

高温空气正激波流动的态-态模型与多温度模型对比分析

王辉, 曾明*, 段欣葵, 王宇航, 王东方, 刘伟
(国防科技大学空天科学学院, 湖南长沙 410073)

摘要: 分别采用态-态模型和多温度模型进行 11 化学组元的高温空气正激波流动数值模拟与分析。态-态模型区分中性分子的振动能级和中性原子的电子能级; 多温度模型区分平动-转动温度、各中性分子的振动温度和电子温度。波前气流速度 5~11 km/s 范围的模拟结果表明: 在紧靠激波区域, 由于离解和电离反应, 分子高振动能级和原子高电子能级的分布低于对应温度下的玻耳兹曼分布; 与态-态模型相比, 多温度模型下振动能、电子能的激发和各内能模式的热平衡都更晚, 化学反应更晚发生但更早结束; 多温度模型预测的起因于化学反应的振动能损失偏小、起因于电子碰撞电离的电子能损失偏大, 获得的各分子振动温度与电子温度不能准确描述粒子能级的非平衡分布。

关键词: 热化学非平衡; 态-态模型; 多温度模型; 正激波; 高超声速

中图分类号: V211.3 **文献标志码:** A **文章编号:** 1001-2486(2025)06-189-10



Comparative analysis of state-to-state and multi-temperature models for high-temperature air flow behind normal shock waves

WANG Hui, ZENG Ming*, DUAN Xinkui, WANG Yuhang, WANG Dongfang, LIU Wei

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

Abstract: The StS (state-to-state) model and MT (multi-temperature) model were used to numerically simulate and analyze the high-temperature air flow of 11 chemical species behind normal shock waves. The StS model resolved vibrational levels of neutral molecules and electronic levels of neutral atoms; the MT model distinguished the translational-rotational temperature, vibrational temperatures of neutral molecules, and the electron temperature. Simulation results for velocities ranging from 5 km/s to 11 km/s before the shock front demonstrate that immediately behind the shock wave, due to the dissociation and ionization reactions, the higher vibrational levels of molecules and the higher excited electronic levels of atoms are underpopulated relative to the Boltzmann distribution at the corresponding temperatures. Compared to the StS model, the MT model shows that the excitation of vibrational and electronic energies and the attainment of thermal equilibrium in different energy modes occur later, while chemical reactions also take place later but reach chemical equilibrium earlier. The MT model underpredicts vibrational energy loss from chemical reactions while overpredicting electronic energy loss due to electron-impact ionization. Moreover, obtained derived vibrational temperatures of molecules and electron temperature fail to accurately characterize the nonequilibrium population distributions of particle energy levels.

Keywords: thermochemical nonequilibrium; state-to-state model; multi-temperature model; normal shock wave; hypersonic

高超声速飞行条件下飞行器周围流场出现高温, 导致空气发生振动激发和离解、电离等化学反应。由于高空空气密度低因而分子碰撞频率小, 振动松弛和化学反应的特征时间可以与流动特征时间相比拟, 流动呈现高温非平衡流的特征^[1]。高超声速高温非平衡流数值模拟中^[2], 通常采用

的热化学模型有宏观多温度 (multi-temperature, MT) 热化学非平衡模型和精细的态-态 (state-to-state, StS) 模型两类。多温度模型通过对各模式内能采用不同温度描述热力学非平衡, 采用各模式温度的某种平均作为化学反应控制温度以体现热力学-化学耦合。态-态模型则是一种基于能

收稿日期: 2024-01-22

基金项目: 国家自然科学基金资助项目 (11927803)

第一作者: 王辉 (1998—), 男, 重庆巫溪人, 博士研究生, E-mail: wanghui_nudt@qq.com

*通信作者: 曾明 (1971—), 女, 湖南娄底人, 教授, 博士, 硕士生导师, E-mail: ming_z@163.com

引用格式: 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分析[J]. 国防科技大学学报, 2025, 47(6): 189-198.

Citation: WANG H, ZENG M, DUAN X K, et al. Comparative analysis of state-to-state and multi-temperature models for high-temperature air flow behind normal shock waves[J]. Journal of National University of Defense Technology, 2025, 47(6): 189-198.

级考虑的精细模型,将位于不同能级的粒子视为独立组元,直接描述各能级粒子的跃迁和化学反应,本质上可以得到更准确的流场信息和非平衡演化规律。但是,态-态模型计算量巨大,广泛用于多维非平衡流动模拟在当前条件下并不现实。空气动力学领域采用态-态模型的研究主要聚焦于封闭静止气体系统中的非平衡过程(也称为零维问题)模拟^[3-4],以及一维或准一维非平衡流动模拟,如正激波后流动^[5-6]、准一维喷管流动^[7-9]、边界层流动^[10-11]等。这些研究关注详细的粒子能级分布演化特征,分析微观过程对流动特性的影响规律,探讨宏观热化学模型的适用范围和局限并提出改进思路。

正激波后流动可以说是最典型和最重要的一类非平衡流动,20 世纪 90 年代开始的态-态模型正激波流动模拟始于纯氮^[12-13]和纯氧^[6],后来发展到 5 化学组元(N_2 、 O_2 、 NO 、 N 、 O)空气^[5, 14],2009 年开始扩展到 11 化学组元(增加了 N_2^+ 、 O_2^+ 、 NO^+ 、 N^+ 、 O^+ 、 e^-)空气^[15]。这些研究一方面关注态-态模型本身的发展,如从只是区分振动能级(振动态-态模型)、只考虑基态电子能级,到采用转振态-态模型、电子能级态-态模型,态-态速率系数的计算方法和精度也在提高;另一方面关注与多温度或双温度模型结果的对比,指出了多温度模型在一些强非平衡条件下的局限性。

对高温空气考虑 5 化学组元的研究一般是针对波前气流速度 u_1 为 3~9 km/s 范围的情况。Trenor 等^[5]对 u_1 为 3~4 km/s 条件的研究表明,态-态模型和多温度模型结果接近;但 Kunova 等^[16]发现 u_1 接近 5 km/s 后态-态模型与多温度模型得到的 O 原子数密度差别最高达到 70%;Su 等^[17]在 u_1 为 5.6~8.1 km/s 和 Gu 等^[14]在 u_1 为 3~7 km/s 范围的研究均发现态-态模型得到的 NO 摩尔分数峰值高于多温度/双温度模型,且差别随 u_1 增大而加剧。

对高温空气考虑 11 化学组元的代表性工作是针对 FIRE II 再入轨道点速度高度条件进行的。Panesi 等^[15, 18]对 FIRE II 三个再入轨道点($H = \{53 \text{ km}, 71 \text{ km}, 76 \text{ km}\}$, 对应 $u_1 = \{10.48 \text{ km/s}, 11.31 \text{ km/s}, 11.36 \text{ km/s}\}$)条件下的正激波后流动计算中,采用碰撞辐射(collisional-radiative, CR)模型:考虑 N 的 46 个和 O 的 40 个电子激发态能级,对各分子离子考虑 4~5 个电子激发态能级,各中性分子的振动能级分布采用各自振动温度下的玻耳兹曼分布描述,离子分子的振动能级

