窒素分子線における回転温度の実験的解析*

山口 浩樹^{*1}, 森山 達也^{*2}, 井出 恭平^{*3}, 伊藤 淳^{*3}, 松田 佑^{*1}, 新美 智秀^{*4}

Experimental Study on Rotational Temperatures in Nitrogen Molecular Beam

Hiroki YAMAGUCHI^{*1}, Tatsuya MORIYAMA, Kyohei IDE, Jun ITO, Yu MATSUDA and
Tomohide NIIMI^{*1} Department of Micro-Nano Systems Engineering, Nagoya University
B3-1(641), Furo-cho, Chikusa, Nagoya, Aichi, 464-8603, Japan

Rotational energy distribution in a nitrogen molecular beam was experimentally studied by (2+2) N₂-REMPI (Resonantly Enhanced Multiphoton Ionization). REMPI is known to have high detection sensitivity, which allows obtaining the signal under the very low number density condition like a molecular beam, successfully. Obtained REMPI spectrum was fitted by a theoretical spectrum to determine rotational temperature. The spectrum was well fitted, showing the rotational energy distribution obeyed the equilibrium Boltzmann distribution. The rotational temperature in a molecular beam must be similar to the frozen rotational temperature in a free jet, since a free jet is used as a beam source in the Kantrowitz-Grey type. The parameter p_0d , which is a product of the source pressure p_0 and the orifice diameter d , is known to characterize a free jet. Therefore, the rotational temperature in a molecular beam was analyzed in terms of the parameter p_0d . The rotational temperature was able to be described by the power of the parameter p_0d . The rotational temperature and the obtained function were compared with the value in literatures, which showed good agreement.

Key Words : REMPI, Molecular Beam, Rotational Temperature, Nonequilibrium, High Knudsen Number Flow

1. は じ め に

マイクロ気体流れのような微小スケールにおける流れでは、流体の分子が分子間衝突の間に移動する平均距離である平均自由行程 λ が系の代表長さ L に対して無視できなくなる。そして、分子の衝突という観点から見ると分子同士の衝突に比べて壁面に対する衝突の数が無視できなくなり、壁面上における分子-壁面間の相互作用が流れ場に大きな影響を与えるようになる。このような分子-固体表面間相互作用に関する研究は数多く実施されており、特に詳細な機構を明らかにするための分子線散乱実験⁽¹⁾は非常に多くの情報を提供している。しかし、分子線散乱実験においては通常、質量分析器を用いて分子線を検出するため、分子の並進運動に関する情報は得られるものの内部自由度に関しては十分に明らかになっているとは言い難い。そのため、分子線を形成した分子の回転エネルギー分布に関する知見が非常に重要である。分子の回転状態を検出する実験的手法として、これまで電子線蛍光法 (EBF)、レーザ誘起蛍光法 (LIF)、コヒーレント・アンチストークス・ラマン散乱法 (CARS) など^{(2)~(5)}が開発されてきた。しかし、分子線においては非常に分子数密度が小さくなり、これらの中で最も感度の良い LIF⁽²⁾ですら検出が非常に難しいことが想定されるため、より高感度な計測手法が必要となる。そこで、共鳴多光子イオン化法 (Resonantly Enhanced Multiphoton Ionization: REMPI)^{(6)~(9)}に着目した。REMPI は実在の共鳴準位を介することで多光子吸収によるイオン化を効率的に行う手法である。そのため、検出感度が非常に高く、窒素を対象とした (2+2) N₂-REMPI では 10^{15} molecules/m³ 程度の低密度における検出が可能であると期待されている⁽⁶⁾。

* 原稿受付 2010 年 11 月 16 日

^{*1} 正員, 名古屋大学大学院工学研究科マイクロ・ナノシステム工学専攻 (〒464-8603 愛知県名古屋市千種区不老町 B3-1(641))^{*2} 学生員, 名古屋大学大学院工学研究科マイクロ・ナノシステム工学専攻^{*3} 名古屋大学大学院工学研究科マイクロ・ナノシステム工学専攻^{*4} 正員, フェロー, 名古屋大学大学院工学研究科マイクロ・ナノシステム工学専攻

