

2020（令和2）年度 修士学位論文

アーク加熱風洞内異常輻射加熱の再現を目指した
励起非平衡計算コードの構築

Development of an Excitation Nonequilibrium
Computation Code for Reproduction of Anomalous
Radiative Heating in an Arc-jet Facility

2021 年 3 月 11 日

高知工科大学大学院 工学研究科基盤工学専攻
航空宇宙工学コース

1235105 砂辺 一行

指導教員 荻野 要介, 野崎 理

目次

第 1 章 緒論	1
1.1 研究の背景	1
1.1.1 Palumbo の実験	1
1.1.2 先行研究	1
1.2 研究目的	2
第 2 章 数値計算法	4
2.1 流れ場計算法	4
2.1.1 支配方程式	4
2.1.2 輸送係数	6
2.1.3 熱化学モデル	8
2.1.4 支配方程式の離散化	14
2.2 衝突輻射モデル	14
2.2.1 原子・分子の電子励起準位	14
2.2.2 輻射遷移反応	15
2.2.3 自由電子衝突反応	15
2.2.4 重粒子衝突反応	17
2.2.5 遷移レート方程式	17
2.3 輻射計算法	
2.3.1 放射係数・吸収係数	18
2.3.2 輻射輸送	18
2.4 衝突輻射モデルと流体計算の結合方法	20
第 3 章 Palumbo 実験供試体周りの衝突-輻射励起非平衡計算	30
3.1 計算条件	30
3.2 Boltzmann 平衡計算	30
3.3 励起非平衡計算	35
3.3.1 流れ場計算と輻射スペクトル	35
3.3.2 非平衡励起分布に遷移過程が及ぼす影響	35
3.3.3 輻射の空間分布変化	36

3.4 前期解離を考慮した計算·····	43
3.4.1 前期解離の反応速度定数·····	43
3.4.2 前期解離による N ₂ 1st positive の強度変化·····	44
3.4.3 前期解離による N ₂ 1st positive の放射の空間分布変化·····	44
第 4 章 結言	47
参考文献	48
謝辞	51

第 1 章

緒論

1.1 研究の背景

宇宙機は地球に帰還する際、高速で大気圏に突入するため、機体前方に強い衝撃波が発生する。衝撃波の発生に伴い、衝撃波背後の気体は高温となり、機体は過酷な加熱環境に曝される。この加熱から機体を守るために、熱防御設計が必要であるが、信頼性の高い設計をするためには、加熱量を精密に予測することが重要となる。加熱量を予測する手段として、風洞で流れ場を再現し、加熱量を直接計測する方法と、コンピュータを使った数値計算により加熱量を計算で求める方法とがある。大気圏突入時の流れ場は極超音速、高温、熱化学的非平衡性などの特徴から、実験による再現、および計測が困難であるため、数値計算による加熱量予測が有効となってくる。

1.1.1 Palumbo の実験

1996 年, Palumbo 博士らによって, 20MW アーク加熱風洞による鈍頭物体の加熱実験と, 淀み点における輻射強度測定が行われた[1]。アーク加熱風洞とはアークヒータで高電圧をかけて高温高压となった気体を超音速ノズルで膨張加速させてマッハ 5 以上もの極超音速流を作り出せる風洞である。実験に用いられた設備の概略図を図 1.1 に示す。アークヒータは直径 0.06m, 全長 2.3m であり, 印加電圧は 1800V, 電流は 950A, ヒーター内圧力は 1.02atm であった。超音速ノズルはスロート径 0.038m, 出口径は 0.46m であり, スロートと出口の面積比は 148, ノズルの半角は 4° であった。ノズル出口から試験体までの距離は 0.47m, 試験体は直径 15cm の平たい円柱で, 角は 0.007m でフィレットされている。試験ガスは質量比で空気 80%, Ar20%, 質量流量は 0.034kg/s, 淀み点圧は 1.197kPa であった。試験体に設置された輻射測定機構の模式図を図 1.2 に示す。輻射スペクトルは, 試験体表面の淀み点に取り付けられた MgF₂ 製の窓から入射した光を, 反射鏡で分光器に送ることで測定された。アーク加熱風洞では試験体周りの衝撃層内だけでなく, 上流に位置するアークヒータ内も非常に高温となるため, そこでも強力な輻射が起こっている。よって衝撃層内の輻射強度を正確に測定するにはアークヒータからの光が入射するのを防ぐ必要があるため, 光を取り入れる窓は主流方向から 15° 傾けられた。測定された強度は, 数値計算による予測を大幅に上回る結果となっており, その原因, メカニズムは未だ明らかとなっていない。

1.1.2 先行研究

Palumbo の実験で見られた実験値と計算値の不一致について, これまでに様々な議論がなされてき。酒井らの研究[2,3]では, ノズル壁面での光の反射により, アークヒータからの輻射の一部が観測されたことを想定した数値計算が行われたが, 図 1.3 に示すようにスペクトル強度は観測値を大きく下回る結果となった。Mazoue らの研究[4]では Palumbo 実験におけるノズル角度に不確かさがあり, その条件によって主流の速度や温度に違いがあること

が述べられている．また，NASA Ames 60MW Interaction Heating Facility における Winter らの輻射測定実験においても Palumbo 実験と同様の異常加熱現象が確認されている[5]．

1.2 研究目的

本研究の目的は，数値計算により Palumbo 異常加熱を再現し，そのメカニズムを明らかにすることである．本研究では異常加熱の原因として，衝撃層内の電子励起非平衡性に着目し，衝突-輻射モデルと流体，および輻射輸送の結合計算を行うことで励起分布を直接計算する．本計算手法においては，流体同士が輻射によるエネルギー交換を行うことが可能であるため非局所的な熱的状态を捉えることができる．また，衝突-輻射モデルから得られた励起分布を用いて放射係数，吸収係数を計算することから，非平衡状態における輻射スペクトルを求めることが可能となっている．以上のような特徴から，上流輻射による衝撃層内の加熱，衝撃層内輻射による主流の加熱，衝撃層内での非平衡輻射を考慮し，Palumbo 異常加熱の再現を目指す．

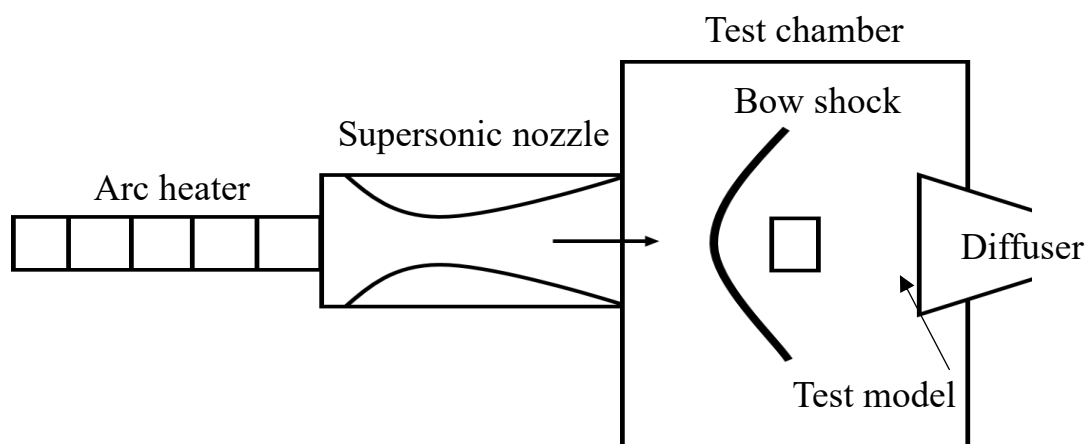


図 1.1 アーク加熱風洞の概略図

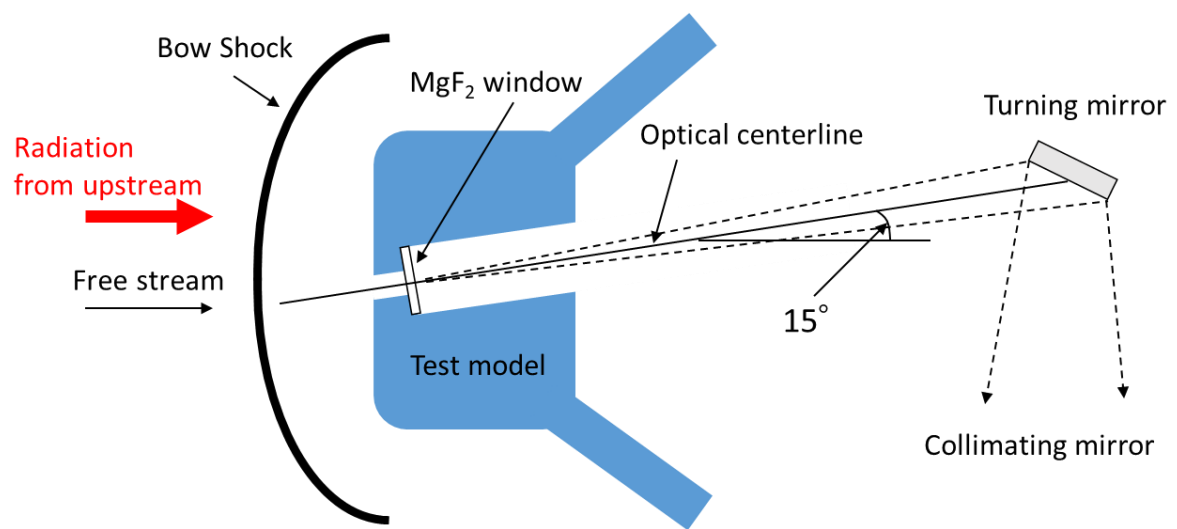


図 1.2 輻射強度測定機構

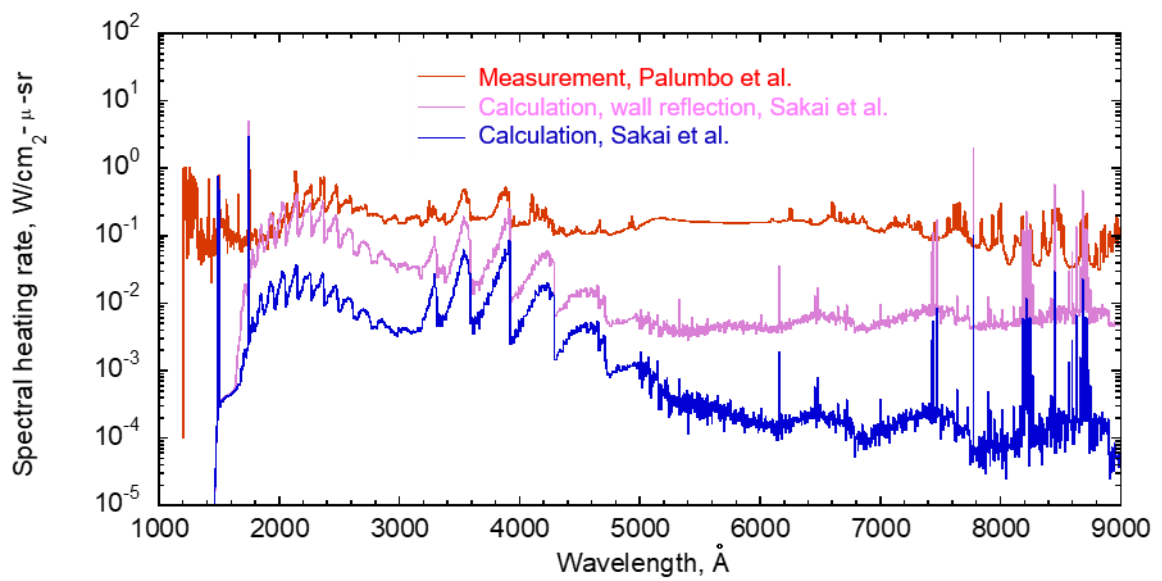


図 1.3 酒井らの研究における輻射スペクトル比較[2]

第 2 章

数値計算法

本章では，使用した物理モデル及び数値計算法について述べる．

2.1 流れ場計算法

2.1.1 支配方程式

供試体周り準定常流れ場の計算には以下に示す軸対称 Navier-Stokes 方程式を用いる．熱化学非平衡性を考慮するため，化学種ごとの質量保存と，分子運動モードごとのエネルギー保存を解く．

$$\frac{\partial \mathbf{Q}}{\partial t} + \frac{\partial(\mathbf{F} - \mathbf{F}_v)}{\partial x} + \frac{\partial(\mathbf{G} - \mathbf{G}_v)}{\partial y} + \frac{\mathbf{H} - \mathbf{H}_v}{y} = \mathbf{W}. \quad (2.1)$$

ここで，保存量ベクトル \mathbf{Q} ，非粘性流束ベクトル \mathbf{F} ， \mathbf{G} ，粘性流束ベクトル \mathbf{F}_v ， \mathbf{G}_v ，軸対称の効果を表すベクトル \mathbf{H} ， \mathbf{H}_v および生成項ベクトル \mathbf{W} は以下のように与えられる．

$$\mathbf{Q} = \begin{pmatrix} \rho_s \\ \rho u \\ \rho v \\ E \\ E_v + E_{ex} \\ E_{el} \end{pmatrix}, \quad (2.2)$$

$$\mathbf{F} = \begin{pmatrix} \rho_s u \\ \rho u^2 + p \\ \rho uv \\ (E + p)u \\ (E_v + E_{ex})u \\ E_{el}u \end{pmatrix}, \quad \mathbf{G} = \begin{pmatrix} \rho_s v \\ \rho uv \\ \rho v^2 + p \\ (E + p)v \\ (E_v + E_{ex})v \\ E_{el}v \end{pmatrix}, \quad (2.3)$$

$$\mathbf{F}_v = \begin{pmatrix} -\rho_s u_s \\ \tau_{xx} \\ \tau_{xy} \\ \tau_{xx}u + \tau_{xy}v - q_x - q_{vx} - \sum_s \rho_s u_s h_s \\ -q_{vx} - \sum_s \rho_s e_{v,s} u_s \\ -q_{elx} - \rho_e e_{el} u_{el} \end{pmatrix}, \quad (2.4)$$

$$\mathbf{G}_v = \begin{pmatrix} -\rho_s v_s \\ \tau_{xy} \\ \tau_{yy} \\ \tau_{xy}u + \tau_{yy}v - q_y - q_{vy} - \sum_s \rho_s v_s h_s \\ -q_{vy} - \sum_s \rho_s e_{v,s} v_s \\ -q_{ely} - \rho_e e_{el} v_{el} \end{pmatrix},$$

$$\mathbf{H} = \begin{pmatrix} \rho_s v \\ \rho uv \\ \rho v^2 \\ (E + p)v \\ (E_v + E_{ex})v \\ E_{el}v \end{pmatrix}, \quad \mathbf{H}_v = \begin{pmatrix} -\rho_s v_s \\ \tau_{xy} \\ \tau_{yy} - \tau_{\theta\theta} \\ \tau_{xy}u + \tau_{yy}v - q_y - q_{vy} - \sum_s \rho_s v_s h_s \\ -q_{v,y} - \sum_s \rho_s e_{v,s} v_s \\ -q_{el,y} - \rho_e e_{el} v_{el} \end{pmatrix}, \quad (2.5)$$

$$\mathbf{W} = \begin{pmatrix} W_s \\ 0 \\ 0 \\ 0 \\ W_v \\ W_{el} \end{pmatrix}. \quad (2.6)$$

ここで, ρ は密度, ρ_s は化学種 s の密度, u は速度の x 方向成分, v は速度の y 方向成分, E は単位体積あたりの全エネルギー, E_v は単位体積あたりの振動エネルギー, E_{ex} は単位体積あたりの電子励起エネルギー, E_{el} は単位体積あたりの電子エネルギー, p は圧力, τ は粘性応力, q は熱流束, h はエンタルピー, W は生成率である. 本計算では, N, O, N₂, O₂, NO, N⁺, O⁺, N₂⁺, O₂⁺, NO⁺, e⁻ の11 化学種を考慮に入れる. 各計算セルで電氣的に中性であると仮定し, 次の関係式を用いることで電子の質量保存則を省略する.

$$\frac{\rho_{el}}{M_{el}} = \frac{\rho_{N^+}}{M_{N^+}} + \frac{\rho_{O^+}}{M_{O^+}} + \frac{\rho_{N_2^+}}{M_{N_2^+}} + \frac{\rho_{O_2^+}}{M_{O_2^+}} + \frac{\rho_{NO^+}}{M_{NO^+}}. \quad (2.7)$$

粘性応力は Stokes の定理を用いて以下のように求める．

$$\tau_{xx} = \frac{2}{3}\mu \left(2\frac{\partial u}{\partial x} - \frac{\partial v}{\partial y} - \frac{v}{y} \right), \quad (2.8)$$

$$\tau_{xy} = \mu \left(\frac{\partial u}{\partial y} + \frac{\partial v}{\partial x} \right), \quad (2.9)$$

$$\tau_{yy} = \frac{2}{3}\mu \left(2\frac{\partial v}{\partial y} - \frac{\partial u}{\partial x} - \frac{v}{y} \right), \quad (2.10)$$

$$\tau_{yy} = \frac{2}{3}\mu \left(-\frac{\partial v}{\partial y} - \frac{\partial u}{\partial x} + 2\frac{v}{y} \right), \quad (2.11)$$

ここで μ は粘性係数である．熱流束は Fourier の法則から次のように定める．

$$q_x = -\kappa \frac{\partial T}{\partial x}, \quad q_y = -\kappa \frac{\partial T}{\partial y}, \quad (2.12)$$

$$q_{v,x} = -\kappa_v \frac{\partial T_v}{\partial x}, \quad q_{v,y} = -\kappa_v \frac{\partial T_v}{\partial y}, \quad (2.13)$$

$$q_{el,x} = -\kappa_{el} \frac{\partial T_{el}}{\partial x}, \quad q_{el,y} = -\kappa_{el} \frac{\partial T_{el}}{\partial y}, \quad (2.14)$$

ここで T は並進-回転温度， T_v は振動-電子励起温度， T_{el} は電子温度， κ , κ_v , κ_{el} はそれぞれ， T , T_v , T_{el} に対する熱伝導係数である．

2.1.2 輸送係数

空気を構成する個々の化学種の粘性係数は，Blottner のモデル[6]により次のように与えられる．

$$\mu_s = 0.1 \exp[(A_s \ln T + B_s) \ln T + C_s]. \quad (2.15)$$

ただし電子については T ではなく， T_{el} を用いる．定数 A_s , B_s , C_s は表 2.1 に示す．それぞれの化学種における並進-回転温度と振動-電子励起温度および電子温度の熱伝導係数は，Eucken の関係式[7]から求める．

$$\kappa_s = \mu_s \left(\frac{5}{2} c_{v,tr,s} + c_{v,rot,s} \right), \quad (2.16)$$

$$\kappa_{v,s} = \mu_s c_{vib,s}, \quad (2.17)$$

$$\kappa_{el} = \mu_{el} c_{v,tr,el}. \quad (2.18)$$

各化学種の並進モード，回転モード，振動モードに対する定積比熱は次のように定める．

$$\begin{aligned} c_{v,tr,s} &= \frac{3}{2} \frac{R}{M_s}, \\ c_{v,rot,s} &= \begin{cases} \frac{R}{M_s} & \text{for } N_2, O_2, NO, N_2^+, O_2^+ \text{ and } NO^+ \\ 0 & \text{for } N, O, N^+, O^+ \text{ and } e^- \end{cases} \\ c_{v,vib,s} &= \begin{cases} \frac{R}{M_s} & \text{for } N_2, O_2, NO, N_2^+, O_2^+ \text{ and } NO^+ \\ 0 & \text{for } N, O, N^+, O^+ \text{ and } e^- \end{cases} \end{aligned} \quad (2.19)$$

