高温プラズマにおける N_2 2+バンドの放射特性* (前期解離と非ボルツマン回転粒子数分布を用いた解析)

澁澤 健二^{*1}, 船津 賢人^{*2}
白井 紘行^{*2}, 久保田 聖^{*3}

Radiative Characteristics of N_2 Second Positive Bands in High-temperature Plasmas (Analysis with Predissociation and Non-Boltzmann Rotational Population Distribution)

Kenji SHIBUSAWA^{*4}, Masato FUNATSU,
Hiroyuki SHIRAI and Kiyoshi KUBOTA

^{*4} Graduate School of Engineering, Gunma University,
1-5-1 Tenjin-cho, Kiryu-shi, Gunma, 376-8515 Japan

The N_2 second positive bands observed in high-temperature air plasmas are considered to be useful to determine internal states of high-temperature plasmas. In the experiments with a micro-air plasma-jet, the N_2 second positive bands with higher vibrational levels ($v' \geq 2$) were found to show a characteristic intensity distribution. The intensity distribution could not be explained by a usual equilibrium radiation theory. In order to investigate the phenomenon, theoretical spectra were calculated by taking account of two effects, that is, predissociation of N_2 $C^3\Pi_u$ state through $C^3\Pi_u$ state and non-Boltzmann rotational population distribution. This calculated spectra with such effects agreed very well with the experiments.

Key Words: Plasma, Spectroscopic Measurement, Non-equilibrium, Radiation, N_2 Second Positive Bands, Predissociation, Master Equation

1. 結 論

高温プラズマはアーク放電や強い衝撃波によって容易に発生する。発生した高温プラズマは、しばしば熱化学的に強い非平衡状態となる。そのようなプラズマからは強い放射が発生するが、それはプラズマの性質を診断するための有力な手段を提供する。プラズマからの放射特性を解析することは、その熱化学的環境を推定する上で重要である。高温プラズマからの放射研究は、これまでにアーク加熱風洞や衝撃波管などで作られるプラズマ流に対して精力的に遂行されている^{(1),(2)}。

高温プラズマの放射測定には一般に分光法が用いられるが、その分光特性にはプラズマを構成する化学種の内部エネルギー状態が正確に反映されている。そ

のため、温度など内部状態の推定には非常に有効な手段となっている。プラズマの分子振動の温度や回転温度の推定にはスペクトルマッチング法が用いられる。この方法を適用するためには、実験より得られた放射スペクトルを精確に再現する理論スペクトルの構築が重要となる。しかしながら、アーク加熱風洞のような強い非平衡流に対しては、これまでのボルツマン平衡を前提にした放射理論では十分とは言えない。

筆者らの研究室では、超小型マイクロプラズマジェット発生装置を用いた高温空気プラズマの放射実験を系統的に実施している⁽³⁾。その中で、高振動準位を有する N_2 Second Positive (2+)バンドにおいて、従来のボルツマン平衡を仮定した放射理論では観測結果を説明できない特徴的な分布が得られている。 N_2 分子の $C^3\Pi_u \rightarrow B^3\Pi_g$ の遷移で発生する N_2 2+バンドはプラズマの温度を推定するのに有効なバンド系であるが、この現象のため信頼性の高い温度推定ができない。

本研究では、得られた観測結果を基に、特徴的な分布を示した N_2 2+バンドの放射特性について、 N_2 ($C^3\Pi_u$) 分子 (以下 C 分子) の前期解離と非ボルツマン

* 原稿受付 2004年8月20日。

^{*1} 准員、群馬大学大学院工学研究科(〒376-8515 桐生市天神町1-5-1)。

^{*2} 正員、群馬大学工学部。

^{*3} 正員、群馬大学大学院工学研究科。

E-mail: d04b209@gs.eng.gunma-u.ac.jp

回転粒子数分布を考慮して、詳細に考察するとともに、これらを考慮することで、より精密な理論スペクトルを構築した。

2. 実験装置と観測結果

図1に実験装置概略を示す。実験装置は大別して、超小型マイクロプラズマジェット発生装置部、分光測定部およびデータ記録部から構成される。作動ガスである空気をトーチ先端のノズル出口から旋回させながら噴出させ、トーチ内部の陰極と外部陽極との間のアーク放電により空気プラズマジェットを発生させる。トーチ先端と陽極の距離は 3.0mm、ノズル直径は 0.7mm である。ノズルおよび両極は銅からなり、陰極先端には電極の損耗を防ぐためにハフニウムが埋め込まれている。発生させた空気プラズマジェットの中心軸上、ノズル出口から 1.5mm の位置における放射光を、焦点距離 100mm の石英レンズを用いて集光し、回折格子 1,200grs/mm、焦点距離 500mm の分光器（浜松ホトニクス製 C5095）に入射させ、分光測定を行った。実験は大気圧の下、放電電流 10A、放電電圧 140V の条件で行われた。

