



态-态模型下的CO₂系统热非平衡过程数值研究

段欣葵 曾明 王辉 王东方

Numerical study of thermal nonequilibrium process in CO₂ system with state-to-state model

DUAN Xinkui, ZENG Ming, WANG Hui, WANG Dongfang

引用本文:

段欣葵,曾明,王辉,等.态-态模型下的CO₂系统热非平衡过程数值研究[J].*空气动力学学报*,2024,42(6):66–75. DOI: 10.7638/kqdlxxb–2023.0140

DUAN Xinkui, ZENG Ming, WANG Hui, et al. Numerical study of thermal nonequilibrium process in CO₂ system with state-to-state model[J]. *Acta Aerodynamica Sinica*, 2024, 42(6): 66–75. DOI: 10.7638/kqdlxxb–2023.0140

在线阅读 View online: <https://doi.org/10.7638/kqdlxxb–2023.0140>

您可能感兴趣的其他文章

Articles you may be interested in

态-态模型下的O₂/O系统热化学非平衡与辐射过程

Numerical study of thermo-chemical nonequilibrium and radiation process for O₂/O system with state-to-state approach

空气动力学学报. 2020, 38(3): 448–460 <https://doi.org/10.7638/kqdlxxb–2019.0087>

火星探测器气动热环境和气动力特性的数值模拟研究

Numerical simulation of aerothermal environments and aerodynamic characteristics for Mars entry capsules

空气动力学学报. 2018, 36(4): 642–650 <https://doi.org/10.7638/kqdlxxb–2016.0053>

高超声速平板/空气舵热环境数值模拟研究

Numerical simulation of aerodynamic heating environment of a hypersonic plate/rudder configuration

空气动力学学报. 2019, 37(1): 153–159 <https://doi.org/10.7638/kqdlxxb–2018.0234>

基于卷积神经网络和状态时间序列的参数辨识

Parameter estimation based on convolutional neural network and state sequence

空气动力学学报. 2021, 39(4): 69–76 <https://doi.org/10.7638/kqdlxxb–2020.0057>

水倾倒入燃烧油过程的数值模拟研究

Numerical simulation of the process about water pouring into burning oil

空气动力学学报. 2019, 37(5): 864–870 <https://doi.org/10.7638/kqdlxxb–2018.0068>

高焓风洞一体化数值模拟及其对气动特性影响

Integrated numerical simulation of high enthalpy tunnel and its effects on aerodynamic characteristics

空气动力学学报. 2020, 38(6): 1075–1082,1101 <https://doi.org/10.7638/kqdlxxb–2018.0194>

地址: 四川省绵阳市二环路南段8号11信箱9分箱

电话: 0816-2463375

Email: kqdlxxb@163.com



关注微信公众号

获得更多资讯信息

文章编号: 0258-1825(2024)06-0066-10

态-态模型下的 CO₂ 系统热非平衡过程数值研究

段欣葵, 曾 明*, 王 辉, 王东方

(国防科技大学 空天科学学院, 长沙 410073)

摘要: 以火星大气条件下飞行器非平衡流场研究为背景, 采用态-态模型对定容静止 CO₂ 系统自 30 km 火星大气条件 (181 K) 瞬时升温后的热非平衡过程开展数值模拟。考虑 CO₂ 分子的对称拉伸、弯曲和非对称拉伸三个振动模态共 201 个振动能级, 微观过程包括: 振动-平动(VT)能量交换过程引起的同一模态内部的和不同模态间的振动能级跃迁, 振动-振动(VV)能量交换过程引起的同一模态内部振动能级跃迁。分析不同振动模态的能级分布演化特点, 并考察对应微观过程细节探究内在原因, 结果表明: VT 过程起支配作用, 对由初始低温突然升温后保持定温的气体非平衡过程, VV 过程的贡献可以忽略; CO₂ 分子的弯曲振动模态具有最快的激发速率, 平衡时也具有最高的粒子数占比, 升温至 2000 K 情况下, 对称拉伸和非对称拉伸模态的松弛时间约为弯曲模态的 2.2 倍和 46.1 倍; 更高温度下振动能级跃迁速率加大, 升温至 5000 K 情况达到平衡的平均松弛时间比 2000 K 情况低了 2 个量级。

关键词: 热非平衡; 态-态模型; CO₂; 数值模拟; 振动能级分布

中图分类号: V211.22 文献标识码: A doi: 10.7638/kqdlxxb-2023.0140

Numerical study of thermal nonequilibrium process in CO₂ system with state-to-state model

DUAN Xinkui, ZENG Ming*, WANG Hui, WANG Dongfang

(College of Aerospace Science and Engineering, National University of Defense Technology, Changsha 410073, China)

Abstract: With the background of research on nonequilibrium flow field outside Mars probe, the thermal nonequilibrium process after temperature increase of a stationary CO₂ system from Martian atmospheric condition at an altitude of 30 km (181 K) is studied with state-to-state model. The system with initial condition of Martian atmosphere is heated suddenly to a high temperature and then is kept at constant temperature and volume. Three vibrational modes (symmetric stretching, bending and asymmetric stretching modes) and totally 201 vibrational energy levels are considered. The microscopic processes include: vibration-translation (VT) energy exchange processes that cause transitions between energy levels of the same or different modes, vibration-vibration (VV) energy exchange processes that cause transitions within the same mode. The time evolution of vibrational distribution for the three modes and the specifics of the corresponding microscopic processes are analyzed. The results show that: (1) VT processes are dominant, the contribution of VV processes can be ignored for such sudden increase and then constant temperature case. (2) Among the three vibrational modes, the bending mode has the fastest excitation rate and the largest equilibrium population. For the case of temperature rise to 2000 K, the relaxation time for the symmetric and asymmetric stretching modes is respectively about 2.2 times and 46.1 times of that for the bending mode. (3) As the transition rates increase with temperature, the average relaxation time for 5000 K case is lower than that for 2000 K by two orders of magnitude.

Keywords: thermal nonequilibrium; state-to-state model; carbon dioxide; numerical simulation; vibrational population distribution

收稿日期: 2023-08-29; 修訂日期: 2023-11-09; 录用日期: 2023-11-22; 网络出版时间: 2023-12-11

基金项目: 国家自然科学基金(11927803)

作者简介: 段欣葵(2001—), 女, 湖南永州人, 硕士研究生, 研究方向: 高温气体动力学. E-mail: duan_xk@163.com

通信作者: 曾明*(1971—), 女, 湖南娄底人, 教授, 研究方向: 高温气体动力学. E-mail: ming_z@163.com

引用格式: 段欣葵, 曾明, 王辉, 等. 态-态模型下的 CO₂ 系统热非平衡过程数值研究[J]. 空气动力学学报, 2024, 42(6): 66–75.

DUAN X K, ZENG M, WANG H, et al. Numerical study of thermal nonequilibrium process in CO₂ system with state-to-state model[J]. Acta Aerodynamica Sinica, 2024, 42(6): 66–75(in Chinese). doi: 10.7638/kqdlxxb-2023.0140

0 引言

火星探测已成为近年来航天领域发展的重点之一, 在实现火星着陆后, 未来将开展更进一步的火星探测任务。火星探测器在进入火星大气层的过程中需要经历很宽的速度、高度范围, 伴随着流体组元各种内能模式的激发和强烈的化学反应, 形成的典型非平衡现象, 对流动结构和流动特性都有重要影响^[1]。火星大气主要由 95.32% 的 CO₂、2.7% 的 N₂、1.6% 的 Ar 及少量的 O₂、CO 和水蒸气组成, 其中 CO₂ 气体的占比超过了 95%, 作为具有三种振动模态的多原子分子, CO₂ 表现出较为复杂的物理化学特性, 目前研究还没有足够的基础数据支撑。高温气体热化学非平衡特性研究目前主要集中于空气^[2-6], 这些研究能够为 CO₂ 热化学非平衡研究提供一定的参考价值, 但同时需要注意的是, 相同高度下火星大气的压力和密度比空气小得多, 热化学性质更为活跃, 高温条件下分子振动和离解特性也与空气分子有不同表现^[1]。因此研究 CO₂ 气体的热化学非平衡效应对于火星探测具有重要意义。

