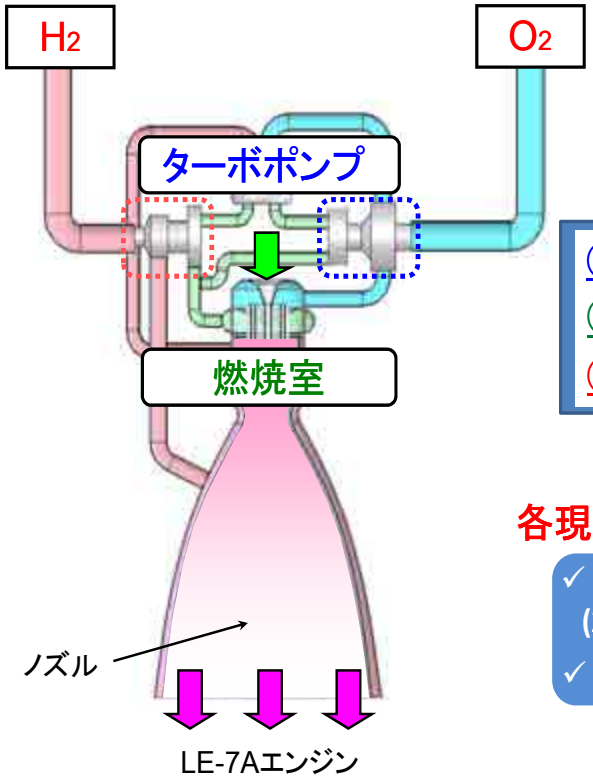
水素と酸素の極低温物性分子シミュレーション

越　光男 (東大)
津田　伸一 (信州大)

1

液体ロケットエンジン内部の熱流体現象に対する横断的特性



①極低温キャビテーション
②高圧噴射・微粒化
③高圧燃焼

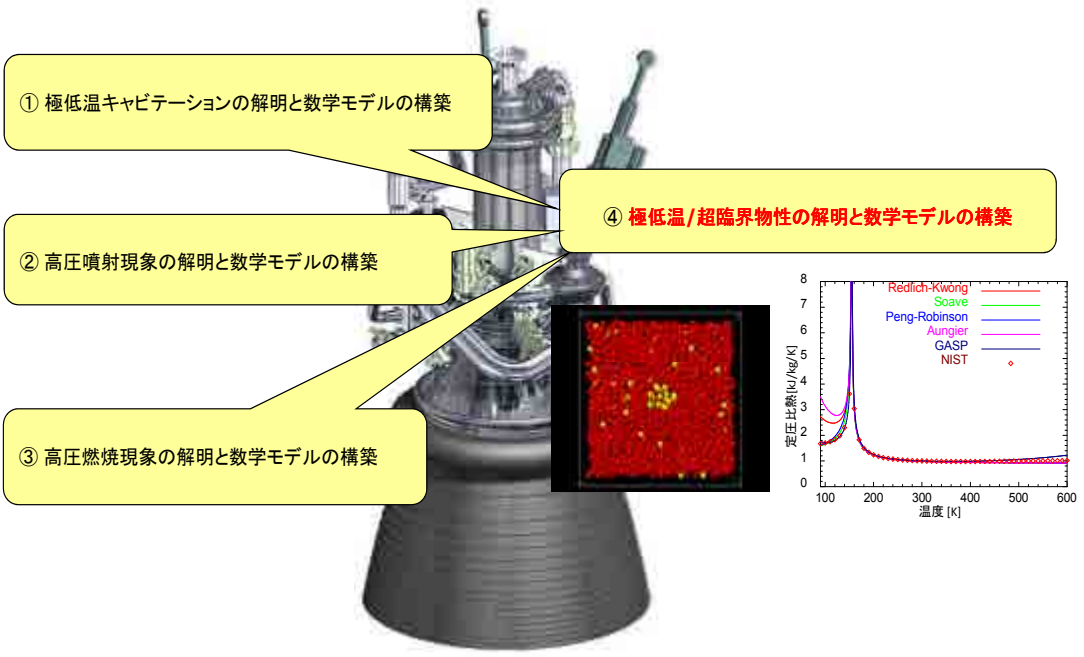
各現象に対する横断的特性は？？

- ✓ 幅広い温度/圧力領域
  (20K ~ 4,000K, 0.1MPa ~ 30MPa)
- ✓ 状態方程式の適用が必要不可欠

「熱・輸送物性」

2

他の研究テーマとの関係性



～本研究は他の3テーマを横断的に結ぶ重要課題～
(物性解明は現象再現性の底上げに必要)

