

学位請求論文

大気中に存在する低濃度有害ガスの
放電プラズマによる分解反応機構
の解明を目的とする
OH ラジカルのレーザー誘起蛍光計測

平成 23 年 12 月 5 日提出

指導教員 小田 哲治 教授

東京大学大学院 工学系研究科 電気系工学専攻

37-097096 中川 雄介

目次

第 1 章	序論	1
1.1	研究の背景	1
1.2	ラジカル種	2
1.3	非熱平衡プラズマの特徴	3
1.4	分子構造	5
1.5	分光法の種類と特徴	7
1.6	本研究における計測対象と実験概要	9
1.7	本論文の構成	10
第 2 章	レーザー誘起蛍光法による OH 計測	12
2.1	大気圧プラズマにおけるラジカル分光計測	12
2.2	OH $X^2\Pi$ のレーザー誘起蛍光法	16
2.3	実験装置	22
2.4	本章のまとめ	33
第 3 章	針 - 平板パルスコロナ放電における OH 計測	34
3.1	実験背景	34
3.2	実験装置	34
3.3	OH-LIF スペクトルの同定	37
3.4	LIF 信号の飽和	38
3.5	OH 密度の時間変化と絶対密度推定	40
3.6	OH の空間分布計測	45
3.7	OH の回転温度計測	51
3.8	本章のまとめ	58
第 4 章	同軸円筒リアクタ中のバリア放電における OH 計測	60

4.1	実験背景	60
4.2	実験装置	61
4.3	OH の時間変化と密度計算	65
4.4	同軸円筒バリア放電における OH 空間分布	68
4.5	OH ラジカルの生成効率	69
4.6	回転温度計測	71
4.7	負極性放電における OH 計測	74
4.8	交流放電における OH の分布計測	80
4.9	本章のまとめ	84
第 5 章	有害ガス処理における OH ラジカルの影響	86
5.1	実験背景	86
5.2	VOC を添加した際の OH ラジカルの挙動	87
5.3	交流放電による VOC 分解における湿度の影響	95
5.4	本章のまとめ	96
第 6 章	まとめと今後の展望	98
6.1	本研究の成果	98
6.2	今後の課題と展望	100
付録 A	OH-LIF 定式化に関する補章	101
A.1	空气中放電における Γ の計算	101
A.2	グロー様放電における OH-LIF	102
A.3	希ガスを用いた大気圧プラズマジェットにおける OH-LIF	103
参考文献		109

第 1 章

序論

1.1 研究の背景

近年、大気圧プラズマはその化学反応性の高さから様々な応用が期待されている。例を挙げると、揮発性有害物質の分解処理、汚染水の浄化、半導体等の表面処理、生体の活性化、殺菌・滅菌等の多岐に渡る分野で研究が進められている。特に近年の地球環境悪化に伴い大気汚染物質の除去が世界規模の課題となっている中で、大気圧非平衡プラズマによる有害ガス処理は注目を集めている。

非熱平衡プラズマとは、電離度が低く、電子温度に対し中性粒子温度やイオン温度が著しく低い(室温程度)ようなプラズマの事で、投入エネルギーが熱ではなく粒子の内部エネルギーへ効率的に転化されることから、高い化学反応性を持つ。非熱平衡プラズマは大気圧下の放電により容易に生成することができ、真空装置が不要なため装置作製が安価に行える。更に高密度なラジカルによる化学反応プロセスを行うため、迅速な処理が可能である。

こういった特徴は低濃度の大气汚染物質を分解する上で大きな利点となるため、気相中の有害物質に対する大気圧プラズマ処理は各所で研究が進められている [1-4]。近年の研究によって、大気圧プラズマ中の化学反応において化学活性種(ラジカル)が大きな役割を担うことがわかった [5, 6]。しかしその一方で、大気圧プラズマにおけるラジカルの生成・反応機構については未解明な部分が多く、ガス処理の分解効率向上は手探りで行われてきたというのが現状である。

1.2 ラジカル種

大気圧プラズマの化学反応を理解するためには、ラジカルの振舞いを詳細に調査する必要がある。空気中の放電で生成されるラジカルには様々なものがあるが、プラズマ化学反応において主要な役割を担うためには

- 強い化学反応性
- 長い寿命 (減衰時定数)
- 高い粒子数密度

を有する必要がある。これらの特徴を備えたラジカル種としては、酸化系ラジカルでは O 原子、OH、O₃ や O₂ の励起状態 (電子、振動) といった酸素を含むラジカル、還元系ラジカルでは N 原子や N₂ の励起状態 (電子、振動) といった窒素系ラジカルが挙げられる。このようなラジカルは電氣的に中性であり、また高密度とはいえ大気中の非活性種と比べると格段に少ないので、プローブによる接触計測は現実的ではない。このような非平衡プラズマ中でのラジカルの計測には、非接触な分光計測が非常に有効である [7]。ラジカルからの発光強度やスペクトルには多くの情報が含まれ、粒子種の同定から密度・温度推定まで広く用いられている。また近年のレーザー技術の発達により、非発光ラジカルについても光の吸収や散乱を利用した分光計測が開拓されており、高い時空間分解能や測定感度が達成されている。当研究室では、こうした最新のレーザー計測技術を駆使して主要なラジカルの密度や温度を計測してきた [8–12]。実際に密度・温度計測を行うことで、ラジカルの生成・反応機構において理論やシミュレーションで予測されていたものと異なる重要な知見が多く得られている。

上記のラジカル計測は、機構が単純でかつ制御の容易なパルスコロナ放電で行われた。しかし一方で、有害ガスのプラズマ処理は実用化の観点から交流高電圧によるバリア放電に関する研究が多く行われている。パルスコロナ放電とバリア放電には共通点・相違点ともに存在し、更に想定される電極の形状も異なることから、これまでのラジカル計測結果をプラズマ処理の理解に対してもそのまま適用できるかは不明であると言える。そこで本研究では、実際のガス処理を模擬した同軸円筒リアクタを設計・作製し、その内部でのラジカルの密度・温度を計測することで、ガス処理におけるプラズマ化学反応を解明することを目的としている。また、円筒電極を用いて有害物質を分解しながらのリアルタイムラジカル計測を行い、プラズマ処理における分解反応の基礎モデルを構築できれば、分解効率向上に理論的側面からアプローチでき手順の簡易化・高速化が見込まれる。

1.3 非熱平衡プラズマの特徴

プラズマとは気体を構成する中性分子・原子が電離し、正の電荷をもつイオンと負の電荷をもつ電子に別れ、全体として電氣的に中性な物質である。物質の三態として固体・液体・気体が存在することが知られているが、それに対しプラズマは物質の第四状態と呼ばれる。自然界のプラズマとしては太陽、火炎、雷などがある一方、人工プラズマとしては蛍光灯、ネオンサイン、溶接アークなどが挙げられる。プラズマは電荷を持つ粒子の集団なので導電性があり、また化学的に活性である。そのためプラズマ中では通常の気体中では存在しない反応性の高い活性種が生成されている。なお、半導体中の伝導電子と正孔もプラズマ中の電子とイオンとに似た振る舞いをすることから固体プラズマと呼ばれるが、本論文で議論する「プラズマ」は電離した気体を指すものとする。

プラズマ中には電子、正イオン、中性粒子が存在する。プラズマ中のそれぞれの密度を n_e, n_i, n_n とすると、プラズマの定義により $n_e \cong n_i$ が成り立つ。ここで、プラズマの電離度 β を

$$\beta = \frac{n_e}{n_e + n_n} \quad (1.1)$$

と定義する。太陽のコロナや核融合プラズマは粒子全てが電離しているため $\beta = 1$ であり、完全電離プラズマという。一方、 $10^{-2} < \beta < 1$ の場合を強電離プラズマ、 $\beta < 10^{-3}$ のプラズマを弱電離プラズマという。大気圧での放電プラズマや火炎プラズマはほとんどの場合弱電離プラズマに分類される。

プラズマ中の物質（電子、イオン、中性粒子）が全て同じ温度であるプラズマを熱平衡プラズマ、プラズマ中の電子とイオン・中性粒子が熱平衡状態にないプラズマを非熱平衡プラズマと言う [13, 14]。ガス処理には大気圧非熱平衡プラズマを用いる場合が多い。大気圧非熱平衡プラズマは高価な真空装置を用いずに発生させることができ、なおかつ熱平衡プラズマに比べて消費電力が少ないためである。また排ガスは多くの場合空気中に含まれているため、大気圧下の処理が最も適している。

大気圧下で非熱平衡プラズマを発生させるには、放電を用いる方法が一般的である。大気圧非熱平衡プラズマを発生させる際、よく使用される放電の種類及びその特徴を簡潔に説明する。

- ストリーマコロナ放電

大気圧のような電極間に多数の粒子が存在する状況で不平等電場を印加すると、複数の放電路が筋状に伸展する放電様相を示す。このような放電はストリーマ放電と呼ばれ、タウンゼント理論では合理的な説明がつけられなかったが、Loeb と Meek

によりストリーマ理論が提唱された。

ストリーマ理論では、陰極付近の偶存電子が外部電場によって加速されて電離・増殖を繰り返し、電子なだれを形成する。電子なだれの速度は非常に速くすぐに陽極に吸収されるが、正イオンは取り残されて電場をつくる。この残留イオンによる電場が外部電場よりも大きくなると、イオン-電子再結合の発光による光電離で生じる電子を種として小さな電子なだれを複数生成する。なだれ領域の電子は残留イオン領域に向かってドリフトしプラズマ状態となる。このプラズマ状態は導電性のため陽極電圧とほぼ等電位であるから、プラズマ領域先端の電場は更に増強され再び電子なだれ群が生まれる。この過程を繰り返して細いプラズマ領域 (ストリーマ) が陰極に向かって伸展し、最終的に陽極と陰極が短絡されて放電電流が流れるようになる。

ストリーマ理論では電子が電極間を横断する時間よりも放電開始の遅れが小さく、実験をよく説明できている。

- 誘電体バリア放電

誘電体バリア放電は電極間に誘電体を挿入することで得られる放電形態である。誘電体の分極の影響により、金属電極同士の放電に比べて高い電圧を印加することができる。放電で生じた空間電荷が誘電体表面に蓄積されることで、印加電場と逆向きの電場を形成して放電が自動的に止まるようになる。放電状態がスパーク放電へ移行する前に放電が止まるため、非熱平衡プラズマの生成に適している。触媒作用をもつ誘電体を挿入することでプラズマ化学反応が大きく促進される可能性も期待され、有害ガス処理・オゾナイザ・ディスプレイ等への応用研究が進められている。

- 沿面放電

電極間を全て誘電体で埋めると、放電が誘電体表面を這って進むような放電形態をとる。この放電形態を沿面放電と呼ぶ。広範囲に渡ってプラズマを生成ことができ、誘電体表面に接するプラズマ領域がバリア放電よりも広くとれるため、触媒表面の沿面放電による相乗効果も期待されている。

- 大気圧グロー放電

放電条件を揃えれば、大気圧下でもグロー様の空間的に均一な放電プラズマを生成することが出来る。均一な非熱平衡プラズマは物質の表面処理等において非常に有用であるから、大気圧グロー放電に関する研究も進められている。

このように非熱平衡プラズマ生成のための放電形態は複数存在するが、本研究では機構が簡単で様々な解析が進められているコロナ放電と、実際のガス処理に頻繁に用いられてい

るバリア放電を実験対象とする。放電により生成されるラジカルの化学反応を解析するためにはラジカル密度・温度の時間変化を測定する必要があるため、印加電圧は主としてパルス状とし、放電終了後のラジカルの挙動と化学反応過程を比較する。

1.4 分子構造

本研究で計測を行う OH 分子を理解する上で必要となる分子の基礎知識について簡潔に説明する。分子は原子核重心のまわりの回転と振動の自由度を持ち、電子軌道に起因するエネルギーを持つ電子準位の他に、原子核の挙動に起因する振動準位、回転準位のような量子状態が存在する。各電子準位の中に多数の振動準位が存在し、さらに各振動準位の中には多数の回転準位が存在する。今回は簡単のため 2 原子分子に限定し、これら電子準位、振動準位、回転準位について以下で簡潔に説明する。

- 電子準位

電子準位 (electronic level) は電子軌道に関する量子状態である。電子の運動は原子核の運動より十分早いとして、核間距離 R を単なるパラメータと近似すれば、電子の波動関数が満たすべき Schrödinger 方程式から一定の R に対して離散的なエネルギー値 U_n が得られる。これらを R に対してプロットすると、電子状態の持つエネルギーが R の関数 $U_n(R)$ の組として計算できる (ポテンシャル曲線: 図 1.1)。それぞれのポテンシャル曲線が電子準位に対応する。ポテンシャル曲線は有限の R に対して極小値を持つ束縛状態と、極小値を持たない非束縛状態とに分類される。束縛状態における原子間距離は、電子 原子核間のクーロン引力と原子核同士のクーロン反発が平衡に達する距離と考えることができる。電子準位は基底準位から X, A, B, C と表記され、 X と A のエネルギー差は一般に数 eV 程度である。下準位への遷移が全て光学禁制となるような電子励起準位は準安定準位と呼ばれている。このような準位に励起された原子や分子は準安定原子あるいは準安定分子と呼ばれ、自然放射寿命が非常に長いことからプラズマ反応過程においても重要な役割を果たしていると考えられている。

- 振動準位

振動準位 (vibrational level) は分子の重心の移動を伴わず、核の相対的な位置の変位にともなう運動を表す量子状態である。原子核の相対位置を R とすると、原子核の波動関数 $\varphi_a(R)$ が満たす Schrödinger 方程式は、ポテンシャル $U(R)$ を用いて

$$\left\{ -\frac{\hbar^2}{2\mu} \nabla^2 + U(R) \right\} \varphi_a(R) = E_n \varphi_a(R) \quad (1.2)$$

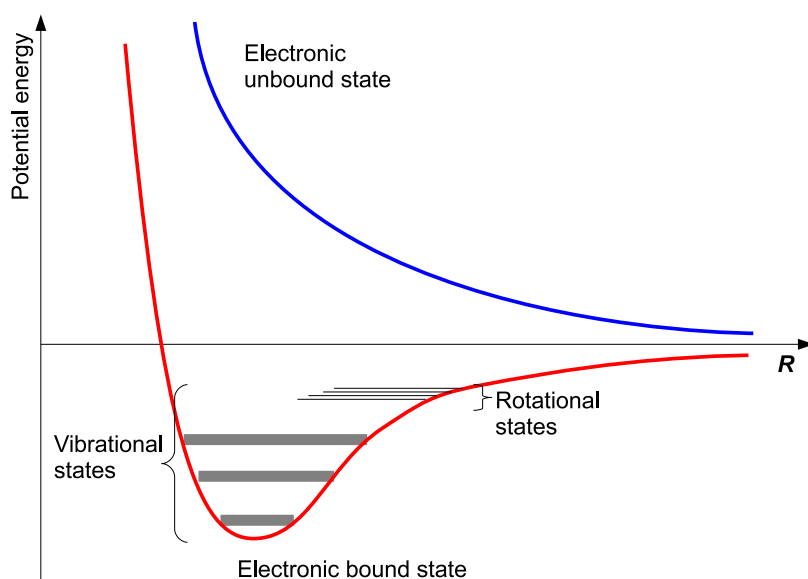


図 1.1 ポテンシャル曲線の概念図

と書ける (μ は原子核の換算質量)。 E_n は電子と原子核のエネルギーの総和である。この式は水素原子と同様に $\varphi_a(\mathbf{R}) = \varphi_v(R)\varphi_r(\theta, \phi)$ と変数分離して解くことが出来る。 $\varphi_v(R)$ は原子核振動に、 $\varphi_r(\theta, \phi)$ は原子核の回転に対応する波動関数である。ここで束縛状態にある原子核に対し、ポテンシャル曲線を調和ポテンシャル近似すれば $\varphi(R)$ に関する部分は調和振動子の Schrödinger 方程式と同じ形になり、振動エネルギー

$$E_v = \hbar\Omega \left(v + \frac{1}{2} \right) \quad (1.3)$$

が得られる。即ち、同一の電子状態において分子の内部エネルギーが等間隔に分裂する^{*1}。このとき v を振動量子数と呼ぶ。一般的に振動準位間のエネルギー差 $\hbar\Omega$ は 0.1 eV 程度である。

- 回転準位

回転準位 (rotational state) は量子力学において、分子の重心の移動を伴わない回転運動を現わす量子状態である。式 (1.2) において回転に関する部分を解くと、 $\varphi(\theta, \phi)$ として球面調和関数が得られる。このとき重心の周りの原子核回転の角運動量は、回転量子数を J として $\hbar\sqrt{J(J+1)}$ で与えられる。一般的に回転準位間のエネルギー差は 0.01 eV 以下である。

^{*1} 実際にはポテンシャルの底以外では調和近似が成り立たないため、等間隔ではない

1.5 分光法の種類と特徴

光学的手法による、濃度計測、温度計測は古くから行われている。例えば水銀ナトリウムなどの輝線スペクトルを持つ光源を使って吸収スペクトルを計測する手法、光を照射し散乱スペクトルを計測する手法、火炎などの測定対象の出す光を分光器で計測する手法などが挙げられる。

これら従来の分光計測手法に対し、レーザー分光法は燃焼系や複雑な化学反応系における原子や分子の濃度・温度の計測にとって多くの優れた特徴を有している。レーザーを用いた分光計測では、時間的、空間的に高い分解能をもった計測や、極めて高感度の原子・分子の検出が可能である。本節では様々な分光法について簡単に説明する [15–17]。

発光分光法

発光分光法は最も簡単な分光計測手法である。プラズマ中でエネルギーの高い電子状態に励起された粒子は、励起準位固有の時定数に従って発光を伴い基底状態に脱励起する。発光のスペクトルは励起状態内の振動温度や回転温度に、発光強度は励起状態の粒子数密度に関係するため、これらを見積もることが出来る。発光分光法は装置が単純で簡単に行える一方、受動計測であるため計測対象に制約がある（励起状態の粒子しか観測できない）。プラズマ化学反応で支配的と考えられているのは密度の比較的高い基底ラジカルであり、これらを測定するためには別の手法が必要である。

レーザー吸収法

レーザーのような単色性の強い光が遷移共鳴な粒子に入射した場合、大きな確率で光吸収が起きる。粒子による共鳴光の吸収断面積を σ で表すと、吸収前後の光強度の比 I/I_0 は

$$\frac{I}{I_0} = e^{-\sigma N L} \quad (1.4)$$

と表される。ここで N は計測対象の密度、 L は計測領域の光軸方向長さ（吸収長）である。遷移波長は粒子種・準位に固有なので、 σ が既知であれば光吸収によるレーザー光強度の減衰から観測対象の密度を推定することができる。大気圧プラズマ中のラジカル密度やレーザー光に出力変動が存在することを考慮すると、ラジカル吸収計測では長い吸収長が必要になる。レーザーではないインコヒーレントな光でも吸収計測を行うことは可能だが、レーザーを用いるよりも感度は更に低くなる。

ラマン散乱法

粒子による光の散乱において、ほとんどの場合入射光と同一周波数の光が散乱される(レイリー散乱)。これに対しラマン散乱は入射光からややずれた周波数の光が散乱(放射)される。この周波数のずれは振動準位間のエネルギー差に対応しており、入射光より散乱光の周波数が低い場合をストークス・ラマン散乱、逆の場合を反ストークス・ラマン散乱と呼ぶ。ラマン散乱光のスペクトルからは粒子種が、散乱高強度から粒子密度や振動準位分布が推定できる。ラマン散乱は散乱光強度がレイリー散乱に比べて非常に小さいので散乱光の検出が困難であるが、散乱光が検出できれば以下のような利点がある。

- 入射光は遷移に共鳴している必要がないので、光源がひとつで済む。
- 多数の振動スペクトルをもつ散乱光が得られるので、複数の分子、準位について一度に解析できる。

一般的にラマンシフトと言った場合は振動エネルギーに対応する場合が多いが、回転エネルギー差に対応した回転ラマンシフトも存在する。

また、ラマン散乱を利用した分光計測としてコヒーレントラマン分光がある。周波数が振動周波数 Ω だけ異なる二つの光 ω_1, ω_2 ($\omega_2 = \omega_1 - \Omega$) を分子に入射させると、 ω_1 と ω_2 のビートで Ω の振動が励起され、これと ω_1 との和周波発生でコヒーレントな反ストークス光 $\omega_{AS} = 2\omega_1 - \omega_2$ が放出される。これをコヒーレント・アンチストークスラマン分光 (CARS) と呼ぶ。同様に、 Ω の振動励起と ω_2 との差周波発生によりストークス光 $\omega_S = 2\omega_2 - \omega_1$ がコヒーレントに生じるものをコヒーレント・ストークスラマン分光 (CSRS) と呼ぶ。コヒーレントラマン分光は自然ラマン分光に比べて非常に大きな散乱強度を有し、高い S/N 比が得られるという利点がある。一方で、二本のレーザーの周波数差を振動エネルギーに共鳴させる必要がある、散乱光との位相整合条件を達成するためのアライメントが必要である、といった特徴から、自然ラマン分光に比べて複雑な準備が要求される。

レーザー誘起蛍光法

レーザー誘起蛍光法は、レーザーによって測定対象を励起し、励起状態から脱励起する際に自然放出する蛍光を観測する手法である。レーザー誘起蛍光法の利点として、

- 励起光と観測光の波長が異なるため、バンドパスフィルタを用いて励起光のレイリー散乱を除去することで高い S/N 比を実現できる
- 励起光のパルス幅や断面積を制御することにより、高い時間及び空間分解能を得ら

れる

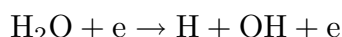
- 発光分光では測定不可能な基底ラジカルの計測が可能である

といった点が挙げられる。特に、プラズマ化学反応においては寿命が長く密度も高い基底ラジカルが最も重要であるから、基底ラジカルの計測が可能という点で非常に有用である。本実験における OH ラジカルの密度測定には、レーザー誘起蛍光法を利用する。詳細については第 2 章で説明を行う。

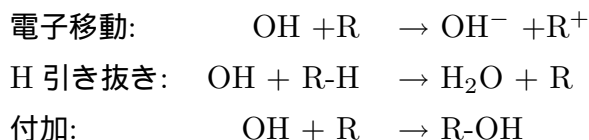
1.6 本研究における計測対象と実験概要

先に述べたように、空气中放電で生成されるラジカルは多岐にわたり、全てを短期間で計測することは出来ないため、計測対象の選定がまず重要になる。本研究では空气中で最も変動しやすい条件として、湿度に着目した。空气中的湿度は季節・地域・時間帯等によって細かく変動し、放電に影響を及ぼす。そのため実際の有害物質処理を考える上で湿度の影響を調査することは不可欠であり、これまで様々な物質のプラズマ処理における湿度の影響が調べられている [5, 18–21]。そこで本実験では水分子の解離で生じる OH ラジカルを計測対象とし、空气中放電での OH の振舞いを調査した。

非熱平衡プラズマによるガス処理での、OH ラジカルの役割について述べる。放電で大量の熱電子が生成されると、これが N_2, O_2, H_2O などの分子と衝突解離反応を起こして N, O, OH などのラジカルを生成する。そしてこれら反応性の高いラジカルが有害物質を分解する。OH は主として水分子の電子衝突解離



によって生成され、汚染ガスと反応する。OH 分子は不対電子を 1 つ持つため強い酸化力を有し、



等の反応に寄与する。VOC との反応においても強い酸化剤として働くことが知られており、特に芳香族化合物との反応では付加反応から O_2 との反応を経ることでベンゼン環の開環を促す作用があると言われている [22, 23]。

こういった化学反応に寄与する OH は基底 ($X^2\Pi, v = 0$) 状態であるから、発光分光で測定することが出来ない。そこで本研究ではレーザー誘起蛍光法 (LIF) により、基底状態にある OH の密度・温度計測を行って反応過程を観測した。LIF を用いた OH 計測は

燃焼関連の研究分野では古くから研究が進められている [24]。近年では放電で生成される OH の LIF 計測も行われており、空気中では 282 nm 励起を用いた直流コロナ放電下での計測 [25, 26] 等が報告されている。一方で空気中の同軸円筒バリア放電における OH 計測例は少なく [27, 28]、特に $\text{OH}(X, v = 0)$ 基底状態の温度や放電の極性依存性等については未解明である。本実験ではこれらの計測を通じて、VOC のプラズマ処理における OH の挙動の理解を目指す。実験内容は大きく分けて 3 段階である。

- これまで当研究室で行われてきた OH 計測は、幾つかの理由により空気中放電では測定が困難だった。そのため本実験では異なるスキームを使って空気中放電における OH 計測を行う。初めに、これまでと同様針-平板電極を用いたパルスコロナ放電において OH の密度・温度計測を行い、本実験における計測スキームの妥当性を確認した。
- 次に、ガス処理とレーザー計測を同時に行えるような同軸円筒型バリア放電リアクタを設計・作製し、パルスバリア放電における OH 密度・温度計測からパルスコロナ放電との共通点・相違点を検討した。
- 最後に、実際の分解対象を添加して OH 計測を行い、OH と有害物質との化学反応過程を調査した。更に交流放電による分解効率の湿度依存性について、計測で得られた密度・温度や反応過程との整合性を検証した。

1.7 本論文の構成

第 2 章：レーザー誘起蛍光法による OH 計測

分光法の基礎について説明した後、 $\text{OH}(X, v = 0)$ を計測する手法としてレーザー誘起蛍光法 (LIF) を解説する。実験に用いるレーザー装置、回路等についても本章で述べる。

第 3 章：針-平板パルスコロナ放電における OH 計測

282 nm 励起による OH-LIF 計測の妥当性検証のため、針-平板電極を用いたパルスコロナ放電下での OH 密度・温度計測を行った。

第 4 章：同軸円筒リアクタ中のバリア放電における OH 計測

有害ガスのプラズマ処理用リアクタを模擬した同軸円筒バリア放電において、OH 密度・温度計測を行った。針-平板パルスコロナ放電の結果と比較できるように正極性パルス放電で OH を測定した他、交流放電によるプラズマ処理を理解するため負極性放電における OH 計測結果についても記述する。

第 5 章：有害ガス処理における OH ラジカルの影響

実際の有害ガス処理における OH ラジカルの影響を検討するため、分解対象としてトリクロロエチレン及びトルエンを背景ガスに添加し、OH との反応の様子を LIF により観測した。また、交流放電の分解効率に対する湿度の影響について考察を行う。

第 6 章：まとめと今後の展望

本研究で得られた結果と、今後の展望について述べる。

第 2 章

レーザー誘起蛍光法による OH 計測

この章では、レーザー誘起蛍光法の原理と、それを用いた OH ラジカルの計測に関して記述する。

2.1 大気圧プラズマにおけるラジカルの分光計測

大気圧プラズマにおける化学反応で支配的と考えられているラジカルは、空気中に存在する粒子の中で低密度かつ中性である。このような粒子種の計測には、非接触な分光計測が非常に有効となる。本節では、分光法の基礎とレーザー誘起蛍光法について説明する。

2.1.1 分光の基礎

原子や分子は各々の構成に特有の離散化したエネルギー準位をもっており、エネルギー準位差に対応した波長の光とのみ相互作用する [29]。衝突などにより励起された粒子が時間経過とともに下準位に緩和する際の光放出を自然放射と呼ぶ。ただし他の粒子との衝突などにより、発光を伴わずに脱励起することもある (クエンチング)。一方、エネルギー準位差に相当する波長の光を粒子に照射すると、一定確率で光を吸収して上準位に遷移したり (誘導吸収)、逆に励起状態の粒子が光の誘導により一定確率で下準位に遷移したり (誘導放出) する。誘導放出は入射光と放出光の特性 (波長・位相・偏光・伝播方向) が一致するのが特徴である。これらの放射を観測することで、粒子の準位分布を観測するのが分光法である。

簡単のため二準位系を考え、以降では基底準位を $|g\rangle$ 、励起準位を $|e\rangle$ で表す。自然放射

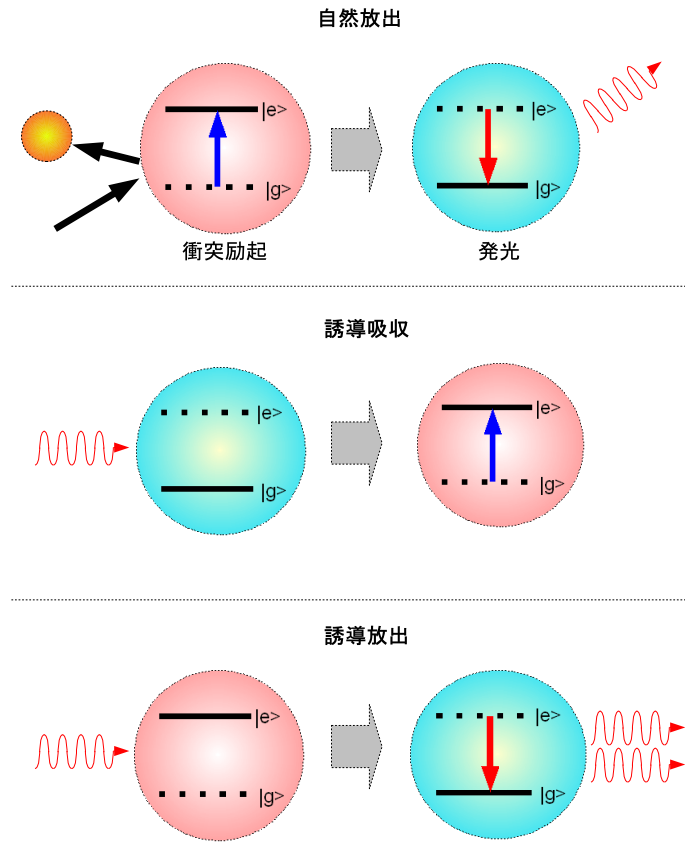


図 2.1 粒子と光の相互作用

による $|e\rangle$ の分布密度 n_e の時間変化は

$$\left(\frac{dn_e}{dt}\right)_{\text{spontaneous}} = -A_{eg}n_e \quad (2.1)$$

で表される。ここで A_{eg} はアインシュタインの A 係数であり、 $|e\rangle$ 準位の寿命 τ_e の逆数 (=遷移 $|e\rangle - |g\rangle$ の線幅) である。これは単位時間あたりの自然放出確率と言い換えることもでき、一般的に $[\text{s}]$ の単位で表される。一方、光吸収励起による n_e の時間変化は、基底準位 $|g\rangle$ の密度 n_g を用いて

$$\left(\frac{dn_e}{dt}\right)_{\text{absorption}} = B_{ge}I(\nu)n_g \quad (2.2)$$

と表され、逆に誘導放射による n_e の変化は

$$\left(\frac{dn_e}{dt}\right)_{\text{stimulated}} = -B_{eg}I(\nu)n_e \quad (2.3)$$

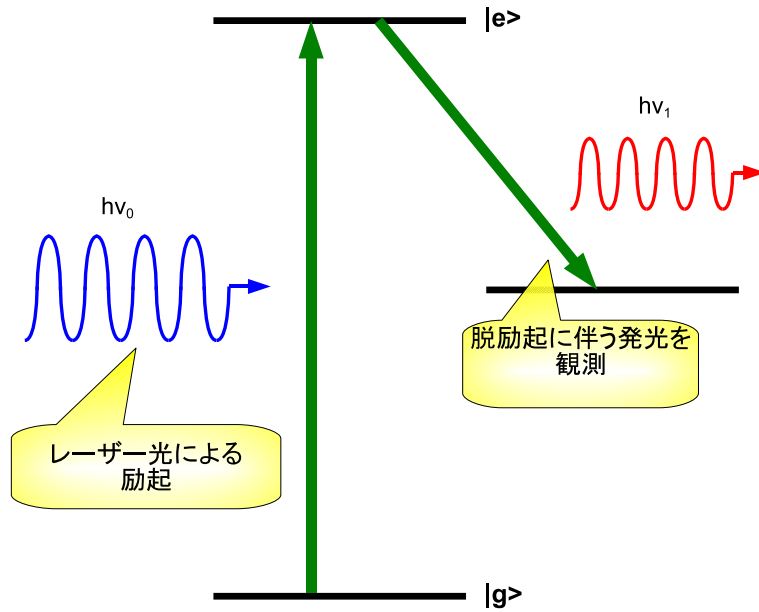


図 2.2 レーザー誘起蛍光法 (LIF) の原理

で与えられる。 $I(\nu)$ は入射光強度、 B_{ge} , B_{eg} はアインシュタインの B 係数であり、エネルギー準位に縮退がない場合 $B_{ge} = B_{eg}$ としてよい。また、 A 係数と B 係数には

$$\frac{A_{eg}}{B_{eg}} = \frac{8\pi h\nu^3}{c^3} \quad (2.4)$$

の関係がある。これより、 A 係数もしくは B 係数の一方が分かれば、他方も計算できる。また、遷移双極子モーメントから A 係数を概算することも可能である。

2.1.2 レーザー誘起蛍光法

レーザー誘起蛍光法 (LIF: laser-induced fluorescence) は、測定対象となる粒子を遷移共鳴なレーザーによって励起し、励起された準位からの脱励起光 (蛍光) を観測して粒子密度を求める手法である。レーザー誘起蛍光法の原理を図 2.2 に示す。遷移 $|g\rangle \rightarrow |e\rangle$ に対応する波長に調整したレーザー光をプラズマ中に照射することで、基底準位にある粒子を適当な励起準位に励起し、この準位から下準位に緩和する際の自然放出光 (蛍光) を観測する。このとき、蛍光の強度が基底準位の分布密度に比例することから、蛍光を観測することで分子密度を求めることが出来る。

入射光をステップ状のレーザー光とした場合、 n_g 及び n_e の時間発展を記述する式

(レート方程式) は $|e\rangle$ からのクエンチ率を Q として

$$\frac{dn_g}{dt} = An_e - BI(n_g - n_e) \quad (2.5)$$

$$\frac{dn_e}{dt} = -(A + A_m + Q)n_e + BI(n_g - n_e) \quad (2.6)$$

と書くことが出来る ($A_{eg} = A, B_{eg} = B_{ge} = B$ とする)。ただし、 A_m は励起準位から下準位 (\neq 基底準位) への自然放出確率である。これを初期条件 $n_g(t=0) = n_0, n_e(t=0) = 0$ のもと適当な近似を用いて解くと、

$$n_e(t) = \frac{BI}{\alpha - \beta} n_0 (e^{\alpha t} - e^{\beta t}) \quad (2.7)$$

と求められる。ただし、 α, β は

$$x^2 + (A + Q + BI)x + QBI = 0$$

の解である。これより、蛍光の強度は

$$\begin{aligned} I &= h\nu An_e \\ &\propto n_0 \end{aligned} \quad (2.8)$$

となり、基底準位の初期密度 n_0 に比例することが分かる。実際にはレーザー光がパルス状であったり、準位の縮退、他準位への遷移などによってレート方程式は複雑になるが、励起の飽和がない範囲で蛍光強度が n_0 に比例するという点は変わらない。

2.1.3 ラジカル密度計測を用いた温度の見積もり

化学反応を考える上で、温度は非常に重要なパラメータである。化学反応速度は温度に大きく依存し、温度が2倍になるだけで反応速度は数百倍になることも珍しくない。そのため、プラズマ化学反応を解明するためには温度計測は必須となる。しかし、放電領域におけるラジカルの温度を直接プローブ等で測定することは現実的ではない。そこで、分子の回転温度に着目する。多原子分子のエネルギー準位は、電子軌道によるエネルギー準位が、原子間の振動量子数及び分子の回転量子数に応じて更に複数のエネルギー準位に分裂する。回転準位間のエネルギー差は小さいので、粒子の回転温度と並進温度はごく短時間で熱平衡に至る。そのため、回転温度を計測することで、ラジカルの並進温度を見積もることが可能となる [8, 25, 30]。以下に実際の回転温度計測手法を示す。回転準位 i における密度分布は、熱平衡において

$$N_i = N_0 g_i \frac{\exp[-E_i/k_B T_r]}{Z} \quad (2.9)$$

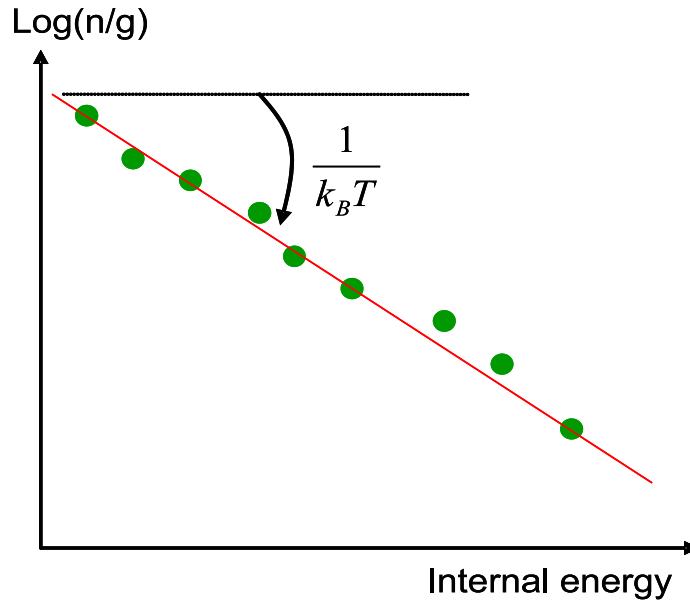


図 2.3 ボルツマンプロットの例

と書ける (g は準位の重率)。ここで Z は分配関数、 E_i は回転準位の内部エネルギー、 T_r は回転温度である。この式を変形すると、

$$\log(N_i/g_i) = -\frac{E_i}{k_B T_r} + \text{const.} \quad (2.10)$$

となり、 $\log(N_i/g_i)$ は回転準位のエネルギー E_i の一次関数となる。よって $\log(N_i/g_i)$ を E_i に対してプロットすれば、その直線の傾きから回転温度 T_r が求められる (Boltzmann plot: 図 2.3)。

2.2 OH $X^2\Pi$ のレーザー誘起蛍光法

OH ラジカルは物質の酸化に大きな影響を及ぼすと考えられており、その化学反応過程を知ることは放電プラズマの応用を考える上で非常に重要である。しかし、発光分光では OH $A^2\Sigma$ の観測は出来るが、プラズマ化学反応で支配的な役割を担うと考えられている OH $X^2\Pi$ の測定は出来ない。そこで、本研究では OH $X^2\Pi$ の測定手法としてレーザー誘起蛍光法を採用した。レーザー誘起蛍光法は、非発光励起種の測定が可能という以外にも

- 測定感度が高い
- 空間分解能が高い (レーザーの形状に依存)
- 長い時間スケールで、ラジカル密度の時間発展を追跡できる

といった利点がある。

2.2.1 OH ラジカルの $A - X$ バンド

OH ラジカルの分光測定では、 $A^2\Sigma - X^2\Pi$ バンドが利用されることが多く、本実験でもこのバンドを利用する。OH の $A^2\Sigma - X^2\Pi$ バンドにおける各遷移の波長や遷移確率に関しては古くから研究されている。OH の不対電子数は 1 個であり、軌道角運動量 $L=1$ 、スピン角運動量 $S=1/2$ である。以降では本研究における OH のレーザー計測で考慮する二つの電子状態 $X^2\Pi$ 、 $A^2\Sigma$ の準位構造と光学遷移について述べる。OH は二原子分子であるから、各電子状態内に振動及び回転量子状態が存在する。

基底準位 $X^2\Pi$

基底準位では、軌道角運動量の結合軸成分 Λ は ± 1 に分裂しており、更にスピン角運動量の結合軸成分 Σ も $\Sigma = \pm 1$ に分裂しているため、ひとつの回転準位内には 4 つの準位が存在する。これらはそれぞれ $f_{1f}(N)$, $f_{1e}(N)$, $f_{2f}(N)$, $f_{2e}(N)$ と表される。ここで N は原子核の回転角運動量と電子の軌道角運動量の合成であり、添字の 1,2 はスピンの $+1, -1$ に、e,f は Λ の $+1, -1$ にそれぞれ対応している。

電子励起準位 $A^2\Sigma$

励起状態の A 準位では $\Lambda = 0$ であるから、各回転状態 N に対してスピン $\Sigma = \pm 1$ の 2 準位が存在する。それぞれ、 $F_1(N)$, $F_2(N)$ と表される。

$A^2\Sigma - X^2\Pi$ 遷移における選択則は、表 2.1 に示される [31]。ここで遷移の上準位の回転量子数は N' で表し、 Δ は上下準位間の差である。 J は原子核回転 + 電子軌道 + 電子スピンの総角運動量、 E は準位のエネルギーを表している。 $\Delta N = -2, -1, 0, +1, +2$ に対応する遷移はそれぞれ O branch, P branch, Q branch, R branch, S branch と呼ばれ、添字は遷移前後のスピンを示している。遷移の前後でスピンが変化しない 6 本の遷移は main branch、変化する遷移は satellite branch と呼ばれる。

本実験では、 $P_1(N)$ 遷移を用いて $\text{OH}(X^2\Pi, v = 0, N)$ を励起する。励起された $F_1(N-1)$ 準位から脱励起する際の許容遷移は $P_1(N)$, $Q_1(N-1)$, $R_1(N-2)$, $O_{12}(N+1)$, $P_{12}(N)$, $Q_{12}(N-1)$ の 6 本存在するため、蛍光はこれら 6 本の脱励起遷移に関する和として考える必要がある。

2.2.2 OH の LIF 計測

当研究室では、これまで 248 nm の $A^2\Sigma(v = 3) - X^2\Pi(v = 0)$ 励起による LIF を用いて、放電プラズマにおける OH ラジカル計測を行ってきた。 $A^2\Sigma(v = 3)$ 準位のポテ

