

## 在激波波面中氧分子的非平衡离解\*

王 苏 崔季平 何宇中 范秉诚

(中国科学院力学所高温气体动力学开放研究实验室, 北京 100080)

**摘要** 对强激波作用下双原子分子振动与离解耦合的非平衡离解过程进行了理论计算. 本工作的特点是将计算起点建立在分子基本参数上, 采用主方程理论处理振动与离解的耦合, 振动跃迁几率用 SSH 理论计算, 在离解限附近考虑多量子数跃迁并计及原子复合的影响. 对  $O_2-Ar$  体系, 计算给出了在正激波后  $O_2$  分子振动能级分布、振动弛豫时间、离解孕育时间、离解产物浓度、离解速率系数等物理量随时间的演化. 计算结果分别与 Camac 和 Wray 的实验相符. 计算显示, 在激波作用的后期, 有准稳态的振动能级布居分布. 计算结果显示, Park 模型低估了非平衡离解速率系数, Hansen 模型则高估了非平衡离解速率系数.

**关键词:** 非平衡离解速率, 振动-离解耦合, 振动跃迁, 氧分子, 激波

**中图分类号:** O643

在激波作用下双原子分子的振动激发和离解在高超声速流动中起着非常重要的作用, 是决定激波后温度剖面的主要因素<sup>[1]</sup>. 从振动传能弛豫时间随温度变化的关系  $\tau_v \propto \exp T^{-1/3}$  和离解反应特征时间与温度的关系  $\tau_r \propto \exp T^{-1}$  考察, 低温时  $\tau_v < \tau_r$ , 振动传能速率快于离解速率, 在离解反应过程中振动能级分布是随时能够达到 Boltzmann 平衡的. 高温时  $\tau_v \geq \tau_r$ , 振动传能速率慢于离解速率, 振动能级处于非平衡分布, 此时必须用振动与离解耦合的非平衡速率理论描述气体的离解行为. 气体非平衡离解速率理论开始于以能量弛豫方程为基础的 CVDV(coupled-vibration-dissociation-vibration)模型<sup>[2]</sup>. 为了工程应用发展起来的半经验公式理论中, Park<sup>[1,3]</sup>提出的双温度模型最具代表性, 被广泛采用. 考虑到振动非平衡分布的存在使振动温度  $T_v$  与平动温度  $T$  发生分离, Park 用两个温度的几何平均值  $T_a = \sqrt{TT_v}$  作为离解速率的控制温度. Hansen<sup>[4]</sup>认为, Park 模型低估了离解速率, 并用反应性截面理论推出了用平均温度  $T_a = T^f T_v^{1-f}$  表示的非平衡离解速率双温度经验表达式, 其中平均温度的系数  $f \propto T_v/T$ . 主方程(master equation)理论认为, 离解是分子

振动激发的极限和直接结果, 通过直接求解分子各振动能级布居数随时间的变化, 从微观的振动传能入手探求非平衡离解速率, 有利于对振动与离解耦合本质的理解. 用量子力学求解振动跃迁几率后, 可以达到完全不依赖实验观察量而只需分子基本参数的理论计算. 主方程理论是非平衡离解速率理论中最为严格的理论, 可对工程上普遍使用的能量弛豫方程和半经验公式理论的准确性进行评价.

Montroll<sup>[5]</sup>首先用主方程方法研究振动弛豫过程, 在谐振子模型下导出了描述振动传能弛豫过程的主方程形式, 得出了振动能级是通过一系列连续的 Boltzmann 分布弛豫到终态的. 但在非谐振子模型的振动弛豫过程中振动能级并不是保持 Boltzmann 分布<sup>[6-7]</sup>. Keck<sup>[8]</sup>视振动能级连续, 在主方程理论的基础上提出了扩散理论. McCoy<sup>[9]</sup>首次在量子理论的框架内用主方程理论计算了一系列双原子分子离解的速率系数. 由于只考虑相邻能级间的跃迁, 跃迁几率的计算需由实验测定的振动弛豫时间调节, 特别是计算中应用了稳态假定, 使计算结果只能反映接近平衡状态附近的特征, 而不能描述像激波波后初期那样极端远离平衡的状态. Sharma<sup>[10]</sup>

用 Murrell-Sorbie 势函数代入 Schrödinger 方程数值求解出振动波函数并计算振动跃迁矩, 依照 SSH (Schwartz-Slawsky-Herzfeld) 理论确定振动跃迁几率, 用主方程方法计算了  $N_2$  分子的非平衡离解速率. 但计算过于复杂, 耗时太多, 难以推广应用.