3

物性(熱物性や輸送物性)に対する研究手法

(1) 実験的アプローチ
- 位置づけ:伝統的でかつ最も有効なアプローチ法
- 現状: 極低温・超高圧のロケット推進剤(特に混合系)では実験値が非常に乏しい

(2) 統計物理学(ミクロ力学 + 確率・統計論)的アプローチ
- 位置づけ:第2のアプローチ法
  非理想性を反映する分子間相互作用モデルが重要
- 現状: 経験的モデルの使用が大多数
  様々な物性値の普遍的再現には限界

本研究では(2)のアプローチ法を採用し,
かつ非経験的手法を取り入れることで精度向上を図る

4

研究目的・項目・方法

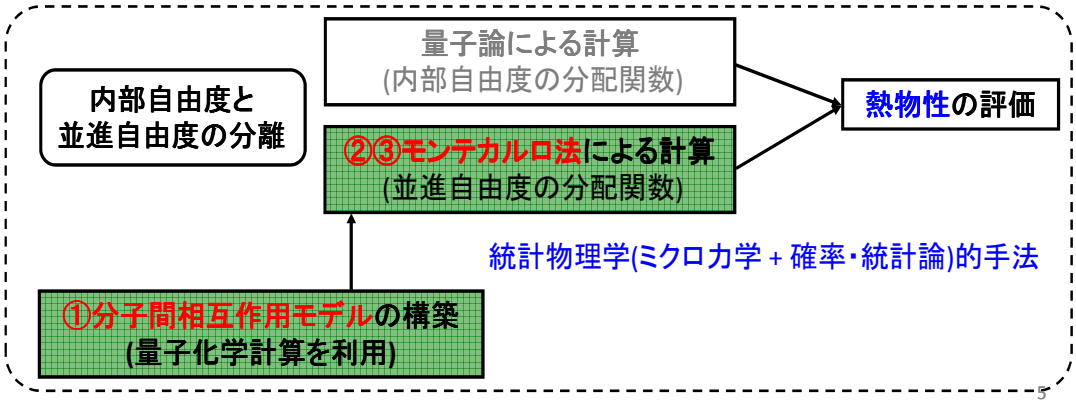
➢**研究目的**

ロケット推進剤に対する
高精度な分子間相互作用モデルによる熱物性評価手法の構築および物性解明

➢**研究項目**

① 分子間相互作用モデル(ポテンシャル)の構築
② 単成分系(水素・酸素)における再現性検証
③ 酸水素混合系の熱物性評価および課題抽出

➢**研究の流れ**



5

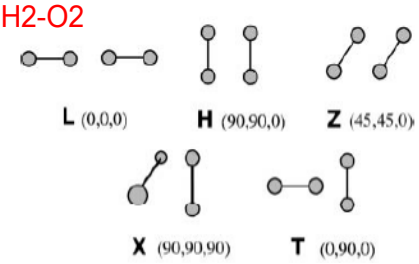
① 分子間相互作用モデル(ポテンシャル)の構築

6

量子化学計算(分子軌道計算)

- 計算方法(GAUSSIAN03を使用)

- 計算対象 ; H2-H2, O2-O2(五重項のみ), H2-O2
- 電子相関近似; RCCSD(T)
- 基底系 ; aug-cc-PVQZ
- 配向 ; L, H, X, T, and Z型



(基底系の比較)

(Patkowski et al., 2008)

	cc-pVDZ	cc-pVTZ	cc-pVQZ	cc-pV5Z
H2	2s,1p	3s,2p,1d	4s,2p,2d,1f	5s,4p,3d,2f,1g
O2	3s,2p,1d	4s,3p,2d,1f	5s,4p,3d,2f,1g	6s,5p,4d,3f,2g,1h

