

## QCT を用いた窒素分子の内部励起モード緩和の解析

### Analysis of Internal Relaxation of Nitrogen Using QCT State-to-state Rates

藤田和央, 宇宙科学研究所, 神奈川県相模原市由野台 3-1-1, kazu@kazudom.eng.isas.ac.jp

安部隆士, 宇宙科学研究所, 神奈川県相模原市由野台 3-1-1, tabe@abel.eng.isas.ac.jp

Kazuhisa FUJITA, ISAS, 3-1-1 Yoshinodai, Sagamihara, Kanagawa 229-8510.

Takashi ABE, ISAS, 3-1-1 Yoshinodai, Sagamihara, Kanagawa 229-8510.

The relaxation process among the internal modes, and the dissociation of molecular nitrogen are numerically analyzed using the state-to-state transition rates in the very high-temperature range. In order to obtain the rotational state-to-state rates at high temperatures, the quasi-classical trajectory (QCT) calculation of the bimolecular collision is done using the empirical intermolecular potential and the RKR internuclear potential. Calculated transition rates are found to be smaller than those calculated by the existing formulae, especially in the transitions where a large quantum jump occurs. Using the QCT transition rates, the rotational relaxation behind the strong shock wave is calculated to be in better agreement with the experimental results.

#### 1. はじめに

極超音速飛翔体の周りの高温衝撃層で発生する分子の内部モードの非平衡現象は、飛翔体のダイナミクスや空力加熱を正確に予測する上で非常に重要である。スペースシャトルや AOTV 等の再突入飛翔体の研究開発に伴い、これらの非平衡現象はアメリカを中心にかなり詳しく研究されており、飛行環境を予測できると考えられている工学的に有用な解析モデルも提案されている。

これらの非平衡モデルは、主として再突入速度が 10 km/s に満たない、いわゆる LEO (low earth orbit) からの再突入軌道にはかなり有効であることがわかっているが、それ以上の再突入速度、あるいはより希薄な密度環境ではその精度が確認されていない。宇宙科学研究所で計画中の小惑星サンプリングミッション (MUSES-C) ミッションでは、再突入カプセルの再突入速度が 12 km/s となるため、著者はこれまでこれらのモデルの有効性を検証しカプセルの飛行環境を予測するために実験を行ってきた<sup>1</sup>。その結果、MUSES-C のような惑星間軌道からの直接再突入環境では、従来のモデルで平衡と仮定されているいくつかの過程が強い非平衡下にあることがわかってきた。特筆すべきは、強い衝撃波直後で回転温度が並進温度と強い非平衡状態にあることであり、その温度は Parker の緩和モデル<sup>2</sup>が予測する値よりも著しく低いことが分かっている。

従来の非平衡モデルで用いられている、Landau-Teller 型の分子の内部モード緩和モデル、Arrhenius 型の分子の解離反応レートなどは、内部モードが平衡な Boltzmann 分布であると仮定している。超軌道再突入環境のように衝撃波直後で並進温度が 9 万 K に達する場合、内部モードはもはや平衡ではないと考えられ、これらのマクロモデルは正確な緩和、解離レートを与えないと考えられる。非常に温度が高い場合、回転、振動状態の遷移は同時に起こり、また内部状態の遷移は、分子の解離反応と非常に強く関連しているため、正確な解析を行うには内部モードの非平衡性を考慮し、回転と振動状態の遷移、および解離を結合して取り扱う必要がある。このような立場から、まず  $N_2$  を試験気体とした衝撃波背後の緩和、解離過程をマスタ方程式を用いた state-to-state 解析により明らかにしようと試みている。

#### 2. 解析方法

実験で観察されている  $N_2$  の温度は、実は  $N_2$   $C$  電子準位の分布を表すものであるが、これは基底準位 ( $X$  準位) の分布とほぼ一致することがわかっており、解析では  $X$  準位のみについて考えれば良いと言える<sup>3</sup>。ところで、state-to-state 解析を行なう場合、回転、振動準位 ( $J, v$ ) のすべての組み合わせを考慮してマスタ方程式を解くのが理想的であるが、 $X$  準位について可能な ( $J, v$ ) は約 6,000 準位もあり、またそれらの間の遷移レートも

すべて分かっているわけではないので、これは不可能である。そこで、回転、振動モードの緩和を別々に考えて、両者の結合効果を修正項として付加する方法をとるのが合理的である<sup>3</sup>。次に、state-to-state レートとしてどのようなモデルを用いるかであるが、振動の state-to-state レートとしては高温域まで比較的良く合うとされる FHO モデルを用いる<sup>4</sup>。一方、回転モードの遷移レートとして、よく知られている Rahn の式<sup>5</sup>を用いたところ、高温では著しく緩和が速くなり実験結果を再現できないことが分かった。

