

## Coupled Rotational-Vibrational Relaxation and Dissociation of Molecular Hydrogen at High Temperature

○古館美智子 (宇宙研), 藤田和央 (宇宙研), 安部隆士 (宇宙研)

Michiko Furudate, Kazuhisa Fujita, and Takashi Abe  
The Institute of Space and Astronautical Science  
Yoshinodai 3-1-1, Kanagawa 229-8510, Japan

The master equations with the QCT state-to-state rates are integrated to see how the ro-vibrational population of molecular hydrogen varies with time during the energy relaxation at the heat bath temperature of 1,000, 5,000 and 10,000 K. The relaxation times for rotational and vibrational modes are determined based on the Landau-Teller theory. The obtained vibrational relaxation times agree well with the existing empirical expression derived from shock tube experiment by Dove. The obtained rotational relaxation times also agree with the experimental data at 1,000 K of Lensch and Grinig. The Landau-Teller theory is expected to give reasonable relaxation time up to 5,000 K. For the high temperature as high as 10,000 K, however, it is found that Landau-Teller equation is not adequate to express relaxation time of molecular hydrogen because of the QSS associated with the state-to-state transition and the dissociation process.

## 1. はじめに

近い将来、プローブを惑星大気に投入するような惑星探査が外惑星を目標として計画されるであろう。惑星探査では、宇宙機は惑星大気を利用したエアロブレーキングで減速する。エアロブレーキは機体にかかる熱負荷を最低限に抑えるため、比較的密度の低い大気中で行う必要がある。そのような環境で生じる機体周りの衝撃層内の流れは、顕著な熱化学非平衡現象を伴う。

外惑星には、水素を主成分とする大気を持つものが多くある。水素分子は隣り合う回転準位間のエネルギー差が大きいため並進-回転モードのエネルギー緩和は、並進-振動モードの緩和と同程度に遅いことが知られている。したがって、水素大気を持つ惑星でのエアロブレーキングの模擬を CFD で行う場合には、衝撃波背後での回転緩和と振動緩和を同時に考慮した熱化学モデルが必要であるが、そのようなモデルはあまり例をみない。

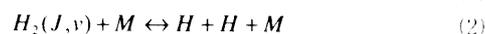
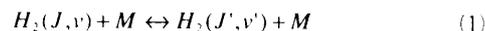
本稿では、高温域における水素分子の回転-振動緩和の特性を調べ、CFD に適用しやすい巨視的パラメーターでの表現が可能か検討する。はじめに水素分子の全準位間の遷移速度係数および解離速度係数を QCT を用いて算出する。次に、算出された遷移速度係数を用いてマスター方程式を解き、Landau-Teller の式に基づいた回転-振動緩和時間を求める。また、得られた準位間遷移速度係数および回転-振動緩和時間を、実験値や過去の研究と比較する。

## 2. QCT 解析

2つの水素分子同士の衝突を準古典的な方法で解析し、回転-振動準位間遷移速度係数および解離速度係数を求めた。解析に用いる分子間および核間ポテンシャルは文献1から引用した。二つの分子の回転と振動の運動を、Lagrangian 方程式を4次の Runge-Kutta 法で時間積分することで追跡した。初期の回転-振動準位がターゲット分子に、ボルツマン分布に基づいて抽出された回転-振動準位をもつ分子を投射した。ターゲット分子の衝突後の回転-振動準位を、まず衝突後の回転運動の角運動量と回転-振動エネルギーを基に選んだ4つの候補から確率論を使って決定した<sup>1)</sup>。これら一連の軌道解析を十分な試行回数を行い、それらの結果を足し合わせて準位間遷移速度係数および解離速度係数を求めた。

## 3. マスター方程式

高温における水素分子の回転-振動緩和過程を形跡するために、本稿では熱浴問題を考えた。今回考慮する過程は粒子同士の衝突によって起こる次の過程である。



衝突相手  $M$  は本稿では水素分子のみとした。

これらの過程において各準位にある水素分子の数密度  $n_{J,v}$ 、および水素原子の数密度  $n_H$  の時間変化は次の規格化されたマスター方程式で表される。<sup>2)</sup>

$$\frac{d\rho_{J,v}}{dZ} = \sum_J \sum_{v'} K_{J,v \rightarrow J',v'} [\rho_{J',v'} - \rho_{J,v}] + K_{J,v \rightarrow H} [\rho_{J,v} - \rho_H^i] \quad (3)$$

$$\frac{d\rho_H}{dZ} = 2 \sum_J \sum_{v'} K_{J,v \rightarrow H} [\rho_{J,v} - \rho_H^i] \frac{n_{J,v}^{n_{H,eq}}}{n_{H,eq}} \quad (4)$$