本项工作的目的是不引入依赖实验观测量的可调参数, 只以分子基本参数为依据, 用 SSH 理论计算振动跃迁几率, 求解主方程获得正激波波面中双原子分子振动能级布居数分布随时间的变化. 以此为基础讨论振动-离解耦合的各种非平衡效应. 在此严格理论计算的基础上, 将有振动非平衡的离解速率表达为以分子基本参数为特征参量的可表征出区域非平衡特征的动力学量, 成为可将结果推广到更高温度条件下的依据, 以满足高温气体动力学对高温非平衡离解速率系数的需要, 并对现在工程上通行的模型方法的结果作出评判.

## 1 氧分子离解方程组构成与参数选取

选取稀释在大量 Ar 气中的  $O_2$  分子离解为计算对象, 离解混合气初始组成为  $O_2: Ar = 1: 99$ . 这一方面是考虑到 Ar 为单原子惰性气体, 计算可以简化, 同时在 Ar 气中  $O_2$  离解有可靠的实验数据可用来与理论计算比较. 我们注意到 Camac<sup>[11]</sup>和 Wray<sup>[12]</sup>分别在激波管中测定过 Ar- $O_2$  系的振动弛豫和热离解速率, 其中 Camac 的实验温度低于 7 000K, Wray 的实验温度达到了 18 000 K. 本文将主方程方法理论计算的温度范围选在 4 000 ~ 20 000K.

描述能级守恒关系的主方程为

$$\frac{d\sigma_i(t)}{dt} = - \sum_{j \neq i} R_{ij} \sigma_j(t) + \sum_{j \neq i} R_{ji} \sigma_j(t) - R_{i \rightarrow d} \sigma_i(t) + R_{d \rightarrow i} N_x^0, \quad i = 0, 1, 2, \dots, N \quad (1)$$

其中  $\sigma_i$  为振动能级  $i$  的分子布居数,  $R_{ij}$  和  $R_{ji}$  分别为由能级  $i$  经碰撞激发跃迁到能级  $j$  及其逆过程的跃迁速率系数,  $R_{i \rightarrow d}$  和  $R_{d \rightarrow i}$  分别为由能级  $i$  经碰撞激发跃迁到离解限而离解的速率系数和由自由原子重新复合为占据能级  $i$  分子的复合速率系数,  $N_x$  为自由原子数密度. (1)式等号右方第一、二项是振动能级跃迁项, 第三、四项分别是离解和原子重合项. 主方程实为一微分方程组, 方程数为离解分子的振动能级总数  $N+1$ .

稀释在大量 Ar 气中的  $O_2$  分子与自己碰撞的几

率可以忽略, 而稀释剂 Ar 原子没有振动自由度, 主方程(1)式中仅需考虑 Ar 原子与  $O_2$  分子碰撞导致的平动-振动(T-V)传能跃迁. 因此, (1)式中振动跃迁速率系数  $R_{ij} = P_{ij} Z_{Lj} N_{Ar}$ ,  $N_{Ar}$  是 Ar 原子的数密度,  $Z_{Lj}$  是  $O_2$  与 Ar 之间的 Lennard-Jones 碰撞频率<sup>[13]</sup>

$$Z_{Lj} = \pi r_{O_2-Ar}^2 \sqrt{\frac{8k_B T}{\pi \mu}} \left[ 0.636 + 0.567 \lg \left( \frac{k_B T}{\epsilon_{O_2-Ar}} \right) \right]^{-1} \quad (2)$$

