

UDC 532.525:
533.1:
541.121:
541.13

航空宇宙技術研究所報告

TECHNICAL REPORT OF NATIONAL AEROSPACE LABORATORY

TR-397

単原子気体および2原子分子気体の非平衡ノズル流

松崎利一・平林則明

1974年12月

航空宇宙技術研究所
NATIONAL AEROSPACE LABORATORY

単原子気体および2原子分子気体の非平衡ノズル流*

松崎利一**・平林則明**

Nonequilibrium Nozzle Flows of Monatomic and Diatomic Gases

By Ri'ichi MATSUZAKI and Noriaki HIRABAYASHI

ABSTRACT

Chemically nonequilibrium, quasi-one-dimensional flows of partially ionized, monatomic and diatomic gases through a convergent-divergent nozzle are studied theoretically. Condition at the plenum chamber, with which a nozzle of prescribed shape is connected, is assumed to be in chemical equilibrium.

In the flow of monatomic gas, ionization-recombination nonequilibrium flow of argon is considered; degree of ionization, electron number density, pressure, density, species temperature, and velocity are calculated through the nozzle. Each species is assumed to have different temperature from other. The electron temperature is in excess of the ion and atom temperatures. An example is shown in which the ion temperature is in slight excess of the atom temperature far downstream.

In the flow of diatomic gas, ionization-recombination, dissociation-recombination, and vibrational nonequilibrium flow of nitrogen is considered. The effects of charge transfer and dissociative recombination reactions are also taken into account. In the plenum chamber there exist five species: N_2^+ , N, N_2^+ , N^+ , and electron. Electron temperature is assumed to be different from those of heavier species, and an electron energy equation which includes e- N_2 , e-N, e- N_2^+ , and e- N^+ collision terms is solved together with species rate equations and macroscopic conservation equations. Species number densities, pressure, density, electron temperature, temperatures of heavy particles, vibrational energy of N_2 , Mach numbers, and velocity are calculated through the nozzle. Properties in dissociation-recombination equilibrium flow and perfect (frozen) flow of nitrogen are also calculated and some of them are compared with the nonequilibrium flow properties. The electron temperature considerably in excess of the temperature of heavy particles is again obtained. The flow velocity generally lies between the equilibrium and frozen velocities. However, at some region downstream the throat, the nonequilibrium flow velocity is in slight excess of the equilibrium velocity when the temperature is high and pressure is low at the plenum chamber. This phenomenon is ascribed to density decrement due to the heat release by recombination reactions.

まえがき

多くの化学種が平衡状態にあるような貯気槽に連結さ

れたノズルの中の高速な反応性の流れでは、化学反応の速度と流速が同程度で、流れがノズル内を経過する時間と、ある過程の反応が流れの中でおこなわれる時間とが同程度であるために、一般に化学的に非平衡になる。このような非平衡なノズル流は極超高速風洞やロケットの

*昭和49年7月2日受付

**空気力学第一部

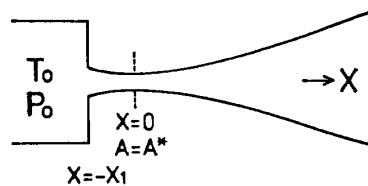
ノズル流において典型的に実現する。

非平衡ノズル流に関する先駆的研究をおこなった人々として Penner¹⁾, Bray²⁾, Bray および Wilson³⁾, Hall および Russo⁴⁾ 等をあげることができる。これらのうち Penner は凍結流に近い場合、および平衡流に近い場合のノズル流の近似解析法を提案した。また Bray はいわゆる理想解離気体⁵⁾の解離 - 再結合反応がある場合の非平衡ノズル流を取り扱う一般的方法を初めて示し、また突然凍結 (sudden freezing) の概念にもとづく近似解法を提案した。²⁾ 同様の取り扱いを理想電離気体の解離 - 再結合反応を含むノズル流に対しておこない、³⁾ この場合には突然凍結近似が成立しないことを示した。⁶⁾ また Hall および Russo は解離 - 再結合反応をする酸素の非平衡ノズル流について同様の解析をおこなった。⁴⁾ その後非平衡ノズル流の解析は主としてロケットノズルにおける化学非平衡流れの研究と関連して多くの実用的研究がおこなわれ、^{7), 10)} 計算方法^{11), 14)} の進歩と共に、最近では反応速度定数の明らかな多くの化学反応を含む非平衡ノズル流を取り扱うことが可能になった。

しかしながらこれまでの研究では流れを構成する各化学種の温度は、Bray-Wilson による理想電離気体の場合を除いて、すべて等しいとされていたために、高エンタルピ風胴や高性能のロケットノズルに実現するような電離 - 再結合反応を含む非平衡流における軽い成分(電子)の速い温度凍結の現象を取り扱うことができなかつた。この種の非平衡ノズル流ではいわゆる rate 方程式の外に、電子のエネルギー方程式を別に扱う必要があり、その方程式を解くことの困難さ¹⁶⁾のために、他方電離 - 再結合反応の速度定数や、電子 - 重粒子弹性衝突断面積のデータの不足等のために、これまで十分な研究がおこなわれていなかつた。本報告では貯気槽に電離成分が存在するような高温の単原子気体および 2 原子分子気体の非平衡ノズル流に関する理論的研究の結果を述べる。非平衡過程としては単原子気体については電離 - 再結合反応を、2 原子分子気体については分子振動緩和、解離 - 再結合反応、および電離 - 再結合反応とこれに付随して起こる過程を考慮する。単原子気体および 2 原子分子気体のいずれの場合も 2 張の過程において電子温度は他の粒子の温度と異なるものとするが、単原子気体の場合にはさらにイオンに対しても電子に対するものと類似のエネルギー方程式が成立つものとして取り扱う。

1. 基礎方程式

図 1 のような、内部の気体が熱平衡状態にある貯気槽に連結されたノズルの中の流れを考える。ノズルは軸対



$$A(x) = A^* + (C|x|)^n, \quad 1 < n \leq 2$$

図 1 温度 T_0 、圧力 P_0 で熱平衡状態にある貯気槽に連結されたノズル。スロート ($x = 0$, 断面積 A^*) の上流、下流で対称であるとする。

称であるとし、軸に沿って下流の方向に x 軸をとり、その断面積を $A(x)$ 、スロート部の断面積を A^* とし、

$$A(x) = A^* + (C|x|)^n \quad (1.1)$$

と書けるものとする。但しこれはノズルの形状をあらわす指數で

$$1 < n \leq 2$$

とする。 C は定数である。 A^* , C , n をあたえるとノズルの断面積が決まる。 $n = 2$ の場合は十分下流で円錐ノズルとなり、その半頂角 θ は

$$\theta = \tan^{-1} C / \sqrt{n}$$

あたえられる。 $n < 2$ では下流で釣り鐘状になる。

流れは定常で、ノズルの断面積変化があまり大きくなく、準 1 次元流の仮定が成立つものとする。ノズルの形は必ずしも (1.1) のようにスロートに対し上流と下流で対称な形である必要はなく、準 1 次元流の仮定の成立つような任意の断面形のもので良いのであるが、ここでは簡単のために (1.1) あたえられる断面を持つノズルを考える。また現実のノズル流では壁面に沿って境界層が発達するが、(1.1) はこのような境界層領域を除いた有効断面積をあたえるものとする。そしてこの有効断面積内の流れについて考えるものとして、そこではノズル壁面への質量、運動量、エネルギーの輸送効果は無視できるものとする。したがって巨視的な保存をあらわす式として

$$\frac{1}{\rho} \frac{d\rho}{dx} + \frac{1}{v} \frac{dv}{dx} + \frac{1}{A} \frac{dA}{dx} = 0 \quad (1.2)$$

$$v \frac{dv}{dx} + \frac{1}{\rho} \frac{dp}{dx} = 0 \quad (1.3)$$

$$\frac{dh}{dx} + v \frac{dv}{dx} = 0 \quad (1.4)$$

が成立つ。但し ρ , p , h , v は流れの密度、圧力、エンタルピ、速度である。

非平衡ノズル流ではこれらの巨視的な方程式の外に化学反応による化学種の発生消滅をあらわす方程式が必要である。いまノズル内の各化学種の流速はすべて同じ巨

視的流速 v に等しいとすると化学種 s の発生消滅をあらわす rate 方程式は

$$\frac{d}{dx} (n_s v) = \dot{n}_s \quad (1.5)$$

と書ける。但し n_s は化学種 s の数密度、 \dot{n}_s は流れに沿って単位時間に単位体積中で発生または消滅する S の粒子数である。(1.5)は単位質量当りの粒子数

$$r_s = n_s / \rho$$

を用いると

$$\rho v \frac{d r_s}{dx} = \dot{n}_s \quad (1.6)$$

と書くこともできる。

電離 - 再結合反応を考慮しなければならないような高温のノズル流では、 ぼう張の過程で電離反応よりも再結合反応が多く起こり、 十分低密度では再結合反応も停止するため電子温度 T_e は気体温度（電子以外の重い粒子の温度） T よりも常に大きくなる³⁾。このような場合には電子成分のエネルギー保存をあらわす方程式を考慮する必要がある。以下では重い粒子は温度 T で、 電子成分は温度 T_e でボルツマン分布をするような理想気体を考え、 現実の流れはこれらの理想気体の混合物の流れであるとする。定常な準1次元の電子成分の流れに対するエネルギー方程式は

$$n_e v \frac{d}{dx} \left(\frac{3}{2} k T_e \right) + n_e k T_e \frac{dv}{dx} = Q_{\text{coll}} \quad (1.7)$$

と書くことができる。¹⁷⁾ 但し n_e 、 T_e は流れの電子密度と温度、 k はボルツマン常数、 Q_{coll} は電子と他粒子との弹性および非弹性衝突による電子の運動エネルギーの損失または利得をあらわす項で、 弹性衝突による効果と非弹性衝突による効果の和として

$$Q_{\text{coll}} = Q_{\text{el}} + Q_{\text{in}}$$

と書くことができる。なお Bray および Wilson³⁾による電離 - 再結合反応をするアルゴンの非平衡ノズル流の解析では(1.7)の左辺に相当する項を無視している。この式の左辺第1項は電子気体の内部エネルギーの変化を、 第2項は体積力が流体になす仕事の割合をあらわす。これらの効果を無視すると(1.7)は $Q_{\text{coll}} = 0$ となり、 T と T_e の関係は単なる代数方程式となる。³⁾ 電子成分に対するものと同様のエネルギー方程式をイオン成分に対しても作ることができます。このような場合を2章で考察する。

流れの静圧 P とエンタルピ H とはそれぞれ熱的および熱量的状態方程式により

$$P = P(n_s, T, T_e) \quad (1.8)$$

$$H = H(n_s, T, T_e) \quad (1.9)$$

のように流体の温度 T 、 電子温度 T_e 、 粒子密度 n_s 等を用

いてあらわすことができる。(1.8)、 (1.9)は流れを構成する各化学種が理想気体であるとし、 それらの混合物を考えることによりあらわに記述することができる。

なお 2原子分子の非平衡ノズル流を考える場合にはこれらの外に分子振動のエネルギーの緩和効果を考慮することができる。分子1個当たりの分子振動のエネルギー e_v は

$$v \frac{d e_v}{dx} = \frac{e_{ve} - e_v}{\tau} \quad (1.10)$$

にしたがって緩和する。^{*} τ は緩和時間、 e_{ve} は分子が流れの温度 T で平衡にあるとした場合の分子振動のエネルギーで、 分子振動が調和振動子で近似できるとすると次式で与えられる。

$$e_{ve} = \frac{k T_{vib}}{e^{T_{vib}/T} - 1}, \quad T_{vib} = \frac{h\nu}{k} \quad (1.11)$$

但し k はプランクの定数、 ν は分子の固有振動数である。 T_{vib} は O_2 に対して 2230°K 、 N_2 に対して 3340°K となる⁵⁾。(1.10)は高温では分子振動に対して十分な記述をあたえないが、 分子の解離の起こるような高温でも、 解離の rate equation と近似的に連立させることができるので、 3章の 2原子分子気体の非平衡ノズル流の解析では上式を用いることにする。

(1.2)～(1.5)または(1.6)、 (1.7)～(1.10)により、 ノズルの形(1.1)をあたえることにより、 収縮 - ぼう張ノズル流に沿って n_s 、 P 、 T 、 T_e 、 v 、 p 、 h 、 e_v 等の諸量を計算することができる。なお rate 方程式(1.5)は必ずしもすべての化学種についてたてる必要はなく、 一般に化学種の数を m 、 それらを構成する元素（電子を含む）の数を n とすると、 $m - n$ 個の rate 方程式をたてれば良く、 残りの n 個についてはこれらの元素の核種（および電荷）の保存をあらわす代数方程式が成立つ。

以下の非平衡ノズル流の解析により電離 - 再結合をはじめとする諸過程の凍結現象や、 流速等の諸量が、 化学平衡の流れや凍結流れとも異なる、 一般にそれらの中間の値をとることを予知することができる。

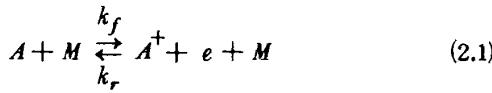
2. 単原子気体

2.1 非平衡ノズル流

高温の単原子気体が貯氣槽からノズルを通してぼう張

註 * 以下では文献(18)に従って解離の効果と分子振動とは互いに結合しないものと仮定する。より詳しくは、 分子振動自身の緩和効果((1.10)右辺)の外に、 解離および再結合によるエネルギーの損失および振動子数の変化を考慮する必要がある(CVDVモデル、 C.E.Treanor and P.V. Marrone; Phys. Fluids, Vol. 5(1962) pp.1022-1026)。

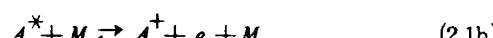
する場合を考える。単原子気体としてアルゴンを考えると、その電離-再結合反応は次のような過程



の順方向および逆方向過程として示される。ここで M は反応の第3体で通常アルゴン原子または電子がこれに当たり、イオンはこの過程に関係する確率は少ないとされている。¹⁹⁾ k_f および k_r は順反応および逆反応の反応速度である。時空槽のような平衡状態においては温度が一定ならば上記の過程による成分の変化はみかけ上起こらない。温度がゆるやかに変化する場合も平衡状態は保たれつつその成分の変化は後述のように Saha の式にしたがって変化する、化学平衡の流れが実現する。しかしノズル流の場合のように急に温度の減少する場合には(2.1)式の逆過程である電子-イオン再結合反応だけが一方的に起こるような非平衡状態が生ずる。再結合反応は3体衝突過程であるために、十分低密度になると再結合反応も停止し、反応の全く起こらない凍結流の状態となる。

著者等²⁰⁾はさきにアルゴンを作動気体として用いた場合のプラズマ風洞のノズル流の非平衡性をしらべるために、電離-再結合反応をするアルゴンの定常な準1次元流に対する Hoffert および Lien の理論¹⁹⁾を用いて解析した。アルゴンの非平衡ノズル流はいわゆる理想電離気体モデルを適用することにより Bray および Wilson³⁾によりすでに解析されている。しかしながら上記報告²⁰⁾でも指摘したように、このモデルの不十分さ、反応の過程として $A - e$ 衝突電離のみを考慮する点、電子成分のエネルギー方程式への近似の仕方等に不満足な点がある。Hoffert 等の定式化は単原子気体の垂直衝撃波の後方の流れにおける非平衡性をしらべる目的で提案されたものであるが¹⁹⁾、ノズル流に適用しても満足すべき結果が得られた。²⁰⁾ Bray 等の定式化よりはるかに正確なものと考えられるので、以下の解析では再び Hoffert 等の理論を採用するが、本論文ではこれを一般化してイオンも独自のエネルギー方程式にしたがって変化する場合を考える。

さて(2.1)による電離は、まず A 原子に第3体 M が衝突し、 A が第1励起準位 ϵ_{A1} に励起されて A^* となり、再び A^* と M が衝突することにより起こるとされている。¹⁹⁾ 即ち電離は次の2段階により起こるとする。



実験結果²¹⁾によると(2.1b)の反応速度は(2.1a)にくらべてはるかに速く、したがって(2.1)の反応の律速過程は

(2.1a)とみなすことができる。それ故(2.1)の反応速度は(2.1a)の反応の断面積の実験値から求めることができる。その結果

$$k_{fA}(T_a) = 1.68 \times 10^{-20} \left(\frac{T_{xA}}{T_a} + 2 \right) T_a^{3/2} e^{-T_{xA}/T_a} \quad (\text{cm}^3/\text{s}) \quad (2.2)$$

および

$$k_{fe}(T_e) = 3.75 \times 10^{-16} \left(\frac{T_{xA}}{T_e} + 2 \right) T_e^{3/2} e^{-T_{xA}/T_e} \quad (\text{cm}^3/\text{s}) \quad (2.3)$$

を得る。¹⁹⁾ 但し $T_{xA} = \epsilon_{A1}/k$ は温度であらわしたアルゴンの第1励起準位のエネルギー、 T_a 、 T_e はそれぞれアルゴン原子および電子の温度である。(2.2)は(2.1a)において $M = A$ である場合の(2.1)の電離反応の速度を、(2.3)は同じく $M = e$ である場合の電離反応の速度をあらわす。前者は(2.1a)の反応の断面積として Mc Laren および Hobson²¹⁾ または Kelly²²⁾ の実験値を、後者は Petschek および Byron²³⁾ の実験値を用いる。

電離反応の速度として(2.2)、(2.3)を用いると電子密度の変化に対する rate 方程式は(1.5)から

$$\frac{d}{dx} (n_e v) = (\dot{n}_e)_{eA} + (\dot{n}_e)_{AA} = \dot{n}_e \quad (2.4)$$

但し $(\dot{n}_e)_{eA}$ 、 $(\dot{n}_e)_{AA}$ はそれぞれ $A - e$ 、 $A - A$ 過程による電子密度の変化をあらわし、

$$(\dot{n}_e)_{AA} = k_{rA}(T_a) n_a (K_{eq}(T_a) n_a - n_e^2),$$

$$(\dot{n}_e)_{eA} = k_{re}(T_e) n_e (K_{eq}(T_e) n_a - n_e^2)$$

である。但し k_{rA} 、 k_{re} は(2.1)の逆反応の速度で、平衡定数 $K_{eq}(T_a)$ 、 $K_{eq}(T_e)$ から

$$k_{rA}(T_a) = k_{fA}(T_a) / K_{eq}(T_a),$$

$$k_{re}(T_e) = k_{fe}(T_e) / K_{eq}(T_e),$$

$$K_{eq}(T_a) = 4 \left(\frac{2\pi m_e k T_a}{h^2} \right)^{3/2} (2 + e^{-T_{xA}/T_a}) e^{-T_{ion}/T_a},$$

$$K_{eq}(T_e) = 4 \left(\frac{2\pi m_e k T_e}{h^2} \right)^{3/2} (2 + e^{-T_{xA}/T_e}) e^{-T_{ion}/T_e}$$

により得られる。但し $T_{ion} = E_i/k$ 、 $T_{xA} = \epsilon_{A1}/k$ は温度を単位としてあらわしたアルゴンの電離電圧、およびアルゴンイオンの第1励起準位のエネルギーである。

(2.4)は電離度を

$$\phi = \frac{M_A^+ N_A^+}{M_A N_A + M_A^+ N_A^+} = \frac{n_e}{n_a + n_e}$$

で定義すると次式のようにならぶことができる。¹⁹⁾

$$v \frac{d\phi}{dx} = \dot{\phi}_A + \dot{\phi}_e = \dot{\phi} \quad (2.5)$$

但し $\dot{\phi}_A$ 、 $\dot{\phi}_e$ はそれぞれ $A - A$ 、 $A - e$ 過程による電離度の変化で

$$\dot{\phi}_A = \phi \frac{(\dot{n}_e)_{AA}}{n_e} = (1-\phi) \left(\frac{\rho}{M_A} \right)^2 k_{rA}(T_a) \left[\frac{\phi_{eq}^2(T_a) - \phi^2}{1 - \phi_{eq}^2(T_a)} \right],$$

$$\dot{\phi}_e = \phi \frac{(\dot{n}_e)_{eA}}{n_e} = \phi \left(\frac{\rho}{M_A} \right)^2 k_{re}(T_e) \left[\frac{\phi_{eq}^2(T_e) - \phi^2}{1 - \phi_{eq}^2(T_e)} \right],$$

$$\phi_{eq}(T_a) = \left[1 + \frac{\rho}{M_A} \frac{(1+\phi)}{K_{eq}(T_a)} \right]^{-\frac{1}{2}},$$

$$\phi_{eq}(T_e) = \left[1 + \frac{\rho}{M_A} \frac{(1+\phi)}{K_{eq}(T_e)} \right]^{-\frac{1}{2}}$$

となる。これらの式で M_A , M_{A+} はアルゴン原子とイオンの質量, N_A , N_{A+} は同じく粒子数, n_a , n_e は原子と電子の数密度, m_e は電子の質量である。(2.5)により電離度 ϕ が計算されると、粒子の数密度は

$$n_e = \rho \phi / M_A \quad (2.6)$$

$$n_a = \rho (1-\phi) / M_A \quad (2.7)$$

により求めることができる。

次に粒子に対するエネルギー方程式を考える。一般に原子とイオンの弹性衝突による運動エネルギーの交換は両者の温度 T_a , T_i の差および衝突周波数 ν_{ia} の積 $\nu_{ia}(T_i - T_a)$ に比例する。通常の温度、圧力では原子とイオンとの衝突断面積が極めて大きいので $T_i \approx T_a$ であるとみなされる。しかしながら ν_{ia} は $A-A^+$ 衝突断面積の他にこれらの成分の密度にも関係し、ノズル流ではぼう張の過程で粒子密度と共に ν_{ia} が極めて小さくなる。またすでに述べたように、アルゴンの場合非弹性衝突即ち電離-再結合反応は $A-A$ および $A-e$ 衝突について起こり、 $A-A^+$ 衝突は弹性衝突のみである。さらに A と A^+ とでは電子との相互作用の仕方も異なる。原子とイオンのこのような差異は、それらの成分に対するエネルギー方程式にかなりの差異をもたらすので、 T_a と T_i が下流において多少の差異を生ずることも考えられるであろう。また下流のある点まで $T_a = T_i$ であっても、エネルギー方程式の差異の結果生ずる凍結点のわずかな差異のため、その点より下流で $T_a \neq T_i$ となることも考えられる。こうした理由により、この章ではイオン温度 T_i は中性原子の温度 T_a とは異なるものとする。即ち原子、イオン、電子はそれぞれ温度の異なる理想気体であるとし、これらの混合気体のノズル流を扱う。

