

UDC 533.6.011.55:
533.1:
541.121

航空宇宙技術研究所報告

TECHNICAL REPORT OF NATIONAL AEROSPACE LABORATORY

TR-407

単原子気体および2原子分子気体の衝撃波
後方の非平衡流

松崎利一・平林則明

1975年2月

航空宇宙技術研究所
NATIONAL AEROSPACE LABORATORY

単原子気体および2原子分子気体の衝撃波 後方の非平衡流*

松崎利一** 平林則明**

Nonequilibrium Flows of Monatomic and Diatomic Gases Behind a Normal Shock Wave

By

Ri'ichi MATSUZAKI and Noriaki HIRABAYASHI

ABSTRACT

One-dimensional, nonequilibrium flow equations for chemically reacting monatomic and diatomic gases behind a strong normal shock wave are formulated and solved numerically. The shock is assumed to have no thickness and the effects of heat conduction, precursor, and radiation are neglected.

Firstly, the ionization-recombination nonequilibrium flow of argon is considered. Species energy equations for ions, as well as for electrons, are solved together with a rate equation and macroscopic conservation equations. Degree of ionization, electron number density, temperatures of the atomic, ionic and electronic species, velocity, density and pressure are calculated in the nonequilibrium flow region. The ion temperature is always equal to the atom temperature, and the electron temperature is always lower than those of the atomic and ionic species. Variations of the onset point and properly defined "equilibrium point" with respect to upstream pressure are also investigated.

Secondly, coupled ionization-recombination, dissociation-recombination and vibrational nonequilibrium flow of nitrogen is considered. Five species are assumed to exist in the nonequilibrium flow region: N_2 , N , N_2^+ , N^+ , and electron. Effects of charge transfer and dissociative recombination are included. An electron energy equation is solved together with species rate equations and macroscopic conservation equations. In contrast to the case of argon, the number densities of N_2^+ , N^+ , and electron, and the vibrational energy of N_2 take their maximal values at some position just downstream of the wave front. The electron temperature is always lower than the heavy particles temperature. Variations of "equilibrium point" with respect to upstream pressure and Mach number is investigated.

まえがき

極超音速の飛行体の前方に生ずる強い衝撃波のうしろの流れは圧縮効果のために非常に高温となり、気体粒子の解離や電離をともなり化学反応性の流れとなる。例え

ば地球を周回する軌道から大気圏に再突入する人工衛星は、高度70~30Km(大気圧力約0.04~10mmHg)においてマッハ数約25~4となり、よどみ点比エンタルピは最高7,000 cal/gにも達する。このような強い衝撃波の後方の流れでは、高温のために気体粒子の内部自由度が励起され、その結果新たに生じた化学種間の化学反応が平衡状態に達するまでにある時間を必要とする。し

* 昭和49年12月4日 受付

** 空気力学第一部

たがって衝撃波後方の流れは、マッハ数や上流の状態、気体粒子の化学反応性に関係する化学非平衡な流れとなる。このとき例えば流れの温度は、波面のすぐ後方では流れはまだ反応性を示さず、いわゆる凍結流れであり、その温度は Rankine-Hugoniot の式で示される値をとるが、やがて化学反応の結果気体粒子の運動エネルギーの低下にともなう温度の低下が起こり、新たに生じた化学種間の最終的な平衡状態で決まる流れの温度に漸近する。本報告では単原子気体および2原子分子気体中の強い垂直衝撃波の後方での、このような化学反応性の非平衡流れの解析をおこなう。

単原子気体の垂直衝撃波後方の非平衡流れについては、すでに Hoffert および Lien¹⁾, Homma 等²⁾ により解析されているが、本報告ではさらに単原子気体の非平衡ノズル流の解析における、各化学種(原子, イオン, 電子)がすべて異なる温度をもつ完全気体であるとする定式化³⁾を用いて解析する。すでに Jaffrin⁴⁾ はアルゴン中の強い衝撃波の構造を計算する際に、各化学種はすべて異なる温度をもつとしたが、それらの間の化学反応は考慮しなかった。本報告の取り扱いは、Jaffrin の考えた場合を、衝撃波面の後方の流れについて、化学反応を考慮して扱うことに相当する。

2原子分子気体の垂直衝撃波後方の非平衡流れについては、古くは理想解離気体について Freeman⁵⁾ が、空気の解離および電離について Lin および Teare⁶⁾ が、同じく電離について Teare⁷⁾ が扱っており、最近ではチッ素と酸素の混合気体の電離について Schäfer および Frohm⁸⁾ が解析および実験をおこなっている。これらの解析ではすべて、各化学種の温度は同じであるとするため、単原子気体の衝撃波の後方に見られるような電子温度の極めて特異な変化^{1), 2)} が、2原子分子気体の衝撃波後方の電離においても起こるかどうかが明らかにされていない。本報告ではこの点を特に考慮し、さらに2原子分子気体の非平衡ノズル流³⁾を解析した際に定式化した rate 方程式および電子のエネルギー方程式にもとづいて、チッ素中の強い衝撃波後方の非平衡流れについて、電子温度と重い粒子の温度の異なる場合の解析をおこなう。

衝撃波面は垂直で、内部構造をもたないとみなしうるような、平均自由行程の十分小さい圧力範囲を考える。また流れ方向の熱伝導、流れの電離にともなう precursor 効果、光による化学反応等の効果を無視できるものとする。

1. 単原子気体の場合

図1のような垂直衝撃波面をマッハ数 $M_s \gg 1$ の単原

子気体の流れが通過するものとする。波面より上流は添字1で、波面のすぐうしろの Rankine-Hugoniot 関係式で決まる状態は添字2であらわす。これらの状態量は直ちに化学反応効果のためにそれぞれ添字なしの状態量に変化するものとする。以下ではこれらの状態量の変化を計算し、あわせてこのような非平衡領域の空間的なひろがり及び上流の状態量の効果をしらべる。非平衡効果は電離-再結合反応について考え、計算例として反応速度の値の比較的確かなアルゴンをとることにする。

一般に衝撃波後方の非平衡流れは、衝撃波が圧縮の過程であるために、ノズル流の場合のようなぼり張の場合と全く逆の過程を経過する。即ちノズル流では貯気槽における平衡状態からぼり張による化学非平衡状態を経て、最後に反応の停止する凍結流となるのに反し、衝撃波の後方では反応のまだ開始しない凍結流の状態から圧縮による化学非平衡状態を経た後に、順逆反応が等しくおこなわれ、見かけ上反応の停止する平衡状態に漸近する。また衝撃波後方の流れは亜音速流であり、そのためにノズル流の場合のスロート近傍の音速点における取り扱いの困難さに相当する事態は起こらない。その代りに衝撃波後方では、流れが漸近する最終的な平衡状態の計算が多少面倒である。これらの事情は気体の種類に関係なく一般的に生ずる。

1.1 基礎方程式

図1のようなアルゴン中の垂直衝撃波の後方では、マ

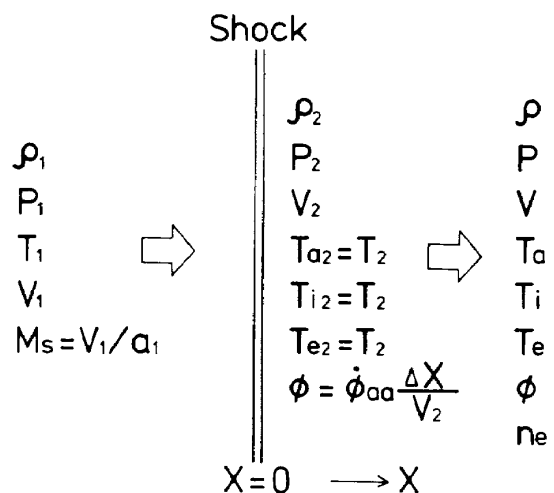
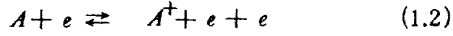
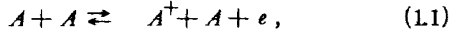


図1 単原子気体の垂直衝撃波面の前後の流れ, ρ , p , T , v , は密度, 圧力, 温度, 流速 a_1 は波面上流の音速, M_s はマッハ数, T_0 , T_i , T_e はそれぞれ原子, イオン, 電子の温度, ϕ は電離度, n_e は電子密度を示す。添字1, 2 は波面上流および波面の直後の状態量, 添字無しの量は非平衡領域の状態量を示す。波面から下流へ x 軸をとる。

ッハ数 M_i が十分大きい場合には強い圧縮が起こり、流れは部分的に電離する。その結果アルゴン原子 A 、アルゴンイオン A^+ 、電子 e の3種の化学種の混在する流れとなる。2重電離は起こらないものとする、 A^+ および e は次のいずれかの順反応



によって発生する¹⁾。非平衡流れではこのような非弾性衝突(電離-再結合反応)の外、弾性衝突も各化学種により異なるので、 A 、 A^+ 、 e の温度はすべて異なるとする定式化³⁾も可能である。Jaffrin⁴⁾はさらに各化学種の流速もすべて異なる場合を考えたが、すでに Hoffert および Lien¹⁾が述べているように、衝撃波後方で対流電流が発生せず ($j = n_i e v_i - n_e e v_e = 0$)、荷電の中性 ($n_i \cong n_e$) が保たれているとすると $v_i \cong v_e$ であり、また $v_i \cong v_a$ と考えられるので、以下では各化学種の流速はすべて等しいとする。

さて、 A 、 A^+ 、 e の温度 T_a 、 T_i 、 T_e がすべて異なる場合の準1次元流れにおける、電子のエネルギー方程式は、 $T_a = T_i$ である Hoffert および Lien¹⁾ の場合にならって次式のようになる³⁾

$$\frac{3}{2} v n_e k \frac{dT_e}{dx} + n_e k T_e \frac{dv}{dx} = Q_{el}^e + Q_{in}^e \quad (1.3)$$

但し、 v は流速、 n_e は電子の数密度、 Q_{el}^e 、 Q_{in}^e は電子と他の粒子との弾性および非弾性衝突による電子の運動エネルギーの得失で、現在の場合それぞれ

$$Q_{el}^e = 3 n_e \frac{m_e}{M_A} \{ \nu_{ea} k (T_a - T_e) + \nu_{ei} k (T_i - T_e) \}, \quad (1.4)$$

$$Q_{in}^e = -(\dot{n}_e)_{eA} E_i \quad (1.5)$$

となる³⁾。ここで k はボルツマン定数、 m_e 、 M_A は電子およびアルゴン原子の質量、 ν_{ea} 、 ν_{ei} は $e-A$ および $e-A^+$ 弾性衝突の衝突周波数で、それぞれ

$$\nu_{ea} = n_a \left(\frac{8 k T_e}{\pi m_e} \right)^{1/2} \sigma_{ea}, \quad (s^{-1}) \quad (1.6)$$

$$\nu_{ei} = n_e \left(\frac{8 k T_e}{\pi m_e} \right)^{1/2} \sigma_{ei} \quad (s^{-1}) \quad (1.7)$$

となり、 $e-A$ および $e-A^+$ 弾性衝突断面積 σ_{ea} 、 σ_{ei} はそれぞれ Jaffrin⁴⁾ および Hoffert-Lien^{1),9)} により

$$\sigma_{ea} = \begin{cases} (-0.35 + 0.775 \times 10^{-4} T_e) \times 10^{-16} \text{ (cm}^2\text{)}, & 10^4 < T_e < 5 \times 10^5 \text{ K} \\ (0.39 - 0.551 \times 10^{-4} T_e + 0.595 \times 10^{-8} T_e^2) \times 10^{-16} \text{ (cm}^2\text{)}, & T_e < 10^4 \text{ K}, \end{cases} \quad (1.8)$$

$$\sigma_{ei} = 1.95 \times 10^{-6} T_e^{-2.0} \ln \left(1.53 \times 10^8 \frac{T_e^3}{n_e} \right) \text{ (cm}^2\text{)} \quad (1.9)$$

とあたえられている。但し n_e の単位は cm^{-3} である。また (1.5) で $(\dot{n}_e)_{eA}$ は $e-A$ 衝突電離反応 (1.2) により単位時間に単位体積中で発生する電子の数で、その値は (1.2) の反応が単位時間に単位体積中でおこなわれる回数に等しく、この反応の際に電子はアルゴン原子の電離エネルギー E_i に等しい運動エネルギーを失うので、両者の積が非弾性衝突により電子が単位体積中で単位時間に失うエネルギーに等しい。

電子に対するエネルギー方程式 (1.3) が導出されるのと全く同じ考え方から次のようなイオンに対するエネルギー方程式を得る。

$$\frac{3}{2} v n_i k \frac{dT_i}{dx} + n_i k T_i \frac{dv}{dx} = Q_{el}^i + Q_{in}^i, \quad (1.10)$$

但し n_i ($\cong n_e$) はイオン密度、 Q_{el}^i 、 Q_{in}^i はイオンと他の粒子との弾性および非弾性衝突によるイオンの運動エネルギーの得失をあらわす項である。上式は電子に対する (1.3) と同様に、内部エネルギーの増加と体積力によってなされる仕事が粒子の衝突による運動エネルギーの得失とつり合うことを示している。現在の場合イオンは弾性衝突のみおこなうので

$$Q_{in}^i = 0, \quad (1.11)$$

$$Q_{el}^i = \nu_{ia} n_i k (T_a - T_i) + 3 n_e \nu_{ie} k (T_e - T_i) \quad (1.12)$$

