



HOKKAIDO UNIVERSITY

Title	誘電体バリア放電支援予混合バーナー火炎における高エネルギー電子の役割に関する研究
Author(s)	財満, 和典
Degree Grantor	北海道大学
Degree Name	博士(工学)
Dissertation Number	甲第11887号
Issue Date	2015-03-25
DOI	https://doi.org/10.14943/doctoral.k11887
Doc URL	https://hdl.handle.net/2115/58600
Type	doctoral thesis
File Information	Kazunori_Zaima.pdf



誘電体バリア放電支援予混合バーナー火炎にお
ける高エネルギー電子の役割に関する研究

財満 和典

北海道大学 大学院工学院
量子理工学専攻

平成26年度 (2014)

目次

第1章 序論	6
1.1 様々なプラズマ	6
1.2 非平衡プラズマを用いた化学反応制御	9
1.3 大気圧非平衡プラズマ	10
1.4 燃焼化学反応の概要	13
1.4.1 気体燃料の燃焼	13
1.4.2 熱平衡状態での燃焼化学反応	14
1.4.3 火炎の発光	16
1.5 プラズマを用いた着火・燃焼の制御	18
1.6 本研究の目的および意義	20
1.7 本論文の構成	22
第2章 実験装置および測定方法	24
2.1 誘電体バリア放電支援予混合ガスバーナー	24
2.1.1 予混合ガスバーナー	24
2.1.2 誘電体バリア放電支援予混合ガスバーナーの構造	26
2.2 発光分光計測	28
2.2.1 測定原理	28
2.2.2 測定装置および方法	29
2.3 レーザーレーリ散乱計測によるガス温度の測定	30
2.3.1 測定原理	30
2.3.2 測定装置および方法	30
2.4 キャビティリングダウン吸収分光計測による $\text{OH}(\text{X}^2\Pi)$ 密度の測定	32
2.4.1 測定原理	32
2.4.2 測定装置および方法	35
2.5 二次元レーザー誘起蛍光法による $\text{OH}(\text{X}^2\Pi)$ 密度および回転温度の分布測定	38

2.5.1	測定原理	38
2.5.2	測定装置および方法	40
2.6	二光子吸収レーザー誘起蛍光計測による酸素原子 ($2p^4\ ^3P_2$) 密度の測定	43
2.6.1	測定原理	43
2.6.2	測定装置および方法	43
第 3 章	誘電体バリア放電中の高エネルギー電子による予混合バーナー火炎中の燃焼速度の制御	45
3.1	はじめに	45
3.2	実験方法	46
3.3	実験結果	47
3.3.1	放電の重畳による火炎形状の変化	47
3.3.2	放電の有無によるガス温度の変化	48
3.3.3	放電の有無による発光スペクトルの変化	48
3.3.4	Ar 発光強度と燃焼速度増加の関係	49
3.4	考察	52
3.5	まとめ	54
第 4 章	誘電体バリア放電の重畳による火炎形状の時間変化	55
4.1	はじめに	55
4.2	実験方法	55
4.3	実験結果	56
4.3.1	放電周波数 1kHz における火炎形状の時間変化	56
4.3.2	放電周波数 50Hz における火炎形状の時間変化	64
4.4	考察	71
4.5	まとめ	73
第 5 章	キャビティリングダウン吸収分光計測を用いた誘電体バリア放電支援予混合火炎内の OH($X^2\Pi$) の絶対密度計測	74
5.1	はじめに	74
5.2	実験方法	74
5.3	実験結果	75
5.3.1	誘電体バリア放電の重畳が無い火炎中の OH ラジカルによるレーザー光の吸収	75

5.3.2	OH($X^2\Pi$) の吸収スペクトルの測定	77
5.3.3	誘電体バリア放電重畳の有無による OH($X^2\Pi$) 密度の変化 . . .	78
5.3.4	OH ラジカル絶対密度の推定	80
5.4	考察	81
5.5	まとめ	83
第 6 章	誘電体バリア放電の高エネルギー電子に対する OH($A^2\Sigma^+$) および OH($X^2\Pi$) の応答	84
6.1	はじめに	84
6.2	実験方法	85
6.3	実験結果	86
6.3.1	Ar 発光強度の時間変化	86
6.3.2	OH 発光強度の時間変化	86
6.3.3	OH($X^2\Pi$) 密度の時間変化	89
6.3.4	ガス温度, OH($A^2\Sigma^+$) 回転温度, および OH($X^2\Pi$) 回転温度の 時間変化	89
6.4	考察	94
6.5	まとめ	97
第 7 章	誘電体バリア放電の高エネルギー電子に対する酸素原子密度の応答	98
7.1	はじめに	98
7.2	実験方法	98
7.3	実験結果	99
7.3.1	予混合火炎中の酸素原子密度分布	99
7.3.2	誘電体バリア放電の重畳による酸素原子密度の時間変化 . . .	101
7.3.3	OH($A^2\Sigma^+$) 密度の空間分布および発光プロセスの推定	101
7.3.4	OH($A^2\Sigma^+$) 回転温度の空間分布	106
7.4	考察	109
7.5	まとめ	113
第 8 章	結言	114
8.1	本研究で得られた成果	114
8.2	今後の課題および展望	115

付 録 A	CRDS を用いた誘電体バリア放電支援予混合火炎中の OH($X^2\Pi$) 密度計	
	測におけるミラー径の影響	116
A.1	ミラー径を変化させたときのリングダウン周波数の変化	116
A.2	考察	120
A.3	まとめ	121
	参考文献	123
	謝辞	130

第1章 序論

1.1 様々なプラズマ

低気圧放電などに見られる電離した気体は、普通の固体、液体、および気体とは著しく異なった性質を持つ物質状態であり、Langmuirはこのような物質状態に対してプラズマという名称を与えた¹。プラズマとは、電場や加熱など外部から与えられたエネルギーによって物質を構成している原子や分子の一部もしくはすべてが電離し、発生した電子およびイオンを同量有する状態のことを指す。プラズマは、低気圧放電に限らず、アーク放電、炎、爆発気体、電光、オーロラ、電離層、Van Allen 帯、太陽、星の外気などに見られる。

一般にプラズマ中には電子、イオン、および中性粒子が共存しており、中性粒子の一部も活性な状態になっている。それぞれの密度を n_e , n_i , n_n とすれば、 $n_e \doteq n_i$ であり、電離する前の気体分子の密度は $(n_e + n_n)$ である。そこで、どの程度電離しているかを示す目安として、電離度を $\beta = n_e / (n_e + n_n)$ と定義する。太陽コロナや核融合炉の高温プラズマでは、100 % 電離しており、このような $\beta = 1$ のプラズマを完全電離プラズマという。一方、数%以上電離しているプラズマを強電離プラズマ ($\beta \geq 10^{-2}$)、炎の中のプラズマのようにほとんどが中性粒子である場合 ($\beta < 10^{-3}$) を弱電離プラズマという。

プラズマ中の電子、イオン、中性粒子はそれぞれ並進エネルギーをもち、そのエネルギー分布がマクスウェル分布に従うとき、電子温度 T_e 、イオン温度 T_i 、中性粒子(ガス)温度 T_n が定義される。自然界に存在するプラズマや高気圧下で生成される放電プラズマは、その多くが $T_e \doteq T_i \doteq T_n$ である熱平衡プラズマであり、実験室において低圧下で有限体積の容器内に生成される放電プラズマでは、 $T_e \gg T_i \doteq T_n$ である非平衡プラズマとなる。このように、プラズマ内の各粒子温度の平衡性でプラズマを分類する方法もある。

プラズマの別の分類方法として、電子温度・電子密度のダイアグラム上に様々なプラズマを整理すると、図 1.1 のようになる。電子密度は、 10^1 cm^{-3} 程度の非常に希薄な星間プラズマから、レーザー生成プラズマなどの 10^{20} cm^{-3} 程度まで達する

プラズマまで、20桁程度電子密度の異なる様々なプラズマが存在し、温度についても、電離層などでの100 K程度の低温から、核融合プラズマの $10^8 - 10^9$ K程度の高温まで広く分布している。

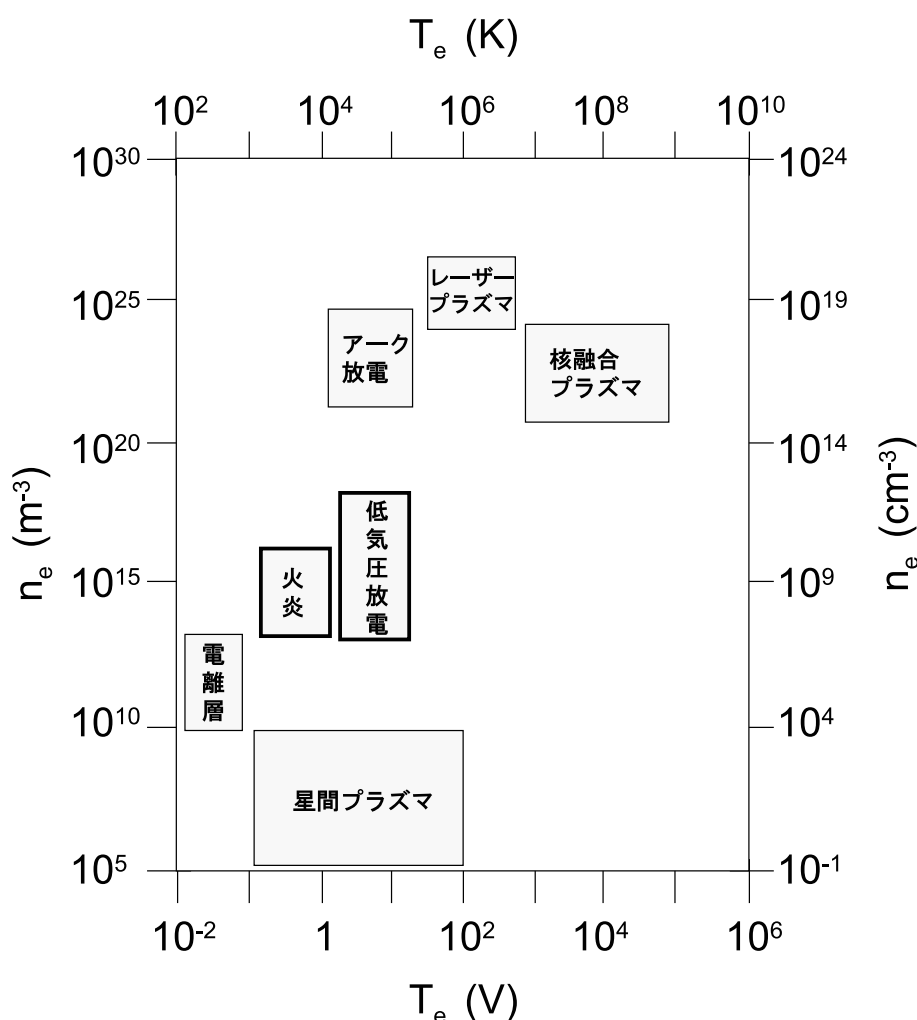


図 1.1: 様々なプラズマの密度および温度^{2,3}。

低気圧下で生成される放電プラズマでは、外部電場によるエネルギーは電子に与えられるが、電子の質量が他の粒子に比べて小さいことから、容器壁への拡散までの間に他の重粒子(イオンおよび中性粒子)へのエネルギーの移行が十分に起こらず、電子温度と重粒子温度の間に強い非平衡が生じる。これを非平衡プラズマ(低温プラズマ)と呼ぶ。図 1.2 に、アルゴンプラズマ中の電子、イオン、中性粒子の温度の圧力依存性を示す⁴。図に示すとおり、大気圧に比べて四桁程度低い10 Paにおいては、イオンおよび中性粒子の温度が室温($\sim 10^2$ K)程度の条件であっても、電子温度は 10^4 K となり、二桁程度の温度の差が生じることがわかる。高いエネルギーを持

つ電子は、中性粒子との衝突により、化学的に活性な励起状態やラジカル種を生成する。詳細は 1.2 節にて記述するが、これにより非平衡プラズマ中では特徴のある化学反応が見られる。

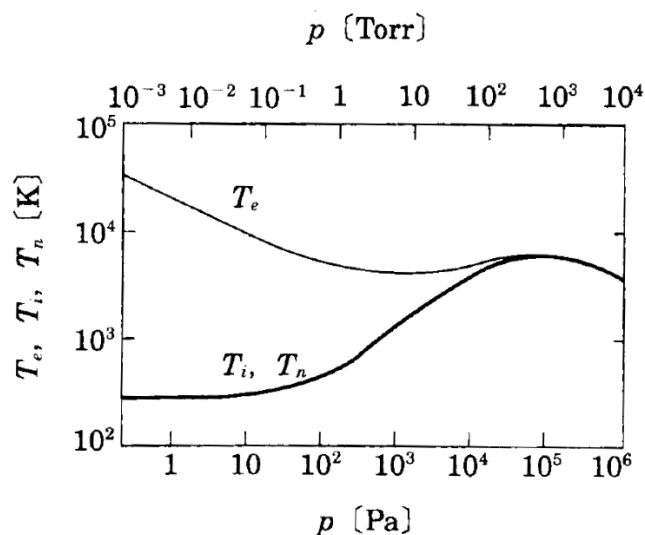


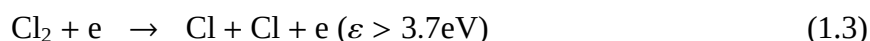
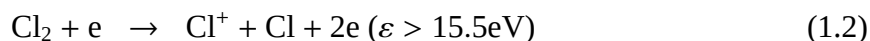
図 1.2: アルゴンプラズマ中の電子温度 T_e 、イオン温度 T_i およびガス温度 T_n の圧力依存性⁴。

本研究で扱った誘電体バリア放電は、詳しくは 1.3 節に記述するが、エネルギーの投入を間欠的にすることによって、大気圧程度の圧力下においても室温程度のガス温度のプラズマを生成する手法であり、個々のストリーマ内で電子温度が 10^5 K 程度、電子密度が 10^{13} cm^{-3} 程度⁵の非平衡プラズマが生成できる。また、火炎は、図 1.1 からわかるとおり、温度が 1000 K 程度、密度が 10^8 cm^{-3} 程度の熱平衡プラズマとなっている。

1.2 非平衡プラズマを用いた化学反応制御

非平衡プラズマ中には、運動エネルギーの大きなイオンや、反応性の高い粒子が豊富に存在しているため、様々な化学反応過程、および物理過程が生じる⁶。このことから、プラズマは、電気電子工学および機械工学等の分野において、半導体材料のエッチング、成膜、および表面改質による電子デバイスの微細加工および高性能化⁷⁻¹²や、金属材料の表面硬化および耐腐食性・耐摩耗性の向上などの応用¹³⁻¹⁸がなされてきた。また、近年では、環境工学¹⁹⁻²²、バイオ^{23,24}、医療^{25,26}など様々な分野への応用が検討されるようになってきている。

半導体デバイス製造における薄膜堆積およびエッチングに代表されるプラズマの化学反応性を用いた技術は、反応領域の温度を上げることなく活性な化学反応を実現できるという点において、他の手法に対して優位性をもつ¹⁰。例えば、塩素プラズマを用いた Si のエッチングでは、以下に示すような電子衝突反応によって、大量の塩素系活性種が生成される。これらの反応は電子エネルギー閾値を持つ反応であり、 ε を超えるエネルギーを持つ電子は反応に寄与する。



(1.5)

このように生成した粒子のうち、正イオンはシースで加速され、中性原子は等方的速度成分を持って基板表面に到達し、Si 表面に吸着する。表面の Si 原子を Si(s) と表すとき、



などの化学反応によって蒸気圧の高い化学種を生成し、Si をエッチングする²⁷。また、シースによって加速されたイオンにより、表面に物理的エネルギーを与え、エッチング速度を上げる手法を反応性イオンエッチング (RIE : Reactive Ion Etching) と呼ぶ。Si 原子の反応相手の代表である Cl の熱的解離エネルギーは 2.5 eV²⁸ 程度であり、熱的解離過程過程により Cl 原子を作るためには高いガス温度が必要であるが、

非平衡プラズマ中では室温程度のガス温度でも 15 eV 程度のエネルギーを持つ電子が存在し、低いガス温度で反応を実現できる。

別の例として、 Si_3N_4 薄膜を Al 薄膜上に堆積する場合、従来の化学蒸着法 (CVD : Chemical Vapor Deposition) を用いて適当な堆積速度を得るためには、反応の活性種を生成するために基板温度を 1200 K 程度に加熱することが必要となるが、温度を 800 K 以上に上昇させると Al が蒸発しデバイスが破壊するというトレードオフが生じるため、電子デバイスの製造に用いることができない。プラズマ化学蒸着法 (PECVD : Plasma-Enhanced Chemical Vapor Deposition) を用いた場合、600 K 程度の基板温度において、プラズマ中の電子との衝突により生成された活性種を輸送することで Si_3N_4 薄膜を堆積できる²⁹。以上に示したように、プラズマ中の高エネルギー電子が反応を担う化学種を生成することで活性な化学反応を実現することは、非平衡プラズマを用いた応用技術の根幹となる思想である。

1.3 大気圧非平衡プラズマ

近年、真空装置を用いないことから装置が簡便であるという利点、および、高密度のプラズマを生成が容易であるという利点を持つことから、大気圧程度のガス圧下でプラズマを生成し、材料の表面改質³⁰⁻³³、膜堆積^{34,35}、エッチング³⁶⁻³⁸、およびバイオ・医療応用^{39,40}等に用いる研究が盛んになっている。しかしながら、図 1.2 に示したとおり、大気圧下では衝突が頻繁なため放電電界により電子に与えられたエネルギーが気体分子やイオンに移行し、気体分子の温度と電子エネルギーの温度が平衡状態になりがちである。そのため、大気圧下で非平衡性を得るためには、プラズマの体積を小さくしてガスを冷却する方法や、電子へエネルギーを間欠的に与える方法などでガス温度が上昇することを防ぐなど、特別な工夫が必要である^{5,41,42}。

針状の電極および平板や円筒などの滑らかな電極との間に高電圧を印加すると、尖った電極近傍に電界が集中し、局所的に電離する。このようにして生成されるプラズマはコロナ放電と呼ばれ、不平等な電界分布によりプラズマの体積を小さく保てるため非平衡プラズマになるとされている⁴²⁻⁴⁴。コロナ放電のプラズマ生成領域は、針状電極付近に限られることから、電極の極性によって電極から引き出される粒子が異なり、放電の様子や生成される粒子が異なることが知られている⁴³。また、コロナ放電は、無限遠の接地物を対向電極として生じる場合がある⁴⁴。

誘電体バリア放電は、図 1.3 に示す様に、誘電体を設置することでガス温度の上昇を防ぐ方法である。この方法は、比較的古くから存在する大気圧非平衡プラズマの

生成方式であり、二枚の電極間に誘電体を挟み、放電時に誘電体表面へ電荷が蓄積するために逆電界が発生し、放電が停止することを原理とする方法で、放電の持続・集中を防ぐことで非平衡性を保つ方法である。誘電体バリア放電を用いると、比較的簡単に、様々な体積・面積の大気圧非平衡プラズマを生成することができる^{45,46}。

誘電体バリア放電では、電流は定常的には流れず、多数のパルス状の電流が流れる。この時、図 1.4 のように誘電体を片側の電極のみに設置し、正弦波などの立ち上がりが急峻でない電圧を印加した際は、図 1.4 に示すように、ギャップ間の絶縁が破壊され放電する際に流れる以外に片方の極性でのみ誘電体表面に蓄積された電子が離れる際に流れる電流を観測できる。本研究で用いた誘電体バリア放電も、誘電体が片側の電極表面にのみ設置されている方式である。誘電体表面への電荷の蓄積が電源の極性によって異なるため、放電電流、放電中の電子密度および電子エネルギー分布が電源の極性によって異なる。

セラミックス絶縁体板の表面に線状電極を配置し、絶縁体板の裏側あるいは内部に埋め込んだ電極との間に交流電圧を印加すると、線状電極の周囲の絶縁体表面を這って進むような放電形態を実現することができる。この放電形態を沿面放電という^{47,48}。この方法では、誘電体バリア放電と同様に、電極間の誘電体によって放電電流が遮断されるため、大気圧でもアーク放電に移行せず、過渡的で微細な放電が時間・空間的にランダムに生成と消滅を繰り返すという特徴を持つ⁴⁴。

また、直流電源を用いて大気圧非平衡プラズマを生成する方法として、サブミリメートル程度の直径を持つ金属管にヘリウムガスを流し、対向電極としての金属板もしくは電解質水溶液にガス流を照射し、電極間に直流電圧を印加することで定常の大気圧非平衡放電を生成する方法も近年研究されている^{49,50}。

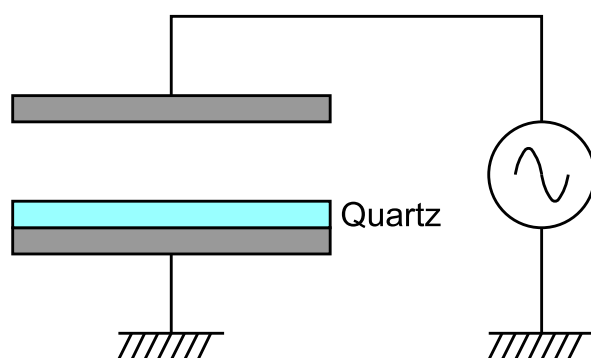


図 1.3: 誘電体バリア放電。

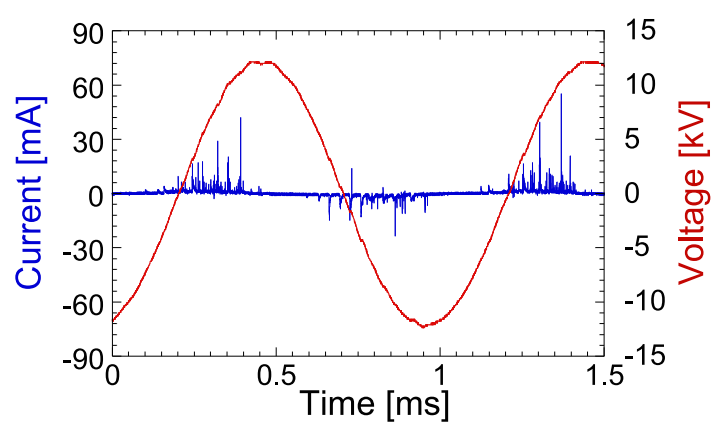


図 1.4: 典型的な誘電体バリア放電の電圧電流波形。

1.4 燃焼化学反応の概要

1.4.1 気体燃料の燃焼

気体燃料の燃焼には、燃料と酸化剤を別々に供給する拡散燃焼と、燃料と酸化剤をあらかじめ混合して供給する予混合燃焼がある⁵¹。前者の代表としてはロウソクの炎などが挙げられるが、この燃焼方式では燃料流と酸化剤(空気)流の境界で拡散と混合が生じ、燃焼可能な混合比になった場所から燃焼する。したがって、燃え方は場所により異なる(不均一燃焼)。一方、後者はブンゼンバーナー炎などを代表する燃焼方式で、どの部分をとっても燃料と酸化剤の混合比が変わらず、同じような反応過程をたどる(均一燃焼)⁵²。

予混合燃焼では、予混合気の中に火炎面と呼ばれる高温の反応帯が形成されて、それが自力で伝播していくのが特色である。本研究で用いた予混合バーナー燃焼は連続燃焼と呼ばれ、流れの中に静止した火炎を作るもので、変動の少ない連続した燃焼を実現できる。また、層流予混合火炎においては、図 1.5 に示すように、火炎構造は円錐形の反応帯によって反応帯内側を未燃ガス、外側を既燃ガスのように隔てられたようになっている。反応帯の形状がこうになるのは、火炎がバーナーノズル内へ逆火しないような条件では U が S_u に比べて大きく、ノズルの断面積に比べて火炎面の面積が大きくなる必要があることによる。ここで、 S_u は燃焼速度、 U は混合ガスの流速を表す。反応帯の位置、高さ、および傾斜などは、式 (1.8) で示す関係によって決まる⁵³。

$$S_u = U \sin \alpha \quad (1.8)$$

ここで、 α は火炎面の鉛直角を表す。したがって、ガス流速 U が一定の条件におい

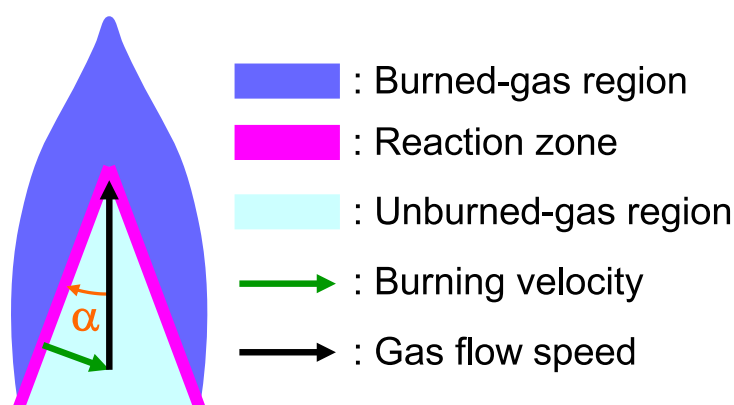


図 1.5: 予混合バーナー火炎におけるガス流速と燃焼速度のつりあい。

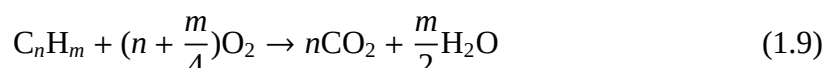
て、燃焼速度 S_u が上昇した場合、 α は大きくなり、火炎長が短くなる。また、火炎下端から等しい高さにおいては、燃焼速度 S_u が上昇すると、円環状の火炎面の直径は小さくなることがわかる。

1.4.2 熱平衡状態での燃焼化学反応

燃焼反応は、気相反応または表面反応もしくはその両方によって進行している。実際の燃焼反応は非常に複雑で、数十から数百の反応が並行してあるいは順次起こっている。しかし、化学反応は、拡散および熱伝導などの現象に比べると非常に高速に進行するのが普通である。

気相燃焼反応の反応機構

ある炭化水素燃料 $C_n H_m$ が完全燃焼するときの反応式は



のように表すことができる。この反応式は、総括化学反応式または化学量論式と呼ばれる。実際に起こっているのは数百の素反応であり、それらをまとめると総括化学反応が起こったように見える。したがって、燃焼反応の主体は供給した燃料と酸化剤ではなく、燃焼過程に一時的に存在する中間活性種である。火炎の発光もエネルギー状態の高い活性種 (OH, CH, C_2 など) によるものであり、図 1.6 のように、活性種は反応物の連鎖反応によって生成される⁵⁴。その後、生成された活性種と反応物の間には分枝反応が起こり、活性種の和は急激に増加する。さらに、可燃性反応物の消費に伴い、活性種は再結合反応によって失活し、反応物を生成する。この再結合によって、活性種の励起エネルギーが反応熱として放出され、反応系の温度は急激に増加する。

本研究で実験に用いた CH_4 は最も単純な構造の炭化水素燃料であるが、その酸化反応の素反応は百個にも達する⁵⁴。燃料過剰な場合、複数の炭素原子をもつ炭化水素種が生成されるため、それらを含む複雑な反応機構を考慮する必要がある。一方、燃料不足の希薄燃焼の場合、炭素原子を複数持つ炭化水素種の濃度が低いので、炭素原子一つを含む炭化水素種の反応機構を考えればよい。図 1.7 にメタンの酸化過程の主要なプロセスをまとめたものを示す⁵⁵⁻⁵⁷。メタンの燃焼反応の起鎖反応は CH_4 から一つの H を引き抜く反応であり、これを起点として、様々な分岐反応が起こる。火炎中 (典型的に $T_e = 0.2$ eV 程度) のプラズマには、電子衝突解離反応を起こすよ

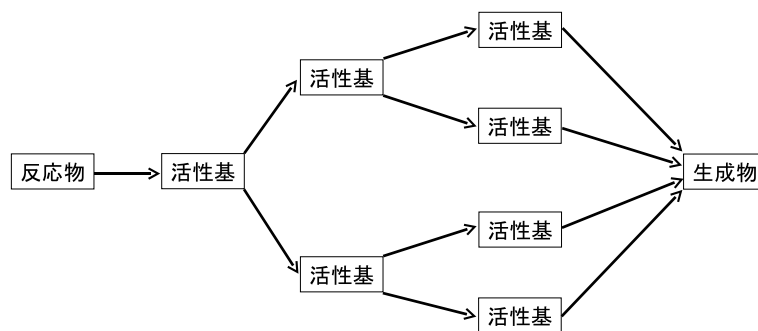


図 1.6: 燃焼連鎖反応の概念図⁵⁴。

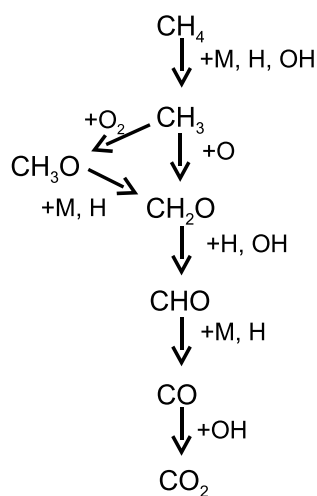


図 1.7: CH_4 の燃焼反応・分解過程⁵⁵⁻⁵⁷。

うな高エネルギー電子 (典型的に $T_e \geq 10 \text{ eV}$ 以上) はほとんど存在しないため，燃焼化学における素反応機構の解析では電子衝突反応は考慮されていない。

気相燃焼反応の反応速度

式 (1.10) に示すような素反応があり，化学種 A , B , $\dots$ の数密度を $[A]$, $[B]$, $\dots$ [m^{-3}], 時間を t とすると，それぞれの反応速度 (生成物の密度の増加率) は反応物の密度の積を用いて式 (1.11) のように記述できる。



$$\frac{d[D]}{dt} = k[A][B][C] \quad (1.11)$$

比例定数 k は反応速度係数と呼ばれ、圧力などには依存しない温度だけの関数である。一般には、 k は式 (1.12) のような絶対温度 T の指数関数を含む式で与えられる。これは、修正アレニウス関数と呼ばれる⁵⁸。

$$k = f T^n \exp\left(-\frac{dE}{RT}\right) \quad (1.12)$$

ここで、 f は頻度因子、 E は活性化エネルギー [J/mol]、 R は一般ガス定数、 n は定数である。また、多数の素反応からなる燃焼反応を式 (1.13) と考えるとき、その反応速度 S は、式 (1.14) で与えられる。



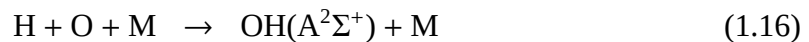
$$S = -\frac{d[\text{Products}]}{dt} = f [\text{Fuel}]^m [\text{Oxidants}]^n T^k \exp\left(-\frac{dE}{RT}\right) \quad (1.14)$$

ここで、 f , m , n , k は、温度・圧力などに依存して経験的に決まる定数である。また E を総括活性化エネルギーと呼び、メタンの燃焼の場合 $E = 239 \text{ kJ/mol}$ が推奨されている⁵⁸。したがって、反応式左辺の化学種の密度が等しい大気圧下での燃焼反応を考える場合には、各素反応の反応速度はガス温度 T のみによって決まり、総括化学反応速度においてもガス温度によって決まるといえる。

1.4.3 火炎の発光

火炎からの発光は大きく 2 つに分けることができる。一つは輝炎発光と呼ばれるすすからの黒体輻射による黄赤色の明るい発光で、もう一つは、不輝炎発光と呼ばれる化学反応により生成された中間生成物からの発光である⁵⁹。不輝炎発光の代表的なものに、310 nm 付近にバンドヘッドを持つ OH ラジカル の $A^2\Sigma^+(\nu' = 0) \rightarrow X^2\Pi(\nu'' = 0)$ 遷移による発光、および 430 nm 付近にバンドヘッドを持つ CH ラジカル の $A^2\Delta(\nu' = 0) \rightarrow X^2\Pi(\nu'' = 0)$ 遷移による発光が挙げられる。

OH による発光は、以下の 2 式により生成される OH ($A^2\Sigma^+$) からの発光が代表的なものである⁶⁰⁻⁶³。



式 (1.15) は代表的な OH ($A^2\Sigma^+$) の生成反応であるが、水素やメタンを燃料とする燃焼反応においては、式 (1.16) も重要な反応となる。また、式 (1.15) および (1.16) と

は異なる特徴を持つ OH ($A^2\Sigma^+$) の生成反応として、式 (1.17) に示す OH($A^2\Sigma^+$) の生成反応の重要性も検討されている^{62,64}。



CH による発光は、以下の 3 式により生成される CH ($A^2\Delta$) からの発光が代表的なものである^{60,61,63,65}。



これらはすべて炭素原子を複数持つ化学種を左辺に持つ反応であり、燃焼の反応領域でのみ起こる発光であることが知られている。また、CH ラジカルが発光は一般的に火炎からの主要なラジカル発光の一つであるが、本研究に用いた当量比 $\phi = 0.76$ 程度の条件でのメタンの燃焼では、図 1.7 に示すように多価の炭素原子を含む化学種はあまり考慮されないため、CH の強度は弱い。また、燃料過剰な燃焼においては、510 nm 付近にバンドヘッドを持つ C_2 ラジカルのも $A^3\Pi_g(v' = 0) \rightarrow X^3\Pi_u(v'' = 0)$ 遷移による発光が見られる場合もある。さらに、250 - 400 nm に分布する HCO 発光 (Vaidya Band), 350 - 500 nm を中心に広がる CO - O 再結合帯, 400 - 500 nm 付近の HCHO 発光 (Emelius Cool Flame Band) などの連続光があるが、これらは帯域干渉フィルタを用いた発光分布測定のように波長積分をした光を観測した場合に、ラジカルが発光に対して無視できない大きさになる場合があり十分注意する必要がある⁶⁶。

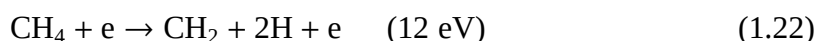
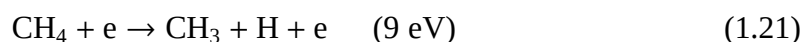
1.5 プラズマを用いた着火・燃焼の制御

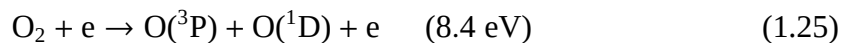
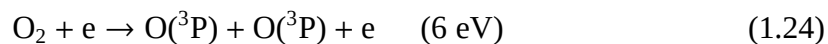
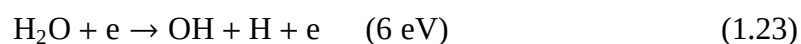
近年、環境問題やエネルギー問題が社会的・科学的観点からますます注目されるようになってきている。重大な環境問題としては、CO₂の排出による地球温暖化が挙げられる。化石燃料に起源を持つCO₂のうち、80%以上は燃焼反応により排出されるものであり⁶⁷、新しい燃焼技術の開発は温暖化を避けるために非常に重要である。例えば、超希薄燃料下での燃焼を実現する技術は、化石燃料消費の削減を助けることとなる。さらに、含水バイオマス燃焼の燃焼を可能とする技術は、CO₂の実効的な排出量を削減する。

従来の燃焼反応は、1.4節で述べたとおり、ガス温度によって反応速度が決定される熱平衡下での一連の化学反応である。ガス温度の上昇は燃焼化学反応の速度を増加させるが、高温での燃焼反応には二つの問題が存在する。一つは、燃焼反応系に用いられる材料の耐熱の問題である。ガスタービンやジェットエンジンの高温燃焼においては、2000 Kまでの高い耐熱温度をもつ材料が必要である⁶⁸が、ニッケル基超合金やコバルト基超合金の耐熱温度は1500 Kを下回っており、これらの材料を高温燃焼系で用いるには、特殊な表面皮膜や冷却装置が必要となる⁶⁹。高温燃焼におけるもう一つの問題は、窒素酸化物の排出である。窒素酸化物はN₂の熱的な酸化反応によって作られ、これは、窒素酸化物の生成の主要な反応過程である。熱的な窒素酸化物の生成は、燃焼反応帯の温度が1800 K以上になると考慮する必要がある⁷⁰。