$r_{O_2-Ar}$ 、 $\epsilon_{O_2-Ar}$  是  $O_2$ -Ar 碰撞对的 Lennard-Jones 参数,  $\epsilon_{O_2-Ar} = (\epsilon_{O_2} \epsilon_{Ar})^{\frac{1}{2}}$ ,  $r_{O_2-Ar} = 1/2(r_{O_2} + r_{Ar})$ ,  $\epsilon_{O_2}$ 、 $r_{O_2}$ 、 $\epsilon_{Ar}$ 、 $r_{Ar}$  分别是  $O_2$ 、Ar 的 Lennard-Jones 参数. 振动跃迁几率  $P_{ij}$  依据 SSH 理论计算<sup>[14]</sup>, 因只考虑 T-V 传能

$$P_{ij} = 1.364 \left( 1 + \frac{C_S}{T} \right)^{-1} \left( \frac{r_c}{r_{O_2-Ar}} \right)^2 P_0(O_2) \times [V_{ij}(O_2)]^2 8 \left( \frac{\pi}{3} \right)^{\frac{1}{2}} \left[ \frac{8\pi^3 \mu \Delta E}{(\alpha^*)^2 h^2} \right]^2 \zeta^{\frac{1}{2}} \times \exp \left[ - \left( 3\zeta - \frac{\Delta E}{2k_B T} - \frac{\epsilon_{O_2-Ar}}{k_B T} \right) \right] \quad (3)$$

$$\zeta = \left[ \frac{2\pi^4 \mu \Delta E}{(\alpha^*)^2 h^2 k_B T} \right]^{\frac{1}{3}} \quad (4)$$

$$\Delta E = hc\omega_e(i-j) \quad (5)$$

其中  $\omega_e$ 、 $C_S$  为  $O_2$  分子振动基频和 Sutherland 常数,  $\alpha^*$  为在“最佳”初始相对平动速度  $v_0^*$  处计算出的  $O_2$ -Ar 碰撞对分子间的力常数, 由碰撞对相互作用势与 Lennard-Jones 势在经典转向点  $r_c$  处拟合确定. 空间因子表示碰撞取向, 双原子  $O_2$  分子  $P_0(O_2)$  取 1/3, 振动跃迁矩  $V_{ij}(O_2)$  采用谐振子的结果<sup>[15]</sup>.

大量理论和实验研究表明, 低振动能级多量子数跃迁几率远小于单量子数跃迁, 因此本计算对低振动能级只考虑相邻能级跃迁, 对高振动能级跃迁至离解限的跃迁速率系数  $R_{i \rightarrow d}$  考虑了多量子数跃迁. 具体处理是在弱碰撞模型下以最高振动能级  $N$  为离解限, 分别计算比最高能级低 1 至 3 个振动量子数能级的单、双、叁量子数跃迁至最高能级的跃迁几率, 并用来构造  $R_{i \rightarrow d}$

$$R_{N-l \rightarrow d} = P_{N-l, N} Z_{Ll} N_{Ar}, \quad l = 1, 2, 3 \quad (6)$$

依据细致平衡原理, 用  $R_{i \rightarrow d}$  表达原子重合过程的速率系数  $R_{d \rightarrow i}$

$$R_{d \rightarrow i} = R_{i \rightarrow d} \frac{f_i^e(T)}{K_C^0(T)} \quad (7)$$

其中  $f_i^e(T)$  为振动能级  $i$  在热浴温度  $T$  时的平衡分布函数,  $K_C^0(T)$  是离解反应  $O_2 = O + O$  的体积浓度

平衡常数. 在计算  $K_C^0(T)$  时, 分段表示离解反应等压热容差  $\Delta c_p = \Delta a + \Delta bT + \Delta cT^{-2}$ ,  $T_p$  为热容系数转换温度. 当  $T < T_p$  时的热容系数用上标(1)标记, 当  $T > T_p$  时用上标(2)标记. 原子重合项中氧原子浓度由激波波后  $O_2$  分子初始浓度减去  $O_2$  各振动能级布居数之和确定.

振动能级用 Morse 函数的一阶近似解表示

$$\varepsilon_i = hc\omega_e \left[ \left( i + \frac{1}{2} \right) - \chi_e \left( i + \frac{1}{2} \right)^2 \right] \quad (8)$$

由此定出  $O_2$  分子的最高振动能级  $N = 36$ .

