

分子論モデル方程式の化学反応性複雑気流への適用

東京電機大学

櫻井 明 本間弘樹 塚本正彰
(A. Sakurai, H. Honma, M. Tsukamoto)
Tokyo Denki University

1. 化学変化を伴う混合気流の解析

(Molecular Kinetic Approach to Gas Flows with Chemical Reaction)

本研究は、化学反応を伴う複雑な気流（乱流・デトネーション波など）を気体分子運動論を用いての解析を目的とする。一般に巨視的な流れは流体力学で求める事になっているが例えばナノテク関連などで必要な細かいところでの流れとか、そうでなくても乱流とか衝撃波流などでの極端に細かいあるいは急峻な流れの場合は普通の流体力学での適用、計算が困難になることが認識されている。特に化学変化を含む流れに対しては乱流モデルを用いた従来の流体力学解析において、メッシュ幅により結果が全く異なるなどの問題があり、このような流れに対してはむしろミクロに強い分子流で直接計算したほうがよいのではないかという考え^{1), 2)}で、その可能性を探るのが目的である。

このような問題に対しては分子動力学（MD）が最適と思われるが、その実用化はいまだ無理があるようなので、次善の策としてボルツマン方程式を基盤とする気体分子論モデル方程式を考える。気体分子運動論は従来、粘性係数など巨視的な流体力学の方程式での自然定数をミクロ的な分子論の立場から求めることを主にしてきた。しかし近來はその分布関数を求める手法が発達してきて直接に色々な巨視的な流れを計算出来るようになってきている。ここではそれに着目し、簡易化モデルの構築や適用性の検討を行い、その解析法を確立することを目指している。ここでは化学反応を伴う複雑な流れの解析法として実用性の高い簡易なモデルを構築してこれに適用しようとするところにある。

化学反応項をボルツマン方程式やそのモデル方程式に取り入れる考え方自体は、すでに1960年代^{4), 5)}から試みられており、比較的簡単な流れの問題⁶⁾に適用されており、その後も離散化ボルツマン法⁷⁾やDSMC法⁸⁾などでも取り扱われるようになってきているが、それらは原理的にはともかく本格的な流れに対する適用という面では実用化には程遠い状態にある。

この研究においては以上の経緯を踏まえた上で、多数の素反応を伴う複雑な流れの問題を比較的簡易なモデルで実用的に取り扱うことができるようなモデル方程式を考える。さらにその実用性を見るため、これを、酸水素反応を含む1次元流および酸素原子分子の解離反応を含む2次元乱流の場合に適用する。

2. 化学変化を伴う混合気流の気体分子運動論によるモデル化

(Molecular Kinetic Model Equation of Reacting Gas Flow)

n 種の分子からなる混合気体の各成分気体についての分子速度関数 $f_j = f_j(\mathbf{c}, \mathbf{x}, t)$, $j=1, 2, \dots, n$ ($\mathbf{c}$ は分子の速度、 $\mathbf{x}, t$ は位置および時間) について一般に次式が成立する。

Boltzmann 式: $Df_j = \frac{\delta f_j}{\delta t}, \quad Df_j \equiv \left(\frac{\partial}{\partial t} + \mathbf{c} \cdot \frac{\partial}{\partial \mathbf{x}} \right) f_j$

ここで Df_j は流れによる分子数の変化率、 $\delta f_j / \delta t$ は分子間の干渉による分子数の変化率を表す。この混合気流が、化学変化を伴うとき、右辺変化率 $\delta f_j / \delta t$ について以前から

$$\frac{\delta f_j}{\delta t} = \frac{\partial_e f_j}{\partial t} + \left(\frac{\delta f_j}{\delta t} \right)_c$$

のように (a) 分子間の弾性衝突による変化: $\partial_e f_j / \partial t$ と (b) 化学変化による変化: $(\delta f_j / \delta t)_c$ の和として仮定されている。(Burgers(1969))⁴⁾

ここでは、これらの (a), (b) 項のそれぞれにつきまず (a) の項は Boltzmann の 2 体衝突モデルにより以下のように表す

$$\frac{\partial_e f_j}{\partial t} = \sum_{i=1}^n J(f_j, f_i), \quad J(f_j, f_i) = \iint (f'_j f'_i - f_j f_i) g d\Omega d\mathbf{c}_i$$

更に状態は平衡状態に近いと仮定する。これは一般的な分子流では数回の衝突で平衡することまた化学変化の時間は短い (不確定原理から $\Delta t \approx N \cdot h / E$, E ; 反応エネルギー) ので普通の状態では妥当なものと考えられる。ところで気体が完全に平衡状態なら Boltzmann の H 定理によって

$$f_j = f_j^{(0)}; \text{ (Maxwell 分布)}, \quad f_j^{(0)} = n_j (2\pi kT / m_j)^{-3/2} \exp\{-|\mathbf{c} - \mathbf{u}|^2 / (2kT / m_j)\}$$

