

大気圧空気マイクロプラズマジェットの分光学的測定*

久保田 聖^{*1}, 船津 賢人^{*2}
白井 紘行^{*2}, 田部井 勝稻^{*2}

Spectroscopic Measurements of Micro-air Plasma-jets at an Atmospheric Pressure

Kiyoshi KUBOTA^{*3}, Masato FUNATSU,
Hiroyuki SHIRAI and Katsuine TABEI

^{*3} Graduate School of Engineering, Gunma University,
1-5-1 Tenjin-cho, Kiryu-shi, Gunma, 376-8515 Japan

A micro-air plasma-jet, whose size was 3.0 mm in length and about 0.7 mm in diameter, was measured spectroscopically in the wavelength region of 200 to 900 nm using a spectrometer. The N₂ 2+ and N₂ 1- bands were predominant in the region of 280 to 500 nm and intense atomic lines of N and O in the infrared region. Temperatures of the plasma-jet were determined by applying a spectral matching method to those band spectra. There was a very good agreement between the theoretical and experimental spectra in the main part of the measured wavelength region. It was found that the rotational temperature was 7,000 to 9,000 K depending on the band, vibrational temperature about 28,000 K for both the bands, and the jet was remarkably in thermal non-equilibrium state.

Key Words: Plasma, Jet, Spectroscopic Measurement, Non-equilibrium, Micro-air Plasma-jet, Spectral Matching Method

1. 緒論

プラズマは荷電粒子と原子、分子などの中性粒子から構成される気体であり、熱的、電磁気的、化学的および光学的性質を持っている。これらの特性を生かしてエネルギー、物質・材料、環境・宇宙などの各分野で広く利用されている。プラズマの状態を精度良く把握することは工学的応用において非常に重要な要素となる。プラズマの状態は、原子、分子、イオンや電子の各粒子の密度と、それら粒子の持つエネルギーで決定される。それらの内部状態量の計測にはプローブなどの測定素子をプラズマ中に挿入することのない分光計測が有効である。分光計測から得られるスペクトルを分析することによりプラズマの熱的化学的状態を知ることができる。

筆者らの属する研究室では空気マイクロプラズマジェットの分光学的測定を系統的に行っている⁽¹⁾。対象

とするプラズマジェットは非常に小さいが、プラズマの安定性および操作性に優れている。アーク放電を利用したプラズマであるため高温となり、熱源として利用できる。このため金属の溶断・溶接、プラズマ溶射、金属材料の熱処理など工学的利用価値は高い。また、高温プラズマからは強い放射があるため、光学的手法を用いたプラズマ計測、高温気体の放射加熱研究やスペクトル計算コードの検証などの放射特性研究^{(2)~(6)}に対しても十分に有効であると考えられる。

本研究では工学的に利用価値が高いマイクロプラズマジェットの特性を調べることを目的とし、大気圧下で発生させた空気マイクロプラズマジェットの分光測定により、その熱的状態の検討を行った。

2. 実験装置

図1に実験装置概略を示す。装置はプラズマ発生装置部、マッハツエンダー干渉計部、分光測定部、データ記録部に分けられる。作動ガスには市販空気（窒素80%、酸素20%の混合）を使用している。プラズマ発生装置はトーチ内部に陰極、外部に陽極を持つア

* 原稿受付 2004年8月20日。

*¹ 正員、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。

E-mail: gsr0401@me.gunma-u.ac.jp

一ク放電式である。陰極および陽極は銅製で水冷している。また、陰極先端にはハフニウム(Hf)を使用しており長時間の放電にも耐えることができる。図2にノズル放電部の詳細を示す。水冷陰極の周りに旋回を加えた作動ガスを流し、トーチ外部の陽極との間にアーカ放電を起こす。アーカ放電により加熱された作動ガスはアーカプラズマ流となり、水冷されたノズルから噴出する。そこを通るとアーカプラズマは熱ピンチ効果により細く安定な高温プラズマジェットとなる。トーチ部ノズル直径は0.7 mm、ノズル-陽極間距離は3.0 mmに固定した。実験は大気圧のもと、放電電圧140 V、電流10 Aの条件で行った。

分光測定は、1,200 grooves/mmの回折格子を持つ焦点距離500 mm、波長分解能15.7 Å/mmの分光器(浜松ホトニクス製C5059)を用いて、X-Yレコーダーとパーソナルコンピューターで同時にデータを記録した。マッハツエンダー干渉計による流れ場の観測では、光源に波長632.7 nmのHe-Neレーザーを用い、移動干渉法⁽⁷⁾により得られる干渉縞を15倍に拡大し、カメラで撮影した。

