

スペクトルフィッティングを用いた

極超音速流れ場計算の高精度化へ向けた提案

A Proposal for Improving the Accuracy of Hypersonic Flow Field Calculations Using Spectral Fitting Approach

航空宇宙工学コース

航空エンジン超音速流研究室 1255023 安部 翔太

1. はじめに

近年、太陽系の起源や生命誕生の原材料の解明を目標とした小惑星へのサンプルリターンが行われている。探査により入手したサンプルはカプセルによって地球大気圏に突入するが、この時カプセルが探査機から分離される速度は非常に高速で秒速 11km 以上の超軌道速度となる。カプセル前方には強い衝撃波が形成され、衝撃波背後の気体は非常に高温となり、カプセルは過酷な加熱環境に曝される。カプセルを防護するためには、加熱量の予測をより正確に行う必要があるため、コンピュータを用いた数値計算による精度の高い流れ場の再現が求められる。

大気圏突入時の流れ場を再現するには、熱的・化学的非平衡性に加えて、励起非平衡性も考慮して気流の大気組成を詳細に把握する必要がある。組成は密度の時間変化を表すレート方程式を解くことで算出できるが、レート方程式中に使用される反応速度係数の理論式には、実験適合パラメータが含まれている。解離や電離などの化学反応における反応速度係数は数多くの実験が行われており、精度の高い信用できる値が得られている。しかし、励起非平衡性を考慮するために必須となる遷移に関する反応速度係数は実験計測が困難で、現状では水素原子様の値⁽¹⁾を近似値として参照している場合も多く、精度が低くなっている。

反応速度係数の高精度化に向けて主に 2 つのアプローチが考えられる。1 つ目は分子運動を直接数値的に再現し、モンテカルロ的に分子間衝突を繰り返すことで、解離や再結合速度定数などを理論的に算出する準古典軌道法 (QCT; Quasi-classical trajectory) などの方法がとられている。2 つ目はアーク風洞や誘導プラズマ加熱風洞を用いて分光計測を行うことで取得できる実験スペクトルに対して、直接的にスペクトル適合を行うことで一致しなかった差分を反応速度係数の不整合として修正を行う方法がある。フィッティングには熱化学非平衡、電子、振動励起非平衡を考慮して行う必要がある。また、フィッティング手法には、励起遷移の数が膨大であることから多くの設計変数を必要とする上、複数波長域での誤差も対象となるため多設計変数、多目的関数での最適化が可能なベイズ最適化などの手法の導入が有効であろう。

そこで本研究では極超音速流れ場計算における反応速度定数の高精度化を行い、次世代の大気圏突入流れの解析手法構築に貢献する。アーク加熱風洞実験から得られた放射スペクトルに、数値計算で求めたスペクトルをフィッティングすることで流れ場の励起密度、反応速度定数を推定する。また、実験スペクトルを用いた反応速度定数の高精度化への一連の手法を提案する。

2. 数値計算法

2.1 理論スペクトル計算

理論スペクトルの計算法は Line-by-line 法⁽²⁾を用いる。本研究では、観測点から分光器までは光学的に薄いものとし、観測されるスペクトルは放射スペクトルに等しいものと仮定する。原子および分子の線スペクトルは Einstein 係数およびエネルギー準位、励起分布⁽²⁾から計算する。放射係数は原子を例に挙げると、以下のように表される。

$$\epsilon_{\lambda} = n_u \frac{hcA_{ul}}{4\pi\lambda_{ul}} \phi_{\lambda}$$

ここで、 n_u は上準位の数密度、 h はプランク定数、 c は光速、 A_{ul} は Einstein の A 係数、 λ_{ul} はエネルギー準位差に相当する線中心波長、 ϕ_{λ} は線スペクトルの広がりを示す分布関数を表す。

2.2 スペクトルフィッティング法

スペクトルの強度 $I_{exp}(\lambda)$ は原子、分子の内部励起状態に依存する。数値計算によるスペクトル $I_{cal}(\lambda)$ を実験の分光スペクトルに適合することで、実験時の気体の内部状態を推定することができる。スペクトルフィッティングは、化学種ごとの密度、温度、電子励起、振動励起状態の占有密度、Einstein の A 係数を設計変数とし、適当な初期値から変化させることで実験と計算スペクトルとの誤差を最小化する手法である。

