 2014)	25
图 2.2 双原子分子间碰撞构型示意图.....	32
图 3.1 (a)Fr 与 TN 模型的压力云图; (b)TN 与 TCN 模型的振动温度云图..	37
图 3.2 驻点线上(a)不同热化学模型的温度分布及(b)TCN 模型得到的组分分布.....	38
图 3.3 (a)TCN-26°和(b)Fr-29°的流动结构.....	39
图 3.4 TCN-26°算例中通过不同密度网格得到的 C_f 、 St 和 C_p 分布	40
图 3.5 Fr-14°, Fr-20°, Fr-26°以及 Fr-29°算例的密度梯度云图.....	41
图 3.6 TN-33°和 TCN-40°算例的密度梯度云图	42
图 3.7 $\alpha = 26^\circ$ 时 Fr、TN 和 TCN 模型的归一化平动温度 (T_{tr}/T_∞) 云图....	43
图 3.8 TCN-26°算例中组分 O、N、NO 的质量分数云图	43
图 3.9 不同热化学模型在 $\alpha = 14^\circ$ (左) 及 26° (右) 时的 C_f 、 St 和 C_p 分布	44
图 3.10 (a)TCN-26°算例的无量纲流向压力梯度云图和(b)不同热化学模型得到的无量纲流向压力梯度的壁面分布.....	45
图 3.11 在最不稳定的展向波长 $\lambda_z/L = 0.1337$ 下, 不同网格得到的 TCN-26°算例本征谱。其中三角形、方形分别表示中、细网格结果.....	46
图 3.12 不同热化学模型得到的不稳定模态增长率随展向波长的变化.....	47
图 3.13 $\alpha = 20^\circ$ 时 Fr、TN 和 TCN 模型得到的最不稳定的展向速度扰动 w' (左栏) 和平动温度扰动 T_{tr}' (右栏) 实部云图	48
图 3.14 TCN-26°算例中不同模态增长率随展向波长的变化.....	49
图 3.15 TCN-26°算例中不稳定模态 M1-3 在各自最不稳定的展向速度扰动 w' 实部云图	49
图 3.16 TCN-26°算例中考虑或不考虑源项 Jacobian 矩阵得到的 M2 本征谱	50
图 4.1 FHO 模型和 QC 方法得到的 O_2+O_2 (左) 和 N_2+N_2 (右) 的 V-V-T 反应速率常数.....	54

图 4.2 振动态-态模拟得到的各物理量随松弛距离的变化曲线	55
图 4.3 (a) 激波后不同位置振动能级归一化数密度分布; (b) 不同振动能级归一化数密度在激波后的分布	56
图 4.4 不同热化学模型预测的正激波后 (a) 温度分布及 (b) 氧原子质量分数分布	57
图 4.5 空气五组分振动态-态模拟得到的波后温度变化曲线	58
图 4.6 正激波后 O ₂ 、N ₂ 和 NO 振动能级的摩尔分数	59
图 4.7 EAST 100 号试验中光谱强度的计算结果, 其中右图经过了卷积化处理	65
图 4.8 Shot 92、95、100 和 102 的 C ₂ 辐射强度 (480-900 nm)	66
图 4.9 STS 和 2T-QSS 方法得到的 C ₂ 辐射强度 (480-900 nm) 比较	67
图 4.10 Shot 100 试验中不同位置 (辐射强度峰值后的 0、1、2 和 3 cm) 的辐射光谱 (480-900 nm)	68
图 4.11 Shot 92、95、100 和 102 的 CO 辐射强度 (145-190 nm)	69
图 4.12 Shot 100 试验中不同位置 (辐射强度峰值后的 0、1、2 和 3 cm) 的辐射光谱 (145-190 nm)	69
图 5.1 高超声速钝头体流动示意图及球坐标系	71
图 5.2 Ma _∞ = 10, H = 40 km (左图) 和 H = 53 km (右图) 的驻点线无粘流动	75
图 5.3 Ma _∞ = 10, H = 40 km (左图) 和 H = 53 km (右图) 的驻点线粘性流动	76
图 5.4 驻点线模型与 DRNSE 模型结果比较	76
图 5.5 球头驻点热流实验	78
图 5.6 驻点线上的组分摩尔分数分布	80
图 5.7 驻点线上不同位置的归一化振动能级分布, 分别为激波后 (a) 0.2 mm; (b) 1.5 mm; (c) 7.0 mm	81
图 5.8 驻点线上不同位置的归一化振动能级分布, 分别为离壁面 (a) 0.4 mm; (b) 0.2 mm; (c) 0 mm	81
图 5.9 驻点线上 O ₂ 和 N ₂ 的激发态振动温度和平衡振动温度分布	82
图 5.10 驻点线上振动态-态模拟与双温度模型结果比较	83
图 6.1 Case1 条件下的 O ₂ 振动温度 (左图) 和 O 质量分数 (右图) 分布	89
图 6.2 Case2 条件下的 O ₂ 振动温度 (左图) 和 O 质量分数 (右图) 分布	89
图 6.3 Case3 条件下的 O ₂ 振动温度 (左图) 和 O 质量分数 (右图) 分布	90
图 6.4 驻点线上激波附近的 Mach 数分布, Case4 (左图) 和 Case5 (右图)	91
图 6.5 Case4 情况下驻点线上的 O ₂ 质量分数 (左图) 和振动温度 (右图) 分布	92
图 6.6 Case2 条件下粗粒化模型的温度 (左图) 和 O 质量分数 (右图) 分布	93
图 6.7 Case3 条件下粗粒化模型的温度 (左图) 和 O 质量分数 (右图) 分布	93
图 6.8 Case3 条件下不同时刻 (0.023、0.135、0.473、0.923 μs) 振动能级	93

的数密度分布.....	94
图 6.9 Case6 条件下粗粒化模型的正激波后物理量分布	95
图 6.10 Case6 条件下不同时刻 (0.029、0.101、0.502、0.902 μs) 振动能级的数密度分布.....	96
图 7.1 典型几何构型下 O_2+O_2 势能值随分子间距离的变化	99
图 7.2 线性几何构型下 O_2+O_2 势能值 (不同分子键长 r_A 和 r_B 条件下) 随分子间距离的变化, 其中左图显示 <i>ab initio</i> 数据点, 右图为自旋平均 PES	100
图 7.3 O_2+O_2 势能面的球平均值随分子间距离的变化	101
图 7.4 O_2 剪切粘性系数 (左) 和热传导系数 (右) 随温度的变化.....	102
图 7.5 O_2+O_2 碰撞的(1, 0) \rightarrow (0, 0) V-T 过程速率常数随温度的变化.....	104
图 7.6 O_2+O_2 碰撞的(v , 0) \rightarrow ($v-1$, 1) V-V-T 过程速率常数在 300K 时随振动量子数的变化.....	104
图 7.7 O_2+O_2 碰撞中初始振动态(v , 0)的总振动松弛速率常数在 300 K (左) 和 465 K (右) 时随振动量子数的变化.....	105
图 7.8 O_2+O_2 碰撞的(v , 0) \rightarrow ($v-1$, 0) V-T 过程及(v , 0) \rightarrow ($v-1$, 1) V-V-T 过程速率常数在不同温度下随振动量子数的变化.....	107
图 7.9 O_2+O_2 碰撞的(v , 0) \rightarrow ($v-\Delta w$, 0), $\Delta w = 2$ (左) 和 3 (右) V-T 过程速率常数在不同温度下随振动量子数的变化.....	107
图 7.10 O_2+O_2 碰撞初始振动态为(v , v)的 V-T 和 V-V-T 速率常数, 其中 $v = 5, 10, 20$ 和 30.....	108
图 7.11 典型几何构型下 N_2+N_2 势能值随分子间距离的变化	110
图 7.12 典型几何构型下 N_2+N_2 势能值对核间距离 r_A 和 r_B 的依赖性, 其中左图显示 <i>ab initio</i> 数据点, 右图为 modified PES	111
图 7.13 不同 N_2+N_2 势能面的球平均值随分子间距离的变化	111
图 7.14 N_2+N_2 碰撞的(1, 0) \rightarrow (0, 0)过程 V-T 速率随温度的变化.....	113
图 7.15 N_2+N_2 碰撞的(1, 0) \rightarrow (0, 1)过程 V-V-T 速率随温度的变化.....	113
图 7.16 低温下 $\text{N}_2(v)+\text{N}_2(v)\rightarrow\text{N}_2(v-1)+\text{N}_2(v+1)$ 过程的 $\ln k$ 比 $1/T$	115
图 7.17 $\text{N}_2(v)+\text{N}_2(v)\rightarrow\text{N}_2(v-\Delta w)+\text{N}_2(v+\Delta w)$ 过程速率常数在 1000 K 下随振动量子数的变化.....	115
图 7.18 N_2+N_2 (v , 0) \rightarrow ($v-2$, 1) V-V-T 过程速率常数在不同温度下随振动量子数的变化.....	116
图 7.19 $\text{N}_2(v)+\text{N}_2(0)\rightarrow\text{N}_2(v-\Delta w)+\text{N}_2(0)$, $\Delta w = 1, 2, 3$ 的 V-T 速率常数在不同温度下随振动量子数 v 的变化	116
图 7.20 N_2+N_2 碰撞初始振动态为(v , v)的 V-T 和 V-V-T 速率常数, 其中 $v = 5, 10, 20$ 和 40.....	117
图 7.21 $\text{N}_2(^1\Sigma_g^+)+\text{O}(^3\text{P})$ 在不同对称性下 PES 的对应关系	119
图 7.22 (a) $\text{N}_2(^1\Sigma_g^+)+\text{O}(^3\text{P})$ 的相互作用势能随距离 R 的变化; (b) $\text{N}_2(^1\Sigma_g^+)+\text{O}(^3\text{P})$ 碰撞的总碰撞截面随相对速度 v 的变化	120
图 7.23 QC 和 QCT 得到的 $\text{N}_2(^1\Sigma_g^+, v=1)+\text{O}(^3\text{P})\rightarrow\text{N}_2(^1\Sigma_g^+, v'=0)+\text{O}(^3\text{P})$ 过程速率常数.....	121
图 7.24 $\text{N}_2(^1\Sigma_g^+, v=1)+\text{O}(^3\text{P})\rightarrow\text{N}_2(^1\Sigma_g^+, v'=0)+\text{O}(^3\text{P})$ 过程速率常数随温度的变化.....	122

图 7.25 线性构型下的($^3\Pi, v=1$) PES 和($^3\Sigma, v=0$) PES.....	123
图 7.26 在 1000-2500 K (左) 和 3000-4500 K (右) 温度范围下 $N_2(^1\Sigma_g^+, v=1)+O(^3P)$ 碰撞的总振动松弛速率常数随温度的变化.....	125
图 7.27 $N_2(^1\Sigma_g^+, v=1)+O(^3P)$ 振动松弛的碰撞截面随碰撞能量的变化.....	125
图 7.28 线性 (左) 和垂直 (右) 构型下势能值随分子间距离 R 的变化.	126

表目录

表 2.1 N ₂ 、O ₂ 和 NO 分子电子基态的振动能量 (单位 cm ⁻¹)	25
表 2.2 五组分空气振动态-态模拟的反应机理	28
表 2.3 O ₂ 和 N ₂ 的分子参数 (Huber, 2013)	31
表 4.1 激波管实验条件 (Ibraguimova et al., 2013)	55
表 4.2 C ₂ 分子的 HPIE 速率常数	63
表 4.3 C ₂ 分子的 HPID 速率常数	64
表 4.4 CO 分子的 HPID 速率常数	64
表 5.1 Klomfass 和 Müller (1997) 的算例 2.3 和 2.4 来流条件	77
表 6.1 第一性原理计算拟合的平衡离解速率常数 (Chaudhry et al., 2020a)	86
表 6.2 高超声速球头绕流来流条件 (Nonaka et al., 2000)	91
表 7.1 O ₂ +O ₂ 的 ILJ 势能参数 (O ₂ 处于平衡键长)	99
表 7.2 计算和实验得到的 O ₂ +O ₂ 第二维里系数 B(T) (cm ³ /mol)	102
表 7.3 O ₂ (v)+O ₂ (v)→O ₂ (v+1)+O ₂ (v-1)+ΔE 过程的单量子跃迁 V-V-T 速率常数	106
表 7.4 N ₂ +N ₂ 的 ILJ 势能参数 (N ₂ 处于平衡键长)	109
表 7.5 计算和实验得到的 N ₂ +N ₂ 第二维里系数 B(T) (cm ³ /mol)	112
表 7.6 N ₂ (v)+N ₂ (v)→N ₂ (v+1)+N ₂ (v-1)+ΔE 过程的单量子跃迁 V-V-T 速率常数	114
表 7.7 ³ Π PES 及 ³ Σ PES 的 ILJ 势能参数	120
表 7.8 N ₂ (¹ Σ _g ⁺ , v)+O(³ P)碰撞的总振动松弛速率常数的拟合参数	126

第 1 章 绪论

1.1 研究背景及意义

1.1.1 高超声速飞行

随着航空航天科技的迅猛发展，飞得更快是目前飞行器的普遍设计目标。自从突破声障之后，飞行器设计的巡航速度逐渐从超声速向高超声速迈进。高超声速飞行器由于其巨大的军事价值吸引了世界各国的广泛关注和研究，我国也将其列为航空航天技术发展计划的重点内容（叶友达等，2018）。

钱学森先生首创了高超声速（hypersonic）这一名词（Tsien, 1946），但实际上如何界定高超声速和超声速，目前学界并没有统一的观点。一般的观点认为马赫数大于 5 就是高超声速流动，但本文更倾向以流动是否有高温气体效应（具体定义见 1.1.2 节）来定义高超声速流动（樊菁，2010），因为这可以体现出高超声速流动独具特色的物理本质。图 1.1 总结了从 1940 到 2020 年间世界各国发展的一些超声速、高超声速飞行器，其中著名的 V2 火箭在 1949 年升空并实现了人类历史上的首次高超声速飞行。空间探测飞行器（如 Apollo、Stardust 等）再入地球时飞行马赫数高达 30-40，但其通过时间短，对气动性能要求较低、热防护难度较小。相比之下，高超声速巡航/滑翔飞行器（如 X-43A，HTV2 等）长时间、长距离飞行的需求对其气动性能、热防护提出了艰巨的挑战。以高超声速飞行的飞行器常常面临严重的气动加热问题，其根本原因是飞行器的动能转化为周围流体的内能，因此要求飞行器具备可靠的热防护系统（thermal protection system, TPS）。美国国防部先进研究项目局（Defense Advanced Research Projects Agency, DARPA）的 HTV-2 项目以一小时全球到达为目标，在 2011 年的第二次试飞中滑翔 9 分钟后翻滚坠毁，DARPA 的调查报告指出导致飞行终止最可能的原因是表面隔热层烧蚀剥落，从而破坏了气动布局（国义军等，2017）。HTV-2 飞行试验的失败说明了其热防护系统的设计不可靠并且对飞行器所经历的热应力环境表征可能不准确，而更深层次的原因是当前对高超声速流动现象、规律及机制的认知还有不足之处。

为了提高气动热精确预示的能力，需要准确地描述飞行器的热应力环境，即飞行器周围气体对其表面的热输运。高超声速来流气体经过激波后，温度和压力都急剧上升，如 X-43A 以马赫 10 飞行时波后最高温度可达 3000 K；Stardust 飞行器在 80 公里处以 12 km/s 的速度再入时激波层的滞止温度可达 25000 K，是环境温度的 100 倍以上。在如此高的温度下，气体会发生一系列复杂的物理化学过程，这些过程对流场能量分布以及飞行器气动力、热性能的影响一般称为“高温气体效应”或“真实气体效应”（Anderson, 2006）。了解并掌握高温气体效应有助于准确描述高超声速流动的气动物理特性及针对性地发

(Anderson, 2006)。

要了解气体在高温状态下的特性，需要从微观分子研究起。统计热力学认为可以将分子的能量分为不同的模式（自由度），即平动能、转动能、振动能和电子能，如图 1.2 所示，另外单原子只存在平动能和电子能。进一步地，通过 Born-Oppenheimer 近似 (Born and Oppenheimer, 1927) 以及分子波函数的解耦，求解 Schrödinger 方程可以得到不同能量模式的本征值（能级），并且这些本征值是离散的。相邻本征值（能级）之差的大小通常为：电子能>振动能>转动能>平动能，这说明了各模式激发所需的能量不同，电子能最多，而平动能最少。

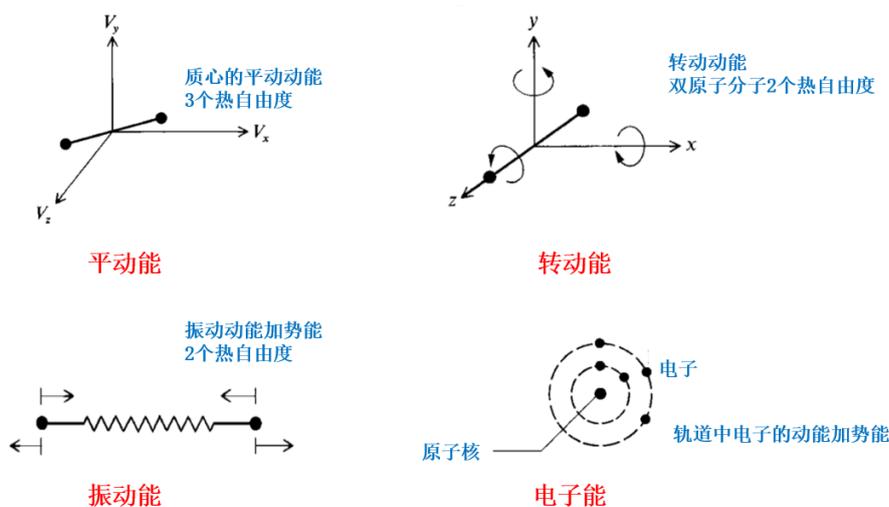


图 1.2 分子能量模式

Figure 1.2 Modes of molecular energy

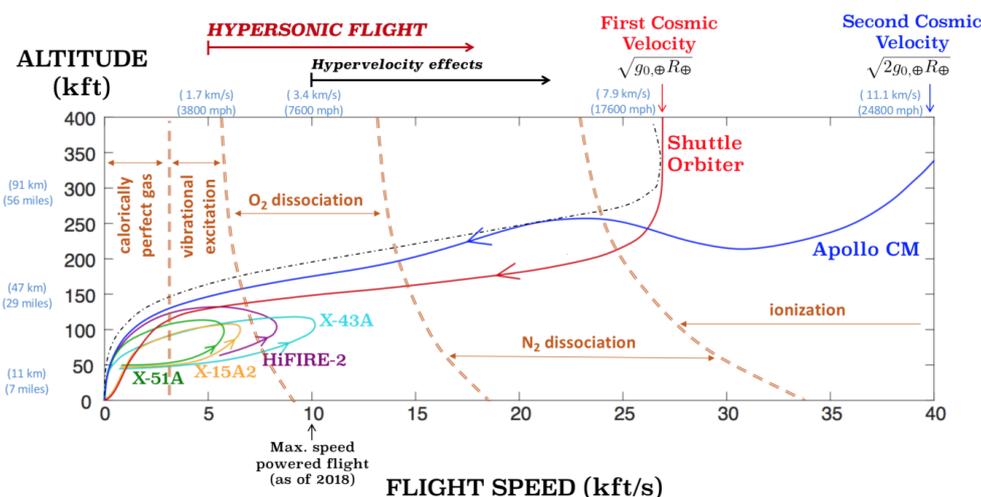


图 1.3 一些高速飞行器飞行轨道的速度-高度图（图自斯坦福大学的 Javier Urzay）

Figure 1.3 Velocity-altitude trajectories for different hypersonic flight systems (figure courtesy of Javier Urzay, Stanford University)

因此，随着气体温度逐步上升，内能激发、离解、电离等过程是逐次发生的。以一个大气压下的空气为例，当温度小于 800 K（近似值，大约对应 $U_\infty = 1200\text{-}1500\text{ m/s}$ 的激波后温度）时，气体可以视为量热完全气体，只有平动和转动自由度被完全激发，因此比热比 γ 为常数 1.4。而大于 800 K 后，振动自由度开始激发，此时 γ 减小并随温度变化。 O_2 分子开始离解的温度大约为 2000 K，而 N_2 分子由于离解能大，因此开始离解温度约为 4000 K，并且在 9000 K 基本完全离解。而温度大于 9000 K 后，气体发生电离（ $\text{N} \rightarrow \text{N}^+ + \text{e}^-$ ， $\text{O} \rightarrow \text{O}^+ + \text{e}^-$ 等）变成弱电离等离子体，可能导致飞行器通信中断。上述高温气体效应对高超声速飞行器的影响可以从图 1.3 中看出，其中给出了部分高速飞行器的速度-高度轨迹，并且标注了各物理化学过程大概的起止位置。可以看到，如 Apollo 返回舱、航天飞机等的流场都有显著的电离反应发生，而 X43-A、X-51A 等飞行器会受到振动激发和 O_2 分子离解的影响。

热力学平衡状态的定义是流体微团中各组分的内能均服从基于平动温度的 Boltzmann 分布，而化学平衡状态的定义是流体微团化学组分的浓度仅仅是局部压力和温度的函数。由于飞行器在高空飞行时，空气密度低、分子平均碰撞频率小，内能激发、化学反应等物理化学过程以有限速率发生，并且特征时间（如振动能量的弛豫通常需要数千次碰撞）与流动特征时间处于同一量级，因此在如图 1.4 所示的激波层内有限空间中（并且对流速度快）流动处于热化学非平衡状态（Candler, 2019）。

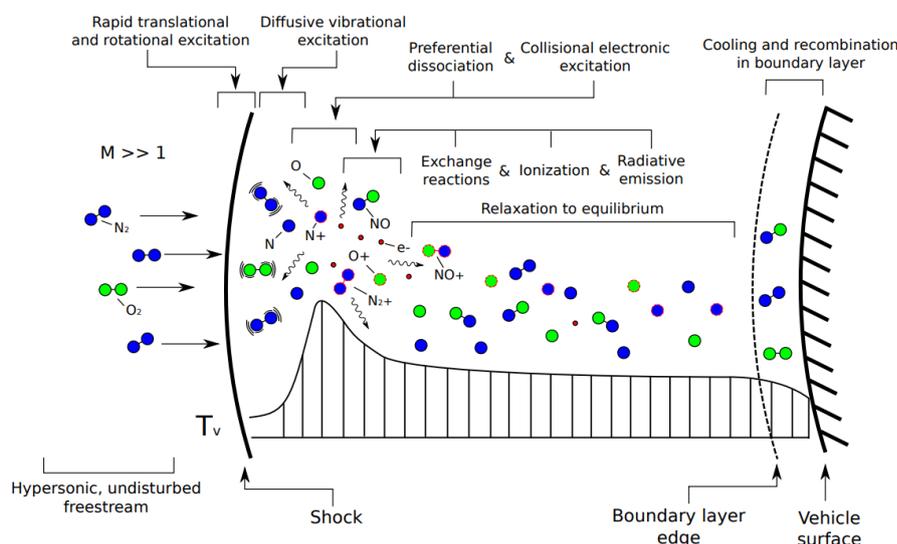


图 1.4 激波层内热化学非平衡状态示意图 (Potter, 2011)

Figure 1.4 Illustration of thermochemical nonequilibrium state in the shock layer (Potter, 2011)

气体处于热化学非平衡状态会对高超声速流场的气动物理、飞行器表面的气动力、热产生显著影响。一个典型的例子是航天飞机再入大气层的俯仰力矩

异常 (pitch anomaly), 飞行器以马赫数大于 16 再入时, 襟翼须偏转 16 度 (而不是预测的 7 度) 以保证在 40 度的迎角下飞行 (Maus et al., 1984), 这个显著的差异普遍归因于高温热化学非平衡效应 (Weilmuenster et al., 1994)^①。此外, 振动激发和化学反应会改变高超声速流动中的激波脱体距离, 从而影响飞行器表面的压力分布。一个典型例子是 Pathfinder 返回舱气动稳定性随着马赫数和化学反应程度不同而显著变化 (Gnoffo et al., 1996), 这是因为化学反应 (尤其是离解反应) 使激波层内密度上升, 激波脱体距离变小, 从而改变了声速线位置以及飞行器头部压力分布。热化学非平衡效应还会影响气动热, 其中振动激发引起的振动能热传导增大了飞行器表面的总热流 (Nompelis et al., 2003), 另外气体分子的振动能、电子能激发引起的辐射冷却不仅改变了激波结构 (Levin et al., 1993), 还会加热飞行器表面。除此之外, 热化学非平衡效应对高超声速边界层转捩、壁面烧蚀、风洞实验的来流等方面也有显著的影响 (Candler, 2019)。

要对高超声速流动中的热化学非平衡效应进行准确建模并不容易, 涉及学科广泛, 包括空气动力学、化学热力学、统计物理和量子力学等, 因此 Von Karman (1963) 将这类问题归纳称为气动热化学 (aerothermochemistry)。下一小节将介绍高超声速气动热化学的研究现状及进展, 其中主要关注理论方法和数值模拟。

1.2 气动热化学研究现状及进展

1.2.1 热化学非平衡模型

为了对高超声速流动中的热化学非平衡效应进行建模, 文献中已经发展了很多物理模型, 其中影响最广的当属多温度模型 (multi-temperature, MT)。MT 模型在分子能量可分为平动、转动、振动和电子内能模式的基础上, 假设这些内能模式可以通过各自不同的温度来描述, 并且能级服从这个温度的 Boltzmann 分布。MT 模型最早是 Appleton 和 Bray (1964) 提出的, 他们用重粒子温度和电子温度对电离气体进行建模。Lee (1984) 进一步拓展了 MT 模型来研究高超声速流动中的振动非平衡。此后, Park (1987; 1990) 凭借出色的物理直觉和工程经验将 MT 模型简化为双温度模型 (two-temperature, 2T), 即假设气体的平动能和转动能处于同一温度 (平动-转动温度 T_{tr}) 下的 Boltzmann 分布, 而振动能和电子能处于另一温度 (即振动-电子温度 T_{ve}) 下的 Boltzmann 分布。在 2T 模型的框架下, 除了质量、动量和总能量守恒方程外, 只需额外多求解振动-电子能守恒方程 (Gnoffo et al., 1989)。因此 2T 模型物理清晰、求解方便, 在工程应用中被广泛使用。

^① 也有学者将俯仰力矩异常归因于高超声速粘性干扰作用 (Koppenwallner, 1987), 其使得边界层变厚从而降低控制面的有效性。

2T 模型中额外的振动-电子能守恒方程包括振动-平动 (V-T) 能量交换项以及振动-离解耦合项。V-T 能量交换项一般采用 Landau-Teller 模型来描述。Landau 和 Teller (1936) 在振动能级单量子跃迁的假设下, 得到了解析的跃迁过程速率常数, 从而建立了描述振动松弛过程的 Landau-Teller 模型, 其中的振动松弛时间通过理论推导或实验校正得到 (Millikan and White, 1963)。但在高温流动中, 多量子跃迁过程也很重要 (Capitelli et al., 2000), Landau-Teller 模型是不够准确的。此外, 振动-电子能守恒方程中的振动-离解耦合项指的是离解/复合导致失去/得到振动能。不仅如此, 振动-离解耦合还体现在振动能对离解反应速率常数的影响, 具有高振动能的气体分子更容易发生离解 (Marrone and Treanor, 1963), 因此在非平衡流动中分子离解通常滞后于振动能激发。历史上 Hammerling et al (1959) 最早研究了振动-离解耦合效应, 提出了 CVD (coupled vibration-dissociation) 模型, 认为离解反应发生在分子各个振动能级上的概率是一样的。Park (1988; 1990) 提出的模型则根据平动-转动温度 T_{tr} 和振动-电子温度 T_{ve} 的几何平均得到控制温度, 然后用控制温度来体现振动非平衡对离解反应速率常数的影响; 而离解消耗的振动能可以是平均振动能, 对应于平等离解模型, 也可以是离解能的 0.3 倍, 对应于优先离解模型 (Gnoffo et al., 1989)。Candler et al (2015) 曾指出基于平等离解模型的 Park 模型无法准确反映离解对振动能的影响, 优先离解模型相对更为合理 (洪启臻等, 2019)。除了经典的 Park 模型外, Treanor 和 Marrone (1962) 提出了 CVDV (Coupled Vibration-Dissociation-Vibration) 模型, 其中假设分子为截断谐振子并且离解概率随振动能级指数增长, 属于优先离解模型。还有 Macheret et al (1994) 提出的 Macheret-Fridman (MF) 模型, 其中假设分子为刚性转子谐振子并且高低振动能级离解的机理不同。Park 模型、CVDV 模型和 MF 模型最常用, 此外文献中还有不少振动-离解耦合模型, 在 Losev (1996) 的综述文章中有详细介绍。

除 V-T 能量交换和振动-离解耦合效应外, 化学反应模型在 2T 模型中也很重要。对于空气组分, 目前最常用的仍然是 Gupta et al (1990) 和 Park (1990) 总结的十一组分化学反应模型, 其中的化学反应速率常数主要是基于上世纪 50-70 年代开展的激波管实验数据 (Matthews, 1959; Byron, 1959) 反推出来的。反推速率常数用到的假设是气体的热力学非平衡状态可以忽略并且速率常数表达式为 Arrhenius 形式。然而, 由于用以标定的激波管实验都是半个世纪以前完成的, 实验数据存在一定误差 (约 30%, 主要是激波速度测量误差); 此外反推过程中忽略了热力学非平衡状态对速率常数的影响, 因此目前常用的化学反应速率常数 (Park, 1990) 是有一定误差的。

图 1.5 给出了后文 6.2.2 节中高超声速空气球头绕流 Case4 条件下驻点线上激波附近的马赫数分布, 其中标记了实验 (Nonaka et al, 2000) 测得的激波位置 (激波脱体距离)。可以看到, 常用的 2T 模型 (包括 Park 模型、CVDV 模型和 MF 模型) 得到的结果均较大地低估了激波脱体距离, 与实验测量值有不小

的误差。这主要是因为**在强热化学非平衡状态下**，2T 模型（以及 MT 模型）采用的内能模式处于平衡分布的假设已不再有效，模型中没有考虑振动能级非 Boltzmann 分布的影响。此外，Park 模型和 CVDV 模型均需要引入经验参数，这些参数的取值依赖于经验，往往不具有普适性。由于 2T/MT 模型存在的诸多问题，从微观物理过程出发的高置信度态-态模拟（state-to-state, STS）方法得到了越来越多的关注。从图 1.5 中可以看出五组分空气振动态-态模拟（Colonna et al., 2019）得到的激波脱体距离确实与实验测量值符合更好，有关态-态模拟的研究现状将在下一小节介绍。

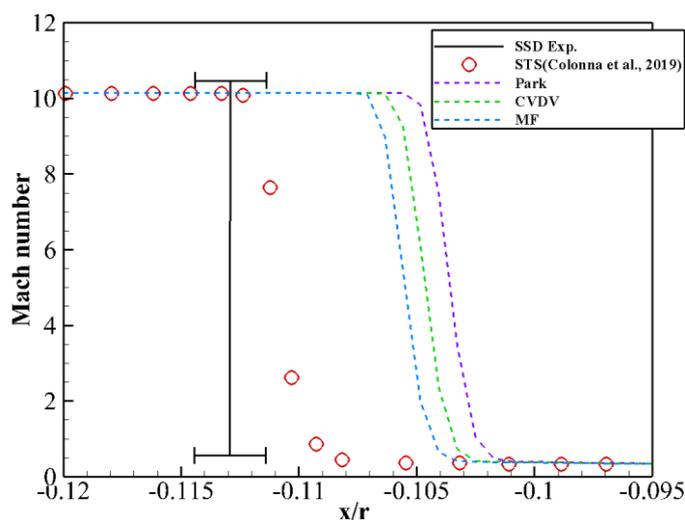


图 1.5 不同热化学模型得到的激波脱体距离比较

Figure 1.5 Comparison of shock standoff distances obtained by different thermochemical models

1.2.2 高置信度态-态模拟

宏观现象是微观物理过程的统计结果，因此从微观过程出发可以了解热化学非平衡流动的内在机制与规律。态-态模拟方法（Nagnibeda and Kustova, 2009）直接研究微观分子内能态（能级）之间的碰撞、跃迁过程，将分子内能态视为独立的组分，其研究对象由气体组元细化到分子内部量子化的能级（代价是计算量增加），摒弃了 2T/MT 模型中经验性的假设及耦合方法，能够描述内能模式的非 Boltzmann 分布，本质上可以得到更准确的流场信息和非平衡演化规律。

最早的态-态模拟可以追溯到上世纪 50 年代，Montroll 和 Shuler（1957）用简谐振子模型求解了单组分双原子分子系统的振动能级主控方程，发现初始的 Boltzmann 分布在振动松弛过程中仍然保持 Boltzmann 分布形式，只是对应于不同的温度 T_v （与气体温度不同）。在此后的发展中，根据态的数量和近似程度，可以将态-态模拟的研究大致分为电子态-态模拟、振动态-态模拟以及振动/转动态-态模拟。电子态-态模拟（Macdonald et al., 2016; Bultel and Annaloro,

2013; Panesi et al., 2011) 仅考虑原子和分子的不同电子态之间的碰撞和辐射过程, 同时假设转动和振动内能模式仍用 MT 模型来描述, 适合于用来研究高温非平衡辐射, 尤其是紫外或者更短波段的辐射 (Hong et al., 2020b; Jo et al., 2019)。

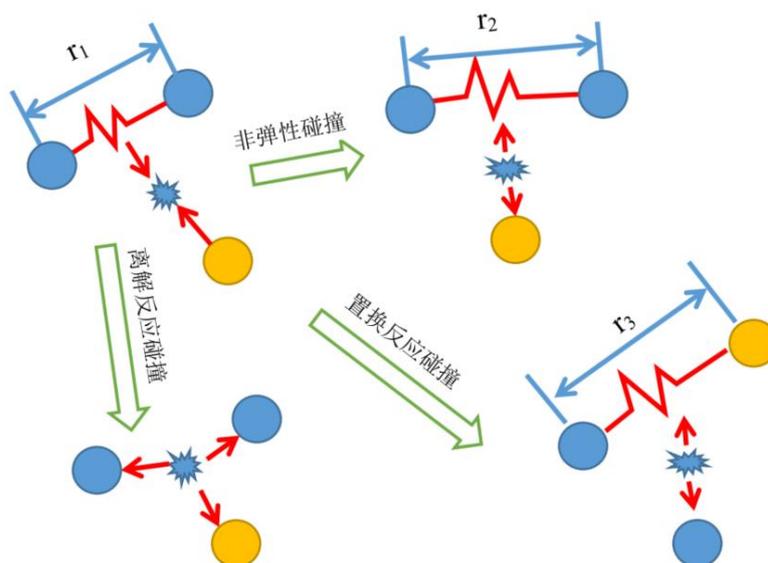


图 1.6 分子碰撞示意图

Figure 1.6 Schematic diagram of molecular collision

更多的研究工作关注的是振动态-态模拟 (Colonna et al., 2019; Armenise and Kustova, 2013), 其考虑分子振动态的基元反应过程, 并且通常假设分子处于电子态基态以及转动内能模式处于平动温度的 Boltzmann 分布。如图 1.6 所示, 振动态-态的基元反应过程一般包括非弹性碰撞过程 (V-T、V-V-T)、离解-复合反应以及置换反应, 这些基元反应数据及其计算方法将在 1.2.3 节介绍。在振动能级的主控方程 (master equation) 中考虑上述基元反应过程并求解, 可以得到振动能级的精细分布。受限于计算量, 此前大部分的振动态-态模拟集中于研究 O_2/O 或 N_2/N 气体混合物的零维热浴以及正激波后一维流动 (Hao and Wen, 2019; Hao et al., 2017; Neitzel et al., 2017; Andrienko and Boyd, 2015; 徐丹等, 2014), 此外还有不少准一维喷管流动的模拟 (Nagnibeda and Kustova, 2009)。随着计算能力的发展, 五组分 $N_2/N/O_2/O/NO$ 空气混合物的振动态-态模拟也逐渐被用来研究正激波后一维流动 (Gu et al., 2022; Hong et al., 2020a; Su et al., 2017; Lopez and Lino da Silva, 2014), Colonna et al (2019) 基于 GPU 并行甚至可以实现轴对称球头绕流的五组分空气振动态-态模拟, 得到的激波脱体距离与实验测量值符合很好 (如图 1.5 所示)。基于振动态-态模拟的结果, 可以从振动能级分布、非平衡离解速率以及离解导致的振动能变化等方面揭示振动-离解耦合效应, 从而指出 2T/MT 模型的不足之处并加

以改进。Neitzel et al (2017) 基于 O_2 离解过程的态-态模拟结果, 对 Park 模型中的振动松弛时间、离解反应控制温度以及离解反应速率常数进行了修正, 提出了非平衡-非 Boltzmann 分布的 2T 模型 (2T-NENB)。类似的方法也被用于 CO_2 振动松弛时间的修正 (Doraiswamy, 2010)。

此外, 还有振动/转动态-态模拟 (Panesi et al., 2014; Kim and Boyd, 2013), 其考虑分子的每个振动-转动态 (v, j), 因此不需要对转动内能模式作假设, 结果更准确。但即使对于简单的 N_2 分子, 其振动-转动态数目也将近 10^4 的量级 (Jaffe et al., 2008), 导致计算量十分巨大, 因此只能用于简单的零维或一维流动。尽管如此, 简单流动下得到的振动/转动态-态模拟结果 (Schwartzentruber et al., 2018; Valentini et al., 2015) 对理解热化学非平衡物理规律仍然很有帮助, Singh 和 Schwartzentruber (2018) 就在此基础上拟合了由 Surprisal 分析导出的振动-转动态非平衡分布函数中的参数。此外, Chaudhry et al (2020a) 在 CVDV 模型基础上引入了非 Boltzmann 分布修正, 提出了 MMT 模型, 并通过振动/转动态-态模拟结果来校正修正因子。

简单流动下的态-态模拟结果可以为宏观模型的构建及改进提供有价值的参考, 但由于计算量太大, 目前还很难将态-态模拟直接应用到复杂工程外形。因此有不少研究工作是针对态-态模拟本身做物理上的降维处理, 比如 Bellemans et al (2018) 基于主成分分析 (principal component analysis) 得到了简化的振动/转动态-态反应机理; Liu et al (2015) 总结归纳了粗粒化 (coarse grain, CG) 模型框架, 将态-态模拟变成变量更少的组-组模拟。其中粗粒化模型 (Sharma et al., 2020; Macdonald, 2019; Magin et al., 2012; Haug et al., 1987) 得到了更多的关注, 其将内能能级划分为不同的组 (bins), 各组内的能级分布通过假定分布函数 (可以是常数、线性或二次分布) 来描述, 并根据最大熵原理 (Levin and Bernstein, 1987) 得到具体函数表达式。分组的宏观物理量 (如数密度、能量和高阶矩等) 演化方程通过对内能能级主控方程求矩得到, 在实际计算中只需求解分组的演化方程得到其宏观物理量, 便可重构出组内的内能能级分布。此外, 内能能级的分组策略对粗粒化模拟结果有较大影响, Macdonald (2019) 指出在 N_2/N 气体混合物的热浴松弛条件下, 对 N_2 分子基于能量分组和基于振动量子数分组得到的 N 原子数密度有较大不同。为了减小分组数目, Sahai (2019) 尝试了动态分组策略, 但在其策略中未能计及不同能级离解速率常数的影响, 因此分组策略还需要进一步优化改进。最后要指出的是, 目前的粗粒化模型只用在 N_2/N 和 O_2/O 等单分子气体混合物, 如何推广到多分子气体混合物 (如 $N_2/N/O_2/O/NO$) 有待进一步研究。

除了对态-态模拟本身做物理上的降维处理外, 还可以通过流动的降维处理来减小计算量, 前文提到的零维热浴和一维正激波后流动就是这样的例子。此外, 钝体绕流中的驻点线包含激波、激波层、边界层、驻点等关键物理分区, 如果能对其进行态-态模拟, 可以得到更丰富的流动信息和物理规律。已有不少

学者研究将钝体绕流降维到驻点线流动, Klomfass 和 Müller (1997) 采用分离变量法并根据牛顿压力公式来假设驻点线上的压力分布规律, 从而推导出了快速计算驻点线流动的降维 N-S 方程组 (dimensionally reduced Navier–Stokes equations, DRNSE)。随后 Munafò 和 Magin (2014) 将粗粒化的振动态-态模型耦合到 DRNSE 中, 用来研究沿驻点线上 N_2 分子的振动能级非平衡分布。但是, 由于 DRNSE 采用了过于简化的假设, 其一般只适用于高马赫数来流或者激波脱体距离较小的情况。此外, Chen 和 Sun (2016) 通过较严格的数学推导将球坐标下的 N-S 方程简化为常微分方程组, 也发展了可以计算驻点线流动的准一维模型, 并且验证了理想解离气体假设下新模型与轴对称 CFD 结果符合很好。但他们并没有给出含内能松弛及复杂化学反应过程的流动控制方程, 其准一维模型的适用范围有待进一步推广到高温热化学非平衡流动。

上文主要介绍了态-态模拟方法及其降维模型的研究进展, 下一小节将介绍态-态模拟中至关重要的一环, 即基元过程速率常数数据及其计算方法。

1.2.3 基元过程速率常数

态-态模拟的精度很大程度上取决于所采用的基元过程速率常数的准确度, 由于基元过程数目巨大, 实验测量只能针对其中的一小部分, 并且实验本身也存在一定的技术难度及测量误差, 因此基元过程速率常数主要还是通过理论计算得到。

对于振动态-态模拟, 早期的研究工作主要通过经验或半经验模型来得到速率常数。Landau 和 Teller (1936) 在振动能级单量子跃迁的假设下, 最早得到了解析的振动-平动 (V-T) 传能过程速率常数半经验表达式。此后 Schwartz、Slawsky 和 Herzfeld (1952) 针对共线二体碰撞提出了基于量子力学一阶微扰理论的 SSH 模型来计算 V-T 和振动-振动-平动 (V-V-T) 传能过程速率常数。SSH 模型在低能级可以给出较好的计算结果, 但在高温和高能级情况下的跃迁速率与实验结果相差很大。为了修正 SSH 模型的不足, Kerner (1958) 提出了半经典非微扰的强迫谐振子 (Forced Harmonic Oscillator, FHO) 模型, 通过假设势函数为纯排斥势或 Morse 势可以得到 V-T 和 V-V-T 过程跃迁概率的非微扰解析解, 并且 FHO 模型可以推广到多量子跃迁的情况。随后 Adamovich et al (1995) 针对非共线碰撞, 引入了分子的非简谐效应和位相因子, 拓展了 FHO 模型; 并且根据渐近分析推导了反应速率的解析解 (Adamovich et al, 1998), 省去了复杂的积分过程。此外, Macheret 和 Adamovich (2000) 将 FHO 模型加以推广, 使其可以用来计算分子振动态的离解速率。在此基础上, Lino da Silva et al (2012) 采用 FHO 模型计算了 N_2+N_2 和 O_2+O_2 的 V-T 速率常数 (其中将 V-V-T 过程简化为 V-T 过程) 以及离解速率, 并认为速率常数的适用范围可达 10^5 K。而 Hao et al (2017) 则采用 FHO 模型补充了 O_2+O_2 的 V-V-T 速率常数数据库。需要指出的是, FHO 模型势能函数的假设过于简单, 其有效性还需

要更多的检验，Neitzel (2017) 曾明确指出 FHO 模型不适用于开壳层原子和分子的碰撞体系，如 O_2+O 碰撞。除 SSH 模型和 FHO 模型外，Procaccia 和 Levine (1975) 也发展了一种基于 Surprisal 分析计算振动态-态速率的理论，但得到的关注较少。另一方面，对于电子态-态模拟，Johnston et al (2012) 和 Park (2008) 总结了基于经验和半经验模型得到的碰撞-辐射过程速率系数，在此不再赘述。

然而，上述经验或半经验模型得到的速率常数已不能满足日益增长的精细化模拟需求，得益于计算化学理论的蓬勃发展，通过量子化学计算得到态-态速率常数的办法得到了越来越多的关注。具体来说，就是从微观分子碰撞着手，在碰撞分子不同几何构型的空间点上计算电子 Schrödinger 方程得到势能值，然后将这些势能采样点拟合成全维高精度势能面 (potential energy surface, PES)，再借由分子动力学模拟获得可靠的态-态碰撞截面^①及速率常数。

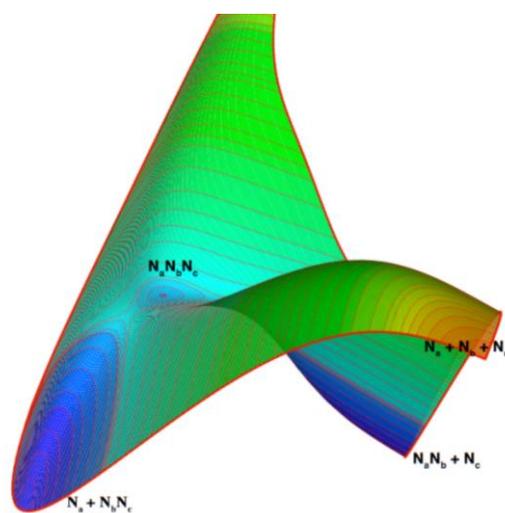


图 1.7 N_3 体系的 *ab initio* PES 示意图 (Jaffe et al., 2008)

Figure 1.7 Diagram of the N_3 *ab initio* PES (Jaffe et al., 2008)

碰撞过程中分子间相互作用力 (Stone, 2013) 的本质是电磁力，在短程区以电子交换作用为主，呈现出互斥性；而在长程区相互作用力主要为引力，包括静电多级-多级相互作用、极化、诱导、色散等。量子化学中计算碰撞体系势能值的方法已经十分成熟，普遍采用的是从头计算法 (*ab initio*)，即基于非相对论假设、Born-Oppenheimer 近似以及轨道近似来求解电子 Schrödinger 方程得到势能 (Szabo and Ostlund, 2012; 韩克利等, 2009)，不引入任何经验参数。而将势能值拟合 PES 的方法就因人而异，有基于 Permutation Invariant Polynomials (PIPs) 的拟合方法 (Braams and Bowman, 2009)，还有基于 reproducing kernel Hilbert space (RKHS) (Ho and Rabitz, 1996) 或 Interpolating

^① 碰撞截面数据可以用于 direct simulation Monte Carlo (DSMC) 等粒子方法。

Moving Least-Squares (IMLS) (Maisuradze et al., 2004) 的插值方法。此外, 还有基于机器学习 (如人工神经网络、高斯过程等) 的自动化拟合方法 (Schmitz et al., 2019)。通过拟合从头计算的势能值构建的势能面称为 *ab initio* PES, 图 1.7 中就给出了 N_3 体系的 *ab initio* PES (Jaffe et al., 2008), 其中 N-N-N 角固定为 115° , 蓝色表示低能量, 从图中可以清楚地分辨出连接 $N_a+N_b+N_c$ 和 $N_aN_b+N_c$ 反应路径上的鞍点区。

然而, 由于长程区域的 *ab initio* 势能点取样覆盖程度难以保证, *ab initio* PES 在长程区域的精度通常较低 (Martí et al., 2021)。相反地, 通过基于物理的势函数直接构建的 PES 在长程区域的表现更好, 如 Double Many-Body Expansion (DMBE) 方法 (Varandas, 1985), 还有 Improved Lennard-Jones (ILJ) 势函数 (Pirani et al., 2008)。其中 ILJ 势函数结合近距排斥和长程色散吸引的角度依赖性, 在势函数中根据碰撞的相对方位信息引入了可调节的参数形式, 在此基础上构建的 N_2+N_2 、 O_2+O_2 以及 N_2+O 等体系的 PES 得到的色散系数、第二维里系数、输运系数等物理量与实验结果符合较好 (Hong et al., 2021a; 2020c)。此外, 基于 ILJ PES 还可以得到可靠的振动松弛速率常数 (Hong et al., 2021b)。

构建了 PES 之后, 借由分子动力学模拟可以得到态-态碰撞截面及速率常数。最准确的动力学模拟方法是量子动力学方法 (Quantum Mechanics method, QM) (Kosloff, 1988), 但其计算量很大。如紧耦合 (Close-Coupled, CC) 方法 (Zhang, 1998), 需要耦合大量的分子平动、转动、振动自由度的量子态, 计算时间随着总碰撞能量增加而快速增长。因此目前 QM 方法仍主要局限在较低的转动-振动能级, 无法满足高温条件的应用需求。

为了减小计算量并尽可能地保持精度, Billing (1984; 1987; 2003) 提出了量子-经典混合方法 (Quantum-Classical method, QC), 其思想是只将振动自由度做量子力学处理, 而平动和转动自由度用经典力学处理。因此 QC 方法计算量小于 QM 方法, 并且能够描述振动自由度的量子效应, 可以得到准确的振动态-态速率常数 (Hong et al., 2021a; 2021b; 2020c)。此外, Billing (2003) 还发展了基于离散变量表象的 QC 方法, 可以用来计算振动态离解反应的速率常数。在量子-经典混合思想的指导下, 也有学者将转动、振动自由度同时做量子力学处理 (Semenov et al., 2019), 但计算量相应地增加了。

进一步减小计算量的动力学方法是准经典轨线 (QuasiClassical Trajectory, QCT) 方法 (Karplus et al., 1965; Truhlar and Muckerman, 1979), 其通过经典力学的 Hamilton 方程来描述碰撞, 计算高效却无法准确描述量子效应 (零点能、隧穿效应等)。但是对于高温条件下 (量子效应不显著) 的碰撞, QCT 方法采用的经典力学处理常常是可靠的, 因此其被广泛用来计算空气组分的高温态-态速率常数, 包括 O_2+O 的振动态 V-T 过程和离解反应速率常数 (Andrienko and Boyd, 2018; Esposito et al., 2008)、 N_2+N 的振动态 V-T 过程和离解反应速

率常数 (Fangman and Andrienko, 2022; Esposito et al., 2008)、 N_2+N_2 的振动态 V-T 过程和离解反应速率常数 (Fangman and Andrienko, 2022; Bender et al., 2015) 还有空气组分的 Zel'dovich 反应 ($N_2+O \rightleftharpoons NO+N$ 及 $O_2+N \rightleftharpoons NO+O$) 的速率常数 (Bose and Candler, 1996; 1997) 等等。此外, 还有学者采用 QCT 方法计算了部分空气组分碰撞对的转动-振动态的速率常数 (Venturi, 2021; Macdonald, 2019; Jaffe et al., 2008)。

1.3 本文研究内容

本文致力于高温热化学非平衡流动的精细模拟研究, 图 1.8 总结了研究采用的技术路线, 即: 从微观分子碰撞出发, 构建高精度势能面, 借由先进的分子动力学模拟方法得到反应速率数据库; 在这些数据的支撑下, 结合流动降维模型可以开展关键区域的高置信度态-态模拟, 解析流动的非平衡特征, 为宏观模型的构建及改进提供有价值的参考, 最终目标是提出工程可用的高保真度热化学非平衡模型。

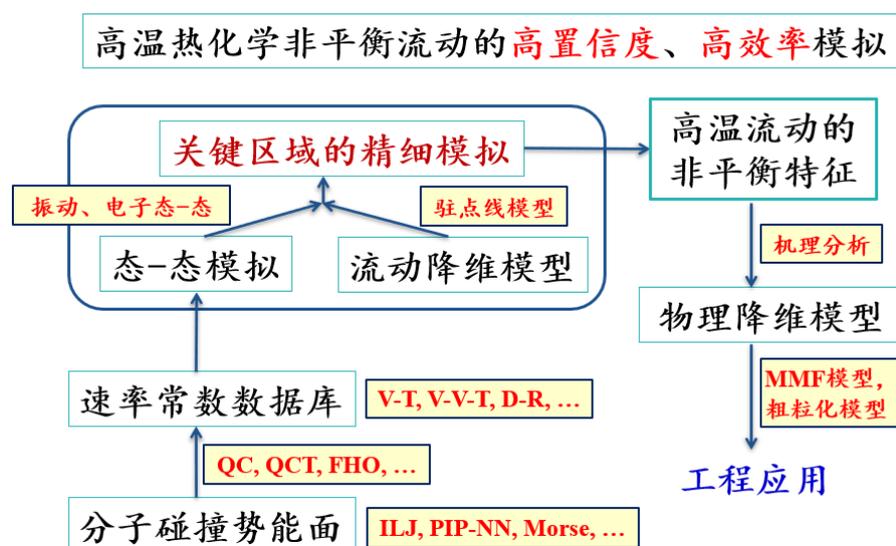


图 1.8 热化学非平衡流动精细模拟的技术路线示意图

Figure 1.8 Schematic diagram of technical route for detailed simulation of thermochemical nonequilibrium flow

在上述技术路线的指引下, 针对目前的研究现状和存在的问题, 本文以高精度、高效率模拟为目标, 实现了高置信度的态-态模拟, 发展了准一维的流动降维模型, 研究了高保真度的物理降维模型, 最后通过量子化学计算提高了态-态速率常数的精度。后文各章的主要内容如下:

第 2 章介绍本文进行高温热化学非平衡模拟时用到的物理模型及数学方法, 其中包括基于多温度模型的流动控制方程、热力学关系、输运系数和热化

学松弛过程，还有基于态-态模拟的流动控制方程、热力学关系和基元反应过程及速率。此外还介绍通过 Improved Lennard-Jones 势函数构建势能面的方法以及计算振动态-态反应速率常数的量子-经典混合动力学方法。

第 3 章研究高温热化学非平衡效应的作用机理和其对流动的影响。首先，从简单的高焓圆柱绕流入手，采用三种不同的热化学模型（包括冻结、热非平衡、热化学非平衡）来分析振动松弛及化学反应等热化学过程对流动的影响，从而建立对热化学非平衡效应的直观印象。随后，针对高焓双楔流动中复杂的高焓激波-边界层干扰问题，不仅采用上述三种热化学模型计算基本流动结构，还在基本流的基础上进行线性全局稳定性分析，并讨论热化学非平衡效应对全局不稳定模态的影响。

第 4 章通过态-态模拟方法计算正激波后流动的热化学松弛过程及高温辐射特性，一方面分析正激波后流动的非平衡特性，另一方面通过与实验结果比较来检验态-态模拟的可靠性。

第 5 章发展用来计算高温热化学非平衡驻点线流动的驻点线模型，首先推导驻点线模型的控制方程；然后通过与轴对称 CFD 计算结果和驻点热流实验数据比较，来验证驻点线模型的可靠性；最后通过驻点线模型实现五组分空气 $N_2/N/O_2/O/NO$ 混合物的振动态-态模拟，研究驻点线上不同区域的热化学非平衡演化规律。

第 6 章研究两种不同思路的“物理降维模型”。一是在 Macheret-Fridman 双温度模型基础上，引入非平衡离解速率和离解振动能变化的非 Boltzmann 分布修正因子 α_k^{NB} 和 α_ϵ^{NB} ，构建 MMF 模型，并通过与态-态模拟结果比较来检验修正因子；二是将振动态按能量均分为不同的组，构建粗粒化模型，并通过计算 O_2/O 气体混合物在正激波后的松弛过程来检验分组的效果。

第 7 章开展振动松弛速率常数的量子化学计算。采用 Improved Lennard-Jones 势函数构建 $O_2(^3\Sigma_g^-)+O_2(^3\Sigma_g^-)$ 、 $N_2(^1\Sigma_g^+)+N_2(^1\Sigma_g^+)$ 和 $N_2(^1\Sigma_g^+)+O(^3P)$ 体系的碰撞势能面，然后基于量子-经典混合动力学方法计算上述体系的振动态-态（V-T 和 V-V-T）速率常数，这些速率常数对提高态-态模拟结果的精度有重要意义。此外通过引入非绝热振动-电子态（V-E）传能过程的贡献，首次定量得到与实验数据吻合的总振动松弛速率，说明 V-E 过程在含 $O(^3P)$ 等开壳层原子碰撞中起关键作用。

第 8 章为全文的总结并展望后续工作。

第 2 章 物理模型与数学方法

高超声速飞行器飞行过程中，高速气流经过激波加热和壁面摩擦使得飞行器周围气体处于很高的温度，高温诱发气体分子的振动、离解、电离等热化学过程，从而显著改变气体的热化学性质。简单的量热完全气体假设已不适用于飞行器流场的描述，需要对高温气体及热化学过程进行物理建模。

本章首先介绍常用的高温气体多温度模型及流动方程求解方法，包括热力学关系、输运系数和热化学松弛过程；接着介绍基于分子内态分布的态-态模拟方法，特别是态-态基元反应过程及速率；最后介绍分子碰撞过程的第一性原理计算方法，包括势能面构建以及动力学模拟方法。这些模型和方法是后面章节内容工作的基础。

2.1 基于多温度模型的热化学非平衡流动计算

高超声速流动的热化学过程复杂，气体不能用理想气体描述，流动处于热化学非平衡状态。热化学过程涉及分子的复杂碰撞过程，难以做到精细刻画。本小节介绍基于多温度模型的热化学非平衡流动计算的相关模型和计算方法。

多温度模型通过求解多个温度来近似描述气体的内能弛豫过程。气体分子的总内能可解耦地分为平动能、转动能、振动能和电子能。多温度模型假设各种内能处于非平衡状态，但各自内能模式内部处于平衡状态，即内能能级分布满足不同独立温度下的 Maxwell-Boltzmann 分布。也就是，气体的平动能级处于平动温度 T_t 的平衡分布，转动能级、振动能级和电子态能级分别对应于转动温度 T_r 、振动温度 T_v 和电子温度 T_e 下的平衡分布。

一般认为，平动能和转动能之间的能量传递效率高，平动和转动自由度通常只需要几次碰撞就能达到平衡，从而在实际计算中可以假设 $T_t=T_r=T_{tr}$ ，本文计算也沿用这一假设。如果进一步假设 $T_v=T_e$ ，多温度模型就成为双温度模型。最早的双温度模型是 Park (1990) 基于物理分析和飞行试验数据提出的。由于一般在较高温度下才需要考虑电子非平衡的影响，目前双温度模型在工程上仍被大量采用。

2.1.1 控制方程

在多温度模型框架下 ($T_t=T_r=T_{tr}$, T_v , T_e)，直角坐标系下的热化学非平衡流动控制方程组，可以写为如下形式，

$$\frac{\partial U}{\partial t} + \frac{\partial(F - F_v)}{\partial x} + \frac{\partial(G - G_v)}{\partial y} + \frac{\partial(H - H_v)}{\partial z} = \Omega, \quad (2.1)$$

$$\mathbf{F} = \begin{Bmatrix} \rho_c u \\ \rho u^2 + p \\ \rho uv \\ \rho uw \\ (\rho e + p)u \\ \rho e_v u \\ \rho e_e u \end{Bmatrix}, \quad \mathbf{F}_v = \begin{Bmatrix} -J_{c,x} \\ \tau_{xx} \\ \tau_{xy} \\ \tau_{xz} \\ u\tau_{xx} + v\tau_{xy} + w\tau_{xz} - q_{tr,x} - q_{v,x} - q_{e,x} - \sum_{c=1}^{ns} J_{c,x} h_c \\ -q_{v,x} - \sum_{c=mol.} J_{c,x} e_{v,c} \\ -q_{e,x} - \sum_{c=1}^{ns} J_{c,x} h_{e,c} \end{Bmatrix}, \quad \mathbf{\Omega} = \begin{Bmatrix} \omega_c \\ 0 \\ 0 \\ 0 \\ \omega_v \\ \omega_e \end{Bmatrix}, \quad (2.2)$$

\mathbf{G} , \mathbf{G}_v 和 \mathbf{H} , \mathbf{H}_v 的表达式与 \mathbf{F} , \mathbf{F}_v 的类似。在上式中, $U = [\rho_c, \rho u, \rho v, \rho w, \rho e, \rho e_v, \rho e_e]^T$ 为守恒变量, ρ_c 、 h_c 、 $e_{v,c}$ 和 $h_{e,c}$ 表示组分 c (共有 ns 种组分) 的密度、比焓、比振动能和比电子焓, ρ 、 p 、 e 、 e_v 和 e_e 分别表示气体混合物的总密度、压强、比总内能、比振动能和比电子能。 u 、 v 和 w 分别表示气体混合物的 x 、 y 和 z 方向的速度。此外, ω_c 表示组分 c 的净质量生成项, ω_v 和 ω_e 分别表示振动能和电子能源项。 τ_{ij} 为粘性应力张量, 在牛顿流体和 Stokes 假设下表示为

$$\tau_{ij} = \mu \left(\frac{\partial u_i}{\partial x_j} + \frac{\partial u_j}{\partial x_i} \right) - \frac{2}{3} \mu \frac{\partial u_k}{\partial x_k} \delta_{ij}. \quad (2.3)$$

而 $q_{tr,i}$ 、 $q_{v,i}$ 和 $q_{e,i}$ 为 i 方向的平动-转动、振动、电子热流量, 采用傅里叶定律表示为

$$q_{tr,i} = -k_{tr} \frac{\partial T_{tr}}{\partial x_i}, \quad q_{v,i} = -k_v \frac{\partial T_v}{\partial x_i}, \quad q_{e,i} = -k_e \frac{\partial T_e}{\partial x_i}, \quad (2.4)$$

另外 $J_{c,i}$ 为 i 方向的组分质量扩散通量, 采用修正 Fick 定律 (Sutton and Gnoffo, 1998) 可以表示为

$$J_{c,i} = -\rho D_c \frac{\partial y_c}{\partial x_i} - y_c \sum_{s \neq e} \left(-\rho D_s \frac{\partial y_s}{\partial x_i} \right), \quad (2.5)$$

其中 y_c 是组分 c 质量分数。公式(2.5)适用于重粒子组分, 而电子 e 的质量扩散通量可采用双极扩散假设得到 (Gnoffo et al., 1989)。

公式(2.3-5)中 μ 、 k_{tr} 、 k_v 、 k_e 及 D_c 分别为气体混合物的粘性系数, 平动-转动、振动、电子热传导及组分 c 的扩散系数, 具体表达式将在 2.1.3 节中介绍。

另外, 本章节主要侧重介绍物理模型, 控制方程数值求解中用到的空间离散方法、通量计算格式、时间推进格式、边界条件这里不再介绍, 可参考王小永 (2018) 和郝佳傲 (2017) 的博士论文或更一般的计算流体力学教材。在后文具体算例中, 会给出所用的数值方法。

2.1.2 热力学关系

气体的热力学关系跟气体分子的微观特性有关。对于双原子和多原子分

子，存在平动、转动、振动、电子态激发等内自由度，这些自由度都可以用来分配能量，而且根据量子力学，内自由度能量都是量子化的。因此分子的内能是各个内自由度能量之和，即气体混合物的比内能为

$$e = e_{tr} + e_v + e_e + h_0, \quad (2.6)$$

其中 h_0 为混合物化学生成焓， e_{tr} 为比平动-转动能，表示为

$$e_{tr} = \sum_{c \neq e^-}^{ns} y_c \frac{3}{2} R_c T_{tr} + \sum_{c=mol}^{ns} y_c R_c T_{tr}, \quad (2.7)$$

其中 R_c 是组分 c 气体常数，为普适气体常数 R_0 与组分摩尔质量 M_c 之比， y_c 是组分 c 质量分数。公式(2.7)中已假设 $T_t = T_r = T_{tr}$ 。此外， e_v 为比振动能，在谐振子假设下可表示为

$$e_v = \sum_{c=mol}^{ns} y_c e_{v,c} = \sum_{c=mol}^{ns} y_c \frac{R_c \theta_{v,c}}{\exp(\theta_{v,c}/T_v) - 1}, \quad (2.8)$$

其中 $\theta_{v,c}$ 为组分 c 振动特征温度。根据公式(2.8)，振动能随振动温度 T_v 呈非线性变化，当 T_v 趋于无穷大时， $e_{v,c}$ 趋于 $R_c T_v$ 。若组分 c 有多个振动模态（如多原子分子），将不同振动模态各自的能量乘上简并度相加即可。最后， e_e 为比电子能，表示为

$$e_e = \sum_{c=1}^{ns} y_c e_{e,c} = \sum_{c \neq e^-}^{ns} y_c \frac{R_c \sum_n g_{c,n} \theta_{e,c,n} \exp(-\theta_{e,c,n}/T_e)}{\sum_n g_{c,n} \exp(-\theta_{e,c,n}/T_e)} + y_{e^-} \frac{3R_e T_e}{2}, \quad (2.9)$$

其中 $\theta_{e,c,n}$ 为组分 c 的电子态 n 的电子特征温度， $g_{c,n}$ 为组分 c 的电子态 n 的简并度。Park (1990) 的双温度模型假设 $T_e = T_v = T_{ve}$ ，这通常是合理的，因为电子能 [公式(2.9)] 激发需要很高的能量，所以上述假设引起的误差较小，但在辐射计算中可能会引起较大误差。

进一步地，气体混合物的比焓可以表示 $h = e + p/\rho$ ，而各内能模态的定容比热可以通过相应内能对相应温度求导得到。高温情况下，气体混合物的比焓和定容比热都是温度的函数。最后，本文采用的空气组分内能特征温度、化学生成焓、摩尔质量取自文献（郝佳傲，2017；Scalabrin，2007）附录。

2.1.3 输运系数

本文采用两种常用的物理模型计算气体混合物的输运系数，一是基于 Wilke 混合律（Wilke，1950）的近似方法，二是通过碰撞积分（Gupta et al.，1990）得到输运系数。下面分别介绍这两种方法。

2.1.3.1 Wilke 混合律

通常在 Wilke 混合律近似方法中，组分 c 的粘性系数 μ_c 由 Blottner 表达式给出，而组分 c 的热传导系数 k_c 由 Eucken 关系式给出（Scalabrin，2007）。得到组分的粘性系数和热传导系数后，根据 Wilke 混合律（Wilke，1950）可以计算

气体混合物输运系数。以粘性系数为例，

$$\mu = \sum_c \frac{x_c \mu_c}{\Phi_c}, \quad (2.10)$$

$$\Phi_c = \sum_d \frac{x_d \left[1 + (\mu_c / \mu_d)^{1/2} (M_d / M_c)^{1/4} \right]^2}{\left[8(1 + M_c / M_d)^{1/4} \right]^{1/2}}, \quad (2.11)$$