非平衡流动模拟中采用的热化学模型主要有两种: 多温度模型和态-态模型。多温度模型通过增加流场中的温度参数来模拟各种内能模式的激发和松弛, 并采用各内能模式温度的某种平均值作为化学反应的控制温度, 实现热力学与化学反应的耦合。国外多位学者采用多温度模型进行了涉及 CO₂ 热化学非平衡的研究^[7-11], 国内杨肖锋等采用单温度模型开展火星探测器高超声速飞行的高温真实气体效应研究与气动加热分析^[12], 刘庆宗等采用考虑 CO₂ 多振动模态的单温度及双温度模型, 对火星探测器气动热环境进行数值模拟^[13], 杨星链等引入双温度模型, 实现对火星进入热化学非平衡流场的求解^[14]。然而, 传统的多温度模型使用近似的现象学模型来描述振动能量变化率和振动-化学反应的耦合, 且不能区分多原子气体中的各种振动模态, 存在局限。态-态模型将不同能级的粒子视为不同的化学组元, 直接模拟能级间的跃迁过程, 能够避免多温度模型的经验性耦合方法, 且可以区分不同的振动模态, 获得粒子的详细能级分布。由于分子转动内能模式仅需几次碰撞就能与平动内能模式达到平衡, 其松弛过程可以忽略, 因此大部分态-态模型指的就是振动态-态模型。

由于计算量巨大, 目前态-态模型用于多维流动还存在困难。但采用态-态模型开展零维问题(封闭

静止气体系统的非平衡过程)和一维或准一维流动研究, 一方面能促进对非平衡微观过程和对应非平衡流动特性的机理理解, 另一方面相关研究结果也可为改善宏观热化学模型提供参考依据^[15]。国外采用态-态模型研究 CO₂ 热化学非平衡过程主要集中于零维问题^[16]、边界层^[17] 及正激波后流动求解^[18]。国内洪启臻在研究 CO₂ 非平衡辐射效应时涉及到了电子态-态模拟^[19], 将原子和分子的电子态能级视为独立组元, 直接模拟电子能级间的跃迁过程; 振动松弛则通过振动能变化率方程描述, 根据非平衡振动能得出不同于平动-转动温度的振动温度 T_v, 振动能级分布取为 T_v 下的平衡分布。

采用态-态模型研究 CO₂ 系统的热化学非平衡过程时, 通常采用一阶摄动理论, 如 Schwartz-Slawsky-Herzfeld (SSH)^[20], 来计算粒子的能级跃迁和针对能级的化学反应速率系数^[16], 该方法根据较低能级反应速率系数的缩放来获得较高能级的反应速率系数。这可能导致高温情况下碰撞概率有较大误差, 且 SSH 模型仅适用于单量子跃迁^[21]。也有研究采用 SSH 模型与实验数据结合的方法计算速率系数^[17], 这种方法的局限性在于实验数据很少, 只能获取特定类型跃迁过程的数据。近些年来, 发展了高保真的 CO₂ 碰撞截面和速率系数模型, 例如使用强迫谐振子(forced harmonic oscillator, FHO)理论或构建合适的势能面(potential energy surface, PES)并采用分子动力学模拟方法提供更精细的速率系数^[22], 常用的分子动力学模拟方法为准经典轨道方法(quasiclassical trajectory method, QCT)。基于 PES 的方法复杂度较高, 且由于其计算成本高昂而无法描述 CO₂ 的离解极限。

本文在不考虑化学反应和电子能级激发的情况下, 对电子基态的 CO₂ 系统采用振动态-态模型进行热非平衡研究, 其中速率系数采用 FHO 理论得到的较为精细的速率系数模型^[21], 通过数值模拟火星大气条件下瞬时升温至 2000 K 和 5000 K 后定温定容静止 CO₂ 系统的热非平衡过程, 分析 CO₂ 不同振动模态的能级分布随时间的演化特点、不同能量交换过程的贡献和系统温度对热非平衡过渡过程的影响。

1 CO₂ 分子振动模态的振动能级与跃迁

1.1 振动能级

CO₂ 是线性三原子分子, 具有 3 种振动模态。如图 1 所示, 3 种振动模态分别为: 对称拉伸模态(表示为 V₁), 对应 CO₂ 分子中的 C-O 键同时拉伸或压缩; 弯曲模态(表示为 V₂), 对应于两个 C-O 键键角变化

导致的分子线性度的变形,弯曲模态具有双重简并度;非对称拉伸模态(表示为 V_3),对应 CO_2 分子中的 C-O 键的拉伸和另一个 C-O 键的压缩。

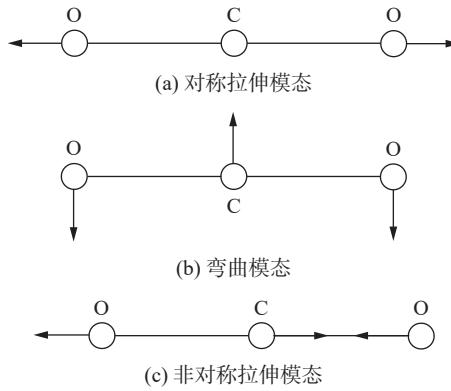


图 1 CO_2 的 3 种振动模态

Fig. 1 Three vibration modes of CO_2

不考虑电子激发态,即仅考虑电子基态的 CO_2 ($X^1\Sigma$) 分子, V_1 模态有 59 个能级, V_2 模态有 100 个能级, V_3 模态有 41 个能级。若考虑 CO_2 三种模态的耦合,即 CO_2 能够同时处于三种模态的高能级,总振动能级数将达到 10^5 量级,计算成本巨大。一种简化方法是将 CO_2 的三种振动模态分离考虑,认为 CO_2 分子不能在两个或三个模态同时处于高能级,即 V_1 、 V_2 和 V_3 三个模态最多只有一个不在基态,称这种处理模式为不考虑三种模态的耦合。这样将 CO_2 总振动能级数从 10^5 量级减少到了 201 个,也大大减少了需要分析的能级跃迁数,例如由振动-平动能量交换过程导致的跃迁方程数从 10^{10} 量级减少到了 10^4 量级。由于不考虑耦合,各振动能级上的 CO_2 分子可表示为 $\text{CO}_2(v_i)$ 。 v_i 取不同的值时表示处于 V_i 模态的不同能级($i=1, 2, 3$)。每个模态的能级取值范围为: $v_1=1\sim 59$, $v_2=1\sim 100$, $v_3=1\sim 41$, v_0 表示 CO_2 分子处于基态。文献 [21] 中采用 Rydberg-Klein-Rees(RKR)方法得到各个模态的一维势曲线,求解径向薛定谔方程,并确定了 201 个振动能级的能值,如图 2 所示,图中能量单位 $1 \text{ eV} = 1.6 \times 10^{-19} \text{ J}$ 。本文采用的速率系数来源于 STELLAR 数据库 [23],该数据库是针对 201 个振动能级给出数据的。但是也有文献 [16] 在 3 种模态耦合的情况下进行研究,关于两种处理模式对于非平衡效应计算结果的影响还需要进一步讨论。

1.2 振动能级跃迁过程

本文考虑电子基态能级的 CO_2 分子通过碰撞进行能量交换,实现在同一振动模态内不同能级和不同振动模态间的能级跃迁。导致分子发生振动能级跃迁的过程有振动-平动能量交换过程(VT)和振动-振动能量交换过程(VV)。

