

自由噴流中における分子の回転・並進緩和 及び希ガス混合気体の並進緩和

高橋教雄*・守谷富男*・手島光司*

(1982 年 1 月 6 日受理)

Rotational-Translational Relaxation of Molecules and Translational Relaxation of Binary Gas Mixtures in Freejet Expansions

By

Norio TAKAHASHI, Tomio MORIYA and Koji TESHIMA

Abstract: Frozen translational temperatures in freejet expansions of pure CO_2 , CH_4 , D_2 and He - Ar, Ar - Ne gas mixtures have been measured by a molecular beam time-of-flight method. The rotational-translational relaxations for molecules have been investigated against the previous theory and the discrepancy between the theoretical and the experimental frozen translational temperatures becomes larger with increasing the rotational relaxation collision number for a molecule. On the other hand, the frozen temperatures for the binary gas mixture have been compared with the previous theories, i.e., the sudden freeze theory, the moment method and the Monte Carlo method. The frozen temperature for a heavy species is shown to be 2 - 3 times larger than that of a light species, which is not in agreement with the moment method. However, these experimental results are in good agreement with the sudden freeze theory and qualitatively with the Monte Carlo method. This suggests that the frozen temperature for each species is sensitive to the collision interaction model.

概 要

自由噴流中における CO_2 , CH_4 , D_2 分子及び He - Ar, Ar - Ne 混合気体の凍結並進温度を分子線飛行時間法によって測定した。分子

* 京都大学工学部航空工学教室

に対し既存の回転・並進緩和理論との比較を行ない、分子の緩和速度が小さくなるにつれて凍結並進温度に対する実験値と理論値との差が大きくなることが分った。これは、その理論が非常に大きい緩和速度を有する分子にしか適用できないことを示している。一方、希ガス混合気体に対して重い粒子の凍結温度が軽い粒子の凍結温度よりも2~3倍も高くなることが観測された。これはモーメント法による理論的予測に反した。しかしながら、モンテ・カルロ法による非経験的な数値結果とは定性的に一致し、さらに sudden freeze 理論に対して非常に良い一致を示した。この事実は混合気体の自由噴流中における各原子種の凍結並進温度が原子間のポテンシャルモデルに大きく依存していることを暗示している。

1. ま え が き

一般に室温の気体分子を小径オリフィスから真空中に膨張させると急激な密度低下によって十分な分子間衝突が起こらなくなり、振動温度はほとんど室温のまま凍結し、続いて回転温度、最後に並進温度が凍結する。同様に、軽い粒子と重い粒子との混合気体を真空中に膨張させると質量比、原子間衝突の際の相互作用の程度の違いにより、それぞれの原子種の凍結速度、凍結温度にずれが生じる。このような自由噴流中に起きる非平衡過程を理論的、実験的に解明する事は、流れを構成する原子や分子の緩和現象を理解する上で非常に興味深く、また分子線装置の分子線形成過程への基本的データとなる。今回いくつかの分子・混合気体について分子線飛行時間法 (TOF 法) による速度解析を行ない、これらの非平衡緩和過程について実験的に解明を行なったので報告する。

2. 実験装置及び解析法

実験装置の概略図を図1に示す。真空系は4段の差動排気を用いている。初段は公称排気速度 700 l/s のメカニカルブースター、2段・3段目は 600 l/s の油拡散ポンプ、4段目は 250 l/s の油拡散ポンプを用い、到達真空度はそれぞれ初段が 10^{-3} Torr 以下、2段・3段目が 6×10^{-7} Torr、4段目が 3×10^{-7} Torr であった。オリフィスには、電子顕微鏡の絞りに使うモリブデン製公称 30 μm のアパチャーを用いた。なお、オリフィスの有効径は流量測定から定めた。分子線は約 67 cm 飛行させた後四重極マスフィルターと2次電子増倍管によって検出された。飛行時間波形は S/N 比を改善するためにトランジェントレコーダ (NF 回路設計 WM-852) に一旦記憶させた後マイクロコンピュータに送られ、マイクロコンピュータ上のメモリーを用いて 4000~8000 回の平均化処理がなされた。TOF 波形の解析については文献 [1] にその詳細が述べられているのでここでは省略する。図2(a)に4000回の平均化処理で得られた D_2 分子の TOF 波形を示す。また、図2(b)の左側の写真はマックスウェル分布を仮定して実験波形にベストフィットさせた計算波形と実験波形の零点をずらした場合、右側は零点を重ねた場合を示している。一般に TOF 波形の両裾の部分がわずかに計算波形から外れる傾向にあった。

