

弱衝突仮定に基づく解離反応モデルの構築

Modeling of Nonequilibrium Vibration-Dissocation Coupling under Weak Collision Conditions

板倉 嘉哉 久保田弘敏¹⁾

Yoshiya ITAKURA and Hirotoshi KUBOTA

ABSTRACT

In this paper we propose a new type dissociation model named Vibrational Energy Dependent Dissociation (VEDD) suitable for Direct Simulation Monte Carlo (DSMC) calculation in high temperature air. VEDD model is devised to reproduce the coupling phenomena of vibration-dissociation by accepting weak collision conditions. To clarify the fundamental properties of chemical reaction models we have carried out the molecular simulation of thermal and chemical relaxation process in the isolated system. The results of simulation show that rotational and vibrational energy distribution function are greatly affected by adopting VEDD model only.

Key Words: Rarefied Gas, Molecular Vibration, Dissociation

1. 序論

宇宙空間への往還を目的とする飛翔体が、地球低軌道より離脱して大気圏再突入する軌道上の高度100kmから80kmでは、マッハ数20以上で降下することになる。その際、物体前方に非常に強い衝撃波が発生し、その衝撃波を通過した空気の温度は極端に高くなり数万Kにも達することが予想される。その結果、空気の構成成分である窒素分子や酸素分子内の振動エネルギーが励起され、その極限状態である分子の解離反応が進行するとともに、解離反応による生成物との交換反応によって酸化窒素が生成されるようになる。しかし、飛行環境が低密度であることに起因して分子間衝突は緩慢であり、熱的化学的緩和特性時間は長く、流れの特性時間と比較して無視し得なくなり、流れ場の構造は熱的にも化学的にも強い非平衡性が現れる。このような内部エネルギー移動速さが化学反応の進行による摂動の速さと同程度な熱的非平衡な状況下では、回転及び振動の各内部エネルギーに平衡分布を仮定した、多温度の関数として反応速度定数を与えるだけでは不十分であり、微視的立場に立脚した分子レベルの反応の取り扱いが必要となる。しかし、高温空気内における化学反応を微視的に記述する情報はほとんど得られていないのが現状であり、そのため、解離における内部エネルギー状態の寄与機構の定式化は未だモデルの域を出ておらず、発展段階にあるといえる。

そこで、本論文では分子振動と解離反応の連成を再現するために、弱衝突仮定に基づいた解離反応モデルを提案するとともに、強い衝撃波背後の緩和領域を模擬する、熱的非平衡な場での解離反応の進行を再現する仮想的な一定体積の希薄な孤立系（外界との熱及び物質移動が遮断された系）を想定し、熱的非平衡な環境下での解離反応の進行を、既存の反応モデル数種を用いて分子シミュレーションを実行し、内部エネルギーモードと解離反応の連成関係について、微視的な立場から考察した。

1) 東京大学大学院工学系研究科航空宇宙工学専攻教授

2. 化学反応の取り扱い

2.1 反応速度則

仮想的な分子AとBが反応しC及びDなる分子が生成される式(1)のような2分子系の化学反応を考える。



ここでは K_f 順方向の反応速度定数、 K_b は逆方向の反応速度定数である。左辺を原系、右辺を生成系、一括して反応系と呼ぶ。この反応 K_b 系における反応物もしくは生成物濃度の時間変化を支配する反応速度式(rate equation)は式(2)で与えられる。

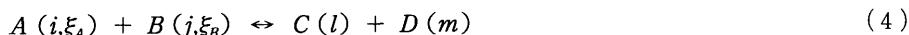
$$-\frac{dn_A}{dt} = n_A n_B k_f - n_C n_D k_b \quad (2)$$

n は数密度である。式(2)に現れる反応速度定数は一般に反応場の温度のみの関数であって、経験的に見いだされたアレニウス則が、その温度依存性をよく表現している。

$$k(T) = \Lambda(T) \exp\left(-\frac{E_a}{kT}\right) \quad (3)$$

ここで $\Lambda(T)$ は頻度因子、 E_a は活性化エネルギー(activation energy)、 k はボルツマン定数である。この反応速度定数を統計力学の力を借りて物理的解釈を与えるとすれば、頻度因子は原系における分子AとB間の衝突頻度と立体因子(steric factor)の積で反応を引き起こすのに有効な向きをもつ衝突頻度である。それにボルツマン因子を乗じて原系の分子AとBの衝突エネルギーが活性化エネルギーを越える反応性衝突頻度を与えるものと考えられる。このような単純な解釈においては、定性的な反応の性質については理解され得るが、「反応を引き起こす衝突エネルギーは如何なる形態で供給されるのか?」、「反応系は熱的に平衡であるといえるのか?」という反応の詳細に関する情報は得られない。

化学反応を微視的立場からとらえると、前述の問題点が明白となる。すなわち、分子間衝突により反応が引き起こされるとして、式(1)の反応式を分子運動論より書き換えれば、



となり、反応する分子A及びBは速度 ξ_A 、 ξ_B 、内部エネルギー i 、 j 状態にあり、生成される分子C及びDはそれぞれ内部エネルギー l 、 m 状態にあるとする。この反応系の微分反応断面積(reactive differential cross-section)を式(5)で定義する。

$$\sigma_R(ml | ij; \Omega g) d\Omega \quad (5)$$

ここで Ω は散乱方向、 g は相対速度、 $d\Omega$ は立体角である。微分断面積は特定の方向 Ω へ散乱される分子に対し定義されるものであるから、全散乱方向について微分断面積を積分すれば反応断面積(reactive cross-section)が式(6)で得られる。

$$\sigma_R(ml | ij; g) = \int \sigma_R(ml | ij; \Omega g) d\Omega \quad (6)$$

ここで、式(1)の反応の順反応のみを考え、微分反応断面積を使えば、反応速度式の微視的表現は式(7)で与えられる。

$$-\frac{dn_A}{dt} = \sum \int \int \int g \sigma_R(ml | ij; \Omega g) n_{A(i)} f_{A(i)}(\xi_A) n_{B(j)} f_{B(j)}(\xi_B) d\xi_A d\xi_B d\Omega \quad (7)$$

f は速度分布関数、 $n_{A(i)}$ は分子Aの内部エネルギー状態*i*の数密度であり、内部エネルギー状態*i*にある分子の存在確率を $P_{A(i)}$ として式(7)を書き換え、式(2)の反応速度式と比較すれば反応速度定数は

$$k_f = \sum P_{A(i)} P_{B(j)} \int \int g \sigma_R(ml | ij; g) f_{A(i)}(\xi_A) f_{B(j)}(\xi_B) d\xi_A d\xi_B \quad (8)$$