其中， x_c 为组分 c 摩尔分数。热传导系数也可类似得到 (Scalabrin, 2007)。最后，组分的扩散系数通过假设 Lewis 数为常数 (Le , 本文取为 1.4) 得到，即

$$D_c = \frac{k_{tr} Le}{\rho C_{p,tr}}, \quad (2.12)$$

其中 $C_{p,tr}$ 为混合物的定压比热。

2.1.3.2 Gupta 混合律

Gupta et al (1990) 给出了基于碰撞积分的输运系数模型，其中重粒子的碰撞积分由平动-转动温度 T_{tr} 来计算，电子与其他粒子相互作用的碰撞积分由电子温度 T_e 来计算。因此混合物总的粘性系数为

$$\mu = \sum_{c \neq e} \frac{m_c \gamma_c}{\sum_{r \neq e} \gamma_r \Delta_{cr}^{(2)}(T_{tr}) + \gamma_e \Delta_{ce}^{(2)}(T_v)} + \frac{m_e \gamma_e}{\sum_r \gamma_r \Delta_{er}^{(2)}(T_v)}, \quad (2.13)$$

m_c 为组分 c 单个粒子质量， γ_c 为

$$\gamma_c = \frac{\rho_c}{\rho M_c}. \quad (2.14)$$

此外，气体混合物各内能模式的热传导系数为

$$k_{tr} = k_t + k_r, \quad (2.15)$$

$$k_t = \frac{15}{4} k_B \sum_{c \neq e} \frac{\gamma_c}{\sum_{r \neq e} a_{cr} \gamma_r \Delta_{cr}^{(2)}(T_{tr}) + 3.54 \gamma_e \Delta_{ce}^{(2)}(T_v)}, \quad (2.16)$$

$$k_r = k_B \sum_{c=mol} \frac{\gamma_c}{\sum_{r \neq e} \gamma_r \Delta_{cr}^{(1)}(T_{tr}) + \gamma_e \Delta_{ce}^{(1)}(T_v)}, \quad (2.17)$$

$$k_v = \frac{C_{v,v}}{R} k_r, \quad (2.18)$$

$$k_e = \frac{15}{4} k_B \frac{\gamma_e}{\sum_r 1.45 \gamma_r \Delta_{er}^{(2)}(T_e)} + \frac{C_{v,e}}{R} k_r, \quad (2.19)$$

其中 k_B 为玻尔兹曼常数， R 为混合物气体常数， $C_{v,v}$ 和 $C_{v,e}$ 分别为振动和电子定容比热。此外，

$$a_{cr} = 1 + \frac{[1 - (m_c / m_r)] [0.45 - 2.54 (m_c / m_r)]}{[1 + (m_c / m_r)]^2}. \quad (2.20)$$

公式(2.13, 2.16-19)中的碰撞积分项为

$$\Delta_{cr}^{(1)}(T) = \frac{8}{3} \left[\frac{2M_c M_r}{\pi R_0 T (M_c + M_r)} \right]^{1/2} 10^{-20} \pi \Omega_{cr}^{(1,1)}(T), \quad (2.21)$$

$$\Delta_{cr}^{(2)}(T) = \frac{16}{5} \left[\frac{2M_c M_r}{\pi R_0 T (M_c + M_r)} \right]^{1/2} 10^{-20} \pi \Omega_{cr}^{(2,2)}(T), \quad (2.22)$$

$$\pi \Omega_{cr}^{(i,j)}(T) = DT \left[A(\ln T)^2 + B \ln T + C \right]. \quad (2.23)$$

公式(2.23)中, 对于非库伦碰撞的 $\pi \Omega_{cr}^{(i,j)}$ 拟合参数值由 Hash (2007) 给出, 而对于库伦碰撞的碰撞积分及其拟合参数由 Wright (2005) 给出。

此外, 扩散过程由等效二元扩散过程来描述, 即认为每个组分的等效扩散系数为

$$D_c = \frac{\gamma_t^2 M_c (1 - M_c \gamma_c)}{\sum_{r \neq c} (\gamma_r / D_{cr})}, \quad \gamma_t = \sum_c \gamma_c, \quad (2.24)$$

对重粒子间的碰撞有

$$D_{cr} = \frac{k_B T_{tr}}{p \Delta_{cr}^{(1)}(T_{tr})}, \quad (2.25)$$

对含电子的碰撞有

$$D_{er} = \frac{k_B T_e}{p \Delta_{er}^{(1)}(T_e)}. \quad (2.26)$$

2.1.4 热化学松弛过程

本小节介绍多温度模型中描述内能松弛和化学反应所采用的物理模型, 这些物理化学过程构成了组分守恒、内能守恒方程中的源项。

2.1.4.1 内能松弛

内能松弛过程指的是各内能模态之间的能量交换。内能守恒方程中的源项 (这里仅给出基于双温度 T_{tr} 和 T_{ve} 的表达式, 即将振动能和电子能守恒方程相加得到的源项) 可表示为

$$\omega_{ve} = \omega_v + \omega_e = \omega_{t-v} + \omega_{c-v} + \omega_{c-e} + \omega_{t-e} + \omega_{r-i} + \omega_{e-p}, \quad (2.27)$$

源项中依次包括平动-转动和振动能量模式间的能量交换 ω_{t-v} , 化学反应中失去/得到的振动能 ω_{c-v} 及电子能 ω_{c-e} , 电子与重粒子间弹性碰撞的能量交换 ω_{t-e} , 电子碰撞电离能 ω_{r-i} , 以及电子在诱导电场中做功 ω_{e-p} 。下面仅简要介绍 ω_{t-v} 及 ω_{c-v} 两项所采用的物理模型, 其余各项在实际中贡献较小, 本文采用的方法取自文献 (郝佳傲, 2017; Scalabrin, 2007)。

首先, 振动能与平动-转动能之间的能量松弛过程可由经典的 Landau-Teller 方程 (Landau and Teller, 1936) 描述的

$$\omega_{t-v} = \sum_{c=mol} \rho_c \frac{e_{v,c}(T_{tr}) - e_{v,c}(T_{ve})}{\tau_{v,c}}, \quad (2.28)$$

其中振动松弛时间为

$$\tau_{v,c} = \left[\frac{\sum_i x_i}{\sum_i x_i / \tau_{ic}} \right] + \tau_{v,c}^{Park}, \quad (2.29)$$

x_i 是组分的摩尔分数，组分间松弛时间 τ_{ic} 由 Millikan 和 White (1963) 给出的关系式得到，即

$$\tau_{ic} = \frac{101325}{p} \exp \left[0.00116 \mu_{ic}^{\frac{1}{2}} \theta_{v,i}^{\frac{4}{3}} \left(T^{-\frac{1}{3}} - 0.015 \mu_{ic}^{\frac{1}{4}} \right) - 18.42 \right], \quad (2.30)$$

通过比较上式与激波管实验数据，Park (1993) 指出在温度大于 8000 K 的高温区域，应该在公式(2.30)的松弛时间项上增加修正项，即

$$\tau_{v,c}^{Park} = (\sigma_c \bar{c}_c n_c)^{-1}, \quad (2.31)$$

n_c 为组分 c 的数密度， \bar{c}_c 为组分 c 的热运动平均速度， σ_c 为组分 c 的有效碰撞截面，即

$$\sigma_c = 3 \times 10^{-21} \left(\frac{50000}{T_{tr}} \right)^2, \quad (2.32)$$

其次，离解或复合反应会导致振动能的减少或增加， ω_{c-v} 项表示为

$$\omega_{c-v} = \sum_{c=mol} (\dot{\omega}_{b,c} E_{b,c} - \dot{\omega}_{f,c} E_{f,c}), \quad (2.33)$$

其中 $\dot{\omega}_{f,c}$ 和 $\dot{\omega}_{b,c}$ 分别为组分 c 的质量生成率和消耗率， $E_{f,c}$ 和 $E_{b,c}$ 分别为组分 c 生成和消耗引起的振动能变化。一种简单的模化方法是平等离解模型，即认为分子离解对于各个振动能级的概率是一样的，因此

$$E_{f,c} = E_{b,c} = e_{v,c}. \quad (2.34)$$

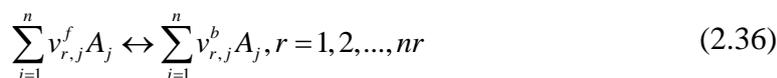
此外还有优先离解模型，它从高振动能的气体分子更容易离解的物理事实出发，假设

$$E_{f,c} = E_{b,c} = \alpha_l D_c, \quad (2.35)$$

其中 α_l 通常取为 0.3， D_c 是分子的离解能。此外还有更复杂的模型来描述 ω_{c-v} 项，将在 2.1.4.3 节中专门讨论。

2.1.4.2 化学反应

一般来说，对于化学反应方程式



来说，其中 nr 为模拟中采用的总反应数， A_j 为第 j 种组分的分子式， $v_{r,j}^f$ 及 $v_{r,j}^b$ 分别为第 j 种组分正、逆反应化学计量数。根据质量作用定律，某一组分 j 在反

应 r 中的净质量生成率可以表示为

$$\dot{\omega}_{jr} = (v_{r,j}^f - v_{r,j}^b) 10^3 \left[k_{f,r} \prod_{i=1}^n \left(10^{-3} \frac{\rho_i}{M_i} \right)^{v_{r,j}^f} - k_{b,r} \prod_{i=1}^n \left(10^{-3} \frac{\rho_i}{M_i} \right)^{v_{r,j}^b} \right], \quad (2.37)$$

其中, 因子 10^{-3} 将浓度从 kmol/m^3 转换为 mol/cm^3 , 因子 10^3 将浓度从 $\text{mol}/(\text{cm}^3\text{s})$ 转换为 $\text{kmol}/(\text{m}^3\text{s})$, 这是因为大多数的反应数据都以 CGS 单位给出。而 $k_{f,r}$ 和 $k_{b,r}$ 分别为正、逆反应速率常数。进一步地, 组分守恒方程中源项由下式给出

$$\omega_c = M_c \sum_{r=1}^{nr} \dot{\omega}_{cr}. \quad (2.38)$$

本文中采用的化学反应模型主要是 Park (1990) 的空气 11 组分模型^①, 正反应速率常数 $k_{f,r}$ 表示为 Arrhenius 形式

$$k_{f,r} = C_{f,r} T_{f,r}^{\eta_{f,r}} \exp(-\theta_{f,r} / T_{f,r}), \quad (2.39)$$

其中各反应的拟合参数 $C_{f,r}, \eta_{f,r}, \theta_{f,r}$ 由 Park (1990) 给出, 而 $T_{f,r}$ 为正向反应的控制温度, 体现振动-离解耦合效应。对于热平衡 ($T=T_{tr}=T_{ve}$) 情况, 离解反应的控制温度为平动温度 T 。对于热非平衡 ($T_{tr} \neq T_{ve}$) 情况, 控制温度通常采用 Park (1993) 引入的温度几何平均, 即

$$T_f = T_{tr}^{\alpha_2} T_{ve}^{1-\alpha_2}, \quad (2.40)$$

α_2 普遍取为 0.5 或 0.7。此外还有其他物理模型用以描述上述振动-离解耦合效应, 将在 2.1.4.3 节中专门讨论。而对于逆反应速率常数 $k_{b,r}$, 可由平衡常数计算, 即

$$k_{b,r} = \frac{k_{f,r}(T_{b,c})}{K_{eq}(T_{b,c})}, \quad (2.41)$$

其中逆反应控制温度 $T_{b,c}$ 可与正反应控制温度不同, 除电离反应外均用平动-转动温度 T_{tr} 。平衡常数由 Park (1990) 给出的拟合曲线公式得到, 即

$$K_{eq}(T) = \exp \left[A_1 \left(\frac{T}{10000} \right) + A_2 + A_3 \ln \left(\frac{10000}{T} \right) + A_4 \left(\frac{10000}{T} \right) + A_5 \left(\frac{10000}{T} \right)^2 \right], \quad (2.42)$$

其中 A_i 为拟合系数。

2.1.4.3 振动-离解耦合效应

含有高振动能的气体分子更容易发生离解, 因此在非平衡流动中分子离解滞后于振动能激发。并且离解或复合反应导致振动能减少或增加, 使得振动能级分布函数呈现出非 Boltzmann 特征。由此可见, 高温条件下振动和离解过程是双向耦合的, 因此在多温度模型的构建中要力求准确地体现振动-离解耦合效应。

在双温度模型 (T_{tr}, T_{ve}) 的框架下, 可以定义非平衡因子 $Z(T_{tr}, T_{ve})$ 来修正非

^① 4.2 节中高温非平衡辐射计算中采用的是火星大气组分, 将在 4.2 节中介绍。

平衡状态 ($T_{tr} \neq T_{ve}$) 下的离解反应速率常数:

$$Z(T_{tr}, T_{ve}) = \frac{k_f}{k_{f,eq}}, \quad (2.43)$$

其中下标 f 表示离解反应, $k_{f,eq}$ 是平衡态时离解反应速率常数, 通常可以根据实验结果将其拟合成 Arrhenius 形式, 即 $k_{f,eq} = C_f T_{tr}^{n_f} \exp(-\theta_f / T_{tr})$ 。针对非平衡因子的建模, 已发展了不少双温度模型, 主要包括:

1. Park (1987) 模型: 认为离解反应受控于反应控制温度 T_f , 即公式 (2.40), 因此非平衡因子为

$$Z(T_{tr}, T_{ve}) = (T_f T_{tr}^{-1})^n \exp\left(\frac{\theta_f}{T_{tr}} - \frac{\theta_f}{T_f}\right). \quad (2.44)$$

此外一般采用平等离解模型来计算分子 c 生成和消耗引起的振动能变化, 即上文中提到的 $E_{f,c} = E_{b,c} = e_{v,c}$ 。

2. CVDV (Coupled Vibration-Dissociation-Vibration) 模型 (Treanor and Marrone, 1962): 认为处于高振动能级的分子更容易发生离解反应, 属于优先离解模型。同时假设离解反应不影响振动态的 Boltzmann 分布, 因此非平衡因子为

$$Z(T_{tr}, T_{ve}) = \frac{Q_v(T_{tr})Q_v(T_f)}{Q_v(T_{ve})Q_v(-U)}, \quad (2.45)$$

$$T_f = \left(\frac{1}{T_{ve}} - \frac{1}{T_{tr}} - \frac{1}{U}\right)^{-1}, \quad (2.46)$$

其中 Q_v 为截断谐振子的振动配分函数, U 为模型参数 (量纲为温度), 本文取为 $\theta_{d,c}/3$, $\theta_{d,c}$ 为离解特征温度。而离解及复合反应引起的振动能变化分别为

$$\begin{cases} E_{f,c} = \frac{R_c \theta_{v,c}}{\exp\left(-\frac{\theta_{v,c}}{T_f}\right) - 1} - \frac{R_c \theta_{d,c}}{\exp\left(-\frac{\theta_{d,c}}{T_f}\right) - 1} \\ E_{b,c} = \frac{R_c \theta_{v,c}}{\exp\left(-\frac{\theta_{v,c}}{U}\right) - 1} - \frac{R_c \theta_{d,c}}{\exp\left(-\frac{\theta_{d,c}}{U}\right) - 1} \end{cases}. \quad (2.47)$$

3. Hammerling (1959) 模型: 等价于 CVDV 模型中模型参数取为 $U = \infty$, 表示离解反应发生在分子各个振动能级上的概率是一样的。另外, 在该模型中 $E_{f,c} = E_{b,c} = e_{v,c}$ 。

4. Macheret-Fridman (MF) 模型 (Macheret et al., 1994): 认为存在两种基本离解机理, 一是分子从高振动能级直接离解, 这一过程更多依赖于高振动温度 T_{ve} ; 二是高平动能下相对碰撞速度大, 使得低振动能级分子也发生显著离解, 这一过程更多依赖于高平动温度 T_{tr} 。该模型是通过假设分子间相互作用为

排斥势推导出来的，不引入额外经验参数，相应的非平衡因子为^①

$$Z(T_r, T_{ve}) = k_h + k_l = \frac{1 - \exp(-\theta_{v,c}/T_{ve})}{1 - \exp(-\theta_{v,c}/T_r)} (1-L) \exp\left[-\theta_{d,c} \left(\frac{1}{T_{ve}} - \frac{1}{T_r}\right)\right] + L \exp\left[-\theta_{d,c} (1-6a^2) \left(\frac{1}{T_f} - \frac{1}{T_r}\right)\right], \quad (2.48)$$

其中 $T_f = aT_{ve} + (1-a)T_r$, $\alpha = \left(\frac{m}{m+M}\right)^2$, m 和 M 分别为碰撞粒子和离解分子的质量。此外, L 在不同碰撞对中取不同值。对于原子-分子碰撞有

$$L = \frac{\sqrt{(1-a)}}{\pi^{3/2}} \sqrt{\frac{\theta_{d,c}}{D_c^*}} \left(\frac{T_r}{\theta_{d,c}}\right)^{1-n} \left[1 + \frac{5(1-a)T_r}{2D_c^*}\right] \times \sqrt{24\pi a(1-a) \frac{\theta_{d,c}}{T_r}}, \quad (2.49)$$

对于分子-分子碰撞有

$$L = \frac{2(1-q)}{\pi^2 q^{3/4}} \left(\frac{\theta_{d,c}}{D_c^*}\right) \left(\frac{T_r}{\theta_{d,c}}\right)^{1.5-n} \left[1 + \frac{7(1-a)(1+\sqrt{a})T_r}{2D_c^*}\right] \times \sqrt{24\pi a(1-a) \frac{\theta_{d,c}}{T_r}}, \quad (2.50)$$

D_c^* 是有效离解能的近似值, 表示为

$$D_c^* = \theta_{d,c} - 6a^2\theta_{d,c}, \quad (2.51)$$

而离解及复合引起的振动能变化分别为

$$E_{f,c} = E_{b,c} = \frac{aD_c^* (T_{ve}/T_f)^2 k_l + D_c k_h}{k_l + k_h}. \quad (2.52)$$

5. Kuznetsov (1982) 模型: 认为离解反应仅发生在最高振动能级附近的能级, 低振动能级通过单量子跃迁到高能级后才能离解。因此采用有效振动能量 $E_{v,c}^* = nR_c\theta_{v,c}$ (其中 n 为模型参数) 来代替离解能 D_c , 则非平衡因子为

$$Z(T_r, T_{ve}) = \frac{1 - \exp(-\theta_{v,c}/T_{ve})}{1 - \exp(-\theta_{v,c}/T_r)} \exp\left[\frac{E_{v,c}^*}{R_c} \left(\frac{1}{T_r} - \frac{1}{T_{ve}}\right)\right]. \quad (2.53)$$

另外离解及复合引起的振动能变化分别为 $E_{f,c} = E_{b,c} = E_{v,c}^*$ 。

2.2 基于态-态模拟方法的热化学非平衡流动计算

多温度模型不能表征分子内态的真实分布, 因此无法充分体现强热化学非平衡流动中的非 Boltzmann 效应。态-态模拟 (Nagnibeda and Kustova, 2009) 从分子内态能级之间的跃迁过程出发, 将能级视为单独的组分, 摒弃了双温模型中平衡分布的假定, 避免了多温度模型中经验性的耦合手段, 从而在原理上可以更好地揭示高温流动中的非平衡特性和热化学耦合规律。本小节将介绍态-态模拟方法的控制方程组、热力学关系以及态-态反应过程及其速率。

^① 这里采用 Luo et al. (2018) 推导的公式, 其中对原始 M-F 模型中的几处错误做了改正, 并将 M-F 模型推广到更一般的碰撞情况。

2.2.1 控制方程

态-态模拟中由于将能级视为独立的组分，因此流动控制方程组中要多求解这些能级的质量守恒方程。也就是控制方程组(2.1-2)中第一行组分质量守恒方程变为

$$\frac{\partial \rho_{ci}}{\partial t} + \frac{\partial \rho_{ci} u_j}{\partial x_j} = -\frac{\partial J_{ci,j}}{\partial j} + \omega_{ci}, \quad (2.54)$$

其中 ρ_{ci} 、 ω_{ci} 和 $J_{ci,j}$ 分别表示组分 c （共有 ns 种组分）的第 i 内能能级（共有 i_{max} 个能级）的密度、净质量生成项和 j 方向的质量扩散通量。而动量守恒方程与控制方程组(2.1-2)中的一致，即

$$\frac{\partial \rho u_i}{\partial t} + \frac{\partial \rho u_i u_j}{\partial x_j} = -\frac{\partial p}{\partial x_i} + \frac{\partial \tau_{ij}}{\partial x_j}. \quad (2.55)$$

此外，总能量守恒方程为

$$\frac{\partial \rho e}{\partial t} + \frac{\partial \rho h u_j}{\partial x_j} = \frac{\partial \tau_{ij} u_i}{\partial x_j} - \frac{\partial q_{tr,j}}{\partial x_j} - \frac{\partial}{\partial x_j} \left(\sum_{ci} J_{ci,j} h_{ci} \right), \quad (2.56)$$

其中 h_{ci} 组分 c 的第 i 内能能级的比焓，控制方程组(2.1-2)中出现的振动、电子能热传导项在上式中被振动、电子能级的扩散取代。

最后，由于公式(2.54)是内能能级的演化方程，因此求解之后得到的是内能能级的详细分布，从而不再需要求解内能守恒方程。具体来说，对于振动态-态模拟，不需求解控制方程组(2.1-2)中的振动能守恒方程。电子态-态模拟也类似，无需求解电子能守恒方程。上述方法自然也可用于转动态-态模拟，只是转动态数目太多（比如 N_2 的转动-振动能级有约 9000 个），计算量十分巨大，因此本文中一律假设转动态处于温度 T_{tr} 下的 Boltzmann 分布。

流动控制方程组中混合物的输运系数仍然可以采用 2.1.3 节描述的模型计算。内能能级的输运系数表达式可以借助 Sonine 和 Waldmann-Trubebacher 多项式展开 (Nagnibeda and Kustova, 2009) 推导得到，从而将输运系数的求解转化为展开系数构成的线性方程组的求解。但是上述线性方程组的维度与能级数目成正比，计算量十分巨大，因此在后文的计算中假设内能能级的输运系数近似等于其所属组分的输运系数。

2.2.2 热力学关系

由于本文中绝大部分计算采用的是振动态-态模拟^①，因此从本小节开始，将以介绍振动态-态模拟为主。

振动态-态模拟的热力学关系中最要紧的是确定分子（本文关注的主要是空气组分中的 N_2 、 O_2 和 NO ）电子基态下的振动能级。经典的 Dunham (1932)

^① 4.2 节中火星大气高温非平衡辐射用到了电子态-态模拟，由于其热力学关系及基元过程与振动态-态模拟有较大不同，故将介绍电子态-态模拟的部分安排在 4.2 节，而 2.2.2 及 2.2.3 节只具体介绍振动态-态模拟。

展开通过光谱数据拟合展开系数，可以准确地给出低振动能级的能量，但对于高振动能级的描述常常有较大误差。本文关心的是高温气体混合物，这时分子的高振动能级也很重要，所以不能采用 Dunham 展开来确定振动能级。

更准确地确定振动能级的办法是通过量子化学计算，首先得到分子内准确的相互作用势能，然后根据势能求解径向 Schrödinger 方程来计算振动能级能量。举例来说，图 2.1 左边是 Lopez 和 Lino da Silva (2014) 根据光谱实验数据使用半经典的 Rydberg-Klein-Rees 方法重构的 N_2 、 O_2 和 NO 电子基态的势能曲线。随后，Lopez 和 Lino da Silva (2014) 使用这些重构的势能曲线求解径向 Schrödinger 方程得到了 N_2 、 O_2 和 NO 电子基态的振动能级。如图 2.1 右边所示，最后得到的 N_2 振动能级有 61 个， O_2 有 46 个，而 NO 有 48 个。本文中空气五组分的振动态-态模拟也采用上述振动能级，各振动能级的具体能量值列于表 2.1 中。

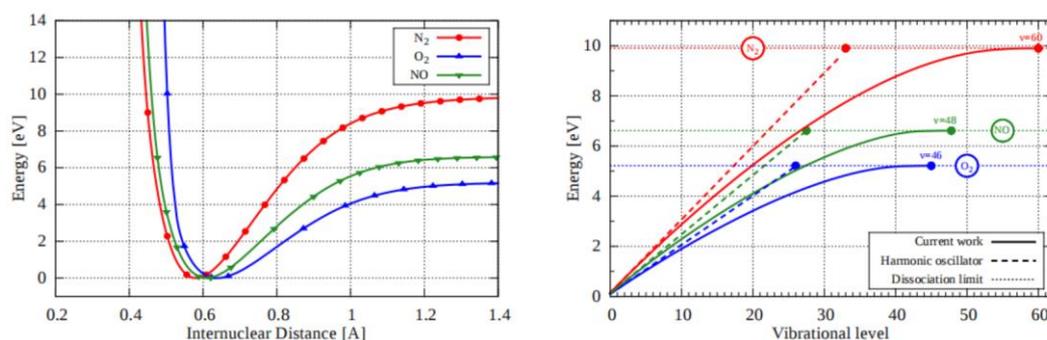


图 2.1 N_2 、 O_2 和 NO 分子电子基态的势能曲线和振动能级 (Lopez and Lino da Silva, 2014)

Figure 2.1 Potential curves and vibrational levels for N_2 , O_2 and NO molecules in their ground electronic state (Lopez and Lino da Silva, 2014)

表 2.1 N_2 、 O_2 和 NO 分子电子基态的振动能量 (单位 cm^{-1})

Table 2.1 Vibrational energies (in cm^{-1}) for N_2 , O_2 and NO molecules in their ground electronic state

level	O_2	NO	N_2	level	O_2	NO	N_2	level	O_2	NO	N_2
0	787.38	948.64664	1175.78	21	28639	34441.152	44056	42	41954	52929.794	72679
1	2343.8	2824.6363	3505.69	22	29698	35720.268	45775	43	42000	53121.451	73566
2	3876.6	4672.5343	5806.93	23	30725	36969.212	47463	44	42032	53203.169	74399
3	5386	6492.391	8079.48	24	31720	38187.679	49120	45	42047	53257.989	75175
4	6872.3	8284.2497	10323.28	25	32682	39379.193	50745	46		53301.81	75893
5	8335.7	10048.145	12538.32	26	33609	40533.518	52338	47		53331.965	76551
6	9776.1	11784.102	14724.54	27	34500	41653.515	53897	48			77148

7	11194	13492.134	16881.9	28	35352	42737.127	55423	49	77683
8	12589	15172.241	19010.34	29	36165	43782.991	56914	50	78155
9	13961	16824.409	21109.82	30	36937	44789.977	58370	51	78563
10	15311	18448.609	23180.25	31	37666	45756.053	59790	52	78907
11	16638	20044.793	25221.59	32	38349	46679.497	61172	53	79190
12	17942	21612.896	27233.74	33	38984	47558.356	62516	54	79414
13	19224	23152.832	29216.66	34	39570	48390.312	63821	55	79582
14	20483	24664.495	31170.25	35	40101	49172.942	65085	56	79701
15	21718	26147.76	33094.42	36	40576	49903.337	66307	57	79777
16	22931	27602.478	35007	37	40989	50578.14	67486	58	79820
17	24120	29028.479	36876	38	41334	51193.373	68620	59	79839
18	25285	30425.571	38716	39	41603	51744.008	69708	60	79845
19	26426	31793.539	40526	40	41788	52223.62	70748		
20	27552	33132.151	42306	41	41892	52623.348	71739		

确定分子的振动能级之后，组分 c 的密度可表示为组分 c 所有振动能级之和，即

$$\rho_c = \sum_{i=0}^{i_{\max}} \rho_{ci}. \quad (2.57)$$

而气体混合物密度仍然是所有组分密度相加。此外，可以定义振动态分布函数 f_{ci} 为

$$f_{ci} = \frac{\rho_{ci}^{\text{equilibrium}}}{\rho_c} = \frac{\exp(-\varepsilon_{ci} / k_B T)}{Q_c(T)}, Q_c(T) = \sum_{i=0}^{i_{\max}} \exp(-\varepsilon_{ci} / k_B T), \quad (2.58)$$

其中 ε_{ci} 为表 2.1 中给出的振动能级能量，在平衡状态下， f_{ci} 为给定温度 T 下的 Boltzmann 分布。此外，通过 f_{ci} 还可以得到组分 c 的平均振动能量

$$\varepsilon_c = \sum_{i=0}^{i_{\max}} f_{ci} \varepsilon_{ci}. \quad (2.59)$$

最后，为了与多温度模型中的振动温度 T_v 进行比较，通过振动态-态模拟得到的 f_{ci} 可以定义两种宏观振动温度：平衡振动温度和激发态振动温度。其中平衡振动温度 $T_{v,c}$ 定义为

$$\sum_{i=0}^{i_{\max}} f_{ci} \varepsilon_{ci} = \frac{\sum_{i=0}^{i_{\max}} \varepsilon_{ci} \exp(-\varepsilon_{ci} / k_B T_{v,c})}{\sum_{i=0}^{i_{\max}} \exp(-\varepsilon_{ci} / k_B T_{v,c})}. \quad (2.60)$$

从上式可以看出，平衡振动温度 $T_{v,c}$ 实际上是根据振动能量定义的，也就是组分 c 实际的总振动能等于在温度 $T_{v,c}$ 下 Boltzmann 分布的总振动能。这种能量表示的振动温度 $T_{v,c}$ 可以通过牛顿法迭代计算公式(2.60)得到。

平衡振动温度 $T_{v,c}$ 只能“平均地”体现振动能级的非平衡分布。除此之外还可以根据振动激发态与基态的数密度之比来定义激发态振动温度 $T_{vi,c}$ ，即

$$T_{vi,c} = \frac{\varepsilon_{ci} - \varepsilon_{c0}}{-k_B \ln(\rho_{ci} / \rho_{c0})}, \quad (2.61)$$

其中 ρ_{c0} 和 ε_{c0} 表示组分 c 振动基态的密度和能量。 $T_{vi,c}$ 的定义实际上是假设某个振动激发态 i 和基态之间呈 Boltzmann 分布关系。

2.2.3 态-态反应过程及速率常数

公式(2.54)中的反应源项 ω_{ci} 包含与内能能级相关的所有基元反应。对于电子基态的振动态-态模拟而言，基元反应包括振动-平动 (V-T) 传能过程，振动-振动-平动 (V-V-T) 传能过程，离解-复合 (D-R) 反应以及置换 (EX) 反应。

V-T 传能过程是指



其中 A_{ci} 表示组分 c 第 i 振动能级的分子式，对于原子来说， A_{ci} 简化为 A_c 。可以看到，V-T 传能过程只改变其中一个分子的振动能级以及分子间相对平动能。

而 V-V-T 传能过程是指



这一过程只发生在两个分子碰撞的情况，其中两个分子的振动能级均发生跃迁。公式(2.62)和(2.63)可统称为振动松弛过程。

离解-复合 (D-R) 反应是指



其中正方向为离解反应，逆方向为复合反应， $A_{c'}$ 和 $A_{f'}$ 为 A_{ci} 离解后的产物。而置换 (EX) 反应是指



其中构成反应物分子的原子发生了重组，五组分空气中常见的 Zel'dovich 反应 ($N_2 + O \rightleftharpoons NO + N$ 及 $O_2 + N \rightleftharpoons NO + O$) 就属于这一过程。

将上述基元过程的正、逆反应速率相加，可得到反应源项 ω_{ci} 表达式为

$$\omega_{ci} = \dot{\omega}_{ci}^{vib} + \dot{\omega}_{ci}^{EX} + \dot{\omega}_{ci}^{D-R}, \quad (2.66)$$

其中 $\dot{\omega}_{ci}^{vib}$ 、 $\dot{\omega}_{ci}^{EX}$ 和 $\dot{\omega}_{ci}^{D-R}$ 分别为振动松弛过程、置换反应和离解-复合反应的净生成率，表示为

$$\dot{\omega}_{ci}^{vib} = \sum_{dk'i'k'} \left(n_{ci'} n_{dk'} k_{c,i'i}^{d,k'k} - n_{ci} n_{dk} k_{c,ii'}^{d,kk'} \right), \quad (2.67)$$

$$\dot{\omega}_{ci}^{EX} = \sum_{dc'd'} \sum_{ki'k'} \left(n_{c'i'} n_{d'k'} k_{c'i',ci}^{d'k',dk} - n_{ci} n_{dk} k_{ci,c'i'}^{dk,d'k'} \right), \quad (2.68)$$

$$\dot{\omega}_{ci}^{D-R} = \sum_{dk} n_{dk} \left(n_{c'} n_{f'} k_{rec,ci}^{dk} - n_{ci} k_{dis,ci}^{dk} \right), \quad (2.69)$$

其中 $k_{c,ii'}^{d,kk'}$ 是 V-T 或 V-V-T 传能过程的正向速率常数, $k_{ci,c'i'}^{dk,d'k'}$ 和 $k_{dis,ci}^{dk}$ 分别为置换反应正方向和离解反应速率常数^①。此外, 基元过程的逆反应速率常数通过细致平衡原理得到, 即

$$k_{c,i'i}^{d,kk'} = \frac{k_{c,ii'}^{d,kk'}}{K_{vib}^{eq}}, k_{c'i',ci}^{d'k',dk} = \frac{k_{ci,c'i'}^{dk,d'k'}}{K_{EX}^{eq}}, k_{rec,ci}^{dk} = \frac{k_{dis,ci}^{dk}}{K_{D-R}^{eq}}, \quad (2.70)$$

其中平衡常数 K^{eq} 取决于基元反应类型, 对于振动松弛过程

$$K_{vib}^{eq} = \exp\left(-\frac{\varepsilon_{ci'} + \varepsilon_{dk'} - \varepsilon_{ci} - \varepsilon_{dk}}{k_B T}\right). \quad (2.71)$$

对于置换反应

$$K_{EX}^{eq} = \prod_{c'}^{product} Q_{c'} / \prod_c^{product} Q_c, \quad (2.72)$$

其中 Q_c 为组分 c 的配分函数。而对于离解-复合反应

$$K_{D-R}^{eq} = \frac{Q_c Q_{f'}}{Q_c} \exp\left(-\frac{D_c - \varepsilon_{ci}}{k_B T}\right) \frac{1}{N_{av}}, \quad (2.73)$$

其中 D_c 为组分 c 的离解能, N_{av} 为阿伏伽德罗常数。

从公式(2.67-69)可以看到, 开展振动态-态模拟之前先要得到上述基元反应过程的速率常数。对于五组分空气 (N_2 、 O_2 、 NO 、 N 、 O) 间碰撞的基元反应速率常数, Lopez 和 Lino da Silva (2014) 总结了不同文献中报道的态-态速率常数, 构建了 STELLAR 数据库。其中, 表 2.2 中的 VT1、VT4 和 VT7 基元过程速率常数由强迫谐振子 (Forced Harmonic Oscillator, FHO) 模型 (Kerner, 1958) 计算; VT2 和 VT5 基元过程速率常数取自 Esposito et al (2006; 2008) 的准经典轨线 (Quasi-Classical Trajectory, QCT) 计算结果; DR1、DR3 和 DR5 基元过程速率常数由推广的 FHO 模型 (Macheret and Adamovich, 2000) 计算; DR2 和 DR4 基元过程速率常数取自 Esposito et al (2006; 2008) 的 QCT 计算结果; 而 EX1 和 EX2 基元过程速率常数取自 Bose 和 Candler (1996; 1997) 的 QCT 计算结果。

表 2.2 五组分空气振动态-态模拟的反应机理

Table 2.2 Vibrational-chemical kinetic mechanism of air species

反应	计算方法	反应	计算方法
VT1: $N_2(v)+M \rightleftharpoons N_2(w)+M$, $M=O_2, NO$	FHO ^a	DR1: $N_2(v)+M \rightleftharpoons 2N+M$, $M=N_2, O_2, NO$	FHO ^a
VT2: $N_2(v)+N \rightleftharpoons N_2(w)+N$	QCT ^b	DR2: $N_2(v)+M \rightleftharpoons 2N+M$, $M=N, O$	QCT ^b
VT3: $N_2(v)+O \rightleftharpoons N_2(w)+O$	LT ^f	DR3: $O_2(v)+M \rightleftharpoons 2O+M$, $M=N_2, O_2, NO$	FHO ^a
VT4: $O_2(v)+M \rightleftharpoons O_2(w)+M$, $M=N_2, NO$	FHO ^a	DR4: $O_2(v)+M \rightleftharpoons 2O+M$, $M=O, N$	QCT ^c

^① 这里给出的公式(2.67-69)形式是符合一般物理直觉的, 实际上从 Boltzmann 方程碰撞项出发, 数学上可以推导出这些态-态速率的具体表达式, Nagnibeda 和 Kustova (2009) 书中第 2.5 节对此有精彩的描述。

VT5: $O_2(v)+O \rightleftharpoons O_2(w)+O$	QCT ^c	DR5: $NO(v)+M \rightleftharpoons N+O+M, M=N_2, O_2$	FHO ^a
VT6: $O_2(v)+N \rightleftharpoons O_2(w)+N$	LT ^f	DR6: $NO(v)+M \rightleftharpoons N+O+M, M=N, O, NO$	CVDV ^f
VT7: $NO(v)+M \rightleftharpoons NO(w)+M, M=N_2, O_2, NO$	FHO ^a	EX1: $N_2(v)+O \rightleftharpoons NO(w)+N$	QCT ^d
VT8: $NO(v)+M \rightleftharpoons NO(w)+M, M=N, O$	LT ^f	EX2: $O_2(v)+N \rightleftharpoons NO(w)+O$	QCT ^e
VVT1: $O_2(v)+O_2(w) \rightleftharpoons O_2(v') + O_2(w')$	FHO ^f	VVT2: $N_2(v)+N_2(w) \rightleftharpoons N_2(v') + N_2(w')$	FHO ^f

a: 来自文献 (Lopez and Lino da Silva, 2014)

b: 来自文献 (Esposito et al., 2006)

c: 来自文献 (Esposito et al., 2008)

d: 来自文献 (Bose and Candler, 1996)

e: 来自文献 (Bose and Candler, 1997)

f: 本文计算结果

在上述 STELLAR 数据库中, V-T 基元过程包括了多量子跃迁, 这是因为在高温条件 (如 $T > 10000$ K) 下, 多量子跃迁概率与单量子跃迁概率相当。但是 STELLAR 数据库中缺少 V-V-T 基元过程的速率常数, 因此本文首先采用量子-经典混合动力学方法 (将在 2.3.2 节介绍) 得到了表 2.2 中 VVT1 和 VVT2 部分基元过程的高精度速率常数, 并以此作为基准数据。然后通过 FHO 模型计算了表 2.2 中 VVT1 和 VVT2 所有基元过程的速率常数, 这些数据与基准数据符合较好, 该部分内容将在 4.1 节中具体介绍。

除了 V-V-T 基元过程外, STELLAR 数据库还缺少 VT3、VT6 和 VT8 这些基元过程的速率常数, 因此本文采用 Landau-Teller (LT) 模型补充这些速率常数, 也就是 (Su et al., 2017)

$$k_{c,ii'}^{d,kk} = \frac{1}{n_{dk} \tau_{ci-dk} \sum_{i=0}^{i_{\max}} \exp(-\varepsilon_{ci} / k_B T)}, \quad (2.74)$$

其中 τ_{ci-dk} 为 A_{ci} 与 A_{dk} 碰撞的振动松弛时间, 由公式(2.29)得到; n_{dk} 是 A_{dk} 的数密度。

此外, STELLAR 数据库还缺少 DR6 基元过程的速率常数, 本文采用 2.1.4.3 节中介绍的 CVDV 模型 (Marrone and Treanor, 1963) 加以补充。 A_{ci} 的离解速率常数可以表示为

$$k_{f,ci} = Z_{ci}(T_{tr})k_{f,c}, \quad (2.75)$$

其中 $k_{f,c}$ 是组分 c 的热平衡离解速率, Z_{ci} 是组分 c 第 i 振动能级的非平衡因子。在 CVDV 模型中表示为

$$Z_{ci}(T_{tr}) = \frac{Q_v(T_{tr})}{Q_v(-U)} \exp \left[\frac{\varepsilon_{ci}}{k_B} \left(\frac{1}{T_{tr}} + \frac{1}{U} \right) \right], \quad (2.76)$$

其中 U 取为 $D_c/(3k_B)$ 。

在补充了 VVT1、VVT2、VT3、VT6、VT8 和 DR6 这些基元过程的速率常数后, 表 2.2 给出的五组分空气振动态-态模拟反应机理已经比较完整。但是需要注意的是, 表 2.2 中的不少振动松弛态-态数据仍是通过半经典 FHO 模型得到的, 因此这部分数据的精度还有待检验。而更准确地得到振动松弛态-态数据的办法是下一节要介绍的量子化学第一性原理计算。

2.3 分子碰撞的第一性原理计算

宏观的反应速率常数或碰撞截面实际上是大量微观分子碰撞过程的统计平均，因此要准确得到这些数据需从微观分子碰撞入手。量子化学中计算微观分子碰撞的过程一般是先构造碰撞势能面，然后借由分子动力学模拟得到动力学信息，最后积分得到碰撞截面及反应速率常数。针对振动松弛态-态数据的计算，本小节将介绍所采用的势能面构建方法及量子-经典混合动力学方法。

2.3.1 相互作用势能

粒子之间的相互作用可以用 Schrödinger 波动方程来描述，即

$$\hat{H}\Psi(R,r)=\left[\hat{T}_n+\hat{T}_e+\hat{V}_{nn}+\hat{V}_{ee}+\hat{V}_{en}\right]\Psi(R,r)=E\Psi(R,r), \quad (2.77)$$

其中 $\Psi(R,r)$ 表示核（坐标为 R ）和电子（坐标为 r ）的波函数， E 为系统总能量， \hat{H} 为 Hamiltonian 算子，包含核动能 \hat{T}_n 、电子动能 \hat{T}_e 、核之间排斥势能 \hat{V}_{nn} 、电子之间排斥势能 \hat{V}_{ee} 以及核与电子之间的吸引势能 \hat{V}_{en} 。

公式(2.77)中的波函数是所有核和电子坐标的函数，因此随着核和电子数目的增加，直接求解方程(2.77)变得很困难，因此有必要引入一些假设来简化方程。首先，假设相对论效应可以忽略不计。其次，假设原子核和电子都可以被视为点质量。最后，采用 Born-Oppenheimer 近似^①（Born and Oppenheimer, 1927），在研究电子结构时，假设原子核静止不动，因为它的运动比电子慢得多。从而可以将波函数分为两部分：一部分描述原子核的运动 $\chi(R)$ ，另一部分描述固定原子核下电子的运动 $\phi(r;R)$ ，总波函数表示为两者的乘积 $\Psi(R,r)=\chi(R)\phi(r;R)$ 。在上述假设下，Schrödinger 方程(2.77)可简化为电子和原子核两部分

$$\left[\hat{T}_e(r)+\hat{V}_{ee}(r)+\hat{V}_{en}(r;R)\right]\phi(r;R)=E_e(R)\phi(r;R), \quad (2.78)$$

$$\left[\hat{T}_n(R)+\hat{V}_{nn}(R)+E_e(R)\right]\chi(R)=E\chi(R). \quad (2.79)$$

公式(2.78)描述电子在固定原子核所构成的势场中运动， $E_e(R)$ 表示固定核位置为 R 时的电子势能。除了最简单的情况外，电子 Schrödinger 方程(2.78)需要通过一系列数值展开来求解（Szabo and Ostlund, 2012）。首先，波函数被视为氢原子轨道的线性组合，并且氢原子轨道都表示为以原子核为中心的高斯函数（称为基组，basis set）。然后，电子-电子之间的排斥势被简化为每个电子处于其余电子构成的平均势中（Hartree-Fock 近似），并且通过变分法求解电子 Schrödinger 方程以得到最小化的能量 $E_e(R)$ 。此外，为了修正 Hartree-Fock 近似可以加入电子相关效应（每个电子可以感受其他电子的瞬态作用）。上述基于非相对论假设、Born-Oppenheimer 近似以及轨道近似来求解电子 Schrödinger 方程

^① 也称绝热近似。在能量很高以至于核动能算符不可忽略时，Born-Oppenheimer 近似可能不再适用，但本文中不涉及这种极高能碰撞。

(2.78)的方法 (韩克利等, 2009), 不引入任何经验参数, 因此也被称为电子势能的从头计算法 (*ab initio*)。在后文进行势能从头计算时, 会具体给出所采用的方法及基组。

另一方面, 公式(2.79)描述核在电子势场中的运动, $\hat{V}_m(R)+E_e(R)$ 称为系统的势能面 (potential energy surface, PES), 其空间梯度就是原子核受的力, 而后者是动力学模拟中必须要知道的信息。因此, 通常需要将 PES 表达 (或拟合) 成可微的函数形式。一种常用的方法是直接拟合 *ab initio* 势能点得到 PES 函数 (Jiang et al., 2020), 但这需要对大量几何构型进行 *ab initio* 计算以保证空间取样覆盖程度, 因此计算量很大, 并且 PES 长程区域的精度往往无法保证 (Martí et al., 2021)。不仅如此, 在直接拟合 *ab initio* 势能点的 PES 上进行动力学计算也很耗时 (因为 PES 拟合参数多, 运算慢), 所以不适合用来计算大规模的反应速率常数或碰撞截面。

另一种方法是将 PES 表达为半经验解析函数, 如 Morse 势、Lennard-Jones 势等, 这些势函数形式简单, 可以高效地计算大规模的反应速率常数或碰撞截面, 但是大多数情况下精度不高。综合考虑上述两种方法的优缺点, 本文采用基于物理的 Improved Lennard-Jones (ILJ) 势函数 (Pirani et al., 2008), 来构建适合于振动松弛计算的原子-双原子分子和双原子分子-双原子分子碰撞的 PES。其中结合近距 (交换) 排斥和长程色散吸引势能的角度依赖性, 在势函数中根据碰撞的相对方位信息引入了可调节的参数形式, 并通过实验数据和 *ab initio* 势能点来校验及修正相关的经验参数。

具体来说, 对于双原子-双原子碰撞 (如本文关心的 O_2+O_2 或 N_2+N_2 碰撞), 将系统的相互作用势能 V , 也就是公式(2.79)中的 $\hat{V}_m(R)+E_e(R)$, 表示为分子内 (V_{intra}) 和分子间 (V_{inter}) 相互作用势能分量之和。对于本文考虑的非弹性碰撞振动松弛过程, V_{intra} 用 Morse 势能函数 $D_e(t^2-2t)$ 表示, 其中 D_e 是双原子分子的离解能, $t=\exp[-\beta(r-r_e)]$, r 是双原子分子键的长度 (r_e 是它的平衡值)。 O_2 和 N_2 分子 Morse 势能函数中的参数列于表 2.3。另一方面, 分子间 (V_{inter}) 相互作用势能主要有以下两项贡献

$$V_{inter} = V_{vdW} + V_{elect}, \quad (2.80)$$

其中 V_{vdW} 表示范德华相互作用项 (交换排斥加色散吸引), 其间接考虑了相互作用中的三体效应。 V_{elect} 表示静电相互作用项, 包括分子多极矩间的静电相互作用, 在同核分子间相互作用的情况 (O_2+O_2 或 N_2+N_2 碰撞) 下, 仅需保留四极矩-四极矩相互作用项。

表 2.3 O_2 和 N_2 的分子参数 (Huber, 2013)

Table 2.3 Molecular constants for O_2 and N_2 (Huber, 2013)

	O_2	N_2
ω_e	1580.3 cm^{-1}	2359.6 cm^{-1}

x_e	0.007639	0.006126
y_e	0.0000345	0.0000032
r_e	1.207 Å	1.098 Å
β_e	2.532 Å ⁻¹	2.689 Å ⁻¹
D_e	5.215 eV	9.905 eV
Q_e	-0.239 a.u.	-1.1 a.u.

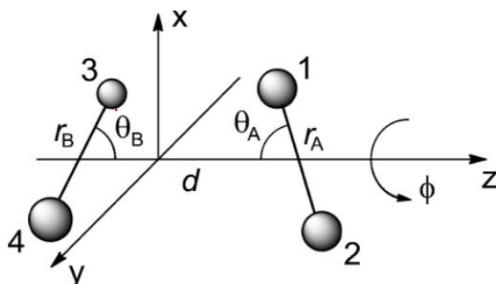


图 2.2 双原子分子间碰撞构型示意图

Figure 2.2 Schematic diagram of the configuration of diatomic collisions

具体来说，对于双原子分子-双原子分子碰撞， V_{vdw} 项可以描述为键-键 (bond-bond) 相互作用 (Cappelletti et al., 2008)，并用 Improved Lennard-Jones 势函数 (Pirani et al., 2008) 来表示，即

$$V_{vdw}(R, \gamma) = \varepsilon(\gamma) \left[\frac{6}{n(R, \gamma) - 6} \left(\frac{R_m(\gamma)}{R} \right)^{n(R, \gamma)} - \frac{n(R, \gamma)}{n(R, \gamma) - 6} \left(\frac{R_m(\gamma)}{R} \right)^6 \right], \quad (2.81)$$

其中 R 是碰撞对质心之间的距离， $\gamma = (\theta_A, \theta_B, \phi)$ ， θ_A, θ_B, ϕ 是 Jacobi 角坐标中的参数 (如图 2.2 所示)，它们描述了双原子分子相互靠近时的相对方位信息。 $\varepsilon(\gamma)$ 和 $R_m(\gamma)$ 分别为键-键相互作用势阱深度及其位置。ILJ 函数形式比经典的 Lennard-Jones 势能可以更真实地表示短程斥力和长程吸引力。此外， $n(R, \gamma)$ 项可表示为

$$n(R, \gamma) = \beta(\gamma) + 4.0 \left(\frac{R}{R_m(\gamma)} \right)^2, \quad (2.82)$$

其中 $\beta(\gamma)$ 表征的是碰撞的“硬度” (hardness)，其可以设置为恒定值——如在 $N_2 + N_2$ 碰撞 (Hong et al., 2020c) 中将 β 固定为 10，也可以根据 Jacobi 角坐标变化——如在 $O_2 + O_2$ 碰撞 (Hong et al., 2021a) 中 $\beta(\gamma)$ 为 Jacobi 角坐标的函数，即公式(2.85)。

为了描述 V_{vdw} 相互作用项中的方位依赖关系，将 $\varepsilon(\gamma)$ 、 $R_m(\gamma)$ 和 $\beta(\gamma)$ 做球谐函数展开，并且一般来说展开式截断到第五项就足够了，因此得到以下表达式

$$\varepsilon(\gamma) = \varepsilon^{000} + \varepsilon^{202} A^{202}(\gamma) + \varepsilon^{022} A^{022}(\gamma) + \varepsilon^{220} A^{220}(\gamma) + \varepsilon^{222} A^{222}(\gamma), \quad (2.83)$$

$$R_m(\gamma) = R_m^{000} + R_m^{202} A^{202}(\gamma) + R_m^{022} A^{022}(\gamma) + R_m^{220} A^{220}(\gamma) + R_m^{222} A^{222}(\gamma), \quad (2.84)$$

$$\beta(\gamma) = \beta^{000} + \beta^{202} A^{202}(\gamma) + \beta^{022} A^{022}(\gamma) + \beta^{220} A^{220}(\gamma) + \beta^{222} A^{222}(\gamma), \quad (2.85)$$

其中系数 $\varepsilon^{L_1 L_2 L}$ 、 $R_m^{L_1 L_2 L}$ 和双极球谐函数 $A^{L_1 L_2 L}$ 表达式由 Cappelletti et al (2008) 给出，而 $\beta^{L_1 L_2 L}$ 的表达式为

$$\begin{aligned} \beta^{000} &= \frac{1}{9}(2\beta^H + 2\beta^X + 2\beta^{T_a} + 2\beta^{T_b} + \beta^L), \\ \beta^{202} &= \frac{2}{9\sqrt{5}}(-\beta^H - \beta^X - \beta^{T_a} + 2\beta^{T_b} + \beta^L), \\ \beta^{022} &= \frac{2}{9\sqrt{5}}(-\beta^H - \beta^X + 2\beta^{T_a} - \beta^{T_b} + \beta^L), \\ \beta^{220} &= \frac{2}{9\sqrt{5}}(2\beta^H - \beta^X - \beta^{T_a} - \beta^{T_b} + \beta^L), \\ \beta^{222} &= \frac{\sqrt{14}}{45}(\beta^H - 2\beta^X + \beta^{T_a} + \beta^{T_b} + \beta^L). \end{aligned} \quad (2.86)$$

其中 β^H 表示 H (平行) 构型的 β 值，其余类似。

另一方面，公式(2.80)中的 V_{elect} 项由下式给出

$$V_{elect}(R, \gamma) = \frac{Q_a Q_b}{R^5} A^{224}(\gamma), \quad (2.87)$$

其中 Q_a 和 Q_b 对应于双原子分子的四极矩， $A^{224}(\gamma)$ 是双极球谐函数，它描述四极矩-四极矩相互作用的角度依赖性。

总的来说，用 Improved Lennard-Jones 势函数表示 V_{vdw} 具有通用性，函数中的各项都有直观的物理意义，并且其中的物理参数可以灵活调整，不同几何构型下的相互作用范德华分量贡献可以单独考虑。上述 PES 构建方法也可应用到非同核分子碰撞体系，如异核双原子分子间碰撞 (Hong et al., 2021c) 以及原子-双原子分子碰撞 (Hong et al., 2021b) 等。

2.3.2 量子-经典混合动力学方法

得到势能面后，借由分子动力学模拟求解方程(2.79)的核运动 Schrödinger 方程，可以给出动力学信息，从而得到碰撞截面及反应速率常数。采用全量子动力学计算方法得到的结果精度高，但是非常耗时。如紧耦合 (Close-Coupled, CC) 方法 (Zhang, 1998)，其散射波函数根据系统内态的基函数集作展开，而如果对平动、转动、振动自由度都采用量子力学处理，基函数集所包括的内态数目将十分庞大，计算量通常难以承受。并且全量子动力学计算方法的计算时间随着总碰撞能量增加而快速增长，因此其应用目前还局限在较低的转动-振动能级，无法满足高温条件的应用需求。

另一方面，可以采用经典动力学来求解核运动方程(2.79)，如准经典轨道 (quasiclassical trajectory, QCT) 方法 (Truhlar and Muckerman, 1979)。QCT 方法假设原子核质量很大，因此忽略其量子效应，首先将初始量子态 (振动量子数 v 和转动量子数 j) 映射为初始位置和动量，然后求解原子核运动的

Hamilton 方程得到碰撞轨迹。在笛卡尔坐标系中 Hamilton 运动方程为

$$\dot{x}_i = \frac{\partial x_i}{\partial t} = \frac{\partial H}{\partial p_{x_i}} = \frac{\partial T}{\partial p_{x_i}}, \quad (2.88)$$

$$\dot{p}_{x_i} = \frac{\partial p_{x_i}}{\partial t} = -\frac{\partial H}{\partial x_i} = -\frac{\partial V}{\partial x_i}, \quad (2.89)$$

其中位置坐标为 $x \equiv \{x_i; i = 1, \dots, 3N\}$, 动量为 $p \equiv \{p_i; i = 1, \dots, 3N\}$, N 为原子核数。碰撞结束后, 将原子核的位置和动量映射回量子态 (v' 和 j'), 并且在经典力学假设下 v' 和 j' 被截断为整数值。QCT 方法计算高效, 但是无法准确预测“经典禁止”过程、共振特征或其他量子干涉现象, 因此计算精度有所欠缺。

综合考虑上述两种方法的优缺点, 本文采用量子-经典混合动力学方法 (mixed quantum-classical method, QC) 来计算振动态-态碰撞截面及反应速率常数。QC 方法由 Billing (1984; 1987; 2003) ^① 提出, 是一种准确、高效的计算方法, 其特点是将部分内自由度 (本文为振动自由度) 用量子力学处理, 而其他自由度 (本文为平动和转动) 用经典力学处理。由于加入了部分自由度的量子效应修正, 其精度高于 QCT 方法, 并且计算量不大, 适合用来计算大规模的振动态-态碰撞截面及反应速率常数。

具体对双原子分子-双原子分子碰撞而言, QC 方法采用量子力学求解方程 (2.79) 来描述振动自由度以及振动-转动耦合。因此总的波函数可以在转动微扰 Morse 波函数乘积 $\phi_{v_1}(r_1, t)\phi_{v_2}(r_2, t)$ 组成的基函数组中作展开, 即

$$\Psi(r_1, r_2, t) = \sum_{v_1 v_2} a_{v_1 v_2}(t) \phi_{v_1}(r_1, t) \phi_{v_2}(r_2, t) \exp\left[-\frac{it(E_{v_1} + E_{v_2})}{\hbar}\right], \quad (2.90)$$

其中 r_i 是双原子分子 i 的键长, E_{v_i} 是转动微扰 Morse 波函数 $\phi_{v_i}(r_i, t)$ 的能量本征值。而转动微扰 Morse 波函数 $\phi_{v_i}(r_i, t)$ 具体表达式为

$$\phi_{v_i}(r_i, t) = \phi_{v_i}^0(r_i) + \sum_{v_i' \neq v_i} \phi_{v_i'}^0(r_i) \frac{H_{v_i' v_i}}{E_{v_i}^0 - E_{v_i'}^0}, \quad (2.91)$$

其中 $H_{v_i' v_i}$ 是一阶的振动-转动耦合项

$$H_{v_i' v_i} = -J_i^2 m_i^{-1} \bar{r}_i^{-3} \langle \phi_{v_i'}^0 | r_i - \bar{r}_i | \phi_{v_i}^0 \rangle, \quad (2.92)$$

并且 J_i 是双原子分子 i 的转动动量, 算子 $\langle \rangle$ 是对 r_i 做积分的操作。 $\phi_{v_i}^0$ 是无微扰的 Morse 振子本征函数, 而 $E_{v_i}^0$ 为

$$E_{v_i}^0 = \hbar\omega_e \left(v_i + \frac{1}{2}\right) - \hbar\omega_e x_e \left(v_i + \frac{1}{2}\right)^2 + \hbar\omega_e y_e \left(v_i + \frac{1}{2}\right)^3, \quad (2.93)$$

^① 本文采用的是 QC 类方法中的 Couple States 方法, 实际上 Gert Billing 教授还提出了 second quantization、quantum dressed classical mechanics 等属于 QC 类的方法, 不仅可以求解振动松弛过程, 也能够计算键断裂的反应过程。相关方法在其专著 (Billing, 2003) 中均有介绍。作者有幸得到 Billing 教授编写的一些计算程序并在此基础上开展相关研究工作, 其研究风格对作者影响很大。

其中采用的 Morse 函数参数列于表 2.3。进一步地，为了求解公式(2.90)中的展开系数，即非弹性跃迁过程 $A_2(v_1)+B_2(v_2)\rightarrow A_2(v_1')+B_2(v_2')$ 的概率 $a_{v_1'v_2'}(t)$ ，将展开式(2.90)代入到核运动 Schrödinger 方程(2.79)中，得到展开系数的耦合方程组为

$$i\hbar\dot{a}_{v_1'v_2'}(t) = \sum_{v_1v_2} \left[\left\langle \phi_{v_1'}^0 \phi_{v_2'}^0 \left| V(r_1, r_2, t) + \sum_k 2i\hbar J_k \frac{dJ_k}{dt} \cdot \frac{\langle \phi_{v_k}^0 | r_k - \bar{r}_k | \phi_{v_k}^0 \rangle}{m_k r_{eq,k}^3 (E_{v_k}^0 - E_{v_k'})} \right| \phi_{v_1}^0 \phi_{v_2}^0 \right\rangle \right] \cdot a_{v_1v_2}(t) \exp \left[\frac{i}{\hbar} (E_{v_1'} + E_{v_2'} - E_{v_1} - E_{v_2}) t \right]. \quad (2.94)$$

另一方面，平动和转动自由度通过求解 Hamilton 方程(2.88, 2.89)获得，其中相互作用势为对量子自由度作积分后的 Ehrenfest 平均势。这种平均场方法可以提供准确的量子跃迁概率并同时保持总（量子加经典）能量守恒。数值计算中，耦合求解展开系数方程组(2.94)和 Hamilton 方程(2.88, 2.89)采用的是可变阶可变步长的 Adams 预测-校正积分 (Hamming, 1986)，并且在计算中方程积分精度都达到了 10^{-8} 。此外，振动波函数通过两个无限分离双原子分子的 Morse 波函数乘积初始化。

耦合求解运动方程组后得到量子跃迁概率 $a_{v_1'v_2'}(t)$ ，进一步地可以计算振动跃迁的非弹性反应速率常数。平均碰撞截面定义为

$$\sigma_{v_1v_2 \rightarrow v_1'v_2'}(T_0, \bar{U}) = \frac{\pi \hbar^6}{8\mu k_b^3 T_0^3 I_1 I_2} \times \int_0^{l_{\max}} \int_0^{j_{1\max}} \int_0^{j_{2\max}} dj_1 dj_2 dl (2j_1+1)(2j_2+1)(2l+1) |a_{v_1'v_2'}|^2, \quad (2.95)$$

其中 μ 是碰撞对的约化质量， l 是轨道角动量， $I_i = m_i r_i^2$ 为转动惯量，温度 T_0 可以任意选取，因为在计算反应速率常数时会消掉。 $j_{1\max}$ 和 $j_{2\max}$ 是给定的双原子分子转动量子数的积分上限值， l_{\max} 为轨道角量子数的积分上限值。最后通过下式计算态-态反应速率常数

$$k_{v_1v_2 \rightarrow v_1'v_2'}(T) = \sqrt{\frac{8k_b T}{\pi \mu}} \left(\frac{T_0}{T} \right)^3 \int_0^\infty d \left(\frac{\bar{U}}{k_b T} \right) \exp \left(-\frac{\bar{U}}{k_b T} \right) \sigma_{v_1v_2 \rightarrow v_1'v_2'}(T_0, \bar{U}), \quad (2.96)$$

上式适用于放热过程，吸热过程可以通过改变积分下限获得。 \bar{U} 为对称化的经典能量 (Billing, 1984)，是为了保证细致平衡原理而引入的。

前面介绍了反应速率常数的计算流程，除此之外，QC 方法通过结合 Wang Chang-Uhlenbeck 理论 (Ferziger and Kaper, 1973) 还可以得到双原子气体的输运系数 (Billing and Wang, 1992)。具体来说，剪切粘性系数 η 和热传导系数 λ 表达式为

$$\eta^{-1} = \frac{8}{5k_b T} \left\langle \left\{ \gamma^4 \sin^2 \xi - \frac{(\Delta \varepsilon)^2 \sin^2 \xi}{2} + \frac{(\Delta \varepsilon)^2}{3} \right\} \right\rangle, \quad (2.97)$$

$$\lambda = \frac{\eta k_b}{m} \left[\frac{15}{4} + \beta_T c'_{int} - \frac{2c_{int}(5/2 - \beta)}{\pi\rho + 2(5/2c'_{int} + \beta)} \right], \quad (2.98)$$

其中

$$\beta_T = \frac{3c_{int}T}{8\eta} \left\langle \left\{ (\varepsilon_i - \bar{\varepsilon}) \left[(\varepsilon_i - \varepsilon_j) \gamma^2 - (\varepsilon_k - \varepsilon_j) \gamma \gamma' \cos \xi \right] \right\} \right\rangle^{-1}, \quad (2.99)$$

$\varepsilon_i = \frac{E_i}{k_b T}$, ξ 是散射角, $\gamma^2 = mv^2/4k_b T$, c_{int} 是定容比热。为了得到碰撞积分

$\langle \{ \} \rangle$, 通过蒙特卡罗采样对 QC 计算结果进行统计平均, 即

$$\langle \{ \} \rangle = \int_0^\infty d \left(\frac{\bar{U}}{k_b T} \right) \sigma_{\{ \}}(\bar{U}) \exp \left(-\frac{\bar{U}}{k_b T} \right), \quad (2.100)$$

其中

$$\begin{aligned} \sigma_{\{ \}}(\bar{U}) &= \frac{\pi \hbar^6}{8\mu k_b^3 T_0^3 I_1 I_2} \left(\frac{8k_b T}{\pi \mu} \right)^{1/2} \\ &\times \int_0^{l_{max}} \int_0^{j_1_{max}} \int_0^{j_2_{max}} dj_1 dj_2 dl (2j_1 + 1)(2j_2 + 1)(2l + 1) \frac{\{ \}}{N}, \end{aligned} \quad (2.101)$$

N 是给定经典能量值下的采样数。

2.4 本章小结

本章内容主要介绍了后文进行高温热化学非平衡模拟时用到的物理模型及数学方法, 其中包括基于多温度模型的流动控制方程、热力学关系、输运系数和热化学松弛过程, 还有基于态-态模拟的流动控制方程、热力学关系和基元反应过程及速率。最后还介绍了通过 Improved Lennard-Jones 势函数构建势能面的方法以及计算振动态-态反应速率常数的量子-经典混合动力学方法。

第3章 高温热化学非平衡效应初探

第一章引言中提到，由于激波压缩和粘性阻滞作用，飞行器在高超声速飞行时激波后气体的温度可高达几千度甚至上万度，如此高的温度使得气体发生一系列复杂的热化学过程。这些微观的物理化学过程会改变宏观流动，从而对气动力、热产生重要的影响。因此本章主要研究高温热化学非平衡效应的作用机理和其对流动的影响。

本章第一节先从简单的高焓圆柱绕流入手，采用三种不同的热化学模型（包括冻结、热非平衡、热化学非平衡）来分析振动松弛及化学反应等热化学过程对流动的影响，从而建立对热化学非平衡效应的直观印象。随后在第二节中针对高焓双楔流动中复杂的高焓激波-边界层干扰问题，除了采用上述三种不同的热化学模型计算基本流动结构外，还在基本流的基础上进行线性全局稳定性分析，并讨论热化学非平衡效应对全局不稳定模态的影响。

3.1 高焓圆柱绕流中的热化学非平衡效应

本小节关注的流动是简单的高焓二维圆柱绕流，采用的计算外形如图 3.1 所示，圆柱的半径为 1 m。自由来流条件选自 Holden et al (2013) 在 LENS XX 膨胀风洞做的高焓双锥实验 Run4 的来流工况，因为这一来流条件总焓足够高，可以充分体现热化学非平衡效应的影响。来流条件具体为： $M_\infty = 12.82$ ， $\rho_\infty = 9.64 \times 10^{-4} \text{ kg/m}^3$ ， $T_\infty = 652 \text{ K}$ ， $u_\infty = 6497 \text{ m/s}$ 以及 $h_0 = 21.77 \text{ MJ/kg}$ 。并且圆柱壁面无滑移非催化，且固定壁温为 300 K。

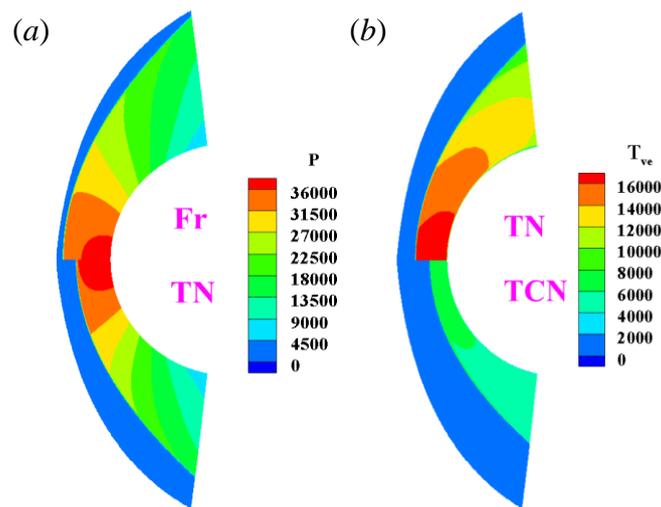


图 3.1 (a)Fr 与 TN 模型的压力云图；(b)TN 与 TCN 模型的振动温度云图

Figure 3.1 (a) pressure contours of Fr and TN models; (b) vibration temperature contours of TN and TCN models

下面采用三种不同的热化学模型，包括冻结（记为 Fr）、热非平衡（记为 TN）以及热化学非平衡（记为 TCN）。Fr 模型假设气体为量热完全气体，TN 模型考虑振动松弛但没有化学反应，而 TCN 模型考虑振动松弛及化学反应等有限速率热化学过程。振动松弛采用 Landau-Teller 模型（Landau and Teller, 1936），化学反应模型采用五组分空气（N、O、N₂、O₂、NO），并且使用 Park 90 反应速率常数及平衡常数（Park, 1990）。此外输运系数的求解采用 Wilke 混合率（Wilke, 1950），而振动-离解耦合模型采用 Park 双温度模型（Park, 1990）。上述物理化学模型在第二章有详细描述。