Figure 1 に示したのは、衝撃波速度が 11.9 km/s の衝撃波背後と等価なヒートバス問題を、回転緩和と解離のみを考慮して解いた結果である。○は Rahn のレートを用いて計算した並進温度を、◇は回転温度を示す。一方実験値は●で示してある。ただし回転温度については回転励起準位分布が非平衡状態にあるため、温度を便宜的に

$$T_r = \frac{\sum_J n_J E_J}{nk} \quad (1)$$

で表したに過ぎない。ここで  $n$ 、 $n_J$  はそれぞれ  $N_2$  の数密度、 $J$  準位に励起された分子の数密度であり、 $E_J$  は  $J$  準位のエネルギーである。

この解析では、振動緩和および衝撃層内の構造を正確に模擬できないため、直接実験値と比較するのは無理があるが、それでも (1) 回転緩和が著しく速い、(2) 緩和後の温度が著しく高いなどの問題点があることが分かる。なお参考までに示した previous model の結果は、回転温度が実験値に合うように Rahn のレートを修正したものであり<sup>6</sup>、一見実験値に非常に良く一致しているが、このモデルは正確な解離レートを表せない問題があることがわかっている。

Rahn の式が高温域で正確に回転の state-to-state レートを予測できない理由は、Rahn の式の基礎となる modified exponential gap model が低温 ( $\sim 3,000$  K) で実験に合うようにパラメータが調整されているためであると考えられる。すなわち、Rahn の式は高温域で正確ではなく、本解析のような超軌道再突入環境では適用できない。そこで本解析では、 $N_2$ - $N_2$  の分子衝突を準古典的な QCT (quasi-classical trajectory) 計算により解析して回転準位の遷移レートをあらかじめ求めておき、それを用いて state-to-state 解析を行なうという手法を取ることにした。

QCT で用いる分子間ポテンシャルとしては、準量子的計算 (振動モードのみを量子力学的に計算する手法) で振動緩和レートを比較的正確に再現したという実績のある Billing の経験式<sup>7</sup>、また各分子の核間ポテンシャルは RKR ポテンシャルを用いた ( $J, v$ ) 準位のエネルギーはこの核間ポテンシャルを用いた量子力学計算によってあらかじめ求めておく。衝突は Fig.2 のような 2

分子の配置を考え、ターゲット分子に入射分子が衝突してターゲット分子の内部励起状態が変化する、いわゆる RT エネルギー交換を考える。ここでターゲット分子についてのみ初期回転量子数  $J_1$  を与え、入射分子の回転量子数  $J_2$ 、及び両分子の振動量子数  $v_1$ 、 $v_2$  については、モンテカルロ法に基づいて  $T_r = T_v = 300$  [K] の Boltzmann 分布からサンプルを抽出し、また衝突の相対速度  $V$  は指定温度  $T$  の場合の相対速度分布関数の Boltzmann 分布から抽出する。振動、回転の位相についてはランダムサンプリングとし、また衝突パラメータ  $b$  については、最大衝突パラメータ  $b_{\max}$  内のランダムサンプリングとして初期値をすべて決定する。

本解析では  $b_{\max} = 5.0 \text{ \AA}$  とし、初期の分子間距離は  $15 \text{ \AA}$  とした。衝突後に分子間距離が  $20 \text{ \AA}$  になれば衝突計算を終了とし、あるいは分子内の原子間距離が  $20 \text{ \AA}$  になれば解離として同じく衝突計算を打ち切っている。衝突計算終了後、ターゲット分子が解離していれば解離と判定し、解離していない場合は、回転エネルギー、振動エネルギーを、既に計算されている  $(J, v)$  単位のエネルギーに照らし合わせて、衝突後の回転、振動の量子数を決定する。量子数の決定に際しては、四捨五入ではなく以下のような一様乱数を用いた確率論的手法を用いた。例えば、衝突後の回転エネルギー  $E_{r,f}$  が  $E_J < E_{r,f} < E_{J+1}$  となる場合、 $0 \leq U < 1$  で定義された一様乱数を発生させ、 $E_J + U(E_{J+1} - E_J) < E_{r,f}$  であれば回転量子数は  $J$  とし、そうでなければ  $J + 1$  とした。

