

## 触媒性再結合反応モデル構築に向けた触媒性計測装置内部希薄流れ場の数値解析

鈴木俊之\*, 大澤弘始†, 高柳大樹\*, 水野雅仁\*, 藤田和央\*, 澤田恵介†

\*宇宙航空研究開発機構

†東北大学大学院工学研究科

## Numerical Analysis of Rarefied Flowfield in ICP test chamber for Material Catalysis Measurement

by

Toshiyuki Suzuki, Hiroshi Osawa, Hiroki Takayanagi, Masahito Mizuno, Kazuhisa Fujita, Keisuke Sawada

## ABSTRACT

Direct simulation Monte Carlo code is developed to study a catalytic process of atomic oxygen on thermal protection material surface. The present method employs the phenomenological electronic excitation model and the heterogeneous catalytic model. Numerical method is applied to simulate the flowfield around a test piece put into the rarefied dissociating oxygen test flow. The calculated number density ratio of oxygen to argon is compared with the measured emission intensity ratio of oxygen line to argon line. The sensitivity analysis is made by varying Eley-Rideal reaction cross section under the several conditions of collisional desorption cross section, sticking coefficient, and total number of surface site. It is found from the study that the probability value of Eley-Rideal reaction for the test piece made of a sintered silicon carbide is about 0.035, while the value of about 0.1 is deduced for the test piece made of copper.

## 1. はじめに

宇宙機が地球大気圏に再突入する際は過酷な空力加熱にさらされるため、予め空力加熱環境を正確に予測し、適切に熱防御システムを設計・配置する必要がある。再突入時の空力加熱は機体前方に生じる強い離脱衝撃波背後の高温気体からの熱流束によって生じるが、特に高温気体中で解離した酸素原子や窒素原子が機体壁面において再結合することによる加熱が無視できない<sup>1)</sup>。これは機体熱防御材の表面触媒性に大きく影響されることから、熱防御材として用いられる材料表面の触媒性を正確に評価することが必要とされている<sup>2)</sup>。

このような背景のもと、JAXA 研究開発本部では小規模実験室レベルで耐熱材料の触媒特性を計測する実験装置の開発・整備を推進している。本触媒性計測装置の概略を図 1 に示す。本装置は少量のアルゴンを混入した酸素あるいは窒素気流をガラス管内に導入し、誘導コイルに高周波電流を流すことによりプラズマを発生させるものである。熱防御材料供試体周辺の発光強度を計測することにより、供試体表面で生じる触媒性再結合反応による化学種の数密度変化を評価するものである。

近年、大澤等は酸素原子同士の触媒性再結合反応に着目し、触媒性計測装置を用いて SiC や Cu 材料の触媒性の解明に取り組んでいる<sup>3)</sup>。これまで実施された予備実験によると、本装置を用いて生成された酸素プラズマ気流は著しい熱的非平衡状態にあり、また本装置作動条件の範囲内では気流圧力が低く、Kn 数が約 0.03 程度の希薄流れであることがわかっている。そのため供試体表面で衝突・脱励起した酸素原子の多くは、その後の流れ場において電子との衝突頻度が低いために励起状態に戻りにくくなることが予想され、これにより光学的な手法によって供試体周囲の酸素原子の数密度を正確に計測することが困難となり、それに伴い触媒性定量化に大きな不確かさを残している。

本研究では触媒性計測装置内部流れ場の数値解析を行い、酸素原子触媒性を詳細に評価することが可能な数値解析手法の構築を目的とする。本研究ではまずモンテカルロ直接法に基づく基本コードを開発する。また電子励起モデルの導入を導入し、供試体表面で生じる原子の失活が光学計測に与える影響について検討する。また SiC や Cu 表面における触媒性再結合反応モデルを構築し、実験結果との比較を通して触媒性の定量化を行う。

