流れ学の一つの流れ*

神 元 五 郎**

1. 緒 言

高温・高エンタルピ流れでは、気体分子は励起されて、分子振動を伴っており、また時には解離や電離を伴っている。航空工学はもちろん、機械工学でも将来このような高温・高エンタルピ流れによって、エネルギーの輸送・伝達などのエネルギー工学的な問題を取り扱うことも多くなるであろう。ここでは気体の温度が1,000~3,000°Kの範囲にある場合の気体の熱力学的特性を述べ、このような実在気体の超音速ノズル流れの中に、気体分子の振動エネルギー・モード非平衡がおこることを説明し、とくに流れのある条件ではレーザー発振がおこることを示し、いわゆる「ガス・ダイナミック・レーザー」(GDL)としての応用に触れることにする。このように流れ学の一つの流れとして実在気体物理学^{1),2)}の一端を解説したい。

2. 気体分子のもつエネルギー準位³⁾⁻⁵⁾

気体の温度1,000~3,000°Kの範囲では、気体分子の並進・回転の運動はもちろん、分子内の原子振動も伴っており、これらの運動は気体のもつ熱力学的性質に直接に寄与し、このような気体の流れの性質もこの影響を受ける。いま気体分子として、酸素O₂、窒素N₂、一酸化炭素COなどの二原子分子を例にとって考えよう。量子力学によると、これらの分子は上述の並進、回転、振動のエネルギー・モードに対して次のような不連続なエネルギー準位をもっている(第1図)。

2.1 並進エネルギー準位 ϵ_{tr} 分子の質量を m 、分子間の平均距離のような空間距離を l とすると、

$$\epsilon_{tr} = \frac{h^2}{8ml^2}(n_x^2 + n_y^2 + n_z^2) \quad (2.1)$$

ここに h はプランク 常数で、 $6.625 \times 10^{-27} \text{ erg} \cdot \text{s}$ の値をもつ。そして n_x, n_y, n_z は並進エネルギー・モードに対する量子数で、零または正の整数である。

2.2 回転エネルギー準位 ϵ_{rot} 分子が質量 m_A, m_B の二つの原子からなり、分子の質心を原点とする慣性

モーメントを I とすると、

$$\epsilon_{rot} = J(J+1) \frac{h^2}{8\pi^2 I} \quad (2.2)$$

ここに J は回転エネルギー・モードに対する量子数で、正の整数であり、かつ $I = \bar{m} r_e^2 \equiv m_A m_B r_e^2 / (m_A + m_B)$ 、 r_e は分子内の原子間の平衡距離で、 $\bar{m}$ は換算質量である。

2.3 振動エネルギー準位 ϵ_{vib} 分子が調和振動子であるとする、すなわち2個の原子間にはバネ常数 κ で表わされる力で結ばれている分子内ポテンシャルをもつとすると、

$$\epsilon_{vib} = \left(v + \frac{1}{2}\right) h\nu \quad (2.3)$$

ここに v は振動エネルギー・モードに対する量子数で、零または正の整数であり、 ν は分子固有の振動数で、 $\nu = (1/2\pi) \sqrt{\kappa/\bar{m}}$ 、かつ $(1/2)h\nu$ は零点エネルギーである。このように振動エネルギー準位は1量子エネルギー $h\nu$ の等間隔エネルギー準位をもつ。しかし実際には振動エネルギー準位の高いほどその間隔は狭くなり、いわゆる非調和性の効果が顕著になるが、ここでは調和振動子の仮定の下で進むことにする。

さらに高温の気体では電子励起エネルギー準位 ϵ_{elec} を考えなければならないが、ここで取り扱っている温度範囲では問題とならない。

さて分子構造定数のデータから窒素分子を例にとって上の三つのエネルギー準位の1量子エネルギー間隔の比を調べると、

$$\frac{h^2}{8ml^2} : \frac{h^2}{8\pi^2 I} : h\nu = 0.697 \times 10^{-8} : 0.451 \times 10^{-3} : 1$$

となって、分子振動エネルギー準位間隔から見ると、並進、回転のエネルギー準位の間隔はほとんど連続とみなされるほど狭いのである(第2図)。

3. 平衡気体の熱力学的性質⁶⁾⁻⁹⁾

気体分子は常に互いに衝突し、分子のもつエネルギーを交換しながら、全体として気体は平衡を保っている。前節の分子の量子化された、不連続なエネルギー準位への分子の配分の方法はもっとも確率の大きい条件から決まることが統計熱力学から示される。そしてこ

* 昭和57年3月12日原稿受理 A Topic of Fluid Dynamics—Dynamics of Real Gases

** 愛知工業大学機械工学科 Goro KAMIMOTO

第1図 二原子分子のエネルギー・モード

第2図 二原子分子のエネルギー単位

の分子の配分の統計的取扱の中で、次の分配関数 Z が定義される。

$$Z = \sum_j g_j e^{-\epsilon_j/kT} \quad (3.1)$$

ここに添字 j は前節に述べた各エネルギー・モードに対する量子数 (n_x, n_y, n_z), J および v に対応している。そして g_j はおのおののエネルギー・モードに対して同じエネルギー単位の現われる数、すなわち縮退数であり、 k はボルツマン常数で、 $1.380 \times 10^{-16} \text{ erg} \cdot \text{K}^{-1}$ の値をもっている。よって二原子分子の場合、分配関数は次のように表わされ、

$$Z = \sum_j g_j e^{-(\epsilon_{tr} + \epsilon_{rot} + \epsilon_{vib})/kT} \equiv Z_{tr} \cdot Z_{rot} \cdot Z_{vib} \quad (3.2)$$

並進、回転および振動のエネルギー単位に対する各分配関数の積である。そして2章の(2.1), (2.2), (2.3)式を用いて計算すると、

$$\left. \begin{aligned} Z_{tr} &= \frac{(2\pi mkT)^{3/2}}{h^3} V \\ Z_{rot} &= \frac{8\pi^2 I kT}{h^2} \equiv \frac{T}{\theta_{rot}} \\ Z_{vib} &= \frac{e^{\theta_{vib}/2T}}{1 - e^{-\theta_{vib}/T}} \end{aligned} \right\} \quad (3.3)$$

であって、ここに $\theta_{rot} \equiv h^2/8\pi^2 I k$ は回転特性温度、 $\theta_{vib} = h\nu/k \equiv \theta_v$ は振動特性温度といわれる。そして V は気体の体積、 T はこの平衡気体の温度である。種々の気体についてこれらの特性温度を示すと、次の表のようである。

第3図 分子振動の定積比熱への寄与

気体	H ₂	N ₂	O ₂	CO	NO	Cl ₂	Br ₂
$\theta_{rot} (^{\circ}\text{K})$	87.5	2.88	2.08	2.78	2.45	0.346	0.116
$\theta_{vib} (^{\circ}\text{K})$	6,382	3,416	2,289	3,143	2,758	831	468