由于  $O_2$  稀释在大量 Ar 中, 可忽略在激波作用下  $O_2$  离解的热效应, 激波波后温度作为离解过程的热浴温度, 满足近绝热条件. 在 20 000 K 时 Ar 原子电子能级跃迁的弛豫时间  $\tau_e \approx 10^{-5}$  s<sup>[16]</sup>, 而  $O_2$  离解的特征时间  $\tau_{dc} \approx 10^{-6}$  s, 故在  $O_2$  离解的时间段内可以忽略 Ar 电离, 这也被 Wray 用微波反射实验所证实<sup>[12]</sup>. 在给定离解混合气初始温度  $T_1$ 、压力  $p_1$  和激波速度  $W_s$  或 Mach 数  $M_1$  后, 其中  $M_1 = W_s/a_1$ ,  $a_1$  为声速, 用正激波方程计算出激波波后 Ar 热浴压力  $p_2$  和温度  $T_2$

$$\frac{p_2}{p_1} = \frac{2\gamma}{\gamma+1} M_1^2 - \frac{\gamma-1}{\gamma+1} \quad (9)$$

$$\frac{T_2}{T_1} = \frac{\left( \gamma M_1^2 - \frac{\gamma-1}{2} \right) \left( \frac{\gamma-1}{2} M_1^2 + 1 \right)}{\left( \frac{\gamma+1}{2} \right)^2 M_1^2} \quad (10)$$

$\gamma$  为 Ar 的绝热系数. 这一激波过程可视为  $O_2$ -Ar 混合气在激波作用下由初始状态  $p_1$ 、 $T_1$  瞬间变为处于压力  $p_2$ 、温度  $T_2$  的环境中.  $O_2$  分子振动能级从温度  $T_1$  时的 Boltzmann 平衡分布开始向热浴温度  $T_2$  时的平衡分布弛豫, 同时  $O_2$  分子开始其离解历程. 由于处于 Ar 热浴环境中且只涉及激波波面中的行为, 波后气体状态视为均匀和恒定的.

以上计算只需分子基本参数即可启动, 所用参数列在表 1 中. 由于不同能级的跃迁几率以及单量子数与多量子数的跃迁几率相差很大, 主方程是典型的刚性微分方程, 本文用 Gear 方法求解.

## 2 氧分子离解激波剖面的计算结果

求解主方程首先得到振动能级布居数  $\sigma_i(t)$  随时间的变化. 在激波波前初始条件为  $T_1 = 300$  K、 $p_1 = 386.7$  Pa、 $M_1 = 14.4$ , 激波波后条件为  $T_2 = 19\,702$  K、 $p_2 = 1.0 \times 10^5$  Pa、 $M_2 = 0.45$  的条件下, 计

表 1  $O_2$ -Ar 体系的基本参数

Table 1 Fundamental parameters for the  $O_2$ -Ar mixture

parameter	value
$D_0/\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$	490.36
$\omega_e/\text{cm}^{-1}$	1580.361
$\chi_e$	$7.6394 \times 10^{-3}$
$C_s/\text{K}$	110
$\varepsilon_{O_2}/\text{J} \cdot \text{mol}^{-1}$	939.04
$r_{O_2}/\text{m}$	$3.433 \times 10^{-10}$
$\varepsilon_{Ar}/\text{J} \cdot \text{mol}^{-1}$	1030.46
$r_{Ar}/\text{m}$	$3.418 \times 10^{-10}$
$\Delta a^{(1)}, \Delta a^{(2)}/\text{J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$	11.8, 11.7
$\Delta b^{(1)}, \Delta b^{(2)}/\text{J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-2}$	$-4.27 \times 10^{-3}$ , $-4.18 \times 10^{-3}$
$\Delta c^{(1)}, \Delta c^{(2)}/\text{J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}$	$3.60 \times 10^5$ , $1.67 \times 10^5$
$T_p/\text{K}$	2000
$\Delta H_m^0(298\text{ K})/\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$	498.31
$\Delta G_m^0(298\text{ K})/\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$	463.5
$\gamma$	1.667

(1)  $T < T_p$ ; (2)  $T > T_p$

算获得不同时间  $O_2$  分子振动能级分布

$$f_i(t) = \frac{\sigma_i(t)}{\sum_{i=0}^{35} \sigma_i(t)}$$

与 Boltzmann 平衡分布之比与能级

的关系如图 1 所示, 图中曲线 a、b、c、d、e、f、g 分别对应激波作用时间  $t = 0$  s、 $0.5 \times 10^{-9}$  s、 $2.5 \times 10^{-9}$  s、 $5 \times 10^{-9}$  s、 $1 \times 10^{-8}$  s、 $2.5 \times 10^{-8}$  s、 $5 \times 10^{-6}$  s. 图 1 清楚地反映出在强激波作用下分子振动能级分布与 Boltzmann 平衡分布的偏离. 高振动能级偏离更大, 随着时间的增长逐渐向 Boltzmann 平衡分布弛豫.