超小型マイクロプラズマジェット発生装置を用いた放射特性の実験は、久保田ら⁽³⁾により詳しく報告されている。彼らは、この装置を用いて、高温空気プラズマの放射の研究とともに放射を利用したプラズマ診断（温度などの推定）を行っている。その中で、比較的短波長側にある高振動準位を有する $N_2^+ 2+$ バンド系において、特徴的な観測結果を報告している。図2は上記プラズマジェット発生装置で測定した実験スペクトルと従来のボルツマン平衡を仮定した放射理論に基づく理論スペクトルを比較したものである。実験スペクトルは、高温空気プラズマの典型的なスペクトルである $N_2^+ 2+$ バンド、 N_2^+ イオン分子の $B^2\Sigma_u^+ \rightarrow X^2\Sigma_g^+$ 遷移で発生する N_2^+ First Negative (1-) バンドおよび CN 分子の $B^2\Sigma^+ \rightarrow X^2\Sigma^+$ 遷移で発生する CN Violet (V) バンドで構成されている。一部、陰極の損耗が原因と考えられる銅の原子線が不純物として観測されている。理論スペクトルの計算には、実験スペクトルから得られた温度を用いた。すなわち、 $N_2^+ 1-$ バンドの回転温度は 9,000K、 $N_2^+ 2+$ バンドの回転温度は 7,000K、振動温度は両バンドに対して 28,000K である。CN V バンドに対しては $N_2^+ 2+$ バンドと同条件を適用した。また、装置系に対して標準光源による分光感度の補正を行った。主要部分では両者の一致は極めて良好だが、波長領域 280~320nm の高振動準位 ($v' \geq 2$) を持つ $N_2^+ 2+$

Fig. 1 Schematic of experimental setup

Fig. 2 Comparison of experimental and theoretical spectra

Fig. 3 Potential curves for $N_2^+ C$ state

バンド系で不一致の大きいことがわかる。そのバンドでは実験スペクトルは見かけ上温度が低く見積もられる⁽⁴⁾。これは、ボルツマン平衡を仮定した放射理論に基づく理論スペクトルが、 $N_2^+ 2+$ バンドを発生させる $N_2^+ C$ 状態において回転準位上の粒子数を過剰に見積もることを意味する。

3. 前期解離の考慮

3.1 最大回転量子数 任意の電子的励起状態に

Table 1 Maximum rotational quantum number $J_{\max}$

	$v'=0$	$v'=1$	$v'=2$	$v'=3$	$v'=4$
Without predissociation	127	106	88	69	48
With predissociation	118	94	73	49	3

属する分子の振動準位、回転準位には上限が存在する。図3は Rydberg-Klein-Rees 法と Hulbert-Hirschfelder 法⁽⁵⁾を結合して求めた N_2 C 状態に対するポテンシャル曲線であり、振動基底準位における $j=30, 80, 120$ および 150 の4つの回転準位について示したものである。破線はC分子の解離限界を示す。計算には高次項を持つ分光データ⁽⁶⁾を用いた。このC状態は高いポテンシャルエネルギーを持ち、ポテンシャル曲線の底が浅く、振動準位は $v'=0 \sim 4$ のみ存在する。図3に示したように、励起エネルギーが解離限界を越えてもポテンシャル曲線は井戸を有し、分子を形成することがわかる。また、分子の解離はポテンシャル曲線の井戸の極大値を越えた時に起こる。その井戸は回転準位の増加とともに浅くなり、ある特定の回転準位において消滅し、分子の形成ができなくなる。分子形成が可能なぎりの回転量子数が最大回転量子数 $J_{\max}$ であり、振動準位の関数となる。C状態における各振動準位に対する最大回転量子数を求めた結果を表1の Without predissociation に示す。高振動準位ほど最大回転量子数の少ないことがわかる。