となるがここで混合気体でも温度 T , $\mathbf{u}$ が j によらないことに注目したい。もちろん n_j (数密度)、 m_j (質量) は j による。状態は平衡状態に近いとしているので上の Boltzmann の 2 体衝突式の積分の中で f_j は平衡分布 $f_j^{(0)}$ と近似できると仮定する。このとき

$$f_j^{(0)} f_i^{(0)} = f_j^{(0)} f_i^{(0)}$$

したがって

$$\begin{aligned} J(f_j, f_i) &= \iint (f'_j f'_i - f_j f_i) g d\Omega d\mathbf{c}_i \\ &= \iint f'_j f'_i g d\Omega d\mathbf{c}_i - f_j \iint f_i g d\Omega d\mathbf{c}_i \\ &= \iint f_j^{(0)} f_i^{(0)} g d\Omega d\mathbf{c}_i - f_j \iint f_i g d\Omega d\mathbf{c}_i \\ &= (f_j^{(0)} - f_j) \iint f_i^{(0)} g d\Omega d\mathbf{c}_i \\ &= \nu_{ji} (f_j^{(0)} - f_j), \quad \nu_{ji} : \text{Collision frequency} \end{aligned}$$

から

$$\frac{\partial_e f_j}{\partial t} = \left(\sum_{i=1}^n \nu_{ji} \right) (f_j^{(0)} - f_j) = \nu_j (f_j^{(0)} - f_j), \quad \nu_j = \sum_{i=1}^n \nu_{ji}$$

と混合気体でのBGK近似が得られる。

化学変化の項 (b) ;

$$\left(\frac{\delta f_j}{\delta t} \right)_c$$

については平衡状態に近いことから

$$\left(\frac{\delta f_j}{\delta t} \right)_c = \left(\frac{dn_j}{dt} \right)_c \cdot f_j^{(0)*}, \quad f_j^{(0)} = n_j \cdot f_j^{(0)*}$$

とし $(dn_j/dt)_c$ については場合によって多少異なるが大体において Arrhenius の関係を用い

例えば後に示す酸水素反応の場合には

$$\left(\frac{dn_j}{dt} \right)_c = -K_j \rho e^{-T_a/T} (n_i n_j)^{1/2} \quad : \quad K_j \text{ は比例定数}$$

などのように与えられる。以上をまとめて化学変化を伴う混合気流の気体分子運動論によるモデルとして以下の式をうる。

$$Df_j = \nu_j (f_j^{(0)} - f_j) + \left(\frac{dn_j}{dt} \right)_c \cdot f_j^{(0)*}$$

実際の計算では式の積分形が便利である。これは外力なしの場合、流れの項について

$$Df_j = \frac{\partial f_j}{\partial t} + \mathbf{c} \cdot \frac{\partial f_j}{\partial \mathbf{x}}$$

を特性曲線に沿って積分し Δt が小さいとして

$$f_j(\mathbf{c}, \mathbf{x} + \mathbf{c}\Delta t, t + \Delta t) - f_j(\mathbf{c}, \mathbf{x}, t) = \int_t^{t+\Delta t} \frac{\delta f_j}{\delta t} dt \approx \Delta t \frac{\delta f_j}{\delta t}$$

となるがここで変換 :

$$\mathbf{x} + \mathbf{c}\Delta t \rightarrow \mathbf{x}$$

をすると次式をうる。

$$f_j(\mathbf{c}, \mathbf{x}, t + \Delta t) = \Delta t \{ \nu_j(\mathbf{x}, t) f_j^{(0)}(\mathbf{c}, \mathbf{x}, t) + \nu_j^*(\mathbf{x}, t) f_j^{(0)*}(\mathbf{c}, \mathbf{x}, t) \} + \{ 1 - \Delta t \nu_j(\mathbf{x}, t) \} f_j(\mathbf{c}, \mathbf{x} - \mathbf{c}\Delta t, t)$$

$$\text{ここで} \quad \nu_j^* = \left(\frac{dn_j}{dt} \right)_c,$$

これより、分布関数の t における値から $t + \Delta t$ におけるものが計算される。但し、 $\mathbf{x} - \mathbf{c}\Delta t$ は格子点とは限らないので内挿が必要である。