3. 実験結果

3・1 干渉計を用いた測定 図3(a)にプラズマの自然発光写真、図3(b)にマッハツエンダー干渉計を用いて得られた干渉縞写真を示す。ジェットは左側にあるノズルにより絞られ、右側の陽極に向けて噴出する。自然発光写真においては、放射領域はほぼ円柱状で、あまり広がっていない。干渉縞ではジェット下流に向かうに従い、縞の変位領域が外側に広がっており、高温ガス領域が拡大している様子がわかる。自然発光写真では明瞭ではないが、ノズルに近い領域に2つの衝撃波が観測されている。非粘性で散逸因子の影響を無視したTVD法⁽⁸⁾による噴流の計算からもほぼ同様の位置に衝撃波が発生するので、放射の強度変化が激しい位置に衝撃波があることは確実である。干渉縞写真では放電間隔に縞が約10本見られるので、軸方向の空間分解能は0.3 mm程度である。干渉縞は観測部での屈折率の変化、すなわち密度変化にともない変形・移動する。縞の移動量 $h(x, y)$ と密度 $\rho(x, y)$ の関係はグラッドストーン・デールの式⁽⁷⁾により、次のように示される。

$$\rho(x, y) = \rho_0 + \frac{\lambda}{Kd} h(x, y) \quad (1)$$

ここで、 ρ_0 は周辺の気体密度、 λ は光源波長、 K はグラッドストーン・デール係数、 d は観測部厚さである。

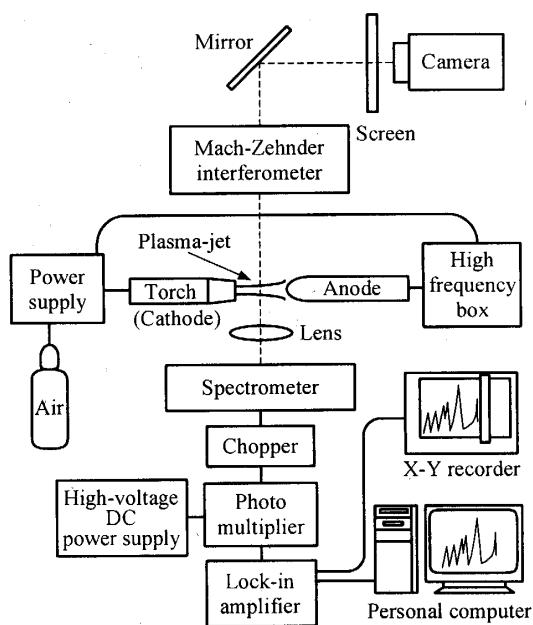


Fig. 1 Schematic of experimental setup

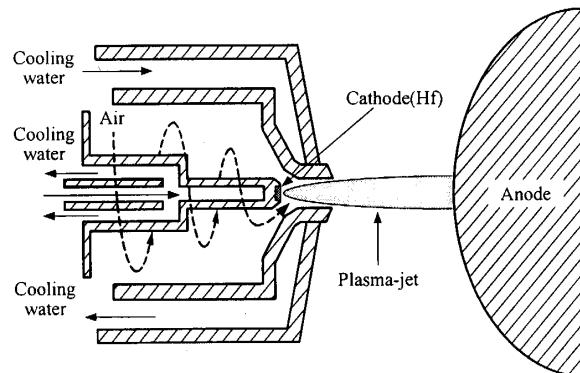
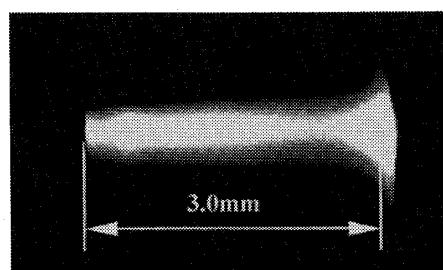
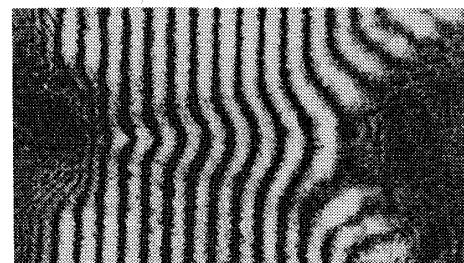