3・2 前期解離モデル 図4はC状態と $C' \ ^3\Pi_u$ 状態（以下 C' 状態）のポテンシャル曲線を回転準位 30 に対してそれぞれ示したものである。励起されたC分子は、ポテンシャル曲線の交差点経由で C' 状態に移行するが、 C' 状態のポテンシャルの井戸が大変浅いため、その分子はすぐに解離する。したがって、C分子の解離限界は、その交差点のエネルギーであると考えられることができる。この前期解離モデルに基づく、C分子の各振動準位上に存在しうる最大回転量子数が減少することになる。前期解離を考慮した場合の最大回転量子数を表1の With predissociation に示す。前期解離の考慮により、最大回転量子数が減少し、特に、高振動準位ほどその減少率の大きいことがわかる。

3・3 解離限界 前期解離を考慮すると、C分子の解離限界は $(v', j) = (4, 3)$ 準位のエネルギーレベル (12.126eV) 付近にあると考えられる。図5は回転準位 3 に対するポテンシャル曲線の交差点付近を拡大し、実験により得られた Carroll ら⁽⁷⁾および Tanaka と Jursa⁽⁸⁾の解離限界とで比較したものである。解離限界を表すポテンシャル曲線の交差点は $(v', j) = (4, 3)$ 準

Fig. 4 Potential curves of N_2 C and C' state

Fig. 5 Detailed potential curves near dissociation limit

Fig. 6 Comparison of experimental and theoretical spectra

位のエネルギーレベルよりごくわずかに高い位置にある。実験による解離限界はポテンシャル曲線の交差点より高い位置にあるが、その差は 0.07eV と極微少であり、 $(v', j) = (4, 3)$ 準位より高い回転準位で解離が起こるという予測を支持している。

3・4 前期解離を考慮した N_2 2+バンドの放射特性

図6は 285~320nm の波長領域において、従来の平衡放射理論に基づく理論スペクトルと前期解離を考慮した理論スペクトルおよび実験スペクトルを示したものである。前期解離の考慮により減少した上部回転準位からのスペクトルがなくなり、実験スペクトルとの一致性が大幅に改善される。特に N_2 2+ (4, 2) バンドのピーク近傍の急激な強度低下は良好に再現されている。しかし、詳細に検討すると前期解離のみを考慮した理論スペクトルは、実験と比較して全体的にわずかに強度が強く、十分良好な一致性を示しているとは言えない。この差異を説明するために、さらに、非ボルツマン回転粒子数分布を考慮した。

4. 非ボルツマン回転粒子数分布の解析

4・1 マスター方程式 任意の振動準位に属する回転準位上の粒子数を求めるためには、粒子数に対する保存方程式（マスター方程式）を解く必要がある。マスター方程式を用いることにより、回転準位間の遷移、解離、再結合反応を考慮し、各回転準位上にある粒子数分布を求めることができる。本研究で考慮した $N_2(C)$ 状態における解離・再結合反応式を示す。

ここで、 $N(S)$ は基底状態の原子、 $N(D)$ は励起状態の原子、 M は第三体をそれぞれ表す。解析対象である C 状態に属する任意の振動準位上の回転準位に対するマスター方程式は次式となる。

$$\frac{dn_i}{dt} = \sum_{j=0}^{J_{\max}} K(j, i) n_j + K(c, i) n_s n_d - \sum_{j=0}^{J_{\max}} K(i, j) n_i - K(i, c) n_i \quad \dots (2)$$

ここで、 n は粒子数、 i と j は回転準位、 S と D は原子の電子的励起状態、 $K(j, i)$ は j 準位から i 準位への遷移速度係数、 $K(c, i)$ は i 準位への再結合速度係数、 $K(i, j)$ は i 準位から j 準位への遷移速度係数、 $K(i, c)$ は i 準位からの解離速度係数である。右辺第一項と第二項は i 準位へ単位時間、単位体積当たりに入流する粒子数、第三項と第四項は i 準位から単位時間、単位体積当たり流出する粒子数を表す。

4・2 各種速度係数 遷移速度係数には比較的低温度の実験結果に合うようフィッティングを施された Rahn らの式⁽⁹⁾を用いた。 $i < j$ に対して、

$$K(i, j) = \alpha P f(T) \left(\frac{1 + 1.5 E_i / kT \delta}{1 + 1.5 E_j / kT} \right)^2 \times \exp \left(- \frac{\beta \Delta E_{ij}}{kT} \right) \quad \dots (3)$$