表 2.1 $A^2\Sigma - X^2\Pi$ バンドにおける許容遷移

遷移の呼び方	ΔN	ΔJ	ΔE
$O_{12}(N)$	-2	-1	$F_1(N') - f_{2e}(N)$
$P_1(N)$	-1	-1	$F_1(N') - f_{1e}(N)$
$P_2(N)$	-1	-1	$F_2(N') - f_{2f}(N)$
$P_{12}(N)$	-1	0	$F_1(N') - f_{2f}(N)$
$Q_{21}(N)$	0	-1	$F_2(N') - f_{1f}(N)$
$Q_1(N)$	0	0	$F_1(N') - f_{1f}(N)$
$Q_2(N)$	0	0	$F_2(N') - f_{2e}(N)$
$Q_{12}(N)$	0	+1	$F_1(N') - f_{2e}(N)$
$R_{21}(N)$	+1	0	$F_2(N') - f_{1e}(N)$
$R_1(N)$	+1	+1	$F_1(N') - f_{1e}(N)$
$R_2(N)$	+1	+1	$F_2(N') - f_{2f}(N)$
$S_{21}(N)$	+2	+1	$F_2(N') - f_{1f}(N)$

ンシャル曲線は安定核間距離を持たない $^4\Sigma^-$ 状態のポテンシャル曲線と交わり、O 原子と H 原子に解離するプロセスを持つ。この過程は前期解離 (predissociation) と呼ばれ、このことから以降では 248 nm 励起を用いた LIF を LIPF: laser-induced predissociation fluorescence と呼ぶことにする。これまで OH の計測に LIPF を利用してきたのは主に以下の理由によるものである。

- OH($A^2\Sigma(v=3)$) の減衰においては前期解離が支配的となり、クエンチングの影響を考慮しなくてもよいため絶対密度計算が容易である
- 使用していた KrF エキシマレーザーは 248 nm 付近でのみ発振する

大気圧放電下の OH-LIPF により、OH の挙動に関して多くの事象が解明されてきた。一方で、

- 測定感度が低い
- 248 nm 付近には OH の他に $O_2(v=6)$ の励起遷移も存在する
- レーザー光によるオゾンの光解離で OH が追加生成されてしまう

といった影響から、酸素濃度の高い空气中放電での測定は困難だった。大気圧プラズマの応用としての有害ガス処理は主に空気雰囲気で行われるため、実際に空气中放電において

表 2.2 OH-LIF 計測における励起波長が及ぼす違い

励起波長	248 nm	282 nm
励起先の準位	$A^2\Sigma(v=3)$	$A^2\Sigma(v=1)$
Γ における主な支配要因	前期解離 P	クエンチ Q と振動緩和 Q_V
背景ガスの圧力・組成の影響	小さい	大きい
測定感度	あまり高くない	高い
絶対密度計測	可能	Q, Q_V の補正が必要なため複雑
相対密度計測	可能	容易
オゾン干渉の影響	大きい	測定感度が高いため影響は小さい
空気中での測定	困難	可能

OH を計測することは有害ガス処理の高効率化を考える上で必須であると言える。そこで本研究では、LIPF に比べて測定感度が高く、他粒子の LIF 励起と重なることの無い 282 nm ($A^2\Sigma(v=1) - X^2\Pi(v=0)$) 励起を用いた LIF 測定 [25, 26, 32] によって、空気中放電における OH の密度・温度計測を行うこととした。282 nm 励起と 248 nm 励起の特徴について簡単にまとめたものを表 2.2 に示す。ここで、 Γ は励起準位の減衰係数 (時定数の逆数) である。

本実験で用いる OH のエネルギー準位を、図 2.4 に示す。282 nm のレーザー光を用

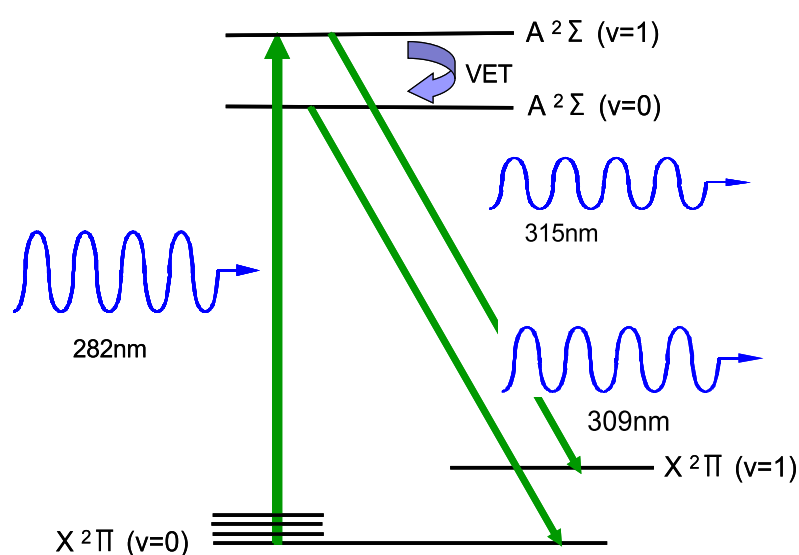


図 2.4 本実験における OH-LIF で利用するエネルギー準位図

いて、OH の基底状態 $X^2\Pi(v=0)$ を $A^2\Sigma(v=1)$ に励起する。観測する蛍光は、315 nm を中心とした $A^2\Sigma(v=1) - X^2\Pi(v=1)$ の遷移と、 $A^2\Sigma(v=1)$ から $A^2\Sigma(v=0)$ に振動緩和 (vibrational energy transfer: VET) した後に生じる 309 nm を中心とした $A^2\Sigma(v=0) - X^2\Pi(v=0)$ 遷移の二つのバンドである。大気圧下では VET の影響が大きく $A^2\Sigma(v=0) - X^2\Pi(v=0)$ の蛍光が支配的と考えられているが、二つのバンドは近接しておりフィルタで一方のみを透過させる事は不可能に近いので、双方を考慮した LIF の式を考える必要がある。

282 nm による OH-LIF の定式化

図 2.4 のようなエネルギー準位において、 $X^2\Pi(v=0)$, $A^2\Sigma(v=0)$, $A^2\Sigma(v=1)$ の密度をそれぞれ n , N_0 , N_1 とおき、これらに関するレート方程式を立てると、

$$\frac{dn}{dt} = -BIn + A_0N_0 + BIN_1 \quad (2.11)$$

$$\frac{dN_0}{dt} = Q_VN_1 - \Gamma_0N_0 \quad (2.12)$$

$$\frac{dN_1}{dt} = BIn - \Gamma_1N_1 \quad (2.13)$$

となる。ここで、 I は励起レーザー光強度、 Q_V は VET 確率、 $\Gamma_0 \equiv A_0 + Q$ 及び $\Gamma_1 \equiv A_1 + Q + Q_V + BI$ における添字 0,1 はそれぞれ $A^2\Sigma(v=0)$, $A^2\Sigma(v=1)$ に関するものであることを示す。 $X^2\Pi(v=1) \rightarrow X^2\Pi(v=0)$ の VET は無視した。

式 (2.11) で A_0N_0 , BIN_1 の項の影響は十分小さく、無視できる。また大気圧下において、光励起により減少した $n(t)$ は回転エネルギー転移 (rotational energy transfer: RET) で即座に補充されると考えられるため、 $n(t) = n_0$ で一定とする。このとき上のレート方程式は

$$\frac{d}{dt} \begin{pmatrix} n \\ N_0 \\ N_1 \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} 0 & 0 & 0 \\ 0 & -\Gamma_0 & Q_V \\ BI & 0 & -\Gamma_1 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} n \\ N_0 \\ N_1 \end{pmatrix} \quad (2.14)$$

となる。これを初期条件 $n(t=0) = n_0$, $N_0(t=0) = N_1(t=0) = 0$ の下で解くと、

$$n(t) = n_0 \quad (2.15)$$

$$N_0(t) = n_0 Q_V BI \left[\frac{1}{\Gamma_1 - \Gamma_0} \left(\frac{e^{-\Gamma_1 t}}{\Gamma_1} - \frac{e^{-\Gamma_0 t}}{\Gamma_0} \right) + \frac{1}{\Gamma_1 \Gamma_0} \right] \quad (2.16)$$

$$N_1(t) = n_0 BI \frac{1 - e^{-\Gamma_1 t}}{\Gamma_1} \quad (2.17)$$

が得られる。

ここで、レーザーパルスの時間幅を τ_L としたとき、 $\Gamma_1 \tau_L, \Gamma_0 \tau_L > 5$ より $e^{-\Gamma_1 \tau_L}, e^{-\Gamma_0 \tau_L} \cong$

表 2.3 $P_1(3)$ 励起時の A_1 及びフィルタ透過率

励起遷移	波長	B 係数
$P_1(3)$	283.009 nm	5.35×10^8 [m ² /Js]
脱励起遷移	A 係数 [s]	透過率 [%]
$P_1(3)$	2.95×10^5	10.9
$Q_1(2)$	3.04×10^5	11.6
$R_1(1)$	4.73×10^4	11.9
$O_{12}(4)$	4.65×10^4	9.2
$P_{12}(3)$	1.15×10^5	10.2
$Q_{12}(2)$	6.77×10^4	10.9

0 であるとするれば (本実験におけるレーザーパルスの時間幅は 10 ns 程度、 Γ_1, Γ_0 はおよそ 10^9 [1/s] のオーダーであるから、この仮定は満たされている)、式 (2.16) の右辺第一項及び第二項は第三項に比べて無視できると考えられるため、

$$\int_0^\tau N_0(t)dt \cong \int_0^\tau \frac{n_0 Q_V B I}{\Gamma_1 \Gamma_0} dt = \frac{n_0 Q_V B I \tau}{\Gamma_1 \Gamma_0} \quad (2.18)$$

とかける。同様に考えると、式 (2.17) の右辺第二項は無視でき、

$$\int_0^\tau N_1(t)dt \cong \int_0^\tau \frac{n_0 B I}{\Gamma_1} dt = \frac{n_0 B I \tau}{\Gamma_1} \quad (2.19)$$

が得られる。これらの結果から、観測する蛍光は

$$\begin{aligned} I_{\text{LIF}} &= c_f V_o \int_0^{\tau_L} (A_0 N_0(t) h \nu_0 + A_1 N_1(t) h \nu_1) dt \\ &\cong c_f V_o n_0 B I \tau_L \left(\frac{A_0 Q_V}{\Gamma_1 \Gamma_0} h \nu_0 + \frac{A_1}{\Gamma_1} h \nu_1 \right) \end{aligned} \quad (2.20)$$

となる。ここで、 c_f は蛍光収率、 V_o は測定領域の体積、 ν_0, ν_1 はそれぞれ $A^2\Sigma(v=0) \rightarrow X^2\Pi(v=0)$ 及び $A^2\Sigma(v=1) \rightarrow X^2\Pi(v=1)$ 遷移の周波数である。本実験では、特定の回転準位を励起し、励起準位からの脱励起光に相当する 6 遷移を観測している。蛍光の観測はフィルタを通して行うため、式 (2.20) における A 係数は $\sum_j \eta_j A_j$ で置き換えられる (η は分光光度計で測定したフィルタ透過率であり、添字 j は 6 枝の蛍光遷移を表す)。例として、 $P_1(3)$ 遷移で励起した際に観測される $A^2\Sigma(v=1) \rightarrow X^2\Pi(v=1)$ 脱励起光の A 係数及び透過率を表 2.3 に示す。

大気圧下では粒子衝突による回転エネルギー緩和は十分に速いため、 $A^2\Sigma(v=0) \rightarrow X^2\Pi(v=0)$ 遷移の蛍光は回転熱平衡な各準位からの蛍光の総和であると考えて計算を行う必要がある。このとき、実効的な A 係数 $\sum_j \eta_j A_{0j}$ を計算する上で回転準位分布を求めなければならないが、準位分布は温度に依存するため実験なしで決定することは出来ない。後述する実験ではまず回転温度計測から OH の並進温度を見積もり、得られた温度を用いて $A^2\Sigma(v=0) \rightarrow X^2\Pi(v=0)$ 遷移の実効 A 係数を計算して密度測定に適用する。回転量子状態の分布は LIFBASE [33] を用いて計算した。回転温度計測においては温度を適当に仮定する必要があるため、条件によらず温度 400K とした際の実効 A 係数を用いて計算を行った。温度 300K と 1000K における実効 A 係数の差は 12% 程度であり、これが温度計算に及ぼす影響は 5% 以下と見積もられるため、この仮定でも測定結果の妥当性に影響はないと考えられる。

2.3 実験装置

本研究では、大きく分けて

- 針 - 平板電極を用いたパルスコロナ放電
- 同軸円筒型電極を用いたパルスバリア放電
- 同軸円筒型電極を用いた交流バリア放電

の3種類の計測を行う。実験装置の概略を図 2.5 に示す。放電リアクタに高電圧を印加して放電を起こし非熱平衡プラズマを生成した後に、遷移共鳴なレーザーを照射して測定領域内の OH ラジカルを励起する。励起された $\text{OH}(A^2\Sigma)$ からの蛍光は、コリメータレンズにより平行光になった後バンドパスフィルタを通して集光レンズで光電子増倍管 (PMT) で検出される。これらの装置において、レーザー光源、蛍光観測系は共通であるから、本節ではこれら共通の装置に関して記述する。また、パルス放電を発生させるためのパルス高電圧発生回路についても合わせて記述する。

2.3.1 光パラメトリック発振器

$\text{OHX}(^2\Pi, v=0)$ を励起するためのレーザー光源としては、光パラメトリック発振器 (OPO: optical parametric oscillator) を用いる。OPO は非線型光学効果を利用した広域波長可変レーザーで、第二高調波発生 (SHG: second harmonics generation) と組み合わせることで 225 nm ~ 1.8 μm のレーザー光を生成することができる。これにより、同一条件下で複数のラジカル種の計測を行うことが可能となった。本節では、レーザー工学でよく利用される光学効果の簡単な原理 [16] と光学系に関する説明を記述する。

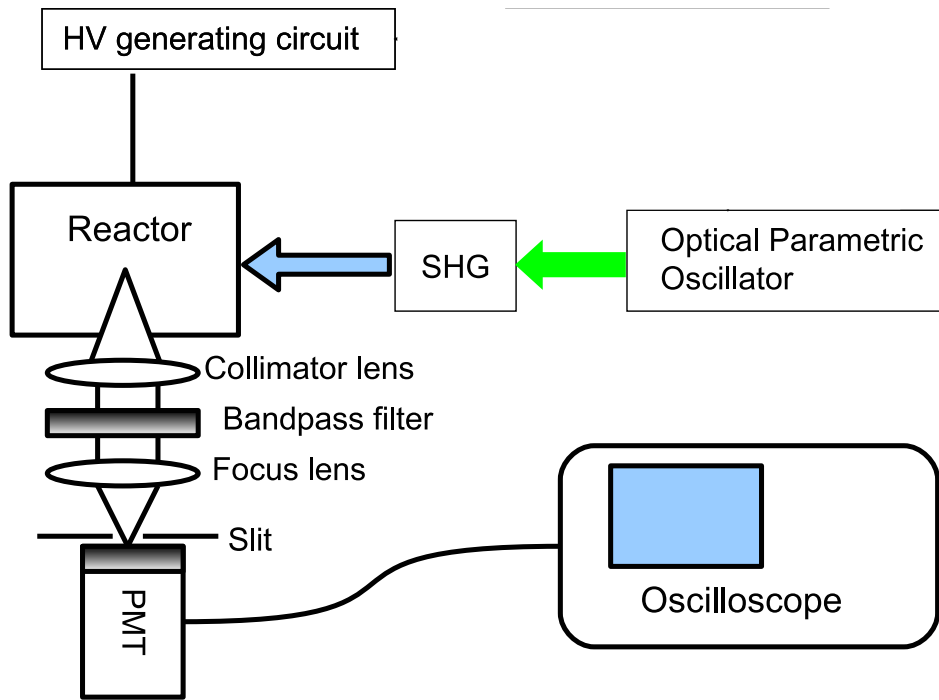


図 2.5 実験系の概略

第二高調波発生

第二高調波発生 (SHG: second harmonics generation) は、レーザーを扱う上で最もメジャーな非線形光学効果の一つである。角周波数 ω_1 の光を非線形結晶に入射することで、二倍の周波数 $\omega_2 = 2\omega_1$ を持つレーザー光を発振させる。

ここでは式による導出には触れず、直観的に SHG について説明する。図 2.6 のように、 y 軸方向の永久電気双極子 P を持つ非線形結晶に対し、 x 方向に偏光し z 方向に伝播する光 E_1 (角周波数 ω_1) を入射させる場合を考える。このとき、入射電場 E_1 によって P が振動することで、 y 軸方向には微小な振動電場が生じる。電気双極子 P が x 方向に 1 周期分振られる間 ($2\pi/\omega_1$) に、 y 方向の電場は 2 周期分振動するため、 y 軸方向の振動電場の角周波数は $2\omega_1$ になる。この振動電場 $E_2(\omega_2 = 2\omega_1)$ によって生じる電磁波が第二高調波である。

実際の結晶は z 方向に長さを持つため、 E_2 は各 z における高調波の重ね合わせになる。電磁波 E_1, E_2 の波数を k_1, k_2 とすると、 E_2 の発生は E_1 によるものであるから $2k_1$ で進行する一方、 E_2 の自由伝播は k_2 で進行する。よって、 $k_2 = 2k_1$ であれば、結晶の各点で生じる E_2 は伝播してきた E_2 と同位相となり、結晶中を伝播する毎に強まっていく。これを位相整合と呼ぶ。一方で $k_2 \neq 2k_1$ の場合、ある点で生じた第二高調波はその

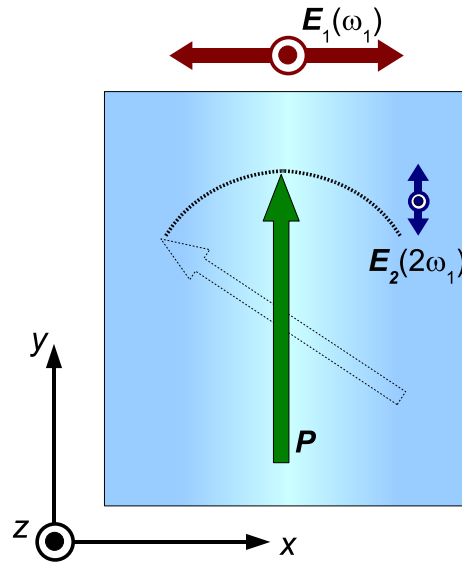


図 2.6 第二高調波発生 of 直観的説明

前で生じた電場と異なる位相をもつため、加算されず打ち消してしまう。SHG において高い変換効率を得るためには、 $k_2 = 2k_1$ を満たす必要があり、この条件を位相整合条件という。

位相整合条件 $k_2 = 2k_1$ は、屈折率 n を用いて $2n_1\omega_1 = n_2\omega_2$ と書くこともできる。 $\omega_2 = 2\omega_1$ であるから、 $n_1 = n_2$ でなければならないと言える。しかし、一般に透明媒質では光の周波数が高くなるほど屈折率も大きくなる（正常分散）ため、単純に非線形結晶に光を入射させるだけでは位相整合条件を満たすことができない。そこで、結晶の分極軸（c 軸）に平行な偏光（異常光:extraordinary light）に対する屈折率 n_e と、c 軸に垂直な偏光（常光:ordinary light）に対する屈折率 n_o が異なることを利用する。適当な角度・温度を選ぶことで、 $n_e(\omega_1) = n_o(\omega_2)$ 又は $n_o(\omega_1) = n_e(\omega_2)$ を満たすことが可能となる。入射光の周波数を変えた場合に温度の微調整は安定性の面で難があるため、温度を一定とした上で角度を調整して位相整合をとる（角度位相整合）のが一般的である。図 2.6 のように、一軸性結晶に対し角周波数 ω_1 の直線偏光 E_1 を入射して、 E_1 と直行する偏光を持つ角周波数 $2\omega_1$ の高調波 E_2 を得る配置を type I の位相整合と呼ぶ。一方で、入射光 E_1 を二本用意し一方を常光、他方を異常光として位相整合をとることも可能で、これは type II の位相整合と呼ばれる。

パラメトリック発振の原理

パラメトリック発振は周波数 ω_1 の光から、周波数の低い二つの光 ω_2, ω_3 を生成する過程である。SHGのように直観的に説明することは難しいので、結晶中の電磁場における波動方程式の観点から説明する。

z 方向に伝播する ω_1 のレーザー光によって、非線形結晶内に ω_1, ω_2 の光が生じる場合を考える。(簡単のため、現時点では ω_3 は考えない。) この時、結晶内には角周波数 ω_1, ω_2 の電場 E_1, E_2 に対する線形分極 P_1, P_2 だけでなく、非線形分極 P_{NL} が生じる。周波数 ω_1, ω_2 の電場に対する波動方程式は、

$$\frac{\partial^2 E_1}{\partial z^2} - \frac{1}{c^2} \frac{\partial^2 E_1}{\partial t^2} = \mu_0 \frac{\partial^2 P_1}{\partial t^2} \quad (2.21)$$

$$\frac{\partial^2 E_2}{\partial z^2} - \frac{1}{c^2} \frac{\partial^2 E_2}{\partial t^2} = \mu_0 \frac{\partial^2 (P_2 + P_{NL})}{\partial t^2} \quad (2.22)$$

となる (ω_2 の光は非線形分極により生じたものなので、 P_{NL} は周波数 ω_2 で振舞うものとする)。ここで、角周波数 ω_i の電場に対する電気感受率、誘電率、屈折率をそれぞれ χ_i, ϵ_i, n_i とする ($i = 1, 2$)。

$$P_i = \chi_i E_i \quad (2.23)$$

$$\epsilon_i = 1 + \chi_i \quad (2.24)$$

$$\sqrt{\epsilon_i / \epsilon_0} = n_i \quad (2.25)$$

の関係を用いて、式 (2.21), (2.22) を整理すると E_2 に関する基本式は

$$\frac{\partial^2 E_2}{\partial z^2} - \frac{n_2^2}{c^2} \frac{\partial^2 E_2}{\partial t^2} = \mu_0 \frac{\partial^2 P_{NL}}{\partial t^2} \quad (2.26)$$

と書くことができる。角周波数 ω で振動し、 z 方向に伝播する光の電場は

$$E = E(\omega) \exp[i(kz - \omega t)]$$

で表わされる事を考慮し、周波数 ω_2 で振舞う非線形分極 P_{NL} を

$$P_{NL} = \epsilon_0 \chi^{(2)}(\omega_2) E_1(\omega_1) E_1(\omega_1) e^{2i(k_1 z - \omega_1 t)} \quad (2.27)$$

と表記する。 $\chi^{(2)}$ は二次の電気感受率である。 E_2 の成長は波長より十分長い z の距離で起こると仮定すると、 $\frac{\partial^2 E_2}{\partial z^2}$ は $\frac{\partial E_2}{\partial z}$ に比べて無視できる。このとき、式 (2.26) は

$$\frac{\partial E_2}{\partial z} + \frac{n_2}{c} \frac{\partial E_2}{\partial t} = \frac{i\omega_2}{2n_2 c} \chi^{(2)}(\omega_2) E_1(\omega_1) E_1(\omega_1) e^{-i\Delta k z} \quad (2.28)$$

となる。 Δk は位相整合からのずれを表わす。定常状態において時間微分はゼロになるので、

$$\frac{\partial \mathbf{E}_2}{\partial z} = \frac{i\omega_2}{2n_2c} \chi^{(2)}(\omega_2) \mathbf{E}_1(\omega_1) \mathbf{E}_1(\omega_1) e^{-i\Delta k z} \quad (2.29)$$

となる。これが非線形分極による周波数変換の基本式である。

次に、パラメトリック発振過程について考える。高い周波数 ω_1 の光 \mathbf{E}_1 によって、エネルギーの低い ω_2, ω_3 の光 $\mathbf{E}_2, \mathbf{E}_3$ を発生・増幅する過程をパラメトリック増幅という。高強度の ω_1 の光をポンプ光として非線形結晶に入射した状態で、 ω_2 の光を摂動として加えると $\omega_3 = \omega_1 - \omega_2$ の周波数の光が発生し、 $\mathbf{E}_2, \mathbf{E}_3$ が共に増幅される。 $\omega_1 = \omega_2 + \omega_3$ の関係は光子のエネルギー保存則によるものである。 ω_2 の光がシグナルとして増幅されるとき、 ω_3 を結晶内で“遊び車”のように増幅するのでこれをアイドラーと呼ぶ。各光の電場の空間発展は式 (2.29) にならって

$$\frac{\partial \mathbf{E}_1}{\partial z} = \frac{i\omega_1}{2n_1c} \chi^{(2)}(\omega_1) \mathbf{E}_2 \mathbf{E}_3 e^{-i\Delta k z} \quad (2.30)$$

$$\frac{\partial \mathbf{E}_2}{\partial z} = \frac{i\omega_2}{2n_2c} \chi^{(2)}(\omega_2) \mathbf{E}_1 \mathbf{E}_3^* e^{i\Delta k z} \quad (2.31)$$

$$\frac{\partial \mathbf{E}_3}{\partial z} = \frac{i\omega_3}{2n_3c} \chi^{(2)}(\omega_3) \mathbf{E}_1 \mathbf{E}_2^* e^{-i\Delta k z} \quad (2.32)$$

と書ける。ただし、 $\Delta k = k_1 - (k_2 + k_3)$ は位相整合からのずれを表わす。上式の第一式は和周波発生、第二及び第三式はパラメトリック発振を表わしている。シグナル光及びアイドラー光は一般的にポンプ光よりも十分弱く、入射光の減衰が無視できるとすれば、 $\mathbf{E}_1 = |\mathbf{E}_1| e^{i\phi_1} = \text{const.}$ となる。この条件の下で上の第二、第三式を解くと、位相整合状態における解として

$$\mathbf{E}_2(z) = \mathbf{E}_2(0) \cosh \frac{gz}{2} + ie^{i\phi_1} \sqrt{\frac{n_3\omega_2}{n_2\omega_3}} \mathbf{E}_3^*(0) \sinh \frac{gz}{2} \quad (2.33)$$

$$\mathbf{E}_3(z) = \mathbf{E}_3(0) \cosh \frac{gz}{2} + ie^{i\phi_1} \sqrt{\frac{n_2\omega_3}{n_3\omega_2}} \mathbf{E}_2^*(0) \sinh \frac{gz}{2} \quad (2.34)$$

が得られる。ただし、

$$g = \frac{1}{c} \sqrt{\frac{\omega_2\omega_3}{n_2n_3}} |\chi^{(2)} \mathbf{E}_1|$$

である。この結果から、入力としてどちらか一方の光のみを入射しても、出力として両方の光が生じることがわかる。

このようなパラメトリック増幅機構に共振器をつけると、自然放出光が共振器によって入力光となり増幅される周波数下方変換器として働く。 $\omega_1 = \omega_2 + \omega_3$ の関係の下で ω_2, ω_3 を広範囲に変えられるので、連続波長可変レーザーとして利用されている。

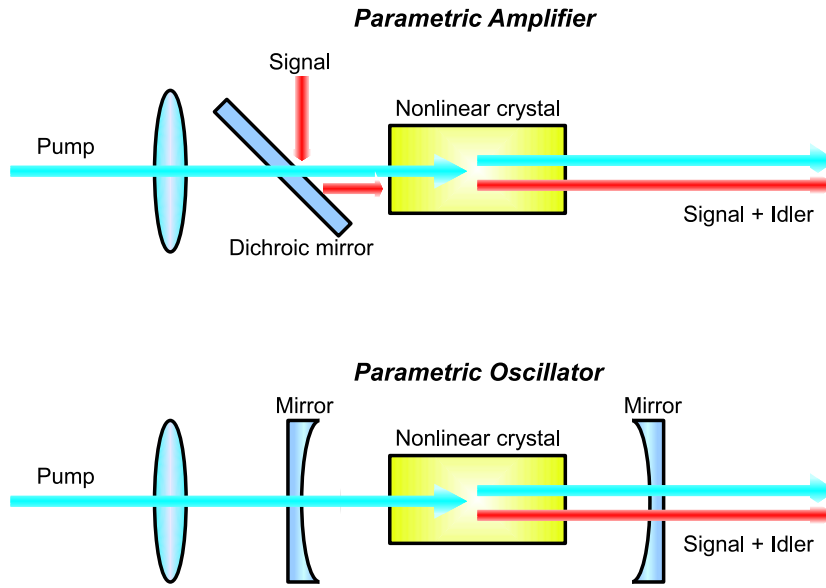


図 2.7 パラメトリック増幅器及び発振器の概念図

外部共振器

レーザーの発振波長は共振器長とミラーの反射率、及び媒質の遷移周波数によって一意に定まる。これは OPO においても例外ではなく、図 2.7 のように単に非線形結晶を二枚のミラーで挟んだだけでは特定波長でしか発振しない。発振波長をブロードに制御するためには、共振器長、ミラー反射率、媒質の遷移周波数のいずれかを任意に変化させる必要がある。そこで、回折格子とミラーを用いて共振器長を可変にした機構が外部共振器である。外部共振器の構成は、大きく分けて 2 通りある。回折格子による一次回折光を直接戻す Littrow 型と、回折光をミラーで反射して間接的に戻す Littman 型の 2 種類である。それぞれの構成を図 2.8 に示す。Littrow 型は、Littman 型に比べて製作が容易であるのに加え、共振器長が短く、安定したモードを得やすい。一方 Littman 型は、波長分解能が高く、波長を変化させたときに射出方向が変化しないという利点がある。本実験で用いる OPO では、広域な波長変化に際してメリットの大きい Littman 型を採用している。

図 2.8 における外部共振器の発振条件は

$$d(\sin \theta_1 + \sin \theta_2) = m\lambda \quad (2.35)$$

となる。ここで、 d は回折格子の格子定数、 m は回折の次数を表す。Littrow 型の場合、 $\theta_1 = \theta_2$ であるから

$$2d \sin \theta = m\lambda$$

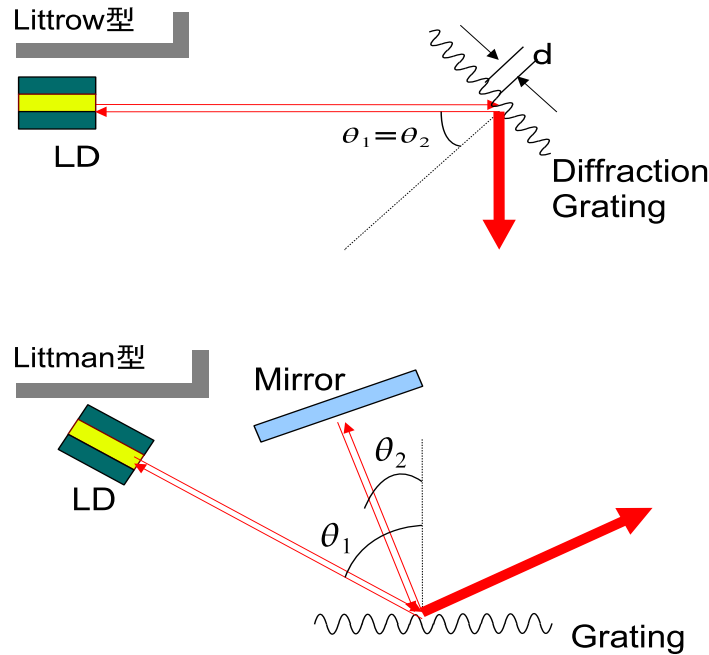


図 2.8 外部共振器の概略

となる。本実験で用いた Littman 型の場合は d, θ_1 は固定で、ミラーの角度 θ_2 をステッピングモータで変化させることにより発振波長を制御している。通常、 $m = 0, 1$ でのみ発振するよう、 $m = 2$ 以上の場合に θ_1, θ_2 が存在しないような d をもつ回折格子を用いる。

OPO レーザー装置の概要

本実験で用いたレーザー (Continuum 社製, Sunlite EX) は、パラメトリック発振器 (OPO) と増幅器 (OPA) を組み合わせ、さらに SHG を利用することによって $255 \text{ nm} \sim 1.8 \mu\text{m}$ という非常に広範囲に渡る発振波長域を実現している。装置の概要を図 2.9 に示す。OPO 及び OPA のポンプ光には、Nd:YAG レーザー (発振波長 1064 nm , Continuum Powerlite Precision II) の三倍波 (THG: 355 nm) を用いる。

発振器の部分では、ポンプ光はインプットカプラ (レンズ) で集光され非線形結晶 (BBO) に入射する。BBO: $\beta\text{-BaB}_2\text{O}_4$ は広い波長域における位相整合角と透過性を有する負の一軸性結晶で、高調波発生やパラメトリック発振に頻繁に利用される。結晶を透過したポンプ光はバックミラーで反射され、回折格子とチューニングミラーによる Littman 型外部共振器を経て共鳴波長で発振する。発振波長の制御はチューニングミラーの位置・角度をステッピングモータで変化させて行う。発振波長が変化すると BBO の位相整合角も変化するが、これも BBO マウントについているステッピングモータで制御する。調整

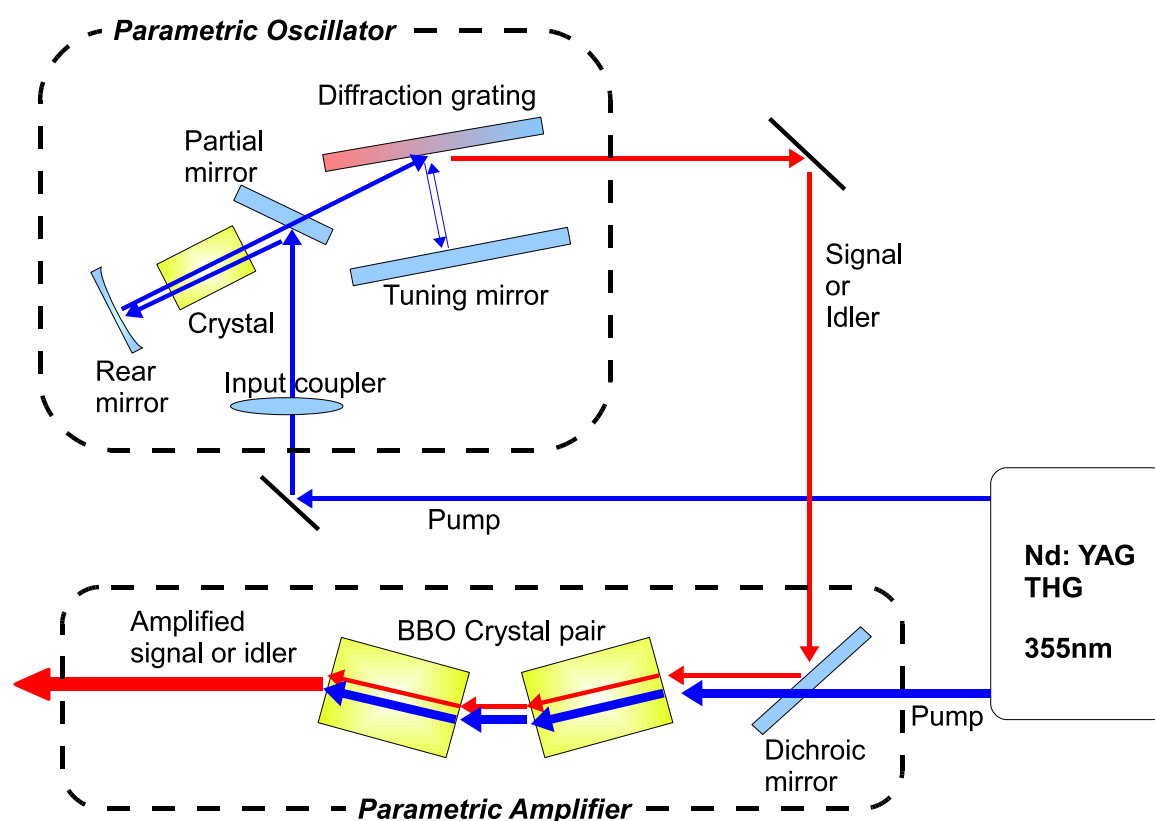


図 2.9 CONTINUUM 社製 OPO レーザーの構成

順序としては、

- 適当な波長において発振強度が最大となるよう BBO の位相整合角を調整
- チューニングミラーの角度を所望の波長での発振に近づける
- 所望の波長において、発振強度を最大化するよう位相整合をとる

の繰返しとなる。

パラメトリック発振は周波数下方変換器であるから、ポンプ光 355 nm よりも短い波長の光は原理的に生成できない。本実験で用いた OPO は 450 nm \sim 1.8 μ m の発振が確保され、225 nm \sim 450 nm のレーザー光は OPO によるシグナル光に SHG をかけて生成している。しかし SHG の変換効率は 10 \sim 20% 程度であるから、パラメトリック発振器のみでは短波長域において十分な出力を得ることができない。そこで Sunlite EX では OPO の後段にパラメトリック増幅器 (OPA) を配置し、シグナル光を増幅することで SHG 後でも十分な光強度が得られるようにしている。ポンプ光には OPO と同様 YAG レーザー (Powerlite Precision II) の三倍波を使用し、OPO で生成したシグナル光を入力・増幅さ

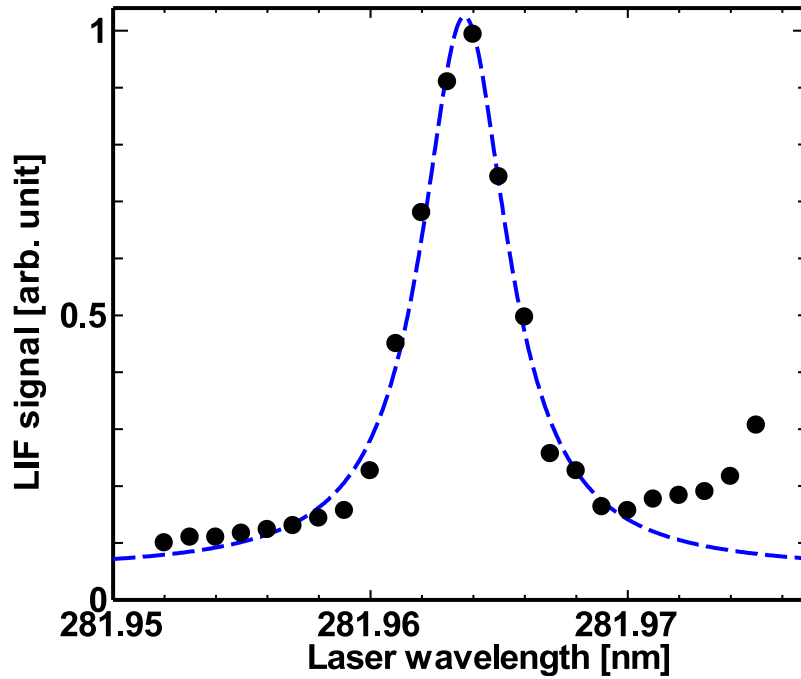


図 2.10 OPO レーザーの線幅推定

せる。非線形結晶は BBO を用いる。BBO 結晶対を位相整合角が逆向きになるように配置することで、結晶中の屈折による出射位置・出射方向の変化を補正している。

OPO レーザーの線幅推定

レーザーを用いた分光計測において、レーザーの線幅は非常に重要なパラメータである。本実験で用いる OPO の線幅について、実測による推定を行った。励起波長を変化させて取得した LIF 信号スペクトルを図 2.10 に示す。一般的に、レーザー光源及び摂動の無い場合の粒子の遷移周波数はともにローレンツ型をとる（実際には粒子の速度分散即ち温度によるガウス型の広がりも重畳されるため遷移周波数はフォークト型となるが、ここでは温度の影響は小さいため無視する）。そのため、レーザーによる粒子の励起スペクトルはローレンツ関数同士の重畳となり、線幅 γ_T はレーザーの線幅 γ_L と粒子の遷移線幅 γ_P の和 $\gamma_T = \gamma_L + \gamma_P$ で表される。ここで、OH の $A^2\Sigma(v=1) - X^2\Pi(v=0)$ バンドの各回転遷移の線幅はおよそ $10^5 \sim 10^6$ [1/s] である。このとき、回転遷移の波長 $\lambda \cong 300$ nm、光速 $c \cong 3 \times 10^8$ [1/s] を用いて遷移の線幅 $\Delta\lambda$ を波長領域で表すと、

$$\Delta\lambda = \frac{c}{\nu_0} - \frac{c}{\nu_0 + \Delta\nu} \quad (2.36)$$

$$\text{ただし、} \quad \nu_0\lambda = c \quad (2.37)$$

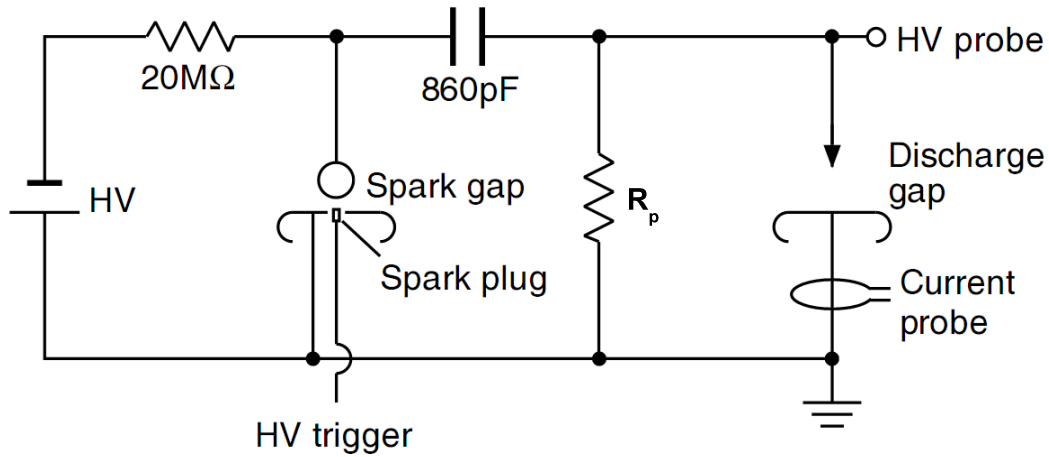


図 2.11 パルス高電圧発生回路

となる。これを変形すると、粒子の遷移線幅は

$$\begin{aligned}\Delta\lambda &= \frac{c\Delta\nu}{\nu_0(\nu_0 + \Delta\nu)} \\ &\sim \frac{\lambda\Delta\nu}{c} \sim 0.1 \text{ pm}\end{aligned}\quad (2.38)$$