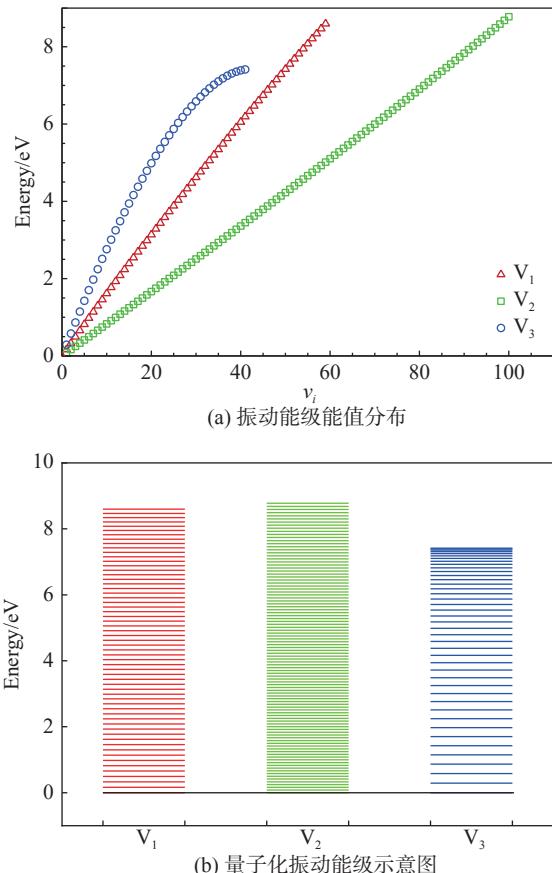
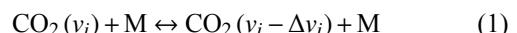


图 2 CO_2 分子三种模态振动能级图

Fig. 2 Vibrational energy levels in three modes of CO_2

1.2.1 VT 过程

VT 过程分为两类,一类是导致分子在同一模态不同能级间跃迁的过程(用 VT1 表示),另一类是导致分子在不同模态间振动能级跃迁的过程(用 VT2 表示)。VT1 过程可表示为:



其中 M 为参与碰撞的粒子,提供或接受平动能, CO_2 分子通过碰撞在同一振动模态内跃迁至不同能级。由此引起的 v_i 能级的粒子数密度变化率 $R_{v_i}^{\text{VT1}}$ 为:

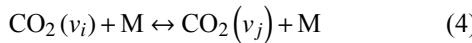
$$R_{v_i}^{\text{VT1}} = - \sum_{\substack{0 < \Delta v_i \leq v_i \\ (0 < v_i \leq v_{i,\max})}} k_{v_i, v_i - \Delta v_i}^{\text{VT1}} n_{v_i} n + \sum_{\substack{0 < \Delta v_i \leq v_i \\ (0 < v_i \leq v_{i,\max})}} k_{v_i - \Delta v_i, v_i}^{\text{VT1}} n_{v_i - \Delta v_i} n - \sum_{\substack{0 < \Delta v_i \leq v_i \\ (0 < v_i \leq v_{i,\max})}} k_{v_i, v_i + \Delta v_i}^{\text{VT1}} n_{v_i} n + \sum_{\substack{0 < \Delta v_i \leq v_{i,\max} - v_i \\ (0 < v_i < v_{i,\max})}} k_{v_i + \Delta v_i, v_i}^{\text{VT1}} n_{v_i + \Delta v_i} n \quad (2)$$

其中: n_{v_i} 表示 v_i 能级的粒子数密度, n 为 CO₂ 系统总的粒子数密度。对式(1)所描述的振动跃迁过程, STELLAR 数据库中给出了正向跃迁速率系数 $k_{v_i, v_i - \Delta v_i}^{\text{VT1}}$, 根据细致平衡原理可求得相应的逆向跃迁速率系数 $k_{v_i - \Delta v_i, v_i}^{\text{VT1}}$:

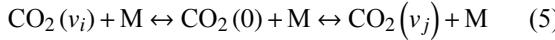
$$k_{v_i - \Delta v_i, v_i}^{\text{VT1}} = k_{v_i, v_i - \Delta v_i}^{\text{VT1}} e^{-\frac{\epsilon_{v_i} + \epsilon_{v_i - \Delta v_i}}{k_B T}} \quad (3)$$

其中: ϵ_{v_i} 表示以零点能为基准的 v_i 能级的能量, k_B 为玻尔兹曼常数。

导致不同模态间能级跃迁的 VT2 过程可表示为:



上式描述了 V_i 振动模态 v_i 能级的分子经碰撞后跃迁至 V_j 模态 v_j 能级的过程, $i \neq j$ 。由于不考虑 CO₂ 分子三个模态间的耦合, 不同模态间跃迁的 VT2 过程实际上是通过两个模态内能级和基态能级间的跃迁过程实现的, 即先从 V_i 模态的 v_i 振动能级跃迁至基态, 再从基态跃迁至 V_j 模态的 v_j 能级。



由此引起的 v_i 能级的粒子数密度变化率 $R_{v_i}^{\text{VT2}}$ 为:

$$R_{v_i}^{\text{VT2}} = - \sum_{j \neq i} k_{v_i, v_j}^{\text{VT2}} n_{v_i} n + \sum_{j \neq i} k_{v_j, v_i}^{\text{VT2}} n_{v_j} n \quad (6)$$

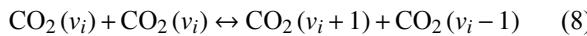
CO₂ 的 V₂ 模态为双重简并, 因而需要考虑简并度的影响, 同样根据细致平衡原理可求得 VT2 过程的逆向速率系数 $k_{v_j, v_i}^{\text{VT2}}$:

$$k_{v_j, v_i}^{\text{VT2}} = k_{v_i, v_j}^{\text{VT2}} \frac{g_i}{g_j} e^{-\frac{\epsilon_{v_i} + \epsilon_{v_j}}{k_B T}} \quad (7)$$

其中 g_i 和 g_j 分别表示 V_i 模态和 V_j 模态的简并度。

1.2.2 VV 过程

对粒子间的振动-振动能量交换过程, 同一模态的大部分能级范围内, 位于相同能级的两粒子间的相互作用强度较高, 粒子间的振动能量传递更加有效, 由此导致能级跃迁概率远高于位于不同能级的粒子间, 且单量子跃迁的概率远高于多量子跃迁的概率。为简化计算, 对 VV 过程仅考虑近共振过程, 且只考虑单量子跃迁, 即:



由此引起的粒子数密度变化率 $R_{v_i}^{\text{VV}}$ 为:

$$\begin{aligned} R_{v_i}^{\text{VV}} = & -2 \sum_{0 < v_i < v_{i,\max}} k_{v_i, v_i \rightarrow v_i + 1, v_i - 1}^{\text{VV}} n_{v_i} n_{v_i} + \\ & 2 \sum_{0 < v_i < v_{i,\max}} k_{v_i + 1, v_i - 1 \rightarrow v_i, v_i}^{\text{VV}} n_{v_i + 1} n_{v_i + 1} + \\ & \sum_{0 \leq v_i < v_{i,\max} - 1} k_{v_i + 1, v_i + 1 \rightarrow v_i + 2, v_i}^{\text{VV}} n_{v_i + 1} n_{v_i + 1} - \\ & \sum_{0 \leq v_i < v_{i,\max} - 1} k_{v_i + 2, v_i \rightarrow v_i + 1, v_i + 1}^{\text{VV}} n_{v_i + 2} n_{v_i} + \\ & \sum_{1 < v_i \leq v_{i,\max}} k_{v_i - 1, v_i - 1 \rightarrow v_i, v_i - 2}^{\text{VV}} n_{v_i - 1} n_{v_i - 1} - \\ & \sum_{1 < v_i \leq v_{i,\max}} k_{v_i, v_i - 2 \rightarrow v_i - 1, v_i - 1}^{\text{VV}} n_{v_i} n_{v_i - 2} \end{aligned} \quad (9)$$

式中的逆向跃迁速率系数通过细致平衡原理求得:

$$k_{v_i + 1, v_i - 1 \rightarrow v_i, v_i}^{\text{VV}} = k_{v_i, v_i \rightarrow v_i + 1, v_i - 1}^{\text{VV}} e^{-\frac{2\epsilon_{v_i} + \epsilon_{v_i + 1} + \epsilon_{v_i - 1}}{k_B T}} \quad (10)$$