Fig. 2 Schematic of nozzle section



(a) Spontaneous emission



(b) Interferometer fringes

Fig. 3 Photographs of micro-air plasma-jet

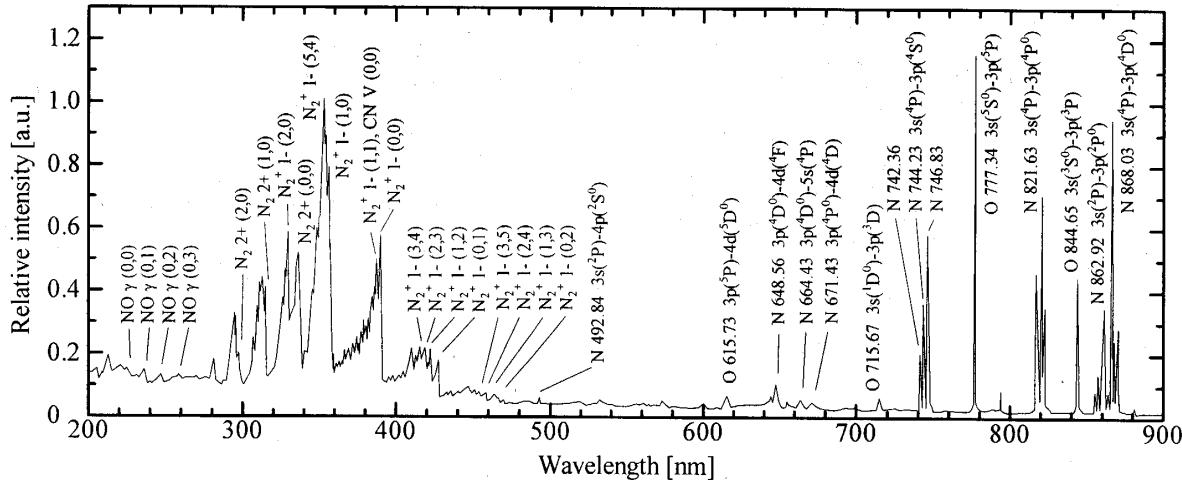


Fig. 4 Experimental spectra in wavelength region of 200 to 900 nm

プラズマ気体温度 T_a と式(1)より求めた $\rho(x, y)$ は圧力一定のもと状態方程式により、

$$T_a = \frac{T_0}{(\rho(x, y)/\rho_0) + 1} \quad (2)$$

と表せる。ここで、 T_0 は周辺気体の温度である。これより、干渉縞写真から予備的に気体温度を算出すると、中心軸近傍では 10,000 K 程度であることがわかった。

3・2 分光測定 プラズマの自然発光写真や干涉縞写真でのプラズマジェットの観察から衝撃波より下流では発光強度が強くかつ安定しているため、ジェット中心軸上、ノズルより 1.5mm の電極間中央位置で分光測定を行った。図 4 に 200~900 nm の波長領域で測定した実験スペクトルを示す。得られたスペクトルは波長テーブル^{(9), (10)}をもとに同定を行った。図には、分子バンドスペクトルではバンド名と振動遷移間の準位を、原子スペクトルでは波長と遷移過程⁽¹¹⁾を、それぞれ化学種とともに示した。

200~280 nm の波長領域では NO Gamma (NO γ) バンドが検出された。NO γ バンドは $A^2\Sigma^+ - X^2\Pi$ 遷移による発光スペクトルである。 $A^2\Sigma^+$ は NO 分子の最もエネルギーが低い電子的励起状態であるため、 γ バンドは NO 分子からの放射において比較的観測されやすい。観測されたバンドはすべて上部振動準位が $v' = 0$ からの振動遷移であり、 $v' \geq 1$ のバンドは確認されなかった。

280~500 nm では $N_2 C^3\Pi_u - B^3\Pi_g$ 遷移による N_2 分子の N_2 Second Positive (N_2 2+) バンド、 N_2^+ イオン分子の $B^2\Sigma_u^+ - X^2\Sigma_g^+$ 遷移による N_2^+ First Negative (N_2^+ 1-) バンドが強く観測されている。 N_2 2+ バンドは空気または窒素放電中で比較的容易に発生し、近接した 3 つのバンドヘッドを明確に示す。 N_2^+ 1- バンドは N_2^+ 遷移において主要なシステムであり、一つのバンドヘッ

ドを持つ強い発光を有するバンドである。 N_2 2+ と N_2^+ 1- バンドが混在しているが、その強度が十分に強く、スペクトルの分布形状も明瞭であり、空気プラズマの分光学的解析には有用なスペクトルである。また、この波長領域には CN Violet (CN V) バンドが N_2^+ 1- バンドに重なって観測されている。本プラズマジェットは作動ガスに窒素と酸素の混合気体を使用しており、CN の構成化学種である炭素の混入はない。CN V バンドは放電管や衝撃波管を用いた分光測定において、わずかな量であってもしばしば不純物として検出される⁽¹²⁾。本研究で検出された CN V バンドは実験室雰囲気中に存在する二酸化炭素がプラズマジェット中に取り込まれ、反応することにより生成されたと考えられる。