Email: hiroki@nagoya-u.jp

本研究では、(2+2) N₂-REMPI により窒素分子線の検出を行い、低密度気体流れにおける検出感度を実証する。そして、REMPI スペクトルの解析を通して分子線における窒素分子の回転エネルギー分布を明らかにする。さらに、分子線の形成において用いられる超音速自由噴流場に対する既知の知見を適用することにより、分子線において回転エネルギー分布を支配するパラメータを明らかにしていく。

2. (2+2) N₂-REMPI

(2+2) N₂-REMPI では、基底準位 ($X^1\Sigma_g^+$) の窒素分子を 2 光子吸収によって共鳴準位 ($a^1\Pi_g$) へと励起し、さらに共鳴準位から 2 光子吸収によってイオン化する。(2+2) N₂-REMPI 過程の模式図を図 1 に示す。窒素のイオン化工

Fig. 1 Energetic schematic diagram of (2+2) N₂-REMPI

ネルギーは 15.6 eV であるため、波長 280 nm 程度の光を用いた場合、光子のエネルギーは約 4 eV であることからイオン化のために 4 光子吸収が必要となる。REMPI では、実在する共鳴準位を介してイオン化に必要な 4 光子吸収過程を 2 回の 2 光子吸収過程とすることによって、一度に作用させる光子数を減らすことができ、その結果としてイオン化確率が高くなる。また、イオン化された窒素分子はイオン電流として直接検出できる。そのため、非常に高い検出感度を有している。(2+2) N₂-REMPI は 4 光子吸収過程であるが、入射光強度がある程度の強度を持ち、共鳴準位の窒素分子のほぼ全てがイオン化される条件においては、イオン信号が基底準位から共鳴準位までの 2 光子吸収過程を反映するようになる。そのため、そのような条件において入射光の光子エネルギーである波長を変化させながらイオン信号強度を得ることによって得られる REMPI スペクトルは、基底準位の内部自由度のエネルギー分布を反映している。よって、適切な範囲の REMPI スペクトルを解析することによって、基底準位の窒素分子の回転エネルギー分布を明らかにすることができる。

入射光度が一定の場合、回転準位 J'' の基底準位から J' の共鳴準位へと励起する REMPI の回転スペクトル線強度 $I_{J',J''}$ は、基底準位の回転エネルギー分布 $N(J'')$ を用いて

$$I_{J',J''} = C g(J'') S(J', J'') N(J'') \quad (1)$$

と表せる⁽⁶⁾⁽⁷⁾。このとき、 C は回転準位に依存しない比例定数、 $g(J'')$ は核スピン縮退度、 $S(J', J'')$ は窒素の $a^1\Pi_g \leftarrow X^1\Sigma_g^+$ 遷移における 2 光子ヘルム・ロンソン因子である。窒素の場合、核スピン縮退度は、 J'' が奇数のとき $g(J'') = 3$ 、 J'' が偶数のとき $g(J'') = 6$ となる。(2+2) N₂-REMPI では、選択律より共鳴準位と基底準位の差 $\Delta J = J' - J''$ の値が、 $\Delta J = -2, -1, 0, 1, 2$ となる遷移のみが許容され、それぞれ O, P, Q, R, S ブランチと呼ぶ。2 光子ヘルム・ロンソン因子はそれぞれのブランチによって異なり、直線偏光に対する値は表 1 の通りである⁽⁷⁾。 M は電子遷移双極子モーメントの積で表される定数であるが、(2+2) N₂-REMPI における値は一般的に未知であり、本研究ではブランチによらず全て等しいと仮定した。

回転エネルギー分布が準位間で平衡状態にありボルツマン分布に従う場合には

$$N(J'') \propto (2J'' + 1) \exp\left(-\frac{E_{rot}}{kT_{rot}}\right) \quad (2)$$

となるので、スペクトル線強度は

$$I_{J',J''} = C' (2J'' + 1) g(J'') S(J', J'') \exp\left(-\frac{E_{rot}}{kT_{rot}}\right) \quad (3)$$

Table 1 Two-photon Hönl-London factors for $N_2 \ a^1\Pi_g \leftarrow X^1\Sigma_g^+$ transition with linearly polarized light ⁽⁷⁾

Branch	$O(\Delta J = -2)$	$P(\Delta J = -1)$	$Q(\Delta J = 0)$	$R(\Delta J = 1)$	$S(\Delta J = 2)$
$S(J'')$	$M(O) \frac{J''(J''-2)}{15(2J''-1)}$	$M(P) \frac{J''+1}{30}$	$M(Q) \frac{2J''+1}{10(2J''-1)(2J''+3)}$	$M(R) \frac{J''}{30}$	$M(S) \frac{(J''+1)(J''+3)}{15(2J''+3)}$

