

機関番号：52101
 研究種目：若手研究（B）
 研究期間：2009～2010
 課題番号：21760657
 研究課題名（和文） 近赤外分光を用いたマイクロ波放電低圧窒素プラズマの非平衡放射解析
 研究課題名（英文） Analysis of Nonequilibrium Radiation in Low-pressure Microwave-discharged Nitrogen Plasma using Near Infrared Spectroscopy
 研究代表者
 澁澤 健二（SHIBUSAWA KENJI）
 茨城工業高等専門学校・機械システム工学科・助教
 研究者番号：90455113

研究成果の概要（和文）：マイクロ波放電により低圧窒素プラズマを発生させ、560～1060nmの可視～近赤外領域において分光測定を行った。測定波長範囲において N_2 1+バンドの $\Delta v=0\sim+4$ のバンドシリーズを観測した。サテライトブランチを考慮した理論スペクトルとの比較から、 N_2 B 状態の振動粒子数分布は非ボルツマン分布にあることがわかった。さらに、マスター方程式を用いて理論的振動粒子数分布解析を行い、プラズマの振動非平衡について詳細に検討を行った。

研究成果の概要（英文）：Spectroscopic measurement of low-pressure microwave-discharged nitrogen plasma was conducted in the wavelength region of 560 to 1060nm. In this wavelength region, N_2 first positive (1+) bands of $\Delta v=0$ to $\Delta v=+4$ band series were observed predominantly. From the comparison of the experimental spectra and the theoretical spectra considering the satellite branches, it was found that the experimental vibrational population distribution on the N_2 B state formed the non-Boltzmann distribution. The analysis of the vibrational population distribution was also conducted numerically by a master equation for the N_2 B state, and the vibrational nonequilibrium of the plasma was investigated in detail.

交付決定額

(金額単位：円)

	直接経費	間接経費	合計
2009年度	3,300,000	990,000	4,290,000
2010年度	400,000	120,000	520,000
年度			
年度			
年度			
総計	3,700,000	1,110,000	4,810,000

研究分野：工学

科研費の分科・細目：総合工学・航空宇宙工学

キーワード：航空宇宙流体力学，プラズマ，放射，分光測定，マイクロ波放電，振動非平衡

1. 研究開始当初の背景

加熱風洞や強い衝撃波により発生した高温プラズマの性質を知る一つ的手段として、分光法が用いられている。宇宙往還機の地球大気への再突入を想定した場合、試験気体には空気または窒素ガスが用いられるが、一般的に300～900nmの紫外～可視～近赤外領域においては窒素分子からの放射である

N_2 2+および N_2 1+バンドが主要なスペクトルとして観測される。そのため、これらのバンドの放射特性を正確に理解しておくことは重要である。

研究代表者はこれまでに、マイクロ波放電により発生させた低圧窒素プラズマの分光測定を行い、 N_2 second positive (2+) ($N_2 C^3\Pi_u$ 状態から $N_2 B^3\Pi_g$ 状態の遷移で発生) と N_2

first positive (1+) ($N_2 B^3\Pi_g$ 状態から $N_2 A^3\Sigma_u^+$ 状態の遷移で発生) バンドの放射特性の解析を行ってきた。これにより、ボツルマン平衡を仮定した平衡放射理論による理論スペクトルとの比較から、マイクロ波放電低圧窒素プラズマは強い熱的非平衡状態にあること、 $N_2 C$ と $N_2 B$ 状態における振動準位上の粒子数分布は非平衡状態にあることなどがわかった。これらの原因は、高周波放電による電子衝突が起因していると考えられるが、これらの非平衡性があるため理論的に実験スペクトルを精確に再現することは困難である。

さらに、 $N_2 1+$ バンドについては、当研究室において、解析を困難とする以下の2つの問題点のあることがわかった。

【問題点1】 $N_2 B$ 状態の振動基底準位 ($v=0$) からの放射が観測できない

当研究室で観測可能な200~900nmの波長範囲では、900nmより長波長側に現れる $N_2 B$ 状態における振動基底準位 ($v=0$) からの放射が観測できない。そのため、振動基底準位上の粒子数が求められず、振動準位上の非平衡性を正確に解析できない。そこで、振動基底準位からの放射が観測できる900nm以上の近赤外領域における分光測定が必要である。