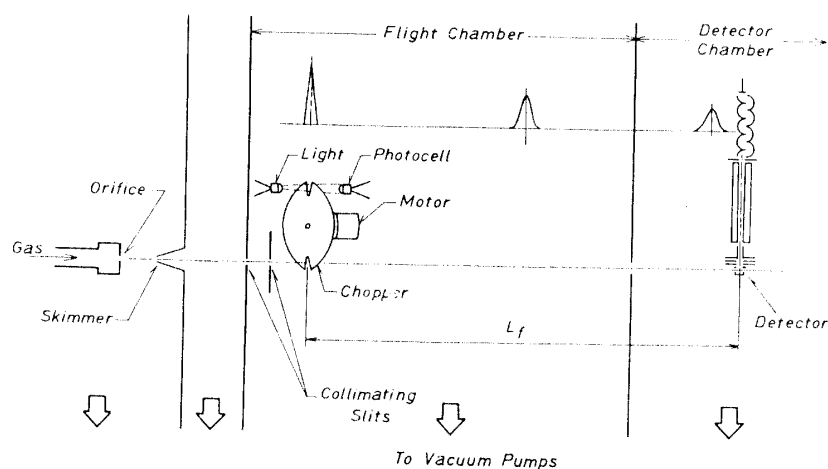
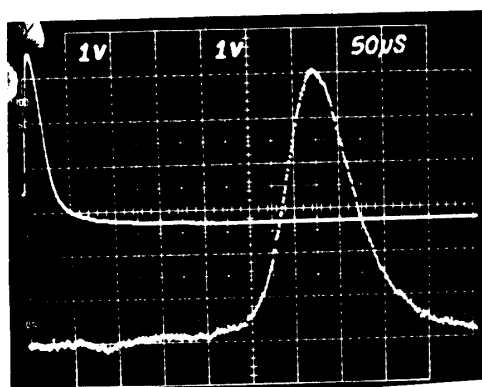


図 1 分子線飛行時間測定装置の概略図

3. 回 転 緩 和

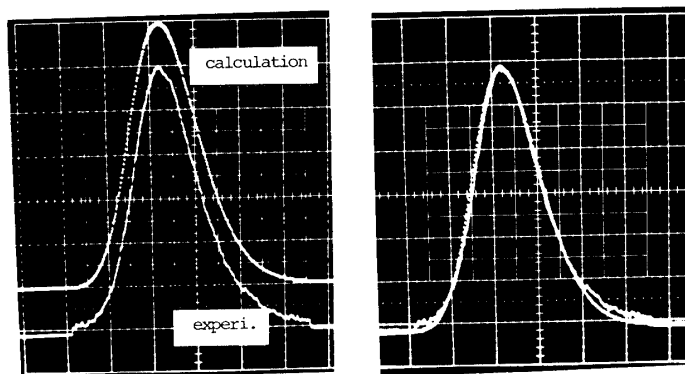
Gallagher と Fenn [2,3], 山崎等 [4] その他多くの研究者によって自由噴流中での分子の回転緩和に関する実験及び解析がなされており, またその理論も既にいくつか与えられている. Gallagher と Fenn が解析に用いた方法は並進温度を熱平衡とし回転状態はボルツマン分布を保ちながら緩和すると仮定しているために分子の回転・並進緩和を同時に解析することができない. ここでは, 回転・並進緩和を考慮し, かつ比較的簡単なモデルである Lang の理論 [5] を用いて解析することにした. Lang の導いた理論は, Knuth と Fisher [6] や Miller と Andres [7] 等が導いた単原子気体の自由噴流に対するモーメント方程式と Gallagher と Fenn が導いた回転緩和の式が組み合わされた形になる. 計算は $x/d = -1 \sim -2$ の範囲から $x/d = 1.5 \sim 2$ の範囲まで並進温度は等エントロピー的に下がる と仮定して Gallagher と Fenn の方法で解き, それより下流を Lang の理論を用いて行なう.