と表せる．以上から，基底準位 J'' と共鳴準位 J' を変化させながら全てのブランチに対して重ね合わせることでより理論的な REMPI スペクトルを求めることが可能となる．

3. 実験装置及び手法

本実験で用いた実験装置の概略図を図 2 に示す．

Fig. 2 Experimental apparatus

分子線装置においては，3 台のターボ分子ポンプ（アルバック製 UTM-1500×2, UTM-300）およびクライオポンプ（アルバック・クライオ製 CRYO-U10PU）をドライポンプ（アルバック製 LR60, PDR-060CLN×2）で粗引きすることによりオイルフリーの真空環境を実現している．三段の差動排気を行うことにより，検出を行うチャンバにおいて到達圧力 $\sim 10^{-7}$ Pa，分子線を導入した状態においても $\sim 10^{-6}$ Pa の超高真空を実現している．通常の分子線散乱実験においては固体試料表面の汚染を防ぐために超高真空環境を用いており，本実験装置においてもその環境とほぼ同じと言える．分子線源は Kantrowitz-Grey 型であり，貯気室圧力 p_0 ，貯気室温度 293 K の窒素分子は直径 d のオリフィスを通して断熱膨張し，超音速自由噴流を形成する．そして，円錐形の頂点に口径 0.5 mm の穴を持つスキマーによって中心軸のみが抽出され，さらに同じ形状のコリメータにより分子線を形成する．分子線の基礎となる超音速自由噴流についてはその特性が貯気室圧力 p_0 とオリフィス直径 d の積である $p_0 d$ によって整理できることが知られている⁽³⁾ため，分子線についても同様に整理できる可能性を検討するためにこれらの条件を変化させて計測を実施した．貯気室圧力 $p_0 = 50, 100$ kPa の 2 条件，オリフィス直径 $d = 0.05, 0.1$ mm の 2 条件の合計 4 条件とした．その結果，パラメータ $p_0 d$ に関しては $p_0 d = 2.5, 5, 10$ の 3 条件となり，個々の条件は異なるものの $p_0 d$ としては等しくなる条件を比較することによりパラメータの有効性の検証も行える．

レーザー光源には Nd:YAG 励起色素レーザー（Lambda Physik 製 Scanmate OG 2E C-400，色素 Rhodamine 590）の第二高調波による波長範囲 282.95 nm $\sim$ 283.45 nm の紫外光を利用した．焦点距離 60 mm の合成石英のレンズを用い

て、レーザ光を分子線上に集光した。レーザ光強度はおよそ 0.5mJ/pulse 程度で利用し、発振周波数は 10Hz、パルスの持続時間は 5ns である。REMPI によって生成した N_2^+ イオンは二次電子増倍管 (BURLE Electro-Optics 製 Channeltron Model 4720) で検出し、プリアンプ (Keithley 製 428-PROG, ゲイン 10^4 V/A) で増幅した後にボックスカー積分器 (Stanford Research 製 SR250) で積算処理 (積算回数:100) を行った。 N_2^+ イオンを効率的に検出するために、直径 40mm の穴が開いた電界レンズをレーザ光の集光した点と二次電子増倍管の間に 2 枚設置し、イオン信号強度が最も強くなるように二次電子増倍管および電界レンズの印加電圧をそれぞれの条件で調整した。スペクトルの測定においては、入射レーザ光の波長を 0.002nm 刻みで掃引して積算した。

4. 実験結果及び考察

4.1 分子線の REMPI による検出

分子線における回転エネルギー分布を、(2+2) N_2 -REMPI の $(v', v'') = (1, 0)$ バンドにおけるスペクトルにより計測した。分子線の回転エネルギー分布計測における問題点は、数密度が非常に小さいことである。特に本研究では分子線散乱実験とほぼ同じ超高真空環境における計測である。そこで、本研究の分子線における数密度を解析的に推定する。