【問題点2】 $N_2 1+$ バンドの理論スペクトルは実験スペクトルのピーク強度を再現できない

$N_2 1+$ バンドの実験スペクトルには、研究代表者が開発してきた理論スペクトルでは再現できないいくつかのピーク強度が現れている。この原因は理論で考慮していないサテライトブランチによる放射と考えられる。これらのピーク強度は温度推定結果や振動非平衡の検討結果にも影響するため、サテライトブランチを放射計算に考慮し、ピーク強度を再現できない原因を解明する必要がある。

2. 研究の目的

本研究では、マイクロ波放電低圧窒素プラズマの分光測定を560~1060nmの波長範囲で行い、可視~近赤外領域における $N_2 1+$ バンドの放射特性を明らかにする。また、理論スペクトルにサテライトブランチを考慮し、実験スペクトルのピーク強度が再現できるか検討を行う。さらに、理論スペクトルと実験スペクトルの比較から $N_2 B$ 状態の実験的振動粒子数分布を求め、また、マスター方程式による理論的振動粒子数分布解析を行うことで、プラズマの振動非平衡性について詳細に検討を行う。

3. 研究の方法

まず、近赤外光電子増倍管を用い、実験装置の分光測定系を近赤外分光用に再構築した。これによりマイクロ波放電低圧窒素プラズマの分光測定を行い、可視~近赤外の実験

スペクトルを取得し、 $N_2 B$ 状態の振動基底準位からの放射を観測した。

次に、 $N_2 1+$ バンドの理論スペクトルにサテライトブランチを考慮した。サテライトブランチは $N_2 B$ から $N_2 A$ 状態への回転遷移に対して $^3\Pi \rightarrow ^3\Sigma$ の三重項遷移を考慮することで現れる。これにより得られる理論スペクトルを実験スペクトルと比較し、実験スペクトルのピーク強度が再現できるか検討した。さらに、実験と理論スペクトルとの比較から $N_2 B$ 状態の振動準位上の粒子数分布を求め、プラズマの振動非平衡性を明らかにした。

また、 $N_2 B$ 状態に対するマスター方程式を定義し、 $N_2 B$ 状態における理論的粒子数分布解析を行った。マスター方程式には、情報理論より導かれた振動準位間遷移速度係数を用い、 $N_2 B$ から $N_2 A$ 状態への放射遷移を考慮した。得られた理論的振動粒子数分布と実験的振動粒子数分布とを比較し、プラズマの非平衡性について検討を行った。

4. 研究成果

本節では、以下の3つの項目について研究成果を記載する。

(1) マイクロ波放電低圧窒素プラズマの近赤外分光測定

(2) $N_2 1+$ バンドに対するサテライトブランチの考慮

(3) マスター方程式を用いた $N_2 B$ 状態の理論的振動粒子数分布解析

(1) マイクロ波放電低圧窒素プラズマの近赤外分光測定

実験装置概略を図1に示す。装置は大別して、マイクロ波放電プラズマ発生装置部、分光測定部からなる。内径9.5mmの石英管を空洞共振器に挿入し、真空ポンプにより管内を排気しながら50ml/minの一定流量で窒素ガスを流入させる。この時の管内の圧力は600Paである。マイクロ波発生装置(玉置電子工業

