

REMPIによる超音速自由分子流における  
回転温度非平衡現象の解析に関する研究\*森 英 男\*<sup>1</sup>, 新 美 智 秀\*<sup>1</sup>  
丹 羽 健 二\*<sup>2</sup>, 秋 山 勇 雄\*<sup>3</sup>A Study on an Analysis of Non-equilibrium of Rotational Temperatures in  
Supersonic Free Molecular Flows by REMPIHideo MORI\*<sup>4</sup>, Tomohide NIIMI,  
Kenji NIWA and Isao AKIYAMA\*<sup>4</sup> Department of Mechanical Engineering, Nagoya University,  
Furo-cho, Chikusa-ku, Nagoya-shi, Aichi, 464-8603 Japan

In highly rarefied gas flows, there appear nonequilibrium phenomena not only between translational and rotational energy modes (non-equipartition) but also deviation of rotational energy distribution from the Boltzmann distribution. To analyze these highly rarefied gas flows, we established the experimental system for 2R+2 N<sub>2</sub>-REMPI and applied it to the measurement of rotational temperature in a supersonic free molecular flow of nitrogen. In this study, a strong nonequilibrium in rotational energy mode has been found in a nitrogen free molecular flow. The data in the Boltzmann plot, obtained from the measured REMPI spectra, cannot be fitted by one line but approximately by two lines, revealing the non-Boltzmann distribution of rotational energy in the ground state. The mechanism of the deviation from the Boltzmann distribution is also discussed using the state-to-state transition rates for collisional relaxation.

**Key Words:** Non-equilibrium Flow, Rarefied Gas, Molecular Flow, Flow Measurements, Laser-aided Diagnostics, REMPI, Boltzmann Plot, Rotational Energy Distribution

## 1. 緒 言

気体の平衡状態は十分な数の分子間衝突によって達成される。ある系において、気体分子同士の衝突によって分子間で並進運動エネルギーの交換が起こると、気体分子の並進運動エネルギー分布が変化し、やがてマクスウェル-ボルツマン分布<sup>(1)</sup>に収束する。この後、気体分子の衝突による並進運動エネルギー交換が起こっても分子全体のエネルギー分布に変化が生じなくなる。この状態が平衡状態である。また、この並進運動エネルギー分布の広がりを表す統計量が並進温度である。窒素などの2原子分子では、並進運動のほかに原子核間振動や回転運動が存在し、それぞれの運動に関して温度(振動温度、回転温度)が定義される。これらの運動エネルギー分布も並進運動エネルギーと同様に分子間衝突によりマクスウェル-ボルツマン分布に収束する<sup>(2)</sup>。また同時に、分子間衝突によってこれらの運動モード間のエネルギー交換が起こり、平衡状態では並

進、振動、回転温度がすべて等しくなる。一方、非常に低密度な超希薄気体流では、平衡状態を維持するのに必要な分子間衝突数が得られず、温度分布がマクスウェル-ボルツマン分布から逸脱したり、並進、振動、回転温度が各々異なるなどの非平衡現象が現れる。

本研究では、超希薄気体流に適用可能な計測法である共鳴多光子イオン化法(Resonantly Enhanced Multiphoton Ionization: REMPI)<sup>(3)(4)</sup>を用いて、超音速自由分子流の膨張により起こる回転エネルギーに関する非平衡現象の調査を行う。REMPIは多光子励起により気体分子をイオン化する手法であり、イオン化の途中に実在の共鳴準位を介するため、イオン化確率が高い。REMPI信号のスペクトルは基底準位の振動および回転エネルギー分布を反映するので、測定されたREMPIスペクトルを解析することにより、振動および回転エネルギー分布の計測が可能となる。REMPI法による計測技術の利点として、検出感度が非常に高いため、LIF法など従来の計測法では困難であった、数密度 $10^{12}$  molecules/cm<sup>3</sup>以下の超希薄流の温度や数密度などの物理量計測への利用が可能であることが挙げられる。

超音速自由分子流を対象として測定したREMPIス

\* 原稿受付 2002年7月15日。

<sup>1</sup> 正員,名古屋大学大学院工学研究科(☎464-8603 名古屋大学千種区不老町)。<sup>2</sup> 名古屋大学大学院。<sup>3</sup> 学生員,名古屋大学大学院。

E-mail: hmori@mech.nagoya-u.ac.jp

ベクトルを用いてボルツマンプロットを行い、このような超希薄流における回転エネルギー分布のボルツマン分布からの逸脱を示す。さらに、分子間衝突による回転エネルギー準位間の遷移確率を求めることにより、回転エネルギー分布がボルツマン分布から逸脱する機構について議論する。