オリフィスから超音速自由噴流を形成し膨張する過程が、一次元流かつ等エントロピー変化であると仮定できるとすると、以下の様な関係が成立する。

$$\frac{n}{n_0} = \left(1 + \frac{\gamma-1}{2} M^2\right)^{-\frac{1}{\gamma-1}} \quad (4)$$

$$T_{tr} = \left(1 + \frac{\gamma-1}{2} M^2\right)^{-1} T_0 \quad (5)$$

$$\frac{a}{a_0} = \sqrt{\frac{T_{tr}}{T_0}} = \left(1 + \frac{\gamma-1}{2} M^2\right)^{-\frac{1}{2}} \quad (6)$$

ここで、 n は数密度、 γ は比熱比、 M はマッハ数、 a は音速、 T_{tr} は並進温度で、下添え字の $_0$ はオリフィス上流の貯気室での値を表している。オリフィス出口においてマッハ数 $M = 1$ となっていることから、上式を使ってオリフィスから膨張する気体分子数流量 F_N [molecules/s] を求めると、

$$F_N = A_0 n u = A_0 n_0 a_0 \left(\frac{\gamma+1}{2}\right)^{-\frac{\gamma+1}{2(\gamma-1)}} \quad (7)$$

となる。ここで、 A_0 はオリフィス断面積、流速 $u = Ma$ である。オリフィスからの噴流は点源流として近似すると、噴流が完全に膨張しきった領域での流束強度 I [molecules/(s · sr)] は

$$I = \frac{\kappa F_N}{\pi} \quad (8)$$

となり、ここで κ はピーキングファクタと呼ばれる値で、窒素では理論的には $\kappa = 1.35$ 、実験結果としては $\kappa = 1.47$ となる⁽¹³⁾。この流束強度 I を単位面積当たりの流束強度 f [molecules/(s · m²)] で表すと、点源からの距離 x を用いて $f = I/x^2$ となる。なお、仮想的な点源として考えるべき位置はオリフィス出口からオリフィス口径 d に対して $x_0/d = 0.425$ である⁽¹⁰⁾。以上をまとめると次式の様になる。

$$f = \frac{\kappa}{\pi x^2} A_0 n_0 a_0 \left(\frac{\gamma+1}{2}\right)^{-\frac{\gamma+1}{2(\gamma-1)}} \quad (9)$$

このときの分子線の速度は既に自由分子流に近い状態になっていると考えられ、分子間衝突頻度が減少して終端マッハ数に到達していると考えられる。終端マッハ数 M_T は比熱比によって決まる定数 a_1, a_2 を用いて $M_T = a_1 \text{Kn}_0^{-a_2}$ と書けることが知られており⁽¹¹⁾、窒素に関しては $a_1 = 1.26$ 、 $a_2 = -2/7$ である⁽¹²⁾。マッハ数と流速 u の関係は次式で表される。

$$u = \sqrt{\frac{2kT_0}{m} \frac{\frac{\gamma}{2} M^2}{1 + \frac{\gamma-1}{2} M^2}} \quad (10)$$

以上より、スキマー入口における分子数密度 n_S を見積もることができる。

一方、スキマーを通過するときの分子の速度 c は巨視的速度 u を持つマクスウェル-ボルツマン分布に従っており、中心軸上の分子の速度分布は

$$\frac{dI_0}{dc} = A_S n_S \frac{1}{\pi l^2} \frac{1}{\sqrt{\pi}} \left(\frac{c}{\beta} \right)^3 \exp \left\{ - \left(\frac{c-u}{\beta} \right)^2 \right\} \quad (11)$$

と書ける⁽¹¹⁾。なお、分子線の軸方向を x 軸とし、スキマー入口面積 A_S 、スキマーにおける分子数密度 n_S 、スキマー入口から計測点までの距離 l 、スキマーにおける分子の最確速度 $\beta = \sqrt{2kT_S/m}$ 、 T_S はスキマーにおける温度である。よって、スキマーを通過した後の分子線の流束強度 I_0 は、速度に対して積分し、速度比 $S = u/\beta$ を用いることにより

$$I_0 = \frac{n_S A_S \beta}{2\pi\sqrt{\pi}l^2} \left[\sqrt{\pi} S \left(\frac{3}{2} + S^2 \right) (1 + \operatorname{erf}(S)) + (1 + S^2) \exp(-S^2) \right] \quad (12)$$