誤差評価は

$$Er = \sum_i \left(\frac{I_{cal,n}(\lambda_i)}{I_{exp,n}(\lambda_i)} - 1 \right)^2$$

で行った。 $I_{cal,n}(\lambda_i)$ 、 $I_{exp,n}(\lambda_i)$ は規格化された計算、実験スペクトルの i 波長点での強度を表す。波長点数は、少ない場合スペクトルの解像度が下がりすべてのスペクトルを再現しきれないため、スペクトル形状の変化がなくなる際の点数とする。変化させる電子励起、振動励起状態の占有密度は、表 2.1, 2.2 に示す各遷移における上準位側の占有密度とする。設計変数は対象とする気体の内部状態が熱化学非平衡、電子・振動励起非平衡であるかを考慮し、順を追って変更する必要がある。全密度、各温度によるフィッティングから化学的、熱的非平衡性を、電子励起、振動励起準位密度によるフィッティングから、電子励起、振動励起非平衡性を、さらに A 係数によるフィッティングから A 係数の修正を段階的に変更する。誤差の最小化にはベイズ最適化ライブラリ PHYSBO (optimization tool for PHYSics based on Bayesian Optimization)⁽³⁾ を使用した。

Table 2.1 Number of states for each species

Species	Ele-States	Species	Ele-Vib States
N	378	N ₂	121
N ⁺	192	N ₂ ⁺	73
O	610	NO	98
O ⁺	282	O ₂	82
O ⁻	-	O ₂ ⁺	77
		CN	80
		OH	21
		NH	15

Table 2.2 List of diatomic molecular transitions

Species	Transition	Species	Transition
N ₂	First-Positive	NO	Gamma
	Second-Positive		Beta
	Birge-Hopfield 1		Delta
	Birge-Hopfield 2		Epsilon
	Carroll-Yoshino		Beta'
N ₂ ⁺	Worley-Jenkins	O ₂	Schumann-Runge
	Worley e'-X	O ₂ ⁺	First-Negative Second-Negative
N ₂ ⁺	Meinel	CN	Red
	First-Negative	OH	Violet
	Second-Negative	NH	A-X

3. 計算対象

反応速度定数の高精度化を行うために必要となるスペクトルは、熱化学的、励起状態的に非平衡なプラズマ中の発光スペクトルである。また、スペクトルの計算には密度、温度といった初期値が必要となる。今回のフィッティングに用いる、これらの条件を満たした実験スペクトルとして、F. De Filippis と C. Purpura によるアークジェットプラズマ風洞 SCIROCCO を用いた測定結果を使用する⁽⁴⁾。

SCIROCCO はイタリア航空宇宙センター (CIRA: Centro Italiano Ricerche Aerospaziali) が所有するアークプラズマ風洞である。その模式図を図 3.1 に示す。圧縮された作動気体 (最大圧力 16.7bar) は 5.5m のアークヒーター (最大電力 70MW) でエネルギーを供給されプラズマへと変化する。ラバールノズル (最大質量流量 3.5[kg/s]) によりプラズマが加速されることで極超音速流れとなってテストチャンバー内に流入する。その際に生じたプラズマの発光スペクトルを分光装置により取得する。その際の試験条件を表 3.1 に示す。

Table 3.1 Test Condition⁽⁴⁾

Parameter	Values
P_{total} [bar]	2.9 ± 0.1
P_{exit} [mbar]	0.388 ± 0.001
P_{static} [mbar]	13.4 ± 1.1
H_{total} [MJ/kg]	11.6 ± 0.8
M_{total} [kg/s]	0.495 ± 0.005
V [V]	6780 ± 200
I [A]	1720 ± 30
Power[MW]	11.66 ± 0.81

4. 反応速度定数の高精度化手法の提案

4.1 SCIROCCO スペクトルの同定

同定を行うことで、試験気流中のどの化学種のどの遷移による発光であるかを特定する SCIROCCO で計測されたスペクトルの特徴的なスペクトルに対する同定結果を図 4.1 に示す。表れた化学種は NO のみとなり、表 2.2 に示した NO の分子バンドのうち δ , γ であることがわかる。かっこ内は各バンドにおける振動励起準位を表しており、1 つ目が上準位側、