2 粒子分布变化率方程与求解方法

将位于不同振动能级 v_i 上的 CO₂(v_i) 视作不同组元, CO₂ 在各振动能级上的分布经历非平衡的变化过程, CO₂(v_i) 的粒子数密度 n_{v_i} 的变化率方程为:

$$\frac{dn_{v_i}}{dt} = R_{v_i}, \quad i = 1, 2, 3 \quad (11)$$

式中右端源项 R_{v_i} 由不同的动力学过程贡献, 由 1.2 节可知, R_{v_i} 可表示为:

$$R_{v_i} = R_{v_i}^{\text{VT1}} + R_{v_i}^{\text{VT2}} + R_{v_i}^{\text{VV}} \quad (12)$$

所有振动能级的粒子数密度的变化率方程构成一个常微分方程组, 联立求解可得到非平衡过渡过程中各时刻和平衡态各能级的粒子数密度。由于各类振动跃迁过程的跃迁速率系数存在量级上的差异, 导致包含各类跃迁机制的非平衡过程数值求解过程中解的不同分量趋近于稳定值的速度差别很大, 方程组刚性问题严重, 因此, 本文采用 DVODE 方法^[24] 对常微分方程组进行数值求解, 该方法对刚性问题较为高效。

3 算例与结果分析

本节研究封闭静止的 CO₂ 系统在突然升温并保持定温定容条件下的振动激发和松弛过程, 分析突然升温后 CO₂ 不同振动模态的振动能级分布等随时间的演化特点及内在微观过程机理, 并分析系统温度对热非平衡过渡过程的影响。以 Pathfinder 火星探测任

务中的数据为参考^[25], 初始条件为: $H = 30 \text{ km}$, 火星大气密度 $\rho_0 = 8.87 \times 10^{-3} \text{ kg/m}^3$, 初始温度 $T_0 = 181 \text{ K}$, 选取 2000 K 和 5000 K(分别对应波前 $Ma = 7.21$ 和 $Ma = 11.71$ 情况下正激波后的温度)作为升温后的系统温度。一个大气压下 CO_2 的离解初始温度为 3000 K, 5000 K 条件下 CO_2 已经发生了离解, 但本文暂不考虑化学反应的影响, 将在后续工作中进一步研究。

初始条件下 CO_2 系统的总粒子数密度 n 为:

$$n = \frac{\rho_0 R}{k_B} = 1.21 \times 10^{23} \text{ m}^{-3} \quad (13)$$

其中: $R = 188.92 \text{ J/(kg}\cdot\text{K)}$, 为 CO_2 分子的气体常数。非平衡过渡过程中 n 保持不变。初始 $\text{CO}_2(v_i)$ 分布服从温度 T_0 下的玻尔兹曼分布, 振动能级 v_i 上粒子数密度 $n_{v_i}^0$ 为:

$$n_{v_i}^0 = n \frac{g_i e^{-\epsilon_{v_i}/(k_B T_0)}}{Q} \quad (14)$$

其中配分函数 Q 的定义为:

$$Q = \sum_i \sum_{v_i} g_i e^{-\epsilon_{v_i}/(k_B T_0)} \quad (15)$$

3.1 温度由 181 K 瞬时升至 2000 K 后的非平衡过程

$t=0$ 时刻, 将 CO_2 系统温度由 181 K 突然升至 2000 K 并保持恒定, 这意味着 CO_2 系统与温度为 2000 K 的恒温热库进行能量交换, 即式(1、4)中参与碰撞的 M 粒子始终具有恒温热库温度对应的平动-转动能。

在 VT 和 VV 过程的共同作用下, CO_2 系统经历非平衡过程, 三种模态都向高振动能级跃迁, 最后趋于 2000 K 下的玻尔兹曼分布, 即达到热力平衡。非平衡过渡过程中几个时刻的三种模态振动能级分布如图 3 所示, 可以发现 V_2 模态的振动跃迁速率比其他两个模态更快, 这与文献 [21] 中关于三个模态跃迁速率对比的结论相同。以达到平衡值的 95% 所需要的时间为松弛时间, V_1 模态的松弛时间为 0.502 s, V_2 模态的松弛时间为 0.226 s, V_3 模态的松弛时间为 10.4 s。

图 4 展示了三种模态的粒子数占比随时间的变化, 其中 $n(V_i) = \sum_{v_i} n_{v_i}$ 具有双重简并度和较多能级数的 V_2 模态的初始时刻粒子数占比远大于其他两个模态, 同时, V_2 模态的能级跃迁速率更快, 使得 V_2 模态在短时间内积累了大量粒子, 峰值占比约 70%。 V_3 模态的能级跃迁速率最慢, 达到平衡的时间也远比其他两个模态长。

为详细对比三种模态的松弛过程, 取 $\epsilon_{v_i} = 1.1 \text{ eV}$ 附近的振动能级特别分析。这对应 $v_1 = 7$, $v_2 = 14$,

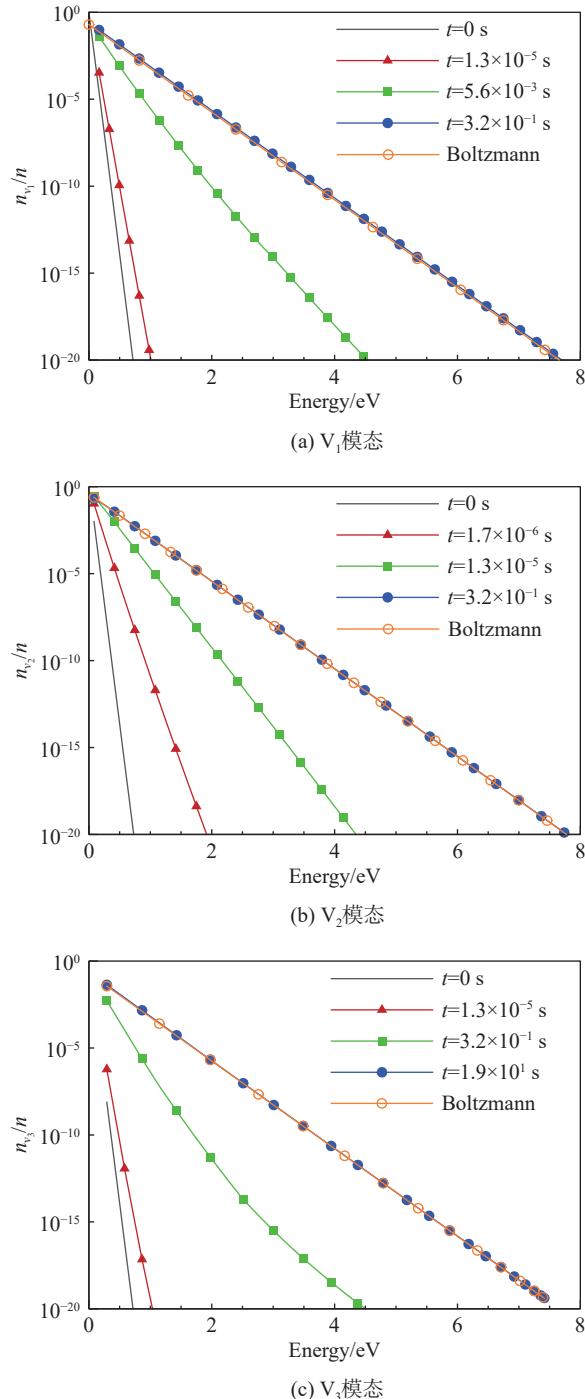
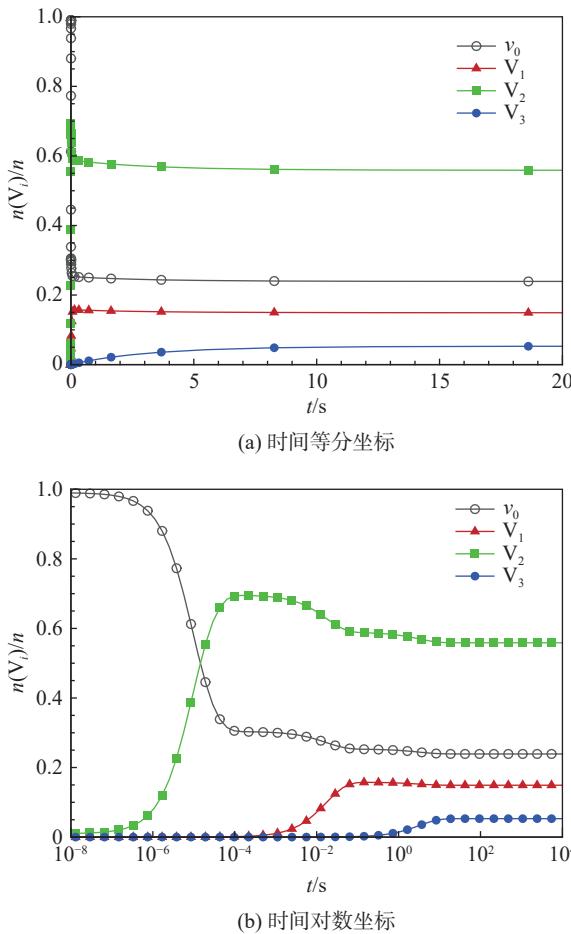