となる。よって、分子線の流束強度 I_0 及び巨視的速度 u を用いて計測点における数密度 n を見積もることが可能となる。

測定条件から最も数密度が小さいと見積もられる条件である貯気室圧力 $p_0 = 50\text{kPa}$ 、オリフィス口径 $d = 0.05\text{mm}$ の場合を選択し、貯気室温度 $T_0 = 293\text{K}$ 、スキマー口径 0.5mm 、オリフィス-スキマー間距離 $x = 10\text{mm}$ 、スキマー-計測点距離 $l = 145\text{mm}$ を用いると、 $n = 3 \cdot 10^{15} \text{ molecules/m}^3$ と求まる。文献⁽⁶⁾では (2+2) N_2 -REMPI において条件が十分整備されることによって $10^{15} \text{ molecules/m}^3$ 程度の低密度における検出が期待できると示唆されている。そのことから、ほぼ検出下限に近い低密度の測定条件になっていることが推察される。

実際にこの条件下で測定された REMPI スペクトルは図 3 に示す通りである。なお、併せてグラフ上部に各ブランチにおける回転準位と REMPI スペクトル線の波長の関係を示す Fortrat 線図を示す。S/N が非常に高いわけではないものの、明らかに REMPI スペクトルの検出に成功していることが分かる。

Fig. 3 Obtained REMPI spectrum in molecular beam under the lowest number density condition ($p_0 = 50\text{kPa}$, $d = 0.05\text{mm}$) with the Fortrat diagram

4.2 回転温度の解析

測定した REMPI スペクトルは図 3 から分かるようにそれぞれの遷移過程に伴うスペクトル線が広がって重なり合った形となっている。そのため、スペクトル線強度をそれぞれの回転準位とブランチに対して分離して求めることが難しい。

そこで、測定した REMPI スペクトルに対して理論スペクトルを最小二乗法によりフィッティングすることで解析を行った。理論スペクトルは、式 (3) より各波長に対する強度を算出した上で、スペクトル線の広がり⁽¹⁴⁾の影響

Table 2 Obtained rotational temperature T_{rot} compared with theoretical translational temperature T_{tr}

orifice diameter d [mm]	0.05	0.05	0.10	0.10
source pressure p_0 [kPa]	50	100	50	100
$p_0 d$ [kPa · mm]	2.5	5.0	5.0	10.0
laser line width [cm^{-1}]	7.6	7.4	6.3	6.2
theoretical translational temperature T_{tr} [K]	27.7	19.3	19.3	13.2
obtained rotational temperature T_{rot} [K]	28.2	21.1	21.7	14.7

を加味して求めた．まず，光の入射方向と分子の運動方向の重なりによって生じるドップラー効果による広がりであるドップラー広がり，速度分布がマクスウェル-ボルツマン分布に従っている場合にはガウス型となる．本研究では入射方向は分子線と垂直方向であるが，分子の熱運動がレーザの入射方向にも存在し，その速度は分子線中の並進温度に従うマクスウェル-ボルツマン分布に従っていると考えられる．並進温度 T_{tr} に対するドップラー広がり，は次式で表される．

$$g_D(v) = \sqrt{\frac{4 \ln 2}{\pi \Delta v_D^2}} \exp \left[-4 \ln 2 \frac{(v - v_0)^2}{\Delta v_D^2} \right] \quad (13)$$

ここで， $\Delta v_D = 2v_0/c \sqrt{2 \ln 2 k T_{tr}/m}$ ， c は光速， v_0 は吸収スペクトル線の共鳴周波数， m は気体の質量， k はボルツマン定数である．次に，気体分子同士の衝突によって励起準位の寿命が短くなる効果を表現する圧力広がり，はローレンツ型となり，次式で表される．

$$g_L(v) = \frac{\Delta v_c}{2\pi} \frac{1}{(v - v_0)^2 + (\Delta v_c/2)^2} \quad (14)$$

ここで， $\Delta v_c = 1/(c\pi\tau)$ であり，寿命 $\tau = kT_{tr}/(\bar{c}_{rel}\sigma p)$ ， $\bar{c}_{rel}$ は平均相対速度， σ は衝突断面積である．また，入射レーザ光は，実際には単色でなく波長に広がりを持っているため，ガウス型の広がりを仮定した．

そして，得られたスペクトルに対して，回転温度，実験条件からは決定できないレーザ光の広がりであるレーザ線幅，ノイズによるシフト量，レーザ光の指示する波長と実際出射されているレーザ光の波長のずれを4つのパラメータとして，実験条件から算出されたドップラー広がり，と圧力広がりも併せて考慮した理論スペクトルとの残差の二乗和が最小になるように最小二乗法によるフィッティングを行い，回転温度を求めた．