2 つ目が下準位側を表している。NO- $\delta(0,3)$ を例にすると、化学種 NO の電子励起準位 C²Π の振動励起準位の基底から、電子励起準位 X²Π の第 3 振動励起状態に遷移していることを示している。

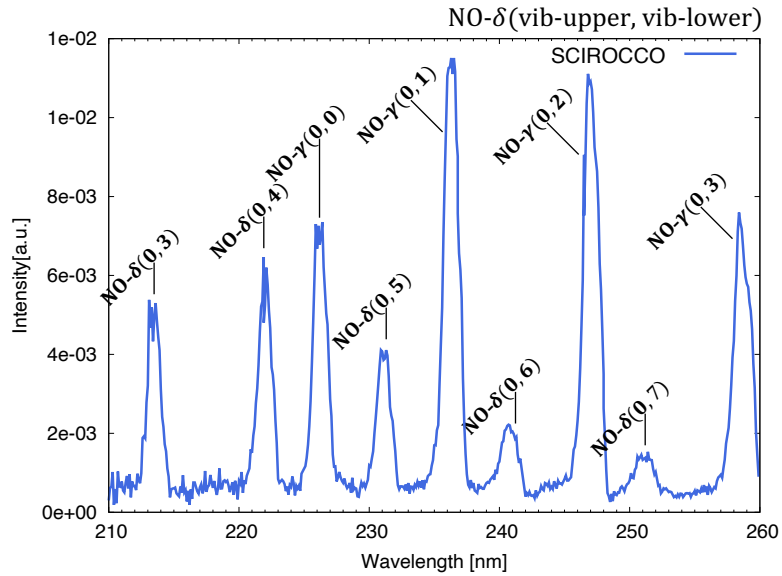


Fig. 4.1 Identification of SCIROCCO Spectrum

CFD による密度、温度の予測値⁽⁴⁾を用いてスペクトル計算を行い、SCIROCCO スペクトルと比較を行った。その結果を図 4.2 に示す。計算値は実験値の線スペクトルの幅と一致するよう波長平均の処理をしている。NO- γ と δ が確認できるが、別のバンドスペクトルも多く見られる。そのため試験中の気流は予測値とは異なると思われるため、まず全密度、各温度に対するフィッティングが必要である。

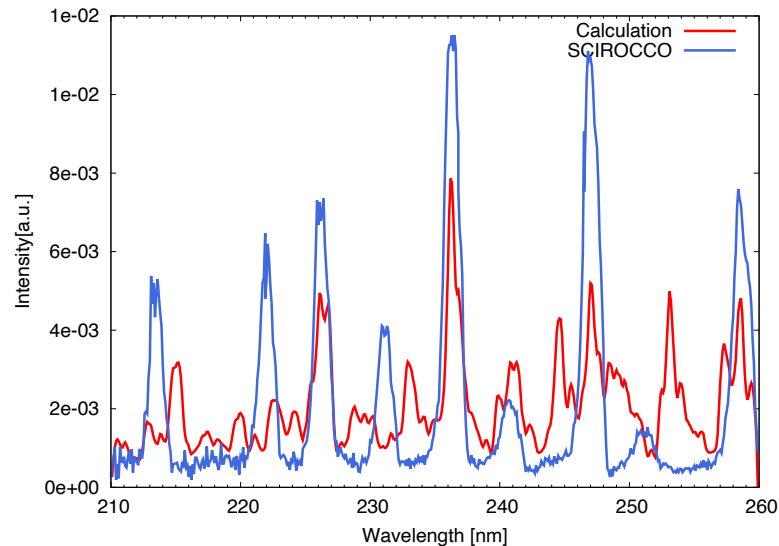


Fig. 4.2 Comparison of experimental and Calculations based on CFD predictions spectra

4.2 スペクトルフィッティングの結果

全密度と回転、振動、電子励起温度を設計変数としてスペクトルフィッティングを行った。化学種は 4.1 項の同定の結果から NO と電子のみとした。設計変数、及びそれらの最小値、最大値を表 4.1 の値を用いてフィッティングを行なった。その結果と SCIROCCO スペクトルとの比較を図 4.3 に示す。まず、NO- δ に関しては SCIROCCO に比べ非常に小さく、NO- γ に関しては過大となった。つまり NO- δ の上準位側の電子励起準位 C²Π と NO- γ の上準位側の電子励起準位 A²Σ⁺ 密度に差