近年、プラズマ支援燃焼⁷¹と呼ばれる研究分野が、希薄燃焼条件下での燃焼^{72,73}、高速流動燃焼器での燃焼⁷⁴⁻⁷⁹、燃焼反応速度の向上⁸⁰⁻⁸⁵、着火特性の改善⁸⁶⁻⁹²、火炎の安定化⁹³⁻⁹⁵、および、代替燃料の利用可能化を達成するための新たな燃焼技術として広く研究されるようになってきている。

火炎は1.1節で述べたように弱電離プラズマであるが、大気圧下の反応で衝突が頻繁なため、火炎内の電子の温度はガス温度と等しいと考えられている。一方、ガス温度に対して十分高い電子温度が実現できれば、1.2節で記述した非平衡プラズマを用いた化学反応制御と同様にして、高いエネルギーを持った電子と中性粒子との衝突によって式(1.21)-(1.25)⁹⁶⁻⁹⁸に示すような反応性の高い中間活性種を付加的に生成できると考えられ、燃焼反応に熱平衡下の燃焼とは異なった反応経路を実現することができる。





ここで、括弧内の数値はそれぞれの反応を生じさせるのに必要な電子のエネルギーを表している。従来の燃焼反応との原理的な違いは、ガス温度を維持した状態で反応速度の増加が期待できることである。言い換えれば、燃焼化学反応は、プラズマの支援により非平衡下での反応になると期待できる。この時重要となるのは、酸化剤(ガス)として供給される酸素分子よりも酸化力の高い活性種をプラズマの支援により生成すること、および、反応の進みにくい CH_4 などの安定粒子を反応の進みやすい CH_3 などの短寿命粒子に改質することなどであると考えられる。

1.6 本研究の目的および意義

本研究は、熱平衡化学反応である燃焼化学反応にエネルギーの高い電子が誘起する反応を導入することによって燃焼反応を活性化し、その際の活性化メカニズムに関する知見を収集するものである。エネルギーの高い電子が誘起する反応は、電子衝突解離反応による酸化活性種の生成などであり、これらの反応は、2000 K(約 0.2 eV) 程度のガス温度の燃焼火炎には存在しない 10 eV 程度のエネルギーを持つ高エネルギー電子が誘起する反応である。

プラズマを用いた燃焼支援技術の研究は、近年盛んに行われるようになっており、実用化も始まっている。様々な研究が様々なグループから報告されるようになっていくが、プラズマを用いることによる燃焼反応変化の結果に着目した研究報告が多く、経験的な知見の蓄積に強く依存しているに過ぎないため、その反応メカニズムを解明するための基礎的知見は十分ではない。また、プラズマが燃焼反応の活性化をもたらすメカニズムとして、熱エネルギーの供給、燃料改質、および、燃焼促進剤の生成などの様々な要因が考えられるが、それらを完全に切り分けることは困難であり、反応メカニズムの理解を難しくしている要因である。

本研究では、予混合バーナー火炎に誘電体バリア放電を重畳することにより、燃焼化学反応系に放電で生成される高エネルギー電子を供給した。放電プラズマを重畳した火炎に対して、発光分光法、レーザースcat法、二次元レーザー誘起蛍光法、二光子吸収レーザー誘起蛍光法、および、キャビティリングダウン吸収分光法などのプラズマ計測手法を適用し、放電プラズマを重畳した火炎の内部状態を巨視的および微視的視点から調べた。得られた結果を項エネルギー電子の供給を起点にした燃焼反応の変化に着目して整理し、燃焼反応活性化における高エネルギー電子の役割を理解することを目的とした。

本研究の意義は、供給される高エネルギー電子が燃焼化学反応に与える役割に着目して調べることで、今までブラックボックスであった非平衡プラズマを用いた燃焼化学反応の促進過程に対する理解を進めたことである。従来の燃焼反応は 1.4 節で述べたとおり数百個にも及ぶ素反応の組み合わせで進行する化学反応であるが、高エネルギー電子の効果を含む燃焼過程を完全に理解するためには高エネルギー電子の効果を含む燃焼化学反応モデルの構築が必要である。モデルが構築され、燃焼反応活性化のメカニズムの理解が十分になれば、必要最小限のエネルギーを与えることで燃焼反応を活性化する装置の設計に応用できると考えられる。本研究により得られたプラズマ支援燃焼火炎における高エネルギー電子の役割に関する基礎的知見

は，化学反応モデルの構築の足がかりとなるものであり，プラズマ支援燃焼装置の開発およびその効果的動作条件の決定等に貢献するものである。

1.7 本論文の構成

第1章は、本論文の序論である。本章では、様々なプラズマとその分類方法を述べた後、非平衡プラズマを用いた化学反応制御の考え方について、低気圧で生成された非平衡プラズマを用いた電子デバイス製造でのエッチングおよび薄膜堆積の工程での例を挙げて述べた。近年開発が盛んに行われている大気圧程度のガス圧力においても非平衡プラズマを生成する方法について、代表的な方法をいくつか挙げ、本研究で用いた誘電体バリア放電の特徴を記述した。また、バーナー火炎の燃焼について、化学反応機構、化学反応速度、および、発光過程の観点から、燃焼化学反応の概要について記述した後、プラズマ支援燃焼について、その社会背景、および、期待される応用範囲などについて記述し、本研究の目的および意義を示した。

第2章では、本研究で用いた実験装置、計測方法の原理、および、測定方法について記述した。

第3章では、予混合バーナー火炎に放電を重ねし、放電の周期に対して十分長い時間にわたって時間積分した測定によって得られた結果を示した。特に、放電の重ねによる火炎形状の変化と、その際の燃焼ガス温度および高エネルギー電子の量の関係について調べた。

第4章では、誘電体バリア放電重ねによる高エネルギー電子の間欠的供給に対する火炎形状の時間変化を測定し、燃焼速度の過渡的応答を調べた。

第5章では、キャビティリングダウン吸収分光法を用いて $\text{OH}(X^2\Pi)$ 密度を測定し、誘電体バリア放電重ねの有無における OH 密度の違いを議論した。また、 OH 密度の絶対値を算出し、燃焼反応で生成される OH 密度と放電で生成される OH 密度のオーダー値について議論した。

第6章では、誘電体バリア放電の重ね時において、ガス温度、 OH 密度、 $\text{OH}(X^2\Pi)$ および $\text{OH}(A^2\Sigma^+)$ の回転温度、および、 Ar および OH の発光強度を放電周期内で時分解測定し、放電によってパルス的に生成された電子が化学反応に与える影響について微視的に検討した。

第6章での検討により、高エネルギー電子が供給されると回転温度の低い $\text{OH}(A^2\Sigma^+)$ を生成する化学反応がすると考えられ、文献に基づいた議論により、その $\text{OH}(A^2\Sigma^+)$ は、酸素原子により生成される可能性が示されたため、第7章では、酸素原子密度の半径方向分布測定を行った。その結果を、 Ar の発光強度の空間分布、および、 $\text{OH}(^2\Sigma^+)$ の密度および回転温度の空間分布と比較し、高エネルギー電子の供給に起因する燃焼化学反応変化のメカニズムについて議論した。

第8章では、本研究で得られた結果をまとめ、残された課題および今後の展望を示した。

第2章 実験装置および測定方法

2.1 誘電体バリア放電支援予混合ガスバーナー

2.1.1 予混合ガスバーナー

本研究では、予混合ガスバーナーとして、タカミツ工業製 A₁ 型単孔ピアンバーナー 20A₁ を用いた。このバーナーノズルは、外径が 12 mm、メイン孔の径が 2 mm の真鍮製バーナーである。ノズル底部には金属メッシュが設置されており、万一逆火が生じた場合に、燃料管へ向かって逆火が進まないよう対策が取られている。図 2.1(a) にノズルの鉛直断面図を、図 2.1(b) にノズルを真上から見た図を、および、図 2.1(c) に流路のコンダクタンスの集中定数モデルを示す。パイロットノズルへのガス流は図 2.1(a) において薄桃色で示した領域であり、メインノズルへのガス流の一部が直径 0.7 mm の二つの穴 (C₃) を通った後、内径の異なる内心円筒導管 (C₄ および C₅) を経てパイロットノズル C₆ に供給される。メインノズルへのガス流は、図 2.1(a) において薄緑色で示した領域であり、テーパー管 (C₁) を通った後、メインノズル (C₂) へ供給される。各領域のコンダクタンスは円筒導管、同軸円筒導管、および、テーパー管のコンダクタンスの式⁹⁹を用いて計算でき、全流量中のメインノズルに流れる流量は 68% と計算された。

ガスは、燃料として CH₄、酸化剤として O₂、および希釈ガスとして Ar を混合して用いた。希釈ガスとして Ar を用いた理由は、N₂ を用いた場合に、OH の A²Σ⁺ – X²Π 遷移の発光が N₂ の第二正帯の発光で隠されることを防ぐためである。予混合ガスの流量は、マスフローコントローラーを用いて設定した。式 (2.1) に CH₄ の燃焼の総括化学反応式を示す。



式 (2.1) より、完全燃焼の量論比は、CH₄ 1 mol に対しては 2 mol の O₂ である。本研究では、バーナーノズルに供給したガスの流量は CH₄:O₂:Ar = 0.38 : 1.0 : 5.6 slm に設定し、完全燃焼の量論比での燃料供給量に対する実際の燃料供給量の比を表す当量比 ϕ は $\phi = 0.76$ の燃料希薄な条件において実験を行った。この時、火炎は 85 mm 程度の長さをもつ細長い円錐形状になった。予混合ガスの総流量である 6.98 slm の

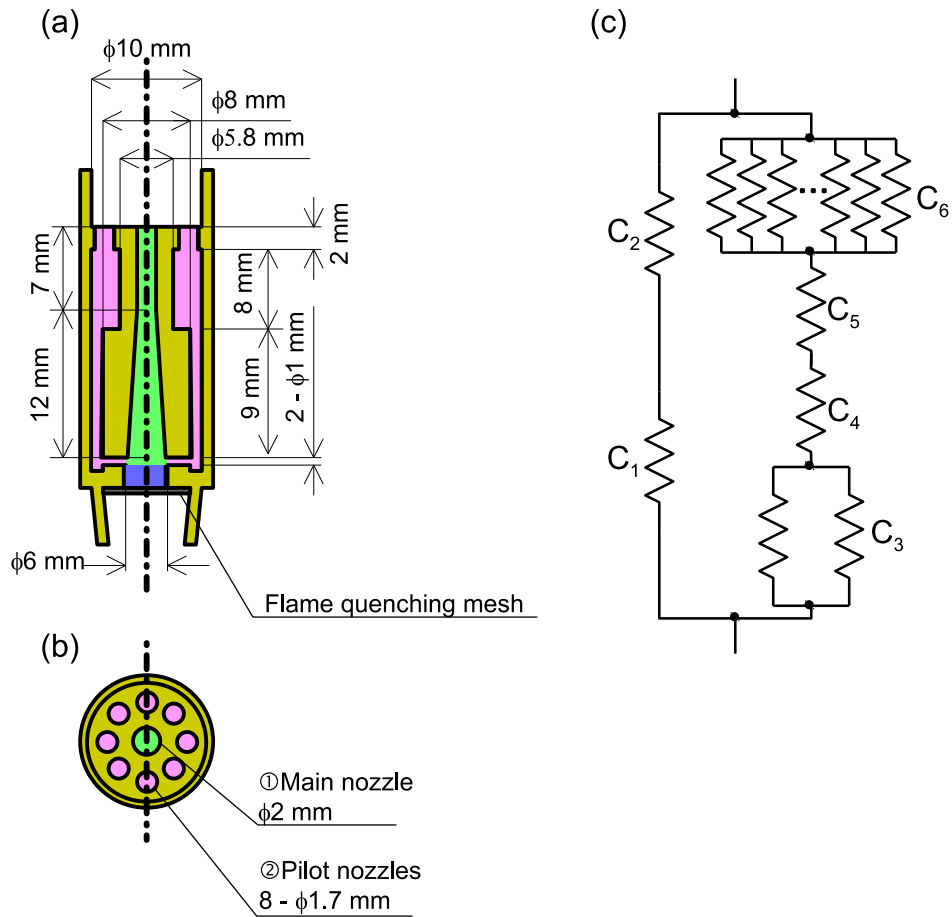


図 2.1: (a) 本実験で用いたバーナーノズルの鉛直断面図, (b) バーナーノズルを真上から見た図, (c) ノズル内の流路のコンダクタンスの集中定数モデル。

うち、68%にあたる 4.75 slm が $3.14 \times 10^{-6} \text{ m}^2$ の断面積をもつメインノズルに流れることから、ガス流速は 25.2 m/s となる。さらに、ノズル出口でのガス温度が室温 (= 293 K) であるとする、気体の状態方程式からガス流速は 27.0 m/s となる。また、求めたガス流速、ノズルの直径である 2 mm を特性長さ、文献値¹⁰⁰より計算した混合ガスの動粘度を $13 \times 10^{-6} \text{ m}^2 \text{ s}^{-1}$ としてメインノズル内でのレイノルズ数を計算すると $Re = 4150$ となり、実験を行った条件は層流と乱流の遷移領域であった。

2.1.2 誘電体バリア放電支援予混合ガスバーナーの構造

本研究で用いた誘電体バリア放電支援予混合ガスバーナーの概略図を図 2.2 に示す。絶縁体台座に 2.1.1 節で示した真鍮製のバーナーノズルを取り付け、電氣的に接地した。予混合バーナー火炎を点火した後に、火炎の全体もしくは上部を内径 7 mm および外径 10 mm の石英管で覆い、石英管の外側に内径 10.1 mm，外径 30 mm，高さ 10 mm のアルミニウム製の円筒型電極を取り付けた。円筒電極をファンクションジェネレータおよび高電圧アンプで構成された高電圧電源に繋ぎ、矩形波の高電圧低周波を印加することで、円筒電極 - バーナーノズル間に誘電体バリア放電を発生させた。供給した燃料の流量で決まる燃焼反応から算出される化学発熱電力は 250 W であったのに対し、 $V-Q$ リサージュ曲線から推定した放電電力は、本実験のあらゆる条件で 10 W 以下であった。

第 3 章で述べる発光強度の空間分布測定および発光分光計測は、図 2.2 に示すようにバーナーノズルの上端からの鉛直方向位置を h と定義すると、図 2.2(a) のように火炎全体 ($h \geq 0$ mm) を石英管で覆い、電極を $h = 15 - 25$ mm もしくは $h = 80 - 90$ mm に設置して実験を行った。第 3 章から第 7 章で述べるレーリー散乱計測、キャビティリングダウン吸収分光計測、およびレーザー誘起蛍光分光計測では、レーザー光路の確保のため、図 2.2(b) のように $h = 12 - 77$ mm の範囲を石英管で覆い、電極を $h = 25 - 35$ mm に設置して実験を行った。

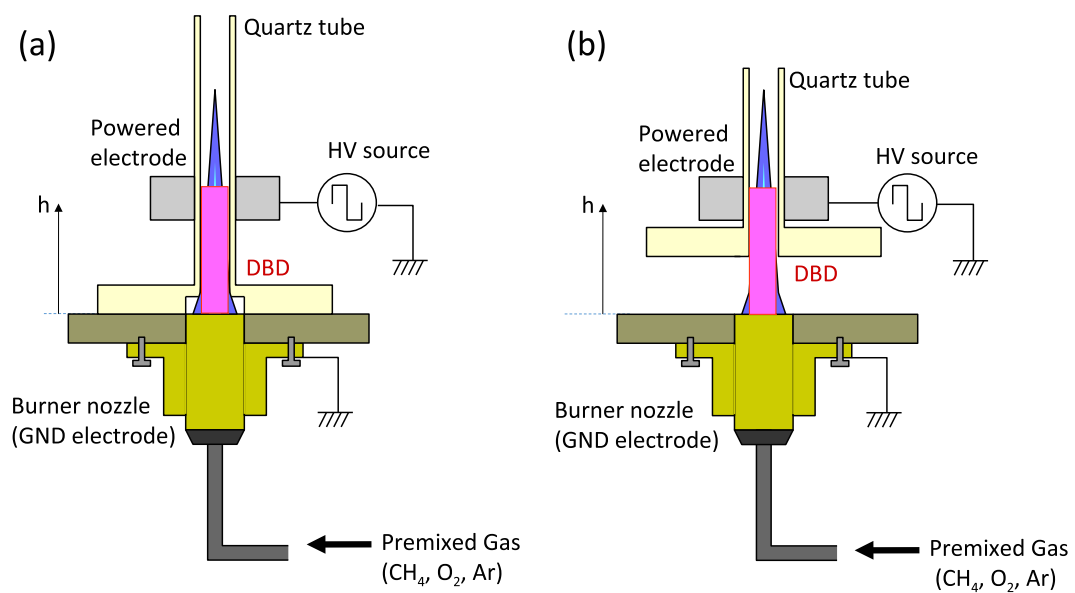


図 2.2: 誘電体バリア放電支援ガスバーナー。(a) 火炎全体を石英管で覆った配置, (b) 火炎の上部を石英管で覆った配置。

2.2 発光分光計測

2.2.1 測定原理

反応性プラズマの診断において、線スペクトル放射の観測は重要である。図 2.3 に示すようなエネルギー準位を持つプラズマ中の原子、分子、ラジカル、およびイオンは、電子衝突励起や再結合などの原子分子過程を経てエネルギー E_j をもつ励起準位 j となり、平均寿命 τ_{ji} をもってエネルギー E_i をもつ下の準位 i へ遷移する際に $E_j - E_i = h\nu_{ji}$ を満たす振動数 ν_{ji} の光子を放射する。この遷移による単位体積、単位時間あたりに放射される光子数 ϵ_{ji} は、上準位の密度を n_j 、自然放射の遷移確率を $A_{ji}(=1/\tau_{ji})$ とすると、

$$\epsilon_{ji} = n_j A_{ji} \quad (2.2)$$

で与えられる。これを放射係数と呼ぶ。受光される光子を波長分解し、発光スペクトルを求めることで、発光波長から粒子の種類を同定でき、その発光強度から準位 j の密度 n_j を求めることができる。この方法は発光分光法と呼ばれ、比較的簡便な手法であること、および、非接触計測手法であることから、燃焼の診断およびプラズマの診断にしばしば用いられる。

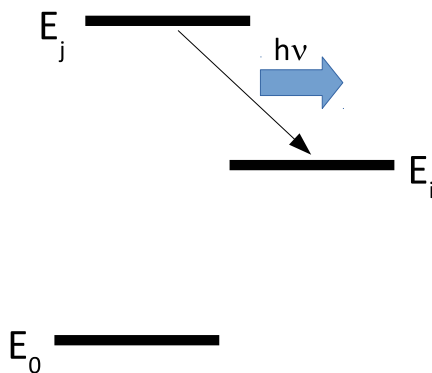


図 2.3: 発光過程のエネルギー準位図。

反応性プラズマの診断では、活性種密度の推定が主要な課題である。しかしながら、単純な発光分光法では、放射係数(発光強度) ϵ_{ji} は基底準位密度 n_0 、電子密度 n_e 、および電子衝突励起の速度係数 k_{ex} に依存する量であり、とりわけ速度係数が電子エネルギー分布の変化に敏感であるため、発光強度は電子エネルギー分布の影響を強く受けている場合が多く、基底状態ラジカルの密度を表しているわけではないということに注意が必要である。

2.2.2 測定装置および方法

発光分光法の実験では、測定対称位置からの発光をレンズによって光ファイバーの入口に結像し、分光器の入り口スリットに入射した。分光器によって波長分解された光を、出口スリットを介して光電子増倍管 (PMT: Photo Multiplier Tube) に入射するか、もしくは、イメージインテンシファイア付の CCD カメラ (ICCD Camera: Charged Coupled Device Camera with Image Intensifier) を用いて観測した。

空間分解発光分光法では、32 本の光ファイバーが直線状に並んだ光ファイバーアレイの入口面に測定位置からの発光を結像し、光ファイバーアレイの出口を分光器の入口スリット上に並べることで、空間分解されたスペクトルを得た。ICCD カメラを用いてデータを取得し、縦軸、横軸がそれぞれ空間位置および波長軸に対応するスペクトル画像を得た。

発光強度分布計測では、透過波長帯が 305 ± 15 nm の干渉フィルタを ICCD カメラの前に取り付け、主として $\text{OH } A^2\Sigma^+(v' = 0) - X^2\Pi(v'' = 0)$ 遷移の発光強度の 2 次元分布を取得した。

2.3 レーザーレーリー散乱計測によるガス温度の測定

2.3.1 測定原理

レーリー散乱は、光の波長に比べて小さい粒子による光子の弾性散乱である。レーリー散乱光の強度は、散乱体の数に比例することから、レーリー散乱法はガス密度もしくはガス温度の直接測定方法として有用である。

レーリー散乱光の強度は以下の式で与えられている¹⁰¹。

$$I_R \propto I_L \sum_i \sigma_{Ri} n_i, \quad (2.3)$$

ここで、 I_L は入射レーザー光強度であり、 n_i および σ_{Ri} はそれぞれレーリー散乱に寄与するガス種 i の密度および散乱断面積である。ガス種 i の密度は、そのガス種の分圧 p_i に関係し、ガス温度 T を用いて以下のように表せる¹⁰¹。

$$n_i = \frac{p_i}{kT_n}, \quad (2.4)$$

ここで、 k はボルツマン定数である。ガス種 i のレーリー散乱断面積は次式で与えられる。¹⁰¹

$$\sigma_{Ri} = \frac{4\pi^2}{\lambda^4} \left(\frac{\mu_i - 1}{N_0} \right)^2 \sin^2 \theta, \quad (2.5)$$

ここで、 N_0 、 θ 、 λ および μ_i は、それぞれロシュミット数、散乱角、入射レーザー光の波長、ガス種 i の屈折率である。得られたレーリー散乱光強度を、密度もしくは温度が既知の条件でのレーリー散乱光強度と比較することにより、測定対象となる気体の密度もしくは温度を測定することができる。

2.3.2 測定装置および方法

火炎中のガス温度の測定にレーリー散乱法を適用した。図 2.4 にレーリー散乱測定装置の概略図を示す。光パラメトリック発振器 (OPO Laser : optical parametric oscillator) からのレーザー光を焦点距離 250 mm の石英レンズを用いて集光し、火炎に入射した。式 (2.5) より、レーリー散乱光の強度は入射光波長を λ として、 $1/\lambda^4$ に比例することから、短波長光を用いたほうが感度の高い測定が行えるため、OPO レーザー光の波長は 250 nm に設定した。レーリー散乱されたレーザー光の画像は透過波長帯が 250 ± 5 nm の干渉フィルタを介して ICCD カメラを用いて取得した。温度の半径方向分布を測定するため、観測領域でのレーザー光強度をおおよそ一様とするよう、レーザー光の集光には長焦点距離のレンズを用いた。

CH_4 , O_2 および Ar の相対屈折率 $\mu_i - 1$ は、それぞれ 4.44×10^{-4} , 2.73×10^{-4} および 2.84×10^{-4} である¹⁰²。レーリー散乱の全断面積は、燃焼中のガス種の構成にも影響されが、未燃ガスと既燃ガスとのレーリー散乱の全断面積の違いは 6% 以下であると推定されており¹⁰¹、未燃ガスと既燃ガスとで全レーリー散乱断面積の違いは無視できるとした。さらに、未燃ガスと空気のレーリー散乱断面積の違いは 0.1 % 以下であることから、燃焼ガスおよび空気のレーリー散乱光強度の比および熱伝対を用いて測定した未燃時の参照ガス温度を用いて火炎中のガス温度を推定した。

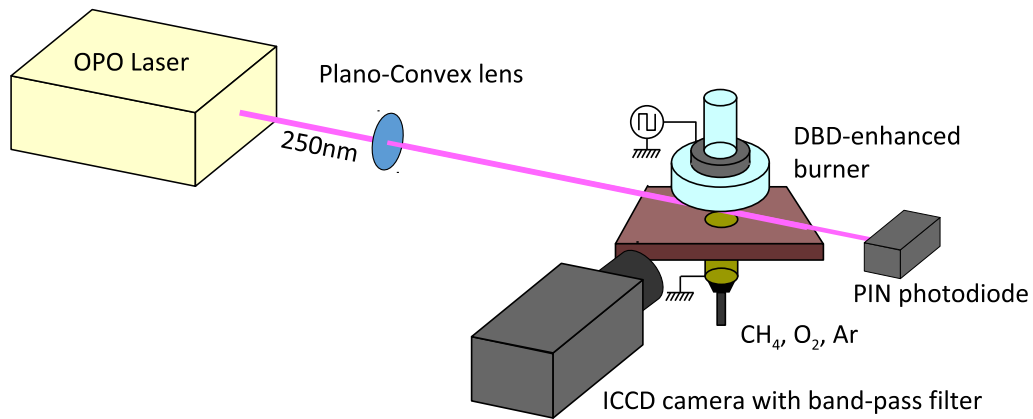


図 2.4: レーリー散乱の測定装置。

2.4 キャビティリングダウン吸収分光計測による $\text{OH}(X^2\Pi)$ 密度の測定

2.4.1 測定原理

吸収分光法の原理

吸収分光法は、プラズマに外部から光を照射し、透過光の減衰率からプラズマ内部の原子や分子の密度を求める方法であり、減衰率という光の強度の相対値の測定により原子や分子の絶対密度が求められるところにメリットがある¹⁰³。

図 2.5 に共鳴吸収のエネルギー準位図を示す。エネルギー準位 E_i および E_j をもつ密度 n_j の粒子を含む長さ l の吸収体を周波数 $\nu (= (E_i - E_j)/h)$ の単色光が通過するとき、入射光強度 $I_L(\nu)$ と透過光強度 $I_T(\nu)$ の関係は

$$I_T(\nu) = I_L(\nu) \exp[-\alpha(\nu)l] \quad (2.6)$$

$$\alpha(\nu)l = \ln\left(\frac{I_L(\nu)}{I_T(\nu)}\right) \quad (2.7)$$

で与えられる。ここで、 $\alpha(\nu)$ および l は、それぞれ、吸収係数および吸収長とよばれる量である。また、吸収係数は測定対象粒子の密度 n_j を用いて

$$\alpha(\nu) = \sigma(\nu)n_j \quad (2.8)$$

で与えられることが知られており、 $\sigma(\nu)$ は面積の次元を持つことから、吸収断面積とよばれる。吸収断面積が既知であれば、吸収係数 $\alpha(\nu)$ から粒子の下準位の絶対密度 n_j を知ることができる。

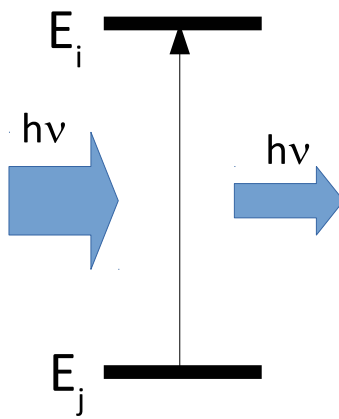


図 2.5: 光吸収のエネルギー準位図。

キャビティリングダウン吸収分光法

低密度な粒子，吸収断面積が小さい粒子，もしくは吸収長が短い微小なプラズマ等の測定を行う際，光共振器を利用して吸収長 l を実効的にきわめて長くすることで感度の非常に高い吸収分光法を行う方法があり，代表的な方法がキャビティリングダウン吸収分光法である¹⁰⁴。cw レーザーを用いたキャビティリングダウン吸収分光法 (CRDS) のモデル図を図 2.6 に示す。二枚の高反射率ミラーを向かい合わせに配置した光共振器の一端から測定対象の原子や分子の遷移波長に同調した波長のレーザー光を入力すると，共振器長 L が入力したレーザー光波長 λ に対して $2L = m\lambda$ を満たす条件において共振器とレーザー光が共鳴し，共振器内にレーザー光が侵入する。この瞬間に入力レーザー光を高速に遮断すると，共振器内に侵入したレーザー光は二枚の高反射率ミラーによって共振器内に閉じ込められる。共振器内でのレーザー光強度の減衰は，吸収体が存在しない場合はミラーの表面で生じる光子損失 (光散乱およびミラーの光透過) により生じる。ミラーの反射率を R とし，ミラー表面での散乱による光子損失を無視すると，ミラーの透過率は $1 - R$ となる。入力レーザー光を遮断してから時間 t の間にレーザー光が共振器を往復する回数は，光速 c を用いて， $ct/2L$ 回となる。この間に生じる光子損失は， $(1 - R)ct/L$ となる。よって，共振器内のレーザー光強度 $I(t)$ は単位時間当たり $(1 - R)c/L$ 減衰することから，次の微分方程式が得られる。

$$\frac{d}{dt}I(t) = -\frac{(1 - R)c}{L}I(t) \quad (2.9)$$

これを解くと，

$$I(t) = I(0) \exp\left[-(1 - R)\frac{ct}{L}\right] \quad (2.10)$$

となる。式 (2.10) のように表される指数関数的時間変化の時定数は，リングダウン時間と呼ばれ，吸収体が無い場合のリングダウン時間は式 (2.11) のようにミラーの反射率と共振器長で決まる。

$$\tau_0 = \frac{L}{c(1 - R)} \quad (2.11)$$

式 (2.11) は空の共振器 (Empty Cavity) のリングダウン時間と呼ばれ，本測定方法を用いた密度計測における基準となる。また，リングダウン時間の逆数をリングダウン周波数という。

共振器内に光軸方向の長さが l の吸収体 (プラズマ) が存在し，レーザー波長が測定対象粒子の吸収波長に同調されている場合を考える。この時，共振器内のレーザー光強度の単位時間当たりの損失は， α を 2.4.1 節で導入した測定対象粒子の吸収係数として $[(1 - R) + \alpha l]c/L$ と表される。よって，共振器内のレーザー光強度の時間変

化は

$$I(t) = I(0) \exp \left[- \left\{ (1 - R) + \alpha l \frac{c}{L} \right\} t \right] \quad (2.12)$$

となる。したがって、吸収体が有る場合のリングダウン周波数は

$$\frac{1}{\tau} = \{ (1 - R) + \alpha l \} \frac{c}{L} \quad (2.13)$$

となる。吸収体による光子損失は、吸収体があるときのリングダウン周波数と吸収体の無いときのリングダウン周波数の差をとることで、

$$\frac{1}{\tau} - \frac{1}{\tau_0} = \alpha l \frac{c}{L} \quad (2.14)$$

となる。吸収体が有るときと無いときのリングダウン周波数をそれぞれ測定し、差をとることにより、 α を求めることができ、求めた α および吸収断面積を用いて、式(2.8)の関係から測定対象粒子の絶対密度を求めることができる。

この方法の長所は、吸収を測定するための直接測定量はリングダウン時間であることであり、一般の吸収分光とは違い、入射レーザー光強度のゆらぎの影響を受けないということにある。共振器内をレーザー光が往復することにより吸収長は実効的に $c\tau/L$ 倍となる。これは、例えば共振器長が $L = 0.25 \text{ m}$ で、リングダウン時間が $\tau = 5 \mu\text{s}$ である場合には、吸収長が実効的に6000倍に伸びることを意味し、非常に高感度な測定が実現できる¹⁰⁴。

2.4.2 測定装置および方法

本実験で用いたキャビティリングダウン吸収分光法の測定装置を図 2.7 に示す。レーザー光路を確保するため、石英管下端の鉛直方向位置を $h = 12 \text{ mm}$ とした誘電体バリア放電支援バーナーを共振器の中央に設置し、 $h = 3 \text{ mm}$ の位置において測定を行った。光源には $1.5 \mu\text{m}$ 帯の連続発振近赤外半導体レーザーを用い、レーザー光を波数 6600.7 cm^{-1} 付近に設定し、OH ラジカルの $X^2\Pi(v'' = 0, J'' = 8.5) - X^2\Pi(v' = 2, J' = 7.5)$ 遷移の吸収を観測した。HITRAN データベースを用いて吸収断面積を計算し、測定された吸収 αl から OH 絶対密度を推定した。

レーザー光をアイソレータを介して音響光学素子 (AOM : Acousto-Optic Modulator) に入射し、その一次回折光を共振器へ入射した。共振器は 500 mm の曲率半径を有する二枚の高反射率凹面ミラーで構成し、共振器長は 250 mm 程度とした。出口側のミラーに圧電振動子 (PZT : Piezoelectric Transducer) を取り付け、ノコギリ波電圧を印加することにより、共振器長を数 μm 程度変化させ、レーザー光波長と共振器長

を共鳴させた。出口側ミラーを透過した光をレンズを用いて集光し、アバランシェフォトダイオード (APD : Avalanche Photodiode) で検出した。APD の出力信号を比較回路に入力することで、共振器長が共振条件を満たした瞬間を検出し、その瞬間に AOM を作動させることで、入力レーザー光を高速に遮断した。入力レーザー光が遮断された後の APD の出力電圧の時間変化をオシロスコープで記録した。共振器内が空気の条件、および、誘電体バリア放電の重畳があるときもしくは無いときのバーナー火炎を共振器内に設置した条件で、APD の出力電圧波形を指数関数曲線でフィッティングすることによってリングダウン周波数を求め、式 (2.14) から吸収 αl を求めた。

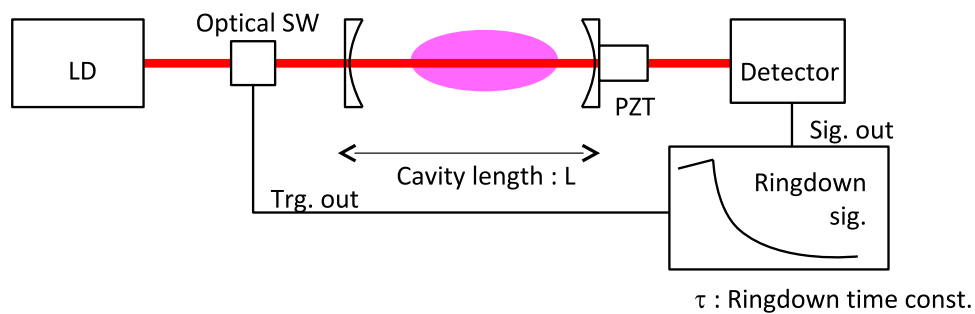


図 2.6: キャビティーリングダウン吸収分光法の原理をあらわす図。

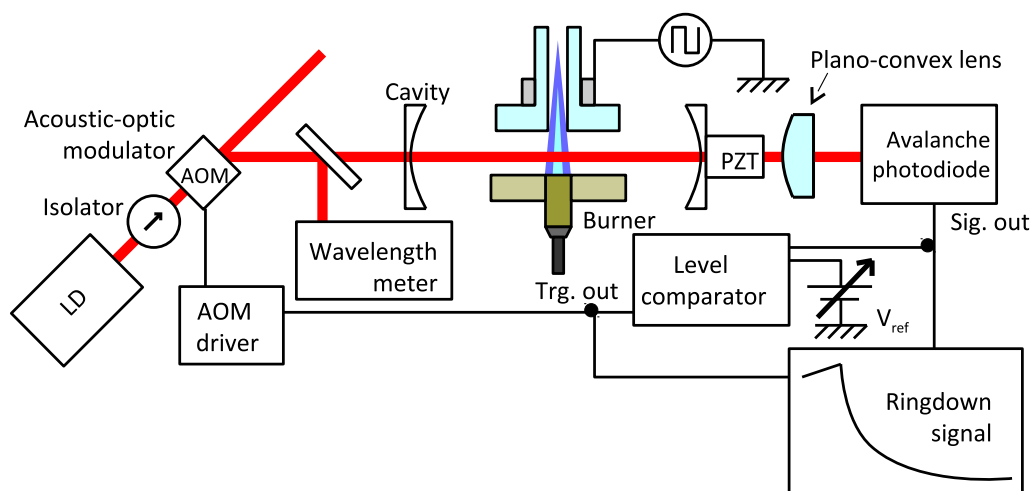


図 2.7: 本研究で用いたキャビティーリングダウン吸収分光法の実験装置。

2.5 二次元レーザー誘起蛍光法による OH($X^2\Pi$) 密度および回転温度の分布測定

2.5.1 測定原理

レーザー誘起蛍光法

図 2.8 に、レーザー誘起蛍光法 (LIF : Laser-Induced Fluorescence) における吸収と蛍光放出の過程をあらわすエネルギー準位図を示す。レーザー誘起蛍光法は、被測定粒子の二つのエネルギー準位のエネルギー差 $E_2 - E_1$ に一致するエネルギーをもつレーザー光を測定対象に入射し、 E_1 準位にある粒子を E_2 準位に励起し、その粒子が脱励起し E_1 (もしくは E_3) 準位に放射遷移する際の蛍光を観測する方法である。レーザー誘起蛍光の強度は、観測体積内における励起前の E_1 準位の密度に比例するので、 E_1 として基底状態を選べば、蛍光強度を測定することでプラズマ中の粒子の相対密度を求めることができる¹⁰³。他の密度計測手法である吸収分光法では、得られる密度は光軸に沿った線積分値であるが、レーザー誘起蛍光法では、レーザー光と観測光学系のイメージビームが交差する位置の局所的な密度を求めることができることが利点である。