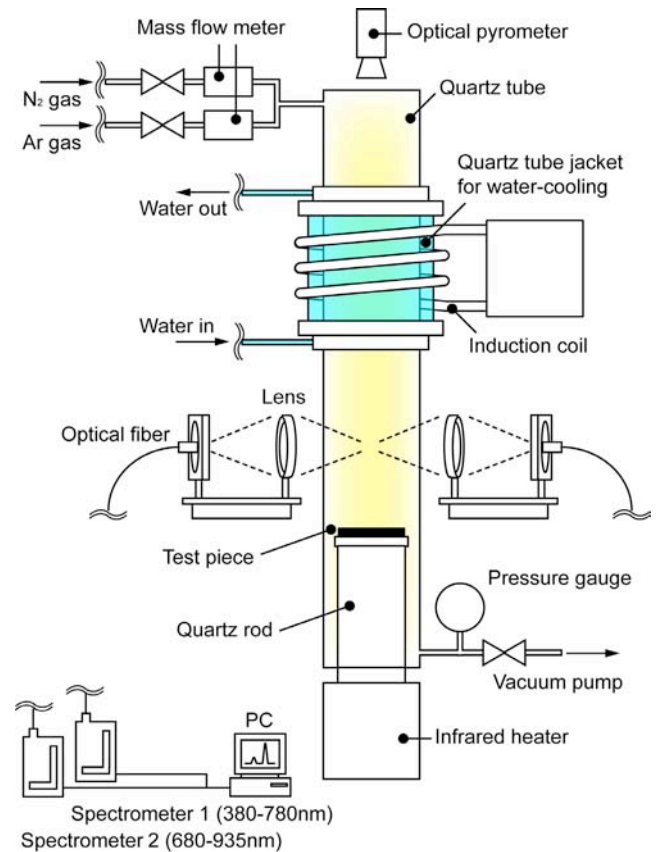


図 1 JAXA 研究開発本部における触媒性計測装置。

## 2. 解法

## モンテカルロ直接法

触媒性計測装置内部の希薄酸素プラズマ流れ場を解析するため、モンテカルロ直接法 (DSMC) に基づく数値解析コードの開発を行った。本数値解析コードに導入した手法やモデルについて以下に示す。まず単位時間当りに生じるサンプル分子同士の衝突回数は Bird によって考案された NTC 法<sup>4)</sup>を用いて求め、分子間衝突モデルには VHS モデルを用いた。計算に用いた格子は構造格子であり、格子の

セル幅は流れ場の平均自由行程と同程度となるよう決定した。更にセル内部にサブセルを配置し、衝突分子対の選択は分子が属するサブセルあるいは隣接するサブセルから行う。また時間刻み幅は分子の平均自由時間の 20%とした。計算開始後、計算領域内にあるサンプル分子の総数に変化がなくなった時点で流れ場が定常状態にあると判断し、その後時間平均データの取得に向けてサンプリングを開始する。

触媒性計測装置内部流れ場を解析するにあたり、 $O_2$ 、 $O$ 、 $Ar$  の合計 3 化学種を考慮する。非弾性衝突における酸素分子の並進、回転、振動モード間のエネルギー再分配には Borgnakke-Lasen (BL) モデル<sup>5)</sup>を用いた。また酸素分子の振動は非調和振動子を仮定し、振動エネルギーは量子化された Herzberg の経験式で与えた<sup>6)</sup>。更に振動緩和モデルには Landau-Teller 緩和方程式を用い、緩和パラメータは Millikan-White による値を用いた。本研究では高温の酸素気流を取り扱うため酸素分子の解離・再結合反応を考慮する。本コードに導入された反応モデルは分子の振動励起モデルに密接に関係しており、BL モデルによるエネルギー再分配において振動励起準位が最大準位を超えた場合に解離反応が生じるとしている<sup>4, 7)</sup>。また再結合反応の反応確率に関しては反応断面積と衝突断面積の比を平衡衝突理論から与えている<sup>4)</sup>。また電子の運動の記述には Boyd の平均電子モデル<sup>8)</sup>を用いた。

#### 電子励起モデルと励起断面積の評価

供試体表面における励起分子の脱励起とその後の再励起を記述するため、電子励起モデルを導入する。現在のところ様々な電子励起準位を考慮した詳細なモデルも提案されているが、本研究では簡単のため Bird や Carlson によって開発された現象論的モデルを用いる<sup>9, 10)</sup>。本モデルでは一つのサンプル分子に一つの電子励起状態を割り当てるのではなく、ボルツマン分布から与えられる平均電子励起エネルギーを割り当てる。すなわち基底状態以外にあるサンプル分子の電子励起エネルギーは以下で与える。

$$e_e = \sum (N_j/N) e_j \quad (1)$$

$$N_j/N = \frac{g_j \exp(-e_j/kT)}{\sum g_j \exp(-e_j/kT)} \quad (2)$$

上式の和を取る際に考慮される原子及び分子の電子状態は文献<sup>9)</sup>にまとめられている。

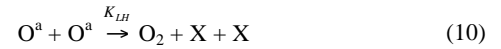
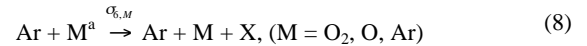
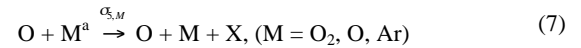
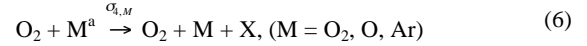
電子衝突励起断面積の評価には Bird 等の手法を用いた。電子と重分子との衝突断面積は O(-15)であるのに対し電子衝突励起断面積は O(-16)であり、この結果電子励起確率は 0.1 程度と推測される。すなわち基底状態にある分子は電子との衝突回数が数十回に達した後に電子励起状態に遷移すると考え、(1)式で定義された電子励起エネルギーを与える。本研究で用いる電子励起に至る電子衝突回数は、いくつかの数値実験により表 1 の通りとした。これについては後ほど詳細を述べる。電子衝突による分子振動エネルギー緩和と時間の評価には、Candler 及び Park のモデルを用いた<sup>11)</sup>。

