

熱・化学非平衡流の数値解法

1. はじめに

圧縮性ナビエ・ストークス方程式の数値解法の開発が一段落した今、次なる目標はこの方程式の限界を越えた流れを数値解析するための手法を開発することである。

たとえば、圧縮性乱流、気液二相流、プラズマ流、そしてここに紹介する反応流などである。反応流もその素反応からいくつかに分類できる。ここでは、吸熱反応であるところの大気圏突入の際に発生する極超音速熱・化学非平衡流を数値解析するための典型的な数値解法について説明する。大気圏突入流れでは、温度が上昇するにつれて、酸素、窒素分子の振動が始まり、酸素分子が酸素原子に解離し、窒素分子が窒素原子に解離し、さらに 9000K 以上になるとそれぞれの原子がイオンと電子に電離する^(参¹)。以下には、分子の解離・電離・振動を考慮した典型的な基礎方程式についてまず説明する。

2. 基礎方程式の変遷

極超音速熱・化学非平衡流の解析に用いられた基礎方程式は、図1のように複雑化してきた。VSL 方程式⁽¹⁾は再突入流れ独特のものであり、境界層方程式に衝撃波層理論が組み込まれたものである。物体淀み線近傍の流れを比較的簡単に解析することができ現在でもその有効性が認められ使用されている。ただし、逆流域は計算できない。一方ここでの基礎方程式は、オイラ-方程式から、放物型ナビエ・ストークス方程式そして、薄層近似もしくは完全ナビエ・ストークス方程式へと拡張されてきたその延長線上に位置する。現在提案されている基礎方程式で最も複雑なものでは、各化学種の連続の式、振動エネルギー方程式、電子エネルギー方程式、そして輻射熱輸送方程式などが解かれている。特に、すべての分子の振動エネルギー方程式を解く方法なども提案されている⁽²⁾。最近の傾向としては、むしろ、ある条件下では分子ごとの振動温度は同じで、かつ分子振動温度と電子温度は同じであると仮定した、いわゆる並進・回転温度と分子振動・電子温度の二温度モデルを用いて単一の分子振動・電子エネルギー方程式を解く方法がその簡単さから良く用いられており、本基礎方程式もこの仮定から導出されたものである⁽³⁾⁻⁽⁷⁾。

図1 基礎方程式の変遷

記号の説明

e_{vs}	: 化学種 s の単位質量当たりの分子振動エネルギー
g_{ii}	: 変換のメトリックス
h_s	: 化学種 s の岐点エンタルピー
h_s^0	: 化学種 s の生成エンタルピー
k_s^f, k_s^b	: 順反応速度係数及び逆反応速度係数
k_B	: ボルツマン定数 ($= 1.38^{-23}[\text{J/K}]$)
p	: 静圧
p_e	: 電子の分圧
q_i	: i 方向の熱流束
q_{vi}	: i 方向の分子振動熱流束
u_i	: i 方向の質量平均速度成分
u_{si}	: 化学種 s の i 方向速度成分
v_{si}	: 化学種 s の i 方向拡散速度成分
w_s	: 化学種 s の反応生成速度
x_i	: デカルト座標成分
A_i	: i 方向ヤコビ行列
C_{vs}	: 化学種 s の定積比熱
C_{vtrs}	: 化学種 s の並進定積比熱
C_{vrots}	: 化学種 s の回転定積比熱
C_{vvibs}	: 化学種 s の振動定積比熱
D_s	: 化学種 s の拡散速度係数
E	: 単位体積当たりの全内部エネルギー
E_v	: 単位体積当たりの分子振動エネルギー
F_i	: i 方向流束ベクトル
J	: ヤコビアン
K_s^{eq}	: 化学種 s の平衡定数
L_i	: 保存形の左固有ベクトルからなる行列
M_s	: 化学種 s の分子量
N	: 保存形から非保存形へ変換する行列
N_s	: 化学種 s の数密度
\hat{N}	: アボガドロ数 ($= 6.02 \times 10^{23}[\text{mol}^{-1}]$)
Q	: 未知変数ベクトル
Q_{T-vs}	: 化学種 s の並進-振動エネルギー交換速度
R	: 気体定数 ($= 287[\text{J/kgK}]$)
\bar{R}	: 質量平均の気体定数
T	: 並進・回転温度
T_v	: 分子振動・電子励起温度
U_i	: i 方向の質量平均反変速度成分
X_s	: 化学種 s のモル分率

