

博士論文

大気圧ストリーマ放電の反応シミュレーション
モデルの構築と活性種生成機構の解明

(Numerical modeling for atmospheric-pressure streamer
discharge towards elucidation of radical production)

小室 淳史

概要

大気圧プラズマとは大気圧下で発生させる反応性プラズマのことであり、低圧プラズマと比べて真空装置が不要、物質の連続処理、大量処理が可能といった特徴から、現在多くの産業分野で用いられている。例としては環境応用（環境汚染ガス処理、水処理）、バイオ（殺菌、遺伝子操作）、医療（がん治療、外科治療、止血、歯科治療）、材料（合成、加工、改質、表面処理）、エネルギー（燃料着火、プラズマ補助燃焼）、光源（ランプ、プラズマディスプレイ）などがある。これらの応用研究は国内外で活発に進められているが、プラズマの反応過程に対する知識は未だ不十分であり、技術開発は理論ではなく経験に頼らざるを得ないのが現状である。問題点を以下に挙げる。

- 各種プラズマ技術において重要な化学活性種（ラジカル）の生成・反応機構が明らかになっていない
- ラジカルの計測には大規模な装置が必要なため、実験計測が十分に行えていない
- 信頼できる大気圧プラズマシミュレーションが開発されていない

大気圧プラズマを社会で広く応用していくためには、技術開発効率の向上と、技術の安全性を担保するといった意味において、その物理機構の完全な解明が必要である。

現在まで行われてきた大気圧プラズマに関する研究では、シミュレーションによるプラズマ反応過程の研究はいくつかあるものの、実際にシミュレーション結果と実測値を比較し、モデルの妥当性を証明した例はない。このような背景のもと、我々の研究室は現在まで、大気圧プラズマ中の様々なラジカルのレーザー計測を行ってきた。これに対し、本研究では、大気圧プラズマのシミュレーションモデルの開発を目的とする。適切な数値計算手法を用いてモデリングを行えば、プラズマ内で起こる諸現象を再現することが出来る。再現された各種物理量を実験結果と比較することにより、実験結果に裏打ちされた世界初の大気圧プラズマシミュレーションを開発する。このシミュレーションが完成すると、技術開発の大幅な効率化が期待でき、また技術の安全性の担保も可能となる。例えば医療応用としては、本シミュレーションを用いて各種医療に適したプラズマを容易に設計することができ、止血や癌治療等の医療技術の性能を、著しく向上させることが出来る。

2次元の円柱座標を用いて、大気圧プラズマの基礎であるストリーマ放電のシミュレーションモデルの構築を行った。使用したモデルは、放電によって発生する荷電粒子群を流体と近似し、電界計算と連続の式を連成して解く「近似

流体モデル」である。実験と同条件で放電発光をシミュレートし、実験結果との比較を行いながら、モデルの改良を行った。その結果、ストリーマ放電の発光が進展する様子を、定量的に再現することに成功した。実際の放電進展を、シミュレーションで定量的に再現できたのは世界で初めてである。

プラズマ応用技術にとって重要な役割を果たしている酸素ラジカル (O ラジカル) と、窒素ラジカル (N ラジカル) の生成機構を、実験とシミュレーションの両面から解析を行った。その結果、両ラジカルは、主に 2 次ストリーマで生成されていることを、シミュレーションによって初めて理論的に示すことに成功した。

空気中の湿度がストリーマ放電に及ぼす影響について、シミュレーションを用いて詳細に調査した。空気を加湿することにより、プラズマ中で起きる化学反応数が数 100 種類以上増加し、シミュレーションモデルはより複雑になる。従来のシミュレーションでは、考え得る化学反応をすべて考慮することでモデルの信頼性を主張することが多いが、実際の実験結果を正確に再現することは出来ずにいた。それに対し本研究では、放電発光やラジカルの生成量等の実際の実験結果と、シミュレーション結果を詳細に比較・検証することにより、プラズマ反応モデルの改善を行った。その結果、実用上極めて重要なヒドロキシルラジカル (OH ラジカル) の生成量の実測値を、非常によく再現できるモデルが完成した。従来のモデルでは、500 種類以上の化学反応を考慮しているのに対し、本研究で開発したモデルでは、150 種程度の反応で実験結果を再現することに成功している。これは計算負荷の大幅な削減につながり、大気圧プラズマのシミュレーションが、社会一般に普及するための大きな成果である。

上記基礎研究に加え、応用技術の確立を目指したストリーマ放電の最適化にも取り組んだ。上記シミュレーションを用い、プラズマとパルス電圧波形の関係を解析した。その結果、パルス電圧波形により、プラズマの特性 (ストリーマ進展速度、ラジカル生成量等) は大きく変化することを示した。現在まで、印加電圧波形によるプラズマの諸特性の変化は、実験的には確かめられていたものの、理論的に示したのは初めてである。これにより、ストリーマ放電の諸特性を、パルス電圧波形という新たなパラメータを用いて制御できる可能性を示した。本研究により、これまで不可能であった理論的アプローチによる大気圧プラズマ技術の開発が期待できる。

目次

第 1 章 序論	1
1.1 ストリーマ放電とは	1
1.2 ストリーマ放電の物理過程	1
1.3 ストリーマ放電シミュレーションの概要	5
1.4 シミュレーションの手順	5
1.5 本論文の目的と構成	8
第 2 章 放電のモデリング手法	10
2.1 支配方程式	10
2.2 電子輸送係数の算出	11
2.2.1 局所電界近似	11
2.2.2 ボルツマン方程式	11
2.3 連続の式の数値解法	17
2.3.1 ストリーマ放電シミュレーションにおける連続の式	17
2.3.2 流れの解析の基礎	17
2.3.3 有限体積法	19
2.3.4 スタッガード格子	20
2.3.5 数値拡散	20
2.3.6 Multidimensional Flux-Corrected Transport	22
2.3.7 流束制限法	24
2.3.8 流束制限関数を用いた空間高次精度化	24
2.3.9 Davies テスト	26
2.4 電界計算手法	30
2.4.1 ストリーマ放電シミュレーションにおける電界計算	30
2.4.2 軸対象場におけるポアソン方程式の解法	31
2.4.3 領域分割法における境界条件について	33
2.5 光電離反応の解法	35
2.5.1 放電中の光電離現象について	35
2.5.2 光電離モデルの詳細	35
2.5.3 光電離モデルの計算例	39
2.6 針対平板電極におけるストリーマ放電シミュレーション	44
2.6.1 計算格子点、時間刻み幅の設定	44
2.6.2 計算格子への変数の配置	46

2.6.3	境界条件の設定	47
2.6.4	シミュレーションの実行、ストリーマの進展過程	48
第 3 章	化学反応のモデリング手法	52
3.1	反応モデリングの概要	52
3.2	電子衝突反応について	54
3.3	荷電粒子の反応について	54
3.4	中性粒子の反応について	57
3.5	振動励起分子の反応シミュレーション	62
3.5.1	振動励起分子の反応モデルについて	62
3.5.2	二原子分子同士の VT、VV 反応	62
3.5.3	O 原子による VT 反応の影響	66
第 4 章	ガス流体のモデリング手法	71
4.1	1 次元のオイラー方程式	71
4.1.1	高次精度化 (2nd-order symmetric TVD scheme)	72
4.1.2	計算例—衝撃波管問題—	73
4.2	軸対称 3 次元モデル	76
第 5 章	ストリーマ放電の基礎特性	80
5.1	1 次ストリーマ	80
5.1.1	1 次ストリーマ進展時の電子密度と換算電界	80
5.1.2	電子衝突電離と光電離の役割	90
5.1.3	陰極降下領域の影響について	93
5.2	2 次ストリーマ	96
5.3	酸素濃度の影響	99
5.4	空気中の湿度の影響	101
5.5	放電発光のシミュレート手法	106
5.6	放電発光の比較例	108
第 6 章	ストリーマ放電による活性種の生成機構	113
6.1	荷電粒子の生成と消滅	113
6.2	O ラジカル	119
6.3	N ラジカル	127
6.4	OH ラジカル	133
第 7 章	放電エネルギーの遷移過程について	141
7.1	放電エネルギーの遷移過程	141

7.2	シミュレーションモデルについて	142
7.3	放電中のガス加熱について	144
7.3.1	放電進展に与える影響	144
7.3.2	ガス温度のシミュレーション結果と実験結果との比較	145
7.4	放電中のガス加熱機構	153
7.4.1	電子-分子間のエネルギー遷移	153
7.4.2	電子励起種のエネルギー緩和過程	154
第 8 章	放電パルス電圧がストリーマ放電に与える影響	160
8.1	ストリーマ放電と放電パルス電圧の関係	160
8.2	実験による観察・測定	161
8.2.1	実験装置	161
8.2.2	パルス波形の成形手法	162
8.2.3	放電発光の観察	163
8.3	シミュレーションによる解析	167
8.3.1	パルス電圧の立ち上がり速度が放電発光に与える影響について	167
8.3.2	パルス立ち上がり速度が 2 次ストリーマに与える影響	171
8.3.3	パルス電圧の立ち上がり速度がストリーマの直径、速度、電流に与える影響について	174
8.4	パルス立ち上がり速度がラジカル生成に与える影響	175
第 9 章	総括	180
付録 A	シミュレーションの高速化手法について	181
A.1	マルチコア CPU と GPU	181
A.2	ポアソン方程式の解法	181
A.3	プログラムコードの最適化 (チューニング)	182
A.4	計算速度の比較	183
A.4.1	計算例: 13mm ギャップ放電	183
A.4.2	計算例: 30 mm ギャップ放電	184
A.5	さらなる高速化のために: I. フル GPU 計算	185
A.6	さらなる高速化のために: II. 適応空間刻み	186
A.6.1	適応空間刻み法の概要	186
A.6.2	計算例	186
付録 B	V-V 反応、V-T 反応係数の算出方法	191
B.1	V-T 反応係数	191

B.2	V-V 反応係数	191
B.3	詳細つり合いの定理	192
付録 C	座標系の変換	193
付録 D	コイルのインダクタンスの計算	196
謝辞		213
研究業績		213

第1章 序論

1.1 ストリーマ放電とは

大気圧下で電極間に高電圧を印加すると、図1に示すようなフィラメント状(繊維状)の放電が発生する。これをストリーマ放電と呼び、大気圧プラズマの最も重要な基礎過程である。ストリーマ放電は、図1に示したような針対平板電極で形成される著しくゆがんだ電場配置のもとで発生し、放電電極間を高速で進展する。この時、放電電極間には大量の電子とイオンを生成され、これらが電場により加速されることで、周囲のガス分子と電離・付着・解離・励起などの反応が生じる。その結果、放電空間には様々なイオン、ラジカル(不対電子をもつ原子や分子)、励起種が生成される。これらの高反応性粒子を活性種と呼び、活性種の働きにより、ストリーマ放電では通常では考えられないような強い化学反応が発生する。さらに、ストリーマ放電は、低圧プラズマと比べて真空装置が不要、物質の連続処理可能であり、また高温プラズマに比べて、エネルギー効率が良いといった特徴を有する。そのため、ストリーマ放電は現在多くの産業分野で用いられている。例としては環境応用(環境汚染ガス処理、水処理)[2-6]、バイオ(殺菌、遺伝子操作)[7]、医療(がん治療、外科治療)[8]、材料(合成、加工)[9]、エネルギー(燃料着火、プラズマ補助燃焼)[10-12]、光源(ランプ、プラズマディスプレイ)[13]などがある。これらの応用研究は国内外で活発に進められているが、ストリーマ内の反応過程に対する知識は未だ不十分であり、技術開発は理論ではなく経験に頼らざるを得ないのが現状である。問題点を以下に挙げる。

- 各種プラズマ技術において重要な、活性種の反応過程が明らかになっていない。
- 活性種の計測には大規模な装置が必要なため、実験計測が十分に行えていない。
- 信頼できる大気圧ストリーマ放電のシミュレーションが開発されていない。

大気圧プラズマを社会で広く応用していくためには、技術開発効率の向上と、技術の安全性を担保するといった意味において、その物理機構の完全な解明が必要である。現在まで行われてきた大気圧プラズマに関する研究では、シミュレーションによるプラズマ反応過程の研究はいくつかあるものの、実際にシミュレーション結果と実測値を比較し、モデルの妥当性を証明した例はない。

1.2 ストリーマ放電の物理過程

ストリーマ放電の物理過程の概要について、図2を元に説明する。

- (a): ストリーマの成長段階

大気圧空気中において針対平板電極にパルス電圧を与えると針先端が著しく不均一な

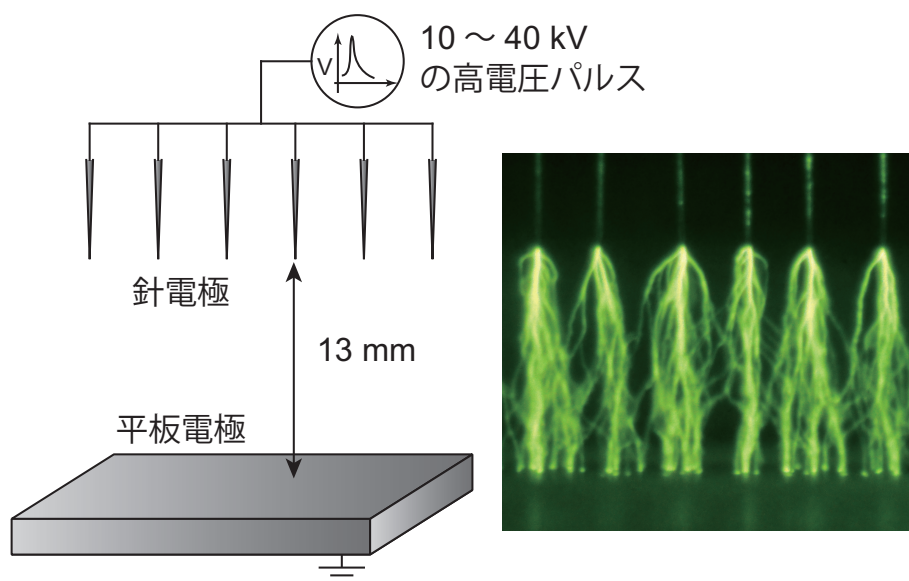


図1 ストリーマ放電。窒素ガス雰囲気中。

電界が発生する。この電界により、電極間に存在する偶存電子や負イオンからの離脱で発生した初期電子が電界により針電極の方に加速される。電子は周囲にある原子・分子に衝突し、新たな電子が衝突電離作用により発生する。そのため針電極に近づくにつれてなだれ現象により電子の数は増倍しながら、電子群は針電極に入っていく。このとき、電子が針電極側へと輸送されることで電子とイオンの空間分布に偏りが生じ、空間電荷電界が形成される。この空間電荷電界が外部電界と同程度の大きさとなると、陰極へ向かってストリーマが進展し始める (Meek の条件) [14]。

- (b): ストリーマ放電の進展段階

新たな電離を発生させながら進展するストリーマの先端をストリーマヘッドといい、ストリーマヘッドは取り残された正イオンが強い空間電荷電界を形成する空間である。ここへ光電離、または光電子放出によって電子が供給されるとさらにストリーマが進展する。ストリーマヘッドは高電界であるため、様々な励起種、イオン、ラジカル (N, O, OH, O⁻, N⁺, N₂(A) など) が生成されることになる。この高電界領域が平板側に進展していくことによって放電領域全体に様々な粒子種を生成することになる。

- (c)~(d): 1次ストリーマの消滅と、2次ストリーマの進展

ストリーマヘッドが陰極に近づくと、陰極前面で陰極降下領域を形成して電界は上昇する。その後、ストリーマヘッドは消滅し、放電空間全体で電界の再分配が行われる。このストリーマヘッドが消滅するまでの現象を、1次ストリーマという。1次ストリーマの消滅後、陽極に高電界が印加され続けていると、陽極側から電界がやや高い領域

表1 ストリーマの特性 (ギャップ長 1~10cm) [15]

ストリーマ直径	100 μm ~ 数 mm
ストリーマ長	数 mm~ 数 cm
電界 (ストリーマヘッド)	~240kV/cm(1000Td)
電界 (ストリーマチャネル)	~5kV/cm
電子密度	10 ¹⁴ /cm ³
電子エネルギー (1次ストリーマ)	5~10 eV
電子エネルギー (2次ストリーマ)	1~2 eV
速度	10 ⁵ ~10 ⁶ m/s

が陰極に向かい進展してくる。これが2次ストリーマである。2次ストリーマが進展する長さは陽極に印加されている電圧の大きさで決まる。

● (d)~(e): ストリーマ放電からスパーク放電への移行

陽極に過電圧を印加し、2次ストリーマが平板に達すると、放電空間中に断続的に電流が流れることになる。この電流により放電空間中ではジュール加熱が発生し、ガスの加熱が生じる。ガスの加熱が生じることにより、放電空間中の換算電界 (E/n)^{*1}が増加し、さらに加熱が進むといった正のフィードバック現象が生じる。この正のフィードバック現象による放電空間は熱化され、スパーク放電やアーク放電といった熱平衡状態に移行し、さらに大きな電流が流れることになる。

ストリーマの諸特性を表1示す。ストリーマヘッドの後方に残された準中性なプラズマ領域をストリーマチャネルという。ストリーマヘッドの部分は直径が約200 μm で厚さが約20 μm のディスク状であると考えられているが、その形状は周辺の気体に依存する部分が大きいと考えられている。ストリーマヘッドの進展速度は約10⁵~10⁶m/sであり、数cm程度のギャップを有する電極では数10~100ns程度で平板電極まで到達することになる [15]。

ストリーマヘッドでは電離の他に解離、励起によりラジカルの生成や光の発生が生じている。通常、我々が目視により観測している放電による発光はこの部分の時間的、空間的な変化を時間的に積分して試していることになる。空気中での放電の場合、発光は窒素分子の発光が主で、酸素からの発光も検出されている。ストリーマの諸特性については第5章においてさらに詳しく述べる。

*1 換算電界 (E/n): 電子が分子と1回衝突する間に得られる電界エネルギーに比例する値。 E は電界で、 n はガス密度である。例えば低圧下(低ガス密度下)では、電子は分子との衝突回数が減るためにエネルギーを失いにくくなり、高いエネルギーを持つようになる。別名タウンゼント電界ともいう。

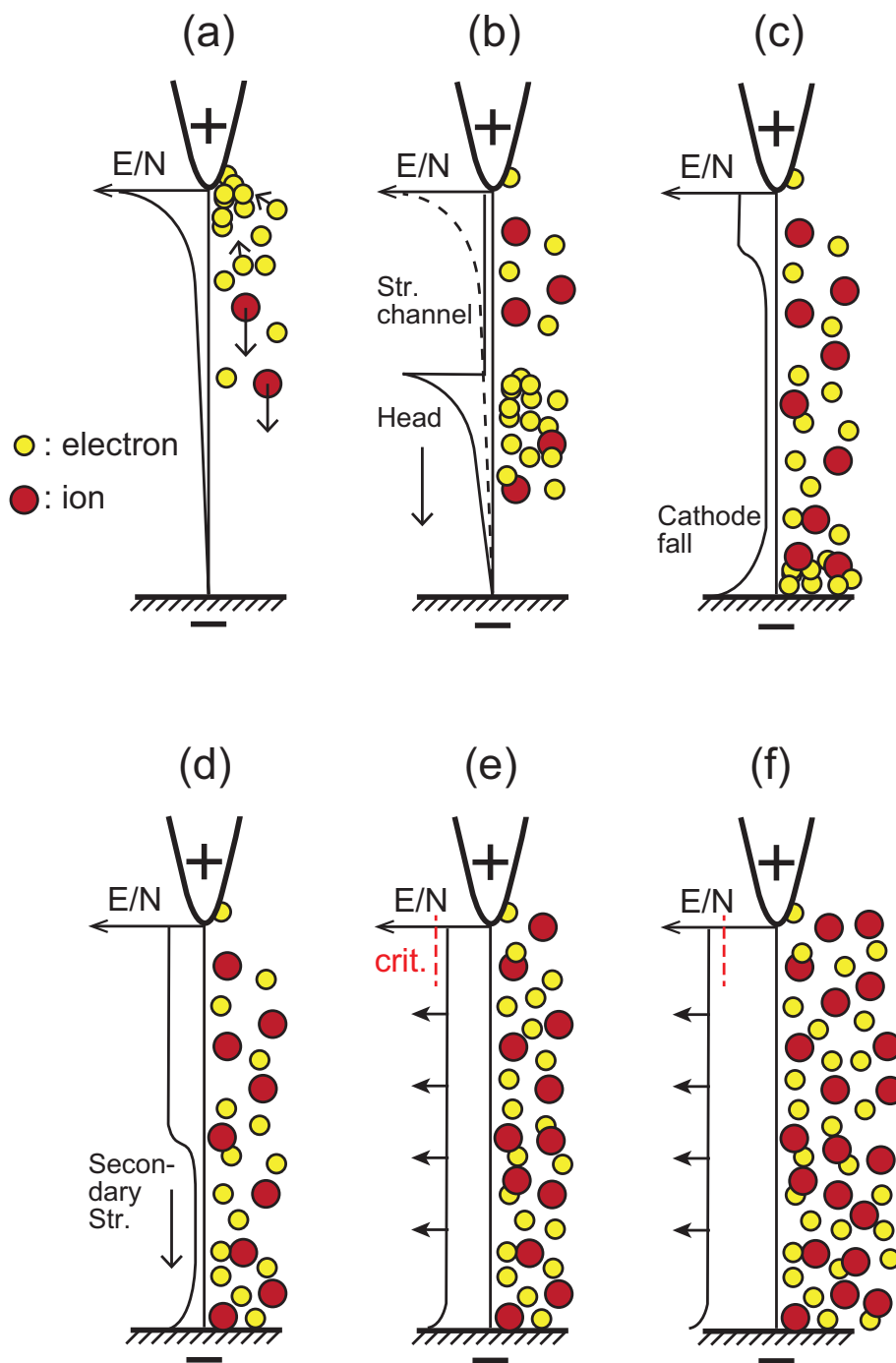


図2 ストリーマ理論

1.3 ストリーマ放電シミュレーションの概要

大気圧プラズマのシミュレーションで使用されるモデルは大別して2通りある。1つは放電プラズマ内の電子や各イオンの個々の運動に基づく粒子モデルである。このモデルでは、空間の電磁界をマクスウェル方程式で計算しながら、個々の荷電粒子の動きを運動方程式で、確率論的に決定される粒子衝突をモンテカルロ法 [16] で追跡する。この方法では荷電粒子の運動が忠実に再現されるが、密度が $10^{12} \sim 10^{16} \text{ cm}^{-3}$ にも及ぶプラズマ中の前荷電粒子を追跡するには莫大な計算コストを要する。実際には重みづけをした少ない数の荷電粒子の運動を追跡するのだが、ストリーマ放電のような局所的かつ急峻に場が変化する現象を、少ない粒子数で再現することは困難である。また粒子モデルでは、平均自由時間よりも十分に短い時間刻みで計算を進めなければならないが、大気圧下でこれを実現するには莫大な計算コストがかかる [17]。これらの理由から、粒子法は圧力の小さい（考慮する粒子数が比較的少ない）プラズマのシミュレーションに良く用いられているが、大気圧プラズマのシミュレーションにおいて、粒子モデルは計算コストの面から現実的ではない。

もう1つのモデルは、粒子の集団的な流れに着目した流体モデルである。このモデルでは、電子やイオン等の放電構成粒子に対する連続の式を、ポアソン方程式を連立し、これらを数値解析することによってストリーマをシミュレートする。流体モデルを用いたストリーマ放電のシミュレーションは、1960年代における1次元モデルにはじまり [18]、70年代前半には準2次元モデル [19]、70年代後半からは2次元モデルへと発展してきている [20]。それ以降、2次元の円柱座標を用いたストリーマ放電シミュレーションは多くの研究者によって取り組まれており [21–23]、現在ではスーパーコンピュータ等を用いて3次元モデルにおける研究も行われている [24, 25]。さらに、近年では粒子モデルを組み合わせたハイブリッドモデルの開発が進んでいる [26]。

このように、大気圧ストリーマ放電のモデリングは多くの研究者によって取り組まれているが、そのモデルの妥当性については未だ明らかにされていない。信頼のできる放電モデルを確立するために、実測値とシミュレーション結果を比較し、モデルの妥当性について検証していくことは必要不可欠である。

1.4 シミュレーションの手順

図3に、ストリーマ放電シミュレーションを行う際の手順を示す。本稿では基本的に、図3に示した各項目についての説明を行う。シミュレーションを行うに当たり、一番初めに行うことは、シミュレーションの条件を正確に把握することである。この条件には、電極形状やガス組成、印加電圧波形などが含まれる。理想的には実験結果と全く同じ条件でシミュレーションが行えるのが良いが、現実的にはそれは困難なことが多い。例えば、大気圧プラズマを用いたガス処理は、円筒電極や複数本の針対平板電極を用いて行われることが多いが、

それらをシミュレーション上で模擬することは、計算コストの面から考えて非現実的である。そのため、実際のストリーマ放電シミュレーションでは、平板-平板電極、もしくは針対平板電極のような、シンプルな電極形状を条件として設定することが多い。逆に言うと、シミュレーション結果と実験結果の比較をしたいのであれば、実験条件を出来るだけシンプルにし、シミュレーションに合わせる必要がある。

条件を設定したのちは、計算格子点や時間刻み幅を設定し、各種変数の離散化を行う。離散化の手法には、全ての問題に対して万能な方法はなく、対象としている問題の特性を把握したうえで個別に設定しなければならない。本稿では、針対平板電極におけるストリーマ放電に特化した離散化の手法を、第2章にて述べる。

条件が整えば、いよいよシミュレーションの開始である。ストリーマ放電シミュレーションでは、基本的には後述する連続の式と、電位に対するポアソン方程式を連立して繰り返し解いていくことになる。1発のストリーマ放電をシミュレートするのに対し、数10万回も計算を繰り返すため、1回の計算あたりの解の精度や計算の安定性が、最終的な結果に大きな影響を及ぼす恐れがある。本稿では第2章において、ストリーマ放電シミュレーションに必要な各種方程式の解法について述べる。

ストリーマ放電シミュレーションに成功したのちは、その解を評価する必要がある。シミュレーションで得られたデータは、実験結果との比較を行う前に、いくつかの数値的な処理を施す必要がある。本稿第5章、第6章においては、放電発光とラジカル密度に対して、実験結果とシミュレーション結果を比較するための手法について示す。また、実際に13 mmギャップの針対平板電極における大気圧ストリーマ放電をシミュレートし、同条件で行った実験の結果と比較した例について示す。さらにA.6.2では、ストリーマ放電シミュレーションにおける膨大な計算コストを、削減するための方法について示す。

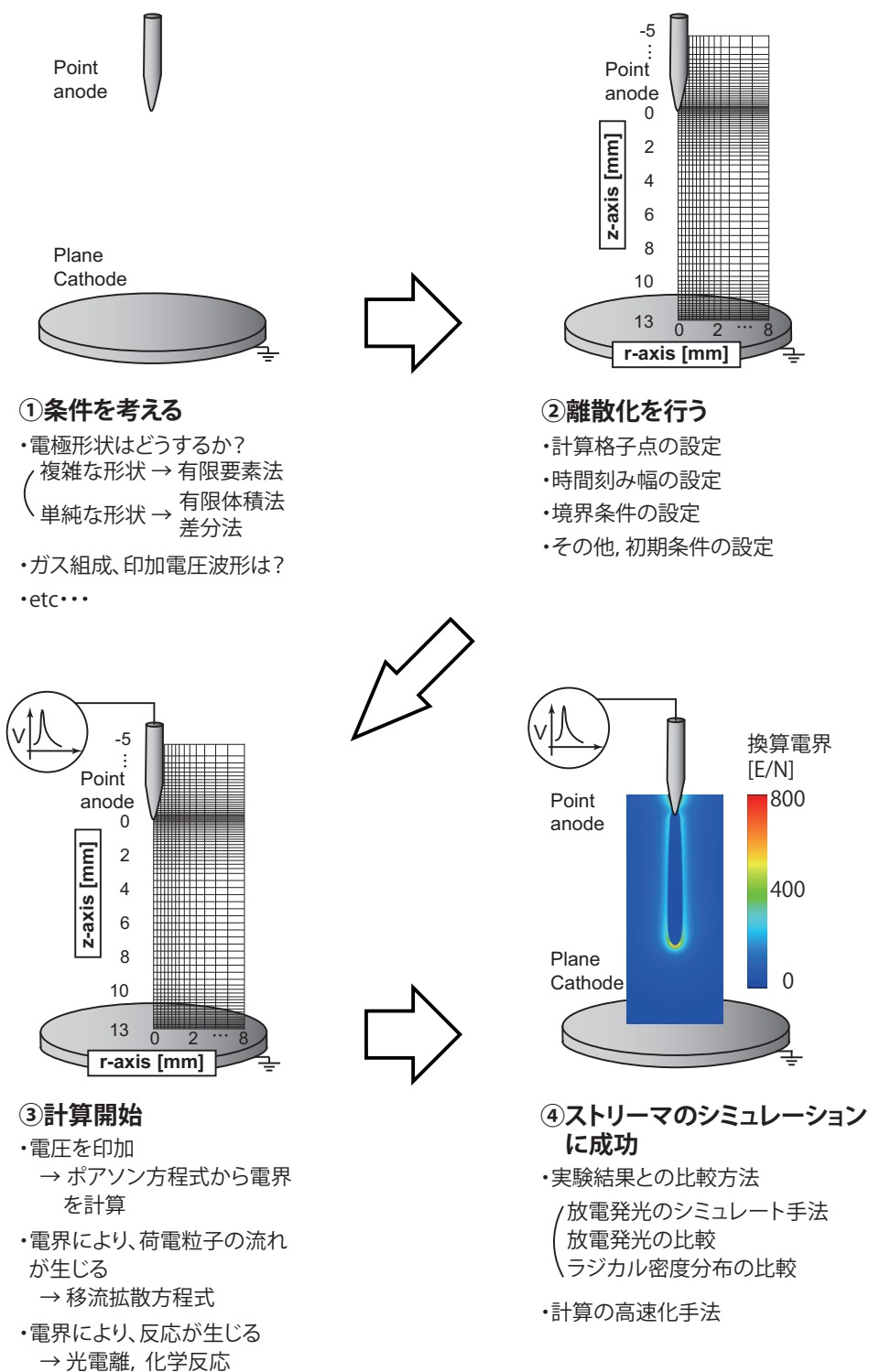


図3 ストリーマ放電シミュレーションの手順 (著書 [27] に掲載)

1.5 本論文の目的と構成

本研究では実験と理論の両面から大気圧プラズマの反応機構解明に取り組み、実験結果に裏打ちされた世界初の大気圧プラズマシミュレーションを開発することを目的とする。このシミュレーションが完成すると、技術開発の大幅な効率化が期待でき、また技術の安全性の担保も可能となる。例えば医療応用としては、本シミュレーションを用いて各種医療に適したプラズマを容易に設計することが出来、止血や癌治療等の医療技術の性能を、著しく向上させることが出来る。また、大気圧プラズマを用いた環境改善技術や太陽電池の研究がされているが、プラズマを自由に制御出来るようになれば、このような技術の実現可能性が大きく高まることになる。

このような目的のもと、本論文の以下のように構成されている。

第2章: 放電のモデリング手法

ストリーマ放電をシミュレートするに際して重要な支配方程式の解法と、光電離計算の手法について述べる。針対平板電極によるストリーマ放電をシミュレートする際に最適な計算格子点の配置や、時間刻み幅、境界条件の決定手法について記す。

第3章: 化学反応のモデリング手法

化学反応をモデリングする際の基本的な考え方と、本シミュレーションで実際に用いた反応式とその反応係数について示す。

第4章: ガス流体のモデリング手法

ストリーマ放電によるガス加熱現象をシミュレートするのに最適な圧縮性非粘性流体のモデリング手法について述べる。

第5章: ストリーマ放電の基礎特性

ストリーマ放電シミュレーションを行い、得られた結果から電界や電子密度といったストリーマ放電の基礎特性についての考察を行う。また、放電発光をシミュレートして実際の実験結果との比較を行うことにより、シミュレート結果の妥当性の検討を行う。

第6章: ストリーマ放電による活性種の生成機構

プラズマ応用技術で重要な活性種の生成機構についてのシミュレーションを行う。実際に得られた実験計測結果と、シミュレーション結果との比較を行いながらシミュレーションモデルの改良を行い、結果の精度を向上させることを目的とする。

第7章: 放電エネルギーの遷移過程について

シミュレーション結果を元に、エネルギーの観点から、ストリーマ放電に関する考察を行う。分子の内部エネルギーの遷移まで詳細にモデリングを行い、放電空間に入力されたエネルギーが、衝突や放射といった過程を通して拡散していく様子をシミュレートする。

第 8 章: 放電パルス電圧がストリーマ放電に与える影響

シミュレーションを用いて、活性種の生成に最適な放電パルス電圧の設計を行う。特に放電パルス電圧の立ち上がり速度に着目して実験とシミュレーションを行い、放電パルス電圧波形と活性種生成の関係についての議論を行う。

第 9 章: 総括

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 放電のモデリング手法

2.1 支配方程式

本稿では、軸対称2次元座標において、流体近似モデルを用いた大気圧ストリーマ放電モデルを用いる。さらに、本稿で用いる方法は、局所電界近似の考えに基づき(2.2項を参照)、荷電粒子の流れは電界のみによって律速されると仮定する。すなわち、荷電粒子の運動量やエネルギーの交換は考慮しない。本モデルの支配方程式は以下ようになる。

$$\frac{\partial n_s}{\partial t} + \text{div}(n_s \mathbf{v}_s(E/N)) = S_s(E/N), \quad s = e, p, n \quad (2.1)$$

$$n_e \mathbf{v}_e(E/N) = n_e \mu_e(E/N) \mathbf{E} - D_e(E/N) \text{grad}(n_e), \quad (2.2)$$

$$n_p \mathbf{v}_p(E/N) = n_p \mu_p(E/N) \mathbf{E}, \quad (2.3)$$

$$n_n \mathbf{v}_n(E/N) = n_n \mu_n(E/N) \mathbf{E}, \quad (2.4)$$

$$\nabla^2 \phi = -\frac{e}{\varepsilon_0} (n_p - n_e - n_n), \quad (2.5)$$

$$\mathbf{E} = -\nabla \phi, \quad (2.6)$$

ここで、 n_s は数密度、 E は電界、 N は気体の分子数密度、 $v_s(E/N)$ は移動速度、 $S_s(E/N)$ は生成消滅項、 μ_s は移動度、 D_e は電子の拡散係数、 ϕ は電位、 e は電荷素量、 ε_0 は誘電率を示す。添え字 e は電子を、 p, m は正イオン、負イオンを示している。なお、生成消滅項 $S_s(E/N)$ には、光電離反応や、衝突電離、付着、再結合などといった化学反応が含まれる。上記式(2.1)を連続の式(2.1)、式(2.6)をポアソン方程式という。電位 ϕ と電界 E は式(2.6)によって関連付けられる。上記式を以下に簡単に説明する。(2.1)より、荷電粒子密度の時間変化 $\frac{\partial n_s}{\partial t}$ は、ある空間に流入、流出する粒子数 $\text{div}(n_s \mathbf{v}_s(E/N))$ と、化学反応により新たに生成、もしくは消滅される粒子数 $S_s(E/N)$ によって決まる。また、粒子の流入出項 $\text{div}(n_s \mathbf{v}_s(E/N))$ と、生成・消滅項 $S_s(E/N)$ の値は、換算電界 E/N によって決まる。その換算電界 E/N は、荷電粒子の空間分布を、方程式(2.6)、(2.6)を用いて解くことにより決まる。したがって、上記連続の式(2.1)と、方程式(2.6)、(2.6)を繰り返し解くことにより、荷電粒子の動きを追跡することが出来る。

本稿では放電が発生している時間(数100 ns)と、その後数 μs 間の化学反応を計算する。この短い時間(数 μs)では中性粒子は静的であると仮定する。中性粒子の加熱による化学反応率の変化や、粒子拡散現象を考慮するには、以上の方程式に加えて各種中性粒子に対するナビエーストークス方程式を解かなくてはならない。その詳しい手法に関しては文献[28]に詳しく述べられてある。また、荷電粒子の運動量やエネルギー交換までを考慮したモデルは文献[29]に詳しい。

次節からは方程式(2.1)~(2.6)の具体的な解法について述べる。

2.2 電子輸送係数の算出

2.2.1 局所電界近似

連続の式 (2.1) の解析には、初期条件や境界条件の他に、生成消滅項 $S_s(E/N)$ や、移動度 μ_s 、拡散係数 D_e の値が既知であることが前提条件である。これらの情報は、電子の速度分布関数を解析することにより、得ることができる。これら電子の速度分布関数から得られる各種情報を、電子輸送係数という。近似流体モデルのように、荷電粒子の集団を流体と仮定する方法では、荷電粒子の個々の動きを解析してその速度分布を決定することが出来ない。そのため、電界の変化をいかに電子速度分布に反映させるかが問題となってくる。そのような問題に対し、一般的に用いられるのが局所電界近似という手法である。局所電界近似とは、粒子の速度分布関数が、放電空間各点の電界と瞬時に平衡すると仮定する方法である [30]。図4に示すように、ある電界 E_1 から E_2 に急激に変化する際に、荷電粒子はその電界の変化に引きずられるように v_1 から v_2 へとドリフト速度を変えるが、その緩和時間が、局所電界近似が成り立つかどうかを判断する指標となる。大気圧空気中では、その緩和時間は、 10^{-10} s 程度であることが知られている。これは放電現象 (数 ns~ 数 μ s) に対して十分に速く、電子は電界の変化を十分に追従出来る。したがって、大気圧空気中においては、局所電界近似法は有効な仮定であると考えられている。

2.2.2 ボルツマン方程式

局所電界近似のもと、ボルツマン方程式を解くことにより、各種電子輸送係数と換算電界 E/N を結びつけることが出来る。ここでストリーマ放電シミュレーションにおけるボルツマン方程式の役割を簡単に述べる。ボルツマン方程式とは、流体、もしくは気体中の粒子の速度分布関数の振る舞いを記述する方程式である。ストリーマ放電シミュレーションにおいては、ボルツマン方程式は電子の速度分布関数を決定するために用いられる。電子は気体を構成する原子や分子を電離して放電の進展・形成・維持に寄与するほか、励起原子・分子の生成、分子の解離によるラジカルの生成、正イオンとの再結合など、放電の性質を決定する重要な過程に関与している。したがって、放電中の電子の性質を知ることは、放電の解析や予測を行う上で非常に重要である [30]。放電中の電子は、電界による力と、原子・分子との衝突による力を受けて運動する。その衝突には大きく分けて弾性衝突と非弾性衝突があり、非弾性衝突には励起、電離、電子付着などの様々な種類の衝突が存在する。これらの衝突を考慮してボルツマン方程式を解くことにより、電子の速度分布関数が決定され、その速度分布関数を元に、電子のドリフト速度や電子衝突反応の反応係数といった様々な電子輸送係数を算出することができる。ボルツマン方程式の解のソルバーとしては、フリーソフトウェアである Bolsig+ が有名である [31,32]。Bolsig+ では、各種電子輸送係数を、換算電界の関数として出力できるようになっている。したがって、予め Bolsig+ を用いて、各種電子輸送

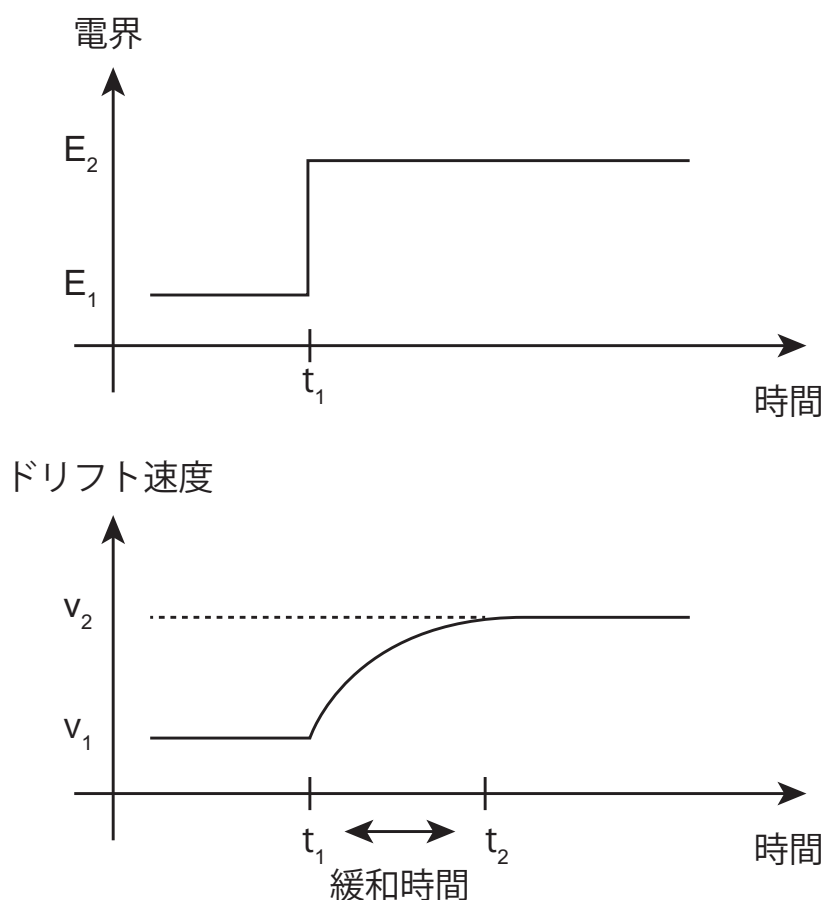


図4 電界の変化に対する電子輸送係数の変化

係数 ($S_s(E/N)$, μ_s , D_e 等) と、換算電界 E/N の対応表を作成しておき、シミュレーション中でその値を参照するようにすれば、シミュレーション中で逐一ボルツマン方程式を解く手間が省略できる。

Bolsig+ [33] を用いてボルツマン方程式を解き、電子の輸送係数を算出する方法について述べる。まずガス構成分子の反応断面積を用意する。加湿空気中での放電を考慮したい場合は、窒素、酸素、水分子に関する反応断面積が必要である。例として、図5に振動励起分子の反応断面積について示す。これらの反応断面積は PHELPS database [32] から得ることが出来る。図5ではそれぞれの反応断面積についてガス構成比をかけて示してあるが、ガス構成比については Bolsig+ の中で入力パラメータとして指定することが出来、PHELPS database から得られた生データを加工する必要はない。

図6には実際に計算した窒素の振動励起分子の反応係数について示す。振動準位が $v = 1$ から $v = 8$ まで増加するに従い、反応の閾値が増加しているのがわかる。 $v = 1$ は反応の閾値が数 eV 程と低く、その反応係数も大きいため、低電界でも多くの反応が生じる。一方で

$v = 8$ は反応の閾値が数 10Td 程であるため、反応は 1 次ストリーマヘッド (≈ 800 Td) や 2 次ストリーマ中 (≈ 110 Td) といった高電界領域でのみ生じると考えられる。このように、電子衝突反応の反応係数は、それぞれの反応断面積により大きく特徴が異なる。また、ガス組成により電子の速度分布関数も変化するため、電子衝突反応の反応係数はガス組成の影響も大きく受けることになる。

また Bolsig+ を用いると平均電子エネルギーや、ドリフト速度といったシミュレーションに必要な情報も得られる。図 7 に平均電子エネルギーの換算電界依存性について示す。電子の速度分布関数から平均電子エネルギーを算出する方法に関しては、文献 [31] に詳細が記されている。また図 8 には電子のドリフト速度を示す。これらのグラフより、1 次ストリーマヘッド ($E/N \approx 800$ Td) では、電子の平均エネルギーは 14 eV 程。電子のドリフト速度は 5.7×10^5 m/s 程であることがわかる。また 2 次ストリーマ中 ($E/N \approx 110$ Td) では、電子の平均エネルギーは 3.0 eV 程、電子のドリフト速度は 1.3×10^5 m/s 程であることが分かる。電子のドリフト速度は連続の式 (2.1) を解くのに欠かせない情報である。また、平均電子エネルギーは、荷電粒子の再結合反応の反応係数を算出される際に用いられることもある (第 3.3 節参照)。

さらに、電子エネルギー分布関数からは、電子衝突反応による電子のエネルギー損失率も算出することが出来る。図 9 には、電子が、弾性衝突と非弾性衝突により失うエネルギーの換算電界依存性について示す。大気圧空気中においては、電子は主に非弾性衝突によってエネルギーを失っていることがわかる。図 10 には、反応ごとにおける電子のエネルギー損失割合の換算電界依存性を示す。 $E/N < 1$ では弾性衝突と回転励起反応により電子はそのエネルギーを失うが、 $1 < E/N < 100$ の範囲では、その電子が電界から得たエネルギーのほとんどを振動励起分子の生成に使われていることが分かる。 $E/N > 100$ では電子励起反応や電離反応で多くのエネルギーが消費される。放電中の加熱や、放電エネルギーの緩和過程を解析する際には、これらのデータが有効となる。

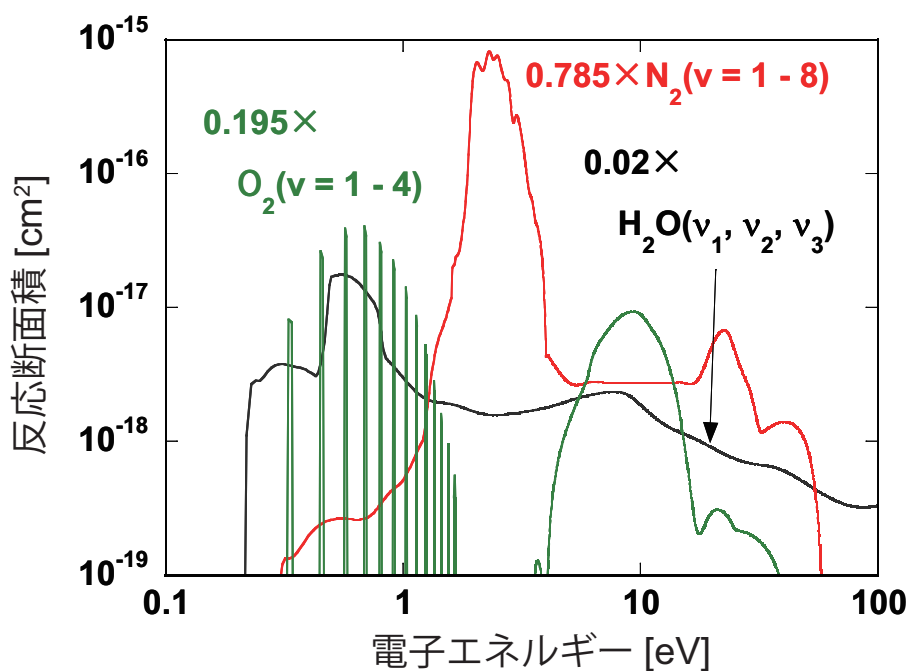


図5 各分子の振動励起状態の反応断面積。加湿空气中 ($\text{H}_2\text{O}(2\%) / \text{O}_2(19.5\%) / \text{N}_2$) を想定し、各断面積にそれぞれのガス構成比をかけて示してある。

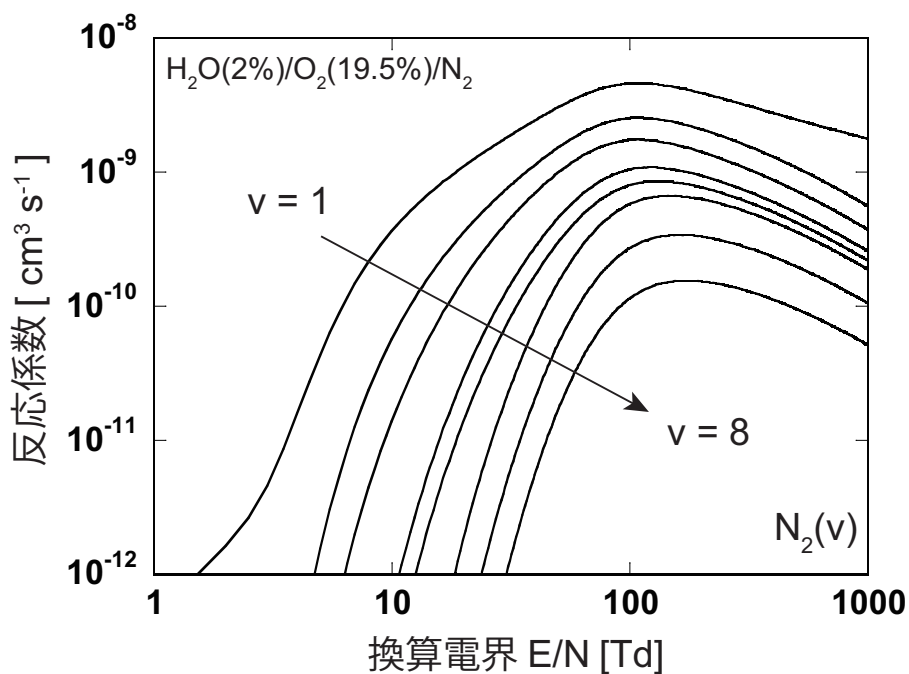


図6 窒素の振動励起分子の反応係数。加湿空气中 ($\text{H}_2\text{O}(2\%) / \text{O}_2(19.5\%) / \text{N}_2$)。

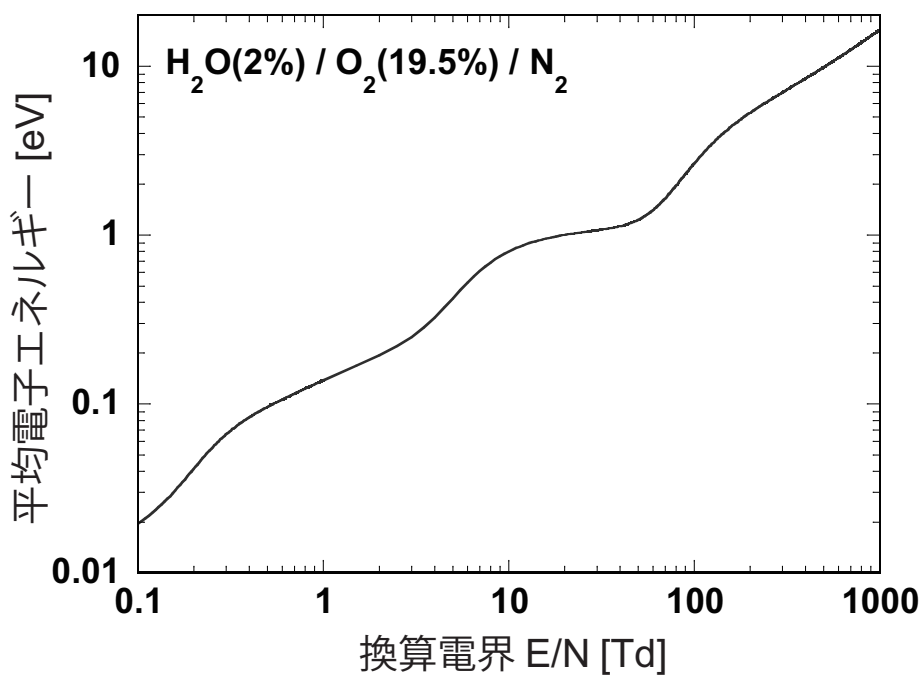


図7 平均電子エネルギー。加湿空気中 ($\text{H}_2\text{O}(2\%) / \text{O}_2(19.5\%) / \text{N}_2$)。

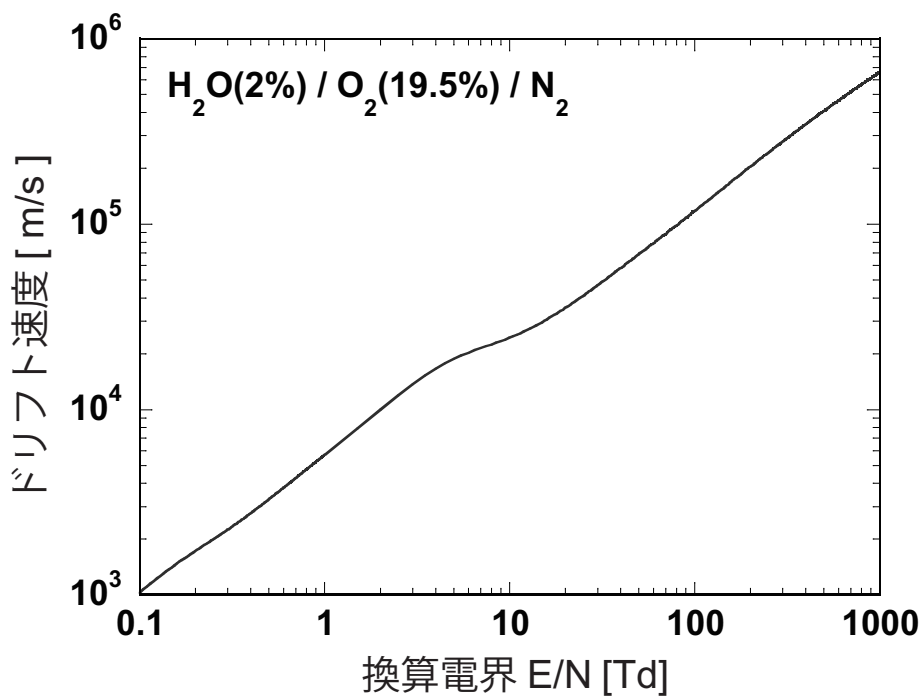


図8 電子のドリフト速度。加湿空気中 ($\text{H}_2\text{O}(2\%) / \text{O}_2(19.5\%) / \text{N}_2$)。

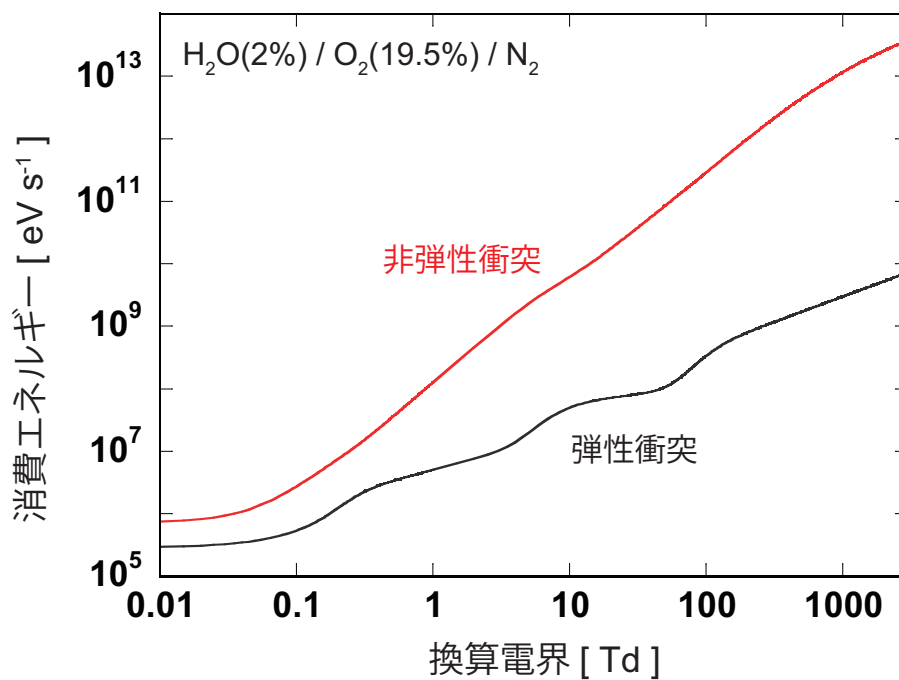


図9 電子の弾性衝突と非弾性衝突によるエネルギー損失率の換算電界依存性。加湿空气中 ($\text{H}_2\text{O}(2\%)/\text{O}_2(19.5\%)/\text{N}_2$)。

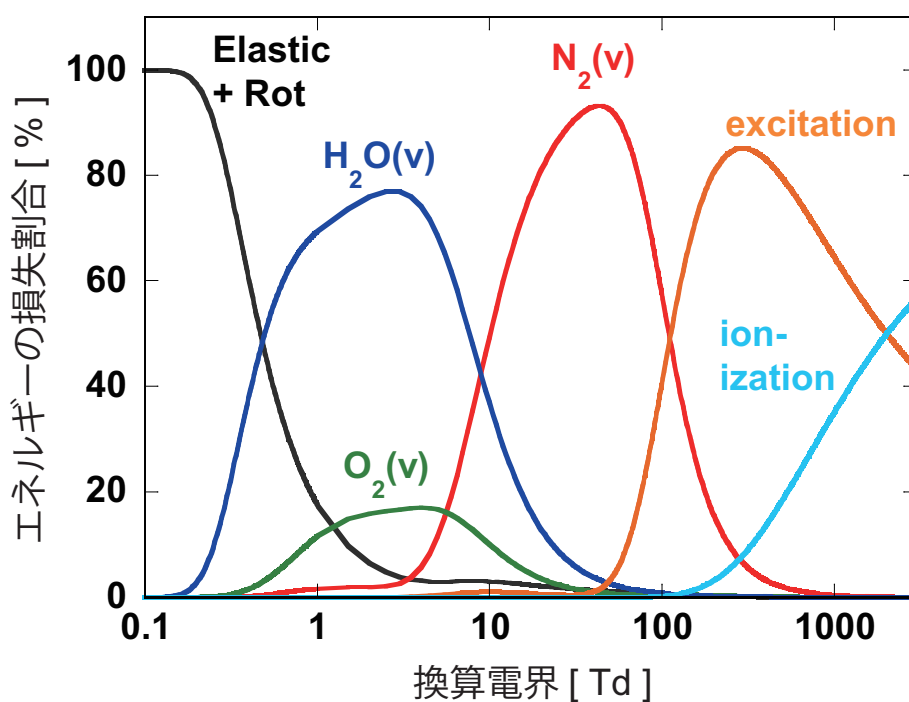


図10 電子衝突によるエネルギー損失割合の換算電界依存性。加湿空气中 ($\text{H}_2\text{O}(2\%)/\text{O}_2(19.5\%)/\text{N}_2$)。

2.3 連続の式の数値解法

2.3.1 ストリーマ放電シミュレーションにおける連続の式

電子、イオンなどの荷電粒子に対する連続の式の解析から、放電場の空間電荷密度が得られる。この空間電荷密度は電界計算、輸送係数計算を通して再び連続の式に用いられるため、その解の精度は放電進展を大きく左右し、極端な場合には計算を不安定に陥れる [30]。特に、ストリーマヘッドでは急激な電界勾配が発生するために、精度の高い解析法が望まれる。差分法でこれを表現する場合には数値拡散と数値的に発生する波を同時に抑える必要がある。一般に空間方向に低次の差分スキームを用いると数値拡散が効きすぎてしまい、本来は保存されるべき物理量の空間プロファイルが維持できない。一方、高次のスキームを用いると数値的な波が生じ、物理的に意味のない振動が生じる。このような問題を解決するような差分方法はプラズマ物理学の分野において比較的以前から研究がなされており、その代表的な方法がフラックス修正法、略して FCT 法 [34] と呼ばれる方法である。FCT 法は 1973 年に Boris and Book [35] によって始めて提案され、Zalesak [34] によって一般的表現が与えられたが、現在では FCT 法というと通常は Zalesak の方法のことを指している。その後、流束制限関数を用いた空間高次精度化による方法が良く用いられるようになり、報告 [36] では FCT 法を有限要素法に適用した方法と、流束制限関数を用いた空間高次精度化による方法において大気圧空気中における針対平板放電のシミュレーションを行い、その精度や計算コストの比較を行っている。

本節ではまずはじめに数値流体力学の基礎について述べた後、Zalesak の提案した 2 次元の FCT 法と、流束制限関数を用いた高次精度化の方法を紹介し、両者の精度比較を比較を行う。

2.3.2 流れの解析の基礎

大気圧プラズマのシミュレーションでは荷電粒子の動きを密度連続の式によって追跡する。なお、この章は文献 [1, 37, 38] での議論に基づいている。これらの文献は流体に不慣れた人にもわかりやすく解説されてあるため、参考にしていただきたい。

流れの基礎方程式は単位体積当たりの質量、運動量、エネルギー等の保存式から構成される。図 11 において、検査体積 V における質量の時間変化 $\int_V \frac{\partial \rho}{\partial t} dV$ 、は、表面を通しての流出 $\mathbf{n} \cdot (\rho \mathbf{v})$ の表面積分と、内部での湧き出し q の体積積分より

$$\int_V \frac{\partial \rho}{\partial t} dV = - \int_S \mathbf{n} \cdot (\rho \mathbf{v}) dS + \int_V q dV \quad (2.7)$$

のように表される。ガウスの定理より、

$$\int_V \left\{ \frac{\partial \rho}{\partial t} + \nabla \cdot (\rho \mathbf{v}) - q \right\} dV = 0 \quad (2.8)$$

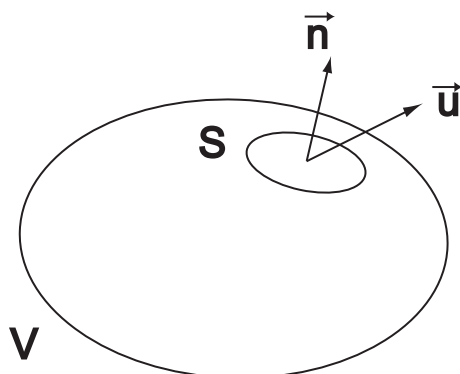


図 11 検査体積

これが任意の検査体積で成立しなければならないため、以下の式が成立する。

$$\frac{\partial \rho}{\partial t} + \nabla \cdot (\rho \mathbf{u}) = q \quad (2.9)$$

この偏微分方程式は特殊な場合を除いて解析的な解を得ることは出来ない。そこで、式(2.9)を時間と空間に対して小領域で分割し、代数方程式で近似する。この手法を離散化という。実験精度が使用する実験装置の性能に依存するように、数値解は離散化の特性に依存する。離散化により生じる誤差はより厳密な補間や近似によって低減することが可能であるが、このことは計算コストの増大をもたらす。よって両者の妥協が必要となる。いかにして計算コストを軽減し、より現実的な解を得るかが CFD(Computational Fluid dynamics) の課題である。数値解析法の構成要素を以下に挙げる [37]。

- 数学的モデルの選択 (圧縮性か非圧縮性か、粘性か非粘性か、層流か乱流か、2次元か3次元か)
- 離散化の方法 (差分法、有限体積法、有限要素法、スペクトル法、境界要素法など)
- 座標と基底ベクトル系の選択 (デカルト、円筒、極座標等。ベクトル、テンソルの共変、反変成分等)
- 計算格子の選択 (構造格子、ブロック構造格子、非構造格子)
- 有限近似法の選択 (差分法では格子点における導関数の近似、有限体積法では面積分と体積積分の近似など)

本稿においては前述したとおり、荷電粒子に関しては局所電界近似を用いた平衡モデルを仮定しているため、運動量、エネルギーの保存は考慮せず、質量に関する連続の式を解くことになる。中性粒子の解析では運動量、エネルギーの保存も考慮するがそれは第4章で述べる。また、今回対象とする流体は、電子流体、正イオン流体、負イオン流体、中性粒子流

体となるため、4流体の混合モデルということになる。

次章において本シミュレーションに用いた有限体積法とスタaggerド格子について詳しく述べる。

2.3.3 有限体積法

有限体積法 (finite volume method、以下、FVM) は保存方程式の積分形から導出される。まず解析領域を格子によって有限の小さな検査体積 (コントロールボリューム: 以下 CV) に分割する (図 12 参照)。その格子は差分法とは異なり計算点ではなく CV の境界を定義している。よって格子は必ずしも座標系に関係付けられなくてもよい。ここで式 (2.9) をデカルト座標系における x 方向に関しての 1 次元方程式と考え、CV における密度 ρ の平均を $\bar{\rho}$ と定めると、

$$\bar{\rho} = \frac{1}{\Delta x} \int_{x_{i-1/2}}^{x_{i+1/2}} \rho(x, t) dx \quad (2.10)$$

この式を方程式 (2.9) に適用すると、(簡単のため湧き出し $q = 0$ とする)

$$\frac{\partial}{\partial t} \bar{\rho}_i = -\frac{1}{\Delta x} [f(x_{i+1/2}, t) - f(x_{i-1/2}, t)], \quad (2.11)$$

ここで、 $f(x_{i+1/2}, t)$ は CV の境界における流束 ($= \rho_{i+1/2} u_{i+1/2}$) を定義している。

さらに時間方向に対しての微小変化を $\Delta t = t^{k+1} - t^k$ とし、方程式 (2.11) を時間で積分すると、

$$\bar{\rho}_i^{k+1} = \bar{\rho}_i^k - \frac{1}{\Delta x_i} \left[\int_{t^k}^{t^{k+1}} f(x_{i+1/2}, t) dt - \int_{t^k}^{t^{k+1}} f(x_{i-1/2}, t) dt \right] \quad (2.12)$$

$\bar{\rho}_i^{k+1}$ は次の時間ステップにおける CV 中の平均密度を表していることになる。

さらに $\Phi(x_{i+1/2}, t^{k+1})$ を以下のように定義すると、

$$\Phi(x_{i+1/2}, t^{k+1}) = \int_{t^k}^{t^{k+1}} f(x_{i+1/2}, t) dt. \quad (2.13)$$

方程式 (2.12) は以下のようにあらわされる。

$$\bar{\rho}_i^{k+1} = \bar{\rho}_i^k - \frac{1}{\Delta x_i} \left[\Phi(x_{i+1/2}, t^{k+1}) - \Phi(x_{i-1/2}, t^{k+1}) \right] \quad (2.14)$$

積分方程式 (2.14) は全体の解析領域にもそれぞれの CV にも同様に定義される。2つの CV の境界における面積分が同じ値を持つ限り自動的に保存的となり、全ての CV の方程式を足し合わせると全体の保存方程式を得る。したがって全体的な保存性を満足し、これはこの手法の重要な利点となっている。

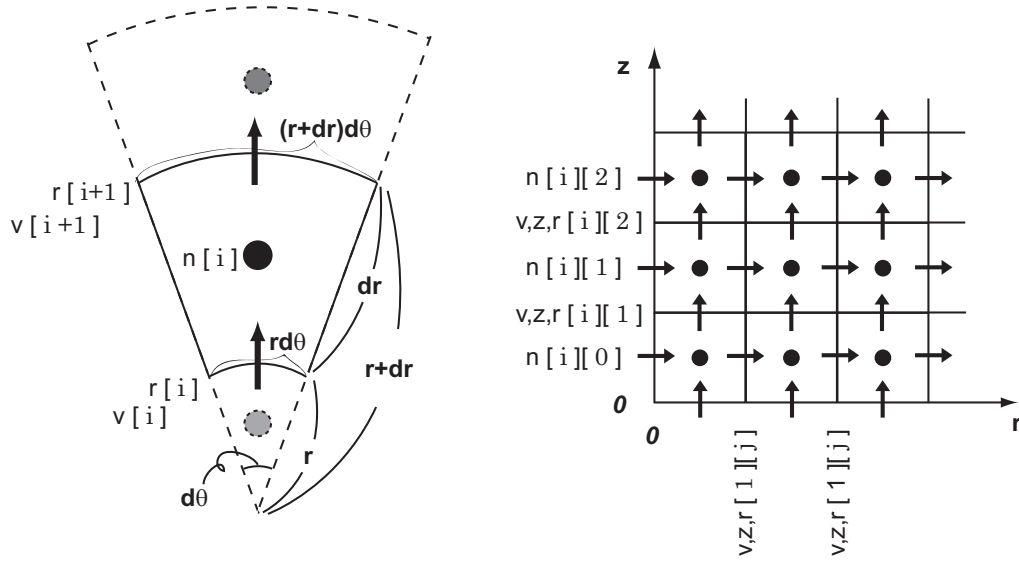


図12 円柱座標スタaggerド格子

2.3.4 スタaggerド格子

基本的な数値計算格子は構造格子、ブロック構造格子、非構造格子の3種類であるが、さらに計算領域での各変数の配置にも様々な種類がある。まず明らかな選択肢として、1つの格子点上に全ての変数を配置することで、全ての変数に同じ検査体積を用いる。このような格子をコロケート格子という。一方で、全ての変数が同じ格子を共有する必要はなく、それぞれの変数に対して異なった配置をしたほうが好都合になる場合がある。このような格子配置をスタaggerド格子という。円柱座標におけるスタaggerド格子の例を図12に示す。座標 r, z によって CV の境界を定義する。粒子の密度 n は CV の中心に変数を取り、粒子の速度 v は CV の境界上に設定される。このような配置を取ることで前述した式 (2.14) における $i + 1/2$ といった項が補間なしで使用できることになる。また今回のシミュレーションではこれと同様に電位 ϕ を CV の中心に配置し、電界 E を CV の境界に設定している。放電のシミュレーションにおいてスタaggerド格子を用いる最大の利点は電位と電界が強くカップリングしていることである。コロケート格子では同一格子点上に電位と電界を配置してしまうため、電界の振動が発生しやすくなる。

2.3.5 数値拡散

簡単のため、定速度 u で x 方向に伝播する1次元の移流方程式について考える。平面状を伝わる波の上下方向の変位を ρ とすると、移流方程式は以下のように記述される。

$$\frac{\partial \rho}{\partial t} + v \frac{\partial \rho}{\partial x} = 0 \tag{2.15}$$

この式の一般解は F を任意関数として次式で表される。

$$\rho(x, t) = F(x - vt) \quad (2.16)$$

つまり、波の形などで代表される変数 ρ は位置 x と時間 t の関数であり、一定速度 u で x 方向に伝播するような現象を表す式である。しかし、クーラン条件による制約で、ステップ数が増えるごとに波形の形がなまってくるといった現象が生じる。これを数値拡散という。

式 (2.15) を風上差分で離散化すると以下の式が得られる。

$$\frac{\rho_j^{n+1} - \rho_j^n}{\Delta t} + v \frac{\rho_j^n - \rho_{j-1}^n}{\Delta x} = 0 \quad (2.17)$$

この ρ_j^{n+1} と ρ_{j-1}^n を点 (j, n) の周りで Δt と Δx に関して Taylor 展開すると、

$$\rho_j^{n+1} = \rho_j^n + \Delta t \frac{\partial \rho}{\partial t} + \frac{1}{2} \Delta t^2 \frac{\partial^2 \rho}{\partial t^2} + O(\Delta t^3), \quad (2.18)$$

$$\rho_{j-1}^n = \rho_j^n - \Delta x \frac{\partial \rho}{\partial x} + \frac{1}{2} \Delta x^2 \frac{\partial^2 \rho}{\partial x^2} + O(\Delta x^3) \quad (2.19)$$

これを式 (2.17) に代入して整理すると、

$$\frac{\partial \rho}{\partial t} + v \frac{\partial \rho}{\partial x} = \frac{v \Delta x}{2} \left(\frac{\partial^2 \rho}{\partial x^2} - \frac{\Delta t}{v \Delta x} \frac{\partial^2 \rho}{\partial t^2} \right) + O(\Delta x^2) + O(\Delta t^2) \quad (2.20)$$

ここで v は一定と仮定すると、

$$\frac{\partial^2 \rho}{\partial t^2} = \frac{\partial}{\partial t} \left(\frac{\partial \rho}{\partial t} \right) \quad (2.21)$$

$$= \frac{\partial}{\partial t} \left(-v \frac{\partial \rho}{\partial x} \right) \quad (\because \text{式 (2.15) より}) \quad (2.22)$$

$$= -v \frac{\partial}{\partial x} \left(\frac{\partial \rho}{\partial t} \right) \quad (2.23)$$

$$= v^2 \frac{\partial^2 \rho}{\partial x^2} \quad (2.24)$$

となる。よって式 (2.20) は次のように表すことが出来る。

$$\frac{\partial \rho}{\partial t} + v \frac{\partial \rho}{\partial x} = \alpha_e \frac{\partial^2 \rho}{\partial x^2}, \quad \alpha_e = \frac{v \Delta x}{2} (1 - c) \geq 0, \quad c = \frac{v \Delta t}{\Delta x} \quad (2.25)$$

すなわち、移流方程式 (2.15) を差分方程式に変換する際に、 $\alpha_e \partial^2 \rho / \partial x^2$ という項が誘起されたことがわかる。この項が及ぼす影響を一般に数値拡散という。数値拡散はクーラン数 c の値に依存することになる。

このように、1次精度の風上差分法では数値拡散が発生するため、扱う問題によってはこの影響が無視できなくなる。したがって解法の高次精度化は必須であるが、Godunov の定理から「2次以上の高次精度をもつ如何なる線形スキームも、解の単調性を維持することがで

きない」ことが証明されている。ここで「線形スキーム」とは時刻 t^{k+1} における密度 ρ^{k+1} が、定数 a_m を用いて

$$\rho_j^{k+1} = \sum_m a_m \rho_{j+m}^k \quad (2.26)$$

とあらわせるようなスキームのことをいう。また「解の単調性」とは、時刻 t^k における密度 $\rho^k(x)$ が x に関して単調増加または単調減少する関数であるならば、時刻 t^{k+1} における関数 $\rho^{k+1}(x)$ も単調増加、または単調減少関数になるということである。例えば、後退差分 (文献 [38] 参照) は式 (2.26) の形で表され

$$a_m = \begin{cases} 1 - \frac{c\Delta t}{\Delta x} & (m = 0) \\ \frac{c\Delta t}{\Delta x} & (m = -1) \\ 0 & (\text{その他}) \end{cases} \quad (2.27)$$

と表される。このような方式では不自然な数値振動を発生させず、かつ2次またはそれ以上の高次精度をもつどのようなスキームも作ることは出来ない、ということである。

この制約を取り除くためには a_m の値を状況によって変化させる非線形スキームが必要となる。すなわち、不連続および極値近傍でのみ次数を1次に落とす工夫をしなければならない。このような方法として前述した FCT 法、またはより巧妙な方法として流束制限法 (Flux Limiters) として知られている。

2.3.6 Multidimensional Flux-Corrected Transport

デカルト座標系における2次元の移流方程式について考える。すなわち、方程式は以下の形をとる。

$$\frac{\partial \rho}{\partial t} + \nabla \cdot (\rho \mathbf{v}) = 0 \quad (2.28)$$

$$\iff \frac{\partial \rho}{\partial t} + \frac{\partial(\rho v_x)}{\partial x} + \frac{\partial(\rho v_y)}{\partial y} = 0 \quad (2.29)$$

有限体積法を用いた場合、方程式 (2.29) は次の様に離散化される。

$$\rho_{ij}^{n+1} = \rho_{ij}^n - \Delta V_{ij}^{-1} [F_{i+(1/2),j} - F_{i-(1/2),j} + G_{i,j+(1/2)} - G_{i,j-(1/2)}] \quad (2.30)$$

ここで ΔV_{ij}^{-1} はセル ij の体積である。また F, G はそれぞれ流束を示している。この代数方程式に FCT 法を適用する手順を次に示す [34, 35]。

1. 精度の低い低次のスキームを用いてフラックスを計算する。これを $F_{i+(1/2),j}^L$ 、 $G_{i,j+(1/2)}^L$ と表す。このとき用いるスキームは上流差分のような「単調な」(数値波を作らない) スキームであることが要請される。
2. 精度の高い高次のスキームを用いてフラックスを計算する。これを $F_{i+(1/2),j}^H$ 、 $G_{i,j+(1/2)}^H$ と表す。

3. “antidiffusive fluxes”を次のように定義する。

$$A_{i+(1/2),j} \equiv F_{i+(1/2),j}^H - F_{i+(1/2),j}^L \quad (2.31)$$

$$A_{i,j+(1/2)} \equiv G_{i,j+(1/2)}^H - G_{i,j+(1/2)}^L \quad (2.32)$$

4. 低次の解を計算する。

$$\rho_{ij}^{td} = \rho_{ij}^n - \Delta V_{ij}^{-1} [F_{i+(1/2),j}^L - F_{i-(1/2),j}^L + G_{i,j+(1/2)}^L - G_{i,j-(1/2)}^L] \quad (2.33)$$

5. 補正フラックスを計算する。

$$A_{i+(1/2),j}^C \equiv C_{i+(1/2),j} A_{i+(1/2),j}, \quad 0 \leq C_{i+(1/2),j} \leq 1 \quad (2.34)$$

$$A_{i,j+(1/2)}^C \equiv C_{i,j+(1/2)} A_{i,j+(1/2)}, \quad 0 \leq C_{i,j+(1/2)} \leq 1 \quad (2.35)$$

6. 補正フラックスを適応する。

$$\rho_{ij}^{n+1} = \rho_{ij}^{td} - \Delta V_{ij}^{-1} [A_{i+(1/2),j}^C - A_{i-(1/2),j}^C + A_{i,j+(1/2)}^C - A_{i,j-(1/2)}^C] \quad (2.36)$$

このように FCT 法は2つの過程によって計算される。1つ目は低次の解、高次の解を計算する輸送過程。2つ目は修正項を計算する過程である。輸送過程で生じた数値拡散や数値振動を、補正過程で補うというのが FCT の基本的な考え方である。

修正項の計算方法

1. antidiffusive flux に対しあらかじめ以下の条件を課しておく。

$$A_{i+(1/2),j} = 0 \quad \text{if} \quad A_{i+(1/2),j}(\rho_{i+1,j}^{td} - \rho_{ij}^{td}) \leq 0 \quad (2.37)$$

$$A_{i,j+(1/2)} = 0 \quad \text{if} \quad A_{i,j+(1/2)}(\rho_{i,j+1}^{td} - \rho_{ij}^{td}) \leq 0 \quad (2.38)$$

2. ρ_{ij}^{max} 、 ρ_{ij}^{min} を以下のように決める。

$$\rho_{ij}^+ = \max(\rho_{ij}^n, \rho_{ij}^{td}) \quad (2.39)$$

$$\rho_{ij}^{max} = \max(\rho_{i-1,j}^+, \rho_{i,j}^+, \rho_{i+1,j}^+, \rho_{i,j-1}^+, \rho_{i,j+1}^+) \quad (2.40)$$

$$\rho_{ij}^- = \min(\rho_{ij}^n, \rho_{ij}^{td}) \quad (2.41)$$

$$\rho_{ij}^{min} = \min(\rho_{i-1,j}^-, \rho_{i,j}^-, \rho_{i+1,j}^-, \rho_{i,j-1}^-, \rho_{i,j+1}^-) \quad (2.42)$$

3. 以下の3つの量を用意する。

$$P_{ij}^+ = \max(A_{i-(1/2),j}, 0) - \min(A_{i+(1/2),j}, 0) \quad (2.43)$$

$$+ \max(A_{i,j-(1/2)}, 0) - \min(A_{i,j+(1/2)}, 0) \quad (2.44)$$

$$Q_{ij}^+ = (\rho_{ij}^{max} - \rho_{ij}^{td}) \Delta V_{ij} \quad (2.45)$$

$$R_{ij}^+ = \min(1, Q_{ij}^+/P_{ij}^+), P_{ij}^+ > 0, \quad 0 \quad \text{otherwise} \quad (2.46)$$

4. 同様に以下の3つの量を用意する。

$$P_{ij}^- = \max(A_{i+(1/2),j}, 0) - \min(A_{i-(1/2),j}, 0) \quad (2.47)$$

$$+ \max(A_{i,j+(1/2)}, 0) - \min(A_{i,j-(1/2)}, 0) \quad (2.48)$$

$$Q_{ij}^- = (\rho_{ij}^{td} - \rho_{ij}^{min}) \Delta V_{ij} \quad (2.49)$$

$$R_{ij}^- = \min(1, Q_{ij}^- / P_{ij}^-), P_{ij}^- > 0, \quad 0 \text{ otherwise} \quad (2.50)$$

5. 上で与えた R_{ij}^+, R_{ij}^- を用いて、補正係数を以下のように決める。

$$C_{i+(1/2),j} = \begin{cases} \min(R_{i+1,j}^+, R_{ij}^-), & \text{when } A_{i+(1/2),j} > 0 \\ \min(R_{ij}^+, R_{i+1,j}^-), & \text{when } A_{i+(1/2),j} \leq 0 \end{cases} \quad (2.51)$$

$$C_{i,j+(1/2)} = \begin{cases} \min(R_{i,j+1}^+, R_{ij}^-), & \text{when } A_{i,j+(1/2)} > 0 \\ \min(R_{ij}^+, R_{i,j+1}^-), & \text{when } A_{i,j+(1/2)} \leq 0 \end{cases} \quad (2.52)$$

2.3.7 流束制限法

FCT法と同様な制限条件を用いるタイプの手法として流束制限法が知られている。ここでは空間において新たな極値が生成せず、初期条件における極小値が減少せず、極大値が増加しないことが要請される。これらは変数 ρ の全変動量

$$TV(\rho^k) = \sum_i |\rho_{i+1}^n - \rho_i^n| \quad (2.53)$$

であらわされる指標量を減少させるように変数 ρ の境界値における流束を制限することで実現される。すなわち、単調維持の十分条件は

$$TV(\rho^{k+1}) \leq TV(\rho^k) \quad (2.54)$$

とあらわされる。これを TVD 条件 (Total Variation Diminishing method) といい、これを満足する方法を TVD スキームという。この TVD 条件を満たすように流束制限関数を与えるのが流束制限法の考え方である。

2.3.8 流束制限関数を用いた空間高次精度化

MUSCL (Monotone Upstream-centered Schemes for Conservation Laws) 法について説明する。一般に、空間の高次精度化の方法として、単純に空間の点数を多くとる方法と、コントロールボリューム (CV) 内の物理量 ρ を高次補間することによって高次精度化する方法がある。1次精度風上差分法では CV 内の物理量分布は CV 中央の値を用いて一定としていたが、MUSCL 法では線形 (2次精度) または2次曲線 (3次精度) で近似し、CV 境界 $i+1/2$ の両側の物理量 ρ^R, ρ^L をそれぞれ定義する (図 13)。

ここで、簡単のため次のような1次元の移流方程式について考えると、

$$\frac{\partial \rho}{\partial t} + v \frac{\partial \rho}{\partial x} = 0 \quad (2.55)$$

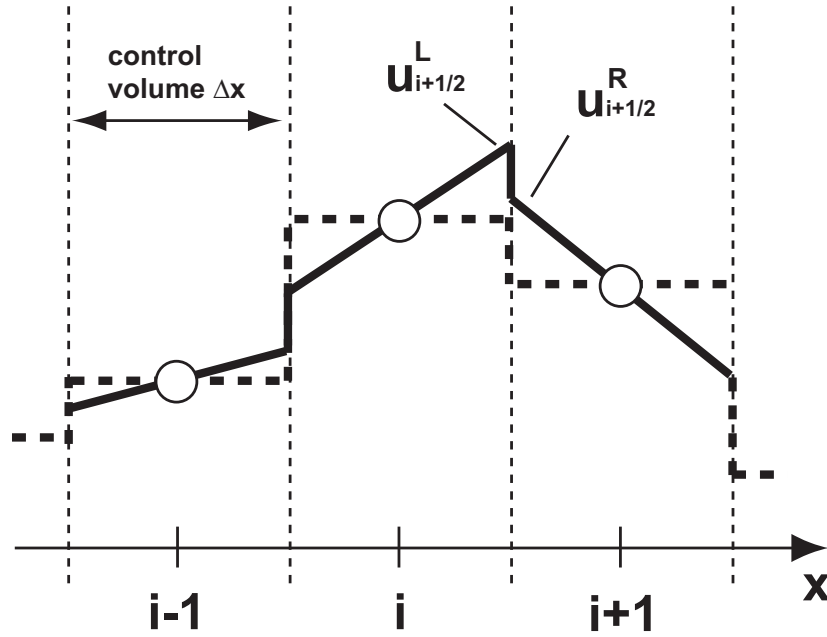


図 13 MUSCL 法 (破線:1 次精度、実線:2 次精度)

物理量 ρ の分布関数を $x_{i-1/2} \leq x \leq x_{i+1/2}$ の範囲でテイラー展開すると、

$$\rho(x) = \rho(x_i) + (x - x_i)\rho'(x_i) + \frac{1}{2}(x - x_i)^2\rho''(x_i) + O(\Delta x^3) \quad (2.56)$$

となる。また、関数 ρ の CV での平均値、すなわち $x_{i-1/2} \leq x \leq x_{i+1/2}$ の範囲での平均値が、CV での値に等しいとすると

$$\rho_i = \frac{1}{\Delta x} \int_{x_{i-1/2}}^{x_{i+1/2}} \rho(x) dx \quad (2.57)$$

これを式 (2.56) のそれぞれの項に適用すると、式 (2.56) は以下のように記述される。

$$\rho(x) = \rho_i + (x - x_i)\rho'_i + \frac{1}{2}\left\{(x - x_i)^2 - \frac{\Delta x^2}{12}\right\}\rho''_i + O(\Delta x^3) \quad (2.58)$$

CV 境界での値を $\rho_{i+1/2}^L = \rho(x_{i+1/2})$ 、 $\rho_{i-1/2}^R = \rho(x_{i-1/2})$ とすると、

$$\rho_{i+1/2}^L = \rho_i + \frac{\Delta x}{2}\rho'_i + \frac{\Delta x^2}{12}\rho''_i + O(\Delta x^3) \quad (2.59)$$

$$\rho_{i-1/2}^R = \rho_i - \frac{\Delta x}{2}\rho'_i + \frac{\Delta x^2}{12}\rho''_i + O(\Delta x^3) \quad (2.60)$$

ρ' 、 ρ'' をそれぞれ中央差分法で離散化すると、式 (2.59),(2.60) はそれぞれ

$$\rho_{i+1/2}^L = \rho_i + \frac{1 - \kappa}{4}\Delta\rho_{i-1/2} + \frac{1 + \kappa}{4}\Delta\rho_{i+1/2} \quad (2.61)$$

$$\rho_{i-1/2}^R = \rho_i - \frac{1 - \kappa}{4}\Delta\rho_{i+1/2} - \frac{1 + \kappa}{4}\Delta\rho_{i-1/2} \quad (2.62)$$