この分配関数は気体分子などの微視的性質から気体全体の巨視的性質への橋渡しの役目をするものであって、たとえば気体の単位質量あたりの内部エネルギー e は、 N 個の分子からなる気体全体の分配関数 $Z (= Z^N/N!)$ を用いて、統計熱力学によって次のように

$$e = RT^2 \frac{\partial}{\partial T} (\ln Z) \quad (3.4)$$

与えられる。ここに R は気体常数である。よって内部エネルギー e は各エネルギー・モードに対して計算され、

$$\begin{aligned} e &= e_{tr} + e_{rot} + e_{vib} \\ &= \frac{3}{2} RT + RT + R\theta_v \left[\frac{1}{2} + (e^{\theta_v/T} - 1)^{-1} \right] \end{aligned} \quad (3.5)$$

かつ定積、定圧比熱 C_v , C_p は次のように求まる。

$$C_v = \frac{5}{2} R + R(\theta_v/T)^2 \frac{e^{\theta_v/T}}{(e^{\theta_v/T} - 1)^2} \quad (3.6)$$

$$C_p = \frac{7}{2} R + R(\theta_v/T)^2 \frac{e^{\theta_v/T}}{(e^{\theta_v/T} - 1)^2} \quad (3.7)$$

かつ

$$\gamma = \frac{C_p}{C_v} = \frac{7 + 2(\theta_v/T)^2 e^{\theta_v/T} / (e^{\theta_v/T} - 1)^2}{5 + 2(\theta_v/T)^2 e^{\theta_v/T} / (e^{\theta_v/T} - 1)^2} \quad (3.8)$$

となり、この比熱の比 γ は、温度の低いとき ($T \ll \theta_v$) $\gamma = 7/5 = 1.4$ となり、温度が高いときは、 $C_{vib}/R \rightarrow 1$ となって、 $C_p = (9/2)R$, $\gamma = 9/7 = 1.276$ となる。このように分子振動の比熱への寄与は温度とともに大きくなる (第3図)。

このような分子振動を伴う高温気体のラバール・ノズル内の超音速流れを平衡流れとして取り扱って見よう。ノズル上流の岐点状態量には添字0をつけ、スロート部の量には添字*をつけて、ノズル内の任意の点の圧力 p , 流れのマッハ数 M およびノズル断面積 A を温度 T の関数として求めると、

$$\frac{p}{p_0} = \left(\frac{T}{T_0} \right)^{\gamma/2} \left(\frac{1 - e^{-\theta_v/T_0}}{1 - e^{-\theta_v/T}} \right) \exp \left[\frac{\theta_v/T}{e^{\theta_v/T} - 1} \right]$$

$$-\frac{\theta_v/T_0}{e^{\theta_v/T_0}-1}] \quad (3.9)$$

$$M^2 = \frac{v^2}{a^2} = \frac{7}{\gamma} \left(\frac{T_0 \theta_v}{T} - 1 \right) + \frac{2\theta_v}{\gamma T} \left(\frac{1}{e^{\theta_v/T}-1} - \frac{1}{e^{\theta_v/T_0}-1} \right) \quad (3.10)$$

$$\frac{A}{A^*} = \frac{1}{M} \sqrt{\frac{\gamma^*}{\gamma}} \sqrt{\frac{T}{T_0}} \frac{\theta_v}{\theta_v T^*} \frac{p^*}{p_0} \frac{p}{p} \quad (3.11)$$

ここに u は流速, a は音速で次のごとく与えられる.

$$\frac{a}{a_0} = \sqrt{\frac{\gamma}{\gamma_0} \frac{T}{T_0} \frac{\theta_v}{\theta_v T_0}} \quad (3.12)$$

かくして高温の窒素気体 ($\theta_v=3,390^\circ\text{K}$) についてノズル形状 A/A^* を与えて, 種々の岐点温度比 (T_0/θ_v) の下に $p/p_0 \sim M$, $A/A^* \sim M$ の曲線が数値計算によって求められる. しかし実在の気体ではこの結果は物理的に正しくない. つまり気体分子は互いに衝突し, その並進, 回転および振動のエネルギーの交換を行っている. これらのエネルギー交換のうち, 前者の二つのエネルギー交換は, 2章の終りに示したように, それらのエネルギー単位間隔はきわめて狭く, したがって次章に示すようにエネルギー移動の速さもきわめて早いので, このノズルの広がり (A/A^*) に応じて流れのいたるところで, この二つのエネルギー・モードは常に平衡を保つと考えてよい. しかし分子の振動エネルギーの交換にはかなり長い時間が必要である. したがって分子の振動エネルギーは (3.5) 式の右辺の第3項の示すように, 上記の並進・回転のエネルギーを与える平衡温度 T では定義されない. したがってこの非平衡エネルギー e_v は非平衡振動温度 T_v を用いて次の式のように定義する.

$$e_v = R\theta_v \left[\frac{1}{2} + (e^{\theta_v/T_v} - 1)^{-1} \right] \quad (3.13)$$

しかしこの分子振動エネルギーの式は気体の平衡状態の下で成り立つボルツマン統計 (気体論ではマックスウェル分布に相当する) の仮定の下に導いたものである点に注目しよう.

一般に次章に述べる分子衝突による振動エネルギーの移動の速さは緩和時間で定義されるが, この緩和時間がノズル内の流れの通過時間 (一般にはノズル流れに限らず流れの流体力学的特性時間) と同程度またはそれ以上のとき, 上記の非平衡流れが問題となる.

4. 分子衝突におけるエネルギー移動⁽¹⁰⁾⁻⁽¹³⁾

まず二原子分子の場合について述べよう. 分子のもつ振動エネルギーが分子衝突によって移動する速さは以下に示す緩和時間 τ によって定義される. いま測定しようとする気体のもつエネルギー $E(t)$ は次の緩和方程式で与えられる.

第4図 分子衝突におけるエネルギー移動

$$\frac{dE(t)}{dt} = \frac{1}{\tau} [E^0 - E(t)] \quad (4.1)$$

ここに E^0 は衝突後の平衡状態のエネルギーであり, τ は緩和時間であって, 次のように与えられる. すなわち衝突開始は ($t=0$) より測って $t=\tau$ の時刻において $E(t) = E^0(1 - e^{-1})$ となる時間であって (第4図),

$$\tau = E^0 \left/ \left(\frac{dE}{dt} \right)_{t=0} \right. \quad (4.2)$$

で定義される. そして分子の数密度を n とすると, $E = n\varepsilon$ で, 単位体積あたりのエネルギーを表わす.

この (4.1) 式の緩和方程式は, 二原子分子の調和振動子の仮定の下に各エネルギー単位間に詳細釣り合いの原理を用いて理論的に導かれたもので, これをランダウ・テラーの式という. 一般に分子衝突による分子間エネルギー移動において, 分子のもつ外部エネルギー (並進エネルギーのことであるが, 回転エネルギーを含めることが多い) のみの移動がおこる場合, この衝突を弾性衝突といい, 内部エネルギー (振動, 電子励起エネルギー) の移動がおこる場合, これを非弾性衝突という. そして (4.2) 式に定義された緩和時間は, 閃光法, ショック・チューブ技術, 超音波法のほか, 最近ではレーザーを利用して測定されている.

さて以下に各種のエネルギー移動の緩和時間について簡単に述べよう.