程度と見積もられる。図 2.10 を見ると、励起スペクトルにおいて 0.1 pm オーダーの遷移線幅は線スペクトルに近似でき、励起スペクトル線幅はレーザー線幅で規定され则认为られる ($\gamma_T \cong \gamma_L$)。図 2.10 のスペクトルにローレンツフィッティングをかけると、線幅は $\Delta\lambda \sim 1.8 \text{ pm}$ (0.23 cm^{-1}) と見積もられる。以降の実験では、レーザー線幅を $\gamma_L = 0.23 [\text{cm}^{-1}]$ として計算を行う。

2.3.2 パルス高電圧発生回路

パルスコロナ放電及びパルスバリア放電は、電極にパルス高電圧を印加して発生させる。パルス高電圧発生回路の概略を図 2.11 に示す。パルス放電を発生させるために、トリガ付スパークギャップスイッチを用いた。ギャップスイッチは球 - 平板電極で構成されており、平板電極中央にはトリガ放電用の小さな穴とトリガ電極がある。ギャップスイッチのギャップ長は印加電圧を変える毎にその都度調整する。直流電圧源によりコンデンサ (容量 860 pF) を充電し、スパークギャップスイッチがトリガ電圧で短絡されるとリアクタに高電圧がかかるようになっている。以降では、この直流電圧源の値を印加電圧 V と呼ぶ。また特に断りが無い限り印加電圧は 28 kV、背景ガスは加湿した空気とする。高電圧パルスの時間幅は、放電リアクタと並列に接続した抵抗 R_p の値で制御する。並列抵抗 R_p の値は、特に記述がない限り 350 Ω とする。本実験で使用する YAG レーザーは 10

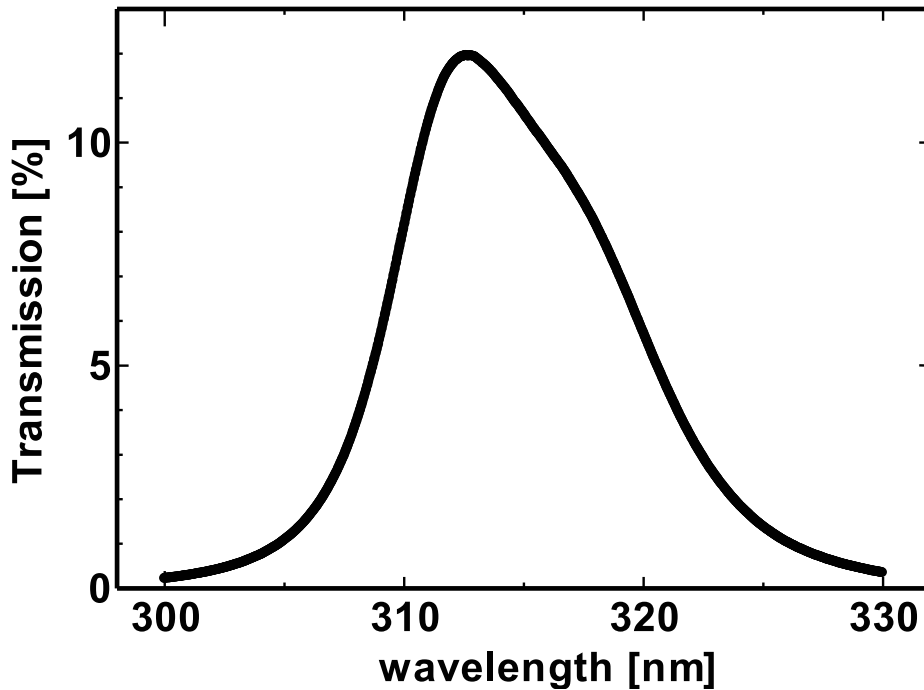


図 2.12 周波数フィルタの透過率特性

Hz で発振しなければ安定した出力が得られない。したがって、YAG レーザーには 10 Hz の信号をパルスジェネレータから送るため、同期をとっている放電系にも 10 Hz の信号が送られる。パルスジェネレータからの信号は周波数変換回路によって 1 ~ 10 Hz の信号に変換され、放電トリガとして用いられる。

2.3.3 蛍光観測系

レーザーによって励起された $\text{OH}(A^2\Sigma)$ からの蛍光は、レーザービームと垂直な方向から観測する。これは、レーザービームの散乱光 (迷光) の影響を低減するためである。励起された OH を点光源として考え、直径 24 mm、焦点距離 100 mm のコリメータレンズで平行光にする。平行光は周波数フィルタ (干渉フィルタ + 周波数ローパスフィルタ) によって励起レーザー光の周波数成分を除去した後、集光レンズで光電子倍增管 (PMT) の受光面に集光する。集光レンズの焦点にスリットを配置することで、計測領域を任意に設定できるようにしてある。図 2.12 に本実験で用いた周波数フィルタの透過率特性を示す。透過率の計測は、干渉フィルタとローパスフィルタを重ねた状態で行った。式 (2.20) 中の実効 A 係数 ($\sum_j \eta_j A_j$) の計算には、ここで計測したフィルタ透過率 η を使用した。

次に式 (2.20) における蛍光収率について考える。蛍光収率 c_f には、全球面に対する蛍

光観測領域の立体角 Ω の比 $\Omega/4\pi$ と、蛍光が PMT に到達するまでの光学系の透過率 η_w が含まれる。本実験では蛍光の集光に平凸球面レンズを使用しているが、測定点 O 及びレンズ中心 C、レンズ端 E の三点が成す角 $\angle COE$ を θ とすると、 Ω は

$$\begin{aligned}\Omega &= \int_0^\theta 2\pi \sin \phi d\phi \\ &= 2\pi(1 - \cos \theta)\end{aligned}\quad (2.39)$$

と表わせる。また η_w に関して、観測点から PMT までの間の光学系は石英窓 1 枚、石英レンズ 2 枚である (フィルタ透過率は実効 A 係数の計算に含まれるので、ここでは除外する)。ここで、実験におけるレーザー中心とレンズとの距離 80 mm、レンズの中心からレンズ端までの距離 12 mm、及び石英の透過率 92% を考慮すると、

$$\begin{aligned}c_f &= \frac{\Omega}{4\pi} \eta_w = \frac{1 - \frac{80}{\sqrt{80^2 + 12^2}}}{2} \cdot 0.92^3 \\ &= 4.1 \times 10^{-3}\end{aligned}\quad (2.40)$$

が得られる。

2.4 本章のまとめ

本章では分光の基礎として粒子と光の相互作用について述べ、さらにレーザー誘起蛍光法について概略を説明した。その後、本実験で計測対象とした OH ラジカルのエネルギー準位構造と 283 nm 遷移を用いた LIF の定式化を行った。本実験における共通の装置としてパラメトリック発振器について原理と構成を説明し、レーザー線幅の見積もりを行った。また、パルス高電圧発生回路や蛍光観測系の概略についても述べた。

第3章

針 - 平板パルスコロナ放電における OH 計測

この章では、針対平板電極を用いた大気圧パルスコロナ放電における OH ラジカル計測について記述する。

3.1 実験背景

これまでに述べたように、当研究室では大気圧放電における OH 計測は 248 nm 励起を用いて行われてきた。測定を行う放電形態は、機構が比較的単純でかつ様々な応用に用いられている針 - 平板コロナ放電で、化学反応による OH の時間変化を追跡するため印加電圧はパルス状であった。282 nm 励起を用いた空气中放電の計測においても、まず始めに針 - 平板電極を用いた正極性パルスコロナ放電下の測定を行う。同一リアクタ中の同じ放電形態を採用することにより、282 nm 励起による OH-LIF の妥当性を確かめ、かつ空气中と低酸素ガス (純窒素及び $O_2(2\%) / N_2$) 中の放電における違いを明確にすることが出来る。

3.2 実験装置

本章における実験系の概要を、図 3.1 に示す。大気圧非平衡プラズマを発生させるためのパルスコロナ放電は、針 - 平板放電ギャップ間で起こす。ギャップ間隔は 13 mm である。電極は $170 \times 74 \times 21 \text{ mm}^3$ の直方体型リアクタ内に配置されている。針電極の本数は 1~25 本の間で可変になっており適宜変更して計測を行うが、特に断りがない場合針電極は 1 本で計測を行うものとする。リアクタは密閉されており、流量を調整したガスをリ

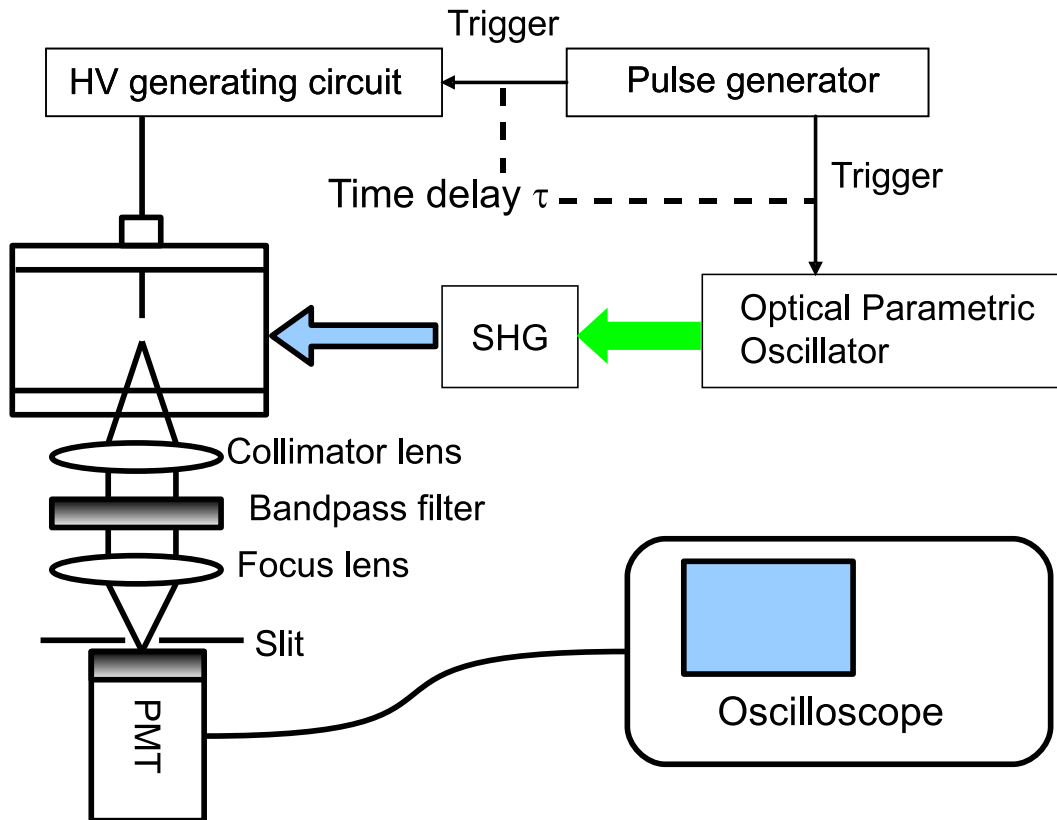


図 3.1 パルスコロナ放電における OH 計測の実験系

アクタ内に流すことによって背景ガスの組成を制御する。背景ガスは水を添加した模擬空気 ($\text{O}_2(20\%)/\text{N}_2$) もしくは混合気体 ($\text{O}_2(2\%)/\text{N}_2$) とする。以降の記述において「空気」は模擬空気を表し、背景ガスに関する表記がない場合は湿潤空気下で実験を行った結果である。水の添加はバブリングによって行い、バブリングした気体としていない気体との混合比を変えることで湿度を変化させる。バブリングした空気の相対湿度を湿度計で測定したところ 95 ~ 97% となったので、以降では便宜上バブリングした気体の相対湿度 RH を $\text{RH} \cong 100\%$ と表記する。 $\text{RH} \cong 100\%$ の空気中で、印加電圧 28 kV として放電を行った際の電圧・電流波形を図 3.2 に示す。

パルス放電のトリガ信号とレーザー発振のトリガとの間には遅延時間 τ [s] が設けてあり、放電後 τ 経過時における OH 密度計測が行えるようになっている。 τ の制御はパルスジェネレータ DG535 (Stanford research systems) によって行い、 τ を様々に変化させて計測を行うことによって OH 密度の時間変化を追跡する。 $\tau \sim 1 \mu\text{s}$ では、放電で生成された $\text{OH}(A)$ の発光や放電による電磁ノイズが測定を乱す要因となるので、測定は $\tau = 3 \sim 300 \mu\text{s}$ の範囲で行うものとする。放電は 10 pulses/s もしくは 1 pulse/s で行い、300 ~ 500 shots の平均値をデータとして利用する。

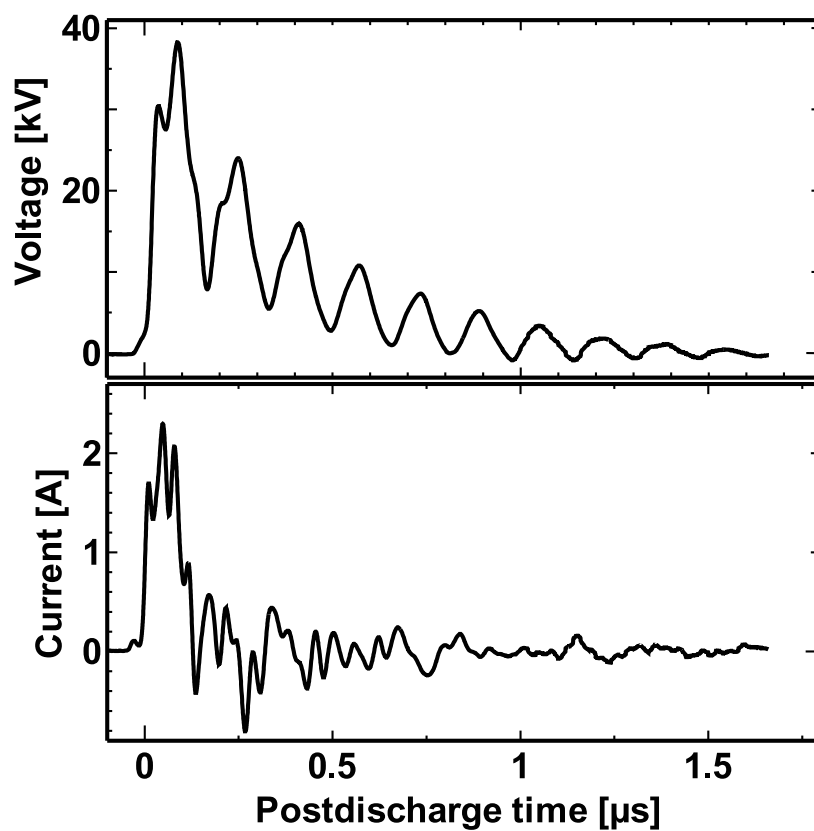


図 3.2 電圧・電流波形の例 ($V = 28 \text{ kV}$, $RH \cong 100\%$)

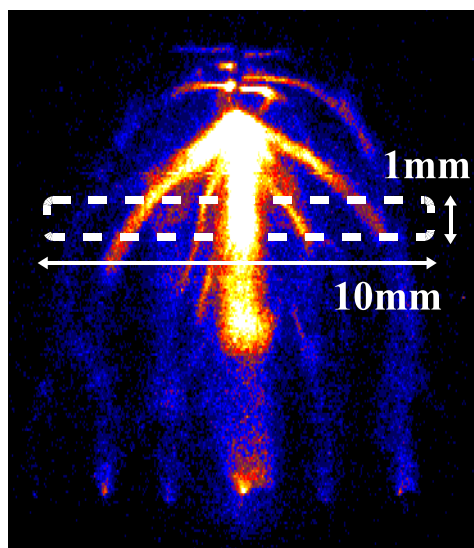


図 3.3 針 - 平板パルスコロナ放電の様子 ($V = 28 \text{ kV}$, $RH \cong 100\%$)

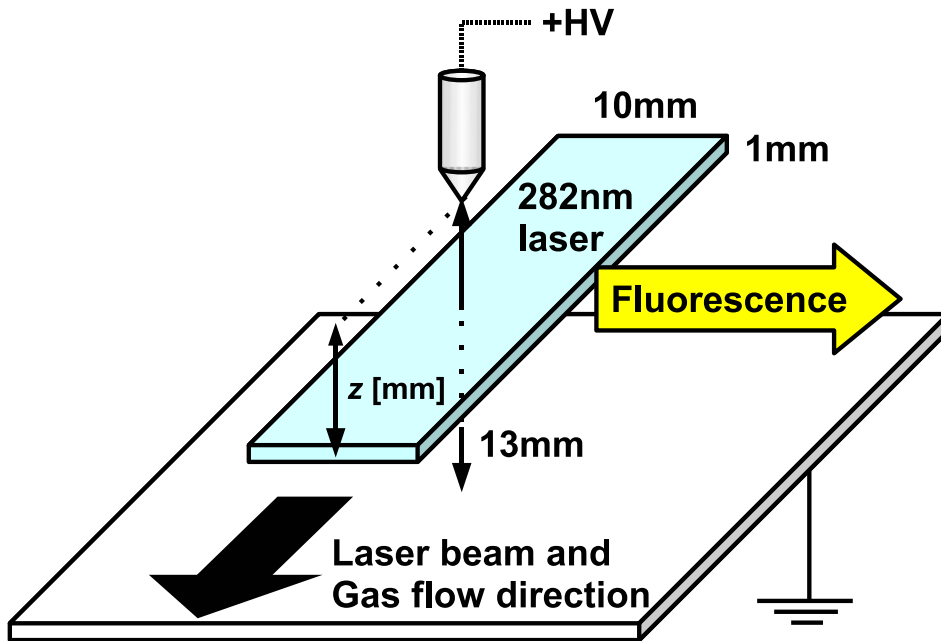


図 3.4 放電電極と励起用レーザービームの配置

パルスコロナ放電の様子を、図 3.3 に示す。背景ガスは相対湿度 100% の空気で、印加電圧 $V = 28 \text{ kV}$ における $\text{N}_2(C)$ の発光を ICCD カメラで撮影したものである。ゲート時間は $2 \mu\text{s}$ で、一次ストリーマ、二次ストリーマの双方の発光が含まれている。放電電極と $\text{OH}(X)$ 励起用レーザーとの位置関係を図 3.4 に示す。図 3.3 に見られるように、放電領域は横方向の広がりをもつ。これを十分カバーするよう、レーザービームは横 10 mm に広げて照射している。一方、放電進展軸方向（鉛直方向）のレーザービームは 1 mm に整形してある。PMT 前に設けたスリットは縦 1 mm、横 10 mm の長方形となっており、これにより観測領域は $1 [\text{mm}] \times 10 [\text{mm}] \times 10 [\text{mm}]$ となる。針電極先端とレーザービーム中心との距離を $z [\text{mm}]$ とし、 z を変化させて計測を行うことで、OH 密度の軸方向一次元分布が得られる。

3.3 OH-LIF スペクトルの同定

本実験では、本研究室で初となる 282 nm 励起による OH 計測を行うため、OH 励起 → 脱励起光観測が適切に行われているかを確かめる必要がある。そこで、励起用レーザーの波長をブロードにスキャンし、各波長における LIF 信号値 (LIF スペクトル) を理論的に計算した値と比較することで測定の妥当性を検証する。図 3.5 に測定したスペクトルを示す。図中の実線は観測されたスペクトル、赤い破線は LIFbase によって計算された理論スペクトルである。この図より、観測されたスペクトル線の位置は理論値と一致してい

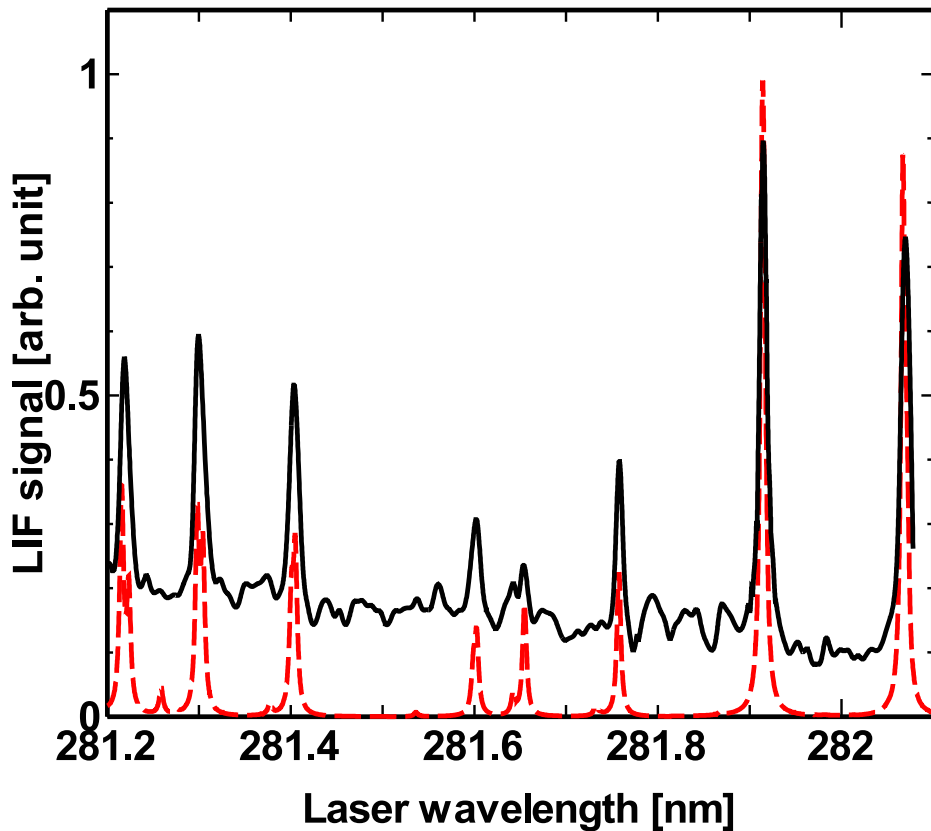


図 3.5 OH-LIF 信号のスペクトル

ることがわかる。また、理論的に予測されないスペクトルは観測されていないため、282 nm 励起による OH-LIF 計測が適切に行われていると結論づけることができる。スペクトル線の大きさの比は温度に依存するため、ここでは詳しく考慮する必要はない。

3.4 LIF 信号の飽和

通常の LIF 計測では、式 (2.20) のように LIF 信号強度は励起レーザー光強度に対して線型となる。しかし励起レーザーの光強度が強くなると、測定対象の粒子が過度に励起されてしまい、LIF 信号の飽和が起こる。このとき LIF 信号値は励起レーザー光強度に依存しないため、これを利用した LIF 測定法も存在する (飽和 LIF)。本実験における OH-LIF でも、レーザー光強度を上げていくと飽和が起こるはずである。一方、248 nm 励起を用いた OH-LIF 計測では、レーザー光強度の上昇に伴い LIF 信号が線型よりも大きくなる現象が観測された。これは次の理由によるものと考えられる。

- 測定領域中にオゾンが存在すると、入射レーザー光によってオゾンが光解離を起

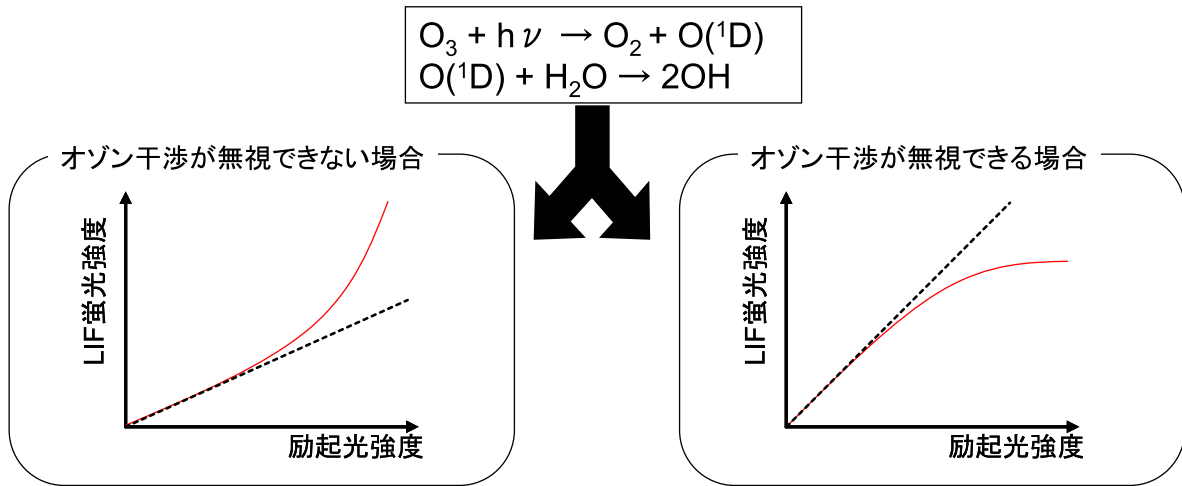


図 3.6 オゾン干渉の影響

こす。



- オゾンの光解離によって生じた励起酸素原子 $\text{O}(^1\text{D})$ は、空気中の水分子と即座に反応し OH を生成する。



この過程（オゾン干渉と呼ばれている）によって、励起レーザー光がある程度以上になると OH が追加生成され、放電による OH 生成量を適切に見積もることが困難になる [34]。そこで、本測定が通常の線型 LIF とみなせるかどうかを検討するため、LIF 信号のレーザー光強度依存性を調べた。オゾン干渉が無視できる場合、レーザー光強度が強くなると通常の LIF と同様 LIF 信号が飽和する。一方でオゾン干渉が無視できない場合、レーザー光強度が強くなると LIF 信号は飽和せず非線型に増加するはずである（図 3.6）。図 3.7 に、実測した LIF 信号と励起光強度の関係を示す。この図から、レーザー光強度 I が $I \leq 0.7 \text{ mJ}$ の範囲にあるとき LIF 信号 I_{LIF} は $I_{\text{LIF}} \propto I$ を満たし、 $I > 0.7 \text{ mJ}$ の場合 I_{LIF} は飽和することがわかる。よって、282 nm 励起を利用した本実験では、オゾン干渉の影響は無視できるものと推定できる。以降の実験では式 (2.20) を用いた計算を行うため、 $I_{\text{LIF}} \propto I$ となる範囲のレーザー光強度 $I \leq 0.7 \text{ mJ}$ で測定を行う。

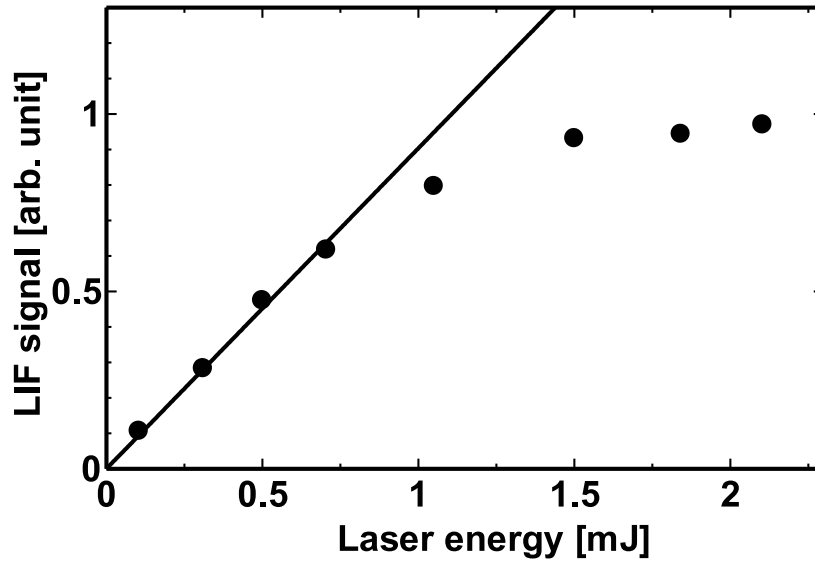


図 3.7 LIF 信号のレーザー光強度依存性

3.5 OH 密度の時間変化と絶対密度推定

LIF 計測によって、OH の密度に比例した信号が得られる。OH は大気中で安定な粒子ではないため参照ガスを用いて密度校正を行うことは出来ないが、LIF 信号と式 (2.20)

$$I_{\text{LIF}} \cong c_f V_o n_0 B I \tau_L \left(\frac{A_0 Q_V}{\Gamma_1 \Gamma_0} h\nu_0 + \frac{A_1}{\Gamma_1} h\nu_1 \right) \quad (3.3)$$

を用いて OH の絶対密度を計算することが可能である。しかし、 Γ_1, Γ_0 の支配要因となっているクエンチ率 Q 及び振動緩和係数 Q_V は背景ガスの組成・圧力・温度に大きく依存し、大きな不確定性を持つ。よって、式 (3.3) からの計算で得られた絶対密度の妥当性を検証する必要がある。

3.5.1 絶対密度計算

ここでは、 $V = 28 \text{ kV}$, $z = 1 \text{ mm}$, $\tau = 3 \text{ } \mu\text{s}$, $\text{RH} \cong 100\%$ における計測を例にとり、絶対密度計算について解説する。計測は $P_1(3)$ 枝によって $\text{OH}(X, v = 0, N = 3)$ を励起し、信号から密度を推定する。計算において用いる各種定数を、表 3.1 に示す。

実効 A 係数に関して、 A_1 は 6 本の main branches を考慮した $\sum \eta A$ の値を、 A_0 は回転準位 $A^2\Sigma(v = 0, N = 1 \sim 20)$ に関して $\sum \eta A$ を計算 [33] し、温度に依存した準位分布に応じて寄与を足し合わせた値を示してある (η はフィルタ透過率)。実効 A 係数及び

表 3.1 OH の絶対密度計算における各種係数

使用遷移	$P_1(3)$
励起波長	283.009 nm
測定準位	$X^2\Pi(v=0, J=3.5)$
励起先の準位	$A^2\Sigma(v=1, J=2.5)$
$A, v=1$ 準位の実効 A 係数 A_1	9.64×10^4 [/s]
$A, v=0$ 準位の実効 A 係数 A_0	8.59×10^4 [/s]
実効 B 係数 ($B \cdot c$)	1.78×10^2 [cm/Ws]
$A^2\Pi, v=1$ 準位からの緩和係数 Γ_1	3.1×10^9 [/s]
$A^2\Pi, v=0$ 準位からの緩和係数 Γ_0	9.6×10^8 [/s]
PMT による光電子増倍率	6.87×10^2
蛍光収率 c_f	4.14×10^{-3}
レーザーの断面積 S_L	0.1×1 cm ²
レーザー線幅 $\Delta\nu$	0.23 cm ⁻¹
レーザーのパルス時間幅 τ_L	10 ns
計測領域 V_o	$0.1 \times 1 \times 1$ cm ³

Γ_1, Γ_0 の計算 [30, 35–39] において、温度は後に述べる (3.7 章) OH 回転温度計測の結果 565 K を利用した。レーザー線幅の影響を考慮するため、実効 B 係数は光速 c で割った値を用いている。式 (3.3) における BI のうち、線幅 $\Delta\nu$ を持つレーザーの寄与は

$$\frac{B [\text{cm}^2 / \text{Js}]}{c [\text{cm/s}]} \cdot \frac{I [\text{W/cm}^2]}{\Delta\nu [\text{cm}^{-1}]} \quad (3.4)$$

と表される。ここで、 $I [\text{W/cm}^2]$ はパワーメータで観測したレーザー光強度 [W] を $S_L \tau_L$ とレーザーの繰返し周波数で除した値で、1 shot あたりの平均エネルギー密度と言える。本実験では、式 (3.4) の値は 1.7×10^8 [/s] だった。

$V = 28$ kV, $z = 1$ mm, $\tau = 3$ μ s, RH \cong 100% の条件下で、PMT により観測された LIF 信号の積分値は 7.8×10^{-10} [Vs] であった。これを電荷素量 1.6×10^{-19} [C]、オシロスコープの入力インピーダンス 50 [Ω] 及び光電子増倍率で割ると、観測された光子数は 1.42×10^5 と計算される。これらの値を用いて式 (3.3) から計算すると、OH($X, v=0, J=3.5$) 準位の密度は 6×10^{13} [cm⁻³] となる。ただし、密度はストリーマ内の値であり、ストリーマの太さ及び本数はそれぞれ 500 μ m 及び 5 本と考える計算した。同条件下で測定した OH 回転温度は 565 K (3.7 参照) で、このとき OH($X, v=0$)

全体に対する $\text{OH}(X, v=0, J=3.5)$ の割合は 6% なので、 $\text{OH}(X, v=0)$ の密度 n_0 は

$$n_0 = 1 \times 10^{15} [\text{cm}^{-3}] \cong 40 [\text{ppm}] \quad (3.5)$$

と見積もられる。

3.5.2 化学反応シミュレーションを用いた絶対密度推定

式 (3.5) の見積もりでは、光電子増倍管に到達した光子数を計算し、そこから式 (3.3) を用いて n_0 の計算を行った。しかし式 (3.3) の Γ_0, Γ_1 には背景ガスに大きく依存する Q, Q_V が含まれているため、妥当性の検証が必要となる。そこで、OH の減衰が OH 密度に依存することを利用し、化学反応シミュレーションとの比較から OH 初期密度の推定を行った。

空気中における OH の減衰に関わる化学反応は、主に



の 3 つの反応が支配的と考えられている。ここで、式 (3.6), (3.7) の反応は再結合反応であるから、 $\log [\text{OH}]$ は時間に対して線形でなく、OH の初期密度 $[\text{OH}]_0$ に応じた曲線をえがく。異なる $[\text{OH}]_0$ に対する減衰の様子を化学反応シミュレーションで計算し、その結果と実験における OH 相対密度の時間変化を比較すれば、 $[\text{OH}]_0$ を見積もることが可能である。

化学反応シミュレーションにおいて考慮する反応式を表 3.2 に示す。化学反応はストリーマ領域内部でのみ起こると仮定し、シミュレーションは 0 次元で行う。放電終了後の化学反応を考えるため、シミュレーションは放電後 $1 \mu\text{s}$ から $300 \mu\text{s}$ の範囲で行った。以降では「初期密度 $[\text{M}]_0$ 」とは反応シミュレーション開始時刻 (放電後 $1 \mu\text{s}$) における密度を表すものとする。式 (3.8) で表されるように、OH の減衰には O ラジカルの密度が大きく影響する。本実験では O ラジカルの計測には及んでいないが、同一リアクタを用いた空気中のパルスコロナ放電における O_3 計測が既に行われている [11, 43]。これを参考に、O ラジカルの初期密度 $[\text{O}]_0$ は 1000 ppm とした。また、 $[\text{H}]_0 = 0.8 \times [\text{OH}]_0$ 、 $[\text{HO}_2]_0 = [\text{NO}]_0 = [\text{O}_3]_0 = 0$ を仮定している。

以上の条件で、 $[\text{OH}]_0 = 10, 100, 1000 \text{ ppm}$ とした場合の OH 相対密度の減衰の計算結果を、図 3.8 中に曲線で示す。また、図中には $V = 28 \text{ kV}$, $z = 1 \text{ mm}$, $\text{RH} \cong 100\%$ の条件で観測された OH 密度の時間変化もプロットしてある。図 3.8 より、 $[\text{OH}]_0 = 100 \text{ ppm}$

表 3.2 シミュレーションにおいて考慮した化学反応

	Reactions	References
R1	$\text{OH} + \text{OH} \rightarrow \text{H}_2\text{O} + \text{O}$	[40]
R2	$\text{OH} + \text{OH} + \text{M} \rightarrow \text{H}_2\text{O}_2 + \text{M}$	[40]
R3	$\text{OH} + \text{O} \rightarrow \text{O}_2 + \text{H}$	[40]
R4	$\text{O} + \text{O}_2 + \text{M} \rightarrow \text{O}_3 + \text{M}$	[41]
R5	$\text{O} + \text{O} + \text{M} \rightarrow \text{O}_2 + \text{M}$	[42]
R6	$\text{O} + \text{H}_2\text{O} \rightarrow 2\text{OH}$	[42]
R7	$\text{O} + \text{HO}_2 \rightarrow \text{OH} + \text{O}_2$	[40]
R8	$\text{H} + \text{O}_2 \rightarrow \text{OH} + \text{O}$	[40]
R9	$\text{H} + \text{O}_2 + \text{M} \rightarrow \text{HO}_2 + \text{M}$	[40]
R10	$\text{H} + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{OH} + \text{H}_2$	[40]
R11	$\text{H} + \text{HO}_2 \rightarrow \text{H}_2 + \text{O}_2$	[40]
R12	$\text{H} + \text{HO}_2 \rightarrow 2\text{OH}$	[40]
R13	$\text{H} + \text{HO}_2 \rightarrow \text{H}_2\text{O} + \text{O}$	[40]
R14	$\text{OH} + \text{HO}_2 \rightarrow \text{H}_2\text{O} + \text{O}_2$	[40]

とした場合の理論曲線が実験結果と最もよく一致することがわかる。このとき、 $\tau = 3 \mu\text{s}$ における OH 密度は 80 ppm となっている。

3.5.1 では、 $V = 28 \text{ kV}$, $z = 1 \text{ mm}$, $\tau = 3 \mu\text{s}$, $\text{RH} \cong 100\%$ における OH 密度は 40 ppm と見積もられた。これと比較すると、化学反応シミュレーションで見積もられた OH 密度 80 ppm は 2 倍となっている。3.5.1 の計算では

- クエンチング速度や振動緩和速度
- ストリーマの太さ及び本数の仮定
- 放電 1 shot 毎のばらつき

が不確定要素として入っており、これらを考慮すると数倍の誤差は生じ得ると考えられる。よって式 (3.5) の計算結果は妥当だと考えられ、 $V = 28 \text{ kV}$, $z = 1 \text{ mm}$, $\tau = 3 \mu\text{s}$, $\text{RH} \cong 100\%$ のパルスコロナ放電における OH 密度は

$$[\text{OH}] = 1 \sim 2 \times 10^{15} [\text{cm}^{-3}] \quad (3.9)$$

と結論づけられる。

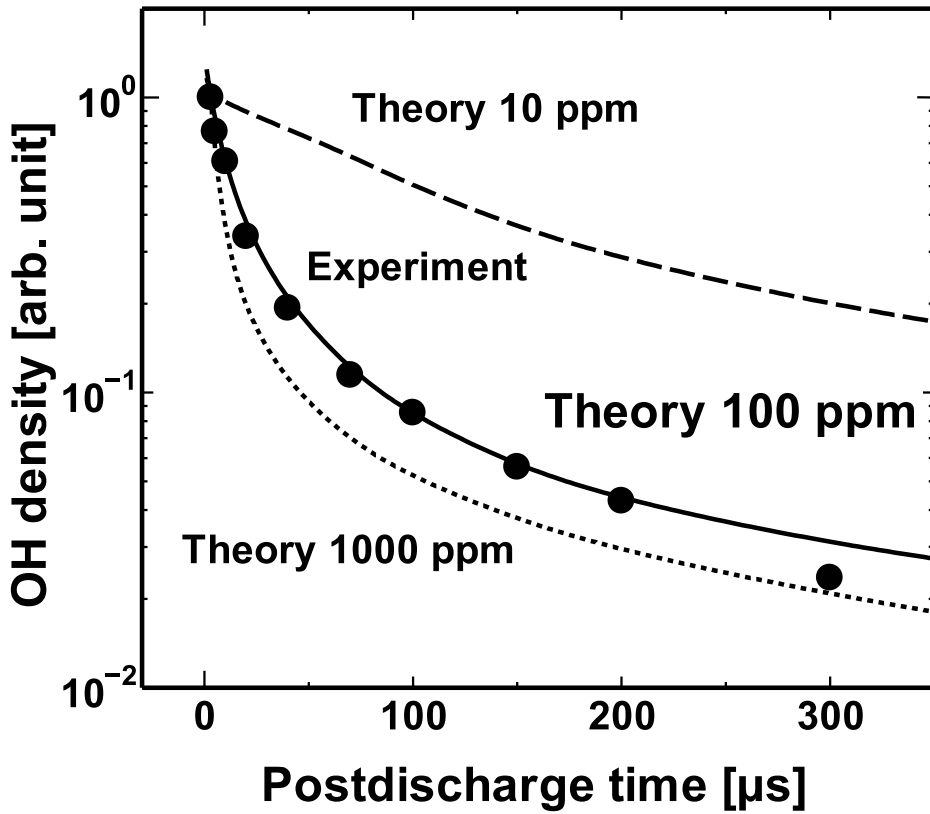


図 3.8 OH 初期密度の見積もり

3.5.3 オゾン干渉による OH 生成量の評価

3.4 では、LIF 信号が励起光強度に対して飽和することからオゾン干渉が無視できると考えた。しかし 282 nm 光でもオゾンの光解離は起こるので、LIF 信号が飽和するという事象だけでオゾン干渉が無視できるとするには疑問が残る。そこでオゾン干渉による OH 生成量を計算で見積もり、本実験では影響を及ぼさないことを示す。オゾン干渉により生成される OH の密度 $[\text{OH}]$ は、

$$[\text{OH}] = 7 \times 10^8 \cdot \alpha [\text{H}_2\text{O}] [\text{O}_3] E_L \quad (3.10)$$

で計算される [34]。ここで $[\text{H}_2\text{O}]$ は水蒸気圧 [Torr]、 $[\text{O}_3]$ はオゾン濃度 [ppb]、 E_L は入射レーザー光のエネルギーフラックス $[\text{J}/\text{cm}^2]$ であり、 α は実験における補正係数である。実験における条件から、 $[\text{O}_3] = 10^6$ ppb (3.5.2 の計算における O ラジカルが全て O_3 になったと仮定)、 $[\text{H}_2\text{O}] = 17.5$ Torr (RH 100% 相当)、 $\alpha = 0.15$ ([34] における値)、 $E_L = 2.5 \times 10^{-3} \text{ J}/\text{cm}^2$ を代入すると、オゾン干渉による OH 生成は

$$[\text{OH}] = 6.5 \times 10^{12} \text{ } [\text{J}/\text{cm}^3] \quad (3.11)$$