ここで、 $\rho_{J,v}$  および  $\rho_H$  はそれぞれ各準位にある水素分子および水素原子の数密度を平衡状態の数密度で規格化したもので、 $\rho_{J,v} = n_{J,v} / n_{J,v,eq}$  および  $\rho_H = n_H / n_{H,eq}$  で表され、非平衡度を示すパラメーターである。 $Z$  は時間を分子間の平均衝突時間で規格化した時間、 $Z = t/t_c$ 、であり、ここでは衝突回数と呼ぶことにする。 $K_{J,v \rightarrow J',v'}$  および  $K_{J,v \rightarrow H}$  はそれぞれ回転-振動準位間遷移速度係数  $k_{J,v \rightarrow J',v'}$  および解離速度係数  $k_{J,v \rightarrow H}$  を弾性衝突係数  $K_i = 1/1/n_{H_2}$  で規格化されたものである。式5, 6は時間刻み修正法を加えた4次の Runge-Kutta 法<sup>6)</sup>で時間積分した。

## 4. 結果および考察

## 準位間遷移速度係数

準位間遷移速度係数および解離速度係数は QCT で算出した。試行回数は 2000-5000 回である。得られた回転遷移速度係数を、分光実験で測定される  $Q$ -branch self-broadening 係数を用いて検証した。振動遷移を無視すると、self-broadening 係数  $\gamma_l$  [ $\text{cm}^{-1}\text{atm}^{-1}$ ] は次の式を用いて回転準位からの全遷移速度係数から求めることができる。

$$\gamma_l = 3.896 \times 10^{16} \sum_{J'} k_{J \rightarrow J'} / T \quad (5)$$

ここで  $k_{J \rightarrow J'}$  [ $\text{m}^3/\text{s}$ ] は回転準位  $J$  から  $J'$  への遷移速度係数、 $T$  [K] は温度である。Fig.1 に示すように、今回の QCT 解析結果から算出

した1,000Kでの回転遷移速度係数から求めたself-broadening係数は、Rahnらの測定値<sup>7)</sup>をほぼ再現できている。図は示さないが、振動遷移速度係数 $K_{10}$ についてもDoveらの衝撃波管で測定された実験値との比較を行い検証し、今回の得た速度係数の有効性が示された。

#### マスター方程式による振動-回転緩和解析

前章で検証された遷移速度係数を用いてマスター方程式を解き、回転-振動緩和の特性を調べた。Landau-Tellerのエネルギー緩和を仮定し、緩和時間を求めた。まず、熱浴の温度(並進温度)を1,000, 5,000, 10,000 Kとし、振動温度と回転温度の初期値をそれぞれ並進温度の80%である800, 4,000, 8,000 Kとして得られた回転と振動の緩和時間をFig. 2に示す。計算はそれぞれ、解離を考慮した場合と解離を考慮しない場合(式3右辺の第2項と、式4を無視する)について行った。Fig. 2に示すように、解離を考慮しない場合の振動緩和時間は、Dove実験から導出された経験式<sup>8)</sup>を外挿したものとよく一致した。解離を考慮しない場合に比べると、解離を考慮した場合の緩和時間は5,000 Kでは同程度であるが、10,000 Kでは著しく大きくなっている。同様の傾向が回転緩和時間にも見られる。1,000 Kに対して計算された回転緩和時間はLensch<sup>10)</sup>の実験値やSharmaの結果<sup>9)</sup>によく一致している。高温では、Sharmaの結果を大きく上回っているが、Sharmaの回転緩和時間は平均弾性衝突時間よりも短く、理解しがたい。また、5,000 Kと10,000 Kのどちらの場合においても、振動緩和時間と回転緩和時間は同程度の値を示した。なお、1,000 Kでの振動緩和時間は、QCT解析の試行回数が不十分であったため、得ることができなかった。

並進温度を5,000 Kとした場合の、時間に対する振動温度と回転温度の変化をFig. 3aに示す。解離を考慮した場合は約4,800 K付近で準定常状態(QSS)が現れる。QSSは、準位間遷移と解離・再結合が釣り合って、各準位の数密度変化が見かけ上なくなる状態である。QSSを除いては、解離を考慮した場合もしない場合も似たような温度変化をしており、従って同程度の緩和時間が得られた。しかし、並進温度が10,000 Kの場合では、解離を考慮した場合としない場合で、異なる温度変化をしている(Fig. 3b)。解離を考慮した場合には、5,000 Kで観察されたQSSは認められないが、緩和の初期段階で振動温度と回転温度の減少が見られる。この場合には、時間に対する温度変化はもはやLandau-Teller型とは異なっており、Landau-Teller型を想定した緩和時間を算出することに疑問が生じる。