4.1 並進エネルギー移動の緩和時間 τ_{tr} 分子 A が分子 B に対して相対速度 w_{AB} で衝突するとき, 分子は剛体球で, 共線衝突を行い, かつ分子の相対速度はマックスウェルの速度分布に従うとする. 分子 A, B の質量を m_A, m_B とし, 分子 A の数密度を n_A とすると, (4.2) 式から

$$\tau_{tr} = \frac{3}{4} \frac{(m_A + m_B)^2}{4m_A m_B} \frac{1}{\theta} \quad (4.3)$$

となる. ここに θ は A, B 分子の衝突回数で, $\theta = n_B \cdot \pi d^2 \cdot \bar{c} = 2d^2 \cdot n_B (2\pi kT/m_B)^{1/2}$ で与えられ, $\bar{c}$ は分子 B の平均分子速度, d は分子直径, n_B は B 分子の数密度である. そして同種分子の衝突のときは, $m_A = m_B$ で,

$$\tau_{tr} = \frac{3}{4} \frac{1}{\theta} = \frac{3}{4} \tau_0 \quad (4.4)$$

となる. この場合の緩和時間 τ_{tr} は気体の平均衝突時間 τ_0 のオーダーである. 具体的には, 600°K の $\text{N}_2\text{-N}_2$

衝突では, $\tau_0 = 3 \times 10^{-8}$ 秒, 288°K , $\text{O}_2\text{-O}_2$ では 4×10^{-8} 秒, $\text{O}_2\text{-H}_2$, 288°K では 5×10^{-5} 秒の大きさである。

4.2 回転エネルギー移動の緩和時間 τ_{rot} 二原子分子 B-C に他の分子 A が衝突して, もっとも回転エネルギーの移動しやすい方向の場合, (i) の場合の計算結果を用いて

$$\tau_{\text{rot}} \geq \tau_{\text{tr}} \quad (4.5)$$

が導かれる。具体的には室温において $\text{O}_2 + \text{N}_2$ の場合, $\tau_{\text{rot}} \approx 5\tau_0$, H_2 の場合 $\tau_{\text{rot}} \approx 300\tau_0$, D_2 の場合 $\approx 200\tau_0$ のオーダーである。

4.3 振動エネルギー移動の緩和時間 τ_{vib} 振動エネルギー移動の一つのモデルとして, 単原子分子 A の熱浴中に二原子分子 B-C があって, しかもこれらの分子が共線衝突を行う場合について考えよう (熱浴というのは単原子分子気体中に二原子分子が希釈されている状態をいう)。二原子分子は調和振動子であるとし, 分子 A と分子 B-C との間に次のような短距離斥力ポテンシャル $U(x)$ が働くものとする。

$$U(x) = U_0 e^{-x/l} \quad (4.6)$$

ここに l はポテンシャルの大きさが U_0/e となる距離で, このポテンシャルの影響の範囲を示す助変数で, $l = 0.2 \sim 0.5 \text{ \AA}$ の大きさをもつ。この場合 $l = 0$ とおくと, この場合の衝突は非断熱衝突 (または強い衝突) といい, $l \neq 0$ の場合は断熱衝突 (弱い衝突) といふ。

いま断熱衝突の場合, B-C 分子が振動エネルギー準位の上位または下位へ移動する確率すなわち励起または失活する確率 $P(w)$ を次のように表わす。

$$P(w) = P_0 \exp(-2\pi\omega l/w) \quad (4.7)$$

ここに P_0 は非断熱衝突の場合の確率, $\omega (=2\pi\nu)$ は振動数 ν の分子振動の角速度であり, $2\pi\omega l/w$ は衝突の柔らかさを表わす助変数である。いま衝突分子はマックスウエルの速度分布則に従うとして, 平均確率 $\langle P \rangle$ を求めると,

$$\langle P \rangle = P_0 \left(\frac{\pi \bar{\epsilon}}{6kT} \right)^{1/2} \exp \left\{ -\frac{3}{2} \left(\frac{\bar{\epsilon}}{kT} \right)^{1/3} \right\} \quad (4.8)$$

で与えられ, ここに $\bar{\epsilon} = \bar{m}(2\pi\omega)^2$, $\bar{m}$ はこの衝突系の換算質量で, $\bar{m} = m_A(m_B + m_C)/(m_A + m_B + m_C)$, かつ P_0 は未知ではあるが,

$$\log \langle P \rangle \propto -T^{-1/3} \quad (4.9)$$

の形で与えられる。これはランダウ・テラーの理論¹⁴⁾として知られている。いま $\langle P \rangle$ の確率のうち, 振動エネルギー準位の第1準位 ($v=1$) より基底準位 ($v=0$) への失活の確率 $\langle P_{10} \rangle$ を求めると,

$$\langle P_{10} \rangle = e^{-3x} x = \left(\frac{\pi^2 \bar{m} \omega^2 l^2}{2kT} \right)^{1/3} \quad (4.10)$$

かつ

$$\tau_{\text{vib}} = \frac{1}{\theta \langle P_{10} \rangle \{1 - \exp(-h\nu/kT)\}} \quad (4.11)$$

が求められる。

ここに θ は衝突回数で, $\theta = 2\pi d^2(2\pi kT/\bar{m})^{1/2}$ である。よって振動緩和時間 τ_{vib} は (4.11) 式から

$$\log(p \cdot \tau_{\text{vib}}) \propto -T^{-1/3} \quad (4.12)$$

の形で与えられ, (4.10) 式の失活確率 $\langle P_{10} \rangle$ または (4.12) 式の振動緩和時間 τ_{vib} と気体の圧力 p との積はその対数目盛をとり, 温度 T について $T^{-1/3}$ の目盛に対して測定値がプロットされる。このような整理の仕方をランダウ・テラー・プロットという。多くの気体について室温での x の値は $5 \sim 10$ の範囲にあり, また $\langle P_{10} \rangle$ の値の例としては, $\text{O}_2\text{-O}_2$ の場合, 280°K で 10^{-8} , $2,000^\circ\text{K}$ で 10^{-4} , $3,000^\circ\text{K}$ で 10^{-3} であり, $\text{N}_2\text{-N}_2$ の場合, 280°K で 10^{-8} , $\text{CO}_2\text{-CO}_2$ の場合, 280°K で 10^{-5} のオーダーである。したがって振動緩和時間 τ_{vib} は温度の上昇とともに長くなり, 多くの二原子気体についての実験値によると,

$$\tau_{\text{vib}} \gg \tau_{\text{rot}} \geq \tau_{\text{tr}} \quad (4.13)$$

である。かくして3章終りに述べたように, 超音速ノズル内の振動緩和流れは非平衡流れとなることがわかる。

以上二原子分子の振動エネルギー移動の緩和時間 τ_{vib} についての一理論を紹介したが, 簡単な分子間の非弾性衝突における振動エネルギー移動の理論には, ラップ・カッサル¹⁵⁾の詳しい展望がある。またこれらの理論的取扱いは, (1) 古典理論, (2) 半古典理論, (3) 量子力学的計算法がある。古典理論においては, 振動子を古典力学的に取り扱い, すなわちエネルギー準位は連続とする多くの研究報告^{16), 17)}があり, 半古典理論では, 振動子を不連続なエネルギー準位をもつ量子力学系として取り扱い, 入射分子は古典的に取り扱っている。この場合には第1次振動近似法¹⁸⁾ (FOPA), 第 N 次振動近似法¹⁹⁾ (NOPA), 線形ポテンシャルによる厳密解法²⁰⁾, エネルギー保存の半古典的方法などがある。さらに量子力学的計算法としても第1次歪波動関数法²¹⁾ (FODWA), グリーン関数を用いた平面波動厳密解²²⁾などがある。