此外，本节数值计算均采用郝佳傲博士^①开发的并行有限体积求解器 PHAROS（郝佳傲, 2017），其中无粘通量采用修正 Steger-Warming 格式（MacCormack, 2014）计算，粘性通量采用二阶中心差分计算，时间推进采用线松弛并行（data parallel line relaxation, DPLR）方法（Wright et al., 1998）。经过网格无关性验证后，计算网格确定为 500 × 300，其中 500 为驻点线上的网格点。计算中 CFL 数为 10³，并且对于本节中所有算例，总密度残差二范数都下降了 10 个数量级。

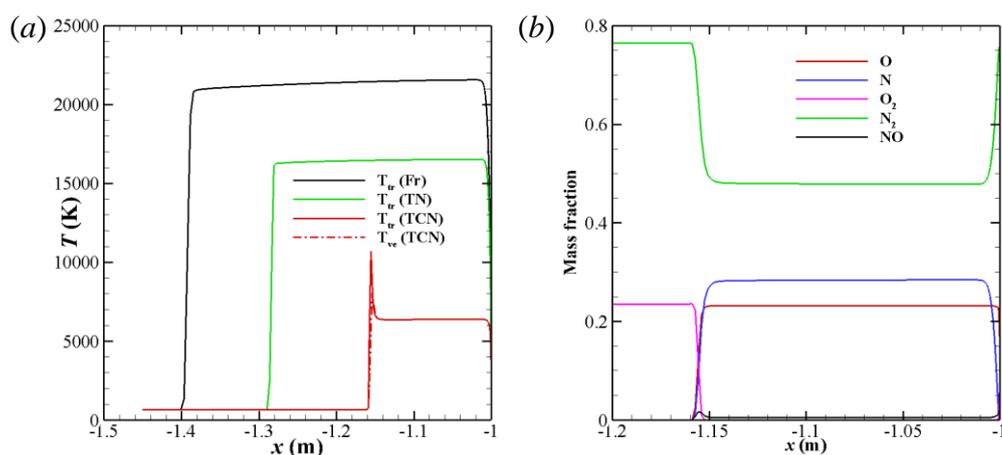


图 3.2 驻点线上(a)不同热化学模型的温度分布及(b)TCN 模型得到的组分分布

Figure 3.2 (a) temperature distributions of different thermochemical models and (b) species distribution of TCN model along the stagnation line

图 3.1 给出了 Fr 与 TN 模型的压力云图以及 TN 与 TCN 模型的振动温度云图。图 3.2 给出了驻点线上不同热化学模型的温度分布及 TCN 模型得到的组分分布。可以明显看到，由于振动激发吸收了热量，TN 模型得到的流场平均温度（ T_r ）显著低于 Fr 模型，而从压力云图可以看出 Fr 和 TN 模型的波后压力值相当，因此 TN 模型流场气体密度增加，从而激波脱体距离变小。进一步考虑化学反应后，由于离解反应也吸热，TCN 模型得到的流场平均温度相比 TN

^① 在进行本章基本流计算与全局稳定性分析过程中，得到了郝佳傲博士（香港理工大学）的有益帮助和指导。

模型大幅降低，所以激波脱体距离进一步缩小。从 TCN 模型得到的驻点线组分分布可以看出，波后近一万度的高温已经使 O_2 全部离解， N_2 也部分离解，并且由于该算例圆柱半径大，在驻点线上存在很长的平衡区，热化学非平衡主要体现在激波后和壁面附近。

对高焓圆柱绕流的分析发现，振动激发及离解反应等吸热过程对流动的热力学参数影响很大，很大程度地改变了流场结构。吸热导致温度降低，从而密度增加、激波脱体距离减少这一现象在下一节高焓双锥流动中也会出现。

3.2 高焓激波-边界层干扰中的热化学非平衡效应

激波-边界层干扰问题 (shock-wave/boundary-layer interaction, SWBLI) 常见于超声速飞行器的内流或外流壁面中 (Babinsky and Harvey, 2011)，其中激波诱导的流动分离被广泛关注。流动分离改变激波波系结构，进而影响壁面的气动力、热，甚至会在局部区域出现严重的力、热载荷。

文献中大量的研究工作集中于低焓超声速激波-边界层干扰问题，并且大都采用量热完全气体模型，对考虑真实气体效应的高焓高超声速激波-边界层干扰问题研究还比较少。因此，本小节通过采用不同热化学模型计算高焓二维双楔流动，分析热化学非平衡效应对高焓激波-边界层干扰的影响，同时讨论流动分离引起的全局不稳定性。

3.2.1 基本流分析

计算采用外形是二维双楔，如图 3.3 所示，第一个楔角固定不变 $\theta_1 = 15^\circ$ ，第二个楔角可变从而得到不同的脱体激波强度，变化范围在 $\theta_2 = 25-55^\circ$ 。并且将 θ_1 和 θ_2 的差值表示为 $\alpha = \theta_2 - \theta_1$ 。此外，两个楔面的长度均为 $L = 100 \text{ mm}$ ，并且在后文中采用 L 作为流动的特征长度。坐标系的原点位于第一楔面的前缘， x 轴沿水平方向， y 轴沿垂直方向。

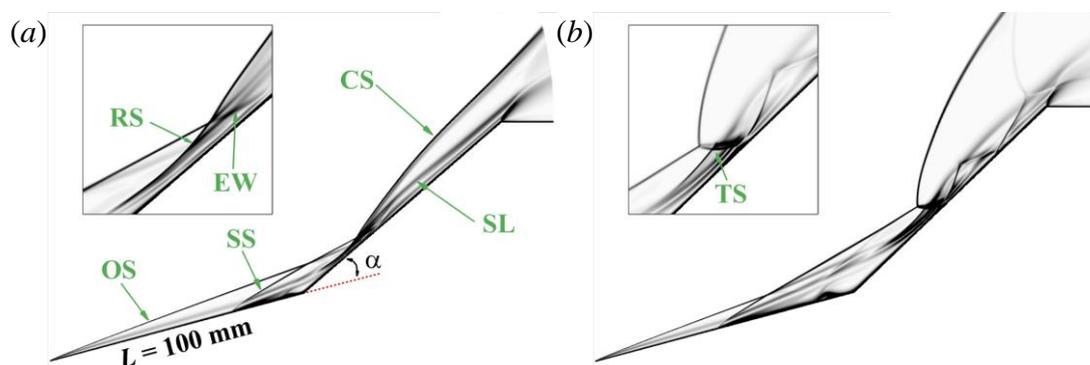


图 3.3 (a)TCN-26°和(b)Fr-29°的流动结构

Figure 3.3 Flow structures for (a) TCN-26° and (b) Fr-29°

计算中采用的物理化学模型均与上一小节一致，不再赘述。并且仍然分别考虑冻结、热非平衡、热化学非平衡三种情况，为方便起见，将在不同双楔外形（变 α 角）下上述三种模型得到的流动简记为 Fr- α 、TN- α 和 TCN- α 。自由来流条件仍取 Holden et al (2013) 在 LENS XX 膨胀风洞做的高焓双锥实验 Run4 的工况，这一来流条件的高总焓可以充分反映出热化学非平衡效应的影响。详细参数已在上一节中给出，来流的 N_2 质量分数为 76.5%， O_2 为 23.5%。

此外，计算中出口边界条件为一阶外推，壁面无滑移非催化且等温，即 $T_{tr,w}$ 和 $T_{ve,w}$ 均为 300 K，即壁温总温比为 $T_{tr,w}/T_0 = 0.0136$ 。计算中 CFL 数为 10^3 ，并且对于本节中所有算例，总密度残差二范数都至少下降了 8 个数量级，且壁面量的分布在迭代中不再变化。网格无关性验证中，在两个楔面的流向和壁法向分别生成三组不同密度的网格，包括 300×150 （粗）、 500×250 （中）和 900×450 （细）。近壁第一层网格的高度为 5×10^{-7} m，使得网格雷诺数小于 1。图 3.4 比较了 TCN- 26° 算例中通过上述不同密度网格得到的壁面摩擦系数 C_f 、斯坦顿数 St 和压力系数 C_p 的分布。 C_f 、 St 和 C_p 分别定义为

$$C_f = \frac{\tau_w}{0.5\rho_\infty u_\infty^2}, St = \frac{q_w}{0.5\rho_\infty u_\infty^3}, C_p = \frac{p_w}{0.5\rho_\infty u_\infty^2}, \quad (3.1)$$

其中 τ_w 、 q_w 和 p_w 分别为壁面剪切应力、热流和压力。从图 3.4 看出（图中竖直线标注双楔拐角的位置），中、细网格得到的壁面量分布几乎完全重合，因此后文中采用细网格进行基本流模拟。

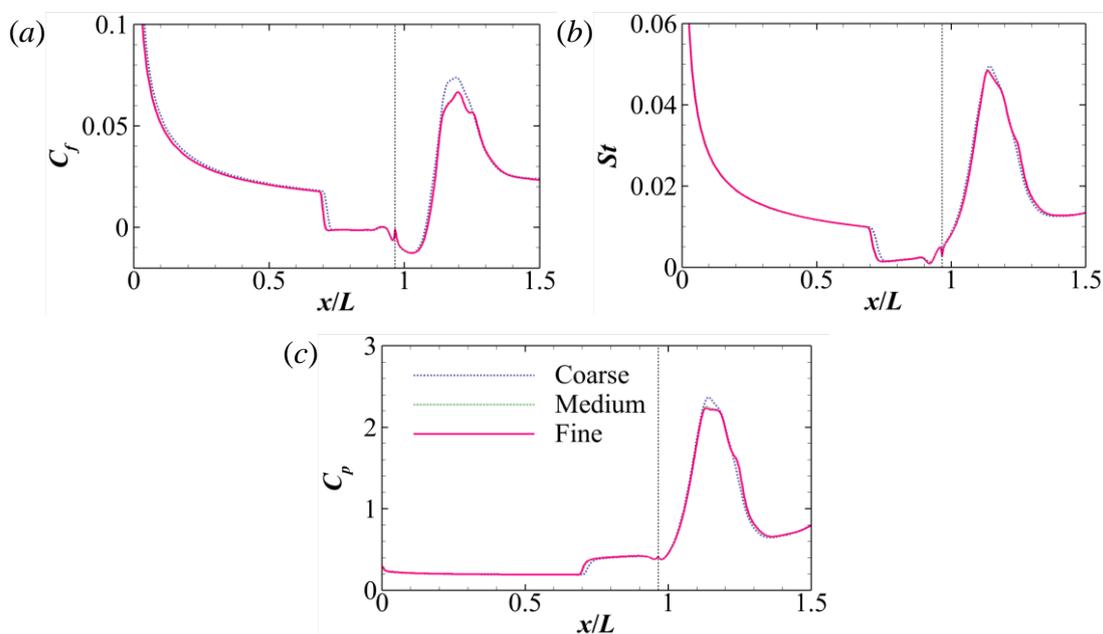


图 3.4 TCN- 26° 算例中通过不同密度网格得到的 C_f 、 St 和 C_p 分布

Figure 3.4 Distributions of C_f , St and C_p obtained on three different grids for TCN- 26°

随着 α 角逐渐增大（本节中 α 的最小增量取为 1° ），双楔流动大致经历以下

几个阶段：无分离、初始分离后形成单个分离泡、二次分离后在主分离泡底部出现第二个分离泡、最后发展出多个分离泡结构。在上述过程中，激波-激波的相互作用类型将从 Edney (1968) 定义的 VI 型 (如图 3.3a) 转变为 V 型 (如图 3.3b)。

图 3.3a 给出了 TCN-26°算例的流动结构，可以看到，高超声速来流经过两个楔面分别产生斜激波 (OS) 以及弯曲激波 (CS, 也称脱体激波)。并且由于 α 足够大，弯曲激波后产生的逆压梯度强，压升通过边界层内的亚声速区前传，在拐角附近引起流动分离。从而在分离区前缘出现分离激波 (SS)，SS 依次与 OS 和 CS 相交。SS、CS 与再附激波 (RS) 相交于三波点，产生膨胀波 (EW) 和一道沿着三波点向下游延伸的滑移线 (SL)，因此 TCN-26°算例的波系结构属于 Edney VI 型激波-激波相互作用。相比之下，Fr-29°算例的流动结构 (见图 3.3b) 符合 Edney V 型激波-激波相互作用，因为 SS 与 CS 相交后产生透射激波 (TS)，并且 TS 打到壁面后规则反射，在滑移线与壁面之间形成一连串的激波-膨胀波。

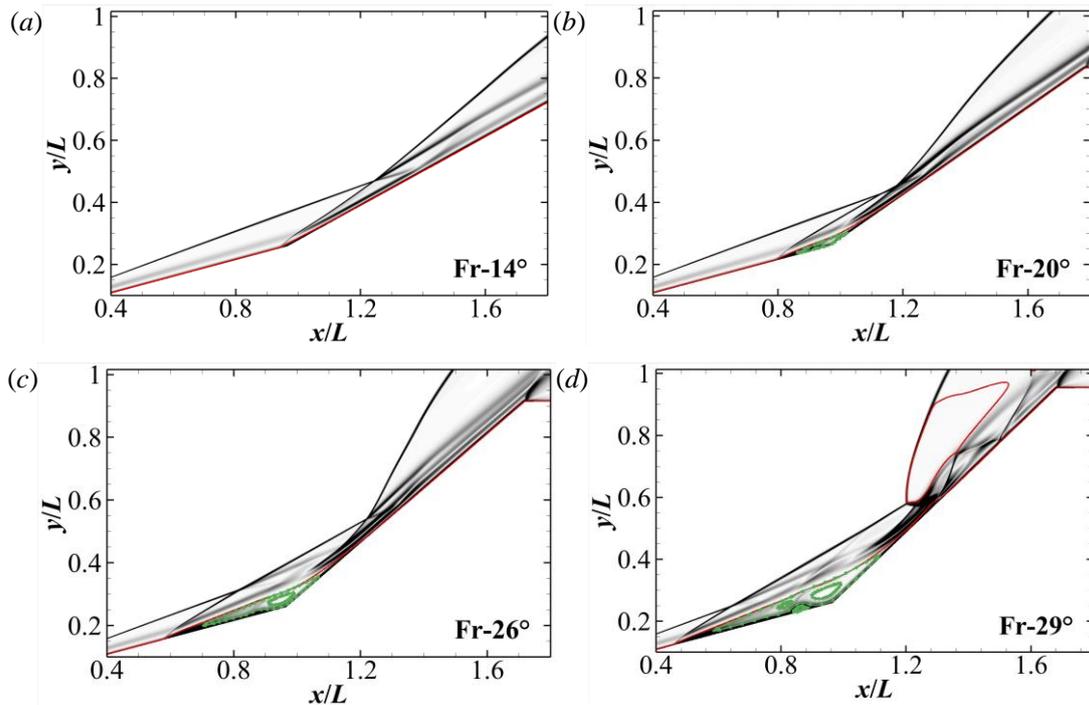


图 3.5 Fr-14°, Fr-20°, Fr-26°以及 Fr-29°算例的密度梯度云图

Figure 3.5 Contours of density gradient magnitude of Fr-14°, Fr-20°, Fr-26° and Fr-29°

下面通过 Fr、TN 和 TCN 三种模型的计算结果来详细分析热化学非平衡效应对高焓双楔激波-边界层干扰基本流的影响。Fr 模型的结果表明，初始分离的临界 α 角为 13°-14°，二次分离的临界 α 角为 25°-26°，激波-激波相互作用类型转变的临界 α 角为 28°-29°。图 3.5 显示了 Fr 模型得到的四个不同 α 角双楔外形

的密度梯度云图，并且叠加了声速线（红线）和分离区中的流线（绿线）。可以看到， $\alpha = 14^\circ$ 时，在双楔拐角附近形成了一个小的分离泡，这标志着初始分离的开始。随着 α 增大到 20° ，分离泡尺度也随之增大^①。 $\alpha = 26^\circ$ 时，在主分离泡的底部生成了一个小的分离泡，流动发生二次分离。上述三个 α 角的波系结构均属于 Edney VI 型激波-激波相互作用。而当 $\alpha = 29^\circ$ 时，二次分离泡变大，且主分离泡破裂，最后流动结构转变为 Edney V 型激波-激波相互作用。此外，由于 $\alpha = 29^\circ$ 时的弯曲激波强度大，弯曲激波后存在大范围的亚声速区。

对于 TN 模型，初始分离、二次分离和激波-激波相互作用类型转变的临界 α 角分别为 13° - 14° 、 24° - 25° 和 32° - 33° 。而 TCN 模型给出的三个临界 α 角分别为 13° - 14° 、 25° - 26° 和 39° - 40° 。可以看到，三种热化学模型得到的初始和二次分离的临界 α 角几乎一样。并且除了弯曲激波脱体距离因为考虑了振动激发和离解反应变小外，TN 模型与 TCN 模型的流动结构随 α 角变化规律类似于图 3.5 中 Fr 模型。此外，弯曲激波脱体距离变小也推迟了激波-激波相互作用类型的转变，表现为 TCN 模型的临界 α 角最大。图 3.6 给出了 TN- 33° 和 TCN- 40° 算例的密度梯度云图，可以明显看到 TN- 33° 和 TCN- 40° 算例中分离区已经分裂出多个涡旋，但流动仍是稳态解。而 Fr 模型在 α 角大于第二楔面的激波脱体角（ $\approx 30^\circ$ ）时，已无法得到定常收敛解，这与 Hornung et al (2021) 根据无粘机制提出的非定常判据是一致的。

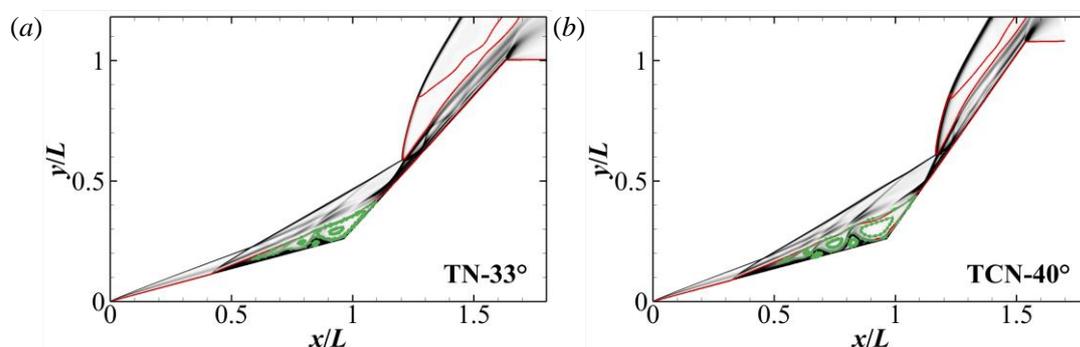


图 3.6 TN- 33° 和 TCN- 40° 算例的密度梯度云图

Figure 3.6 Contours of density gradient magnitude of TN- 33° and TCN- 40°

图 3.7 比较了 $\alpha = 26^\circ$ 时 Fr、TN 和 TCN 模型的归一化平动温度云图，其中黑线标注了激波位置。热化学非平衡效应（振动激发及化学反应）将能量从平动能分配到振动能与生成焓，因此弯曲激波后的平动温度在 TN 和 TCN 模型中依次降低。图 3.8 给出了 TCN- 26° 算例中组分 O、N、NO 的质量分数云图，其中粉红色线标注了激波位置。可以看到在弯曲激波后存在离解的诱导期，这一区域中振动激发占主导地位，几乎没有解离。再往下游，原子 O 和 N 的质量分数

^① 实际上，根据经典三层结构理论 (Neiland, 1969; Stewartson and Williams, 1969) 可以推出无量纲分离区长度与无量纲偏转角的 $3/2$ 次方成正比。

在弯曲激波和滑移线之间达到峰值。此外，在分离区和再附边界层中也存在氧原子，而由于 N_2 的离解能高，在上述区域中几乎没有氮原子。而 NO 的分布类似于 O ，这可以用高速率的 Zel'dovich 反应来解释。

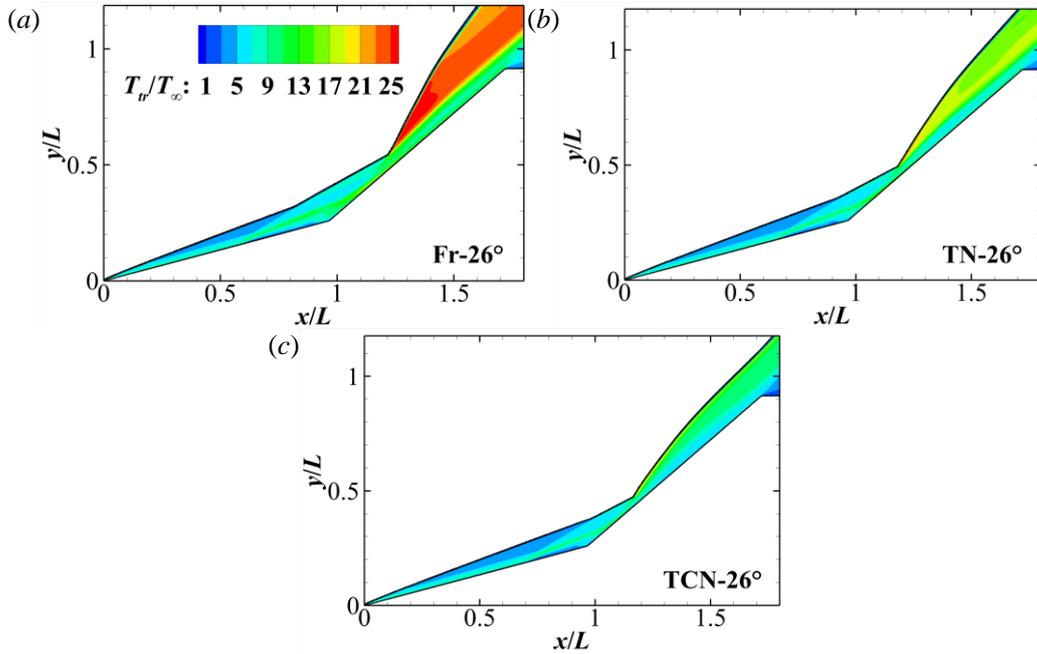


图 3.7 $\alpha = 26^\circ$ 时 Fr、TN 和 TCN 模型的归一化平动温度 (T_{tr}/T_{∞}) 云图

Figure 3.7 Contours of normalized translational temperature T_{tr}/T_{∞} for Fr, TN and TCN models as $\alpha = 26^\circ$

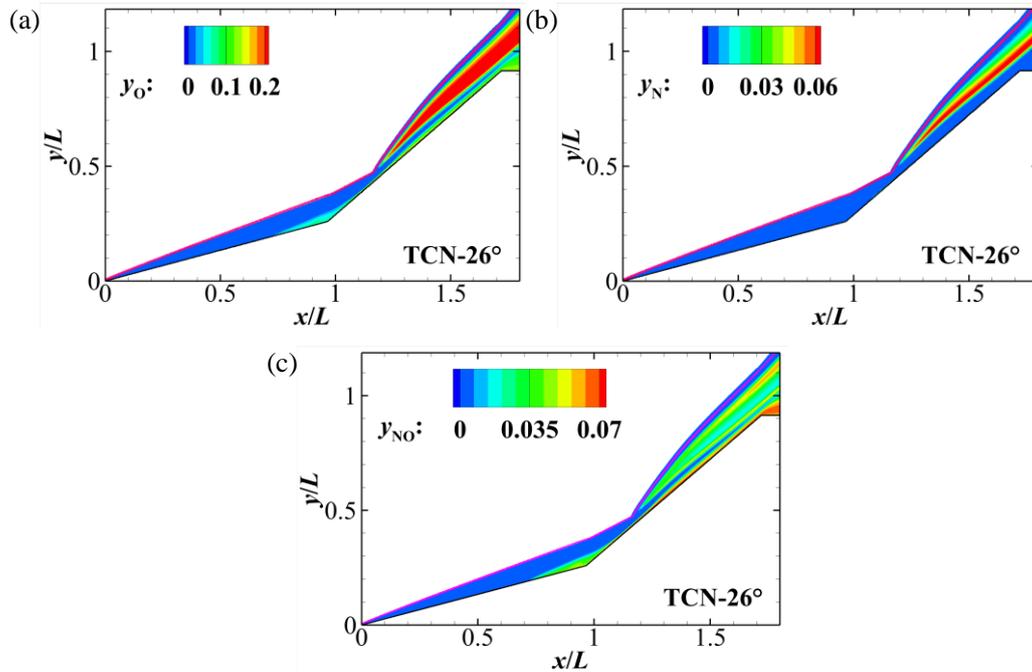


图 3.8 TCN-26°算例中组分 O、N、NO 的质量分数云图

Figure 3.8 Contours of mass fraction of O, N and NO for TCN-26°

图 3.9 给出了不同热化学模型在 $\alpha = 14^\circ$ (初始分离) 和 $\alpha = 26^\circ$ (二次分离) 时的壁面摩擦系数 C_f 、斯坦顿数 St 和压力系数 C_p 分布, 图中竖直线标记了双楔拐角位置。主分离泡的分离点和再附点 (在图中用圆点标出) 可根据 C_f 零点的最上游和最下游位置确定。 $\alpha = 14^\circ$ 时, 弯曲激波强度较弱, 波后的平动温度低, 所以热化学非平衡效应不显著。因此, 不同热化学模型的壁面参数分布以及初始分离临界 α 角几乎相同。而在 $\alpha = 26^\circ$ 时, 弯曲激波强度高, 热化学非平衡效应 (振动激发和离解反应吸热) 显著地减小了分离区尺寸。此外, 壁面斯坦顿数的变化规律与摩擦系数类似。还可以看到, 对于上述两个 α 角, 在第二个楔面上的压力系数峰值显著高于无粘理论预测值 (压力系数分布图中的水平线), 这是高超声速粘性干扰效应引起的 (Babinsky and Harvey, 2011)。而在第二个楔面的下游, 压力系数趋近于无粘理论预测值。特别地, $\alpha = 26^\circ$ 的平台压力系数随着振动激发和离解反应的发生而降低, 而压力系数峰值则呈现相反的趋势。最后可以看到, 二次分离是由主分离泡底部回流边界层的逆压梯度导致的, 具体表现为双楔拐角前出现的压力低谷 (“dip”)。

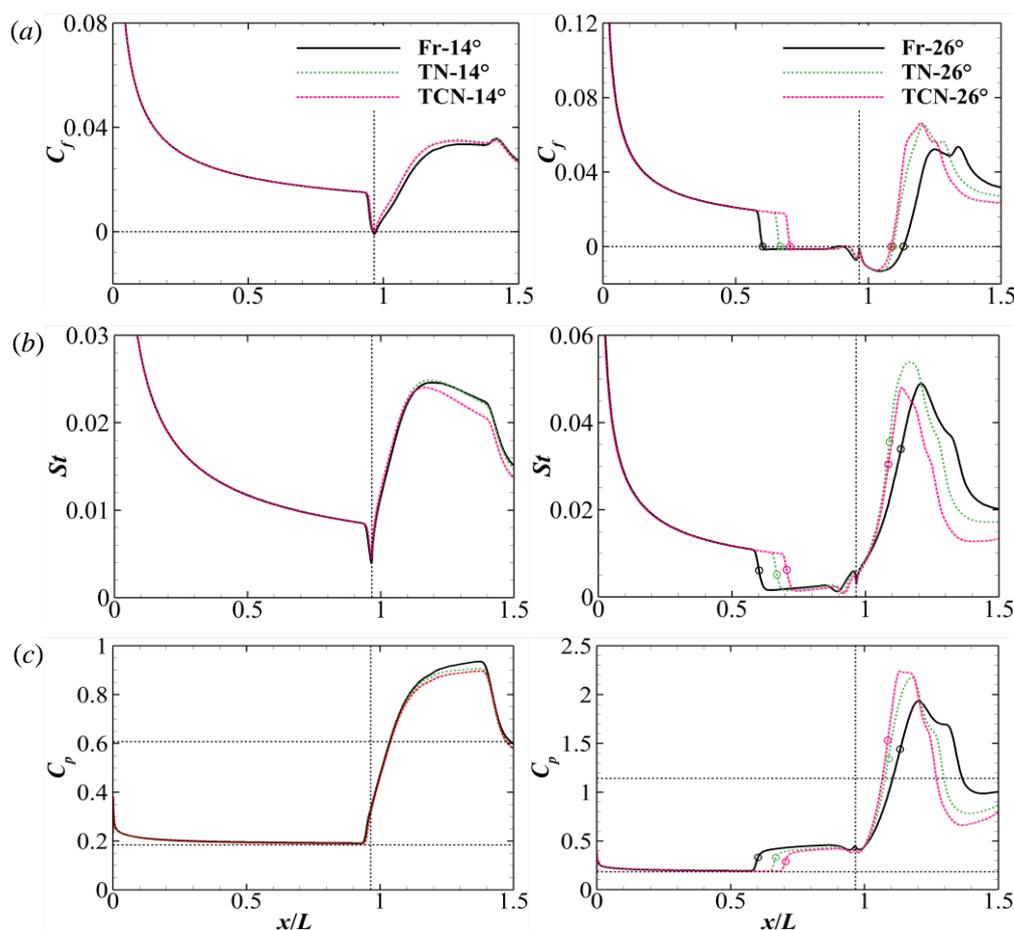


图 3.9 不同热化学模型在 $\alpha = 14^\circ$ (左) 及 26° (右) 时的 C_f 、 St 和 C_p 分布

Figure 3.9 Distributions of C_f , St and C_p as $\alpha = 14^\circ$ (left column) and 26° (right column) for the Fr, TN and TCN models

为了进一步考察热化学非平衡效应对逆压梯度的影响，图 3.10 绘制了 TCN-26°算例的无量纲流向压力梯度云图（叠加了分离区内的流线），以及不同热化学模型得到的无量纲流向压力梯度的壁面分布（圆点标记分离点）。其中， s^* 是从拐角处算起沿壁面的无量纲距离，负值表示处于第一个楔面。主分离泡分离点附近压力梯度的突然增加是分离激波引起的，而压力梯度在压力平台区几乎为零，并在到达拐角之前变为负值，这是主分离泡涡核中心的低压在壁面上留下的“足迹”引起的^①。对于不同的热化学模型，压力梯度负峰值的大小相近，这解释了为什么它们的二次分离临界角相当。

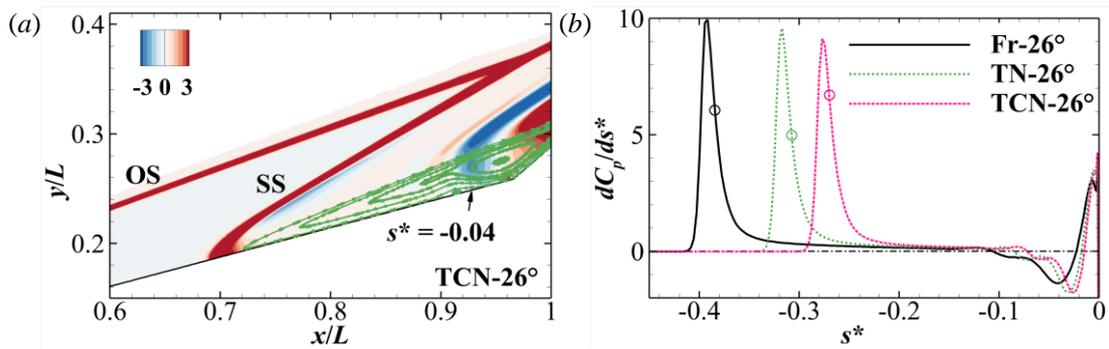


图 3.10 (a)TCN-26°算例的无量纲流向压力梯度云图和(b)不同热化学模型得到的无量纲流向压力梯度的壁面分布

Figure 3.10 (a) Contour of the nondimensional streamwise pressure gradient for TCN-26° and (b) distributions of streamwise gradient of the surface pressure coefficient along the model surface for Fr-26°, TN-26°, and TCN-26°

总的来说，对于高焓双楔流动的激波-边界层干扰问题，振动松弛和化学反应等热化学过程会显著改变气体的热力学和输运性质，导致分离激波的脱体距离减小，激波-激波相互作用变弱，从而分离区尺寸也随之减小。上述热化学非平衡效应对激波-边界层干扰基本流的影响是直观的，下面研究热化学非平衡效应对激波-边界层干扰全局不稳定性的影响。

3.2.2 全局稳定性分析

通过前面分析看到，二维双楔激波-边界层干扰中存在流动分离。而流动分离可能诱发全局不稳定模态，从而出现三维流动结构甚至非定常（Hao et al., 2021; Cao et al., 2021; Sidharth et al., 2018; Theofilis, 2011）。三维流动结构可能显著不同于二维流动结构，因此高焓激波-边界层干扰的线性全局稳定性还不清楚，并且其中的热化学非平衡效应也有待研究。

在线性全局稳定性分析（Theofilis, 2011）中，假设守恒变量 U 可以分解为二维稳态解（基本流）和三维小扰动，即

^① 涡核的低压是由于旋转离心力导致的，Jeong 和 Hussain（1995）对此有专门的论述。而这一低压区降低了涡核下方壁面处的压力。

$$U(x, y, z, t) = \bar{U}(x, y) + U'(x, y, z, t), \quad (3.2)$$

其中 U' 的控制方程通过对守恒变量 U 的控制方程线性化得到，并且采用二阶有限体积法离散 (Sidharth et al., 2018)。线性化的无粘通量在间断区用修正 Steger-Warming 格式 (MacCormack, 2014) 计算，而在平滑区用中心格式计算减少数值耗散。此外，二阶中心差分用于离散线性化的粘性通量。

向量 U' 可以进一步假设成以下模态形式

$$U'(x, y, z, t) = \hat{U}(x, y) \exp \left[-i(\omega_r + i\omega_i)t + i\frac{2\pi}{\lambda_z}z \right], \quad (3.3)$$

其中 \hat{U} 是二维本征函数， ω_r 为角频率， ω_i 为增长率， λ_z 为展向波长。将式 (3.3) 代入线性化控制方程后，可以得到以下本征值方程

$$\bar{A}\hat{U} = (\omega_r + i\omega_i)\hat{U}, \quad (3.4)$$

其中 \bar{A} 是由无粘、粘性通量以及源项的 Jacobian 矩阵组成的全局矩阵，是一个大型稀疏矩阵。对于上述给定 λ_z 的本征值问题，使用 ARPACK (Sorensen et al., 1996) 软件中的隐式重启 Arnoldi 算法求解。并且求解过程中求逆步骤通过 SuperLU 软件的 LU 分解算法实现 (Li, 2005) ^①。

全局稳定性分析的边界条件为：所有扰动在入口边界设置为零；在出口边界处使用一阶外推；而壁面上边界条件为

$$\hat{u} = \hat{v} = \hat{w} = \hat{T}_r = \hat{T}_{ve} = \frac{\partial \hat{p}}{\partial n} = 0. \quad (3.4)$$

此外，在计算域的入口和出口边界均设置缓冲层 (sponge layers)，以确保扰动不会在这些边界上反射 (Mani, 2012)。

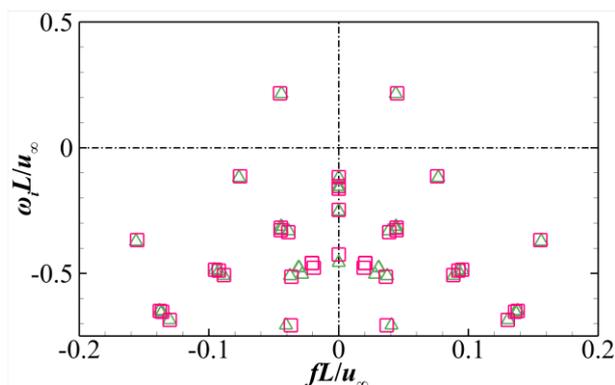


图 3.11 在最不稳定的展向波长 $\lambda_z/L = 0.1337$ 下，不同网格得到的 TCN-26° 算例本征谱。其中三角形、方形分别表示中、细网格结果

Figure 3.11 Eigenvalue spectra obtained on different grids for TCN-26° at the most unstable spanwise wavelength $\lambda_z/L = 0.1337$. Triangles: medium grid; squares: fine grid

^① SuperLU 大内存计算中的参数设置得到了 Xiaoye Sherry Li 博士 (Lawrence Berkeley National Laboratory) 的帮助。

全局矩阵的 LU 分解非常占用内存，尤其当采用 TCN 模型时，其变量数比量热完全气体 (Fr) 多五个。为了减少计算成本，本节的全局稳定性分析是基于中网格 (500×250) 得到的基本流。通过比较中、细网格分别得到的 TCN-26° 算例 (在最不稳定的展向波长 $\lambda_z/L = 0.1337$ 下，见后文讨论) 的本征谱来验证网格独立性。图 3.11 可以看到，中、细网格的结果几乎一致。

下面具体研究热化学非平衡效应对高焓双楔流动全局不稳定性的影响，在不同展向波长上对二维基本流施加三维扰动，分析扰动量的增长率和频率。图 3.12 给出了 Fr、TN 和 TCN 三种模型得到的最不稳定模态的增长率。 α 角较小时，流动是全局稳定的，在所有展向波长上增长率均为负值。随着 α 角增大，Fr 和 TN 模型在 $\alpha = 19^\circ$ 时出现全局不稳定模态，而 TCN 模型的全局不稳定推迟到 $\alpha = 20^\circ$ ^①。并且在这些算例中，最不稳定的模态都是定常的，即 $\omega_r=0$ 。随着 α 角进一步增大，最大增长率也随之增加，且对应的波长向更大的值偏移。在基于量热完全气体的超声速压缩拐角流动中，也观察到类似的全局不稳定行为 (Hao et al., 2021)。此外，在相同的 α 角下，流动因考虑热化学非平衡效应而更稳定，并且最不稳定的展向波长也减小，这表明该全局不稳定模态 (记为 M1) 的波长与分离区大小成正比。

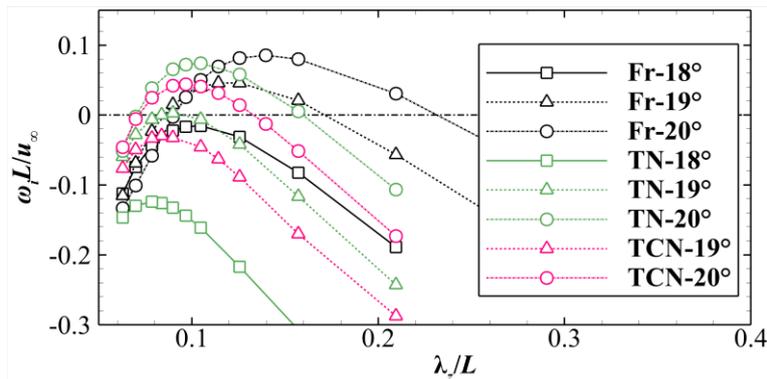


图 3.12 不同热化学模型得到的不稳定模态增长率随展向波长的变化

Figure 3.12 Variation of growth rates of the least stable modes as a function of spanwise wavenumber for the Fr, TN, and TCN models

图 3.13 给出了 $\alpha = 20^\circ$ 时 Fr、TN 和 TCN 模型得到的最不稳定模态的展向速度扰动 w' (左栏) 和平动温度扰动 T_{tr}' (右栏) 实部云图，从蓝色到红色表示 w' 分布在 $\pm 0.67|w'|_{\max}$ 之间以及 T_{tr}' 分布在 $\pm 0.2|T_{tr}'|_{\max}$ 之间。图中还显示了激波位置和分离区顶部的流线，且分离点和再附点用实心圆圈标记。可以看到，尽管分离区大小差别很大，不同热化学模型的最不稳定模态却有相似的结构。与之前文献中 (Hao et al., 2021; Cao et al., 2021; Sidharth et al., 2018) 对超声速

^① Hao et al. (2021) 给出了低焓 ($T_w/T_0 \sim O(1)$) 超声速压缩拐角、双楔、双锥流动的全局不稳定边界，也就是不稳定模态增长率开始大于 0 的临界偏转角。在最近的合作研究中，我们将这一全局不稳定边界拓展到高焓 ($T_w/T_0 \ll 1$) 情况。

双楔和压缩拐角流动的全局不稳定性分析^①类似， w' 和 T_{tr}' 并不局限于分离区内，还向下游沿着再附边界层延伸，最后形成壁面热流流向条带（Cao et al., 2021）。

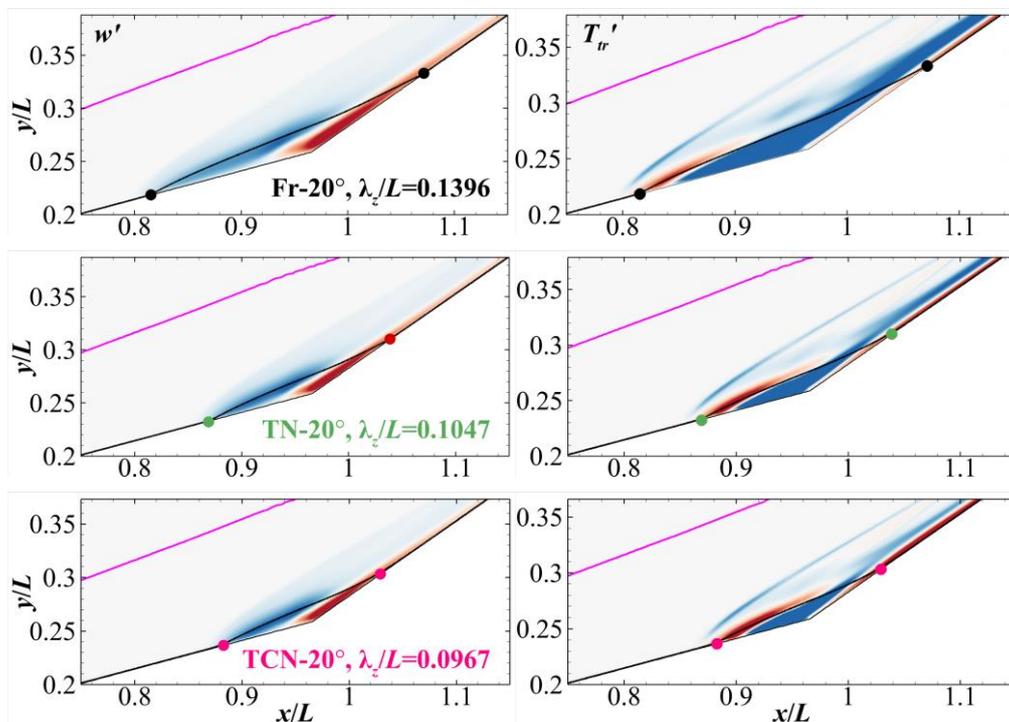


图 3.13 $\alpha = 20^\circ$ 时 Fr、TN 和 TCN 模型得到的最不不稳定模态的展向速度扰动 w' （左栏）和平动温度扰动 T_{tr}' （右栏）实部云图

Figure 3.13 Contours of the real parts of spanwise velocity perturbation w' (left column) and translational temperature perturbation T_{tr}' (right column) corresponding to the most unstable modes at $\alpha = 20^\circ$ for the Fr, TN and TCN models

接着以 TCN-26°算例的全局不稳定性分析为例，来了解 α 角进一步增大后对全局不稳定性的影响。图 3.14 给出了 TCN-26°算例中不同模态增长率随展向波长的变化，其中与图 3.12 相同的模态仍称为模态 1 (M1)。当 λ_z/L 从右侧靠近 0.2 时，M1 和另一个定常模态 (M5) 在 ω 虚轴上 (因为 $\omega_r=0$) 相互靠近，随后离开 ω 虚轴并形成非定常模态 (M2) 及其共轭模态。随着 λ_z/L 进一步降低至 0.1，M2 及其共轭模态又回到 ω 虚轴并分叉出两个新的定常模态 M3 和 M6。而在更小的 λ_z/L 下，增长率为负值，流动稳定。可以看到，TCN-26°算例的最不不稳定 (即增长率最大) 模态是 M2，其增长率在 $\lambda_z/L = 0.1337$ 处达到峰值，此时对应的频率约为 $f = 2.86$ kHz ($fL/u_\infty = 0.044$)，远小于流动特性频率。此外图 3.14 中还存在另一个非定常模态 M4，但其增长率很小。

① 这些文献中均采用量热完全气体计算，不考虑热化学非平衡效应。

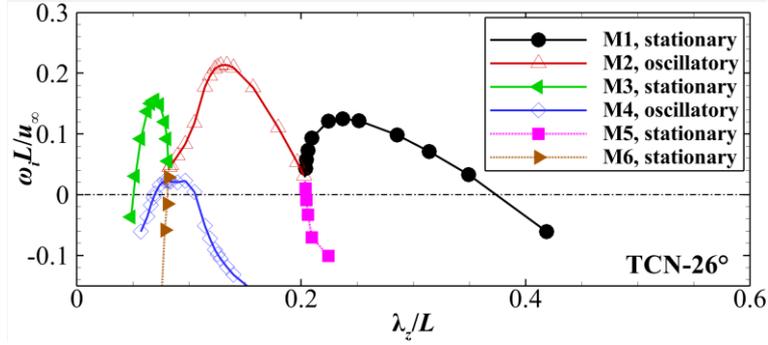


图 3.14 TCN-26°算例中不同模态增长率随展向波长的变化

Figure 3.14 Growth rates of the unstable modes as a function of spanwise wavelength for TCN-26°

图 3.15 进一步给出了 TCN-26°算例中不稳定模态 M1-3 在各自最不稳定扰动波长下的展向速度扰动 w' 实部云图, 从蓝色到红色表示 w' 分布在 $\pm 0.67|w'|_{\max}$ 之间, 并且激波位置为粉红色线标出。可以看到, M1 和 M3 在结构上类似于超声速压缩拐角流动中发现的临界偏转角之上的长波长和短波长不稳定模态 (Hao et al, 2021)。而 M2 的结构则兼容了 M1 和 M3 的部分特征, 实际上在超声速压缩拐角流动中也发现了类似的非定常模态, 但其增长率要小于短波长模态 (Hao et al, 2021)。

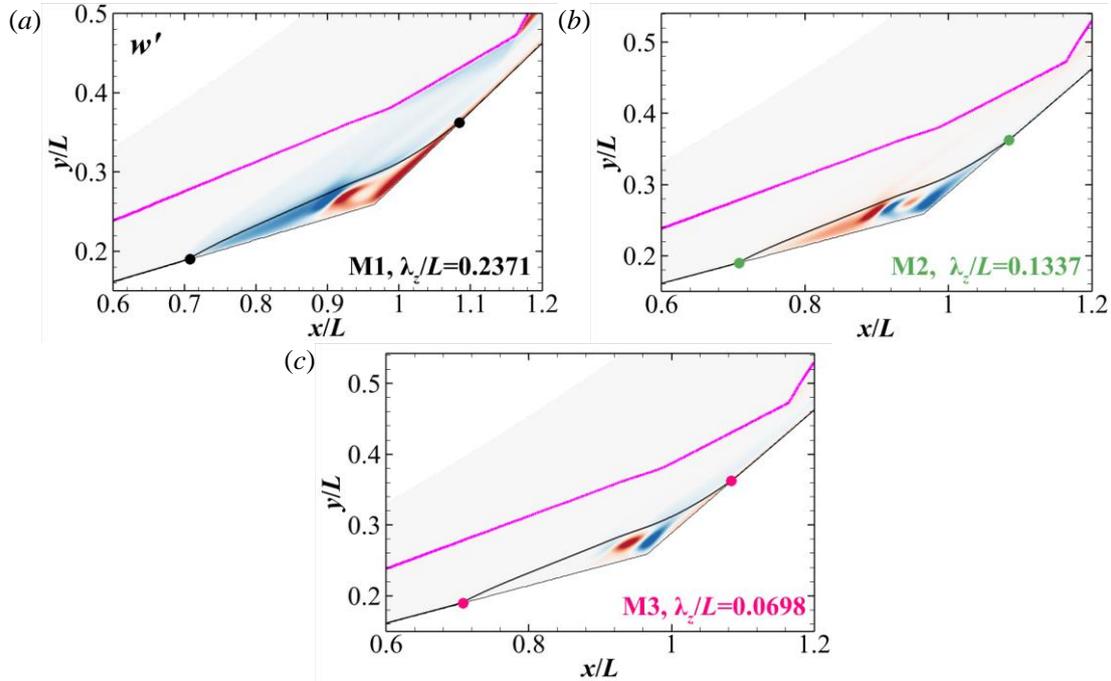


图 3.15 TCN-26°算例中不稳定模态 M1-3 在各自最不稳定扰动波长下的展向速度扰动 w' 实部云图

Figure 3.15 Contours of the real parts of spanwise velocity perturbation w' for modes 1–3 at the most unstable wavelengths for TCN-26°

实际上，热化学非平衡效应可以通过两种方式作用于全局不稳定性。一是如第 3.2.1 节所述，通过振动松弛和化学反应等热化学过程改变基本流结构。二是扰动量本身也可以经历热化学非平衡过程，这对应于线性化控制方程中的源项 Jacobian 矩阵。为了检验上述第二种机制的大小，图 3.16 比较了 TCN-26°算例中 M2 在最不稳定波长下有或没有源项 Jacobian 矩阵分别得到的本征谱。结果表明两个本征谱（其中绿色圆圈为考虑源项 Jacobian 矩阵的结果）近乎重叠，说明扰动量是“热化学冻结”的，也就是第二种作用机制对全局不稳定性影响很小。

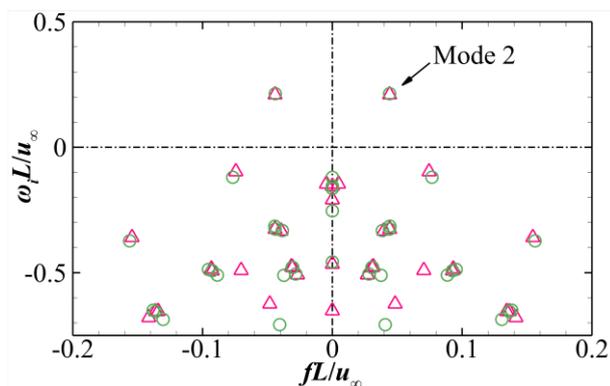


图 3.16 TCN-26°算例中考虑或不考虑源项 Jacobian 矩阵得到的 M2 本征谱

Figure 3.16 Eigenvalue spectra corresponding to the most unstable spanwise wavelength of mode 2 for TCN-26° with and without the source Jacobian

3.3 本章小结

在本章中，通过采用冻结、热非平衡和热化学非平衡三种不同的热化学模型，首先计算了来流为马赫数 12.82、总焓 21.77 MJ/kg 的高焓圆柱绕流。分析发现，振动激发及离解反应等吸热过程对流动的热力学参数影响很大，很大程度地改变了流场结构。随后采用上述三种热化学模型研究了相同来流条件下高超声速二维双楔流动中的激波-边界层干扰问题，其中通过改变第二楔角来增大脱体激波强度。二维基本流结果表明，不同热化学模型得到的分离区尺寸差别很大，TCN 模型的分离区最小，并且其分离激波的脱体距离也最小。但是初始分离和二次分离的临界 α 角对热化学非平衡效应却不敏感，三种模型得到的分离临界 α 角差别不大。

最后，在二维基本流上进行全局不稳定分析后发现，当超过不稳定临界 α 角后，流动中出现三维全局不稳定模态，并且热化学非平衡效应推迟了不稳定临界 α 角，相当于起稳定流动的作用。此外，扰动量本身几乎是“热化学冻结”的，因此热化学非平衡效应稳定流动的作用机制主要是其改变基本流结构、减小分离区尺寸。

第4章 一维流动的高置信度态-态模拟

上一章的计算结果表明，内能激发及化学反应等热化学过程对流动的热力学参数影响很大，显著地改变了流场结构及全局不稳定特性。因此，在热化学非平衡流动的模拟中，更准确地描述热化学非平衡效应是至关重要的。上一章计算中采用的多温度模型不能表征分子内态的真实分布，因此无法充分体现强热化学非平衡流动中的非 Boltzmann 效应。而态-态模拟方法从分子内态能级之间的跃迁过程出发，将能级视为单独的组分，原理上可以更好地揭示高温流动中的非平衡特性和热化学耦合规律。因此本章采用态-态模拟方法计算正激波后流动的热化学松弛过程及高温辐射特性，一方面分析正激波后流动的非平衡特性，另一方面通过与实验结果比较来检验态-态模拟的可靠性。

4.1 正激波后流动的振动态-态模拟

本小节研究 O_2/O 混合物和五组分空气 $N_2/N/O_2/O/NO$ 混合物在正激波后的松弛过程。由于所选算例中波后最高温度仅约 10000 K，电子自由度近乎冻结，因此仅考虑气体分子的基态电子能级，采用振动态-态模拟方法来计算。

4.1.1 主控方程及振动态-态反应速率

气体过正激波后的热化学松弛过程一般采用一维欧拉方程组来描述。在双温度模型框架下 ($T_t=T_r=T_v$, T_v)，流动控制方程由公式(2.1)简化为

$$\begin{cases} \frac{\partial}{\partial x}(\rho_c u) = \omega_c \\ \frac{\partial}{\partial x}(\rho u^2 + p) = 0 \\ \frac{\partial}{\partial x} \left[\rho u \left(h + \frac{u^2}{2} \right) \right] = 0 \\ \frac{\partial}{\partial x}(\rho u e_v) = \omega_v \end{cases}, \quad (4.1)$$

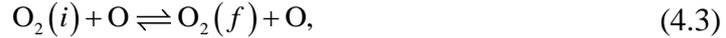
其中各项物理含义与公式(2.1)一致。而在振动态-态模拟框架下，流动控制方程由公式(2.54-56)简化为

$$\begin{cases} \frac{\partial}{\partial x}(\rho_{ci} u) = \omega_{ci} \\ \frac{\partial}{\partial x}(\rho u^2 + p) = 0 \\ \frac{\partial}{\partial x} \left[\rho u \left(h + \frac{u^2}{2} \right) \right] = 0 \end{cases}, \quad (4.2)$$

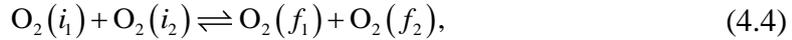
其中 ρ_{ci} 和 ω_{ci} 为组分 c (共有 ns 种组分) 的第 i 振动能级 (共有 i_{max} 个振动能

级) 的密度和反应源项, 并且 ω_{ci} 的具体表达式为公式(2.66)。求解方程组(4.1)和(4.2)时, 假设激波内不发生振动松弛与化学反应, 激波后气体状态(即松弛初始边界)通过 Rankine-Hugoniot 关系 (Anderson, 2006) 计算。为克服计算中可能出现的“刚性”问题(尤其对于态-态模拟), 上述方程组采用隐式后向差分法推进求解。

为了更直观地体现 ω_{ci} 中所包含的基元反应过程, 下面以 O_2/O 混合物为例, 给出 ω_{ci} 的具体表达式。对于 O_2/O 混合物, 振动态-态模拟采用的 O_2 振动能级数目为 46 (见表 2.1), 涉及的基元反应有振动-平动 (V-T) 传能过程



振动-振动-平动 (V-V-T) 传能过程



以及离解-复合 (D-R) 反应



可以看到, 离解-复合反应与分子的振动能级有关, 体现了振动-离解耦合效应。综合基元反应过程(4.3-5)可以得到分子 O_2 各振动能级和原子 O 的反应源项分别为

$$\begin{aligned} \frac{N_{\text{Av}}}{M_{\text{O}_2}} \omega_{\text{O}_2(i)} = & \sum_f \{ k_{V-T}(f \rightarrow i) n_{\text{O}_2(f)} n_{\text{O}} - k_{V-T}(i \rightarrow f) n_{\text{O}_2(i)} n_{\text{O}} \} \\ & + \sum_{i_2} \sum_{f_1} \sum_{f_2} \{ k_{V-V-T}(f_1, f_2 \rightarrow i, i_2) n_{\text{O}_2(f_1)} n_{\text{O}_2(f_2)} \} \\ & - \sum_{i_2} \sum_{f_1} \sum_{f_2} \{ k_{V-V-T}(i, i_2 \rightarrow f_1, f_2) n_{\text{O}_2(i)} n_{\text{O}_2(i_2)} \} \\ & + \sum_M \{ k_{V-D}^M(c \rightarrow i) n_M n_{\text{O}}^2 - k_{V-D}^M(i \rightarrow c) n_M n_{\text{O}_2(i)} \}, \end{aligned} \quad (4.6)$$

$$\frac{N_{\text{Av}}}{M_{\text{O}}} \omega_{\text{O}} = -2 \cdot \sum_M \sum_i^{i_{\max}} \{ k_{V-D}^M(c \rightarrow i) n_M n_{\text{O}}^2 - k_{V-D}^M(i \rightarrow c) n_M n_{\text{O}_2(i)} \}, \quad (4.7)$$

其中, k_{V-V-T} 和 k_{V-T} 分别为 V-V-T 和 V-T 过程的反应速率常数, $k_{V-D}^M(i \rightarrow c)$ 和 $k_{V-D}^M(c \rightarrow i)$ 分别为振动能级 i 的离解和复合速率常数。在后文计算中, 这些基元反应速率常数使用的是表 2.2 中的 VT5、VVT1 及 DR4 的数据来源, 其中 VVT1 数据(即公式(4.4)的基元反应速率常数)为本文计算结果^①, 因此下面介绍速率常数计算所采用的解析无微扰半经典 FHO 模型 (Kerner, 1958; Zelechow et al., 1968; Adamovich et al., 1995)。对于公式(4.4)所示的 V-V-T 基元过程, FHO 模型给出的反应概率为

^① 本文计算了 VVT1 (O_2+O_2 , 约 13 万个跃迁过程) 和 VVT2 (N_2+N_2 , 约 22 万个跃迁过程) 速率常数, 这些数据公开, 如有需要可联系作者获取。

$$P(i_1, i_2 \rightarrow f_1, f_2) = \left[\sum_{r=0}^n \exp\left(-\frac{\varepsilon}{2}\right) \sqrt{(i_{12}-r)!(f_{12}-r)!} \times \exp[-i(f_{12}-r)\xi] \sum_{l=0}^{n-r} \frac{(-1)^l}{l!(i_{12}-r-l)!(f_{12}-r-l)!\varepsilon^l} \right]^2, \quad (4.8)$$

其中 $i_{12} = i_1 + i_2$, $f_{12} = f_1 + f_2$, $n = \min(i_{12}, f_{12})$, 而 $C_{i,j}^k$ 为

$$C_{i,j}^k = 2^{-k/2} \binom{k}{i-1}^{1/2} \binom{k}{j-1}^{-1/2} \sum_{v=0}^{j-1} (-1)^v \binom{k-i+1}{j-v-1} \binom{i-1}{v}, \quad (4.9)$$

$\binom{a}{b}$ 为二项式系数。当相互作用势能为纯排斥势时, 即 $V(r) = \exp(-ar)$, ε 和 ξ 的表达式为 (Zelechow et al., 1968)

$$\varepsilon = S_{V-T} \frac{8\pi^3 \omega m^2 \gamma^2}{\alpha^2 h \mu} \sinh^{-2} \left(\frac{\pi \omega_a}{\alpha v_a} \right), \quad (4.10)$$

$$\xi = 2\sqrt{S_{V-V}} \frac{m\gamma^2 \alpha v_a}{\mu \omega_a}, \quad (4.11)$$

其中 h 是普朗克常数, 而 S_{V-T} 和 S_{V-V} 是非共线效应修正, 在本文应用中分别取为 4/9 和 1/27; 对于 O_2+O_2 和 N_2+N_2 碰撞, α 分别取为 4.2 和 4.0 \AA^{-1} 。若共线分子间势能为 Morse 势能, 也可以得到相应的 ε 和 ξ 的表达式 (Adamovich et al., 1995)。此外,

$$\mu = \frac{m_A m_B}{m_A + m_B}, \gamma = \frac{m_A}{m_A + m_B}, m = \frac{m_{AB} m_{CD}}{m_{AB} + m_{CD}}, \quad (4.12)$$

其中 AB 和 CD 分别为公式(4.4)中的第一和第二个双原子分子。另外, ω_a 是振子的平均频率

$$\omega_a = \frac{(\omega_{AB} + \omega_{CD})}{2}, \omega_{AB} = \begin{cases} \left| \frac{\varepsilon_{v,i_1} - \varepsilon_{v,f_1}}{\hbar(i_1 - f_1)} \right|, & i_1 \neq f_1 \\ \left| \frac{\varepsilon_{v,i_1} - \varepsilon_{v,f_1}}{\hbar} \right|, & i_1 = f_1 \end{cases}, \quad (4.13)$$

v_a 是平均碰撞速度

$$v_a = \frac{(v_i + v_f)}{2}, v_f = \sqrt{v_i^2 + \frac{2\hbar}{m} \omega_a (i_{12} - f_{12})}. \quad (4.14)$$

最后, 对于非共振 V-V-T 基元过程, 即 $i_{12} = f_{12}$ 且 $\omega_1 \neq \omega_2$ 的情况, 需要作以下替换以防止计算发散 (Adamovich et al., 1995)

$$\rho \rightarrow \rho \frac{\varphi}{\sinh(\varphi)}, \varphi = \frac{(\omega_{AB} - \omega_{CD})}{2\alpha v_a}. \quad (4.15)$$

此外需要说明的是, 在计算含极高振动量子数的多量子跃迁时, 常常出现非物

理的跃迁概率，这是因为大数阶乘在数值运算中不好处理。所以在构建数据库时，采用 Nikitin 和 Osipov (1977) 提出的渐近公式来计算上述含高振动量子数的多量子跃迁概率。

得到跃迁概率后可通过数值积分给出反应速率

$$k(T_{tr}) = Z \left(\frac{m}{k_B T} \right) \int_0^{\infty} P(u) \exp\left(\frac{-mu^2}{2k_B T_{tr}} \right) u du, \quad (4.16)$$

其中 $Z = \sigma \sqrt{\frac{8k_B T}{\pi m}}$ 为碰撞频率，对于 O_2+O_2 和 N_2+N_2 碰撞， σ 分别取为 35 和 44 \AA^2 ； u 为碰撞粒子对相对运动速率。图 4.1 比较了用 FHO 模型以及量子-经典混合方法 (QC, 相关结果在 7.2 节中介绍) 分别得到的 O_2+O_2 和 N_2+N_2 的 V-V-T 反应速率常数。可以看出，在图中所示的温度范围内，FHO 模型结果与更准确的 QC 结果符合较好，仅在低温 ($T < 1000$ K) 有一个量级的差别。可见 FHO 模型的计算精度是可以接受的，最重要的是，它的计算效率要比 QC 方法快得多。因此本文用 FHO 模型计算了 VVT1 (O_2+O_2 , 约 13 万个跃迁过程) 和 VVT2 (N_2+N_2 , 约 22 万个跃迁过程) 速率常数，而要用 QC 或者 QCT 方法计算这么大规模的数据所需的计算资源是不可想象的。

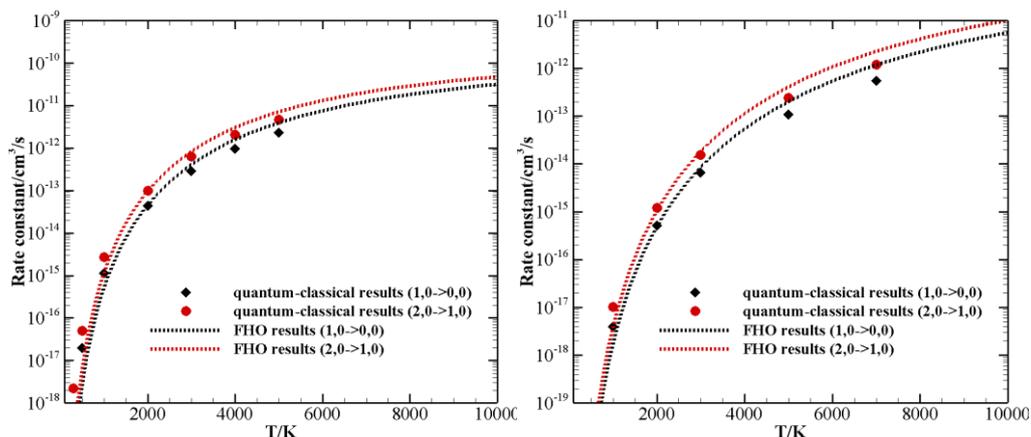


图 4.1 FHO 模型和 QC 方法得到的 O_2+O_2 (左) 和 N_2+N_2 (右) 的 V-V-T 反应速率常数

Figure 4.1 Comparison of V-V-T rate coefficients for O_2+O_2 (left) and N_2+N_2 (right) calculated by FHO model and QC method

前面介绍的是 O_2/O 混合物，对于五组分空气 $N_2/N/O_2/O/NO$ 混合物，振动态-态模拟采用的 N_2 、 O_2 和 NO 振动能级数目分别为 61、46 和 48，如表 2.1 所给出的。而五组分空气混合物涉及的基元反应机理在表 2.2 中给出，反应源项 ω_{ci} 的表达式为公式(2.66)。

4.1.2 振动态-态模拟结果

接下来首先给出正激波后 O_2/O 混合物松弛过程的振动态-态模拟结果，采用

的计算条件来自 Ibraguimova et al (2013) 的实验工况, 在实验中他们通过分析吸收光谱中 Schumann-Runge 光谱带测得了正激波后 O_2 的振动温度和 O 的组分浓度分布。本小节选取其中总焓最大的一组实验条件 (即表 4.1 中的 Case3, 而 Case1 和 2 将在 6.2 节中讨论) 进行计算, 具体来流条件在表 4.1 中列出, 并且来流气体为纯氧分子 (即 $y_{O_2,\infty} = 1$)。

表 4.1 激波管实验条件 (Ibraguimova et al., 2013)

Table 4.1 Freestream conditions of shock tube experiment (Ibraguimova et al., 2013)

	U_∞ [m/s]	P_∞ [Torr]	T_∞ [K]	Ma_∞
Case1	3070	2.0	295	9.44
Case2	3950	1.0	295	12.06
Case3	4440	0.8	295	13.55

图 4.2 给出了振动态-态模拟得到的激波后各物理量随松弛距离 (其中横坐标的时间定义为距离与来流速度之比) 的变化曲线, 其中横坐标零点为刚过正激波的位置, 并且密度、压力及温度都用波后参数无量纲化。值得注意的是, 由于假设激波内不发生振动松弛与化学反应 (即振动温度和组分浓度过激波保持不变), 波后气体平动温度远大于振动温度。沿激波波后方向, 由于 V-T 和 V-V-T 传能使得 O_2 振动温度上升、气体平动温度下降; 与此同时, 波后高温使 O_2 发生离解, 因此氧原子质量分数增大。此外, 由于波后压力变化相对较小, 根据状态方程, 平动温度下降使得气体密度上升。上述变化, 随着松弛距离的增加, 变化趋势逐渐放缓, 最终达到平衡状态。