となる*。但し ν_{ia} および ν_{ie} はそれぞれ A^+-A 、 A^+-e 弾性衝突の衝突周波数で、前者は Jaffrin⁴⁾ により、後者は (1.7) からそれぞれ次のようにあたえられる。

$$\nu_{ia} = n_a \left\{ 8 k \left(\frac{T_a + T_i}{\pi M_A} \right) \right\}^{1/2} \sigma_{ia}, \quad (s^{-1}) \quad (1.13)$$

$$\nu_{ie} = \frac{m_e}{M_A} \nu_{ei}, \quad (s^{-1}) \quad (1.14)$$

但し σ_{ia} は A^+-A 弾性衝突断面積で、Jaffrin⁴⁾ により、温度に関係なく

$$\sigma_{ia} = 140 \times 10^{-16} \text{ (cm}^2\text{)} \quad (1.15)$$

とあたえられている。

次に (1.1), (1.2) の電離反応の rate 方程式は Hoffert および Lien¹⁾ によりあたえられている通り

註* イオンは電離-再結合反応により数密度が変化するので、(1.10) の右辺に項 $(1/2) M_A v^2 \dot{n}_i$ が付加するであろう。但し \dot{n}_i は単位体積中で単位時間に発生するイオンの数である。しかしこの項は他の項にくらべて極めて小さく、以下の計算に何の影響もあたえない。

$$\frac{d}{dx} (n_e v) = \dot{n}_e, \quad (1.16)$$

$$\dot{n}_e = (\dot{n}_e)_{eA} + (\dot{n}_e)_{AA}$$

と書くことができる。但し $(\dot{n}_e)_{AA}$, $(\dot{n}_e)_{eA}$ はそれぞれ (1.1), (1.2) の $A-A$, $A-e$ 過程による電子密度の変化をあらわし,

$$(\dot{n}_e)_{AA} = k_{rA}(T_a) n_a [K_{eq}(T_a) n_a - n_e^2], \quad (1.17)$$

$$(\dot{n}_e)_{eA} = k_{re}(T_e) n_e [K_{eq}(T_e) n_a - n_e^2] \quad (1.18)$$

となる。但し k_{rA} , k_{re} はそれぞれ (1.1), (1.2) の逆反応速度で, 平衡定数 K_{eq} と順反応速度 k_f から

$$k_{rA} = k_{fA} / K_{eq}(T_a), \quad (1.19)$$

$$k_{re} = k_{fe} / K_{eq}(T_e) \quad (1.20)$$

により求められる。平衡定数は A^+ の電子状態まで考慮して

$$K_{eq}(T_a) = 4 \left(\frac{2\pi m_e k T_a}{h^2} \right)^{3/2} (2 + e^{-T_{xA^+}/T_a}) e^{-E_i/kT_a}, \quad (1.21)$$

$$K_{eq}(T_e) = 4 \left(\frac{2\pi m_e k T_e}{h^2} \right)^{3/2} (2 + e^{-T_{xA^+}/T_e}) e^{-E_i/kT_e} \quad (1.22)$$

となる³⁾ 但し h はプランクの定数, $T_{xA^+} = \varepsilon_{A^+1} / k$, ε_{A^+1} は A^+ の第 1 励起準位のエネルギーである。

(1.19) および (1.20) における順反応速度 k_{fA} , k_{fe} は実験値を用いなければならない。反応 (1.1) については, Kelly¹⁰⁾ の (1.2) については Petschek および Byron¹¹⁾ の実験値を用いると, k_{fA} , k_{fe} はそれぞれ次のようになる¹⁾

$$k_{fA}(T_a) = 1.68 \times 10^{-20} \left(\frac{E_i}{kT_a} + 2 \right) T_a^{3/2} e^{-E_i/kT_a}, \quad (\text{cm}^3/\text{s}) \quad (1.23)$$

$$k_{fe}(T_e) = 3.75 \times 10^{-16} \left(\frac{E_i}{kT_e} + 2 \right) T_e^{3/2} e^{-E_i/kT_e} \quad (\text{cm}^3/\text{s}) \quad (1.24)$$

なお k_{fA} は McLaren および Hobson¹²⁾ による, より新しい $A-A$ 衝突電離断面積の実験値を用いると

$$k_{fA} = 3.50 \times 10^{-21} \left(\frac{E_i}{kT_a} + 2 \right) T_a^{3/2} e^{-E_i/kT_a} \quad (\text{cm}^3/\text{s}) \quad (1.23a)$$

即ち (1.23) の約 $1/5$ となる。

rate 方程式 (1.16) は電離度 ϕ ,

$$\phi = \frac{n_e}{n_a + n_e} \quad (1.25)$$

を用いると次のように書くことができる¹⁾

$$v \frac{d\phi}{dx} = \dot{\phi}_A + \dot{\phi}_e = \dot{\phi}, \quad (1.26)$$

$$\dot{\phi}_A = \phi \frac{(\dot{n}_e)_{AA}}{n_e} = (1-\phi) \left(\frac{\rho}{M_A} \right)^2 k_{rA}(T_a) \left[\frac{\phi_{eq}^2(T_a) - \phi^2}{1 - \phi_{eq}^2(T_a)} \right], \quad (1.27)$$

$$\dot{\phi}_e = \phi \frac{(\dot{n}_e)_{eA}}{n_e} = \phi \left(\frac{\rho}{M_A} \right)^2 k_{re}(T_e) \left[\frac{\phi_{eq}^2(T_e) - \phi^2}{1 - \phi_{eq}^2(T_e)} \right], \quad (1.28)$$

$$\phi_{eq}(T_a) = \left[1 + \frac{\rho}{M_A} \frac{(1+\phi)}{K_{eq}(T_a)} \right]^{-1/2}, \quad (1.29)$$

$$\phi_{eq}(T_e) = \left[1 + \frac{\rho}{M_A} \frac{(1+\phi)}{K_{eq}(T_e)} \right]^{-1/2}. \quad (1.30)$$

最後に図 1 の垂直衝撃波の上流の状態量と, 下流の非平衡領域を結びつける巨視的な保存の式

$$\rho v = \rho_1 v_1, \quad (1.31)$$

$$\rho v^2 + p = \rho_1 v_1^2 + p_1, \quad (1.32)$$

$$h + \frac{1}{2} v^2 = h_1 + \frac{1}{2} v_1^2 \quad (1.33)$$

が成立つ。但し流れの圧力 p およびエンタルピ h は熱的および熱量的状態方程式により, 密度 ρ , 電離度 ϕ , 化学種の温度 T_a , T_i , T_e と次の関係がある。

$$p = \frac{k}{M_A} \rho \{ (1-\phi) T_a + \phi (T_i + T_e) \}, \quad (1.34)$$

$$h = \frac{5}{2} \cdot \frac{k}{M_A} \{ (1-\phi) T_a + \phi (T_i + T_e) \} + \frac{E_i}{M_A} \phi \\ = \frac{5}{2} \cdot \frac{p}{\rho} + \frac{E_i}{M_A} \phi. \quad (1.35)$$

以上により垂直衝撃波後方の非平衡流における諸量 ϕ , ρ , v , p , h , T_a , T_i , T_e は, 電子およびイオンに対するエネルギー方程式 (1.3), (1.10), rate 方程式 (1.26), 巨視的な保存の式 (1.31) ~ (1.33), および状態方程式 (1.34), (1.35) を連立させて解くことにより求めることができる。まず次のような無次元化パラメータ³⁾ を用いてこれらの諸量を無次元化する。

$$T_0 = E_i / k = 1.828 \times 10^5 \text{ (}^\circ\text{K)},$$

$$\rho_0 = 4 M_A \left(\frac{2\pi m_e k T_0}{h^2} \right)^{3/2} = 50.4 \text{ (g/cm}^3\text{)},$$

$$p_0 = \rho_0 k T_0 / M_A = 1.427 \times 10^{10} \text{ (mm Hg)},$$

$$h_0 = E_i / M_A = 9.028 \times 10^3 \text{ (cal/g)},$$

$$v_0 = (E_i / M_A)^{1/2} = 6.145 \times 10^5 \text{ (cm/s)}.$$

なお流れ方向の変数 x は衝撃波面を $x=0$ とし, 適当な長さで無次元化した値を ξ とする。無次元化した rate 方程式, エネルギー方程式, 状態方程式は

$$v \frac{d\phi}{d\xi} = \dot{\phi}_A + \dot{\phi}_e, \quad (1.36)$$

$$\frac{dT_e}{d\xi} = \frac{2}{3v} (Q_{el}^e + Q_{in}^e) - \frac{2T_e}{3v} \frac{dv}{d\xi}, \quad (1.37)$$

$$\frac{dT_i}{d\xi} = \frac{2}{3v} Q_{el}^i - \frac{2T_i}{3v} \frac{dv}{d\xi}, \quad (1.38)$$

$$p = \rho \{ (1-\phi) T_a + \phi (T_i + T_e) \}, \quad (1.39)$$

$$h = \frac{5}{2} \{ (1-\phi) T_a + \phi (T_i + T_e) \} + \phi. \quad (1.40)$$

なお(1.37), (1.38)で $Q_{ei}^e = Q_{ei}^e / n_e k$, $Q_{in}^e = Q_{in}^e / n_e k$, $Q_{ei}^i = Q_{ei}^i / n_e k$ と書く。上式で $\dot{\phi}_A$, $\dot{\phi}_e$, Q_{ei}^e , Q_{in}^e 等も無次元化してあるものとする。なお巨視的な保存の式(1.31)~(1.33)は無次元化しても同じ形で成立つ。

(1.36)~(1.40)からさらに T_a に対して

$$\frac{dT_a}{d\xi} = -\frac{2v}{5(1-\phi)} \frac{dv}{d\xi} - \frac{1}{1-\phi} \left(\frac{2}{5} + T_i + T_e - T_a \right) \frac{d\phi}{d\xi} - \frac{\phi}{1-\phi} \left(\frac{dT_i}{d\xi} + \frac{dT_e}{d\xi} \right) \quad (1.41)$$

が成立つ。また(1.33), (1.40)を ξ で微分し

$$M_c = v/a_c, \quad (1.42)$$

$$a_c = 5p/3\rho = \frac{5}{3} \{ (1-\phi) T_a + \phi (T_i + T_e) \} \quad (1.43)$$

とおくと

$$\frac{dv}{d\xi} = \frac{2\rho v}{5p(M_c^2-1)} \frac{d\phi}{d\xi} = \frac{2\rho \dot{\phi}}{5p(M_c^2-1)} \quad (1.44)$$

となる。即ち $d\phi/d\xi$ と $dv/d\xi$ とは比例し、衝撃波後方の非平衡領域のひろがりや速度分布のひろがりとは同程度であることがわかる。なお強い衝撃波では常に $M_c < 1$ であり、ノズル流の場合のように(1.44)等が特異性を示すことはない。

(1.44)を(1.37), (1.38), (1.41)に代入して $dv/d\xi$ を消去すれば、(1.36)~(1.38), (1.41)は ϕ , T_a , T_i , T_e の ξ 微分だけを含むので、適当な出発値をあたえることにより数値解を求めることができる。前述のように衝撃波面の直後では流れはまだ化学反応を開始せず、まだ凍結流れであると考えられるので、完全気体に対する Rankine-Hugoniot の式

$$\frac{\rho_2}{\rho_1} = \frac{v_1}{v_2} = \frac{(\gamma+1)M_1^2}{(\gamma-1)M_1^2+2}, \quad (1.45)$$

$$\frac{p_2}{p_1} = \frac{2\gamma M_1^2 - (\gamma-1)}{\gamma+1}, \quad (1.46)$$

$$\frac{T_2}{T_1} = \frac{\{2\gamma M_1^2 - (\gamma-1)\} \{(\gamma-1)M_1^2 + 2\}}{(\gamma+1)^2 M_1^2} \quad (1.47)$$

において比熱比 $\gamma = 5/3$ とおいた式が成立つ。それ故

$$\begin{aligned} \xi = 0 \quad & \rho = \rho_2, \\ & v = v_2, \\ & p = p_2, \\ & T_a = T_2, \\ & T_i = T_2, \\ & T_e = T_2 \end{aligned}$$

を出発値とすることができる。電離度 ϕ は $\xi = 0$ で $\phi =$

0であるが、(1.27), (1.28)から(1.36)において $\dot{\phi} = 0$ となり、計算が進まないの、 $\phi = 0$ の適当な出発値をあたえる必要がある。さて衝撃波面の直後ではまだ電離反応はわずかで、(1.2)の $A-e$ 電離より(1.1)の $A-A$ 電離の方がはるかに多くおこなわれると考えられる。即ち $\xi = \Delta\xi > 0$ では $\dot{\phi}_A \gg \dot{\phi}_e$ と考えられるので

$$\begin{aligned} \xi = \Delta\xi \quad \phi &= \left(\frac{\dot{\phi}_A}{v} \right)_{\xi=0} \Delta\xi \\ &= \frac{\rho_2^2}{v_2} k_{rA}(T_2) \frac{\phi_{eq}^2(T_2)}{1-\phi_{eq}^2(T_2)} \Delta\xi \end{aligned}$$

を ϕ の出発値とする。 $\Delta\xi$ は計算のきざみ幅にとる。

なお電離により発生した電子は直ちに $T_e = T_2$ になるとは考えられないので、HoffertおよびLien¹⁾は、波面の直後で $T_e = T_1$ であるとした場合の計算もおこなった。その結果、出発値を $T_e = T_2$ としても $T_e = T_1$ としても、 T_e は波面のすぐ後方で一致し、且ついずれの場合も T_e 以外の流れの諸量にはほとんど影響を及ぼさないことを示している。次章の2原子分子の衝撃波の場合にもこの結果は当てはまることを示す。

以上のようにして(1.36)~(1.38), (1.41)の解として ϕ , T_a , T_i , T_e を計算すれば、その他の諸量 ρ , v , p , h は代数的に計算することができる。即ち(1.31), (1.32)から

$$\rho = \rho_1 v_1/v, \quad (1.48)$$

$$p = p_1 + \rho_1 v_1 (v_1 - v), \quad (1.49)$$

$$h = \frac{5p}{2\rho} + \phi. \quad (1.50)$$

また $h_1 = 5p_1/2\rho_1$, これらを(1.33)に代入して

$$\frac{5p}{2\rho} + \phi + \frac{1}{2} v^2 = \frac{5p_1}{2\rho_1} + \frac{1}{2} v_1^2 \quad (1.51)$$

これより

$$\begin{aligned} v &= \frac{v_1}{8} \left[\left(5 + \frac{3}{M_1^2} \right) \mp \left\{ 9 \left(1 - \frac{1}{M_1^2} \right) \right\}^{1/2} \right. \\ &\quad \left. + \frac{32\phi}{v_1^2} \right]^{1/2} \quad (1.52) \end{aligned}$$

を得る。ここで $M_1 \rightarrow 1$ で $v < v_1$, $v \rightarrow v_1$ となるべきであるからマイナス符号をとる。(1.52)から、 ϕ が計算されれば v が計算され、(1.48), (1.49)から ρ , p が計算される。なお(1.52)で $\phi = 0$ の場合は完全気体における(1.45)で $\gamma = 5/3$ とおいた場合に一致する。

1.2 衝撃波後方の平衡状態

衝撃波後方の非平衡流れは、時間の経過につれて、(1.1), (1.2)の順逆反応の等しい化学平衡状態に達する。このような最終状態については、添字 eq で示すと、そこに至る途中に化学反応が有る無しにかかわらず、(1.31)