#### 5. まとめ

高温域における水素分子の回転-振動緩和の特性をマスター方程式を解くことにより調べた。準位間遷移速度係数および解離速度係数はQCTで算出し、実験値との比較によって検証した。高温では回転モードと振動モードの温度変化はほぼ一致しており、密に連結していることがわかった。解離を考慮しない場合、Landau-Tellerの式に基づいて求めた振動緩和時間は経験式とよく一致した。しかし、高温において解離を考慮した場合、回転-振動温度変化をLandau-Tellerの式そのものでの表現するのは適切でない可能性があることがわかった。

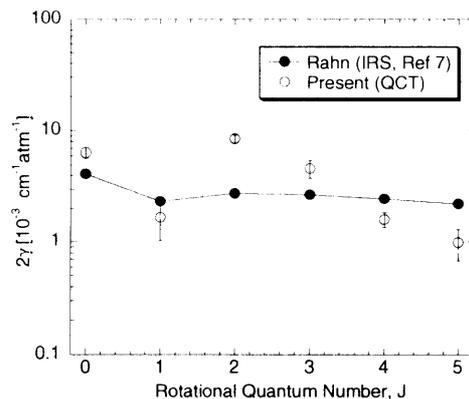


Fig. 1 Comparisons of the calculated line-broadening coefficients and the experimental data by Rahn<sup>10)</sup> ( $T=1,000$  K,  $v=1$ ). Error bars on QCT results are the statistical standard deviations.

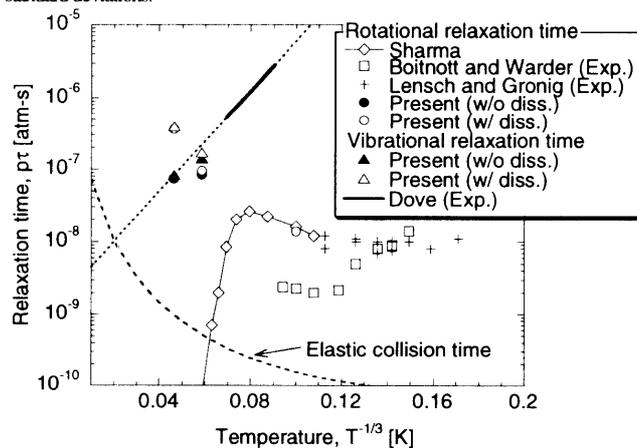


Fig. 2 The present rotational and vibrational relaxation time, and the calculational results by Sharma,<sup>9)</sup> the experimental data by Lensch,<sup>10)</sup> by Boitnott<sup>11)</sup>, and by Dove<sup>8)</sup>.

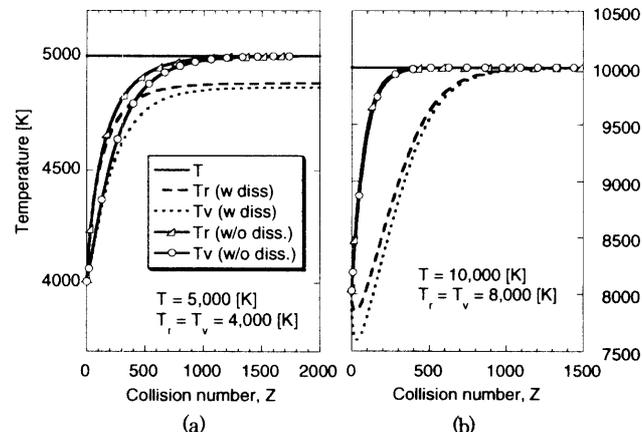


Fig. 3 Temperatures evolution in the calculation considering the dissociation, and ignoring the dissociation for the cases of a)  $T = 5,000$  K,  $T_r = T_v = 4,500$  K, and b)  $T = 10,000$  K,  $T_r = T_v = 8,000$  K

#### 引用文献

- 1) D. W. Schwenke: *J. of Chemical Physics* 89 (1988) 2076.
- 2) K. Fujita & T. Abe: *AIAA paper* 2002-3217 (2002).
- 3) K. Fujita & T. Abe: *AIAA paper* 2003-3779 (2003).
- 4) M. Furudate, K. Fujita & T. Abe: *AIAA Paper* 2003-378800 (2002)
- 5) C. Park: *AIAA Paper* 2002-3218 (2002).
- 6) W. H. Press, S. A. Teukolsky, W. T. Vetterling & B. P. Flannery: *Numerical Recipes in C* (Cambridge University Press, London, 1988).
- 7) L. A. Rahn, R. L. Farrow & G. J. Rosasco: *Physical Review A* 42 (1991) 6075.
- 8) J. E. Dove & H. Teitelbaum: *Chemical Physics* 6 (1974) 431.
- 9) S. P. Sharma: *JTHT* 8 (1994) 35.
- 10) G. Lench & H. Gronig: *Proc. of the Eleventh International Symposium on Shock Tubes and Waves*, Univ. of Washington Press, Seattle (1977).
- 11) C. A. Boitnott & R. C. Warder: *The Physics of Fluids* 14 (1974) 231.