The University of Osaka
Institutional Knowledge Archive

Title	高感度吸収分光法の開発とプラズマ反応場中の微量ガス濃度解析
Author(s)	弓井, 孝佳
Citation	大阪大学, 2013, 博士論文
Version Type	VoR
URL	https://doi.org/10.18910/26180
rights	
Note	

The University of Osaka Institutional Knowledge Archive : OUKA

https://ir.library.osaka-u.ac.jp/

The University of Osaka

博士学位論文

高感度吸収分光法の開発とプラズマ反応場中の微量ガス濃度解析

弓　井　孝　佳

２０１３年　６月

大阪大学大学院工学研究科

目　次

第 1 章　緒論 **1**

1.1　社会的背景 1

1.1.1　日本の現状 1

1.1.2　歴史的背景と排出規制 3

1.1.3　主要な排出源 7

1.1.4　環境および人体に対する影響 8

1.1.5　窒素酸化物の性質 9

1.2　一般的な排ガスの浄化 11

1.3　プラズマを用いた浄化方法 13

1.4　研究の目的および本論文の構成 15

参考文献 17

第 2 章　大気圧放電プラズマ **19**

2.1　大気圧放電 19

2.2　大気圧プラズマの生成方法 21

2.3　大気圧低温プラズマによるガス処理 27

2.4　プラズマの光学的診断手法 30

2.4.1　さまざまな光学的手法 30

2.4.2　一般的な吸収分光の高感度化法 32

2.4.3　QCL 吸収分光法を用いたプラズマ診断 34

2.5　まとめ 35

参考文献 36

第 3 章　大気圧 RF 共振型プラズマ生成装置 38

3.1　背景 38

3.2　RF 共振のコンセプト 39

3.3　プラズマリアクター内における共振の理論 40

3.4　試作したプラズマ装置 43

3.5　パルス変調とプラズマ発光特性 48

3.6　まとめ 52

参考文献 53

第 4 章　振幅－時間変換技術による極微小振幅変化計測 54

4.1　背景 54

4.2　振幅－時間変換技術による微小振幅減衰計測の原理 55

4.3　極微小減衰計測システム 61

4.3.1　振幅－時間変換回路の試作 61

4.3.2　減衰量を求めるための信号処理方法 64

4.4　極微小振幅計測 66

4.5　従来技術との比較 72

4.6　まとめ 73

参考文献 73

第5章　量子カスケードレーザーを用いた高感度赤外吸収
ガス濃度計測 75

5.1　背景 75

5.2　振幅－時間変換による高感度光吸収計測の原理 77
5.3　赤外吸収ガス濃度計測装置の試作 81
5.4　吸収スペクトル計測実験 85
5.4.1　振幅の直接計測 85
5.4.2　振幅－時間変換を用いた計測 88
5.5　吸収スペクトルの信号処理方法 91
5.5.1　直交化を用いた処理 91
5.5.2　直交化による計測信号の成分分解 95
5.5.3　信号処理方法の意味 96
5.6　計測された吸収スペクトルの解析 97
5.7　従来の高感度技術との比較 100
5.8　まとめ 101
参考文献 101

第 6 章　大気圧共振型プラズマリアクターを用いた一酸化窒素の酸化 103

6.1　プラズマによる NO_x 処理技術の背景 103
6.2　NO 酸化実験 105
6.2.1　実験装置の概要 105
6.2.2　NO_x 処理のパルス変調周波数に対する依存性 107
6.2.3　ガス処理のエネルギー効率 109
6.3　従来のプラズマによる NO 酸化技術との比較 111
6.4　まとめ 113
参考文献 114

第 7 章　ATTC 技術を用いた QCL 吸収分光法による大気圧プラズマの診断 **116**

7.1　背景 116

7.2　ATTC 技術を用いたレーザー吸収分光法のコンセプト 118

7.3　共振型プラズマリアクター内部の NO_2 濃度測定の実験装置 123

7.4　NO_2 吸収スペクトル計測 127

7.5　プラズマリアクター中の NO_x 反応に関する考察 136

7.5.1　放電加熱によるガスの膨張 136

7.5.2　NO_2 分解に関連する気相化学反応 137

7.6　まとめ 138

参考文献 140

第 8 章　総括 **143**

8.1　本研究の成果 143

8.2　今後の課題 145

付録 A　大気圧プラズマによる O および N に関する化学反応 148

付録 B　NO_2 吸収スペクトル 179

謝　　辞 181

発表論文 182

学会発表 183

第 1 章　緒論

地球上の人口増加に伴い，大気・水・土壌などさまざまな環境問題が現代社会において深刻化している．その中で人工的な燃焼によって生成される窒素酸化物 (NO_x)は，大気汚染物質の代表的なものである．一般には，一酸化窒素 (NO)と二酸化窒素 (NO_2)をあわせて NO_x と呼ぶ．本章では，研究のはじめとして，NO_x に関して我々をとりまく歴史的，社会的背景について概要を述べる．また，NO_x ガスの一般的な浄化方法, プラズマを用いた浄化方法について代表的な事例を示す.

1.1　社会的背景

1.1.1　日本の現状

環境省において種々の大気汚染物質の測定が行われており，その結果は毎年一般に公開されている．監視対象物質は，二酸化窒素 (NO_2)，浮遊粒子状物質 (SPM)，光化学オキシダント (O_x)，二酸化硫黄 (SO_2)，一酸化炭素 (CO)である．このうち，現在の窒素酸化物の環境基準は，1 時間値の 1 日平均値が 0.04 ppm から 0.06 ppm までのゾーン内またはそれ以下であることとなっている.

平成 22 年度の二酸化窒素の有効測定局数は 1748 局 [一般環境大気測定局（一般局）1332 局，自動車排出ガス測定局（自排局）416 局] であった [1]．有効測定局数とは，年間測定時間が 6000 時間以上の測定局である．一般局とは，一般環境大気の汚染状況を常時監視する測定局であり，自排局とは，自動車走行による排出物質に起因する大気汚染の考えられる交差点，道路および道路端付近の大気を対象にした汚染状況を常時監視する測定局を示す．長期的評価による環境基準達成局は，一般局で 1332 局（100 %），自排局で 407 局（97.8 %）となっている．一般局では，近年全ての有効測定局で環境基準を達成し，自排局で

は平成 21 年度と比較すると 2.1 %改善した．環境基準達成に関する国内の分布を図 1-1 に示した．また，二酸化窒素の 1 日平均値の年間 98 %値の上位測定局を表 1-1 および 1-2 に示した. 人口の多い都市部でその濃度が高いことが分かる.

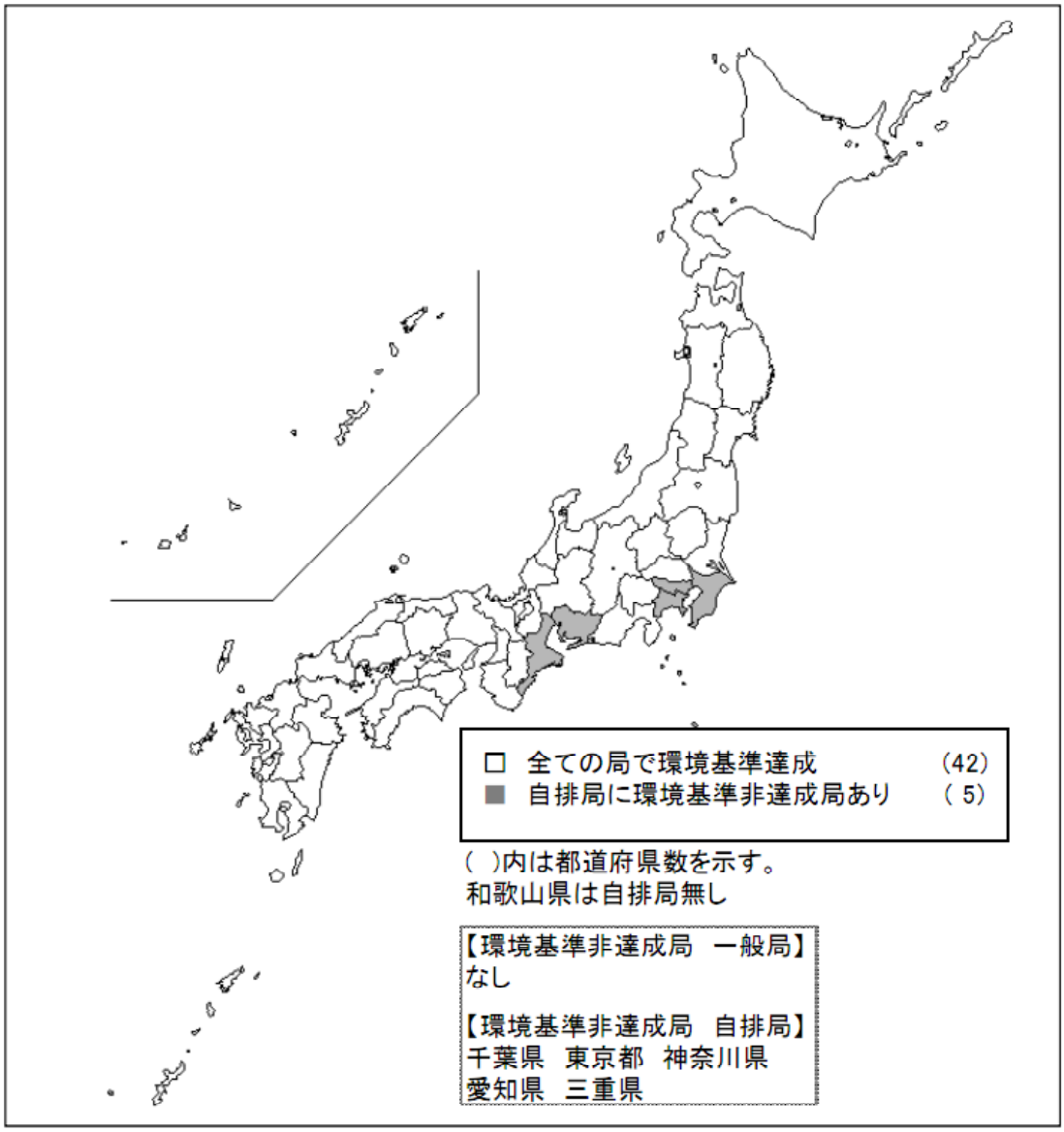


図 1-1. 二酸化窒素の環境基準達成局の分布（平成 22 年度）[1].

表 1-1.　二酸化窒素の 1 日平均値の年間 98 %値の上位測定局（一般局）[1].

測定局名	都道府県	市区町村	98%値 (ppm)	環境基準
鶴見区潮田交流プラザ	神奈川県	横浜市鶴見区	0.055	達成
九条南小学校	大阪府	大阪市西区	0.052	達成
今宮中学校	大阪府	大阪市西成区	0.051	達成
千代田区神田司町	東京都	千代田区	0.050	達成
文京区本駒込	東京都	文京区	0.050	達成
南港中央公園	大阪府	大阪市住之江区	0.050	達成

表 1-2.　二酸化窒素の 1 日平均値の年間 98 %値の上位測定局（自排局）[1].

測定局名	都道府県	市区町村	98%値 (ppm)	環境基準
環七通り松原橋	東京都	大田区	0.073	非達成
池上新田公園前	神奈川県	川崎市川崎区	0.068	非達成
玉川通り上馬	東京都	世田谷区	0.067	非達成
二子	神奈川県	川崎市高津区	0.064	非達成
納屋	三重県	四日市市	0.064	非達成
中山道大和町	東京都	板橋区	0.062	非達成
遠藤町交差点	神奈川県	川崎市幸区	0.062	非達成
船橋日の出(車)	千葉県	船橋市	0.061	非達成
太平	愛知県	岡崎市	0.061	非達成

1.1.2　歴史的背景と排出規制

一般に大気汚染を人間の健康に好ましくない影響をおよぼす可能性のあるものとして考える場合，1960 年代頃までは主として硫黄酸化物 (SO_x)と浮遊粒子状物質の汚染濃度に着目することが多かった．ただし，アメリカ西海岸のロサンゼルス地方では，1940 年代頃から人々が特有のスモッグに悩まされるように

なり，これが後に光化学反応による大気汚染であるとされ，NO_xはそのスモッグを引き起こす重要な原因物質の一つとして注目されるようになった．ロサンゼルスはアメリカでもとくに早くから自動車が普及し，都市のほとんど唯一の重要な交通手段となっていたところであり，毎日都市および郊外を走行する大量の自動車がNO_xの主要な発生源とみなされた．日本においても1950年代後半からの経済の高度成長と重化学工業の著しい拡大に伴い，都市および工業地域における自動車の急速な普及と燃料使用量の増大がみられた．これによってNO_x排出量もまた急速に増大した．

NO_x対策は1970年代に入ってにわかに様相を変え，行政的対応が急速に行われることになった．それまでに種々の調査や研究が行われてきたこともあるが，直接には1970年夏季におこった「東京立正高校事件」をはじめとするいくつかのいわゆる光化学スモッグ事件とその社会問題化が要因である．従来あまり大気汚染の進んでいないと考えられてきた住宅地域に立地する学校で，運動中の生徒が突然急性の症状を呈して運動続行不能となり，医師の治療を必要としたというこれらの事件は，当時きわめて衝撃的な出来事として報道された．カドミウムによる汚染問題の各地への広がりや，東京都牛込柳町における鉛による大気汚染問題の報道などによって高まりを見せていた公害問題に対する社会的関心をさらにかきたてることになった [2].

同じ頃，1970 年にアメリカにおいて大気清浄法が改正され，通称マスキー法と呼ばれるこの法律によって自動車排出ガス中に含まれる NO_x 等の汚染物質を1976 年までに従来の 1/10 以下に減少させることとした．日本国内においても，1972年10月に自動車排出ガスの長期低減目標とした規制を中央公害対策審議会が答申した．マスキー法と同様に，1976年までに新車規制値を規制前の1/10以下にするというものであった．

また，工場，発電所など固定発生源から排出されるNO_xに対する第 1 次規制

排出基準が 1973 年 8 月に設定された．1975 年 12 月には第 2 次規制排出基準が定められたが, NO_x 排出技術が実用化の段階に達していないことから基準改定は見送られた．しかし第 1 次規制での規制対象が約 1000 施設であったのに対し，第 2 次規制での対称は 3000 施設に増加した．これは当時の全ばい煙発生施設からの NO_x 発生量の 60 %であった．1977 年 6 月には第 3 次規制排出基準が公布された．この規制によって，1975 年時点の NO_x 排出量と比べ約 8 %の削減が行われ，1 次規制から通して約 30 %の削減が行われた．この規制は 4 次以降も策定され現在まで続いている．

このようにして行われた規制は，その後，米国では 1979 年には自動車の排ガス浄化触媒によって約 90 %の排ガスが低減され，1993 年からはさらに 1/2 に低減された．2003 年にはさらに 1/2 に低減されている．また，カリフォルニア州政府では独自に排ガス規制を実施しており，同時期には 1/10 にされている．欧州諸国では自動車の排ガス浄化触媒の導入が 1984 年になったことで，米国や日本に比べて 10 年遅れたが，その後は着実に進められ，1996 年には米国と同レベルの規制値が実施された．また，アジア諸国，中南米諸国など，地球規模で排ガス規制が強化されている [3].

日本では，移動発生源として主要な自動車に対しては，ガソリン車とディーゼル車で分けて規制されてきた．さらに，乗用，トラック・バス（軽量，中量，重量）のように車重によっても分けられている．1980 年代以降，ディーゼルエンジン搭載のトラック，バスなど大型車両の増加が著しくなった．そのためディーゼルに対する規制強化が続き，最も新しい 2010 年のポスト新長期規制ではガソリンとディーゼルでは，NO_x に関してほぼ同程度の規制値となっている [4]. 法規制の例として, 図 1-2 にトラックやバスなど重量ディーゼル自動車に対する NO_x 規制の推移を示す.

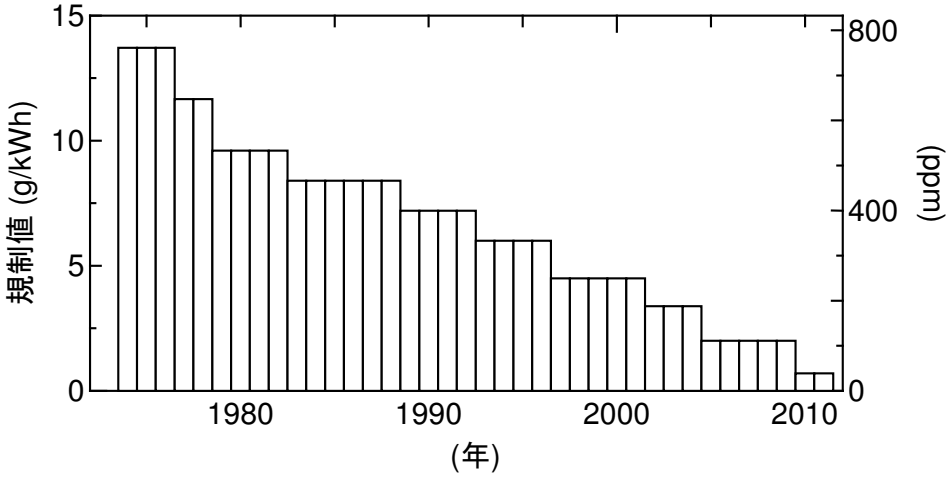


図 1-2. ディーゼル自動車（トラックやバスなどの重量車）の NO_x 規制の推移.
平成元年以前は濃度規制(ppm), 平成元年以降は重量規制(g/kWh)である.

また，舶用機関に対する規制は，1997 年に「船舶からの大気汚染防止条約」が国際海事機関（IMO）において採択された [5]．これに基づき 2005 年 5 月から 1 次規制が開始された．同年，IMO における見直しが行われ，2011 年 1 月から 2 次規制が行われることになった．この理由は，欧州等において大気汚染の状況が深刻であること，船舶からの寄与が大きいこと，削減技術が進歩したことなどが挙げられる．また 2016 年 1 月からはさらに強化された 3 次規制が行われる予定となっている．この規制は IMO によって指定される排出規制海域（ECA）を対象として行われることとなっている．日本近海については現在検討中である [6]．図 1-3 に舶用ディーゼル機関の規制を示す.

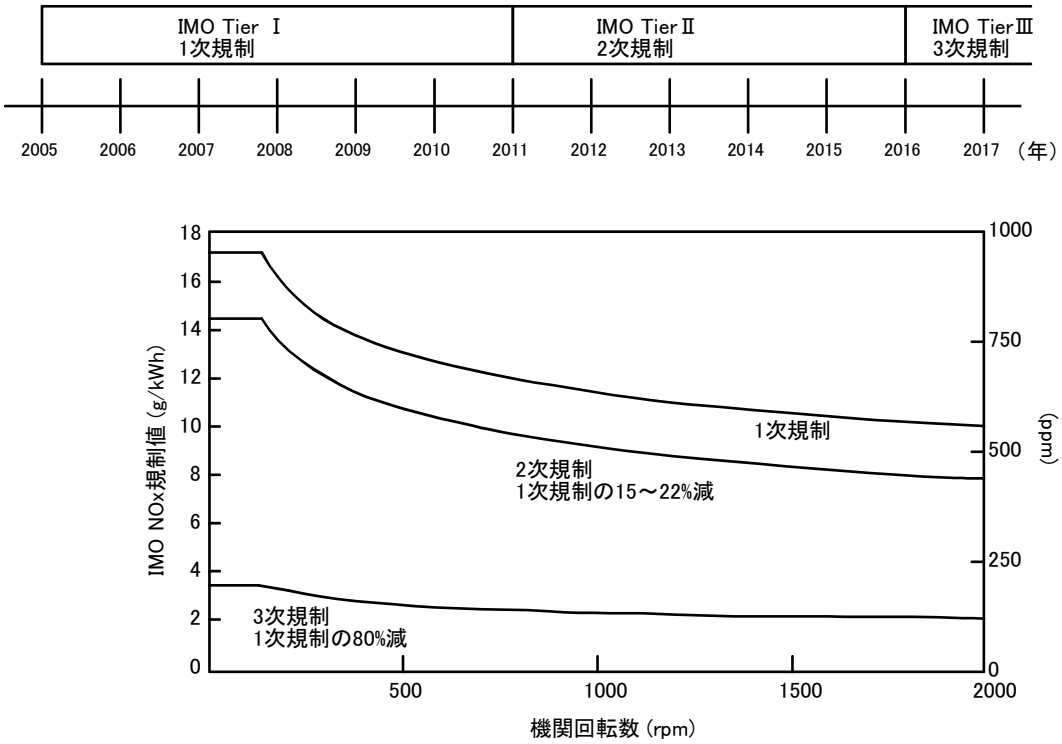


図 1-3.　舶用ディーゼル機関の NO_x 規制の推移.

このような規制が行われた結果，日本の場合，1970 年代には年間排出量が約 250 万 t であったが, 1973 年に NO_x の排出規制が始まってからしだいに減少し，2002 年には 87 万 t までに減っている.

1.1.3　主要な排出源

地球規模的な NO_x の発生量は, NO_2 として 1 年間で自然発生源から 450×10^6 t , 人工発生源から 48×10^6 t と推定されている [7]. 自然における一酸化窒素の主発生源は，嫌気性条件下での窒素化合物に対する細菌の作用であると考えられている．人工の発生源からの窒素酸化物の発生量は全地球の発生量に比べればほんの一部にしかすぎないが，局所的な都市大気中ではこれらの発生源は重要な

ものとなる．人工的に主要な発生源は燃焼である．人工発生源は固定発生源および移動発生源に大きくわけられる．NO_xの主要な排出源には発電所や工場のボイラーなどで使用される固定燃焼装置と，自動車・航空機・船舶などの移動発生源とがあり，70 %が固定源から，残り 30 %が移動源からとされる [8]．ただし種々の固定および移動 NO_x 発生源の相対的な重要性は地域によって異なる．

移動発生源から発生するNO_xは量的には少ないが，排ガスのNO_x濃度が高く，多くが生活圏に近いところで排出されるので影響が大きい．自動車は，NO_xの主移動発生源である．自動車からの NO_x 排出量の増加は実動の自動車台数の増加とその使用頻度の増加によるものであり，都市部など台数の多い地域で多く増加する．航空機は，全国的には主要発生源であるとはいえないが，多くの空港の付近では主要 NO_x 発生源であり，さらに，成層圏のような高度の高いところでは，航空機が NO_x の主要発生源となる．船舶ではディーゼルエンジンが主に用いられている．舶用エンジンは，大型，低速であるためエンジン効率は高いが，NO_xの排出量は多い．この場合も沿岸海域と外洋海域では生活圏に対する影響が異なり，また，港湾施設付近においては主要な発生源になると考えられる．

1.1.4　環境および人体に対する影響

窒素酸化物は光化学オキシダントや酸性雨の原因物質であることが知られている．また，人間・動物・植物に対して直接的な影響も及ぼす．

光化学オキシダントとは，大気中で NO_x と炭化水素の共存下で，太陽光線による光化学反応で生成されるオゾン（O_3），ペルオキシアセチルナイトレート（$CH_3COO_2NO_2$，PAN と略す），その他酸化性物質をさす．これらが光化学スモッグを形成する成分となる．オキシダントの強い酸化力によって，植物に対しては斑点や白化を引き起こす．人体に対しては眼および呼吸器などの刺激症状や呼吸困難などの影響を及ぼす．

酸性雨とは，雨水の pH が 6～7 よりも低いときをさす.（正常な状態での雨水の pH は，大気中の二酸化炭素と平衡状態にあるため，中性の 7 よりやや低く酸性側にくる.）酸性物質が雨に取り込まれる過程としては，排出された NO_x が大気中で酸化されて，硝酸となって，塩酸，アルデヒド類，ギ酸，過酸化水素などとともに降下する雨滴に取り込まれる場合がある．雨水が酸性化されるためには，大気中で反応する必要があるので，窒素酸化物の発生源の近くよりも，かなり離れた地域で酸性雨が観測されることが多い．酸性雨は人体に影響を与えるほかに，陸上や土壌を酸性化することによって，カルシウムなどの植物養分を溶出し，生物にも大きな影響を与える．ヨーロッパや北米の酸性雨問題が，森林や湖沼の生態系への慢性的な影響として取りあげられている．

また，比較的高濃度の NO_2 を直接吸入した場合，濃度に応じた急性影響が現れる．臭気は 0.23 mg/m^3 (0.12 ppm)濃度で感知できる．3.8 mg/m^3 (2.0 ppm)濃度で気道抵抗に影響を及ぼす. 0.50 mg/m^3 (0.26 ppm)で眼の暗順応に変化が起こる．28～47 mg/m^3 (15～25 ppm)で気道および鼻の刺激が確認される．47～140 mg/m^3 (25～75 ppm)で可逆性の肺炎や細気管支炎が見られる．282 mg/m^3 (150 ppm)以上では，致命的な肺水腫や気管支肺炎が引き起こされる [9].