図 2.8(a) に示す二準位系の LIF について考える。準位 2 の密度 n_2 に関するレート方程式は、以下のように表せる。

$$\frac{dn_2}{dt} = B_{12}\rho n_1 - (B_{21}\rho + A_{21})n_2 \quad (2.15)$$

ここで、 n_1 、および n_2 はそれぞれ下準位および上準位の占有密度、 A_{21} 、 B_{12} 、および B_{21} はアインシュタイン係数、 ρ は入射レーザー光のスペクトルエネルギー密度である。 $n = n_1 + n_2$ 、レーザー光を入射する前の時刻では $n = n_1^{(0)}$ として式 (2.15) を解くと、

$$n_2 = \frac{g_2 n}{g_1 + g_2} \frac{S}{1 + S} [1 - \exp\{-(S + 1)A_{21}t\}] \quad (2.16)$$

となる。ここで、 g_i は準位 i の統計重率であり、 S は飽和パラメータと呼ばれ、

$$S = \frac{\rho(B_{21} + B_{12})}{A_{21}} = \frac{\rho}{\frac{g_1}{g_1 + g_2} \frac{8\pi h \nu^3}{c^3}} \equiv \frac{\rho}{\rho_S} \quad (2.17)$$

で与えられる。レーザー光のエネルギー密度が ρ_S を超えると $S > 1$ となる。 Δt のパルス幅を持つレーザーが入射し、レーザーが停止した時刻を $t' = 0$ とする時、その瞬間の準位 2 の密度 $n_2(0)$ は、

$$n_2(0) = \frac{g_2 n}{g_1 + g_2} \frac{S}{1 + S} [1 - \exp\{-(S + 1)A_{21}\Delta t\}] \quad (2.18)$$

のように表すことができる。また、入射レーザーが停止した後の準位2のレート方程式は、

$$\frac{dn_2}{dt'} = -(A_{21} + k_Q n_Q) n_2 \quad (2.19)$$

で表すことができる。ここで、 k_Q および n_Q は、それぞれ、生成された準位2の粒子が衝突遷移によって放射することなく脱励起(クエンチング)する際の実速度係数および衝突相手(クエンチャ)の密度を表している。本研究のような大気圧中では衝突が頻繁であることから、放射遷移の速度に比べてクエンチングの速度が大きいことが知られている。したがって、準位2の密度 n_2 は、

$$n_2(t') = n_2(0) \exp\{-(A_{21} + k_Q n_Q)t'\} = n_2(0) \exp(-k_Q n_Q t') \quad (2.20)$$

となる。得られるレーザー誘起蛍光強度(LIF強度)は検出器に到達する光子数に比例し、十分長い時間観測した場合には、

$$\begin{aligned} I_{\text{LIF}} &= \int_0^\infty G \varepsilon_{\text{LIF}}(t') dt' \\ &= \int_0^\infty G A_{21} n_2(0) \exp(-k_Q n_Q t') dt' \\ &= \frac{A_{21} n_2(0) G}{k_Q n_Q} \end{aligned} \quad (2.21)$$

となる。ここで、 G は観測立体角、検出器のゲインおよび偏光特性などにより決まる比例定数とした。式(2.18)で示すとおり $n_2(0)$ は $n(\approx n_1^{(0)})$ に比例するため、クエンチングの速度が一定の場合は、

$$I_{\text{LIF}} = \frac{A_{21} G}{k_Q n_Q} \frac{g_2 n}{g_1 + g_2} \frac{S}{1 + S} [1 - \exp\{-(S + 1)A_{21}\Delta t\}] \quad (2.22)$$

のようにして準位1の密度を知ることができる。また、図2.8(b)で示すような三準位系を用いた場合でも、二準位系の場合と同様にLIF強度は準位1の密度に比例することとなり、密度測定を行うことができる。入射レーザー光強度が十分に強く、飽和パラメータが $S \gg 1$ となるような条件では、観測されるレーザー誘起蛍光強度はレーザー光強度に依存しない量となる。このため、レーザー光強度が $S \gg 1$ となる条件で測定を行うことができれば、観測信号強度も大きく、レーザー光強度の変動の影響を受けないため有利である¹⁰⁵。レーザー光強度が十分ではない場合には、LIF強度は、準位1の密度および入射レーザー光強度に依存することとなるため、入射レーザー光強度に対するLIF強度の依存性を調べ補正を行うことで準位1の密度の相対値を知ることができる。

励起レーザー光をシリンドリカルレンズを用いてシート状に整形してプラズマや気体に入射し、二次元アレイセンサーやカメラを用いて LIF 強度の二次元分布を観測することによって、粒子の相対密度の二次元分布を把握することができる。この方法は二次元レーザー誘起蛍光法 (pLIF : planer Laser-Induced Fluorescence) と呼ばれる。この方法を用いることによって、一度の測定で、直感的・視覚的に理解しやすい粒子密度の 2 次元分布を得ることができる。この手法は様々な大きさの測定対象や複雑な分布をもつ測定対象の粒子密度分布計測に非常に有用な手法である。

OH ラジカルのような分子を測定対象とする場合は、電子励起準位の他にも振動・回転状態で決まるエネルギー準位を持つこと、および回転準位間のエネルギー間隔は $\sim 10^{-3}$ eV 程度と非常に狭く、ガス温度程度のエネルギーで容易に励起が起こるため注意が必要である。特に、ガス温度が空間分布を有するプラズマの測定を行う際には、回転準位間の占有密度の分配が場所によって異なるため、測定に用いた遷移の下準位密度に比例する LIF 強度が同一振動準位内の回転準位の合計の密度の相対値と一致しないこととなり、注意が必要である。このような場合は、始状態の回転準位が異なる複数の励起線を用いてそれらの密度を測定し、密度を比較することで、各測定位置における回転温度を推定し、トータルの回転準位密度を求めることが必要となる^{106,107}。

2.5.2 測定装置および方法

図 2.9 に、二次元レーザー誘起蛍光法の測定装置を示す。吸収波長に設定した 10 Hz の繰り返し周波数で駆動している OPO レーザーからのビームを二枚のシリンドリカルレンズを用いてシート状に整形した後に火炎に入射した。レーザーによる励起で生成された $\text{OH}(\text{A}^2\Sigma^+(\nu' = 0))$ は、 $\text{A}^2\Sigma^+(\nu' = 0)$ 準位の他の回転準位に輸送され、様々な波長の蛍光を伴って $\text{OH}(\text{X}^2\Pi(\nu'' = 0))$ に脱励起する。LIF 強度の空間分布は透過波長 315 ± 15 nm の干渉フィルタを介した ICCD カメラで撮影した。

第 4 章および第 6 章の火炎下部の測定では、 $\text{OH}(\text{X}^2\Pi(\nu'' = 0))$ の密度分布および回転温度を測定するために、 $\text{OH } \text{X}^2\Pi(\nu'' = 0) - \text{A}^2\Sigma^+(\nu' = 0)$ 遷移に属する 3 つの回転励起線を選択した。それらは、 Q_1 ブランチの回転量子数が $J = 4, 8$ および 10 の遷移であり、それぞれの波長は、308.328, 309.240 および 309.859 nm である。 $\text{OH}(\text{X}^2\Pi(\nu'' = 0))$ の回転温度の空間分布は、それぞれのピクセルで LIF 強度のボルツマンプロットを作ることによって得た^{106,107}。 $\text{OH}(\text{X}^2\Pi(\nu'' = 0))$ に属する回転準位のトータルの密度の空間分布は、一つの回転準位についての LIF 強度分布および回転温度の空間分布から求めた。

第4章の火炎先端付近の測定においては、バーナーノズルや石英管の温度変化による火炎形状の変化が火炎先端付近では顕著であるため、短時間で行える測定方法として、 $J = 8$ の回転準位密度分布を測定することにより、火炎形状の推定をおこなった。

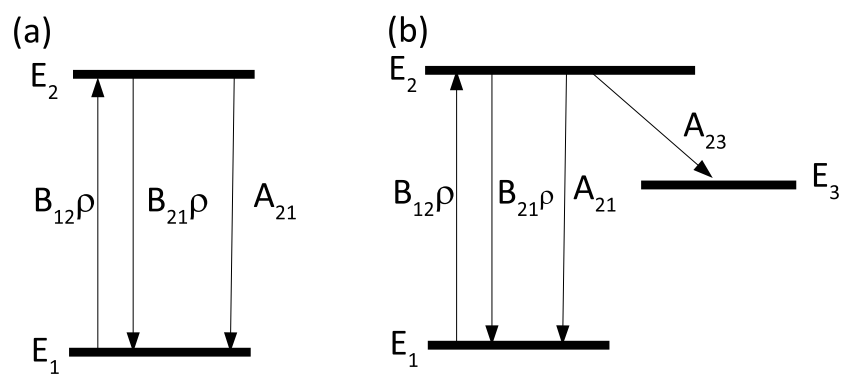


図 2.8: レーザー誘起蛍光法のエネルギー準位図。
(a) は二準位系, (b) は三準位系を示す。

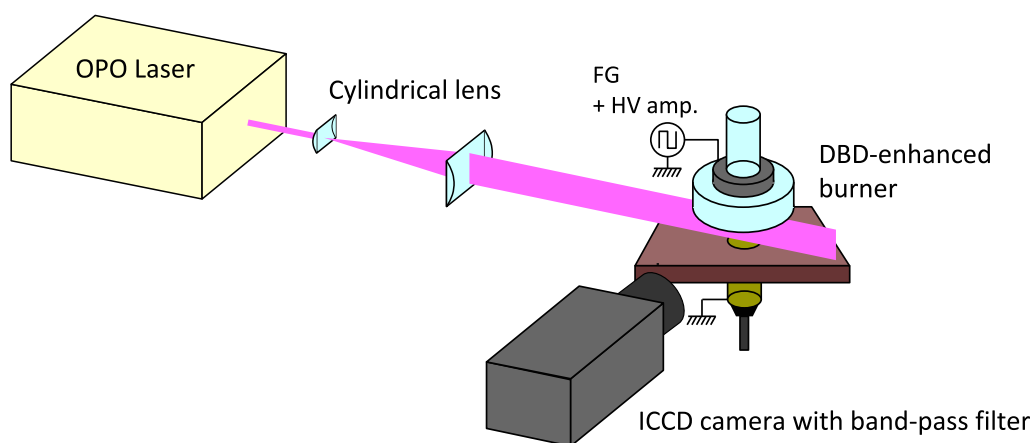


図 2.9: 二次元レーザー誘起蛍光法の測定装置。

2.6 二光子吸収レーザー誘起蛍光計測による酸素原子($2p^4\ ^3P_2$)密度の測定

2.6.1 測定原理

レーザー光のように強い光電場の元では、粒子が一度に2個の光子を吸収し、励起される過程が存在する。二光子遷移は、双極子遷移を二度重ねたことに相当するため、その軌道角運動量に対する選択則は $\Delta l = 0, \pm 2$ となる。この方法の測定原理は、2.5.1節で述べたレーザー誘起蛍光法の原理と基本的には同じであるが、一光子励起では極端紫外光や真空紫外光源が必要となるような高いエネルギー差($E_2 - E_1 > 10\text{eV}$)が必要となる気体粒子の基底準位などについて、紫外波長域などの波長可変レーザーを用いて測定を行うことができるというメリットがある。また、吸収のレートはレーザー光強度の2乗に比例するので、高出力パルスレーザーを用い、レンズを用いて集光することにより、強いレーザー誘起蛍光が得られる。

2.6.2 測定装置および方法

図 2.10 に二光子吸収レーザー誘起蛍光法の測定装置を示す。基底状態酸素原子($2p^4\ ^3P_2$ 状態)の二光子吸収による励起波長である 225.58 nm^{108} に同調したパルス OPO レーザー光を焦点距離 250 mm の石英レンズで集光し、火炎に入射した。レーザーによって生成された $2p^3\ 3p\ ^3P_{2,1,0}$ 準位の酸素原子が $2p^3\ 3s\ ^3S_1$ 準位に遷移する際の蛍光(波長 844.7 nm^{108})を、透過波長 $844 \pm 1\text{ nm}$ の干渉フィルタを介して ICCD カメラを用いて記録した。

レーザー光強度の光軸方向分布は、レーリー散乱光をモニタすることで、観測領域内で一様になるよう留意し、レーザーの光軸に沿った酸素原子密度の一次元分布(半径方向分布)を得た。

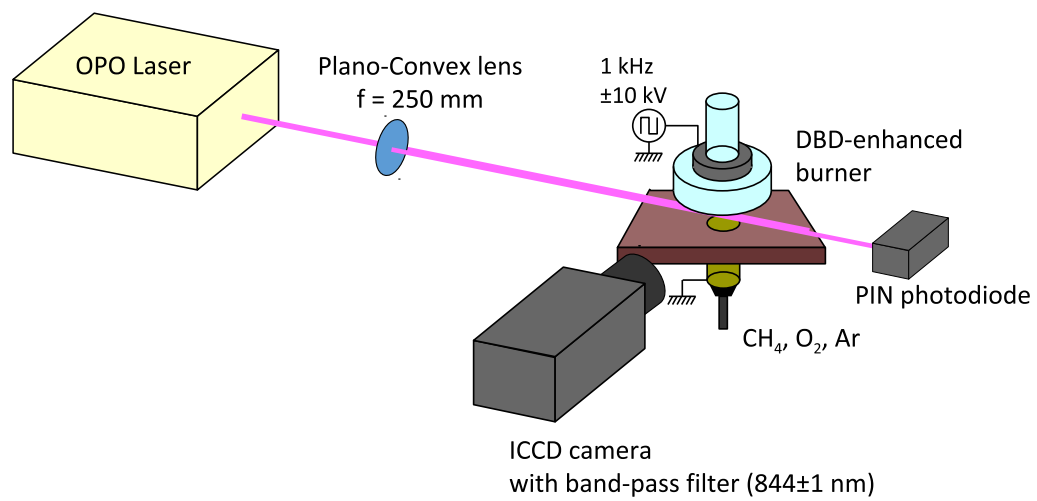


図 2.10: 二光子吸収レーザー誘起蛍光法の測定装置。

第3章 誘電体バリア放電中の高エネルギー電子による予混合バーナー火炎中の燃焼速度の制御

3.1 はじめに

本章では、放電周期に比べて十分に長い時間積分した測定によって、予混合バーナー火炎に放電が重畳された際に生じる燃焼速度の変化とそのメカニズムについて、火炎および放電の発光を観測する方法を適用して調べた結果について報告する。

火炎内の電子加熱，または，放電によって生成される高エネルギー電子を火炎に供給して燃焼反応を活性化させる研究が行われるようになってきている。Stockman 等⁸³や Sasaki 等^{84,85}は，マイクロ波を予混合バーナー火炎に照射することにより，火炎の燃焼速度が増加することを報告した。Stockman 等は，マイクロ波照射により燃焼速度が増加の原因としてガス温度の上昇が重要であると報告したが，Sasaki 等は，燃焼速度の増加に火炎内の電子の加熱が重要であると見出した。Sun 等^{91,92}は，ナノ秒パルス放電を対向流拡散火炎に適用し，数値計算と実験結果の比較に基づいて，ラジカルによって活性化される燃焼化学反応について議論した。しかしながら，高エネルギー電子の燃焼化学および燃焼速度に対する効果はまだ十分に解明されていない。

本章では，高エネルギー電子の量を Ar の発光強度に基づいて推定し，燃焼速度の増加との間の関係を調べたところ，高エネルギー電子の量と燃焼速度の増加との間に決まった関係を見出した。

3.2 実験方法

火炎下部 ($h = 0 - 10 \text{ mm}$) からの発光をレンズで集光した後に、光ファイバーを介して分光器の入りロスリットに導入し、発光分光計測を行った。分光器の焦点距離は 500 mm で、回折格子の溝の密度は 600 本/mm であり、検出器として ICCD カメラを用いて $200 - 850 \text{ nm}$ の波長帯における発光スペクトルを観測した。3.3.1 節で示すように、石英管の外側にコロナ放電による発光が見られたため、それによる窒素分子の発光が観測したい発光に混入しないように、電極は $h = 80 - 90 \text{ mm}$ に設定した。発光スペクトルを記録するための ICCD カメラの露光時間は、放電の多周期にわたる積分現象を観測するために、 20 s とした。さらに、図 3.5 において、Ar の $4s[3/2]_2^o - 4p[5/2]_3$ 遷移に対応する 811 nm の発光強度を様々な放電条件で測定する際には、電極は $h = 15 - 25 \text{ mm}$ に設置し、光電子増倍管 (PMT : Photo Multiplier Tube) を検出器として用いた分光器を使用した。光電子増倍管の出力は、遮断周波数 33 Hz の低域遮断フィルタに繋ぎ、放電周期にわたって積分した発光強度を得た。

発光強度分布計測では、ICCD カメラを用いて発光強度分布画像を取得し、火炎の半径方向発光強度分布を調べた。カメラの前段には、OH の $A^2\Sigma^+ - X^2\Pi$ 遷移の発光強度を観測するため、透過波長が $305 \pm 15 \text{ nm}$ の干渉フィルタを設置した。ICCD カメラの露光時間は 20 s に設定した。取得された画像は観測視線方向に線積分した発光画像となるため、アーベル変換を行うことによって OH ラジカルの発光強度の半径方向分布を得た。石英管を通過する際の光路の曲がり、光路追跡により補償した。

ガス温度を測定するために、 $h = 3 \text{ mm}$ にレーザー光を通過させレイリー散乱計測を行った。 1 ms の放電電圧の周期に対して 0.1 ms ステップの 10 時刻においてレーザーパルス 1000 ショットに対するレイリー散乱光強度の測定を行い、10 時刻のデータの平均を取ることで、放電を重畳した場合のガス温度の時間平均値とした。

3.3 実験結果

3.3.1 放電の重畳による火炎形状の変化

図 3.1 は、誘電体バリア放電の重畳が有無の条件で得られた火炎の発光画像を示している。電極の位置は、 $h = 15 - 25 \text{ mm}$ であり、放電電圧は $\pm 10 \text{ kV}$ とした。図 3.1 からわかるとおり、誘電体バリア放電を重畳した場合、火炎長が短くなること、および火炎からの発光強度が強くなることが観測された。電極の上部に見られる赤紫色の光は窒素分子の発光で、石英管の外側で生じるコロナ放電によるものである。

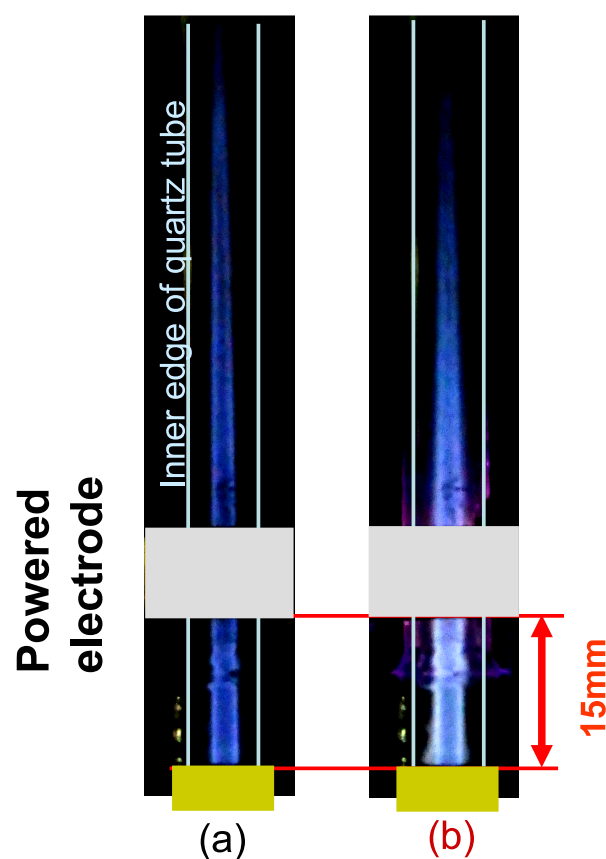


図 3.1: 放電の重畳の有無による火炎形状および発光強度の変化。

$h = 50 \text{ mm}$ における OH 発光強度の半径方向分布を最大発光強度で規格化し、図 3.2 に示す。これらの分布は、図 3.1 と同様の配置で取得した波長帯 $305 \pm 15 \text{ nm}$ の発光画像にアーベル変換を施すことによって得た。電極は $h = 15 - 25 \text{ mm}$ に設置し、放電電圧および周波数はそれぞれ $\pm 10 \text{ kV}$ 、 2 kHz とした。図 3.2 からわかるとおり、

OH の発光強度は中空状の分布をしていた。また、図 3.2 は、誘電体バリア放電の重畳によって発光領域が内側に移動することを示している。

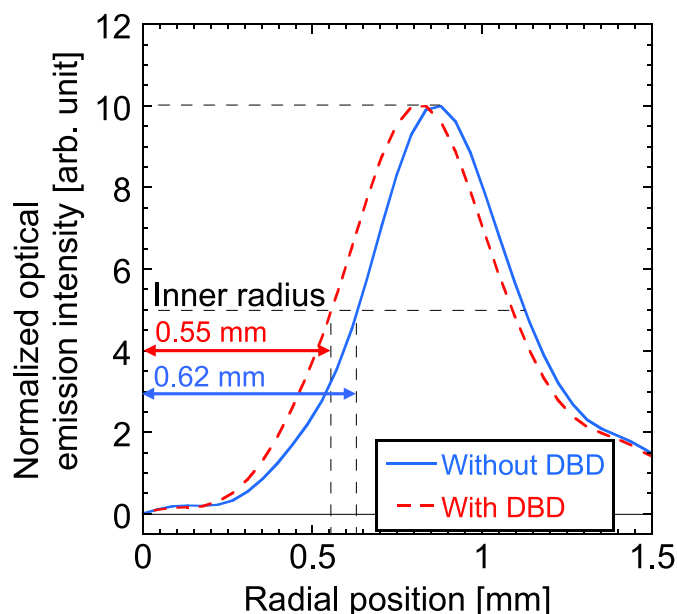


図 3.2: $h = 50 \text{ mm}$ における OH 発光強度の半径方向分布。

3.3.2 放電の有無によるガス温度の変化

図 3.3 は、レーザーレーリ散乱法によって測定された $h = 3 \text{ mm}$ におけるガス温度の半径方向分布を示している。放電の電圧および周波数はそれぞれ $\pm 10 \text{ kV}$ および 1 kHz とした。図からわかるとおり、未燃領域 ($r = 0 - 0.6 \text{ mm}$) のガス温度は、火炎外部 ($r \geq 8 \text{ mm}$) におけるガス温度とおよそ一致した。ガス温度は半径方向位置が $r = 1.0 - 1.4 \text{ mm}$ である予熱帯および反応帯において 1600 K 程度まで上昇した。図 3.3 からわかるように、誘電体バリア放電の重畳の有無におけるガス温度の差は $r \leq 3 \text{ mm}$ では無視できる程度であった。

3.3.3 放電の有無による発光スペクトルの変化

誘電体バリア放電の重畳が有無の場合に観測された典型的な発光スペクトルを図 3.4 に示す。放電の電圧および周波数はそれぞれ $\pm 10 \text{ kV}$ および 1 kHz とした。図 3.4(a) に示すとおり、誘電体バリア放電の重畳が無いときの火炎において OH ($A^2\Sigma^+(v' = 0) - X^2\Pi(v'' = 0)$ 遷移) および CH ($A^2\Delta(v' = 0) - X^2\Pi(v'' = 0)$ 遷移) の発光を観測し

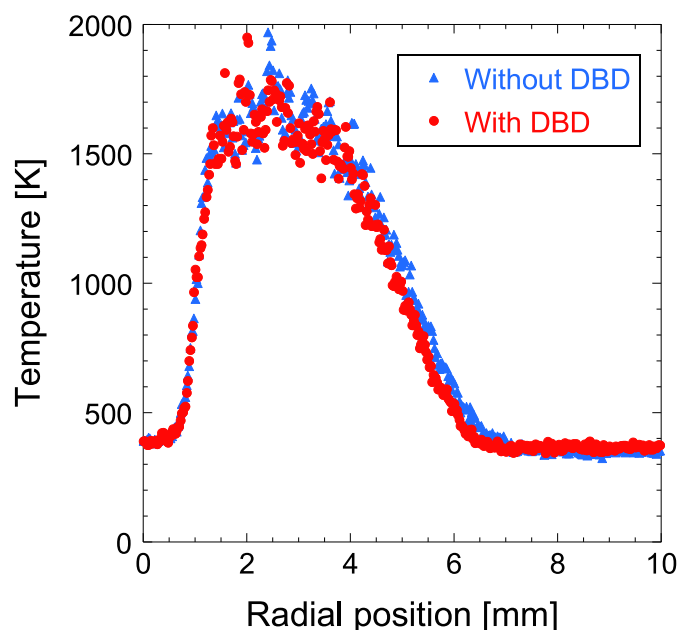


図 3.3: $h = 3 \text{ mm}$ におけるガス温度の半径方向分布。

た。また、弱い連続発光を 320 - 550 nm の波長帯に観測した。誘電体バリア放電の無いとき、Ar の発光は観測されなかったが、図 3.4(b) に示すとおり、誘電体バリア放電を重ねると、明瞭な Ar の発光 (4s - 4p 遷移) を観測した。加えて、放電の重畳により OH および CH の発光強度はそれぞれ 1.4 倍および 1.1 倍に増加した。

3.3.4 Ar 発光強度と燃焼速度増加の関係

図 3.2 と同様の実験を様々な放電条件において繰り返した。放電電圧の可変範囲は $\pm (4 - 10) \text{ kV}$ 、周波数の可変範囲は 0.1 - 3 kHz とした。

図 3.5 は放電電圧の周期にわたった時間積分した波長が 811 nm における Ar の $4s[3/2]_2^o - 4p[5/2]_3$ 遷移の発光強度と中空状の形状をもつ OH の発光強度分布の内側半径との関係をプロットしたものである。OH の発光領域の内側半径は図 3.2 に示したように、半値幅で定義した。図 3.5 の水平方向の線は誘電体バリア放電を重ねないときの OH の発光領域の内側半径を示している。この測定における OH の発光領域の内側半径の評価のエラーバーは $\pm 0.01 \text{ mm}$ と推定された。図 3.5 は、Ar の発光強度の上昇に伴って反応帯の径が減少することを示しており、その減少は放電条件の変化のさせ方に依らず、Ar の発光強度によって決まるということを示している。また、OH 発光強度分布の内径の変化は、Ar の発光強度に閾値を持って起こるとい

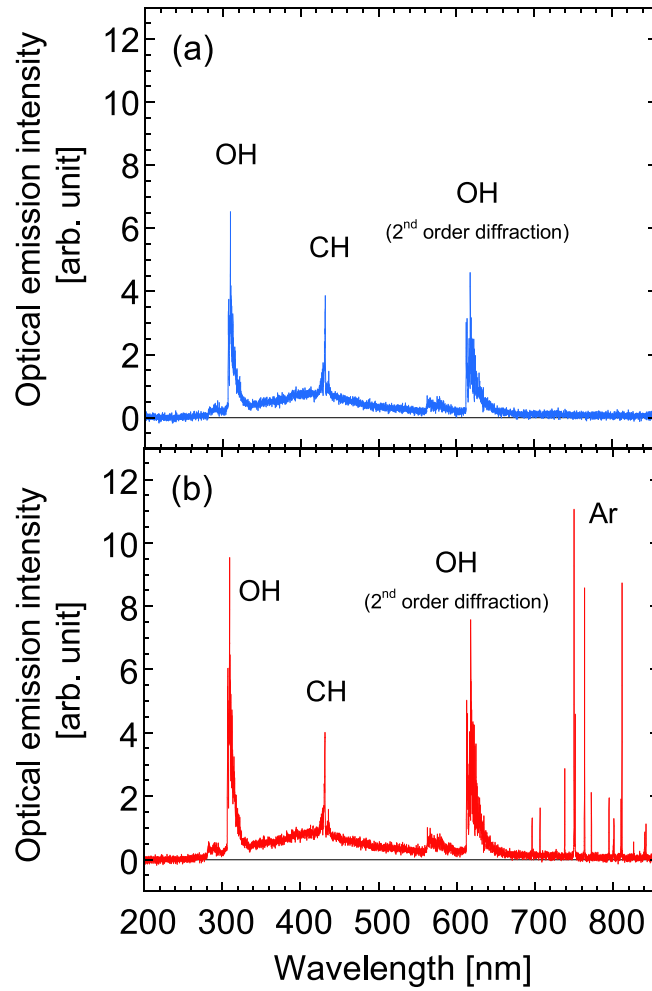


図 3.4: $h = 0 - 10$ mm における発光スペクトル。(a) 放電なし, (b) 1 kHz, ± 10 kV, 電極位置は $h = 80 - 90$ mm。 .

う様子が観測された。

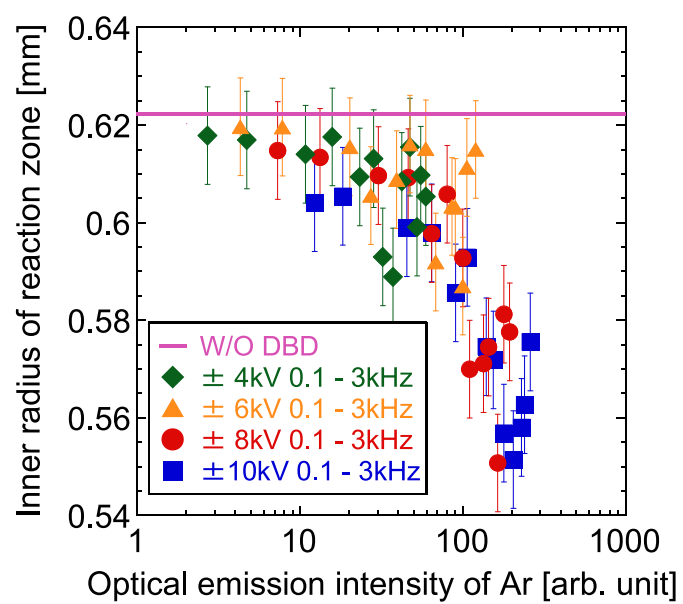


図 3.5: Ar 発光強度と OH 発光強度分布の内径の関係。

3.4 考察

1.4 節で述べたとおり，予混合バーナー火炎の形状は，ガス流速 U ，燃焼速度 S ，および，反応帯の鉛直角 α の間のつりあいによって式 (1.5) で決まるため，図 3.1 および図 3.2 で示された火炎長の短縮および反応帯の半径の収縮は，誘電体バリア放電の重畳によって火炎の燃焼速度が増加したことを示している。

レーザーレーリ散乱によるガス温度の測定結果から，図 3.1 および図 3.2 で示された放電重畳による燃焼速度の増加のメカニズムは熱的效果ではないということが言える。

図 3.3 に示すとおり，火炎の温度は 1700 K 以下であると測定されたが，Ar の 4p 準位の励起エネルギーは 11.6 eV 以上である。したがって，誘電体バリア放電の重畳が無いときに Ar の発光強度が無視できることは，この系がガス温度での熱平衡状態に有ると考えれば理解できる。一方，電子衝突励起による Ar の発光強度は式 (2.16) で与えられる。

$$\begin{aligned} I_{\text{Ar}} &\propto A[\text{Ar}^*] = k_{\text{ex}} n_{\text{Ar}} n_{\text{e}} - k_{\text{Q}} n_{\text{Q}} [\text{Ar}^*] \\ &\propto \frac{k_{\text{ex}} n_{\text{Ar}} n_{\text{e}}}{A + k_{\text{Q}} n_{\text{Q}}} \end{aligned} \quad (3.1)$$

ここで， A はアインシュタイン係数， $[\text{Ar}^*]$ ， n_{Ar} ， n_{e} および n_{Q} は，それぞれ，励起状態 Ar，Ar，電子およびクエンチャとなる粒子の密度であり， k_{ex} および k_{Q} は，それぞれ，電子衝突励起 ($\text{Ar} + \text{e} \rightarrow \text{Ar}^* + \text{e}$) および衝突クエンチングの速度係数である。速度係数は電子エネルギー分布の関数であり，式 (3.2) で与えられる。

$$k_{\text{ex}} = \int_0^{\infty} \sigma_{\text{ex}}(\varepsilon) \sqrt{\frac{2\varepsilon}{m_{\text{e}}}} f(\varepsilon) d\varepsilon, \quad (3.2)$$

ここで， σ_{ex} は電子衝突励起の断面積であり， ε は電子エネルギー， m_{e} は電子の質量， $f(\varepsilon)$ は電子エネルギー分布関数を示している。 ε_{th} は励起状態のエネルギーであり， $\varepsilon < \varepsilon_{\text{th}}$ の時には $\sigma_{\text{ex}} = 0$ であるので， ε_{th} よりも高いエネルギーをもつ電子が Ar の発光強度 I_{Ar} に寄与する。したがって，Ar の発光強度はおおよそ $\varepsilon \geq \varepsilon_{\text{th}}$ の高エネルギー電子の量を表す。図 3.4(b) で示された誘電体バリア放電の重畳があるときの Ar の発光は，火炎中に高エネルギー電子が存在することを示す証拠である。

Ar の発光強度が明確に増加した一方で，OH と CH の発光強度の増加にはオーダーの違いはなく，それぞれ 1.4 倍および 1.1 倍であった。この原因として，以下が考えられる。まず，誘電体バリア放電の電流は短いパルス幅のパルス電流であることが知られており，高エネルギー電子は電流パルスの存在下でのみ存在する。電流パ

ルスのデューティー比は放電周期の3%以下であり、その時間帯でのみに電子衝突励起が生じるので、時間積分発光強度の増加は、瞬時値よりも弱まって観測される。また、もうひとつの理由として、化学反応による $\text{OH}(\text{A}^2\Sigma^+)$ および $\text{CH}(\text{A}^2\Delta)$ の生成が電子衝突励起による生成に比べて無視できないある可能性がある。化学反応による $\text{OH}(\text{A}^2\Sigma^+)$ の生成については第6章および第7章で検討した。また、可能性は小さいが、三つ目の理由として、基底状態 OH と CH の密度の減少が考えられる。この可能性については、第5章においてレーザー誘起蛍光法を用いた基底状態 OH 密度の測定を行い検討した。

図3.5に示された反応帯内径と Ar 発光強度の間のユニークな関係は、燃焼速度と高エネルギー電子の量の間の関係を表している。反応帯内径が高エネルギー電子の量 (Ar 発光強度) に閾値を持って収縮する様子は、反応帯の収縮の主要因は高エネルギー電子の量の増加であり、電極間の電場等を主要因としているわけではないということを示していると考えられ、図3.5に示した実験結果は、燃焼速度の増加が火炎中の高エネルギー電子の量で制御されているということを示している。したがって、燃焼速度の増加は放電から供給された高エネルギー電子による化学的活性種の密度の変化によるものと考えられ、電子衝突解離を通して高エネルギー電子が化学的活性種を生成していることが燃焼速度増加のメカニズムであると考えられることができる。たとえば、 H_2O の電子衝突解離 ($\text{H}_2\text{O} + \text{e} \rightarrow \text{OH} + \text{H} + \text{e}$) は約6 eVの閾値エネルギーをもち⁹⁸、6 eVよりも高いエネルギーをもつ電子は OH の生成に寄与する。以上の結果から、電子のエネルギーと密度が燃焼化学反応の非平衡化に最も重要な要因であると結論付けることができる。

3.5 まとめ

本章では、誘電体バリア放電を重ねることで高エネルギー電子を予混合バーナー火炎に導入した。放電の重畳により火炎長の短縮および火炎径の収縮が見られ、燃焼速度が増加した。また、この時ガス温度の増加はなかった。したがって、燃焼速度の増加は、熱的效果によるものではなく、高エネルギー電子の非平衡的效果が燃焼速度の上昇に重要な役割を果たしていると考えられた。さらに、燃焼速度の上昇と Ar の発光強度の間にユニークな関係を見出した。この実験結果は、電子のエネルギーおよび密度が非平衡燃焼化学反応における最も重要なパラメータであることを示していると考えられる。