上に述べたランダウ・テラーの理論による (4.7) 式の短距離斥力ポテンシャルを他の形で表わした場合の並進-振動エネルギー移動の理論²³⁾のほか, もっと厳密にモーゼ型ポテンシャルを用いた計算法²⁴⁾, レナード・ジョーンズ・ポテンシャルと接続させた SSH 理論²⁵⁾などが有名である。

以上並進-振動エネルギー移動のほか, 分子の回転エネルギー・モードの振動励起への寄与の研究²⁶⁾⁻²⁸⁾, さらに振動-振動エネルギー移動の理論²⁹⁾⁻³⁵⁾などがあ

第5図 CO₂ 分子の三つの振動モード

る。また振動エネルギーの近共鳴移動の研究³⁶⁾のほか、分子振動エネルギー移動に及ぼす非調和性の影響³⁷⁾も論じられている。

次に三原子分子における振動緩和³⁸⁾について述べよう。三原子分子には (i) 共線対称型 (たとえば O=C=O), (ii) 非共線対称型 (H-O-H, D-O-D, H-S-H など), (iii) 共線非対称型 (O=C=S, N≡N=O) の三つがあって、二原子分子に比べてその構造は複雑である。一般に多原子分子内の振動モードの数は、原子の数を N とすると、 $3N-6$ (対称型では $3N-5$) 個で与えられるから、炭酸ガス分子 CO₂ の場合、分子内の振動モードは 4 である。すなわち、(1) 対称伸張モード、(2) 二つの曲げモード、および (3) 非対称伸張モードの四つのモードであって、それぞれの振動数を ν_1, ν_2, ν_3 と表わされる。そしてこの振動数 ν_i ($i=1, 2, 3$) に対してこれを光速 c で割って波数 (cm^{-1}) で表わすことが多い (第5図)。

三原子分子	$\omega_1 = \nu_1/c$	$\omega_2 = \nu_2/c$	$\omega_3 = \nu_3/c$
CO ₂	1388	667	2349
CS ₂	660	397	1523
H ₂ O	3652	1595	3756
NO ₂	1320	648	1621

これら三原子分子の振動緩和^{39)~43)}については、二原子分子の場合に比べて理論⁴⁴⁾は少なく、実験の結果はランダウ・テラー・プロットで整理されて示されている現状である。

5. 分子振動緩和を伴う二原子分子気体の非平衡流れ

4章の二原子分子の振動緩和を伴う高温気体の衝撃波内の圧縮流れおよび超音速ノズル内の膨張流れについて述べよう。

(i) 衝撃波における振動非平衡流れ: 弱い衝撃波の場合には、詳細に教科書^{45), 46)}、報告⁴⁷⁾があり、また強い衝撃波の場合についても論文⁴⁸⁾が発表されている。

(ii) 超音速ノズルにおける振動非平衡流れ^{49)~51)}: 超音速ノズル流れにおいて、ノズル軸に沿うて x 軸をとり、ノズル断面積を A 、かつ並進、回転の分子のエ

第6図 超音速ノズル内の非平衡温度分布

ネルギ・モードは前に述べたように、恒に平衡にあるとし、その平衡温度を T とすると、気体の状態方程式、質量、運動量およびエネルギー保存の式から

$$\frac{1}{\rho} \frac{d\rho}{dx} = \frac{1}{\rho} \frac{d\rho}{dx} + \frac{1}{T} \frac{dT}{dx} \quad (5.1)$$

$$\frac{1}{\rho} \frac{d\rho}{dx} + \frac{1}{A} \frac{dA}{dx} + \frac{1}{u} \frac{du}{dx} = 0 \quad (5.2)$$

$$\rho u \frac{du}{dx} = -\frac{dp}{dx} \quad (5.3)$$

$$C_v \frac{dT}{dx} + u \frac{du}{dx} + \frac{de_v}{dx} = 0 \quad (5.4)$$

ここに e_v は振動エネルギー・モードに対する非平衡内部エネルギーで、非平衡温度 T_v を用いて

$$e_v = \frac{R\theta_v}{e^{\theta_v/T_v} - 1} \quad (5.5)$$

と表わす。ここに (3.13) 式中の零点エネルギーを省略している。よって分子振動の緩和方程式は

$$\frac{de_v}{dx} = \frac{e_v^0 - e_v}{L}, \quad L \equiv \tau \cdot u \quad (5.6)$$

と表わされる。ここに e_v^0 は平衡状態の振動エネルギー、 L ($\equiv \tau u$) はノズルの特性長さという。

いま気体は空気 (O₂: 20%, N₂: 80%) とし、酸素 O₂、窒素 N₂ における緩和時間の測定値から、空気に対して

$$\tau \cdot p = 1.402 \times 10^{-4} \exp(-T/4,011) \quad (5.7)$$

が得られる。ここに $\tau \cdot p$ は $\mu\text{sec} \cdot \text{atm}$ 、 T は $^{\circ}\text{K}$ で表わす。そして岐点圧力 $p_0 = 281.2 \text{ kg/cm}^2 \text{ abs.}$ 、 $T_0 = 2,000^{\circ}\text{K}$ かつノズル出口面積比 $A_0/A^* = 536$ の場合について、ノズル面積比 A/A^* に対する平衡温度 T と振動温度 T_v との変化が計算されている。前者の平衡温度 T のノズル下流への急激な降下に対して、後者の振動温度 T_v はノズル・スロート直下流からほぼ一定となり、いわゆる非平衡流れとなって流れ去る (第6図)。

6. 分子振動緩和を伴う三原子分子混合気の非平衡流

前節と同様に、 $\text{CO}_2\text{-N}_2\text{-He}$ 混合気が衝撃波加熱されて、超音速ノズル内を振動緩和を伴いながら流れる場合を考えよう。4章に述べたように、 CO_2 分子は三つの振動モード ν_1, ν_2, ν_3 をもつが、これらのエネルギー準位を表すのに、それぞれ (100), (010), (001) のように、0は基底準位、1は $\nu_i=1$ の第1エネルギー準位を表す。したがって (020) は曲げモード ν_2 の第2エネルギー準位を表す。また N_2 分子は二原子分子振動モードをもち、ここでは振動第一エネルギー準位 ($\nu=1$) のみが問題となる。さらに He は単原子分子であるから、それ自身振動モードはもたないが、他の分子との衝突によってその分子のもつ種々の振動エネルギー準位を励起・失活させる。このようにこの混合気内では、3種の分子は互いに衝突し、その衝突相互間において、並進・回転および振動のエネルギーの移動がおこる。このエネルギー移動のうちきわめて早い緩和時間をもつ分子衝突過程は、ノズル内の流れとともに平衡状態となるので、このような分子衝突過程はここでは問題としない。問題となる分子衝突過程を、エネルギー移動の仕方つまり並進-振動、振動-振動（これらをそれぞれ T-V, V-V と表す）過程に分けて列挙すると、次のものが挙げられる（第7図）。