と見積もられる。これは放電で生成された OH 密度の $\tau = 300 \mu\text{s}$ における値 (図 3.8) の 10% 未満であり、 $\tau \leq 100 \mu\text{s}$ では 3% 未満であるから、無視しても問題ないと結論付けられる。

3.6 OH の空間分布計測

空気中で正極性パルス電圧を印加した際のストリーマ放電は、大きく分けて一次ストリーマと二次ストリーマの二つの局面に分類できる [44]。

一次ストリーマ

電子なだれによって生じた局所的な電離領域が、正極 (針電極) 側から陰極 (平板電極) 側へ進展する局面

二次ストリーマ

一次ストリーマが陰極に到達した後に、電子密度の高い放電領域が針電極から伸びる局面

これらの局面は電子のエネルギーや密度が異なっており、一般に一次ストリーマは高電子エネルギー (5~10eV 程度)、二次ストリーマは逆に低電子エネルギー (1~3 eV) だが電子密度が高いと考えられている。空気中の分子の解離には 5 eV 以上のエネルギーを要するため、放電中のラジカル計測が行われる前までは、ラジカルは主に一次ストリーマで生成されると考えられていた。しかし近年の研究により、N, O, OH といった主要なラジカルは二次ストリーマで生成されているという報告がされている。本節では、OH の空間分布計測による OH 生成局面の推定と、放電パルス幅による生成効率の違いについて考える。

3.6.1 OH の空間分布形状による生成局面推定

空気中放電で最も強く発光する $\text{N}_2(C) \rightarrow \text{N}_2(B)$ の second positive system (SPS: 337 nm) は一次ストリーマ、二次ストリーマのどちらでも観測され、一次ストリーマによる発光はギャップ間で均一に見られる一方で、二次ストリーマで生成された $\text{N}_2(C)$ は陽極近傍で強く発光することが知られている (図 3.9)。このことから、測定対象とするラジカルがギャップ間で均一に分布していれば一次ストリーマで、陽極近傍に偏って分布していれば二次ストリーマで生成されていると推定することが出来る。

図 3.10 に、相対湿度 100% の空気中で測定した OH の z 方向一次元分布を示す。放電直後での分布形状をみるため、 $\tau = 3 \mu\text{s}$ で測定を行った。図 3.10 を見ると、OH(X) は針電極近傍に偏った分布をしていることがわかる。さらに、印加電圧を上げると分布領域が平板側に向かって伸びる傾向もみてとれる。これらの傾向は二次ストリーマの特徴と一

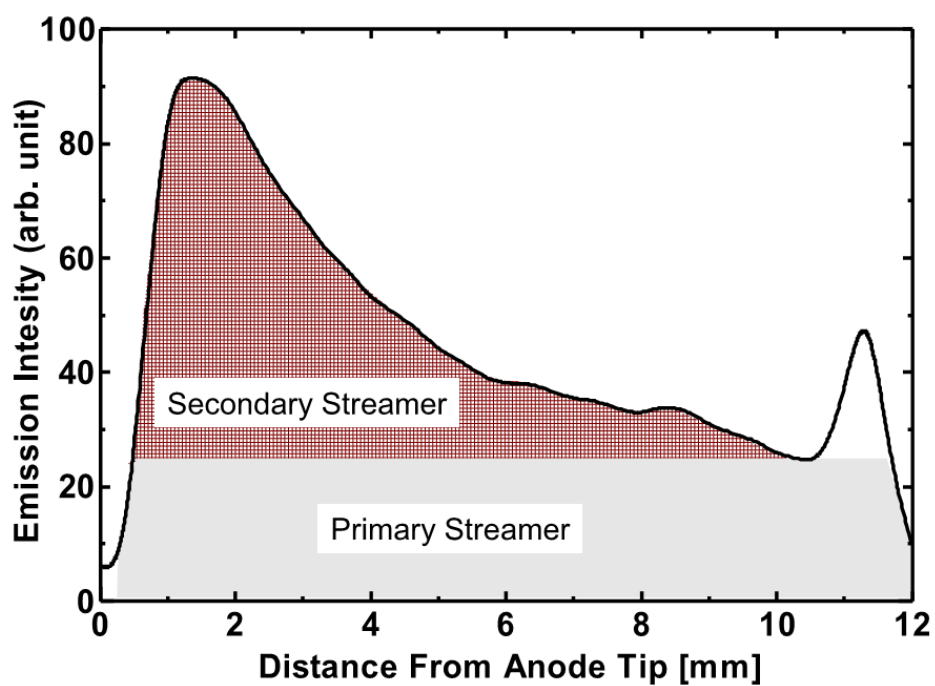
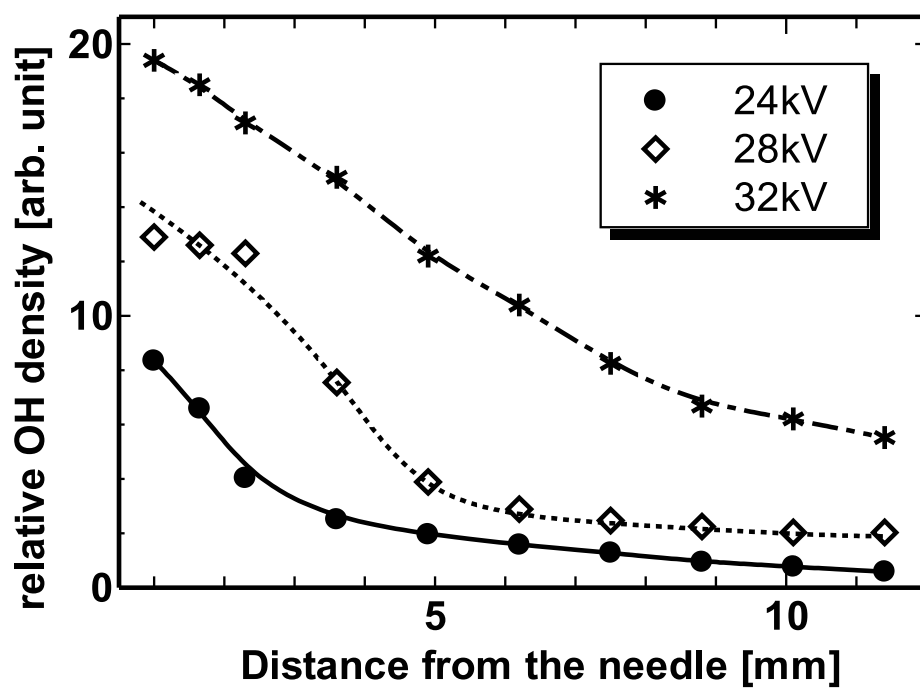


図 3.9 一次ストリーマ、二次ストリーマの発光領域

図 3.10 OH の一次元分布 (Air, $RH \cong 100\%$, $\tau = 3 \mu s$)

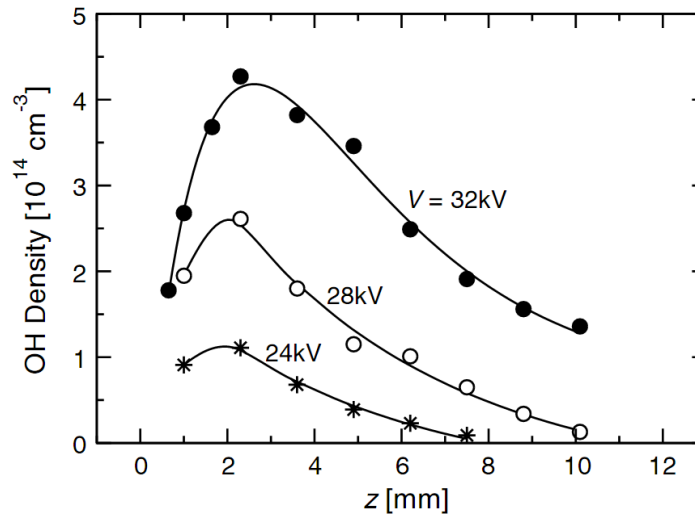


図 3.11 参考...O₂(2%) /N₂ 中のパルスコロナ放電における OH 一次元分布 [8]

致しており、OH(X) は主として二次ストリーマで生成されていると推測できる。OH(X) が二次ストリーマで生成されているという結果は、Ono らによる O₂(2%) /N₂ 中の針 - 平板パルスコロナ放電における実験でも報告されている [8](図 3.11 参照)。ただし、空気中において行った本実験では、[8] と異なりギャップ間に均一に分布する OH も観測されている。これは空気中では OH が一次ストリーマでも生成されていることを示唆しており、水分子の直接解離ではない他の生成機構 ($O(^1D) + H_2O \rightarrow 2OH$ etc.) が存在する可能性がある。

次に、背景ガス中の湿度を変化させたときの OH 空間分布計測結果について記述する。OH は主に水の電子衝突解離



で生成されると考えられている。そのため、OH の生成量は背景ガス中の水分子に比例して増加するのではないかと仮定できる。そこで、OH 空間密度分布を背景ガス中の湿度を変えて測定した。z 方向の一次元分布を積分することで、OH の生成量が計算できる。ここで注意しなければならないのが、クエンチング及び振動緩和の補正である。式 (3.3) の Γ_0, Γ_1 はクエンチング定数 Q と振動緩和定数 Q_V に大きく左右される。 Q, Q_V はガス組成の影響を強く受けるため、湿度を変化させて計測した場合はその影響を考慮する必要がある。表 3.3 に、 Q, Q_V に関する反応速度係数を示す。これらを用いて計算した Γ_0, Γ_1 及び

$$\frac{1}{\Gamma} \equiv \frac{1}{\Gamma_1} \left(A_1 + \frac{A_0 Q_V}{\Gamma_0} \right)$$

の値を表 3.4 にまとめた。

表 3.3 クエンチ及び振動緩和に関する反応速度係数

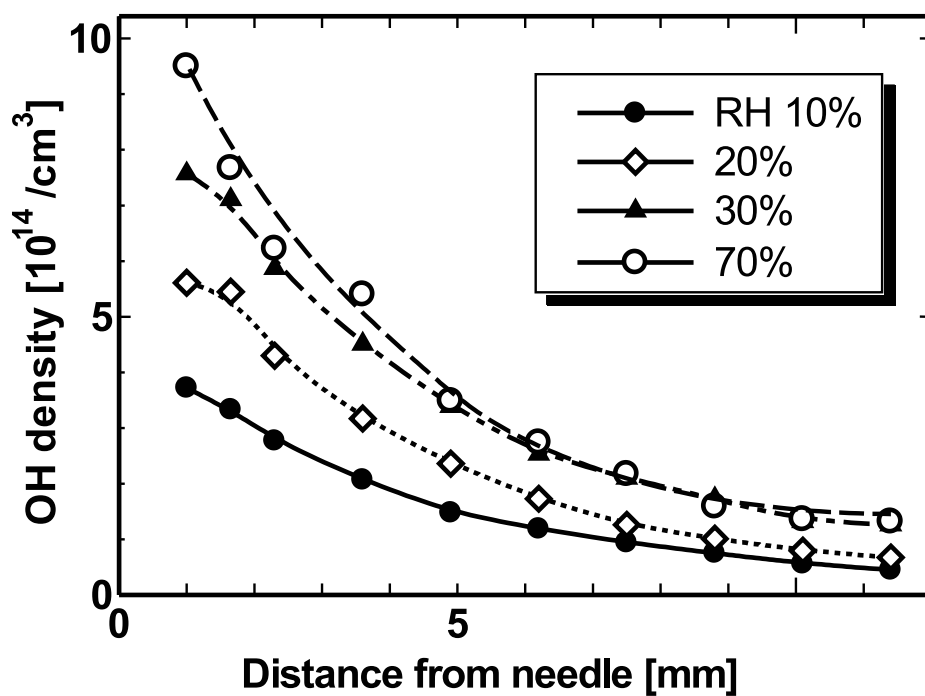
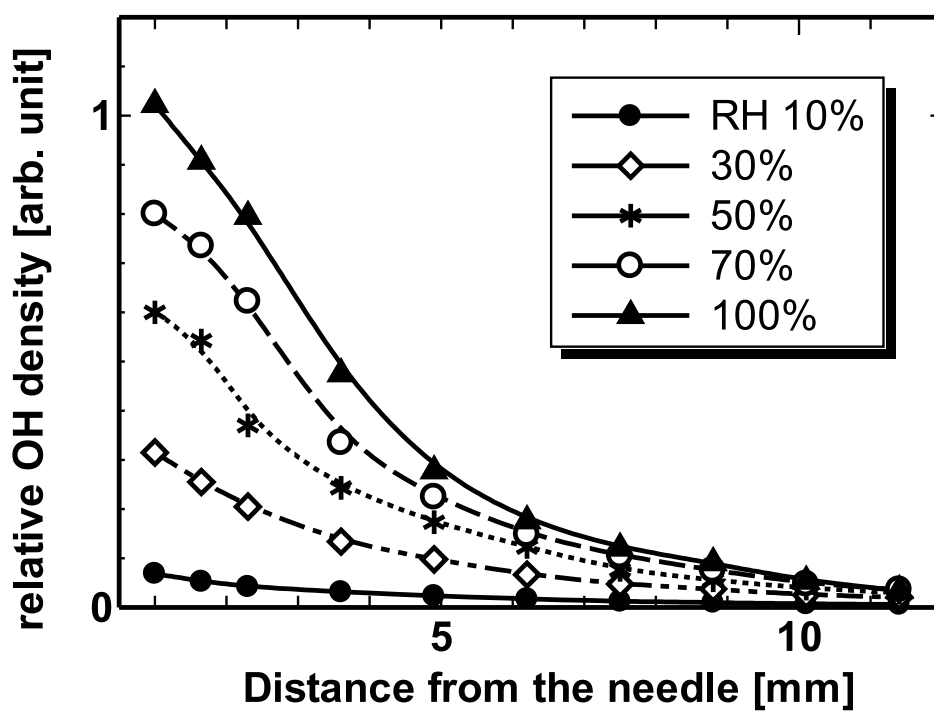
collider と脱励起過程	反応速度係数 [cm^3/s]
N_2 によるクエンチング	1.1×10^{-11}
O_2 によるクエンチング	1.3×10^{-10}
H_2O によるクエンチング	4.5×10^{-10}
N_2 による振動緩和	1.2×10^{-10}
O_2 による振動緩和	1.7×10^{-11}
H_2O による振動緩和	1.3×10^{-11}

表 3.4 相対湿度に応じた Γ

相対湿度 [%]	$\frac{1}{\Gamma}$ [s]	Γ_1 [/s]	Γ_0 [/s]
0	1.1×10^{-4}	2.9×10^9	7.6×10^8
10	1.1×10^{-4}	2.9×10^9	7.8×10^8
20	1.1×10^{-4}	3.0×10^9	8.0×10^8
30	1.0×10^{-4}	3.0×10^9	8.2×10^8
40	1.0×10^{-4}	3.0×10^9	8.4×10^8
50	9.9×10^{-5}	3.0×10^9	8.6×10^8
60	9.6×10^{-5}	3.0×10^9	8.8×10^8
70	9.4×10^{-5}	3.1×10^9	9.0×10^8
80	9.2×10^{-5}	3.1×10^9	9.2×10^8
90	9.0×10^{-5}	3.1×10^9	9.4×10^8
100	8.9×10^{-5}	3.1×10^9	9.6×10^8

これらの値を用いて計算した OH 密度の z 方向一次元分布を、図 3.12 に示す。また図 3.13 には、加湿した窒素中の放電における OH 密度計測結果を示す。計測はどちらも $\tau = 3 \mu\text{s}$ で行い、空気中放電では $V = 28 \text{ kV}$ 、窒素中放電では $V = 20 \text{ kV}$ とした。図 3.12, 3.13 より、

- 背景ガス中の湿度が上がると OH 密度も上昇する
- 窒素中では一次ストリーマによる OH 生成がほとんど観測されない
- 窒素中では OH 密度は湿度に対してほぼ比例しているように見えるのに対し、空気中では線形比例とは考えにくい

図 3.12 OH 密度の一次元分布 (Air, $V = 28 \text{ kV}$, $\tau = 3 \mu\text{s}$)図 3.13 加湿窒素中放電における OH の一次元分布 (N_2 , $V = 28 \text{ kV}$, $\tau = 3 \mu\text{s}$)

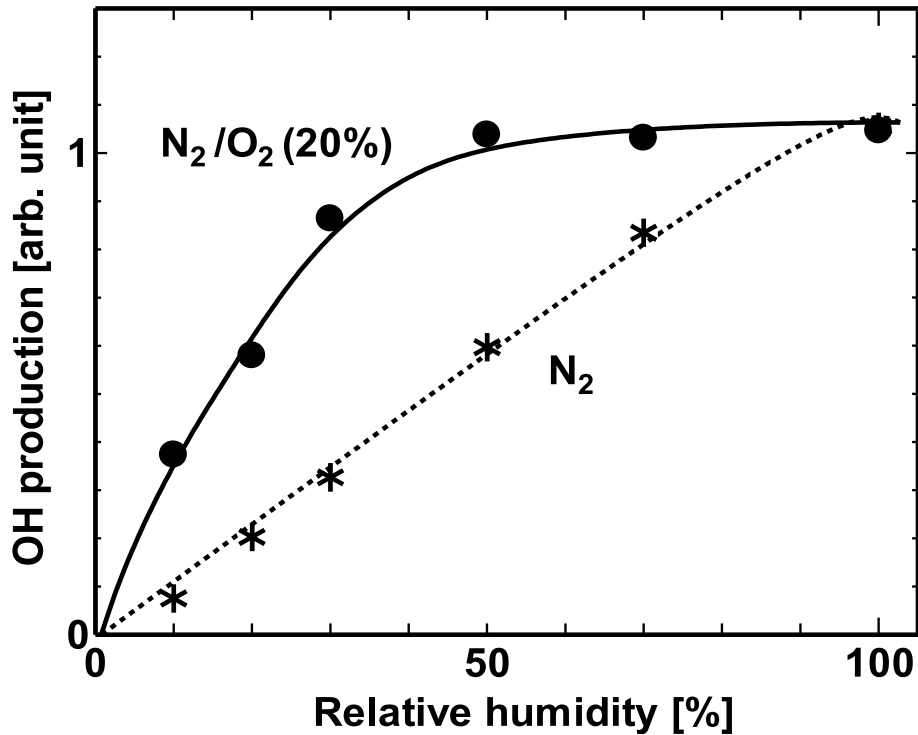


図 3.14 OH 生成量の湿度依存性

といった特徴が得られる。特に窒素中ではほぼ全ての OH が二次ストリーマで生成されているとみられることから、式 (3.12) による OH 生成は二次ストリーマで起きていると推定できる。

この OH 空間分布を z 方向に積分して、OH の生成量が得られる。放電で生成される OH 量を湿度に対してプロットした図を、図 3.14 に示す。図 3.14 は、窒素中放電では OH 生成量は背景ガスの湿度に対して線形に比例するが、空气中放電では湿度 30% 程度で OH 生成量が飽和することを示している。空气中で OH 生成量が湿度に対して飽和する原因は現時点では不明であるが、可能性として以下のものが考えられる。

- 放電直後 $\tau = 1 \mu\text{s}$ では OH 生成量は湿度に対して比例していたが、高湿度下では OH 密度が高く再結合反応が非常に速いため $\tau = 3 \mu\text{s}$ では飽和してしまう
- 二次ストリーマでの OH 生成は湿度に対して線形だが、一次ストリーマ部分での OH 生成が線形ではないため、総生成量が飽和傾向を示す

ただし図 3.12 をみると、二次ストリーマで生成されていると推定される部分でも、OH 密度は湿度に比例していないように考えられるため、後者の理由は適切でないように思われる。この OH 生成量の飽和の原因を解明するためには、さらに詳しく調査する必要がある。

表 3.5 回転温度計測に用いた遷移

励起遷移	波長 [nm]	測定準位の量子数	内部エネルギー [cm^{-1}]
$P_1(3)$	283.009	$N=3, J=3.5$	201.931
$P_1(4)$	283.463	$N=4, J=4.5$	355.12
$P_1(5)$	283.945	$N=5, J=5.5$	543.595
$P_1(6)$	284.458	$N=6, J=6.5$	767.481
$P_1(7)$	285.004	$N=7, J=7.5$	1026.755
$P_1(9)$	286.203	$N=9, J=9.5$	1650.81

ある。

3.7 OH の回転温度計測

化学反応で非常に重要なパラメータとなる温度を、OH の回転温度計測により見積もった。大気圧下では多原子分子の回転-並進エネルギー緩和 (R-T ET) は十分速く、 $1 \mu\text{s}$ より短い時間スケールで熱平衡に達する。ゆえに、本実験で計測した $\tau = 3 \sim 300 \mu\text{s}$ においては OH の回転と並進温度は等しいと考えられる。

図 3.15, 3.16 に本計測で得られたボルツマンプロットの例を示す。表 3.5 は計測における励起遷移とその波長及び測定準位のエネルギーである。OH($X^2\Pi, v=0, N=1, 2$) は非平衡でボルツマンプロットに乗らない事が多いため、本実験では使用しないこととした。各 τ において $\log(n/g)$ は準位のエネルギーに対し一次関数となっていることから、回転準位間は熱平衡に達していると言える。

3.7.1 回転温度の時間変化

針電極近傍 $z = 1 \text{ mm}$ において、回転温度の時間変化を計測した結果が図 3.17 である。背景ガスは相対湿度 100% の空気及び $\text{O}_2(2\%)/\text{N}_2$ とし、印加電圧は 28 kV である。図より、放電後 $40 \mu\text{s}$ までは温度が上昇し、その後下降していることがわかる。これは背景ガス中の酸素濃度を変えても同様であり、 $\text{O}_2(2\%)/\text{N}_2$ での結果は LIPF による以前の結果とよく一致している [8]。温度計測が行われる前までのシミュレーションでは、ラジカルの化学反応が起こるような時間スケールでは放電による温度変化を考慮する必要がないと考えられてきた。しかし実際にはこのように数十～数百 μs の時間スケールで温度変化が起こっているため、無視することは出来ないと言える。例として、温度を一定とした場

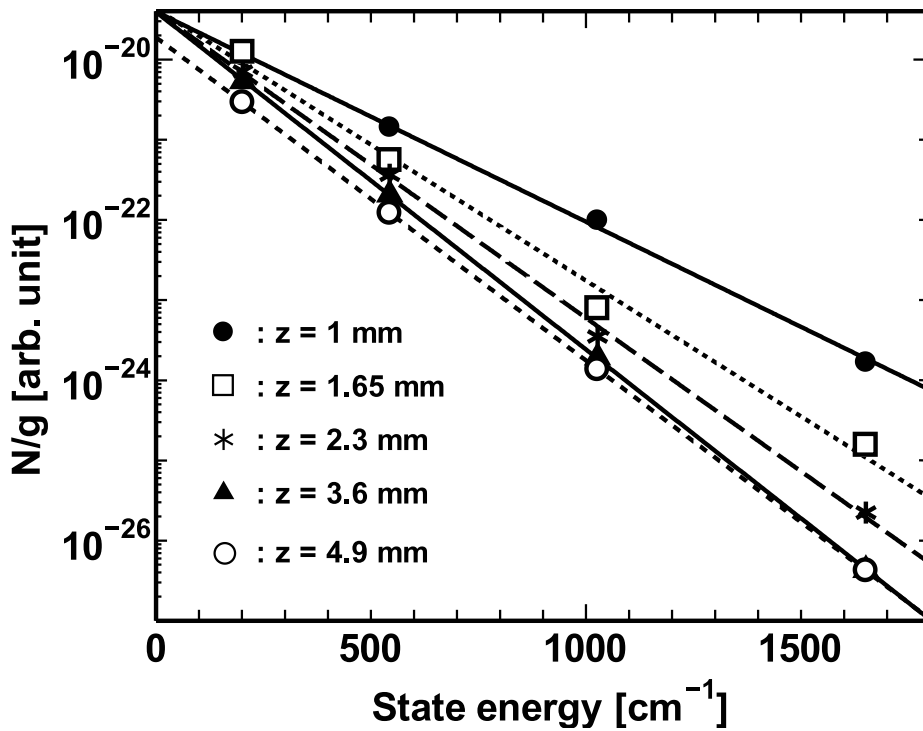


図 3.15 ボルツマンプロットの例 (Air, $V = 28$ kV, $\tau = 20$ μ s, RH \cong 100%)

合と図 3.17 のように変化するとした場合の、化学反応シミュレーションの結果を図 3.18 に示す。

このように放電終了後に温度が上昇する現象は、水分子を介した振動エネルギー緩和現象に起因するものと考えられている [9, 45]。一般に、分子のエネルギーは並進・振動・回転の 3 種類の自由度があり、それぞれ独立の温度分布を持っているが、各自由度間は固有の時定数で熱平衡に達する。ここで、振動励起粒子に関わる主なエネルギー緩和過程は振動 振動エネルギー緩和現象 (V-V ET)

$$M1(v = v') + M2(v = v'') \rightarrow M1(v = v' - 1) + M2(v = v'' + 1) \quad (3.13)$$

と振動 並進エネルギー緩和現象 (V-T ET)

$$M1(v = v') + M2(v = 0) \rightarrow M1(v = v' - 1) + M2(v = 0) + E \quad (3.14)$$

に大別できる。大気圧放電では分子の並進よりも振動により多くのエネルギーが蓄えられと考えられており、放電終了後の温度上昇は主に放電で蓄えられた振動エネルギーが並進エネルギーに転化することで起こると推測される。空気中の分子の V-V 反応はおおよそ数十 μ s の時間スケールで起こる。一方で、 N_2 同士、 O_2 同士や N_2 - O_2 の V-T 反応の時定数は ms 程度である。このため、乾燥空気中の放電においては温度上昇は ms の時間

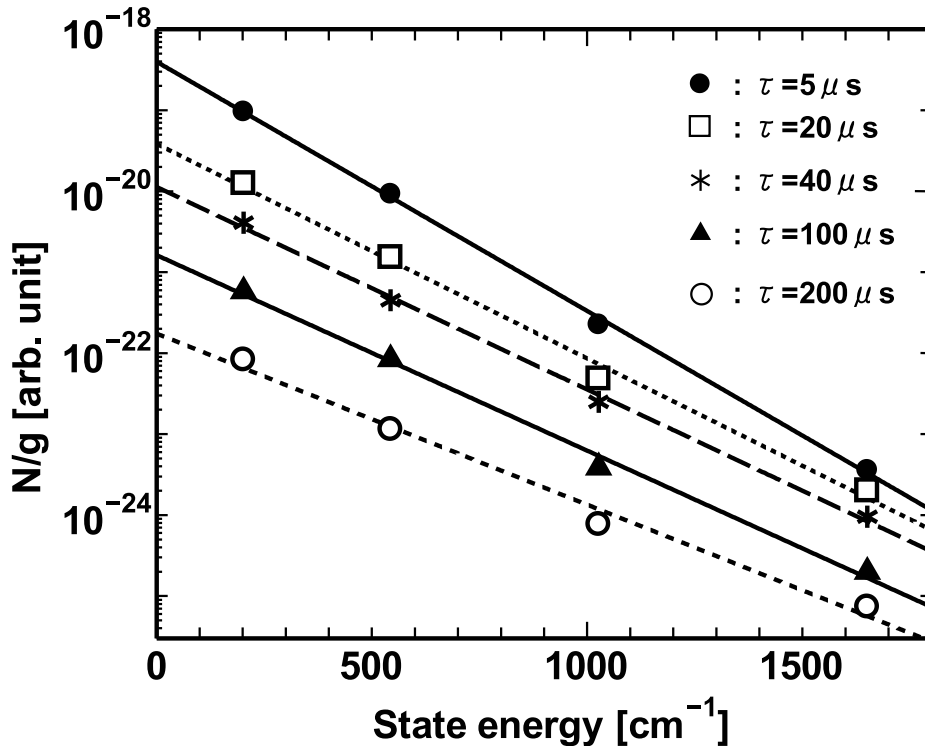


図 3.16 ボルツマンプロットの例 (Air, $V = 28$ kV, $z = 3.6$ mm, $RH \cong 50\%$)

スケールで起こり、ラジカルの化学反応には関与しないと考えられる。しかし、水分子の V-T 反応は極端に速く、数十 ns の時定数である。それにより、

1. N_2 や O_2 の振動エネルギーが、V-V 反応により H_2O の振動エネルギーに転化する (数十 μs)
2. H_2O の振動エネルギーが、V-T 反応により H_2O の並進エネルギーに転化する (数十 ns)
3. H_2O の並進エネルギーが他の分子の並進エネルギーと熱平衡に達し、温度上昇となる ($\ll 1\mu s$)

の過程を経て温度上昇が起こる。この内で最も時間スケールが長いのは 1. の V-V 緩和過程であるから、全体としては背景ガスの振動エネルギーから並進エネルギーへの緩和は数十 μs の時間スケールで起こることとなる。これは、 $\tau = 40 \mu s$ まで温度上昇が起こっていた実験結果をよく説明している。温度が上昇しきった後に下降していくのは、放電路 (ストリーマ領域内) のみに存在していた高温粒子が、周囲へ拡散することでストリーマ外の低温空気へと熱緩和が起こったためだと考えられる。

図 3.17 で空気中よりも $O_2(2\%)/N_2$ での放電の方が到達温度が高いのは、放電で消費

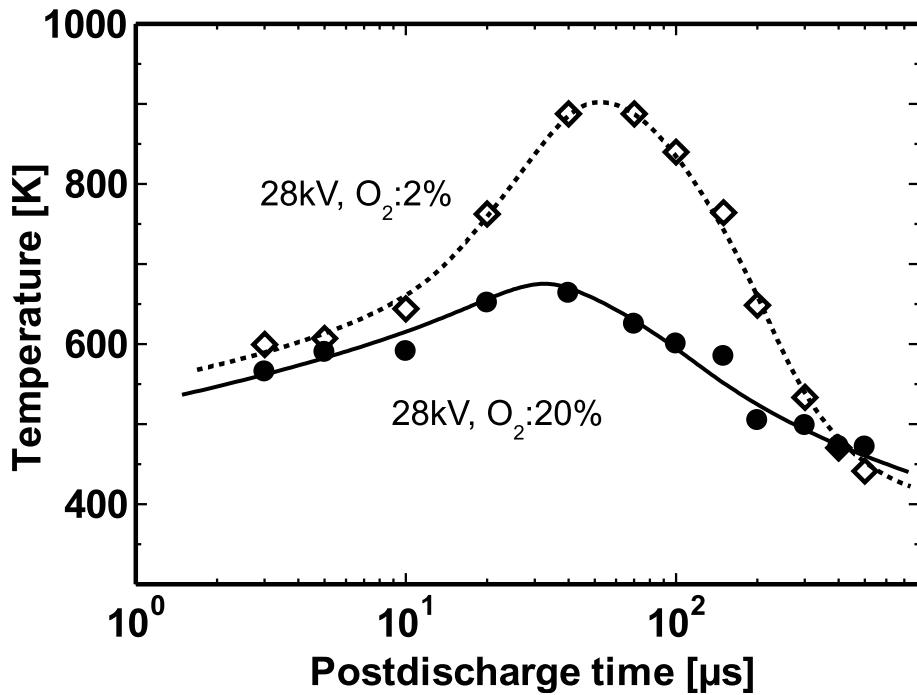


図 3.17 陽極近傍における OH 回転温度の時間変化 ($V = 28 \text{ kV}$, $z = 1 \text{ mm}$, $\text{RH} \cong 100\%$)

される電力が $\text{O}_2(2\%)/\text{N}_2$ の方が高いため蓄えられる振動エネルギーも多いからであると推測できる。

3.7.2 背景ガス中の湿度が温度変化に及ぼす影響

放電終了後の温度上昇が前節で述べた機構によるものである場合、背景ガスの湿度が温度の時間変化に大きく影響すると考えられる。そこで、背景ガス中の湿度を変化させて回転温度の時間変化測定を行った。 $V = 28 \text{ kV}$, $z = 1 \text{ mm}$ において、空気中の相対湿度を 30%, 50%, 100% と変化させた際の回転温度計測結果を図 3.19 に示す。また、図 3.20 は印加電圧を 32 kV として行った結果である。どちらの結果においても、背景ガス中の湿度が増加すると温度の上昇も速くなっていることがわかる。これより、放電後の温度上昇は水分子による V-T 反応の高速化に起因するという考えは妥当であると結論付けられる。

3.7.3 OH 回転温度の空間分布

次に、回転温度の空間分布について記述する。 $\text{RH} \cong 100\%$ における回転温度の z 方向一次元分布を $V = 24, 28, 32 \text{ kV}$ について測定した。結果を図 3.21 に示す。測定は図 3.17 で温度が最大付近となる $\tau = 20 \mu\text{s}$ で行った。図 3.21 より、印加電圧が高くなれば

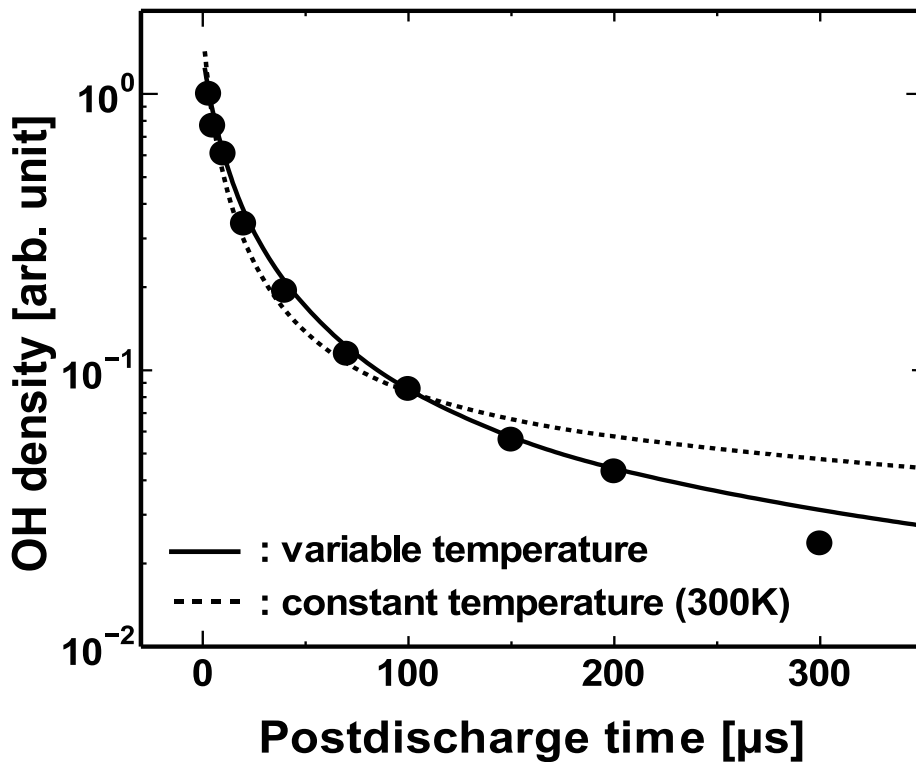


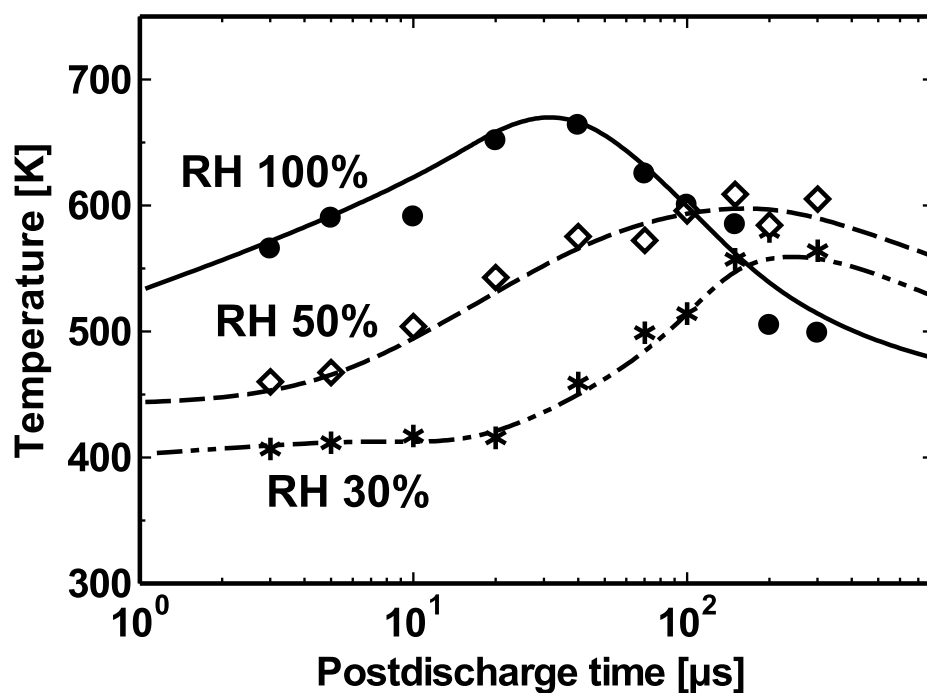
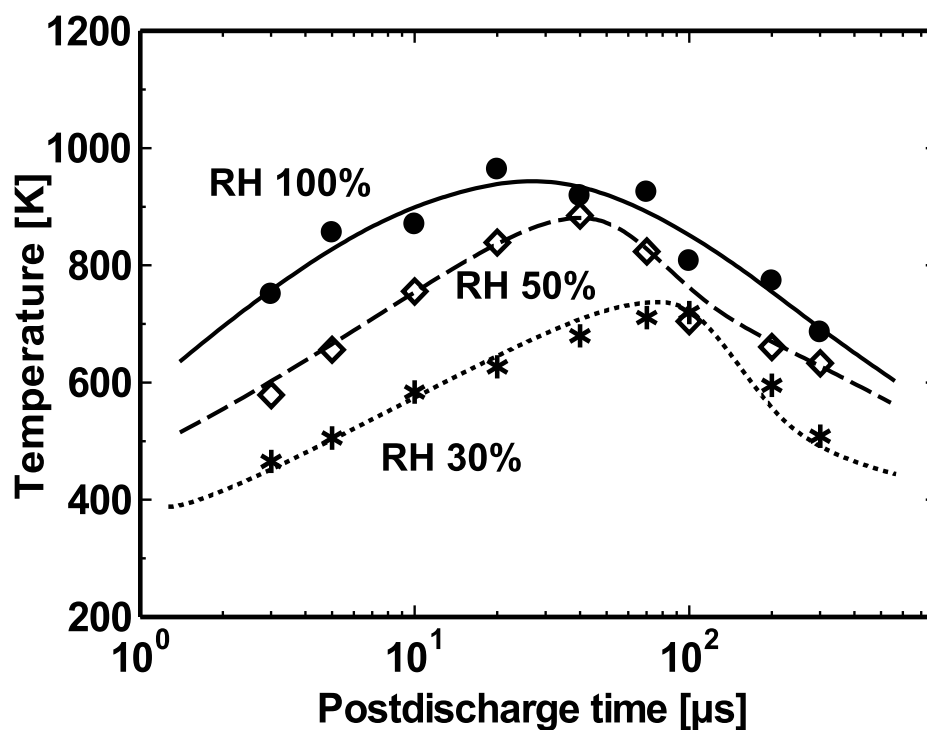
図 3.18 温度時間変化の有無に対する、化学反応シミュレーション結果の違い (条件は図 3.8 と同じ)

温度の最大値も大きく上昇すること、 $z < 2 \text{ mm}$ の領域のみ極端に高温となっていること、 $z > 3 \text{ mm}$ ではほとんど温度が変わらないことがわかる。

これは V-V 緩和が高温ほど速くなることから説明できる。針電極近傍では電子密度が高く電場も強いため、放電終了直後の温度 (並進温度) が高い。そのため V-V 反応が早く起こり、振動緩和による温度上昇も早期に起こる。一方で針電極から遠いところでは放電終了直後の温度は低く V-V 反応速度も遅いため、 $\tau = 20 \text{ } \mu\text{s}$ では振動緩和による温度上昇が完了しておらず温度が低いまま留まっていると考えられる。

このことを確かめるため、 $V = 28 \text{ kV}$, $\text{RH} \cong 100\%$ において $\tau = 20, 100 \text{ } \mu\text{s}$ での OH 空間分布計測を行った。図 3.22 はその結果であり、これをみると $z = 1 \text{ mm}$ では $\tau = 20 \text{ } \mu\text{s}$ の方が高温であるのに対して、 $z > 1 \text{ mm}$ では $\tau = 100 \text{ } \mu\text{s}$ での温度が $\tau = 20 \text{ } \mu\text{s}$ に比べて高くなっている。これは $z = 1 \text{ mm}$ では $\tau = 20 \text{ } \mu\text{s}$ で V-T 緩和が完了している一方、 $z > 1 \text{ mm}$ では V-T 緩和に $100 \text{ } \mu\text{s}$ 程度の時間がかかっていることを示している。このことから、 $z \leq 1 \text{ mm}$ の領域は特殊な高温状態であると言える。

図 3.22 で $\tau = 100 \text{ } \mu\text{s}$ における温度分布を見ると、針下近傍から平板側に向かってなだらかに温度が下がっていくように見える。この傾向は OH 密度の空間分布形状に似てい

図 3.19 回転温度に湿度が及ぼす影響 (Air, $V = 28$ kV, $z = 1$ mm)図 3.20 回転温度に湿度が及ぼす影響 (Air, $V = 32$ kV, $z = 1$ mm)