となる。ここで、 $\Delta\rho_{i+1/2} = \rho_{i+1} - \rho_i$ である。なお $\kappa = -1$ で fully-upwind、 $\kappa = 1/3$ で 3 次精度となる。

式 (2.61)(2.62) が MUSCL 法の基礎であるが、このスキームが前述の TVD 条件を守るためには次のような修正を施す必要がある。

$$\rho_{i+1/2}^L = \rho_i + \frac{1-\kappa}{4}\Phi(r)\Delta\rho_{i-1/2} + \frac{1+\kappa}{4}\Phi(1/r)\Delta\rho_{i+1/2} \quad (2.63)$$

$$\rho_{i-1/2}^R = \rho_i - \frac{1-\kappa}{4}\Phi(1/r)\Delta\rho_{i+1/2} - \frac{1+\kappa}{4}\Phi(r)\Delta\rho_{i-1/2} \quad (2.64)$$

ここで導入した Φ を制限関数と呼ぶ。ここで引数である r は

$$r = \frac{\rho_{i+1} - \rho_i}{\rho_i - \rho_{i-1}} \quad (2.65)$$

と取られる。TVD 条件を満たすためにはこの制限関数が

$$0 \leq \frac{\Phi(r)}{r} \leq 2 \quad (2.66)$$

を満たせばよい。図 14 に TVD 条件を満たすような正弦関数の存在領域を示す。極値近傍や流れの振動する領域 ($\rho_i \approx 0$ および $\rho_i < 0$) では、 $\Phi(r) = 0$ が自動的に選択され、1 次精度風上差分法に帰着することがわかる。流れの滑らかな領域で精度を向上させるため、様々な制限関数が提案されている。

制限関数の代表的なものを示す。

- minmod 制限関数

$$\begin{aligned} \Phi(r) &= \text{minmod}(r, b) \\ &= \text{sgn}(r)\max[0, \min\{|r|, \text{sgn}(r)b\}] \end{aligned} \quad (2.67)$$

ここで b は $1 \leq b \leq (3 - \kappa)/(1 - \kappa)$ の定数。

- superbee 制限関数

$$\begin{aligned} \Phi(r) &= \text{superbee}(r, b) \\ &= \max[0, \min(rb, 1), \min(r, b)] \end{aligned} \quad (2.68)$$

ここで b は $1 \leq b \leq 2$ の定数。

b は圧縮パラメータと呼ばれており、 $b > 1$ を与えることにより、衝撃波や接触不連続面を鋭くとらえることができる。ここで示した方法以外にも、より解像度の高い様々な制限関数が提案されている。

2.3.9 Davies テスト

ストリーマのシミュレーションで用いられる数値流体解法はストリーマ先端の急激な密度勾配を十分に再現できるような解法でなければならない。つまり、空間的な解像度が高く、

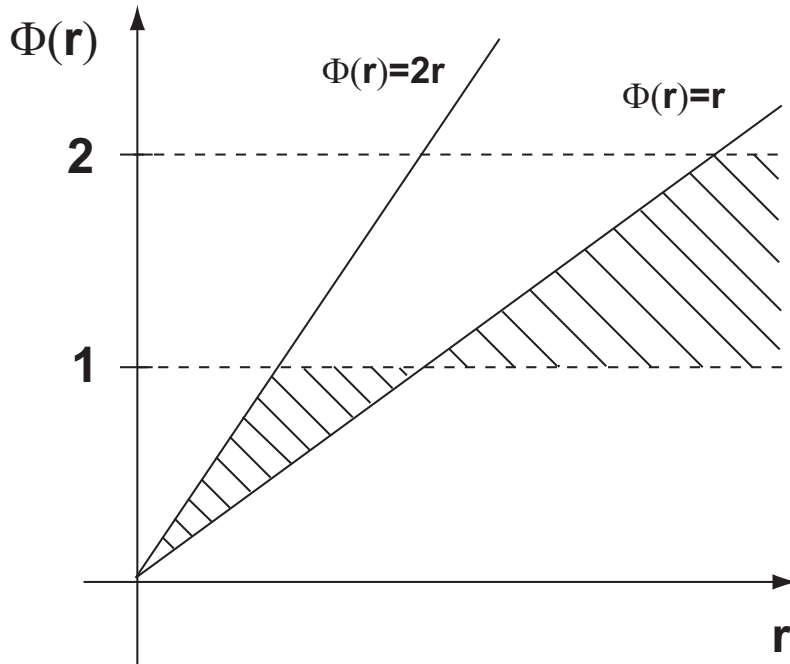


図 14 TVD 条件を満たす制限関数 $\Phi(r)$ の領域。特に斜線部分は 2 次精度

計算が安定に進められる解法が良い。このような解法を選択するためには、その精度と安定性を個別に評価してく他にない。その評価方法の一つとして、Davies テストというものがある [36]。

Davies テストの初期密度条件を式 (2.69) に、速度場を式 (2.70) に示す。また、その概要を図 15 に示す。

$$\begin{cases} n(z, t = 0) = 1.0, & \text{if } 0.05 \leq z \leq 0.25 \\ n(z, t = 0) = 0.0, & \text{otherwise} \end{cases} \quad (2.69)$$

$$v_z(z) = 1 + 9 \sin^8(\pi z) \quad (2.70)$$

$$\frac{\partial n}{\partial t} + \frac{\partial(nv_z)}{\partial z} = 0. \quad (2.71)$$

Davies テストとは、式 (2.70) のような速度場において、式 (2.69) のように初期密度を与え、それを 1 次元の輸送方程式 (2.71) で解いていくものである。座標 $[0, 1]$ を $N = 200$ 分割し、右側境界から流出した粒子は左側境界から流入するといった境界条件を用いている。このような条件では密度の時間変化は周期的であり、式 (2.71) を解析的に解いた場合には、1 周期後 $t = T$ には初期条件で与えた密度形状に戻るといった特徴をもっている。また、図 15 に解析解も併せて示すが、 $t = 0.4T$ では密度分布に急激な勾配が生じている。この密度勾配がストリーマ先端の勾配を模擬している。したがって、Davies テストでは

- ・ 急激な密度勾配を再現できるか
- ・ 1 周期後に最初の密度形状に戻ることが出来るか

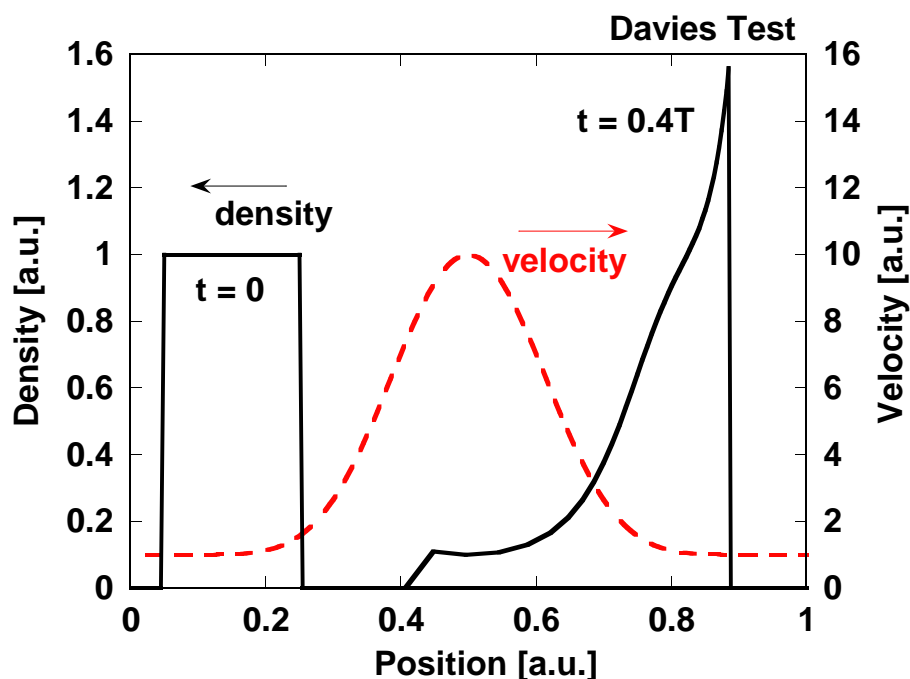


図 15 Davies テストにおける速度場と解析解 (著書 [27] に掲載)

がポイントとなる。

様々な解法において、Davies テストを行った結果を図 16 に示す。今回は 4 種類の解法について、 $t = 0.4T$ と $t = 1T$ における密度分布形状の比較を行っている。解法の 1 つめは前述の MUSCL 法に superbee 制限関数を用いた方法 (MUSCL-superbee)、2 つめは MUSCL 法に minmod 制限関数を用いた方法 (MUSCL-minmod)、3 つめは FCT 法を低次の解に風上差分法、高次の解に MUSCL 法を用いた方法 (FCT-MUSCL)、4 つめは風上差分法 (Upwind) である。これらの詳しい解法については、全て一般的な教科書 (例えば [1, 37, 38]) に記載されているので、そちらを参考にしていきたい。上記 4 つの数値解に合わせて、併せて解析解 (Analytic Solution) も示す。ここで平均誤差を $AE = (1/N) \sum_{i=1}^N |n_i^{\text{analytic}} - n_i|$ と定義し [39]、それぞれ求めると順に、 $AE=0.0125$ (MUSCL-superbee)、 0.0276 (MUSCL-minmod)、 0.0287 (FCT-MUSCL)、 0.1038 (Upwind) となった。結果より、MUSCL-superbee 法が最も誤差が小さいという結果になっている。しかし、今回示した結果には現れていないが、MUSCL-superbee 法は精度が高い分、安定性に問題が生じやすいといったことが知られている [1]。今回の計算でも非常に小さい値ではあるが負の値 (例えば $n(z) = -1 \times 10^{-30}$) が生じている点があった。ストリーマ進展シミュレーションでは、連続の式を計算ステップ数に応じて繰り返し解く必要があるため、この微小な誤差が増幅し、最終的な結果に影響を与える恐れがある。したがって、これ以上の評価に関しては、実際にストリーマ放電シ

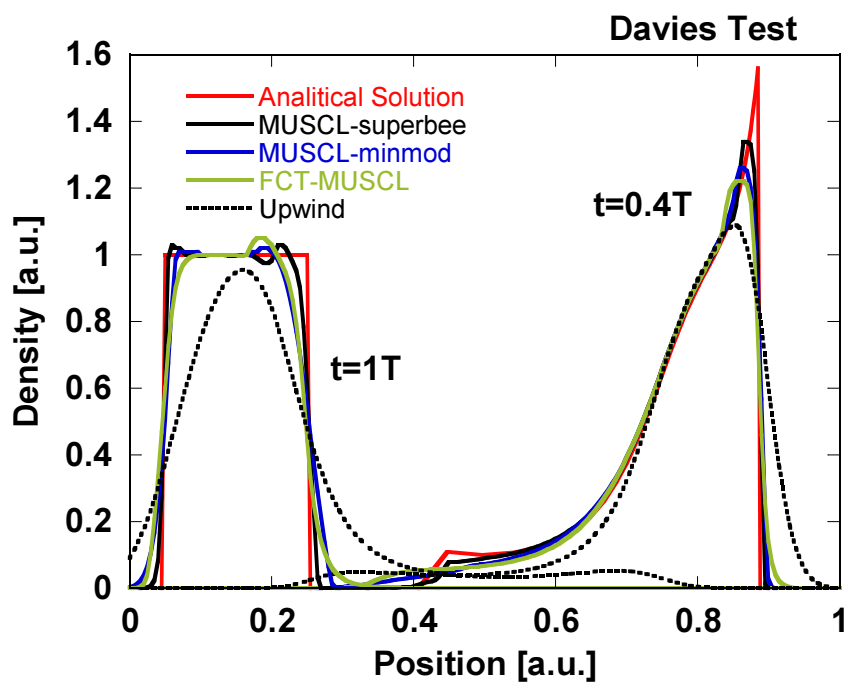


図 16 Davies テスト結果 (著書 [27] に掲載)

ミュレーションに解法を組み込み、問題を解いてみる他に方法はない。なお、著者が行ったストリーマ放電シミュレーションにおいては、MUSCL-superbee 法と MUSCL-minmod 法では、解の精度、安定性ともにほとんど違いは見られなかった。しかしながら、全ての計算条件においてこれらの方法が適合しているかは分からないので、連続の式 (2.1) を解くにあたっては、十分な精度が保てているかは常に気にかけておく必要がある。

2.4 電界計算手法

2.4.1 ストリーマ放電シミュレーションにおける電界計算

ここでは基本的にはラプラス方程式を解くために発展した各種電界計算の方法と、そのポアソン方程式への拡張方法を説明し、ストリーマ進展シミュレーションに最も適した電界計算方法を考察する。ラプラス方程式とは、静電場において電荷がないときの式 (2.6) を指す (すなわち、式 (2.6) における右辺が 0)。

代表的な数値電界計算方法は大きく 2 つに分けられる。一つは領域分割法と言われ、解析対象をいくつかの部分領域に分割し、各部分領域を適当な境界条件のもとで解析する方法である。これには差分法と有限要素法が含まれる。もうひとつは境界分割法と呼ばれ、表面電荷法と重畳電荷法がこれにあたる。電界計算では、計算の目的や条件によって適切な計算法が相違するため、計算法の特徴を踏まえた上で適当な計算方法を選択しなければならない。これら詳しい計算手法に関しては文献 [40] を参考にしていきたい。

本稿では領域分割法を用いている。領域分割法は、空間電荷を含むポアソン場の計算が得意であるため、今回考えているような放電シミュレーションに適している。しかし一方で、領域分割法は無限遠境界の考慮が必要となるために、計算格子点を多く取らなければならないといった難点がある。この領域分割法における無限遠境界の扱いについては後述する。

差分法と有限要素法については、まず有限要素法は汎用性の高い方法であり、あらゆる場に対して適用が可能である。また、分割に三角形要素を用いることができるため、針電極などの複雑な形状を精密に再現できる。一方で差分法は分割に長方形を用いるため、複雑な形状や境界には適用できず、また針電極の形状を再現するためにはかなり細かく格子点をとらなければならない。しかし、差分法はプログラミングが容易で直感的であり、デバックがしやすいといった利点がある。また、流体方程式や光電離計算とのカップリングも容易である。ここでいうカップリングとは、一連の計算で使われる全ての方法を差分法をベース、もしくは有限要素法をベースに考えるという意味で使っている。流体方程式に関しては既に有限要素法を用いた手法が既に広く使われているが、光電離計算にいたってはほとんどの論文が差分法をベースとして記述しているため、それを有限要素法に適用するためには工夫を施さなければならない、有限要素法の考え方に精通している必要がある。また、電界計算は有限要素法、光電離計算は差分法といった方法も可能ではあるが、計算ループごとにお互い補間を行わなければならない、精度や計算コストといった面で問題がある。以下では差分法をベースとしてポアソン方程式の解法を説明する。

2.4.2 軸対象場におけるポアソン方程式の解法

軸対象場では、ポアソン方程式 (2.6) は次のようになる。

$$\frac{\partial^2 \phi}{\partial r^2} + \frac{1}{r} \frac{\partial \phi}{\partial r} + \frac{\partial^2 \phi}{\partial z^2} = -\frac{\rho}{\varepsilon_0} \quad (2.72)$$

ここで ϕ 、 ρ は、それぞれ座標 (r, z) における電位、電荷を表している。差分法の基本は領域を格子で分割し、式 (2.72) を差分の式に置き換えて格子点の電位を未知数とする方程式をつくることである。分割が等間隔でなく、近接格子点との間隔がそれぞれ $h_1 \sim h_4$ のとき (図 17)、格子点 (i, j) とその上下左右 5 点には次の関係式が成り立つ。

$$P_{i,j} \phi_{i,j} + P_{i,j+1} \phi_{i,j+1} + P_{i-1,j} \phi_{i-1,j} + P_{i+1,j} \phi_{i+1,j} + P_{i,j-1} \phi_{i,j-1} = \frac{\rho_{i,j}}{\varepsilon_0} r_0 \quad (2.73)$$

ここで、

$$P_{i,j} = \frac{2r_0}{h_1 h_4} + \frac{2r_0 + h_2 - h_3}{h_2 h_3} \quad (2.74)$$

$$P_{i,j+1} = -\frac{2r_0}{h_1(h_1 + h_4)} \quad (2.75)$$

$$P_{i-1,j} = \frac{-2r_0 + h_3}{h_2(h_2 + h_3)} \quad (2.76)$$

$$P_{i+1,j} = -\frac{2r_0 + h_2}{h_3(h_2 + h_3)} \quad (2.77)$$

$$P_{i,j-1} = -\frac{2r_0}{h_4(h_1 + h_4)} \quad (2.78)$$

である。 r_0 は格子点 (i, j) の r 座標である。また回転軸上の点 ($r = 0$: z 軸) に関しては式 (2.73) の代わりに次式を用いる。

$$P_{i,j} \phi_{i,j} + P_{i,j+1} \phi_{i,j+1} + P_{i+1,j} \phi_{i+1,j} + P_{i,j-1} \phi_{i,j-1} = \frac{\rho_{i,j}}{2\varepsilon_0} \quad (2.79)$$

ここで、

$$P_{i,j} = \frac{1}{h_1 h_4} + \frac{2}{h_3^2} \quad (2.80)$$

$$P_{i,j+1} = -\frac{1}{h_1(h_1 + h_4)} \quad (2.81)$$

$$P_{i+1,j} = -\frac{2}{h_3^2} \quad (2.82)$$

$$P_{i,j-1} = -\frac{1}{h_4(h_1 + h_4)} \quad (2.83)$$

である。上記では電位を得たい格子点の最も近い上下左右 4 点を考慮しているが、例えば周囲 8 点の電位を使用してもよい。一般に近接格子点を多くとるほど同じ分割では精度がよく

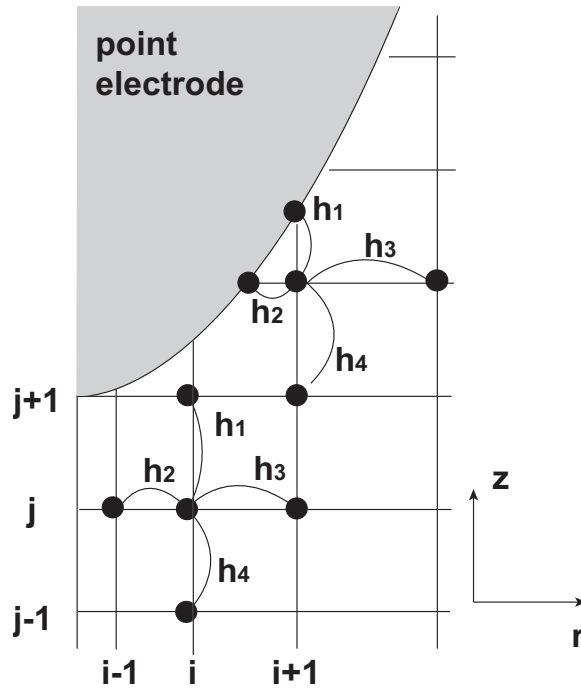


図 17 不平等間隔計算格子点におけるポアソン方程式の解法 (著書 [27] に掲載)

なるが、差分式が複雑になることと境界点の扱いが難しくなるため、上記のように上下左右4点を考慮するのが普通である。

また、上記のような差分法において、格子による分割は通常各座標軸に平行な線で行うため、電極表面が曲面であると、一般に正方形格子、長方形格子では格子点が電極面に一致しない。今回問題としているような針近平板条件の放電では針近傍の不平等電界がストリーマの進展に重要となってくるために、格子点の不一致による誤差が計算結果に大きな影響を及ぼすことになる。そこで針近傍の電位に関しては図 17 のように針曲面状に仮想的に格子点を設置して計算する方法を用いている。このとき、針曲面上の点の電位は電極電圧（境界条件）となる。他に格子点の不一致を解決する方法として座標変換が考えられるが、これは針曲面の形状に適合する座標系以外には適用できないことと、差分式が極端に複雑になることが欠点である。

式 (2.73)、(2.79) は従属変数 $\phi_{i,j}$ を 1 次元に直して作ったベクトル

$$\begin{aligned}
 & (\phi_{1,1}, \phi_{2,1}, \dots, \phi_{N,1}, \phi_{1,2}, \phi_{2,2}, \dots, \phi_{N,2}, \dots, \phi_{1,M}, \phi_{2,M}, \dots, \phi_{N,M})^t \\
 & = (\phi_1, \phi_2, \phi_3, \dots, \phi_{N \times M})^t \quad (2.84)
 \end{aligned}$$

に対する以下のような連立方程式を解くことに帰着する。

$$\begin{pmatrix} P_{1,1} & P_{2,1} & \cdots & \cdots & P_{N,1} \\ P_{1,2} & P_{2,2} & & & \vdots \\ \vdots & & \ddots & & \vdots \\ \vdots & & & \ddots & P_{N,M-1} \\ P_{1,M} & \cdots & \cdots & P_{N-1,M} & P_{N,M} \end{pmatrix} \begin{pmatrix} \phi_1 \\ \phi_2 \\ \vdots \\ \vdots \\ \phi_N \end{pmatrix} = \frac{1}{\varepsilon_0} \begin{pmatrix} \rho_1' \\ \rho_2' \\ \vdots \\ \vdots \\ \rho_N' \end{pmatrix} \quad (2.85)$$

この式 (2.85) は次のようにあらわすことができる。

$$\mathbf{P}\boldsymbol{\phi} = \boldsymbol{\rho} \quad (2.86)$$

ここで \mathbf{P} は係数行列、 $\boldsymbol{\phi}$ は連立方程式の解のベクトル (ϕ_1, ϕ_2, \dots) である。また $\boldsymbol{\rho}$ は右辺のベクトルを表す。この式 (2.86) の解法の 1 つとして、 $\boldsymbol{\phi} = \mathbf{P}^{-1}\boldsymbol{\rho}$ のように逆行列を求めてかけたり、連立方程式で掃き出し法で解く方法があるが、 \mathbf{P} は疎行列であり、 \mathbf{P}^{-1} は密行列であるため、 $\mathbf{P}^{-1}\boldsymbol{\rho}$ の計算に $(N \times M)^2$ 回の演算を要する。言い換えると演算量が計算格子点数の 2 乗に比例することになるが、これは計算コストの面から大きな負担であるといえる。このような問題に対して、 \mathbf{P} が疎行列であることを生かした方法として考え出されたのが反復法である [38]。

反復法では式 (2.86) を拡散方程式

$$\frac{\partial \phi}{\partial t} = \mathbf{P}\phi - \boldsymbol{\rho} \quad (2.87)$$

に書き直し、初期値 ϕ が $t \rightarrow \infty$ へ平衡解に緩和していくと考える [41]。平衡解では時間微分がすべて 0 になり、元の楕円型の式 (2.86) の解が得られることになる。このような反復法にはヤコビ反復法、ガウスザイデル法、SOR(Successive Overrelaxtion) 法、共役勾配法、多重格子反復法など、多くの種類があり、本稿ではその詳細な解法については省略する。例えば、文献 [41] を参考にされたい。

2.4.3 領域分割法における境界条件について

大気中の放電ギャップなどは通常無限遠まで広がった領域が計算対象になる。このような配置の電界を計算するには、遠方領域の分割を粗くするとしてもどこかで必ず「人工境界」を設けなければならない。この「人工境界」として良く用いられるのが、電界値が必要な中心領域から適当に離れた箇所に、 $\phi = 0$ あるいは $\partial\phi/\partial n = 0$ (法線方向微分係数ゼロ) とする方法である [40]。この方法は容易に適用出来るものの、実際に $\phi = 0$ とみなせるには相当に広い領域を計算領域としなければならない、計算コストが大きくなる問題がある。他の方法として、放電電極による電圧分布 (ラプラス場) を解析解が得られるものにおきかえ、それによって生ずる電位を遠方領域の境界値とする方法がある。針対平板電極に関しては解析解を与えられているため、この方法を適応することは可能である。この場合、空間電荷による電圧分布 (ポアソン場) が境界値に与える影響を十分に考慮して適用しなければならない。

上記のいずれの方法も電位の必要な中心領域から十分に離れた遠方領域まで考慮しなければならず、計算コストの大きいストリーマ進展シミュレーションにおいては大きな負担となる。そこで Babaeva らによって提案された方法として、電位の境界値のみ異なる計算方法で計算を行うといった方法がある [42–44]。この方法では電位の境界値として以下の式を用いる。

$$\phi(\mathbf{r}) = \phi_L(\mathbf{r}) + \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \int \int \int_{V'} \frac{\rho(\mathbf{r}')}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|} dV' \quad (2.88)$$

ここで $\phi_L(r, t)$ はラプラス場、 $\rho(\mathbf{r}')$ は位置 \mathbf{r}' における空間電荷密度、 \mathbf{r} は電位の観測点である。したがって、ある境界位置 \mathbf{r} における電位は、計算領域内の点 \mathbf{r}' に存在する空間電荷による影響を全て積分したものと与えられることになる。この方法は計算がかなり煩雑になるが、光電離計算に用いられる円リングの考え方を用いることによって計算コストはかなり抑えることができる。また、この方法を用いることによって計算領域が（特に径方向が）大幅に狭まり、効率的に計算を進めることが出来る。詳しい計算方法は文献 [44] に詳しい。

2.5 光電離反応の解法

2.5.1 放電中の光電離現象について

ストリーマを伴うコロナ放電や誘電体バリア放電において、ストリーマの進展時間内にイオンはほとんどドリフトすることが出来ず、イオン衝撃によって生じる二次電子放出はほとんど起こらない [14]。このような場合、光電離といった過程がストリーマの進展に大きな役割を果たすことになる。光電離とは、電離エネルギーに相当する光子（電磁波）を吸収してイオンと電子に分かれるものである。これには次の種類がある [30]。



$h\nu$ として電離を起こす最低エネルギー（電離ポテンシャル）が必要である。2つ目の反応は生成されたイオンが励起状態にある場合で、光で与えられたエネルギーの余剰分が励起に使われたと理解できる。

この光電離作用のために、衝突電離が頻繁に起きている領域の周辺にも電子が生成され、その電子から生じた新たな電子なだれの先端が、始めの正イオン群内に引き込まれるようになった時をもって、ストリーマの発生、もしくはストリーマの転換を定義することが多い [30]。よって、ストリーマの発生において必要な要件の一つとして、後続電子なだれの種になる2次電子を、光電離作用により形成することが挙げられる。また、ストリーマ放電のみならず、スプライトと呼ばれる中間層や電離層で観測されている放電現象でも、光電離作用が大きな役割を果たしていることが報告されている [43–47]。Pasko らは実験室において人工的に発生させるパルスコロナ放電と、自然現象であるスプライト現象との比較を行い、両者の物理機構は分子物理の観点からよく似ていると報告している [48]。

以上のように、光電離作用はストリーマ放電のみならず、諸処の放電現象を説明する上では欠かせない物理現象であり、現在まで実験とシミュレーションの両面で光電離に関する研究が盛んに行われている。

2.5.2 光電離モデルの詳細

大気圧空気中で生じる光電離反応を計算するために、一般的に以下の仮定が用いられる [43, 49]。

- 紫外光源は、 $\text{N}_2(b^1\Pi_u, b'^1\Sigma_u^+, c'_4^1\Sigma_u^+)$ とする。
- $\text{N}_2(b^1\Pi_u, b'^1\Sigma_u^+, c'_4^1\Sigma_u^+)$ から放出される 980–1025 Å の光は主に O_2 に吸収され、光電離を起こす。
- 波長 1025 Å は O_2 の電離の閾値と一致する。
- $\text{N}_2\text{-O}_2$ 混合ガス中での光電離レートは O_2 の割合に依存する。（ O_2 の割合がゼロだと

光電離は発生しない。)

上記 N_2 励起分子からの遷移過程は、それぞれ Bridge-Hopfield I ($b^1\Pi_u \rightarrow X^1\Sigma_g^+$), Bridge-Hopfield II ($b'^1\Sigma_u^+ \rightarrow X^1\Sigma_g^+$), Carroll-Yoshino Rydberg ($c_4'^1\Sigma_u^+ \rightarrow X^1\Sigma_g^+$) と名付けられている [43]。

光電離のモデルとしては Zheleznyak の方法 [50] が広く用いられている。一般座標において、位置 \mathbf{r}_1 で発生した紫外光によって生じる、観測点 \mathbf{r}_2 における光電離レート S_{ph} は、以下のように表される (図 18 参照)。

$$S_{ph}(\mathbf{r}_2) = \int \int \int_{V_1} \frac{I(\mathbf{r}_1)f(R)}{4\pi R^2} dV_1 \quad (2.91)$$

ここで、 $R = |\mathbf{r}_1 - \mathbf{r}_2|$ 、 $I(\mathbf{r}_1)$ は位置 \mathbf{r}_1 における光強度であり、電離生成率 $S_i = \nu_i n_e$ を用いて、以下のように表される。

$$I(\mathbf{r}_1) = \xi \frac{p_q}{p + p_q} \frac{\nu_u}{\nu_i} S_i(\mathbf{r}_1) \quad (2.92)$$

ここで ξ は光電離効率、 p はガス圧力、 p_q は $N_2(b^1\Pi_u, b'^1\Sigma_u^+, c_4'^1\Sigma_u^+)$ のクエンチング圧力であり、本計算では $p_q = 30$ Torr としている。[43]。 ν_u は準位 u の励起分子に関する電子衝突生成周波数、 ν_i は電離周波数である。 ν_u と ν_i は、ともに電界によって変化するが、 ξ とあわせて $\xi\nu_u/\nu_i = 0.1$ とすると、良い近似となることが報告されている [43]。また、式 (2.91) における $f(R)$ は、発せられた光が距離 R 進む間の減衰を表しており、以下のように表される。

$$\frac{f(R)}{p_{O_2}} = \frac{\exp(-\chi_{\min} p_{O_2} R) - \exp(-\chi_{\max} p_{O_2} R)}{p_{O_2} R \log(\chi_{\max}/\chi_{\min})} \quad (2.93)$$

ここで $\chi_{\min} = 0.035$ Torr $^{-1}$ cm $^{-1}$ 、 $\chi_{\max} = 2.0$ 、 p_{O_2} は酸素の分圧である。 $f(R)$ を p_{O_2} で除しているのは式 (2.93) を $p_{O_2} R$ に依存した関数とするためであり、この $p_{O_2} R$ は Zheleznyak の積分モデルにおいて重要なパラメータとなる。

以上で説明した Zheleznyak のモデルは光電離といった現象をよく近似出来ている反面、計算には 3 次元の積分がともなうため (式 (2.91)) に、莫大な計算コストが生じること問題となる。軸対象モデルにおける光電離計算の計算コストを省略するために、Kulikovsky によって以下のような工夫がなされている [49]。円筒座標中における発光体積を対称軸を中心とした小さなリングに分割すると (図 19)、観測点 (r_2, z_2) における光電離レートは、全てのリング状の点 (r_1, z_1) から発せられた光を考慮して、以下のようなになる

$$S_{ph}(r_2, z_2) = \int_0^{R'} dr_1 \int_0^{Z'} I(r_1, z_1) M_{ph}(r_1, r_2, z_1, z_2) dz_1 \quad (2.94)$$

ここで $z_{12} = |z_1 - z_2|$ であり、関数 M_{ph} は以下のように表される。

$$M_{ph}(r_1, r_2, z_{12}) = r_1 \frac{1}{4\pi} \int_0^{2\pi} \frac{f(R)}{R^2} d\phi \quad (2.95)$$

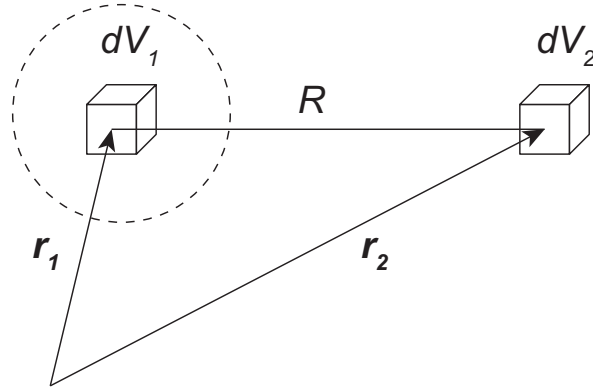


図 18 一般座標における光電離モデル (著書 [27] に掲載)

ここで R は

$$R = \sqrt{r_1^2 + r_2^2 + (z_2 - z_1)^2 - 2r_1r_2 \cos \phi} \quad (2.96)$$

となる。

関数 M_{ph} は座標設定に依存する関数であるため、あらかじめ計算して 3 次元配列に保存しておくことができ、計算コストを抑えることが出来る。しかしながら、このような単純化を行ってもまだ各点に対しての 2 次元積分が必要であり、計算に必要なループは $(N_r \times N_z)^2$ 回と総計算格子点数の 2 乗でさいてくる (N_r : 径方向の計算格子点数、 N_z : 軸方向計算格子点数)。さらに計算コストを抑える方法として、電界や移流計算に用いるメインのメッシュとは別に、光電離計算用の粗いメッシュを用いて計算を行う方法が考えられている [49, 51]。Hallac らの報告 [51] によると、光電離計算用のメッシュはメインのメッシュよりも 3 倍から 8 倍ほど粗くしても十分な精度が得られるとしている。

また、式 (2.91) をヘルムホルツの偏微分方程式に置き換えるといった工夫もなされている [52, 53]。式 (2.91) を以下の形式に置き換える。

$$S_{ph}(\mathbf{r}_2) = \sum_j S_{ph}^j(\mathbf{r}_2) \quad (2.97)$$

ここで $S_{ph}^j(\mathbf{r}_2)$ は

$$S_{ph}^j(\mathbf{r}_2) = \int \int \int_{V_1} \frac{I(\mathbf{r}_1) A_j p_{O_2}^2 \exp(-\lambda_j p_{O_2} R)}{4\pi R} dV_1 \quad (2.98)$$

であり、この S_{ph}^j は以下のヘルムホルツ偏微分方程式を満足する。

$$\nabla^2 S_{ph}^j(\mathbf{r}_2) - (\lambda_j p_{O_2})^2 S_{ph}^j(\mathbf{r}_2) = -A_j p_{O_2}^2 I(\mathbf{r}_2) \quad (2.99)$$

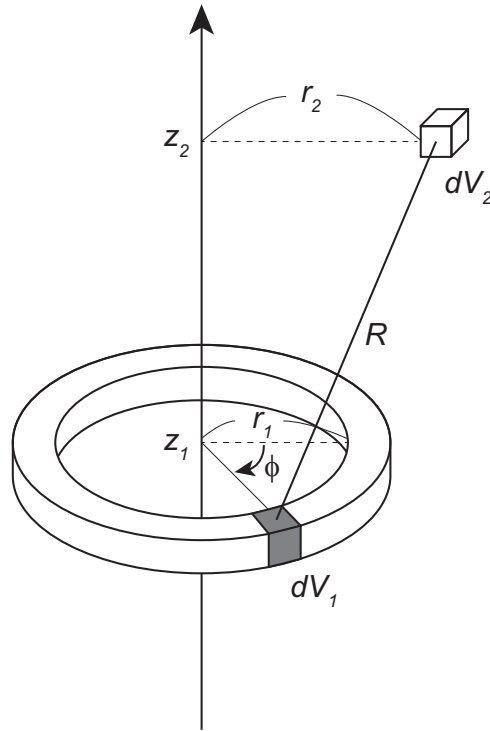


図 19 軸対象モデルにおける光電離モデル (著書 [27] に掲載)

ここで積分モデルの式 (2.91) とヘルムホルツ方程式に用いられる式 (2.98) は、以下の式によって結び付けられる。

$$\frac{f(R)}{p_{O_2}} = (p_{O_2} R) \sum_j A_j e^{-\lambda_j p_{O_2} R} \quad (2.100)$$

λ_j, A_j は Penney らの実験データ [54] や Zheleznyak による計算式 (2.91) にフィッティングすることによって決定される。表 2 に Bourdon ら [55] が報告している λ_j, A_j 値を示す。この係数は大気圧下において、発光源からの距離を R とした時に、 $0.0067\text{cm} < R < 1\text{cm}$ においてよく一致する。係数 λ_j, A_j が決まれば、あとは式 (2.99) のヘルムホルツ方程式を解き、式 (2.97) で和をとることによって光電離レートが計算できる。式 (2.99) は楕円型の偏微分方程式であり、ポアソン方程式と形式がよく似ているため、電界計算に用いられるポアソン方程式の解法と同じものを用いて解くことができる。計算コストとしてはポアソン方程式の解法に反復回数 (Iteration) が必要なため $N_z \times N_z \times \text{Iteration}$ 回となり、効率的に収束するようなポアソン方程式の解法 (SOR 法、CG 法など) を適用することによって、積分方式の計算 (式 (2.91), (2.94)) よりも大幅に計算コストを削減することができる。

表2 ヘルムホルツ方程式による光電離計算に必要なパラメータ [55]

j	$A_j(\text{cm}^{-2} \text{Torr}^{-2})$	$\lambda_j(\text{cm}^{-1} \text{Torr}^{-1})$
1	1.986×10^{-4}	0.0553
2	0.0051	0.146
3	0.4886	0.89

2.5.3 光電離モデルの計算例

ここでは光電離の計算例として、2次元の軸対称モデルを仮定し、積分方式による光電離計算(式(2.94))と、それを簡略化した Helmholtz 方程式による光電離計算(式(2.97))を行う。

2次元の軸対称モデルを仮定し、計算領域は $Z_d \times R_d = 0.2 \times 0.2 \text{ cm}^2$ 、計算格子点は $n_r \times n_z = 251 \times 251$ とする。この領域において、 $I(r, z)$ (式(2.92))を以下のように定義する。

$$I(r, z) = I_0 \exp\left(-\frac{(z - z_0)^2}{\sigma^2} - \frac{r^2}{\sigma^2}\right) \quad (2.101)$$

ここでは $z_0 = 0.1 \text{ cm}$ 、 $\sigma = 0.01 \text{ cm}$ 、 $I_0 = 3.5 \times 10^{22} \text{ cm}^{-3} \text{ s}^{-1}$ とする。積分方式では式(2.94)、(2.95)を用いて計算を行い、ヘルムホルツ方程式方式では式(2.97)、(2.99)を用いて計算を行う。なお、式(2.99)に用いられる係数は表2のものを用いる。

図20(a)、(b)に計算結果を示す。図20(a)、(b)より、ヘルムホルツ方程式による解は積分公式による解をおおたよく再現しているといえる。境界($z = 0, 0.2 \text{ cm}$ 、 $r = 0.2 \text{ cm}$)における解の不一致は、ヘルムホルツ方程式を解く際の境界条件の設定に起因するものである。ヘルムホルツ方程式は楕円型の偏微分方程式であるために、より厳密な解を得るためには境界値を設定する必要がある。Luque ら [52] らはこれらの境界値をゼロと設定して解いており、それにならって今回も境界値をゼロに設定してある。しかし、針対平板放電のように、針直下の境界付近における光電離レートが重要となる今回の問題に対しては、この境界値問題は無視することはできない。

この問題の解決策の一つとして、境界値として積分モデルにおいて計算した解を与える方法がある。この方法ではヘルムホルツ方程式による光電離計算と積分モデルによる光電離計算の両方を行うことになるが、積分モデルによる計算は境界値に関してのみで良いために、それほど大きな計算コストにはならない。

図21にヘルムホルツ方程式を用いた光電離計算において、それぞれの項について別々に示したものを示す。図21における $S_{ph}^1, S_{ph}^2, S_{ph}^3$ はそれぞれ式(2.97)における $j = 1, 2, 3$ 項である。図より、境界付近の計算には S_{ph}^2 の値が大きく寄与していることがわかる。よってこの S_{ph}^2 を計算する際の境界値として積分モデルにおける解を与え、 S_{ph}^1, S_{ph}^3 の境界条件はゼロとして再度計算を行う。径方向に関しての計算結果を図22に示す。これより、ヘル

ムホルツモデルに部分的に積分モデルを組み合わせることによって、積分モデルを十分に再現できていることがわかる。

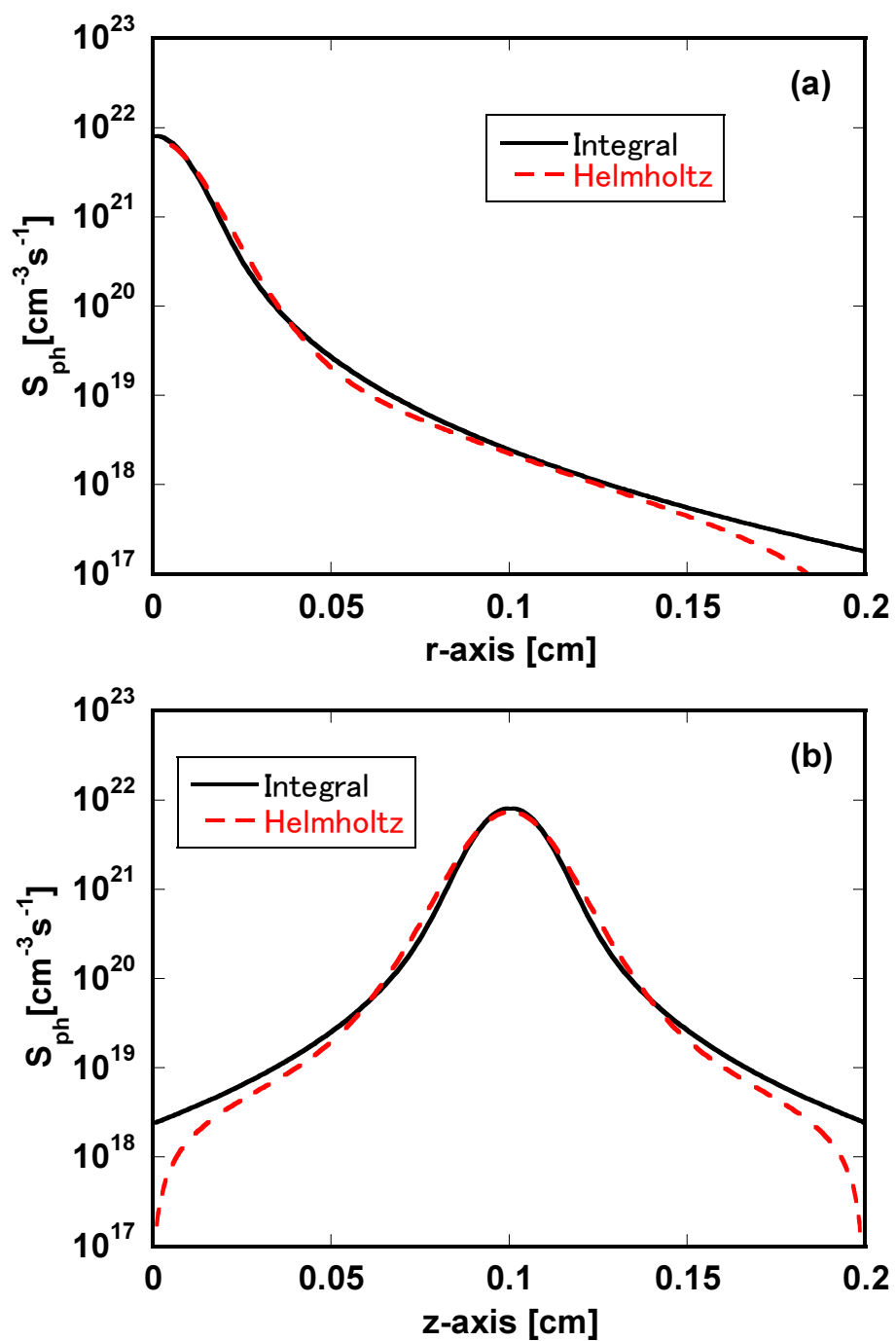


図 20 光電離レート計算における各方式の比較。(a) 径方向分布、(b) 軸方向分布。(著書 [27] に掲載)

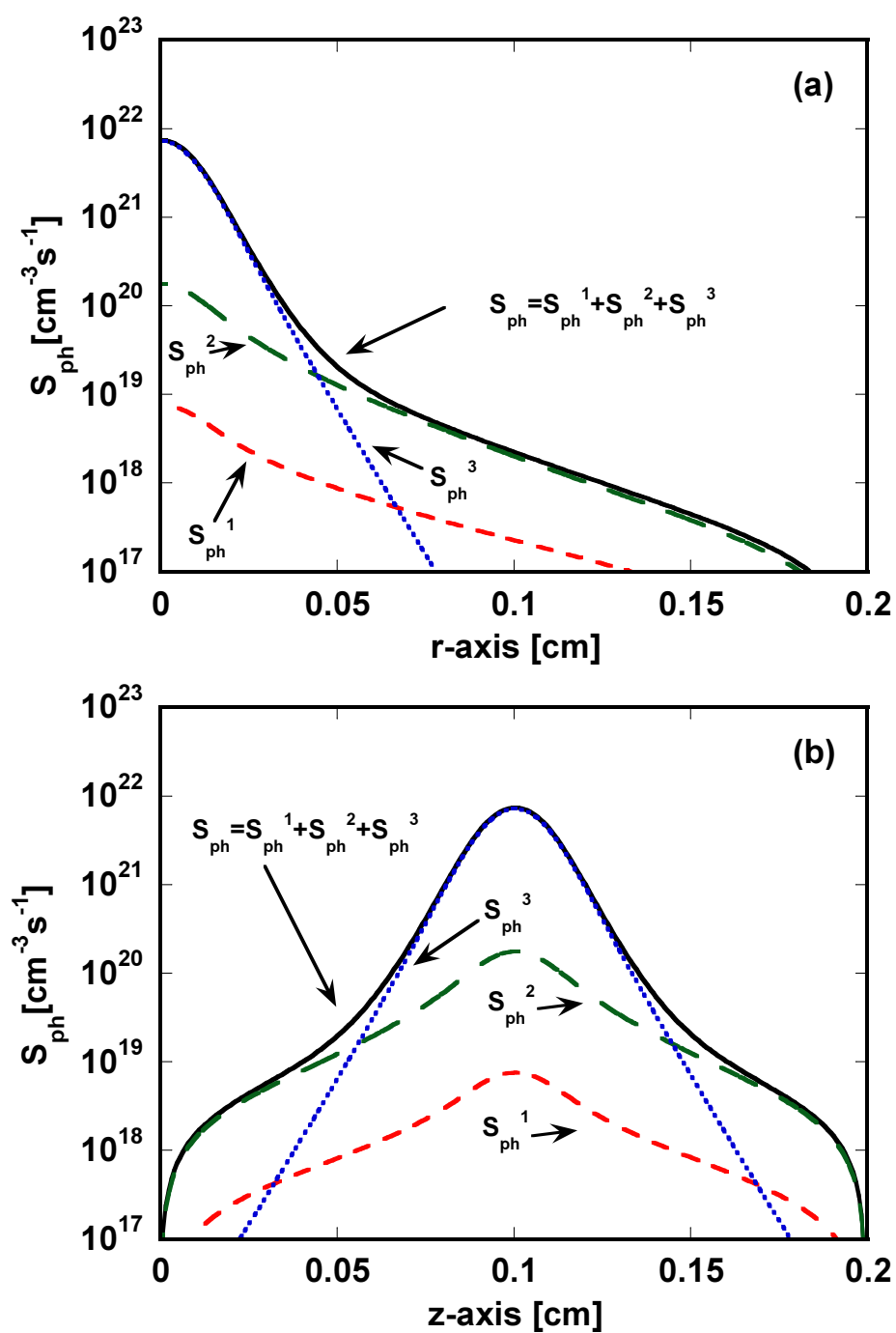


図21 Helmholtz Model による光電離レート計算。(a) 径方向分布、(b) 軸方向分布。(著書 [27] に掲載)

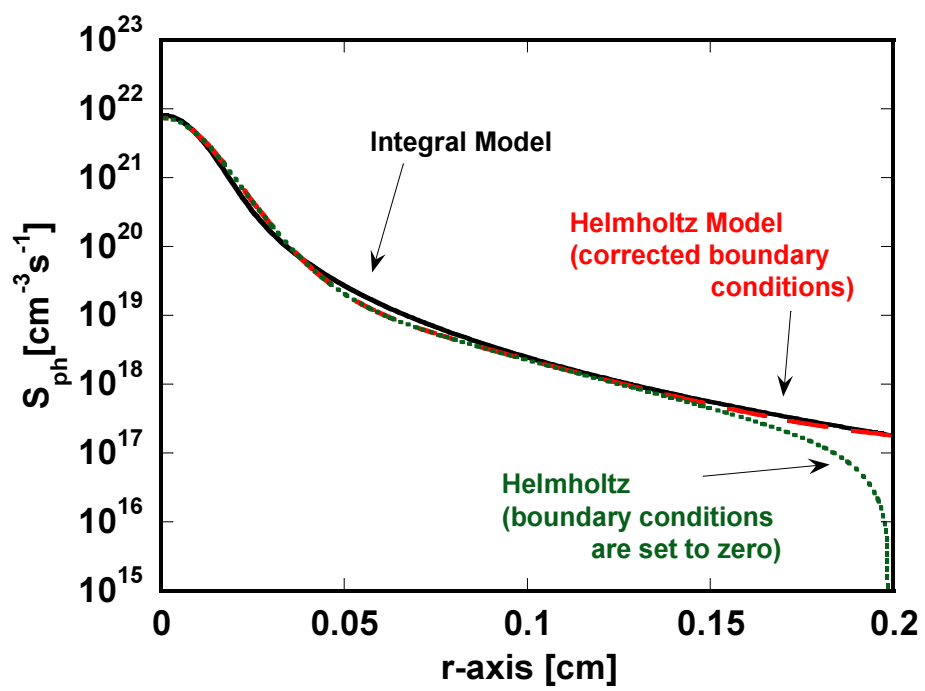


図 22 光電離計算における境界値問題 (著書 [27] に掲載)

2.6 針対平板電極におけるストリーマ放電シミュレーション

2.6.1 計算格子点、時間刻み幅の設定

ここでは針対平板電極における放電を対象とし、シミュレーションを行うにあたって重要な計算格子点と時間刻み幅の設定、各種変数に対する境界条件の設定について説明する。

計算格子点の設定はシミュレーションの計算コストや精度に直結するために、十分に考慮して設定することが必要となる。特にストリーマ放電のような局所的かつ急激な変化を有する現象をシミュレーションするには、空間的、時間的な刻み幅がかなり厳しく制限されることになる。ストリーマヘッドの急峻な密度勾配を再現するためには径方向、軸方向ともに空間刻み幅が $10 \mu\text{m}$ 以下であることが望まれる。これが $10 \mu\text{m}$ 以上となると純窒素中の放電において、電界強度のピーク値やストリーマチャンネル中の電子密度に 10% 以上の誤差が生じることが報告されている [56]。空気中の放電においてはストリーマチャンネルの半径やヘッドの厚みが大きくなるために、純窒素中よりはその誤差が幾分か小さくなることが考えられるが、その誤差については十分に検討して計算を行う必要がある。また時間刻み幅においては連続の式 (2.1) を解く際の CFL (Courant-Friedrichs-Lewy Condition) 条件 [1] が一つの目安となる。CFL 条件とは、時間刻み幅 dt において 1 ステップ計算を進める際、粒子が 1 格子点間 dx 以上移動すると、計算が発散してしまうことを示している。すなわち、ある 1 ステップにおける粒子の速度が v である時、その時間刻み幅 dt は

$$v \times dt < dx \quad (2.102)$$

を満たさなければならない。ストリーマ放電においては、前述した空間刻み幅 dx が小さく制限されることと、電子の移流速度 v_e が高速であるために、CFL 条件を満たすためには非常に小さな時間刻み幅 dt が要求される。加えてストリーマ放電シミュレーションにおいては、生成・消滅項 $S_s(E/N)$ も時間刻み幅 dt に制限をかける。生成・消滅項においては、数多くの化学反応式を連立して解く必要があるが、その反応係数がそれぞれ大きく異なっていると、解に振動が生じやすくなることが知られている (このような方程式を“硬い”方程式という)。ストリーマ放電シミュレーションにおける各反応係数は、電界強度によって大きく変化するため、この生成・消滅項 $S_s(E/N)$ は“硬い”方程式ということになる。したがって、安定に計算を進めていくためには CFL 条件によって定められる時間刻み幅よりもさらに小さい時間刻み幅が要求される。今回のシミュレーションでは時間刻み幅 $dt = 1.0 \times 10^{-13} \sim 2.5 \times 10^{-13} \text{ s}$ で計算を行った。

今回用いた計算格子点、電極配置を図 23 に示す。電極には針対平板電極を用いることにする。針電極の先端形状は

$$\left(\frac{z}{b}\right)^2 - \left(\frac{r}{a}\right)^2 = 1 \quad (2.103)$$

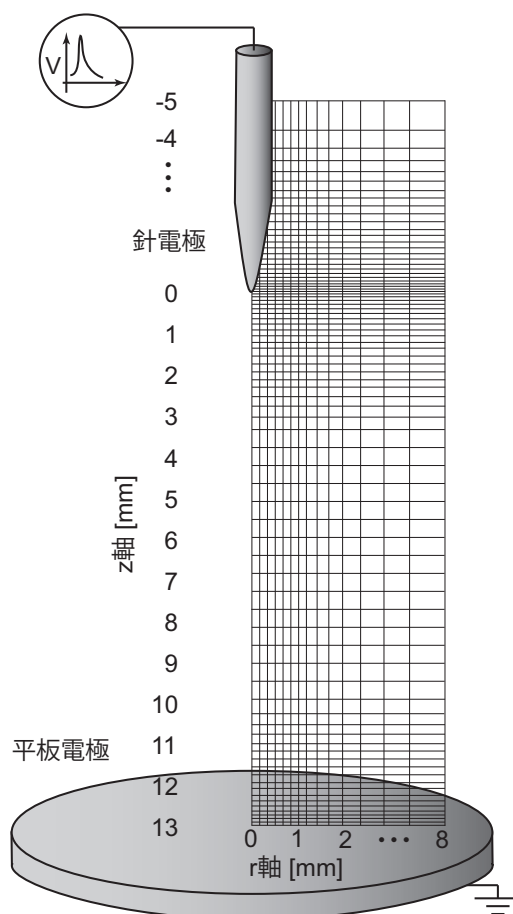


図 23 計算領域と計算格子点 (著書 [27] に掲載)

として表し、ギャップ長 b や、針先の曲率半径 r_c は、実験結果に合わせて $b = 13 \text{ mm}$ 、 $r_c = 40 \text{ }\mu\text{m}$ ($a = \sqrt{r_c \cdot b}$) とした。計算格子点数は 256×1792 点であり、計算領域は $8 \text{ mm} \times 18 \text{ mm}$ である。径方向には $r = 0.25 \text{ mm}$ まで $\Delta r = 2.5 \text{ }\mu\text{m}$ の等間隔格子を用いており、その後指数関数的に格子間隔を広げている。また、軸方向は針先周辺と、平板側の陰極降下領域に当たる範囲の格子間隔を細かくとっている。平板側 ($z = 0 \text{ mm}$) から格子間隔 $\Delta z = 1 \text{ }\mu\text{m}$ を初期値とし、指数関数的に格子間隔を広げ $z = 1 \sim 12 \text{ mm}$ の範囲では $\Delta z = 10 \text{ }\mu\text{m}$ の等間隔格子とする。針近傍 ($z = 12 \sim 13 \text{ mm}$) では再び指数関数的に格子間隔を狭め、針先端で $\Delta z = 1 \text{ }\mu\text{m}$ となるようにしている。その後、 $z = 13 \sim 18 \text{ mm}$ では再び指数関数的に格子間隔を広げ、計算領域を広げている。なお、今回の計算格子の設定は、文献 [21] を参考にした。

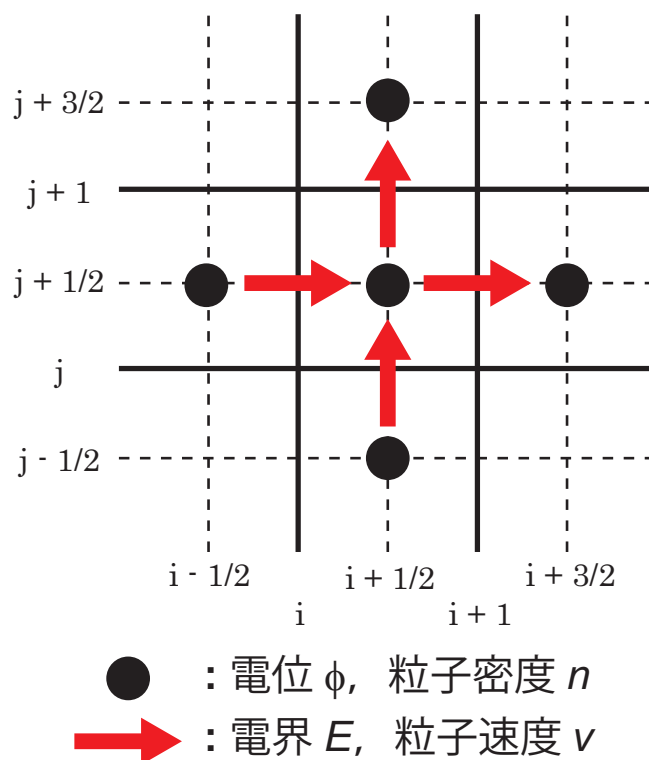


図 24 スタッガード格子における変数配置 (著書 [27] に掲載)

2.6.2 計算格子への変数の配置

ストリーマ放電シミュレーションには、電位 ϕ 、電界 E 、粒子密度 n_s 、粒子速度 v_s 等の変数が存在する。これらの変数を、図 23 で設定した計算格子のどこに設定するかについて述べる。まず、直感的に考え付くのが、全ての変数を格子点上に設定するといった方法である。これを、コロケート格子という。一方で、全ての変数が同じ格子を共有する必要はなく、それぞれの変数に対して異なった配置をしたほうが好都合になる場合がある。このような変数配置をスタッガード格子という [37]。円柱座標におけるスタッガード格子の例を図 24 に示す。電位 ϕ と粒子密度 n_s を格子の中心に設定し、電界 E と粒子速度 v_s を格子の境界に設定する。このように変数を配置することにより、電位の微分である電界の計算が、余計な補間や近似を用いずに容易に行えるようになる。すなわち、電位と電界、また粒子密度と粒子速度の計算を、強くカップリングすることが出来る。コロケート格子では同一格子点上に電位と電界を配置してしまうため、電界を計算する際に、どの格子点間の電位を差分するかが問題となる。結果的に、コロケート格子では電界の振動が発生しやすくなる。

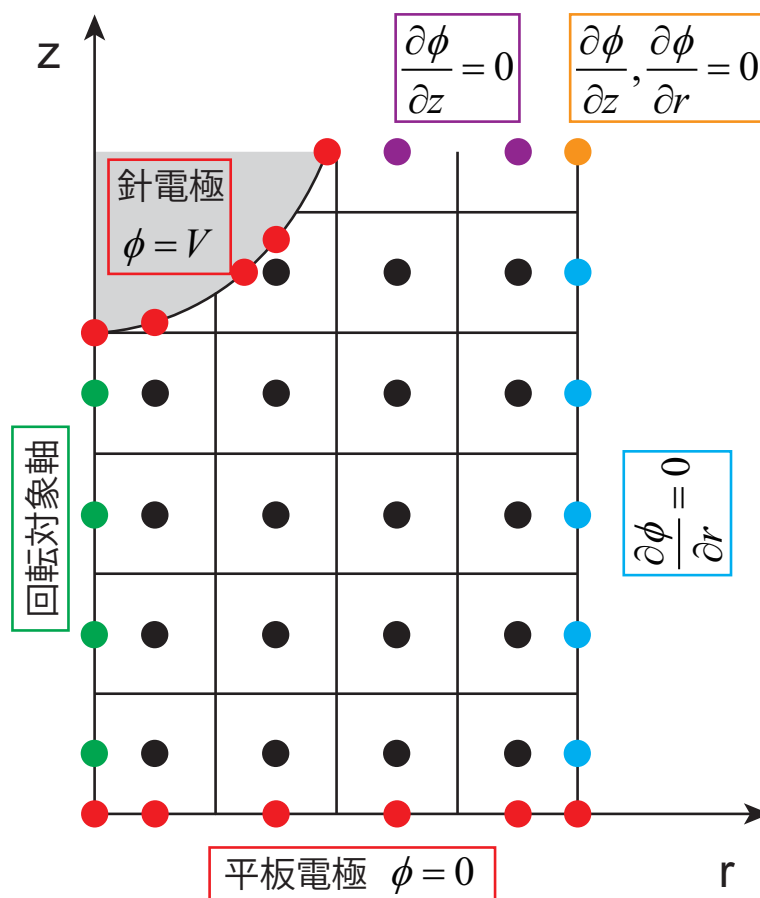


図 25 電界計算における境界条件 (著書 [27] に掲載)

2.6.3 境界条件の設定

境界条件について述べる。図 25 に電界計算における境界条件を示す。針電極内部の電位 ϕ は印加電圧 V に等しいとしている。針電極の境界にも仮想的に計算格子点を設置し、針電極近傍での急激な電界変化を記述できるように工夫している。また回転対称軸には式 (2.79) を適応し、平板電極では $\phi = 0$ としている。それ以外の外部境界に関してはノイマン条件を用いた。

図 26 に各種荷電粒子の流束 $F = n_s v_s$ に関する境界条件を示す。針電極境界では正の荷電粒子の流束はゼロ、負の荷電粒子の流束にはノイマン条件を用いている [36]。平板側の境界条件としては、全荷電粒子の流束に対してノイマン条件を用いている。本来ならば電子の境界条件として、正電荷が平板側に吸い込まれる際に生じるイオン衝撃による 2 次電子放出 (γ 作用) を考慮しなければならないが、このような方法だけで計算すると陰極降下領域の電界が強くなりすぎて計算が発散してしまうことが報告されている [21, 36]。そのため平板

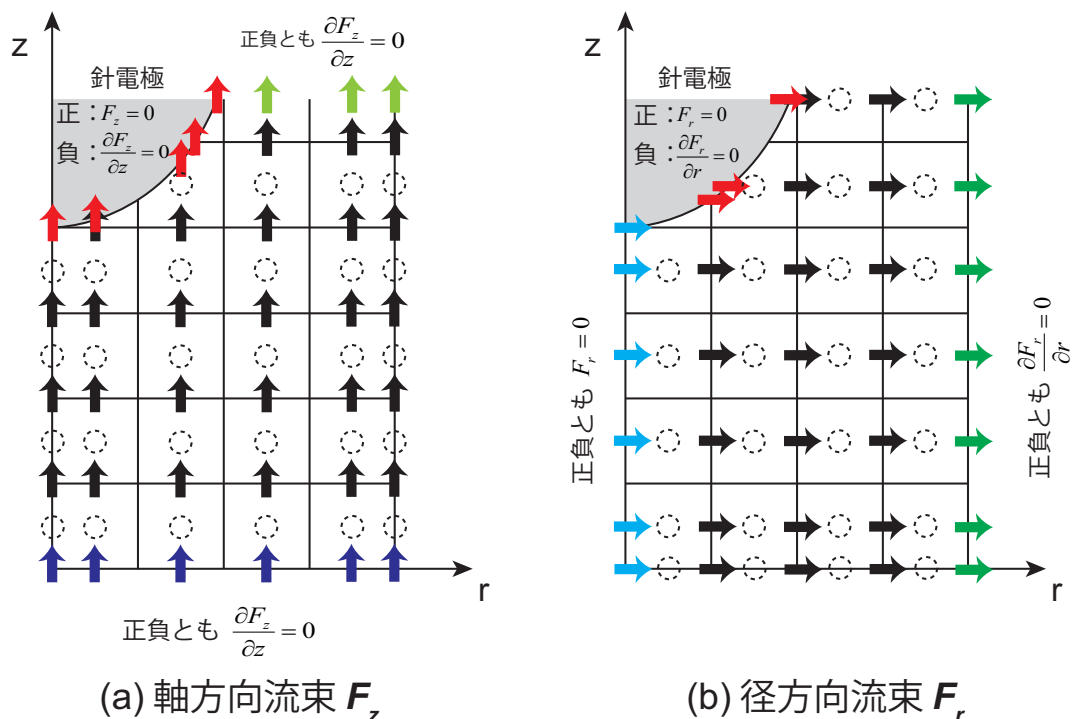


図 26 移流拡散方程式における境界条件。(a) 軸方向流束条件、(b) 径方向流束条件 (著書 [27] に掲載)

側の境界条件としては、文献 [21] を参考にし、全荷電粒子の流束にノイマン条件を用いることにした。

2.6.4 シミュレーションの実行、ストリーマの進展過程

ここではストリーマの進展過程について、放電の基礎パラメータのシミュレート結果について示す。図 27 にストリーマの進展中における換算電界と、電子密度の 2 次元分布を示す。針電極に図 23(b) に示したパルス電圧を印加することにより、ストリーマ近傍で電子雪崩が発生する。電子雪崩により電子が増殖し、電子密度がおおよそ 10^{16} cm^{-3} 程度に達したところで、ストリーマは進展を開始する。ストリーマは、電界による衝突電離と、光電離作用により形成されたストリーマヘッド前面の予備電離領域に、吸い込まれるように速度を増しながら進展する。このとき、ストリーマヘッドの電界はおおよそ 800 Td (電子エネルギー $T_e \approx 14 \text{ eV}$) 程度であり、電子密度は $10^{14} \sim 10^{16} \text{ cm}^{-3}$ であった。図 28 に換算電界の軸方向分布を示す。ストリーマヘッドは、800 Td 程度の強い電界を保ちながら、平板電極 ($z = 13 \text{ mm}$) に向かって進展し、おおよそ $t = 19 \text{ ns}$ において平板電極に達する。ストリーマが平板電極に達したのち、針電極側 ($z = 0 \text{ mm}$) から、110 Td ($T_e \approx 3 \text{ eV}$) 程度の一定電界領域がギャップの中間程度まで伸びているのがわかる。一般に、高電界のスト

リーマヘッドを有する1度目の放電を1次ストリーマといい、1次ストリーマの消滅後、再び陽極側から進展する2度目の放電を、2次ストリーマという。

図29に印加電圧波形と、シミュレートされた電流波形を示す。印加電圧波形は実際に実験で計測されたパルス電圧波形をシミュレーションに取り込んでいる。シミュレーションに取り込む際には、必ずしもパルス電圧波形の初め(0 V)から入力する必要はなく、放電が発生する直前の電圧からシミュレーションを開始することで、計算コストを減らすことができる。本シミュレーションでは、放電は6.0 kV付近からストリーマが進展を開始したため、電圧5.0 kVからシミュレーションを開始している。5.0 kV以下の電圧は、最終的なシミュレーション結果には関係しないことは確認済みである。電流 I は、以下の式を用いて計算した。

$$I = \frac{e}{V_a} \int_V (n_p \mathbf{v}_p - n_e \mathbf{v}_e - n_n \mathbf{v}_n) \cdot \mathbf{E}_L dv + \frac{\varepsilon_0}{V_a} \int_V \frac{\partial \mathbf{E}_L}{\partial t} \cdot \mathbf{E}_L dv. \quad (2.104)$$

ここで、 V_a は陽極の電位、 \mathbf{E}_L はラプラス場(式(2.6)において、右辺を0にした場合)による電界である。この方程式(2.104)はSato's equationとして知られている[58]。式(2.104)では、第1項は放電ギャップ中の電荷が移動することにより流れる電流を、第2項は変位電流を計算している。図29より、電流は電圧の増加とともに一気に増加したのち、指数関数的に減少しているのがわかる。これは、1次ストリーマの進展により放電空間中に電子が増殖された後、電子の付着反応や、再結合反応により、電子が急速に失われていることを示している。

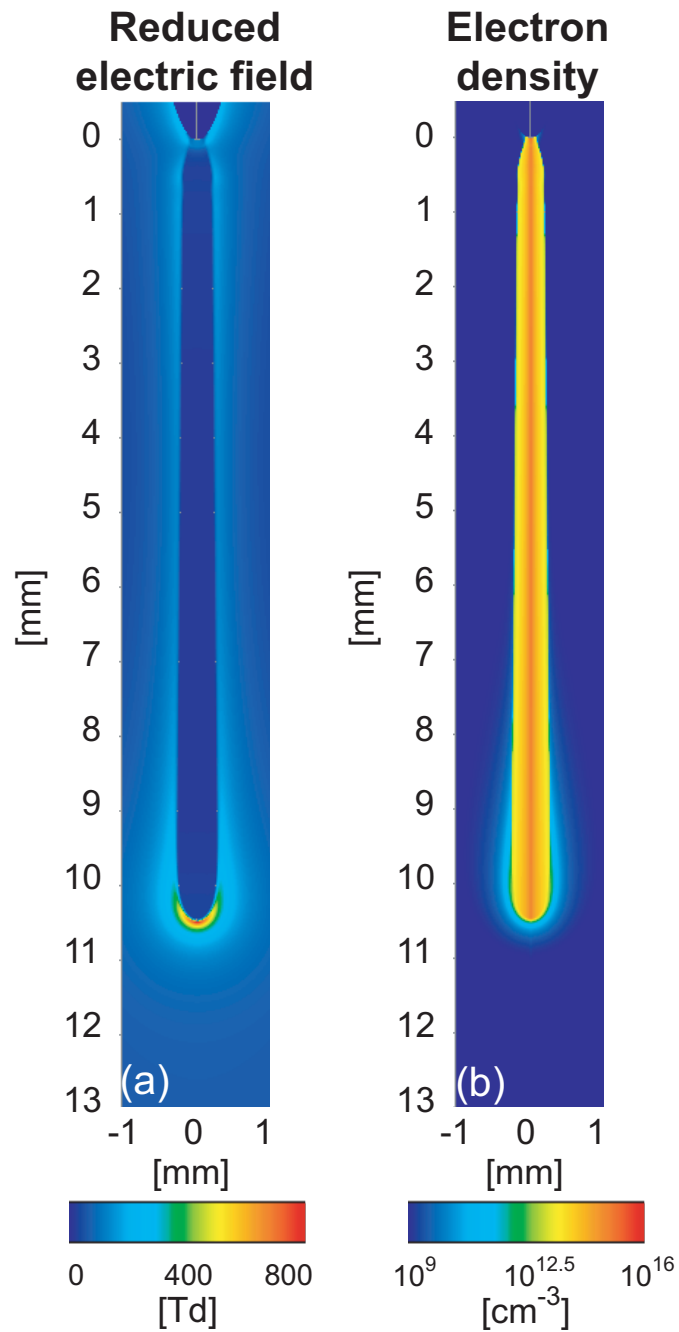


図 27 (a) 換算電界の 2 次元分布と、(b) 電子密度の 2 次元分布 [57]。ガス組成 $\text{O}_2(20\%)/\text{N}_2$ 、印加パルス電圧 24 kV。(著書 [27] に掲載)

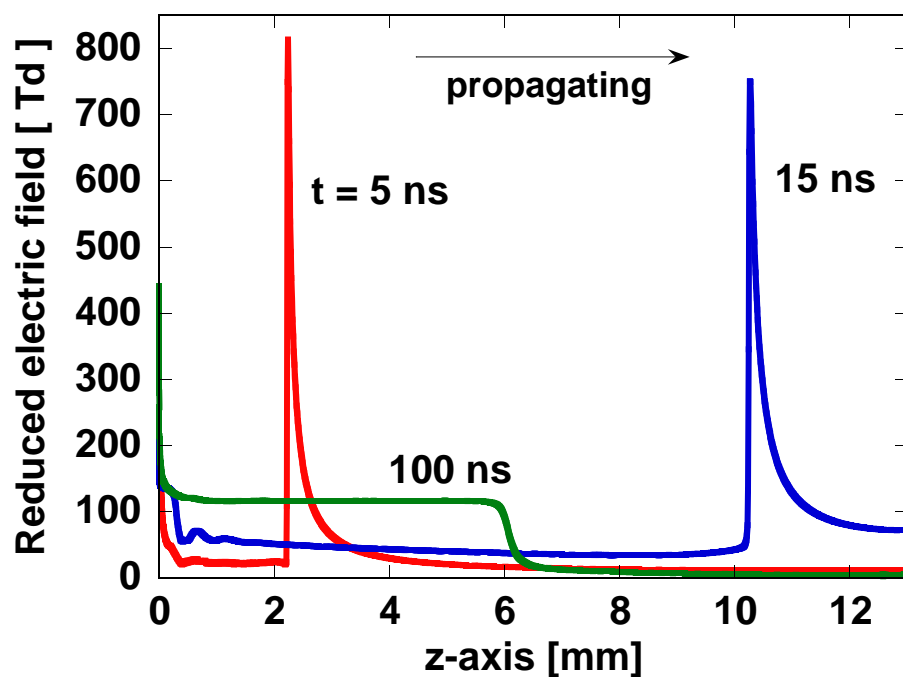


図 28 換算電界の軸方向分布 [57]。ガス組成 $O_2(20\%)/N_2$ 、印加パルス電圧 24 kV。(著書 [27] に掲載)

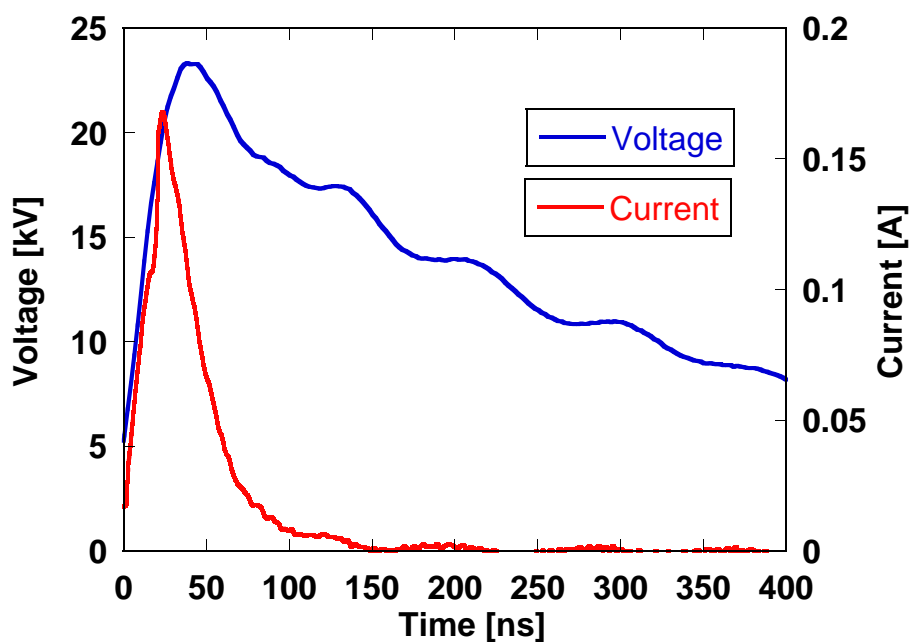


図 29 入力パルス電圧波形と、シミュレートされた電流波形。(著書 [27] に掲載)

第3章 化学反応のモデリング手法

3.1 反応モデリングの概要

空气中放電においては、数百種類にわたる多くの化学反応が発生すると考えられている [59, 60]。その反応時定数は様々であるが、一般的に、反応は、荷電粒子の反応 → 励起分子の反応 → 中性粒子の反応、の順に進行する [3]。乾燥空気中におけるストリーマ放電の進展特性をシミュレートするのであれば、最低限、表3の反応を考慮すればよい [57]。放電によって生成されるラジカル量と、その後の消滅過程をシミュレートするためには、励起分子の反応と中性粒子の反応も考慮しなければならない [61]。しかしながら、全ての反応を考慮するにはあまりにその数が多く、計算負荷も高いため、現実的には目的に応じて反応モデルを構築するのが望ましい。例えば、放電によって生成される酸素ラジカルの生成量をシミュレートしたいとする。乾燥空気中においては、放電によって生成された酸素ラジカルのほとんどが、3体反応によってオゾンに変化することが知られている [62]。



反応 (3.1) の時定数はおよそ 20μ 秒であることが知られているので [62]、それ以上の時定数を持つ反応については考慮する必要がない。また、オゾンと他の分子との2次反応も省略することが出来る。

本章ではストリーマ放電シミュレーションにおいて重要な化学反応を、電子衝突反応、荷電粒子の反応、中性粒子の反応、振動励起分子の反応に分けて、モデリングを行う際の考え方や注意点について述べる。また実際に用いた反応式と、その反応係数についても示す。

はじめに、表4に、本シミュレーションで用いた各分子の電子励起状態について示す。本シミュレーションでは文献 [63] の方法に基づき、窒素分子と酸素分子の電子励起種を、励起エネルギーの近い状態でまとめて計算、表記している。本手法を用いた理由は、全ての励起状態に対して個別に化学反応計算を行うのは困難であるためである。

表3 ストリーマの進展に最低限必要な荷電粒子の反応

R1	$N_2 + e \rightarrow N_2^+ + 2e$
R2	$O_2 + e \rightarrow O_2^+ + 2e$
R3	$O_2 + O_2 + e \rightarrow O_2^- + O_2$
R4	$O_2 + e \rightarrow O^-(^2P) + O(^3P)$
R5	$N_2^+ + e \rightarrow N + N$
R6	$O_2^+ + e \rightarrow O + O$
R7	$N_2^+ + e \rightarrow N_2$
R8	$O_2^+ + e \rightarrow O_2$
R9	$N_2^+ + O^- \rightarrow N_2 + O$
R10	$N_2^+ + O_2^- \rightarrow N_2 + O_2$
R11	$O_2^+ + O^- \rightarrow O_2 + O$
R12	$O_2^+ + O_2^- \rightarrow 2O_2$
R13	$O_2 + h\nu \rightarrow O_2^+ + e$

表4 本シミュレーションで用いた各分子の電子励起状態の表記方法

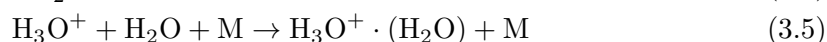
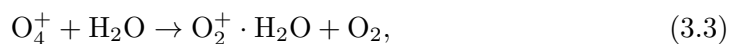
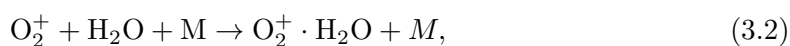
電子励起状態	励起エネルギー [eV]	実効的な電子準位
$N_2(X, v = 0)$	0	$N_2(X)$
$N_2(A^3\Sigma_u^+, v = 0...4)$	6.17	$N_2(A_1)$
$N_2(A^3\Sigma_u^+, v = 5...9)$	7.00	$N_2(A_2)$
$N_2(B^3\Pi_g)$	7.35	$N_2(B)$
$N_2(W^3\Delta_u)$	7.36	$N_2(B)$
$N_2(A^3\Sigma_u^+, v > 10)$	7.80	$N_2(B)$
$N_2(B'^3\Sigma_u^-)$	8.16	$N_2(B)$
$N_2(a'^1\Sigma_u^-)$	8.40	$N_2(a)$
$N_2(a^1\Pi_g)$	8.55	$N_2(a)$
$N_2(w^1\Delta_u)$	8.89	$N_2(a)$
$N_2(C^3\Pi_u)$	11.03	$N_2(C)$
$N_2(E^3\Sigma_g^+)$	11.88	$N_2(E)$
$N_2(a''^1\Sigma_g^+)$	12.25	$N_2(E)$
$O_2(a^1\Delta_g)$	0.977	$O_2(a)$
$O_2(b^1\Sigma_g^+)$	1.627	$O_2(b)$
$O_2(c^1\Sigma_u)$	4.05	$O_2(A)$

3.2 電子衝突反応について

表6には電子衝突反応の反応リストを示す。各反応の反応係数は、各反応の反応断面積を元に、ボルツマン方程式を解くことにより得ている。ボルツマン方程式に関する詳細は第2.2節で詳しく述べてある。反応断面積は PHELPS database [32] に記載されているものを用い、ボルツマン方程式のソルバーには Bolsig+ [31, 33] を用いた。

3.3 荷電粒子の反応について

表6には荷電粒子を含む反応について示す。荷電粒子を含む反応には、付着、再結合、脱離といった反応が含まれる。R43 と R47 は解離再結合反応であり、その反応係数は電子温度 T_e に依存する。イオンに関する反応は N_4^+ 、 O_4^+ 、 N_2O^+ 、 H_3O^+ といったイオン種の生成や反応などが提唱されている。本シミュレーションでは H_3O^+ に関する反応



に関して、その影響をテストしてみたが、生成される H_3O^+ の量が他のイオンに比べて非常に少なく、その影響は無視できる程度であった。したがって本シミュレーションでは H_3O^+ については考慮していない。また、脱離反応に関しては、反応によっては放電の緩和過程に大きな影響を及ぼす場合があり、反応の存在とその反応係数については特に精査して用いる必要がある。

表5 電衝突反応

	反応式	反応速度係数 [cm^3s^{-1}]
R14	$\text{N}_2 + e \rightarrow \text{N}_2(v) + e$	$f_1(\text{E}/\text{N})$, $v = 1 - 8$
R15	$\text{N}_2 + e \rightarrow \text{N}_2(\text{A}_1) + e$	$f_2(\text{E}/\text{N})$
R16	$\text{N}_2 + e \rightarrow \text{N}_2(\text{A}_2) + e$	$f_3(\text{E}/\text{N})$
R17	$\text{N}_2 + e \rightarrow \text{N}_2(\text{B}) + e$	$f_4(\text{E}/\text{N})$
R18	$\text{N}_2 + e \rightarrow \text{N}_2(\text{a}) + e$	$f_5(\text{E}/\text{N})$
R19	$\text{N}_2 + e \rightarrow \text{N}_2(\text{C}) + e$	$f_6(\text{E}/\text{N})$
R20	$\text{N}_2 + e \rightarrow \text{N}_2(\text{E}) + e$	$f_7(\text{E}/\text{N})$
R21	$\text{N}_2 + e \rightarrow \text{N}(^4\text{S}) + \text{N}(^2\text{D}) + e$	$f_8(\text{E}/\text{N})$
R22	$\text{N}_2 + e \rightarrow \text{N}_2^+ + 2e$	$f_9(\text{E}/\text{N})$
R23	$\text{N}_2 + e \rightarrow \text{N}_2^+(\text{B}) + e$	$f_{10}(\text{E}/\text{N})$
R24	$\text{O}_2 + e \rightarrow \text{O}_2(v) + e$	$f_{11}(\text{E}/\text{N})$, $v = 1 - 4$
R25	$\text{O}_2 + e \rightarrow \text{O}_2(\text{a}) + e$	$f_{12}(\text{E}/\text{N})$
R26	$\text{O}_2 + e \rightarrow \text{O}_2(\text{b}) + e$	$f_{13}(\text{E}/\text{N})$
R27	$\text{O}_2 + e \rightarrow \text{O}_2(\text{A}) + e$	$f_{14}(\text{E}/\text{N})$
R28	$\text{O}_2 + e \rightarrow \text{O}(^3\text{P}) + \text{O}(^3\text{P}) + e$	$f_{15}(\text{E}/\text{N})$
R29	$\text{O}_2 + e \rightarrow \text{O}(^1\text{D}) + \text{O}(^3\text{P}) + e$	$f_{16}(\text{E}/\text{N})$
R30	$\text{O}_2 + e \rightarrow \text{O}(^1\text{S}) + \text{O}(^3\text{P}) + e$	$f_{17}(\text{E}/\text{N})$
R31	$\text{O}_2 + e \rightarrow \text{O}_2^+ + 2e$	$f_{18}(\text{E}/\text{N})$
R32	$\text{O}_2 + e \rightarrow \text{O}^-(^2\text{P}) + \text{O}(^3\text{P})$	$f_{19}(\text{E}/\text{N})$
R33	$\text{O}_2 + \text{O}_2 + e \rightarrow \text{O}_2^- + \text{O}_2$	$f_{20}(\text{E}/\text{N})$
R34	$\text{H}_2\text{O} + e \rightarrow \text{H}_2\text{O}(\nu_2) + e$	$f_{21}(\text{E}/\text{N})$
R35	$\text{H}_2\text{O} + e \rightarrow \text{H}_2\text{O}(\nu_1) + e$	$f_{22}(\text{E}/\text{N})$
R36	$\text{H}_2\text{O} + e \rightarrow \text{H}_2\text{O}(\nu_3) + e$	$f_{23}(\text{E}/\text{N})$
R37	$\text{H}_2\text{O} + e \rightarrow \text{H} + \text{OH} + e$	$f_{24}(\text{E}/\text{N})$
R38	$\text{H}_2\text{O} + e \rightarrow \text{O}(\text{P}) + \text{H}_2 + e$	$f_{25}(\text{E}/\text{N})$
R39	$\text{H}_2\text{O} + e \rightarrow \text{H}_2\text{O}^+ + 2e$	$f_{26}(\text{E}/\text{N})$
R40	$\text{H}_2\text{O} + e \rightarrow \text{OH}^- + \text{H}$	$f_{27}(\text{E}/\text{N})$
R41	$\text{H}_2\text{O} + e \rightarrow \text{H}^- + \text{OH}$	$f_{28}(\text{E}/\text{N})$
R42	$\text{H}_2\text{O} + e \rightarrow \text{H}_2 + \text{O}^-$	$f_{29}(\text{E}/\text{N})$