以上のような衝突計算を  $N$  回行う時、ターゲット分子が  $(J, v) \rightarrow (J', v')$  と遷移する場合は  $N_{J \rightarrow J'}^{v \rightarrow v'}$  回発生したとすれば、RT 遷移による  $J \rightarrow J'$  の遷移レートは次の式で表される：

$$k_{J \rightarrow J'} = \sqrt{\frac{8kT}{\pi\mu}} \pi b_{\max}^2 \frac{\sum_{v,v'} N_{J \rightarrow J'}^{v \rightarrow v'}}{N} \quad (2)$$

### 3. QCT 遷移レート

QCT 解析で十分な精度を得るためには  $N$  をできるだけ大きくとる必要があるが、本解析では  $N = 10^5$  とした。また  $k_{J \rightarrow J'}$  は  $b_{\max}$  を大きくすると原理的にある一定値に収束するはずであるので、いくつかの予備計算を行った上で  $b_{\max} = 5.0 \text{ \AA}$  は十分な精度を与えることを確認した。Figures 3, 4 に示した計算結果は、それぞれ  $T = 20, 000, 90, 000 \text{ K}$  の場合の計算結果である。ここで  $J = \dots$  のラベルは分子の初期回転量子数を、横軸は遷移後の回転単位のエネルギーを表す。いま、 $J \rightarrow J + N$  ( $N$  : 正負の整数) という遷移について  $N$  を遷移量子数と呼ぶことにすると、遷移量子数の絶対値が 1 の場合 (single-quantum transition) がもっとも起りやすく、遷移量子数の絶対値が大きくなるにつれて (multi-quantum transition) 遷移レートは減少することが見て取れる。また、温度の増加に伴って、multi-quantum transition も起りやすくなっていくことが Figs.3, 4 の比較から理解できる。

もう一つ注目すべきは、初期回転量子数が多い場合、 $N > 0$  となる遷移は急激に減少するという点である。この現象は、回転量子数が増大するにつれて、分子の回転の効果で核間ポテンシャルがゆがむために、ポテンシャルの井戸が実質的に浅くなり、最大振動量子数が減少するという原理に由来する。Figure 5 は  $N_2 X$  単位の分子について存在可能な回転量子数と振動量子数の範囲を示したもので、曲線を含む左下の領域の  $(J, v)$  の組合わせのみが分子として存在できることを示している。これによると、高い回転励起状態にある分子がより高い励起状態に遷移する場合、分子として存在可能な振動単位の範囲が小さくなるために、分子は解離してしまう結果、遷移レートは見掛け上減少してしまうことが理解できる。

このように分子が解離する場合は、回転単位と振動単位の遷移、および存在可能な  $(J, v)$  の範囲が密接に関係している (CRVD; coupling of rotation, vibration, and dissociation) ことが分かる。従って分子の内部モードの遷移や解離現象を正確にモデル化するためには、CRVD 効果を考慮しなければならないと言える。

Figure 6 は QCT 解析から求めた解離レートを初期回転エネルギー単位に対してプロットしたものである。CRVD 効果を考慮しない場合、各準位からの解離レートは一般に exponential gap model で以下のように表される：

$$k_{J,c} = A(T) \exp\left(-\frac{E_d - E_J}{T}\right) \quad (3)$$

ここで  $A(T)$  は温度に依存する定数で、 $E_d$  は回転のみによる解離エネルギーである。これによれば、 $\ln(k_{J,c})$  を  $E_J$  に対してプロットしたものは右上がりの傾き一定の直線となるはずであるが、実際は Fig.6 に示すように、 $E_J$  が大きくなるにつれて傾きは大きくなり、 $k_{J,c}$  は exponential gap model の値よりも大きくなる。これは CRVD 効果によって、より高い回転量子数からの解離レートが増加することを示している。

最後に、QCT 解析により求めた遷移レートと Rahn の式により得られる遷移レートを比較してみる。Figure 7 は  $J = 0$  から幾つかの準位への遷移レートを温度についてプロットしたものである。遷移量子数が比較的小さい場合、Rahn の式は QCT による計算結果と広い温度範囲で良い一致を示しているが、遷移量子数が多い場合は、Rahn の式は特に高温域で遷移レートを過大評価してしまうことが分かる。これが実験結果を再現できない最大の理由であるとおもわれる。

### 4. QCT レートを用いた回転温度緩和解析

現状では、QCT 解析による回転単位間の RT 遷移レートが数値的に得られたばかりであり、今後計算結果をより詳細に吟味し、CRVD 効果の特性をより深く理解し、実用的な形式で QCT 回転遷移レートを整理する必要がある。しかしその前に簡単な検証として、数値的に得られている QCT 回転遷移レートを用いてマクロな量としての回転温度の緩和解析を行い、その特性を Rahn の式を用いた場合と比較するのは有効であると考えられる。