で与えられる。式(8)は巨視的反応速度定数と微視的反応断面積の関係を表している。ここで、反応を巨視的にとらえた場合の問題点を思い起こしてみよう、「反応を引き起こす衝突エネルギーは如何なる形態で供給されるのか?」、これは反応系分子の内部エネルギー状態を指定し、化学反応において分子の内部エネルギーが如何に反応に寄与するか、すなわち式(5)で定義される微分反応断面積を求める問題に帰着させられる。この問題を理論的に解析するには分子内及び分子間ポテンシャルを精確に評価しなければならないが、現段階では分子レベルの情報は著しく不足している。軽原子を含む簡単な反応系について動力学理論により反応機構の解明が進められているが、窒素や酸素に関する反応についてはほとんど解析されていないのが現状である。第2の問題点「反応系は熱的に平衡であるといえるのか?」について。式(8)の κ や f はそれぞれ内部エネルギー及び速度の分布関数であるが、式(3)の反応速度定数は式(8)の分布関数を单一の温度で定義したもの、すなわち平衡分布を仮定したものと等価である。しかし、一般に化学反応はエネルギーの授受を伴う変化であり、反応系のエネルギー移動速さが反応の進行による振動の速さに比較して圧倒的に大きいという前提であれば、平衡分布の仮定は妥当である。この仮定は常に成り立つわけではない。单一の温度では分布関数を定義できないが局所平衡を仮定できれば、この問題は内部エネルギーに関する緩和方程式と式(8)を連立させることにより反応速度定数が得られる。局所平衡すらも成立しない反応系においては、問題はより複雑になり、全エネルギー状態の各準位に関するマスタ方程式を連立させなければならないが、この解析は極度に困難である。

また、平衡分布の成立についてであるが、速度分布関数に対してマックスウェルの速度分布関数を仮定するのは、一部の特殊な反応条件またはイオン分子反応のように大きい反応断面積を持つ場合を除けば、それほど悪い近似ではない。しかし内部エネルギー分布、特に分子振動に関する非平衡性は実験事実に基づく確たる事実があり、本論文で扱う解離反応のような分子振動-化学反応の強い連成関係がある場合には分子振動の非平衡性が特に重要になってくる。

2. 2 解離反応の理論

解離反応は吸熱的であり、流れ場の中で解離反応が起こる場合、その進行が濃度場及び並進はもとより回転、振動温度場の構造に大きく影響を与えることは、十分予想されることである。



式(9)のような2原子分子の解離反応において、測定される活性化エネルギーが結合の解離エネルギー (energy of dissociation) よりはるかに低いという実験的事実がある。この現象を説明する最も単純な理論としてFowler-Guggenheimの衝突理論 [1] がある。この理論で導き出される反応速度定数は

$$k_d = p\nu \frac{1}{\Gamma(s-1)} \left(\frac{D_0}{RT}\right) \exp\left(-\frac{D_0}{RT}\right) \quad (10)$$

で与えられる。ここで p は立体因子、 ν は衝突頻度、 s は反応に関与する分子の内部エネルギーの自乗項 (squareterm) の項数の半分と定義される。FG理論では活性化エネルギーの定義に従って

$$E_a = D_0 - \left(s - \frac{1}{2}\right) RT \quad (11)$$

が導かれ、内部エネルギーの反応への寄与により活性化エネルギーは解離エネルギーよりも RT から $1.5RT$ ($s=1.5$ から 2) 程度低くなることが説明される。しかし、ある種の解離反応では、活性化エネルギーと解離エネルギーの差が大きく不合理な s 値が要求されFG理論は破綻する (水素・窒素・酸素の解離反応では s 値は異常に大きくならない)。FG理論は内部エネルギーに平衡分布を仮定し、強衝突 (strong collision:衝突によって移動するエネルギーの平均値が kT に比較して大きい衝突) で、分子振動が基底状態にあっても十分なエネルギーを持った衝突であれば反応は進行するとして理論が組み立てられている。

しかし、現実に存在する分子は振動一回転構造を持ち、衝突によって振動準位間を遷移することを考慮すれば、基底状態近傍に存在する分子は衝突によって単に振動励起されるにすぎないが、解離極限近傍に振動励起された

分子は1回の衝突により解離するという弱衝突 (weak collision) モデルも構築することができる。この弱衝突仮定の妥当性を裏付ける実験的事実がある。衝撃波管による解離の反応速度定数測定において試料気体への衝撃波通過後、解離反応の発生に時間遅れ (induction time) が観測される (たとえば文献 [2])。これは、衝撃波通過によって並進及び回転エネルギーは瞬時に励起されるが振動エネルギーはそれに追随する形で励起が進行するため、振動エネルギーが十分に励起されるまで解離反応は進行せず、時間遅れが生ずるものと説明される。弱衝突の仮定を受け入れることによって、解離極限近傍に振動励起された分子が反応によって消費されるので、解離極限近傍にある分子の分布は平衡状態よりも少なくなり、見かけの解離速度も小さくなることが十分予想される。一般に高温になれば下位順位から解離極限近傍への励起速度は増加するが ($\ln k \propto T^{1/3}$) 解離速度の増加のほうが速い ($\ln k \propto T$) から、平衡分布からのずれが激しくなり、高温になるにつれて解離速度の低下率は大きくなる。したがい、反応速度定数の温度依存性は高温側の反応速度定数の上昇率は鈍化し、見かけ上の活性化エネルギーも低下する。

このような内部エネルギーと解離反応の連成関係を考慮した非平衡反応速度が切断調和振動子 (truncated harmonic oscillator) モデル + 振動のマスタ方程式により Montroll, Shuler [3] によって求められた。

最近では、溝端 [4] によって酸素 - アルゴン系の非平衡解離反応速度定数の導出に、古典的軌道解析で非調和振動子に対する振動遷移確率を求め、分子振動と解離反応をマスタ方程式で一元的に取り扱う手法が試みられた。しかし、分子 - 分子系の解離反応に拡張する場合、ポテンシャル曲面の評価 (特に近距離で作用する斥力の評価)、計算時間の短縮がネックとなる。