和 N^+ 、 O^+ 的电子能级分布则由 N_2 的振动温度确定。结果表明, $H = 53 \text{ km}$ 、 $u_1 = 10.48 \text{ km/s}$ 条件下激波后原子的电子能级较早满足电子温度下的玻耳兹曼分布,但 $H = 76 \text{ km}$ 、 $u_1 = 11.36 \text{ km/s}$ 条件下原子的高电子能级由于电离或辐射而明显低于玻耳兹曼分布;分子电子能级仅在激波后非常小的区域内偏离玻耳兹曼分布。Du 等^[19](2022 年)的研究还包含了 FIRE II 的 $H = 63 \text{ km}$ 、 $u_1 = 11.14 \text{ km/s}$ 轨道点。除对 N 和 O 分别考虑 46 和 40 个电子能级外,对分子(包括分子离子)各考虑了 4~11 个电子能级,对 N_2 和 O_2 的电子基态分别考虑 68 个和 47 个振动能级。结果表明近激波区域,高振动能级由于快速的离解反应,密度远低于玻耳兹曼分布,原子的高电子激发态能级也表现出明显的欠分布。获得的非平衡区域各内能模式温度与多温度/双温度模型的计算结果有明显差异,但平衡值一致。

综上,现有采用态-态模型的正激波流动研究涵盖了很宽的速度(温度)和压力(密度)范围,获得了不同条件下的流动热化学特性(包括详细的粒子能级分布)非平衡演化特点,及各类重要跃迁机制和化学反应的贡献。在与多温度/双温度模型的对比方面,5 化学组元情况主要围绕 NO 峰值和振动温度分布开展,11 化学组元情况仅与双温度模型对比了温度分布。

本文针对 40~60 km 高空大气条件,在波前气流速度 5~11 km/s 范围,考虑 11 化学组元,开展正激波流动的态-态模型与多温度模型对比研究,从各类条件下的重要跃迁机制和对非平衡源项的贡献等方面,分析两种热化学模型得到的非平衡演化过程差异的内在原因。根据 Panesi 等^[18]得出的分子的电子激发能级非平衡分布区域很小和 Campoli 等^[20]指出的忽略 NO 振动激发能级会导致 NO 密度峰值降低 1 至 2 个数量级的结论,本文态-态模型中仅考虑中性原子(N 、 O)的电子激发能级、考虑中性分子(N_2 、 O_2 、 NO)电子基态的振动能级、分子离子(N_2^+ 、 O_2^+ 、 NO^+)的振动能级,以及除 N 和 O 外所有重粒子的电子激发能与自由电子平动能处于平衡,统一由电子温度描述。多温度模型则包含平动-转动温度、中性分子各自的振动温度,以及描述自由电子平动能和所有重粒子电子激发能的电子温度,共计 5 个温度。

1 热化学模型与流动控制方程

采用冻结激波假设,紧靠激波处气流参数采

用量热完全气体假设下激波关系式确定,即宏观动能的减少全转为平动-转动能的增加。之后开始发生振动、电子能激发和化学反应。激波后计算域和多温度、态-态模型基本思想如图1所示。

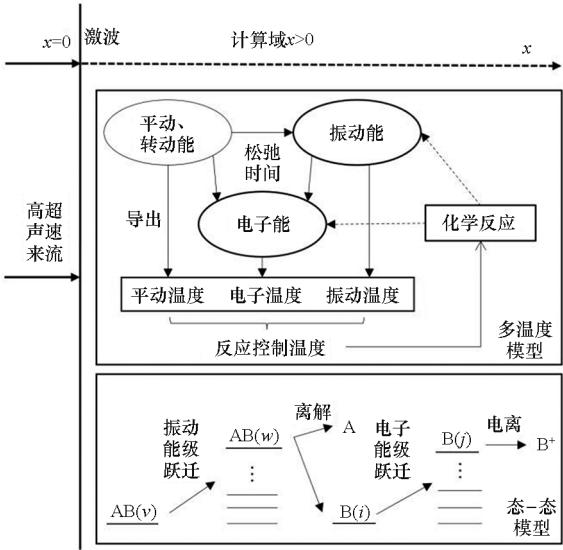


图1 激波后计算域及热化学模型示意图

Fig.1 Schematic diagram of computational region and thermochemical model after shock wave

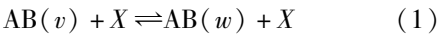
多温度模型下流动控制方程包括各化学组元的连续方程、动量方程、总焓方程、各中性分子的振动能方程、总电子能方程,根据求解控制方程得到的振动能和电子能按照该内能模式的内部平衡导出对应温度,综合各内能模式温度确定化学反应控制温度。组元连续方程中的质量生成项和能量方程中的源项计算参见文献[21],采用 Park 高温空气反应模型^[22],平动-振动松弛时间采用 Kim 等在 Millikan 和 White 计算式及 Park 高温修正基础上的修正参数^[23]计算。

态-态模型中 N₂、O₂、NO 基态电子能级上分别有 61、46、48 个振动能级^[24],N 和 O 分别有 46 和 40 个电子能级^[15],将各能级上的粒子视为独立组元,共有 247 个组元。下面详述态-态模型基元反应过程、流动控制方程及源项表达式等内容。

1.1 基元反应过程

影响中性分子基态电子能级上振动能级粒子数变化的主要有三类振动能级跃迁过程和四类化学反应,分别为:

1) 振动-平动 (vibration-translation, VT) 能量交换过程:

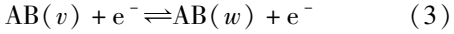


式中,AB(v)表示位于振动能级 v 上的中性分子,X 表示参与碰撞的中性重粒子(N₂、O₂、NO、N、O)。

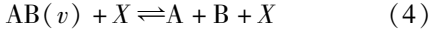
2) 振动-振动 (vibration-vibration, VV) 能量交换过程:



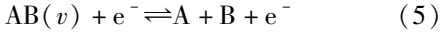
3) 振动-电子 (vibration-electron, Ve) 能量交换过程:



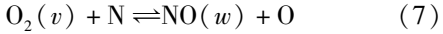
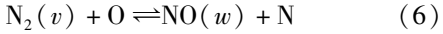
4) 重粒子碰撞引起的离解复合反应 (dissociation-recombination reaction induced by heavy-particle collision, DRH):



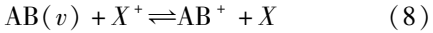
5) 电子碰撞引起的离解复合反应 (DR reaction under electron impact, DRe):



6) 两个中性置换 (Zeldovich exchange, ZE) 反应:



7) 电荷交换 (charge exchange, CE) 反应:



式中,AB⁺表示 AB 对应的离子(不区分振动能级),X⁺表示 X 对应的离子。

中性组元相关的 VT、VV 过程和 DRH、ZE 反应的具体反应和速率系数详见文献[25],对包含离子的 DRH,令 AB(v)与 X⁺碰撞反应的速率系数和 AB(v)与 X 碰撞反应的相等。表 1 给出了电子或离子引起的振动能级跃迁过程与相关反应。对 Ve 过程和 DRe,采用 Laporta 等根据当地复杂势(local complex potential, LCP)计算得到的碰撞截面,然后积分得到速率系数^[26-28];对 CE 反应,由 Park 宏观反应体系^[22]通过文献[17]给出的折合式得到速率系数。DRH、DRe、ZE、CE 反应及结合性电离(associative ionization, AI)反应的逆反应生成的 N 和 O,均认为处于电子基态能级。

影响 N 和 O 各电子能级粒子数变化的过程主要有重粒子碰撞的原子电子能激发 (electronic excitation of atom induced by heavy-particle collision, EaH) 过程和重粒子碰撞的原子电离反应 (ionization reaction of atom induced by heavy-particle collision, IaH),以及电子碰撞的原子电子能激发 (Ea under electron impact, Eae) 过程和电子碰撞的原子电离反应 (Ia under electron impact, Iae),见表 2。对 EaH 和 IaH,采用 Annaloro 等^[29]导出的速率系数公式;对 N 和 O 前三个电子能级的 Eae 过程和 Iae 反应,采用 Bultel 等^[30]给出的速率系数,对于更高能级,采用 Panesi 等^[15]通过积分碰撞截面得到的速率系数解析表达式。