θ_m	: 化学反応 m の特性温度
θ_{vs}	: 化学種 s の分子振動特性温度
κ	: 化学種 s の並進・回転温度の熱伝導率
κ_{vs}	: 化学種 s の分子振動温度の熱伝導率
λ_{ij}	: 特性速度 (固有値)
μ	: 混合気体の粘性係数
μ_s	: 化学種 s の粘性係数
ξ_i	: 一般曲線座標成分
ρ	: 混合気体の密度
ρ_s	: 化学種 s の密度
σ_{vs}	: 化学種 s の衝突制限振動断面積
τ_{cs}	: 化学種 s の衝突制限振動緩和時間
τ_{vs}	: 化学種 s の振動緩和時間
τ_{ij}	: 粘性応力テンソル
\sum_s	: 化学種 s についての総和 (電子は無視される場合がある。)
\sum_m	: 分子 m のみについての総和

3. 熱・化学非平衡流の基礎方程式⁽⁸⁾

具体的に次の仮定のもとで、基礎方程式を導出する。

- 流れは連続体である。
- 輻射は無視できる。
- 分子振動温度はすべての分子で同じで、かつ電子温度とも等しい。
- 並進温度と回転温度は等しい。
- 化学的非平衡。
- 熱的非平衡。

化学種の質量保存則

$$\frac{\partial \rho_s}{\partial t} + \frac{\partial}{\partial x_j}(\rho_s u_j) = -\frac{\partial}{\partial x_j}(\rho_s v_{sj}) + w_s \quad (1)$$

運動量保存則

$$\frac{\partial(\rho u_i)}{\partial t} + \frac{\partial}{\partial x_j}(\rho u_i u_j + p \delta_{ij}) = \frac{\partial \tau_{ij}}{\partial x_j} \quad (2)$$

全エネルギー保存則

$$\frac{\partial E}{\partial t} + \frac{\partial}{\partial x_j}[(E + p)u_j] = -\frac{\partial q_j}{\partial x_j} + \frac{\partial}{\partial x_j}(u_i \tau_{ij}) - \sum_s \frac{\partial}{\partial x_j} \rho_s v_{sj} h_s \quad (3)$$

分子振動・電子エネルギー保存則

$$\frac{\partial E_v}{\partial t} + \frac{\partial}{\partial x_j}(E_v u_j) = -\frac{\partial q_{vj}}{\partial x_j} - \frac{\partial}{\partial x_j}(\sum_m \rho_m e_{vm} v_{mj}) + w_v \quad (4)$$

これらの式を一つにまとめてテンソル表示すれば、次のようになる。ただし、2次元の場合に限定する。

$$\frac{\partial Q}{\partial t} + \frac{\partial F_j}{\partial x_j} + \frac{\partial F_{vj}}{\partial x_j} = W \quad (5)$$

$$Q = \begin{bmatrix} \rho_1 \\ \vdots \\ \rho_n \\ \rho u_1 \\ \rho u_2 \\ E \\ E_v \end{bmatrix}, \quad F_j = \begin{bmatrix} \rho_1 u_j \\ \vdots \\ \rho_n u_j \\ \rho u_1 u_j + p \delta_{1j} \\ \rho u_2 u_j + p \delta_{2j} \\ (E + p)u_j \\ E_v u_j \end{bmatrix} \quad (6)$$

$$F_{vj} = - \begin{bmatrix} -\rho_1 v_{1j} \\ \vdots \\ -\rho_n v_{nj} \\ \tau_{1j} \\ \tau_{2j} \\ \tau_{jk} u_k - q_j - \sum_s \rho_s v_{sj} h_s \\ -q_{vj} - \sum_m \rho_m e_{vm} v_{mj} \end{bmatrix}, \quad W = \begin{bmatrix} w_1 \\ \vdots \\ w_n \\ 0 \\ 0 \\ 0 \\ w_v \end{bmatrix} \quad (7)$$

これを、一般曲線座標系で記述された基礎方程式に変換すれば

$$\frac{\partial \hat{Q}}{\partial t} + \frac{\partial \hat{F}}{\partial \xi_j} + \frac{\partial \hat{F}_{vj}}{\partial \xi_j} = \hat{W} \quad (8)$$

$$\hat{Q} = \frac{1}{J} \begin{bmatrix} \rho_1 \\ \vdots \\ \rho_n \\ \rho u_1 \\ \rho u_2 \\ E \\ E_v \end{bmatrix}, \quad \hat{F}_j = \frac{1}{J} \begin{bmatrix} \rho_1 U_j \\ \vdots \\ \rho_n U_j \\ \rho u_1 U_j + \partial \xi_j / \partial x_1 p \\ \rho u_2 U_j + \partial \xi_j / \partial x_2 p \\ (E + p)U_j \\ E_v U_j \end{bmatrix} \quad (9)$$

$$\hat{F}_{vj} = -\frac{\partial \xi_j}{J \partial x_k} \begin{bmatrix} -\rho_1 v_{1k} \\ \vdots \\ -\rho_n v_{nk} \\ \tau_{1k} \\ \tau_{2k} \\ \tau_{\ell k} u_{\ell} - q_k - \sum_s \rho_s v_{sk} h_s \\ -q_{vk} - \sum_m \rho_m e_{vm} v_{mk} \end{bmatrix}, \quad \hat{W} = \frac{1}{J} \begin{bmatrix} w_1 \\ \vdots \\ w_n \\ 0 \\ 0 \\ 0 \\ w_v \end{bmatrix} \quad (10)$$