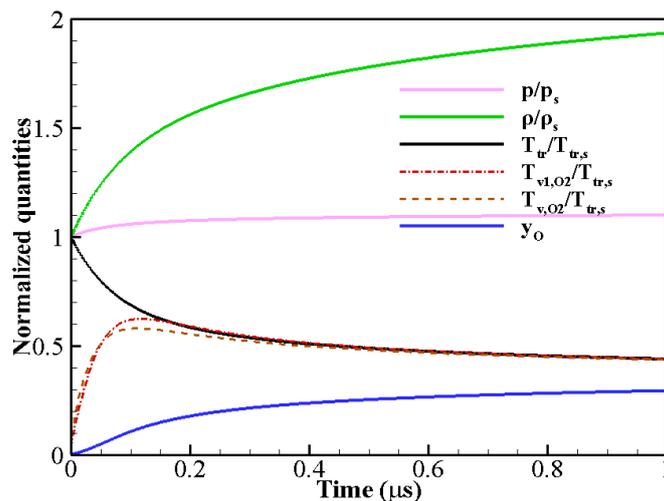


图 4.2 振动态-态模拟得到的各物理量随松弛距离的变化曲线

Figure 4.2 Calculated curves of physical quantities behind a normal shock wave using the vibrational state-to-state approach

图 4.2 还给出了由公式(2.60)定义的能量表征的平衡振动温度（即图中的 T_{v,O_2} ）与由公式(2.61)定义的第一振动激发态的振动温度（即图中的 T_{v1,O_2} ）。可以看到，两种振动温度的变化趋势基本一致。但在正激波附近， T_{v1,O_2} 低于 T_{v,O_2} ，这是振动激发使得高振动能级“过分布”的结果（从后文图 4.3 中可明显看出）。往波后下游发展，由于高振动能级的分子更容易发生离解反应，因此高振动能级呈现“欠分布”，所以 T_{v1,O_2} 高于 T_{v,O_2} ^①。而随着松弛距离的进一步增大，振动温度趋于平动温度，不同定义的振动温度也就不存在差别了。

为了详细分析松弛过程中的振动能级分布变化，图 4.3(a)给出了波后四个不同位置的归一化振动能级的数密度分布。在激波处（ $t = 0 \mu\text{s}$ ，时间定义为距离与来流速度之比），由于热化学反应尚未开始，振动能级处于低温状态下的平衡分布。通过激波后，由于振动能远小于平动能，V-T 和 V-V-T 过程首先发生。因此在 $t = 0.01 \mu\text{s}$ 处流场特征是振动松弛显著，离解反应尚处于诱导期，从而高能级的分子数密度显著大于 Boltzmann 分布的数密度（“过分布”）。此后，随着高能级的分子数密度逐步积累，离解反应开始发生并占据主导地位，这一区域内（ $t = 0.1, 1 \mu\text{s}$ ）的高能级分子数密度明显低于 Boltzmann 分布（“欠分布”）。这一方面是因为离解反应消耗了大量高能级分子，另一方面由于平动温度与振动温度趋近相等，无法通过 V-T 过程补充足够的高能级分子。此外，从上述不同时刻的数密度分布图均可看到，靠近 O_2 离解能的极高振动能级的数密度陡降，这是因为这些能级的离解速率很大。

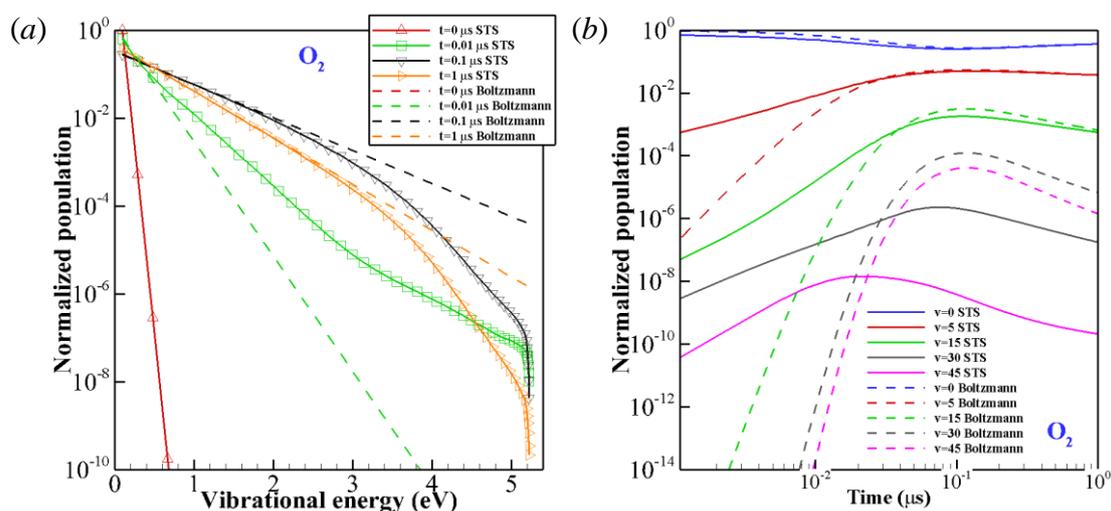


图 4.3 (a) 激波后不同位置振动能级归一化数密度分布；(b) 不同振动能级归一化数密度在激波后的分布

Figure 4.3 (a) Distribution of normalized number density of vibrational energy levels at different positions; (b) Distribution of normalized number density of different vibrational energy levels behind shock wave

① 作者认为可以将 T_{v1,O_2} 和 T_{v,O_2} 的交点位置作为振动松弛占优和离解反应占优的分界点。

图 4.3(b)给出了不同振动能级归一化数密度随着波后距离（横坐标时间定义为距离与来流速度之比）的变化。可以看出，除基态能级外，激发态振动能级均首先经历 V-T 和 V-V-T 过程使得归一化数密度逐渐增大，并显著偏离 Boltzmann 分布，以高能级尤为显著。另外，低振动能级与平动能的松弛快，在更短距离内趋近于 Boltzmann 分布，而高能级在随后的离解反应过程中被大量消耗。因此，气体中数密度更大的低能级更快趋于 Boltzmann 分布，呈现出热平衡状态；而高能级分子与化学反应耦合明显，要经过很长的松弛距离后才能达到热平衡状态，此时气体趋近于真正热化学平衡态。

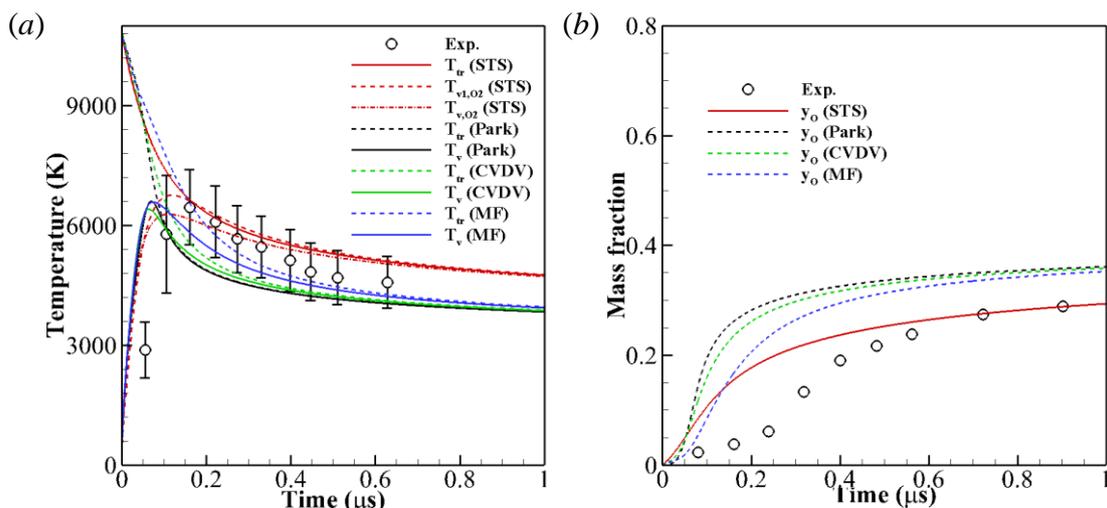


图 4.4 不同热化学模型预测的正激波后 (a) 温度分布及 (b) 氧原子质量分数分布

Figure 4.4 (a) Temperature distributions and (b) O mass fraction distributions behind shock wave calculated using different models

有了振动态-态模拟结果后，可以与常用的双温度模型结果进行比较。图 4.4 给出了正激波后（横坐标时间定义为距离与来流速度之比）气体温度和氧原子质量分数分布，其中包括态-态模拟、Park 模型（Park, 1987）、MF 模型（Macheret et al., 1994）及 CVDV 模型（Treanor and Marrone, 1962）四种方法得到的结果，同时还显示了 Ibraguimova et al (2013) 的实验结果。可以看到，在靠近激波后区域，各双温度模型比实验结果和态-态模拟都更快地达到振动温度峰值，这说明 Landau-Teller 模型给出的振动松弛速率偏大。此外，Park 模型和 CVDV 模型预测的波后氧原子质量分数显著大于实验结果和态-态模拟，说明前两种模型给出的非平衡离解反应速率过大。这一方面是由于 Park 模型和 CVDV 模型中定义的非平衡因子不够准确，另一方面是因为计算中采用的是 Park (1990) 给出的平衡离解反应速率常数，在 7.2 节中会看到，Park 的离解反应速率常数要大于 QCT 给出的速率常数。

从图 4.4 中的氧原子质量分数分布还可以看到，MF 模型能较好地捕捉激波后的离解反应诱导区。但在诱导区下游，MF 模型预测的氧原子质量分数同样

显著大于实验结果和态-态模拟，这也是因为计算中采用的是 Park (1990) 给出的平衡离解反应速率常数。最后，由于上述三种双温度模型的离解速率均过大，离解消耗振动能，因此三种双温度模型预测的振动温度在离解诱导区下游均显著低于实验测量值，甚至超出了实验测量误差带。

从图 4.4 中还可以看到，态-态模拟预测的振动温度峰值更靠近实验结果，并且氧原子质量分数分布与实验数据符合最好。总的来说，常用的双温度模型预测结果比较发散，且都未能较好地复现正激波后的非平衡过程，而态-态模拟结果最接近实验测量值，有较高的置信度。但是还应该看到，态-态模拟结果与实验不是完美吻合，这可以从以下两方面分析原因。一是振动态-态反应速率常数的精度仍有待进一步提高，上述计算中的 V-V-T 基元过程速率常数是通过半经典 FHO 模型得到的，尽管 FHO 模型有其高效快速计算的优势，但其精度可能有所欠缺。二是实验数据有其自身的不确定性，实际上实验中振动温度的测量误差可达 ± 1000 K，而由于 Ibragimova et al (2013) 是通过振动温度推算（而不是直接测量）氧原子质量分数，因此后者同样会有较大的误差。

前文中得到了正激波后 O_2/O 混合物的热化学松弛规律和非平衡流动特性，一个自然的想法是将 O_2/O 混合物推广到五组分空气 $N_2/N/O_2/O/NO$ 混合物。因此在采用表 4.1 中 Case3 来流条件的基础上，将来流气体改变为 N_2/O_2 混合物（即 $y_{O_2,\infty} = 0.233$, $y_{N_2,\infty} = 0.767$ ）。

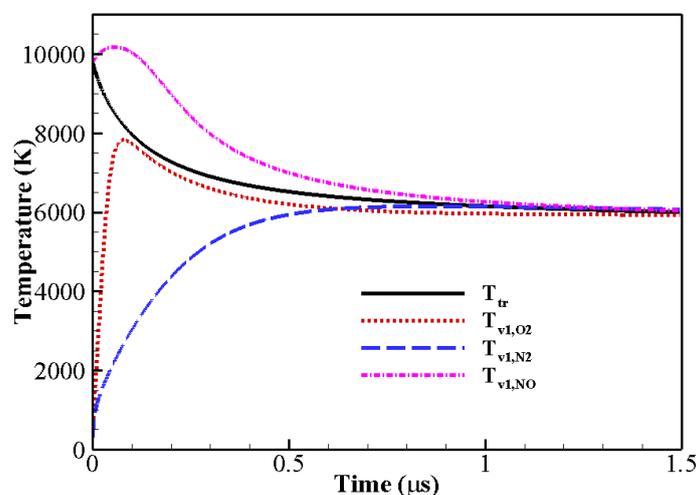


图 4.5 空气五组分振动态-态模拟得到的波后温度变化曲线

Figure 4.5 Temperature distributions behind shock wave obtained by vibrational state-to-state simulation

图 4.5 给出了 O_2 、 N_2 和 NO 的第一振动激发态定义下的振动温度（即图中的 T_{vl,O_2} 、 T_{vl,N_2} 和 $T_{vl,NO}$ ）。可以看到，上述三个振动温度的演化趋势有很大的不同。相比于 T_{vl,N_2} ， T_{vl,O_2} 在波后更迅速地增加，这是因为 O_2 参与的 V-T 和 V-V-T 基元过程的速率更快（可以从图 4.1 中看出）。有趣的是，在激波后 $T_{vl,NO}$

一开始很接近平动温度，这是因为 Zel'dovich 反应速率的平动温度依赖性，导致波后生成的 NO 分子（来流气体并没有 NO 分子）能够迅速热平衡化。相反地，因为来流气体中含 O₂ 和 N₂ 并且它们在过激波后的振动温度仍为来流温度，所以波后的 O₂ 和 N₂ 振动能级是显著的热非平衡。波后三个振动温度的显著不同说明了双温度模型仅用一个振动温度来描述气体混合物是不准确的。此外，在大于 1 μs 的区域，上述三个振动温度都趋于平动温度，流动接近热平衡状态。

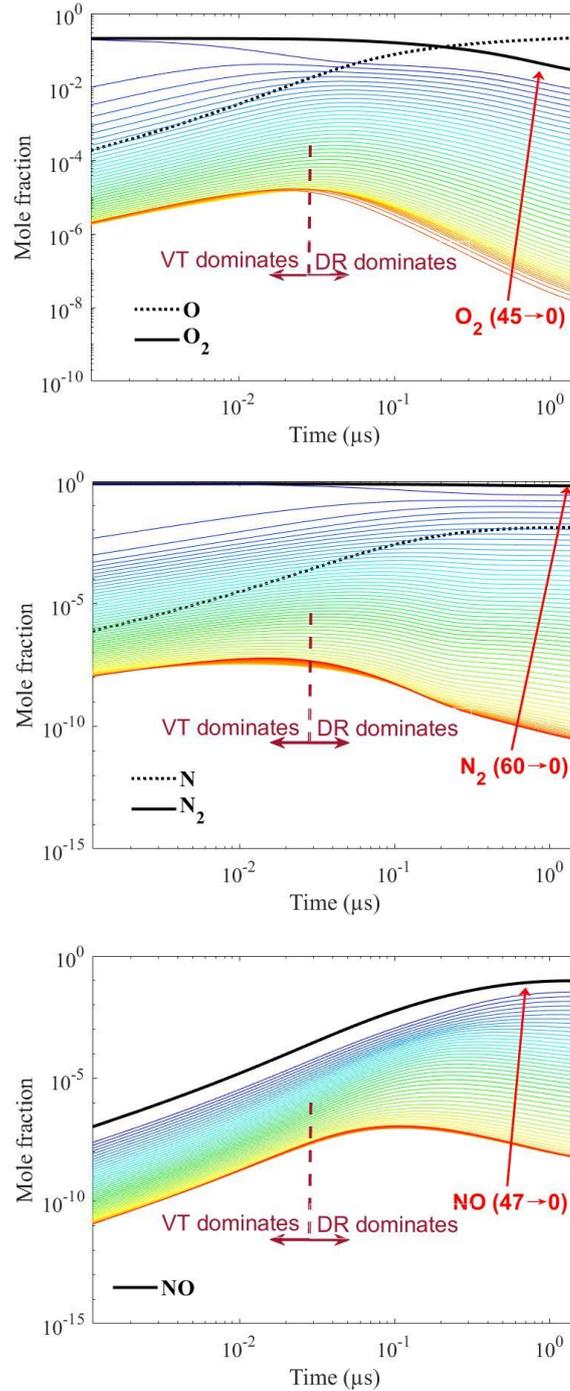


图 4.6 正激波后 O₂、N₂ 和 NO 振动能级的摩尔分数

Figure 4.6 Mole fractions of O₂, N₂ and NO vibrational levels behind shock wave

图 4.6 给出 O₂, N₂ 和 NO 所有振动能级的摩尔分数分布。可以看到, 刚过正激波后 O₂ 和 N₂ 激发态振动能级摩尔分数逐渐增加, 这表明振动松弛在波后首先占据主导地位, 大量低能级分子跃迁到高能级。随着高能级分子的持续积累, O₂ 和 N₂ 的离解反应逐渐加强, 因此其摩尔分数开始降低 (高能级尤为显著)。在高振动能级的摩尔分数曲线中可以明显分辨出极大值点, 这反映了振动松弛占优和离解反应占优的状态切换。还可以看到, O₂ 和 N₂ 的摩尔分数分布具有类似的规律, 但是由于 O₂ 离解能较低, 因此离解反应诱导区更短^①。随着 N 和 O 的生成, NO 分子振动能级摩尔分数也相应增加, 并且 NO 高振动能级出现极大值点要晚于 O₂ 和 N₂。

总的来说, 图 4.6 中给出的正激波后 N₂/N/O₂/O/NO 混合物的精细摩尔分数分布对了解波后非平衡演化规律有很大的帮助, 但是也应该注意到, 上述计算所需的计算量大约比双温度模型高两个量级。

4.2 激波管中火星大气高温非平衡辐射

火星探测任务中飞行器进入火星大气层的飞行速度大约为 6-9 km/s, 这一过程中辐射热流的贡献很大, 当以超过 8.5 km/s 的速度飞行时预计辐射热流将贡献总热流的 80% 以上 (Braun et al., 1990)。并且由于飞行器速度快, 激波后温度高, 气体原子和分子的电子态^②分布显著地偏离 Boltzmann 分布, 因此辐射计算中需要考虑热化学非平衡效应。

最近, NASA Ames 的研究人员在 EAST 激波管中测量了激波加热 CO 流动中的非平衡辐射特性 (MacDonald et al., 2018)。Cruden et al (2018) 基于双温度模型和准稳态 (quasi-steady state, QSS) 假设 (以下简称为 2T-QSS) 对上述实验条件下 CO 和 C₂ 分子的辐射特性进行了计算, 结果表明 CO 分子第 4 正带系的真空紫外 (vacuum ultraviolet, VUV) 辐射光谱与实验测量值不符, 并且计算低估了 C₂ 的 Red 波段辐射的峰值。

理论计算与实验数据的较大差别可能来自计算中对电子态所作的 QSS 假设 (Macdonald et al., 2016), 因此本小节采用电子态-态模拟方法 (Hong et al., 2020b) 来得到激波后电子态能级的非平衡分布, 从而计算 EAST 激波管实验中 CO 和 C₂ 分子的高温非平衡辐射特性。

4.2.1 电子态-态模拟及基元过程

本小节的电子态-态模拟方法是将原子和分子的电子态能级视为独立的气体组分, 而对于振动、转动自由度, 则采用双温度模型 ($T_t=T_r=T_{tr}$, T_v) 处理。因

^① 从图中不容易直接看出, 但可通过详细比较 O₂ 和 N₂ 第一振动能级的摩尔分数曲线来论证这一观点。

^② 由于电子态间的能级差远大于振动态、转动态的能级差, 因此在辐射计算中更关注电子态能级分布。

此，在上述理论框架下，气体过正激波后的热化学松弛过程可以采用以下一维欧拉方程组来描述

$$\begin{cases} \frac{\partial}{\partial x}(\rho_{ci}u) = \omega_{ci} \\ \frac{\partial}{\partial x}(\rho u^2 + p) = 0 \\ \frac{\partial}{\partial x}\left[\rho u\left(h + \frac{u^2}{2}\right)\right] = -\frac{\partial q_{rad}}{\partial x} = -\Lambda \cdot 4\pi \int_0^{\infty} j_{\nu} dv \\ \frac{\partial}{\partial x}(\rho u e_v) = \omega_v \end{cases}, \quad (4.17)$$

其中 ρ_{ci} 和 ω_{ci} 为组分 c （共有 ns 种组分）的第 i 电子能级（共考虑 i_{max} 个电子能级）的密度和反应源项。能量方程中的 $-\frac{\partial q_{rad}}{\partial x}$ 项体现了辐射和流动的耦合效应，其中 Λ 是逃逸因子，在“光学薄”假设下， Λ 等于 1，此时辐射和流动的耦合效应最显著；在“光学厚”假设下， Λ 等于 0，此时流动不受辐射影响。此外，振动能源项采用 2.1.4.3 中介绍的 Park（1987）模型。激波后气体状态（即松弛初始边界）通过 Rankine-Hugoniot 关系（Anderson, 2006）计算，方程组(4.17)采用隐式后向差分法推进求解。

电子态-态模拟中反应源项 ω_{ci} 包括以下基元反应过程：

1) 重粒子碰撞激发（heavy particle impact excitation, HPIE）



其中 M 为重粒子， A_{ci} 为组分 c 第 i 电子能级的分子式。正、逆反应速率分别用 $k_{HPIE,M}(ci \rightarrow cj)$ 和 $k_{HPIE,M}(cj \rightarrow ci)$ 表示。

2) 电子碰撞激发（electron impact excitation, EIE）



其中 e^- 为电子。正、逆反应速率分别用 $k_{EIE}(ci \rightarrow cj)$ 和 $k_{EIE}(cj \rightarrow ci)$ 表示。

3) 重粒子碰撞离解（heavy particle impact dissociation, HPID）



其中 $A_{c'}$ 和 $A_{f'}$ 为 A_{ci} 离解后的产物。正、逆反应速率分别用 $k_{HPID,M}(ci \rightarrow c'f')$ 和 $k_{HPID,M}(c'f' \rightarrow ci)$ 表示。

4) 电子碰撞离解（electron impact dissociation, EID）



正、逆反应速率分别用 $k_{EID}(ci \rightarrow c'f')$ 和 $k_{EID}(c'f' \rightarrow ci)$ 表示。

5) 电子碰撞电离（electron impact ionisation, EII）



其中 A_c^+ 为组分 c 电离产物的分子式。正、逆反应速率分别用 $k_{EII}(ci \rightarrow c^+)$ 和 $k_{EII}(c^+ \rightarrow ci)$ 表示。

6) 辐射跃迁 (radiative transition, RT)

$$A_{ci} \rightleftharpoons A_{cj} + hv, \quad (4.23)$$

其中光子的能量 hv 等于 ci 和 cj 能级之间的能量差。正、逆反应速率分别用 $A(ci \rightarrow cj)\Lambda_{ci,cj}$ 和 $A(cj \rightarrow ci)\Lambda_{cj,ci}$ 表示, 其中 $A(ci \rightarrow cj)$ 为自发辐射概率, $\Lambda_{ci,cj}$ 为 ci 到 cj 辐射跃迁的逃逸因子。

考虑以上基元反应过程, 可以得到反应源项 ω_{ci} 的表达式为

$$\begin{aligned} \frac{N_{Av}}{M_c} \omega_{ci} = & \sum_M \sum_{j \neq i} \{ k_{HPIE,M}(cj \rightarrow ci)n_{cj}n_M - k_{HPIE,M}(ci \rightarrow cj)n_{ci}n_M \} \\ & + \sum_{j \neq i} \{ k_{EIE}(cj \rightarrow ci)n_{cj}n_{e^-} - k_{EIE}(ci \rightarrow cj)n_{ci}n_{e^-} \} \\ & + \sum_M \{ k_{HPID,M}(c', f' \rightarrow ci)n_{c'}n_{f'}n_M - k_{HPID,M}(ci \rightarrow c', f')n_{ci}n_M \} \\ & + \{ k_{EID}(c', f' \rightarrow ci)n_{c'}n_{f'}n_{e^-} - k_{EID}(ci \rightarrow c', f')n_{ci}n_{e^-} \} \\ & + \{ k_{EII}(c^+ \rightarrow ci)n_{c^+}n_{e^-}n_{e^-} - k_{EII}(ci \rightarrow c^+)n_{ci}n_{e^-} \} \\ & + \sum_{j>i} \Lambda_{cj,ci} A(cj \rightarrow ci)n_{cj} - \sum_{j<i} \Lambda_{ci,cj} A(ci \rightarrow cj)n_{ci}. \end{aligned} \quad (4.24)$$

通过耦合求解方程组(4.17)和(4.24)可以得到激波后电子态能级的非平衡分布。而文献中采用的 QSS 假设实际上是认为方程组(4.24)中各式的左右两端均为 0, 从而将问题简化为求解 n_{ci} 的耦合线性代数方程组。

下面给出本小节电子态-态模拟中采用的原子、分子电子态。在 EAST 激波管实验 (MacDonald et al., 2018) 中有 17 组试验来流均为纯 CO 分子 (即 90-106 号实验, 初始压力为 0.25 Torr), 其中测得了正激波后 C_2 分子 Swan 带系和 CO 分子第 4 正带系的辐射分布。由于来流为纯 CO 分子, 因此在计算中考虑以下气体混合物: CO_2 , CO , O_2 , C , O , C_2 , C^+ , O^+ , O_2^+ , CO^+ 以及 e^- 。并且由于 C_2 分子 Swan 带系为 $d^3\Pi_g$ 到 $a^3\Pi_u$ 的跃迁以及 CO 分子第 4 正带系为 $A^1\Pi$ 到 $X^1\Sigma^+$ 的跃迁, 因此将以下原子、分子电子态视为独立组分, 即 $CO\{X^1\Sigma^+, a^3\Pi, a^3\Sigma^+, d^3\Delta, e^3\Sigma^-, A^1\Pi\}$, $C_2\{X^1\Sigma^+_g, a^3\Pi_u, b^3\Sigma^-_g, A^1\Pi_u, c^3\Sigma^-_u, d^3\Pi_g\}$, $O\{^3P, ^1D, ^1S\}$ 和 $C\{^3P, ^1D, ^1S, ^5S^0\}$ 。而其他组分对辐射的贡献不大, 因此在计算中仅考虑其电子态基态。

除辐射过程外, 上述电子态所涉及的基元反应速率常数均取自 Johnston et al (2012) 总结的数据; 而对于辐射过程, 则采用 Potter (2011)^①提出的“光学可变”模型计算相应的反应速率, 并根据波长来计算逃逸因子。但是上述数据中缺少完整的 C_2 电子态 HPIE 及 HPID 过程速率常数, 因此本文通过理论计算对 C_2 基元反应速率常数加以补充。

对于 HPIE 过程, 采用 Park (2008) 给出的理论公式来近似计算速率常数。具体来说, 对于“光学允许”的 HPIE 过程, $ci \rightarrow cj$ 的正向跃迁速率为

^① 本小节电子态-态模拟方法的实现过程中, 得到了 Daniel Potter 博士 (University of Queensland) 的帮助。

$$k_{\text{HPIE},M}(ci \rightarrow cj) = 4 \times 10^{-15} \frac{g_{e,cj}}{g_{e,ci}} \left(\frac{8k}{\pi\mu} \right)^{0.5} \left(\frac{1}{10000} \right)^m T_{tr}^{m+0.5} \exp \left[-\frac{hc}{k_B T_{tr}} (\varepsilon_{e,cj} - \varepsilon_{e,ci}) \right], \quad (4.25)$$

$$m = -0.657 \times \log_{10} (7.7 \times 10^{20} K_{r,300} \mu^{0.5}), \quad (4.26)$$

其中 $K_{r,300}$ 是温度 300 K 时 $cj \rightarrow ci$ 的淬灭速率，应用到 C_2 分子时， $K_{r,300}$ 取为 $10^{-10} \text{ cm}^3/\text{s}$ ，实际上这个取值对高温的 $k_{\text{HPIE},M}(ci \rightarrow cj)$ 影响不大，尤其是在温度大于 5000 K 以上时。此外， $g_{e,ci}$ 是电子态 ci 的简并度， $\varepsilon_{e,ci}$ 是电子态 ci 的能量。

另一方面，对于光学禁戒的 HPIE 过程，反应速率的表达式为

$$k_{\text{HPIE},M}(ci \rightarrow cj) = \frac{g_{e,cj}}{g_{e,ci}} K_{r,300} \left(\frac{T_{tr}}{300} \right)^{0.5} \exp \left[-\frac{hc}{k_B T_{tr}} (\varepsilon_{e,cj} - \varepsilon_{e,ci}) \right]. \quad (4.27)$$

基于公式(4.25)和(4.27)，可以将 C_2 分子的 HPIE 速率常数表达为 Arrhenius 形式，即

$$k_{\text{HPIE},M}(ci \rightarrow cj) = A_{ij} \left(\frac{T_a}{6000} \right)^{n_{ij}} \exp \left[-E_{ij}/T_a \right], \quad (4.28)$$

其中 $T_a = (T_{tr} T_v)^{0.5}$ ，公式中的系数列于表 4.2。

表 4.2 C_2 分子的 HPIE 速率常数

Table 4.2 HPIE rate coefficients for C_2

基元反应	A_{ij} (cm^3/s)	n_{ij}	E_{ij} (K)	数据来源
$C_2(X^1\Sigma_g) + M \rightarrow C_2(a^3\Pi_u) + M$	9.54×10^{-10}	0.804	1030.5	本文
$C_2(X^1\Sigma_g) + M \rightarrow C_2(b^3\Sigma_g) + M$	1.34×10^{-9}	0.5	9257.4	本文
$C_2(X^1\Sigma_g) + M \rightarrow C_2(A^1\Pi_u) + M$	2.23×10^{-9}	0.804	12073.5	本文
$C_2(X^1\Sigma_g) + M \rightarrow C_2(c^3\Sigma_u) + M$	1.34×10^{-9}	0.5	19153.3	本文
$C_2(X^1\Sigma_g) + M \rightarrow C_2(d^3\Pi_g) + M$	8.60×10^{-11}	0	28807.0	Zalagin et al (2001)
$C_2(a^3\Pi_u) + M \rightarrow C_2(b^3\Sigma_g) + M$	5.57×10^{-10}	0.804	8226.9	本文
$C_2(a^3\Pi_u) + M \rightarrow C_2(A^1\Pi_u) + M$	1.49×10^{-10}	0.5	11042.6	本文
$C_2(a^3\Pi_u) + M \rightarrow C_2(c^3\Sigma_u) + M$	2.24×10^{-10}	0.5	18123.5	本文
$C_2(a^3\Pi_u) + M \rightarrow C_2(d^3\Pi_g) + M$	1.13×10^{-9}	0.804	27777.1	本文
$C_2(b^3\Sigma_g) + M \rightarrow C_2(A^1\Pi_u) + M$	7.42×10^{-10}	0.804	2815.4	本文
$C_2(b^3\Sigma_g) + M \rightarrow C_2(c^3\Sigma_u) + M$	1.11×10^{-9}	0.804	9895.6	本文
$C_2(b^3\Sigma_g) + M \rightarrow C_2(d^3\Pi_g) + M$	8.94×10^{-10}	0.5	19551.3	本文
$C_2(A^1\Pi_u) + M \rightarrow C_2(c^3\Sigma_u) + M$	6.71×10^{-10}	0.5	7080.2	本文
$C_2(A^1\Pi_u) + M \rightarrow C_2(d^3\Pi_g) + M$	3.34×10^{-9}	0.804	16735.5	本文
$C_2(c^3\Sigma_u) + M \rightarrow C_2(d^3\Pi_g) + M$	2.23×10^{-9}	0.804	9654.9	本文

对于 HPID 过程, 采用 Marrone 和 Treanor (1963) 以及 Aliat et al (2004) 提出的方法来近似计算速率常数。具体来说, 处于电子态 i 、振动态 v 的分子离解反应的非平衡因子 Z_{iv} 可表示为

$$Z_{iv}(T_r, U) = Q_i(T_r) \exp\left[\frac{\varepsilon_{iv}}{k_B} \left(\frac{1}{T_r} + \frac{1}{U}\right)\right] \times \left[\sum_i g_{e,i} \exp\left(\frac{\varepsilon_i}{k_B U}\right) \frac{Q_{iv}(-U)}{Q_{iv}(T_r)}\right]^{-1}, \quad (4.29)$$

其中 ε_{iv} 是分子的振动能量, ε_i 是分子的电子能量, Q_i 和 Q_{iv} 分别表示电子和振动自由度的配分函数, U 取为 $D_c/(3k_B)$ 。得到非平衡因子 Z_{iv} 后, 可以进一步计算电子态指定的 HPID 速率常数

$$k_{HPID,M}(ci \rightarrow c', f') = \frac{1}{Q_{iv}(T_r)} \sum_v k_{dis,eq} Z_{iv}(T_r, U) \exp\left(-\frac{\varepsilon_{iv} - \varepsilon_i}{k_B T_r}\right), \quad (4.30)$$

其中 $k_{dis,eq}$ 是平衡离解速率常数。基于公式(4.29)和(4.30), 可以将 C_2 分子的 HPID 速率常数表达为 Arrhenius 形式, 即

$$k_{HPID,M}(ci \rightarrow c', f') = A_i \left(\frac{T_a}{6000}\right)^{n_i} \exp[-E_i/T_a], \quad (4.31)$$

其中 $T_a = (T_r T_v)^{0.5}$, 公式中的系数列于表 4.3。

表 4.3 C_2 分子的 HPID 速率常数

Table 4.3 HPID rate coefficients for C_2

电子态	A_i (cm ³ /s)	n_i	E_i (K)	数据来源
$C_2(X^1\Sigma_g)$	1.93×10^{-11}	0.462	64231.1	本文
$C_2(a^3\Pi_u)$	2.25×10^{-11}	0.458	63243.7	本文
$C_2(b^3\Sigma_g)$	2.82×10^{-11}	0.441	54712.4	本文
$C_2(A^1\Pi_u)$	2.77×10^{-11}	0.432	52072.3	本文
$C_2(c^3\Sigma_u)$	2.34×10^{-11}	0.425	44826.3	本文
$C_2(d^3\Pi_g)$	5.54×10^{-11}	0.337	35362.1	本文

表 4.4 CO 分子的 HPID 速率常数

Table 4.4 HPID rate coefficients for CO

电子态	Johnston et al (2012)			Park (2008)		
	A_i (cm ³ /s)	n_i	E_i (K)	A_i (cm ³ /s)	n_i	E_i (K)
CO($X^1\Sigma^+$)	1.74×10^{-9}	0.19	123661	6.37×10^{-8}	-1.0	128755
CO($a^3\Pi$)	4.45×10^{-9}	0.26	52873	6.37×10^{-8}	-1.0	58706
CO($a'^3\Sigma^+$)	1.96×10^{-10}	0.33	42633	6.37×10^{-8}	-1.0	48435
CO($d^3\Delta$)	2.54×10^{-10}	0.30	34217	6.37×10^{-8}	-1.0	40817
CO($e^3\Sigma^-$)	8.75×10^{-11}	0.39	29646	6.37×10^{-8}	-1.0	36342
CO($A^1\Pi$)	4.04×10^{-11}	0.46	28750	6.37×10^{-8}	-1.0	35126

有了上述补充的 C_2 电子态 HPIE 及 HPID 速率常数, 后文便可以计算 C_2 分子 Swan 带系的非平衡辐射强度。此外, CO 电子态的 HPID 速率常数对其第 4 正带系的非平衡辐射强度有较大影响, 因此表 4.4 中列出了 Johnston et al (2012) 和 Park (2008) 分别给出的 CO 电子态的 HPID 速率常数, 下一小节将比较这两种速率常数得到的辐射强度。

4.2.2 辐射强度计算及分析

来流气体为纯 CO 分子的 EAST 试验 (本小节选取其中的 Shot 92、Shot 95、Shot 100 和 Shot 102 试验, 初始压力均为 0.25 Torr, 来流速度分别为 7.50 km/s、6.58 km/s、5.65 km/s 和 4.42 km/s) 中, 测量了 CO 的强辐射带系——第 4 正带系 ($A^1\Pi-X^1\Sigma^+$) 在 VUV 波段的辐射强度, 以及 C_2 的强辐射带系——Swan 带系 ($d^3\Pi_g-a^3\Pi_u$) 在 Red 波段的辐射强度 (MacDonald et al., 2018)。上述辐射带系的谱线采用逐线法计算, 使用的计算程序是 Photaura (Potter, 2011)。对于辐射和流动的耦合效应, 假设 VUV 辐射为“光学厚”而其他波段辐射为“光学薄”。此外, 正激波波后单色辐射强度的空间分布通过以下公式给出

$$I(x, \lambda) = S(x, \lambda) [1 - \exp(-\eta(x, \lambda)D)], \quad (4.32)$$

其中 λ 是波长, x 是在激波管中的位置, $S(x, \lambda)$ 表示发射系数与吸收系数之比, $\eta(x, \lambda)$ 是吸收系数, D 是激波管的直径。

在试验测量中, 会有很多因素影响辐射在频谱维度和空间维度上的分辨率, 包括光学装置本身的分辨率, 图像获取过程中激波的移动等。因此为了使计算结果能够更真实地与实验测量辐射强度比较, 原始计算结果需要用总的“模糊函数”进行卷积化处理, 其中使用的设备线型和空间分辨率函数与 EAST 实验给出的校正值 (Cruden et al., 2018) 一致。图 4.7 给出了卷积化处理前后光谱强度的变化。

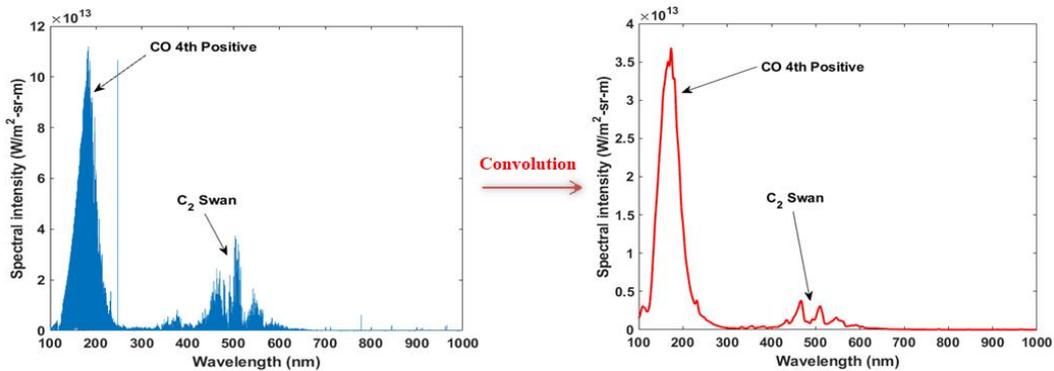


图 4.7 EAST 100 号试验中光谱强度的计算结果, 其中右图经过了卷积化处理

Figure 4.7 Simulation results of the spectral intensity of the EAST Shot 100, in which the right panel has undergone convolution processing

对于 C_2 ，主要辐射特性来自 Swan 带系，大约分布在 480-680 nm。图 4.8 显示了来流速度在 4.4-7.5 km/s 范围内计算得到的辐射强度在波长（480-900 nm）及空间维度上的云图，并且比较了计算得到的 480-900 nm 范围总辐射强度与实验测量值。可以看出，除 Shot 102 试验略有区别外，采用本文补充的 C_2 电子态 HPIE 及 HPID 速率常数结合 Johnston et al (2012) 的 CO 电子态 HPID 速率常数得到的辐射强度（图中红线，后文中将这种速率常数组合简记为“组合一”）与实验测量值符合很好。而如果将 CO 电子态 HPID 速率常数替换为 Park (2008) 的数据（简记为“组合二”），得到的辐射强度略小于“组合一”，但仍与实验测量值符合不错。上述结果一方面说明采用不同 CO 电子态 HPID 速率常数对辐射强度（480-900 nm）影响不大，另一方面验证了本文补充的 C_2 电子态 HPIE 及 HPID 速率常数的可靠性。此外，Shot 92 到 102 试验的来流速度是递减的，从图 4.8 中可以看到随着来流速度减小，辐射强度绝对值也随之下降。

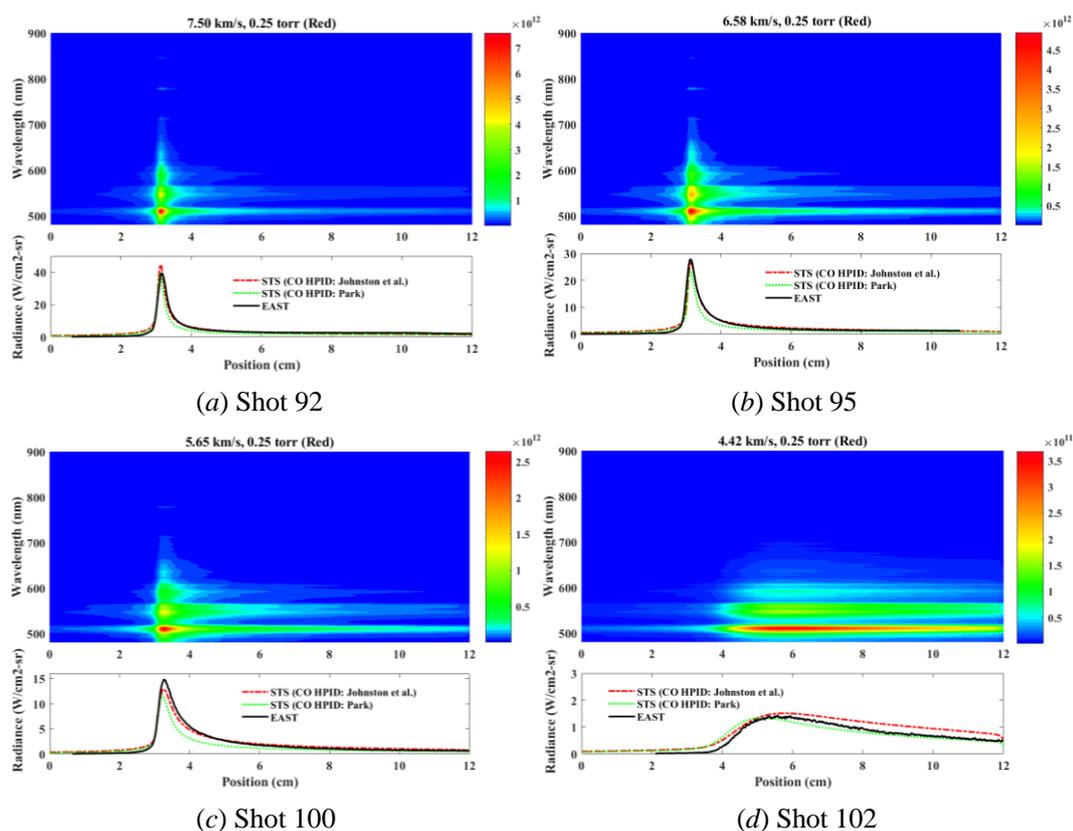


图 4.8 Shot 92、95、100 和 102 的 C_2 辐射强度（480-900 nm）

Figure 4.8 Radiation intensity (480-900 nm) of C_2 for Shot 92, 95, 100 and 102

图 4.9 比较了电子态-态模拟和 2T-QSS 方法 (Cruden et al, 2018) 得到的 Shot 95 及 100 的 C_2 分子辐射强度，其中 2T-QSS 计算使用的 CO 分子离解反应速率常数取自 Johnston et al (2012) 的数据，而电子态-态模拟采用“组合一”速率常数（CO 电子态 HPID 速率常数也取自 Johnston et al (2012) 的数据）。从

图 4.9 中可以看到, 2T-QSS 方法预测的辐射峰值远小于电子态-态模拟结果以及实验测量值, 主要原因是 2T-QSS 方法所采用的准稳态近似无法准确得到的激波后 C_2 电子态的非平衡分布, 从而导致辐射强度有较大误差。

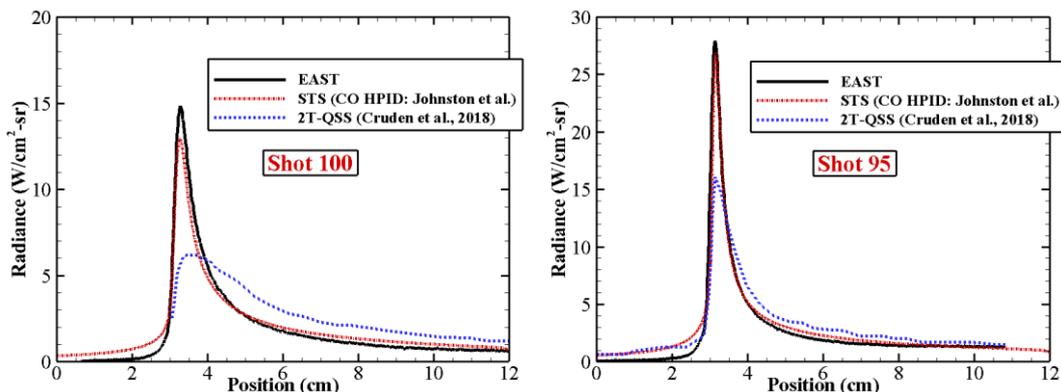


图 4.9 STS 和 2T-QSS 方法得到的 C_2 辐射强度 (480-900 nm) 比较

Figure 4.9 Comparison of C_2 radiance from 480-900 nm between STS and 2T-QSS

除了观察总辐射强度随空间位置的变化外, 还可以分析激波后不同空间位置的辐射光谱。图 4.10 给出 Shot 100 试验条件 (5.65 km/s, 0.25 Torr) 下数值计算与实验测量得到的辐射光谱 (波长范围为 480-900 nm), 其中包括对应于辐射强度峰值的空间位置及其后 1、2、3 cm 的位置。可以看出, 采用“组合一”速率常数得到的辐射光谱强度在上述不同空间位置上均符合实验测量值, 而“组合二”给出的辐射光谱强度略低于实验测量值。在辐射强度峰值空间位置的下流, 辐射强度绝对值下降, 这是因为松弛过程中化学反应将 C_2 分子转变为其他分子使得 C_2 浓度逐渐减少。

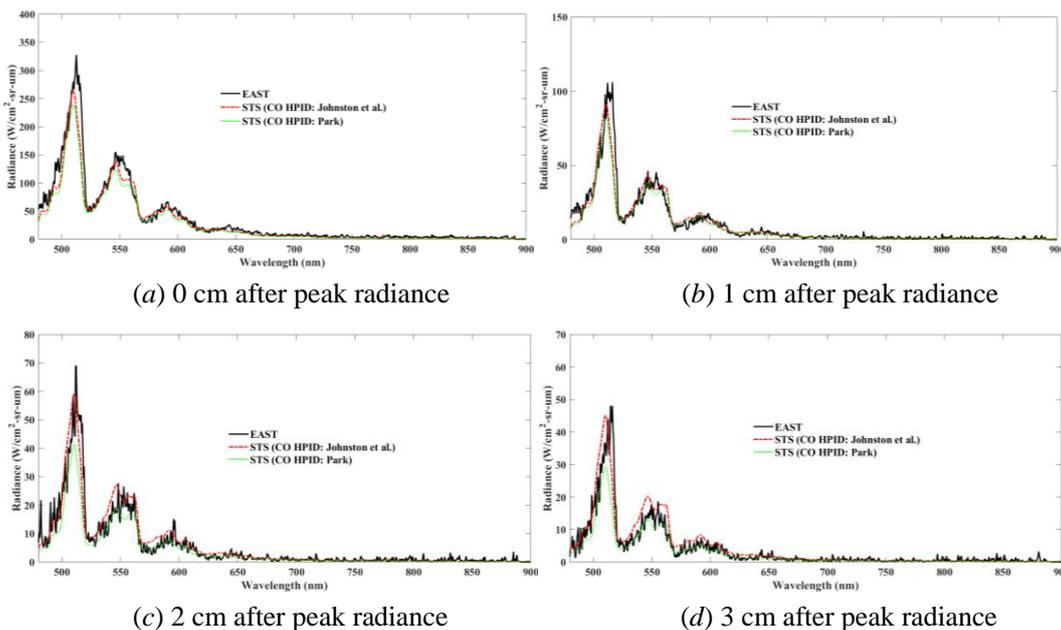


图 4.10 Shot 100 试验中不同位置（辐射强度峰值后的 0、1、2 和 3 cm）的辐射光谱（480-900 nm）

Figure 4.10 Red spectra (480-900 nm) for Shot 100 test at different positions (0, 1, 2 and 3 cm behind peak radiance)

除了 C_2 Swan 带系的 Red 辐射，EAST 实验中还测量了 CO 第 4 正带系的 UVU 辐射，后者在飞行器进入火星大气的过程中对辐射热流有很大的贡献。图 4.11 给出了来流速度在 4.4-7.5 km/s 范围内，数值计算得到的辐射强度在波长（145-190 nm）及空间维度上的云图，并且比较了计算得到的 145-190 nm 范围总辐射强度与相应的实验测量值。可以看到，除 Shot 102 试验条件外，采用“组合一”速率常数得到的辐射强度均与实验测量值符合很好，能够准确地预测辐射峰值大小。但是，“组合一”的结果显著高估了 Shot 102 试验条件下的辐射强度，这主要是因为 Johnston et al (2012) 的 CO 电子态 HPID 速率常数在较低温度时（对应于 Shot 102 的低来流速度）偏小。而 Park (2008) 的 CO 电子态 HPID 速率常数在这一温度范围内较大，CO 分子离解更多导致浓度减小，所以 Shot 102 试验条件下“组合二”的辐射强度峰值与实验测量值很接近。上述结果表明采用不同 CO 电子态 HPID 速率常数对辐射强度（145-190 nm）影响很大，因此可以考虑在来流速度较低（如小于 4.5 km/s）时采用 Park (2008) 的 CO 电子态 HPID 速率常数，而来流速度高时使用 Johnston et al (2012) 的速率常数。

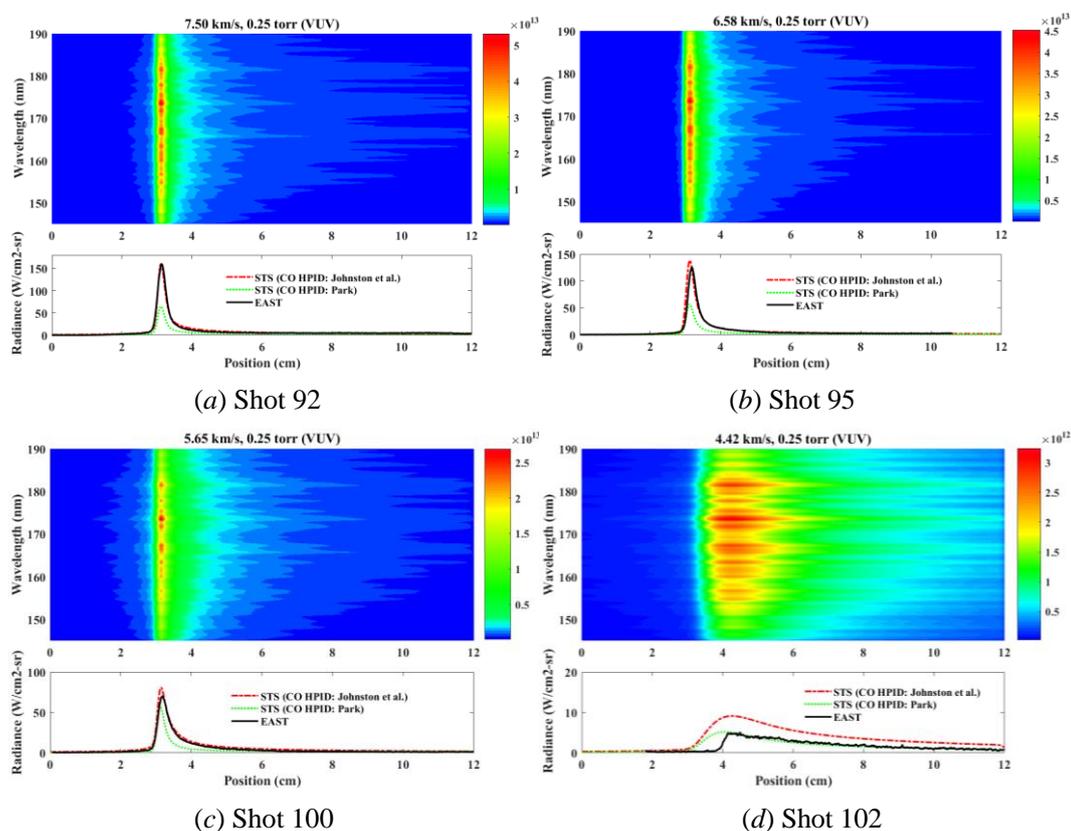


图 4.11 Shot 92、95、100 和 102 的 CO 辐射强度 (145-190 nm)

Figure 4.11 Radiation intensity (145-190 nm) of CO for Shot 92, 95, 100 and 102

图 4.12 给出 Shot 100 试验条件 (5.65 km/s, 0.25 Torr) 下数值计算与实验测量得到的辐射光谱 (波长范围为 145-190 nm), 其中选取了四个不同位置, 对应于峰值辐射强度位置后的 0、1、2 和 3 cm。可以看出, 采用“组合一”速率常数得到的辐射光谱强度在不同空间位置上与实验测量值整体符合较好, 基本处于实验误差范围内。在整个波长范围 (145-190 nm) 内, 采用“组合二”速率常数给出了整体偏低的辐射强度, 这是由于 Park (2008) 的 CO 电子态 HPID 速率常数偏大的缘故。此外, Cruden et al (2018) 曾用 2T-QSS 方法计算了同样条件下的 CO VUV 辐射光谱, 他们的结果与实验测量值差别较大, 原因除了 QSS 假设本身的不足外, 可能还与其采用的 CO 反应速率有关。

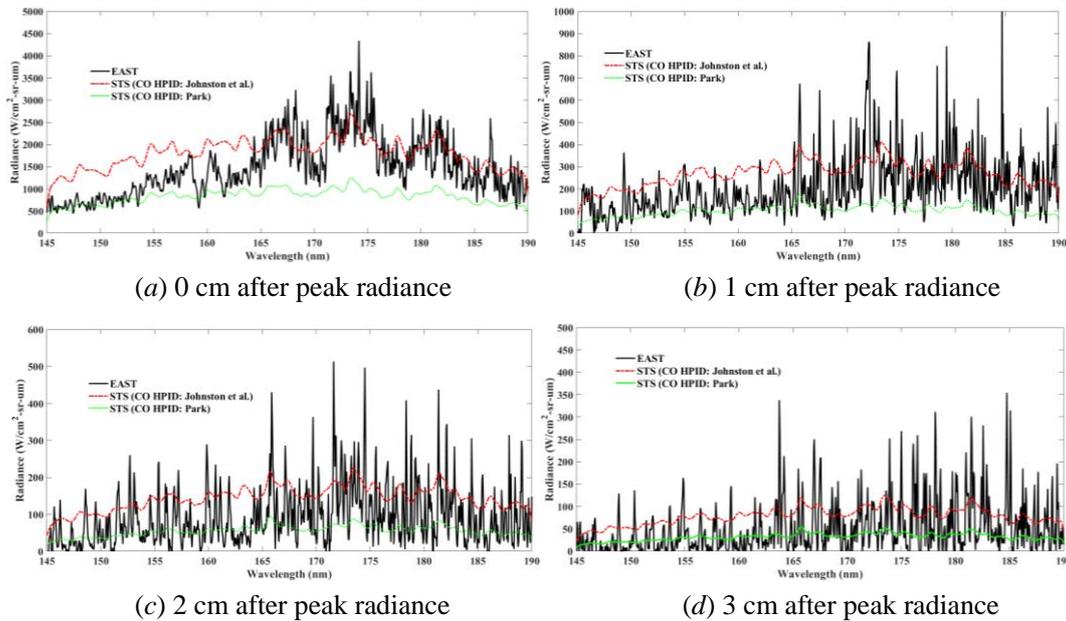


图 4.12 Shot 100 试验中不同位置 (辐射强度峰值后的 0、1、2 和 3 cm) 的辐射光谱 (145-190 nm)

Figure 4.12 VUV spectra (145-190 nm) for Shot 100 test at different positions (0, 1, 2 and 3 cm behind peak radiance)

4.3 本章小结

本章采用态-态模拟方法计算了正激波后流动的热化学松弛过程及高温辐射特性。首先, 通过振动态-态模拟方法求解了正激波后 O_2/O 混合物的热化学松弛过程。相比于常用的双温度模型, 态-态模拟预测的振动温度峰值更靠近实验结果, 并且氧原子质量分数分布也与实验数据符合最好, 说明了态-态模拟有较高的置信度。从态-态模拟给出的不同振动能级在激波后的演化曲线可以看出,

气体过正激波后首先是振动松弛 (V-T 和 V-V-T) 过程主导, 高振动能级有足够的积累后, 离解反应开始起主导作用。在上述两个不同机制的分别主导下, 振动能级从“过分布”向“欠分布”转变。进一步地, 对正激波后五组分空气 $N_2/N/O_2/O/NO$ 混合物的热化学松弛过程进行了振动态-态模拟分析, 计算得到了激波后 N_2 、 O_2 和 NO 分子所有振动能级的演化趋势, 从中可以明显看出振动松弛和化学反应 (主要是离解) 各自主导的区域。

最后, 根据本文新补充的 C_2 电子态 HPIE 及 HPID 速率常数实现了 EAST 激波管实验条件 (Shot 92-102) 的电子态-态模拟, 计算得到的非平衡 C_2 Red 辐射和 CO VUV 辐射与 EAST 的实验测量值符合很好。而文献中的 2T-QSS 方法计算结果与实验数据有较大误差。

总的来说, 本章结果表明态-态模拟可以得到更准确的流场信息和更详细的非平衡演化规律, 因此态-态模拟是研究高温热化学非平衡流动的高置信度计算工具。但是应该注意到, 对五组分空气 $N_2/N/O_2/O/NO$ 混合物的振动态-态模拟所需的计算时间比传统的双温度模型高出两个量级以上, 所以将态-态模拟应用于工程外形的计算看起来是不现实的。因此, 在接下来的第 5 章将发展流动降维模型, 从三维流场中“抽出一根筋”来进行态-态模拟, 研究流场关键区域的非平衡特征。而在第 6 章将发展应用于工程计算的准确、高效的热化学非平衡模型, 在取得接近于态-态模拟精度的前提下有效减少计算量。

第 5 章 高超声速钝体绕流的驻点线模型

上一章的计算结果表明，态-态模拟方法是研究高温热化学非平衡流动的高置信度手段，但其计算量太大，以目前的计算能力还难以用来解决工程复杂外形的流动问题。因此，一个减小计算量的方案是将流动作降维处理，只选取复杂外形的关键区域开展态-态模拟。对于常见的高超声速钝体绕流来说，流场中的关键区域一般是驻点线，这一方面是因为驻点的热流值最大，对气动热防护很重要，另一方面是因为驻点线上包含激波、激波层、边界层等关键物理分层，有显著的热化学非平衡效应。

因此，以最有代表性的驻点线为抓手，从三维流场中“抽出一根筋”来进行高置信度的态-态模拟，可以了解三维流场中热化学非平衡演化的一般规律。在这个思路的指导下，本章发展用来计算高温热化学非平衡驻点线流动的驻点线模型（stagnation streamline model, SSM），首先推导驻点线模型的控制方程；然后通过与轴对称 CFD 计算结果和驻点热流实验数据比较，来验证驻点线模型的可靠性；最后通过驻点线模型实现五组分空气 $N_2/N/O_2/O/NO$ 混合物的振动态-态模拟，研究驻点线上不同区域的热化学非平衡演化规律。

5.1 驻点线模型控制方程

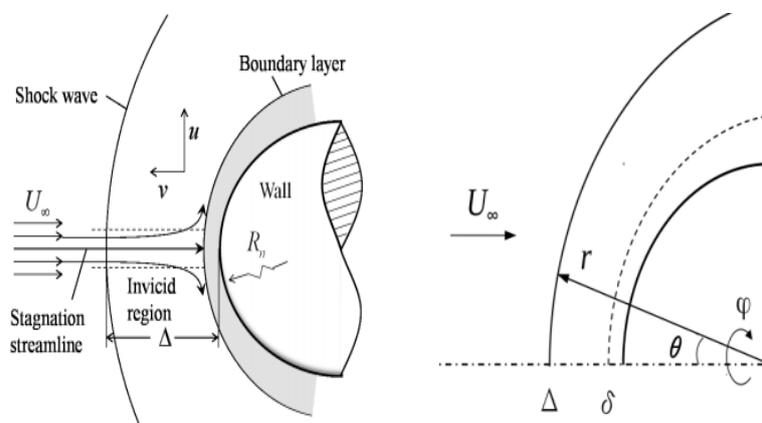


图 5.1 高超声速钝头体流动示意图及球坐标系

Figure 5.1 Schematic diagram and spherical coordinate system of hypersonic flow over a blunt body

典型的高超声速钝头体（轴对称）流动如图 5.1 所示，在钝体前方形成了脱体激波，脱体激波与壁面之间为激波层。可以认为驻点线上的激波为正激波（脱体距离为 Δ ），因此驻点线上波后气流为亚声速。为了快速求解驻点线上的流动，Chen 和 Sun（2016）基于合理的物理假设加上较为严格的数学推导将轴对称 Navier-Stokes 方程组简化为沿驻点线的准一维常微分方程组，并且验证了

理想解离气体假设下驻点线模型的可靠性。但他们并没有给出含内能松弛及复杂化学反应过程的流动控制方程，也不清楚驻点线模型是否适用于高温热化学非平衡流动。因此，在 Chen 和 Sun (2016) 的工作基础上，本节将驻点线模型推广到热化学非平衡流动，并将在 5.2 节中验证模型的有效性。

下面首先在更一般的态-态模拟框架下给出驻点线模型的流动控制方程组，所涉及的物理变量和符号仍然沿用前几章的记号。在如图 5.1 所示的球坐标系下，假设流动轴对称，并且沿驻点线上满足 $\theta \rightarrow 0$ ，因此有

$$v_\theta = \sin \theta \left. \frac{\partial v_\theta}{\partial \theta}, \frac{\partial f}{\partial \theta} \right|_{f \neq v_\theta} = 0, \frac{\partial f}{\partial \varphi} = 0, \quad (5.1)$$

其中 f 表示流动物理量， v_θ 和 v_r 分别为 θ 和 r 方向的速度， v_θ 是 $O(\theta)$ 的量级， v_r 是 $O(1)$ 的量级但对 θ 的导数为零。并且可以认为驻点线上满足

$$\frac{1}{r^2} \frac{\partial^2 f}{\partial \theta^2} \ll \frac{\partial^2 f}{\partial r^2}, f = v_r, T_r, \rho_{ci}. \quad (5.2)$$

在公式(5.1)和(5.2)的基础上，轴对称 Navier-Stokes 方程在驻点线上可以大为简化，其中总质量守恒方程为

$$\frac{\partial v_r}{\partial r} + \frac{v_r}{\rho} \frac{\partial \rho}{\partial r} + \frac{2}{r} \frac{\partial v_\theta}{\partial \theta} + \frac{2v_r}{r} = 0. \quad (5.3)$$

而组分 c (共有 ns 种组分) 的第 i 内能能级 (共有 i_{max} 个能级) 的质量守恒方程为

$$\rho v_r \frac{\partial y_{ci}}{\partial r} - \left[\frac{\partial(\rho D_{ci})}{\partial r} \frac{\partial y_{ci}}{\partial r} + \rho D_{ci} \frac{\partial^2 y_{ci}}{\partial r^2} + 2 \frac{\rho D_{ci}}{r} \frac{\partial y_{ci}}{\partial r} \right] = \omega_{ci}, \quad (5.4)$$

其中 $y_{ci} = \rho_{ci}/\rho$ ， D_{ci} 和 ω_{ci} 分别为组分 c 第 i 内能能级的质量分数，扩散系数和反应源项。需要指出的是，内能能级的输运系数表达式可以借助 Chapman-Enskog 近似以及 Sonine 和 Waldmann-Trubebacher 多项式展开 (Nagnibeda and Kustova, 2009) 推导得到，从而将输运系数的求解转化为展开系数构成的线性方程组的求解。但是展开系数线性方程组的维度与所考虑的内能能级数目成正比，计算起来十分耗时，因此在本章的驻点线态-态模拟中假设内能能级的输运系数近似等于其所属组分的输运系数 (即公式(2.24))，而混合物的输运系数 (如 μ , k_{tr}) 采用 2.1.3 节介绍的 Gupta 混合律计算。

此外， r 方向动量守恒方程为

$$\rho v_r \frac{\partial v_r}{\partial r} + \frac{\partial p}{\partial r} = 2 \frac{\partial \mu}{\partial r} \left(\frac{\partial v_r}{\partial r} + \frac{v_r}{3\rho} \frac{\partial \rho}{\partial r} \right) + \mu \left(\frac{\partial^2 v_r}{\partial r^2} + \frac{4}{r} \frac{\partial v_r}{\partial r} + \frac{2v_r}{r^2} - \frac{1}{3\rho} \frac{\partial v_r}{\partial r} \frac{\partial \rho}{\partial r} \right. \\ \left. + \frac{2v_r}{r\rho} \frac{\partial \rho}{\partial r} - \frac{v_r}{3\rho} \frac{\partial^2 \rho}{\partial r^2} + \frac{v_r}{3\rho^2} \frac{\partial \rho}{\partial r} \frac{\partial \rho}{\partial r} \right), \quad (5.5)$$

总能量守恒方程为

$$\begin{aligned} \rho v_r \frac{\partial h}{\partial r} - v_r \frac{\partial p}{\partial r} = \mu \left(3 \frac{\partial v_r}{\partial r} \frac{\partial v_r}{\partial r} + \frac{2v_r}{\rho} \frac{\partial v_r}{\partial r} \frac{\partial \rho}{\partial r} + \frac{v_r^2}{3\rho^2} \frac{\partial \rho}{\partial r} \frac{\partial \rho}{\partial r} \right) \\ + k_{tr} \left(\frac{\partial^2 T_{tr}}{\partial r^2} + \frac{2}{r} \frac{\partial T_{tr}}{\partial r} \right) + \frac{\partial k_{tr}}{\partial r} \frac{\partial T_{tr}}{\partial r} + \left(\frac{\partial}{\partial r} + \frac{2}{r} \right) \left(\sum_i h_{ci} \rho D_{ci} \frac{\partial y_{ci}}{\partial r} \right). \end{aligned} \quad (5.6)$$

上述方程组中没有给出 θ 方向动量守恒方程，原因将在后文阐明。进一步地，可以很容易地将上述方程组推广到双温度模型框架（ $T_i=T_r=T_{tr}$ ， $T_v=T_e=T_{ve}$ ）下，只需将公式(5.4)关于能级的质量守恒方程改写为组分质量守恒方程，即

$$\rho v_r \frac{\partial y_c}{\partial r} - \left[\frac{\partial(\rho D_c)}{\partial r} \frac{\partial y_c}{\partial r} + \rho D_c \frac{\partial^2 y_c}{\partial r^2} + 2 \frac{\rho D_c}{r} \frac{\partial y_c}{\partial r} \right] = \omega_c, \quad (5.7)$$