图 3 非平衡过渡过程中若干时刻的振动能级分布 ($T = 2000 \text{ K}$)

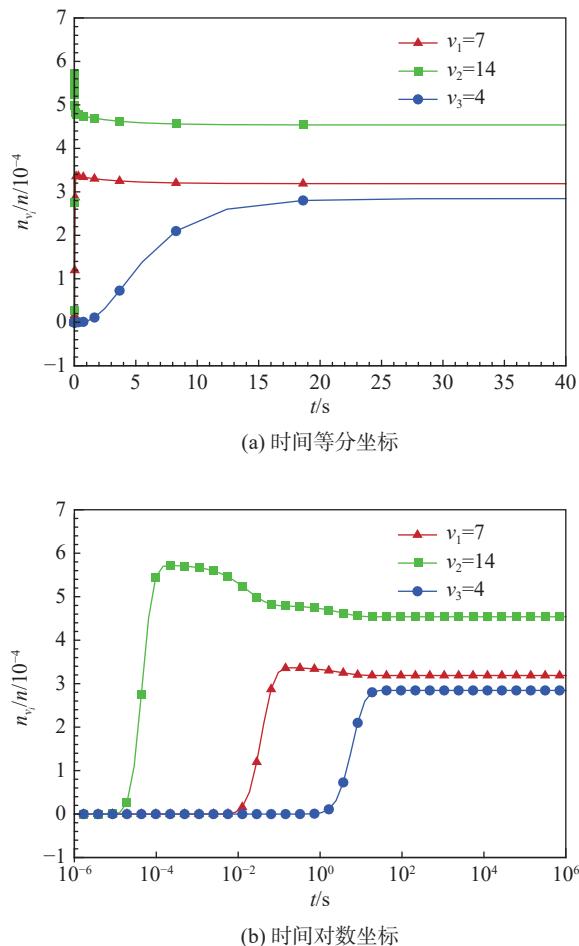
Fig. 3 Vibration energy level distributions at several moments in nonequilibrium transient process ($T = 2000 \text{ K}$)

$v_3 = 4$, 其中 $\epsilon_{v_1} = \epsilon_{v_3} = 1.14 \text{ eV}$, $\epsilon_{v_2} = 1.16 \text{ eV}$ 。图 5 展示了三个振动能级松弛过程, V_3 模态的松弛时间最长, 这是由于在较低振动能级下, V_3 模态相邻能级之间的能值之差比其他两个模态大很多, 跃迁速率系数小。而 V_1 模态与 V_2 模态的松弛时间较为接近, V_2 模态的略短, 同时, V_2 模态和 V_1 模态在振动激发初期出现粒子数密度的峰值。以峰值更明显的 V_2 模态为例进行分析, 由于 V_2 模态初始分布占比大, 一方

图4 三种模态粒子数占比随时间的变化($T=2000\text{ K}$)Fig. 4 Proportion of particle population in three modes ($T=2000\text{ K}$)

面这些粒子较大部分在 V_2 模态内跃迁, 少部分向 V_1 和 V_3 模态跃迁, 另一方面位于基态的粒子也有部分继续向 V_2 模态跃迁, 使得它在振动激发初期占据优势。在 $t=2.35\times 10^{-4}\text{ s}$ 时, $v_2=14$ 能级的粒子数密度形成峰值, $n_{v_2=14}$ 达到 $6.92\times 10^{19}\text{ m}^{-3}$, 占比达到 0.057%。

接下来对比分析 VT 和 VV 两种过程对 CO₂ 系统非平衡演化过程的贡献。CO₂ 系统温度由 181 K 突升至 2000 K 后保持恒定, 则 VT 过程就是分子通过与具有 2000 K 下平动-转动能的 M 粒子(见式(1、4)中)碰撞, 吸收其平动-转动能而跃迁至高振动能级, 或从高振动能级跃迁至低能级, 将振动能释放给 M 粒子。也就是说, VT 过程是分子和恒温热库间的能量交换, 恒温热库是 CO₂ 分子实现能级跃迁的能量来源。而 VV 过程主要是 CO₂ 分子间交换振动能, 恒温热库温度在此主要影响的是速率的快慢, 向 CO₂ 系统提供能量的作用远远不如 VT 过程^[3]。图 6 对比了单纯 VT 过程(图中标为 VT)和 VT、VV 过程共同作用下几个时刻三种模态的振动能级分布。可见 VV 过程

图5 三种模态具有相近振动能的能级松弛过程对比($T=2000\text{ K}$)Fig. 5 Comparison of relaxation process of vibrational levels with similar energy in three modes ($T=2000\text{ K}$)

对振动能级分布影响很小, CO₂ 系统经历非平衡的过程中, VT 过程引起的振动能级跃迁占主导。

考虑到 VT 过程的主导作用, 下面针对 VT 过程分析三种模态跃迁速率差异的原因。 V_2 模态跃迁更快的原因是其能级间隔小, 能级跃迁的概率大。Armenise 等^[26] 比较了从基态分别跃迁至三种模态的第 1 能级的速率系数, 得出了 V_2 模态在 VT 过程中起到主要作用的结论。为了更加细致地分析, 对 V_1 和 V_2 模态, 选取能值接近的能级 $v_1=1$ 与 $v_2=2$ (两个振动能级的振动能约为 0.165 eV), 考察 VT 过程引起的向该两能级的跃迁。在初始玻尔兹曼分布条件下, 高能级粒子数少, 对跃迁的贡献小。因此, 对 V_1 模态, 只考虑从基态跃迁至 $v_1=1$, 表示为 $v_{1(0\rightarrow 1)}$ 过程, 对 V_2 模态, 考虑从基态跃迁至 $v_2=2$ 和从 $v_2=1$ 跃迁至 $v_2=2$ 的过程, 分别表示为 $v_{2(0\rightarrow 2)}$ 和 $v_{2(1\rightarrow 2)}$ 过程, 如图 7 所示。