表 1 带电粒子碰撞引起的振动能级跃迁过程和化学反应
Tab.1 Vibrational energy level transition processes and chemical reactions induced by charged particle collisions

类型	跃迁或反应方程	计算模型	参考文献
Ve	$N_2(v) + e^- \rightleftharpoons N_2(w) + e^-$	LCP	[26]
	$O_2(v) + e^- \rightleftharpoons O_2(w) + e^-$	LCP	[27]
	$NO(v) + e^- \rightleftharpoons NO(w) + e^-$	LCP	[28]
DRe	$N_2(v) + e^- \rightleftharpoons 2N + e^-$	LCP	[26]
	$O_2(v) + e^- \rightleftharpoons 2O + e^-$	LCP	[27]
	$NO(v) + e^- \rightleftharpoons N + O + e^-$	LCP	[28]
CE	$N_2(v) + O^+ \rightleftharpoons N_2^+ + O$	Park	[22]
	$NO(v) + O^+ \rightleftharpoons O_2(w) + N^+$	Park	[22]
	$O_2(v) + NO^+ \rightleftharpoons O_2^+ + NO(w)$	Park	[22]
EaH	$O + NO^+ \rightleftharpoons O_2(w) + N^+$	Park	[22]
	$N + O_2^+ \rightleftharpoons O_2(w) + N^+$	Park	[22]
	$N_2(v) + O_2^+ \rightleftharpoons O_2(w) + N_2^+$	Park	[22]
Iae	$N + NO^+ \rightleftharpoons N_2(w) + O^+$	Park	[22]

表 2 原子的电子能级激发过程和电离反应

Tab.2 Excitation process and ionization reaction of atomic electronic energy levels

类型	跃迁或反应方程	参考文献
EaH	$N(i) + H \rightleftharpoons N(j) + H$	[29]
	$O(i) + H \rightleftharpoons O(j) + H$	[29]
IaH	$N(i) + H \rightleftharpoons N^+ + H + e^-$	[29]
	$O(i) + H \rightleftharpoons O^+ + H + e^-$	[29]
Eae	$N(i) + e^- \rightleftharpoons N(j) + e^-$	[15, 30]
	$O(i) + e^- \rightleftharpoons O(j) + e^-$	[15, 30]
Iae	$N(i) + e^- \rightleftharpoons N^+ + 2e^-$	[15, 30]
	$O(i) + e^- \rightleftharpoons O^+ + 2e^-$	[15, 30]

注:方程中 H 代表重粒子组元。

上述 Ve、DRe、Eae 及 Iae 过程采用电子温度,其余过程采用平动-转动温度计算速率系数。态-态模型下微观过程的逆向速率系数由细致平衡原理得到。

1.2 流动控制方程

正激波后定常一维无黏流动的控制方程组如下。

总体连续方程:

$$\rho du + u d\rho = 0$$

组元连续方程:

$$\rho u dc_i - \dot{\omega}_i^{SiS} dx = 0, i = 1, 2, \cdots, N_s^{SiS}$$

动量方程:

$$dp + \rho u du = 0$$

总焓方程:

$$d\left(h + \frac{1}{2}u^2\right) = 0$$

电子能方程:

$$\rho u d\left(\sum_{i \in \{N, O\}} c_i e_{e,i}\right) + p_e du - \dot{\omega}_e^{SiS} dx = 0$$

式(9)~(13)中, ρ 表示混合气体的密度, u 为速度; 态-态模型下共有 247 个组元, $N_s^{SiS} = 247$, c_i 表示第 i 组元的质量分数, $\dot{\omega}_i^{SiS}$ 表示单位时间单位体积中生成的 i 组元的质量; p 为混合气体压强, x 表示离开激波的距离, h 是单位质量气体的焓, p_e 为电子压强, $e_{e,i}$ 是单位质量 i 组元的电子能, $\dot{\omega}_e^{SiS}$ 为电子能生成项。

1.3 热力学关系

单位质量的第 i 组元内能包含平动能 $e_{tr,i}$ 、转动能 $e_{rot,i}$ 、振动能 $e_{vib,i}$ 、电子能 $e_{e,i}$ 和生成焓 h_i^{of} :

$$e_i = e_{tr,i} + e_{rot,i} + e_{vib,i} + e_{e,i} + h_i^{of}$$

其中重粒子的平动和转动能由平动-转动温度 T_{tr} 计算; 中性分子的振动能直接由其所处能级描述, 分子离子 (N_2^+ 、 O_2^+ 、 NO^+) 的振动能根据谐振子假设用电子温度计算; 对 N 和 O 考虑电子激发能级, 其电子能由所处电子能级确定; 假设除 N 和 O 外所有重粒子的电子激发能和自由电子的平动能处于平衡, 统一由电子温度描述。

高温热完全气体化学反应混合物的状态方程为

$$p = \rho T_{tr} \sum_{i \neq e^-} c_i R_i + \rho c_{e^-} R_{e^-} T_e$$

式中等号右端第二项即为电子压强 p_e , T_e 表示电子温度, R_i 为第 i 组元的气体常数, R_{e^-} 为电子组元的气体常数。

另外, 态-态模型本身无振动温度的概念, 但为了与宏观多温度模型做比较, 令非平衡振动能与等效振动温度对应的平衡振动能相等, 从而得出分子组元的等效振动温度 $T_{vib,AB}$, 详见文献[25]。与振动温度类似, 可以导出 A 原子的等效电子激发温度 $T_{exc,A}$:

$$\frac{\sum_{i=0}^{i_{\max}^A} \mathcal{E}_{A(i)}^{exc} n_{A(i)}}{n_A} = \frac{\sum_{i=0}^{i_{\max}^A} \mathcal{E}_{A(i)}^{exc} g_{A(i)} \exp\left(-\frac{\mathcal{E}_{A(i)}^{exc}}{k_B T_{exc,A}}\right)}{Q_{exc}^A}$$

式中, $\mathcal{E}_{A(i)}^{exc}$ 和 $g_{A(i)}$ 分别为 A 原子第 i 电子能级的能值和简并度, n 为粒子数密度, Q_{exc}^A 为电子配分

函数, k_B 为玻耳兹曼常数。

1.4 组元连续方程和电子能方程中的源项

中性分子组元的质量生成项可表达为

$$\dot{\omega}_{AB(v)}^{SiS} = \dot{\omega}_{AB(v)}^{SiS,V} + \dot{\omega}_{AB(v)}^{SiS,DR} + \dot{\omega}_{AB(v)}^{SiS,ZE} + \dot{\omega}_{AB(v)}^{SiS,CE} \quad (17)$$

等号右端项分别为振动能级跃迁、离解复合反应、置换反应、电荷交换反应引起的质量生成项,前三项的详细表达式见文献[25],电荷交换反应引起的质量生成项表达式与置换反应类似。

电子能方程式(13)中的源项为

$$\dot{\omega}_e^{SiS} = Q_{tr-e}^{SiS} + \sum_{AB} Q_{vib(AB)-e}^{SiS} + Q_{i-e}^{SiS} + Q_{m-e}^{SiS} \quad (18)$$

1) Q_{tr-e}^{SiS} 为重粒子平动能与自由电子(translation-electron, TE)能量交换过程引起的自由电子能生成项:

$$Q_{tr-e}^{SiS} = 2\rho c_{e-} \cdot \frac{3}{2} \mathcal{R} (T_{tr} - T_e) \sum_{i \neq e-} \frac{\nu_{e,i}}{\mathcal{M}_i} \quad (19)$$