表6 荷電粒子を含む反応

反応式	反応速度係数 [cm^3s^{-1}]	引用元
R43 $\text{N}_2^+ + e \rightarrow \text{N}(^4\text{S}) + \text{N}(^4\text{S})$	$1.80 \times 10^{-7} \left(\frac{300}{T_e}\right)^{0.39}$	[64]
R44 $\text{N}_2^+ + e \rightarrow \text{N}_2$	4.00×10^{-12}	[28]
R45 $\text{N}_2^+ + \text{O}^- \rightarrow \text{N}_2 + \text{O}(^3\text{P})$	4.00×10^{-7}	[28]
R46 $\text{N}_2^+ + \text{O}_2^- \rightarrow \text{N}_2 + \text{O}_2$	1.60×10^{-7}	[28]
R47 $\text{O}_2^+ + e \rightarrow \text{O}(^3\text{P}) + \text{O}(^3\text{P})$	$1.95 \times 10^{-7} \left(\frac{300}{T_e}\right)^{0.7}$	[65]
R48 $\text{O}_2^+ + e \rightarrow \text{O}_2$	4.00×10^{-12}	[28]
R49 $\text{O}_2^+ + \text{O}^- \rightarrow \text{O}_2 + \text{O}(^3\text{P})$	9.60×10^{-8}	[28]
R50 $\text{O}_2^+ + \text{O}_2^- \rightarrow 2\text{O}_2$	4.20×10^{-7}	[28]
R51 $\text{H}_2\text{O}^+ + e \rightarrow \text{OH} + \text{H}$	3.80×10^{-7}	[28]
R52 $\text{H}_2\text{O}^+ + e \rightarrow \text{H}_2 + \text{O}(^3\text{P})$	1.40×10^{-7}	[28]
R53 $\text{H}_2\text{O}^+ + e \rightarrow \text{H} + \text{H} + \text{O}(^3\text{P})$	1.73×10^{-7}	[28]
R54 $\text{H}_2\text{O}^+ + \text{O}^- \rightarrow \text{H}_2\text{O} + \text{O}(^3\text{P})$	4.00×10^{-7}	[28]
R55 $\text{H}_2\text{O}^+ + \text{O}_2^- \rightarrow \text{H}_2\text{O} + \text{O}_2$	4.00×10^{-7}	[28]
R56 $\text{O}_2^- + \text{H} \rightarrow \text{HO}_2 + e$	1.20×10^{-9}	[66]
R57 $\text{O}_2^- + \text{H} \rightarrow \text{OH}^- + \text{O}(\text{P})$	1.50×10^{-9}	[66]
R58 $\text{O}_2^- + \text{O}_2(a) \rightarrow 2\text{O}_2 + e$	2.00×10^{-10}	[67]
R59 $\text{O}_2^- + \text{O}(\text{P}) \rightarrow \text{O}_3 + e$	3.00×10^{-10}	[67]
R60 $\text{O}^- + \text{O}_2(a) \rightarrow \text{O}_3 + e$	3.00×10^{-10}	[67]
R61 $\text{O}^- + \text{O}(\text{P}) \rightarrow \text{O}_2 + e$	2.00×10^{-10}	[67]
R62 $\text{H}^- + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{OH}^- + \text{H}_2$	3.80×10^{-9}	[68]
R63 $\text{H}^- + \text{H} \rightarrow \text{H}_2 + e$	2.00×10^{-9}	[69]
R64 $\text{H}^- + \text{O}_2 \rightarrow \text{HO}_2 + e$	1.20×10^{-9}	[70]
R65 $\text{OH}^- + \text{H} \rightarrow \text{H}_2\text{O} + e$	1.40×10^{-9}	[66]
R66 $\text{OH}^- + \text{O}(\text{P}) \rightarrow \text{HO}_2 + e$	2.00×10^{-9}	[70]

3.4 中性粒子の反応について

表7に本シミュレーションで用いた化学反応式とその反応係数について示す。反応番号 i の反応係数 k_i は、表中の E 、 β 、 E_a を用いて以下の式で表される。

$$k_i = A \times \left(\frac{T}{298}\right)^\beta \times \exp\left(-\frac{E_a}{T}\right) \quad (3.6)$$

中性粒子の反応には、大きく分けて電子励起種を含む反応と、基底状態の分子又は原子同士の反応がある。これらの化学反応式は様々な文献に散在するため、その反応係数を見つけることはそう難しいことではないが、それが正しいかどうかは慎重に判断する必要がある。例えば、励起分子の反応に関しては文献 [60] に多くの反応が記載されている。しかしながら、用いられている反応係数はロシア語の論文を元に引用されているものが多くあり、その反応係数がどのような過程を経て算出されたものなのかが不明である。そういった反応係数を安易に用いるべきではない。また、中性粒子の反応に関してはインターネット上のデータベース、NIST Chemical Kinetics Database (<http://kinetics.nist.gov/kinetics/>) が使い勝手がよい。中性粒子の反応は、電子励起種の反応に比べて参照できるデータ数が多いが、反応係数ごとに適応できる温度範囲が決められている場合がある。したがって、シミュレートしようとする現象で想定しうる温度内 (本シミュレーションだと、300 K~2000 K 程度) で、適応可能な反応係数を選んで用いる必要がある。また、反応係数が、シミュレーションで想定しうる温度内では限りなく小さい反応は考慮する必要がない。例えば、以下の反応



は、反応係数が 300 K で $1.33 \times 10^{-51} [\text{cm}^3 \text{s}^{-1}]$ 、1000 K で $1.01 \times 10^{-22} [\text{cm}^3 \text{s}^{-1}]$ [71] であり、他の反応に比べて十分に遅い。従って本シミュレーションでは上記反応は考慮していない。

以上で述べた事柄が、本論文で行った化学反応モデリングの基本方針である。

表7 中性粒子の反応

	反応式	A [cm^3s^{-1}]	β	E_a [K]	Ref
R67	$\text{N}_2(\text{A}_1) + \text{O}_2 \rightarrow \text{N}_2 + \text{O}({}^3\text{P}) + \text{O}({}^3\text{P})$	1.70×10^{-12}	0	0	[72]
R68	$\text{N}_2(\text{A}_1) + \text{O}_2 \rightarrow \text{N}_2 + \text{O}_2(\text{b})$	7.50×10^{-13}	0	0	[72]
R69	$\text{N}_2(\text{A}_1) + \text{O}_2 \rightarrow \text{N}_2\text{O} + \text{O}_2(\text{P})$	7.80×10^{-12}	0	0	[60]
R70	$\text{N}_2(\text{A}_1) + \text{N}_2(\text{A}_1) \rightarrow \text{N}_2 + \text{N}_2(\text{E})$	1.00×10^{-11}	0	0	[63]
R71	$\text{N}_2(\text{A}_1) + \text{N}_2(\text{A}_1) \rightarrow \text{N}_2 + \text{N}_2(\text{B})$	7.70×10^{-11}	0	0	[72]
R72	$\text{N}_2(\text{A}_1) + \text{N}_2(\text{A}_1) \rightarrow \text{N}_2 + \text{N}_2(\text{C})$	1.60×10^{-10}	0	0	[72]
R73	$\text{N}_2(\text{A}_1) + \text{O}({}^3\text{P}) \rightarrow \text{N}_2 + \text{O}({}^1\text{S})$	3.00×10^{-11}	0	0	[68]
R74	$\text{N}_2(\text{A}_1) + \text{O}({}^3\text{P}) \rightarrow \text{NO} + \text{N}({}^2\text{D})$	7.00×10^{-12}	0	0	[63]
R75	$\text{N}_2(\text{A}_1) + \text{O}({}^3\text{P}) \rightarrow \text{N}_2 + \text{O}(\text{P})$	2.00×10^{-11}	0	0	[63]
R76	$\text{N}_2(\text{A}_1) + \text{H} \rightarrow \text{N}_2 + \text{H}$	2.10×10^{-10}	0	0	[63]
R77	$\text{N}_2(\text{A}_1) + \text{OH} \rightarrow \text{N}_2 + \text{OH}$	1.00×10^{-10}	0	0	[63]
R78	$\text{N}_2(\text{A}_1) + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{N}_2 + \text{H} + \text{OH}$	5.00×10^{-14}	0	0	[63]
R79	$\text{N}_2(\text{A}_1) + \text{NO} \rightarrow \text{N}_2 + \text{NO}(\text{A})$	6.90×10^{-11}	0	0	[63]
R80	$\text{N}_2(\text{A}_2) + \text{N}_2 \rightarrow \text{N}_2(\text{A}_1) + \text{N}_2$	1.00×10^{-11}	0	0	[63]
R81	$\text{N}_2(\text{A}_2) + \text{O}(\text{P}) \rightarrow \text{N}_2 + \text{O}(\text{P})$	2.00×10^{-11}	0	0	[63]
R82	$\text{N}_2(\text{A}_2) + \text{H} \rightarrow \text{N}_2 + \text{H}$	2.10×10^{-10}	0	0	[63]
R83	$\text{N}_2(\text{A}_2) + \text{OH} \rightarrow \text{N}_2 + \text{OH}$	1.00×10^{-10}	0	0	[63]
R84	$\text{N}_2(\text{A}_2) + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{N}_2 + \text{H} + \text{OH}$	5.00×10^{-14}	0	0	[63]
R85	$\text{N}_2(\text{A}_2) + \text{NO} \rightarrow \text{N}_2 + \text{NO}(\text{A})$	6.90×10^{-11}	0	0	[63]
R86	$\text{N}_2(\text{A}_2) + \text{O}(\text{P}) \rightarrow \text{NO} + \text{N}(\text{S})$	7.00×10^{-12}	0	0	[72]
R87	$\text{N}_2(\text{B}) + \text{O}_2 \rightarrow \text{N}_2 + \text{O}({}^3\text{P}) + \text{O}({}^3\text{P})$	3.00×10^{-10}	0	0	[72]
R88	$\text{N}_2(\text{B}) + \text{N}_2 \rightarrow \text{N}_2(\text{A}_1) + \text{N}_2$	1.00×10^{-11}	0	0	[63]
R89	$\text{N}_2(\text{B}) \rightarrow \text{N}_2(\text{A}_1) + h\nu$	$1.50 \times 10^5 [\text{s}^{-1}]$	0	0	[72]
R90	$\text{N}_2(\text{a}) + \text{O}_2 \rightarrow \text{N}_2 + \text{O}({}^3\text{P}) + \text{O}({}^3\text{D})$	2.80×10^{-11}	0	0	[72]
R91	$\text{N}_2(\text{a}) + \text{N}_2 \rightarrow \text{N}_2(\text{B}) + \text{N}_2$	2.00×10^{-13}	0	0	[60]
R92	$\text{N}_2(\text{a}) + \text{N}_2 \rightarrow \text{N}_2 + \text{N}_2$	2.00×10^{-13}	0	0	[63]
R93	$\text{N}_2(\text{a}) + \text{H}_2 \rightarrow \text{N}_2 + \text{H} + \text{H}$	2.60×10^{-10}	0	0	[63]
R94	$\text{N}_2(\text{a}) + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{N}_2 + \text{OH} + \text{H}$	3.00×10^{-10}	0	0	[73]
R95	$\text{N}_2(\text{a}) + \text{NO} \rightarrow \text{N}_2 + \text{N}({}^4\text{S}) + \text{O}({}^3\text{P})$	3.60×10^{-10}	0	0	[60]
R96	$\text{N}_2(\text{C}) + \text{O}_2 \rightarrow \text{N}_2 + \text{O}({}^3\text{P}) + \text{O}({}^3\text{P})$	2.50×10^{-10}	0	0	[72]
R97	$\text{N}_2(\text{C}) + \text{N}_2 \rightarrow \text{N}_2(\text{B}) + \text{N}_2$	1.00×10^{-11}	0	0	[72]

表7 (continued)

	反応式	A [cm^3s^{-1}]	β	$E_a[\text{K}]$	Ref
R98	$\text{N}_2(\text{C}) + \text{N}_2 \rightarrow \text{N}_2(\text{a}) + \text{N}_2$	1.00×10^{-11}	0	0	[63]
R99	$\text{N}_2(\text{C}) \rightarrow \text{N}_2(\text{B}) + h\nu$	$2.80 \times 10^7 [\text{s}^{-1}]$	0	0	[63]
R100	$\text{N}_2(\text{E}) + \text{N}_2 \rightarrow \text{N}_2(\text{C}) + \text{N}_2$	1.00×10^{-10}	0	0	[63]
R101	$\text{N}_2^+(\text{B}) \rightarrow \text{N}_2^+ + h\nu$	$1.40 \times 10^7 [\text{s}^{-1}]$	0	0	[43]
R102	$\text{NO}(\text{A}) \rightarrow \text{NO} + h\nu$	$5.10 \times 10^6 [\text{s}^{-1}]$	0	0	[63]
R103	$\text{N}(\text{}^2\text{D}) + \text{O}_2 \rightarrow \text{NO} + \text{O}(\text{}^1\text{D})$	9.70×10^{-12}	0	-185	[74]
R104	$\text{N}(\text{}^2\text{D}) + \text{O}_2 \rightarrow \text{NO} + \text{O}(\text{}^3\text{P})$	1.50×10^{-12}	0.5	0	[60]
R105	$\text{N}(\text{}^2\text{D}) + \text{NO} \rightarrow \text{N}_2 + \text{O}(\text{}^3\text{P})$	1.80×10^{-10}	0	0	[75]
R106	$\text{N}(\text{}^2\text{D}) + \text{N}_2 \rightarrow \text{N}(\text{}^4\text{S}) + \text{N}_2$	1.70×10^{-14}	0	0	[74]
R107	$\text{N}(\text{}^2\text{D}) + \text{O}(\text{}^3\text{P}) \rightarrow \text{N}(\text{}^4\text{S}) + \text{O}(\text{}^3\text{P})$	3.30×10^{-12}	0	-260	[74]
R108	$\text{N}(\text{}^2\text{D}) + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{OH} + \text{NH}$	4.00×10^{-11}	0	0	[74]
R109	$\text{N}(\text{}^4\text{S}) + \text{HO}_2 \rightarrow \text{NO} + \text{OH}$	2.19×10^{-11}	0	0	[76]
R110	$\text{N}(\text{}^4\text{S}) + \text{NO} \rightarrow \text{N}_2 + \text{O}(\text{}^3\text{P})$	3.51×10^{-11}	0	49.84	[68]
R111	$\text{N}(\text{}^4\text{S}) + \text{N}(\text{}^4\text{S}) + \text{N}_2 \rightarrow \text{N}_2 + \text{N}_2$	1.38×10^{-33}	0	502.9	[77]
R112	$\text{N}(\text{}^4\text{S}) + \text{NO}_2 \rightarrow \text{NO} + \text{NO}$	2.30×10^{-12}	0	0	[68]
R113	$\text{N}(\text{}^4\text{S}) + \text{NO}_2 \rightarrow \text{O}(\text{}^3\text{P}) + \text{N}_2\text{O}$	5.80×10^{-12}	0	220	[78]
R114	$\text{N}(\text{}^4\text{S}) + \text{O}_2 \rightarrow \text{NO} + \text{O}(\text{P})$	4.47×10^{-12}	1	3270	[79]
R115	$\text{O}_2(\text{a}) + \text{N}(\text{S}) \rightarrow \text{O}(\text{P}) + \text{NO}$	2.00×10^{-14}	0	0	[78]
R116	$\text{O}_2(\text{a}) + \text{O}(\text{P}) \rightarrow \text{O}(\text{P}) + \text{O}_2$	7.00×10^{-16}	0	0	[60]
R117	$\text{O}_2(\text{a}) + \text{O}_2 \rightarrow \text{O}_2 + \text{O}_2$	2.20×10^{-18}	0.8	0	[80]
R118	$\text{O}_2(\text{a}) + \text{N}_2 \rightarrow \text{O}_2 + \text{N}_2$	1.4×10^{-19}	0	0	[81]
R119	$\text{O}_2(\text{a}) + \text{NO} \rightarrow \text{O}(\text{P}) + \text{NO}_2$	3.49×10^{-17}	0	0	[82]
R120	$\text{O}_2(\text{a}) + \text{NO} \rightarrow \text{NO} + \text{O}_2$	2.50×10^{-11}	0	0	[83]
R121	$\text{O}_2(\text{b}) + \text{N}_2 \rightarrow \text{O}_2(\text{a}) + \text{N}_2$	2.10×10^{-15}	0	0	[84]
R122	$\text{O}_2(\text{b}) + \text{O}_2 \rightarrow \text{O}_2(\text{a}) + \text{O}_2$	4.10×10^{-17}	0	0	[84]
R123	$\text{O}_2(\text{b}) + \text{O}(\text{P}) \rightarrow \text{O}_2 + \text{O}(\text{P})$	8.00×10^{-14}	0	0	[84]
R124	$\text{O}_2(\text{b}) + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{O}_2 + \text{H}_2\text{O}$	4.60×10^{-12}	0	0	[84]
R125	$\text{O}_2(\text{b}) + \text{O}_3 \rightarrow \text{O}_2(\text{a}) + \text{O}_2(\text{a}) + \text{O}(\text{P})$	1.80×10^{-11}	0	0	[60]
R126	$\text{O}_2(\text{b}) + \text{NO} \rightarrow \text{O}_2(\text{a}) + \text{NO}$	4.00×10^{-14}	0	0	[60]
R127	$\text{O}_2(\text{A}) + \text{O}_2 \rightarrow \text{O}_2(\text{b}) + \text{O}_2(\text{b})$	2.90×10^{-13}	0	0	[60]
R128	$\text{O}_2(\text{A}) + \text{N}_2 \rightarrow \text{O}_2(\text{b}) + \text{N}_2$	3.00×10^{-13}	0	0	[60]

表7 (continued)

	反応式	A [cm^3s^{-1}]	β	E_a [K]	Ref
R129	$\text{O}_2(\text{A}) + \text{O}(\text{P}) \rightarrow \text{O}_2(\text{b}) + \text{O}(\text{D})$	9.00×10^{-12}	0	0	[60]
R130	$\text{O}(\text{}^3\text{P}) + \text{O}_2 + \text{N}_2 \rightarrow \text{O}_3 + \text{N}_2$	5.51×10^{-34}	-2.6	0	[84]
R131	$\text{O}(\text{}^3\text{P}) + \text{O}_2 + \text{O}_2 \rightarrow \text{O}_3 + \text{O}_2$	6.01×10^{-34}	-2.6	0	[84]
R132	$\text{O}(\text{}^3\text{P}) + \text{O}(\text{}^3\text{P}) + \text{N}_2 \rightarrow \text{O}_2 + \text{N}_2$	9.46×10^{-34}	0	-484.7	[85]
R133	$\text{O}(\text{}^3\text{P}) + \text{O}(\text{}^3\text{P}) + \text{O}_2 \rightarrow \text{O}_2 + \text{O}_2$	3.81×10^{-33}	-0.63	0	[86]
R134	$\text{O}(\text{}^3\text{P}) + \text{N}(\text{}^4\text{S}) + \text{N}_2 \rightarrow \text{NO} + \text{N}_2$	6.89×10^{-33}	0	-134.7	[85]
R135	$\text{O}(\text{}^3\text{P}) + \text{NO} + \text{N}_2 \rightarrow \text{NO}_2 + \text{N}_2$	1.03×10^{-30}	-2.87	-780.5	[87]
R136	$\text{O}(\text{}^3\text{P}) + \text{HO}_2 \rightarrow \text{OH} + \text{O}_2$	2.70×10^{-11}	0	-224	[84]
R137	$\text{O}(\text{}^3\text{P}) + \text{NO}_2 \rightarrow \text{O}_2 + \text{NO}$	5.50×10^{-12}	0	187.9	[84]
R138	$\text{O}(\text{}^1\text{D}) + \text{O}_2 \rightarrow \text{O}(\text{}^3\text{P}) + \text{O}_2$	3.12×10^{-11}	0	-70	[88]
R139	$\text{O}(\text{}^1\text{D}) + \text{N}_2 \rightarrow \text{O}(\text{}^3\text{P}) + \text{N}_2$	2.10×10^{-11}	0	-115	[88]
R140	$\text{O}(\text{}^1\text{D}) + \text{H}_2 \rightarrow \text{OH} + \text{H}$	1.10×10^{-10}	0	0	[84]
R141	$\text{O}(\text{}^1\text{D}) + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{OH} + \text{OH}$	2.2×10^{-10}	0	0	[84]
R142	$\text{O}(\text{}^1\text{D}) + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{H}_2 + \text{O}_2$	3.57×10^{-10}	0	0	[89]
R143	$\text{O}(\text{}^1\text{D}) + \text{H}_2\text{O}_2 \rightarrow \text{H}_2\text{O} + \text{O}_2$	5.20×10^{-10}	0	0	[84]
R144	$\text{O}(\text{}^1\text{S}) + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{O}(\text{P}) + \text{H}_2\text{O}$	3.00×10^{-10}	0	0	[90]
R145	$\text{O}(\text{}^1\text{S}) + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{OH} + \text{OH}$	5.00×10^{-10}	0	0	[90]
R146	$\text{O}(\text{}^1\text{S}) + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{H}_2 + \text{O}_2$	5.00×10^{-10}	0	0	[90]
R147	$\text{O}_3 + \text{H} \rightarrow \text{OH} + \text{O}_2$	1.40×10^{-10}	0	480	[81]
R148	$\text{O}_3 + \text{NO} \rightarrow \text{NO}_2 + \text{O}_2$	3.16×10^{-12}	0	-1563	[68]
R149	$\text{O}_3 + \text{O}(\text{P}) \rightarrow \text{O}_2 + \text{O}_2$	8.00×10^{-12}	0	2060	[84]
R150	$\text{O}_3 + \text{O}(\text{D}) \rightarrow \text{O}_2 + \text{O}(\text{P}) + \text{O}(\text{P})$	1.20×10^{-10}	0	0	[81]
R151	$\text{O}_3 + \text{OH} \rightarrow \text{HO}_2 + \text{O}_2$	1.70×10^{-12}	0	940	[84]
R152	$\text{O}_3 + \text{O}_3 \rightarrow \text{O}_2 + \text{O}(\text{}^3\text{P}) + \text{O}_3$	7.16×10^{-10}	0	11200	[91]
R153	$\text{OH} + \text{OH} + \text{N}_2 \rightarrow \text{H}_2\text{O}_2 + \text{N}_2$	6.90×10^{-31}	-0.8	0	[84]
R154	$\text{OH} + \text{OH} + \text{O}_2 \rightarrow \text{H}_2\text{O}_2 + \text{O}_2$	6.05×10^{-31}	-3	0	[81]
R155	$\text{OH} + \text{OH} + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{H}_2\text{O}_2 + \text{H}_2\text{O}$	1.54×10^{-31}	-2	-183.6	[92]
R156	$\text{OH} + \text{OH} \rightarrow \text{H}_2\text{O}_2$	2.6×10^{-11}	0	0	[84]
R157	$\text{OH} + \text{OH} \rightarrow \text{H}_2\text{O} + \text{O}(\text{}^3\text{P})$	6.2×10^{-14}	2.6	-945	[84]
R158	$\text{OH} + \text{H} + \text{N}_2 \rightarrow \text{H}_2\text{O} + \text{N}_2$	6.87×10^{-31}	-2	0	[92]
R159	$\text{OH} + \text{H} + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{H}_2\text{O} + \text{H}_2\text{O}$	4.38×10^{-31}	-2	0	[92]

表7 (continued)

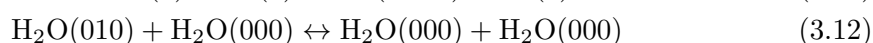
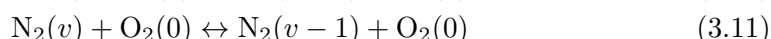
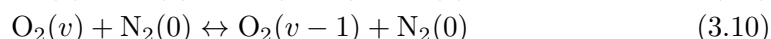
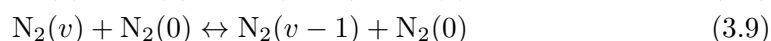
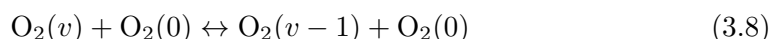
	反応式	A [cm^3s^{-1}]	β	$E_a[\text{K}]$	Ref
R160	$\text{OH} + \text{HO}_2 \rightarrow \text{H}_2\text{O} + \text{O}_2$	4.8×10^{-11}	0	-250	[84]
R161	$\text{OH} + \text{N}(^4\text{S}) \rightarrow \text{NO} + \text{H}$	3.80×10^{-11}	0	-85.4	[79]
R162	$\text{OH} + \text{O}(^3\text{P}) \rightarrow \text{O}_2 + \text{H}$	2.40×10^{-11}	0	-110	[84]
R163	$\text{OH} + \text{NO} + \text{N}_2 \rightarrow \text{HNO}_2 + \text{N}_2$	7.40×10^{-31}	-2.4	0	[81]
R164	$\text{OH} + \text{NO} + \text{O}_2 \rightarrow \text{HNO}_2 + \text{O}_2$	7.40×10^{-31}	-2.4	0	[81]
R165	$\text{OH} + \text{NO}_2 + \text{N}_2 \rightarrow \text{HNO}_3 + \text{N}_2$	2.60×10^{-30}	-2.9	0	[81]
R166	$\text{OH} + \text{NO}_2 + \text{O}_2 \rightarrow \text{HNO}_3 + \text{O}_2$	2.20×10^{-30}	-2.9	0	[81]
R167	$\text{HO}_2 + \text{HO}_2 \rightarrow \text{H}_2\text{O}_2 + \text{O}_2$	2.20×10^{-19}	0	-600	[84]
R168	$\text{HO}_2 + \text{NO} \rightarrow \text{OH} + \text{NO}_2$	3.60×10^{-12}	0	-269	[84]
R169	$\text{HO}_2 + \text{HO}_2 + \text{N}_2 \rightarrow \text{H}_2\text{O}_2 + \text{O}_2 + \text{N}_2$	1.90×10^{-33}	0	-980	[81]
R170	$\text{HO}_2 + \text{HO}_2 + \text{O}_2 \rightarrow \text{H}_2\text{O}_2 + \text{O}_2 + \text{O}_2$	1.90×10^{-33}	0	-980	[81]
R171	$\text{HO}_2 + \text{NO}_2 \rightarrow \text{HNO}_2 + \text{O}_2$	1.20×10^{-13}	0	0	[93]
R172	$\text{H} + \text{HO}_2 \rightarrow \text{H}_2 + \text{O}_2$	1.75×10^{-10}	0	1030	[92]
R173	$\text{H} + \text{HO}_2 \rightarrow \text{H}_2\text{O} + \text{O}(^3\text{P})$	5.00×10^{-11}	0	866	[94]
R174	$\text{H} + \text{HO}_2 \rightarrow \text{OH} + \text{OH}$	7.40×10^{-10}	0	700	[92]
R175	$\text{H} + \text{O}_2 + \text{O}_2 \rightarrow \text{HO}_2 + \text{O}_2$	5.94×10^{-32}	-1.0	0	[68]
R176	$\text{H} + \text{O}_2 + \text{N}_2 \rightarrow \text{HO}_2 + \text{N}_2$	5.94×10^{-32}	-1.0	0	[68]

3.5 振動励起分子の反応シミュレーション

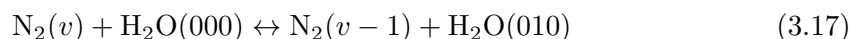
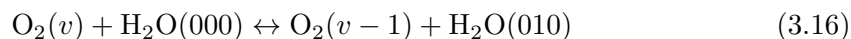
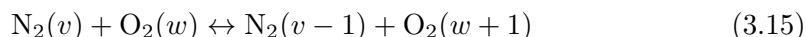
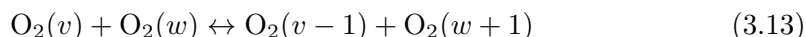
3.5.1 振動励起分子の反応モデルについて

以下の反応に関するシミュレーションを行う。

VT (vibration-translation) 反応



VV(vibration-vibration) 反応



v, w は振動量子数である。 H_2O の振動準位は、対称、非対称伸縮モード (ν_1, ν_3)、変角振動モード (ν_2) となっている。以上の反応に対してそれぞれ反応係数を算出し、各時間における連立微分方程式を解いていく。逆反応係数の算出には詳細釣合の原理 [75] を用いる。

振動準位については、このモデルでは $v \leq 8$ の範囲を考慮する。低圧プラズマ [75,95,96] や飛行体の大気圏再突入時 [97,98] における振動励起分子の反応をモデリングする際には振動温度が非常に高温 (例えば振動温度 $T_v > 10000\text{K}$) に達するため、 $v = 45$ まで考慮して高準位の反応を含めている報告もある。しかし今回対象としている大気圧空気中の放電現象においては、振動温度は振動モードにエネルギーをため込みやすい窒素分子 [99] でも高々 3200K 程度 [100,101] であることが実験結果として報告されており、また窒素の振動温度が例えば 5000K でも $\text{N}_2(v=0)$ に対する $\text{N}_2(v=8)$ の割合は 0.6% 程度 (ボルツマン分布を仮定) であるため、その影響は非常に小さいものと考えられる。なお、 $\text{O}_2\text{-H}_2\text{O}$ の VV 反応 (3.16)、 $\text{N}_2\text{-H}_2\text{O}$ の VV 反応 (3.17) に関しては、 $v > 1$ の反応係数の算出が出来なかったため、文献値 [102,103] を用いて $v = 1$ の反応のみを考慮することになっている。 H_2O を介した反応については第 3.5.2 節で詳しく述べる。

3.5.2 二原子分子同士の VT、VV 反応

二原子分子同士の反応については文献 [75] の方法に基づいて反応係数を算出した。まず、上記 VT 反応における $v = 1$ の反応について、数値計算や実験によって近似された反応係数

$k_{10}(\text{cm}^3/\text{s})$ を決め、 $v > 1$ の反応に関しては Keck の比例則 [104] を用いて算出する。同様に VV 反応に関しても、上記 VV 反応における $v = 1, w = 0$ の反応係数を決め、文献 [75] の比例則を用いて $v > 1, w > 0$ の反応係数を算出する。 k_{10}, k_{10}^{01} の値は様々な文献において提唱されている。各比例則、詳細釣合の原理については付録に示してある。

■**O₂-O₂系** O₂(v) の VT 反応 (式 (3.8))、VV 反応 (式 (3.13)) 係数について図 30(a)(b) に示す。同時に Coletti が計算した結果 [105] も示してある。

VT 反応

VT 反応の特徴は以下ようになる。

- 振動準位が高いほど速い
- ガス温度が高いほど速い

今回のモデルにおいては O₂ の VT 反応係数は文献 [106] より、以下の式を用いている。

$$k_{10} = 1.35 \times 10^{-12} T \exp\left\{-\frac{137.9}{T^{1/3}}\right\} \times \left[1 - \exp\left\{-\frac{E_{10}}{T}\right\}\right] \quad (3.18)$$

ここで、 T はガス温度、 E_{10} は振動準位 $v = 1 \rightarrow 0$ 間のエネルギーである。

VV 反応

VV 反応の特徴は以下ようになる。

- ある準位でピークを持つ
- ガス温度が高いほど速い

また VV 反応係数については文献 [107] より、以下の式を用いる。

$$k_{10}^{01} = 2.0 \times 10^{-14} (T/300)^{1.04} \quad (3.19)$$

図 30 より、VT 反応、VV 反応ともにガス温度依存性をもつが、VT 反応のガス温度依存性の方が強い (1000K は 300K の 3 桁ほど速い)。しかし、今回考慮する $v \leq 8$ の領域では VT 反応に比べて VV 反応の速度の方が圧倒的に速いことがわかる。

■**N₂-N₂系** N₂(v) 系 (式 (3.9))(式 (3.14)) も O₂ 系と同様の傾向をもつ。N₂(v) の VT 反応 (式 (3.9))、VV 反応 (式 (3.14)) 係数について図 31(a)(b) に示す。同時に Billing が計算した結果 [109] も示してある。

VT 反応

VT 反応の特徴は以下ようになる。

- 振動準位が高いほど速い
- ガス温度が高いほど速い

N_2 の VT 反応 (3.9) 係数は文献 [106] より、以下の式を用いる。

$$k_{10} = 7.8 \times 10^{-12} T \exp\left\{-\frac{218}{T^{1/3}} + \frac{690}{T}\right\} \times \left[1 - \exp\left\{-\frac{E_{10}}{T}\right\}\right] \quad (3.20)$$

文献 [109] では $\Delta v > 2$ の反応についても計算しているが、温度が低い場合（例えば 3000K 以下）にはこのような多量子過程は無視できるほど遅い。

VV 反応

VV 反応の特徴は以下のようなになる。

- ある準位でピークをもつ
- ガス温度が高いほど速い

また VV 反応係数については文献 [109] より、以下の式を用いる。

$$k_{10}^{01} = 0.9 \times 10^{-14} (T/300)^{1.5} \quad (3.21)$$

N_2 系に関しても O_2 系と同様に、VT 反応に比べて VV 反応のほうが圧倒的に速い。

■ O_2-N_2 系 O_2-N_2 の反応 (式 (3.10)、(3.11)、(3.15)) については、Billing [110] が O_2-N_2 反応の VV および VT 反応係数を、semiclassical model を用いて計算から求めている。この文献では $\Delta v = 2$ の反応係数についても計算しているが、その影響は 1000K 以下では無視できるほど小さいとしている。そのため、今回の計算では単量子過程 ($\Delta v = 1$) のみを扱うことにする。

VT 反応

N_2-O_2 の VT 反応 (式 (3.11)) 係数については明確に値を記載してある文献は現在のところ見つかっていない。例えば Gordiets [111] らは N_2-O_2 の反応係数として N_2-N_2 の反応係数と等しいと仮定しているが、この仮定は N_2-O の VT 反応に比べて N_2-O_2 の VT 反応速度は十分に小さいためにほとんど影響はないとしている。O 原子の影響については後述する。また、Park [112] は O_2-O_2 (式 (3.8)) と O_2-N_2 (式 (3.10)) の VT 反応速度がほぼ等しいとしている。その理由は、VT 反応は振動分布よりも分子質量が影響するため、衝突相手が O_2 でも、 N_2 でもほとんど変わらないためとしている。よって今回のモデルにおいては O_2-N_2 (式 (3.10)) と O_2-O_2 (式 (3.9)) の反応係数を等しいと仮定する。また同じように、 N_2-O_2 (式 (3.11)) と N_2-N_2 (式 (3.9)) の VT 反応係数も等しいと仮定して計算を行う。

VV 反応

VV 反応については $O_2(v)$ が脱励起する反応、もしくは $N_2(v)$ が脱励起する反応のどちらかの反応係数を算出することが出来れば、詳細釣合の原理を用いることで全ての O_2-N_2 の VV 反応系を考慮することができる。今回は文献 [75] から $N_2(v)$ が脱励起する VV 反応 (式 (3.15)) の反応係数 k_{10}^{01} を引用する。

$$k_{10}^{01} = 3.69 \times 10^{-12} \frac{T}{300} \exp\left(-\frac{104}{T^{1/3}}\right) \quad (3.22)$$

■**H₂O 分子との VT、VV 反応** 水分子は三原子分子であり、振動モードには対称伸縮モード、非対称伸縮モード、変角振動モードの3種類がある。このうち、対称伸縮モードの準位間エネルギー差は $1 \rightarrow 0$ 遷移で 3657cm^{-1} 、非対称伸縮伸縮モードの準位間エネルギー差は 3756cm^{-1} と、酸素分子 (1556cm^{-1}) や窒素分子 (2330cm^{-1}) の振動準位間エネルギーに比べて大きい。一方で変角振動モードの準位間エネルギー差は 1595cm^{-1} と小さい。よって、今回考慮している低い温度 (1000K 以下程度) ではエネルギーの大きい対称、非対称伸縮モードに励起されている分子数は非常に少なく、その影響も小さいと考えられるため、今回のモデルにおいては変角振動モードの反応についてのみ考慮することとしている。

H₂O-VT 反応

振動緩和に関しては H₂O は相当に特殊な分子であり、その VT 緩和速度 (3.12) は非常に速く、VV 緩和速度よりも速い。これは、水素結合の相互作用と、小さい慣性モーメントによるものと考えられている [113]。H₂O の VT 反応係数は文献 [75] より、以下の式を用いる。

$$k_{10} = 3.21 \times 10^{-8} T \exp \left\{ -\frac{228.2}{T^{1/3}} + \frac{930.5}{T^{2/3}} \right\} \quad (3.23)$$

O₂-H₂O の VV 反応

H₂O と O₂ による振動緩和に関しては他と同じように VT 反応と VV 反応 (式 (3.16)) が考えられるが、Huestis [102] によると VT 反応は VV 反応より十分遅いので、VV 反応のみ考慮すればよいとしている。VV 反応係数の推奨値は文献 [102] によれば $v = 1$ の反応に対して $5 \times 10^{-13} \text{cm}^3/\text{s}$ (300K), $7 \times 10^{-13} \text{cm}^3/\text{s}$ (480K) であるが、 $v > 1$ の反応についてはわかっていない。しかし、H₂O(010) → H₂O(000) の振動エネルギー差と O₂($v = 1$) → O₂($v = 0$) の振動エネルギー差は非常に近いので、共鳴的に反応がおり、両者間の振動緩和は劇的に速いことが報告されている [114]。H₂O の振動分布は急速な H₂O の VT 反応 (式 (3.12)) から、H₂O(010) と H₂O(000) が支配的であると考えられることと、O₂($v = 1$)-H₂O(000) (式 (3.16)) の近共鳴 VV 反応の緩和速度がもっとも速いということから、O₂($v > 1$)-H₂O の VV 仮定は最終的な計算結果には大きな影響を与えないものと考えられる。よって本論文では次の Huestis らの推奨値 [102] を用いて $v = 1$ のみの反応を考慮する。

$$k_{10}^{01} = (5.5 \pm 0.4) \times 10^{-13} \left(\frac{300}{T} \right)^{1/2} \quad (3.24)$$

N₂-H₂O の VV 反応

N₂-H₂O の VV 反応 (式 (3.17)) に関しては、まず N₂($v = 1$) のエネルギーと H₂O(010) のエネルギーは O₂ ほどは共鳴的でないために、O₂-H₂O の反応 (式 (3.16)) より遅いという予想が立つ。しかし、空気中では N₂ の数密度が大きいために、ある程度反応係数が小さくても緩和速度としては十分に速くなることが考えられ、その結果並進温度変化にも大きな影響を与えるものと考えられる。文献 [75] には N₂-H₂O の VT 反応係数 k_{10} が与えられている。この初期値と比例則から算出される係数は、文献 [103] の VV 反応の測定値の3倍程度

となっている。また、この文献 [103] では $\text{N}_2\text{-H}_2\text{O}$ の反応は VT 反応は VV 反応に比べて十分に小さいため考慮しなくて良いとしている。この相違は、文献 [75] では $\text{N}_2\text{-H}_2\text{O}$ の VT 反応を、 $\text{N}_2\text{-H}_2\text{O}$ の VV 反応 (式 (3.17)) と H_2O の VT 反応 (式 (3.12)) を介した反応と捉えているためと考えられる。よって、文献 [75] で得られた VT 反応係数と文献 [103] から得られた VV 反応係数は、今回のモデルにおいては同等のものとして考えてよいものと考えられる。ただし、前述したとおり N_2 の振動緩和はその質量の大きさから並進温度に与える影響が大きいため、この係数の選択には慎重になる必要がある。今回のモデルにおいては Whitson の実験値 [103] を用いる。表 8 にその値を示す。実際の計算にはこれらの値をもとに温度について補間したものを用いる。

表 8 $\text{N}_2\text{-H}_2\text{O}$ の V-V 反応の反応係数 (cm^3/s)

Reaction	300K	400K	700K	1000K	Ref
$\text{N}_2\text{-H}_2\text{O}$ VV	1.2×10^{-14}	1.7×10^{-14}	4.7×10^{-14}	1.3×10^{-13}	[103]

3.5.3 O 原子による VT 反応の影響

分子同士の衝突による VT 緩和に加えて、N, O, H などの解離原子との衝突による VT 緩和速度が非常に速いことが報告されている [75, 115–117]。空気中でのプラズマでは特に $\text{O}_2\text{-O}$ の VT 反応による影響が大きく、そのために O_2 の振動緩和は加速されていることになる。文献 [118] では $\text{N}_2\text{-O}_2$ 低気圧直流グロー放電のシミュレーションを行っているが、O 原子の影響による急速な VT 緩和により、酸素の振動温度は放電後即座に並進温度と等しくなると仮定している。一方で、 $\text{N}_2\text{-O}$ の VT 反応 [75], $\text{N}_2\text{-N}$ の VT 反応 [75, 117, 119] は低温 (例えば 1000K 以下) では十分に遅く、今回考えているようなパルスコロナ放電後の N や O の密度から考えても、その影響は無視できる程度である。また、原子との衝突の際には一度に振動準位が 2 つ以上遷移する反応 ($\Delta v > 1$) も多く起きるという報告がある [120]。 $\text{N}_2\text{-N}$ の VT 反応は単量子過程 ($\Delta v = 1$) の反応が最も高い確率で起こるが、 $\text{O}_2\text{-O}$ の VT 反応では単量子過程と同程度の確率で多量子過程 ($\Delta v > 1$) も起きるとしている。以上のように、近年、O 原子や N 原子と振動分布に関する研究が盛んに行われている。

$\text{O}_2(v)$ 分子と O 原子との反応には以下のような反応が報告されている [116, 121, 122]。



反応 (3.26) は酸素分子の振動準位が大きいほど、温度が高いほど反応確率が高い。しかし、 $v = 10$ の準位との反応でも反応係数は $10^{-19}(\text{cm}^3\text{s}^{-1})$ 程度と小さく [116, 121, 123]、今回考慮しているような比較的低温なモデルにおいては反応 (3.26) の影響は無視してよいと考えられる。また、酸素分子の他の励起準位 (例えば $\text{O}_2(b, v)$ など) と O 原子との反応は報

告 [123,124] に詳しい。

反応 (3.25) に関して、Breen [115] は衝撃波管を用いた実験から、並進温度 $T=1000$ - 3400 (K) の範囲における (3.25) の反応係数を以下のように定義している。

$$k_{10}(\text{O}_2 - \text{O})(\text{cm}^{-3}/\text{s}) \simeq 4.5 \times 10^{-15}T \quad (3.27)$$

Kalogeraski は文献 [125] では LIF 法を用いた実験で、室温 ($315 \pm 15\text{K}(2\sigma)$) における (3.25) の反応係数を $(3.2 \pm 1.0) \times 10^{-12}\text{cm}^3\text{s}^{-1}(2\sigma)$ と定めた。また、Esposito [121] は準古典的軌道論を用いて多量子過程を含んだ VT 反応係数について並進温度 $T = 50 - 10,000\text{K}$ 、振動準位 $v = 1 - 46$ の範囲で適応できる反応係数式を算出している。この Esposito [121] らの計算結果と Breen [115] らの実験に基づいた反応係数の算出値を図 32 に示す。また図 33 には Esposito [121] らの計算による反応係数の振動準位依存性について示す。

図 32 より、 O_2 - O の反応係数には温度依存性は 300K - 1000K の範囲ではほぼ一定であることがわかる。また、図 33 の振動準位依存性より、 $v = 1$ の反応速度が比較的大きいことがわかる。これらの結果より、式 (3.25) の反応は今回考慮しているような温度範囲では温度依存性はほぼ無視できる程度であり、反応は $v = 1$ との反応が支配的であることがわかる。

以上のような理由から、今回のモデルでは温度依存性は考慮しないことにし、 $v = 1$ の反応のみを考える。反応係数には室温での実験値である、Kalogeraskis の値を用いる [125]。

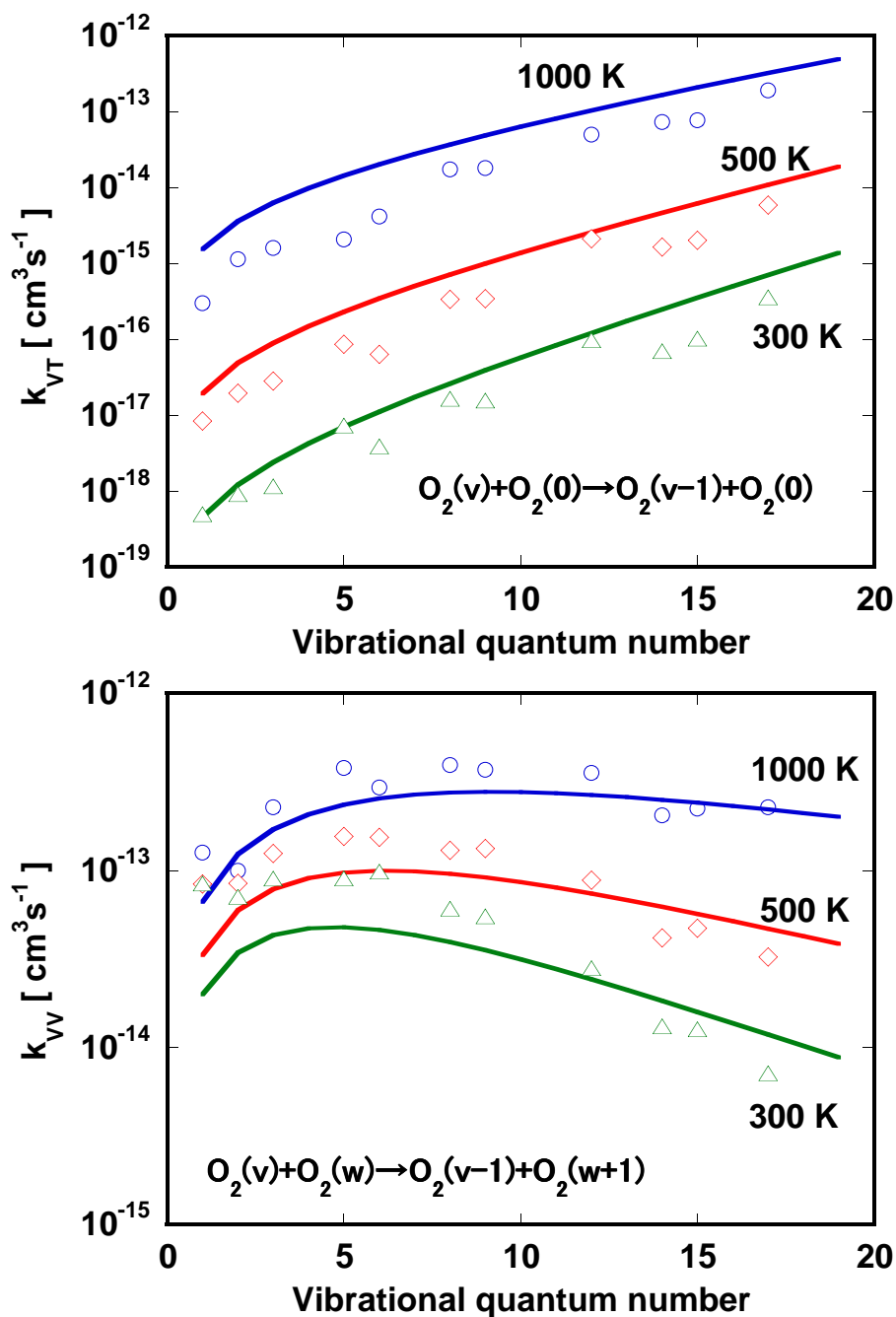


図30 O_2-O_2 系の(a) VT反応係数、(b) VV反応係数(実線:今回計算した値、 $(\Delta, \circ, \diamond)$: Colettiらによる計算値[105])。主著論文[108]に掲載。

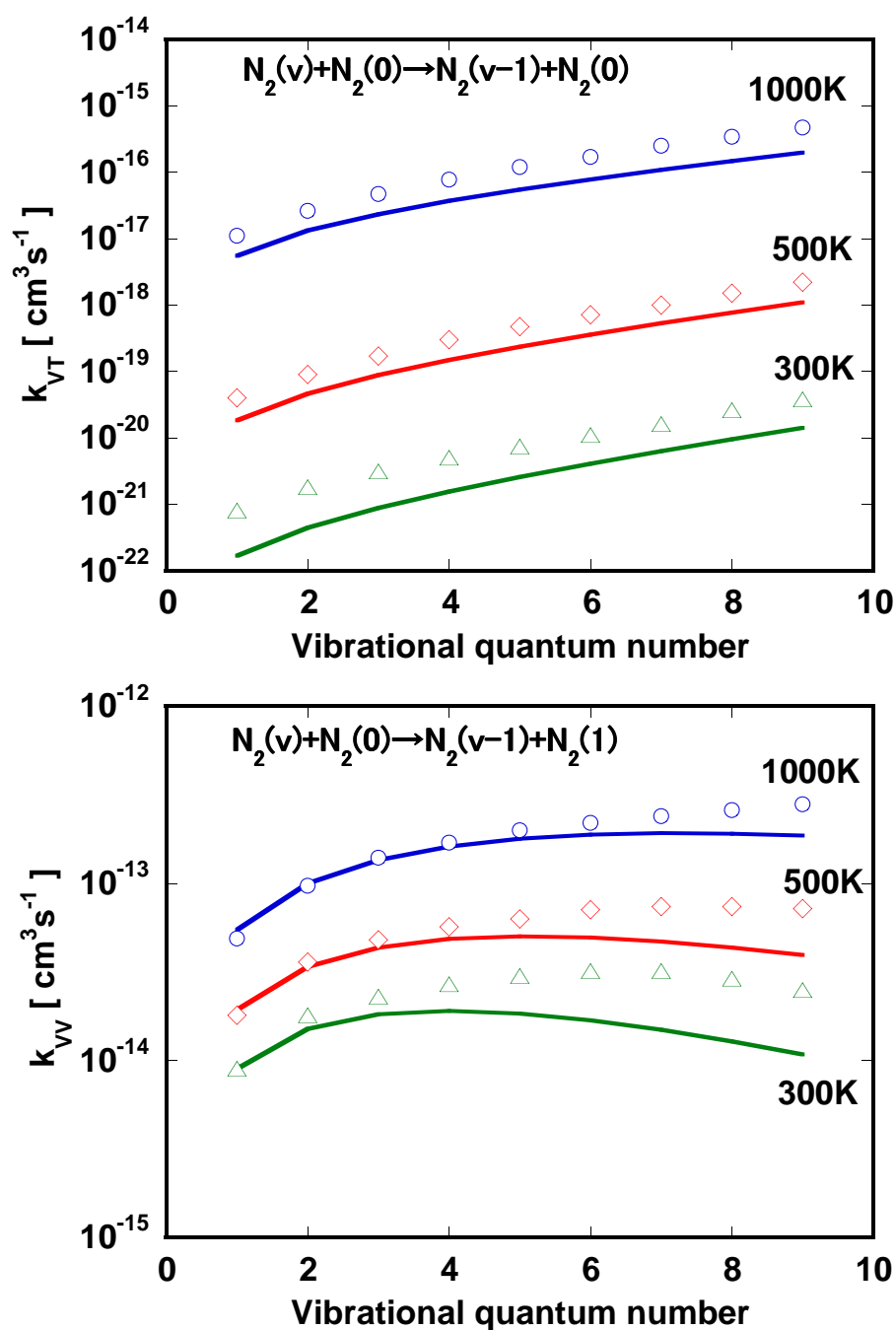
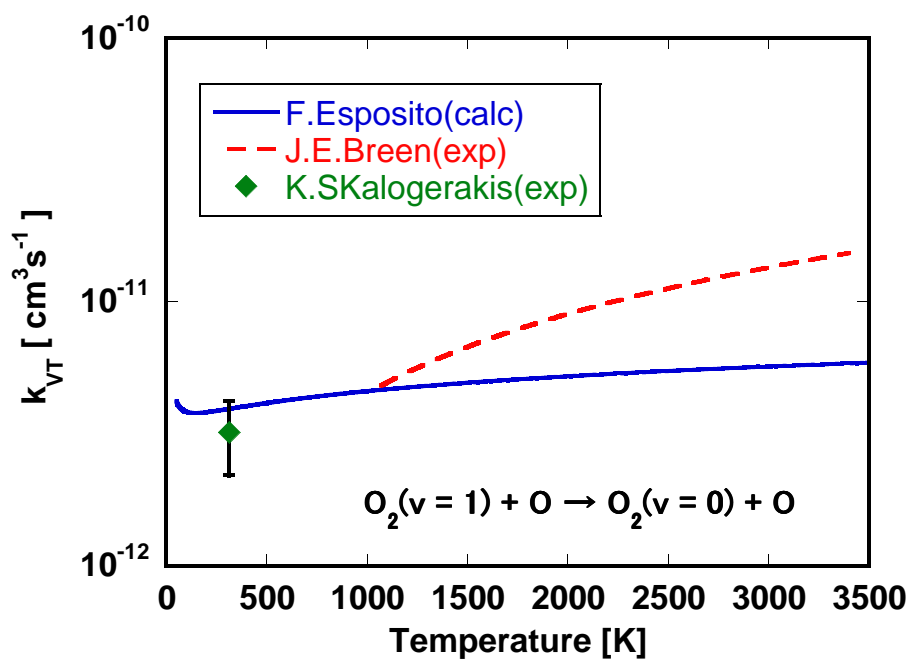
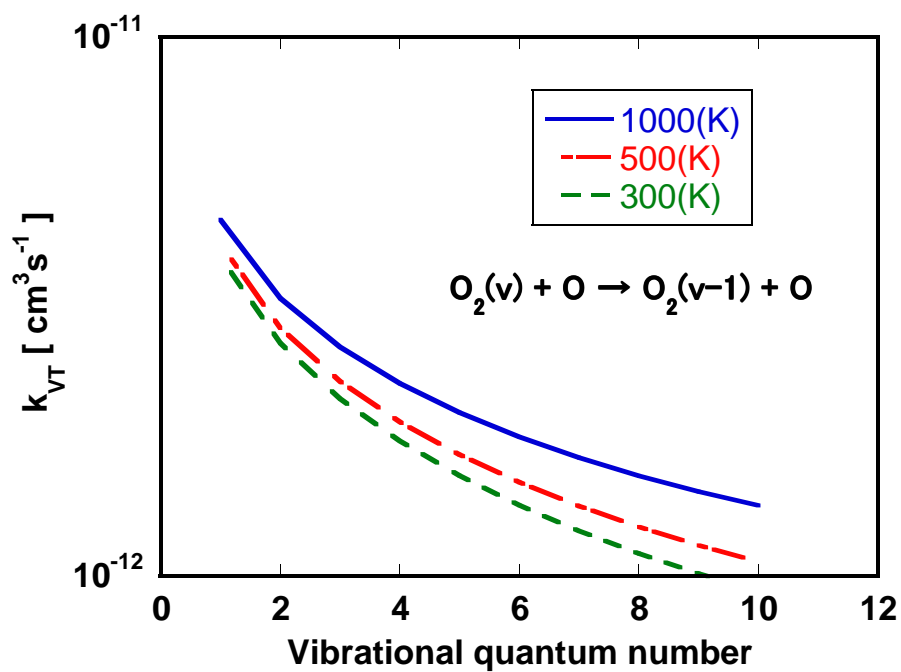


図31 N_2-N_2 系の(a) VT反応係数、(b) VV反応係数(実線:今回計算した値、 $(\Delta, \circ, \diamond)$: Billingらによる計算値 [109])

図 32 $\text{O}_2(v)$ -O の VT 反応係数、温度依存性 [115, 121]図 33 $\text{O}_2(v)$ -O の VT 反応係数、振動準位依存性 [121]

第4章 ガス流体のモデリング手法

(本章の内容は文献 [1, 38, 126–128] に基づいている)

4.1 1次元のオイラー方程式

1次元において、以下の質量、運動量、エネルギーの保存方程式を解くことを考える。

$$\frac{\partial}{\partial t} \begin{pmatrix} \rho \\ \rho v \\ \rho E \end{pmatrix} + \frac{\partial}{\partial x} \begin{pmatrix} \rho v \\ \rho v^2 + p \\ \rho H v \end{pmatrix} = 0 \quad (4.1)$$

ここで、 ρ は密度、 v は速度、 p は圧力、 E は単位質量あたりの全エネルギー*2、 H は単位質量あたりの全エンタルピーである*3。

$$\text{ここで、} \mathbf{Q} = \begin{pmatrix} \rho \\ \rho v \\ \rho E \end{pmatrix}, \mathbf{F} = \begin{pmatrix} \rho v \\ \rho v^2 + p \\ \rho H v \end{pmatrix} \text{とおくと、}$$

$$\frac{\partial \mathbf{Q}}{\partial t} + \frac{\partial \mathbf{F}}{\partial x} = 0 \quad (4.2)$$

となる。さらに、 $A = \frac{\partial \mathbf{F}}{\partial \mathbf{Q}}$ とおくと、

$$\mathbf{A} = \begin{pmatrix} 0 & 1 & 0 \\ -\frac{3-\gamma}{2}v^2 & (3-\gamma)v & \gamma-1 \\ (\frac{\gamma-1}{2}v^2 - H)v & H - (\gamma-1)v^2 & \gamma v \end{pmatrix} \quad (4.3)$$

γ は比熱比である。これより、式 (4.2) は、

$$\frac{\partial \mathbf{Q}}{\partial t} + \mathbf{A} \frac{\partial \mathbf{Q}}{\partial x} = 0 \quad (4.4)$$

とおける。この方程式には4つの未知数 (ρ, v, p, e) がある。熱力学的に平衡な流れに対しては、状態方程式、 $p = (\gamma - 1)\rho\bar{E}$ を導入することにより、系を閉じる*4。

式 (4.2) の解法として、以下の Roe の差分式が知られている*5。

$$\mathbf{Q}_i^{n+1} = \mathbf{Q}_i^n - \frac{\Delta t}{\Delta x} (\bar{\mathbf{F}}_{i+1/2}^n - \bar{\mathbf{F}}_{i-1/2}^n), \quad (4.5)$$

$$\bar{\mathbf{F}}_{i+1/2}^n = \frac{1}{2} (\mathbf{F}_{i+1}^n + \mathbf{F}_i^n - |\mathbf{A}|_{i+1/2} (\mathbf{Q}_{i+1}^n - \mathbf{Q}_i^n)) \quad (4.6)$$

*2 単位体積当たりの全エネルギーは $e = \rho E$ 。また、 e は $e = \rho(\bar{E} + v^2/2 + \text{potential energy} + \dots)$ と書ける。 \bar{E} 単位質量あたりの内部エネルギーである。もし、内部エネルギーと運動エネルギー以外のエネルギーモードが一定であれば、それらを省いて2つのエネルギーモードのみを残すことになる。

*3 (単位体積当たりの全エンタルピーは $h = e + p = \rho H$ 。理想気体の場合は $H = c_p T_0 = c_p T + 1/2 v^2$ となる。

*4 大気圧プラズマでは多くの場合が非熱平衡状態にあるので、この仮定がどこまで成り立つのかは要検討。

*5 このスキームは一般に Flux Difference Splitting (FDS) として知られている。

ここで $|\mathbf{A}|_{i+1/2}$ は行列 \mathbf{A} の行列式ではなく、 $|\mathbf{A}|_{i+1/2} = \mathbf{R}_{i+1/2}|\Lambda|_{i+1/2}\mathbf{R}_{i+1/2}^{-1}$ で表される式である*6。 $|\Lambda|_{i+1/2}$ とは、 \mathbf{A} の固有値を表す対角行列であり、

$$\Lambda = \begin{pmatrix} \lambda_1 & 0 & 0 \\ 0 & \lambda_2 & 0 \\ 0 & 0 & \lambda_3 \end{pmatrix}, \quad \begin{aligned} \lambda_1 &= v - c \\ \lambda_2 &= v \\ \lambda_3 &= v + c \end{aligned} \quad (4.7)$$

と表される。ここで c は音速である。したがって、各固有値に対する固有ベクトルから、 \mathbf{R} と \mathbf{R}^{-1} は以下ようになる。

$$\mathbf{R} = \begin{pmatrix} 1 & 1 & 1 \\ v - c & v & v + c \\ H - vc & \frac{v^2}{2} & H + vc \end{pmatrix}, \quad (4.8)$$

$$\mathbf{R}^{-1} = \begin{pmatrix} \frac{1}{2}(a + \frac{v}{c}) & \frac{1}{2}(-bv - \frac{1}{c}) & \frac{1}{2}b \\ 1 - a & bv & -b \\ \frac{1}{2}(a - \frac{v}{c}) & \frac{1}{2}(-bv + \frac{1}{c}) & \frac{1}{2}b \end{pmatrix}, \quad \text{ただし } \begin{aligned} a &= b\frac{v^2}{2}, \\ b &= \frac{\gamma-1}{c^2}, \end{aligned} \quad (4.9)$$

この \mathbf{R} と \mathbf{R}^{-1} を作る際に、各変数に以下の Roe 平均を用いて算出すると、 $\mathbf{R}_{i+1/2}$ と $\mathbf{R}_{i+1/2}^{-1}$ を得ることが出来る。

$$\bar{v} = \frac{\sqrt{\rho_i}v_i + \sqrt{\rho_{i+1}}v_{i+1}}{\sqrt{\rho_i} + \sqrt{\rho_{i+1}}}, \quad (4.10)$$

$$\bar{H} = \frac{\sqrt{\rho_i}H_i + \sqrt{\rho_{i+1}}H_{i+1}}{\sqrt{\rho_i} + \sqrt{\rho_{i+1}}}, \quad (4.11)$$

$$\bar{c}^2 = (\gamma - 1) \left(\bar{H} - \frac{\bar{v}^2}{2} \right) \quad (4.12)$$

以上により、(4.2) のシステム方程式を“とりあえずは”解くことはできる。

4.1.1 高次精度化 (2nd-order symmetric TVD scheme)

衝撃波のような時間的空間的変化が急峻な現象を再現するためには、解の高次精度化は必須である。Yee の提案する 2 次精度風上 TVD 法は次のように書かれる。

$$\bar{\mathbf{F}}_{i+1/2}^n = \frac{1}{2} (\mathbf{F}_{i+1}^n + \mathbf{F}_i^n + \mathbf{R}_{i+1/2} \Phi_{i+1/2}), \quad (4.13)$$

$$\Phi_{i+1/2} = \begin{pmatrix} \phi^1 \\ \phi^2 \\ \phi^3 \end{pmatrix}, \quad (4.14)$$

$$\phi^l = -\left[\left(\frac{\Delta t}{\Delta x} \right) \bar{\lambda}_i^2 \hat{F}_{i+1/2}^l + \psi(\bar{\lambda}_i) (\alpha_{i+1/2}^l - \hat{F}_{i+1/2}^l) \right], \quad (4.15)$$

$$\alpha_{i+1/2}^l = [\bar{\mathbf{R}}^{-1} (\mathbf{F}_{i+1} - \mathbf{F}_i)]^l, \quad (4.16)$$

$$\hat{F}_{i+1/2}^l = \text{minmod}(\alpha_{i-1/2}^l, \alpha_{i+1/2}^l, \alpha_{i+3/2}^l), \quad (\text{Limiter function}) \quad (4.17)$$

*6 添字の $i + 1/2$ は、後述する Roe 平均を用いて表される。

ψ はエントロピー補正量とよばれ、非物理的な解を避けるために用いられる。

$$\psi(z) = \begin{cases} |z| & |z| \geq \delta \\ (z^2 + \delta^2)/2\delta & |z| < \delta \end{cases} \quad (4.18)$$

δ はエントロピー補正パラメータである*7。また (4.17) の minmod は制限関数といい、以下の式で表される。

$$\begin{aligned} \Phi(r) &= \text{minmod}(r, b) \\ &= \text{sgn}(r) \max[0, \min\{|r|, \text{sgn}(r)b\}] \end{aligned} \quad (4.19)$$

ここで b は $1 \leq b \leq (3 - \kappa)/(1 - \kappa)$ の定数である。

4.1.2 計算例—衝撃波管問題—

これまでに説明した Symmetric-TVD 法を用いて、実際に 1 次元の衝撃波管問題を解いてみる。衝撃波管問題とは、一定の断面積をもった十分長い管の中に比熱比が等しく熱力学的状態 (密度, 圧力, 温度) の異なる流体を 1 枚の仕切りによって分けて入れておき、その仕切りを取り去った後の流体の状態を求める問題である。右側の方向を x 軸にとれば、 x 軸の正の方向へ衝撃波 (shock wave) が伝わり、 x 軸の負の方向へは膨張波 (expansion wave) が伝わる。その間に、エントロピーの値が異なる二つの状態が接している接触不連続面 (contact surface) が x 軸の正の方向に伝播していく。ここでは初期条件として、

$$Q_L = \begin{pmatrix} \rho \\ v \\ p \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} 1.17 \\ 0.00 \\ 1.00 \end{pmatrix}, \quad (-4.0 < x < 0.0) \quad (4.20)$$

$$Q_R = \begin{pmatrix} \rho \\ v \\ p \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} 0.10 \\ 0.00 \\ 0.05 \end{pmatrix}, \quad (0.0 < x < 4.0) \quad (4.21)$$

を考える。なお、考える気体は空気とし、比熱比 $\gamma = 1.4$ とする。 $dx = 1.0 \times 10^{-3}$, $dt = 1.0 \times 10^{-6}$ とした。計算結果を図 34 と図 35 に示す。図 34 は、速度、温度、密度、圧力のそれぞれの変化を $x-t$ ダイアグラムで表したものである。図 35 にはそれぞれの 1 次元変化図である。密度の時間変化を見ると、衝撃波、膨張波、接触不連続面のそれぞれがはっきりと表れていることがわかる。この各波面をいかに鋭利に捉えられるかが用いた流体スキームの性能を示しており、ここには示さないが高次精度化をせずに解くと (例えば、Symmetric-TVD を使わずに、Lax-Wendroff 法で解くなど)、これら各波面は極端に鈍ったものとなり、実際の現象を再現しているとは言い難くなる。一方で、むやみな高次精度化は計算の不安定化を生じさせる。そのため、解きたい問題に応じて、精度、スキームの安定性、計算コストの面を考慮し、最適なスキームを選択する必要がある。

*7 適切な値はよくわからない。文献 [126] では $\delta = 0.125 \times \max(|\lambda_1|, |\lambda_2|, |\lambda_3|)$ としていた

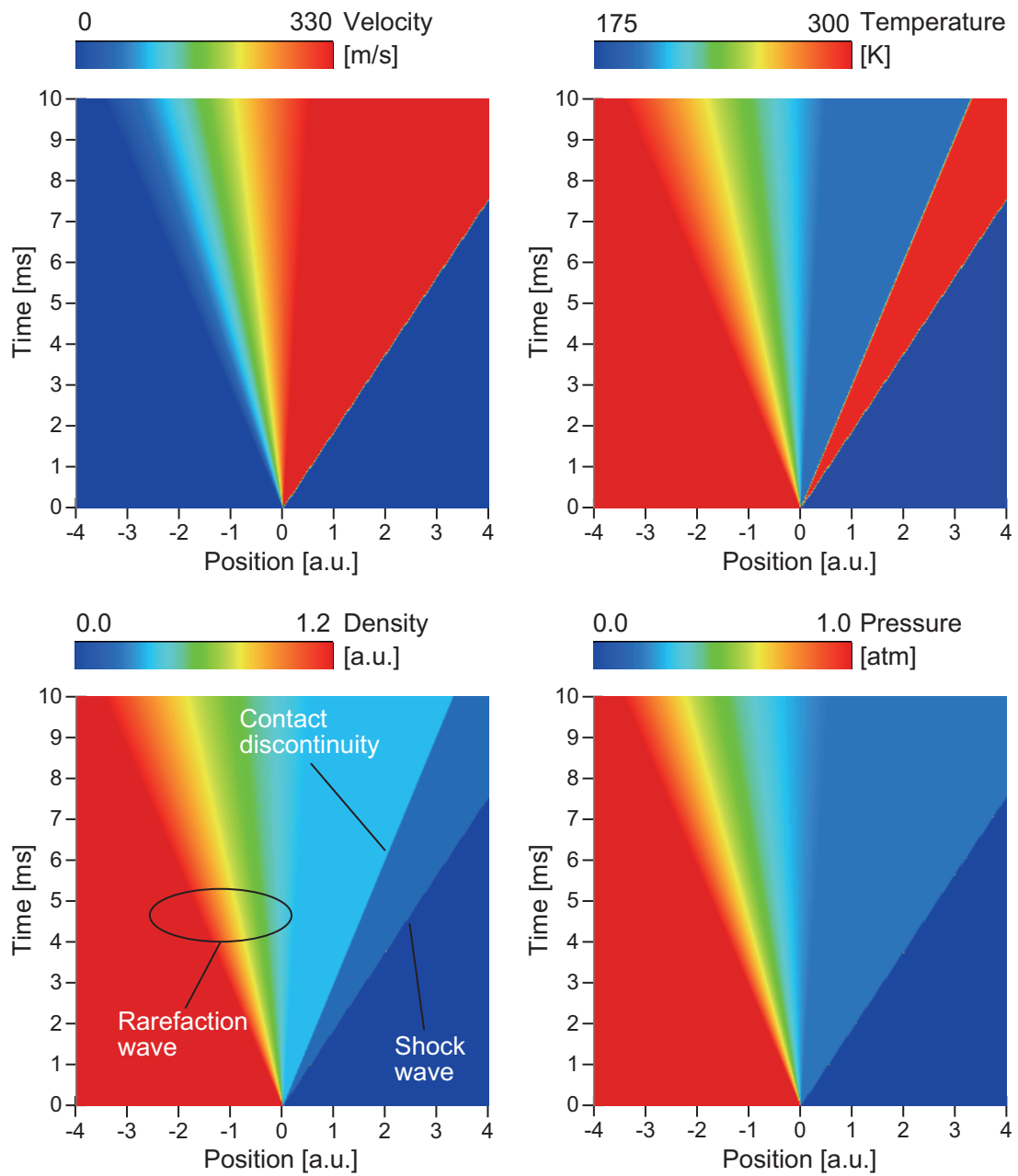
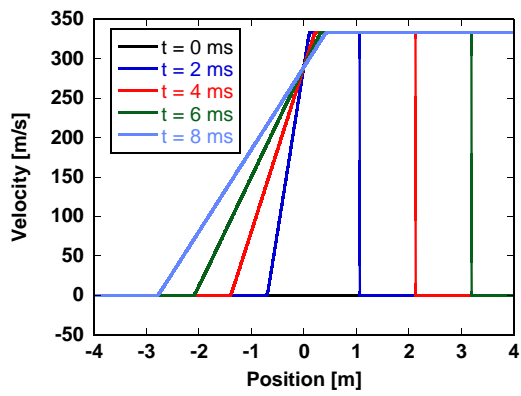
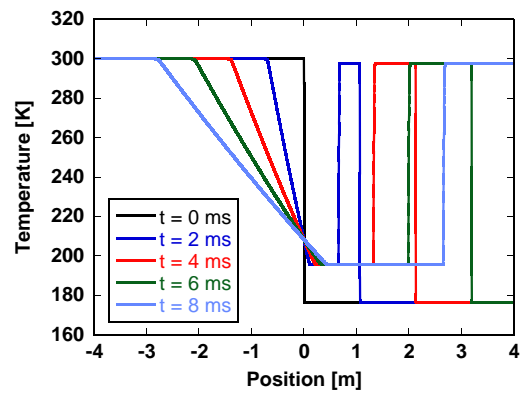


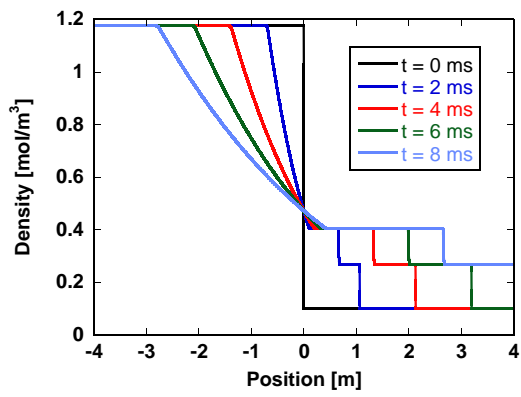
図 34 衝撃波管問題の計算例。 $x-t$ ダイアグラム。



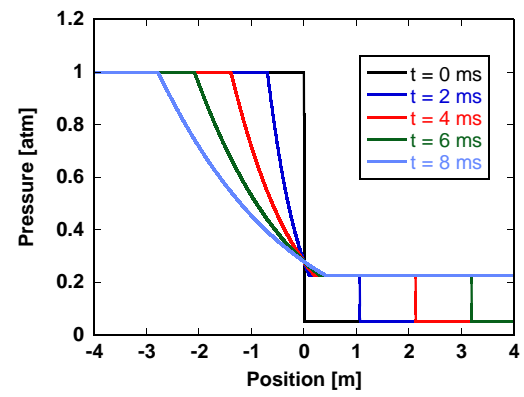
(a) 速度



(b) 温度



(c) 密度



(d) 圧力

図 35 衝撃波管問題の計算例。1次元変化図

4.2 軸対称3次元モデル

円筒座標系 (r, φ, z) において、密度や速度は φ に依存しない場合を考える（つまり、軸対称モデル）。この座標系での質量保存則は、

$$\frac{\partial \rho}{\partial t} + \frac{1}{r} \frac{\partial}{\partial r} (r \rho v_r) + \frac{\partial}{\partial z} (\rho v_z) = 0 \quad (4.22)$$

となる。この形式だと、円筒の軸上で発散する。そこで式全体に r をかけ、

$$\frac{\partial}{\partial t} (r \rho) + \frac{\partial}{\partial r} (r \rho v_r) + \frac{\partial}{\partial z} (r \rho v_z) = 0 \quad (4.23)$$

このように、保存形にしてから方程式を解くことにする。この時、オイラー方程式は

$$\frac{\partial}{\partial t} (r \mathbf{Q}) + \frac{\partial}{\partial r} (r \mathbf{F}) + \frac{\partial}{\partial z} (r \mathbf{G}) = \mathbf{S}, \quad (4.24)$$

$$\mathbf{Q} = \begin{pmatrix} \rho \\ \rho v_r \\ \rho v_z \\ \rho E \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} Q_1 \\ Q_2 \\ Q_3 \\ Q_4 \end{pmatrix}, \quad \mathbf{F} = \begin{pmatrix} \rho v_r \\ \rho v_r^2 + p \\ \rho v_r v_z \\ \rho H v_r \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} Q_2 \\ \frac{Q_2^2}{Q_1} + (\gamma - 1)(Q_4 - \frac{1}{2} \frac{Q_2^2 + Q_3^2}{Q_1}) \\ \frac{Q_2 Q_3}{Q_1} \\ Q_2 \left(\gamma \frac{Q_4}{Q_1} + \frac{Q_2^2 + Q_3^2}{Q_1^2} \frac{1 - \gamma}{2} \right) \end{pmatrix}$$

$$\mathbf{G} = \begin{pmatrix} \rho v_z \\ \rho v_r v_z \\ \rho v_z^2 + p \\ \rho H v_z \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} \frac{Q_3}{Q_1} \\ \frac{Q_2 Q_3}{Q_1} \\ \frac{Q_3^2}{Q_1} + (\gamma - 1)(Q_4 - \frac{1}{2} \frac{Q_2^2 + Q_3^2}{Q_1}) \\ Q_3 \left(\gamma \frac{Q_4}{Q_1} + \frac{Q_2^2 + Q_3^2}{Q_1^2} \frac{1 - \gamma}{2} \right) \end{pmatrix}, \quad \mathbf{S} = \begin{pmatrix} 0 \\ \rho v_\varphi^2 + p \\ 0 \\ 0 \end{pmatrix},$$

$$E = \frac{v_r^2 + v_z^2}{2} + \frac{1}{\gamma - 1} \frac{p}{\rho} \quad (4.25)$$

$$H = \frac{v_r^2 + v_z^2}{2} + \frac{\gamma}{\gamma - 1} \frac{p}{\rho} = \frac{v_r^2 + v_z^2}{2} + \frac{c^2}{\gamma - 1} \quad (4.26)$$

$$H - \gamma E = \frac{v_r^2 + v_z^2}{2} (1 - \gamma)$$

となる。源泉項 \mathbf{S} の第1項目は遠心力 ($= v_\varphi^2/r$) を表し、第2項は圧力勾配 ($\partial p/\partial r$) を

$$\frac{\partial p}{\partial r} = \frac{1}{r} \frac{\partial}{\partial r} (r p) - \frac{p}{r}, \quad (4.27)$$

と変形したために現れた項である。円筒座標系ではこれらの源泉項による時間変化も取り入れなくてはならない。^{*8}

^{*8} 文献 [38] にこの源泉項の導出方法が書いてあるが、付録 C に示した座標変換から源泉項は導出されなかった。何か間違いがあるかもしれない。

方程式 (4.24) の差分式は,

$$\begin{aligned} \mathbf{Q}_{i,j}^{n+1} = \mathbf{Q}_{i,j}^n &- \frac{\Delta t}{r_i \Delta r} (r_{i+1/2} \bar{\mathbf{F}}_{i+1/2,j} - r_{i-1/2} \bar{\mathbf{F}}_{i-1/2,j}) \\ &- \frac{\Delta t}{\Delta z} (\bar{\mathbf{G}}_{i,j+1/2} - \bar{\mathbf{G}}_{i,j-1/2}) + \Delta t \mathbf{S}_{i,j}^n \end{aligned} \quad (4.28)$$

$$\bar{\mathbf{F}}_{i+1/2,j} = \frac{1}{2} \left\{ \mathbf{F}_{i+1,j} + \mathbf{F}_{i,j} - |\mathbf{A}_{r,i+1/2}| (\mathbf{Q}_{i+1,j}^n - \mathbf{Q}_{i,j}^n) \right\} \quad (4.29)$$

$$\bar{\mathbf{G}}_{i,j+1/2} = \frac{1}{2} \left\{ \mathbf{G}_{i,j+1} + \mathbf{G}_{i,j} - |\mathbf{A}_{z,j+1/2}| (\mathbf{Q}_{i,j+1}^n - \mathbf{Q}_{i,j}^n) \right\} \quad (4.30)$$

となる。 $\mathbf{A}_{r,i+1/2,j}$ は $\mathbf{F}_{i+1/2,j}$ のヤコビ行列である。

次に各数値流速 \mathbf{F}, \mathbf{G} を求める。 $\mathbf{F}_{i+1/2,j}$ のヤコビ行列 $\mathbf{A}_{r,i+1/2,j} = \frac{\partial \mathbf{F}}{\partial \mathbf{Q}}$ は,

$$\mathbf{A}_{r,i+1/2,j} = \quad (4.31)$$

$$\begin{pmatrix} 0 & 1 & 0 & 0 \\ -\frac{Q_2^2}{Q_1^2} + \frac{(\gamma-1)}{2} q^2 & (3-\gamma) \frac{Q_2}{Q_1} & -(\gamma-1) \frac{Q_3}{Q_1} & (\gamma-1) \\ -\frac{Q_2 Q_3}{Q_1^2} & \frac{Q_3}{Q_1} & \frac{Q_2}{Q_1} & 0 \\ -\frac{Q_2}{Q_1} (\gamma \frac{Q_4}{Q_1} + q^2 (1-\gamma)) & \gamma \frac{Q_4}{Q_1} + \frac{1-\gamma}{2} (q^2 + 2 \frac{Q_2^2}{Q_1^2}) & -(\gamma-1) \frac{Q_2 Q_3}{Q_1^2} & \gamma \frac{Q_2}{Q_1} \end{pmatrix} \quad (4.32)$$

$$= \begin{pmatrix} 0 & 1 & 0 & 0 \\ -v_r^2 + \frac{(\gamma-1)}{2} q^2 & -(\gamma-3)v_r & -(\gamma-1)v_z & (\gamma-1) \\ -v_r v_z & v_z & v_r & 0 \\ -v_r \gamma E + q^2 v_r (\gamma-1) & \gamma E + \frac{1-\gamma}{2} (q^2 + 2v_r^2) & -(\gamma-1)v_r v_z & \gamma v_r \end{pmatrix} \quad (4.33)$$

ただし, $q^2 = v_r^2 + v_z^2$ である。このヤコビ行列 $\mathbf{A}_{r,i+1/2,j}$ の固有値を示す対角行列を $\Lambda_{r,i+1/2,j}$ とすると,

$$\Lambda_{r,i+1/2,j} = \begin{pmatrix} v_r - c & 0 & 0 & 0 \\ 0 & v_r & 0 & 0 \\ 0 & 0 & v_r + c & 0 \\ 0 & 0 & 0 & v_r \end{pmatrix} \quad (4.34)$$

となる。ここで, c は音速であり, $c = \sqrt{\frac{\gamma p}{\rho}} = \sqrt{(\gamma-1)(H - \frac{q^2}{2})} = \sqrt{\gamma(\gamma-1)(E - \frac{q^2}{2})}$ である。これに対応する固有ベクトルは

$$\mathbf{R}_{r,i+1/2,j} = \begin{pmatrix} 1 & 1 & 1 & 0 \\ v_r - c & v_r & v_r + c & 0 \\ v_z & v_z & v_z & 1 \\ H - v_r c & \frac{q^2}{2} & H + v_r c & v_z \end{pmatrix} \quad (4.35)$$

逆行列は

$$\mathbf{R}_{r,i+1/2,j}^{-1} = \begin{pmatrix} \frac{1}{2}\left(b_1 + \frac{v_r}{c}\right) & -\frac{1}{2}\left(\frac{v_r}{c} + b_2 v_r\right) & -\frac{1}{2}b_2 v_z & \frac{1}{2}b_2 \\ 1 - b_1 & b_2 v_r & b_2 v_z & -b_2 \\ \frac{1}{2}\left(b_1 - \frac{v_r}{c}\right) & \frac{1}{2}\left(\frac{v_r}{c} - b_2 v_r\right) & -\frac{1}{2}b_2 v_z & \frac{1}{2}b_2 \\ -v_z & 0 & 1 & 0 \end{pmatrix} \quad (4.36)$$

$$b_1 = b_2(v_r^2 + v_z^2)/2 \quad (4.37)$$

$$b_2 = (\gamma - 1)/c^2 \quad (4.38)$$

となる。

これにより式(4.29)の $|\mathbf{A}_{r,i+1/2,j}|$ は、 $|\mathbf{A}_{r,i+1/2,j}| = \mathbf{R}_{r,i+1/2,j} |\mathbf{\Lambda}_{r,i+1/2,j}| \mathbf{R}_{r,i+1/2,j}^{-1}$ と表せる。

$\mathbf{F}_{z,i,j+1/2}$ のヤコビ行列 $\mathbf{A}_{z,i,j+1/2} = \frac{\partial \mathbf{G}}{\partial \mathbf{Q}}$ は、

$$\mathbf{A}_{z,i,j+1/2} = \quad (4.39)$$

$$\begin{pmatrix} 0 & 0 & 1 & 0 \\ -\frac{Q_2 Q_3}{Q_1^2} & \frac{Q_3}{Q_1} & \frac{Q_2}{Q_1} & 0 \\ -\frac{Q_3^2}{Q_1^2} + \frac{(\gamma-1)}{2}q^2 & -(\gamma-1)\frac{Q_2}{Q_1} & (3-\gamma)\frac{Q_3}{Q_1} & (\gamma-1) \\ -\frac{Q_3}{Q_1}(\gamma\frac{Q_4}{Q_1} + q^2(1-\gamma)) & (1-\gamma)\frac{Q_2 Q_3}{Q_1^2} & \gamma\frac{Q_4}{Q_1} + \frac{1-\gamma}{2}(q^2 + 2\frac{Q_3^2}{Q_1^2}) & \gamma\frac{Q_3}{Q_1} \end{pmatrix} \quad (4.40)$$

$$= \begin{pmatrix} 0 & 0 & 1 & 0 \\ -v_r v_z & v_z & v_r & 0 \\ -v_z^2 + \frac{(\gamma-1)}{2}q^2 & -(\gamma-1)v_r & (3-\gamma)v_z & (\gamma-1) \\ -v_z \gamma E - q^2 v_z (1-\gamma) & (1-\gamma)v_r v_z & \gamma E + \frac{1-\gamma}{2}(q^2 + 2v_z^2) & \gamma v_z \end{pmatrix} \quad (4.41)$$

これより、 \mathbf{G} は \mathbf{F} に対して以下の操作をすることによって得られることがわかる。

1. 2行(=)目と3行目を交換する。
2. 2列(=)目と3列目を交換する。
3. v_r と v_z を入れ替える。

よって数値計算をする際には、同一のルーチンで解くことが出来る。念のため、 \mathbf{G} に対して固有値は $v_z - c$, $v_z + c$, v_z となり、その対角行列を

$$\mathbf{\Lambda} = \begin{pmatrix} v_z - c & 0 & 0 & 0 \\ 0 & v_z & 0 & 0 \\ 0 & 0 & v_z + c & 0 \\ 0 & 0 & 0 & v_z \end{pmatrix} \quad (4.42)$$

とすると、対応する固有ベクトル \mathbf{R} とその逆行列 \mathbf{R}^{-1} は、

$$\mathbf{R} = \begin{pmatrix} 1 & 1 & 1 & 0 \\ v_r & v_r & v_r & -1 \\ v_z - c & v_z & v_z + c & 0 \\ H - v_z c & \frac{q^2}{2} & H + v_z c & -v_r \end{pmatrix} \quad (4.43)$$

$$\mathbf{R}^{-1} = \begin{pmatrix} \frac{1}{2}\left(b_1 + \frac{v_z}{c}\right) & -\frac{1}{2}b_2v_r & -\frac{1}{2}\left(\frac{1}{c} + b_2v_z\right) & \frac{1}{2}b_2 \\ 1 - b_1 & b_2v_r & b_2v_z & -b_2 \\ \frac{1}{2}\left(b_1 - \frac{v_z}{c}\right) & -\frac{1}{2}b_2v_r & \frac{1}{2}\left(\frac{1}{c} - b_2v_z\right) & \frac{1}{2}b_2 \\ v_r & -1 & 0 & 0 \end{pmatrix} \quad (4.44)$$

となる。(\mathbf{R} と \mathbf{R}^{-1} の並びが代わっているのは、 \mathbf{A}_z に対して固有値対角行列を、 \mathbf{A}_r と同じような配置で並べたからである。)

第5章 ストリーマ放電の基礎特性

5.1 1次ストリーマ

5.1.1 1次ストリーマ進展時の電子密度と換算電界

ここではシミュレートされたストリーマ放電の基礎特性について説明する。電極に高電圧を印加することにより、空間中の偶存電子が加速され、電子衝突電離反応を発生させることにより、電極近傍の電子密度が増加する。一定量の電子が電極近傍に集まると、電子衝突電離反応に加えて光電離反応も効果的に起きるようになる。光電離反応は電子衝突電離反応よりも、電圧の印加点に対して広い範囲で電離を生じさせることが出来るため、電極から少し離れた領域の電子密度が増加する。生成された電子は、電極による電界により陽極側に引き込まれるが、同時に生成されたイオンは電子に比べて重いために、放電パルス中にほとんど動かない。そのため、空間中に電荷の偏りが生じ、これが電極の前面に新たな高電場を生じさせる。この高電界領域をストリーマヘッドと言ひ、上記過程を繰り返すことでストリーマヘッドが放電電極間を進展する。これら一連の現象をストリーマ放電という。図36に、電圧印加後12 nsにおけるストリーマの換算電界の空間分布を等高線を用いて表している。投稿線図で急激に山が高くなっている部分がストリーマヘッドであり、その後方の電界が下がっている部分がストリーマチャンネルである。ストリーマヘッドのピーク電界は $E/N = 800 \text{ Td}$ にも達するが、その領域はストリーマヘッドの極近傍のみであることがわかる。しかしながらこのストリーマヘッドの高電界により、ストリーマヘッドの周辺に新たな電離を生じさせ、それが成長することによってストリーマは進展していくことになる。また生成された電子を、電界によりさらに加速させることによって、分子の解離や励起といった様々な反応を生じさせることが出来る。