実験は CO_2 , CH_4 及び D_2 分子について行った. 図 3 は CO_2 に対する凍結並進温度及び回転温度を $P_0 d$ に対してプロットした結果を示す. ここで, P_0 はソースの圧力, d はオリフィスの有効径である. 図中に示す曲線は回転緩和衝突数 $Z_r = 1.5, 2, 2.5$ に対して Lang の理論から計算された回転温度である. $Z_r = 2.5$ の計算と実験結果が比較的良く一致している. この値は, Gallagher と Fenn の CO_2 に対する値と一致する [2], 図 4 に, CH_4 に対する同様の結果を示す. この場合 $Z_r = 7$ に対する計算と実験が比較的良い一致を示している. この値は Gallagher と Fenn が求めた値 $Z_r = 15$ [2], あるいは室温の CH_4 に対して超音波による吸収・分散測定から得られた $Z_r = 14 \sim 17$ [8] という値に比べるとかなり小さい. 図中の破線で示される曲線は, Gallagher と Fenn の方法で $Z_r = 7$ に対して計算された結果を表わす. Gallagher と Fenn の方法を用いても終端回転温度に関してほとんど変わらない結果を与えることが分る. これは回転緩和方程式が同じであることから当然予想



$D_2: P_0 d = 2.08 \text{ Torr}\cdot\text{cm}, T_0 = 295 \text{ K}$

(a)



$T_{ii}^\infty = 15.7 \text{ K}, T_r^\infty = 234 \text{ K}, S_{ii}^\infty = 7.03$

(b)

図 2 D_2 分子の飛行時間波形 (a) とその解析結果 (b). (b) の左図はマックスウェル分布で実験波形にベストフィットさせ計算波形と実験波形の零点をずらして示し, 右図は重ねたものを示す.

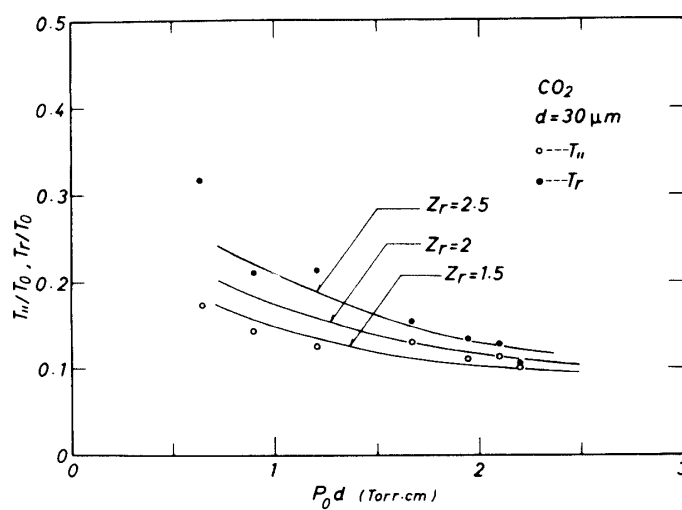


図 3 CO_2 自由噴流中の凍結並進・回転温度及びLangの理論 [5] との比較. Z_r は回転緩和衝突数を表わす.