～(1.33)が成立つから

$$\rho_{eq} v_{eq} = \rho_1 v_1, \quad (1.53)$$

$$\rho_{eq} v_{eq}^2 + p_{eq} = \rho_1 v_1^2 + p_1, \quad (1.54)$$

$$h_{eq} + \frac{1}{2} v_{eq}^2 = h_1 + \frac{1}{2} v_1^2, \quad (1.55)$$

また状態方程式は

$$p_{eq} = \rho_{eq} T_{eq} (1 + \phi_{eq}), \quad (1.56)$$

$$h_{eq} = \frac{5}{2} T_{eq} (1 + \phi_{eq}) + \phi_{eq}, \quad (1.57)$$

ここで ϕ_{eq} は次のような電離平衡に対する Saha の式³⁾にしたがう。即ち(1.21)の平衡定数 K_{eq} を無次元化して

$$\frac{\phi_{eq}^2}{1 - \phi_{eq}} = \frac{K_{eq}(T_{eq})}{\rho}, \quad (1.58)$$

$$K_{eq}(T_{eq}) = T_{eq}^{3/2} e^{-1/T_{eq}} (2 + e^{-0.0113/T_{eq}})$$

(1.53)～(1.58)の6式から ρ_{eq} , v_{eq} , ..., ϕ_{eq} の6個の量が代数的に求められる。即ち衝撃波の上流の温度 T_1 , 圧力 p_1 , 流速 v_1 をあたえれば, これらの式から

$$\phi_{eq} = h_1 + \frac{1}{2} v_1^2 - \frac{5}{2} \frac{\rho_1 v_1^2 + p_1}{\rho_1 v_1} v_{eq} + 2 v_{eq}^2,$$

$$T_{eq} = \frac{1}{1 + \phi_{eq}} \left(\frac{\rho_1 v_1^2 + p_1}{\rho_1 v_1} - v_{eq} \right) v_{eq},$$

$$\frac{\phi_{eq}^2}{1 - \phi_{eq}} = \frac{3 v_{eq}}{\rho_1 v_1} T_{eq}^{3/2} e^{-1/T_{eq}}$$

を解いて ϕ_{eq} , T_{eq} , v_{eq} を求め, ρ_{eq} , p_{eq} , h_{eq} を求める。なお(1.58)で $e^{-0.0113/T_{eq}} \cong 1$ と近似した。これは T_{eq} が十分高い場合に相当する。

1.3 計算結果

計算は前述の出発値を用いて Runge-Kutta-Gill 法によりおこなった。衝撃波面より上流の条件は $T_1 = 300$ °K, 流速は音速の20倍 ($M_1 = 20$), $p_1 = 10.0, 5.0, 1.0, 0.5, 0.1, 0.05$, および 0.01 mm Hg とした。

計算結果の例を図2～5に示す。図2は衝撃波後方の非平衡流れにおける電離度 ϕ と電子密度 n_e の変化を示す。電子密度(またはイオン密度)は

$$n_e = \rho \phi / M_A \quad (\text{/cm}^3) \quad (1.59)$$

により計算される。なお中性粒子密度は $(1 - \phi) \rho / M_A$ である。但し ρ は g/cm^3 , M_A は g 単位とする。図2(a)は $p_1 = 10$ mm Hg, (b)は $p_1 = 1$ mm Hg の場合で, いずれの場合も途中から(1.1), (1.2)の順反応である電離がはげしく起こり, ϕ , n_e が急に増大した後, 1.2節で述べた平衡状態に対応する, 図に一点鎖線で示す値に漸近する。衝撃波面の直後では電離はまだ少なく, 反応は主として(1.1)の $A-A$ 衝突であるが, これにより電子が発生すると(1.2)の $A-e$ 衝突電離が主要な電離過程となる。それ故非平衡領域のどこかに

$$\dot{\phi}_A = \dot{\phi}_e \quad (1.60)$$

となる点, いわゆる onset point^{1),13)} が存在する。アルゴンでは $A-e$ 衝突電離の方が $A-A$ 衝突電離の断面積より大きいために, この点が電離の実質的に開始する点と考えられている。

図2(a), (b)では後者の横軸が前者の10倍であることに注意する必要がある。即ち $p_1 = 10$ mm Hg の場合は非平衡流れの領域は数 mm に過ぎないが, $p_1 = 1$ mm Hg になると数 cm に達する。なお図2(b)では $A-A$ 衝突電離の反応速度に McLaren-Hobson¹²⁾ および Kelly¹⁰⁾ の値を用いた場合, 即ち(1.23a), (1.23)を用いた場合の結果を比較する。この結果によれば, $A-A$ 衝突電離の反応速度が約5倍大きい Kelly の場合の方が非平衡領域のひろがり約 $1/2$ になることがわかる。この傾向は n_e , ϕ 以外の温度, 流速, 圧力, 密度等の諸量についても同様で, また上流の圧力 p_1 を増減させてもほぼ同様の傾向を示す。

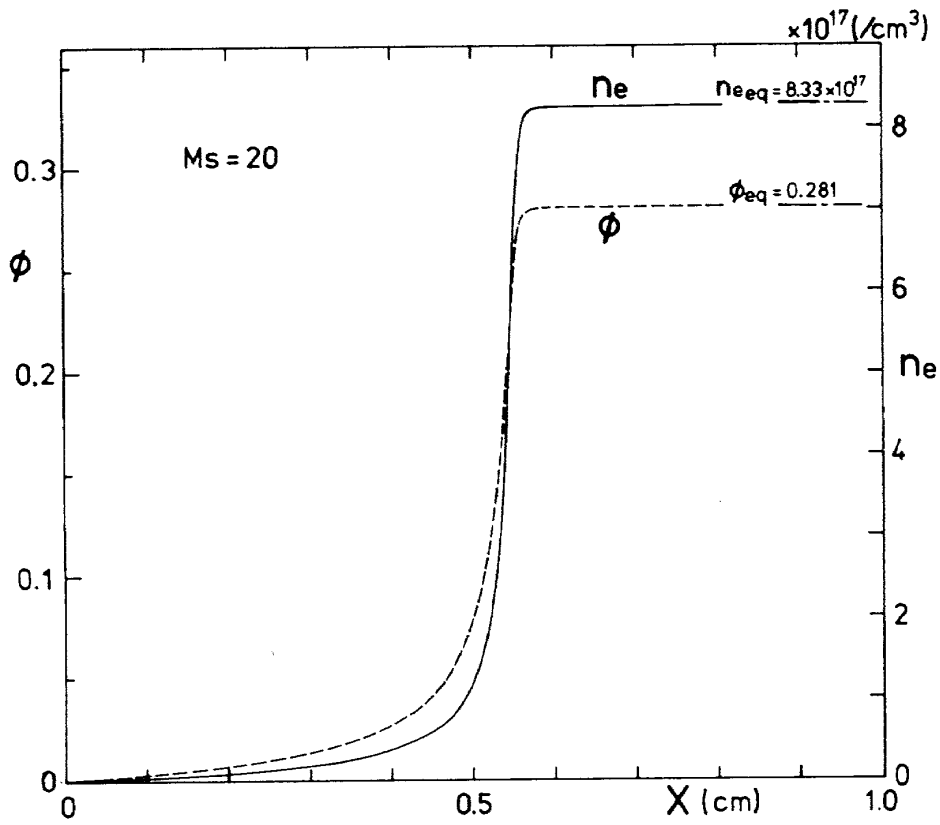
図3はアルゴン原子, イオンおよび電子の温度の変化を示す。これらのうち T_a および T_i は Rankine-Hugoniot の式であたえられる温度から最初漸減し, 電離のはげしく起こる領域で急減した後平衡状態に対応する値に漸近することがわかる。また流れの全域で $T_i \cong T_a$ である。これらの結果は, まず衝撃波後方の圧縮領域において $A-A$ 衝突電離によりアルゴン原子の運動エネルギーの低下により T_a の低下が起こり, 且つ圧縮領域では(1.12)における ν_{ia} が極めて大きいために $T_a \cong T_e$ となるものと考えられる。また流れの全域を通じて $T_a > T_e$ であるが, これは(1.3)において $dT_e/dx = dv/dx \cong 0$ とする

$$T_e = T_a - \frac{M_A}{3 m_e} \cdot \frac{(\dot{n}_e)_{eA}}{n_e} \frac{T_0}{v_{ea} + v_{ei}} \quad (1.61)$$

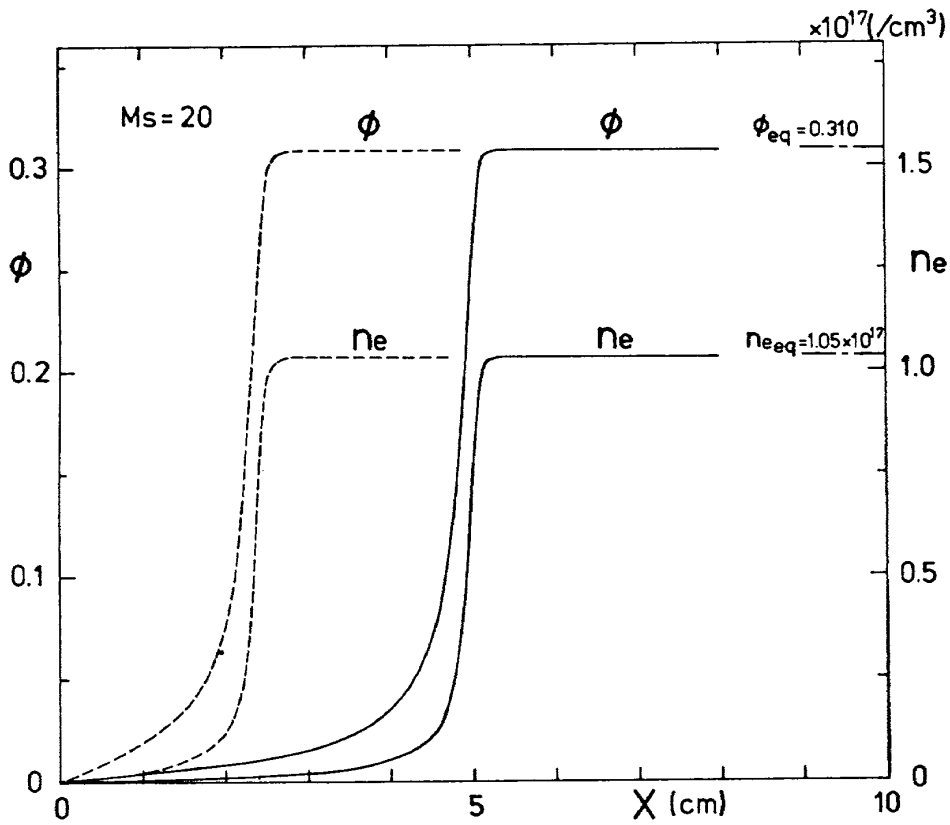
となり, 衝撃波後方のような再結合反応より電離反応の多い流れにおいては常に $(\dot{n}_e)_{eA} > 0$ となるためである。

図4, 5は流速, 圧力および密度の変化を示す。衝撃波後方の吸熱反応の結果温度の著しい低下のために圧力および密度が増大し, また ρv が一定であるために流速の減少が起こる。これらの諸量もそれぞれの平衡状態に対応する値に漸近する。

図6はこれまでに述べた衝撃波後方の非平衡流の領域の空間的なひろがりの程度が衝撃波面上流の状態特に圧力 p_1 によってどのように変化するかを, p_1 を変化させた計算例にもとづいて示したものである。図の平衡点 (equilibrium point) とは, 流れの温度が $T_a = T_i \cong T_e$ となり, 且つ最終的な平衡状態の温度 T_{eq} との差が1%以下になる点をとるものとする。また電離の開始点 (onset point) とは(1.60)の成立つ点として定義され, この点の前後で $\dot{\phi}_A > \dot{\phi}_e$ および $\dot{\phi}_A < \dot{\phi}_e$ となる。その意味は前述のように電離が実質的に開始する点とみなすことができ



(a) $p_1 = 10 \text{ mm Hg}$, $T_1 = 300^\circ\text{K}$, k_{fA} は Mc Laren および Hobson¹²⁾ の値。



(b) $p_1 = 1 \text{ mm Hg}$, $T_1 = 300^\circ\text{K}$, 実線は k_{fA} が Mc Laren および Hobson¹²⁾ の値, 点線は Kelly¹⁰⁾ の値の場合を示す。

図2 電離度および電子密度の変化(アルゴン)。

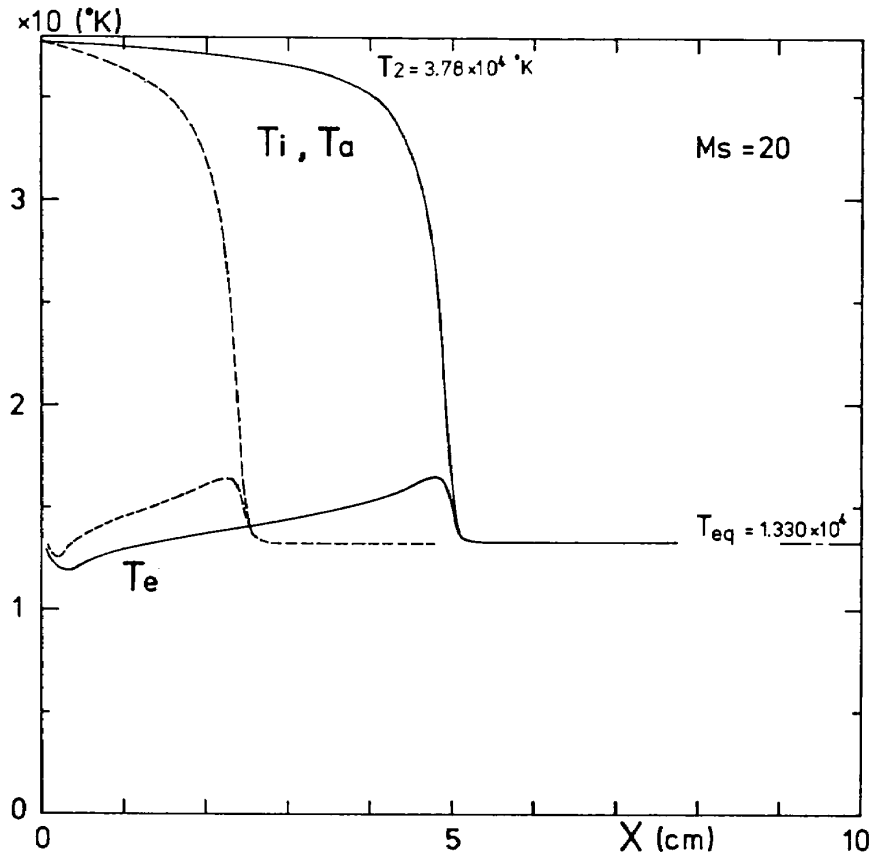


図3 温度の変化(アルゴン)。 $p_1 = 1 \text{ mm Hg}$, $T_1 = 300^\circ\text{K}$ 。実線および点線は図2(b)の場合と同じ。