図37にストリーマ進展時の換算電界と電子密度の1次元分布を示す。図37(a)より、1次ストリーマはヘッドの電界をほぼ 800 Td 程に保ちながら平板に向かって進展しているのがわかる。 $t = 21 \text{ ns}$ では、ストリーマヘッドが平板陰極に近づき、陰極降下領域の影響で電界を強めている。図37(b)より、電子はストリーマヘッドの先端で生成され、後方のストリーマチャンネルでは電子密度は減少しているのがわかる。ストリーマが進展するにつれて、ストリーマヘッドで生成される電子密度が減少しているが、これはストリーマが針電極から平板電極に向かって、速度を増しながら進展しているためである。換算電界の値が変わらず、ストリーマの進展速度が増加することにより、ストリーマヘッドの高電界を電子の生成に使える時間が減少するためである。ストリーマの進展速度とラジカルの生成に関する詳細は第8章で詳しく述べる。

次に、ストリーマヘッド近傍での現象に焦点をあてる。図38にストリーマヘッド近傍における各電荷密度の軸方向分布と、それによって形成される換算電界の軸方向分布を示す。

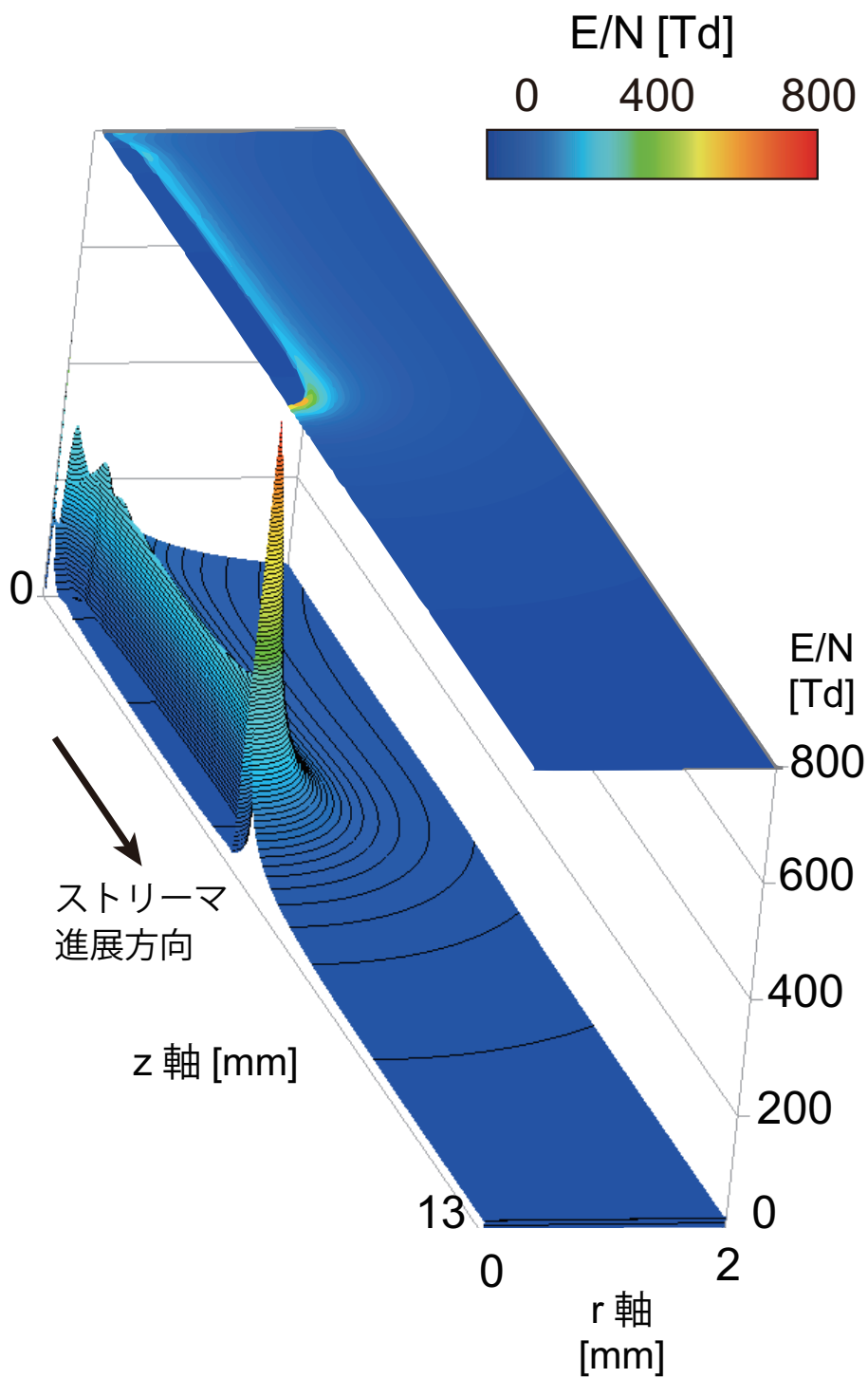


図 36 1次ストリーマ進展中の換算電界分布

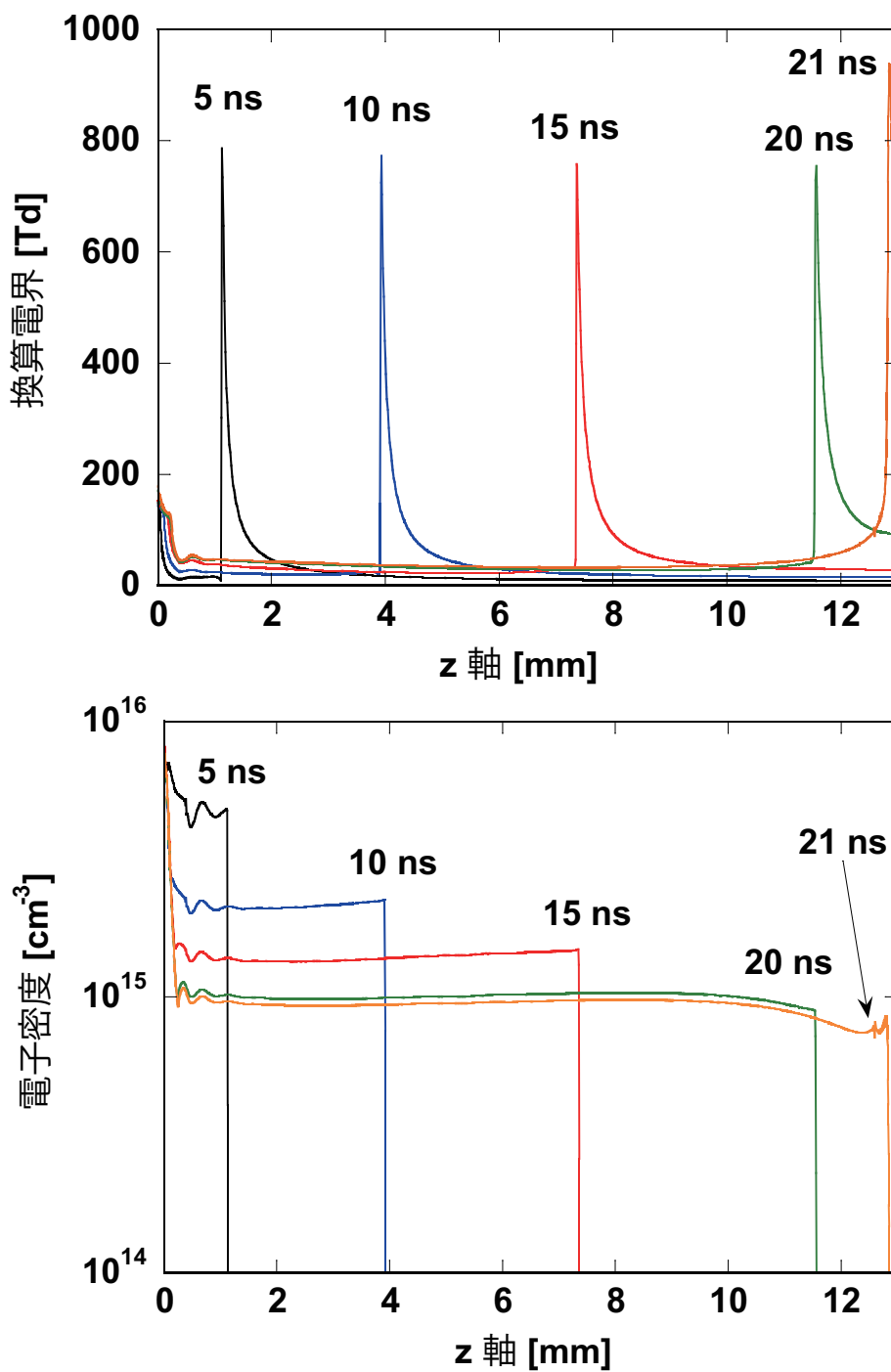


図 37 1次ストリーマ進展時の (a) 換算電界と、(b) 電子密度の1次元分布。

図 38 の (a)~(d) の全てにおいて $z = 5.5 \sim 5.6$ mm 付近で急激な変化が見られるが、この領域がストリーマヘッドである。図 38(a)(b) より、ストリーマヘッドの通過により、正電荷と負電荷が生成されていることがわかる。なお、本計算では正電荷には N_2^+ 、 O_2^+ 、 H_2O^+ が考慮されており、負電荷は電子、 O_2^- 、 O^- 、 OH^- 、 H^- が考慮されている。なお、図 38(b) で示した負電荷は、そのほとんどが電子である。

図 38(a)(b) から、正電荷と負電荷の密度にはほとんどその違いが見られない。そこで、図 38(c) に、正電荷と負電荷の差をとった正味の電荷密度の軸方向分布を示す。これより、正味の電荷密度は、 $z = 5.55 \sim 5.6$ において各電荷密度の 1/10 以下の密度差が生じていることがわかる。このわずかな電荷のかたよりにより電界が生じ、図 38(d) にみられるような換算電界の分布を持つようになる。これがストリーマヘッド形成が形成される原理である。

図 39 を用いてストリーマヘッドが針電極近傍で成長・進展する様子をより詳細に観察する。図 39 にはストリーマの進展開始時における換算電界と電子密度の 2 次元分布を示す。時間系列で図を並べてあるが、各図の左半分が電子密度分布、右半分が換算電界分布となっている。電圧を印加後、 $t = 1 \sim 2$ ns では電圧はほとんど変化は見られていない。 $t = 3$ ns で球状にストリーマが形成され、進展を開始している。 $t = 4$ ns ではストリーマはその体積を増加させながらさらに進展し、 $t = 5$ ns ではストリーマの径方向への体積の増加は収まっているのがわかる。 $t = 6$ ns でもストリーマは引き続きその径を保ちながら進展している。図 39 より、電子密度はストリーマヘッドの通過によって増加し、その後方であるストリーマチャンネルでは電子密度に大きな変化は見られない。ストリーマチャンネル中の電界は 20 Td 程であり、新たな電離は生じず、またこの電界における電子のドリフト速度はおよそ 0.04 mm/ns であり、電子の移流もほとんどおこらない。したがってストリーマチャンネル中では電子は、比較的弱い電界で効果的に起きる 3 体付着反応 ($O_2 + O_2 + e \rightarrow O_2^- + O_2$) によって減少する。

ストリーマの構造をさらに詳しく見て見ることにする。図 40 はストリーマヘッド近傍の換算電界分布を示したものである。図 40(a) に見られるストリーマのヘッド近傍に着目し、(b) における直線上の換算電界の 1 次元分布を (c) に、直線 A~E 上の換算電界の 1 次元分布を (d) に示す。なお、直線 a~e は、 $z = 5.2$ mm を a とし、その後 0.2 mm ごとに直線 b~e を引いている。直線 A~E は、 $r = 0.0$ mm を A とし、その後 0.2 mm ごとに直線 B~E を引いている。図 40(c) のプロット a より、ストリーマチャンネルの径はおよそ 0.25 mm であることが分かる。また、プロット c より、ストリーマヘッドの換算電界の径方向分布は、正規分布とは若干異なっていることがわかる。またその半値幅はおよそ 0.4mm 程であった。図 40(d) のプロット A はストリーマヘッドの中心部分を示しており、ストリーマヘッドにおける電界のピーク値を示している。その値はおよそ 800 Td 程であり、ストリーマヘッドの厚みは、半値幅でおよそ 0.1 mm 程であった。プロット B から、ストリーマの中心から径方向に 0.2 mm ずれるだけでそのピーク電界値が 500 Td 程まで減少しているのがわかる。プロット C からは、ストリーマチャンネルの外側でも、近傍では比較的高い電界 (200 Td 程) が

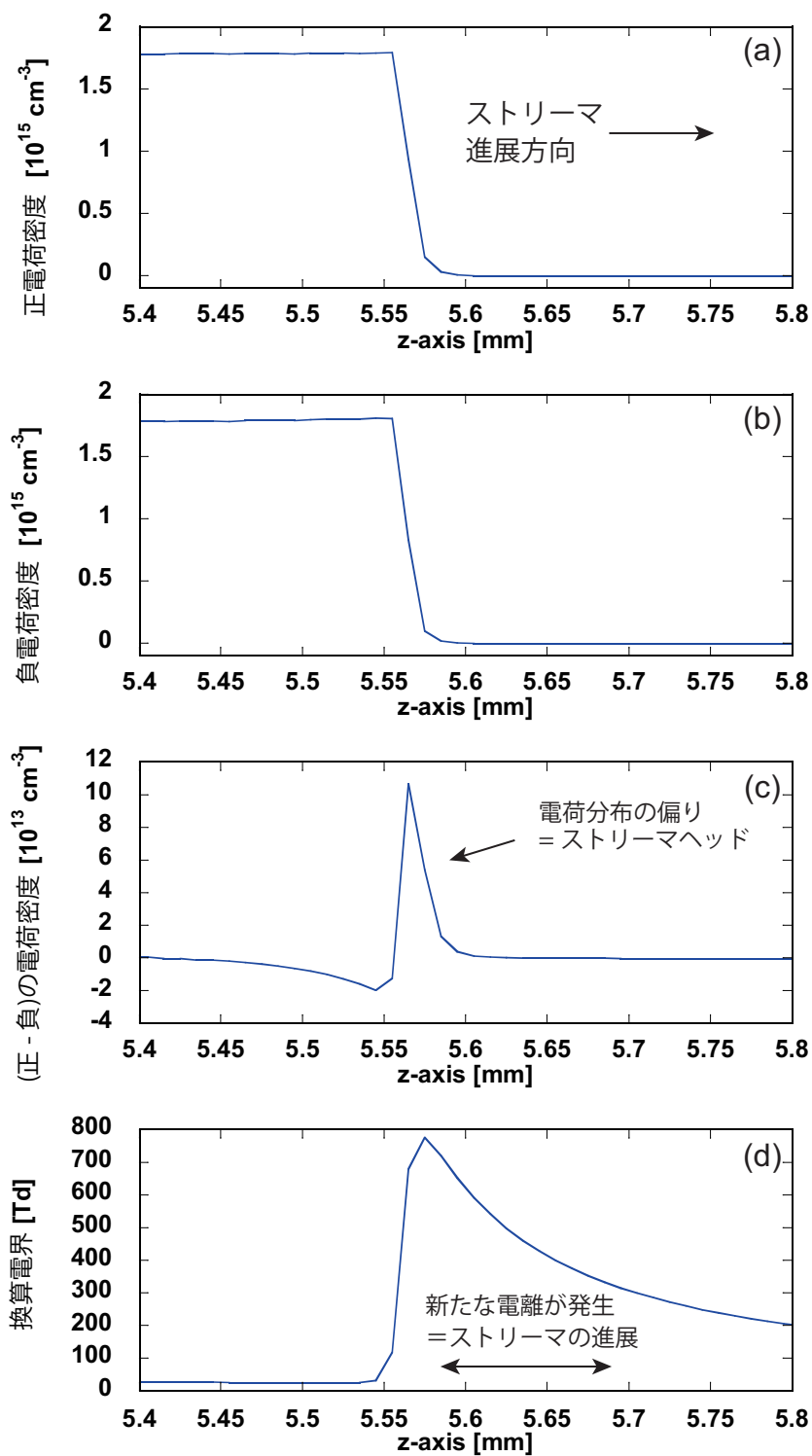


図 38 ストリーマヘッド近傍における各パラメータの軸方向分布。(a) 正電荷密度、(b) 負電荷密度、(c) 正味の電荷密度、(d) 換算電界。

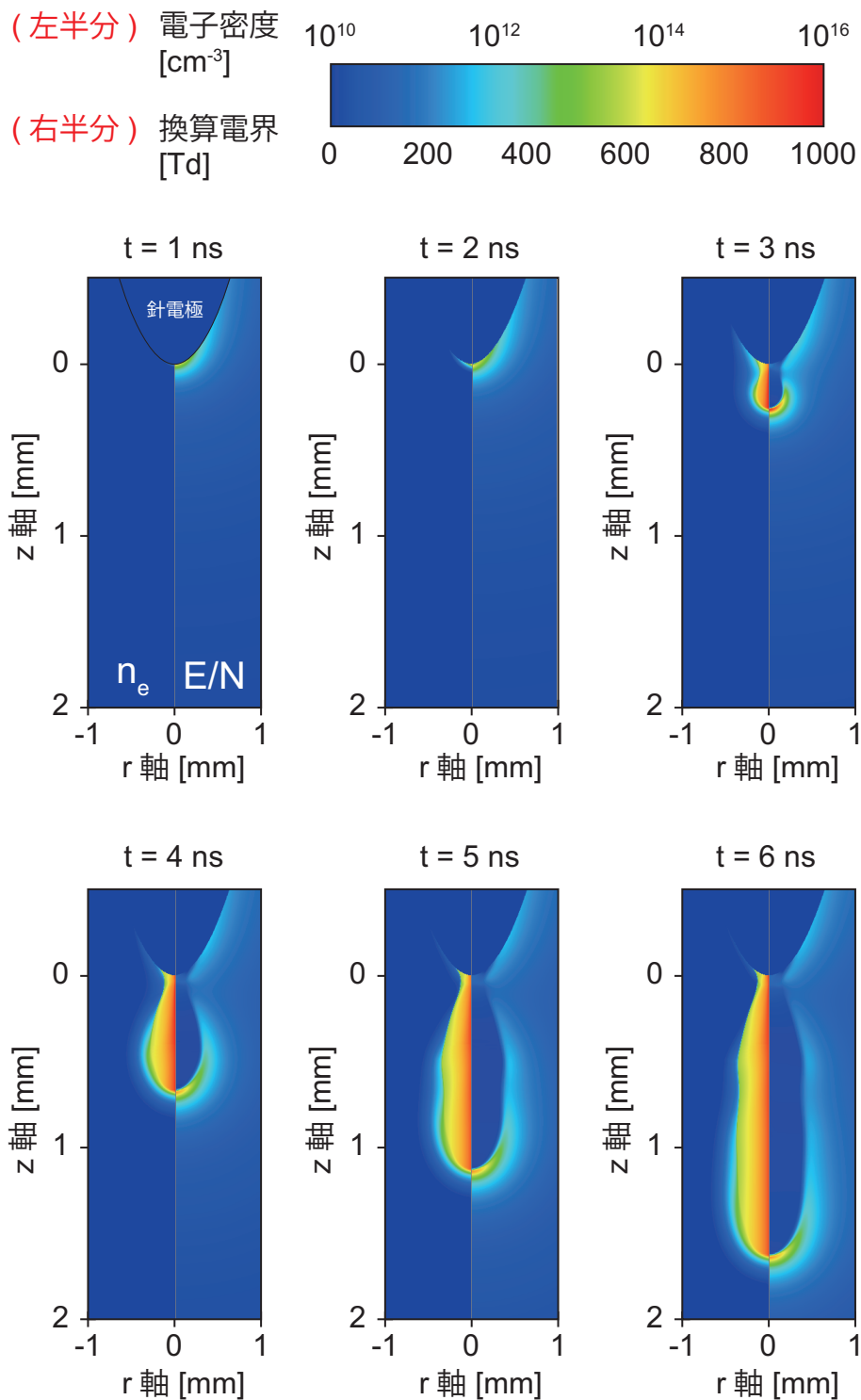
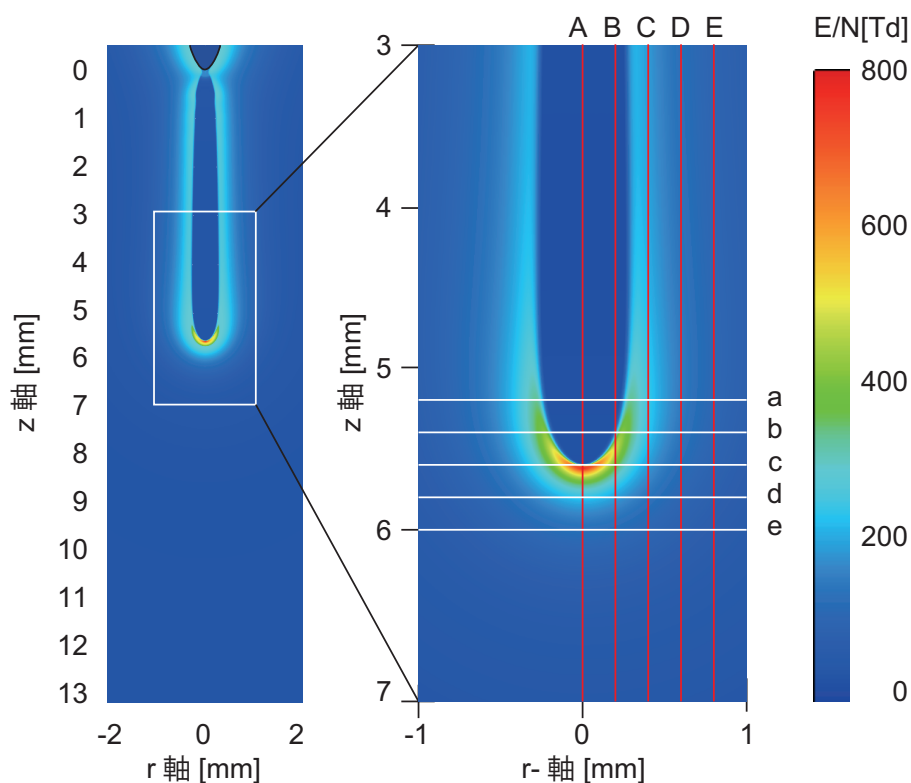


図 39 ストリーマ進展開始時の換算電界と電子密度の 2 次元分布。(左半分) 電子密度分布、(右半分) 換算電界分布。

印加されているのがわかる。

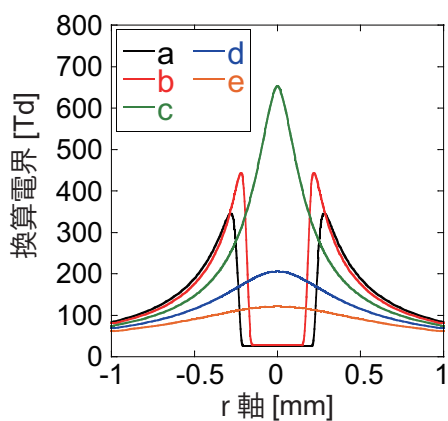
図 40 と同様に、ストリーマヘッド近傍の電子密度分布を図 41 に示す。図 41(c) より、電子密度の径方向分布では、ストリーマの中心軸付近で電子密度が突起状に高くなっており、また、図 40(c) でみたような換算電界の径方向分布とは形状が異なっているのがわかるこれは、換算電界に対して電離レートが指数関数的に増加しているためである。図 41(d) からは、電子密度は中心軸近傍で最も高く、径方向に 0.2 mm 移動するだけでその密度は 2 桁近くも減少していることがわかる。図 40(d) ではストリーマチャンネルの外側でもある程度の電界がかかっているのが分かったが、図 41(d) を見るとストリーマチャンネルの外側は電子密度がチャンネル内に比べて非常に小さいために、ラジカルの生成にはほぼ寄与しないことが予想できる。

図 42 にストリーマチャンネルの水平方向の断面における電子密度と換算電界分布を示す。時刻は $t = 21$ ns、ガス組成は $\text{H}_2\text{O}(2\%) / \text{Air}$ である。 $z = 1, 4, 8, 12$ mm における電子密度と換算電界の断面図を示しているが、ストリーマは進展するにつれてその径を増していることがわかる。径が増加した分、進展するにつれて生成されるラジカルの量も増加する可能性が考えられる。また、ストリーマチャンネル内は電子密度は高くなっているが、換算電界が小さいために起こせる反応が限られてしまう。一方でストリーマチャンネルの周辺は一定の電界強度が保たれているが、電子がほとんど存在していないために、反応を起こすことが出来ない。

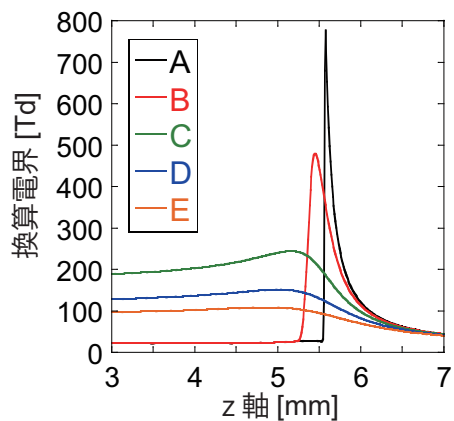


(a) 換算電界の2次元分布

(b) ストリーマヘッドの拡大図



(c) 換算電界の径方向分布



(d) 換算電界の軸方向分布

図40 ストリーマヘッド近傍の換算電界分布。(a)(b)2次元分布図、(c)径方向分布、(d)軸方向分布

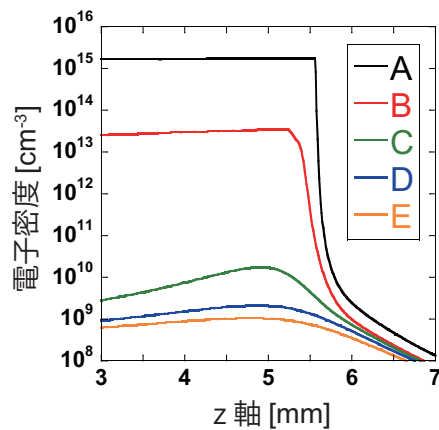
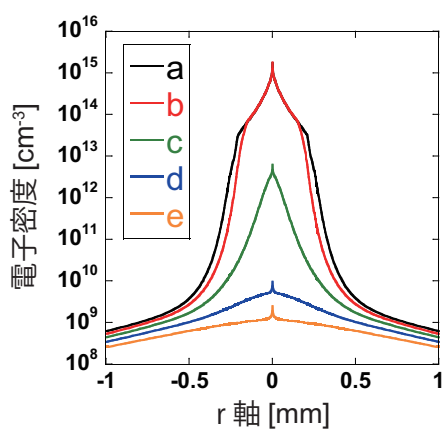
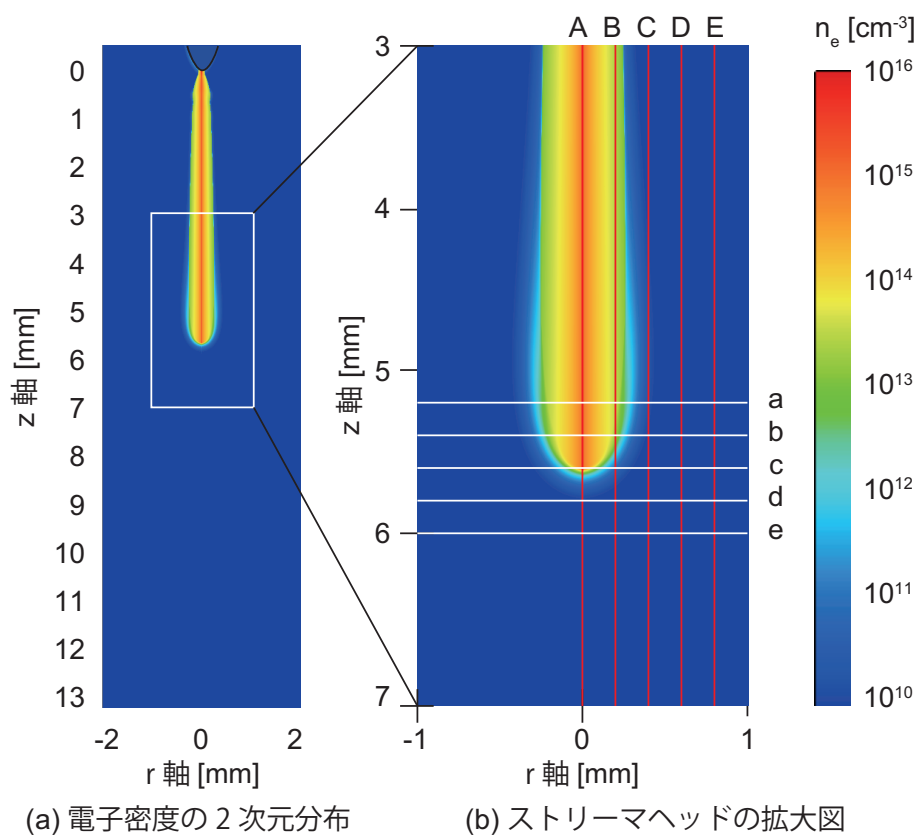


図 41 ストリーマヘッド近傍の電子密度分布。(a)(b)2次元分布図、(c)径方向分布、(d)軸方向分布

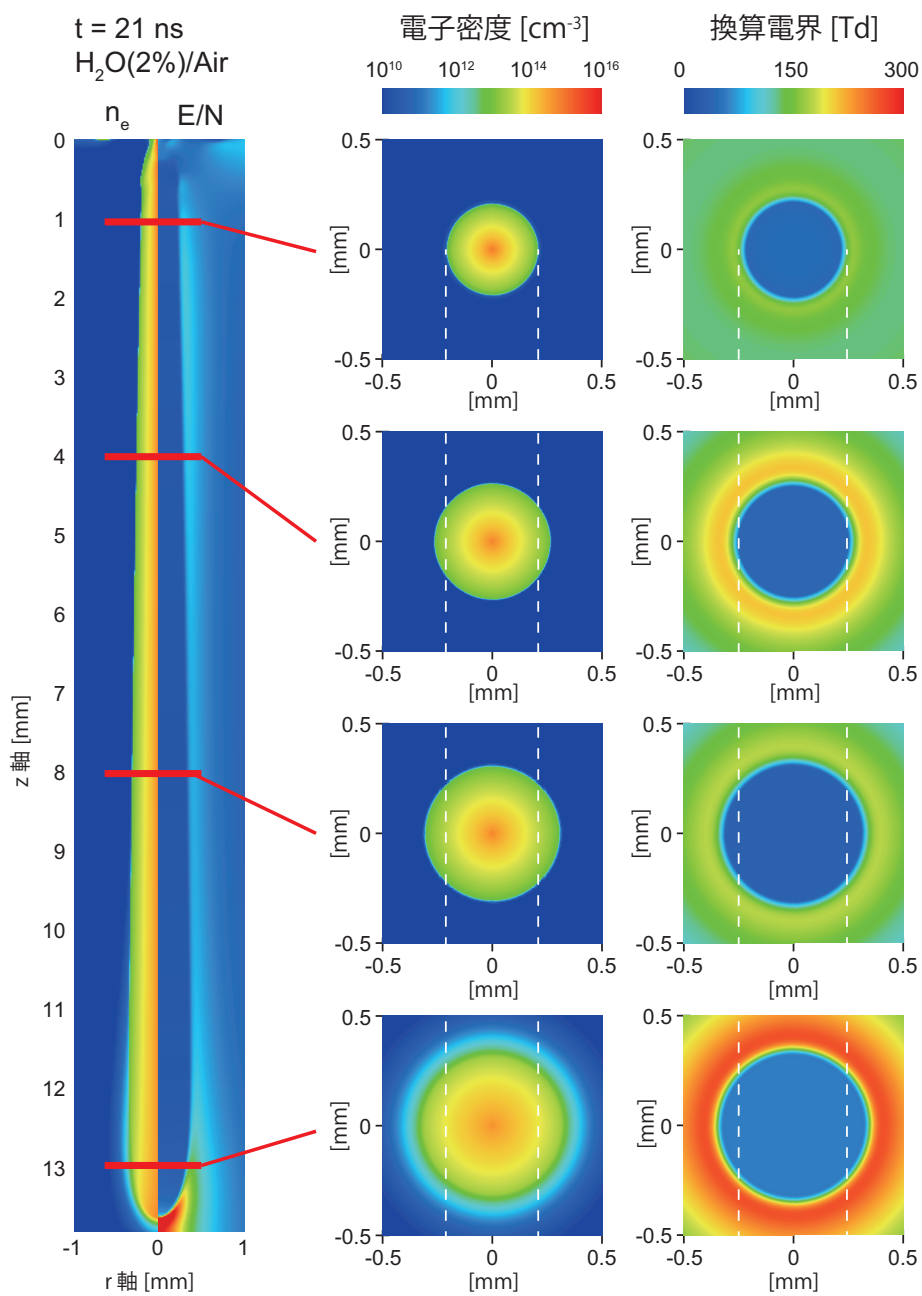


図 42 ストリーマチャネルの水平方向の断面における電子密度と換算電界分布。

5.1.2 電子衝突電離と光電離の役割

前述の通り、ストリーマの進展には電子衝突電離と光電離による電子の供給が重要である。本節ではそれら2つの電離反応の特徴について述べる。図43(a)には1次ストリーマ進展中における N_2 の電子衝突電離レートの2次元分布、図43(b)には光電離レートの2次元分布を示す。図43(a)より、電子衝突は電界の強いストリーマヘッド近傍で最も多く生じており、電界の低いストリーマチャンネル中ではほとんど生じていないことがわかる。図43(b)より、光電離レートの分布はストリーマヘッドを中心として球状に広がっていることがわかる。図43(a)(b)を見比べると、電子衝突電離は局所的な電離レートは大きい、その影響範囲が狭く、一方で光電離は局所的な電離レートは小さいものの、その影響範囲が広く、電界の低いストリーマチャンネル中での一定量の電離を生じさせていることがわかる。

図44には、図43で示した電離レートの軸方向1次元分布図を示す。図44(a)は放電ギャップ間の全体を表しており、図44(b)はストリーマヘッド近傍を拡大したものである。図44(a)より、電離レートのピーク値は、電子衝突電離が光電離よりも4桁ほど大きいことがわかる。図44(b)より、電子衝突電離が支配的なのは、ストリーマの先端のおよそ0.17mmの範囲のみであることがわかる。これらより、ストリーマヘッドの先端では以下の順で現象が進行していることが推察される。

1. ストリーマヘッドの高電界で電子衝突電離が生じる
2. 電子衝突電離により発生した電子が、電界によりさらに加速され、紫外光源 ($N_2(b^1\Pi_u, b'^1\Sigma_u^+, c'_4^1\Sigma_u^+)$) を生成する
3. $N_2(b^1\Pi_u, b'^1\Sigma_u^+, c'_4^1\Sigma_u^+)$ から放出される 980-1025 Å の光を O_2 が吸収し、ストリーマヘッドの周辺で光電離を起こす
4. 光電離により生成された電子をストリーマヘッドが吸い込み、新たな電子衝突電離を起こす

これはストリーマ理論そのものの説明と同じである。これらの現象により、電子衝突反応の反応係数や光電離レートが変化することで、ストリーマの進展速度が変化することが予想される。光電離レートは酸素濃度に大きく依存するために、放電空間中の酸素濃度はストリーマの進展に大きな影響を及ぼす可能性がある。ストリーマ放電に対する酸素濃度の影響に関しては第5.3節で詳しく述べる。

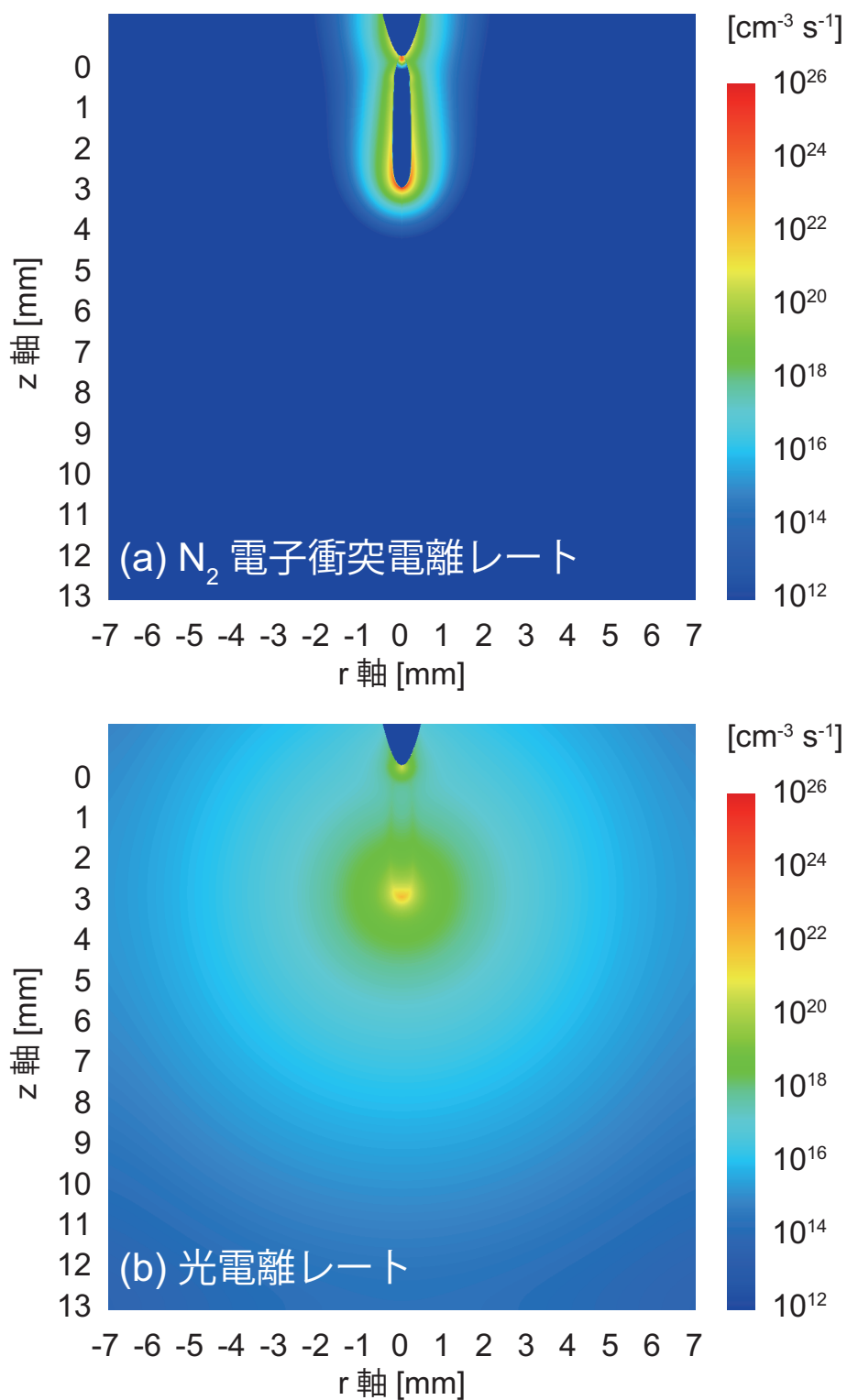


図 43 1 次ストリーマ進展中における (a) N_2 の電子衝突電離レートと (b) 光電離レートの 2 次元分布図。ガス組成は $H_2O(2\%) / Air$ 。時刻 $t = 7 ns$ 。

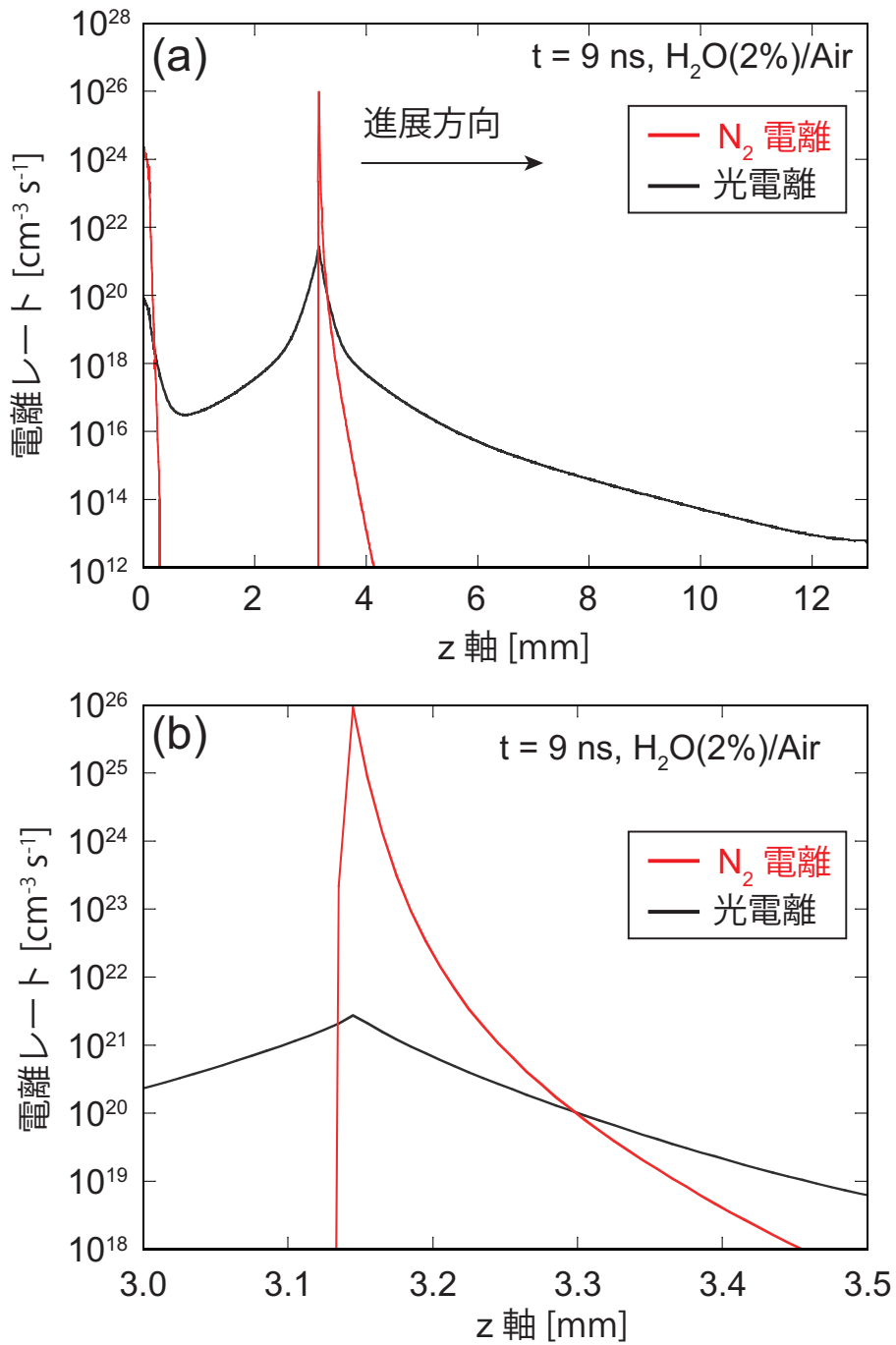


図 44 (a) 1 次ストリーマ進展中における N_2 の電子衝突電離レートと光電離レートの軸方向分布図。(b) ストリーマヘッド近傍の拡大図。ガス組成は $\text{H}_2\text{O}(2\%)/\text{Air}$ 。時刻 $t = 7 \text{ ns}$ 。

5.1.3 陰極降下領域の影響について

大気圧ストリーマ放電は、時間的に1次ストリーマと2次ストリーマに現象が分けられる。1次ストリーマは陽極から陰極に向かって進展し、放電電極間全路においてラジカルを生成する。一方で2次ストリーマは陽極から進展し、放電電極間の途中まで進展し、ラジカルを生成する。従って、ガス処理や光源利用といった技術において、放電空間中でラジカル反応を起こしたい場合には、2次ストリーマで生成されるラジカルが重要な役割を果たす。一方で、表面処理やプラズマ医療といった技術において、陰極の表面付近でラジカル反応を起こしたい場合には、1次ストリーマの、特に陰極近傍で生成されるラジカルが重要な役割を果たす。大気圧ストリーマ放電において、陰極近傍におけるラジカルの生成・反応過程に関する知見は少ない。ここでは陰極降下領域でのストリーマ放電の特性について詳しく述べる*⁹。

図45に平板電極近傍における換算電界と電子密度の1次元分布を示す。図45(a)より、ストリーマヘッドは位置 $z = 12.5$ mm付近を過ぎたあたりからそのピーク電界が上昇し始め、また、平板電極に吸い込まれるようにその進展速度を上昇させている。ストリーマヘッドの進展速度は、 $t = 20.85 \sim 20.9$ nsではおよそ 1.2 mm/nsであるのに対し、 $t = 21.0 \sim 21.025$ nsではおよそ 5.7 mm/nsとなっている。なお、ギャップ間での平均進展速度は 0.68 mm/nsである。陰極降下領域における換算電界のピーク値は 1300 Td程である。またストリーマヘッドが陰極に到達した直後は、電界は急激に緩和している。図45(b)より、電子密度はストリーマヘッドの通過に少し遅れて生成されている。電子密度のピーク値は平板電極上で、 $3.4 \times 10^{15} \text{ cm}^{-3}$ 程度であった。陰極降下領域の厚みについては、図45(b)の破線で示した領域よりも電子密度が高くなっている領域が陰極降下領域の効果による電子密度の上昇であると定義すると、その厚みは 0.3 mm程度であった。なお、電子密度の分布が $z = 12.8$ mm付近と平板直前で細かく振動しているが、これは電界の急激な変化により計算が不安定になっているためである。実際、陰極降下領域における電界の急激な変化により計算が発散してしまうことにより、計算時間幅を狭めなければならないことが、計算コストの増加の一因となっている。

図46に平板電極近傍における換算電界と電子密度の2次元分布を示す。ストリーマの先端が平板電極に吸い込まれるように進展しているため、平板電極直前ではストリーマの径が減少している。換算電界はストリーマヘッドが平板電極に到達した後、一瞬で緩和しており $t = 25$ nsでは空間でほぼ一様な電界分布となっている。一方で電子密度にはそれほど大きな変化はみられていない。

*⁹ 平板側の境界条件としては、全荷電粒子の流速に対してノイマン条件を用いている。本来ならば電子の境界条件として、正電荷が平板側に吸い込まれる際に生じるイオン衝撃による2次電子放出(γ 作用)を考慮しなければならないが、このような方法だけで計算すると陰極降下領域の電界が強くなりすぎて計算が発散してしまうことが報告されている[21,36]。そのため平板側の境界条件としては、文献[21]を参考にし、全荷電粒子の流速にノイマン条件を用いることにした。

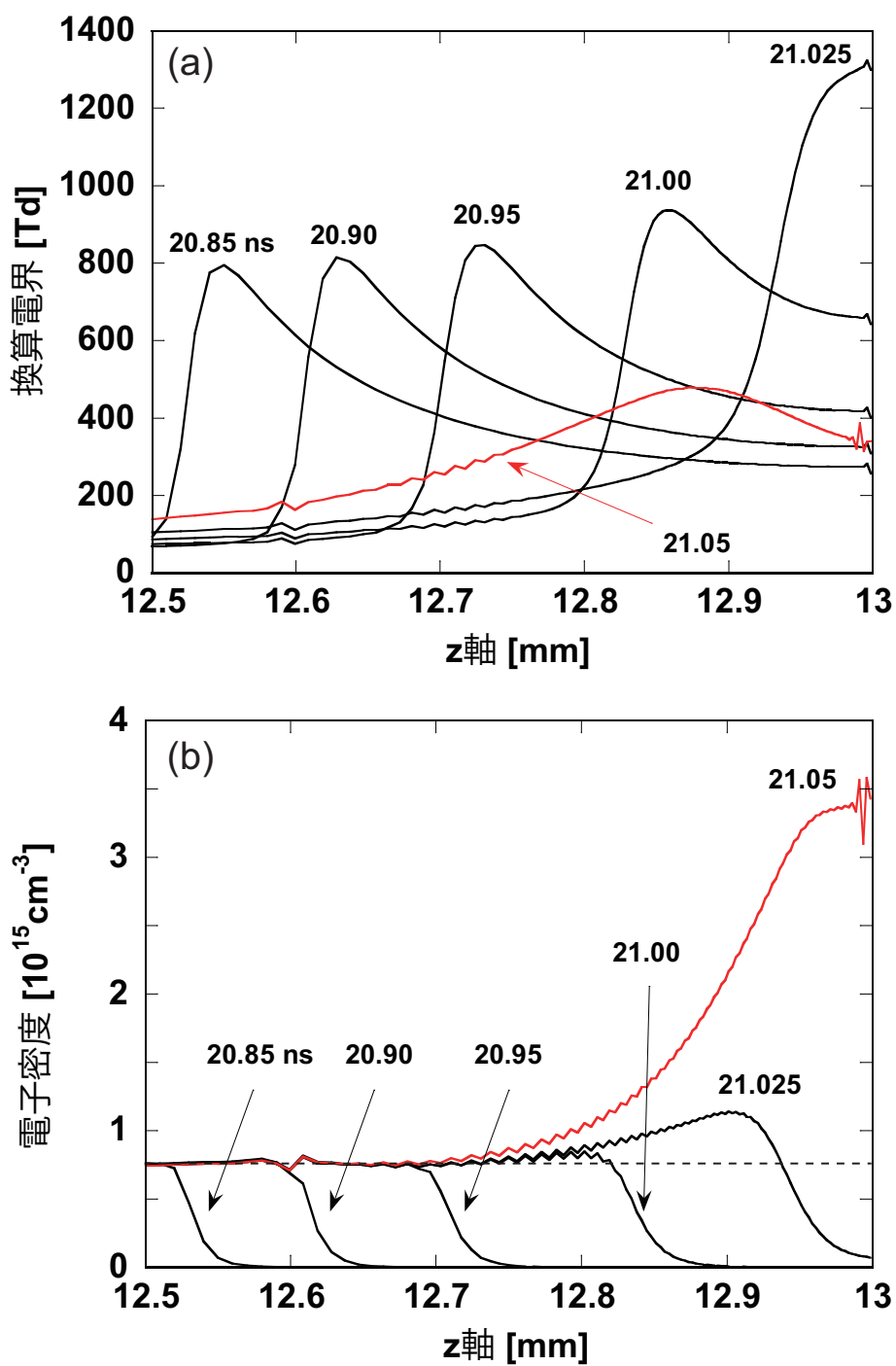


図 45 平板電極近傍における (a) 換算電界と、(b) 電子密度の 1 次元分布。

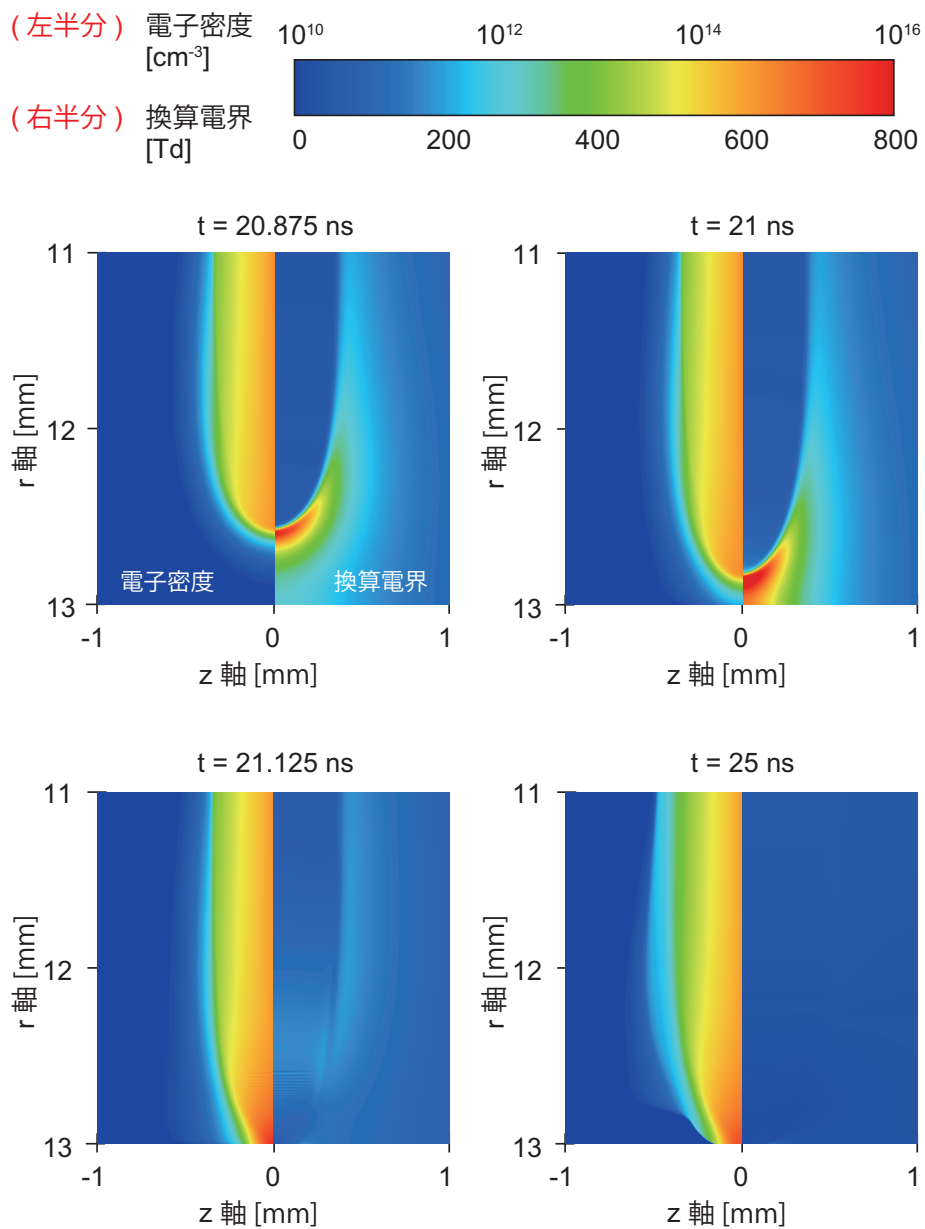


図 46 平板電極近傍における換算電界と、電子密度の 2 次元分布。

5.2 2次ストリーマ

図 47 にストリーマ進展時の換算電界と電子密度の 2 次元分布の全体図を示す。1 次ストリーマはおよそ $t = 21 \text{ ns}$ で平板電極に到達し、その後、うっすらと電界の高い領域が針側から再び広がっている様子がわかる。この部分が 2 次ストリーマである。図 47 に示した図では、 $t = 100 \text{ ns}$ でも電界の薄い広がりが見られることから、2 次ストリーマは 1 次ストリーマに比べて、電界の維持時間が長いということがわかる。また、1 次ストリーマ到達後、時間の経過に従って 2 次ストリーマ部分の電子密度が減少している。一方で 2 次ストリーマが進展していない平板側の領域では、電子密度がそれほど減っていない。従って、電界の強弱によって、電子密度の増減が決まっているということがわかる。

図 48 に、(a) 換算電界 E/N 、(b) 電子密度のストリーク図を示す。電圧は 24 kV、ガス構成は $\text{H}_2\text{O}(2\%)/\text{Air}$ である。ストリーク図は、それぞれのパラメータの軸上における値を、時間方向に連続的に並べることによって作成している。図 48(a) において、図の左側における線状の軌跡が 1 次ストリーマの進展であり、その後、平板側から進展している緑色の領域が 2 次ストリーマである。1 次ストリーマが平板電極に到達し、ストリーマヘッドの高電界が消滅すると、電界は跳ねるように大きく揺らぎ、再分配を始める。この電界の跳ね返りはリターンストロークとも呼ばれ、実験結果でも観測されている [129]。図 48(b) からは、電子密度の増減の様子がわかる。電子は 1 次ストリーマヘッドで生成され、その後減少しているのがわかる。特に、2 次ストリーマ領域での電子の減少率が大きい。電子の減少過程としては、電界による陽極への引き込みと、反応による消滅が考えられるが、この図からだけでは、そのどちらかが支配的かは判断できない。ストリーマ中で起きる反応過程については、後の章でくわしく述べる。また、図 48 で示した結果は、 E/N の N を一定と仮定してシミュレートしたものである。これに放電によるガスの加熱と、それによるガスの流れの効果を考慮すると、2 次ストリーマ中の電界や電子密度はまた違ったふるまいを見せる。 E/N の N の変化を考慮したシミュレーションについては第 7 章で詳しく述べる。

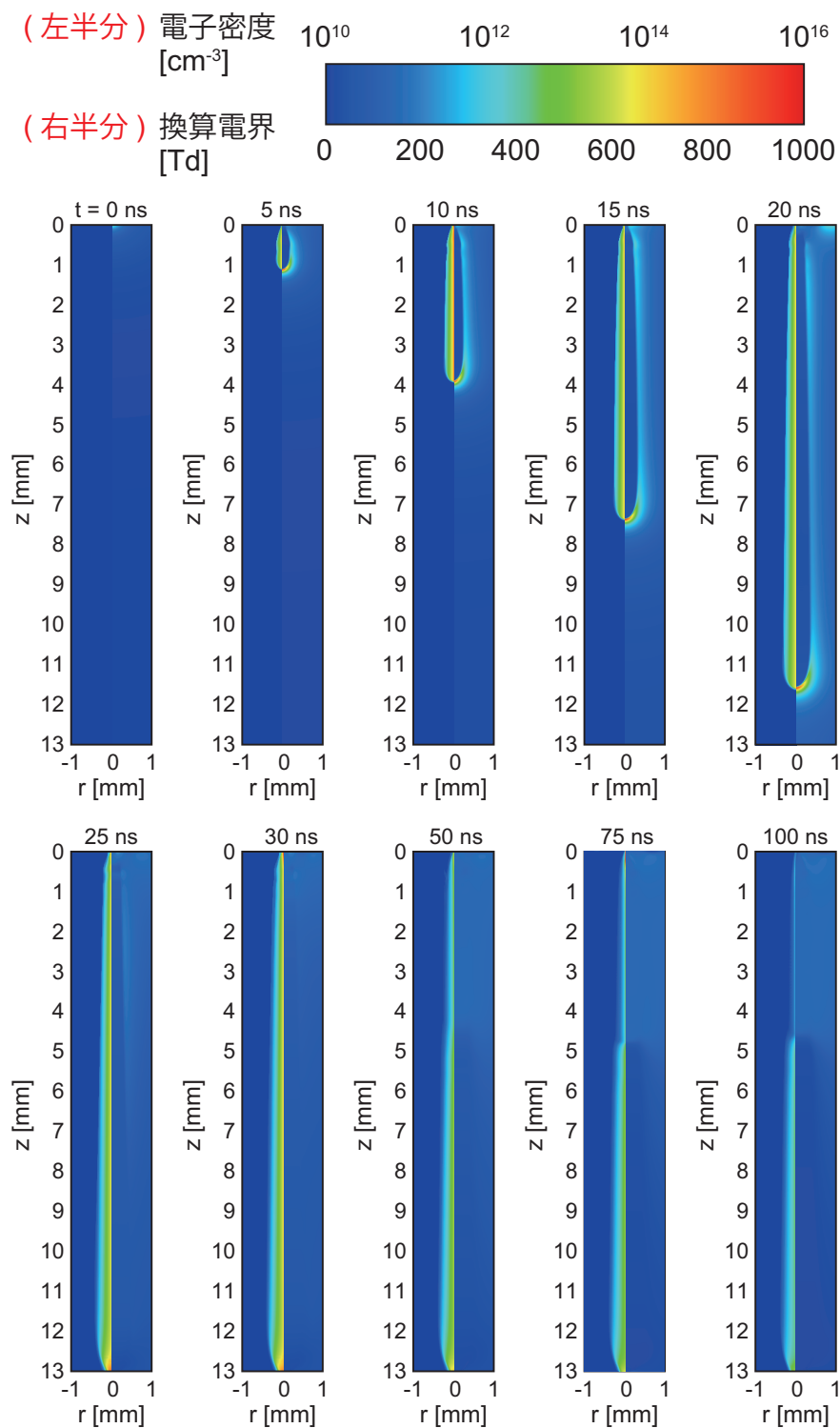


図 47 ストリーマ進展時の換算電界と電子密度の 2 次元分布。(左半分) 電子密度分布、(右半分) 換算電界分布。

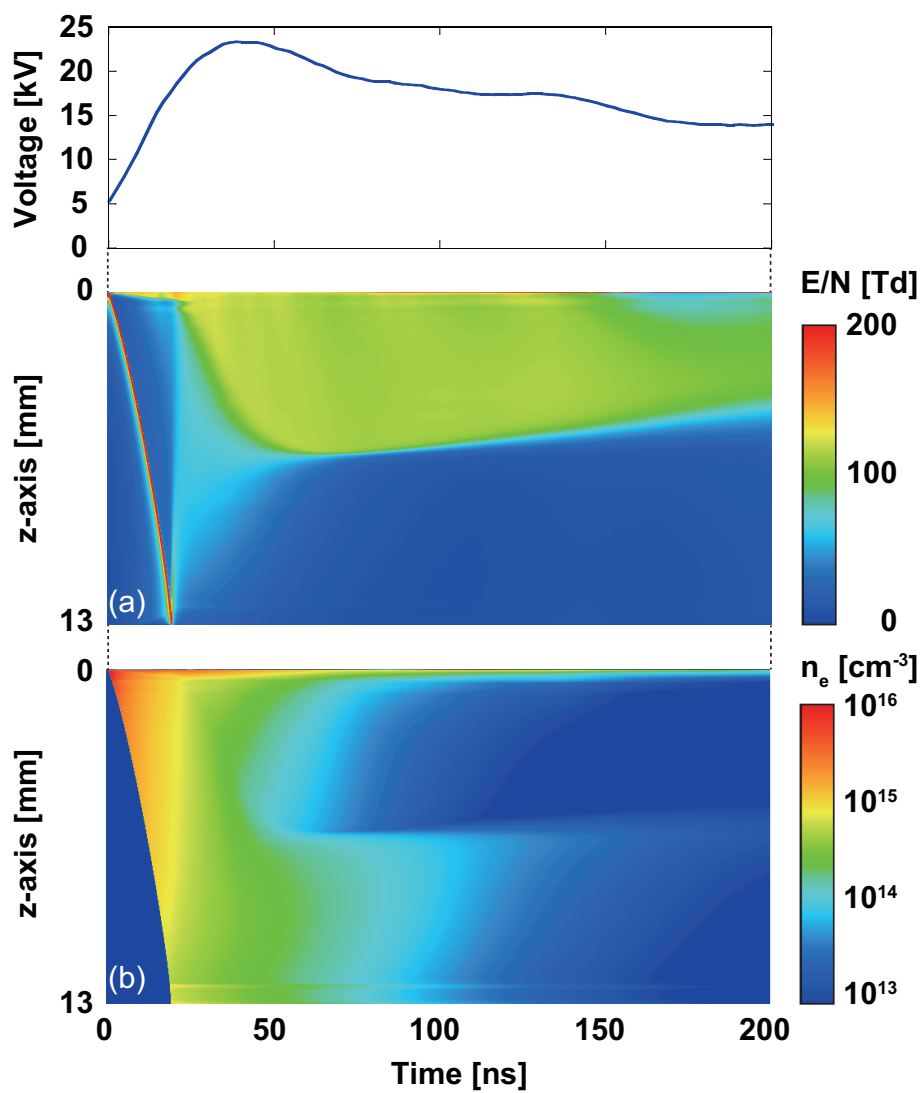


図 48 (a) 換算電界 E/N 、(b) 電子密度のストリーク図。電圧は 24 kV。ガス構成は $\text{H}_2\text{O}(2\%)/\text{Air}$ 。なお、本シミュレーションは E/N の N を一定と仮定して行っている。(主著論文 [130] に掲載)

5.3 酸素濃度の影響

ここでは窒素-酸素混合ガス中における酸素濃度がストリーマ放電に与える影響について、シミュレーションを用いて考察を行う。空气中で発生させるストリーマ放電において、酸素分子は光電離による電子供給源として重要な役割を果たしており [131]、本論文で用いているシミュレーションモデルにおいても、光電離レートは酸素濃度に比例するといった仮定を用いている。しかしながら光電離は純窒素中でもごく微量ではあるが発生することが実験的に確認されており [54]、本シミュレーションモデルでは純窒素中の光電離を再現することは出来ない。従って、ここでは窒素-酸素混合ガス中の酸素ガス濃度を 2-20% で変化させ、その影響を確認する。図 49(a) は様々な酸素濃度でストリーマ放電をシミュレートし、その放電電流の積分値をプロットしたものである。放電電流は Sato's formula [58] を用いて計算した。図 49(a) より、酸素濃度を増やすことにより放電電流の積分値は減少していることがわかる。図 49(b) は酸素濃度が 2% の時と、20% の時の放電電流波形をプロットしたものである。図 49(b) より、酸素濃度を変化させることにより、放電電流のピーク値が大きく変化していることがわかる。図 49(a) と (b) でみられたような放電電流の酸素濃度依存性は、我々の研究室で以前行った実験計測においても既に観測されており、今回の結果は現象を定性的に再現できているものと言える [132]。酸素濃度の減少により放電電流が増加することに関しては、酸素分子が負性ガスであるためである。また、酸素濃度の減少により放電電流のピーク値が増加したことに関しては、酸素濃度の減少により光電離レートが減少したためである。以下、説明する。

図 50(a) はストリーマ進展時の、各時刻における換算電界のピーク値をプロットした包絡線を示している。換算電界のピーク値はストリーマヘッドの電界と同義である。これより、酸素濃度が 20% のときはストリーマヘッドの電界はおよそ 800 Td を保ちながら進展するのに対し、酸素濃度 2% の時はおよそ 1000 Td 程で進展しているのがわかる。図 50(b) には、2 次ストリーマ発生時における換算電界の軸方向分布を示す。これらの結果より、図 49 で示した酸素濃度と放電電流の関係は以下のように説明することが出来る。ストリーマの進展に必要な電子は電子衝突電離と光電離によって供給されるが、光電離レートが減少した分、電子衝突電離を割合を増やさなければいけなくなる。電子衝突電離率を増やすためには電界を上昇させる必要があるために、電界の上昇に従ってストリーマ中の荷電粒子密度は上昇することになる^{*10}。一方で、ストリーマチャンネルの直径は酸素濃度に依存せず一定であるために、放電電流は酸素濃度の減少に従って、上昇することになる。Wormeester et

^{*10} 第 5.1.2 項参照。電子衝突電離は局所的な電子生成率は大きい、生成範囲は狭い。一方で光電離は局所的な電子生成率は小さい、生成範囲は広い。ここで述べているのは、酸素濃度が減少して光電離レートが下がると、電子衝突電離で広範囲の電離を起さなければならなくなるために、電界は上がるはずであるというあくまで推論である。

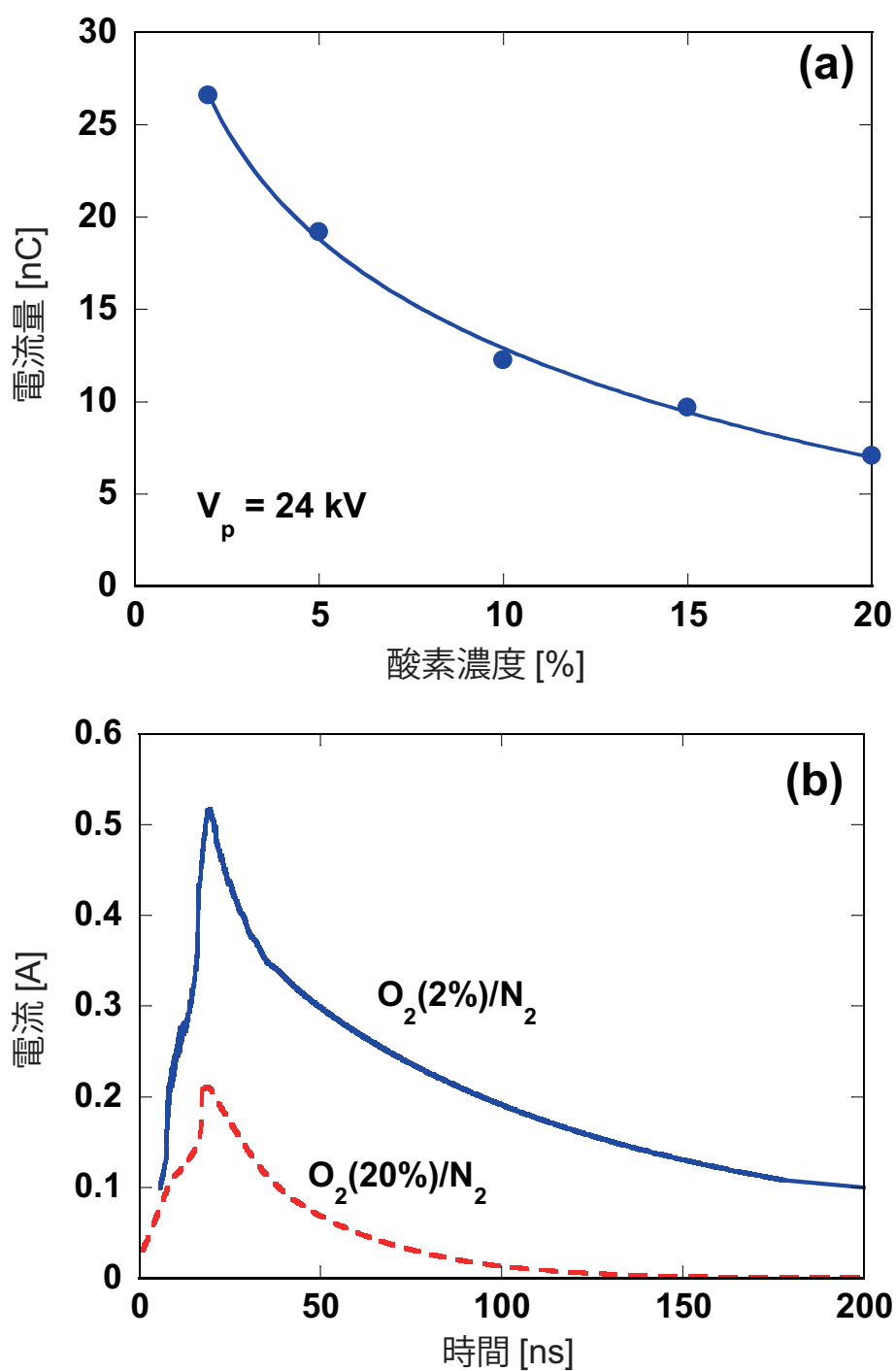


図 49 (a) 放電電流の積算値の酸素濃度依存性。(b) 酸素濃度 2%、20% の時の放電電流波形。印加電圧は 24 kV。(主著論文 [57] に掲載)

al. [133, 134] と Nijdam et al. [135] は純窒素に 1 ppm の酸素を混入させた条件でストリーマ放電のシミュレーションを行っており、彼らのシミュレーションにおいても酸素濃度の減少による電界の上昇を確認している。また彼らのシミュレーションにおいては、酸素濃度の減少によりストリーマの直径の減少も確認しているが、我々のシミュレーションにおいてそれが確認できなかったのは、酸素濃度を 2-20% の間で変化させてシミュレーションを行ったためであると考えられる。我々の研究室で以前行なった実験計測においても、ストリーマの構造と放電電流は酸素濃度が 1% (10000 ppm) を境に大きく変わることが確認されている。酸素濃度をさらに下げてシミュレーションを行うことにより現象を再現できるかもしれない。

ストリーマ放電の進展開始電圧は、 $O_2(20\%)/N_2$ ではおよそ 5 kV であり、 $O_2(2\%)/N_2$ ではおよそ 7.4 kV であった。この現象に関しても、酸素濃度の変化による光電離率の変化により説明することができる。上記に示した放電開始電圧は、実験結果との比較が行えていないため、正確にシミュレート出来ているかどうかはわからない。図 50(a) に示したように、放電開始時の換算電界は $O_2(20\%)/N_2$ で 1500 Td 程、 $O_2(2\%)/N_2$ で 2200 Td となっており、このような高電界条件では本モデルで用いている流体近似モデルが適用できない可能性がある [29]。従って、放電開始電圧をより正確にシミュレートするには、モデル自体を変更する必要があるかもしれない。

図 50(b) より、 $O_2(2\%)/N_2$ では換算電界の軸方向分布は $z = 0\text{mm}$ から 13 mm に向けてなだらかに減少しているのがわかる。すなわち、 $O_2(2\%)/N_2$ では $O_2(20\%)/N_2$ でみられるような、2 次ストリーマ特徴である階段状の換算電界分布が見られていない。これは、酸素濃度が増加したことにより電離と付着のバランスが変化したためであると考えられる。2 次ストリーマ中の電界強度は電離と付着のバランスによって決まるが、付着はほとんどが酸素分子を起因にして起きるため、 $O_2(2\%)/N_2$ 2 次ストリーマの形成に十分な付着反応が足りていないためと考えられる。

5.4 空気中の湿度の影響

ここでは空気中の湿度がストリーマ放電の進展に与える影響について述べる。図 51(a) にストリーマ進展時の換算電界の軸方向分布について示すが、これは乾燥空気時とほとんど変化がない。これは、大気圧下では空気中に含まれる H_2O 分子の量は飽和水蒸気量によって律速されるため、絶対密度として数%しか含めることが出来ず、この程度では光電離率や電子衝突電離率がほとんど変わらないためである。図 51(b) に 2 次ストリーマ中の換算電界の軸方向分布を示す。図 51(b) より、2 次ストリーマ中の換算電界は加湿することにより数 Td 程上昇していることがわかる。2 次ストリーマの電界は電離率と付着率のバランスによって決まることが知られているが [57, 129]、 H_2O 分子は負性ガスであるために、加湿によって付着率が変化していることが考えられる。図 52 に乾燥空気中と加湿空気中における電子衝突電離率と付着率の換算電界依存性を示す。 H_2O 分子による付着反応: $H_2O + e \rightarrow H^- +$

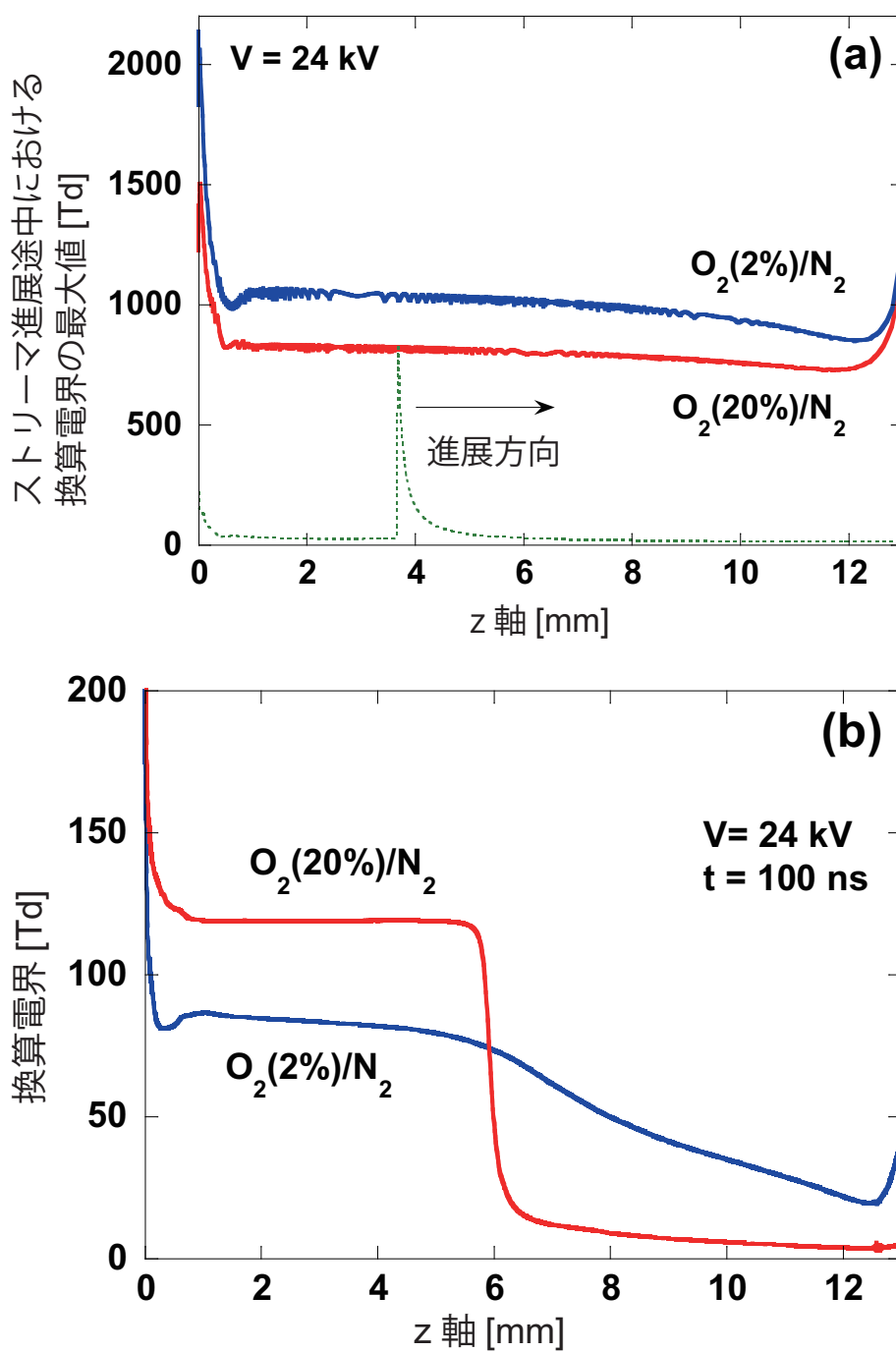


図 50 (a) ストリーマ進展時の換算電界ピーク値の時間変化。(b) 2 次ストリーマ中における換算電界の軸方向分布。印加電圧は 24 kV。(主著論文 [57] に掲載)

OH の影響により、加湿空気下では乾燥空気下に比べて、電離と付着の平衡点が高電界側にシフトしているのが分かる。

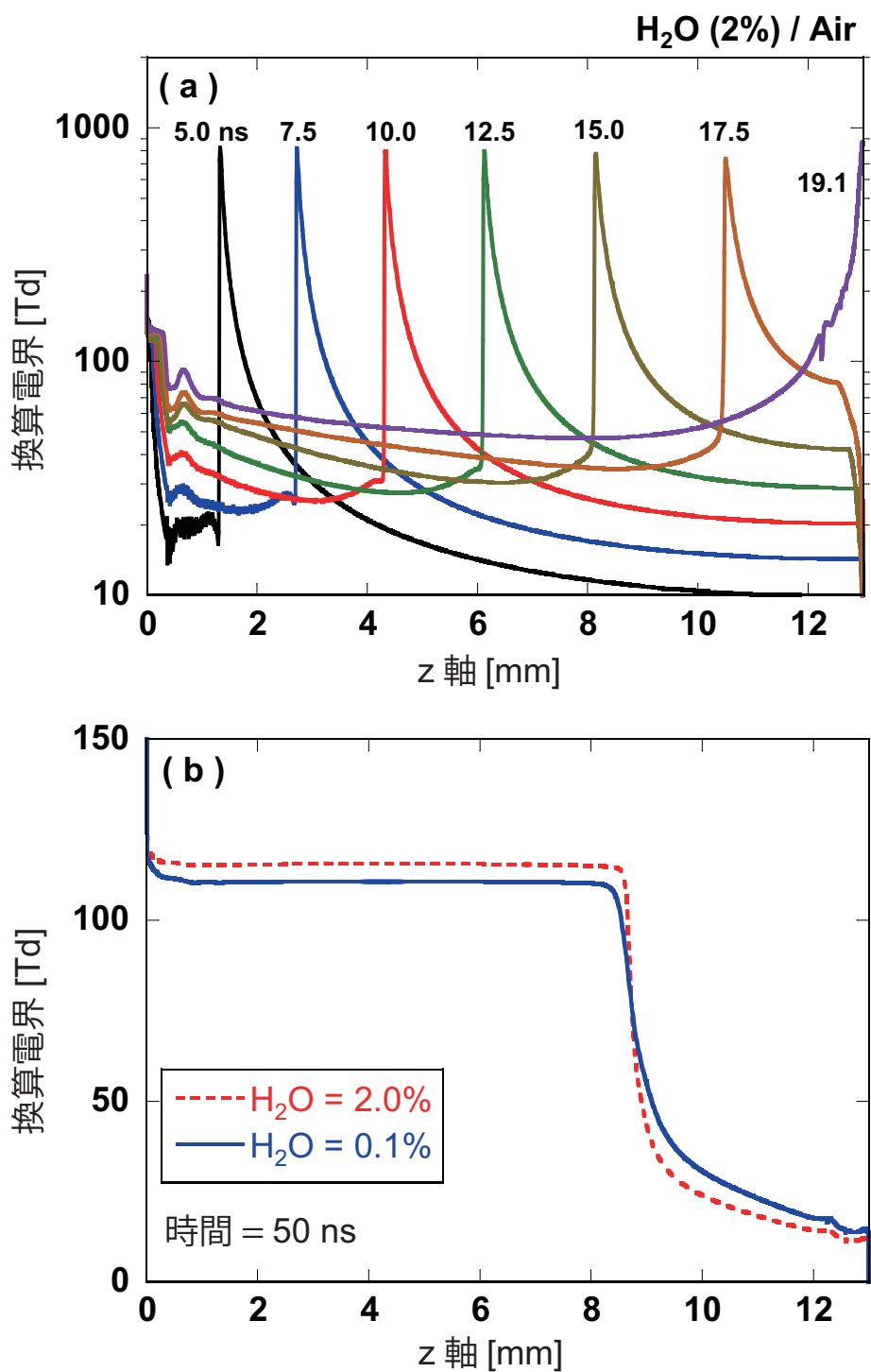


図 51 (a) 1 次ストリーマ進展時の換算電界の軸方向分布。(b) 2 次ストリーマ中の換算電界の軸方向分布。印加電圧は 28 kV。(主著論文 [57] に掲載)

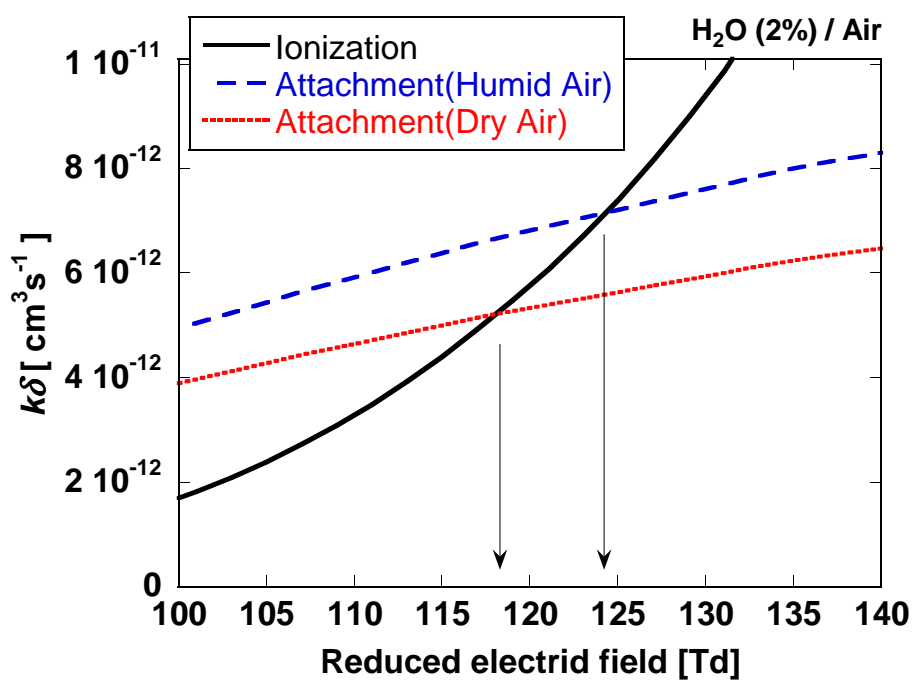


図 52 電離反応と付着反応の換算電界依存性。 k は電離、もしくは付着反応係数、 δ は窒素、酸素、水の分圧を示す。(主著論文 [57] に掲載)

5.5 放電発光のシミュレート手法

シミュレーションモデルの妥当性を示すためには、実験結果とシミュレーション結果の比較を行う必要がある。その際、比較するパラメータを選択する必要があるが、大気圧放電において重要なパラメータの全てが計測出来ているわけではない。例えば、放電中の電界強度と電子密度は、放電現象の特徴を示す重要なパラメータであるが、計測の難しさから、希ガス雰囲気中など限られた条件下での測定例しか報告されていない。このような状況の中では、放電発光の観測は、対象とする大気圧プラズマの性質を評価するのに良い手段といえる。放電発光の観測技術は発展し続けており、大気圧プラズマの時間的、空間的な変化を詳細にとらえることが可能となってきた。従って、ストリーマ放電の放電発光をシミュレートし、実験結果と比較することによって、シミュレーションモデルの妥当性を評価することが出来る。