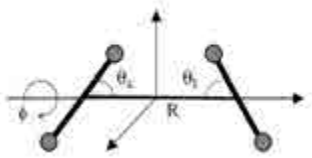
(Bartolomei et al., 2008)

7

ポテンシャル関数形(H2-H2, O2-O2, H2-O2)

(M. Koshi, S. Tsuda, K. Shimizu, Mol. Sim, 2012)

$$V(R,\theta_a,\theta_b,\phi)=4\pi\sum_{l_a l_b l} V^{l_a l_b l}(R)Y^{l0}_{l_a l_b}(\theta_a,\theta_b,\phi)$$



$$V(R,\theta_a,\theta_b,\phi)=V^{000}(R)+\sqrt{5}[V^{202}(R)P_2^0(\cos\theta_a)+V^{022}(R)P_2^0(\cos\theta_b)]$$
$$+\frac{\sqrt{5}}{12}\left[V^{220}(R)+2\sqrt{\frac{5}{14}}V^{222}(R)+\sqrt{\frac{1}{14}}V^{224}(R)\right]P_2^2(\cos\theta_a)P_2^2(\cos\theta_b)\cos 2\phi$$
$$+\frac{\sqrt{5}}{3}\left[V^{220}(R)-\sqrt{\frac{5}{14}}V^{222}(R)-4\sqrt{\frac{1}{14}}V^{224}(R)\right]P_2^1(\cos\theta_a)P_2^1(\cos\theta_b)\cos\phi$$
$$+\sqrt{5}\left[V^{220}(R)-2\sqrt{\frac{5}{14}}V^{222}(R)+6\sqrt{\frac{1}{14}}V^{224}(R)\right]P_2^0(\cos\theta_a)P_2^0(\cos\theta_b)$$

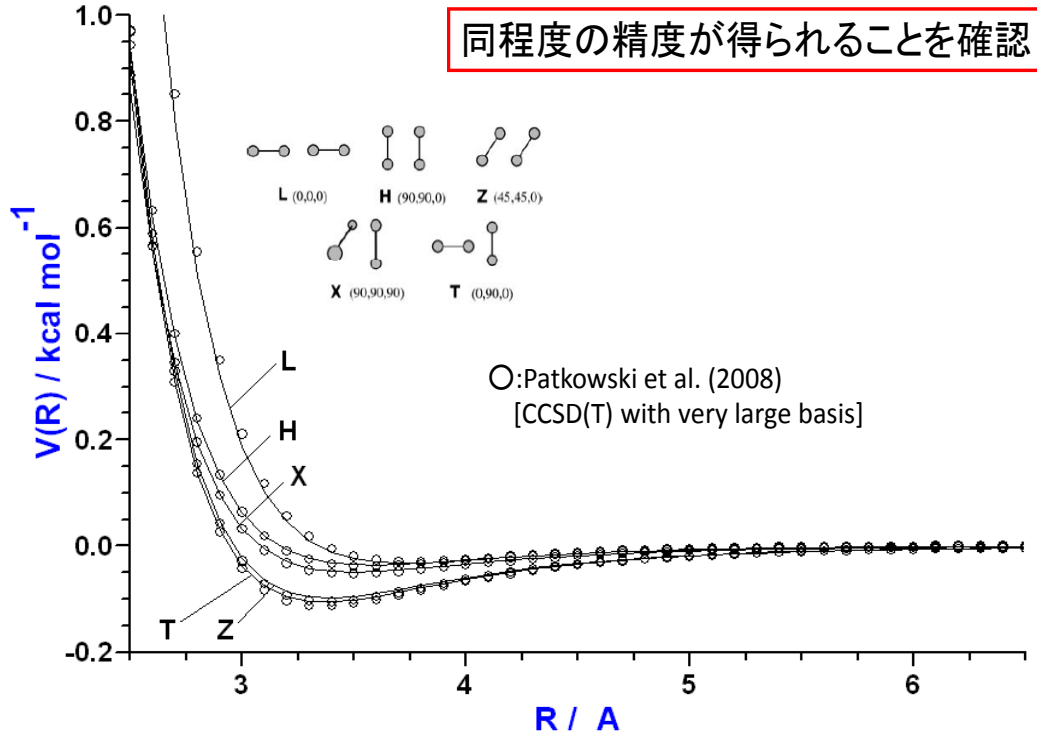
→ 5-term or 6-term potentials (V000, …, V224)