以下このモデルを酸水素反応を含む 1 次元流および酸素原子、分子の解離反応を含む 2 次元乱流に適用する。但し簡単のため何れも 2 次元モデル (coplanar model) について考える。

3. 酸水素反応を含む1次元流

2つの場合(1)、(2)について考える。

(1) 基本的な様相を見るため静止状態の水素と空気が隔膜で分けられているとし隔膜を取り去るとき、相互の拡散によって水素と空気は混ざりあう問題 (図1(a))。

(2) 超音速流中の衝撃波下流での酸水素反応の進行状況 (図1(b))。

これらは、以下の無次元化した式により計算する。但し $j=1, 2, 3, 4$ はそれぞれ水素、水、酸素、窒素分子とする。

$$\frac{\partial f_j}{\partial t} + \mathbf{c} \cdot \frac{\partial f_j}{\partial \mathbf{x}} = \nu_j (f_j^{(0)} - f_j) + \frac{dn_j}{dt} f_j^{(0)*}$$

$$f_j^{(0)} = \frac{n_j}{\pi T} \exp\left(-\frac{C_j^2}{T}\right), \quad f_j^{(0)*} = \frac{1}{\pi T} \exp\left(-\frac{C_j^2}{T}\right)$$

$$\mathbf{C}_j = \mathbf{c}_j - \mathbf{u}_j, \quad C_j = C(m_j)^{1/2}, \mathbf{c}_j = \mathbf{c}(m_j)^{1/2}, \mathbf{u}_j = \mathbf{u}(m_j)^{1/2}$$

$$m_1=1, \quad m_2=9, \quad m_3=16, \quad m_4=14, \quad n = \sum n_j = n_1 + n_2 + n_3 + n_4$$

$$\rho = \sum n_j m_j = n_1 m_1 + n_2 m_2 + n_3 m_3 + n_4 m_4,$$

$$n_j = \iint f_j d\mathbf{c}_j d\mathbf{c}_{yj}, \quad \rho u = \sum \sqrt{m_j} \iint \mathbf{c}_j f_j d\mathbf{c}_j d\mathbf{c}_{yj}, \quad nT = \sum \iint C_j^2 f_j d\mathbf{c}_j d\mathbf{c}_{yj},$$

$$\nu_j = \frac{1}{4K_n} \sqrt{\frac{2T}{\pi}} \sum n_i (d_j + d_i)^2 \sqrt{\frac{1}{m_j} + \frac{1}{m_i}}, \quad \left(\frac{dn_j}{dt}\right)_c = -K_1 \rho \exp\left(-\frac{T_c}{T}\right) \sqrt{n_1 n_2} \frac{1}{K_n},$$

$$\left(\frac{dn_2}{dt}\right)_c = -\left(\frac{dn_1}{dt}\right)_c, \quad \left(\frac{dn_3}{dt}\right)_c = \frac{1}{2} \left(\frac{dn_1}{dt}\right)_c, \quad \left(\frac{dn_4}{dt}\right)_c = 0$$

(1) 初期状態として初期温度は 1,500K の高温状態に設定し、拡散混合と共に酸水素反応が進行する状況として $2H_2 + O_2 \rightarrow 2H_2O$ を考える。物理空間1次元、速度空間2次元 (Coplanar Gas) として計算。物理空間の計算格子点は x 方向に 202 点とる。両側で拡散反射の境界条件を与える。結果は図2に示す。ここで $\Delta t = 0.08$ 、初期状態で速度 $u = 0$ 、 $T = 1.5$ (1500K)、隔膜の左側で $n_1 = 1.0$ 、右側で $n_3 = n_4 = 0.5$ 、他はごく微量とし、速度分布関数は Maxwell 分布に等しいとする。速度空間は $-6 < C_{xy}, C_{yy} < 6$ とする。図2は結果のうちの $t = 1.6$ での各種の数密度を表すが便宜上、水分子は数密度を 400 倍して表示している。

(2) 計算領域はすべて衝撃波下流とし初期状態 $n_1 = 1.0$ 、 $n_3 = n_4 = 0.5$ 、他はごく微量とし $T = 1.5$ (1500K)、流れの速さ $u = 0.2$ (水素分子、最大確率速さで無次元化)、 $\Delta t = 0.04$ 、 $x = 0$ での速度分布関数は初期状態に固定する。下流の流れは一樣流であるが非定常流を表す。上流マッハ数約 2.9、上流温度 338K の垂直衝撃波背後の流れに相当する。図3で結果