ここで R は気体定数， M_s は化学種 s の分子量である．合計の粘性係数および熱伝導率は，次に示す Wilke の経験式[8]を用いて求める．

$$\begin{aligned} \mu &= \sum_s \frac{X_s \mu_s}{\varphi_s}, \\ \kappa &= \sum_s \frac{X_s \kappa_s}{\varphi_s}, \\ \kappa_v &= \sum_s \frac{X_s \kappa_{v,s}}{\varphi_s}, \end{aligned} \quad (2.20)$$

$$X_s = \frac{\chi_s M}{M_s}, M = \left(\sum_s \frac{\chi_s}{M_s} \right)^{-1}, \chi_s = \frac{\rho_s}{\rho}, \quad (2.21)$$

$$\varphi_s = \sum_r X_r \left[1 + \sqrt{\frac{\mu_s}{\mu_r} \left(\frac{M_r}{M_s} \right)^{\frac{1}{4}}} \right]^2 \left[\sqrt{8 \left(1 + \frac{M_s}{M_r} \right)} \right]^{-1}. \quad (2.22)$$

χ_s は化学種 s の質量分率， M_r は化学種 s の分子量， μ_s ， μ_r はそれぞれ化学種 s ， r の粘性係数である．各化学種の拡散速度は以下のように求める．

$$\begin{aligned} \rho_s u_s &= -\rho D_s \frac{\partial \chi_s}{\partial x}, \\ \rho_s v_s &= -\rho D_s \frac{\partial \chi_s}{\partial y}, \end{aligned} \quad (2.23)$$

ここで拡散速度 D_s は全化学種について一定とし，シュミット数を $Sc = 0.5$ として以下のように与えられる．

$$D_s = \frac{\mu}{Sc \rho}. \quad (2.24)$$

2.1.3 熱化学モデル

本研究では熱化学モデルとして，Park の 2 温度モデルから電子温度を分離した 3 温度モデルを採用する [9]．電子温度を分離する際には Lee によって提案された Landau-Teller 型の電子-振動緩和モデルを用いる[10]．

並進温度は以下の式を解くことで求められる.

$$E = \sum_{s \neq e^-} \rho_s \left[c_{v,s} T + \frac{1}{2} (u^2 + v^2) \right] + E_v + E_{ex} + E_{el} + \sum_{s \neq e^-} \rho_s h_s^0, \quad (2.25)$$

ここで, 各化学種の生成エンタルピー h_s^0 は表 2.2 より求める. 各化学種の定積比熱は並進-回転モードの定積比熱より求まる.

$$c_{v,s} = c_{v,tr,s} + c_{v,rot,s}. \quad (2.26)$$

振動温度 T_v における調和振動子の振動エネルギーは

$$E_v = \sum_s \rho_s e_{v,s}, \quad (2.27)$$

$$e_{v,s} = \frac{R}{M_s} \frac{\theta_{v,s}}{\exp(\theta_{v,s}/T_v) - 1}, \quad (2.28)$$

ここで, $\theta_{v,s}$ は振動の特性温度であり, 表 2.3 にまとめられている. それぞれの電子励起状態は振動温度 T_v によって定まるボルツマン分布に従う. 電子励起エネルギーは以下のように与えられる.

$$E_{ex} = \sum_s \rho_s e_{ex,s}, \quad (2.29)$$

$$e_{ex,s} = \frac{R}{M_s} \frac{g_{1,s} \theta_{ex1,s} \exp(-\theta_{ex1,s}/T_v)}{g_{0,s} + g_{1,s} \exp(-\theta_{ex1,s}/T_v)} \quad (s = N, O, N^+, N_2^+), \quad (2.30)$$

$$e_{ex,s} = \frac{R}{M_s} \frac{g_{1,s} \theta_{ex1,s} \exp(-\theta_{ex1,s}/T_v) + g_{2,s} \theta_{ex2,s} \exp(-\theta_{ex2,s}/T_v)}{g_{0,s} + g_{1,s} \exp(-\theta_{ex1,s}/T_v) + g_{2,s} \exp(-\theta_{ex2,s}/T_v)} \quad (s = O_2), \quad (2.31)$$

ここで, $g_{0,s}$, $g_{1,s}$, $g_{2,s}$ は基底状態, 第一および第二励起状態の縮退度, $\theta_{ex1,s}$, $\theta_{ex2,s}$ は第一および第二励起状態の電子励起特性温度である. これらの定数を表 2.4 にまとめる. 静圧 p は次のように与えられる.

$$p = T \sum_s \rho_s \frac{R}{M_s}, \quad (2.32)$$

ここで, 電子の分圧 p_{el} は次のように与えられる.

$$p_{el} = \rho_{el} \frac{R}{M_{el}} T_{el}, \quad (2.33)$$

電子エネルギーは以下のように与えられる.

$$E_{el} = \rho_{el} e_{el}, \quad (2.34)$$

$$e_{el} = c_{v,el} T_{el} + \frac{1}{2} (u^2 + v^2) + h_{el}^0. \quad (2.40)$$

また，各化学種の単位質量当たりのエンタルピーは，

$$h_s = c_{v,s}T + \frac{R}{M_s}T + e_{v,s} + e_{el,s} + h_s^0, \quad (2.36)$$

と定義される．振動-電子励起温度は，次式を Newton 反復法で解くことで求める．

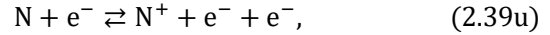
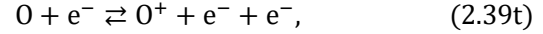
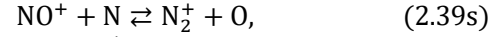
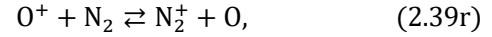
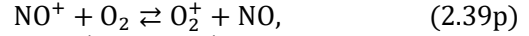
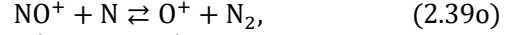
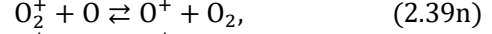
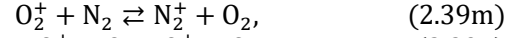
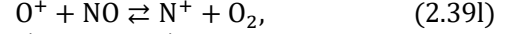
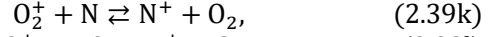
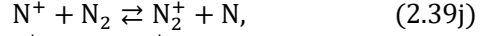
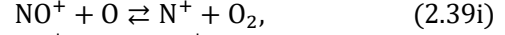
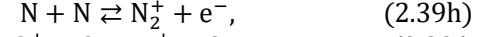
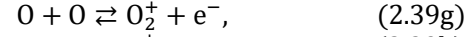
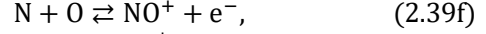
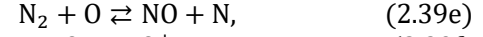
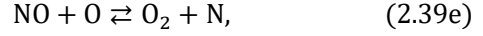
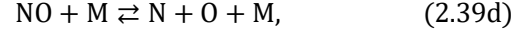
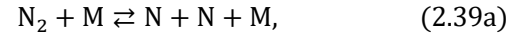
$$E_v + E_{ex} = \text{a function of } \rho, \rho_s, \text{ and } T_v. \quad (2.37)$$

電子温度は，式(2.40)を次のように変形して求める．

$$T_{el} = \frac{e_{el} - \frac{1}{2}(u^2 + v^2) - h_{el}^0}{c_{v,el}}. \quad (2.38)$$

化学反応モデル

本計算では，次の 21 の化学反応を考慮する．ただし，反応 20，21 の電子衝突電離は平衡計算でのみ使用する．（衝突-輻射モデルでは化学反応としてではなく，自由電子衝突遷移反応の一部として扱うため．詳細は 2.2.3 項に後述．）



ここで **M** は衝突可能性のある化学種を表す．これらの反応に対する反応速度式は次のようになる．

$$R_1 = \sum_s \left[k_{f1} \frac{\rho_{\text{N}_2}}{M_{\text{N}_2}} \frac{\rho_s}{M_s} - k_{b1} \frac{\rho_{\text{N}}}{M_{\text{N}}} \frac{\rho_{\text{N}}}{M_{\text{N}}} \frac{\rho_s}{M_s} \right], \quad (2.40\text{a})$$

$$R_2 = \sum_s \left[k_{f2} \frac{\rho_{O_2}}{M_{O_2}} \frac{\rho_s}{M_s} - k_{b2} \frac{\rho_O}{M_O} \frac{\rho_O}{M_O} \frac{\rho_s}{M_s} \right], \quad (2.40b)$$

$$R_3 = \sum_s \left[k_{f3} \frac{\rho_{NO}}{M_{NO}} \frac{\rho_s}{M_s} - k_{b3} \frac{\rho_N}{M_N} \frac{\rho_O}{M_O} \frac{\rho_s}{M_s} \right], \quad (2.40c)$$

$$R_4 = k_{f4} \frac{\rho_{NO}}{M_{NO}} \frac{\rho_O}{M_O} - k_{b4} \frac{\rho_{O_2}}{M_{O_2}} \frac{\rho_N}{M_N}, \quad (2.40d)$$

$$R_5 = k_{f5} \frac{\rho_{N_2}}{M_{N_2}} \frac{\rho_O}{M_O} - k_{b5} \frac{\rho_{NO}}{M_{NO}} \frac{\rho_N}{M_N}, \quad (2.40e)$$

$$R_6 = k_{f6} \frac{\rho_N}{M_N} \frac{\rho_O}{M_O} - k_{b6} \frac{\rho_{NO^+}}{M_{NO^+}} \frac{\rho_{e^-}}{M_{e^-}}, \quad (2.40f)$$

$$R_7 = k_{f7} \frac{\rho_O}{M_O} \frac{\rho_O}{M_O} - k_{b7} \frac{\rho_{O_2^+}}{M_{O_2^+}} \frac{\rho_{e^-}}{M_{e^-}}, \quad (2.40g)$$

$$R_8 = k_{f8} \frac{\rho_N}{M_N} \frac{\rho_N}{M_N} - k_{b4} \frac{\rho_{N_2^+}}{M_{N_2^+}} \frac{\rho_{e^-}}{M_{e^-}}, \quad (2.40h)$$

$$R_9 = k_{f9} \frac{\rho_{NO^+}}{M_{NO^+}} \frac{\rho_O}{M_O} - k_{b9} \frac{\rho_{N^+}}{M_{N^+}} \frac{\rho_{O_2^+}}{M_{O_2^+}}, \quad (2.40i)$$

$$R_{10} = k_{f10} \frac{\rho_{N^+}}{M_{N^+}} \frac{\rho_{N_2}}{M_{N_2}} - k_{b10} \frac{\rho_{N_2^+}}{M_{N_2^+}} \frac{\rho_N}{M_N}, \quad (2.40j)$$

$$R_{11} = k_{f11} \frac{\rho_{O_2^+}}{M_{O_2^+}} \frac{\rho_N}{M_N} - k_{b11} \frac{\rho_{N^+}}{M_{N^+}} \frac{\rho_{O_2}}{M_{O_2}}, \quad (2.40k)$$

$$R_{12} = k_{f12} \frac{\rho_{O^+}}{M_{O^+}} \frac{\rho_{NO}}{M_{NO}} - k_{b12} \frac{\rho_{N^+}}{M_{N^+}} \frac{\rho_{O_2}}{M_{O_2}}, \quad (2.40l)$$

$$R_{13} = k_{f13} \frac{\rho_{O_2^+}}{M_{O_2^+}} \frac{\rho_{N_2}}{M_{N_2}} - k_{b13} \frac{\rho_{N_2^+}}{M_{N_2^+}} \frac{\rho_{O_2}}{M_{O_2}}, \quad (2.40m)$$

$$R_{14} = k_{f14} \frac{\rho_{O_2^+}}{M_{O_2^+}} \frac{\rho_O}{M_O} - k_{b14} \frac{\rho_{O_2}}{M_{O_2}} \frac{\rho_N}{M_N}, \quad (2.40n)$$

$$R_{15} = k_{f15} \frac{\rho_{NO^+}}{M_{NO^+}} \frac{\rho_N}{M_N} - k_{b15} \frac{\rho_{O^+}}{M_{O^+}} \frac{\rho_{N_2}}{M_{N_2}}, \quad (2.40o)$$

$$R_{16} = k_{f16} \frac{\rho_{NO^+}}{M_{NO^+}} \frac{\rho_{O_2}}{M_{O_2}} - k_{b16} \frac{\rho_{O_2^+}}{M_{O_2^+}} \frac{\rho_{NO}}{M_{NO}}, \quad (2.40p)$$

$$R_{17} = k_{f17} \frac{\rho_{NO^+}}{M_{NO^+}} \frac{\rho_O}{M_O} - k_{b17} \frac{\rho_{O_2^+}}{M_{O_2^+}} \frac{\rho_N}{M_N}, \quad (2.40q)$$

$$R_{18} = k_{f18} \frac{\rho_{O^+}}{M_{O^+}} \frac{\rho_{N_2}}{M_{N_2}} - k_{b18} \frac{\rho_{N_2^+}}{M_{N_2^+}} \frac{\rho_O}{M_O}, \quad (2.40r)$$

$$R_{19} = k_{f19} \frac{\rho_{NO^+}}{M_{NO^+}} \frac{\rho_N}{M_N} - k_{b19} \frac{\rho_{N_2^+}}{M_{N_2^+}} \frac{\rho_O}{M_O}, \quad (2.40s)$$

$$R_{20} = k_{f20} \frac{\rho_O}{M_O} \frac{\rho_{e^-}}{M_{e^-}} - k_{b7} \frac{\rho_{O^+}}{M_{O^+}} \frac{\rho_{e^-}}{M_{e^-}} \frac{\rho_{e^-}}{M_{e^-}}, \quad (2.40t)$$

$$R_{21} = k_{f21} \frac{\rho_N}{M_N} \frac{\rho_{e^-}}{M_{e^-}} - k_{b21} \frac{\rho_{N^+}}{M_{N^+}} \frac{\rho_{e^-}}{M_{e^-}} \frac{\rho_{e^-}}{M_{e^-}}. \quad (2.40u)$$

ここで，順反応，逆反応速度係数は以下の式より求める[11].

$$k_{fn}(T_a) = C_f T_a^\eta \exp\left(-\frac{\theta_{ds}}{T_a}\right), \quad (2.41)$$

$$k_{bn}(T_a) = \frac{k_{fn}(T_a)}{K_{eq}(T_a)}. \quad (2.42)$$

本研究で用いる C_f , η , θ_{ds} の各値を表 2.5 に示す. 平衡定数 K_{eq} は, Park のモデルより, 次の式より求める [12].

$$K_{eq} = \exp \left(A_1 Z + A_2 + A_3 \ln \left(\frac{1}{Z} \right) + \frac{A_4}{Z} + \frac{A_5}{Z^2} \right), \quad (2.43)$$

$$Z = \frac{T_a}{10,000}. \quad (2.44)$$

ここで用いる係数 A_i の値を表 2.6 に示す. 有効温度 T_a は順反応に対して次のように定義する.

$$\text{Dissociation reactions: } T_a = \sqrt{TT_v}, \quad (2.50)$$

$$\text{NO Exchange reactions: } T_a = T, \quad (2.46)$$

$$\text{Associative ionization reactions: } T_a = T, \quad (2.47)$$

$$\text{Charge exchange reactions: } T_a = T, \quad (2.48)$$

$$\text{Electron-impact ionization reactions: } T_a = T_{el}, \quad (2.49)$$

逆反応に対しては, $T_a = T$ を用いる. 式(2.6)の化学反応による生成項 W_s は次のように与えられる.

$$W_O = M_O(2R_2 + R_3 - R_4 - R_5 - R_6 - 2R_7 - R_9 - R_{14} - R_{17} + R_{18} + R_{19} - R_{20}), \quad (2.50a)$$

$$W_N = M_N(2R_1 + R_3 + R_4 + R_5 - R_6 - 2R_8 + R_{10} - R_{11} - R_{15} + R_{17} - R_{19} - R_{21}), \quad (2.50b)$$

$$W_{NO} = M_{NO}(-R_3 - R_4 + R_5 - R_{12} + R_{16}), \quad (2.50c)$$

$$W_{O_2} = M_{O_2}(-R_2 + R_4 + R_9 + R_{11} + R_{12} + R_{13} + R_{14} - R_{16}), \quad (2.50d)$$

$$W_{N_2} = M_{N_2}(-R_1 - R_5 - R_{10} - R_{13} + R_{15} - R_{18}), \quad (2.50e)$$

$$W_{O^+} = M_{O^+}(-R_{12} + R_{14} + R_{15} - R_{18} + R_{20}), \quad (2.50f)$$

$$W_{N^+} = M_{N^+}(R_9 - R_{10} + R_{11} + R_{12} + R_{21}), \quad (2.50g)$$

$$W_{NO^+} = M_{NO^+}(R_6 - R_9 - R_{15} - R_{16} - R_{17} - R_{19}), \quad (2.50h)$$

$$W_{O_2^+} = M_{O_2^+}(R_7 - R_{11} - R_{13} - R_{14} + R_{16} + R_{17}), \quad (2.50i)$$

$$W_{N_2^+} = M_{N_2^+}(R_8 + R_{10} + R_{13} + R_{18} + R_{19}), \quad (2.50j)$$

$$W_{e^-} = M_{e^-}(R_6 + R_7 + R_8 + R_{20} + R_{21}). \quad (2.50k)$$

エネルギー交換

式(2.6)の振動-電子励起エネルギーの生成項は以下のように記述される.

$$W_v = Q_{T-V} + Q_{D-V} + Q_{E-Ex} + Q_{V-El} + Q_{rad,b-b}. \quad (2.51)$$

$$W_{el} = Q_{T-El} + Q_{E-E} + Q_{E-El} - Q_{V-El} + Q_{rad,b-f}. \quad (2.52)$$

Q_{T-V} は, 並進-振動エネルギー交換速度である. これは Park が修正した Landau-Teller 緩和方程式を用いて以下の式で与えられる.

$$Q_{T-v} = \sum_{s=\text{molecule}} Q_{T-v_s}, \quad (2.53)$$

$$Q_{T-v_s} = \rho_s \frac{e_{v,s}^*(T) - e_{v,s}}{\tau_{sLT} + \tau_{c,s}} \left| \frac{T_{shock} - T_v}{T_{shock} - T_{vshock}} \right|^{s-1}. \quad (2.54)$$

ここで,

$$s = 3.5 \exp\left(-\frac{50000}{T_{shock}}\right). \quad (2.55)$$

T_{shock} は機体表面から放射状に広がる各軸における並進-回転温度の最大値であり, 以下のように定義される.

$$T_{shock} = \text{Max}(300, T(i)). \quad (2.56)$$

ここで i は各方位角におけるセル番号である. モル平均 Landau-Teller 振動緩和時間は次式で与えられる.