放電発光のシミュレート手法について述べる。ストリーマ放電からの発光は主に、窒素の第一正帯 (First positive band system: 1PN_2 , $\text{N}_2(B^3\Pi_g) \rightarrow \text{N}_2(A^3\Sigma_u^+)$), 窒素の第二正帯 (Second positive band system: 2PN_2 , $\text{N}_2(C^3\Pi_u) \rightarrow \text{N}_2(B^3\Sigma_g^+)$), 窒素イオンの第一負帯 (First negative band system: 1NN_2^+ , $\text{N}_2^+(B^2\Sigma_u^+) \rightarrow \text{N}_2^+(X^2\Sigma_g^+)$) からなることが知られている [136]。この中でも、大気圧下の室温環境で発生させるストリーマ放電においては、 2PN_2 の発光が最も強いことが知られている [137]。そのため、放電の自然発光をシミュレートする際、ある地点 (r, z) での時間 t における発光強度 $I_k(r, z, t)$ は、 $\text{N}_2(C^3\Pi_u)$ の密度 $N^*(r, z, t)$ に比例すると仮定することが多い [22, 136]。また、シミュレーション結果と実験結果を比較するためには、軸対象 3 次元空間において計算された発光強度 $I_k(r, z, t)$ を、視線方向に対して積分された発光強度 $\Phi_k(x, y, t)$ に変換しなければならない。図 53(a) に軸対称座標、視線方向座標、一般平面座標の関係を示す。軸対象モデルにおける計算から得られた情報は、ある断面 (r, z) における局所的な情報である。よって、実験結果と正確に比較するためには、視線方向座標 s に沿って積分することによって、一般座標平面 (x, y) に投影する必要がある。これには、円柱対称のアーベル変換の式を用いる。すなわち

$$\Phi(x, y, t) \propto \int_{-\infty}^{\infty} I_k(r, z, t) ds \quad (5.1)$$

ただし、 $r^2 = x^2 + s^2, y = z$

さらに、実験で観測される発光はカメラのゲート時間 T_{gate} で積分されているため、式 (5.1) を時間で積分しなければならない。

$$\Phi_{\text{exp}}(x, y, t) = \int_t^{t+T_{\text{gate}}} \Phi(x, y, t) dt \quad (5.2)$$

図 54 に、実際にシミュレーションで得られた $I_k(r, z, t)$ に対し、視線方向積分と時間積分を施した結果を示す。計算結果そのままでは、ストリーマヘッド近傍の局所的な強い発光が見

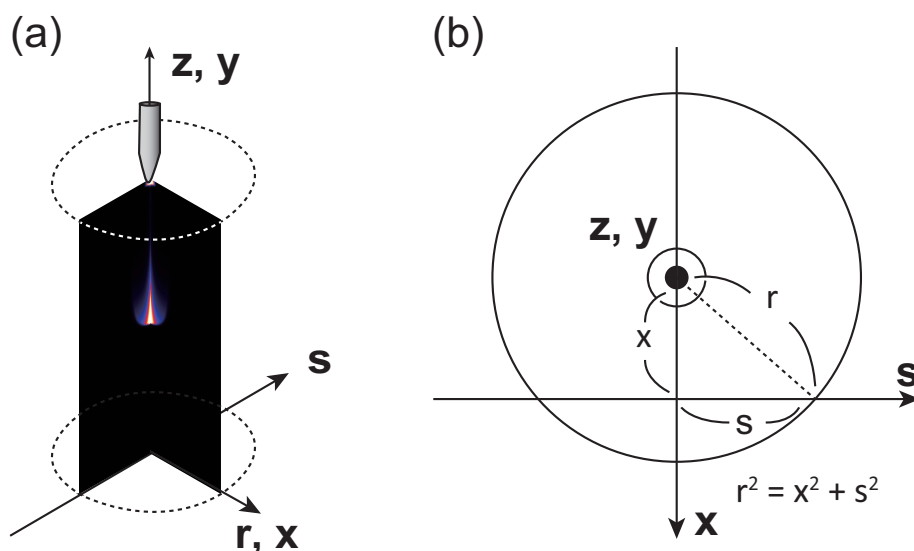


図 53 (a) 軸対象 (r, z) 座標系と、視線方向座標 s の関係。(b) 円柱対称アーベル変換の座標系。(著書 [27] に掲載)

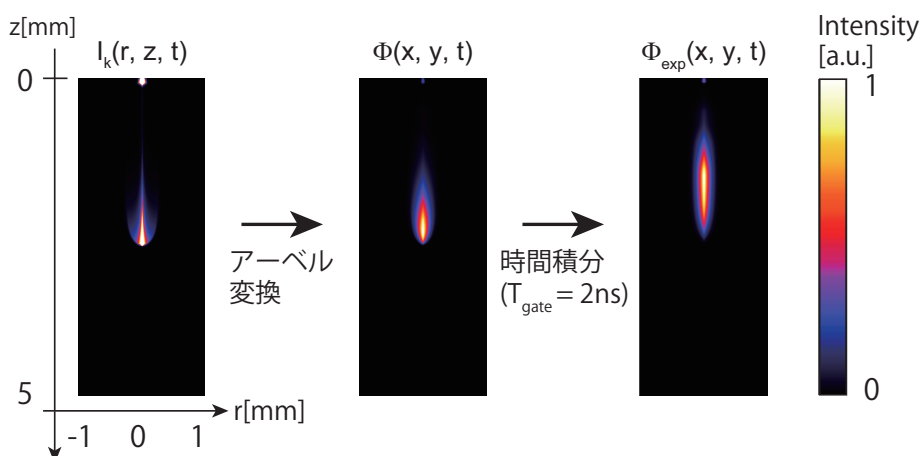


図 54 放電発光強度の数値変換。(著書 [27] に掲載)

られ不自然であったが、視線方向積分と時間積分を施すことにより、ストリーマヘッドの形状はきれいな小判型となったことがわかる。

レーザーによって計測されたラジカルの密度分布をシミュレートする場合にも、数値処理は必要である。シミュレーションでは、設定したメッシュの細かさに応じて、数 μm のオーダーで局所密度が算出できるが、実際のレーザー計測ではそこまでの空間分解能は期待できない。そのため、レーザーの計測体積を考慮して、密度計算等を行う必要がある。また、ラ

ジカルの場合は、放電発光と異なり、時間積分を行う必要はない。このような数値的な処理は、実験結果とシミュレーション結果を比較する際に特に気を付けなければならない点である。しかしながら、対策はケースバイケースと言わざるを得ないので、それぞれの実験計測系に応じて、観測地とシミュレートしている物理値に矛盾がないか入念に確かめることが必要となる。

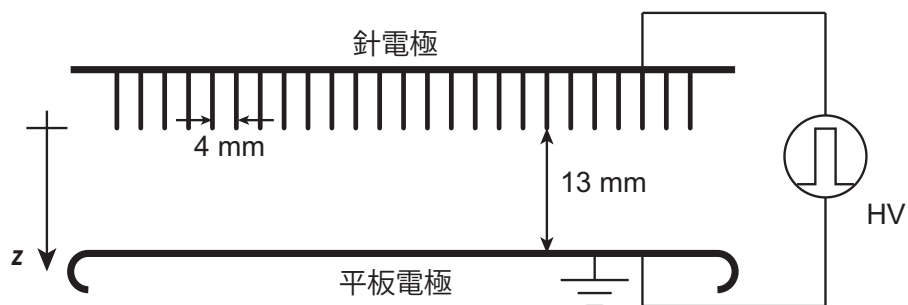
5.6 放電発光の比較例

ここでは実際の比較例について示す。図 56 に、ICCD カメラでストリーマ放電の自然発光を撮影した結果と、そのシミュレーション結果について示す。実験は、図 55(a) に示した電極構成で、図 55(b) に示した電源回路を用い、図 55(c) のパルス電圧波形を用いて行っている。

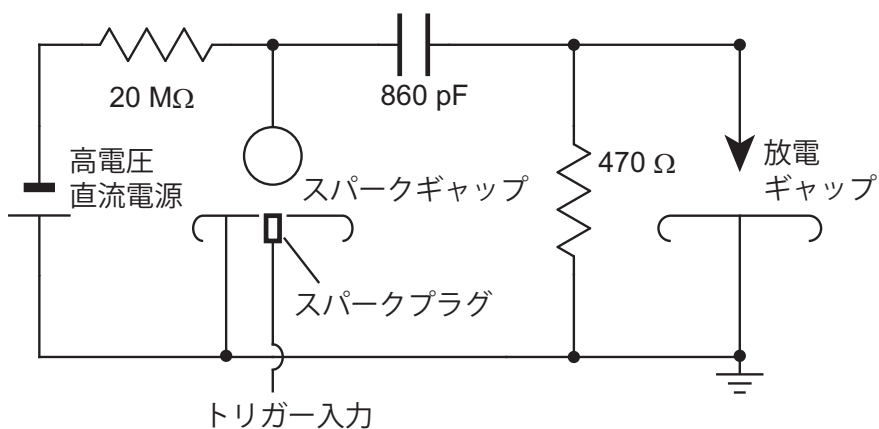
放電リアクタには、針電極を 1 列に 25 本並べた針対平板電極を用いており、厳密には実験条件とシミュレーション条件は異なる。しかしながら、その他ガス組成、針電極曲率半径、ギャップ長などは全て実験結果に合わせてある。図 56(a) に示した結果は、1 発のストリーマ放電を撮影した結果であり、カメラのゲート時間は $1 \mu\text{s}$ である。従って、1 次ストリーマと 2 次ストリーマのすべての発光が積分されていることになる。図 56(b) にはそのシミュレーション結果を示してある。シミュレーションでは、ゲート時間を 200 ns として計算を行ったが、放電発光が $t = 100 \text{ ns}$ 秒程で十分に弱くなっているのが確認できているため、実験のゲート時間と異なってもこの場合は特に問題ない。なお、図の発光強度は、それぞれの写真の最大発光強度で適当に規格化してある。図 56 の結果を見比べると、両図とも発光の強い部分が針電極側から放電ギャップの中間程度まで伸びており、また平板側の陰極降下領域では再び発光が強くなっているのがわかる。しかしながら、ストリーマチャネルの径が、実験結果の方が太くなっているのがわかる。この相違が実験上の誤差であるのか、シミュレーション上の問題であるのかは判別するのは困難である。

次に、放電発光のストリーク画像を用いて実験結果とシミュレーション結果の比較を試みる。ストリーク画像では、ストリーマ放電による発光の、時間変化と空間変化を同時にとらえることができるため、シミュレーション結果と実験結果の比較・評価するのに適している。シミュレーションによってストリーク画像を模擬するために、前項にて説明した $\Phi_{\text{exp}}(x, y, t)$ に対し、さらに処理を施す必要がある。ストリークカメラでは、レンズの前面にあるスリットを通った光を結像しているため、シミュレーションにおいても図 57 のようにスリット幅を設定し、そのスリット幅内の発光の軸方向分布を計算する。そして、計算された発光の軸方向分布を、時間軸に沿って並べることにより、シミュレートされたストリーク画像を得ることが出来る。実際に実験結果とシミュレーション結果を比較した例を、図 58 に示す。実験条件は、ガス組成が $\text{O}_2(2\%)/\text{N}_2$ 、印加パルス電圧のピーク値は 29 kV であり、シミュレーションも同条件で行っている。図 58 より、シミュレーションは 1 次ストリーマ

(a) 電極配置



(b) 放電発生回路



(c) 放電電圧波形

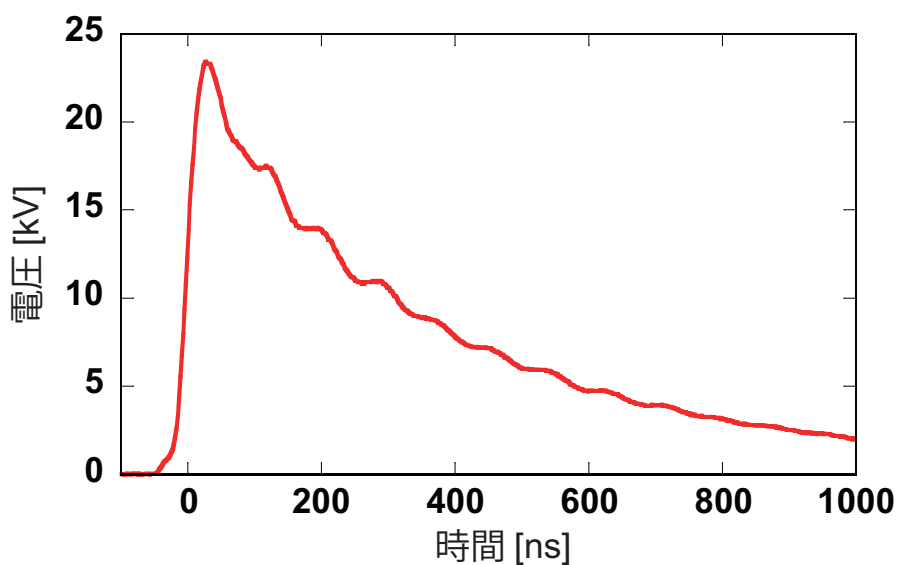


図 55 (a) 放電電極の配置構成図。(b) 高電圧パルス発生回路

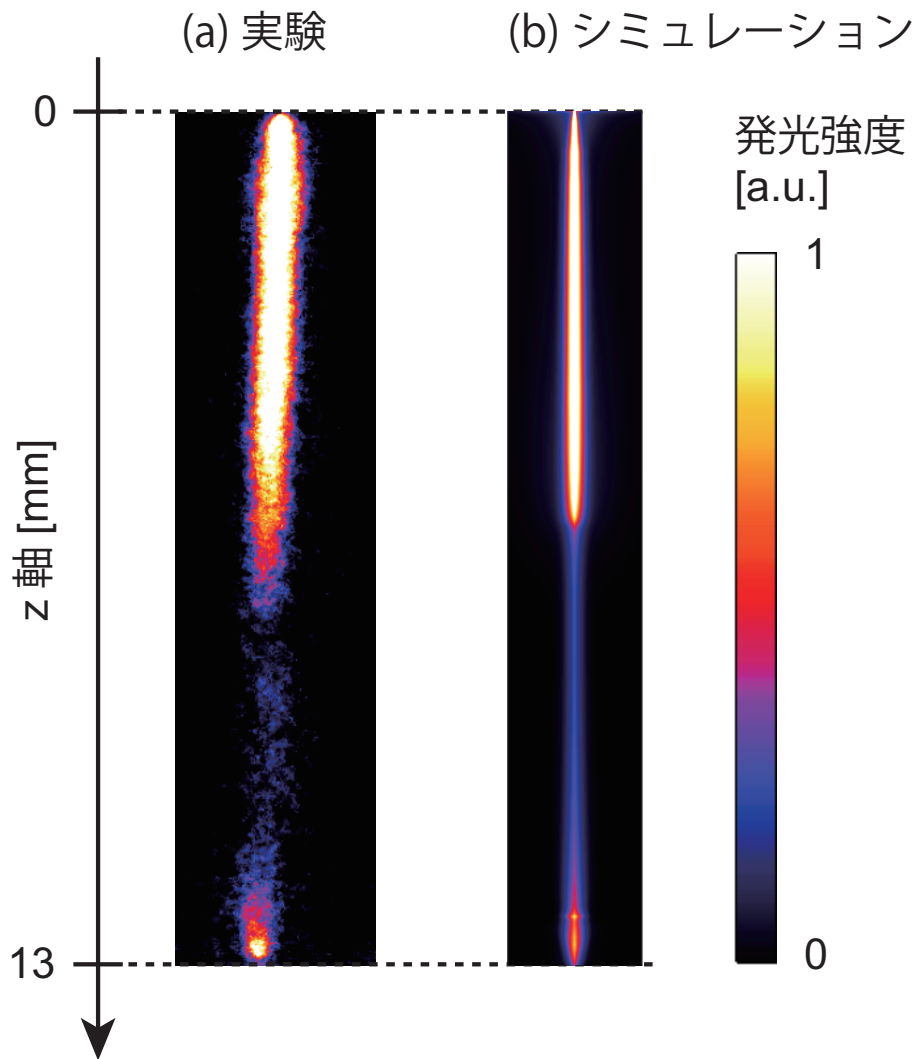


図 56 ICCD 画像による、実験結果とシミュレーション結果の比較。ガス組成 $\text{H}_2\text{O}(2\%)/\text{O}_2(19\%)/\text{N}_2$ 、印加パルス電圧 24 kV。(著書 [27] に掲載)

の進展速度や、2次ストリーマの進展長といった特徴をよくとらえているといえる。

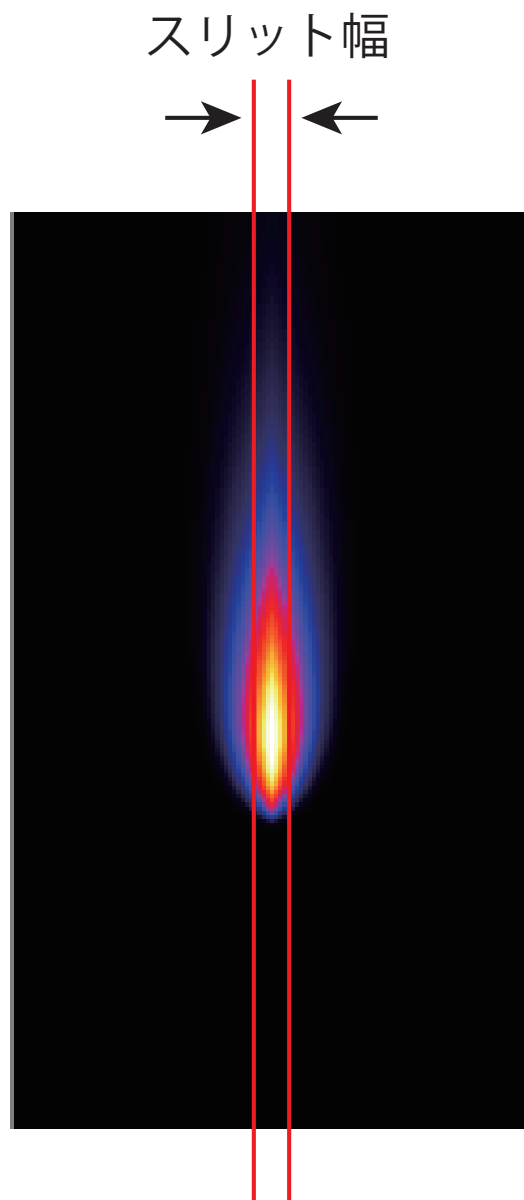


図 57 ストリーク写真のシミュレート方法。スリット幅。(著書 [27] に掲載)

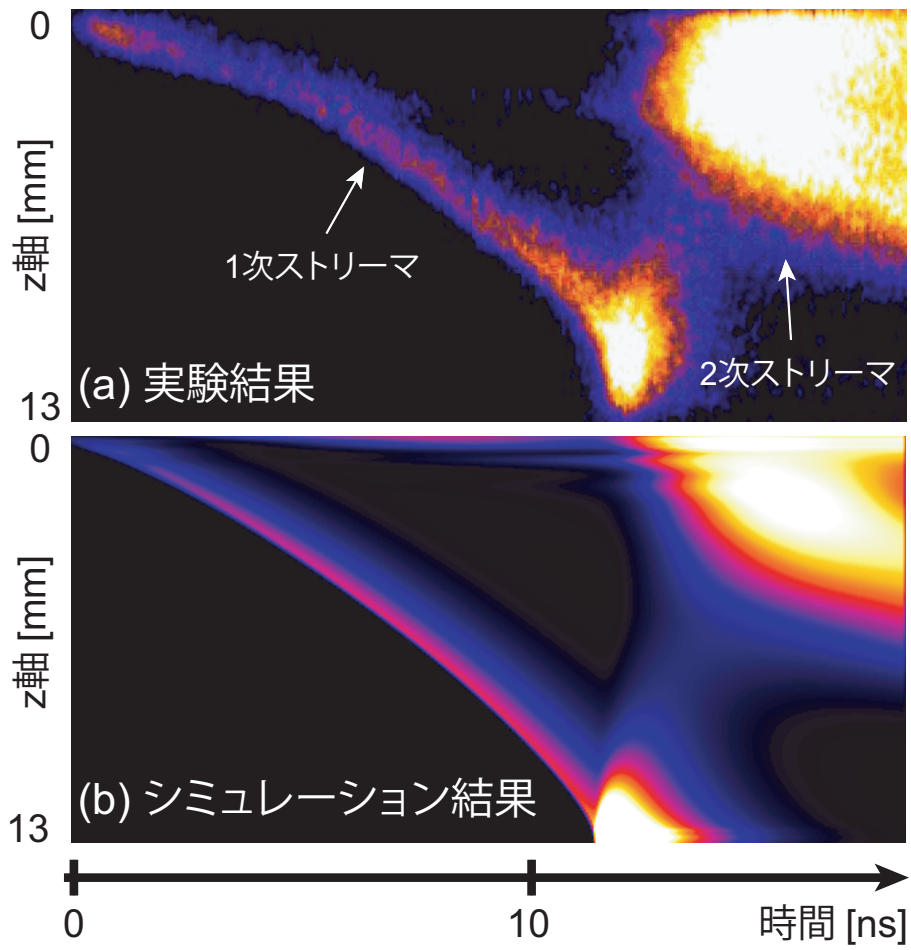


図 58 ストリーク写真による、実験結果とシミュレーション結果の比較。ガス組成 $O_2(10\%)/N_2$ ，印加パルス電圧 29 kV。(主著論文 [57] に掲載)

第6章 ストリーマ放電による活性種の生成機構

6.1 荷電粒子の生成と消滅

ストリーマ放電ではまず電子を含む荷電粒子が大量に生成され、それが電界による加速で反応を起こすことにより様々な活性種を生成する。従って、反応の起点となる荷電粒子の生成と消滅の過程を知ることは、その後の活性種生成の過程を知るために重要である。ここでは、放電パルス中における各荷電粒子の反応過程について詳細に解析を行う。解析を行うにあたり、1発のストリーマ放電を5つの区分に分類する。図59には換算電界のストリーク図を示すが、図に示すように換算電界の時間的、空間的变化によってストリーマ放電を5つに区分することにする。1つめの区分がストリーマヘッドであり、換算電界は800 Td程、電子密度は最大で 10^{16} cm^{-3} 程である。ストリーマヘッドの後方には、2つ目の区分であるストリーマチャンネルが形成される。ストリーマチャンネル内の換算電界は20 Td程であるため、新たな電離は発生しない。従って、ストリーマヘッドで生成された電子は、反応や移流によって単調に減少する。このストリーマヘッドとストリーマチャンネルを併せて1次ストリーマという。3つ目の区分はリターンストロークであり、これはストリーマヘッドの高電界が陰極で消滅したのちに、放電電極間で電界の再分配が起きるために生じる。4つめが2次ストリーマであり、換算電界は110~120 Td程、電子密度は単調に減少を続ける。5つめの区分は、不活性領域と名付けており、ここは2次ストリーマが到達しない領域を指す。このように、これらの5つの区分はそれぞれ異なる特徴をもつため、生じる反応も異なる。

初めに、換算電界の変化に対する電離反応速度と、付着反応速度の変化について、ボルツマン方程式を用いて詳細に解析を行う。図60には、酸素、窒素、水分子の電離反応の反応速度を示す。ここで、反応速度の定義は、ある分子Mの数密度を $[M]$ と表し、Mの電離反応の反応係数を k_M とすると、 $k_M \times [M]$ で表されることにする。図60より、各電離反応の反応速度は100 Td付近で急激に速度を増していることがわかる。本シミュレーションでは1次ストリーマヘッドのピーク電界が800 Td程であったが、その電界域だと窒素分子の電離が支配的であることがわかる。一方で酸素分子の電離は100 Td付近でその影響が大きくなっているが、この電界域では付着反応(後述する)の方が反応速度が速いために、ストリーマの進展にはそれほど影響がないことが推察される。水分子の電離はもともとの数密度が小さいためか、どの電界域においてもそれほど大きな影響を及ぼしていない。

図61に酸素分子の付着反応の反応速度を示す。酸素分子の付着反応には主に2体反応と3体反応があるが、それぞれが換算電界に対して異なるふるまいを示す。まず3体付着反応であるが、0.1~1 Tdといった低電界において支配的な付着反応であることがわかる。一般的に3体付着反応は、低電子エネルギーで効率的に起きることが知られている[138]。2体付着反応に関しては数10 Td付近に閾値を持ち、200 Td程でピーク値を持っていることがわ

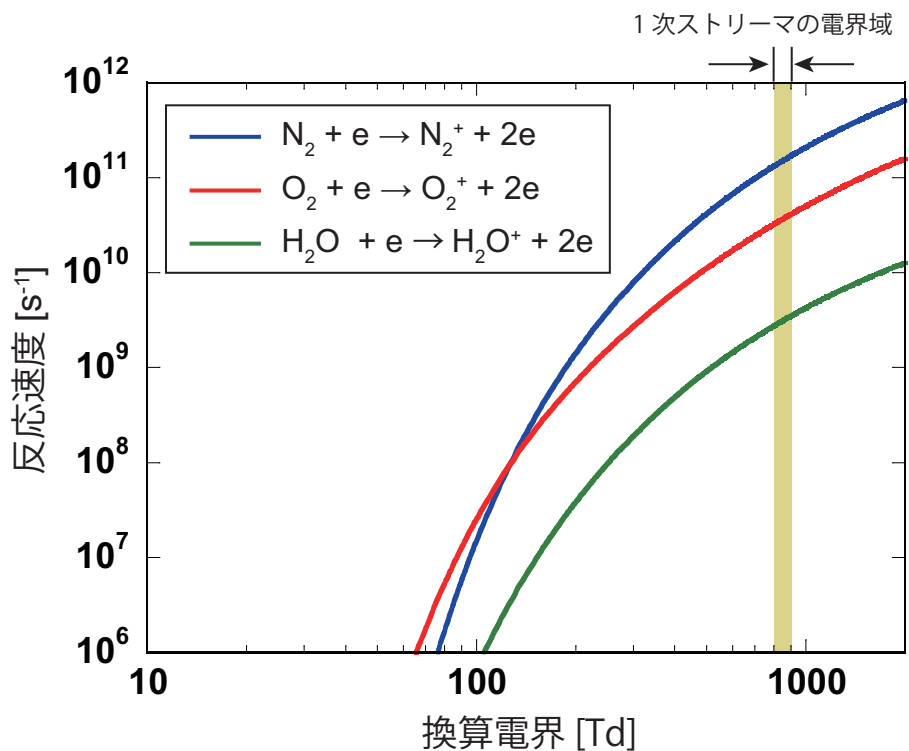


図 60 電離反応の反応速度。ガス組成は $H_2O(2\%)/Air$ 。

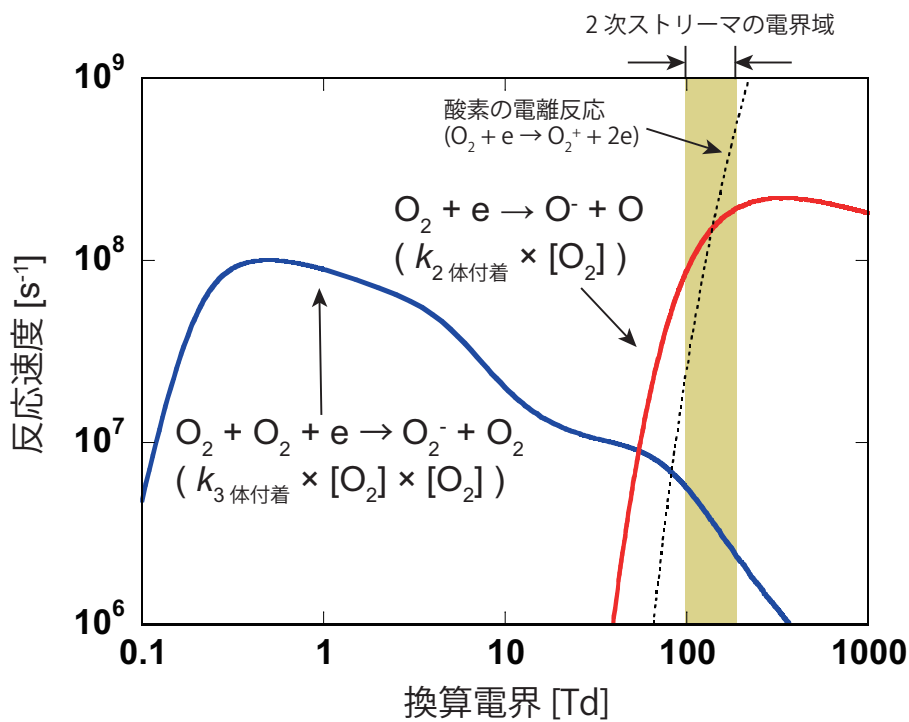


図 61 酸素分子の付着反応の反応速度。ガス組成は $H_2O(2\%)/Air$ 。

O_2^+ は1次ストリーマで生成され、その後2次ストリーマでも生成されていることがわかる。反応過程としては、 N_2^+ とほぼ同様であるが、2次ストリーマ中での起きる O^- との再結合反応の速度が N_2^+ に比べて遅く、不活性領域での O_2^- との再結合反応の速度が N_2^+ に比べて速いために図のような変化を示している。

H_2O^+ は H_2O の電離反応により1次ストリーマで生成され、その後、3種類の解離再結合反応 ($H_2O^+ + e \rightarrow OH + H$ or $H_2 + O$ or $2H + O$) により一瞬で消滅している。

O_2^- の生成反応過程は、3体付着反応である。3体付着反応は前述したとおり、低電界の方が反応速度が速いので、1次ストリーマの高電界で生成される量よりもストリーマチャンネル中と不活性領域で生成されている方が多い。消滅過程は2次ストリーマ中では O_2^+ との再結合反応、不活性領域では N_2^+ との再結合反応である。

O^- は1次ストリーマではそれほど生成されず、リターンストローク中と2次ストリーマの前半で多く生成されている。その生成過程はほとんどが2体付着反応である。消滅過程は2次ストリーマ中は N_2^+ との再結合反応、不活性領域は O_2^+ との再結合反応である。

OH^- と H^- については電子衝突反応により生成されているが、本シミュレーションでは考慮している反応が少ないため、詳しい検討を行うことが出来ない。

荷電粒子の反応モデルについては反応過程やその反応係数など、未だ分かっていないことが多い。本論文では8つの荷電粒子のみを考慮しているが、 N_4^+ 、 O_4^+ 、 $N_2O_2^+$ といった多原子イオンも多く生成されているといった報告もある [139–144]。Bekstein et al [143] によると、 N_4^+ 、 O_4^+ 、 $N_2O_2^+$ は表9のように反応する。これらの反応を考慮するかしないかにより、ストリーマの進展速度や電流の緩和速度に若干の違いが生じると報告されている。しかしながら、考慮したモデルと考慮していないモデルで、どちらが正しいかといった議論は未だされていない。Yousfi et al [141] は、反応 $O_4^+ + e \rightarrow O_2 + O_2$ の影響により電子の消滅速度が加速し、Oラジカルの生成量が O_4^+ を考慮しない場合に比べて減少することを報告している。しかしながら Yousfi らが用いている上記反応の反応係数は、Kossyi [60] の文献から孫引きされたものであり、原典はロシア語の論文であるためどのような過程により算出されたものか定かではない。したがって、多原子イオンがストリーマ放電に与える影響については未だはっきりとは分かっていないのが現状である。

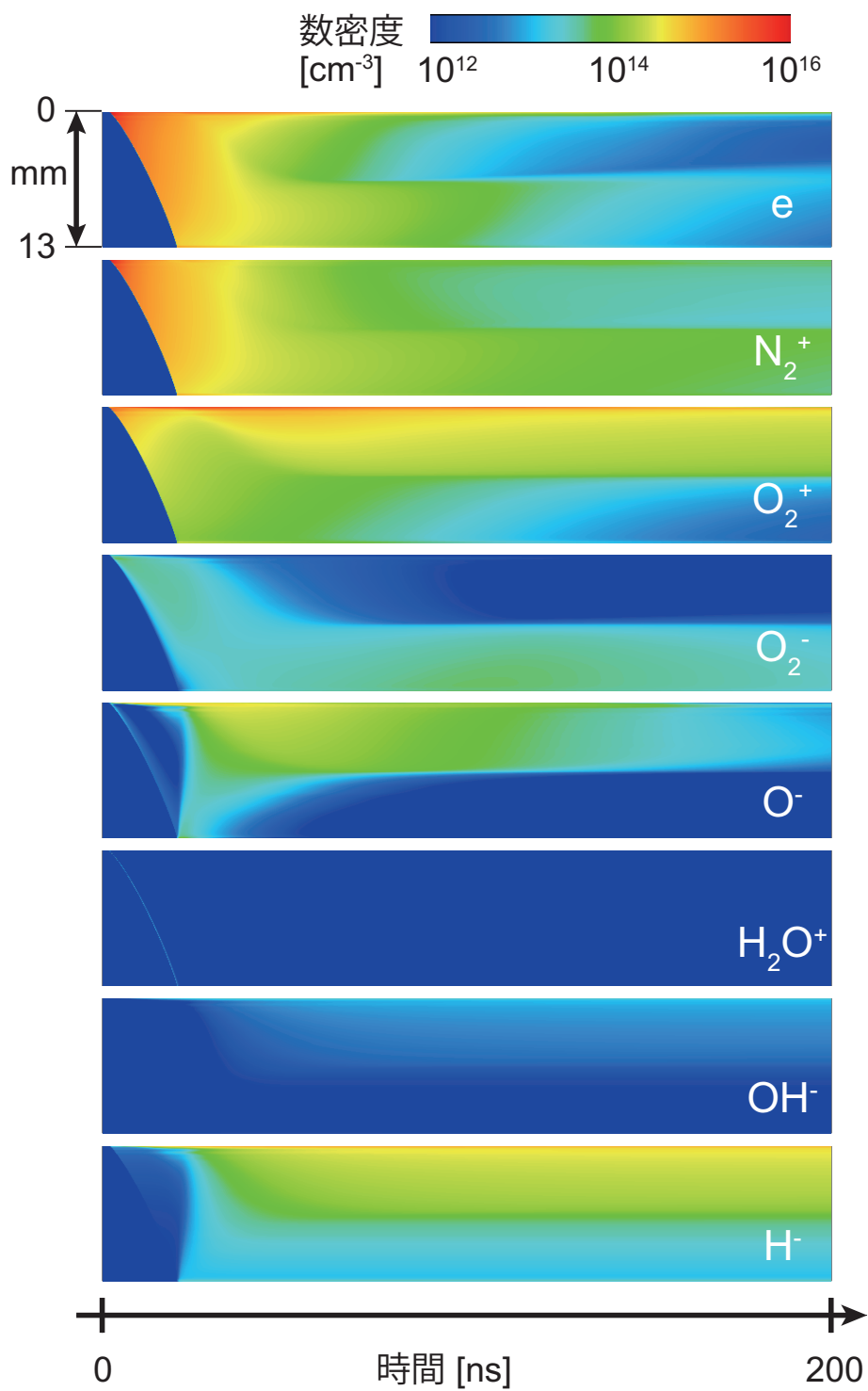


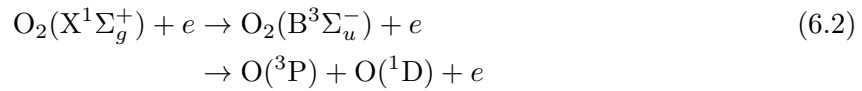
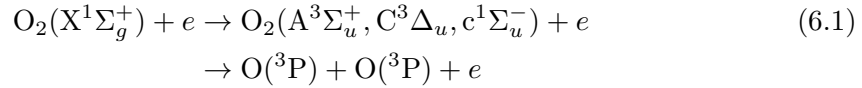
図 62 各荷電粒子密度に関するストリーク図。電圧 24 kV。ガス組成は H₂O(2%)/Air。

表9 多原子イオン N_4^+ 、 O_4^+ 、 $N_2O_2^+$ の反応過程 [143]

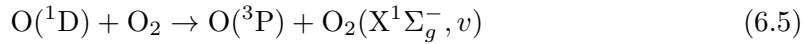
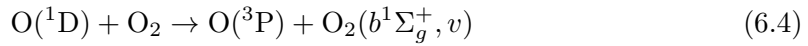
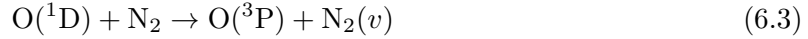
N_4^+	$N_2^+ + N_2 + M \rightarrow N_4^+ + M$
	$N_4^+ + M \rightarrow N_2^+ + N_2 + M$
	$N_4^+ + O_2 \rightarrow O_2^+ + 2N_2$
	$N_4^+ + e \rightarrow N_2 + N_2$
O_4^+	$O_2^+ + O_2 + M \rightarrow O_4^+ + M$
	$O_4^+ + M \rightarrow O_2^+ + O_2 + M$
	$O_4^+ + e \rightarrow O_2 + O_2$
$N_2O_2^+$	$O_2^+ + N_2 + M \rightarrow N_2O_2^+ + M$
	$N_2O_2^+ + O_2 \rightarrow O_4^+ + N_2$
	$N_2O_2^+ + e \rightarrow N_2 + O_2$

6.2 O ラジカル

Eliasson *et al* は酸素中のバリア放電シミュレーションによって、O ラジカルは主に次の前期解離過程によって生成されていることを示した [145]。



反応 (6.2) の過程を Herzberg システム、反応 (6.3) の過程を Shumann-Runge システムといい [145]、反応の閾値はそれぞれ 5.9eV と 8.34 eV である [72]。空気中では、O(¹D) は以下の過程でクエンチングされる [146]。



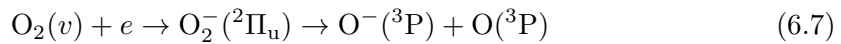
これらの反応により、放電のパルス幅が比較的短い条件においては、生成された励起 O 原子は全て基底状態に戻ると考えてよい。放電パルス幅が長い場合は、以下のような反応により、O(¹D) は分子に戻る [145]。



O₃ の生成時定数は μs オーダーであるため、空気中のストリーマ放電においては、この反応による影響は小さいとみてよい。

1 次ストリーマの電子エネルギーは 10 eV 以上、2 次ストリーマが 2~3 eV と考えられるため [129]、O(³P) ラジカルは主に 1 次ストリーマで出来ていると予想される。実際に Heesch *et al* はオゾン吸収法により O(³P) ラジカルの生成量を間接的に求め、O(³P) ラジカルは主に 1 次ストリーマで出来ていると結論付けた [147]。一方で我々の研究室でも、TALIF 法によって O(³P) ラジカルの測定を行っている。その結果を図 63 に示す。図 63 は O(³P) ラジカルの軸方向分布を示しており、これは放電発光の軸方向分布と形状がよく一致していることがわかる。放電発光は主に 2 次ストリーマで発生していることから、図 63 の結果は、O(³P) ラジカルも同じく 2 次ストリーマで生成されているということが示唆されている [62]。しかしながら我々の研究室ではこれまで、図 63 の結果を理論的に説明することが出来ずにいた。

反応 (6.2)、(6.3) に代わる O(³P) ラジカルの生成反応として、次の付着解離反応が考えられた [62]。



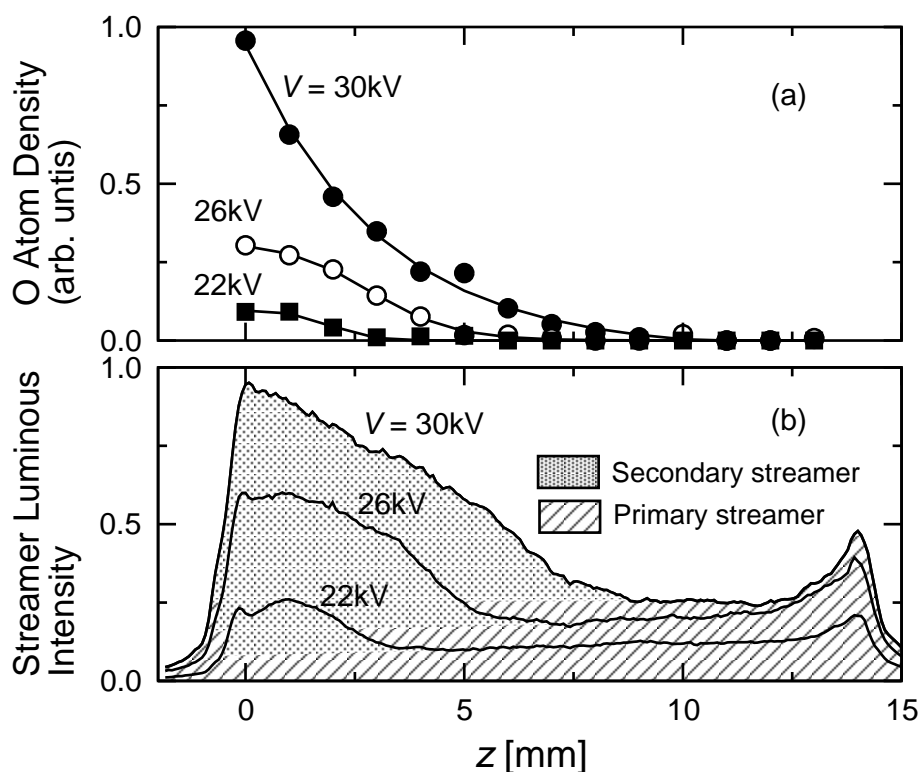


図 63 放電後 $2 \mu\text{s}$ における $\text{O}(^3\text{P})$ ラジカル密度と放電発光強度の軸方向分布。ガス組成は $\text{O}_2(20\%)/\text{N}_2$ 。電圧 $V = 30, 26, 22 \text{ kV}$ [62].

図 64 に酸素分子のエネルギーポテンシャルの一部を示す。破線で示しているのは O_2^- の曲線である。酸素分子は衝突してきた電子を捕獲して負イオンを形成し、 $\text{O}_2^- (^2\Pi_u)$ を形成する。その後、エネルギーは減衰し、付着解離へと向かうが、同時に基底分子への自動離脱も起きる。そのため、付着解離反応 (6.7) の断面積は、 $\text{O}_2^- (^2\Pi_u)$ への励起断面積に、自動脱離の確率をかけたものとなる。この付着解離反応は振動温度の影響を大きく受けることが報告されている [148]。振動温度が上昇すると、図 64 のフランクコンドン領域 (図の黄色部) が広がるため、反応断面積は増加する。空気中のストリーマ放電では、2 次ストリーマ中で酸素の振動温度が上昇することが報告されているため [62]、2 次ストリーマ中における O 原子生成には、付着解離反応が大きな影響を及ぼしているのではないかと予見される。

付着解離反応 (6.7) の影響を確認するために、シンプルな反応モデルでストリーマ放電シミュレーションを行った。考慮した反応を表 10 に示す。電極には 13mm ギャップの針対平板電極を用い、ガス組成は $\text{O}_2(20\%)/\text{N}_2$ である。図 65 にシミュレーション結果を示す。図 65(a) にはシミュレートされた $\text{O}(^3\text{P})$ ラジカルの軸方向分布を示す。破線はシミュレーション開始から 20ns における分布で、実線は 200 ns における分布である。1 次ストリーマはおよそ 20 ns で平板電極に到達しているため、破線と実線を見比べることにより 1 次ストリー

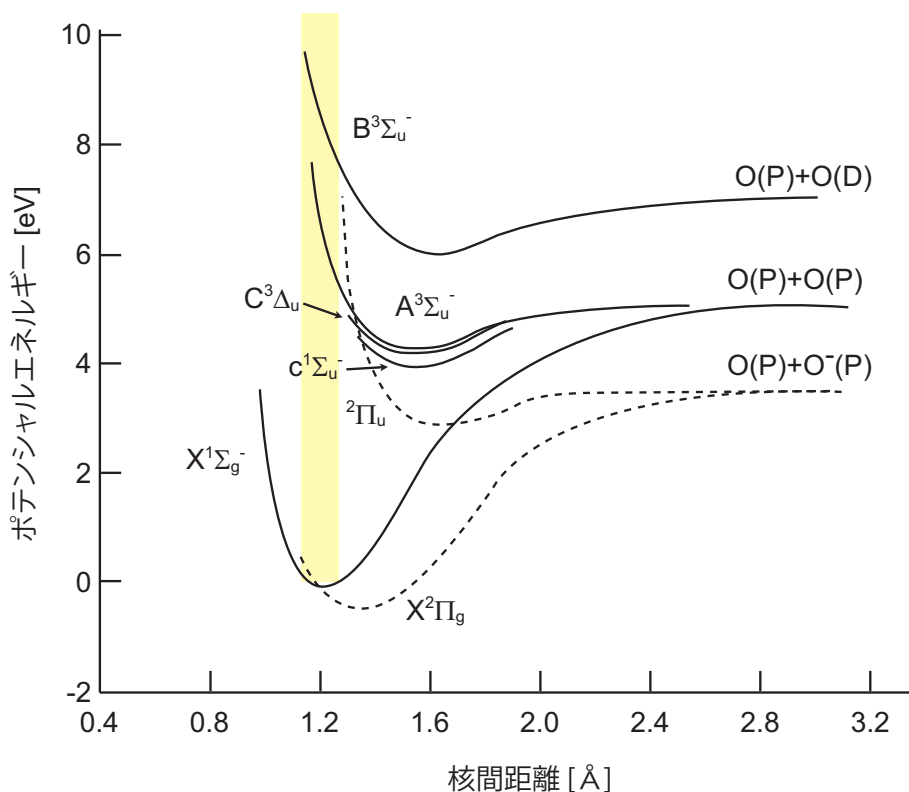


図 64 酸素分子のポテンシャルエネルギー図

マによるラジカル生成と、2次ストリーマによるラジカル生成を区別することができる。シミュレーションより、 $O(^3P)$ ラジカルはそのほとんどが2次ストリーマで生成されていることがわかる。図 65(b) には (a) と同条件における放電発光の軸方向分布を示す。放電発光のシミュレーション手法は第5章に示してある。なお、破線はシミュレーションと同条件で行った実験結果である。図 65(a)、(b) を見比べると、印加電圧の上昇により放電発光の長さが伸び、発光強度が強くなる現象がシミュレーションで再現されており、またその発光長さや強度に比例して $O(^3P)$ ラジカルの生成範囲と生成量が変化していることがわかる。これは図 63 に示した実験結果の特徴を非常によく再現できている。また、図 65(a) に示した $O(^3P)$ ラジカルの生成反応を調べた結果、そのほとんどが表 10 にある R8 の電子衝突反応により生成されていた。付着解離反応 R19 の影響は、電子衝突反応 R8 に比べて $1/100 \sim 1/10$ 程度であった。その理由についての考察を行う。

図 66 に電子衝突解離反応と付着解離反応の反応係数を示す。付着解離反応の反応係数は、振動準位 $v = 4$ までを考慮し、振動分布はボルツマン分布に従っていると仮定している。酸素の振動温度 $T_v(O_2)$ が 300 K、1000 K、10000 K の3種類についての反応係数を算出した。一般的に、酸素の振動励起断面積は、窒素の振動励起断面積やその他の励起断面積に比

表 10 反応リスト

	Reaction	Rate constant [cm^3s^{-1}]
R1	$\text{N}_2 + \text{e} \rightarrow \text{N}_2^+ + 2\text{e}$	$f_1(\text{E}/\text{N})$
R2	$\text{O}_2 + \text{e} \rightarrow \text{O}_2^+ + 2\text{e}$	$f_2(\text{E}/\text{N})$
R3	$\text{O}_2 + \text{O}_2 + \text{e} \rightarrow \text{O}_2^- + \text{O}_2$	$f_3(\text{E}/\text{N})$
R4	$\text{O}_2 + \text{e} \rightarrow \text{O}_2(v) + \text{e}$	$f_4(\text{E}/\text{N})$
R5	$\text{N}_2 + \text{e} \rightarrow \text{N}_2(v) + \text{e}$	$f_5(\text{E}/\text{N})$
R6	$\text{N}_2 + \text{e} \rightarrow \text{N}_2(\text{C}^3\Pi_u) + \text{e}$	$f_6(\text{E}/\text{N})$
R7	$\text{O}_2 + \text{e} \rightarrow \text{O}(\text{}^3\text{P}) + \text{O}(\text{}^3\text{P}) + \text{e}$	$f_7(\text{E}/\text{N})$
R8	$\text{O}_2 + \text{e} \rightarrow \text{O}(\text{}^1\text{D}) + \text{O}(\text{}^3\text{P}) + \text{e}$	$f_8(\text{E}/\text{N})$
R9	$\text{N}_2 + \text{e} \rightarrow \text{N}(\text{}^4\text{S}) + \text{N}(\text{}^2\text{D}) + \text{e}$	$f_9(\text{E}/\text{N})$
R10	$\text{N}_2^+ + \text{e} \rightarrow \text{N} + \text{N}$	$2.8 \times 10^{-7} \left(\frac{300}{T_e}\right)^{0.5}$
R11	$\text{O}_2^+ + \text{e} \rightarrow \text{O} + \text{O}$	$2.1 \times 10^{-7} \left(\frac{300}{T_e}\right)^{0.5}$
R12	$\text{N}_2^+ + \text{e} \rightarrow \text{N}_2$	4.0×10^{-12}
R13	$\text{O}_2^+ + \text{e} \rightarrow \text{O}_2$	4.0×10^{-12}
R14	$\text{N}_2^+ + \text{O}^- \rightarrow \text{N}_2 + \text{O}$	4.0×10^{-7}
R15	$\text{N}_2^+ + \text{O}_2^- \rightarrow \text{N}_2 + \text{O}_2$	1.6×10^{-7}
R16	$\text{O}_2^+ + \text{O}^- \rightarrow \text{O}_2 + \text{O}$	9.6×10^{-8}
R17	$\text{O}_2^+ + \text{O}_2^- \rightarrow 2\text{O}_2$	4.2×10^{-7}
R18	$\text{O}_2 + h\nu \rightarrow \text{O}_2^+ + \text{e}$	光電離反応
R19	$\text{O}_2(v) + \text{e} \rightarrow \text{O}(\text{}^2\text{P}) + \text{O}(\text{}^3\text{P})$	付着解離反応 [148]
R20	$\text{N}_2(v) + \text{e} \rightarrow \text{N}(\text{}^4\text{S}) + \text{N}(\text{}^4\text{S}) + \text{e}$	窒素の 2 段階解離反応 [95]

べて小さい。そのため、空気中、もしくは酸素中では酸素の振動温度はそれほど大きくならないことが知られている [75]。本研究室において、空気中のパルスコロナ放電後の酸素の振動温度を、 $\text{O}_2(v = 0)$ と $\text{O}_2(v = 6)$ の分子密度から推定した結果、酸素の振動温度は高々 1400 K 程度であることが分かっている [62]。図 66 より、1400 K 程度では付着解離反応の影響は反応 (6.2)、(6.3) の過程に比べて十分に小さいことがわかる。このことは定性的に以下のように説明できる。図 67 に反応式 (6.2)(6.3) の断面積と、(6.7) における $v = 1 \sim 4$ の断面積を併せて示す。断面積の大きさとしては、反応式 (6.2) の断面積 (6.0 eV) と、(6.7) における $v = 1 \sim 4$ の断面積 (DA : Dissociative Attachment) は、ほぼ等しく、また断面積の位置も DA の方が低エネルギー側にある。そのため、2 次ストリーマ中のような比較的低エネルギー (1~3 eV) の状態においては、DA の反応が活発におきるように感じられる。しかし、10 Td、100 Td(2 次ストリーマ中の電界) におけるエネルギー分布関数を見ると、

DA の断面積の前面で分布が著しく減少しているのがわかる。これは、窒素の振動励起断面積が 2~4 eV 付近に集中しており、断面積の大きさとしても非常に大きい (10⁻²⁰m² 以上)、電界により 2~4 eV 付近のエネルギーを与えられた電子は急速にエネルギーを失うことになる。つまり、DA が効率よく起きるようなエネルギーを持った電子は、選択的に振動励起分子を生成するために使われてしまい、DA を十分に起こすことができない。酸素雰囲気中では 2~4 eV 付近の電子分布関数の急落が生じないため、空气中よりは DA の影響が強くなる可能性がある。

次に、電界の強い 1 次ストリーマよりも、電界の低い 2 次ストリーマで電子衝突反応 R8 が進行した理由についての考察を行う。議論を分かりやすくするために、 $z = 5 \text{ mm}$ における反応に焦点を絞る。図 68(a) に O ラジカルの 2 次元分布を示し、赤線で四角く囲まれた部分が今回考慮した $z = 5 \text{ mm}$ 近傍を示しているが、ここは 2 次ストリーマが十分に伸びており、1 次ストリーマと 2 次ストリーマの反応の解析を行うことが可能である。図 68(b) に $z = 5 \text{ mm}$ における換算電界と電子密度の時間変化を示す。換算電界の 1 つめのピークが 1 次ストリーマヘッドが通過した時刻である。ストリーマヘッドの通過後はストリーマチャンネルとなるため換算電界は一気に 20 Td 程まで落ちるが、その後再び 100 Td 付近まで上昇していることがわかる。これが 2 次ストリーマである。電子密度の時間変化から、電子は 1 次ストリーマで生成され、その後単調に減少することがわかる。これら換算電界と電子密度の時間変化から、電子衝突反応 R8 による O ラジカル生成の、生成速度の時間変化を算出することが出来る。その算出結果が図 68(c) である。図 68(c) より、 $t = 9.4 \text{ ns}$ 付近の 1 つめの鋭いピークが 1 次ストリーマによる O ラジカルの生成を表しており、2 つ目の幅が広いピークは 2 次ストリーマによる O ラジカル生成を表している。また、このグラフと横軸とはさまれた面積が $z = 5 \text{ mm}$ における O ラジカルの生成量を表している。図 68(c) より、1 次ストリーマによる O ラジカルの生成は、その瞬時生成速度は $1.5 \times 10^7 \text{ s}^{-1}$ 程と速いものの、実効的な生成時間が短く (1 つめのピークの半値幅で表すと、実効的な生成時間は 0.03 ns 程)、O ラジカルを多く生成することが出来ない。一方で 2 次ストリーマは、O ラジカルの瞬時生成速度は 1 次ストリーマに比べて 1/50 程と遅いが、その実効的な生成時間が長く (2 つ目のピークの半値幅は約 30 ns)、多く O ラジカルを生成することが出来る。結果として、本シミュレーション条件では、2 次ストリーマ中で O ラジカルが多く生成されることになった。このように、1 次ストリーマと 2 次ストリーマによるラジカルの生成には、ストリーマの進展速度が大きく影響している。ストリーマの進展速度とラジカル生成の関係については第 8 章で詳しく述べてある。

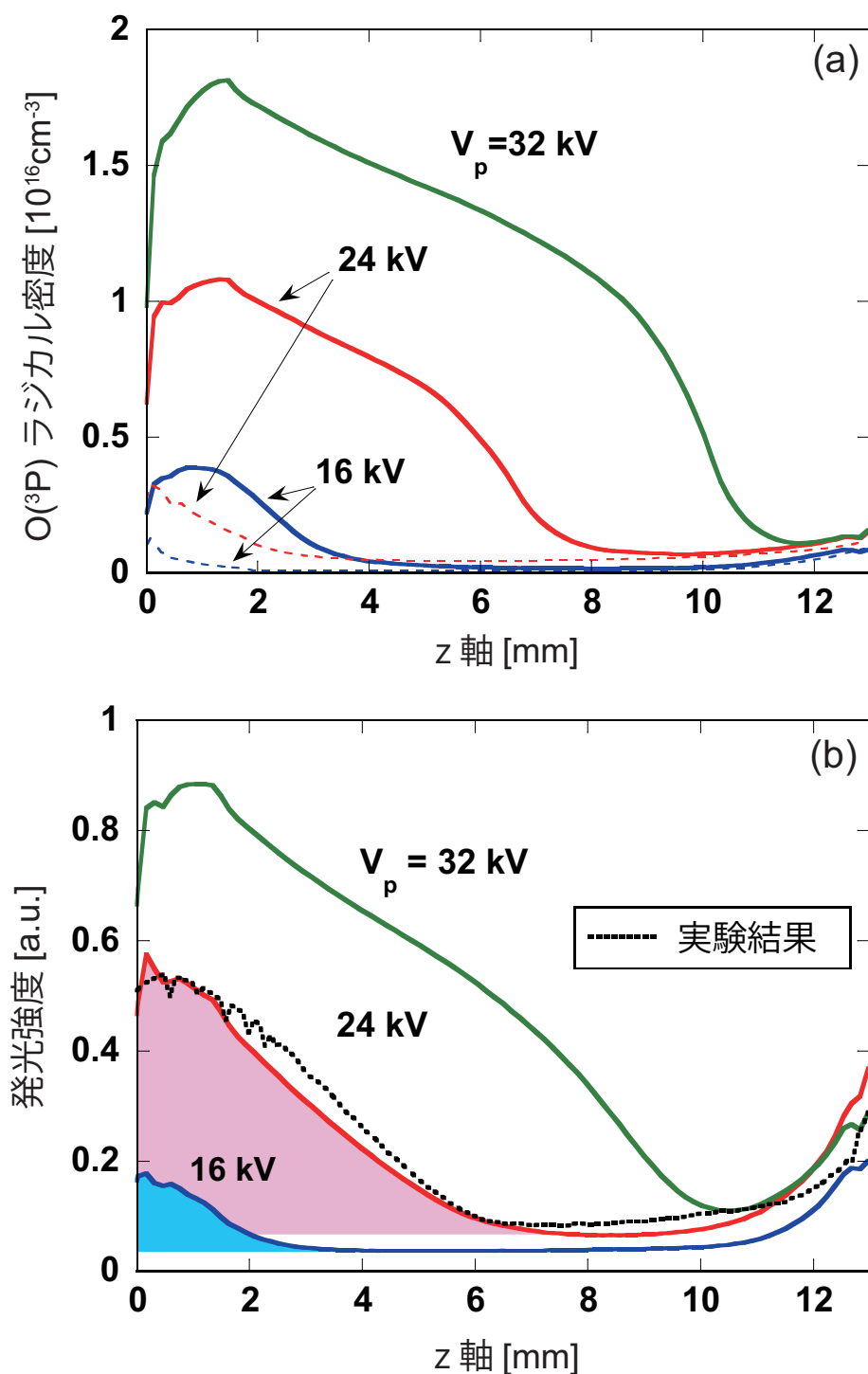


図 65 (a) $O(^3P)$ ラジカルの軸方向分布。破線はシミュレーション開始から 20ns における分布で、実線は 200 ns における分布である。(b) 放電発光の軸方向分布。破線は同条件で行われた実験結果を示している。発光のシミュレーション手法は第 5 章に示したものと同様である。(主著論文 [57] に掲載)

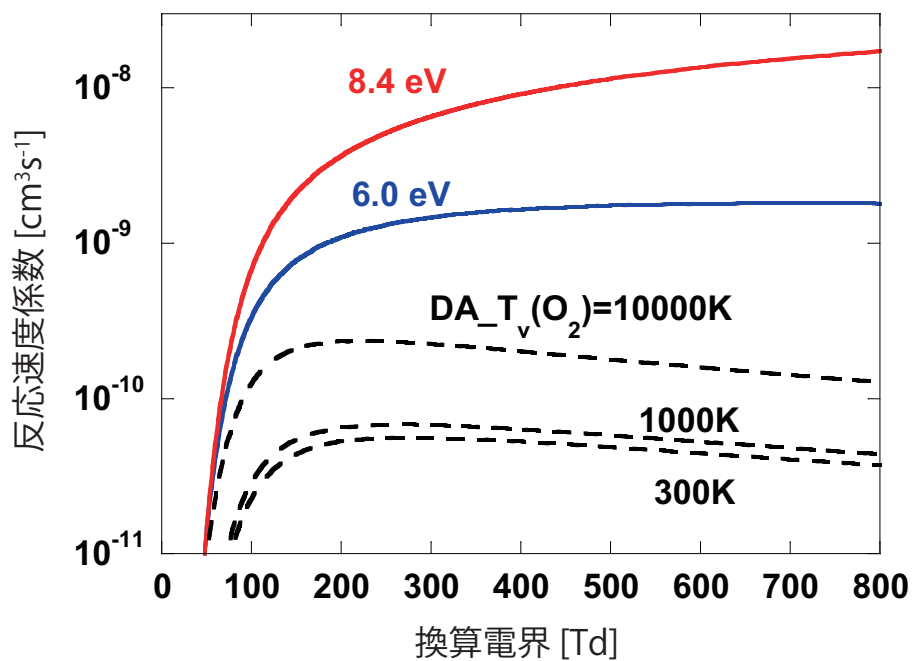


図 66 電子衝突解離反応と、付着解離反応の反応係数

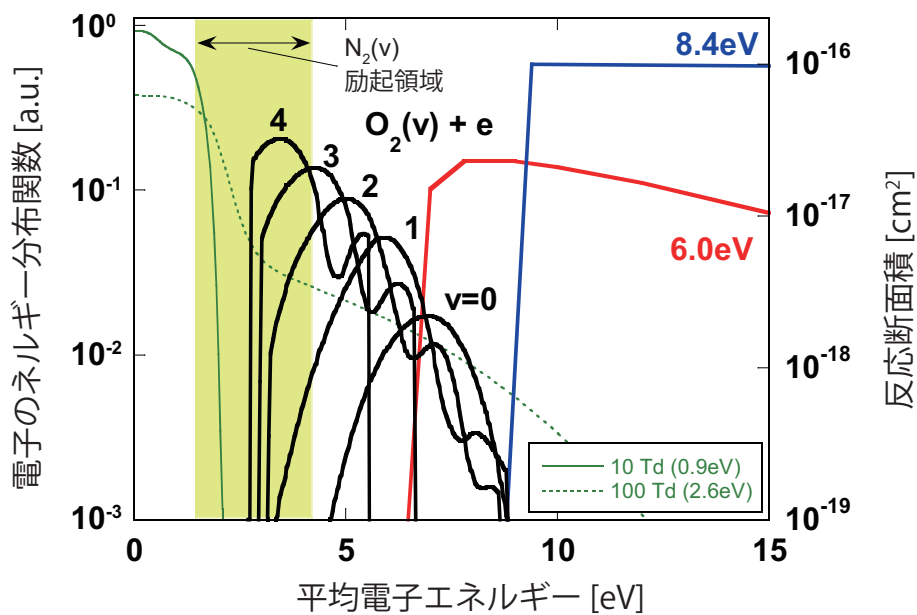


図 67 O₂ の各種解離過程の断面積と、空気中における電子エネルギー分布関数 (EEDF)

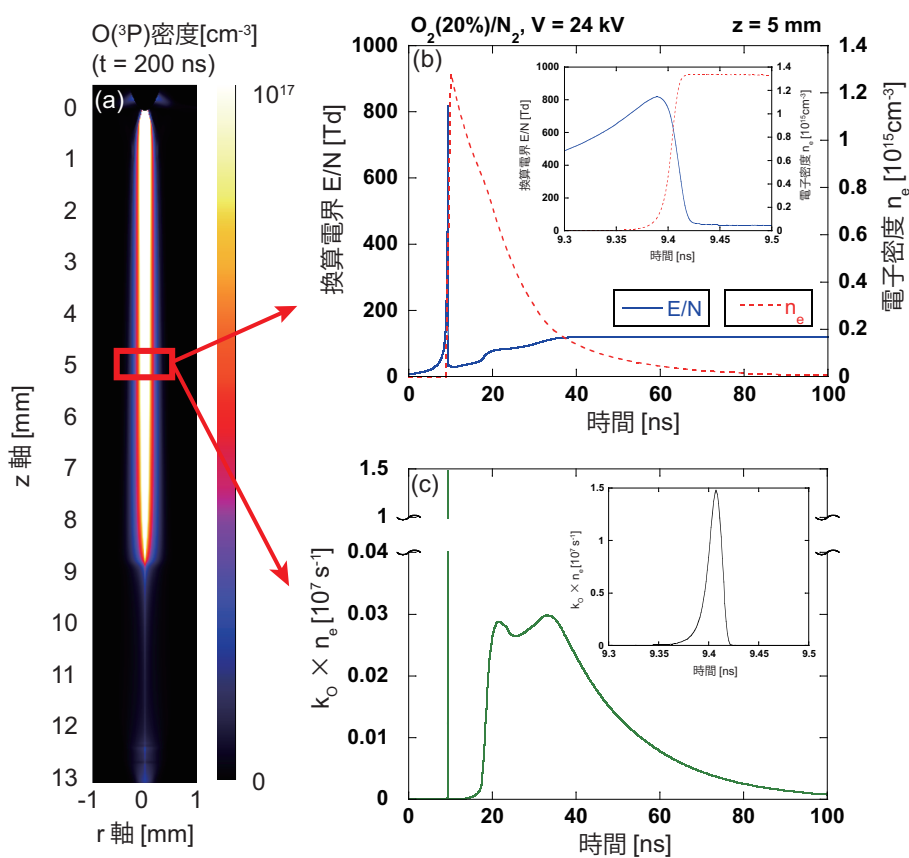
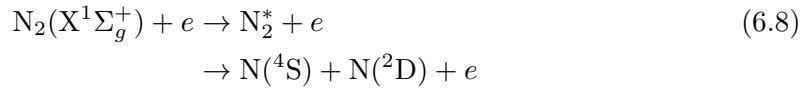


図 68 (a) O ラジカルの 2 次元分布、(b) $z = 5 \text{ mm}$ における換算電界、電子密度、(c) O ラジカル生成速度の時間変化。(主著論文 [61] に掲載)

6.3 N ラジカル

N ラジカルは一般に以下の反応で生成されると考えられている [72]



$$\text{N}_2^* = \text{N}_2(\text{b}^1\Pi_u, \text{c}^1\Pi_u, \text{o}^1\Pi_u, \text{e}^1\Pi_u, \text{b}^1\Sigma_u^+, \text{c}^1\Sigma_u^+, \text{e}^1\Sigma_u^+)$$

$\text{N}(^4\text{S})$ は基底状態の N ラジカルであり、 $\text{N}(^2\text{D})$ は励起状態の N ラジカルである。窒素分子は電子衝突により、上記に示した励起状態に励起された後、エネルギー緩和の過程において前期解離を起こす。電子衝突による窒素分子の解離反応においては、 $\text{N}(^4\text{S}) + \text{N}(^4\text{S})$ や $\text{N}(^4\text{S}) + \text{N}(^2\text{P})$ に比べて、 $\text{N}(^4\text{S}) + \text{N}(^2\text{D})$ の反応が起きやすいことが報告されている [149]。本稿で N ラジカルと記述するときは、特に断りのない限り基底状態の N ラジカル $\text{N}(^4\text{S})$ を指す。反応 (6.8) の閾値は 13 eV であり、2 次ストリーマ中の電子エネルギーよりもはるかに高い。よって、N ラジカルのほとんどは 1 次ストリーマで生成されると理論的には考えられていた。しかしながら、本研究室で N ラジカルを測定したところ、理論からは予想できない結果が得られた。その結果を図 69 に示す。これは $\text{O}_2(2\%)/\text{N}_2$ 中において、針対平板電極においてストリーマ放電を発生させ、その軸方向分布を計測した結果である。図 69 より、N ラジカルはそのほとんどが針電極側、すなわち、2 次ストリーマで生成されていることがわかる。図 70 に、反応 (6.8) を含む往來の反応モデルを用いてストリーマ放電シミュレーションを行い、実験と同条件における N ラジカルの軸方向分布をシミュレートした結果を示す。シミュレーションにおいて、1 次ストリーマは時間 $t = 18 \text{ ns}$ において平板電極に達したため、この時刻を持って、1 次ストリーマによる N ラジカルの生成と、2 次ストリーマによる N ラジカルの生成を大まかに分けることが出来る。図 70 より、1 次ストリーマによる N ラジカル生成と、2 次ストリーマによる N ラジカル生成の割合は 1 次ストリーマの方が大きいことがわかる。これでは図 69 の結果を説明することが出来ない。同じように、他の研究者が低圧ガス雰囲気中における N ラジカルの計測を行っているが、反応 (6.8) だけではその生成量をシミュレートすることが出来ないことが報告されており [96]、N ラジカルの生成過程は現在まで明らかにされていなかった。

この問題を解決するために、N ラジカルの生成に関して反応 (6.8) 以外の様々な反応が提

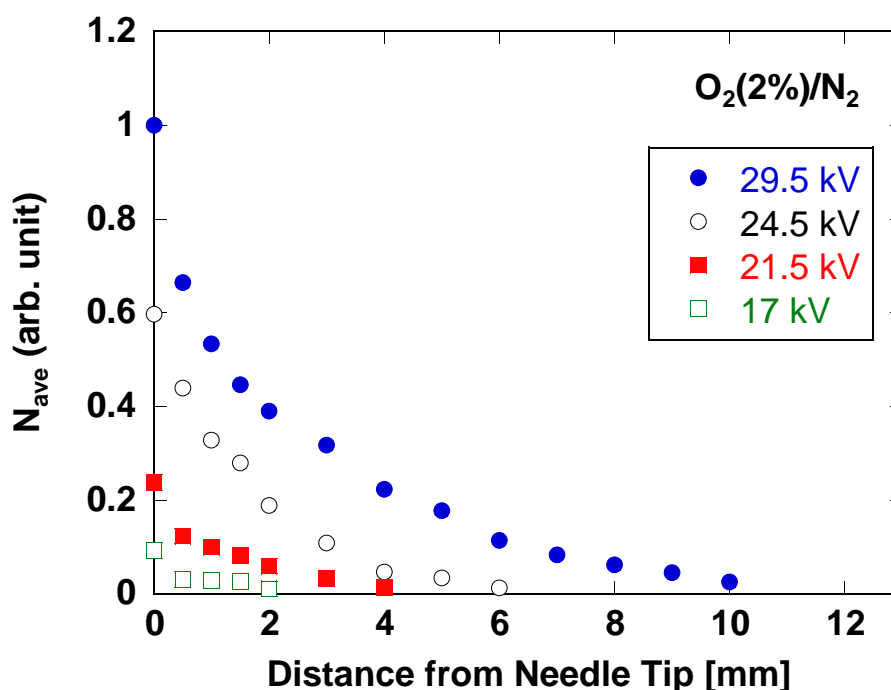


図 69 N ラジカルの計測結果 [150]。ガス組成 $O_2(2\%)/N_2$ 。

唱されている [151,152]。その一つとして、次に示す 2 段階解離機構が提唱されている [95]。

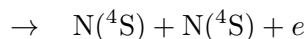
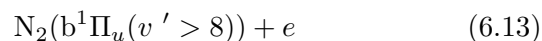
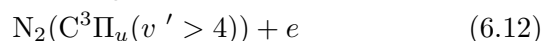
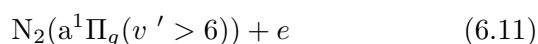
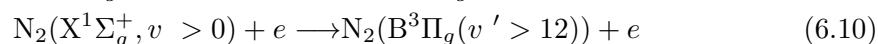
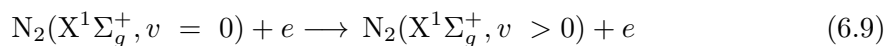


図 71 に窒素分子のポテンシャルエネルギーの一部を示す。 $N_2(B^3\Pi_g(v' > 12))$ と $N_2(a^1\Pi_g(v' > 6))$ は、エネルギー緩和過程において $N_2(A^5\Sigma_g^+)$ の曲線と交差し、前期解離する [72,149]。 $N_2(C^3\Pi_u(v' > 4))$ と $N_2(b^1\Pi_u(v' > 8))$ については文献によって主張が異なるので、詳しいことは分かっていない。文献 [149] では、 $N_2(C^3\Pi_u)$ からの解離はほとんどないとしており、さらに文献 [96] においては、 $N_2(C^3\Pi_u, v)$ は non-dissociative state と記述されている。また、 $N_2(b^1\Pi_u)$ に関しては上記に示した通り、振動準位に関わらず $N(^4S) + N(^2D)$ を生成するものと考えられる。よって、上記 (6.10)~(6.13) の反応からは、(6.10)、(6.11) の過程のみを考慮するのがよいかと考えられる。

反応 (6.10) の反応断面積を図 72 に示す。この解離過程では、1 度目の電子衝突反応 (6.9) により窒素分子を振動励起状態に励起し、その振動励起状態の分子に対して 2 度目の電子衝

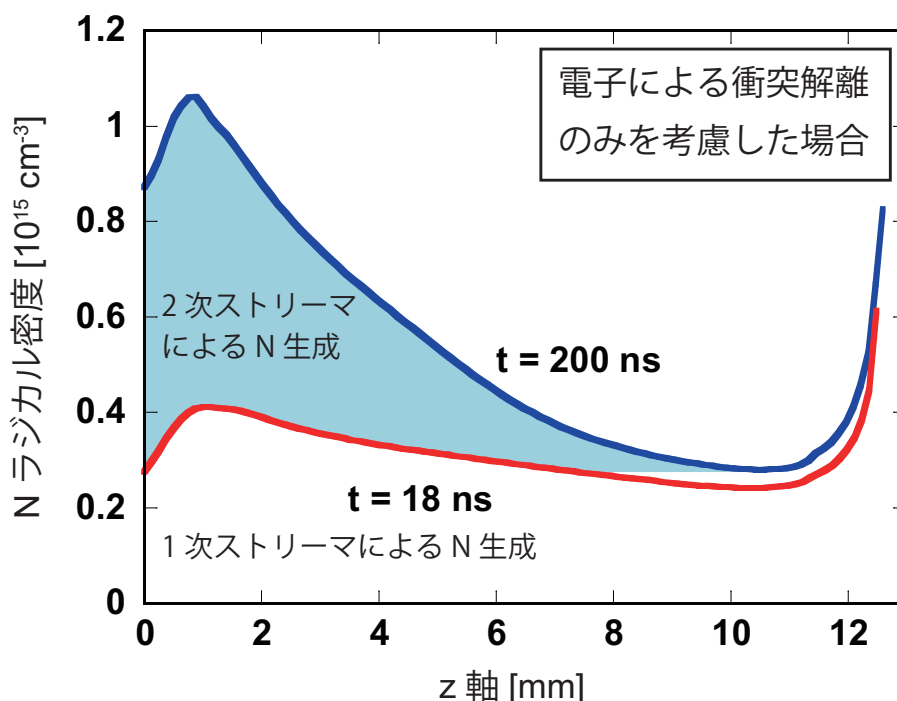


図 70 シミュレートした N ラジカルの軸方向分布。反応 (6.8) を含む往來の化学反応モデルを用いた場合。ガス組成 $O_2(2\%) / N_2$ 。(著書 [27] に掲載)

突反応 (6.10), (6.11) を起こすことにより、比較的電子エネルギーが低い空間においても窒素を解離することが出来る。放電中、放電後において、振動励起分子が化学反応プロセスに及ぼす影響は他にも多く報告されているが [75, 108, 153]、実際に放電シミュレーションに組み込んで計算し、実測値と比較した例はない。

以上の考えから、往來のシミュレーションモデルに加え、反応 (6.10)、(6.11) を考慮して N ラジカル生成の軸方向分布をシミュレートした。実験条件は図 69 の条件とほとんど同じくし、ガス組成 $O_2(2\%) / N_2$ である。酸素濃度が放電の基礎特性に与える影響については第 5 章で詳しく述べてある。窒素の振動励起分子 $N_2(v)$ の軸方向分布をシミュレートした結果を図 73 に示す。 $N_2(v)$ は振動準位 $v = 8$ まで考慮しており、振動準位が上がるにつれて分布に変化が生じているのがわかる。これは、例えば準位の低い $N_2(v = 1)$ は低いエネルギーでも反応断面積が大きく、ストリーマチャネルや不活性領域でも生成されているためである。準位が大きくなるにつれて反応の閾エネルギーが大きくなり、ストリーマチャネルや不活性領域で生成されなくなると、2 次ストリーマ中の生成が強調されて図のような偏った分布となる。

反応 (6.10)、(6.11) を考慮して N ラジカル生成の軸方向分布を計算した結果を図 74 に示す。図 74 より、反応 (6.10)、(6.11) を考慮することにより、2 次ストリーマで生成される N

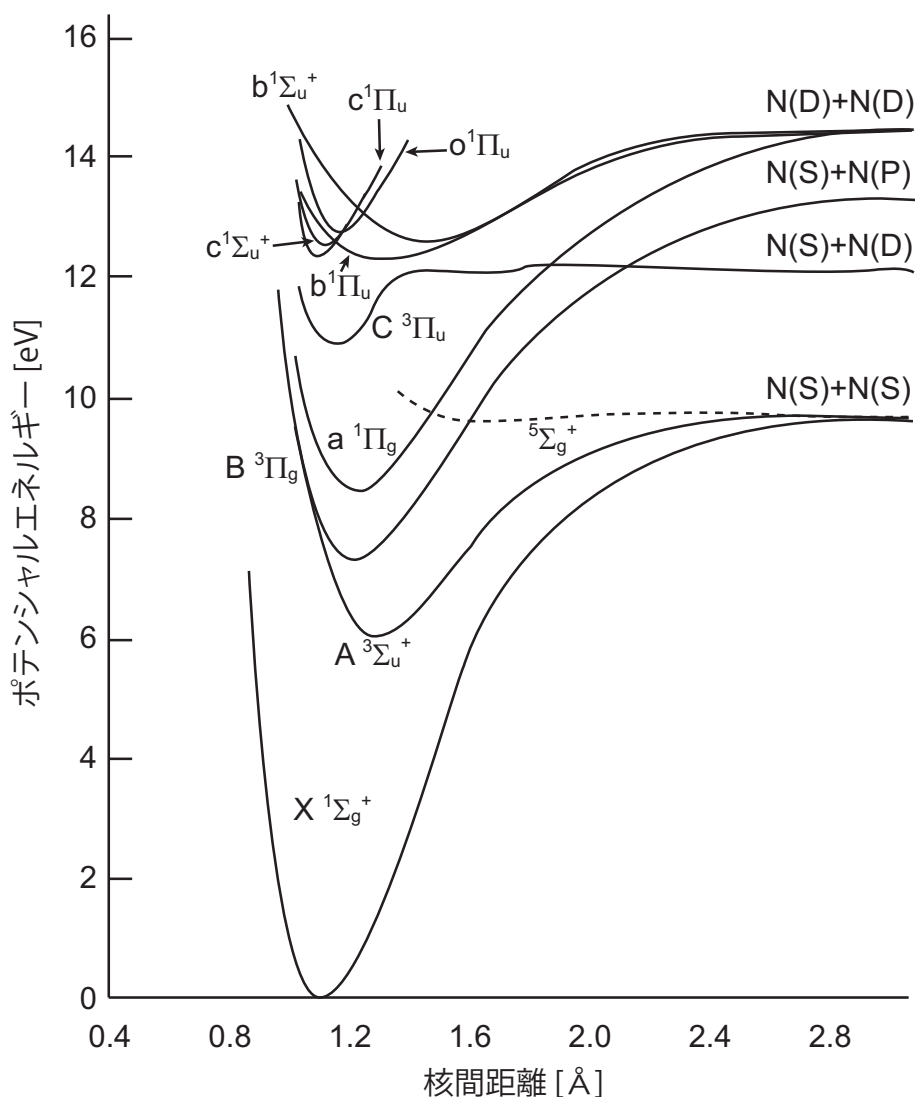


図 71 窒素分子のポテンシャルエネルギー曲線

ラジカルの量が飛躍的に増えていることがわかる。この結果は、実験 [150] の傾向をよく表している。なお、2段階解離反応に最も寄与していた振動準位は $v = 1$ であり、準位が高くなるにつれてその影響が小さくなっていった。これは、図 72 では準位が上がるごとに反応断面積は上昇したものの、図 73 に示したように準位が上がるごとにその生成量が減少するためである。したがって、本シミュレーションでは $v = 1$ が2段階解離反応に最も寄与していたが、パルス幅やガス組成といった条件が変わることによってその寄与度も変わることが考えられる。また、同時に行った実験から、N ラジカルの生成量は放電エネルギーの2乗に比例することが分かっている [150]。この結果も、2段階解離機構(式(6.10), (6.11))の存在を強く示唆しているのもである。したがって、これらの結果から、N ラジカルの生成には反応(6.10), (6.11)が重要な役割を果たしており、この反応を考慮しなければN ラジカルの生

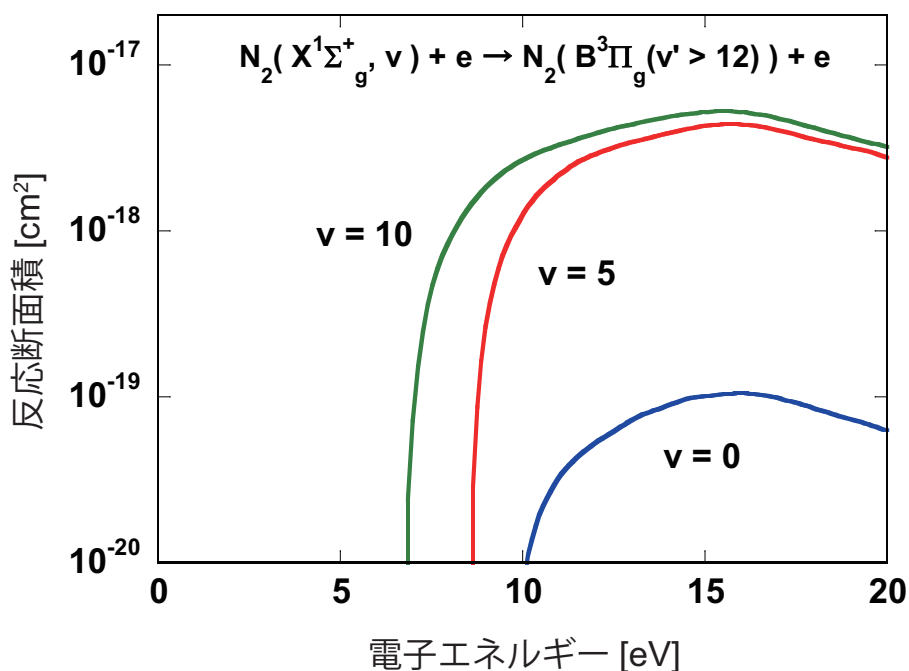
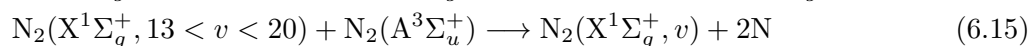
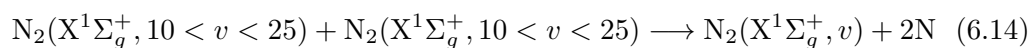


図 72 窒素の 2 段階解離反応 (6.10) の反応断面積。(主著論文 [57] に掲載)

成反応を正確にシミュレートすることができないということが分かる。

他に窒素の解離反応として、以下のような過程が考えられている [96]。



これらの反応が有効となるためには、振動励起分子が多く生成されていることが必要となる。高振動準位の反応は詳しく分かっていないため、多くの文献では高振動準位の分子は振動平衡に達していると仮定し、計算を行っている。しかし、振動準位が高くなるほど、 $\text{N}_2\text{-O}$ や $\text{N}_2\text{-N}$ といった V-T 反応が強く影響してくるため、振動平衡を仮定した計算方法では、(6.14)、(6.15) の反応率を過大に見積もってしまう可能性がある。2 次ストリーマ中での窒素分子の解離を考えた場合、急速な V-T 反応を起こすような O や N も 2 次ストリーマ中で生成されるため、高振動準位に励起された分子は、すぐに下方準位に落ちてくるものと考えられる。実際には計算で見積もらない限り、反応 (6.14)、(6.15) がどれだけ起こるか詳細には分からないが、その影響は直接解離 ((6.10)、(6.11)) に比べて低いように考えられる。原子による V-T 反応の影響は詳細に検討する必要がある。

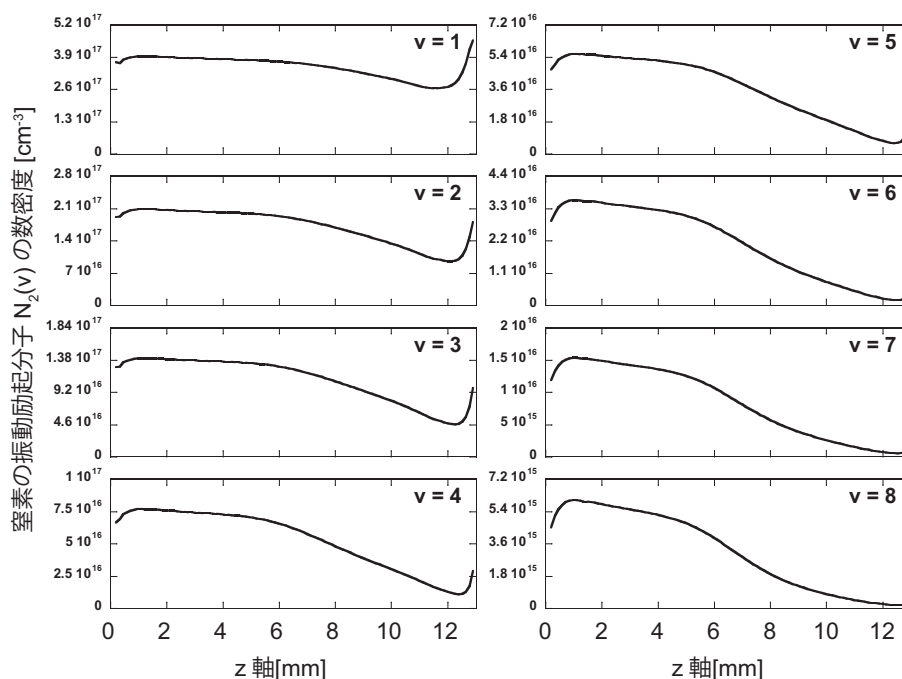


図 73 放電によって生成された $N_2(v)$ の軸方向分布。ガス組成 $O_2(2\%)/N_2$ 。(主著論文 [57] に掲載)