其中 $y_c = \rho_c/\rho$ ， D_c 和 ω_c 分别为组分 c 的质量分数，扩散系数和反应源项。而总质量守恒方程和 r 方向动量守恒方程仍然分别为

$$\frac{\partial v_r}{\partial r} + \frac{v_r}{\rho} \frac{\partial \rho}{\partial r} + \frac{2}{r} \frac{\partial v_\theta}{\partial \theta} + \frac{2v_r}{r} = 0. \quad (5.8)$$

$$\rho v_r \frac{\partial v_r}{\partial r} + \frac{\partial p}{\partial r} = 2 \frac{\partial \mu}{\partial r} \left(\frac{\partial v_r}{\partial r} + \frac{v_r}{3\rho} \frac{\partial \rho}{\partial r} \right) + \mu \left(\frac{\partial^2 v_r}{\partial r^2} + \frac{4}{r} \frac{\partial v_r}{\partial r} + \frac{2v_r}{r^2} - \frac{1}{3\rho} \frac{\partial v_r}{\partial r} \frac{\partial \rho}{\partial r} \right. \\ \left. + \frac{2v_r}{r\rho} \frac{\partial \rho}{\partial r} - \frac{v_r}{3\rho} \frac{\partial^2 \rho}{\partial r^2} + \frac{v_r}{3\rho^2} \frac{\partial \rho}{\partial r} \frac{\partial \rho}{\partial r} \right), \quad (5.9)$$

总能量守恒方程为

$$\begin{aligned} \rho v_r \frac{\partial h}{\partial r} - v_r \frac{\partial p}{\partial r} = \mu \left(3 \frac{\partial v_r}{\partial r} \frac{\partial v_r}{\partial r} + \frac{2v_r}{\rho} \frac{\partial v_r}{\partial r} \frac{\partial \rho}{\partial r} + \frac{v_r^2}{3\rho^2} \frac{\partial \rho}{\partial r} \frac{\partial \rho}{\partial r} \right) + \frac{\partial k_{ve}}{\partial r} \frac{\partial T_{ve}}{\partial r} + \frac{\partial k_{tr}}{\partial r} \frac{\partial T_{tr}}{\partial r} \\ + \left[k_{ve} \left(\frac{\partial^2 T_{ve}}{\partial r^2} + \frac{2}{r} \frac{\partial T_{ve}}{\partial r} \right) + k_{tr} \left(\frac{\partial^2 T_{tr}}{\partial r^2} + \frac{2}{r} \frac{\partial T_{tr}}{\partial r} \right) \right] + \left(\frac{\partial}{\partial r} + \frac{2}{r} \right) \left(\sum_c h_c \rho D_c \frac{\partial y_c}{\partial r} \right), \end{aligned} \quad (5.10)$$

再加上振动-电子能量守恒方程

$$\rho v_r \frac{\partial e_{ve}}{\partial r} = k_{ve} \left(\frac{\partial^2 T_{ve}}{\partial r^2} + \frac{2}{r} \frac{\partial T_{ve}}{\partial r} \right) + \left(\frac{\partial}{\partial r} + \frac{2}{r} \right) \left(\sum_c h_{ve,c} \rho D_c \frac{\partial y_c}{\partial r} \right) + \omega_v + \omega_e. \quad (5.11)$$

但是上述方程组(5.3-6)（或方程组(5.7-11)）不封闭，因为总质量守恒方程(5.3)中的 $\partial v_\theta/\partial \theta$ 需要通过求解 θ 方向动量守恒方程得到，但 $O(1)$ 量级的 θ 方向动量守恒方程中含有压力 p 对 θ 的二阶导数，即 $\partial^2 p/\partial \theta^2$ 。但是，由于流动降维模型的初衷是只计算驻点线上的物理量，因此 $\partial^2 p/\partial \theta^2$ 无法直接求得，只能通过引入假设来近似得到。文献中有不少研究工作（Olivier, 2000; Belouaggadia et al., 2008; Klomfass and Müller, 1997）提出了对 $\partial^2 p/\partial \theta^2$ 的近似方案，包括假设 $\partial^2 p/\partial \theta^2$ 为零、假设 $\partial^2 p/\partial \theta^2$ 为常数以及用牛顿压力公式（Anderson, 2006）来近似求解 $\partial^2 p/\partial \theta^2$ 。其中值得一提的是，Klomfass 和 Müller（1997）采用分离变量法，根据牛顿压力公式来假设驻点线上的压力分布规律以及 $\partial^2 p/\partial \theta^2$ ，从而提出了降维 N-S 方程组（dimensionally reduced Navier–Stokes equations, DRNSE）。但 DRNSE 的计算结果与 CFD 结果有一定的偏差（见后文图 5.4），这是因为

Klomfass 和 Müller (1997) 采用的假设一般只适用于高马赫数来流或者激波脱体距离较小的情况。

总的来说, 文献中近似驻点线上 $\partial^2 p / \partial \theta^2$ 的方案并不准确。因此, 驻点线模型另辟蹊径, 不直接求解总质量守恒方程 (从而无需考虑 θ 方向动量守恒方程, 也就避开了 $\partial^2 p / \partial \theta^2$), 而是采用质量流量线性分布假设以及半经验激波脱体距离公式来封闭方程组。从大量高超声速流动计算结果分析发现, 驻点线上 r 方向质量流量从激波后到驻点处大致呈线性分布 (陈松, 2015), 因此可以假设

$$\rho v_r = \rho_s v_{r,s} r / \Delta, \quad (5.12)$$

其中下标 s 为激波后的值。在驻点线模型中, 假设激波无限薄, 因此只要得到激波脱体距离 Δ 就能通过公式(5.12)求出 v_r , 不必求解总质量守恒方程(5.3)。文献中已有不少关于激波脱体距离的研究, 其中 Wen 和 Hornung (1995) 提出的激波脱体距离公式对高超声速无粘反应流很有效。而对于粘性流, 需要添加适当的边界层修正。因此, 本文在 Wen 和 Hornung (1995) 的激波脱体距离公式 (公式(5.13)右端第一项) 基础上, 加上了 Wang et al (2010) 给出的边界层厚度 δ 表达式 (公式(5.13)右端第二项), 从而将高超声速粘性反应流的激波脱体距离表示为

$$\frac{\Delta}{2r_0} = 0.41 \frac{\rho_\infty}{\bar{\rho}} + c_1 \left(1 + \frac{T_b}{T_0} \right)^{\omega/2} \frac{Ma_\infty^\omega}{\sqrt{Re_\infty}}, \quad (5.13)$$

其中 $\bar{\rho}$ 为驻点线上的平均密度, r_0 是钝头体的头部半径, ω 是粘性系数的温度依赖指数 (取为 0.75), T_b 是壁面温度, T_0 是来流总温, 并且 c_1 取为 0.12。流动中的热化学非平衡效应体现在公式(5.13)中的平均密度项。有了公式(5.12)和(5.13), 驻点线模型方程组(5.4-6)可以求解, 并且已简化为沿驻点线关于 r 的常微分方程组, 计算起来十分方便。在下一节将验证激波脱体距离半经验公式(5.13)以及驻点线模型的可靠性。

驻点线模型的计算域从激波后到驻点之间, 因此驻点处边界条件可以按照常用的壁面边界条件设置, 在本章计算中采用速度无滑移条件、零压力梯度和非催化等温壁假设。而对于激波后边界条件, 由于驻点线上的激波为正激波, 因此可以由常规的 Rankine-Hugoniot 关系 (Anderson, 2006) 计算波后参数。除 Rankine-Hugoniot 关系外, 也可以采用激波滑移条件 (Gupta, 1996) 来对激波内的粘性、热传导效应加以考虑, 从而得到更准确的激波后物理量。本章计算中采用激波滑移条件来确定激波后物理量, 具体表达式已在文献 (Hong et al., 2020a) 中给出。

确定了边界条件后, 可以通过迭代方法来求解驻点线模型的常微分方程组。具体求解过程大致为: (1) 假设一个初始的激波脱体距离 Δ_1 , 根据公式(5.12)得到 v_r 在驻点线上的分布; (2) 数值求解常微分方程组(5.4-6), 得到驻点线上各物理量及密度分布; (3) 根据密度分布计算平均密度 $\bar{\rho}$, 根据公式(5.13)

得到新的激波脱体距离 Δ_2 ; (4) 如果 $|\Delta_1 - \Delta_2| < \varepsilon$, 迭代结束, 否则令 $\Delta_1 = \Delta_2$ 并重复步骤 (2-4) 直至收敛。

5.2 驻点线模型验证

本节将首先通过与 CFD 热化学非平衡流动结果比较, 来验证上一节发展的驻点线模型的可靠性, 然后比较驻点线模型与 Klomfass 和 Müller (1997) 的 DRNSE 降维模型, 最后检验驻点线模型预测驻点热流的能力。

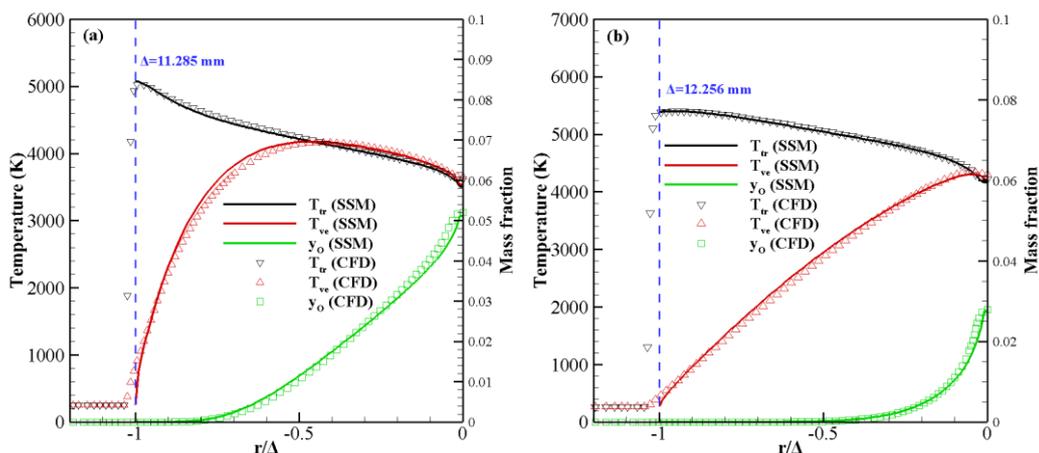


图 5.2 $Ma_\infty = 10$, $H = 40$ km (左图) 和 $H = 53$ km (右图) 的驻点线无粘流动

Figure 5.2 Inviscid flow results along the stagnation streamline for $Ma_\infty = 10$, $H = 40$ km (left) and $H = 53$ km (right)

第一组验证算例为马赫数 10 ($Ma_\infty = 10$) 的高超声速来流 (O_2/N_2 的空气混合物, 即 $y_{O_2,\infty} = 0.233$, $y_{N_2,\infty} = 0.767$) 流过半径为 0.1 m 的球体, 自由来流条件根据不同海拔高度的标准大气条件设置。使用课题组开发的 ARTIST-CFD 程序进行轴对称 CFD 计算, 其中无粘通量采用 Roe 迎风格式结合 MUSCL 二阶重构以及 minmod 限制器, 粘性通量采用二阶中心差分格式离散化, 时间推进采用线松弛并行方法 (Wright et al., 1998)。热化学非平衡模型采用 Park 双温度模型及五组分 Park 化学反应模型, 气体混合物的输运系数采用 Gupta 混合律计算。另一方面, 驻点线模型根据上一节末给出的具体步骤计算, 并且所采用的物理化学模型与 CFD 计算完全一致。图 5.2 比较了来流海拔高度为 40 公里 ($H = 40$ km) 和 53 公里 ($H = 53$ km) 时驻点线模型和 CFD 计算的无粘流结果。可以看到, 过激波后, 平动-转动动能转化为振动-电子能和化学生成焓, 因此 T_{tr} 降低。而 T_{ve} 增大并在激波后下游逐渐趋于 T_{tr} , 在更高海拔高度时由于气体密度低, 趋近速度慢。波后发生的离解反应使得 O 的质量分数 (y_o) 沿驻点线逐渐增大, 并且无粘假设下在壁面附近不发生复合反应。此外, 驻点线模型的激波脱体距离是根据公式(5.13)右端第一项 (无粘假设下忽略边界层修正) 得到的,

从图中可以看到，与 CFD 计算得到的激波脱体距离基本吻合，并且流场物理量分布也基本一致。图 5.2 结果表明，驻点线模型可以预测高超声速钝体绕流驻点线上的热化学非平衡无粘流动，并且上述两个算例的计算时间平均约为 10 秒，计算量远小于 CFD。

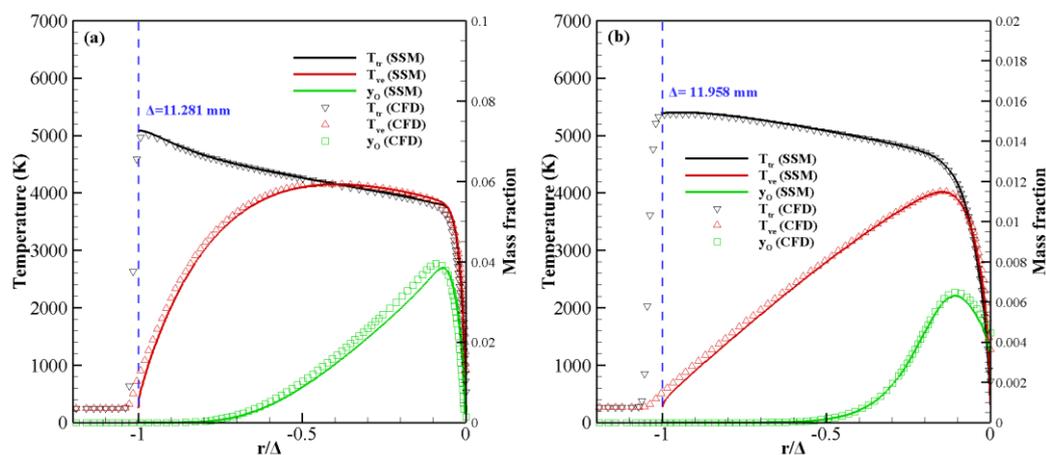


图 5.3 $Ma_\infty = 10$, $H = 40$ km (左图) 和 $H = 53$ km (右图) 的驻点线粘性流动

Figure 5.3 Viscous flow results along the stagnation streamline for $Ma_\infty = 10$, $H = 40$ km (left) and $H = 53$ km (right)

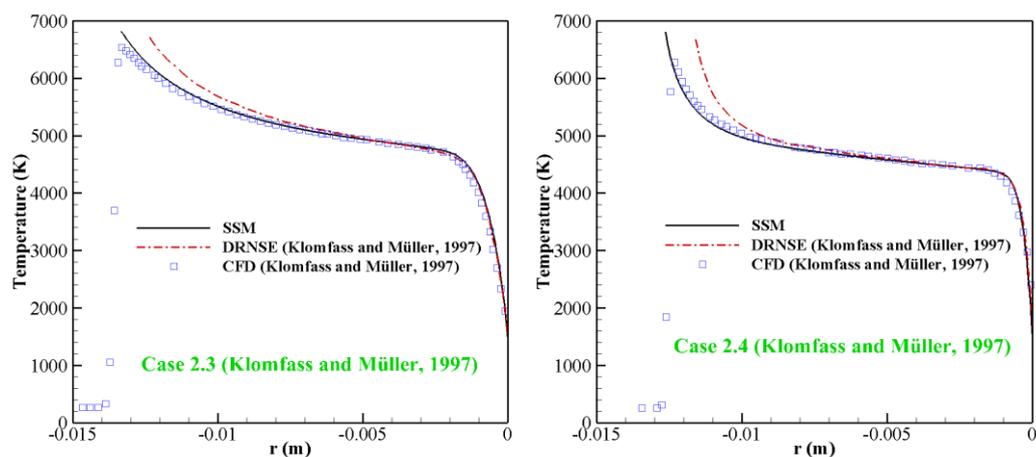


图 5.4 驻点线模型与 DRNSE 模型结果比较

Figure 5.4 Comparison of results between stagnation streamline model and DRNSE

图 5.2 是无粘流的结果，图 5.3 比较了来流海拔高度为 40 公里 ($H = 40$ km) 和 53 公里 ($H = 53$ km) 时驻点线模型和 CFD 计算的粘性流结果，其中壁面为 300 K 等温非催化壁。不同于无粘流的是，考虑粘性后的流场中有一个薄边界层，边界层里因为低壁温效应温度迅速下降，密度上升，并且氧原子发生复合反应。因此 O 的质量分数在驻点线上有极大值。此外，驻点线模型的激波脱体距离是根据公式(5.13)得到的，从图 5.3 中可以看到，与 CFD 计算得到的激

波脱体距离基本吻合，并且流场物理量分布也基本一致。上述结果表明，驻点线模型可以预测高超声速钝体绕流驻点线上的热化学非平衡粘性流动，并且上述两个算例的计算时间平均约为 60 秒，计算量远小于 CFD。

除了图 5.2 和图 5.3 给出的结果外，其他飞行高度（20-70 km）和马赫数（5-25）的验证算例均表明驻点线模型可以较好地复现轴对称 CFD 在驻点线上结果。接下来，通过与 Klomfass 和 Müller（1997）的 DRNSE 结果进行比较，来评估驻点线模型和 DRNSE 模型所采用的不同简化假设。图 5.4 画出了两种降维模型分别得到的驻点线上的平动-转动温度曲线，采用的算例是 Klomfass 和 Müller（1997）的 Case 2.3（左图）和 2.4（右图），具体来流条件在表 5.1 中给出。其中还给出了 Klomfass 和 Müller（1997）的 CFD 计算结果，驻点线模型、DRNSE 模型和 CFD 采用的物理化学模型均一致，为 Park 双温度模型及五组分 Park 化学反应模型，气体混合物的输运系数采用 Wilke 混合律计算。可以看到，在这两个算例中，驻点线模型结果都更接近于 CFD 结果，而 DRNSE 模型给出的激波脱体距离小于 CFD 结果，从而平动-转动温度曲线也偏离 CFD 结果。DRNSE 结果的偏差可归因于其采用变量分离假设，并用牛顿压力公式来近似驻点线上的压力分布。而驻点线模型采用的质量流量线性分布假设以及半经验激波脱体距离公式更为合理，从计算结果上看，驻点线模型的精度优于 DRNSE 模型。

表 5.1 Klomfass 和 Müller（1997）的算例 2.3 和 2.4 来流条件

Table 5.1 Freestream conditions of cases 2.3 and 2.4 (Klomfass and Müller, 1997)

	U_∞ [m/s]	P_∞ [Pa]	T_∞ [K]	Ma_∞	Re_∞	r_0 [m]	T_w [K]
Case 2.3	4100	75.9	270	12.4	148460	0.1524	1500
Case 2.4	4100	276	251	12.9	613800	0.1524	1500

驻点线模型除了计算驻点线上物理量的分布外，还可以用来预测驻点热流。态-态模拟的驻点热流计算公式为

$$q_s = \left(k_{tr} \frac{\partial T_{tr}}{\partial r} \right)_w + \left(\sum_{ci} \rho D_{ci} h_{ci} \frac{\partial y_{ci}}{\partial r} \right)_w. \quad (5.14)$$

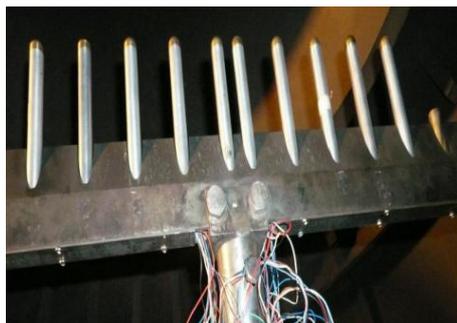
双温度模型的驻点热流计算公式为

$$q_s = \left(k_{tr} \frac{\partial T_{tr}}{\partial r} \right)_w + \left(k_{ve} \frac{\partial T_{ve}}{\partial r} \right)_w + \left(\sum_c \rho D_c h_c \frac{\partial y_c}{\partial r} \right)_w. \quad (5.15)$$

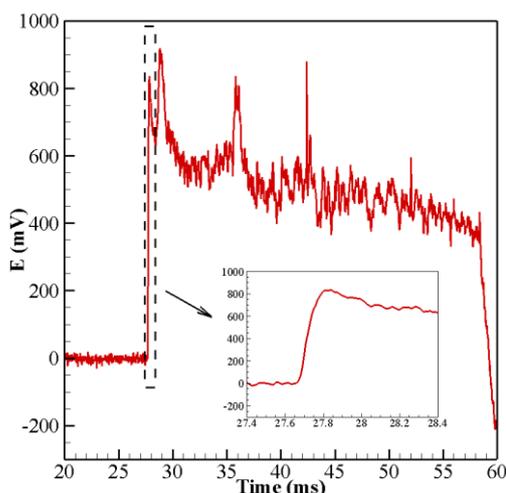
接下来通过与实验测量的驻点热流值比较，来检验驻点线模型的热流预测能力。为此，作者在中国科学院力学研究所高温气体动力学实验室 JF8A 激波风洞中进行了一系列的驻点热流测量实验^①。实验中测热传感器分别采用镍铬-铜镍整体式热电偶（吴松等，2014）和铂薄膜电阻温度计，其中当球头半径 $r_0 <$

① 实验是在力学所吴松副研究员和赵元晨博士的帮助下完成的。

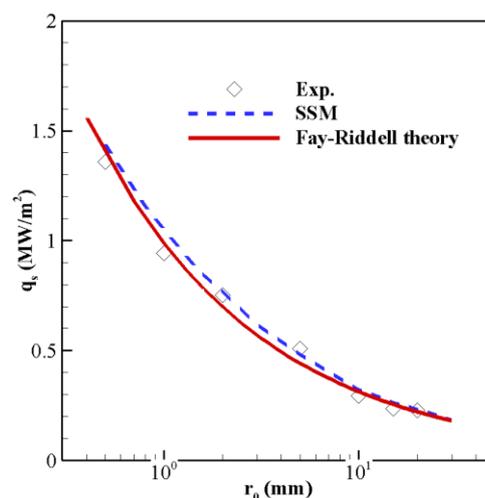
10 mm 时采用整体式热电偶， $r_0 \geq 10$ mm 时采用铂薄膜电阻温度计。这是因为整体式热电偶感应元件的最小尺寸仅为直径 0.1 mm，有很高的空间分辨率，因此用在小的球头半径上。图 5.5(a)显示了风洞中试验段布置的皮托耙，在其上布置了不同直径的球头。本次实验来流流场参数为： $M_\infty = 6.36$ ，总压 $P_0 = 5.56$ MPa，总温 $T_0 = 560$ K，单位长度雷诺数为 $3.4 \times 10^7 \text{ m}^{-1}$ 。图 5.5(b)记录了实验过程中原始电压的响应情况，可以看到，风洞破膜后电压信号迅速起跳，并趋于平稳，最后衰减，有效实验气流时间为毫秒量级。



(a) 试验段皮托耙



(b) 原始电压信号响应曲线



(c) 驻点热流随球头半径的变化

图 5.5 球头驻点热流实验

Figure 5.5 Experiments on stagnation-point heat flux of sphere

图 5.5(c)给出了多次重复实验取平均得到的不同球头半径的驻点热流实验测量值，其中比较了驻点线模型的预测结果。需要指出的是，受限于实验条件，实验来流总焓很低，几乎没有热化学非平衡效应，因此驻点线模型采用量热完全气体计算即可。从图 5.5(c)可以看出，驻点线模型给出的驻点热流与实验测量值符合很好，并且可以看出驻点热流值基本上与球头半径的 0.5 次方成反比。此外，图 5.5(c)还给出了 Fay 和 Riddle (1958) 根据驻点边界层的自相似解总结的驻点热流经验公式 (Fay-Riddle 公式，简称为 F-R 公式)，可以看到，F-R 公式的热流预测值也很接近实验数据。

需要指出的是, F-R 公式给出了边界层冻结流和平衡流两种条件下的驻点热流, 在低总焓流动中(热化学非平衡效应不显著)能发挥很好的作用, 正如图 5.5(c)所示。但是在高焓流动中, 有限速率催化壁和边界层非平衡流条件下, F-R 公式的预测值通常不可靠(王智慧, 2011)。另外, F-R 公式需要用到边界层外缘处的参数值, 尤其是周向速度导数值。Olivier (1995) 指出计算周向速度导数时应考虑热化学非平衡效应和激波脱体距离的影响, 普遍采用的修正牛顿公式得到周向速度导数的方法对高焓流动可能不适用。也就是说, 边界层外缘处的周向速度导数在高焓流动中较难确定, 也使得 F-R 公式难以给出准确的驻点热流预测值。而驻点线模型通过求解驻点线流动, 直接给出驻点热流, 理论上适用于高焓和低焓流动。因此, 驻点线模型是工程应用中准确高效预测驻点热流的新工具, 尤其是对于壁面有限速率催化、边界层内热化学非平衡等流动问题。

总的来说, 本小节的验证结果表明驻点线模型是准确、高效的流动降维模型。因此下一节将通过驻点线模型实现五组分空气 $N_2/N/O_2/O/NO$ 混合物的振动态-态模拟, 研究驻点线上不同区域的热化学非平衡特征。

5.3 高超声速球头绕流驻点线的振动态-态模拟

高超声速球头绕流是高温热化学非平衡效应比较突出的典型问题, 尽管球头外形简单, 但要开展三维或轴对称流场的振动态-态模拟仍需要极大的计算量。因此, 下面将通过驻点线模型实现球头绕流驻点线上空气五组分混合物的振动态-态模拟, 这时候流动实际上是准一维的, 计算量可以接受。

本小节振动态-态模拟的细节为, 空气混合物考虑五组分 $N_2/N/O_2/O/NO$, 忽略电子激发态和自由电子的影响, N_2 、 O_2 和 NO 的基态振动能级数目分别为 61、46 和 48, 对应的能量在表 2.1 中给出的。此外, 五组分混合物涉及的态-态基元反应机理在表 2.2 中给出, 包括 V-T 和 V-V-T 跃迁过程、离解-复合反应和 Zel'dovich 交换反应。此外, 为了与双温度模型驻点线结果比较, 振动态-态模拟采用的计算条件与图 5.3 中 $H = 40 \text{ km}$ 的算例完全一致。

图 5.6 显示了振动态-态模拟得到的驻点线上的组分摩尔分数分布, 其中图 (a) 包括 O_2 的所有振动能级, 黑色实线为 O_2 的总摩尔分数, 黑色虚线为 O 的摩尔分数; 图 (b) 包括 N_2 的所有振动能级, 黑色实线为 N_2 的总摩尔分数, 黑色虚线为 N 的摩尔分数; 图 (c) 包括 NO 的所有振动能级, 黑色实线为 NO 的总摩尔分数。可以看到, O_2 和 N_2 的高振动能级摩尔分数随着激波后的振动激发 (V-T 和 V-V-T) 过程迅速增加, 而 NO 摩尔分数的增加较为缓慢, 这是因为 NO 是通过离解的 N 和 O 进行 Zel'dovich 交换反应生成的。此外, O 、 N 和 NO 摩尔分数在激波后都呈逐渐增大的趋势, 其中 O 的摩尔分数远大于 N 的摩尔分数, 这是因为 O_2 离解能更低。直到边界层外缘, 离解反应都占主导地位, 并且气体仍未达到热化学平衡。从激波后到边界层外缘, 非平衡振动能级的演化规律与

4.1.2 节中正激波后五组分空气的振动态-态模拟类似^①。而在边界层内，由于低壁温效应（300 K），平动-转动温度低，因此在这个区域主要发生分子振动退激发和原子复合反应。分子振动退激发使得高振动能级占有数大幅减小，但与此同时，复合反应形成的分子很大一部分处于高振动能级。因此在振动退激发和复合反应两种机制的竞争下，在壁面附近可以看到 O_2 和 N_2 的高振动能级摩尔分数存在极小值。而 NO 的高振动能级摩尔分数也存在极小值，这是振动退激发和 Zel'dovich 交换反应的竞争结果。因此，不仅在激波后，壁面边界层内也存在显著的热化学非平衡效应，表现为振动松弛-化学反应的强烈耦合。

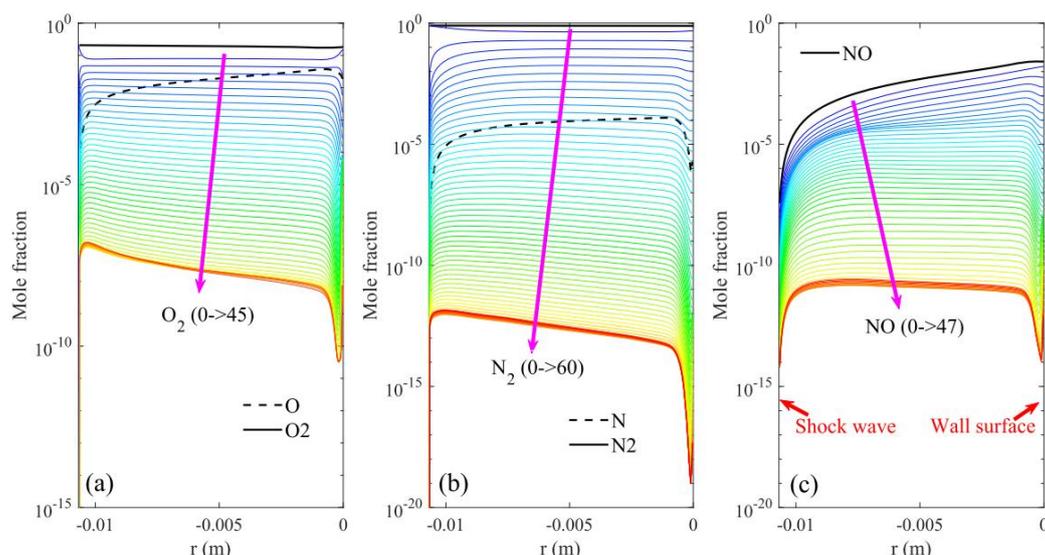


图 5.6 驻点线上的组分摩尔分数分布

Figure 5.6 Species mole fractions along the stagnation streamline

驻点线模型结合振动态-态模拟能够给出驻点线上微观振动能级的详细分布，下面选取激波后以及壁面附近的不同空间位置点，来进一步观察分子振动能级的非 Boltzmann 分布。图 5.7 展示了驻点线上激波后 0.2、1.5 和 7.0 mm 位置处的归一化非平衡振动能级分布，其中还比较了平衡振动温度 $T_{v,c}$ （由公式 (2.60) 定义）对应的 Boltzmann 分布（图中实线）。在离激波很近的位置（0.2 mm）上，如图 5.7(a) 所示， O_2 和 N_2 的中、高振动能级分布均显著地大于 $T_{v,c}$ 对应的 Boltzmann 分布（即“过分布”），这是波后剧烈振动激发的结果。而在这一位置上， NO 能级的分布较为复杂，高振动能级呈现“欠分布”，而中、低振动能级较接近 Boltzmann 分布。往激波后下游发展（1.5 mm），经过了振动激发充足的积累， O_2 的中、高振动能级优先发生离解反应，它们的能级分布开始小于 $T_{v,c}$ 对应的 Boltzmann 分布（即“欠分布”）。而 N_2 的离解能更高，因此其高振动能级出现“欠分布”状态要晚于 O_2 ，直到图 5.7(c) 所示的离激波后 7.0 mm

^① 驻点线激波后流动与一维正激波后流动有许多相似之处，王智慧（2011）教授曾提出激波映射法将两者关联起来，其目的是用一维正激波后的流动解近似给出驻点线边界层外缘处的离解度。

位置才比较显著。越往激波后下游发展， O_2 、 N_2 和 NO 的振动能级分布（因此振动温度）越接近，流动逐渐趋于平衡。值得一提的是，分子低振动能级的非平衡度是较弱的，在对数分布图上 O_2 和 N_2 的最低三个能级几乎都可以用直线连接，尽管在不同位置的直线斜率不一样。因此对于最低几个振动能级，其松弛过程可以类比于 Landau-Teller 理论描述的振动温度松弛过程。

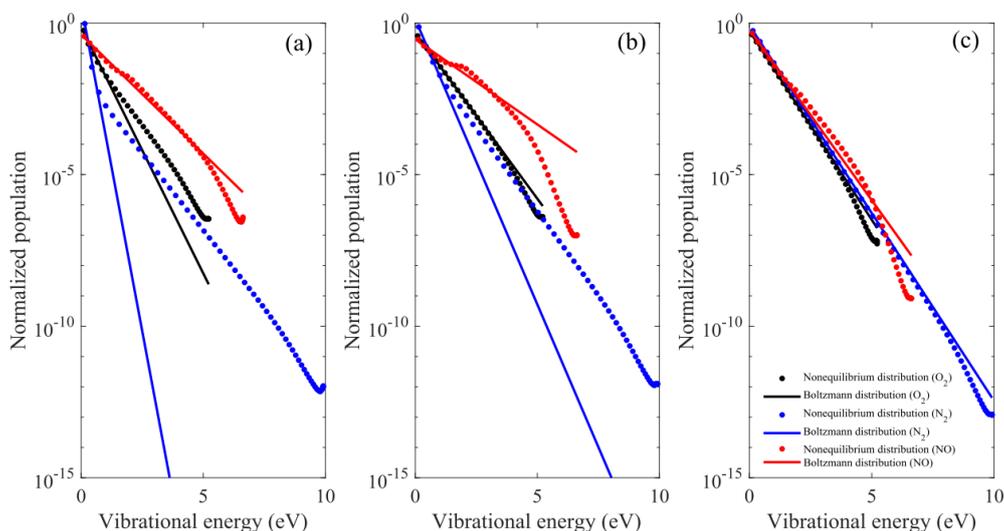


图 5.7 驻点线上不同位置的归一化振动能级分布，分别为激波后 (a) 0.2 mm; (b) 1.5 mm; (c) 7.0 mm

Figure 5.7 Vibrational distribution function of molecules at different locations along the stagnation streamline. (a) 0.2 mm, (b) 1.5 mm, and (c) 7.0 mm behind shock front

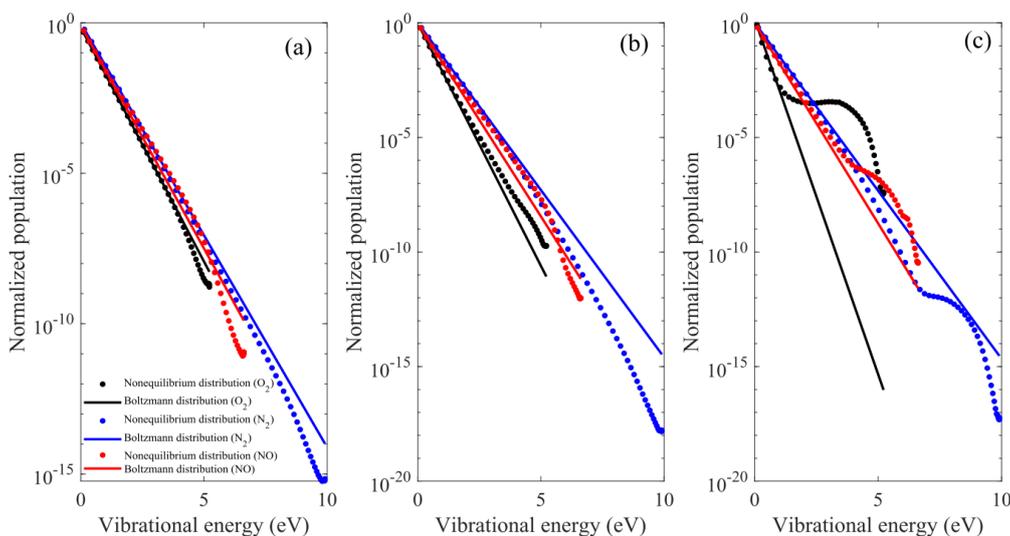


图 5.8 驻点线上不同位置的归一化振动能级分布，分别为离壁面 (a) 0.4 mm; (b) 0.2 mm; (c) 0 mm

Figure 5.8 Vibrational distribution function of molecules at different locations along the stagnation streamline. (a) 0.4 mm, (b) 0.2 mm, and (c) 0 mm away from wall surface

图 5.8 展示了驻点线上离壁面 0.4、0.2 和 0 mm 位置处的归一化非平衡振动能级分布，其中还比较了平衡振动温度 $T_{v,c}$ 对应的 Boltzmann 分布（图中实线）。这些近壁区域的振动能级分布呈现非平衡状态，从离壁面 0.4 mm（边界层外缘）到壁面处可以大致看出边界层内振动能级分布的演化规律。离壁面 0.4 mm 处的振动能级分布与图 5.7(c) 中的结果相似，都处于略微偏离 Boltzmann 分布的弱非平衡状态。越靠近壁面处气体温度越低，原子复合反应就越强烈，因此在离壁面 0.2 mm 处， O_2 分子数密度由于复合反应显著增加，并且复合生成的 O_2 分子更多处于高振动能级。在壁面处， O_2 分子高振动能级由复合反应生成的数密度远大于其振动退激发消耗的数密度，因此高振动能级分布明显大于 Boltzmann 分布（“过分布”）。此外，从图 5.8(c) 中可以看到 O_2 和 N_2 的中间能级分布存在平台区，并且 O_2 的平台区范围更大，这一平台区类似于经典的 Treanor 分布（Nagnibeda and Kustova, 2009）。

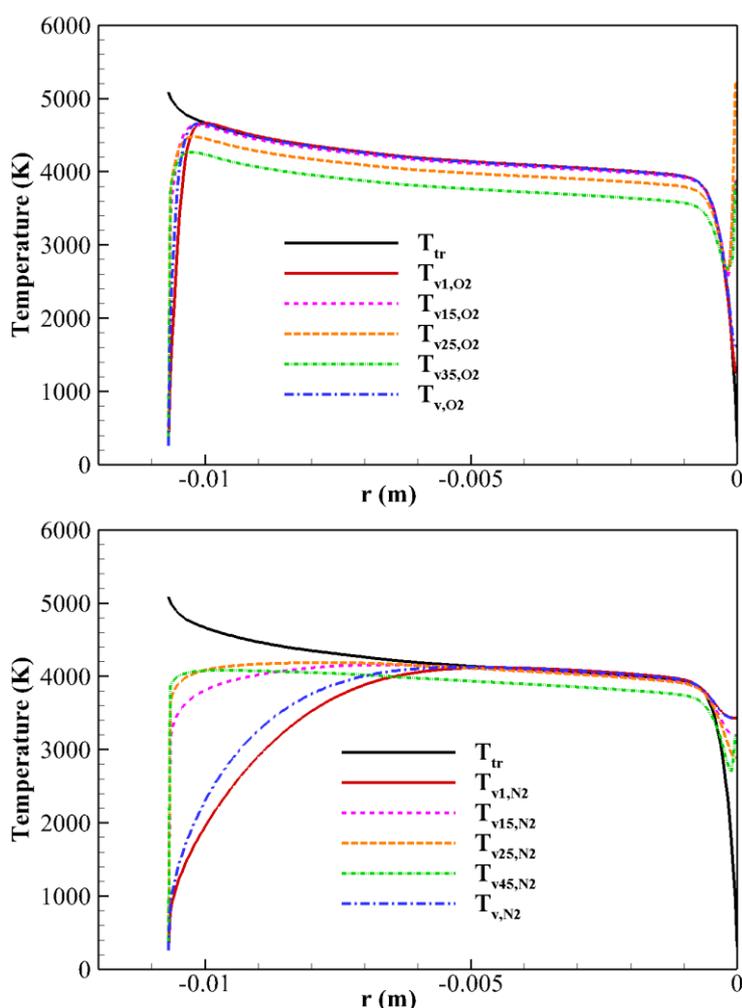


图 5.9 驻点线上 O_2 和 N_2 的激发态振动温度和平衡振动温度分布

Figure 5.9 Temperature distributions of O_2 and N_2 vibrational energy levels along the stagnation line

实际上某一振动能级是处于“过分布”还是“欠分布”状态可以通过将其激发态振动温度 $T_{vi,c}$ 与平衡振动温度 $T_{v,c}$ 比较来判断。图 5.9 给出了驻点线上 O_2 和 N_2 的激发态振动温度和平衡振动温度分布，其中包括 O_2 的第 1, 15, 25 和 35 激发态数密度定义的振动温度，以及 N_2 的第 1, 15, 25 和 45 振动激发态温度。可以看到，在紧邻激波的小区域内， O_2 和 N_2 的高激发态振动温度要大于 $T_{v,c}$ ，说明在此区域内高激发态处于“过分布”，符合图 5.7(a) 给出的图像。而在驻点线中间的大部分区域， O_2 和 N_2 的高激发态振动温度要低于 $T_{v,c}$ ，这是离解反应导致的“欠分布”；另外，在此区域内低激发态振动温度趋近于 T_{tr} 和 $T_{v,c}$ ，说明低振动能级主要参与 V-T 和 V-V-T 传能过程，从低振动能级直接发生的离解很少。而在近壁面附近， O_2 的高激发态振动温度要显著大于 $T_{v,c}$ ，而 N_2 的情况则相反，后者的原因是在这个算例条件下边界层外缘的 N 原子很少，因此边界层内复合反应对 N_2 的影响小于振动退激发的影响。从图 5.9 还可以看出， O_2 和 N_2 各自的 $T_{v1,c}$ 和 $T_{v,c}$ 仅在激波后有差别，在大部分区域两者相近，这是因为第一振动激发态的数密度在所有激发态中最大。

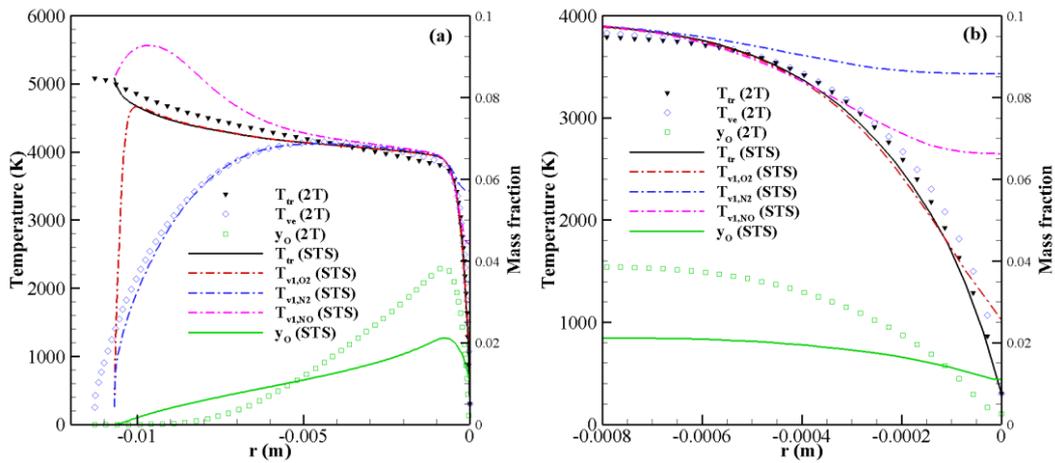


图 5.10 驻点线上振动态-态模拟与双温度模型结果比较

Figure 5.10 Comparison of macroscopic flow parameters obtained by the STS and 2T models along the stagnation streamline

最后，将驻点线上振动态-态模拟结果（STS）与双温度模型结果（2T）进行比较，图 5.10 给出了气体温度和 O 的质量分数在驻点线上的分布，其中图 5.10(b) 放大了边界层区域。2T 结果在图 5.3 中已给出过，采用的是 Park 模型。从图 5.10 中可以看出 2T 的激波脱体距离更大，且平动-转动温度在激波后和边界层内也更大。并且 2T 和 STS 给出的 y_o 有较大区别。值得注意的是，2T 结果的 T_{ve} 与 STS 结果中 N_2 的第一激发态振动温度 $T_{v1,N2}$ 很接近，这是因为在这个算例中波后温度低， N_2 的离解反应较弱而主要发生振动松弛。前文曾指出，最低几个振动能级的松弛过程类似于（2T 中采用的）Landau-Teller 理论描述的振动温度松弛过程，因此 $T_{v1,N2}$ 与 T_{ve} 相近。但是， T_{ve} 与 O_2 和 NO 的第一激发态

振动温度均有很大不同，这是振动-化学反应耦合的结果。因此，在 2T 框架上增加对不同分子振动温度的描述是有物理意义的。最后，采用公式(5.14)计算 STS 的驻点热流为 45.3 W/cm^2 ，而采用公式(5.15)计算 2T 的驻点热流为 53.9 W/cm^2 ，可以看出两者有不小的差别。

由于在激波后及边界层内，如图 5.6-9 所示，气体混合物均处于强热化学非平衡状态，因此双温度模型假设振动能级处于 Boltzmann 分布会引起较大的误差，这也导致了 2T 和 STS 流场结果及驻点热流有较大差别。因此，通过驻点线模型实现驻点线上的高置信度振动态-态模拟，不仅可以定性地了解关键区域（激波后及边界层内）的热化学非平衡特征，还能够定量地检验双温度模型结果。最后需要指出的是，高超声速圆柱绕流的空气五组分振动态-态 CFD 模拟最近才由 Colonna et al (2019) 通过 GPU 计算实现，花费的计算资源很大，并且它们考虑的反应机理数目远小于本节所采用的表 2.2 的规模。因此，通过驻点线模型来高效地实现态-态模拟是有意义的。

5.4 本章小结

本章发展了用以计算高温热化学非平衡流动的准一维驻点线模型，首先给出了其流动控制方程及具体计算步骤。然后通过与轴对称 CFD 计算结果比较，验证了驻点线模型可以有效预测高超声速钝体绕流驻点线上的热化学非平衡流动，并且所需计算量远小于 CFD。此外，与文献中的流动降维模型 DRNSE 结果比较发现，驻点线模型采用的质量流量线性分布假设以及半经验激波脱体距离公式更为合理，其计算精度优于 DRNSE 模型。最后还验证了驻点线模型预测的驻点热流值有较高的精度，与球头驻点热流实验测量值符合很好。

在验证了驻点线模型的可靠性后，用其实现了球头绕流驻点线上空气五组分混合物的振动态-态模拟，给出了驻点线上 O_2 、 N_2 和 NO 振动态的精细分布。振动态-态模拟结果表明，在激波后、边界层内这两个关键区域气体混合物都处于显著的热化学非平衡状态，表现为振动松弛-化学反应的强烈耦合。此外，采用 Park 双温度模型得到的结果与振动态-态模拟有较大差别，主要原因是双温度模型采用的假设没有考虑非 Boltzmann 分布效应的影响。此外，从态-态模拟结果可以看到， O_2 和 N_2 分子的振动温度有较大差别，说明在进行简化物理建模时也应该关注不同分子振动模态之间的松弛过程。

总的来说，本小节发展的驻点线模型是高效、准确地求解驻点线流动的有力工具，其与态-态模拟的结合有助于从微观上了解流场关键区域的热化学过程耦合机制，并揭示流动的热化学非平衡特征。

第6章 考虑非 Boltzmann 修正的两种热化学模型

将态-态模拟应用于工程外形的计算是不现实的，因此上一章从“流动降维”的角度出发，发展了有效的驻点线模型。而这一章将从“物理降维”的思路着手，发展应用于工程计算的准确、高效的热化学非平衡模型，在取得接近于态-态模拟精度的前提下有效减少计算量。

具体来说，本章将通过两种不同的思路实现“物理降维”：一是在双温度模型基础上进行非 Boltzmann 分布修正，并通过与态-态模拟结果比较来检验修正因子；二是对态-态模拟进行粗粒化，把某些具有相同特征（比如这些态能量交换很快）的内能态合并成组，从而将态-态模拟转化为变量更少的组-组模拟，不同组的能级分布是非 Boltzmann 的。

6.1 两种热化学模型概述

接下来根据上述两种不同的“物理降维”思路分别构建热化学非平衡模型。

6.1.1 非 Boltzmann 修正的 Macheret-Fridman 双温度模型

Chaudhry et al (2020a) 最先在 Marrone-Treanor 双温度模型基础上引入了非 Boltzmann 分布修正，加入了非平衡离解速率及离解时振动能变化的修正因子，并且通过态-态模拟结果校正了这些修正因子。但是从前文图 4.4 的结果看到，Marrone-Treanor 双温度模型本身描述振动-离解耦合效应并不准确，因此本章选择以更具物理意义的 Macheret-Fridman 双温度模型^①为基础，加入非 Boltzmann 分布修正。

具体来说，2.1.4 节中介绍的 Macheret-Fridman 双温度模型计算非平衡离解速率 ($k_{f,c}$) 以及离解时振动能变化 ($E_{f,c}$) 时，已经考虑了 T_{tr} 和 T_{ve} 之间的非平衡。在此基础上，根据 Chaudhry et al (2020a) 提出的修正办法，对 $k_{f,c}$ 及 $E_{f,c}$ 作非 Boltzmann 分布修正

$$k_{f,c}^{NB} = \alpha_k^{NB} k_{f,c}, \quad (6.1)$$

$$E_{f,c}^{NB} = E_{f,c} + \alpha_\varepsilon^{NB} D_c. \quad (6.2)$$

其中 $k_{f,c}^{NB}$ 和 $E_{f,c}^{NB}$ 分别是考虑非 Boltzmann 分布修正的离解速率和离解振动能变化， α_k^{NB} 和 α_ε^{NB} 分别为对 $k_{f,c}$ 和 $E_{f,c}$ 的非 Boltzmann 分布修正因子。Chaudhry et al (2020b) 一开始采用固定的修正因子， $\alpha_k^{NB} = 0.5$ 和 $\alpha_\varepsilon^{NB} = 0.1$ ，但修正效果不好。因此 Chaudhry et al (2020a) 又提出了可变的修正因子，其思想是在离解占

^① 将非 Boltzmann 修正方法应用于 Macheret-Fridman 双温度模型的想法来自课题组王小永博士。

优时令 $\alpha_k^{NB} = 0.5$ ，而在化学平衡令 $\alpha_k^{NB} = 1.0$ ，也就是

$$\alpha_k^{NB} = \min \left\{ \exp \left[\ln(0.5) \left(1 - \frac{[A][A]}{[A_2]K^{eq}} \right) \right], 1 \right\}, \quad (6.3)$$

其中[A]及[A₂]分别为原子和离解分子的浓度，并通过浓度与平衡常数之比来确定是否处于离解占优状态。可以看出公式(6.3)中修正参数 0.5 及其函数形式仍然具有较强的经验性，后文计算中暂时沿用公式(6.3)，对非 Boltzmann 修正因子 α_k^{NB} 和 α_ε^{NB} 不同处理办法的探索仍在进行中 (Wang et al., submitted)。

双温度模型要得到更准确的结果，除引入非 Boltzmann 分布修正外，还需要更可靠的平衡反应速率常数 $k_{f,c}^{eq} = C_f T_f^{\eta_f} \exp(-\theta_f / T_f)$ 作为支撑。广泛使用的 Park (1990) 反应速率常数是基于上世纪 70、80 年代的激波管实验数据反推得到的，因此速率常数的精度可能不够。随着计算能力和计算理论不断发展，文献中已有不少基于第一性原理计算 (高精度势能面结合 QCT 方法) 得到的空气组分平衡离解速率常数，部分结果归纳于表 6.1。因此在后文计算中采用表 6.1 中的平衡离解速率常数，而其他表中未涉及的反应仍然沿用 Park (1990) 的平衡反应速率常数。

最后，为简洁起见，将上述基于非 Boltzmann 分布修正的 Macheret-Fridman 双温度模型简写为 MMF 模型。

表 6.1 第一性原理计算拟合的平衡离解速率常数 (Chaudhry et al., 2020a)

Table 6.1 QCT derived equilibrium dissociate rates (Chaudhry et al., 2020a)

A ₂	M	C _f [cm ³ s ⁻¹ K ⁻ⁿ]	η _f	θ _f [K]
N ₂	N ₂	5.9725×10 ⁻⁶	-0.7017	117529
N ₂	N	1.3271×10 ⁻⁶	-0.5625	113957
N ₂	O ₂	8.3724×10 ⁻⁵	-0.9991	116892
O ₂	O ₂	6.1327×10 ⁻⁶	-0.7695	60540
O ₂	O	1.5295×10 ⁻⁶	-0.6541	60552
O ₂	N ₂	3.0410×10 ⁻⁹	-0.0223	59380

6.1.2 基于振动态-态模拟的粗粒化模型

本章“物理降维”的第二种方案是对态-态模拟进行粗粒化，思想是把不同的态分组，从而将态-态模拟变成变量更少的组-组模拟，而各组内的能级分布通过假定分布函数来描述，可以是常数分布、线性分布及二次分布等。这种粗粒化方法由来已久 (Haug et al., 1987; Magin et al., 2012; Liu et al., 2015; Macdonald, 2019)，但是上述文献主要侧重研究转动-振动态-态模拟的粗粒化，由于本文主要使用振动态-态模拟 (实际上振动态-态模拟是转动-振动态-态模拟的一种粗粒化形式)，因此下面研究后者粗粒化后的效果。

上述粗粒化方案有两个关键点，一是如何分组，二是组内的能级分布选用

怎样的形式。最简单的分组是按照能量均分，由于后文中的验证算例中能量均分的效果不错，因此本文不讨论其他分组形式。而组内的能级分布形式通常可以根据最大熵原理（Levin and Bernstein, 1987）得到，也就是分子碰撞后的能级分布倾向于使熵最大化，即

$$\ln n_i^G = \alpha^G + \beta^G \varepsilon_i^G, \quad (6.4)$$

其中上标 G 表示第 G 个分组， ε_i^G 为等 i 个振动态（被分入第 G 组中）的振动能量。 α^G 和 β^G 为拉格朗日乘子，满足

$$\sum_{i \in G} n_i^G = n^G, \sum_{i \in G} n_i^G \varepsilon_i^G = n^G \varepsilon_v^G, \quad (6.5)$$

其中 n^G 和 ε_v^G 分别为第 G 组的数密度和振动能量。通过上述约束可以求得

$$\alpha^G = \ln \left(\frac{n^G}{Q^G} \right), \beta^G = -\frac{1}{k_B T_v^G}, Q^G = \sum_{i \in G} \exp(\beta^G \varepsilon_i^G), \quad (6.6)$$

最后可以得到

$$n_i^G = \frac{n^G}{Q^G} \exp \left(-\frac{\varepsilon_i^G}{-k_B T_v^G} \right), \quad (6.7)$$

该式和 Boltzmann 分布形式相同，并且当处于热化学平衡状态时不同分组可以回归到总体的 Boltzmann 分布。因此采用含 ε_i^G 线性项的能级分布形式是自然的。也有学者在公式(6.4)中加入 ε_i^G 的二次项（Hao and Wen, 2019; Sharma et al., 2020），但需要注意二次项只是数值上的处理方法，从物理上看并不直观，因此本文采用的能级分布形式只包含 ε_i^G 的线性项。

求出 n^G 以及 T_v^G 就可以得到分子振动能级的分布。由于后文中验证算例仅涉及 O_2/O 混合物正激波后松弛过程，因此下面具体给出基于 O_2/O 振动态-态机理（即表 2.2 中的 VT5、VVT1 及 DR4 过程）得到的 O_2 分组的控制方程及反应源项表达式，相关公式推广到更多分子（如含 N_2 、 O_2 、 NO 的五组分空气混合物）的情况并不困难。

正激波后， O_2 第 G 组的质量守恒方程为

$$\frac{\partial}{\partial x} (\rho_{\text{O}_2}^G u) = \omega_{\text{O}_2}^G, \quad (6.8)$$

其中 $\rho_{\text{O}_2}^G$ 和 $\omega_{\text{O}_2}^G$ 分别为 O_2 第 G 组的密度和净质量生成率， $\omega_{\text{O}_2}^G$ 的表达式为

$$\begin{aligned} \frac{N_{\text{Av}}}{M_{\text{O}_2}} \omega_{\text{O}_2}^G = & \sum_{i \in G} \sum_f \left\{ k_{V-T}(f \rightarrow i) n_{\text{O}_2(f)} n_{\text{O}} - k_{V-T}(i \rightarrow f) n_{\text{O}_2(i)} n_{\text{O}} \right\} \\ & + \sum_{i \in G} \sum_{i_2} \sum_{f_1} \sum_{f_2} \left\{ k_{V-V-T}(f_1, f_2 \rightarrow i, i_2) n_{\text{O}_2(f_1)} n_{\text{O}_2(f_2)} \right\} \\ & - \sum_{i \in G} \sum_{i_2} \sum_{f_1} \sum_{f_2} \left\{ k_{V-V-T}(i, i_2 \rightarrow f_1, f_2) n_{\text{O}_2(i)} n_{\text{O}_2(i_2)} \right\} \\ & + \sum_{i \in G} \left\{ k_{V-D}^M(c \rightarrow i) n_M n_{\text{O}}^2 - k_{V-D}^M(i \rightarrow c) n_M n_{\text{O}_2(i)} \right\}, \end{aligned} \quad (6.9)$$

其中各反应速率项的含义与公式(4.6)相同。此外， O_2 第 G 组的振动能守恒方程

为

$$\frac{\partial}{\partial x}(\rho^G u e_v^G) = \omega_v^G, \quad (6.10)$$

其中 e_v^G 和 ω_v^G 分别为第 G 组的单位质量振动能和振动能源项，其中 $\omega_v^G = \omega_{V-T}^G + \omega_{V-D}^G$ ，各项的表达式为

$$\begin{aligned} \omega_{V-T}^G = & \sum_{i \in G} \varepsilon_i^G \sum_f \left\{ k_{V-T}(f \rightarrow i) n_{O_2(f)} n_O - k_{V-T}(i \rightarrow f) n_{O_2(i)} n_O \right\} \\ & + \sum_{i \in G} \varepsilon_i^G \sum_{i_2} \sum_{f_1} \sum_{f_2} \left\{ k_{V-V-T}(f_1, f_2 \rightarrow i, i_2) n_{O_2(f_1)} n_{O_2(f_2)} \right\} \\ & - \sum_{i \in G} \varepsilon_i^G \sum_{i_2} \sum_{f_1} \sum_{f_2} \left\{ k_{V-V-T}(i, i_2 \rightarrow f_1, f_2) n_{O_2(i)} n_{O_2(i_2)} \right\}, \end{aligned} \quad (6.11)$$

$$\omega_{V-D}^G = \sum_{i \in G} \varepsilon_i^G \left\{ k_{V-D}^M(c \rightarrow i) n_M n_O^2 - k_{V-D}^M(i \rightarrow c) n_M n_{O_2(i)} \right\}. \quad (6.12)$$

可以看到，相比于双温度模型，上述粗粒化方法需要多求解分组的质量守恒及振动能守恒方程。除此之外，控制方程组中的动量和总能量守恒方程保持不变。由于分组数目要比态数目小得多，因此计算量相比态-态模拟大幅减小。

6.2 MMF 模型验证

本小节将通过计算 O_2/O 混合物在正激波后的松弛过程以及球头绕流的激波脱体距离，来检验考虑非 Boltzmann 分布修正的 Macheret-Fridman 双温度模型（即 MMF 模型）。

6.2.1 O_2/O 混合物正激波后松弛过程

首先采用 MMF 模型计算 O_2/O 混合物正激波后松弛过程这一典型流动，计算条件仍选自 Ibraguimova et al (2013) 的实验工况，其来流参数列于表 4.1，并且 4.1.2 节中已给了振动态-态模拟结果和双温度模型（Park 模型、CVDV 模型和 MF 模型）结果。

图 6.1 给出了 Ibraguimova et al (2013) 实验 Case1 条件下的 O_2 振动温度和 O 质量分数分布。图中用到的简写 Park、CVDV 和 MF 分别表示采用 Park 平衡反应速率常数的未修正 Park 模型、CVDV 模型和 MF 模型。而简写 MPark、MCVDV 和 MMF 则表示在上述双温度模型的基础上引入非 Boltzmann 分布修正以及采用表 6.1 中的 QCT 平衡离解速率常数。此外，图中横坐标的时间定义为距离与来流速度之比。

如图 6.1 所示，振动态-态模拟（STS）及上述所有双温度模型结果的变化趋势定性上都相同，而定量上却较分散，尤其是 O 的质量分数分布。Case1 的总焓很低，导致所有双温度模型在 $2\mu s$ 时预测的 O 质量分数均不足 5%。因此，Case1 中波后的主导过程是 O_2-O_2 碰撞，并且以振动松弛过程为主。由于上述双温度模型均采用 Landau-Teller 模型加 Millikan-White 公式来处理振动松

弛，因此所有双温度模型得到的 O_2 振动温度分布都很接近（如图 6.1 所示），并且都在实验误差范围内。但是，从 O 的质量分数可以看到，MCVDV 和 MMF 的结果最接近振动态-态模拟结果，说明非 Boltzmann 分布修正是有效的。

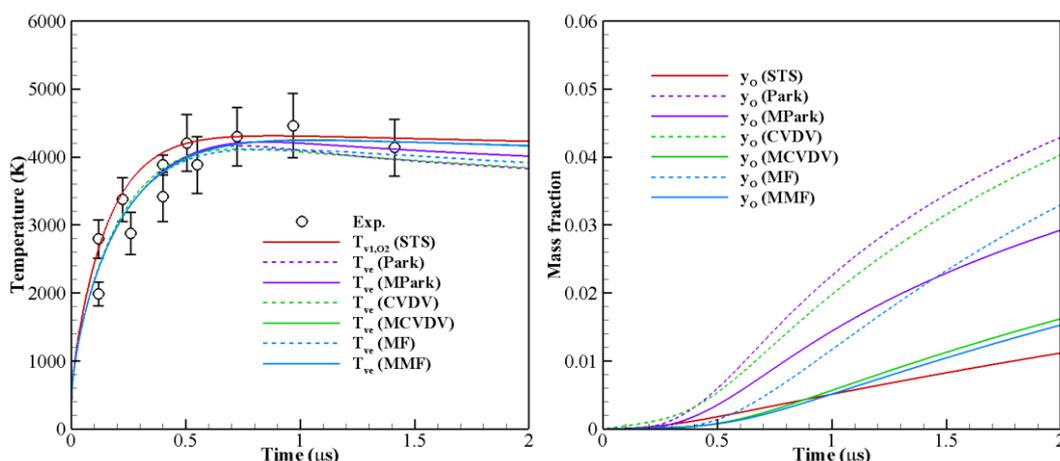


图 6.1 Case1 条件下的 O_2 振动温度（左图）和 O 质量分数（右图）分布

Figure 6.1 O_2 vibrational temperature (left) and O mass fraction (right) distributions under Case1 condition

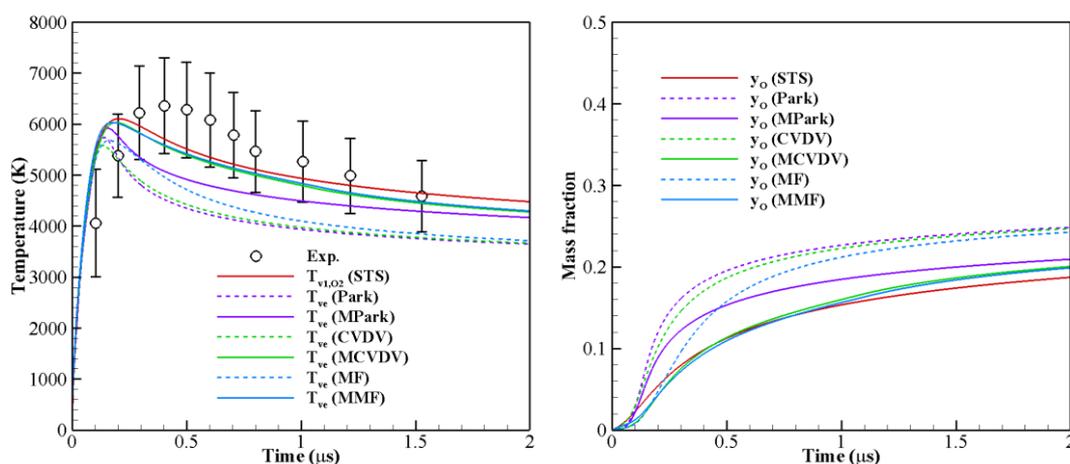


图 6.2 Case2 条件下的 O_2 振动温度（左图）和 O 质量分数（右图）分布

Figure 6.2 O_2 vibrational temperature (left) and O mass fraction (right) distributions under Case2 condition

图 6.2 给出了 Case2 条件下的 O_2 振动温度和 O 质量分数分布。Case2 的来流速度要高于 Case1，因此 O_2 离解量更大。可以看到，Park、CVDV 和 MF 模型得到的离解量要显著大于其他模型，这是因为上述模型都采用 Park 的平衡离解速率常数（比 QCT 计算的速率常数大）。正因为离解更强，Park、CVDV 和 MF 模型的振动温度（振动能）整体更低，并且超出了实验的误差范围。相比

之下，大于 $0.1\mu\text{s}$ 后，MCVDV 和 MMF 模型预测的振动温度均落在实验的误差范围内，并且它们的振动温度和 O 质量分数都接近于振动态-态模拟结果。这表明在 CVDV 和 MF 模型本身的非平衡修正基础上，引入非 Boltzmann 分布修正是有效的。

Case3 的 O_2 振动温度和 O 质量分数分布在图 7.3 中给出。Case3 是 3 组实验中来流速度最大的，因此热化学非平衡程度最高。与 Case2 类似，Park、CVDV 和 MF 模型由于采用了更大的平衡离解速率常数，因此振动温度整体偏低，并且几乎超出了实验的误差范围。MCVDV 和 MMF 模型得到的振动温度和 O 质量分数再次趋近于振动态-态模拟的结果。此外，所有模型得到的 O 质量分数在 $0.5\mu\text{s}$ 之前都显著大于实验结果，4.1.2 节中已分析了可能的原因，这里主要关注 MMF 模型与其他模型及振动态-态模拟的比较。

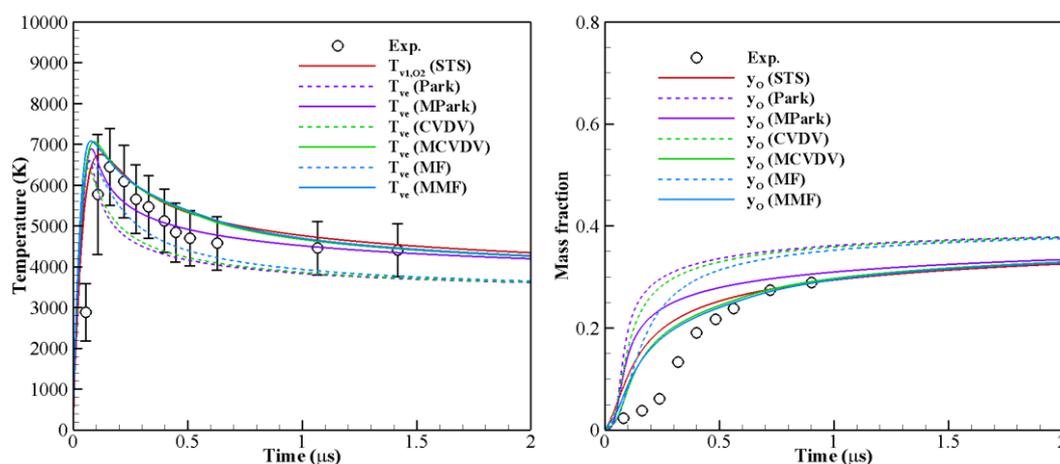


图 6.3 Case3 条件下的 O_2 振动温度（左图）和 O 质量分数（右图）分布

Figure 6.3 O_2 vibrational temperature (left) and O mass fraction (right) distributions under Case3 condition

总的来说，从上述 Case1-3 的具体结果可以看出，MMF 模型结果总体上更接近于振动态-态模拟结果，并且得到的振动温度也符合实验测量值。这说明对于 O_2/O 混合物正激波后松弛过程这一典型流动，MMF 模型采用的非 Boltzmann 分布修正是可靠的，并且其所需的计算量显著（至少两个量级）少于振动态-态模拟。