由振动能级分布函数和振动能量公式(8)式可计算分子的平均振动能随激波作用时间的变化

$$\bar{\varepsilon}_v(t) = \sum_{i=0}^{N-1} \varepsilon_i f_i(t),$$

再通过 Landau-Teller 振动弛豫

$$\text{方程 } \tau_v(t) = \frac{\bar{\varepsilon}_v(T_2) - \bar{\varepsilon}_v(t)}{d\bar{\varepsilon}_v(t)/dt}$$

得出振动弛豫时间随激

波作用的变化如图 2 所示. 其中波后温度  $T_2$  时的

$$\text{平衡平均振动能 } \bar{\varepsilon}_v(T_2) = \sum_{i=0}^{N-1} \varepsilon_i f_i^e(T_2), f_i^e(T_2)$$

是波

后热浴温度  $T_2$  时振动能级平衡分布函数. 图 2 中显示了振动弛豫时间明显的非线性特征, 从  $T_2 = 4\,987$  K 和  $T_2 = 19\,702$  K 的两条曲线变化趋势看到, 温度不太高时弛豫时间可近似视为一常数, 较高温

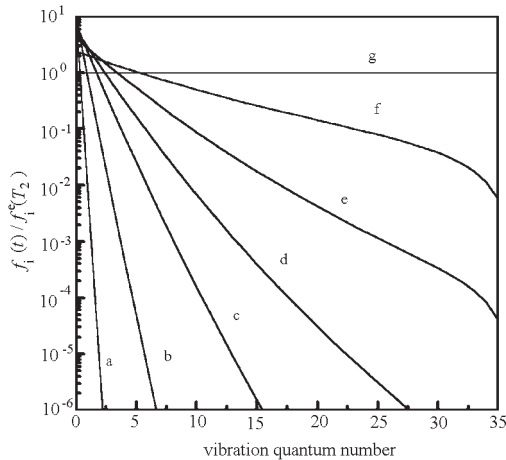


图 1 随时间变化的振动能级非平衡分布与 Boltzmann 分布之比与能级的关系

Fig. 1 Time-dependent ratio of non-equilibrium distribution to Boltzmann distribution vs vibration quantum number

a) 0 ns, b) 0.5 ns, c) 2.5 ns, d) 5 ns, e) 10 ns, f) 25 ns, g) 5 μs

度时弛豫时间在 1 至 2 倍  $\tau_v(t=0)$  的时间内有很大的变化,  $\tau_v(t=0)$  为激波作用时间  $t=0$  时的振动弛豫时间.

本文计算的在不同波后温度, 激波作用时间  $t=0$  时的振动弛豫时间  $p\tau_v(t=0)$  的结果与 Camac<sup>[11]</sup> 实验的比较如图 3 所示. 图中显示在 Camac 的实验温度 2 900 ~ 7 000 K 范围内, 本文计算结果偏低. 但考虑到振动弛豫时间随激波作用时间的变化并不是常数, 图 3 中本文计算的是  $t=0$  时振动弛豫时间  $\tau_v(t=0)$ , 而 Camac 实验测定的是振动弛豫时间在

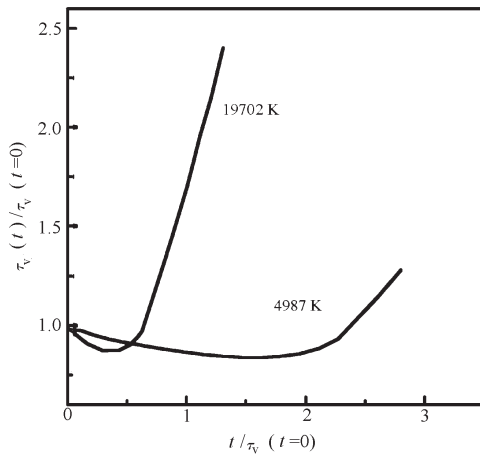


图 2 振动弛豫时间随激波作用时间的变化

Fig. 2 Variation of normalized vibrational relaxation time with shock passage time