5つないし6つの代表的な分子配向に対する量子化学計算結果を球面調和関数展開により再現(分子間ポテンシャル)

8

H_2-H_2ポテンシャル(先行研究との比較)

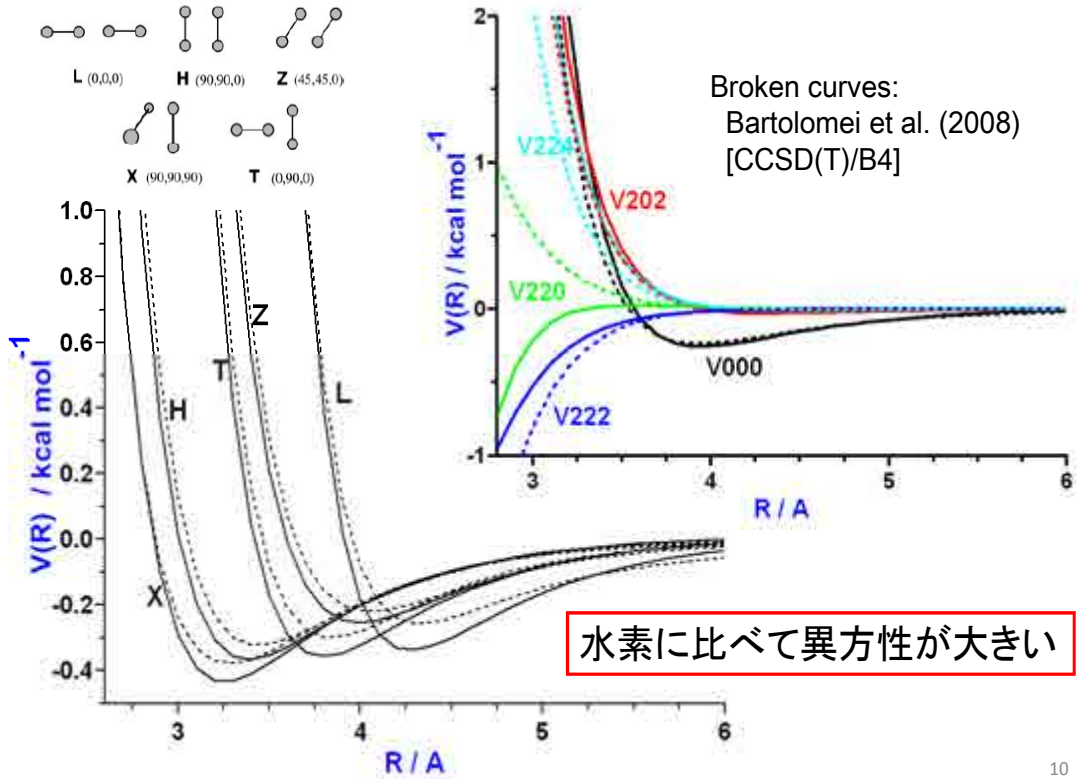
同程度の精度が得られることを確認



○:Patkowski et al. (2008)
[CCSD(T) with very large basis]

9

O_2-O_2ポテンシャル(先行研究との比較)

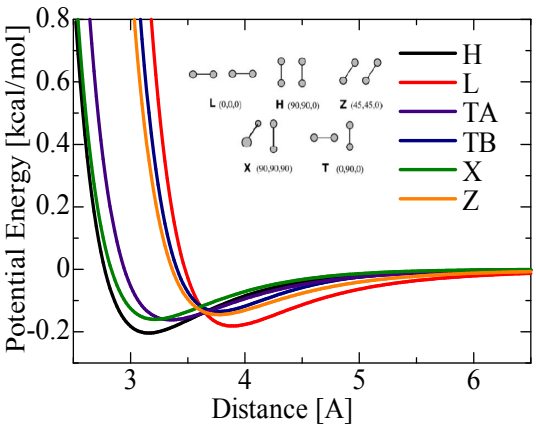


Broken curves:
Bartolomei et al. (2008)
[CCSD(T)/B4]