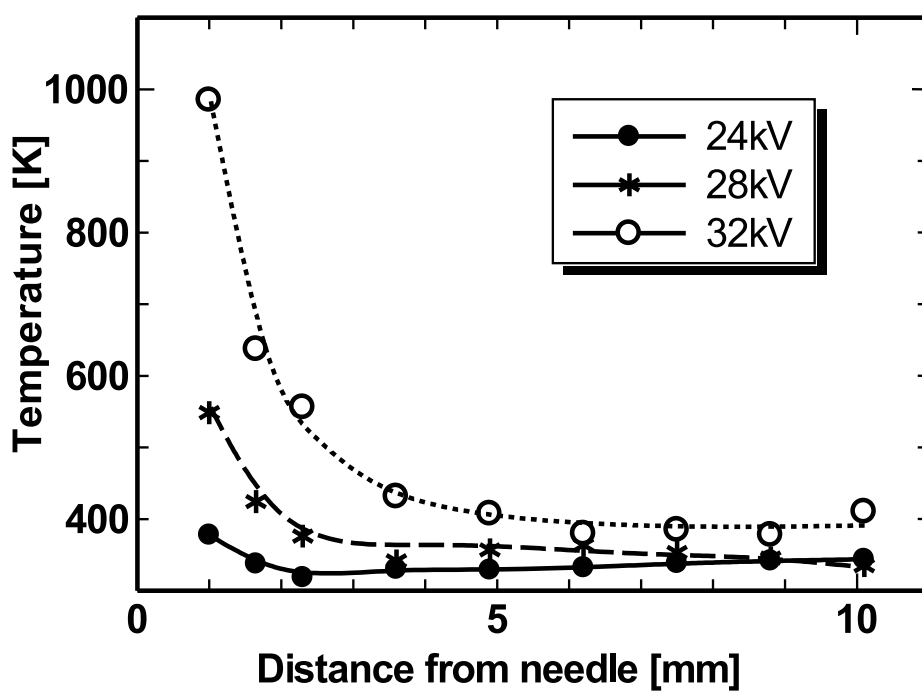


図 3.21 OH 回転温度の z 方向分布 (Air, $\tau = 20 \mu\text{s}$, RH $\cong 100\%$)

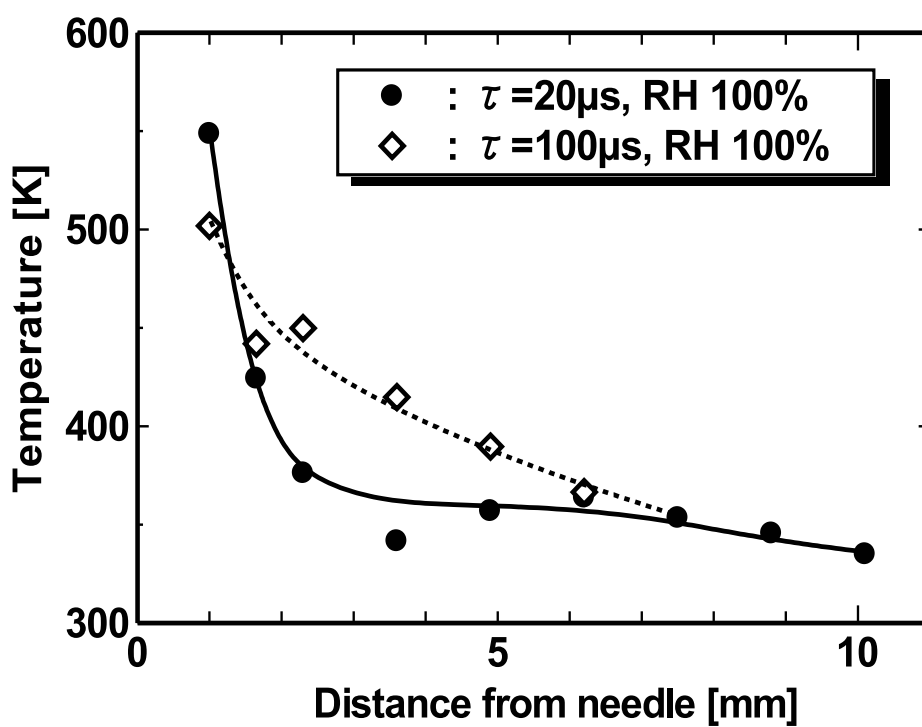


図 3.22 OH 回転温度の z 方向分布 (Air, $V = 28 \text{ kV}$, RH $\cong 100\%$)

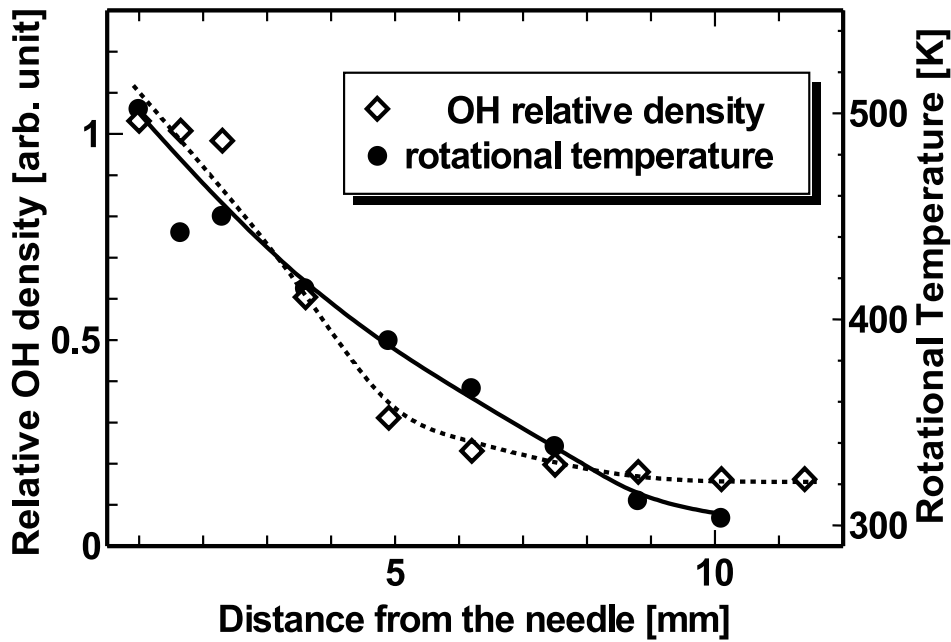


図 3.23 OH 回転温度の z 方向分布 (Air, $V = 28$ kV, RH \cong 100%)

と考え、両者を比較してみる。図 3.23 は、 $V = 28$ kV, RH \cong 100% における OH の相対密度と回転温度の z 方向分布を比較したものである。相対密度は $\tau = 3 \mu\text{s}$ 、回転温度は $\tau = 100 \mu\text{s}$ での測定結果であり、室温からの変化分をみるため温度の基準は 290K としてある。図 3.23 より、放電直後の OH 密度分布と V-T 緩和完了後の温度分布はよく一致していると言える。

- 放電直後の OH 密度分布は二次ストリーマの分布と概ね一致している
- V-T 緩和による温度上昇をもたらすのは、放電で生じた振動励起分子種である

以上の 2 点を考慮すると、放電で生じる振動励起分子種は主に二次ストリーマで生成されていると推定できる。248 nm のエキシマレーザーを用いて同一リアクタ中のパルスコロナ放電で振動励起酸素分子 $\text{O}_2(v = 6)$ を測定した論文 [12] でも、 $\text{O}_2(v = 6)$ が二次ストリーマで生成されると結論付けており、この推定と矛盾しない。

3.8 本章のまとめ

本章では、針-平板電極を用いたパルスコロナ放電における、OH の密度及び温度計測の結果について考察した。LIF 信号の励起スペクトルから OH が測定できていることを確認し、LIF 信号が飽和せず励起光強度に線形である領域を調べた。観測光子数から逆算した OH 密度と化学反応シミュレーションによる初期密度推定結果の比較を行い、湿

度 100% の空气中, $V = 28 \text{ kV}$, $z = 1 \text{ mm}$, $\tau = 3 \text{ } \mu\text{s}$ における OH 密度を $1 \sim 2 \times 10^{15} [\text{cm}^{-3}]$ と見積もった。オゾン干渉の影響についても評価し、本実験においてオゾン干渉の影響は無視できることを確認した。OH 空間分布からは、OH が二次ストリーマで生成されていること、空气中において OH 生成量が湿度 30% 程度で飽和することがわかった。

OH 回転温度計測から、温度が放電後に上昇すること、また放電後の温度上昇が水分子による振動緩和高速化の結果であることを確かめた。さらに温度の空間分布形状から、温度上昇は二次ストリーマで起きていると推定した。

第 4 章

同軸円筒リアクタ中のバリア放電における OH 計測

この章は、同軸円筒型リアクタを用いた大気圧バリア放電における OH ラジカル計測について記述する。

4.1 実験背景

前章では針 - 平板パルスコロナ放電での計測を行ったが、実際の有害ガス処理は同軸円筒型リアクタ内の交流バリア放電が想定されている [1]。これは、

- 実用化を見据えた電源として、商用電源と同じ交流電圧が現実的であること
- 電極間に誘電体を挿入することで放電がパルス状になり、非熱平衡プラズマを容易に生成できること

が理由である。大気圧下でのパルスコロナ放電とバリア放電はフィラメント状の放電となり似ているが異なる放電であり、コロナ放電でのラジカル計測結果をそのままバリア放電にも適用できるという保証はない。そのため本実験ではガス処理とレーザー計測を同時に行えるようにした同軸円筒型バリア放電リアクタを設計・製作し、ラジカルの振舞いに関してコロナ放電とバリア放電の共通点・相違点を明確にできるようにした。交流放電におけるラジカル計測は次章で解説することにし、本章ではラジカルの化学反応過程を調べるためパルス放電下での計測結果について述べる。

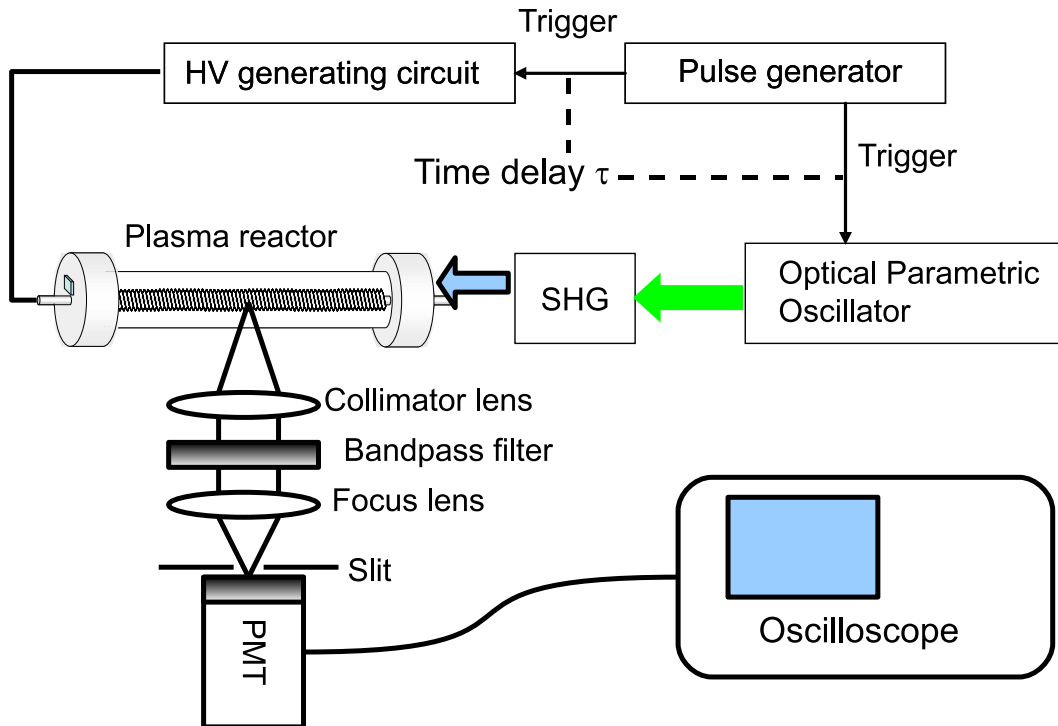


図 4.1 同軸円筒パルスバリア放電における OH 計測の実験系

4.2 実験装置

本章における実験系の概要を、図 4.1 に示す。リアクタが針 - 平板電極から同軸円筒電極に変わった以外の高電圧発生回路、レーザー装置、蛍光観測系は図 3.1 と同じである。パルス高電圧をリアクタの中心電極に印加し、ストリーマ放電を起こす。放電トリガから τ [s] 遅れてレーザーを発振させることで、放電後 τ 経過時の OH 密度計測が可能となっており、 τ を変化させて計測を行って OH 密度の時間変化を観測する。

4.2.1 リアクタの設計

これまでの研究で用いられてきたリアクタでは放電ギャップが 0.4 mm と短く [46]、レーザー計測を行うことが出来ない。よって、放電様相が大きく変わってしまわない範囲で新たなリアクタを設計した。図 4.2 にリアクタの概要を示す。高電圧を印加する中心電極は直径 8 mm のステンレスで、電場増強のため M8 のネジが切っている。誘電体は石英ガラス管であり、短波長の紫外光をほぼ損失なく透過する。[46] で用いられていた誘電体はパイレックスだったが、紫外光の透過率の観点で石英に劣るため本実験では石英を採

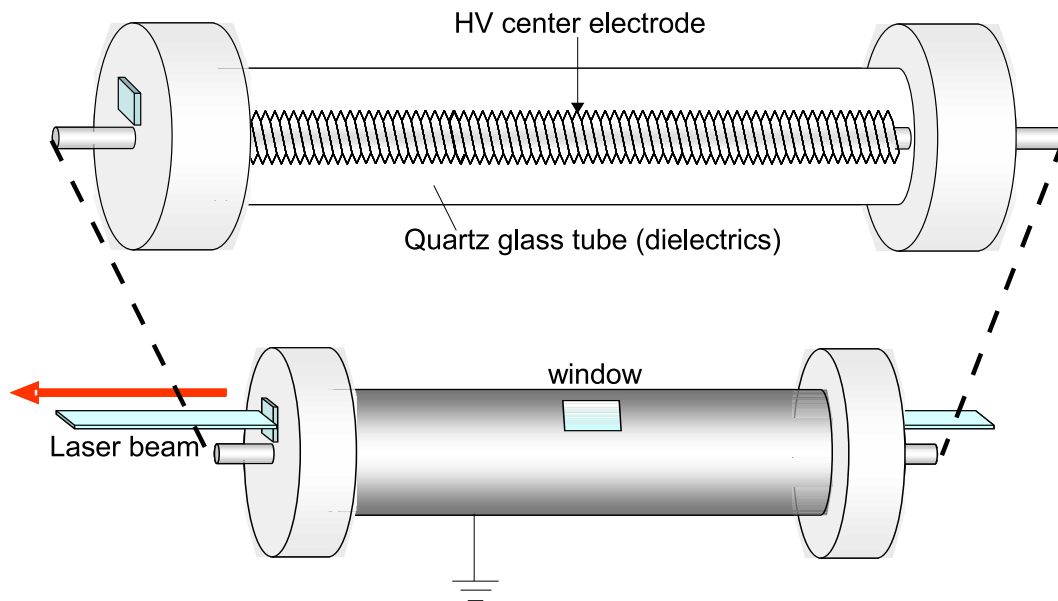


図 4.2 同軸円筒リアクタの概要

用した。ガラス管は内径 18 mm、外径 20 mm で厚さは 1 mm となっている。中心電極と石英との間の放電ギャップは 5 mm である。石英管のまわりにアルミテープを巻き、接地電極とした。ワイドギャップ半導体による透明導電膜 (ITO 等) の使用も考えたが、透過スペクトル端が 330 nm 付近にあり本実験での蛍光観測が出来ないため、使用は見合わせた。レーザー計測における蛍光の観測は、接地電極の一部に設けた窓を通して行う。接地電極に窓があると、端効果によって電場が増強し放電が窓枠付近に集中する可能性が考えられる。そのため、窓枠となる部分では電極の端に丸みをつけて端効果を極力弱めるようにしてある。

リアクタの断面図及び励起レーザーと電極の位置関係を図 4.4 に示す。レーザーは縦 1 mm × 横 3.5 mm の長方形に整形してあり、円筒の軸に平行に入射する。レーザーの径方向位置は可変となっており、以降ではレーザー中心と高圧電極との距離を r [mm] とする。図中には描いていないがレーザーの入射窓、出射窓はともに 7×7 [mm²] の石英板であり、径方向の放電領域をカバーするようになっている。レーザーの横方向の幅は中心電極の直径の 1/2 未満であり、 r 変化に伴う測定領域内のストリーマ数の増減は考慮しないこととする。蛍光はレーザーの進行と垂直な方向から観測することで、散乱光の影響を低減している。蛍光窓は、端効果により窓枠への放電が強くなっても測定領域に影響が出ないような配置とした。蛍光観測系におけるスリットは縦 1 mm、横 5 mm であり、観測領域は 1 [mm] × 3.5 [mm] × 5 [mm] となる。

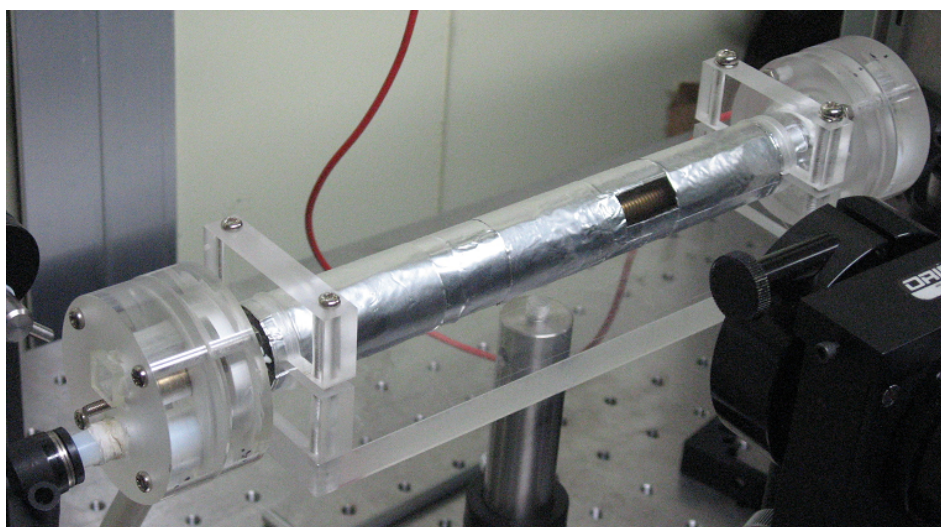


図 4.3 同軸円筒リアクタの写真

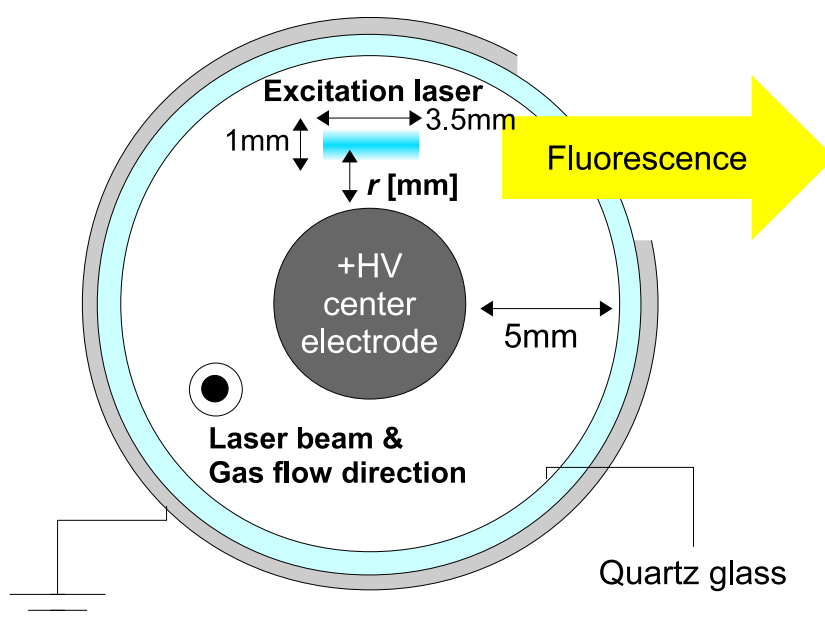


図 4.4 リアクタ内部の配置

4.2.2 パルスバリア放電の様子

作製したリアクタ内における放電の様子を観測するため、 $N_2(C)$ の発光を ICCD カメラで撮影した。ゲート時間は $5 \mu s$ とし、相対湿度 100% の空気中で $V = 28 \text{ kV}$ を印加した際の放電発光写真を図 4.5 に、電圧電流波形を図 4.6 に示す。図 4.5 では、陽極 (中心

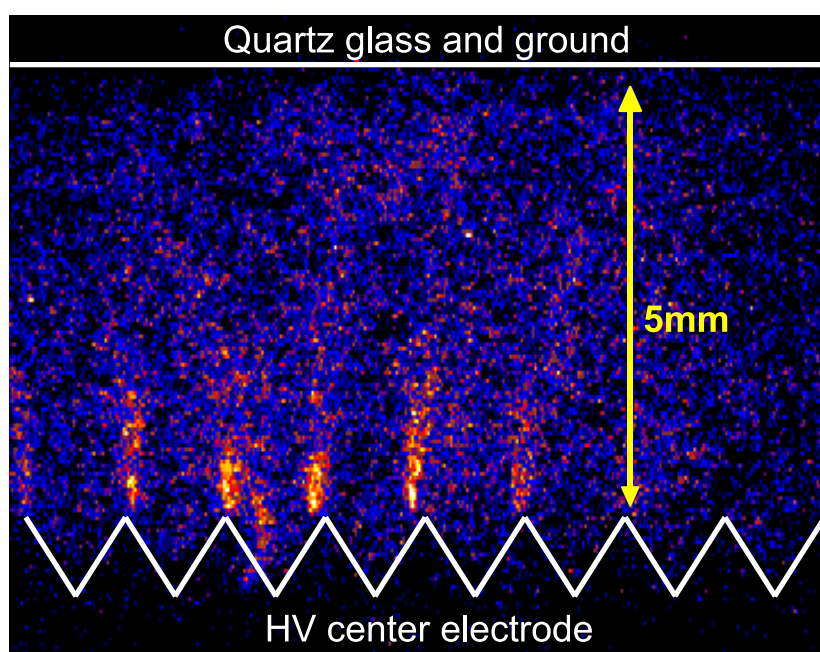


図 4.5 放電発光写真 (Air, RH \cong 100, $V = 28$ kV)

電極) のネジ山の部分から接地電極に向かって、フィラメント状のストリーマ放電が伸びていることがわかる。中心電極付近での二次ストリーマの強い発光が観測されている。写真のストリーマの発光強度に対して径方向にガウシアンフィッティングをかけると、ストリーマ径がわかる。計算の結果、図 4.5 の条件におけるストリーマ直径は $200 \sim 300 \mu\text{m}$ であった。

同様の条件で、印加電圧を変化させて放電発光写真をとった。図 4.7 は放電一回を撮影したもの、図 4.8 は放電 10 回分を積算したものである。これらの写真から、印加電圧を上げると

- ストリーマの本数が増加する
- ストリーマの長さが伸びる

ことがわかる。印加電圧が 23 kV 以下では放電のばらつきが大きく、測定領域内で放電が観測されない割合が多くなった。一方 $V = 24 \text{ kV}$ 以上では毎回放電が観測された。また、10 回積算した発光写真をみると、強く発光している部分はネジ山からずれた点にある。これは写真で見えるネジ山の奥側または手前側からストリーマが発生していると考えれば説明がつく。

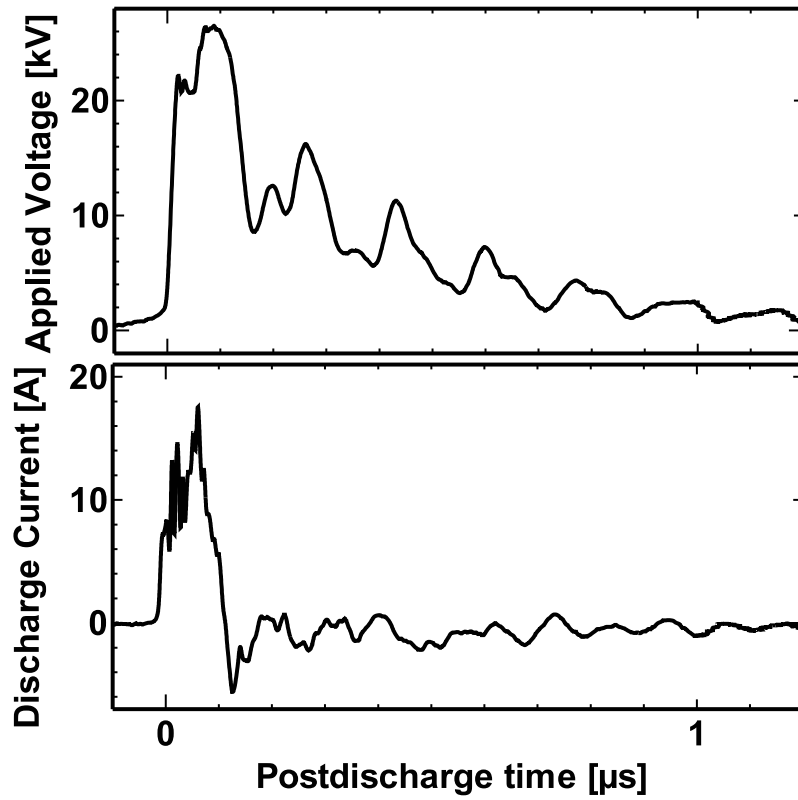


図 4.6 同軸円筒パルスバリア放電における電圧・電流波形 (Air, $V = 28$ kV, $RH \cong 100\%$)

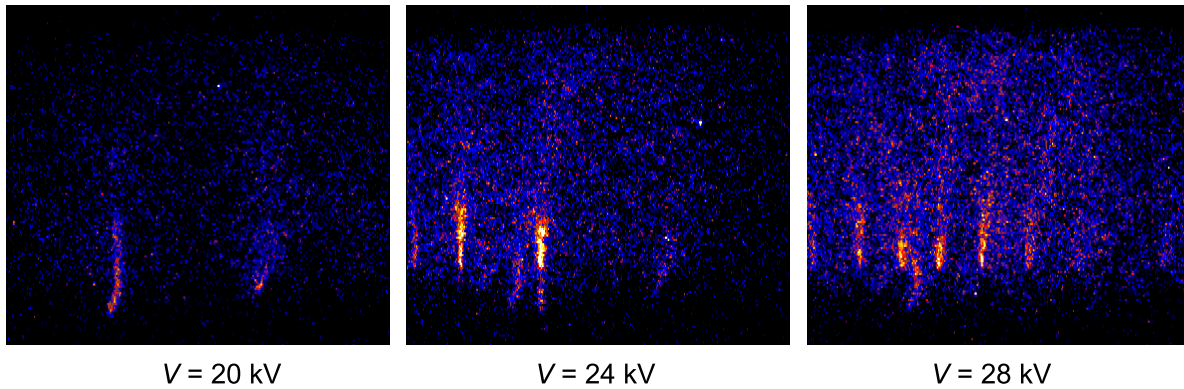


図 4.7 放電発光写真 (Air, $RH \cong 100$, 1shot)

4.3 OH の時間変化と密度計算

ガス処理における化学反応を考える上で、最も重要となるのがラジカルの密度である。
3.5 節と同様に、式 (2.20)

$$I_{\text{LIF}} \cong c_f V_o n_0 \frac{BI\tau_L}{c\Delta\nu} \left(\frac{A_0 Q_V}{\Gamma_1 \Gamma_0} h\nu_0 + \frac{A_1}{\Gamma_1} h\nu_1 \right) \quad (4.1)$$

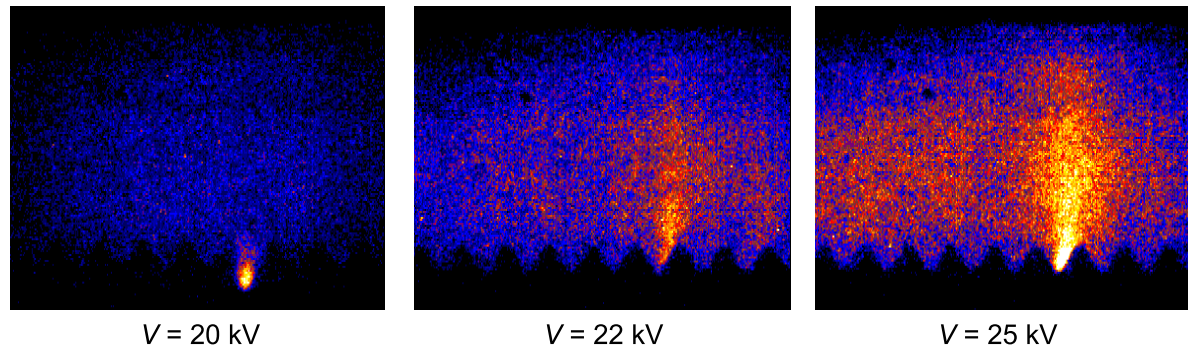
図 4.8 放電発光写真 (Air, RH \cong 100, 10shots)

表 4.1 バリア放電下の OH 絶対密度計算における各種係数

使用遷移	$P_1(3)$
励起波長	283.009 nm
測定準位	$X^2\Pi(v=0, J=3.5)$
励起先の準位	$A^2\Sigma(v=1, J=2.5)$
$A^2\Pi, v=1$ 準位からの緩和係数 Γ_1	4.0×10^9 [1/s]
$A^2\Pi, v=0$ 準位からの緩和係数 Γ_0	1.1×10^9 [1/s]
実効 $BI = \frac{BI}{c\Delta\nu}$	4.6×10^8 [1/s]
PMT による光電子増倍率	8.01×10^3
蛍光収率 c_f	4.14×10^{-3}
レーザーの断面積 S_L	0.1×0.35 cm ²
レーザー線幅 $\Delta\nu$	0.23 cm ⁻¹
レーザーのパルス時間幅 τ_L	10 ns
計測領域 V_o	$0.1 \times 0.35 \times 0.5$ cm ³

を用いた計算と化学反応シミュレーションによる見積もりで、放電直後の OH 密度推定を行った。

4.3.1 絶対密度計算

$P_1(3)$ 遷移により OH($X, v=0, J=3.5$) を励起し、蛍光強度から密度を見積もる。密度計算に用いる各種係数は表 4.1 に示す。 Γ_1, Γ_0 に含まれる Q, Q_V の計算には、4.6 節(後述) で計測した温度 365 K を用いた。 $V = 28$ kV, $r = 0.5$ mm, $\tau = 3$ μ s, RH \cong

100% において、オシロスコープで観測された LIF 信号の積分値は 5.4×10^{-10} [V·s] だった。ここから PMT に入った光子数を計算すると 8.4×10^3 となる。

計測領域内のストリーマの本数は、円筒径方向分布が不明なため特定することはできない。しかしレーザーの横幅が 3.5 [mm] と中心電極の半径より小さいことから、観測の視線方向からみてストリーマの重なりはないものと仮定する。M8 ネジのピッチは 1.25mm であり、観測領域の横幅 5 mm に含まれるネジ山の数 4 つである。図 4.5 の写真も考慮し、 $V = 28$ kV において観測領域に含まれるストリーマは 3 本として計算を行う。ストリーマの半径は 4.2.2 での計算値 $200 \sim 300 \mu\text{m}$ の中間値をとり $250 \mu\text{m}$ と考えると、観測領域に含まれる放電路の体積は $V_s = 1.5 \times 10^{-4}$ [cm³] となる。

これらの値を用いて式 (4.1) からストリーマ内の OH(X) 絶対密度を計算すると、

$$[\text{OH}](V = 28 \text{ kV}, r = 0.5 \text{ mm}, \tau = 3 \mu\text{s}) = 6 \times 10^{14} (\sim 20 \text{ ppm}) \quad (4.2)$$

が得られる。

4.3.2 相対密度時間変化からの初期密度見積もり

化学反応シミュレーションによる初期密度推定は、数倍の誤差の範囲内で妥当であることが 3.5.2 節で確かめられた。これを利用して、上記の絶対密度計算におけるストリーマ体積計算が妥当であるかを検討する。

湿度 100% の空气中で $V = 28$ kV, $r = 0.5$ mm における OH 相対密度時間変化を、化学反応シミュレーションと比較する。考慮する化学反応は 3.5.2 節と同じ (表 3.2) である。本実験で用いるリアクタでは O ラジカルや O₃ の計測は行われていないため、適当に仮定する必要がある。3.5.2 節での計算では $[\text{OH}] \cong [\text{O}]/10$ と見積もられたため、ここでは O 原子の初期密度を OH 初期密度の 10 倍と仮定して計算を行う。その他の条件はパルスコロナ放電における計算と同じ ($[\text{H}]_0 = 0.8 \times [\text{OH}]_0$, $[\text{HO}_2]_0 = [\text{NO}]_0 = [\text{O}_3]_0 = 0$) である。OH の初期密度 $[\text{OH}]_0 = 5, 50, 500 \text{ ppm}$ として計算を行った結果を図 4.9 に示す。この結果から、 $[\text{OH}]_0 = 50 \text{ ppm}$ と見積もられる。 $\tau = 1 \mu\text{s}$ で $[\text{OH}] = 50 \text{ ppm}$ のとき、シミュレーション結果によると $\tau = 3 \mu\text{s}$ では $[\text{OH}] = 42 \text{ ppm}$ となる。これは前小節での絶対密度計算結果 $[\text{OH}](V = 28 \text{ kV}, r = 0.5 \text{ mm}, \tau = 3 \mu\text{s}, \text{RH} \cong 100\%) = 20 \text{ ppm}$ と 2 倍の誤差範囲内で一致しており、この誤差範囲は 3.5 節での誤差と同程度である。よって、放電路体積計算における仮定

- 測定領域内で、観測視線方向のストリーマの重なりはない
- ストリーマの直径は $250 \mu\text{m}$
- 測定領域内のストリーマの平均本数は 3 本

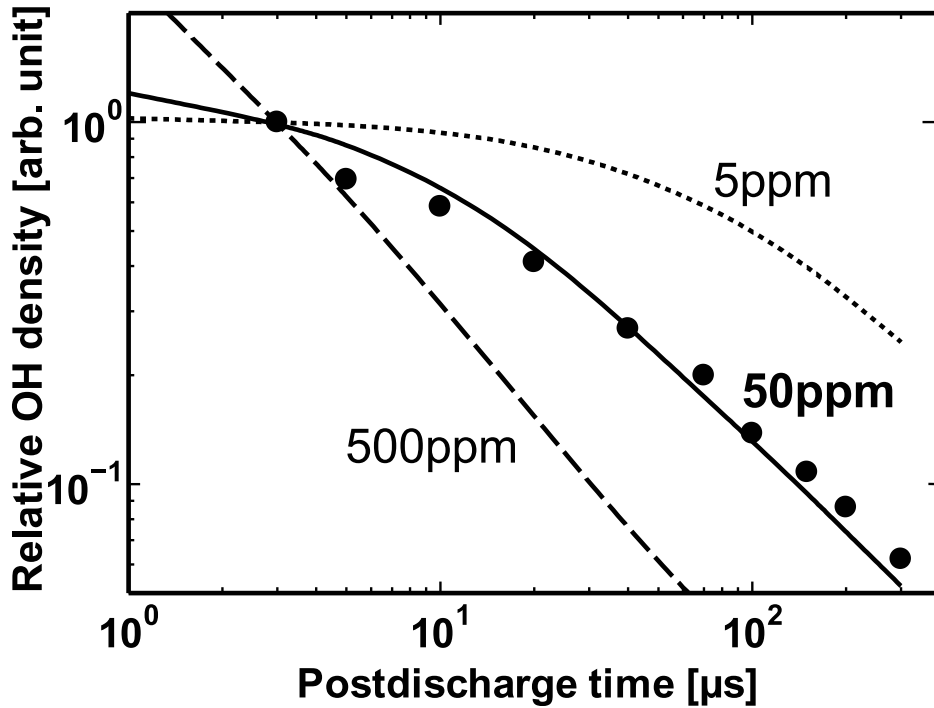


図 4.9 OH 相対密度時間変化と化学反応シミュレーションとの比較 (Air, $RH \cong 100$, $V = 28$ kV, $r = 0.5$ mm)

は的外れではないと言える。

4.4 同軸円筒バリア放電における OH 空間分布

図 4.4 中の r の値を変化させて LIF 計測を行うことで、OH ラジカルの径方向分布がわかる。 $V = 28$ kV, $\tau = 3$ μ s, $RH \cong 100\%$ における OH 径方向分布の計測結果を図 4.10 に示す。図 4.10 から、

1. 中心電極に近いほど OH が多く分布している
2. 中心電極付近での OH 密度は、印加電圧を上げて大きくは変化しない
3. 接地側付近にも OH は分布している

ことがわかる。1. は OH が針 - 平板コロナ放電と同じく二次ストリーマで生成されていることを示唆している。

2. の原因は不明であるが、放電の発光写真を撮った際に V を下げると測定領域内で放電が起こる割合が減少したことから、印加電圧は放電の安定性及びストリーマ本数に影響するのではないかと推測される。

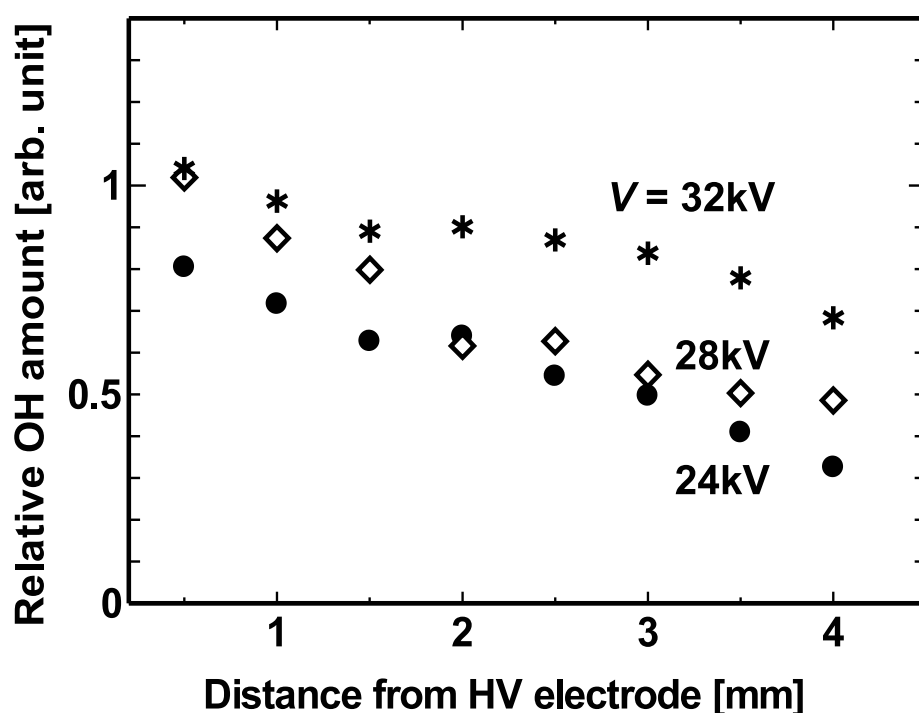


図 4.10 OH 相対密度の径方向分布 (Air, $RH \cong 100$, $V = 28$ kV, $\tau = 3 \mu s$)

3. の原因は、

- 一次ストリーマによる OH 生成
- 二次ストリーマが陰極に到達している

の二つが考えられる。放電ギャップが 5 mm と針 - 平板ギャップの半分以下であること、及びパルスコロナ放電では一次ストリーマによる OH 生成は密度としては少なかったことから、主に二次ストリーマが陰極に到達していることが 3. の原因ではないかと考えられる。

4.5 OH ラジカルの生成効率

有害ガス処理の改善において、ラジカルの生成量・生成エネルギー効率は非常に重要である。ここでは、OH ラジカルの生成量及び生成効率について考える。

始めに、湿度 100%、印加電圧 $V = 28$ kV における放電を例にとり、OH 生成量を推定する。針 - 平板電極でのパルスコロナ放電では放電路は全て測定領域に収まっていたため単純に空間分布を積分することで生成量が得られた。一方で本章での実験では測定領域は全放電の一部であるから、放電領域を推定する必要がある。

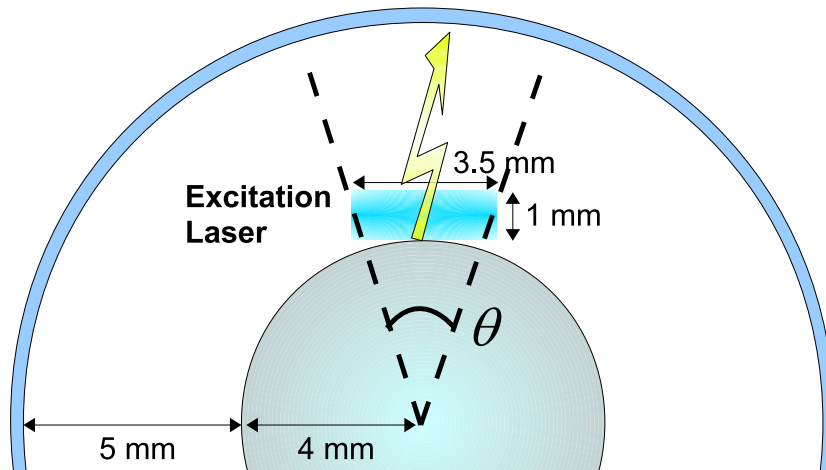


図 4.11 リアクタ断面における測定領域

円筒の断面における測定領域の比率を考える。電極と測定領域の位置関係は、図 4.11 のようになっている。このとき、 $\tan(\theta/2) = 1.75/5$ であるから、 $\theta = 2 \tan^{-1} 0.35 \sim 0.337$ となる。4.3 章での密度推定で、測定領域内で観測視線（図 4.11 の横方向）のストリーマの重なりはないと考え大きな矛盾が見られなかったため、ここでもこの仮定を採用する。すると、円周方向のストリーマ本数は $2\pi/\theta \sim 9.33$ 本と計算される。前節で計測した OH 空間分布を径方向に積分すると、 $RH \cong 100\%$ 、 $V = 28 \text{ kV}$ において観測領域内の OH 粒子数は 4.2×10^{11} と計算される。ここで、観測領域は図 4.11 において径方向 4.5 mm、横方向 3.5 mm、奥行き方向（スリット幅）5 mm である。リアクタ内でネジが切っている部分の長さは 170 mm であるから、リアクタ全体での OH 生成量は