岐点内部エネルギー E と圧力 p は次式のように定義される。

$$E = \sum_{s(\neq e)} \rho_s C_{vs} T + \frac{1}{2} \rho u_j u_j + E_v + \sum_{s(\neq e)} \rho_s h_s^0 + \sum_{s(\neq e)} \rho_s e_{cls} \quad (11)$$

$$p = \sum_{s(\neq e)} \rho_s \frac{R}{M_s} T + p_e = \rho \bar{R} T + p_e, \quad \bar{R} = \sum_{s(\neq e)} \frac{\rho_s R}{\rho M_s} \quad (12)$$

主な化学種 s の分子量と、生成エンタルピー h_s^0 を、表 1 にまとめる。

並進・回転定積比熱 C_{vs} は、

$$C_{vs} = C_{vtrs} + C_{vrots} \quad (13)$$

$$C_{vtrs} = \frac{3}{2} \frac{R}{M_s} \quad (14)$$

$$C_{vrots} = \begin{cases} \frac{R}{M_s} & (s = 1, \dots, m) \\ 0 & (otherwise) \end{cases} \quad (15)$$

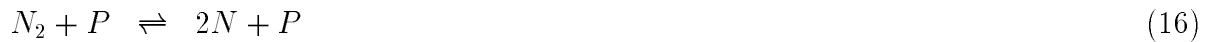
4. 熱・化学非平衡モデル

基礎方程式 (5) もしくは (8) の中には、熱・化学非平衡性を考慮するための多くのモデルが用いられている。

4.1 化学反応モデル (参 2,3)

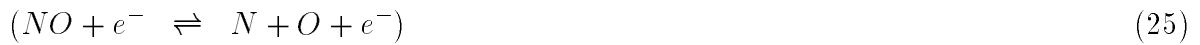
大気圏突入の際に発生する支配的な素反応は、窒素分子と酸素分子との反応である。以下に典型的な反応をその特徴ごとに示す。

解離反応 (分子・原子衝突による反応)



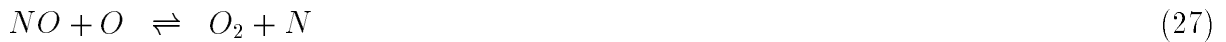
ここで、 P は衝突する化学種を意味し、たとえば NO の場合、以下の 7 つ反応からなる。





ただし、電子の衝突による反応は、他に比べて無視できるほど小さい。

交換反応



電離反応



ただし、

N_2 : 窒素分子, O_2 : 酸素分子 NO : 一酸化窒素
 NO^+ : 一酸化窒素イオン N : 窒素原子, O : 酸素原子
 e^- : 電子

4.2 反応生成速度^(参1)

前述の反応による化学種の生成・消滅は、化学種の質量保存則の生成項の中に化学反応モデルとして組み込まれる。その場合の反応は、Arrhenius の式に基づき計算される。

今、化学非平衡状態を次式で表す。

$$\sum_s \alpha_s X_s \rightleftharpoons \sum_s \beta_s X_s \quad (29)$$

たとえば、



の場合

$$\alpha_{O_2} = 1, \alpha_O = 0, \alpha_P = 1, \beta_{O_2} = 0, \beta_O = 2, \beta_P = 1 \quad (31)$$

ところで、順方向ならびに逆方向の生成速度は

$$R_s^f = (\beta_s - \alpha_s) k_s^f \prod_{j=1}^n [X_j]^{\alpha_j} \quad (32)$$

$$R_s^b = -(\beta_s - \alpha_s) k_s^b \prod_{j=1}^n [X_j]^{\beta_j} \quad (33)$$

したがって、化学種 s の生成速度は、

$$R_s = R_s^f + R_s^b \quad (34)$$

ゆえに、式 (30) の O の生成速度は

$$\begin{aligned} R_O &= R_O^f + R_O^b \\ &= (2 - 0)k_O^f[X_{O_2}^1 X_O^0 X_P^1] - (2 - 0)k_O^b[X_{O_2}^0 X_O^2 X_P^1] \\ &= 2[k_O^f X_{O_2} X_P - k_O^b X_O^2 X_P] \end{aligned} \quad (35)$$

実際には、質量生成速度の形で、生成項の中に組み込まれることが多く、

$$\begin{aligned} w_O &= M_O * R_O \\ &= 2M_O[k_O^f(\frac{\rho_O}{M_O})(\frac{\rho_P}{M_P}) - k_O^b(\frac{\rho_O}{M_O})^2(\frac{\rho_P}{M_P})] \end{aligned} \quad (36)$$