のうち時間が 2000 step での各種の数密度分布を示す

4. 解離反応を含む酸素原子、分子の混合気体の乱流

反応は酸素原子、分子 O, O_2 の混合気体についての解離反応



を含む流れを考える。j = 1, 2 はそれぞれ酸素原子、分子を表す。ここで化学反応の rate 式として Lighthill の解離気体の式⁹⁾を用い

$$\frac{dn_1}{dt} = C_1 T^{-1.5} (n_1 + 0.1 n_2) \left\{ n_2 \exp\left(-\frac{T_d}{T}\right) - \left(\frac{n_1^2}{\rho_d}\right) \right\}$$

$$\frac{dn_2}{dt} = -0.5 \left(\frac{dn_1}{dt} \right)$$

を仮定する。物理空間、速度空間とも各 2 次元とし、初期状態は速度場を乱数を用いて乱流化し局所平衡分布を仮定する。 $\Delta t = 0.0008$ 、結果のうち図 4 はクヌッセン数 $K_n = 0.005$ で化学反応を含めた場合と反応を 0 とおいた場合の計算結果を示す。図中でやや薄黒く表されている部分が高温を示している。時間が 0.016 から 0.04 に経過すると高温の領域が広がり反応が生じ酸素分子から原子への解離が進行する様子を表している。

文献

- 1) A. Sakurai and F. Takayama, "Molecular Kinetic approach to the problem of compressible turbulence," *Phys. Fluids* 15(5), 1282-1294 (2003)
- 2) H. Chen, O. Orszag et al., "Extended Boltzmann kinetic equation for turbulent flows," *Science* 301, 633-635 (2003)
- 3) A. K. Hayashi, K. Eto, and N. Tsuboi, "Numerical simulation of spin detonation in square tube," in *ICDERS20*, McGill Univ. Montreal, Paper no. 85 (2005)
- 4) J. M. Burgers, *Flow Equations for Composite Gases*, Academic Press, NY (1969)
- 5) C. Cercignani, *Rarefied Gas Dynamics, From Basic Concept to Actual Calculations*, Cambridge Univ. Press, Oxford (2000)
- 6) Y. Yoshizawa, "Wave structure of a chemically reacting gas by the kinetic theory of gases," in *Rarefied Gas Dynamics*, J. L. Potter, ed., Part I, 501-517 AIAA, NY (1977)
- 7) R. Monaco and L. Preziosi, *Fluid Dynamics Applications of the Discrete Boltzmann Equation*, World Scientific, Singapore (1991)
- 8) G. A. Bird, *Molecular Gas Dynamics and Direct Simulation of Gas Flows*, Oxford Univ. Press, Oxford (1994)
- 9) M. J. Lightill 1957 "Dynamics of a dissociating gas. Part I. Equilibrium flow", *Jour Fluid Mech* 2(1):1-32