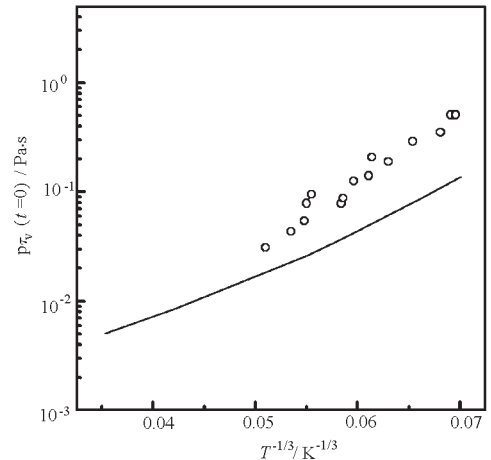


图 3 V-T 交换振动弛豫时间随波后温度的变化

Fig. 3 Variation of V-T relaxation time with post-shock temperature

—) this work, ○) experimental points of Camac

测量时间内的平均值, 两者间存在大约 3 倍的差异是可以接受的, 但这仍是值得进一步研究的问题.

本文计算的在 Ar 气中 O<sub>2</sub> 分子离解反应孕育时间  $\tau_{inc}$  (incubation time) 随波后温度变化的结果与 Wray<sup>[12]</sup> 实验的比较见图 4, 两者符合的相当一致. 离解反应孕育时间是在 O<sub>2</sub> 分子浓度 - 时间曲线上将直线部分外推到  $t=0$  初始浓度处获得的.

在图 1 的条件下 ( $T_2 = 19\ 702\ K$ ), 离解产物氧原子浓度随时间的变化显示在图 5 中, 从图中曲线斜率立即可得离解速率  $dN_o/dt$  依赖于时间的关系,

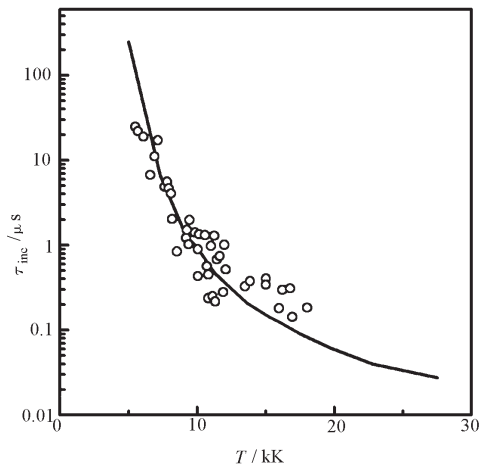


图 4 O<sub>2</sub> 在 Ar 中的离解孕育时间随波后温度的变化

Fig. 4 Variation of dissociation incubation time in O<sub>2</sub>-Ar mixture with post-shock temperature

—) this work, ○) experimental points of Wray



进一步可得非平衡双分子离解速率系数  $k_d$ , 图中  $N_0(t = \infty)$  是  $t = \infty$  完全离解时的氧原子浓度. 从图 5 中看到, 约 90% 的  $O_2$  是在的  $10^{-7} < t < 10^{-6}$  s 时间段内离解的.

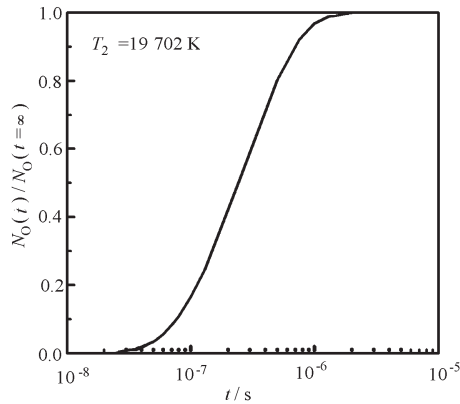


图 5 在图 1 条件下氧原子浓度随时间的变化  
**Fig. 5 Normalized time-dependent concentration of atom under the conditions of Fig. 1**

在图 1 条件下 ( $T_2 = 19\ 702\ K$ ),  $O_2$  分子非平衡离解速率系数的本文主方程计算与 Park<sup>[12]</sup>双温度模型、Hansen<sup>[4]</sup>双温度模型以及 Wray<sup>[12]</sup>实验结果的比较显示在图 6 中. 图中画出了 Park 模型中平均温度  $T_a = T^f T_v^{1-f}$  系数  $f=0.5$  和  $f=0.7$  的两条曲线, 其中振动温度  $T_v$  由基态和第一激发态的分布函数决定

$$T_v(t) = \frac{hc\omega_e(1-2\chi_e)}{k_B \ln \left[ \frac{f_0(t)}{f_1(t)} \right]} \quad (11)$$