3. 反応モデル

分子運動論的に反応をとらえるのであれば、前述のように反応断面積を基に衝突過程を再現しなければならない。しかし、高温空気の化学反応における断面積データは著しく欠落しており、何らかのモデルの導入が必要不可欠となる。数値解析においては反応断面積を数個の調整パラメータを含めて定式化し、式(8)で与えられる巨視的応速度定数と反応断面積の関係式より局所平衡を仮定し、反応速度定数の実験値と絶対値及び温度依存性が整合するようにパラメータを決定する手法がとられる。その際、反応断面積に内部エネルギーの寄与を如何に再現するかで種々のモデルが考案されている。モデリングの手法により流れ場内での熱的非平衡効果との連成により反応の進行の見積に大きな影響を与える。特に、吸熱反応である解離反応が支配的であるのは前述のとおりである。本論文では数種の化学反応モデルを仮定し解析を進めた。以下にそのモデルについて述べる。

Ross, Light & Schuler モデル

剛体球分子の共線衝突を仮定した最も単純な衝突理論の反応断面積は

$$\begin{aligned} \sigma_R &= 0 && \text{for } e_t \leq E_a \\ \sigma_R &= \sigma_0 \left(1 - \frac{E_a}{e_t} \right) && \text{for } e_t > E_a \end{aligned} \quad (12)$$

で与えられる。ここで σ_0 は調整パラメータ、 e_t は衝突の並進エネルギーである。しかし、この断面積モデルで得られる反応速度定数は

$$k_a = \Lambda(\sigma_0) T^{0.5} \exp\left(-\frac{E_a}{kT}\right) \quad (13)$$

であり、一般的な温度依存性を再現することができない。そこで、Ross, Light & Schuler [5] は式(14)なる反応断面積を提案した。

$$\begin{aligned} \sigma_R &= 0 && \text{for } e_t \leq E_a \\ \sigma_R &= \sigma_0 \left(\frac{e_t}{E_a} - 1 \right)^j \left(1 - \frac{E_a}{e_t} \right) && \text{for } e_t > E_a \end{aligned} \quad (14)$$

この反応断面積による反応速度定数は

$$k_d = \Lambda(\sigma_0) T^{0.5+j} \exp\left(-\frac{E_a}{kT}\right) \quad (15)$$

となり、温度依存性をパラメータ j で調整することが可能となる。当然、 σ_0 、 j は実験値と整合するように決定されなければならない。

このモデルの特徴は式(14)からもわかるように反応には並進エネルギーのみが寄与するとしており、巨視的には 1 温度反応速度定数に対応している。衝撃波背後の熱的非平衡な領域では過大な反応速度を見積もある危険性がある。

Bird モデル

Bird [6] は R, L & S モデルに内部エネルギーの寄与を取り込むため、逆巾乗分子に対し式(16)なる反応性確率を提案した。

$$\begin{aligned} P_R &= 0 && \text{for } e_c \leq E_a \\ p_R &= P_0 \left(\frac{e_c - E_a}{k} \right) \left(1 - \frac{E_a}{e_c} \right)^{\xi + \frac{\eta-5}{2(\eta-1)}} && \text{for } e_c \leq E_a \end{aligned} \quad (16)$$

$$e_c = e_t + e_{ii} + e_{i2} \quad (17)$$

ここで、 η は逆巾乗分子のポテンシャル指数、 ξ は衝突分子対における内部エネルギーの平均自由度、 e_c は式(17)で定義される衝突に関する全エネルギーである。反応速度定数は

$$k_d = \Lambda(\sigma_0, \xi, \eta) T^{\frac{\eta-5}{2(\eta-1)}+j} \exp\left(-\frac{E_a}{kT}\right) \quad (18)$$

なる形式で与えられ、反応への内部エネルギーの寄与は平均自由度を経由して再現される。このモデルは FG のスケアターム理論を基礎に理論が組立られており、反応に衝突対の全エネルギーが作用するとしているが、その理論的根拠は乏しい。また、Bird モデルは陽に反応断面積を定義しておらず、弾性衝突内で反応が生起するとしており、反応性衝突確率が 1 を越える不合理な衝突が起こる場合があり、このモデルの不備が安部 [7] によって指摘されている。

有効解離エネルギー モデル

Jaffe [8] は解離反応における回転エネルギーの寄与を考慮するため、有効解離エネルギー (effective bond energy) [9] の概念を導入した。回転運動を伴う 2 原子分子の有効ポテンシャル U は回転無しの基底状態のポテンシャル $V(r)$ と遠心項の和、すなわち

$$U(r, J) = V(r) + J(J+1) \frac{\hbar^2}{8\pi^2 m_r r^2} \quad (19)$$

で与えられる。ここで r は核間距離、 J は回転量子数、 \hbar はプランク定数、 m_r は分子の換算質量である。図 1 に酸素分子の $X^3\Sigma_u^-$ 状態における有効ポテンシャル曲線を核間距離と回転量子数の関数として示す。

図からも明白なように、回転量子数の増加とともに比較的大きい r の位置に遠心障壁の小ピークが形成されるようになる。ある回転量子数状態のポテンシャル曲線に着目すると、その励起状態の解離エネルギーは振動の基底準位から遠心障壁のピークまでのエネルギー差で与えられる。明らかに解離エネルギーは回転量子数に依存し、 J 値の増加とともに見かけの解離エネルギーは減少することになる。この回転量子数に依存する解離エネルギーが有効解離エネルギーと呼ばれるものである。もし回転エネルギーが平衡状態にあり、分布関数が單一

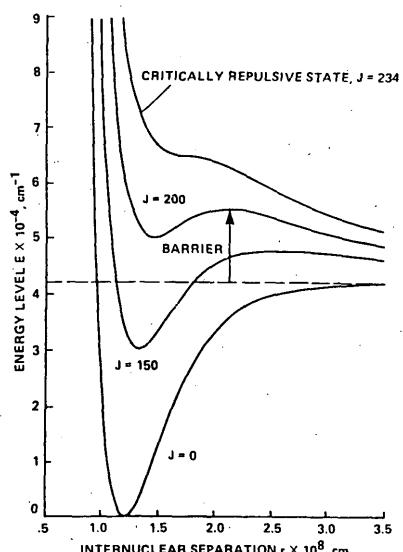


図 1 酸素分子の $X^3\Sigma_u^-$ 状態における分子内ポテンシャルの回転エネルギー依存性

の温度で定義できれば、有効解離エネルギーを回転量子数の関数から平均化された回転温度の関数に変換することが可能となる。

Jaffeは有効解離エネルギーの概念を導入し、反応断面積を式(20)で与えた。

$$\begin{aligned}\sigma_R &= 0 && \text{for } e_t \leq D_e - e_v \\ \sigma_R &= \sigma_0 \left(1 - \frac{D_e - e_v}{e_t} \right) && \text{for } e_t > D_e - e_v\end{aligned}\quad (20)$$