第4章 誘電体バリア放電の重畳による 火炎形状の時間変化

4.1 はじめに

第3章では、誘電体バリア放電を重畳した火炎において、放電電圧の周期に対して十分に長い時間にわたる時間積分計測によって火炎形状の変化を調べた。しかしながら、誘電体バリア放電は間欠的なプラズマを生成するパルス放電であり、放電で生成される高エネルギー電子の供給も間欠的であるため、高エネルギー電子のパルスの供給に対する火炎形状の時間変化を知ることは、プラズマ支援燃焼におけるプラズマ・火炎相互作用の理解につながる可能性がある。本章では、放電の一周期内での火炎形状の時間変化を調べた結果について述べる。

4.2 実験方法

発光強度分布画像を、干渉フィルタを介したイメージインテンシファイア付き CCD カメラ (ICCD カメラ) を用いて取得した。ICCD カメラのゲート幅は $50\ \mu\text{s}$ (図 4.2 の測定では $20\ \mu\text{s}$) に設定し、3000 回の積算撮影を行った。ICCD カメラのゲート開放タイミングは放電電圧波形に同期させ、ディレイパルサを用いて任意の時刻において撮影を行った。発光画像の計測位置は、ノズルからの高さ $h = 0 - 20\ \text{mm}$ (火炎下部), および $h = 60 - 90\ \text{mm}$ (火炎先端部) とした。

$\text{OH}(X^2\Pi(v''=0))$ 密度の測定を、2.5 節に記述したレーザー誘起蛍光法を用いて行った。ただし、火炎先端付近の測定では、回転温度の空間分布は考慮せず、 $J = 8$ の準位の $\text{OH}(X^2\Pi(v''=0))$ 密度の空間分布計測から火炎形状を推測した。レーザーの入射タイミングは、放電電圧波形と同期させ、放電周期の $1\ \text{ms}$ を $0.1\ \text{ms}$ ステップで 10 点計測した。測定位置は火炎下部 ($h = 0 - 12\ \text{mm}$) および火炎先端付近 ($h = 81 - 95\ \text{mm}$) とし、レーザーパルス 500 ショットを積算した LIF 強度の二次元分布を取得した。

4.3 実験結果

4.3.1 放電周波数 1kHz における火炎形状の時間変化

まず、時分解計測の結果と比較するため、誘電体バリア放電を重畳しない火炎下部の発光画像、および、放電を重畳し放電の周期に比べて長い時間の時間積分計測を行った火炎下部の発光画像を撮影した。図 4.1(a) および図 4.1(b) は、それぞれ、放電の重畳がないときおよび放電の重畳があるときの発光強度分布画像であり、図 4.1(c) は、アーベル変換を用いて、ノズルからの高さ $h = 3 \text{ mm}$ の位置における放電の重畳があるときおよびないときの発光強度の半径方向分布を求めたものである。縦軸は最大発光強度を 10 として規格化した。放電を重畳した時、完全には軸対象でない発光強度分布がみられたが、左右両側の発光強度分布の平均値を求め、それをアーベル変換することによって発光強度の半径方向分布の目安とした。なお、この測定では、図 3.2 の場合とは異なり、石英管を介さずに火炎下部の領域の発光画像を撮影しているため、アーベル変換の結果、シャープな発光強度の半径方向分布が得られている。図 4.1(c) に示すように、発光は半径方向の特定の領域 ($r \approx 1.2 - 1.4 \text{ mm}$) のみ生じており、それよりも内側では生じていなかった。発光が生じる半径方向の位置は、火炎下部のいずれの高さにおいてもおおよそ同じであった。放電の重畳があるときの発光強度の半径方向分布では、 $r = 1.4 \text{ mm}$ よりも外側において、発光強度の減少が弱くなる様子を観測した。

図 4.2 に放電の重畳のないとき (a), および様々な時刻における放電の重畳があるとき ((b) - (t)) の火炎下部の発光強度分布を示す。また、図 4.3(a) に、電圧電流波形を示し、図 4.3(b) に $h = 0 - 2 \text{ mm}$, $h = 2 - 4 \text{ mm}$, および、 $h = 4 - 6 \text{ mm}$ での発光強度の時間変化を示す。放電を重畳した時の発光強度は、パルス電流が流れる時刻に一致する $0.06 - 0.1 \text{ ms}$ および $0.55 - 0.70 \text{ ms}$ に大きく増加し、その大きさは通常の火炎に比べて最大で 2.5 倍程度であった。また、パルス電流が流れる時間以外では、電極への印加電圧が正である位相において、ノズル直近での発光強度の増加が見られたが、それ以外の場所では放電の無いときの発光強度とおおよそ同じ発光強度分布が観測された。

レーザー誘起蛍光法を用いて火炎下部の OH 密度の空間分布を調べた。図 4.4 に、放電重畳の有無で比較した、 $h = 3 \text{ mm}$ における OH 密度分布を示す。OH 密度は、放電の重畳の有無に関わらず、内側の未燃領域ではゼロであり、半径方向位置 $r \approx 1 \text{ mm}$ で立ち上がり、 $r \approx 1.5 \text{ mm}$ でピーク値をとり、その後、緩やかに減少して $r = 5 \text{ mm}$ においてはほぼゼロとなった。誘電体バリア放電を重畳したときの OH 密度

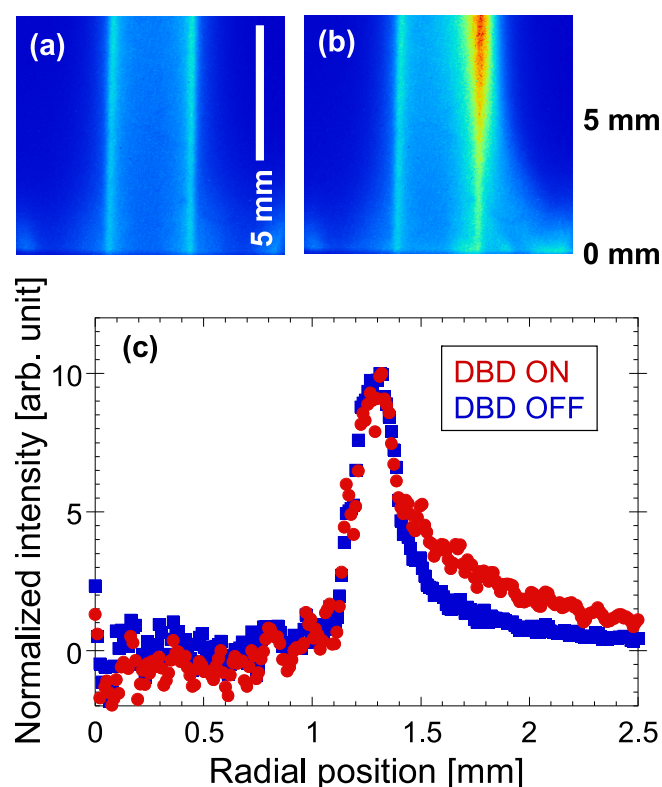


図 4.1: (a) 放電の重畳無し、および、(b) 放電の重畳有りの場合にノズルからの高さ $h = 0 - 10$ mm において観測された発光強度分布。(c) $h = 3$ mm の位置での放電の重畳の有無における発光強度の半径方向分布の比較。

の分布はあらゆる時刻でおよそ等しかったため、代表として時刻 0.5 ms における分布を示した。反応帯周辺の OH 密度の変化に関しては第 6 章で詳しく記述するが、分布については、誘電体バリア放電重畳の有無による大きな変化は見られなかった。放電のないときの火炎に比べて、放電の重畳がある場合は、図 4.4 に示すように、火炎の外側において OH 密度分布が内側に収縮する様子が観測された。また、放電電圧波形の時刻に依存した分布形状の変化はほぼ見られず、OH 密度分布が内側に収縮する様子は、 $h = 0 - 12$ mm のいずれの高さでも見られた。

図 4.5 は、 $h = 68 - 96$ mm において撮影した、様々な時刻における発光分布画像である。図 4.5(a) に示すとおり、放電を重畳しない場合は、火炎の形状は円錐形であり、発光強度は鉛直方向位置が高くなるにつれて徐々に減少した。放電を重畳した場合には、発光強度およびその分布形状が変化する様子を観測した。時刻 0.1 - 0.45 ms の画像にのみ見られる $h \leq 77$ mm の領域での発光は、3.3.1 節において述べたコロナ放電による窒素分子からの発光のうち、干渉フィルタを透過する波長である $C^3\Pi_u(v' = 1) - B^3\Pi_g(v' = 0)$ 遷移の発光であり、同じ時刻において火炎の軸上でも

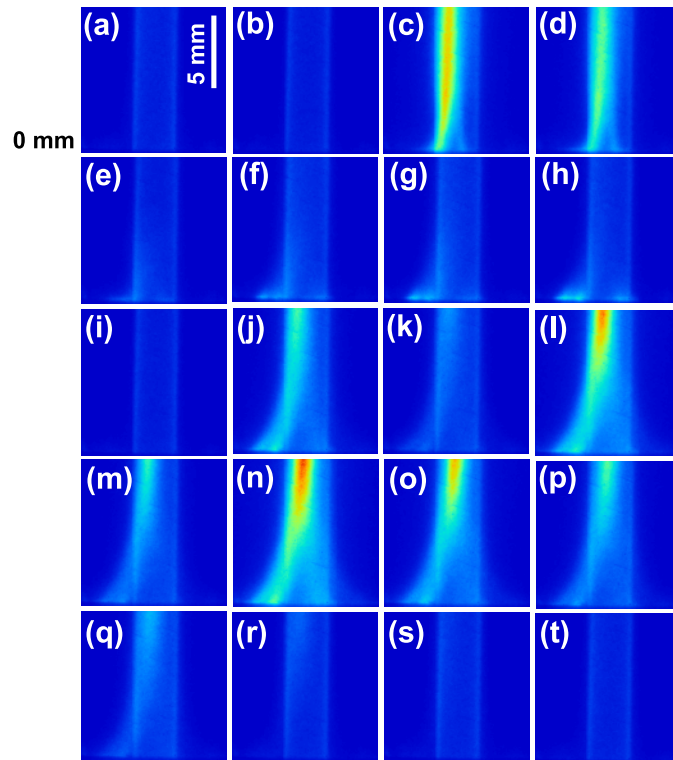


図 4.2: $h = 0 - 9 \text{ mm}$ における発光強度分布。(a) は放電の重畳がない場合、(b)-(t) は放電を重ねた場合で、それぞれの撮影時刻は (b) 0.02 - 0.04 ms, (c) 0.04 - 0.06 ms, (d) 0.06 - 0.08 ms, (e) 0.08 - 0.10 ms, (f) 0.20 - 0.22 ms, (g) 0.30 - 0.32 ms, (h) 0.40 - 0.42 ms, (i) 0.50 - 0.52 ms, (j) 0.52 - 0.54 ms, (k) 0.54 - 0.56 ms, (l) 0.56 - 0.58 ms, (m) 0.58 - 0.60 ms, (n) 0.60 - 0.62 ms, (o) 0.62 - 0.64 ms, (p) 0.64 - 0.66 ms, (q) 0.66 - 0.68 ms, (r) 0.68 - 0.70 ms, (s) 0.80 - 0.92 ms, および, (t) 0.90 - 0.92 ms。

発光強度の増加が見られた。放電を重ねたときに、一部の鉛直方向位置で火炎が半径方向に収縮し、発光領域に凹凸が現れ、くびれのような凹みが形成される様子が観測された。また、そのくびれは、図 4.5 に見られるように、一定のスピードで上方向に移動していき、図 4.5(g), 図 4.5(h) および図 4.5(k) に示すように、くびれ間の発光領域が孤立し、孤立した発光領域が放電の重畳がない場合の火炎よりも上方まで伝播する様子が観測された。

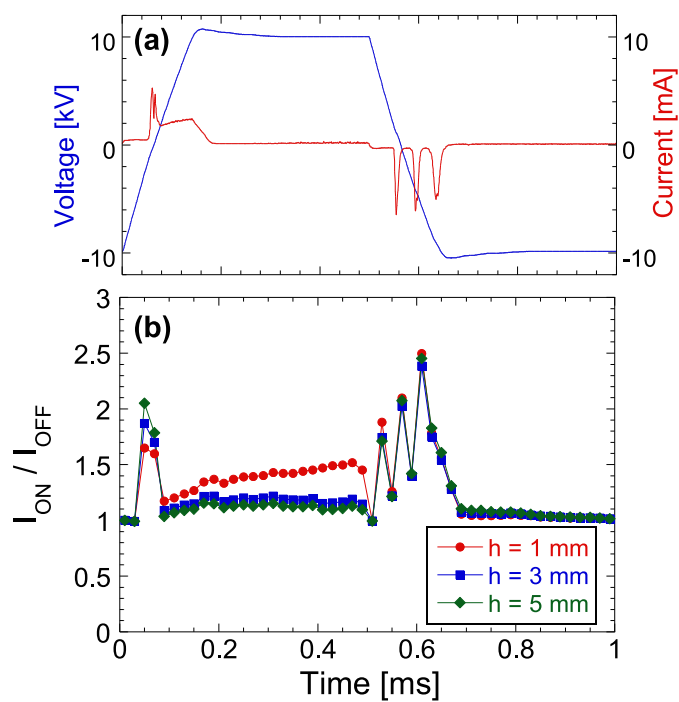


図 4.3: (a) 放電の電圧電流波形，および，(b) 放電を重ねた場合にノズルからの高さ $h = 0 - 2$ mm， $h = 2 - 4$ mm，および， $h = 4 - 6$ mm の位置で観測された発光強度の時間変化。

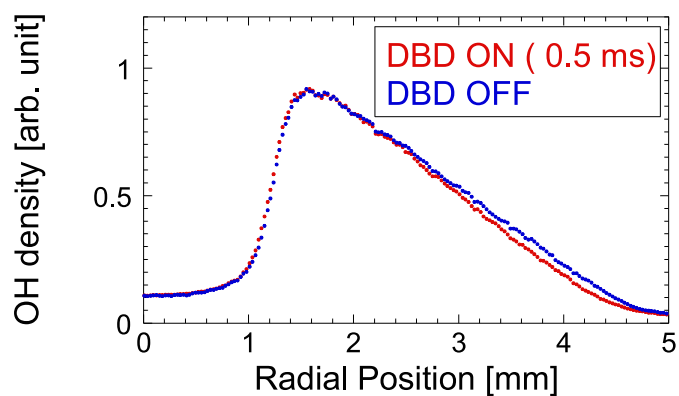


図 4.4: $h = 3$ mm の位置における OH($X^2\Pi$) 密度の半径方向分布の放電重畳の有無による比較。

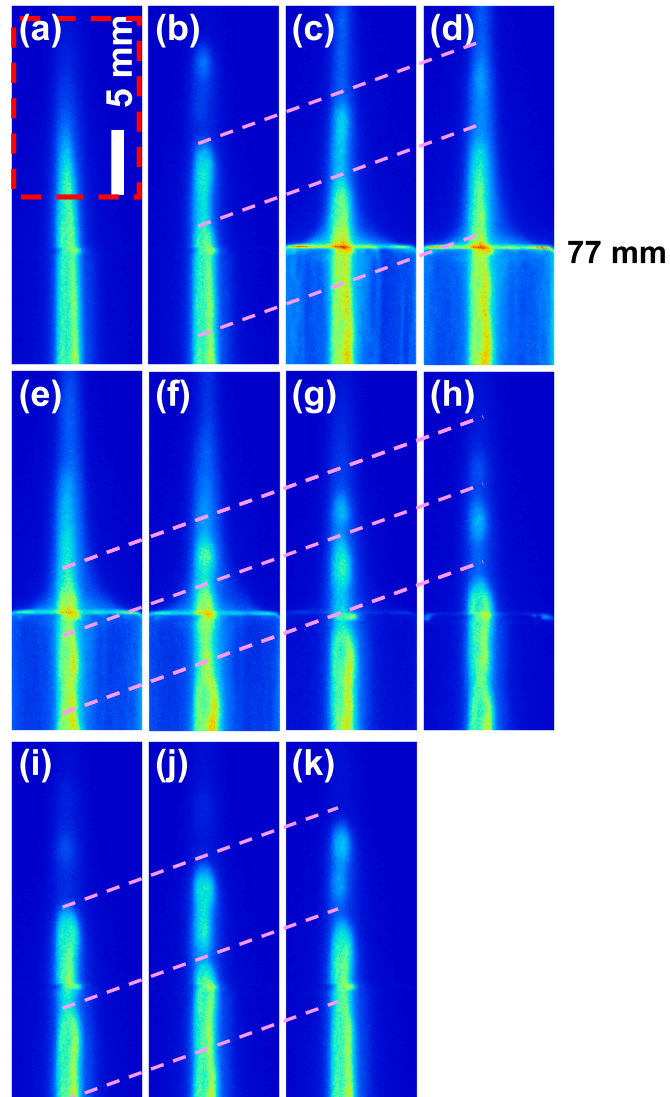


図 4.5: 火炎先端周辺の発光強度分布。(a)は放電の重畳がない場合。(b)-(k)は放電を重畳した場合で、それぞれの撮影時刻は (b) 0 - 0.05 ms, (c) 0.10 - 0.150 ms, (d) 0.20 - 0.25 ms, (e) 0.30 - 0.35 ms, (f) 0.40 - 0.45 ms, (g) 0.50 - 0.55 ms, (h) 0.60 - 0.65 ms, (i) 0.70 - 0.75 ms, (j) 0.80 - 0.85 ms および (k) 0.90 - 0.95 ms。

図 4.6 は、誘電体バリア放電の重畳が有無の場合において、 $h = 81.5 - 95 \text{ mm}$ の領域において観測された OH 密度の分布を示している。図 4.5 において複線で囲まれた領域は、図 4.6 における観測領域を示している。放電の重畳がないとき、図 4.6(a) からわかるように、画像の下方方向に OH 密度が低い領域を観測し、その形状は三角形の形状であった。この領域は、OH が生成されていない未燃ガス領域を表している。1 kHz の放電を重畳した場合、未燃ガス領域の形状が変化し、放電の重畳が無い場合に比較して、未燃ガス領域が短くなる様子や上方に孤立して残る様子が観測された (図 4.6(b)-(k))。

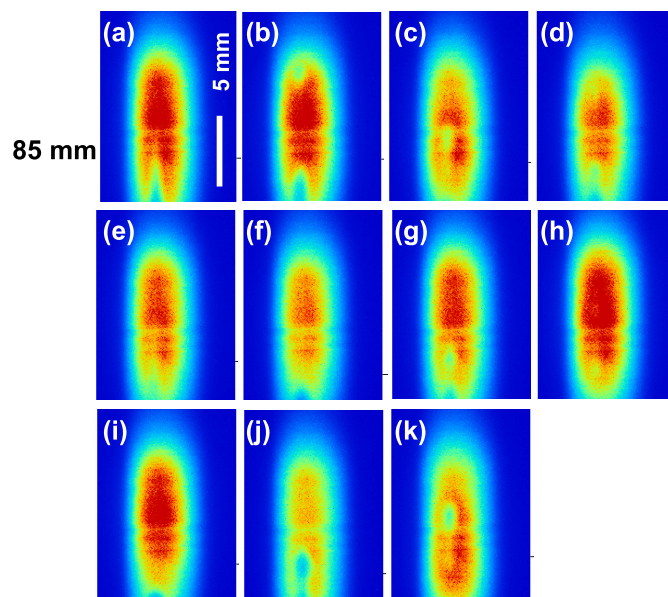


図 4.6: 火炎先端周辺の OH 密度分布。(a) は放電の重畳がない場合。(b)-(k) は放電を重畳した場合で、それぞれの撮影時刻は (b) 0 ms, (c) 0.1 ms, (d) 0.2 ms, (e) 0.3 ms, (f) 0.4 ms, (g) 0.5 ms, (h) 0.6 ms, (i) 0.7 ms, (j) 0.8 ms および (k) 0.9 ms。

図 4.7(a) は、LIF を用いて計測された OH 密度分布における鉛直方向上端位置の時間変化を表しており、図 4.7(b) は、図 4.5 で観測された発光領域のくびれの位置の時間変化を、図 4.7(c) は、発光強度分布から求めた火炎の先端の位置の時間変化を示している。OH 密度分布の上端位置は、OH 密度が最大値の 1/2 となる位置として定義し、火炎の先端位置は、発光強度が $h = 77 \text{ mm}$ における発光強度の 1/2 となる位置として定義した。図 4.7(a) および図 4.7(c) における水平方向の一点鎖線は、放電の重畳が無いときの OH 密度分布の上端位置および火炎の先端位置を示している。図 4.7(b) の斜線は、ガスの流速である 27 m/s に対応する傾きを示している。図からわかるとおり、OH 密度分布の上端位置は放電電圧の周期と同じ 1 ms 程度の周期で振動する様子が観測され、火炎の先端位置は 0.5 ms 程度の周期で振動する様子が観測された。発光領域のくびれは 1 ms の間に 5 回形成され、それらが鉛直上方に移動する様子が観測された。また、 1 ms の周期中に生成される発光領域の 5 つのくびれの鉛直上方への移動速度はおおよそ等しいが、それはガス流速に比べてやや早いことが観測された。

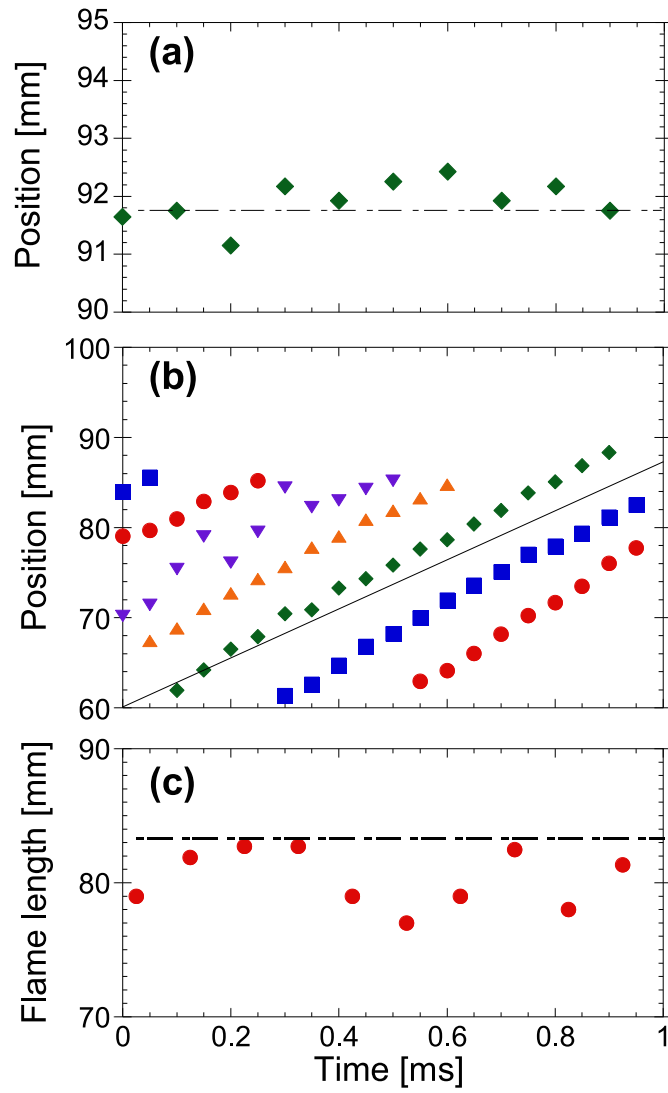


図 4.7: (a) $\text{OH}(\text{X}^2\Pi(v'' = 0))$ 密度分布上端位置の時間変化, (b) 図 4.5 で観測された反応帯のくびれの位置の時間変化, および, (c) 火炎先端位置の時間変化。

4.3.2 放電周波数 50Hz における火炎形状の時間変化

誘電体バリア放電により生成された高エネルギー電子が一度だけ短時間に供給された場合の燃焼反応の変化を調べるため、50 Hz の放電を重畳したときの火炎形状の変化を調べた。この場合の周期 20 ms は、火炎中のガスの入れ替わり時間よりも十分長い。図 4.8 に、(a) 周波数 50 Hz での電圧電流波形、および、(b) ノズルからの高さが 1 mm, 3 mm, および、5 mm の位置における発光強度の時間変化を示す。図 4.8(b) の縦軸は、放電の重畳がないときの発光強度を 1 として規格化したものである。いずれの高さでも、放電の重畳により、発光強度は電流パルスと同時に最大で 2 倍程度まで増加し、電流が流れない時間帯では放電の重畳がない場合の発光強度と等しかった。一方、OH 密度については、いずれの高さでも、電流パルスに同期したパルス状の密度変化は見られず、OH 密度分布の形状については、火炎の内側ではほぼ変化が無く、外側における OH 密度の減少も周波数 50 Hz の放電では観測されなかった。

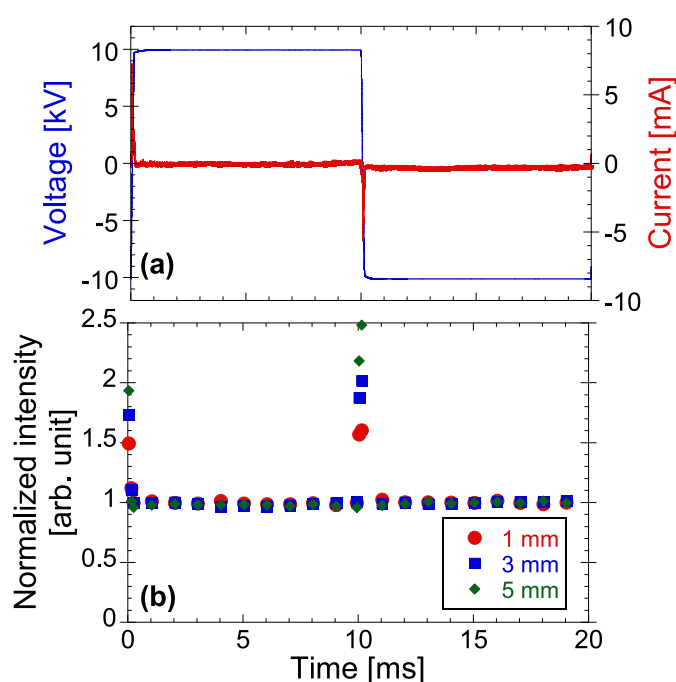


図 4.8: (a) 50 Hz の放電の電圧電流波形、および、(b) $h = 1$ mm, $h = 3$ mm, および、 $h = 5$ mm における発光強度の時間変化

火炎上部において、50 Hz の放電を重畳した場合の発光強度分布画像および OH 密度分布を取得した。図 4.9(c) からわかるように、時刻 0.1 - 0.2 ms において火炎先端および石英管の外側で発光強度が著しく増加する様子を観測し、その発光強度の

増加は約 2 ms まで続いた (図 4.9(d)-(f))。時刻 2.7 ms および 12.7 ms 付近において火炎先端形状が細くなる様子および火炎長が短くなる様子を観測した。また、時刻 2.5 - 2.8 ms (図 4.9(g)-(j))、および、12.5 - 13 ms (図 4.10(e)-(i)) において発光領域のくびれを観測したが、放電周波数 1 kHz の場合に観測された火炎先端付近に孤立する未燃領域が取り残される変化は見られなかった。図 4.11、および、図 4.12 は、火炎先端の形状変化が見られた時刻付近である、時刻 2.0 - 3.7 ms、および 12.0 - 13.8 ms における OH 密度分布を表している。発光強度分布から見られた結果と同様に、時刻 2.6 - 3.0 ms、および 12.6 - 13.5 ms において火炎先端の未燃領域の形状が変化する様子を観測した。図 4.13 は、発光強度分布から求めた火炎先端位置の時間変化を表している。図に示したとおり、火炎先端位置は時刻が 2.5 および 12.5 ms 付近で鉛直下方に移動した。また、火炎先端位置が長い時間、元の位置に戻らない様子を観測した。図 4.14 は、火炎の先端位置および火炎のくびれについて、2.5 および 12.5 ms 付近を詳しく調べた結果である。図に示したとおり、1.5 - 3.5 ms 間で 2 つ、および、11.5 - 13.5 ms 間で 3 つの発光領域のくびれが形成され、鉛直上方に移動する様子を観測した。くびれが形成される間隔はおおよそ 0.2 ms であり、1kHz の場合とほぼ同じであった。くびれが移動する速度は、図中の斜線で示したガス流速とほぼ一致した。

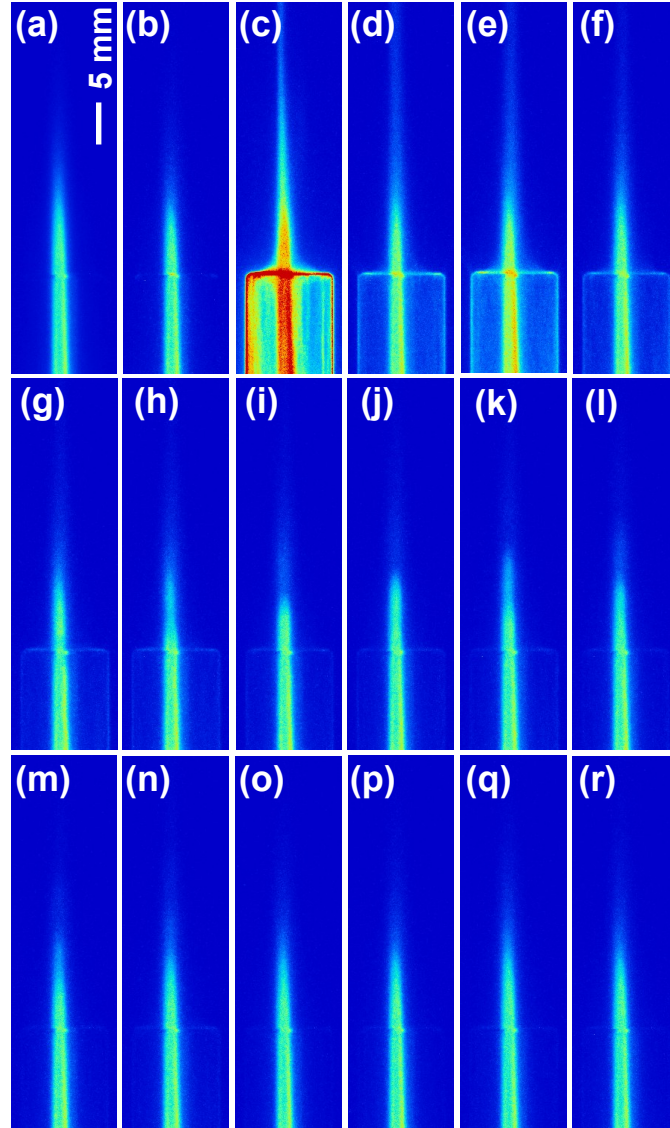


図 4.9: 放電電圧の周波数が 50 Hz における火炎先端付近の発光強度分布 (0 - 10 ms)。

(a) は放電の重畳がない場合, (b)-(r) は放電を重ねた場合で, それぞれの撮影時刻は, (b) 0 - 0.1 ms, (c) 0.1 - 0.2 ms, (d) 0.2 - 0.3 ms, (e) 1.0 - 1.1 ms, (f) 2.0 - 2.1 ms, (g) 2.5 - 2.6 ms, (h) 2.6 - 2.7 ms, (i) 2.7 - 2.8 ms, (j) 2.8 - 2.9 ms, (k) 2.9 - 3.0 ms, (l) 3.0 - 3.1 ms, (m) 3.1 - 3.2 ms, (n) 3.2 - 3.3 ms, (o) 4.0 - 4.1 ms, (p) 5.0 - 5.1 ms, (q) 7.0 - 7.1 ms, および, (r) 9.0 - 9.1 ms。

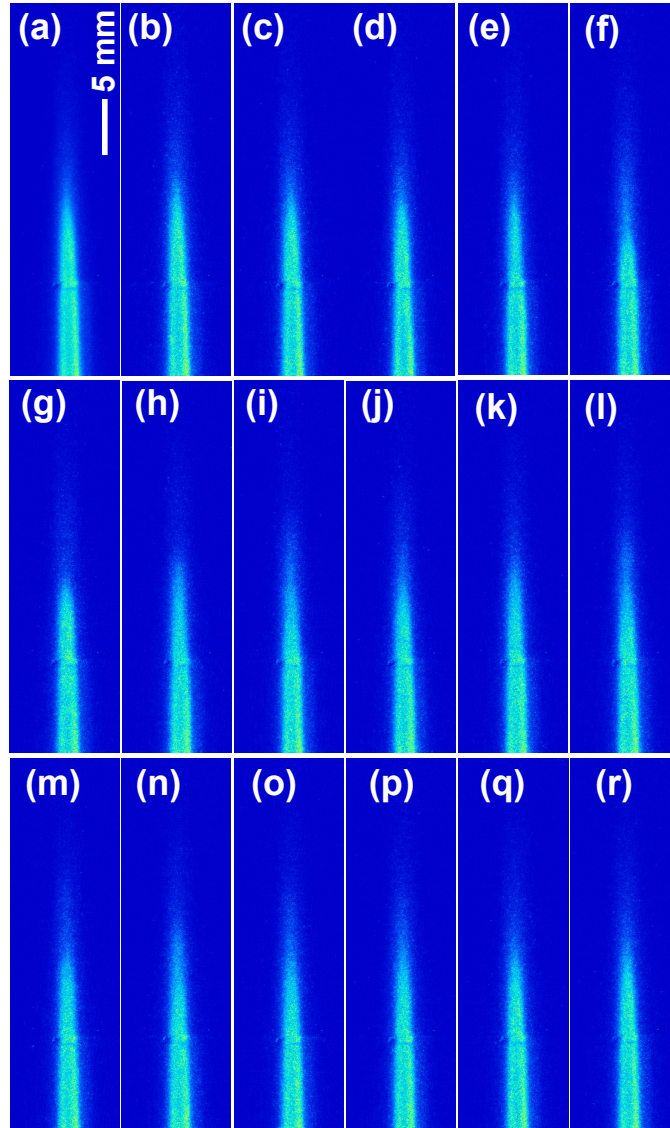


図 4.10: 放電電圧の周波数が 50 Hz における火炎先端付近の発光強度分布 (10 - 20 ms)。(a) は放電の重畳がない場合, (b)-(r) は放電を重ねた場合で, それぞれの撮影時刻は, (b) 10.0 - 10.1 ms, (c) 12.0 - 12.1 ms, (d) 12.5 - 12.6 ms, (e) 12.6 - 12.7 ms, (f) 12.7 - 12.8 ms, (g) 12.8 - 12.9 ms, (h) 12.9 - 13.0 ms, (i) 13.0 - 13.1 ms, (j) 13.1 - 13.2 ms, (k) 13.2 - 13.3 ms, (l) 13.3 - 13.4 ms, (m) 13.4 - 13.5 ms, (n) 13.5 - 13.6 ms, (o) 13.6 - 13.7 ms, (p) 14.0 - 14.1 ms, (q) 16.0 - 16.1 ms, および, (r) 18.0 - 18.1 ms。

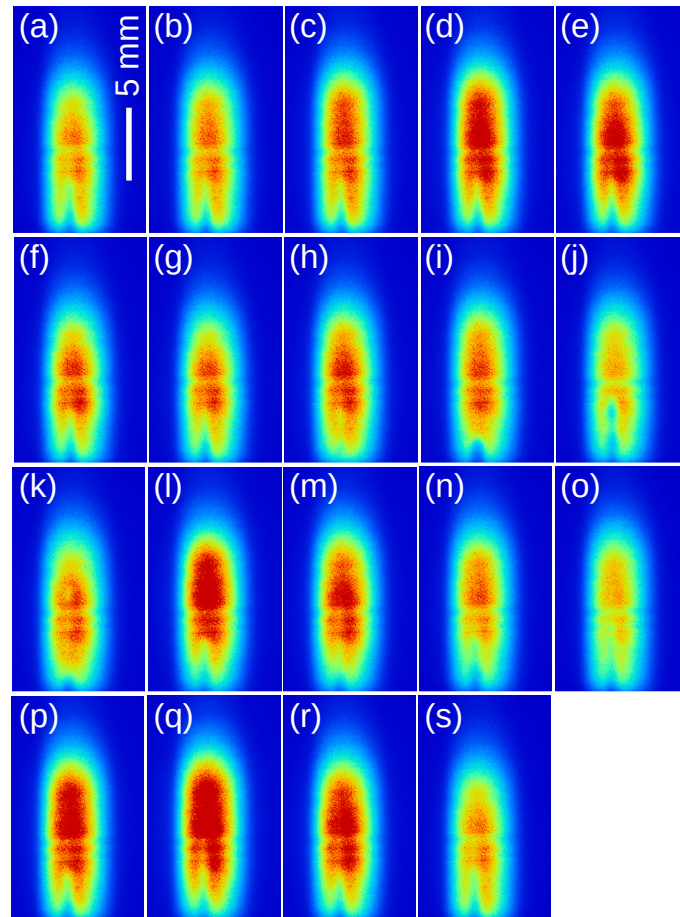


図 4.11: 放電電圧の周波数が 50 Hz における火炎先端付近の OH 密度分布 (2.0 - 3.7 ms)。(a) は放電の重畳がない場合, (b)-(s) は放電を重畳した場合で, それぞれの撮影時刻は, (b) 2.0 ms, (c) 2.1 ms, (d) 2.2 ms, (e) 2.3 ms, (f) 2.4 ms, (g) 2.5 ms, (h) 2.6 ms, (i) 2.7 ms, (j) 2.8 ms, (k) 2.9 ms, (l) 3.0 ms, (m) 3.1 ms, (n) 3.2 ms, (o) 3.3 ms, (p) 3.4 ms, (q) 3.5 ms, (r) 3.6 ms, および (s) 3.7 ms。