QCT 回転遷移レートは計算に膨大な時間を要する都合上、初期回転量子数  $J = 0, 20, 40, \dots, 260$  について、 $T = 10000, 20000, 40000, 60000, 90000$  についてのみ与えられているだけなので、その間については適当な補間を行って数値化した。こうして得られる遷移レートを用いて、衝撃波速度が  $11.9 \text{ km/s}$  の衝撃波背後で等価なヒートバス問題を、回転緩和と解離のみを考慮して解いた結果を Fig.1 に示した。●は並進温度を、◆は回転温度を示す。回転温度の定義は式 (1) による。この解析は、振動緩和および衝撃層内の構造を正確に模擬していないため、並進温度が実際の場合よりも高く、また緩和が急激に始まるなどの問題があり、直接実験値と比較するのは無理がある。しかし、Rahn の式を用いた場合に比べ (1) 回転緩和が遅くなっている、(2) 衝撃波背後の回転温度の最大値が低下しているなど、定性的により実験に近い結果が得られている。またここには示さなかったが、分子の解離についても、より実験値に近い結果が得られている。

### 5. 緒言

強い CRVD 効果を考慮した state-to-state 解析を行うためには、回転単位間の遷移レートとして、現在得られる Rahn の式などの遷移レートでは精度が不十分であることがわかった。これを解決するために、 $N_2 X$  準位について、分子-分子衝突を半古典的に取り扱う QCT 解析を行い、回転単位間の RT 遷移レートを数値的に求めた。現状では QCT 回転遷移レートが数値的に得られたばかりであり、今後計算結果をより詳細に検討し、実用的な形式で整理する必要がある。今後このようにして得られた QCT 回転遷移レートを用いて、振動緩和を考慮した衝撃波背後のより現実的な解析を行う予定である。また、よりマクロな CFD モデル化が可能であれば、Landau-Teller 型の回転緩和モデルに用いられる回転衝突数をより高温域まで拡張する予定である。

### 参考文献

- (1) Parker, J.G., *Phys. Fluids*, **2**, 449 (1959).
- (2) Fujita, K. et al., AIAA Paper 98-2467.
- (3) 藤田 他, 第 33 回流体力学講演会講演集, 53 (2001).

- (4) Adamovich, I.V. et al., *JTHT*, **12**(1), 57, (1998).  
 (5) Rahn, L.A. et al., *J. Opt. Soc. Am. B*, **3**, 1164 (1986).  
 (6) 藤田 他, 第 32 回流体力学講演会講演集, (2000).  
 (7) Billing, G.D. et al., *Chem. Phys.*, **43**, 395 (1979).

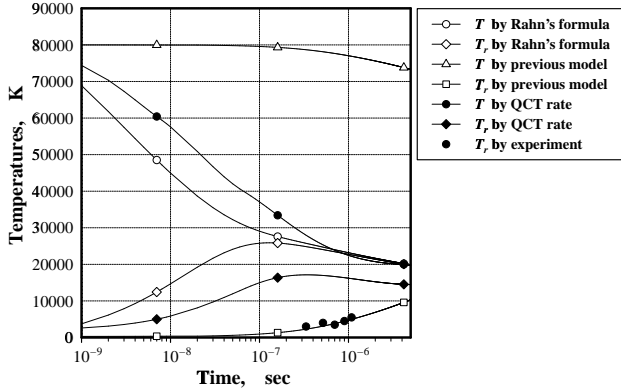


Fig.1 Rotational relaxation of heat-bath problem ( $V = 11.9$  km/s, vibrational relaxation neglected).

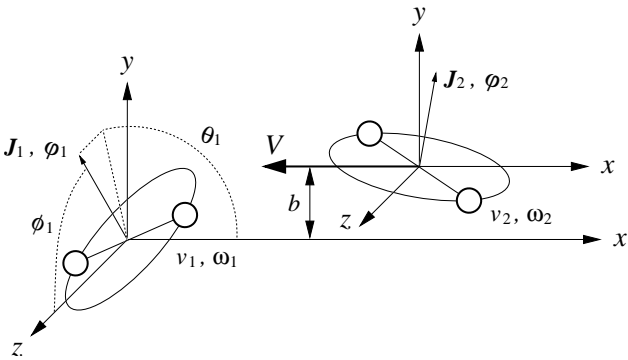


Fig.2 Schematics of bimolecular collision geometry.