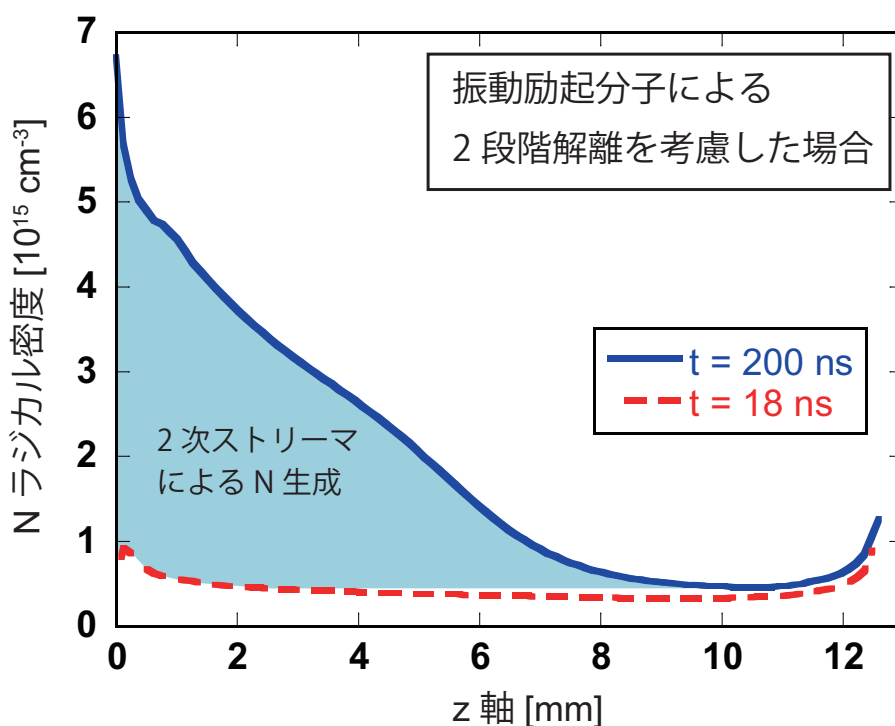


図 74 シミュレートした N ラジカルの軸方向分布。従来のモデルに加え、振動励起分子による 2 段階解離反応 (6.10), (6.11) を考慮した場合。ガス組成 $O_2(2\%)/N_2$ 。(著書 [27] に掲載)

6.4 OH ラジカル

OH ラジカルは酸化力が強く、様々な物質と反応するため、プラズマ技術において重要な役割を果たしていることが報告されている [154–156]。例えば OH ラジカルは揮発性有機化合物 (VOC's: Volatile organic compounds) や NO_x 、 SO_x の酸化、除去に効果的に作用し [157]、またオゾン (O_3) や過酸化水素 (H_2O_2) では除去できないような、ダイオキシンや農薬などにも作用し、分解することが出来る [158]。しかしながらその生成機構については未だ分かっていないことが多い。

加湿空気中において、OH ラジカルは主に以下の反応によって生成されると考えられている [159, 160]。



反応 (6.16)、(6.17) と、 $\text{O}({}^1\text{D})$ の生成反応の反応率を図 75 に示す。反応率は、大気圧の加湿空気中といった条件で計算された反応係数に、酸素と水の混合比をそれぞれかけたものである。図 75 の結果より、大気圧の加湿空気中においては、OH は反応 (6.18) によって生成されていると考えることが出来る。しかしながら、加湿窒素中においても加湿空気中とほぼ同量の OH が実験計測されていることから [132]、反応 (6.16) ~ (6.18) だけでは OH の生成過程を説明することは出来ない。そこで、加湿窒素中における OH の生成源として、以下の反応の存在が示唆されている [74, 156]。

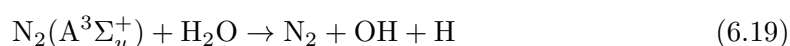


図 75 に $\text{N}_2(\text{A}^3\Sigma_u^+)$ の生成反応率も併せて示しているが、その反応率は $\text{O}({}^1\text{D})$ の反応率と比べて 1 桁以上小さい。また (6.19) の反応係数も、(6.18) の反応係数に比べて 4 桁小さく [74]、加湿窒素中で反応 (6.19) が (6.18) に代わる OH 生成源になるとは考えにくい。以上のように、OH の生成反応に関しては、実験計測結果を正確に再現できるような反応モデルが構築されていない。

また、OH の生成過程を再現するためには、加湿条件下での放電現象についての理解が必要である。水分子は大気圧の空気中にはたかだか数 % 程度しか含まれないものの、極性をもつ 3 原子分子といった特徴から、放電現象に様々な変化をもたらすことが知られている。まず、水分子は 3 つの振動モードをもつため、比熱が大きく、多くのエネルギーをため込むことが出来る。一方で、大気圧中における水分子の振動エネルギー緩和速度は速いため、非熱平衡場においてはガスを加熱する役割ももつ [108]。また、水分子由来の生成物 (例えば、H、 H_2O_2 等) の反応性も高いため、プラズマ中の化学反応は乾燥空気中とは大きく変化する。本

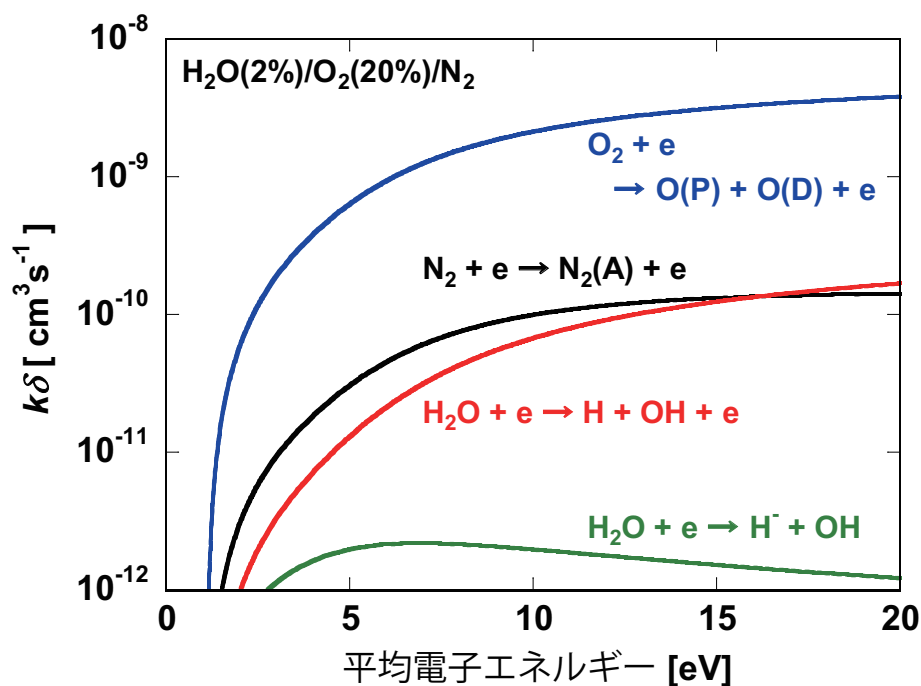


図 75 OH 生成に関する各反応の電界強度依存性。k は反応係数、 δ はガス中の窒素分子、酸素分子、水分子の比率。(著書 [27] に掲載)

稿では加湿空気中における化学反応として、54 の分子種における 163 個の化学反応を考慮した。反応モデルの詳細に関しては第 3 章に記してある。

図 76 には、 $t = 3 \mu\text{s}$ において、放電によって生成された OH の総量の、背景ガス湿度 (絶対湿度) 依存性を示している。赤丸は以前我々の研究室において測定された実験結果である [161]。実験はレーザー誘起蛍光法を用いて行い、実験条件としては、13mm ギャップの針対平板電極を用い、印加パルス電圧は 28 kV である。実験結果より、OH の生成量は、一定の H_2O 密度までは単調に増加していくが、 H_2O 密度がおよそ 1% 以降は飽和していることがわかる。この結果は OH の生成効率に関わる重要な知見であるのだが、実験だけではその理論的説明を与えられずにいた。そこで、ほぼ同条件で行われたシミュレーションを行い、OH 生成量の背景ガス依存性を調べた。その結果を同図の実線で示す。図 76 には、実際に得られたシミュレーション結果を 1.8 倍したものをプロットしてある。生成量で差異が生じた原因としては、ストリーマのブランチングの影響が考えられる。ブランチングによって生じたストリーマが基本的には全て同じ性質を有していると仮定すれば、シミュレーション結果と実験結果を、数倍程度の誤差を見込んで調整することは妥当な処理である。一方で湿度依存性に関してはほぼ正確に再現することに成功している。次からは湿度依存性を有することに対する詳細な理由について考察を行う。

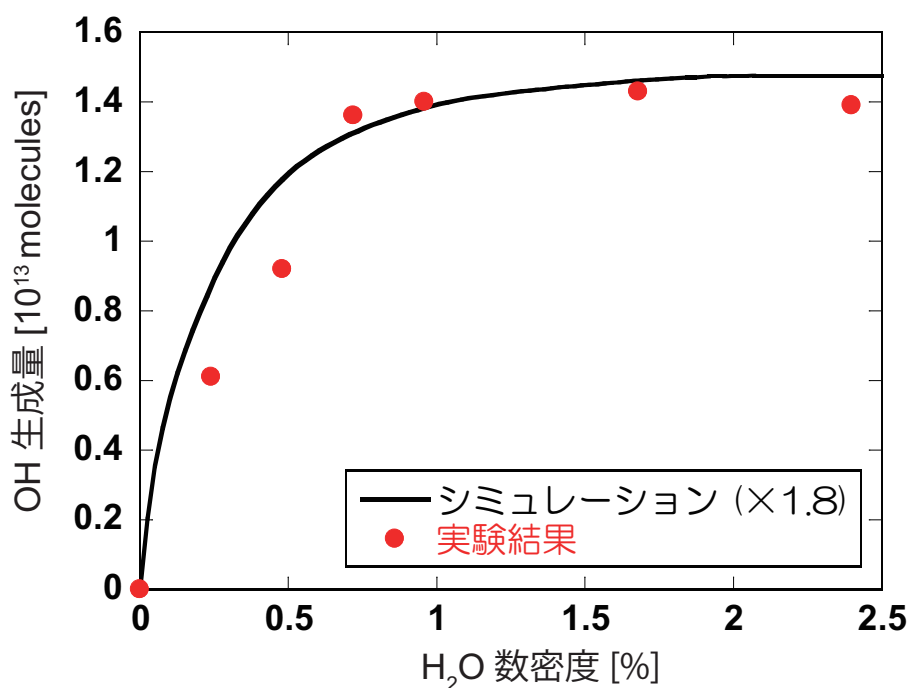


図 76 放電後 $3 \mu\text{s}$ における OH の総量。実験結果は本研究室で得られた実験結果 [161] による。(著書 [27] に掲載)

図 77 に、シミュレーションにより得られた、針下 $z = 3 \text{ mm}$ における OH 密度の時間変化について示す。 $z = 3 \text{ mm}$ というのは、図 78(a) の赤線で囲んだ部分であり、ちょうど 2 次ストリーマの中間地点にあたる。したがって、 $z = 3 \text{ mm}$ における OH 密度の時間変化を見ることにより、1 次ストリーマによる OH 生成と、2 次ストリーマによる OH 生成の両方の特性を知ることが出来る。図 77 より、OH は主に 2 次ストリーマによって多く生成されていることがわかる。このような傾向は実験結果においても既に確認されている [161, 162]。さらに、生成された OH は、その後 2 段階に分けて減少しているのがわかる。特に 2 段階目の減少は湿度依存性が強く、加湿するほど OH ラジカルの減少が加速していることがわかる。この結果より、図 76 において、加湿により OH の総生成量が飽和する原因は OH の生成速度が飽和したわけではなく、その後の減少速度が湿度によって加速されるためであることがわかる。

次に、OH の生成・消滅にどのような反応が関係しているかを調べる。図 79 に同じく $z = 3 \text{ mm}$ における OH の生成・消滅反応の反応速度について示す。反応速度が正のものは生成反応であることを示し、負のものは消滅反応であることを示す。図には特に重要な反応のみを抜き出して示した。図 79(a) より、OH の主な生成反応は $\text{O}(^1\text{D})$ と $\text{N}_2(\text{a}^1\Sigma_u^-)$ による H_2O の解離反応であることがわかる。一方で、電子衝突による H_2O の解離反応の寄与は小さいことがわかる。また、生成と同時に OH と $\text{O}(^3\text{P})$ の再結合反応により OH は急速

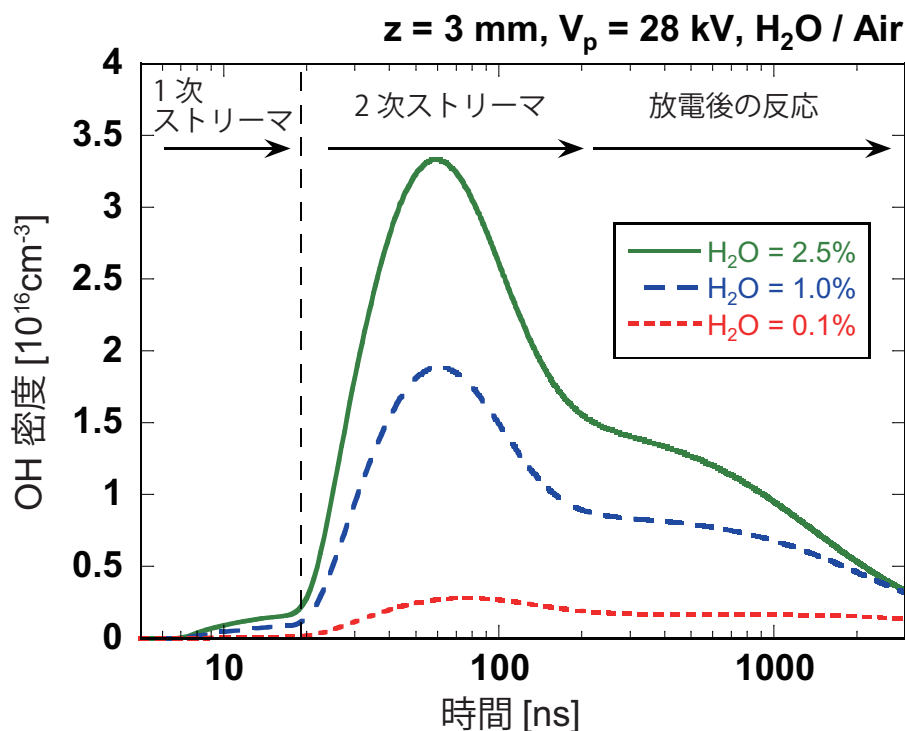


図 77 シミュレーションによる、針下 $z = 3 \text{ mm}$ における OH 密度の時間変化 [61]。印加電圧は 28 kV。(著書 [27] に掲載)

に消滅しており、これが図 77 でみられた 1 段階目の OH の急激な消滅の原因である。

理解を容易にするために、役割ごとに反応を 3 つのグループに分けた。グループ分けされた反応リストを表 11 に示す。また、それぞれの反応グループの反応速度の時間変化を図 79(b) に示す。1 つめのグループは“OH-production”であり、これは OH の生成に関する主要な反応である。2 つ目のグループ“OH-cycle”で、放電パルス中に負の生成速度を持っているものの、放電パルス終了後 ($t = 0.2 \mu\text{s}$ 程) にその速度を負から正へと大きく変化させている。すなわち、このグループ内の反応には OH の生成反応と消滅反応が含まれており、放電終了後の短いタイムスケールにおいてその生成速度を大きく変化させていることがわかる。その内訳について説明すると、 $\text{OH} + \text{N}(^4\text{S}) \rightarrow \text{NO} + \text{H}$ や $\text{OH} + \text{O}(^3\text{P}) \rightarrow \text{O}_2 + \text{H}$ といった反応により、OH が消滅すると同時に H が生成される。生成された H は即座に O_2 と反応し、 HO_2 を生成する。十分な量の HO_2 が生成されてくると、今度は H と HO_2 が効果的に反応を始め、 $\text{H} + \text{HO}_2 \rightarrow 2\text{OH}$ といった反応により再び OH が生成される。従って、“OH-cycle”では、H と HO_2 を介して OH の生成と消滅を繰り返していることになる。3 つ目のグループは“OH-recombination”である。これは OH ラジカルが水由来のラジカル (H や HO_2) と再結合反応を起こして消滅する過程である。図 79(b) より“OH-recombination”は OH の主要な消滅仮定となっていることがわかる。これが図

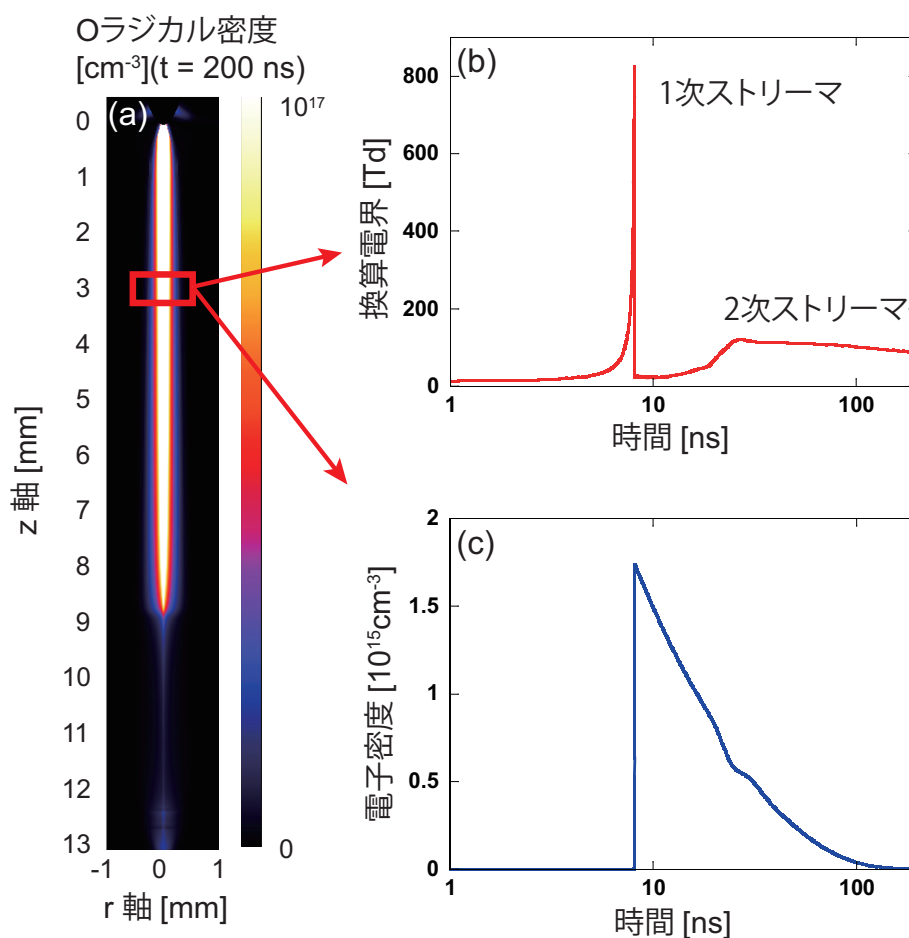


図 78 (a) $t = 200$ ns における O ラジカルの 2 次元分布。(b) $z = 3$ mm における換算電界の時間変化と、(c) 電子密度の時間変化。印加電圧 28 kV。ガス組成 H₂O(2%)/O₂/N₂。(主著論文 [61] に掲載)

77 でみられた 1 段階目の OH の急激な消滅の原因が OH と O(³P) の再結合反応、つまり “OH-cycle” にグループされた反応により生じていることを述べたが、この “OH-cycle” の消滅反応が負から正へと転じることにより、図 77 における 1 段階目の OH の急激な消滅が鈍化することになる。その後、“OH-cycle” の影響は時間の経過とともに徐々に小さくなっていくが、その間も “OH-recombination” による OH の再結合は進行しており、この “OH-cycle” と “OH-recombination” の相互作用によって図 77 における 2 段階目の OH の減少が生じていることになる。さらに “OH-recombination” は水由来のラジカルと OH ラジカルの再結合反応であることから、その反応の速度は放電空間中の湿度に大きく依存する。従って、図 76 や図 77 に示したように、OH ラジカルの反応が湿度依存性を持つことは “OH-recombination” の影響であることが言える。

表 11 OH ラジカルの生成・消滅に関する主反応

OH-production
$N_2(a) + H_2O \rightarrow N_2 + H + OH$
$O(^1D) + H_2O \rightarrow 2OH$
OH-cycle
$O(^3P) + HO_2 \rightarrow OH + O_2$
$OH + N(^4S) \rightarrow NO + H$
$OH + O(^3P) \rightarrow O_2 + H$
$H + HO_2 \rightarrow 2OH$
$H + O_2 + O_2 \rightarrow HO_2 + O_2$
$H + O_2 + N_2 \rightarrow HO_2 + N_2$
OH-recombination
$OH + OH + N_2 \rightarrow H_2O_2 + N_2$
$OH + OH + O_2 \rightarrow H_2O_2 + O_2$
$OH + OH + H_2O \rightarrow H_2O_2 + H_2O$
$OH + OH \rightarrow H_2O_2$
$OH + OH \rightarrow H_2O + O(^3P)$
$OH + H + N_2 \rightarrow H_2O + N_2$
$OH + H + H_2O \rightarrow 2H_2O$
$OH + HO_2 \rightarrow H_2O + O_2$

以上の議論をまとめると、OH の反応経路は図 80 のようになる。OH ラジカルは主に 2 次ストリーマ中で生成され、その主な生成反応は $O(^1D)$ と $N_2(a)$ による H_2O の解離である。生成された OH は、 $O(P)$ と反応して急速に減衰する。しかしながら、同時に生成される H や HO_2 を介して、新たに OH を生成するため、OH 密度はある一定の平衡状態に達する。その後、OH は、 H_2O 由来のラジカルによる再結合反応によって減衰し、最終的には H_2O や H_2O_2 へと変化する。 $N_2(a)$ による解離反応に関しては、その存在が間接的に確認されているに過ぎないが、このような窒素系の活性種が OH の生成に寄与していると仮定することにより、種々の実験結果を説明することが出来る。

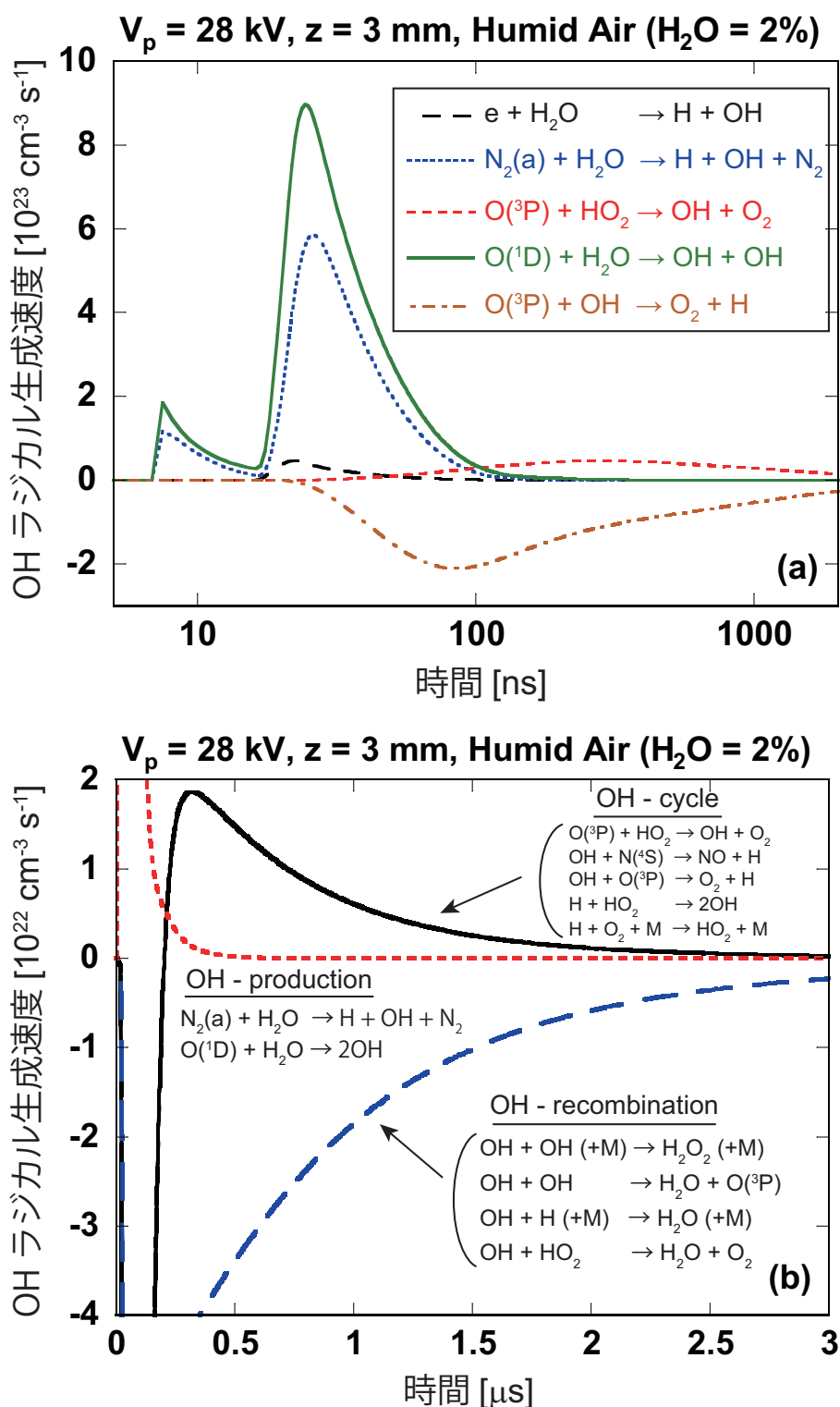


図 79 (a) $z = 3 \text{ mm}$ における各反応の反応速度の時間変化。(b) 各反応グループごとの反応速度の時間変化。ガス組成は $\text{H}_2\text{O}(2\%)/\text{O}_2/\text{N}_2$ 。(主著論文 [61] に掲載)

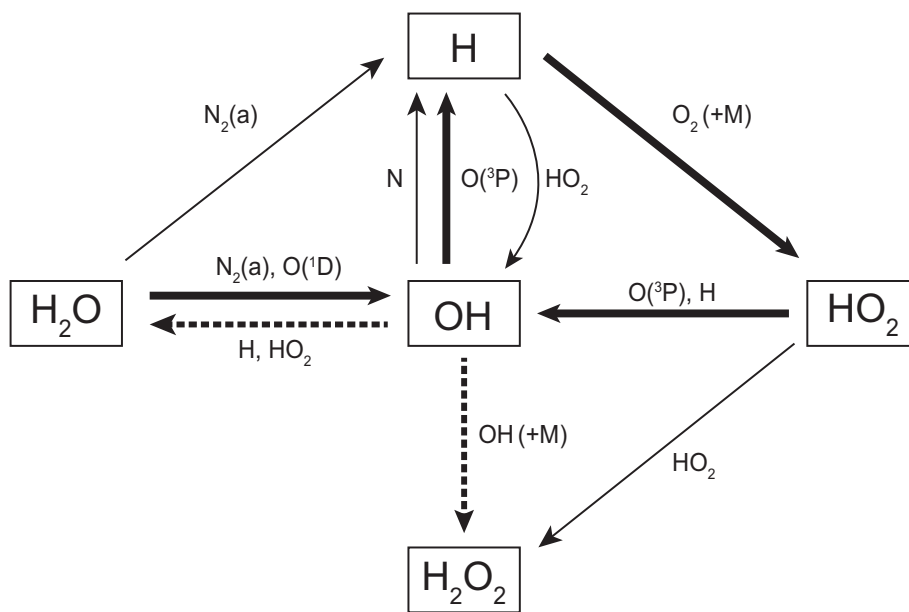


図 80 OH ラジカルの反応経路。(主著論文 [61] に掲載)

第7章 放電エネルギーの遷移過程について

7.1 放電エネルギーの遷移過程

放電によって生じるガス加熱現象はプラズマ応用技術のエネルギー効率を決める重要なファクターになり得る。大気圧非熱平衡プラズマは一般的には低温であると考えられているが [75,163]、大気圧下のパルスコロナ放電において、放電直後の陽極近傍では温度が 100 K 以上も上昇することが実験計測により明らかになっている [161,162]。この温度上昇は放電後の化学反応速度に直接的な影響を及ぼすことが知られており [28]、また、ガス加熱に起因するガスの不安定性がスパーク放電を導くとの報告もある [164-166]。したがって、放電中のガス加熱はプラズマ応用技術の実用化に向けて無視することが出来ない。

放電パルスによって放電空間に投入されたエネルギーは、電子を介して背景ガスの各内部エネルギーモードに蓄えられる。その後、蓄えられたエネルギーは徐々に熱平衡状態に向かってエネルギーを緩和していく。図 81 に放電によって生じるエネルギー遷移過程の時間変化を示す。大気圧下では放電エネルギーの大部分が分子の振動モードに蓄えられ、そのほかのエネルギーは分子の電子励起、回転、並進エネルギーモードに蓄えられることが知られている [28,167]。大気圧下では一般的に並進-並進緩和、回転-並進緩和の時定数が放電パルスよりも十分に短いために、これらのモード間は放電後即座に平衡状態に達すると考えられている [75,168]。電子励起エネルギーは主にクエンチング (電子励起種を含んだ化学反応) によりそのエネルギーを失い、その時定数は大気圧下の室温ではだいたい $1 \mu\text{s}$ 以下であることが知られている [59,68]。電子励起エネルギーが熱平衡状態に達した後、振動エネルギーが緩和を始める。このように、分子の内部エネルギーはそれぞれのモードによって異なるエネルギー緩和過程を有し、また分子毎によってもその性質が異なることが知られている。

異なる内部エネルギーモードからのエネルギー緩和は、図 81 に示したように段階的に温度を上昇させる [28]。図 81 に示した 2 段目の温度上昇は振動エネルギー緩和によるものであることが既に報告されている [28,62,108]。一方で、放電パルス中に生じる 1 段目の温度上昇についてはまだ分かっていないことが多い [72,166,169]。Popov [72,169] は 1 次元の軸対象モデルを用いて、放電パルス中の加熱現象についてのシミュレーションを行い、放電中の加熱は主に N_2 、 O_2 分子の解離、 N_2 の電子励起種のクエンチング、 $\text{O}(^1\text{D})$ のクエンチングによって生じることを示した。Aleksandrov *et al* [166] も同様のモデルを用いてシミュレーションを行い、実験結果と比較を行うことによってそのモデルの信頼性を高めた。Tholin *et al* [170] は、Popov と Aleksandrov が導き出した結果を用いて、2 次元のナノ秒スパーク放電のシミュレーションを行い、より現実に近いモデルで放電中のガス加熱現象を評価している。

空気中の湿度が放電中のガス加熱に与える影響についても研究が行われている。 H_2O 分

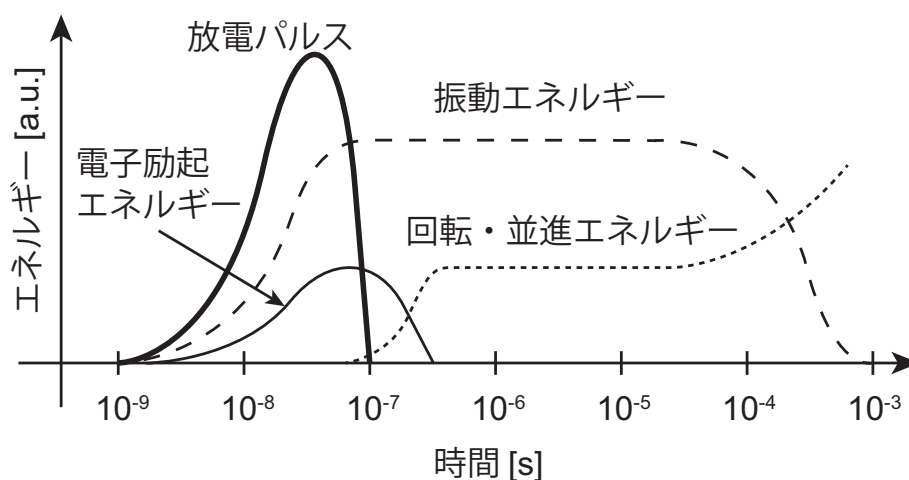


図 81 放電エネルギーの遷移過程

子を用いたイオン-分子反応によるガス加熱現象のモデリングが行われており、その影響がほとんどないという結果から、湿度は放電中のガス加熱はその影響は小さいと予測されている [72]。しかしながら以前我々の研究室で行った OH、NO 分子の回転温度計測結果では、放電直後で乾燥空気下に比べて加湿空気下の温度は 100 K 以上も高いという結果を得ている [161, 162]。この実験結果についての理論的説明はまだ行われていない。

本章では、放電中に起きるガス加熱現象に焦点を当て、そのメカニズムについて調査した結果を報告する [61]。

7.2 シミュレーションモデルについて

本稿では分子の並進モードと回転モードは平衡に達していると仮定する。よって、電子との衝突やクエンチングなどの反応によって発生した熱は、並進と回転の各モードに均等に分配されるとする。図 82 に、放電時に、電子から各分子モードに蓄えられるエネルギーの、換算電界依存性を示す。縦軸は、各分子状態を生成する電子衝突反応の反応係数に、その分子状態を生成するのに必要なエネルギーと、背景ガスの混合比をかけたものである。電子衝突反応の反応係数は Bolsig+ を用いて計算した。1 次ストリーマの電界が 800 Td、2 次ストリーマの電界が 110 Td 程であると考え、放電エネルギーは、1 次ストリーマでは $N(^2D)$ や $N(^4S)$ 、 N_2^+ の生成に使われており、2 次ストリーマでは $N_2(v)$ 、 $O(^1D)$ 、 $O(^3P)$ 、 N_2 の各励起状態を生成するのに使われていることがわかる。よって放電エネルギーの遷移過程を知るためには、これらの粒子の反応過程を解析すればよい。このような考えのもと、本稿では放電中のガス加熱過程として、Popov [72] のモデルを用いる。Popov のモデルでは、原子や分子の各エネルギー準位に蓄えられる内部エネルギーを計算し、そのエネルギー緩和過程

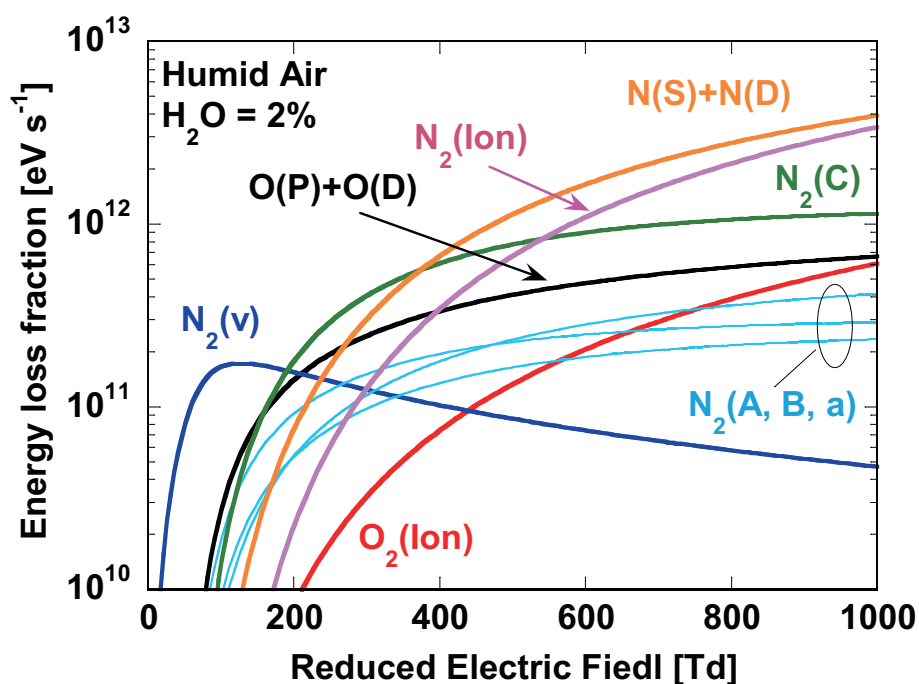


図 82 放電エネルギーが分子の励起、イオン化、解離の各過程に使われる割合の換算電界依存性。ガス構成は $\text{H}_2\text{O}(2\%)/\text{Air}$ 。

においてガス温度が上昇する過程をモデリングしている。Popov らのモデルで考慮されていない電子励起種のクエンチング過程に関しては、電子励起種の励起エネルギーと、反応生成物の標準生成エネルギーから算出した。また、その他の基底状態の中性粒子同士の化学反応に関しては、各分子の標準生成エネルギーから、反応熱を算出している。さらに、反応生成物に二原子分子、三原子分子が含まれる場合は、反応熱の 70% が熱として並進・回転モードに遷移すると仮定し、残りの 30% はその分子の振動モードに蓄えられると仮定した。本シミュレーションで考慮した化学反応については、文献 [61] に記載されてあるため、反応式やその反応係数の詳細については本稿では省略する。

本シミュレーションでは振動励起分子の緩和現象を state-to-state モデルを用いてシミュレートしている [108]。考慮した振動準位 v は、 $\text{O}_2(v)$ 、 $\text{N}_2(v)$ に関しては $v = 8$ まで、 H_2O に関しては、各振動モードの準位 $v = 1$ のみ考慮している。反応係数の算出方法や、振動緩和現象の詳細に関しては文献 [108] に詳しく書かれてある。

また、イオン-分子反応によるガス加熱は、図 82 より、高電界領域において大きな影響があることが考えられる。実際、 $E/N > 400$ Td の高電界領域においてはその影響が顕著であることが報告されている [72]。しかしながら本稿で扱うストリーマ放電では、 $E/N > 400$ Td となるような高電界は 1 次ストリーマの極先端でしか発生せず、ラジカルの生成はその大部分が $E/N \approx 110$ Td の 2 次ストリーマで行われていることが報告されている [57]。従っ

て、本稿で扱うストリーマ放電においては、イオン-分子反応によるガス加熱の影響は十分に小さいと考え、無視することにする。

7.3 放電中のガス加熱について

7.3.1 放電進展に与える影響

図 83(a) に印加電圧の時間変化、図 83(b) に換算電界 E/N のストリーク図、図 83(c) に電子密度 n_e のストリーク図、図 83(d) にガス密度 N を規格化したもの N/N_0 のストリーク図を示す。ストリーク図は、それぞれのパラメータの対称軸上における値をプロットしている。図 83(a),(b),(c) より、 $V = 5$ kV 付近から 1 次ストリーマが進展を開始し、 $t = 20$ ns 程で 1 次ストリーマが平板陰極に到達、それと同時に 2 次ストリーマが進展を開始しているのがわかる。図 83(c) より、1 次ストリーマ到達直後に陰極付近で電子密度が高くなっているが、これは陰極降下領域の影響で陰極近傍の電界が強まったためである。電子密度の減衰過程は、ストリーマチャンネル中は解離再結合反応 $N_2^+ + e \rightarrow 2N(S)$ 、3 体付着反応 $O_2 + O_2 + e \rightarrow O_2 + O_2^-$ である。2 次ストリーマ中の電子密度の減衰は主に付着解離反応 $O_2 + e \rightarrow O^- + O(P)$ である。針電極近傍 ($z = 0$ mm) は常に電界が強く、それに応じて電子密度が上がり、さらにガス温度も上昇してガス密度の減少が生じている。これらが正のフィードバックとして高電界領域、高電子密度領域、低ガス密度領域が針電極先端から平板電極側に向かって広がっているが、 $t = 150$ ns 程において、電界と電子密度の上昇は止まっているのがわかる。これは印加電圧の減少によるものと考えられる。一方でガス密度は減少領域を広げ続けている。ガス密度が減少する原因については後半の章で説明する。

E/N の N を一定とした場合のストリーク図を図 84 に示す [130]。図 83 と図 84 を比べると、2 次ストリーマの長さ、電界の強度が異なっており、また、2 次ストリーマ中の電子密度と、その減衰速度が異なっている。このように、 E/N の N はパルス後半の 2 次ストリーマ中の現象と大きな関係があることがわかる。放電によって生成されるラジカルは、主に 2 次ストリーマ中で出来ていることが分かっているため [61]、この影響を考慮するかどうかはラジカルのシミュレーションに大きな影響を与えることになる。Kacem *et al* [171] は大気圧下の大気圧下の針対平板電極を用いた DC ストリーマ放電をシミュレートし、放電中のガス加熱とそれによるガス流の発生を再現した。彼らのシミュレーションでは放電中にガスは加熱されるものの、ガス密度 N は一定と仮定しており、その理由としてガス分子の慣性時定数はおよそ 100 ns であり、ストリーマ放電の時定数より短いためとしている。Tholin *et al* [170] も同様の理由から E/N の N は一定と仮定しており、例え影響があったとしても、それが電子輸送係数や反応係数に与える影響は無視できるほど小さいとしている。しかしながら、彼らは図 83 に見られるような針直下の極端な高圧・高温条件を考慮していないため、彼らの仮定が妥当かどうかは依然疑問の余地がある。したがって今回のシミュレーションによって、放電パルス中の N が E/N に与える影響について明確な結論を与えることは出来な

い。この問題は実験によってその妥当性を確認されるべきである。

7.3.2 ガス温度のシミュレーション結果と実験結果との比較

図 85 に放電後 200 ns におけるガス温度の 2 次元分布を示す。ガス構成は (a) $\text{H}_2\text{O}(2\%)/\text{Air}$ 、(b) $\text{H}_2\text{O}(0.1\%)/\text{Air}$ である。針電極直下のガス温度は 2000 K に達しており、この時点においては (a) と (b) にそれほど大きな違いは見られない。図 86 に放電後 3 μs におけるガス温度の 2 次元分布を示す。ガス構成は (a) $\text{H}_2\text{O}(2\%)/\text{Air}$ 、(b) $\text{H}_2\text{O}(0.1\%)/\text{Air}$ である。図 85 と図 86 を比べると、時間の経過によって針近傍の高温領域は広がり、衝撃波が球状に伝搬をしているのがわかる。針直下の温度が図 85 では 2000 K だったのに対して、図 86 では 1200 K まで下がっているが、これは針直下に蓄えられた熱エネルギーが衝撃波の発生とともに急速に外部に伝搬しているためである。同様の現象が文献 [171] でも確認されている。図 86 の (a) と (b) を比べると、空気が加湿されることによる針近傍の高温領域が広がり、また、ガス温度の最大値も上昇していることがわかる。この原因については次節 7.4 で詳しく述べる。

シミュレーションの妥当性を確認するために、実験結果との比較を行う。ガス温度の計測に関しては直接分子の並進温度の計測を行うことが困難であるため、代わりに分子の回転温度を計測し、それが並進温度と等しいと仮定することが一般的である。したがって、ここでは我々の研究室で以前計測した NO と OH の回転温度の計測結果 [161, 162] と、シミュレーション結果を比較する。従って、OH と NO の回転温度を模擬するために、シミュレーションで得たガス温度に OH と NO の各ガス密度分布で重みづけをした。その結果を図 87 に示す。実験計測 [161] に合わせて、針から z mm 離れた場所に計算体積 ($\pi r^2 \times dz = \pi \times 7^2 \times 1 \text{ mm}^3$) を設定し、その体積内での平均温度を算出した。図 87(a)、(b) から、放電後 3 μs における針電極直下の温度は湿度とともに上昇していることがわかる。図 87(a) の赤丸は OH の回転温度の計測結果を表している。計測条件は 28 kV のパルス電圧、ガス構成は $\text{H}_2\text{O}(2.3\%)/\text{Air}$ 、放電後 20 μs である [161]。シミュレーション条件と実験条件に若干の相違は見られるものの、針電極近傍で高温になり、平板付近では平らな分布になることは定性的に再現できているといえる。

図 88 は放電直後、針電極直下におけるガス温度の湿度依存性を示している。先行研究で得られた実験計測結果も併せて示す [161, 172]。実験結果とシミュレーション結果は同様の傾向を示しており、ガス温度は湿度にしたがって上昇しているのがわかる。また実験結果では、NO 回転温度は OH 回転温度より高く計測されていることがわかる。シミュレーションでもガス構成が $\text{H}_2\text{O}(2.0\%)/\text{Air}$ の場合は、NO に重みづけされた温度は、OH に重みづけされた温度よりも 50 K 程高く算出されていることがわかる。これは、放電によって生成される OH と NO の径方向分布が異なるためである。図 89(a) と (b) に、放電後 200 ns における NO と OH の 2 次元分布を示す。また図 89(c) は $z = 0.5 \sim 1.5 \text{ mm}$ における NO、OH、ガス温度の径方向分布を示している。図 89(c) における NO と OH の径方向分布

は、それぞれ軸上の値で規格化されてある。OHの径方向分布はNOの径方向分布よりも広がっていることがわかる。これは、OHとNOの生成過程が異なるためである。OHは主に $O(^1D)$ と $N_2(a'^1\Sigma_u^-)$ による H_2O の解離によって生成されることが知られている [61]。一方でNOは、 $N(^4S, ^2D)$ と O_2 の反応によって主に生成される [173, 174]。 $N(^4S, ^2D)$ の生成に必要なエネルギーは、 $O(^1D)$ や $N_2(a'^1\Sigma_u^-)$ の生成に必要なエネルギーよりも大きいために、NOの生成にはOHの生成よりも高い電界が必要となる。従って、NOの径方向分布は電界の高い放電チャンネルの中心軸上でピーク値を取り、その半値幅はOHのものよりも狭くなる。一方でOHの径方向分布では中心軸上でピーク値を取っていないが、これは生成されたOHが $OH + O(^3P)$ や $OH + OH + M$ といった反応によって急速に失われているためである [61]。図90(a)と(b)に、放電後 $3\ \mu s$ におけるNOとOHの2次元分布を示す。また図90(c)は $z = 0.5 \sim 1.5\ \text{mm}$ におけるNO、OH、ガス温度の径方向分布を示している。図90(c)におけるNOとOHの径方向分布は、それぞれ軸上の値で規格化されてある。図89に比べて、図90では衝撃波の伝搬に従って高温領域が径方向に広がっていることがわかる。OHとNOの径方向分布も、生成後の反応により変化しており、放電後 $3\ \mu s$ においてもOHとNOで異なる径方向分布を持つことがわかる。NOの径方向分布はOHの径方向分布より狭いため、NOの回転温度計測では、OHの回転温度計測よりも、より放電チャンネルの中心部分の温度を計測していることになる。したがって、NOの回転温度はOHの回転温度よりも高めに計測される傾向があるといった結果になる。

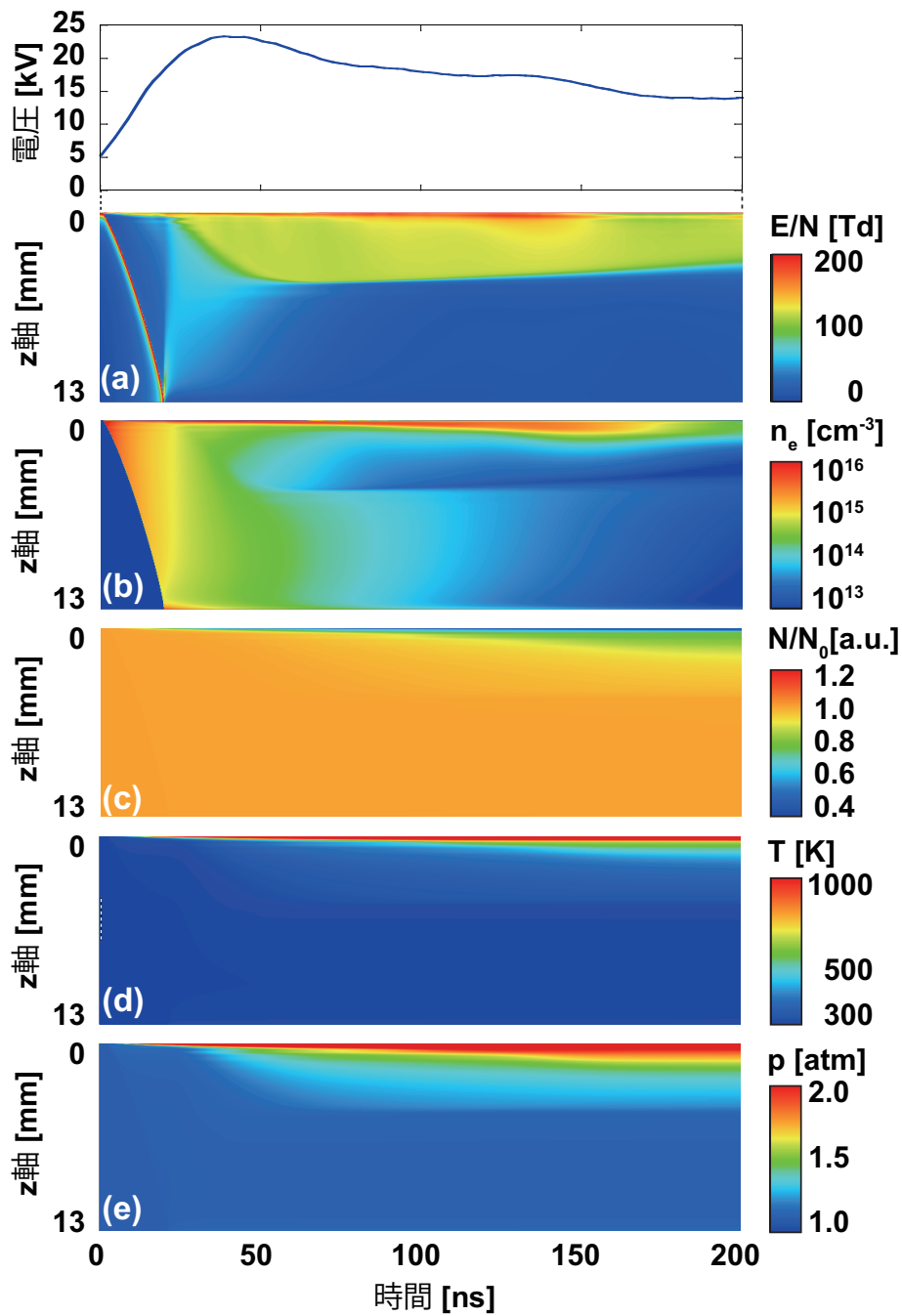


図 83 $\text{H}_2\text{O}(2\%)/\text{Air}$ における (a) 換算電界, E/N , (b) 電子密度, n_e , (c) 規格化したガス密度, N/N_0 , (d) ガス温度, T , (e) ガス圧力, p 。

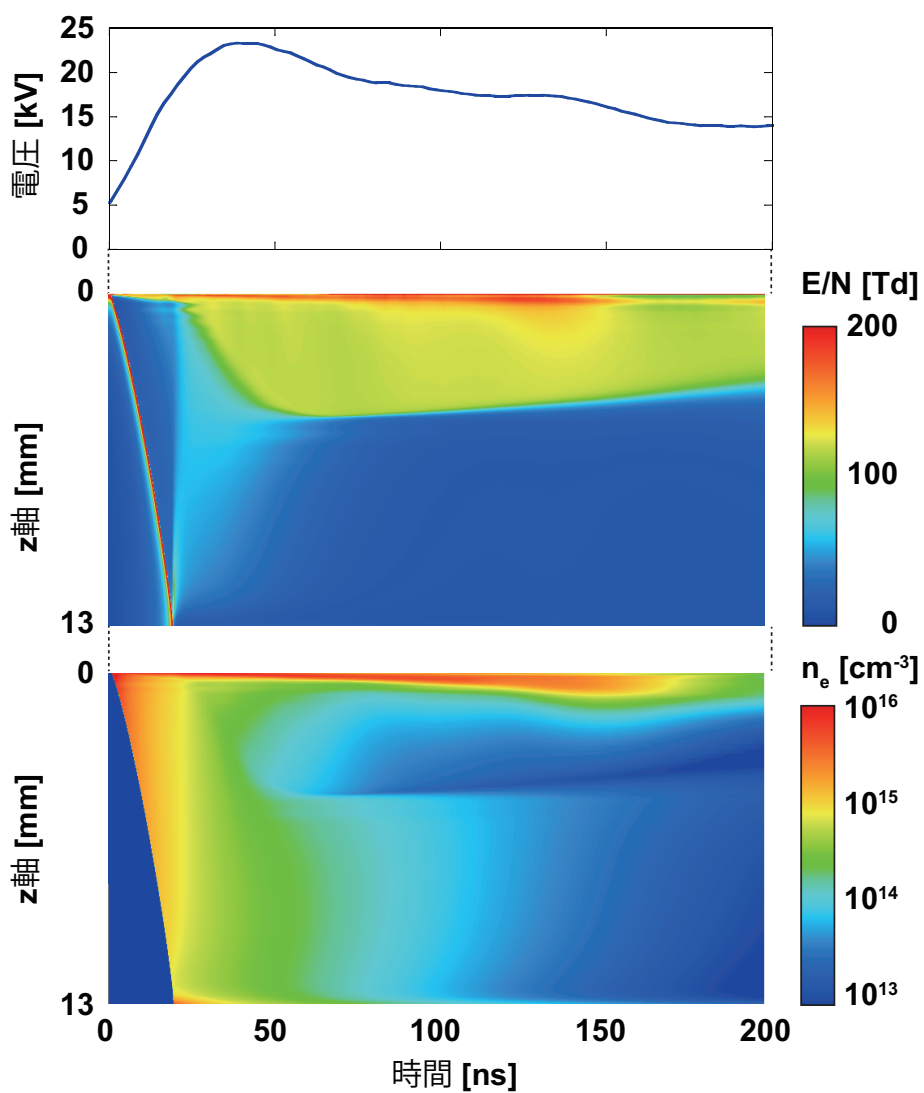


図 84 $\text{H}_2\text{O}(2\%)/\text{Air}$ における (a) 換算電界, E/N 、(b) 電子密度, n_e , のストリーク図。ここでは E/N の N は一定と仮定されている [57]。

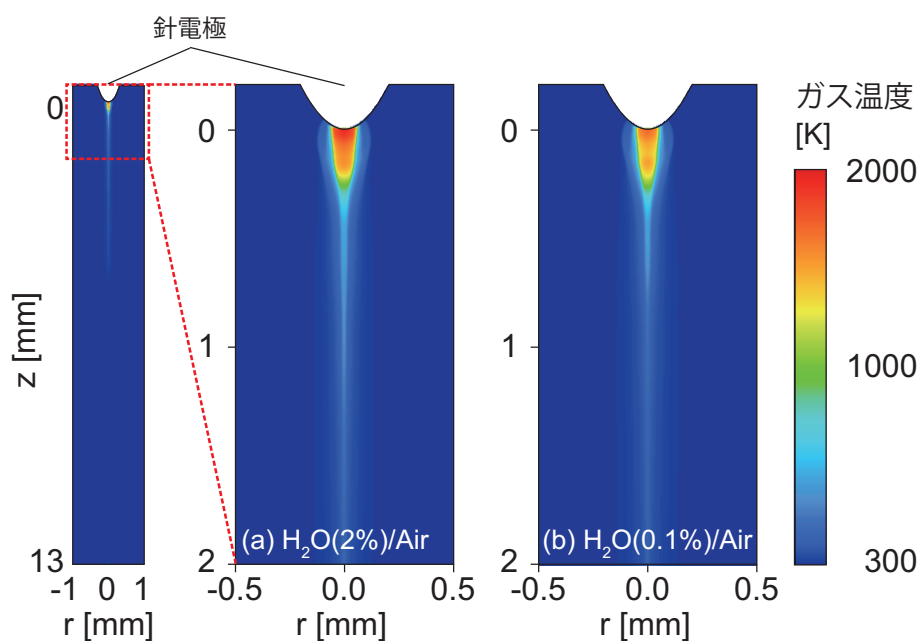


図 85 放電後 200 ns におけるガス温度の 2 次元分布。ガス構成は (a) $\text{H}_2\text{O}(2\%)/\text{Air}$ 、(b) $\text{H}_2\text{O}(0.1\%)/\text{Air}$ 。

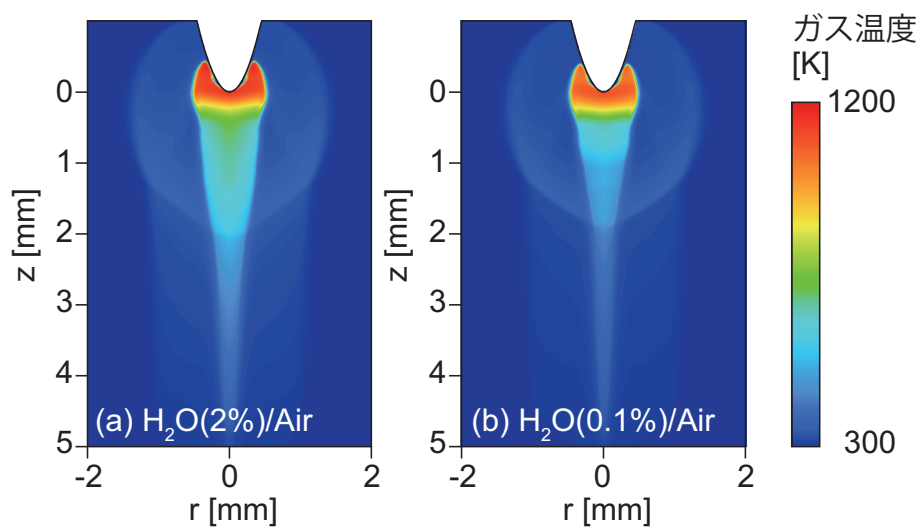


図 86 放電後 3 μs におけるガス温度の 2 次元分布。ガス構成は (a) $\text{H}_2\text{O}(2\%)/\text{Air}$ 、(b) $\text{H}_2\text{O}(0.1\%)/\text{Air}$ 。

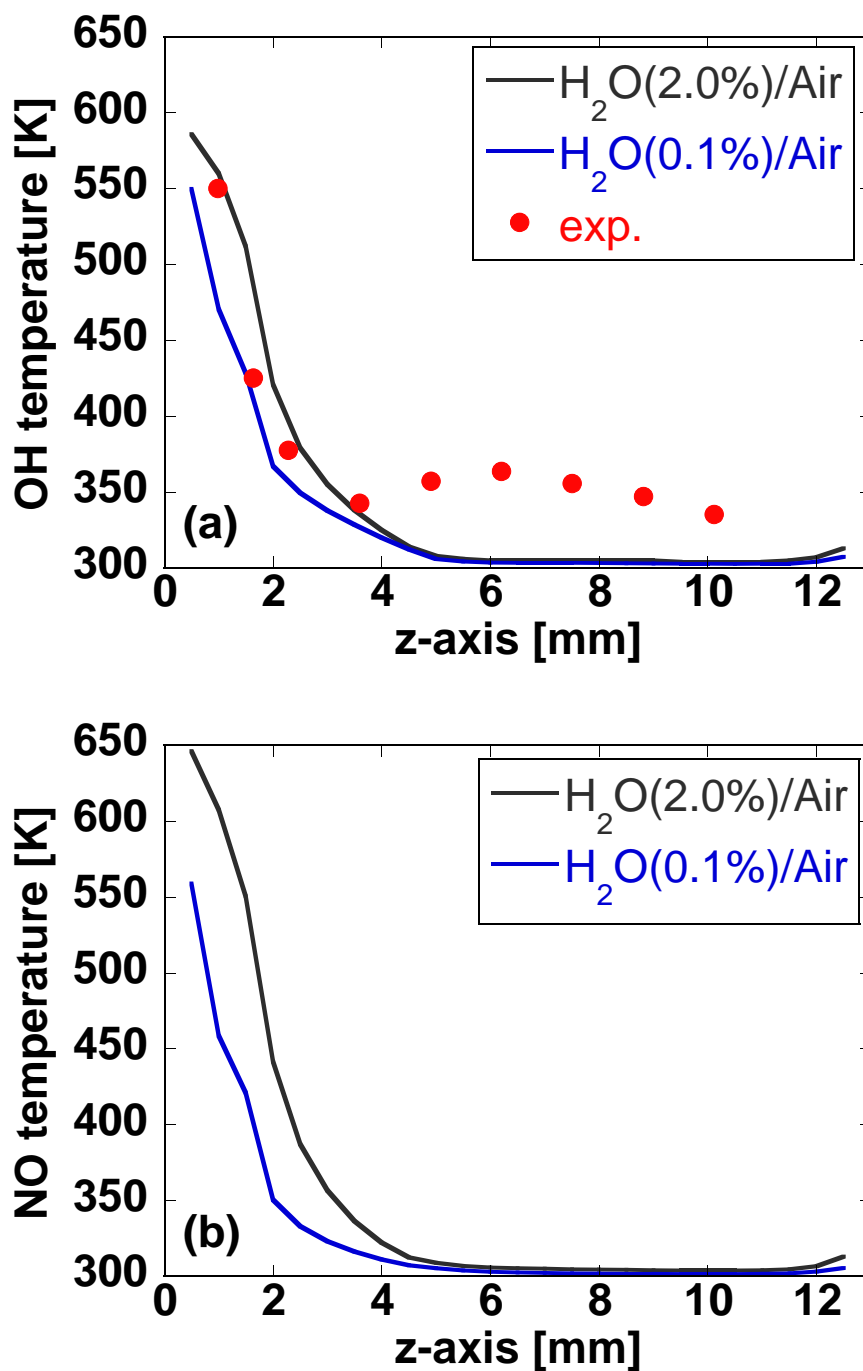


図 87 放電後 $3 \mu\text{s}$ における、(a) OH の密度分布に重みづけされたガス温度の軸方向分布、(b) NO の密度分布に重みづけされたガス温度の軸方向分布。(a) の赤丸は先行研究による実験計測結果である [161]。

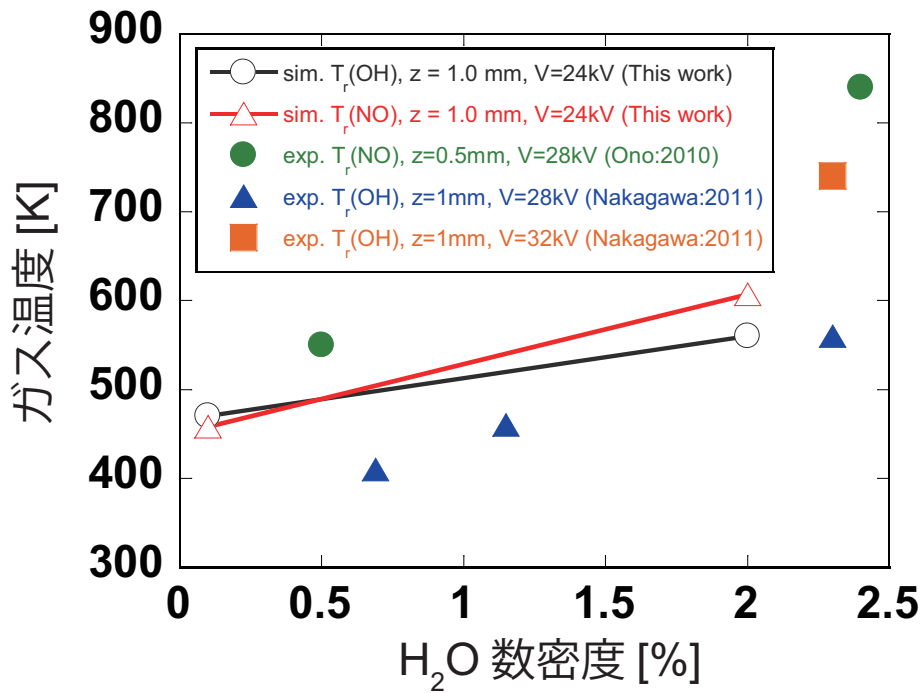


図 88 放電後 3 μs における NO、OH 温度の湿度依存性。それぞれ実験結果 [161, 172] を併せて示す。

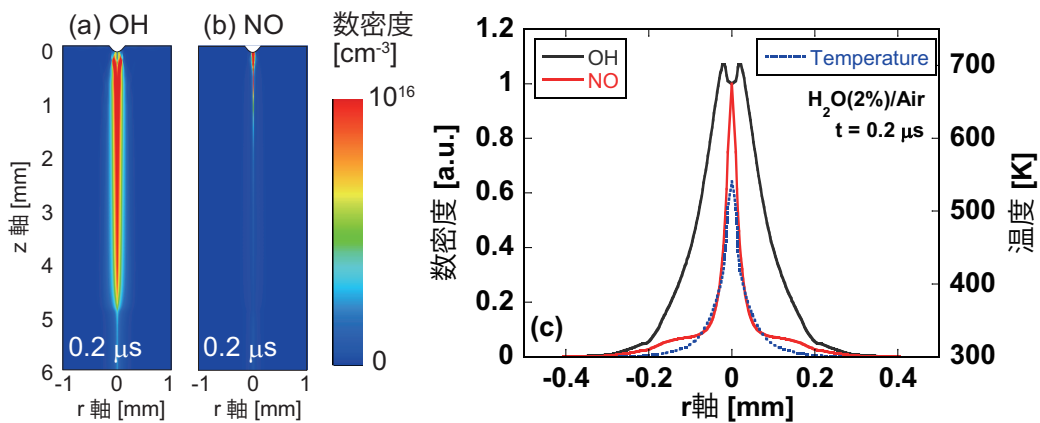


図 89 放電後 200 ns における (a) OH と (b) NO の密度分布。(c) は同時刻における NO、OH、ガス温度の径方向分布。径方向分布は $z = 0.5 \sim 1.5$ mm の領域で平均をとっている。ガス構成は H₂O(2%)/Air。

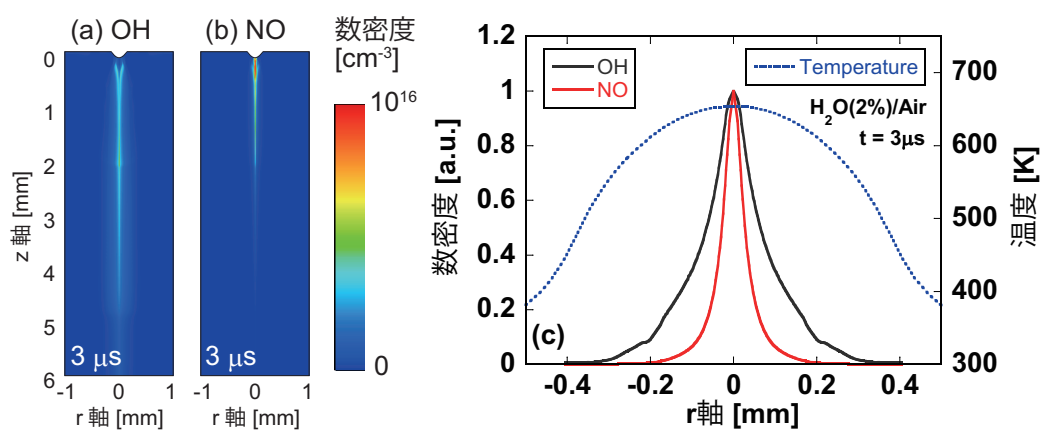


図 90 放電後 $3 \mu\text{s}$ における (a) OH と (b) NO の密度分布。(c) は同時刻における NO、OH、ガス温度の径方向分布。径方向分布は $z = 0.5 \sim 1.5 \text{ mm}$ の領域で平均をとっている。ガス構成は $\text{H}_2\text{O}(2\%)/\text{Air}$ 。

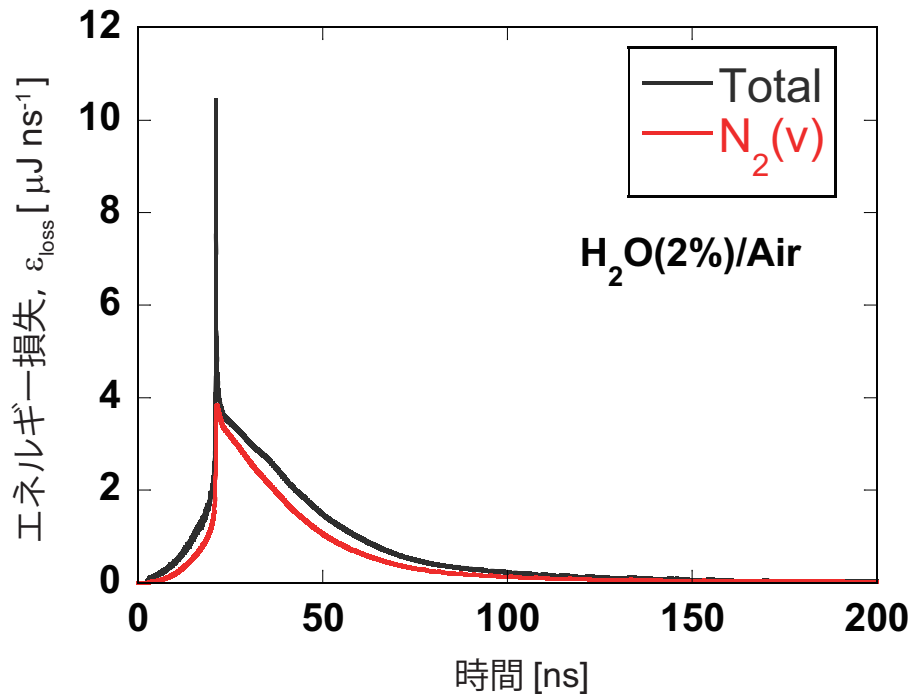


図 91 電子衝突反応による電子のエネルギー損失の時間変化。ガス組成は $\text{H}_2\text{O}(2\%)/\text{Air}$ 。

7.4 放電中のガス加熱機構

7.4.1 電子-分子間のエネルギー遷移

図 91 は電子衝突反応による電子のエネルギー損失量 $\mathcal{E}_{\text{loss}}$ の時間変化である。 $\mathcal{E}_{\text{loss}}$ は次の式により計算されている。

$$\mathcal{E}_{\text{loss}} = \sum_k \left(\epsilon_k \int_V [\text{M}][\text{n}_e] f_k dV \right), \quad (7.1)$$

ここで、 ϵ_k は k 番目の反応の閾エネルギー、 $[\text{M}]$ は N_2 、 O_2 、 H_2O の数密度、 $[\text{n}_e]$ は電子の数密度、 f_k は k 番目の反応の反応速度係数、 dV は計算体積である。 $\text{N}_2(v)$ の生成に使われる電子のエネルギー損失量を図 91 に併せて示す。図 91 より、大部分のエネルギーが $\text{N}_2(v)$ の生成に使われていることがわかる。電子のエネルギー損失の総量は、 $\text{H}_2\text{O}(0.1\%)/\text{Air}$ で $147.5 \mu\text{J}$ 、 $\text{H}_2\text{O}(2\%)/\text{Air}$ で $130.4 \mu\text{J}$ であった。図 92 は、電子のエネルギー損失の総量に対する、反応ごとのエネルギー損失の内訳である。70% 以上のエネルギーが $\text{N}_2(v)$ の生成に使われていることがわかる。残りのエネルギーは N_2 の電子励起種と、 O_2 、 N_2 の解離に使われている。そして、 $\text{H}_2\text{O}(2\%)/\text{Air}$ では、およそ 3% のエネルギーが水分子の振動励起状態 $\text{H}_2\text{O}(v_1, v_2, v_3)$ を生成するのに使われていることがわかる。

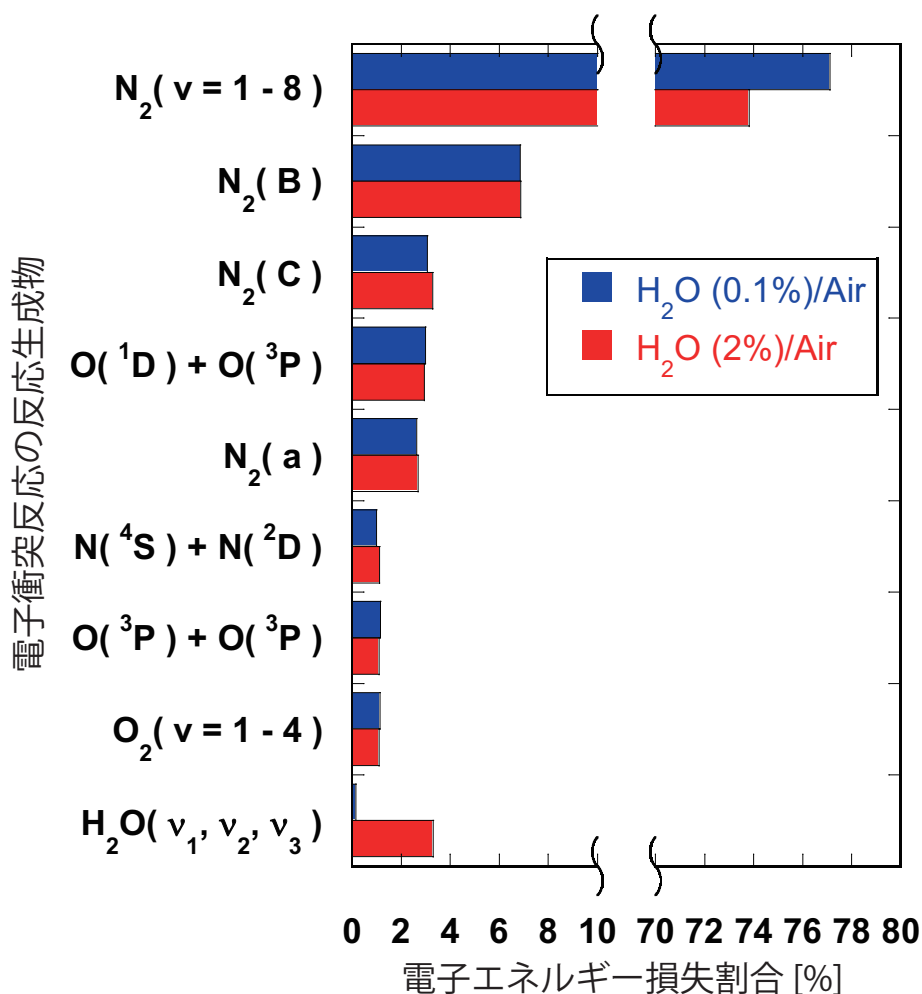


図 92 電子のエネルギー損失の総量に対する、反応ごとのエネルギー損失の内訳

7.4.2 電子励起種のエネルギー緩和過程

ここでは放電生成物のエネルギー緩和によって生じるガス加熱について考察する。図 93 は放電後 3 μs までにおいて、各反応から放出された反応熱を示している。図 93 中の反応番号は表 12 の反応番号と対応させてある。図 93 より、放電中のガス加熱は主に O(¹D) と N₂(B, C) のクエンチング、電子衝突による O₂ の解離によって生じることがわかる。Popov [72] は、R1, R2, R3, R4, R6 の反応は $E/N < 200$ Td において主要なガス加熱過程となることを理論的に示している。一方で、電子衝突による N₂ の解離 (R12) は、Popov の論文では $E/N > 400$ Td において主要なガス加熱過程となり得るとされているが、今回のシミュレーションにおいてはその影響は小さいことがわかる。これらの結果から、ストリーマ放電におけるガス加熱は、主に E/N が 110~120 Td である 2 次ストリーマで生じている

表 12 放電中のガス加熱に主要な役割を果たす反応

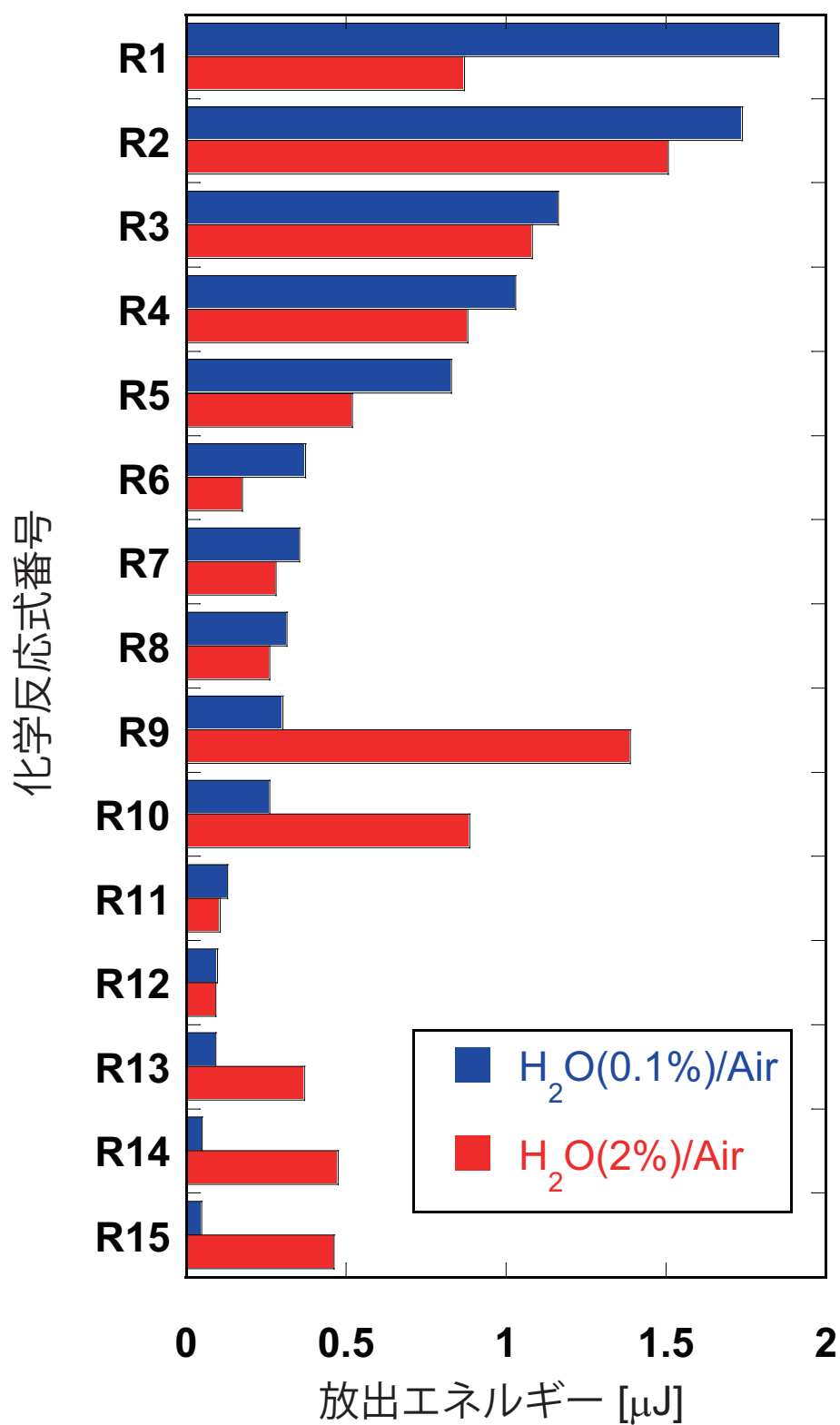
Reaction	
R1	$O(^1D) + M \rightarrow O(^3P) + M, \quad M = O_2(v), N_2(v)$
R2	$N_2(B) + O_2 \rightarrow N_2(v) + O(^3P) + O(^3P)$
R3	$N_2(C) + O_2 \rightarrow N_2(v) + O(^3P) + O(^3P)$
R4	$O_2 + e^- \rightarrow O_2(B^3\Sigma_u^-) + e^- \rightarrow O(^1D) + O(^3P) + e^-$
R5	$O(^3P) + O_2 + M \rightarrow O_3 + M, \quad M = O_2(v), N_2(v)$
R6	$N_2(a) + O_2 \rightarrow N_2(v) + O(^3P) + O(^1D)$
R7	$O(^3P) + NO + N_2 \rightarrow NO_2 + N_2(v)$
R8	$O_2 + e^- \rightarrow O(^1P) + O(^3P) + e^-$
R9	$H + O_2 + M \rightarrow HO_2 + M, \quad M = O_2(v), N_2(v)$
R10	$O(^3P) + HO_2 \rightarrow OH + O_2(v)$
R11	$N(^2D) + O_2 \rightarrow NO + O(^1D)$
R12	$N_2 + e^- \rightarrow N(^4S) + N(^2D) + e^-$
R13	$OH + O(^3P) \rightarrow O_2(v) + H$
R14	$O(^1D) + H_2O \rightarrow OH + OH$
R15	$N_2(a) + H_2O \rightarrow N_2(v) + OH + H$

ことがわかる。また、反応 R9、R10、R13、R14、R15 は、H や HO_2 といった水分子に関する活性種を含んだ反応であり、これらは OH ラジカルの生成に寄与しているといわれる反応である [61]。この結果から、加湿空気中では OH ラジカルの生成過程においてもガス加熱が生じることが分かる。 $H_2O(0.1\%)/Air$ において、 $O(^1D)$ のクエンチング反応 (R1) による反応熱が、 $H_2O(2\%)/Air$ の時に比べて目立って大きいことがわかる。これは、 $H_2O(2\%)/Air$ では $O(^1D)$ のクエンチングが R14 によっても生じるためである。この $O(^1D)$ のクエンチング反応は、加湿空気条件での $O(^3P)$ の減少と引き換えに、OH を生成している。

図 94 は放電によって生成された各分子種の個数に、対応する標準生成エンタルピーをかけたものの時間変化を示している。図 94(a) より、 $N_2(v)$ は $t = 3 \mu s$ までの時間においては湿度に関わらずほとんどそのエネルギーを緩和していないことがわかる。また $O(^3P)$ は比較的大きなエネルギーを有しているが、これは放電によって生成された電子励起種のエネルギーが反応 R1、R2、R3、R4、R6 といった過程を通して $O(^3P)$ にエネルギー遷移しているためである。また、 $H_2O(0.1\%)/Air$ 中では $N_2(v)$ に蓄えられたエネルギーの一部が、 $H_2O(2\%)/Air$ 中では $H_2O(\nu_1, \nu_2, \nu_3)$ に蓄えられていることがわかる。 $O(^3P)$ が持つエネルギーは、 $H_2O(2\%)/Air$ では $H_2O(0.1\%)/Air$ に比べて小さいが、これは $O(^3P)$ による OH の生成反応 (R10) と、 $O(^1D)$ のクエンチング反応 (R14) によるものである。図

94(b) は、 $O_2(v)$ 、 $H_2O(\nu_1, \nu_2, \nu_3)$ と N_2 の電子励起種のもつエネルギーの時間変化を示している。図 94(b) は N_2 の電子励起モードに蓄えられたエネルギーのほとんどが放電パルス中に緩和していることがわかる。また湿度は N_2 の電子励起種や $O_2(v)$ のエネルギー緩和にはほとんど影響を及ぼしていない。一方で $H_2O(\nu_1, \nu_2, \nu_3)$ に蓄えられたエネルギーは放電パルスの終了後比較的早い時間でエネルギー緩和をしているのがわかる。これは H_2O の急速な V-T 反応によるものである。図 95 に振動エネルギー緩和現象の時定数とそのエネルギー遷移図を示す。時定数は、ガス組成 $H_2O(2\%)/Air$ 、ガス温度 $T = 300\text{ K}$ で計算している。 H_2O-H_2O の急速な V-T 反応は、放電直後のガス加熱に寄与していることがわかる。一方で $N_2(v)$ と $O_2(v)$ の振動エネルギー緩和は、放電後 $3\ \mu\text{s}$ までには、湿度に関わらずほとんど進行しないことがわかる。しかしながら、 $N_2(v)$ は放電エネルギーの大部分を蓄えているので、 O_2-H_2O と N_2-H_2O の急速な V-V 反応が、 $3\ \mu\text{s}$ 後のガス加熱や、衝撃波の伝搬に影響を及ぼす可能性は考えられる [108]。

図 96 に放電生成物に蓄えられたエネルギーのエネルギー遷移図を示す。縦軸は各分子や原子の標準生成エンタルピーに対応させてある。 N_2 の電子励起モードに蓄えられたエネルギーは、反応 R2、R3、R6 を通して $O(^3P)$ に遷移する。同様に、 $O(^3P)$ は酸素の解離反応 (R4) によっても生成される。 $O(^1D)$ は、おもに反応 R4 によって生成されるが、それは乾燥空気中では反応 R1 を通して $O(^3P)$ にクエンチングされる。そして $O(^3P)$ に蓄えられたエネルギーは放電後、ゆっくりと O_3 の形成に使われる。 O_3 の標準生成エンタルピーは $O(^3P)$ の標準生成エンタルピーよりも小さいために、反応 R5 を通してもガス加熱が生じることになる。一方で、加湿空気条件では、 $O(^1D)$ に蓄えられたエネルギーのおよそ半分と、 $O(^3P)$ が持つエネルギーの一部が OH の生成とそれに伴う発熱に使われることになる。結果として、加湿空気条件では、乾燥空気条件に比べて放電によるガス加熱は生じやすいということになる。