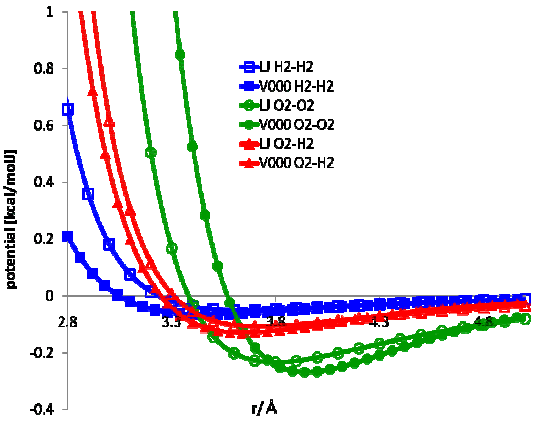
水素に比べて異方性が大きい

10

H_2-O_2ポテンシャル(aug-cc-pVQZ)



H_2-O_2ポテンシャル曲線



経験的モデルとの比較

- 水素単成分系に比べると異方性の影響が大きい
- 最もよく知られている経験的モデルの限界を示唆

11

まとめ

先行研究と同等程度以上の近似レベルによる
量子化学計算を実施

- 水素については妥当な精度が得られていることが期待
- 酸素については異方性が大きく,
  本研究で構築したポテンシャルには課題がある可能性
  ⇒Bartolomei et al.(29項展開)と比較することで検討
- 異種分子間(酸素-水素)についても異方性が大きく,
  また経験的モデルによる評価には限界があることが示唆

12

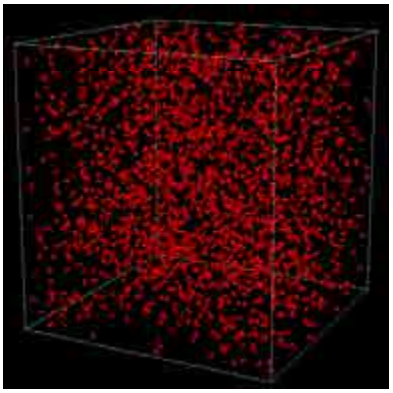
② 単成分系(水素・酸素)における再現性検証

13

熱物性の評価方法

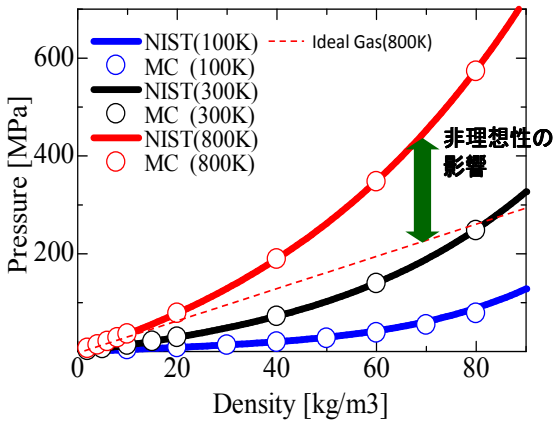
～古典統計物理にもとづいたモンテカルロ計算を実施～

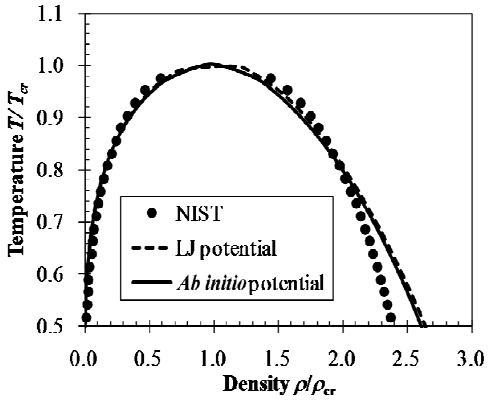
- 分子モデル; 剛体回転子モデル
- 分子間相互作用; 非経験的ポテンシャル with カットオフ距離(12Å)
- 統計集団; NVT(密度と温度を指定)
- サンプリング法; Metropolisの方法
- 境界条件; 周期境界条件
- 分子数; 500 ~ 2,048
- MCステップ数: 20,000 ~ 100,000