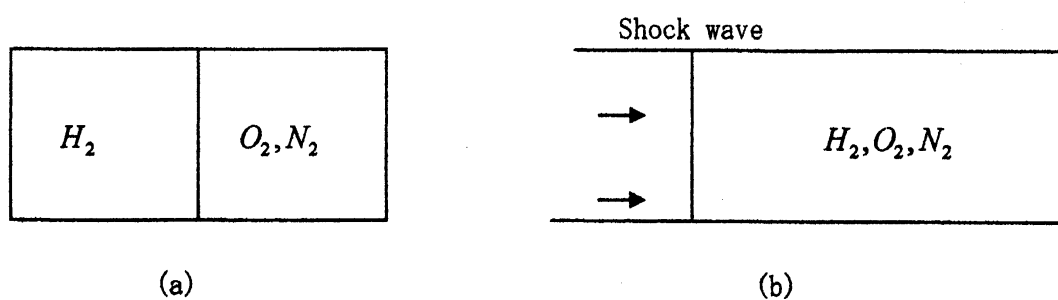


図1 酸水素反応（初期条件）

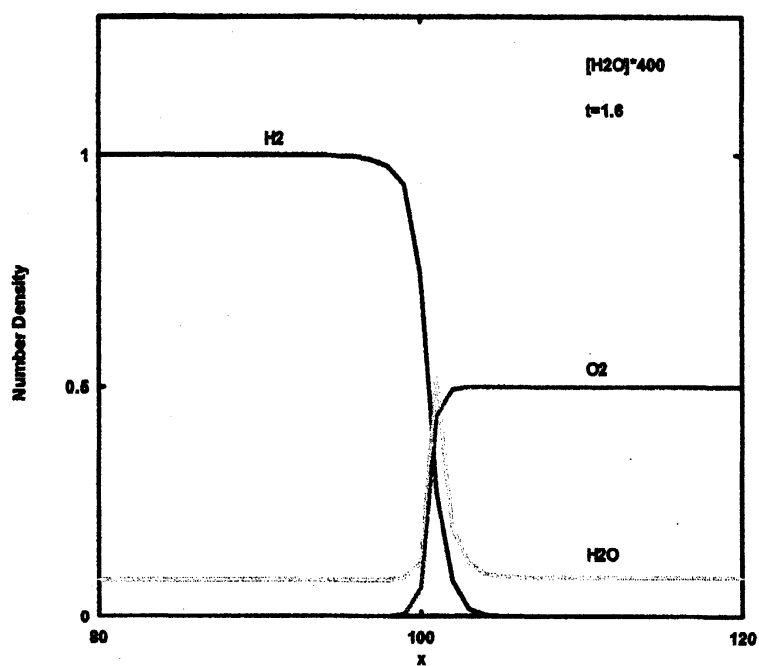


図2 隔膜を除去した場合の静止気体中の酸水素反応

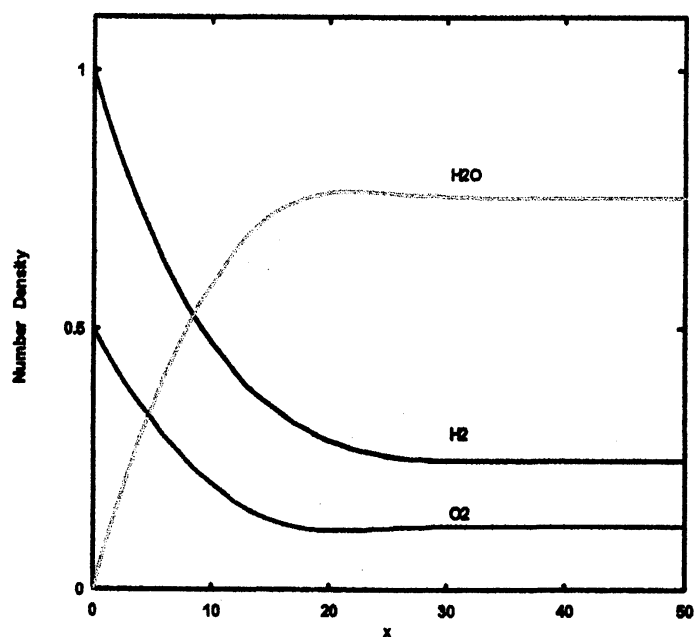


図3 超音速流中の1次元衝撃波下流の酸水素反応進行状況
(2,000 時間ステップ)

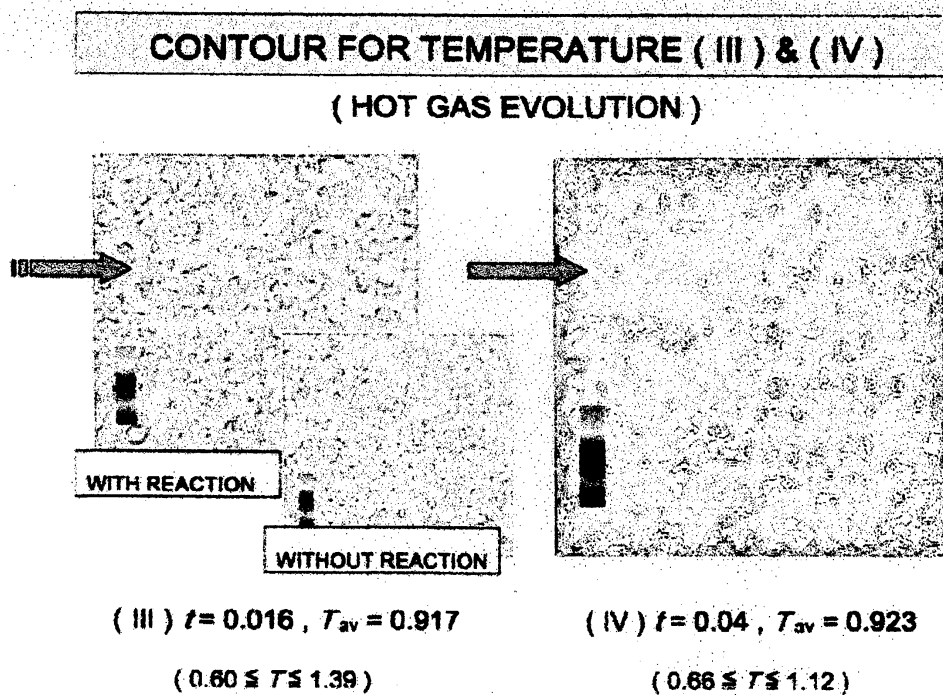


図4 酸素分子解離反応を伴う混合乱流