(1) 分子間 T-V 過程

(2) 分子間 V-V 過程

(3) 分子内 V-V 過程

ここに X は衝突の第三体で、 $\text{CO}_2, \text{N}_2, \text{He}$ のいずれの分子でもよい。また右辺の数字は各衝突過程中のエネルギー準位の変化の大きさを波数で表わしたものである。またこのような混合気に含まれやすい不純物 (H_2O^{522} , O_2 分子など) による効果を考えると、もっと多くのエネルギー移動の過程を加える必要がある。

第7図 $\text{CO}_2\text{-N}_2$ 混合気内の分子振動エネルギー移動

第8図 $\text{CO}_2\text{-N}_2$ 混合気内の2モード仮定

以上の分子衝突による振動エネルギー移動過程のうち、(6.1)式は CO_2 分子の曲のモード ν_2 の最低エネルギー準位間のエネルギー移動を表わしており、(6.5)式の V-V 過程はフェルミ共鳴準位にある、きわめて急激な移動過程であり、(6.4)式の V-V 過程は分子内エネルギー共鳴過程である。また (6.3) 式の分子間 V-V 過程はきわめて近接した振動エネルギー準位間の近共鳴エネルギー移動で^{53), 54)}、きわめて早い移動過程を表わしている。したがって図に示すように、2モード混合気モデル I, II で表わして、I, II モード間の振動エネルギー移動の緩和時間を τ_a , II, I モードと基底状態との間のそれらの緩和時間をそれぞれ τ_b, τ_c とすると（第8図）。

$$\frac{1}{\tau_a} = \frac{\phi_{\text{CO}_2}}{(\tau_a)_{\text{CO}_2-\text{CO}_2}} + \frac{\phi_{\text{N}_2}}{(\tau_a)_{\text{CO}_2-\text{N}_2}} + \frac{\phi_{\text{He}}}{(\tau_a)_{\text{CO}_2-\text{He}}} \quad (6.8)$$

$$\frac{1}{\tau_b} = \frac{\phi_{\text{CO}_2}}{(\tau_b)_{\text{N}_2-\text{CO}_2}} + \frac{\phi_{\text{N}_2}}{(\tau_b)_{\text{N}_2-\text{N}_2}} + \frac{\phi_{\text{He}}}{(\tau_b)_{\text{N}_2-\text{He}}} \quad (6.9)$$

$$\frac{1}{\tau_c} = \frac{\phi_{\text{CO}_2}}{(\tau_c)_{\text{CO}_2-\text{CO}_2}} + \frac{\phi_{\text{N}_2}}{(\tau_c)_{\text{CO}_2-\text{N}_2}} + \frac{\phi_{\text{He}}}{(\tau_c)_{\text{CO}_2-\text{He}}} \quad (6.10)$$

第9図 CO₂-N₂ 混合気内の振動緩和時間のランダー・ウ・テラー・プロット

ここに ϕ は混合気各成分のモル比を表わしている。そして種々の衝突分子間の振動緩和時間 $(\tau_i)_{m-n}$ ($i: a, b, c, m, n: \text{CO}_2, \text{N}_2, \text{He}$) の測定値は、それぞれ

$$\begin{aligned} (\tau_a)_{\text{CO}_2-\text{N}_2} \cdot p &= 1.3 \times 10^5 (T^{-1/3})^{4.9} \\ (\tau_a)_{\text{CO}_2-\text{CO}_2} \cdot p &= 0.27 [(\tau_a)_{\text{CO}_2-\text{N}_2} \cdot p] \\ (\tau_a)_{\text{CO}_2-\text{He}} \cdot p &= (\tau_a)_{\text{CO}_2-\text{N}_2} \cdot p \\ \log[(\tau_b)_{\text{N}_2-\text{N}_2} \cdot p] &= 9.3(T^{-1/3}) - 4.61 \\ (\tau_b)_{\text{N}_2-\text{CO}_2} \cdot p &= (\tau_b)_{\text{N}_2-\text{N}_2} \cdot p \\ (\tau_b)_{\text{N}_2-\text{He}} \cdot p &= 6.07(T^{-1/3}) - 4.168 \\ \log[(\tau_c)_{\text{CO}_2-\text{CO}_2} \cdot p] &= 17.8(T^{-1/3}) - 1.808 \end{aligned}$$

$$[(\tau_a)_{\text{CO}_2-\text{N}_2} \cdot p] = \frac{1}{8} [(\tau_c)_{\text{CO}_2-\text{CO}_2} \cdot p]$$

$$\log[(\tau_c)_{\text{CO}_2-\text{He}} \cdot p] = 5.76(T^{-1/3}) - 1.297 \quad (6.11)$$

である (第9図)。

前節の超音速ノズル内の流れは定常流れとして、これを R-K-G 法で数値計算しているが、ここでは非定常流れの三つの保存則の式と状態方程式:

$$\frac{\partial \rho}{\partial t} = -\frac{1}{A} \frac{\partial(\rho u A)}{\partial x} \quad (6.12)$$

$$\frac{\partial u}{\partial t} = -\left[\frac{1}{\rho} \frac{\partial p}{\partial x} + u \frac{\partial u}{\partial x} \right] \quad (6.13)$$

$$\frac{\partial e}{\partial t} = -\left[\frac{p}{\rho} \frac{\partial u}{\partial x} + u \frac{\partial \log A}{\partial x} \right] + u \frac{\partial e}{\partial x} \quad (6.14)$$

$$p = \rho R T \quad (6.15)$$

および各モード ($j = \text{I, II}$) についての非平衡量 q_j の保存の式^{55), 56)}:

$$\frac{\partial q_j}{\partial t} = \omega_j(\rho, T, q_j) - u \frac{\partial q_j}{\partial x}, \quad j = \text{I, II} \quad (6.16)$$

が成り立つ。ここに非平衡量としては、分子の振動エネルギー ev であるから、 $q_{\text{I}} = (ev)_{\text{I}}$, $q_{\text{II}} = (ev)_{\text{II}}$ である。よって

$$\left. \begin{aligned} \dot{\omega}_{\text{I}} &= \frac{d(ev)_{\text{I}}}{dt} = \frac{1}{\tau_{\text{I}}} (ev_{\text{I}}^0 - ev_{\text{I}}) \\ \dot{\omega}_{\text{II}} &= \frac{d(ev)_{\text{II}}}{dt} = \frac{1}{\tau_{\text{II}}} (ev_{\text{II}}^0 - ev_{\text{II}}) \end{aligned} \right\} \quad (6.17)$$