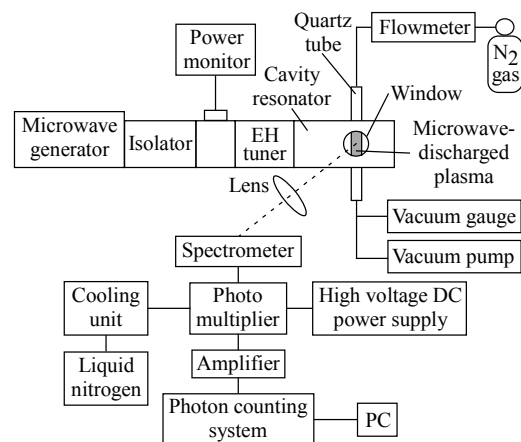


Fig. 1 Schematic view of experimental setup

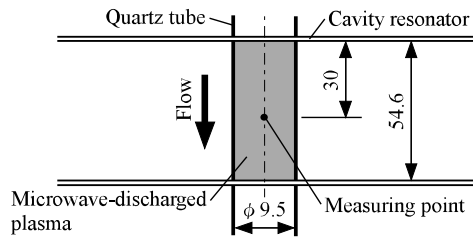


Fig. 2 Schematic view of measuring point

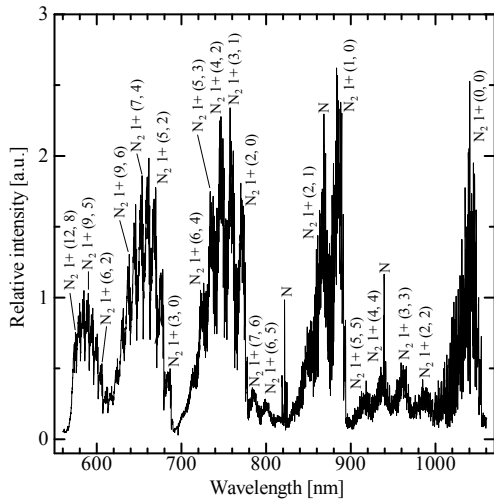
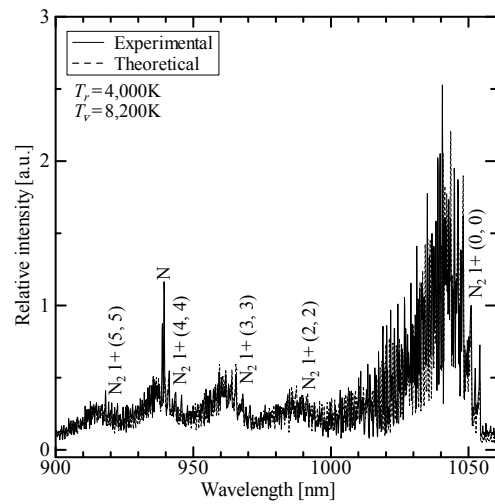


Fig. 3 Experimental spectra

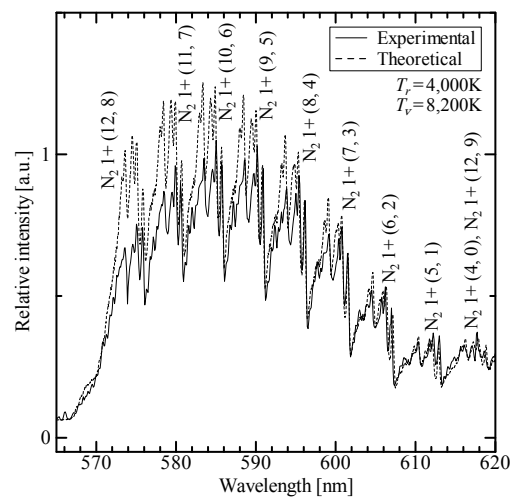
製 MG800) により共振器内に2.45GHzのマイクロ波を伝送し、管内に長時間安定な低圧窒素プラズマを発生させる。この時のプラズマへの入射電力は100Wとした。このプラズマからの放射光をレンズにより、焦点距離500mmの分光器 (Andor製 SR-500) の入射スリット上に集光させ、ブレイズ波長1000nm、刻線数1,200grooves/mmの回折格子を用いて分光を行った。出射スリットから出た放射光を近赤外用光電子増倍管 (浜松ホトニクス製 R5509-43) によって電気信号に変換し、アンプにより増幅させた後、光子カウンティングシステムを通して波長ごとの放射強度をPCに記録した。

図2に分光測定点を示す。共振器内部の高さは54.6mmであり、分光測定は共振器内部の上端から30mmの管中心の位置で行った。

図3は、波長範囲560~1060nmにおける実験スペクトルである。横軸は波長、縦軸は相対強度である。主要なスペクトルは $N_2 1+$ バンドであり、窒素原子線も現れている。 $N_2 1+$ バンドは $\Delta v=0\sim+4$ のバンドシリーズが現れ、近赤外領域では振動基底準位を始めとする低振動準位からの放射を明瞭に確認できる。900nm以上の長波長側では $N_2 1+$ バンドの回転線による詳細な構造が現れ、また、 $\Delta v=+3$ と $+4$ のバンドシリーズでは比較的高い振動準位からの放射が確認できる。