6.2.2 球头绕流的激波脱体距离

第二个用于验证的典型流动是高超声速空气球头绕流，计算采用的来流条件是 Nonaka et al (2000) 的实验工况，这些实验通过弹道靶测量了不同条件下的激波脱体距离 (shock stand-off distance, SSD)。轴对称流动计算程序采用课题组开发的 ARTIST-CFD 程序，前文提到的不同双温度模型均已在程序中实现。算例计算中，无粘通量采用 Roe 迎风格式结合 MUSCL 二阶重构以及 minmod

限制器，粘性通量采用二阶中心差分格式离散化，时间推进采用线松弛并行方法 (Wright et al., 1998)。此外，气体混合物为空气五组分 (N_2 、 O_2 、 NO 、 N 、 O)，壁面非催化，并且用 Gupta 混合律来计算气体混合物的输运系数。经过网格无关性测试，计算网格定为 120×200 ，且在激波附近作细化。具体来流条件列于表 6.2， N_2 和 O_2 的来流质量分数分别为 0.767 和 0.233。

表 6.2 高超声速球头绕流来流条件 (Nonaka et al., 2000)

Table 6.2 Flow conditions for hypersonic flow past a sphere (Nonaka et al., 2000)

	ρR [kg/m ²]	R [mm]	U_∞ [m/s]	T_∞ [K]	T_w [K]
Case4	4×10^{-4}	7	3490	293	1000
Case5	2×10^{-4}	7	3640	293	1000

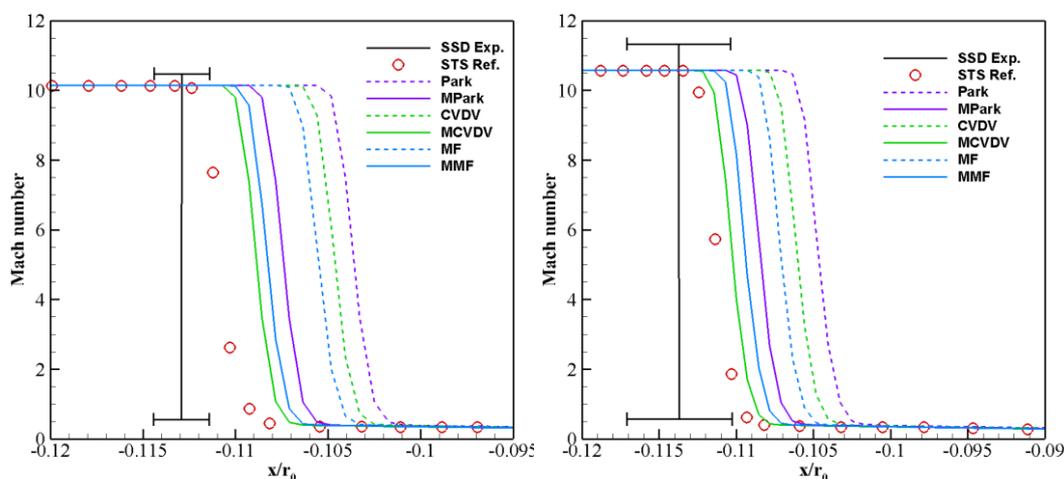


图 6.4 驻点线上激波附近的 Mach 数分布，Case4 (左图) 和 Case5 (右图)

Figure 6.4 Mach number profiles near shock along the stagnation streamline, Case4 case (left) and Case5 (right)

图 6.4 给出了 Case4 和 Case5 条件下驻点线上激波附近的马赫数分布，其中还给出了实验测得的激波位置，以及 Colonna et al (2019) 的振动态-态模拟结果 (简记为 STS Ref.)。需要指出的是，Colonna et al (2019) 采用 GPU 计算了轴对称球头外形的五组分空气振动态-态模拟，其中 N_2 和 O_2 分别考虑了 68 和 47 个振动态，而 NO 仅考虑基态。V-T 速率常数采用 SSH 模型 (Schwartz et al., 1952) 得到，且仅考虑 $\Delta v=1$ 的跃迁，因此计算中所包含的态-态反应机理过于简单，态-态速率常数精度也有所欠缺。但是，采用 GPU 加速技术实现多维外形态-态模拟已经是很大的进步，未来如果在并行效率上有进一步地提升，便可以考虑更精细的反应机理，提高流动计算精度。

从图 6.4 中可以看出 MCVDV 和 MMF 模型得到的激波脱体距离最接近实验观测值和振动态-态模拟结果。而 Park、MT 和 MF 模型则较大地低估了激波脱体距离，这是因为这些模型采用的平衡离解速率常数偏大，导致驻点线上离

解多从而平均密度大，所以激波层变小。此外，图 6.5 给出了 Case4 驻点线上 O_2 的质量分数和振动温度分布，Park、MT 和 MF 模型的 O_2 质量分数大幅下降正是离解速率大的体现，也因此振动温度更低。比较 Park 和 MPark 模型的结果发现，基于 QCT 离解速率尽管已经显著降低了离解量，使得 Mpark 模型激波脱体距离更靠近实验值，但仍远小于实验观测值。而 MMT 和 MMF 模型更靠近实验测量值，说明了 MT 和 MF 双温度模型对振动-离解耦合效应的处理比 Park 模型更有效。

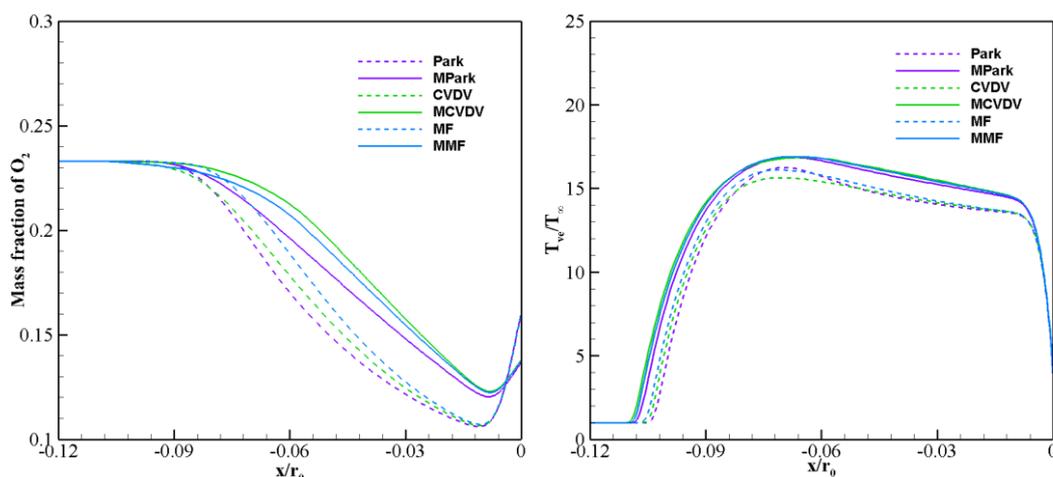


图 6.5 Case4 情况下驻点线上的 O_2 质量分数（左图）和振动温度（右图）分布

Figure 6.5 Mass fraction and vibrational temperature of O_2 along the stagnation line under Case4

6.3 振动态粗粒化模型验证

本小节通过计算 O_2/O 混合物在正激波后的松弛过程来检验基于振动态-态模拟的粗粒化模型，用以比较的算例仍然是 Ibragimova et al (2013) 实验的 Case2 和 3。图 6.6 给出了 Case2 条件下正激波后温度和 O 质量分数分布，可以看到，仅将所有振动态分为一个组（图中“1 group”）得到的温度和 O 质量分数都与振动态-态模拟结果有较大的差别。而多增加一个分组（图中“2 groups”）就可以很好地改进结果，此时“2 groups”结果的平动温度和 O 质量分数与态-态模拟几乎完全重合，虽然振动温度（这里取第一个分组的振动温度）在峰值附近有微小差别，但通过增加更多分组可以改善这一差别。因此对 Case2 条件来说，将振动能级分为两组就能取得很好的效果。

图 6.7 给出了 Case3 条件下正激波后温度和 O 质量分数分布，可以看到，“1 group”的 O 质量分数分布比振动态-态模拟结果大得多，说明其离解速率更大。而“2 groups”的平动温度和 O 质量分数分布再次与振动态-态模拟结果近乎重合，同时振动温度在峰值附近还是有微小差别。因此对 Case3 条件来说，将振动态分为两组也可以取得很好的效果，并且所需计算量远小于（至少

一个量级) 振动态-态模拟。增加更多的分组固然可以使振动温度更符合振动态-态模拟结果, 但求解的方程数增加了, 计算量也相应增大。

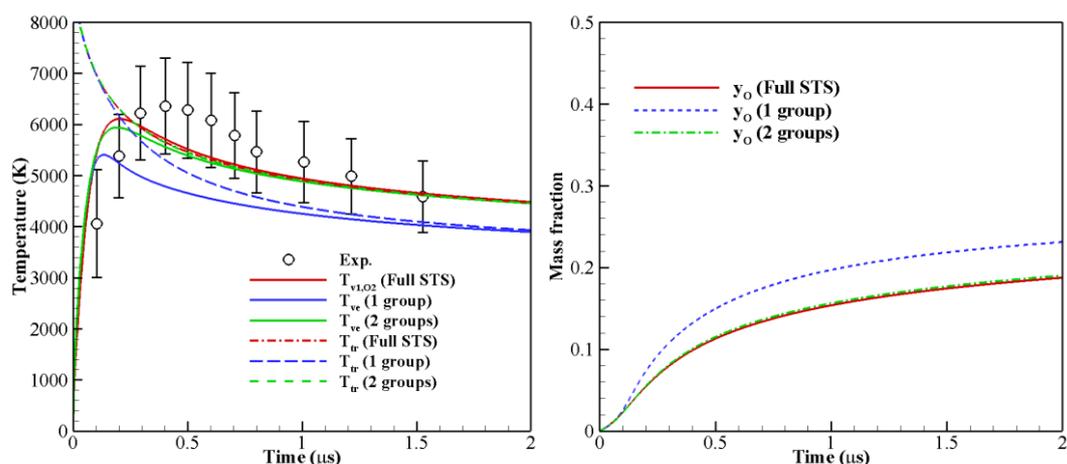


图 6.6 Case2 条件下粗粒化模型的温度 (左图) 和 O 质量分数 (右图) 分布

Figure 6.6 Temperatures (left) and O mass fraction (right) distributions under Case2 condition for simplified models

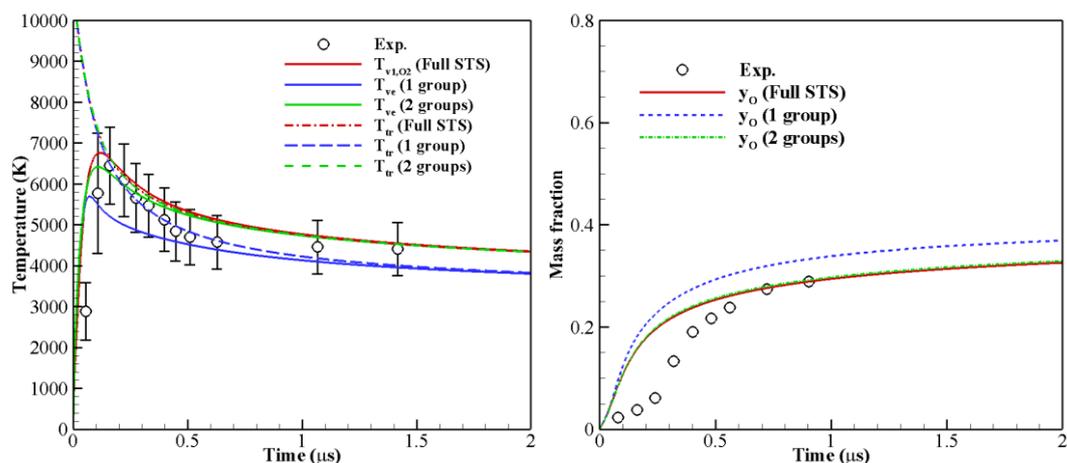


图 6.7 Case3 条件下粗粒化模型的温度 (左图) 和 O 质量分数 (右图) 分布

Figure 6.7 Temperatures (left) and O mass fraction (right) distributions under Case3 condition for simplified models

对于 Case2 和 3 来说, 用两个分组就能取得很好的效果, 下面通过比较振动能级分布来探究其中的原因。图 6.8 给出了 Case3 正激波后四个不同位置 (对应于时刻) 的振动能级数密度分布。在 $0.023\mu\text{s}$, 从振动态-态模拟结果可以看出只有最高的几个能级显著发生离解, 因此数密度大幅降低。尽管“2 groups”无法准确描述这些极高能级的数密度, 它给出的中、低能级数密度与振动态-态模拟很接近。而在 0.135 、 0.473 、 $0.923\mu\text{s}$, 除了极高几个能级, 大于 3eV 的振动能级也有显著的离解, 此时尽管“2 groups”只能“平均地”描述大于 3eV 的振动能

级，它仍然能够准确地给出低能级数密度。而低能级数密度要大得多，这也解释了“2 groups”给出的流动宏观量与振动态-态模拟相近的原因。进一步地再多增加一个分组，如图 6.8 所示，采用“3 groups”就可以较好地描述大于 3eV 的振动能级。

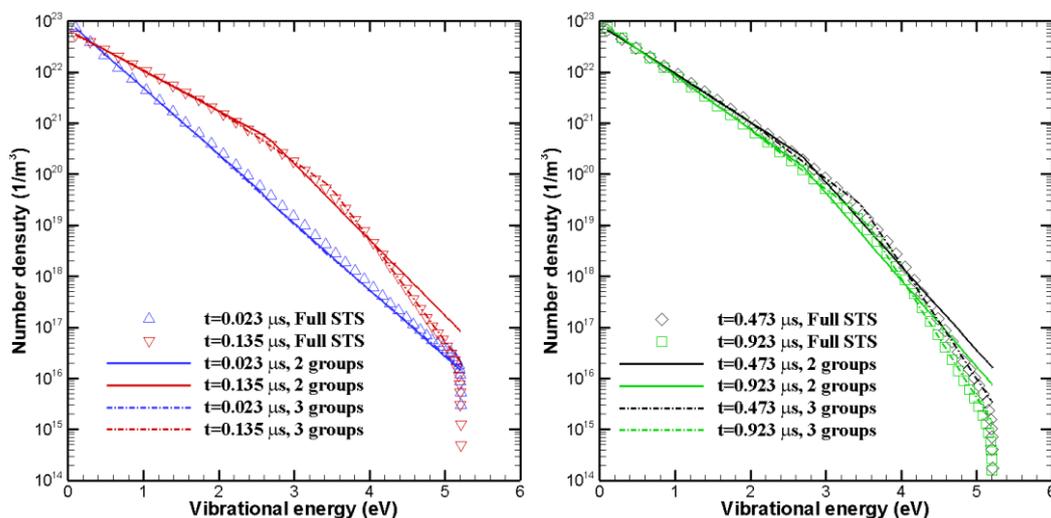


图 6.8 Case3 条件下不同时刻 (0.023、0.135、0.473、0.923 μs) 振动能级的数密度分布

Figure 6.8 Number density distributions of vibrational energy level for Case3 at different times, 0.023, 0.135 μs (left) and 0.473, 0.923 μs (right)

从上面的分析看出，由于 Case2 和 3 正激波后流动主要以离解反应为主，因此中、高能级数密度要比低能级小得多，这对采用“2 groups”粗粒化方法是有利的。下面通过改变来流条件，人为构造一个正激波后复合反应占优的流动，简称为 Case6。其来流条件具体为： $u_\infty = 1535 \text{ m/s}$, $\rho_\infty = 8.7 \times 10^{-3} \text{ kg/m}^3$, $T_\infty = T_{v\infty} = 295 \text{ K}$, $y_{\text{O}} = 0.99$, $y_{\text{O}_2} = 0.01$ 。

图 6.9 给出了 Case6 条件下正激波后温度和 O 质量分数分布，可以看到 O 质量分数降低，因此 Case6 正激波后复合反应占主导。从平动温度和 O 质量分数分布看，“2 groups”的结果与振动态-态模拟有差别，并且差值的百分比要大于 Case2 和 3。随着分组数目的增多，平动温度和 O 质量分数越来越趋近振动态-态结果。而“2 groups”的振动温度（取第一个分组的振动温度）曲线与振动态-态结果有很大不同，这体现出流动处于复合反应占优时的复杂性，这也可以从后文图 6.10 的振动能级分布看出。随着分组数目的增多，振动温度缓慢趋近于振动态-态结果，振动温度的上述规律可以通过观察振动能级分布加以分析。图 6.10 给出了 Case6 正激波后四个不同位置（对应于时刻）的振动能级数密度分布。在 0.029 μs ，从振动态-态模拟结果可以看出由于复合反应的发生，高振动能级呈现“过分布”，而中间能级出现平台区（Treanor 分布），平台区是因为复合反应（生成）和退激发跃迁（消耗）相互作用导致的。从图 6.10(a)可以看

到“2 groups”的能级分布与态-态模拟的分布有很大区别，随着分组的增多，“4 groups”的能级分布有所改善。“4 groups”给出的平台区数密度与态-态模拟相当，但对极低和极高能级的描述仍然过于粗糙。在 0.101、0.502 和 0.902 μs 的能级分布也呈现大致相同的规律。

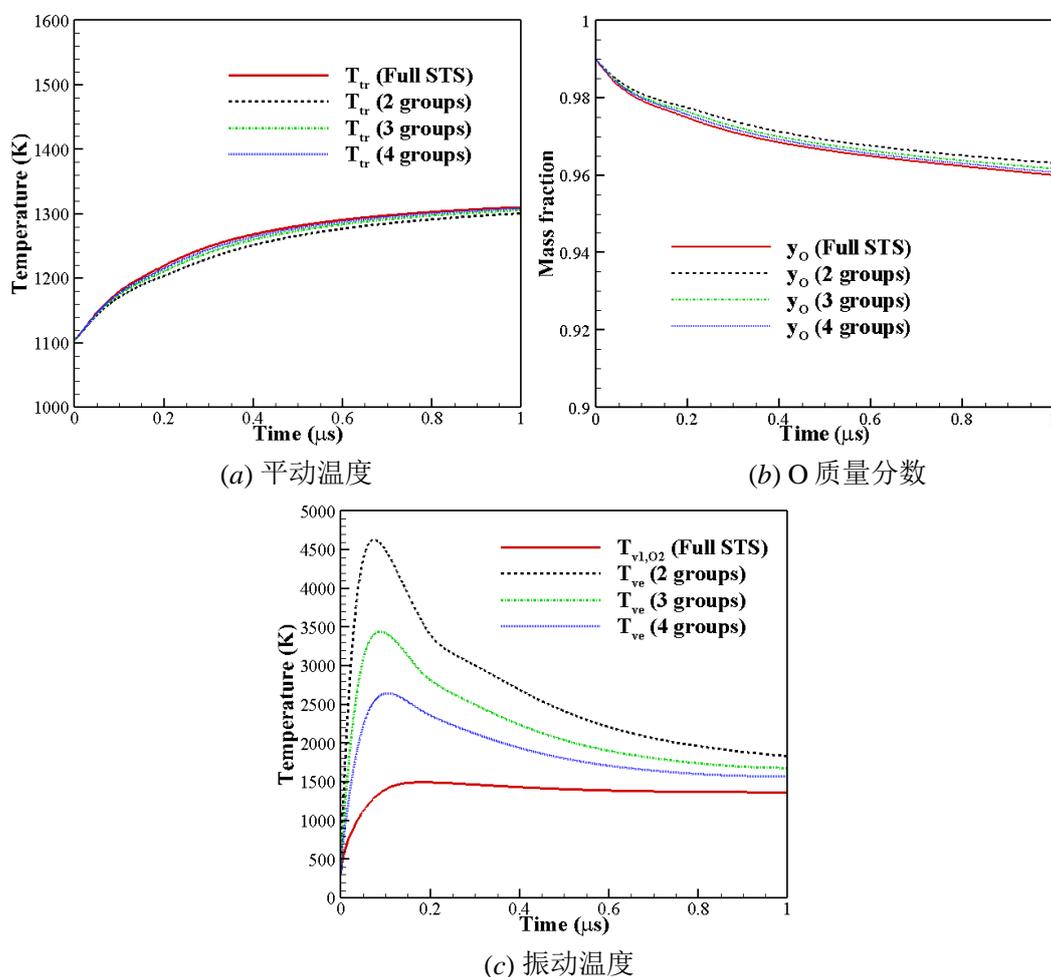


图 6.9 Case6 条件下粗粒化模型的正激波后物理量分布

Figure 6.9 Flow properties behind normal shock wave under Case6 condition for simplified models

对于 Case6 而言，使用“2 groups”模型的效果没有 Case2 和 3 好，但是其仍然能够给出较好（与振动态-态模拟结果相差不到 10%）的平均温度和 O 质量分数分布。此外，经过对振动能级分布的分析发现，对于复合反应占优的状态，能级分布的非 Boltzmann 效应要比离解反应占优状态更为显著。而复合反应占优状态常见于壁面（尤其是冷壁）附近，对气动力、热的预测很关键。进一步观察发现，最低的 3（或 4）个能级在数密度对数图中接近一条直线，因此应该单独分为一组；而中间平台区域的能级用一到两个分组即可大概描述（如“4 groups”结果所示）。因此将来的研究工作可以尝试非能量均分的能级分组

策略。

最后需要指出的是，上述验证算例都只针对气体压缩的情况，粗粒化模型在气体膨胀情况下的应用可能要更复杂，有待进一步研究。

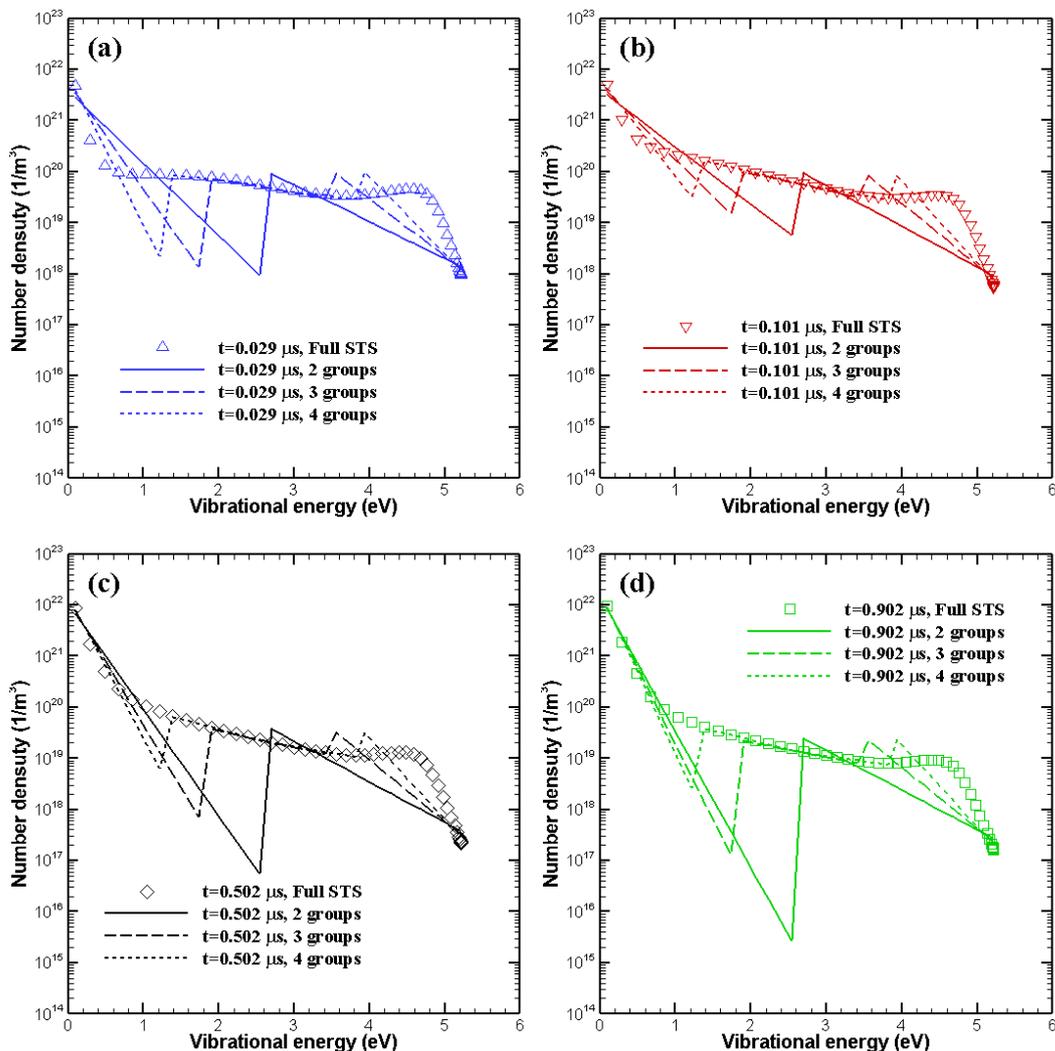


图 6.10 Case6 条件下不同时刻 (0.029、0.101、0.502、0.902 μs) 振动能级的数密度分布

Figure 6.10 Number density distributions of vibrational energy levels for Case6 at different times, (a) 0.029, (b) 0.101, (c) 0.502, (d) 0.902 μs

6.4 本章小结

本章通过两种不同的思路构建了“物理降维”的热化学非平衡模型，并对其进行了验证。首先是在 Macheret-Fridman 双温度模型基础上，引入非平衡离解速率和离解振动能变化的非 Boltzmann 分布修正因子 α_k^{NB} 和 α_ϵ^{NB} ，构建了 MMF 模型。采用 MMF 模型计算了 O_2/O 混合物在正激波后的松弛过程以及球头绕流的激波脱体距离，并通过与实验数据和振动态-态模拟结果比较验证了其可靠性。

其次是对振动态-态模拟进行粗粒化，将振动态按能量均分为不同的组，从而大幅减小计算量。通过计算 O_2/O 混合物在正激波后的松弛过程发现，“2 groups”对于 Case2 和 3 这两个离解反应占优的情况，可以给出与振动态-态模拟近乎一致的结果。而对于 Case6 复合占优的情况，“2 groups”的结果稍差，随着分组的增多，粗粒化模型结果逐渐趋近于振动态-态模拟结果。此外，将来的研究工作将关注非能量均分的分组策略，以及将粗粒化模型拓展到多个双原子分子的情形。

第 7 章 振动松弛速率常数的量子化学计算

第 5 章和第 6 章分别从构建“流动降维”模型和“物理降维”模型的角度出发，在实现计算结果的高保真度前提下，尽可能地减少计算量。这些降维模型的发展和验证离不开足够高精度的态-态模拟结果作为对标基准，因此本章的研究内容是为了进一步提高态-态模拟结果的精度，确切地说，是提高态-态反应速率常数的精度。

从 4.1 节中的正激波后流动计算结果注意到，振动态-态模拟与实验数据不是完美吻合，前文分析了两个可能原因，一是实验测量存在误差；二是振动态-态模拟中的 O_2+O_2 碰撞 V-V-T 速率常数是通过半经典 FHO 模型得到的，尽管 FHO 模型有其高效快速计算的优势，但其精度可能有所欠缺。2.3 节中介绍过，宏观的速率常数实际上是大量微观分子碰撞过程的统计平均，因此要准确得到速率常数需从微观分子碰撞入手进行量子化学计算。量子化学计算流程大致是先构造碰撞势能面，然后借由分子动力学模拟得到动力学信息，最后统计积分得到速率常数。因此，本章首先采用 2.3.1 节介绍的 Improved Lennard-Jones (ILJ) 势函数构建 $O_2(^3\Sigma_g^-)+O_2(^3\Sigma_g^-)$ 、 $N_2(^1\Sigma_g^+)+N_2(^1\Sigma_g^+)$ 和 $N_2(^1\Sigma_g^+)+O(^3P)$ 体系的碰撞势能面 (PES)，然后采用 2.3.2 节介绍的量子-经典混合动力学方法 (QC) 计算上述体系的振动态-态 (V-T 和 V-V-T) 速率常数。上述含 O、N 元素碰撞对的速率常数不仅对本文关注的高超声速热化学非平衡流动模拟很重要，在大气化学、等离子体物理和燃烧等领域也有重要的应用背景。

7.1 $O_2(^3\Sigma_g^-)+O_2(^3\Sigma_g^-)$ 碰撞

O_2+O_2 碰撞有着广泛的应用背景，因此准确得到其振动态-态 (V-T 和 V-V-T) 速率常数很有意义。然而，要通过实验测量 O_2+O_2 碰撞的 V-T 和 V-V-T 速率常数并不容易，一方面是因为 O_2 为非极性分子没有偶极矩，另一方面是因为应用中所需的 V-T 和 V-V-T 速率常数数量庞大，要逐一通过实验获取代价太大。实际上，文献中仅有极少数 V-T 和 V-V-T 过程的实验速率常数报道，因此通过量子化学计算来得到上述速率常数是十分必要的。本节将首先通过 ILJ 势函数构建 $O_2(^3\Sigma_g^-)+O_2(^3\Sigma_g^-)$ 体系的自旋平均 PES，然后采用 QC 方法计算获得大量的 V-T 和 V-V-T 速率常数。

7.1.1 ILJ 自旋平均势能面

速率常数的计算精度很大程度上取决于所采用的 PES 的可靠性。对于本章关注的分子碰撞振动松弛过程，要求 PES 在长程和短程区域都有可靠的精度，而文献中常用的 *ab initio* PES 对长程势能的描述往往不够理想，从而导致计算的速率常数有较大误差 (见后文图 7.5)。因此本节采用 ILJ 势函数构建

$O_2(^3\Sigma_g^-)+O_2(^3\Sigma_g^-)$ 体系的 PES, 其中两个 O_2 分子都处于 $^3\Sigma_g^-$ 电子基态, 为简洁起见, 下文直接将该碰撞体系简记为 O_2+O_2 。实际上, 要准确描述 O_2+O_2 的电子结构是不容易的, 这是因为两个 $O_2(^3\Sigma_g^-)$ 均为开壳层分子且自旋 S 不为 0, 因此会形成单重态 (singlet)、三重态 (triplet) 和五重态 (quintet) 三种可能的自旋多重态 PES, 尽管它们在长程渐近区是简并的。此外, O_2 分子最低的两个电子激发态 $a^1\Delta_g$ 和 $b^1\Sigma_g^+$ 与基态能量差值不大, 增加了额外的复杂性。

因此, 本节采用 ILJ 势函数 (具体表达式已在公式(2.80-87)中给出) 直接构建一个自旋平均的 PES, 所采用的 R_m 、 ε 和 β 参数值在表 7.1 中列出, 其中包括不同的几何构型——线性构型 I ($D_{\infty h}$ 对称性)、平行构型 H (D_{2h} 对称性)、交叉构型 X (D_{2d} 对称性) 和垂直构型 T (C_{2v} 对称性)。

表 7.1 O_2+O_2 的 ILJ 势能参数 (O_2 处于平衡键长)

Table 7.1 Parameters for the O_2+O_2 ILJ potential corresponding to the monomers at the equilibrium bond length

Configuration (<i>i</i>)	$(\theta_A, \theta_B, \varphi)$	R_m^i (Å)	ε^i (meV)	β^i
H	(90, 90, 0)	3.56	15.21	9
X	(90, 90, 90)	3.56	15.21	9
T	(90, 0, 0)	3.97	10.40	10
I	(0, 0, 0)	4.41	8.88	11.2

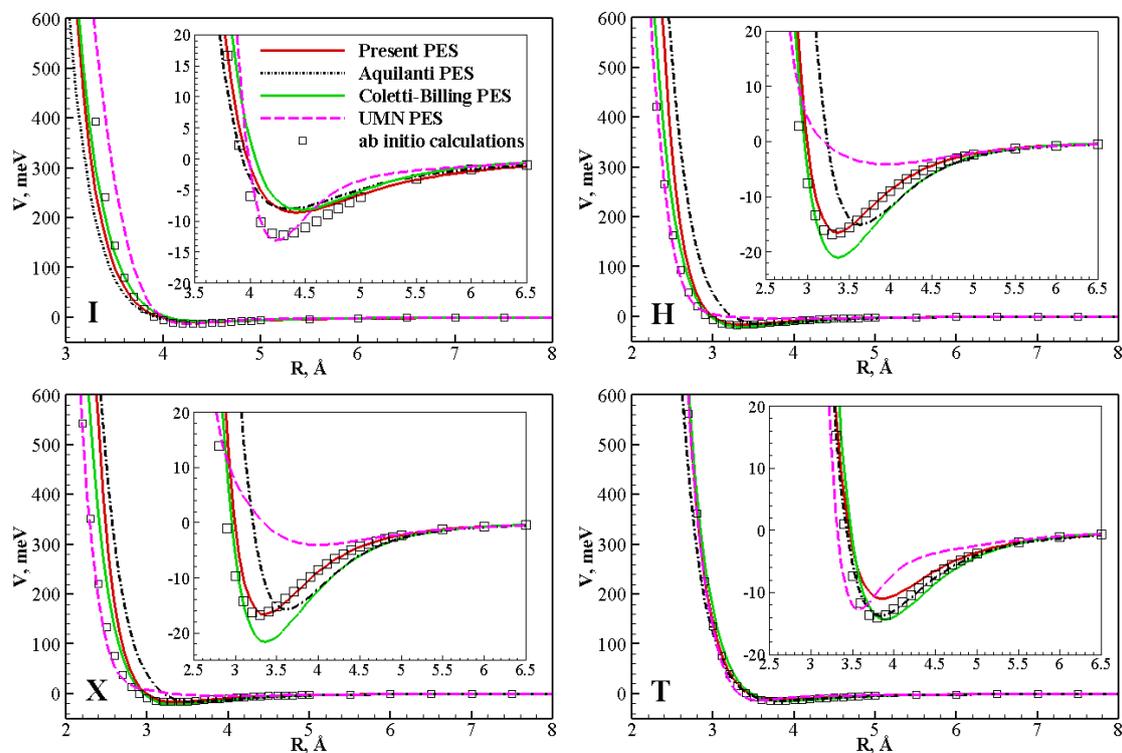


图 7.1 典型几何构型下 O_2+O_2 势能值随分子间距离的变化

Figure 7.1 Behavior of different PESs as a function of the intermolecular distance

接下来通过与第一性原理计算 (*ab initio*) 以及第二维里系数、输运系数等实验数据比较, 来验证新构建的自旋平均 PES 的可靠性。在 UCCSD(T) 水平上使用增强相关一致基组 (Woon and Dunning, 1995) 且包含完整基组外推 (Truhlar, 1998) 进行了 O_2+O_2 的 *ab initio* 计算。图 7.1 给出了典型构型下 O_2+O_2 的势能值 (两个 O_2 均处于平衡键长), 其中比较了新构建的自旋平均 PES、*ab initio* 数据点以及文献中已有的 PES, 包括 Aquilanti et al (1999) 的自旋平均刚性 PES (简记为 Aquilanti PES)、Coletti 和 Billing (2002) 的半经验 PES (简记为 Coletti-Billing PES) 以及 Paukku et al (2017) 的 *ab initio* 反应 PES (简记为 UMN PES)。需要注意的是, *ab initio* 数据点和 UMN PES 都是按自旋多重度权重进行了自旋平均后的结果。图 7.1 中与 *ab initio* 数据点比较表明, 新构建的自旋平均 PES 较好地描述了长程和近距区域, 并且 X 和 H 几何构型下的势阱区与 *ab initio* 数据点吻合, 而 T 和 I 几何构型下的势阱区稍有不同。实际上通过调整 ILJ 势能参数可以使目前的 PES 与 *ab initio* 数据点符合更好, 但是在后文中与不同物理量的实验数据比较发现, 表 7.1 的势能参数定义的 PES 能够整体最优地复现这些实验数据。

图 7.1 中还可以看到, Aquilanti PES 和 Coletti-Billing PES 整体上与 *ab initio* 数据点符合较差。而由于 UMN PES 是基于 *ab initio* 数据点拟合的, 因此其很好地描述了短程/超短程区域的势能值, 但对势阱区和长程渐近行为的描述有所欠缺。这是因为用于拟合的 *ab initio* 数据点主要集中在短程区域 (侧重描述反应性碰撞), 而中长程区域的数据点较稀疏, 所以在拟合插值过程容易产生较大的数值误差。UMN PES 的上述特征导致其计算的低温振动松弛速率常数有较大误差 (见后文图 7.5), 并且在其上进行动力学计算所需的计算量 (因为它含有很多拟合参数, 运算慢) 远高于其他 PES, 因此 UMN PES 不适合用来计算大规模的 V-T 及 V-V-T 速率常数。

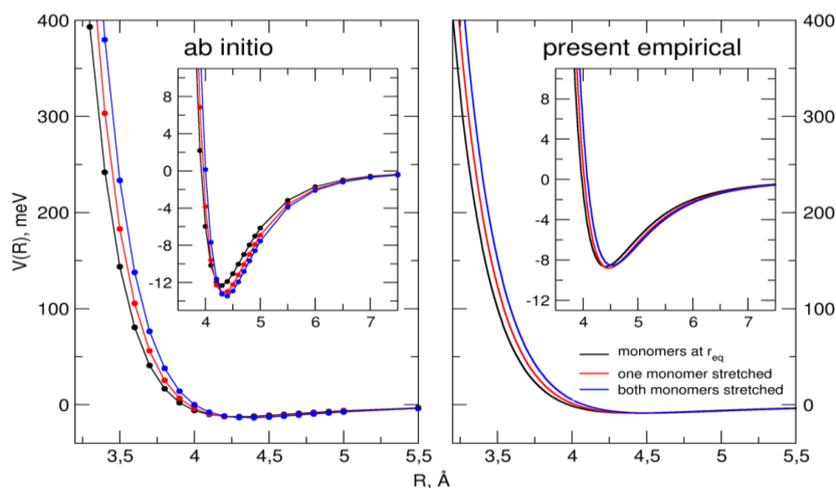


图 7.2 线性几何构型下 O_2+O_2 势能值 (不同分子键长 r_A 和 r_B 条件下) 随分子间距离的变化, 其中左图显示 *ab initio* 数据点, 右图为自旋平均 PES

Figure 7.2 Potential energy as a function of the intermolecular distance R for O_2+O_2 at collinear configuration (with different r_A and r_B). The left and right panels report results from *ab initio* calculations and the present PES, respectively

还需要指出的是，自旋平均 PES 的 V_{vdW} 和 V_{elect} 分量都考虑了 O_2 分子极化率和四极矩的键长依赖性，因此可以描述分子有较大拉伸的碰撞。图 7.2 给出了线性几何构型下 O_2+O_2 势能值随分子间距离的变化，其中黑线结果表示分子键长 r_A 和 r_B 都处于平衡位置，红线结果表示 r_A 和 r_B 分别拉伸 10% 及 0%（相对于平衡位置），而蓝线结果表示 r_A 和 r_B 分别拉伸 10% 及 10%。可以看到，自旋平均 PES 与 *ab initio* 数据点的变化规律基本一致，更多的比较结果表明，自旋平均 PES 至少在分子拉伸 40% 的范围内是可靠的，因此下一小节反应速率计算的初始振动量子数可以达到 $\nu = 30$ 。

接下来通过与分子束实验测量值（Aquilanti et al, 1999）比较来检验自旋平均 PES。分子束散射截面的平均值与长程平均吸引力有关，而散射截面中 Glory 振荡的位置和频率与球平均相互作用势能的势阱区特征直接相关。图 7.3 给出了图 7.1 中不同 PES 的各向同性（球平均）分量，可以看到自旋平均 PES 的球平均分量与基于分子束散射截面数据构建的 Aquilanti PES 大致相近。此外，自旋平均 PES 在 $R = 6.5 \text{ \AA}$ 时的球平均吸引势为 -0.62 meV ，与实验值 $-0.70 \pm 0.1 \text{ meV}$ （Bartolomei et al., 2011）接近；渐近的 C_6 色散系数为 $33.6 \text{ eV} \cdot \text{\AA}^6$ ，也接近文献（Bartolomei et al., 2011）中的理论计算值 $37.2 \text{ eV} \cdot \text{\AA}^6$ 。

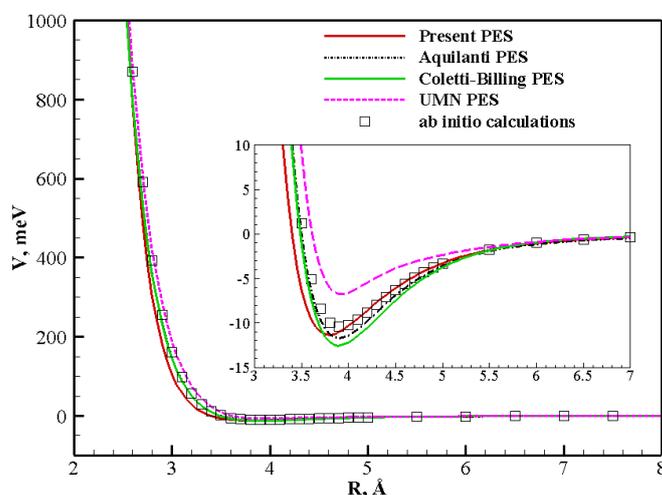


图 7.3 O_2+O_2 势能面的球平均值随分子间距离的变化

Figure 7.3 Spherical average of different PESs as a function of the diatomic interaction distance

此外第二维里系数 $B(T)$ 也是检验 PES 的一个重要物理量，通常在低温时 $B(T)$ 为负值并且对长程吸引力的各向异性很敏感，而高温时为正值并且与紧临势阱的第一排斥区（first repulsive region）密切相关。计算中 $B(T)$ 是一阶量子修

正 $B_{ql}(T)$ 以及经典估计值 $B_{cl}(T)$ 之和 (Pack, 1978)。基于自旋平均 PES 计算的 $B(T)$ 列于表 7.2, 其中还给出了实验测量值 (Dymond and Smith, 1980)。可以看出, 在表 7.2 给出的温度范围内, 计算和实验符合较好, 较高温度下两者的误差约 10% 左右。上述结果表明自旋平均 PES 可以准确地描述相互作用的中长程区域。

表 7.2 计算和实验得到的 O_2+O_2 第二维里系数 $B(T)$ (cm^3/mol)

Table 7.2 Calculated and experimental second virial coefficient $B(T)$ given in cm^3/mol as a function of temperature

T (K)	Present PES	Exp. (Dymond and Smith, 1980)
90	-238.9	-241
100	-195.6	-197
140	-104.6	-104
170	-72.0	-69
210	-46.2	-45
220	-41.6	-40
250	-30.3	-29
310	-15.3	-14
380	-4.6	-3
400	-2.4	-1
600	10.9	13
800	16.7	19
1000	19.9	22.4
1400	22.9	25.9

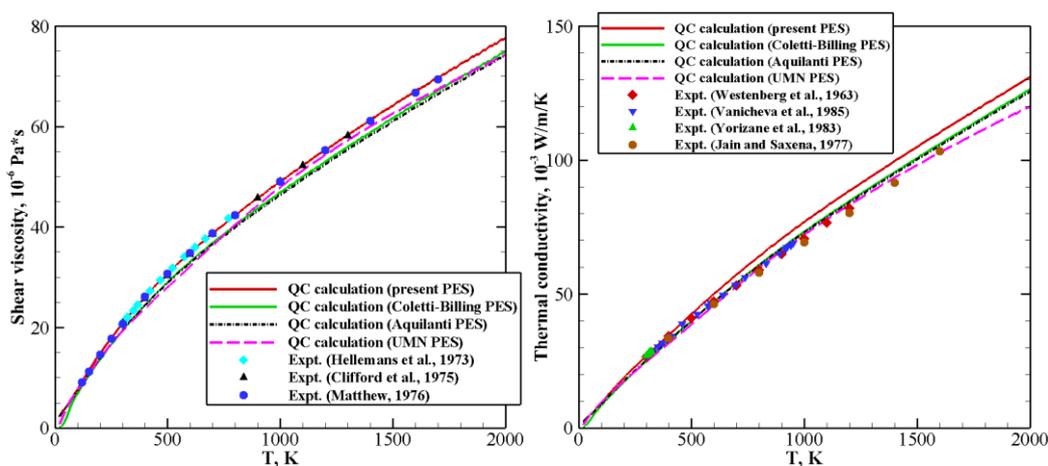


图 7.4 O_2 剪切粘性系数 (左) 和热传导系数 (右) 随温度的变化

Figure 7.4 Shear viscosity (left) and thermal conductivity (right) coefficients of oxygen as a function of temperature

最后, 通过公式(2.97)和(2.98)分别计算了剪切粘性系数和热传导系数, 这些输运系数对 PES 的第一排斥区势能强度和各向异性较敏感。如图 7.4 所示, 基于自旋平均 PES 计算^①的 O₂ 剪切粘性系数在图中温度范围内与实验数据 (Matthews et al., 1976; Clifford et al., 1975; Hellemans et al., 1973) 非常一致。而 Aquilanti PES、Coletti-Billing PES 和 UMN PES 在较高温度时都给出了低于实验值的剪切粘性系数。图 7.4 中还给出了热传导系数的比较, 可以看到, 低温下基于自旋平均 PES 计算的热传导系数与实验数据有很好的 consistency, 但在高温时要大于 (最多 10%) 实验值。这是因为计算采用的 Wang Chang-Uhlenbeck 理论中高阶项对热传导系数也有一定贡献, 但目前计算只考虑了一阶量, 因此结果存在一定误差。

总的来说, 通过与 *ab initio* 数据点以及色散系数、第二维里系数、输运系数等实验数据比较, 说明了新构建的 O₂+O₂ 自旋平均 PES 是可靠的。

7.1.2 振动松弛态-态速率常数

本小节在自旋平均 PES 的基础上, 采用 2.3.2 节介绍的 QC 方法计算了 O₂+O₂ 碰撞在 100-5000 K 温度范围 (本章的温度都指的是平动温度) 下的 V-T 和 V-V-T 速率常数^②。具体计算中, 两个 O₂ 分子分别处于 v_1 和 v_2 初始振动状态, 公式(2.96)中用来积分得到速率常数的初始经典 (平动+转动) 能量为 47 个, 分布在 35 到 80000 cm⁻¹ 区间。每个能量值均计算了 2000 条轨线, 统计误差大约为 10%。对于 V-V-T 过程 O₂ 分子间初始距离为 15 Å, 而对于 V-T 过程初始距离为 80 Å, 此外最大瞄准距离均为 9 Å。之所以对 V-T 过程采用更大的初始距离是为了避免初始长程相互作用 (四极矩-四极矩相互作用以 R^{-5} 的趋势收敛) 对 V-T 反应速率的影响。此外, 展开系数耦合方程组(2.94)中包含的振动态随着初始振动能级不同而变化, 更高 v_1 和 v_2 能级需要耦合更多的相邻振动态。因此, 当 v_1 和 v_2 均小于 10 时, 方程组中耦合 36 个 (v_1, v_2) 振动态, 当 $10 \leq v_1$ (或 v_2) < 20 时, 耦合 49 个 (v_1, v_2) 振动态, 而对于 $20 \leq v_1$ (或 v_2) ≤ 30 的情况, 耦合 81 个 (v_1, v_2) 振动态。为简洁起见, 后文将 O₂(v_1)+O₂(v_2)→O₂(v_1')+O₂(v_2')过程简记为(v_1, v_2)→(v_1', v_2')。

图 7.5 给出了基于不同 PES 得到的(1,0)→(0,0) V-T 过程速率常数。可以看到, 基于自旋平均 PES 的计算结果 (红色实线) 与实验数据 (Ormonde, 1975) 整体符合最好, 而 Aquilanti PES 和 Coletti-Billing PES 的结果均低估了该速率常数。此外, UMN PES 的结果在高温条件下与实验值较接近, 但在低温条件下明显错误地估计了速率常数, 这主要是因为 UMN PES 是为反应性碰撞定制的, 其对中长程相互作用势能的描述有所欠缺。图 7.5 中还比较了在 4.1.1 节中采用 FHO 模型得到的速率常数, FHO 模型在 $T \geq 2000$ K 时符合实验数据,

^① 输运系数计算中两个 O₂ 分子的初始振动量子数均为 0, 具体计算设置在文献 (Hong et al., 2021a) 中有详细描述。

^② 限于篇幅, 本章中仅给出小部分数据, 如有需要更多相关数据可联系作者获取。

这是因为其采用的排斥势可以近似高温条件下的 PES，并且模型中的经验参数已经做了校正。但是温度低于 2000 K 时，FHO 模型的速率常数显著偏离实验值。

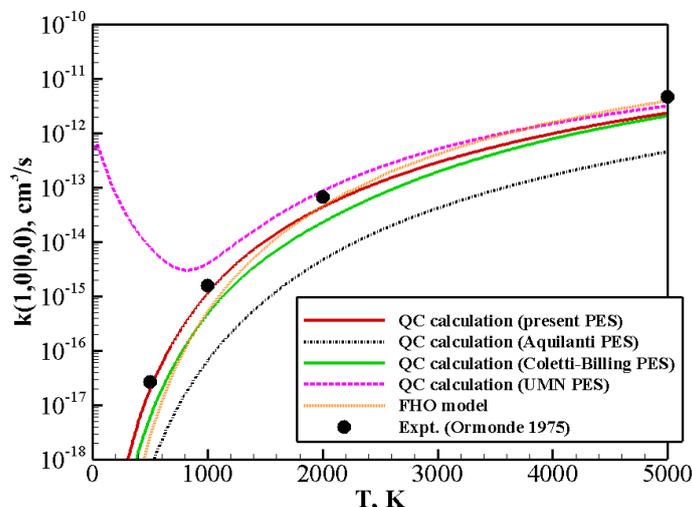


图 7.5 O_2+O_2 碰撞的 $(1, 0) \rightarrow (0, 0)$ V-T 过程速率常数随温度的变化

Figure 7.5 Rate coefficients for the transition $(1, 0) \rightarrow (0, 0)$ as a function of temperature

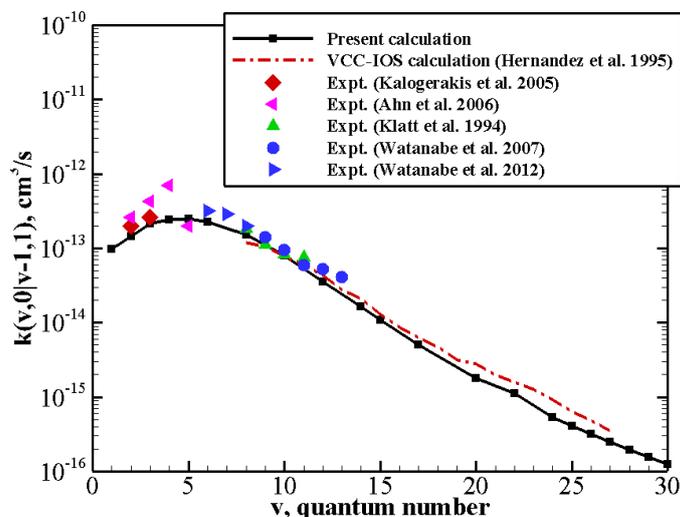


图 7.6 O_2+O_2 碰撞的 $(v, 0) \rightarrow (v-1, 1)$ V-V-T 过程速率常数在 300K 时随振动量子数的变化

Figure 7.6 Rate coefficients as a function of vibrational level for the $(v, 0) \rightarrow (v-1, 1)$ transition at 300 K

图 7.6 给出了计算得到的 300 K 时 $(v,0) \rightarrow (v-1,1)$ V-V-T 过程速率常数，同时比较了文献中的计算 (Hernández et al., 1995) 和实验结果 (Watanabe et al., 2012; Watanabe et al., 2007; Ahn et al., 2006; Kalogerakis et al., 2005; Klatt et al., 1994)，其中实验的最大振动量子数 v 为 13。可以看到，上述 V-V-T 速率常数在 $v \approx 4$ 时最大，然后随着 v 进一步增长而迅速降低。基于自旋平均 PES

的计算结果与实验数据基本吻合，同时可以看到在小 ν 值时不同来源的实验数据散落在较宽的区间。此外，新的计算结果与使用 VCC-IOS (Vibrational Close Coupling-Infinite Order Sudden) 方法得到的结果 (Hernández et al., 1995) 也一致。

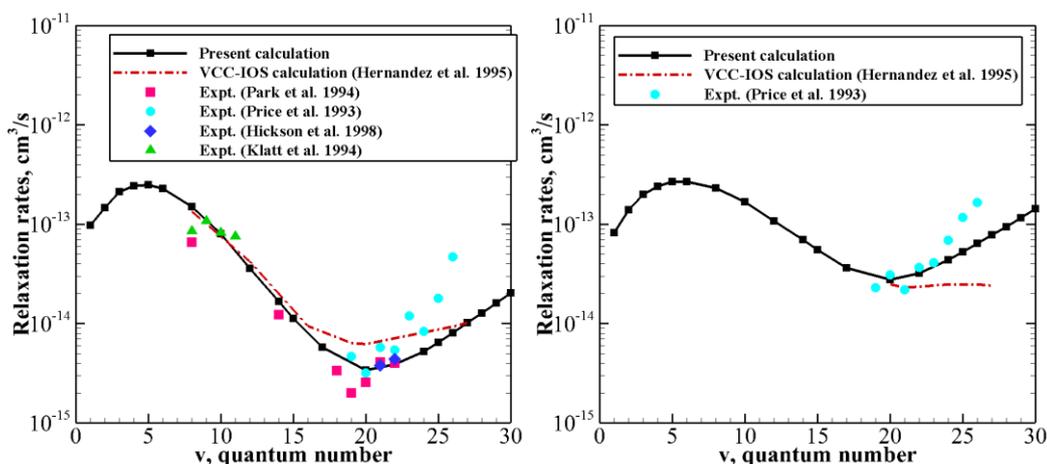


图 7.7 O_2+O_2 碰撞中初始振动态($\nu, 0$)的总振动松弛速率常数在 300 K (左) 和 465 K (右) 时随振动量子数的变化

Figure 7.7 Total vibrational relaxation rate coefficients as a function of vibrational level at $T = 300$ K (left) and at $T = 465$ K (right)

图 7.7 给出了 $T = 300$ K 和 465 K 时总振动松弛速率常数 (即 $(\nu, 0) \rightarrow (\nu-1, 1)$ V-V-T 和 $(\nu, 0) \rightarrow (\nu-1, 0)$ V-T 过程的速率常数之和), 同时给出了 VCC-IOS 计算值和实验结果 (Hickson et al., 1998; Klatt et al., 1994; Park and Slanger, 1994; Price et al., 1993)。基于自旋平均 PES 得到的总振动松弛速率常数在 $\nu \leq 23$ 时整体上符合实验数据, 并且给出了随 ν 增大的正确演化规律, 其中包括两次反转, 在低 ν 值时 V-V-T 过程主导 (如图 7.6 所示), 而 V-T 过程随 ν 增大显著增强并开始 ($\nu \geq 20$) 占据主导地位。而 VCC-IOS 给出的结果较为平缓, 速率常数的反转不明显。此外, 在 $\nu > 23$ 时新的速率常数要小于 Price et al (1993) 的测量值, 有三种可能的机制导致这一结果。一是形成 O_3 的反应通道在 $\nu > 25$ 时打开, 因此可能导致振动松弛速率常数增加; 二是即使上述反应通道是关闭的, PES 上的鞍点区域也会导致振动松弛速率的提高; 三是 O_2 分子相对较低的电子激发态 $a^1\Delta_g$ 和 $b^1\Sigma_g^+$ 的存在可能产生振动-电子态能量转移。

通过比较图 7.5-7 中有实验数据的振动松弛速率常数发现, 基于自旋平均 PES 并采用 QC 方法计算得到的速率常数具有较高的精度, 因此下面给出更多 V-T 和 V-V-T 过程的速率常数结果。需要注意的是, 后文计算结果中最大的初始振动量子数为 30, 这是一方面因为对于更高的振动激发态, 本文的 QC 方法所采用的 Morse 势和 Morse 波函数的准确性会降低。还因为反应性碰撞发生的

概率随着振动量子数增大而增加，但本文的 QC 方法并不能处理反应性碰撞^①，因此目前计算中的最大振动量子数限制为 30。

表 7.3 中给出了几个典型温度（100、300、500、1000、2000、3000、4000 和 5000 K）下 $O_2(v)+O_2(v)\rightarrow O_2(v+\Delta w)+O_2(v-\Delta w)$ ， $\Delta w = 1$ 放热过程的 V-V-T 速率常数。对比表中 100 及 300 K 时所有振动量子数 v 的结果发现，速率常数出现反阿伦尼乌斯现象（anti-Arrhenius behavior），即速率常数随温度的降低而略有增长。这种现象比较常见于很低温度的 V-V-T 过程中，如实验（Martínez and Bermejo, 2015）在 N_2+N_2 碰撞中证实了这一现象。但对于 $(v,v)\rightarrow(v+1,v-1)$ V-V-T 过程，直到 1000 K 时反阿伦尼乌斯现象仍然存在，只有在更高的温度下速率常数才开始随温度增长。此外，文献（Hong et al., 2021a）的补充材料中表 S8 给出了 $(v,v)\rightarrow(v+\Delta w,v-\Delta w)$ ， $\Delta w = 2$ 和 3 放热过程的 V-V-T 速率常数。可以看到，上述 V-V-T 过程速率常数随着交换量子数 Δw 的增加而降低，这是因为 Δw 增加导致碰撞前后能量差更大，碰撞发生的概率变小。

表 7.3 $O_2(v)+O_2(v)\rightarrow O_2(v+1)+O_2(v-1)+\Delta E$ 过程的单量子跃迁 V-V-T 速率常数

Table 7.3 Single quantum V-V-T rate coefficients for the transition $O_2(v)+O_2(v)\rightarrow O_2(v+1)+O_2(v-1)+\Delta E$

v	ΔE	100 K	300 K	500 K	1000 K	2000 K	3000 K	4000 K	5000 K
3	23.00	5.02E-12	2.32E-12	1.96E-12	1.77E-12	1.86E-12	2.09E-12	2.60E-12	3.58E-12
4	22.67	8.26E-12	3.88E-12	3.28E-12	2.96E-12	3.10E-12	3.46E-12	4.23E-12	5.48E-12
5	22.34	1.22E-11	5.80E-12	4.88E-12	4.53E-12	4.68E-12	5.80E-12	6.11E-12	7.80E-12
6	22.02	1.63E-11	8.22E-12	6.96E-12	6.24E-12	6.48E-12	7.18E-12	8.48E-12	1.05E-11
7	21.69	2.07E-11	1.08E-11	9.22E-12	8.32E-12	8.60E-12	9.49E-12	1.10E-11	1.34E-11
8	21.36	2.62E-11	1.40E-11	1.19E-11	1.07E-11	1.14E-11	1.21E-11	1.39E-11	1.65E-11
10	20.71	3.68E-11	2.07E-11	1.77E-11	1.65E-11	1.68E-11	1.80E-11	2.02E-11	2.32E-11
12	20.05	4.90E-11	2.98E-11	2.58E-11	2.32E-11	2.36E-11	2.52E-11	2.75E-11	2.75E-11
14	19.40	5.92E-11	3.88E-11	3.40E-11	3.08E-11	3.13E-11	3.30E-11	3.55E-11	3.83E-11
16	18.75	7.06E-11	4.92E-11	4.36E-11	3.96E-11	4.00E-11	4.17E-11	4.39E-11	4.65E-11
18	18.09	8.08E-11	5.94E-11	5.34E-11	4.90E-11	4.94E-11	5.11E-11	5.29E-11	5.49E-11
20	17.44	9.29E-11	6.91E-11	6.28E-11	5.95E-11	5.90E-11	5.93E-11	6.00E-11	6.10E-11
22	16.78	1.01E-10	8.21E-11	7.52E-11	6.98E-11	7.00E-11	7.09E-11	7.15E-11	7.20E-11
24	16.13	1.07E-10	9.27E-11	8.64E-11	8.10E-11	8.08E-11	8.11E-11	8.09E-11	8.05E-11
26	15.48	1.13E-10	1.03E-10	9.76E-11	9.24E-11	9.19E-11	9.14E-11	9.01E-11	8.88E-11
28	14.82	1.19E-10	1.13E-10	1.08E-10	1.04E-10	1.30E-10	1.15E-10	9.93E-11	9.69E-11
30	14.17	1.27E-10	1.21E-10	1.17E-10	1.15E-10	1.11E-10	1.07E-10	1.02E-10	9.85E-11

^① 基于 Billing (2003) 教授的 quantum dressed classical mechanics 发展的 QC 方法可以解决这些问题，相关工作仍在进行中。

图 7.8 给出了 O_2+O_2 碰撞的 $(v,0)\rightarrow(v-1,1)$ V-V-T 速率常数在不同温度下随振动量子数 v 的变化。可以看到,在高温时上述速率常数随 v 变化不大,为同一量级;但在低温时速率常数随 v 增大而显著降低。此外, v 较小时 ($v \leq 5$), 上述 V-V-T 速率常数几乎与温度无关,而对于更大的 v , 随着温度增加速率常数显著增大。

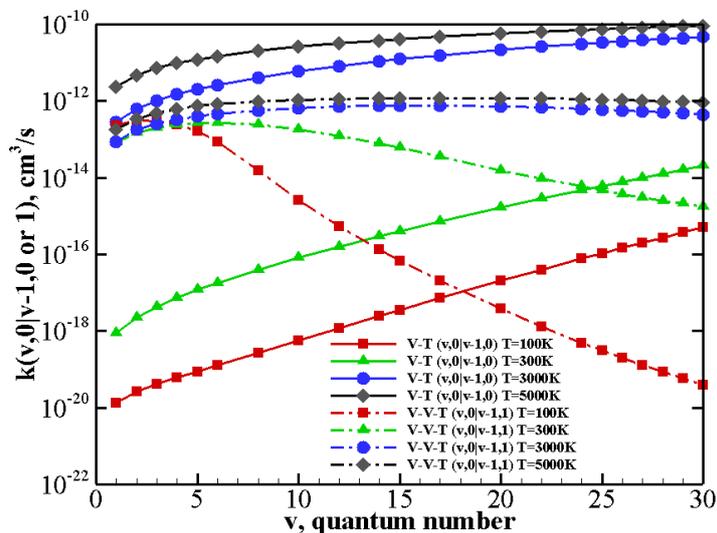


图 7.8 O_2+O_2 碰撞的 $(v, 0)\rightarrow(v-1, 0)$ V-T 过程及 $(v, 0)\rightarrow(v-1, 1)$ V-V-T 过程速率常数在不同温度下随振动量子数的变化

Figure 7.8 V-V-T rate coefficients for $(v, 0)\rightarrow(v-1, 1)$ processes and V-T rate coefficients for $(v, 0)\rightarrow(v-1,0)$ processes as a function of the vibrational quantum number v at different temperature values

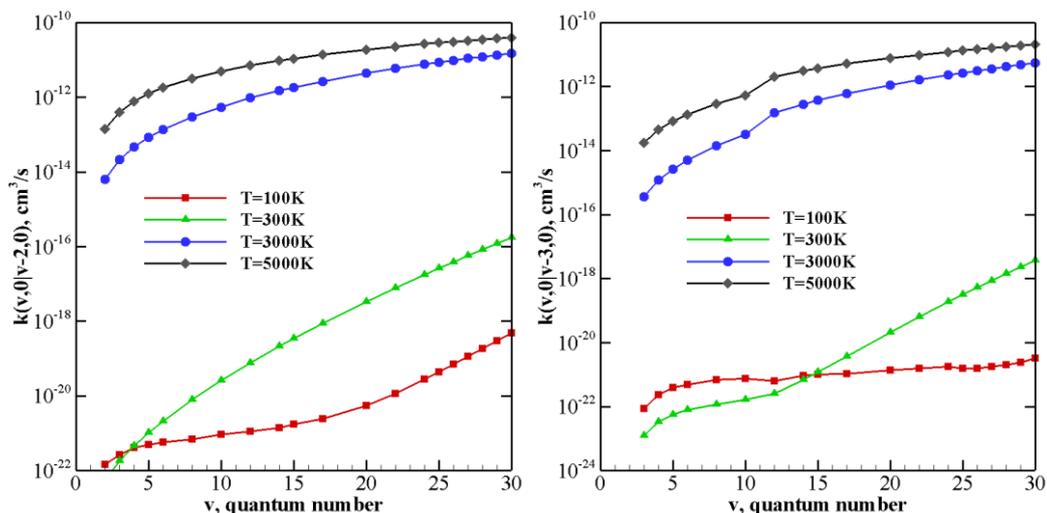


图 7.9 O_2+O_2 碰撞的 $(v, 0)\rightarrow(v-\Delta w, 0)$, $\Delta w = 2$ (左) 和 3 (右) V-T 过程速率常数在不同温度下随振动量子数的变化

Figure 7.9 V-T rate coefficients for $(v, 0)\rightarrow(v-\Delta w, 0)$ processes as a function of the vibrational quantum number v at different temperature values. $\Delta w = 2$ (left) and 3 (right)

此外, 图 7.8 及图 7.9 共同给出了温度 $T = 100$ 、 300 、 3000 和 5000 K 时 $(v, 0) \rightarrow (v - \Delta w, 0)$, $\Delta w = 1, 2, 3$ 的 V-T 速率常数随振动量子数 v 的变化。可以看到, V-T 速率常数随失去的量子数 Δw 增加而降低。图 7.8 中所有温度情况下, V-T 过程速率常数对温度变化的敏感性均大于 V-V-T 过程, 并且在低温时 V-T 速率常数非常小, 通常可以忽略。而在较高温度时, V-T 过程速率常数量级上和 V-V-T 过程相当甚至更大, 这说明要准确模拟高温热化学非平衡流动需要同时掌握 V-T 和 V-V-T 速率常数。

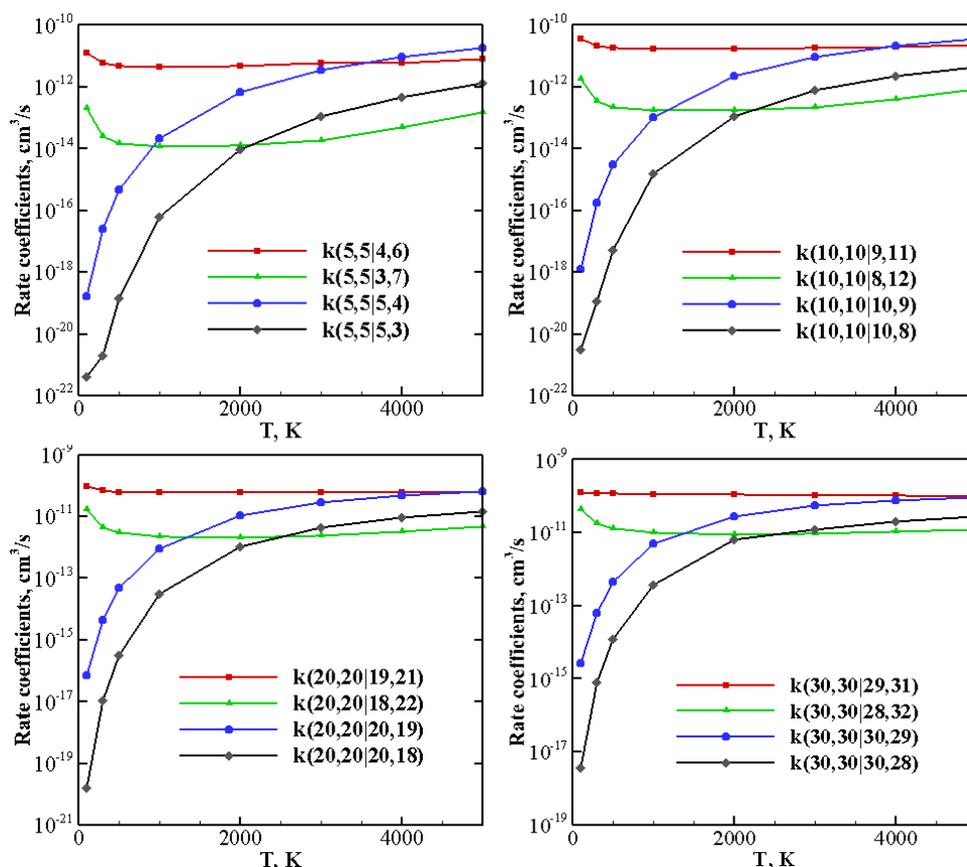


图 7.10 O_2+O_2 碰撞初始振动态为 (v, v) 的 V-T 和 V-V-T 速率常数, 其中 $v = 5, 10, 20$ 和 30

Figure 7.10 V-T and V-V-T rate coefficients for some selected $O_2(v) + O_2(v)$ processes as a function of temperature for $v = 5, 10, 20$ and 30