可視・赤外領域では、窒素、酸素原子線が多数観測されている。特に赤外領域において、強度が強い原子線は、3s-3p 遷移にともなう窒素原子線、3s-3p 遷移の酸素原子線である。窒素線ではその多重項が分解されており、複数の線スペクトルが得られている。777.34, 844.65 nm の酸素線はそれぞれ 3 本の線スペクトルから構成されているが、その波長間隔が狭く 1 本の線のように観測されているため、その代表の波長を図中に示した。可視領域では、より高いエネルギー準位からの遷移である 3s(2P)-4p(2S⁰) 遷移の N 492.84 線、3p(4D)-5s(4P) 遷移の N 664.43 線、3p(4D)-4d(4F) 遷移の N 648.56, 3p(4P)-4d(4D) 遷移の N 671.43 線、3p(5P)-4d(5D) 遷移の O 615.73 線、3s(1D)-3p(3D) 遷移の O 715.67 線が観測されている。図 4 に示したように、広い波長領域で分光測定された空気マイクロプラズマジェットのスペクトルは空気を構成する化学種からの発光がほとんどであり、不純物に起因するスペクトルは大変少ない。特に短波長側において N_2 2+ と

N_2^+ 1-バンドが明瞭に観測されるが、そのバンド形状から温度推定が可能である。

280~420 nm の波長領域において N_2 2+ と N_2^+ 1-バンドを詳細に分光測定した。図5に得られたスペクトルを示す。実験条件は図4のスペクトル測定時の条件と同じであるが、バンドヘッドなどの特徴が明瞭に得られている。この波長領域では、全域にわたる微弱な連続スペクトルの上に分子バンドスペクトルが重畠している。詳細に同定し、主なバンドを図中に示した。330 nm 付近に現れている2本の線スペクトルは銅原子線である。銅線は、プラズマ放電により損耗した電極（銅）を起因とする原子線であり、時々、スペクトル中に現れる。320 nm より短波長側ではそれぞれ(1,0), (2,0)をバンドヘッドとする N_2 2+ $\Delta v=+1, +2$ 系が他のバンドと重なることなく観測されている。330 nm 付近のバンドは N_2 2+ $\Delta v=0$, N_2^+ 1- $\Delta v=+1$ 系である。340~360 nm においては図4では十分識別できなかつたが、 N_2^+ 1- $\Delta v=+1$ 系の(1,0), (2,1), (3,2), (4,3), (5,4)バンド、 N_2 2+ $\Delta v=-1$ 系の(0,1), (1,2)バンド、CN V (1,0)などが重なり合い複雑なスペクトルを呈していることがわかった。360~390 nm では N_2^+ 1- (0,0), (1,1)バンドが主であるが、詳細に観察すると(1,1)バンド付近に重なるCN V (0,0)バンド、また、 N_2 2+ $\Delta v=-1$ 系のバンドが微弱ながら存在している。

4. 温度推定

プラズマの特性としてその温度を知ることは重要である。一般にアーキプラズマは高温であり、熱電対のような接触型の温度計では計測できないため光学的手法を利用する。分光測定から得られるスペクトルは化学種やその内部エネルギー状態を反映しているために、スペクトル分布から温度を推定することが可能である。温度と粒子数に依存して分子バンドスペクトルの形状と強度が決まる。本論では、数値計算による理論スペクトルと分光計測結果を相互比較するスペクトルマッチング法⁽¹³⁾を用いて温度推定を行った。スペクトルマッチング法による温度推定を行うためには理論スペクトルの計算が必要である。本研究では、 N_2^+ 1-, N_2 2+, CN V および NO の各バンド系を考慮し、最近の分光データ⁽¹⁴⁾を用いて人工スペクトルを計算するプログラムを開発した⁽¹⁵⁾。このプログラムは、バンド毎に重粒子並進温度、振動温度、回転温度、および電子的励起温度を個別に設定することができ、広い波長領域において、任意の装置関数に対して種々の成分が混在するスペクトルを理論的に作ることができる。