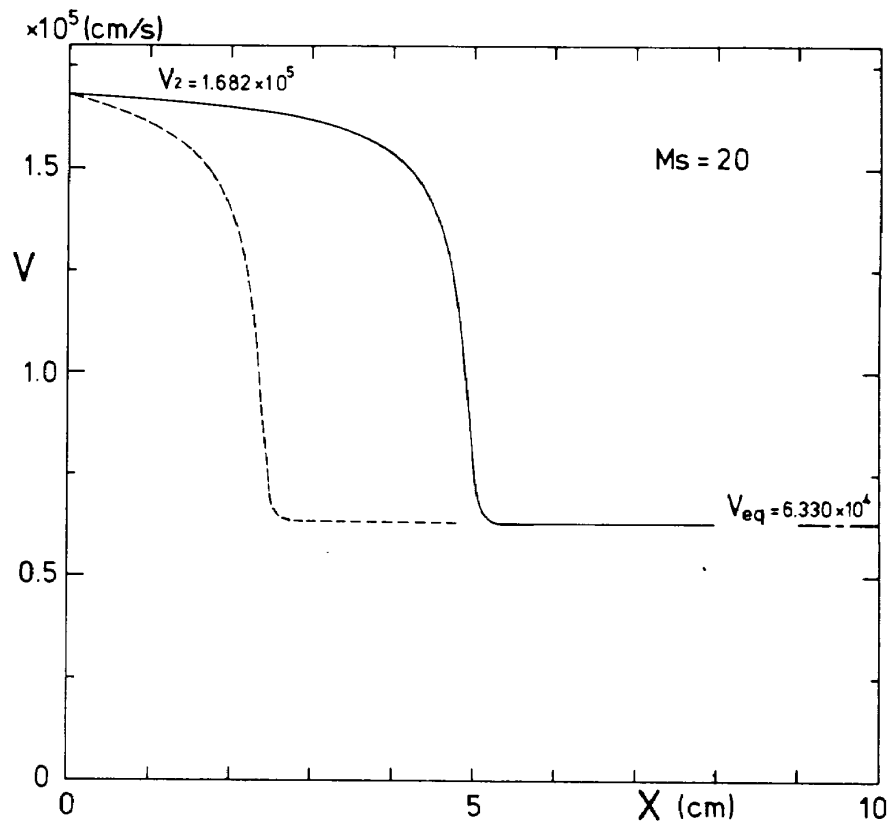


図4 流速の変化(アルゴン)。 $p_1 = 1 \text{ mm Hg}$, $T_1 = 300^\circ\text{K}$ 。実線および点線は図2(b)の場合と同じ。

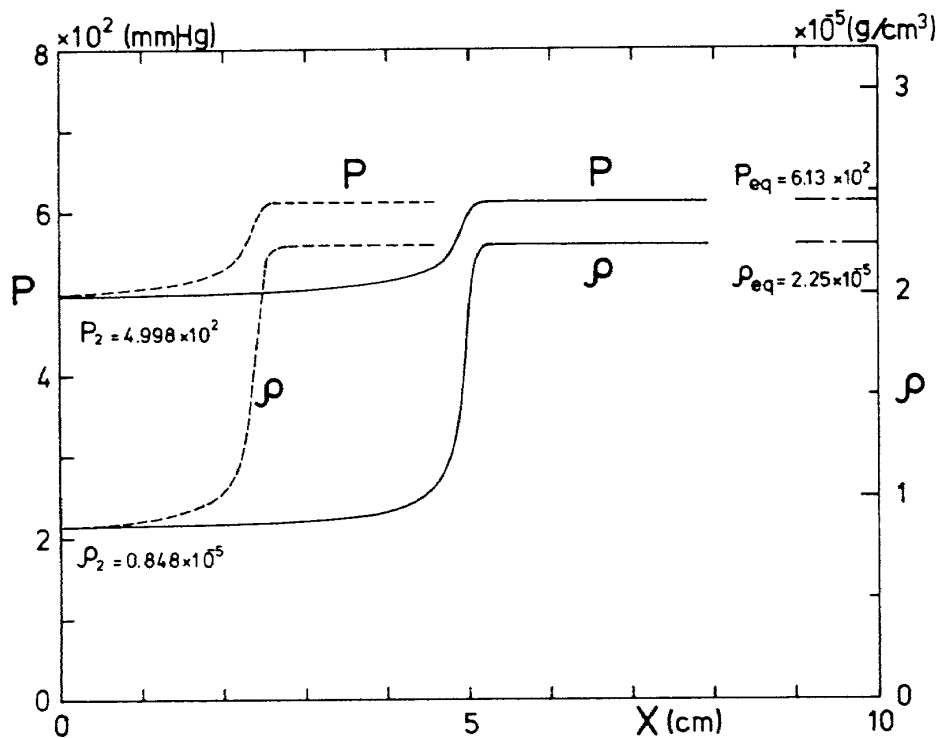


図5 圧力および密度の変化(アルゴン)。 $p_1 = 1 \text{ mm Hg}$, $T_1 = 300^\circ\text{K}$ 。実線および点線は図2(b)の場合に同じ。

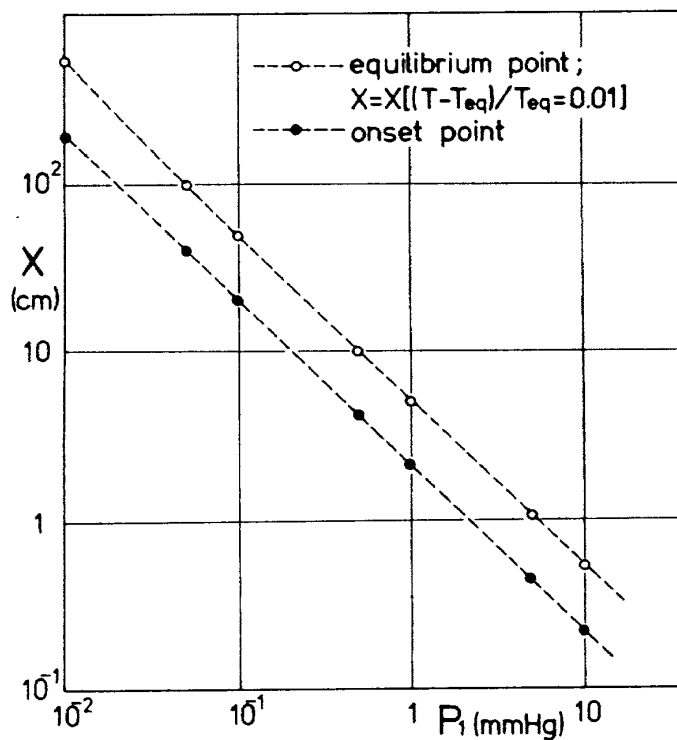


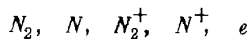
図6 衝撃波後方の流れの温度と平衡状態の温度との差が1%以下になる点 (equilibrium point), および電離の開始点 (onset point) の p_1 による変化(アルゴン)。

る。図から明らかなように非平衡領域のひろがりは上流の圧力の低下と共に増大し、 $p_1 = 0.1 \text{ mm Hg}$ 以下では数 10 cm から 1 m 以上にも達することがわかる。あまり低圧の場合は流れの平均自由行程が増大し、本報告のように衝撃波面を内部構造を持たない平面とする取り扱いが許されないので、衝撃波層内の流れも含めた非平衡流の解析が必要であるが、そのような場合を別にすれば、この図によっておよその傾向を知ることができる。なお文献 13 では、onset point における電離の割合の p_1, T_1, M_1 による変化をしらべている。

2. 2 原子分子気体の場合

2 原子分子気体中の強い垂直衝撃波後方の非平衡流れでは、分子および原子の電離-再結合反応、分子の解離-再結合反応の外に、分子の振動エネルギーの励起-脱励起、分子、原子およびイオンの電子状態の励起-脱励起、イオンと中性粒子の間の荷電交換、電子と分子イオンの再結合による解離、光化学反応等、種々の過程が考えられる。電離をとまらぬような強い衝撃波の後方ではこのような種々の過程が生じており、これらの過程の反応速度定数が既知であれば、これらすべての過程を考慮して非平衡流れを解析することも可能である。以下ではチッ素分子の垂直衝撃波についてこのような場合を考える。

衝撃波後方の高温、高圧の流れの中には主として次の化学種が存在すると考えられる。



これらの化学種の間を生ずる非平衡過程のうち、電子状態の励起-脱励起の過程は、緩和時間が極めて速いので、流れの巨視的状態量に影響することが少ないと考えられるので無視することにする。光の放出、吸収をとまらぬ解離、再結合も起こらないものとする。なお N_2^+ の分子振動の励起、脱励起の過程は強い衝撃波後方の発光¹⁴⁾と関連して重要である。即ちチッ素を含む気体中の強い衝撃波の後方では主として N_2^+ の振動エネルギー単位 $B^2 \Sigma_u^+ \rightarrow X^2 \Sigma_g^+$ の遷移により青紫色の発光が生ずる。しかしながら N_2^+ は N_2 にくらべ数密度が小さく、流れに影響することが少ないと考えられるので、その分子振動の励起の効果は無視する。但し後述のように N_2^+ の数密度 $n_{N_2^+}$ は波面の直後でピーク値をとるので、その計算結果から N_2^+ の発光の観測結果を説明することができる。

前章の単原子気体の場合のように電子温度の特異な変化がチッ素の場合にも起こるかどうかをしらべるには、電子温度と他の粒子の温度が異なるものとし、電子と他の粒子との運動エネルギーの交換を記述するエネルギー方程式を解く必要がある。なお前章の計算でも明らかなよう

に、 N_2, N 等の重い粒子は衝撃波後方ではすべて共通の温度をもつと考えられるので、以下の取り扱いではエネルギー方程式は電子に対するものと、流れに対する巨視的なエネルギー方程式だけを考える。

2.1 基礎方程式

単原子気体の場合と同様に、図 7 のようなチッ素の垂直衝撃波後方の非平衡流れを考える。波面上流の状態は添字 1 で、波面のすぐ後方は添字 2 で、それに続く非平衡流の状態は添字なしの状態量をあらわす。状態量の記号は単原子気体の場合と同じである。なお e_{vN_2} は N_2 の分子振動のエネルギーを、 n_{N_2}, n_N 等はそれぞれ N_2, N 等の数密度をあらわす。

さて電子温度 T_e と他の粒子の温度 T が異なる場合の準 1 次元流れにおける電子のエネルギー方程式は、単原子気体の場合¹⁾ と全く同様にして

$$\frac{3}{2} v n_e k \frac{dT_e}{dx} + n_e k T_e \frac{dv}{dx} = Q_{el}^e + Q_{in}^e \quad (2.1)$$

を得る。 Q_{el}^e, Q_{in}^e は電子と他の粒子との弾性および非弾性衝突による電子の運動エネルギーの得失をあらわす。これらはそれぞれ

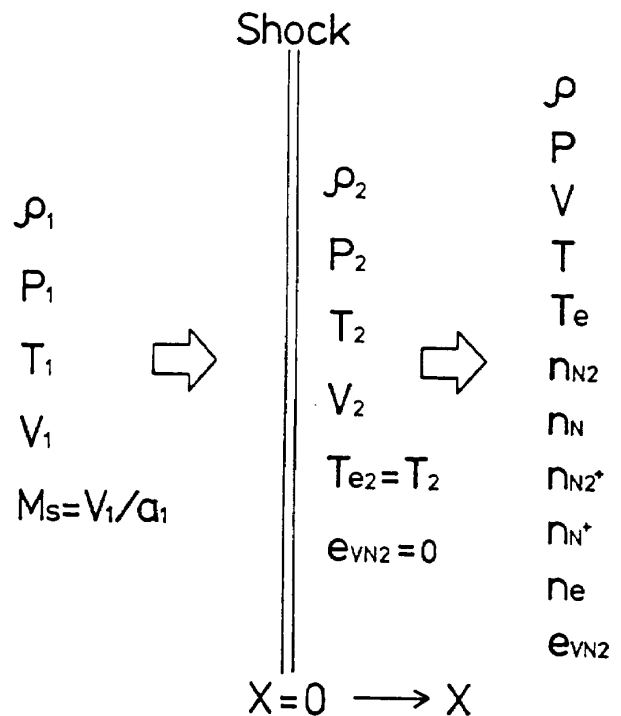


図 7 2 原子分子気体の垂直衝撃波面の前後の流れ。記号の意味は図 1 と同様であるが、外に e_{vN_2} はチッ素分子の分子振動のエネルギーを、 $n_{N_2}, n_N, n_{N_2^+}, n_{N^+}, n_e$ はそれぞれチッ素分子、原子、分子イオン、原子イオンおよび電子の数密度を示す。波面から下流に x 軸をとる。

$$Q_{el}^e = 3n_e \frac{m_e}{M_N} \left(\frac{8kT_e}{\pi m_e} \right)^{1/2} k(T - T_e) \left(\frac{1}{2} n_{N_2} \sigma_{eN_2} + n_N \sigma_{eN} + \frac{1}{2} n_{N_2^+} \sigma_{eN_2^+} + n_{N^+} \sigma_{eN^+} \right), \quad (2.2)$$

$$Q_{in}^e = -\dot{n}_e E_i \quad (2.3)$$

となる³⁾ 但し σ_{eN_2} 等はそれらの添字に対応する粒子間の弾性衝突の断面積である。これらのうち $\sigma_{eN_2^+}$ と σ_{eN^+} は (1.9) であたえられるものと同じである。

$$\sigma_{eN_2^+} = \sigma_{eN} = \sigma_{ei} \quad (2.4)$$

また σ_{eN_2} は Lordi および Dunn¹⁵⁾ により電子温度の関数として次のようにあたえられている。

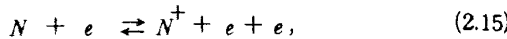
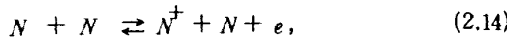
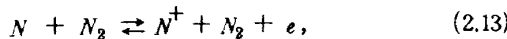
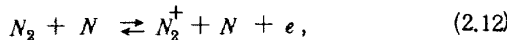
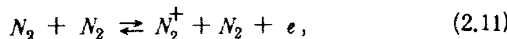
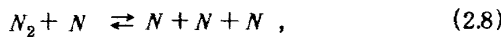
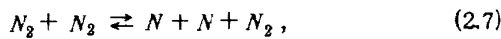
$$\sigma_{eN_2} = 5.26 \times 10^{-16} + 2.17 \times 10^{-19} T_e - 1.44 \times 10^{-28} T_e^2 + 2.35 \times 10^{-28} T_e^3 + 1.01 \times 10^{-33} T_e^4 \quad (\text{cm}^2) \quad (2.5)$$

σ_{eN} については実験値¹⁶⁾ を次式であらわしたもの³⁾ を用いることにする。

$$\sigma_{eN} = 1.6 \times 10^{-17} T_e^{1/3} \quad (\text{cm}^2) \quad (2.6)^*$$

なお (2.3) は電子が非弾性衝突により他の粒子を電離させる際に電離エネルギー E_i に相当する運動エネルギーを失なうことを示し、 \dot{n}_e はそのような衝突が単位時間に単位体積中でおこなわれる回数を示す。

