

## 非ボルツマン回転粒子数分布を考慮した N<sub>2</sub> 2+バンドの放射特性\* (単純衝突理論によるモデリングと放射遷移の影響)

澁澤 健二\*<sup>1</sup>, 船津 賢人\*<sup>2</sup>  
白井 紘行\*<sup>2</sup>, 久保田 聖\*<sup>1</sup>

### Radiative Characteristics of N<sub>2</sub> Second Positive Bands with Non-Boltzmann Rotational Population Distribution (Modeling Based upon Simple Collision Theory and Effect of Radiative Transition)

Kenji SHIBUSAWA \*<sup>3</sup>, Masato FUNATSU,  
Hiroyuki SHIRAI and Kiyoshi KUBOTA

\*<sup>3</sup> Graduate School of Engineering, Gunma University,  
1-5-1 Tenjin-cho, Kiryu-shi, Gunma, 376-8515 Japan

The characteristic intensity distribution in the N<sub>2</sub> second positive bands observed in high-temperature air plasmas generated by a micro-air plasma-jet generator was reconstructed by the theoretical spectra with predissociation and non-Boltzmann rotational population distribution. In order to construct the precise theoretical spectra, collisional transition rate coefficient that was applicable at high temperatures was proposed based upon a simple collision theory. In addition, the effect of the radiative transition from C<sup>3</sup>Π<sub>u</sub> to B<sup>3</sup>Π<sub>g</sub> state was included in the master equation. The theoretical spectra with non-Boltzmann rotational population distribution calculated with such factors agreed very well with the experimental ones.

**Key Words:** Plasma, Spectroscopic Measurement, Non-equilibrium, Radiation, N<sub>2</sub> Second Positive Bands, Predissociation, Master Equation

## 1. 結 論

アーク放電や強い衝撃波背後では高温プラズマが発生する。高温プラズマから発生する放射光は、プラズマの性質を診断するための有効な手段を提供している。その放射特性を解析することは、プラズマの熱的・化学的環境を推定する上で非常に重要であり、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<sup>(1),(2)</sup>。放射特性の解析には一般に分光法が用いられ、取得した分光データには内部エネルギー状態が正確に反映されているため、プラズマの構成化学種や温度などの推定が可能である。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

の方法により精度の高い温度推定を行うためには、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。

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行っている<sup>(3)</sup>。特に、特有の強度分布が観測されたN<sub>2</sub>分子のSecond Positive (2+)バンド[C<sup>3</sup>Π<sub>u</sub> → B<sup>3</sup>Π<sub>g</sub>遷移で発生する]の放射特性について重点的に研究を行ってきた。N<sub>2</sub> 2+バンドのうち、高振動準位(v' ≥ 2)を持つバンドの強度分布は、ボルツマン平衡を仮定した従来の放射理論では観測結果を説明できなかったが、N<sub>2</sub> (C<sup>3</sup>Π<sub>u</sub>) 分子(以下C分子)のC'<sup>3</sup>Π<sub>u</sub>状態を経由した前期解離と各振動準位上の非ボルツマン回転粒子数分布を理論的に考慮することで、かなり良い精度で観測結果を再現することができた<sup>(4)</sup>。

各振動準位上の回転粒子数分布は、各回転準位に対する速度方程式であるマスター方程式を用いて理論的に求めた。その中で、特に重要な回転準位間の衝突遷移速度係数としてRahnらの経験式<sup>(5)</sup>を用いたが、そ

\* 原稿受付, 2005年4月20日。

\*<sup>1</sup> 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)。

\*<sup>2</sup> 正員, 群馬大学工学部。

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

の適用範囲は2000K以下の比較的低温度の領域に限定されている。したがって、超小型マイクロプラズマジェット発生装置で発生させるような高温プラズマにも適用できる遷移速度係数が必要である。高温で適用できる遷移速度係数として準古典的軌道 (Quasi Classical Trajectory: QCT) 解析が挙げられるが、その解析結果を正確に表す式はない。Fujitaら<sup>(6)</sup>は広い温度領域で適用可能な遷移速度係数を求めるため、Rahnの式を高温領域へ拡張するという形でQCT解析の結果を近似した式を導いているが、高温での実験報告が非常に少ないため、その妥当性について検討を行う必要がある。