(a) $\Delta v = 0$ band series



(b) $\Delta v = +4$ band series

Fig. 4 Comparisons of experimental and theoretical spectra

(2) $N_2 1+$ バンドに対するサテライトブランチの考慮

図4(a), (b)は、 $\Delta v=0$ および $\Delta v=+4$ バンドシリーズの実験スペクトルをそれぞれ理論スペクトルと比較したものである。図4(a)では、 $N_2 1+(0,0)$ バンドの1051nmのピーク強度で、図4(b)では、 $N_2 1+(6,2)$ バンドの606.2nmのピーク強度でそれぞれ両スペクトルを一致させ、相対強度比較を行っている。理論スペクトルは、 $N_2 1+$ バンドの $N_2 B^3\Pi_g \rightarrow A^3\Sigma_u^+$ 遷移に対して三重項分裂を考慮した。これにより、サテライトブランチを含む合計27ブランチの遷移を考慮し、線強度因子にはBudóの式を用いた (Budó, A.: Intensitätsformeln für die Tripletbanden, *Z. Physik*, Vol.105, pp. 579-587, 1937.)。また、 $N_2 B$ 状態における $N_2^3\Sigma_g^+$ 状態を経由した前期解離を考慮し、振動および回転準位上の粒子数分布にはボルツマン分布を仮定した。このような理論スペ

Table 1 Available vibrational levels to calculate vibrational population for each band series

	Vibrational level on N ₂ B state
$\Delta v = 0$	0 2 3 4 5
$\Delta v = +1$	1 2 3 6 7
$\Delta v = +2$	2 3 4 5 6 7
$\Delta v = +3$	3 4 5 6 7 8 9 10 11 (12)
$\Delta v = +4$	(4) 5 6 7 8 9 10 11 12

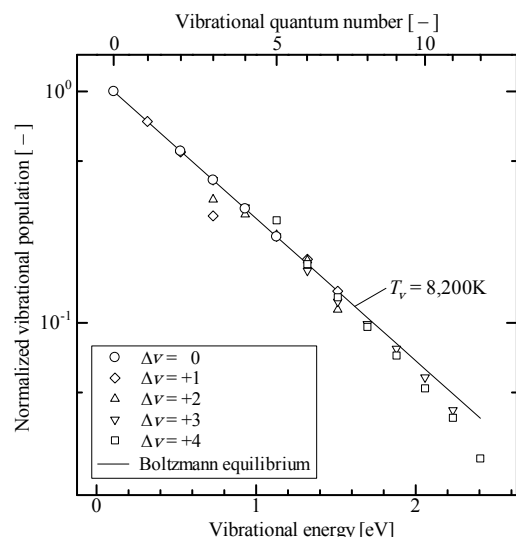


Fig. 5 Experimental vibrational population distribution

クトルを用いてスペクトルマッチング法による温度推定を行い、回転温度は $T_r = 4,000 \pm 500\text{K}$ 、振動温度は $T_v = 8,200 \pm 200\text{K}$ と推定した。これより、プラズマは熱的非平衡状態にあることがわかった。また、サテライトブランチを考慮したことにより、これまで現れなかった実験スペクトルのピーク強度が理論スペクトルにおいても現われることがわかった。図4(a)の $\Delta v = 0$ バンドシリーズでは両スペクトルは良好に一致しているが、図4(b)の $\Delta v = +4$ バンドシリーズでは、 $\text{N}_2 1+(6, 2)$ バンドより短波長側の理論スペクトルの強度が相対的に実験スペクトルより高いことがわかる。このことは高振動準位上の粒子数分布がボルツマン分布にないことを示唆している。そこで、実験スペクトルの各バンドヘッドの強度から、 $\text{N}_2 1+$ バンドを発生させる $\text{N}_2 \text{ B}$ 状態における振動準位上の粒子数分布を求め、その非平衡性について検討を行った。

表1に各バンドシリーズに対する粒子数を求めることのできる $\text{N}_2 \text{ B}$ 状態の振動準位を示す。表より、 $\Delta v = 0, +1, +2$ バンドシリーズでは $v = 0 \sim 7$ の低い振動準位からの粒子数を求めることができ、 $\Delta v = +3, +4$ のバンドシリーズでは $v = 3 \sim 12$ の高い振動準位までの粒子数を求めることができる。 $\Delta v = 0, +1$ のバンドシリーズで値が抜けている振動準位