式中, \mathcal{R} 是普适气体常数, \mathcal{M}_i 为第 i 组元的摩尔质量, $\nu_{e,i}$ 为自由电子和 i 组元(重粒子)的有效碰撞频率,

$$\nu_{e,i} = n_i \sigma_{e,i} \sqrt{\frac{8\mathcal{R}T_e}{\pi \mathcal{M}_{e-}}} \quad (20)$$

$\sigma_{e,i}$ 为自由电子与重粒子的碰撞截面,由相应拟合式^[31]得到。

2) $\sum_{AB} Q_{vib(AB)-e}^{SiS}$ 为来源于 N_2 、 O_2 、 NO 三种分子和自由电子间的 DRe 反应和 Ve 过程的电子能生成项:

$$Q_{vib(AB)-e}^{SiS} = \sum_{v=0}^{v_{AB}^{max}} \left\{ \dot{\omega}_{AB(v)}^{SiS,DRe} \left[\frac{N_A}{\mathcal{M}_{AB}} (D_{AB} - \varepsilon_{AB(v)}^{vib}) \right] + \sum_{w=0}^{v_{AB}^{max}} k_{AB}^{Ve,w \rightarrow v} n_{AB(w)} n_{e-} (\varepsilon_{AB(w)}^{vib} - \varepsilon_{AB(v)}^{vib}) \right\} \quad (21)$$

式中, $\dot{\omega}_{AB(v)}^{SiS,DRe}$ 表示由 DRe 反应引起的 $AB(v)$ 分子质量生成, $k_{AB}^{Ve,w \rightarrow v}$ 为 AB 分子由电子碰撞从 w 振动能级跃迁到 v 振动能级的速率系数, N_A 为阿伏加德罗常数, D_{AB} 是一个 AB 分子的离解能。

3) Q_{i-e}^{SiS} 为 N 和 O 与电子碰撞的 Eae 和 Iae 反应引起的电子能生成项:

$$Q_{i-e}^{SiS} = \sum_{i=0}^{i_{max}^A} \left\{ \sum_{j=0}^{i_{max}^A} k_A^{Eae,i \rightarrow j} n_{A(i)} n_{e-} (\varepsilon_{A(i)}^{exc} - \varepsilon_{A(j)}^{exc}) + \dot{\omega}_{A(i)}^{SiS,Iae} \left[\frac{N_A}{\mathcal{M}_A} (I_A - \varepsilon_{A(i)}^{exc}) \right] \right\} \quad (22)$$

式中, $\dot{\omega}_{A(i)}^{SiS,Iae}$ 表示由自由电子碰撞电离激发反应引起的 $A(i)$ 原子质量生成, $k_A^{Eae,i \rightarrow j}$ 为 A 原子由电子碰撞从 i 电子能级跃迁到 j 电子能级的速率系数, I_A 是一个基态 A 原子的一级电离能。

4) Q_{m-e}^{SiS} 为除 N 和 O 外,其余组元的质量生成带来的电子能生成项:

$$Q_{m-e}^{SiS} = \sum_{i \neq \{N,O\}}^{N_{SiS}} \dot{\omega}_i^{SiS} e_{e,i} \quad (23)$$

2 数值方法与程序验证

2.1 数值求解方法

首先改写流动控制方程组。对态-态模型,以 (c_i, T_{tr}, T_e, u) 为求解变量;对多温度模型,以 $(c_i, T_{tr}, T_{vib,N_2}, T_{vib,O_2}, T_{vib,NO}, T_e, u)$ 为求解变量。从原始控制方程导出求解变量对 x 导数的表达式。对态-态模型为 $\left(\frac{dc_i}{dx}, \frac{dT_{tr}}{dx}, \frac{dT_e}{dx}, \frac{du}{dx} \right)$, 其中 dc_i/dx 有 247 个;对多温度模型为 $\left(\frac{dc_i}{dx}, \frac{dT_{tr}}{dx}, \frac{dT_e}{dx}, \frac{dT_{vib,AB}}{dx}, \frac{du}{dx} \right)$, 其中 dc_i/dx 有 11 个, $dT_{vib,AB}/dx$ 有 3 个。数值求解上述常微分方程组形式的流动控制方程时,由于各类微观过程的速率差别大,会出现严重刚性问题,故采用了变系数的常微分方程求解器 DVODE 高效求解方程组^[32]。

2.2 程序验证

对文献[17]的波前气流条件—— $T_1 = 298\text{ K}$, $p_1 = 33.33\text{ Pa}$, $u_1 = 8.06\text{ km/s}$, 采用态-态模型进行正激波后流动计算,验证本文数值方法与计算程序的正确性。图2对比了本文和文献得到的组元摩尔分数随离开激波距离的变化。由图可见,本文计算的 N_2 、 O_2 、 N 及 O 的摩尔分数变化曲线都与文献非常接近,只是 NO 和 N_2^+ 存在差别,这是因为本文采用的反应过程的速率系数与

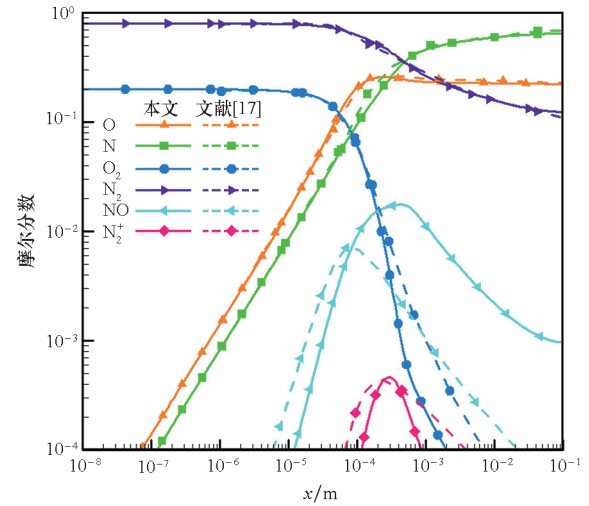


图2 激波后组元摩尔分数分布与文献[17]对比
Fig.2 Comparison of species mole fraction profiles behind the shock wave with reference[17]

文献有差异。经过进一步与文献[14]比较,可以认为本文得到的 NO 摩尔分数峰值处于合理范围。另外,本文平动温度和各振动温度及电子温度的变化曲线与文献趋势相同、平衡值一致,不再给出曲线。

3 计算结果与分析

3.1 算例设置

对 40 km、50 km、60 km 三组高空大气条件和 u_1 分别为 5 km/s、7 km/s、9 km/s、11 km/s 的四组波前气流速度条件,共计 12 个算例,分别采用态-态模型和多温度模型开展了正激波后流动计算。下面以 60 km 高空大气条件($T=247$ K, $\rho=3.1 \times 10^{-4}$ kg/m³)下两个波前气流速度(7 km/s 和 11 km/s)为代表,进行结果分析。波前气流 N_2 和 O_2 的摩尔分数分别设为 0.8 和 0.2。

激波后首先发生分子的振动激发,之后进一步发生化学反应和电子能激发。 $u_1=7$ km/s 条件下 O_2 离解完毕, N_2 也离解了一半,平衡时 N 的质量分数约为 0.37,只有微弱的电离反应,离子质量分数在 10^{-3} 量级以下; $u_1=11$ km/s 条件下 O_2 和 N_2 均离解完毕,粒子发生了强烈的电子能激发和电离反应,主要的离子是 N^+ 和 O^+ ,平衡时质量分数分别为 0.093 和 0.016。下面对两个算例,选取其重要的热化学参数对比态-态模型和多温度模型计算结果的差异,结合能量源项、态-态模型得到的粒子能级分布结果分析差异的原因。