本研究では、単純な衝突理論を基に回転準位間における衝突遷移速度係数のモデリングを行い、その結果をRahnらの式およびFujitaらの近似式と比較検討した。さらに、N<sub>2</sub> C状態からB<sup>3</sup>Π<sub>g</sub>状態への自然放射による遷移を考慮し、それが粒子数分布に与える影響についても検討を行った。また、これらの効果を考慮した非ボルツマン回転粒子数分布を理論スペクトル計算に適用し、N<sub>2</sub> 2+バンドの放射特性について検討を行った。

## 2. 単純衝突理論によるモデリング

単純衝突理論では二粒子間の衝突を考え、衝突方向の相対運動エネルギーが任意の遷移に対する数居値エネルギー  $\Delta E_{ij}$  を越えた時に励起が起こると仮定する。単純衝突理論によると、回転準位  $i$  から  $j$  への衝突励起遷移速度係数は次式で表される。

$$K(i, j) = \int_{\Delta E_{ij}}^{\infty} F(E) \sigma(E) V(E) dV(E) \quad \dots (1)$$

ここで、 $F(E)$  はMaxwellの速度分布関数、 $V(E)$  は衝突の相対速度、 $\sigma(E)$  は衝突励起断面積、 $E$  は衝突エネルギーである。式 (1) に対して衝突励起断面積を、

$$\sigma(E) = \sigma_0 \left( 1 - \frac{\Delta E_{ij}}{E} \right) \quad \dots (2)$$

と仮定して遷移速度係数の表式を求めた。ここで、 $\sigma_0$  は調整用数値因子であり、295KにおいてRahnらの経験式<sup>(5)</sup>と合致するように、 $\sigma_0 = 0.74 \times 10^{-20} \text{ m}^2$ とした。その結果、衝突励起断面積として次式を得た。

$$\sigma(E) = \begin{cases} 0 & (E < \Delta E_{ij}) \\ \sigma_0 \left( 1 + \frac{3000}{T} \right) \left( 1 - \frac{\Delta E_{ij}}{E} \right) \exp\left( -\frac{\eta E}{kT} \right) & (E \geq \Delta E_{ij}) \end{cases} \quad \dots (3)$$

ここで、 $T$  は並進温度、 $k$  はBoltzmann定数であり、 $\eta$  は次式で表される。

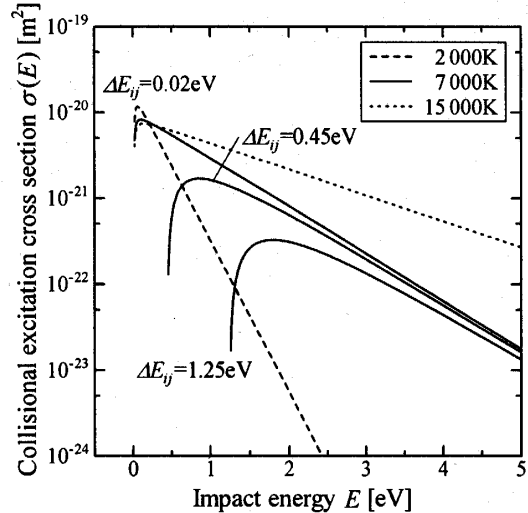


Fig. 1 Collisional excitation cross sections

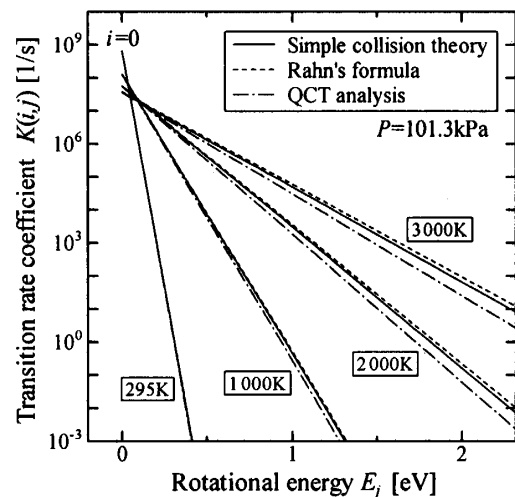


Fig. 2 Transition rate coefficients at low temperatures

$$\eta = 0.67 \exp\left( \frac{T}{50000} \right) \quad \dots (4)$$

この励起断面積を式 (1) に適用すると単純衝突理論による遷移速度係数は次式となる。

$$K(i, j) = \sigma_0 P \sqrt{\frac{8}{\pi \mu k T}} \frac{T + 3000}{T(1 + \eta)^2} \exp\left( -\frac{1 + \eta}{kT} \Delta E_{ij} \right) \quad \dots (5)$$