図4に，各条件において測定されたスペクトルを実線で，併せて理論スペクトルを破線で重ねて示す．全ての条件において非常に良くフィッティングできていることが分かる．よって，これらの条件下では回転エネルギーはボルツマン分布に従っていると言える．得られたレーザ線幅及び回転温度は表2の通りである．

表2には併せて，式(5)より理論的に導出された並進温度 T_{tr} についても示す．なお，スキマー位置において既にオリフィスからの距離が $x/d = 100 \sim 200$ であり，マッハ数は終端マッハ数に達していると考えられるため， $M = M_T$ を代入することで導出した．

まず，レーザ線幅は機器の公称値 0.095 cm^{-1} と比べると非常に大きい値をとっていることが分かる．この原因は十分明らかとはなっていないが，レーザ光強度が高いほどレーザ線幅としてはより大きな値をとることが観測されている．しかし，レーザ線幅をより減少させるためにレーザ光強度を小さくすると計測すべきイオン信号強度が減少するために REMPI スペクトルそのものを取得することが困難となる．ただ，全ての条件において公称値に比べてほぼ同じ程度の大きさを持っていることより，特定の解析結果にのみ影響を与えることはないと考えられる．

次に，回転温度について見てみると，貯気室圧力 p_0 が小さいほど，またオリフィス直径 d が小さいほど，高い温度となっていることが分かる．表2より，全ての条件において回転温度は並進温度よりも高い温度を示していることが分かる．これは，噴流の膨張過程において分子間衝突が減少していくに伴いエネルギー交換が十分に生じなくなり，回転温度の凍結が起き，並進温度との乖離が生じていると考えられることができる．

4.3 回転温度に影響するパラメータ

超音速自由噴流の特性は貯気室圧力 p_0 とオリフィス直径 d の積である $p_0 d$ によって整理できることが知られている⁽³⁾．そこで， $p_0 d$ という観点から表2を見ると， $p_0 d$ の値が等しい2条件， $(p_0, d) = (50 \text{ kPa}, 0.1 \text{ mm}), (100 \text{ kPa},$

Fig. 4 Obtained REMPI spectra (solid lines) with fitted theoretical spectra (broken lines)

0.05mm) においてほぼ同じ回転温度が計測されていることが分かる．また，回転温度に対しては， $p_0 d$ に対して負の相関があることが見てとれる．

そこで，分子線における回転温度とパラメータ $p_0 d$ の関係について，Poulsen & Miller⁽¹⁵⁾による超音速自由噴流における凍結した回転温度と $p_0 d$ の関係を用いて説明することを試みる．分子の回転緩和過程が回転緩和時間 τ_{rot} を用いて

$$\frac{DT_{rot}}{Dt} = \frac{T_{tr} - T_{rot}}{\tau_{rot}} \quad (15)$$

と表されることから，定常次元等エントロピ膨張においては次式が成立する．

$$\frac{d(T_{rot}/T_0)}{D(x/d)} = B \frac{1 - \frac{T_{rot}}{T_0} \left[1 + \frac{\gamma-1}{2} M^2 \right]}{\gamma^{\frac{1}{2}} M \left[1 + \frac{\gamma-1}{2} M^2 \right]^{\frac{\gamma}{\gamma-1}}} \quad (16)$$

ただし，

$$B = \frac{4\sqrt{\pi}\sigma^2}{Z_{rot}} n_0 d \propto p_0 d \quad (17)$$

で， σ は分子直径， Z_{rot} は回転衝突数である．ここで，sudden freeze approximation を用いると，回転温度が凍結するオリフィスからの距離 x_F は

$$\left(\frac{x_F}{d} \right)^\gamma = \frac{B}{4} \sqrt{\frac{2}{\gamma(\gamma-1)}} \left[\frac{2}{A^2(\gamma-1)} \right]^{\frac{\gamma+1}{2(\gamma-1)}} \quad (18)$$

Fig. 5 Relation between rotational temperature T_{rot} and p_0d Fig. 6 Comparison with data in literatures on the relation between T_{rot} and p_0d