## 2. 記号

$\bar{C}$	分子の平均速さ [m/s]
$d_m$	分子直径 [m] N <sub>2</sub> では $d_m = 3.784 \times 10^{-10}$ m <sup>(5)</sup>
$D$	ノズル出口直径 [m]
$E_{rot}$	回転エネルギー [J]
$g$	核スピン縮退度
$I$	REMPI スペクトル線強度 [a.u.]
$J$	回転量子数
$k$	ボルツマン定数 (= $1.38066 \times 10^{-23}$ J/K)
$M$	ブランチ間の強度比
$M_a$	マッハ数
$n$	分子数密度 [1/m <sup>3</sup> ]
$N_J$	回転準位 $J$ に属する分子数
$P_0$	貯気室内圧力 [Pa]
$P_B$	チャンパー内圧力 [Pa]
$S$	2光子吸収による回転遷移確率
$t$	時間 [s]
$T_0$	貯気室内温度 [K]
$T_{rot}$	回転温度 [K]
$T_{tr}$	並進温度 [K]
$u$	流速 [m/s]
$x$	ノズル出口からの距離 [m]
$Z_r$	回転衝突数
$\gamma$	比熱比
$\gamma_{ij}, \gamma_{ji}$	分子間衝突による回転遷移確率
$\lambda$	平均自由行程 [m]
$\xi$	希薄パラメーター [N/m·K]
$\tau_r$	回転緩和時間 [s]

### 上付き添字

" 光励起における基底準位を示す

' 光励起における励起準位を示す

### 下付き添字

$i, j$  回転準位を示す

## 3. 回転緩和のモデル

超音速自由噴流における気体の膨張過程において、分子の回転緩和時間  $\tau_r$  は次式で定義される<sup>(6)</sup>。

$$\frac{DT_{rot}}{Dt} \equiv \frac{T_{tr} - T_{rot}}{\tau_r} \quad (1)$$

$T_{rot}$  は回転温度、 $T_{tr}$  は並進温度である。 $D/Dt$  は実質微分であり、一次元流を仮定すると、ノズル出口からの距離が  $x$  かつ流速が  $u$  のとき、 $D/Dt = \partial/\partial t + u(\partial/\partial x)$  となる。

回転緩和時間中に起こる衝突の数が回転衝突数  $Z_r$  であり、

$$Z_r \equiv \tau_r \frac{\bar{C}}{\lambda} \quad (2)$$

で定義される ( $\bar{C}$  は平均速さ、 $\lambda$  は平均自由行程)。定常流では  $\partial T_{rot}/\partial t = 0$  であることを考慮し、さらに等エントロピー流を仮定すると、回転緩和方程式はマッハ数  $M_a$  の関数となり、

$$\frac{d(T_{rot}/T_0)}{d(x/D)} = -4Dd_m^2 n_0 \sqrt{\pi/\gamma} \times \frac{(T_{rot}/T_0) \{1 + (\gamma - 1)M_a^2/2\} - 1}{Z_r M_a \{1 + (\gamma - 1)M_a^2/2\}^{\gamma/(\gamma-1)}} \quad (3)$$

と表される<sup>(7)</sup>。なお、 $T_0$  は貯気室内温度、 $n_0$  は貯気室内数密度、 $d_m$  は分子直径、 $\gamma$  は比熱比、 $D$  はノズル出口直径である。

式(3)を解くことにより、超音速自由噴流の中心線上における回転温度分布を理論的に見積もった。その結果を図1に示す。この図において、横軸はノズル出口からの距離  $x$  とノズル径  $D$  の比であり、縦軸には温度を対数スケールで示した。図中には、等エントロピー流を仮定して導出した並進温度分布も併せて示した。超音速自由噴流の中心線上のマッハ数分布は Ashkenas and Sherman<sup>(8)</sup>による経験式を用いて導出した。なお、図1(a)は貯気室内圧力  $P_0$  および温度  $T_0$  をそれぞれ 1500Torr (約 200kPa) および 290K として導出した解であり、図1(b)は、本研究の実験条件に合わせ、 $P_0 = 1.2$ Torr (約 160Pa) および  $T_0 = 293$ K として導出した解である。また、回転衝突数  $Z_r$  は 4.2 とした<sup>(6)</sup>。

回転運動モードでは数回程度の分子間衝突でエネルギーの緩和が起こるため、図1(a)に示されるように、貯気室内圧力が比較的高く、超音速自由噴流内において十分な数の分子間衝突が起こる場合、ノズル出口付近では回転温度は緩和され、並進温度とほぼ等しい値をとるが、ノズルからの距離が遠い位置において、分子数密度が減少し分子間の衝突数が非常に少なくなると、回転温度の凍結が起こり、並進温度との差異を生じる。ところが、貯気室内圧力が低く、超音速自由噴流が自由分子流となる場合には、ノズル出口直後でも回転エネルギーの緩和に十分な数の衝突が起こらないため、図1(b)に示されるように、ノズル出口付近で回転温度が凍結し、下流域において並進温度と大きな差