$$\tau_{sLT} = \frac{\sum_r X_r}{\sum_r \left(\frac{X_r}{\tau_{sLT}}\right)}, \quad (2.57)$$

ここで

$$\tau_{sLT} = \frac{1}{p} \exp\left(AT^{-\frac{1}{3}} - B\right), \quad p \text{ in atm.} \quad (2.58)$$

定数 A , B は表 2.7 に示す. また, 化学種 s の衝突制限緩和時間 τ_{cs} は次のように与えられる.

$$\tau_{c,s} = \frac{1}{c_s \sigma_{sr} n_s}, \quad (2.59)$$

$$\sigma_{sr} = 10^{-20} \left(\frac{50,000}{T}\right)^2, \quad (2.60)$$

$$c_s = \sqrt{8RT/\pi M_s}. \quad (2.61)$$

Q_{D-v} は, 解離に関するエネルギー交換を表し, 次式で与えられる.

$$Q_{D-v} = \sum_{s=\text{molecule}} \hat{D}_s W_s, \quad (2.62)$$

本研究では選択的解離モデルを用い, 解離・再結合する分子の平均振動エネルギー \hat{D}_s は, 分子の解離エネルギー \tilde{D}_s の 30% であると仮定する. 解離エネルギーは表 2.8 に示す.

$$\frac{\hat{D}_s}{\tilde{D}_s} = 0.3. \quad (2.63)$$

Q_{T-el} は並進-電子エネルギー交換を表し, 以下のようになる.

$$Q_{T-El} = 3\rho_e R(T - T_{el}) \sum_{s \neq e^-} \frac{v_s}{M_s}, \quad (2.64)$$

$$v_s = \frac{\rho_s}{M_s} N_A \sigma_{er} \sqrt{\frac{8RT_{el}}{\pi M_{e^-}}}. \quad (2.65)$$

ここで、 R は気体定数、 k はボルツマン定数、 N_A はアボガドロ数であり、電子と重粒子 s の間のエネルギー伝達断面積 σ_{er} は次式で与えられる。

$$\sigma_{er} = \begin{cases} 1.0 \times 10^{-20} & (r = \text{neutrals}) \\ \pi \left(\frac{e^2}{4\pi\epsilon_0} \right)^2 \ln \left(\frac{2}{3} \frac{k^3 T_{el}^3}{\pi N_A \frac{\rho_e}{M_e} \left(\frac{e^2}{4\pi\epsilon_0} \right)^3} \right) & (r = \text{ions}) \end{cases} \quad (2.66)$$

ここで、 e は電気素量、 ϵ_0 は真空の誘電率である。

Q_{E-E} は電子衝突エネルギー交換であり、次式で与えられる。

$$Q_{E-E} = \sum_{s=O^+, N^+} Q_{E-E_s}, \quad (2.67)$$

$$Q_{E-E_s} = -e_\infty W_s, \quad (2.68)$$

ここで、 e_∞ はイオン化ポテンシャルである。

Q_{E-Ex} は電子励起エネルギー交換であり、次式で与えられる。

$$Q_{E-Ex} = \sum_{s=\text{molecule}} Q_{E-Ex_s}, \quad (2.69)$$

$$Q_{E-Ex_s} = e_{xs} W_s. \quad (2.70)$$

式(2.46)の右辺第6項は電離反応で生成される自由電子のエネルギーであり、次式で与えられる。

$$Q_{E-El} = e_{el} W_{el}. \quad (2.71)$$

Q_{El-V} は電子-振動エネルギー交換であり、次式で表される。

$$Q_{El-V} = \rho_{N_2} \frac{e_{v,N_2}^* - e_{v,N_2}}{\tau_{el}}, \quad (2.72)$$

e_v^* は電子温度 T_{el} で平衡としたときの振動エネルギーである。 τ_{el} は電子・振動緩和特性時間であり次式から求められる[10].

$$\log_{10}(p_e \tau_{el}) = A[\log_{10}(T_{el})]^2 + B \log_{10}(T_{el}) + C, \quad p_e \text{ in atm.} \quad (2.73)$$

定数 A, B, C は表 2.9 に示す。

Q_{rad} は輻射エネルギー吸収を表し、添え字 **b-b** は束縛-束縛遷移による吸収、**b-f** は束縛-自由遷移による吸収を表す。詳細は 2.3 節に示す。

2.1.4 支配方程式の離散化

離散化はセル中心有限体積法により行う。数値流束は SLAU 風上スキーム[13]を用いて評価し、空間制度は MUSCL 法[14]により 2 次精度化を行う。また時間積分は 1 次精度陽解法で行う。

2.2 衝突輻射モデル

本研究では衝突輻射モデルとして、荻野らによって開発された空気プラズマ用の衝突輻射モデル[15, 16] を用いる。

2.2.1 原子・分子の電子励起準位

本計算では、N, O, N₂, O₂, NO, N⁺, O⁺, N₂⁺, O₂⁺, NO⁺, e⁻ の 11 化学種を考慮に入れる。表 2.10 に本モデルで考慮する電子励起準位を示す。電子励起準位は、 p 状態における縮退度 g_p とエネルギー準位 E_p とを縮退させ、次式で定義する i 状態における縮退度 G_i とエネルギー準位 E_i とまとめる。

$$G_i = \sum_{p \in i} g_p, E_i = \frac{1}{G_i} \sum_{p \in i} g_p E_p. \quad (2.74)$$

本モデルで扱う原子、原子イオンの準位は荻野らのモデル[16] に従う。

縮退させた状態 i の数密度を n_i で表す。 p 状態の数密度を同様に n_p とすると、二者は次のような関係を満たす。

$$n_p = \frac{n_i}{G_i} g_p \exp\left(\frac{E_i - E_p}{kT_{el}}\right). \quad (2.75)$$

k はボルツマン定数である。量子状態 p の縮退度 g_p とエネルギー準位 E_p は National Institute of Standards and Technology (NIST) のデータベース[17] から得る。分子種は、Teulet らと同様の電子励起準位を採用する[18]。また、回転、振動モードとの相互作用は無視する。各モードの分配関数は分離できて、それぞれ次のように定義する。

$$Q_i(T_{el}) = g_e g_N \exp\left(-\frac{hcT_i}{kT_v}\right) \\ Q_v(T_v) = \sum_{v=0}^{v_{\max}(i)} \exp\left(-\frac{hcG(v)}{kT_v}\right), \quad Q_r(T) = \sum_{J=0}^{\infty} (2J+1) \exp\left(-\frac{hcF_v(J)}{kT}\right) \approx \frac{kT}{B}, \quad (2.76)$$

ここで Q_i は電子励起、 Q_v は振動、 Q_r は回転の分配関数である。 T_i は電子励起エネルギー、 G は振動エネルギー、 F_v は回転エネルギー、 g_N は核スピン多重度、 h はプランク定数、 c は光速、 B は剛体回転子の慣性モーメントに相当する展開係数を表す。 $v_{\max}(i)$ は振動励起準位 v の最大値である。エネルギー状態を記述するための分子の分光定数は、猿橋のデータベース[19] を用いる。

2.2.2 輻射遷移反応

原子と分子の輻射脱励起の速度定数には、猿橋のデータベース[19]を用いる。原子の線輻射について、縮退させた状態 i と j ($i > j$) 間の輻射脱励起による遷移確率 $A(i, j)$ は縮退させていない準位 p と q ($p > q$) 間の遷移確率 $A(p, q)$ を用いて次のように表す。

$$A(i, j) = \frac{1}{G_i} \sum_{p \in i} g_p \sum_{q \in j} A(p, q). \quad (2.77)$$

考慮する分子のバンドスペクトルを表 2.11 にまとめる。温度 T_v で振動平衡が成立すると仮定すると、等価遷移確率 $A(i, j; T_v)$ は次のように計算できる。

$$A(i, j; T_v) = \sum_{v'} \exp\left(-\frac{hcG(v')}{kT_v}\right) \sum_{v''} A_{v'v''} \left(\sum_{v'} \exp\left(-\frac{hcG(v)}{kT_v}\right) \right)^{-1}. \quad (2.78)$$

輻射再結合の速度定数 $R_r(i, j; T_{el})$ は、Nahar の再結合速度定数のデータベース[20, 21]を使用する。

吸収励起の速度定数 R_{abs} は次式で求める。

$$R_{abs} = B_{ij} \int u_\lambda \Phi_{ij}(\lambda) d\lambda, \quad (2.79)$$

B_{ij} は Einstein の B 係数、 u_λ は輻射エネルギー密度、 Φ_{ij} は線輪郭を決める関数である。B 係数は A 係数との詳細つり合いの関係より次式で求められる。

$$B(i, j) = \frac{\lambda_{ij}^3}{8\pi h} A(i, j), \quad (2.80)$$

ここで、 λ_{ij} は $i-j$ 間の遷移によって放射される光の中心波長である。輻射エネルギー密度 u_λ は 3.3 節で後述する計算により求める。

2.2.3 自由電子衝突反応

電子衝突励起の衝突断面積は Drawin の衝突断面積[22]を採用する。これは、二つの量子状態間の選択律によって次のように示される。

1. 電気双極子許容遷移

$$\sigma(i, j; E) = 4\pi a_0^2 \alpha_{ij} f_{ij} \xi \left(\frac{E_H}{E_{ji}} \right)^2 \frac{U_{ji} - 1}{U_{ji}^2} \ln \left(\frac{5}{4} U_{ji} \right), \quad (2.81)$$

2. スピン多重度の変化しない禁制遷移

$$\sigma(i, j; E) = 4\pi a_0^2 \alpha_{ij}^p \xi \frac{U_{ji} - 1}{U_{ji}^2}, \quad (2.82)$$

3. スピン多重度の変化する禁制遷移

$$\sigma(i, j; E) = 4\pi a_0^2 \alpha_{ij}^s \xi \frac{U_{ji}^2 - 1}{U_{ji}^5}, \quad (2.83)$$

$U_{ji} = E/E_{ji}$ は規格化された電子の運動エネルギー, a_0 は第一ボーア半径, E_H は水素の基底状態におけるイオン化エネルギー, ξ は i 準位での光学電子の数, f_{ij} は吸収振動子強度を表す. 無次元パラメータ α_{ij} , α_{ij}^P , α_{ij}^S は実験に一致するように選ぶ[18, 23, 24]. 電子のエネルギー分配関数が Maxwell 分布に従うと仮定すると, 電子励起の速度定数は次のように表される.

$$E_a(i, j; T_e) = \left(\frac{8}{\pi\mu}\right)^{\frac{1}{2}} (kT_e)^{-\frac{3}{2}} \int_{E_{ji}}^{\infty} E \sigma(i, j; E) \exp\left(-\frac{E}{kT_{el}}\right) dE$$

$$= \begin{cases} \left(\frac{128\pi}{\mu}\right)^{\frac{1}{2}} a_0^2 \alpha_{ij} f_{ij} \xi \left(\frac{E_H}{E_{ji}}\right)^2 (kT_e)^{\frac{1}{2}} u_x \Psi_1(u_x) & (\text{許容}) \\ \left(\frac{128\pi}{\mu}\right)^{\frac{1}{2}} a_0^2 \alpha_{ij}^P \xi (kT_{el})^{\frac{1}{2}} u_x \Psi_2(u_x) & (\text{パリティ禁制}) \\ \left(\frac{128\pi}{\mu}\right)^{\frac{1}{2}} a_0^2 \alpha_{ij}^S \xi (kT_{el})^{\frac{1}{2}} u_x^2 \Psi_3(u_x) & (\text{スピン禁制}) \end{cases} \quad (2.84)$$

ここで $u_x = E_{ji}/kT_e$ である. また μ は原子あるいは電子の換算質量を表す. $\Psi_1(u_x)$, $\Psi_2(u_x)$, $\Psi_3(u_x)$ は補助的な関数で, 次のように表される.

$$\Psi_1(u_x) \simeq \frac{\exp(-u_x)}{1+u_x} \left[\frac{1}{20+u_x} + \ln\left(\frac{5}{4}\left(1+\frac{1}{u_x}\right)\right) \right], \quad (2.85)$$

$$\Psi_2(u_x) = \exp(-u_x) - u_x \mathcal{E}_1(u_x), \quad (2.86)$$

$$\Psi_3(u_x) = u_x \mathcal{E}_2(u_x) - u_x^3 \mathcal{E}_4(u_x). \quad (2.87)$$

$\mathcal{E}_n(u_x) = \int_{u_x}^{\infty} e^{-t}/t^n dt$ は指数積分である. $\mathcal{E}_1(u_x)$ の値は, Barry らの近似関数を用いる[25]. $\mathcal{E}_2(u_x)$ と $\mathcal{E}_4(u_x)$ の値は, 次の反復計算から得る.

$$\mathcal{E}_{n+1}(u_x) = \frac{1}{n} \left(\frac{\exp(-u_x)}{u_x^n} - \mathcal{E}_n(u_x) \right). \quad (2.88)$$

逆反応と脱励起の速度定数は, 詳細釣り合いの原理から決定する.

$$E(j, i; T_{el}) = E(i, j; T_{el}) \frac{G_i}{G_j} \exp\left(-\frac{E_i - E_j}{kT_{el}}\right). \quad (2.89)$$

自由電子衝突によるイオン化の衝突断面積は Drawin の衝突断面積[26] を用いる. 振動子強度は式(2.81) と同様の値を採用し, イオン化の速度定数 $I(i, j; T_{el})$ は次のように表される.

$$I(i, j; T_{el}) = \left(\frac{8}{\pi\mu}\right)^{\frac{1}{2}} (kT_{el})^{-\frac{3}{2}} \int_{E_{ji}}^{\infty} E \sigma(i, j; E) \exp\left(-\frac{E}{kT_{el}}\right) dE$$

$$= \left(\frac{128\pi}{\mu}\right)^{\frac{1}{2}} a_0^2 \alpha_{ij} \xi \left(\frac{E_H}{E_{ji}}\right)^2 (kT_{el})^{\frac{1}{2}} u_x \Psi_1(u_x). \quad (2.90)$$

三体再結合の速度定数 $R_3(j, i; T_{el})$ は, 式(2.90) から詳細釣り合いの原理を用いて次のよ

うに表す.

$$R_3(j, i; T_{el}) = I(i, j; T_{el}) \frac{G_i}{2G_j} \frac{h^3}{(2\pi m_e)^{\frac{3}{2}}} (kT_{el})^{-\frac{3}{2}} \exp\left(-\frac{E_i - E_j - \chi}{kT_{el}}\right). \quad (2.91)$$

m_e は電子質量である. χ はイオン化ポテンシャルの減少を表し, Bourdon と Vervisch のモデル[27] を用いる.

$$\chi = 2.38 \times 10^{-4} \left(\frac{n_{e,\max}}{T_{el,\min}} \right)^{\frac{1}{2}} (\text{cm}^{-1}). \quad (2.92)$$

二原子分子の電子衝突過程では, Bacri の Weighted Total Cross Section (WTCS) method [28,29] を用いた Teulet らの速度定数を採用する[18]. 逆方向遷移速度定数は, 原子と同様に詳細釣り合いの原理に従って求める. ただし, 低温域での計算の安定化のため, 電子温度 T_{el} の下限を 3,000K とした.

2.2.4 重粒子衝突反応

3 温度モデル[9,10] を用いて, 表 2.5 に示す 21 化学反応の内, 電子衝突電離以外の 19 化学反応, および表 2.12 の 9 衝突励起反応を扱う. 順方向速度定数 $k_f(T_a)$ と逆方向速度定数 $k_b(T_a)$ は, 次のように表される.

$$k_f(T_a) = C_f T_a^\eta \exp\left(-\frac{\theta_{ds}}{T_a}\right), k_b(T_a) = \frac{k_f(T_a)}{K_{eq}(T_a)}. \quad (2.93)$$

有効温度 T_a , アレニウスパラメータ C_f, η, θ_{ds} は表 2.3 に示す. 解離, 解離性再結合, 電荷交換には Park の速度定数[11] を, NO 交換反応には, Bose と Candler のモデル[30,31]を採用する. 衝突励起反応では Starik のモデル[32]を用いる. 平衡定数 K_{eq} として, 化学反応については Park がまとめた CEA 値[12]を用い, 衝突励起反応については詳細釣り合いから求める.

2.2.5 遷移レート方程式

化学種 s の i 励起準位の数密度 $n_{s,i}$ は, 保存則を用いて計算される.

$$\frac{dn_{s,i}}{dt} = \sum \text{populating processes} - \sum \text{depopulating processes}, \quad (2.94)$$

生成項は数密度の時間あたりの増減量であり, 関わる遷移反応の総和で表される. 熱非平衡性を考慮して, 並進・回転温度 T と振動・電子励起温度 T_v , 自由電子温度 T_{el} からなる 3 温度モデルを採用する. 式(2.19) の右辺の遷移速度定数は, (T, T_v, T_{el}) の関数として表される. 自由電子の数密度は, 部分電離プラズマのために電荷中性を仮定し次のように表す.

$$n_e = n_{N^+} + n_{O^+} + 2n_{N_2^+} + 2n_{O_2^+} + n_{NO^+} \quad (2.95)$$

$n_s = \sum_i n_{s,i}$ は, 化学種 s の数密度の総和を表す. 時間積分には Extended Robustness-enhanced Numerical Algorithm (ERENA)を用いる[33]. これは堅牢かつ高速な陽解法で stiff な常微分方程式を安定に解くことができる.