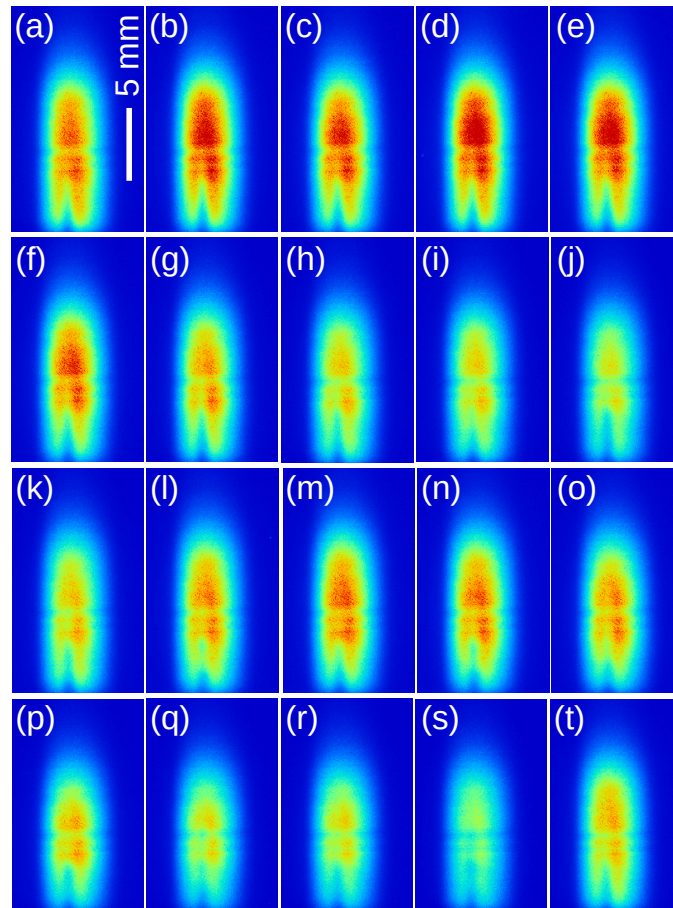


図 4.12: 放電電圧の周波数が 50 Hz における火炎先端付近の OH 密度分布 (12.0 - 13.8 ms)。(a) は放電の重畳がない場合、(b)-(t) は放電の重畳があるときで、それぞれの撮影時刻は、(b) 12.0 ms, (c) 12.1 ms, (d) 12.2 ms, (e) 12.3 ms, (f) 12.4 ms, (g) 12.5 ms, (h) 12.6 ms, (i) 12.7 ms, (j) 12.8 ms, (k) 12.9 ms, (l) 13.0 ms, (m) 13.1 ms, (n) 13.2 ms, (o) 13.3 ms, (p) 13.4 ms, (q) 13.5 ms, (r) 13.6 ms, (s) 13.7 ms, および (t) 13.8 ms。

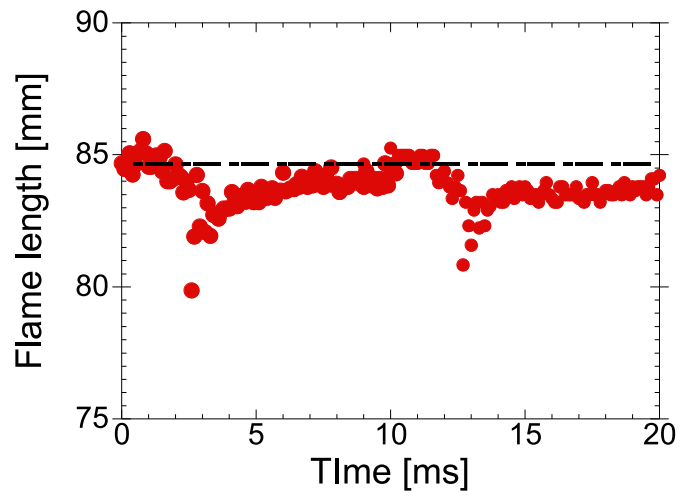


図 4.13: 周波数 50 Hz の放電重畳による火炎先端位置の時間変化 (0 - 20 ms)。

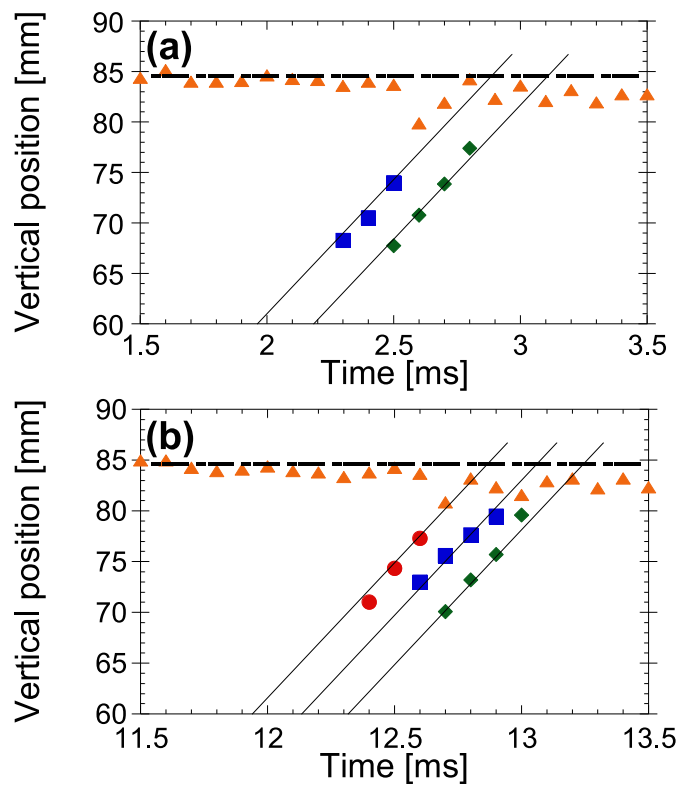


図 4.14: 火炎先端位置および火炎くびれの位置の時間変化。(a) は時刻が 1.5-3.5 ms および (b) は時刻が 11.5-13.5 ms を示す。

4.4 考察

図 4.1 の結果は、放電による発光強度の増加が起こる場所は、火炎の発光領域およびその外側であることを示している。誘電体バリア放電の電流は、換算電界 E/N が高い領域に流れやすいと考えられる。図 3.3 で示した火炎下部のガス温度の半径方向分布より、ガス温度が高く (ガス密度が低く)、換算電界が大きい領域は、半径方向位置 $r = 1.4 - 4.0 \text{ mm}$ であると考えられ、発光強度の増加が起こった領域は換算電界が高い領域に含まれる。また、火炎の発光領域は、図 1.5 における反応帯と一致し、弱電離プラズマになっている領域であるため、電子が存在する。発光強度の増加が起こる領域は、電子が存在し、かつ、換算電界が大きい領域であるといえる。

図 4.3 は、発光強度の増加が主として電流の流れる時刻で起こるということをお示ししている。分光器を用いて計測した発光スペクトルの軸方向分布によると、実験で用いた透過波長域が $305 \pm 15 \text{ nm}$ の干渉フィルタを介して得られる発光画像は、 $\text{OH}(\text{A}^2\Sigma^+(\nu' = 0) - \text{X}^2\Pi(\nu'' = 0))$ 遷移、燃焼反応の連続発光、および、大気中の N_2 第二正帯 ($\text{C}^3\Pi_u(\nu' = 1) - \text{B}^3\Pi_g(\nu'' = 0)$ 遷移) による発光であり、これらすべての発光強度が放電の重畳により増加する。このうち、放電のパルス電流の時刻に密度が増加する $\text{OH}(\text{A}^2\Sigma^+)$ の生成過程は、電子衝突励起、および、放電電流中の高エネルギー電子によってもたらされた化学反応に起因している。詳細は、第 6 章および第 7 章で記述する。

予混合バーナー火炎の火炎の形状は、第 1 章で述べたとおり、燃焼速度とガスの流速の間のバランスで決まるため、火炎の形状を燃焼速度の指標として用いることができる。図 4.5 で見られた、火炎長の振動および反応帯のくびれの形成といった火炎先端付近における形状の変化は、燃焼速度に空間分布が生じ、さらに、時間的に変化している様子を示している。反応帯のくびれは特定の鉛直方向位置において燃焼速度が増加している様子を示しており、孤立した未燃領域を内包する反応帯が放電の重畳のない火炎の先端位置よりも上方 (下流) まで存在する様子は、燃焼速度が部分的に低下していることを表していると考えられる。孤立した未燃領域を内包する反応帯が、 1 kHz の放電周波数では観測され、 50 Hz の放電周波数では観測されなかったことは、放電周波数の違いによる電流パルスの高さにはあまり違いがなかったことから、電流パルスの積算効果によるものと考えられ、その効果は、 1 kHz の放電周波数の場合の電流パルスの時間間隔である 0.5 ms 以上の持続時間を持っていることが示唆された。 1 kHz では電流パルスの積算効果によって燃焼速度が大きく増加したことの反動により、酸化活性種が局所的かつ一時的に枯渇する様な状況が

起こり、揺り返し現象として孤立した未燃領域を内包する反応帯を観測したと考えられる。

燃焼速度変化の時間間隔を表す火炎くびれの形成の周期は、放電周波数が 1 kHz および 50 Hz の両方の条件で 0.2 ms 程度であり、電流パルスの周期に関係しなかった。したがって、燃焼速度の増加(および低下)の周期は、燃焼化学反応系の共振・オーバーシュートの周波数を表していると考えられる。同様の現象は、Sasaki 等が報告している。彼らは、CH₄、O₂ および N₂ を用いた当量比 $\phi = 1$ の予混合バーナー火炎に周波数が 125 Hz およびデューティー比が 50% でパルス駆動されるマイクロ波を照射した際、マイクロ波の遮断後のみに発光領域が孤立し、マイクロ波照射がない場合の火炎の長さよりも上方まで孤立した発光領域が到達するということを報告した⁸⁵。しかしながら、彼らが観測した発光領域の形成周期は 0.08 ms であり、本研究の実験結果とは一致しなかった。周期の違いとして考えられる要因に、本研究で用いた予混合ガスは当量比 $\phi = 0.76$ であったが、Sasaki 等が行った実験では当量比は $\phi = 1$ であったということが挙げられる。当量比が異なる場合、様々な素反応の反応速度が変化し、重要となる化学反応が変化することがある⁵⁵。当量比が高い場合には、多数の C 原子をもつ活性種が生成し、それらの生成・消費反応を考慮する必要があるとされている。多数の C 原子を持つ活性種の消費反応では、CH、C₂ および CO などの生成が多くなるということが知られており、これらの活性種と放電から供給された高エネルギーが生成した活性種との間の反応により、燃焼速度の増加が起こり、そこで活性種が消費され密度が低下することで燃焼速度が減少するという反応が起こっていると推測される。しかしながら、この燃焼速度の増減の周期が決定されるメカニズムについてはより詳細な検討が必要である。

放電周波数が 50 Hz の場合に、図 4.13 に示したように、電流パルスから火炎の先端に形状変化が起こるまでに遅れ時間約 2.5 ms があることは、放電電流の流れた火炎下部のガスが、火炎先端まで鉛直方向に移動する時間にほぼ一致した。この結果は、燃焼速度の変化を起こすきっかけが誘電体バリア放電から供給される高エネルギー電子にあることを示唆している。また、一度の電圧波形の立ち上がりおよび立ち下りにおいて、電流パルスが流れる時間は高々 0.1 ms 程度であるが、このような短時間の高エネルギー電子の供給により火炎先端の形状変化は約 1 ms の間持続した。この結果は、1 kHz の放電周波数で高エネルギー電子の効果が積算されることを示す図 4.7 の実験結果と一致した。

さらに、図 4.13 に示した 50 Hz の放電周波数の実験において、短縮した火炎長が 5 ms 程度の長い時間短縮した状態を持続する現象は、一度の電圧波形の立ち上がり、

もしくは立下りで供給される短い時間の高エネルギー電子の効果が長時間持続することを示すもう一つの結果である。本実験の条件では、鉛直方向の長さが 85 mm の火炎中をガスが 27 m/s の流速で移動しており、ガスが完全に入れ替わるのに要する時間は 3.15 ms と見積もられる。ガスの入れ替わり時間よりも長い 5 ms もの間、短時間供給された高エネルギー電子の効果が持続することのメカニズムは、化学反応ではない何らかの別の効果の影響であるものと考えられる。

4.5 まとめ

本章では、火炎の下部および火炎の上部の発光強度分布を観測することおよびレーザー誘起蛍光法を用いて OH の密度の空間分布を観測することにより、放電周期内での火炎形状の時間変化を調べた。火炎下部においては、電極間に電流が流れる時刻において、火炎の反応帯および反応帯のわずかに外側の領域に高エネルギー電子の供給による発光強度の増加を観測した。また、燃焼速度の増加を示す OH 密度の半径方向分布の収縮を観測した。火炎上部においては、燃焼速度に空間分布および時間変化が生じたことを示す反応帯のくびれの形成が見られ、特定の時刻で燃焼速度が増加する様子を観測した。また、1 kHz の放電周波数においては、未燃ガスを内包する反応帯が放電の重畳がない場合の火炎よりも下流まで残る様子が見られ、燃焼速度が低下する時刻も存在することがわかった。これは、燃焼速度が項エネルギー電子の効果により一時的に増加したことに対する揺り返し現象を表していると考えられる。

高エネルギー電子がパルス的に供給されてから火炎形状に変化が起こるまでの遅れ時間は、高エネルギー電子を供給されたガスが、ガス流速で火炎先端付近に移動する時間とおよそ一致し、火炎の形状変化は高エネルギー電子の供給をきっかけにしているということがわかった。短時間の高エネルギー電子の供給がもたらす燃焼速度変化の持続時間は 1 ms 程度であり、燃焼速度の増加および減少が入れ替わる周期は 0.2 ms であった。これらの時間は、燃焼化学反応系の応答特性を表す時間と考えられる。また、化学反応の変化では説明できない、火炎内のガスの入れ替わり時間よりも長い時間持続する燃焼速度の増加が見られた。

第5章 キャビティリングダウン吸収分光計測を用いた誘電体バリア放電支援予混合火炎内の $\text{OH}(X^2\Pi)$ の絶対密度計測

5.1 はじめに

本章では，強力な酸化力を有する活性種である OH 密度の絶対値をキャビティリングダウン吸収分光法を用いて測定した結果について述べる。キャビティリングダウン吸収分光法は，2.4.1 節で述べたとおり，測定対象化学種の s 絶対密度を計測することができる方法であり，他の粒子密度の測定結果との比較，シミュレーションの妥当性，および，定量性の検討のために重要である。

OH ラジカルは，活性酸素種の中で特に高い酸化力を持つことから，殺菌，汚染水処理，材料の表面処理，および，排ガス処理等の多くの分野で化学反応の基点となる重要な粒子であるとして注目されている^{109,110}。燃焼化学においても，炭化水素燃料と酸素から成る燃焼化学反応中の素反応では，反応式の左辺もしくは右辺に OH ラジカルを含む反応が数多く検討されており，OH ラジカルは反応物としても生成物としても燃焼反応にとって重要な活性種であるといえる。このことから，OH ラジカルを密度を測定することは，誘電体バリア放電の重畳による化学反応の変化についての手がかりになると考えることができる。

5.2 実験方法

キャビティリングダウン吸収分光法を適用し，OH 密度の測定を行った。高反射率を有する直径 8 mm の凹面鏡を二枚用いた光共振器の光軸上で二枚の凹面鏡からの距離が等しい共振器中心の位置にバーナーノズルを設置した。測定位置はバーナーノズルからの距離が $h = 3 \text{ mm}$ の位置とした。アバランシェフォトダイオードの出力

電圧波形および誘電体バリア放電の放電電圧波形をオシロスコープで同時に観測することで、測定を行った時刻を同定した。

5.3 実験結果

5.3.1 誘電体バリア放電の重畳が無い火炎中の OH ラジカルによるレーザー光の吸収

図 5.1(a) に、共振器内を大気のみ状態にして測定したリングダウン信号を示す。キャビティ内が大気の場合のリングダウン周波数は $(1.49 \pm 0.03) \times 10^5 \text{ s}^{-1}$ であった。式 (2.11) より、この場合の共振器内での光子の損失がミラーの反射率が 1 を下回ることによるものとしてミラーの反射率を求めると、99.988 % となった。上で標準偏差で示したリングダウン時間のばらつきから本測定で計測できる吸収の下限を見積もると、 $\alpha l = 2.13 \times 10^{-6}$ となった。

共振器内に火炎を設置したところ、レーザー波長を火炎に存在する粒子の吸収波長からずらした場合でも、最大のリングダウン時間が得られる共振器ミラーの角度に違いが生じた。共振器内に火炎が存在する場合に最大のリングダウン時間が得られるようにミラーの角度を再調整し、リングダウン周波数を測定した。図 5.1(b) は、OH および H_2O の吸収波長でない 3 つの波長 (波数 6599.524, 6600.377 および 6600.900 cm^{-1}) にレーザー波長を設定し、リングダウン信号を測定した結果を示しており、図 5.1(c) は、レーザー波長を OH の吸収波長である 6600.699 cm^{-1} ($X^2\Pi(v'' = 0, J'' = 8.5) - X^2\Pi(v' = 2, J' = 7.5)$ 遷移) に設定し、リングダウン信号を測定した結果を示している。レーザー波長が非吸収波長であるとき、リングダウン周波数は三つの波長すべてで $5.1 \times 10^5 \text{ s}^{-1}$ 程度となり、共振器の光軸調整が最適であるにもかかわらず、火炎がない場合に比べリングダウン周波数は増加した。また、レーザー波長が OH の吸収波長であるとき、リングダウン周波数は $7.10 \times 10^5 \text{ s}^{-1}$ となり、レーザー波長が非吸収波長であるときに比べ、リングダウン周波数はさらに増加した。

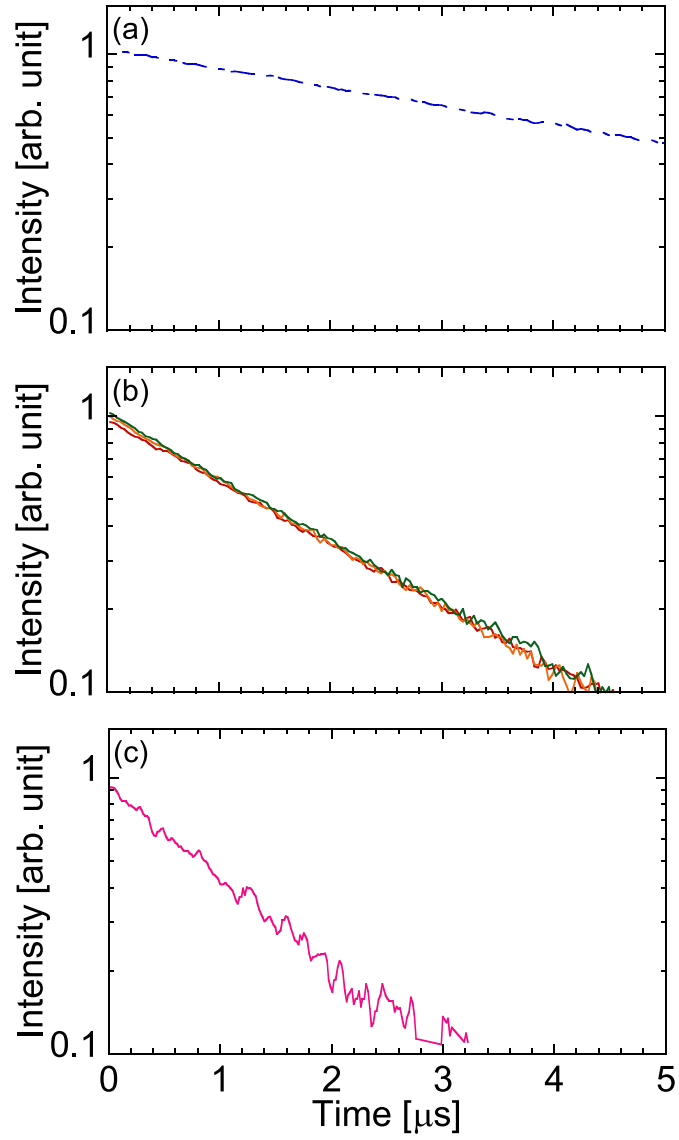


図 5.1: 様々な条件で観測されたリングダウン信号。(a) 空の共振器, (b) 火炎中でレーザー波長が非吸収波長の場合 (緑: 6599.524 cm^{-1} , 赤: 6600.380 cm^{-1} , 橙: 6600.900 cm^{-1}), および, (c) 火炎中でレーザー波長が $\text{OH}(X^2\Pi(v''=0, J''=8.5) - X^2\Pi(v'=2, J'=7.5)$ 遷移) の吸収波長 (6600.699 cm^{-1}) に同調されている場合。

5.3.2 OH($X^2\Pi$) の吸収スペクトルの測定

図 5.2 は、レーザーの波長を $6600.400 - 6600.950 \text{ cm}^{-1}$ の間で変化させ測定した OH ラジカルの吸収スペクトルであり、縦軸はリングダウン周波数で示している。図中に示された水平方向の直線は、共振器内を大気とした場合のリングダウン周波数を表しており、前節で述べたとおり、火炎を設置することにより非吸収波長である 6600.420 および 6600.920 cm^{-1} においてもリングダウン周波数が増加した。また、レーザー波長を変化させることにより、波長 6600.699 cm^{-1} において OH ($X^2\Pi(v'' = 0, J'' = 8.5)$ - $X^2\Pi(v' = 2, J' = 7.5)$ 遷移) の吸収ピークを観測した。

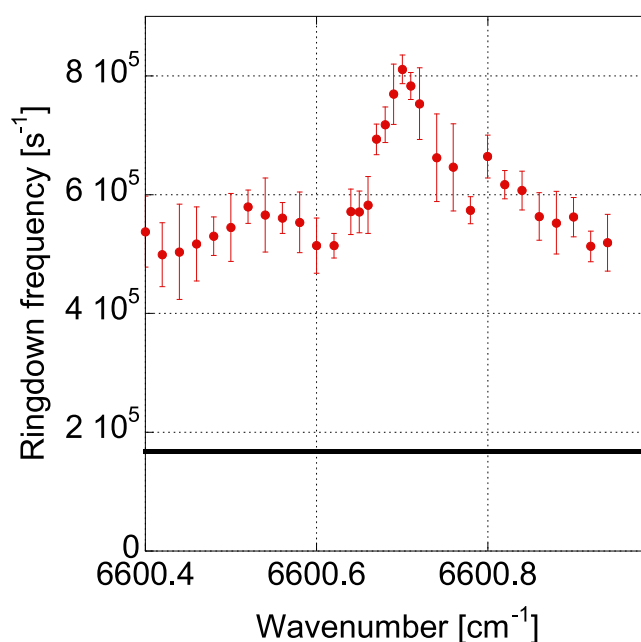


図 5.2: 放電の重畳がない火炎中の OH による吸収スペクトル。

5.3.3 誘電体バリア放電重畳の有無による $\text{OH}(\text{X}^2\Pi)$ 密度の変化

レーザー波長を OH ラジカルの吸収波長および非吸収波長に設定し、火炎に誘電体バリア放電を重畳した。この時、非吸収波長でのリングダウン周波数は、あらゆる時刻において、誘電体バリア放電がない場合の非吸収波長でのリングダウン周波数に比べて $4 \times 10^3 \text{ s}^{-1}$ 程度減少した。図 5.3 は、波長 6600.699 cm^{-1} で測定された放電電圧波形の 1 周期にわたる吸収の時間変化を示している。放電の電圧および周波数は、それぞれ、 10 kV および 1 kHz とした。吸収は式 (2.7) より算出し、この時、 τ_0 には火炎が存在するときの非吸収波長 (波長 6600.900 cm^{-1}) でのリングダウン時間を用いた。図中に示した水平方向の直線は、誘電体バリア放電の重畳がない場合の吸収を示している。結果として、放電の時刻による吸収の時間変化はほとんど見られず、誘電体バリア放電重畳の有無で比較すると、放電の重畳により吸収が減少する様子が見られた。

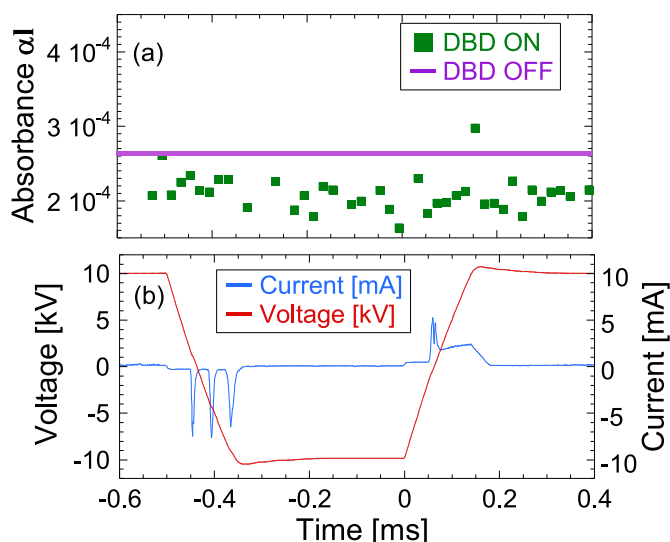


図 5.3: (a) OH による吸収の時間変化, および, (b) 電圧電流波形。

図 5.4 は、放電電圧を 10 kV に固定し、放電周波数を 100 から 3000 Hz の間で変化させたときの OH による吸収の変化を、横軸を Ar の発光強度としてプロットした結果を示している。いずれの放電周波数においても放電電圧の周期の間で吸収の時間変化は観測されなかった。放電周波数を変化させたとき、Ar の発光強度が大きい条件で OH ラジカルによる吸収が低下することを示す図 5.4 の結果を得た。

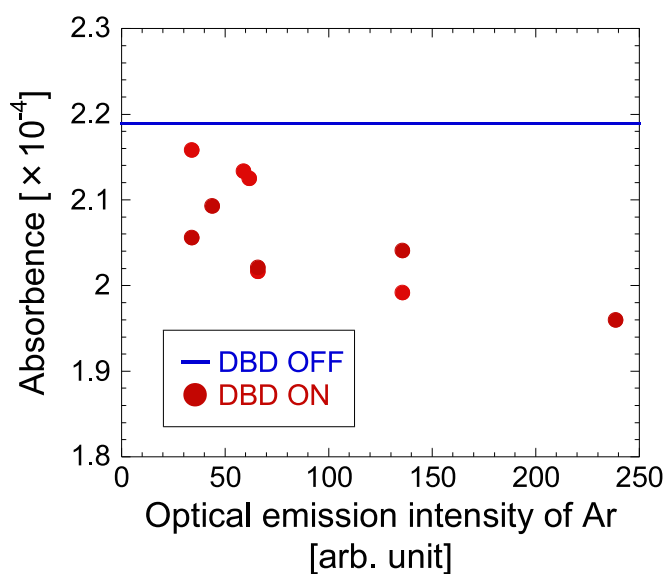


図 5.4: 様々な放電周波数で得られた Ar 発光強度に対する OH の吸収の変化。

5.3.4 OH ラジカル絶対密度の推定

HITRAN データベースに示されたデータを用いて吸収断面積を計算し、式 (2.8) より、実験で測定した吸収から OH ラジカルの絶対密度を算出した。HITRAN データベースでは、線強度 $S(T)$ および圧力広がり幅 $\Delta\nu$ が与えられており、吸収断面積 σ は

$$\sigma(\nu) = S(T)f(\nu, \nu_p, T, p) \quad (5.1)$$

で表すことができる。ここで、 $f(\nu, \nu_p, T, p)$ は吸収線中心波数 ν_p の周りでの圧力広がりによるローレンツ広がり関数を示している。ガス温度が 1600 K および圧力が 1 気圧での OH の吸収スペクトルのドップラー広がり幅および圧力広がり幅は、それぞれ、 $\Delta k = 0.10 \text{ cm}^{-1}$ および $\Delta k = 0.013 \text{ cm}^{-1}$ であり、スペクトル広がりはおおよそドップラー広がり近似できると考えられが、HITRAN で与えられている線強度にはドップラー広がりの影響は考慮されていない。また、本実験で測定される吸収は、光源のスペクトル線幅が非常に狭いことから吸収線中心 ν_p の波長での値であり、ドップラー広がり関数のピーク値が $1/\sqrt{T}$ に比例することを用いて

$$\sigma(\nu_p) = S(T)\sqrt{\frac{T_0}{T}} \quad (5.2)$$

のように、ドップラー広がり考慮した線中心での吸収断面積を推定することにした。第 4 章において火炎下部での OH の相対密度分布を求めた結果から、ノズルからの高さ $h = 3 \text{ mm}$ での吸収長はおおよそ 7 mm 程度であるとわかっている。これらを考慮し OH の絶対密度を求めると、 $n_{J=8.5} = 6.8 \times 10^{15} \text{ cm}^{-3}$ となった。しかしながら、この値は本実験で用いた遷移の下準位 ($X^2\Pi(v''=0) J=8.5$) の密度であるため、LIFBASE¹¹¹を用いて回転準位間の占有密度分布を推定し、 $X^2\Pi(v''=0)$ 準位のトータルの密度を求めることにより、 $n = 9.7 \times 10^{16} \text{ cm}^{-3}$ を得た。

5.4 考察

共振器内に火炎を設置した際に、レーザー光の波長が火炎内に存在する化学種の非吸収波長であってもリングダウン周波数が増加したことは、火炎を設置することによって共振器の光子損失が増加したことを表している。また、火炎を設置することによりリングダウン時間が最大となるミラーの角度が変化したことは、火炎の設置により、共振器の光軸に変化が生じたことを示している。これについては、火炎周辺には温度分布が存在することから、屈折率に空間分布があり、レーザー光の屈折・反射および回折が起こっているためと考えられる。このような原因による共振器の光子損失の増加については、付録 A で検討を行った。

非吸収波長において放電の重畳によりリングダウン周波数がわずかに減少したことは、共振器内の光子損失が減少したことを示している。放電の重畳による変化として考えられるものには屈折率分布の変化があり、その原因としては、ガス温度の変化もしくはガス温度分布の変化が考えられる。図 3.3 より、反応帯でのガス温度は放電の重畳により変化しないことがわかっているが、ガス温度の半径方向分布が放電の重畳により内側に収縮した。この収縮により、屈折率の空間分布に変化が生じ、付録 A で検討したような光路の屈折・反射によってリングダウン周波数に変化が生じた可能性がある。

火炎を設置した場合、3つの非吸収波長におけるリングダウン周波数が一致したので、火炎の設置により生じる非吸収波長における光子損失には波長依存性はないと考えられる。したがって、OH の吸収波長におけるリングダウン周波数の増加は、OH の吸収による光子損失の増加を表しており、図 5.3 に示したように、火炎を設置したときの吸収波長でのリングダウン周波数 $1/\tau$ と、火炎を設置した時の非吸収波長でのリングダウン周波数 $1/\tau_0$ の差によって OH 密度で決まる吸収を評価することは妥当であると考えられる。

図 4.4 に示したレーザー誘起蛍光法を用いて測定した OH 密度の半径方向分布によると、キャビティリングダウン吸収分光法での測定位置である $h = 3 \text{ mm}$ では、周波数 1 kHz、放電電圧 10 kV の誘電体バリア放電の重畳により、OH 密度分布の外端が内側に 5 %程度収縮する様子が観測された。また、図 3.5 で示したとおり、Ar 発光強度の増加に伴って火炎の半径が収縮する様子が観測された。吸収分光法で測定される吸収量は、レーザー光路に沿った吸収量の線積分値であるので、図 5.4 で示した Ar の発光強度に対する OH の吸収の 15 %程度の減少は、燃焼速度が増加したことによる火炎半径の減少のため、吸収長が減少したことに起因する可能性がある。

さらに、測定した吸収により求まる密度は、OH ($X^2\Pi(v''=0, J''=8.5)$) の密度であるため、OH ($X^2\Pi(v''=0)$) における回転温度を放電の有無で評価する必要があるが、図 6.6(b) の結果によると、放電の重畳により回転温度は 1400 K から 1100 K 程度に低下することが示されている。これによる OH ($X^2\Pi(v''=0, J''=8.5)$) の占有密度は 15 % 程度低下すると計算できる。吸収長の 5 % 程度の吸収の減少と回転温度の低下による 15 % 程度の吸収の減少の二つの要因によると 20 % 程度吸収が減少する可能性が考えられるが、実験で見られた吸収の減少は 15 % 程度であることから、実際には OH 密度が放電の重畳によって増加している可能性が考えられる。これについては、第 6 章で検討を行った。

本測定により、OH ラジカルの絶対密度は $9.7 \times 10^{16} \text{ cm}^{-3}$ 程度であることがわかった。化学反応解析ソフトウェアである CHEMIKIN を用いて、本実験で供給したものと同一ガス種およびガス混合率の予混合ガスを 1 気圧下で燃焼させた場合の中間生成粒子密度を調べたところ、OH 密度は $n = 3.2 \times 10^{17} \text{ cm}^{-3}$ と計算された。したがって、本実験条件の燃焼化学反応が CHEMIKIN によってある程度再現可能であることが示された。大気圧のパルス放電プラズマにより生成される OH 密度を報告した文献^{112,113}によると、大気圧放電によって生成される OH の密度は $10^{13} - 10^{15} \text{ cm}^{-3}$ 程度の範囲であると報告されており、本章で測定された OH 密度に比べて数桁小さかった。また、本章で得られた吸収は線積分値であるため、燃焼反応で作られた OH に放電で作られた OH がマスクされてしまい検出できなかったと考えられる。

5.5 まとめ

キャビティリングダウン吸収分光法を用いて、OH 密度の絶対値計測を行った。共振器内に放電の無い火炎を設置した場合、非吸収波長においてもリングダウン周波数が増加した。このリングダウン周波数の増加には、 1 cm^{-1} 程度の狭い波長範囲での波長依存性が存在しなかったことから、火炎を設置した場合の吸収波長でのリングダウン周波数と非吸収波長でのリングダウン周波数の差をとることにより吸収を算出した。放電を重ねた火炎中の OH による吸収は、放電電圧の時刻に依存する変化はほぼ見られなかった。また、放電重ねによる Ar 発光強度の増加に伴って OH の吸収が減少する様子が見られ、この原因は、放電の重ねにより OH 密度の分布が内側に収縮し、吸収長が減少すること、および、回転温度の変化により $J'' = 8.5$ の占有密度分布が変化することに起因する可能性が考えられ、吸収は減少しているものの、トータルの OH 密度はむしろ上昇している可能性が考えられた。

また、OH ラジカルの絶対密度を算出したところ、およそ 10^{17} cm^{-3} のオーダーであることがわかり、化学反応解析ソフト CHEMIKIN を用いて同じガス混合比で計算した OH の密度とほぼ一致した。大気圧のパルス放電プラズマにより生成される OH 密度を報告した文献との比較により、放電で生成される OH 密度は本章で測定された OH 密度に比べて数桁小さいと推測でき、本章において観測された OH ラジカルのうち、放電により生成されたものは検出不可能であったと考えられる。

第6章 誘電体バリア放電の高エネルギー電子に対する $\text{OH}(\text{A}^2\Sigma^+)$ および $\text{OH}(\text{X}^2\Pi)$ の応答