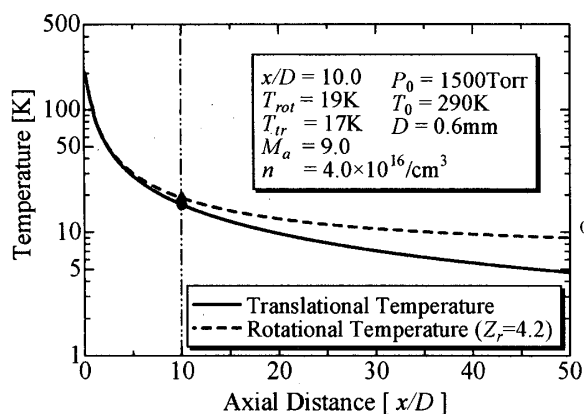
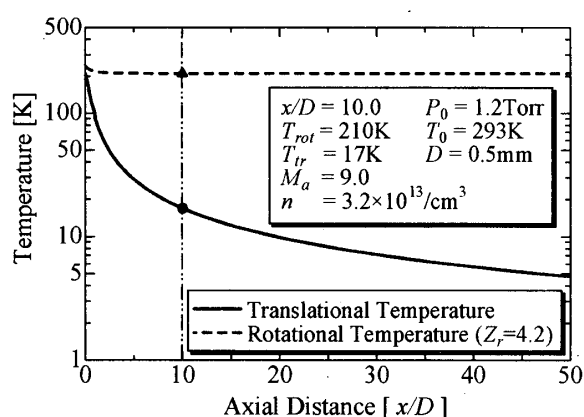
(a)  $P_0 = 1500\text{Torr}$ (b)  $P_0 = 1.2\text{Torr}$  (our experimental condition)

Fig. 1 Temperature Distribution along the Central Axis Obtained from the Relaxation Equation

異を生ずる。例えば、本研究で行う実験の測定点である  $x/D = 10.0$  の位置における回転温度は  $210\text{K}$  と求められたが、同じ条件下で等エントロピー流を仮定して求めた並進温度は  $17\text{K}$  であり、計算で求められた回転温度との差異は非常に大きい。この結果より、本研究で対象とする超音速自由分子流において、並進運動および回転運動モード間に非平衡が存在することが予測される。

#### 4. 実験系

本研究で用いた実験系については前報<sup>(4)</sup>で詳細に述べたので、ここでは概略を述べる。

図2は本研究で用いた実験装置の概略図である。真空チャンバーの排気には2つのターボ分子ポンプを並列に配置した(図2には1つのターボ分子ポンプのみを示す)。測定対象の窒素気体は出口直径  $D = 0.50\text{mm}$  の音速ノズルを介してチャンバー内で膨張させ、窒素の超音速自由分子流を形成する。貯気室内圧力  $P_0$

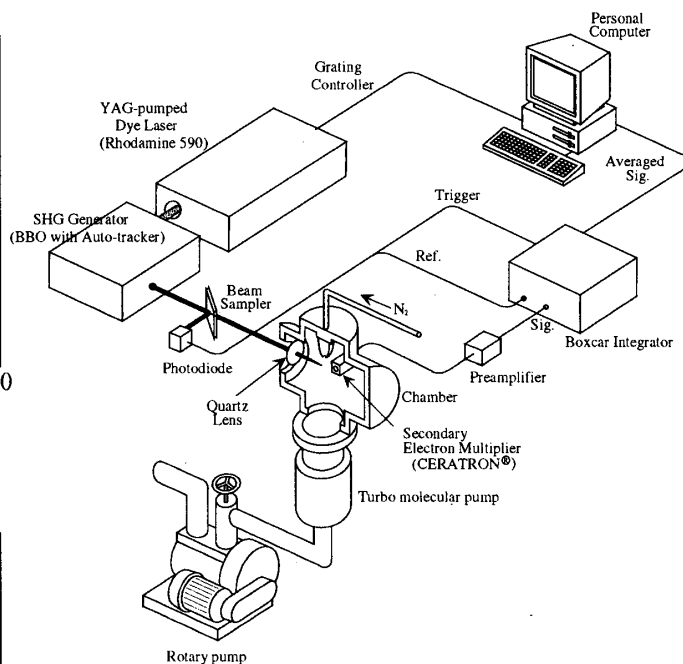


Fig. 2 Experimental Apparatus

は  $1.20\text{Torr}$  ( $160\text{Pa}$ ) とする。このとき、貯気室内温度  $293\text{K}$  において、チャンバー内圧力  $P_B$  は  $3.3 \times 10^{-5}\text{Torr}$  ( $4.4 \times 10^{-3}\text{Pa}$ ) となる。