は判別可能なスペクトルが得られなかった振動準位である。表中の括弧で示す2つのバンドはほぼ同じ波長範囲にあり、完全な分離が難しいため今回の計算には含めていない。

図5に実験スペクトルから得られた $\text{N}_2 \text{ B}$ 状態の振動粒子数分布を示す。横軸は振動エネルギー、縦軸は規格化した振動粒子数である。各バンドシリーズの粒子数は、そのバンドシリーズの最小の振動準位で、その準位のボルツマン分布と一致するようにそれぞれ規格化した。ただし、 $\Delta v = +4$ のバンドシリーズでは、 $\text{N}_2 1+(5, 1)$ バンドの強度が低く、また重畳などの不確実性が含まれていると考えられるため、 $v = 6$ の粒子数で規格化を行った。図より、実験的振動粒子数分布は高振動準位で粒子数が相対的に減少した非ボルツマン分布の傾向にあることがわかる。これは高振動準位ほど優先的に解離が行われるためと考えられる。以上のように実験的にプラズマの振動非平衡性が観測された。当研究では振動非平衡性についてより詳細な検討を行うため、マスター方程式を用いた理論的振動粒子数分布解析を行った。

(3) マスター方程式を用いた $\text{N}_2 \text{ B}$ 状態の理論的振動粒子数分布解析

振動準位上の粒子数分布は粒子数の保存方程式であるマスター方程式により理論的に計算することができる。本研究では、 $\text{N}_2 \text{ B}$ 状態に対するマスター方程式として、重粒子間衝突による振動準位間遷移、解離、再結合、および $\text{N}_2 \text{ B}$ 状態から $\text{N}_2 \text{ A}$ 状態への放射遷移を考慮した次式を用いた。

$$\frac{dn_v}{dt} = \sum_{v' \neq v} [K(v', v)n_{v'}n_M - K(v, v')n_v n_M] - K(v, c)n_v n_M + K(c, v)n_s^2 n_M - A(v, v_A)n_v \quad (1)$$

ここで、 v は遷移前の振動準位、 v' は遷移後の振動準位、 n_s は基底状態にある窒素原子の粒子数、 n_M は第三体の粒子数であり、 $K(v', v)$ は v' 準位から v 準位への遷移速度係数、 $K(v, c)$ は v 準位からの解離速度係数、 $K(c, v)$ は v 準位への再結合速度係数、 $A(v, v_A)$ は v 準位から $\text{N}_2 \text{ A}$ 状態の任意の振動準位に遷移する放射遷移確率の総和である。

遷移速度係数には情報理論的手法により求められた次式を用いた (Procaccia, I. and Levine, R. D.: *Vibrational Energy Transfer in Molecular Collisions: An Information Theoretic Analysis and Synthesis*, *J. Chem. Phys.*, Vol.63, pp.4261-4279, 1975.)。

$$K(v, v') = A(T)K^0(v, v') \exp\left(-\lambda \frac{|E_v - E_{v'}|}{kT}\right) \quad (2)$$

ここで、 $A(T)$ は温度依存項、 λ はsurprisalパラメーター、 E_v, E_j は振動エネルギー、 k はBoltzmann定数、 T は並進温度である。 $K^0(v, v')$ は失活 ($v > v'$) に対して次式で表される。

$$K^0(v, v') = \sum_{j=0}^{J_{\max}} Y_j(v) \sum_{j'=0}^{J_{\max}} g_s(j') K^0(j, j') \quad (3)$$

ここで、 j は v 準位上の回転準位、 j' は v' 準位上の回転準位、 J_{\max} は各振動準位上の最大回転量子数、 $g_s(j)$ は核スピンの重率である。また、 $Y_j(v)$ および $K^0(j, j')$ は、それぞれ以下の式で与えられる。

$$Y_j(v) = \frac{g_s(j)(2j+1)\exp(-E_{v,j}/kT)}{Q_{rot}(v)} \quad (4)$$

$$K^0(j, j') = (2j'+1)\Delta \exp(\Delta) K_1(\Delta) \quad (5)$$

ここで、 $E_{v,j}$ は振動エネルギーと回転エネルギーの和、 $Q_{rot}(v)$ は回転状態の分配関数、 $K_1(\Delta)$ は1次の第2種修正ベッセル関数、 $\Delta = (E_{v,j} - E_{v',j'})/2kT$ である。一方、励起に対する遷移速度係数は詳細釣り合いの原理より求めた。