ここで、 D_e は有効解離エネルギー、 e_v は振動エネルギーを表す。解離反応への振動エネルギーの寄与は、ある振動準位にある分子が解離反応する場合、障壁を乗り越えるに必要なエネルギーである活性化エネルギーは $E_a = D_e - e_v$ であると近似したものである。振動エネルギー準位はポテンシャル内に梯子状に分布していること考えれば、直感的にも容易に理解される近似である。

Jaffeの提案した反応断面積によると、平衡状態を仮定した反応速度は

$$k_d = \sigma_0 \sqrt{\frac{8kT}{\pi m_r}} \frac{T}{T - T_v} \frac{\exp(-\frac{D_e}{kT}) - \exp(-\frac{D_e}{kT_v})}{\left\{ 1 - \exp(-\frac{D_e}{kT}) \right\}} \quad (21)$$

で与えられ、並進、振動及び有効解離エネルギーを経由して回転温度の3温度の関数として反応速度定数が得られる。Jaffeモデルは強衝突の仮定の基に理論が組み立てられており、振動エネルギーが基底状態であっても解離反応を引き起こすのに十分な並進エネルギーを持つ衝突の場合、反応は進行することになる。極度に非平衡な状況下で強衝突の仮定が有効であるか疑問が残る。

振動エネルギー依存解離モデル

Keck [10] らは、高温領域での解離反応の進行による振動エネルギー分布の非平衡性について検証するために、仮想的な分子 X_2 を想定し、式 (22) なる振動励起過程と式 (23) のような解離反応の連成系を仮定し、拡散理論を用いて解析を行った。



ここで、 d は解離、 l 及び m は振動エネルギー状態を、 P は遷移確率を表す。その結果、解離極限近傍に励起された分子のエネルギー分布はボルツマン分布より大きくはずれ、強い非平衡分布を形成することが明らかにされた。すなわち、解離には専ら解離極限より kT 以内のエネルギー帯に振動励起された分子が消費され、これらの振動励起準位では分子濃度は解離反応の進行によって減少する。この減少は、振動エネルギー準位を安定な準位から段階的に昇ってくる分子の濃度によって補われる。ところが、このような振動励起速度が解離による分子の消費速度に追随できなくなるので、分子振動エネルギー分布が乱されボルツマン分布を維持できなくなり、それだけ解離速度は低下する。反応系が高温になり解離反応が活発になるほど、エネルギー補給の遅れが顕著になり解離速度の低下の度合いが大きくなる。つまり、解離速度の温度依存性が減少し、見かけ上それだけ活性化エネルギーが減少するわけである。

Park [11] は解離反応における熱的非平衡な効果を取り入れた巨視的解離反応速度を提案した。

$$k_d = \Lambda T^\beta \exp \left(-\frac{E_a - kT}{kT_v} - 1 \right) \quad (24)$$

この反応速度は、弱衝突仮定及び振動エネルギーはボルツマン分布に従うものとして理論が組立られており、振動エネルギーが解離極限より kT 以内に励起された分子のみが解離反応に寄与するものとしている。弱衝突仮定を受け入れることにより、解離によって kT 帯内に存在する分子が消費され、ボルツマン分布が乱されるわけだが、

Parkモデルでは振動エネルギーにボルツマン分布を仮定しており、比較的低温であれば、十分有効な仮定であると考えられる。しかし、再突入物体における温度範囲は数万K程度であり、Parkモデルは自己矛盾を含むことになる。また、Parkモデルは微視的な取り扱いなしに現象論的に反応速度の指数項を変形しているため、振動温度一定の条件のもとで並進温度が低下しても解離反応速度が増加する不都合が生ずる。

そこで、解離反応における物理化学現象を再現し得る、反応断面積モデルを構築することを試みる。解離反応系において考慮すべき分子エネルギーとしては、分子間衝突における並進エネルギーと分子の回転及び振動エネルギーである。回転エネルギーの解離反応への寄与機構としては、式(23)の解離反応における衝突第3体Mが分子の場合、Mの回転エネルギーが解離に作用することが考えられるが、回転の周期に比較して衝突時間が短い場合、すなわち式(25)で定義される回転状態に拡張した断熱性パラメータ $\beta < 1$ なる範囲では、並進と振動間のエネルギー交換において回転はスペクテーター(spectator)となり、なんら影響を及ぼさないと考えられる。

$$\beta = \frac{a}{vt_r} \quad (25)$$

ここで、 a は分子間力の作用距離、 v は衝突の際の相対速度、 t_r は回転周期である。本論文で興味ある温度範囲は 10^4 (K)程度であり、 v は 4×10^3 (m/s)、 t_r は 10^{-13} 程度となる。 a には、振動励起や失活に支配的な近距離で作用する斥力の作用距離を選択するのが妥当であり 2×10^{-11} (m)程度である。この場合、断熱性パラメータ β の値は約0.05となり衝突は急激範囲に属し、Mの回転状態は解離に作用しないとして差し支えない。むしろ、解離分子自身の回転エネルギー励起による分子内ポテンシャルの変形に起因する結合エネルギー低下の効果が、解離反応において支配的であると考えられる。そこで、解離反応への回転エネルギーの寄与は、前述の有効解離エネルギーを導入することにする。参考として補遺に、窒素分子 $X^1\Sigma_g^-$ 酸素分子 $X^3\Sigma_u^-$ 、 $X^2\Pi$ 状態における有効解離エネルギーを回転エネルギー及び回転温度の関数として多項式近似したものを示す。

振動エネルギーに関しては前述の理論的考察からも明白であるように、解離には振動が基底状態近傍にある分子が消費されるのではなく、非弾性衝突過程により解離極限近傍に励起された分子のみが解離反応に寄与すると考えられる。そこで、弱衝突の仮定を導入し、解離極限より特性エネルギー帯 \hat{e} 以内に振動励起された分子のみが解離反応に寄与するものと考える。また、分子の位置する振動エネルギー準位から障壁(有効解離エネルギー)を乗り越えるに必要なエネルギーの供給機構としては、衝突による並進エネルギーを考え、式(26)なる反応断面積を提案する。

$$\sigma_R = 0 \quad \text{for } e_t \leq D_e - e_v \\ \sigma_R = \sigma_0 \left(1 - \frac{D_e - e_v}{e_t} \right) \quad \text{for } e_t > D_e - e_v \cap e_v > D_e - \hat{e} \quad (26)$$