表 1 電子励起に至る衝突回数

化学種, $s$	励起衝突回数, $Z_{e-s}$
$O_2$	50
$O$	50
$Ar$	50

#### 材料表面触媒性再結合反応モデル<sup>12, 13)</sup>

材料表面上における原子及び分子の振舞いとしては以下の式で表される反応モデルを考慮した。



ここで $X$ は吸着することが可能な材料表面上のサイトを表し、各化学種の上付き添字 $a$ はサイト上に吸着していることを表す。式(3)~(5)の正反応と逆反応はそれぞれ材料表面への吸着及び材料表面からの熱脱着を表し、その反応速度は $k_{i,f}$ 、 $k_{i,b}$  ( $i=1, 2, 3$ )で表される。式(6)~(8)は流れ場の原子・分子が材料表面上に吸着した原子・分子に衝突することで脱着させるものであり、その頻度は衝突断面積 $\sigma_{i,M}$  ( $i=4, 5, 6$ )で表される。式(9)及び(10)はそれぞれEley-Rideal(ER)再結合反応、Langmuir-Hinshelwood(LH)再結合反応を表し、その頻度はそれぞれ衝突断面積 $\sigma_{ER}$ と反応速度 $K_{LH}$ で表される。

材料表面上に吸着した各化学種に関して表面数密度の時間変化は以下のように表される。

$$\frac{\partial n_{O_2^a}}{\partial t} = k_{1,f} n_S f_{O_2} - k_{1,b} n_{O_2^a} - n_{O_2^a} \sum_M f_M \sigma_{4,M} \quad (11)$$

$$\begin{aligned} \frac{\partial n_{O^a}}{\partial t} = & k_{2,f} n_S f_O - k_{2,b} n_{O^a} - n_{O^a} \sum_M f_M \sigma_{5,M} \\ & - n_{O^a} f_O \sigma_{ER} - 2K_{LH} n_{O^a} n_{O^a} \end{aligned} \quad (12)$$

$$\frac{\partial n_{Ar^a}}{\partial t} = k_{3,f} n_S f_{Ar} - k_{3,b} n_{Ar^a} - n_{Ar^a} \sum_M f_M \sigma_{6,M} \quad (13)$$

ここで $f_M$  ( $M = O_2, O, Ar$ )は単位時間単位面積当りに材料表面に到達する分子の数である。また $n_M^a$ は材料表面上に吸着している各化学種の表面数密度を表し、以下の関係式が成り立つ。

$$n_T = n_{O_2^a} + n_{O^a} + n_{Ar^a} + n_S \quad (14)$$

ここで $n_T$ は材料表面上の総サイト数を表し、 $n_S$ はまだ吸着されていない空きサイトを表す。

本研究では吸着と熱脱着に関する反応速度はそれぞれ以下のように表される。

$$k_{i,f} = S_{0,i} / n_T \quad (15)$$

$$k_{i,b} = \frac{k \theta_d}{h} \exp\left(-\frac{\Delta H}{RT}\right) \quad (16)$$

ここで $S_{0,i}$ は初期吸着係数と呼ばれ、材料表面に衝突した分子が吸着される確率を表す。また $k_{i,b}$ は遷移状態理論<sup>14)</sup>から導出された反応速度であり、 $\theta_d$ は材料のデバイ温度、

$\Delta H$  は吸着熱である。他の文献によると銀や白金の清浄な (110) 面上における初期吸着係数は 0.2~0.5 であり、吸着熱は 153~332kJ/mol<sup>15, 16)</sup> である。一方、SiC 材料のデバイ温度は約 1430K であることが知られており、これらをもとに  $k_{i,b}$  の逆数である材料表面の滞留時間を求めると、表面温度 300K で  $10^{38}$  秒である一方表面温度 1600K では  $10^{-4}$  秒程である。

本研究で取り扱う SiC 材料に関して初期吸着係数  $S_{0,i}$  や材料表面上の総サイト数  $n_T$ 、衝突脱着の衝突断面積  $\sigma_{i,M}$  についてはその多くが未だよくわかっておらず、SiC 材料に関する ER 再結合反応の衝突断面積  $\sigma_{ER}$  や LH 再結合反応の反応速度  $K_{LH}$  を特定するためにはまずパラメトリックな感度解析を必要とする。

DSMC による流れ場解析を行う際は、流れ場解析から得られた  $f_M$  を用いて式(11)~(13)を同時に解き、各時刻における各化学種の表面数密度  $n_M^a$  を求める。サンプル分子が材料表面に衝突した場合、確率値:

$$k_{i,f}n_S = S_{0,i} \left( 1 - \frac{n_{O_2^a} + n_{O^a} + n_{Ar^a}}{n_T} \right) \quad (17)$$