14

水素の熱物性評価結果





(Nagashima et al., Mol. Sim., 2012)

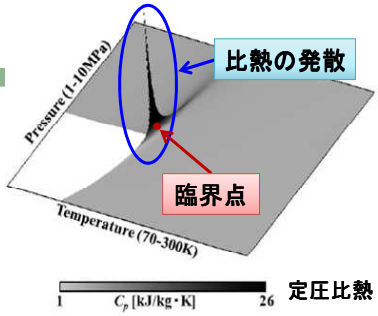
MC計算結果とNISTデータの比較

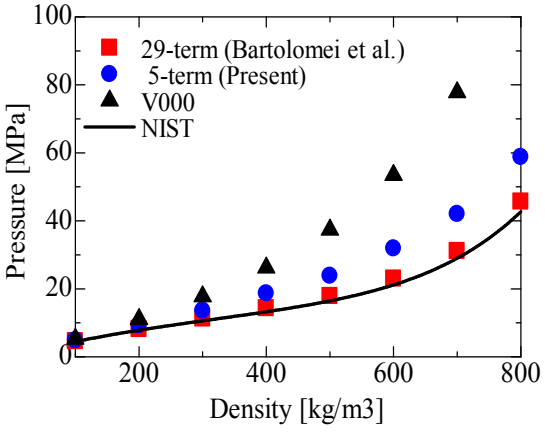
- 超臨界領域での物性予測精度は極めて良いことを確認
  (分子間ポテンシャルの精度はじゅうぶん)
- 逆に亜臨界領域での再現性は良くないことが確認
  (分子間ポテンシャルではなく，古典統計物理による手法の適用限界が原因)

15

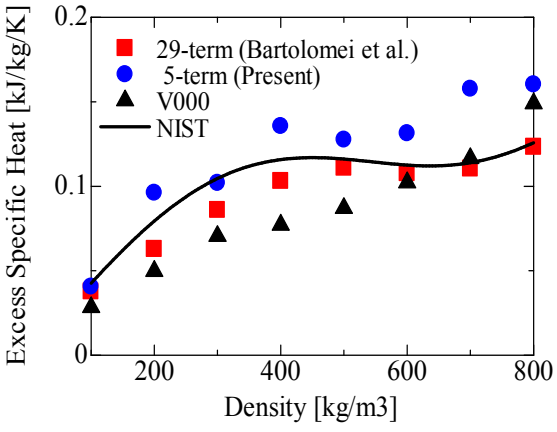
酸素の熱物性評価結果(超臨界)

再現性の確保には30項近い展開項が必要
(酸素の場合，異方性の反映が必要不可欠)





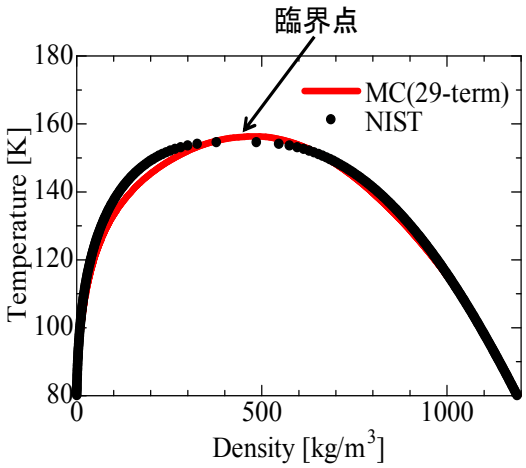
P-V-T関係



余剰比熱

16

酸素の熱物性評価結果(亜臨界)