これは、分子振動-解離の連成関係を再現するべく、有効解離エネルギーと弱衝突の仮定を基に理論が組み立てられているモデルであり、解離反応における振動エネルギーの分担割合が高く、かつ解離速度への振動エネルギー励起状態の依存性が非常に強く再現されるモデルであるので、振動エネルギー依存解離モデル(VEDD:Vibrational Energy Dependent Dissociation)と名付ける。

式(26)の反応断面積より、振動、回転エネルギーに平衡分布を仮定すると、式(8)の関係式より熱的非平衡下での解離速度は並進、回転、振動温度の関数として式(27)で与えられる。なお、回転温度は有効解離エネルギーを経由して解離反応速度に影響を及ぼすことになる。

$$k_d = \sigma_0 \sqrt{\frac{8kT}{\pi m_r}} \frac{T}{T - T_v} \frac{\exp(-\frac{D_e - \hat{e}}{kT_v} - \frac{\hat{e}}{kT}) - \exp(-\frac{D_e}{kT_v})}{\left\{ 1 - \exp(-\frac{D_e}{kT_v}) \right\}} \quad (27)$$

また、式(27)において熱的平衡($T = T_v = T_r$)が達成されている場合には、極限操作により

$$k_d(T) = \lim_{T_v \rightarrow T} k_d(T, T_v) = \sigma_0 \sqrt{\frac{8kT}{\pi m_r}} \frac{\hat{e}}{kT} \frac{\exp(-\frac{D_e}{kT})}{1 - \exp(-\frac{D_e}{kT})} \quad (28)$$

なる、1温度解離反応速度が得られ、 σ_0 は式(28)とアレニウス則が整合するように決定される。

図2に各モデルの局所平衡状態における解離反応速度定数の温度依存性を、酸素分子の解離反応を例として示す。VEDDモデルによる反応速度定数の評価には、 $\bar{\epsilon}$ に平均衝突エネルギーを与えて計算している。

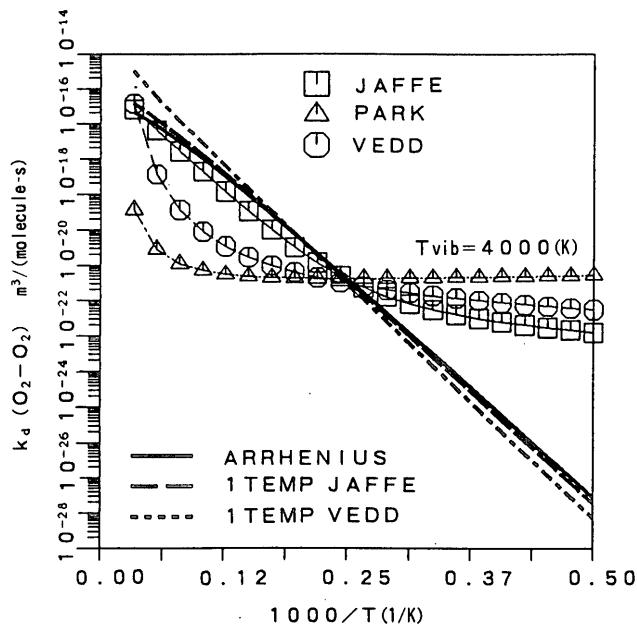
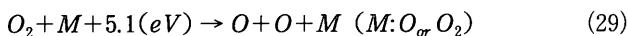


図2 酸素分子の解離反応速度定数の温度依存性

4. 数値解析

熱的非平衡な環境下での解離反応の進行と内部エネルギーモードとの連成関係について調べるために、図3のような内部に酸素分子と酸素原子を充填した、希薄な一定体積の孤立系による分子シミュレーションを実行した。孤立系とは、外界とのエネルギー及び物質移動が遮断された系であり、分子シミュレーションにおけるモデルの検証に利用される仮想的な系である。

孤立系内の化学反応は式(29)の解離反応のみを想定しており、稀薄であることにより、3体衝突による再結合反応の頻度はきわめて低いため考慮していない。



孤立系内の熱及び化学的緩和過程の初期状態としては、密度は0.0103 (kg/m³)、組成は酸素原子及び分子のモル分率をそれぞれ0.5とした。式(30)で定義される解離度(degree of dissociation)を用いれば初期状態において解離度は約0.33である。ここでnは数密度を表す。

$$\text{解離度} = \frac{n_o}{2n_{o_2} + n_o} \quad (30)$$

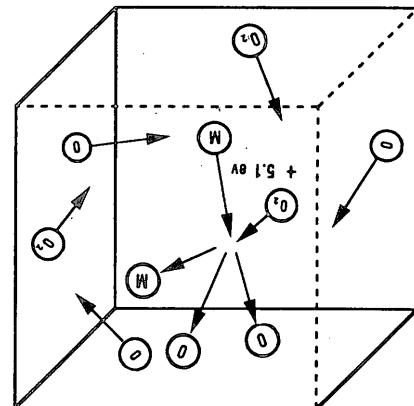


図3 孤立系模式図

初期温度は衝撃波背後の緩和領域を模擬するため並進及び回転温度は20000 (K)、振動温度については300 (K)に設定され、分子速度及び内部エネルギーは初期温度での平衡分布を仮定した。

弾性・非弾性・反応性の各衝突過程の取り扱いには、確率的手法であるDSMC法 [12] を用いて解析した。その際、孤立系内の初期分子数は20000 個と設定した。

5. 結 果

5.1 解離度

図4に各反応モデルによる解離度の時間履歴を示す。横軸のTIME STEPは実時間を初期状態での平均衝突時間で無次元化したものである。再結合反応を考慮していないので、時間経過とともに平衡状態は成立しないが、図からも理解されるように、1温度モデルと等価であるR, L & S モデルは熱的非平衡な環境下においてもかなり速く解離反応が進行するが、VEDDモデルでは反応の進行は緩慢であり振動エネルギーの励起状態との強い連成関係が推察される。Bird及びJaffeモデルはR, L & S モデルに追随する形で反応が進行するが、BirdモデルはJaffe モデルよりいくらか反応の進行は遅くなる。