異があるとわかる。よって電子励起非平衡であるといえる。図 4.1 で示した注目しているスペクトル NO- δ の上準位側はどれも電子励起準位C $^2\Pi$ の振動励起準位の基底であり、NO- γ の上準位側はどれも電子励起準位A $^2\Sigma^+$ の振動励起準位の基底である。そのため電子励起準位の密度をあげると別の振動励起準位の密度も増加することになり、注目している波長以外のスペクトル強度が大きくなる。よって SCIROCCO スペクトルとの誤差が大きくなるため、A $^2\Sigma^+$ とC $^2\Pi$ の振動励起準位密度を変更したフィッティングが必要となる。

Tabel. 4.1 Design variables for fitting by total density and each temperature

Design variables	Min	Max
ρ_e	1.0e-20	1.0e-4
$T_{el,e}$	400	10,000
ρ_{NO}	1.0e-20	1.0e-4
$T_{rot,NO}$	400	5000
$T_{vib,NO}$	400	5000
$T_{el,NO}$	400	5000

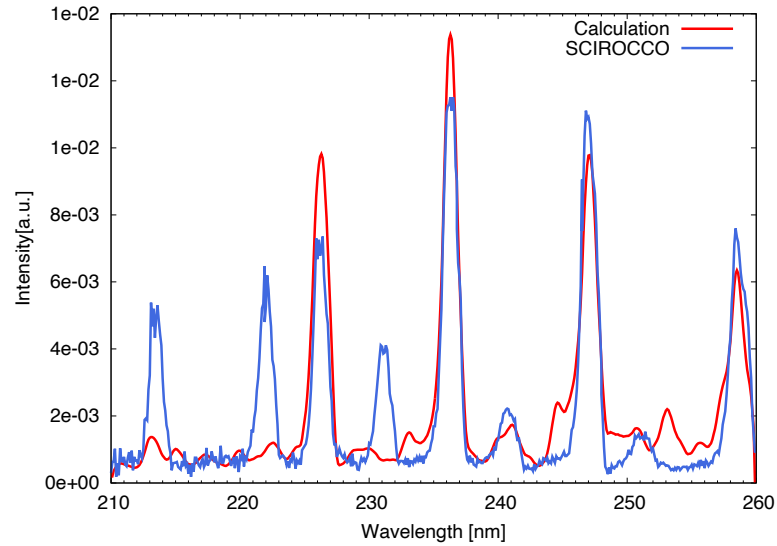


Fig. 4.4 Comparison of experimental and fitting based on density of NO- γ ,A $^2\Sigma^+$, $v = 0$

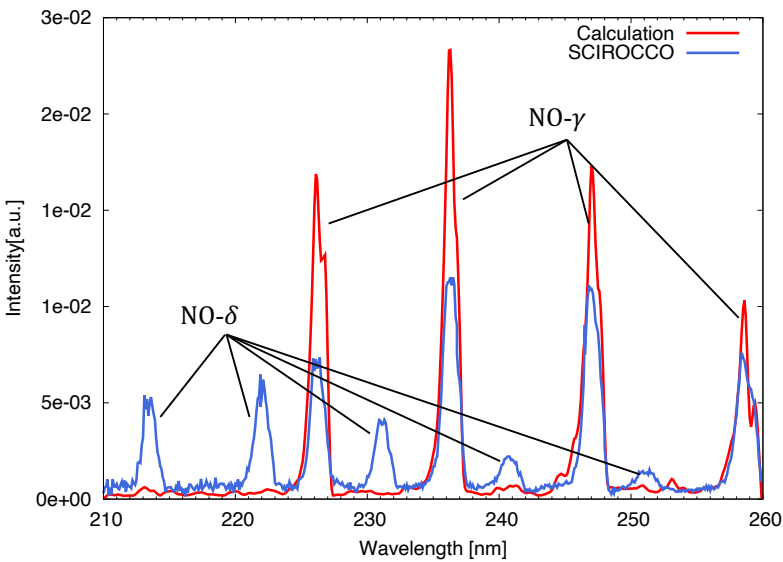


Figure 4.3 Comparison of experimental and fitting based on total density and each temperature spectra