2.3 輻射計算法

Line-by-line 計算により，波長域 700～9,000Å における輻射スペクトルを 9,000 波長点で求める．輻射に寄与する化学種として N, N⁺, O, O⁺, N₂, O₂, NO, N₂⁺を考慮する．スペクトル計算は，松山の構築した計算コード[34]を電子励起非平衡計算用に拡張したものを用い，分光データは NIST[18]，および Nahar の光電離断面積のデータベース[20, 21]から引用する．

2.3.1 放射係数・吸収係数

束縛-束縛遷移において，波長 λ に関する放射係数 ε_λ ，および吸収係数 κ_λ は次式で与えられる．

$$\varepsilon_\lambda = n_i \frac{hc A_{ij}}{4\pi\lambda_{ij}} \Phi(\lambda), \quad (2.96)$$

$$\kappa_\lambda = \frac{h\lambda_{ij}}{c} (n_j B_{ji} - n_i B_{ij}) \Phi(\lambda). \quad (2.97)$$

本研究では電子励起非平衡性を考慮した輻射スペクトルを計算するため， n_i , n_j には衝突輻射モデルによって計算された値を用いる．

束縛-自由遷移において，波長 λ に関する放射係数 ε_λ ，および吸収係数 κ_λ は次式で与えられる．

$$\varepsilon_{\lambda,b-f} = n_e n_i \frac{h^4 c^2}{(2\pi m_e k T_{el})^{3/2}} \frac{g_j}{g_i} \frac{\sigma_{ji}(\lambda)}{\lambda^5} \exp\left(-\frac{hc/\lambda - I_{ij}}{k T_{el}}\right), \quad (2.98)$$

$$\kappa_{\lambda,b-f} = n_j \sigma_{ji}(\lambda) (1 - R_{bf}), \quad (2.99)$$

σ_{ji} は光電離衝突断面積， I_{ij} はイオン化エネルギーである．束縛-束縛遷移のときと同様に， n_e , n_i , n_j は衝突輻射モデルで求めた値を用いる． R_{bf} は誘導放射による吸収の減少分であり次式で表される．

$$R_{bf} = \frac{n_e n_i}{n_j} \frac{g_j}{2g_i} \left(\frac{h^2}{2\pi m_e k T_{el}} \right)^{\frac{3}{2}} \exp\left(-\frac{hc/\lambda - I_{ij}}{k T_{el}}\right). \quad (2.100)$$

2.3.2 輻射輸送

本研究ではセル中心から放射状に有限数の光線を引き，その光線上で輻射輸送を解くことで流れ場に吸収されるエネルギー量を評価した．光線の例を図 2.1 に示す．光線

は θ 方向, φ 方向にそれぞれ 15° 刻みで引き, 総本数は 266 本である. 光線上で解く輻射輸送方程式は次のようになる.

$$\frac{\partial I_\lambda}{\kappa_\lambda \partial s} = \frac{\varepsilon_\lambda}{\kappa_\lambda} - I_\lambda. \quad (2.101)$$

ここで, s は光線上の座標, I_λ は光線方向の波長 λ における輻射強度である. 上式の形式解は次式で与えられる.

$$I_\lambda(s) = I_\lambda(s_b) \exp[-(\tau_\lambda(s) - \tau_\lambda(s_b))] + \int_{s_b}^s \varepsilon_\lambda \exp[-(\tau_\lambda(s) - \tau_\lambda(\hat{s}))] d\hat{s}. \quad (2.102)$$

ここで, 添え字 b は境界を表す. アークヒータからの加熱を考慮するため, ノズルスロートを向く光線については $I_\lambda(s_b)$ として 12000K の黒体輻射を用いた. また, $\tau_\lambda(s)$ は次式で与えられる光学厚さである.

$$\tau_\lambda(s) = \int_{s_b}^s \kappa_\lambda d\hat{s}. \quad (2.103)$$

式(2.71)を境界 $s = s_b$ からセル中心 $s = s_c$ まで積分することで各セルに入射する輻射強度 $I_\lambda(s_c, \Omega)$ を全立体角, つまりすべての光線について求め, 次式から輻射エネルギー生成項を求める.

$$\nabla \cdot \mathbf{q}_{rad} = \nabla \int_0^\infty \int_{4\pi} I_\lambda d\Omega d\lambda = \int_0^\infty \left[4\pi \varepsilon_\lambda - \int_{4\pi} \kappa_\lambda I_\lambda d\Omega \right] d\lambda, \quad (2.104)$$

$$\nabla \cdot \mathbf{q}_{b-f} = \int_0^\infty \left[4\pi \varepsilon_{\lambda, b-f} - \int_{4\pi} \kappa_{\lambda, b-f} I_\lambda d\Omega \right] d\lambda, \quad (2.105)$$

以上 2 つの式を用いて流れ場計算におけるエネルギー生成項 Q_{rad} を次のように求める.

$$Q_{rad, b-b} = \nabla \cdot \mathbf{q}_{rad} - \nabla \cdot \mathbf{q}_{b-f}, \quad (2.106)$$

$$Q_{rad, b-f} = \nabla \cdot \mathbf{q}_{b-f}. \quad (2.107)$$

また, 衝突輻射モデルの吸収励起遷移で用いられる輻射エネルギー密度 u_λ は次式で表される.

$$u_\lambda = \frac{1}{c} \int_{4\pi} I_\lambda d\Omega. \quad (2.108)$$

2.4 衝突輻射モデルと流体計算の結合方法

表 2.1 で示した衝突輻射モデルで扱う 219 状態全てを、流体の支配方程式(式(2.21))で直接取り扱うことはできない。これは、状態数が多いだけでなく、基底状態と高励起状態では密度が 10 桁以上異なることも多く、数値誤差により高励起状態の密度が正確に取り扱えないためである。よって、本研究では流体の質量保存則は 11 の化学種ごとに解き、別に化学種ごとの励起状態分布 P を計算する。 P は次のように書ける。

$$P_{s,i} = \frac{\rho_{s,i}}{\rho_s} = \frac{n_{s,i}}{n_s},$$

$$\rho_s = \sum_i \rho_{s,i}, \quad n_s = \sum_i n_{s,i}, \quad (2.109)$$

ここで ρ, n は密度と数密度で、添え字 s, i は化学種と励起状態のインデックスである。化学種ごとの密度 ρ_s と励起状態の密度比率 $P_{s,i}$ の時間更新方法について述べる。簡単のため、流体は一次元とし、 j セルにおける $k \rightarrow k+1$ ステップの更新について示す。まず、衝突輻射モデルにより Δt 秒後の j セルの化学組成が得られる。

$$\rho_s^n(j), P_{s,i}^n(j) \rightarrow \text{CR model} \rightarrow \rho_s^*(j), P_{s,i}^*(j).$$

次に、 $j-1, j+1$ セルからの移流を考慮し、先に $\rho_s^{n+1}(j)$ を決定する。ここで、 $\dot{f}(a, b)$ はセル a, b 境界での質量流束を示し、 $j \rightarrow j+1$ 方向を正とする。

$$\rho_s^{n+1}(j) = \rho_s^*(j) + (\dot{f}_s(j-1, j) - \dot{f}_s(j, j+1)) \Delta t, \quad (2.110)$$

$\rho_s^{n+1}(j)$ の決定後、一時的な変数 $\rho_{s,i}^{n+1}(j)$ を決定する。

$$\begin{aligned} \rho_{s,i}^{n+1}(j) = & \rho_s^*(j) P_{s,i}^*(j) + \min(\dot{f}_s(j-1, j) \Delta t, 0) P_{s,i}^*(j) \\ & + \min(\dot{f}_s(j, j+1) \Delta t, 0) P_{s,i}^*(j+1) \\ & + \max(\dot{f}_s(j-1, j) \Delta t, 0) P_{s,i}^*(j-1) \\ & + \max(\dot{f}_s(j, j+1) \Delta t, 0) P_{s,i}^*(j). \end{aligned} \quad (2.111)$$

最後に $\rho_{s,i}^{n+1}(j)$ を用いて $P_{s,i}^{n+1}(j)$ を決定する。

$$P_{s,i}^{n+1}(j) = \frac{\rho_{s,i}^{n+1}(j)}{\sum_i \rho_{s,i}^{n+1}(j)}, \quad (2.112)$$

ただし、 $\rho_s^{n+1}(j)$ が全密度 $\rho^{n+1}(j)$ に対して十分小さい時は、全て基底状態にあるとみなす。

$$P_{s,i}^{n+1}(j) = 1, \quad P_{s,i \neq 1}^{n+1}(j) = 0. \quad (2.113)$$

表 2.1 Blottner 粘性係数モデルの係数 [4]

化学種	A_s	B_s	C_s
O	0.0205	0.4257	-11.5803
N	0.0120	0.5930	-12.3805
NO	0.0452	-0.0609	-9.4596
O ₂	0.0484	-0.1455	-8.9231
N ₂	0.0203	0.4329	-11.8153
O ⁺	0.0	2.5	-32.3606
N ⁺	0.0	2.5	-32.4285
NO ⁺	0.0	2.5	-32.0453
O ₂ ⁺	0.0	2.5	-32.0148
N ₂ ⁺	0.0	2.5	-32.0827
e ⁻	0.0	2.5	-37.4475

表 2.2 生成エンタルピー [35]

化学種	h^0 (J/kg)
O	1.543×10^7
N	3.364×10^7
NO	2.995×10^6
O ₂	0.0
N ₂	0.0
O ⁺	9.787×10^7
N ⁺	1.339×10^8
NO ⁺	3.282×10^7
O ₂ ⁺	3.639×10^7
N ₂ ⁺	5.372×10^7
e ⁻	0.0

表 2.3 振動モードに関する特性温度 [36]

化学種	θ_{vs} (K)
NO	2740
O ₂	2273
N ₂	3393
NO ⁺	3419
O ₂ ⁺	2740
N ₂ ⁺	3175

表 2.4 電子励起に関する縮退度および特性温度 [36]

化学種	θ_{ex1s} (K)	θ_{ex2s} (K)	g_{0s}	g_{1s}	g_{2s}
O	22831	-	9	5	-
N	27665	-	4	10	-
O ₂	11341	18877	3	2	1
N ⁺	22036	-	9	5	-
N ₂ ⁺	12970	-	2	4	-

表 2.5 反応速度係数に関する定数 [11]

反応	M	$C_f \text{ m}^3/\text{mole s}$	η	$\theta_{ds} \text{ (K)}$
$\text{N}_2 + \text{M} \rightleftharpoons \text{N} + \text{N} + \text{M}$	$\text{O}, \text{N}, \text{O}^+, \text{N}^+$	3.0×10^{16}	-1.6	113,200
	$\text{NO}, \text{O}_2, \text{N}_2, \text{NO}^+, \text{O}_2^+, \text{N}_2^+$	7.0×10^{15}	-1.60	113,200
	e^-	1.2×10^{19}	-1.6	113,200
$\text{O}_2 + \text{M} \rightleftharpoons \text{O} + \text{O} + \text{M}$	$\text{O}, \text{N}, \text{O}^+, \text{N}^+$	1.0×10^{16}	-1.50	59,500
	$\text{NO}, \text{O}_2, \text{N}_2, \text{NO}^+, \text{O}_2^+, \text{N}_2^+$	2.0×10^{15}	-1.50	59,500
$\text{NO} + \text{M} \rightleftharpoons \text{N} + \text{O} + \text{M}$	$\text{O}, \text{N}, \text{O}^+, \text{N}^+, \text{NO},$	1.1×10^{11}	0.00	75,500
	$\text{O}_2, \text{N}_2, \text{NO}^+, \text{O}_2^+, \text{N}_2^+$	5.0×10^9	0.00	75,500
$\text{NO} + \text{O} \rightleftharpoons \text{O}_2 + \text{N}$	-	8.4×10^6	0.00	19,500
$\text{N}_2 + \text{O} \rightleftharpoons \text{NO} + \text{N}$	-	6.4×10^{11}	-1.00	38,400
$\text{N} + \text{O} \rightleftharpoons \text{NO}^+ + \text{e}^-$	-	8.8×10^2	1.00	31,900
$\text{O} + \text{O} \rightleftharpoons \text{O}_2^+ + \text{e}^-$	-	7.1×10^{-4}	2.70	80,600
$\text{N} + \text{N} \rightleftharpoons \text{N}_2^+ + \text{e}^-$	-	4.4×10^1	1.50	67,500
$\text{NO}^+ + \text{O} \rightleftharpoons \text{N}^+ + \text{O}_2$	-	1.0×10^6	0.50	77,200
$\text{N}^+ + \text{N}_2 \rightleftharpoons \text{N}_2^+ + \text{N}$	-	1.0×10^6	0.50	12,200
$\text{O}_2^+ + \text{N} \rightleftharpoons \text{N}^+ + \text{O}_2$	-	8.7×10^7	0.14	28,600
$\text{O}^+ + \text{NO} \rightleftharpoons \text{N}^+ + \text{O}_2$	-	1.4×10^{-1}	1.90	26,600
$\text{O}_2^+ + \text{N}_2 \rightleftharpoons \text{N}_2^+ + \text{O}_2$	-	9.9×10^6	0.00	40,700
$\text{O}_2^+ + \text{O} \rightleftharpoons \text{O}^+ + \text{O}_2$	-	4.0×10^6	-0.09	18,000
$\text{NO}^+ + \text{N} \rightleftharpoons \text{O}^+ + \text{N}_2$	-	3.4×10^7	-1.08	12,800
$\text{NO}^+ + \text{O}_2 \rightleftharpoons \text{O}_2^+ + \text{NO}$	-	2.4×10^7	0.41	32,600
$\text{NO}^+ + \text{O} \rightleftharpoons \text{O}_2^+ + \text{N}$	-	7.2×10^6	0.29	48,600
$\text{O}^+ + \text{N}_2 \rightleftharpoons \text{N}_2^+ + \text{O}$	-	9.1×10^5	0.36	22,800
$\text{NO}^+ + \text{N} \rightleftharpoons \text{N}_2^+ + \text{O}$	-	7.2×10^7	0.00	40,500
$\text{O} + \text{e}^- \rightleftharpoons \text{O}^+ + \text{e}^- + \text{e}^-$	-	3.9×10^{27}	-3.78	158,500
$\text{N} + \text{e}^- \rightleftharpoons \text{N}^+ + \text{e}^- + \text{e}^-$	-	2.5×10^{28}	-3.82	168,600

表 2.6 平衡定数に関する係数 [12]

反応	A ₁	A ₂	A ₃	A ₄	A ₅
$\text{N}_2 + \text{M} \rightleftharpoons \text{N} + \text{N} + \text{M}$	1.540100	15.42160	1.29930	-11.4940	-0.006980
$\text{O}_2 + \text{M} \rightleftharpoons \text{O} + \text{O} + \text{M}$	0.553880	16.275511	1.776300	-6.57200	0.031450
$\text{NO} + \text{M} \rightleftharpoons \text{N} + \text{O} + \text{M}$	0.558890	14.53108	0.553960	-7.53040	-0.014089
$\text{NO} + \text{O} \rightleftharpoons \text{O}_2 + \text{N}$	0.004815	-1.744300	-1.22270	-0.95824	-0.050550
$\text{N}_2 + \text{O} \rightleftharpoons \text{NO} + \text{N}$	0.976460	0.890430	0.750720	-3.96420	0.007123
$\text{N} + \text{O} \rightleftharpoons \text{NO}^+ + \text{e}^-$	-0.579240	-7.307900	-1.999900	-3.22940	0.016382
$\text{O} + \text{O} \rightleftharpoons \text{O}_2^+ + \text{e}^-$	1.139500	-8.187600	-0.504610	-8.580800	0.041333
$\text{N} + \text{N} \rightleftharpoons \text{N}_2^+ + \text{e}^-$	-2.422900	-5.047400	-5.072400	-5.696100	-0.042167
$\text{NO}^+ + \text{O} \rightleftharpoons \text{N}^+ + \text{O}_2$	-0.906720	1.434000	-2.071400	-6.85920	-0.057110
$\text{N}^+ + \text{N}_2 \rightleftharpoons \text{N}_2^+ + \text{N}$	1.360710	14.774430	2.726324	-9.879787	0.044408
$\text{O}_2^+ + \text{N} \rightleftharpoons \text{N}^+ + \text{O}_2$	-2.625200	2.313600	-3.616300	-1.507900	-0.082048
$\text{O}^+ + \text{NO} \rightleftharpoons \text{N}^+ + \text{O}_2$	-1.640500	0.830580	-2.995200	-1.379400	-0.079927
$\text{O}_2^+ + \text{N}_2 \rightleftharpoons \text{N}_2^+ + \text{O}_2$	-2.581100	2.286300	-5.094600	-2.037800	-0.121920
$\text{O}_2^+ + \text{O} \rightleftharpoons \text{O}^+ + \text{O}_2$	-0.985020	-0.261250	-1.844000	-1.086600	-0.047674
$\text{NO}^+ + \text{N} \rightleftharpoons \text{O}^+ + \text{N}_2$	-0.247650	-0.286990	0.178020	-1.515500	0.015692
$\text{NO}^+ + \text{O}_2 \rightleftharpoons \text{O}_2^+ + \text{NO}$	1.713900	0.864690	2.767900	-4.393200	0.070493
$\text{NO}^+ + \text{O} \rightleftharpoons \text{O}_2^+ + \text{N}$	1.718500	-0.879580	1.544900	-5.401300	0.024936
$\text{O}^+ + \text{N}_2 \rightleftharpoons \text{N}_2^+ + \text{O}$	-1.596200	2.547600	-3.250700	-0.951160	-0.074249
$\text{NO}^+ + \text{N} \rightleftharpoons \text{N}_2^+ + \text{O}$	-1.843800	2.260600	-3.072600	-2.466700	-0.058554
$\text{O} + \text{e}^- \rightleftharpoons \text{O}^+ + \text{e}^- + \text{e}^-$	0.708790	7.826511	-0.521690	-16.240000	0.025127
$\text{N} + \text{e}^- \rightleftharpoons \text{N}^+ + \text{e}^- + \text{e}^-$	-0.931840	10.401511	-2.294600	-16.661000	-0.009269

表 2.7 振動緩和時間に関する定数 [11]

分子化学種	衝突化学種	A	B
NO	O	46	20.4
	N	46	20.4
	NO	46	20.4
	O ₂	46	20.4
	N ₂	46	20.4
	O ⁺	138	22.3
	N ⁺	138	22.0
	NO ⁺	161	23.5
	O ₂ ⁺	184	23.6
	N ₂ ⁺	161	23.4
O ₂	O	46	21.1
	N	69	19.5
	NO	138	22.5
	O ₂	138	22.6
	N ₂	138	22.5
	O ⁺	115	21.5
	N ⁺	115	21.3
	NO ⁺	138	22.5
	O ₂ ⁺	138	22.6
	N ₂ ⁺	138	22.5
N ₂	O	69	19.5
	N	184	23.2
	NO	230	25.2
	O ₂	230	25.2
	N ₂	230	25.1
	O ⁺	184	23.5
	N ⁺	184	23.2
	NO ⁺	230	25.2
	O ₂ ⁺	230	25.2
	N ₂ ⁺	230	25.1

表 2.8 解離エネルギー [35]

化学種	\tilde{D}_0 (K)
NO	75500
O ₂	59500
N ₂	113200
NO ⁺	125900
O ₂ ⁺	77300
N ₂ ⁺	101100

表 2.9 電子-振動緩和の係数[10]

T_{el} range (K)	A	B	C
3000 - 7000	5.019	-38.625	64.219
7000 - 20,000	2.448	-18.704	25.640

表 2.10 考慮する原子と分子の電子励起状態数

Index	Species	Electronic state representation
1 → 49	N	$2p^3\ ^4S^*,\ ^2D^*,\ ^2P^*, \dots, 2p^2(^3P)9s$
50 → 95	N ⁺	$2p^2\ ^3P^*,\ ^1D^*,\ ^1S^*, \dots, 2p(^2P^*)6f$
96 → 135	O	$2p^4\ ^3P,\ ^1D,\ ^1S, \dots, 2p^3(^4S^*)10d$
136 → 184	O ⁺	$2p^3\ ^4S^*,\ ^2D^*,\ ^2P^*, \dots, 2p^2(^3P)7p$
185 → 194	N ₂	$X^1\Sigma_g^+, A^3\Sigma_u^+, B^3\Pi_g, C^3\Pi_u, b^1\Pi_u, b'^1\Pi_u^+,$ $c_3^1\Pi_u, c_4'^1\Pi_u^+, O_3^1\Pi_u, e'^1\Pi_u^+$
195 → 198	N ₂ ⁺	$X^2\Sigma_g^+, A^2\Sigma_u, B^2\Sigma_u^+, C^2\Sigma_u^+$
199 → 205	NO	$X^2\Pi, A^2\Sigma^+, B^2\Pi, C^2\Pi, D^2\Sigma^+, B'^2\Delta, F^2\Delta$
206 → 210	NO ⁺	$X^1\Sigma^+, a^3\Sigma^+, b^3\Pi, b^1\Sigma^-, A^1\Pi$
211 → 215	O ₂	$X^3\Sigma_g^-, a^1\Delta_g, b^1\Sigma_g^+, A^3\Sigma_u^+, B^3\Sigma_u^-$
216 → 219	O ₂ ⁺	$X^2\Sigma_g^-, a^4\Pi_u, A^2\Sigma_u, b^4\Sigma_g^-$