また、解離速度係数は次式で表される (Gonzales, D. A. and Varghese, P. L.: Evaluation of Simple Rate Expressions for Vibration-dissociation Coupling, *J. Thermophys. Heat Trans.*, Vol.8, pp.236-243, 1994.)

$$K(v, c) = \sum_{j=0}^{J_{\max}} Y_j(v) K(j, c) \quad (6)$$

ここで、 $K(j, c)$ は次式で与えられる。

$$K(j, c) = \varepsilon(v) Z \left(\frac{x_p(v, j) + \Delta_d(v, j)}{x_p(v, J_{\max}) + \Delta_d(v, J_{\max})} \right)^{\frac{1}{2}} \times \exp \left\{ -(1 + \lambda_D) [\Delta_d(v, j) - \Delta_d(v, J_{\max})] \right\} \quad (7)$$

ここで、 λ_D は解離に対するsurprisalパラメーターであり、 $\varepsilon(v)$ 、 $x_p(v, j)$ 、 Z 、 $\Delta_d(v, j)$ は以下のように表される。

$$\varepsilon(v) = (1 - \sigma_0/\sigma_{HS})(v/V_{\max})^2 + \sigma_0/\sigma_{HS} \quad (8)$$

$$x_p(v, j) = \frac{1}{4} \left[5 - 2\Delta_d(v, j) + \sqrt{\{5 - 2\Delta_d(v, j)\}^2 + 32\Delta_d(v, j)} \right] \quad (9)$$

$$Z = \sigma_{HS}(8kT/\pi\mu)^{1/2} \quad (10)$$

$$\Delta_d(v, j) = D/kT \quad (11)$$

ここで、 σ_0 は振動基底準位上の最大回転準位からの解離に対する断面積、 σ_{HS} は剛体球断面積、 μ は換算質量、 D は (v, j) 準位からの解離エネルギーである。一方、再結合速度係数

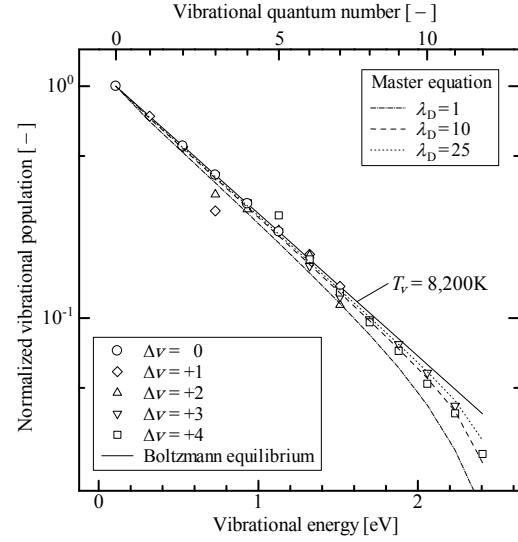


Fig. 6 Comparison of experimental and theoretical vibrational population distributions

は詳細釣り合いの原理より求めた。

放射遷移確率の総和 $A(v, v_A)$ には次式を用いた。

$$A(v, v_A) = \sum_{v_A} \left(\frac{64\pi\nu^3}{3hc^3d_u} \sum |\text{Re}(\bar{r}_{v, v_A})|^2 q_{v, v_A} \right) \quad (12)$$

ここで、 ν は振動数、 h はPlanck定数、 c は光速、 d_u は上部電子の励起準位の重率である。また、 q_{v, v_A} はFranck-Condon因子、 $\sum |\text{Re}(\bar{r}_{v, v_A})|^2$ は電子遷移モーメントの二乗和である。

図6は、 $\lambda_D = 1, 10, 25$ に対するマスター方程式より求めた理論的振動粒子数分布を、図5の実験的振動粒子数分布に重ねたものである。理論的振動粒子数分布はそれぞれ振動基底準位の粒子数で規格化している。マスター方程式は実験に合わせ、 $T = 8,200\text{K}$ 、 $P = 600\text{Pa}$ の条件の下で計算を行い、振動準位 $v = 0 \sim 12$ に対して粒子数を求めた。この図より、理論的振動粒子数分布は、高振動準位の粒子数が相対的に減少する非ボルツマン分布となっていることがわかる。また、 λ_D の値が小さくなると低～中振動準位上の解離速度係数が相対的に大きくなるため、非平衡性が強くなる。本解析では、 $\lambda_D = 10$ の時に理論的粒子数分布は実験的振動粒子数分布の傾向と良好に一致していることがわかる。