図 93 放電後 $3 \mu\text{s}$ までにおいて、各反応から放出された反応熱の総量。放電電圧 24 kV

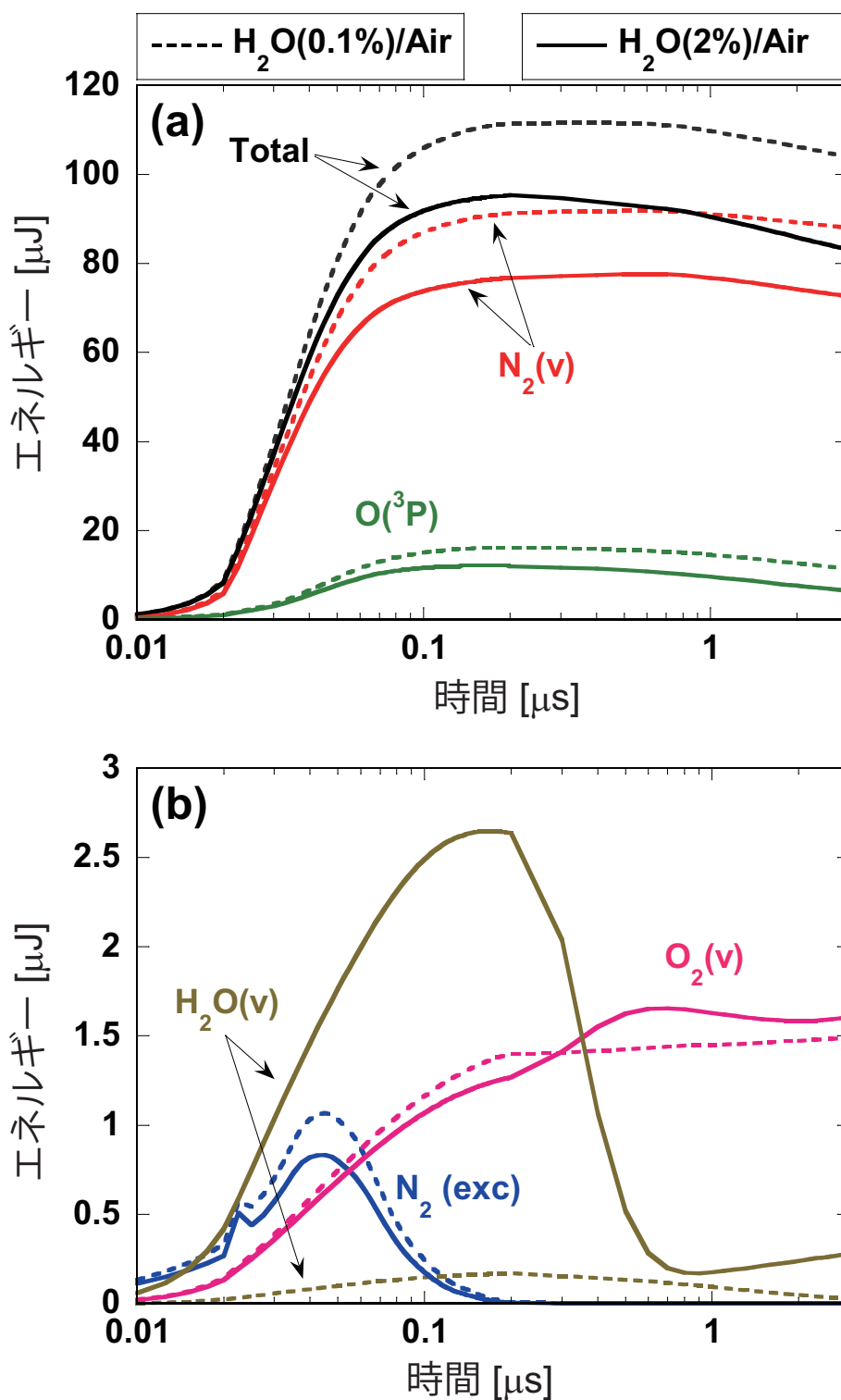


図94 放電生成物に蓄えられるエネルギーの時間変化。破線は $\text{H}_2\text{O}(0.1\%)/\text{Air}$ 、実線は $\text{H}_2\text{O}(2\%)/\text{Air}$ を示す。図 (a) と (b) で縦軸のスケールを変えてある。また $\text{N}_2(\text{exc})$ は、 N_2 の電子励起状態を示す。

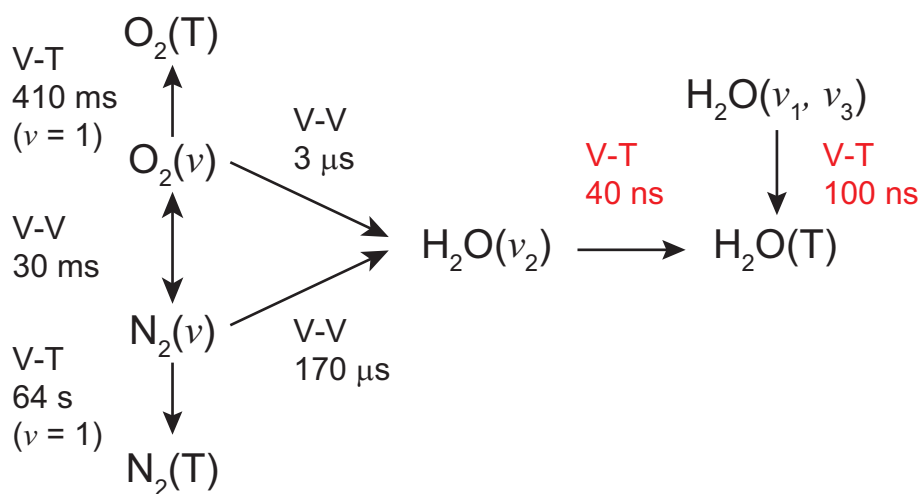


図 95 振動エネルギー緩和現象の時定数とそのエネルギー遷移図。時定数は、ガス組成 $H_2O(2\%)/Air$ 、ガス温度 $T = 300\text{ K}$ で計算している。

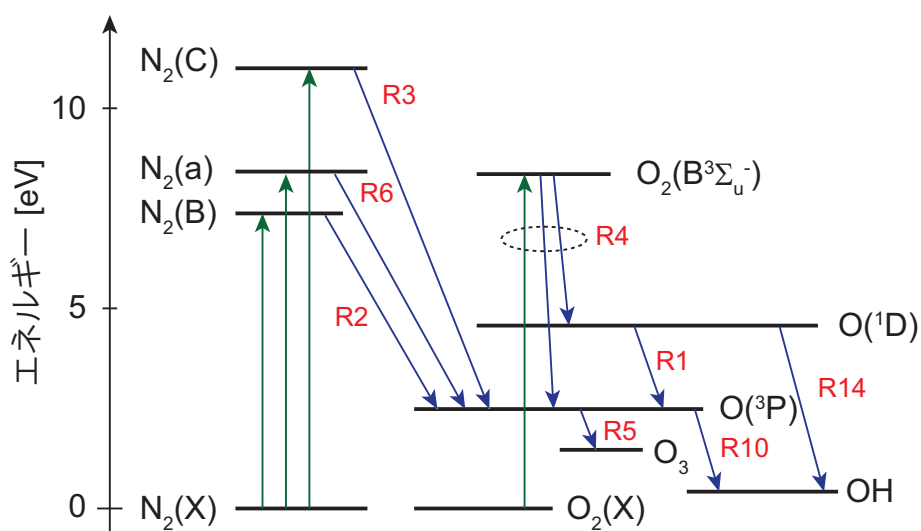


図 96 放電生成物に蓄えられたエネルギーのエネルギー遷移図

第8章 放電パルス電圧がストリーマ放電に与える影響

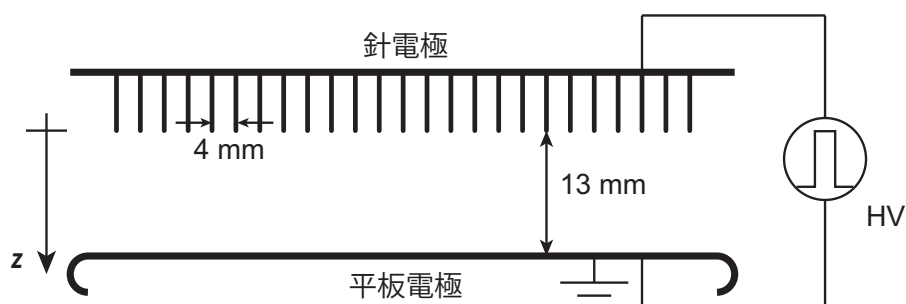
8.1 ストリーマ放電と放電パルス電圧の関係

1次ストリーマと2次ストリーマは異なる性質を持つことが知られている。1次ストリーマの平均電子エネルギーは10 eV以上と高く、様々なラジカルを生成することが出来る。しかしながら1次ストリーマは進展速度が非常に速いために、ラジカルの生成に使える時間が短く、その生成量は限られている。一方で2次ストリーマは、平均電子エネルギーは1~3 eVと1次ストリーマに比べたら低いものの、その電界を維持できる時間が1次ストリーマに比べて長いために、結果的に1次ストリーマよりも多くのラジカルを生成することが出来る [57, 175]。このような1次ストリーマと2次ストリーマの異なる性質を利用し、ストリーマ放電によるラジカルの生成効率を改善しようとする試みがなされている [175-177]。我々の研究室では以前、パルス電圧の立下り速度を変えることによってラジカルの生成効率が増加することを実験計測によって示した [175]。Yagi *et al.* [178] と Briels *et al.* [179] は大気圧下で発生させるパルスストリーマ放電において、パルス電圧の立ち上がり速度を加速させることにより、1次ストリーマの進展速度が加速することを示した。一方で Clevis *et al.* [180] は100 mbarの窒素ガス雰囲気では、パルス電圧の立ち上がり速度を加速することにより、1次ストリーマの進展速度は減少することを示した。ストリーマの進展速度はラジカル生成に関わる非常に重要なパラメータであるため、その性質を把握することは重要である [57]。

上記に説明したようにパルス電圧の電圧波形がストリーマに与えている影響についての実験的な検証は行われているものの、その詳細な物理機構については未だ明らかになってはいない。Naidis [181] は解析的に、ストリーマヘッドの電界はストリーマの進展速度と直径に密接に関係があることを示した。そのため、ストリーマヘッドの電界はパルス電圧の波形によって変化している可能性がある。しかしながら、ストリーマ中の電界や電子密度は計測することが困難であるために、実際にその変化を確認することはできていない。このような状況において、シミュレーションはストリーマ中の物理を知るために非常に有用なツールとなりうる。

本章では、パルス電圧波形によるストリーマ放電の制御技術の確立を目指し、パルス電圧波形の立ち上がり速度がストリーマ放電に与える影響について、実験とシミュレーションの両面から研究を行う。実験では異なる立ち上がり速度のパルス放電を発生させ、それによるストリーマ放電の発光の変化を観測する。シミュレーションではまず初めに実験で行った立ち上がり速度と放電発光の関係を再現したのちに、その詳細な物理機構についての解析を行う。

(a) 電極配置図



(b) 放電パルス発生回路

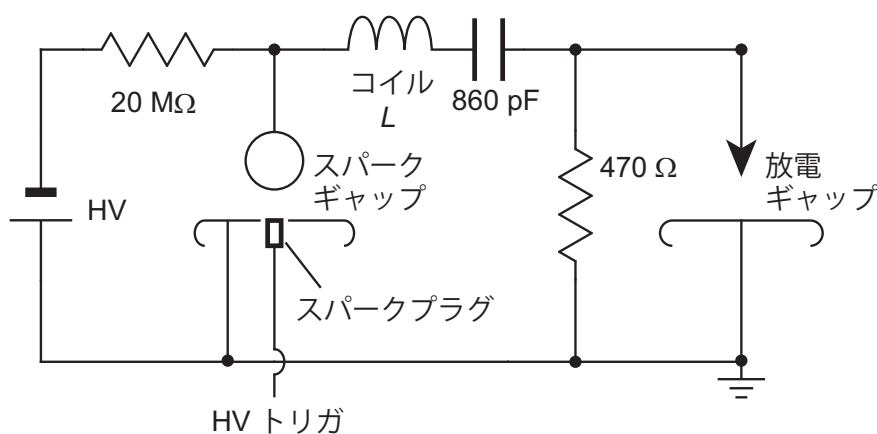
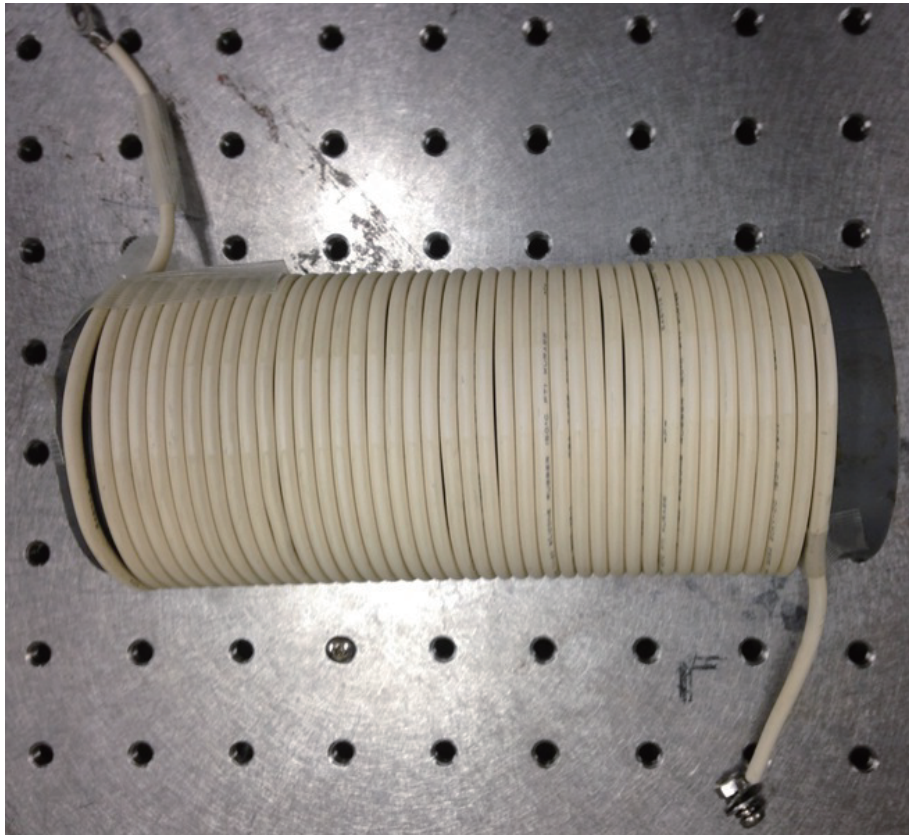


図 97 (a) 放電電極配置図、(b) 放電パルス発生回路

8.2 実験による観察・測定

8.2.1 実験装置

実験に用いた放電電極の配置図を図 97(a) に示す。放電電極には針対平板電極を用い、ギャップ間隔は 13 mm としている。陽極には針電極を 25 本並べて配置し、針同士の間隔は 4 mm としている。電極は $170 \times 74 \times 21 \text{ mm}^3$ の長方形をした放電リアクターに設置し、リアクター内には 2 cm s^{-1} で $\text{H}_2\text{O}/\text{O}_2/\text{N}_2$ ガスを流せるように設計してある。図 97(b) にはパルス電圧発生回路を示す。放電に回路はスパークギャップスイッチを用いており、860 pF のキャパシタンスを短絡させることでパルス放電を発生させている。

図 98 作成したコイル ($L = 37.7 \mu\text{H}$)

8.2.2 パルス波形の成形手法

パルス電圧の立ち上がり速度は、回路中にインダクタンス L の異なるソレノイドコイル ($L = 16.7, 37.7 \mu\text{H}$) を挿入することで発生させた。作成したソレノイドコイルを図 98 に示す。インダクタンスの計算方法は付録 D に示した。

パルス電圧波形を成形するに当たり、図 97(b) の等価回路を考えることにより、各種回路パラメータの選定の方針をたてた。その等価回路図を図 99 に示す。回路方程式は

$$\begin{aligned} \frac{1}{C} \int i dt + L \frac{di}{dt} + \frac{R_1 R_2}{R_1 + R_2} i &= 0 \\ \iff \frac{1}{C} q + L \frac{d^2 q}{dt^2} + R \frac{dq}{dt} &= 0 \end{aligned} \quad (8.1)$$

ただし、 $i(t) = dq(t)/dt$ 、 $R = \frac{R_1 R_2}{R_1 + R_2}$ である。

スパークギャップ短絡後の等価回路

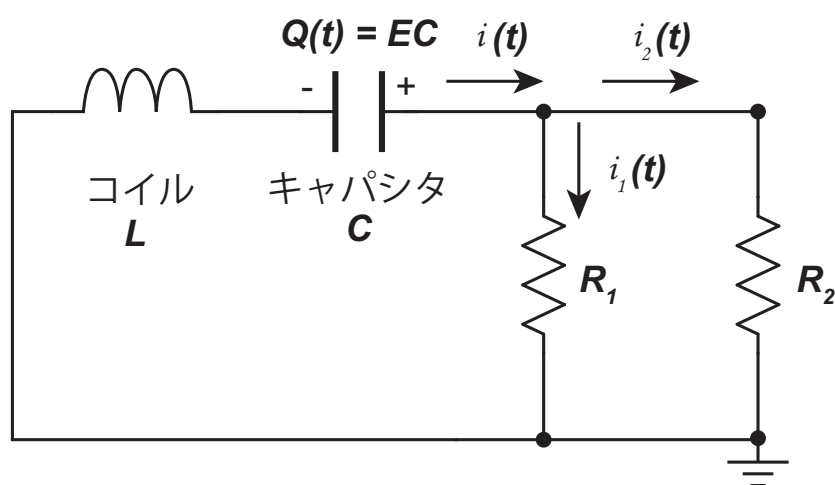


図 99 スパークギャップ短絡後の等価回路

これを、条件 $q(0) = EC$ 、 $i(0) = 0$ 、 $R^2 \geq 4L/C$ のもとで解くと、

$$i(t) = \frac{e^{-\sigma_0 t} E}{\sigma_1 L} \sinh(\sigma_1 t), \quad (8.2)$$

$$V(t) = \frac{e^{-\sigma_0 t} RE}{\sigma_1 L} \sinh(\sigma_1 t). \quad (8.3)$$

ただし、 $\sigma_0 = \frac{R}{2L}$ 、 $\sigma_1 = \sqrt{\left(\frac{R}{2L}\right)^2 - \frac{1}{LC}}$ である。

実際に (8.3) を用いて実験によって得られたパルス電圧波形と理論波形の比較を行った。実験に合わせて、 $R_1 = 470 \Omega$ 、 $C = 870 \text{ pF}$ 、 $E = 24 \text{ kV}$ とした。回路中にソレノイドコイルを入れない場合のパルス電圧波形に対し、残りのパラメータ R_2 と L をフィッティングさせることにより、放電ギャップの抵抗、放電線路中に含まれるインダクタンス成分を推定した。ここでは $R_2 = 100 \text{ k}\Omega$ 、 $L = 5 \mu\text{H}$ とした。結果を図 100 に示す。図 100(a) が実験で得られたパルス電圧波形で、図 100(b) が (8.3) をもとに算出した理論波形である。結果より、実験で得られたパルス電圧波形はほぼ理論計算通りの変化を見せていることがわかる。これにより、パルス電圧波形の立ち上がり速度は、回路中にインダクタンスを挿入することにより、ほぼ理論通りに変化させることが出来るということが言える。

8.2.3 放電発光の観察

初めに、パルス電圧の立ち上がり速度 V_f を変化させ、その電圧・電流波形を測定した。測定した電圧波形を図 101(a) に示す。図 101(a) より、パルス発生回路にソレノイドコイルを挿入することにより、 V_f が $0.11 \sim 0.52 \text{ kV/ns}$ の範囲で変化していることがわかる。また電

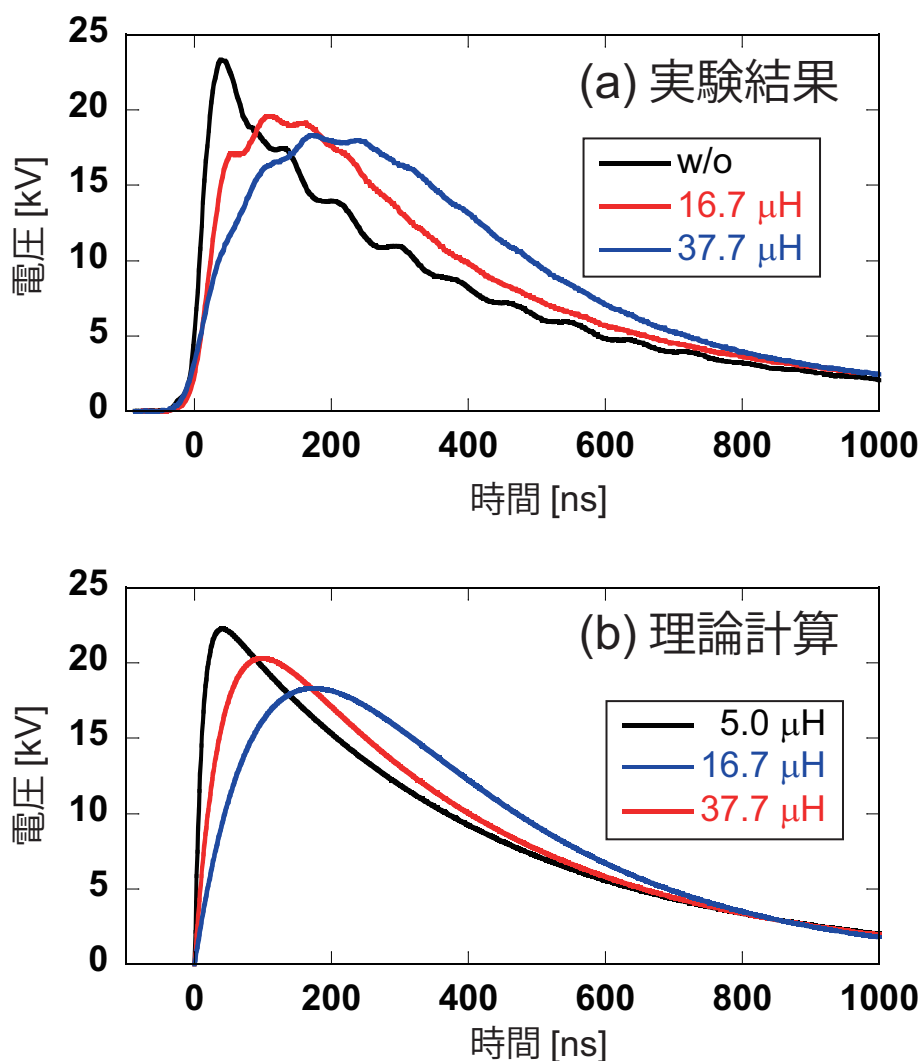


図 100 印加パルス電圧波形の (a) 実験結果、(b) 理論計算

流波形をログスキーコイルを用いて測定した。結果を図 101(b) に示す。 $V_r = 0.52 \text{ kV/ns}$ から 0.11 kV/ns へと遅くすることにより電流の絶対値が減り、その立ち上がり速度も遅くなっているのがわかる。なお破線は $V_r = 0.52 \text{ kV/ns}$ の時の誘導電流の計算値であり、 $1.5 \times 10^{-12} (dV/dt)$ で計算されている。これにより、各電流波形にみられる一つのピークは、誘導電流分が多く含まれていると考えられる。

放電の発光の様子を ICCD カメラ (ORIEL InstaSpec V) を用いて撮影した。カメラのゲート時間は、放電パルス 1 発分が十分に収まるように $1 \mu\text{s}$ に設定してある。今回は $V_r = 0.52 \text{ kV/ns}$ と $V_r = 0.11 \text{ kV/ns}$ の 2 つの場合について撮影した。結果を図 102 に示す。 V_r を 0.52 kV/ns から 0.11 kV/ns へと遅くすることにより、放電発光の軸方向の長さが減少し、また放電路の直径も細くなっていることがわかる。

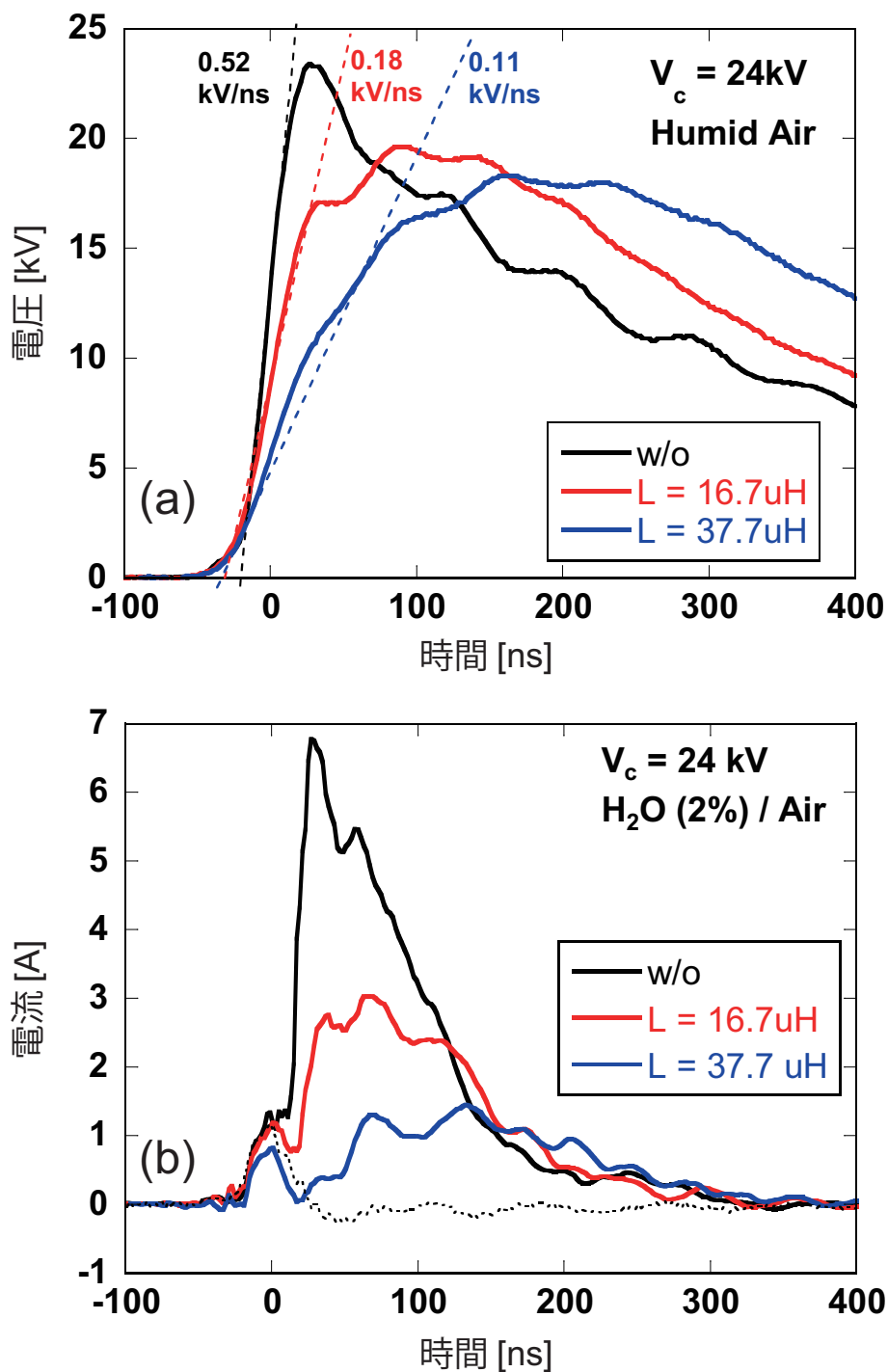


図 101 (a) 印加パルス電圧。立ち上がり速度は 0.11、0.29、0.52 kV/ns。ガス構成は $\text{H}_2\text{O}(2\%) / \text{Air}$ 。 V_c はパルス発生回路中の充電電圧を示す。(b) (実線) パルス立ち上がり速度が 0.11、0.29、0.52 kV/ns の時の電流波形。(破線) パルス立ち上がり速度が 0.52 kV/ns の時の誘導電流の計算値。 $1.5 \times 10^{-12} (\text{dV}/\text{dt})$ 。(主著論文 [130] に掲載)

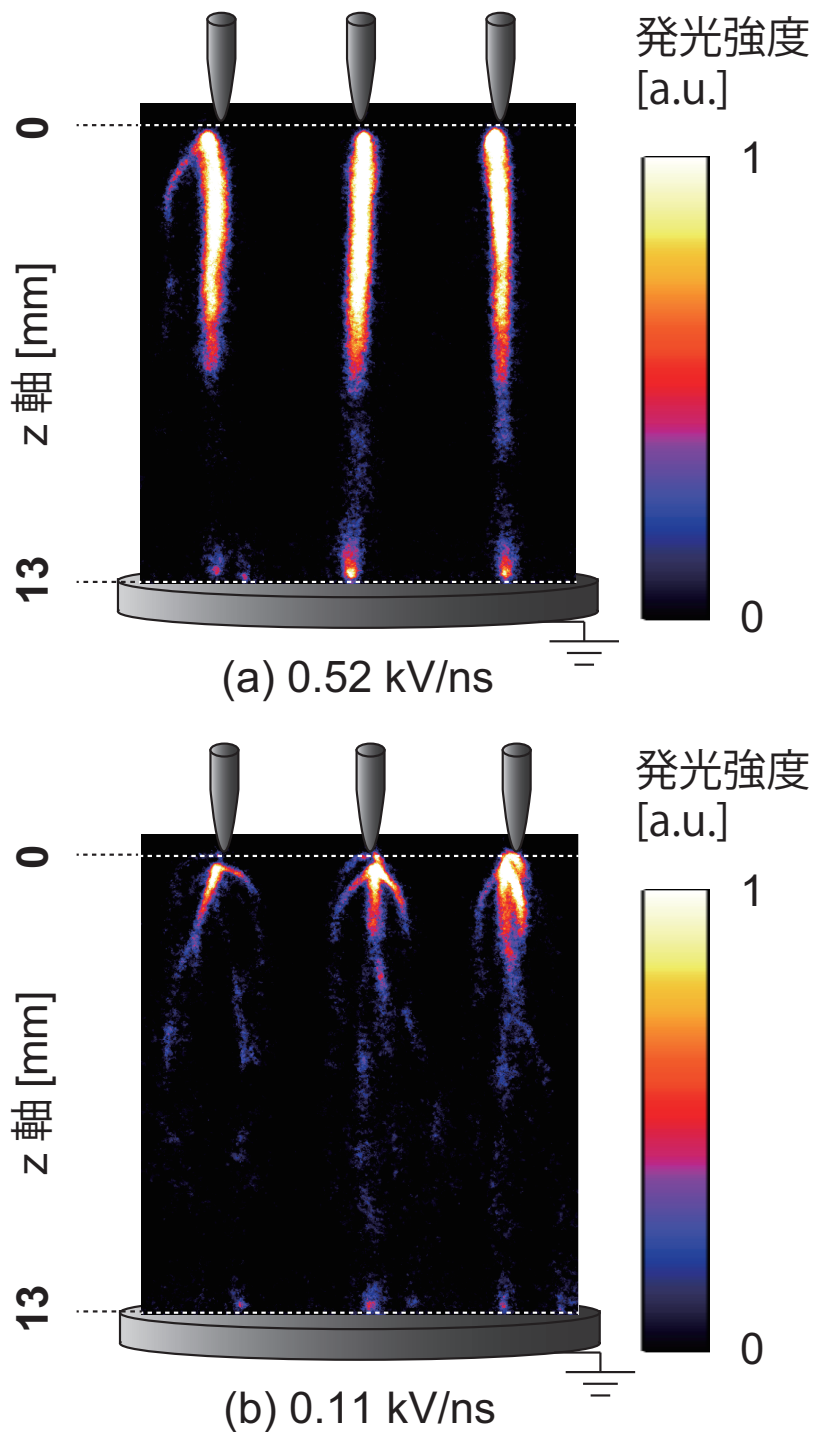


図 102 異なるパルス立ち上がり速度による放電発光の ICCD 写真。
(a) 0.52 kV/ns、(b) 0.11 kV/ns。印加電圧は 24 kV。ガス構成は H₂O(2%)/Air。
(主著論文 [130] に掲載)

8.3 シミュレーションによる解析

8.3.1 パルス電圧の立ち上がり速度が放電発光に与える影響について

図 101(a) で得られた電圧波形を用いて、実験とほぼ同条件においてシミュレーションを行い、 V_r の影響を検証した。図 103 は放電発光のシミュレート結果である。シミュレーションでは $N_2(C^3\Pi_u)$ の密度から窒素の第 2 正帯 (SPS: Second positive system) による発光をシミュレートしている。さらにシミュレートされた SPS は視線方向に積分し、カメラのゲート時間に合わせて時間方向にも積分してある [22, 182]。従って図 103 で示しているのは、時間積分と空間積分を施すことにより、実験で得られた ICCD 写真 (図 102) を模擬したものである。図 103 より、 V_r の減少により 2 次ストリーマの長さやストリーマの直径が減少しているのが分かる。同様の結果が実験結果 (図 102) でも見られており、シミュレーションは実験を定性的に再現できていると言える。

ICCD を用いた実験とシミュレーションの比較により、シミュレーションの妥当性が確認できたので、これからシミュレーション結果をさらに詳細に解析していく。図 104 と図 105 は、それぞれ $V_r = 0.52, 0.11$ kV/ns におけるストリーク写真をシミュレートしたものである。 $V_r = 0.52$ kV/ns である図 104 において、ストリーマは電圧が 5 kV 付近に到達した時点で進展を開始し、およそ $t = 18.8$ ns で平板に到達する。そして 1 次ストリーマの到達後に、2 次ストリーマが進展を介しているのがわかる。ここで、1 次ストリーマの平均進展速度は 0.69 mm/ns であった。 $V_r = 0.11$ kV/ns である図 105 では、ストリーマは $V_r = 0.52$ kV の時とほぼ同じ電圧付近で進展を開始し、1 次ストリーマは $t = 26.4$ ns において平板に到達している。そして 2 次ストリーマは 1 次ストリーマ到達直後に進展を開始するのではなく、電圧の上昇に従ってゆっくりと進展し、弱い発光を続けているのが分かる。ここで、1 次ストリーマの平均進展速度は 0.49 mm/ns であった。

実験とシミュレーションの結果から分かることをまとめると、以下ようになる。 V_r が小さいときは

1. 2 次ストリーマの発光長が減少する、
2. ストリーマチャネルの直径が減少する、
3. 1 次ストリーマの進展速度が減少する、
4. 放電電流が減少する。

なお、2 と 3 の効果については既に実験において確認されている [178]。次節からは上記に挙げた各効果について検証していく。

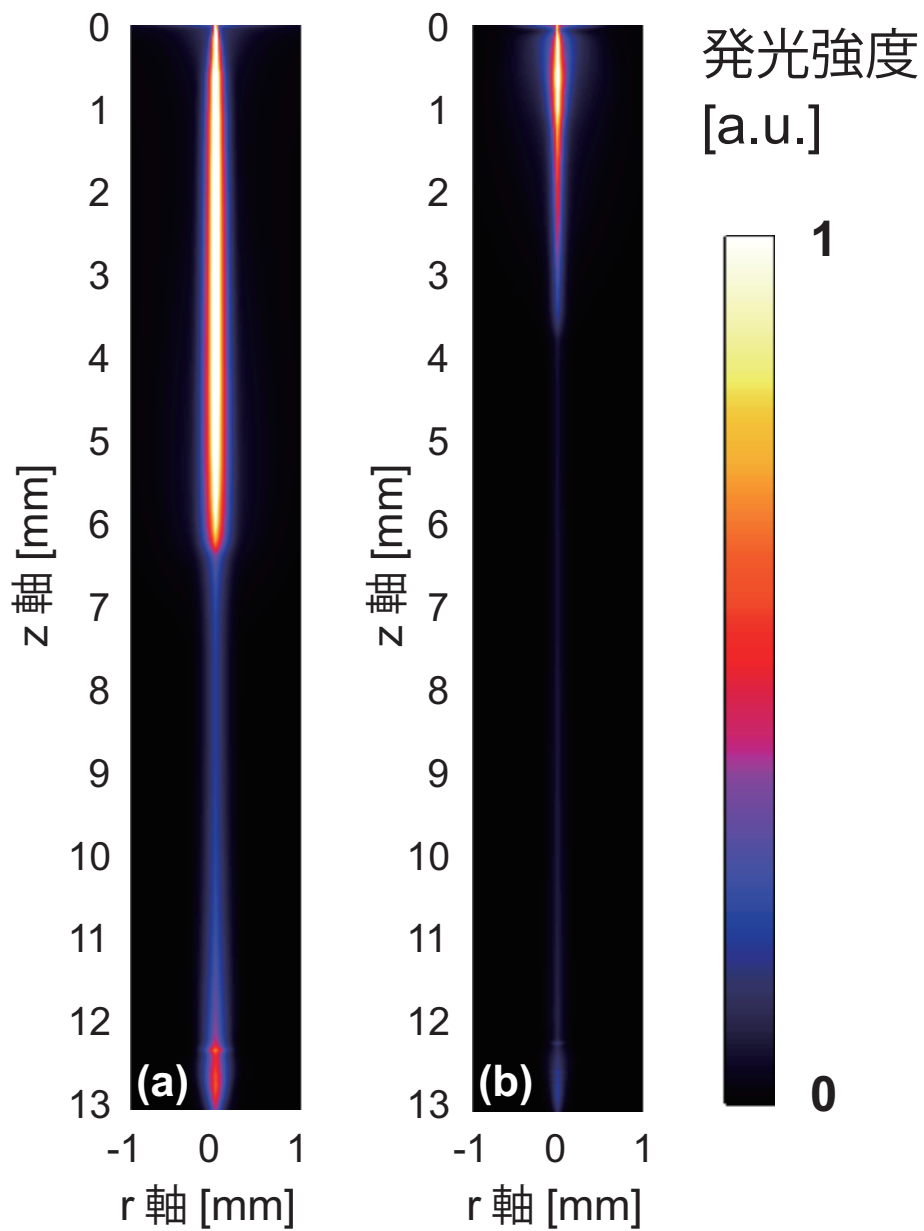


図 103 シミュレートされた ICCD 画像。パルス電圧立ち上がり速度は (a) 0.52 kV/ns、(b) 0.11 kV/ns。ガス構成は H₂O(2%)/Air。(主著論文 [130] に掲載)

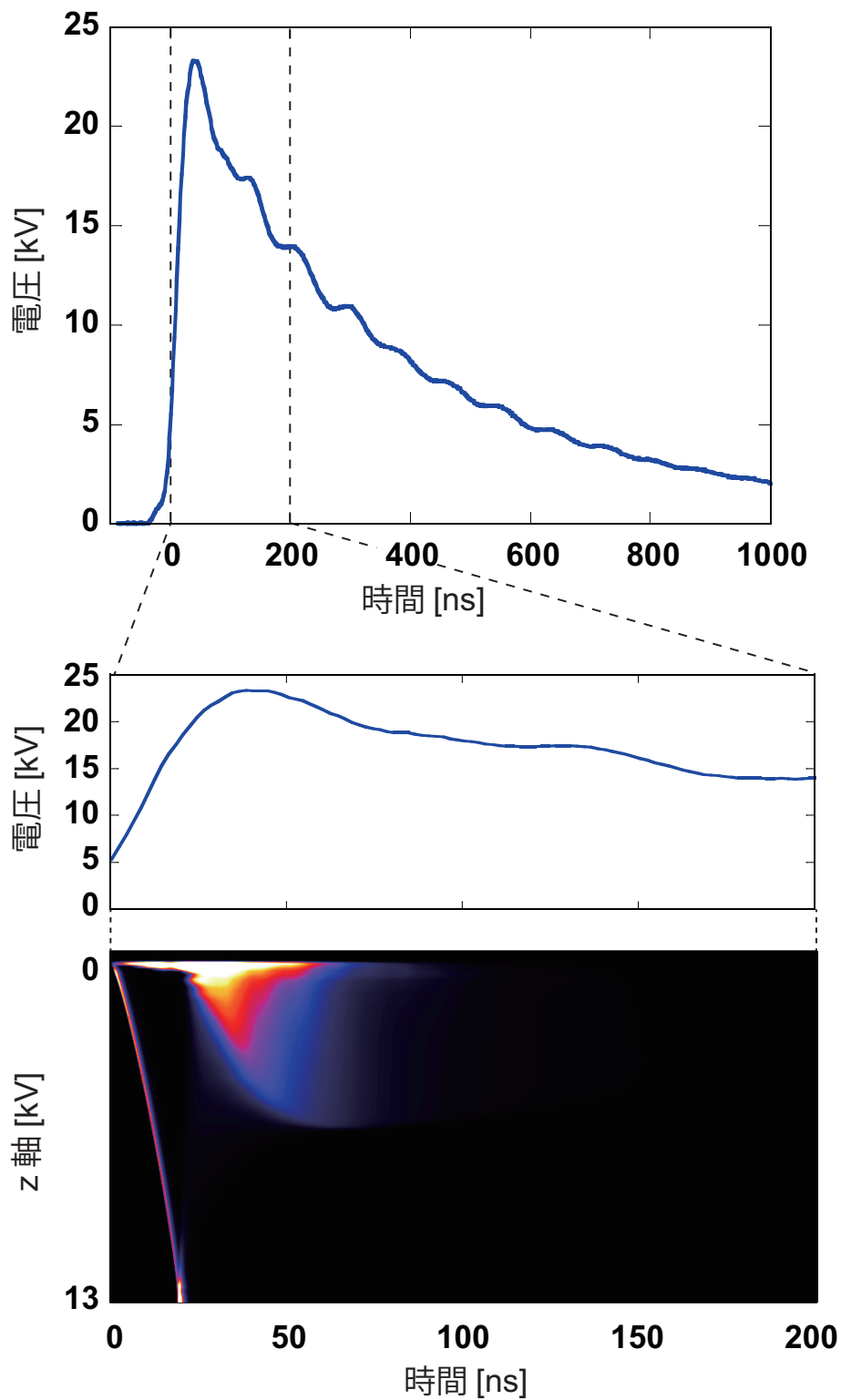


図 104 $V_r = 0.52 \text{ kV/ns}$ におけるストリーク写真のシミュレーション結果。ガス構成は $\text{H}_2\text{O}(2\%)/\text{Air}$ 。(主著論文 [130] に掲載)

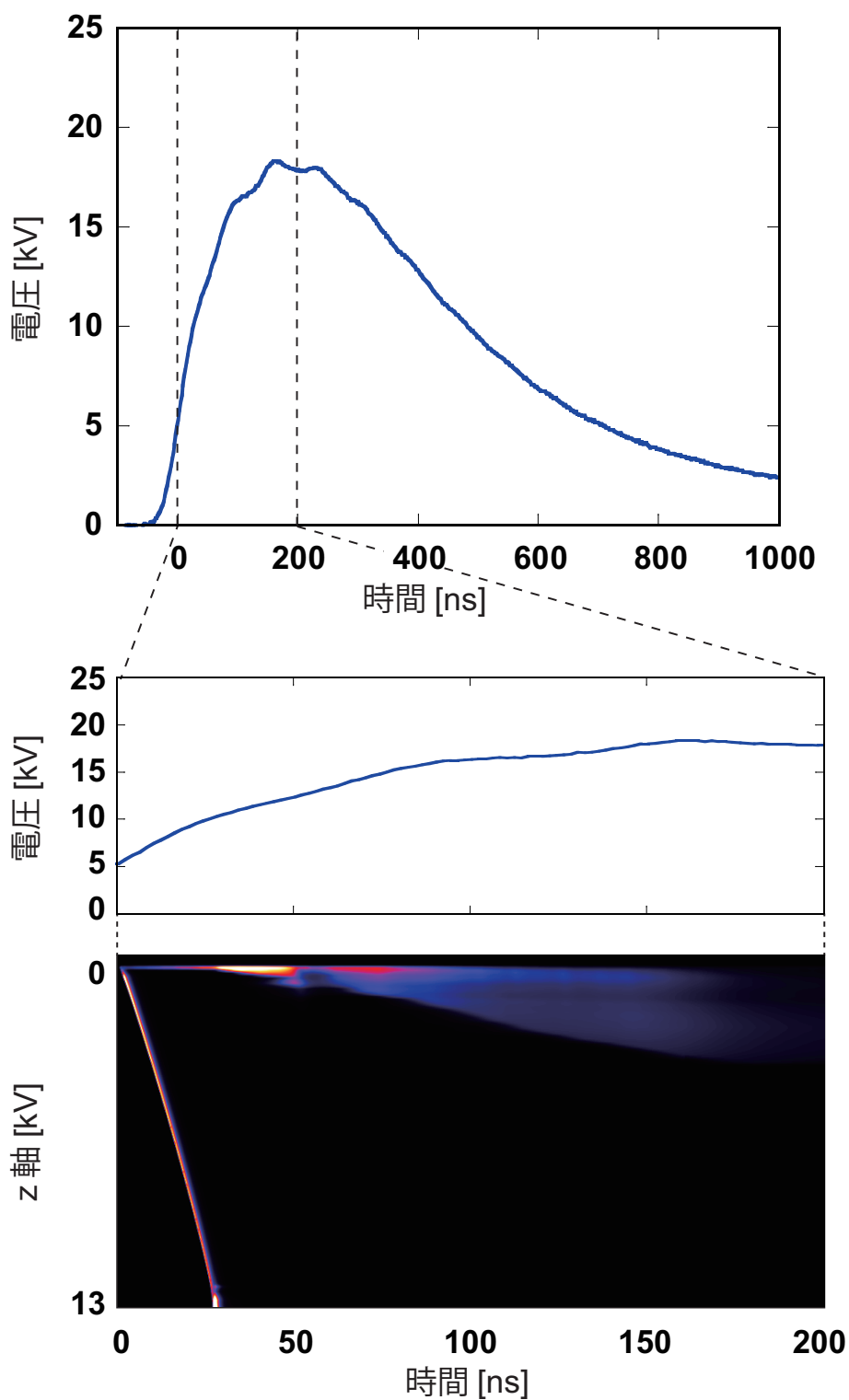


図 105 $V_r = 0.11$ kV/ns におけるストリーク写真のシミュレーション結果。ガス構成は $\text{H}_2\text{O}(2\%)/\text{Air}$ 。(主著論文 [130] に掲載)

8.3.2 パルス立ち上がり速度が 2 次ストリーマに与える影響

図 104 と図 105 より、 V_r を変えることによって 2 次ストリーマも変化することが分かった。以前我々の研究室で行った 2 次ストリーマに関する計測では、2 次ストリーマの進展長はパルス電圧のピーク値に対して線形に増加していた [132]。今回の実験とシミュレーションに用いたパルス電圧波形 (図 101(a)) では、電源回路のインダクタンスを変えることによりピーク電圧も変化してしまっているため、以前の計測結果との厳密な比較は行えない。従って、ここでは 2 次ストリーマに関する (1) の効果について、換算電界 E/N の軸方向分布をストリーク写真にならって時系列で並べた図 106(a) と図 107(a) を用いて考察を行う。まず、2 次ストリーマ中の E/N は両条件ともに 110 Td 程で、これは電離と付着の反応レートによって決まるため [21, 57, 129]、 V_r とは無関係である。図 106(a) では、2 次ストリーマは、1 次ストリーマが平板に到達した直後に進展を開始し、パルス電圧の低下に従って徐々に長さが短くなっていくのがわかる。一方で図 107(a) では、2 次ストリーマはパルス電圧の上昇に従ってゆっくりとその長さを増していることがわかる。これらの結果から、2 次ストリーマはパルス電圧のピーク値ではなく、瞬時電圧によって決まることがわかる。

図 104 と図 106(a) の比較から、パルスの後半で E/N は一定を保っているのにも関わらず 2 次ストリーマからの発光は減少していることがわかる。2 次ストリーマの発光強度は E/N と電子密度によって決まる。従って、2 次ストリーマの発光がパルスの後半で減少している理由は、図 106(b) でみられるようにパルスの前半で電子密度が急激に減少してしまっているためである。電子は 1 次ストリーマで生成され、その後、付着や再結合、電界による移流によって減少する。図 105 と図 104 より、 V_r が小さい方が 2 次ストリーマからの発光強度が弱くなっているが、これは V_r が遅い場合には 2 次ストリーマが進展を開始する前に電子が減少してしまうためである。結果として、 V_r が小さくなると 2 次ストリーマの進展長も短くなる。以上の結果から、2 次ストリーマの進展長はパルス電圧のピーク値のみに依存するのではなく、パルス電圧の立ち上がり速度にも依存することがわかる。

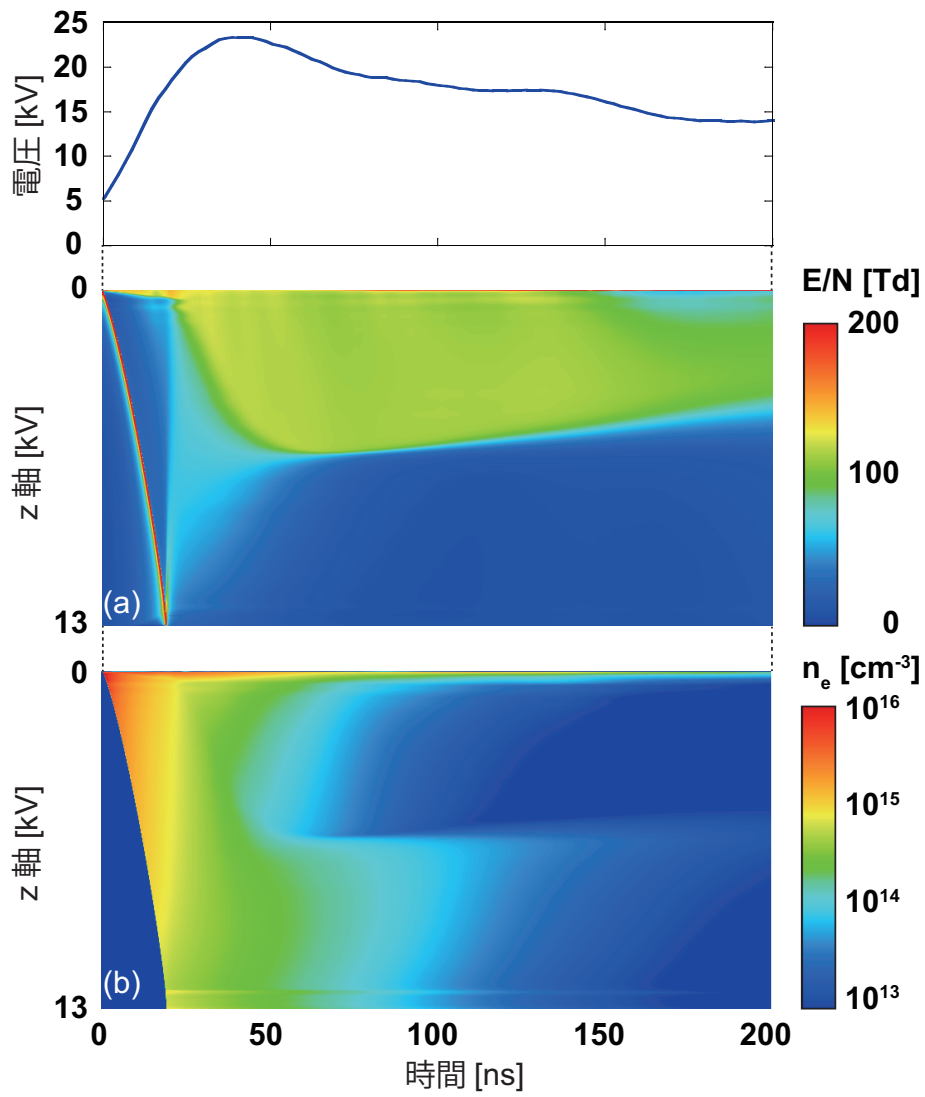


図 106 (a) 換算電界 E/N 、(b) 電子密度のストリーク図。 $V_r = 0.52$ kV/ns。ガス構成は $\text{H}_2\text{O}(2\%)/\text{Air}$ 。(主著論文 [130] に掲載)

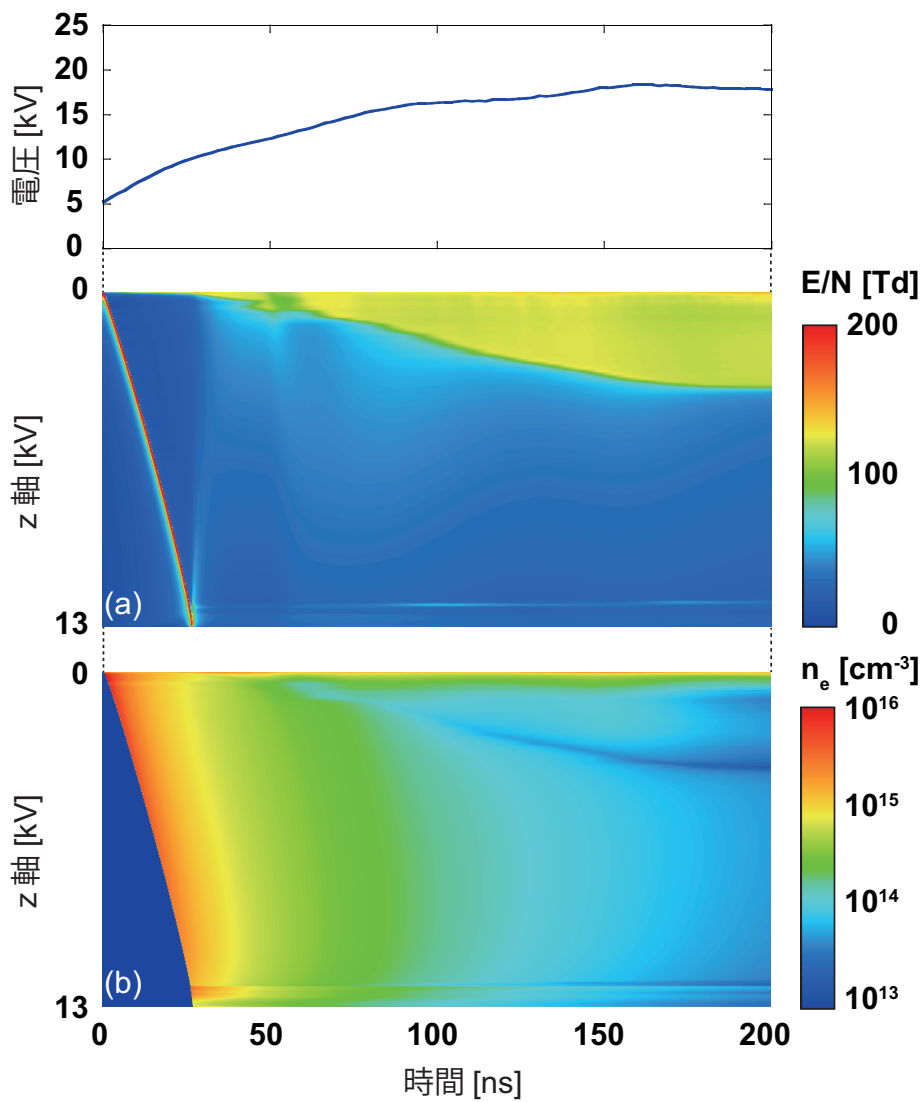


図 107 (a) 換算電界 E/N 、(b) 電子密度のストリーク図。 $V_r = 0.11 \text{ kV/ns}$ 。
 ガス構成は $\text{H}_2\text{O}(2\%)/\text{Air}$ 。(主著論文 [130] に掲載)

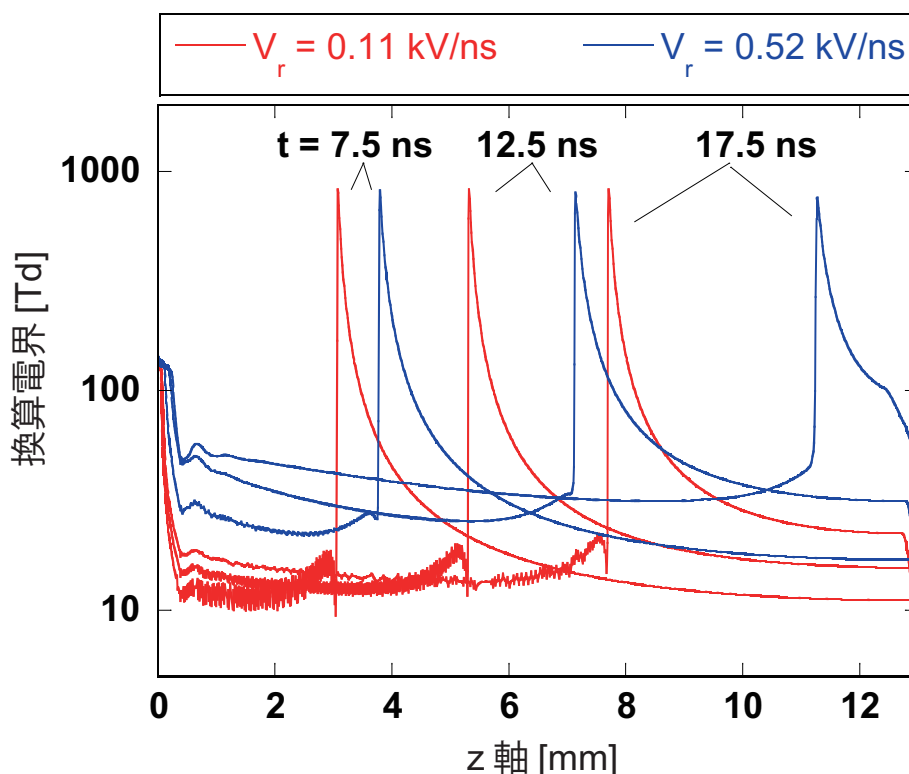


図 108 1 次ストリーマ進展時の E/N の軸方向分布。ガス組成は $\text{H}_2\text{O}(2\%)/\text{Air}$ 。(主著論文 [130] に掲載)

8.3.3 パルス電圧の立ち上がり速度がストリーマの直径、速度、電流に与える影響について

図 108 に、1 次ストリーマ進展途中における E/N の軸方向分布を示す。ストリーマヘッドの E/N は V_r に関わらずほぼ一定であることがわかる。Naidis [183] は、ストリーマヘッドの E/N はギャップ長や印加電圧といったパラメータにも依存しないことを報告している。一方で、ストリーマチャンネル中の E/N は電圧の上昇に従って上昇している。また、図 103、図 104、図 105、図 108 からは、 V_r の増加に従って、ストリーマヘッドの E/N は増加していないのにも関わらず、ストリーマの直径と進展速度が増加していることがわかる。我々は以前、シミュレーションによりストリーマヘッドの E/N はガス組成に依存することを示した [57]。これはガス組成が変わると、電子衝突による電離と、光電離による電離の割合が変化するためである。これらの結果を併せると、ストリーマヘッドの E/N は V_r には依存せず、ガス組成に依存することがわかる。他に、ストリーマヘッドの E/N は背景の電界によっても変化する可能性が報告されている [184]。

Naidis [181] はストリーマヘッドの E/N と 1 次ストリーマの平均進展速度、ストリーマチャンネルの直径にはそれぞれ関係性があることを解析的に示している。その関係性は、1 次

元の連続の式と、ストリーマヘッドの構造に関する仮定を用い、光電離の影響は無視することで次のように表される。

$$\begin{aligned} \frac{D\delta}{\xi} E_h/\delta \int_{E_b/\delta}^{E_h/\delta} \frac{d(E/\delta)}{(E/\delta)^2} \frac{\nu_i - \nu_a}{\delta} \frac{1}{V + \omega} \\ = \ln\left(\frac{n_{eh}}{n_{eb}}\right) + \ln\left(\frac{V + \omega_h}{V + \omega_b}\right) \end{aligned} \quad (8.4)$$

ここで、 n_{eh} は位置 z_h における電子密度、であり、 z_h とは1次ストリーマの電界がピーク値 E_h をとる位置を示す。 n_{eb} は位置 z_b における電子密度であり、 z_b とは1次ストリーマの電界が破壊電界 E_b と等しくなくなる位置を示す。 ω_h と ω_b はそれぞれ位置 z_h と z_b における電子のドリフト速度を示す。 δ は規格化されたガス密度を示す。 ξ はストリーマヘッドの厚みに対する electrodynamic diameter [185] の割合を示している。 ν_i 、 ν_a 、 ω はそれぞれ電離率、付着率、ドリフト速度を電界の関数として示している。

ここでは (8.4) を用いて今回得られたシミュレーション結果を解析する。先行研究を元に $\xi = 4$ 、 $\ln(n_{eh}/n_{eb}) = 8$ と仮定する [181,186]。電離率、付着率、ドリフト速度は Bolsig+ [31] に、公開されている電子衝突反応断面積 [32] を用いて算出する。図 109 に、大気圧下室温条件におけるストリーマの進展速度と直径の関係を示す。図 109 の丸点と四角点は、シミュレートされたストリーマ進展速度の平均値と、その electrodynamic diameter からプロットされている。図 109 の破線は、(8.4) から得られた解析解を示している。解析解からは、今回のシミュレーションによるストリーマヘッドの E/N は 600~650 Td と予測されることを表している。これは図 108 で示したように、実際にシミュレートされた値に比べて 200 Td 程低い。図 109 の実線は、シミュレートされたストリーマ進展速度の瞬時値と、その electrodynamic diameter からプロットされている。これらの結果から、ストリーマは進展速度は electrodynamic diameter に対して非線形であることがわかる。加えて、ストリーマの平均速度とその瞬時速度は大きく異なることが分かる。すなわち、今回のシミュレート条件では (8.4) を用いてストリーマヘッドの E/N を推測するのは難しいといったことがわかる。ストリーマの進展速度がほぼ一定となるような条件、例えば直流電圧条件 [21,187] では、(8.4) の式は良く成り立つかもしれない。

図 104、図 105、図 108 の結果から、(4) の効果は、ストリーマチャンネルの減少と2次ストリーマ進展長の減少から生じると説明することが出来る。またこの結果は、ストリーマの放電電流はストリーマヘッドの E/N とも無関係であることも示している。

8.4 パルス立ち上がり速度がラジカル生成に与える影響

これまでの実験とシミュレーション結果から、 V_f が減少するとストリーマの進展速度が減少し、またストリーマの直径も減少することが分かった。加えて、ストリーマヘッドの E/N は、 V_f に無関係であることを示した。以前我々が行った研究において、ストリーマヘッドの

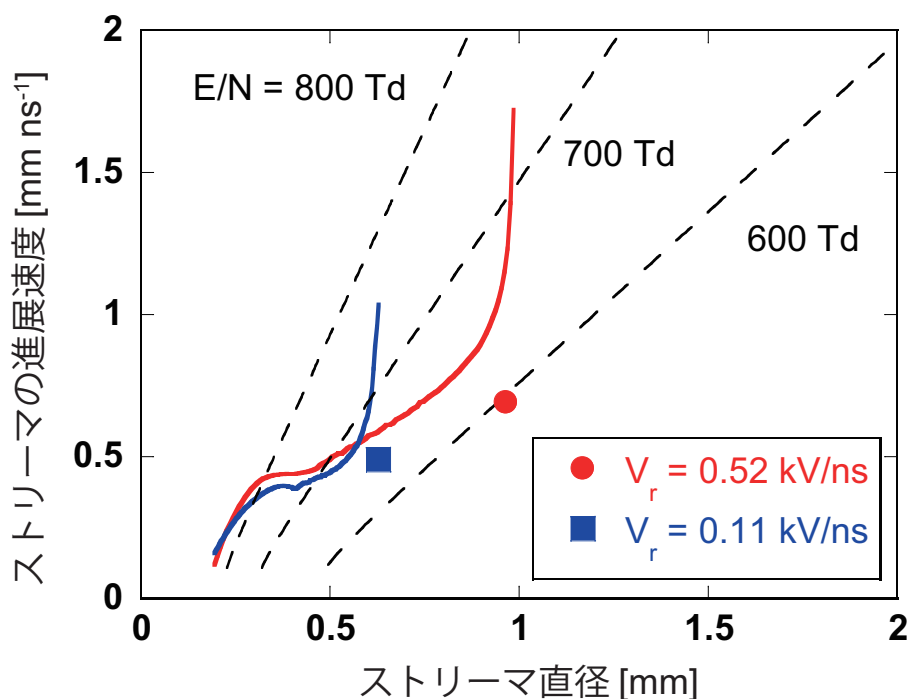


図 109 ストリーマの進展速度 v とストリーマの直径の関係。実線はシミュレートされたストリーマ進展速度の瞬時値とそのチャンネルの直径からプロットされている。赤丸点と青四角点は、シミュレートされたストリーマの平均進展速度と最大直径からプロットされている。破線は図 8.4 に示された解析解である。(著論文 [130] に掲載)

E/N とストリーマの進展速度は 1 次ストリーマにおけるラジカルの生成に関して重要な役割を果たしていることが示されている [57]。すなわち、 V_r を変化させることにより、1 次ストリーマによるラジカル生成と 2 次ストリーマによるラジカル生成の比率を変えることが出来る可能性がある。ここでは V_r がストリーマ放電におけるラジカル生成に与える影響についての考察を行う。図 110(a) と図 110(b) は、1 発の放電で生成された O ラジカルと OH ラジカルの総生成量の時間変化を示している。図 110 にある破線は、1 次ストリーマが平板に到達した時刻における各ラジカルの生成量を示しており、これらにより、1 次ストリーマによって生成されたラジカル生成量と、2 次ストリーマによって生成されたラジカル生成量を区別することが出来る。結果より、1 次ストリーマが平板に到達した時点では O、OH の両ラジカルとも V_r に関係なく生成量がほぼ同じ程度であることがわかる。このことから、O ラジカルと OH ラジカルの、1 次ストリーマと 2 次ストリーマにおける生成比率は、 V_r を変化させることにより、変化させることが出来るということがわかる。図 111 は、 E/N 、電子密度、反応： $O_2 + e \rightarrow O(P) + O(D) + e$ の反応速度の時間変化を示している。観測点

は $(r, z) = (0.0 \text{ mm}, 5.0 \text{ mm})$ としている。1次ストリーマヘッドは、図 111(a) ではおよそ $t = 6.16 \text{ ns}$ に観測点を通過し、図 111(b) ではおよそ $t = 7.34 \text{ ns}$ に観測点を通過していることがわかる。電子密度と反応速度は E/N に従って増減しているのがわかる。図 111(b) における E/N の半値幅は、 0.002 ns だけ図 111(a) における半値幅よりも広い。これらの結果からわかることは、 V_f を減少させることにより1次ストリーマの進展速度が減少し、その分ストリーマヘッドの高電界をラジカルの生成に対して効率的に使えるということがわかる。

図 110(a) と (b) により、生成されたラジカルの大部分が2次ストリーマで生成されており、その生成量は V_f によって異なることがわかる。2次ストリーマ中におけるラジカルの生成速度は、 $V_f = 0.11 \text{ kV/ns}$ の場合は $V_f = 0.52 \text{ kV/ns}$ に比べて遅い。これは2次ストリーマの形成速度が V_f の減少によって減少しているためである。 $V_f = 0.52 \text{ kV/ns}$ の時には、2次ストリーマ中でのラジカル生成においても、その大部分が2次ストリーマの前半部分で生成されていることがわかる。我々の研究室では以前、2次ストリーマの後半部分はラジカルや励起種の生成に非効率であることが実験的に示されている [175]。これは、1次ストリーマで生成された電子が、電子付着や再結合反応、電界による移流によって2次ストリーマの前半部分で減少してしまうためである。

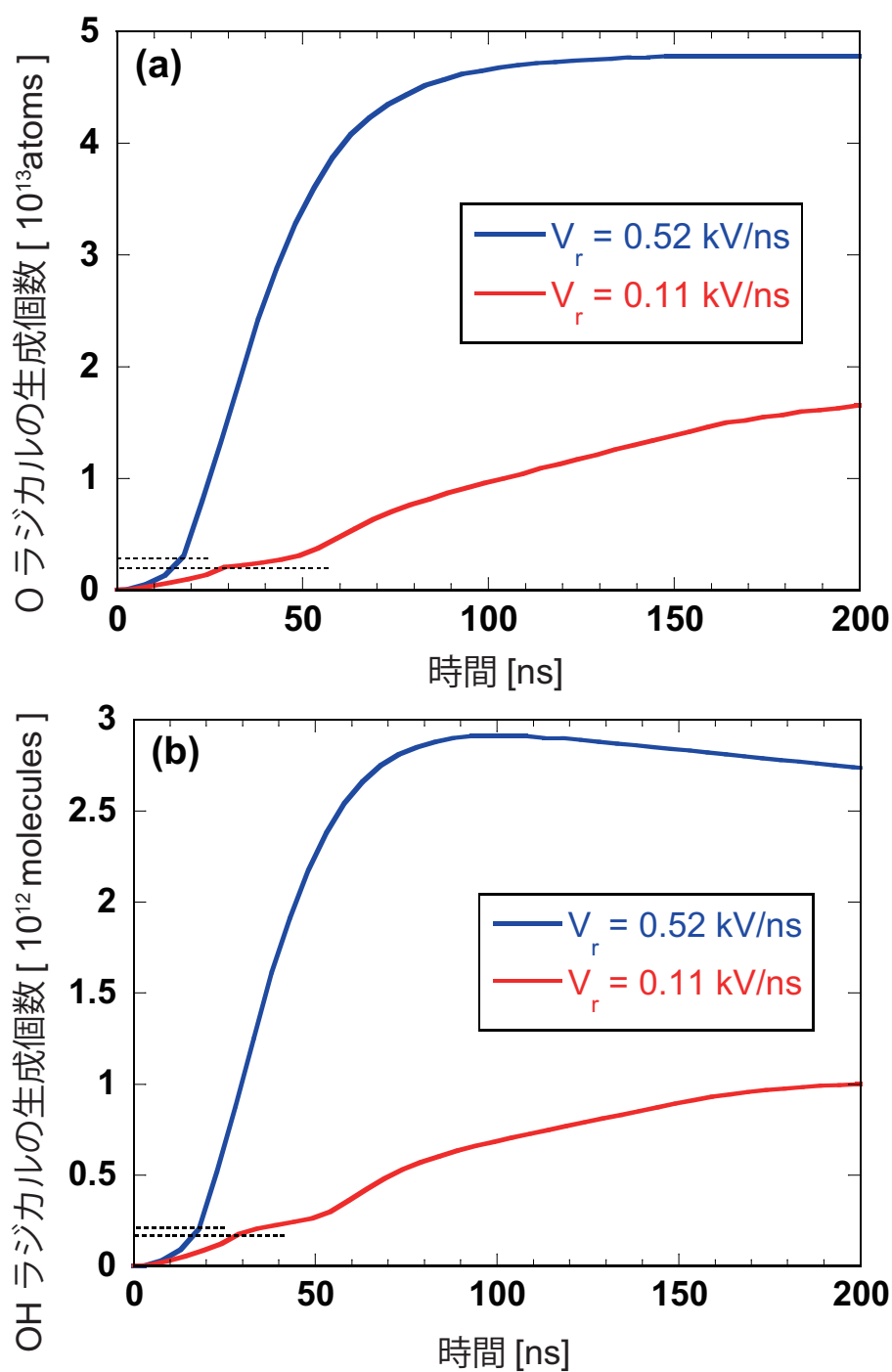


図 110 シミュレートされた (a) O ラジカルと (b) OH ラジカルの生成量の時間変化。ガス組成は $\text{H}_2\text{O}(2\%)/\text{Air}$ 。(主著論文 [130] に掲載)

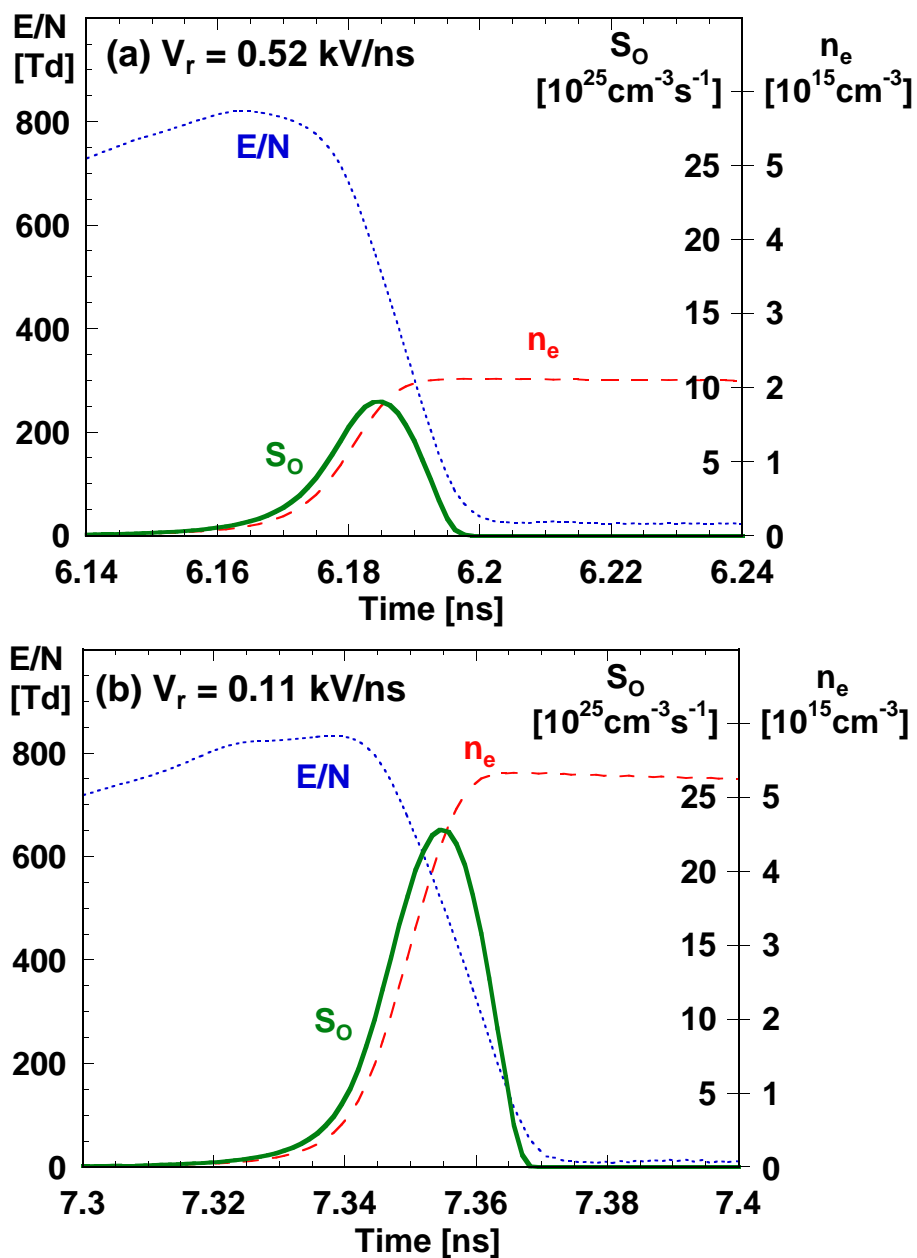


図 111 シミュレートされた E/N 、電子密度、反応： $\text{O}_2 + e \rightarrow \text{O(P)} + \text{O(D)} + e$ の反応速度の時間変化。ガス組成は $\text{H}_2\text{O}(2\%)/\text{Air}$ 。観測点は $(r, z) = (0.0 \text{ mm}, 5.0 \text{ mm})$ 。(主著論文 [130] に掲載)

第9章 総括

本研究では、大気圧プラズマの基礎であるストリーマ放電のシミュレーションモデルの構築を行った。使用したモデルは、放電によって発生する荷電粒子群を流体と近似し、電界計算と連続の式を連成して解く「近似流体モデル」である。実験と同条件で放電発光をシミュレートし、実験結果との比較を行いながら、モデルの改良を行った。その結果、ストリーマ放電の発光が進展する様子を、定量的に再現することに成功した。実際の放電進展を、シミュレーションで定量的に再現できたのは世界で初めてである。

プラズマ応用技術にとって重要な役割を果たしている酸素ラジカル(Oラジカル)と、窒素ラジカル(Nラジカル)の生成機構を、実験とシミュレーションの両面から解析を行った。その結果、両ラジカルは、主に2次ストリーマで生成されていることを、シミュレーションによって初めて理論的に示すことに成功した。

空気中の湿度がストリーマ放電に及ぼす影響について、シミュレーションを用いて詳細に調査した。空気を加湿することにより、プラズマ中で起きる化学反応数が数100種類以上増加し、シミュレーションモデルはより複雑になる。従来のシミュレーションでは、考え得る化学反応をすべて考慮することでモデルの信頼性を主張することが多いが、実際の実験結果を正確に再現することは出来ずにいた。それに対し本研究では、放電発光やラジカルの生成量等の実際の実験結果と、シミュレーション結果を詳細に比較・検証することにより、プラズマ反応モデルの改善を行った。その結果、実用上極めて重要なヒドロキシルラジカル(OHラジカル)の生成量の実測値を、非常によく再現できるモデルが完成した。従来のモデルでは、500種類以上の化学反応を考慮しているのに対し、本研究で開発したモデルでは、150種程度の反応で実験結果を再現することに成功している。これは計算負荷の大幅な削減につながり、大気圧プラズマのシミュレーションが、社会一般に普及するための大きな成果である。

上記基礎研究に加え、応用技術の確立を目指したストリーマ放電の最適化にも取り組んだ。上記シミュレーションを用い、プラズマとパルス電圧波形の関係を解析した。その結果、パルス電圧波形により、プラズマの特性(ストリーマ進展速度、ラジカル生成量等)は大きく変化することを示した。現在まで、印加電圧波形によるプラズマの諸特性の変化は、実験的には確かめられていたものの、理論的に示したのは初めてである。これにより、ストリーマ放電の諸特性を、パルス電圧波形という新たなパラメータを用いて制御できる可能性を示した。

本研究により、これまで不可能であった理論的アプローチによる大気圧プラズマ技術の開発が期待できる。

付録 A シミュレーションの高速化手法について

A.1 マルチコア CPU と GPU

並列コンピュータは複数のプロセッサを搭載したマルチプロセッサや、複数の PC を統合した PC クラスタが主流だったが、最近では一つの CPU に演算器（コア）を複数搭載したマルチコア CPU が一般的となり、誰でも手軽に並列計算を行うことが出来るようになった。マルチコア CPU を搭載したマシン上ではプログラムを積極的にマルチスレッド化することで並列化による処理の高速化を期待することが出来る [188]。

また近年、パソコンの画面出力用のグラフィックスカードに用いられる GPU を用いて計算を行う GPU コンピューティングが注目されている。GPU が注目される理由は以下のようになる [189]。

- 理論演算性能が 1TFlops を超えるような高性能であること
- 安価であること
- 汎用 PC に簡単に搭載可能であること

当初は GPU を用いて科学技術計算を行うには GPU 内のグラフィックス機能を理解したうえでプログラミングをする必要があったが、2006 年に CUDA と呼ばれる GPU 用の統合開発環境が公開されることにより、グラフィックス機能を意識することなしに C、C++、Fortran 等の既存言語で汎用計算のプログラムを開発することが出来るようになった [190]。一方で GPU には不得意な計算が存在する。GPU の基本は超並列計算であるためスレッドの大量投入による単純計算は得意であるが、並列計算であるがために隣接データ同士で依存関係のある計算は行うことが出来ない。また CPU に比べて命令処理能力が劣るため、条件分岐が多い複雑な計算では極端に計算速度が低下する。よってストリーマ放電シミュレーションのように数々の計算フェーズが存在するプログラムにおいては CPU と GPU をうまく切り替えて計算を行うことにより、いかに効率よく問題を解き進めていくかがポイントとなる。今回の計算に用いた PC の仕様を表 13 に示す。本論文で用いる PC は計算用の特別なものではなく、市販されている一般的な PC である。

A.2 ポアソン方程式の解法

本シミュレーションにおいてポアソン方程式は比較的計算コストが大きく、いかに精度よく効率的に楕円形偏微分方程式を解いていくかが最終的な計算結果と計算コストに直結する重要なポイントとなる。今回はポアソン方程式の解法として、Red-Black 法を用いた。これは定常反復法の 1 つである SOR 法 [191] を並列計算用に改良したものである。SOR 法では格子点に計算順序があり、隣接格子点との依存関係が発生するため、単純に並列計算を行う

表 13 シミュレーションに用いた計算機の仕様

CPU	Intel Core i7 980X (3.33GHz, 6 Core)
Main Memory	6GB (DDR3 PC3-10600, 2GB×3)
Mother Board	ASRock X58 Extream3
Graphics Card	GeForce GTX 570
Software	Ubuntsu 10.0, CUDA 3.2

ことが出来ない。しかし Red-Black 法は単なる SOR 法に比べて収束性は劣るものの、隣接格子点との依存関係がないため容易に並列化を行うことが出来る。

また、収束性の向上（反復回数の減少）のためにマルチグリッド法を用いる [192]。一般に SOR 法などの定常反復計算では、計算を行っている格子サイズに近い波長の残差は早く消えるが、格子サイズよりも長い波長の残差は消えにくいという特性が知られている。そのため、計算格子間隔の異なる複数のグリッドを用意し効率的に長波長の残差を収束させようとするのがマルチグリッド法の基本的な考え方である。今回の計算においては 3 段階の V-cycle を用いて計算を行った。

また式 (2.99) は楕円型の偏微分方程式であるため、前述したポアソン方程式の解法と同じものを用いて解くことができる。以上をまとめると、光電離計算では以下の 3 つの工夫を行うことにする。

- Zheleznyak の式 (式 (2.91)) をヘルムホルツ方程式 (式 (2.99)) に置き換える [52]
- ヘルムホルツ方程式 (式 (2.99)) を GPU を用いた超並列計算に対応させる
- マルチグリッド法を用いて反復解法の収束性を向上させる

これらの工夫により、光電離計算の計算コストを大幅に削減することが可能となる。

A.3 プログラムコードの最適化（チューニング）

プログラムコードの書き方も計算速度に大きく影響する。既存のプログラムを修正してパフォーマンスを向上させることを、チューニングと呼ぶ。チューニング手法の詳細に関しては専門書を参考にさせていただきたい [193–195]。特に理化学研究所の情報基盤センターが提供している「チューニング技法入門」 [193] は科学技術計算の初学者であった筆者には大変参考になった。筆者が自身のプログラムコードをチューニングするに当たり、特に効果のあった技法、考え方を以下に挙げる。

- キャッシュを意識したプログラミング (キャッシュチューニング)
 - 1 次元配列の For ループを、添え字 i で回す場合、 i の増減は 1 ずつにする

($i = i + 2$ にするとそれだけでキャッシュミスが発生しやすくなる)。

- 2次元配列の For ループでは、行と列の計算順番を最適化する。Fortran では行から回し (例えば、配列 $A[i][j]$ の i を先に回す)、C 言語では列から回す (j から先に回す) とキャッシュミスが少なく、計算速度が速い。
- 無駄な計算を減らす
 - 除算は加算や乗算よりも計算コストが大きい。プログラム中の除算はなるべく乗算に直す。
 - \sin や \cos といった組み込み関数は計算コストが大きいので、使用回数を減らす。例えば、 $e^x \times e^y \rightarrow e^{x+y}$ 、 $\sin \theta \times \cos \theta \rightarrow 0.5 \times \sin 2\theta$ とすると、それぞれ 1 回分の \exp 、 \cos の計算が減らせる。
 - if 文 (条件分岐命令) を減らす。if 文は、if 文自体の処理時間の他に、if 文前後の部分の最適化が抑止される可能性があるため、なるべく無駄な if 文は使わない。

上記に加え、コンパイラによる最適化も試してみるべきである。本シミュレーションは CUDA の部分は `nvcc`、C 言語の部分は `gcc` に最適化オプション-O2 を使用したが、PGI や Intel コンパイラを用いて最適化がうまくいけば、高速化出来る可能性がある。

A.4 計算速度の比較

計算の高速化を行うために各計算をマルチコア CPU を用いた並列計算と、GPU による計算に割り振ることにする。計算コストの大きい電界計算と光電離計算は前述した方法を用いて GPU で計算を行う。GPU の性能を最大限に引き出すためには、GPU のメモリ構造とその特性を意識したプログラミングを行わなければならない。今回はポアソン方程式の GPU への実装法として文献 [196] を参考にした。移流拡散方程式に関してはそれほどコストが大きくないため、CPU を用いて各荷電粒子 (N_2^+ 、 O_2^+ 、 H_2O^+ 、 O_2^- 、 O^- 、 OH^- 、 H^- 、 e) に対して 8 スレッドで計算を行う。生成消滅計算には反応係数算出に関しての多くの条件分岐が必要となるため、GPU による計算では望まれる計算速度が得られない。そのため、生成消滅項計算では CPU を用いて計算領域分割による並列計算を行う。生成消滅計算では計算格子点同士での依存関係がないためにコア間での通信等は必要なく、単純に各 CPU コアからのデータアクセスのみで計算を行うことができる。このように、本シミュレーションでは CPU と GPU のそれぞれの特徴を最大限に利用するために、各計算フェーズに応じて適宜 CPU と GPU を切り替えて計算を行う。

A.4.1 計算例：13mm ギャップ放電

今回の論文で提唱するマルチコア CPU と GPU を用いた計算と、CPU のシングルコアで行う計算で計算時間の比較を行った。CPU のシングルコア計算において、電界計算には SOR 法を用い、過緩和パラメータ [41] は $\omega = 1.8$ としている。また光電離計算では

表 14 13 mm ギャップのストリーマ放電シミュレーションにおいて、初めの 1 ステップを計算するのに要した時間。計算格子点数は 256×1792 。

	CPU 1 Core Elapsed Time (s)	CPU 6 Cores + GPU Elapsed Time (s)	Speed up
Overall	207.21	9.91	$\times 20.9$
Poisson	24.78	0.53	$\times 46.8$
Adv. Diff.	0.21	0.05	$\times 4.2$
Photo-ionization	180.06	8.34	$\times 21.6$
Reaction	0.93	0.18	$\times 5.2$

Zheleznyak の式 (2.91) は計算時間がかかりすぎるため、ヘルムホルツ方程式 (2.97), (2.99) を用いて計算した。ヘルムホルツ方程式の解法には SOR 法を用い、 $\omega = 1.9$ とした。計算時間を比較した結果を表 14 に示す。今回提唱する方法を用いることにより、計算の最初の 1 ステップに要する時間は約 21 倍加速されたことがわかる。特にポアソン方程式計算の加速率は約 47 倍と大きく、その計算コストは生成消滅計算と同程度にまで削減されている。一方で光電離計算に関しては約 22 倍程度の加速にとどまっている。これはポアソン方程式とヘルムホルツ方程式ではマルチグリッド法を適用した際の収束性が異なるためである。移流拡散方程式と生成消滅計算はマルチコア CPU を用いて計算しており、それぞれ 5 コア、6 コアで計算するようにスレッドを割り当てているため、ほぼ期待通りの加速が実現できていることがわかる。

A.4.2 計算例：30 mm ギャップ放電

GPU は GPU に搭載されている演算器数よりも圧倒的に多いスレッドで計算することによりその高い性能を引き出すことが出来るといった特徴をもっている [190]。つまり、GPU での計算は目的とする計算規模が大きいほど、CPU での計算に対する加速率が大きくなることを意味している。本項では計算規模をより大きくした場合の計算性能を確かめるため、30 mm ギャップでの針対平板放電をシミュレートした。計算格子点数は 256×3584 であり、13 mm ギャップをシミュレートした場合のちょうど 2 倍となっている。結果として、図 112 に $t = 80$ ns における電界と電子密度の空間分布図を、表 15 に計算速度の比較を示す。本論文で開発したモデルによる 1 ステップ当りの加速率は、CPU のシングルコアを用いて計算した場合に比べて約 75 倍という結果になった。なお、30 mm ギャップ放電シミュレーションにおいて、1 次ストリーマが平板に到達するのに要した時間は約 93 時間であった。また、13 mm ギャップと同様に 30 mm ギャップにおいても 2 次ストリーマを再現出来ることを確認している。