と表せる⁽¹⁶⁾．なお， A は比熱比によって決まる定数で，二原子分子の窒素においては $A = 3.65$ で与えられる⁽¹⁰⁾． x_F におけるマッハ数 $M(x_F)$ は Ashkenas & Sherman の関係式⁽¹⁰⁾から

$$M(x_F) = A \left(\frac{x_F - x_0}{d} \right)^{\gamma-1} - \frac{\frac{1}{2} \frac{\gamma+1}{\gamma-1}}{A \left(\frac{x_F - x_0}{d} \right)^{\gamma-1}} \simeq A \left(\frac{x_F}{d} \right)^{\gamma-1} \quad (19)$$

と近似できる．ここで，二原子分子の窒素においては $x_0/d = 0.40$ である．式 (5) において，凍結する位置 x_F においては $T_{tr} = T_{rot}$ であり，また $\frac{\gamma-1}{2} M(x_F)^2 \gg 1$ より，

$$\frac{T_{rot}}{T_0} = \left(\frac{\gamma-1}{2} M(x_F)^2 \right)^{-1} = \left(\frac{\gamma-1}{2} A^2 \left(\frac{x_F}{d} \right)^{2(\gamma-1)} \right)^{-1} = A^{\frac{2}{\gamma}} \frac{\gamma-1}{2} \left(\frac{4\sqrt{\gamma}}{B} \right)^{\frac{2(\gamma-1)}{\gamma}} \propto (p_0d)^{-\frac{2(\gamma-1)}{\gamma}} \quad (20)$$

と求まる．つまり，回転温度 T_{rot} は，窒素分子においては $\gamma = 1.4$ であることから，パラメータ p_0d の $-4/7$ 乗に比例することが分かる．

そこで，取得された回転温度と p_0d の関係を両対数グラフにプロットすることにより，その関係性を求めた．その結果を図 5 に示す．傾きは -0.47 ± 0.04 と求まり，上記の理論値よりは若干小さいもののかなり近い関係性を有していることが明らかとなった．以上より，本実験装置における分子線の回転温度は

$$T_{rot} = \zeta (p_0d)^{-\frac{4}{7}} \quad (21)$$

で推定することが可能となる．なお，本研究で測定された回転温度に対して最小二乗近似によって求めた比例定数 ζ は， $T_{rot}[\text{K}]$ 及び $p_0d[\text{kPa} \cdot \text{mm}]$ とした時に $\zeta = 51.0$ と求まった．

超音速自由噴流において凍結した回転温度の EBF による計測実験が過去に実施されているため⁽³⁾⁽¹⁵⁾, 参考のためにこれらとの比較を行った。なお, 特に Marrone の結果⁽³⁾に関しては, 二次電子による効果を含めたより詳細な解析から回転温度に修正が必要であることも示唆されている⁽¹⁷⁾ため, その結果も併せて比較した。その結果が図 6 である。Marrone の結果⁽³⁾とは傾向が非常に似ており, その結果を Willis & Hamel が修正した結果⁽¹⁷⁾とはほぼ一致していることが見てとれる。そのため, Poulsen & Miller の結果⁽¹⁵⁾についても, 比較を行うためには二次電子の効果などを検証する必要がある。また, 計測点のオリフィスからの距離が異なるため, 従来の研究においては回転温度が完全に凍結していない可能性も否定できない。以上より, 本研究における分子線の回転温度はほぼ超音速自由噴流における凍結した回転温度と一致していると考えられる。

5. お わ り に

分子線散乱実験とほぼ同じ環境下で (2+2) N₂-REMPI により分子線における窒素の回転エネルギー分布の測定を実施した。その結果, $\sim 10^{15}$ molecules/m³ の非常に低密度な条件での検出に成功した。また, 実験的に取得した REMPI スペクトルに対し, 理論スペクトルをフィッティングすることにより回転温度を算出した。その結果, 回転エネルギーはほぼボルツマン分布に従っていることが分かり, パラメータとなる貯気室圧力 p_0 とオリフィス直径 d の積と負の相関があることが示された。超音速自由噴流においては凍結した回転温度がパラメータ $p_0 d$ の関数として示されることが知られているため, 分子線において計測された回転温度に対して適用したところ, 良く説明可能であった。そのため, 関係式を用いることで本実験装置の回転温度を推定することが可能である。また, 文献値と比較を行った結果, EBF において二次電子の効果まで考慮した解析による結果とほぼ一致し, 定量的にも本研究において計測した回転温度が検証されたと考えられる。

