

氏名	松 為 宏 幸 まつ い ひろ ゆき
学位の種類	工 学 博 士
学位記番号	論 工 博 第 427 号
学位授与の日付	昭 和 46 年 5 月 24 日
学位授与の要件	学 位 規 則 第 5 条 第 2 項 該 当
学位論文題目	<b>SHOCK TUBE STUDIES ON VIBRATIONAL AND DISSOCIATIONAL RELAXATION IN CO<sub>2</sub>, DIATOMIC GASES, AND GAS MIXTURES</b> (衝撃波管におけるCO <sub>2</sub> 、2原子気体および混合気体の振動、解離 緩和現象の研究)
論文調査委員	(主 査) 教 授 神 元 五 郎 教 授 玉 田 珧 教 授 桜 井 健 郎

### 論 文 内 容 の 要 旨

本論文は、3原子気体としてCO<sub>2</sub>、2原子気体としてN<sub>2</sub>、O<sub>2</sub>、CO、NO、そしてこれらの混合気体を試料気体として衝撃波加熱し、衝撃波背後における分子衝突による分子の振動、解離緩和現象を分光学的に測定した実験結果をまとめたものであって、緒言、3章および結論からなっている。

第1章は緒言で、極超音速空気力学、とくに強い衝撃波を伴う極超音速流においては、衝撃波背後の高温気体の分子に振動励起や解離現象がおり、いわゆる実在気体効果が顕著に現われることを述べ、振動エネルギー準位の低い点に着目してCO<sub>2</sub>を、空気力学の対象としてN<sub>2</sub>、O<sub>2</sub>およびその混合気を、また双極性2原子気体としてCO、NOを用いて、衝撃波によるこれらの現象の緩和機構を明らかにする必要があることを述べている。

第2章では、著者の設計した化学反応速度測定用衝撃波管を用いて、衝撃波背後の平衡状態にある高温気体が示す実在気体効果を、CO<sub>2</sub>のほか2、3の気体によって示している。まず2.1節では、CO<sub>2</sub>の入射衝撃波背後における平衡解離状態について、Lighthillの理想解離気体の仮定を用い、温度、圧力の広い範囲にわたって、解離炭酸ガスの組成、内部エネルギー、エンタルピーなどの熱力学的特性を計算し、この計算結果は以下の実験条件範囲内では厳密解とよく一致することを確かめている。つぎに2.2節では、ライン・リバーサル法を用いて、衝撃波背後の気体の温度測定を行なっている。試料気体としては、N<sub>2</sub>、O<sub>2</sub>、CO<sub>2</sub>、O<sub>2</sub>-N<sub>2</sub>混合気(1% O<sub>2</sub>, 99% N<sub>2</sub>と10% O<sub>2</sub>, 90% N<sub>2</sub>)、CO<sub>2</sub>-N<sub>2</sub>混合気(1% CO<sub>2</sub>, 99% N<sub>2</sub>)および空気を用い、1.5~2.5 mm/μsecの衝撃波速度の範囲では、分子の振動、解離を考えに入れた、衝撃波背後の気体の平衡温度の理論値とよく一致することを示した。さらに2.3節では、CO<sub>2</sub>反射衝撃波の速度と反射衝撃波背後の圧力との測定を行ない、衝撃波による実在気体効果を定量的に明らかにしている。

第3章では、衝撃波による気体分子の振動一回転バンドの発光履歴を測定し、種々の気体について分子の振動励起機構を研究した結果について述べている。気体分子の振動励起過程には、分子の並進-振動エ

エネルギー交換過程 (T—V 過程) と分子間および分子内の振動—振動エネルギー交換過程 (V—V 過程) とに大別されるが、まず 3. 1 節において、これらのエネルギー交換過程についての従来の理論、とくに断熱衝突模型による Schwartz, Slawsky, Herzfeld の理論 (SSH 理論) を検討し、双極性モーメントの強い気体に対する、この理論の適用性などを吟味し、以下の実験結果との比較に必要な若干の計算を行ない、さらに 3. 2 節では多くの 2 原子気体の T—V 過程に関する従来の実験結果について検討し、大部分の 2 原子気体の T—V 過程は断熱衝突過程に支配されるが、NO については、電子的基底状態にある NO 分子の振動緩和の測定結果から、NO 分子の振動励起は非断熱衝突によることを示した。また、3. 3 節では、これらの 2 原子気体の混合気について取扱い、分子間エネルギー交換の例として、 $N_2-O_2$ 、 $N_2-CO_2$  混合気における V—V 過程を測定している。 $N_2-O_2$  混合気には、CO をトレーサーとして 1% 混入し、その緩和速度から求めたエネルギー交換の遷移確率の値は、断熱衝突を仮定した SSH 理論とよく一致することを示した。 $N_2-CO_2$  混合気における分子間の V—V 過程は、共鳴エネルギー交換の代表的な例で、測定の結果  $1,500^\circ K$  以上では分子衝突は断熱衝突と考えられるが、低温では分子間ポテンシャルによる遠距離力の寄与が大きいとする Sharma, Brau の理論と一致することを見出している。3. 4 節では、 $CO_2$  分子内の 3 つの振動モード間の分子内エネルギー交換について測定を行なっている。 $CO_2$  分子の非対称伸張モード  $\nu_3$  の励起を、極めて厳密に測定した結果、他の振動モード  $\nu_1$   $\nu_2$  との V—V 過程が遅いため、その立上りが遅れるが、他のモードの測定結果とから  $CO_2$  分子内の各振動モードは等しい最終緩和時間をもつことを見出している。さらに Ar 中に  $CO_2$  の濃度を変えた混合気では、この場合の V—V 過程が分子間エネルギー交換であることを確かめ、その速度の温度依存性は断熱衝突理論とよく一致するところから、 $CO_2$  分子の V—V 過程に関しても断熱衝突が支配的であることを示した。