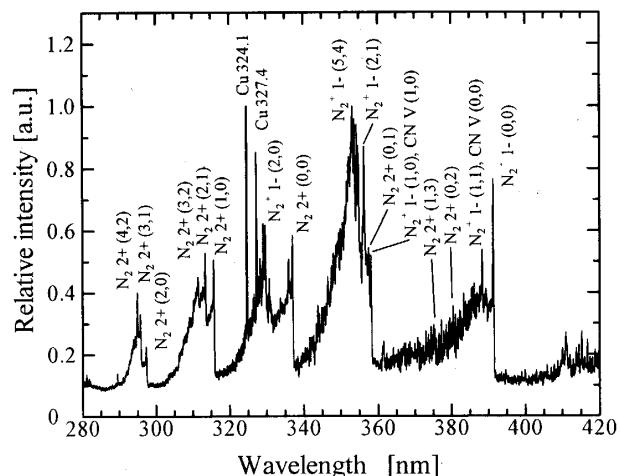


Fig. 5 Experimental spectra in wavelength region of 280 to 420 nm

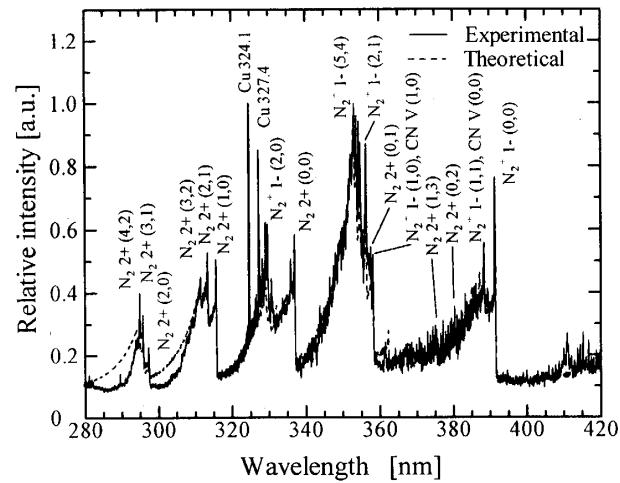


Fig. 6 Comparison of experimental and theoretical spectra

図6に、280~420 nm の波長領域における N_2 , N_2^+ , CN バンドの混在するプラズマに対する実験的、理論的スペクトル分布の比較を示す。理論スペクトル計算に対しては実験的に測定した分光系の感度と装置関数を適用してある。 N_2^+ 1-バンドの回転温度を $T_r=9,000$ K, N_2 2+ では $T_r=7,000$ K, 振動温度は共通で $T_v=28,000$ K として計算した。理論スペクトル分布は約 310~400 nm の波長領域において極めて良好な一致を示している。

図7に N_2^+ 1- $\Delta v=+1$ 系に対する回転温度推定を示す。回転温度は各バンドにおいて、バンドヘッドからの強度減衰の様子、つまりバンド形状により決定される。回転温度が高い場合、高回転準位の粒子数も多くなるためスペクトル強度の減衰は緩やかになる。この波長領域には、CN V (1,0)バンドおよび N_2 2+ $\Delta v=-1$ 系のバンドが観測されているが、それらのバンドも考慮して温度推定を行った。図中には N_2^+ 1-バンドに

対して、2,000 K ずつ回転温度を変化させた場合の理論スペクトル分布も示した。 $T_r=11,000$ K では強度減衰が緩やかであり、340 nm 付近の理論スペクトル分布が実験に比較して高くなりマッチングが悪い。逆に $T_r=7,000$ K では強度減衰が強すぎて、理論に対する回転温度が明らかに低いことがわかる。回転温度を 500 K 毎に計算し温度推定を行った結果、このプラズマから得られる $N_2^+ 1-$ バンドの回転温度は 9,000 K であった。また、理論スペクトルには現れていない実験データの変動を考慮し、誤差は大きく見積もっても土 1,000 K と推定した。

図 8 に $N_2^+ 1-$ に対するスペクトルマッチングの様子を示す。回転温度は図 7 から得られた $T_r=9,000$ K を用いている。振動温度は同一バンド系において上部振動準位が異なる振動遷移によるバンドの相対強度比より得ることができる。 $N_2^+ 1-(0,0)$ と $\Delta v=+1$ 系の相対比より得られた振動温度は 28,000 K であった。回転温度は干渉縞データの分析から得られた気体温度とほぼ一致する。一般に大気圧アーカー plasma では熱的に平衡状態になりやすいとされているが、アーカー放電を用いている本マイクロプラズマジェットでは振動温度が予測を大きく上回り、強い熱的非平衡状態にあることがわかった。

図 9 に $N_2 2+$ バンドでの温度推定の様子を示す。この波長領域では $N_2 2+ \Delta v=0, +1$ 系のバンドが支配的である。324.1 nm, 327.4 nm に観測されている原子線は Cu 線である。330 nm 付近には $N_2^+ 1-\Delta v=+2$ バンドが観測されている。 $N_2^+ 1-$ におけるマッチングと同様に、 $N_2 2+(0,0), (1,0), (2,1)$ バンド形状から回転温度を、それらの強度比から振動温度を推定した。回転温度は 7,000 K、振動温度は $N_2^+ 1-$ と同じ 28,000 K となり、 $N_2 2+$ バンドからも強い熱的非平衡状態にあることがわかる。ほとんどの領域で実験および理論スペクトルの強度分布は良く一致しているが、310 nm より短波長側では実験と計算スペクトルが大きくずれている。そこで、図 10 に $N_2 2+ \Delta v=+1$ 系に対しての回転温度推定の様子を示す。この領域には $N_2 2+(1,0), (2,1), (3,2)$ バンドが重なっており温度推定には 3 つのバンドを考慮しなくてはならない。(1,0) バンドのバンドヘッドを合わせ、図中に示したように回転温度の検討をした。 $T_r=10,000$ K で計算すると理論スペクトルの強度分布が全体的に高く、回転温度が異なることがわかる。 $T_r=7,000$ K の場合に(1,0) と(2,1) バンドおよび(3,2) バンドヘッド付近で比較的良好に一致しているが、短波長側で実験と理論が全く一致していない。理論では回転温度を過大評価してお