図7は、 $\lambda_D = 10$ の時の理論的振動粒子数分布を理論スペクトル計算に考慮し、実験スペクトルと比較したものである。この図より、両スペクトルは良好に一致し、実験スペクトルとの一致性が改善されたことがわかる。これにより、理論スペクトルにマスター方程式より求めた非ボルツマン分布を考慮することで、実験スペクトルを精確に再現できることがわかった。

以上の成果は、 N_2 1+バンドの可視～近赤外

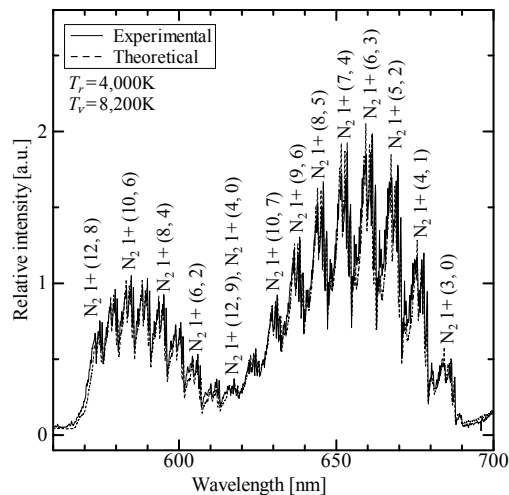


Fig. 7 Comparison of experimental spectra and theoretical one with non-Boltzmann distribution for $\lambda_D=10$

領域における放射特性，理論スペクトルにおけるサテライトブランチの考慮の重要性，およびマスター方程式を用いた N_2 B状態における振動粒子数分布解析の手法を示すものとして，一つの重要な知見を与えられ考えられる。また，サテライトブランチとマスター方程式から求められる非ボルツマン振動粒子数分布を理論スペクトルに考慮することで，より精確な非平衡放射計算機プログラムを構築することができ， N_2 1+バンドの放射解析を行うための一つの技術を獲得できたと考えられる。

今後， N_2 C状態から N_2 B状態への放射遷移の影響や，電子による衝突遷移の影響をマスター方程式に考慮するなど，理論的振動粒子数分布解析の検討が必要である。さらには，振動と回転準位間の遷移を同時に考慮した粒子数分布解析の手法の確立が必要である。また，マイクロ波放電プラズマだけでなく，その他の各種プラズマに対しても N_2 1+バンドを用いた放射解析を行うことで本手法の検証を行い，同時に，プラズマの非平衡放射解析について N_2 1+バンドを利用した有効な情報を発信できると期待できる。

5. 主な発表論文等

(研究代表者，研究分担者及び連携研究者には下線)

[学会発表] (計4件)

(1) Shibusawa, K., Radiative Characteristics of N_2 First Positive Bands in Low-pressure Microwave-discharged Nitrogen Plasma, 28th Int'l Sympo. Space Technology and Sci., 2011年6月9日，沖縄コンベンションセンター。

(2) 澁澤健二，マイクロ波放電窒素プラズマにおける N_2 1+バンドの振動非平衡について，

平成22年度衝撃波シンポジウム，2011年3月17日，青山学院大学相模原キャンパス。

(3) 澁澤健二，低圧窒素マイクロ波放電プラズマにおける N_2 1+バンドの放射測定，第42回流体力学講演会および航空宇宙数値シミュレーション技術シンポジウム2010，2010年6月24日，米子コンベンションセンターBiG SHiP。

(4) 澁澤健二，近赤外領域における低圧窒素マイクロ波放電プラズマの放射特性，平成21年度衝撃波シンポジウム，2010年3月18日，埼玉大学。

6. 研究組織

(1) 研究代表者

澁澤 健二 (SHIBUSAWA KENJI)

茨城工業高等専門学校・機械システム工学科・助教

研究者番号：90455113

(2) 研究分担者

なし

(3) 連携研究者

なし