さて電子に対するエネルギー方程式は(1.7)から

$$n_e v \frac{d}{dx} \left(\frac{3}{2} k T_e \right) + n_e k T_e \frac{d}{dx} v = Q_{el}^e + Q_{in}^e \quad (2.8)$$

Q_{el}^e , Q_{in}^e は電子と他の粒子との弹性および非弹性衝突による電子の運動エネルギーの損失で、HoffertおよびLien¹⁹⁾ によりあたえられたものを粒子温度の異なる現在の場合について書くと、それぞれ

$$Q_{el}^e = 3 n_e \frac{m_e}{M_A} \left\{ \nu_{ea} k (T_a - T_e) + \nu_{ei} k (T_i - T_e) \right\} \quad (2.9)$$

$$Q_{in}^e = -(\dot{n}_e)_{eA} k T_{ion} = -\frac{\dot{\phi}_e}{\phi} n_e k T_{ion} \quad (2.10)$$

となる。但し ν_{ea} および ν_{ei} は $e-A$ および $e-A^+$ 弹性衝突の衝突周波数でそれぞれ

$$\nu_{ea} = (1-\phi) \frac{\rho}{M_A} \left(\frac{8 k T_e}{\pi m_e} \right)^{\frac{1}{2}} \sigma_{ea}, \quad (s^{-1}) \quad (2.11)$$

$$\nu_{ei} = \phi \frac{\rho}{M_A} \left(\frac{8 k T_e}{\pi m_e} \right)^{\frac{1}{2}} \sigma_{ei}, \quad (s^{-1}) \quad (2.12)$$

また σ_{ea} , σ_{ei} は $e-A$ および $e-A^+$ 弹性衝突断面積で、前者は Jaffrin²⁴⁾ により、後者は Sutton および Sherman²⁵⁾ によりそれぞれ次のようにあたえられている。

$$\sigma_{ea} = \begin{cases} (-0.35 + 0.775 \times 10^{-4} T_e) \times 10^{-16}, & (\text{cm}^2) \\ 10^4 < T_e < 5 \times 10^5 \text{ K} \\ (0.39 - 0.551 \times 10^{-4} T_e + 0.595 \times 10^{-8} T_e^2) \\ \times 10^{-16}, & (\text{cm}^2) \\ T_e \leq 10^4 \text{ K} \end{cases}$$

$$\sigma_{ei} = \frac{2\pi e^4}{9k^2 T_e^2} \ln \left(\frac{9k^3 T_e^3}{4\pi e^6 n_e} \right)$$

$$= 1.95 \times 10^{-6} T_e^{-2} \ln \left(1.022 \times 10^{-14} \frac{T_e^3}{\rho \phi} \right), \quad (\text{cm}^2)$$

但し $e = 1.602 \times 10^{-19}$ クーロンは電子の素電荷である。

電子に対するエネルギー方程式(2.8)の導出と全く同様にしてイオンに対するエネルギー方程式を得ることができる。その結果

$$n_e v \frac{d}{dx} \left(\frac{3}{2} k T_i \right) + n_e k T_i \frac{d}{dx} v = Q_{el}^i + Q_{in}^i \quad (2.13)$$

を得る。但し Q_{el}^i , Q_{in}^i はイオンと他の粒子との弹性および非弹性衝突によるイオンの運動エネルギーの得失で、後者は現在の場合 0 である。即ち

$$Q_{el}^i = \nu_{ia} n_i k (T_a - T_i) + 3 n_e \nu_{ie} k (T_e - T_i) \quad (2.14)$$

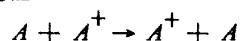
$$Q_{in}^i = 0 \quad (2.15)$$

となる。但し ν_{ia} および ν_{ie} は A^+-A , A^+-e の弹性衝突の衝突周波数で、それぞれ

$$\nu_{ia} = (1-\phi) \frac{\rho}{M_A} \left\{ 8k \left(\frac{T_a + T_i}{\pi M_A} \right) \right\}^{\frac{1}{2}} \sigma_{ia}, \quad (s^{-1}) \quad (2.16)$$

$$\nu_{ie} = \frac{m_e}{M_A} \nu_{ei}, \quad (s^{-1}) \quad (2.17)$$

となる。(2.14)の右辺第1項は Jaffrin²⁴⁾ による計算結果で、第2項は(2.9)の第2項と絶対値が等しく符号が反対である。 σ_{ia} は A^+-A 弹性衝突断面積で、次のような荷電交換の過程



は衝突の前後でエネルギー変化がなく、弾性衝突と考えることにより、温度に無関係に

$$\sigma_{ia} = 140 \times 10^{-16} \text{ (cm}^2\text{)} \quad (2.18)$$

となる。²⁴⁾ σ_{ia} が温度に無関係にこのような大きい値をとるために ν_{ia} も大きく、通常 $T_i = T_a$ とする仮定も許されるが、ノズルを通しての膨張による密度の低下と共に ν_{ia} も小さくなる。(2.13) から断気槽では $T_a = T_i = T_e$ で、左辺も右辺も 0 であるが、十分下流では $d\nu/dx \cong 0$ とすると

$$T_i \cong T_a + 3 \frac{\nu_{ei}}{\nu_{ia}} T_e - \frac{3}{2\nu_{ia}} v \frac{dT_i}{dx}$$

となり

$$d T_i / d x < 0$$

であるので $T_i \geq T_a$ となるであろうと期待される。後述の計算結果では、スロート下流の領域で $T_i = T_a$ が成立つか、十分下流で T_i が T_a よりわずかに増大する場合があることを示す。

最後に熱的および熱量的状態方程式(1.7), (1.8)は現在の場合それぞれ次のようになる。

$$P = \frac{k}{M_A} \rho \{ (1-\phi) T_a + \phi (T_i + T_e) \}, \quad (2.19)$$

$$h = u + P / \rho$$

$$= \frac{5}{2} \frac{k}{M_A} \{ (1-\phi) T_a + \phi (T_i + T_e) \} + \frac{E_i}{M_A} \phi \quad (2.20)$$

但し u は内部エネルギーで、(2.20) は内部自由度(電子状態)からの寄与を無視してある。

以上により rate 方程式(2.5), 電子とイオンのエネルギー方程式(2.8), (2.13)を巨視的な保存の式(1.2)~(1.4), および状態方程式(2.19), (2.20)と連立させて、(1.1)であたえられる断面形をもつノズルの中の流れを解析する。まず次のような無次元化のためのパラメータを導入する。

$$T_1 = \frac{E_i}{k} = T_{ion} = 1.828 \times 10^5 \text{ (°K)},$$

$$\rho_1 = 4 M_A \left(\frac{2\pi m_e k T_1}{h^2} \right)^{3/2} = 50.4 \text{ (g/cm}^3\text{)},$$

$$P_1 = \rho_1 T_1 \left(\frac{k}{M_A} \right) = 1.878 \times 10^7 \text{ (atm)},$$

$$h_1 = \frac{E_i}{M_A} = 9.028 \times 10^3 \text{ (cal/g)},$$

$$\nu_1 = \left(\frac{E_i}{M_A} \right)^{1/2} = 6.145 \times 10^5 \text{ (cm/s)},$$

$$x_1 = \frac{A^* V_n}{C} \text{ (cm)}$$

なお $x/x_1 = \xi$ とする。無次元化された rate 方程式は

$$v \frac{d\phi}{d\xi} = \dot{\phi}_A + \dot{\phi}_e \quad (2.21)$$

但し

$$\dot{\phi}_A = \phi_A (1-\phi) \rho^2 k_{rA} (T_a) \left[\frac{\phi_{eq}^2 (T_a) - \phi^2}{1 - \phi_{eq}^2 (T_a)} \right], \quad (2.22)$$

$$\dot{\phi}_e = \phi_e \phi^2 k_{re} (T_e) \left[\frac{\phi_{eq}^2 (T_e) - \phi^2}{1 - \phi_{eq}^2 (T_e)} \right], \quad (2.23)$$

$$\phi_{eq} (T_a) = \left[1 + \frac{\rho (1+\phi)}{K_{eq} (T_a)} \right]^{-1/2},$$

$$\phi_{eq} (T_e) = \left[1 + \frac{\rho (1+\phi)}{K_{eq} (T_e)} \right]^{-1/2},$$

$$k_{rA} (T_a) = k_{fA} (T_a) / K_{eq} (T_a),$$

$$k_{re} (T_e) = k_{fe} (T_e) / K_{eq} (T_e),$$

$$k_{fA} (T_a) = T_a^{3/2} \left(\frac{0.736}{T_a} + 2 \right) e^{-0.736/T_a},$$

$$k_{fe} (T_e) = T_e^{3/2} \left(\frac{0.736}{T_e} + 2 \right) e^{-0.736/T_e},$$

$$K_{eq} (T_a) = T_a^{3/2} \left(2 + e^{-0.0113/T_a} \right) e^{-1/T_a},$$

$$K_{eq} (T_e) = T_e^{3/2} \left(2 + e^{-0.0113/T_e} \right) e^{-1/T_e}$$

となる。なお(2.22), (2.23)の ϕ_A , ϕ_e は $A-A$ 反応²²⁾に対して Kelly, $A-e$ 反応に対して Petschek および Byron²³⁾による速度定数(2.2), (2.3)を用いると

$$\phi_A = 1.68 \times 10^{-20} \frac{\rho_1}{M_A} T_1^{3/2} \frac{x_1}{v_1} \\ = 1.59 \times 10^6 x_1$$

および

$$\phi_e = 3.59 \times 10^{10} x_1$$

となる。 $A-A$ 反応に対して Mc Laren および Hobson²¹⁾による、より新しいデータを用いると

$$\phi_A = 3.31 \times 10^5 x_1$$

となる。無次元化されたエネルギー方程式(2.8), (2.13)はそれぞれ

$$\frac{3}{2} v \frac{dT_e}{d\xi} + T_e \frac{dv}{d\xi} = 3 C_1 \{ \nu_{ea} (T_a - T_e) \\ + \nu_{ei} (T_i - T_e) \} - \frac{\dot{\phi}_e}{\phi} \quad (2.24)$$

$$\frac{3}{2} v \frac{dT_i}{d\xi} + T_i \frac{dv}{d\xi} = C_2 \nu_{ia} (T_a - T_i) \\ + 3 C_1 \nu_{ei} (T_e - T_i) \quad (2.25)$$

但し

$$\nu_{ea} = (1-\phi) \rho T_e^{1/2} \sigma_{ea},$$

$$\sigma_{ea} = \begin{cases} (-0.35 + 14.17 T_e) \times 10^{-16}, & 0.0547 < T_e < 2.73 \\ (0.39 - 10.07 T_e + 1.991 \times 10^2 T_e^2) \times 10^{-16}, & T_e > 0.0547 \end{cases}$$

$$\begin{aligned}\nu_{ei} &= \phi \rho T_e^{1/2} \sigma_{ei} \\ &= 5.84 \times 10^{-17} \phi \rho T_e^{-1/5} \ln \left(1.251 \frac{T_e^8}{\rho \phi} \right), \\ \nu_{ia} &= (1-\phi) \rho (T_i + T_e)^{1/2} \sigma_{ia} \\ &= 140 \times 10^{-18} (1-\phi) \rho (T_i + T_e)^{1/2}, \\ C_1 &= \frac{m_e}{M_A} \cdot \frac{\rho_1 T_1^{1/2}}{M_A} \left(\frac{8k}{\pi m_e} \right)^{1/2} \frac{x_1}{v_1} \\ &= 4.56 \times 10^{21} x_1, \\ C_2 &= \frac{\rho_1}{M_A} \left(\frac{8k}{\pi M_A} \right) T_1^{1/2} \frac{x_1}{v_1} \\ &= 1.24 \times 10^{24} x_1\end{aligned}$$

同様に無次元化された状態方程式 (2.19), (2.20) は

$$p = \rho \{(1-\phi) T_a + \phi (T_i + T_e)\} \quad (2.26)$$

$$h = \frac{5}{2} \{(1-\phi) T_a + \phi (T_i + T_e)\} + \phi \quad (2.27)$$

またノズルの断面積(1.1)は

$$A(\xi) = 1 + |\xi|^n, \quad 1 < n \leq 2 \quad (2.28)$$

となる。

(2.21), (2.24)～(2.27)を無次元化された保存の式(1.2)～(1.4)と連立させることにより ϕ , v , ρ , p , h , T_a , T_i , T_e の諸量を計算することができる。この計算をおこなうため (2.26), (2.27) を ξ で微分し、次式で定義される凍結音速^{*} a_c

$$\begin{aligned}a_c^2 &= \frac{5}{3} \frac{p}{\rho} \\ &= \frac{5}{3} \{(1-\phi) T_a + \phi (T_i + T_e)\} \quad (2.29)\end{aligned}$$

を用いて凍結マッハ数 $M_c = v/a_c$ を定義することにより次の1階連立常微分方程式を得る。

$$\frac{d\phi}{d\xi} = \frac{1}{v} (\dot{\phi}_a + \dot{\phi}_e), \quad (2.30)$$

$$\frac{dv}{d\xi} = - \frac{\rho v}{1-M_c^2} \left(\frac{2\rho}{5p} \frac{d\phi}{d\xi} + \frac{1}{A} \frac{dA}{d\xi} \right), \quad (2.31)$$

$$\frac{dp}{d\xi} = - \rho v \frac{dv}{d\xi}, \quad (2.32)$$

$$\frac{d\rho}{d\xi} = \frac{1}{v^2} \frac{dp}{d\xi} - \frac{\rho}{A} \frac{dA}{d\xi}, \quad (2.33)$$

$$\frac{dh}{d\xi} = \frac{1}{\rho} \frac{dp}{d\xi}, \quad (2.34)$$

$$\begin{aligned}\frac{dT_e}{d\xi} &= \frac{2}{v} C_1 \{ \nu_{ea} (T_a - T_e) + \nu_{ei} (T_i - T_e) \} \\ &\quad - \frac{2T_e}{3v} \frac{dv}{d\xi} - \frac{2}{3v} \frac{\dot{\phi}_e}{\phi}, \quad (2.35)\end{aligned}$$

註* 凍結音速は現在の場合

$$a_c^2 = \left(\frac{\partial p}{\partial \rho} \right)_{s\phi} = - \frac{(\partial h / \partial \rho)_{\phi}}{(\partial h / \partial p)_{\phi} - 1/\rho}$$

により計算される。凍結音速と呼ぶ理由は ϕ が一定の場合、後述の凍結流の音速に一致することによる。

$$\begin{aligned}\frac{dT_i}{d\xi} &= \frac{2}{3v} C_2 \nu_{ia} (T_a - T_i) + \frac{2}{v} C_1 \nu_{ei} (T_e - T_i) \\ &\quad - \frac{2T_i}{3v} \frac{dv}{d\xi} \quad (2.36)\end{aligned}$$

$$\begin{aligned}\frac{dT_a}{d\xi} &= \frac{2}{5(1-\phi)} \cdot \frac{dh}{d\xi} - \frac{1}{1-\phi} \left(\frac{2}{5} + T_i + T_e - T_a \right) \frac{d\phi}{d\xi} \\ &\quad - \frac{\phi}{1-\phi} \left(\frac{dT_i}{d\xi} + \frac{dT_e}{d\xi} \right) \quad (2.37)\end{aligned}$$

これらの方程式は適当な出発値をあたえることにより数值的に解くことができる。(2.31) から明らかなるよ $\forall M_c = 1$ となる点ではこの式の分子が 0 となり、非平衡流では $d\phi/d\xi < 0$ であるために、この点は $dA/d\xi > 0$ 即ちスロートの下流にある。この点を適当な外挿法^{3), 4)} によって乗り越えることにより下流に $M_c > 1$ となる解を求めることができる。計算結果については 2.3 節で述べることにし、次節では非平衡流の特別な極限としての平衡および凍結流について述べる。

2.2 平衡および凍結ノズル流

流速があまり速くなく、(2.1)の反応の速度が十分速いとみなすことができるようなノズル流は近似的に平衡な流れとみなすことができる。平衡な流れはロケットエンジンの燃焼室内でも実現する。即ち燃焼室内はいわゆる断熱炎温度で熱平衡かつ化学平衡にある。²⁶⁾ また解離する2原子分子気体のクエット流れも化学平衡を仮定して計算された例もある。²⁷⁾ このような平衡な流れでは有限の物体を流れが通過する時間内に十分の反応がおこなわれる。それ故

平衡流: $k_f \rightarrow \infty, k_r \rightarrow \infty$

あるいは (2.22), (2.23)において $\Phi_A \rightarrow \infty, \Phi_e \rightarrow \infty$ である。この場合には $T_a = T_i = T_e = T$ であり、 $\phi_{eq} = \phi$ 即ち

$$\begin{aligned}\frac{\phi^2}{1-\phi} &= \frac{K_{eq}(T)}{\rho} \\ &= \frac{T^{5/2}}{\rho} \left(2 + e^{-0.0113/T} \right) e^{-1/T} \quad (2.38)\end{aligned}$$

となり、電離平衡における Saha の式が成立つ。状態方程式 (2.26), (2.27) は

$$p = \rho (1+\phi) T, \quad (2.39)$$

$$h = \frac{5}{2} (1+\phi) T + \phi \quad (2.40)$$

となる。平衡なノズル流は等エントロピー的で、エントロピーを S とすると

$$T dS = dh - dp/\rho = 0$$

となることが示される。このような平衡なノズル流は Bray および Wilson によってすでに計算されており、解は代数的に求められることが示される。³⁾ 但し (2.38) で $2 + e^{-0.0113/T}$ を 3 に等しいとする。

逆の極限として流速にくらべて反応が十分おそいか、あるいは低温で反応が全くおこらない場合が考えられる。この場合は凍結ノズル流となる。この場合も流れは等エントロピー的で、等エントロビ指數 r は比熱比に等しい。凍結ノズル流は完全気体のノズル流に外ならない³⁾。即ち(2.1)で

$$\text{凍結流: } k_f = k_r = 0$$

あるいは(2.22), (2.23)で $\phi_A = \phi_e = 0$ であるから(2.30)から $\phi = \text{一定} \equiv \phi_0$ (貯氣槽での ϕ) となり

$$p = \rho (1 + \phi_0) T, \\ h = \frac{5}{2} (1 + \phi_0) T + \phi_0$$

であるから

$$r = \frac{\rho}{p} \frac{dp}{d\rho} = \frac{(\partial h / \partial T)_p}{(\partial u / \partial T)_p} = \frac{C_p}{C_v} = \frac{5}{3}, \\ a_c^2 = r p / \rho = \frac{5}{3} (1 + \phi_0) T$$

となり

$$\frac{T}{T_0} = 1 + \frac{r-1}{2} M_c^2$$

等の完全気体のノズル流の公式が成立つ。但し T_0 は貯氣槽温度である。

2.3 計算および結果

(2.30)～(2.37)の数値解を求めるには出発値を必要とするが、ノズル形状指數 $n = 2$ の場合について前報²⁰⁾において Hall および Russo の展開法⁴⁾にしたがってすでに求めているので、以下の計算では $n = 2$ の場合即ち円錐ノズルについて、この出発値を用いて計算することにする。

次に(2.31)～(2.37)は $M_c = 1$ となる点で特異性を示すが、これも前報²⁰⁾でおこなったような外挿法でこの点をさけると同時に $M_c > 1$ の領域の出発値を求める。即ち流れの物理量 Q はもしスロート近くの音速点で衝撃波を発生することなく、亜音速流から超音速流に滑らかに移行するならば、 M_c に対して連続的に変化すると考えられるから、音速点の上流のマッハ数 M_{c1} ($M_{c1} < 1$) が十分 1 に近ければ

$$\Delta M_c = 2 (1 - M_{c1}) \quad (2.41)$$

とすると、流れの物理量 Q に対して

$$Q_2 = Q_1 + \left(\frac{dQ}{dM_c} \right)_{M_c=M_{c1}} \Delta M_c \quad (2.42)$$

となると考えられる。但し Q_1 , Q_2 は $M_c = 1$ となる直前と直後の Q の値である。なお

$$\frac{dQ}{dM_c} = \frac{dQ/d\xi}{dM_c/d\xi}, \quad (2.43)$$

$$\frac{dM_c}{d\xi} = \frac{1}{a_c} \frac{dv}{d\xi} - \frac{v}{a_c^2} \frac{da_c}{d\xi}, \quad (2.44)$$

$$\frac{da_c}{d\xi} = \frac{5}{6 a_c} \left\{ (T_i + T_e - T_a) \frac{d\phi}{d\xi} + (1 - \phi) \frac{dT_a}{d\xi} \right. \\ \left. + \phi \left(\frac{dT_i}{d\xi} + \frac{dT_e}{d\xi} \right) \right\} \quad (2.45)$$