表 2.11 分子の輻射遷移

Species	Transition	System name	References
N ₂	$B^3\Pi_g \rightarrow A^3\Sigma_u^+$	First Positive	[37]
	$C^3\Pi_u \rightarrow B^3\Pi_g$	Second Positive	[38]
	$b^1\Pi_u \rightarrow X^1\Sigma_g^+$	Birge-Hopfield 1	[39]
	$b'^1\Pi_u^+ \rightarrow X^1\Sigma_g^+$	Birge-Hopfield 2	[39]
	$c_3^1\Pi_u \rightarrow X^1\Sigma_g^+$	Worley-Jenkins	[39]
	$c_4'^1\Pi_u^+ \rightarrow X^1\Sigma_g^+$	Carroll-Yoshino	[39]
	$O_3^1\Pi_u \rightarrow X^1\Sigma_g^+$	Worley	[39]
	$e'^1\Pi_u^+ \rightarrow X^1\Sigma_g^+$	e'-X	[39]
N ₂ ⁺	$A^2\Sigma_u \rightarrow X^2\Sigma_g^+$	Meinel	[40]
	$B^2\Sigma_u^+ \rightarrow X^2\Sigma_g^+$	First Negative	[41]
	$C^2\Sigma_u^+ \rightarrow X^2\Sigma_g^+$	Second Negative	[41]
NO	$B^2\Pi \rightarrow X^2\Pi$	β	[42]
	$A^2\Sigma^+ \rightarrow X^2\Pi$	γ	[43]
	$C^2\Pi \rightarrow X^2\Pi$	δ	[44]
	$D^2\Sigma^+ \rightarrow X^2\Pi$	ε	[44]
	$B'^2\Delta \rightarrow X^2\Pi$	β'	[44]
O ₂	$B^3\Sigma_u^- \rightarrow X^3\Sigma_g^-$	Schumann-Runge	[45,46]
O ₂ ⁺	$A^2\Sigma_u \rightarrow X^2\Sigma_g^-$	Second Negative	[38]
	$b^4\Sigma_g^- \rightarrow a^4\Pi_u$	First Negative	[47]

表 2.12 重粒子衝突励起速度係数に関する定数[32]

反応	M	$C_f \text{m}^3/\text{mole s}$	η	θ_{ds}, K
$\text{N}_2(\text{X}) + \text{M} \rightleftharpoons \text{N}_2(\text{A}) + \text{M}$	N	2.6×10^8	0.507	72,737
	O	3.6×10^8	0.507	72,737
	N_2	7.8×10^2	0.507	72,737
	O_2	4.9×10^7	0.507	72,737
	NO	7.0×10^8	0.507	72,737
$\text{N}_2(\text{A}) + \text{M} \rightleftharpoons \text{N}_2(\text{B}) + \text{M}$	N	3.1×10^9	0.016	19,253
	O	2.9×10^9	0.032	19,253
	N_2	9.9×10^9	-0.777	19,253
	O_2	7.0×10^9	-0.601	19,253
	NO	1.3×10^9	0.388	19,253
$\text{O}_2(\text{X}) + \text{M} \rightleftharpoons \text{O}_2(\text{a}) + \text{M}$	N	5.3×10^2	0.500	11,434
	O	1.9×10^2	0.500	11,434
	N_2	1.9×10^{-2}	0.500	11,434
	O_2	3.9×10^0	0.500	11,434
	NO	7.0×10^1	0.500	11,434
$\text{O}_2(\text{a}) + \text{M} \rightleftharpoons \text{O}_2(\text{b}) + \text{M}$	N	2.5×10^6	0.500	7,638
	O	2.5×10^6	0.500	7,638
	N_2	3.2×10^3	0.500	7,638
	O_2	4.8×10^2	0.500	7,638
	NO	4.2×10^4	0.500	7,638
$\text{NO}(\text{X}) + \text{M} \rightleftharpoons \text{NO}(\text{A}) + \text{M}$	N	9.3×10^7	0.496	62,912
	O	9.3×10^7	0.496	62,912
	N_2	1.5×10^5	0.496	62,912
	O_2	1.4×10^8	0.496	62,912
	NO	2.1×10^8	0.496	62,912
$\text{NO}(\text{B}) + \text{M} \rightleftharpoons \text{NO}(\text{X}) + \text{M}$	N, O, N_2 , O_2 , NO	6.4×10^6	0.500	0.0
$\text{NO}(\text{C}) + \text{M} \rightleftharpoons \text{NO}(\text{X}) + \text{M}$	N, O, N_2 , O_2 , NO	7.6×10^6	0.500	0.0
$\text{N}_2^+(\text{A}) + \text{M} \rightleftharpoons \text{N}_2^+(\text{X}) + \text{M}$	N	3.0×10^9	0.0	0.0
	N_2	1.8×10^9	0.0	0.0
$\text{N}_2^+(\text{B}) + \text{M} \rightleftharpoons \text{N}_2^+(\text{A}) + \text{M}$	N	6.0×10^9	0.0	0.0
	N_2	3.0×10^9	0.0	0.0
	NO	1.4×10^9	0.0	0.0

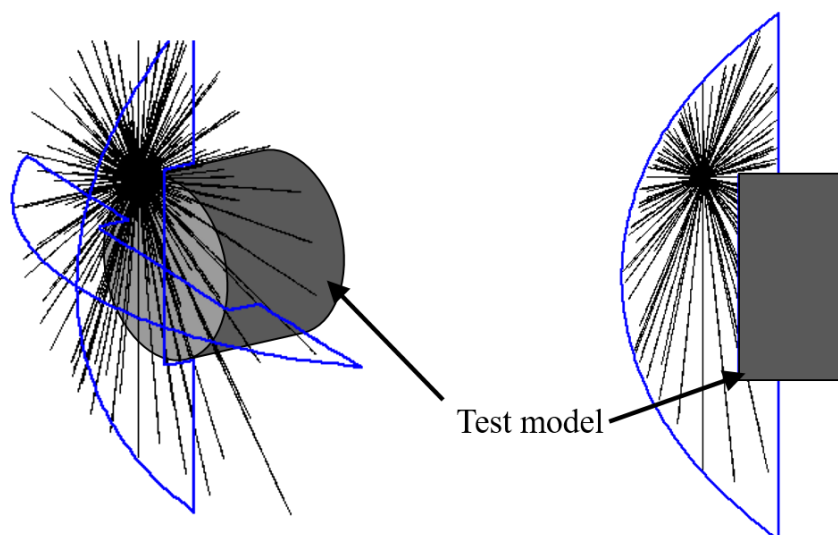


図 2.1 光線追跡に用いる光線の例

第 3 章

Palumbo 実験供試体周りの 衝突-輻射励起非平衡計算

本章では、構築した衝突-輻射励起非平衡計算コードを用いて、Palumbo 実験供試体周りの流体および輻射計算を行う。まずは Boltzmann 平衡を仮定した励起分布による流体と輻射計算を行い、励起平衡時の流れ場と輻射スペクトルを示す。続いて励起非平衡計算を行い、平衡時との比較、および Palumbo 実験との輻射スペクトル比較を行う。また、前期解離による輻射強度への影響も調査する。

3.1 計算条件

供試体周りの計算格子を図 3.1 に示す。格子点数は 61×61 点であり、衝撃波位置における温度上昇と壁面温度境界層を正確に捉えるため、衝撃波と壁面に格子を寄せてある。流入境界は左側の楕円弧であり、主流条件には表 3.1 に示す、先行研究[48]で計算されたノズル流出境界値を用いる。壁は 600K の等温壁で、非触媒性としている。

壁面に入射する輻射スペクトルは、図 3.1 に示す赤矢印の方向に積分する。これは Palumbo 実験において観測窓が向いている方向であり、淀み流線より仰角 15° 方向から淀み点へ入射する光線である。アークヒータからの輻射加熱を考慮するため、図 3.1 の黄色網掛けで示した範囲で、上流方向を向き、対称軸に水平な光線では、輻射輸送計算の境界値として 12000K の黒体輻射を与える。

3.2 Boltzmann 平衡計算

図 3.2 に供試体周りの(a)並進-回転温度、(b)振動-電子励起温度、(c)電子温度の分布図、図 3.3 に淀み流線上の温度分布を示す。衝撃層内では並進-回転温度と振動-電子励起温度は非平衡状態にあるが、振動-電子励起温度と電子温度はほぼ平衡となっている。衝撃波背後では並進-回転温度が急激に上昇し、その後並進-振動緩和により振動-電子励起温度が上昇するような分布となっており、最高温度は並進-回転温度では 9000K、振動-電子励起温度、

および電子温度では 6900K に達している．続いて，図 3.4 に淀み流線上のモル分率分布を示す．主組成は N, N₂, O であり，衝撃波背後で NO, NO⁺, N₂⁺が急激に増加していることが分かる．

このときの輻射スペクトルと強度の波長積分値を, Palumbo 実験値とともに図 3.5 に示す．波長域 1200～4000Å にかけては 3000Å 付近を除いて，実験値とほぼ同じオーダーの強度が確認できるが，4000～9000Å では実験値の 1～10%程度の強度となっており，大きく下回っている．また，積分値においても実験の 30%以下の強度となっている．スペクトル概形を構成する分子バンドを特定するため，図 3.4 のスペクトルをバンドごとに分解し，図 3.6 に示す．スペクトル概形の内，波長域 1200～1500Å は N₂ Birge Hopfield, 2000～3500Å は NO γ , 3500～5000Å は N₂⁺ 1st negative, 5000～9000Å は N₂ 1st positive および N₂⁺ Meinel であることが分かる．よって，計算において 4000～9000Å の強度を過小評価している原因は，その波長域にバンドを持つ N₂ と N₂⁺の励起分布にあると考えられる．

以上より，励起分布に Boltzmann 平衡を仮定した計算では実験値の輻射スペクトルを再現できないことが分かり，特に N₂ と N₂⁺については励起種の数密度をかなり低く見積もってしまっていることが考えられる．

表 3.1 供試体周り計算の主流条件[48]

Density [kg/m ³]	7.71×10 ⁻⁵
Velocity [m/s]	4679
<i>T</i> [K]	600
<i>T</i> _v [K]	3827
<i>T</i> _{el} [K]	3827
Mole fraction	
N	4.08×10 ⁻¹
O	2.28×10 ⁻¹
N ₂	3.64×10 ⁻¹
O ₂	9.02×10 ⁻⁷
NO	1.71×10 ⁻⁴
N ⁺	6.00×10 ⁻⁵
O ⁺	3.05×10 ⁻⁵
N ₂ ⁺	0
O ₂ ⁺	0
NO ⁺	0
e ⁻	9.05×10 ⁻⁵