レーザー光源には Nd-YAG レーザー励起の色素レーザー (Lambda Physik, SCANMATE OG 2E C-400, 色素 Rhodamine 6G) を用いた。レーザー装置内に BBO 結晶を用いた第二高調波発生装置が組み込まれており、波長  $283\text{--}284.1\text{nm}$  の範囲において常に最適な BBO 結晶の角度を調節しながら、安定した強度の第二高調波を発生させることが可能である。

焦点距離  $120\text{mm}$  の石英レンズを用いて、上述の超音速自由分子流の中心線上の点において入射レーザー光を集光した。レーザー強度は  $7\text{mJ/pulse}$ 、発振周波数は  $10\text{Hz}$  である。

#### 5. 結果および考察

**5.1 回転温度分布の非平衡** 回転エネルギー分布がボルツマン分布に従うとき、回転準位  $J$  に属する分子数  $N_J$  に関し、次式の関係が成り立つ<sup>(2)</sup>。

$$N_J \propto (2J+1) \exp(-E_{rot}/kT_{rot}) \quad (4)$$

ここで、 $E_{rot}$  は分子の回転エネルギーである。 $2J+1$  は各回転準位の縮退度を表している。このとき、REMPI 信号の回転スペクトル線強度  $I_{J',J''}$  は次式で与えられる<sup>(3)(4)</sup>。なお、 $J'$  および  $J''$  はそれぞれ励起準位および基底準位の回転量子数である。

$$I_{J',J''} = Ag(J'')S(J',J'') \exp(-E_{rot}/kT_{rot}) \quad (5)$$

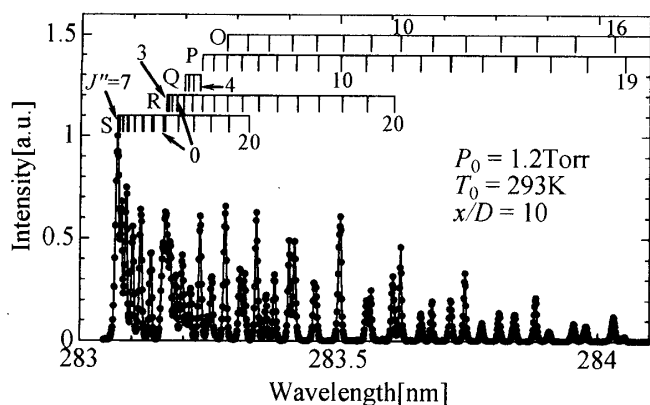


Fig. 3 REMPI Spectrum

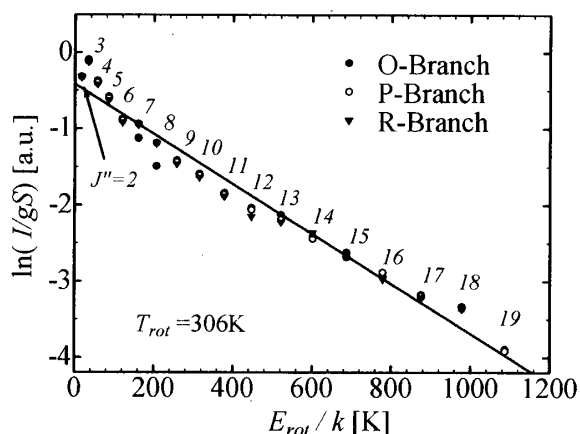


Fig. 4 Boltzmann Plot

ここで、 $A$  は回転準位に依存しない比例係数であり、 $g(J'')$  は核スピン縮退度、 $S(J', J'')$  は遷移確率 (2光子ヘンル・ロンドン因子) である。これより、個々のスペクトル線強度を用いて  $I/gS$  を計算すると、その値は  $\exp(-E_{rot}/kT_{rot})$  に比例するので、ボルツマンプロットの手法を用いて回転温度  $T_{rot}$  を求めることができる。エネルギー分布がボルツマン分布に従わない場合でも、個々のスペクトル線強度を用いて  $I/gS$  を計算し、さらに縮退度  $2J'' + 1$  を乗ずることで、回転エネルギー分布を導出することが可能である。

図3は、4章で述べた実験装置を用いて窒素の超音速自由分子流の中心線上における REMPI スペクトルを測定した結果である。図の横軸は入射光の波長、縦軸は REMPI 信号強度を最大値で規格化した値である。図中に示されたスケールはスペクトル線の位置を各ブランチごとに示しており、スケールに添えられた数字は基底準位の回転量子数を表す。なお、R および S ブランチでは、それぞれ  $J'' = 3$  および  $J'' = 7$  においてスペクトルの折り返しが生じているため、図中左端 (バンドヘッド) のスペクトル線は  $J'' = 7$  に対応する。この REMPI スペクトルより、ボルツマンプロットの