最后, 图 7.10 给出了初始振动态为 $O_2(v)+O_2(v)$ 的振动松弛过程, 其中 v 分别为 5、10、20 和 30。可以看到, 在所有 v 情况下 V-V-T 速率常数在整个温度范围变化不大, 而 V-T 速率常数随着温度升高显著增大。一般来说, 共振(碰撞前后能量差相当)和准共振跃迁是最高效的, 在长程吸引力和短程排斥力的综合作用下碰撞对可以充分地进行能量交换, 这是 V-V-T 速率常数在整个温度范围内较大的原因。而 V-T 过程碰撞前后能量差很大, 在低温时又没有足够的相对平动能, 因此速率常数非常低。然而, 随着温度增加(相对平动能增

加), V-T 过程的重要性逐渐凸显, 其速率常数与 V-V-T 过程相当, 这再次说明 V-T 和 V-V-T 过程在高温条件下同样重要。

7.2 $N_2(^1\Sigma_g^+)+N_2(^1\Sigma_g^+)$ 碰撞

N_2 是空气中占比最多的分子, 因此 N_2+N_2 碰撞同样有着广泛的应用背景, 本节将首先通过 ILJ 势函数构建 $N_2(^1\Sigma_g^+)+N_2(^1\Sigma_g^+)$ 体系的 PES, 然后采用 QC 方法计算获得大量的 V-T 和 V-V-T 速率常数。

7.2.1 改进的 ILJ 势能面

$N_2(^1\Sigma_g^+)+N_2(^1\Sigma_g^+)$ 体系 (以下简记为 N_2+N_2) 中两个 N_2 分子都处于 $^1\Sigma_g^+$, 总自旋 S 为 0, 因此无需考虑如 O_2+O_2 体系中的自旋多重度影响。Cappelletti et al (2008) 曾用 ILJ 势函数构建了 N_2+N_2 的 PES, 以下简记为 original PES, 所采用的 R_m 和 ε 参数值在表 7.4 中列出, 其中包括线性构型 I、平行构型 H、交叉构型 X 和垂直构型 T。此外, original PES 中的 β 参数固定为 10, 不随 Jacobi 角坐标变化。

表 7.4 N_2+N_2 的 ILJ 势能参数 (N_2 处于平衡键长)

Table 7.4 Parameters for the N_2+N_2 ILJ potential corresponding to the monomers at the equilibrium bond length

Configuration (i)	$(\theta_A, \theta_B, \varphi)$	original PES		modified PES	
		R_m^i (Å)	ε^i (meV)	R_m^i (Å)	ε^i (meV)
H	(90, 90, 0)	3.73	12.5	3.73	12.5
X	(90, 90, 90)	3.73	12.5	3.73	12.5
T	(90, 0, 0)	4.11	9.38	4.11	9.38
I	(0, 0, 0)	4.55	6.40	4.82	5.64

图 7.11 给出了典型构型下 N_2+N_2 的势能值 (两个 N_2 均处于平衡键长), 其中比较了 original PES、*ab initio* 数据点以及文献中已有的 PES, 包括 Kurnosov et al (2014) 的半经验 PES (简记为 Kurnosov PES) 以及 Bender et al (2015) 的 *ab initio* 反应 PES (简记为 UMN PES)。其中, *ab initio* 数据点是在 CCSD(T) 水平上使用 Dunning aug-cc-pVQZ 基组 (Kendall et al., 1992) 及键函数组 [3s3p2d1f] (Tao and Pan, 1992) 得到的。与 *ab initio* 数据点比较表明, original PES 很好地描述了长距离区域, 并且在 H、X 和 T 几何构型下均有较好的一致性。但对于 I 几何构型, original PES 在短程区要明显低于 *ab initio* 数据点, 也就是排斥力更小, 并且势阱区表现也有较大差别。此外, 基于 original PES 计算的 (1,0)→(0,0) V-T 过程速率常数 (见后文图 7.14) 整体上低于实验测量值, 因此本节对 original PES 加以改进。具体的改进细节是仅调整线性构型 I 下的 ILJ

势能参数 R_m 和 ϵ ，分别在 original PES 的基础上增加了 6% 和减少了 13%，具体参数在表 7.4 中列出。下文将改进后的 PES 简记为 modified PES。

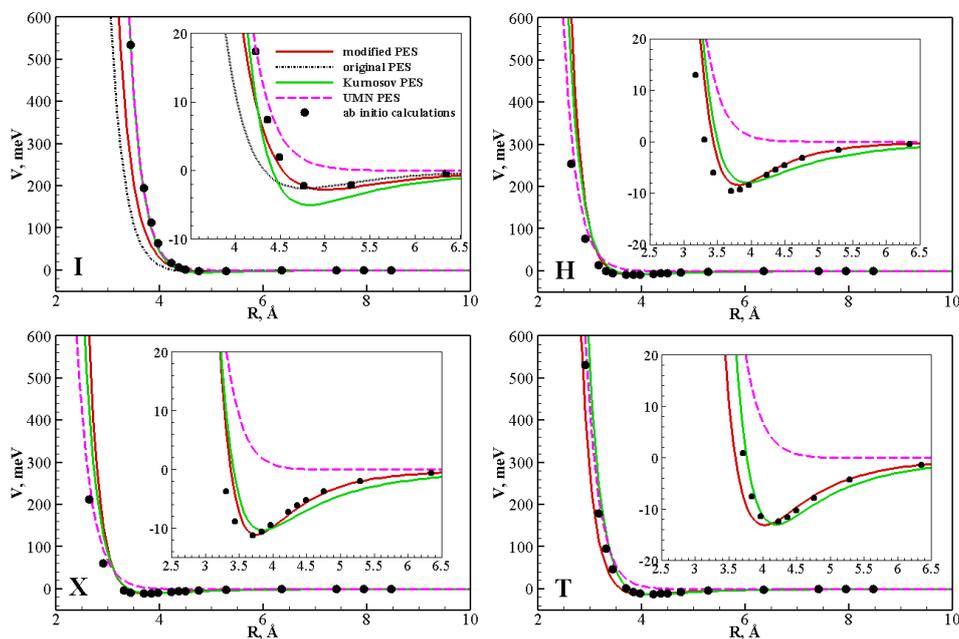


图 7.11 典型几何构型下 N_2+N_2 势能值随分子间距离的变化

Figure 7.11 Behavior of different PESs as a function of the intermolecular distance

从图 7.11 可以看出，由于增大了 I 几何构型下的 R_m ，modified PES 在 I 几何构型下的势阱区与 *ab initio* 数据点符合很好。并且因为其他几何构型的 R_m 和 ϵ 保持不变，modified PES 在 H、X 和 T 几何构型下与 original PES 一致。此外还可以看到，Kurnosov PES 与 *ab initio* 数据点的整体符合度不如 modified PES，而 UMN PES 虽然准确地描述了短程区，但对于势阱区的描述有较大误差。需要指出的是，UMN PES 是 Bender et al (2015) 基于 CASPT2/maug-cc-pVTZ *ab initio* 数据点拟合得到的，主要是用来计算非常高温下（含高度激发的振动态和多个反应通道）的 N_2+N_2 碰撞。Garcia et al (2015) 曾基于 UMN PES 计算了温度低于 5000 K 的振动松弛速率常数，但结果并不理想，主要原因是 UMN PES 在势阱、长程区域的精度较低。

还需要指出的是，modified PES 中的 V_{vdW} 和 V_{elect} 分量都考虑了 N_2 分子极化率和四极矩的键长依赖性，因此可以描述分子有较大拉伸的碰撞过程。图 7.12 给出了典型几何构型下 N_2+N_2 势能值随分子间距离的变化，其中黑线结果表示分子键长 r_A 和 r_B 都处于平衡位置，红线结果表示 r_A 和 r_B 均拉伸 10%（相对于平衡位置），而蓝线结果表示 r_A 和 r_B 均拉伸 20%。从 modified PES 与 *ab initio* 数据点的比较可以看出，两者势能值变化规律基本一致。此外，modified PES 中 N_2 分子的四极矩、平行和垂直极化率分量随键长的变化值与 N_2 分子在很大变形范围下的理论计算值 (Lombardi et al., 2016) 一致。因此，modified PES

在分子拉伸 40% 的范围内是很可靠的，下一小节反应速率计算的初始振动量子数可以达到 $\nu = 40$ 。

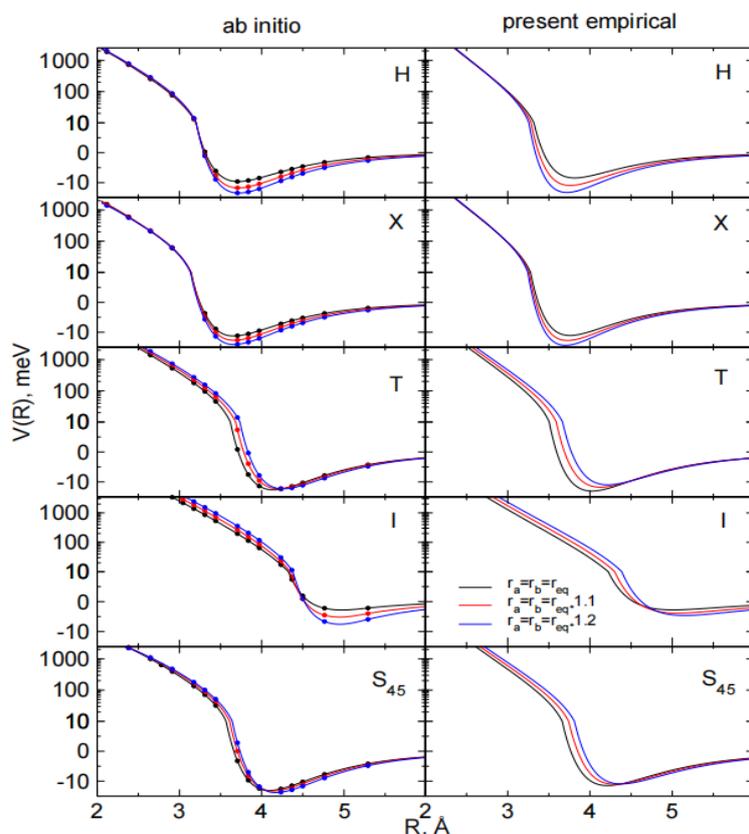


图 7.12 典型几何构型下 N_2+N_2 势能值对核间距离 r_A 和 r_B 的依赖性，其中左图显示 *ab initio* 数据点，右图为 modified PES

Figure 7.12 Dependence of the interaction energy on the internuclear distances r_A and r_B for five selected configurations of the N_2+N_2 complex. The left and right panels report results from *ab initio* calculations and the modified PES, respectively

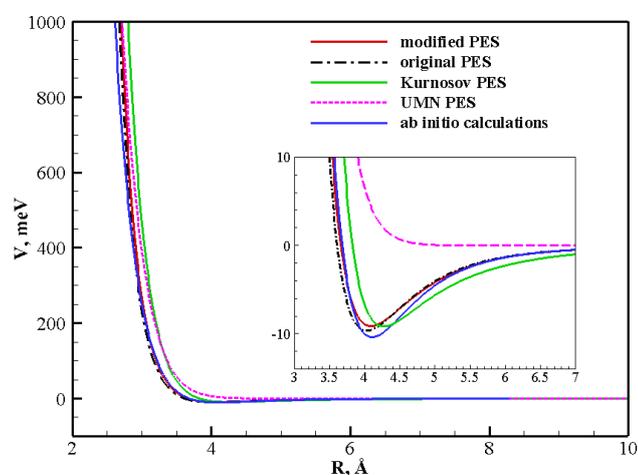


图 7.13 不同 N_2+N_2 势能面的球平均值随分子间距离的变化

Figure 7.13 Spherical average of different PESs as a function of the diatomic interaction distance

下面通过计算不同物理量来检验 modified PES。图 7.13 给出了不同 PES 的各向同性（球平均）分量，可以看到 modified PES 的球平均分量与 *ab initio* 数据点大致相近。此外，modified PES 的 C_6 色散系数为 71 a.u.，与实验测量值 73.22 a.u. (Olney et al., 1997) 非常接近。表 7.5 中列出了基于 modified PES 得到的第二维里系数 $B(T)$ ，其结果与实验测量值 (Ewing and Trusler, 1992) 符合很好，并且优于根据 original PES 计算的 $B(T)$ 。

表 7.5 计算和实验得到的 N_2+N_2 第二维里系数 $B(T)$ (cm^3/mol)

Table 7.5 Calculated and experimental second virial coefficient $B(T)$ given in cm^3/mol as a function of temperature

T (K)	original PES	modified PES	Exp. (Ewing and Trusler, 1992)
75	-275.4	-275.8	-276
80	-243.5	-243.9	-243
90	-195.2	-195.4	-195
100	-160.3	-160.4	-160
110	-134.0	-134.0	-133
125	-104.9	-104.8	-104
150	-72.6	-72.6	-72
200	-36.8	-36.4	-36
250	-17.6	-17.0	-16
300	-5.8	-5.1	-5
400	7.9	8.7	9
500	15.4	16.3	17
600	20.0	20.9	21
700	23.1	24.0	24

总的来说，通过与 *ab initio* 数据点以及色散系数、第二维里系数等实验数据比较，说明了改进后的 modified PES 比原始的 original PES 更可靠的。

7.2.2 振动松弛态-态速率常数

本小节在 modified PES 的基础上，采用 QC 方法计算了 N_2+N_2 碰撞在 100-7000 K 温度范围内的 V-T 和 V-V-T 速率常数。具体计算中，两个 N_2 分子分别处于 v_1 和 v_2 初始振动状态，用于速率常数积分的初始经典（平动+转动）能量包括 35 到 80000 cm^{-1} 区间的 35 个能量点，并且在低能量区间分布更多的点。各能量值均计算了 2000 条轨线，统计误差大约为 10%。对于 V-V-T 过程 N_2 分子

间初始距离为 15 \AA ，而对于 V-T 过程初始距离为 80 \AA ，最大瞄准距离均为 9 \AA 。此外，展开系数耦合方程组(2.94)中包含的振动态随着初始振动能级不同而变化，更高 v_1 和 v_2 能级需要耦合更多的相邻振动态。因此，当 v_1 和 v_2 均小于 10 时，方程组中耦合 24 个 (v_1, v_2) 振动态，当 $10 \leq v_1$ (或 v_2) < 30 时，耦合 81 个 (v_1, v_2) 振动态，而对于 $30 \leq v_1$ (或 v_2) 的情况，耦合 121 个 (v_1, v_2) 振动态。

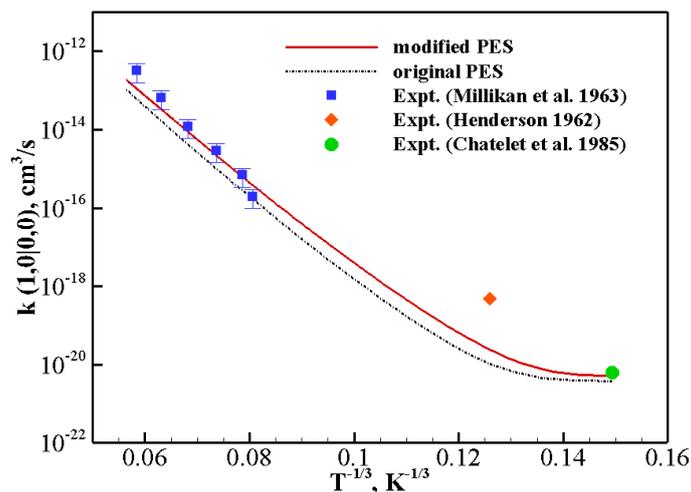


图 7.14 N_2+N_2 碰撞的 $(1, 0) \rightarrow (0, 0)$ 过程 V-T 速率随温度的变化

Figure 7.14 Landau-Teller plot of the rate coefficients for the $(1, 0) \rightarrow (0, 0)$ transition

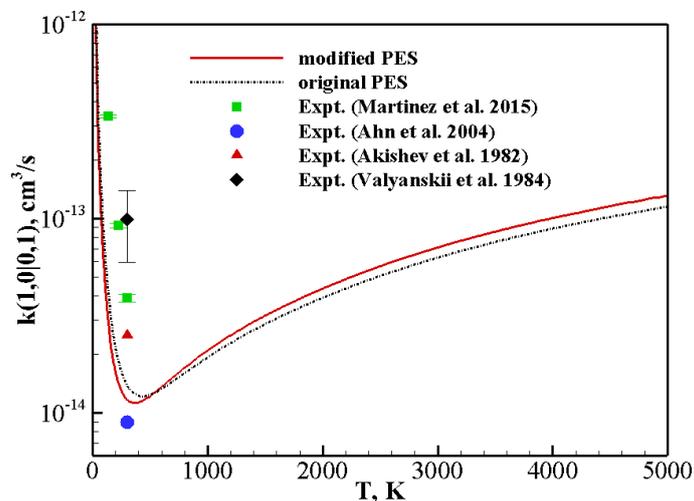


图 7.15 N_2+N_2 碰撞的 $(1, 0) \rightarrow (0, 1)$ 过程 V-V-T 速率随温度的变化

Figure 7.15 Rate coefficients as a function of temperature for the $(1, 0) \rightarrow (0, 1)$ transition

图 7.14 给出了基于不同 PES 得到的 $(1,0) \rightarrow (0,0)$ V-T 过程速率常数。可以看到，基于 modified PES 的计算结果（红色实线）与实验数据（Millikan and

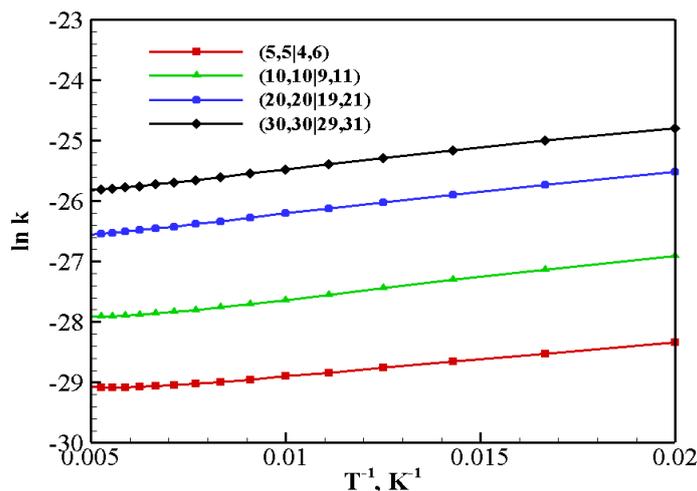
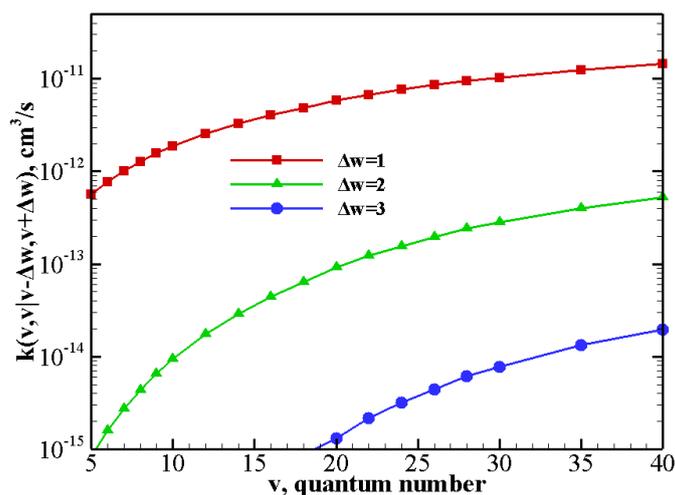
White, 1963; Henderson, 1962; Chatelet and Chesnoy, 1985) 整体符合很好。而 original PES 的结果 (黑色虚线) 总体上低于实验值, 所以才有了改进势能面的想法。经过大量的分析和测试发现, 将几何构型 I 下势阱位置向更大 R 偏移 (如图 7.11), 有利于碰撞过程中振动波函数的重叠, 能够促进振动能量的交换, 因此 modified PES 的 V-T 速率常数更大, 更符合实验数据。

图 7.15 给出了基于不同 PES 得到的(1,0)→(0,1) V-V-T 过程速率常数以及温度 300 K 以下的一系列实验数据 (Martínez and Bermejo, 2015; Ahn et al., 2004; Valyanskiĭ et al., 1984; Akishev et al., 1983)。可以看到, 在高温时 modified PES 再次给出更大的速率常数, 而低温时与 original PES 基本一致。此外, 计算得到的 V-V-T 速率常数在趋势上与实验结果一致, 都存在很低温度下速率对温度依赖性的反转, 但定量上要比实验结果小。与实验结果存在差异的可能原因是未对转动自由度做量子力学处理。在较小的碰撞能量下往往需要考虑对称性的影响, ortho 和 para 转动态的占有数可能起关键作用 (Aquilanti et al., 2002), 因此相应的碰撞需要单独处理。

表 7.6 $N_2(v)+N_2(v) \rightarrow N_2(v+1)+N_2(v-1)+\Delta E$ 过程的单量子跃迁 V-V-T 速率常数

Table 7.6 Single quantum V-V-T rate coefficients for the transition $N_2(v)+N_2(v) \rightarrow N_2(v+1)+N_2(v-1)+\Delta E$

v	ΔE	100 K	300 K	500 K	1000 K	2000 K	3000 K	5000 K	7000 K
4	28.69	1.81E-13	1.61E-13	2.17E-13	3.83E-13	7.92E-13	1.22E-12	2.14E-12	3.18E-12
5	28.66	2.81E-13	2.64E-13	3.46E-13	6.09E-13	1.21E-12	1.80E-12	3.12E-12	4.58E-12
6	28.61	3.76E-13	3.30E-13	4.40E-13	7.73E-13	1.59E-12	2.46E-12	4.25E-12	6.17E-12
7	28.57	5.06E-13	4.31E-13	5.76E-13	1.01E-12	2.08E-12	3.21E-12	5.51E-12	7.91E-12
8	28.53	6.89E-13	5.55E-13	7.30E-13	1.27E-12	2.61E-12	4.03E-12	6.89E-12	9.77E-12
10	28.43	1.03E-12	8.29E-13	1.08E-12	1.89E-12	3.81E-12	5.86E-12	9.89E-12	1.37E-11
12	28.34	1.38E-12	1.12E-12	1.47E-12	2.53E-12	5.15E-12	7.89E-12	1.31E-11	1.79E-11
14	28.25	1.88E-12	1.49E-12	1.92E-12	3.26E-12	6.59E-12	1.01E-11	1.65E-11	2.21E-11
16	28.16	2.59E-12	1.93E-12	2.41E-12	4.03E-12	8.10E-12	1.23E-11	1.99E-11	2.61E-11
18	28.07	3.31E-12	2.38E-12	2.94E-12	4.84E-12	9.66E-12	1.46E-11	2.33E-11	3.37E-11
20	27.98	4.20E-12	2.91E-12	3.53E-12	5.90E-12	1.15E-11	1.76E-11	2.88E-11	3.74E-11
22	27.89	4.80E-12	3.41E-12	4.03E-12	6.74E-12	1.32E-11	2.00E-11	3.19E-11	4.07E-11
24	27.80	5.71E-12	3.94E-12	4.61E-12	7.63E-12	1.48E-11	2.22E-11	3.46E-11	4.34E-11
26	27.71	6.85E-12	4.66E-12	5.28E-12	8.54E-12	1.63E-11	2.42E-11	3.69E-11	4.55E-11
28	27.62	7.74E-12	5.27E-12	5.92E-12	9.43E-12	1.78E-11	2.60E-11	3.87E-11	4.69E-11
30	27.53	9.10E-12	5.92E-12	6.54E-12	1.03E-11	1.92E-11	2.76E-11	3.99E-11	4.75E-11
35	27.30	1.23E-11	7.75E-12	8.26E-12	1.24E-11	2.21E-11	3.04E-11	4.09E-11	4.66E-11
40	27.08	1.66E-11	9.93E-12	1.01E-11	1.44E-11	2.41E-11	3.17E-11	4.11E-11	4.65E-11

图 7.16 低温下 $N_2(v)+N_2(v)\rightarrow N_2(v-1)+N_2(v+1)$ 过程的 $\ln k$ 比 $1/T$ Figure 7.16 Arrhenius plot ($\ln k$ vs. $1/T$) for $N_2(v)+N_2(v)\rightarrow N_2(v-1)+N_2(v+1)$ processes at low temperature图 7.17 $N_2(v)+N_2(v)\rightarrow N_2(v-\Delta w)+N_2(v+\Delta w)$ 过程速率常数在 1000 K 下随振动量子数的变化Figure 7.17 Rate coefficients for $N_2(v)+N_2(v)\rightarrow N_2(v-\Delta w)+N_2(v+\Delta w)$ processes as a function of the vibrational quantum number v at $T = 1000$ K

上述与实验测得的振动弛豫速率常数比较可以说明，基于 modified PES 并采用 QC 方法计算得到的速率常数具有较高的精度，因此下面给出更多 V-T 和 V-V-T 过程的速率常数结果。由于在 QC 方法中描述 N_2 分子采用的是 Morse 势和 Morse 波函数，在很高振动能级时精度会有所下降，所以目前计算中的最大振动量子数限制为 40。表 7.6 中给出了几个典型温度（100、300、500、1000、2000、3000、5000 和 7000 K）下 $N_2(v)+N_2(v)\rightarrow N_2(v+\Delta w)+N_2(v-\Delta w)$, $\Delta w = 1$ 放热过程的 V-V-T 速率常数。对比表中 100 及 300 K 时所有振动量子数 v 的结果发现，速率常数在低温时再次出现反阿伦尼乌斯现象，这也可以从图 7.16 所示的 $\ln k$ 相对于 $1/T$ 的变化看出，其中正斜率表示反阿伦尼乌斯现象。此外，从

图 7.17 可以看到，随着交换的振动量子数 Δw 增加， $(v,v)\rightarrow(v+\Delta w,v-\Delta w)$ 速率常数显著降低，这是因为 Δw 增加导致碰撞前后能量差变大。

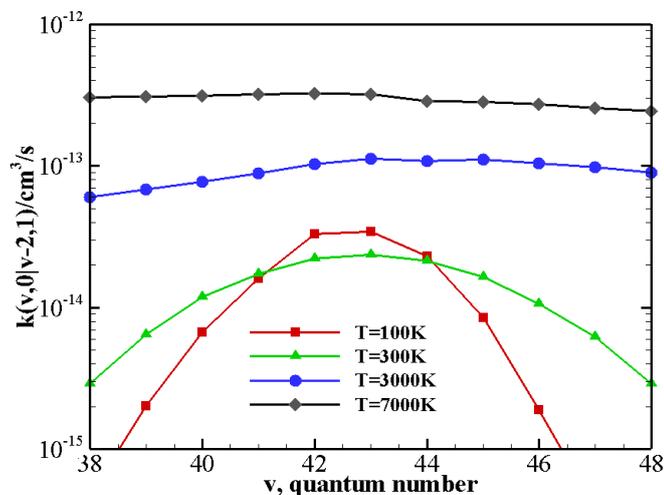


图 7.18 $N_2+N_2(v,0)\rightarrow(v-2,1)$ V-V-T 过程速率常数在不同温度下随振动量子数的变化

Figure 7.18 V-V-T rate coefficients for $N_2(v)+N_2(0)\rightarrow N_2(v-2)+N_2(1)$ processes as a function of the vibrational quantum number v at different temperature values

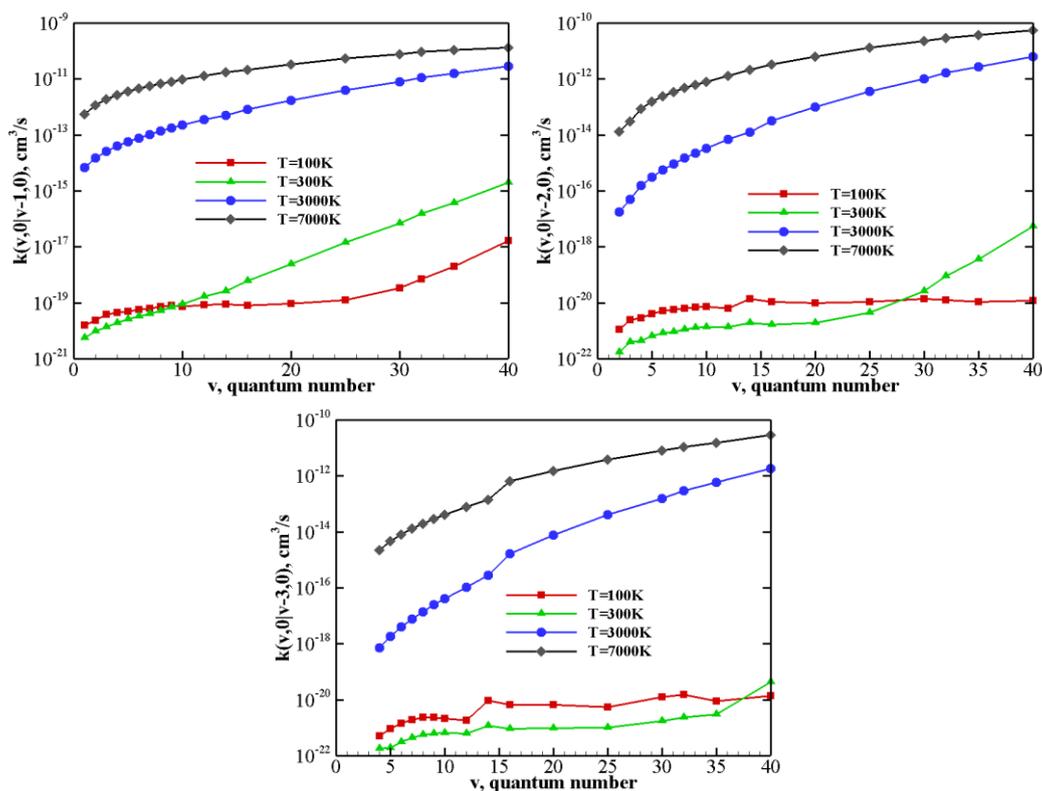


图 7.19 $N_2(v)+N_2(0)\rightarrow N_2(v-\Delta w)+N_2(0)$, $\Delta w=1, 2, 3$ 的 V-T 速率常数在不同温度下随振动量子数 v 的变化

Figure 7.19 V-T rate coefficients for $(v,0)\rightarrow(v-\Delta w,0)$, $\Delta w=1, 2, 3$ processes as a function of the vibrational quantum number v at different temperatures

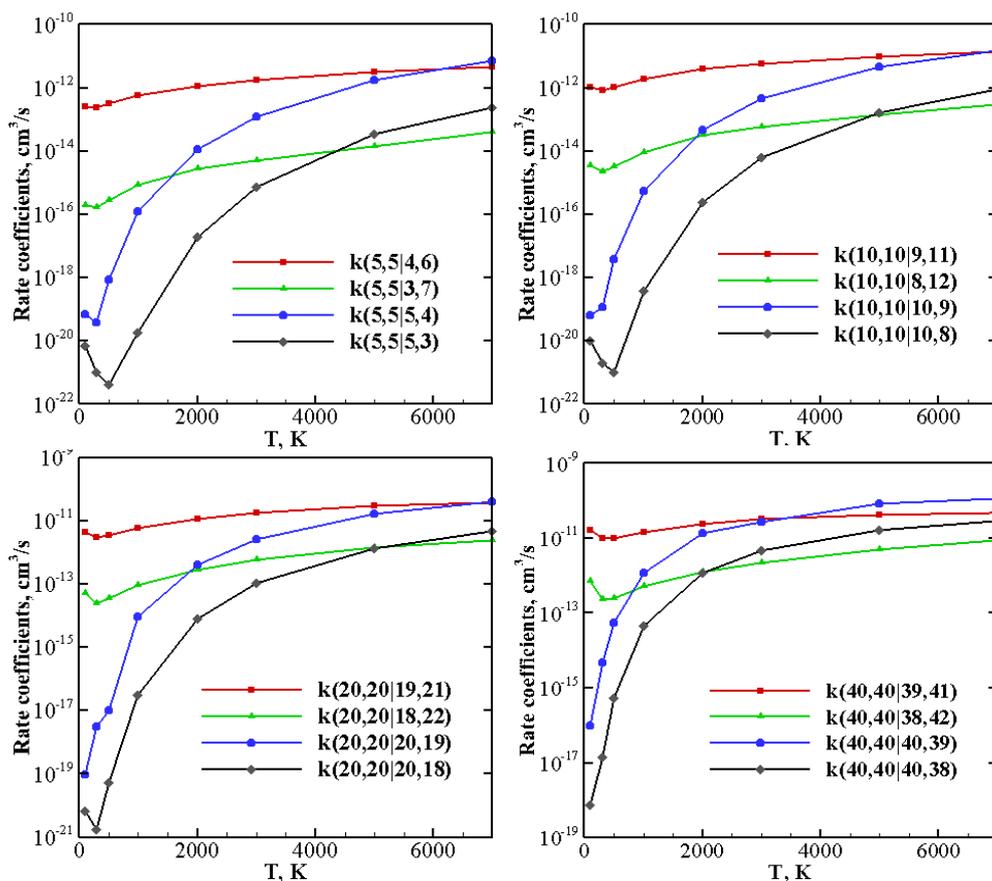


图 7.20 N_2+N_2 碰撞初始振动态为 (v, v) 的 V-T 和 V-V-T 速率常数, 其中 $v = 5, 10, 20$ 和 40

Figure 7.20 V-T and V-V-T rate coefficients for some selected $N_2(v)+N_2(v)$ processes as a function of temperature for $v = 5, 10, 20$ and 40

图 7.18 显示了 $N_2(v)+N_2(0) \rightarrow N_2(v-2)+N_2(1)$ V-V-T 过程速率常数随振动量子数 v 的变化关系。由于这些 V-V-T 过程碰撞前后能量差接近零, 所以很容易发生, 对高振动能级的激发/退激发起重要作用。从图 7.18 中还可以看到, 低温下速率常数的反阿伦尼乌斯现象仅在非常接近共振跃迁时出现。另一方面, 图 7.19 给出了 $N_2(v)+N_2(0) \rightarrow N_2(v-\Delta w)+N_2(0)$, $\Delta w = 1, 2, 3$ 的 V-T 速率常数在不同温度下随振动量子数 v 的变化。可以看到, V-T 过程 (ΔE 很大) 速率常数随 Δw 增加而降低, 且 V-T 速率常数对温度变化的十分敏感性。在低温时 V-T 速率常数通常可以忽略不计, 而较高温下其量级上和 V-V-T 速率常数相当甚至更大。为了更清楚地比较 V-V-T 和 V-T 过程的相对效率, 图 7.20 给出了初始振动态为 $N_2(v)+N_2(v)$ 的振动松弛过程, 其中 v 分别为 5、10、20 和 40。可以看到, 在所有 v 情况下 V-V-T 速率常数在整个温度范围变化不大, 而 V-T 速率常数随着温度升高显著增大, 再次说明 V-T 和 V-V-T 过程在高温条件下同样重要。

总的来说, 在本节和上一节中得到的 N_2+N_2 和 O_2+O_2 的大量 V-T 和 V-V-T 速率常数有助于定量上比较不同振动松弛过程的大小, 并且这些更准确的速率

常数数据可以替代相应的半经典 FHO 模型数据，对提高态-态模拟结果的精度有重要作用。

7.3 $N_2(^1\Sigma_g^+)+O(^3P)$ 碰撞中的振动-电子态传能过程

O_2 分子的离解能低，所以温度大于 2000 K 时就开始逐渐离解为 O 原子。而 N_2 分子离解所需的能量（温度）要高得多，因此在高温空气热化学非平衡流动中，气体混合物组分常常以 N_2 分子和 O 原子占比最多，准确得到 N_2+O 碰撞的速率常数很有意义。实际上不仅在高超声速高温流动， N_2+O 碰撞也很常见于其他应用场景。其中一个重要的例子是由于太阳的紫外线辐射导致 O_2 离解，热层（海拔高度约 90 至 250 公里之间）中存在大量 O 和 N_2 。上述海拔高度范围是采用吸气式电推进系统的超低地球轨道（VLEO）卫星的目标高度，也就是说 VLEO 卫星吸入的来流主要成分就是 O 和 N_2 (Parodi et al., 2019)，因此准确得到 N_2+O 碰撞的速率常数对 VLEO 卫星进气道的设计也很重要。

$N_2(v)+O$ 碰撞可以是振动传能生成 $N_2(v')+O$ ，还可以发生置换反应生成 $NO(v')+N$ ，也可以是 N_2 发生离解。文献中对于置换反应及离解反应速率常数的计算结果与实验数据符合很好 (Koner et al., 2020; Esposito and Armenise, 2017)；但对振动传能过程，尤其是 $N_2(v=1)+O \rightarrow N_2(v'=0)+O$ ，其速率常数的计算结果在从室温到数千度的温度范围内与实验结果有几个数量级的差异 (Esposito and Armenise, 2017)，理论计算显著低估了振动松弛速率常数。上述理论计算和实验数据的差异长期未得到解决 (Koner et al., 2020; Andrienko and Boyd, 2018)，作者推测可能的原因是文献中计算采用的 PES 精度不够。之所以这样认为，是因为文献中的 PES 主要是为了研究置换反应及离解过程构建的，其在势阱、长程区域可能精度不够，不适于用来研究振动松弛过程（如图 7.5 中曾指出的，为反应性碰撞构建的 UMN PES 得到的 O_2+O_2 振动松弛速率常数有较大误差）。因此，本节将首先通过 ILJ 势函数构建 $N_2(^1\Sigma_g^+)+O(^3P_J)$ 体系新的 PES，然后采用 QC 方法计算前述振动传能 (V-T) 过程并与实验数据比较。

7.3.1 V-T 过程速率常数

从 7.1 和 7.2 节的结果来看，基于 ILJ 势函数构建的 PES 得到的振动松弛速率常数比较可靠，因此本节仍然采用这一方法来构建 $N_2(^1\Sigma_g^+)+O(^3P_J)$ 的 PES。 $O(^3P_J)$ 中 J 表示基态氧原子的总电子角动量，自旋-轨道耦合作用下 J 可以等于 2 或 1 或 0，在 $T > 1000K$ 时占有数之比近似为 5 : 3 : 1。为简洁起见，下文将用符号 $O(^3P)$ 来表示 $O(^3P_J)$ 。此外，本节中只考虑基态氧原子 $O(^3P)$ ，这是因为后文中用以比较的实验结果都是在没有 (Brunetti et al., 1981; Eckstrom, 1973; Breshears and Bird, 1972) 或可忽略不计 (McNeal et al., 1972) 激发态氧原子 $O(^1D)$ 的情况下获得的。

与 7.1 和 7.2 节中构建 O_2+O_2 及 N_2+N_2 的 PES 稍有区别，由于 $O(^3P)$ 为开壳

层原子, $N_2(^1\Sigma_g^+)+O(^3P)$ 的 PES 中除了 V_{vdW} 和 V_{elect} 外, 还需要考虑非球形电子电荷分布和电荷转移 (charge transfer, CT) 效应的贡献 V_{ct} 。因此, 总的相互作用势能表示为

$$V_{inter} = V_{vdW} + V_{elect} + V_{ct}, \quad (7.1)$$

其中 V_{elect} 由四极矩-四极矩相互作用的表达式给出, 而 V_{vdW} 与 V_{ct} 之和则表示为原子-原子相互作用的总和, 也就是 $O(^3P)$ 与 $N_2(^1\Sigma_g^+)$ 中的各个 N 原子之间的相互作用势能之和, 即

$$V_{vdW} + V_{ct} = \sum_{i=1}^2 V_{N_i-O}, \quad (7.2)$$

方程中右端每一项的贡献取决于 N_2 中 N 原子的“有效”电子极化率——与孤立的 N 原子不同, 并且由 ILJ 函数描述, 即

$$V_{N_i-O}(R) = \varepsilon \left[\frac{6}{n(R)-6} \left(\frac{R_m}{R} \right)^{n(R)} - \frac{n(R)}{n(R)-6} \left(\frac{R_m}{R} \right)^6 \right], \quad (7.3)$$

其中 R 为 O-N 原子对的距离, ε 和 R_m 为原子对相互作用势阱及位置, $n(R)$ 的表达式为公式(2.82)。

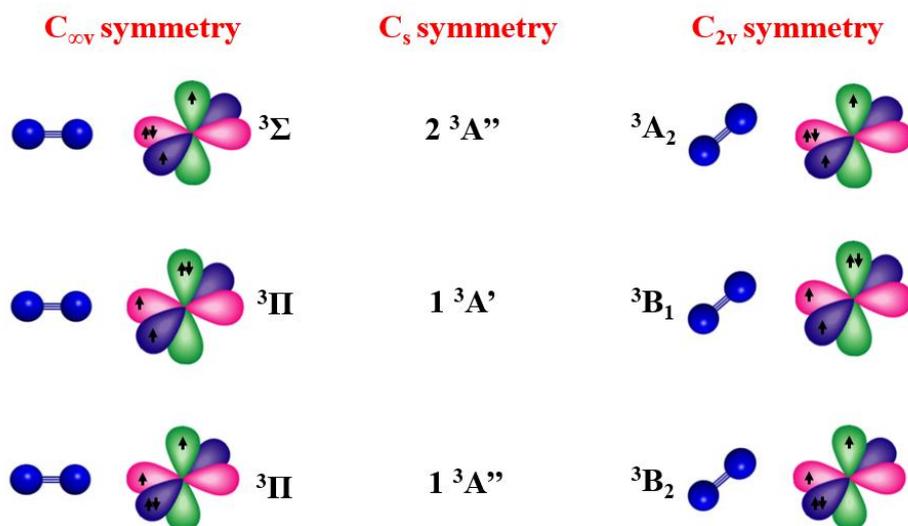


图 7.21 $N_2(^1\Sigma_g^+)+O(^3P)$ 在不同对称性下 PES 的对应关系

Figure 7.21 Correlations of the considered PESs under different symmetries for the $N_2(^1\Sigma_g^+)+O(^3P)$ complex

需要注意的是, 当 $O(^3P)$ 靠近 N_2 分子时, 如图 7.21 所示, O 原子简并的 3P 将会分裂成三个电子态 $1^3A'$, $1^3A''$ 和 $2^3A''$ (Aquilanti et al., 1989)。具体以 $O(^3P)$ 在线性构型下接近 N_2 分子来说, 体系具有 $C_{\infty v}$ 对称性, 如果是 $O(^3P)$ 的一个半满 p 轨道与分子间距离 R 方向平行, 会形成 $^3\Pi$ 电子态 (电子总轨道角动量在 R 方向的投影 $\Lambda = 1$); 如果是 $O(^3P)$ 的一个全满 p 轨道与 R 方向平行, 则形成

$^3\Sigma$ 状态 ($\Lambda=0$)。实际上, $C_{\infty v}$ 对称性下的 $^3\Pi$ 电子态是更一般的 C_s 对称性下的 $1^3A'$ 和 $1^3A''$ 电子态在线性构型下的简并。由于 $1^3A'$ 和 $1^3A''$ 电子态的能量差异较小, 并且在很小和很大的 R 值时两者都趋于简并, 因此本节在构建 PES 时忽略 $1^3A'$ 和 $1^3A''$ 电子态的差异, 将它们统一用 $^3\Pi$ PES 来表示。而对于 $2^3A''$ 电子态则用 $^3\Sigma$ PES 来表示, 新构建的 $^3\Pi$ PES 和 $^3\Sigma$ PES 的 ILJ 势能参数在表 7.7 中给出。

表 7.7 $^3\Pi$ PES 及 $^3\Sigma$ PES 的 ILJ 势能参数

Table 7.7 ILJ parameters of the $^3\Pi$ and $^3\Sigma$ PESs

	$^3\Pi$	$^3\Sigma$
O-N interaction (ILJ formulation)		
ε (meV)	7.70	3.10
R_m (\AA)	3.32	3.87
β	8	8
quadrupole-quadrupole interaction		
Q_O (a.u.)	0.475	-0.950
Q_{N_2} (a.u.)	-1.115	-1.115

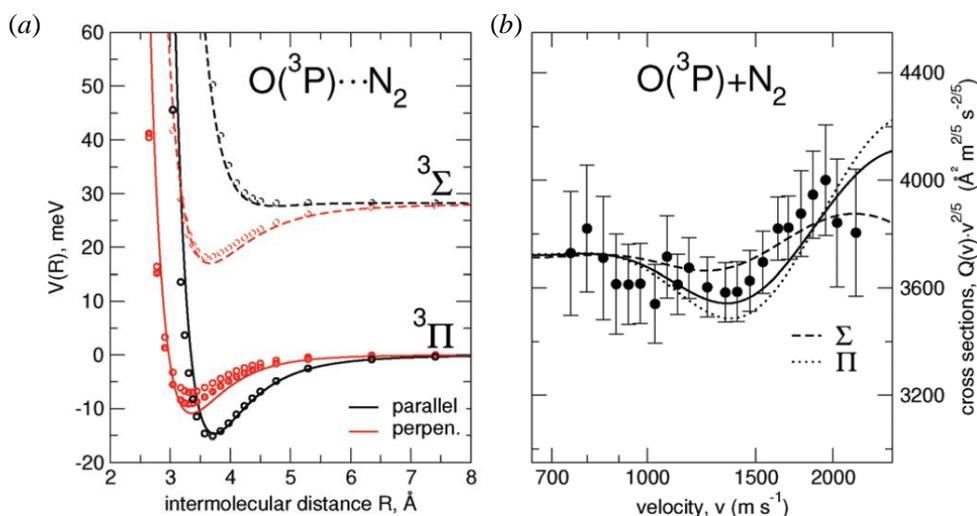


图 7.22 (a) $N_2(^1\Sigma_g^+)+O(^3P)$ 的相互作用势能随距离 R 的变化; (b) $N_2(^1\Sigma_g^+)+O(^3P)$ 碰撞的总碰撞截面随相对速度 v 的变化

Figure 7.22 (a) Intermolecular potentials for the interaction between $O(^3P)$ and $N_2(^1\Sigma_g^+)$ as a function of the distance R . (b) Integral cross sections for the $N_2(^1\Sigma_g^+)+O(^3P)$ collisions as a function of the selected atom beam velocity v

图 7.22(a)显示了 $O(^3P)$ 以线性构型 (黑色) 或垂直构型 (红色) 靠近 $N_2(^1\Sigma_g^+)$ 时势能值随距离 R 的变化, 其中在渐近区 $^3\Sigma$ 电子态比 $^3\Pi$ 电子态大 28.1 meV (Aquilanti et al., 1988)。图中实线表示新构建的 $^3\Pi$ PES, 虚线为 $^3\Sigma$

PES, 而符号点表示在 CCSD(T)/CBS 水平上的 *ab initio* 计算结果。需要注意的是, 因为 $^3\Pi$ PES 在垂直构型 C_{2v} 下分裂为 3B_2 和 3B_1 电子态, 所以 *ab initio* 计算在垂直构型下得到两组解, 但彼此较为接近。从图 7.22(a)可以看出, 新构建的 $^3\Pi$ PES 和 $^3\Sigma$ PES 与 *ab initio* 数据点符合较好, 并且由于电荷转移效应 (CT) 的影响 (Aquilanti et al., 1988), $^3\Pi$ PES 比 $^3\Sigma$ PES 更稳定。

图 7.22(b)给出了 $N_2(^1\Sigma_g^+) + O(^3P)$ 碰撞的总碰撞截面 Q 随相对速度 v 的变化, 其中 y 轴是 $Q(v) \cdot v^{2/5}$ 以显示量子干涉效应——曲线的振荡模式。具体来说, $Q(v) \cdot v^{2/5}$ 的平均值与长程色散吸引力的平均强度相关, 而其极值位置和振荡频率则提供相互作用势阱深度和位置的信息。图中分别给出了基于 $^3\Sigma$ PES 和 $^3\Pi$ PES 计算得到的碰撞截面, 并且通过 1:2 的统计分布比加权得到了总碰撞截面 (黑色实线)。 $^3\Sigma: ^3\Pi=1:2$ 的比例是根据实际分子束实验中 $O(^3P_J)$, $J=2, 1, 0$ 的比例得到, 具体实验细节可参考文献 (Brunetti et al., 1981)。可以看到, 基于新构建的 PES 得到的总碰撞截面与实验结果符合较好, 都落在实验误差带内。总的来说, 图 7.22 所作的检验说明新构建的 PES 是可靠的。

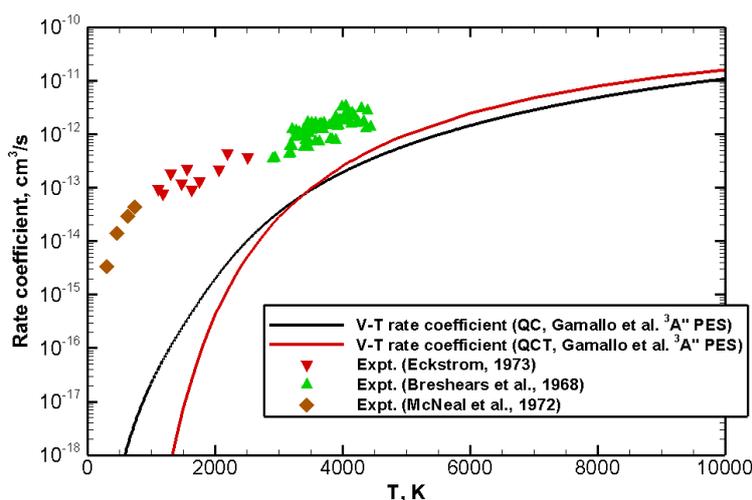


图 7.23 QC 和 QCT 得到的 $N_2(^1\Sigma_g^+, v=1) + O(^3P) \rightarrow N_2(^1\Sigma_g^+, v'=0) + O(^3P)$ 过程速率常数

Figure 7.23 QC and QCT rate coefficients for the $N_2(^1\Sigma_g^+, v=1) + O(^3P) \rightarrow N_2(^1\Sigma_g^+, v'=0) + O(^3P)$ process

$N_2(^1\Sigma_g^+, v=1) + O(^3P) \rightarrow N_2(^1\Sigma_g^+, v'=0) + O(^3P)$ 过程的速率常数在 300-4500 K 温度范围内有实验测量结果 (Eckstrom, 1973; Breshears and Bird, 1972; McNeal et al., 1972), 然而基于文献中不同势能面 (Lin et al., 2016; Gamallo et al., 2003) 采用准经典轨道 (QCT) 方法计算上述过程得到的速率常数均远低于实验结果 (Esposito and Armenise, 2017; Ivanov et al., 2007), 如后文中图 7.24 的蓝色实线所示。文献中计算结果和实验数据的显著差别可能是由于

PES 的精度不够或者采用 QCT 方法带来的误差^①。接下来首先评估文献中采用 QCT 方法带来的影响，为此，在与文献所用的相同 PES（以下简称 Gamallo PES）上采用更高精度的 QC 方法计算了 $N_2(^1\Sigma_g^+, v=1)+O(^3P)\rightarrow N_2(^1\Sigma_g^+, v'=0)+O(^3P)$ 过程。从图 7.23 可以看到，QC 和 QCT 结果在温度大于 3000 K 时差别不大，而随着温度的降低，QC 结果显著大于 QCT 结果。尽管如此，QC 结果仍远小于实验数据，因此计算结果和实验数据的显著差别与所采用的动力学方法无关。

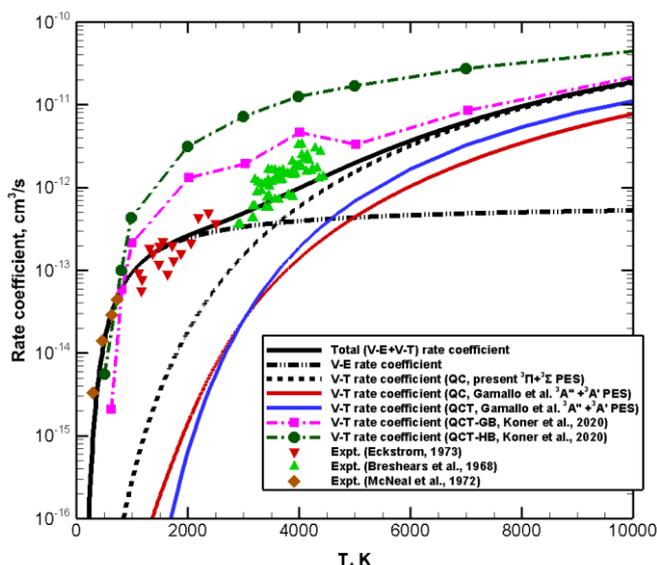


图 7.24 $N_2(^1\Sigma_g^+, v=1)+O(^3P)\rightarrow N_2(^1\Sigma_g^+, v'=0)+O(^3P)$ 过程速率常数随温度的变化

Figure 7.24 Rate coefficients for the $N_2(^1\Sigma_g^+, v=1)+O(^3P)\rightarrow N_2(^1\Sigma_g^+, v'=0)+O(^3P)$ process as a function of temperature

既然不是动力学方法导致计算和实验的差别，那么一个自然的推测是所采用的 Gamallo PES 精度不够或不适于用来计算振动松弛过程。为了检验这一推测，基于前文新构建的 $^3\Sigma$ PES 和 $^3\Pi$ PES 采用 QC 方法计算了 $N_2(^1\Sigma_g^+, v=1)+O(^3P)\rightarrow N_2(^1\Sigma_g^+, v'=0)+O(^3P)$ 过程 V-T 速率常数，计算结果（ $^3\Sigma$ PES 和 $^3\Pi$ PES 的贡献按 1:2 加权平均）如图 7.24 的黑色虚线所示。可以看到，新的 V-T 速率常数在 300–4500 K 温度范围内仍然远低于实验测量值，尽管已经比基于 Gamallo PES 的结果高了约一个数量级。此外，图 7.24 还给出了 Koner et al (2020) 基于他们新构建的 PES 采用 QCT 计算的 V-T 速率常数（其中粉红色点划线表示 QCT 后处理采用 Gaussian Binning，而深绿色点划线表示采用 Histogram Binning），这些结果在 1000–4000 K 温度范围内要大于实验数据，但在更低温度时仍比实验数据小得多。总的来说，无论是文献给出的还是基于本

^① QCT 方法采用的后处理策略（binning）难以描述 v' 的微小变动，因此低温结果常常有较大误差。另外 QCT 方法不能描述量子效应。

节新构建的 PES 计算的 V-T 速率常数，都与实验数据相差很大。

7.3.2 V-E 过程速率常数

上文结果说明，在 300–4500 K 温度范围内计算和实验速率常数的差异本质上不是动力学方法或 PES 造成的，因此进一步推测可能的原因是 $O(^3P)$ 的开壳层特性。Nikitin 和 Umanski (1972) 曾定性地在含 $O(^3P)$ 或 $NO(X^2\Pi)$ 的碰撞中引入非绝热的振动-电子态 (V-E) 传能过程的贡献。实际上，如图 7.25 所示的共线构型 $C_{\infty v}$ 对称性下， $(^3\Pi, v=1)$ PES (指在 $^3\Pi$ PES 上叠加了 N_2 第一振动激发态的振动能) 与 $(^3\Sigma, v=0)$ PES 在 $R_c = 2.922 \text{ \AA}$ 处相交，且相交位置处势能相对于 $(^3\Pi, v=1)$ PES 的渐近值为 $E_x = 0.1666 \text{ eV}$ 。PES 相交意味着可能发生非绝热过程，即在相交点从 $(^3\Pi, v=1)$ PES 跃迁到 $(^3\Sigma, v=0)$ PES，并且可以根据 Landau-Zener 理论 (Landau, 1932; Zener, 1932) 计算跃迁概率。

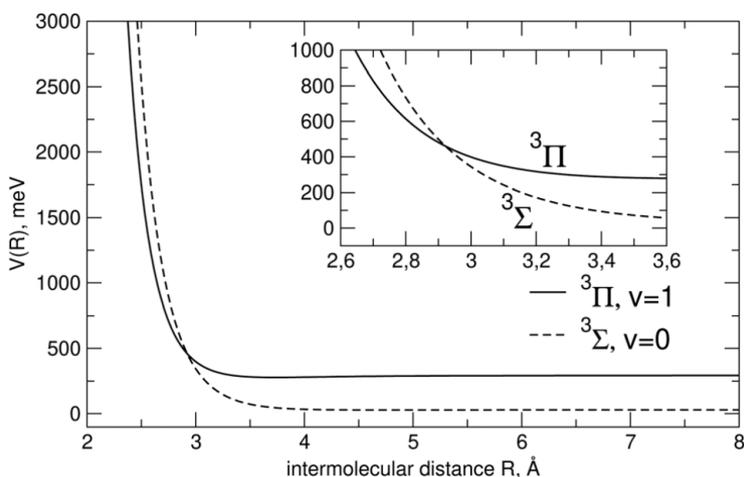


图 7.25 线性构型下的 $(^3\Pi, v=1)$ PES 和 $(^3\Sigma, v=0)$ PES

Figure 7.25 $(^3\Pi, v=1)$ and $(^3\Sigma, v=0)$ PESs with N_2 molecular axis oriented along the intermolecular distance

接下来首先简要介绍 Landau-Zener 理论，然后用其定量地评估 V-E 过程对振动松弛的贡献。根据 Landau-Zener 理论，在相交点发生非绝热过程 $(^3\Pi, v=1) \rightarrow (^3\Sigma, v=0)$ 的概率为 $(1-P_x)$ ，而 P_x 的表达式为

$$P_x = \exp\left(-\frac{2\pi H^2}{\hbar v_R \Delta}\right), \quad (7.4)$$

其中 Δ 是 $(^3\Pi, v=1)$ PES 与 $(^3\Sigma, v=0)$ PES 在相交点斜率之差，具体为 $\Delta = 0.7846 \text{ eV/\AA}$ ， v_R 是在相交点碰撞对的相对速度，即

$$v_R^2 = \frac{2}{\mu} \left(E - \frac{\hbar^2 (l+1)l}{2\mu R_c^2} - E_x \right), \quad (7.5)$$

其中 l 表示碰撞对的轨道角动量量子数 (范围从 0 到 l_{max} ， l_{max} 是 v_R 为正实数的

最大 l), μ 是约化质量, E 是总碰撞能量 (0-10 eV)。

而 H 是($^3\Pi, v=1$) PES 与($^3\Sigma, v=0$) PES 的非绝热耦合强度, 在目前考虑的碰撞能量范围内 (对应温度低于 10000 K), 可以认为 H 为一固定值。实际上, 对于($^3\Pi, v=1$) PES 与($^3\Sigma, v=0$) PES 来说, 非绝热过程发生于两个对称性不同的 PES, 所以 H 的量级较小, 大概在 1-10 meV 之间。这个量级与目前 *ab initio* 计算的最高理论水平的精度差不多, 因此要通过 *ab initio* 计算 H 是很困难的。所以只能近似估计 H 的值, 其主要有以下两部分贡献组成: 一是自旋轨道耦合, 对于目前的体系, 这一项的贡献比没有静电相互作用项的 O+Ar 体系略大, 后者的一阶非绝热耦合强度约为 0.2 meV; 二是 Coriolis 耦合, 大约 1 meV, 这个值对应于瞄准距离为 1 Å 及相对速度为 1.5 km/s 的情况。因此在后文的计算中 H 取为 1.5 meV。

接着, 可以根据 P_x 计算碰撞截面

$$\sigma(E) = \frac{\pi}{k^2} \sum_{l=0}^{l_{\max}} (2l+1) \cdot 2(1-P_x) P_x, \quad (7.6)$$

其中 $k^2 = \frac{2\mu E}{\hbar^2}$ 。最后, V-E 过程速率常数为

$$k_{VE}(T) = \sqrt{\frac{8k_B T}{\pi\mu}} \frac{1}{(k_B T)^2} \int_0^{\infty} \sigma(E) e^{-E/k_B T} E dE. \quad (7.7)$$

初步计算只考虑线性构型 $C_{\infty v}$ 下的($^3\Pi, v=1$) \rightarrow ($^3\Sigma, v=0$) V-E 过程速率常数, 因此需将公式(7.7)得到的 k_{VE} 乘上 1/3 (线性构型的贡献, 这里用到了 Infinite order sudden 假设) 及 2/3 ($^3\Pi$ 的占有比例)。图 7.24 中的黑色点划线给出了 V-E 过程速率常数, 可以看到其首先随温度升高显著增加, 而在 $T > 2000$ K 后基本不变。值得注意的是, 在 $T < 2000$ K 时, V-E 速率常数要显著高于 V-T 速率常数 (图 7.24 中的黑色虚线)。此外, 总的振动松弛速率常数是 V-T 和 V-E 过程速率常数之和, 前者包括($^3\Pi, v=1$) \rightarrow ($^3\Pi, v=0$)以及($^3\Sigma, v=1$) \rightarrow ($^3\Sigma, v=0$), 后者包括($^3\Pi, v=1$) \rightarrow ($^3\Sigma, v=0$)。可以看出, 总的振动松弛速率常数 (图 7.24 中的黑色实线) 与实验测量值符合很好 (图 7.26 中放大了相关区域), 在低温和高温区域分别由 V-E 和 V-T 过程主导。上述结果说明了, 前文提到的计算和实验的差异主要是因为文献中的计算没有考虑 V-E 过程的贡献。

为了进一步了解 V-T 和 V-E 过程的量级差别, 图 7.27 给出了碰撞截面随碰撞能量的变化, 可以看到 V-E 过程碰撞截面在反应阈值处显著增加, 之后趋于平缓, 这解释了 V-E 速率常数在低温时很大的缘故。而 V-T 过程碰撞截面在低碰撞能量时的增长较为缓慢。最后还需要指出的是, 不仅在 $^3\Pi$ PES 与 $^3\Sigma$ PES 之间可能发生非绝热过程, 在 $^3\Pi/^3\Sigma$ PES 与 N_2O 单重态 $^1\Sigma$ PES 之间也可能发生 (Fisher and Bauer, 1972) ^①, 只是后者的发生需要更高的能量 (阈值约为 1

^① 作者最近的研究结果表明 (Hong et al., submitted), $^3\Pi/^3\Sigma$ PES 与 $^1\Sigma$ PES 之间的 V-E 速率远小于 $^3\Pi$ 和 $^3\Sigma$ PES 之间的 V-E 速率, 前者可以忽略不计。

eV), 因此在目前关心的温度范围内并不重要。

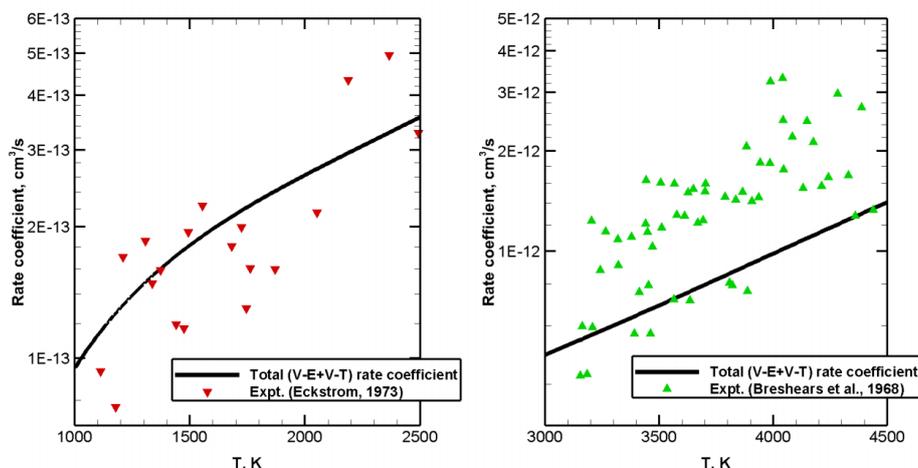


图 7.26 在 1000-2500 K (左) 和 3000-4500 K (右) 温度范围下 $N_2(^1\Sigma_g^+, \nu=1)+O(^3P)$ 碰撞的总振动松弛速率常数随温度的变化

Figure 7.26 Rate coefficients for vibrational relaxation $N_2(^1\Sigma_g^+, \nu=1)+O(^3P)$ as a function of temperature in the 1000-2500 K range (left) and 3000-4500 K range (right)

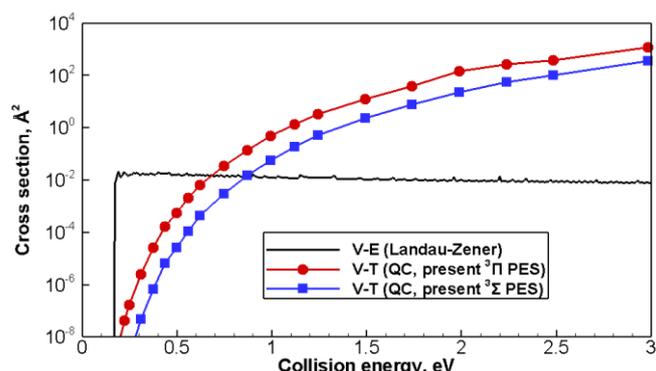


图 7.27 $N_2(^1\Sigma_g^+, \nu=1)+O(^3P)$ 振动松弛的碰撞截面随碰撞能量的变化

Figure 7.27 Cross sections for vibrational relaxation of $N_2(^1\Sigma_g^+, \nu=1)+O(^3P)$ as a function of collision energy

在找到了文献中计算和实验速率常数差异的根源后, 可以进一步分析图 7.24 中不同文献给出的 QCT 计算结果的差异来源。为此, 图 7.28 给出了 Gamallo et al (2003) 的 $^3A'$ 和 $^3A''$ PES 与 Koner et al (2020) 的 $^3A'$ 和 $^3A''$ PES 随分子间距离 R 的变化, 同时给出的还有本文新构建的 $^3\Pi$ PES。前文介绍过, $^3A'$ 和 $^3A''$ 电子态在线性构型下简并为 $^3\Pi$ 电子态。但图 7.28 中显示的线性构型下 Gamallo et al (2003) 的 $^3A'$ 和 $^3A''$ PES 只在 R 较大时简并, 而在中短程两者差别较大, 这可能是由于这些基于 *ab initio* 势能点构建的 PES 存在拟合插值误差。还可以看到, 在短程区域新构建的 $^3\Pi$ PES 的势能值比 Gamallo et al (2003) 的 $^3A'$ 和 $^3A''$ PES 更大, 这解释了基于前者计算的 V-T 速率常数更大