次に化学種の発生・消滅を記述する rate 方程式は、前記の化学種について解離、電離、荷電交換、解離性再結合 (dissociative recombination) の各過程を考慮すると、主として次のようなものが考えられる¹⁷⁾



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(9) p.139 の図 5.4 に示される σ_{eN} のデータは $T_e \leq 7000^\circ\text{K}$ で

$$\sigma_{eN} = 2.94 \times 10^{-16} + 4.83 \times 10^{-12} / T_e - 3.25 \times 10^{-9} / T_e^2 \quad (\text{cm}^2)$$

のように表すことができる。³⁾ 中間の T_e では σ_{eN} が極小になると思われるが、その付近での適当なデータは見当らない。しかしながら、上式および (2.6) を用いた計算結果を比較すると、上式の方が $e-N$ 弾性衝突断面積が大きいために非平衡領域において T_e がわずかに低下する以外に大差はない。

(2.7), (2.8) が N_2 の解離-再結合反応, (2.9) が荷電交換反応, (2.10) の逆反応が解離性再結合, (2.11), (2.12) が N_2 の電離-再結合反応, (2.13)~(2.15) が N の電離-再結合反応である。これらの反応は順反応 (左から右) が吸熱反応となる。(2.7)~(2.15) の順反応の反応速度をこの順に $k_{f_1}, k_{f_2}, \dots, k_{f_9}$ とし、逆反応を $k_{r_1}, k_{r_2}, \dots, k_{r_9}$ とし、

$$Q_1 = k_{f_1} n_{N_2}^2 - k_{r_1} n_N^2 n_{N_2}, \quad (2.16)$$

$$Q_2 = k_{f_2} n_{N_2}^2 - k_{r_2} n_N^3, \quad (2.17)$$

$$Q_3 = k_{f_3} n_{N_2} n_{N^+} - k_{r_3} n_{N_2^+} n_N, \quad (2.18)$$

$$Q_4 = k_{f_4} n_N^2 - k_{r_4} n_{N_2^+} n_e, \quad (2.19)$$

$$Q_5 = k_{f_5} n_{N_2}^2 - k_{r_5} n_{N_2^+} n_{N_2} n_e, \quad (2.20)$$

$$Q_6 = k_{f_6} n_{N_2} n_N - k_{r_6} n_{N_2^+} n_N n_e, \quad (2.21)$$

$$Q_7 = k_{f_7} n_N n_{N_2} - k_{r_7} n_{N^+} n_{N_2} n_e, \quad (2.22)$$

$$Q_8 = k_{f_8} n_N^2 - k_{r_8} n_{N^+} n_N n_e, \quad (2.23)$$

$$Q_9 = k_{f_9} n_N n_e - k_{r_9} n_{N^+} n_e^2 \quad (2.24)$$

とおくと、化学反応により N_2, N, N_2^+, N^+ および電子の粒子密度の変化をあらわす rate 方程式は

$$\rho v \frac{d\gamma_{N_2}}{dx} = \dot{n}_{N_2} = -Q_1 - Q_2 - Q_3 - Q_5 - Q_6, \quad (2.25)$$

$$\rho v \frac{d\gamma_N}{dx} = \dot{n}_N = 2Q_1 + 2Q_2 + Q_3 - 2Q_4 - Q_7 - Q_8 - Q_9, \quad (2.26)$$

$$\rho v \frac{d\gamma_{N_2^+}}{dx} = \dot{n}_{N_2^+} = Q_3 + Q_4 + Q_5 + Q_6, \quad (2.27)$$

$$\rho v \frac{d\gamma_{N^+}}{dx} = \dot{n}_{N^+} = -Q_3 + Q_7 + Q_8 + Q_9, \quad (2.28)$$

$$\rho v \frac{d\gamma_e}{dx} = \dot{n}_e = \dot{n}_{N_2^+} + \dot{n}_{N^+} \quad (2.29)$$

となる³⁾ 但し γ_{N_2} 等は

$$\gamma_{N_2} = n_{N_2} / \rho,$$

$$\gamma_N = n_N / \rho,$$

$$\gamma_{N_2^+} = n_{N_2^+} / \rho,$$

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

$$\gamma_e = n_e / \rho$$

で定義される単位質量当りの粒子数をあらわす。なお (2.29) は荷電の保存

$$n_e = n_{N_2^+} + n_{N^+} \quad (2.30)$$

の結果である。また次のような核種の保存

$$M_N (2n_{N_2} + n_{N^+} + 2n_{N_2^+} + n_{N^+}) = \rho \quad (2.31)$$

も常に成立つから

$$2 \frac{d\gamma_{N_2}}{dx} + \frac{d\gamma_N}{dx} + 2 \frac{d\gamma_{N_2^+}}{dx} + \frac{d\gamma_{N^+}}{dx} = 0 \quad (2.32)$$

が成立つので、rate 方程式 (2.25)~(2.29) のうちで独立なものは 3 個である。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、それらは Appleton 等¹⁸⁾によるもの他 Dunn 等^{17),19)}の集めたデータを用いることにする。なお電子による電離は (2.15) だけを考えるので、(2.3) の Q_{in}^e は

$$Q_{in}^e = -(k_{fg} n_N - k_{rg} n_{N^+} n_e) E_{iN} \quad (2.3a)$$

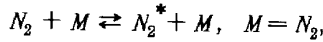
となる。

次に N_2 の分子振動のエネルギーの緩和をあらわす方程式は、分子振動が分子の解離に影響されことなく緩和すると仮定すると、次のように書ける。

$$v \frac{d e_{vN_2}}{dx} = \dot{e}_{vN_2} = (e_{veN_2} - e_{vN_2}) / \tau, \quad (2.33)$$

$$e_{veN_2} = \frac{k T_{vibN_2}}{e^{T_{vibN_2}/T} - 1}, \quad (2.34)$$

但し e_{vN_2} は N_2 分子 1 個当りの分子振動のエネルギー、 \dot{e}_{vN_2} は e_{vN_2} が流れの局所温度 T における平衡値に漸近する時間的割合をあらわす。 $T_{vibN_2} = 3340^\circ\text{K}$ は N_2 の分子振動の特性温度である。緩和時間 τ は Appleton²⁰⁾ により



の場合の N_2 から N_2^* への振動単位の励起-脱励起の過程に対して

$$\tau = \frac{1}{p} 10^{(102T^{-1.4} - 11.24)} \quad (\text{s}) \quad (2.35)$$

とあたえられている。 p の単位は気圧である。

最後に流れの巨視的な保存の式が、質量、運動量およびエネルギーに対して、単原子気体の場合の (1.31)~(1.33) と同様に成立つ。そして流れの圧力 p 、エンタルピー h は次のような熱的および熱量的状態方程式により、密度 ρ 、粒子密度 γ_s ($s = N_2, N, N_2^+, N^+, e$) および温度 T, T_e と関連づけられる。

$$p = \rho (\gamma_{N_2} + \gamma_N + \gamma_e) kT + \rho \gamma_e k T_e, \quad (2.36)$$

$$h = \frac{7}{2} (\gamma_{N_2} + \gamma_{N_2^+}) kT + \frac{5}{2} (\gamma_N + \gamma_{N^+}) kT + \frac{5}{2} \gamma_e k T_e + \gamma_{N_2} e_{vN_2} + \frac{1}{2} D_{N_2} \gamma_{N^+} + E_{iN_2} \gamma_{N_2^+} + \left(\frac{1}{2} D_{N_2^+} + E_{iN}\right) \gamma_{N^+}, \quad (2.37)$$

但し $D_{N_2}, E_{iN_2}, E_{iN}$ はそれぞれ N_2 の解離エネルギー、 N_2 および N の電離エネルギーである。なお (2.37) には電子状態に対する内部エネルギーおよび N_2^+ の分子振動のエネルギーに相当する項を省略してある。電子状態は N_2^+ および N^+ についてのみ問題となる³⁾が、あまり強い衝撃波を考えない限り、これらの粒子密度は小さいと考えられる。

以上によりチッ素の垂直衝撃波後方の非平衡流における諸量、 n_s ($s = N_2, N, N_2^+, N^+, e$), ρ, v, p, h, T, T_e および e_{vN_2} は電子のエネルギー方程式 (2.1),

rate 方程式 (2.25)~(2.29), 巨視的保存の式 (1.31)~(1.33), および状態方程式 (2.36), (2.37) を連立させて解くことにより求めることができる。まず単原子気体の場合との類推により次のような無次元パラメータ³⁾を用いてこれらの諸量を無次元化する。

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

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

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

$$P_N = \rho_d D_{N_2} / 2 M_N = 1.984 \times 10^{10} \quad (\text{mm Hg}),$$

$$h_d = D_{N_2} / 2 M_N = 7.973 \times 10^3 \quad (\text{cal/g}),$$

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

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。なお変数 x も適当な値 x_d で無次元化し、 ξ とする。衝撃波面を $\xi = 0$ とし、下流を $\xi > 0$ とする。無次元化した方程式は次のようになる。

$$\rho v \frac{d \gamma_{N_2}}{d \xi} = \Phi \dot{n}_{N_2}, \quad (2.35)$$

$$\rho v \frac{d \gamma_N}{d \xi} = \Phi \dot{n}_N, \quad (2.36)$$

$$\rho v \frac{d \gamma_{N^+}}{d \xi} = \Phi \dot{n}_{N^+}, \quad (2.37)$$

$$2 \frac{d \gamma_{N_2}}{d \xi} + \frac{d \gamma_N}{d \xi} + 2 \frac{d \gamma_{N_2^+}}{d \xi} + \frac{d \gamma_{N^+}}{d \xi} = 0, \quad (2.38)$$

$$\frac{d \gamma_e}{d \xi} = \frac{d \gamma_{N_2^+}}{d \xi} + \frac{d \gamma_{N^+}}{d \xi}, \quad (2.39)$$

$$\frac{3}{2} v \frac{d T_e}{d \xi} + T_e \frac{d v}{d \xi} = Q_{el}^e + Q_{in}^e, \quad (2.40)$$

$$v \frac{d e_{vN_2}}{d \xi} = \dot{e}_{vN_2}, \quad (2.41)$$

$$p = \rho (\gamma_{N_2} + \gamma_N + \gamma_e) T + \rho \gamma_e T_e, \quad (2.42)$$

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

$$h_{in} = \gamma_{N_2} e_{vN_2} + \frac{1}{2} \gamma_N + I_{N_2} \gamma_{N_2^+} + \left(\frac{1}{2} + I_N\right) \gamma_{N^+}. \quad (2.43)$$

なお (2.40) で Q_{el}^e, Q_{in}^e を適当に無次元化してあるものとする。(2.41) の \dot{e}_{vN_2} も緩和時間 τ を x_d / v_d で無次元化しておく。また (2.35)~(2.37) で

$$\Phi = \frac{2 M_N}{\rho_d v_d} x_d = 1.022 \times 10^{-30} x_d \quad (\text{cm}^3 \cdot \text{s})$$

である。但し x_d の単位は cm とする。なお (2.43) で

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

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

である。

(2.35) ~ (2.43) を解くために, (2.40) に含まれている $dv/d\xi$ の項を前章と同様の方法で消去しておく。そのためには巨視的な保存の式 (1.31) ~ (1.33) の微分形

$$\rho \frac{dv}{d\xi} + v \frac{d\rho}{d\xi} = 0, \quad (2.44)$$

$$\rho v \frac{dv}{d\xi} + \frac{dp}{d\xi} = 0, \quad (2.45)$$

$$v \frac{dv}{d\xi} + \frac{dh}{d\xi} = 0, \quad (2.46)$$

および状態方程式 (2.42), (2.43) の ξ 微分から $dv/d\xi$ を求める。簡単な計算の結果次式を得る。

$$\frac{dv}{d\xi} = \frac{B_1}{B}, \quad (2.47)$$

$$\begin{aligned} B = & (\rho \gamma_e T_e + \frac{3}{2} p - \frac{3}{2} \rho v^2) \frac{\partial h}{\partial T} \\ & - (\rho T_e \frac{\partial h}{\partial T_e} - \frac{3}{2} \rho v^2) (\gamma_{N_2} + \gamma_N + \gamma_e), \\ B_1 = & \frac{3}{2} \phi \dot{n}_{N_2} \left\{ T \frac{\partial h}{\partial T} - (\gamma_{N_2} + \gamma_N + \gamma_e) \frac{\partial h}{\partial \gamma_{N_2}} \right\} \\ & + \frac{3}{2} \phi \dot{n}_N \left\{ T \frac{\partial h}{\partial T} - (\gamma_{N_2} + \gamma_N + \gamma_e) \frac{\partial h}{\partial \gamma_N} \right\} \\ & - \frac{3}{2} \phi \dot{n}_{N_2^+} (\gamma_{N_2} + \gamma_N + \gamma_e) \frac{\partial h}{\partial \gamma_{N_2^+}} \\ & - \frac{3}{2} \phi \dot{n}_{N^+} (\gamma_{N_2} + \gamma_N + \gamma_e) \frac{\partial h}{\partial \gamma_{N^+}} \\ & + \frac{3}{2} \phi \dot{n}_e \left\{ (T + T_e) \frac{\partial h}{\partial T} - (\gamma_{N_2} + \gamma_N + \gamma_e) \frac{\partial h}{\partial \gamma_e} \right\} \\ & + \rho \left\{ \gamma_e \frac{\partial h}{\partial T} - (\gamma_{N_2} + \gamma_N + \gamma_e) \frac{\partial h}{\partial T_e} \right\} (Q_{ei}^e + Q_{in}^e) \\ & - \frac{3}{2} \rho \dot{e}_{vN_2} \gamma_{N_2} (\gamma_{N_2} + \gamma_N + \gamma_e). \end{aligned}$$

但し

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

等は熱量的状態方程式 (2.43) を偏微分することにより計算される。(2.47) を (2.40) に代入すれば $dv/d\xi$ が消去される。なお衝撃波の後方では (2.47) の分母は常に $B > 0$ で, この式がノズル流の場合のように特異性を示さないことがわかる。

