

# 準古典的解析を用いた $N_2+N$ 衝突による 窒素分子の熱的緩和・解離現象モデル化の研究

学生証番号 66206 氏名 菊池 庄太  
(指導教員 藤田 和央 准教授)

Key Words : Quasi-classical trajectory, Molecular collision, Vibrational relaxation, Dissociation rate coefficient

## 1. 研究背景

宇宙輸送システムや探査機などの宇宙機の運航の安全性や信頼性を確保するためには、機体の空力特性を正確に推定しなければならない。そのためには、大気圏再突入時の非平衡過程や分子内部エネルギー励起、化学反応を正確に見積もることが必要となるが、非平衡過程の理解はまだ進んでいないのが現状である。非平衡過程のうち、分子の振動・回転といった内部モードの緩和と解離現象は極超音速機の周囲に生じる衝撃層内の熱化学的ふるまいを決定するのに重要な役割を果たしている。特に $N_2$ の内部モード緩和・解離反応は、地球大気圏再突入機の空力性能を予測する上で重要な過程の一つである。過去に、振動緩和・解離現象の解明に向けた実験が行われ、その実験結果を基にした解析モデルが提案されている。しかし15,000K以上の高温環境や熱的非平衡を想定した環境を実験で検証することは困難であるため、適用範囲は限定的である。そこで微視的な分子衝突論の観点から解明していくことが必要とされる。それによって分子の内部モードが非平衡な場合でも、高い精度が期待できる。分子衝突論では、分子の振動緩和はマスター方程式を解くことによって求められるが、そのためには分子のエネルギー準位状態間の遷移に対する速度定数が必要となる。分子衝突論の解析手法には、量子論的、半古典的、準古典的解析があり、この順に正確性・計算負荷は小さくなる。量子論的・半古典的解析は、計算労力が非常に大きい実用的ではない。準古典的解析(QCT; Quasi-classical trajectory)は、精度が一番低いながら、この中で最も計算負荷が小さく、数千度以上の高温場においては良い結果を与える有効な手法として期待されている。

また、これまでに $N_2-N_2$ 衝突過程は詳細に研究されてきたが、それに比べると $N_2-N$ 衝突過程に関してはまだ十分に研究されていない。特に10,000K以上の高温領域における知見はほとんど得られていない。

## 2. 目的

本研究では、高温領域における窒素分子の振動緩和・解離現象の知見を得ることを目的とし、以下のことを行う。

- 1) 準古典的解析を用いた $N_2-N$ 衝突解析を行い、その手法の有用性を検討
- 2) マスター方程式を解くために必要な、 $N_2-N$ 衝突による窒素分子の全振動準位の速度定数を算出

具体的には、まず準古典的解析により速度定数を求める。その結果を使って、マクロな振動緩和パラメータ、全解離速度定数を算出し、本手法の有用性を検証する。

## 3. 解析方法

### 3-1 準古典的解析

準古典的解析とは、衝突前後の分子の内部エネルギー準位を量子論的に決定し、分子衝突過程を古典力学で解析する手法である。衝突過程はHamilton方程式を差分的に解く。時間進行法はRunge-Kutta-Fehlberg Method (RKF45)<sup>[1]</sup>を用い、可変時間で5次精度である。系に働くポテンシャルはLondon-Eyring-Polyanyi-Sato(LEPS)ポテンシャル<sup>[2]</sup>を用いた。

### 3-2 速度定数

総衝突計算回数 $N$ のうち、分子の振動量子数が $v$ から $v'$ へ遷移する回数が $N_{v \rightarrow v'}$ の場合、その遷移に対する速度定数は式(1)で表される。

$$k_{v \rightarrow v'}(T) = \sqrt{\frac{8kT}{\pi\mu}} \pi b_{\max}^2 \frac{N_{v \rightarrow v'}}{N} \quad (1)$$

ここで、 $k$ はBoltzmann定数、 $T$ は並進温度、 $\mu$ は系全体における換算質量、 $b_{\max}$ は衝突径数の最大値である。また、この式から求めた速度定数を用いて振動緩和パラメータ $p\tau$ と全解離速度定数を算出した。