と表され、 α, β および δ は 295K におけるフィッティングパラメーター、 P は圧力、 T は並進温度、 k は Boltzmann 定数、 E_i は i 準位の回転エネルギー、 $\Delta E_{ij} = E_j - E_i$ である。 $f(T)$ は 2,000K 以下に対する補正関数で、次式で表される。

$$f(T) = \frac{1 - e^{-m}}{1 - e^{-mT/T_0}} \left(\frac{T_0}{T} \right)^{0.5} \quad \dots (4)$$

ここで、 $m = 0.1487$, $T_0 = 295K$ である。2,000K 以上における遷移速度係数の研究報告はほとんどないため、本研究では高温に対しても Rahn の式を適用した。

解離速度係数は、簡単化のため、最大回転量子数 $J_{\max}$ 以上の仮想準位への遷移の総和であるとして、次式で表される。

$$K(i, c) = \sum_{j=J_{\max}+1}^{\infty} K(i, j) \quad \dots (5)$$

j 準位から i 準位への遷移速度係数および再結合速度係数は、それぞれ詳細釣り合いの原理より求める。

5. 非ボルツマン回転粒子数分布の考慮

5・1 非ボルツマン回転粒子数分布 本研究で用いた実験プラズマは長時間安定であり定常状態を仮定できるので、式(2)に示したマスター方程式中の微分項を $dn_i/dt = 0$ とした。全ての回転準位に対してマスター方程式を求め、行列式 $(J_{\max} + 1) \times (J_{\max} + 1)$ を解く

Fig. 7 Transition rate coefficients

ことで粒子数分布を求めた。ただし、振動準位間の遷移は、現時点では考慮することが難しいので省略した。マスター方程式は実験条件に合わせ、並進温度は N_2 2+バンドの回転温度と等しいと近似し $T = 7,000K$ 、圧力 1 気圧に対して解いた。各振動準位上の最大回転量子数 J_{max} として、表 1 の前期解離を考慮した場合の値を用いた。

図 7 に $v'=0$ 準位における $i=0, 80$ および 118 (J_{max}) 準位からの遷移速度係数を示す。横軸は遷移後の回転エネルギー、縦軸は遷移速度係数を示す。遷移に必要なエネルギーが最も小さい準位差 $|j-i|=1$ の遷移速度係数が最も大きく、準位差 $|j-i|$ が大きくなるにつれ、次第に遷移速度係数が小さくなるのがわかる。

図 8 に振動準位 $v'=0\sim3$ に対してマスター方程式を解くことによって得た回転粒子数分布を示す。横軸は回転エネルギー、縦軸は単位重率当たりの粒子数である。破線は各振動準位上のボルツマン平衡による粒子数分布を示す。各振動準位の粒子数は 7,000K のボルツマン平衡を仮定した。マスター方程式より求めた粒子数分布は、高回転エネルギーを持つ粒子数が相対的に減少した非ボルツマン分布となっている。これは高回転準位にある分子ほど解離が優先的に行われるためである。また、高振動準位ほど、存在し得る回転量子数が少なくなるため、低い準位まで解離の影響を受け、より強い非平衡性を示す。

5・2 非ボルツマン回転粒子数分布を考慮した N_2 2+バンドの放射特性 図 9 に従来の平衡放射理論に基づく理論スペクトルと非ボルツマン回転粒子数分布のみを考慮した理論スペクトルおよび実験スペクトルを示す。非ボルツマン回転粒子数分布を求める際の最大回転量子数には、表 1 の Without predissociation の値を用いた。非ボルツマン回転粒子数分布を考慮することで、上部回転準位上の粒子数の相対的な減少により理論スペクトルの強度が低下している。しかし、非ボルツマン回転粒子数分布のみの考慮では、理論スペクトルは実験スペクトルを全く再現できていないことがわかる。

図 10 は波長領域 285~320nm において、前期解離のみを考慮した理論スペクトルと、前期解離と非ボルツマン回転粒子数分布の両方を考慮した理論スペクトルおよび実験スペクトルを示したものである。非ボルツマン回転粒子数分布を考慮したことにより、上部回転準位からのスペクトル強度が弱くなり、理論スペクトルは全体的に実験スペクトルと極めて良好に一致した。前期解離と非ボルツマン回転粒子数分布を考慮した理論スペクトルは、 N_2 2+ (4, 2) バンドの 294nm、