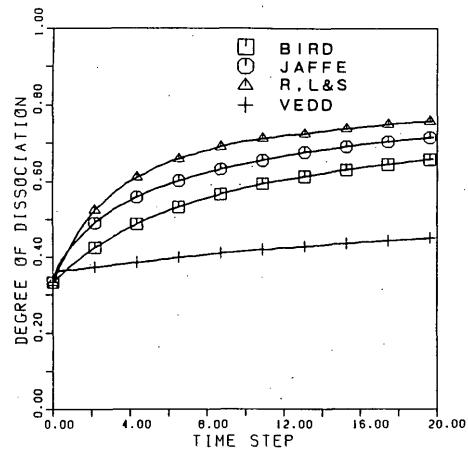


図4 解離度の時間履歴

5.2 温度変化

熱的緩和過程の状況を表す並進、回転及び振動温度の時間履歴を図5に示す。Jaffeモデルでは回転温度の低下が速く、並進温度に先行して緩和が進行している。それに対してR, L & S モデルでは、回転温度は並進温度に追随して緩和が進行するのが特徴的である。これは、R, L & S モデルでは解離反応への回転エネルギーの寄与が考慮されていないが、Jaffeモデルでは有効エネルギーの導入により解離反応における回転エネルギーの分担割合が大きくなるためであり、後で述べる回転エネルギー分布の挙動からも確認されることになる。また、Jaffeモデルと同様な回転温度の緩和傾向が、解離反応における回転エネルギーを考慮したBird及びVEDDモデルにおいても確認される。

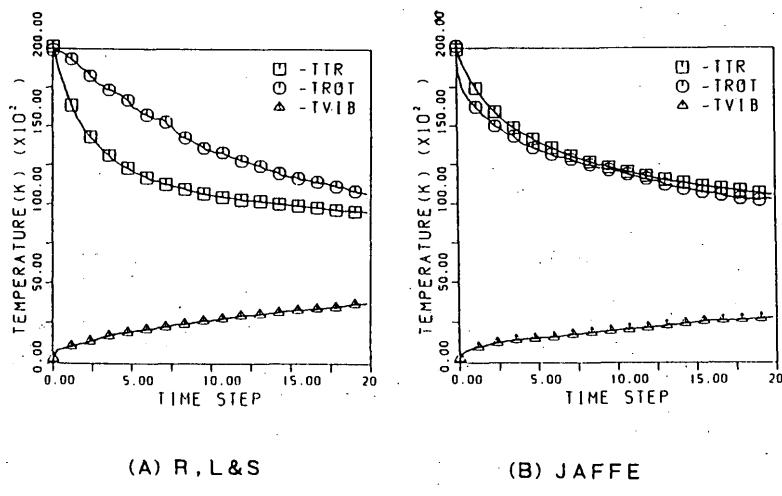


図5 各温度の時間履歴

5.3 非平衡反応速度定数

図6には系内でDSMC法によって算出された酸素分子間衝突における解離反応速度定数の時間履歴を示す。図中の実線はアレニウス則による1温度反応速度定数であり、各時刻における並進温度により算出されている。R, L & S モデルは本質的に1温度モデルと等価であり、アレニウス則による反応速度とほぼ一致していることが確認される。Jaffe, Bird及びVEDDモデルによって評価された反応速度定数はいずれもアレニウス則による値を大きく下回っており、熱的非平衡な環境下での解離反応の進行の見積もりに一温度モデルを用いると解離反応の進行を過大評価する危険性を示している。

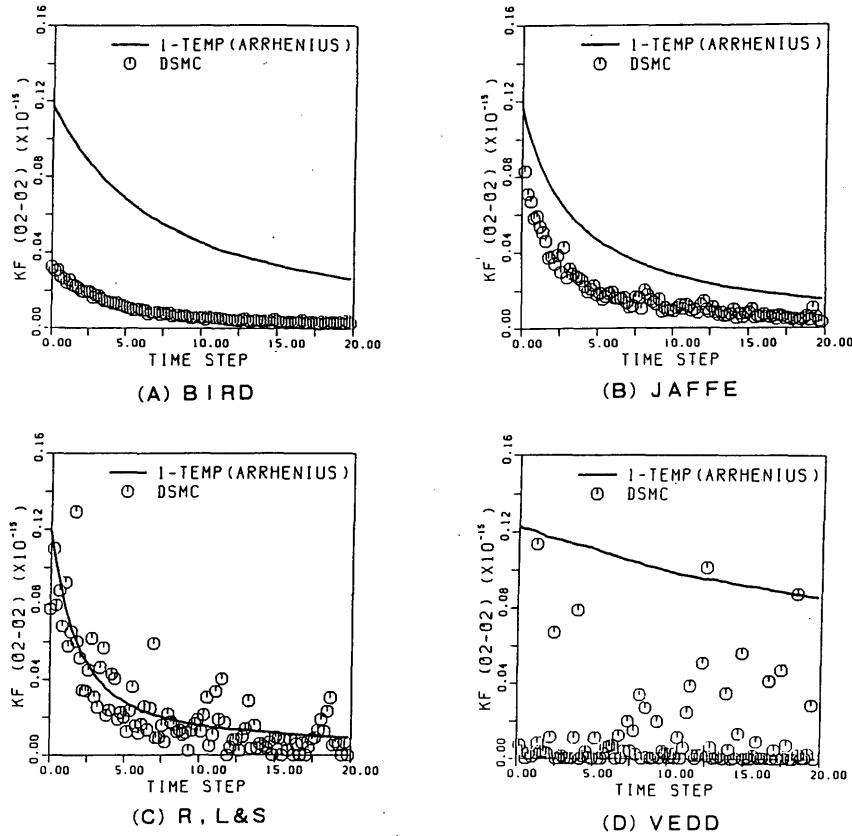


図6 非平衡反応速度定数の時間履歴

5.4 速度分布関数

次に系内の模擬分子によって構成される速度分布関数、回転及び振動エネルギー分布の挙動について述べる。図7には酸素分子の速度分布関数Fの無次元時刻0, 5, 10, 15, 20における変化を示す。図中の実線は各時刻での並進温度に対する平衡分布である。解離反応の進行による並進温度の低下により、速度分布関数のピーク位置が低速側に緩和する様子が観察される。VEDDモデルのみが反応の進行が緩慢であり、速度分布関数の時間変化はそれほど顕著ではない。また、全体的にどのモデルにおいても速度分布関数は平衡分布に近く、強い非平衡な分布は認められない。