1.1.5　窒素酸化物の性質

窒素と酸素の化合により，分子構造の異なるいくつかの安定な酸化物が生成する．低層大気中では一酸化窒素（NO）および二酸化窒素（NO_2）の 2 種の酸化物が重要な汚染物質と認められている．これらをあわせて，一般に窒素酸化物（NO_x）と呼んでいる．この他の窒素と酸素の化合物としては，三酸化窒素（NO_3），一酸化二窒素（N_2O），二酸化二窒素（N_2O_2），三酸化二窒素（N_2O_3），四酸化二窒素（N_2O_4），および五酸化二窒素（N_2O_5）が存在することが知られている．

一酸化窒素は可視光を吸収しないので無色である．一酸化窒素は無臭で水にほんのわずかしか溶けない（0.006 g/100g 水，25 ℃）．一酸化窒素は高温燃焼過程において生成する主窒素酸化物であり，おもに燃料中の含有窒素や燃焼空気中の窒素と，酸素との反応によって生じる．

$$N_2 + O_2 \rightarrow 2NO$$

二酸化窒素ガスは可視領域波長の広範囲の光を吸収するため，比較的低濃度から高濃度にわたって，明るい，黄色がかった橙色から赤色がかった褐色までの特徴的な色を呈する．二酸化窒素は強い刺激性のにおいがあり，酸化速度が大であり，またきわめて腐食性に富んでいる．これは生理学的にも刺激性であり，毒性を持っていると考えられる．NO_2 は，水と反応して硝酸（$HONO_2$）および亜硝酸を生じる．

$$2NO_2 + H_2O \rightleftharpoons HONO_2 + HONO$$

また，一酸化窒素および水と反応して亜硝酸を生じる．

$$NO_2 + NO + H_2O \rightleftharpoons 2HONO$$

二酸化窒素および一酸化窒素が水と反応して硝酸および亜硝酸を生じる均一気相反応は常温では非常に遅い．

一酸化二窒素（N_2O）は自然環境の汚染されていない大気中でもかなりの濃度で生成する．これは土壌中で起こる自然界の生物過程によって発生する．また笑気ガスとよばれ医療の吸入麻酔剤として古くから使用されている．このため長い間，N_2O は大気汚染物質とは考えられなかった．しかし，地球温暖化やオゾン層破壊の原因物質であることが判明している．その他の化合物については大気中の濃度が極めて低く，反応の中間体として大気中に存在する．

1.2　一般的な排ガスの浄化

移動および固定の燃焼発生源からの NO_x 排出量の対策には二つの方法がある．第一は操作条件や燃料を変更したり，一酸化窒素生成を低減するように装置の設計を改良して，燃焼プロセスを改良する方法である．第二の方法は排ガスから物理的に，または化学的に一酸化窒素を除去する方法である．

NO は，20 ℃で水 100 g に対して 0.00617 g しか溶けない．固定排出源の排煙からの NO の除去に関して最も進歩しているのは，アンモニアを用いる乾式の選択式触媒還元法で，酸化窒素を窒素に還元して無害化する方法である．この方法では，還元剤と触媒を必要とする．還元剤としてはアンモニアが使われる．

$$4NO + 4NH_3 + O_2 \rightarrow 4N_2 + 6H_2O$$

また，脱硝触媒の条件として，300 ℃程度で活性があること，低コストであること，SO_x があっても長時間触媒活性を示すこと，熱に安定であること，副反応によって有害成分が生成しないこと，触媒成分が飛散しないこと，などがあげられる．V_2O_5 の金属酸化物を，表面積の大きい TiO_2 に分散担持させ，全体をハニカム形状にしたものが実用化されている．

実際に排煙脱硝を行うには，アンモニアを NO に対してほぼ同量用い，300～400 ℃で，1 時間あたり触媒容積の 3000～10000 倍のガスを処理する．脱硝率は 90 %程度である．

自動車のエンジンは，燃料と空気の混合気体を着火爆発させ，そのガス圧により動力を発生する．エンジンを動かすとき，ガソリンに対して何倍の空気を入れるかという比率を，空燃比という．燃料のガソリンをできるだけ完全に燃やし，しかもエンジンの出力を落とさない最適の空燃比を，理論空燃比といい，14.6 である．このとき自動車エンジンの排ガス中には一酸化炭素，未燃焼炭化水素，NO_x が含まれている．

自動車排ガスの浄化の原理は，CO や炭化水素（HC）は二酸化炭素と水に，

NO_xは窒素に変えることである. Pt, Pd, Rh, Ru などの貴金属を用いた触媒によって，エンジンから外へ吐き出されるまでの短期間でこれらを同時に無害化することができる．これを三元触媒方式と呼ぶ．この無害化率を常に 80 %以上に保つためには，エンジンの空燃比を 14.6±0.25 で作動させなければならない．現在のガソリン車には酸素センサーが取り付けられており，常に理論空燃比の近傍で作動するように燃料と空気量を調節している.

ディーゼルエンジンの燃焼は理論空燃比よりも薄い空燃比のもとで起こるため，三元触媒が利用できない．この排出抑制のためには，燃焼条件の改良，排ガス浄化の２通りがある．燃料噴射タイミング制御，排ガス再循環などで燃焼条件が改良される．また，排ガス浄化法として，チタンなどの触媒とアンモニアまたは尿素水溶液で NO_x を還元的に除去，触媒による NO の直接還元，貴金属触媒を用いた NO_x 吸蔵還元方式などが考えられ, 一部で実用化されている[10]. 図 1-4 にディーゼルエンジン用の尿素還元システムのブロック図を示した.

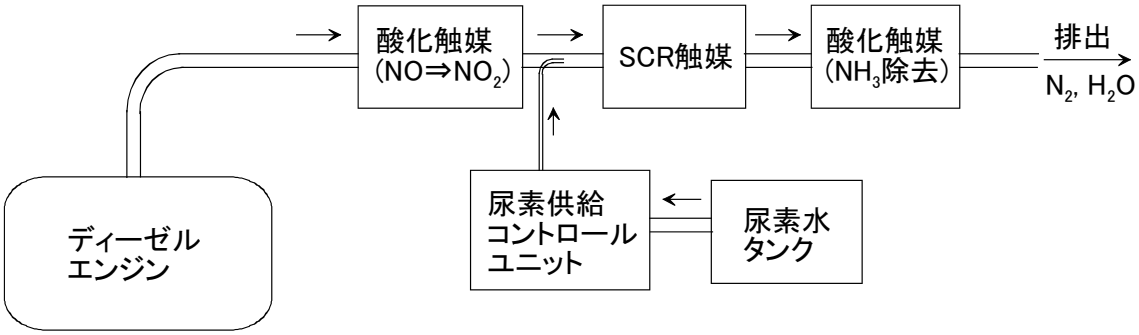


図 1-4. ディーゼルエンジン用の尿素選択的触媒還元 NO_x 除去システムのブロック図.

1.3　プラズマを用いた浄化方法

NO_x，SO_x，揮発性有機化合物，温室効果ガス，オゾン層破壊ガスなどの大気汚染物質の処理技術は，触媒・燃焼・吸着法などすでに一部実用化されているが，コストや性能の面などの問題から電子ビームやプラズマによる新技術が注目されている．大気圧環境プラズマの応用は，過去においては熱プラズマが中心であったが，近年，低温大気圧プラズマの応用が研究されている．低温プラズマは 1894 年には水処理用オゾナイザーが開発されており，100 年以上の歴史を有している．このプラズマの特徴は，ガス温度と比較して，電子温度は数桁以上高いことにある．このように電子温度とイオン・中性分子温度が大きく異なることから非平衡プラズマとも呼ばれる [11].

この新技術の実用化には，処理効率，エネルギー効率，装置の圧力降下，副再生物のリサイクル化などの改善が必須であり，処理過程の解明，反応炉と電源の選択および設計，総合システムとしての位置づけなどの研究が必要である．高濃度の汚染物質は肥料，ドライアイスなど有用な物質に変換し，リサイクルすること，低濃度の汚染物質は，水，酸素，窒素などの無害なガスに分解・転換し放出することが望まれる [12].

排ガス処理の既存技術としては，前節で示した触媒法や吸着法などが実用化されているが，コントロールや経済性の問題から，プラズマ酸化または還元法，プラズマ－触媒重畳およびハイブリッド法が注目されている．NO_x のような酸性化ガスの場合には，触媒等と組み合わせて酸素による他の有害物質の生成を抑制するようなハイブリッド方式が提案されている [13]．排ガスからの窒素酸化物除去としては例えば，バリア放電を用いて自動車排ガス中の NO を NO_2 に変換し，処理されたガスを触媒を用いて N_2 と O_2 に分解するという方式や，プラズマによって NO から変換された NO_2 を，アンモニアを添加した選択性接触還元触媒（SCR）を 200 ℃以下で用いて処理する方式が報告されている [14]．図

1-5 に，放電プラズマとスクラバーを組み合わせたディーゼル排ガス浄化システムを示した [3].

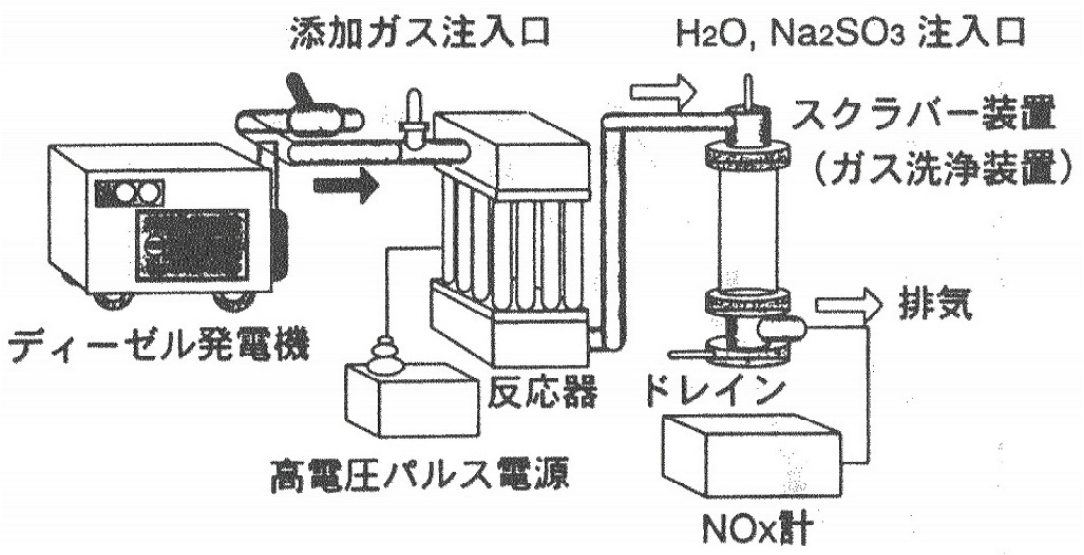


図 1-5. 放電プラズマとスクラバーを組み合わせたディーゼル排ガス浄化システム [3].（梶原鳴雪監修 :「ディーゼル車排ガスの浄化技術」，水野彰，第 2 章，p.158，図 7，シーエムシー出版，2006 年より許可を得て転載）.

非平衡大気圧プラズマを汚染ガス浄化に利用するための最大の課題はエネルギー効率および反応の選択性の向上である [15]．エネルギー効率は，プラズマ炉内に注入される電力だけではなく，電源効率，回路ロスを含めたプロセス全体に必要な電力を考慮する必要がある．反応の選択性を向上させるためには，炉内での種々のガス密度について測定あるいはコンピュータシミュレーションを用いて解明することが必要となる．近年，放電プラズマ中で生成される OH ラジカルや NO 分子の空間的，時間的変化が測定されるようになってきている [16].

また，一般的に大気圧下ではプラズマの生成やプラズマが持続する空間は小さくなり，プラズマの体積に比較して，プラズマが接する壁や電極の表面積が大きくなる．プラズマを用いたガス処理において反応を促進させるためには，プラズマとガスの空間的，時間的な接触ができるだけ多くなるようにプラズマ装置の構造を工夫することが求められる．

1.4　研究の目的および本論文の構成

本論文では，エンジンなどの燃焼機器から排出される NO_x ガスの浄化を行うために専用に設計されたプラズマ装置について議論する．また，この装置で生成されるプラズマの診断を行うために高感度赤外吸収分光法を新たに開発する．これらの技術を用いることでプラズマによる反応の選択性やエネルギー効率の向上のための装置を効率的に開発することができるようになる．ただし，このためには複数の分子種についてのガス濃度の情報が必要となる．本論文でガス濃度計測に用いているレーザーは 1 種類のみであるため，情報量としては十分ではない．しかし，次章以降で示される新しいプラズマ装置および高感度吸収分光による診断技術を改良・拡張していくことで，プラズマによる NO_x 処理のための基礎的な知見が得られ，排ガス浄化用のプラズマ装置の実現につながると考える．以下に本論文の構成を示す．

第 2 章では，放電による大気圧プラズマの一般的な生成方法とその診断手法について示す．プラズマによる気相反応を使うためには，気体とプラズマをできるだけ密に接触させなければならない．この目的に適した生成方法や診断手法の基礎として一般的に用いられる手段について概要を述べる．また，診断対象について知るために，プラズマによるガス処理の原理についても示す．

第 3 章では，新しいプラズマ装置として提案している大気圧 RF (radio-frequency) 共振型プラズマリアクターについて示す．基本的な電磁波伝送

路解析から得られる共振を用いて，RF 帯において高電圧を発生するためのコンセプトを示す．また試作した装置の概要を述べ，この装置を用いて生成されるプラズマの発光特性について調べる．

第 4 章では，このプラズマを吸収分光法で診断するために，必要な高感度化方法について示す．微小な光吸収のように元の信号がわずかしか減衰しない場合に，どのようにしてその信号を増幅し高感度化することができるかについてのコンセプトを示す．このコンセプトを確認するために電子回路を用いて模擬実験を行い，どの程度の感度向上が得られるかを確認する．

第 5 章では，その高感度化法を赤外レーザー吸収分光法に適用する．量子カスケードレーザー (QCL)と組み合わせることで，特殊な光学容器を用いずに高感度な吸収計測が実現可能であることを示す．また，従来の高感度化技術との比較を行い，開発された方法が実際の測定に適用可能な感度を有するかどうかについても議論する．

第 6 章では，第 3 章で示したプラズマ装置を用いて NO を NO_2 に変換させる酸化処理を行う．プラズマに投入された NO がどの程度変換されるかを調べる．さらに，その時にプラズマに供給した電力から，エネルギー効率について求め，処理のための基本的な性能について議論する．

第 7 章では，大気圧共振型 RF プラズマリアクター内部を第 5 章で示した赤外吸収分光法を用いて診断する．比較的低濃度の NO_2 を含む典型的な酸素過剰ガスがプラズマによってどのような影響を受けるかについて調べる．プラズマ反応場中のガス濃度解析から，プラズマ装置内で起こる反応に対する知見が得られることを示す．

最後の第 8 章では，全体の総括を行って本論文を締めくくる．図 1-6 に本論文の構成をまとめた．

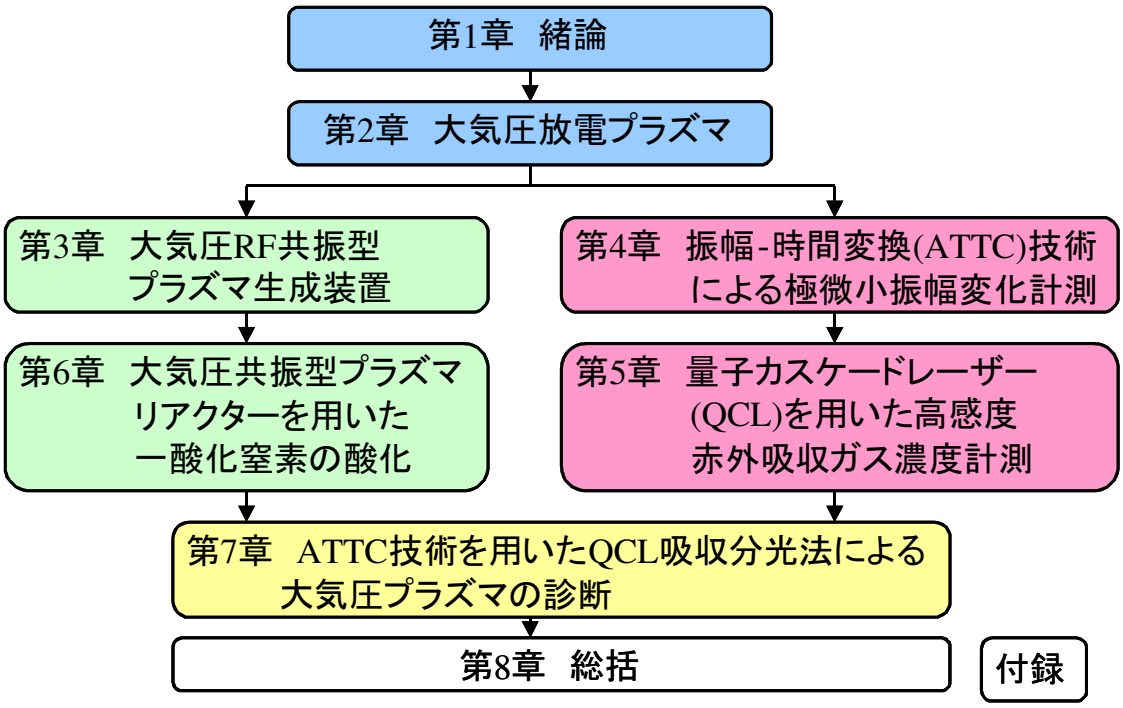


図 1-6.　本論文の構成.

参考文献

[1]　環境省，大気環境モニタリング実施結果，平成 22 年度

http://www.env.go.jp/air/osen/osen.html.

[2]　日本化学会編，『窒素酸化物（環境汚染物質シリーズ）』 (丸善，1977) p.557-608.

[3]　梶原鳴雪監修，『ディーゼル車排ガスの浄化技術』 (シーエムシー出版，2006) p.141-165.

[4]　九都県市あおぞらネットワーク HP

http://www.9taiki.jp/about/pollution/initiatives.html.

[5] E. Codan, S. Bernasconi and H. Born, *International Council on Combustion Engines* **139**, 1-16 (2010).

[6] 新潟原動機株式会社, 環境報告書 2012, p.24.

[7] 木地実夫, 加藤暢夫, 『環境改善の化学』 (大日本図書, 1986) p.65-92.

[8] 鈴木仁美, 『窒素酸化物の辞典』 (丸善, 2008) p.45-141.

[9] 和田攻, 奥田典夫, 『窒素酸化物（環境汚染物質の生態への影響９）』 (東京化学同人, 1979) p.205-254.

[10] R. van Helden, R. Verbeek, F. Willems and R. van der Welle, *SAE Paper*, 2004-01-0154 (2004).

[11] 浜口智志, 村上泉, 加藤太治, プラズマ核融合学会編, 『プラズマ原子分子過程ハンドブック』 (大阪大学出版会, 2011) p.349-367.

[12] J. S. Chang, *Plasma Sources Sci. Technol.* **17**, 045004 (2008).

[13] T. Yamamoto, M. Okubo, T. Nagaoka and K. Hayakawa, *IEEE Trans. Ind. Applicat.* **38**, 1168-1173 (2002).

[14] J. S. Chang, 応用物理 **69**, 268-277 (2000).

[15] 日本学術振興会プラズマ材料科学第 153 委員会, 『大気圧プラズマ（基礎と応用）』(オーム社, 2009) p.293-308.

[16] R. Ono and T. Oda, *Int. J. Plasma Environ. Sci. Technol.* **1**, 123-129 (2007).

第 2 章　大気圧放電プラズマ

第 1 章では，NO_x に関する社会的，歴史的背景および NO_x の性質と一般的な処理方法について述べた．本研究では，NO_x を含んだガスを処理するために大気圧低温プラズマを用いる．第 2 章では，大気圧プラズマの一般的な生成方法および気相反応のために用いられる大気圧プラズマ装置の代表例を示す．また，このようなプラズマを診断する方法として知られている光学的診断手法について概要を述べる．

2.1　大気圧放電

プラズマを生成するために，最も一般的に用いられているのは気体放電である．気体の放電開始に必要な電圧 V_s と，ガス圧 p と電極間隔などで代表される特性長 d の積との間には，図 2-1 に示したような一定の関係（相似則）が成り立つ [1]．これはパッシェン(Paschen)の法則として知られている．この法則に従うと, 大気圧の空気中での放電において最小の V_s を与える d の値は, およそ 0.1 mm のオーダーになる．ところが実用的な特性長としては，数 mm 以上が要求されることが多い．そのような電極長で大気圧下の空気を放電させようとすると，十数 kV 以上の印加電圧が必要となり, 得られる放電の形態も通常はアークもしくはフィラメント状になってしまう．このような空間的な電流集中を避け，なるべく均一なプラズマを大面積に生成することが，大気圧プラズマ装置には求められる．

実用的なプラズマの多くは電子密度が 10^{14} cm^{-3} 以下程度の弱電離プラズマである．このようなプラズマ中では，電界で加速された電子やイオンは中性分子との衝突によってエネルギーを失う．その衝突の頻度は気体の圧力に比例する．プラズマ中の電子やイオンの部分集団としての平均的な運動エネルギーを表す

パラメータとして温度が用いられる．ここで，電子温度 T_e，イオン温度 T_i，ならびに中性分子のガス温度 T_g のように定義する．相互の衝突頻度が小さい場合には，$T_e \gg T_i \simeq T_g$ ように熱的に非平衡な状態になっている．このようなプラズマを非平衡プラズマ，あるいはガス温度が低いという意味で低温プラズマと呼ぶ．一方，衝突頻度が増加し，$T_e \simeq T_i \simeq T_g$ となった状態のプラズマを熱平衡プラズマ，あるいは単に熱プラズマと呼ぶ．

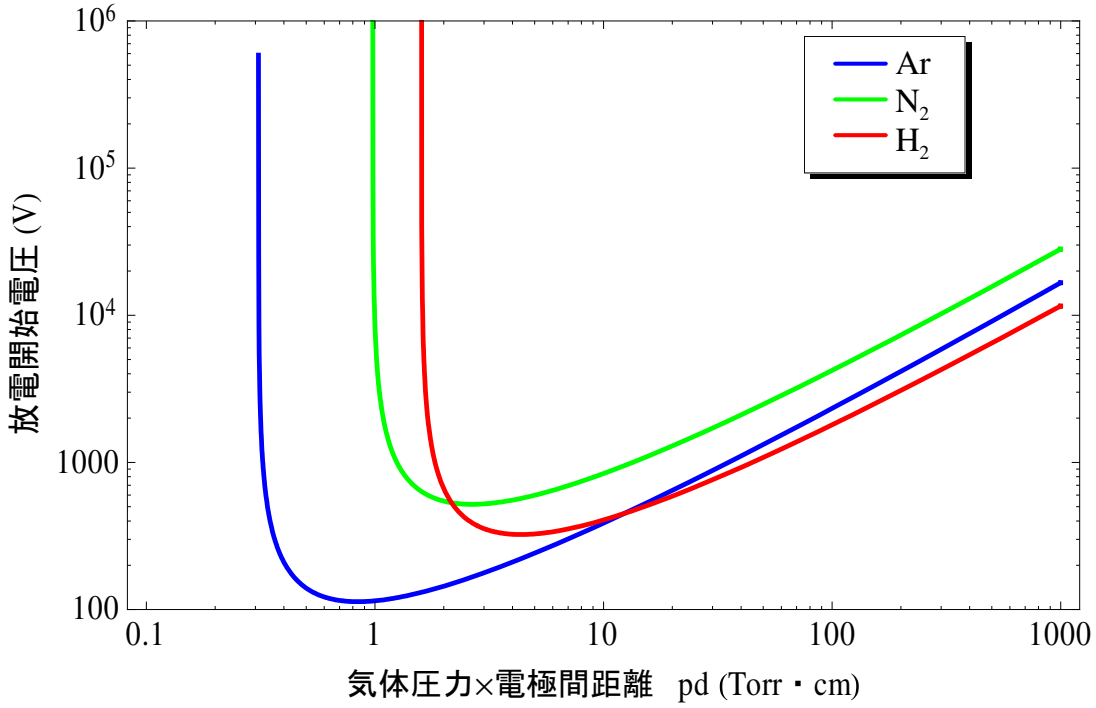


図 2-1.　種々の気体のパッシェン曲線.

一般的には，定常状態が達成されるような十分長い時間スケールにおいては，高い圧力でのプラズマは熱平衡状態となる．しかし，プラズマ生成における気体放電の時間が，衝突による温度の緩和時間より短い場合には，高い圧力においても，過渡的な非平衡状態が形成される．また，粒子のプラズマ領域における滞在時間が緩和時間より短くなるような微小空間で，しかも高速な流れを伴うような放電プラズマにおいては，同様に非平衡状態となる．このように，非定常な動作条件では，大気圧下の非平衡プラズマあるいは低温プラズマが生成できる．その非平衡の程度は，時間や空間ならびに流速のスケールによって制御できる．

この第 2 章では, 大気圧下でプラズマを安定に生成するための各種放電方式, ならびにプラズマの診断方法について概要を述べる．2.2 節では，プラズマ生成方式について示す． 2.3 節では，プラズマ中の分子種密度などを診断する手法について示す．2.4 節は，本章のまとめである．

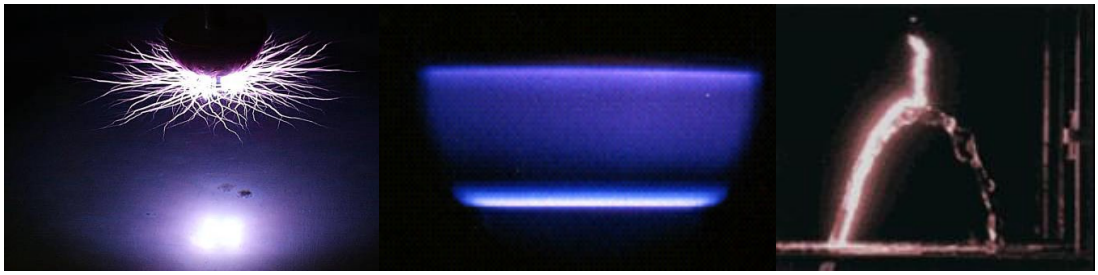
2.2　大気圧プラズマの生成方法

プラズマは維持機構により，コロナ放電・グロー放電・アーク放電に分けられる．

コロナ放電は，高いエネルギーの電子および強い空間的な不均一性をもつ．イオンや中性ガスの温度は低く，室温に近い．これは，放電を作るために消費されるエネルギーのうち電子の加速に使われる割合が高く，イオンや中性ガスの加熱によって失われるエネルギーは少ないことを示す．そのため，高エネルギー電子を利用した多くの応用ではコロナ放電が用いられる．例えばガス処理では，処理対象のガスの分子結合を切ること，処理対象ガスと反応させる活性種を作るために周囲に存在するガス分子の結合を切ることや，分子や原子の電子軌道を変えることなどを必要とする．そのため，分子の結合エネルギーや励

起エネルギーより大きいエネルギーを持つ電子が必要となる．コロナ放電は，このような目的に適している．

グロー放電は，プラズマ密度分布の空間的な均一性や多くの化学的に活性な粒子を持つ．一般に，グロー放電のイオンや中性ガスの温度は電子温度に比べて低い．例えば，半導体デバイスの作成行程や医療器材の消毒，材料の表面処理などに適する．また，アーク放電は温度がおおよそ 1 万度と高い．このため，熱を使った応用であるごみの焼却灰の溶融固化や，熱化学反応を用いたガス処理に適している．各放電形態でのプラズマの発生例を図 2-2 に示した [2].



(a) コロナ放電　　(b) グロー放電　　(c) アーク放電

図 2-2. 3 つの放電形態の発光の様子 [2].（小駒益弘監修：「大気圧プラズマの生成制御と応用技術」，高木浩一，第 1 章，第 2 節，p.36，図 1，S&T 出版，2006 年より許可を得て転載）.

プラズマによる化学的気相反応を利用するためには，コロナ放電やグロー放電が用いられる．これらは電極形状や気体の流速などによって制御することができる．次に大気圧低温プラズマを生成するための代表的な方式（有電極放電，誘電体バリア放電，高周波放電）について示す．

(a) 有電極放電

針対平板や，線対平板もしくは円筒（同心円筒）などの電極配置で高電圧を片方の電極に加えると，曲率半径の小さい電極付近に著しい電界ひずみが生じ，その結果，電界が高い領域と低い領域が存在するようになる．これにより生じる放電の形態を図 2-3 に示した [3].