第 4 章では、 $CO_2$  の解離速度常数を測定した結果について述べている。従来の  $CO_2$  についての測定について検討し、特に試料気体の純度について考慮をはらい、高純度の  $CO_2$  と Ar 中に稀釈した  $CO_2$  混合気を用いて、衝撃波背後の赤外発光強度を測定し、温度  $3,000\sim 8,000^\circ K$ 、圧力  $0.05\sim 2$  気圧の広い範囲にわたる実験結果は、従来の実験結果を包含する解離反応速度の実験式で表わされた。

第 5 章は結論で、以上の結果の総括である。

### 論文審査の結果の要旨

本論文は、 $CO_2$ 、 $N_2$ 、 $O_2$ 、NO、CO およびこれらの混合気体を試料気体として衝撃波管実験を行ない、衝撃波による分子衝突において、分子の振動、解離緩和現象を分光学的に測定し、これらの気体の振動緩和時間、解離反応速度常数などの多くの資料を与えた実験的研究であるが、この論文の成果のうち、とくに注目すべきものを挙げると、次のようである。

2 原子気体の分子衝突における並進—振動自由度間のエネルギー交換過程 (T—V 過程) の振動遷移確率を、 $N_2$ 、CO およびこれらを Ar 中に稀釈した混合気体において赤外分光法により測定した結果、その絶対値、温度依存性は、分子の断熱衝突様型を仮定する SSH 理論と良い一致を示すことから、2 原子気体の T—V 過程では断熱衝突が支配的であることを見出している。

しかし NO のような極性気体については、電子的基底状態にある NO 分子の振動励起の分光学的測定

としては著者が始めて行なったものであるが、その結果は、電子的励起状態にある分子の振動励起に関する Wray, Callear らの従来の測定結果や、Breshear らの密度測定の結果と一致することから、NO は非断熱衝突によって振動励起を行なうことを示している。

2原子気体の混合気における振動励起は、T-V 過程の他に、衝突分子対の振動モード間のカップリングによる振動-振動自由度間のエネルギー交換過程 (V-V 過程) が重要な役割をするが、 $N_2-O_2$ ,  $N_2-CO_2$  混合気における分光学的測定結果は SSH 理論と定性的に一致することから、これらの分子間の V-V 過程においても断熱衝突が支配的である。しかし  $N_2-CO_2$  の場合  $1,000^\circ K$  以下の低温では、V-V 過程の確率が負の温度依存性を示すことから、この温度領域では遠距離力によるエネルギー交換から導かれた Sharma らの理論と一致することを見出している。

$CO_2$  の振動励起機構については、Ar 中に希釈した種々の濃度の  $CO_2$  混合気および純度の高い  $CO_2$  を用いて測定した結果、非対称伸張振動エネルギー・モードは他のモードとは衝撃波直後では緩和履歴が異なるが、最終的には3つのモードは等しい速度が緩和することを見出している。これは分子内 V-V 過程によるもので、その緩和速度の測定値は SSH 理論と温度依存性がほぼ一致することから、分子内 V-V 過程は混合気体における分子間 V-V 過程と同様の分子励起機構によることを示した。

以上、要するに本論文は、 $CO_2$ 、2原子気体およびその混合気体について、衝撃波による分子振動、解離現象を詳細に、かつ精密に測定し、分子衝突におけるエネルギー交換機構について多くの興味ある知見を与えたばかりでなく、実在気体効果を伴う極超音速空気力学の今後の研究にも貢献するところも多く、学術上は勿論工業上にも寄与するところは少なくない。

よって、本論文は工学博士の学位論文として価値あるものと認める。