ここで、 $P$  は圧力、 $\mu$  は換算質量である。

図1は振動基底準位の  $i = 25$  準位における衝突励起断面積を三つの温度に対して示したものである。また、7000Kにおいては三つの数居値エネルギーに対する励起断面積を示した。励起断面積は数居値エネルギー  $\Delta E_{ij}$  から急激に立ち上がり、ピークを形成した後、比較的緩やかに減少する。また、高温になるほど高い衝突エネルギー側の励起断面積が大きくなる。つまり、高温ほど励起が起こりやすいことを示している。

図2は圧力101.3kPa、振動基底準位における  $i = 0$

準位からの遷移速度係数を低温度領域において比較したものである。横軸は回転エネルギー、縦軸は遷移速度係数を示す。実線は本論の遷移速度係数、破線はRahnらの式によるもの、一点鎖線はFujitaらのQCT解析による近似式<sup>(6)</sup>である。高温になるほどエネルギー差の大きい遷移が起こりやすくなっていることがわかる。QCT解析による遷移速度係数は高温になるにしたがってRahnらの式から離れるが、本論の遷移速度係数は3000KまではRahnらの式にしたがう分布を示している。

図3は遷移速度係数の温度依存性を*i* = 0 → *j* = 1 など三種類の励起に対して示したものである。QCT解析および本論の遷移速度係数は高温領域においてRahnらの式より小さくなる。準位差が大きくなると遷移速度係数はより小さくなるが、本論の遷移速度係数はQCT解析による近似式と類似の分布を持つことがわかる。

### 3. 回転粒子数分布の解析

**3.1 マスター方程式** 非ボルツマン回転粒子数分布は、粒子数の保存方程式であるマスター方程式を解くことで得られる。本研究では、重粒子間の衝突による回転準位間の遷移、解離、再結合に加え、C状態からB <sup>3</sup>Π<sub>g</sub>状態への自然放射による遷移を考慮した。このとき考慮した重粒子間の衝突による遷移は、回転準位間の遷移のみであり、振動準位間の遷移は現時点で考慮が難しいため省略した。また、プラズマにおいて電子と重粒子間の衝突が重要となる場合があるが、予備計算から本研究で対象とする回転準位間遷移に対しては、その影響が小さいとわかったため省略した<sup>(7)</sup>。

本研究で考慮したN<sub>2</sub> 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。

$$\frac{dn_i}{dt} = \sum_{j=0}^{J_{\max}} K(j,i)n_j + K(c,i)n_S n_D - \left( \sum_{j=0}^{J_{\max}} K(i,j) + K(i,c) + A(i,J) \right) n_i \quad \dots (7)$$

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、*J*<sub>max</sub>は最大回転量子数、*K*(*j*,*i*)は*j*準位から*i*準位への遷移速度係数、*K*(*c*,*i*)

Table 1 Maximum rotational quantum number *J*<sub>max</sub>

	<i>v</i> '=0	<i>v</i> '=1	<i>v</i> '=2	<i>v</i> '=3	<i>v</i> '=4
<i>J</i> <sub>max</sub>	118	94	73	49	3