である。したがって(2.30)～(2.37)を Runge-Kutta-Gill 法で解き、スロートのごく近くで例えれば $M_c = 0.99$ となったら計算を一時中止し、上式にしたがって外挿をおこない、得られた値を音速点より下流の出発値として計算を続行する。この方法で下流に超音速流が得られ、且つ流れの流量 \dot{m} を

$$\dot{m} = \rho v A(\xi) \quad (2.46)$$

により計算し、至るところ一定であれば、正しい解を得たものと仮定する。前報では貯氣槽からノズルへの入口断面を S_p とし $v_1 = \dot{m} / \rho_0 S_p$ により、 $\xi = \xi_1 < 0$ での流速の出発値 $v = v_1 (1 + \xi_1^2)^{-1/2}$ を始めとする出発値をあたえて計算したが、今回も同様な方法で正しい出発値を与えることにより、上述のような解を得ることができる。

計算結果の 1 例を図 2～図 7 に示す。貯氣槽温度 $T_0 = 10^4$ K, 圧力 $P_0 = 1$ 気圧で、A-A 反応の速度は Mc Laren および Hobson²¹⁾ の値を用いた。ノズルは形状指數 $n = 2$ の円錐ノズルについて計算し、スロート断面 A^* = 0.097 cm²、有効出口断面積に対応する半頂角は約 10 度で、当所のプラズマ風胴²⁰⁾で現用のノズルと一致させてある。このとき無次元パラメータ $x_1 = 0.997$ cm となる。

図 2 は電離度 ϕ のノズル断面積比 A/A^* による変化を示す。図の frozen で示す点線は、電離度が貯氣槽での値 $\phi = \phi_0 = 0.0206$ を下流まで不变に保ったまま流れる場合、即ち凍結流れの場合を示す。また equilibrium で示す点線は前節で述べた平衡流の場合の解を示す。但し簡単のために(2.38)において $(2 + e^{-0.0113/T}) = 3$ と近似し、Bray および Wilson³⁾による代数的解法を用いて計算した。この方法による計算では $T_0 = 10^4$ K, $P_0 = 1$ 気圧の場合 $A/A^* \cong 10$ で電離度 ϕ の値が実際上 0 となり、この点より下流の計算は不可能である。

図 3 は電子密度の変化を、図 2 の ϕ と図 5 の密度とから(2.6)により計算したものである。電子密度も電離度と同様にノズルのほぼ全域で凍結流れと電離平衡流れとの間の値をとることがわかる。 ϕ も n_e もスロート ($A/A^* = 1$) の下流を過ぎると急速に減少し、この領域で $A^+ - e^-$ 再結合反応が一方的に起こっていることを示している。反応はこの領域を過ぎ $A/A^* \cong 40$ を超えると速度定数が 0 となるために停止し、(2.4) の $\dot{n}_e \cong 0$ となる。また ϕ はほとんど不变で $\phi \cong 6 \times 10^{-11}$ となる。このような“凍結”効果は Kelly²²⁾ の電離衝突断面積を用いて

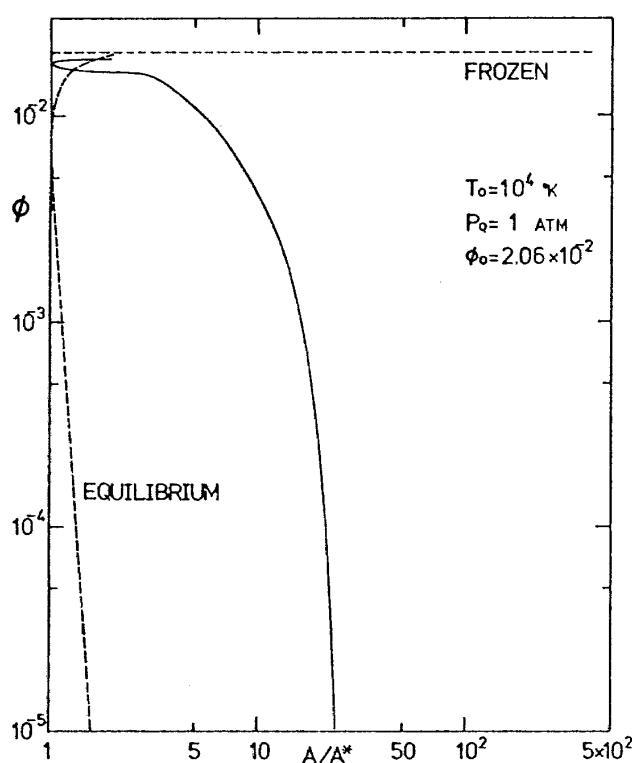


図2 電離度 ϕ の断面積比 A/A^* による変化。点線は凍結および平衡ノズル流の場合。円錐ノズル($n=2$)、以下同じ。

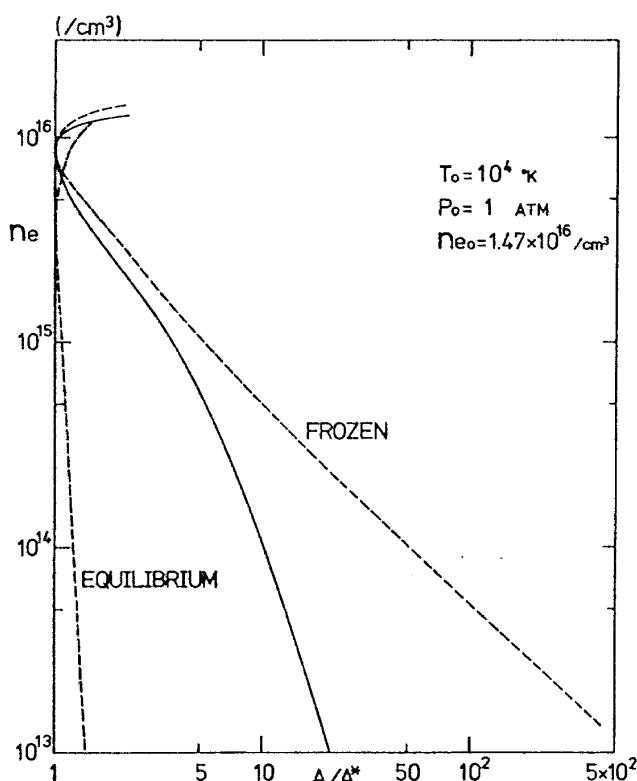


図3 電子密度 n_e の断面積比 A/A^* による変化。点線は凍結および平衡ノズル流の場合。

計算した場合にも起こり、また貯氣槽温度が比較的低い場合($T_0 \lesssim 10^4$ K)にのみ起こる。これは Bray および Wilson³⁾によって計算されたような、 T_0 が現在の場合よりもはるかに高く、 P_0 がより低い場合には見られなかった現象である。

図4、5は気流の圧力および密度の変化を示す。圧力は前述の再結合反応が一方的に起こる領域で温度 T_a および T_i の減少の仕方が鈍くなるのに対応して、凍結流に近い値から離れてくるのがわかる。密度と同様にこの領域で凍結流に近い値から離れてくる。

図6は電子温度 T_e 、イオンおよび中性原子温度 T_i 、 T_a の変化を示す。電子温度はスロート上流では T_i 、 T_a とほとんど変わらないが、下流では常にこれらより高くなり、また平衡流の温度よりも高くなる。下流で $T_e > T_i$ となることはすでに Bray 等^{3),6)}により理想電離気体について得られている結果と同様であり、また当所のプラズマ風洞においても観測されている。²⁰⁾他方 T_i 、 T_a は図2～4における非平衡効果の著しい領域に対応する領域で凍結流の温度から大きく離れ、それらの減少の仕方が鈍くなるが、前述の再結合反応が凍結する位置より下流

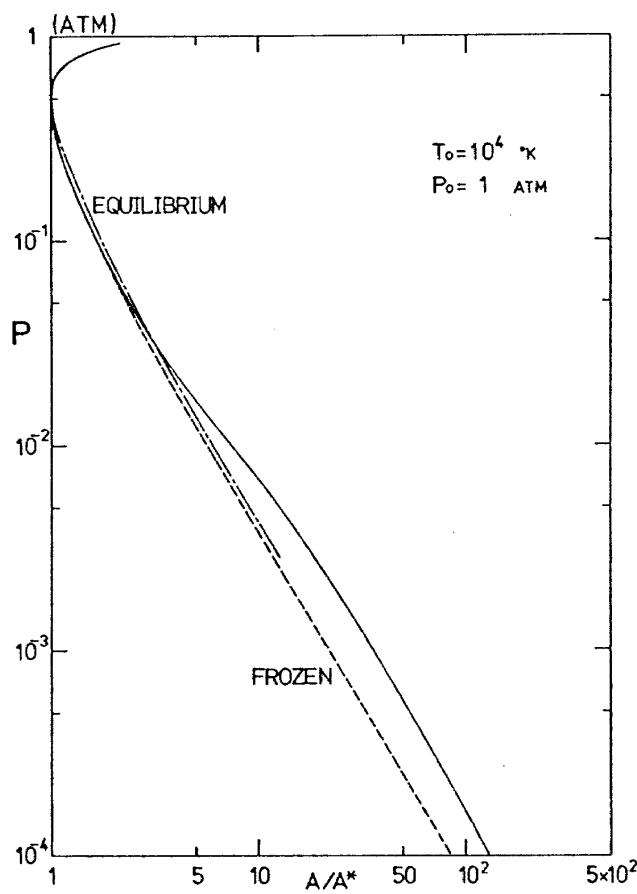


図4 圧力 P の断面積比 A/A^* による変化。点線は凍結および平衡ノズル流の場合。

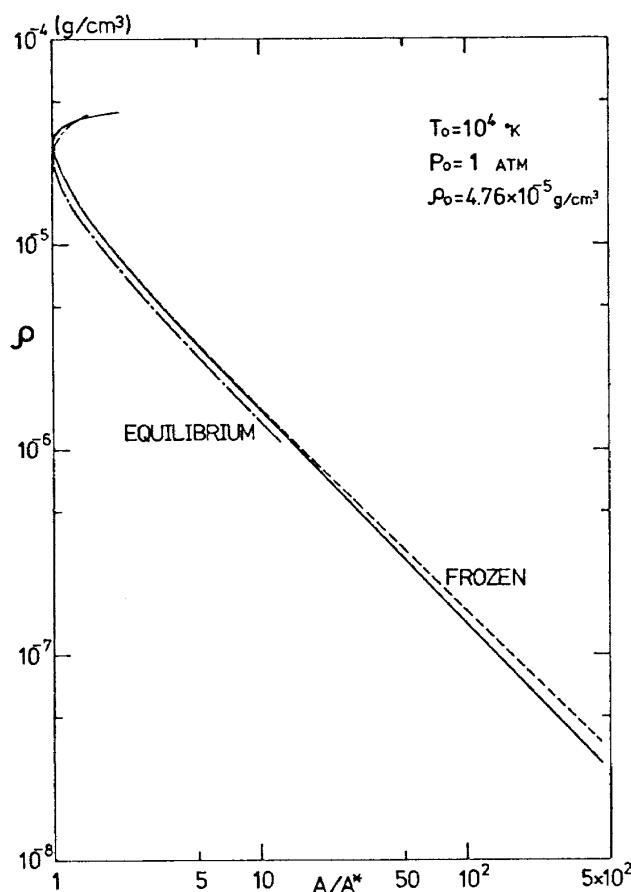


図 5 密度 ρ の断面積比 A/A^* による変化。点線は凍結および平衡ノズル流の場合。

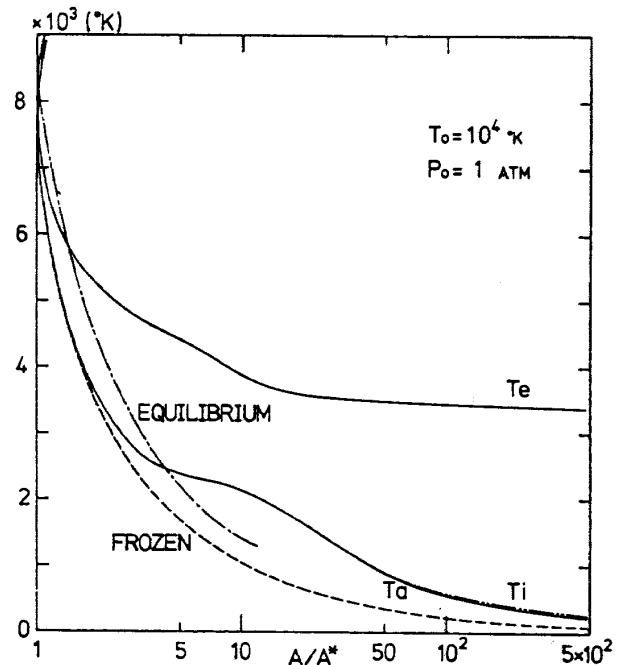


図 6 電子温度 T_e , イオン温度 T_i , 原子温度 T_a の断面積比 A/A^* による変化。点線は凍結ノズル流の気流温度、1点鎖線は平衡ノズル流の場合。

で再び凍結流の温度に漸近する。この位置より下流では T_i は T_a よりわずかながら高くなるのが見られる。図 6 の例では $A/A^* = 200$ で $T_i = 364^\circ\text{K}$, $T_a = 347^\circ\text{K}$ となり、また $A/A^* = 500$ では $T_i = 205^\circ\text{K}$, $T_a = 185^\circ\text{K}$ となる。その差 $T_i - T_a$ は $A/A^* \geq 50$ で現れ、 A/A^* と共に増大する。このような T_i と T_a のわずかの差は計算のきざみ幅を小さくしたり、出発値を多少変更しても消すことができず、その原因是 2.1 節で述べたような、 A と A^+ とで弾性および非弾性衝突を通しての相互作用の仕方が全く同等でないことがあると考えられる。なおこのような差は通常のプラズマ風胴の作動条件 ($T_0 = 6.5 \times 10^8^\circ\text{K}$, $P_0 = 0.72$ 気圧)²⁰⁾について計算した結果については見られず、また $T_0 = 10^4^\circ\text{K}$, $P_0 = 10$ 気圧における計算例では $T_i - T_a$ は常に 2°K 以下であった。

図 7 は流速の変化を示す。非平衡流の流速は凍結流の流速より常に高く、また一般に十分下流では平衡流の流速より低い^{3,6)}。この傾向は次章の 2 原子分子気体の非平衡ノズル流の流速の計算例について見ればさらに明らかとなる。

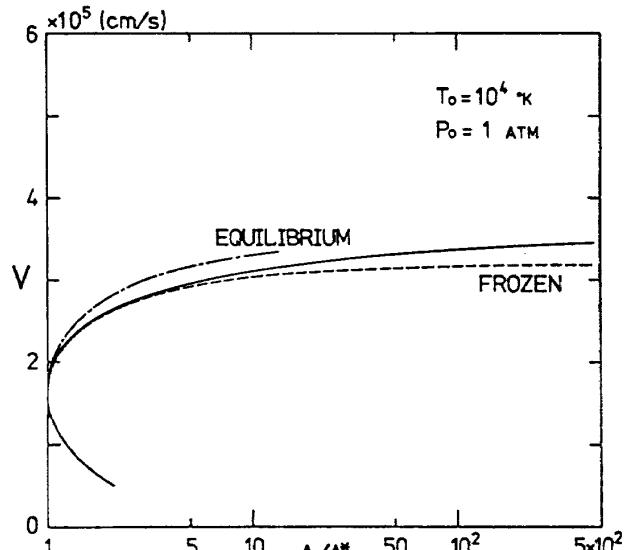


図 7 流速 v の断面積比 A/A^* による変化。点線は凍結および平衡ノズル流の場合。

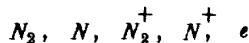
3. 2 原子分子気体

3.1 非平衡ノズル流

高温の 2 原子分子気体のノズル流は单原子気体の場合よりも化学種の数とそれらの間に生ずる過程の種類が多いので多少複雑になる。2 原子分子気体の非平衡ノズル

流は、Bray²⁾が理想解離気体の解離について、HallおよびRussell⁴⁾が酸素の解離について計算している。最近ではBayley¹²⁾が解離および電離反応をする空気について同様な計算をおこない、またAnderson等¹⁴⁾は新しい数値解法(非定常法)により酸素のノズル流における解離および振動緩和を計算した。これらの取り扱いではすべて、各々の化学種は共通の温度Tで熱平衡にあるとする。

高温の2原子分子気体のノズル流で電離反応が生ずる場合には電子は常に他の成分より高い温度でほう張るのが観測されている。¹⁶⁾それ故電子までも同じ温度で分布すると仮定するのは現実的でない。以下の解析では電子は他の重い粒子とは異なる温度T_eで熱平衡にある理想気体として扱う。分子、原子、イオン等の重い粒子は2章の計算結果からも明らかなように、通常の温度、圧力では、これらに別々の温度を付随させる必要はないと考えられるので、すべて共通の温度Tを持つものとする。計算例としてはチッ素のノズル流を考える。熱平衡状態にある貯氣槽では、通常の温度、圧力(約1.5×10⁴K以下、0.01気圧以上)では次のような5種類の化学種が存在する。²⁸⁾

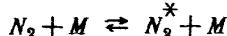


これらの化学種が図1のようなノズルを通してほう張する際に生ずる化学非平衡効果を考慮して計算する。これらのうちN₂については分子振動の緩和効果も考慮する。N₂⁺については粒子密度が小さく、また振動緩和時間が明らかでないので、その分子振動のエネルギーは温度Tで平衡にあるとする。

3.1.1 rate方程式

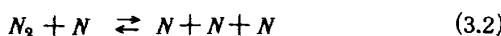
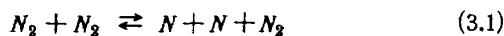
上記の化学種の間で起こる主な過程は、N₂の分子振動、および解離-再結合、電離-再結合とそれに付随して起こる過程で、^{16), 30)}次の通りである。

(i) N₂の分子振動の励起-脱励起；



但しN₂^{*}はM(N₂またはN)の衝突により振動準位がv''=0からv''≤10まで励起されるチッ素分子をあらわす。

(ii) N₂の解離-再結合；



(iii) N₂, N, N₂⁺およびN⁺の間の荷電交換；

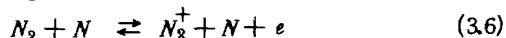
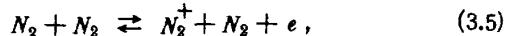


(iv) 再結合性電離(associative ionization)

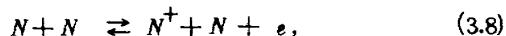
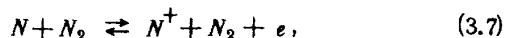
とその逆反応(dissociative recombination)；



(v) N₂の電離-再結合；



(vi) Nの電離-再結合；



以上の諸過程の他に例えば電子によるチッ素分子の解離、電離等が考えられるが、その割合は少ない。また光による解離、電離はないものとする。

上記(3.1)～(3.9)の反応は順反応(左から右)が吸熱反応となる。即ち(3.1), (3.2), (3.5)～(3.9)ではこれらの順反応にあたかる第3体のN₂, N, またはeがその運動エネルギーを失う。また(3.3)の荷電交換では高速度のN⁺がN₂とNとの電離エネルギーの差(約1eV)に相当する運動エネルギーを失う。同様に(3.4)ではいずれかのNが、N₂の電離エネルギーと解離エネルギーの差(約6eV)に相当する運動エネルギーを失う。

これらの順反応の反応速度をk_{f1}, k_{f2}, ……, k_{f9}とし、逆反応の反応速度をk_{r1}, k_{r2}, ……, k_{r9}とすると、これらの各過程により単位時間に単位体積中で発生または消滅するN₂, N, N₂⁺, N⁺, eの粒子数 \dot{n}_{N_2} , \dot{n}_N , $\dot{n}_{N_2^+}$, \dot{n}_{N^+} , \dot{n}_e は

$$Q_1 = k_{f1} n_{N_2}^2 - k_{r1} n_N^2 n_{N_2},$$

$$Q_2 = k_{f2} n_{N_2} n_N - k_{r2} n_N^3,$$

$$Q_3 = k_{f3} n_{N_2} n_{N^+} - k_{r3} n_{N_2^+} n_N,$$

$$Q_4 = k_{f4} n_N^2 - k_{r4} n_{N_2^+} n_e,$$

$$Q_5 = k_{f5} n_{N_2}^2 - k_{r5} n_{N_2^+} n_{N_2} n_e,$$

$$Q_6 = k_{f6} n_{N_2} n_N - k_{r6} n_{N_2^+} n_N n_e,$$

$$Q_7 = k_{f7} n_N n_{N_2} - k_{r7} n_{N^+} n_{N_2} n_e,$$

$$Q_8 = k_{f8} n_N^2 - k_{r8} n_{N^+} n_N n_e,$$

$$Q_9 = k_{f9} n_N n_e - k_{r9} n_{N^+} n_e^2$$

とおくと、それぞれ次のようになる。

$$\dot{n}_{N_2} = -Q_1 - Q_2 - Q_3 - Q_5 - Q_6, \quad (3.10)$$

$$\dot{n}_N = 2Q_1 + 2Q_2 + Q_3 - 2Q_4 - Q_7 - Q_8 - Q_9, \quad (3.11)$$

$$\dot{n}_{N_2^+} = Q_3 + Q_4 + Q_5 + Q_6, \quad (3.12)$$

$$\dot{n}_{N^+} = -Q_3 + Q_7 + Q_8 + Q_9, \quad (3.13)$$

$$\dot{n}_e = \dot{n}_{N_2^+} + \dot{n}_{N^+} \quad (3.14)$$

但し、 \dot{n}_{N_2} , \dot{n}_N 等はそれぞれN₂, N等の粒子密度をあらわす。(3.14)は荷電の保存

$$n_e = \dot{n}_{N_2^+} + \dot{n}_{N^+} \quad (3.15)$$

の結果得られる。したがって化学種の発生、消滅をあらわすrate方程式は、単位質量当りの粒子数

$$\gamma_{N_2} = \dot{n}_{N_2} / \rho,$$

$$\gamma_N = \dot{n}_N / \rho,$$

$$\gamma_{N_2^+} = \dot{n}_{N_2^+} / \rho,$$

$$\gamma_{N^+} = n_{N^+} / \rho,$$

$$\gamma_e = n_e / \rho,$$

を用いると(1.6)から次のようになる。

$$\rho v \frac{d\gamma_{N_2}}{dx} = \dot{n}_{N_2}, \quad (3.16)$$

$$\rho v \frac{d\gamma_N}{dx} = \dot{n}_N, \quad (3.17)$$

$$\rho v \frac{d\gamma_{N_2^+}}{dx} = \dot{n}_{N_2^+}, \quad (3.18)$$

$$\rho v \frac{d\gamma_{N^+}}{dx} = \dot{n}_{N^+}, \quad (3.19)$$

$$\rho v \frac{d\gamma_e}{dx} = \rho v \frac{d\gamma_{N_2^+}}{dx} + \rho v \frac{d\gamma_{N^+}}{dx} \quad (3.20)$$