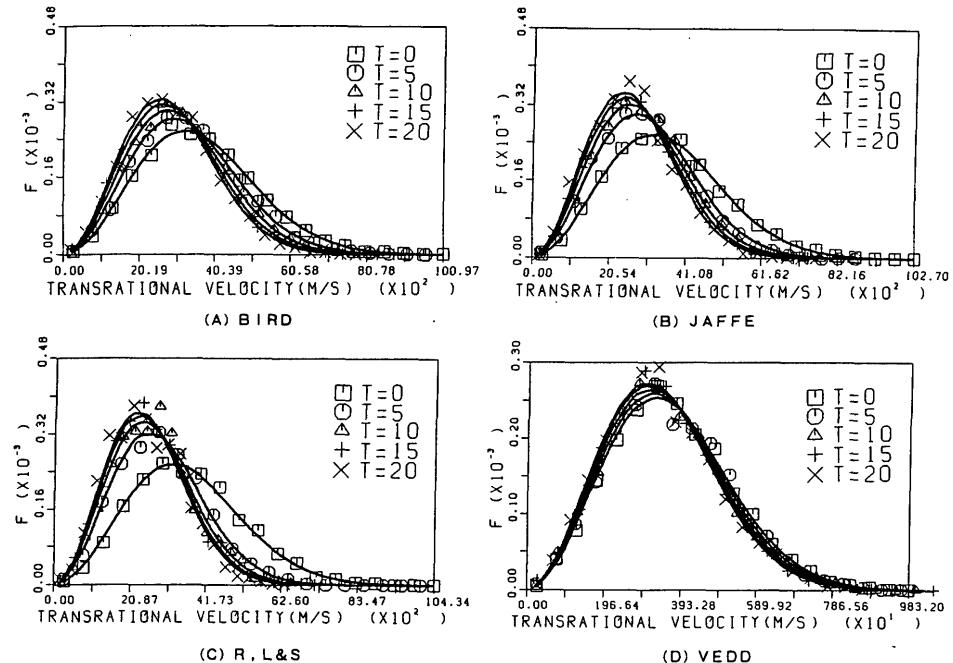


図7 速度分布関数の時間履歴

5.5 回転エネルギー分布

図8には回転エネルギー分布の時間変化を示す。横軸は回転エネルギーであり、縦軸はそのエネルギー状態を占有する分子の存在確率Pを表す。図中の実線は初期状態における平衡分布である。R, L & S及びBirdモデルによれば、回転エネルギーはほぼポルツマン分布を維持しながら低温分布へ緩和しており、解離反応への回転エネルギーの相関の弱さが示唆される。しかし、有効解離エネルギーを導入したJaffe及びVEDDモデルでは回転エネルギー上位準位にある分子の解離反応による消費が速く、VEDDモデルで特にその傾向が強く、回転エネルギーに強い非平衡分布が認められる。解離反応における回転エネルギーの分担割合がエネルギー分布に大きく影響を与えることが理解される。

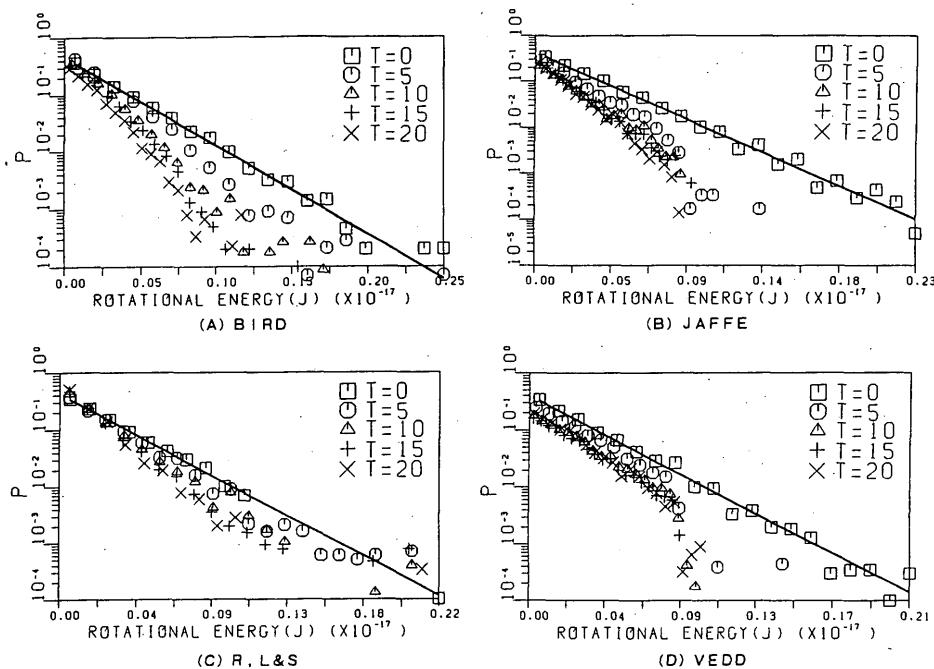


図8 回転エネルギー分布の時間履歴

5.6 振動エネルギー分布

最後に振動エネルギーの時間変化を図9に示す。図中の実線は初期状態における平衡分布である。全体的な傾向としては、低温から高温への緩和過程において、低温分布と高温分布の二つの分布モードが混在しながら緩和が進行する様子が観察される。この様なバイモーダル分布は衝撃波内のエネルギー分布測定や、古浦による衝撃波内部構造の数値解析においても報告されており、低温から高温への緩和過程における物理現象を再現しているものと考えられる。また、R, L & Sモデルではエネルギー分布のすそ野が広く、高準位に振動励起された分子の存在確率は高いが、Jaffe及びBirdモデルでは高準位の分子の存在確率は幾分減少している。VEDDモデルでは弱衝突の仮定により、解離反応には高準位に振動励起された分子のみが消費されるため、上位準位のエネルギー分布に著しい非平衡性が確認され、分子振動-解離反応の強い連成関係が再現されている。