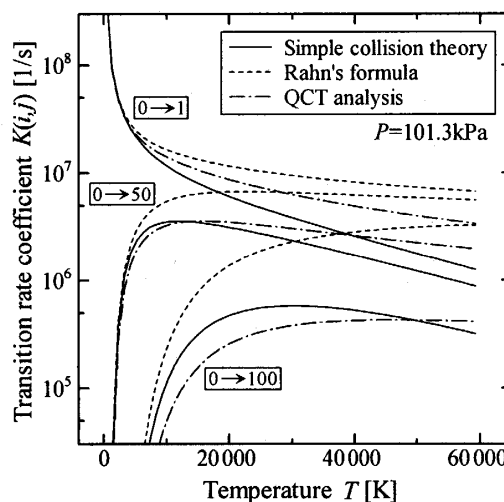


Fig. 3 Temperature dependence of transition rate coefficients for each model

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、*A*(*i*,*J*)はC分子の*i*準位からB分子へ遷移する全ての遷移に対する放射遷移確率の総和である。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、第三項から第五項は*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。

定常状態が仮定できるプラズマにおいては、マスター方程式中の微分項を  $dn_i/dt = 0$  とし、(*J*<sub>max</sub> + 1) × (*J*<sub>max</sub> + 1)の行列式を解くことで回転粒子数分布を求めることができる。また、C状態には*v*' = 4準位までの振動状態が存在し、各振動準位上に存在し得る最大回転量子数は、C状態にある分子がC'状態を経由して解離する前期解離を考慮すると表1となる<sup>(4)</sup>。

**3.2 各種速度係数** *i*準位から*j*準位への遷移速度係数には単純衝突理論より導出した式(5)を適用する。解離速度係数は、簡単化のため、最大回転量子数 *J*<sub>max</sub> 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。

$$K(i,c) = \sum_{j=J_{\max}+1}^{\infty} K(i,j) \quad \dots (8)$$

*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。

**3.3 放射遷移確率** 図4に本研究で考慮した放射遷移のモデルを示す。考慮する放射遷移は、C分子の*i*準位からB分子の任意の振動準位*v*" = 0 ~ 19におけるP枝とR枝である。C分子の*i*準位からB分子の

(*v''*, *j''*) 準位への放射遷移確率は次式で表される。

$$A(i, j'') = \frac{64\pi^4 \nu^3}{3hc^3 d_u} \sum |R_e(\bar{r}_{v', v''})|^2 q_{v', v''} \frac{S_{j', j''}^{iA'}}{2i+1} \dots \quad (9)$$

ここで、*ν* は振動数、*h* はPlanck定数、*c* は光速、*d<sub>u</sub>* は上部電子的励起準位の重率、 $\sum |R_e(\bar{r}_{v', v''})|^2$  は電子遷移モーメントの二乗和、*q<sub>v', v''</sub>* はFranck-Condon因子、*S<sub>j', j''</sub><sup>iA'</sup>* は線強度因子である。各バンドのFranck-Condon因子などのデータは文献(8)より採用した。

**3・4 放射遷移の影響** C状態からB状態への放射遷移の影響を推定するために、式(7)の右辺の*n<sub>i</sub>* にかかる係数を温度と圧力を変えて計算した。*i* 準位から衝突により分子が流出する速度を*K<sub>coll</sub>*、同じく放射により流出する速度を*K<sub>rad</sub>* とすると、それぞれ、

$$K_{coll} = \sum_{j=0}^{j_{max}} K(i, j) + K(i, c) \quad \dots (10)$$

$$K_{rad} = A(i, j) \quad \dots (11)$$

で与えられる。図5はこの両者を比較したものである。横軸は回転量子数、縦軸は各係数の大きさを示す。*K<sub>coll</sub>* は温度、圧力、振動準位および回転準位に依存するが、*K<sub>rad</sub>* は温度と圧力には依存しない。一般に、*i* 準位にある分子の流出速度は放射によるそれよりかなり大きい。高温、低圧力、高回転準位および低振動準位の領域では*K<sub>coll</sub>* と*K<sub>rad</sub>* 間の値の差は小さくなり、放射遷移の影響の現れやすいことが予想される。

図6は温度7000K、圧力101.3kPaの条件に対して、振動準位*v'*=0~3上の回転粒子数分布を計算した結果を示す。放射遷移の影響を直接見るため、マスター方程式中の放射遷移の項を考慮した場合としない場合の結果を比較してある。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。破線は放射遷移を考慮しない場合、実線は放射遷移を考慮した場合、一点鎖線はボルツマン平衡による粒子数分布を示す。各振動準位上の粒子数は7000K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、放射遷移を考慮した粒子数分布は、高回転エネルギーを持つ粒子数の減少が大きく、非平衡性がより強くなっている。この放射遷移の影響は*v' ≥ 2* においてはわずかであるが、低振動準位ほど強く現れている。