なお各化学種は M_N をチッ素原子の質量とすると、次のような核種の保存

$$2M_N n_{N_2} + M_N n_N + 2M_N n_{N_2^+} + M_N n_{N^+} = \rho \quad (3.21)$$

が流れの各点で常に成立つから

$$2M_N \gamma_{N_2} + M_N \gamma_N + 2M_N \gamma_{N_2^+} + M_N \gamma_{N^+} = 1$$

したがって

$$2M_N \frac{d\gamma_{N_2}}{dx} + M_N \frac{d\gamma_N}{dx} + 2M_N \frac{d\gamma_{N_2^+}}{dx} + M_N \frac{d\gamma_{N^+}}{dx} = 0 \quad (3.22)$$

となり、(3.20)と合わせて(3.16)～(3.20)で独立な rate 方程式は 3 個であることがわかる。

これらの rate 方程式を解くためには反応速度の実験値が必要であるが、(3.1)、(3.2)の順逆反応については Appleton 等³⁰⁾による実験値を用いる。(3.3)～(3.9)については Dunn¹⁵⁾、Dunn および Lordi¹⁶⁾による値を参考にする。順逆いずれかの反応速度がわかれれば他は

$$k_f / k_r = K \text{ (平衡定数)}$$

により求めることができる。 $k_{r1} \sim k_{r9}$ および $k_{f1} \sim k_{f9}$ は重い粒子の温度 T の関数であるが電子の関係した過程における $k_{r4} \sim k_{r9}$ 、および k_{f9} は T よりもむしろ T_e の関数と考えられる。¹⁶⁾ それ故 $k_{f5} \sim k_{f8}$ については、これらの過程の平衡定数 K を温度 T の関数として計算し、 $k_r = k_r(T_e)$ の T_e を T でおきかえて、 $k_f(T) = k_r(T) / K(T)$ として求めた k_f を用いる。同様にして k_{f9} は $k_{f9} = k_{r9}(T_e) / K(T_e)$ として求めたものを用いる。なお k_{f1} 、 k_{f2} は文献(16)に Appleton 等の値と少し異なる値が示されているが、ここでは Appleton 等の値をそのまま用いる。また $k_{r3} \sim k_{r9}$ については、まだこれらに対応する過程の反応速度が確定的なものではなく、文献(5)、(16)でかなりの差異がみられるが、以下の計算では、これらを参考として、次のような値を用いる。

$$\begin{aligned} k_{f1} &= 6.2 \times 10^{-3} T^{-1.6} e^{-1.132 \times 10^5/T}, (\text{cm}^3/\text{s}) \\ k_{r1} &= 6.2 \times 10^{-28} T^{-1.6}, (\text{cm}^6/\text{s}) \\ k_{f2} &= 2.7 \times 10^{-2} T^{-1.6} e^{-1.132 \times 10^5/T}, (\text{cm}^3/\text{s}) \\ k_{r2} &= 2.7 \times 10^{-27} T^{-1.6}, (\text{cm}^6/\text{s}) \\ k_{f3} &= 1.3 \times 10^{-13} T^{0.5} e^{-1.16 \times 10^4/T}, (\text{cm}^3/\text{s}) \\ k_{r3} &= 1.3 \times 10^{-13} T^{0.5}, (\text{cm}^3/\text{s}) \\ k_{f4} &= 3.3 \times 10^{-12} e^{-6.66 \times 10^4/T}, (\text{cm}^3/\text{s}) \\ k_{r4} &= 2.5 \times 10^{-3} T_e^{-1.5}, (\text{cm}^3/\text{s}) \\ k_{f5} &= 5.9 \times 10^{-6} T^{-1.0} e^{-1.80 \times 10^5/T}, (\text{cm}^3/\text{s}) \\ k_{r5} &= 6.1 \times 10^{-22} T_e^{-2.5}, (\text{cm}^6/\text{s}) \\ k_{f6} &= 1.6 \times 10^{-7} T^{-1.0} e^{-1.80 \times 10^5/T}, (\text{cm}^3/\text{s}) \\ k_{r6} &= 1.7 \times 10^{-23} T_e^{-2.5}, (\text{cm}^6/\text{s}) \\ k_{f7} &= 6.7 \times 10^{-6} T^{-1.0} e^{-1.686 \times 10^5/T}, (\text{cm}^3/\text{s}) \\ k_{r7} &= 6.1 \times 10^{-22} T_e^{-2.5}, (\text{cm}^6/\text{s}) \\ k_{f8} &= 1.8 \times 10^{-7} T^{-1.0} e^{-1.686 \times 10^5/T}, (\text{cm}^3/\text{s}) \\ k_{r8} &= 1.7 \times 10^{-23} T_e^{-2.5}, (\text{cm}^6/\text{s}) \\ k_{f9} &= 2.5 \times 10^{-8} T_e^{-3.0} e^{-1.686 \times 10^5/T}, (\text{cm}^3/\text{s}) \\ k_{r9} &= 2.3 \times 10^{-8} T_e^{-4.5} \end{aligned}$$

なお $k_{r3} \sim k_{r9}$ から $k_{f3} \sim k_{f9}$ を計算する際には平衡定数に種々の粗い近似を用いる。例えば電子状態の分配関数 f^e は N_2 、 N 、 N_2^+ 、 N^+ についてそれぞれ

$$f_{N_2}^e \cong 1, f_N^e \cong 4, f_{N_2^+}^e \cong 2, f_{N^+}^e \cong 9$$

³¹⁾ とする。また N_2 および N_2^+ の振動および回転の分配関数はほぼ等しいとし、これらの比が平衡定数に含まれる場合はその比を 1 とする。より正確な平衡定数は後述のように貯気槽状態や計算の出発値を計算する際に必要となるが、 N_2 および N の解離および電離平衡定数は(3.59)～(3.61)のようになる。このような粗い近似は $k_{r3} \sim k_{r9}$ の実験値に含まれる大きな不確かさ^{15), 16)}の故に許されるであろう。

最後に N_2 の分子振動の方程式について考える。振動状態が励起された N_2^* の分子振動のエネルギー e_{vN_2} が、流れの局所的な温度 T で決まる平衡状態の振動エネルギー e_{v,e,N_2} に緩和するのに有限の時間を必要とする。分子 1 個当たりの振動エネルギー e_{v,N_2} の緩和をあらわす(1.10)は現在の場合

$$v \frac{d e_{vN_2}}{dx} = \dot{e}_{vN_2}, \quad (3.23)$$

$$\dot{e}_{vN_2} = (e_{v,e,N_2} - e_{vN_2}) / \tau, \quad (3.24)$$

$$e_{v,e,N_2} = \frac{k T_{vib,N_2}}{e^{T_{vib,N_2}/T} - 1} \quad (3.25)$$

但し N_2 について $T_{vib,N_2} = 3340^\circ\text{K}$ である。また振動の緩和時間 τ は、Appleton の実験値²⁹⁾

$$\tau = \frac{1}{p} 10^{(102T^{-1/3} - 11.24)} \quad (\text{s}) \quad (3.26)$$

を用いる。 P は流れの圧力で単位は気圧である。

3.1.2 電子のエネルギー方程式

2原子分子気体の場合も(1.7)から

$$n_e v \frac{d}{dx} \left(\frac{3}{2} k T_e \right) + n_e k T_e \frac{dv}{dx} = Q_{el}^e + Q_{in}^e \quad (3.27)$$

現在の場合電子の他の粒子との非弾性衝突は(3.9)の N との衝突による電離反応だけであり、その過程の起る割合は(3.9)で新たに生じる電子の数($/\text{cm}^3 \cdot \text{s}$)に等しい。

このとき電子は N の電離電圧に相当する運動エネルギーを失うので

$$\begin{aligned} Q_{in}^e &= -(\dot{n}_e)_0 E_{iN} \\ &= -(k_{f_9} n_N n_e - k_{r_9} n_{N^+} n_e^2) k T_{iN} \end{aligned} \quad (3.28)$$

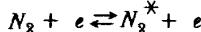
となる。^{*}但し $(\dot{n}_e)_0$ は(3.9)の反応で単位時間に単位体積中に発生する電子の数、 $T_{iN} = E_{iN} / k = 1.686 \times 10^5$ °K、 $E_{iN} = 14.54$ eVは N の電離電圧である。

さて電子と他の粒子との弾性衝突は $e - N_2$ 、 $e - N$ 、 $e - N_2^+$ 、 $e - N^+$ が考えられる。即ち

$$Q_{el}^e = Q_{el}^{eN_2} + Q_{el}^{eN} + Q_{el}^{eN_2^+} + Q_{el}^{eN^+}$$

これらの各項はそれぞれ $e - N_2$ 、 $e - N$ 、 $e - N_2^+$ 、 $e - N^+$ 弾性衝突により電子が単位時間に単位体積中で失う運動エネルギーをあらわすが、これらは単原子気体の場合の

註* 本報告では電子の関係する非弾性衝突過程としては(3.9)のみであるとする。しかしながら文献(32)では、特に弱電離したチッ素の膨張流では次の過程



による N_2 の分子振動の励起と失活が、(3.9)による N の電離より影響が大きい可能性があると指摘している。このような過程を考慮すると、(3.27)の Q_{in}^e は、 $e - N$ 衝突電離の効果をあらわす項(3.28)の外に、上記の分子振動の励起、失活をあらわす項の和

$$Q_{in}^e = Q_{in}^{eN} + Q_{in}^{eN_2^*} \quad (3.28a)$$

であると考えられる。また N_2 の振動緩和時間 τ は ϕ を N_2 に対する電子のモル分率として

$$1/\tau = (1-\phi)/\tau_{N_2} + \phi/\tau_e \quad (3.28a)$$

とする必要がある。但し τ_{N_2} は(3.26)であたえられる緩和時間、 τ_e は上記の過程による緩和時間で、I.R.Hurle [J. chem. Phys. Vol. 41 (1964) pp. 3592-3603]により計算されている。この場合

$$Q_{in}^{eN_2^*} = -n_{N_2} \phi (e_{eN_2^*} - e_{vN_2}) / \tau_e$$

となるであろう。但し $n_{N_2}^*$ は振動励起された N_2^* の数密度で、 N_2 と温度 T で熱平衡にあるとすると、

$$n_{N_2}^* = n_{N_2} e^{-T_{vib} N_2^* / T}$$

(3.26)の代りに(3.26a)を、(3.28)の代りに(3.28a)を用いて計算した結果は、電子温度がより高い値が得られ、実際の膨張流の状態により近いのではないかと考えられる。このような場合については別の機会に報告する。

(2.9)と全く同様と考えられるので

$$\begin{aligned} Q_{el}^e &= 3n_e k (T - T_e) \left(\frac{m_e}{M_{N_2}} \nu_{eN_2} + \frac{m_e}{M_N} \nu_{eN} + \frac{m_e}{M_{N_2^+}} \nu_{eN_2^+} \right. \\ &\quad \left. + \frac{m_e}{M_{N^+}} \nu_{eN^+} \right) \\ &= 3n_e \frac{m_e}{M_N} k (T - T_e) \left(\frac{1}{2} \nu_{eN_2} + \nu_{eN} + \frac{1}{2} \nu_{eN_2^+} + \nu_{eN^+} \right) \\ &= 3n_e \frac{m_e}{M_N} \left(\frac{8 k T_e}{\pi m_e} \right)^{1/2} k (T - T_e) \left(\frac{1}{2} n_{N_2} \sigma_{eN_2} \right. \\ &\quad \left. + n_{N^+} \sigma_{eN} + \frac{1}{2} n_{N_2^+} \sigma_{eN_2^+} \right. \\ &\quad \left. + n_{N^+} \sigma_{eN^+} \right) \end{aligned} \quad (3.29)$$

と書くことができる。但し ν_{eN_2} 等はそれらの添字に対応する弾性衝突の周波数、 σ_{eN_2} 等は同様に衝突断面積である。これらのうち $\sigma_{eN_2^+}$ と σ_{eN^+} は单原子気体の場合と同様で

$$\sigma_{eN_2^+} = \sigma_{eN^+} = \sigma_{ei} = 1.95 \times 10^{-6} T_e^{-2} \ln(1.53 \times 10^8 \frac{T_e^3}{n_e}) \quad (\text{cm}^2) \quad (3.30)$$

また σ_{eN_2} についてはLordi および Dunn³²⁾の文献に見出されるものを用いる。即ち

$$\begin{aligned} \sigma_{eN_2} &= 5.26 \times 10^{-16} + 2.17 \times 10^{-19} T_e - 1.44 \times 10^{-28} T_e^2 \\ &\quad + 2.35 \times 10^{-28} T_e^3 + 1.01 \times 10^{-33} T_e^4 \quad (\text{cm}^2) \end{aligned} \quad (3.31)$$

最後に σ_{eN} については適当なデータが見当らないのであるが、ここではMassey および Burhop³³⁾所載の $e - N$ 全衝突断面積の実験値を次のように T_e の関数として近似的にあらわして用いることにする。

$$\sigma_{eN} = 1.6 \times 10^{-17} T_e^{1/3} \quad (\text{cm}^2) \quad (3.32)**$$

(3.30)～(3.32)で T_e の単位は°K、 n_e の単位は cm^{-3} とする。

3.1.3 状態方程式

熱的状態方程式(1.7)は

註** この式で表される実験値は電子の熱運動のエネルギーが比較的大きい場合(約2 eV以上)のもので、より低温では σ_{eN} は T_e の減少と共に増大を示す。即ち文献(17)p.139の図5.4に示される σ_{eN} のデータは $T_e \lesssim 7000$ °Kで

$$\sigma_{eN} = 2.94 \times 10^{-16} + 4.83 \times 10^{-19} / T_e - 3.25 \times 10^{-9} / T_e^2 \quad (\text{cm}^2)$$

のように表わすことができる。中間の T_e では σ_{eN} が極小になるとと思われるが、その付近での適当なデータは見当らない。しかしながら(3.32)の代りに上式を用いて計算した結果は、貯氷槽温度 10^4 °K、圧力1気圧の例で T_e が最大約5%低くなり、 $n_{N_2^+}$ 、 n_e が最大約5%減少する外は、流れの巨視的諸量にはほとんど変化はみられなかった。

$$\begin{aligned} p &= n_{N_2} k T + n_N k T + n_{N_2^+} k T + n_{N^+} k T + n_e k T_e \\ &= \rho (\gamma_{N_2} + \gamma_N + \gamma_e) k T + \rho \gamma_e k T_e \end{aligned} \quad (3.33)$$

同様にして熱量的状態方程式(1.8)は

$$h = u_t + u_r + u_v + u_e + P/\rho \quad (3.34)$$

但し u_t , u_r , u_v , u_e は粒子の並進, 回転, 振動および電子状態の内部エネルギーで, 回転および振動は N_2 と N_2^+ だけについて考えればよいから

$$\begin{aligned} u_t &= \frac{3}{2} (\gamma_{N_2} + \gamma_{N_2^+} + \gamma_N + \gamma_{N^+}) k T + \frac{3}{2} \gamma_e k T_e, \\ u_r &= (\gamma_{N_2} + \gamma_{N_2^+}) k T, \\ u_v &= \gamma_{N_2} e_{vN_2} + \gamma_{N_2^+} e_{vN_2^+} \\ &= \gamma_{N_2} e_{vN_2} + \gamma_{N_2^+} \cdot \frac{k T_{vib\ N_2^+}}{e^{T_{vib\ N_2^+}/T-1}}, \\ u_e &= u_{N_2}^e + u_N^e + u_{N_2^+}^e + u_{N^+}^e \\ &\cong u_{N_2^+}^e + u_{N^+}^e \\ &\cong \gamma_{N_2^+} g_{1N_2^+} k T_{x1N_2^+} e^{-T_{x1N_2^+}/T} \\ &\quad + \gamma_N k (g_{1N^+} T_{x1N^+} e^{-T_{x1N^+}/T} \\ &\quad + g_{2N^+} T_{x2N^+} e^{-T_{x2N^+}/T} \\ &\quad + g_{3N^+} T_{x3N^+} e^{-T_{x3N^+}/T}) \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} \text{但し } T_{vib\ N_2^+} &= 3126^\circ\text{K}, \\ g_{1N_2^+} &= 4, \quad g_{1N^+} = 3, \quad g_{2N^+} = 5, \quad g_{3N^+} = 5, \\ T_{x1N_2^+} &= 12972^\circ\text{K}, \\ T_{x1N^+} &= 70.645^\circ\text{K}, \quad T_{x2N^+} = 188.48^\circ\text{K}, \\ T_{x3N^+} &= 22035^\circ\text{K} \end{aligned}$$

³¹⁾ $T_{vib\ N_2^+}$ は N_2^+ の振動の特性温度, $g_{1N_2^+}$, $g_{1N^+} \sim g_{3N^+}$ は N_2^+ , N^+ の電子状態の統計的重率, $T_{x1N_2^+}$, $T_{x1N^+} \sim T_{x3N^+}$ は N_2^+ , N^+ の電子状態のエネルギー単位を温度であらわしたものである。上式では N_2^+ の振動のエネルギー $e_{vN_2^+}$ は温度 T で平衡にあると仮定し, また電子状態の温度もその粒子の温度に等しいとしてある。(3.34)には以上の各項の外に, 絶対 0 度で N_2 分子の静止している状態を内部エネルギーの零点を選んだ分配関数を用いることにより, 次の項

$$\frac{1}{2} D_{N_2} \gamma_N + E_{iN_2} \gamma_{N_2^+} + \left(\frac{1}{2} D_{N_2} + E_{iN} \right) \gamma_{N^+}$$

が付加する。但し

$$\begin{aligned} D_{N_2} &= 9.76 \text{ eV}, \\ E_{iN_2} &= 15.5 \text{ eV}, \\ E_{iN} &= 14.54 \text{ eV} \end{aligned}$$

はそれぞれ N_2 の解離電圧と電離電圧, N の電離電圧である。以上により (3.34) は

$$h = \frac{7}{2} (\gamma_{N_2} + \gamma_{N_2^+}) k T + \frac{5}{2} (\gamma_N + \gamma_{N^+}) k T + \frac{5}{2} \gamma_e k T_e$$

$$\begin{aligned} &+ \gamma_{N_2} e_{vN_2} + \frac{\gamma_{N_2^+} k T_{vib\ N_2^+}}{e^{T_{vib\ N_2^+}/T-1}} + \gamma_{N_2^+} g_{1N_2^+} k T_{x1N_2^+} \\ &e^{-T_{x1N_2^+}/T} + \gamma_N k (g_{1N^+} T_{x1N^+} e^{-T_{x1N^+}/T} \\ &+ g_{2N^+} T_{x2N^+} e^{-T_{x2N^+}/T} + g_{3N^+} T_{x3N^+} e^{-T_{x3N^+}/T}) \\ &+ \frac{1}{2} D_{N_2} \gamma_N + E_{iN_2} \gamma_{N_2^+} + \left(\frac{1}{2} D_{N_2} + E_{iN} \right) \gamma_{N^+} \end{aligned} \quad (3.35)$$

となる。なお上式で $\gamma_{N_2^+}$ のかかる項はこの値が小さいので省略することもできる。

3.1.4 基礎方程式の無次元化と変形

rate 方程式 (3.10) ~ (3.14), 電子のエネルギー方程式 (3.27), N_2 の振動エネルギーの式 (3.23) を巨視的な保存の式 (1.2) ~ (1.4), および状態方程式 (3.33), (3.35) と連立させて, (1.1) であたえられる断面形をもつノズルの中の流れを解析するために, 前章の单原子気体の場合の類推により次のような無次元化のためのパラメータを導入する。

$$T_d = \frac{D_{N_2}}{k} = 1.132 \times 10^5 \quad (\text{°K}),$$

$$\rho_d = T_d^{1/2} \left\{ \frac{M_N (\pi M_N k)^{3/2}}{h^3} T_r \right\} = 79.27 \text{ (g/cm³)},$$

$$n_d = \frac{\rho_d}{2 M_N} = 1.692 \times 10^{24} \quad (\text{cm}^{-3}),$$

$$P_d = \frac{D_{N_2}}{2 M_N} \rho_d = 2.610 \times 10^7 \text{ (atm)},$$

$$h_d = \frac{D_{N_2}}{2 M_N} = 7.973 \times 10^8 \text{ (cal/g)},$$

$$v_d = \left(\frac{D_{N_2}}{2 M_N} \right)^{1/2} = 5.78 \times 10^5 \text{ (cm/s)},$$

$$x_d = x_i = A^{1/n} / C \quad (\text{cm})$$

但し ρ_d の式において $T_r = 2.86^\circ\text{K}$ は N_2 の分子回転の特性温度である。密度を無次元化するためのパラメータ ρ_d としてこのような値を用いる理由は後述のように流れの出発点が貯氣槽であり, そこでの解離平衡を記述する Saha の式を無次元化するパラメータとして適当であることによる。