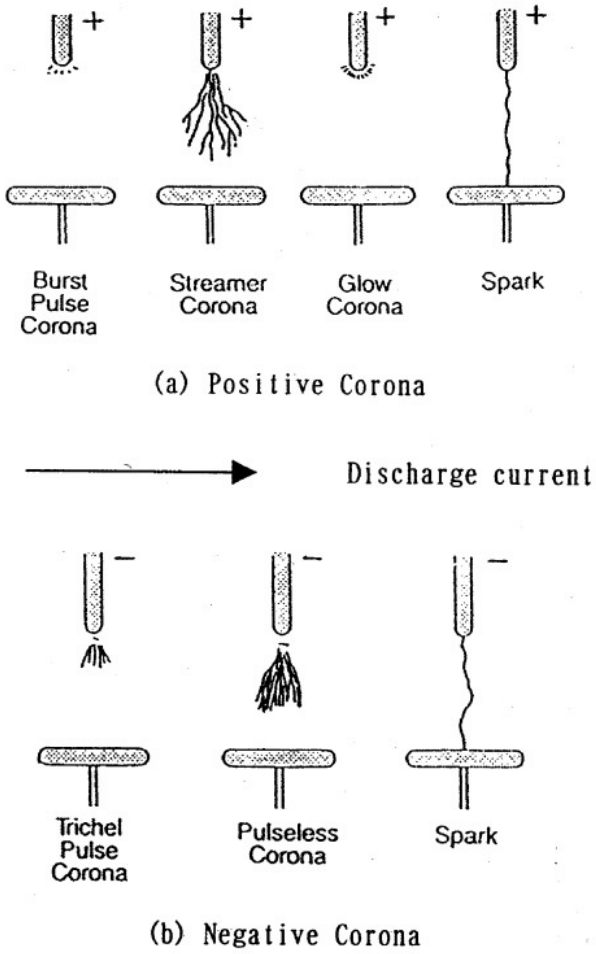


図 2-3. 針－平板直流コロナ放電形態と電流依存性．a)正コロナ，b)負コロナ．(Copyright 2006　プラズマ・核融合学会) [3]．（J. S. Chang, *J. Plasma Fusion Res.* Vol.82, No.10, p.683，図 1，2006 年 より許可を得て転載）.

針電極に正極性を加える場合と，負極性を加える場合で形態が異なる．コロナ放電の代表的な形態のストリーマ放電は，細い繊維状のパルス放電であり，コロナ放電中に多数発生する. 図 2-3 中の多くの繊維状放電がストリーマ放電である．1 本のストリーマ放電の直径は 50 ～ 100 μm と，髪の毛程度の寸法である．ストリーマ放電など，コロナ放電の生成にはパルス電圧が印加電圧として用いられることが多い．その理由の一つは，ストリーマ放電は 0.1 ～ 1 μs で火花放電(spark)へと遷移するので, 短時間で電圧を遮断して火花放電への遷移を防ぐためである．もう一つは立ち上がりの早い電圧を印加すると過電圧を加えられ，その結果，高い電子温度や密度が得られるためである．図 2-4 に，この方式の構成例を示す.

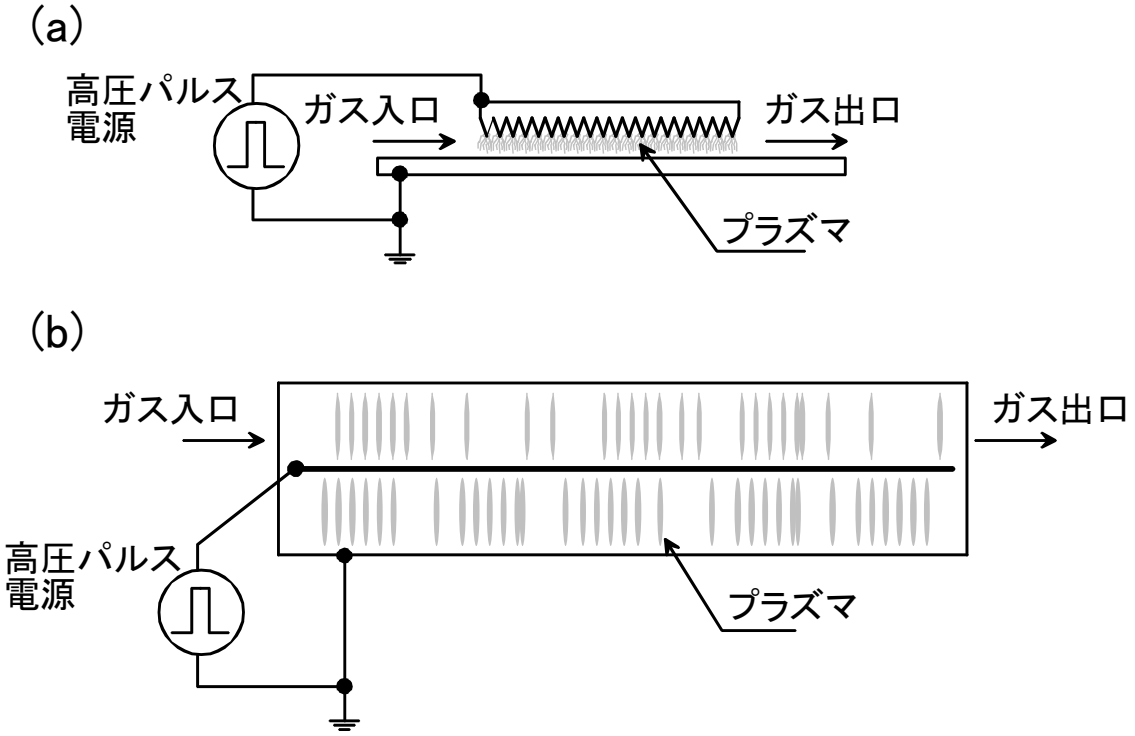


図 **2-4.**　有電極放電．(a) 針－平板方式，(b) 線－円筒方式.

(b) 誘電体バリア放電

誘電体バリア放電は放電電極前面に誘電体バリアを配置して，放電を安定化させる方式である．誘電体によってスパーク放電への移行を防ぐ．通常，50 ～ 10 kHz の交流を印加して誘電体を荷電する．従って，交流による印加電圧の極性が変わるときに，放電極表面から無数のストリーマコロナが発生する．この方法には，無声放電，沿面放電，強誘電体ペレット，トレンチ型放電がある [4]．強誘電体ペレット固定体層では，ペレット間の間隙において，ガスと誘電体の誘電率の比で電界が増幅されるので，小さな印加電圧で高電子エネルギープラズマを生成することができる．バリア放電では，反応炉の各放電電極が高温になるので，空冷，水冷，気液二相流などを用いて，冷却することが重要である．誘電体バリア放電による大気圧低温プラズマの例を図 2-5 に示す．

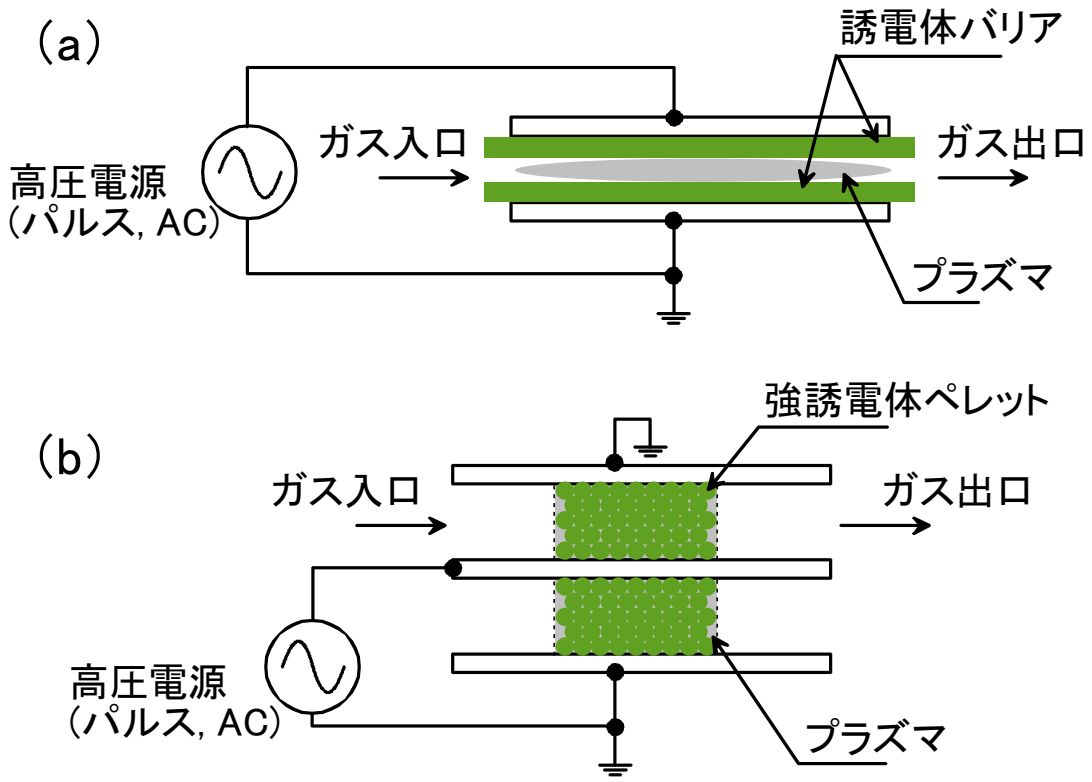


図 **2-5.** 誘電体バリア放電．(a) 平行電極方式，(b) 強誘電体ペレット方式．

(c) 高周波放電

高周波放電とは，一般に 1 MHz 以上の周波数の電磁波を用いた放電を指す．無線通信に使われるという意味で RF (Radio-Frequency) と呼ばれることが多い．特に 1 GHz – 30 GHz をマイクロ波，30 GHz ～ 300 GHz をミリ波と呼ぶ [5]．電気工学分野では, 30 ～ 300 MHz を VHF (Very High Frequency)，300 MHz ～ 3 GHz を UHF (Ultra High Frequency) と分類されており，この名称が使われる場合もある．これらの名称については歴史的な背景によるが，その定義は統一されていない．

高周波放電では，このような周波数の電圧を電極間に印加させて放電を起こす．このプラズマは，半導体プロセスなどの低圧プラズマではよく用いられている [6]．しかし大気圧に近いような圧力では，高出力電源とマッチングボックスが必要でありコストがかかること，定常状態ではガスの加熱により温度が上昇すること，などから低温プラズマの生成には用いられてこなかった．近年，RF 電源技術の進展にともなって，高周波電力のパルス変調によって低温プラズマが生成されることが，Balcon らによって示された[7]．この研究では，直径 10 cm の電極を, 間隔 5 mm 以下で対向させている. また電源側の電極には厚さ 4 mm のアルミナ誘電体バリアを設けている．パルス変調された RF 電源(ENI 600 W-13.56 MHz)からの電力を，マッチングボックスを通して下部電極に供給している．これにより安定な大気圧低温プラズマを生成することが可能となっている．高周波放電の例を図 2-6 に示す．

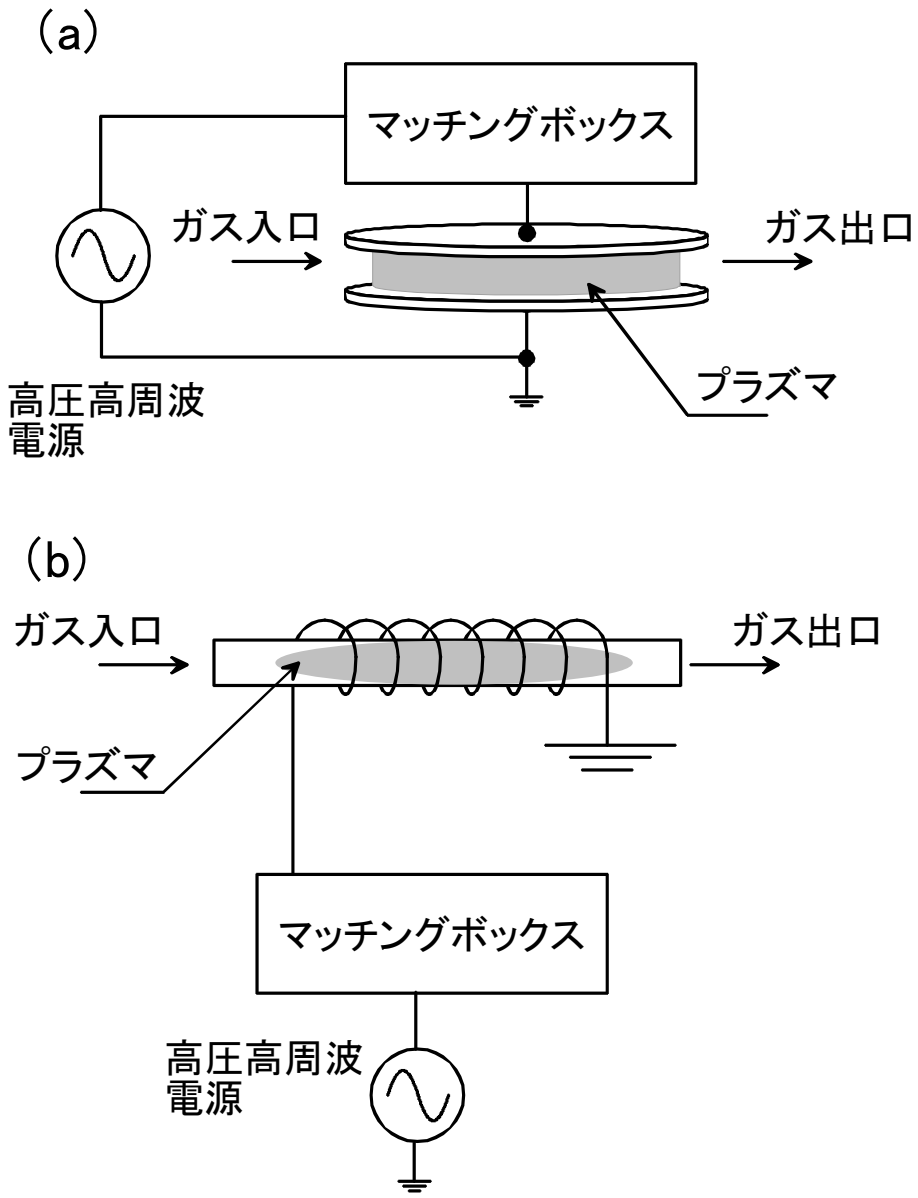


図 2-6. 高周波放電. (a) 容量結合方式, (b) 誘導結合方式.

2.3 大気圧低温プラズマによるガス処理

本節では，プラズマを用いてガス処理を行うときに起こる化学反応とその時間スケールについて概要を述べる. 図 2-7 にプラズマによる排ガス処理の原理を示す.

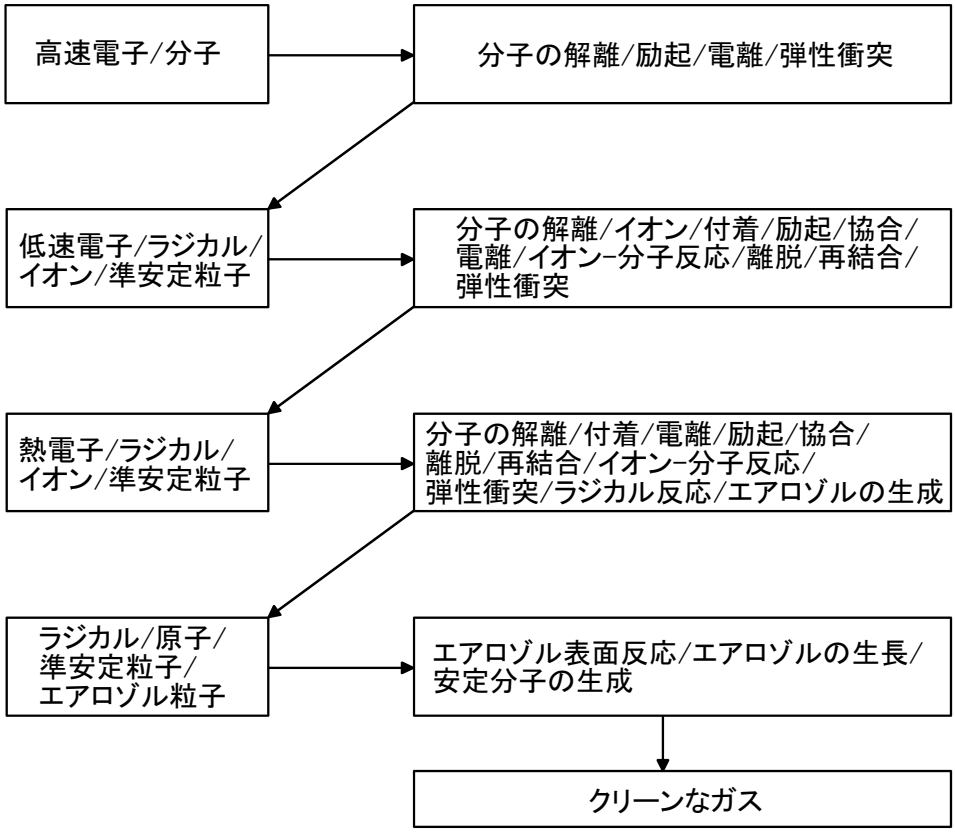


図 2-7. プラズマ排ガス処理の原理 [8]. (J. S. Chang, 応用物理, 第 69 巻, 第 3 号, p.269, 図 1, 2000 年 より許可を得て転載).

低温プラズマの特徴は，ガス温度 (分子の回転・振動温度を含めて $T_g \leq 0.1\,\mathrm{eV}$) と比較して，電子温度は数桁以上高い ($T_e \gg 1\,\mathrm{eV}$)ことである．この高い電子エネルギーによって，分子の電離，励起，解離が起こると同時に低温化された電子による分子への付着，つまり負イオンの生成が第一段階の放電領域で起こる．これらのプロセスで解離された分子から，放電および下流の放電アフターグロー領域で，ラジカルまたはイオン－分子反応によって各種のラジカルとイオンが発生する（第二段階）．放電アフターグロー領域は，滞在時間として約 10^{-3}～10^{-1} sec である [9]．さらに，下流のアフターグロー領域において，イオン誘導

生成エアロゾルと，クラスター分子によって生成されたエアロゾルが成長し，エアロゾルの表面反応や吸着が起こる [10]．低温プラズマプロセスにおける基本的な反応の時間スケールについて図 2-8 に示した．

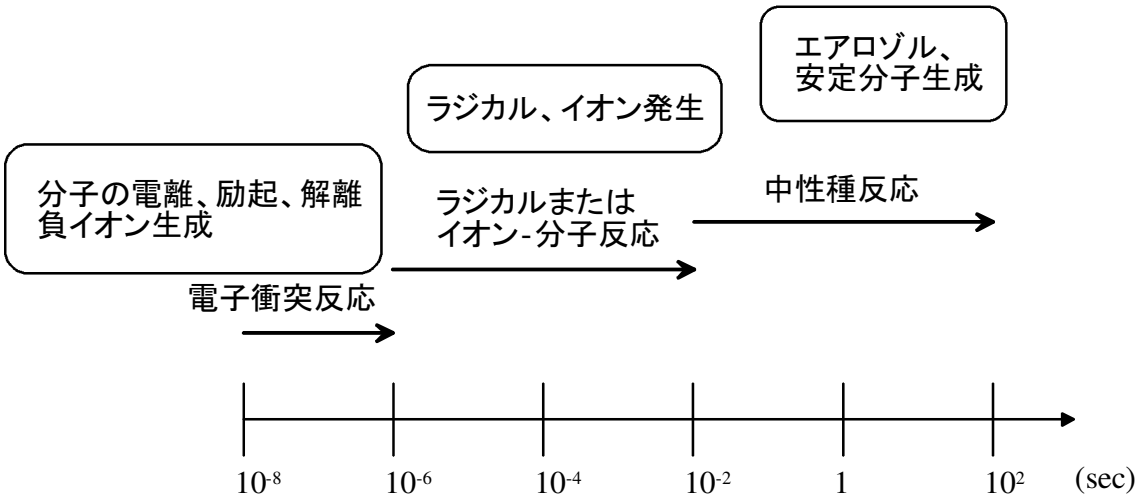


図 2-8. 低温プラズマプロセスにおける基本的な反応の時間スケール．

したがって，汚染ガスの処理は直接電子反応，イオン反応，ラジカル反応，エアロゾルの生成と表面反応によって行われる．N_2, O_2 を含んだ気体中の電子，イオン，ラジカル反応の詳細は巻末の付録 A に示した．

このように大気圧プラズマを用いたガス処理では，対象とするガスがプラズマを通過するとき，あるいは通過後に様々な反応を経て，最終的に安定な化学種への変化していく．実用的な処理装置を設計・制御するためには，これらの化学種の位置や密度などを高精度で測定することが必要となってくる．

2.4　プラズマの光学的診断手法

2.4.1　さまざまな光学的手法

大気圧低温プラズマをガス浄化のような環境分野へ応用するためには，前節で述べたように，さまざまな分子種の密度を測定し，プラズマ中での反応を解明していくことが必要となる．大気圧非平衡プラズマを形成させるには，プラズマ生成においてパッシェンの法則による放電開始電圧，プラズマ生成空間寸法と圧力の関係を満たすこと，非平衡条件の成立に電子およびガス温度のバランスが必要なことからプラズマ生成空間の寸法に大きな制約を受ける．また，生成のために電極間に高い電界を作る必要がある．このようなプラズマを診断するための手法には，プラズマに与える擾乱をできるだけ小さくし，かつ空間分解能の高い方法が求められる．

光（紫外・可視・赤外），テラヘルツ波，マイクロ波などの電磁波を用いる診断方法は，非接触であるため，プラズマに与える擾乱を小さくできる．また光のように短い波長の電磁波を用いることで，空間分解能を向上させることが可能になるため，大気圧プラズマの診断として有利である．次にプラズマに適用可能な光学的診断手法の概要を示す．

(a) 発光分光法 (Optical emission spectroscopy; OES)

プラズマ中で励起された分子は，より低い準位に遷移する時に，その準位間のエネルギー差に相当する波長の光を放出する．このようにプラズマから自然に発生する光を分光計測する方法が発光分光法である [11]．発光強度から密度に関する情報を得ることは，反応レート係数が電子エネルギー分布に大きく依存するため，一般に困難である．そのため，この方法は特定粒子種の存在の有無や，スペクトル線のドップラー広がりから求められる発光分子の回転温度の評価に用いられることが多い．

(b) レーザー誘起蛍光法 (Laser-induced fluorescence; LIF)

LIF 法では，分子の電子エネルギー，振動エネルギー，回転エネルギーの準位差に相当する波長の光による共鳴吸収を用いる．下準位にある分子がレーザー光の光子を吸収して上準位に励起される．励起された分子は元の準位，あるいは途中の準位へ遷移する．このとき準位間のエネルギー差に相当する波長の光を蛍光として放出する．この蛍光強度から対象分子の密度を求める [12]．この方法から密度を求めるためには，対象分子のエネルギー準位や装置の開口角度などを正確に求めておくことが必要となる．

(c) レーザー吸収分光法 (Laser absorption spectroscopy; LAS)

吸収分光法は，測定対象の気体に外部から光を照射し，透過した光の減衰率を測定する方法である．入射光 I_0 と透過光 I_1 との関係は，希薄気体の場合，以下に示すランバート・ベールの法則に従う．

$$I_1 = I_0 \exp(-\kappa n l)$$

ここで κ は対象分子に固有の吸収係数，n は濃度，l は光路長である．このように光強度の相対値から分子の絶対密度を求めることができる．光源としてレーザーを用いることで高感度・高空間分解能の測定ができる [13].

吸収分光法は測定結果から気体の密度が直接得られるため，プラズマ中の分子種の診断に適している．しかし，この方法で高感度な計測を行うためには，一般的には，吸収係数 κ の大きな波長を選択すること，および光路長 l を長くすることが必須となる．

2.4.2　一般的な吸収分光の高感度化法

光吸収分光の高感度化には，赤外波長域の光を用いる方法，鏡による多重反射光学系を用いる方法が，一般的に用いられる．これらについて述べる．

(a) 赤外レーザー

気体中の特定分子の濃度を測定する方法として赤外レーザー吸収分光法が知られている．気体の多原子分子の多くが波長 3 ～ 10 μm の中赤外波長帯に固有の吸収スペクトルを持つ．分子の基準振動に相当する波長では吸収係数が大きく，また分子種ごとに固有の波長帯を持つ．これを利用した気体分子の濃度計測が赤外吸収分光法である．このための光源としては，PdCdTe，PdCdS，PdSnTe などの鉛－塩系化合物半導体レーザーが用いられてきたが，数十 K に冷却が必要なため一般には使用が難しかった．近年，量子カスケードレーザー(Quantum Cascade Laser; QCL)と呼ばれる新しいレーザーが開発され，この波長の直接発振が室温で可能となっている[14]．このレーザーは，従来のような材料によって決まるバンドギャップではなく，人工的に作製された量子井戸内に形成されるサブバンド間準位遷移を利用しており，その発振波長は 3 ～ 300 μm 程度まで広がっている．QCL は注入層と発光層を合わせて基本周期構造とし，これを数十～数百段重ねることで構成される．前段で発光に用いられた電子は，次段で再利用されるため強い光強度を得ることができる．このような波長帯の光源を用いることが吸収計測の高感度化には必要である．

(b) 光路長の長距離化

鏡を用いた多重反射光学系を用いることで光路長を長くすることができる．円筒あるいは球面形状の鏡を対向させることで，100 m のオーダーまで長距離化できることが示されている[15-17]．代表的な光学系について図 2-9 に示す．

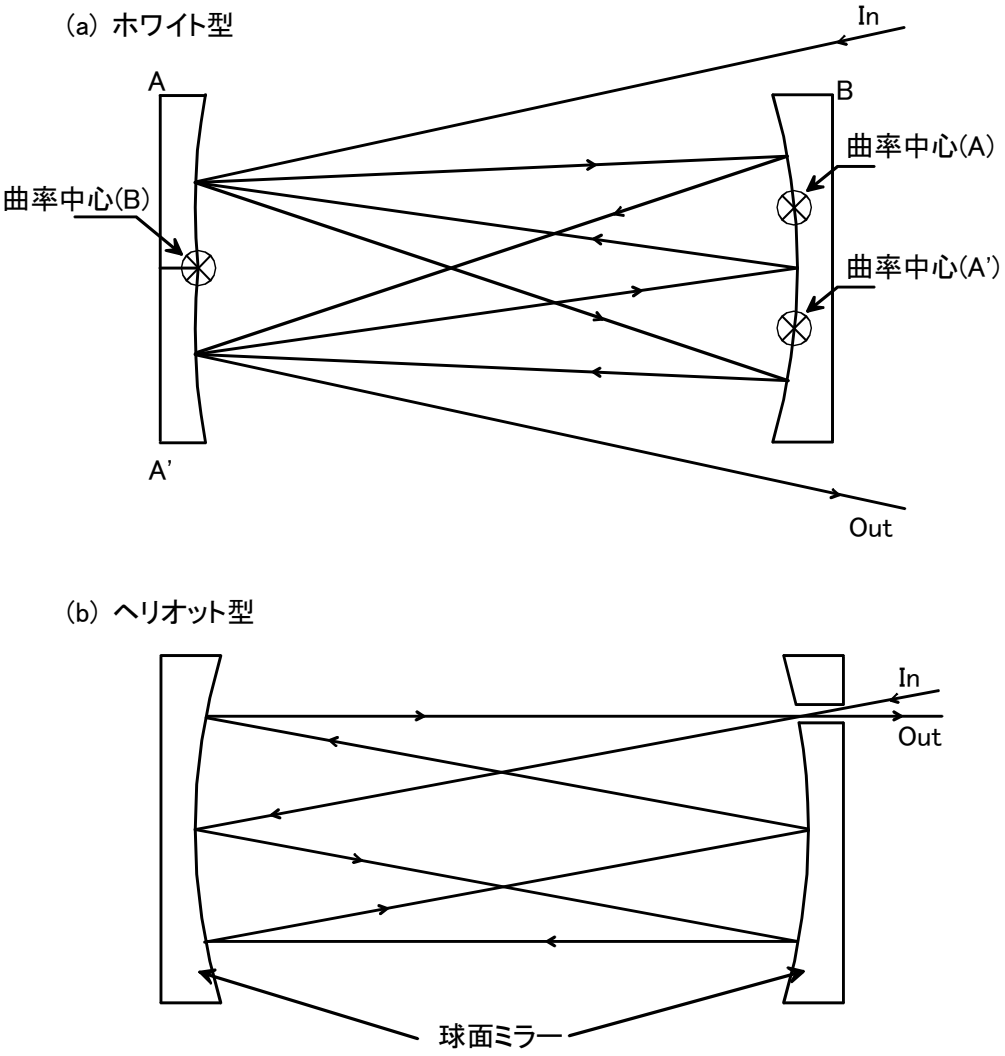


図 2-9. 代表的な多重反射光学系．(a)ホワイト型，(b)ヘリオット型.