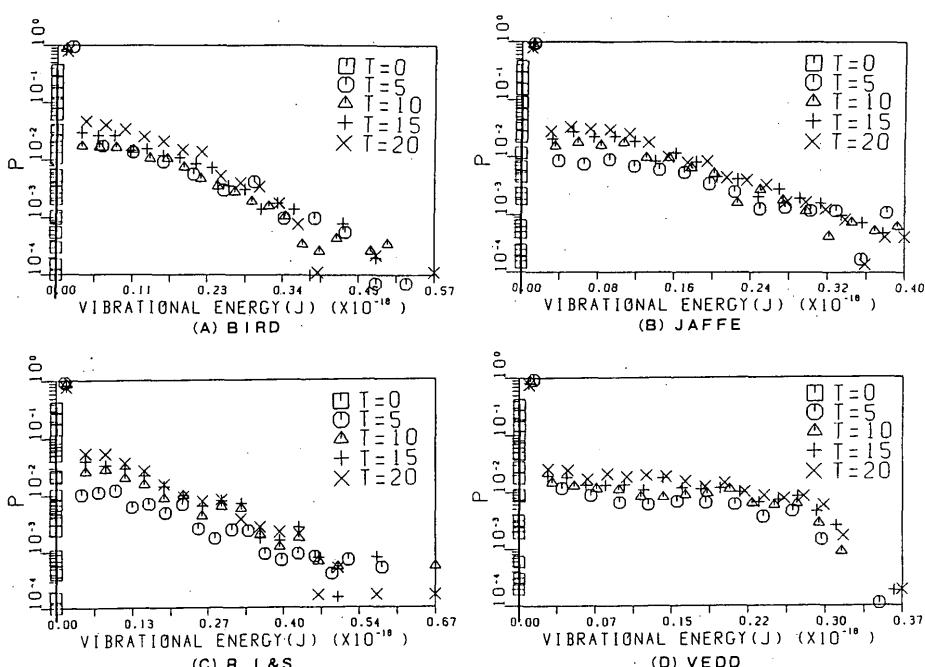


図9 振動エネルギー分布の時間履歴

6. 結 論

R, L & S モデルでは、熱的非平衡な環境下においても回転及び振動エネルギーに無相関に解離反応が進行し、並進温度の低下が著しいが内部エネルギー mode は並進モードに追随する形で緩和が進行する。

Bird モデルでは、解離反応における回転及び振動エネルギーの相関は弱く、顕著な非平衡分布は認められないが、解離反応における内部エネルギー mode の寄与を考慮しているため熱的非平衡な状況下では反応の進行は遅くなる。

Jaffe モデルは有効解離エネルギーを導入しているため、回転エネルギー上位準位に励起された分子の消費が速くなる傾向があり、緩和過程において平衡分布からのずれが認められる。振動エネルギー上位準位の分子も解離反応によって消費され、高振動エネルギー状態の分子数が減少する傾向がある。

本論文で提案するVEDD モデルは有効解離エネルギー及び弱衝突の仮定を導入しており、回転及び振動エネルギーと解離反応との連成関係が非常に強く現れ、内部エネルギー分布に著しい非平衡性が確認される。

参考文献

- [1] R. H. Fowler, E. A. Guggenheim, Statistical Thermodynamics, 1939.
- [2] K. L. Wray, J. Chem. Phys., 37, 1962, p. 1254
- [3] E. W. Montroll, K. E. Shuler, Adv. Chem. Phys., 1, 1958, p. 361
- [4] 溝端一秀, 「衝撃波後流における化学反応と分子振動の連成現象」, 熱流体工学会論文集, 第7巻, 平成5年3月, pp16-25.
- [5] J. Ross, J. C. Light, K. E. Schuler, Kinetic processes in gases and plasmas, Academic Press, 1969, p. 281.
- [6] G. A. Bird, Rarefied Gas Dynamics (ed. R. Camparque), vol. 1, 1979, p. 365
- [7] 安部隆士, 「空力制動型衛星に関する希薄気体力学」, 日本航空宇宙学会誌, 39, 1991, p352.
- [8] R. L. Jaffe, "Rate Constants for Chemical Reactions in High-Temperature Nonequilibrium Air", AIAA-85-1038.
- [9] H. O. Pritchard, Accounts of Chemical Research, 9, 1976, p. 99.
- [10] J. Keck, G. Carrier, J. of Chem. Phys. 43, 1965, p. 2284
- [11] Park, C., "On Convergence of Computation of Chemically Reacting Flows", AIAA-85-0247.
- [12] G. A. Bird, Molecular Gas Dynamics, Clarendon Press, Oxford, 1976.

補遺 有効解離エネルギー

式(19)の基底状態のポテンシャルVを分光データの利用できる領域においてRydberg-Klein-Ree法で、分光データの利用できない領域においてHurburt-Hirschfelder法で評価し、回転量子数の関数として有効ポテンシャルが求められている。

その結果を利用して、有効解離エネルギーを回転エネルギーの関数に変換し多項式近似したものを数値解析に適用した。以下にそのデータを示す。

$$D_e(e_r) = \sum_{i=1}^5 a_i e_r^{i-1} \quad (A1)$$

	a_1	a_2	a_3	a_4	a_5
酸素	$-1.398 \times 10^{-5.3}$	$5.898 \times 10^{-3.5}$	$-1.391 \times 10^{-1.7}$	-9.2453×10^{-1}	$8.197 \times 10^{-1.9}$
窒素	$-3.469 \times 10^{-5.2}$	$2.692 \times 10^{-3.5}$	$-2.154 \times 10^{-1.7}$	-9.0716×10^{-1}	$1.561 \times 10^{-1.8}$
酸化窒素	$-6.092 \times 10^{-5.2}$	$3.546 \times 10^{-3.5}$	$-2.000 \times 10^{-1.7}$	-8.9010×10^{-1}	$1.043 \times 10^{-1.8}$

式(A1)は回転エネルギーに対する有効エネルギーであるが、平衡分布を仮定し

$$D_e(T_r) = \sum_{J=1}^{\infty} D_e(J) p_r(J) = \int_0^{\infty} D_e(e_r) f_{rot}(e_r) de_r \quad (A2)$$

式(A2)の加重平均を考えると、有効解離エネルギーは温度の関数として与えられ式(A3)を得る。

$$D_e(T_r) = \sum_{i=1}^5 b_i \left(\frac{T_r^{i-1}}{10000} \right) \quad (A3)$$

	b_1	b_2	b_3	b_4	b_5
酸素	$-1.218 \times 10^{-2.1}$	$-9.312 \times 10^{-2.1}$	$-5.303 \times 10^{-2.1}$	$-1.277 \times 10^{-1.9}$	$8.197 \times 10^{-1.9}$
窒素	$-3.025 \times 10^{-2.2}$	$4.250 \times 10^{-2.2}$	$-8.212 \times 10^{-2.1}$	$-1.252 \times 10^{-1.9}$	$1.561 \times 10^{-1.8}$
酸化窒素	$-5.311 \times 10^{-2.2}$	$-5.598 \times 10^{-2.1}$	$-7.626 \times 10^{-2.1}$	$-1.229 \times 10^{-1.9}$	$1.043 \times 10^{-1.8}$