### 3. 結果・考察

図1に $T=4,000\text{K}$ における脱励起 ( $v \rightarrow v'=v-5$ ) に対する速度定数の計算結果を示す。本研究と同手法を用いた他者の解析結果<sup>[3]</sup>と良好に一致し、計算の妥当性を確認した。また、 $50,000\text{K}$ までの高温領域に及ぶ速度定数 ( $v=0,1,2,5,10,20,30,40,50$ ) を求め、カーブフィットにより全振動準位に対する速度定数を求めた。図2に振動緩和パラメータの比較図を示す。低温領域においては、他者の解析モデル<sup>[4][5]</sup>との誤差が大きくなっているが、ポテンシャルの精度が大きな原因だと考えられる。今後、ポテンシャルの精度を高める必要がある。また、高温になるにつれてParkの解析モデルと同様の傾向を示している。図3に全解離速度定数の比較図を示す。実験が行われた範囲 ( $T=5,700 \sim 15,000\text{K}$ ) において、良好な結果が得られている。現状では、実験結果が得られない  $T > 15,000\text{K}$  の高温領域においてもParkの解析モデルを使って外挿しているが、それは不適切であり、本解析手法の方が定性的に合っていることが分かった。

### 4. 結論

本研究では、高温領域における窒素分子の振動緩和・解離現象の知見を得ることを目的とし、 $\text{N}_2\text{-N}$ 衝突の準古典的解析を行った。これにより、以下のことが得られた。

- 1) これまでデータの無かった  $T=15,000\text{K}$  以上の高温領域における全解離速度定数については、既存の解析モデルは適切ではなく、本解析手法の方が定性的に合っていることが分かった。
- 2)  $\text{N}_2\text{-N}$ 衝突による窒素分子の振動遷移・解離に対する速度定数を、 $50,000\text{K}$  まで及ぶ高温領域まで算出した。これにより今後そのデータを用いて、マスター方程式解析やマクロモデルの開発が可能となった。

### 5. 参考文献

- [1] John H. Mathews et al., "Numerical Methods Using Matlab", Prentice-Hall Inc. (2004).  
 [2] A. Laganá et al., *J. Phys. Chem.* **91** (1987), 312-314.  
 [3] F. Esposito, M. Capitelli, *Chemical Physics* **257** (2000), 193-202.  
 [4] Chul Park, *J. Thermophysics and Heat Transfer* **7** (1993), 385-397.  
 [5] Millikan, R. C. and White, D. R., *J. Chem. Phys.* **39** (1963), 3209-3213.

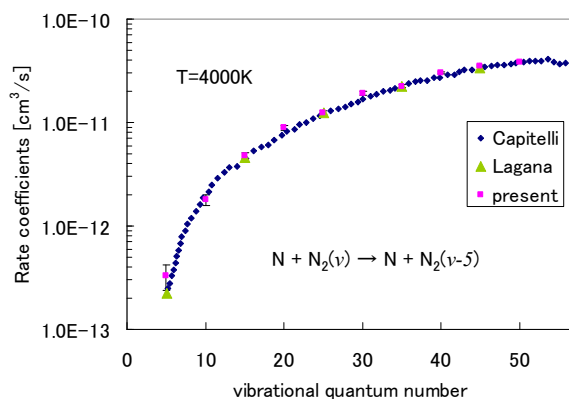


Fig. 1 脱励起に対する速度定数

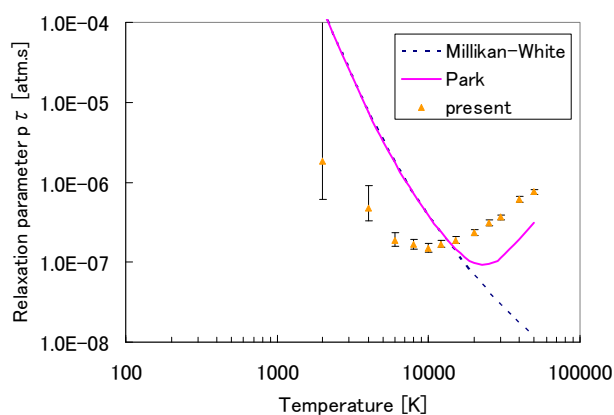


Fig. 2 振動緩和パラメータ  $p\tau$

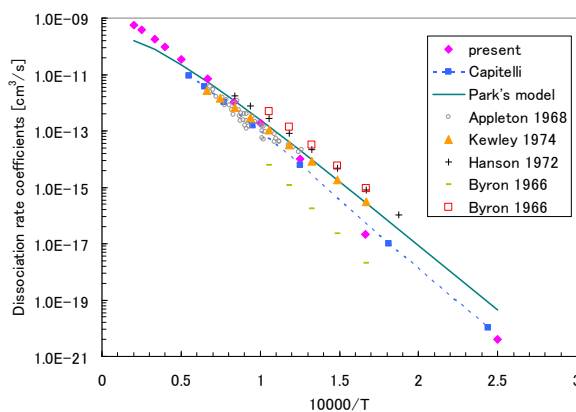


Fig. 3 全解離速度定数の比較図