で吸着が生じると考え、サンプル分子を流れ場から取り除く。また熱脱着により単位面積当りの材料表面から時間ステップ  $\Delta t$  の間に流れ場に加わる各化学種の分子数は  $k_{i,b}n_M^a\Delta t$  である。材料表面に衝突した化学種  $M$  の分子が表面に吸着していた  $O_2$ 、 $O$ 、 $Ar$  分子を脱着させる確率はそれぞれ  $n_{O_2}\sigma_{4,M}$ 、 $n_{O}\sigma_{5,M}$ 、 $n_{Ar}\sigma_{6,M}$  である。また表面に衝突する  $O$  分子が ER 再結合反応を起こす確率は

$$P_{ER} = n_{O^a}\sigma_{ER} \quad (18)$$

である。上記いずれのイベントにも参加しない場合、材料表面に衝突する分子は材料表面上で完全適合後に拡散反射すると仮定する。

**計算領域と計算条件**

図 2 に本研究で考慮する触媒性計測装置内部の計算領域を示す。石英管に沿った方向はコイル直下から供試体表面までの 80mm と供試体から下流の 20mm の合計 100mm、半径方向は石英管壁までの 25mm を計算領域とした。x 軸に垂直な境界面の流入境界条件は大澤等によって行われている触媒性計測装置内部の発光分光試験結果<sup>3, 17)</sup>と Bauer 及び高柳によって行われた装置内部の吸収分光試験結果<sup>18)</sup>をもとに与えた。これら分光試験の試験条件と試験結果から推定された流れ場の状態を表 2 に示す。

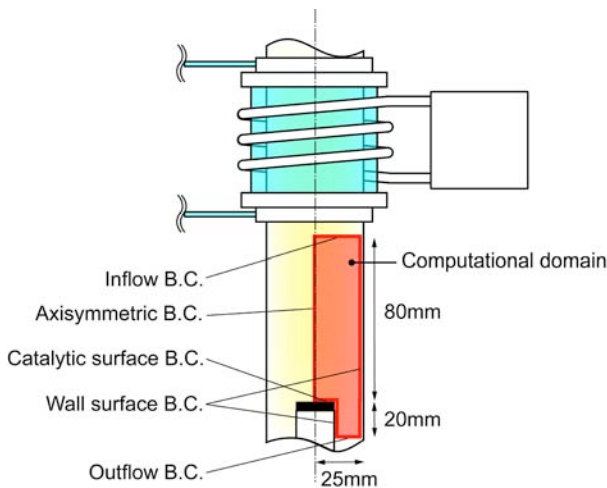


図 2 計算領域と計算条件.

表 2 試験条件と気流評定により推定された流れ場の諸量

試験条件	
投入電力	1kW
コイル稼働周波数	13.56MHz
O <sub>2</sub> 流量	2sccm
Ar 流量	1sccm
石英管内圧力	11Pa
流れ場諸量 <sup>3, 18)</sup>	
O <sub>2</sub> 振動温度	7000 ± 5000K
O 並進温度	400 ± 50K
電子温度	7000 ± 5000K
数密度比 O <sub>2</sub> : O : Ar	0.4864 : 0.1883 : 0.3254
主流流速	0.47m/s

**3. 結果および考察**

**電子励起緩和衝突数の推定**

石英管内に供試体を設置しない場合と SiC や Cu の供試体を設置した場合について、石英管中心軸に沿って計測された Ar の発光強度分布を図 3 に示す。供試体がない場合では Ar の発光強度は石英管中心軸にそってほぼ一定である。供試体を設置した場合、圧縮性により供試体に向かって Ar 数密度が増加することにより発光強度も増加する。しかしながら供試体極近傍で発光強度は減少している。これは電子励起状態にある Ar 分子が供試体に衝突することにより脱励起するものの、その後の流れ場において電子衝突頻度が小さく、再び電子励起し発光するまで時間がかかっているのが原因と思われる。また供試体として SiC を用いた場合と Cu を用いた場合との比較においては差異はほとんどない。これは Ar 分子は供試体表面においてその触媒性による再結合反応を起こさないためである。

数値解析によって得られた Ar の数密度分布を図 3 に合わせて示す。本解析結果は様々な電子励起緩和衝突数  $Z_{e-Ar}$  を仮定することによって得られた電子励起状態にある Ar の数密度分布を示している。 $Z_{e-Ar} = 50$  と仮定した場合、実験で得られた Ar の発光強度分布と数値解析により得られた電子励起状態にある Ar の数密度分布が定性的によく一致することがわかる。このように本解析手法に電子励起モデルを導入することによって、数値解析によって得られた数密度分布と実験で得られた発光強度分布とを関連付けて考えることができる。次セクションでは両者を比較することにより表面触媒性による発光強度の変化を議論する。