ここで、 M_O 、 M_P は酸素原子 O と化学種 P の分子量。最終的に、すべての反応の酸素原子 O の生成速度の和として、 w_O が与えられることになる。そして、上記式中の k_s^f ならびに k_s^b はそれぞれ、化学種 s の順反応速度係数、逆反応速度係数であり、次式で定義される。

$$k_s^f(\bar{T}) = C_s^f \bar{T}^{\eta_s} \exp(-\theta_s/\bar{T}) \quad (37)$$

$$k_s^b(\bar{T}) = \frac{k_s^f(\bar{T})}{K_s^{eq}(\bar{T})} \quad (38)$$

C_s^f 、 η_s 、 θ_s は Arrhenius 定数で、反応ごとに値が違う⁽⁹⁾⁽¹⁰⁾(表 2)。 \bar{T} は反応の種類や順・逆反応によって違う定義式を用いる⁽²⁾。

解離反応

$$\text{順反応 } \bar{T} = \sqrt{T T_v} \quad (39)$$

$$\text{逆反応 } \bar{T} = T \quad (40)$$

交換反応

$$\text{順・逆反応 } \bar{T} = T \quad (41)$$

K_s^{eq} は非平衡状態を与える平衡定数であり、温度の関数として定義される^(参 3)。たとえば、

$$K_s^{eq}(\bar{T}) = \exp(A_{1s} Z^{-1} + A_{2s} + A_{3s} \ln Z + A_{4s} Z + A_{5s} Z^2) \quad (42)$$

$Z = 10000/\bar{T}$ 。 A_{js} ($j = 1, 5$) は経験定数である (表 3)。

4.3 熱非平衡モデル

熱的非平衡を考慮するために、分子振動エネルギーの保存則が解かれる⁽⁸⁾。熱非平衡性は特に、再突入物体の前方に発生する強い離脱衝撃波後方で見られ、この部分では強い分子衝突により、並進・回転エネルギーから分子振動エネルギーへのエネルギーの移動が起こる。このため、分子が振動励起を起こして熱非平衡状態となる。厳密には、各分子ごとの振動エネルギー交換や分子・電子間のエネルギー交換なども起こり、これらも考慮しなければならないが、モデル化の困難さや計算効率の問題などから、現状では無視されている場合が多い。むしろ、各分子ごとの分子振動温度は同じであると仮定して、全分子振動エネルギーとしての一つの保存則が解かれている⁽³⁾⁻⁽⁷⁾。この場合最も支配的な部分が、並進・回転と分子振動とのエネルギー

交換であり、特に振動励起状態から熱的平衡状態に移行する振動緩和時間のスケールが流れの特性時間に比べて非常に長い場合があり、そのモデル化が重要である。

並進・回転-分子振動エネルギー交換速度

この交換速度 Q_{T-vs} のモデルは、Landau-Teller らによって最初に提案された (参¹)。

$$Q_{T-vs} = \rho_s \frac{e_{vs}^*(T) - e_{vs}}{\tau_{vs}} \quad (43)$$

$$\tau_{vs} = \langle \tau_{sr} \rangle = \frac{\sum_r X_r}{\sum_r X_r / \tau_{sr}} \quad (44)$$

$$X_r = \frac{\rho_s M}{\rho M_r}, \quad M = \left(\sum_s \frac{\rho_s}{\rho M_s} \right)^{-1} \quad (45)$$

e_{vs}^* 、 e_{vs} はそれぞれ、熱平衡状態での分子振動エネルギーと振動励起状態でのそのエネルギーであり、調和振動子を仮定した場合は

$$e_{vs}^* = \frac{R}{M_s} \frac{\theta_{vs}}{e^{\theta_{vs}/T} - 1}, \quad e_{vs} = \frac{R}{M_s} \frac{\theta_{vs}}{e^{\theta_{vs}/T_v} - 1} \quad (46)$$

そして、振動緩和時間 τ_{sr} は、たとえば Landau-Teller や Millikan-White らにより提案されている次式を用いる (11)。 θ_{vs} は表 4 参照。

$$p\tau_{sr} = \exp\{1.16 \times 10^{-3} \mu_{sr}^{1/2} \theta_{vs}^{4/3} \times [T^{-1/3} - 0.015 \mu_{sr}^{1/4}] - 18.42\} \quad (47)$$

$$\mu_{sr} = M_s M_r / (M_s + M_r) \quad (48)$$

さらに、このエネルギー交換速度は Park によって適用範囲が広がられている (参³)。

$$Q_{T-vs} = \rho_s \frac{e_{vs}^*(T) - e_{vs}}{\tau_{vs}} \left| \frac{T_{shk} - T_{vs}}{T_{shk} - T_{vs,shk}} \right|^{S_s - 1} \quad (49)$$