無次元化された方程式は, $x/x_d = \xi$ とすると, rate 方程式 (3.16) ~ (3.20) は

$$\rho v \frac{d\gamma_{N_2}}{d\xi} = \Phi \dot{n}_{N_2}, \quad (3.36)$$

$$\rho v \frac{d\gamma_N}{d\xi} = \Phi \dot{n}_N, \quad (3.37)$$

$$\rho v \frac{d\gamma_{N_2^+}}{d\xi} = \Phi \dot{n}_{N_2^+}, \quad (3.38)$$

$$\rho v \frac{d\gamma_{N^+}}{d\xi} = \Phi \dot{n}_{N^+}, \quad (3.39)$$

$$\rho v \frac{d\gamma_e}{d\xi} = \phi \dot{n}_e \quad (3.40)$$

$$\text{但し } \phi = \frac{2 M_N}{\rho_d v_d} x_d = 1.022 \times 10^{-80} x_d (\text{cm}^3 \cdot \text{s}) \quad (3.41)$$

これらの式の間には荷電と核種の保存 (3.15), (3.21) から

$$\frac{d\gamma_e}{d\xi} = \frac{d\gamma_{N_2^+}}{d\xi} + \frac{d\gamma_{N^+}}{d\xi} \quad (3.42)$$

$$2 \frac{d\gamma_{N_2}}{d\xi} + \frac{d\gamma_N}{d\xi} + 2 \frac{d\gamma_{N_2^+}}{d\xi} + \frac{d\gamma_{N^+}}{d\xi} = 0 \quad (3.43)$$

の関係がある。 \dot{n}_{N_2} , \dot{n}_N 等も適当に無次元化してあるものとする。振動エネルギーの式 (3.23) は

$$v \frac{de_{vN_2}}{d\xi} = \dot{e}_{vN_2} = \frac{1}{\tau} (e_{vN_2} - e_{vN_2}) \quad (3.44)$$

但し τ は (3.26) を x_d / v_d で無次元化してあるものとする。電子のエネルギー方程式 (3.27) は

$$\frac{3}{2} v \frac{dT_e}{d\xi} + T_e \frac{dv}{d\xi} = Q_{el}^e + Q_{in}^e \quad (3.45)$$

但し (3.27) の Q_{el}^e , Q_{in}^e を $n_e k$ で割ったものを (3.45) ではあらためて Q_{el}^e , Q_{in}^e と書く。これらも適当に無次元化してあるものとする。状態方程式 (3.33), (3.35) は

$$p = \rho (\gamma_{N_2} + \gamma_N + \gamma_e) T + \rho \gamma_e T_e, \quad (3.46)$$

$$h = \frac{7}{2} (\gamma_{N_2} + \gamma_{N_2^+}) T + \frac{5}{2} (\gamma_N + \gamma_{N^+}) T + \frac{5}{2} \gamma_e T_e \\ + \gamma_{N_2} e_{vN_2} + \frac{\gamma_{N_2^+} T_{vibN_2^+}}{e^{T_{vibN_2^+}/T} - 1} \\ + \gamma_{N_2^+} g_{1N_2^+} T_{x1N_2^+} e^{-T_{x1N_2^+}/T} + \gamma_{N^+} \\ (g_{1N^+} T_{x1N^+} e^{-T_{x1N^+}/T} + g_{2N^+} T_{x2N^+} e^{-T_{x2N^+}/T})$$

$$+ g_{3N^+} T_{x3N^+} e^{-T_{x3N^+}/T} + \frac{1}{2} \gamma_N + I_{N_2} \gamma_{N_2^+} \\ + \left(\frac{1}{2} + I_N \right) \gamma_{N^+} \quad (3.47)$$

但し $T_{vibN_2^+}$ 等は無次元化されて次のようになる。

$$T_{vibN_2^+} = 0.02762, \quad T_{x1N_2^+} = 0.1146,$$

$$T_{x1N^+} = 0.0006241, \quad T_{x2N^+} = 0.001665,$$

$$T_{x3N^+} = 0.1947,$$

$$I_{N_2} = E_{iN_2} / D_{N_2} = 1.588,$$

$$I_N = E_{iN} / D_{N_2} = 1.4905$$

(3.36) ~ (3.47) を無次元化された保存の式 (1.2) ~ (1.4) と連立させることにより γ_{N_2} , γ_N , $\gamma_{N_2^+}$, γ_{N^+} , γ_e , e_{vN_2} , v , ρ , p , h , T , T_e の諸量を計算することができる。この計算をおこなうため (3.46), (3.47) を ξ で微分し $dP/d\xi$, $dh/d\xi$ を計算することにより単原子気体の場合の (2.30) ~ (2.37) と同様な 1 階連立常微分方程式の系を得る。これらは Bayley¹²⁾ の記法にならって

$$(B) \frac{dW}{d\xi} = C \quad (3.48)$$

と書くことができる。但し W , C は次のベクトルである。

$$W^T = (\gamma_{N_2}, \gamma_N, \gamma_{N_2^+}, \gamma_{N^+}, \gamma_e, \rho, p, h, e_{vN_2}, T, T_e, v),$$

$$C^T = (\phi \dot{n}_{N_2}, \phi \dot{n}_N, \phi \dot{n}_{N_2^+}, \phi \dot{n}_{N^+}, \phi \dot{n}_e, 0, 0, 0, 0, \dot{e}_{vN_2} - A_\xi / A, Q_{el}^e + Q_{in}^e)$$

但し

$$\frac{A_\xi}{A} = \frac{1}{A} \frac{dA}{d\xi} = \begin{cases} -n |\xi|^{n-1} / (1 + |\xi|^n), & \xi \leq 0 \\ n \xi^{n-1} / (1 + \xi^n), & \xi > 0 \end{cases} \quad (3.49)$$

は (2.28) の ξ 微分によって得られる。また (B) は次のような 12 行 × 12 列の行列である。

$$(B) = \begin{bmatrix} \rho v, & 0, & 0, & 0, & 0, & 0, & 0, & 0, & 0, & 0, & 0, & 0 \\ 0, & \rho v, & 0, & 0, & 0, & 0, & 0, & 0, & 0, & 0, & 0, & 0 \\ 0, & 0, & \rho v, & 0, & 0, & 0, & 0, & 0, & 0, & 0, & 0, & 0 \\ 0, & 0, & 0, & \rho v, & 0, & 0, & 0, & 0, & 0, & 0, & 0, & 0 \\ 0, & 0, & 0, & 0, & \rho v, & 0, & 0, & 0, & 0, & 0, & 0, & 0 \\ 0, & 0, & 0, & 0, & 0, & 0, & 1/\rho, & 0, & 0, & 0, & 0, & v \\ 0, & 0, & 0, & 0, & 0, & 0, & 0, & 1, & 0, & 0, & 0, & v \\ -\rho T, & -\rho T, & 0, & 0, & -\rho(T+T_e), & -p/\rho, & 1, & 0, & 0, & -\rho(\gamma_{N_2} + \gamma_N - \rho \gamma_e), & 0 \\ -\partial h / \partial \gamma_{N_2}, & -\partial h / \partial \gamma_N, & -\partial h / \partial \gamma_{N_2^+}, & -\partial h / \partial \gamma_{N^+}, & -\partial h / \partial \gamma_e, & 0, & 0, & 1, & -\gamma_{N_2}, & -\partial h / \partial T, & -\partial h / \partial T_e, & 0 \\ 0, & 0, & 0, & 0, & 0, & 0, & 0, & 0, & v, & 0, & 0, & 0 \\ 0, & 0, & 0, & 0, & 0, & 1/\rho, & 0, & 0, & 0, & 0, & 0, & 1/v \\ 0, & 0, & 0, & 0, & 0, & 0, & 0, & 0, & 0, & 0, & 0, & \frac{3}{2} v, & T_e \end{bmatrix}$$

但し $\partial h / \partial \gamma_{N_2}$ 等は (3.47) を微分することにより次のように得られる。

$$\frac{\partial h}{\partial \gamma_{N_2}} = \frac{7}{2} T + e_{vN_2},$$

$$\frac{\partial h}{\partial \gamma_N} = \frac{5}{2} T + \frac{1}{2},$$

$$\frac{\partial h}{\partial \gamma_{N+}} = \frac{7}{2} T + \frac{T_{vibN_2+}}{e^{T_{vibN_2+}/T} - 1} + g_{1N_2+} T_{x1N_2+} \\ e^{-T_{x1N_2+}/T} + I_{N_2},$$

$$\frac{\partial h}{\partial \gamma_{N+}} = \frac{5}{2} T + g_{1N+} T_{x1N+} e^{-T_{x1N+}/T} + g_{2N+} T_{x2N+} \\ e^{-T_{x2N+}/T} + g_{3N+} T_{x3N+} e^{-T_{x3N+}/T} + \frac{1}{2} \\ + I_N,$$

$$\frac{\partial h}{\partial \gamma_e} = \frac{5}{2} T_e,$$

$$\frac{\partial h}{\partial T} = \frac{7}{2} (\gamma_{N_2} + \gamma_{N+}) + \frac{5}{2} (\gamma_N + \gamma_{N+}) \\ + \frac{\gamma_{N_2+} (T_{vibN_2+}/T)^2}{(e^{T_{vibN_2+}/T} - 1)} e^{T_{vibN_2+}/T} \\ + \gamma_{N_2+} g_{1N_2+} (T_{x1N_2+}/T)^2 e^{-T_{x1N_2+}/T} \\ + \gamma_{N+} \{ g_{1N+} (T_{x1N+}/T)^2 e^{-T_{x1N+}/T} \\ + g_{2N+} (T_{x2N+}/T)^2 e^{-T_{x2N+}/T} \\ + g_{3N+} (T_{x3N+}/T)^2 e^{-T_{x3N+}/T} \},$$

$$\frac{\partial h}{\partial T_e} = \frac{5}{2} \gamma_e$$

その結果、(3.48) から例えば $dv/d\xi$ を求めると

$$\frac{dv}{d\xi} = \frac{det(\mathbf{B}_v)}{det(\mathbf{B})} = \frac{B_v}{B} \quad (3.50)$$

但し (\mathbf{B}_v) は行列 (\mathbf{B}) の第12列をベクトル \mathbf{C} の各成分でおきかえて得られる行列である。上式の B および B_v は次のようになる。

$$B = (\rho \gamma_e T_e + \frac{3}{2} p) \frac{\partial h}{\partial T} - \rho T_e (\gamma_{N_2} + \gamma_N + \gamma_e) \frac{\partial h}{\partial T_e} \\ + \frac{3}{2} \rho v^2 (\gamma_{N_2} + \gamma_N + \gamma_e) - \frac{3}{2} \rho v^2 \frac{\partial h}{\partial T}, \quad (3.51)$$

$$B_v = \frac{3}{2} \phi \left[\dot{n}_{N_2} \left\{ T \frac{\partial h}{\partial T} - (\gamma_{N_2} + \gamma_N + \gamma_e) \frac{\partial h}{\partial \gamma_{N_2}} \right\} \right. \\ \left. + \dot{n}_N \left\{ T \frac{\partial h}{\partial T} - (\gamma_{N_2} + \gamma_N + \gamma_e) \frac{\partial h}{\partial \gamma_N} \right\} \right. \\ \left. - \dot{n}_{N+} (\gamma_{N_2} + \gamma_N + \gamma_e) \frac{\partial h}{\partial \gamma_{N+}} - \dot{n}_{N+} (\gamma_{N_2} + \gamma_N + \gamma_e) \right]$$

$$\frac{\partial h}{\partial \gamma_{N+}} + \dot{n}_e \left\{ (T + T_e) \frac{\partial h}{\partial T} - (\gamma_{N_2} + \gamma_N + \gamma_e) \frac{\partial h}{\partial \gamma_e} \right\} \\ - \frac{3}{2} \dot{e}_{vN_2} \rho \gamma_{N_2} (\gamma_{N_2} + \gamma_N + \gamma_e) - \frac{3}{2} \frac{A_e}{A} v p \frac{\partial h}{\partial T} \\ - (Q_{el}^e + Q_{in}^e) \rho \left\{ (\gamma_{N_2} + \gamma_N + \gamma_e) \frac{\partial h}{\partial T_e} - \gamma_e \frac{\partial h}{\partial T} \right\} \quad (3.52)$$

その他の量の ξ 微分は $dv/d\xi$ を用いて書くことができる。即ち

$$\frac{d\rho}{d\xi} = - \frac{\rho}{v} \frac{dv}{d\xi} - \frac{\rho}{A} \frac{dA}{d\xi}, \quad (3.53)$$

$$\frac{dp}{d\xi} = - \rho v \frac{dv}{d\xi}, \quad (3.54)$$

$$\frac{dh}{d\xi} = - v \frac{dv}{d\xi}, \quad (3.55)$$

$$\frac{dT_e}{d\xi} = \frac{2}{3v} (Q_{el}^e + Q_{in}^e) - \frac{2}{3v} T_e \frac{dv}{d\xi}, \quad (3.56)$$

$$\frac{dT}{d\xi} = \frac{1}{\rho (\gamma_{N_2} + \gamma_N + \gamma_e)} \left\{ \frac{dp}{d\xi} - \frac{p}{\rho} \frac{d\rho}{d\xi} - \rho \gamma_e \frac{dT_e}{d\xi} \right. \\ \left. - \rho T \left(\frac{d\gamma_{N_2}}{d\xi} + \frac{d\gamma_N}{d\xi} \right) - \rho (T + T_e) \frac{d\gamma_e}{d\xi} \right\} \quad (3.57)$$

これらの方程式 (3.50), (3.53) ~ (3.57) を rate 方程式 (3.37) ~ (3.43), 振動エネルギーの式 (3.44) と共に適当な出発値をあたえることにより数値的に解くことができる。

なお (3.50) から明らかなように

$$det(\mathbf{B}) = B = 0$$

となるような点では (3.50), (3.53) ~ (3.57) は特異性を示すので单原子気体の場合と同様な外挿法により避けるものとする。この点は (3.51) から

$$a_e^2 = \frac{\frac{\partial h}{\partial T} \left\{ \frac{5}{2} \gamma_e T_e + \frac{3}{2} (\gamma_{N_2} + \gamma_N + \gamma_e) T \right\} - \frac{\partial h}{\partial T_e} (\gamma_{N_2} + \gamma_N + \gamma_e) T_e}{\frac{3}{2} \frac{\partial h}{\partial T} - \frac{3}{2} (\gamma_{N_2} + \gamma_N + \gamma_e)} \quad (3.58)$$

とおくと

$$M_c = v/a_c = 1$$

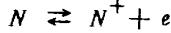
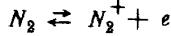
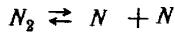
となる点であることがわかる。なお低温で γ_{N_2} 以外はすべて 0 の場合 (3.58) は $a_c^2 = 7p/5\rho$ に帰着する。 $M_c = 1$ となる点では (3.50) から $B_v = 0$ でなければならないが、この点は (3.52) の各項の符号をしらべることにより、一般に

$$A_e/A > 0$$

であることがわかり、このような「音速点」がスロート ($\xi=0$) より下流にあることがわかる。

3.1.5 貯気槽状態

(3.50), (3.53) ~ (3.57) を rate 方程式。振動エネルギーの式と共に適当な出発値をあたえて解くために、まず貯気槽の状態量をできるだけ正確に知る必要がある。さきに plasma 風胴のプレナム室の状態量を知るために解離するチッ素の熱平衡状態を計算したが、ここでは電離も含めて計算する。貯気槽は平衡状態にあるとするときのよう分解離および電離平衡



が成立しており、これらの平衡定数を K_1 , K_2 , K_3 とすると、それに対応する Saha の式は無次元形で

$$K_1 = \frac{n_N^2}{n_{N_2}} = \frac{\rho \gamma_N^2}{\gamma_{N_2}} = 64 T^{1/2} (1 - e^{-T_{vib} N_2/T}) e^{-I_N/T}, \quad (3.59)$$

$$\begin{aligned} K_2 &= \frac{n_{N_2^+} n_e}{n_{N_2}} = \frac{\rho \gamma_{N_2^+} \gamma_e}{\gamma_{N_2}} \\ &= \frac{0.2550 T^{3/2} (1 - e^{-T_{vib} N_2/T}) (1 + 2e^{-T_{x1N_2^+}/T})}{1 - e^{-T_{vib} N_2^+/T}} \\ &\quad e^{-I_{N_2^+}/T}, \end{aligned} \quad (3.60)$$

$$\begin{aligned} K_3 &= \frac{n_{N^+} n_e}{n_N} = \frac{\rho \gamma_{N^+} \gamma_e}{\gamma_N} = 2.714 \times 10^{-2} T^{3/2} \\ &\quad \times (1 + 3e^{-T_{x1N^+}/T} + 5e^{-T_{x2N^+}/T} + 5e^{-T_{x3N^+}/T}) \\ &\quad e^{-I_N/T} \end{aligned} \quad (3.61)$$

となる。但し $T_{vib} N_2$ は無次元化した N_2 の振動温度で
 $T_{vib} N_2 = 0.02951$

その他の無次元化した $T_{vib} N_2^+$ 等の値は熱量的状態方程式 (3.47) におけるものと同じである。なお荷電交換(3.3) および再結合電離(3.4)の平衡状態の平衡定数は、 K_1 , K_2 , K_3 を用いると、それぞれ K_2/K_1 , K_2/K_3 に等しく、したがってそれらの平衡を記述する Saha の式は (3.59) ~ (3.61) と独立でない。それ故貯気槽状態は N_2 や N の解離および電離平衡を記述する上記 3 式に、荷電の保存 (3.15) と状態方程式

$$p = (n_{N_2} + n_N + 2n_e) T \quad (3.62)$$

を連立させることにより、貯気槽状態

$$T = T_0, \quad p = p_0$$

をあたえると、その他の状態量が計算される。即ちこれらの式を適当に消去して得られる次式

$$\frac{n_N^2}{K_1} + n_N + 2 \left(\frac{K_2}{K_1} n_N^2 + K_3 n_N \right)^{1/2} - \frac{p_0}{T_0} = 0 \quad (3.63)$$

から n_N の根を求める。(3.63) の根は例えば Newton 法で求める場合には、その近似値をまず求める必要がある

が、あまり貯気槽温度 T_0 が高くなかった場合にはこの式の K_2 および K_3 を含む項は省略できるから

$$n_N \approx \frac{K_1}{2} \left(\sqrt{1 + \frac{4 p_0}{K_1 T_0}} - 1 \right)$$

として根の近似値を求め、近似をさらに進めると良い結果が得られる。

その他の諸量は

$$\begin{aligned} n_{N_2} &= n_N^2 / K_1, \\ n_e &= (K_2 n_N^2 / K_1 + K_3 n_N)^{1/2}, \\ n_{N_2^+} &= K_2 n_N^2 / K_1 n_e, \\ n_{N^+} &= K_3 n_N / n_e \end{aligned}$$

により計算し

$$\rho = n_{N_2} + n_{N_2^+} + 0.5 (n_N + n_{N^+})$$

から

$$\gamma_s = n_s / \rho, \quad s = N_2, N, N_2^+, N^+, e$$

を計算し、(3.47) で $T = T_e$, $e_{vib} N_2 = e_{vib} N_2$ とした式からエンタルピ γ , 振動エネルギー $e_{vib} N_2$ 等の貯気槽での値を計算することができる。なお比熱等の値は現在の場合必要でない。

3.2 平衡および凍結ノズル流

3.2.1 平衡ノズル流

流速があまり速くなく、反応速度が十分速いとみなすことができるような場合は单原子気体の場合と同様に (3.10) ~ (3.13) において、例えば

$$\begin{aligned} Q_1 &= k_{f1} n_{N_2}^2 - k_{r1} n_N^2 n_{N_2}^2 \\ &= k_{f1} n_{N_2} \left(n_{N_2} - \frac{n_N}{K_1} \right) \end{aligned}$$

において $k_{f1} \rightarrow \infty$ であるために

$$n_{N_2} - \frac{n_N^2}{K_1} = 0$$

即ち解離平衡に対する Saha 式 (3.59) が成立する。同様に他の式から反応(3.2)~(3.9)に対する平衡をあらわす式が得られ、これらの中で互いに独立のものは (3.59)~(3.61) の 3 つであることがわかる。したがって平衡ノズル流の問題はこの 3 式と状態方程式および巨視的な保存の式を連立させて解くことができる。流れは貯気槽から平衡であるから常に $T = T_e$ であり、また $e_{vib} N_2 = e_{vib} N_2$ である。

以下では簡単のために解離反応(3.1), (3.2)のみが平衡にあり、他の反応は起らない(凍結)場合を考える。解離度 α を

$$\begin{aligned} \alpha &= \frac{n_N M_N}{n_{N_2} M_{N_2} + n_N M_N} = \frac{n_N}{2 n_{N_2} + n_N} \\ &= \frac{\gamma_N}{2 \gamma_{N_2} + \gamma_N} = \frac{1}{2} \gamma_N \end{aligned} \quad (3.64)$$

により定義すると、無次元形で次の各式

$$p = \rho T (1+\alpha), \quad (3.65)$$

$$h = \frac{7+3\alpha}{2} T + (1-\alpha) e_v + \alpha, \quad (3.66)$$

$$e_v = e_{vibN_2} = \frac{T_{vibN_2}}{e^{T_{vibN_2}/T} - 1}, \quad (3.67)$$

$$\frac{\alpha^2}{1-\alpha} = \frac{K_1}{\rho} = \frac{64 T^{1/2}}{\rho} (1 - e^{-T_{vibN_2}/T}) e^{-1/T}, \quad (3.68)$$