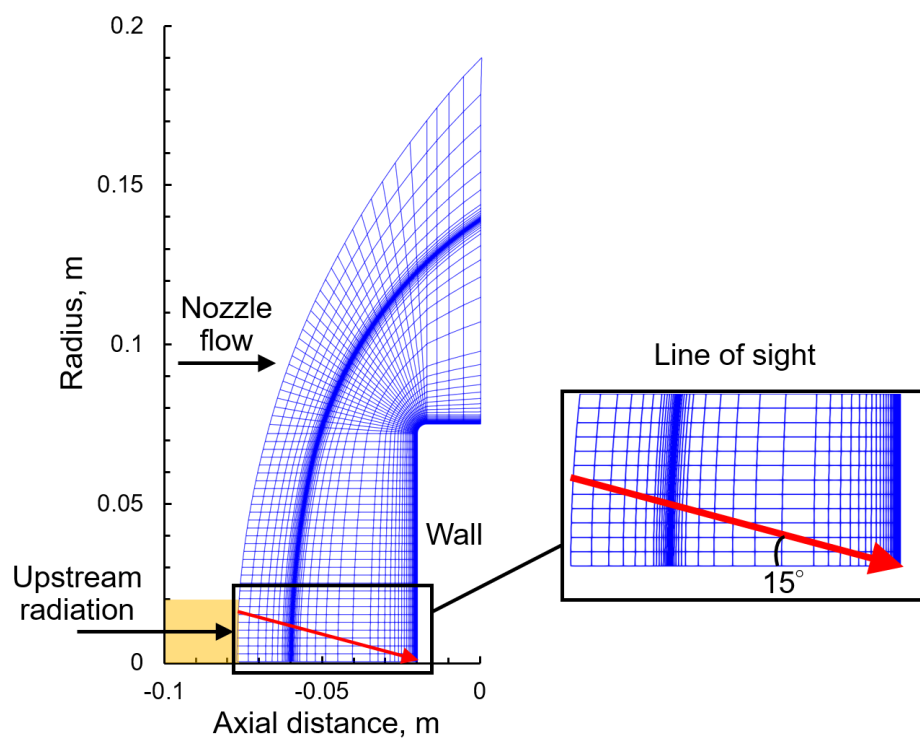


図 3.1 供試体周り計算格子

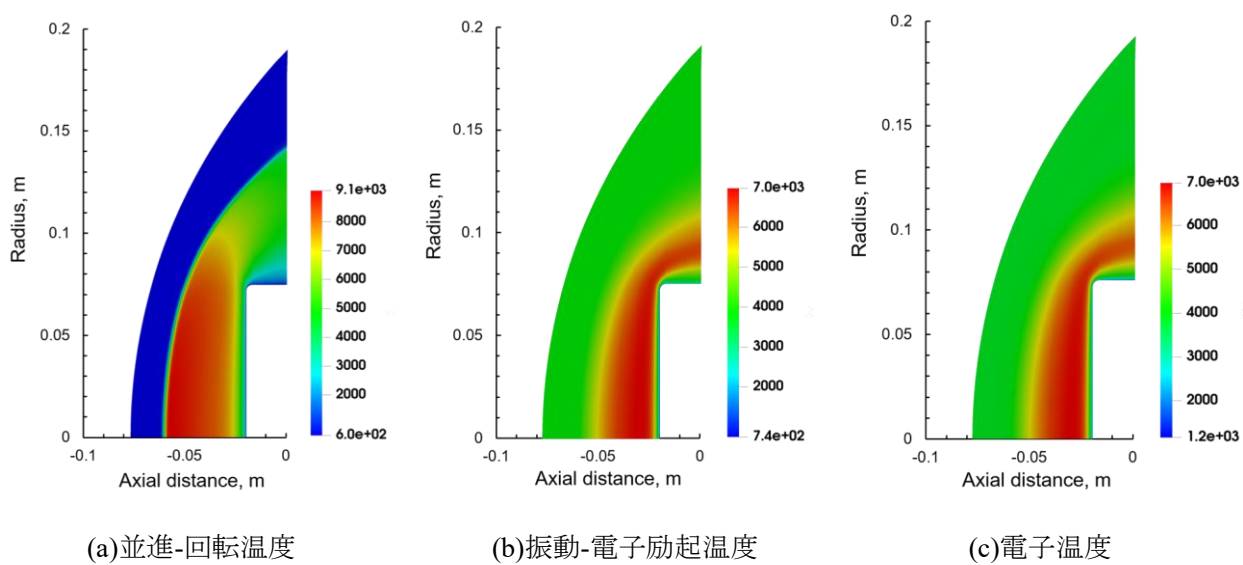


図 3.2 供試体周りの温度分布図

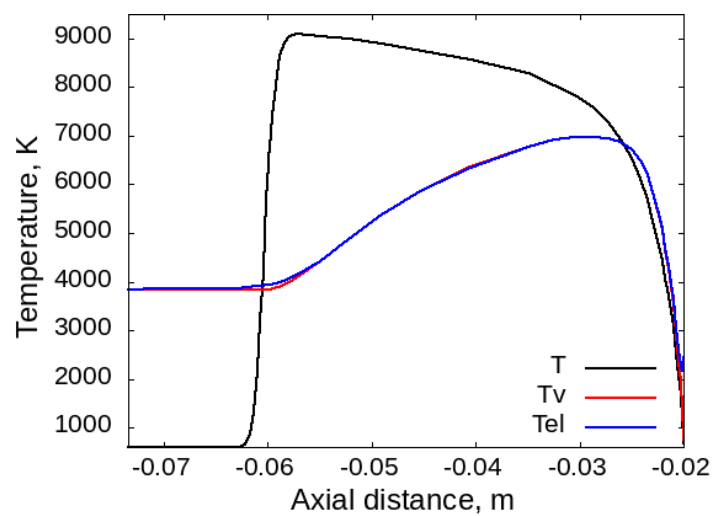


図 3.3 淀み流線上の温度分布

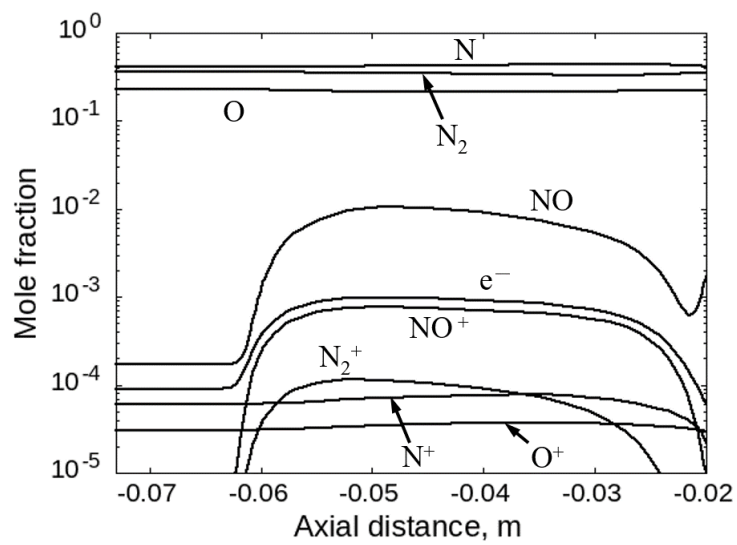


図 3.4 淀み流線上のモル分率分布

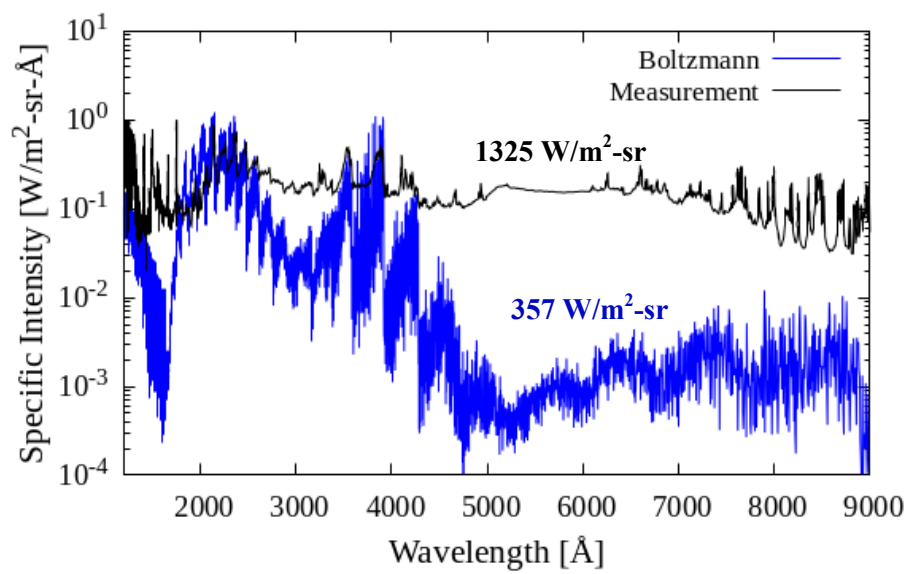


図 3.5 淀み点輻射スペクトル比較

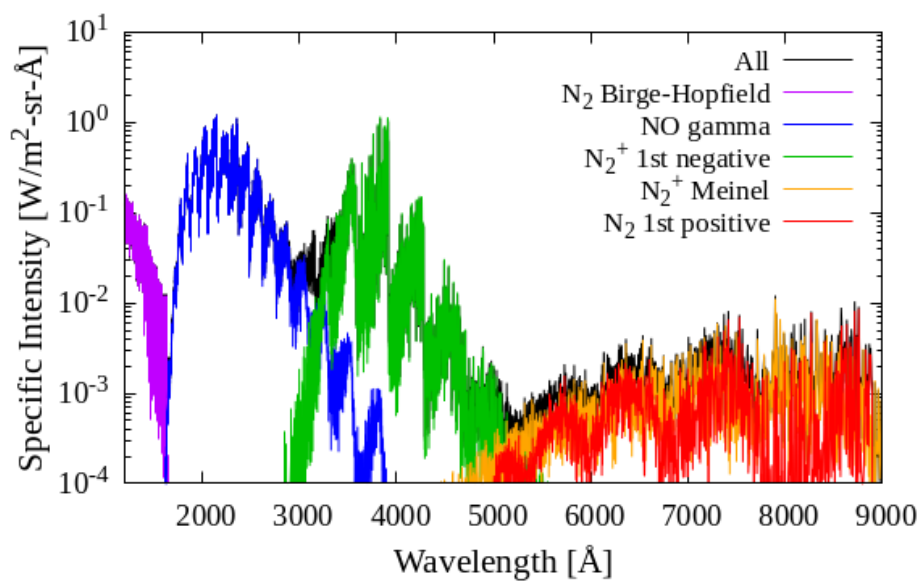


図 3.6 各分子バンドに分解した輻射スペクトル

3.3 励起非平衡計算

3.3.1 流れ場と輻射スペクトル

図 3.6 に供試体周りの(a)並進-回転温度, (b)振動-電子励起温度, (c)電子温度の分布図を, 図 3.7 に淀み流線上の温度分布を示す. 並進-回転温度と振動-電子励起温度は平衡計算時とほぼ変わらないが, 電子温度については衝撃波前方の上流輻射を入射させている範囲で上昇が確認でき, 入射範囲外でも衝撃波に沿うようにして上昇が見られる. 図 3.9 の電子温度分布図上に示した淀み流線 A, および $y = 35\text{mm}$ の線 B 上の電子エネルギー変化率の比較をそれぞれ図 3.9 (a), (b) に示す. 変化率の内訳は粘性, 化学反応, 輻射吸収の 3 つである. 淀み流線上では衝撃波付近の一部を除く全範囲に渡って, 輻射吸収による増加が支配的となっている. 一方, 線 B 上では衝撃波位置で粘性が支配的となり, 衝撃波背後では化学反応が支配的となっている. よって, 淀み流線付近の温度上昇は上流輻射を吸収したことによるものであり, それより外側の範囲での衝撃波位置における温度上昇は, 淀み流線付近のエネルギーが粘性によって伝わったことによるものと考ええる. 図 3.10 に淀み流線上のモル分率分布を示す. Boltzmann 平衡計算時と比べて, 衝撃波背後で N^+ が約 2 倍に増加しており, これは上流輻射による光電離の影響であると考ええる.

このときの輻射スペクトルと強度の波長積分値を, Boltzmann 平衡計算値, Palumbo 実験値とともに図 3.11 に示す. 積分値としては平衡計算から 7%ほど減少しているが, 分布形状が実験値に近づいている. N_2 Birge Hopfield と NO γ では強度変化が見られず, N_2^+ 1st negative では強度が減少している. 5000~9000 Å の強度上昇が N_2 1st positive と N_2^+ Meinel のどちらによるものか特定するため, 図 3.11 をバンドごとに分解したものを図 3.12 に示す. N_2 1st positive がスペクトル概形と重なっていることから, 強度上昇は N_2 によるものであると分かる.

3.3.2 非平衡励起分布に遷移過程が及ぼす影響

強度変化が見られた N_2 1st positive と N_2^+ 1st negative では, 励起分布が Boltzmann 分布から変化したことが考えられる. 励起種の内, N_2 1st positive に関わるのは $B^3\Pi_g$, N_2^+ 1st negative に関わるのは $B^2\Sigma_u^+$ である. これら励起種の増減を調べるため, 淀み流線上の並進-回転温度最高点における励起分布を図 3.13 (a) N_2 , (b) N_2^+ , 振動-電子励起温度最高点における励起分布を(c) N_2 , (d) N_2^+ , として示す. 平衡分布との比較のため, 各位置での並進-回転温度, 振動-回転温度における Boltzmann 平衡分布を, それぞれ黒実線と黒破線で示してある. 黒破線は平衡計算時の励起分布に一致する. 並進-回転温度最高点において N_2 では $B^3\Pi_g$ が増加し, 並進-回転温度における平衡値に近づいている. N_2^+ の $B^2\Sigma_u^+$ は平衡計算値からほとん

ど変化していない．振動-電子励起温度最高点においても N_2 の $B^3\Pi_g$ は増加しており，ほぼ並進-回転温度の平衡値に一致している． N_2^+ の $B^2\Sigma_u^+$ は平衡計算値から減少している．

励起分布変化について輻射，自由電子衝突，重粒子衝突の3種類の励起非平衡過程がどのように作用したのか調べるため，それぞれの過程による励起種の数密度変化率を，合計の数密度変化率で規格化した値「遷移寄与割合 C_{rate} 」を次式で定義する．

$$C_{rate,proc} \equiv \frac{\dot{n}_{i,proc}}{\dot{n}_{i,sum}}, \quad proc = rad, ele, hev, \quad (3.1)$$

$$\dot{n}_{i,sum} = |\dot{n}_{i,rad}| + |\dot{n}_{i,ele}| + |\dot{n}_{i,hev}|. \quad (3.2)$$

この C_{rate} の計算ステップ数分布を図 3.14 に示す．ステップ数 0 は励起非平衡計算開始時を表す．並進-回転温度最高点における分布が (a) $N_2 B^3\Pi_g$ ，(b) $N_2^+ B^2\Sigma_u^+$ ，振動-電子励起温度最高点における分布が (c) $N_2 B^3\Pi_g$ ，(d) $N_2^+ B^2\Sigma_u^+$ である．並進-回転温度最高点において， $N_2 B^3\Pi_g$ では初めから収束まで重粒子衝突による励起が優位であることが分かる． $N_2^+ B^2\Sigma_u^+$ では初め，自由電子衝突による脱励起が優位であるが，その後重粒子衝突励起と輻射脱励起の割合が上昇し，(重粒子) 対 (輻射+電子) の釣り合いに向かっている．振動-回転温度最高点において， $N_2 B^3\Pi_g$ では初め重粒子衝突励起が優位であるが，その後自由電子衝突による脱励起が上昇し収束へ向かっている． $N_2^+ B^2\Sigma_u^+$ では初めから収束まで輻射による脱励起が優位である．

以上より，並進-回転温度，および振動-電子励起温度最高点の両方で見られた $N_2 B^3\Pi_g$ の増加には重粒子励起が寄与しており，振動-電子励起温度最高点で見られた $N_2^+ B^2\Sigma_u^+$ の減少には輻射脱励起，自由電子衝突脱励起が寄与していることが分かった．

3.3.3 輻射の空間分布変化

本節では励起非平衡性による放射特性の空間分布変化について調べる．図 3.1 に赤矢印で示した光線上における放射係数の分布比較を温度分布とともに図 3.15 に示す．分子バンドごとに示してあり，それぞれ，(a) N_2 Birge-Hopfield，(b) $NO \gamma$ ，(c) N_2^+ 1st negative，(d) N_2 1st positive である．縦軸は光線上の最大値によってそれぞれ規格化してあり，放射係数は対数表示にしてある． N_2 Birge-Hopfield を見ると，非平衡計算時は分布が大きく乱れているものの，傾向としては平衡計算時，非平衡計算時ともに振動-電子励起温度と一致している． $NO \gamma$ と N_2 1st positive について，平衡計算時は振動-電子励起温度に従う分布となっているが，非平衡計算時は並進-回転温度に従う分布に変化している． N_2^+ 1st negative は平衡計算と非平衡計算で分布はほぼ変化せず，その分布はどちらの温度にも一致しなかった．以上より，励起非平衡性によって， $NO \gamma$ と N_2 1st positive の放射係数空間分布を支配する温度が，振動-電子励起温度から並進-回転温度へと変化することが分かった．