6.1 はじめに

いくつかのグループでは、プラズマ支援による燃焼化学反応経路の変化、および、非平衡プラズマで生成されるラジカルの燃焼化学反応への寄与を解明するための研究を行っている。Ombrello 等は、燃焼反応に対する準安定状態酸素分子およびオゾンの寄与について別々に調べ、それらの粒子の濃度が数千 ppm (10^{16} cm^{-3}) 程度あると、燃焼速度が数%程度増加することを見出した^{114,115}。しかしながら、 $\text{O}_2^{\text{M}} + \text{H} \rightarrow \text{OH} + \text{O}$ および $\text{O}_3 + \text{M} \rightarrow \text{O}_2 + \text{O} + \text{M}$ の反応によって生成される酸素原子および OH ラジカルの燃焼反応への寄与も示唆された。Sun 等は、ナノ秒パルス放電を減圧下の対向流拡散火炎に重畳し、酸素原子および OH ラジカル密度の変化、消火限界の変化、および、低温着火物性の変化の間の関係を調べた^{91,92,116}。しかしながら、燃焼化学反応の活性化に対する高エネルギー電子の効果については十分に議論されなかった。プラズマ支援燃焼における根本的な問題は、反応活性化の鍵になる反応、鍵になる粒子、および、高エネルギー電子の役割を理解することである。

第3章において、予混合火炎における燃焼速度の増加が誘電体バリア放電で生成された高エネルギー電子の量で決まることを示した。しかしながら、誘電体バリア放電では高エネルギー電子は間欠的に発生するため、高エネルギー電子の役割である燃焼反応変化の起点となる活性種の生成も間欠的に生じている。本章では、 $\text{OH}(\text{X}^2\Pi)$ の密度および回転温度、ガス温度、Ar の発光強度、OH の発光強度 (即ち $\text{OH}(\text{A}^2\Sigma^+)$ の密度)、および、 $\text{OH}(\text{A}^2\Sigma^+)$ の回転温度の時間変化を測定し、実験結果に基づいて、燃焼化学反応の活性化の起点として重要なラジカル種について議論した内容について述べる。

6.2 実験方法

発光分光法により、Ar および OH の発光スペクトルを取得した。火炎の下部 ($h = 0 - 5 \text{ mm}$) の発光をレンズを用いて光ファイバーの入りに結像し、ファイバーの出力光を焦点距離 500 nm の分光器に入射した。分光器には 2400 grooves/mm の回折格子および ICCD カメラを設置した。ICCD カメラのゲートタイミングは、放電電圧波形に同期させることで、いろいろな放電時刻における時間分解された発光スペクトルを記録した。ゲート幅は $50 \mu\text{s}$ とし、 10^4 回の積算を行って発光スペクトルを得た。OH($A^2\Sigma^+$) の回転温度は、 $X^2\Pi(v'' = 0) - A^2\Sigma^+(v' = 0)$ 遷移の発光スペクトルをスペクトルシミュレーションソフト¹¹¹を用いて分析することで推定した。

レーザー誘起蛍光法を用いて基底状態 OH($X^2\Pi(v'' = 0)$) 密度を測定した。 1 ms の放電電圧の周期について、 0.05 ms 毎の OH 密度を測定した。一つの測定条件においてレーザーパルス 300 ショットに対する LIF 強度を ICCD カメラを用いて積算記録した。測定位置は、高さ $h = 0 - 12 \text{ mm}$ の範囲とし、この領域にシート状レーザービームを照射して測定を行った。

ガス温度の半径方向分布をレーリー散乱によって推定した。 1 ms の放電電圧の周期について、 0.1 ms 毎のガス温度の半径方向分布を測定した。一つの測定条件においてレーザーパルス 1000 ショットに対するレーリー散乱光強度分布を ICCD カメラを用いて積算記録した。レーザー光路は $h = 3 \text{ mm}$ とした。

6.3 実験結果

図 6.1 に、本実験条件で得られた電圧・電流波形を示す。電圧・電流波形は、オシロスコープ上で 512 周期分を積算・平均化して得た。電圧波形の立ち上がりでは一つの電流パルスが観測され、電圧波形の立下りでは三つの電流パルスが観測された。電流パルスのパルス幅は、一周期での測定では $5\ \mu\text{s}$ 程度であったが、放電電流が流れる時刻にはジッターが避けられないため、平均の電流波形は、図 6.1 に示す様に、より長いパルス幅を持っていた。

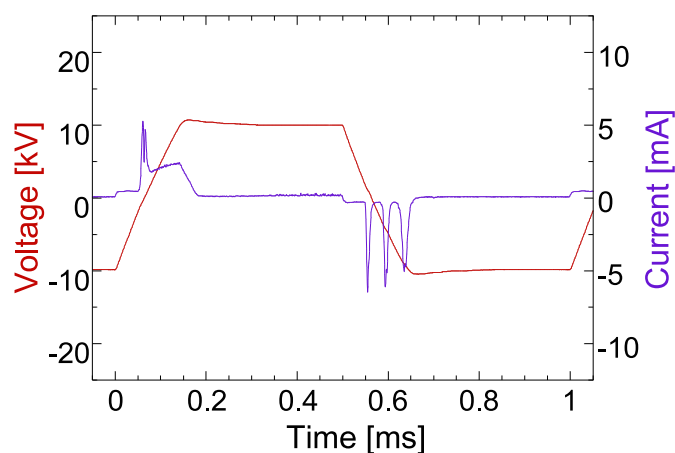


図 6.1: 電圧電流波形。

6.3.1 Ar 発光強度の時間変化

波長 811 nm における Ar 原子の発光強度 ($4s[3/2]_2^o - 4p[5/2]_3$ 遷移) の時間変化を図 6.2 に示す。図 6.1 に示した放電の電圧・電流波形と比較すると、Ar の発光強度は、電流の流れる時刻でのみ観測されるということが明らかになった。また、電源電圧波形の立下り時刻における Ar の発光強度は、立ち上がり時刻での発光強度に比べて大きいことがわかった。

6.3.2 OH 発光強度の時間変化

OH ラジカルの $A^2\Sigma^+(v' = 0) - X^2\Pi(v'' = 0)$ 遷移のバンドヘッドにおける発光強度の時間変化を図 6.3 に示す。この発光強度は、上準位である $A^2\Sigma^+(v' = 0)$ 準位の密度の相対値を表している。図の縦軸は、誘電体バリア放電を重畳しない場合の OH

発光強度を1として規格化したものである。図 6.3 からわかる様に、 $A^2\Sigma^+(\nu = 0)$ 準位の OH ラジカル密度は、放電電流のタイミングに同期して増加することがわかった。さらに、図 6.2 において Ar 発光強度の増加が小さい立ち上がりの放電時刻における OH ($A^2\Sigma^+(\nu = 0)$) 密度は、立下り時刻における OH ($A^2\Sigma^+(\nu = 0)$) 密度より高いことがわかった。

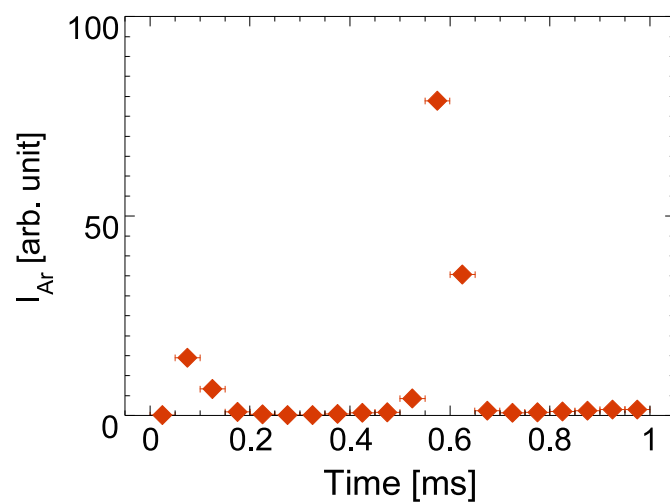


図 6.2: Ar 発光強度の時間変化。

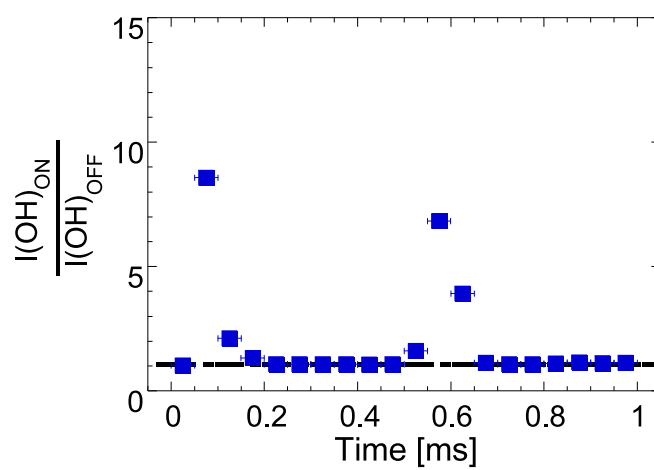


図 6.3: OH 発光強度の時間変化。

6.3.3 OH($X^2\Pi$) 密度の時間変化

図 6.4 に、誘電体バリア放電の重畳が無い場合の火炎において観測された (a) OH($X^2\Pi$ ($v'' = 0$)) の密度および (b) 回転温度の空間分布を示す。図の水平方向および垂直方向は、それぞれ、半径方向および軸方向の位置を表しており、座標軸の原点は、バーナーノズル上端の中心を表している。OH($X^2\Pi$ ($v'' = 0$)) 密度の径方向分布における中空領域は、火炎の未燃領域を表している。図 6.4(c) は、レーリー散乱を用いて測定した、 $h = 3$ mm の位置におけるガス温度の半径方向分布を表している。図に示しているとおり、未燃領域のガス温度は火炎の反応帯およびその外側の領域 (半径方向位置が $r \geq 1.5$ mm) におけるガス温度に比べて十分に低いことがわかった。

図 6.5 は、ノズルからの高さが (a) $h = 80$ mm, (b) $h = 9$ mm, および, (c) $h = 3$ mm における OH($X^2\Pi$ ($v'' = 0$)) 密度の時間変化を示している。図 6.4 において二つの x 印で示した $h = 3$ mm, および, $r = 1.4$ mm の位置が図 6.5(c) の測定位置に対応し、対称軸の両側の二点の平均値をプロットしている。図 6.5(b) は $h = 5$ mm, および, $r = 1.4$ mm の位置での値であり、図 6.5(a) は $h = 80$ mm の位置での OH($X^2\Pi$) 密度の半径方向分布の最大値を示している。図 6.5(b) および図 6.5(c) の測定位置は火炎の反応帯に位置している。図 6.5 の縦軸は、誘電体バリア放電の重畳が無いときの OH($X^2\Pi$ ($v'' = 0$)) の密度を 1 として規格化している。図に示すとおり、誘電体バリア放電が重畳された火炎における火炎下部の OH($X^2\Pi$ ($v'' = 0$)) の密度は、ほぼすべての時刻で、放電の重畳がないときに比べて増加するものの、高々 2 倍程度であることがわかった。放電の重畳があるときの OH($X^2\Pi$ ($v'' = 0$)) の密度の増加は $h = 0 - 12$ mm のあらゆる軸方向位置において見られたが、放電の重畳があるときの OH($X^2\Pi$ ($v'' = 0$)) の密度の増加率はノズルから離れるほど減少する傾向が見られた。また、火炎の先端付近の OH($X^2\Pi$ ($v'' = 0$)) 密度は、放電の重畳がないときのそれに比べて同程度もしくは減少する様子を観測した。さらに、いずれの測定位置においても、放電電流のタイミングに同期した OH($X^2\Pi$ ($v'' = 0$)) の密度の増加は見られなかった。

6.3.4 ガス温度, OH($A^2\Sigma^+$) 回転温度, および OH($X^2\Pi$) 回転温度の時間変化

図 6.6 は、ガス温度, OH($A^2\Sigma^+$ ($v' = 0$)) の回転温度, および, OH($X^2\Pi$ ($v'' = 0$)) の回転温度の時間変化を示している。ガス温度および OH($X^2\Pi$ ($v'' = 0$)) の回転温度のプロットに用いた測定位置は、図 6.5 と同じであり、OH($A^2\Sigma^+$ ($v' = 0$)) の回転温度は

$h = 0 - 10 \text{ mm}$ の範囲における空間平均値である。図中に示した水平方向の直線は、誘電体バリア放電を重畳しない場合の各温度を表している。図 6.6 に示す様に、ガス温度については、誘電体バリア放電の重畳による増加は見られず、放電周期中で一定のガス温度が観測された。誘電体バリア放電を重畳しないときの $\text{OH}(X^2\Pi(v'' = 0))$ の回転温度はガス温度とほぼ等しかったが、誘電体バリア放電を重畳すると、図 6.6 に示すように、 $\text{OH}(X^2\Pi(v'' = 0))$ の回転温度の低下が見られた。しかし、その低下はパルス状ではなく、ほとんどの時刻において等しく減少した回転温度が観測された。さらに、 $\text{OH}(A^2\Sigma^+(v' = 0))$ の回転温度には、放電電流に同期した時刻においてパルス状の減少が見られた。

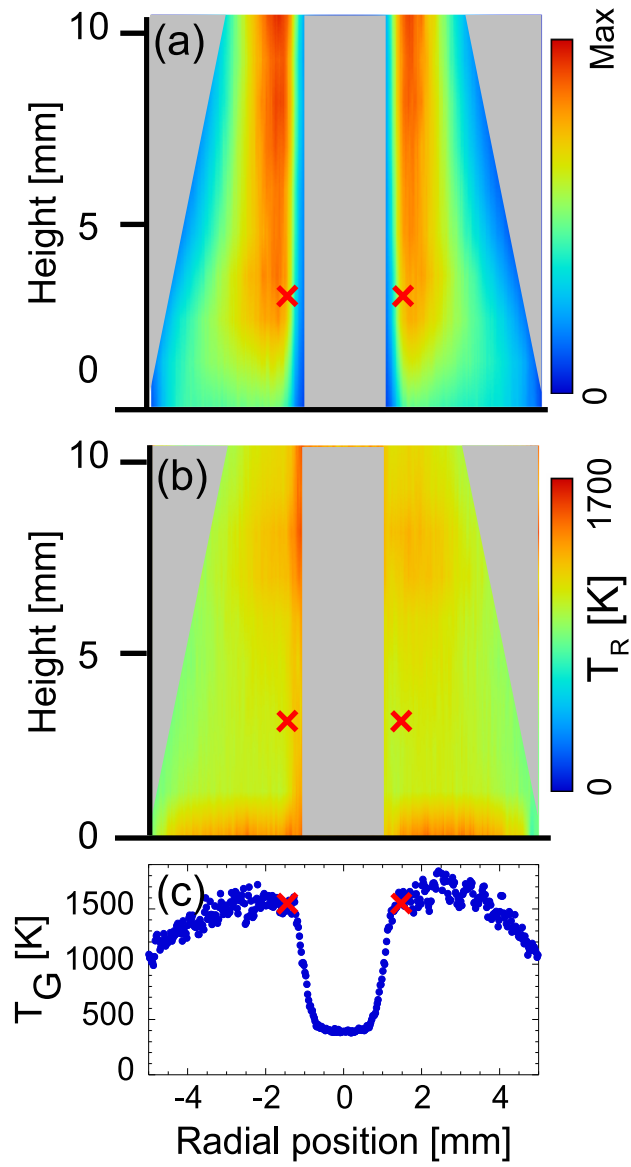


図 6.4: 放電の無い火炎における (a) $\text{OH}(X^2\Pi)$ 密度, (b) $\text{OH}(X^2\Pi)$ の回転温度および (c) レーリー散乱を用いて測定したガス温度。

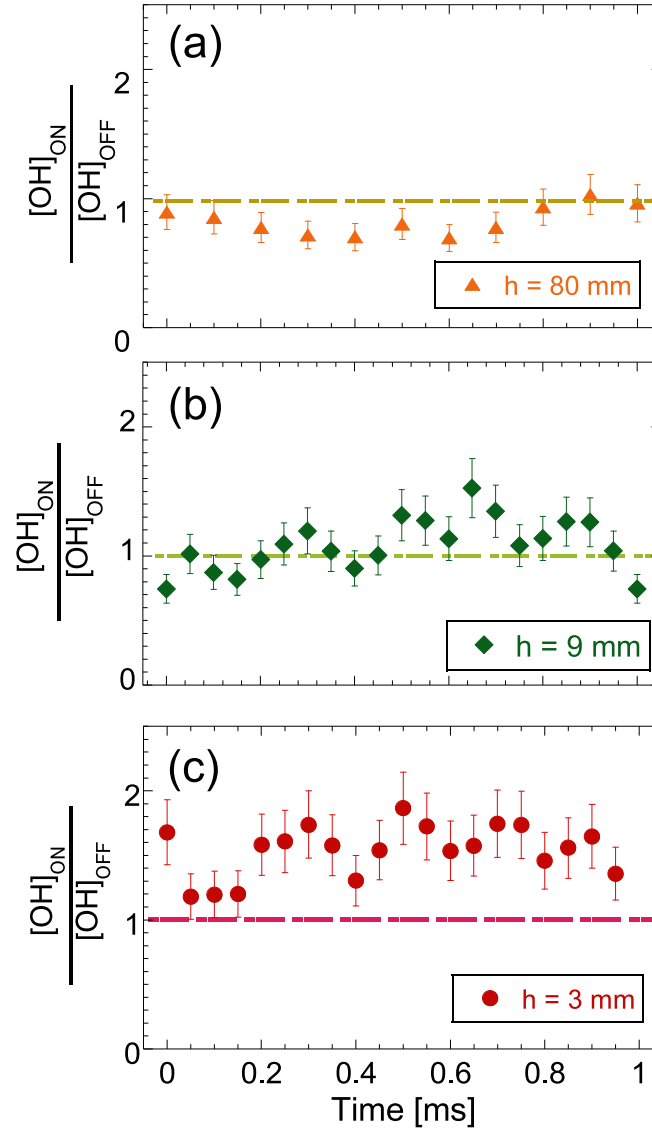


図 6.5: ノズルからの高さが (a) $h = 80 \text{ mm}$, (b) $h = 9 \text{ mm}$, および, (c) $h = 3 \text{ mm}$ における $\text{OH}(\text{X}^2\Pi)$ 密度の時間変化。

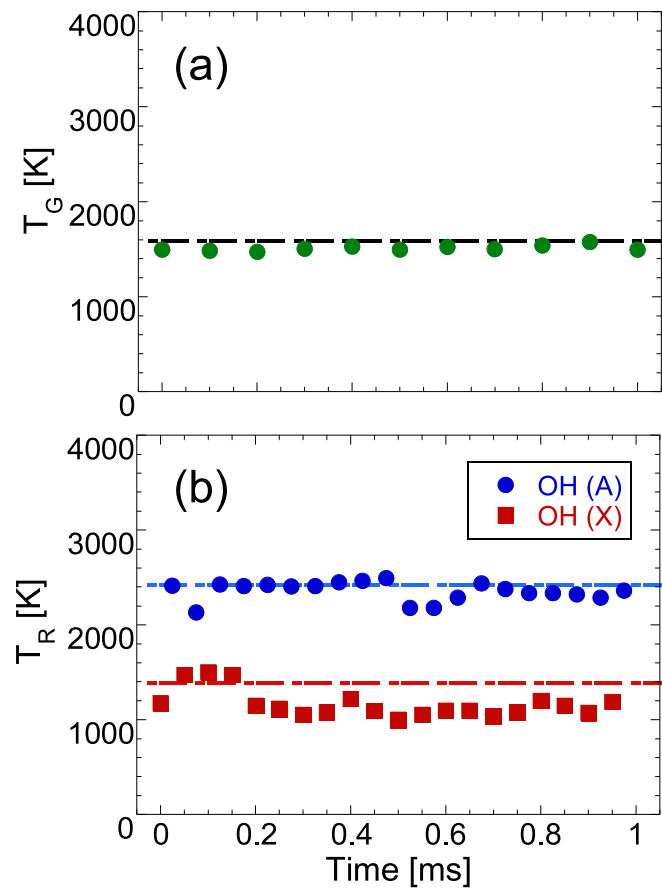


図 6.6: (a) ガス温度の時間変化, (b) OH($A^2\Sigma^+$) の回転温度, および OH($X^2\Pi$) の回転温度の時間変化。

6.4 考察

基底状態 Ar を $4p[5/2]_3$ 準位へ励起するためのエネルギーは約 13 eV であり、電流パルスが無い時刻での Ar の発光が見られないことは、励起エネルギーと 1500 K 程度のガス温度の間に大きな違いがあることから理解できる。したがって、電流パルスが流れる時刻で Ar の発光がパルス状に観測されることは、電子衝突励起に依るものである。言い換えれば、第 3 章にも述べたとおり、Ar の発光強度は大まかに言って誘電体バリア放電支援火炎中の高エネルギー電子の量を表している。図 6.2 によると、放電電圧波形の立ち下がりの時刻における高エネルギー電子の量が立ち上がり時刻におけるそれと比べて多いということがいえるが、これは、誘電体バリア放電の電極構造が、上部電極の内側のみに誘電体が存在するという非対称性を有していることに起因すると考えられる。なぜならば、石英管の表面に蓄積された電子によって、電圧波形の立下りにおける電界が大きくなることが考えられるためである。

図 6.6 に示したとおり放電の重畳によるガス温度の変化は無かったことから、ガス温度の増加による燃焼化学反応の活性化は生じていないと考えられる。したがって、図 6.5 において、誘電体バリア放電を重畳した場合に $\text{OH}(X^2\Pi(v'' = 0))$ 密度の増加が見られたことは、放電から供給される高エネルギー電子が化学反応を変化させた結果を表していると考えられる。図 6.6 に示した、放電の重畳によって $\text{OH}(X^2\Pi(v'' = 0))$ の回転温度が低下し、ガス温度とは異なる温度に近づくことは、誘電体バリア放電の存在下において $\text{OH}(X^2\Pi(v'' = 0))$ の生成化学反応経路に変化が生じたことを示唆している。しかしながら、 $\text{OH}(X^2\Pi(v'' = 0))$ の密度の増加は、電流が流れるタイミングでパルス状に観測されたわけではないため、高エネルギー電子の供給によって $\text{OH}(X^2\Pi(v'' = 0))$ が直接的に生成されたわけではないということが言える。以上のことから、 $\text{OH}(X^2\Pi(v'' = 0))$ の密度および回転温度は放電の重畳によって燃焼化学反応が活性化した「結果」を表していると考えられる。しかしながら、活性化の「原因」を表しているわけではないということは重要である。

図 6.2 および図 6.3 に示すとおり、高エネルギー電子の量が少ないにもかかわらず、放電電圧の立ち上がり時刻における OH ラジカルの発光強度が立下り時刻のそれよりも大きいという結果が得られた。この結果は、誘電体バリア放電支援火炎中での電流が存在する時刻における OH ラジカルの発光強度の増加は、電子衝突励起のみで決まっているのではなく、化学発光による発光強度の増加が無視できないことを示している。ガス温度と $\text{OH}(A^2\Sigma^+(v' = 0))$ の回転温度との間の大きな違いは、その

発光メカニズムが化学発光を主体としていていると考えれば理解しやすい。さらに、図 6.6 に示した実験結果によると、回転温度の低い $\text{OH}(\text{A}^2\Sigma^+(\nu' = 0))$ の化学反応による生成は、高エネルギー電子が存在する時間においてのみ多くなっている。高エネルギー電子に直接的に反応する化学反応は、プラズマ支援による燃焼特性改善のメカニズムを理解するために重要であり、 $\text{OH}(\text{A}^2\Sigma^+(\nu' = 0))$ の生成過程は、プラズマ支援燃焼の鍵となる粒子と近い関係を持っていると考えられる。

図 6.6 に示した放電電流のタイミングで生じる $\text{OH}(\text{A}^2\Sigma^+(\nu' = 0))$ の回転温度のパルス状の低下は、鍵となる粒子を推定するための有用なヒントになると考えられる。Becker と Kley は、燃焼反応中の $\text{OH}(\text{A}^2\Sigma^+(\nu' = 0))$ の生成過程には二つの種類があることを見出した^{62,117}。一つは高い回転温度を有する $\text{OH}(\text{A}^2\Sigma^+(\nu' = 0))$ を生成する過程で、もう一方は、低い回転温度を有する $\text{OH}(\text{A}^2\Sigma^+(\nu' = 0))$ を生成する過程である。図 6.6 に示された実験結果は、回転温度の低い $\text{OH}(\text{A}^2\Sigma^+(\nu' = 0))$ が電流パルスに同期して生成されているということを示している。

炭化水素の燃焼反応系における $\text{OH}(\text{A}^2\Sigma^+(\nu' = 0))$ の主要な生成経路は、1.4 節で述べた



の二つの他、 $\text{OH}(\text{A}^2\Sigma^+)$ の主要な生成経路とはされていないものの、Becker 等によって重要である可能性が示唆された反応



がある^{62,117}。Becker 等によると、式 (6.1) および式 (6.2) は回転温度の高い $\text{OH}(\text{A}^2\Sigma^+)$ の生成反応である。回転温度の低い $\text{OH}(\text{A}^2\Sigma^+)$ の生成は、 C_2H_4 および酸素原子で構成された火炎で見られ、火炎に酸素分子を供給すると回転温度の低い $\text{OH}(\text{A}^2\Sigma^+)$ の生成速度が低下することが示されている。Becker 等は、炭化水素の燃焼において、式 (6.3) の反応が回転温度の低い $\text{OH}(\text{A}^2\Sigma^+)$ の生成反応として最も可能性が高いことを見出した。式 (6.3) において重要なことは、酸素原子は酸素分子の電子衝突解離で生成される粒子であり、高エネルギー電子が供給される時刻において回転温度の低い $\text{OH}(\text{A}^2\Sigma^+)$ の生成が増加するという我々の実験結果と矛盾しないことである。

以上のことから、電流パルスのタイミングに同期した $\text{OH}(\text{A}^2\Sigma^+)$ の回転温度の低下は電子衝突解離による酸素原子の生成に起因することが推測され、また、CHO は電子衝突解離によって分解されうる粒子であるため、OH の発光強度は放電電圧の

立ち上がり位相に比べて高エネルギー電子の多い電圧の立下り位相で小さかったと考えられる。

6.5 まとめ

誘電体バリア放電支援予混合火炎中の $\text{OH}(\text{X}^2\Pi)$ 密度, $\text{OH}(\text{X}^2\Pi)$ の回転温度, ガス温度, Ar 原子の発光強度, $\text{OH}(\text{A}^2\Sigma^+)$ の密度, および $\text{OH}(\text{A}^2\Sigma^+)$ の回転温度の時間変化を測定した。 $\text{OH}(\text{X}^2\Pi)$ の密度と回転温度は高エネルギー電子に対してパルス状の応答をしなかったことから, $\text{OH}(\text{X}^2\Pi)$ 密度の増加は, プラズマ支援による燃焼特性の改善の原因ではなく, 結果であることがわかった。一方, 化学反応で作られた $\text{OH}(\text{A}^2\Sigma^+)$ の密度は, 高エネルギー電子に対してパルス状に増加することが観測された。また, 化学反応で作られた $\text{OH}(\text{A}^2\Sigma^+)$ の回転温度は, パルス状の高エネルギー電子の供給に対してパルス状に低下した。これらの結果から, 回転温度の低い $\text{OH}(\text{A}^2\Sigma^+)$ を生成する反応がプラズマ支援燃焼において鍵となる役割を果たしている可能性を考察し, その反応が,



であると推測した。

第7章 誘電体バリア放電の高エネルギー電子に対する酸素原子密度の応答

7.1 はじめに

第6章において、高エネルギー電子の供給に密度が応答する粒子として $\text{OH}(\text{A}^2\Sigma^+)$ を観測し、その生成反応が $\text{CHO} + \text{O} \rightarrow \text{OH}(\text{A}^2\Sigma^+) + \text{CO}$ である可能性を見出した。 $\text{OH}(\text{A}^2\Sigma^+)$ は電子励起状態であり、基底状態に比べて密度が大きくないと考えられることおよび寿命が短いことから、燃焼化学反応において重要な粒子になるとは考えにくい。ここで重要であるのは、上に示した $\text{OH}(\text{A}^2\Sigma^+)$ の生成反応が酸素原子を左辺に持つ反応であることであり、酸素原子は高エネルギー電子の電子衝突解離によって生成される化学種であると考えられるので、放電電流の流れる時刻で酸素原子密度の増加が生じるのかを調べたところ、特定の領域において酸素原子の密度が変動するという結果を得た。また、第6章で見られた回転温度の低い $\text{OH}(\text{A}^2\Sigma^+)$ の生成は空間分解計測を行わずに得られた結果であり、電流パルスの時刻で生じる酸素原子密度の増加と回転温度の低い $\text{OH}(\text{A}^2\Sigma^+)$ の生成が同じ位置で生じるのかを調べた。

7.2 実験方法

2.6節で述べた二光子吸収レーザー誘起蛍光法を用いて、酸素原子密度の半径方向空間分布を測定した。レーザーパルス 2500 ショットに対する LIF 強度を積算記録した。レーザーの照射タイミングを放電電圧 1 周期の範囲で変化させ、0.1 ms 毎の酸素原子密度を測定した。また、電流パルスが流れる時刻付近では 0.02 ms 毎に測定を行った。

発光分光法により、Ar および OH の半径方向に空間分解された発光スペクトルを測定した。観測領域は、 $h = 3 \text{ mm}$ の位置とし、半径方向には、火炎の中心軸を含む 2.5 mm 程度の領域とした。アーベル変換を行い、発光強度の半径方向分布を得た。

検出器として用いた ICCD カメラのゲート幅は $100\ \mu\text{s}$ とし、放電電圧波形に同期させ、 10^5 回の積算撮影を行った。

7.3 実験結果

7.3.1 予混合火炎中の酸素原子密度分布

ノズルからの高さが $h = 3\ \text{mm}$ の位置における予混合火炎内の酸素原子密度の半径方向分布を、誘電体バリア放電の重畳が無いとき、および、誘電体バリア放電を重畳し電流パルスが流れる時刻において計測した結果を図 7.1 に示す。酸素原子密度は誘電体バリア放電重畳の有無に関わらず中心付近ではゼロであり、半径方向位置 $r = 1\ \text{mm}$ 付近で急峻に立ち上がり、 $r = 1.5\ \text{mm}$ 付近でピークに達した後に緩やかに減少するという分布を持つことがわかった。また、誘電体バリア放電重畳の有無で比較をすると、ピークよりも内側では放電の有無による違いは一見しただけでは見られないが、ピークより外側の酸素原子密度は、誘電体バリア放電を重畳した場合、あらゆる時刻において、低下することがわかった。

ピークよりも内側の領域における酸素原子密度についてより詳しく調べるため、誘電体バリア放電重畳の無いときの酸素原子密度に対する誘電体バリア放電重畳のあるときの酸素原子密度の比の半径方向分布を求めた。図 7.2 に時刻が 0.1 、 0.7 および $0.8\ \text{ms}$ での酸素原子密度の比の半径方向分布を示す。中心付近では酸素原子密度が 0 であるため、酸素原子密度が立ち上がり始める半径方向位置より外側である $r \geq 0.9\ \text{mm}$ についてのデータを示した。その結果、酸素原子密度比の半径方向分布は、 $r \geq 1.3\ \text{mm}$ においてはほぼ 1 となり、 $r \geq 3\ \text{mm}$ より外側では 0.7 程度となった。一方、いくつかの時刻において、 $r = 0.9 - 1.2\ \text{mm}$ の領域で、酸素原子密度比がパルス状に立ち上がる様子もしくは立ち下がる様子を観測した。

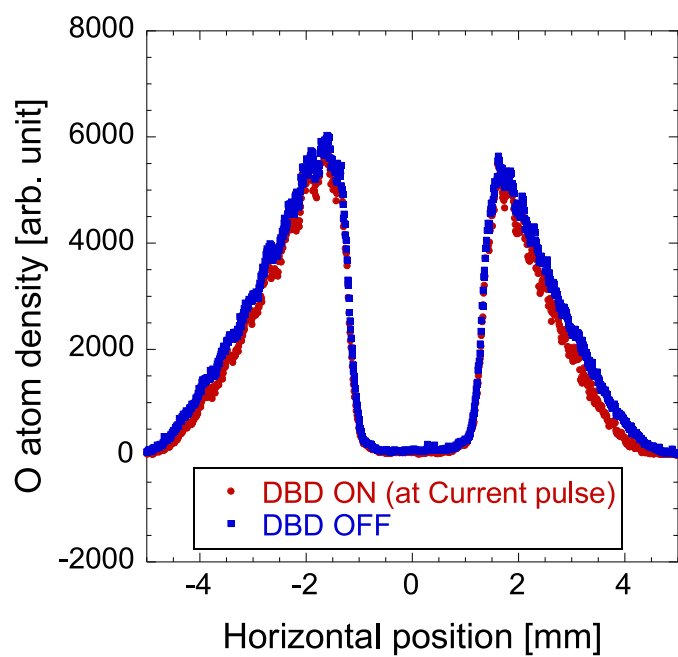


図 7.1: 放電の重畳が有るときおよび無いときの酸素原子密度の半径方向分布。

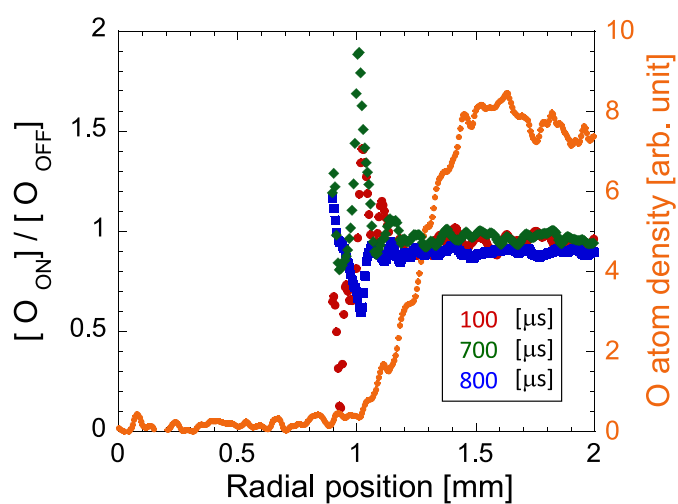


図 7.2: 放電の重畳が無いときに対する放電の重畳が有るときの酸素原子密度比の半径方向分布。

7.3.2 誘電体バリア放電の重畳による酸素原子密度の時間変化

図 7.3 は、誘電体バリア放電の重畳が有無の場合における酸素原子密度比の半径方向分布を様々な時刻で測定し、 $r = 1.0$ mm(図 7.3(a)), および、 $r = 1.5$ mm および $r = 2.0$ mm(図 7.3(b)) について、横軸を時刻としてプロットしたものであり、図 7.3(c) は電圧電流波形である。電圧電流波形と比較すると、 $r = 1.5$ mm および 2.0 mm においては酸素原子密度比の時間変化は見られず、あらゆる時刻で誘電体バリア放電を重畳しない火炎の酸素原子密度と同程度であることがわかった。一方、 $r = 1.0$ mm においては、放電電流が流れない時刻における酸素原子密度は誘電体バリア放電を重畳しない火炎の酸素原子密度とほぼ等しいが、放電電流の流れる時刻付近において、酸素原子密度が誘電体バリア放電を重畳しない火炎に比べて増加し、その後、急峻に低下する様子が観測された。

7.3.3 OH($A^2\Sigma^+$) 密度の空間分布および発光プロセスの推定

さまざまな時刻において、半径方向に空間分解されたノズルからの高さが $h = 3$ mm における OH および Ar の発光スペクトルを取得し、アーベル変換を用いて、発光強度の半径方向の分布を得た。図 7.4(a) に波長 305 から 313 nm の範囲において波長積分した OH($A^2\Sigma^+(v'=0) - X^2\Pi(v''=0)$ 遷移) の発光強度、図 7.4(b) に波長 811 nm の Ar ($4s[3/2]_2^o - 4p[5/2]_3$ 遷移) の発光強度の半径方向分布を示す。図の各プロットシンボルは放電電圧波形における時刻を表しており、図 7.3(b) に示した電圧電流波形の横軸の値に相当する。図 7.4(b) に示すとおり、パルス電流の流れる時刻である、0.1, 0.2, 0.6, および 0.7 ms においてのみ Ar の発光を観測した。OH の発光は、パルス電流の流れない時刻では、誘電体バリア放電の重畳がないときの発光強度分布とおよそ一致し、パルス電流の流れる時刻では、OH の発光強度が増加し、ピークがわずかに外側にシフトする様子を観測した。また、Ar の発光強度分布の形状は、OH の発光強度分布の形状とは多少異なり、発光強度がわずかに外側で立ち上がり始めるといことが観測された。