および巨視的な保存の式

$$\frac{1}{\rho} \frac{d\rho}{d\xi} + \frac{1}{v} \frac{dv}{d\xi} + \frac{1}{A} \frac{dA}{d\xi} = 0, \quad (3.69)$$

$$v \frac{dv}{d\xi} + \frac{1}{\rho} \frac{dp}{d\xi} = 0, \quad (3.70)$$

$$v \frac{dv}{d\xi} + \frac{dh}{d\xi} = 0 \quad (3.71)$$

が成立つ。さて (3.65) ~ (3.68) の両辺を ξ で微分し、(3.69) ~ (3.71) に代入し、適当に変形することにより次式を得る。

$$\frac{dv}{d\xi} = - \frac{v}{1-M_e^2} \cdot \frac{1}{A} \frac{dA}{d\xi}, \quad (3.72)$$

但し

$$M_e = v / a_e, \quad (3.73)$$

$$a_e^2 = \gamma_{eq} p / \rho, \quad (3.74)$$

$$\begin{aligned} \gamma_{eq} &= \frac{2}{(2-\alpha)(1+\alpha)} + \frac{\{(1+\alpha)T + \frac{\alpha(1-\alpha)}{2-\alpha}(1+\frac{T}{2}-e_v)\}^2}{\frac{(5+\alpha)(1+\alpha)}{2} T^2 + (1-\alpha^2)e_v^2 e^{T_{vibN_2}/T}} \\ &\quad + \frac{\alpha(1-\alpha^2)}{2-\alpha} (1+\frac{T}{2}-e_v)^2 \\ &= \frac{C_p}{C_v} \frac{2}{(2-\alpha)(1+\alpha)} \end{aligned} \quad (3.75)$$

なお等エントロピ指數 γ_{eq} 、定積比熱 C_v 、および定圧比熱 C_p

$$\begin{aligned} C_v &= \frac{5+\alpha}{2} + (1-\alpha) \frac{e^{T_{vibN_2}/T}}{T^2} \cdot e_v^2 \\ &\quad + \frac{\alpha(1-\alpha)}{T^2(2-\alpha)} (1+\frac{T}{2}-e_v)^2, \\ C_p &= \frac{7+3\alpha}{2} + (1-\alpha) \frac{e^{T_{vibN_2}/T}}{T^2} \cdot e_v^2 \\ &\quad + \frac{1}{2T^2} \alpha(1-\alpha^2) (1+\frac{3T}{2}-e_v)^2 \end{aligned}$$

は著者等がすでに解離平衡にあるチッ素に対して示した公式(文献(20)、(1.15)~(1.17)式)と一致する。

(3.72) から明らかなように $M_e=1$ となる点はスロートと一致する。その他の微分は $dv/d\xi$ を用いてあらわすことができる。例えば

$$\frac{d\rho}{d\xi} = - \frac{\rho M_e^2}{v} \frac{dv}{d\xi}, \quad (3.76)$$

$$\frac{dT}{d\xi} = - \frac{M_e^2}{C_v} \left\{ T(1+\alpha) + \frac{\alpha(1-\alpha)}{2-\alpha} (1+\frac{T}{2}-e_v) \right\} \frac{1}{v} \frac{dv}{d\xi} \quad (3.77)$$

等である。しかしながら必ずしもこれらのすべてを連立させて解く必要はない。即ち (3.69)、(3.71) の積分形

$$\rho v A = \dot{m}, \quad (3.78)$$

$$\frac{1}{2} v^2 + h = h_0 \quad (3.79)$$

から、流量 \dot{m} を正しくあたえることによって得られる (3.72)、および (3.70) から得られる

$$\frac{dp}{d\xi} = - \rho v \frac{dv}{d\xi} \quad (3.80)$$

の解を求めれば、 ρ 、 h 等が計算され、(3.65) ~ (3.68) から a 、 e_v 、 T 等が計算される。特に (3.80) が積分形で書ける場合には、すべての流れの諸量を代数的に計算することができる。一般の平衡流では (3.72) および (3.80) のような微分方程式を解く必要がある。

その解は出発値と流量をあたえ、 $M_e=1$ となる点を外挿によって避け、下流に得られる超音速流として、非平衡流の場合と同様にして(非平衡流の場合より容易に)得ることができる。

なお (3.67)、(3.68) において

$$e_v \cong \frac{T}{2},$$

$$64 T^{1/2} (1 - e^{-T_{vibN_2}/T}) \cong \rho_D \quad (\text{一定})$$

と近似し、 ρ を ρ_D で無次元化すると (3.66)、(3.68) は次の簡単な形

$$h = (4+\alpha) T + \alpha,$$

$$\frac{\alpha^2}{1-\alpha} = e^{-1/T} / \rho$$

になり、Bray²⁾による理想解離気体の場合となり、(3.69) ~ (3.71) が積分できるので、容易に代数的に解くことができる。上記の近似の物理的意味については Lighthill¹⁵⁾ の文献に述べられている。

3.2.2 凍結ノズル流

反応(3.1)~(3.9) が十分おそいか、あるいは全くおこらない場合を考える。この場合には $k_f = k_r = 0$ で

$$\rho v \frac{d\gamma_s}{d\xi} = 0, \quad \gamma_s = \text{一定} \quad (3.81)$$

であり、単位質量中の粒子数が流れの各点で一定であることがわかる。したがって貯氣槽近くのある点 $\xi = \xi_1$ で γ_s をあたえると下流まで γ_s は不変で、またこの点で $T = T_e$ とすると下流まで $T = T_e$ である。いま簡単のために分子振動も凍結であるとする、このような場合には

$$p = (\gamma_{N_2} + \gamma_N + 2\gamma_e) \rho T, \quad (3.82)$$

$$h = \frac{7}{2}(\gamma_{N_2} + \gamma_{N_2^+})T + \frac{5}{2}(\gamma_N + \gamma_{N^+} + \gamma_e)T + \frac{1}{2}\gamma_N + I_{N_2}\gamma_{N_2^+} + (\frac{1}{2} + I_N)\gamma_{N^+} \quad (3.83)$$

が巨視的な保存の式(3.69)～(3.71)と共に成立つ。この場合も平衡ノズル流の場合と同様にして

$$\frac{dv}{d\xi} = -\frac{v}{1 - M_f^2} \frac{1}{A} \frac{dA}{d\xi} \quad (3.84)$$

が成立つことがわかる。但し

$$M_f = v / a_f, \quad (3.85)$$

$$a_f^2 = -\frac{\partial h / \partial \rho}{\partial h / \partial p - 1 / \rho} = \gamma_f p / \rho \\ = \gamma_f (\gamma_{N_2} + \gamma_N + 2\gamma_e) T, \quad (3.86)$$

$$\gamma_f = \frac{\frac{7}{2}(\gamma_{N_2} + \gamma_{N_2^+}) + \frac{5}{2}(\gamma_N + \gamma_{N^+} + \gamma_e)}{\frac{5}{2}(\gamma_{N_2} + \gamma_{N_2^+}) + \frac{3}{2}(\gamma_N + \gamma_{N^+} + \gamma_e)} \\ = \frac{7(n_{N_2} + n_{N_2^+}) + 5(n_N + n_{N^+} + n_e)}{5(n_{N_2} + n_{N_2^+}) + 3(n_N + n_{N^+} + n_e)} \quad (3.87)$$

である。なおこの場合には

$$C_p = (\partial h / \partial T)_p = \frac{7}{2}(\gamma_{N_2} + \gamma_{N_2^+}) + \frac{5}{2}(\gamma_N + \gamma_{N^+} + \gamma_e), \\ C_v = (\partial u / \partial T)_p = \frac{5}{2}(\gamma_{N_2} + \gamma_{N_2^+}) + \frac{3}{2}(\gamma_N + \gamma_{N^+} + \gamma_e)$$

で定圧比熱 C_p 、定積比熱 C_v も一定、 γ_f も一定で比熱比に等しく ($\gamma_f = C_p / C_v$)、巨視的な保存の式(3.78)～(3.80)から

$$\frac{1}{2}v^2 + C_p T = C_p T_0$$

等が成立ち、良く知られた完全気体に対する公式

$$\frac{T_0}{T} = 1 + \frac{\gamma_f - 1}{2} M_f^2$$

等が成立つことがわかる。また

$$dh - dp / \rho = C_p dT - dp / \rho = 0$$

により凍結流では

$$\frac{dp}{d\rho} = \gamma_f \frac{p}{\rho}, \quad p \sim \rho^{\gamma_f}$$

となることがわかる。

一般に(3.87)から、この種の仮想的な流れにおいては

$$\frac{7}{5} \leq \gamma_f \leq \frac{5}{3}$$

であることがわかる。後の参考のために数値例をあげると

$$T_0 = 10^4 \text{ K}, \quad P_0 = 1 \text{ 気圧}; \quad \gamma_f = 1.66$$

$$T_0 = 10^4 \text{ K}, \quad P_0 = 10 \text{ K}; \quad \gamma_f = 1.64$$

$$T_0 = 7 \times 10^3 \text{ K}, \quad P_0 = 1 \text{ K}; \quad \gamma_f = 1.53$$

$$T_0 = 7 \times 10^3 \text{ K}, \quad P_0 = 10 \text{ K}; \quad \gamma_f = 1.45$$

となる。したがって例えば $T_0 = 10^4 \text{ K}$, $P_0 = 10 \text{ 気圧}$ の

2原子分子気体の凍結ノズル流は、上述の完全気体に対する諸公式において $\gamma = \gamma_f = 1.64$ とし、

$$A = \frac{1}{M} \left\{ \frac{2}{\gamma_f + 1} \left(1 + \frac{\gamma_f - 1}{2} M^2 \right) \right\}^{(r_f + 1)/2(r_f - 1)}$$

から $A = A(\xi)$ をあたえて $M = M_f$ を計算する。

3.3 計算および結果

3.3.1 出発値の計算

(3.50), (3.53)～(3.57)を rate 方程式、振動エネルギーの式と共に数値的に解くためには貯氣槽状態と同様の正確さで出発値を計算しておく必要がある。ここでは単原子気体の場合と同様に Hall および Russo の展開法⁴⁾を用いることにする。

この方法では貯氣槽からスロート上流のある点 $\xi = -|\xi_1|$ までは流れはまだ平衡状態を保つと仮定し、この点における流れの諸量を次のように展開する。

$$\begin{aligned} \gamma_s &= \gamma_{s0} + \gamma_{1s} z^n, \quad s = N_2, N, N_2^+, N^+, e \\ p &= p_0 + p_1 z^n, \\ T &= T_0 + T_1 z^n, \\ \rho &= \rho_0 + \rho_1 z^n, \\ h &= h_0 + h_1 z^n, \\ e_{vN_2} &= e_{v0N_2} + e_{v1N_2} z^n, \\ v &= v_1 z^{\frac{n}{2}} \end{aligned} \quad (3.88)$$

但し

$$z = A^{-1/n} = 1 / (1 + \xi^n)^{1/n} \quad (3.89)$$

で、 $z \ll 1$ であると仮定する。

まず巨視的な保存の式(3.69)～(3.71)から、これらの展開した諸量を代入し、両辺の z の同じ次数の項の係数を比較することにより、

$$v_1 = \frac{\dot{m}_0}{\rho_0} z^{\frac{n}{2}}, \quad (3.90)$$

$$p_1 = -\frac{1}{2} \rho_0 v_1^2, \quad (3.91)$$

$$h_1 = -\frac{1}{2} v_1^2 \quad (3.92)$$

を得る。なお(3.90)から

$$v = v_1 z^{\frac{n}{2}} = \frac{\dot{m}_0}{\rho_0 s_1} \quad (3.93)$$

となる。但し $s_1 = 1 + |\xi_1|^n$ である。したがって ρ_0 , s_1 を既知とすれば、流量 \dot{m}_0 の正しい値をあたえることにより、これらの諸量の正しい出発値を得ることができる。なお添字 0 は貯氣槽での状態量を示す。

その他の諸量 ρ_1 , T_1 , γ_{1s} は p_1 , h_1 を用いてあらわすことができる。そのため熱的および熱量的状態方程式(3.46), (3.47)で $T = T_e$ とおいた式、解離および電離

平衡に対する Saha の式 (3.59) ~ (3.61) に (3.88) の展開 但し

した諸量を代入する。まず (3.46) から

$$\frac{\rho_1}{\rho_0} = \frac{p_1}{p_0} - \frac{T_1}{T_0} - \frac{\gamma_{1N_2}}{g_0} - \frac{\gamma_{1N}}{g_0} - \frac{2\gamma_{1e}}{g_0} \quad (3.94)$$

を得る。但し

$$g_0 = \gamma_{0N_2} + \gamma_{0N} + 2\gamma_{0e}$$

とおく。同様に (3.47) から

$$\begin{aligned} \frac{T_1}{T_0} &= \frac{h_1}{G_0 T_0} - \left(\frac{7}{2G_0} + \frac{e_{v0N_2}}{G_0 T_0} \right) \gamma_{1N_2} - \left(\frac{5}{2G_0} + \frac{1}{2G_0 T_0} \right) \gamma_{1N} \\ &\quad - \left(\frac{7}{2G_0} + \frac{e_{v0N_2^+}}{G_0 T_0} + \frac{2T_{x1N_2^+}}{G_0 T_0} e^{-T_{x1N_2^+}/T_0} \right. \\ &\quad \left. + \frac{I_{N_2}}{G_0 T_0} \right) \gamma_{1N_2^+} - \left(\frac{5}{2G_0} + \frac{3T_{x1N^+}}{G_0 T_0} e^{-T_{x1N^+}/T_0} \right. \\ &\quad \left. + \frac{5T_{x2N^+}}{G_0 T_0} e^{-T_{x2N^+}/T_0} + \frac{5T_{x3N^+}}{G_0 T_0} e^{-T_{x3N^+}/T_0} \right. \\ &\quad \left. + \frac{1}{G_0 T_0} (I_N + 0.5) \right) \gamma_{1N^+} - \frac{5}{2G_0} \gamma_{1e} \quad (3.95) \end{aligned}$$

を得る。但し

$$\begin{aligned} G_0 &= \frac{7}{2} (\gamma_{0N_2} + \gamma_{0N_2^+}) + \frac{5}{2} (\gamma_{0N} + \gamma_{0N^+} + \gamma_{0e}) + \\ &\quad \gamma_{0N_2} \frac{e^{T_{vibN_2}/T_0}}{T_0^2} e_{v0N_2}^2 + \gamma_{0N_2^+} \frac{e^{T_{vibN_2^+}/T_0}}{T_0^2} \\ &\quad e_{v0N_2^+}^2 + 2\gamma_{0N_2^+} \left(\frac{T_{x1N_2^+}}{T_0} \right)^2 e^{-T_{x1N_2^+}/T_0} \\ &\quad + \gamma_{0N^+} \left\{ 3 \left(\frac{T_{x1N^+}}{T_0} \right)^2 e^{-T_{x1N^+}/T_0} \right. \\ &\quad \left. + 5 \left(\frac{T_{x2N^+}}{T_0} \right)^2 e^{-T_{x2N^+}/T_0} + 5 \left(\frac{T_{x3N^+}}{T_0} \right)^2 e^{-T_{x3N^+}/T_0} \right\} \end{aligned}$$

また e_{v0N_2} , $e_{v0N_2^+}$ は

$$e_{v0N_2} = \frac{T_{vibN_2}}{e^{T_{vibN_2}/T_0} - 1},$$

$$e_{v0N_2^+} = \frac{T_{vibN_2^+}}{e^{T_{vibN_2^+}/T_0} - 1}$$

なお N_2 の分子振動は $\xi = -|\xi_1|$ でまだ平衡を保つから

$$e_{v1N_2} = \frac{e^{T_{vibN_2}/T_0}}{T_0^2} \cdot e_{v0N_2}^2 T_1 \quad (3.96)$$

を得る。

Saha の式 (3.59) ~ (3.61) から次式を得る。

$$-\frac{\gamma_{1N_2}}{\gamma_{0N_2}} + \frac{2\gamma_{1N}}{\gamma_{0N}} = -\frac{\rho_1}{\rho_0} + A_0 \frac{T_1}{T_0}, \quad (3.97)$$

$$-\frac{\gamma_{1N}}{\gamma_{0N}} + \frac{\gamma_{1N^+}}{\gamma_{0N^+}} + \frac{\gamma_{1e}}{\gamma_{0e}} = -\frac{\rho_1}{\rho_0} + B_0 \frac{T_1}{T_0}, \quad (3.98)$$

$$-\frac{\gamma_{1N_2}}{\gamma_{0N_2}} + \frac{\gamma_{1N_2^+}}{\gamma_{0N_2^+}} + \frac{\gamma_{1e}}{\gamma_{0e}} = -\frac{\rho_1}{\rho_0} + C_0 \frac{T_1}{T_0} \quad (3.99)$$

$$\begin{aligned} A_0 &= \frac{1}{2} + \frac{1}{T_0} + \frac{T_{vibN_2}/T_0}{e^{T_{vibN_2}/T_0} - 1}, \\ B_0 &= \frac{3}{2} + \frac{I_N}{T_0} \\ &\quad + \frac{1}{T_0} \frac{3T_{x1N^+} e^{-T_{x1N^+}/T_0} + 5T_{x2N^+} e^{-T_{x2N^+}/T_0}}{1 + 3e^{-T_{x1N^+}/T_0} + 5e^{-T_{x2N^+}/T_0}} \\ &\quad + \frac{5T_{x3N^+} e^{-T_{x3N^+}/T_0}}{1 + 5e^{-T_{x3N^+}/T_0}}, \\ C_0 &= \frac{3}{2} + \frac{I_{N_2}}{T_0} + \frac{T_{vibN_2}/T_0}{e^{T_{vibN_2}/T_0} - 1} - \frac{T_{vibN_2^+}/T_0}{e^{T_{vibN_2^+}/T_0} - 1} \\ &\quad + \frac{1}{T_0} \frac{2T_{x1N_2^+} e^{-T_{x1N_2^+}/T_0}}{1 + 2e^{-T_{x1N_2^+}/T_0}} \end{aligned}$$

さらに荷電および核種の保存 (3.42), (3.43) から次式が成立つ。

$$\gamma_{1e} = \gamma_{1N_2^+} + \gamma_{1N^+}, \quad (3.100)$$

$$2\gamma_{1N_2} + \gamma_{1N} + 2\gamma_{1N_2^+} + \gamma_{1N^+} = 0 \quad (3.101)$$

以上の (3.94) ~ (3.101) の 8 式から ρ_1 , T_1 , e_{v1N_2} , γ_{1s} ($s = N_2$, N , N_2^+ , N^+ , e) の 8 つの量を計算することができる。この計算をおこなうために (3.94), (3.95) および (3.96) を (3.97) ~ (3.101) に代入し, γ_{1s} のみの式を導出すると

$$G \gamma_{1s} = g_1 \quad (3.102)$$

を得る。但し g_1 は次のベクトル

$$g_1^T = (0, 0, g_3, g_4, g_s),$$

$$g_3 = \frac{h_1}{G_0 T_0} (1 + A_0) - \frac{p_1}{p_0},$$

$$g_4 = \frac{h_1}{G_0 T_0} (1 + B_0) - \frac{p_1}{p_0},$$

$$g_s = \frac{h_1}{G_0 T_0} (1 + C_0) - \frac{p_1}{p_0}$$

また G は次のような行列である。

$$G = \begin{pmatrix} 0 & 0 & 1 & 1 & -1 \\ 2 & 1 & 2 & 1 & 0 \\ G_{31} & G_{32} & G_{33} & G_{34} & G_{35} \\ G_{41} & G_{42} & G_{43} & G_{44} & G_{45} \\ G_{51} & G_{52} & G_{53} & G_{54} & G_{55} \end{pmatrix},$$