表 15 30 mm ギャップのストリーマ放電シミュレーションにおいて、初めの 1 ステップを計算するのに要した時間。計算格子点数は 256×3584 。

	CPU 1 Core Elasped Time (s)	CPU 6 Cores + GPU Elasped Time (s)	Speed up
Overall	1014.56	13.46	× 75.3
Poisson	63.62	0.55	× 127.2
Adv. Diff.	0.41	0.10	× 4.1
Photo-ionization	948.37	11.88	× 79.8
Reaction	1.96	0.36	× 5.4

A.5 さらに高速化のために: I. フル GPU 計算

今回は計算コストの大きいポアソン方程式と光電離計算に対してのみ GPU を適用し、生成消滅計算、移流拡散方程式計算ではマルチコア CPU を用いて計算を行ったが、このような計算方法では CPU のメインメモリと GPU のビデオメモリの間にデータ転送が発生し、PCI Express バスを介した転送時間がボトルネックとなり高速化を阻害してしまう [189]。一方、初期条件などの必要な情報を一度 GPU に転送した後は GPU 上で全ての計算を完結させることにより、さらなる高速化を期待することが出来る。このような計算方法を「フル GPU 計算」という [189, 197]。

ストリーマ放電シミュレーションをフル GPU 計算に対応させるためには生成消滅項の計算に工夫を要することになる。生成消滅項の計算では多くの条件分岐が存在するために、効率的なプログラミングをしないと GPU による高速化は望めない。また、生成消滅項計算に用いられる反応は現段階で完全に確立されているわけではなく、今後ストリーマ放電シミュレーションの開発が進むにつれて反応種の増減が行われることを考えると、生成消滅項計算にはより拡張性の高いプログラミングが望まれる。拡張性の高いプログラミングといった点においては、条件分岐とデバックが不得意な GPU による計算は CPU に対して不利であるといわざるを得ない。以上の理由から今回はフル GPU 計算は行わなかったが、今後ストリーマ放電に関する研究が進展し、反応機構が解明されるにつれてストリーマ放電シミュレーションのフル GPU 計算が必要となる可能性がある。

A.6 さらなる高速化のために: II. 適応空間刻み

A.6.1 適応空間刻み法の概要

ストリーマ放電シミュレーションの高速化の方法として、電界や粒子密度の変化の急峻なところだけ計算格子点を細かく設定し、ストリーマの進展に従って計算格子点を設定しなおすといった、適応空間刻み法が広く用いられている [22, 198, 199]。Bessieres et al [198] で用いられている適応空間刻み法では、新しい格子点を定める際に以下のような Monitor function を用いる。

$$\omega(x_j) = \sqrt{1 + \alpha_m \left(\frac{du}{dx} \right)^2} \quad (1.1)$$

ここでは x 方向への 1 次元の問題を考えている。 ω は、任意の変数 u の x 方向への変化の大きさを示している。この Monitor function を用いて、 u の空間変化を適宜モニタリングし、メッシュの格子間隔を決定していく。なお、 α_m は、 u の変化に対する敏感さを表す定数であり、この値を任意で決めることによって、格子の集中度合いを変えることが出来る。以下、1 次元の連続の式に適応空間刻み法を適応する際のおおまかな流れを示す。

1. 等間隔の初期メッシュ $x_i^{[0]}$ を生成し、各計算格子点に粒子密度の初期値 $n_i^{[0]}$ を与え、連続の式を解く。
2. 得られた粒子密度から、各点における Monitor function を計算する。
3. Monitor function を用いて、現在の計算格子点 $x_i^{[\nu]}$ から、あたらしい計算格子点 $x_i^{[\nu+1]}$ を計算する。(詳しくは文献参照)
4. 現在の計算格子点における粒子密度 $n_i^{[\nu]}$ から、新しい計算格子点における粒子密度 $n_i^{[\nu+1]}$ を補間する。
5. 新しい計算点において連続の式を解く。

この方法は Tang et al [200] によって初めて提唱され、衝撃波をともなう流体现象に関する計算や、電磁流体现象のシミュレーションにおいて、その有効性が確認されている。

A.6.2 計算例

適応空間刻み法を用いて 1.5 次元のストリーマ放電シミュレーションを行った。ギャップ間隔は 1mm、電極は平板-平板電極、ガス組成は乾燥空气中、電圧は直流電圧である*¹¹。

図 113 に換算電界の軸方向分布の時間変化を示す。(a) には、総計算格子点数を 400 点に固定し、適応空間刻み法を用いた場合 (移動メッシュ) と、計算格子点を固定して計算した場

*¹¹ 本計算は適応空間刻み法のテストのためにのみ行ったシミュレーションであるため、簡素化された化学反応モデルを用いている。したがって、必ずしも本計算が 1mm ギャップの直流放電の現象を再現できているとはいえないことに注意して頂きたい。

合 (移動メッシュ) の結果の比較を示す。ここでは、移動メッシュと固定メッシュでほとんど同じ結果になっていることがわかる。移動メッシュではストリーマの先端付近のみ、計算格子点が細かく設定されているが、その精度にはほとんど差が見られないことがわかる。(b) では、適応空間刻み法における総計算格子点数を 100 点に減らしてシミュレーションを行い、固定メッシュ法によるシミュレーションとの結果を比較した。その結果、移動メッシュ法では総計算格子点数によって結果が異なってくるということがわかる。

図 114 には、ストリーマの進展によって計算格子点が移動していく様子を示す。格子の間隔が狭まっているところが、ストリーマヘッドの位置である。 α は、(1.1) に示した格子集中度である。 α を大きくすることにより、格子点がストリーマの先端に、より密集するようになる。図 113 では、計算格子点数の違いにより適応空間刻み法は結果が異なることを示したが、この α の値によっても、計算結果が異なってくる。

適応空間刻み法を用いると総計算格子点数の削減が可能であるため、計算が高速化が期待できる。また今回提唱した計算方法は適応空間刻み法にも適用可能であるため、併用することによってさらなる高速化が期待できる。しかし、適応空間刻み法を用いたストリーマ放電シミュレーションでは、計算格子点の集中度合いや、総計算格子点数、計算格子点を動かすタイミングによって最終的な計算結果が異なるため、得られた計算結果が妥当なものであるか十分な吟味をする必要がある。ストリーマ放電シミュレーションには多くのパラメータが存在し (印加電圧、ガス組成、反応種など)、それらの影響を十分に吟味するためには計算格子点は固定されている方が望ましい。ただし、現在の計算技術では中～長ギャップのシミュレーションや、一般 3 次元において計算するためには計算コストの面から適応空間刻み法が不可欠であるため、目的に応じて適応空間刻み法を使い分けるのが良いと考えられる。

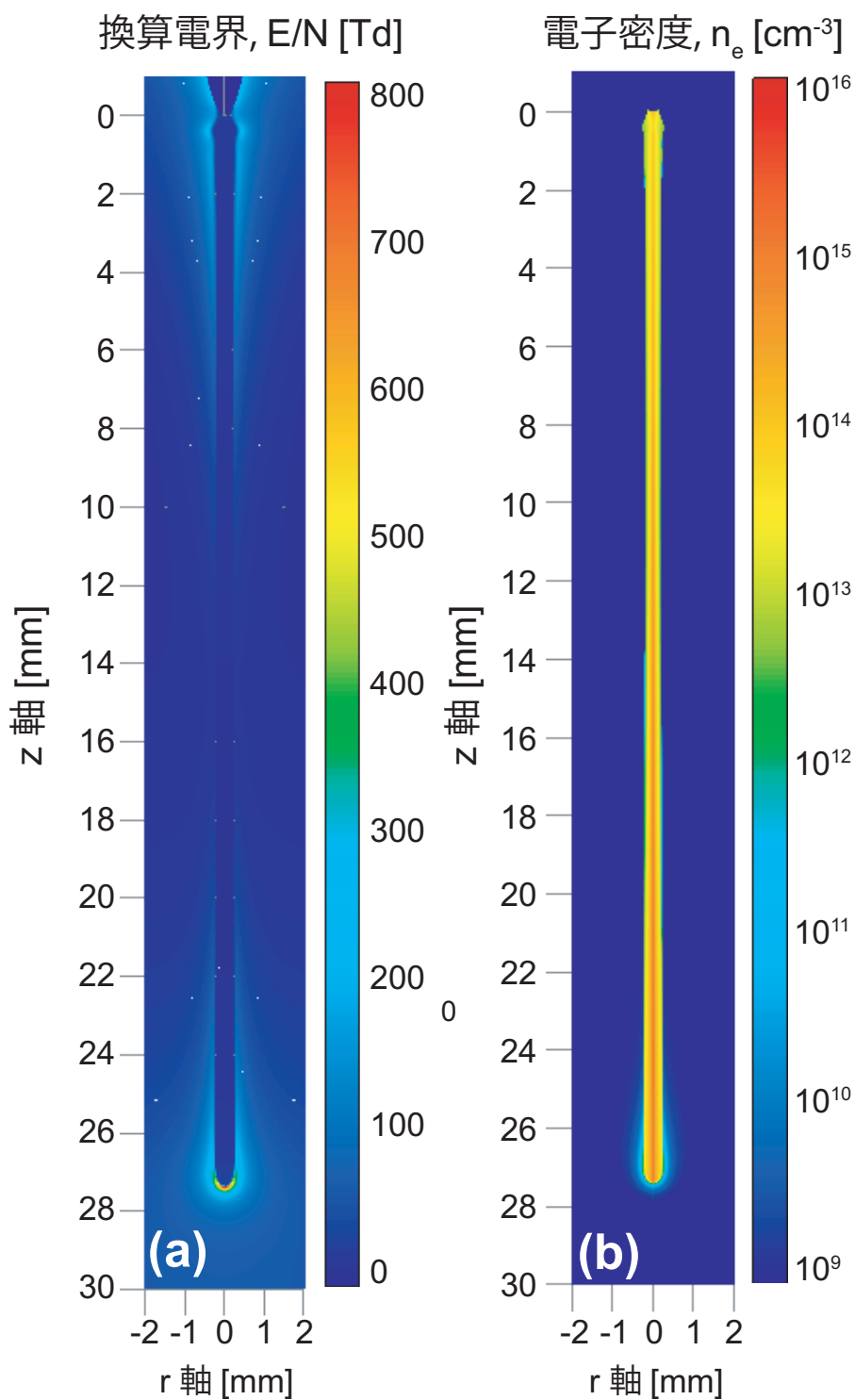


図 112 30 mm ギャップのストリーマ放電シミュレーションにおける (a) 換算電界 E/N の 2 次元分布 (in Td) と (b) 電子密度 n_e の 2 次元分布 (in cm^{-3})。 (著書 [27] に掲載)

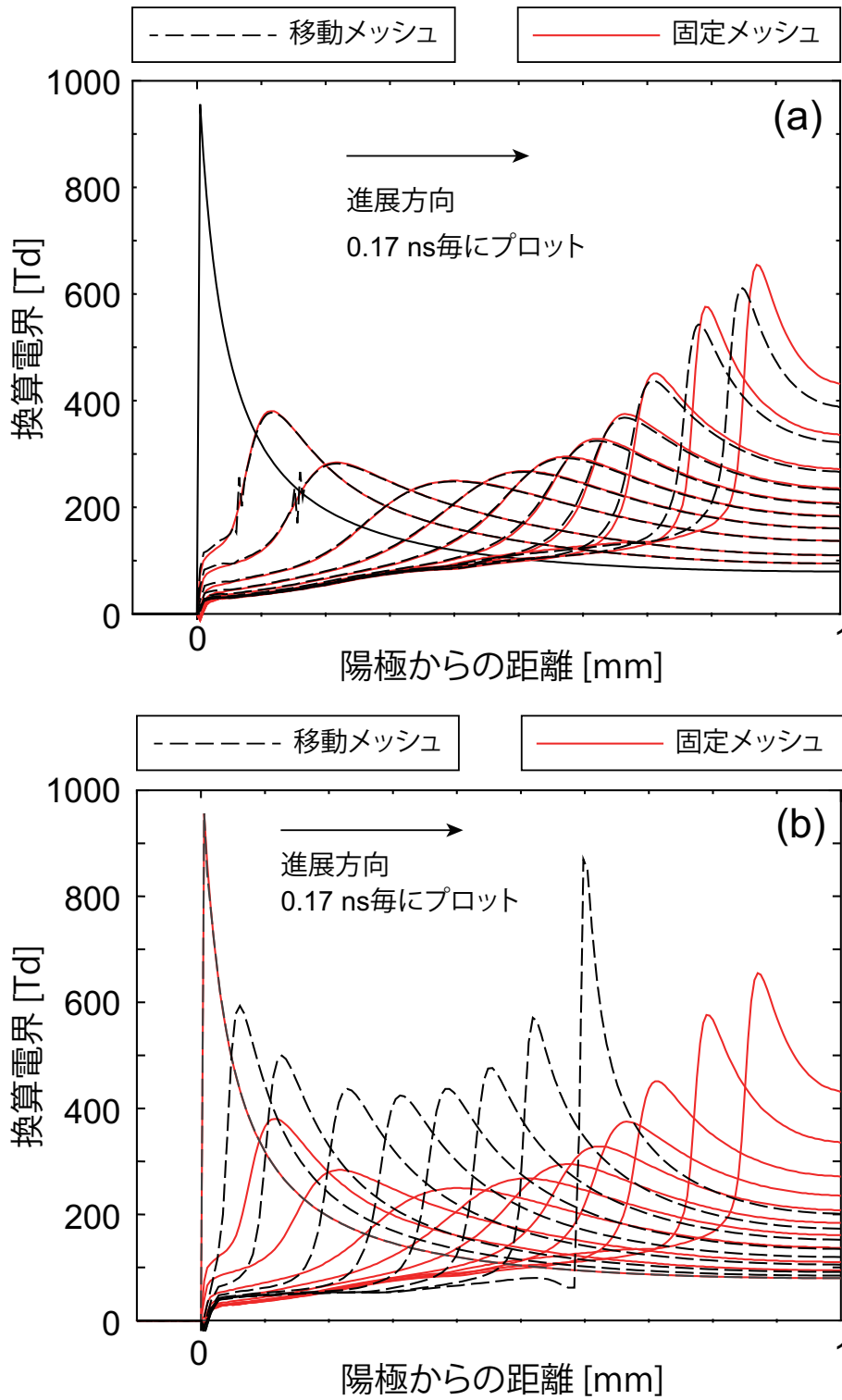


図 113 1.5 次元のストリーマ放電シミュレーションを行った場合の換算電界の軸方向分布。(a) 適応空間刻み法による移動メッシュ (400 メッシュ) と、固定メッシュ (400 メッシュ) の比較。(b) 移動メッシュ (100 メッシュ) と、固定メッシュ (400 メッシュ) の比較。

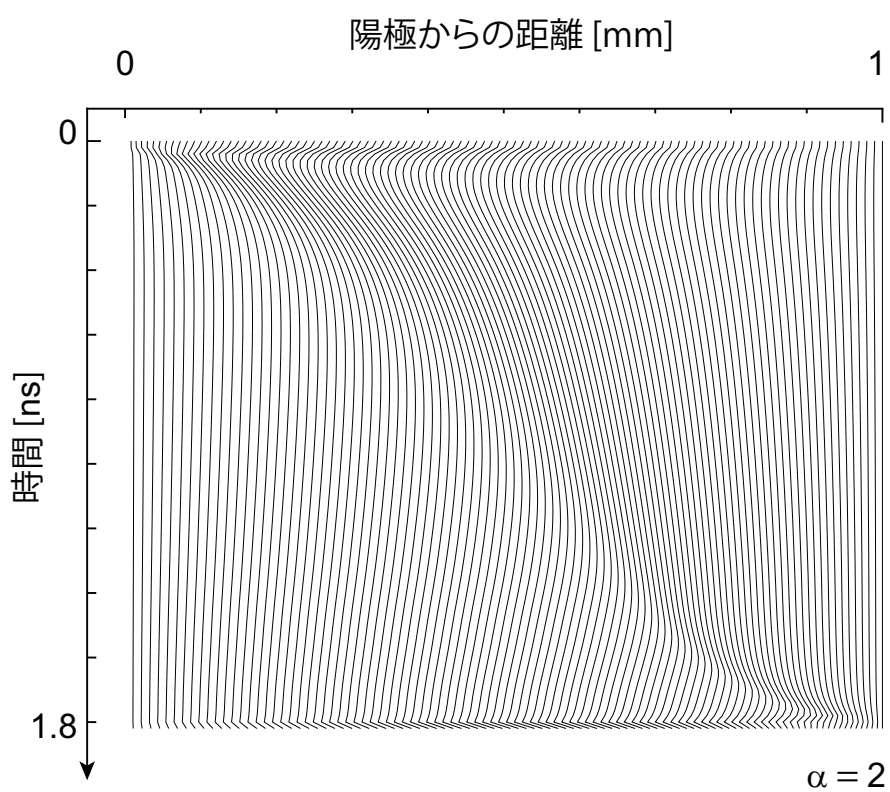


図 114 適応空間刻み法を用いて 1.5 次元のストリーマ放電シミュレーションを行った場合の計算格子間隔。

付録 B V-V 反応、V-T 反応係数の算出方法

- v, w : vibrational quantum number
 $k_{v,v-1}$: rate coefficient of V-T relaxation from level v to level $v - 1$ (in cm^3/s)
 $k_{v,v-1}^{w,w+1}$: rate coefficient of V-V exchange (in cm^3/s)
 T : gas temperature (in K)
 x_e : anharmonicity of the molecule
 ΔE : anharmonicity (in K)
 $E_{v+1,v}$: energy of the vibrational transition $v + 1 \rightarrow v$ (in K)
 μ : reduced collision mass (in a.u.)
 L : characteristic parameter of the short-rangerepulsive potential (in Å)

B.1 V-T 反応係数

$$k_{v+1,v} = k_{10}G(v+1) \quad (2.1)$$

$$G(v+1) \simeq Z_{v+1} \exp(v\delta_{VT}) \quad (2.2)$$

$$Z_{v+1} \simeq \frac{(v+1)(1-x_e)}{1-(v+1)x_e} \quad (2.3)$$

$$\delta_{VT} \simeq \begin{cases} \frac{4\Delta E}{3E_{10}}\gamma_0 \equiv 0.427\Delta EL\sqrt{\frac{\mu}{T}} & \text{for } \gamma_v < 20 \\ \frac{4\Delta E}{E_{10}}\gamma_0^{2/3} \equiv \frac{1.87\Delta EL^{2/3}\mu^{1/3}}{E_{10}^{1/3}T^{1/3}} & \text{for } \gamma_v \geq 20 \end{cases} \quad (2.4)$$

$$\gamma_v = 0.32E_{v+1,v}L\sqrt{\frac{\mu}{T}} \quad (2.5)$$

B.2 V-V 反応係数

$$k_{v+1,v}^{w,w+1} = k_{10}^{01}G_s(v+1, w+1) \quad (2.6)$$

$$G_s(v+1, w+1) = Z_{v+1}^A Z_{w+1}^B \frac{F(y_{v+1,v}^{w,w+1})}{F(y_{10}^{01})} \quad (2.7)$$

$$F(y) \simeq \begin{cases} 0.5[3 - \exp(-\frac{2y}{3})] \exp(-\frac{2y}{3}) & \text{for } y \leq 20 \\ 8(\frac{\pi}{3})^{1/2} y^{7/3} \exp(-3y^{2/3}) & \text{for } y > 20 \end{cases} \quad (2.8)$$

$$y_{v+1,v}^{w,w+1} = 0.32(E_{v+1,v} - E_{w+1,w})L\sqrt{\frac{\mu}{T}} \quad (2.9)$$

B.3 詳細つり合いの定理

$$k_{v,v-1} \times \exp\left(-\frac{E_v}{kT}\right) = (k_{v,v-1})^{-1} \times \exp\left(-\frac{E_{v-1}}{kT}\right) \quad (2.10)$$

$$k_{v,v-1}^{w,w+1} \times \exp\left(-\frac{E_v + E_w}{kT}\right) = (k_{v,v-1}^{w,w+1})^{-1} \times \exp\left(-\frac{E_{v-1} + E_{w+1}}{kT}\right) \quad (2.11)$$

付録 C 座標系の変換

本シミュレーションでは、計算座標として円筒座標を用いている。論文や教科書中の多くの数式は直交座標 (デカルト座標) で表記されているため、これを変換する必要がある。

座標 (x, z, y) から座標 (r, z, θ) に変換する手法を、文献 [1] に基づいて示す。変換のマトリックスは微小要素間の変換として、

$$\begin{bmatrix} dx \\ dy \\ dz \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} \frac{dx}{dr} & \frac{dx}{d\theta} & \frac{dx}{dz} \\ \frac{dy}{dr} & \frac{dy}{d\theta} & \frac{dy}{dz} \\ \frac{dz}{dr} & \frac{dz}{d\theta} & \frac{dz}{dz} \end{bmatrix} \begin{bmatrix} dr \\ d\theta \\ dz \end{bmatrix} \quad (3.1)$$

この逆行列は、

$$\begin{bmatrix} dr \\ d\theta \\ dz \end{bmatrix} = \frac{1}{J} \begin{bmatrix} y_\theta z_z - y_z z_\theta & z_\theta x_z - z_z x_\theta & x_\theta y_z - x_z y_\theta \\ y_z z_r - y_r z_z & x_r z_z - x_z z_r & x_z y_r - x_r y_z \\ y_r z_\theta - y_\theta z_r & x_\theta z_r - x_r z_\theta & x_r y_\theta - x_\theta y_r \end{bmatrix} \begin{bmatrix} dx \\ dy \\ dz \end{bmatrix} \quad (3.2)$$

$$J = x_r y_\theta z_z + x_\theta y_z z_r + x_z y_r z_\theta - x_r y_z z_\theta - x_\theta y_r z_z - x_z y_\theta z_r \quad (3.3)$$

J はヤコビアンである。式 (3.1) と逆の変換マトリックスは、

$$\begin{bmatrix} dr \\ d\theta \\ dz \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} \frac{dr}{dx} & \frac{dr}{dy} & \frac{dr}{dz} \\ \frac{d\theta}{dx} & \frac{d\theta}{dy} & \frac{d\theta}{dz} \\ \frac{dz}{dx} & \frac{dz}{dy} & \frac{dz}{dz} \end{bmatrix} \begin{bmatrix} dx \\ dy \\ dz \end{bmatrix} \quad (3.4)$$

と書ける。式 (3.1) と式 (3.4) の変換のマトリックスは、

$$\begin{aligned} r_x &= (y_\theta z_z - y_z z_\theta)/J & r_y &= (z_\theta x_z - z_z x_\theta)/J & r_z &= (x_\theta y_z - x_z y_\theta)/J \\ \theta_x &= (y_z z_r - y_r z_z)/J & \theta_y &= (x_r z_z - x_z z_r)/J & \theta_z &= (x_z y_r - x_r y_z)/J \\ z_x &= (y_r z_\theta - y_\theta z_r)/J & z_y &= (x_\theta z_r - x_r z_\theta)/J & z_z &= (x_r y_\theta - x_\theta y_r)/J \end{aligned} \quad (3.5)$$

と書ける。

ここで、 $x = r \cos \theta$ 、 $y = r \sin \theta$ 、 $z = z$ とすると、式 (3.1) は、

$$\begin{bmatrix} dx \\ dy \\ dz \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} \cos \theta & -r \sin \theta & 0 \\ \sin \theta & r \cos \theta & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{bmatrix} \begin{bmatrix} dr \\ d\theta \\ dz \end{bmatrix} \quad (3.6)$$

となる。また、式 (3.3) は $J = \cos \theta (r \cos \theta) - r \sin \theta (-\sin \theta) = r$ であるから、式 (3.4) は

$$\begin{bmatrix} dr \\ d\theta \\ dz \end{bmatrix} = \frac{1}{r} \begin{bmatrix} r \cos \theta & r \sin \theta & 0 \\ -\sin \theta & \cos \theta & 0 \\ 0 & 0 & r \end{bmatrix} \begin{bmatrix} dx \\ dy \\ dz \end{bmatrix} \quad (3.7)$$

ここで、一般座標系で書かれた 3 次元オイラー方程式は、

$$\frac{\partial Q}{\partial t} + \frac{\partial F}{\partial r} + \frac{\partial H}{\partial \theta} + \frac{\partial G}{\partial z} = 0,$$

$$Q = J \begin{bmatrix} \rho \\ \rho u \\ \rho v \\ \rho w \\ e \end{bmatrix}, F = J \begin{bmatrix} \rho U \\ \rho u U + r_x p \\ \rho v U + r_y p \\ \rho w U + r_z p \\ (e + p)U \end{bmatrix},$$

$$H = J \begin{bmatrix} \rho V \\ \rho u V + \theta_x p \\ \rho v V + \theta_y p \\ \rho w V + \theta_z p \\ (e + p)V \end{bmatrix}, G = J \begin{bmatrix} \rho W \\ \rho u W + z_x p \\ \rho v W + z_y p \\ \rho w W + z_z p \\ (e + p)W \end{bmatrix} \quad (3.8)$$

ただし、

$$U = r_x u + r_y v + r_z w, \quad (3.9)$$

$$V = \theta_x u + \theta_y v + \theta_z w, \quad (3.10)$$

$$W = z_x u + z_y v + z_z w \quad (3.11)$$

である [1]。

ここで、式 (3.8) を 2 次元の軸対象モデルに適用させることを考える。軸対象モデルでは $\partial/\partial\theta = 0$ であるから、

$$\frac{\partial Q}{\partial t} + \frac{\partial F}{\partial r} + \frac{\partial G}{\partial z} = 0,$$

$$Q = \begin{bmatrix} r\rho \\ r\rho u \\ r\rho v \\ r\rho w \\ re \end{bmatrix}, F = \begin{bmatrix} r\rho U \\ r\rho u U + r p \cos \theta \\ r\rho v U + r p \sin \theta \\ r\rho w U \\ (e + p)rU \end{bmatrix}, G = \begin{bmatrix} r\rho W \\ r\rho u W \\ r\rho v W \\ r\rho w W + r p \\ (e + p)rW \end{bmatrix} \quad (3.12)$$

ただし、

$$U = u \cos \theta + v \sin \theta, \quad (3.13)$$

$$V = -\frac{u}{r} \sin \theta + \frac{v}{r} \cos \theta, \quad (3.14)$$

$$W = w \quad (3.15)$$

である。 $\theta = 0$ とし、 U, V, W を消去すると、

$$\frac{\partial(rQ)}{\partial t} + \frac{\partial(rF)}{\partial r} + \frac{\partial(rG)}{\partial z} = 0,$$

$$Q = \begin{bmatrix} \rho \\ \rho u \\ \rho w \\ e \end{bmatrix}, F = \begin{bmatrix} \rho u \\ \rho u^2 + p \\ \rho w u \\ (e + p)u \end{bmatrix}, G = \begin{bmatrix} \rho w \\ \rho w u \\ \rho w^2 + p \\ (e + p)w \end{bmatrix} \quad (3.16)$$

である。式 (3.16) は、

$$\begin{aligned} \frac{\partial(rQ)}{\partial t} + \frac{\partial(rF)}{\partial r} + \frac{\partial(rG)}{\partial z} &= r \frac{\partial Q}{\partial t} + \frac{\partial(rF)}{\partial r} + r \frac{\partial G}{\partial z} \\ &= 0 \\ \Leftrightarrow \frac{\partial Q}{\partial t} + \frac{1}{r} \frac{\partial(rF)}{\partial r} + \frac{\partial G}{\partial z} &= 0 \end{aligned}$$

これを差分化すると、

$$\begin{aligned} Q_{i,j}^{n+1} &= Q_{i,j}^n - \frac{\Delta t}{r_i \Delta r} (r_{i+1/2} F_{i+1/2,j} - r_{i-1/2} F_{i-1/2,j}) \\ &\quad - \frac{\Delta t}{\Delta z} (G_{i,j+1/2} - G_{i,j-1/2}) \end{aligned} \quad (3.17)$$

となる。

付録 D コイルのインダクタンスの計算

コイルのインダクタンスについての考察を行った。図 115 のような、半径 a 、長さ l の円筒状ソレノイドコイルを考える。

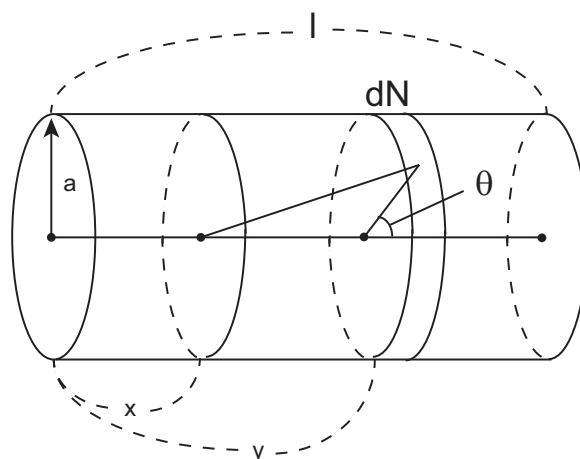


図 115 半径 a 、長さ l の円筒状ソレノイドコイルモデル

全巻き数を N とすると、中心軸上の端点 O から y の距離の点より dy の幅の中にまかれた巻き数は

$$dN = \frac{N}{l} dy \quad (4.1)$$

となる。その部分に流れる電流 IdN によって生ずる磁束のうち、点 O から距離 x にある円形コイルと鎖交する磁束を $d\Phi_z$ とすると、

$$d\Phi_z = 2\pi a \left(\frac{N}{l} dy \right) \frac{\mu_0}{4\pi} \int_0^{2\pi} \frac{a \cos \theta d\theta}{\sqrt{(y-x)^2 + 2a^2(1-\cos \theta)}} \quad (4.2)$$

$$(4.3)$$

これより Φ_z を得る。全ての電流によって生じる磁束のうち、全ての円形コイルと鎖交する磁束の総和 Φ は、 $x, x+dx$ の間のコイルと鎖交する磁束が $(N/l)dx\Phi_z$ と考えて、

$$\Phi = \frac{8\mu_0 N^2 a^3 I}{3l^2} \left(\frac{1-k^2}{k^3} \int_0^{\pi/2} \frac{d\theta}{\sqrt{1-k^2 \sin^2 \theta}} - \frac{1-2k^2}{k^3} \int_0^{\pi/2} \sqrt{1-k^2 \sin^2 \theta} d\theta - 1 \right) \quad (4.4)$$

ただし、 $k = \frac{1}{\sqrt{1+(l/2a)^2}}$

これより、インダクタンス $L = \frac{\Phi}{I}$ が計算できる。

参考文献

- [1] 藤井孝蔵, 1994, “流体力学の数値計算法”, 東京大学出版会.
- [2] Hammer T, 2002, “Non-thermal plasma application to the abatement of noxious emissions in automotive exhaust Gases”, *Plasma Sources Sci. Technol.*, **11**, A196.
- [3] Chang J S, 2008, “Physics and chemistry of plasma pollution control technology”, *Plasma Sources Sci. Technol.*, **17**, 045004.
- [4] Locke B R, Sato M, Sunka P, Hoffmann M R, and Chang J S, 2006, “Electrohydraulic discharge and nonthermal plasma for water treatment”, *Induts. Eng. Chem. Res.*, **45**, 882.
- [5] Šimek and Člupek M, 2002, “Efficiency of ozone production by pulsed positive corona discharge in synthetic air”, *J. Phys. D: Appl. Phys.*, **35**, 1171.
- [6] Chen J and Davidson J H, 2002, “Ozone production in the positive DC corona discharge: Model and comparison to experiments”, *Plasma Chem. Plasma Process.*, **22**, 495.
- [7] Park G Y, Park S J, Choi M Y, Koo I G, Byun J H, Hong J W, Sim J Y, Collins G J, and Lee J K, 2012, “Atmospheric-pressure plasma sources for biomedical applications”, *Plasma Sources Sci. Technol.*, **21**, 043001.
- [8] Fridman G, Friedman G, Gutsol A, Shekhter A B, Vasilets V N, and Fridman A, 2008, “Applied plasma medicine”, *Plasma Process. Polym.*, **5**, 503.
- [9] Miao L, Tanemura S, Watanabe H, Mori Y, Kaneko K, and Toh S, 2004, “The improvement of optical reactivity for TiO₂ thin films by N₂-H₂ plasma surface-treatment”, *J. Crystal Growth*, **260**, 118.
- [10] Starikovskaia S M, 2006, “Plasma assisted ignition and combustion”, *J. Phys. D: Appl. Phys.*, **39**, R265.
- [11] Moreau E, 2007, “Airflow control by non-thermal plasma actuators”, *J. Phys. D: Appl. Phys.*, **40**, 605.
- [12] Boeuf J P, Lagmich Y, Unfer Th, Callegari Th, and Pitchford L C, 2007, “Electrohydrodynamic force in dielectric barrier discharge plasma actuators”, *J. Phys. D: Appl. Phys.*, **40**, 652.
- [13] Mildren R P and Carman R J, 2001, “Enhanced performance of a dielectric barrier discharge lamp using short-pulsed excitation”, *J. Phys. D: Appl. Phys.*, **34**, L1.
- [14] 日本学術振興会プラズマ材料科学第153委員会(編), 2009, “大気圧プラズマ-基礎と応用”, オーム社.
- [15] 金澤誠司, 2008, “大気圧放電プラズマにおけるストリーマーのダイナミクスと構

- 造”, プラズマ・核融合学会誌, **84**, 348.
- [16] 気体放電シミュレーション技法調査専門委員会 (編), 1982, “ 気体放電シミュレーション技法 ”, 電気学会技術報告 (II 部).
- [17] Rose D V, Welch D R, Clark R E, Thoma C, Zimmerman W R, Bruner N, Rambo P K, and Atherton B W, 2011, “ Towards a fully kinetic 3D electromagnetic particle-in-cell model of streamer formation and dynamics in high-pressure electronegative gases ”, *Phys. Plasmas.*, **18**, 093501.
- [18] Ward A L, 1965, “ Calculations of Midgap Breakdown in Gases ”, *J. Appl. Phys.*, **36**, 2540.
- [19] Davies A J, Davies C S, and Evans C J, 1971, “ Computer simulation of rapidly developing gaseous discharges ”, *Proc. IEE.*, **118**, 816.
- [20] Yoshida K and Tagashira H, 1976, “ Computer simulation of a nitrogen discharge considering the radial electron drift ”, *J. Phys. D: Appl. Phys.*, **9**, 485.
- [21] Eichwald O, Ducasse O, Dubois D, Abahazem A, Merbahi N, Benhenni M, and Yousfi M, 2008, “ Experimental analysis and modelling of positive streamer in air: towards an estimation of O and N radical production ”, *J. Phys. D: Appl. Phys.*, **41**, 234002.
- [22] Pancheshnyi S, Nudnova M, and Starikovskii A, 2005, “ Development of a cathode-directed streamer discharge in air at different pressures: Experiment an comparison with direct numerical simulation ”, *Phys. Rev. E.*, **71**, 1016407.
- [23] Luque A, Ebert U, and Hundsdorfer W, 2008, “ Interaction of streamer discharge in air and other oxygen-nitrogen mixtures ”, *Phys. Rev. Lett.*, **101**, 075005.
- [24] Papageorgiou L, Metaxas A C, and Georghiou G E, 2011, “ Three-dimensional numerical modelling of gas discharges at atmospheric pressure incorporating photoionization phenomena ”, *J. Phys. D: Appl. Phys.*, **44**, 045203.
- [25] Luque A and Ebert U, 2011, “ Electron density fluctuations accelerate the branching of positive streamer discharges in air ”, *Phys. Rev. E.*, **84**, 046411.
- [26] Li C, Ebert U, and Hundsdorfer W, 2012, “ Spatially hybrid computations for streamer discharges: II. Fully 3D simulations ”, *J. Comput. Phys.*, **231**, 1020.
- [27] 小室淳史, 小野亮, 2013, “ 「大気圧プラズマ反応工学ハンドブック-反応過程の基礎とシミュレーションの実際-」 第2編第5章「大気圧ストリーマ放電のシミュレーションの実際」, pp.365-399 ”, 株式会社エヌ・ティー・エス.
- [28] Eichwald O, Yousfi M, Hennad A, and Benabdessadok M D, 1997, “ Coupling of chemical kinetics, gas dynamics, and charged particle kinetics models for the analysis of NO reduction from flue gases ”, *J. Appl. Phys.*, **82**, 4781.
- [29] Eichwald O, Ducasse O, Merbahi N, Yousfi M, and Dubois D, 2006, “ Effect of

- order fluid models on flue gas streamer dynamics ”, *J. Phys. D: Appl. Phys.*, **39**, 99.
- [30] 電気学会放電ハンドブック出版委員会 (編), 1998, “放電ハンドブック”, 電気学会.
- [31] Hagelaar G J M and Pitchford L C, 2005, “Solving the Boltzmann equation to obtain electron transport coefficients and rate coefficients for fluid models ”, *Plasma Sources Sci. Technol.*, **14**, 722.
- [32] “<http://www.lxcat.laplace.univ-tlse.fr>, retrieved October 1, 2012 ”.
- [33] “<http://www.bolsig.laplace.univ-tlse.fr/> ”.
- [34] Zalesak S T, 1979, “Fully multidimensional flux-corrected transport algorithms for fluids ”, *J. Comput. Phys.*, **31**, 335.
- [35] Boris, J P, and Book D L, 1973, “Flux-corrected transport. I. SHASTA and A fluid transport algorithm that works ”, *J. Comput. Phys.*, **11**, 38.
- [36] Ducasse O, Papageorghiou L, Eichwald O, Spyrou N, and Yousfi M, 2007, “Critical analysis on two-dimensional point-to-plane streamer simulations using the finite element and finite volume methods ”, *IEEE Trans. Plasma Sci.*, **35**, 1287.
- [37] Ferziger J H and Perić M, 1996, “Computational Methods for Fluid Dynamics ”, Springer.
- [38] 富坂幸治, 花輪知幸, 牧野淳一郎, 2007, “シミュレーション天文学—シリーズ現代の天文学第 14 巻—”, 日本評論社.
- [39] Boris J P and Book D L, 1976, “Flux-corrected transport III. Minimal-error FCT algorithms ”, *J. Comput. Phys.*, **20**, 397.
- [40] 宅間薫, 濱田昌司, 2006, “数値電界計算の基礎と応用”, 東京電機大学出版.
- [41] Press W H, Vetterling W T, Teukolsky S A, Flannery BP (著), 丹慶勝市, 佐藤俊郎, 奥村晴彦, 小林誠 (訳), 1993, “Numerical recipes in C ”, 技術評論社.
- [42] Babaeva N Y and Naidis G V, 1996, “Two-dimensional modelling of positive streamer dynamics in non-uniform electric fields in air ”, *J. Phys. D: Appl. Phys.*, **29**, 2423.
- [43] Liu N Y and Pasko V P, 2004, “Effects of photoionization on propagation and branching of positive and negative streamers in sprites ”, *J. Geophys. Res.*, **109**, A04301.
- [44] Liu N Y and Pasko V P, 2006, “Effects of photonization on similarity properties of streamers at various pressures in air ”, *J. Phys. D: Appl. Phys.*, **39**, 327.
- [45] Pasko V P, Inan U S, and Bell T F, 1998, “Spatial structure of sprite ”, *Geophys. Res. Lett.*, **25**, 2123.
- [46] Liu N Y and Pasko V P, 2005, “Molecular nitrogen LBH band system far-UV emissions of sprite streamers ”, *Geophys. Res. Lett.*, **32**, L05104.

- [47] Liu N Y, Pasko V P, Burkhardt D H, Frey H U, Mende S B, Su H T, Chen A B, Hsu R R, Lee L C, Fukunishi H, and Takahashi Y, 2006, “ Comparison of results from sprite streamer modeling with spectrophotometric measurements by ISUAL instrument on FORMOSAT-2 satellite ”, *Geophys. Res. Lett.*, **33**, L01101.
- [48] Pasko V P, 2007, “ Red sprite discharges in the atmosphere at high altitude: the molecular physics and the similarity with laboratory discharges ”, *Plasma Sources Sci. Technol.*, **16**, S13.
- [49] Kulikovskiy A A, 2000, “ The role of photoionization in positive streamer dynamics ”, *J. Phys. D: Appl. Phys.*, **33**, 1514.
- [50] Zhelezniak M B, 1982, “ Photoionization of nitrogen and oxygen mixtures by radiation from a gas discharge ”, *High temperature*, **20**, 357.
- [51] Hallac A, Georghiou G E, and Metaxas A C, 2003, “ Secondary emission effects on streamer branching in transient non-uniform short-gap discharges ”, *J. Phys. D: Appl. Phys.*, **36**, 2498.
- [52] Luque A, Ebert U, Montijn C, and Hundsdorfer W, 2007, “ Photonization in negative streamers: Fast computations and two propagation modes ”, *Appl. Phys. Lett.*, **90**, 081501.
- [53] Ségur P, Bourdon A, Marode E, Bessières D, and Paillol J H, 2006, “ The use of an improved Eddington approximation to facilitate the calculation of photonization in streamer discharge ”, *Plasma Sources Sci. Technol.*, **15**, 648.
- [54] Penney G W and Hummert G T, 1970, “ Photoionization measurements in air, Oxygen, and Nitrogen ”, *J. Appl. Phys.*, **41**, 572.
- [55] Bourdon A, Pasko V P, Liu N Y, Célestin S, Ségur P, and Marode E, 2007, “ Efficient models for photoionization produced by non-thermal gas discharges in air based on radiative transfer and the Helmholtz equations ”, *Plasma Sources Sci. Technol.*, **16**, 656.
- [56] Pancheshnyi S V, Starikovskaia S M, and Starikovskii A Y, 2001, “ Role of photoionization processes in propagation of cathode-directed streamer ”, *J. Phys. D: Appl. Phys.*, **34**, 105.
- [57] Komuro A, Ono R, and Oda T, 2012, “ Numerical simulation for production of O and N radicals in atmospheric-pressure streamer discharge ”, *J. Phys. D: Appl. Phys.*, **45**, 265201.
- [58] Morrow R and Sato N, 1999, “ The discharge current induced by the motion of charged particles in time-dependent electric fields; Sato’s equation extended ”, *J. Phys. D: Appl. Phys.*, **32**, L20.
- [59] Sentman D D, Stenbaek-Nielsen H C, McHarg M G, and Morrill J S, 2008, “

- Plasma chemistry of sprite streamers ”, *J. Geophys. Res.*, **113**, D11112.
- [60] Kossyi I A, Kostinsky A Y, Matveyev A A, and Silakov V P, 1992, “ Kinetic scheme of the non-equilibrium discharge in nitrogen-oxygen mixtures ”, *Plasma Sources Sci. Technol.*, **1**, 207.
- [61] Komuro A, Ono R, and Oda T, 2013, “ Behavior of OH radicals in atmospheric-pressure streamer discharge studied by two-dimensional numerical simulation ”, *J. Phys. D: Appl. Phys.*, **46**, 175206.
- [62] Ono R, Takezawa K, and Oda T, 2009, “ Two-photon absorption laser-induced fluorescence of atomic oxygen in the afterglow of pulsed positive corona discharge ”, *J. Appl. Phys.*, **106**, 043302.
- [63] Fresnet F, Baravian G, Magne L, Pasquiers S, Postel C, Puech V, and Rousseau A, 2002, “ Influence of water on NO removal by pulsed discharge in N₂/H₂O/NO mixtures ”, *Plasma Sources Sci. Technol.*, **11**, 152.
- [64] Mehr F J and Biondi A, 1969, “ Electron temperature dependence of recombination of O₂⁺ and N₂⁺ ions with electrons ”, *Phys. Rev.*, **181**, 264.
- [65] Peverall R, Rosen S, Peterson J R, Larsson M, Al-Khalili A, Vikor L, Semaniak J, Bobbenkamp R, Le P A, Maurellis A N, and van der Zande W J, 2001, “ Dissociative recombination and excitation of O₂⁺: Cross sections, product yields and implications for studies of ionospheric airglows ”, *J. Chem. Phys.*, **114**, 6679.
- [66] Howard C J, Fehsenfeld F C, and McFarland M, 1974, “ Negative ion-molecule reactions with atomic hydrogen in the gas phase at 296 K ”, *J. Chem. Phys.*, **60**, 5086.
- [67] Fehsenfeld F C and Albritton D L, 1969, “ Associative-detachment reactions of O⁻ and O₂⁻ by O₂(¹Δ_g) ”, *Can. J. Chem.*, **47**, 1793.
- [68] Gordillo-Vázquez F J, 2008, “ Air plasma kinetics under the influence of sprites ”, *J. Phys. D: Appl. Phys.*, **41**, 234016.
- [69] Martinez O, Yang Z, Betts N B, Snow T P, and Bierbaum V M, 2009, “ Experimental determination of the rate constant for the associative detachment reaction H⁻ + H → H₂ + e⁻ at 300 K ”, *ApJ. Lett.*, **705**, L172.
- [70] McEwan M J and Phillips L F, 1975, “ Chemistry of the Atmosphere ”, Edward Arnold.
- [71] Tsang W and Hampson R F, 1986, “ Chemical kinetic data base for combustion chemistry. Part I. Methane and related compounds ”, *J. Phys. Chem. Ref. Data*, **15**, 1087.
- [72] Popov N A, 2011, “ Fast gas heating in a nitrogen-oxygen discharge plasma: I. Kinetic mechanism ”, *J. Phys. D: Appl. Phys.*, **44**, 285201.

- [73] Magne L, Pasquiers S, Gadonna K, Jeanney P, Blin-Simiand N, Jorand F, and Postel C, 2009, " OH kinetic in high-pressure plasmas of atmospheric gases containing C₂H₆ studied by absolute measurement of the radical density in a pulsed homogeneous discharge ", *J. Phys. D: Appl. Phys.*, **42**, 165203.
- [74] Herron J T, 1999, " Evaluated chemical kinetics data for reactions of N(²D), N(²P), and N₂(A³Σ_u⁺) in the gas phase ", *J. Phys. Chem. Ref. Data.*, **28**, 1453.
- [75] Capitelli M, Ferreira C M, Gordiets B F, and Osipov A I, 2000, " Plasma Kinetics in Atmospheric Gases ", Springer.
- [76] Brune W H, Schwab J J, and Anderson J G, 1983, " Laser magnetic resonance, resonance fluorescence, and resonance absorption studies of the reaction kinetics of O + OH → H + O₂, O + HO₂ → OH + O₂, N + OH → H + NO, and N + HO₂ → products at 300 K between 1 and 5 torr ", *J. Chem. Phys.*, **87**, 4503.
- [77] Clyne M A A and Stedman D H, 1967, " Rate of recombination of nitrogen atoms ", *J. Chem. Phys.*, **71**, 3071.
- [78] DeMore W B, Golden D M, Hampson R F, Howard C J, Kolb C E, and Molina M J, 1997, " Chemical kinetics and photochemical data for use in stratospheric modeling. Evaluation number 12. ", *JPL Publication*, **97-4**, 1.
- [79] Baulch D L, Cobos C J, Cox R A, Frank P, Hayman G, Just T, Kerr J A, Murrells T, Pilling M J, Troe J, Walker R W, and Warnatz J, 1994, " Evaluated kinetic data for combustion modelling. Supplement I ", *J. Phys. Chem. Ref. Data.*, **23**, 847.
- [80] Atkinson R, Baulch D L, Cox R A, Hampson J R F, Kerr J A, and Troe J, 1992, " Evaluated Kinetic and Photochemical Data for Atmospheric Chemistry. Supplement IV and IUPAC Subcommittee on Gas Kinetic Data Evaluation for Atmospheric Chemistry ", *J. Phys. Chem. Ref. Data.*, **21**, 1125.
- [81] Atkinson R, Baulch D L, Cox R A, Hampson J A, and Troe J, 1989, " Evaluated Kinetic and Photochemical Data for Atmospheric Chemistry: Supplement III. IUPAC Subcommittee on Gas Kinetic Data Evaluation for Atmospheric Chemistry ", *J. Phys. Chem. Ref. Data.*, **18**, 881.
- [82] Boodaghians R B, Borrell P M, and Borrell P, 1983, " Room-temperature rate constants for the gas-phase quenching of metastable molecular oxygen, O₂(a¹Δ_g) and O₂(b¹Σ_g⁺), by CO₂, N₂O, NO, NH₃, HCl and SO₂ ", *Chem. Phys. Lett.*, **97**, 193.
- [83] Yaron M, von Engel A, and Vidaud P H, 1976, " The collisional quenching of O₂(¹Δ_g) by NO and CO₂ ", *Chem. Phys. Lett.*, **37**, 159.
- [84] Atkinson R, Baulch D L, Cox R A, Crowley J N, Hampson R F, Hynes R G,

- Jenkin M E, Rossi M J, and Troe J, 2004, " Evaluated kinetic and photochemical data for atmospheric chemistry: Volume I - gas phase reactions of O_x , HO_x , NO_x and SO_x species ", *Atoms. Chem. Phys.*, **4**, 1461.
- [85] Campbell I M and Gray C N, 1973, " Rate constants for $O(^3P)$ recombination and association with $N(^4S)$ ", *Chem. Phys. Lett.*, **18**, 607.
- [86] Marshall T C, 1962, " Studies of atomic recombination of nitrogen, hydrogen, and oxygen by paramagnetic resonance ", *Phys. Fluids.*, **5**, 743.
- [87] Tsang W and Herron J T, 1991, " Chemical kinetic data base for propellant combustion: I. Reactions involving NO , NO_2 , HNO_2 , HCN and N_2O ", *J. Phys. Chem. Ref. Data.*, **20**, 609.
- [88] Dunlea E J and Ravishankara A R, 2004, " Kinetic studies of the reactions of $O(^1D)$ with several atmospheric molecules ", *Phys. Chem. Chem. Phys.*, **6**, 2152.
- [89] Tully J C, 1975, " Reactions of $O(^1D)$ with atmospheric molecules ", *J. Chem. Phys.*, **62**, 1893.
- [90] Slinger T G and Black G, 1978, " $O(^1S)$ interactions—the product channels ", *J. Chem. Phys.*, **68**, 989.
- [91] Heimerl J M and Coffee T P, 1979, " The unimolecular ozone decomposition reaction ", *Combust. Flame.*, **35**, 117.
- [92] Baulch D L, Bowman C T, Cobos C J, Cox R A, Just T, Kerr J A, Pilling M J, Stocker D, Troe J, Tsang W, Walker R W, and Warnatz J, 2005, " Evaluated kinetic data for combustion modelling: Supplement II ", *J. Phys. Chem. Ref. Data.*, **34**, 757.
- [93] Cox R A and Derwent R G, 1975, " Kinetics of the reaction of HO_2 with nitric oxide and nitrogen dioxide ", *J. Photochem.*, **4**, 139.
- [94] Baulch D L, Bowman C T, Cobos C J, Cox R A, Just T, Kerr J A, Pilling M J, Stocker D, Troe J, Tsang W, Walker R W, and Warnatz J, 1992, " Evaluated kinetic data for combustion modelling ", *J. Phys. Chem. Ref. Data.*, **21**, 411.
- [95] Cacciatore M, Capitelli M, and Gorse C, 1982, " Non-equilibrium dissociation and ionization of nitrogen in electrical discharges: The role of electronic collisions from vibrationally excited molecules ", *Chem. Phys.*, **66**, 141.
- [96] Guerra V, Sa P A, and Loureiro J, 2004, " Kinetic modeling of low-pressure nitrogen discharges and post-discharges ", *Eur. Phys. J. Appl. Phys.*, **28**, 125.
- [97] Armenise I and Capitelli M, 2005, " State to state vibrational kinetics in the boundary layer of an entering body in earth atmosphere: particle distributions and chemical kinetics ", *Plasma Sources Sci. Technol.*, **14**, S9.
- [98] Silva M L, Guerra V, and Loureiro J, 2009, " A review of non-equilibrium dis-

- sociation rates and models for atmospheric entry studies ", *Plasma Sources Sci. Technol.*, **18**, 034023.
- [99] Loureiro J and Ferreira C M, 1986, " Coupled electron energy and vibrational distribution functions in stationary N₂ discharges ", *J. Phys. D: Appl. Phys.*, **19**, 17.
- [100] Baeva M, Pott A, and Uhlenbusch J, 2002, " Modelling of NO_x removal by a pulsed microwave discharge ", *Plasma Sources Sci. Technol.*, **11**, 135.
- [101] Messina D, Attal-Tretout B, and Grisch F, 2007, " Study of a non-equilibrium pulsed nanosecond discharge at atmospheric pressure using coherent anti-Stokes Raman scattering ", *Proc. Combust. Inst.*, **31**, 825.
- [102] Huestis D L, 2006, " Vibrational Energy Transfer and Relaxation in O₂ and H₂O ", *J. Phys. Chem. A.*, **110**, 6638.
- [103] Whitson M E and McNeal R J, 1977, " Temperature dependence of the quenching of vibrationally excited N₂ by NO and H₂O ", *J. Chem. Phys.*, **66**, 2696.
- [104] Keck J and Carrier G, 1965, " Diffusion Theory of Nonequilibrium Dissociation and Recombination ", *J. Chem. Phys.*, **43**, 2284.
- [105] Coletti C and Billing G D, 2002, " Vibrational energy transfer in molecular oxygen collisions ", *Chem. Phys. Lett.*, **356**, 14.
- [106] Smirnov B M, 1991, " Reviews of Plasma Chemistry ", Plenum Pub Corp.
- [107] Billing G D and Kolesnick R E, 1992, " Vibrational relaxation of oxygen. State to state rate constants ", *Chem. Phys. Lett.*, **200**, 382.
- [108] Komuro A, Ono R, and Oda T, 2010, " Kinetic model of vibrational relaxation in a humid-air pulsed corona discharge ", *Plasma Sources Sci. Technol.*, **19**, 055004.
- [109] Billing G D and Fisher E R, 1979, " VV AND VT RATE COEFFICIENTS IN N₂ BY A QUANTUM-CLASSICAL MODEL ", *Chem. Phys.*, **43**, 395.
- [110] Billing G D, 1994, " VV and VT rates in N₂-O₂ collisions ", *Chem. Phys.*, **179**, 463.
- [111] Gordiets B and Ricard A, 1993, " Production of N, O and NO in N₂ - O₂ flowing discharges ", *Plasma Sources Sci. Technol.*, **2**, 158.
- [112] Park H and Slanger T G, 1994, " O₂(X, v = 6 - 22) 300 K quenching rate coefficients for O₂ and N₂, and O₂(X) vibrational distribution from 248 nm O₃ photodissociation ", *J. Chem. Phys.*, **100**, 287.
- [113] Finzi J, Hovis F E, Panfilov V N, Hess P, and Moore C B, 1977, " Vibrational relaxation of water vapor ", *J. Chem. Phys.*, **67**, 4053.
- [114] Lopez-Puertas M, Zaragoza G, Kerridge B J, and Taylor F W, 1995, " Non-local thermodynamic equilibrium model for H₂O 6.3 and 2.7- μ m bands in the middle

- atmosphere ”, *J. Geophys. Res.*, **100**, 9131.
- [115] Breen J E, Quy R B, and Glass G P, 1973, “ Vibrational relaxation of O₂ in the presence of atomic oxygen ”, *J. Chem. Phys.*, **59**, 556.
- [116] Esposito F and Capitelli M, 2007, “ The relaxation of vibrationally excited O₂ molecules by atomic oxygen ”, *Chem. Phys. Lett.*, **443**, 222.
- [117] Esposito F, Armenise I, and Capitelli M, 2006, “ N-N₂ state to state vibrational-relaxation and dissociation rates based on quasiclassical calculations ”, *Chem. Phys.*, **331**, 1.
- [118] Nahorny J, Ferreira C—M, Gordiets B, Pagnon D, Touzeau M, and Vialle M, 1995, “ Experimental and theoretical investigation of a N₂-O₂ DC flowing glow discharge ”, *J. Phys. D: Appl. Phys.*, **28**, 738.
- [119] Esposito F and Capitelli M, 2006, “ QCT calculations for the process N₂(*v*) + N → N₂(*v'*) + N in the whole vibrational range ”, *Chem. Phys. Lett.*, **418**, 581.
- [120] Lagana A, Riganelli A, Ochoa de Aspuru G, Garcia E, and Martinez M T, 1998, “ On multiquantum vibrational deexcitation in symmetric reactions ”, *Chem. Phys. Lett.*, **288**, 616.
- [121] Esposito F, Armenise I, Capitta G, and Capitelli M, 2008, “ O-O₂ state-to-state vibrational relaxation and dissociation rates based on quasiclassical calculations ”, *Chem. Phys.*, **351**, 91.
- [122] Esposito F and Capitelli M, 2002, “ Quasiclassical trajectory calculations of vibrationally specific dissociation cross-sections and rate constants for the reaction O + O₂(*v*) → 3O ”, *Chem. Phys. Lett.*, **364**, 180.
- [123] Loukhovitski B I and Starik A M, 2009, “ Modeling of vibration-electronic-chemistry coupling in the atomic-molecular oxygen system ”, *Chem. Phys.*, **360**, 18.
- [124] Pejakovic D A, Copeland R A, Slanger T G, and Kalogerakis K S, 2005, “ Collisional Removal of O₂(b¹Σ_g⁺, *v* = 1) by O(³P) ”, *Chem. Phys. Lett.*, **403**, 372.
- [125] Kalogerakis K S, Copeland R A, and Slanger T G, 2005, “ Measurement of the rate coefficient for collisional removal of O₂(X³Σ_g⁻, *v* = 1) by O(³P) ”, *J. Chem. Phys.*, **123**, 194303.
- [126] 鈴木宏二郎, 2009, “ 数値流体力学入門, 第3章衝撃波の再現をめざして ”, 講義資料.
- [127] 数値流体力学編集委員会, 1995, “ 圧縮性流体解析 (数値流体力学シリーズ) ”, 東京大学出版会.
- [128] 三好隆博, 草野完也, 2007, “ 高速プラズマ流を伴う計算機シミュレーションの基礎 ”, *J. Plasma Fusion Res.*, **83**, 228.
- [129] Sigmund R S, 1984, “ The residual streamer channel:Return strokes and secondary

- streamers ”, *J. Appl. Phys.*, **56**, 1355.
- [130] Komuro A, Ono R, and Oda T, 2013, “ Effects of pulse voltage rise rate on velocity, diameter and radical production of an atmospheric-pressure streamer discharge ”, *Plasma Sources Sci. Technol.*, **22**, 045002.
- [131] Loeb L B and Meek J M, 1940, “ The mechanism of spark discharge in air at atmospheric pressure. I ”, *J. Appl. Phys.*, **11**, 438.
- [132] Ono R and Oda T, 2003, “ Dynamics of ozone and OH radicals generated by pulsed corona discharge in humid-air flow reactor measured by laser spectroscopy ”, *J. Appl. Phys.*, **93**, 5876.
- [133] Wormeester G, Pancheshnyi S, Luque A, Nijdam S, and Ebert U, 2010, “ Probing photo-ionization: simulations of positive streamers in varying N₂:O₂-mixtures ”, *J. Phys. D: Appl. Phys.*, **43**, 505201.
- [134] Wormeester G, Nijdam S, and Ebert U, 2011, “ Feather-Like structure in positive streamers interpreted as electron avalanches ”, *Jpn. J. Appl. Phys.*, **50**, 08JA01.
- [135] Nijdam S, Wormeester G, van Veldhuizen E M, and Ebert U, 2011, “ Probing background ionization: positive streamers with varying pulse repetition rate and with a radioactive admixture ”, *J. Phys. D: Appl. Phys.*, **44**, 455201.
- [136] Bourdon A, Bonaventura Z, and Cletin S, 2010, “ Influence of the pre-ionization background and simulation of the optical emission of a streamer discharge in pre-heated air at atmospheric pressure between two point electrodes ”, *Plasma Sources Sci. Technol.*, **19**, 034012.
- [137] Shcherbakov Y V and Sigmond R S, 2007, “ Subnanosecond spectral diagnostics of streamer discharges: I. Basic experimental results ”, *J. Phys. D: Appl. Phys.*, **40**, 460.
- [138] Chang J S, Hobson R N, 金田輝男, 市川幸美, 1982, “ 電離気体の原子・分子過程 ”, 東京電機大学出版局.
- [139] Aleksandrov N L and Bazelyan E M, 1999, “ Ionization processes in spark discharge plasmas ”, *Plasma Sources Sci. Technol.*, **8**, 285.
- [140] Aleksandrov N L and Bazelyan E M, 1996, “ Simulation of long-streamer propagation in air at atmospheric pressure ”, *J. Phys. D: Appl. Phys.*, **29**, 740.
- [141] Yousfi M, Bekstein A, Merbahi N, Eichwald O, Ducasse O, Benhenni M, and Gardou J P, 2010, “ Basic data for atmospheric pressure non-thermal Plasma investigations in environmental and biomedical applications ”, *Plasma Sources Sci. Technol.*, **19**, 034004.
- [142] Mcknight L G, Mcafee K B, and Sipler D P, 1967, “ Lowfstreamers velocities and reactions of nitrogen ions in nitrogen ”, *Phys. Rev.*, **164**, 62.

- [143] Bekstein A, Yousfi M, Benhenni M, Ducasse O, and Eichwald O, 2010, “ Drift and reactions of positive teratomic ions in dry, atmospheric air: Their effects on the dynamics of primary and secondary streamers ”, *J. Appl. Phys.*, **107**, 103308.
- [144] Bekstein A, Benhenni M, Yousfi M, Ducasse O, and Eichwald O, 2008, “ Ion swarm data of N_4^+ in N_2 , O_2 and dry air for streamer dynamics simulation ”, *Eur. Phys. J. Appl. Phys.*, **42**, 33.
- [145] Eliasson B, Hirth M, and Kogelschatz U, 1987, “ Ozone synthesis from oxygen in dielectric barrier discharges ”, *J. Phys. D: Appl. Phys.*, **20**, 1421.
- [146] Mintoussov E I, Pendleton S J, Gerbault F G, Popov N A, and Starikovskaia S M, 2011, “ Fast gas heating in a nitrogen-oxygen discharge plasma: II. Energy exchange in the afterglow of a volume nanosecond discharge at moderate pressures ”, *J. Phys. D: Appl. Phys.*, **44**, 285202.
- [147] van Heesch E J M, Winands G J J, and Pemen A J M, 2008, “ Evaluation of pulsed streamer corona experiments to determine the O^* radical yield ”, *J. Phys. D: Appl. Phys.*, **41**, 234015.
- [148] O’Malley T F, 1967, “ Calculation of dissociative attachment in hot O_2 ”, *Phys. Rev.*, **155**, 59.
- [149] Cosby P C, 1993, “ Electron-impact dissociation of nitrogen ”, *J. Chem. Phys.*, **98**, 9544.
- [150] Teramoto Y, Ono R, and Oda T, 2012, “ Production mechanism of atomic nitrogen in atmospheric pressure pulsed corona discharge measured using two-photon absorption laser-induced fluorescence. ”, *J. Appl. Phys.*, **111**, 113302.
- [151] Guerra V, Galiaskarov E, and Loureiro J, 2003, “ Dissociation mechanisms in nitrogen discharges ”, *Chem. Phys. Lett.*, **371**, 576.
- [152] Gordiets Bm Ferreira C M, Pinheiro M J, and Ricard A, 1998, “ Self-consistent kinetic model of low-pressure N_2 - H_2 flowing discharges: I. Volume processes ”, *Plasma Sources Sci. Technol.*, **7**, 363.
- [153] Ono R, Teramoto Y, and Oda T, 2010, “ Effect of humidity on gas temperature in the afterglow of pulsed positive corona discharge ”, *Plasma Sources Sci. Technol.*, **19**, 015009.
- [154] Magne L, Pasquiers S, Blin-Simiand N, and Postel C, 2007, “ 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.*, **40**, 3112.
- [155] Kanazawa S, Kawano H, Watanabe S, Furuki T, Akamine S, Ichiki R, Ohkubo T, Kocik M, and Mizeraczyk J, 2011, “ Observation of OH radicals produced by pulsed discharges on the surface of a liquid ”, *Plasma Sources Sci. Technol.*, **20**,

- 034010.
- [156] Tochikubo F, Furuta Y, Uchida S, and Watanabe T, 2006, “ Study of wastewater treatment by OH radicals using DC and pulsed corona discharge over water ”, *Jpn. J. Appl. Phys.*, **45**, 2743.
- [157] Winands G J J, Keping Y, Pemen A J M, Nair S A, Zhen L, and van Heesch E J M, 2006, “ An industrial streamer corona plasma system for gas cleaning ”, *IEEE Trans. Plasma Sci.*, **34**, 2426.
- [158] Taylor P H, Yamada T, and Neuforth A, 2005, “ Kinetics of OH radical reactions with dibenzo-*p*-dioxin and selected chlorinated dibenzo-*p*-dioxins ”, *Chemosphere*, **58**, 243.
- [159] Gentile A C and Kushner M J, 1995, “ Reaction chemistry and optimization of plasma remediation of N_xO_y from gas streams ”, *J. Appl. Phys.*, **78**, 2074.
- [160] Lowke J J and Morrow R, 1995, “ Theoretical analysis of removal of oxides of sulphur and nitrogen in pulsed operation of electrostatic precipitators ”, *IEEE Trans. Plasma Sci.*, **23**, 661.
- [161] Nakagawa Y, Ono R, and Oda T, 2011, “ Density and temperature measurement of OH radicals in atmospheric-pressure pulsed corona discharge in humid air ”, *J. Appl. Phys.*, **110**, 073304.
- [162] Ono R and Oda T, 2008, “ Measurement of gas temperature and OH density in the afterglow of pulsed positive corona discharge ”, *J. Phys. D: Appl. Phys.*, **41**, 03520.
- [163] Fridman A, 2008, “ Plasma Chemistry ”, Cambridge University Press.
- [164] Raizer Y P, 1991, “ Gas Discharge Physics ”, Berlin: Springer.
- [165] Marode E, Bastien F, and Bakker M, 1979, “ A model of the streamer-induced spark formation based on neutral dynamics ”, *J. Appl. Phys.*, **50**, 140.
- [166] Aleksandrov N L, Kindysheva S V, Nudnova M M, and Starikovskiy A Y, 2010, “ Mechanism of ultra-fast heating in a non-equilibrium weakly ionized air discharge plasma in high electric fields ”, *J. Phys. D: Appl. Phys.*, **43**, 255201.
- [167] Hartmann G and Gallimberti I, 1975, “ The influence of metastable molecules on the streamer progression ”, *J. Phys. D: Appl. Phys.*, **8**, 670.
- [168] Parker J G, 1959, “ Rotational and vibrational relaxation in diatomic gases ”, *Physics of Fluids*, **2**, 449.
- [169] Popov N A, 2001, “ Investigation of the mechanism for rapid heating of nitrogen and air in gas discharges ”, *Plasma Phys. Rep.*, **27**, 886.
- [170] Tholin F and Bourdon A, 2013, “ Simulation of the hydrodynamic expansion following a nanosecond pulsed spark discharge in air at atmospheric pressure ”, *J.*

- Phys. D: Appl. Phys.*, **46**, 365205.
- [171] Kacem S, Ducasse O, Eichwald O, Yousfi M, Meziane M, Sarrette J P, and Charada K, 2013, “ Simulation of expansion of thermal shock and pressure waves induced by a streamer dynamics in positive DC corona discharges ”, *IEEE Trans. Plasma Sci.*, **41**, 942.
- [172] Ono R, Teramoto Y, and Oda T, 2010, “ Effect of humidity on gas temperature in the afterglow of pulsed positive corona discharge ”, *Plasma Sources Sci. Technol.*, **19**, 015009.
- [173] Ramachandran B, Balakrishnan N, and Dalgarno A, 2000, “ Vibrational rotational distributions of NO formed from N + O₂ reactive collisions ”, *Chem. Phys. Lett.*, **332**, 562.
- [174] Braunstein M and Duff J W, 2000, “ Theoretical study of the N(²D) + O₂(X³Σ_g⁻) → O + NO reaction ”, *J. Chem. Phys.*, **113**, 7406.
- [175] Ono R, Nakagawa Y, and Oda T, 2011, “ Effect of pulse width on production of radicals and excited species in pulsed positive corona discharge ”, *J. Phys. D: Appl. Phys.*, **44**, 485201.
- [176] Wang D, Okada S, Matsumoto T, Namihira T, and Akiyama H, 2010, “ Pulsed discharge induced by nanosecond pulsed power in atmospheric air ”, *IEEE Trans. Plasma Sci.*, **38**, 2746.
- [177] Winands G J J, Liu Z, Pemen A J M, van Heesch E J M, Yan K, and van Veldhuizen E M, 2006, “ Temporal development and chemical efficiency of positive streamers in a large scale wire-plate reactor as a function of voltage waveform parameters ”, *J. Phys. D: Appl. Phys.*, **39**, 3010.
- [178] Yagi I, Okada S, Matsumoto T, Wang D, Namihira T, and Takaki K, 2011, “ Streamer propagation of nanosecond pulse discharge with various rise times ”, *IEEE Trans. Plasma Sci.*, **39**, 2232.
- [179] Briels T M P, Kos J, Veldhuizen E M, and Ebert U, 2006, “ Circuit dependence of the diameter of pulsed positive streamers in air ”, *J. Phys. D: Appl. Phys.*, **39**, 5201.
- [180] Clevis T T J, Nijdam S, and Ebert U, 2013, “ Inception and propagation of positive streamers in high-purity nitrogen: effects of the voltage rise rate ”, *J. Phys. D: Appl. Phys.*, **46**, 045202.
- [181] Naidis G V, 2009, “ Positive and negative streamers in air: Velocity-diameter relation ”, *Phys. Rev. E.*, **79**, 057401.
- [182] Bonaventura Z, Bourdon A, Celestin S, and Pasko V P, 2011, “ Electric field determination in streamer discharges in air at atmospheric pressure ”, *Plasma*

- Sources Sci. Technol.*, **20**, 035012.
- [183] Naidis G V, 1997, “ Modelling of plasma chemical processes in pulsed corona discharges ”, *J. Phys. D: Appl. Phys.*, **30**, 1214.
- [184] Allen N L and Mikropoulos P N, 1999, “ Dynamics of streamer propagation in air ”, *J. Phys. D: Appl. Phys.*, **32**, 913.
- [185] Nudnoba M M and Starikovskii A Yu, 2008, “ Streamer head structure: role of ionization and photoionization ”, *J. Phys. D: Appl. Phys.*, **41**, 234003.
- [186] Kanmae T, Stenbaek-Nielsen H C, McHarg M G, and Haaland R K, 2012, “ Diameter-speed relation of sprite streamers ”, *J. Phys. D: Appl. Phys.*, **45**, 275203.
- [187] Grange F, Soulem N, Loiseau J F, and Spyrou N, 1995, “ Numerical and experimental determination of ionizing front velocity in a DC point-to-plane corona discharge ”, *J. Phys. D: Appl. Phys.*, **28**, 1619.
- [188] 安田絹子, 飯塚博道, 青柳信吾, 小林林広, 阿部貴之, 2006, “ マルチコア CPU のための並列プログラミング - 並列処理&マルチスレッド入門 ”, 秀和システム.
- [189] 青木尊之, 2009, “ GPU コンピューティングによる CFD の超高速計算 ”, *ながれ*, **28**, 89.
- [190] 青木尊之, 額田彰, 2009, “ はじめての CUDA プログラミング - 驚異の開発環境 [GPU+CUDA] を使いこなす! (I・O BOOKS) ”, 工学社.
- [191] 宅間董, 濱田昌司, 2006, “ 数値電界計算の基礎と応用 (理工学講座) ”, 東京電機大学出版局.
- [192] Briggs W L, Henson V E, and McCormic S F, 2000, “ A Multigrid Tutorial ”, Society for Industrial and Applied Mathematics.
- [193] “ 青山幸也, チューニング技法入門, http://accc.riken.jp/secure/4467/tuning-technique_main.pdf ”.
- [194] KevinDowd(訳:久保知真子), 1994, “ ハイパフォーマンス・コンピューティング-RISC ワークステーションで最高のパフォーマンスを引き出すための方法 ”, インターナショナルトムソン・パブリッシングジャパン.
- [195] 片山善夫, 2012, “ C プログラム高速化研究班-コード高速化する 20 の実験と達人の技 ”, ユニバーサル・シェル・プログラミング研究所.
- [196] Ogawa S and Aoki T, 2009, “ GPU Computing for 2-dimensional incompressible-flow Simulation based on Multigrid method ”, *Transactions of JSCEs.*, **2009**, 20090021.
- [197] 青木尊之, 2009, “ フル GPU による CFD アプリケーション (<特集>アクセラレータ, 再び-スパソコン化の切り札-) ”, *情報処理*, **50**, 107.
- [198] Bessières D, Paillol J, Bourdon A, Ségur P, and Marode E, 2007, “ A new one-dimensional moving mesh method applied to the simulation of streamer discharge

- ”, *J. Phys. D: Appl. Phys.*, **40**, 6559.
- [199] Nikandrov D S, Arslanbekov R R, and Kolobov V I, 2008, “ Streamer simulations with dynamically adaptive cartesian mesh ”, *IEEE Trans. Plasma Sci.*, **36**, 932.
- [200] Tang H and Tang T, 2003, “ Adaptive mech methods for one- and two-dimensional hyperbolic conservation laws ”, *SIAM J. Numer. Anal.*, **41**, 487.

謝辞

本研究を進めるにあたり、指導教員の小野亮准教授からは、丁寧かつ熱心なご指導を賜りました。ここに感謝の意を表します。日常の議論を通じて多くの知識や示唆を頂きました。ありがとうございました。また小田哲治教授には日常の議論を通じて多くの知識や示唆を頂きました。ありがとうございました。

博士課程同期の八木一平君には、公私にわたり大変お世話になりました。彼の行動力と目力にはいつも驚かされます。会社に入ってもその長所を生かして活躍して欲しいと思います。

また同じく博士課程の熊本亜由美さん、米森星矢君、全俊豪君には研究室で生活していく上で様々な面でお世話になりました。ここに感謝いたします。

修士課程の平方健太君、小林聰一君、小松真之君、齊藤大揮君、徳光悠介君、花川亘君、秋山雄俊君は、研究室の雰囲気をも明るくしてくれました。おかげさまで楽しい研究生活を送れました。

卒論生の石橋祐太君、釜倉拓君は2人とも学部生とは思えないほどまじめで、研究に取り組む姿勢には私も刺激を受けました。ありがとうございました。

最後に筆者を支えてくださった全ての方々に重ねて感謝の意を述べて本論文を閉じたいと思います。

研究業績

論文誌

- [1] Komuro A and Ono R 2013 Simulated streak pictures for the production of chemical species in an atmospheric pressure streamer discharge *IEEE. Trans. Plasma Sci.* (投稿中).
- [2] Komuro A and Ono R 2013 Two-dimensional simulation of fast gas heating in an atmospheric pressure streamer discharge and humidity effects *J. Phys. D : Appl. Phys.* (掲載確定).
- [3] Komuro A, Ono R, and Oda T 2013 Effects of pulse voltage rise rate on velocity, diameter and radical production of an atmospheric-pressure streamer discharge *Plasma Sources Sci. Technol.* **22** 045002.
- [4] Komuro A, Ono R, and Oda T 2013 Behavior of OH radicals in atmospheric-pressure streamer discharge studied by two-dimensional numerical simulation *J. Phys. D : Appl. Phys.* **46** 175206.
- [5] Komuro A, Ono R and Oda T 2012 Numerical simulation for production of O and N radicals in atmospheric-pressure streamer discharge *J. Phys. D: Appl. Phys.* **45** 265201.
- [6] Komuro A, Ono R and Oda T 2010 Kinetic model of vibrational relaxation in humid-air pulsed corona discharge *Plasma Sources Sci. Technol.* **19** 055004.

商業誌における解説、総説

- [1] 小室 淳史, 小野 亮 「プラズマ反応工学ハンドブック-反応過程の基礎とシミュレーションの実際-」 第2編第5章「大気圧ストリーマ放電のシミュレーションの実例」, 2013年, pp.365-399, 株式会社エヌ・ティー・エス 刊.

国際会議

- [1] Komuro A, Ono R, and Oda T 2013 “Numerical simulation of O, N, and OH radical behaviours in atmospheric-pressure streamer discharge” *21st International Symposium on Plasma Chemistry, ISPC2013*, Cairns, Australia, August 4-9 (poster) (査読有).

- [2] Komuro A, Ono R, and Oda T 2013 “Modeling of chemical reactions in an atmospheric pressure plasma: towards an estimation of O, N, and OH radical production” *European physics society plasma conference 2013, EPS2013*, Helsinki, Finland, July 1-5(poster)(査読有).
- [3] Komuro A and Ono R 2013 “Modeling of OH Production and Loss Processes in Atmospheric-pressure Streamer Discharge” *Joint Symposium on Plasma and Electrostatics Technologies for Environmental Applications*, Gifu, Japan, May 19-21, pp. M20-9(oral)(査読無).
- [4] Komuro A, Ono R, and Oda T 2013 “Modeling of chemical reactions in an atmospheric pressure streamer discharge” *The 12th Seoul National University-The University of Tokyo joint seminar on electrical engineering*, Seoul, Korea, March 14-15, pp.69-74(oral)(査読無).
- [5] Komuro A, Ono R, and Oda T 2012 “Numerical simulation for production of O, N and OH radicals in streamer discharge” *1st Korea-Japan Working Group Meeting for Plasma Applications*, Jeju, Korea, November 21-23, A21(oral)(査読無).
- [6] Komuro A, Ono R, and Oda T 2012 “Modeling of radical productions and subsequent decay processes in an atmospheric pressure streamer discharge” *65th Gaseous Electronics Conference*, Austin, Texas, USA, October 21-27, NW1-58(poster)(査読有).
- [7] Komuro A, Ono R, and Oda T 2012 “Numerical study for production of O and N radicals in atmospheric pressure streamer discharge” *XIX International Conference on Gas Discharges and Their Applications*, Beijing, China, September 2-7, pp.316-319(oral)(査読有).
- [8] Komuro A, Ono R, and Oda T 2011 “Effect of vibrationally excited molecules on the production of O and N radicals in a pulsed corona discharge” *The 11th Seoul National University-The University of Tokyo joint seminar on electrical engineering*, Chiba, Japan, December 2-3, B2-1(oral)(査読無).
- [9] Komuro A, Ono R, and Oda T 2011 “Effect of vibrationally excited molecules on the production of O radicals in a pulsed streamer discharge” *64th Gaseous Electronics Conference*, Saltlake city, Utah, USA, November 14-18, PR1-00004(oral)(査読有).
- [10] Komuro A, Ono R, and Oda T 2011 “Two-dimensional simulation of streamer discharge with consideration of vibrationally excited molecules” *IEEE Industry Applications Society Annual meeting, IAS2011*, Orlando, Florida, USA, Oct. 9-13, 2011-EPC-245(oral)(査読有)

研究会・全国大会等

- [1] (招待講演) 小室 淳史, 小野 亮 2014 「ストリーマ放電の反応シミュレーションモデルの構築」平成 26 年電気学会全国大会シンポジウム「大気圧プラズマの反応シミュレーションの進歩」, 愛媛大学, pp.
- [2] 小室 淳史, 小野 亮 2013 「大気圧ストリーマ放電における気体力学現象のモデリングについて」第 37 回静電気学会全国大会, 千葉大学, pp. 221-224.
- [3] 小室 淳史, 小野 亮 2013 「大気圧ストリーマ放電において発生する衝撃波の再現とそれがラジカルに与える影響の検証」電気学会プラズマ同研究会, 長崎大学, pp. 41-46.
- [4] 小室 淳史, 小野 亮 2013 「ストリーマ放電におけるパルス電圧の立ち上がり速度の影響」電気学会プラズマ・パルスパワー・放電合同研究会, 長岡技術科学大学, pp. 7-12.
- [5] 小室 淳史, 小野 亮, 小田 哲治 2013 「大気圧ストリーマ放電における OH ラジカルの生成機構」2013 年静電気学会春季講演会論文集, 東京大学, pp. 1-4.
- [6] 小室 淳史, 小野 亮, 小田 哲治 2012 「大気圧ストリーマ放電における OH ラジカルの生成機構」電気学会プラズマ・パルスパワー合同研究会資料, 東京大学, pp. 91-96.
- [7] 小室 淳史, 小野 亮, 小田 哲治 2012 「ストリーマ放電シミュレーション—放電エネルギーの遷移過程とそれによるガス加熱機構の解明—」, 平成 24 年度電気学会 A 部門大会, 秋田大学, P-23.
- [8] 小室 淳史, 小野 亮, 小田 哲治 2012 「ストリーマ放電におけるガス加熱機構の解明」2012 年度静電気学会全国大会講演論文集, 八戸工業大学, pp. 31-34.
- [9] 小室 淳史, 小野 亮, 小田 哲治 2012 「ストリーマ放電における O, N, OH ラジカル生成機構の解明」電気学会プラズマ・パルスパワー合同研究会資料, 岩手大学, pp. 63-68.
- [10] 小室 淳史, 小野 亮, 小田 哲治 2012 「大気圧ストリーマ放電における活性種生成機構の解析」2012 年度静電気学会春季講演会論文集, 東京大学, pp. 45-48.
- [11] (招待講演) 小室 淳史, 小野 亮, 小田 哲治 2011 「大気圧ストリーマ放電シミュレーション—活性種計測結果の再現を目指して」, 第 10 回プラズマ新領域研究会・電気学会プラズマ技術委員会プラズマ研究会, 東京工業大学, pp. 92-95.
- [12] 小室 淳史, 小野 亮, 小田 哲治 2011 「シミュレーションによる大気圧ストリーマ放電の活性種生成機構解明」, Plasma Conference 2011, 金沢, 24B01.
- [13] 小室 淳史, 小野 亮, 小田 哲治 2011 「超高速ストリーマ放電シミュレーションを用いた放電特性解析」平成 23 年度電気学会 A 部門大会, 東京工業大学, P-7.
- [14] 小室 淳史, 小野 亮, 小田 哲治 2011 「シミュレーションによるストリーマ放電の放電進展特性解析」2011 年度静電気学会全国大会講演論文集, 東京理科大学, pp. 131-134.
- [15] 小室 淳史, 小野 亮, 小田 哲治 2011 「シミュレーションによるストリーマ放電の物理特性解析」第 72 回応用物理学会学術講演会, 山形大学, 1a-ZD-9.

- [16] 小室 淳史, 小野 亮, 小田 哲治 2011 「ストリーマ放電シミュレーションによる放電特性解析」 電気学会プラズマ研究会資料, 大阪工業大学, pp.63-68.
- [17] 小室 淳史, 小野 亮, 小田 哲治 2011 「振動励起分子の影響を考慮したストリーマ進展シミュレーション」 応用物理学会学関係連合講演会, 神奈川大学, ROMBUNNO.26A-CF-4.
- [18] 小室 淳史, 小野 亮, 小田 哲治 2011 「振動励起分子の影響を考慮したストリーマ放電シミュレーション」 2011 年静電気学会春期講演会論文集, 東京大学, pp. 1-4.
- [19] 小室 淳史, 小野 亮, 小田 哲治 2010 「振動励起分子の影響を考慮したストリーマ放電シミュレーション」 電気学会プラズマ・パルスパワー合同研究会資料, 東京工業大学, pp. 15-20.
- [20] 小室 淳史, 小野 亮, 小田 哲治 2010 「大気圧パルスコロナ放電における振動励起分子の影響」 2010 年静電気学会講演論文集, 鳥取大学, pp. 39-42.
- [21] 小室 淳史, 小野 亮, 小田 哲治 2010 「大気圧パルスコロナ放電における振動励起分子の影響」 電気学会プラズマ研究会資料, 岐阜, PST-10-050.
- [22] 小室 淳史, 小野 亮, 小田 哲治 2010 「大気圧パルス放電後の振動緩和における湿度の影響」 2010 年静電気学会春期講演会論文集, 東京大学 pp. 73-76.
- [23] Komuro A, Ono R and Oda T "Effect of humidity on vibrational relaxation after pulsed corona discharge", 第 27 回プラズマプロセッシング研究会, 横浜, pp. 25-26.
- [24] 小室 淳史, 小野 亮, 小田 哲治 2010 「大気圧パルスコロナ放電後の振動緩和における湿度の影響」 電気学会パルスパワー研究会資料, 九州大学, pp. 47-52.

受賞・表彰

- [1] 東京大学新領域創成科学研究科「研究科科長賞 (博士)」2014 年 3 月
- [2] 東京大学新領域創成科学研究科「研究科科長賞 (修士)」2011 年 3 月
- [3] 電気学会 A 部門大会「若手ポスター優秀賞」2012 年 9 月
- [4] 東京大学新領域創成科学研究科先端エネルギー工学専攻「専攻長賞」2011 年 3 月
- [5] 静電気学会「トレック賞」2011 年 9 月
- [6] 平成 23 年度博士課程学生報告会「グローバル COE プログラム優秀論文発表賞」2012 年 3 月
- [7] 電気学会「優秀論文発表賞 (基礎・材料・共通部門表彰)」
- 2011 年、2013 年
- [8] 静電気学会「増田賞」
- 2011 年、2012 年
- [9] 静電気学会「トレック・宍戸奨励賞」
- 2012 年、2013 年
- [10] 静電気学会全国大会「エクセレントプレゼンテーション賞」

- 2010 年度、2011 年度、2013 年度

[11] 静電気学会春季講演会「優秀賞」

- 2010 年度、2011 年度、2012 年度、2013 年度

[12] 静電気学会春季講演会「エクセレントプレゼンテーション賞」

- 2011 年度、2012 年度

その他

- 2011 年 4 月～2012 年 3 月、グローバル COE「セキュアライフ・エレクトロニクス」
リサーチアシスタント
- 2012 年 4 月～2014 年 3 月、日本学術振興会特別研究員 (DC2)