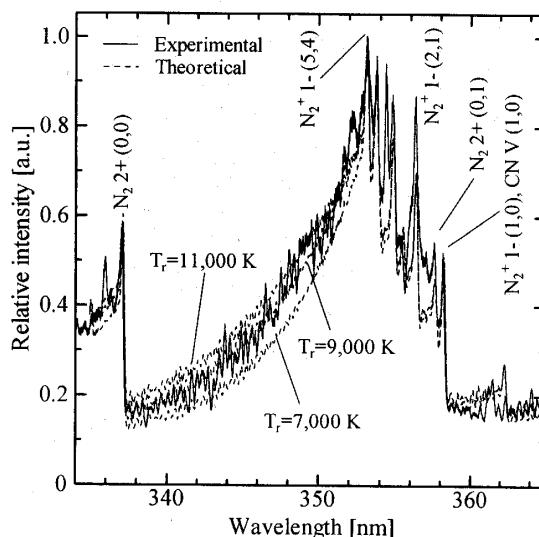


Fig. 7 Determination of rotational temperature for $N_2^+ 1-\Delta v=+1$ series

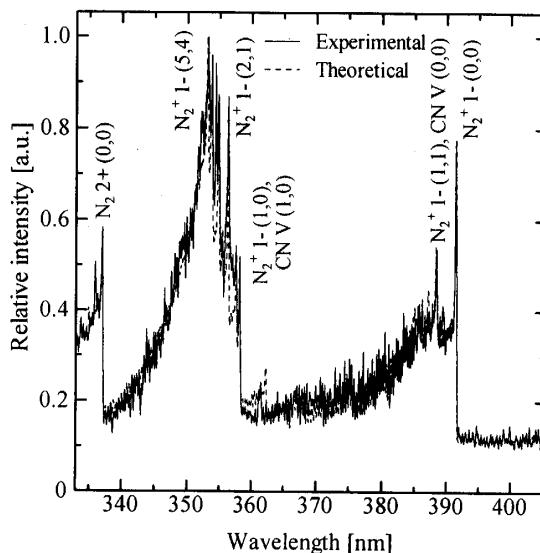


Fig. 8 Result of spectral matching for $N_2^+ 1-$ band

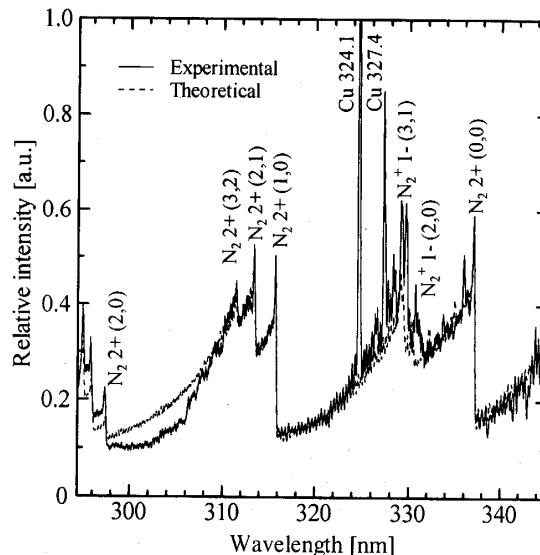


Fig. 9 Result of spectral matching for $N_2 2+$ band

り、見かけ上、実験スペクトルは低い温度を与える。 $T_r=5,000\text{ K}$ の場合では 300 nm 付近での強度はほぼ一致するが、バンドヘッド付近では全く一致しない。300 nm 付近では(3,2)バンドの高回転準位からの遷移による放射が主であり、そのような準位だけが一致するとは考えにくい。本研究のように各振動・回転準位の粒子数分布にボルツマン分布を仮定した場合、 N_2^+ の高振動準位のバンドに対して実験と理論を一致させることは不可能であることがわかった。これは、高温プラズマでは N_2^+ バンドの高振動準位上の回転粒子数分布は非ボルツマン分布をしていることを示唆している。