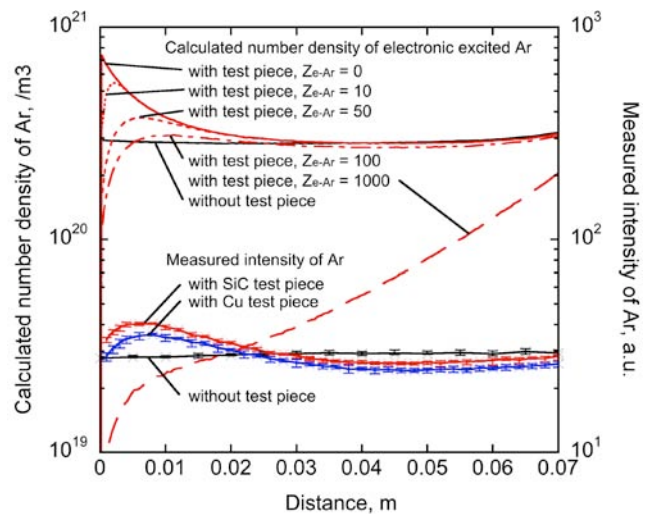


図 3 数値解析によって得られた Ar 数密度と Ar 発光強度計測結果との比較.

O 及び O<sub>2</sub> 分子は供試体表面に衝突する際に、衝突による脱励起に加えて表面触媒性による再結合反応を生じる場合がある。したがって Ar のように数密度と発光強度比との単純な比較を通して緩和衝突数  $Z_{e-O}$  や  $Z_{e-O_2}$  を決定することは難しい。そのため本研究では O 及び O<sub>2</sub> 分子に関しては Ar と同程度の電子衝突回数で再励起を生じると仮定し、これらの緩和衝突数について  $Z_{e-O} = Z_{e-O_2} = 50$  と仮定した。

#### 材料表面上の各要素反応の感度解析を通じた ER 反応断面積及び ER 再結合反応確率の特定

本セクションでは表面触媒性を記述する様々な反応パラメータの感度解析を行い、SiC と Cu における再結合反応断面積  $\sigma_{ER}$  と反応確率  $P_{ER}$  の評価を行う。特に断らない限りまずは初期吸着係数  $S_0$  を 0.5、衝突脱着断面積については全化学種で共通の値とし  $\sigma_{A,M} = \sigma_{S,M} = \sigma_{6,M} = \sigma_{CD} = 1.0 \times 10^{-20} \text{ m}^2$ 、表面総サイト数  $n_T$  を  $3.0 \times 10^{19} \text{ 個/m}^2$  と仮定する。

数値解析によって得られた石英管中心軸上の O 及び Ar の数密度分布を図 4 に示す。本解析結果は電子励起緩和衝突数  $Z_{e-s}$  を表 1 に示した通りに固定し、 $\sigma_{ER}$  を変化させることによって得た。図より  $\sigma_{ER}$  が増加するに従い、Ar 分子の数密度分布には変化がないものの、O 分子の数密度分布が供試体表面に向かって減少している。これは式(18)に示す通り  $\sigma_{ER}$  が大きくなると ER 再結合反応確率  $P_{ER}$  が増大するため、供試体に衝突する O 分子の内、供試体表面上で O<sub>2</sub> 分子に変化するものが増加するからである。

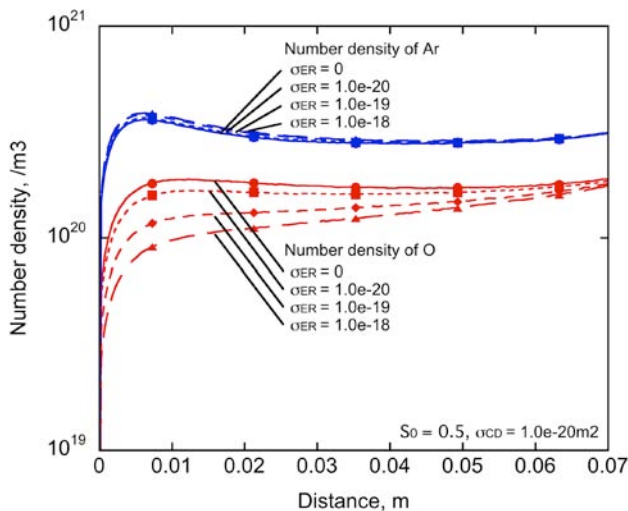


図 4 ER 反応断面積の違いによる各化学種の数密度分布への影響 (初期吸着係数  $S_0 = 0.5$ 、衝突脱着断面積  $\sigma_{CD} = 1.0 \times 10^{-20} \text{ m}^2$ 、表面総サイト数  $n_T = 3.0 \times 10^{19} \text{ 個/m}^2$ )