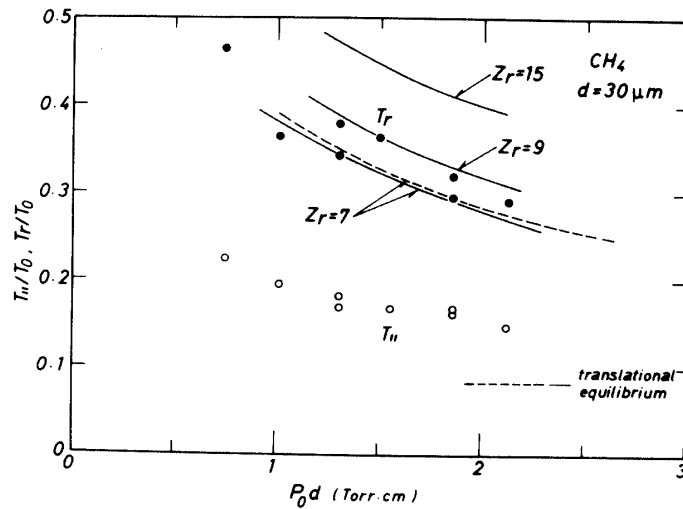


図 4 CH_4 自由噴流中の終端並進・回転温度及びLangの理論との比較。破線は並進自由度を熱平衡と仮定して求めた結果を示す。

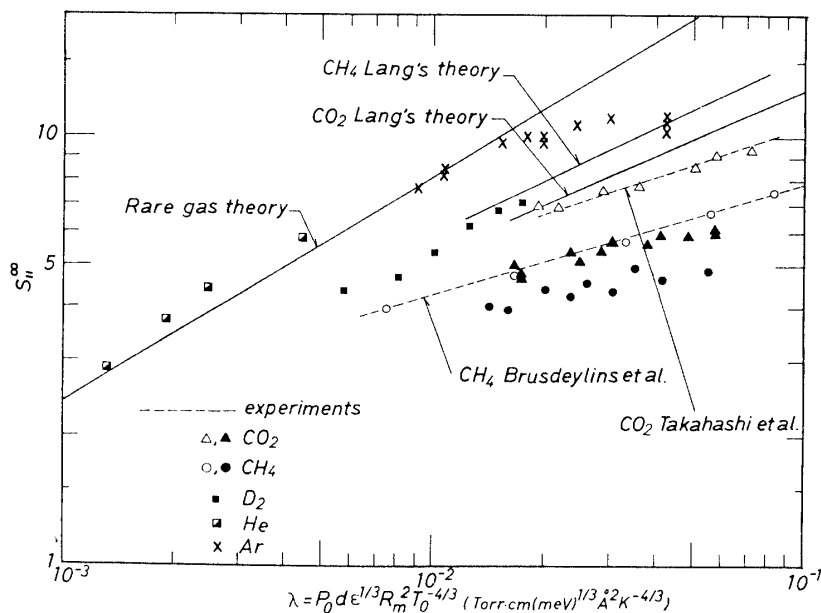


図 5 スケーリングパラメータ λ に対する終端速度比 S_{∞}^{∞} の関係。Langの理論は CO_2 に対して $Z_r=2.5$, CH_4 に対して $Z_r=7$ で得られたものである。

される。

図 5 に CO_2 , CH_4 , D_2 及び単原子気体として He , Ar についてそれぞれ測定された終端速度比 $S_{\infty}^{\infty} = [m u_{\infty}^2 / 2k T_{\infty}^{\infty}]^{1/2}$ をスケーリングパラメータ λ に対してプロットした結果を示す。ここで m は質量, u_{∞} は終端速度, k はボルツマン定数, T_{∞}^{∞} は流れに平行方向の終端並進温度, また λ 中の ϵ , R_m は分子あるいは原子に対する Lennard-Jones (12, 6) ポテンシャルの井戸の深さとその位置を, T_0 はソース温度をそれぞれ表わす。図中に示す

直線は希ガスに対する Toennies と Winkelmann の理論 [9], CO_2 に対し $Z_r=2.5$ の場合の Lang の理論, CH_4 に対し $Z_r=7$ の場合の Lang の理論をそれぞれ表わす. He に対して速度比は理論通りの値が得られているが, Ar に対しては λ の高い値のところで理論値より低くなる傾向にある. これは本装置の初段膨張室の排気能力不足から起きる背圧の増加が原因している. CO_2 及び CH_4 に対しても同様の影響が現われている. 同図には, 高い排気速度を有する装置で行なわれた CO_2 [10], 及び CH_4 [11] に対する結果もプロットしている. 両者の比較から, 本装置でなされた実験では並進温度が十分に下がっていないことが分る. 一方, これらの実験結果と Lang の理論とを比較すると CO_2 の場合には実験結果が彼の理論に比較的良く一致しているが, CH_4 の場合にはまったく一致してない. これは, 彼の理論が垂直方向, 平行方向並進温度及び回転温度の各温度間の差が非常に小さいという仮定のもとで展開されたものであり, この仮定が N_2 や CO_2 の様に回転緩和速度の大きい分子には適用できるが CH_4 の様に緩和速度が小さい分子や H_2 , D_2 の様に極端に小さい分子に対しては適用できなくなることを示している. 事実, D_2 に対して Lang の理論はまったく不安定な結果しか与えない. 従って, 緩和速度の小さい分子に対しては回転・並進緩和方程式をもっと厳密に評価する必要があると思われる.