$$\tau_{vs} = \langle \tau_{sr} \rangle + \tau_{cs} \quad (50)$$

$$\tau_{cs} = \frac{1}{c_s \sigma_v N_s} \quad (51)$$

ここで、添字 shk は衝撃波の直後の位置を意味する。また、

$$S_s = 3.5 \exp(-\theta_s / T_{shk}) \quad (52)$$

$$c_s = \sqrt{8RT / \pi M_s}, \quad \sigma_v = 10^{-21} (50,000/T)^2 \quad (53)$$

$$N_s = \rho_s R_s / k_B \quad (54)$$

ただし、 $R_s = R/M_s$ 。 θ_s は表 4 参照。最終的に、分子振動・電子エネルギー保存則の生成項 w_v は、交換速度 Q_{T-vs} と保存性のみを考慮して次式から計算される。

$$w_v = \sum_m Q_{T-vm} + \sum_m w_m e_{vm} \quad (55)$$

4.4 粘性応力ならびに熱流束 (8)(12)

粘性応力テンソル、熱流束、分子振動熱流束は次のように表される。

$$\tau_{ij} = \mu \left(\frac{\partial u_i}{\partial x_j} + \frac{\partial u_j}{\partial x_i} \right) - \lambda \frac{\partial u_k}{\partial x_k} \delta_{ij}, \quad \left(\lambda = -\frac{2}{3} \mu \right) \quad (56)$$

$$q_j = -\kappa \frac{\partial T}{\partial x_j}, \quad q_{vj} = -\kappa_v \frac{\partial T_v}{\partial x_j} \quad (57)$$

ただし、粘性係数 μ 、並進・回転温度の熱伝導率 κ 、分子振動・電子温度の熱伝導率 κ_v は各々の化学種の粘性係数 μ_s 、並進・回転温度の熱伝導率 κ_s 、分子振動・電子温度の熱伝導率 κ_{vs} で表され

$$\mu = \sum_s \frac{X_s \mu_s}{\phi_s}, \quad \kappa = \sum_s \frac{X_s \kappa_s}{\phi_s}, \quad \kappa_v = \sum_m \frac{X_m \kappa_{vm}}{\phi_m} \quad (58)$$

$$X_s = \frac{\rho_s M}{\rho M_s}, \quad M = \left(\sum_s \frac{\rho_s}{\rho M_s} \right)^{-1} \quad (59)$$

$$\phi_s = \sum_{r=1(\neq e)}^n X_s \left[1 + \sqrt{\frac{\mu_s}{\mu_r}} \left(\frac{M_r}{M_s} \right)^{1/4} \right]^2 \left[\sqrt{8 \left(1 + \frac{M_s}{M_r} \right)} \right]^{-1} \quad (60)$$

化学種 s の粘性係数には、Blottner⁽¹³⁾ が提案した次式のような粘性モデルが用いられる。

$$\mu_s = 0.1 \exp[(A_s \ln T + B_s) \ln T + C_s] \quad [\text{kg/m}\cdot\text{s}] \quad (61)$$

A_s 、 B_s 、 C_s は化学種 s の経験定数 (表 5)。 κ_s 、 κ_{vs} はこれを用いて次式から求められる。

$$\kappa_s = \mu_s \left(\frac{5}{2} C_{vtrs} + C_{vrots} \right) \quad (62)$$

$$\kappa_{vs} = \mu_s C_{vvibs} \quad (63)$$

4.5 拡散速度⁽⁸⁾

化学種 s の流速を u_{sj} 、質量平均の流速を u_j とすると、化学種 s の拡散速度は $v_{sj} = u_{sj} - u_j$ と表せる。たとえば、Hirschfelder ら⁽¹⁴⁾ が分子動力学に基づいて導出した式を Lee⁽⁸⁾ が簡略化した式は次式で定義される。

$$\rho_s v_{sj} = -\rho D_s \frac{\partial(\rho_s/\rho)}{\partial x_j} \quad (64)$$

ここで、 D_s は化学種 s の拡散速度係数で、2 成分拡散係数 D_{sr} を用いて次式のように表される。

$$D_s = \frac{1 - \rho/\rho_s}{\sum_{r \neq s} \frac{X_r}{D_{sr}}} \quad (65)$$

$$D_{sr} = 2.628 \times 10^{-7} \frac{\sqrt{T^3}}{p \sigma_{sr}^2 \Omega_{sr}^{(1,1)*}} \sqrt{\frac{(M_s + M_r)}{2 M_s M_r}} \quad (66)$$