(如图 7.24 所示) 的原因。

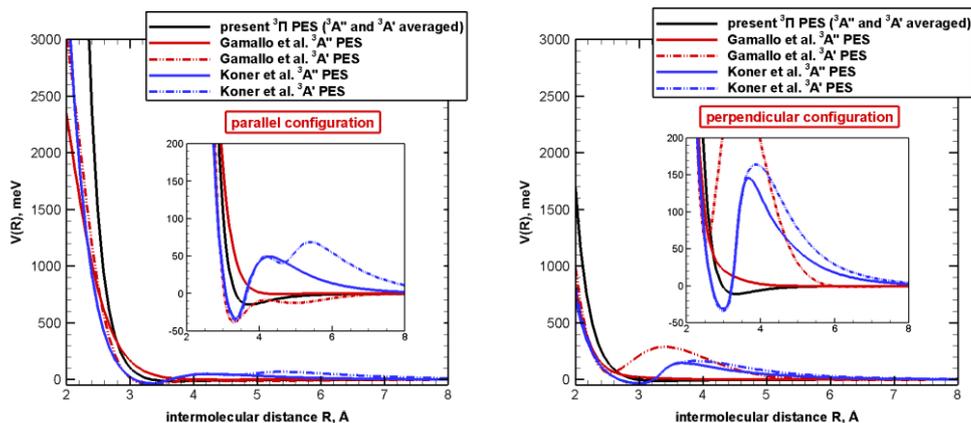


图 7.28 线性（左）和垂直（右）构型下势能值随分子间距离 R 的变化

Figure 7.28 Behavior of potential energies as a function of the intermolecular distance R for the collinear (left) and perpendicular (right) configurations

相反地，从图 7.28 还可以看出，线性构型下 Koner et al (2020) 的 $^3A'$ 和 $^3A''$ PES 在短程区域内重合 ($R < 4.5 \text{ \AA}$)，但在长程区域有所不同。此外，在长程区域出现的非物理势垒（同样是因为 PES 构建中的拟合误差导致）是导致 V-T 速率常数非常大（如图 7.24 所示）的原因。

总的来说，通过上面的研究证实了振动-电子态传能过程对 $N_2(^1\Sigma_g^+) + O(^3P)$ 碰撞的振动松弛速率常数有很大贡献的，而之前的文献中忽略了这一过程，导致速率常数有较大误差。因此，通过前文介绍的方法准确给出总振动松弛速率常数（V-T 和 V-E 过程速率常数之和）可以提高热化学非平衡流动的模拟精度。为方便使用，本节最后将 $N_2(^1\Sigma_g^+, v=1-10) + O(^3P)$ 碰撞的总振动松弛速率常数 ($\Delta v = 1$) 拟合为以下多项式

$$k_{v \rightarrow v-1}(T) = \exp\left(\frac{a_{-1}}{T} + a_0 + a_1 T + a_2 T^2 + a_3 T^3 + a_4 T^4\right), \quad (7.8)$$

其中拟合系数在表 7.8 中给出，有效的温度范围为 200-10000 K。

表 7.8 $N_2(^1\Sigma_g^+, v) + O(^3P)$ 碰撞的总振动松弛速率常数的拟合参数

Table 7.8 The fitting parameters for total vibrational relaxation rate of $N_2(^1\Sigma_g^+, v) + O(^3P)$

v	a_{-1}	a_0	a_1	a_2	a_3	a_4
1	-1.97e3	-27.9	-5.07e-5	1.09e-7	-8.46e-12	1.48e-16
2	-2.00e3	-28.0	0.00	1.58e-7	-1.78e-11	5.92e-16
3	-1.78e3	-28.0	-1.01e-4	2.44e-7	-3.18e-11	1.26e-15
4	-1.73e3	-28.1	0.00	2.48e-7	-3.49e-11	1.46e-15
5	-1.68e3	-28.1	0.00	2.86e-7	-4.25e-11	1.86e-15

6	-1.63e3	-28.1	1.04e-4	2.71e-7	-4.22e-11	1.89e-15
7	-1.58e3	-28.4	4.11e-4	1.95e-7	-3.45e-11	1.60e-15
8	-1.53e3	-28.6	8.90e-4	8.36e-9	-8.16e-12	3.79e-16
9	-1.53e3	-28.5	6.51e-4	1.47e-7	-3.13e-11	1.55e-15
10	-1.47e3	-28.7	9.24e-4	7.68e-8	-2.39e-11	1.27e-15

7.4 本章小结

这一章开展了振动松弛速率常数的量子化学计算。首先，采用 ILJ 势函数构建了 $O_2(^3\Sigma_g^-)+O_2(^3\Sigma_g^-)$ 体系的自旋平均 PES，并改进了 $N_2(^1\Sigma_g^+)+N_2(^1\Sigma_g^+)$ 体系的 ILJ PES。通过与 *ab initio* 数据点以及色散系数、第二维里系数、输运系数等实验数据比较，说明了上述 PES 是可靠的。然后，基于上述 PES 采用 QC 方法分别计算了 O_2+O_2 和 N_2+N_2 的大量 V-T 和 V-V-T 速率常数，这些更准确的速率常数数据可以替代相应的半经典 FHO 模型数据，对提高态-态模拟结果的精度有重要作用。此外，通过定量比较不同振动松弛过程速率常数的大小发现，随着温度增加，V-T 过程的重要性逐渐凸显，其速率常数与 V-V-T 过程相当甚至更大。

此外，采用 ILJ 势函数构建了 $N_2(^1\Sigma_g^+)+O(^3P)$ 体系的 $^3\Pi$ PES 和 $^3\Sigma$ PES，通过与 *ab initio* 数据点以及分子束实验的总碰撞截面比较，说明了新构建的 PES 是可靠的。然后分析了（针对 $N_2(^1\Sigma_g^+, v=1)+O(^3P)\rightarrow N_2(^1\Sigma_g^+, v'=0)+O(^3P)$ 过程）文献中计算结果和实验数据有很大差别的原因，排除了采用不同动力学方法以及不同 PES 的影响。随后通过引入非绝热的振动-电子态（V-E）传能过程的贡献，首次定量得到了与实验数据吻合的总振动松弛速率，说明了 V-E 过程在含 $O(^3P)$ 等开壳层原子碰撞中起关键作用。最后，给出了 $N_2(^1\Sigma_g^+, v=1-10)+O(^3P)$ 碰撞的总振动松弛速率常数的拟合表达式。

第 8 章 总结与展望

8.1 总结

针对高温热化学非平衡流动，本文以高精度、高效率模拟为目标，实现了高置信度的态-态模拟，发展了准一维的流动降维模型，研究了高保真度的物理降维模型，最后通过量子化学计算提高了态-态速率常数的精度。取得的主要研究成果如下：

1) 分析了热化学非平衡效应对典型高超声速流动的影响。通过采用冻结 (Fr)、热非平衡 (TN) 和热化学非平衡 (TCN) 三种不同的热化学模型，首先计算了来流为马赫数 12.82、总焓 21.77 MJ/kg 的高焓圆柱绕流，发现振动松弛及化学反应很大程度地改变了流场结构。随后采用上述三种热化学模型研究了相同来流条件下高超声速二维双楔流动中的激波-边界层干扰问题，二维基本流结果表明不同热化学模型得到的分离区尺寸差别很大，TCN 模型的分离区最小并且其分离激波的脱体距离也最小。但是初始分离和二次分离的临界 α 角对热化学非平衡效应却不敏感，三种模型得到的分离临界 α 角差别不大。随后在二维基本流上进行全局稳定分析发现，当超过不稳定临界 α 角后，流动中出现三维全局不稳定模态，并且热化学非平衡效应推迟了不稳定临界 α 角，相当于起稳定流动的作用。此外，扰动量本身几乎是“热化学冻结”的，因此热化学非平衡效应稳定流动的作用机制主要是其改变基本流结构、减小分离区尺寸。

2) 开展了一维流动的高置信度态-态模拟。首先，通过振动态-态模拟方法求解了正激波后 O_2/O 混合物的热化学松弛过程。相比于常用的双温度模型，振动态-态模拟预测的振动温度峰值更靠近实验结果，并且氧原子质量分数分布也与实验数据符合最好，说明了振动态-态模拟有较高的置信度。从振动态-态模拟给出的不同振动能级在激波后的演化曲线可以看出，气体过正激波后首先是振动松弛 (V-T 和 V-V-T) 过程主导，高振动能级有足够的积累后，离解反应开始起主导作用。在上述两个不同机制的分别主导下，振动能级从“过分布”向“欠分布”转变。进一步地，对正激波后五组分空气 $N_2/N/O_2/O/NO$ 混合物的热化学松弛过程进行了振动态-态模拟，得到了激波后 N_2 、 O_2 和 NO 分子所有振动能级的演化趋势，从中可以明显看出振动松弛和化学反应（主要是离解）各自主导的区域。其次，根据新补充的 C_2 电子态 HPIE 及 HPID 速率常数实现了 EAST 激波管实验条件 (Shot 92-102) 的电子态-态模拟，得到的非平衡 C_2 Red 辐射和 CO VUV 辐射与 EAST 激波管的实验测量值符合很好。而文献中的 2T-QSS 方法计算结果与实验数据有较大误差，说明了电子态-态模拟有更高的置信度。总结起来，态-态模拟可以得到更准确的流场信息和更详细的非平衡演化规律，是研究高温热化学非平衡流动的高置信度计算工具。

但是也应该注意到, 态-态模拟的计算量随着所考虑的内态数目增多而显著增大, 通常要比传统的多温度模型高出一两个量级, 因此将态-态模拟应用于工程外形的计算看起来是不现实的。为了解决高精度和高计算量的矛盾, 本文紧接着发展了流动降维模型以及研究了物理降维模型。

3) 发展了用以计算高温热化学非平衡流动的准一维驻点线模型。通过与轴对称 CFD 计算结果比较, 验证了驻点线模型可以有效预测高超声速钝体绕流驻点线上的热化学非平衡流动, 并且所需计算量远小于 CFD。此外, 与文献中的流动降维模型 DRNSE 结果比较发现, 驻点线模型采用的质量流量线性分布假设以及半经验激波脱体距离公式更为合理, 其计算精度优于 DRNSE 模型。最后还验证了驻点线模型预测的驻点热流值有较高的精度, 与球头驻点热流实验测量值符合很好。验证了驻点线模型的可靠性之后, 用其实现了球头绕流驻点线上空气五组分混合物的振动态-态模拟 (包括 46、61 和 48 个 O_2 、 N_2 和 NO 振动态), 给出了驻点线上 O_2 、 N_2 和 NO 所有振动态的精细分布。振动态-态模拟结果表明, 激波后、边界层内这两个关键区域在振动松弛-化学反应的强烈耦合作用下分子内态呈现强非 Boltzmann 分布。此外, 采用 Park 双温度模型得到的结果与振动态-态模拟有较大差别, 主要原因是双温度模型采用的假设没有考虑非 Boltzmann 分布效应的影响。总结起来, 驻点线模型是高效、准确地求解驻点线流动的有力工具, 其与态-态模拟的结合有助于从微观上了解流场关键区域的热化学非平衡特征。

4) 研究了两种高保真度的热化学非平衡降维模型。模型一是在 Macheret-Fridman 双温度模型基础上, 引入非平衡离解速率和离解振动能变化的非 Boltzmann 分布修正因子 α_k^{NB} 和 α_ϵ^{NB} , 称为 MMF 模型。采用 MMF 模型计算了 O_2/O 混合物在正激波后的松弛过程以及球头绕流的激波脱体距离, 计算结果与实验数据和振动态-态模拟符合较好。模型二是对振动态-态模拟进行粗粒化, 将振动态按能量均分为不同的组, 从而大幅减小计算量。通过计算 O_2/O 混合物在正激波后的松弛过程发现, “2 groups”对于 Case2 和 3 这两个离解反应占优的情况, 可以给出与振动态-态模拟近乎一致的结果。而对于 Case6 复合占优的情况, “2 groups”的结果稍差, 随着分组的增多, 粗粒化模型结果逐渐趋近于振动态-态模拟结果。总结起来, 上述两种热化学模型考虑了内能能级的非 Boltzmann 修正, 可以在取得接近于态-态模拟精度的前提下有效减少计算量, 很有希望应用到工程实际中。

5) 开展了振动松弛速率常数的量子化学计算。首先, 采用 ILJ 势函数构建了 $O_2(^3\Sigma_g^-)+O_2(^3\Sigma_g^-)$ 体系的自旋平均 PES, 并改进了 $N_2(^1\Sigma_g^+)+N_2(^1\Sigma_g^+)$ 体系的 ILJ PES。通过与 *ab initio* 数据点以及色散系数、第二维里系数、输运系数等实验数据比较, 说明了上述 PES 是可靠的。其次, 基于上述 PES 采用 QC 方法分别计算了 O_2+O_2 和 N_2+N_2 的大量 V-T 和 V-V-T 速率常数, 通过与实验结果比较验证了所采用的 PES 及动力学方法适合于计算振动松弛速率常数, 并且目前方法在

计算量上优于文献中采用的方法。新得到的更准确速率常数数据可以替代精度较低的半经典 FHO 模型数据，对提高态-态模拟结果的精度有重要意义。此外，通过定量比较不同振动松弛过程的效率发现，随着温度增加，V-T 过程速率常数与 V-V-T 过程相当甚至更大。再次，采用 ILJ 势函数构建了 $N_2(^1\Sigma_g^+)+O(^3P)$ 体系的 $^3\Pi$ PES 和 $^3\Sigma$ PES，通过与 *ab initio* 数据点以及分子束实验的总碰撞截面比较，说明了新构建的 PES 是可靠的。然后分析了文献中计算结果和实验数据有很大差别的原因，排除了采用不同动力学方法以及不同 PES 带来的影响。随后通过引入非绝热的振动-电子态 (V-E) 传能过程的贡献，首次定量得到了与实验数据吻合的总振动松弛速率，说明了 V-E 过程在含 $O(^3P)$ 等开壳层原子碰撞中起关键作用。最后，还给出了 $N_2(^1\Sigma_g^+, v=1-10)+O(^3P)$ 碰撞的总振动松弛速率常数的拟合表达式。

总的来说，本文通过态-态方法实现了高温热化学非平衡流动的精细模拟；并且为提高态-态模拟的工程应用可行性，发展了流动降维模型以及研究了物理降维模型；最后还从微观分子碰撞着手，构建了体系碰撞势能面，并结合量子-经典动力学模拟得到了大量振动态-态速率常数，为空气组分高置信度振动态-态模拟提供坚实的数据支持。初步打通了从微观分子碰撞的量子化学计算出发，态-态模拟为桥梁的高温热化学非平衡流动模拟链条。

8.2 展望

本文研究内容只是热化学非平衡流动模拟的冰山之一角，在已有的工作基础上，未来将在以下几方面继续深入研究。

在势能面构建方面，采用 PIP-NN 等基于机器学习 (Jiang et al., 2020) 的先进技术构建的全维 *ab initio* PES 精度足够高，但需要对大量几何构型进行 *ab initio* 计算以达到足够的空间取样覆盖度，计算量很大且 PES 长程区域的精度往往无法保证。因此可以考虑“拼接”上述 *ab initio* PES 与本文的 ILJ PES，充分利用 ILJ PES 在长程区、*ab initio* PES 在短程区各自的优势。

在动力学计算方面，QCT 方法计算高效直接，对高温 (如 $T > 5000$ K) 情况下的碰撞 (尤其是反应性碰撞) 通常有不错的精度，但由于无法准确预测量子效应导致其在更低的温度范围精度有所欠缺。因此可以考虑利用 QC 方法和 QCT 方法在精度和效率上各自的优势范围，发展更准确、更高效的混合动力学方法。

在态-态模拟方面，目前大多数研究没有考虑内能能级的非平衡分布对气体混合物输运系数的影响，而是通过简化近似得到输运系数来减小计算量，因此需要通过自洽的态-态模拟来检验输运系数近似的影响。此外，可以考虑对其他星体的大气组分开展态-态模拟，相关研究相比于空气组分还比较少。

在应用于工程的热化学模型方面，将继续完善本文研究的两个高保真度物理降维模型，检验并提高模型的普适性。其中对于粗粒化模型将关注非能量均

分的分组策略，以及将其拓展到多个双原子分子的情形并且耦合到多维 CFD 程序中。

总的来说，热化学非平衡流动模拟在科学研究和工程应用上都还有很多值得探索的课题。道阻且长，行则将至；作者相信未来我国的热化学非平衡研究一定会走在世界的最前列。

参考文献

- 陈松. 超声速化学非平衡流动的驻点线理论分析与高精度数值模拟[D]. 北京: 中国科学院大学博士学位论文, 2015.
- 樊菁. 高超声速高温气体效应判据[J]. 力学学报, 2010, 42(4): 591-596.
- 国义军, 曾磊, 张昊元, 等. HTV2 第二次飞行试验气动热环境及失效模式分析[J]. 空气动力学学报, 2017, 35(4): 496-503.
- 韩克利, 孙本繁. 势能面与分子碰撞理论[M]. 吉林大学出版社, 2009.
- 郝佳傲. 高超声速热化学非平衡耦合效应的建模研究[D]. 北京: 北京航空航天大学博士学位论文, 2017.
- 洪启臻, 王小永, 孙泉华. 高温非平衡流动中的氧分子振动态精细分析[J]. 力学学报, 2019, 51(6): 1761-1774.
- 王小永. 高超声速热化学非平衡及平衡流动数值模拟研究[D]. 北京: 北京航空航天大学博士学位论文, 2018.
- 王智慧. 尖化前缘气动加热受稀薄气体效应和非平衡真实气体效应的工程理论[D]. 北京: 中国科学院研究生院博士学位论文, 2011.
- 吴松, 舒勇华, 李进平, 俞鸿儒. 一种具有时空高分辨率的整体式热流传感器[J]. 科学通报, 59(25):2484-2489, 2014.
- 徐丹, 曾明, 张威, 等. 态-态模型下 N_2/N 混合物的热化学非平衡过程研究[J]. 空气动力学学报, 2014, 32(3): 280-288.
- 叶友达, 张涵信, 蒋勤学, 张现峰. 近空间高超声速飞行器气动特性研究的若干关键问题[J]. 力学学报, 2018, 50(6): 1292-1310.
- Adamovich IV, Macheret SO, Rich JW, et al. Vibrational relaxation and dissociation behind shock waves. Part 1-kinetic rate models[J]. AIAA Journal, 1995, 33(6): 1064-1069.
- Adamovich IV, Macheret SO, Rich JW, et al. Vibrational energy transfer rates using a forced harmonic oscillator model[J]. Journal of Thermophysics and Heat Transfer, 1998, 12(1):57-65.
- Ahn T, Adamovich IV, Lempert WR. Determination of nitrogen V-V transfer rates by stimulated Raman pumping[J]. Chemical Physics, 2004, 298(1-3): 233-240.
- Ahn T, Adamovich IV, Lempert WR. Stimulated Raman scattering measurements of V-V transfer in oxygen[J]. Chemical Physics, 2006, 323: 532-544.
- Akishev IS, Demianov AV, Kochetov IV, et al. Determination of vibrational exchange constants in N_2 from heating of gas[J]. Teplofizika vysokikh temperatur, 1983, 20(5): 658-666.
- Aliat A, Kustova EV, Chikhaoui A. State-to-state dissociation rate coefficients in electronically excited diatomic gases[J]. Chemical physics letters, 2004, 390(4-6): 370-375.
- Anderson JD. Hypersonic and high-temperature gas dynamics, Second Edition[M]. American Institute of Aeronautics and Astronautics, 2006.
- Andrienko DA, Boyd ID. High fidelity modeling of thermal relaxation and dissociation of oxygen[J]. Physics of Fluids, 2015, 27(11):116101.
- Andrienko DA, Boyd ID. Kinetic models of oxygen thermochemistry based on quasi-classical trajectory analysis[J]. Journal of Thermophysics and Heat Transfer, 2018, 32(4): 904-916.
- Appleton JP, Bray KNC. The conservation equations for a non-equilibrium plasma[J]. Journal of Fluid Mechanics, 1964, 20(4):659-672.

- Aquilanti V, Candori R, Pirani F. Molecular beam studies of weak interactions for open-shell systems: The ground and lowest excited states of rare gas oxides[J]. *The Journal of Chemical Physics*, 1988, 89(10): 6157-6164.
- Aquilanti V, Liuti G, Pirani F, Vecchiocattivi F. Orientational and spin-orbital dependence of interatomic forces[J]. *Journal of the Chemical Society, Faraday Transactions*, 1989, 85(8): 955-964.
- Aquilanti V, Ascenzi D, Bartolomei M, et al. Molecular beam scattering of aligned oxygen molecules. The nature of the bond in the O₂-O₂ dimer[J]. *J. Am. Chem. Soc.*, 1999, 121: 10794-10802.
- Aquilanti V, Bartolomei M, Cappelletti D, et al. The N₂-N₂ system: An experimental potential energy surface and calculated rotovibrational levels of the molecular nitrogen dimer[J]. *The Journal of Chemical Physics*, 2002, 117(2): 615-627.
- Armenise I, Kustova EV. State-to-state models for CO₂ molecules: From the theory to an application to hypersonic boundary layers[J]. *Chemical Physics*, 2013, 415(4):269-281.
- Babinsky H, Harvey JK. Shock wave-boundary-layer interactions[M]. Cambridge University Press, 2011.
- Bartolomei M, Carmona-Novillo E, Hernández MI, et al. Long-range interaction for dimers of atmospheric interest: Dispersion, induction and electrostatic contributions for O₂-O₂, N₂-N₂ and O₂-N₂[J]. *J. Comput. Chem.*, 2011, 32: 279-290.
- Bellemans A, Aversano A, Coussement A, Parente A. Feature extraction and reduced-order modelling of nitrogen plasma models using principal component analysis[J]. *Computers & Chemical Engineering*, 2018, 115: 504-514.
- Belouaggadia N, Olivier H, Brun R. Numerical and theoretical study of the shock stand-off distance in non-equilibrium flows[J]. *Journal of Fluid Mechanics*, 2008, 607: 167-197.
- Bender JD, Valentini P, Nompelis I, et al. An improved potential energy surface and multi-temperature quasiclassical trajectory calculations of N₂+N₂ dissociation reactions[J]. *The Journal of chemical physics*, 2015, 143(5): 054304.
- Billing GD. The semiclassical treatment of molecular roto-vibrational energy transfer[J]. 1984, *Computer Physics Reports*, 1(5): 237-296.
- Billing GD. Rate constants for vibrational transitions in diatom-diatom collisions[J]. *Computer physics communications*, 1987, 44(1/2): 121-136.
- Billing GD, Wang L. Semiclassical calculations of transport coefficients and rotational relaxation of nitrogen at high temperatures[J]. *The Journal of Physical Chemistry*, 1992, 96(6): 2572-2575.
- Billing GD. *The quantum classical theory*[M]. Oxford University Press, 2003.
- Born M, Oppenheimer JR. On the quantum theory of molecules. *Annalen der Physik (in German)*, 1927, 389 (20): 457-484.
- Bose G, Candler GV. Thermal rate constants of the N₂ + O → NO + N reaction using ab initio ³A'' and ³A' potential energy surfaces[J]. *The Journal of Chemical Physics*, 1996, 104: 2825-2833.
- Bose G, Candler GV. Thermal rate constants of the O₂ + N → NO + O reaction based on the A² and A⁴ potential-energy surfaces[J]. *The Journal of Chemical Physics*, 1997, 107: 6136-6145.
- Braams BJ, Bowman JM. Permutationally invariant potential energy surfaces in high dimensionality[J]. *International Reviews in Physical Chemistry*, 2009, 28(4):577-606.
- Braun RD, Powell RW, Hartung LC. The effect of interplanetary trajectory options on a manned Mars aerobrake configuration[R]. NASA RP-3019, 1990.
- Breshears WD, Bird PF. Effect of oxygen atoms on the vibrational relaxation of nitrogen[J]. *The journal of Chemical Physics*, 1968, 48(10): 4768-4773.
- Brunetti B, Liuti G, Luzzatti E, et al. Study of the interactions of atomic and molecular oxygen

- with O₂ and N₂ by scattering data[J]. *The Journal of Chemical Physics*, 1981, 74(12): 6734-6741.
- Bultel A, Annaloro J. Elaboration of collisional-radiative models for flows related to planetary entries into the Earth and Mars atmospheres[J]. *Plasma Sources Science and Technology*, 2013, 22(2): 025008.
- Burggraf OR. Asymptotic theory of separation and reattachment of a laminar boundary layer on a compression ramp[R]. Tech. Rep. AGARD-CP-168, AGARD, 1975.
- Byron SR. Measurement of the rate of dissociation of oxygen[J]. *Journal of Chemical Physics*, 1959, 30(6):1380-1392.
- Candler GV, Subbareddy PK, Brock JM. Advance in Computational Fluid Dynamics Methods for Hypersonic Flows[J]. *Journal of Spacecraft and Rockets*, 2015, 52(1): 17-28.
- Candler GV. Rate effects in hypersonic flows[J]. *Annual Review of Fluid Mechanics*, 2019, 51: 379-402.
- Cao S, Hao J, Kliuchnikov I, et al. Unsteady effects in a hypersonic compression ramp flow with laminar separation[J]. *Journal of Fluid Mechanics*, 2021, 912, A3.
- Capitelli M, Ferreira CM, Gordiets BF, Osipov AI. *Plasma kinetics in atmospheric gases*[M]. Springer Science & Business Media, 2000.
- Cappelletti D, Pirani F, Bussery-Honvault B, et al. A bond-bond description of the intermolecular interaction energy: the case of weakly bound N₂-H₂ and N₂-N₂ complexes[J]. *Physical Chemistry Chemical Physics*, 2008, 10(29): 4281-4293.
- Chatelet M, Chesnoy J. New results on the vibrational relaxation time in compressed nitrogen at 293 K[J]. *Chemical physics letters*, 1985, 122(6): 550-552.
- Chaudhry RS, Boyd ID, Candler GV. Vehicle-scale simulations of hypersonic flows using the MMT chemical kinetics model[C]. *AIAA Aviation 2020 Forum*, 2020a: 3272.
- Chaudhry RS, Boyd ID, Torres E, et al. Implementation of a chemical kinetics model for hypersonic flows in air for high-performance CFD[C]. *AIAA Scitech 2020 Forum*, 2020b: 2191.
- Chen S, Sun Q. A quasi-one-dimensional model for hypersonic reactive flow along the stagnation streamline[J]. *Chinese Journal of Aeronautics*, 2016, 29(6):1517-1526.
- Clifford AA, Gray P, Scott AC. Viscosities of gaseous argon, oxygen and carbon monoxide between 273 and 1300 K[J]. *J. Chem. Soc., Faraday Trans.*, 1975, 71: 875-882.
- Coletti C, Billing GD. Vibrational energy transfer in molecular oxygen collisions[J]. *Chemical Physics Letters*, 2002, 356(1-2): 14-22.
- Colonna G, Bonelli F, Pascasio G. Impact of fundamental molecular kinetics on macroscopic properties of high-enthalpy flows: The case of hypersonic atmospheric entry[J]. *Physical Review Fluids*, 2019, 4: 033404.
- Cruden BA, Brandis AM, MacDonald ME. Characterization of CO thermochemistry in incident shockwaves[C]. *AIAA 2018 Joint Thermophysics and Heat Transfer Conference*, 2018: 3768.
- Doraiswamy S. Computational study of nonequilibrium chemistry in high temperature flows[D]. PhD dissertation, The University of Minnesota, 2010.
- Dunham JL. The energy levels of a rotating vibrator[J]. *Physics Review*, 1932, 41 (6): 721-731.
- Dymond J, Smith E. *Virial coefficients of pure gases and mixtures. A critical compilation*[M]. Clarendon, Oxford, 1980.
- Eckstrom DJ. Vibrational relaxation of shock-heated N₂ by atomic oxygen using the ir tracer method[J]. *The Journal of Chemical Physics*, 1973, 59(6): 2787-2795.
- Edney BE. Effects of shock impingement on the heat transfer around blunt bodies[J]. *AIAA Journal*, 1968, 6 (1): 15-21.
- Esposito F, Armenise I, Capitelli M. N-N₂ state to state vibrational-relaxation and dissociation

- rates based on quasiclassical calculations[J], *Chemical Physics*, 2006, 331: 1-8.
- Esposito F, Armenise I, Capitta G, Capitelli M. O-O₂ state-to-state vibrational relaxation and dissociation rates based on quasiclassical calculations[J]. *Chemical Physics*, 2008, 351: 91-98.
- Esposito F, Armenise I. Reactive, inelastic, and dissociation processes in collisions of atomic oxygen with molecular nitrogen[J]. *The Journal of Physical Chemistry A*, 2017, 121(33): 6211-6219.
- Ewing MB, Trusler JPM. Second acoustic virial coefficients of nitrogen between 80 and 373 K[J]. *Physica A: Statistical Mechanics and its Applications*, 1992, 184(3-4): 415-436.
- Fangman AJ, Andrienko DA. Vibrational-specific model of simultaneous N₂-N and N₂-N₂ relaxation under postshock conditions[J]. *Journal of Thermophysics and Heat Transfer*, 2022, 1-16.
- Fay JA, Riddell FR. Theory of stagnation point heat transfer in dissociated air[J]. *Journal of The Aeronautical Sciences*, 1958, 25(2): 73-85.
- Ferziger JH, Kaper HG. *Mathematical theory of transport processes in gases*[M]. volume 41. Elsevier, 1973.
- Fisher ER, Bauer E. On the quenching of O(¹D) by N₂ and related reactions. *The Journal of Chemical Physics*, 1972, 57(5): 1966-1974.
- Gamallo P, González M, Sayós R. Ab initio derived analytical fits of the two lowest triplet potential energy surfaces and theoretical rate constants for the N(⁴S)+NO(X²Π) system[J]. *The Journal of Chemical Physics*, 2003, 119(5): 2545-2556.
- Garcia E, Martínez T, Laganà A. Quasi-resonant vibrational energy transfer in N₂+N₂ collisions: Effect of the long-range interaction[J]. *Chemical Physics Letters*, 2015, 620: 103-108.
- Gnoffo PA, Gupta RN, Shinn JL. Conservation equations and physical models for hypersonic air flows in thermal and chemical non-equilibrium[R]. Technical Report, NASA Langley Research Center, 1989.
- Gnoffo PA, Weilmuenster KJ, Braun RD, Cruz CI. Influence of sonic-line location on Mars Pathfinder probe aerothermodynamics[J]. *J. Spacecr. Rockets*, 1996, 33(2):169-77.
- Gu S, Hao J, Wen CY. On the vibrational state-specific modeling of radiating normal shocks in air[J]. *AIAA Journal*, 2022, 1-15.
- Gupta RN, Yos JM, Thompson RA, Lee KP. A review of reaction rates and thermodynamics and transport properties for an 11-species air model for chemical and thermal nonequilibrium[R]. NASA RP-1232, 1990.
- Gupta RN. Viscous shock-layer study of thermochemical nonequilibrium[J]. *Journal of Thermophysics and Heat Transfer*, 1996, 10(2): 257-266.
- Hammerling P, Teare JD, Kivel B. Theory of radiation from luminous shock waves in nitrogen[J]. *Physics of Fluids*, 1959, 2: 422-426.
- Hamming R. *Numerical methods for scientists and engineers*[M]. Dover Publications, New York, 1986.
- Hao J, Wang J, Lee C. State-specific simulation of oxygen vibrational excitation and dissociation behind a normal shock[J]. *Chemical Physics Letters*, 2017, 681: 69-74.
- Hao J, Wen CY. Maximum entropy modeling of oxygen vibrational excitation and dissociation[J]. *Physical Review Fluids*, 2019, 4: 053401.
- Hao J, Cao S, Wen CY, et al. Occurrence of global instability in hypersonic compression corner flow[J]. *Journal of Fluid Mechanics*, 2021, 919, A4.
- Hash D, Olejniczak J, Wright M, et al. FIRE II calculations for hypersonic nonequilibrium aerothermodynamics code verification: DPLR, LAURA, and US3D[C]. *AIAA 45th Aerospace Sciences Meeting and Exhibit*, 2007: 605.
- Haug K, Truhlar DG, Blais NC. Monte carlo trajectory and master equation simulation of the

- nonequilibrium dissociation rate coefficient for $\text{Ar}+\text{H}_2\leftrightarrow\text{Ar}+2\text{H}$ at 4500 K[J]. *The Journal of Chemical Physics*, 1987, 86(5): 2697–2716.
- Hellemans JM, Kestin J, Ro ST. The viscosity of oxygen and of some of its mixtures with other gases[J]. *Physica*, 1973, 65: 362–375.
- Henderson MC. Vibrational relaxation in nitrogen and other gases[J]. *The Journal of the Acoustical Society of America*, 1962, 34(3): 349–350.
- Hernández R, Toumi R, Clary DC. State-selected vibrational relaxation rates for highly vibrationally excited oxygen molecules[J]. *The Journal of Chemical Physics*, 1995, 102: 9544–9556.
- Hickson KM, Sharkey P, Smith IWM, et al. Formation and relaxation of $\text{O}_2(X^3\Sigma_g^-)$ in high vibrational levels (18–23) in the photolysis of O_3 at 266 nm[J]. *J. Chem. Soc., Faraday Trans.*, 1998, 94: 533–540.
- Ho T, Rabitz H. A general method for constructing multidimensional molecular potential energy surfaces from ab initio calculations[J]. *The Journal of Chemical Physics*, 1996, 104(7): 2584–2597.
- Holden MS, Wadhams TP, MacLean MG, et al. Measurements of real gas effects on regions of laminar shock wave/boundary layer interaction in hypervelocity flows for “blind” code validation studies[C]. *AIAA 21st AIAA Computational Fluid Dynamics Conference*, 2013: 2837.
- Hong Q, Wang X, Hu Y, Sun Q. Development of a stagnation streamline model for thermochemical nonequilibrium flow[J]. *Physics of Fluids*, 2020a, 32: 046102.
- Hong Q, Wang X, Hu Y, Lin X, Sun Q. Rebuilding experimental nonequilibrium radiation in shock-heated Martian-like mixture flows using electronic state-to-state approach[J]. *International Journal of Modern Physics B*, 2020b, 34(14n16): 2040084.
- Hong Q, Sun Q, Bartolomei M, et al. Inelastic rate coefficients based on an improved potential energy surface for $\text{N}_2 + \text{N}_2$ collisions in a wide temperature range[J]. *Physical Chemistry Chemical Physics*, 2020c, 22(17): 9375–9387.
- Hong Q, Sun Q, Pirani F, et al. Energy exchange rate coefficients from vibrational inelastic $\text{O}_2(^3\Sigma_g^-) + \text{O}_2(^3\Sigma_g^-)$ collisions on a new spin-averaged potential energy surface[J]. *The Journal of Chemical Physics*, 2021a, 154(6): 064304.
- Hong, Q, Bartolomei, M, Esposito F, et al. Reconciling experimental and theoretical vibrational deactivation in low-energy $\text{O} + \text{N}_2$ collisions[J]. *Physical Chemistry Chemical Physics*, 2021b, 23: 15475–15479.
- Hong, Q, Bartolomei, M, Coletti, C, et al. Vibrational energy transfer in $\text{CO} + \text{N}_2$ collisions: A database for V–V and V–T/R quantum-classical rate coefficients[J]. *Molecules*, 2021c, 26(23): 7152.
- Hong, Q, Bartolomei, M, Esposito F, et al. Vibrational deactivation in $\text{O}(^3\text{P})+\text{N}_2$ collisions: from an old problem towards its solution [J]. Submitted.
- Hornung HG, Gollan R, Jacobs PA. Unsteadiness boundaries in supersonic flow over double cones[J]. *Journal of Fluid Mechanics*, 2021, 916, A5.
- Huber KP. *Molecular spectra and molecular structure: IV. Constants of diatomic molecules*[M]. Springer Science & Business Media, 2013.
- Ibraguimova LB, Sergievskaya AL, Levashov VY, et al. Investigation of oxygen dissociation and vibrational relaxation at temperatures 4000–10800 K[J]. *Journal of Chemical Physics*, 2013, 139(3): 1353–242.
- Ivanov MV, Schinke R, Mcbane GC. Theoretical investigation of vibrational relaxation of NO , O_2 , and N_2 in collisions with $\text{O}(^3\text{P})$ [J]. *Molecular Physics*, 2007, 105(9): 1183–1191.
- Jaffe R, Schwenke D, Chaban G, Huo W. Vibrational and rotational excitation and relaxation of

- nitrogen from accurate theoretical calculations[C]. AIAA 46th Aerospace Sciences Meeting and Exhibit, 2008: 1208.
- Jiang B, Li J, Guo H. High-fidelity potential energy surfaces for gas-phase and gas-surface scattering processes from machine learning[J]. *The Journal of Physical Chemistry Letters*, 2020, 11(13): 5120-5131.
- Jo SM, Kwon OJ, Kim J. An electronic state-to-state analysis method for nonequilibrium air flows[C]. AIAA Scitech 2019 Forum, 2019: 0799.
- Johnston C, Brandis A, Sutton K. Shock layer radiation modeling and uncertainty for Mars entry[C]. 43rd AIAA Thermophysics Conference, 2012: 2866.
- Kalogerakis KS, Copeland RA, Slanger TG. Vibrational energy transfer in $O_2(^3\Sigma_g^-, v = 2,3) + O_2$ collisions at 330 K[J]. *The Journal of Chemical Physics*, 2005, 123: 044309.
- Karplus M, Porter RN, Sharma RD. Exchange reactions with activation energy. i. simple barrier potential for (H, H₂)[J]. *The Journal of Chemical Physics*, 1965, 43(9): 3259-3287.
- Kendall RA, Dunning TH, Harrison RJ. Electron affinities of the first-row atoms revisited. Systematic basis sets and wave functions[J]. *The Journal of Chemical Physics*, 1992, 96(9): 6796-6806.
- Kerner E H. Note on the forced and damped oscillator in quantum mechanics[J]. *Canadian Journal of Physics*, 1958, 36(3): 371-377.
- Kim JG, Boyd ID. State-resolved master equation analysis of thermochemical nonequilibrium of nitrogen[J]. *Chemical Physics*, 2013, 415: 237-246.
- Klatt M, Smith IWM, Tuckett RP, Ward GN. State-specific rate constants for the relaxation of $O_2(X^3\Sigma_g^-)$ from vibrational levels $v = 8$ to 11 by collisions with NO_2 and O_2 [J]. *Chemical Physics Letters*, 1994, 224: 253-259.
- Klomfass A, Müller S. Calculation of stagnation streamline quantities in hypersonic blunt body flows[J]. *Shock Waves*, 1997, 7: 13-23.
- Koner D, Veliz JCSV, Bemish RJ, Meuwly M. Accurate reproducing kernel-based potential energy surfaces for the triplet ground states of N_2O and dynamics for the $N+NO \leftrightarrow O+N_2$ and $N_2+O \rightarrow 2N+O$ reactions[J]. *Physical Chemistry Chemical Physics*, 2020, 22(33): 18488-18498.
- Koppenwallner G. Low Reynolds number influence on aerodynamic performance of hypersonic lifting vehicles[C]. In AGARD Conference Proceedings, No. 428, Aerodynamics of Hypersonic Lifting Vehicles, Pap. 11. 1987.
- Kosloff R. Time-dependent quantum-mechanical methods for molecular dynamics[J]. *The Journal of Physical Chemistry*, 1988, 92(8): 2087-2100.
- Kurnosov A, Cacciatore M, Lagana A, et al. The effect of the intermolecular potential formulation on the state - selected energy exchange rate coefficients in N_2+N_2 collisions[J]. *Journal of computational chemistry*, 2014, 35(9): 722-736.
- Kuznetsov N. Kinetics of monomolecular reactions[M]. Moscow: Nauka, 1982.
- Landau LD. On the theory of transfer of energy at collisions II[J]. *Phys. Z. Sowjetunion*, 1932, 2(46): 118.
- Landau L, Teller E. On the theory of sound dispersion[J]. *Physikalische Zeitschrift der Sowjetunion*, 1936, 10(34).
- Lee JH. Basic governing equations for the flight regimes of aeroassisted orbital transfer vehicles[C]. In AIAA 19th Thermophysics Conference, 1984:1729.
- Levin RD, Bernstein RB. Molecular reaction dynamics and chemical reactivity[M]. Oxford University Press, New York, 1987.
- Levin DA, Candler GV, Collins RJ. Comparison of theory with experiment for the bow shock ultraviolet rocket flight[J]. *Journal of Thermophysics and Heat Transfer*, 1993, 7(1): 30-36.

- Li XS. An overview of SuperLU: Algorithms, implementation, and user interface[J]. *ACM Trans. Math. Softw.*, 2005, 31 (3): 302-325.
- Lin W, Varga Z, Song G, et al. Global triplet potential energy surfaces for the $N_2(X^1\Sigma)+O(^3P)\rightarrow NO(X^2\Pi)+N(^4S)$ reaction[J]. *The Journal of Chemical Physics*, 2016, 144(2): 024309.
- Lino da Silva M, Loureiro J, Guerra V. A multiquantum dataset for vibrational excitation and dissociation in high-temperature O_2-O_2 Collisions[J]. *Chemical Physics Letters*, 2012, V531: 28-33.
- Liu Y, Panesi M, Sahai A, Vinokur M. General multi-group macroscopic modeling for thermochemical non-equilibrium gas mixtures[J]. *J. Chem. Phys.*, 2015, 142: 134109.
- Lombardi A, Pirani F, Lagana A, Bartolomei M. Energy transfer dynamics and kinetics of elementary processes (promoted) by gas-phase CO_2-N_2 collisions: Selectivity control by the anisotropy of the interaction[J]. *Journal of Computational Chemistry*, 2016, 37(16): 1463-1475.
- Lopez B, Lino da Silva M. Non-boltzmann analysis of hypersonic air re-entry flows[C]. In *AIAA/ASME 11th Joint Thermophysics and Heat Transfer Conference*, 2014:2547.
- Losev S. Two temperature chemical kinetics in gas dynamics[C]. *Fluid Dynamics Conference*, AIAA Paper 96-2026, 1996.
- Luo H, Alexeenko AA, Macheret SO. Assessment of classical impulsive models of dissociation in thermochemical nonequilibrium[J]. *Journal of Thermophysics and Heat Transfer* 32(4), 2018, 861–868.
- MacCormack RW. Numerical computation of compressible and viscous flow[M]. American Institute of Aeronautics and Astronautics, Inc., 2014.
- Macdonald RL, Munafò A, Johnston CO, Panesi M. Nonequilibrium radiation and dissociation of CO molecules in shock-heated flows[J]. *Physical Review Fluids*, 2016, 1(4): 043401.
- Macdonald RL. Reduced-order model framework for thermochemical non-equilibrium hypersonic flows[D]. PhD dissertation, University of Illinois at Urbana-Champaign, 2019.
- MacDonald ME, Brandis AM, Cruden BA. Temperature and CO number density measurements in shocked CO and CO_2 via tunable diode laser absorption spectroscopy[C]. *AIAA 2018 Joint Thermophysics and Heat Transfer Conference*, 2018: 4067.
- Macheret SO, Fridman AA, Adamovich IV et al. Mechanisms of nonequilibrium dissociation of diatomic molecules[C]. *AIAA/ASME 6th Joint Thermophysics and Heat Transfer Conference*, 1994 (pp. AIAA-94).
- Macheret SO, Adamovich IV. Semiclassical modeling of state-specific dissociation rates in diatomic gases[J]. *The Journal of Chemical Physics*, 2000, 113(17): 7351-7361.
- Magin TE, Panesi M, Bourdon A, et al. Coarse-grain model for internal energy excitation and dissociation of molecular nitrogen[J]. *Chemical Physics*, 2012, 398: 90–95.
- Maisuradze GG, Kawano A, Thompson DL, et al. Interpolating moving least-squares methods for fitting potential energy surfaces: Analysis of an application to a six-dimensional system[J]. *The Journal of Chemical Physics*, 2004, 121(21):10329-10338.
- Mani A. Analysis and optimization of numerical sponge layers as a nonreflective boundary treatment[J]. *Journal of Computational Physics*, 2012, 231: 704–716.
- Marrone P, Treanor C. Chemical relaxation with preferential dissociation from excited vibrational levels[J]. *Physics of Fluids*, 1963, 6(9):1215-1221.
- Martí C, Laganà A, Pacifici L, et al. A quantum–classical study of the effect of the long range tail of the potential on reactive and inelastic $OH+H_2$ dynamics[J]. *Chemical Physics Letters*, 2021, 769: 138404.
- Martínez RZ, Bermejo D. Experimental determination of the rate of V-V collisional relaxation in $^{14}N_2$ in its ground ($X^1\Sigma_g^+$) electronic state between 77 and 300 K[J]. *Physical Chemistry*

- Chemical Physics, 2015, 17(19): 12661-12672.
- Matthews DL. Interferometric measurement in the shock tube of the dissociation rate of Oxygen[J]. Physics of Fluids, 1959, 2(2): 170.
- Matthews GP, Thomas CMSR, Dufty AN, Smith EB. Viscosities of oxygen and air over a wide range of temperatures[J]. J. Chem. Soc., Faraday Trans., 1976, 72: 238–244.
- Maus JR, Griffith BJ, Szema KY. Hypersonic Mach number and real gas effects on Space Shuttle Orbiter aerodynamics[J]. Journal of Spacecraft and Rockets, 1984, 21: 136-41.
- McNeal RJ, Whitson Jr ME, Cook GR. Quenching of vibrationally excited N₂ by atomic oxygen[J]. Chemical Physics Letters, 1972, 16(3): 507-510.
- Millikan RC, White DR. Systematics of vibrational relaxation[J]. Journal of Chemical Physics, 1963, 39(12): 3209-3213.
- Montroll E, Shuler K. Studies in nonequilibrium rate processes. I. The relaxation of a system of harmonic oscillators[J]. Journal of Chemical Physics, 1957, 26(3): 454–464.
- Munafò A, Magin TE. Modeling of stagnation-line nonequilibrium flows by means of quantum based collisional models[J]. Physics of Fluids, 2014, 26: 097102.
- Nagnibeda E, Kustova E. Non-equilibrium reacting gas flows: kinetic theory of transport and relaxation processes[M]. Springer Science and Business Media, 2009.
- Neiland VY. Theory of laminar boundary layer separation in supersonic flow[J]. Fluid Dynamics, 1969, 4 (4): 33–35.
- Neitzel K, Andrienko D, Boyd ID. Aerothermochemical nonequilibrium modeling for Oxygen flows[J]. Journal of Thermophysics and Heat Transfer, 2017, 31(3): 634-645.
- Neitzel K. Thermochemical modeling of nonequilibrium Oxygen flows[M]. PhD dissertation, University of Michigan, 2017.
- Nikitin EE, Umanski SY. Effect of vibronic interaction upon the vibrational relaxation of diatomic molecules[J]. Faraday Discussions of the Chemical Society, 1972, 53: 7-17.
- Nikitin EE, Osipov AI. Vibrational relaxation in gases, kinetic and catalysis, Vol. 4[M]. VINITI, All-Union Institute of Scientific and Technical Information, Moscow, 1977, Chap. 2.
- Nompelis I, Candler GV, Holden MS. Effect of vibrational nonequilibrium on hypersonic double-cone experiments[J]. AIAA Journal, 2003, 41(11): 2162– 2169.
- Nonaka S, Mizuno H, Takayama K, Park C. Measurement of shock standoff distance for sphere in ballistic range[J]. Journal of Thermophysics and Heat Transfer, 2000, 14(2): 225–229.
- Olivier H. Influence of the velocity gradient on the stagnation point heating in hypersonic flow[J]. Shock Waves, 1995, 5(4): 205-216.
- Olivier H. A theoretical model for the shock stand-off distance in frozen and equilibrium flows[J]. Journal of Fluid Mechanics, 2000, 413: 345–353.
- Olney TN, Cann NM, Cooper G, Brion CE. Absolute scale determination for photoabsorption spectra and the calculation of molecular properties using dipole sum-rules[J]. Chemical physics, 1997, 223(1): 59-98.
- Ormonde S. Vibrational relaxation theories and measurements[J]. Rev. Mod. Phys., 1975, 47: 193–257.
- Pack RT. Anisotropic potentials and the damping of rainbow and diffraction oscillations in differential cross sections[J]. Chemical Physics Letters, 1978, 55(2): 197-201.
- Panesi M, Magin TE, Bourdon A, et al. Study of electronically excited state populations of atoms and molecules predicted by means of a collisional-radiative model for the Fire II flight experiment[J]. Journal of Thermophysics and Heat Transfer, 2011, 25: 361-374.
- Panesi M, Munafò A, Magin T, Jaffe R. Nonequilibrium shock-heated nitrogen flows using a rovibrational state-to-state method[J]. Phys. Rev. E, 2014, 90: 013009.
- Park C. Assessment of two-temperature kinetic model for ionizing air[J]. Journal of

- Thermophysics and Heat Transfer, 1987, 3(3): 233-244.
- Park C. Two-temperature interpretation of dissociation rate data for N_2 and O_2 [C]. 26th AIAA Aerospace Sciences Meeting, 1988: 458.
- Park C. Nonequilibrium hypersonic aerothermodynamics[M]. Wiley, New York, 1990.
- Park C. Review of chemical-kinetic problems of future NASA missions[J]. Journal of Thermophysics and Heat Transfer, 1993, 7(3): 385-398.
- Park C. Rate parameters for electronic excitation of diatomic molecules ii. Heavy particle-impact processes[C]. 46th AIAA Aerospace Sciences Meeting and Exhibit, 2008: 1446.
- Park H, Slinger TG. $O_2(X, v = 8-22)$ 300 K quenching rate coefficients for O_2 and N_2 , and $O_2(x)$ vibrational distribution from 248 nm O_3 photodissociation[J]. The Journal of Chemical Physics, 1994, 100: 287-300.
- Parodi P, Le Quang, Bariselli D, et al. Study of a collector-intake system for VLEO air-breathing platforms[C]. In International conference on flight vehicles, aerothermodynamics and re-entry missions and engineering (FAR), Monopoli, Italy, 2019.
- Pauku Y, Yang KR, Varga Z, et al. Potential energy surfaces of quintet and singlet O_4 [J]. The Journal of Chemical Physics, 2017, 147: 034301.
- Pirani F, Brizi S, Roncaratti L F, et al. Beyond the Lennard-Jones model: a simple and accurate potential function probed by high resolution scattering data useful for molecular dynamics simulations[J]. Physical Chemistry Chemical Physics, 2008, 10(36): 5489-5503.
- Potter D F. Modelling of radiating shock layers for atmospheric entry in Mars and Earth[D]. Ph. D. Thesis, Univ. of Queensland, Brisbane, Australia, 2011.
- Price J, Mack J, Rogaski C, Wodtke A. Vibrational-state-specific self-relaxation rate constant. Measurements of highly vibrationally excited $O_2 (v = 19-28)$ [J]. Chemical Physics, 1993, 175: 83-98.
- Procaccia I, Levine RD. Vibrational energy transfer in molecular collisions: An information theoretic analysis and synthesis[J]. The Journal of Chemical Physics, 1975, 63(10): 4261-4279.
- Sahai A. Reduced-order modeling of non-Boltzmann thermochemistry and radiation for hypersonic flows[D]. PhD dissertation, University of Illinois at Urbana-Champaign, 2019.
- Scalabrin LC. Numerical simulation of weakly ionized hypersonic flow over reentry capsules[D]. PhD dissertation, University of Michigan, 2007.
- Schmitz G, Godtliebsen IH, Christiansen O. Machine learning for potential energy surfaces: An extensive database and assessment of methods[J]. The Journal of Chemical Physics, 2019, 150(24): 244113.
- Schwartz RN, Slawsky ZI, Herzfeld KF. Calculation of vibrational relaxation times in gases[J]. Journal of Chemical Physics, 1952, 20(10): 1591-1599.
- Schwartzentruber TE, Grover MS, Valentini P. Direct molecular simulation of nonequilibrium dilute gases[J]. Journal of Thermophysics and Heat Transfer, 2018, 32(4): 892-903.
- Semenov A, Mandal B, Babikov D. MQCT: User-ready program for calculations of inelastic scattering of two molecules[J]. Computer Physics Communications, 2020, 252: 107155.
- Sharma MP, Liu Y, Panesi M. Coarse-grained modeling of thermochemical nonequilibrium using the multigroup maximum entropy quadratic formulation[J]. Physical Review E, 2020, 101(1): 013307.
- Sidharth GS, Dwivedi A, Candler GV, Nichols JW. Onset of three-dimensionality in supersonic flow over a slender double wedge[J]. Physical Review Fluids, 2018, 3: 093901.
- Singh N, Schwartzentruber TE. Nonequilibrium internal energy distributions during dissociation[J]. Proceedings of the National Academy of Sciences, 2018, 115(1): 47-52.
- Sorensen D, Lehoucq R, Yang C, et al. ARPACK software[CP], version 2.3, 1996.

- Stewartson K, Williams PG. Self-induced separation[J]. Proceedings of the Royal Society A, 1969, 312: 181–206.
- Stone AJ. The theory of intermolecular forces[M]. Oxford University Press, 2013.
- Su W, Bruno D, Babou Y. State-specific modelling of vibrational relaxation and NO formation in shock-heated air[J]. Journal of Thermophysics and Heat Transfer, 2017, 32(2): 337-352.
- Sutton K, Gnoffo PA. Multi-component diffusion with application to computational aerothermodynamics[C]. AIAA/ASME 7th Joint Thermophysics and Heat Transfer Conference, 1998: 2575.
- Szabo A, Ostlund NS. Modern quantum chemistry: introduction to advanced electronic structure theory[M]. Courier Corporation, 2012.
- Tao FM, Pan YK. Moller–Plesset perturbation investigation of the He2 potential and the role of midbond basis functions[J]. The Journal of Chemical Physics, 1992, 97(7): 4989-4995.
- Theofilis V. Global linear instability[J]. Annual Review of Fluid Mechanics, 2011, 43, 319–352.
- Treanor CE, Marrone PV. Effect of dissociation on the rate of vibrational relaxation[J]. The Physics of Fluids, 1962, 5(9): 1022-1026.
- Truhlar DG, Muckerman JT. In atom-molecule collision theory[M]. Bernstein RB, Ed.; Springer US, 1979; pp 505–566.
- Truhlar DG. Basis-set extrapolation[J]. Chem. Phys. Lett., 1998, 294: 45–48.
- Tsien H S. Similarity laws of hypersonic flows[J]. Journal of Mathematics and Physics, 1946, 25(1-4): 247-251.
- Urzay J, Di Renzo M. Engineering aspects of hypersonic turbulent flows at suborbital enthalpies[R]. Annual Research Briefs, Center for Turbulence Research, Stanford University, pp. 7-32, 2020.
- Valentini P, Schwartzenruber TE, Bender JD, et al. Direct molecular simulation of nitrogen dissociation based on an ab initio potential energy surface[J]. Physics of Fluids, 2015, 27(8): 174315-16.
- Valyanskiĭ SI, Vereschagin KA, Volkov AY, et al. Determination of the rate constant for vibrational-vibrational exchange in nitrogen under biharmonic excitation conditions[J]. Soviet Journal of Quantum Electronics, 1984, 14(9): 1229.
- Varandas AJC. A general approach to the potential energy functions of small polyatomic systems: molecules and van der Waals molecules[J]. Journal of Molecular Structure: THEOCHEM, 1985, 120: 401-424.
- Venturi S. Machine learning and uncertainty quantification framework for predictive ab initio hypersonics[D]. PhD dissertation, University of Illinois at Urbana-Champaign, 2021.
- von Karman T. From low speed aerodynamics to astronautics[M]. Oxford:Pergamon Press, London. 1963.
- Wang X, Hong Q, Hu Y, Sun Q. On the accuracy of two-temperature models for hypersonic nonequilibrium flow[J], Submitted.
- Wang Z, Bao L, Tong B. Rarefaction criterion and non-Fourier heat transfer in hypersonic rarefied flows[J]. Physics of Fluids, 2010, 22: 126103.
- Watanabe SS, Usuda SYS, Fujii HH, et al. Vibrational relaxation of $O_2(^3\Sigma_g^-, \nu = 9-13)$ by collisions with O_2 [J]. Physical Chemistry Chemical Physics, 2007, 9: 4407.
- Watanabe SS, Kohguchi H, Yamasaki K. Vibrational relaxation of $O_2(^3\Sigma_g^-, \nu = 6-8)$ by collisions with $O_2(^3\Sigma_g^-, \nu = 0)$: Solution of the problems in the integrated profiles method[J]. J. Phys. Chem. A, 2012, 116: 7791–7796.
- Weilmuenster K, Gnoffo PA, Greene F. Navier-Stokes simulations of the Shuttle Orbiter aerodynamic characteristics with emphasis on pitch trim and body flap[J]. Journal of Spacecraft and Rockets, 1994, 31(3): 355-66.

- Wen C, Hornung H. Nonequilibrium dissociating flow over spheres[J]. *Journal of Fluid Mechanics*, 1995, 299: 389-389.
- Wilke C R. A viscosity equation for gas mixtures[J]. *The journal of Chemical Physics*, 1950, 18(4): 517-519.
- Woon DE, Dunning TH. Gaussian basis sets for use in correlated molecular calculations. V. Core-valence basis sets for boron through neon[J]. *The Journal of Chemical Physics*, 1995, 103: 4572.
- Wright MJ, Candler GV, Bose D. Data-parallel line relaxation method for the Navier–Stokes equations[J]. *AIAA Journal*, 1998, 36 (9): 1603–1609.
- Wright MJ, Bose D, Palmer GE, Levin E. Recommended collision integrals for transport property computations part 1: Air species[J]. *AIAA journal*, 2005, 43(12): 2558-2564.
- Zalagin G N, Kozlov P V, Kuznetsova L A, et al. Radiation excited by shock waves in a CO₂-N₂-Ar mixture: Experiment and theory[J]. *Technical Physics*, 2001, 46(6): 654-661.
- Zelechow A, Rapp D, Sharp TE. Vibrational–vibrational–translational energy transfer between two diatomic molecules[J]. *The Journal of Chemical Physics*, 1968, 49(1): 286-299.
- Zener C. Non-adiabatic crossing of energy levels[J]. *Proceedings of the Royal Society of London A*, 1932, 137(833): 696-702.
- Zhang JZH. *Theory and application of quantum molecular dynamics*[M]. World Scientific, 1998.

致 谢

谨以此文献给我的父母，感谢他们对我无穷尽的爱、支持和守护，祝愿他们永远健康、幸福、快乐！

首先要感谢我的导师孙泉华研究员，读博五年来孙老师在科研和生活上给我太多指导和帮助，如今回想时很多画面恍如昨日。孙老师培养学生的风格令我大受裨益，他为同学们提供了一个安心科研的环境，不让我们过多地参与工程项目，并且鼓励我们根据自己的兴趣开展研究工作。孙老师严谨的治学态度对我影响很大，他对文章的修改一丝不苟、字斟句酌，有很多次我们直至半夜仍在一起修改论文、PPT、申请书。孙老师高尚的品格以及对学生的提携使我终生难忘，他常常教育同学们做人的道理并无微不至地关心着我们的生活，他还在我经济困难的时候慷慨解囊，为我解决了后顾之忧。师恩难忘，再次感谢孙老师。

感谢课题组的王小永师兄，我们的研究方向相近，本文的很多研究内容都离不开他的指导和帮助；他乐观随和、待人真诚，帮我解决了很多科研和生活上的困惑与烦恼。感谢课题组的胡远师兄，和他的交流和讨论总是受益良多，他还关心师弟们的科研和生活，经常组织我们聚餐谈心。感谢课题组的王振亚老师、林艳老师、陈松师兄、杨超师兄、志宏师兄、凯夫师兄、晓薇师姐、宋杭师弟、鑫斌师弟、子霖师弟，和你们相处总是让我感到温暖。

感谢 Cecilia Coletti 教授，她学术精湛、热心善良，不仅耐心地教我计算方法、解答我的困惑，还帮助我迅速地融入在意大利的生活，并对我的未来规划提供了很多宝贵的建议。感谢 Fernando Pirani 教授，我总是能从他“百科全书”一般的知识库里得到问题的答案，他为人处事的和善谦逊以及对科学始终如一的热爱是我学习的榜样。感谢 Massimiliano Bartolomei 博士，他总是热心友善地为我提供势能面方面的支持，本文中的量子化学计算离不开他的指导和帮助。感谢 Fabrizio Esposito 博士和 Andrea Lombardi 博士，在他们的帮助下我解决了许多具体细节问题。感谢 Iogann 和 Yulia 夫妇，他们乐观豁达的生活态度使我深受感染。

感谢郝佳傲博士，他做科研的方法和态度是我学习的榜样，他总是能够以独到的判断力指出问题的关键，还经常无私地分享最新的研究进展，并且慷慨地为我提供在香港期间的经费。感谢温志涌教授，他博闻强识、高瞻远瞩，和他交流总是有很多新的收获，他关心我的学习进展并给予我很多宝贵的意见。感谢曹诗彬博士和 Sangdi Gu 博士，他们总是不厌其烦地解答我的问题，让我学会了很多相关专业知识。感谢子健师兄、宗南师兄、建辉、思宇、蓉婷、璟芳、津琳、荣荣，在香港的四个月里他们无私地为我提供了太多的帮助。

感谢王东及“毕方鸟”团队的全体成员们，他们的辛勤付出让项目可以一直走下去，我们也收获了宝贵的友谊。感谢 Igor Adamovich 教授，他在国科大讲授的夏季课程让我大开眼界，课上教学与课后讨论让我第一次接触到领域前沿。感谢欧阳钟灿院士、洪志生博士在毕业就业、未来规划方面对我的指导。感谢李军教授在势能面方面提供的帮助与指导。感谢杨鹏飞师兄在我撰写项目申请书时提供的帮助。感谢 Jonathan Tennyson 院士在我申请博后项目时提供的极大指导和帮助，他还慷慨地将自己的申请书发给我参考。

感谢江鹏、罗凯、美宽、传胜、述文、陈刘、雷勇、关昕、文峰、嘉文等同学，我们一起度过了国科大和力学所的快乐时光。感谢方仪，让我懂得了很多人生的道理。感谢力学所一起打篮球的伙伴们，刘文师兄、吴松老师、汪球老师、广利师兄、禾慕、刘鹏、元顺、少军等，每周二、周五我们都风雨无阻。还要感谢我多年的好朋友们，泽泉、博圣、巧伟、韶涵、琪钧、钊豪、建军、文益、江波、培钊、智彬等，他们一直支持和鼓励我。

最后要感谢我的父母、爷爷和亲人们，他们是最坚强的后盾，永远那么支持和照顾我。尤其要感谢我的父母，母爱伟大，母亲的善良、坚强、勇敢、进取塑造了我的人格；父爱深沉，父亲培养了我勤奋好学的习惯并为我指明了正确的人生道路。祝愿他们永远健康、幸福、快乐！

如今回过头看，才发现原来咬着牙已经走过了这么长的路，生活没有想象的那么好，但是也没有想象的那么糟，感谢自己的努力与坚持。未来，愿自己初心不变，善良如一。Per aspera ad astra!

洪启臻

2022年4月5日

作者简介及攻读学位期间发表的学术论文与研究成果

作者简介:

2013年9月-2017年7月,在北京航空航天大学能源与动力工程学院获得学士学位。

2017年9月-至今,在中国科学院大学(培养单位:中国科学院力学研究所)硕博连读。

2019年8月-2019年9月,在意大利 Universita G. d'Annunzio Chieti-Pescara 进行短期学习交流。

2021年6月-2021年10月,在香港理工大学进行短期学习交流。

联系方式: hongqizhen@imech.ac.cn

已发表的学术论文:

- [1] **Hong Q**, Hao J*, Uy KCT, Wen C, Sun Q. Thermochemical nonequilibrium effects on high-enthalpy double-wedge flows[J]. *Physics of Fluids*, 2022. (in press)
- [2] Wang D, **Hong Q**, Huang X, Pei X, Wang J*. Numerical and experimental study on vertical takeoff and separation of the compound aircraft[J]. *IEEE Access*, 2022, 10: 47597-47617.
- [3] **Hong Q**, Bartolomei M, Coletti C*, Lombardi A, Sun Q, Pirani F. Vibrational Energy Transfer in CO+N₂ Collisions: a Database for V-V and V-T/R Quantum-Classical Rate Coefficients[J]. *Molecules*, 2021, 26(23): 7152.
- [4] **Hong Q**, Bartolomei M, Esposito F, Sun Q, Coletti C*, Pirani F. Reconciling experimental and theoretical vibrational deactivation in low-energy O+N₂ collisions[J]. *Physical Chemistry Chemical Physics*, 2021, 23: 15475-15479. (Journal cover).
- [5] Wang D, **Hong Q**, Wang J*, Sun H, Cheng L, Li M, Wang C, Huang X, Wang Z, Li J. Visual based navigation docking of two vertical compound aircraft[J]. *IEEE Access*, 2021, 9: 75035-75048.
- [6] **Hong Q**, Sun Q, Pirani F, Rodríguez M, Hernández R, Coletti C*, Hernández M, Bartolomei M. Energy exchange rate coefficients from vibrational inelastic O₂+O₂ collisions on a new spin-averaged potential energy surface[J]. *Journal of Chemical Physics*, 2021, 154(6): 064304.

- [7] **Hong Q**, Wang X, Hu Y, Lin X, Sun Q*. Rebuilding experimental nonequilibrium radiation in shock-heated Martian-like mixture flows using electronic state-to-state approach[J]. *International Journal of Modern Physics B*, 2020, 34(14n16): 2040084.
- [8] **Hong Q**, Sun Q, Bartolomei M, Pirani F, Coletti C*. Inelastic rate coefficients based on an improved potential energy surface for N_2+N_2 collisions in a wide temperature range[J]. *Physical Chemistry Chemical Physics*, 2020, 22(17): 9375-9387.
- [9] **Hong Q**, Wang X, Hu Y, Sun Q*. Development of a stagnation streamline model for thermochemical nonequilibrium flow[J]. *Physics of Fluids*, 2020, 32(4): 046102.
- [10] 洪启臻, 王小永, 孙泉华*. 高温非平衡流动中的氧分子振动态精细分析[J]. *力学学报*, 2019, 51(5).

未发表的学术论文:

- [11] **Hong Q**, Bartolomei M, Esposito F, Sun Q, Coletti C*, Pirani F. Vibrational deactivation in $O(^3P)+N_2$ collisions: from an old problem towards its solution[J]. Submitted.
- [12] Wang X, **Hong Q**, Hu Y, Sun Q*. On the accuracy of two-temperature models for hypersonic nonequilibrium flow[J], Submitted.

参加的研究项目及获奖情况:

- 1 2022年 郭永怀奖学金
- 2 2022年 中国科学院大学优秀毕业生
- 3 2021年 博士研究生国家奖学金
- 4 2020年 中国科学院大学“三好学生”
- 5 2019-2021年 中国科学院战略高技术创新基金项目(排名3)
- 6 2018年 第一届“率先杯”未来技术创新大赛复赛优胜奖