であり、ここに $ev_{\text{I}} \equiv (ev_{\text{Ib}})_{\text{I}}$, $ev_{\text{II}} \equiv (ev_{\text{Ib}})_{\text{II}}$ はそれぞれ

$$\left. \begin{aligned} ev_{\text{I}} &= \alpha_{\text{CO}_2} \cdot R_{\text{CO}_2} \left\{ \frac{h\nu_{\text{I}}/k}{\exp(h\nu_{\text{I}}/kT_{\text{VI}}) - 1} + \frac{2h\nu_{\text{I}}/k}{\exp(h\nu_{\text{I}}/kT_{\text{VI}}) - 1} \right\} \\ ev_{\text{II}} &= \alpha_{\text{CO}_2} \cdot R_{\text{CO}_2} \cdot \frac{h\nu_{\text{II}}/k}{\exp(h\nu_{\text{II}}/kT_{\text{VII}}) - 1} + \alpha_{\text{N}_2} R_{\text{N}_2} \cdot \frac{h\nu_{\text{II}}/k}{\exp(h\nu_{\text{II}}/kT_{\text{VII}}) - 1} \end{aligned} \right\} \quad (6.18)$$

で与えられる。ここに α_{CO_2} , α_{N_2} はそれぞれ CO₂, N₂ の質量比, R_{CO_2} , R_{N_2} はそれぞれのガス常数である。そして T_{VI} , T_{VII} はモード I, II の混合気非平衡振動温度を表わし、緩和時間 τ_{I} , τ_{II} は (6.8, 9, 10) 式に与えた緩和時間 τ_a , τ_b , τ_c との間に次の関係がある。

$$\tau_{\text{I}} = \tau_c, \quad \frac{\phi_{\text{CO}_2} + \phi_{\text{N}_2}}{\tau_{\text{II}}} = \frac{\phi_{\text{CO}_2}}{\tau_a} + \frac{\phi_{\text{N}_2}}{\tau_b} \quad (6.19)$$

以上の式を用いて、岐点状態 (岐点圧力 p_0 , 岐点温度 T_0)、ノズル形状、混合気成分比を与え、 $t=0$ における初期値から適当な時間間隔 Δt の下に出発して、定常状態に落ち着くまで数値計算する方法; いわゆる時間依存法 (T-D 法) によって非平衡流れを解析することができる。一つの計算例は次章に示そう。

7. CO₂ 系ガス・ダイナミック・レーザ (GDL) のレーザ・キャビティ内の流れ^{57), 58)}

6章の CO₂ 系混合気超音速ノズル内の振動緩和を伴う流れは、5章の二原子分子気体の場合と同様に、非平衡振動温度 T_{VI} , T_{VII} はもちろん平衡温度 T とは異なる。しかしもっと重要なことは、適当な混合比の気体を用い、適当な岐点状態の下に、適当な形状の超音速ノズル内を用いると、ノズル下流にレーザ発振の可能性があることが見いだされた。ここでまずレーザ発振の条件について説明しよう。

量子化されたエネルギー単位 ϵ_i に配分される粒子の数 N_i は、統計熱力学によると、熱力学的確率のもととも大きい状態に落ち着き、統計的重み (縮退数 g_i) をつけて次のごとく与えられる。

$$N_i = g_i [B \exp(\epsilon_i/kT)]^{-1} = g_i \frac{N}{Z} \exp(-\epsilon_i/kT) \quad (7.1)$$

ここに B はある常数で、 $B = Z/N$ である。これはすでに述べたマックスウェル・ボルツマン統計といわれ

第10図 エネルギー準位間の粒子数と光増幅との関係

る。いま j 番目の低いエネルギー準位 $\epsilon_j (< \epsilon_i)$ にある粒子数を N_j とすると、

$$\frac{N_i}{N_j} = \frac{g_i}{g_j} \exp\left(-\frac{(\epsilon_i - \epsilon_j)}{kT}\right) = \frac{g_i}{g_j} \exp\left(-\frac{\Delta\epsilon}{kT}\right) \quad (7.2)$$

ここに $\Delta\epsilon = \epsilon_i - \epsilon_j$ である。普通 $g_i = g_j$ であるから、 $N_i < N_j$ である。つまりエネルギー準位の高いほうにある粒子の数が少ないのが自然である。しかし $N_i > N_j$ という現象が上の流れの中に生じたとすると、 $\Delta\epsilon$, k はともに正の数値をもつから、温度 T は負となり、この状態は負の温度の下にあるという。また粒子数からいえば数密度反転ともいわれる。

さて気体（一般には物質）のなかに、ある波長の光を透過させると、光の強度 I は入射光の強度を I_0 とすると、ランバート・ベールの法則によって

$$I = I_0 e^{-\kappa l} \quad (7.3)$$

で与えられ、光は媒質に吸収され、指数関数的に減小する。ここで l は光の進んだ距離、 κ はこの媒質の吸収係数である。そしてこの吸収係数 κ は、この気体の分子のエネルギー準位の下にある数を単位体積あたり N_j 、上の方の準位にある数を N_i とし、上下の準位のエネルギー差に相当する光子 $h\nu$ が入射したとすると、

$$\kappa = \frac{h\nu}{c} B_{ij} (N_j - N_i) \quad (7.4)$$

ここに c は光速、 B_{ij} は誘導吸収（放射）確率である。ここで (7.2) 式で $N_i > N_j$ の数密度反転がおこると、(7.4) 式の吸収係数は負となり、よって (7.3) 式は $I = I_0 e^{\kappa l}$ となって光は増幅されて、振動数一定の光子数いわれるレーザー光が発振される（第10図）。

さて $\text{CO}_2\text{-N}_2\text{-He}$ 系混合気が衝撃波などによって圧縮加熱され、振動励起状態にある岐点状態のこの混合気が超音速ノズル内を流れる。この流れの中で CO_2 分子の非対称伸張型の分子振動エネルギー準位 (001) にある分子は N_2 分子の振動エネルギーの第一準位 $\text{N}_2(v=1)$ と近共鳴状態にあるので、この分子衝突による近共鳴 $V\text{-}V$ エネルギー移動の確率はきわめて高い。この $\text{N}_2(v=1)$ にある振動励起状態の N_2 分子との衝突によって

第11図 レーザー発振用ノズル

第12図 ノズル下流における数密度反転

(001) 準位への急激なポンピングによって、 CO_2 分子の他の振動準位 (100) (020) における数密度 N_{100} , N_{020} よりも大きい (001) 準位での数密度 N_{001} がノズル下流の膨張流内におこる。すなわち上記の数密度反転がおこり、つまりレーザー発振の条件が与えられることになる。この場合準位 (001) より準位 (100) へのレーザー光は 10.6μ , (001) より (020) へのレーザー光は 9.6μ の波長である。いま前者の 10.6μ のレーザー発振の場合に着目すると、それぞれの準位における数密度は

$$\left. \begin{aligned} N_{001} &= N_{\text{CO}_2} \exp(-h\nu_3/kT_{v,1})/Z_v \\ N_{100} &= N_{\text{CO}_2} \exp(-h\nu_1/kT_{v,1})/Z_v \end{aligned} \right\} \quad (7.5)$$

で与えられ、ここに振動の分配関数 Z_v は次のようである。

$$Z_v = [1 - \exp(-h\nu_1/kT_{v,1})]^{-1} [1 - \exp(-h\nu_2/kT_{v,1})]^{-2} [1 - \exp(-h\nu_3/kT_{v,1})]^{-1}$$