但し

$$G_{31} = \left(\frac{7}{2G_0} + \frac{e_{v0N_2}}{G_0 T_0} \right) (1 + A_0) - \frac{1}{g_0} - \frac{1}{\gamma_{0N_2}},$$

$$G_{32} = \left(\frac{5}{2G_0} + \frac{1}{2G_0 T_0} \right) (1 + A_0) - \frac{2}{g_0} + \frac{2}{\gamma_{0N}},$$

$$G_{33} = \left\{ \frac{7}{2G_0} + \frac{1}{G_0 T_0} (e_{v0N_2^+} + 2T_{x1N_2^+} e^{-T_{x1N_2^+}/T_0} + I_{N_2}) \right\} (1 + A_0),$$

$$G_{34} = \left\{ \frac{5}{2G_0} + \frac{1}{G_0 T_0} (3T_{x1N^+} e^{-T_{x1N^+}/T_0} + 5T_{x2N^+} e^{-T_{x2N^+}/T_0} + 5T_{x3N^+} e^{-T_{x3N^+}/T_0} + \frac{1}{2} + I_N) \right\} (1 + A_0),$$

$$G_{35} = \frac{5}{2G_0} (1 + A_0) - \frac{2}{g_0},$$

$$G_{41} = \left(\frac{7}{2G_0} + \frac{e_{v0N_2}}{G_0 T_0} \right) (1 + B_0) - \frac{1}{g_0},$$

$$G_{42} = \left(\frac{5}{2G_0} + \frac{1}{2G_0 T_0} \right) (1 + B_0) - \frac{1}{g_0} - \frac{1}{\gamma_{0N}},$$

$$G_{43} = \left\{ \frac{7}{2G_0} + \frac{1}{G_0 T_0} (e_{v0N_2^+} + 2T_{x1N_2^+} e^{-T_{x1N_2^+}/T_0} + I_{N_2}) \right\} (1 + B_0),$$

$$G_{44} = \left\{ \frac{5}{2G_0} + \frac{1}{G_0 T_0} (3T_{x1N^+} e^{-T_{x1N^+}/T_0} + 5T_{x1N^+} e^{-T_{x1N^+}/T_0} + 5T_{x3N^+} e^{-T_{x3N^+}/T_0} + \frac{1}{2} + I_N) \right\} (1 + B_0) + \frac{1}{\gamma_{0N^+}},$$

$$G_{45} = \frac{5}{2G_0} (1 + C_0) - \frac{2}{g_0} + \frac{1}{\gamma_{0e}},$$

$$G_{51} = \left(\frac{7}{2G_0} + \frac{e_{v0N_2}}{G_0 T_0} \right) (1 + C_0) - \frac{1}{g_0} - \frac{1}{\gamma_{0N_2}},$$

$$G_{52} = \left(\frac{5}{2G_0} + \frac{1}{2G_0 T_0} \right) (1 + C_0) - \frac{1}{g_0},$$

$$G_{53} = \left\{ \frac{7}{2G_0} + \frac{1}{G_0 T_0} (e_{v0N_2^+} + 2T_{x1N_2^+} e^{-T_{x1N_2^+}/T_0} + I_{N_2}) \right\} (1 + C_0) + \frac{1}{\gamma_{0N_2^+}},$$

$$G_{54} = \left\{ \frac{5}{2G_0} + \frac{1}{G_0 T_0} (3T_{x1N^+} e^{-T_{x1N^+}/T_0} + 5T_{x2N^+} e^{-T_{x2N^+}/T_0} + 5T_{x3N^+} e^{-T_{x3N^+}/T_0} + \frac{1}{2} + I_N) \right\} (1 + C_0),$$

$$G_{55} = \frac{5}{2G_0} (1 + C_0) - \frac{2}{g_0} + \frac{1}{\gamma_{0e}}$$

これらを用いると例えば γ_{1N_2} は (3.102) から

$$\gamma_{1N_2} = \frac{G_1}{\det G}, \quad (3.103)$$

$$G_1 = g_3 (G_{43} - G_{44} - G_{45}) (G_{53} - 2G_{54} - G_{55}) + g_4 (G_{52} - G_{54} - G_{55}) (G_{33} - 2G_{34} - G_{35})$$

$$+ g_5 (G_{32} - G_{34} - G_{35}) (G_{43} - 2G_{44} - G_{45}) - g_3 (G_{52} - G_{54} - G_{55}) (G_{43} - 2G_{44} - G_{45}) - g_4 (G_{32} - G_{34} - G_{35}) (G_{53} - 2G_{54} - G_{55}) - g_5 (G_{43} - G_{44} - G_{45}) (G_{33} - 2G_{34} - G_{35})$$

により求めることができる。このようにして求めた γ_1 , ($s = N_2$, N , N_2^+ , N^+ , e) を (3.94), (3.95) に代入し, ρ_1 , T_1 を求め, また (3.96) により e_{v1N_2} を求めることができる。これらを (3.88) に代入すれば $\xi = -|\xi_1|$ における流れの諸量が計算され, この点より下流の計算はこの出発値を用いておこなうことができる。

3.3.2 音速点における外挿

前節で求めた出発値を用いて (3.50), (3.53) ~ (3.57) を rate 方程式, N_2 の振動エネルギーの式を数値的に解く。計算は単原子気体の場合と同様に Runge-Kutta-Gill 法を用いる。出発値は (3.93) により s_1 と \dot{m}_0 をあたえて求める。 s_1 を固定し, 流量 \dot{m}_0 を凍結流における流量よりやや少ない値から漸減せながら計算を $\xi = -|\xi_1|$ から $\xi \approx 0$ (スロート) までくり返す。この方法は Bray や Wilsn³⁾ による方法で, 一般に非平衡ノズル流では凍結ノズル流より流量が小さいと云う事実にもとづくものである。

このようにして \dot{m}_0 に適当な値が見出されると, 図 8 に示すように計算が音速点 ($M_c = 1$) S の近くまで進行する。この点では (3.50) の分母が 0 となり, この点を越えて計算を続行することができないので, 図のように例えば $M_c = 0.996$ となる点 1 で計算を中止し, 外挿によりこの点を越えるものとする。単原子気体の場合は (2.42) のよう M_c をパラメータとして外挿をおこなったが, 2 原子分子気体の場合は M_c の式が複雑なので, ξ をパラメータとして外挿をおこなう。即ち点 1 における流れの物理量 Q_1 を用いて音速点 S の下流の点 2 の物理量 Q_2 を

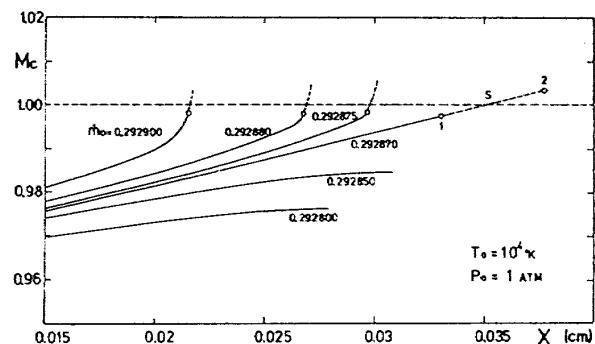


図 8 スロート下流の音速点 ($M_c = 1$ となる点) の近傍における M_c の変化。(3.90) における \dot{m}_0 を正しくあたえることにより, $M_c < 1$ の点 1 から音速点 S を超えて $M_c > 1$ の点 2 に外挿することができる。

$$Q_2 = Q_1 + \left(\frac{dQ}{d\xi} \right)_{\xi=\xi_1} \Delta \xi \quad (3.104)$$

により求める。但し $\Delta \xi = \xi_2 - \xi_1$ で ξ_1, ξ_2 は点 1, 2 の座標である。

このようにして得られた値を音速点より下流の出発値として計算を続行する。この方法で下流に $M_c > 1$ となる超音速流が得られ、且つ流れの流量 \dot{m} を

$$\dot{m} = \rho v A(\xi) = \rho^* v^*$$

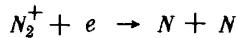
により計算し、流れの各点で一定であれば正しい解を得たものとする。但し ρ^*, v^* はスロートにおける密度および流速である。

3.3.3 計算結果

前節までに述べた方法により出発値の選定と音速点における外挿が適当におこなわれれば、音速点下流に $M_c > 1$ となる流れの解を得ることができる。なお Runge - Kutta - Gill 法はいわゆる explicit 法^{11), 12)} の一種で、安定に計算を進めるために、特にスロート前後できざみ幅を極めて細かくする必要がある。そのために当所の大型電子計算機 HITAC 5020 F を用いて、貯気槽状態 $T_0 = 10^4 \text{ K}$, $P_0 = 1 \text{ 気圧}$ で約 50 分, $T_0 = 10^4 \text{ K}$, $P_0 = 10 \text{ 気圧}$ で約 120 分を必要とするので、特に貯気槽圧力が高い場合の非平衡ノズル流を解析する場合には必ずしも適当でないので、他の方法 (implicit 法^{11), 12)}, 非定常法^{13), 14)} 等) によるのが良いと思われる。

計算結果を 2 例示す。即ち貯気槽が高温、低圧 ($T_0 = 10^4 \text{ K}$, $P_0 = 1 \text{ 気圧}$) の場合および低温、高圧 ($T_0 = 7 \times 10^3 \text{ K}$, $P_0 = 10 \text{ 気圧}$) の場合を比較する。ノズルは単原子気体の場合と同様の、スロート断面 $A^* = 0.097 \text{ cm}^2$ 、有効出口断面積に対応する半頂角約 10 度の円錐ノズルと、スロート断面が同じで、(1.1) のノズル形状指数 $n = 1.5$ の場合 (10^4 K , 1 気圧の場合のみ) について計算をおこなった。

図 9, 10 K の N_2 , N , N_2^+ , N^+ および電子の各化学種の粒子密度のノズル断面積比 A/A^* による変化を示す。これらの値は図に点線で示す貯気槽での値からスロート $A/A^* = 1$ を経て単調に減少することがわかる。図 9 の 10^4 K , 1 気圧の場合には、解離がほとんど完全におこなわれ、また電離も数%おこなわれているが、分子イオンの割合は極めて少ない。全体として貯気槽における各化学種の粒子密度の大小関係がそのまま保持されながらぼう張ることがわかる。なお $n_{N_2^+}$ の急速な減少は過程 (3.4) の逆反応



の反応速度 $k_{r4} \sim 10^{-3} T_e^{-1.5} (\text{cm}^3/\text{s})^{15), 16)}$ が極めて大きいことによるものと考えられる。図 10 の $7 \times 10^3 \text{ K}$,

10 気圧の場合は解離は約 3 割で、電離はきわめてわずかである。図 9 の場合と比較すると各化学種の粒子密度の大小関係は大いに異なり、圧力が 10 倍高いにもかかわらず電離成分は 30 ~ 40 分の 1 である。スロート近くでは N^+ と N_2^+ は同程度に存在することがわかる。この場合も粒子密度の大小関係は不变のままぼう張し、流れの中でこの大小関係を変えるような著しい反応は起らないことを示している。

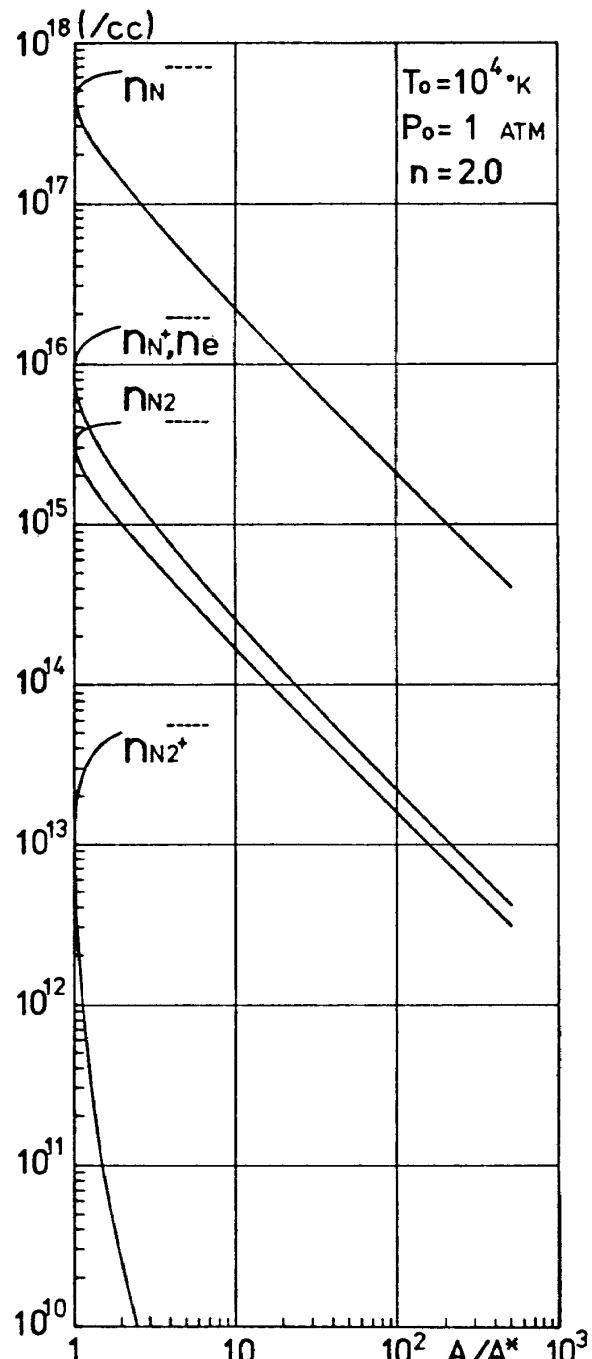


図 9 粒子密度の断面積比 A/A^* による変化。貯気槽が高温、低圧の場合。円錐ノズル ($n=2$)。点線は貯気槽での各粒子の密度をあらわす。

図11は流れの静圧の A/A^* による変化を示す。比較のために3.2.1節で述べた、 N_2 の解離-再結合反応がいたるところ平衡にあるとした場合(dissociation equilibrium)と、3.2.2節で述べた、反応を考えない場合のノズル流を示す。後者の場合は比熱比 γ が(3.87)である完全気体(perfect gas)のノズル流となる。図 $T_0 = 10^4\text{K}$, $P_0 = 1\text{気圧}$ の例では $T_f = 1.66$ となる。流れの圧力は図の場合平衡流と凍結流の中間にあるが、凍

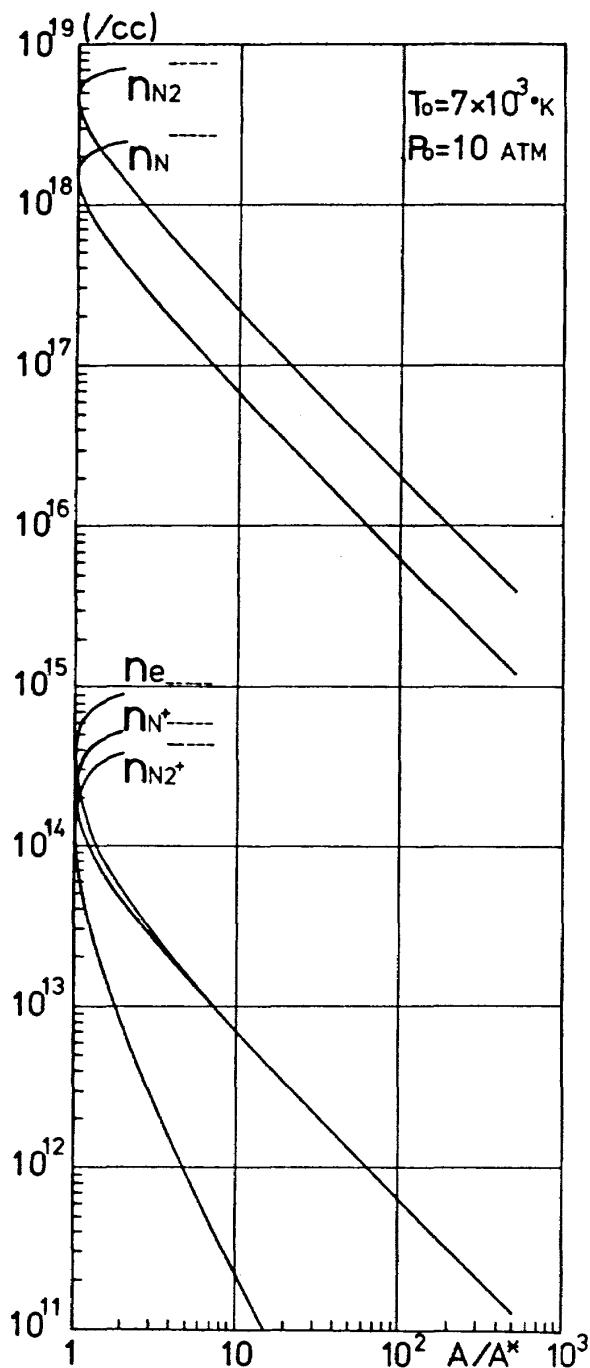


図10 粒子密度の断面積比 A/A^* による変化。貯気槽が低温、高圧の場合。円錐ノズル($n=2$)。点線は貯気槽での各粒子の密度をあらわす。

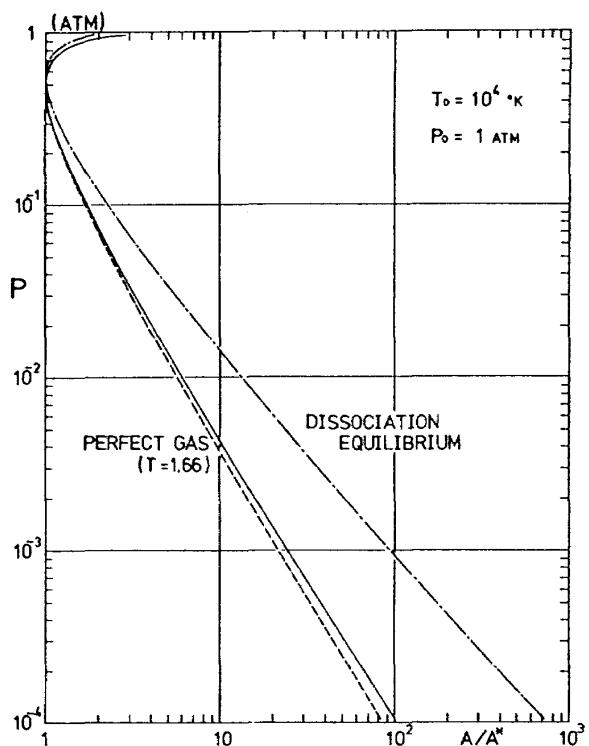


図11 圧力の断面積比 A/A^* による変化。貯気槽が高温、低圧の場合。円錐ノズル($n=2$)。点線は比熱比1.66の凍結流れ、一点鎖線は解離-再結合平衡流れの場合。

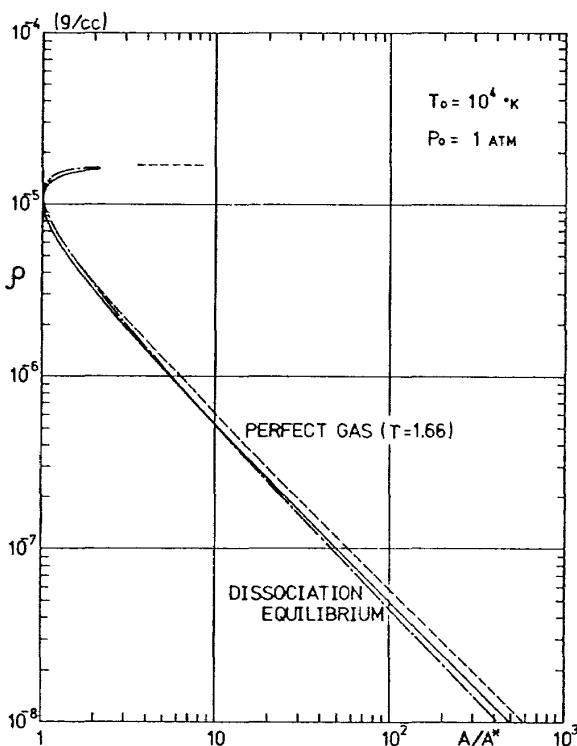


図12 密度の断面積比 A/A^* による変化。図11の場合に同じ。最初の点線は貯気槽における密度を示す。亜音速部から $A/A^* \sim 4$ まで密度が平衡流の場合よりわずかに低下している。

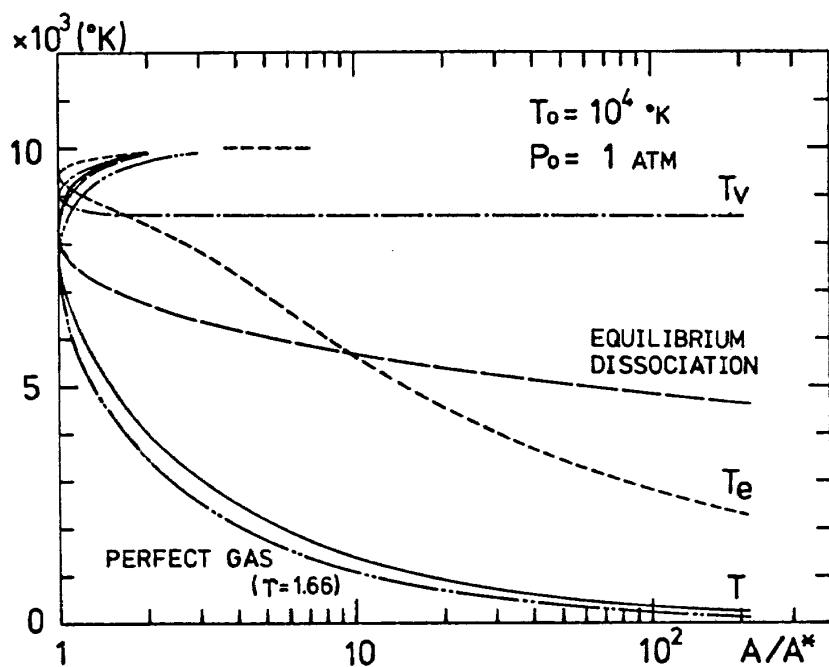


図13 電子温度 T_e 、重い粒子の温度 T 、振動温度 T_v の断面積比 A/A^* による変化。貯気槽が高温、低圧の場合。円錐ノズル ($n=2$)。最初の点線は貯気槽温度 ($10,000^{\circ}\text{K}$)をあらわす。点線は解離 - 再結合平衡流れの温度。2点鎖線は比熱比1.66の凍結流れの温度。