図 4 に示した O 分子の数密度を Ar 分子の数密度で除することにより得られた数密度比の分布を図 5 に示す。同図には SiC 供試体と Cu 供試体を用いた発光強度計測で得られた O と Ar の発光強度比を合わせて示す。図より、Cu 供試体を用いた場合には SiC 供試体を用いた場合に比べて発光強度比が供試体表面に向かって大きく減少している。これは SiC に比べて Cu の表面触媒性が大きく、より多くの O 原子が ER 反応によって消費されているためである。数値解析結果との比較では、 $\sigma_{ER} = 1.0 \times 10^{-20} \text{ m}^2$  を用いた場合に SiC の発光強度比分布を再現し、 $\sigma_{ER} = 5.0 \times 10^{-20} \text{ m}^2$  を用いた場合に Cu の発光強度比をよく再現している。供試体近傍で一致がよくないが、これは本解析で用いた O と O<sub>2</sub> 分子の電子励起緩和衝突数に不確かさを残しているためであり、より詳細なモデルを使用することにより改善されると思われる。

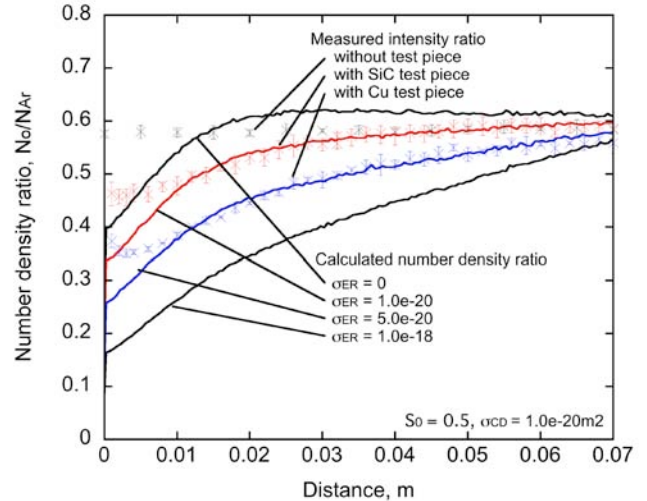


図 5 数値解析によって得られた O/Ar 数密度比と実験によって得られた O/Ar 発光強度比の比較 (初期吸着係数  $S_0 = 0.5$ 、衝突脱着断面積  $\sigma_{CD} = 1.0 \times 10^{-20} \text{ m}^2$ 、表面総サイト数  $n_T = 3.0 \times 10^{19} \text{ 個/m}^2$ )

図 5 では  $S_0 = 0.5$ 、 $n_T = 3.0 \times 10^{19}$  という条件のもと、衝突脱着断面積  $\sigma_{CD}$  が  $1.0 \times 10^{-20} \text{ m}^2$  の場合について、SiC と Cu を用いた実験結果を再現する再結合反応断面積  $\sigma_{ER}$  を求めた。今度は様々な  $\sigma_{CD}$  を用いた数値解析を実施し、実験結果と同様の比較を行うことで実験結果を再現する  $\sigma_{ER}$  を求め、更に式(18)から ER 再結合反応確率  $P_{ER}$  を求めた。得られた結果を図 6 に示す。図より、 $\sigma_{CD}$  が大きくなるとともに実験結果を再現する  $\sigma_{ER}$  は大きくなるのがわかる。これは式(12)に示されるように、 $\sigma_{CD}$  を大きくすることにより供試体表面上に吸着した分子の脱離が促進されることに起因する。このような状況では供試体表面上に吸着している O 分子の数が少なくなるため、 $\sigma_{CD}$  が小さい場合に比べて  $\sigma_{ER}$  を大きくしないと同じ回数の再結合反応が生じないからである。結果として得られた  $P_{ER}$  は  $\sigma_{CD}$  に依らずほぼ一定であり、SiC については約 0.035、Cu については約 0.1 であることがわかる。

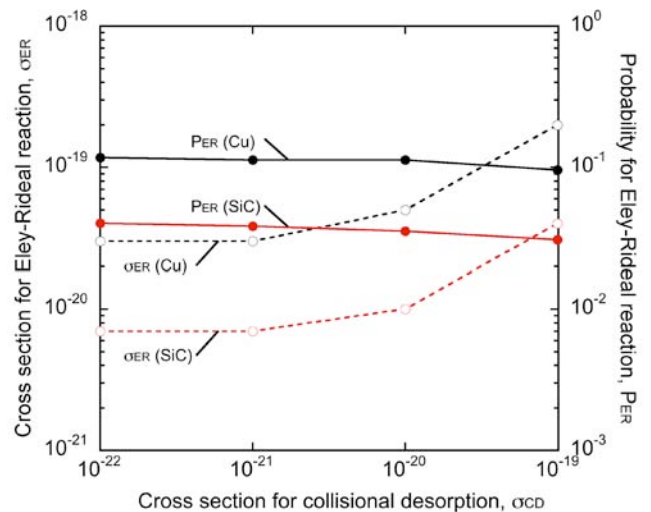


図 6 実験結果を再現する ER 反応断面積と ER 反応確率、及び両者に与える衝突脱着断面積  $\sigma_{CD}$  の影響 (初期吸着係数  $S_0 = 0.5$ 、表面総サイト数  $n_T = 3.0 \times 10^{19} \text{ 個/m}^2$ )