かくしてこのようなノズル流れにおいて

$$N_{001} - N_{100} > 0 \quad (7.6)$$

の条件を満足せれると、ノズル下流のレーザー・キャビティ内に設けた共振器によってレーザー光が外部に放射される（第11図）。

以上 $\text{CO}_2\text{-N}_2$ 系混合気における2モード近似の解析⁵⁹⁾のほかに、4モード解析⁶⁰⁾, 3モード解析⁵⁹⁾が行われた。これらの解析の結果を同一条件の下に、すなわち岐点状態 $T_0 = 1,500^\circ\text{K}$, $p_0 = 10\text{atm}$, かつ CO_2

第13図 数密度反転分布の最適条件

23%, N₂ 77% の混合気に対してノズル形状 ($A=1+4x^2$) をもつノズル内の流れに沿って数密度反転分布 $(N_{001}-N_{100})/N_0$ を数値計算した結果は異なっている (第12図)。このような差は4モード解析では理論計算による緩和時間を用いており、2モード解析では実験結果による緩和時間を、さらに3モード解析ではさらに最近の実験値を用いておるからである。したがってCO₂系GDLに限らず、他のN₂O系GDLなどのレーザ発振条件の決定には、分子衝突による振動エネルギー移動の緩和時間について正確な値の情報が必要である^{61), 62)}。終りにモード解析⁶³⁾によるレーザ発振の最適条件の結果を第13図に示す。

8. 結 言

流れ学の一つの流れとして実在気体力学をここに紹介、展望かつ解説したが、すでに20年以前から始まったもので決して新しい流れでない。この実在気体力学の一つの応用として、GDLを中心に述べた⁶⁴⁾が、最近ではケミカル・レーザ (CL) にも実在気体力学の一つの応用も開かれようとしている。会員諸兄の関心を得られれば幸いと思っている。

参 考 文 献

- VINCENTI, W.G. and KRUGER, C.H., Jr.: Introduction to physical Gas Dynamics, R.F. Krieger Publishing Co., Huntington, New York (1965).
- CLARKE, J.F. and MCCHESENEY, M.: The Dynamics of Real Gases, Butterworth (1964), The Dynamics of Relaxing Gases, Butterworth (1976).
- ROSSI, F.D.: Thermodynamics and Physics of Matter; High Speed Aerodynamics and Jet Propulsion, Vol. 1, Princeton University Press

(1955).

- McCORMACK, F.D. and LAWRENCE, C.: Physical Fluid Dynamics, Academic Press (1973).
- HANNA, M.W.: Quantum Mechanics in Chemistry, Benjamin Inc. (1966).
- MEYER, J.F. and MEYER, M.G.: Statistical Mechanics, John Wiley & Sons Inc., New York (1940).
- MUNSTER, A.: Statistical Thermodynamics, Springer Verlag, Vol. I (1969), Vol. II (1975).
- LEE, J.F. et al.: Statistical Thermodynamics, 2nd. Ed., Addison-Wesley Publishing Co. (1973).
- HOCHSTIM, A.A.: Kinetic Processes in Gases and Plasma, Academic Press (1963).
- COTTELL, T.L. and MCCOUREY, J.C.: Molecular Energy Transfer in Gases, Butterworth (1961).
- TAKAYANAGI, K.: Vibrational and Rotational Transitions in Molecular Collisions, Progr. Theor. Phys. Suppl., Kyoto (1963), 25-1.
- LAMBERT, J.D.: Vibrational and Rotational Relaxation in Gases, Clarendon Press, Oxford (1977).
- YARDLEY, J.T.: Introduction to Molecular Energy Transfer, Academic Press (1980).
- LANDAU, L. and TELLER, E.: Zur Theorie der Schalldispersion; Phys. Z. Sovietunion, Vol. 10 (1936), p. 34.
- RAPP, D. and KASSAL, T.: A Review of the Theory of Vibrational Energy Transfer between Simple Molecules in Non-reactive Collisions, Chemical Review, Vol. 69 (1969).
- RAPP, D.: Complete Classical Theory of Vibrational Energy Exchange, J.C.P., Vol. 32, No. 3 (1960), p. 735.
- PARKER, J.G.: Rotational and Vibrational Relaxation in Diatomic Gases, Phys. of Fluids, Vol. 2 (1959), p. 449.
- RAPP, D. and SHARP, T.E.: Vibrational Energy Transfer in Molecular Collisions involving Large Transition Probabilities, J.C.P. Vol. 38 (1963), p. 2641.
- SHARP, T.E. and RAPP, D.: Evaluation of Approximations used in the Calculation of Excitation of Collisions (I) Vibrational Excitation of Molecules, J.C.P., Vol. 43 (1965), p. 1223.
- KERNER, E.H.: Note on the Forced and Damped Oscillator in Quantum Mechanics, Canadian J. Phys., Vol. 36 (1958), p. 371.
- SECREST, D. and JOHNSON, B.R.: Exact Quantum-Mechanical Calculation of a Colinear Collision of a Particle with a Harmonic Oscillator, J.C.P., Vol. 45 (1965), p. 4556.
- RAPP, D. and KASSAL, T.: Mechanical Calculation of Vibrational Energy Transfer to an Oscillator with a Particle, J.C.P., Vol. 48 (1968), p. 5287.
- TREANOR, C.F.: Vibrational Energy Transfer in High-Energy Collisions, J.C.P., Vol. 34 (1965), p. 532.
- COTTELL, T.L. and REAM, N.: Transition Probability in Molecular Encounter (Part I) Evaluation of Perturbation Integrals, Trans. Faraday Soc., Vol. 51 (1955), p. 159.
- SCHWARTZ, R.N., SLAWSKY, Z.I. and HERZFELD, K.F.: Calculation of Vibrational Relaxation Times in Gases, J.C.P., Vol. 20 (1952), p. 1951.
- BASS, H.F., WINTER, T.G. and EVANS, L.B.: Vi-