さて巨視的な保存の式の積分形 (1.31) ~ (1.33) に, 状態方程式 (2.42), (2.43) を連立させて, $\rho, v, p, h,$ および T を γ_s ($s = N_2, N, N_2^+, N^+, e$), e_{vN_2} , および T_e を用いて表すことができる。その結果

$$v = A - (A^2 - C)^{1/2}, \quad (2.48)$$

$$A = \frac{\frac{1}{4} \{ 7(\gamma_{N_2} + \gamma_{N_2^+}) + 5(\gamma_N + \gamma_{N^+}) \} (v_1 + \frac{p_1}{\rho_1 v_1})}{3(\gamma_{N_2} + \gamma_{N_2^+}) + 2(\gamma_N + \gamma_{N^+})},$$

$$C = \frac{\frac{1}{2} \gamma_e T_e \{ 7(\gamma_{N_2} + \gamma_{N_2^+}) + 5(\gamma_N + \gamma_{N^+}) \}}{3(\gamma_{N_2} + \gamma_{N_2^+}) + 2(\gamma_N + \gamma_{N^+})} + \frac{(\gamma_{N_2} + \gamma_N + \gamma_e) (h_1 + \frac{1}{2} v_1^2 - h_{in} - \frac{5}{2} \gamma_e T_e)}{3(\gamma_{N_2} + \gamma_{N_2^+}) + 2(\gamma_N + \gamma_{N^+})}$$

$$T = \frac{(v_1 + \frac{p_1}{\rho_1 v_1}) v - v^2 - \gamma_e T_e}{\gamma_{N_2} + \gamma_N + \gamma_e}, \quad (2.49)$$

$$\rho = \rho_1 v_1 / v, \quad (2.50)$$

等を得る。結局, 非平衡流における状態量は, 衝撃波の上流の状態量を指定し, rate 方程式 (2.35) ~ (2.39) 電子のエネルギー方程式 (2.40), N_2 の振動エネルギーの式 (2.41) を解くことにより, γ_s ($s = N_2, N, N_2^+, N^+, e$), T_e , および e_{vN_2} を計算すれば, 他の巨視的な状態量 ρ, v, p, h, T は (2.48) ~ (2.50) 等により代数的に求めることができる。

(2.35) ~ (2.41) の解は, 単原子気体の場合と同様にし, 完全気体に対する Rankine-Hugoniot の式 (1.45) ~ (1.47) において比熱比 $\gamma = 7/5$ において得られる値を出発値として求める。即ち

$$\begin{aligned} \xi = 0 \quad & \rho = \rho_2, \\ & v = v_2, \\ & p = p_2, \\ & T = T_2, \\ & \gamma_{N_2} = n_{N_2} / \rho_2, \\ & n_{N_2} = \rho_2 / 2 M_N, \\ & \gamma_s = 0, \quad s = N, N_2^+, N^+, e \\ & e_{vN_2} = 0 \end{aligned}$$

とする。但し γ_s, e_{vN_2} については (2.36), (2.37), (2.41) の右辺が 0 にならないように, 単原子気体の場合と同様にし,

$$\begin{aligned} \xi = \Delta \xi \quad & \gamma_s = (\phi \dot{n}_s / \rho_2 v_2) \cdot \Delta \xi, \\ & e_{vN_2} = (\dot{e}_{vN_2} / v_2) \cdot \Delta \xi \end{aligned}$$

を出発値とする。また T_e についても, 単原子気体の場合と同様な事情によって

$$\xi = 0 \quad \text{で} \quad T_e = T_2 \text{ または } T_1$$

として計算する。

2.2 衝撃波後方の平衡状態

非平衡状態が最終的に漸近する化学平衡状態を添字 eq で示すと, 単原子気体の場合と同様に (1.53) ~ (1.55) が成立つ。また平衡状態における状態方程式は

$$p_{eq} = \rho_{eq} T_{eq} (\gamma_{N_2 eq} + \gamma_{N eq} + 2\gamma_{e eq}), \quad (2.51)$$

$$h_{eq} = \left\{ \frac{7}{2} (\gamma_{N_2 eq} + \gamma_{N_2^+ eq}) + \frac{5}{2} (\gamma_{Neq} + \gamma_{N^+ eq} + \gamma_{e eq}) \right\} T_{eq} + h_{ineq}, \quad (2.52)$$

$$h_{ineq} = \gamma_{N_2 eq} e_{vN_2 eq} + \frac{1}{2} \gamma_{Neq} + I_{N_2} \gamma_{N_2^+ eq} + \left(\frac{1}{2} + I_N \right) \gamma_{N^+ eq},$$

$$e_{vN_2 eq} = \frac{T_{vibN_2}}{e^{T_{vibN_2}/T_{eq} - 1}},$$

ここで $\gamma_{N_2 eq}$ 等は解離および電離平衡に対する Saha の式³⁾にしたがう。即ち

$$\frac{\rho_{eq} \gamma_{N eq}^2}{\gamma_{N_2 eq}} = K_1 (T_{eq}), \quad (2.53)$$

$$\frac{\rho_{eq} \gamma_{N_2^+ eq} \gamma_{e eq}}{\gamma_{N_2 eq}} = K_2 (T_{eq}), \quad (2.54)$$

$$\frac{\rho_{eq} \gamma_{N^+ eq} \gamma_{e eq}}{\gamma_{Neq}} = K_3 (T_{eq}), \quad (2.55)$$

但し

$$K_1 (T_{eq}) = 64 T_{eq}^{3/2} (1 - e^{-0.02961/T_{eq}}) e^{-1/T_{eq}},$$

$$K_2 (T_{eq}) = \frac{0.2550 T_{eq}^{3/2} (1 - e^{-0.02961/T_{eq}}) (1 + 2e^{-0.1146/T_{eq}})}{1 - e^{-0.02762/T_{eq}}} e^{-1.588/T_{eq}},$$

$$K_3 (T_{eq}) = 0.02714 T_{eq}^{3/2} (1 + 3e^{-0.006241/T_{eq}} + 5e^{-0.001665/T_{eq}} + 5e^{-0.1947/T_{eq}}) e^{-1.4905/T_{eq}}$$

が成立つ。なお荷電および核種の保存 (2.30), (2.31) から

$$\gamma_{e eq} = \gamma_{N_2^+ eq} + \gamma_{N^+ eq}, \quad (2.56)$$

$$\gamma_{N_2 eq} + 0.5 \gamma_{Neq} + \gamma_{N_2^+ eq} + 0.5 \gamma_{N^+ eq} = 1 \quad (2.57)$$

が成立つ。(2.51) ~ (2.57) を (1.53) ~ (1.55) に連立させて P_{eq} , ρ_{eq} , ... 等を代数的に計算することは原理的には可能である。ここでは次のような便宜的方法を用いる。

即ちまず前節の非平衡流の解から、流れが最終的に漸近すべき平衡状態の温度 T_{eq} の近似値を推定する。次に (2.53) ~ (2.55) の平衡定数 K_1 , K_2 , K_3 を計算し、状態方程式 (2.51) に代入して得られる次式

$$\frac{n_{Neq}^2}{K_1} + n_{Neq} + 2 \left(\frac{K_2}{K_1} n_{Neq}^2 + K_3 n_{Neq} \right)^{1/2} - \frac{P_{eq}}{T_{eq}} = 0 \quad (2.58)$$

および (1.53), (1.54), (2.57) から得られる

$$P_{eq} = P_1 + \rho_1 v_1^2 - \rho_1^2 v_1^2 / \rho_{eq}, \quad (2.59)$$

$$\begin{aligned} \rho_{eq} &= n_{N_2 eq} + 0.5 n_{Neq} + n_{N_2^+ eq} + 0.5 n_{N^+ eq} \\ &= \frac{n_{Neq}^2}{K_1} + 0.5 n_{Neq} + \frac{K_2}{K_1} n_{Neq}^2 + 0.5 K_3 n_{Neq} \end{aligned} \quad (2.60)$$

によって n_{Neq} の近似値を求める。そのため (2.58) を、非平衡流の n_N の解を根の第 1 近似として Newton 法で解く。 n_{Neq} を求めると他の $n_{N_2 eq}$ 等や、 ρ_{eq} , P_{eq} , v_{eq} 等が (2.52) ~ (2.60) により計算される。ここで h_{eq} は (1.55) から計算される。

$$h_{eq} = h_1 + \frac{1}{2} v_1^2 - \frac{1}{2} v_{eq}^2 \quad (2.61)$$

それ故平衡状態では (2.52) で計算される h_{eq} と、(2.61) で計算される h_{eq} とは当然一致すべきであるから、両者が十分な精度で一致するまで T_{eq} の近似値を漸減させて上記の計算をくり返す。このようにして衝撃波の十分後方の平衡状態の状態量が計算される。

2.3 計算結果

前述の出発値を用いて単原子気体の場合と同様に、Runge-Kutta-Gill 法により計算をおこなった。衝撃波面上流の条件は $T_1 = 300^\circ\text{K}$, $M_1 = 15$ または 20 , $p_1 = 10.0, 1.0, 0.1$, および 0.01 mm Hg とした。

計算結果の例を図 8 ~ 13 に示す。図 8 および 9 は衝撃波後方の非平衡流れにおけるチッ素分子、原子、分子イオン、原子イオンおよび電子の数密度の変化を示す。図 8 (a), (b), (c) はそれぞれの図に示すマッハ数および上流の圧力の場合におけるチッ素分子と原子の数密度の変化を示す。これらの図で n_{N_2} および n_N は衝撃波直後でのそれぞれの値

$$(n_{N_2})_2 = \rho_2 / 2 M_N, \quad (n_N)_2 = 0$$

から増大し、図に点線で示す平衡状態に対応する値に漸近する。図 8 (b), (c) では n_{N_2} と n_N の大小関係が逆である点に注意する必要がある。即ち解離度 α を、

$$\alpha = \frac{n_N}{2 n_{N_2} + n_N} \quad (2.62)$$

により定義すると、(b) の $M_1 = 15$ の場合は $x = 5 \text{ cm}$ の位置で $\alpha = 0.15$ に過ぎないが、(c) の $M_1 = 20$ の場合は同じ位置で $\alpha = 0.47$ に達している。また図 8 (a), (b) を比較すると単原子気体の場合と同様に、 $p_1 = 10 \text{ mm Hg}$ の場合は非平衡流れの領域は 1 cm 程度であるが、 $p_1 = 1 \text{ mm Hg}$ の場合は 10 cm 程度に達することがわかる。なおこれ等の図では衝撃波面から下流に進むにつれて解離反応も進むにもかかわらず、 n_{N_2} の漸増がみられるのは、後に図示するように流れの温度 T が大きく低下する一方で圧力の変化がほとんどないためである。

図 9 (a), (b), (c) は図 8 と同様の場合におけるチッ素分子イオン、原子イオン、および電子の数密度 $n_{N_2^+}$, n_{N^+} , n_e の変化を示す。これらの値は衝撃波直後では 0 であるが、下流のある位置でピーク値を示した後、それぞれの平衡状態に対応する値に漸近することがわかる。これ

らのうちで分子イオン $n_{N_2^+}$ の値は、ノズル流の場合³⁾と異なって、他の n_{N^+} 、 n_e と同程度の値をとることがわかる。また $n_{N_2^+}$ はピーク値を示す位置が最も前方にあり、特に $M_s = 20$ の場合は波面のほとんど直後でピーク値に達する。これは主として(2.10)の解離性再結合の逆反応 (associative ionization)



の反応速度が極めて速いためと考えられ、ノズル流の場合³⁾に上記の右から左への反応 (dissociative recombination) が速いために $n_{N_2^+}$ が急速に減少したのと同じ理由である。なお衝撃波背後における N_2^+ の発生はその領域での強い青紫色の発光の原因となる。¹⁴⁾21) 発光は本論文の計算では無視した N_2^+ の振動エネルギーの励起によって起こり、その強度は励起された N_2^+ の数密度 $n_{N_2^{*+}}$ に比例する。即ち発光の強度は $n_{N_2^{*+}}$ の単位を cm^{-3} として

$$I(N_2^+) = 1 \times 10^{-11} n_{N_2^{*+}} \quad (\text{W}/\text{cm}^2) \quad (2.63)$$

となる。¹⁴⁾他方 N_2^+ と振動励起された N_2^{*+} とは同じ温度で分布するから

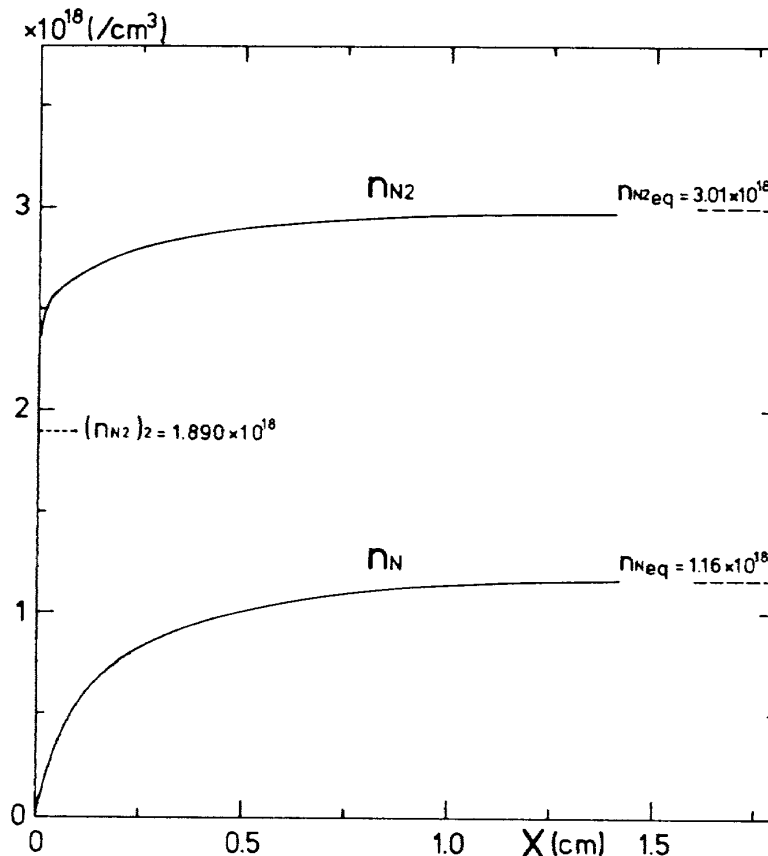
$$n_{N_2^{*+}} = n_{N_2^+} e^{-T_{vN_2^+}/T}$$

但し $T_{vN_2^+} = 3.2 \text{ eV} = 3.71 \times 10^4 \text{ K}$ は N_2^+ の振動励起の

エネルギーである。¹⁴⁾それ故 $n_{N_2^+}$ の示すピークが、観測される $I(N_2^+)$ のオーバーシュート²²⁾の原因となることがわかる。

図10は流速およびチッ素分子の振動エネルギーの変化を示す。流速は流れの温度の低下、密度の増大により単原子気体の場合と同様に減少する。 N_2 の振動エネルギーの値は衝撃波面の直後ではまだ振動励起が起こっていない (凍結) ために0であるが、その後緩和方程式(2.33)にしたがって変化し、波面の後方で一度ピーク値に達した後、漸減してその平衡状態に対応する値に漸近する。ピークは流れの非平衡効果により振動モードへのエネルギーの分配が一度過剰に起こるが、やがて反動的に減少することを示す。ピーク値を示す位置は $n_{N_2^+}$ がピーク値を示す位置よりさらに前方にあり、分子振動の緩和が化学反応の緩和より速いことを示している。