3.2 算例结果分析

3.2.1 $u_1=7$ km/s 算例结果分析

图 3 给出了两种热化学模型得到的激波后主要化学组元 O、N 和 NO 的质量分数演变,表现出态-态模型下化学反应起始早、结束晚的特点,如 O_2 的离解起始于 $x=1.0 \times 10^{-5}$ m, O 的质量分数在 $x=1.0 \times 10^{-4}$ m 处已达 0.06,在 $x=3.0 \times 10^{-2}$ m 处达到平衡值 0.22;而多温度模型下, O_2 离解起始于 $x=5.0 \times 10^{-4}$ m,在 $x=5.0 \times 10^{-3}$ m 就达到平衡值。N 的变化与 O 类似。对于 NO,态-态模型得到的峰值比多温度模型高 10%,更早达到峰值。

图 4 给出了激波后平动-转动温度、 N_2 和 O_2 的振动温度及电子温度的演变。冻结激波后 T_{tr} 为 2.38×10^4 K,态-态模型下振动激发和化学反应的起始、达到峰值均早于多温度模型(对应着 T_{tr} 的下降也开始得更早), N_2 达到振动-平动-转动平衡也早于多温度模型,离解反应大量发生导致微量 O_2 平衡晚于多温度模型。态-态模型

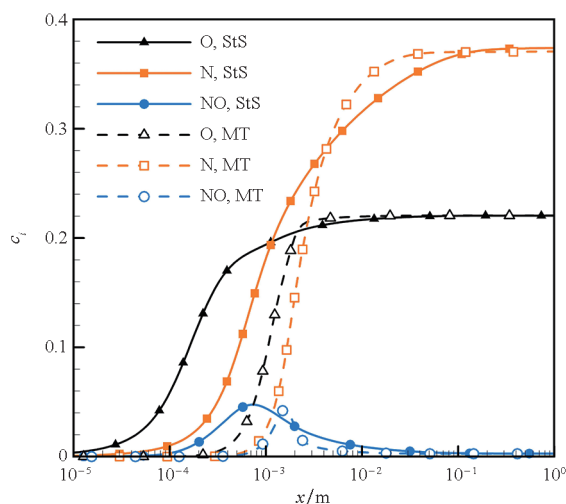


图 3 激波后 O、N 和 NO 质量分数分布($u_1=7$ km/s)

Fig. 3 Mass fraction profiles of O, N, and NO behind the shock wave ($u_1=7$ km/s)

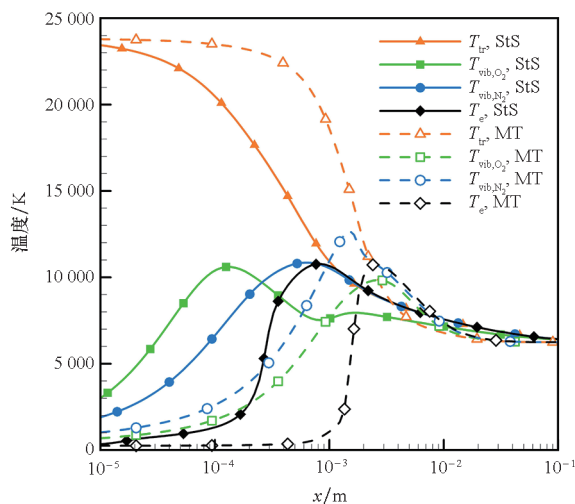


图 4 激波后平动-转动温度、振动温度及电子温度分布($u_1=7$ km/s)

Fig. 4 Profiles of translational-rotational temperature, vibrational temperature, and electron temperature behind the shock wave ($u_1=7$ km/s)

下 N_2 在 $x=8.0 \times 10^{-4}$ m 处实现振动-电子能平衡,达到峰值 1.07×10^4 K,在 $x=1.0 \times 10^{-3}$ m 处实现振动-电子-平动-转动平衡;而多温度模型下 T_{vib,N_2} 在 $x=1.5 \times 10^{-3}$ m 处达到峰值 1.26×10^4 K, T_e 则在 $x=2.6 \times 10^{-3}$ m 处达到峰值 1.07×10^4 K。另外,多温度模型下 N_2 振动激发比 O_2 快,这是因为本算例条件下振动松弛时间的高温修正使 N_2 的振动松弛时间较 O_2 约短 30%。多温度模型下振动温度和电子温度从 $x=2.6 \times 10^{-3}$ m 至达到平衡都高于平动温度,出现一种“超调现象”。

图 5 为激波后 N_2 振动能生成项的演变,可见

VV 过程的贡献可以忽略,重点分析 VT 过程和化学反应。其中态-态模型的 VT 过程可根据参与碰撞的为分子或原子进一步细分为 VTM 和 VTA。在 $x = 1.0 \times 10^{-5}$ m 之前态-态模型下 VTM 导致的振动能生成项高达 3.6×10^{10} J/($\text{m}^3 \cdot \text{s}$);然后由于分子开始离解和温度降低两个原因,VTM 引起的振动能生成项迅速降低,而原子组元增加后,VTA 过程的能量生成项增大,在 $x = 5.5 \times 10^{-4}$ m 处,二者相等;此后 VTA 的贡献均大于 VTM。而多温度模型下 VT 导致的振动能生成项在激波后瞬时为 6.6×10^9 J/($\text{m}^3 \cdot \text{s}$),而后逐渐降低,在 $x = 2.3 \times 10^{-3}$ m 处趋于 0 后变为负值,在 $x = 3.8 \times 10^{-3}$ m 处达到最小值 -5.2×10^8 J/($\text{m}^3 \cdot \text{s}$),这也是图 4 中 $T_{\text{vib},\text{N}_2}$ 超过 T_u 的原因。离解反应和置换反应都造成了振动能的损失,多温度模型预测的起因于化学反应的 N_2 振动能损失峰值为态-态模型结果的 10%,这是因为其设定伴随分子质量生成/消失的振能为平均振动能。

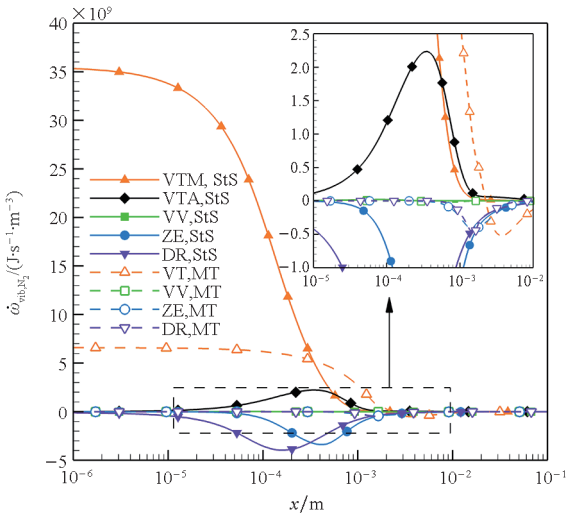


图 5 各过程与反应对 N_2 振动能生成项的贡献 ($u_1 = 7$ km/s)

Fig. 5 Contributions of different processes and reactions to the vibrational energy production term of N_2 ($u_1 = 7$ km/s)