これらの方法では，鏡の位置を正確に保つように設計された光学容器に，測定対象である気体を導入する必要がある．また，ミラーの反射率の減少が感度の低下につながるため，定期的な洗浄を行わなければならない．このような鏡による多重反射法をプラズマ診断に適用するには，多くの場合，あらかじめ測定を考慮した装置を用いる必要がある．

2.4.3　QCL 吸収分光法を用いたプラズマ診断

2.2 節で示したように, 一般に大気圧低温プラズマのプラズマの体積は小さい. 大気圧低温プラズマ中のガス濃度を診断するための装置として，図 2-10 のような構成が考えられる.

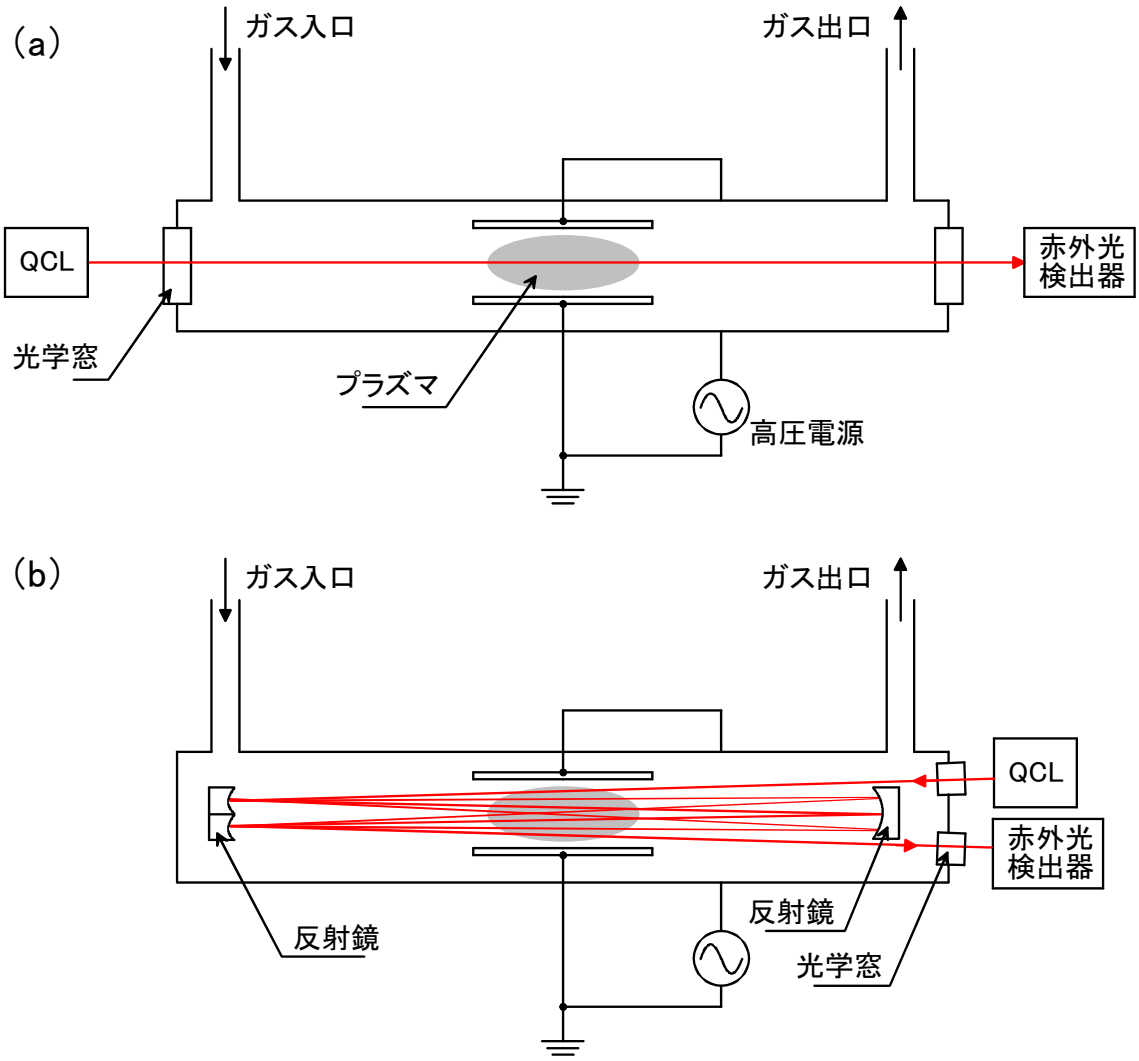


図 2-10.　大気圧低温プラズマ中のガス濃度診断のための装置構成例. (a) 光の通過経路が 1 本の場合. (b) 多重反射光学系を用いた複数本の光通過経路の場合.

図 2-10(a)では，光の通過経路が 1 本である．このような光学系の構成は，比較的容易であるが, 吸収長が長くできないため測定の感度が不足する. (b)では，多重反射光学系を用いて，光の吸収長を長くしている．測定感度が向上する反面，プラズマ装置内に反射鏡を置く必要があり，光学系の調整が複雑になる．また，プラズマの体積が小さい場合には，反射回数を多くすることが難しい.

そのため，プラズマ装置通過後に計測される場合が多い．Allah らは，プラズマリアクター通過後の NO ガスを QCL 吸収分光法によって測定した [18]．これによると，波長 5.2 μm の中赤外光を，光路長 21 cm で用いて 100 ～ 200 ppm の濃度の NO が検知されている.

このように，大気圧プラズマ中の吸収計測を光学的方法で高感度化することには，制約が伴う．通常は，ロックインアンプや高分解能 A/D (Analog-to-Digital) コンバータのような電気的方法が用いられる．本論文では，後の第 4 章，第 5 章でこれらに代わる新しい高感度化方法の開発を行い，その性能評価を行った結果について示す.

2.5　まとめ

本章では，大気圧低温プラズマの定義について述べ，一般的な生成方法や装置について 2.2 節に示した. 大気圧下でのプラズマはフィラメント状になり易い. ガス処理などの気相反応を利用する場合には，コロナ放電やグロー放電を安定に維持し，気体とガスを密に接触させる工夫が必要となる．誘電体を適切に用いることが安定化の鍵となる．2.3 節では，大気圧プラズマによるガス処理の原理について示した．プラズマ内に導入されたガスは，時間スケールごとに直接電子反応，イオン反応，ラジカル反応，エアロゾルの生成と表面反応によって行われ，クリーンなガスへと変換される．完全に無害なガスへ変換するためには，第 1 章で示した触媒や吸着剤との組み合わせが有望である．2.4 節では，大

気圧プラズマの化学種の診断法として有用な光学的手法について述べた．発光分光法，レーザー誘起蛍光法，レーザー吸収分光法が代表的な方法である．吸収分光法は，測定結果から気体分子の密度が直接得られるため，化学種の測定に有望であると考えられる．後の第 4 章，第 5 章では，吸収分光を高感度化するための新しい方法について示す.

参考文献

[1] 畠山力三，飯塚哲，金子俊郎，『プラズマ理工学基礎』(朝倉書店，2012) p.69-74.

[2] 小駒益弘監修，『大気圧プラズマの生成制御と応用技術』(サイエンス&テクノロジー, 2006) p.35-38.

[3] J. S. Chang, *J. Plasma Fusion Res.* **82**, 682-692 (2006).

[4] J. S. Chang, *Plasma Sources Sci. Technol.* **17**, 045004 (2008).

[5] 阿部英太郎，『マイクロ波』(東京大学出版会, 1983) p.1-5.

[6] M. A. Lieberman and A. J. Lichtenberg, *Principles of Plasma Discharges and Materials Processing* (Second Edition), (Hoboken, NJ: John Wiley & Sons, 2005) p.387-534.

[7] N. Balcon, A. Aanesland and R. Boswell, *Plasma Sources Sci. Technol.* **16**, 217-225 (2007).

[8] J. S. Chang, 応用物理 **69**, 268-277 (2000).

[9] 浜口智志，村上泉，加藤太治，プラズマ核融合学会編，『プラズマ原子分子過程ハンドブック』 (大阪大学出版会, 2011) p.349-367.

[10] H. H. Kim, G. Prieto, K. Takashima, S. Katsura and A. Mizuno, *Journal of Electrostatics* **55**, 25-41 (2002).

[11] C. Oh, H. Ryoo, H. Lee, S. –Y. Kim H. –J. Yi and J. W. Hahn, *Rev. Sci. Instrum.* **81**, 103109 (2010).

[12] G. J. Roth and M. A. Gundersen, *IEEE Trans. Plasma Sci.* **27**, 28-29 (1999).

[13] P. Werle, F. Slemr, K. Maurer, R. Kormann, R. Mucke and B. Janker, *Opt. Laser Eng.* **37**, 101-114 (2002).

[14] J. Faist, F. Capasso, D. L. Sivco, C. Sirtori, A. L. Hutchinson and A. Y. Cho, *Science* **264**, 553-556 (1994).

[15] 下坂琢哉, 産総研計量標準報告 **3**, 643-655 (2005).

[16] J. U. White, *Journal of the Optical Society of America* **32**, 285-288 (1942).

[17] D. Herriott, H. Kogelnik and R. Kompfner, *Appl. Opt.* **3**, 523-526 (1964).

[18] Z. A. Allah, D. Sawtell, V. L. Kasyutich and P. A. Marin, *Journal of Physics: Conference Series* **157**, 012001 (2009).

第 3 章　大気圧 RF 共振型プラズマ生成装置

これまでの章では，大気圧プラズマの生成と排ガス処理への適用に関する一般的な議論を行った．第 3 章では，本研究で提案する RF (radio-frequency)共振を用いた非平衡大気圧プラズマ装置のコンセプトを提案する．このプラズマは，低出力電源から供給された電磁エネルギーを，共振によって増幅して得られる高電圧 RF 電界を用いて生成される．試作した装置では，100 - 200 V の RF 電圧が入力されると，共振条件のもとで装置内の電極上に，4 k - 8 kV の高電圧が作られる．

3.1　背景

高電圧コロナ放電や大気圧 RF（radio-frequency）プラズマは，高い電子密度を持つことから材料表面の改質 [1-3]や，環境応用 [4-6]などの用途に用いられる．通常の大気圧 RF プラズマ生成システムでは，高電圧 RF 電源とマッチングボックスの両方を必要とする [7-9]．高電圧用の RF トランスは入手が困難であるため，低電圧 RF 電力を高電圧電力に変換することは容易にはできない．

本章では，高電圧電源とマッチングボックスの両方とも不要な，新しい方式の RF 大気圧プラズマ生成装置を提案する [10]．そのプラズマ装置の構造は，同軸伝送路の原理に基づいており，これによりプラズマ装置内部に設置された中心導体の両端が開放されている時，この中心導体上に定在波が作られる．後述するように，そのようなシステムには内部電極の中央付近に整合点が存在する．この整合点に RF 電力が供給される時, 反射による損失は起こらない. そのため, 整合点に供給される電力（比較的低い出力の RF 電源からの場合でも）によって, 大量の電磁 (EM) エネルギーが装置内部に蓄積される．このように独立したマッチングボックスは，この装置には不要である．定在波の電圧は内部電極の両

端で最大になる．仮に，グランド電極がこの近くに置かれると強い電場がそこに形成されるため，プラズマが電極の端付近に生成される．RF 周波数が共振周波数に一致するときプラズマ生成のための高電圧が発生するように共振がデザインされているため，我々はこのシステムを共振型プラズマリアクターと呼ぶ．

この第 3 章は，以下のような順で構成される．次の 3.2 節では，RF 共振によるプラズマ生成のコンセプトを述べる．3.3 節ではプラズマリアクター内における共振の理論について述べる．3.4 節では，試作したプラズマ装置の詳細を述べる．ここではリアクターおよびプラズマ生成のための電源について述べる．次に，生成されたプラズマの発光特性について 3.5 節に示す．3.6 節はまとめである．

3.2　RF 共振のコンセプト

図 3-1 に，(a)一般的な RF プラズマ生成装置および(b)本研究で提案する RF プラズマ装置のコンセプト図を示す．

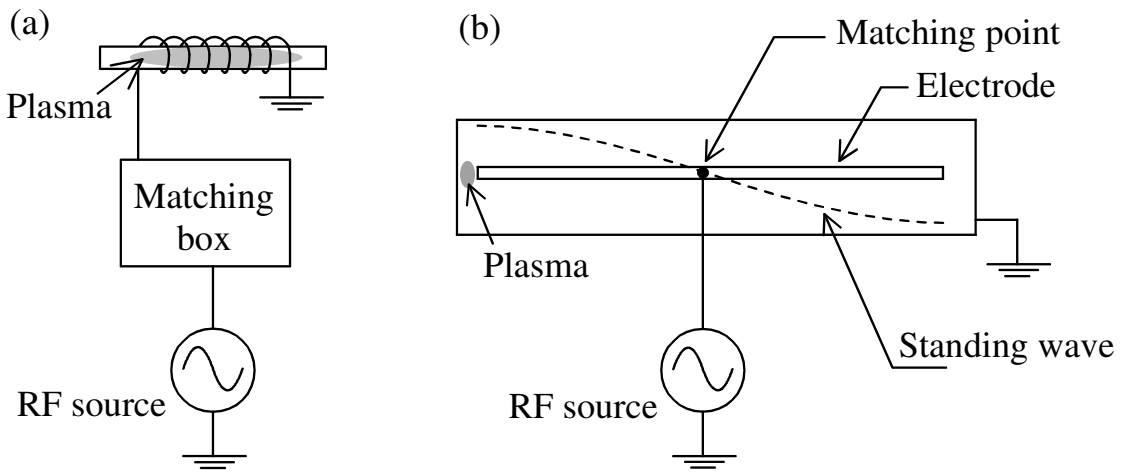


図 3-1.　RF プラズマ装置のコンセプト図： (a)一般的な RF プラズマ生成システム，(b)本研究で提案する共振型プラズマシステム．

図 3-1(a)で示すように，一般的な RF プラズマ装置では高出力電源とマッチングボックスが必要である．一方，ここで提案する RF プラズマ装置ではマッチングボックスと高電圧電源のどちらも不要である．図 3-1(b)の装置では，グランド電極として用いられる金属製ケースと，その中心に置かれた内部金属電極で構成される．このシステムは，同軸伝送路に似た構造を持つ．内部電極の両端は開放されているので，破線で示したような電磁的な定在波がリアクター内部に励起される．最低次数の波を考えるとき，インピーダンスが 50 Ω となる点は電極の中央付近となる．RF 周波数をその定在波の周波数と一致するように選択したとき，入力される電力の反射が最小となるため，この点を電力の供給点として用いる．

リアクター内部の損失が少ないとすると，装置内に定在波が作られ，増幅される．これがシステムの共振であり，電圧増幅は内部電極の両端で最大となる．その高電圧によってプラズマが生成される．

3.3　プラズマリアクター内における共振の理論

この節では，図 3-1(b)で示したプラズマリアクターにおける共振の理論について，装置を簡単化した形状を用いて議論する．図 3-2 は，円形断面をもつ共振器の伝送線路モデルである．

この図で，伝送路の両端は開放されている．外側の導体円筒は接地されていると仮定する．給電線（図 3-2 で垂直方向の線で示されている）は内部伝送線の中央付近のどこかに結合しているとし，その伝送線の長さは $2l$ であるとする．但し，l は共振器の 1/2 の長さである．単位長さ当たりのインダクタンスおよびキャパシタンスを L および C とする．中心導体の電流と電圧を $I(t, x)$ と $V(t, x)$ で表す．但し t と $x\,(-l \le x \le l)$ は時間と長さ方向の位置を表す．

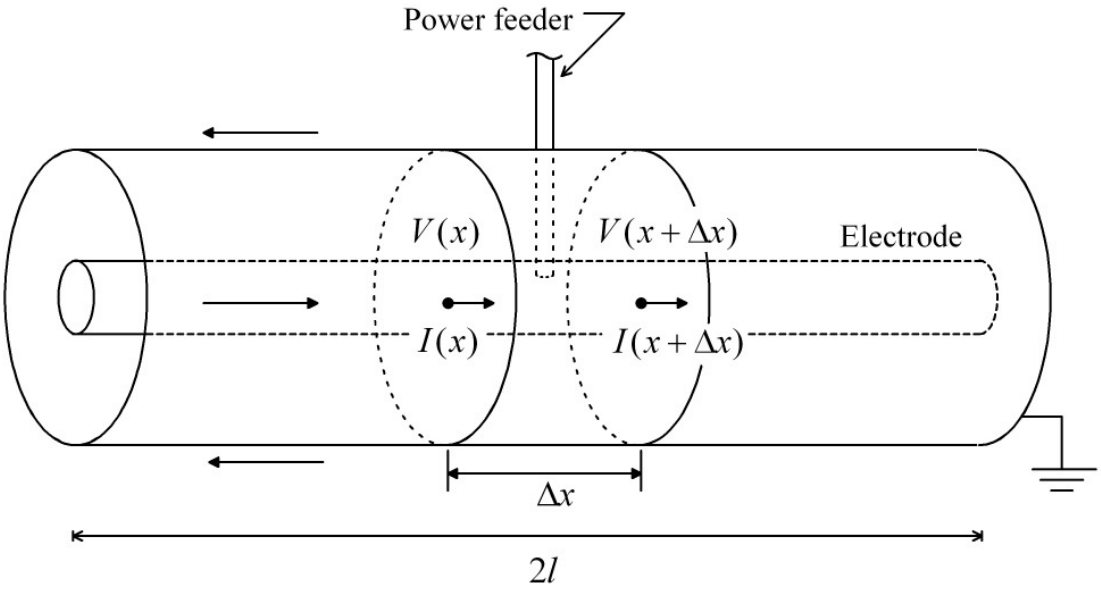


図 3-2. RF 共振型プラズマリアクターの同軸伝送路モデル.

電極上で単位長さあたりの電荷を q とする．電極上での電荷バランスから，次式を得る.

$$\frac{\partial q(t,x)}{\partial t} = -\frac{\partial I(t,x)}{\partial x} + I_0(t)\delta(x-x_0)$$

ここで，$I_0(t)$ は電源とつながった給電線から供給される電流であり，関数 $\delta(x)$ はディラックのデルタ関数である．電流は電極上の位置 $x = x_0$ の点に供給されるとする．$q = CV$ の関係から，この式は次のように書き直すことができる.

$$C\frac{\partial V(t,x)}{\partial t} + \frac{\partial I(t,x)}{\partial x} = I_0(t)\delta(x-x_0) \tag{3-1}$$

この式は，中心導体線すなわち電極における電流と電圧の関係を表す.

一方，インダクタンスによる電圧変化は次の関係を満たす.

$$RI(t,x)+L\frac{\partial I(t,x)}{\partial t}+\frac{\partial V(t,x)}{\partial x}=0 \tag{3-2}$$

ここで，単位長さあたりの伝送線の導体抵抗を R と表した．境界条件は，内部電極の両端における電流がゼロであることである．すなわち

$$I(t,\pm l)=0$$

であり，式(3-2)より，以下のような電圧の境界条件が導かれる．

$$\frac{\partial}{\partial x}V(t,\pm l)=0$$

また，$x=x_0$ の位置に供給される電力が次式で表されるとする．

$$I_0(t)=\bar{I}_0\exp(i\omega t)$$

但し，ω は供給される RF 電力の周波数である．

式(3-1), (3-2)は，上で述べたように一般的な条件で解くことができるが，ここでは共振が起こる特別な場合について考える．RF 周波数 ω が共振周波数 ω_0 に等しいとする．すなわち

$$\omega=\omega_0=\frac{\pi}{2l\sqrt{LC}}$$

であり，また，抵抗はシステムの特性インピーダンスよりも十分小さいので

$$R\ll\omega_0 L=\frac{\pi}{2l}\sqrt{\frac{L}{C}}$$

となり，このとき式(3-1), (3-2)の解のうち最低次のフーリエ成分は，次式で与えられる．

$$V(t,x)=\frac{L}{lRC}\bar{I}_0 e^{i\omega_0 t}\sin\left(\frac{\pi x_0}{2l}\right)\sin\left(\frac{\pi x}{2l}\right) \tag{3-3}$$

ここで x_0 は給電の位置であり，これは次式の関係で決まる．

$$Z_0 = \frac{L}{lRC}\sin^2\left(\frac{\pi x_0}{2l}\right) \tag{3-4}$$

ここで Z_0 は RF 給電回路の出力インピーダンス（通常は 50 Ω）である．

以下の回路パラメータを使う．

$$Z_c = \sqrt{\frac{L}{C}} \quad , \quad Q = \frac{\omega_0 L}{R}$$

これを用いて，式(3-3)を書き直す．

$$V(t,x) = \frac{2}{\pi} Q Z_c \bar{I}_0 e^{i\omega_0 t} \sin\left(\frac{\pi x_0}{2l}\right)\sin\left(\frac{\pi x}{2l}\right) \tag{3-5}$$

ここで Z_c と Q は，共振型プラズマリアクターの特性インピーダンスと Q 値である．Q 値は共振の鋭さを表すことが知られている．

式(3-4)，(3-5)から，内部電極の端点での電圧と給電点での電圧の間の関係は，次のように与えられる．

$$\frac{V(t,\pm l)}{V(t,x_0)} = \pm\sqrt{\frac{2}{\pi} Q \frac{Z_c}{Z_0}} \tag{3-6}$$

3.4　試作したプラズマ装置

3.2 節と 3.3 節で述べたコンセプトに基づいて，RF 共振型プラズマリアクターを試作した．図 3-3 に，本研究で用いるリアクターの概略図を示す．

このプラズマリアクターは，給電線，電界プローブ，光学窓を備える．グランド電極として機能するリアクターの外側の金属フレームは，矩形の箱型形状を持つ．外形寸法は幅 12 cm，高さ 12 cm，長さ 44 cm である．内部電極は，外側の金属フレームの中心に置かれ，電圧印加電極として動作する．

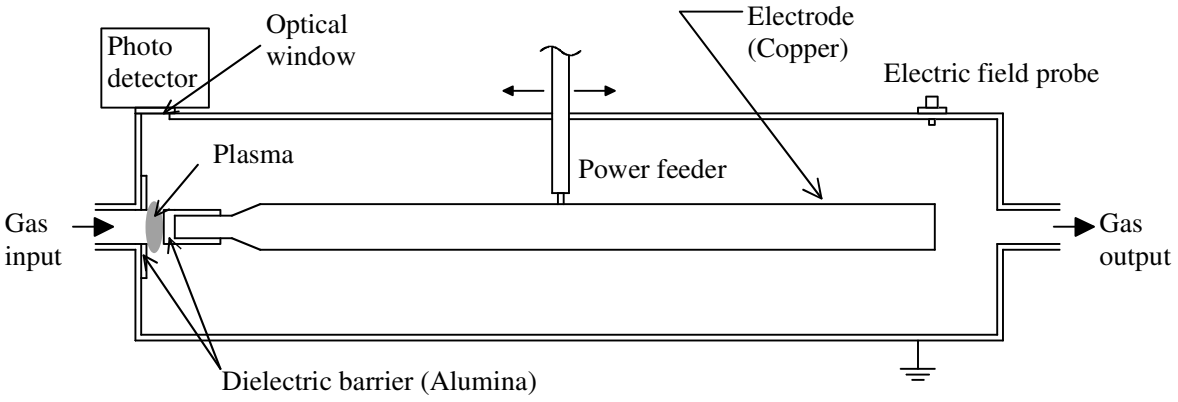


図 3-3. RF プラズマリアクターの概略図.