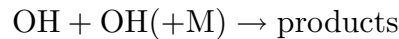
$$\begin{aligned}
 & (\text{観測領域内の OH 数}) \times (\text{円周方向のストリーマ本数}) \times (\text{軸方向の倍率}) \\
 & = 4.2 \times 10^{11} \cdot 9.33 \cdot \frac{170}{5} \cong 1.3 \times 10^{14} [\text{molecules}]
 \end{aligned} \tag{4.3}$$

と見積もられる。 $RH \cong 100\%$ 、 $V = 28 \text{ kV}$ の放電 1 shot に対する投入エネルギーは、図 4.6 から計算するとおおよそ 19 mJ となった。これより、 $RH \cong 100\%$ 、 $V = 28 \text{ kV}$ における OH の生成効率 η_p として

$$\eta_p \cong 7 \times 10^{15} [\text{molecules/J}] \tag{4.4}$$

が得られる。ただし式 (4.3) は観測領域と同様の放電がリアクタ全域で起きている場合の OH 生成量であり、実際には放電が起きる箇所、起きない箇所が各 shot 毎に存在すると考えられる。放電写真（図 4.7）を参考にすると、放電が起きるのはネジ山のうちでおおよそ半分～2/3 程度と推測できるので、実際の生成効率は式 (4.4) より低く $3 \sim 5 \times 10^{15} [\text{molecules/J}]$ 程度と見積もられる。

針 - 平板パルスコロナ放電で、 $RH \cong 100\%$ の空气中、 $V = 28 \text{ kV}$ における OH 生成効率は $3.4 \times 10^{15} [\text{molecule/J}]$ だったので、生成効率としては同軸円筒バリア放電でも大差はないと言える。一方で生成される OH の総量については針 1 本のパルスコロナ放電 (1.6×10^{13}) よりバリア放電 (1.3×10^{14}) の方が一桁程度多く、ガス処理においては本節で用いたリアクタが適していると考えられる。また、OH 密度が高いと再結合反応



による減衰も早くなり、生成された OH のうちでガス処理に寄与する割合が減少する。この観点からも、低密度のラジカルを広範囲において生成するバリア放電の方がガス処理に適していると言える。

4.6 回転温度計測

プラズマ化学反応を考えるうえで重要な温度の計測結果について述べる。温度計測には $P_1(3) \sim P_1(7)$ 遷移を利用した。温度を計測する上では、エネルギー差の大きい準位を測定した方が温度計算における誤差は小さくなる。一方で、回転量子数の高い準位は密度が低いため、 $\tau > 100 \mu\text{s}$ でも計測できる程度の準位を選ぶ必要がある。本節の実験ではパルスコロナ放電よりも信号強度が低くなるため、回転準位 $N = 7, J = 8.5$ までを測定対象とした。 $V = 28 \text{ kV}$, $r = 0.5 \text{ mm}$, $RH \cong 70\%$ における計測によって得られたボルツマンプロットを図 4.12 に示す。 $\log(N/g)$ は準位の内部エネルギーに対して線形を示しており、回転準位間は熱平衡に達していると言える。

4.6.1 OH 回転温度の時間変化

$RH \cong 100\%$ の空气中で、印加電圧 28 kV として回転温度の時間変化計測を行ったところ、図 4.13 のような結果が得られた。図中には、参考にパルスコロナ放電における $RH \cong 100\%$, $V = 28 \text{ kV}$, $z = 1 \text{ mm}$ (陽極近傍) での測定結果も示してある。図 4.13 から得られる同軸円筒バリア放電の特徴として

1. 同軸円筒バリア放電では、パルスコロナ放電よりも全体的に温度が低い
2. バリア放電における温度上昇は、パルスコロナ放電よりも遅い
3. 陽極近傍と比べて、放電ギャップ中間あたりの温度上昇は遅い

の 3 点が挙げられる。各々に対する理由として、

1. ストリーマー本あたりに対する投入エネルギーが、コロナ放電よりバリア放電の方が低い

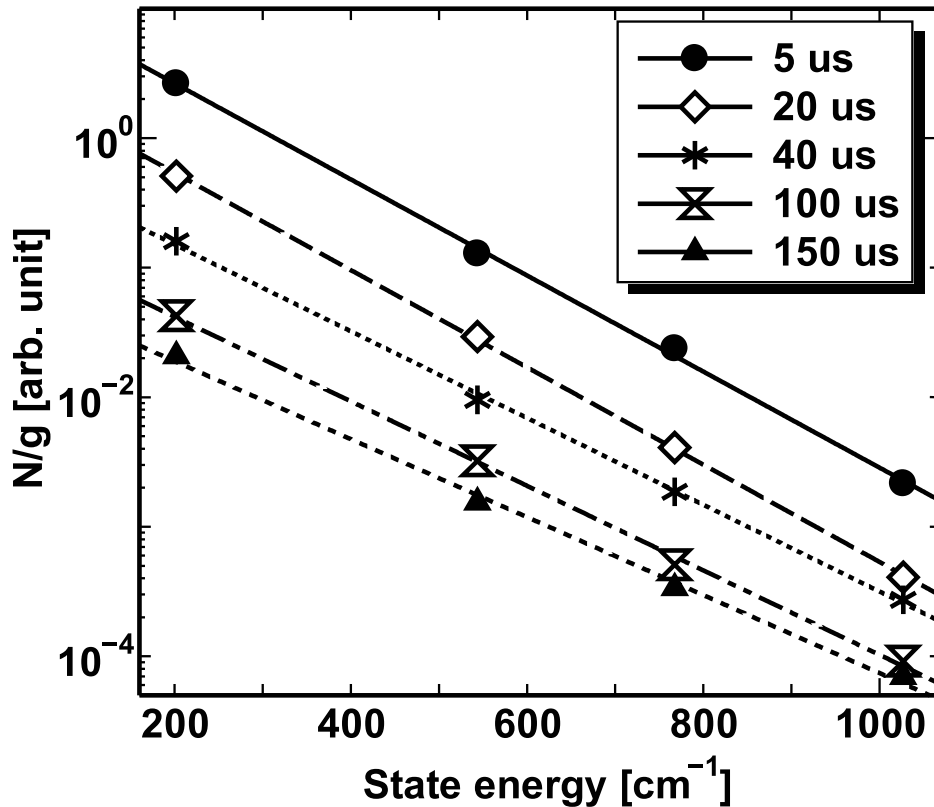


図 4.12 バリア放電におけるボルツマンプロットの例 (Air, $RH \cong 70\%$, $V = 28$ kV, $r = 0.5$ mm)

2. 放電終了直後 ($\tau = 3 \mu\text{s}$) における温度がバリア放電では低いため、V-V 緩和速度が遅く結果として温度上昇が遅れる
3. 振動励起分子は二次ストリーマで生成されており陽極近傍により多く分布するため、陽極近傍では V-V, V-T 反応の頻度が高い

といったものが考えられる。

次に、背景ガスの湿度が温度の時間変化に及ぼす影響について観測した。放電後の温度上昇がパルスコロナ放電と同じく水分子による振動緩和高速化によるものであれば、3.7と同様に湿度上昇に伴って温度上昇も早くなるはずである。 $V = 28$ kV, $r = 0.5$ mm において、相対湿度を 50%, 70%, 100% と変化させて回転温度計測を行った結果を図 4.14 に示す。相対湿度 30% 以下では放電が安定せず、 $P_1(7)$ 励起による計測が困難であったため、今回の計測では相対湿度を 50% 以上とした。 $RH \cong 50\%$ において $\tau = 100 \mu\text{s}$ 以降の温度が計測されていないのも、温度が低く高回転準位の密度計測が困難だったからである。図 4.14 より、背景ガスの湿度が上がると温度の上昇も速くなることがわかる。このことから、バリア放電における温度上昇も水分子による振動緩和高速化によってもたらさ

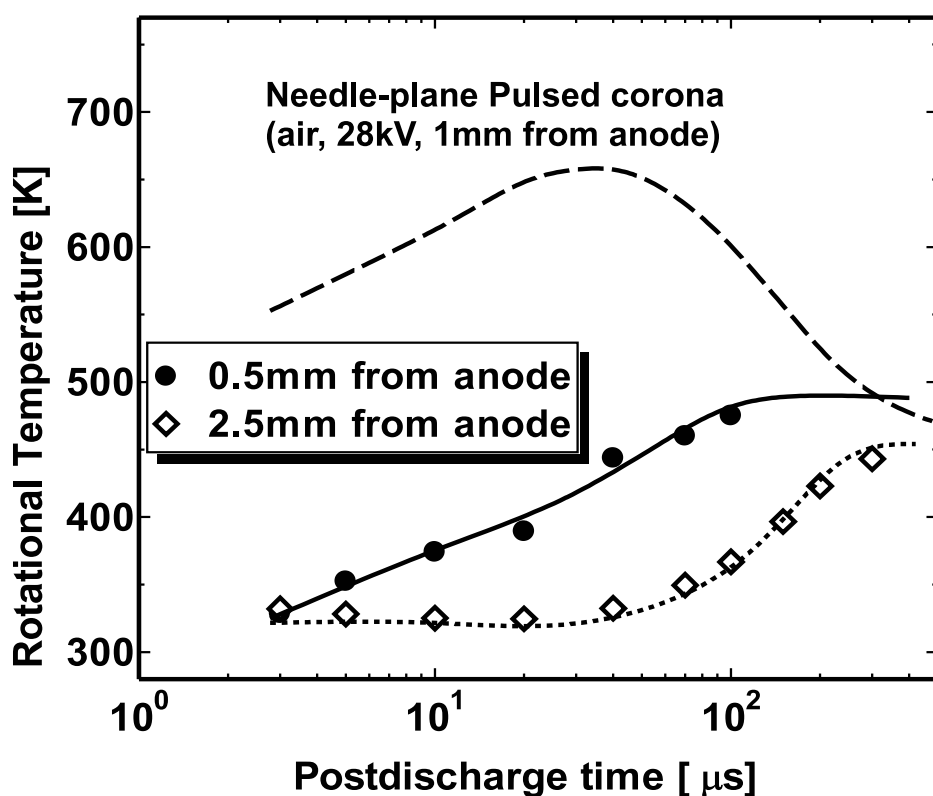


図 4.13 空气中バリア放電における OH 回転温度 ($RH \cong 100\%$, $V = 28 \text{ kV}$)

れていると推定できる。

4.6.2 OH 温度の径方向分布

回転温度の径方向分布についても計測を行った。図 4.15 は r を 0.5 mm から 4 mm まで変化させて温度計測を行った結果である。印加電圧は 28 kV、背景ガスは湿度 100% の空気とし、放電直後 ($\tau = 3 \mu\text{s}$) 及び温度上昇後 ($\tau = 70 \mu\text{s}$) における値がプロットされている。図 4.15 を見ると、

1. 温度は中心電極に近いほど高い
2. 中心電極近傍においてもコロナ放電ほど極端な高温ではなく、温度の空間分布は比較的なだらかである
3. 放電直後に比べて $70 \mu\text{s}$ 後では、全体的に温度が上昇している

といった特徴がある。特に 2,3. はコロナ放電における結果とは異なる特徴として留意する必要がある。

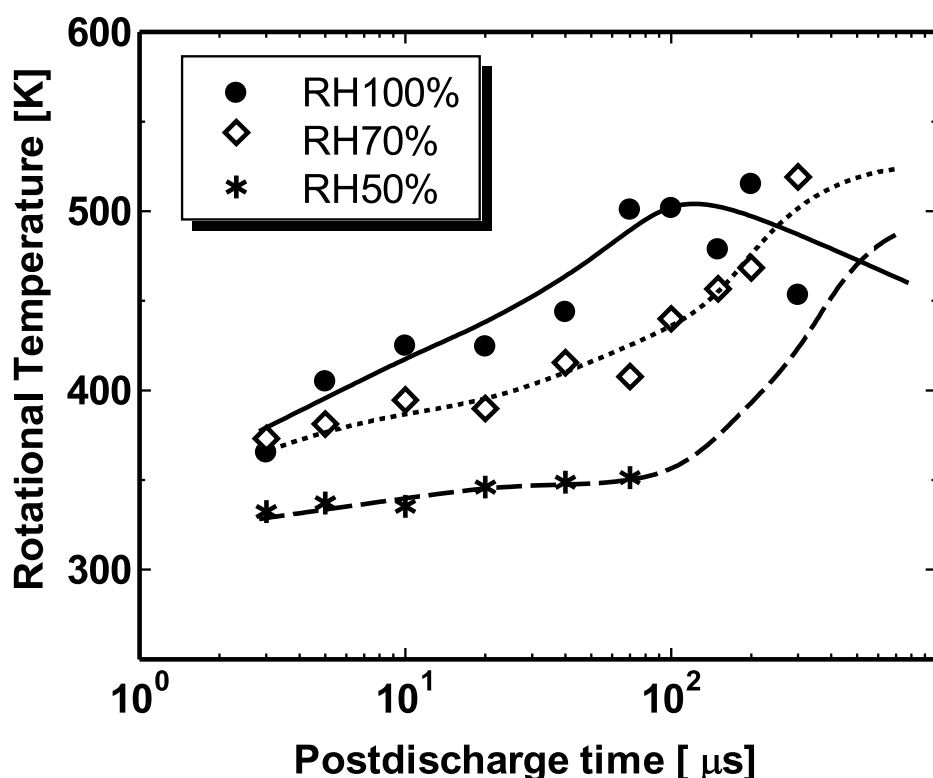


図 4.14 バリア放電下の温度に対する湿度の影響 ($V = 28$ kV, $r = 0.5$ mm)

4.7 負極性放電における OH 計測

これまでの実験では、全て正の高電圧パルス印加した際の正極性放電における OH の振舞いを観測してきた。一方で、実際のガス処理は交流高電圧印加によるバリア放電を想定しており、負極性放電となるフェイズが存在する。負極性放電は放電の開始・進展・持続の機構が正極性とは異なるため、正極性放電の結果を負極性放電にも適用できるとは限らない。そこで、印加電圧の極性を変えて、OH の密度及び温度計測を行った。

実験装置は正極性パルスバリア放電と同じ (図 4.1) であり、印加電圧の極性のみ変わる。そのため、リアクタの中心電極が陰極、接地電極が陽極となる。

4.7.1 OH 密度の推定

これまでと同様に、式 (4.1) を用いて OH の絶対密度を計算した。計算に用いた各種係数は表 4.2 に示す。表中にない係数は表 4.1 と同じである。係数の算出には、後述する温度計測で得られた値 400 K を使用した。RH \cong 100% の空気中で、 $V = -28$ kV, $r = 0.5$

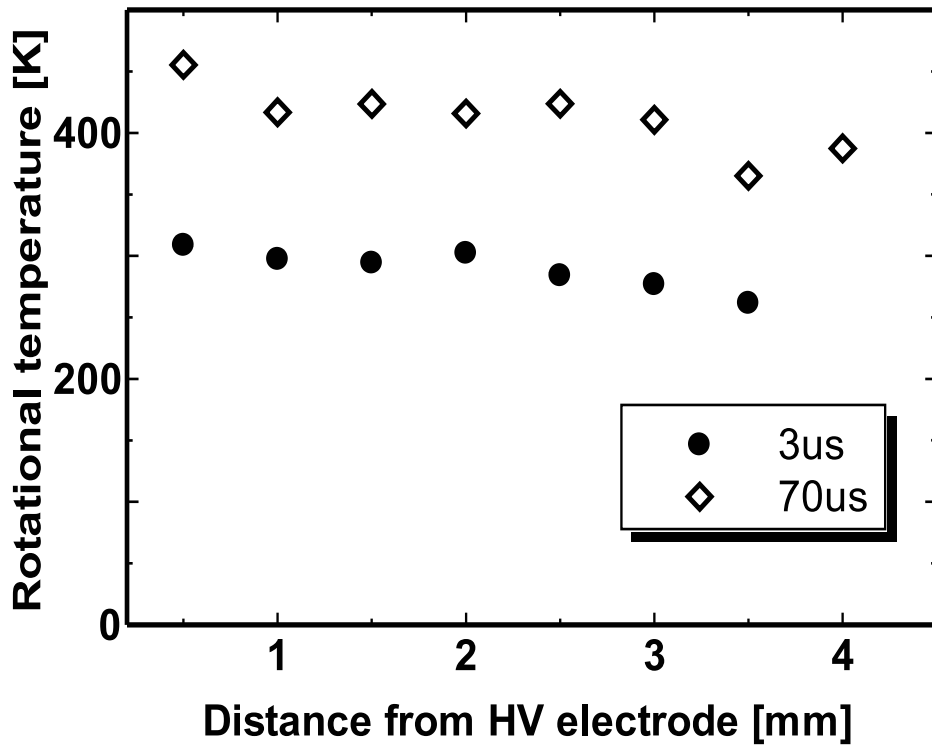
図 4.15 バリア放電における温度の径方向分布 (Air, RH \cong 100%, $V = 28$ kV)

表 4.2 バリア放電下の OH 絶対密度計算における各種係数

使用遷移	$P_1(3)$
測定準位	$X^2\Pi(v=0, J=3.5)$
$A^2\Pi, v=1$ 準位からの緩和係数 Γ_1	3.7×10^9 [1/s]
$A^2\Pi, v=0$ 準位からの緩和係数 Γ_0	1.1×10^9 [1/s]
実効 $BI = \frac{BI}{c\Delta\nu}$	3.8×10^8 [1/s]

mm, $\tau = 3 \mu\text{s}$ における LIF 計測で観測された光子数は 5.6×10^3 となった。これらの値を用いて測定領域内の OH($X, v=0$) 数を計算すると、

$$[\text{OH}](V = -28 \text{ kV}, r = 0.5 \text{ mm}, \tau = 3 \mu\text{s}) \times V_o = 6.7 \times 10^{10} [\text{molecules}] \quad (4.5)$$

が得られる。これは正極性放電における値 8.4×10^{10} [molecules] とほぼ同じである。式 (4.2) での計測は、電圧の極性が反転した以外全て同一条件で行われている。そのため、極性が変化しても OH 生成量はほぼ変わらないと推定できる。

OH の相対密度時間変化を、図 4.16 に示す。ここで相対密度は、ストリーマ内ではなく観測領域内での値として考えている。推定された初期密度は同程度であるにもかかわらず

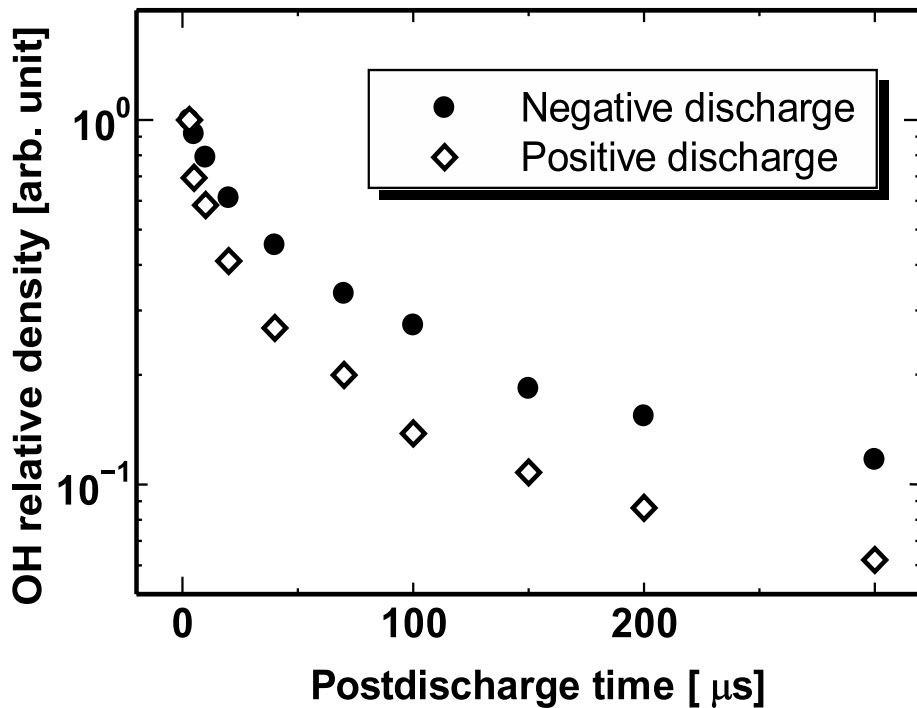


図 4.16 電圧極性を反転させた際の OH 相対密度時間変化 (Air, RH \cong 100%, $r = 0.5$ mm, $V = \pm 28$ kV)

ず、正極性放電における OH の密度の減衰は負極性放電に比べて早いことがわかる。この理由については現時点では不明だが、

- 放電の極性によってストリーマの太さが異なる
- OH ラジカルの減衰に大きく関与する O 原子の密度が異なる

といった説が考えられる。今後、負極性放電において放電発光写真を撮り、O ラジカルについても計測を行う必要性がある。ただし予想される密度差は 2 倍程度であり、正極性放電における結果の適用を強く妨げるものではないと考えられる。

極性による OH 減衰の違いに O ラジカルが及ぼす影響を排除するため、加湿窒素中の放電で極性を変えて OH 時間変化計測を行った。図 4.17 はその結果であり、O ラジカルが存在しない状況でも負極性放電では OH の減衰が遅いことがわかる。このことから、極性によって OH 減衰速度が異なる理由はストリーマの太さの違いに起因するのではないかと推定できる。

ストリーマの太さによる密度の違いが OH 減衰に及ぼす影響がどの程度かを、化学反応シミュレーションで見積もる。ストリーマ直径 d が a 倍になった場合、ストリーマの本数が同じとすれば測定領域内でストリーマが占める割合は a^2 倍になるから、測定領域に

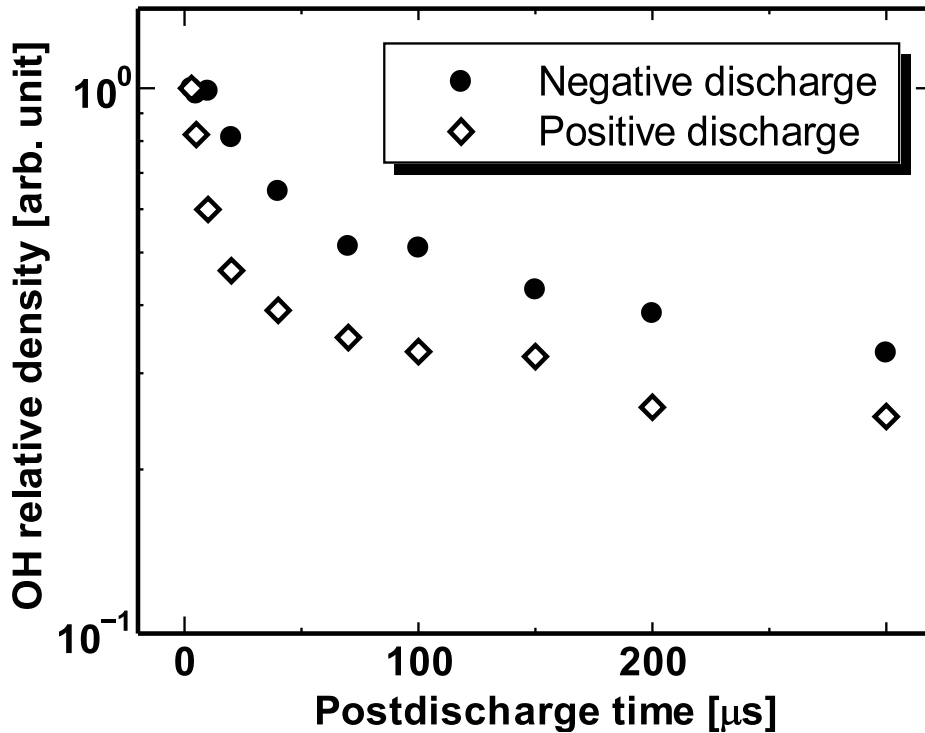


図 4.17 窒素中放電における OH 時間変化の極性依存性 (N_2 , $RH \cong 100\%$, $r = 0.5$ mm, $V = \pm 28$ kV)

含まれる OH 分子数が同程度の場合密度は $1/a^2$ になるはずである。正極性パルスバリア放電において、OH の時間変化の実験値と化学反応シミュレーションを比較したところ、 $[OH]_0 = 50$ ppm, $[O]_0 = 10 \times [OH]_0$, $d = 260$ μm とした際により一致が得られた (4.3 節参照)。一方で負極性放電における OH 減衰と最もよく一致した初期条件は、 $[OH]_0 = 15$ ppm, $[O]_0 = 10 \times [OH]_0$, $d = 520$ μm であった。これらの結果を図 4.18 に示す。図中のプロットは実験値、曲線は化学反応シミュレーションによって推定された減衰曲線である。ここで、それぞれの初期条件を比較すると、正極性に対して負極性では直径が 2 倍、密度が 0.3 倍になっている。直径が 2 倍になると密度は $1/2^2 = 0.25$ 倍になるため、この密度比は妥当な値であると考えられる。これにより、印加電圧の極性に伴い OH の減衰速度が変化する現象は、ストリーマ径の変化に起因するものと推定できる。図 4.19 は実際の放電における $N_2(C)$ の発光を ICCD カメラで撮影したものである。写真は全て $RH \cong 100\%$ の空气中、 $|V| = 32$ kV で撮影し、上段は放電 1 shot の写真、下段は 20 shots を積分したものとなっている。図 4.19 から、負極性放電では正極性放電よりも発光領域が太くなっていることがわかる。

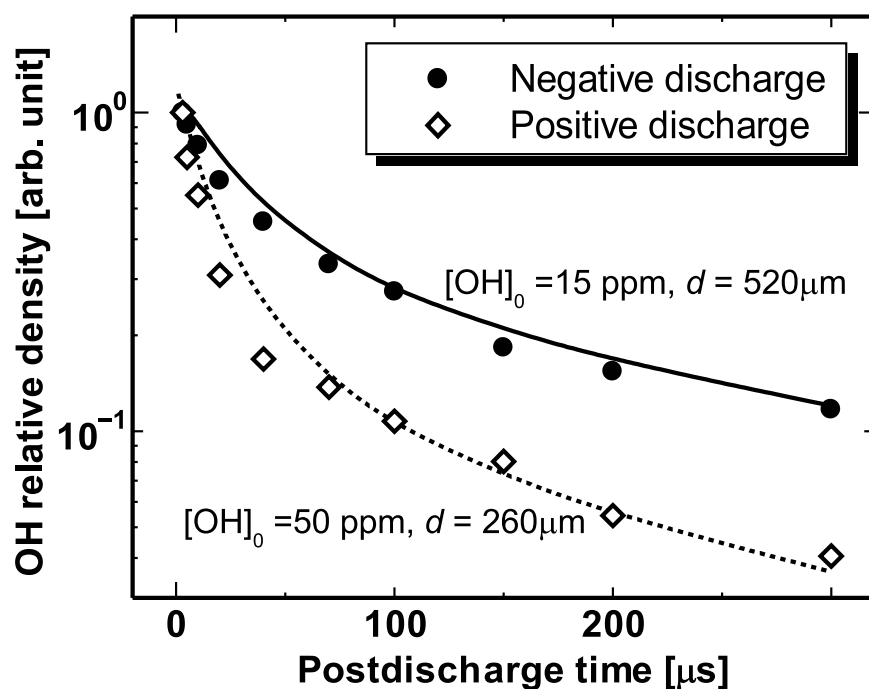
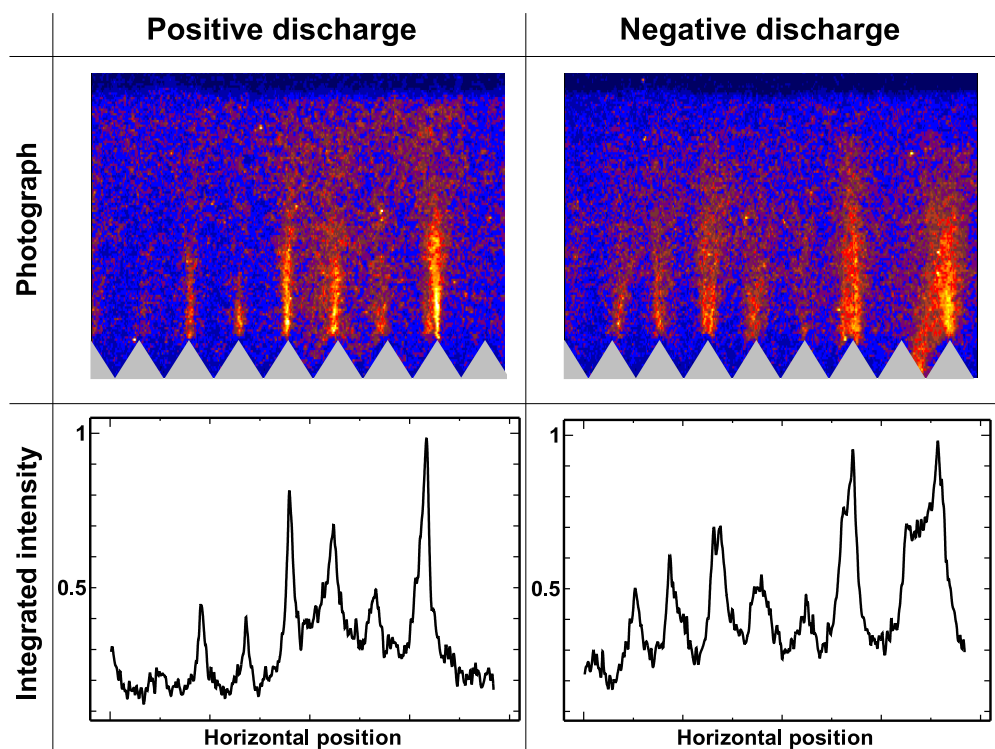


図 4.18 ストリーマの太さが OH 減衰に及ぼす影響の評価 (実験値は図 4.16 と同じ)

図 4.19 ICCD カメラで撮影した放電発光写真の比較 (Air, RH \cong 100%, $|V| = 32$ kV)

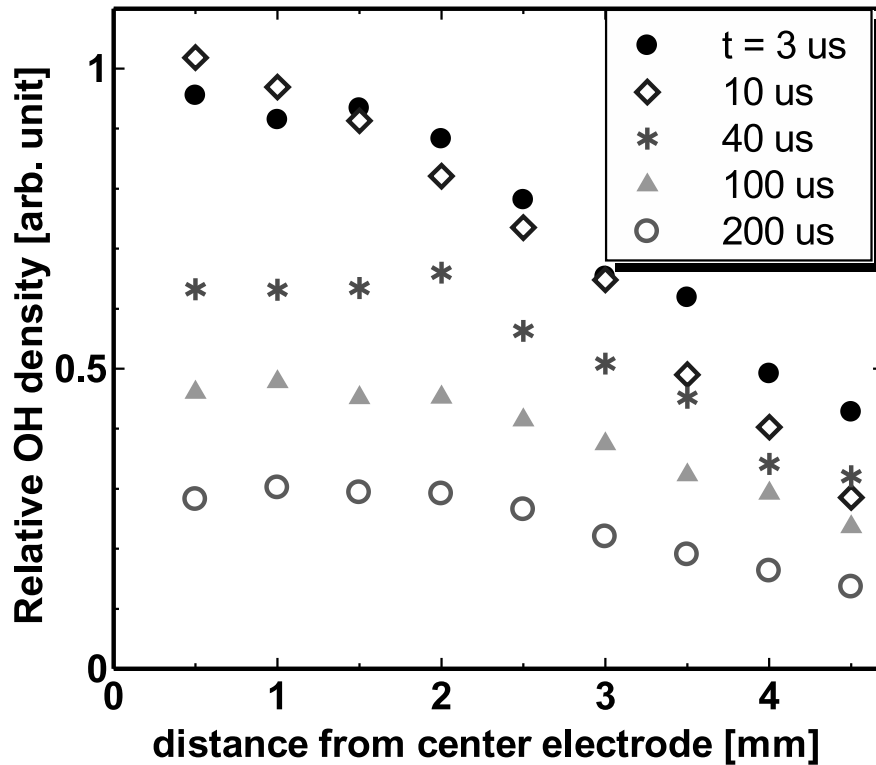


図 4.20 負極性バリア放電における OH の径方向分布 (Air, RH \cong 100%, $V = -28$ kV)

4.7.2 OH 空間分布

図 4.20 は、湿度 100% の空气中で -28 kV を印加した際の OH の径方向一次元分布である。空間分布形状から、OH ラジカルは陰極近傍に偏って分布していることがわかる。負極性放電と正極性放電では放電進展機構が異なるため一次ストリーマ・二次ストリーマといった分類が適切かは不明であるが、湿潤空气中で針 平板電極を用いた負極性パルスコロナ放電では、放電領域が針から平板へ進展した後、陽極 (平板) 側から放電が逆進展する様子が観測されている [47]。これらの二つの局面を便宜上第一ストリーマ、第二ストリーマと呼ぶことにすると、負極性の針 平板パルスコロナ放電で針側の発光は主に第一ストリーマで起こっているように見える。電場増強された陰極付近で第一ストリーマが強く生じると考えると、負極性放電における OH は主に第一ストリーマで生成されているのではないかと推測できる。

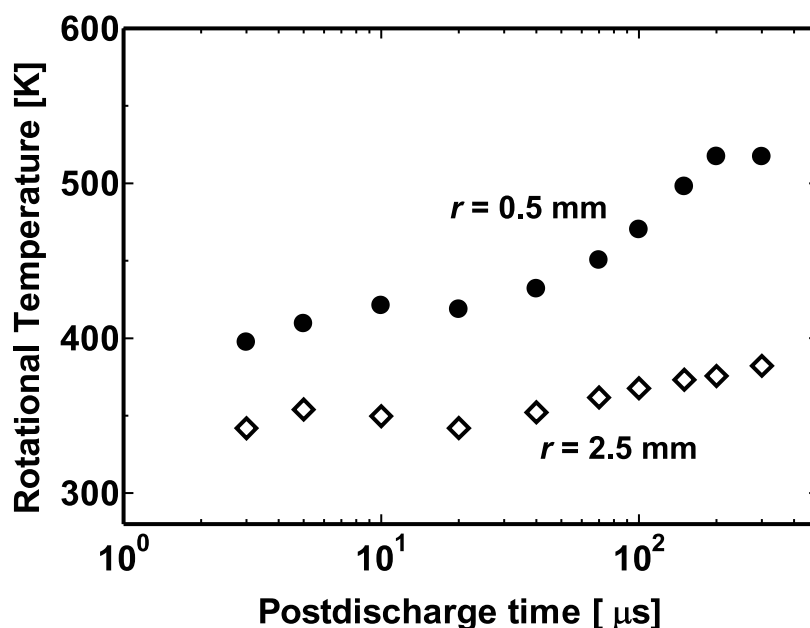


図 4.21 負極性バリア放電における回転温度の時間変化 (Air, $\text{RH} \cong 100\%$, $V = -28 \text{ kV}$)

4.7.3 回転温度計測

次に、OH 回転温度計測により放電領域内の温度を見積もった。計測には、4.6 節と同様 $P_1(3) \sim P_1(7)$ 枝励起を使用した。中心電極近傍 ($r = 0.5 \text{ mm}$) 及び放電ギャップ中間 ($r = 2.5 \text{ mm}$) での OH 回転温度の時間変化を図 4.21 に示す。背景ガスは $\text{RH} \cong 100\%$ の空気、 $V = -28 \text{ kV}$ である。この結果を正極性放電の結果 (図 4.13) と比較すると、初期温度、到達温度、温度上昇速度ともにほぼ同じ挙動を示していることがわかる。このことから、負極性放電においても

- 温度の上昇は H_2O による高速 V-T 緩和によってもたらされること
- 振動励起分子は主として中心電極近傍に分布すること

が推定される。

4.8 交流放電における OH の分布計測

実際の有害ガス処理は、装置の簡便性の観点から、商用電源を昇圧した交流高電圧による放電プラズマ生成が想定されている。そのため、交流放電における OH 密度の分布を測定しておくことは有用である。本節では、交流高電圧印加時における OH-LIF 計測につ

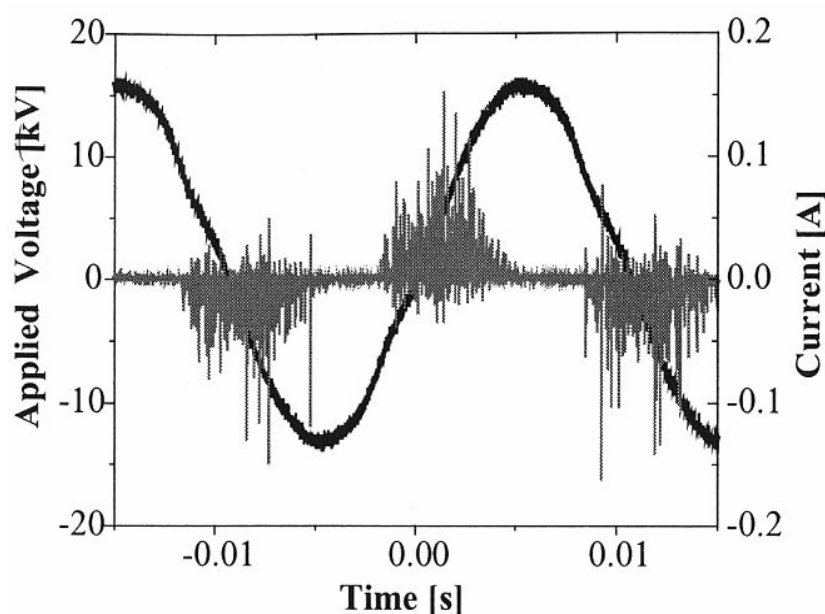


図 4.22 50 Hz 交流バリア放電における電圧電流波形の一例 [46]

いて記述する。

実験装置は図 4.1 とほぼ同じで、印加電圧波形がパルスから 50 Hz の交流になったものである。交流高電圧を印加すると、

- 1 印加電圧が放電開始電圧に達したところで放電が起こる
- 2 石英ガラス (誘電体) 表面への電荷蓄積によって実効電場が弱まり放電が終了 ($< 1\mu\text{s}$)
- 3 印加電圧が増加すると再びパルス状放電が発生・終了
- 4 誘電体表面の電荷が除去される前に電圧極性が反転し、電場増強が起こるため再び放電が開始

というサイクルが生じ、交流高電圧一周期の間に無数のパルス放電が起こる。交流放電における電圧-電流波形 (図 4.22) を見ると、50 Hz の電圧に対し無数のパルス状放電電流が生じている様子がわかる。

本実験で用いる OPO レーザーはポンプ光として YAG レーザーを利用しており、トリガ信号を入れてから実際に発振するまでに $280\mu\text{s}$ 程度の時間を要する。このため放電発光をトリガにしてレーザーを発振させても、282 nm 光が入射する頃には OH がほとんど存在しなくなっており、放電とレーザー励起を同期させる事は現実的ではない。よって、本実験では放電とレーザー発振は同期させず、時間平均した OH の密度を測定することとする。

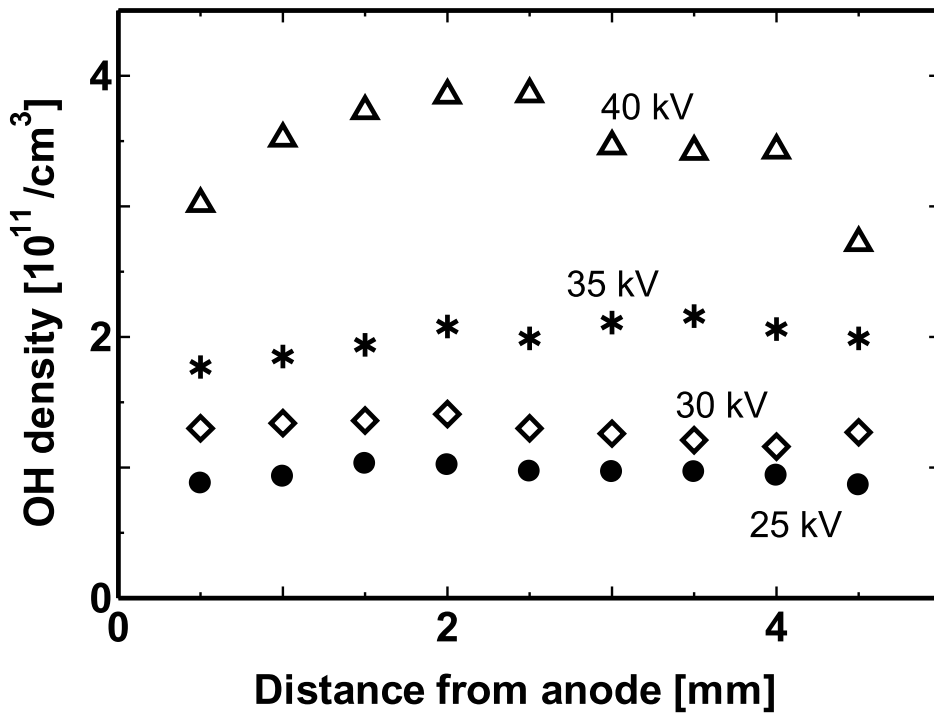


図 4.23 50 Hz 交流バリア放電における OH 空間分布の電圧依存性

湿度 100% の空气中、 $r = 0.5 \text{ mm}$ 、 $V = 35 \text{ kV}_{p-p}$ において、10 pulses/s で OH 励起用レーザーを照射したところ、200~300 shots 程度の平均値として 4.3×10^2 の光子が観測された。この値から交流放電における OH 密度を見積もる。 Γ_0, Γ_1 を計算する上で温度が必要であるが、パルス放電に比べ交流放電では LIF 信号が小さく、回転量子数の大きい準位の測定を行う事は困難であるため、温度は 400 K と仮定する。このとき、 $\Gamma_0 \cong 1.1 \times 10^9 \text{ [1/s]}$ 、 $\Gamma_1 \cong 4.2 \times 10^9 \text{ [1/s]}$ であり、励起レーザー光強度 $4.8 \times 10^6 \text{ [W cm}^{-1}\text{]}$ から観測領域 $1 \text{ mm} \times 3.5 \text{ mm} \times 5 \text{ mm}$ 内での平均 OH 密度を計算すると、 $1.8 \times 10^{11} \text{ [cm}^{-3}\text{]}$ と見積もられる。この値を基準として、相対密度の比から条件を変えた際の OH 絶対密度が推定できる。