图 6 给出了激波后 N_2 各振动能级和 N 的质量分数演变。在 $x = 1.0 \times 10^{-4}$ m 之前,主要发生的是分子从低振动能级向高振动能级跃迁,之后离解反应逐渐占优,各能级分子质量分数的峰值点即对应着振动激发占优向离解反应占优的切换。 N_2 各能级离解反应占优起始的位置不同,高能级更早出现离解反应占优,最高振动能级出现在 $x = 4.9 \times 10^{-5}$ m 处, $\text{N}_2(4)$ 则出现在 $x = 4.8 \times 10^{-4}$ m 处。

3.2.2 $u_1 = 11$ km/s 算例结果分析

该算例条件下冻结激波后 T_u 达到 5.85×10^4 K,

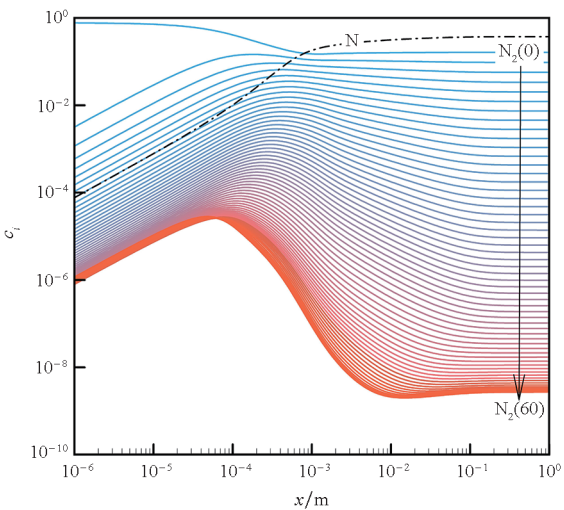


图 6 激波后 N_2 各振动能级和 N 质量分数沿流向演变 ($u_1 = 7$ km/s, 态-态模型)

Fig. 6 Streamwise evolution of different vibrational levels of N_2 and N mass fractions behind the shock wave ($u_1 = 7$ km/s, StS model)

N_2 和 O_2 完全离解,主要化学组元为 N、O、 N^+ 和 O^+ 。下面重点分析 N 和 O 的电子能级激发及电离。

图 7 给出了 O^+ 、 N^+ 、 NO^+ 质量分数的演变。两种热化学模型得到的原子电离过程存在差别:态-态模型下在 $x = 4.0 \times 10^{-5}$ m 开始 O 和 N 有明显电离, O^+ 质量分数在 $x = 6.0 \times 10^{-4}$ m 处达到峰值 0.055, N^+ 在 $x = 1.1 \times 10^{-3}$ m 处达到峰值 0.116,两者均在 $x = 1.2 \times 10^{-2}$ m 处达到平衡;而多温度模型下,在 $x = 1.0 \times 10^{-3}$ m 开始有 O^+ 和 N^+ 的明显生成,均在 $x = 4.4 \times 10^{-3}$ m 处达到平

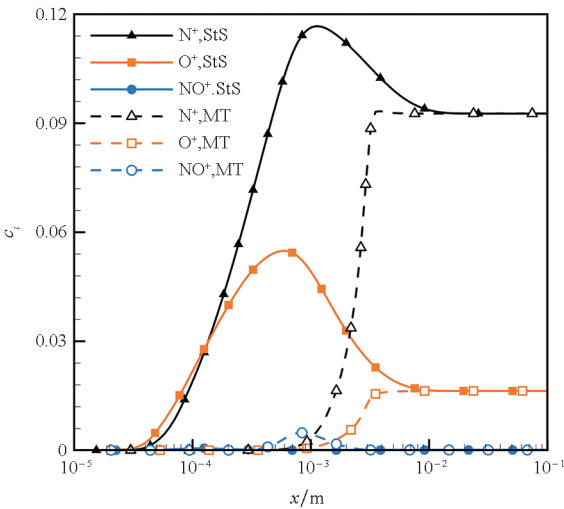


图 7 激波后 O^+ 、 N^+ 和 NO^+ 组元质量分数分布 ($u_1 = 11$ km/s)

Fig. 7 Mass fraction profiles of O^+ , N^+ , and NO^+ behind the shock wave ($u_1 = 11$ km/s)

衡。态-态模型和多温度模型得到的 NO 质量分数峰值分别为 0.008 和 0.014, 达到峰值后很快便趋于平衡值 2.2×10^{-5} , NO⁺ 质量分数在 10^{-3} 量级以下。

图 8 给出了激波后 T_{tr} 、 T_{vib,N_2} 、 T_e 和态-态模型下由电子能级分布折合出的 O 和 N 电子激发温度 $T_{exc,O}$ 、 $T_{exc,N}$ 的演变。仍然表现出态-态模型下振动激发和化学反应比多温度模型开始早、化学反应结束晚的特点, 这对应影响到两种模型下 T_u 的变化差异。态-态模型下 T_{vib,N_2} 的峰值为 1.82×10^4 K, 比多温度模型低 6 000 K; T_e 峰值为 1.51×10^4 K, 比多温度模型高 2 000 K。态-态模型和多温度模型分别在 $x = 8.0 \times 10^{-4}$ m 和 $x = 3.2 \times 10^{-3}$ m 处达到热力学平衡。虽然离解反应生成的 O 和 N 位于基态电子能级, 但由于 T_{tr} 很高, 原子很快被激发, 在 $x = 1.0 \times 10^{-6}$ m 处, $T_{exc,O}$ 和 $T_{exc,N}$ 就已超过 5 000 K, 而此处的 T_{vib,N_2} 仅为 2 000 K。 $T_{exc,O}$ 和 $T_{exc,N}$ 均在 $x = 3.5 \times 10^{-5}$ m 处达到峰值, 分别为 1.72×10^4 K 和 1.30×10^4 K, 后开始降低, 直到 $x = 1.0 \times 10^{-4}$ m 处又上升并趋于平衡。可见原子的电子能激发温度与电子温度 T_e 有较大差异, 用统一的电子温度描述原子电离过程并不合适。

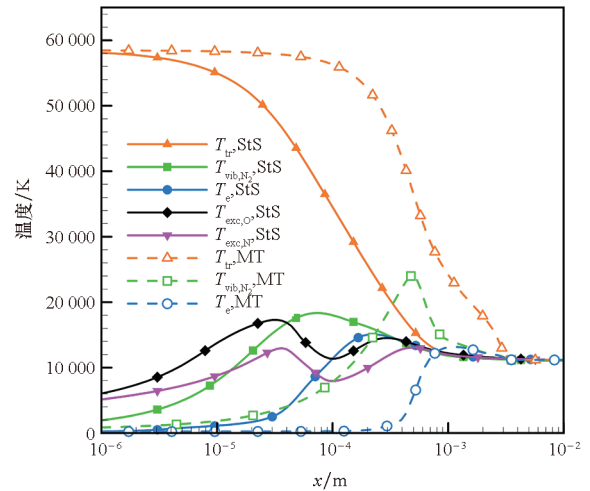


图 8 激波后平动-转动温度、振动温度与电子温度沿流向演变($u_1 = 11$ km/s)

Fig. 8 Streamwise evolution of translational-rotational temperature, vibrational temperature and electron temperature behind the shock wave($u_1 = 11$ km/s)

图 9 给出了态-态模型下激波后电子能生成项的变化, 并分别给出了各部分的贡献。电子碰撞导致高振动能级退激发, 分子振动能向电子能传递, Ve 过程的生成项在 $x = 3.0 \times 10^{-5}$ m 处开始明显升高(此处电子摩尔分数为 1.1×10^{-3}), 在 $x =$