図 7.5(a)-(d) に、Ar の発光が観測された時刻 (0.1 ms, 0.2 ms, 0.6 ms および 0.7 ms) における、(a) $r = 1.0 - 1.2$ mm, (b) $r = 1.2 - 1.5$ mm, (c) $r = 1.5 - 1.7$ mm, および、(d) $r = 1.7 - 2.0$ mm の領域での Ar の発光強度と OH の発光強度との間の関係を示した。縦軸は、誘電体バリア放電重畳の無いときの各半径方向位置の発光強度を 1 として規格化した後、1 から増加した分の発光強度を表している。図 7.5(a) における横軸の 0 は、Ar の発光強度分布が立ち上がる半径方向位置よりも内側で観測

された OH 発光強度を表しており，図中の直線は，Ar 発光強度と OH 発光強度の増加分の間の比例関係を表している。OH の発光強度は，Ar の発光強度の増加に伴って増加する様子が見られたが，半径方向位置が $r = 1.0 - 1.2 \text{ mm}$ (図 7.5(a)) の領域では Ar 発光強度にあまり依存しなかった。半径方向位置が $r = 1.2 - 1.5 \text{ mm}$ (図 7.5(b)) では，Ar 発光強度が大きい場合は比例関係に近く，Ar 発光強度が小さい場合では依存性が弱まる傾向が観測された。半径方向位置が $r = 1.5 - 1.7 \text{ mm}$ (図 7.5(c)) および $r = 1.7 - 2.0 \text{ mm}$ (図 7.5(d)) の領域においては，Ar の発光強度の増加に伴って OH の発光強度が増加する様子が見られるものの，依存性は比例関係よりも小さかった。また，Ar 発光強度が最も大きい点を通る比例直線と比較すると， $r \geq 1.5 \text{ mm}$ の領域では放電電圧の立ち上がり時刻 (0.1 および 0.2 ms) での OH 発光強度は，立ち下り時刻 (0.6 および 0.7 ms) でのそれに比べて Ar 発光強度に対する依存性が小さいということがわかった。

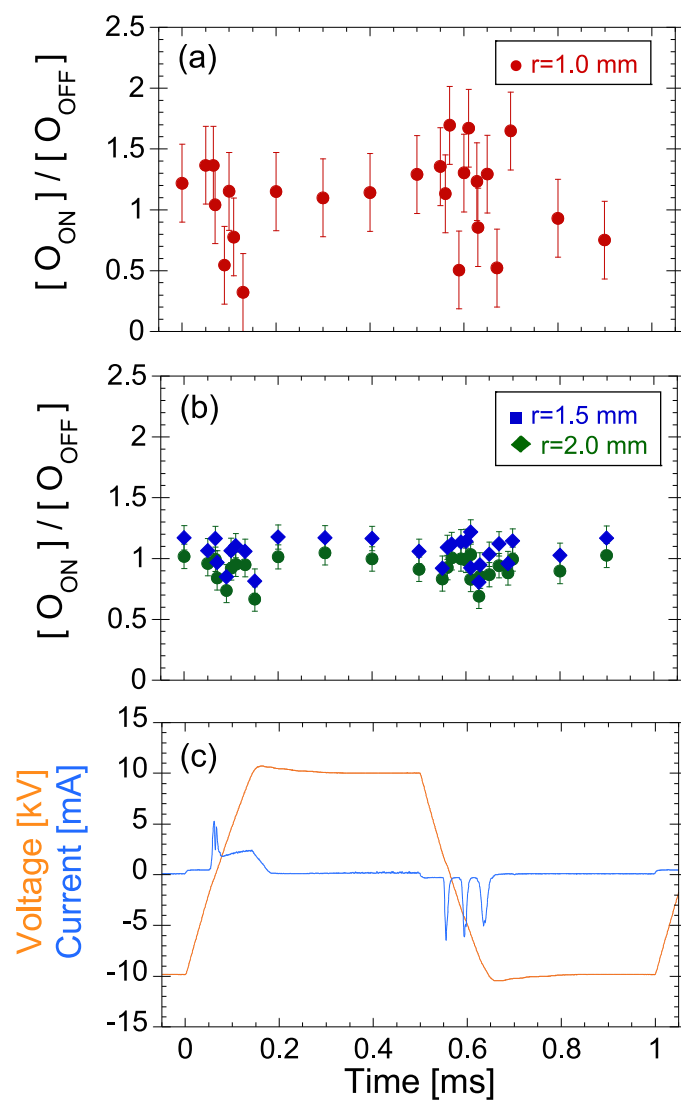


図 7.3: 半径方向位置が (a) $r = 1$ mm, および (b) $r = 1.5$ mm および $r = 2.0$ mm における酸素原子密度比の時間変化, および, (c) 放電の電圧電流波形。

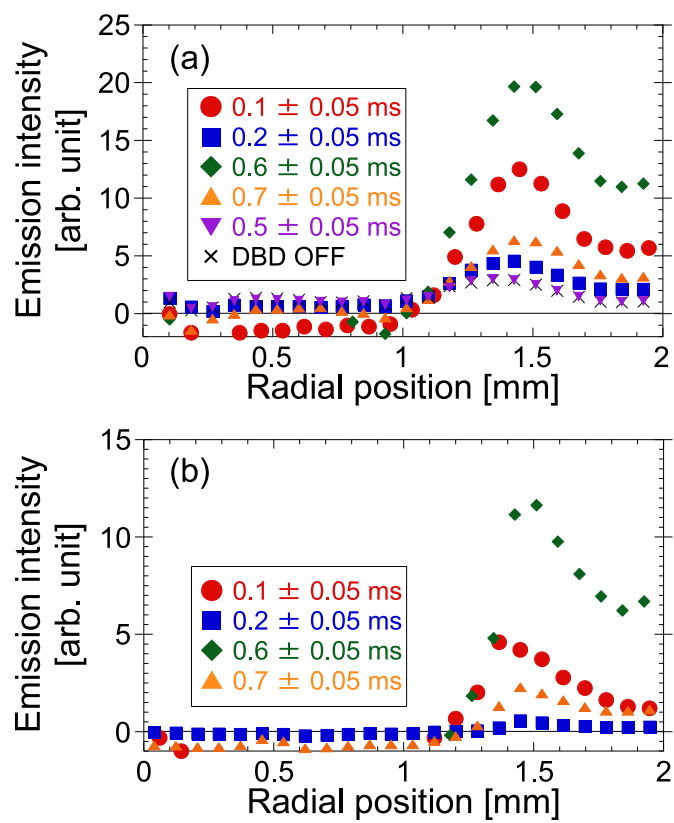


図 7.4: 様々な時刻での (a) OH の発光強度の半径方向分布, および (b) Ar の発光強度の半径方向分布。

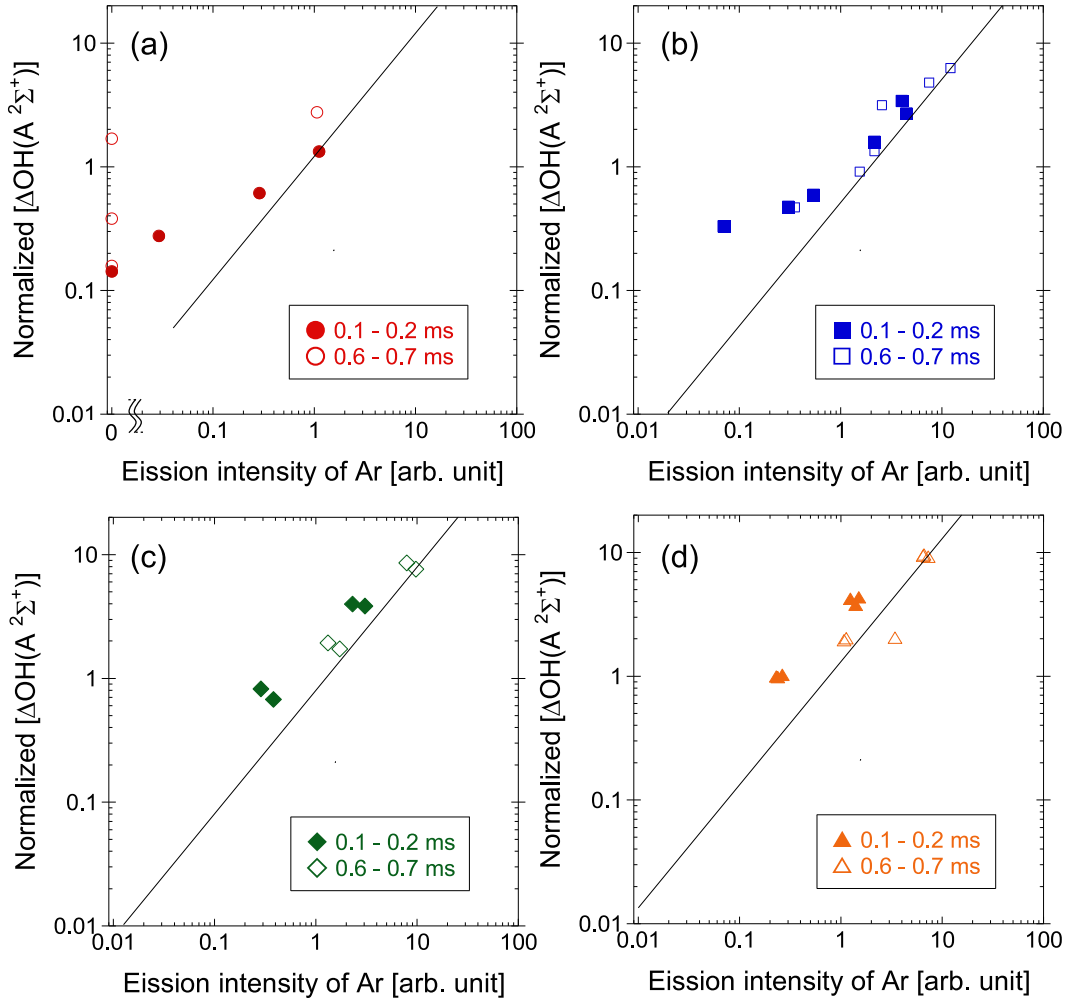


図 7.5: Ar 発光強度と OH($A^2\Sigma^+$) 発光強度の増加分の関係。それぞれの半径方向位置は (a) $r = 1.0 - 1.2$ mm, (b) $r = 1.2 - 1.5$ mm, (c) $r = 1.5 - 1.7$ mm および (d) $r = 1.7 - 2.0$ mm。

7.3.4 OH($A^2\Sigma^+$) 回転温度の空間分布

図 7.6(a) に、LIFBASE¹¹¹を用いて 2000 - 3000 K の回転温度の範囲で計算された発光スペクトルを示す。図に示すスペクトルは、バンドヘッドの発光強度を 100 として規格化してあり、実験に用いた分光器の分解能で決まるスペクトル広がりを重ねて図示したものである。図 7.6(b) は、バンドヘッド波長 (308.9 nm) における発光強度に対する比の回転温度依存性が比較的大きな 3 つのピーク (306.3, 306.8 および 310.6nm) の発光強度について、その回転温度依存性を示した。これらの 3 つの波長における発光強度の空間分布を取得し、アーベル変換を経て半径方向分布に変換した後、バンドヘッドの発光強度に対する発光強度比の半径方向分布を求めることで、回転温度の半径方向分布を推定した。

図 7.7 に、半径方向の位置が (a) $r = 1.0 - 1.2$ mm, (b) $r = 1.2 - 1.5$ mm, (c) $r = 1.5 - 1.7$ mm および (d) $r = 1.7 - 2.0$ mm における OH($A^2\Sigma^+$) の回転温度の時間変化を示す。図中の水平方向の直線は誘電体バリア放電の重畳が無い場合の回転温度を示している。比較的大きな電流が流れる時刻に対応する 0.1 および 0.6 ms において、いずれの位置でも回転温度が低下する様子を観測し、他の時刻においては、いくつかの例外を除いて誘電体バリア放電の重畳が無い場合の回転温度とばらつきの範囲内で一致した。回転温度の低下の程度は、半径方向位置 $r \leq 1.5$ mm(図 7.7(a) および (b)) においては、電圧の立ち上がり時刻 (0.1 ms) および立ち下がり時刻 (0.6 ms) で同程度であり、半径方向位置 $r \geq 1.5$ mm(図 7.7(c) および (d)) においては、電圧の立ち上がり時刻 (0.1 ms) での回転温度の低下が立ち下がり時刻 (0.6 ms) での低下より顕著であった。

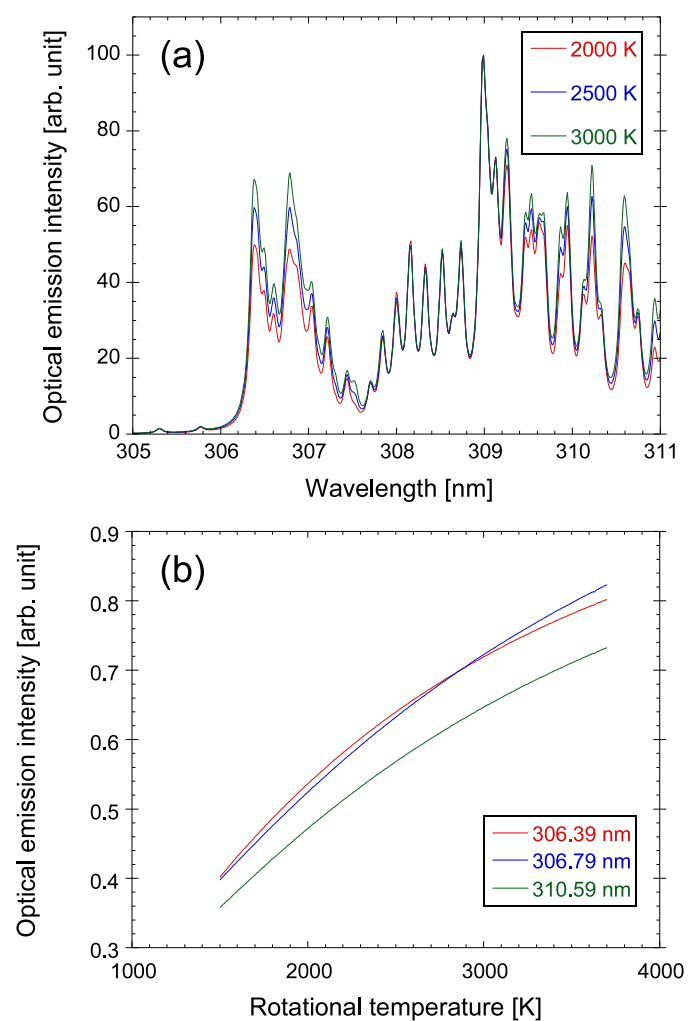


図 7.6: (a) 様々な回転温度で計算された OH(A²Σ⁺(v'=0) - X²Π(v''=0) 遷移) スペクトル, および, (b) バンドヘッド (308.9 nm) の発光強度に対する 306.3, 306.8 および 310.6nm に位置するピークの発光強度比の回転温度依存性。

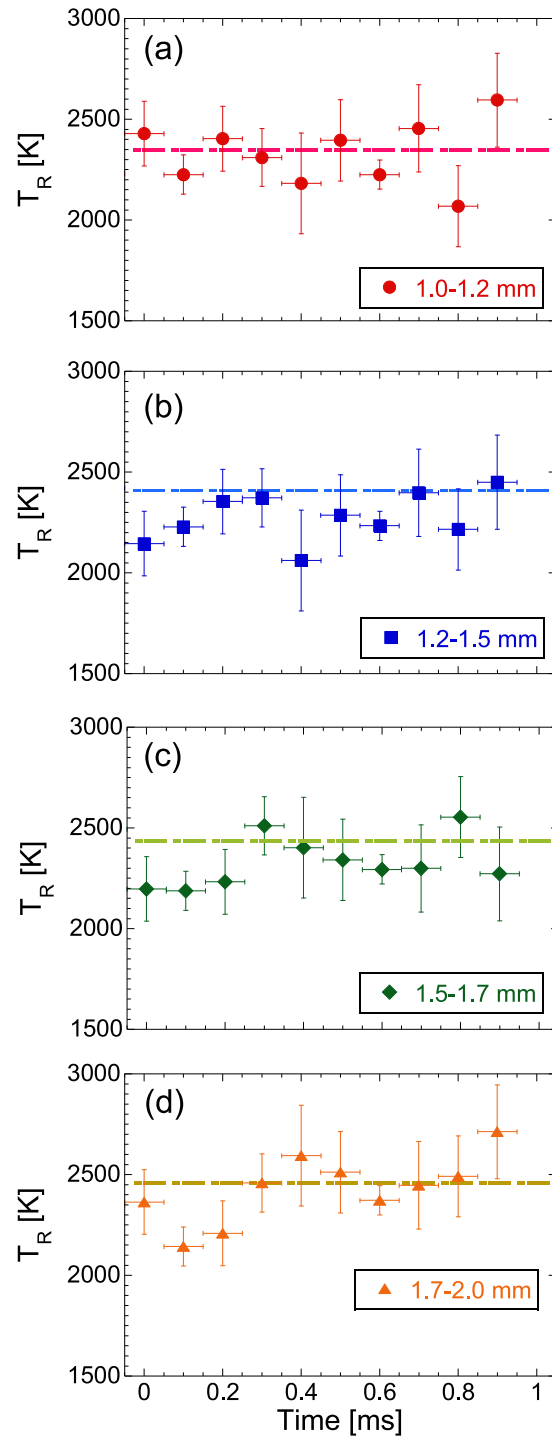


図 7.7: 半径方向位置が (a) $r = 1.0 - 1.3$, (b) $r = 1.5 - 1.8$ および (c) $r = 1.0 - 1.8$ mm における $\text{OH}(\text{A}^2\Sigma^+)$ の回転温度の時間変化。

7.4 考察

図 7.1 に示した酸素原子密度の半径方向分布において、酸素原子密度は、未燃ガス領域 ($r \leq 0.6\text{mm}$) ではゼロであり、急激に立ち上がる領域を経て、反応帯の外側で緩やかに減少した。誘電体バリア放電の重畳により反応帯外側の酸素原子密度が低下したことは、図 4.4 の OH 密度の半径方向分布の結果と同様に、燃焼速度の増加により、火炎半径が収縮したことと対応する結果であると考えられる。

図 7.2 に示すように、誘電体バリア放電の重畳が有無の場合における酸素原子密度の比がほとんどの場所および時刻およそ 1 となったことは、火炎中の酸素原子密度は燃焼化学反応でほぼ決まっており、誘電体バリア放電の影響をほとんど受けないということを示している。Ando 等は、化学反応解析によって、燃焼過程の OH の生成速度および消費速度を調べた¹¹⁸。その結果、燃焼反応中では非常に速い速度で OH の生成反応と消費反応が起こっており、その反応速度はよく一致するという結果を得ている。このことから、Ando 等は、燃焼反応中に少量の活性種が供給されても、熱平衡化学反応での燃焼反応で供給される化学種の生成・消滅レートがそれに上回るため、放電の影響は見られないのではないかと主張した。この主張は、本実験で得られた、火炎の反応帯付近では放電の影響によるラジカル密度の変化があまりみられないという結果と一致する。

図 7.8 に、化学反応解析ソフトである CHEMIKIN を用いて、予混合ガスにインパルス的に熱エネルギーを与え、ガス温度を 1400 K に上げた後の化学種密度の時間変化について、0 次元空間解析を行った結果を示す。図 7.8(a) および (b) におけるそれぞれ 3.9 ms および 3.2 ms での爆発的な化学種密度の増加は、着火を表している。図 7.8 によると、着火後の OH 密度、および、酸素原子密度は共に 10^{17}cm^{-3} 程度であることがわかる。第 4 章において、キャビティリングダウン吸収分光法を用いて測定した OH ラジカル絶対密度は、 $9.7 \times 10^{16} \text{cm}^{-3}$ 程度であり、反応解析により得られた化学種密度がおおよそ妥当であることが示唆されたことから、測定で得られた酸素原子密度の最大値も 10^{17}cm^{-3} 程度であると推測される。図 7.8(a) および (c) は、放電の重畳がないときの燃焼反応に対応する条件であり、本研究で用いたガス混合率の CH_4 、 O_2 および Ar に時刻ゼロで熱エネルギーを与えた際の化学種密度の時間変化を表している。図 7.8(b) および (d) は、放電の重畳があるときの燃焼反応に対応する条件として、熱エネルギーを与えられた時刻で O_2 の 1/1000 ($10^{14} - 10^{15} \text{cm}^{-3}$ 程度) が酸素原子に解離していた際の化学種密度の時間変化を表している。解析結果は、着火前に放電で生成可能な程度の少量の酸素原子が存在する場合、熱エ

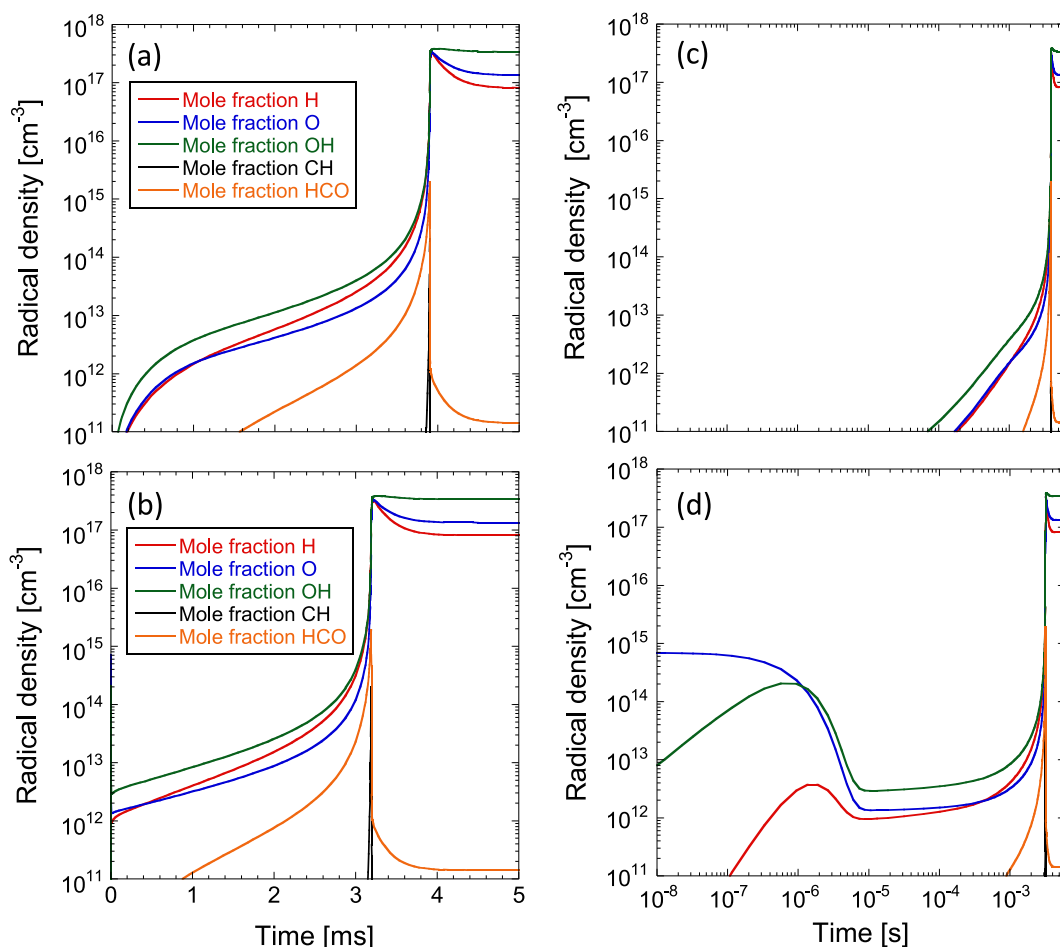


図 7.8: CHEMIKIN で計算された化学種密度の時間変化。(a) 酸素原子添加無し (線形時間軸), (b) 酸素原子添加有り (線形時間軸), (c) 酸素原子添加無し (対数時間軸), (d) 酸素原子添加無し (対数時間軸)

エネルギーを与えてから着火をするまでの時間が短縮することを表しており、これはトータルでの燃焼反応速度が増加したことに対応する結果である。また、図 7.8(c) および (d) に示すように、時刻ゼロで存在した酸素原子は $10\ \mu\text{s}$ 程度の時間ですぐさま消費され、2 - 3 桁程度密度が低下する様子が見られた。

$\text{OH}(\text{A}^2\Sigma^+ - \text{X}^2\Pi)$ の発光が元来の燃焼化学反応による $\text{OH}(\text{A}^2\Sigma^+)$ の生成、電子衝突励起による $\text{OH}(\text{A}^2\Sigma^+)$ の生成、および、高エネルギー電子の影響により新たに生じる化学反応による $\text{OH}(\text{A}^2\Sigma^+)$ の生成の三つの過程により起こるとし、それぞれの密度を、 $[\text{OH}(\text{A}^2\Sigma^+)_{\text{combust}}]$ 、 $[\text{OH}(\text{A}^2\Sigma^+)_{\text{e-ex}}]$ 、および、 $[\text{OH}(\text{A}^2\Sigma^+)_{\text{chem}}]$ と表すとする、トータルの $\text{OH}(\text{A}^2\Sigma^+)$ の密度は以下の式で表される。

$$[\text{OH}(\text{A}^2\Sigma^+)_{\text{all}}] = [\text{OH}(\text{A}^2\Sigma^+)_{\text{combust}}] + [\text{OH}(\text{A}^2\Sigma^+)_{\text{e-ex}}] + [\text{OH}(\text{A}^2\Sigma^+)_{\text{chem}}] \quad (7.1)$$

このうち、電子衝突励起により生成される $\text{OH}(\text{A}^2\Sigma^+)$ の密度を表す右辺第二項は、

$$[\text{OH}(\text{A}^2\Sigma^+)_{\text{e-ex}}] = k(T_e)[\text{OH}(\text{X}^2\Pi)]n_e\tau_{\text{spont}} \quad (7.2)$$

のように表される。ただし、 τ_{spont} は $\text{OH}(\text{A}^2\Sigma^+)$ の放射寿命である。右辺の $k(T_e)n_e$ は電子衝突励起に関与することができる電子の数を表すことから、Ar の発光強度におよそ比例する量であると考えられる。図 7.5 の縦軸は、式 (7.1) における右辺第二項および第三項の和を表しており、このうちの電子衝突励起成分は Ar 発光強度に比例すると考えられる。図 4.1 に示したとおり、電流の経路は主として反応帯となり、その領域に対応する半径方向位置は $r = 1.2 - 1.7 \text{ mm}$ である。図 7.5(b) に示すように、Ar 発光強度が大きな場合、この領域では比例関係に近い OH 発光強度の依存性があるということは、電子衝突励起による $\text{OH}(\text{A}^2\Sigma^+)$ の生成が主要であることを示している。また、半径方向位置 $r = 1.0 - 1.2 \text{ mm}$ は、放電に重畳が無い場合の酸素原子密度に対する放電の重畳が有る場合の酸素原子密度の比が変動する領域である予熱帯に一致する。この領域において、Ar の発光強度に対して小さな依存性で OH の発光強度が増加したことは、放電から供給された高エネルギー電子によって生じた化学反応による $\text{OH}(\text{A}^2\Sigma^+)$ の生成が大きいことを示している。また、Ar 発光強度は観測されないが OH 発光強度の増加が観測される領域は、周辺に供給された高エネルギー電子が生成した化学種の化学反応により高エネルギー電子が存在しない領域においても $\text{OH}(\text{A}^2\Sigma^+)$ の生成が増加したことを示していると考えられる。OH 発光強度の増加分の Ar 発光強度に対する依存性があらゆる半径方向位置で比例関係よりも小さいということは、OH 発光強度の増加分の要因として、化学反応による生成が無視できないということを示している。さらに、放電電圧の立ち下がり時刻での OH 発光強度の増加に比べて、立ち上がり時刻でのその方が化学反応での生成が大きいということは図 6.2 および図 6.3 から示唆された化学反応による $\text{OH}(\text{A}^2\Sigma^+)$ の生成は、電圧の立ち上がりにおいて顕著であるという結果と一致した。

図 7.7 に示すとおり放電電流の流れる時刻において、すべての径方向位置で、 $\text{OH}(\text{A}^2\Sigma^+)$ の回転温度は誘電体バリア放電を重畳しないときの火炎のそれよりも低くなる様子が見られた。高エネルギー電子の供給される時刻で増加した回転温度の異なる $\text{OH}(\text{A}^2\Sigma^+)$ は、回転エネルギー移行により数 ns 程度の時間で緩和ことが知られており、新たに $\text{OH}(\text{A}^2\Sigma^+)$ が無視できない量生成され、それらが燃焼化学反応で生成される $\text{OH}(\text{A}^2\Sigma^+)$ よりも低い回転温度をもっている場合、緩和後の回転温度が低下することになる。回転温度の低い $\text{OH}(\text{A}^2\Sigma^+)$ の生成反応としては、前述の反応経路 $\text{CHO} + \text{O} \rightarrow \text{OH}(\text{A}^2\Sigma^+) + \text{CO}$ の他に、電子衝突励起 $\text{OH}(\text{X}^2\Pi) + \text{e} \rightarrow \text{OH}(\text{A}^2\Sigma^+) + \text{e}$ が考え

られる。また、電子衝突励起では化学種の原子核の運動状態は変化しないため、生成された $\text{OH}(\text{A}^2\Sigma^+)$ は基底状態 $\text{OH}(\text{X}^2\Pi)$ と等しい回転エネルギー状態を持っていると考えられるが、図 6.6 に示したとおり、基底状態 $\text{OH}(\text{X}^2\Pi)$ の回転温度は 1100 – 1600 K の範囲であり、燃焼化学反応で生成される $\text{OH}(\text{A}^2\Sigma^+)$ の回転温度は 2500 K 程度であるため、電子衝突励起で生成された $\text{OH}(\text{A}^2\Sigma^+)$ もまた低い回転温度を有する。

図 7.5(a) の結果から、半径方向位置が $r = 1.0 - 1.2 \text{ mm}$ においては、OH 発光強度は Ar の発光強度に対する依存性が弱く、 $\text{OH}(\text{A}^2\Sigma^+)$ の生成は化学反応が電子衝突励起よりも主要であると示唆され、図 7.7(a) に示したとおり、大きな電流の流れる時刻 (0.1 ms および 0.6 ms) において回転温度の低下が観測された。また、図 7.5(b) - (d) においては、放電電圧の立ち下がり時刻に比べて立ち上がり時刻において Ar 発光強度に対する依存性が弱く、 $\text{OH}(\text{A}^2\Sigma^+)$ が化学反応で多く生成されていることがわかった。しかしながら、この領域では図 7.3(b) に示すように酸素原子の生成は燃焼化学反応が主体であり、放電の影響はほぼないという結果が得られており、 $\text{CHO} + \text{O} \rightarrow \text{OH}(\text{A}^2\Sigma^+) + \text{CO}$ 以外にも回転温度の低い $\text{OH}(\text{A}^2\Sigma^+)$ の生成反応がある可能性が考えられる。以上のことから、無視できない量の回転温度の低い $\text{OH}(\text{A}^2\Sigma^+)$ が化学反応で生成されると考えられ、 $r = 1.0 - 1.2 \text{ mm}$ においては $\text{CHO} + \text{O} \rightarrow \text{OH}(\text{A}^2\Sigma^+) + \text{CO}$ の化学反応による生成が示唆された。

図 7.3 に、半径方向位置が $r = 1 \text{ mm}$ 付近において放電の重畳が無い場合の酸素原子密度に対する放電の重畳が有る場合の酸素原子密度の比が振動する様子を示した。その位置は、図 3.3 に示すガス温度の半径方向分布との比較から、ラジカル密度は低い、1000 K 程度のガス温度を有する予熱帯¹¹⁹ と呼ばれる領域に対応すると考えられる。この領域での酸素原子密度は、密度の半径方向分布のピーク値の 1/20 程度であり、パルス状の密度振動の振幅は、密度比にして高々 2 倍程度であったため、 $10^{14} - 10^{15} \text{ cm}^{-3}$ 程度の酸素原子密度の振動が起こっていると考えられる。これは、密度分布のピークよりも一桁半程度低く、非常に小さな密度の振動であるが、図 7.8(b) に示す解析結果では、未燃ガス中に $10^{14} - 10^{15} \text{ cm}^{-3}$ の酸素原子が存在する場合には、トータルの燃焼反応速度が増加し、着火遅れ時間が減少することが示唆されており、反応帯よりも未燃側に位置する予熱帯への $10^{14} - 10^{15} \text{ cm}^{-3}$ 程度の酸素原子の供給が燃焼化学反応に変化をもたらすきっかけとなる可能性は十分に有ると考えられる。また、実験で観測された予熱帯での酸素原子密度は、電流パルスの時刻での増加が見られた後、数十 μs 程度の時間を経て減少する様子が見られ、解析結果と実験結果の間に矛盾はなかった。以上をまとめると、予熱帯での酸素原子の生成が起点となって燃焼反応の活性化が生じた可能性が示唆された。

7.5 まとめ

二光子吸収レーザー誘起蛍光法を用いた酸素原子密度の測定および空間分解した発光分光法を行うことにより、誘電体バリア放電の放電周期で時分解された酸素原子密度分布、Ar 発光強度の空間分布、 $\text{OH}(\text{A}^2\Sigma^+(\nu'=0) - \text{X}^2\Pi(\nu''=0))$ 遷移) の発光強度の空間分布、および、 $\text{OH}(\text{A}^2\Sigma^+)$ の回転温度の空間分布を測定した。

$\text{OH}(\text{A}^2\Sigma^+(\nu'=0) - \text{X}^2\Pi(\nu''=0))$ の発光強度と Ar の発光強度の依存性を調べることにより、電流が流れる時間の OH 発光強度の増加の要因となる反応は、半径方向位置および時刻によって異なることが示され、予熱帯に対応する領域、および、電圧の立ち上がり時刻における反応帯よりも外側の領域では電子衝突励起ではなく、化学反応による $\text{OH}(\text{A}^2\Sigma^+)$ の生成が比較的多いことがわかった。

$\text{OH}(\text{A}^2\Sigma^+)$ の回転温度は、電流が流れる時間で予熱帯、反応帯共に低下する傾向が見られた。予熱帯においては、化学反応による $\text{OH}(\text{A}^2\Sigma^+)$ の生成が無視できない量あること、および、放電の重畳による高エネルギー電子の供給に起因する酸素原子密度の変動が見られることから、 $\text{CHO} + \text{O} \rightarrow \text{OH}(\text{A}^2\Sigma^+) + \text{CO}$ の反応による回転温度の低い $\text{OH}(\text{A}^2\Sigma^+)$ の生成が生じると考えられた。また、 $\text{CHO} + \text{O} \rightarrow \text{OH}(\text{A}^2\Sigma^+) + \text{CO}$ 以外の化学反応による回転温度の低い $\text{OH}(\text{A}^2\Sigma^+)$ の生成があることが推測された。

酸素原子密度の半径方向分布測定の結果、反応帯より外側の領域における酸素原子は、燃焼化学反応で生成・消費がほぼ決まっており、放電の重畳があるときの反応帯での酸素原子密度は放電の無いときの酸素原子密度とほぼ等しく、反応帯の外側では放電の重畳により酸素原子密度が減少した。誘電体バリア放電の重畳によって高エネルギー電子が供給された時のみに余熱帯において放電の重畳が無い場合の酸素原子密度に対する放電の重畳が有る場合の酸素原子密度の比がパルス的に増加もしくは減少する様子が観測されたが、変動する酸素原子密度は燃焼反応で作られる酸素原子密度の 1/20 程度と少量であり、絶対密度で $10^{14} - 10^{15} \text{ cm}^{-3}$ 程度と見積もられた。酸素原子密度変化は、電流の流れる時刻の付近で短い時間 (数十 μs 程度) で消費される様子が観測された。また、化学反応解析の結果、燃焼反応状態に無い予混合ガスに酸素原子を供給すると、非常に速い反応で酸素原子が消費された後、着火遅れ時間が短縮することがわかり、実験で観測した予熱帯での酸素原子生成が起点となって燃焼反応の活性化が生じた可能性が示唆された。