初期吸着係数  $S_0$  が表面触媒性に与える影響を調べるため、様々な  $S_0$  を用いて数値解析を行い、上記と同様に実験結果との比較を行った。本解析では  $\sigma_{CD} = 1.0 \times 10^{-20} \text{m}^2$ ,  $n_T = 3.0 \times 10^{19} \text{個/m}^2$  を仮定した。得られた結果を図 7 に示す。図より、 $S_0$  が小さい場合では実験結果を再現するために必要な  $\sigma_{ER}$  も大きくなるのがわかる。これは  $S_0$  を小さくすることにより表面に吸着している O 分子の数が少なくなるためである。結果として得られた  $P_{ER}$  は、 $\sigma_{CD}$  の場合と同様に  $S_0$  に依らずほぼ一定であることがわかる。

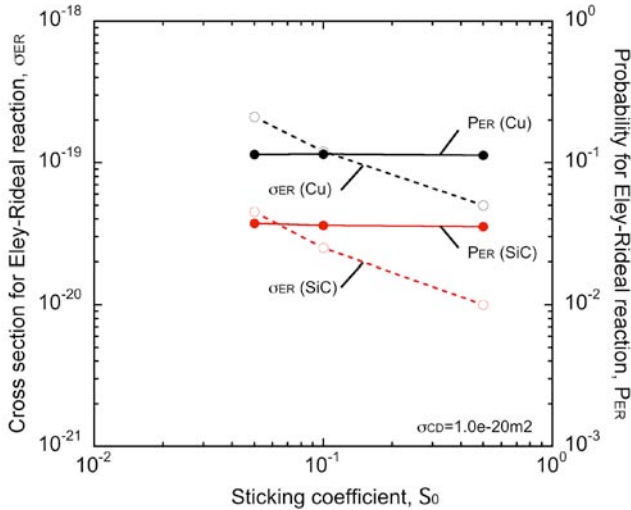


図 7 実験結果を再現する ER 反応断面積と ER 反応確率、及び両者に与える初期吸着係数  $S_0$  の影響（衝突脱着断面積  $\sigma_{CD} = 1.0 \times 10^{-20} \text{m}^2$ , 表面総サイト数  $n_T = 3.0 \times 10^{19} \text{個/m}^2$ ）

最後に単位面積当りの総サイト数  $n_T$  が表面触媒性に与える影響を調べるため、様々な  $n_T$  を用いて数値解析を行い上記と同様に実験結果との比較を行った。本解析では  $S_0 = 0.5$ ,  $\sigma_{CD} = 1.0 \times 10^{-20} \text{m}^2$  を仮定した。得られた結果を図 8 に示す。図より、 $n_T$  が大きい場合では実験結果を再現するために必要な  $\sigma_{ER}$  は小さくなるのがわかる。これは  $n_T$  を大きくすることにより表面に吸着することができる O 分子の数が増えるためである。結果として得られた  $P_{ER}$  は、 $\sigma_{CD}$  や  $S_0$  の場合と同様に  $n_T$  の大小に依らずほぼ一定であることがわかる。

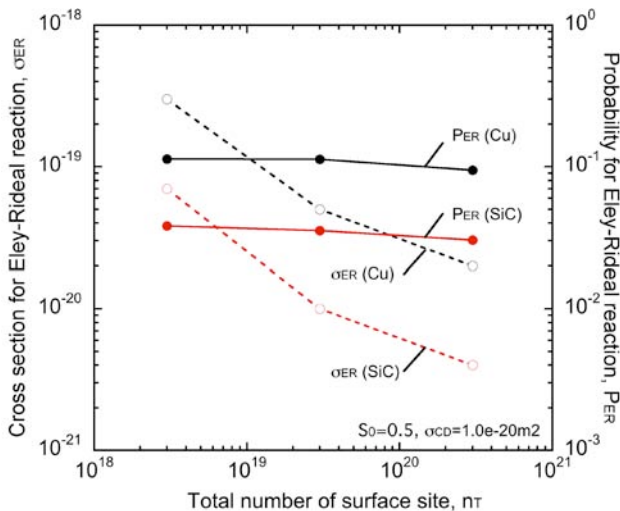


図 8 実験結果を再現する ER 反応断面積と ER 反応確率、及び両者に与える表面総サイト数  $n_T$  の影響（初期吸着係数  $S_0 = 0.5$ , 衝突脱着断面積  $\sigma_{CD} = 1.0 \times 10^{-20} \text{m}^2$ ）