在  $O_2$  离解的主要时间段  $10^{-7} < t < 10^{-6}$  s, 本文基于 SSH 理论的主方程计算结果与 Wray 的实验值完全吻合,  $t < 10^{-7}$  s 为 Wray 实验的离解孕育期. 图中显示 Park 模型的离解速率系数比本文的计算结果约小 1.5~2 倍, Hansen 模型给出的非平衡离解速率系数偏大, 特别是在激波作用的初期.

振动温度还可以分别用谐振子模型的分子平均振动能以及分子最高振动态与基态分布函数之比来定义

$$\bar{\varepsilon}_v = \frac{hc\omega_e}{\exp\left(\frac{hc\omega_e}{k_B T_{v2}}\right) - 1} \quad (12)$$

$$\frac{f_{35}}{f_0} = \exp\left[-\frac{\varepsilon_i(i=35) - \varepsilon_i(i=0)}{k_B T_{v3}}\right] \quad (13)$$

$T_{v2}$  表征平均振动能量,  $T_{v3}$  则刻画高振动能级的行为. 在图 1 条件下, 激波波后  $T_{v2}$ 、 $T_{v3}$  和(11)式定

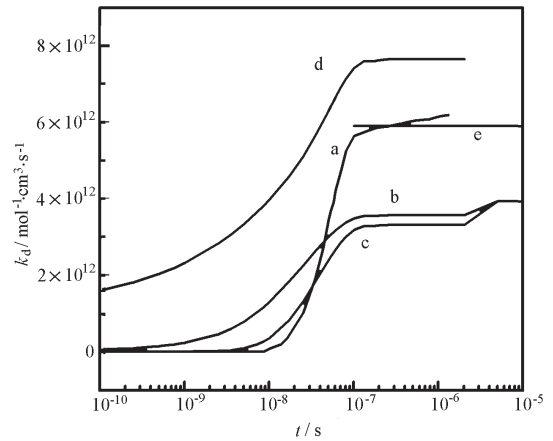


图 6 在图 1 条件下激波波面后的非平衡离解速率系数  
**Fig. 6 Time-dependent nonequilibrium dissociation rate coefficient behind the shock front under the conditions of Fig. 1**  
 a) this work, b) Park ( $f=0.7$ ), c) Park ( $f=0.5$ ),  
 d) Hansen, e) Wray

义的振动温度  $T_v$  向平动热浴温度  $T_2 = 19\ 702\ K$  弛豫的过程如图 7 所示. 图中显示, 在  $t < 10^{-8}$  s, 三个振动温度值相同; 而在离解发生的主要时间段  $10^{-7} < t < 10^{-6}$  s 内, 三个振动温度值不同, 但都基本保持恒定, 表明振动能级分布也基本维持不变, 说明在激波作用的后期离解可以达到准稳态状态, 这正是 McCoy 作稳态处理的基础. 图 6 显示在  $10^{-7} < t < 10^{-6}$  s 时离解速率系数有最大值并也基本保持恒定, 这也支持稳态假定. 说明由主方程方法给出的振动-离解耦合过程含时间变量的解可以推得稳态条件下的结果.

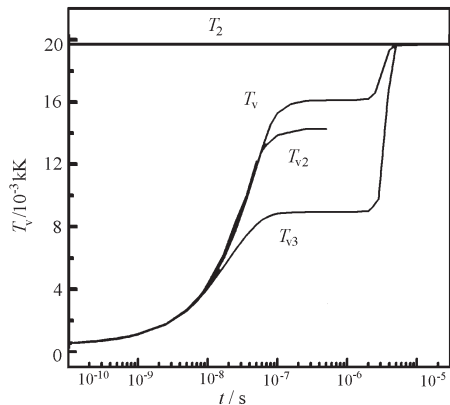


图 7 在图 1 条件下激波波面后振动温度随时间的变化  
**Fig. 7 Time-dependent vibrational temperature behind the shock front under the conditions of Fig. 1**