印加電圧を 25, 30, 35, 40 kV (全て peak-to-peak の値) と変化させた際の OH 空間分布を図 4.23 に示す。パルス放電時とは異なり、観測された OH は放電ギャップ間でほぼ均一に分布していることがわかる。これはレーザーと放電の同期がなく時間平均した計測を行っていることを考慮すれば妥当な結果である。

次に印加電圧は 45 kV_{p-p} で固定とし、背景ガスの湿度を変化させて OH 空間分布計測を行った。図 4.24 はその結果である。図 4.24 では、相対湿度増加に伴い OH 密度も上昇しているが、密度が湿度に対して線形に上昇しているようにはみえない。そこで、図 4.24 の横軸に沿って積分を行う事で OH 生成量を見積もり、その湿度依存性を調べたところ、

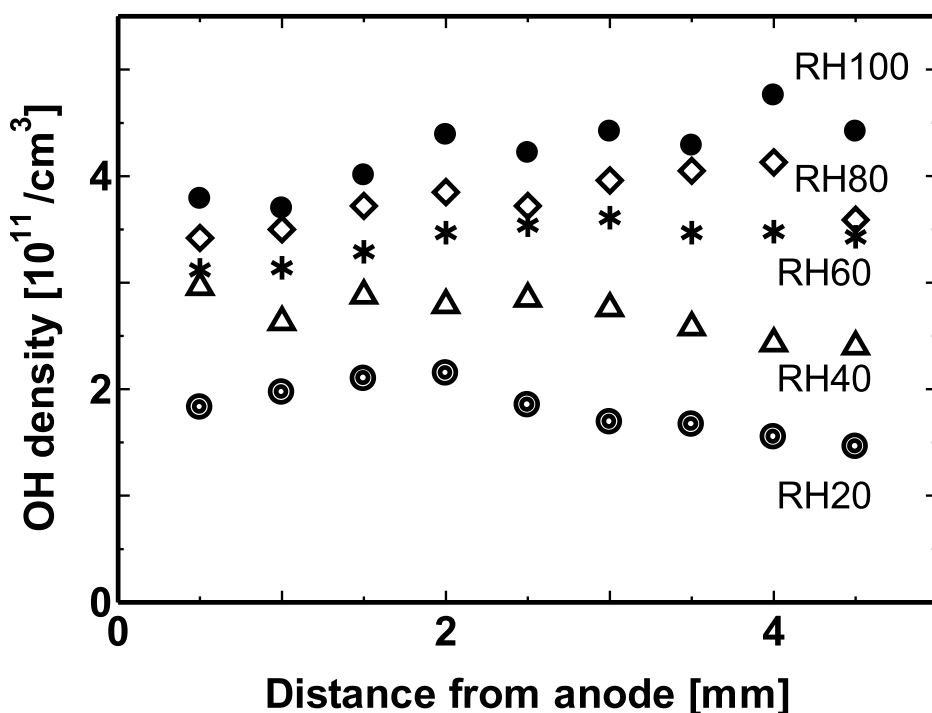
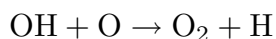


図 4.24 50 Hz 交流バリア放電における OH 空間分布の湿度依存性

図 4.25 のような結果が得られた。OH 生成量が湿度 40% 程度で飽和していることがわかる。これはパルスコロナ放電における OH 生成量の湿度依存性と似た結果であり、非常に重要である。背景ガスの湿度が増加すると



の反応によって O ラジカルの減衰が速くなる。O ラジカルは強力な酸化系ラジカルであるから、O ラジカルによって強く分解される VOC も存在する。O ラジカルが分解に大きく寄与する系において OH ラジカルの量が同程度であれば湿度が低い方が O ラジカルは多く残り、有害物質の酸化分解においては有利と考えられる。一方で O と OH は



の反応で互いに減衰するため、O より OH の方が分解に寄与する系では、湿度が高い方が O が少なくなって OH の減衰を緩和し分解効率が高まるのではないかと推測も成り立つ。即ち、OH 生成量が湿度に対して飽和するのであれば、それぞれの VOC に対する処理において最適な湿度が存在する可能性があると言える。

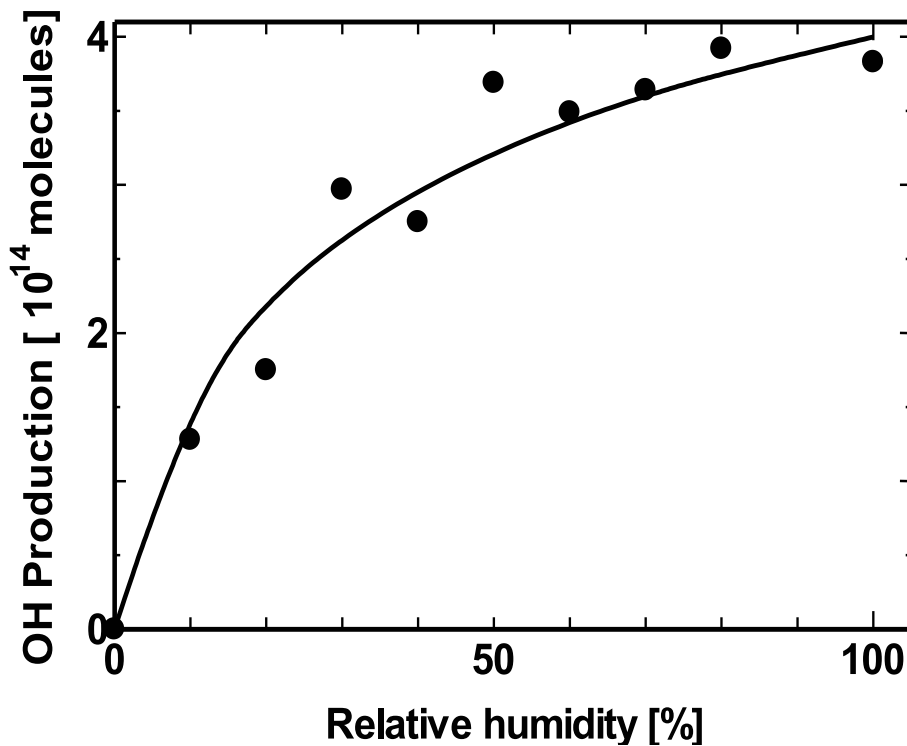


図 4.25 OH 生成量の湿度依存性

4.9 本章のまとめ

本章では、実際の有害ガス処理を模擬した同軸円筒型リアクタを用いて、バリア放電下での OH 密度及び温度を測定した結果について述べた。

密度については、湿度 100% の空气中、 $V = +28$ kV, $r = 1$ mm, $\tau = 3$ μ s において $6 \sim 10 \times 10^{14}$ [cm^{-3}] と見積もられた。また OH の生成効率は $3 \sim 5 \times 10^{15}$ [molecules/J] と計算され、パルスコロナ放電と同程度だった。温度についても測定を行い、放電後に温度が上昇すること及び加湿により温度上昇が加速されることを確認した。

次に、負極性放電における OH 計測結果について考察した。これは実際のガス処理は交流放電で行われることが多いため、極性の効果を論じる必要があるためである。 $V = \pm 28$ kV を印加した放電で OH 計測を行ったところ、負極性放電において観測領域内の OH 数は正極性放電と同程度であるに関わらず、OH の減衰は正極性放電より遅いという結果が得られた。これはストリーマ径の違いに起因すると考えられる。実際に放電発光写真をみても、負極性放電のストリーマ径は正極性の 2 倍程度であった。一方で、温度については極性依存性はほとんど見られなかった。

交流放電における OH 計測を行った結果、時間平均した OH 密度は電極間に一様に分

布することと、湿度増加に対して OH 生成量が飽和することが判明した。

第 5 章

有害ガス処理における OH ラジカル の影響

この章は、実際の有害ガス処理における OH の役割について議論する。内容としては、

- 分解対象を添加した際の OH ラジカルの振舞いをレーザー計測によって観測する
- 交流放電による有害物質処理の分解効率に関して、湿度依存性を調べる

の 2 つの実験を同軸円筒リアクタで行うことにより、OH ラジカルと分解対象との反応を調べ、分解の様子をシミュレートすることを目的とする。

5.1 実験背景

これまで大気圧プラズマを用いた揮発性有機物 (VOC) の分解に関しては様々な研究が成されており、特に有力な酸化系ラジカルである O や OH の影響を探るべく、背景ガス中の酸素濃度や湿度を変化させた際の分解効率の変化について調査が進んでいる [5]。本実験では分解対象としてトリクロロエチレン (TCE) とトルエンを選び、この二つの有害物質の分解に対して OH ラジカルが及ぼす影響を検証する。

5.1.1 TCE とトルエンの諸特性

TCE やトルエンは有機溶媒として一般的に用いられている。TCE とトルエンの諸特性を表 5.1 に示す。

TCE はエチレンの水素原子のうち 3 つが塩素に置換されたもので、他の有機塩素化合物と同様に自然にはほとんど分解しない。麻酔薬や溶媒として広く使用されてきたが、その毒性から多くの国で使用が禁止され、代替物質への移行が行われている。TCE を大気

表 5.1 TCE 及びトルエンの諸特性

物質名	トリクロロエチレン (TCE)	トルエン
示性式	$\text{ClCH}=\text{CCl}_2$	$\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_3$
分子量	131.39	92.14
密度	1.463 $[\text{g}/\text{cm}^3]$ (室温で液相)	0.867 $[\text{g}/\text{cm}^3]$ (室温で液相)
沸点	87 °C	110 °C
毒性	発癌性、中枢神経系の抑制	吐き気、中毒性、脳障害
プラズマ処理	高い分解効率	比較的分解効率
湿度の影響	加湿により分解効率低下	加湿により分解効率向上

圧プラズマで処理すると低投入エネルギーで高い分解効率を得られるが、背景ガスに水を添加すると分解が抑制されると報告されている [48]。

トルエンはベンゼンの水素原子のうち 1 つがメチル基で置換されたものであり、メチル基の存在によりベンゼンより非常に高い反応性をもつ。溶媒として一般的に用いられているが、中毒性があり吸入が長期に渡って続くと脳障害を負う。大気圧プラズマ処理においては、分解効率は TCE に比べて低いが、 H_2O の添加によって分解効率が上昇することが確認されている [18, 49]。

加湿すると OH ラジカルは増加するため、プラズマ処理における加湿の影響から TCE やトルエンの分解に OH が及ぼす影響を推測することが出来る。加湿した際の分解効率の増減から、TCE の分解には OH が (ほぼ) 寄与していない一方でトルエンの分解には OH が有効であるという可能性が考えられる。そこで 5.2 節では背景ガスに VOC を添加して OH の LIF 計測を行い、OH の挙動変化を観測することで OH と VOC が実際に反応しているかどうかを検証する。次に 5.3 節では同軸円筒リアクタを用いて実際に交流バリヤ放電で VOC 分解を行い、その湿度依存性と化学反応シミュレーションを比較することで内部反応について考察する。

5.2 VOC を添加した際の OH ラジカルの挙動

本節では、レーザー計測により OH と VOC の反応の様子を観測する。実験装置は 4 章と同じで図 4.1 の通りである。流入するガスに VOC を添加し、OH の時間変化に VOC 濃度が及ぼす影響を観測することで OH と VOC の反応の有無及び反応速度を見積もる。分解対象である TCE、トルエンは室温では液体であるため、リアクタ導入前に背景ガスをヒータで加熱し 100~120°C 程度にしておく。そこにマイクロシリンジから液体 VOC

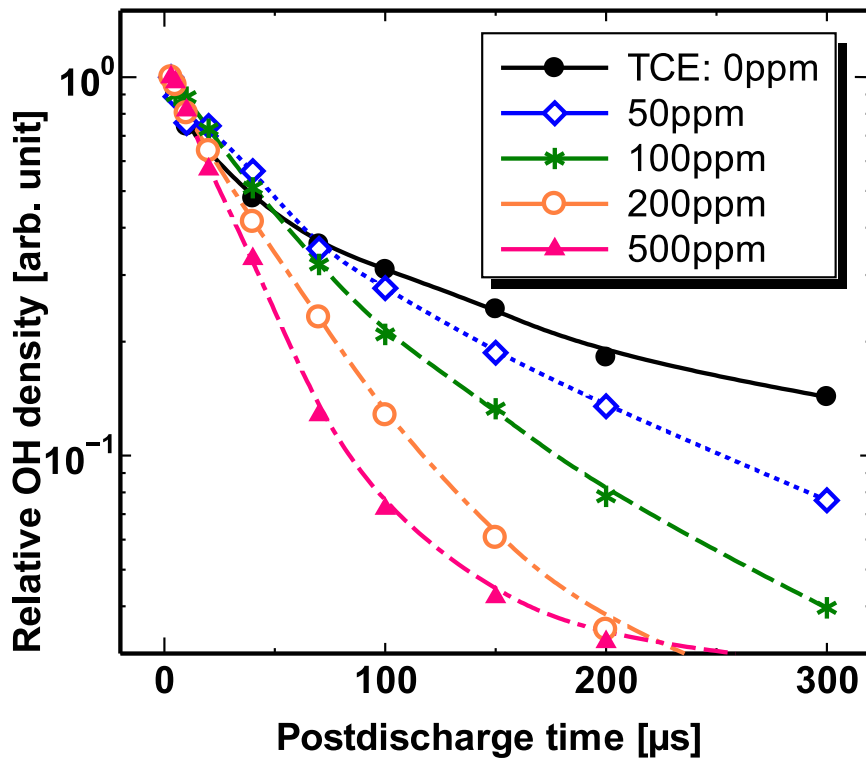


図 5.1 TCE 添加時の OH 時間変化 (Air, RH \cong 100%, $V = 28$ kV, $r = 0.5$ mm)

を規定の流量で注入することで、所望の VOC 濃度をもった背景ガスをリアクタに導入する。4.7 節の測定結果から、印加電圧の極性が OH 密度・温度に及ぼす影響は考慮する必要がないと判断できるため、計測は全て正極性のパルス放電で行う。

5.2.1 TCE が OH 時間変化に及ぼす影響

空気中での反応

分解対象として TCE を添加した際の OH 時間変化計測を行った。もし OH が TCE 分解に寄与していない場合、OH と TCE は反応せず TCE 濃度を増加させても OH の減衰はほとんど変化しないはずである。湿度 100% の空気中で、 $V = 28$ kV, $r = 0.5$ mm において OH 相対密度の時間変化を計測した結果を図 5.1 に示す。LIF 計測における OH の励起には $P_1(3)$ 遷移を用い、TCE の添加濃度 [TCE] は 50, 100, 200, 500 ppm とした。図 5.1 を見ると、背景ガスの TCE 濃度が増加すると OH の減衰が早くなっていることがわかる。このことから、仮定に反し OH は TCE と反応していると考えることができる。

しかし図 5.1 では、 $\tau \leq 40$ μ s においては TCE 添加時の方が OH 相対密度が高い点も存在する。これらは実験誤差 (<20% 程度) の範囲内であるが、TCE 添加による OH

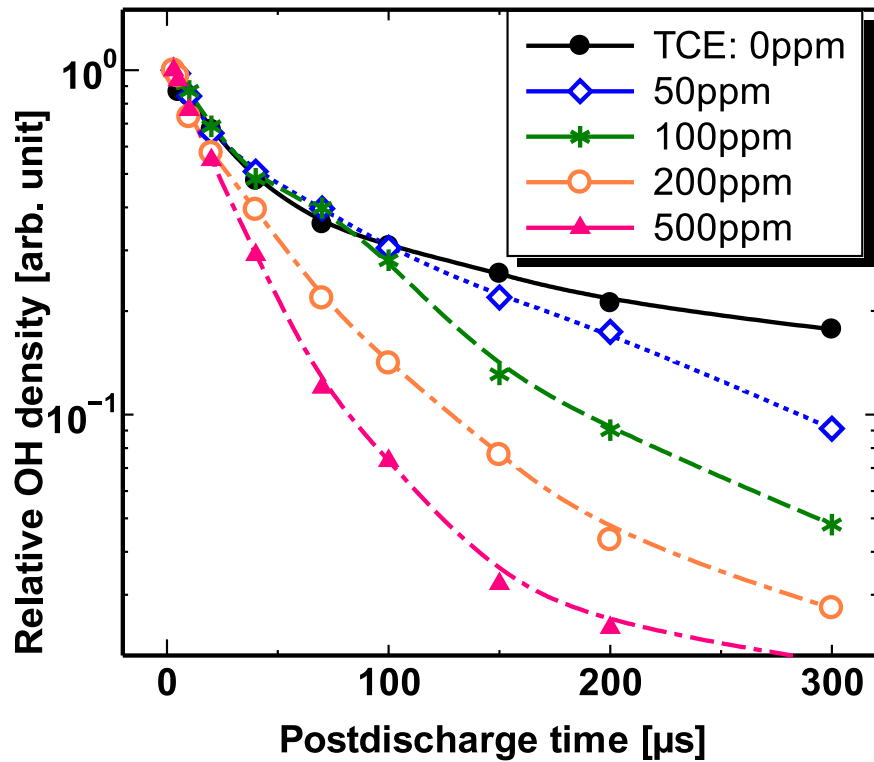


図 5.2 TCE 添加時の OH 時間変化 (Air, RH≅50%, $V = 28$ kV, $r = 0.5$ mm)

減衰の加速を確かめるため、異なる条件下においても計測を行った。背景ガスの湿度を 50% とした場合、及び計測位置を放電ギャップ中央 ($r = 2.5$ mm) とした場合の計測結果をそれぞれ図 5.2, 5.3 に示す。その他の条件は図 5.1 と同じである。これらの結果から、背景ガス中の TCE 濃度が上がると OH の減衰が加速されることは確かであり、OH と TCE は反応していると結論付けられる。

OH と TCE の反応速度係数の見積もり

OH と TCE が反応していることが確認できたため、次に



の反応速度係数 k_{TCE} を求めたい。しかしここで、O 原子も酸化系ラジカルで TCE 分解に大きく寄与していると考えられること、及び OH の減衰に O が強く関与していることを考慮すると、O 原子の挙動を観測することなく式 5.1 の反応速度係数を求めることは困難であると言える。これまでに同軸円筒バリア放電における OH の時間変化から TCE との反応速度を見積もった報告はあるが [27]、これも空気中での減衰から反応速度を見積もったもので、吸収法による計測で誤差が大きいものであるから、より詳細な調査が必要である。そこで本実験では加湿した窒素を背景ガスとし、TCE 添加時の OH 減衰から反

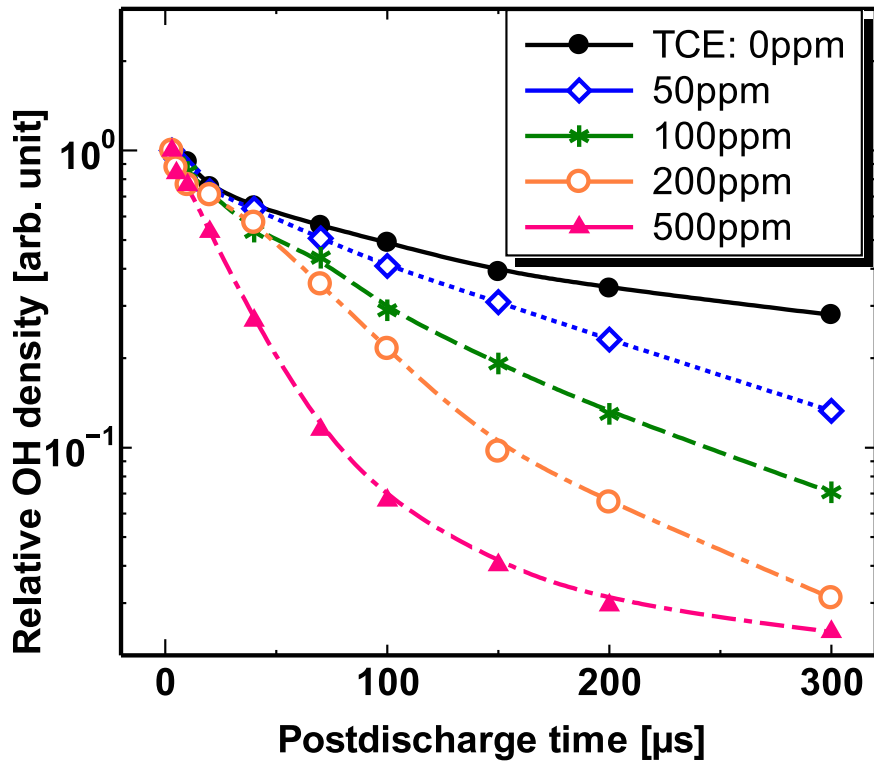


図 5.3 TCE 添加時の OH 時間変化 (Air, RH≒100%, $V = 28$ kV, $r = 2.5$ mm)

応速度係数を見積もる。窒素中の放電であれば O ラジカルはほとんど存在せず、また窒素系ラジカルは還元剤であるため酸化反応への寄与は小さいと考えられる。そのため加湿窒素中で計測を行えば、純粋に OH と TCE の反応について考えることができる。窒素中、RH≒100%, $V = 28$ kV, $r = 0.5$ mm の条件で $[TCE] = 0, 100, 200$ ppm とした際の OH 相対密度の時間変化は図 5.4 のようになった。空气中放電と同様に、TCE 濃度が増加すると OH の減衰が早くなっている。ここで、 $[TCE] = 100$ ppm, 200 ppm とした場合に放電が強くなり、 $\tau = 3$ μ s での LIF 信号が増加する現象が見られた。TCE を添加した際の $\tau = 3$ μ s における LIF 信号は TCE なしの場合の比べて 1.5 倍程度だった。この理由は不明だが、TCE 添加によって放電が安定になる、ストリーマの太さが変わるといった影響が出ている可能性もある。

窒素中放電における OH の減衰は再結合反応



が支配的と考えられ、このとき減衰は指数関数ではなく時間の逆数に比例する形となる。更に加湿雰囲気では温度は放電後に変化するため、再結合反応の速度も時間によって変わってしまい、単純に指数減衰の時定数から k_{TCE} を求めることは困難と考えられる。そ

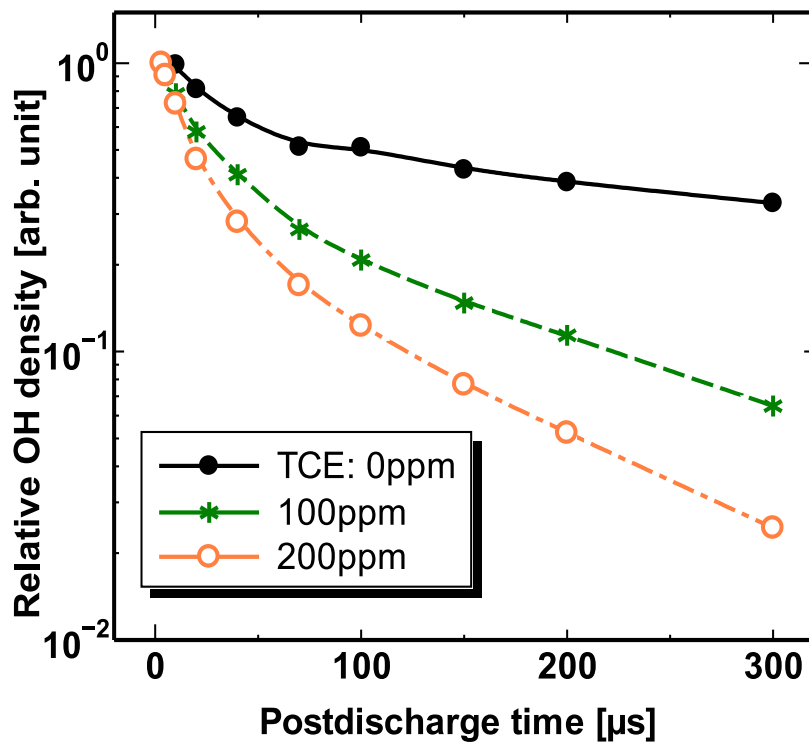


図 5.4 窒素中放電における TCE 添加時の OH 時間変化 (N_2 , $RH \cong 100\%$, $V = 28$ kV, $r = 0.5$ mm)

のため、ここでは化学反応シミュレーションを利用して OH と TCE の反応速度を見積もる。OH と TCE の初期密度がわかっているならば、実験結果と最もよく一致するように k_{TCE} を定めることができる。

ストリーマの半径・本数が空気中放電と同じだと仮定すると、観測光子数から逆算して得られた OH 密度は $RH \cong 100\%$, $V = 28$ kV, $r = 0.5$ mm, $\tau = 3 \mu s$ において 8×10^{14} [$/cm^3$] (~ 30 ppm) 程度と見積もられた。しかし窒素中と空気中ではストリーマの太さや本数等が同じという保証はないため、 $[TCE] = 0$ ppm での減衰曲線からも $[OH]_0$ を推定して計算の妥当性を確かめる必要がある。 $[TCE] = 0$ ppm において、 $[OH]_0$ をどんな値に設定しても実験で得られた減衰曲線を再現できなかった。これは N 原子と OH との反応を考慮していないことに起因するものと考えられる。空気中であれば

- OH の再結合及び OH と O の反応が減衰において支配的となる
- $N + O_2 \rightarrow NO + O$ 及び $NO + N \rightarrow N_2 + O$ の反応により、N 原子は急速に減衰する

といった理由から N との反応を考慮する必要はないと思われるが、純窒素中での減衰を正確に再現するためには N, NO 等の窒素系ラジカルと OH との反応をシミュレーション

表 5.2 シミュレーションにおいて考慮した化学反応

	Reactions	References
R1	$\text{OH} + \text{OH} \rightarrow \text{H}_2\text{O} + \text{O}$	[40]
R2	$\text{OH} + \text{OH} + \text{M} \rightarrow \text{H}_2\text{O}_2 + \text{M}$	[40]
R3	$\text{H} + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{OH} + \text{H}_2$	[40]
R4	$\text{N} + \text{N} + \text{M} \rightarrow \text{N}_2 + \text{M}$	[50]
R5	$\text{OH} + \text{N} \rightarrow \text{NO} + \text{H}$	[40]

に含めなければならない。今回の化学反応シミュレーションで考慮した反応を表 5.2 に示す。これらの反応を考慮した結果、 $\tau = 1 \mu\text{s}$ における OH 及び N の初期密度は $[\text{OH}]_0 = 40 \text{ ppm}$, $[\text{N}]_0 = 20 \text{ ppm}$ と見積もられた。これは観測光子数から計算した OH 密度と矛盾しない。以降の計算では、この値を用いる。

表 5.2 に加え、式 (5.1) の反応を考慮して k_{TCE} の見積もりを行った。シミュレーションで得られる OH 減衰が実験値と概ね一致するような反応速度は、

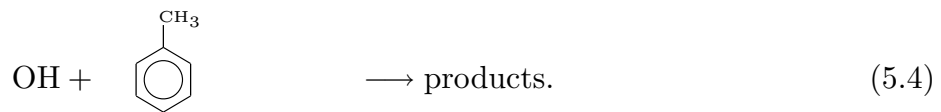
$$k_{\text{TCE}} = 2.3 \times 10^{-12} \quad [\text{cm}^3/\text{s}] \quad (5.3)$$

であった。図 5.5 中の曲線はこのときのシミュレーション値、プロットは実験値である。この反応速度係数の値は、文献 [51] で計算された値とよく一致している。

5.2.2 トルエンと OH との反応

同様に、分解対象としてトルエンを添加した際の OH 減衰の変化について計測を行った。 $r = 0.5 \text{ mm}$ とし、湿度 100% の空気中で電圧 28 kV を印加した時の OH 相対密度時間変化を図 5.6 に示す。図 5.6 を図 5.1 と比較すると、同じ濃度の VOC 添加に対して OH 減衰の変分が異なり、トルエン添加時の方が TCE 添加時よりも早く減衰していることがわかる。このことから、OH は TCE よりトルエンとより強く反応することが推定できる。これは実際のプラズマ処理において TCE は加湿で分解効率が低下する一方、トルエンは加湿によって分解率が上がることに矛盾しない結果と言える。

OH によるトルエン分解反応



の反応速度係数 k_{toluene} を見積もるため、加湿室素中パルス放電においてトルエン添加時

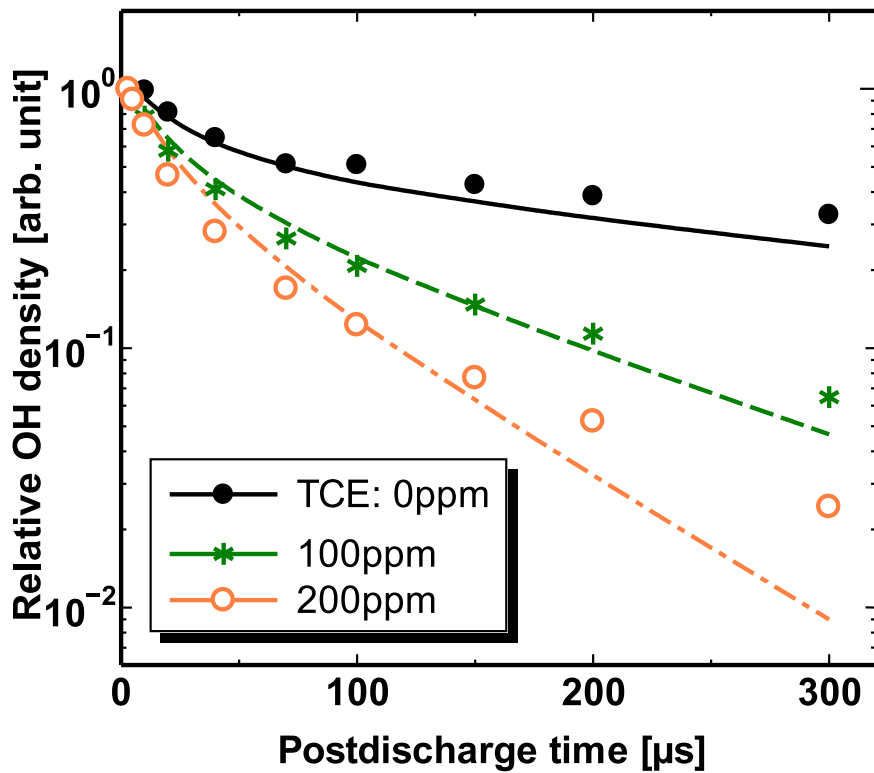


図 5.5 OH と TCE の反応速度の見積もり (計算では $[\text{OH}]_0 = 40 \text{ ppm}$, $[\text{N}]_0 = 20 \text{ ppm}$ を仮定)

の OH 減衰を計測した。湿度 100% の窒素中でトルエンの濃度を 0, 100, 200 ppm とした場合の、 $V = 28 \text{ kV}$, $r = 0.5 \text{ mm}$ における OH 相対密度変化を図 5.7 に示す。図に示した実験値と化学反応シミュレーションによる減衰曲線がよく一致するような k_{toluene} の値を調べたところ、

$$k_{\text{toluene}} = 9.0 \times 10^{-12} \quad [\text{cm}^3/\text{s}] \quad (5.5)$$

となった。図 5.7 中の曲線は、この値を採用した際のシミュレーション結果である。得られた k_{toluene} は前小節で求めた OH-TCE の反応速度係数 k_{TCE} の 3 倍程度の値であり、トルエンと OH がより強く反応していることを定量的に示している。また、この k_{toluene} は文献 [23, 49] における値 $5.2 \sim 5.9 \times 10^{-12} [\text{cm}^3/\text{s}]$ と大きく矛盾しないが、やや大きく見積もられた。これは、トルエンの分解反応の生成物が更に OH と反応している可能性を示している。

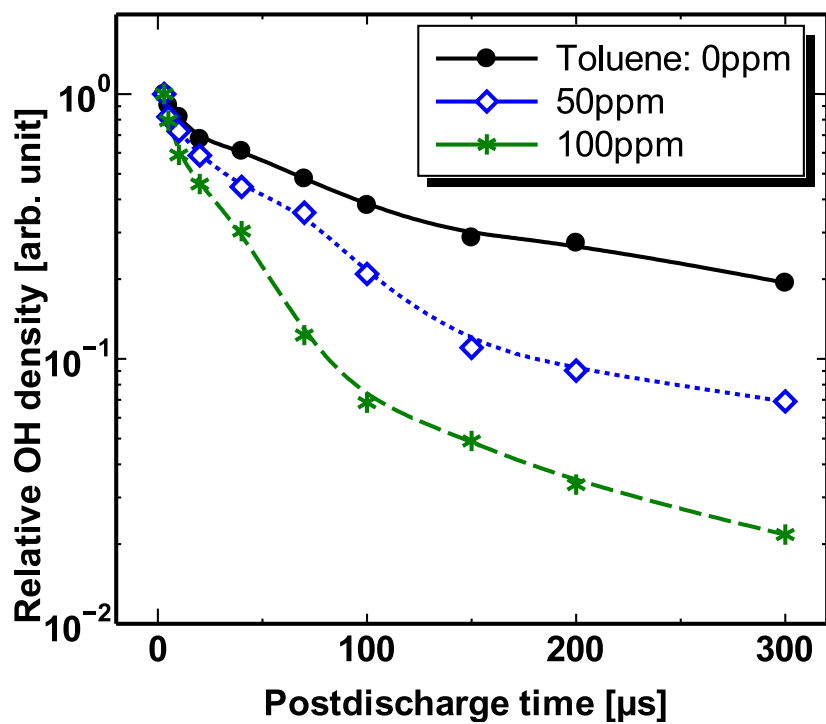


図 5.6 トルエン添加時における OH 時間変化 (Air, $\text{RH} \cong 100\%$, $V = 28 \text{ kV}$, $r = 0.5 \text{ mm}$)

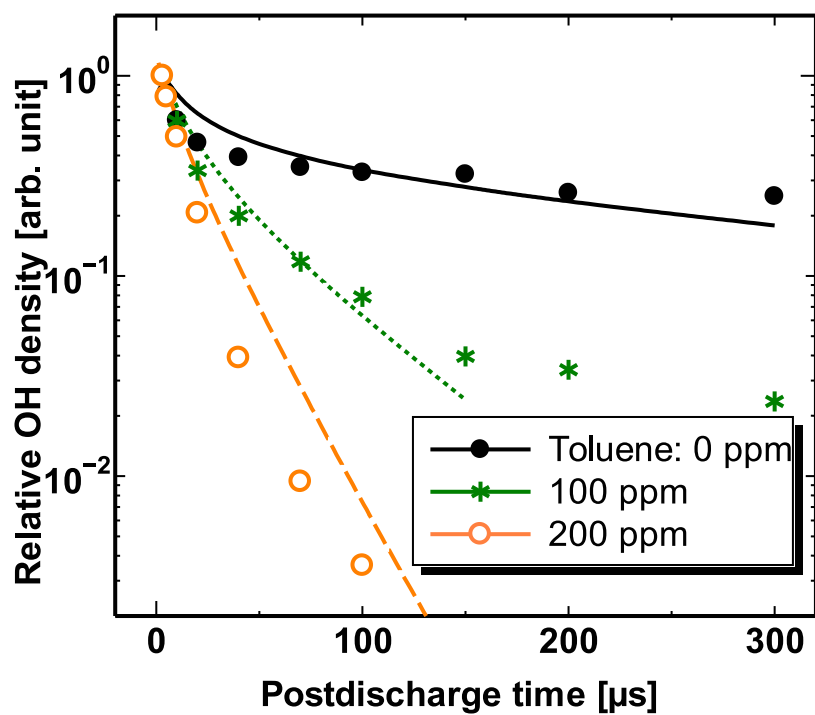


図 5.7 窒素中放電におけるトルエンの影響 (N_2 , $\text{RH} \cong 100\%$, $V = 28 \text{ kV}$, $r = 0.5 \text{ mm}$)

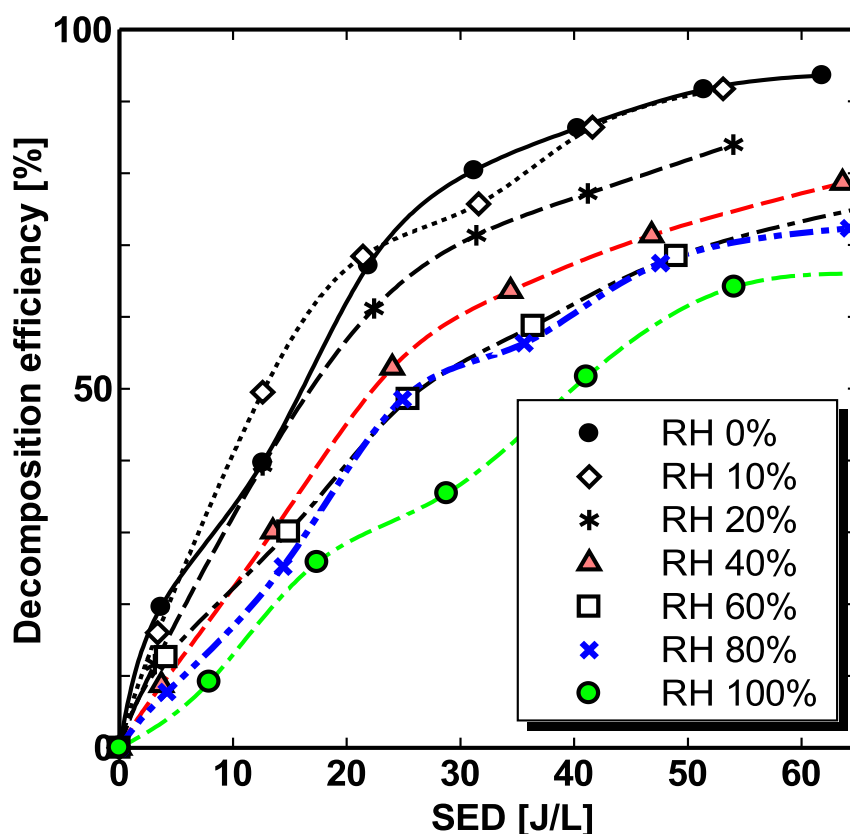


図 5.8 同軸円筒リアクタを用いた交流バリア放電における TCE 分解効率

5.3 交流放電による VOC 分解における湿度の影響

前節のレーザー計測によって、OH と TCE は反応している事が確認された。この事から、OH は TCE 分解に寄与しないという考えは誤りであると言える。では何故加湿すると TCE 分解効率が下がるのだろうか。実際に同軸円筒型リアクタを用いたプラズマ処理でも、加湿によって分解効率が下がるかどうかを調査した。図 5.8 は、TCE を 250 ppm 添加した湿潤空気を同軸円筒リアクタに流し、交流電圧を印加してプラズマ処理を行った際の分解効率である。ここで、SED は固有エネルギー密度

$$\text{SED [J/L]} = \frac{\text{dissipation power [J/s]}}{\text{gas flow rate [L/s]}} \quad (5.6)$$

である。SED ~ 30 J/L における TCE 分解率の湿度依存性を図 5.9 に示す。図 5.9 から、背景ガス中の湿度が上がると分解効率が単調減少していることがわかる。OH と TCE が反応しているにも拘わらず加湿により分解率が下がる理由としては、

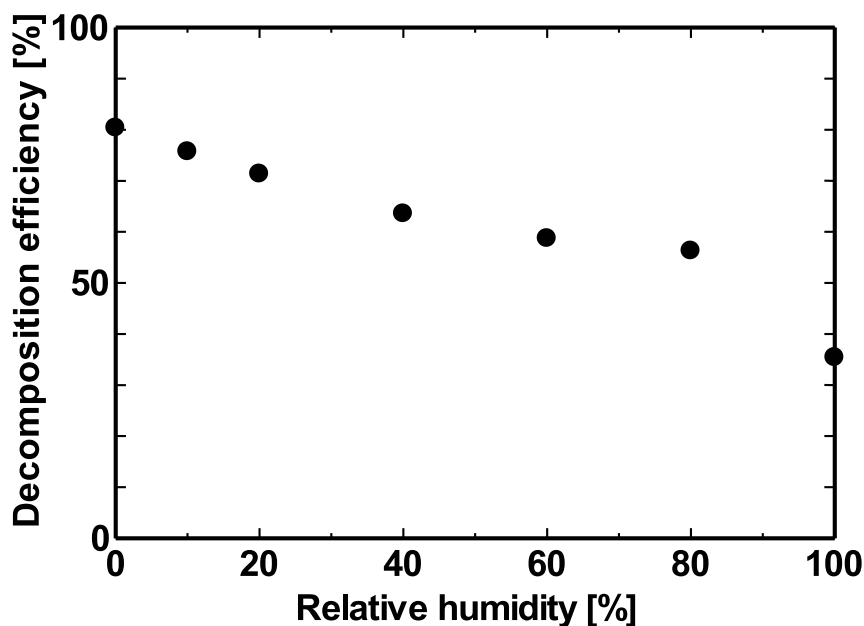


図 5.9 30J/L 付近における TCE 分解効率の湿度依存性

- OH は TCE と反応し、TCE 分解に寄与する
- 一方で O は更に強く TCE を分解する
- OH は O と反応し、互いに減少する

の3点の影響により、OH が多く存在しても O 原子を減少させることによる TCE 分解の抑制が OH 自身の TCE 分解に対する寄与を上回り、結果として加湿によって TCE 分解効率が低下するのではないかと考えられる。この説の妥当性を詳しく検討するためには、O 原子の振舞いについて観測し議論することが必要である。