## 4. 実験

**4・1 実験装置** 図7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ツ

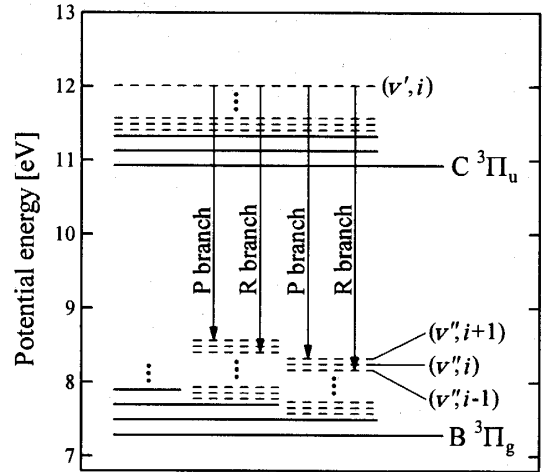


Fig. 4 Model of radiative transition

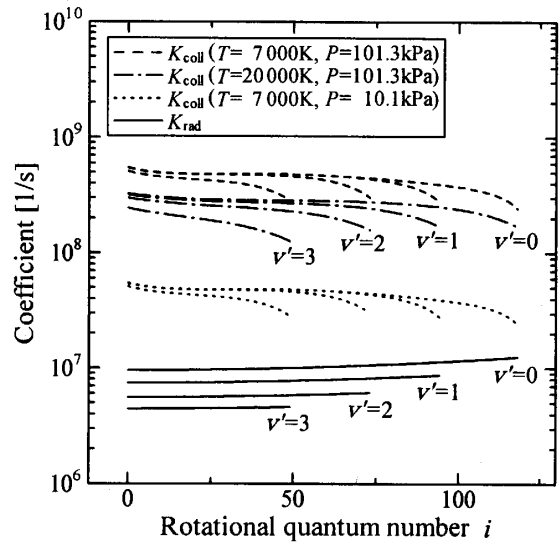


Fig. 5 Comparison of *K<sub>coll</sub>* and *K<sub>rad</sub>*

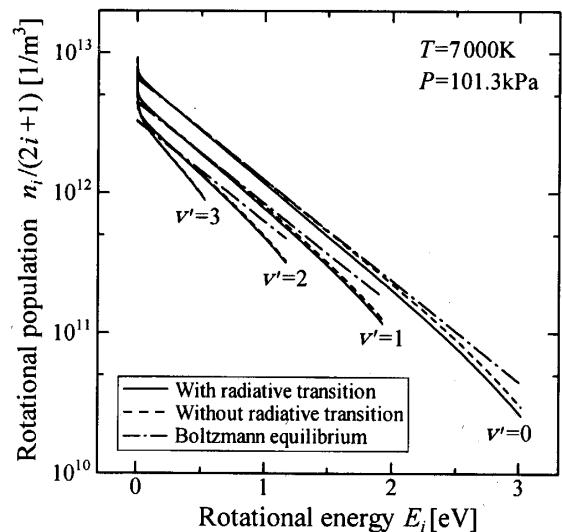


Fig. 6 Rotational population distribution for each vibrational level

ト発生装置部と分光測定部から構成される。作動ガスである空気をトーチ先端のノズル出口から回転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。ノズルおよび両極は銅からなり、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。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、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1200grs/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。その際、取得した分光データは、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。

**4・2 特異な観測結果** 図8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を図示したものである（実線）。比較のために、従来の平衡放射理論に基づく理論スペクトル（破線）も示した。実験スペクトルは $N_2^+$  2+バンド、 $N_2^+$  分子イオンの $B^2\Sigma_g^+ \rightarrow X^2\Sigma_g^+$  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)バンドなど、高温度空気プラズマ固有のスペクトルから構成されている。