4. 希ガス混合気体の並進緩和

希ガス混合気体の自由噴流中における並進緩和及び速度すべりに関する理論はこれまで幾人かの研究者によって展開されてきた [7, 12-15]. 近年, Chatwani と Fiebig はダイレクト・モンテ・カルロ・シミュレーション法によって剛体球モデル及びマックスウェル分子モデルに対する非経験的な数値解析を混合気体の自由噴流に対して与えている [15]. しかしながら, 実験分野では速度すべりに関する実験が古くから多くの研究者によってなされているにもかかわらず各原子種の凍結温度まで求めた実験はわずかで [7, 17], 理論との議論が十分に行えないのが現状である. ここでは, He - Ar 及び Ar - Ne 混合気体の自由噴流中における凍結速度, 凍結温度を分子線飛行時間法により測定し Miller と Andres の Sudden freeze 理論と Chatwani と Fiebig のモンテ・カルロ法による計算結果との比較を行なった.

実験は 1.5%, 3.0%, 5% 及び 20% Ar - He 及び 20% Ne - 80% Ar 混合気体についてソース圧力 300~700 Torr の範囲で行なった. 混合気体は 20 l のガラス容器に作成し, 24 時間以上放置したものを使用した.

一般に軽い粒子と重い粒子の混合された気体を真空中に膨張させると衝突数の急激な低下によって重い粒子は軽い粒子と同じ速度で膨張することができなくなり, 重い粒子は軽い粒子よりも遅くなる現象が生じる. この 2 種原子間の平均流速の差, すなわち速度すべりに関する観測結果を図 6 に示す. 図 6 は等エントロピー膨張の場合の終端速度で無次元化された速度すべりを Miller と Andres のスリップパラメータに対してプロットした結果を彼等の実験結果 [7] 及び Cattolica 等 [16], Campargue 等 [17] の実験結果と共に示す. ここで, M_{avg} は混合気体の組成より決まる平均質量, μ_{12} は換算質量, C_{612} は 1-2 原子間の Lennard - Jones (12, 6)ポテンシャルに対する引力項の係数をそれぞれ表わ