図11は圧力および密度の変化を示す。これらの値を単原子気体の場合と同様に、衝撃波直後のRankine-Hugoniot関係式であたえられる値から増大してそれぞれの平衡値に漸近する。しかしながら、すでに示した流速や、次の図で示す温度と共に、圧力、密度等の巨視的な流れの諸量の変化のありさまは、単原子気体の場合とかなり



(a) $M_s = 15$, $p_1 = 10 \text{ mm Hg}$, $T_1 = 300^\circ\text{K}$

図8 チッ素分子および原子の数密度の変化。

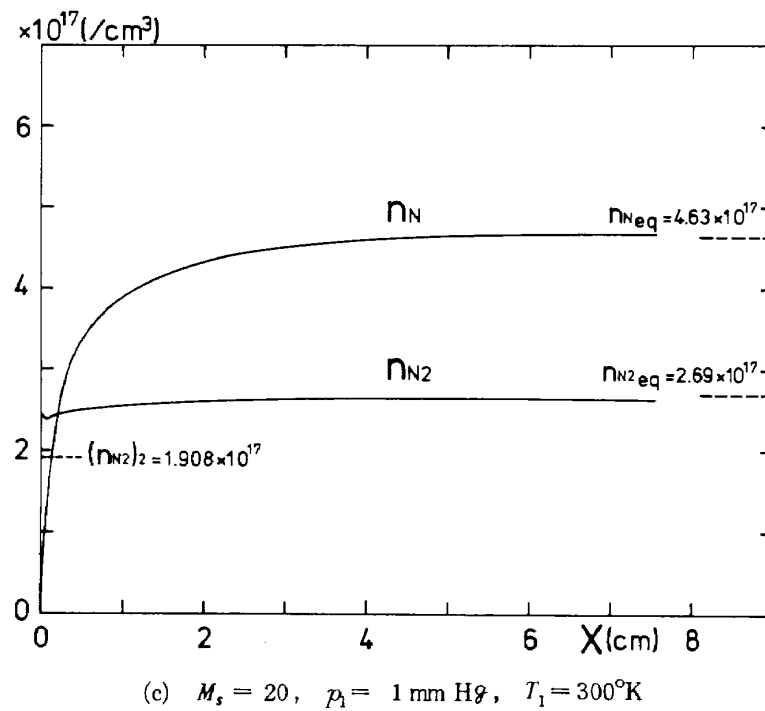
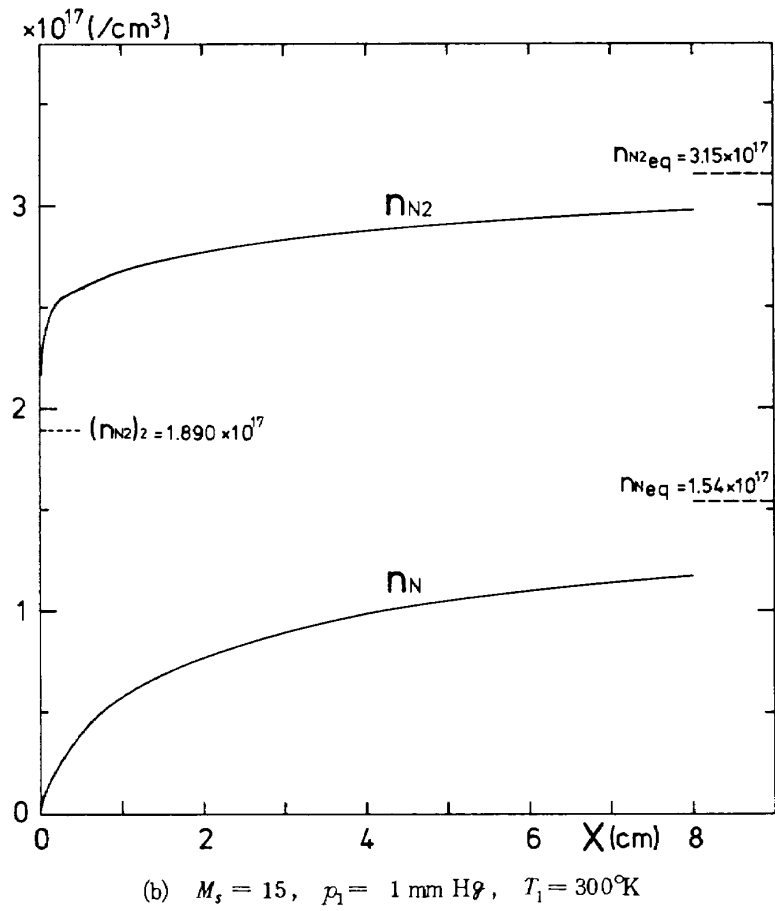
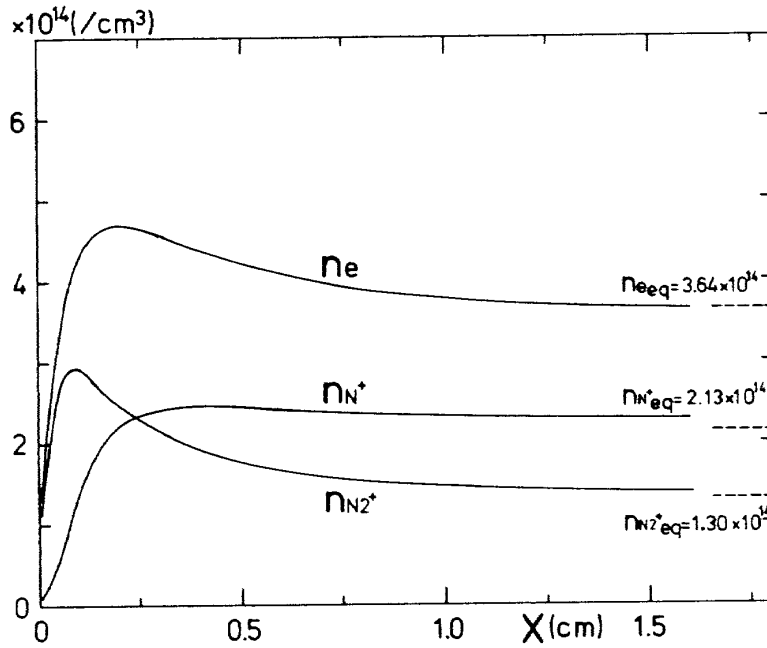


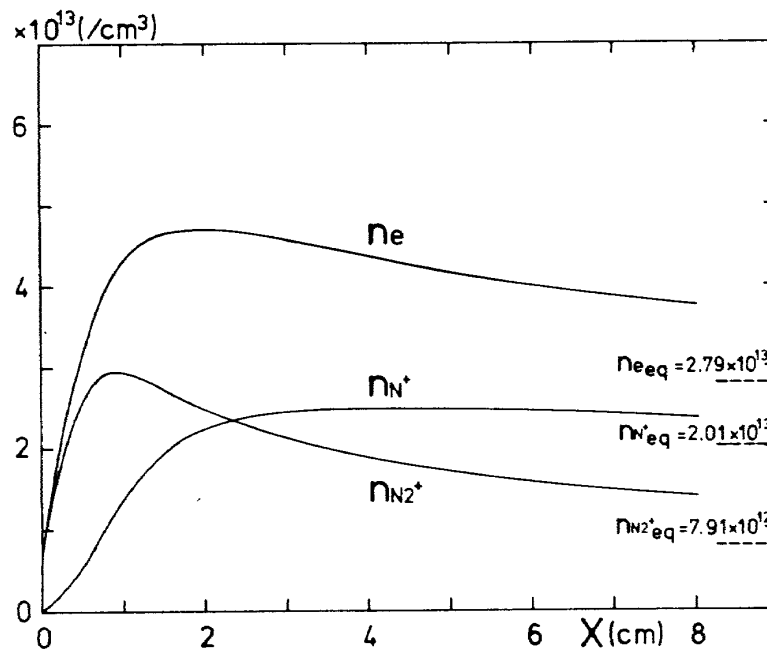
図8 チッ素分子および原子の数密度の変化。

異なっている。即ち前章のアルゴンの場合にはこれらの諸量は衝撃波直後の Rankine-Hugoniot の式であたえられる値から最初はゆるやかに増大 (ρ, p) または (v, T) し、電離反応がはげしくおこなわれる領域に来るとこれらの増大または減少の割合が大きくなり、最後にこれらの増大または減少はほとんど止んで各々の平衡状態に対応する値に漸近する。これに対して現在のチッ素の

場合は衝撃波直後での値から一方的に急に増大または減少し、各々の平衡状態に対応する値に漸近する。流れの諸量のこのような変化の差異は、アルゴンの場合は律速過程である $A-A$ 衝突電離が先ず起こり、onset point を境としてそれより反応速度の速い $A-e$ 衝突電離が後に起こるのに対して、チッ素の場合は電離反応より前に解離反応が起こるが、このようなマッハ数では高温のため