理論スペクトル計算では、実験スペクトルから得た温度を用いた。すなわち、 $N_2^+$  1-バンドの回転温度は9000K、 $N_2^+$  2+バンドの回転温度は7000K、振動温度は両バンドに対して28000K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。ボルツマン平衡を仮定した理論スペクトルは、主要部分で実験スペクトルとの一致性が極めて良好だが、波長領域280~320nmの高振動準位を持つ $N_2^+$  2+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<sup>(9)</sup>、正確な温度推定ができない。これは、平衡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。

## 5. 実験との比較

図8には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も示した（点線）が、実験と密に重なり判別できない。明らかに、前期解離と非ボルツマン回転粒子数分布を考慮することは、高振動準位に属する上部回転準位上の粒子数をかなり大幅に減少させる効果があり、理論スペクトルと実験スペクトルを良好に一致させることができる。

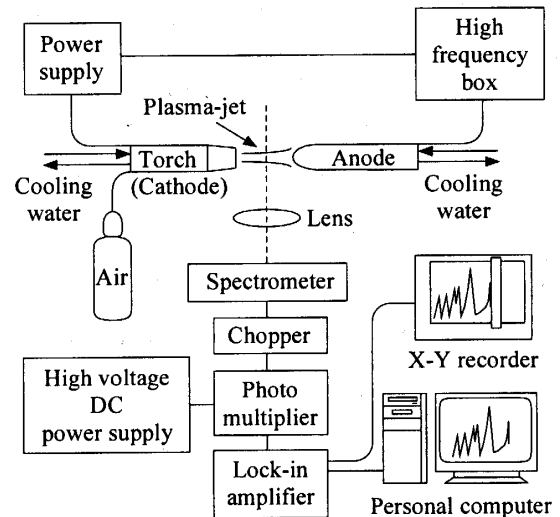


Fig. 7 Schematic of experimental setup

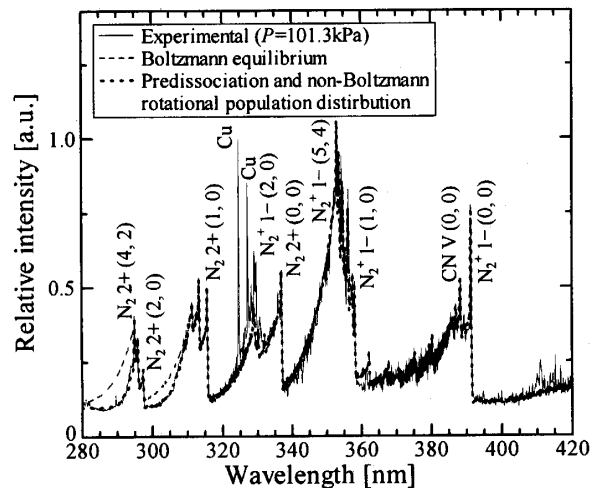


Fig. 8 Comparison of experimental and theoretical spectra at atmospheric pressure

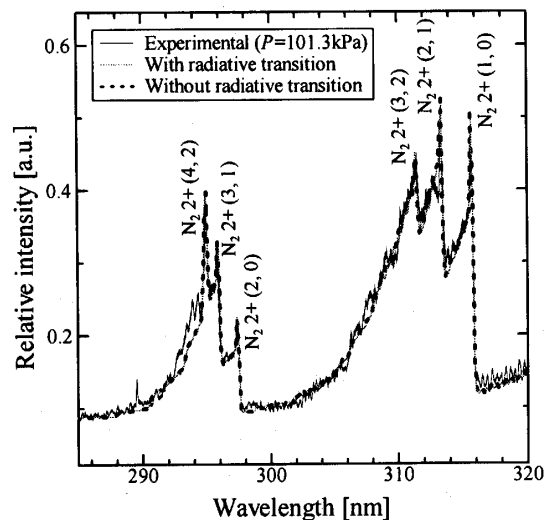


Fig. 9 Comparison of experimental and theoretical spectra at atmospheric pressure

図9は図8の狭い波長領域(285~320nm)に対して、さらに詳しく実験と理論を比較したものであり、実験スペクトルと放射遷移の考慮の有無による回転粒子数分布の違いを考慮した二種類の理論スペクトルを示した。このプラズマ条件では、放射遷移の影響はほとんど見られないが、単純衝突理論より導出した遷移速度係数と放射遷移を考慮した理論スペクトルは実験スペクトルと極めて良好に一致していることがわかる。