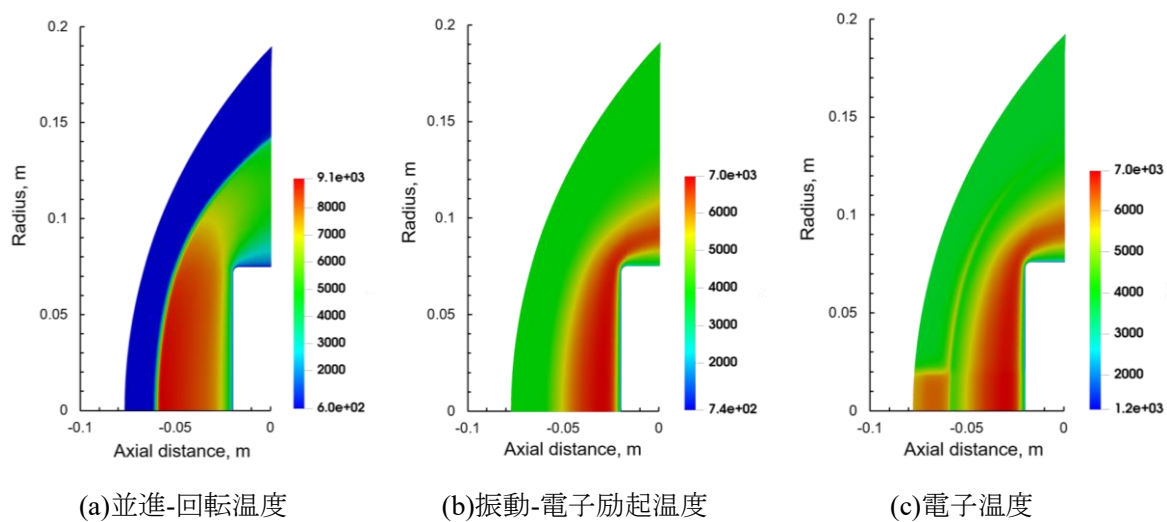


図 3.7 供試体周りの温度分布図（励起非平衡計算）

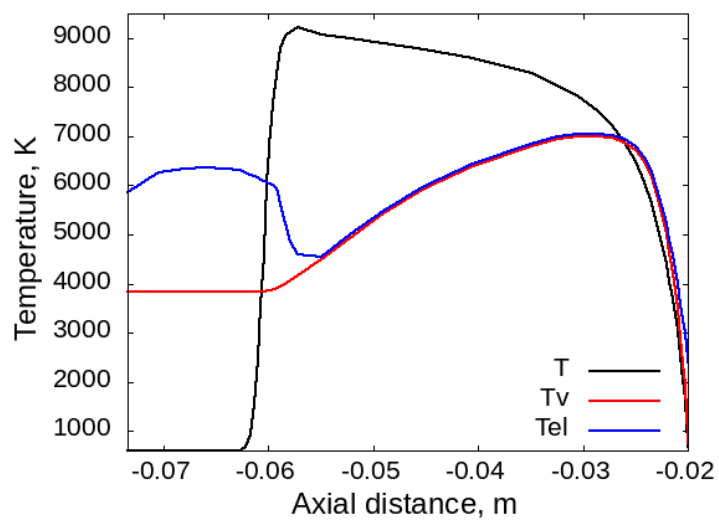


図 3.8 淀み流線上の温度分布（励起非平衡計算）

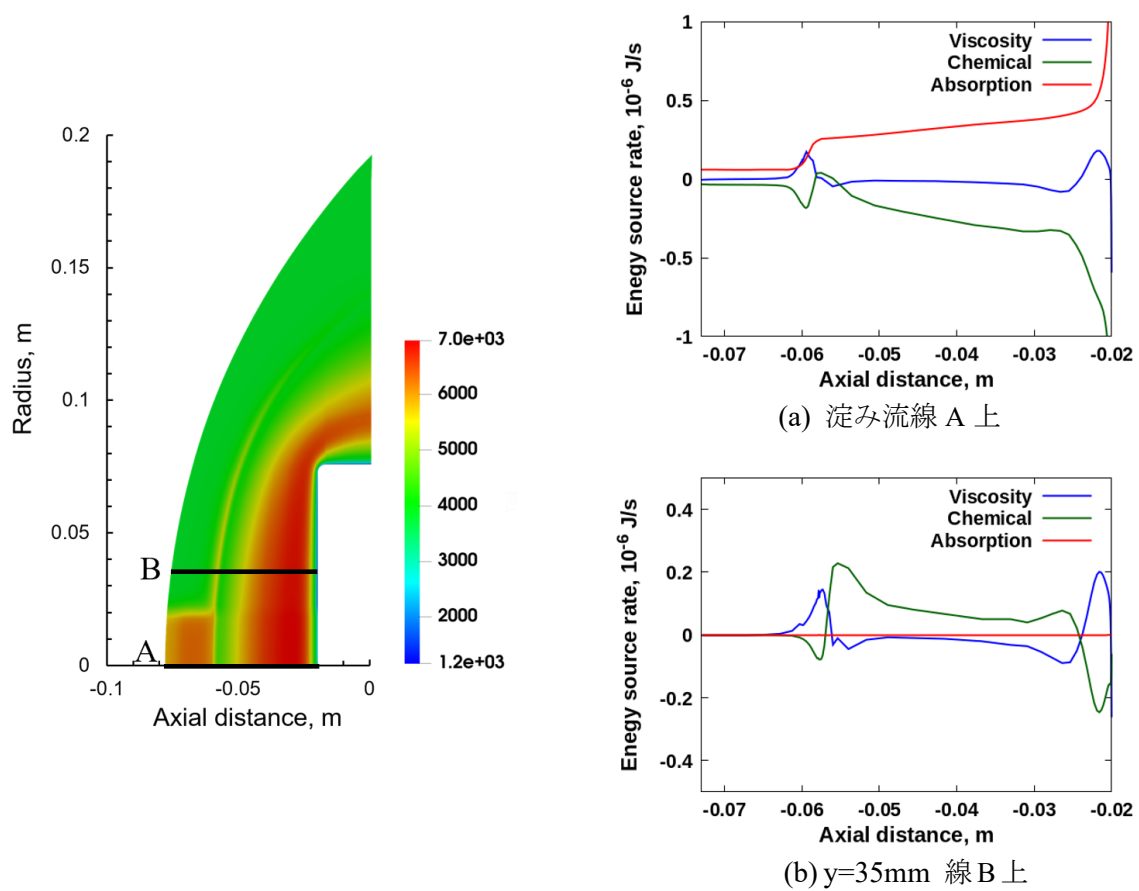


図 3.9 x 軸に水平な 2 つの軸上の電子エネルギー生成率比較

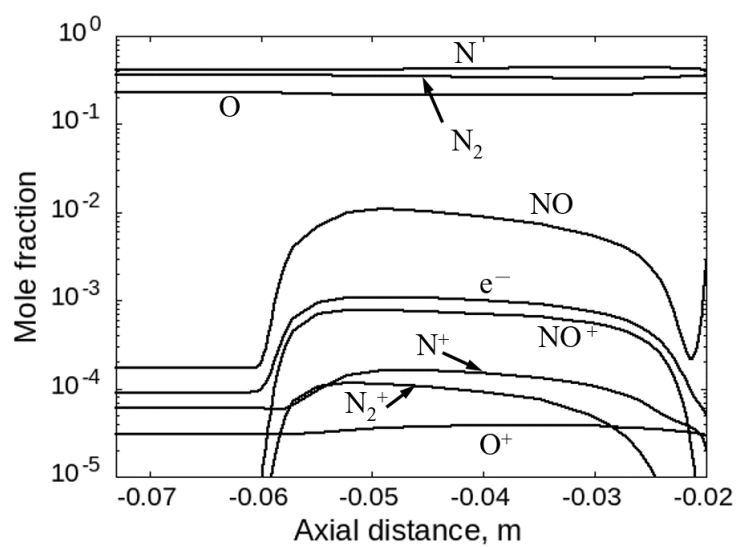


図 3.10 淀み流線上のモル分率分布（励起非平衡計算）

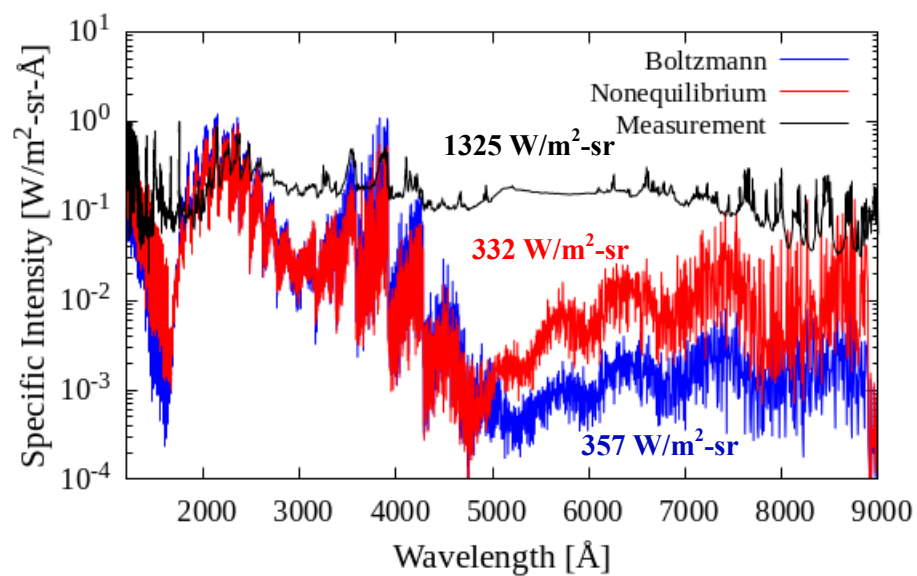


図 3.11 淀み点輻射スペクトル比較（励起非平衡計算）

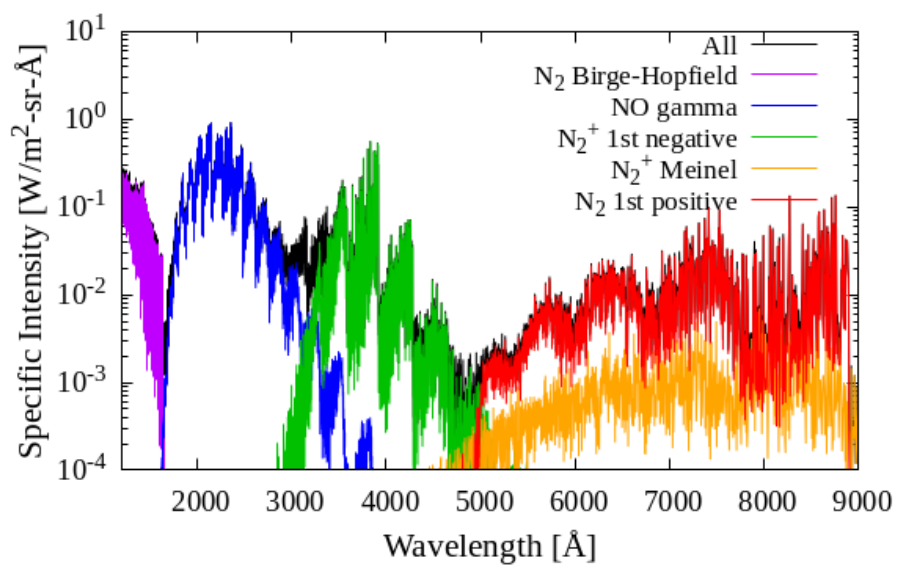
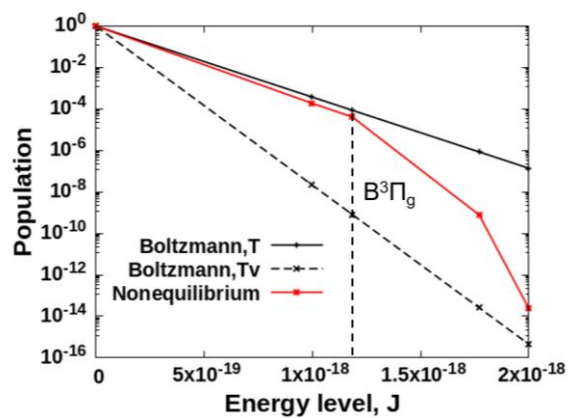
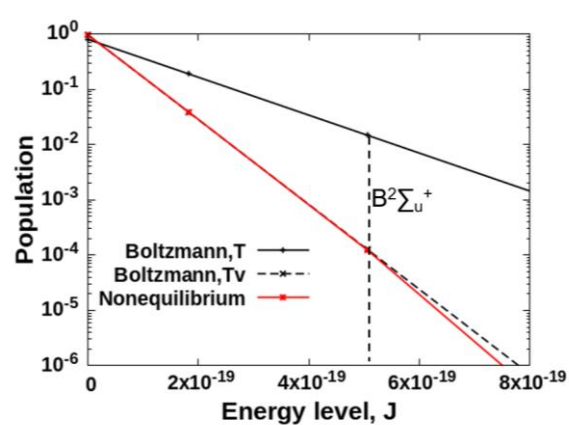


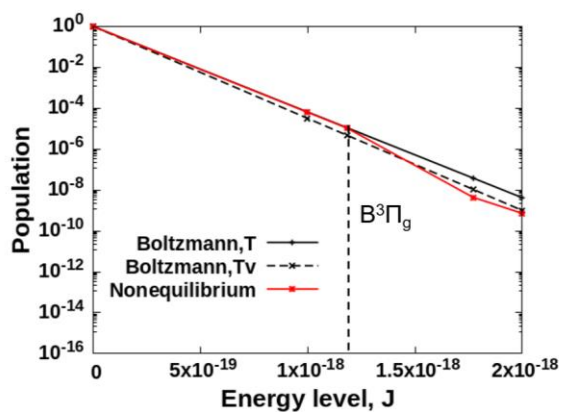
図 3.12 分子バンドごとに分解した輻射スペクトル（励起非平衡計算）



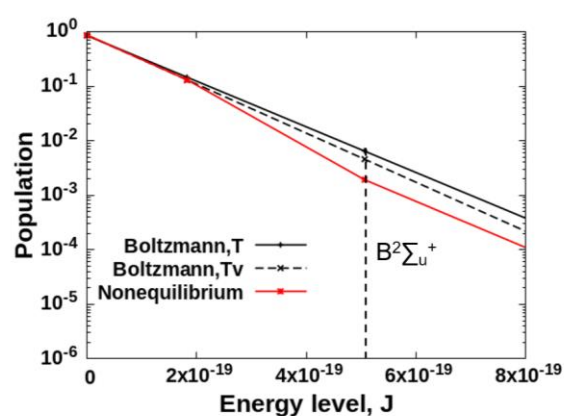
(a) N_2 (並進-回転温度最高点)



(b) N_2^+ (並進-回転温度最高点)

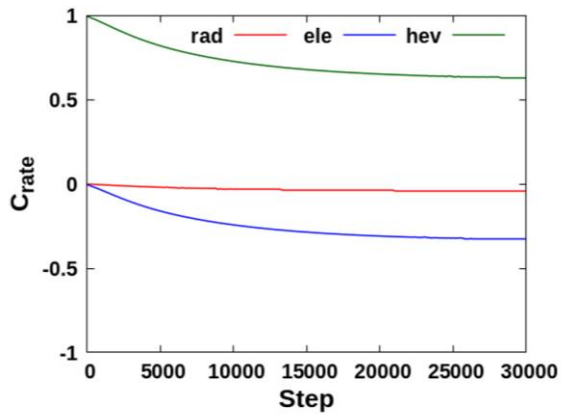


(c) N_2 (振動-電子励起温度最高点)

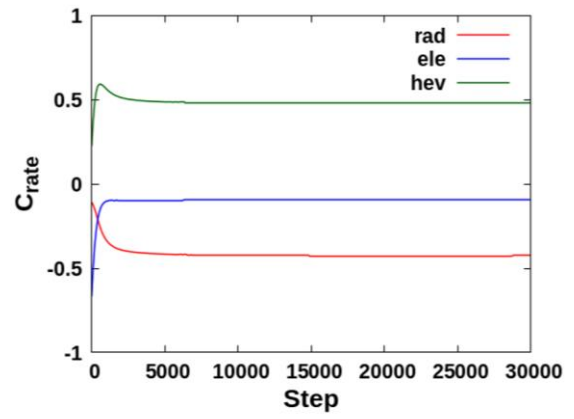


(b) N_2^+ (振動-電子励起温度最高点)

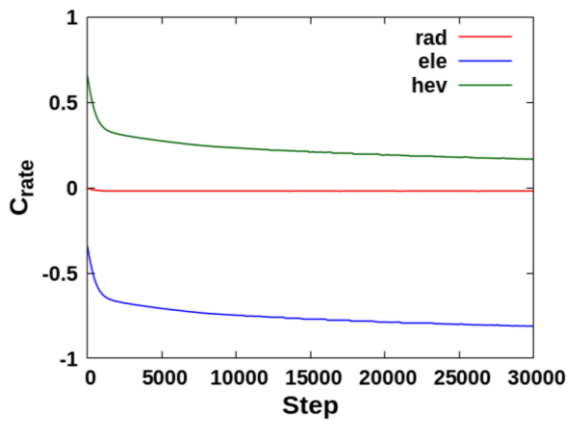
図 3.13 各温度最高点における非平衡電子励起分布



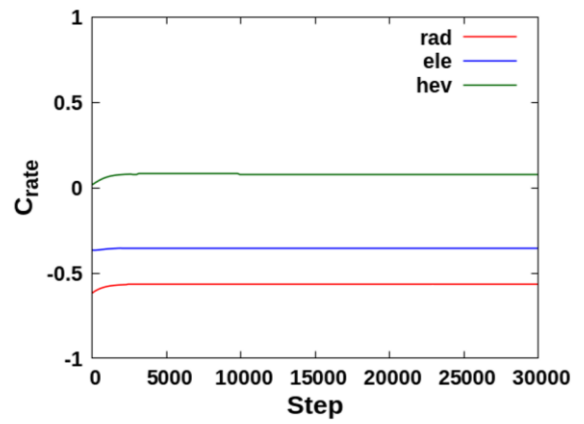
(a) N_2 (並進-回転温度最高点)



(b) N_2^+ (並進-回転温度最高点)

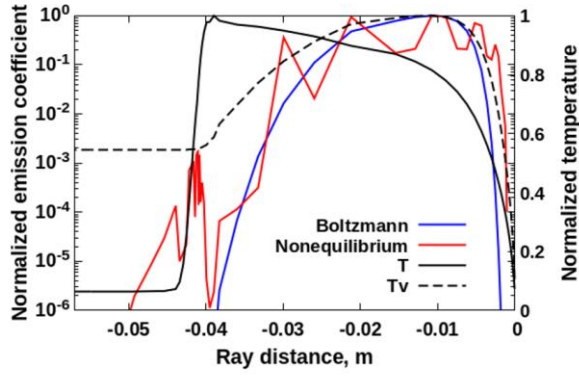


(c) N_2 (振動-電子励起温度最高点)

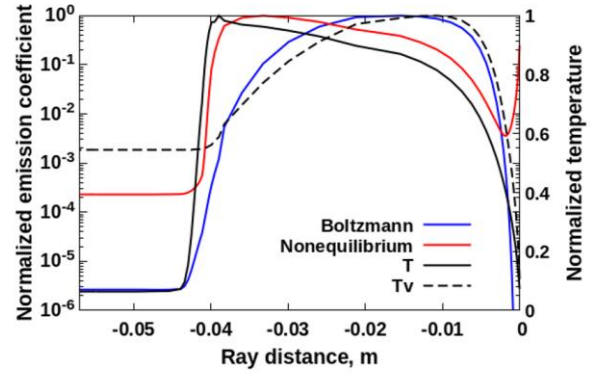


(b) N_2^+ (振動-電子励起温度最高点)

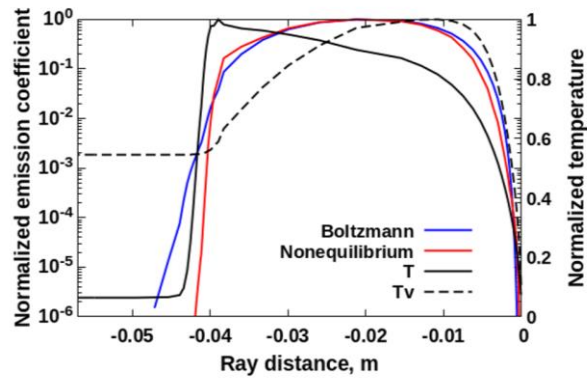
図 3.14 各温度最高点における遷移寄与割合のステップ数分布



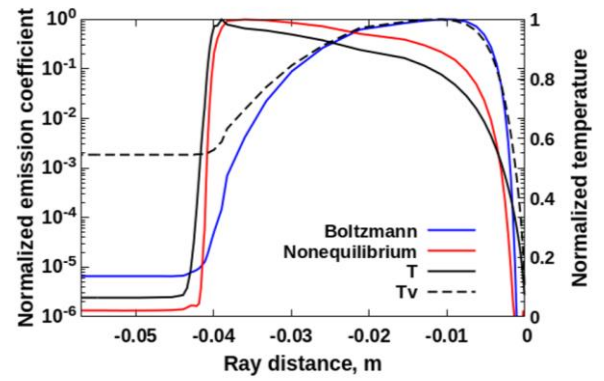
(a) N_2 Birge-Hopfield



(b) $NO \gamma$



(c) N_2^+ 1st negative



(d) N_2 1st positive

図 3.15 各分子バンドの光線上放射係数分布

3.4 前期解離を考慮した計算

前節にて電子励起非平衡計算を行ったが、Palumbo 実験の輻射スペクトル再現には至らなかった。主な要因は、 N_2 1st positive の強度が低い、つまり N_2 の励起種 $B^3\Pi_g$ を少なく見積もっていることである。この $B^3\Pi_g$ を増加させる物理過程として前期解離の逆反応がある。本来、選択律より、 $B^3\Pi_g$ が解離して N 原子となることはないが、衝突や項間交差により高振動状態 ($v \geq 12$) にある $B^3\Pi_g$ が $A'^5\Sigma_g^+$ に無放射遷移すると、 $A'^5\Sigma_g^+$ の解離エネルギーを上回った状態で遷移するため、解離が起こる。つまり、 $A'^5\Sigma_g^+$ を介することで N_2 $B^3\Pi_g$ から N 原子への解離が可能となる。これが前期解離である。前期解離の逆過程を考慮することで $B^3\Pi_g$ の増加が見込め、実際それを考慮することで、Laux らはプラズマトーチの非平衡領域における N_2 1st positive スペクトルの再現に成功している[49]。本節ではこの前期解離を考慮した計算を行い、 N_2 1st positive の強度への影響を調査する。

3.4.1 前期解離の反応速度定数

前期解離の反応速度定数には Geisen らの速度定数を採用する[50]。表 3.2 に振動状態 $12 \leq v \leq 18$ における速度定数を示す。各振動状態 v 、および回転状態 J における速度定数 $\gamma(v, J)$ は次式で求められる。

$$\gamma(v, J) = \gamma_1(v) + \max[\gamma_2(v)J(J+1), \gamma_2^{\max}(v)], \quad (3.3)$$

各振動状態について回転平均を取ったものを順反応速度定数 $k_{f,v}$ とする。

$$k_{f,v}^{\text{pred}} = \frac{1}{Q_r^{N_2, B, v}(T)} \sum_{J \geq J_{\min}} (2J+1) \exp\left[-\frac{hc\mathcal{F}_v(J)}{kT}\right] \gamma(v, J). \quad (3.4)$$

ここで Q_r の上付き添え字 N_2, B, v は、 $N_2 B^3\Pi_g$ の振動状態 v についてのみ和を取った回転分配関数であることを表す。 $v = 12$ については $J_{\min} = 32$ 、それ以外については 0 である。逆反応速度定数 $k_{b,v}^{\text{pred}}$ は反応平衡時のつり合いから求める。

$$n_{N_2, B, v} k_{f,v}^{\text{pred}} = n_N^2 k_{b,v}^{\text{pred}}, \quad (3.5)$$

$$k_{b,v}^{\text{pred}} = \frac{n_{N_2, B, v}}{n_N^2} \cdot k_{f,v}^{\text{pred}}, \quad (3.6)$$

数密度比 $n_{N_2, B, v}/n_N^2$ は次式で求める。

$$\begin{aligned} \frac{n_{N_2, B, v}}{n_N^2} &= \frac{n_{N_2}}{n_N^2} \cdot \frac{g_v \exp\left[-\frac{hc}{k}\left(\frac{\mathcal{T}_{N_2, B}}{T} + \frac{G_v}{T_v}\right)\right]}{Q_{ev}} \\ &= \frac{1}{K_{eq}(T_v)} \cdot \frac{g_v \exp\left[-\frac{hc}{k}\left(\frac{\mathcal{T}_{N_2, B}}{T} + \frac{G_v}{T_v}\right)\right]}{Q_{ev}} \end{aligned} \quad (3.7)$$

ここで、 $B^3\Pi_g$ の電子励起状態は 3.3.3 項より、並進-回転温度に従うことから電子励起分配関数の温度には並進-回転温度を用い、振動励起分配関数の温度には振動-電子励起温度を用いた。また、平衡定数は 2 章で述べた N_2 解離反応の平衡定数を用い、温度には振動-電子励起温度を用いた。以上の反応速度定数を CR レート計算に組み込むことで、 $B^3\Pi_g$ の前期解離過程、および振動励起分布を計算した。

3.4.2 前期解離による N_2 1st positive の強度変化

前期解離を考慮して計算を行ったときの輻射スペクトルを図 3.16 に示す．考慮していないときと比べ、 N_2 1st positive の強度が大きく上昇しており、5000～5700Å の範囲では Palumbo 実験値を最大 10 倍ほど上回っていることが分かる．波長積分値においても Palumbo 実験値の 45% 近くまで上昇している．このとき、並進-回転温度最高点における N_2 の電子励起分布、および振動励起分布を図 3.17 (a), (b) にそれぞれ示す．電子励起分布からは $B^3\Pi_g$ が増加し、並進-回転温度における Boltzmann 平衡値よりも多くなっていることが分かる．振動励起分布では前期解離により $12 \leq v \leq 18$ において増加が見られる．よって、 N_2 1st positive の強度上昇には、 $B^3\Pi_g$ の増加だけでなく、高振動励起準位の増加も寄与していることが分かる．以上のことから、Palumbo 実験値再現のためには電子励起非平衡性だけでなく、振動励起非平衡性も考慮する必要がある．

3.4.3 前期解離による N_2 1st positive 放射の空間分布変化

3.3.3 項同様に放射特性の空間分布変化を調べる．図 3.18 に光線上の N_2 1st positive 放射係数と温度の分布を示す．前期解離がないときと比べ、放射係数最大位置が上流側に移動している．最大値が周りの値に比べ、より突出するような分布となっている．温度分布と見比べてみると、放射係数最大位置では並進-回転温度が最高点に近く、かつ振動-電子励起温度が低い．これは振動-電子励起温度が低いまま、並進-回転温度が急激に上昇にすることにより N 原子の衝突が活発となり、前期解離の逆過程が促進されたためだと考えられる．また、最大位置直後の急激な減少は振動-電子励起温度の上昇とともに起こっていることが確認でき、これは前期解離が促進されたためであると考えられる．よって、振動-電子励起温度上昇の遅れを考慮する Park の緩和時間修正による、遅れ時間の度合いで前期解離逆過程が支配的となる領域の幅が変化しうることが考えられる．

表 3.2 前期解離の速度定数[50]

v	γ_1, s^{-1}	γ_2, s^{-1}	γ_2^{\max}, s^{-1}
12	2.6×10^8	1.2×10^5	5.1×10^7
13	2.6×10^8	1.2×10^5	5.1×10^7
14	1.6×10^8	5.4×10^4	2.5×10^7
15	1.1×10^8	3.2×10^4	1.5×10^7
16	2.5×10^7	8.9×10^3	4.3×10^6
17	7×10^6	5.1×10^2	2.5×10^5
18	4×10^6	1.5×10^3	7.5×10^5