#### 4. 結論

本研究では DSMC 解析コードに表面触媒性モデルを導入し、触媒性計測装置内部の希薄流れ場解析を行った。現象論的電子励起モデルを導入することにより、励起分子の供試体表面における脱励起及びその後の電子衝突による再励起を考慮した。発光分光計測結果との比較により、Ar 分子の電子励起緩和衝突数は約 50 と推定された。しかしながら O と O<sub>2</sub> 分子に関しては電子励起と触媒性の切り分けが困難であり、緩和衝突数の特定には至っていない。また SiC や Cu 供試体表面上における酸素原子触媒性の定量化を試みた。初期吸着係数や衝突脱離断面積、及び表面総サイト数に関わらず、Eley-Rideal 再結合反応確率は SiC に関して約 0.035, また Cu に関しては約 0.1 と推定される。

#### 参考文献

- 1) Kurotaki, T., "Construction of Catalytic Model on SiO<sub>2</sub>-based Surface and Application to Real Trajectory," AIAA Paper 2000-2366, AIAA 34th Thermophysics Conference, 19-22 June, 2000.
- 2) Balat, M. J. H., Czerniak, M., and Badie, J. M., "Ceramics Catalysis Evaluation at High Temperature Using Thermal and Chemical Approaches," *Journal of Thermophysics and Heat Transfer*, Vol. 36, No. 2, 1999, pp. 273-279.
- 3) Osawa, H., Suzuki, T., Takayanagi, H., Fujita, K., Sawada, K., "Experimental and Numerical Investigation of Catalytic Efficiency of Atomic Oxygen Recombination on TPS Surfaces," AIAA Paper 2009-3934, AIAA 41st Thermophysics Conferences, 22-25 June, 2009.
- 4) Bird, G. A., *Molecular Gas Dynamics and the Direct Simulation of Gas Flows*, Oxford, England, UK, 1994.
- 5) Borgnakke, C., and Larsen, P. S., "Statistical Collision Model for Monte Carlo Simulation of Polyatomic Gas Mixtures," *Journal of Computational Physics*, Vol. 18, 1975, pp. 405-420.
- 6) Herzberg, G., *Molecular Spectra and Molecular Structure, I: Spectra of Diatomic Molecules*.
- 7) Carlson, A. B., Bird, G. A., "Implementation of a Vibrationally Linked Chemical Reaction Model for DSMC," NASA TM-109109, April 1994.
- 8) Boyd, I. D., "Monte Carlo Simulation of Nonequilibrium Flow in a Low-Power Hydrogen Arcjet," *Physics of Fluids*, Vol. 9, No. 10, pp. 3086-3095, 1997.
- 9) Bird, G. A., "Nonequilibrium Radiation During Re-Entry at 10km/s," AIAA Paper 87-1543, AIAA 22nd Thermophysics Conference, 8-10 June, 1987.
- 10) Carlson, A. B., Hassan, H. A., "Radiation Modeling with Direct Simulation Monte Carlo," AIAA Paper 91-1409, AIAA 26th Thermophysics Conference, 24-26 June, 1991.
- 11) Candler, G.V. and Park, C., "The Computation of Radiation from Nonequilibrium Hypersonic Flows," AIAA Paper 88-2678, June 1988.
- 12) Karipides, D. P., Boyd, I. D., Caledonia, G. E., "Detailed Simulation of Surface Chemistry Leading to Spacecraft Glow," AIAA paper 98-2848, AIAA/ASME Joint Thermophysics and Heat Transfer Conference, Albuquerque, NM, 15-18 June, 1998.
- 13) Dogra, V. K., Collins, R. J., Levin, D. V., "Modeling of Spacecraft Rarefied Environments Using a Proposed Surface Model," *AIAA Journal*, Vol. 37, No. 4, 1999, pp. 443-452.
- 14) Bergemann, F., "A Detailed Surface Chemistry Model for the DSMC Method," *Rarefied Gas Dynamics: Proceedings of the 19th International Symposium*, edited by J. Harvey and G. Load, Oxford Univ. Press, Oxford, England, UK, 1995, pp. 947-953.

- 15) Vattuone, L., Rocca, M., Boragno, C., and Valbusa, U., "Initial Sticking Coefficient of O<sub>2</sub> on Ag(110)," *Journal of Chemical Physics*, Vol. 101, No. 1, 1994, pp. 713-725.
- 16) Wartnaby, C. E., Stuck, A., Yeo, Y. Y., King, D. A., "Microcalorimetric Heats of Adsorption for CO, NO and Oxygen on Pt(110)," *Journal of Physical Chemistry*, Vol. 100, No. 30, 1996, pp. 12,483-12,488.
- 17) Fujita, K., and Abe, T., "Development of a Radiation Analysis Code for Hypervelocity Reentry Applications," The Institute of Space and Astronautical Science Report SP No. 17, The Institute of Space and Astronautical Science, Sagamihara, Japan, March 2003, pp. 70-82.
- 18) Takayanagi, H., Bauer, C., Osawa, H., Suzuki, T., Fujita, K., and Komurasaki, K., "Catalytic Efficiency of Atomic Oxygen Recombination for SiC Deduced with Laser Absorption Spectroscopy", 2009-e-02, The 27th International Symposium on Space Technology and Science, Tsukuba, Japan, 5-12 July, 2009.