手法を用いて回転温度の導出を試みた。また、ボルツマンプロットに利用するスペクトル線の本数を増やすため、前報<sup>(4)</sup>で述べた複数のブランチを利用するボルツマンプロットの手法を用いた。なお、前報では P ブランチと O ブランチの信号強度比  $M(P)/M(O)$  を求めたが、これに加えて、本研究では R ブランチと O ブランチの強度比  $M(R)/M(O)$  も求めた。その結果、 $M(P)/M(O) = 0.757$  および  $M(R)/M(O) = 0.596$  を得た。さらに、多くの回転エネルギー準位のポピュレーション分布を解析できるようにするため、スペクトル線の広がり形状としてガウス分布を仮定することでスペクトル線の分離を行い、個々のスペクトル線の強度を求めた。

図4は測定された REMPI スペクトルを用いてボルツマンプロットを行った結果である。横軸は回転エネルギー  $E_{rot}$  をボルツマン定数  $k$  で割った値であり、温度の次元を持つ。縦軸は信号強度  $I$  を二光子吸収遷移確率  $gS$  で割った値の自然対数であり、式(4)および(5)より  $\ln[N_{J''}/(2J'' + 1)]$  に比例することが示される。図中の直線は最小二乗法により求めた。この直線の傾きの逆数より、測定点における回転温度は  $T_{rot} = 306\text{K}$  と求められたが、この回転温度は貯気室内温度  $T_0 = 293\text{K}$  より高い。本研究では、貯気室内温度  $293\text{K}$  および圧力  $1.2\text{Torr}$  の純窒素を用いて超音速自由分子流を発生させているため、チャンバー内で化学反応は起こらない。また、上述のような低い貯気室内圧力条件で窒素を膨張させているため、温度をよどみ点温度へ回復させる要因となりうる垂直衝撃波も発生しない。Muntz ら<sup>(9)</sup>によると、超音速自由噴流中に衝撃波構造が現れるか否かの判定基準は希薄パラメータ  $\xi = D\sqrt{P_0 P_B}/T_0$  によって与えられ、散乱領域と呼ばれる  $\xi < 0.6k/d_m^2 = 5.8 \times 10^{-5}\text{N/m}\cdot\text{K}$  ( $\text{N}_2$  の場合:  $d_m = 3.784 \times 10^{-10}\text{m}$ <sup>(5)</sup> より) の条件が成り立つ領域では衝撃波構造は現れない。本研究で対象としている超音速自由分子流では、 $\xi = 1.4 \times 10^{-6}\text{N/m}\cdot\text{K}$  となるので、実験条件は明らかに散乱領域に属する。以上の理由により、化学反応など自由分子流中の温度を上昇させる現象や、垂直衝撃波による温度回復現象は起きていないと考えられるので、ボルツマンプロットで求められた回転温度は明らかに実験条件と矛盾する。これは、以下に述べるように、回転エネルギー分布がボルツマン分布に従わず、回転温度そのものが定義できなくなるからである。

回転エネルギー分布がボルツマン分布に従う場合には、ボルツマンプロットのグラフ上において REMPI スペクトル線強度が直線上に並ぶが、図4のボルツマ

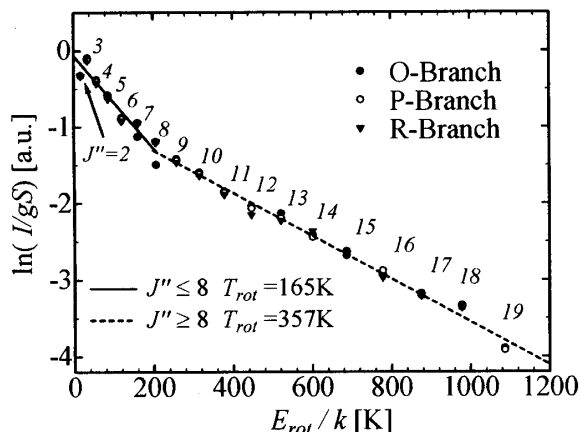


Fig. 5 Boltzmann Plot Assuming a Two Temperature Model

ンプロットにおいて、最小二乗法による直線とデータ点を比較すると、データ点が直線上に並ばず、回転準位  $J'' < 6$  および  $J'' > 16$  に分子が多く分布する一方で、回転準位  $8 \leq J'' \leq 12$  に分布する分子数が少なくなっている。すなわち、窒素の回転エネルギー分布がボルツマン分布から逸脱していると考えられる。ここで、 $J'' \leq 8$  および  $J'' \geq 8$  の範囲の回転準位において、それぞれ独立にデータ点を直線で最小二乗近似した結果を図5に示す。通常のボルツマンプロット同様、これらの直線の傾きは温度の逆数の次元を持つ。これらの傾きから求められる“温度”（厳密な意味での温度ではないことに注意）は、 $J'' \leq 8$  の領域で 165K、 $J'' \geq 8$  の領域で 357K となった。