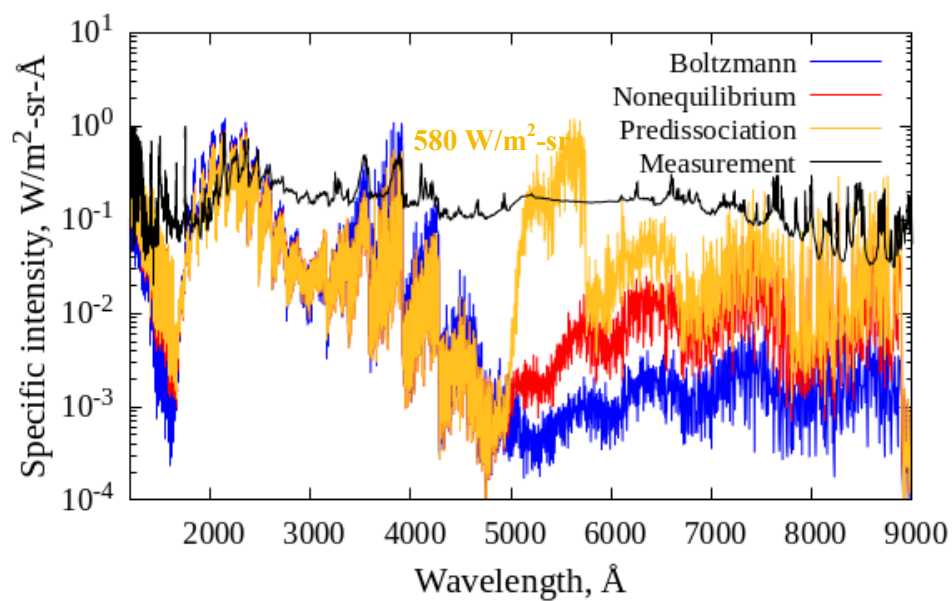
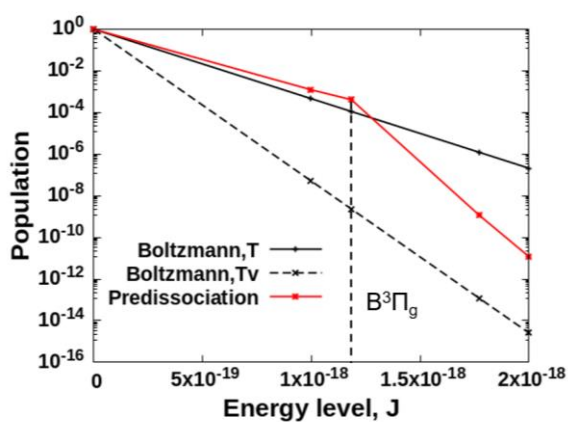
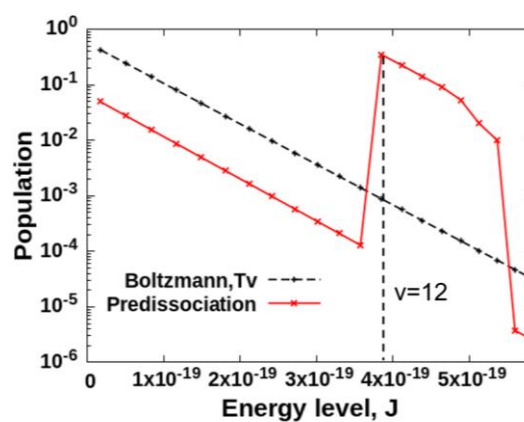


図 3.16 輻射スペクトル比較 (前期解離考慮時)



(a) 電子励起分布



(b) 振動励起分布

図 3.17 並進-回転温度最高点における励起分布

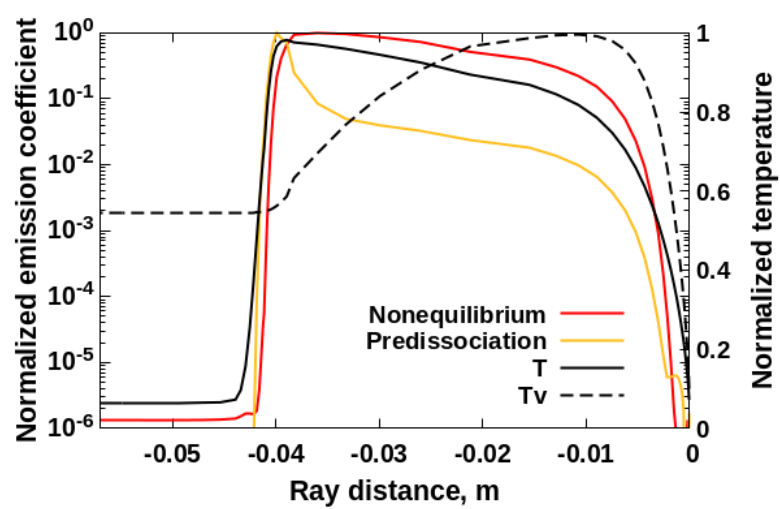


図 3.18 光線上の N_2 1st positive 放射係数分布

第 4 章

結言

本研究では、Palumbo の実験で観測された異常輻射加熱の再現を目指して、流体と衝突輻射モデルおよび輻射輸送の結合計算コードの構築し、Palumbo 実験の供試体周り流れ場について Boltzmann 平衡計算と電子励起非平衡計算を行った。

Boltzmann 平衡計算では淀み点入射スペクトルの強度が、波長域 4000~9000Å において Palumbo 実験値を大きく下回り、波長積分値としても実験値の 27%ほどであった。一方、電子励起非平衡計算により、流れ場では衝撃波より上流において、上流輻射による電子温度の上昇を確認した。淀み点入射スペクトルについては、波長積分値は減少したものの、 $N_2 B^3 \Pi_g$ の増加、 $N_2^+ B^2 \Sigma_u^+$ の減少により、 N_2 1st positive バンドの強度が上昇、 N_2^+ 1st negative バンドの強度が低下し、強度分布が Palumbo 実験値に近づいた。遷移過程の内、 $N_2 B^3 \Pi_g$ の増加には重粒子衝突励起が、 $N_2^+ B^2 \Sigma_u^+$ の減少には輻射脱励起が寄与していることが分かった。放射係数の空間分布にも変化が見られ、特に N_2 1st positive と $NO \gamma$ については分布を決定する温度が、振動-電子励起温度から並進-回転温度へと移り変わりを見せた。

N_2 の前期解離を考慮した計算では N_2 1st positive バンドが大きく上昇し、5000~5700Å の波長域では Palumbo 実験値を上回る強度となった。波長積分値は Boltzmann 平衡計算値と比べ、62%増加したが、Palumbo 実験値と比べると 44%であり強度再現には至らなかった。放射係数の分布も電子励起非平衡計算からさらに変化し、衝撃波直後の並進-回転温度最高点付近で突出した最大値を取るような分布となった。これは、並進-回転温度が高く、かつ振動-電子励起温度が低いごく僅かな範囲で、前期解離の逆過程が強く促進されたことによるものである。よって、Park 修正のような振動-電子励起温度の遅れを考慮するモデルの違いにより、前期解離逆過程が支配的となる領域に変化が見られることが予想される。

Palumbo 実験値再現のために残された課題として、

- ◆ スペクトル概形に關与する励起種を含む重粒子衝突反応の追加
- ◆ 分子の振動励起非平衡性を扱うためのコード拡張

の 2 点が挙げられる。今回、バンド強度の変化が見られた N_2 と N_2^+ について重粒子衝突はいずれも励起側に働いていたことから、さらに反応を追加することで、現在強度が実験値を下回っている波長域について強度の上昇が起こることが期待される。また、前期解離の考慮によって、実験値との差が特に大きかった N_2 1st positive での強度上昇が見られたことから、振動状態について励起非平衡性を考慮することで実験値再現につながる可能性が高いと考える。

本研究において構築した流体・衝突-輻射モデル・輻射輸送の結合計算コードは流れ場で起こる遷移過程を全て網羅しているため、原子や分子のミクロな状態変化を捉え、それが流れ場というマクロな場にどのように現れるかということを厳密に計算することができる。よって、極超音速流れ場の計算は勿論のこと、反応定数などのデータさえ用意できれば、宇宙物理やレーザ励起の問題にも活用することが可能である。以上のようなコードを構築したことで、本研究室におけるこれからの研究分野の幅を広げることに貢献できたと考える。

参考文献

- [1] G. Palumbo, R. G. Craig, E. W. Whiting, and C. Park, “Measured Specific Intensity from 130 to 900nm at the Stagnation Point of a Model in Arcjet Flow of 7.8km/sec”, *Journal of Quantitative Spectroscopy & Radiative Transfer*, Vol. 57, No. 2, pp. 207-236,1997
- [2] T. Sakai, Y. Saruhashi, T. Suzuki, and S. Matsuyama, “Calculation of Radiation from a Shock Layer Flow in an Arc-Jet Facility”, AIAA paper 2007-808, 2007.
- [3] T. Sakai, and T. Suzuki “Calculation of Nozzle Throat Condition in an Arc-Jet Facility”, ESA SP-629, 2007.
- [4] W. W. Michael, and K. P. Dinesh, “Excited State Chemistry in the Free Stream of the NASA IHF Arc Jet Facility Observed by Emission Spectroscopy”, AIAA paper 2011-3632, 2011.
- [5] F. Mazoue, B. Chassaingne, and L. Marraffa, “Rebuilding of the Palumbo Experiments in Arc Jet”, ESA SP-629, 2007.
- [6] F. G. Blottner, M. Johnson, and M. Ellis, “Chemically Reacting Viscous Flow Program for Multi-Component Gas Mixture”, Report SC-RR-70-754, Sandiana Laboratories,1971.
- [7] W. G. Vincenti, and C. H. Kruger, *Introduction to Physical Gas Dynamics*, John Wiley and Sons Inc., New York,1965, pp.15-21.
- [8] C. Park, “Assessment of Two-Temperature Kinetic Model for Ionizing Air,” *Journal of Thermophysics and Heat Transfer*, Vol. 3, 1999, pp. 233-244.
- [9] A. Bourdon, “Electron-vibration energy exchange models in nitrogen plasma flows”, *Phys. Rev. E* 55, 4634, 1997.
- [10] C. Park, “Review of Chemical-Kinetic Problems of Future NASA Missions, Part 1: Earth Entries,” *Journal of Thermophysics and Heat Transfer*, Vol. 7, No. 3, 1993, pp. 385-398.
- [11] C. Park, *Nonequilibrium Hypersonic Aerothermodynamics*, John Wiley and Sons Inc., New York, 1989.
- [12] Y. Wada, and M. S. Liu, “A Flux Splitting Scheme with High-Resolution and Robustness for Discontinuities,” AIAA Paper 94-0083, 1994.
- [13] B. Van Leer, “Towards the Ultimate Conservation Difference Scheme V, A Second-Order Sequel to Godunov’s Method,” *Journal of Computational Physics*, Vol. 32, 1979, pp. 101-136.
- [14] Y. Ogino and N. Ohnishi, “A collisional-radiative code for computing air plasma in high enthalpy flow”, *Shock Waves*, Vol. 21, pp. 289-299, 2011.
- [15] Y. Ogino, PhD thesis, Department of Aerospace Engineering, Tohoku University, 2009.
- [16] National Institute of Standards and Technology(NIST) Physics Laboratory, “NIST Atomic Spectra Database Version 3”, 2008.
- [17] P. Teulet, J. P. Sarrette, and A. M. Gomes, “Calculation of Electron Impact In-elastic Cross Sections and Rate Coefficients for Diatomic Molecules. Application to Air Molecules”, *Journal of Quantitative Spectroscopy and Radiative Transfer*, Vol. 62, pp. 549-569, 1999.
- [18] Y. Saruhashi, Master's thesis, Department of Aerospace Engineering, Nagoya University, 2008.
- [19] S. N. Nahar and A. K. Pradhan, “Electron-Ion Recombination Rate Coefficients, Photoionization Cross Sections, And Ionization Fractions for Astrophysically Abundant Elements. I. Carbon and Nitrogen”, *Astrophysical Journal Supplement Series*, Vol. 111, No. 1, pp. 339-355, 1997.
- [20] S. N. Nahar, “Electron-Ion Recombination Rate Coefficients, Photoionization Cross Sections, And Ionization Fractions for Astrophysically Abundant Elements. II. Oxygen Ions”, *Astrophysical Journal Supplement Series*, Vol. 120, No. 1, pp.131-145, 1999.
- [21] H. W. Drawin, “Collision and Transport Cross Sections”, Tech. Rep. EUR-CEA-FC-383 revised, Fontenay-aux-Roses, 1967.

- [22] A. Bultel, B. G. Cherou, and A. C. Bourdon, "Collisional-Radiative Model in Air for Earth Re-entry Problems", *Physics of Plasma*, Vol. 13, No. 043502, pp.1-11, 2006.
- [23] C. Park, "Rate Parameters for Electronic Excitation of Diatomic Molecules : Electron-Impact Processes", AIAA Paper 2008-1207, 2008.
- [24] D. A. Barry, J. Y. Parlange, and L. Li, "Approximation for The Exponential Integral (Theis Well Function)", *Journal of Hydrogen*, Vol. 227, pp. 287-291, 2000.
- [25] H. W. Drawin, *Plasma Diagnostics*, North Holland, Amsterdam, 1968.
- [26] A. Bourdon and P. Vervisch, "Three-body recombination rate of atomic nitrogen in low-pressure plasma flows", *Physical Review E*, Vol. 54, No. 2, pp. 1888-1898, 1996.
- [27] J. Bacri and A. Medani, "Electron diatomic molecule weighted total cross section calculation. I. Principles for calculation", *Physica 101C*, pp. 399-409, 1980.
- [28] J. Bacri and A. Medani, "Electron diatomic molecule weighted total cross section calculation. II. Application to the nitrogen molecule", *Physica 101C*, pp. 410-419, 1980.
- [29] D. Bose and G. V. Candler, "Thermal Rate Constants of the $N_2 + O \rightarrow NO + N$ Reaction Using ab-initio $3A'$ and $3A'$ Potential Energy Surfaces", *Journal of Chemical Physics*, Vol. 104, No. 8, pp. 2825-2833, 1996.
- [30] D. Bose and G. V. Candler, "Thermal Rate Constants of the $O_2 + N \rightarrow NO + O$ Reaction based on the $2A'$ and $4A'$ Potential Energy Surfaces", *Journal of Chemical Physics*, Vol. 107, No. 16, pp. 6136-6145, 1997.
- [31] A. M. Starik, N. S. Titova, and I. V. Arsentiev, "Comprehensive analysis of the effect of atomic and molecular metastable state excitation on air plasma composition behind strong shock waves", *Journal of Plasma Sources Sci. Technol.*, Vol. 19, No. 1, 015007, 2010.
- [32] Y. Morii, H. Terashima, M. Koshi, T. Shimizu, E. Shima, "Fast and robust time integration method for stiff chemical kinetic ODEs", AIAA paper 2014-3920, 2014
- [33] Matsuyama, S., *Numerical Study of Galileo Probe Entry Flowfield*, PhD thesis, Tohoku University, 2004.
- [34] P. A. Gnoffo, R. N. Gupta, and J. L. Shinn, "Conservation Equations and Physical Models for Hypersonic Air Flows in Thermal and Chemical Nonequilibrium," Langley Research Center, NASA TP 2867, 1989.
- [35] NIST ChemistryWebBook, NIST Standard Reference Database Number 69, March, 2009 Release (<http://webbook.nist.gov/chemistry/>).
- [36] H. Werner, J. Kalcher, and E.A. Reinsch, "Accurate ab-initio calculations of radiative transition probabilities between the $A^3\Sigma_u^+$, $B^3\Pi_g$, $W^3\Delta_u$, $B'^3\Sigma_u^-$ and $C^3\Pi_u$ state of N_2 ", *Journal of Chemical Physics*, Vol. 81, No. 5, pp. 2420-2431, 1984.
- [37] F.R. Gilmore, R.R. Laher, and P.J. Espy, "Franck-Condon Factors, r-centroids, Electronic Transition Moments, and Einstein Coefficients for Many Nitrogen and Oxygen Band Systems", *Journal of Physical Chemical Reference Data*, Vol. 21, No. 5, pp. 1005-1107, 1992.
- [38] D. Stahel, M. Leoni, and K. Dressler, "Nonadiabatic representations of the $^1\Sigma_u^+$ and $^1\Pi_u$ states of the N_2 molecule", *Journal of Chemical Physics*, Vol. 79, No. 6, pp. 2541-2558, 1983.
- [39] S. R. Langhoff, C. W. Bauschlicher Jr., and H. Partridge, "Theoretical Study of the N_2^+ Meinel System", *Journal of Chemical Physics*, Vol. 87, No. 8, pp. 4716-4721, 1987.
- [40] S. R. Langhoff and C. W. Bauschlicher Jr., "Theoretical Study of the First and Second Negative systems of N_2^+ ", *Journal of Chemical Physics*, Vol. 88, No. 1, pp. 329-336, 1988.
- [41] S. R. Langhoff, H. Partridge, C. W. Bauschlicher Jr., and A. Komornicki, "Theoretical Study of the $NO \beta$ System", *Journal of Chemical Physics*, Vol. 94, No. 10, pp. 6638-6643, 1991.
- [42] S. R. Langhoff, C. W. Bauschlicher Jr., and H. Partridge, "Theoretical Study of the $NO \gamma$ System", *Journal of Chemical Physics*, Vol. 89, No. 8, pp. 4909-4917, 1988.
- [43] R. De Vivie and S. D. Peyerimhoff, "Theoretical Spectroscopy of The NO Radical. I. Potential Curves and Lifetimes of Excited States", *Journal of Chemical Physics*, Vol. 89, No. 5, pp. 3028-3043, 1988.

- [44] A. C. Allison, S. L. Guberman, and A. A. Dalgarno, "A Model of The Schumann-Runge Continuum of O_2 ", *Journal of Geophysical Research*, Vol. 91, No. A9, pp.193-198, 1986.
- [45] R. S. Friedman, "Oscillator Strengths of Schumann-Runge Bands of Isotopic Oxygen Molecules", *Journal of Quantitative Spectroscopy and Radiative Transfer*, Vol. 43, No. 3, pp. 225-238, 1990.
- [46] C. Bauschlicher, H. Partridge, and S. R. Langhoff, "Theoretical Study of the NO $b^4\Sigma^-$ and O_2^+ $b^4\Sigma_g^-$ Radiative Lifetimes", *Chemical Physics Letter*, Vol. 211, No. 4,5, pp. 312-318, 1993.
- [47] 砂辺一行, アーク風洞内異常輻射加熱現象の数値的再現に向けた研究, 高知工科大学卒業論文, 2019
- [48] C. O. Laux, L. Pierrot, R. J. Gessman, "State-to-state modeling of a recombining nitrogen plasma experiment", *Journal of Chemical Physics*, Vol 398, pp.46-55, 2012
- [49] Geissen, H., Neuschaefer, D., and Ottinger, Ch., "State-specific predissociation of $N_2(B^3\Pi_g)$ measured by laser-induced fluorescence on a molecular beam", *Journal of Chemical Physics*, Vol. 92, issue 1, January 1, pp.104-115, 1990

謝辞

本研究を行うにあたり，高知工科大学の荻野要介講師には多大なる御指導，御支援を頂き心から感謝いたします。私の研究に真剣に向き合ってください，毎週の報告会では大変有益なご助言を数多くいただきました。本研究に関する発表の機会も多く与えていただいたことで，自身の研究の価値を客観的に知り，更なるモチベーションに繋げることができました。また，学会の準備に追われ折れそうになる私を励まし勇気付けてくださったことは大きな心の支えでありました。重ねて厚く御礼申し上げます。

高知工科大学の野崎理教授には研究内容のみならず，自身の考えを正確に伝える方法などの，今後の社会人生活においても非常に役立つ考え方や視点を教えていただきました。心より深く感謝の意を表します。

鳥取大学工学研究科の酒井武治教授には，計算データ，実験データの御提供や有益な御助言を頂きました。深甚なる感謝の意を表します。

また，楽しいとき，苦しいときを共に過ごした超音速班メンバーを初め，本研究に様々な御協力，助言いただいた高知工科大学航空エンジン超音速流研究室の皆様にも感謝いたします。

最後に，いつでも私を支えてくれた両親，私の元気の源であった長濱美咲さんに心から感謝します。ありがとうございました。