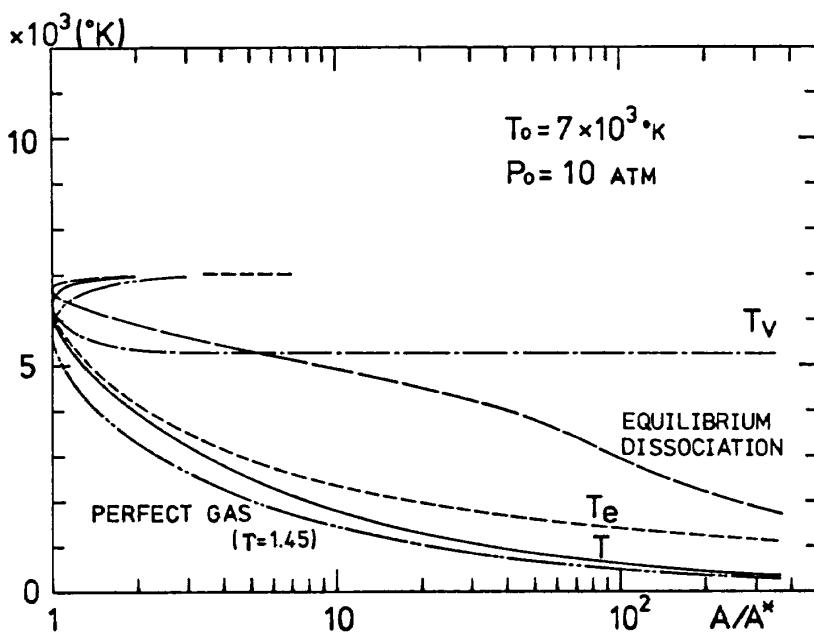


図14 同様に T_e 、 T 、 T_v の A/A^* による変化。貯気槽が低温、高圧の場合。円錐ノズル ($n=2$)。最初の点線は貯気槽温度 ($7,000^{\circ}\text{K}$)をあらわす。点線は解離 - 再結合平衡流れの温度。2点鎖線は比熱比1.45の凍結流れの温度。

結流により近いことがわかる。一般に貯気槽状態が低温、高圧の場合には圧力分布に関する限り、ほとんど凍結流の場合と同じとみなすことができる。 $T_0 = 7 \times 10^3 \text{ K}$, $P_0 = 10$ 気圧の場合はこののような場合に相当する。

図12は流れの密度の変化を示す。流れの密度は凍結流の場合の方が平衡流の場合より大きく、非平衡流では一般にその中間の値をとる。しかしながらこの図の $T_0 = 10^4 \text{ K}$, $P_0 = 1$ 気圧の場合の例のように、 $A/A^* = 1 \sim 4$ の領域で、非平衡流の密度が平衡流の場合より低下する場合がある。この領域より下流では平衡流の密度と交さ

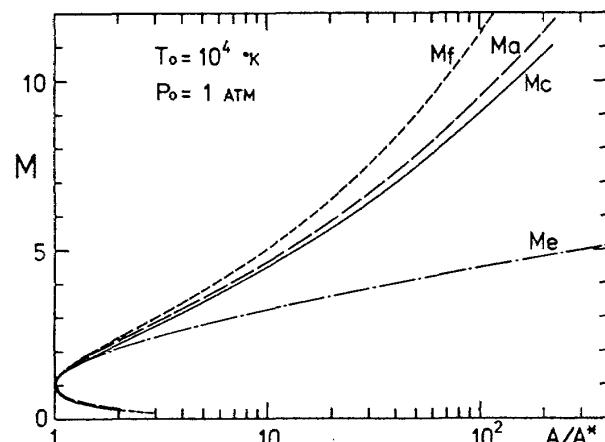


図15 (3.58), (3.106) で定義される非平衡流のマッハ数 M_a , M_c の断面積比 A/A^* による変化。貯気槽が高温、低圧の場合。円錐ノズル ($n=2$)。 M_e は (3.73) で定義される解離-再結合平衡ノズル流のマッハ数。 M_f は (3.85) で定義される比熱比 1.66 の凍結ノズル流のマッハ数。

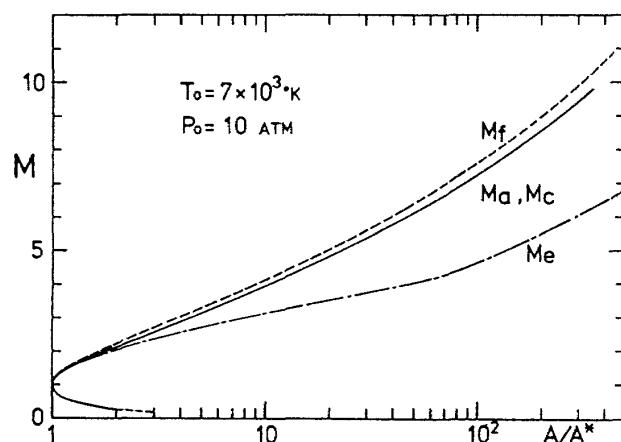


図16 同様にマッハ数 M_a , M_c の断面積比 A/A^* による変化。貯気槽が低温、高圧の場合。円錐ノズル ($n=2$)。 M_e は解離-再結合平衡ノズル流のマッハ数。 M_f は比熱比 1.45 の凍結ノズル流のマッハ数。

した後に、平衡流と凍結流の中間の値をとることがわかる。なお $T_0 = 7 \times 10^3 \text{ K}$, $P_0 = 10$ 気圧の場合は気流密度のこのような変化はみられず、上記の領域に相当する部分では気流密度は平衡流の場合にほとんど等しい。図12のような密度の一時的な低下の原因はあまり明らかでないが、この領域では気流温度の低下により再結合反応が著しく起こるが、それにより生ずる反応熱が気流の粒子のランダムな熱運動エネルギーに一時的に転化するためと考えられよう。

図13, 14 に電子温度 T_e および重い粒子 (N_2 , N , N_2^+ ,

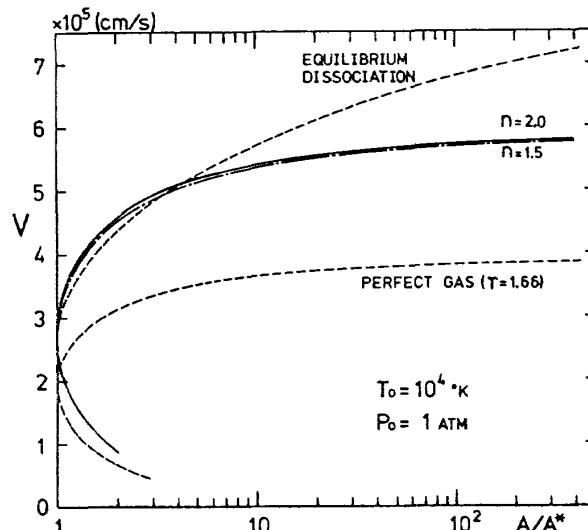


図17 流速の断面積比 A/A^* による変化。貯気槽が高温、低圧の場合。円錐ノズル ($n=2$) の場合と釣り鐘状ノズル ($n=1.5$) の場合を比較する。点線は解離-再結合平衡ノズル流および比熱比 1.66 の凍結ノズル流の場合を示す。

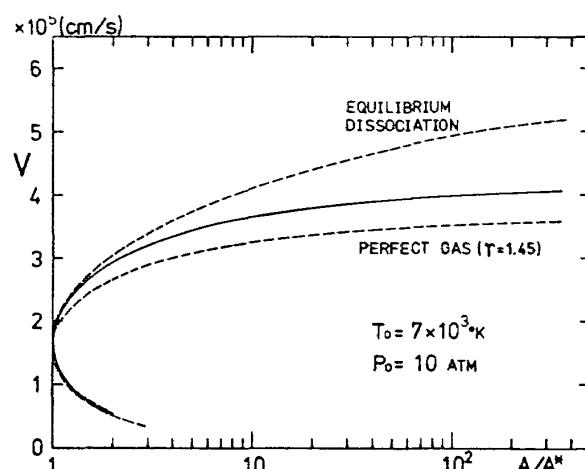


図18 流速の断面積比 A/A^* による変化。貯気槽が低温、高圧の場合。円錐ノズル ($n=2$)。点線は解離-再結合平衡ノズル流および比熱比 1.45 の凍結ノズル流の場合を示す。

N^+)の温度 T の変化を示す。これらの場合ノズルの全域で T_e は常に T より大きく、また十分下流では T_e も T も平衡および凍結温度の中間の値をとる。例えば $A/A^* = 100$ では

$$\begin{aligned} T_0 &= 10^4 \text{ K}, P_0 = 1 \text{ 気圧}; T_e = 2890 \text{ K}, T = 326 \text{ K}, \\ T_{eq} &= 4855 \text{ K}, T_f = 224 \text{ K} \\ T_0 &= 7 \times 10^3 \text{ K}, P_0 = 10 \text{ 気圧}; T_e = 624 \text{ K}, T = 266 \text{ K}, \\ T_{eq} &= 2955 \text{ K}, T_f = 157 \text{ K} \end{aligned}$$

となる。但し T_{eq} , T_f は平衡および凍結温度を示す。図 13 では亜音速部から $A/A^* \sim 10$ までの領域で最初 T_e が解離平衡温度よりも高いが、これより下流の電子-イオン再結合反応が著しいと考えられる領域で急に低下し、以後急速に凍結温度に近づくことがわかる。図 13, 14 のいずれの場合も T は凍結温度により近いことがわかる。なお T_v は N_2 の分子振動エネルギーから

$$e_{vibN_2} = \frac{T_{vibN_2}}{T_{vibN_2}/T_v - 1} \quad (3.105)$$

により定義される、いわゆる振動温度を示す。 T_v がスロート下流で早期に不变の値を保つのは振動エネルギーの凍結が速く起こることによる。分子振動の緩和時間は一般に並進や回転の自由度の緩和時間にくらべて十分長いので、このような振動エネルギーの凍結状態が起こるのであると考えられる。

図 15, 16 はマッハ数の変化を示す。一般に非平衡流では、流れに付随する音速を一意的に定義することができないのであるが、図に示すような見かけのマッハ数 M_a , M_c を計算することができる。 M_a は

$$a^2 = \frac{dp}{d\rho} = \frac{dp/d\xi}{d\rho/d\xi} = v^2 \left\{ 1 + v(dA/d\xi) / A(dv/d\xi) \right\}^{-1}$$

を用いて

$$M_a = \left\{ 1 + v(dA/d\xi) / A(dv/d\xi) \right\}^{1/2} \quad (3.106)$$

により定義される。また $M_c = v/a_c$ は (3.58) による a_c を用いて定義される。すでに述べたように低温で化学反応が無視される場合には $a_c^2 = 7P/5\rho$ となり、この場合には M_c と M_a は一致する。非平衡流で物理的に意味をもつのはすでに見たように M_c であるが、 M_a は流量に無関係にスロート ($dA/d\xi = 0$) で 1 になるので、 M_c だけでなく M_a も計算することにより、非平衡ノズル流の計算が正しくおこなわれているかどうかの目やすとすることができる。なおこれらの図には平衡および凍結ノズル流のマッハ数も同時に示すが、これらはそれぞれ (3.73) や (3.85) で定義される、普通の意味のマッハ数である。

図 17, 18 に流速の変化を示す。いずれの場合も十分下流で流速は平衡および凍結ノズル流の中間の値をとる

ことがわかる。なお図 17 では (1.1) におけるノズルの形状指数が 2.0 の場合と 1.5 の場合を比較してある。図で明らかのように流速は準 1 次元的な扱いではノズル壁の形にほとんど影響されず、断面積比 A/A^* にのみ依存することがわかる。また図 17 では A/A^* が約 4 までの領域で非平衡流の流速が平衡流の流速よりも多少大きくなっているのは注目に値する。このような流速の増大は Hall および Russo⁴⁾ による酸素分子の解離-再結合非平衡ノズル流の計算結果においてさらに顕著にみられる。その原因については詳しく説明されていない。しかしながらすでに図 12 に示した気流密度の計算結果と比較すると、流速とほぼ同じ領域で密度が一時的に平衡流での値より低下していることがわかる。したがって流量が不变であるために、流速の一時的な増大が起り、結果として解離-再結合平衡流の場合を超えるのであると考えられる。このように非平衡ノズル流の流速は化学反応の影響を強く受ける。このことはロケットノズル流における出口流速の問題と関連して重要である。

あとがき

高温の単原子気体および 2 原子分子気体の化学反応性の非平衡ノズル流の理論的研究を、特に電離-再結合反応にもとづく化学非平衡性に重点をおいておこなった。ノズルは化学平衡状態にある貯気槽に凍結されており、ノズル内の流れは準 1 次元的であるとし、ノズル壁面への質量、運動量の輸送、放射、熱伝導等によるエネルギーの輸送の効果を無視した。単原子気体の場合はアルゴンを計算例として、電離-再結合反応がある場合の非平衡ノズル流における諸量のノズルに沿っての変化を計算した。2 原子分子気体の場合はチッ素を計算例にとり、電離-再結合反応の外、解離-再結合反応、チッ素分子の分子振動の効果も考慮して非平衡ノズル流を解析した。

アルゴンの非平衡ノズル流については、電離度、電子密度、気流の圧力、密度、電子温度、イオン温度、中性粒子温度、流速等のノズル断面積による変化を示し、反応が全たく起らないとする凍結ノズル流の場合とも、また反応が化学平衡にあるとする平衡ノズル流の場合とも異なる結果が得られることを示した。電離度は流れが非平衡状態を経た後に急にある一定値をとる場合があることを示し、Bray 等^{3), 6)} の計算結果と異なり、貯気槽状態があまり高温でない場合には再結合反応の凍結現象が起こることを示した。また電子、イオン、中性原子がそれぞれ異なる温度をもつとする定式化の結果、電子の熱運動エネルギーが早期に凍結し、電子温度が高い状態のまま保たれる外、イオンと中性原子とで弾性および非弾性相

互作用の仕方が異なる結果、十分下流で、イオン温度が中性原子温度よりもわずかながら高くなる場合があることを示した。

チッ素の非平衡ノズル流については、貯氣槽に N_2 , N , N_2^+ , N^+ , e^- の5種類の化学種を考え、これに連結されたノズル内の流れについて、これらの粒子の数密度、流れの圧力、密度、電子温度、重い粒子の温度、および流速等のノズル断面積による変化を示し、粒子の数密度以外の諸量については、解離-再結合反応が平衡にある場合の平衡ノズル流の場合、および反応を全く考慮しない凍結ノズル流の場合と比較し、これらのいずれとも異なる結果が得られることを示した。粒子の数密度は貯氣槽状態が低温、高圧の場合と、高温、低圧の場合とでかなり異なることを示した。新たに定式化した電子のエネルギー方程式を解くことにより、単原子気体の場合と同様な電子温度の凍結効果が起こることを示した。ノズル内の流速は、一般に平衡および凍結ノズル流における流速分布の中間の値をとり、化学反応効果に強く影響されるが、準1次元的取り扱いでは、ノズル壁の形状にあまり影響されないことを示した。また貯氣槽状態が高温、低圧の場合の計算例では、非平衡効果の著しい領域で、流速が平衡ノズル流の場合よりわずかに増大することがあるが、その原因は気流密度の減少のためであり、気流密度の減少は化学反応効果のためであるとした。

非平衡ノズル流の研究については、HallおよびTreasnor³⁴⁾、Bray³⁵⁾、保原³⁶⁾等による総合報告があり、最近における研究の現状について知ることができる。ノズル流における化学反応の非平衡効果は極超高速風胴やロケットのノズルの性能の問題と関連して重要であるので、さらに多種類の化学種の反応を含む場合について今後も研究を続けることとする。

文 献

- 1) S.S. Penner; Chemical Reactions in Flow System (1955) pp. 43-61, Butterworth, London.
- 2) K.N.C. Bray; Atomic Recombinations in a Hypersonic Wind-Tunnel Nozzle, J. Fluid Mech., Vol. 6 (1959) pp. 1-32.
- 3) K.N.C. Bray and J.A. Wilson; A Preliminary Study of Ionic Recombination of Argon in Wind-Tunnel Nozzles, ARC CP 559 (1960).
- 4) K.N.C. Bray and J.A. Wilson; A Preliminary Study of Ionic Recombination of Argon in Wind-Tunnel Nozzles, Part II, ARC CP 634 (1961).
- 5) M.J. Lighthill; Dynamics of Dissociating Gas, Part I, Equilibrium Flow, J. Fluid Mech., Vol. 2 (1957) pp. 1-32.
- 6) K.N.C. Bray; Electron-Ion Recombination in Argon Flowing through a Supersonic Nozzle; The High Temperature Aspects of Hypersonic Flow, W.C. Nelson ed. (1964) pp. 67-87, Pergamon.
- 7) J.J. Der; Theoretical Studies of Supersonic Two-Dimensional Nonequilibrium Flow, Including Calculations of Flow through a Nozzle, NASA TR R-164 (1963).
- 8) J.A. Lordi, R.E. Mates, and J.R. Mossele; Computer Program for the Numerical Solution of Nonequilibrium Expansion of Reacting Gas Mixtures, CAL Report No. AD-1689-A-6 (1965).
- 9) V. Quan; Analytical Predictions of Delivered Specific Impulse, NASA CR-1132 (1968).
- 10) C.E. Treanor; A Method for the Numerical Integration of Coupled First-Order Differential Equations with Greatly Different Time Constants, Math. Comp., Vol. 20 (1966) pp. 39-45.
- 11) H. Lomax and H.E. Bayley; A Critical Analysis of Various Numerical Integration Methods for Computing the Flow of a Gas in Chemical Nonequilibrium, NASA TN D-4109 (1967).
- 12) H.E. Bayley; Numerical Integration of the Equations Governing the One-Dimensional Flow of a Chemically Reactive Gas, Phys. Fluids, Vol. 12 (1969) pp. 2292-2300.
- 13) J.D. Anderson; A Time-Dependent Analysis for Vibrational and Chemical Nonequilibrium Nozzle Flows, AIAA Journal, Vol. 8 (1970) pp. 545-550.
- 14) J.S. Vamos and J.D. Anderson; Time-Dependent Analysis of Nonequilibrium Nozzle Flow with Complex Chemistry, AIAA Paper No. 72-684 (1972).
- 15) M.G. Dunn; Reaction Rate Constants for Ionized Air, CAL Report No. AI-2187-A-1 (1966).
- 16) M.G. Dunn and J.A. Lordi; Measurement of $N_2^+ + e^-$ Dissociative Recombination in Expanding Nitrogen Flow, AIAA Journal, Vol. 8 (1970) pp. 339-345.
- 17) G.W. Sutton and A. Sherman; Engineering Mag-

- netohydrodynamics (1965) p. 201, McGraw-Hill, New York.
- 18) M. Kinslow and J.T. Miller; Nonequilibrium Expansion of a Diatomic Gas through a Convergent-Divergent Nozzle, Phys. Fluids, Vol. 9 (1966) pp. 1703–1708.
- 19) M.I. Hoffert and H. Lien; Quasi-One Dimensional, Nonequilibrium Gas Dynamics of Partially Ionized Two-Temperature Argon, Phys. Fluids, Vol. 10 (1967) pp. 1769–1777.
- 20) 松崎利一, 平林則明; プラズマ風胴アーク加熱器ノズル流およびノズル噴流に対する諸考察, 航技研報告 TR-307 (1972).
- 21) T.I. McLaren and R.M. Hobson; Initial Ionization Rates and Collision Cross Sections in Shock-Heated Argon, Phys. Fluids, Vol. 11 (1968) pp. 2162–2172.
- 22) A.J. Kelly; Atom-Atom Ionization Cross Sections of the Noble Gases—Argon, Krypton, and Xenon, J. Chem. Phys., Vol. 45 (1966) pp. 1723–1732.
- 23) H. Petschek and S. Byron; Approach to Equilibrium Ionization behind Strong Shock Waves in Argon, Ann. of Phys., Vol. 1 (1957) pp. 270–315.
- 24) M.Y. Jaffrin; Shock Structure in a Partially Ionized Gas, Phys. Fluids, Vol. 8 (1965) pp. 606–625.
- 25) Reference (17), p. 144.
- 26) S.S. Penner; Chemistry Problems in Jet Propulsion (1957) p. 136, Pergamon Press.
- 27) H.W. Liepmann and A. Roshko; Elements of Gas Dynamics (1960), John Wiley and Sons.
玉田瑞訳, 気体力学 (1960) p.338, 吉岡書店.
- 28) たとえば, J. Hilsenrath and M. Klein; Tables of Thermodynamic Properties of Air in Chemical Equilibrium Including Second Virial Corrections from 1500°K to 15000°K, AEDC-TDR-63-161 (1963).
- 29) J.P. Appleton; Shock-Tube Study of the Vibrational Relaxation of Nitrogen Using Vacuum-Ultraviolet Light Absorption, J. Chem. Phys., Vol. 47 (1967) pp. 3231–3240.
- 30) J.P. Appleton, M. Steinberg, and D.J. Liquornik; Shock-Tube Study of Nitrogen Dissociation Using Vacuum-Ultraviolet Light Absorption, J. Chem. Phys., Vol. 48 (1968) pp. 599–608.
- 31) A. Hochstim; Approximation to High-Temperature Thermodynamics of Air in Closed Form; Kinetics, Equilibria and Performance of High Temperature System, G.S. Bahn and E.E. Zukoski ed. (1960) pp. 39–52, Butterworth, London.
- 32) J.A. Lordi and M.G. Dunn; Sources of Electron Energy in Weakly Ionized Expansion of Nitrogen, CAL Report No. AI-2187-A-16 (1969).
- 33) H.S.W. Massey and E.H.S. Burhop; Electronic and Ionic Impact Phenomena I, (1969) p. 28, Oxford.
- 34) J.G. Hall and C.E. Treanor; Nonequilibrium Effects in Supersonic Nozzle Flows, CAL Report No. 163 (1968).
- 35) K.N.C. Bray; Chemical and Vibrational Non-equilibrium in Nozzle Flows, Nonequilibrium Flow, Part II, P.P. Wegener ed. (1970) pp. 59–157, Martin Dekker Inc. New York.
- 36) 保原充; 膨張流の諸問題, 日本航空宇宙学会誌, 第20巻 (1972), pp. 490–502.

航空宇宙技術研究所報告397号

昭和49年12月発行

発行所 航空宇宙技術研究所

東京都調布市深大寺町1880

電話武藏野三鷹(0422)47-5911(大代表)〒182

印刷所 株式会社 共進

東京都杉並区久我山4-1-7(羽田ビル)