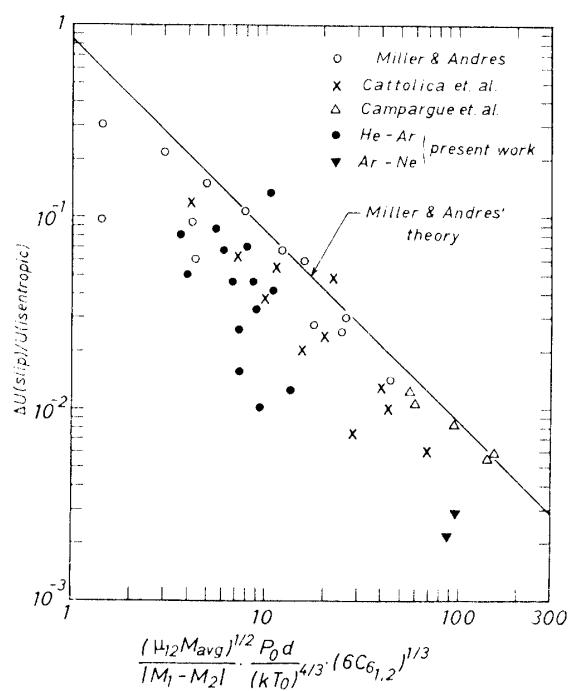


図 6 スリップパラメータに対する速度すべりの関係。直線はMillerとAndresのSudden freeze理論 [7] を表わす。

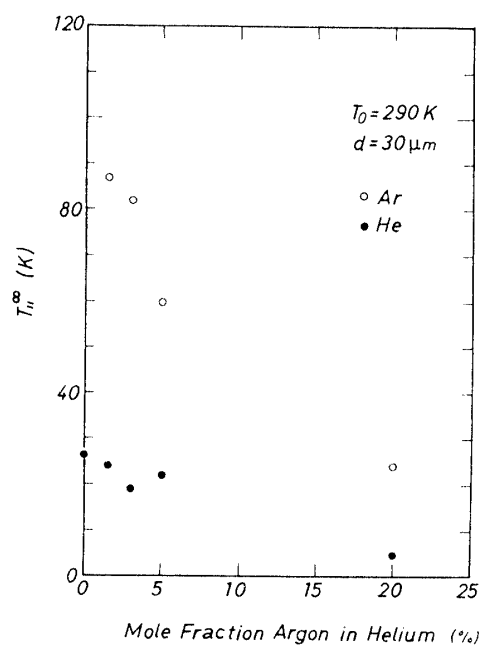


図 7 ソース圧力630 Torr一定にした時のArのモル分率に対するHe及びArの凍結温度の変化。

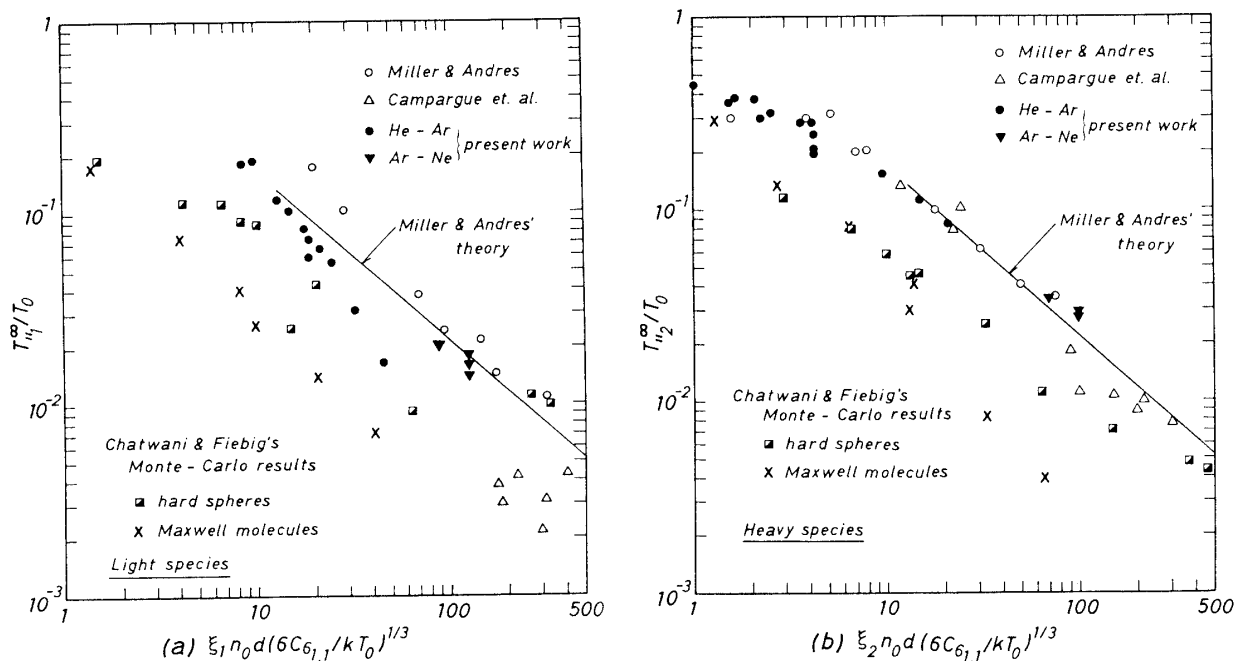


図 8 無次元凍結温度パラメータに対する軽い粒子 (a) 及び重い粒子 (b) の凍結温度の関係。直線はMillerとAndresのSudden freeze理論[7]を表わす。ChatwaniとFiebigのモンテ・カルロ法による計算結果[15]もプロットしてある。

す。図中の直線は Miller と Andres の Sudden freeze 理論 [7] を示す。本実験で得られた結果は彼等の理論的な予測値よりも小さくなっているが、他の実験も同様の傾向にあり実際に自由噴流中で起きるすべりの程度は Miller と Andres の理論よりも小さいように思われる。

He-Ar 混合気体に対しソース圧力 630 Torr 一定にして Ar のモル分率を増加させた時に得られる He と Ar のそれぞれの凍結温度の変化を図 7 に示す。この結果から、希釈された Ar の凍結温度が He のそれに比べて 2~3 倍も高くなることが分る。一方、He の凍結温度は Ar を混ぜることによっても大きな影響を受けることがなく、僅かに Ar のモル分率の増加と共に低下する傾向がある。これらの結果は、Willis と Hamel [12] あるいは曾我と小口 [14] のモーメント法による理論計算から予想される。Ar の凍結温度は He のそれよりも低くなるという結果とはまったく反対である。しかし一方で、Cooper と Bienkowski の理論 [13]、あるいは Chatwani と Fiebig のモンテ・カルロ法による数値結果 [15] とは定性的に一致しており、また実験の方では Miller と Andres [7] 及び Campargue 等 [17] によっても同様の結果が得られている。図 8 (a), (b) にソース温度で無次元化された軽い粒子及び重い粒子の凍結温度を Miller と Andres の無次元凍結温度パラメータに対してプロットした結果を彼等の実験結果及び Campargue 等の実験結果と共にそれぞれ