NO- γ のA $^2\Sigma^+$ の振動励起準位 $v = 0$ の密度を設計変数としたフィッティングを行なった。その結果の SCIROCCO スペクトルとの比較を図 4.4 に示す。A $^2\Sigma^+$, $v = 0$ の密度を 0.4 倍にすることで誤差を最小化した。よってNO- γ に関してはスペクトルの一致を示せた。またこのことから振動励起非平衡の有効性がわかった。

NO- δ のC $^2\Pi$ の振動励起準位 $v = 0$ の密度を設計変数としたフィッティングを行なった。その結果を SCIROCCO スペクトルとの比較を図 4.5 に示す。この際のNO- δ のC $^2\Pi$, $v = 0$ の密度は 50 倍とした。NO- δ (0,3)とNO- δ (0,4)の上準位は共通であるため、C $^2\Pi$, $v = 0$ の密度を変化させても比率は変化しない。スペクトルを一致させられないことがわかる。このことから Einstein の A 係数の修正が必要となる。

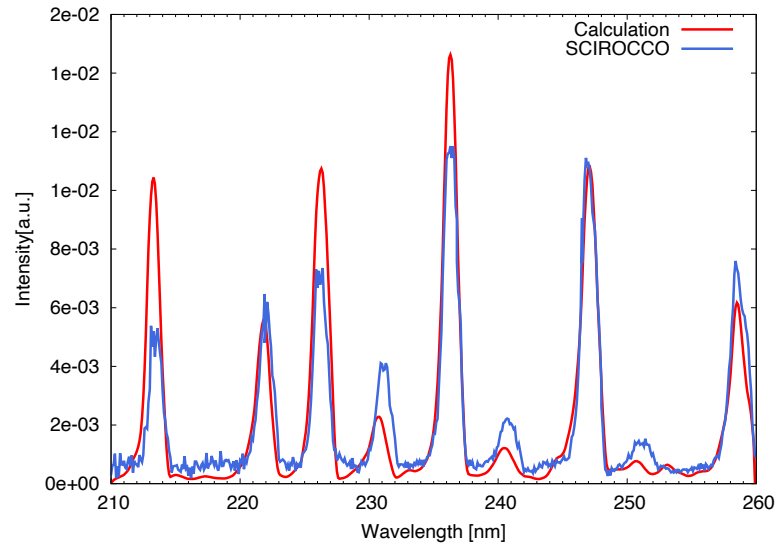


Fig. 4.5 Comparison of experimental and fitting based on density of NO- δ ,C $^2\Pi$, $v = 0$

NO- δ の Einstein の A 係数を設計変数としたスペクトルフィッティングを行なった。その結果と SCIROCCO スペクトルとの比較を図 4.6 に示す。A 係数の修正によりNO- δ (0,3), (0,4), (0,5), (0,6), (0,7)のスペクトルの一致を確認できた。その際のそれぞれの A 係数の変化前と変化後の値を表 4.5 に示す。これらのことから Einstein の A 係数の修正が有効であるとわかった。

Tabel. 4.2 Einstein coefficients after fitting

NO- δ	C $^2\Pi$	X $^2\Pi$	Einstein Coef.	
0	3	4.53E+06	→	5.88.E+07
0	4	2.40E+06	→	6.01.E+07
0	5	1.12E+06	→	3.74.E+07
0	6	4.68E+05	→	1.53.E+07
0	7	1.78E+05	→	8.03.E+06