ただし、 σ_{sr} は 2 分子の近似した衝突距離で分子の特性直径 σ_s を用いて

$$\sigma_{sr} = \frac{1}{2} (\sigma_s + \sigma_r) \quad (67)$$

と表される。また、 $\Omega_{sr}^{(1,1)*}$ は衝突する分子の相対的なエネルギーの関数 $T^* \equiv k_B T / \epsilon$ の多項式で表される。ただし、 ϵ は衝突の特性エネルギーである。

5. 特性の理論の適用

特性の理論に基づき、流束ベクトルから、ヤコビ行列、非保存形への変換行列、非保存形の左固有ベクトルからなる行列を計算する。

まずは、ヤコビ行列は次式のように求められる。

$$A_i = \begin{bmatrix} (\delta_{sr} - \rho_s/\rho)U_i & \rho_s/\rho \cdot \frac{\partial \xi_i}{\partial x_1} & \rho_s/\rho \cdot \frac{\partial \xi_i}{\partial x_2} & 0 & 0 \\ -u_1 U_i + \frac{\partial \xi_i}{\partial x_1} \phi_r^2 & U_i + (1 - \tilde{\gamma}) \frac{\partial \xi_i}{\partial x_1} u_1 & \frac{\partial \xi_i}{\partial x_2} u_1 - \tilde{\gamma} \frac{\partial \xi_i}{\partial x_1} u_2 & \tilde{\gamma} \frac{\partial \xi_i}{\partial x_1} & -\tilde{\gamma} \frac{\partial \xi_i}{\partial x_1} \\ -u_2 U_i + \frac{\partial \xi_i}{\partial x_2} \phi_r^2 & \frac{\partial \xi_i}{\partial x_1} u_{21} - \tilde{\gamma} \frac{\partial \xi_i}{\partial x_2} u_1 & U_i + (1 - \tilde{\gamma}) \frac{\partial \xi_i}{\partial x_2} u_2 & \tilde{\gamma} \frac{\partial \xi_i}{\partial x_2} & -\tilde{\gamma} \frac{\partial \xi_i}{\partial x_2} \\ -\psi^2 U_i + U_i \phi_r^2 & \frac{\partial \xi_i}{\partial x_1} \psi^2 - \gamma U_i u_1 & \frac{\partial \xi_i}{\partial x_2} \psi^2 - \tilde{\gamma} U_i u_2 & \gamma U_i & -\tilde{\gamma} U_i \\ -E_v/\rho \cdot U_i & E_v/\rho \cdot \frac{\partial \xi_i}{\partial x_1} & E_v/\rho \cdot \frac{\partial \xi_i}{\partial x_2} & 0 & U_i \end{bmatrix} \quad (68)$$

ただし、 $\psi^2 = (E + p)/\rho$ 。添字 s, r は各化学種に対応する。化学種の数 n 個だとすれば、実際には $(n + 4) \times (n + 4)$ 行列である。一見、複雑な形ではあるが、実は通常の圧縮性オイラー方程式の場合とほとんど同じであると言ってよい。違う点は、方程式の数が化学種と分子振動・電子エネルギーの分だけ多くなったことと、以下の変数くらいである。

$$\phi_r^2 = \left(\frac{R}{M_r} - \bar{R} \frac{C_{vr}}{C_v} \right) T + \tilde{\gamma} \left(\frac{1}{2} u_j u_j - h_r^0 - e_{cr} \right) \quad (r = 1, \dots, n) \quad (69)$$

$$\psi^2 = (E + p)/\rho \quad (70)$$

$$\gamma = 1 + \frac{\bar{R}}{C_v}, \quad \tilde{\gamma} = \gamma - 1 = \frac{\bar{R}}{C_v} \quad (71)$$

$$C_v = \sum_{s=1}^n \frac{\rho_s C_{vs}}{\rho} \quad (72)$$

ちなみに、圧縮性オイラー方程式では、

$$\phi^2 = \frac{1}{2} \tilde{\gamma} u_j u_j \quad (73)$$

$$\gamma = 1.4, \quad \tilde{\gamma} = \gamma - 1 \quad (74)$$

ヤコビ行列 A_i は保存形の左固有ベクトルの行列と特性速度 (固有値) の対角行列により次式のように定義される。

$$A_i = L_i^{-1} \Lambda_i L_i \quad (75)$$

$$L_i = \tilde{L}_i \cdot N \quad (76)$$

\tilde{L}_i 、 N はそれぞれ非保存形の左固有ベクトルからなる行列ならびに非保存形への変換行列であり、

$$\tilde{L}_1 = \begin{bmatrix} \delta_{sr} & 0 & 0 & -\rho_s/\rho c^2 & 0 \\ 0 & \xi_{1,x} & \xi_{1,y} & \sqrt{g_{11}}/\rho c & 0 \\ 0 & -\xi_{1,y} & \xi_{1,x} & 0 & 0 \\ 0 & -\xi_{1,x} & -\xi_{1,y} & \sqrt{g_{11}}/\rho c & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 1 \end{bmatrix} \quad (77)$$