示す。ここで、パラメータ中の ξ_1 , ξ_2 は混合気体を構成する原子の質量, 組成及びポテンシャルパラメータに依存する複雑な関数で, 文献 [7] の式 (11) に示されている。同図には Miller と Andres の Sudden freeze 理論 [7] 及び Chatwani と Fiebig の質量比 $m_2/m_1 = 5$ に対する剛体球及びマックスウェル分子についてのモンテ・カルロ計算の結果 [15] を示してある。質量比 5 は, He - Ne 混合気体に相当しているので, 無次元パラメータの計算には He と Ne のポテンシャルパラメータを用いている。図から, 我々の実験結果は他の結果と同じく Miller と Andres の Sudden freeze 理論に非常に良く一致しており, Chatwani 等のモンテ・カルロ計算による予想よりも高い温度で凍結することが分かる。これらの事実は, 混合気体に対する各原子種の凍結温度が分子間ポテンシャルモデルに比較的敏感に影響することを示している。

なお, 本研究の一部は, 文部省科学研究費特定研究「原子過程科学の基礎」によって行われた。

参 考 文 献

- [1] 高橋, 手島, 楠: 昭和 54 年度宇宙航行の力学シンポジウム講演予稿集 (1979) p. 125.
- [2] R. J. Gallagher and J. B. Fenn: J. Chem. Phys. **60** (1974) p. 3487.
- [3] R. J. Gallagher and J. B. Fenn: J. Chem. Phys. **60** (1974) p. 3492.
- [4] S. Yamazaki, M. Taki and Y. Fujitani: J. Chem. Phys. **74** (1981) p. 4476.
- [5] H. Lang: *11th Symposium on Rarefied Gas Dynamics*, edited by R. Campargue (Commissariat à l'Energie Atomique, Paris, 1979) Vol. 2, p. 823.
- [6] E. L. Knuth and R. P. Fisher: J. Chem. Phys. **48** (1968) p. 1674.
- [7] D. R. Miller and R. P. Andres: *5th Symposium on Rarefied Gas Dynamics*, edited by L. Trilling and H. Y. Wachmann (Academic Press, New York, 1969), Vol. 2, p. 1385.
- [8] K. F. Herzfeld and T. A. Litovitz: *Absorption and Dispersion of Ultrasonic Waves* (Academic Press, New York, 1959) Chap. 6.
- [9] J. P. Toennies and K. Winkelmann: J. Chem. Phys. **66** (1977) p. 3965.
- [10] N. Takahashi, K. Teshima and I. Kusunoki: Jpn. J. Appl. Phys. **20** (1981) p. 1981.
- [11] G. Brusdeylins and H. D. Meyer: *11th Symposium on Rarefied Gas Dynamics*, edited by R. Campargue (Commissariat à l'Energie Atomique, Paris, 1979) Vol. 2, p. 919.
- [12] D. R. Willis and B. B. Hamel: *5th Symposium on Rarefied Gas Dynamics*, edited by C. L. Brundin (Academic Press, New York, 1967) Vol. 1, p. 837.
- [13] A. L. Cooper and G. K. Bienkowski: *5th Symposium on Rarefied Gas Dynamics*, edited by C. L. Brundin (Academic Press, New York, 1967) Vol. 1, p. 861.
- [14] T. Soga and H. Oguchi: *9th Symposium on Rarefied Gas Dynamics*, edited by M. Becker and M. Fiebig (DFVLR-Press, Porz-Wahn, 1974) Vol. 1, p. B.3.
- [15] A. U. Chatwani and M. Fiebig: *12th Symposium on Rarefied Gas Dynamics*, edited by S. S. Fisher (AIAA, New York, 1981) part II, Vol. 74, p. 785.
- [16] R. Cattolica, L. Talbot and D. Coe: *10th Symposium on Rarefied Gas Dynamics*, edited by J. L. Potter (AIAA, New York, 1977) part I, Vol. 51, p. 161.
- [17] R. Campargue, A. Lebéhot, J. C. Lemonnier and D. Marette: *12th Symposium on Rarefied Gas Dynamics*, edited by S. S. Fisher (AIAA, New York, 1981) part II, Vol. 74, p. 823.