**5.2 回転エネルギー分布の導出** 前節で示したとおり、本研究の測定対象である超音速自由分子流において、回転エネルギー分布はボルツマン分布から逸脱する。すなわち、ボルツマン分布と比較して、 $J < 6$  および  $J > 16$  の回転準位に分子が多く存在し、逆に  $8 \leq J \leq 12$  に存在する分子の数が少ない。

図6は、REMPIスペクトルより得られた回転エネルギー分布である。図の横軸は  $J$  であり、縦軸は各回転エネルギー準位に属する分子数の全分子数に対する割合  $N_J / \sum N_J$  である。図中において、実験結果より得られた回転エネルギー分布を黒丸で示す。また実線は、3章で示した回転緩和方程式から  $x/D = 10$  で得られる回転温度 210K のボルツマン分布であり、破線は貯気室内温度 293K におけるボルツマン分布を示す。なお、本研究の実験結果では、 $J = 0, 1$  および  $J > 19$  の準位における分子数分布  $N_J$  を求めることが不可能であったため、全分子数、すなわち全ての回転準位  $J$  にわたる総和  $\sum N_J$  を求めるには、実験で求められなかった

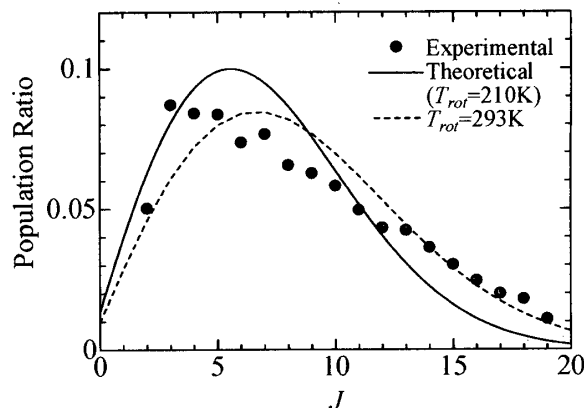


Fig. 6 Population Distribution

準位における  $N_J$  を補完する必要がある。図5で示すように、 $J \leq 8$  においては  $T_{rot} = 165K$  の、 $J \geq 8$  においては  $T_{rot} = 357K$  のボルツマン分布を用いて  $N_J$  の補完を行うことが可能なので、これを用いて  $J = 0, 1$  および  $J > 19$  の準位における  $N_J$  を補完し、総和  $\sum N_J$  および各回転準位ごとの分子数割合  $N_J / \sum N_J$  を求めた。図6において、実験により得られた分布と  $T_{rot} = 210K$  におけるボルツマン分布を比較すると、高い準位（およそ  $J \geq 13$ ）に存在する分子数が  $T_{rot} = 210K$  のボルツマン分布より多く、逆に中準位（ $4 \leq J \leq 10$ ）に存在する分子はこの分布よりも少ない。また、貯気室内温度  $T_0 = 293K$  におけるボルツマン分布と比較すると、高い準位（ $J \geq 13$ ）における分子数の割合が、293K のボルツマン分布に比べてほとんど変化がみられないことが分かる。その一方で、中準位（ $6 \leq J \leq 12$ ）における分子数が減少し、低準位（ $3 \leq J \leq 5$ ）の分子数が増加している。これより、本研究で対象とした超音速自由分子流では、比較的回転準位の低い分子が回転緩和現象に関わっており、一方で比較的回転準位の高い分子は分子間衝突によるエネルギー交換を起こしにくいので、回転緩和現象への寄与が非常に少ないと考えられる。

**5.3 分子間衝突による回転エネルギー交換** 3章で述べたように、超音速自由噴流の膨張過程において十分な数の分子間衝突が起こる場合には、並進温度の低下に追従して回転温度も低下し、両者はほぼ等しい値となるが、下流の分子数密度が低い領域では分子間衝突数が非常に小さくなるので、回転温度が凍結し、並進温度との差が大きくなる（図1参照）。ところが、低い貯気室内圧力条件下で形成された超音速自由分子流では、ノズル出口付近において回転エネルギーがボルツマン分布を維持するのに十分な数の分子間衝突が起こらないので、膨張過程において回転エネルギーが

失われるのに伴い、回転エネルギー分布がボルツマン分布から逸脱すると考えられる。

Rahn および Palmer<sup>(10)</sup>, ならびに Koszykowski ら<sup>(11)</sup>によると、分子間衝突による準位  $i$  および  $j$  間 ( $J_i < J_j$ ) の遷移確率は次式で与えられる。

(低い回転準位から高い回転準位への遷移確率)

$$\gamma_{ji} = \alpha P \left( \frac{1 + 1.5E_{rot}(J_i)/kT}{1 + 1.5E_{rot}(J_j)/kT} \right)^\delta \exp\left(\frac{-\beta\Delta E_{ij}}{kT}\right) \quad (6)$$