図10は5.3kPaの低圧力下において発生させたプラズマジェット(極間距離10mm)を、ノズル出口から1mmの位置で分光測定した結果である。実線は実験スペクトル、破線は放射遷移を考慮しない場合、点線は放射遷移を考慮した場合の理論スペクトルである。理論スペクトル計算に用いた温度は実験結果にしたがい、 $N_2^+ 2+$ バンドの回転温度は3000K、 $N_2^+ 1-$ バンドの回転温度は6000K、振動温度は両バンドとも25000Kである。この図から、低圧力下でも実験と理論はよく一致すること、また低圧力下では放射遷移の影響が相対的に強くなり、理論スペクトルにも相違が現れることなどがわかる。放射遷移の考慮は、明らかに高回転準位上の粒子数を減少させる効果がある。

## 6. 結 論

単純衝突理論に基づく遷移速度係数のモデリングを行い、Rahnの経験式およびFujitaらのQCT解析による近似式と比較検討した。また、モデリングした遷移速度係数と放射遷移の効果をマスター方程式へ考慮し、放射遷移の影響を調べるとともに、高温プラズマの放射実験より得られた $N_2^+ 2+$ バンドの放射特性について詳細な検討を行った。主な結果は以下の通りである。

- (1) 単純衝突理論に基づく遷移速度係数は、高温領域においてRahnの経験式とかなり異なるが、QCT解析とは比較的類似の傾向を示す。
- (2) 放射遷移の影響は低振動準位ほど強くなり、回転粒子数分布の非平衡性が強くなる。
- (3) 低圧力の条件では、放射遷移の影響が相対的に強くなる。
- (4) 単純衝突理論に基づく遷移速度係数と放射遷移の効果を考慮した非ボルツマン回転粒子数分布を適用した理論スペクトルは、 $N_2^+ 2+$ バンドの実験スペクトルと良好に一致した。

## 文 献

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

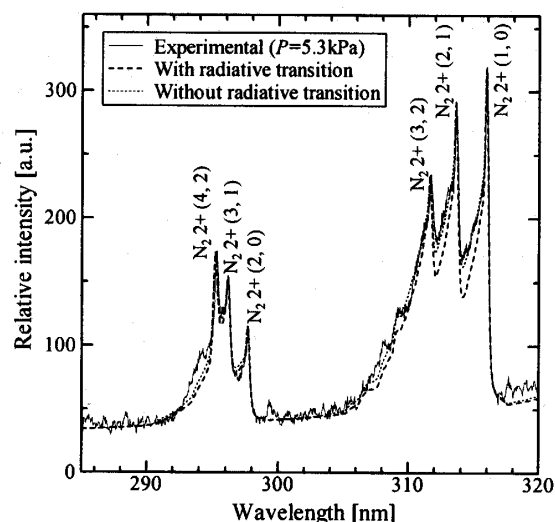


Fig. 10 Comparison of experimental and theoretical spectra at low pressure

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) 久保田聖, 船津賢人, 白井紘行, 田部井勝福, 大気圧空気マイクロプラズマジェットの分光学的測定, 機論, 71-707, B (2005), 1806-1812.
- (4) 澁澤健二, 船津賢人, 白井紘行, 久保田聖, 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), 機論, 71-704, B (2005), 1107-1112.
- (5) 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.
- (6) Fujita, K. and Abe, T., Rotational State-to-state Relaxation and Dissociation of Nitrogen behind a Strong Shock Wave, *Proc. 23rd Int'l Symp. Space Tech. Sci. (Selected Papers)*, 1 (2002), 1221-1226.
- (7) 澁澤健二, 船津賢人, 白井紘行, 回転粒子数分布解析における電子衝突遷移の影響, 平成16年度衝撃波シンポジウム講演論文集, (2005), 65-68.
- (8) Laux, C. O., Optical Diagnostics and Radiative Emission of Air Plasmas, *HTGL Report*, T-288 (1993), 174-175, Stanford University.
- (9) 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 - 問題点と対策 -, 第31回流体力学講演会講演集, (1999), 245-248.