謝 辞

本研究は科学研究費補助金を受けて実施した。ここに謝意を表する。

文 献

- (1) Scoles, G., ed., *Atomic and Molecular Beam Methods* (1988), Oxford University Press.
- (2) Dankert, C., Cattolica, R. and Sellers, W., "Local Measurement of Temperatures and Concentrations: A review for Hypersonic Flows", *New Trends in Instrumentation for Hypersonic Research* (1994), Kluwer Academic Publishers, pp. 563-581.
- (3) Marrone, P.V., "Temperature and Density Measurements in Free Jets and Shock Waves", *Physics of Fluids* Vol. 10, No. 3 (1967), pp. 521-538.
- (4) Niimi, T., Fujimoto, T. and Shimizu, N., "Method for Planar Measurement of Temperature in Compressible Flow Using Two-line Laser-Induced Iodine Fluorescence", *Optics Letters*, Vol. 15, No.16 (1990), pp.918-920.
- (5) Hara, Y., Fujimoto, T., Niimi, T., Fukuda, Y. and Oba, H., "Measurement of Temperature and Number Density by CARS: Application to Plasma Jets", *Rarefied Gas Dynamics: Space Science and Engineering, Progress in Astronautics and Aeronautics*, Vol.160 (1994), AIAA, pp.360-370.
- (6) Carleton, K.L., Welge, K.H. and Leone, S.R., "Detection of nitrogen rotational distributions by resonant 2+2 multiphoton ionization through the $a^1\Pi_g$ state," *Chemical Physics Letters*, Vol. 115 (1985), pp. 492-495.
- (7) Bruno, A.E., Schubert, U., Neusser, H.J. and Schlag, E.W., "Resonantly Enhanced 2+2 Multiphoton Ionization Spectra of N₂ via the $\bar{a}^1\Pi_g$ State: A Line Intensity Study", *Chemical Physics Letters*, Vol. 131, No. 1-2 (1986), pp. 31-36.
- (8) Aoiz, F.J., Diez-Rojo, T., Herrero, V.J., Martinez-Haya, B., Menendez, M., Quintana, P., Ramonat, L., Tanarro, I. and Verdasco, E., "Low-temperature rotational relaxation of N₂ studied with resonance-enhanced multiphoton ionization," *Journal of Physical Chemistry A*, Vol. 103 (1999), pp. 823-832.
- (9) Mori, H., Niimi, T., Akiyama, I. and Tsuzuki, T., "Experimental detection of rotational non-Boltzmann distribution in supersonic free molecular nitrogen flows", *Physics of Fluids*, Vol. 17, (2005), 117103.

- (10) Ashkenas, H. and Sherman, F.S., "The Structure and Utilization of Supersonic Free Jets in Low Density Wind Tunnels", *Rarefied Gas Dynamics*, Vol. 2 (1966), Academic Press, pp. 84-105.
 - (11) Anderson, J.B. and Fenn, J.B., "Velocity Distributions in Molecular Beams from Nozzle Source", *Physics of Fluids*, Vol. 8, No. 5 (1965), pp. 780-787.
 - (12) 原豊, "分子線速度分布計測装置の試作とその特性", 名古屋大学大学院工学研究科修士論文(1988).
 - (13) Beijerinck, H.C.W. and Verster, N.F., "Absolute Intensities and Perpendicular Temperatures of Supersonic Beams of Polyatomic Gases", *Physica*, Vol. 111C (1981), pp. 327-352.
 - (14) Eckbreth, A.C., *Laser Diagnostics for Combustion Temperature and Species* (1988), Abacus Press.
 - (15) Poulsen, P. and Miller, D.R., "The Energy Balance and Free-Jet Expansions of Polyatomics", *Rarefied Gas Dynamics, Progress in Astronautics and Aeronautics*, Vol. 51 (1977), AIAA, pp. 899-911.
 - (16) Sanna, G. and Tomassetti, G., *Introduction to Molecular Beams Gas Dynamics* (2005), Imperial College Press, pp. 251-278.
 - (17) Willis, D.R. and Hamel, B.B., "Non-equilibrium Effects in Spherical Expansions of Polyatomic Gases and Gas Mixtures", *Rarefied Gas Dynamics, 5th*, Vol. 1 (1967), Academic Press, pp. 837-860.
-