Fig. 8 Rotational population distribution for each vibrational level

Fig. 9 Comparison of experimental and theoretical spectra

Fig. 10 Comparison of experimental and theoretical spectra

(3, 2) バンドの 308nm 付近で実験スペクトルより強度がわずかに弱くなっているが、これは実験スペクトルに理論スペクトルでは考慮されていない分子バンドなどが重畳しているためと考えている。より精確なスペクトルを再現するためには、このバンド系を詳細に同定し、理論スペクトルに考慮する必要がある。

図 11 は 280~420nm の波長範囲において、従来の平衡放射理論に基づく理論スペクトルと、前期解離と非ボルツマン回転粒子数分布を考慮した理論スペクトルおよび実験スペクトルを示したものである。前期解離と非ボルツマン回転粒子数分布を考慮したことによる影響が 280~320nm の $N_2^+ 2+$ バンドにおいて顕著に見られ、理論スペクトルは実験スペクトルと良好に一致するようになったことがわかる。また、320nm より長波長側では、前期解離と非ボルツマン回転粒子数分布の考慮による影響は小さく、従来の平衡放射理論に基づく理論スペクトルと同様に、実験スペクトルをかなり良好に再現している。

以上より、前期解離と非ボルツマン回転粒子数分布を同時に考慮することで高回転準位上の粒子数が顕著に低下し、理論スペクトルは実験的に観測された $N_2^+ 2+$ バンドの特徴的な強度分布と良好に一致することがわかった。これにより、 $N_2^+ 2+$ バンドを用いたより精密な温度推定が可能になるものと考えられる。

6. 結 論

筆者らの研究室で系統的に行っている高温空気プラズマの放射測定において観測された特徴的な $N_2^+ 2+$ バンドの強度分布について、その原因を詳しく検討した。その結果、以下の結論を得た。

- (1) $N_2^+ 2+$ バンドの特徴的な実験的強度分布は、 $C^3\Pi_u$ 状態を経由した $C'^3\Pi_u$ 状態の前期解離と回転準位上の非ボルツマン粒子数分布を考慮した理論スペクトルと良好に一致した。
- (2) 上記 (1) で述べた 2 つの因子、すなわち前期解離と非ボルツマン回転粒子数分布は単独では十分特徴的な実験的強度分布を説明できない。
- (3) マスター方程式より求めた非ボルツマン回転粒子数分布の非平衡性は、高振動準位ほど強い。

文 献

- (1) Park, C. S., Newfield, M. E., Fletcher, D. G., and

Fig. 11 Comparison of experimental and theoretical spectra

Gökçen, T., Spectroscopic Measurements of the Flows in an Arc-jet Facility, AIAA Paper 98-0893, (1998).

- (2) Sharma, S. P. and Gillespie, W., Nonequilibrium and Equilibrium Shock Front Radiation Measurements, AIAA Paper 90-0139, (1990).
- (3) Kubota, K., Shirai, H., Tabei, K., and Funatsu, M., Experimental Study of Radiation Properties of High-temperature Air Plasma at an Atmospheric Pressure, *Proc. 23rd Int'l Symp. Space Tech. Sci. (Selected Papers)*, 1 (2002), 1236-1241.
- (4) 白井絃行, $N_2^+ 2+$ バンドを用いた高温プラズマの温度計測 一問題点と対策一, 第 31 回流体力学講演会講演集, (1999), 245-248.
- (5) Vanderslice, J. T., Mason, E. A., and Maisch, W. G., Interactions between Oxygen and Nitrogen: O-N, O-N₂, and O₂-N₂, *J. Chem. Phys.*, 31-3 (1959), 738-746.
- (6) Laux, C. O., Optical Diagnostics and Radiative Emission of Air Plasmas, *HTGL Report*, T-288 (1993), 159-161, Stanford University.
- (7) Carroll, P. K. and Mulliken, R. S., $^3\Pi$ Levels and Predissociations of N_2 near the 12.135-eV Dissociation Limit, *J. Chem. Phys.*, 43-7 (1965), 2170-2179.
- (8) Tanaka, Y. and Jursa, A. S., A New Method for Producing the Auroral Afterglow of Nitrogen and Its Spectrum, *J. Opt. Soc. Am.*, 51-11 (1961), 1239-1245.
- (9) Rahn, L. A. and Palmer, R. E., Studies of Nitrogen Self-broadening at High Temperature with Inverse Raman Spectroscopy, *J. Opt. Soc. Am. B*, 3-9 (1986), 1164-1169.