30項近い展開項を適用することで
非常によい再現性が得られる

（ただし，五重項以外のスピン多重度や
多体効果の定量的影響は不明）

[参考] 臨界点の比較

	Tc [K]	ρc [kg/m3]	Pc [MPa]
計算	156	480	6.4
実験	154.58	436.14	5.043

17

まとめ

古典統計物理にもとづいたモンテカルロ計算により
熱物性値の再現性を評価

- 水素については非常に良い精度が得られるいっぽうで，
  極低温(亜臨界)では量子統計物理の適用が必要不可欠
- 熱物性値に対する酸素の異方性が大きいことを具体的に提示
  (30項近い展開項を用いることで非常に良い再現性を確保)

ただし高密度領域で重要になる五重項以外のスピン多重度や
多体効果の定量的影響は不明

18

③ 混合系の熱物性評価および課題抽出

19

ロケットエンジン内部流れ解析用のEOSと混合則

エンジン燃焼室内部流れの解析で使用されている
典型的な状態方程式

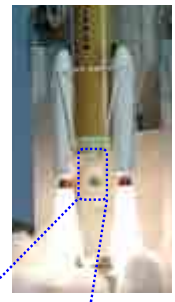
SRK(Soave-Redlich-Kwong)-EOS

- エンジン燃焼室内部流れで最も使用されているvdW型EOS
- 水素/酸素単成分系の実験データにより精度が判明
- 多成分系への適用には**混合則**が必要

＋

古典的混合則

- エンジン燃焼室内部流れで最も使用されている混合則
- 燃焼室内部を対象とした混合系の物性データが皆無のため精度検証が進んでいない



H-IIAロケット

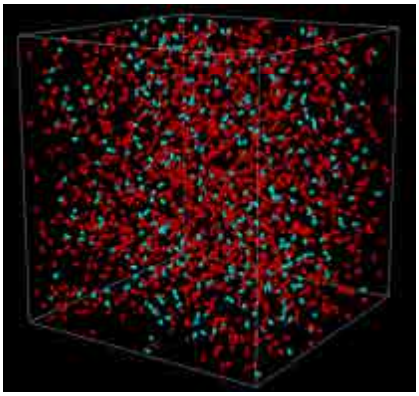
LE-7A エンジン

20

熱物性の評価方法

～評価対象はP-V-T関係および余剰比熱～

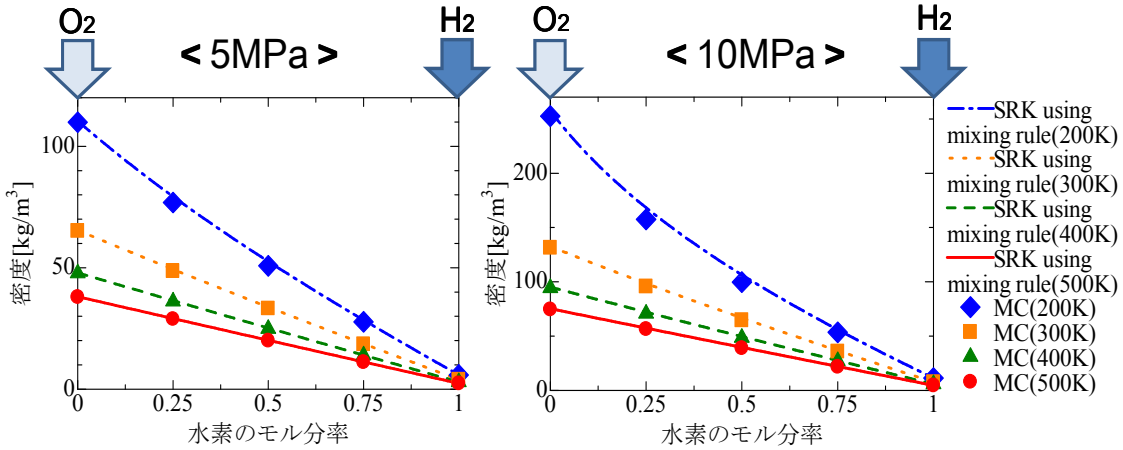
- 分子モデル; 剛体回転子モデル
- 分子間相互作用; 非経験的ポテンシャル with カットオフ距離(12Å)
- 統計集団; NPT(圧力と温度を指定)
- サンプリング法; Metropolisの方法
- 境界条件; 周期境界条件
- 分子数; 500 ~ 2,048
- MCステップ数: 20,000 ~ 100,000