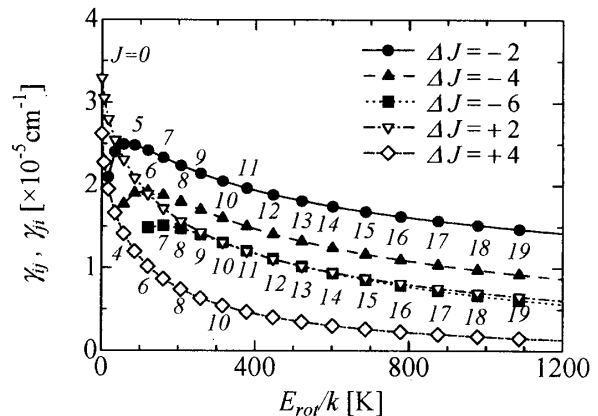
(高い回転準位から低い回転準位への遷移確率)

$$\gamma_j = \frac{2J_i + 1}{2J_j + 1} \gamma_{ji} \exp(\Delta E_{ij}/kT) \quad (7)$$

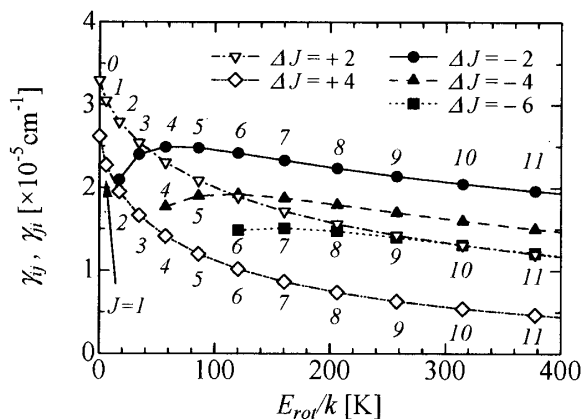
ただし、準位  $i$  から準位  $j$  への遷移確率を  $\gamma_{ji}$  と表す。 $\alpha$ ,  $\beta$  および  $\delta$  は定数であり、窒素では  $\alpha = 0.023 \pm 0.003 \text{ cm}^{-1} \text{ atm}^{-1}$ ,  $\beta = 1.67 \pm 0.15$ ,  $\delta = 1.26 \pm 0.06$  である<sup>(11)</sup>。また、 $\Delta E_{ij} = E_{rot}(J_j) - E_{rot}(J_i)$  とした。ところで、選択律により、基底準位  $X^1\Sigma_g^+$  にある窒素分子では  $J$  が奇数の準位から偶数の準位への遷移およびその逆の遷移はともに禁制なので<sup>(2)</sup>、衝突による回転エネルギー交換によって遷移可能な準位との回転量子数の差  $\Delta J$  は必ず偶数になる。

図 7(a) および 7(b) は、式 (6) および式 (7) を用いて回転準位  $J$  より  $J + \Delta J$  へ遷移する確率を  $\Delta J = -2, -4, -6$  (下準位への遷移) および  $\Delta J = +2, +4$  (上準位への遷移) について求めた結果である。回転エネルギーの低い準位では、隣り合う準位とのエネルギー差が小さいため、回転エネルギーの低い領域において横軸のスケールを 3 倍に拡大した図を図 7(b) に示す。これらの図より、高い回転エネルギー準位にある分子ほど他の準位への遷移確率が下がることが分かる。なお、図 7 の遷移確率は式 (6) および式 (7) において  $T = 293\text{K}$  として求めた結果であるが、一般的に高い回転エネルギー準位にある分子ほど他の準位への遷移確率が下がることは温度  $T$  の値にかかわらず成立することが、式 (6) および式 (7) を解析した結果明らかとなった。

一般的に膨張過程では、並進エネルギーや回転エネルギーなどの内部エネルギーが巨視的な流れの運動エネルギーに変換されるため、分子間衝突によるエネルギー変換が起こる際には、回転エネルギーの小さい準位に分子が遷移する。上述のように、分子間衝突によって回転準位の遷移が起こる確率は比較的低いエネルギー準位に属する分子の方が高く、高いエネルギー準位に属する分子の遷移確率は低くなる。これは、図 6 で比較的低い回転準位 ( $J \leq 12$ ) に属する分子の一部がより低いエネルギー準位に遷移し、高い回転準位



(a) for all of the examined levels in this study



(b) enlarged for lower level ( $0 \leq J \leq 11$ )

Fig. 7 State-to-State Transition Rate at 293K

( $J \geq 13$ ) に属する分子は遷移が起こりにくいと結果に対応している。すなわち、図 6 で示した超音速自由分子流におけるボルツマン分布から逸脱した回転エネルギー分布は、図 7 の回転準位間の遷移確率に起因していると考えられる。

