

アルゴンに大希釈された酸素分子の振動緩和の数値計算

Numerical Calculation of Vibrational Relaxation of Oxygen Molecule Highly Diluted in Argon

○松川 豊 (東大工) 、 安部 隆士 (宇宙研)

Yutaka MATSUKAWA* and Takashi ABE**

*The University of Tokyo, Kanagawa 229-8510, Japan

**The Institute of Space and Astronautical Science, Kanagawa 229-8510, Japan

Vibrational relaxation of oxygen molecule highly diluted in argon is calculated. It is discussed that it is necessary for high temperatures in hypersonic aerodynamics to take the ro-vibrational states of molecules into account in calculating temporal evolution of the distribution for molecular internal energy states. Temporal evolution of the distribution for molecular internal energy states is calculated by the master equation. The transition rate constants arising the master equation are calculated by QCT (Quasi-Classical Trajectory) method. The results obtained from the master equation calculation are discussed.

1 序論

宇宙往還機、惑星探査機など気体中を極超音速飛行する物体は前方に強い離脱衝撃波を生じ、衝撃波背後の気体の温度は高くなるので（衝撃波加熱）、物体周りの気体は数千度から数万度に及ぶ高温となる。気体の温度が上がると、気体を構成する（原子を含む）分子の内部状態（振動、回転、電子）の励起や分子の解離・再結合が発生するようになる。これらの現象は高温気体効果（または実在気体効果）と総称され、この効果は流れ場に影響し物体の空力特性と空力加熱に影響を及ぼす。これらの高温気体効果の内温度が高くなるにつれてまずはじめに顕在化してくるのは分子の振動励起である。分子が振動励起すると分子の振動状態に対する微視的な分布（振動分布）が変化し、この変化は気体の巨視的な熱力学的内部エネルギーを通して流れ場に影響を与える。気体が熱的平衡にある場合は分子の振動分布は温度により指定されるボルツマン分布に従うので、気体の熱力学的内部エネルギーは温度の関数として表せられる。しかしながら気体の密度が低くまた気体の流れが速い場合においては十分な分子衝突が行われないまま気体は移動してゆくの、分子の振動分布は熱的平衡におけるボルツマン分布とは異なった非平衡分布となる場合が起き得る（振動非平衡流れ）。この場合においては分子の振動分布も未知数として求めなければならない。この分子の振動分布の時間発展はマスター方程式により記述され、このような熱的非平衡流れ場を対象とする場合は流体力学方程式とこのマスター方程式とを組み合わせる流れ場を解く必要がある。マスター方程式にはある指定された分子の振動状態間における遷移速度を表す振動遷移速度定数が現れ、この速度定数の定量的妥当性がマスター方程式により得られる解の定量的妥当性を左右する。

ここで次のような具体的な問題を考えてみよう。内部構造を持たない粒子、即ち電子励起を考えない単原子分子と極微量の分子からなる混合気を考える。この場合、分子の数が極微量であるために分子と分子の衝突は考える必要は無く、分子と単原子分子との衝突のみを考えれば良い。気体はまず、温度 T_1 において熱的平衡にあるとする。そして気体の温度を T_1 から T_2 へと瞬間的に高くしたとすると、分子は単原

子分子と衝突を繰り返しながらその振動分布は温度 T_2 における熱的平衡分布へと移行してゆく（振動緩和）。この場合分子の数が極微量であるために気体の温度は変化せず一定であると考えらる。このような物理的状況は熱浴問題と呼ばれるものであり、分子の振動緩和を研究する際によく取り上げれる。

このような振動緩和の問題に対してこれまでに分子の振動遷移速度定数として用いられてきたのは Landau-Teller モデルと SSH モデルの二つの解析的モデルであろう。中でも Landau-Teller モデルは最も多く用いられている。なぜならば振動遷移速度定数として Landau-Teller モデルを用いるとマスター方程式は分子からなる気体の巨視的な振動エネルギー e_v を未知数とする Bethe-Teller 方程式

$$\frac{de_v}{dt} = \frac{e_v^* - e_v}{\tau} \quad (1)$$

に帰着し、マスター方程式そのものを解く必要が無くなるからである（マスター方程式は各振動状態に対する式からなる連立方程式系である）。ここで e_v^* は分子からなる気体の巨視的な振動エネルギーの熱的平衡における値であり、 τ は振動緩和時間と呼ばれ、熱浴を構成する単原子分子の粒子数と温度との関数となる。この振動緩和時間に対しては実験的に構築された Millikan-White の半実験的モデルがよく用いられている。この Bethe-Teller 方程式により分子からなる気体の巨視的な振動エネルギーの時間発展を解く事ができる。

さて、既述したように分子の内部状態は分子の振動状態（振動量子数 v ）と回転状態（回転量子数 J ）の二つを指定して本来はじめて定まるものである（ここでは電子状態については考えない）。従って分子の内部エネルギーも (v, J) の組を指定してはじめて定まる量であり、振動量子数 v のみにより定まる分子の振動エネルギー E_v と回転量子数 J のみにより定まる回転エネルギー E_J とは厳密に定義される量ではないはずである。厳密に定義される量は (v, J) の組により定められる分子の内部エネルギー $E_{v,J}$ （または「振動回転エネルギー」）である。基底電子状態にある酸素分子の二原子分子ポテンシャルとして Morse ポテンシャルを用いて実際に酸素分子の内部エネルギーを求めてみると図 1 のよう