スペクトルマッチング法による温度推定から $\text{N}_2^+ 1-$, $\text{N}_2^+ 2+$ の両バンドに対する振動温度が $T_v=28,000\text{ K}$ となり、それぞれの回転温度と比較して、はるかに高い値となった。図 11 および図 12 に振動温度がスペクトル分布に与える影響を示す。両図において $T_v=10,000, 28,000\text{ K}$ の場合について計算し、影響がわかりやすいように、図 11 では $\text{N}_2^+ 1-(0,0)$ 、図 12 では $\text{N}_2^+ 2+(0,0)$ のバンドヘッド強度をそれぞれ一致させている。図から明らかなように、振動温度に回転温度と同程度の 10,000 K を与えると短波長側にある高振動準位からのバンドの相対的なスペクトル強度が低下することがわかる。特に図 11 の $\text{N}_2^+ 1-$ バンドでは(0,0)バンドに対する(5,4)バンドの強度は約半分となり、全く実験スペクトル分布を再現することができない。 $\text{N}_2^+ 2+$ バンドにおいても同様な傾向を示している。図 8 と 9 において各バンドに対するスペクトルマッチングから得られる振動温度 28,000 K は実験結果を再現しており、妥当であると考えている。温度推定に用いた振動準位のバンドヘッド近傍では、回転粒子数分布に非ボルツマン性は見られていないため、温度推定の精度に与える影響はほとんどないと考えられる。また、振動温度を 1,000 K 毎に計算した理論スペクトル分布とマッチングを行った結果、振動温度の変化にともなうスペクトル分布の変化は小さく、 $28,000 \pm 3,000\text{ K}$ と推定した。しかし、その高い振動温度の原因は現時点では説明することができない。本研究で対象としているマイクロプラズマジェットでは非常に狭い領域全域にアーキ放電による電子的能量が注入されることから、電子温度との関連を検討する必要性があると考えている。

また、図 11において、矢印を付した 2 つのバンドは、 $\text{N}_2^+ 1-$ バンドの振動温度が 28,000 K である場合、理論的に予測される高振動準位(10,9)と(11,10)に対応するバンドである。しかしながら、これらのバンドは

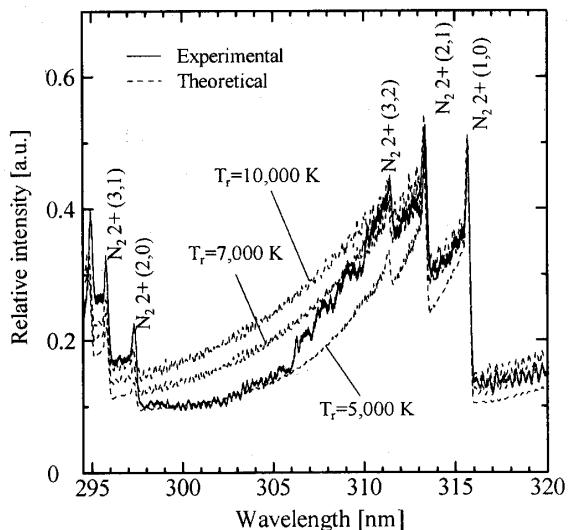


Fig. 10 Determination of rotational temperature for $\text{N}_2^+ 2+ \Delta v=+1$ series