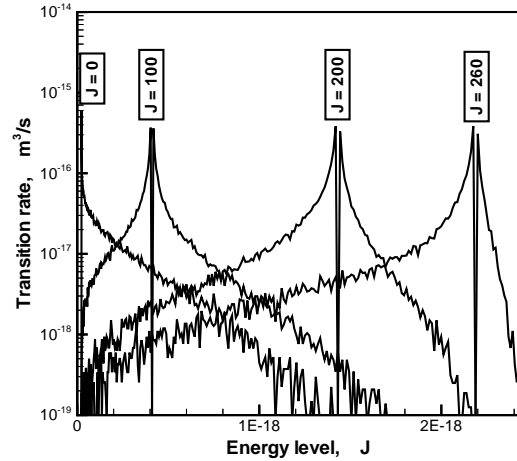


Fig.4 Rotational transition rates (QCT,  $T = 90,000$  K).

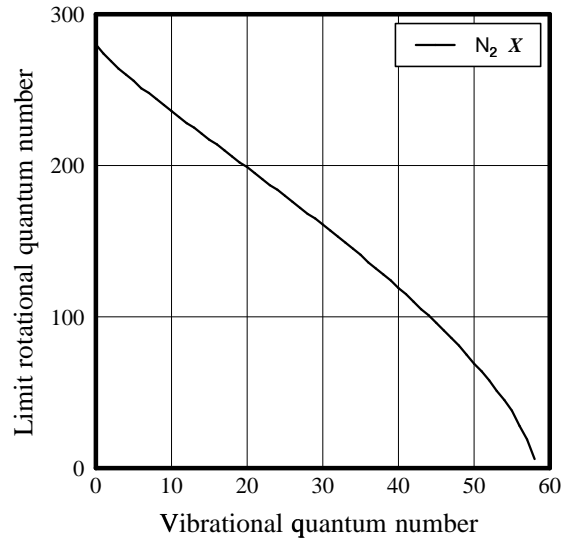


Fig.5 Limit rotational quantum numbers of  $N_2 X$  state.

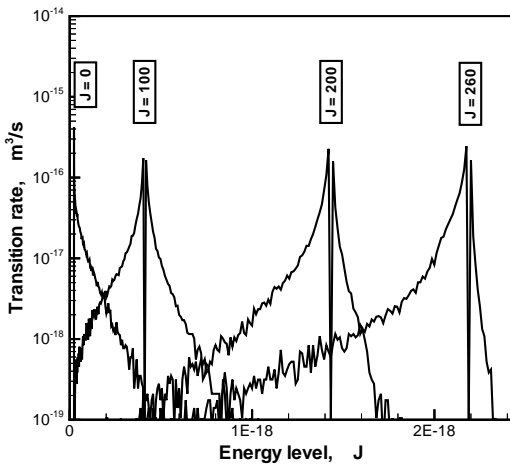


Fig.3 Rotational transition rates (QCT,  $T = 20,000$  K).

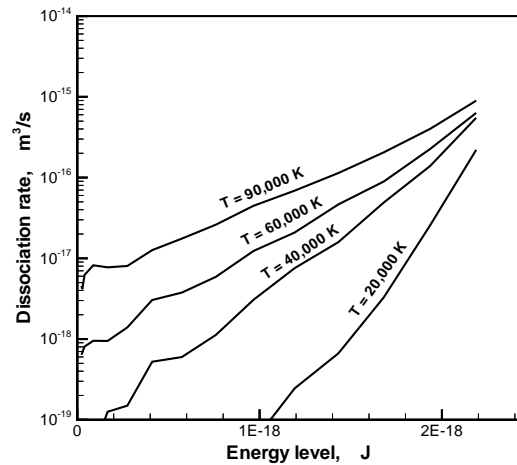


Fig.6 QCT dissociation rates.

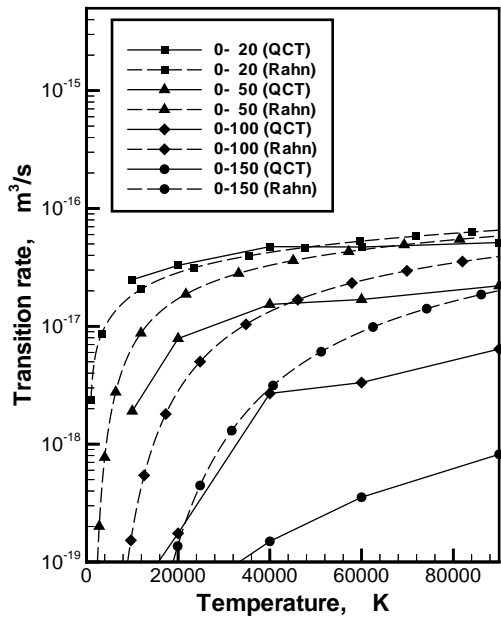


Fig.7 Comparison of QCT rates with Rahn's model.