9.4×10^{-5} m 处达到峰值 3.1×10^{10} J/(m³·s), 后由于电子温度升高, 而高振动能级欠分布, Ve 过程中分子向高振动能级跃迁, 使其电子能生成项成为负值。质量生成带来的电子能生成项(m-e)在 $x = 3.0 \times 10^{-5}$ m 处开始快速上升, 在 $x = 8.6 \times 10^{-5}$ m 处达到峰值 2.0×10^{10} J/(m³·s)。TE 过程受制于电子数密度的影响, 在 $x = 2.0 \times 10^{-4}$ m 之前, 对电子能的贡献均小于 Ve 过程和化学反应, 之后则是电子能生成的主要贡献者, 直到在 $x = 1.0 \times 10^{-3}$ m 处趋于 0。

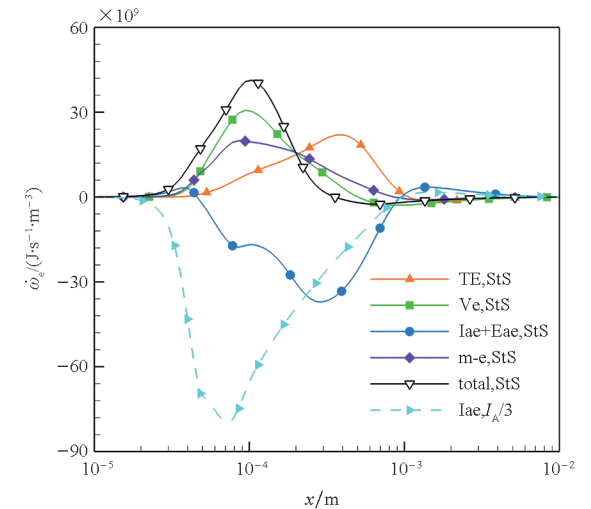


图 9 态-态模型下各过程与反应对电子能生成项的贡献($u_1 = 11$ km/s)

Fig. 9 Contributions of different processes and reactions to the electron energy production term in the StS model ($u_1 = 11$ km/s)

图 10 给出了多温度模型下电子能生成项的演变。电子能生成项总数值的变化与态-态模型结果接近, 各类过程的贡献变化趋势也和态-态模型结果类似。但起始和结束更晚, Ve 过程的生成项在 $x = 4.1 \times 10^{-4}$ m 处开始上升, TE 过程的生成项在 $x = 3.6 \times 10^{-3}$ m 处趋于 0。各类过程的贡献值也小于态-态模型。这与态-态模型下分子的离解反应和原子的电离反应较多温度模型更快是一致的。

为考察多温度模型将电子碰撞引发原子电离需要的活化能设为第一电离能 I_A 的 1/3 的合理性, 特别计算 $\sum_{i=0}^{i_{\max}} \dot{\omega}_{A(i)}^{StS, lae} \left[\frac{N_A}{\mathcal{M}_A} \left(\frac{I_A}{3} \right) \right]$, 在图 9 中用虚

线画出, 可见该项峰值为态-态模型中电子碰撞引起的电子能生成项(蓝色实线, 包含 lae 和 Eae)峰值的 2.1 倍。在本算例条件下将该电离需要的活化能设置为 $0.16 I_A$ 更合适。

图 11 给出了激波后若干位置的 O 电子能级

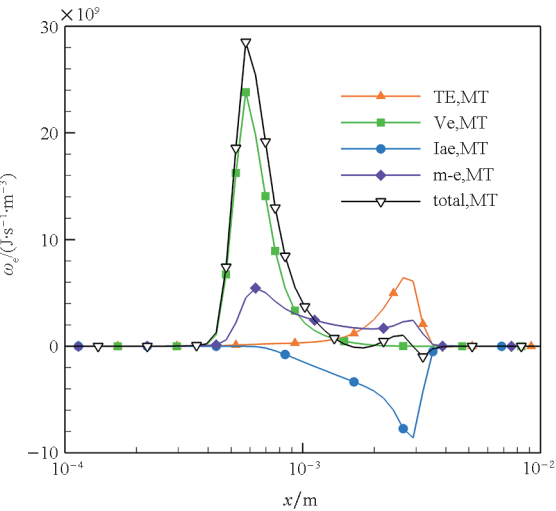


图 10 多温度模型下各过程与反应对电子能生成项的贡献($u_1 = 11$ km/s)

Fig. 10 Contributions of different processes and reactions to the electron energy production term in the MT model ($u_1 = 11$ km/s)

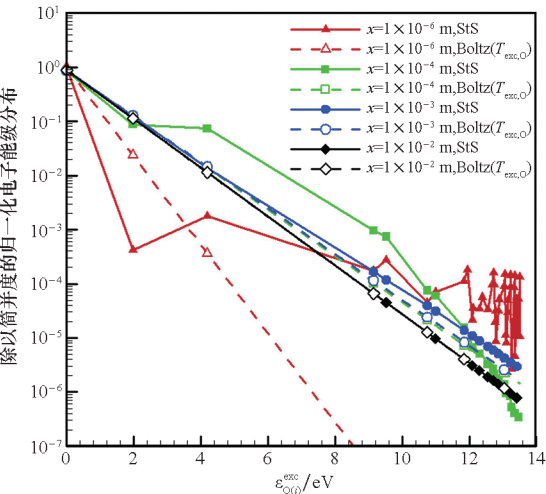


图 11 激波后不同站位处 O 归一化电子能级分布与等效电子激发温度下的玻耳兹曼分布对比($u_1 = 11$ km/s, 态-态模型)

Fig. 11 Comparison of normalized electronic energy level populations and Boltzmann distributions at the equivalent electronic excitation temperature of O at different positions behind the shock wave ($u_1 = 11$ km/s, StS model)

分布。激波后离解反应生成的 O 位于基态能级,但由于平动温度很高,O 与重粒子的碰撞导致其高电子能级迅速激发,如 $x = 1 \times 10^{-6}$ m 处的电子能级分布。接下来高电子能级优先发生电离反应,电离反应的消耗量大于电子激发的生成量,出现了高电子能级欠分布的现象,如 $x = 1.0 \times 10^{-4}$ m 处。之后由于电子的大量生成,Eae 过程中 O 由低向高电子能级的跃迁占优,到 $x = 1.0 \times 10^{-3}$ m 处高电子能级再次出现峰值,并有轻微的过分布。

再之后在重粒子和电子的碰撞下,O 由高向低电子能级跃迁,直到在 $x = 1.0 \times 10^{-2}$ m 处达到电子激发温度下的玻耳兹曼分布。

4 结论

本文分别采用振动电子能级精细化态-态模型与多温度模型,在 40 ~ 60 km 高空大气条件下、波前气流速度 5 ~ 11 km/s 范围开展正激波后非平衡流动的求解与对比分析。得到的主要结论有:

1) 态-态模型和多温度模型得到的激波后流动参数平衡值相同,但二者关于非平衡演化过程的结果存在明显差异。态-态模型下振动能和电子能激发和化学反应更早发生,与平动-转动能的平衡一般也早于多温度模型,但化学反应更晚结束,化学组元的变化过程更加“平缓”,化学非平衡松弛距离长于多温度模型。

2) 在热力学-化学耦合方面,与态-态模型相比,多温度模型中以平均振动能计算离解反应和置换反应引起的振动能损失偏小,以第一电离能的 1/3 计算电子碰撞电离反应引起的电子能损失偏大。

3) 电子温度无法有效描述非平衡电子能级的分布情况。一方面,多温度模型和态-态模型得到的电子温度均与根据原子电子激发能折合的等效电子激发温度之间存在差异;另一方面,激波后原子电子能级分布演化呈现复杂非平衡特征,重粒子或电子碰撞电子能激发过程导致高能级过分布,电离反应主导阶段则使高能级粒子数低于等效电子温度对应的玻耳兹曼分布。

4) 态-态模型通过精细描述各振动能级和电子能级的各类微观过程,自然体现振动-离解耦合、电子激发-电离耦合,避开了多温度模型描述这些耦合时需引入经验参数带来的不确定性。虽然态-态模型由于计算量巨大难以直接用于多维流动计算,但可基于态-态模型的一维流动模拟结果分析,提供特定条件下热力学-化学耦合模型的经验参数,促进多温度模型模拟精度的提高。

参考文献(References)

[1] ANDERSON J D, Jr. Hypersonic and high temperature gas dynamics[M]. 2nd ed. New York: AIAA, 2006.