第8章 結言

8.1 本研究で得られた成果

本研究では、予混合バーナー火炎に高エネルギー電子を供給した場合の効果について、巨視的および微視的立場から検討を行った。多くの研究では、プラズマの重畳による燃焼反応の変化について、原因と結果を区別することなく報告しているが、本研究では、放電の重畳による燃焼反応の原因に焦点をあてた研究を行った。

第3章では、放電の周期に対して長い時間で時間積分を行った測定観測によって、燃焼ガス温度を変化させることなく、火炎に供給する高エネルギー電子の量 (Ar の発光強度) を制御することで、燃焼速度を制御できることを示した。

第4章では、間欠的な高エネルギー電子の供給に対する火炎の形状 (燃焼速度) の時間変化について調べた。このことから、燃焼速度の変化は高エネルギー電子の供給に起因して起こること、および、短時間の高エネルギー電子の供給に起因する燃焼速度変化の持続時間は、電子の供給時間に比べて非常に長いということがわかった。また、燃焼速度の変化には揺り返し現象が存在し、放電の重畳により燃焼速度が時間・空間的に増加もしくは減少をする様子が観測された。

第5章では、キャビティリングダウン吸収分光法を用いて OH の絶対密度の測定を行った。OH の線密度は、放電の重畳によって低下する様子が観測されたが、高エネルギー電子がパルスのように供給される時刻において OH 密度はパルスのように変化しないことがわかり、燃焼化学反応で生成される OH は放電によって供給される高エネルギー電子の衝突で生成される OH に比べて多いということが示唆された。放電の重畳による OH の線密度の低下の原因は、OH 密度の空間分布が収縮することによる吸収長の減少に起因すると考えられたが、定量的には十分説明できなかった。また、求めた OH の絶対密度は、化学反応解析ソフト CHEMIKIN を用いて、同じガス混合割合において計算された OH 密度と一致する 10^{17} cm^{-3} 程度のオーダーであり、文献から調べた放電により生成可能である OH の量に比べて数桁多いということがわかった。

第6章では、OH($X^2\Pi$) の密度、OH および Ar の発光強度、OH($A^2\Sigma^+$) および OH($X^2\Pi$)

の回転温度の時間変化を調べた。放電を重畳した際に、高エネルギー電子が供給される時刻において観測される OH の発光強度の増加は電子衝突励起のみでは説明できず、 $\text{OH}(\text{A}^2\Sigma^+)$ を生成する化学反応のレートが増加することが示唆された。高エネルギー電子が供給される時刻に生成される $\text{OH}(\text{A}^2\Sigma^+)$ は低い回転温度を有していることから、 $\text{CHO} + \text{O} \rightarrow \text{OH}(\text{A}^2\Sigma^+) + \text{CO}$ の反応が $\text{OH}(\text{A}^2\Sigma^+)$ を生成する反応であると文献に基づき議論した。

第 6 章での検討により、回転温度の低い $\text{OH}(\text{A}^2\Sigma^+)$ は酸素原子によって生成される可能性示されたため、第 7 章では、二光子吸収レーザー誘起蛍光法を用いて酸素原子密度の半径方向分布測定を行った。その結果を、Ar の発光強度の空間分布、および、 $\text{OH}(\text{A}^2\Sigma^+)$ の密度および回転温度の空間分布と比較し、高エネルギー電子の供給に起因する燃焼化学反応変化のメカニズムについて議論した。高エネルギー電子が供給された時間帯に、火炎の予熱帯において酸素原子密度が変化する様子を実験的に見出した。また、化学反応解析の結果、燃焼反応状態に無い予混合ガスに酸素原子を供給すると、非常に速い反応で酸素原子が消費された後、着火遅れ時間が短縮することがわかり、実験で観測した予熱帯での酸素原子生成が起点となって燃焼反応の活性化が生じた可能性が示唆された。

8.2 今後の課題および展望

本研究では、放電から供給される高エネルギー電子が燃焼化学反応系に対して振舞う役割に着目して重要である化学種を特定した。しかしながら、高エネルギー電子を含む燃焼化学反応を理解するためには、高エネルギー電子の効果を包含する化学反応モデルを構築することが必要である。本研究で得られた、未燃ガス領域もしくは予熱帯への酸素原子の供給を起点とした燃焼化学反応の応答現象のモデル構築を実験、解析の双方から行うことは今後の展望の一つである。

また、高エネルギー電子が供給する活性種を効率的に未燃ガスもしくは予熱帯に供給する方法として、プラズマにより生成した活性種を含有したガスに熱エネルギーを与え、その着火特性を調べる研究が挙げられる。この方法では、プラズマ中の高エネルギー電子の効果を熱エネルギーを与える瞬間の活性種密度として扱うことができ、高エネルギー電子により供給された活性種の組成を原因、燃焼特性を結果としてプラズマと燃焼の相互作用に関する知見を得ることが期待できると考える。

付 録 A CRDS を用いた誘電体バリア 放電支援予混合火炎中の OH($X^2\Pi$) 密度計測におけるミ ラー径の影響

第 5 章で述べたキャビティリングダウン吸収分光法を用いた OH 密度計測において、共振器内に火炎を設置すると、レーザー波長が吸収波長で無い場合でもリングダウン周波数が増加するという実験結果が得られた。ここでは、共振器のミラーの有効径を変化させた場合にリングダウン周波数がどのように変化するかについて述べ、そのメカニズムを検討する。

A.1 ミラー径を変化させたときのリングダウン周波数の変化

図 A.1 に、直径が 30 mm、焦点距離が 500 mm の高反射率凹面鏡で構成された光共振器の各ミラーの内側に絞りを設置し、実効的なミラー径を 6 mm、8 mm および 27 mm にしたときのリングダウン周波数を測定した結果を示す。図 A.1 からわかるように、共振器内が空気の場合 (空の共振器) は、リングダウン周波数はミラー径に依らず同一であった ($\approx 3 \times 10^4 \text{ s}^{-1}$)。火炎が設置された場合、ミラー径が 8 mm および 27 mm の時、リングダウン周波数は空の共振器の場合に比べてわずかに増加し、 $\approx 8 \times 10^4 \text{ s}^{-1}$ 程度となった。ミラー径が 6 mm のときは、さらにリングダウン周波数は上昇し、 $1.9 \times 10^5 \text{ s}^{-1}$ 程度となった。また、レーザー波長を OH の吸収波長に設定したところ、いずれのミラー径でもリングダウン周波数が増加した。レーザー波長が OH の吸収波長であるときのリングダウン周波数から、レーザー波長が非吸収波長であるときのリングダウン周波数を引くことにより吸収を求めると、いずれのミラー径でも $\alpha I \sim 3 \times 10^{-4}$ が得られた。

図 A.2 は、共振器内に火炎を設置し、レーザー波長が非吸収波長である場合のリ

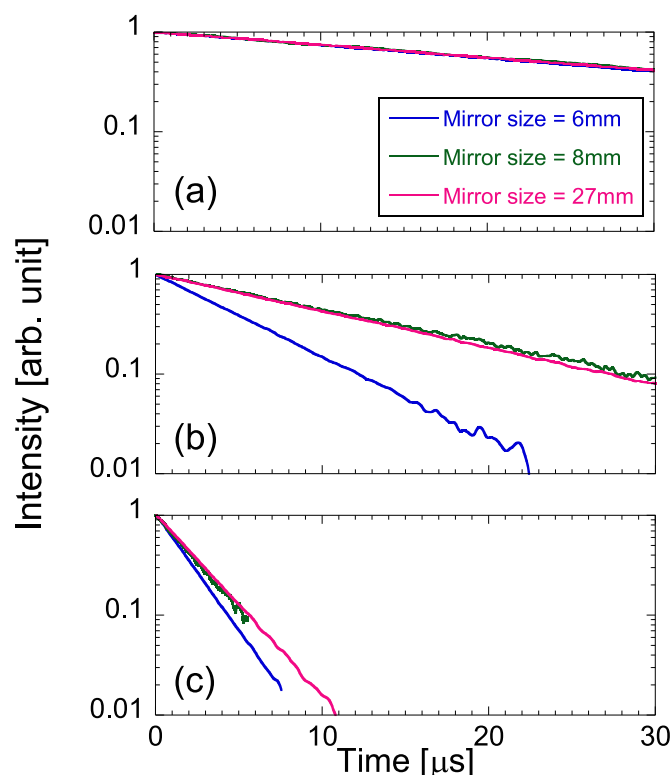


図 A.1: 様々な条件でのリングダウン信号。(a) 空の共振器内部, (b) 共振器内部に予混合火炎を設置し, レーザー波長を非吸収波長に設定した場合, (c) 共振器内部に予混合火炎を設置し, レーザー波長を OH の吸収波長に設定した場合。

リングダウン周波数のミラー径に対する変化を示したものである。図の縦軸は、共振器内に火炎を設置しレーザー波長が非吸収波長の時に得られたリングダウン周波数から空の共振器のリングダウン周波数を差し引いた値である。ミラー径が大きくなるに従いリングダウン周波数の増加は小さくなり、ミラー径 8 mm 以上では火炎の存在によるリングダウン周波数の増加は一定となることがわかった。

図 A.3(a) に、マッハツェンダー干渉計で測定した本研究で用いたバーナー火炎の屈折率分布画像、図 A.3(b) に、バーナー火炎のシャドウグラフ画像、図 A.3(c) に、ノズルからの高さが 3 mm における、屈折率の半径方向分布およびシャドウグラフで得られた透過パワー密度の半径方向分布を示す。透過パワー密度は、背景光レベルを 1 として規格化した。結果から、屈折率は半径方向位置 0.5 - 1.5 mm で急激に小さくなり、4 mm 程度まで維持された後、4.0 - 6.0 mm 程度で元に戻るということがわかった。これは、図 3.3 に示した温度の半径方向分布とよく似た形状であった。透過パワー密度は、屈折率の勾配が大きい領域で背景光のパワー密度に比べて低くなる領域および高くなる領域を観測した。

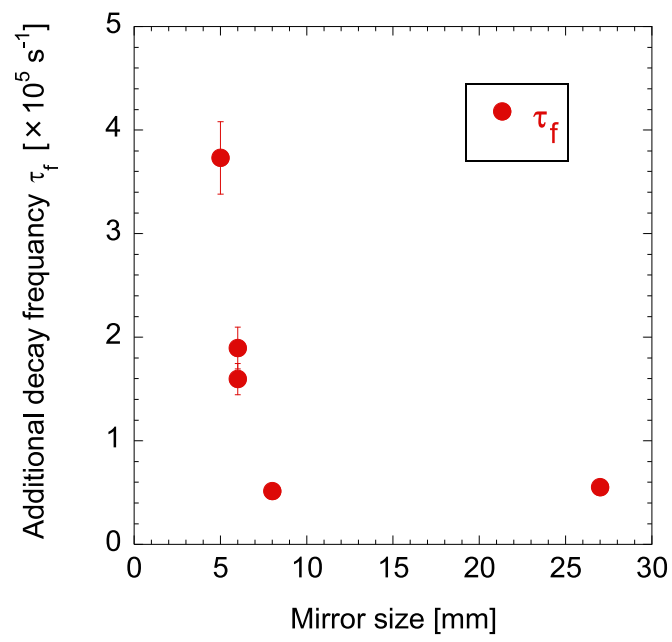


図 A.2: レーザー波長が非吸収波長の場合に火炎の設置によって生じるリングダウン周波数の増加量とミラーの直径との関係。

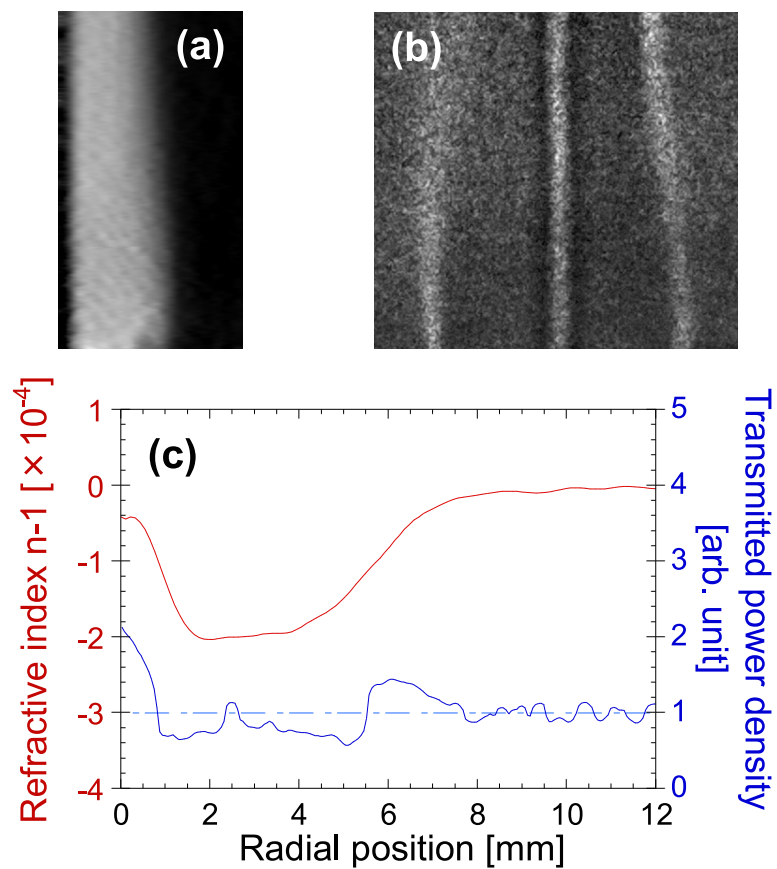


図 A.3: (a) 火炎の屈折率分布, (b) 火炎のシャドウグラフ画像, および, (c) ノズルからの高さが 3 mm における屈折率の半径方向分布および透過パワー密度の半径方向分布。

A.2 考察

リングダウン周波数の増加は共振器内での光子の損失の増加を表している。図 A.2 に示した実験結果から、ミラー径に依存して起こる光子損失およびミラー径に依存しない光子損失の二つが存在することがわかった。また、ミラー径に依存する光子損失は、ミラー径 8 mm 以上において無視できることがわかった。図 A.4 に、共振器に線ビームを入射した場合に、共振器内部および共振器出口から検出器表面へ光路が辿る経路を光路追跡した結果を示す。この解析では、焦点距離 250 mm の二枚の凹面ミラーで構成された、共振器長が 260 mm の共振器に、共振器の光軸と平行であり、光軸からの距離が 1 mm の線ビームを入射した。共振器内に設置した火炎は、屈折率が 0.998 の円筒形の媒質で近似し、火炎による屈折率の境界上での屈折のみを考慮した。図 A.4(a) は空の共振器の光路追跡結果であり、図 A.4(b), (c) および (d) はそれぞれ共振器中央に火炎を設置し、火炎の直径を 2 mm, 8 mm および 10 mm とした場合の光路追跡結果を示している。共振器内に火炎を設置することにより、ミラーの反射面において光路が広がる様子が見られた。この広がり、空の共振器では、直径で 2.65 mm であったが、火炎を設置した場合には、火炎の直径が 2 mm, 8 mm および 10 mm のとき、ミラーの反射面における広がり直径はそれぞれ 3.07 mm, 2.85 mm および 2.81 mm であり、割合にして火炎を設置しない場合に比べてそれぞれ 15%, 7.5% および 6% 程度広がることがわかった。共振器に入射したレーザービームの径は、半値全幅で 1.5 mm 程度であることから、火炎を設置した場合でも共振器内でのレーザー光は、直径 5 mm のミラーに収まると考えられ、火炎を設置することで生じる屈折による光路の広がりでは、共振器内の光子損失の増加は説明できなかった。

図 A.3 から、屈折率勾配の大きな領域において透過光パワーの分布が変化することがみられた。これは屈折率の勾配によって屈折および反射した光の影響である。このうち、反射した光はミラーに戻ってきた場合でも移動距離が共振器長とは異なるため、共振条件を満たさずミラー径に依存しない光子損失になると考えられる。また、屈折による光路の変化も、光路の変化が空間に一様でない場合は共振条件を満たさないビームが生じると考えられ、屈折率分布の形状が共振器内でのビームの径に比べて十分大きくない場合には光子損失の原因になる可能性がある。しかしながら、定量的な解析を行うことはできなかった。

以上から、屈折率の勾配が大きいプラズマや屈折率分布の形状が共振器内でのビーム径に比べて十分大きくないプラズマにキャビティリングダウン吸収分光法を適用

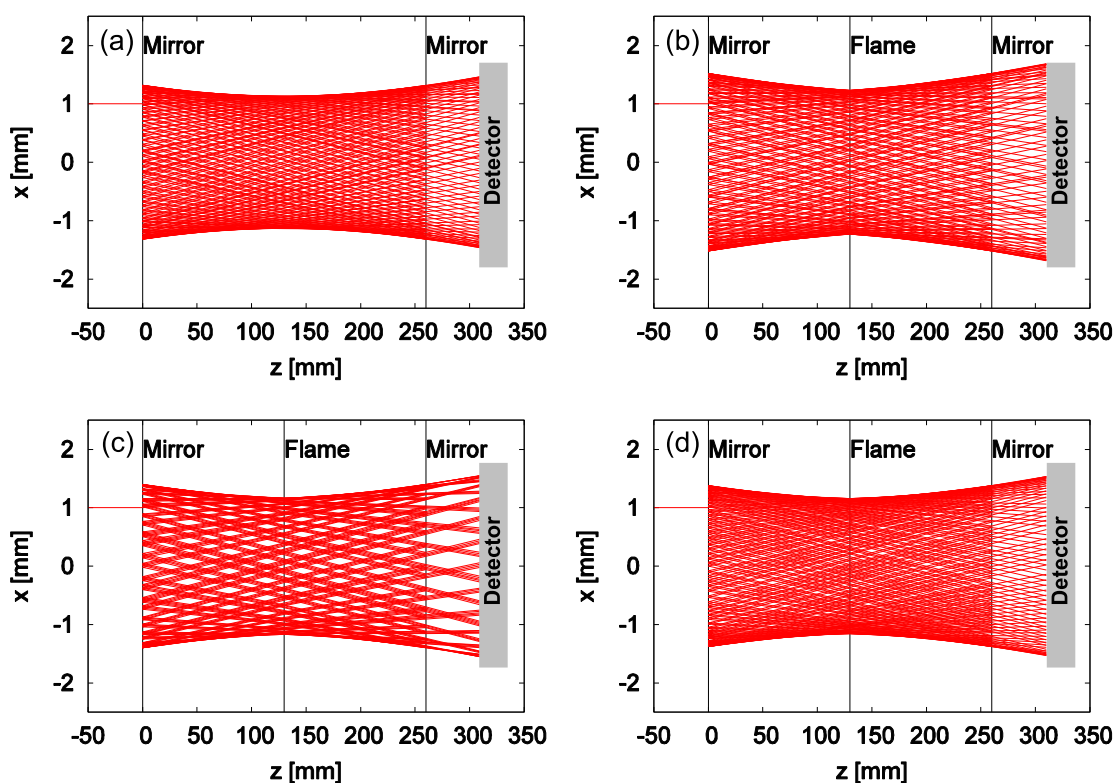


図 A.4: 共振器内の光路追跡解析 (往復回数 100 回)。(a) は空の共振器であり，(b)-(d) は共振器中央に火炎を設置した場合。火炎の半径をそれぞれ (b) 2 mm，(c) 8 mm および (d) 10 mm とした。

する場合には，実験装置のミラー径の設定や，吸収体がない場合のリングダウン周波数の測定に注意が必要であるということがわかった。

A.3 まとめ

キャビティリングダウン吸収分光法を用いて火炎中の OH 密度を測定する際，共振器の実効的なミラー径を変化に依存するリングダウン周波数 (= 光子損失) の増加，および，ミラー径に依存しない光子損失の増加が観測された。リングダウン周波数の増加の要因として，火炎の設置で生じる屈折率分布による光路の屈折を，光路追跡法を用いて検討した。光路追跡の結果から，実験の条件でのミラー径に依存する光子損失の原因を特定するにはいたらなかったが，屈折率分布が存在することで共振器のミラー表面でのビーム径が広がることがわかり，その広がり火炎の径が小さいほど顕著であった。また，ミラー径に依存しない光子損失の原因として，屈折率勾配の大きな領域での光の屈折および反射により，共振条件を満たさない光子が

増加することが考えられたが，定量的な解析をするにはいたらなかった。以上の結果は，屈折率の勾配が大きいプラズマや屈折率分布の形状が共振器内でのビーム径に比べて十分大きくないプラズマにキャビティリングダウン吸収分光法を適用する場合には，実験装置のミラー径の設定や，吸収体がない場合のリングダウン周波数の測定に注意が必要であるということが示唆された。

参考文献

- [1] I. Langmuir: Proc. Nat. Acad. Sci. **14**, (1928) 627
- [2] Michael A. LIEBERMAN *Principles of plasma discharges and materials processing* (WILEY-INTERSCIENCE 1994 年) p. 9
- [3] 菅井秀郎 プラズマエレクトロニクス (オーム社 2000 年) p. 2
- [4] 菅井秀郎 プラズマエレクトロニクス (オーム社 2000 年) p. 94
- [5] T. Nozaki: J. Plasma Fusion Res. **85**, (2009) 46
- [6] 橘邦英: 応用物理, **70**, (2001) 337
- [7] Michael A. LIEBERMAN *Principles of plasma discharges and materials processing* (WILEY-INTERSCIENCE 1994 年) Chap. 15 - Chap. 16
- [8] 菅井秀郎 プラズマエレクトロニクス (オーム社 2000 年) 第 7 章
- [9] 丹呉浩侑: 半導体プロセス技術 (培風館 1998 年) p. 109 - 110
- [10] 菅野卓雄: 半導体プラズマプロセス技術 (産業図書 1980 年) p. 1 - 4
- [11] 徳山巍: 超微細加工技術 (オーム社 1997 年) 第 7 章
- [12] 麻蒔立男: 超微細加工の基礎 第 2 版 (日刊工業新聞社 2001 年) 第 4, 6, 7 および 9 章
- [13] A. Fry: Stahl und Eisen, **43** (1923) 1271
- [14] H. Knuppel et al.: Stahl und Eisen, **78** (1958) 1871
- [15] B. Edenhofer: *Heat Treatment of Metals*, (1974) 23
- [16] W. L. Grube: J. Vac. Technol., **16**, (1979) 335

- [17] N. Terayama: J. Plasma Fusion Res., **87**, (2011) 548
- [18] 齊藤英俊, 大竹尚登, 中東孝浩: *DLC* 膜ハンドブック, (エヌ・ティー・エス 2006 年) p. 56
- [19] J. S. Chang et al.: IEEE Trans. Plasma Sci., **19**, (1991) 1152
- [20] T. Oda: J. Electrostat., **57**, (2003) 293
- [21] H. H. Kim: Plasma Process. Polym., **1**, (2004) 91
- [22] M. A. Malik: Plasma Chemi. Plasma Process., **30**, (2010) 21
- [23] M. Laroussi: IEEE Trans. Plasma Sci., **30**, (2002) 1409
- [24] M. Laroussi: Plasma Process. Polym., **2**, (2005) 391
- [25] G. Fridman et al.: Plasma Process. Polym., **5**, (2008) 503
- [26] M. G. Kong et al.: New J. Phys., **11**, (2009) 115012
- [27] 菅井秀郎 プラズマエレクトロニクス (オーム社 2000 年) p.135
- [28] L. G. Christophorou: J. Phys. Chem. Ref. Data, **28**, (1999) 131
- [29] 菅原活郎 日立評論 Vol. 71, No. 5 (1989 年)
- [30] 桑畑周司, 大山龍一郎: 表面科学, **30**, (2009) 174
- [31] H. Inui et al.: J. Appl. Phys. **109**, (2011) 013310.
- [32] M. Iwasaki et al.: Appl. Phys. Lett. **92**, (2008) 081503
- [33] Y. Masutani et al.: Plasma Process. Polym. **4**, (2007) 41.
- [34] A. Shirakura et al.: Thin Solid Films **494**, (2006) 84.
- [35] Y. Mori et al.: Rev. Sci. Instrum. **71**, (2000) 3173.
- [36] K. Yamakawa et al.: Appl. Phys. Lett. **85**, (2004) 549.
- [37] S. Okazaki et al.: J. Phys. D **26**, (1993) 889
- [38] K. H. Schoenbach et al.: Plasma Sources Sci. Technol. **6**, (1997) 468

- [39] 筒井千尋 等: 静電気学会誌, **35**, (2011) 20.
- [40] M. Hashimoto et al.: Plasma Process. Polym., **5**, (2008) 615.
- [41] U. Kogelschatz: Plasma Chemi. Plasma Processing **23**, (2003) 1
- [42] R. Itatani.: J. Plasma Fusion Res. **79**, (2003) 1029
- [43] A. Mizuno.: J. Plasma Fusion Res. **89**, (2013) 145
- [44] T. Nozaki et al.: J. Plasma Fusion Res. **83**, (2007) 942
- [45] 財満和典: 平成 12 年 名古屋大学 修士論文 p. 13
- [46] 八木重典: バリア放電 (朝倉図書 2012 年) p. 13
- [47] S. Matsuda et al.: IEEE Trans. IAS **29**, (1993) 781
- [48] 八木重典: バリア放電 (朝倉図書 2012 年) p. 6
- [49] T. Yokoyama et al.: J. Phys. D **38**, (2005) 1684
- [50] N. Shirai et al.: IEEE Trans. Plasma Sci. **36**, (2008) 960
- [51] 新岡嵩・河野通方・佐藤順一 : 燃焼現象の基礎 (オーム社 2001 年) p. 9
- [52] 水谷幸夫 : 燃焼工学 第 3 版 (森北出版株式会社 2002 年) p. 26
- [53] A. G. Gaydon and H. G. Wolfhard: *Flames: Their Structure, Radiation and Temperature* 4th ed. (Chapman and Hall, London, 1979) p. 58
- [54] 新岡嵩・河野通方・佐藤順一 : 燃焼現象の基礎 (オーム社 2001 年) p.153 - 154
- [55] 新岡嵩・河野通方・佐藤順一 : 燃焼現象の基礎 (オーム社 2001 年) p. 157
- [56] Y. Ju and T. Niioka: Comb. Flame, **102** (1995) 462
- [57] T. Watanabe and T. Nakajima: 機械学会論文集, **66-647**, B (2000) , 1853.
- [58] 水谷幸夫 : 燃焼工学 第 3 版 (森北出版株式会社 2002 年) p. 31 - 32
- [59] 水谷幸夫 : 燃焼工学 第 3 版 (森北出版株式会社 2002 年) 第 8.1 節

- [60] A. G. Gaydon and H. G. Wolfhard: *Flames: Their Structure, Radiation and Temperature* 4th ed. (Chapman and Hall, London, 1979) p. 252 - 256
- [61] G. P. Smith et al.: *Combust. Flame*, **131** (2002) 59
- [62] K. H. Becker and D. Kley: *Chem. Phys. Lett.* **4**, 62 (1969).
- [63] T. Kathrotia et al.: *Appl. Phys. B*, **107** (2012) 571.
- [64] L. C. Haber and U. Vandsburger: *Couburst. Sci. and Tech.*, **175** (2003) 1859.
- [65] G. P. Smith et al.: *Combust. Flame*, **140** (2005) 385
- [66] 財満和典: 平成 12 年 名古屋大学 修士論文 p. 9
- [67] S. Chu and A. Majumdar: *Nature* **488** (2012) 294
- [68] S. Tanimura et al.: *高温学会誌* **33** (2007) 257.
- [69] H. Harada and T. Yokogawa: *Materia Japan* **42** (2003) 621.
- [70] Z. R. Ismagilov and M. A. Kerzentsev: *Catal. Rev. Sci. Eng.* **32** (1990) 51.
- [71] S. M. Starikovskaia: *J. Phys. D* **39** (2006) R265.
- [72] Y. Ikeda et al.: *SAE Int.* (2009) 2009-01-1050.
- [73] Y. Ikeda et al.: *SAE Int.* (2009) 2009-01-1049.
- [74] S. B. Leonov et al.: *IEEE Trans. Plasma Sci.* **34** (2006) 2514.
- [75] I. Esakov et al.: *IEEE Trans. Plasma Sci.* **34** (2006) 2497.
- [76] S. B. Leonov and D. A. Yarantsev: *Plasma Sources Sci. Technol.* **16** (2007) 132.
- [77] T. Ombrello, X. Qin, and Y. Ju: *AIAA J.* **44** (2006) 142.
- [78] T. Ombrello, Y. Ju, and A. Fridman: *AIAA J.* **46** (2008) 2424.
- [79] A. Vincent-Randonnier et al.: *Plasma Sources Sci. Technol.* **16** (2007) 149.
- [80] S. Stange et al.: *IEEE Trans. Plasma Sci.* **33** (2005) 316.
- [81] Y. Kim et al: *IEEE Trans. Plasma Sci.* **34** (2006) 2532.

- [82] J. Tang, W. Zhao, and Y. Duan: IEEE Trans. Plasma Sci. **38** (2010) 3272.
- [83] E. S. Stockman et al.: Combust. and Flame **156** (2009) 1453.
- [84] K. Shinohara, N. Takada, and K. Sasaki: J. Phys. D **42** (2009) 182008.
- [85] K. Sasaki and K. Shinohara: J. Phys. D **45** (2012) 455202.
- [86] S. Y. Pancheshnyi, D. A. Lacoste, A. Bourdon, and C. O. Laux: IEEE Trans. Plasma Sci. **34** (2006) 2478.
- [87] G. Lou, A. Bao, M. Nishihara, S. Keshav, Y. G. Utkin, J. W. Rich, W. R. Lempert, and I. V. Adamovich: Proc. Combust. Inst. **31** (2007) 3327.
- [88] A. Bao, Y. G. Utkin, S. Keshav, G. Lou, and I. V. Adamovich: IEEE Trans. Plasma Sci. **35** (2007) 1628.
- [89] N. L. Aleksandrov, S. V. Kindysheva, I. N. Kosarev, S. M. Starikovskaia, and A. Y. Starikovskii: Proc. Combust. Inst. **32** (2009) 205.
- [90] L. Wu, J. Lane, N. P. Cernansky, D. L. Miller, A. Fridman, and A. Y. Starikovskiy: Proc. Combust. Inst. **33** (2011) 3219.
- [91] W. Sun, M. Uddi, T. Ombrello, S. H. Won, C. Carter, and Y. Ju: Proc. Combust. Inst. **33** (2011) 3211.
- [92] W. Sun, S. H. Won, T. Ombrello, C. Carter, and Y. Ju: Proc. Combust. Inst. **34** (2013) 847.
- [93] G. Pilla, D. Galley, D. A. Kacoste, F. Lacas, D. Veynante, and C. O. Laux: IEEE Trans. Plasma Sci. **34** (2006) 2471.
- [94] X. Rao, S. Hammack, T. Lee, C. Carter, and I. B. Matveev: IEEE Trans. Plasma Sci. **38** (2010) 3265.
- [95] Q. L. Pham, D. A. Lacoste, and C. O. Laux: IEEE Trans. Plasma Sci. **39** (2011) 2264.
- [96] T. Nakano et al.: Jpn. J. Appl. Phys. **30** (1991) 2908.
- [97] P. H. Krupenine: J. Phys. Chemi. Ref. Data **1** (1972) 423.

- [98] Y. Itikawa and N. Mason: J. Phys. Chem. Ref. Data **34** (2005) 1.
- [99] 高木郁二: 真空のページ: A-8 円形直管のコンダクタンス (2001),
[online] www.nucleng.kyoto-u.ac.jp/people/ikuji/edu/vac/app-A/conduct.html (参照
2014-12-14)
- [100] 国立天文台 編: 理科年表 机上版 (丸善株式会社 1998 年) p. 449
- [101] I. Namer and R. W. Schefer, Exp. Fluids **3** (1985) 1.
- [102] 国立天文台 編: 理科年表 机上版 (丸善株式会社 1998 年) p. 519 - 520
- [103] プラズマ・核融合学会 第三回 専門講習会プラズマ生成・制御 技術とその応用
(1990 年) p. 110
- [104] 堀川佳峰: 平成 24 年度 北海道大学 博士論文 p.21 - 23
- [105] 前田光男 等: レーザー研究, **9** (1981) 237.
- [106] K. Sasaki and S. Aoki: Appl. Phys. Express **1** (2008) 086001.
- [107] H. Ishigame, S. Nishiyama, and K. Sasaki: Jpn. J. Appl. Phys. **54** (2015) 01AF02.
- [108] NIST Atomic Spectra Database, [online] [http://physlab2.nist.gov/cgi-
bin/AtData/main_asd](http://physlab2.nist.gov/cgi-bin/AtData/main_asd) (参照 2014-06-10)
- [109] 生命・フリーラジカル・環境研究会 編: 水と活性酸素 (オーム社 2002 年) 1.2 節
- [110] 日本化学会 編: 活性酸素種の化学 (学研出版 1990 年) p. 118
- [111] J. Luque and D. R. Crosley: LIFBASE: Database and Spectral Simulation Program
(Version 1.6) (SRI Int. Rep.) MP 99-009 (1999).
- [112] R. Ono and T. Oda: Combust. Flame, **152** (2008) 69.
- [113] S. Yonemori, Y. Nakagawa, R. Ono, and T. Oda: J. Phys. D, **45** (2012) 225202.
- [114] T. Ombrello, S. H. Won, Y. Ju, and S. Williams: Combust. Flame **157** (2010) 1906.
- [115] T. Ombrello, S. H. Won, Y. Ju, and S. Williams: Combust. Flame **157** (2010) 1916.
- [116] W. Sun, M. Uddi, S. H. Won, T. Ombrello, C. Carter, and Y. Ju: Combust. Flame
159 (2012) 221.

- [117] K. H. Becker, D. Kley, and R. J. Norstrom: in *Molecular Luminescence*, ed. E. C. Lim (Benjamin, New York, 1969) p. 509.
- [118] H. Ando et al.: J. Plasma Fusion Res. **89** (2013) 220.
- [119] 水谷幸夫：燃焼工学 第3版 (森北出版株式会社 2002 年) p. 80

謝辞

本研究の機会を与えてくださり、本研究の遂行ならびに本論文の作成にあたり適切なご指導・ご鞭撻を賜り、また、本論文の主査を引き受けてくださいました、北海道大学 大学院工学研究院 教授 佐々木浩一 博士に心より御礼申し上げます。佐々木浩一 博士には、名古屋大学での卒業研究から長くに渡り、丁寧な研究指導、および、国内会議・国際会議・研究会など多くの発表および勉強の機会を与えていただき、非常に感謝しております。

本論文の副査を担当してくださり、貴重なご意見を頂戴しました、北海道大学 大学院工学研究院 教授 板垣正文 博士、同 教授 藤田修 博士、ならびに、同 教授 越崎直人 博士に心より御礼申し上げます。

データ解析方法や資料の作成上の注意点などについて多岐にわたり指導をいただき、本論文の付録の作成にあたり、屈折率分布の測定における御指導、光路追跡などの解析を実施していただき、また、研究内容についてご意見を頂戴しました、北海道大学 大学院工学研究院 准教授 富岡智 博士に心より御礼申し上げます。

データ解析に関する指導・研究内容に関する議論など丁寧な指導をいただき、また、円滑に実験を遂行できるよう、いつも気にかけてくださいました、北海道大学 大学院工学研究院 助教 西山修輔 博士に心より御礼申し上げます。

本研究の遂行にあたり、誘電体バリア放電の特性に関する議論、CHEMIKIN を用いた化学反応解析データの提供など、本研究の指針を決定する上で重要なご意見を賜りました、防衛大学校 応用科学群 准教授 明石治朗 博士に心より御礼申し上げます。

本研究をはじめるにあたり、装置設計の際のアドバイスや装置の使用法の指導など協力をいただき、また、私が名古屋大学を離れてからも、研究の状況や進路に関して気にかけてくださっていた、名古屋大学 大学院工学研究科 技術職員 高田昇治 博士に心より御礼申し上げます。

本研究の遂行に御協力いただきました、北海道大学 大学院工学院 量子理工学専攻 プラズマ応用工学研究室の皆様に深く感謝いたします。

最後に、私が博士課程に進学するにあたり快諾し支援してくださった家族、名古屋から札幌への異動があり、あり慣れない環境の中、助言を下さり、支えてくださった知人の皆様に心から感謝いたします。