表 1 展示了初始时刻 V_1 和 V_2 模态的粒子数密度, 表 2 展示了初始时刻两个模态的跃迁速率系数及

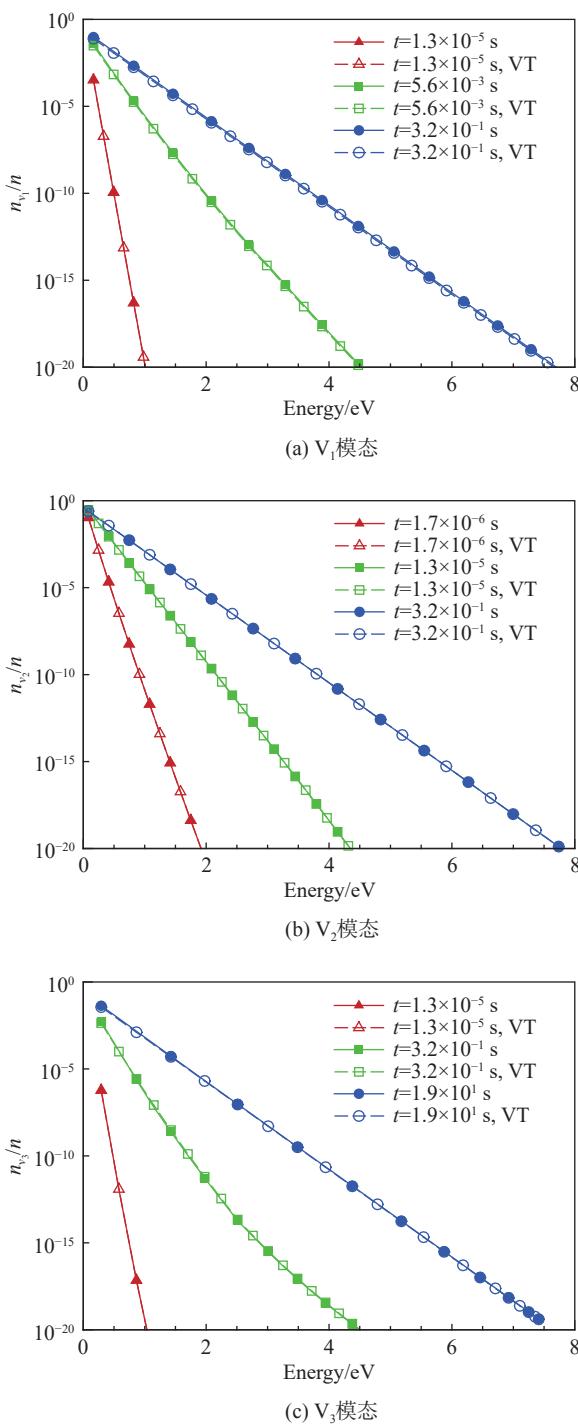
图 6 有无 VV 过程作用的若干时刻振动能级分布对比 ($T=2000\text{ K}$)

Fig. 6 Comparison of vibration energy level distribution with or without VV process at several moments in nonequilibrium transient process ($T=2000\text{ K}$)

粒子数密度变化率。对 $n_{v_2=2}$ 变化率的贡献中, $v_{2(1 \rightarrow 2)}$ 过程占主导地位: 其振动跃迁速率系数为 $10^{-18}\text{ m}^3/\text{s}$ 量级, 且初始 $n_{v_2=1}$ 达到了 $10^{21}/\text{m}^3$ 量级, $v_{2(1 \rightarrow 2)}$ 过程贡献的粒子数密度变化率达到 $1.71 \times 10^{26}/(\text{m}^3 \cdot \text{s})$ 。 $n_{v_1=1}$ 的变化率仅由 $v_{1(0 \rightarrow 1)}$ 过程贡献, 虽然初始时刻基态粒子数密度达到 $10^{23}/\text{m}^3$ 量级, 但 $v_{1(0 \rightarrow 1)}$ 跃迁速率系数

仅为 $10^{-22}\text{ m}^3/\text{s}$ 量级, 因此 $v_{1(0 \rightarrow 1)}$ 过程引起的 $n_{v_1=1}$ 变化率只有 $4.18 \times 10^{24}/(\text{m}^3 \cdot \text{s})$ 。这个例子很好说明了 V_2 模态能够更快地进行能级间跃迁的原因。

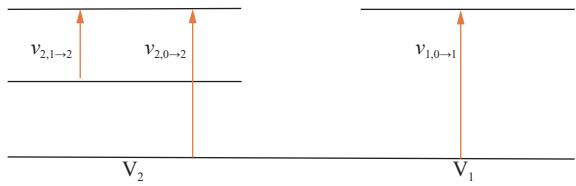


图 7 向 $v_1=1$ 与 $v_2=2$ 两个振动能级 (振动能约为 0.165 eV) 的跃迁过程

Fig. 7 Transitions to $v_1=1$ and $v_2=2$ with vibration energy about 0.165 eV

表 1 初始时刻 V_1 和 V_2 模态粒子数密度 ($T=2000\text{ K}$)Table 1 Population of V_1 and V_2 modes at the initial moment ($T=2000\text{ K}$)

State	$n_{v_i}^0/\text{m}^{-3}$
v_0	1.20×10^{23}
$v_1=1$	2.99×10^{18}
$v_2=1$	1.19×10^{21}
$v_2=2$	5.90×10^{18}

表 2 初始时刻 V_1 和 V_2 模态跃迁速率 ($T=2000\text{ K}$)Table 2 Transition rates of V_1 and V_2 modes at the initial moment ($T=2000\text{ K}$)

Process	k_f $(\text{m}^3 \cdot \text{s}^{-1})$	k_b $(\text{m}^3 \cdot \text{s}^{-1})$	$\frac{dn_{v_i}}{dt}$ $(\text{m}^{-3} \cdot \text{s}^{-1})$	Total $\frac{dn_{v_i}}{dt}$ $(\text{m}^{-3} \cdot \text{s}^{-1})$
$v_{1(0 \rightarrow 1)}$	2.87×10^{-22}	-7.49×10^{-22}	4.18×10^{24}	4.18×10^{24}
$v_{2(0 \rightarrow 2)}$	2.85×10^{-21}	-3.73×10^{-21}	4.15×10^{25}	2.12×10^{26}
$v_{2(1 \rightarrow 2)}$	1.19×10^{-18}	-1.93×10^{-18}	1.71×10^{26}	

注: k_f 表示正向跃迁速率系数, k_b 表示逆向跃迁速率系数。

3.2 温度由 181 K 瞬时升至 5000 K 后的非平衡过程

在 3.1 节基础上, 进一步开展系统温度由 181 K 突然升至 5000 K 并保持恒定条件下的 CO_2 振动非平衡过程分析。图 8 给出了几个时刻三种模态振动能级分布。对比图 8 和图 3, 可见系统升温至 5000 K 的情况下, 三种模态振动激发的速率均远高于 2000 K 情况。这体现了更高温度的恒温热库提供更高的平动-转动能量, 使 VT 过程的有效碰撞次数增加, 分子跃迁速率加快, 使系统更快达到热力平衡。 V_1 模态的松弛时间为 $1.34 \times 10^{-2}\text{ s}$, V_2 模态的松弛时间为 $1.02 \times 10^{-2}\text{ s}$, V_3 模态的松弛时间为 $6.13 \times 10^{-2}\text{ s}$, 相较于 2000 K 情况, 5000 K 情况下 V_3 模态的松弛时间大幅减小, 平均振动松弛时间低 2 个量级。

图9对比了升温至2000 K和5000 K两种情况下基态和三种模态粒子数占比随时间的变化。更高的热库温度下,由基态向各个模态高能级跃迁的速率加快,V₂模态粒子数占比达到峰值的时间更短,且峰值更高,2000 K情况下峰值占比为69.4%,而5000 K情况下达到了87.6%。平衡时,高温情况下更多的粒子分布在各个振动模态的高能级,如表3所示。