## 6. 結 言

本研究では、窒素を対象とした 2R+2 REMPI による計測法を用いて超音速自由分子流で起こる温度非平衡現象の解析を行った。これにより得られた結果を以下に示す。

- (1) REMPI による回転温度計測法を用いて、超音速自由分子流の中心線上における回転温度計測を試みた。その結果、貯気室内圧力および温度がそれぞれ 1.2Torr および 293K でありチャンパー内圧力が  $3.3 \times 10^{-5}$ Torr のとき、ボルツマンプロットにおいて REMPI スペクトル線強度は直線にならず、本研究で対象とした超音速自由分子流では、その下流で回転エネルギー分布に関する非平衡が生じていることを示した。

- (2) 超音速自由分子流における回転エネルギー分布を、回転緩和方程式を解いて求めた回転温度  $T_{rot} = 210\text{K}$  におけるボルツマン分布と比較したところ、高い回転準位 ( $J \geq 13$ ) の分子数が  $T_{rot} = 210\text{K}$  のボルツマン分布に比べて多くなり、一方で中準位 ( $4 \leq J \leq 10$ ) の分子数が少なくなっていることが明らかとなった。また、貯気室内温度  $T_0 = 293\text{K}$  のボルツマン分布と比較すると、中準位 ( $6 \leq J \leq 12$ ) に属する分子数が減少し、低準位 ( $3 \leq J \leq 5$ ) の分子数が増加する一方で、高準位 ( $J \geq 13$ ) の分子数の分布に変化が見られないことも示した。
- (3) 分子間衝突による回転エネルギー遷移が起こる確率を各準位ごとに準位差  $\Delta J = -6, -4, -2, +2, +4$  について求めた。その結果、一般的に高い回転準位の分子ほど分子間衝突による回転遷移が起こりにくいことが明らかとなった。これが、本研究で対象とした超音速自由分子流において、回転エネルギー分布がボルツマン分布から逸脱する原因であると考えられる。

### 謝 辞

本研究は科学研究費補助金 [基盤研究 (B), 萌芽的研究], 科学技術振興調整費「機能性分子による熱流体センシング技術の研究開発 (MOSAIC)」および日比科学技術振興財団の援助を受けて実施した。ここに謝意を表す。なお、著者の一人である森は、日本学術振興会の特別研究員制度 (PD) を受けていることを付記し謝意を表す。

### 文 献

- (1) W. G. Vincenti, and C. H. Kruger, Jr, *Introduction to Physical Gas Dynamics*, John Wiley and Sons (1965).
- (2) G. Herzberg, *SPECTRA of DIATOMIC MOLECULES*, Van Nostrand Reinhold, New York (1950).
- (3) 森英男, 石田敏彦, 林繁幸, 青木義典, 新美智秀, REMPIによる超希薄気体流計測に関する研究 (REMPI スペクトルのシミュレーションとその基本特性), 日本機械学会論文集 (B 編), **65**, 637, pp. 3035–3041 (1999).
- (4) 森英男, 石田敏彦, 青木義典, 新美智秀, REMPIによる超希薄気体流計測に関する研究 (超音速自由分子流における REMPI スペクトルの解析), 日本機械学会論文集 (B 編), **66**, 645, pp. 1373–1379 (2000).
- (5) S. Chapman, and T. G. Cowling, *THE MATHEMATICAL THEORY OF NON-UNIFORM GASES*, Cambridge University Press, third edition edn. (1970).
- (6) D. R. Miller, and R. P. Andres, *Rotational Relaxation of Molecular Nitrogen*, *J. Chem. Phys.*, **46**, 9, pp. 3418–3423 (1967).
- (7) R. J. Gallagher, and J. B. Fenn, *Relaxation rates from time of flight analysis of molecular beams*, *J. Chem. Phys.*, **60**, 9, pp. 3487–3491 (1974).
- (8) H. Ashkenas, and F. S. Sherman, *The Structure and Utilization of Supersonic Free Jets in Low Density Wind Tunnels*, *RAREFIED GAS DYNAMICS*, vol. 2, pp. 84–105. 4th International Symposium on Rarefied Gas Dynamics, Academic Press (1966).
- (9) E. P. Muntz, B. B. Hamel, and B. L. Maguire, *Some Characteristics of Exhaust Plume Rarefaction*, *AIAA Journal*, **8**, 9, pp. 1651–1658 (1970).
- (10) L. A. Rahn, and R. E. Palmer, *Studies of nitrogen self-broadening at high temperature with inverse Raman spectroscopy*, *J. Opt. Soc. Am. B*, **3**, 9, pp. 1164–1169 (1986).
- (11) M. L. Koszykowski, L. A. Rahn, R. E. Palmer, and M. E. Coltrin, *Theoretical and Experimental Studies of High-Resolution Inverse Raman Spectra of  $N_2$  at 1–10 atm*, *J. Phys. Chem.*, **91**, pp. 41–46 (1987).