- brational and Rotational Relaxation in Sulfur Dioxide, J. C. P., Vol. 54 (1971), p. 644.
- 27) CHEN, H.-Lin and MOORE, C. B.: Vibration-Rotation Energy Transfer in Hydrogen Chloride, J. C. P., Vol. 54 (1971), p. 4072.
 - 28) CHEN, M. Y.-D. and CHEN, H.-Lin: Vibration-to-Rotation Energy Transfer in HBr and DBr Mixtures, J. C. P., Vol. 56 (1972), p. 3315.
 - 29) RAPP, D. and GOLDEN, P. F.: Resonant and Near-Resonant Vibrational-Vibrational Energy Transfer between Molecules in Collision, J. C. P., Vol. 40 (1964), p. 573.
 - 30) KELLEY, J. D.: Vibrational Energy Transfer Processes in Collisions between Diatomic Molecules, J. C. P., Vol. 56 (1971), p. 6108.
 - 31) JEFFERS, W. C. and KELLEY, J. D.: Calculations of V-V Transfer Probabilities in CO-CO Collision, J. C. P., Vol. 55 (1971), p. 4433.
 - 32) CHEN, H.-Lin: Vibrational Relaxation of Hydrogen Bromide in Gaseous Hydrogen Halide Mixture, J. C. P., Vol. 55 (1971), p. 5551.
 - 33) CHEN, H.-Lin: Vibration-to-Vibration Energy Transfer in Hydrogen Bromide Mixture, J. C. P., Vol. 55 (1971), p. 5557.
 - 34) HORN, K. P. and OETTINGER, P. E.: Vibrational Energy Transfer in Diatomic Mixture, J. C. P., Vol. 54 (1971), p. 3040.
 - 35) CHEN, H.-Lin, and MOORE, C. B.: V-V Energy Transfer in Hydrogen Chloride Mixture, J. C. P., Vol. 54 (1971), p. 4080.
 - 36) MAHAN, B. H.: Resonant Transfer of Vibrational Energy in Molecular Collisions, J. C. P., Vol. 46 (1967), p. 98.
 - 37) HSU, C. T. and MAILLIE, F. H.: Vibrational Relaxation of Anharmonic Oscillators with V-V and V-T Energy Exchanges, J. C. P., Vol. 52 (1970), p. 1767.
 - 38) MOELWYN-HUGHES, E. A.: Physical Chemistry (XI) Triatomic Molecules; Raman Effects, Pergamon Press (1961), p. 453.
 - 39) SHIN, H. K.: Intermolecular Vibration-Vibration Energy Transfer in Triatomic Molecules, Chem. Phys. Letters, Vol. 2, No. 8 (1968), p. 629.
 - 40) STEPHENSON, J. C., WOOD, R. E. and MOORE, C. B.: Temperature Dependence of Nearly Resonant Vibrational Energy Transfer in CO₂, J. C. P., Vol. 54 (1971), p. 3097.
 - 41) STEPHENSON, J. C. and MOORE, C. B.: Temperature Dependence of Nearly Resonant Vibrational-Vibrational Energy Transfer in CO₂-Mixture, J. C. P., Vol. 56 (1972), p. 1256.
 - 42) SEERY, D. J.: Intermolecular Energy Transfer in CO₂, J. C. P., Vol. 56 (1972), p. 4714.
 - 43) KAMIMOTO, G. and MATSUI, H.: Vibrational Relaxation of Carbon Dioxide in Argon, J. C. P., Vol. 53 (1970), p. 3990.
 - 44) GRIMOLDI, J. J., ENDRES, P. F. and WILSON, D. J.: Quantum Transition Probabilities for Atom-Triatomic Molecule Collisions, J. C. P., Vol. 50 (1971), p. 3097.
 - 45) ZELDOVICH, Ya.-B. and RAISER, Yu. P.: Physics of Shock Waves and High Temperature Hydrodynamic Phenomena, Vol. I, II, Academic Press (1966).
 - 46) STUPOCHENKO, Ye. V. *et al.*: Relaxation in Shock Waves, Intern. Series of Applied Physics and Engrg., Springer Verlag (1967).
 - 47) JOHANSEN, N. H.: Analysis of Vibrational Regions by means of the RAYLEIGH-LINE Method, J. Fluid Mech., Vol. 10 (1961), p. 25.
 - 48) BLYTHE, P. A.: Comparison of Exact and Approximate Methods for Analysing Vibrational Relaxation Regions, J. Fluid Mech., Vol. 10(1961), p. 33.
 - 49) STOLLERY, J. L., SMITH, J. F. and PARK, C.: The Effects of Vibrational Relaxation Non-Equilibrium in Supersonic Nozzle Flow, The High Temperature Aspects of Hypersonic Flow (1964), p. 49.
 - 50) RICH, J. W. and TREANOR, C. E.: Vibrational Relaxation in Gasdynamic Flow, Annual Reviews of Fluid Mechanics, Vol. II (1970), p. 335.
 - 51) HURLE, I. R., RUSSO, A. L. and HALL, J. G.: Spectroscopic Studies of Vibrational Non-Equilibrium in Supersonic Nozzle Flow, J. C. P., Vol. 40 (1964), p. 2076.
 - 52) SHARMA, R. D.: Vibrational Relaxation of CO₂ by H₂O, J. C. P., Vol. 54 (1971), p. 810.
 - 53) TAYLOR, R. L. and BITTERMAN, S.: Experimental Measurements of the Resonant Vibrational Energy Transfer between ν_2 of CO₂ and N₂, J. C. P., Vol. 50 (1969), p. 1720.
 - 54) OETTINGER, P. E. and HORN, K. P.: Infrared Emission at 2.7 μ from Flowing CO₂-N₂ Mixtures, J. C. P., Vol. 56 (1972), p. 1834.
 - 55) SATO, Y. and TSUCHIYA, S.: Vibrational Relaxation Equations for Polyatomic Gases and its Application to CO₂, J. Phys. Soc. of Japan, Vol. 30 (1971), p. 1467.
 - 56) HEUTZ-AUBERT, M. and TRIPOLI, R.: Rate Equations for the Vibrational Relaxation of CO₂-N₂ or CO₂-Noble Gas Mixture; Application to Comparison of Spectrophone Data with Results from other Experimental Techniques, J. C. P., Vol. 55 (1971), p. 5724.
 - 57) KAMIMOTO, G. and LEN, K. T.: Shock Tube Studies on the CO₂-N₂-He System Gasdynamic Laser; Modern Development in Shock Tube Research; Proc. of the Xth. Intern. Shock Tube Symposium, ed. by KAMIMOTO, G. (1975).
 - 58) KAMIMOTO, G. and LEN, K. T.: Analysis of the Flow in Laser Cavity, Gas-Flow and Chemical Lasers Proc. of the 2nd. Intern. Symp. G. C. L., ed. by WENDT, J. F. (1979).
 - 59) ANDERSON, J. D.: A Time-Dependent Analysis for Vibrational and Chemical Non-Equilibrium Nozzle Flows, AIAA Journal, Vol. 8 (1970), p. 545; Gasdynamic Lasers: An Introduction, Academic Press (1976).
 - 60) BASOV, N. G., MIKHAILOV, V. G., ORAEVSKII, A. N. and SHEGLOV, V. A.: Molecular Population Inversion in the Supersonic Flow of a Binary Gas in a Laval Nozzle, Soviet Phys.-Techn. Phys., Vol. 13, No. 12 (1969), p. 1630.
 - 61) HURLE, I. R., RUSSO, A. L. and HALL, J. G.: Spectroscopic Studies of Vibrational Non-Equilibrium in Supersonic Nozzle Flows, J. C. P., Vol. 40 (1964), p. 2076.
 - 62) TRIPOLI, R. and VINCENTI, W. G.: A Gasdynamic

Model for Coupled Vibrational and Radiative Nonequilibrium in CO_2 with Applications to the Spectrophone, J. C. P., Vol. 55 (1971), p. 2207.

- 63) 松為宏幸, 連 根藤, 神元五郎: 超音速ノズル流れの中の CO_2 の振動緩和について, 日本航空宇宙学会誌,

第 22 巻, 第 251 号 (1974), pp. 591-602.

- 64) 神元五郎: 実在気体力学—機械技術者のための量子力学—, 機械の研究, 第 33 巻, 第 1 号 (1981) より連載講座.

〔編集部注〕

本稿は神元教授の絶筆となった。謹んでご冥福を祈り上げる。