内部電極の一端は，アルミナで作られた誘電体バリアで覆われている．この電極の端は，外側の金属フレームの壁（すなわちグランド電極）付近に置かれる．内部電極の誘電体バリアに面するグランド電極の一部もまた，アルミナ誘電体で覆われている．プラズマはこれらの誘電体の間に形成される．バリア間の電極ギャップは 0.5 mm である．

誘電体バリアの中心とグランド電極には，誘電体の中心に小さい穴がある．ガスはこの穴を通して供給され，その直径は 4 mm である．内部電極の端はこの穴のサイズに合うように細くされている．内部電極の長さは 344 mm であり，RF 波の 1/2 の波長に近くなるように選択されている．このシステムの共振周波数は 388 MHz である．

給電線は内部電極の中心近くの位置に接続されている．正確なインピーダンス整合は，電極に沿った給電位置の調節によって実現される．プラズマはガス導入口近くに作られる．そのため，すべての導入されるガスは，プラズマを通って流れる．図 3-4 に試作したプラズマリアクターの写真を示した．

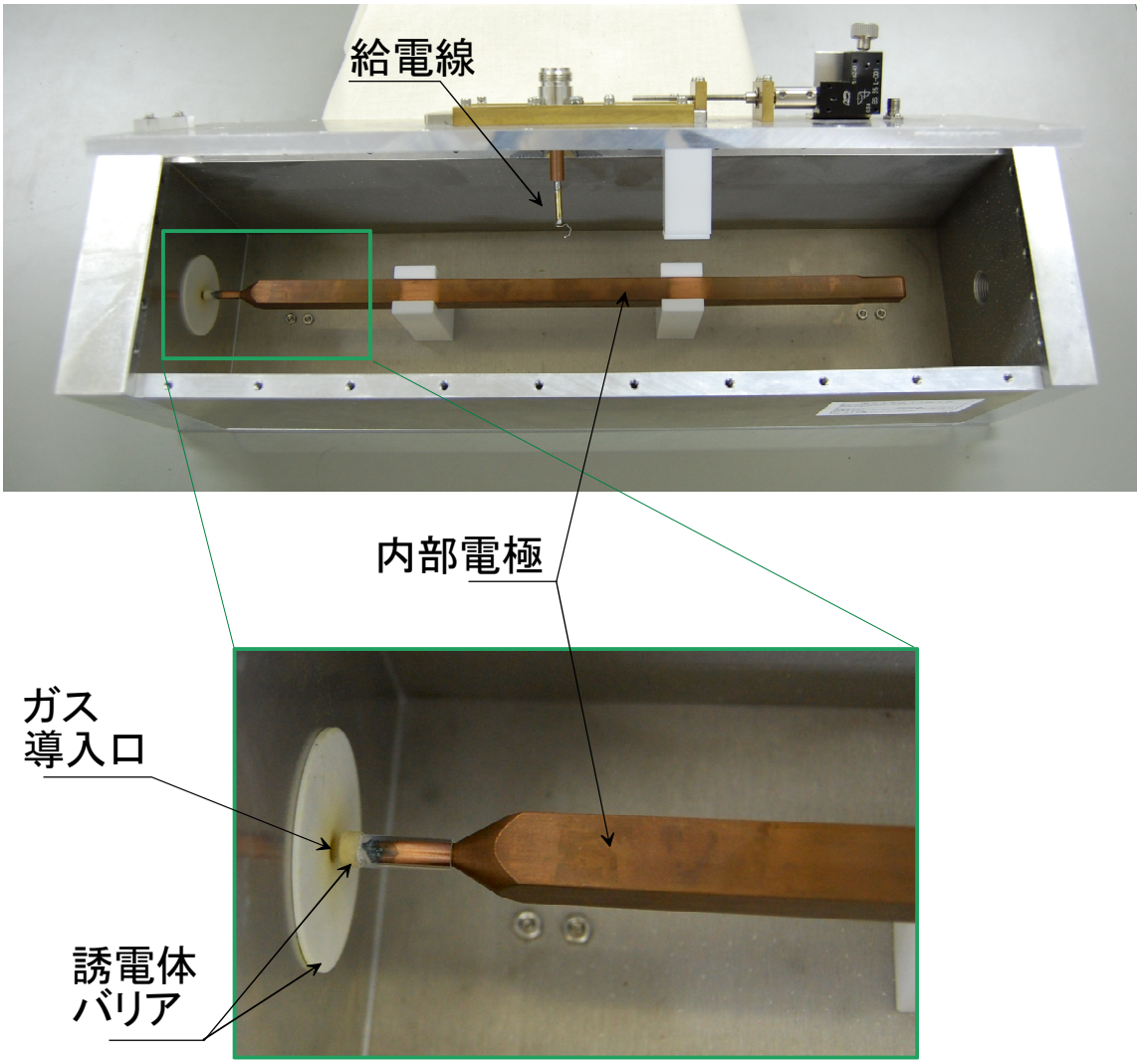


図 3-4. 試作したプラズマリアクターの写真．上図はリアクター全体，下図は放電部付近の拡大を示す．電極材質は銅，サイズは12×12×344 mm である．エッジはφ4 mm まで細くしてある．ガス導入口の直径は 4 mm で，誘電体バリア間の放電ギャップは 0.5 mm である．

給電線から，プラズマリアクターに入力される RF 電力波形は正弦波状である．RF 源において，最初の RF 発振信号は 2 段 RF パワーアンプ（ZHL-100W-50-S, Mini-Circuits; 0405-1000M, Microsemi）によって増幅される [11]．初期の正弦波状 RF 発振信号はクロック発生器（すなわち direct digital synthesizer: PCK-820, Digital Signal Technology）とローパスフィルターによって生成される．

本研究で使う RF 共振型プラズマリアクターは，放電領域の反対側に電界プローブを備える．このプローブによって，リアクター内における電場の時間変化を観測する．プラズマからの発光は，光学窓を通して光検出器によって測定される．この光検出器は光電子増倍管（R7400U-20, Hamamatsu）とアンプを組み合せた．

ここで，S パラメータの測定を通じて，リアクターのインピーダンス整合について評価した [12]．この結果を図 3-5 に示す．RF 給電の入力端子をポート 1 とし，電界プローブの出力端子をポート 2 とした．そのとき，ネットワークアナライザ（E5061A, Agilent technologies）を用いて，S パラメータ S_{21} と S_{11} を測定した．ここで，S_{21} は透過パラメータを表し，S_{11} は反射パラメータを表す．

図 3-5 から，共振周波数は 388.0 MHz であることが分かった．S_{11} の半値全幅（FWHM）で評価した Q 値は 1290 であった．もし入力 RF 電圧 V_0 が 190 V で，特性インピーダンス Z_c が 100 Ω であれば，3.3 節の式(3-6)から計算した内部電極の端での電圧は 7.7 kV である．共振周波数での電圧定在波比（VSWR）は 1.0008 で，電圧反射率は 0.0004 であり，これは優れたインピーダンス整合であることを示している．このように，電源の出力インピーダンスがプラズマリアクターの入力インピーダンス（50 Ω）に整合しているので，電源の全出力は無反射でプラズマ装置に入ると考えることができる．なお，電源の出力はアッテネータとオシロスコープを用いて高精度で測定している．

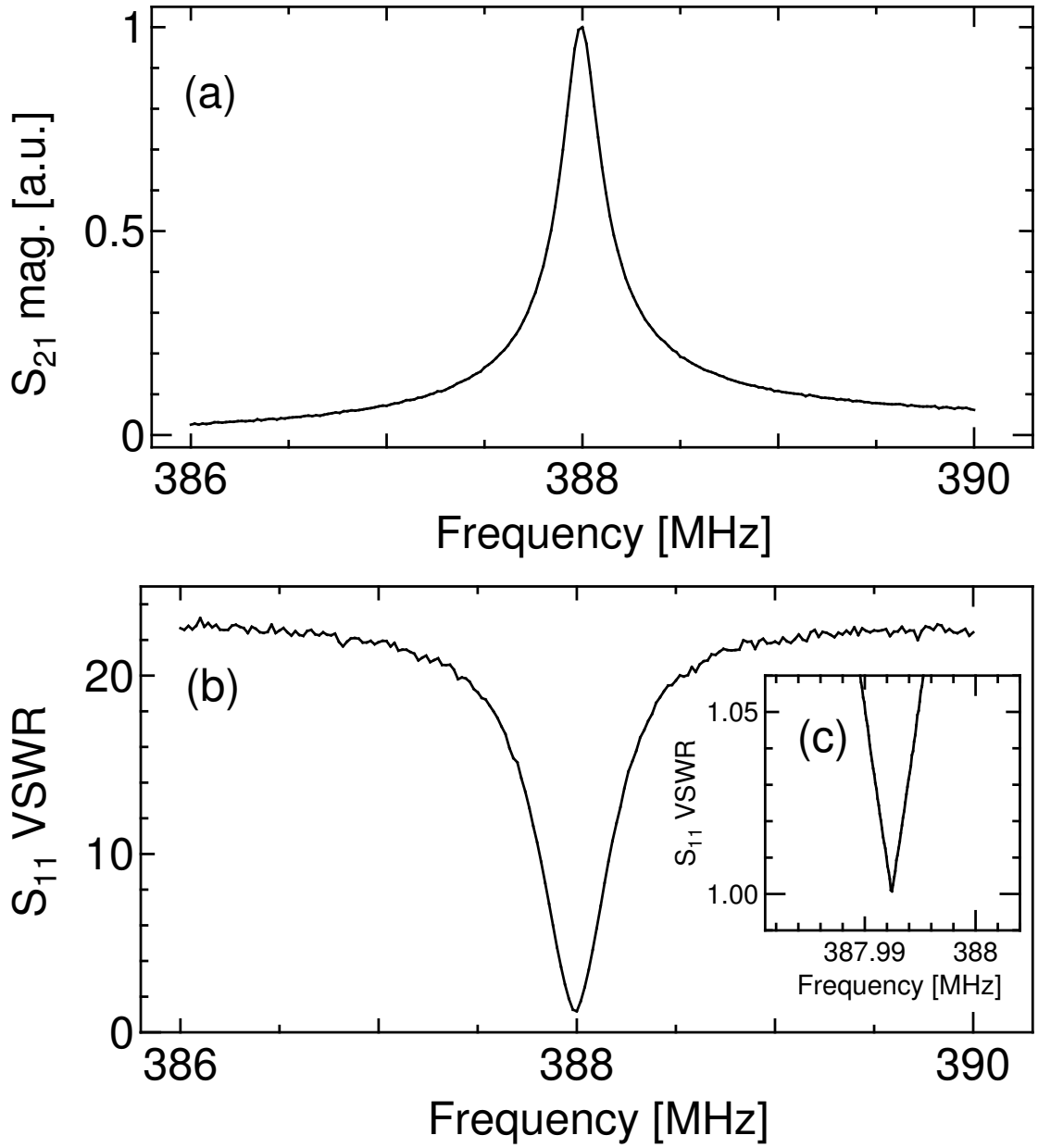


図 3-5. 共振型プラズマリアクターにおける S パラメータの周波数依存性; (a)S_{21}, (b)S_{11}, (c)共振周波数周辺の S_{11}.

3.5　パルス変調とプラズマ発光特性

プラズマ生成において，ガスおよびリアクターの過熱を避け，プラズマの非平衡状態を維持するために，入力 RF 電力のパルス変調を行う．入力 RF 電力を時間的に変調するために，半導体スイッチを用いた振幅変調器を使った．パルス変調された RF の給電において，RF 発振信号（クロック発生器とローパスフィルターから構成される）は，電界効果トランジスタ(FET)スイッチモジュール（ZYSWA-2-50DR，Mini-Circuits）を用いた振幅変調器で変調される．このモジュールはパルス発生器（33220A，Agilent technologies）で制御される．パルス変調された RF 信号は，先に 3.4 節で述べた 2 段 RF パワーアンプで増幅される．図 3-6 に本研究で用いたプラズマ生成システムのブロック図を示した．

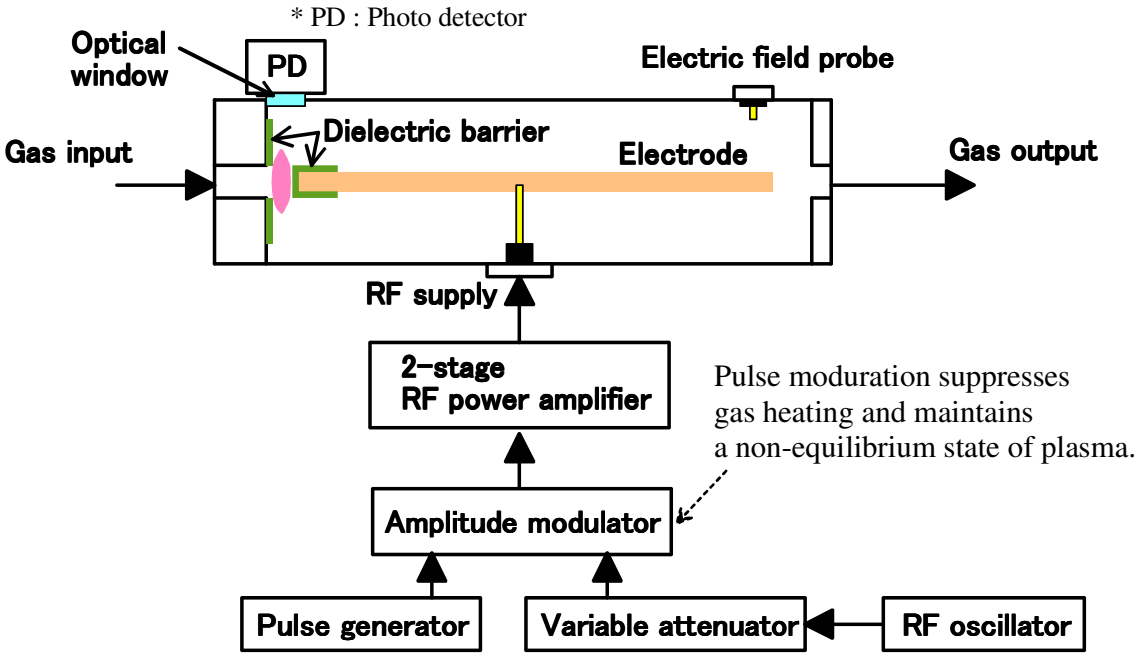


図 3-6.　試作した RF 共振型プラズマ生成システムのブロック図.

図 3-7 に，このプラズマ生成システムで生成したプラズマの写真を示す．これは，リアクターの光学窓から撮影した．実験で用いた典型的なパルス変調の条件は，RF 電力は 1 μs の間 ON であり，変調周波数は 2 kHz とした．（すなわち，RF 電力は 499 μs の間 OFF である．）

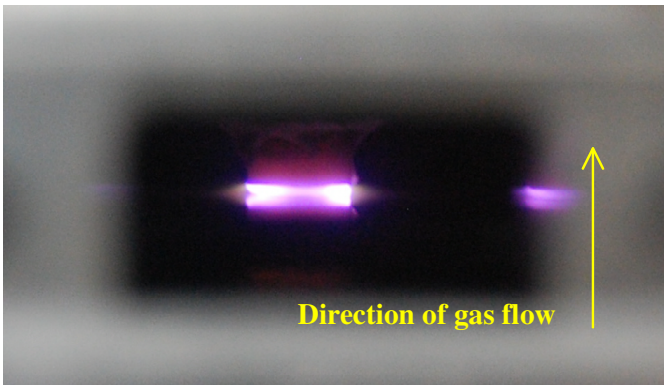


図 3-7. 共振型プラズマリアクターの光学窓から見たプラズマの写真.

次に，プラズマリアクターで生成されたパルス変調プラズマの特性信号を測定した．この結果を図 3-8 に示す．(a)はパルス発生器から，振幅変調器に入力される制御信号である．その制御信号が正の値になるとき，入力の RF 電力は ”ON” になる．そうでない時，RF 電力は ”OFF” になる．”ON”状態では，（瞬間的な）RF 電力は，この実験では 325 W とした．また，パルス持続時間は 1 μs とし，変調周波数は 2 kHz とした．このときのリアクターへ供給される平均電力は 0.65 W となる．

図 3-8(b)は，プラズマが生成されているときの電界プローブの出力信号波形を示す．その信号は，拡大図に示したように供給した RF 周波数で振動している．その周波数は 388 MHz である．入力の RF 電力が ON になった後，電界は徐々

に増加していることが分かる．これはリアクター内部にエネルギーが蓄積されていることを表している．

図 3-8(c)は，プラズマからの発光信号を示している．十分なエネルギーが蓄積され，誘電体バリア間の電界強度が大きくなった後に，プラズマが生成されていることが分かる．プラズマ生成の立ち上がり時間はおよそ 100 ns である．プラズマが生成された直後に電界は減少していることが分かる．これは，プラズマのインピーダンスが付加され，マッチング条件（すなわち給電位置）が変化することが主な原因である．

図 3-8(c)において，発光に２つのピークが表われている．最初のピークは，初期の放電に相当する．このときプラズマを通して電流が流れ，電極の端での電圧が下がり，プラズマの放電が弱まる．プラズマ電流が減ると，電荷が再び電極に蓄積され，電圧が増加する．このときイオン化が再度増加し，２つ目の発光のピークが表われる．図 3-8(b)に示したように，電界プローブによって測定された電圧もまた，発光に対応している．

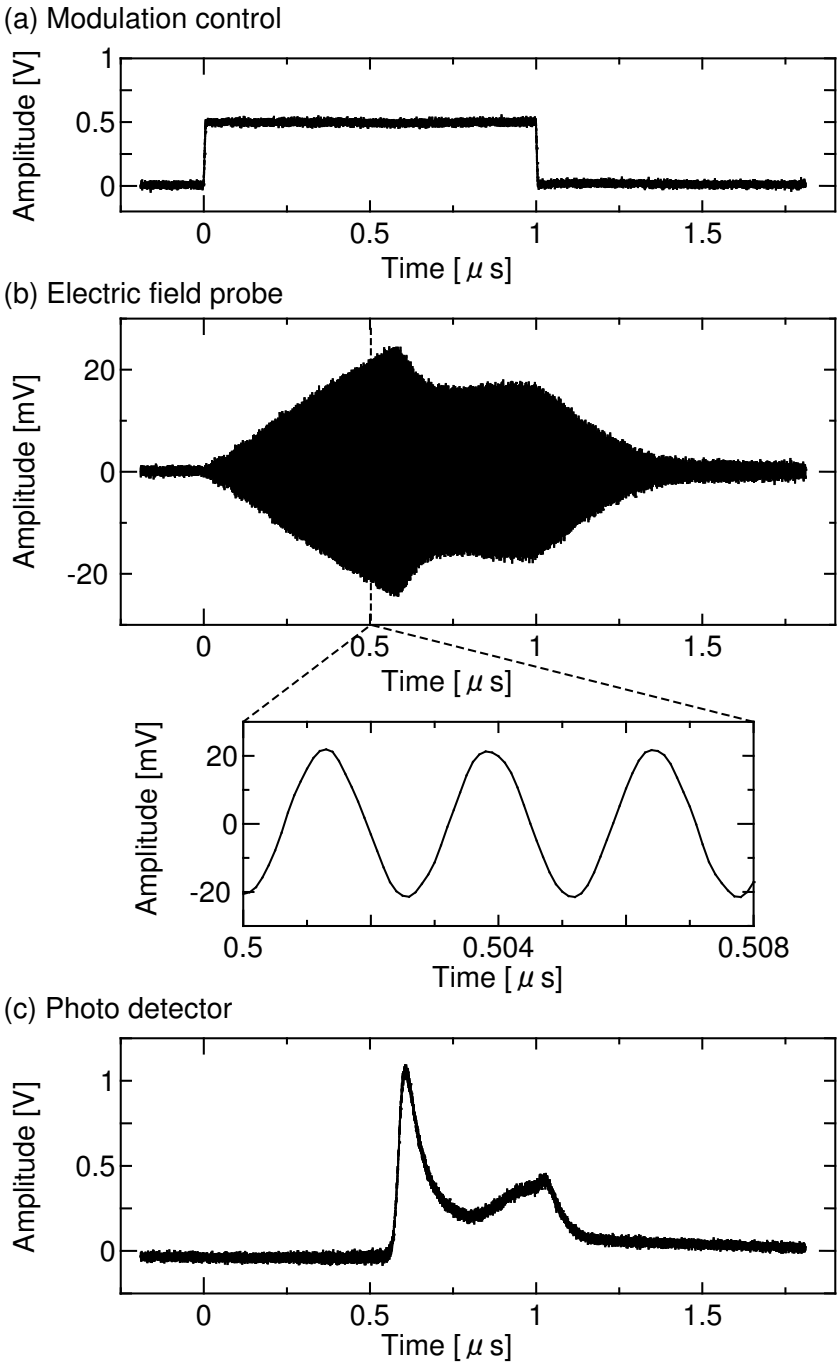


図 3-8. パルス変調 RF プラズマの過渡応答波形．(a) 振幅変調器の制御信号．(b) 電界プローブの出力信号および 0.5 μs 付近の拡大図．(c) 光検出器の出力信号．RF 周波数は 388 MHz，入力ピーク電力は 325 W，パルス幅は 1 μs，変調周波数は 2 kHz とした．

3.6　まとめ

本章では, マッチングボックスの不要な新しい方式の大気圧 RF プラズマ生成装置を提案した．RF の電磁波による共振に基づいており，共振型プラズマリアクターと名付けた．この装置は，両端の開放された同軸伝送路を基本構造とする．また，中心導体の長さ方向の中央付近にインピーダンスの整合する点が存在する．これにより，中心導体の長さの約 2 倍に相当する周波数の電力を外部から供給することで，リアクター内部にエネルギーが蓄積され，電圧が上昇する. 試作したリアクターで共振の鋭さを表す Q 値を測定したところ 1290 であった．入力する RF の電圧が 190 V であるとすると，中心導体の両端での電圧は± 7.7 kV となる．この中心導体の一端を接地電位に保った外部筐体に近づけておくことで，プラズマが発生する．

プラズマによる気体の過熱を避け，非平衡状態を維持するために，リアクターに供給する電力のパルス変調を行う．この電源は電力，RF 周波数，変調周波数を外部制御できる．このリアクターで生成されるプラズマ発光特性などの過渡応答特性を調べた．この結果から，プラズマ生成の立ち上がり時間はおよそ 100 ns であり, 生成後にプラズマ中を電流が流れることによって放電が一旦は弱まるが，再度イオン化が進むことがわかった．すなわち給電期間中は，プラズマが持続される．

参考文献

[1] S. Okazaki, M. Kogoma and T. Higashi, *J. Photopolym. Sci. Technol.* **6**, 339-342 (1993).

[2] S. Kühn, N. Bibinov, R. Gesche and P. Awakowicz, *Plasma Sources Sci. Technol.* **19**, 015013 (2010).

[3] J. Musil, *Vacuum* **36**, 161-169 (1986).

[4] H. –H. Kim, *Plasma Process. Polym.* **1**, 91-110 (2004).

[5] R. Hackam and H. Akiyama, *IEEE Transactions on Dielectrics and Electrical Insulation* **7**, 654-683 (2000).

[6] A. Rousseau, A. Dantier, L. Gatilova, Y. Ionikh, J. Röpcke and Y. Tolmachev, *Plasma Sources Sci. Technol.* **14**, 70-75 (2005).

[7] S. Lecoultre, Ph. Guittienne, A. A. Howling, P. Fayet and Ch. Hollenstein, *J. Phys. D: Appl. Phys.* **45**, 082001 (2012).

[8] G. Alcouffe, M. Cavarroc, G. Cernogora, F. Ouni, A. Jolly, L. Boufendi and C. Szopa, *Plasma Sources Sci. Technol.* **19**, 015008 (2010).

[9] B. Despax, O. Pascal, N. Gherardi, N. Naude, A. Belinger and L. C. Pitchford, *Appl. Phys. Lett.* **101**, 144104 (2012).

[10] 弓井孝佳，吉田卓史，土井恭二，木村憲明　『プラズマ発生装置』，特許公開 2012-167614，公開日 2012 年 9 月 6 日.

[11] A. Grebennikov, *RF and Microwave Power Amplifier Design*, (NY: McGraw-Hill, 2005) p.189-245.

[12] D. M. Pozar, *Microwave Engineering* (Third Edition), (Hoboken, NJ: John Wiley & Sons, 2005) p.161-183.

第 4 章　振幅－時間変換技術による極微小振幅変化計測

第 3 章で示したような微小な体積の大気圧プラズマを，吸収分光法で診断する場合には光の吸収長が長くとれないため，測定の感度が低下する．この第 4 章では，吸収分光のような計測全般に適用可能な技術として，振幅－時間変換(Amplitude-to-time conversion; ATTC)技術を提案する．この技術によって，広いダイナミックレンジと高い S/N (Signal-to-Noise)比が得られる．この原理を確認するための電子回路を試作する．そして性能の評価を行い，約 200 万分の 1 の振幅減衰まで検知できることを示す．また，14 bit A/D 変換器と比較して，約 200 倍高感度であることを実証する．

4.1　背景

計測の高感度化・高精度化には普遍的な要求がある．このとき，受信器に入ってくる信号自体が微弱な場合と，信号自体の強度は十分あるがその中のわずかな変化を求める場合で計測系が異なってくる．後者の例として，気体分子の濃度を測定するために，赤外線を用いて光の吸収量を測定する方法が知られている [1-3]．この他には，マイクロ波の吸収からラジカルの同定・定量を行う電子スピン共鳴 (ESR) [4,5]，トンネル電流を測定する走査型プローブ顕微鏡 (SPM) [6,7]，電圧制御可変減衰器の減衰量計測 [8,9]などが挙げられる．

このような系に共通する一般的な課題について，光吸収を例に考えてみる．レーザの直接光が受信器に入ってくるため，微量ガスでの吸収のようにわずかな減衰を計測しようとすると大きなダイナミックレンジが必要とされる．たとえば，減衰率 10 万分の 1 の信号を計測しようとすると 10 万段階以上の分解能を持った計測系が必要となる．また信号にはノイズが含まれており，信号成分

の検出のためにはアベレージによる S/N 比の向上も必要である．さらに短時間で計測するためには高速性能も要求される．このように分解能と高速性を両立させることが課題である．

これらの課題を解決する方法として，振幅－時間変換 (Amplitude-to-time conversion; ATTC) 技術を提案する [10]．この技術は，高速パルス信号の振幅軸における変化を時間軸の変化へと置き換え，その軸で変化量の蓄積と平均化を同時に行うことを目的としている．時間は，高精度な発振器を用いることで，高分解能かつ安定に計測することができる[11,12]. 原理的には，遅延時間の蓄積回数を非常に大きくすることで，きわめて微小な振幅変化でも計測することが可能である．また時間変化の蓄積のためにパルス信号を再帰的に利用するが，この周期を短くすることで高速性をもたせることもできる．

本章では，高周波信号の電圧制御可変減衰器による微小な減衰を計測するために ATTC 技術を用いる．このシステムで約 200 万分の 1 の減衰率まで測定可能であることを示す．これは 21 bit 分解能の A/D コンバータに相当する．また従来技術との比較として，14 bit A/D コンバータを用いた振幅計測と比べて約 200 倍感度が高いことを示す.

4.2　振幅－時間変換技術による極微小振幅減衰計測の原理

振幅－時間変換の概念図を図 4-1 に示す. 送信器から出た信号が吸収体を透過して受信器に入るような系を考える．受信器の後には振幅－遅延時間変換器，波形再生器が接続され，その出力を再度送信器に入れている．振幅－遅延時間変換器は入力信号が参照電圧を正の方向に横切ったときに出力する．波形再生器は高さと幅を一定にした矩形波を出力する．送信器にはトリガ信号および波形再生器からの信号の両者が入るものとする．受信器から出るパルス波形は三角波とし，それ以外からは矩形波が出力されているとする．実際にはパルス波

形はガウシアン形状となっている．ここでは原理説明のために三角波を用いている．（この信号を以後は“パルス A”と呼ぶ.）

本回路による遅延時間蓄積動作の初期の状態を示した波形が図 4-2 であり, 図 4-1 中の①, ②, ③の波形を示してある．波形再生器を出た信号が送信器を通って受信器に出力されるまでの時間を t とし, それ以外の伝播遅延はないものとする．時刻 0 以前では，信号は停止しているとする．①時刻 0 においてトリガ信号が入力される. ②送信器→受信器と信号が伝わり t だけ遅れた時刻に受信器からパルス A が出力される.