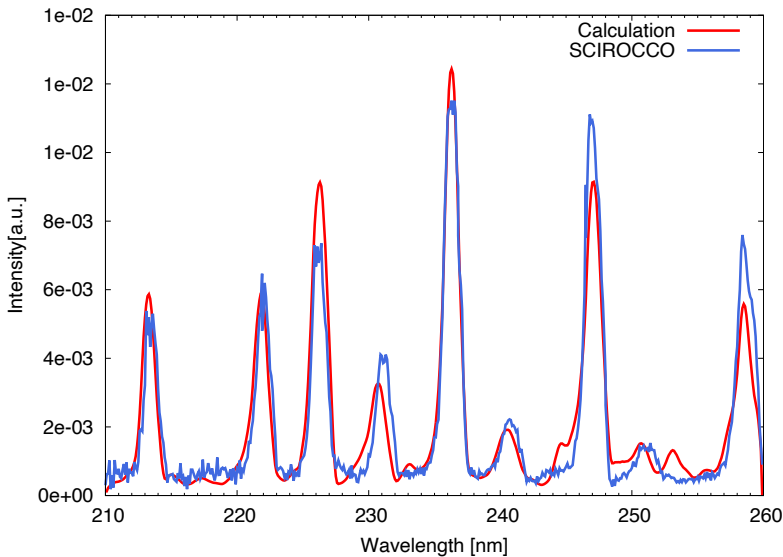


Fig. 4.6 Comparison of experimental and fitting based on NO- δ Einstein coefficients spectra

5. 結論

SCIROCCO 風洞のスペクトルから NO- γ の振動密度、NO- δ の 210-260nm における Einstein の A 係数の修正をおこなった。全密度、各温度によるフィッティングから化学的、熱的非平衡性を、電子励起、振動励起準位密度によるフィッティングから、電子励起、振動励起非平衡性を、さらに A 係数によるフィッティングから A 係数の修正をと段階的に反応速度定数の修正手法を提案した。ただし、2 原子分子の A 係数は分光定数(Dunham coefficient), Honl-London 因子などを用いて計算されるが、これらの値は実験装置や計算機、計算手法の発展に伴い変遷している。例えば、NO- γ に関しては 1988 年に S. R. Langhoff らによって提案された振電遷移(Vibronic transition)の A 係数⁽⁵⁾に比べ、C. O. Laux らによって 1992 年に提案された A 係数⁽⁶⁾では最大で 84% の差異がある。また、NO は自然に空气中に存在する N₂, O₂ とは異なるため実験計測も困難になる。そのため、今回修正をおこなった NO- δ の A 係数も Regina de Vivie らによって 1988 年に提案された値⁽⁷⁾から修正をしているため、科学進歩による変遷の範囲内であると考えられる。

本研究では励起密度を設計変数としてフィッティングを行なったが、修正後の励起密度を再現するよう、各遷移の反応速度定数を設計変数として励起遷移のレート方程式を解きフィッティングを行うことで衝突による解離や電離、励起に関する反応速度定数を修正することも可能である。

今回は 1 例のみでの修正となったため、今後はより多くの実験スペクトルを用いての修正を行い、反応速度定数の高精度化が必要である。また、その他の化学種、全ての遷移に対しても網羅的に行う必要がある。今回実装したベイズ最適化ライブラリ PHYSBO は多目的な最適化が可能であるため、広波長域、複数データを用いての修正にこそ有用であるといえる。

参考文献

- (1) H. W. Drawin, "Collision and transport cross sections," Technical Report EUR-CEA-FC-383 revised. Fontenay-aux-Roses (1967).
- (2) 猿橋裕太, "Line-by-line 法による理論輻射スペクトル計算," 名古屋大学大学院修士論文 (2007).
- (3) Y. Motoyama, R. Tamura, K. Yoshimi, K. Terayama, T. Ueno and K. Tsuda, "Bayesian optimization package: PHYSBO,"

Computer Physics Communications Volume 278, September 2022, 108405.

- (4) F. De Filippis and C. Purpura, "Chemical Species and Nonequilibrium Temperatures for Airflows in a Plasma Wind Tunnel," *Journal of Thermophysics and Heat Transfer*, Vol. 24, No. 2, April–June 2010.
- (5) S. R. Langhoff, C. W. Bauschlicher Jr., and H. Partridge, "Theoretical Study of The NO γ System," *Journal of Chemical Physics*, Vol. 89, No. 8, 1988, pp. 4909–4917.
- (6) C.O. Laux and C. H. Kruger, "Arrays of radiative transition probabilities for the N₂ first and second positive, NO beta and gamma, N₂⁺ first negative, and O₂ Schumann-Runge band systems," *Journal of Quantitative Spectroscopy and Radiative Transfer*, vol. 48, no. 1, July 1992, p. 9-24.
- (7) 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, 1988, pp. 3028-3043.