21

酸水素混合系における比較

検証結果①＜P-V-T 関係＞

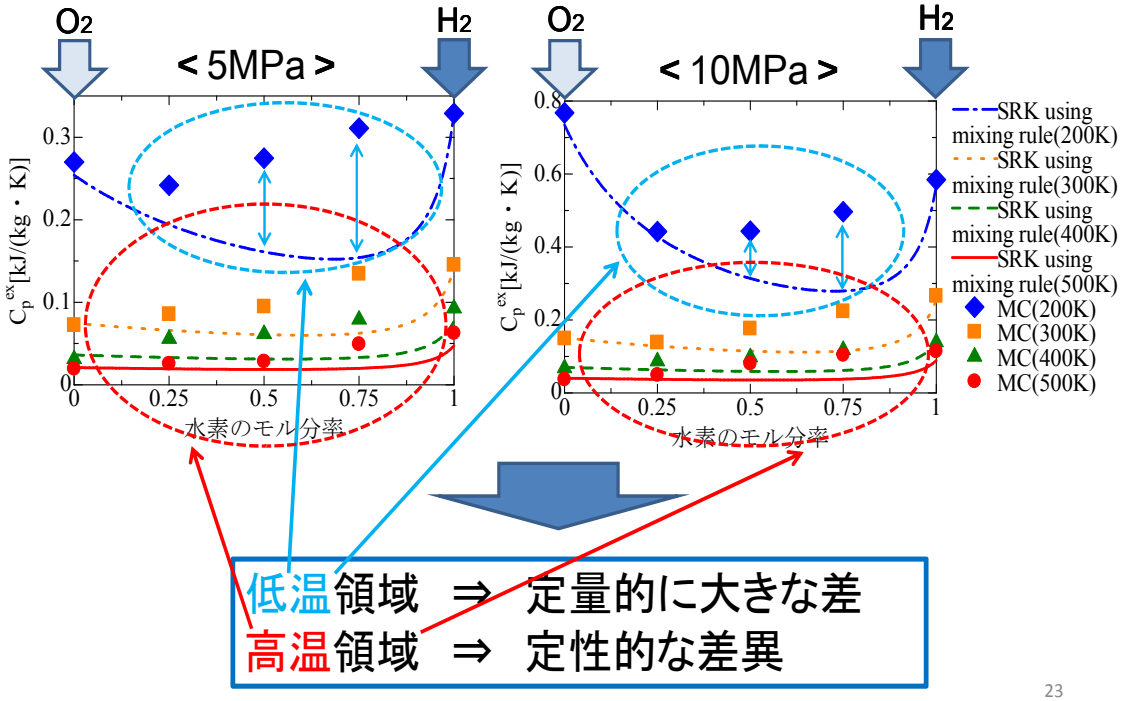


MC計算結果と古典的混合則を適用した
SRK-EOSの結果は良い一致

22

酸水素混合系における比較

検証結果②＜定圧比熱＞



低温領域 ⇒ 定量的に大きな差
高温領域 ⇒ 定性的な差異

23

まとめ

ロケットエンジン燃焼室内部流れの解析で
現在最もよく使用されている古典的混合則を評価

- P-V-T関係の再現性は非理想性の顕在化する温度条件でも良好
- 比熱については大きな予測誤差があることを示唆

燃焼室内部流れで現在適用されている混合則の問題点を
具体的に指摘した最初の例

24

研究成果のまとめ

～ロケット推進剤の熱物性に対する非経験的アプローチ～

① **酸水素系に対する分子間相互作用モデル**の開発

成果: **水素と酸素の分子間相互作用**の詳細理解

② **酸水素単成分系に対する熱物性値**の評価

成果: 極低温状態の水素を除いて,
単成分系の酸水素系を妥当な精度で予測可能
成果: **酸素の異方性反映**が物性評価に極めて重要であることを明確に指摘

③ **酸水素混合系に対する古典的混合則**の精度評価

成果: ロケットエンジン燃焼室内部流れの解析で使用されてきている
最も典型的な混合則を初めて第一原理的に評価 → **問題点の指摘**

25