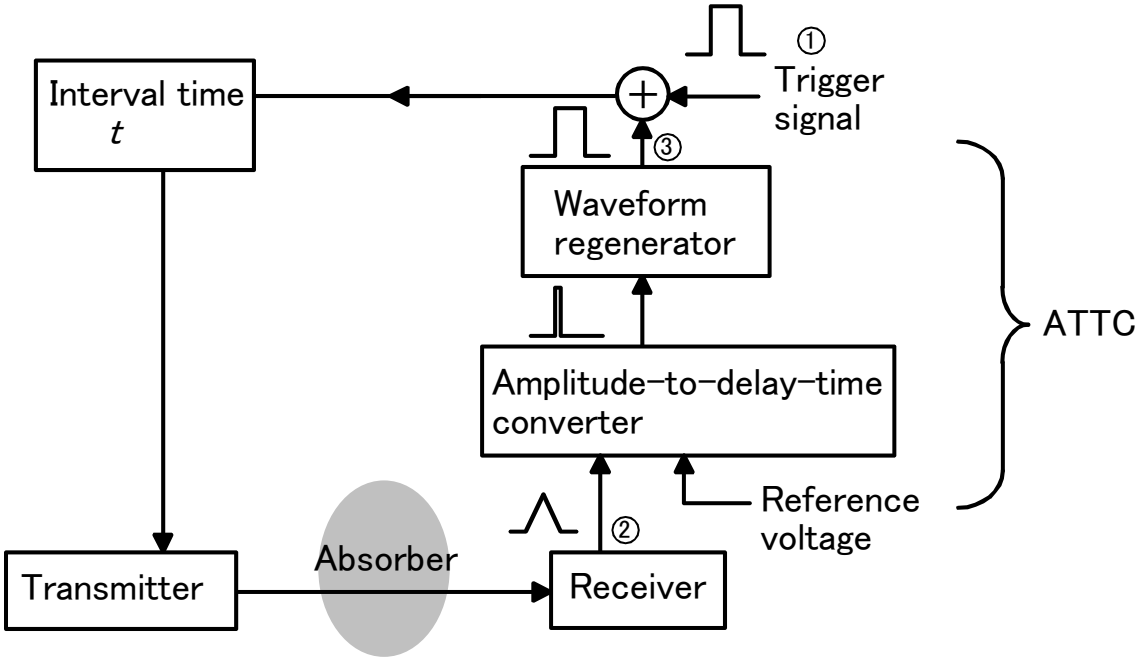


図 4-1. 振幅－時間変換回路の原理図.

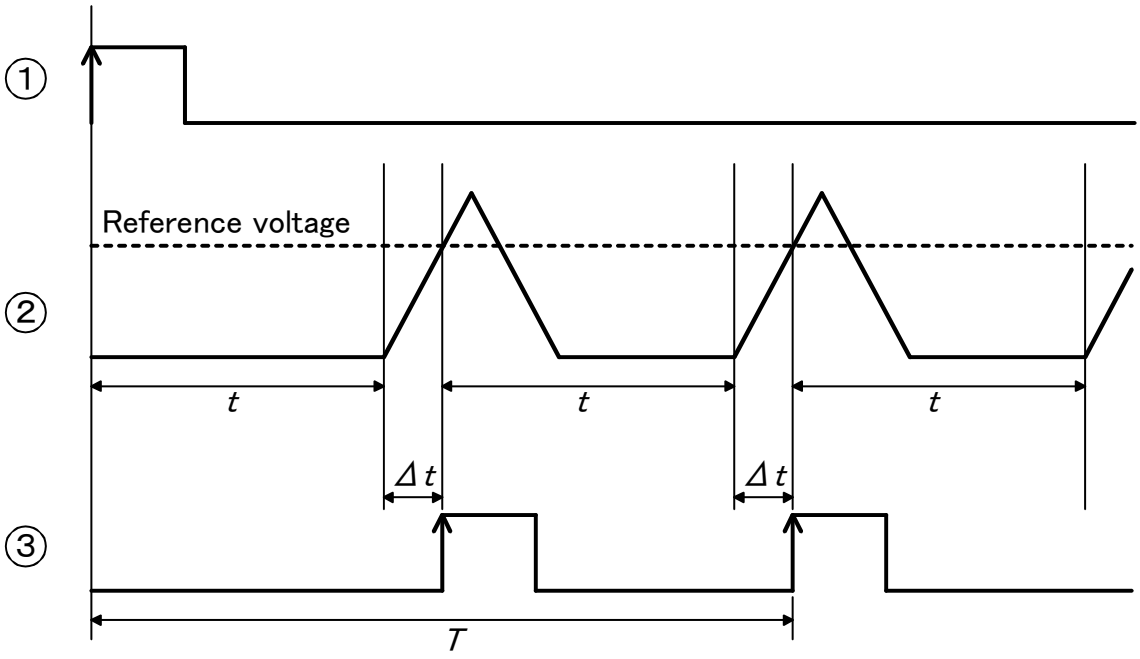


図 4-2. 振幅－時間変換回路の波形．記号①～③は図 4-1 に対応している．

この後の振幅－遅延時間変換器を動作させるために，あらかじめ参照電圧を設定しておく．③振幅－遅延時間変換器及び波形再生器はパルス A が参照電圧を正の方向に横切った瞬間に立ち上がり，あらかじめ設定された時間の経過後に立ち下がる．これにより Δt だけ遅れた時刻に同じ時間幅の矩形波が出力される．この出力信号が回路中を伝わり，次のパルス A が出力される．この動作は無限に繰り返すことができるが，参照電圧をパルス A より高くすることで停止することができる．

この時，トリガ信号から回路中を N 回まわった後の波形再生器の出力信号までの蓄積時間 T は以下の式で表される．

$$T = (t + \Delta t) \cdot N \tag{4-1}$$

これは送信器からのパルス信号の発生動作が N 回繰り返されたときの時間に相当する．すなわち動作シーケンス全体の時間を表しており，以降ではシーケンス時間と呼ぶ．図 4-2 では $N = 2$ の場合を示してある．吸収体による振幅減衰がある場合にはパルス A の振幅が小さくなり，参照電圧を横切る時刻が遅れるため Δt が大きくなる．吸収がない場合のシーケンス時間を T_1，遅延時間を Δt_1 とし，吸収がある場合をそれぞれ $T_2, \Delta t_2$ とすると，式(4-2)のように表される．

$$\begin{aligned} T_1 &= (t + \Delta t_1) \cdot N \\ T_2 &= (t + \Delta t_2) \cdot N \end{aligned} \tag{4-2}$$

差をとると

$$T_2 - T_1 = (\Delta t_2 - \Delta t_1) \cdot N \tag{4-3}$$

となり，時間差が蓄積回数 N に比例することがわかる．1 回の遅延では計測できないようなアト秒程度の微小な時間変化であっても N が非常に大きな数になると計測可能となる．

ここで受信器から出る信号は，実際には図 4-3 に示すような形の波形となっている．パルス A が三角波の場合は，パルス振幅が上昇する期間の傾きは一定であるため，式(4-3)の中の($\Delta t_2 - \Delta t_1$)は，参照電圧の大きさによらず一定である．しかし実際の波形の場合には，参照電圧に依存する．この時の振幅減衰と時間差の関係について考える．

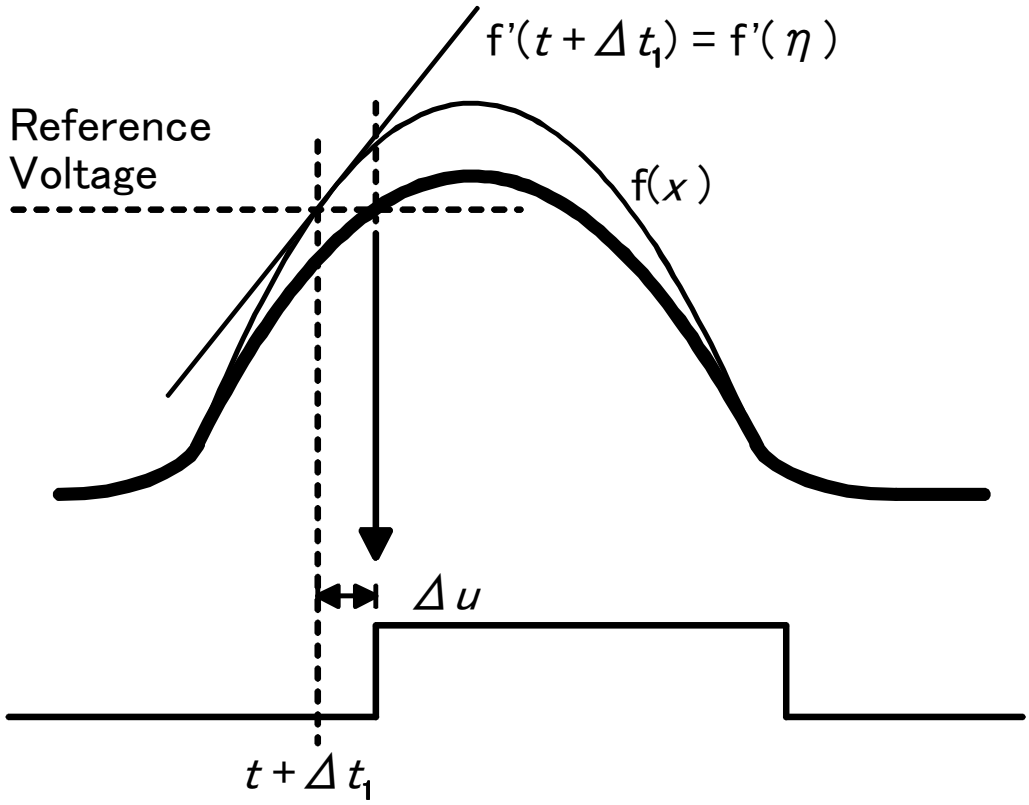


図 4-3.　実際の波形における振幅減衰と時間遅延の関係.

受信器の出力波形を $f(x)$ とする．振幅変化が微小量の場合，元の波形と減衰した波形は，時間幅一定で振幅のみが，わずかに減少した形であると考えることができる．ここで吸収体による減衰によって発生する遅延時間差を Δu とする．

$$\Delta u = \Delta t_2 - \Delta t_1 \tag{4-4}$$

さらに

$$\eta = t + \Delta t_1 \tag{4-5}$$

とおいて，η の周りでテーラー展開すると

$$
\begin{aligned}
f(t+\Delta t_2) &= f(t+\Delta t_1+\Delta u) = f(\eta+\Delta u) \\
&= f(\eta)+\frac{\Delta u}{1!}f'(\eta)+\frac{\Delta u^2}{2!}f''(\eta)+\cdots
\end{aligned}
\tag{4-6}
$$

となる．2 次以降の項は微小量のため無視すると，遅延時間の差 Δu は

$$
\Delta u = \frac{f(\eta+\Delta u)-f(\eta)}{f'(\eta)} \tag{4-7}
$$

と表される．

従って $f'(\eta)$を小さくすることで，同じ振幅減衰に対する場合でも時間変化を大きくすることができる．参照電圧の大きさが適切かつ安定であること，参照電圧を横切った時間で鋭いエッジを持った矩形波が立ち上がることが振幅－時間変換において重要となる．このため専用の参照電圧制御回路および超高速コンパレータを使用する．

今，信号成分についてのみ考えたが，実際には参照電圧の変動，吸収量の変動，熱雑音など種々の原因により時間軸にもノイズが発生する．これらはランダムノイズであると考えられるため $\sqrt{N}$ の逆数に比例して減少する [13]. 従って，蓄積回数と S/N 比の関係は,

$$
S/N\ ratio \propto \sqrt{N} \tag{4-8}
$$

となる．$f'(\eta)$ を小さくすると感度が上がる反面，振幅の雑音に対しても大きく変化する．このため波形再生器からの矩形波の立ち上がり時間が揺らぐ．振幅雑音は小さいほうが望ましい．しかし，$f'(\eta)$ は信号と雑音に対して同じ割合で関係するため，これによって雑音に対する耐性が低下することはない．また，蓄積回数を増やすことで S/N 比が改善される点は変わらない．$f'(\eta)$ が大きくなると蓄積回数を増やしても信号による時間変化分がわずかとなるため，シーケンス時間を計測する A/D コンバータに数十 Gbps などの非常に高い時間分解能が必要となる．

以上のように，高速パルス信号の振幅値を，振幅－遅延時間変換器および波形再生器を用いて時間値に変換し，それを再帰的に用いて遅延時間を蓄積することで，微小な振幅変化を高感度に検知することが可能となる．

4.3　極微小減衰計測システム

4.3.1　振幅－時間変換回路の試作

試作した ATTC 回路について述べる．図 4-4 に写真を，図 4-5 にブロック図を示す．図 4-4 中の(A) - (G)の記号はブロック図と対応している．図 4-1 に示した概念図の中の送信器→吸収体→受信器の部分は PIN ダイオードアッテネータに相当する．振幅－遅延時間変換器および波形再生器は波形整形回路に含まれている．

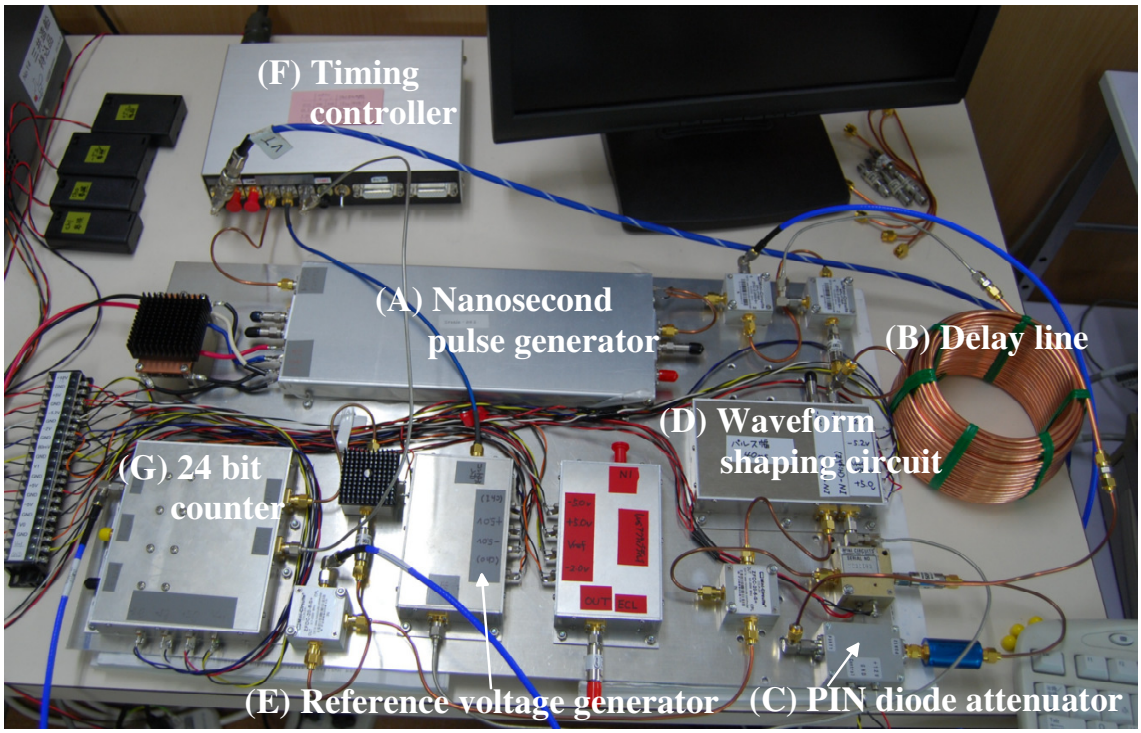


図 4-4.　試作した ATTC 回路の写真.

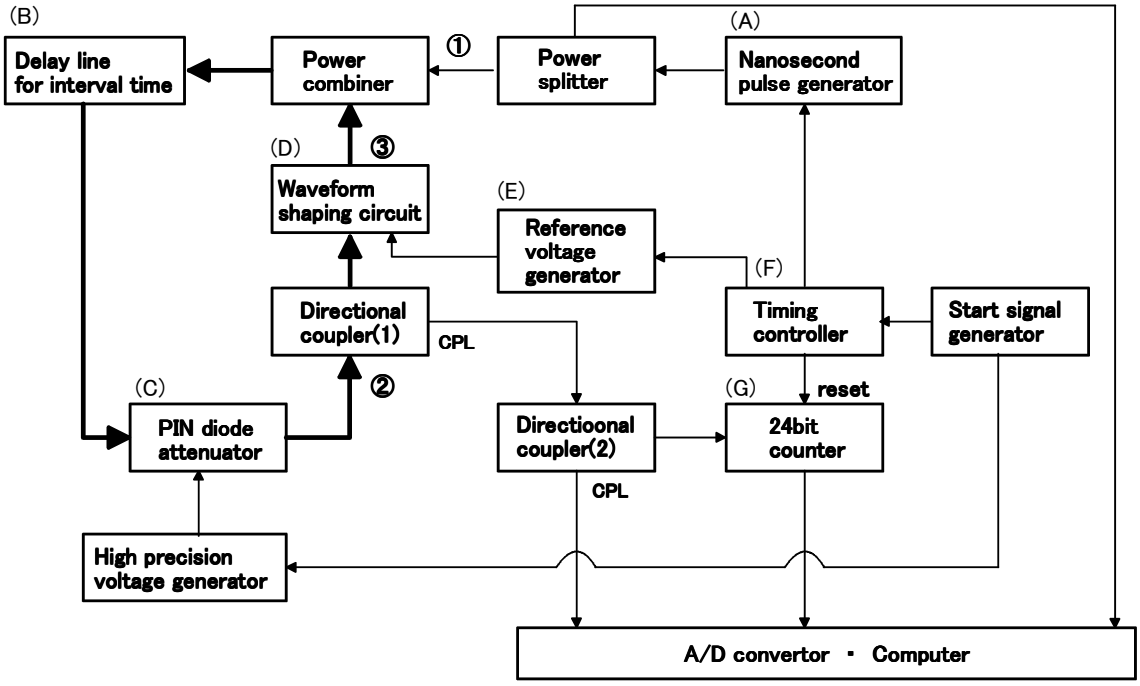


図 4-5. ATTC 回路のブロック図．記号(A)～(G)は図 4-4 に対応している．

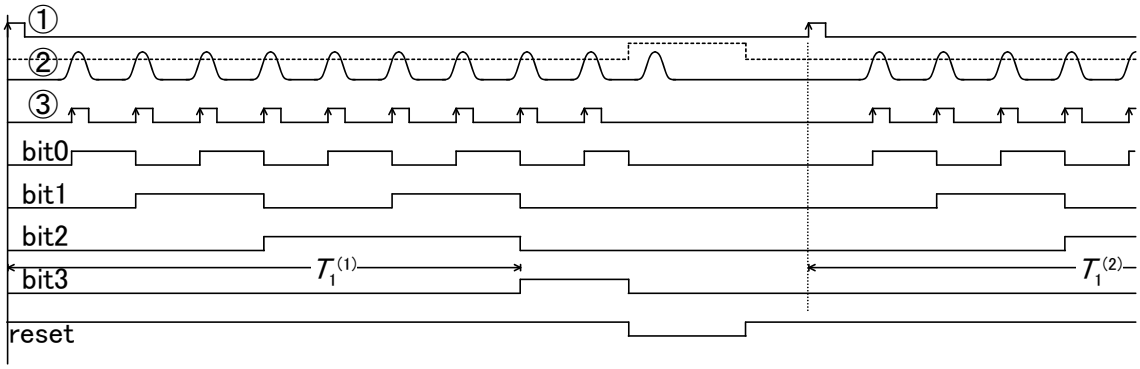


図 4-6. 図 4-5 で示した ATTC 回路のタイミングチャート．記号①～③は図 4-5 に対応している．

本装置では遅延時間を高精度に測定できるような構成を必要とする．ナノ秒パルス発生器の出力にはシリアライザ（MAX3952, マキシム）を用いており，10 Gbps のレートで任意の矩形波を出力できる．振幅－遅延時間変換は時間精度が要求されるため，高速な立ち上がり特性を持ったデバイスが必要となる．このために超高速コンパレータ（MAX9600, マキシム），ECL リップルカウンタ（MC100E137, ON セミコンダクター）などを組み込んでいる．また，PIN ダイオードアッテネータには R&K 社の PI010-0S を用いた．蓄積された遅延時間の読み取りには 8 bit, 1 G サンプル/秒の高速 A/D ボード（DP240, アキリス）を用いている．

この回路の動作を図 4-6 のタイミングチャートを用いて示す. スタート信号発生器からは一定の周期で信号が出力されている．これに応じてナノ秒パルス発生器からトリガ信号となる波形①が生成される．この信号がパワーコンバイナを通って太線で示した回路内に導入される．遅延線を通過後，PIN ダイオードアッテネータで制御電圧に応じて減衰される．これが波形②である．そして，方向性結合器(1)に入った後，信号の大部分は波形整形回路へ送られ，一部は方向性結合器(2)へ取り出される．波形整形回路の出力が波形③である．参照電圧が一定である間は，この巡回動作は繰り返される．

取り出された信号は 24 bit カウンタ回路のクロックとして使用される. カウンタの各ビットは，クロックに応じて High - Low を繰り返す．24 本の出力線の中から 1 本を選択して，シーケンス時間計測のための波形とする．図 4-6 では bit 3 を選択してシーケンス時間計測のための矩形波信号としている．この時は $N = 8$ となる．トリガ信号の立ち上がりから bit 3 の立ち上がりまでの時間がシーケンス時間である．この時間の具体的な測定は，トリガ信号の立ち上がりを基準として，24 bit カウンタ回路の中から選択した出力波形の立ち上がり部分を高速 A/D コンバータでサンプリングする．このときの波形立ち上がり時刻を読み取

ることで，シーケンス時間を計測することができる．今回用いた A/D ボードでは，トリガ信号の入力からカウンタ立ち上がりまでの時間を 5 ps の精度で読み取ることができる．

シーケンス時間の計測を行った後，リセット信号を Low にし，参照電圧をパルス波形より大きくすることで巡回を停止させる．停止が完了した後，次のトリガ信号が入力される前に再び計測状態としておく．トリガ信号からリセットまでを 1 つのサイクルとする．これを繰り返して $T_1^{(1)}$, $T_1^{(2)}$, $T_1^{(3)}$, …のようにシーケンス時間のデータを取得する．

4.3.2　減衰量を求めるための信号処理方法

次に，シーケンス時間データから振幅減衰の変化量を求めるための信号処理方法について述べる．基本的には，減衰がない場合のシーケンス時間 T_1 とある場合のシーケンス時間 T_2 を 1 サイクルずつ行えば差を計測できる．しかし微小変化量の場合はノイズが含まれているため，直接に差をとっただけでは正しい計測はできない．また各々を複数回計測して平均を行うことも考えられるが，信号のドリフトなどの影響が入ってしまう．そのため，減衰のない場合とある場合を一定のサイクル数毎に切り替えた変調を行う．得られた時間データをフーリエ変換し，そのスペクトルを求める．減衰の有無による遅延時間の差の成分［すなわち，$(\Delta t_2 - \Delta t_1)\cdot N$］を正しく取り出すことができる．これについて図 4-7 に示した．この図は図 4-6 に示したシーケンス時間を 6 回ずつ繰り返し計測した例である．

振幅減衰による変化量を得るために PIN ダイオードアッテネータに加える制御電圧を 2 値で変調する．このとき制御電圧 V_1（減衰なし）の場合にシーケンス時間 T_1，制御電圧 V_2（減衰あり）の場合にシーケンス時間 T_2 が得られるとする．計測された時間データを測定順に時系列で並べると，図 4-7(a)のような波形

となる．このデータをフーリエ変換してスペクトルの絶対値を表示したものが図 4-7(b)である．

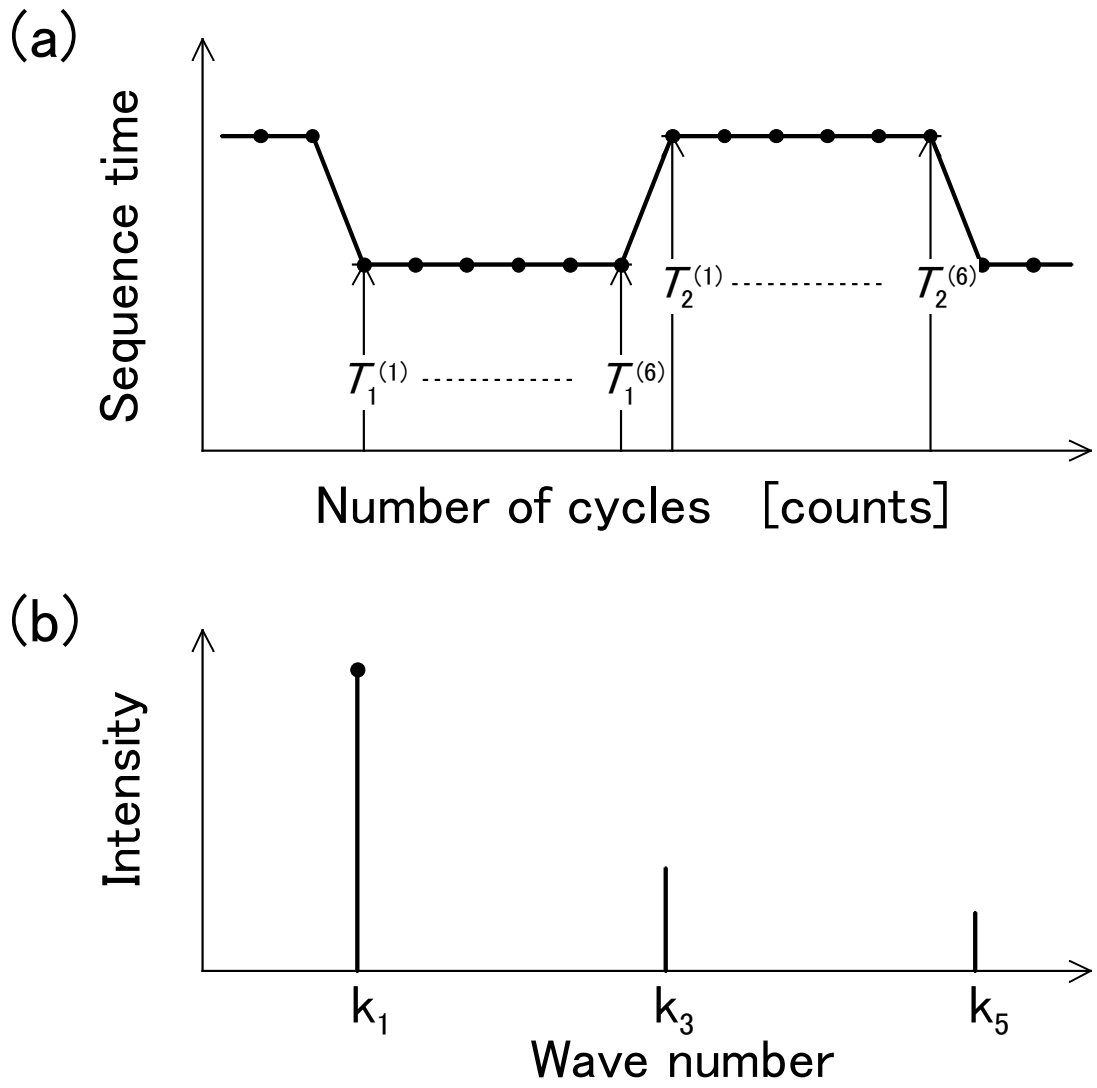


図 4-7. 変調された遅延時間のための信号処理方法．(a) 変調されたシーケンス時間．(b) シーケンス時間スペクトル．

矩形波をフーリエ変換すると奇数次の波数にスペクトルが現れる．離散データの場合にはサンプリング周波数の 1/2 が上限周波数となる. 今回の実験条件では，1 次，3 次，5 次の 3 本のスペクトルとなる．図 4-7(b)の中で k_1，k_3，k_5 とした．このうち 1 次成分の強度 k_1 をその時の検知信号値とした．全サイクル数を M，トリガ周波数を f_{tr}，変調周波数を f_m とする．このとき測定されるシーケンス時間データを

$$\begin{aligned} &x(n) = T_1^{(1)}, \cdots, T_1^{(6)}, T_2^{(1)}, \cdots, T_2^{(6)}, \cdots \\ &n = 0, 1, 2, \cdots M-1 \end{aligned} \tag{4-9}$$

とする．変調周波数に相当するスペクトル強度は

$$\left|X(k_1)\right| = \left|\sum_{n=0}^{M-1} x(n) \exp\left(\frac{2\pi i k_1 n}{M}\right)\right| \qquad k_1 = \frac{f_m}{f_{tr}} M \tag{4-10}$$

のように表わされる.