5.4 本章のまとめ

本章では、VOC 分解のリアルタイム計測として、TCE とトルエンを背景ガスに添加した際の OH の挙動を観測した。TCE 添加濃度を増加させると OH の減衰が加速されたことから、TCE と OH は反応していると推定できる。加湿室素中放電において TCE 添加時の OH 時間変化から TCE と OH の反応速度係数を見積もり、 $2.3 \times 10^{-12} \text{ [cm}^3/\text{s]}$ という結果が得られた。

分解における OH の寄与が大きいと考えられている VOC としてトルエンを例にとり、反応の様子を観測と反応速度係数推定を行った。トルエン添加時の OH 減衰が同量の TCE 添加時に比べて速かったため、OH とトルエンは TCE よりも強く反応すると考え

られる。OH-トルエンの反応速度係数を加湿窒素中放電での計測から見積もると、およそ 9×10^{-12} [cm³/s] と推定された。これにより、OH-トルエンの反応が OH-TCE よりも速いことが定量的に示された。

第 6 章

まとめと今後の展望

6.1 本研究の成果

本研究では、大気圧非平衡プラズマによる有害物質処理の反応機構を解明するため、大気圧湿潤空気下の放電における OH ラジカルの挙動をレーザー誘起蛍光法で観測した。具体的な実験内容及び結果を以下に示す。

- 針対平板電極を用いた正極性パルスコロナ放電における OH の密度・温度計測
 - OH の $X^2\Pi(v=0)$ - $A^2\Sigma(v=1)$ 遷移 (282 nm) を用いて大気圧空気での OH($X, v=0$) 密度計測が可能である事を確認した。
 - OH の絶対密度を計算し、化学反応シミュレーションとの比較からその妥当性を検証した。針電極近傍、湿度 2.3%、印加電圧 28 kV、放電後 3 μ s における密度は $1 \sim 2 \times 10^{15}$ [cm^3] と見積もられた。
 - OH の空間分布形状から、OH が二次ストリーマで生成されていることを確認し、OH 生成量が背景ガスの湿度に対して飽和することを観測した。OH 生成量が湿度増加に対して飽和する現象は、有害ガス処理に最適な放電条件を探す上で重要な知見である。
 - OH の回転温度計測から、ストリーマ領域の温度が放電後に上昇することを観測した。背景ガス中の湿度を変化させて同様の計測を行ったところ、湿度増加により温度上昇が早まっていた。このことから、放電後の温度上昇は水分子を介した高速振動緩和の結果であるという説の妥当性が確認できた。
- 同軸円筒型バリア放電リアクタ内のパルス放電における OH 密度・温度計測
 - レーザー計測と有害ガス処理を同時に行えるようにした同軸円筒リアクタを設計・作製し、実際の空気中放電における OH の密度及び温度を計測した。
 - 正極性パルスバリア放電における OH の密度計測の結果、陽極近傍、湿度

2.3%、印加電圧 28 kV、kV、放電後 $3\ \mu\text{s}$ において OH 密度は $5\sim 10\times 10^{14}\ [\text{cm}^3]$ であった。また、OH の空間分布を計測し、中心電極近傍で OH 密度が高いことを観測した。

- 正極性パルスバリア放電において OH の回転温度計測を行い、針-平板コロナ放電と同様に放電後に温度が上昇することを確認した。ただし、コロナ放電に比べて温度は低く、温度上昇も遅かった。これは、ストリーマー本あたりに対する投入エネルギーの違いに起因するものと考えられる。
- 有害ガス処理は交流放電で行われることを考慮し、負極性パルス放電における密度・温度計測も行った。計測の結果、印加電圧の極性が変わっても OH の生成量は変化しないが、ストリーマ径が変化することで密度が変わるという知見が得られた。一方で温度の分布や振舞いは大きくは変化しなかった。
- 分解対象物質を添加した際の OH 計測
 - 実際に分解対象として揮発性有機物 (VOC) を背景ガスに添加し、OH と反応するかどうかを観測した。
 - トリクロロエチレン (TCE) のプラズマ処理において加湿すると分解率が下がることから、TCE の分解に OH は寄与しない可能性が考えられる。しかし実際に TCE を添加すると OH 相対密度の減衰が速くなることが観測され、OH と TCE は反応していることが確認された。
 - O 原子の影響を排するため加湿室素中で TCE と OH の反応を観測し、反応速度係数を $2.3\times 10^{-12}\ [\text{cm}^3/\text{s}]$ と見積もった。
 - プラズマ処理において加湿により分解効率が上昇する物質としてトルエンを例にとり、トルエン添加時の OH 時間変化を計測した。その結果同量の TCE に比べてトルエン添加時の OH 減衰は速かったため、トルエンは TCE よりも強く OH と反応すると推測される。このことは OH-トルエンの反応速度係数の推定結果 ($9\times 10^{-12}\ [\text{cm}^3/\text{s}]$) から結論付けられる。

このように空气中放電において $\text{OH}(X, v=0)$ の密度・温度を計測することに成功し、計測対象となる放電形態を同軸円筒型バリア放電に拡張した。さらに VOC と OH の反応過程のリアルタイム計測を行った。これにより、VOC に対する実際の大気圧プラズマ処理を理解する上で非常に重要となる OH ラジカルの挙動解明に大きく貢献したといえる。

6.2 今後の課題と展望

今後の課題としては、同一リアクタ内の放電において他のラジカル種を測定することが挙げられる。特に O 原子は OH と強い相互作用を持つ上に酸化力も強く、実際の有害ガス分解処理過程を考える上で非常に重要である。二光子励起 LIF(TALIF) 等によって O 原子の生成・反応を測定することで、有害物質のプラズマ処理における化学反応解明に大きく近付くことができると考えられる。

また、シミュレーションの構築も必須事項であると言える。本実験で得られた密度・温度のデータを用い、実際のガス処理を模擬するシミュレーションを構築出来れば、プラズマ処理において最適な放電条件の調査を簡易・高速に行えると考えられる。

付録 A

OH-LIF 定式化に関する補章

A.1 空气中放電における Γ の計算

本実験で行った $283 \text{ nm } A^2\Sigma(v=1) - X^2\Pi(v=0)$ 励起の OH-LIF 計測は、密度計算において式 (2.20) のように Γ_0, Γ_1 の値が必要となる。 Γ_1 中の振動緩和係数 Q_V はクエンチング係数 Q と同様に背景ガスの組成・温度に強く依存するため、計算がより複雑になる。本節では、 $\Gamma_{total}^{-1} = \frac{1}{\Gamma_1} \left(A_0 \frac{Q_V}{\Gamma_0} + A_1 \right)$ に Q_V の値が及ぼす影響を考える。

$$\Gamma_1 = Q_V + Q + A_1 + BI \quad (\text{A.1})$$

$$\Gamma_0 = Q + A_0 \quad (\text{A.2})$$

である。 Q と Q_V が同程度に大きければ、 A, BI は無視でき $\Gamma_1 \sim Q_V + Q, \Gamma_0 \sim Q$ と言える。 c を比例係数として $Q_V = cQ$ と書くと、

$$\frac{1}{\Gamma_{total}} = \frac{1}{\Gamma_1} \left(A_0 \frac{Q_V}{\Gamma_0} + A_1 \right) \quad (\text{A.3})$$

$$\sim \frac{1}{(c+1)Q} \left(A_0 \frac{cQ}{Q} + A_1 \right) \quad (\text{A.4})$$

$$\sim \frac{(c+1)A}{(c+1)Q} = \frac{A}{Q} \quad (\text{A.5})$$

となり、 Q_V に依存しない。ここで、 $A_1 \sim A_0 \sim A$ とした。これより、 Q と Q_V が同程度に大きく、かつ A_1 と A_0 の値が近いとき、 Q_V の値が Γ_{total} に及ぼす影響は小さいと言える。

A.2 グロー様放電における OH-LIF

大気圧グロー放電は、ラジカルの分布が空間的に均一になることから半導体の表面処理等への応用が期待されている。本節では大気圧グロー様放電における OH 計測に関して説明を行う。大気圧グロー放電は、しばしば希ガスを背景ガスとして生成される。希ガスに少量の空気を添加することでペニング効果が生じ、効果的に大気圧グロー放電を生成することが可能となる。このように背景ガスの大部分を希ガスが占める場合、背景ガスによるクエンチの影響はほぼ無視でき、OH の減衰は励起準位の A 係数によって定まる。減衰の時定数が小さいため、観測される LIF 信号は

- レーザーによる励起が存在する時間帯
- 励起がなく自然放出により減衰する時間帯

の二局面に分離できる。

レーザーによる励起が存在する局面

図 2.4 のようなエネルギー準位において、 $X^2\Pi(v=0)$, $A^2\Sigma(v=0)$, $A^2\Sigma(v=1)$ の密度をそれぞれ n, N_0, N_1 とおくと、レーザーで OH が生成される局面でのレート方程式は

$$\frac{dn}{dt} = -BIn + A_0N_0 + BIN_1 \quad (\text{A.6})$$

$$\frac{dN_0}{dt} = Q_VN_1 - \Gamma_0N_0 \quad (\text{A.7})$$

$$\frac{dN_1}{dt} = BIn - \Gamma_1N_1 \quad (\text{A.8})$$

となる。ここで、 I は励起レーザー光強度、 Q_V は VET 確率、 Γ_i は減衰係数であり、 $\Gamma_0 \equiv A_0 + Q$ 及び $\Gamma_1 \equiv A_1 + Q + Q_V + BI$ における添字 0,1 はそれぞれ $A^2\Sigma(v=0)$, $A^2\Sigma(v=1)$ に関するものであることを示す。 $X^2\Pi(v=1) \rightarrow X^2\Pi(v=0)$ の VET は無視した。

実験結果から推定される Q, Q_V が BI ($> 10^8$ [1/s]) に対して無視できると考えると、レーザーが照射されている時間領域でのレート方程式は簡単になり

$$\frac{dn}{dt} = -BIn + BIN_1 \quad (\text{A.9})$$

$$\frac{dN_0}{dt} = 0 \quad (\text{A.10})$$

$$\frac{dN_1}{dt} = BIn - BIN_1 \quad (\text{A.11})$$

と書ける。これを初期条件 $n(t=0) = n_0, N_0(t=0) = N_1(t=0) = 0$ の下で解くと

$$N_1(t) = \frac{1}{2}n_0(1 - e^{-2BI t}) \quad (\text{A.12})$$

となるから、LIF 信号のピーク値

$$I_{LIF}(\tau) = cV A_1 N_1 h\nu = \frac{1}{2}cV n_0 A_1 h\nu (1 - e^{-2BI\tau_L}) \quad (\text{A.13})$$

より n_0 を計算できる (τ_L はレーザー照射時間)。

自然放出により減衰する局面

一方レーザー照射終了後の時間領域においては、レート方程式は

$$\frac{dN_0}{dt} = Q_V N_1 - \Gamma_0 N_0 \quad (\text{A.14})$$

$$\frac{dN_1}{dt} = -\Gamma'_1 N_1 \quad (\text{A.15})$$

となる。ここで、レーザーによる励起・誘導放出が存在しないため $\Gamma'_1 \equiv A_1 + Q + Q_V$ である。これを初期条件 $N_1(t=0) = N_1, N_0(t=0) = 0$ の下で解くと (レーザー照射終了を $t=0$ とした)、

$$N_0(t) = \frac{N_1 Q_V}{\Gamma'_1 - \Gamma_0} (e^{-\Gamma_0 t} - e^{-\Gamma'_1 t}) \quad (\text{A.16})$$

$$N_1(t) = N_1 e^{-\Gamma'_1 t} \quad (\text{A.17})$$

が得られる。

観測する蛍光

$$I_{LIF} = cV h\nu (A_0 N_0(t) + A_1 N_1(t)) \quad (\text{A.18})$$

の時間減衰から、 Γ_0, Γ'_1 が求められる。

A.3 希ガスを用いた大気圧プラズマジェットにおける OH-LIF

大気圧プラズマジェットは、殺菌・滅菌や生体活性化、表面処理などの応用が期待されており、現在盛んに研究が進められている。大気圧プラズマジェットにも空气中アーク放電を用いるもの、希ガスを用いるものなど様々なものがあるが、本項では希ガスプラズマジェットに関して考える。希ガスを用いたプラズマジェットでは、位置によって希ガスプラズマと空気との混合比が異なる。そのためクエンチングレートが位置依存性を持ち、LIF 信号値からの密度計算は複雑となる。以下では、

- 測定位置がジェット出射箇所近く、背景ガス組成がほぼ He の場合
- 測定位置がジェット出射箇所から遠く、空気によるクエンチが無視できない場合

の 2 通りについて考える。

測定に関係するエネルギー準位は図 2.4 の通りであり、 $X^2\Pi(v=0)$, $A^2\Sigma(v=0)$, $A^2\Sigma(v=1)$ の密度をそれぞれ n , N_0 , N_1 とおく。

A.3.1 背景ガスがほぼ He の場合

この場合は大気圧グロー様放電と同じ状況であるから、上記の式 (A.13), (A.18) を利用することが出来る。即ち、レーザー励起局面と減衰局面を分離することができ、レーザー励起局面における LIF 信号のピーク値から OH の密度が、減衰局面の減衰時定数から Γ_0, Γ'_1 が求まる。 Γ_0, Γ'_1 はジェットのキャリア He と空気との混合比 x に依存するため、 Γ_0, Γ'_1 の値が求まれば He-空気混合比 x を計算することが可能である。

A.3.2 空気によるクエンチ、VET が無視できない場合

この場合も前節と同様に

- レーザーによる励起が存在する時間帯
- 励起がなく自然放出により減衰する時間帯

の二局面に分離できる。空气中放電の場合はクエンチ率が高く、レーザー照射終了後すぐに蛍光が観測されなくなるが、He プラズマジェットの場合でもこれが常に成り立つとは限らないので、念のため上記の二局面は分けて考えることにする。

レーザー励起局面

この局面におけるレート方程式を立てると、

$$\frac{dn}{dt} = -BIn + A_0N_0 + BIN_1 \quad (\text{A.19})$$

$$\frac{dN_0}{dt} = Q_VN_1 - \Gamma_0N_0 \quad (\text{A.20})$$

$$\frac{dN_1}{dt} = BIn - \Gamma_1N_1 \quad (\text{A.21})$$

となる。前節と同様 $\Gamma_0 \equiv A_0 + Q$ 、 $\Gamma_1 \equiv A_1 + Q + Q_V + BI$ である。He に対する空気混合比がある程度大きい場合、光励起により減少した $n(t)$ は RET で即座に補充される

と考え、 $n(t) = n_0$ で一定とする。このとき上のレート方程式は

$$\frac{d}{dt} \begin{pmatrix} n \\ N_0 \\ N_1 \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} 0 & 0 & 0 \\ 0 & -\Gamma_0 & Q_V \\ BI & 0 & -\Gamma_1 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} n \\ N_0 \\ N_1 \end{pmatrix} \quad (\text{A.22})$$

となる。これを初期条件 $n(t=0) = n_0, N_0(t=0) = N_1(t=0) = 0$ の下で解くと、

$$n(t) = n_0 \quad (\text{A.23})$$

$$N_0(t) = n_0 Q_V BI \left[\frac{1}{\Gamma_1 - \Gamma_0} \left(\frac{e^{-\Gamma_1 t}}{\Gamma_1} - \frac{e^{-\Gamma_0 t}}{\Gamma_0} \right) + \frac{1}{\Gamma_1 \Gamma_0} \right] \quad (\text{A.24})$$

$$N_1(t) = n_0 BI \frac{1 - e^{-\Gamma_1 t}}{\Gamma_1} \quad (\text{A.25})$$

が得られる。

ここで、レーザーパルスの時間幅を τ_L として、 $t \leq \tau_L$ での LIF 信号を計算すると

$$\begin{aligned} I_{\text{LIF}}(t \leq \tau) &= \int_0^{\tau_L} (N_1 A_1 + N_0 A_0) dt \\ &= \left[\frac{n_0 BI A_1}{\Gamma_1} \left(t + \frac{e^{-\Gamma_1 t}}{\Gamma_1} \right) \right]_0^{\tau_L} \\ &\quad + n_0 Q_V BI A_0 \left[\frac{t}{\Gamma_1 \Gamma_0} - \frac{1}{\Gamma_1 - \Gamma_0} \left(\frac{e^{-\Gamma_1 t}}{\Gamma_1^2} - \frac{e^{-\Gamma_0 t}}{\Gamma_0^2} \right) \right]_0^{\tau_L} \end{aligned} \quad (\text{A.26})$$

となる (定数項 $c_f V_o$ は省略した。以降でも同じ)。空気混合比が高く Γ_1, Γ_0 が十分大きい場合、 $e^{-\Gamma_1 \tau}, e^{-\Gamma_0 \tau} \ll 1$ であることを考慮すると、式 (A.26) の定積分は下の様に近似できる。

$$\begin{aligned} I_{\text{LIF}}(t \leq \tau) &\cong \frac{n_0 BI A_1}{\Gamma_1} \left(\tau_L - \frac{1}{\Gamma_1} \right) + n_0 Q_V BI A_0 \left\{ \frac{\tau_L}{\Gamma_1 \Gamma_0} + \frac{1}{\Gamma_1 - \Gamma_0} \left(\frac{1}{\Gamma_1^2} - \frac{1}{\Gamma_0^2} \right) \right\} \\ &= \frac{n_0 BI A_1}{\Gamma_1} \left(\tau_L - \frac{1}{\Gamma_1} \right) + n_0 Q_V BI A_0 \left(\frac{\tau_L}{\Gamma_1 \Gamma_0} - \frac{\Gamma_1 + \Gamma_0}{\Gamma_1^2 \Gamma_0^2} \right) \end{aligned} \quad (\text{A.27})$$

レーザー励起が存在しない局面

$t > \tau_L$ ではレーザーによる励起がないので、レート方程式は

$$\frac{dN_0}{dt} = Q_V N_1 - \Gamma_0 N_0 \quad (\text{A.28})$$

$$\frac{dN_1}{dt} = -\Gamma'_1 N_1 \quad (\text{A.29})$$

である。ここで、 $\Gamma'_1 = A_1 + Q + Q_V$ は誘導放出項 BI がない場合の $A^2\Sigma(v=1)$ の減衰定数である。変数 t では計算が煩雑となるため以降では $u = t - \tau_L$ を変数として用いる。

前小節の結果から、 $u = 0$ における初期条件として

$$\begin{aligned} N_0(u = 0) &\cong \frac{n_0 Q_V B I}{\Gamma_1 \Gamma_0} \\ N_1(u = 0) &\cong \frac{n_0 B I}{\Gamma_1} \end{aligned}$$

を用いてレート方程式を解くと、

$$\begin{aligned} N_1(u) &= \frac{n_0 B I}{\Gamma_1} e^{-\Gamma'_1 u} \\ N_0(u) &= \frac{n_0 Q_V B I}{\Gamma_1} \left\{ \frac{\Gamma'_1 e^{-\Gamma_1 u}}{\Gamma_0 (\Gamma'_1 - \Gamma_0)} - \frac{e^{-\Gamma'_1 u}}{\Gamma'_1 - \Gamma_0} \right\} \end{aligned}$$

が得られる。このとき、LIF 信号における $t > \tau_L$ 部分の寄与は

$$\begin{aligned} I_{\text{LIF}}(t > \tau) &= \int_{\tau_L}^{\infty} (N_1 A_1 + N_0 A_0) dt = \int_0^{\infty} (N_1 A_1 + N_0 A_0) du \\ &= \left[-\frac{n_0 B I A_1}{\Gamma_1 \Gamma'_1} e^{-\Gamma'_1 u} \right]_0^{\infty} + \frac{n_0 Q_V B I A_0}{\Gamma_1} \left[-\frac{\Gamma'_1 e^{-\Gamma_0 u}}{\Gamma_0^2 (\Gamma'_1 - \Gamma_0)} + \frac{e^{-\Gamma'_1 u}}{\Gamma'_1 (\Gamma'_1 - \Gamma_0)} \right]_0^{\infty} \\ &= \frac{n_0 B I A_1}{\Gamma_1 \Gamma'_1} + \frac{n_0 Q_V B I A_0}{\Gamma_1} \left\{ \frac{\Gamma'_1}{\Gamma_0^2 (\Gamma'_1 - \Gamma_0)} - \frac{1}{\Gamma'_1 (\Gamma'_1 - \Gamma_0)} \right\} \\ &= \frac{n_0 B I A_1}{\Gamma'_1 \Gamma_1} + \frac{n_0 Q_V B I A_0 (\Gamma'_1 + \Gamma_0)}{\Gamma_1 \Gamma'_1 \Gamma_0^2} \end{aligned} \quad (\text{A.30})$$

となる。

LIF 信号値からの密度計算

式 (A.27), (A.30) から、全時間域における LIF 信号の積分値は

$$\begin{aligned} I_{\text{LIF}}(\text{total}) &= I_{\text{LIF}}(t \leq \tau_L) + I_{\text{LIF}}(t > \tau_L) \\ &= \frac{n_0 B I A_1}{\Gamma_1} \left(\tau_L - \frac{1}{\Gamma_1} \right) + n_0 Q_V B I A_0 \left(\frac{\tau_L}{\Gamma_1 \Gamma_0} - \frac{\Gamma_1 + \Gamma_0}{\Gamma_1^2 \Gamma_0^2} \right) \\ &\quad + \frac{n_0 B I A_1}{\Gamma_1 \Gamma'_1} + \frac{n_0 Q_V B I A_0 (\Gamma'_1 + \Gamma_0)}{\Gamma_1 \Gamma'_1 \Gamma_0^2} \\ &= \frac{n_0 B I A_1}{\Gamma_1} \left(\tau_L + \frac{1}{\Gamma'_1} - \frac{1}{\Gamma_1} \right) \\ &\quad + n_0 Q_V B I A_0 \left\{ \frac{\tau_L}{\Gamma_1 \Gamma_0} + \frac{1}{\Gamma_1 \Gamma_0^2} \left(\frac{\Gamma'_1 + \Gamma_0}{\Gamma'_1} - \frac{\Gamma_1 + \Gamma_0}{\Gamma_1} \right) \right\} \\ &= \frac{n_0 B I A_1}{\Gamma_1} \left(\tau_L + \frac{1}{\Gamma'_1} - \frac{1}{\Gamma_1} \right) + \frac{n_0 Q_V B I A_0}{\Gamma_1 \Gamma_0} \left(\tau_L + \frac{1}{\Gamma'_1} - \frac{1}{\Gamma_1} \right) \\ &= n_0 B I \left(\frac{A_0 Q_V}{\Gamma_1 \Gamma_0} + \frac{A_1}{\Gamma_1} \right) \left(\tau_L + \frac{1}{\Gamma'_1} - \frac{1}{\Gamma_1} \right) \end{aligned} \quad (\text{A.31})$$

となる。

これは空气中放電での計算式

$$I_{LIF} \sim cVn_0BI\tau_L \left(\frac{A_0Q_V}{\Gamma_1\Gamma_0} + \frac{A_1}{\Gamma_1} \right) \quad (\text{A.32})$$

中の τ_L に補正項 $\frac{1}{\Gamma'_1} - \frac{1}{\Gamma_1}$ が付加された形となっている。空气中放電では BI の影響がクエンチ・VET に比べて小さいため式 (A.31) で $\Gamma_1 \cong \Gamma'_1$ となり、式 (A.32) に一致する。

He プラズマジェット中では BI と Q, Q_V は同程度のオーダーであるから、この補正項の影響が無視できなくなり、空気混合比 3.7% においては $\tau_L + \frac{1}{\Gamma'_1} - \frac{1}{\Gamma_1} \sim 1.5\tau_L$ 程度となる。

謝辞

本論文は、東京大学大学院 工学系研究科 電気系工学専攻 小田・小野(亮)研究室での博士課程における研究をまとめたものです。この研究にあたり、多くの方々にご指導、ご協力をいただきましたことを感謝致します。

小田哲治教授には、研究の方針に始まり学会参加や就職活動など様々な面で親身にご指導いただきました。他分野からの博士課程での編入を快く受け入れてくださり、常に進むべき方向へ導いていただいたことを含めまして、心より感謝申し上げます。

小野亮准教授には、実験の方針や手法、考察について終始適切にご指導いただきました。当該分野の基礎知識が乏しかった私の稚拙な質問にも快く答えてくださり、また論文執筆や学会発表に関しても親切かつ的確なアドバイスをいただきました。まことにありがとうございます。

博士課程同期の寺本君には、公私にわたり非常にお世話になりました。実験装置の組み方や解析等、当分野における研究の基礎について丁寧に教えてくれた事に加え、飲み会や遊びに関してもとても仲良くしていただきました。彼のおかげで非常に充実した三年間を送ることができたこと、強く感謝しております。

博士課程2年である熊本さんは、ネットワークや電源系統の管理など様々な事務仕事を引き受けて下さりました。また、博士1年の小室君、八木君の勤勉さ・熱心な研究姿勢は私にとって大きな励みとなりました。3人のおかげで刺激のある研究生活を送れたと感じております。

修士課程の米森君、富村君には、実験装置のシェアにおいて多くの面でお世話になりました。特に米森君とは OH-LIF について議論し、理解を深めることができました。また修士課程の伴野君、花輪君、全君、安田君、山中君、上野君には、研究室旅行をはじめとする様々な企画に携わっていただき、楽しく過ごさせていただきました。

工作室の技官の方々にも、工作機械の取り扱いやリアクタの加工について丁寧にご指導いただきました。この他にも、この研究を行うにあたり多くの方にお世話になりました。

支えていただきました全ての方々に改めて厚くお礼を申し上げ、結びとさせていただきますと思います。

参考文献

- [1] T. Oda. “Non-thermal plasma processing for environmental protection:decomposition of dilute VOCs in air”. *J. Electrostat.*, Vol. 57, pp. 293–311, 2003.
- [2] H. H. Kim. “Nonthermal Plasma Processing for Air-Pollution Control: A Historical Review, Current Issues, and Future Prospects”. *Plasma Process. Polym.*, Vol. 1, pp. 91–110, 2004.
- [3] D. Evans, L. A. Rosdcha, G. K. Anderson, and J. J. Coogan. “Plasma remediation of trichloroethylene in silent discharge plasma”. *J. Appl. Phys.*, Vol. 74, pp. 5378–5386, 1993.
- [4] Y. F. Guo, D. Q. Ye, K. F. Chen, J. C. He, and W. L. Chen. “Toluene decomposition using a wire-plate dielectric barrier discharge reactor with manganese oxide catalyst in situ”. *J. Molecular Catalysis A: Chemical*, Vol. 245, pp. 93–100, 2006.
- [5] Zh. Bo, J. H. Yan, X. D. Li, Y. Chi, K. F. Cen, and B. G. Cheron. “Effects of Oxygen and Water Vapor on Volatile Organic Compounds Decomposition Using Gliding Arc Gas Discharge”. *Plasma Chem. Plasma Process.*, Vol. 27, pp. 546–558, 2007.
- [6] L. Magne, S. Pasquiers, N. Blin-Simiand, and C. Postel. “Production and reactivity of the hydroxyl radical in homogeneous high pressure plasmas of atmospheric gases containing traces of light olefins”. *J. Phys. D: Appl. Phys.*, Vol. 40, pp. 3112–3127, 2007.
- [7] 堤井信力, 小野茂. 「プラズマ気相反応工学」. 内田老鶴圃, 2000.
- [8] R. Ono and T. Oda. “Measurement of gas temperature and OH density in the afterglow of pulsed positive corona discharge”. *J. Phys. D: Appl. Phys.*, Vol. 41, No. 035204, 2008.
- [9] R. Ono, Y. Teramoto, and T. Oda. “Effect of humidity on gas temperature in

- the afterglow of pulsed positive corona discharge”. *Plasma Sources Sci. Technol.*, Vol. 19, No. 015009, 2010.
- [10] R. Ono, K. Takezawa, and T. Oda. “Two-photon absorption laser-induced fluorescence of atomic oxygen in the afterglow of pulsed positive corona discharge”. *J. Appl. Phys.*, Vol. 106, No. 043302, 2009.
- [11] R. Ono and T. Oda. “Spatial distribution of ozone density in pulsed corona discharges observed by two-dimensional laser absorption method”. *J. Phys. D: Appl. Phys.*, Vol. 37, pp. 730–735, 2004.
- [12] R. Ono and T. Oda. “Measurement of vibrationally excited $O_2(v = 6)$ in the afterglow of pulsed positive corona discharge”. *Plasma Sources Sci. Technol.*, Vol. 18, No. 035006, 2009.
- [13] 関口忠編集. 「プラズマ理工学. オーム社, 1979.
- [14] 菅井秀郎編集. 「プラズマエレクトロニクス. オーム社, 2000.
- [15] 大澤敏彦, 小保方富夫編集. 「レーザー計測. 裳華房, 1994.
- [16] 松岡正浩. 「量子光学」. 裳華房, 2000.
- [17] プラズマ・核融合学会編集. 「プラズマ診断の基礎と応用. コロナ社, 2006.
- [18] Y. F. Guo, D. Q. Ye, K. F. Chen, and Y. F. Tian. “Humidity Effect on Toluene Decomposition in a Wire-plate Dielectric Barrier Discharge Reactor”. *Plasma Chem. Plasma Process.*, Vol. 26, pp. 237–249, 2006.
- [19] E. Marotta, A. Callea, M. Rea, and C. Paradisi. “DC Corona Electric Discharges for Air Pollution Control. Part 1. Efficiency and Products of Hydrocarbon Processing”. *Environ. Sci. Technol.*, Vol. 41, pp. 5862–5868, 2007.
- [20] R. Rudolph and K. P. Francke and H. Miessner. “OH Radicals as Oxidizing Agent for the Abatement of Organic Pollutants in Gas Flows by Dielectric Barrier Discharges1”. *Plasmas and Polymers*, Vol. 8, No. 2, 2003.
- [21] M. G. Sobacchi, A. V. Saveliev, A. A. Fridman, A. F. Gutsol, and L. A. Kennedy. “Experimental Assessment of Pulsed Corona Discharge for Treatment of VOC Emissions”. *Plasma Chem. Plasma Process.*, Vol. 23, No. 2, 2003.
- [22] R. Atkinson. “Gas-phase degradation of organic compounds in the troposphere”. *Pure Appl. Chem.*, Vol. 70, pp. 1327–1334, 1998.
- [23] H. Kohno, A. A. Berezin, J.-S. Chang, M. Tamura, T. Yamamoto, A. Shibuya, and S. Honda. “Destruction of Volatile Organic Compounds Used in a Semiconductor Industry by a Capillary Tube Discharge Reactor”. *IEEE Trans. Ind. Appl.*, Vol. 34, No. 5, 1998.

- [24] P. Andresen, G. Meijer, H. Schluter, H. Voges, A. Koch, W. Hentschel, W. Oppermann, and E. Rothe. “Fluorescence imaging inside an internal combustion engine using tunable excimer lasers”. *Applied Optics*, Vol. 29, No. 16, 1990.
- [25] A. Ershov and J. Borysow. “Dynamics of OH ($X^2\Pi, v = 0$) in high-energy atmospheric pressure electrical pulsed discharge”. *J. Phys. D: Appl. Phys.*, Vol. 28, pp. 68–74, 1995.
- [26] S. Kanazawa, H. Tanaka, A. Kajiwara, T. Ohkubo, Y. Nomoto, M. Kocik, J. Mizeraczyk, and J. S. Chang. “LIF imaging of OH radicals in DC positive streamer coronas”. *Thin Solid Films*, Vol. 515, pp. 4266–4271, 2007.
- [27] C. Hibert, I. Gaurand, O. Motret, and J. M. Pouvesle. “[OH(X)] measurements by resonant absorption spectroscopy in a pulsed dielectric barrier discharge”. *J. Appl. Phys.*, Vol. 85, No. 10, 1999.
- [28] O. Motret, C. Hibert, S. Pellerin, and J. M. Pouvesle. “Rotational temperature measurements in atmospheric pulsed dielectric barrier discharge - gas temperature and molecular fraction effects”. *J. Phys. D: Appl. Phys.*, Vol. 33, pp. 1493–1498, 2000.
- [29] J. S. Chang, R. M. Hobson, 市川幸美, 金田輝男. 「電離気体の原子・分子過程」. 東京電機大学出版局, 1982.
- [30] L. R. Williams and D. R. Crosley. “Collisional vibrational energy transfer of OH ($A^2\Sigma^+, v' = 1$)”. *J. Chem. Phys.*, Vol. 104, No. 17, 1996.
- [31] 小野亮. 「レーザ誘起蛍光法による大気圧放電プラズマ中の OH ラジカルの測定」. 本学博士論文, 1999.
- [32] L. Magne and S. Pasquiers. “LIF spectroscopy applied to the study of non-thermal plasmas for atmospheric pollutant abatement”. *C. R. Physique*, Vol. 6, pp. 908–917, 2005.
- [33] J. Luque and D. R. Crosley. “LIFBASE, Database and spectral simulation for diatomic molecules”. *SRI International Report*, No. MP-99-009, 1999.
- [34] C. C. Wang, L. I. Davis, and P. M. Selzer. “Improved Airborne Measurements of OH in the Atmosphere Using the Technique of Laser-induced Fluorescence”. *J. Geophys. Res.*, Vol. 86, pp. 1181–1186, 1981.
- [35] U. Rahmann, A. Bülter, U. Lenhard, R. Düsing, D. Markus, A. Brockhinke, and K. Kohse-Höinghaus. “*LASKIN-ASimulationProgramforTime-ResolvedLIF-Spectra, InternalReport*”. University of Bielefeld, Faculty of Chemistry, Physical Chemistry I, <http://pc1.uni-bielefeld.de/laskin>.

- [36] C. Y. Chan, R. J. O'Brien, T. M. Hard, and T. B. Cook. "Laser-Excited Fluorescence of the Hydroxyl Radical: Relaxation Coefficients at Atmospheric Pressure". *J. Phys. Chem.*, Vol. 87, pp. 4966–4974, 1983.
- [37] M. Tamura, P. A. Berg, J. E. Harrington, J. Luque, J. B. Jeffries, G. P. Smith, and D. R. Crosley. "Collisional Quenching of CH(A), OH(A), and NO(A) in Low Pressure Hydrocarbon Flames". *Combustion and Flame*, Vol. 114, pp. 502–514, 1998.
- [38] U. Rahmann, W. Kreutner, and K. Kohse-Höinghaus. "Rate-equation modeling of single- and multiple-quantum vibrational energy transfer of OH($A^2\Sigma^+$, $v=0$ to 3)". *Appl. Phys. B*, Vol. 69, pp. 61–70, 1999.
- [39] G. P. Smith and D. R. Crosley. "Vibrational energy transfer in $A^2\Sigma^+$ OH in flames". *Applied Optics*, Vol. 22, pp. 1428–1430, 1983.
- [40] D. L. Baulch and *et al.* "Evaluated Kinetic Data for Combustion Modeling: Supplement II". *J. Phys. Chem. Ref. Data*, Vol. 34, No. 3, 2005.
- [41] A. C. Gentile and M. J. Kushner. "Reaction chemistry and optimization of plasma remediation of N_xO_y from gas streams". *J. Appl. Phys.*, Vol. 78, No. 3, 1995.
- [42] O. Eichwald, M. Yousfi, A. Hennad, and M. D. Benabdessadok. "Coupling of chemical kinetics, gas dynamics, and charged particle kinetics models for the analysis of NO reduction from flue gases". *J. Appl. Phys.*, Vol. 82, No. 10, 1997.
- [43] R. Ono and T. Oda. "Dynamics of ozone and OH radicals generated by pulsed corona discharge in humid-air flow reactor measured by laser spectroscopy". *J. Appl. Phys.*, Vol. 93, No. 10, 2003.
- [44] R. Ono and T. Oda. "Formation and structure of primary and secondary streamers in positive pulsed corona discharge -effect of oxygen concentration and applied voltage". *J. Phys. D: Appl. Phys.*, Vol. 36, pp. 1952–1958, 2003.
- [45] A. Komuro, R. Ono, and T. oda. "Kinetic model of vibrational relaxation in a humid-air pulsed corona discharg". *Plasma Sources Sci. Technol.*, Vol. 19, No. 055004, 2010.
- [46] 藤澤秀俊. 「大気圧非熱平衡プラズマによる大気中低濃度 TCE 分解処理 - 触媒併用効果及び湿度環境の影響 - 」. 本学修士論文, 2010.
- [47] Y. Teramoto, Y. Fukumoto, R. Ono, and T. Oda. "Streamer propagation of positive and negative pulsed corona discharges in air". *IEEE Transactions on Plasma Science*, Vol. 39, pp. 2218 – 2219, 2011.

- [48] S. Futamura, A. H. Zhang, and T. Yamamoto. “The dependence of nonthermal plasma behavior of VOCs on their chemical structures”. *J. Electrostat.*, Vol. 42, pp. 51–62, 1997.
- [49] M. Schiorlin, E. Marotta, M. Rea, and C. Paradisi. “Comparison of Toluene Removal in Air at Atmospheric Conditions by Different Corona Discharges”. *Environ. Sci. Technol.*, Vol. 43, pp. 9386–9392, 2009.
- [50] I. A. Kossyi, A. Y. Kostinsky, A. A. Matveyev, and V. P. Silakov. “Kinetic scheme of the non-equilibrium discharge in nitrogen-oxygen mixtures”. *Plasma Sources Sci. Technol.*, Vol. 1, pp. 207–220, 1992.
- [51] B. M. Penetrante, M. C. Hsiao, J. N. Bardsley, B. T. Merritt, G. E. Vogtlin, A. Kuthi, C. P. Burkhardt, and J. R. Bayless. “Identification of mechanisms for decomposition of air pollutants by non-thermal plasma processing”. *Plasma Sources Sci. Technol.*, Vol. 6, pp. 251–259, 1997.

発表文献

学術誌論文

- [1] Y. Nakagawa, R. Ono and T. Oda, “Density and temperature measurement of OH radicals in atmospheric-pressure pulsed corona discharge in humid air”, *J. Appl. Phys.*, Vol. **110**, 073304 (2011)
- [2] R. Ono, Y. Nakagawa and T. Oda, “Effect of pulse width on the production of radicals and excited species in a pulsed positive corona discharge”, *J. Phys. D: Appl. Phys.*, Vol. **44**, 485201 (2011)

国際会議論文

- [1] Y. Nakagawa, Y. Teramoto, F. Morigaki, R. Ono and T. Oda, “Laser-Induced Fluorescence Measurement of OH Rotational Temperature in Atmospheric-Pressure Pulsed Corona Discharge”, *ISNTP (International Symposium on Non-Thermal/ Thermal Plasma) -7* (2010, June, Canada)
- [2] Y. Nakagawa, H. Fujisawa, R. Ono and T. Oda, “Dilute Trichloroethylene Decomposition by using High Pressure Non-Thermal Plasma -Humidity Effects-”, *IEEE-IAS (Industrial Applications Society) 2010 conference* (2010, October, USA)
- [3] Y. Nakagawa, R. Ono and T. Oda, “OH density and temperature measurement in coaxial cylinder DBD reactor under atmospheric pressure humid air”, *ICPIG (International Conference on Phenomena in Ionized Gases) 2011* (2011, August-September, UK)

国内学会発表

- [1] 中川雄介, 寺本慶之, 小野亮, 小田哲治, 「大気圧パルスコロナ放電における OH ラジカルの LIF 計測」, 2009 年度静電気学会全国大会 (2009 年 9 月)
- [2] 中川雄介, 森垣文博, 寺本慶之, 小野亮, 小田哲治, 「大気圧パルスコロナ放電下における OH ラジカル密度及び温度の LIF 測定」, 電気学会パルスパワー研究会 (2010 年 1 月)
- [3] 中川雄介, 寺本慶之, 森垣文博, 小野亮, 小田哲治, 「大気圧パルスコロナ放電における OH ラジカルの LIF 計測」, 第 27 回 応用物理学会 プラズマプロセッシング研究会 (2010 年 2 月)
- [4] 中川雄介, 森垣文博, 寺本慶之, 小野亮, 小田哲治, 「レーザー誘起蛍光法を用いた大気圧パルスコロナ放電下の OH 相対密度及び回転温度測定」, 第 10 回静電気学会春期講演会 (2010 年 3 月)
- [5] 中川雄介, 寺本慶之, 小野亮, 小田哲治, 「大気圧パルスコロナ放電における活性種の密度・温度計測」, 電気学会プラズマ研究会 (2010 年 8 月)
- [6] 中川雄介, 小野亮, 小田哲治, 「大気圧空気パルスコロナ放電における OH 密度及び回転温度計測」, 2010 年度静電気学会全国大会 (2010 年 9 月)
- [7] 中川雄介, 門脇和丈, 小野亮, 小田哲治, 「同軸円筒型リアクタ中の大気圧空気パルスバリア放電における OH ラジカルの LIF 計測」, 第 11 回静電気学会春期講演会 (2011 年 3 月)
- [8] Yusuke Nakagawa, Hidetoshi Fujisawa, Ryo Ono and Tetsuji Oda, “Laser-induced fluorescence measurement of OH radicals in coaxial cylinder dielectric barrier discharge under atmospheric pressure”, 第 24 回プラズマ材料科学シンポジウム (SPSM24)(2011 年 7 月)
- [9] 中川雄介, 小野亮, 小田哲治, 「同軸円筒リアクタを用いた大気圧空気下のバリア放電における OH ラジカル密度計測」2011 年度静電気学会全国大会 (2011 年 9 月)
- [10] Y. Nakagawa, R. Ono and T. Oda, “LIF measurement of OH radicals in coaxial cylinder barrier discharge for clarification of toxic gas decomposition”, Plasma Conference 2011 (2011 年 11 月)