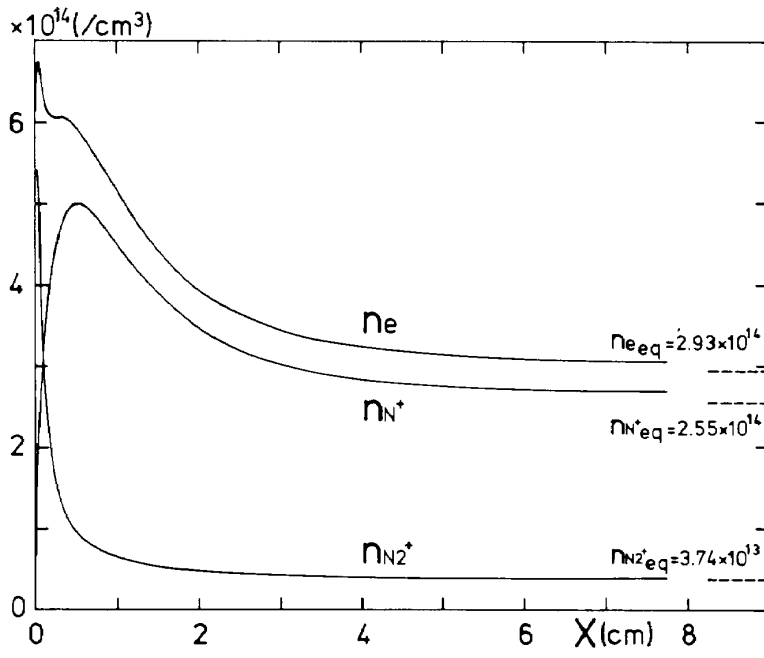


(a) $M_s = 15, p_1 = 10 \text{ mm Hg}, T_1 = 300^\circ\text{K}$



(b) $M_s = 15, p_1 = 1 \text{ mm Hg}, T_1 = 300^\circ\text{K}$

図9 チッ素分子イオン, 原子イオンおよび電子の数密度の変化。



(c) $M_s = 20$, $p_1 = 1 \text{ mm Hg}$, $T_1 = 300^\circ\text{K}$

図9 チッ素分子イオン, 原子イオンおよび電子の数密度の変化。

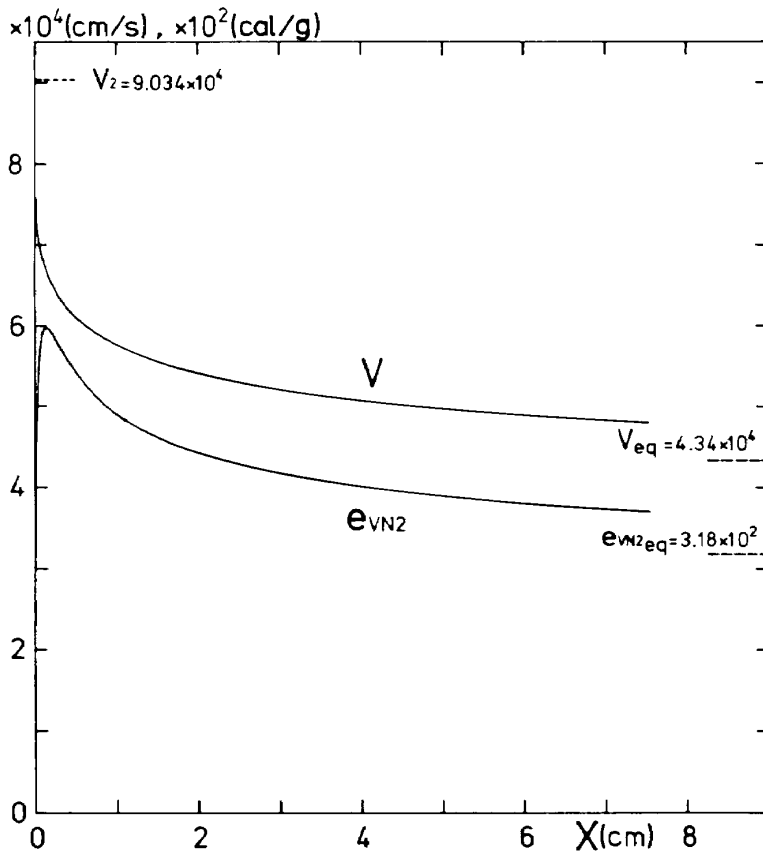


図10 流速および分子振動のエネルギーの変化(チッ素)。

$M_s = 15$, $p_1 = 1 \text{ mm Hg}$, $T_1 = 300^\circ\text{K}$

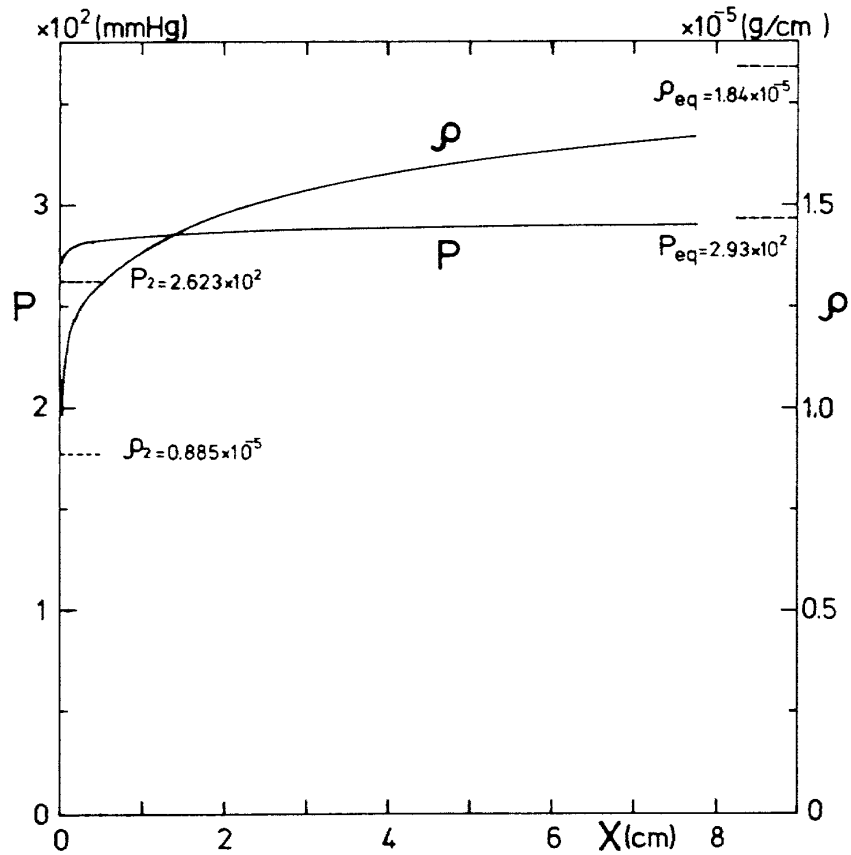


図11 圧力および密度の変化(チッ素)。 $M_s = 15$, $p_1 = 1$ mm Hg, $T_1 = 300^\circ\text{K}$

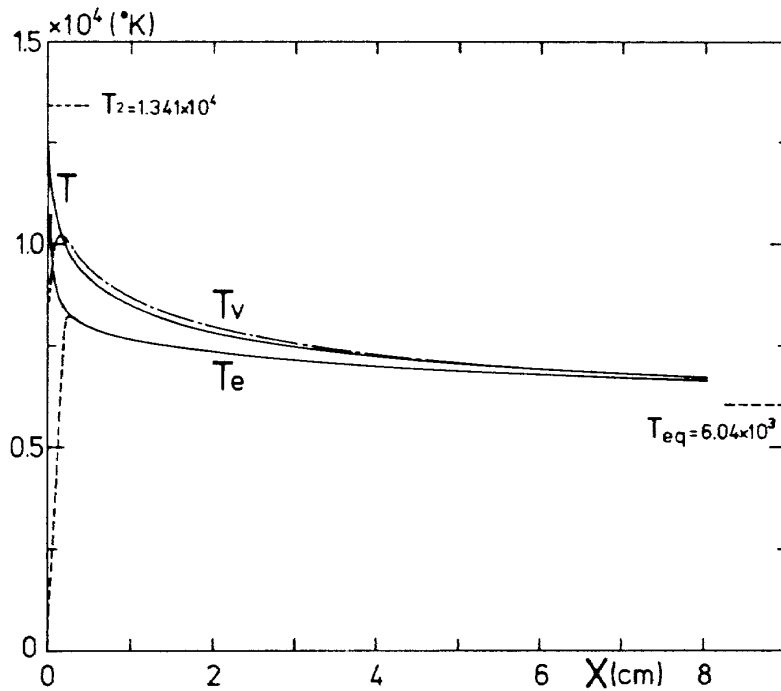


図12 重い粒子の温度, 電子温度, および分子の振動温度の変化(チッ素)。
 $M_s = 15$, $p_1 = 1$ mm Hg。点線は電子温度の出発値を $T_1 = 300^\circ\text{K}$ とした場合。

めに解離反応の速度が ($\exp(-D_{N_2}/kT)$) を因子にもつために¹⁸⁾ 極めて速く、そのために諸量の変化が急激に起こると考えることができる。このような定性的説明は (1.44) および (2.47) によって、アルゴンとチッ素の各々に対して

$$\frac{dv}{d\xi} \sim \dot{\phi}, \quad \frac{dv}{d\xi} \sim \dot{n}_s$$

のように流速 (したがってその他の諸量も同様) の変化率が粒子数の変化の割合に直接関係していることから理解される。衝撃波後方における流れのこのような変化は、アルゴンやチッ素以外の多くの単原子気体および 2 原子分子気体についても起こるものと考えられる。

図 12 は重い粒子 (N_2, N, N_2^+, N^+) の温度 T , 電子温度 T_e , および N_2 分子の振動温度 T_v の変化の例を示す。振動温度は分子振動のエネルギー e_{vN_2} (cal/g) から

$$e_{vN_2} = \frac{k}{2 M_{N_2}} \cdot \frac{T_{vibN_2}}{e^{T_{vibN_2}/T_v - 1}} \quad (2.64)$$

により計算され、分子振動へのエネルギーの分配状態を知るめやすとなる。図では衝撃波の直後で図 10 における $e_{vN_2} = 0$ であるのに対応して $T_v = 0$ であるが、その後直ちに N_2 の並進温度 T に漸近し、振動モードへのエネルギーの等分配がごく早期におこなわれることを示している。電子温度 T_e は単原子気体の場合と同様に、流れの全域で T よりも低いが、これは (2.1) より単原子気体の場合の (1.61) に類似の式が導びかれることから理解される。なお図 12 には波面の直後で $T_e = T_1$ として計算した場合も点線で示すが、アルゴンの場合に Hoffert および Lien¹⁾ が示した場合と類似して、両者は波面のすぐ後方で一致する。またいずれの場合も ρ, p, v 等の流れの諸量にほとんど影響しない。 T や T_e も図 10, 11 の ρ, p, v 等と同様に Rankine-Hugoniot の値から急減し、温度の平衡値 T_{eq} に漸近する。 T のこのような変化は、より低いマッハ数で解離のみが起こる場合の 2 原子分子気体の温度変化の計算値²³⁾ と同様の傾向を示す。

最後に図 13 に単原子気体の場合の図 6 と同様な、非平衡流の領域のひろがりの程度を示す“平衡点”を T と T_{eq} の差が 10% 以下になる点として示す。単原子気体の場合のように 1% でなく 10% とした理由は、2 原子分子気体

の場合の方が平衡への漸近がよりゆるやかであることによる。なお 2 原子分子気体の場合は電離の“開始点”に相当する適当な点を定義することができない。単原子気体の場合と同様に非平衡領域のひろがりには上流の圧力 p_1 の低下と共に増大し、 $p_1 = 0.1$ mm Hg では数 10 cm に達することがわかる。またマッハ数 15 では 20 の場合より解離反応がゆっくりおこなわれるため、非平衡領域がより拡がる傾向がある。あまり p_1 が低い場合は衝撃波面を内部構造を持たない平面とする取り扱いが許されないことは単原子気体の場合と同様である。

あ と が き

気体の解離や電離をとともう強い垂直衝撃波の後方の化学反応性の流れを理論的にしらべ、単原子気体および 2 原子分子気体について非平衡領域における流れの諸量の変化の様子、および非平衡領域の空間的なひろがりの程度を明らかにした。衝撃波は内部構造を持たないとし、流れ方向の熱伝導、precursor 効果、光による化学反応等は無視できるとした。

単原子気体の場合は電離-再結合反応について、反応速度の明らかにされているアルゴンについて、上流の圧

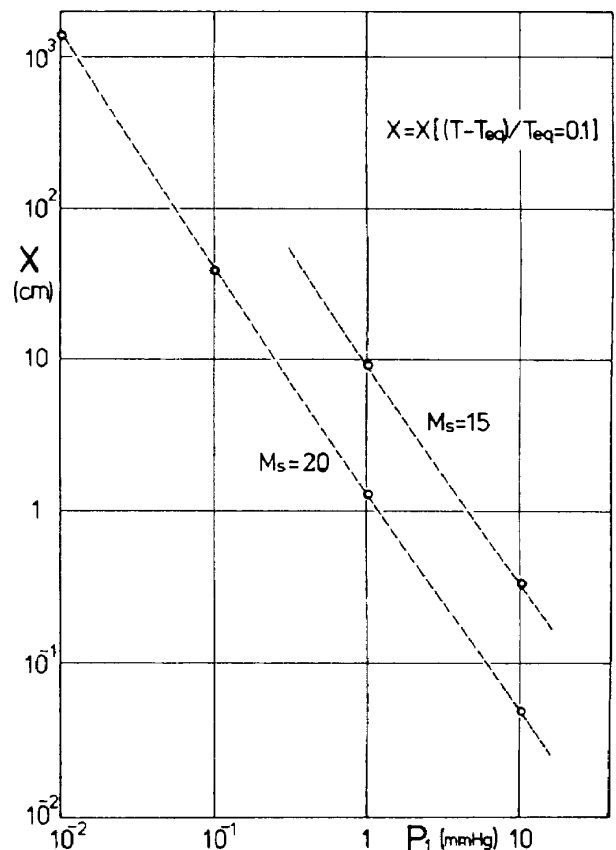


図 13 衝撃波後方の流れの温度と平衡状態の温度との差が 10% 以下になる点の p_1 による変化 (チッ素)。

註* この点はノズルのような断面変化のある流路の中の流れとは異なっている。ノズル流の場合、流速等の変化の割合は $\dot{\phi}$ や \dot{n}_s の外に、流路の断面変化率 ($dA/d\xi$)/ A にも関係し (文献(3), (2.31), (3.52) の各式), しかも後者の効果の方が一般に大きいのであるが、衝撃波後方の流れでは化学反応性だけが状態量の変化に寄与している。

力を変化させて計算した。原子、イオン、電子がそれぞれ異なる温度をもつ理想気体であるとする定式化により、イオンと電子に対するエネルギー方程式を導びき、電離-再結合反応の rate 方程式および巨視的な保存の式と連立させて解くことにより非平衡領域における電離度、電子密度、気流密度、温度、圧力、流速等の諸量の変化をしらべた。原子とイオンの温度は流れの全域で常に一致するが、電子温度はそれらより常に低い。流れの諸量は一般に衝撃波直後の Rankine-Hugoniot の関係式であたえられる値から最初ゆるやかに増大(圧力、密度、電子密度)または減少(原子温度、流速、原子密度)するが、原子-電子衝突電離反応の著しく起こる領域で急激な増大または減少を示し、最終的な状態である平衡状態に漸近する。このような変化の様相は電離反応が流れに及ぼす直接的結果であることを示す。非平衡領域のひろがりを“平衡点”および電離の“開始点”により評価し、これらが上流の圧力の低下により著しく増大することを示す。また電離反応速度によっても変化することを示す。

2原子分子気体の場合はチッ素について、上流の圧力と流速の異なる場合について計算した。非平衡領域にはチッ素分子の外にチッ素原子、分子イオン、原子イオン、および電子の5種類の化学種が存在するとし、これらの間に起こる主要な過程である解離-再結合、電離-再結合、荷電交換、解離性再結合の外チッ素分子の振動緩和を含む順逆20通りの反応を考慮した。電子温度は他の重い粒子の温度と異なるとし、電子のエネルギー方程式を導出し、上記各過程に対する rate 方程式および巨視的な保存の式と共に解くことにより非平衡領域における各粒子の数密度、気流密度、温度、圧力、流速等の変化をしらべた。これらのうち、衝撃波後方で電離反応によって新たに発生した分子イオン、原子イオン、電子の粒子密度と、分子の振動エネルギーとそれに対応する振動温度は、衝撃波の後方のある位置でピーク値を示した後平衡状態に対応する値に漸減する。その他の諸量特に巨視的諸量である密度、圧力、温度、流速等は衝撃波直後での値から一方的に急激に増大または減少し、平衡状態に漸近する。単原子気体の場合と異なるこのような変化の様相は、諸量の変化が反応による粒子数の変化の割合と直接関係しており、その変化の仕方が単原子気体と2原子分子気体とで異なるために起こると考えられる。電子温度が重い粒子の温度より常に低いのは単原子気体の場合と同様に電離反応が再結合反応を凌駕するためである。非平衡領域のひろがりを“平衡点”により評価し、単原子気体の場合と同程度に上流の圧力の低下によりひろがりが増大する外、マッハ数15の場合の方が20の場合よ

りひろがりの大きいことを示す。

文 献

- [1] M. I. Hoffert and H. Lien; Quasi-One-Dimensional, Non-equilibrium Gas Dynamics of Partially Ionized Two-Temperature Argon; *Phys. Fluids*, Vol.10(1967) pp. 1769-1777.
- [2] H. Homma and S. Nakadaira; Ionizing Shock Structure in a weakly Ionized Gas, *Trans. Japan Soc. Aero. Space Sci.*, Vol.14(1971) pp.102-110.
- [3] 松崎利一, 平林則明; 単原子気体および2原子分子気体の非平衡ノズル流, 航技研報告 TR-397(1974)
- [4] M. Y. Jaffrin; Shock Structure in a Partially Ionized Gas, *Phys. Fluids*, Vol.8(1965) pp.606-625.
- [5] N. C. Freeman; Non-Equilibrium Flow of an Ideal Dissociating Gas, *J. Fluid Mech.*, Vol.4(1958) pp.407-425.
- [6] S. C. Lin and J. D. Teare; Rate of Ionization Behind Shock waves in Air. II. Theoretical Interpretations, *Phys. Fluids*, Vol.6(1963) pp.355-375.
- [7] J. D. Teare; Ionization Behind Shock wave, *Ionization in High Temperature Gas*, K. E. Shuler ed.(1963) pp.217-283, Academic Press.
- [8] J. H. Schäfer and A. Frohn; Ionization Behind Shock waves in Nitrogen-Oxygen Mixtures, *AIAA Journal*, Vol.10(1972) pp.985-987.
- [9] G. W. Sutton and A. Sherman; *Engineering Magnetohydrodynamics*(1965) p.201, McGraw-Hill.
- [10] 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.
- [11] H. Petschek and S. Byron; Approach to Equilibrium Ionization Behind Strong Shock waves in Argon, *Ann. of Phys.*, Vol.1(1957) pp.270-315.
- [12] 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.
- [13] S. S. R. Murty and P. Serou; Onset Point of Ionization, *Phys. Fluids*, Vol.15(1972) pp.1035-1037.
- [14] P. Hammerling, J. D. Teare and B. Kivel; *Theory of Radiation from Luminous Shock*

- Waves in Nitrogen, *Phys. Fluids*, Vol.2(1959) pp.422-426.
- [15] 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).
- [16] H. W. S. Massey and E. H. S. Burhop; Electronic and Ionic Impact Phenomena I, (1969) p.28, Oxford.
- [17] 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.
- [18] J. P. Appleton, M. Steinberg, and D. J. Liquorik; Shock-Tube Study of Nitrogen Dissociation Using Vacuum-Ultraviolet Light Absorption, *J. Chem. Phys.*, Vol.48(1968) pp.599-608.
- [19] M. G. Dunn; Reaction Rate Constants for Ionized Air, CAL Report No.AI-2187-A-1(1966).
- [20] 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.
- [21] T. Yoshinaga; Time-Resolved Spectroscopic Measurements Behind Incident and Reflected Shock Waves in Air and Xenon, 航技研報告 TR-351T(1973).
- [22] J. C. Camm and P. H. Rose; Electric Arc-Driven Shock Tube, *Phys. Fluids*, Vol.6(1963) pp.663-678.
- [23] Y. V. Stupochenko, S. A. Losev, and A. I. Osipou; Relaxation in Shock Waves (1967) p.334, Springer-Verlag.

航空宇宙技術研究所報告 407号

昭和50年2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
電話武蔵野三鷹(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)