4.4　極微小振幅計測

製作したシステムを用いて微小振幅変化計測実験を行った．今回の実験で用いた参照電圧は+0.4 V であり，この値はパルス振幅の約 57 %である．実際のパルス波形において振幅の中央付近では勾配が一定であり，その範囲内で参照電圧を変えた場合でも計測結果に影響は無かった．広いダイナミックレンジを確保するためにパルス波形の中央付近を選択している．実験条件を表 4-1 に示す. PIN ダイオードの制御電圧は V_1 = 12 V とし，V_2 を表 4-1 で示したように変えることで変化量の異なる計測ができる．この変化量を，減衰がないときの振幅値で規格化して減衰率とする. 減衰がないと 0 で, 完全に減衰すると 1 になる．この V_1- V_2 の切り替えを行う変調周波数は 5 Hz とした．また，ATTC のトリガ信号の周波数は 60 Hz とし，この間隔でシーケンス時間の計測を行った.

表 4-1. 実験条件.

	Control voltage V_2 [V]	Accumulation number of delay times [times]	Number of cycles [counts]
Case 1	11.9000 - 11.9900	1088	16384
Case 2	11.9900 - 11.9990	16384	16384
Case 3	11.9990 - 11.9999	81920	262144

初めに，Case 1 の実験を行った．このときの減衰率は 1/2147 ～ 1/21467 である．減衰率が 1/2147 の場合の結果を図 4-8 に示す．(a)はシーケンス時間データの最初の 300 カウント，(b)はスペクトル，(c)は(b)のスペクトルの中で最初のピーク付近の拡大図である．この比較的大きな減衰率では，時系列データからシーケンス時間の変化を観測できる．これによりシステムの動作を確認した．

次に，Case 2 で行った中から V_2 = 11.9990 V の場合の結果を図 4-9 に示す．このときの減衰率は 1/214667 である．(a)の波形からシーケンス時間が変化しているかどうかを読み取ることはできないが，(b)のスペクトルを見ると変調に相当する波数に信号成分が出ていることがわかる．このことから計測された信号は充分大きなダイナミックレンジを持って測定された意味のある信号であることがわかる．また，(b), (c)から信号値は周辺の値であるノイズレベルと比べて充分高いことがわかる．

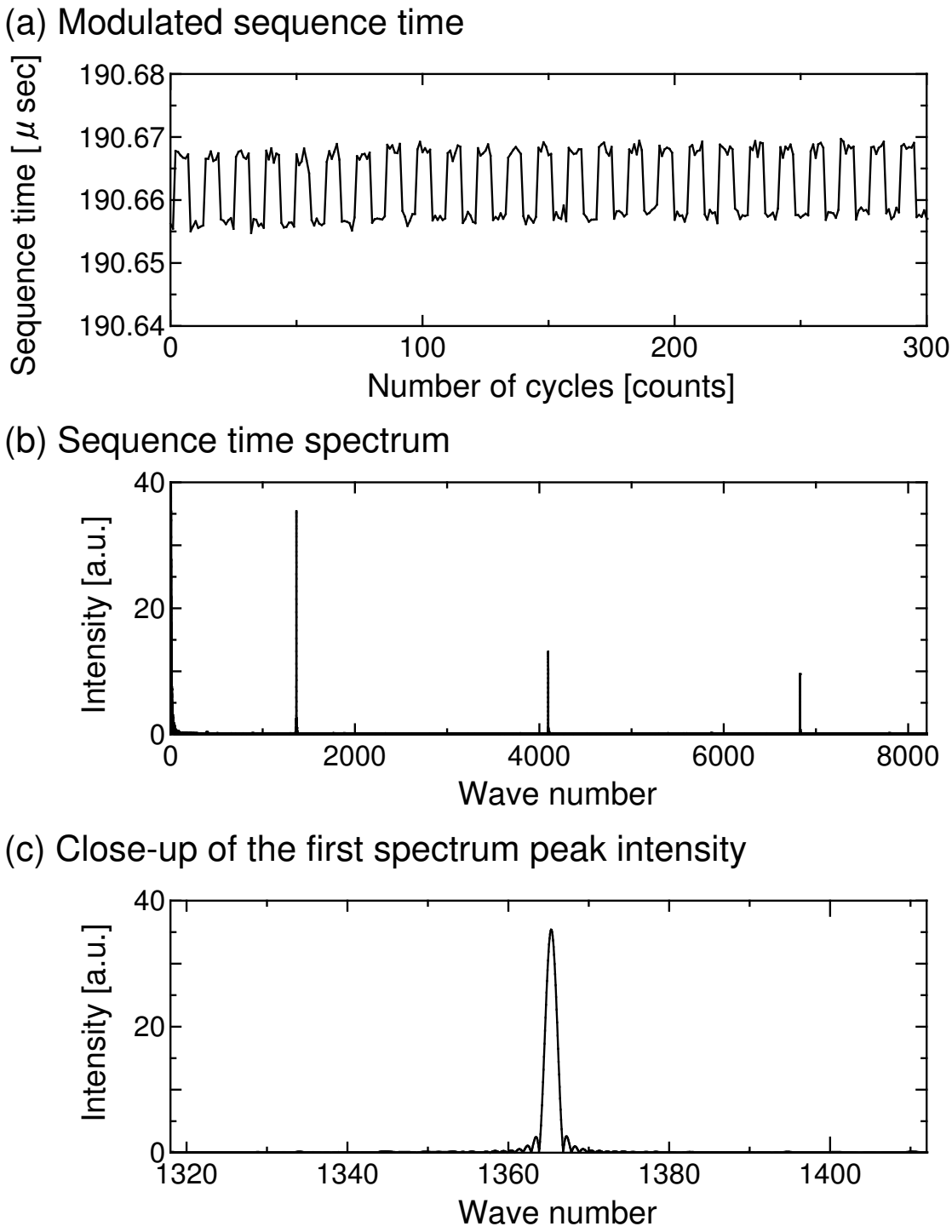


図 4-8. 減衰率 1/2147 の場合の変調されたシーケンス時間およびスペクトル.

(a) 変調されたシーケンス時間データ. (b) シーケンス時間スペクトル.

(c) シーケンス時間スペクトル k_1 付近の拡大.

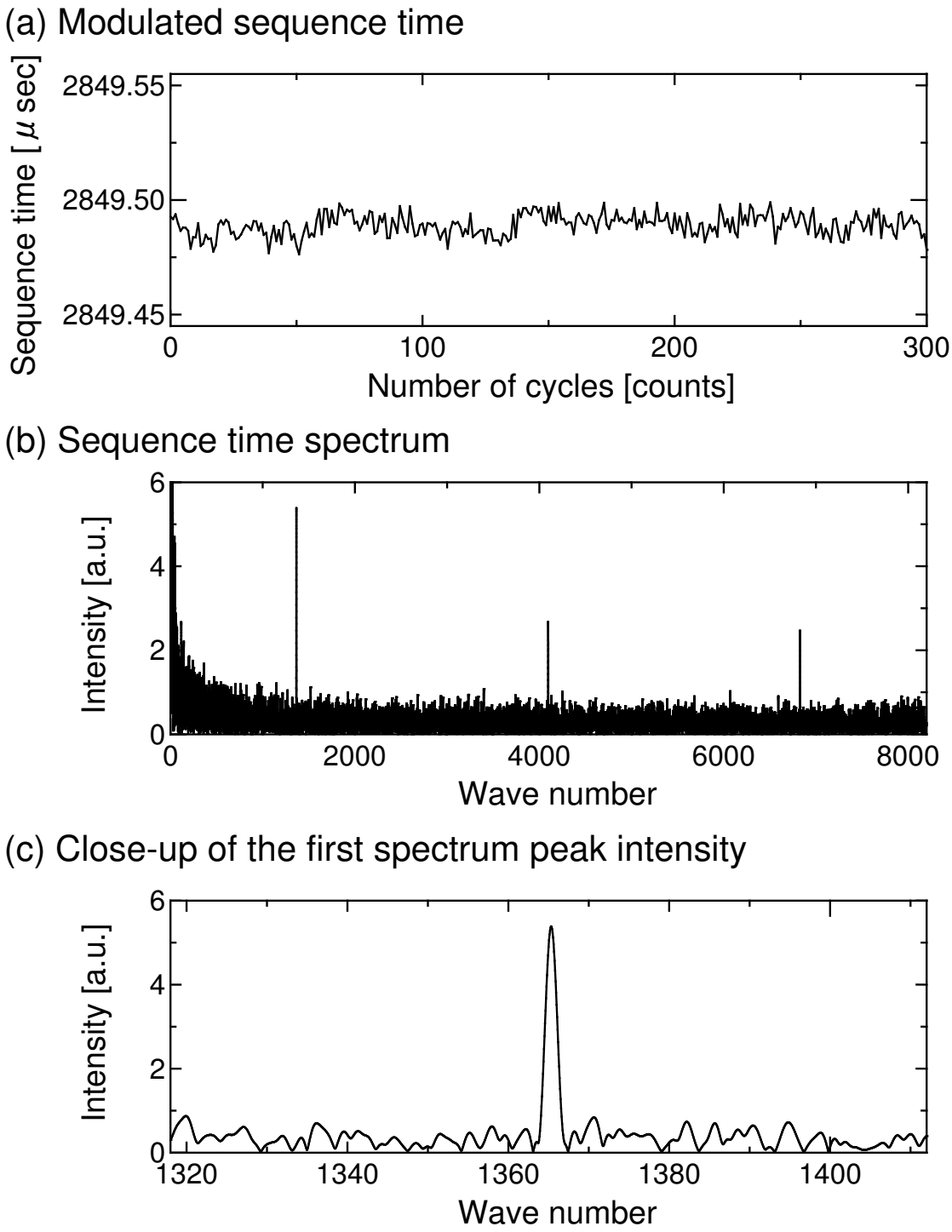


図 4-9. 減衰率 1/214667 の場合の変調されたシーケンス時間およびスペクトル.

(a) 変調されたシーケンス時間データ. (b) シーケンス時間スペクトル.

(c) シーケンス時間スペクトル k_1 付近の拡大.

感度限界を調べるため，減衰率を小さくして V_2 = 11.9990 ～ 11.9999 V まで 100 μV おきに変えたときの結果を図 4-10 に示す．実験条件は Case 3 である．

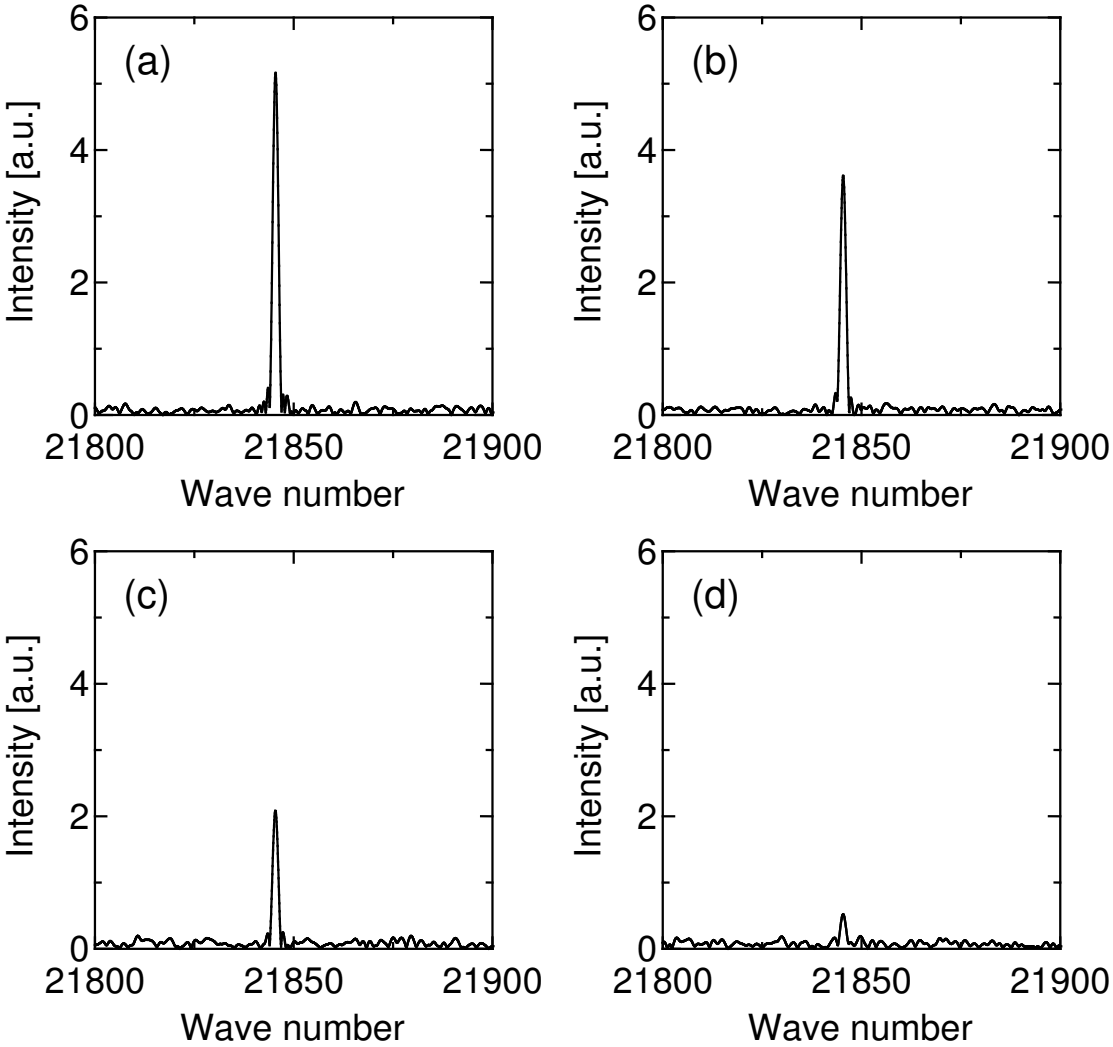


図 4-10. 異なる減衰率におけるシーケンス時間スペクトル．各波形はスペクトルの第 1 ピーク k_1 付近の拡大である．減衰率は，(a) 1/214667, (b) 1/306667, (c) 1/536667, (d) 1/2146667 とした．

この図の中で(a)は 1/214667，(b)は 1/306667，(c)は 1/536667，(d)は 1/2146667 の減衰率である．Case 2 と比べると S/N 比の改善が必要となる．このため，遅延時間の蓄積回数を 5 倍，シーケンス時間データのカウント数を 16 倍増加させた．これにより S/N 比は約 9 倍向上する．このような S/N 比の向上によって最小減衰率(d)においてスペクトルを観測することができた．信号スペクトル強度とノイズとの比較から，この減衰率が計測限界であると考えられる．

また正しい計測が行われているかどうかを評価する方法として直線性の評価が挙げられる．Case 3 の条件で調べた結果を図 4-11 に示す．これを見ると減衰率の減少とともに原点に向かって直線状に変化していることがわかる．このことから信号成分の検知が行われており，本技術による定量計測が可能であることがわかる．

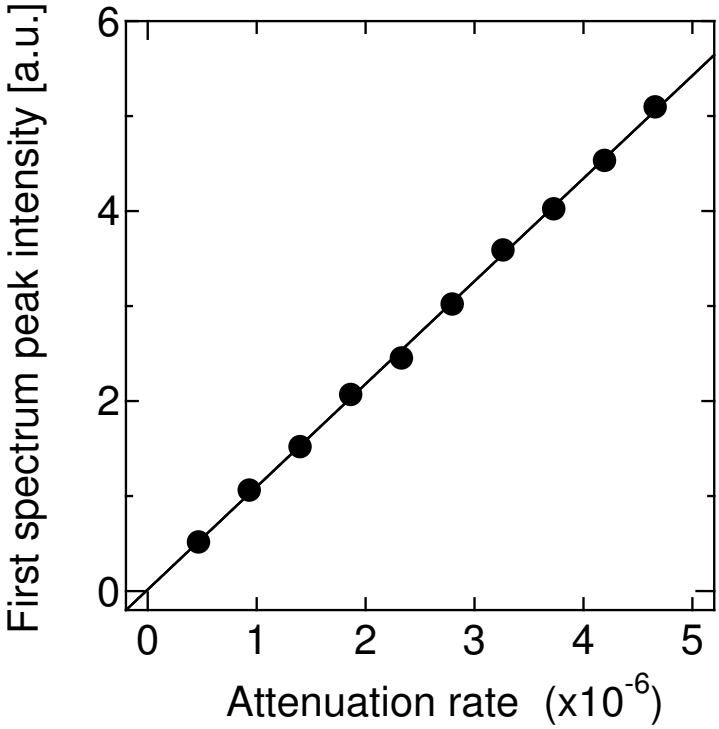


図 4-11. シーケンス時間スペクトル k_1 のピーク強度の減衰率に対する依存性.

4.5　従来技術との比較

振幅減衰を計測する一般的な方法としてビット数の多い A/D コンバータを用いた計測がある．ダイナミックレンジを大きくしようとしてビット数を増やすとサンプリング速度が低下する．そのため高速性を維持しようとするとある程度限られたビット数の A/D コンバータを使用しなければならない．

今回比較対照としたのは 14 bit, 120 M サンプル/秒の A/D コンバータ（PCI-9820, ADLINK）である．このとき用いた実験装置は，図 4-5 のブロック図中に示した信号②を直接 A/D 変換し，その振幅値を計測できるように変更したものである．信号処理方法は今までと同様の方法を用いた．

この結果より，1/10733 までが観測可能であることがわかった．さらにダイナミックレンジ内であればアベレージ数を増やして S/N 比を改善することで信号が得られるはずであるが，カウント数を 65536, 262144 と増加して 1/21467 の減衰率の計測を試みたが観測できなかった．そのため 10733 分の 1 が計測限界であるとした．この数値は 14 bit A/D コンバータの分解能が–8192 ～ +8192 であることからほぼ近い値となっており，ビット数から来るダイナミックレンジが計測限界となっていると考えられ，極めて妥当である．感度について A/D コンバータ方式と ATTC 方式を比較した結果を表 4-2 に示す．

表 4-2.　A/D 変換と ATTC の比較.

	Detectable minimum attenuation rate	Converted bit number [bits]	Sensitivity
A/D	1/10733	13.4	1
ATTC	1/2146667	21	194

4.6　まとめ

大きなダイナミックレンジが要求されるような計測系に，高分解能と高速性を持たせることを目的として振幅－時間変換 (ATTC)技術を提案した．これは，振幅軸における変化を時間軸の変化へと置き換え，その時間軸で変化量の蓄積と平均化を同時に行う技術である．

今回，高周波用減衰器の高精度計測システムを試作して，その性能評価を行った．これにより，約 200 万分の 1 の振幅変化まで計測でき，直線性が保たれていることを示した．これは ATTC による微小量計測が直線性を有しており，定量計測に適用可能であることを表している．また 14 bit A/D コンバータとの比較を行い，約 200 倍高感度であるという結果が得られた．今回提案する ATTC 技術は，高周波信号の微小減衰の計測に有効であることを示した．

また，試作したシステム中の可変減衰器を，光やマイクロ波などの送受信器に変えることは容易である．これは他の計測系への適用が可能であることを表す．

参考文献

[1] J. Faist, F. Capasso, D. L. Sivco, C. Sirtori, A. L. Hutchinson and A. Y. Cho, *Science* **264**, 553-556 (1994).

[2] D. D. Nelson, B. McManus, S. Urbanski, S. Herndon and M. S. Zahniser, *Spectrochimica Acta Part A* **60**, 3325-3335 (2004).

[3] R. E. Baren, M. E. Parrish, K. H. Shafer, C. N. Harward, Q. Shi, D. D. Nelson, J. B. McManus and M. S. Zahniser, *Spectrochimica Acta Part A* **60**, 3437-3447 (2004).

[4] J. R. Pilbrow, *Appl. Radiat. Isot.* **47,** 1465-1470 (1996).

[5] D. F. Regulla, *Appl. Radiat. Isot.* **62**, 117-127 (2005).

[6] T. E. Feuchtwang, P. H. Cutler and N. M. Miskovsky, *Phys. Lett.* **99A**, 167-171 (1983).

[7] G. Binning , C. F. Quate and Ch. Gerber, *Phys. Rev. Lett.* **56**, 930-933 (1986).

[8] A. Widarta and T. Kawakami, *IEEE Trans. Instrum. Meas.* **52**, 302-305 (2003).

[9] H. Iida, A. Widarta, T. Kawakami and K. Komiyama, *Meas. Sci. Technol.* **17**, 1947-1949 (2006).

[10] 弓井孝佳，木村憲明，吉田卓史 『電磁波測定装置，および電磁波測定方法』，特許公開 2011-17622，公開日 2011 年 1 月 27 日.

[11] X. Baillard, M. Fouché, R. L. Targat, P. G. Westergaard, A. Lecallier, F. Chapelet, M. Abgrall, G. D. Rovera, P. Laurent, P. Rosenbusch, S. Bize, G. Santarelli, A. Clairon, P. Lemonde, G. Grosche, B. Lipphardt and H. Schnatz, *Eur. Phys. J. D* **48**, 11-17 (2008).

[12] A. Yamaguchi, M. Fujieda, M. Kumagai, H. Hachisu, S. Nagano, Y. Li, T. Ido, T. Takano, M. Takamoto and H. Katori, *App. Phys. Express* **4**, 082203 (2011).

[13] 桜井捷海，霜田光一 ：応用エレクトロニクス (裳華房, 1984) p.216-254.

第 5 章　量子カスケードレーザーを用いた高感度赤外吸収ガス濃度計測

光の吸収や減衰を高感度に計測するためには，大きな振幅の中の微小な変化を増幅して検知することが必要である．このような課題を解決する技術として，第 4 章で，振幅－時間変換 (ATTC) 技術を提案した．この第 5 章では，ATTC 技術と量子カスケードレーザー (QCL) を組み合わせて，赤外吸収ガス濃度計測装置を試作する．また，計測された吸収スペクトルから対象とするガスの成分を定量的に評価するために，直交化を用いた解析を行う．試作装置を用いて NO_2 ガスの濃度を計測し，光路長 10 cm において濃度 1.7 ppm まで検知でき，その範囲で直線性があることを示す．ATTC が実際に光吸収分光を高感度化できること，ならびにプラズマ計測への適用の可能性を持つことを示す．

5.1　背景

船舶，自動車のディーゼルエンジンあるいは工場のボイラーなどから排出される窒素酸化物(NO_x)や硫黄酸化物(SO_x)を含んだガスは，大気汚染や酸性雨の原因となることが知られている．これらを低減させるため触媒方式が多く用いられているが，エネルギー効率の面で課題がある．このため，プラズマを用いた無触媒方式には高い期待がかけられている．このような排気ガス処理を高効率化するためには，反応場であるプラズマ中でのガス濃度を計測することが重要となる．

気体中の特定分子の濃度を測定する方法としてレーザー吸収分光法(Laser absorption spectroscopy; LAS)が知られている [1]．大気成分として自然界に存在する分子については，その振動－回転に起因する吸収波長が中赤外領域と呼ばれる 3 ～ 10 μm の範囲に多く存在する．分子の基準振動波長の大きな吸収係数

を利用した濃度計測が赤外吸収法である．近年，量子カスケードレーザー(QCL)と呼ばれる新しいレーザーが開発され [2-4]，この帯域の波長の直接発振が可能となっている．またレーザー吸収分光は，非接触で定量計測が可能なため，プラズマ中の気体分子やラジカルなどの測定に用いられる [5,6]．このような計測を行う場合，感度を上げるため，多重反射光学系を用いて光路長を長くすることが行われる[7,8]．一方でプラズマ容器を小型化したり，局所的な濃度を計測したい場合には別の方法での高感度化が必要となる．

このための方法として，振幅－時間変換 (Amplitude-to-time conversion; ATTC) 技術を提案する．この技術は高速パルス信号の振幅軸における変化を時間軸の変化に置き換え，その時間軸で変化量の蓄積と平均化を同時に行うことを目的としている．この技術によって，広いダイナミックレンジと高分解能を両立させることができる．また，時間変化の蓄積のためにパルス信号を再帰的に使用するが，この周期を短くすることで高速性を持たせることもできる．

この第 5 章では，ATTC 技術を組み込んだ QCL 赤外吸収ガス濃度計測装置を試作および評価した結果を示す．5.2 節で，提案手法の原理について説明する．振幅－遅延時間変換素子および波形再生器を用いて巡回回路を構成することで，微小な振幅変化が時間遅れに変換され，蓄積されることを示す．5.3 節では，試作した装置およびこれを用いた吸収スペクトルの測定方法を述べる．5.4 節で NO_2 のガス濃度計測を行った結果を示す．光検出器からの信号の振幅変化を直接計測した場合と ATTC を用いた場合での検知限界を調べる．5.5 節で，得られたガス吸収スペクトルを定量化するために Gram-Schmidt 直交化を用いた解析方法 [9]について述べる．5.6 節では，この方法による解析結果および直線性の評価について述べる．5.7 節では，濃度の検出限界について，高分解能 A/D コンバータなど他の高感度化方法との比較を行い，同等以上の性能であることを示す．

5.2　振幅－時間変換による高感度光吸収計測の原理

第 4 章で，ATTC 技術を用いた一般的な吸収計測について述べた．本章では光吸収に適用するため，その原理について再度述べる．この計測装置の原理図を図 5-1 に示す．また，この装置の動作中の波形を図 5-2 に示す．ここで，レーザーは外部からのトリガ信号に応じてパルス駆動するものとする．また，波形再生器から出た信号がレーザーを通って光検出器から出力されるまでの時間を t とする．光検出器の信号が出力され始めてから，参照電圧を正の方向に横切るまでの遅延時間を Δt とする．

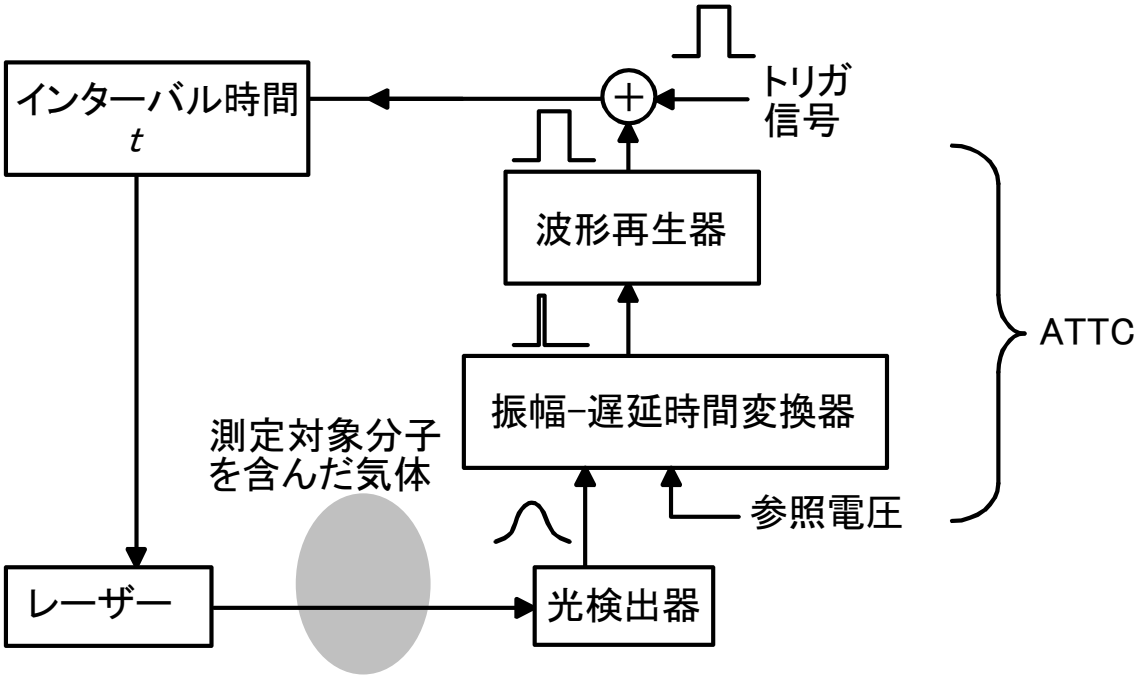


図 5-1.　振幅－時間変換技術を用いた光吸収計測装置の原理図.