になる。図より実在分子では分子の内部エネルギーの回転量子数依存性は分子の振動量子数に依存している事が分かる。これは分子の振動運動と回転運動が相互作用している事を示している（分子の振動回転相互作用）。従って実在分子の内部エネルギーを

$$E_{v,J} = E_v + E_J \quad (2)$$

のように表す事は分子の振動回転相互作用のため本質的に出来ず、逆にこの記述は分子の振動運動と回転運動を独立した運動とみなす仮定をしている事に他ならない。しかしながら図より分かるように分子の振動回転相互作用は振動量子数及び回転量子数が高くなるほど強くなるので、この記述は低い振動・回転量子数 (v, J) の分子に対しては近似的に用いられよう。

この議論から分かるように、分子の内部状態は本質的に振動・回転量子数 (v, J) により定まるものであるから、(v, J) で指定される分子の振動回転状態に対する分布（振動回転分布）の時間発展をマスター方程式により解かなければならない。しかしながら、分子の振動運動と回転運動が独立しているとみなし分子の内部エネルギーを上記のように表し、かつ分子の回転状態は熱的平衡にあると仮定すると、分子の回転分布はボルツマン分布により与えられるので、分子の振動回転分布のマスター方程式は分子の振動分布のマスター方程式に帰着する。分子の振動回転分布の時間発展を本来対象とすべき場合に分子の振動分布のみを対象とする手法はこのように意味付けして解釈する事ができる。既述した Bethe-Teller 方程式もこのように解釈する事ができ、ほとんどの分子が低い振動・回転量子数にある場合の振動緩和を記述するモデルとして近似的に用いられるモデルであると言える。これらの解析的モデルは 1000K 程度の低温での振動緩和を記述するために構築されたものが多い。

しかしながらこれらのように分子の振動運動と回転運動が独立しているとみなす仮定に基づいて得られた分子の内部エネルギーに対する緩和方程式は分子の解離・再結合が顕在化してくる高温においてもたびたび用いられている。これまでの議論によりこのような扱いは温度が高くなるほど定量的に間違った結果を与えるものと容易に想像できる。この影響は分子の振動回転相互作用を考慮し分子の振動回転分布のマスター方程式を解いて得られた結果と比較する事で評価する他は無いであろう。

本研究ではアルゴンに大希釈された酸素分子の熱浴問題における振動回転緩和を分子の回転振動分布に対するマスター方程式により解く。ただし分子の回転状態は 100 のオーダーの数ほど存在するので、回転状態に関しては回転量子数が 10 ほどの幅を持つ区間を考え「粗視化」した回転状態を考える。数千度の高温においては分子は多数の回転状態へと分布するのでこのモデル化は有効であると考えられる。また振動回転遷移速度定数は QCT 法により求める。

2 速度定数の計算手法

酸素分子の二原子ポテンシャルとして Extended-Rydberg ポテンシャルを用い、アルゴンと酸素原子間には *ab initio* 計算値にフィットさせた Born-Meyer ポテンシャルを用いる。このポテンシャルモデルに基づき QCT(Quasi-Classical Trajectory) 法により分子の振動回転状態間に対する速度定数が（並進）温度の関数として求まる。

3 計算結果

このように求められた速度定数を用いて酸素分子の振動回転分布に対するマスター方程式を解き結果を議論する。それらの結果の一つとして酸素分子の巨視的な振動回転エネルギーの時間発展は式 (1) と同じ緩和方程式により良く記述される事が分かった。そのときに得られた緩和時間を図 2 に示す。

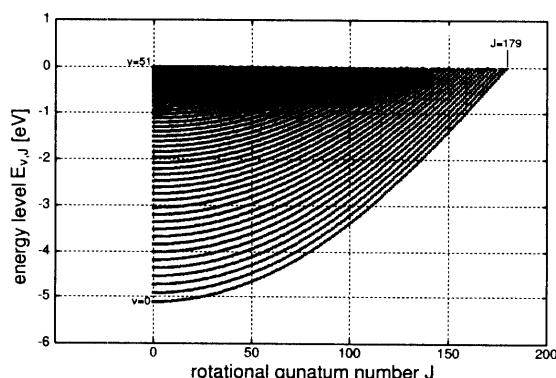


Fig. 1: internal energy levels

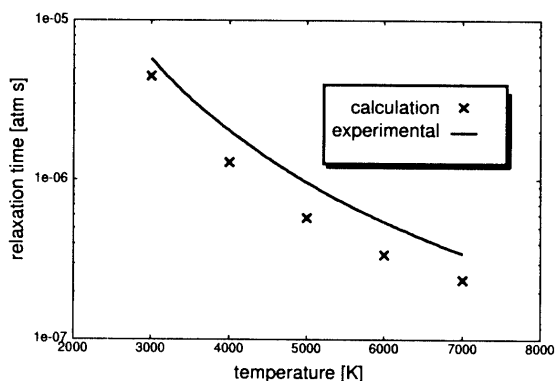


Fig. 2: relaxation time