### 3 结 论

从主方程计算给出的振动-离解耦合过程随时间变化的详细动态情况, 得到振动能级分布、振动弛豫时间、离解孕育时间、离解产物浓度、离解速率系数等多种随时间变化的物理量. 本计算不依赖于实验观察量和经验可调参数, 仅需分子基本参数即可启动. 计算获得的振动弛豫时间和离解孕育时间与 Camac<sup>[11]</sup>和 Wray<sup>[12]</sup>实验结果符合良好. 计算表明低温时可视振动弛豫时间为常数, 高温需考虑振动弛豫时间的变化. 计算显示在离解过程的主要时间段内振动能级分布、振动温度、离解速率系数基本保持恒定, 支持了 McCoy 的稳态假定. 将计算所得的非平衡离解速率系数与 Park 和 Hansen 双温度模型进行了比较, 结果显示 Park 模型低估了非平衡离解速率系数, 而 Hansen 模型高估了非平衡离解速率系数, 特别是在激波作用的初期.

### References

- 1 Park C. Nonequilibrium Hypersonic Aerothermodynamics, New York: John Wiley & Sons, 1990
- 2 Marrone P V, Treanor C E. *Phys. Fluids*, **1963**, **6**: 1215
- 3 Park C. AIAA-Paper, 1988, 88-0458
- 4 Hansen C F. *AIAA Journal*, **1993**, **31**: 2047
- 5 Montroll E M, Shuler K E. *J. Chem. Phys.*, **1957**, **26**: 454
- 6 Bazley N W, Montroll E, Rubin R J, Shuler K E. *J. Chem. Phys.*, **1958**, **28**: 700
- 7 Treanor C E. 2nd AIAA Aerospace Sciences Meeting, New York: 25-27 January 1965, paper No. 65-29
- 8 Keck J, Carrier G. *J. Chem. Phys.*, **1965**, **43**: 2284
- 9 McCoy B J, Carbonell R G. *J. Chem. Phys.*, **1977**, **66**: 4564
- 10 Sharma S P, Huo W M, Park C. AIAA-Paper, 1988, 88-2714
- 11 Camac M. *J. Chem. Phys.*, **1961**, **34**: 448
- 12 Wray K L. *J. Chem. Phys.*, **1962**, **37**: 1254
- 13 Troe J. *J. Chem. Phys.*, **1977**, **66**: 4758
- 14 Schwartz R N, Herzfeld K F. *J. Chem. Phys.*, **1954**, **22**: 767
- 15 Tanczos F I. *J. Chem. Phys.*, **1956**, **25**: 439
- 16 Hoffert M I, Lien H. *Phys. Fluids*, **1967**, **10**: 1769

## Nonequilibrium Dissociation of Oxygen Molecule in the Shock Wave Front\*

Wang Su Cui Ji-Ping He Yu-Zhong Fan Bing-Cheng

(Laboratory of High Temperature Gas Dynamics, Institute of Mechanics, Chinese Academy of Sciences, Beijing 100080)

**Abstract** A theoretical calculation is made of the nonequilibrium dissociation of the diatomic molecule with the vibration-dissociation coupling behind a strong shock wave front. The distinguishing feature of this work is to take the molecular fundamental parameters as the starting point for calculation. The master equation method is applied to study the coupling between vibrational excitation and dissociation. The vibrational transition probabilities are calculated with the SSH theory. In the neighborhood of the dissociation limit, the multi-quantum transitions are taken into account and the effect of atom recombination is considered. In a O<sub>2</sub>-Ar mixture, the variation of many of the physical quantities of O<sub>2</sub> molecule behind a primary shock front with time are calculated out, such as the vibrational energy level distribution, the vibrational relaxation time, the dissociation incubation time, the dissociation product concentration and the dissociation rate coefficient. The calculated results are found to be in a good agreement with those experimental data given by Camac and Wray, respectively. It is demonstrated in the calculation that a quasi-steady state emerges at the late stage after the shock passage during which the vibrational energy level distribution persists almost constant, Park's model underestimates the nonequilibrium dissociation rate coefficient and Hansen's model overestimates the nonequilibrium dissociation rate coefficient.

**Keywords:** Nonequilibrium dissociation rate, Vibration-dissociation coupling, Vibrational transition, Oxygen molecule, Shock wave