$$\tilde{L}_2 = \begin{bmatrix} \delta_{sr} & 0 & 0 & -\rho_s/\rho c^2 & 0 \\ 0 & \xi_{2,y} & -\xi_{2,x} & \sqrt{g_{22}}/\rho c & 0 \\ 0 & \xi_{2,x} & \xi_{2,y} & 0 & 0 \\ 0 & -\xi_{2,x} & -\xi_{2,y} & \sqrt{g_{22}}/\rho c & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 1 \end{bmatrix} \quad (78)$$

$$N = \begin{bmatrix} \delta_{sr} & 0 & 0 & 0 & 0 \\ -u_1/\rho & 1/\rho & 0 & 0 & 0 \\ -u_1/\rho & 0 & 1/\rho & 0 & 0 \\ \phi_r^2 & -\tilde{\gamma}u_1 & -\tilde{\gamma}u_2 & \tilde{\gamma} & -\tilde{\gamma} \\ -E_v/\rho & 0 & 0 & 0 & 1/\rho \end{bmatrix} \quad (79)$$

$$\begin{aligned} c^2 &= \gamma \bar{R}T, & g_{ij} &= \nabla \xi_i \cdot \nabla \xi_j \\ \xi_{1,x} &= \partial \xi_1 / \partial x_1, & \xi_{1,y} &= \partial \xi_1 / \partial x_2 \\ \xi_{2,x} &= \partial \xi_2 / \partial x_1, & \xi_{2,y} &= \partial \xi_2 / \partial x_2 \end{aligned} \quad (80)$$

また、特性速度 (固有値) を対角成分とする行列 Λ_i は、

$$\Lambda_1 = \begin{bmatrix} \delta_{sr} \lambda_{11} & & & & 0 \\ & \lambda_{13} & & & \\ & & \lambda_{11} & & \\ & & & \lambda_{14} & \\ & & & & \lambda_{11} \end{bmatrix} \quad (81)$$

$$\Lambda_2 = \begin{bmatrix} \delta_{sr} \lambda_{21} & & & & \\ & \lambda_{21} & & & \\ & & \lambda_{23} & & \\ & & & \lambda_{24} & \\ & & & & \lambda_{21} \end{bmatrix} \quad (82)$$

ただし、

$$\lambda_{i1} = U_i, \quad \lambda_{i3} = U_i + c\sqrt{g_{ii}}, \quad \lambda_{i4} = U_i - c\sqrt{g_{ii}} \quad (83)$$

特性速度は、圧縮性オイラー方程式と全く同じである。

表1 分子量と生成エンタルピー

化学種	M_s [kg/kmol]	h_s^0 [J/kg]
N_2	28.02	0.0
O_2	32.00	0.0
NO	30.01	2.996123×10^6
NO^+	30.01	3.283480×10^7
N	14.01	3.362161×10^7
O	16.00	1.543119×10^7
e^-	5.47×10^{-4}	0.0

表2 順反応速度係数に関する各定数

反応	M	C_s^f [m ³ /molcdots]	η_s	θ_s [K]
$N_2 + M \rightleftharpoons 2N + M$	N_2	7.0×10^{21}	-1.60	113,200
	O_2	7.0×10^{21}	-1.60	113,200
	NO	7.0×10^{21}	-1.60	113,200
	NO^+	7.0×10^{21}	-1.60	113,200
	N	3.0×10^{22}	-1.60	113,200
	O	3.0×10^{22}	-1.60	113,200
	e^-	1.25×10^{25}	-1.60	113,200
$O_2 + M \rightleftharpoons 2O + M$	N_2	2.0×10^{21}	-1.50	59,360
	O_2	2.0×10^{21}	-1.50	59,360
	NO	2.0×10^{21}	-1.50	59,360
	NO^+	2.0×10^{21}	-1.50	59,360
	N	1.0×10^{22}	-1.50	59,360
	O	1.0×10^{22}	-1.50	59,360
	e^-	1.32×10^{22}	-1.00	59,360
$NO + M \rightleftharpoons N + O + M$	N_2	5.0×10^{15}	0.00	75,500
	O_2	5.0×10^{15}	0.00	75,500
	NO	1.1×10^{17}	0.00	75,500
	NO^+	5.0×10^{15}	0.00	75,500
	N	1.1×10^{17}	0.00	75,500
	O	1.1×10^{17}	0.00	75,500
	e^-	7.36×10^{19}	-0.50	75,500
$N_2 + O \rightleftharpoons NO + N$	—	6.4×10^{17}	-1.00	38,400
$NO + O \rightleftharpoons O_2 + N$	—	8.4×10^{12}	0.00	19,450
$N + O \rightleftharpoons NO^+ + e^-$	—	8.8×10^8	1.00	31,900