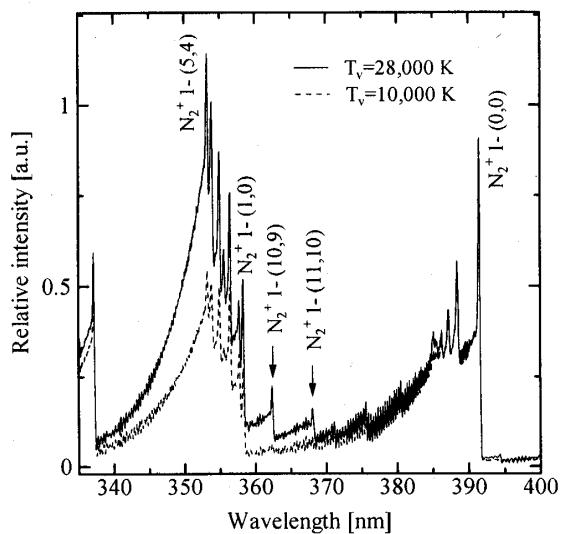


Fig. 11 Effect of vibrational temperature for $\text{N}_2^+ 1-$ bands

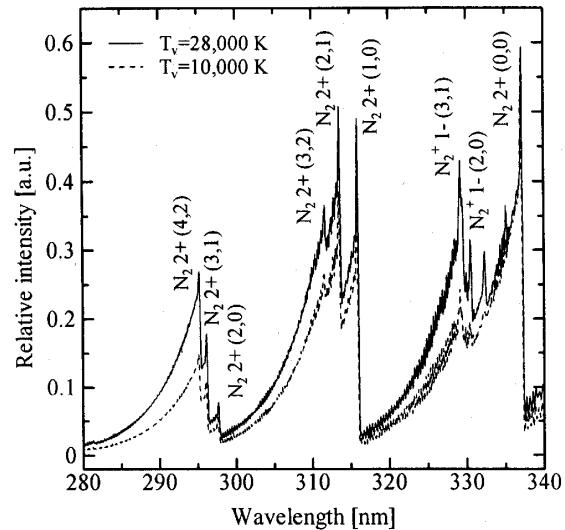


Fig. 12 Effect of vibrational temperature for $\text{N}_2^+ 2+$ bands

図5の実験スペクトルにはほとんど観測されておらず、高振動準位ではそれほど高温ではないことを意味している。すなわち、低振動準位に対する振動温度は高温であり、高振動準位に対する振動温度は低温であることから、振動準位上の粒子数分布も、回転準位の場合と同様に非ボルツマン分布であることを示唆している。

5. 結 論

大気圧空気マイクロプラズマジェットに対して、200～900 nmの波長領域で分光測定を行った。得られた結論は、以下のとおりである。

- (1) 空気の構成化学種である N_2 , N_2^+ 分子からのスペクトルおよびN, O原子線が明確に観測された。CN分子のスペクトルがわずかに混在しているが、不純物の少ない典型的な高温空気プラズマのスペクトルを得ることができた。
- (2) 空気プラズマの回転温度は N_2 2+バンドに対して 7,000 K, N_2^+ 1-バンドに対して 9,000 K である。振動温度は両バンドに対して 28,000 K となり本マイクロプラズマジェットは強い熱的非平衡状態にある。
- (3) N_2 2+バンドの高い振動準位のバンドに対しては、実験と理論スペクトルが一致しない。これは高振動準位では回転粒子数分布が非ボルツマン分布であると推定される。そのため、見かけの回転温度は振動準位に強く依存し、高振動準位のバンドほど低くなる。

文 献

- (1) 久保田聖・白井紘行・田部井勝稲、大気圧空気マイクロプラズマジェットの放射測定、第31回流体力学講演会講演集、(1999), 233-236.
- (2) Sharma, S. P., Park, C. S., Scott, C. D., Arepalli, S., and Taunk, J., Arcjet Flow Characterization, AIAA Paper 96-0612 (1996).
- (3) Miyakawa, T., Shirai, H., and Watanabe, Y., Characteristics of NO Band Emission Measured in an

- Arc-jet Facility, *Proc. 22nd Int'l Symp. Space Tech. Sci.*, 1, ISTS 2000-e-40 (2000), 1093-1098.
- (4) Park, C. S., Newfield, M. E., Fletcher, D. G., and Gökçen, T., Spectroscopic Measurements of Shock-Layer Flows in an Arc-jet Facility, *J. Thermophys. Heat Trans.*, 13-1 (1999), 60-67.
 - (5) Mark, L. H., Jr., Spectroscopic Diagnostics of an Arc Jet Heated Air Plasma, NASA CR-202000 (1996).
 - (6) Gökçen, T., Park, C. S., and Newfield, M. E., Computational Analysis of Shock Layer Emission Measurements in an Arc-jet Facility, AIAA Paper 98-0891 (1998).
 - (7) 流れの可視化学会、流れの可視化ハンドブック、(1986), 朝倉書店, 318-327.
 - (8) Harten, A., High Resolution Scheme for Hyperbolic Conservation Laws, *J. Comp. Phys.*, 49 (1983), 357-393.
 - (9) Harrison, G. R., *Massachusetts Institute of Technology Wavelength Tables*, 1969 Edition, (1969), M.I.T. Press.
 - (10) Pearse, R. W. B. and Gaydon, A. G., *The Identification of Molecular Spectra*, Fourth Edition, (1976), Chapman and Hall.
 - (11) Wiese, W. L., Fuhr, J. R., and Deters, T. M., Atomic Transition Probabilities of Carbon, Nitrogen, and Oxygen, *J. Phys. Chem. Ref. Data*, 7 (1996), 157-193.
 - (12) Sharma, S. P. and Gillespie, W., Nonequilibrium and Equilibrium Shock Front Radiation Measurements, AIAA Paper 90-0139 (1990).
 - (13) Phillips, D. M., Determination of Gas Temperature from Unresolved Bands in the Spectrum from a Nitrogen Discharge, *J. Phys. D*, 9 (1976), 507-521.
 - (14) Laux, C. O., Optical Diagnostics and Radiative Emission of Air Plasmas, *High Temperature Gasdynamics Laboratory Report*, No.T-288, (1993), Stanford University.
 - (15) 白井紘行, 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.