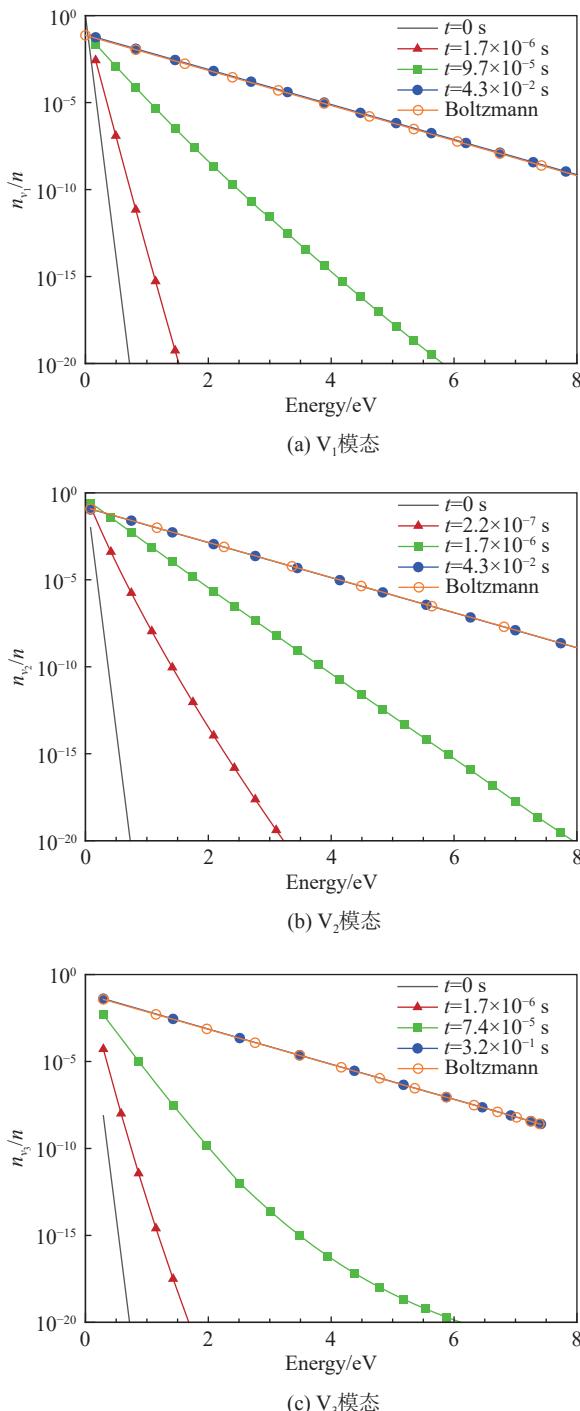


图8 非平衡过渡过程中若干时刻的振动能级分布($T=5000\text{ K}$)

Fig. 8 Vibration energy level distribution at several moments in nonequilibrium transient process ($T=5000\text{ K}$)

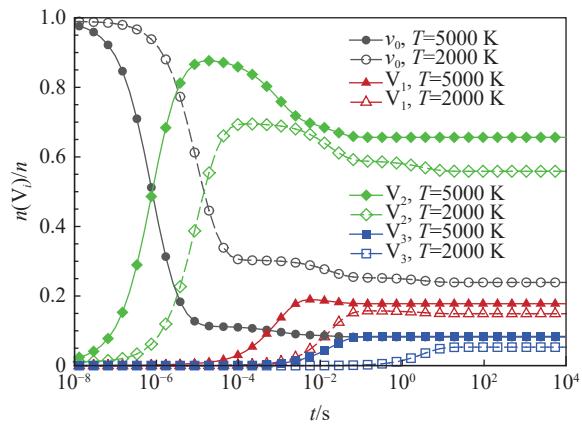


图9 升温至 $T=2000\text{ K}$ 和 $T=5000\text{ K}$ 两种情况下三种模态粒子数占比随时间的变化

Fig. 9 Particle population fractions of three modes under two temperature conditions

表3 升温至 $T=2000\text{ K}$ 和 $T=5000\text{ K}$ 两种情况下平衡时基态及三种模态粒子数占比

Table 3 Fractions of equilibrium particle population in ground state and three modes under two temperature conditions

T/K	n_{v_0}/n	n_{v_1}/n	n_{v_2}/n	n_{v_3}/n
2000	23.9%	14.9%	55.9%	5.3%
5000	8.2%	17.8%	65.6%	8.4%

4 结 论

本文采用态-态模型模拟封闭静止CO₂系统突然升温后定温定容条件下的热非平衡过程,分析了CO₂不同模态的松弛过程特点,不同能量交换过程对振动能级分布变化的不同贡献和内在原因,结论如下:

1) 振动-平动能量过程(VT过程)对振动能级跃迁起支配作用。定温条件下(恒温热库)粒子的平衡平动-转动能为VT过程提供了能量来源,VT过程最终导致分子趋近热库温度下的平衡分布。振动-振动能量交换过程(VV过程)只是分子间的振动能交换,对由初始低温突然升温的非平衡过程,VV过程的贡献很小。

2) CO₂分子的对称拉伸、弯曲、非对称拉伸三种模态(V₁、V₂、V₃模态)中,V₂模态因为能级间隔最小、跃迁概率大而具有最快的振动激发速度,在振动激发初期出现较为明显的超越平衡值的峰值。在181 K升温至2000 K算例中,能级间隔最大的V₃模态的松弛时间约为V₂模态的46.1倍,而V₁模态的振动松弛时间约为V₂模态的2.2倍。由181 K升温至5000 K算例中,V₃模态的松弛时间为V₂模态的6.0倍,而V₁模态的振动松弛时间约为V₂模态的1.3倍。

3) 恒温热库温度的升高会增大振动跃迁的速率, 升温至 5000 K 算例的平均振动松弛时间比升温至 2000 K 情况低 2 个量级。高温下, 更多分子离开基态, 跃迁至各振动模态的较高能级: 2000 K 情况下, 平衡时基态粒子数占比约 24%, V_2 模态粒子数占比达到 56%; 5000 K 情况下, 平衡时基态粒子数占比仅 8%, V_2 模态粒子数占比达到 66%。

本文尚未考虑化学反应, 也没有考虑 CO_2 分子三种振动模态的耦合, 这将成为下一步的研究方向。

参 考 文 献:

- [1] 唐伟, 杨肖峰, 桂业伟, 等. 火星进入器高超声速气动力/热研究综述[J]. 宇航学报, 2017, 38(3): 230–239.
TANG W, YANG X F, GUI Y W, et al. Review of hypersonic aerodynamics and aerothermodynamics for Mars entries[J]. Journal of Astronautics, 2017, 38(3): 230–239(in Chinese).
doi: [10.3873/j.issn.1000-1328.2017.03.002](https://doi.org/10.3873/j.issn.1000-1328.2017.03.002)
- [2] COLONNA G, ARMENISE I, BRUNO D, et al. Reduction of state-to-state kinetics to macroscopic models in hypersonic flows[J]. Journal of Thermophysics and Heat Transfer, 2006, 20(3): 477–486.
doi: [10.2514/1.18377](https://doi.org/10.2514/1.18377)
- [3] 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.
XU D, ZENG M, ZHANG W, et al. Thermo-chemical nonequilibrium process in N_2/N mixture with state-to-state model[J]. Acta Aerodynamica Sinica, 2014, 32(3): 280–288(in Chinese).
doi: [10.7638/kqdlnxb-2012.0139](https://doi.org/10.7638/kqdlnxb-2012.0139)
- [4] 徐丹, 曾明, 张威, 等. 采用态-态模型的热化学非平衡喷管流数值研究[J]. 计算物理, 2014, 31(5): 531–538.
XU D, ZENG M, ZHANG W, et al. Numerical study of thermochemical nonequilibrium nozzle flow in state-to-state model[J]. Chinese Journal of Computational Physics, 2014, 31(5): 531–538 (in Chinese).
doi: [10.3969/j.issn.1001-246X.2014.05.004](https://doi.org/10.3969/j.issn.1001-246X.2014.05.004)
- [5] 郑伟杰, 曾明, 王东方, 等. 态-态模型下的 O_2/O 系统热化学非平衡与辐射过程[J]. 空气动力学学报, 2020, 38(3): 448–460.
ZHENG W J, ZENG M, WANG D F, et al. Numerical study of thermochemical nonequilibrium and radiation process for O_2/O system with state-to-state approach[J]. Acta Aerodynamica Sinica, 2020, 38(3): 448–460 (in Chinese).
doi: [10.7638/kqdlnxb-2019.0087](https://doi.org/10.7638/kqdlnxb-2019.0087)
- [6] 王辉, 曾明, 段欣葵, 等. 高温空气正激波流动的态-态模型与多温度模型对比研究[C]//第二十届全国计算流体力学会议论文集. 哈尔滨, 2023: 932–944.
WANG H, ZENG M, DUAN X K, et al. Comparative study of state-to-state model and multi-temperature model on normal shock wave flow in high-temperature air[C]//20th Computational Fluid Mechanics, Harbin 2023: 932–944 (in Chinese).
- [7] PARK C, HOWE J T, JAFFE R L, et al. Review of chemical-kinetic problems of future NASA missions. II - Mars entries[J]. Journal of Thermophysics and Heat Transfer, 1994, 8(1): 9–23.
doi: [10.2514/3.496](https://doi.org/10.2514/3.496)
- [8] KUSTOVA E V, NAGNIBEDA E A. On a correct description of a multi-temperature dissociating CO_2 flow[J]. Chemical Physics, 2006, 321(3): 293–310.
doi: [10.1016/j.chemphys.2005.08.026](https://doi.org/10.1016/j.chemphys.2005.08.026)
- [9] KUSTOVA E V, NAGNIBEDA E A. Kinetic model for multi-temperature flows of reacting carbon dioxide mixture[J]. Chemical Physics, 2012, 398: 111–117.
doi: [10.1016/j.chemphys.2011.05.019](https://doi.org/10.1016/j.chemphys.2011.05.019)
- [10] ARMENISE I, REYNIER P, KUSTOVA E. Advanced models for vibrational and chemical kinetics applied to Mars entry aerothermodynamics[J]. Journal of Thermophysics and Heat Transfer, 2016, 30(4): 705–720.
doi: [10.2514/1.t4708](https://doi.org/10.2514/1.t4708)
- [11] KUSTOVA E, MEKHONOSHINA M. Novel approach for evaluation of CO_2 vibrational relaxation times[J]. Chemical Physics Letters, 2021, 764: 138288.
doi: [10.1016/j.cplett.2020.138288](https://doi.org/10.1016/j.cplett.2020.138288)
- [12] 杨肖峰, 国义军, 唐伟, 等. 进入火星大气的高温真实气体效应与气动加热研究[J]. 宇航学报, 2018, 39(9): 959–967.
YANG X F, GUO Y J, TANG W, et al. High-temperature real-gas effects and aerodynamic heating for capsules entering Martian atmosphere[J]. Journal of Astronautics, 2018, 39(9): 959–967(in Chinese).
doi: [10.3873/j.issn.1000-1328.2018.09.003](https://doi.org/10.3873/j.issn.1000-1328.2018.09.003)
- [13] 刘庆宗, 董维中, 丁明松, 等. 火星探测器气动热环境和气动力特性的数值模拟研究[J]. 空气动力学学报, 2018, 36(4): 642–650.
LIU Q Z, DONG W Z, DING M S, et al. Numerical simulation of aerothermal environments and aerodynamic characteristics for Mars entry capsules[J]. Acta Aerodynamica Sinica, 2018, 36(4): 642–650(in Chinese).
doi: [10.7638/kqdlnxb-2016.0053](https://doi.org/10.7638/kqdlnxb-2016.0053)
- [14] 杨星链, 王京盈, 郝佳傲, 等. PHAROS 求解火星进入热化学非平衡流场的测试及应用[J]. 航空科学技术, 2022, 33(7): 86–94.
YANG X L, WANG J Y, HAO J A, et al. Test and application of PHAROS solver for simulating thermo-chemical nonequilibrium flow of Mars entry[J]. Aeronautical Science & Technology, 2022, 33(7): 86–94(in Chinese).
doi: [10.19452/j.issn1007-5453.2022.07.010](https://doi.org/10.19452/j.issn1007-5453.2022.07.010)
- [15] JAE GANG KIM, SUNG MIN JO. Modification of chemical-kinetic parameters for 11-air species in re-entry flows[J]. International Journal of Heat and Mass Transfer, 2021, 169: 120950.
doi: [10.1016/j.ijheatmasstransfer.2021.120950](https://doi.org/10.1016/j.ijheatmasstransfer.2021.120950)
- [16] KUNOVA O, KOSAREVA A, KUSTOVA E, et al. Vibrational relaxation of carbon dioxide in state-to-state and multi-temperature approaches[J]. Physical Review Fluids, 2020, 5(12): 123401.
doi: [10.1103/physrevfluids.5.123401](https://doi.org/10.1103/physrevfluids.5.123401)
- [17] ARMENISE I, KUSTOVA E V. State-to-state models for CO_2 molecules: from the theory to an application to hypersonic boundary layers[J]. Chemical Physics, 2013, 415: 269–281.
doi: [10.1016/j.chemphys.2013.01.034](https://doi.org/10.1016/j.chemphys.2013.01.034)
- [18] KUSTOVA E V, NAGNIBEDA E A. State-to-state theory of vibrational kinetics and dissociation in three-atomic gases[J]. AIP Conference Proceedings, 2001, 585(1): 620–627.
doi: [10.1063/1.1407618](https://doi.org/10.1063/1.1407618)
- [19] 洪启臻. 高温热化学非平衡流动的精细模拟研究[D]. 北京: 中国科学院大学, 2022.
- [20] SCHWARTZ R N, SLAWSKY Z I, HERZFELD K F. Calculation of vibrational relaxation times in gases[J]. The Journal of Chemical Physics, 1952, 20(10): 1591–1599.
doi: [10.1063/1.1700221](https://doi.org/10.1063/1.1700221)
- [21] VARGAS J, LOPEZ B, LINO DA SILVA M. Heavy particle impact vibrational excitation and dissociation processes in CO_2 [J]. The Journal of Physical Chemistry A, 2021, 125(2): 493–512.

- doi: 10.1021/acs.jpca.0c05677
- [22] PIETANZA L, GUAITELLA O, AQUILANTI V, et al. Advances in non-equilibrium CO₂ plasma kinetics: a theoretical and experimental review[J]. The European Physical Journal D, 2021, 75(9): 237.
doi: 10.1140/epjd/s10053-021-00226-0
- [23] MÁRIO LINO DA SILVA. The STELLAR database[DB/OL]. 2020-07-14 [2023-07-15]. <http://esther.ist.utl.pt/pages/stellar.html>.
- [24] BROWN P N, BYRNE G D, HINDMARSH A C. VODE: a variable-coefficient ODE solver[J]. SIAM Journal on Scientific and Statistical Computing, 1989, 10(5): 1038–1051.
- doi: 10.1137/0910062
- [25] SCHOFIELD J T, BARNES J R, CRISP D, et al. The Mars pathfinder atmospheric structure investigation/meteorology (ASI/MET) experiment[J]. Science, 1997, 278(5344): 1752–1758.
doi: 10.1126/science.278.5344.1752
- [26] ARMENISE I, KUSTOVA E. Mechanisms of coupled vibrational relaxation and dissociation in carbon dioxide[J]. The Journal of Physical Chemistry A, 2018, 122(23): 5107–5120.
doi: 10.1021/acs.jpca.8b03266

(本文责编:王颖)

勘误声明

在《空气动力学学报》2020年第38卷第3期上刊登的文章(作者:刘超群,题目:Liutex-涡定义和第三代涡识别方法)第423页公式(38)存在书写错误,经过仔细核查,在此予以更正:

$$\text{原文: } R = (\boldsymbol{\omega} \cdot \mathbf{r}) - \sqrt{(\boldsymbol{\omega} \cdot \mathbf{r})^2 - 4^2 \lambda_{ci}}$$

$$\text{更正为: } R = (\boldsymbol{\omega} \cdot \mathbf{r}) - \sqrt{(\boldsymbol{\omega} \cdot \mathbf{r})^2 - 4\lambda_{ci}^2}$$

本刊编辑部对本次勘误给读者带来的不便表示诚挚的歉意,勘误后的内容不影响原论文的主要结论和研究成果。

《空气动力学学报》编辑部

2024.06.25