表3 平衡定数を決定するための各定数

反応	A_{1s}	A_{2s}	A_{3s}	A_{4s}	A_{5s}
$N_2 + M \rightleftharpoons 2N + M$	1.535	15.422	1.299	-11.494	0.007
$O_2 + M \rightleftharpoons 2O + M$	0.554	16.276	1.776	-6.572	0.031
$NO + M \rightleftharpoons N + O + M$	0.559	14.531	0.554	-7.530	-0.014
$N_2 + O \rightleftharpoons NO + N$	0.977	0.890	0.746	-3.964	0.007
$NO + O \rightleftharpoons O_2 + N$	0.005	-1.744	-1.223	-0.958	-0.046
$N + O \rightleftharpoons NO^+ + e^-$	-0.515	-8.012	-1.891	-3.285	0.020

表4 振動緩和時間に関する各定数

化学種	$\theta_s[K]$	$\theta_{vs}[K]$
N_2	5000	3395
O_2	3350	2239
NO	4040	2817
NO^+	4040	2817

表5 粘性係数のモデル定数

化学種	A_s	B_s	C_s
N_2	0.0268142	0.3177838	-11.3155513
O_2	0.0449290	-0.0826158	-9.2019475
NO	0.0436378	-0.0335511	-9.5767430
NO^+	0.3020141	-3.5039791	-3.7355157
N	0.0115572	0.6031679	-12.4327495
O	0.0203144	0.4294404	-11.6031403

参考書

1. Introduction to Physical Gas Dynamics, ets. W.G. Vincenti and C.H. Kruger, Jr., 1965, R.E.Krieger Pub. Company, Florida.
2. Hypersonic and High Temperature Gas Dynamics, ed. J.D. Anderson, Jr., 1989, McGraw-Hill Book Company, New York.
3. Nonequilibrium Hypersonic Aerothermodynamics, ed. C.Park, 1990, John Wiley & Sons, New York.

参考文献

1. Davis, R.T. and Flugge-Lotz, I., Second-order Boundary-layer Effects in Hypersonic Flow past Axisymmetric Blunt Bodies, *J. Fluid Mech.*, 20-4, 1964, pp.593-623.
2. Candler, G.V. and MacCormack, R.W., Computation of Ionized Hypersonic Flows in Thermochemical Nonequilibrium, *J. Thermophysics and Heat Transfer*, 5-3, 1991, pp.266-273.
3. Gnoffo, P.A., Upwind-Biased Point-Implicit Relaxation Strategies for Viscous Hypersonic Flows, AIAA Paper 89-1972-CP, 1989.

4. Palmer, G., Explicit Thermochemical Nonequilibrium Algorithm Applied to Compute Three-Dimensional Aeroassist Flight Experiment Flowfields, *J. Spacecraft*, 27-5, 1990, pp.545-553.
5. Park, C. and Yoon, S., Fully Coupled Implicit Method for Thermochemical Nonequilibrium Air at Suborbital Flight Speeds, *J. Spacecraft*, 28-1, 1991, pp.31-39.
6. Eberhardt, S. and Imlay, S., Diagonal Implicit Scheme for Computing Flows with Finite Rate Chemistry, *J. Thermophysics and Heat Transfer*, 6-2, 1992, pp.208-215.
7. Hassan, G.V., Candler, G.V. and Olynick, D.R., The Effect of Thermo-Chemical Nonequilibrium of the Aerodynamics of Aerobraking Vehicles, AIAA Paper 92-2877, 1992.
8. Lee, J.H., Basic Governing Equations for the Flight Regimes of Aeroassisted Orbital Transfer Vehicles, *Thermal Design of Aeroassisted Orbital Transfer Vehicles*, eds. H.F. Nelson, *Progress in Aeronautics and Astronautics*, 96, 1985, pp.3-53.
9. Park, C., Assesment of Two-Temperature Kinetic Model for Dissociating and Weakly Ionizing Nitrogen, AIAA Paper 86-1347,1986.
10. Park, C., Assesment of Two-Temperature Kinetic Model for Ionizing Air, AIAA Paper 87-1574, 1987.
11. Millikan, R.C. and White, D.R., Systematics of Vibrational Relaxation, *J. Chem. Phys.*, 39, 1963, pp.3209-3213.
12. Wilke, C.R., A Viscosity Equation for Gas Mixtures, *J. Chem. Phys.*, 18, 1950, pp.517-519.
13. Blottner, F.G., Johnson, M. and Ellis, M., Chemically Reacting Viscous Flow Program Multi-Component Gas Mixture, Report No.SC-RR-70-754, 1971, Sandia Laboratories.
14. Hirschfelder, J.O., Curtiss, C.F. and Bird, R.B., *The Molecular Theory of Gases and Liquids*, 1954, John Wiley & Sons.