[2] 高振勋, 蒋崇文, 李椿萱. 高超高焓非平衡流动数值模拟方法研究综述[J]. 力学进展, 2023, 53(3): 561-591.

GAO Z X, JIANG C W, LI C X. Review of numerical simulation methods for hypersonic and high-enthalpy non-equilibrium flow [J]. Advances in Mechanics, 2023, 53(3): 561-591. (in Chinese)

[3] ARMENISE I. Low temperature state-to-state vibrational

- kinetics of $O + N_2(v)$ and $N + O_2(v)$ collisions [J]. *Chemical Physics*, 2023, 571: 111937.
- [4] 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 thermo-chemical 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)
- [5] TREANOR C E, ADAMOVICH I V, WILLIAMS M J, et al. Kinetics of nitric oxide formation behind shock waves [J]. *Journal of Thermophysics and Heat Transfer*, 1996, 10(2): 193–199.
- [6] BALUCKRAM V T, FANGMAN A J, ANDRIENKO D A. Simulation of oxygen chemical kinetics behind incident and reflected shocks via master equation [J]. *Journal of Thermophysics and Heat Transfer*, 2023, 37(1): 198–212.
- [7] COLONNA G, TUTTAFFESTA M, CAPITELLI M, et al. Non-Arrhenius NO formation rate in one-dimensional nozzle airflow [J]. *Journal of Thermophysics and Heat Transfer*, 1999, 13(3): 372–375.
- [8] 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)
- [9] GU S D, HAO J A, WEN C Y. State-specific study of air in the expansion tunnel nozzle and test section [J]. *AIAA Journal*, 2022, 60(7): 4024–4038.
- [10] ARMENISE I, ESPOSITO F. N_2 , O_2 , NO state-to-state vibrational kinetics in hypersonic boundary layers: the problem of rescaling rate coefficients to uniform vibrational ladders [J]. *Chemical Physics*, 2015, 446: 30–46.
- [11] ARMENISE I, CAPITELLI M, COLONNA G, et al. Nonequilibrium vibrational kinetics in the boundary layer of re-entering bodies [J]. *Journal of Thermophysics and Heat Transfer*, 1996, 10(3): 397–405.
- [12] ADAMOVICH I V, MACHERET S O, RICH J W, et al. Vibrational relaxation and dissociation behind shock waves part 2: master equation modeling [J]. *AIAA Journal*, 1995, 33(6): 1070–1075.
- [13] FANGMAN A J, ANDRIENKO D A. Vibrational-specific model of simultaneous N_2-N and N_2-N_2 relaxation under postshock conditions [J]. *Journal of Thermophysics and Heat Transfer*, 2022, 36(3): 568–583.
- [14] GU S D, HAO J A, WEN C Y. On the vibrational state-specific modeling of radiating normal shocks in air [J]. *AIAA Journal*, 2022, 60(6): 3760–3774.
- [15] PANESI M, MAGIN T, BOURDON A, et al. Fire II flight experiment analysis by means of a collisional-radiative model [J]. *Journal of Thermophysics and Heat Transfer*, 2009, 23(2): 236–248.
- [16] KUNOVA O V, NAGNIBEDA E A. State-to-state description of reacting air flows behind shock waves [J]. *Chemical Physics*, 2014, 441: 66–76.
- [17] SU W, BRUNO D, BABOU Y. State-specific modeling of vibrational relaxation and nitric oxide formation in shock-heated air [J]. *Journal of Thermophysics and Heat Transfer*, 2018, 32(2): 337–352.
- [18] PANESI M, MAGIN T E, BOURDON A, et al. Electronic excitation of atoms and molecules for the FIRE II flight experiment [J]. *Journal of Thermophysics and Heat Transfer*, 2011, 25(3): 361–374.
- [19] DU Y W, SUN S R, TAN M J, et al. Non-equilibrium simulation of energy relaxation for earth reentry utilizing a collisional-radiative model [J]. *Acta Astronautica*, 2022, 193: 521–537.
- [20] CAMPOLI L, KUNOVA O, KUSTOVA E, et al. Models validation and code profiling in state-to-state simulations of shock heated air flows [J]. *Acta Astronautica*, 2020, 175: 493–509.
- [21] WU Y, XU X, CHEN B, et al. Theoretical and numerical study of the binary scaling law for electron distribution in thermochemical non-equilibrium flows under extremely high Mach number [J]. *Journal of Fluid Mechanics*, 2022, 940: A3.
- [22] PARK C. *Nonequilibrium hypersonic aerothermodynamics* [M]. New York: Wiley, 1990.
- [23] KIM J G, JO S M. Modification of chemical-kinetic parameters for 11-air species in re-entry flows [J]. *International Journal of Heat and Mass Transfer*, 2021, 169: 120950.
- [24] LOPEZ B, LINO DA SILVA M. Non-Boltzmann analysis of hypersonic air re-entry flows [C]//Proceedings of the 11th AIAA/ASME Joint Thermophysics and Heat Transfer Conference, 2014.
- [25] 王辉, 曾明, 段欣葵, 等. 采用态-态模型的高温空气非平衡喷管流数值研究 [J]. *力学学报*, 2024, 56(5): 1377–1394.
- WANG H, ZENG M, DUAN X K, et al. Numerical study of high-temperature nonequilibrium air nozzle flow with state-to-state model [J]. *Chinese Journal of Theoretical and Applied Mechanics*, 2024, 56(5): 1377–1394. (in Chinese)
- [26] LAPORTA V, LITTLE D A, CELIBERTO R, et al. Electron-impact resonant vibrational excitation and dissociation processes involving vibrationally excited N_2 molecules [J]. *Plasma Sources Science Technology*, 2014, 23(6): 065002.
- [27] LAPORTA V, CELIBERTO R, TENNYSON J. Dissociative electron attachment and electron-impact resonant dissociation of vibrationally excited O_2 molecules [J]. *Physical Review A*, 2015, 91(1): 012701.
- [28] LAPORTA V, VIALETTO L, GUERRA V. Vibrational excitation cross sections for non-equilibrium nitric oxide-containing plasma [J]. *Plasma Sources Science and Technology*, 2022, 31(5): 054001.
- [29] ANNALORO J, BULTEL A. Vibrational and electronic collisional-radiative model in air for earth entry problems [J]. *Physics of Plasmas*, 2014, 21(12): 123512.
- [30] BULTEL A, CHÉRON B G, BOURDON A, et al. Collisional-radiative model in air for earth re-entry problems [J]. *Physics of Plasmas*, 2006, 13(4): 043502.
- [31] KIM M, GÜLHAN A, BOYD I D. Modeling of electron energy phenomena in hypersonic flows [J]. *Journal of Thermophysics and Heat Transfer*, 2012, 26(2): 244–257.
- [32] 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.