トリガ信号は遅延時間蓄積の開始時に 1 つだけ入力される．次に時間 t が経過した後，光検出器から信号が出力される．この時の出力波形が図 5-2 のようなガ

ウシアン波形となるように，光検出器出力の周波数成分を調整しておく．振幅－時間変換を行うためには，振幅によって参照電圧を横切る時刻が変化する必要がある．このため，パルス波形に傾きを持たせる．原理的には，振幅によらず傾きが一定の三角波であればよい．しかし高速な三角波を実現することは困難であるため，矩形波信号にローパスフィルタフィルタを掛けることで得られる波形を用いる．

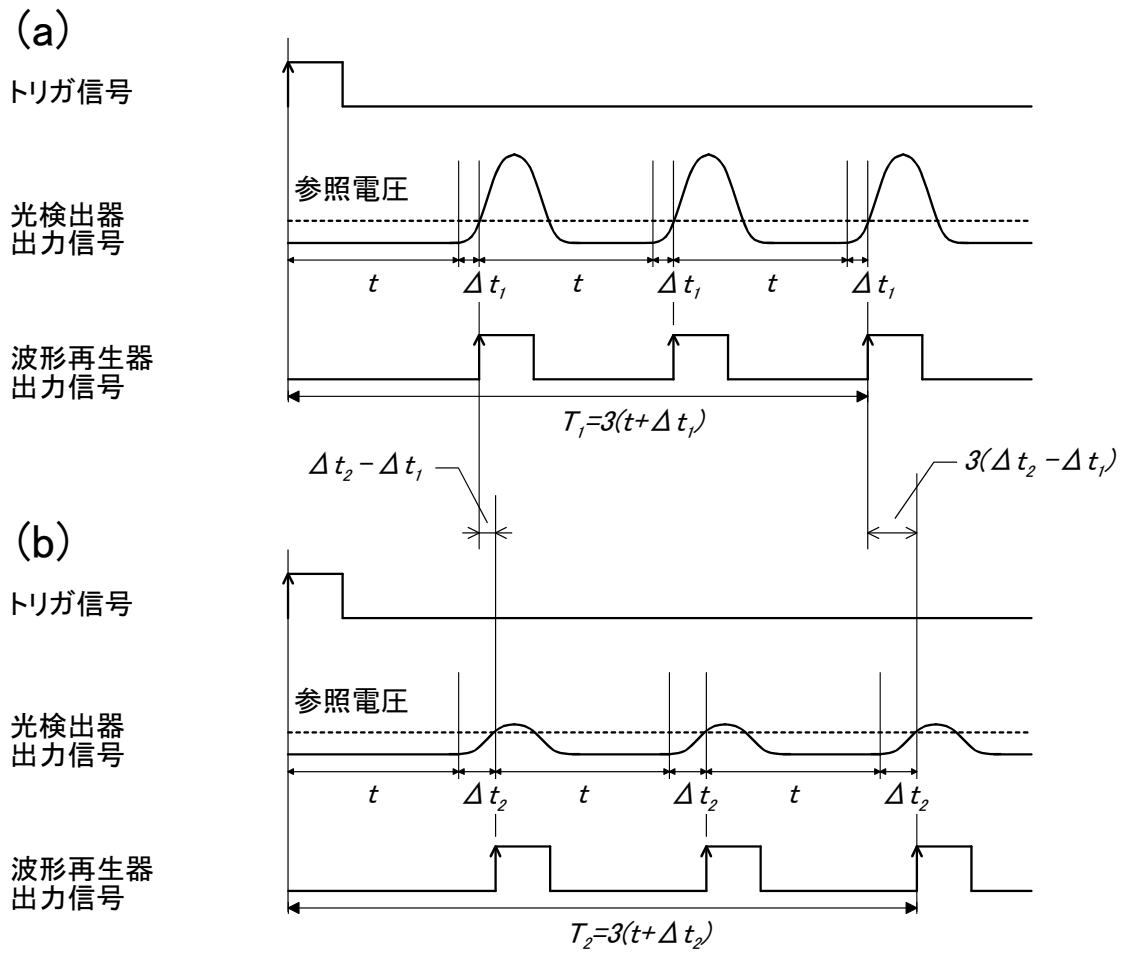


図 5-2. 振幅－時間変換回路内における遅延時間の蓄積．例として蓄積回数は 3 回とした．(a) 光吸収による振幅減衰なし．シーケンス時間は T_1．(b) 光吸収による振幅減衰あり．シーケンス時間は T_2．

振幅－遅延時間変換器は，光検出器出力波形が参照電圧を正の方向に横切った直後に，急峻な立ち上がりエッジを持った矩形波を出力する．さらに波形再生器は，この矩形波の高さおよび幅が一定になるように整形する．この結果，時間 Δt だけ遅れた時刻に矩形波が出力される．光が測定対象分子を含んだ気体を通過することによって吸収され，振幅が小さくなると Δt は大きくなる．図 5-2 では説明のために大きな減衰を示しているが実際には減衰は微小量である．このため振幅変化と時間変化は比例する．波形再生器からの出力が再びレーザーのトリガ信号となるように接続されている．これにより信号が巡回する回数に応じて遅延時間が蓄積される．このレーザー発光動作が N 回繰り返されるとすると，動作シーケンス全体の時間は，$T = N(t + \Delta t)$となる．これ以降，一連の動作の時間をシーケンス時間と呼ぶ．

測定対象気体がない場合のシーケンス時間を T_1，遅延時間を Δt_1 とし，気体がある場合を T_2，Δt_2 とする．また，巡回回数を N とする．このとき

$$\begin{aligned} T_1 &= (t + \Delta t_1) \cdot N \\ T_2 &= (t + \Delta t_2) \cdot N \end{aligned} \tag{5-1}$$

となる．差をとると

$$T_2 - T_1 = (\Delta t_2 - \Delta t_1) \cdot N \tag{5-2}$$

となり，蓄積回数 N に比例して遅延時間差が大きくなる．図 5-2 では $N = 3$ の場合を示したが，実際には N を非常に大きくする．これにより 1 回の遅延では計測できないような微小な時間変化でも計測可能になる．このように ATTC は，振幅に関する情報を遅延時間 Δt に置き換え，時間軸で平均化して，S/N 比を向上させることを目的とした技術である．

ATTC 法では，パルス信号の振幅減衰によって発生する遅延時間を，精密時間測定器を用いて時間として計測する．この原理的な方法としては，まず初めに，

ある振幅を持ったパルスが参照電圧を横切るタイミングにおいて矩形波に変換する．基準パルスからこの矩形波が立ち上がるまでの時間を，高速クロックを持つカウンタを用いてクロック数として計測する．そして，振幅減衰のある場合とない場合での計測値の差が遅延時間の差となる．

また振幅減衰が微小な場合には，1 回の吸収では非常に短い遅延時間を読み取ることが必要になる．このときに吸収を繰り返すことによって信号を積算し，長い遅延時間とすることによって，本研究で用いるような 1 GHz 程度のクロックで計測が可能となる．原子時計などの例から時間軸は非常に安定しており，このような安定したクロックを用いることで大きなビット数の高精度なカウンタを実現することができる．

吸収測定の精度は，吸収がない場合の振幅を 1 とした時に吸収がある場合の振幅がどのくらい 1 に近い（減衰が小さい）ところまで検知できるかによって決まる．振幅の積算による平均化で S/N を上げる方法では，A/D コンバータのビット数が検知の上限となる．一般的な 16 bit A/D コンバータを用いると減衰率 1/65536 まで検知できる．

これに対して ATTC による方法では，蓄積回数を増すことで S/N 比を改善していく点では積算による平均化と同様である．異なる点は，変化量が時間軸でシーケンス時間としてずれていくのでビット数の制限がないことである．先の 16 bit というような長さの制約がない．基準時刻から，測定するパルスが立ち上がるまでの時間を記録するメモリあるいは記録媒体が許す限り長くできる．あるいは立ち上がり時間がおよそわかっている場合には，遅延器を用いてその周辺のみ記録してもよい．本研究で試作した ATTC 回路を用いた測定は，A/D コンバータで考えると 21 bit 分解能以上に相当する．

また，レーザーや検出器の安定度は測定においてノイズの原因となる．レーザーや検出器を含めて全体として 1 %程度の揺らぎがあったとする．約 43 万回

の積算を行えば, 650 倍 S/N が改善されるため, 16 bit 相当の分解能が得られる.

5.3　赤外吸収ガス濃度計測装置の試作

振幅－時間変換回路を組み込んだ赤外吸収ガス濃度計測装置を試作した．図 5-3 にブロック図を示す.

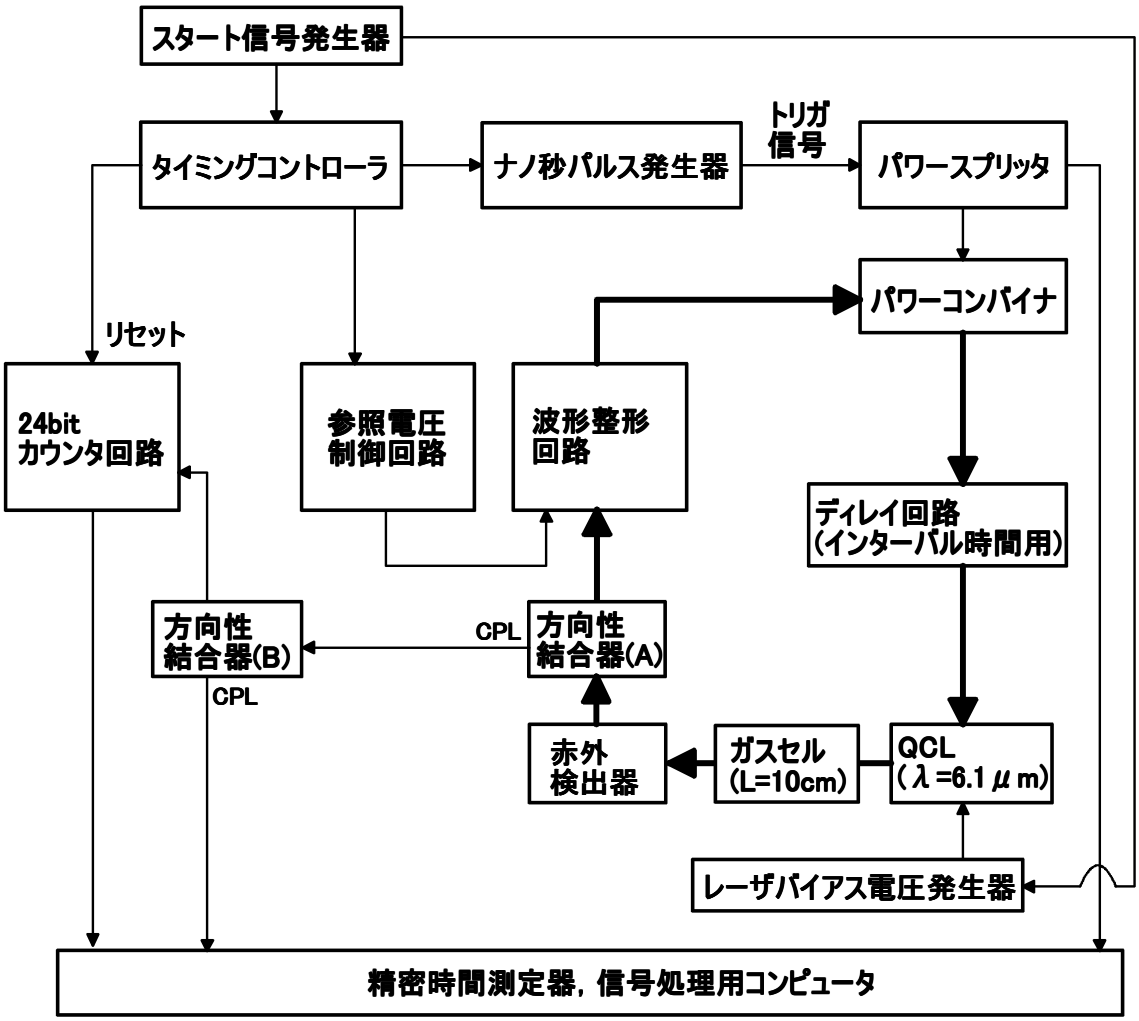


図 5-3.　振幅－時間変換回路を用いた QCL 赤外吸収ガス濃度計測装置のブロック図.

レーザー光源には波長 6.1 μm，出力 10 mW の DFB-QCL（LA1218, 浜松ホトニクス）を用いた．このレーザーはペルチェ冷却式であり，–20 ～ +20 ℃の範囲内で一定温度に保つことで動作する．このとき温度あるいはバイアス電流を変えることで波長を掃引できる. 掃引可能な範囲は 6.085 μm ～ 6.105 μm である．また，レーザーの波長幅は 0.2 cm^{-1} 以下（約 0.7 nm）である．この波長帯を吸収する分子は NO_2 である．QCL ドライバはパワーMOS トランジスタ(BLF2045, Philips)を組み込んだ専用回路を製作した．この回路によって，入力されたパルス信号の時間幅に応じた発光を行うことができる．このドライバと QCL を組み合わせることにより，最高繰り返し周波数 5 MHz で動作可能である．

赤外検出器は電子冷却型 InSb 光導電素子（P6606-320, 浜松ホトニクス）を用いた．振幅－時間変換回路では時間を正確に読み取るために，ナノ秒パルス発生器，波形整形回路，24 bit カウンタ回路などに高速な立ち上がり，立ち下がり特性を持ったデバイスを用いる. このため, 超高速 ECL コンパレータ（MAX9600, マキシム），ECL100K リップルカウンタ（MC100E137，ON セミコンダクタ）などを組み込んだ．精密時間測定器には高速クロックによる時間カウント機能を持った DP240（アキリス社）を用いた．また，気体はガスセルに封入できるようになっている．5.1 節で述べた局所的な範囲の計測や，試料ガスをセルに吸い込まない開放状態での計測の場合には光路長を長くできない．このような条件を模擬するため光路長は 10 cm とした．

次に，試作した計測装置のタイミングチャートについて図 5-4 に示す．スタート信号がタイミングコントローラに入力されると，ナノ秒パルス発生器から高速な立ち上がり特性を持った，シーケンス時間計測の基準となるトリガ信号が生成される．この信号は最初のレーザー発光のパルス信号ともなる．試料ガスを通過した光は赤外検出器で電気信号に変換される．この信号が方向性結合器(A)で分けられ，大部分は波形整形回路へ送られる．そこでは，参照電圧制御回

路で設定された電圧を正の方向に横切った時刻に矩形波信号が出力される．この立ち上がり信号の高さおよび幅は，最初の基準となるパルス信号と同一としてある．合流器であるパワーコンバイナを通して再度レーザーに接続してあるため，この信号は次のレーザー発光に用いられる．参照電圧が一定である間は，この動作は無限に繰り返される．さらに，参照電圧を赤外検出器の出力振幅より大きくすることで停止させることができる．

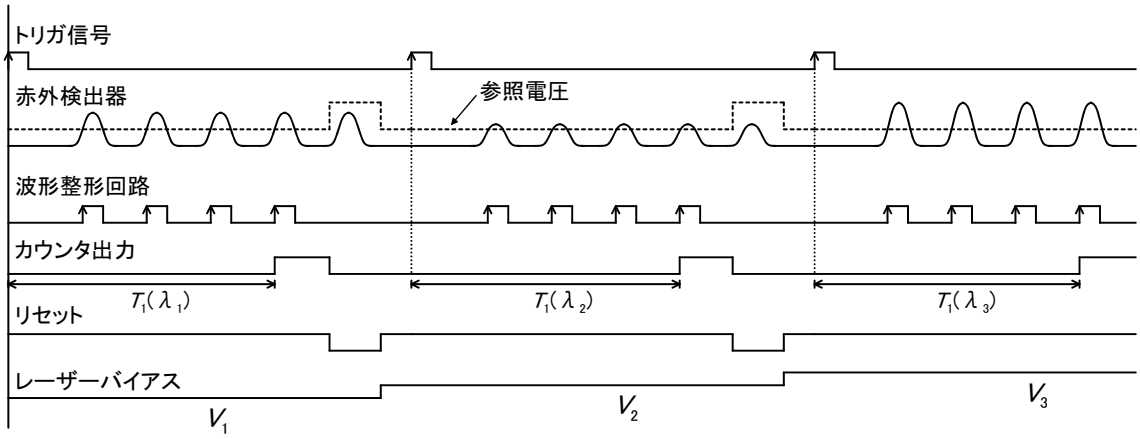


図 5-4. 試作した計測装置のタイミングチャート．

また，方向性結合器(A)で分けられた一部は，24 bit カウンタ回路のクロックとして使用される．このカウンタ回路は，入力されたクロックの数をカウントし，その値を 2 進数として並列に出力する．24 本の出力線の中から選択した 1 本がシーケンス時間計測の信号となる．これを信号 A としておく．このときシーケンス時間を，精密時間測定器を用いて時間として直接に計測する．具体的には，トリガ信号の立ち上がりから信号 A の立ち上がり直前までをカウンタのクロック数として数える．これを時間 x_1 とする．次に x_1 経過した後から信号 A

の波形を記録する．信号 A の立ち上がりまでの時間を補間によって求め，これを時間 x_2 とする．$(x_1 + x_2)$が求めたいシーケンス時間となる．

シーケンス時間の計測を行った後，蓄積動作を停止させ，カウンタをリセットする．トリガ信号からリセットまでを 1 つのサイクルとする．このような時間計測と同期して，レーザーのバイアスを V_1，V_2，…のように変えることによって波長ごとのシーケンス時間 $T_1(\lambda_1)$，$T_1(\lambda_2)$，…を得ることができる．また測定対象気体がある場合についても同様の測定を行うことで $T_2(\lambda_1)$，$T_2(\lambda_2)$，…が得られる．式(5-2)に示したように，両者の差をとることで波長ごとのシーケンス時間の差すなわち吸収スペクトルが求まる．実際に試作した装置を図 5-5 に示す．

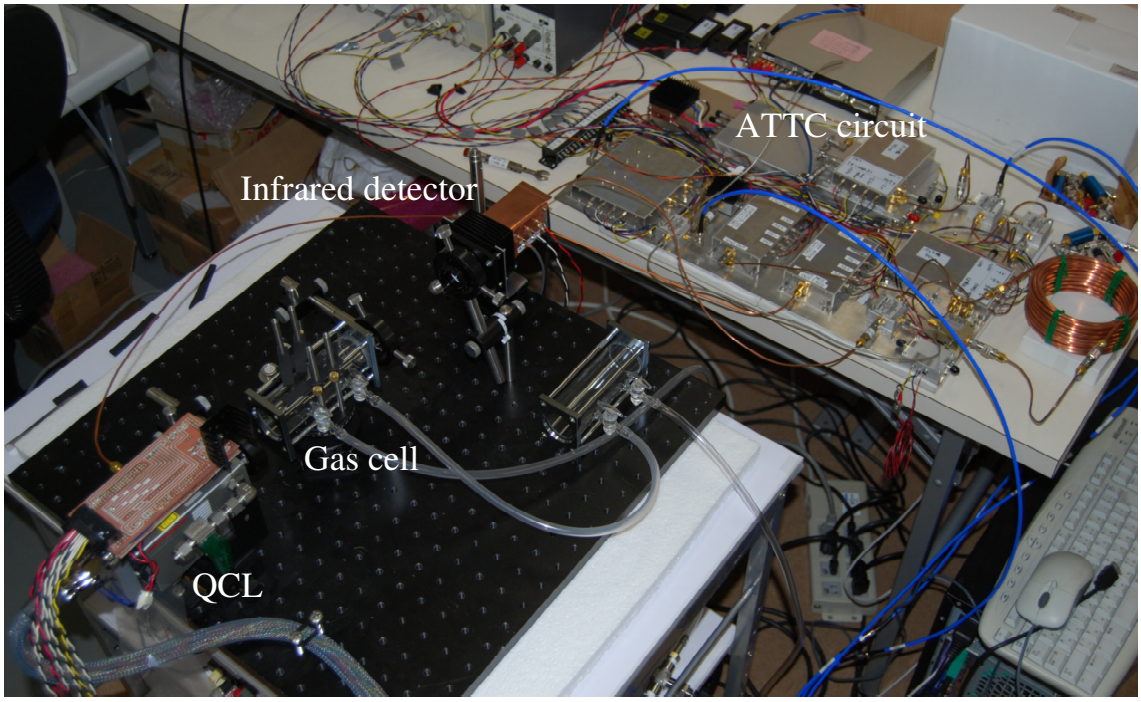


図 5-5.　試作した計測装置の写真.

5.4　吸収スペクトル計測実験

5.4.1　振幅の直接計測

NO_2 ガスによる吸収を確認し，感度増幅機構のない状態での検知感度を把握するために，赤外検出器の出力振幅をオシロスコープ（54853A，アジレント）で測定した．レーザーの駆動条件は，バイアス電圧−5 V，パルス電圧−10.78 V，パルス幅 120 ns，繰り返し周波数 1 kHz とした．ペルチェ温度を+8 ～ +12 ℃の範囲で変えることにより波長を変化させた．また，アベレージを 64 回とした．セルに導入するガス濃度は，希釈に用いた N_2 ガスとの体積比を変えて調節した．

この結果を図 5-6 に示す．(a)は NO_2 濃度 1000 ppm の場合と，合成空気の場合の温度依存性である．(b)は両者の差をとることで得られる吸収スペクトルである．NO_2 ガスと空気には明らかに振幅の差がある．これよりガスの吸収によって振幅減衰が起きていること，吸収量が波長によって異なっていることが確認できる．ここで波長を示した軸はデータベース [10]による較正値を用いている．

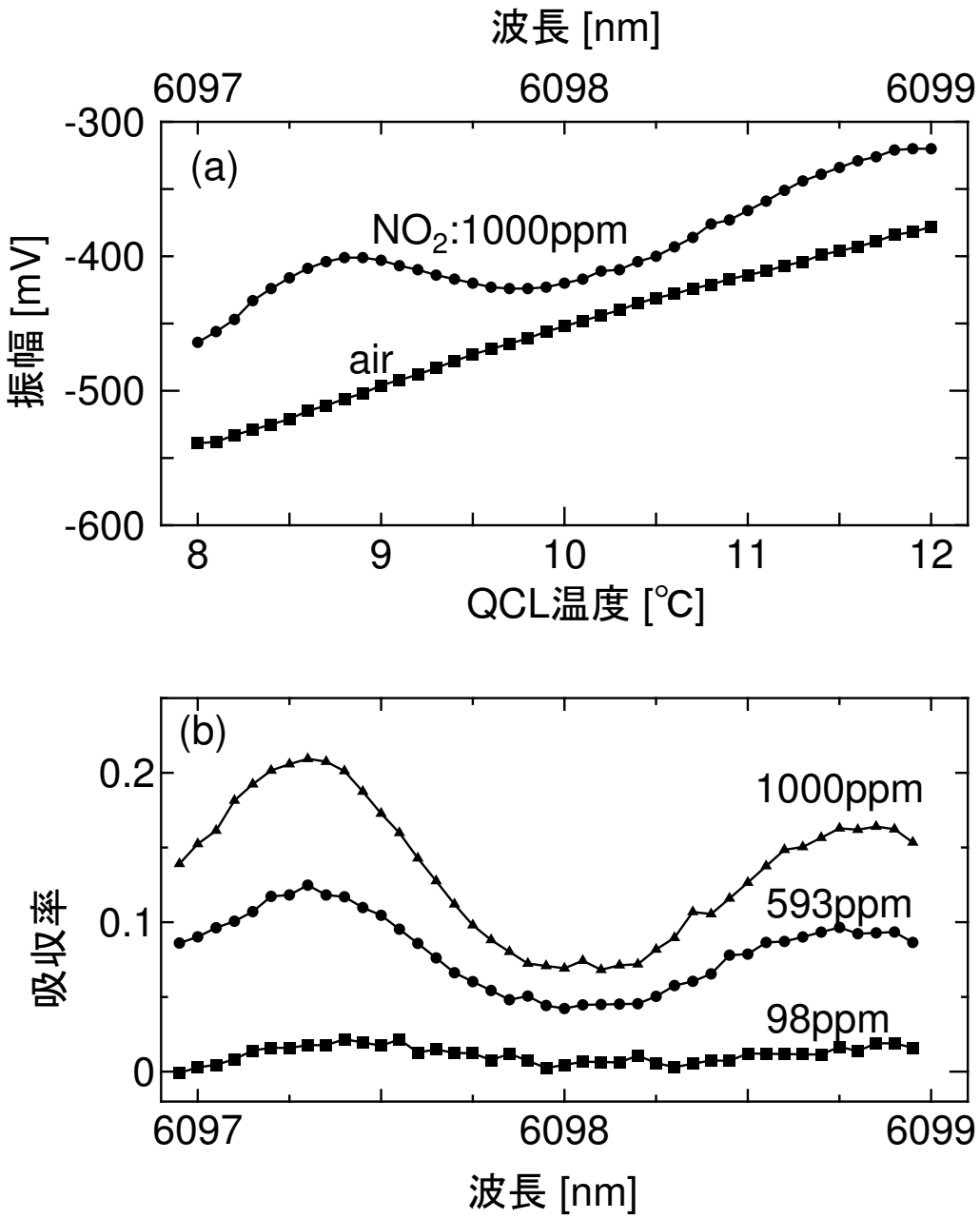


図 5-6. 振幅の直接計測による NO_2 ガスの吸収スペクトル．(a)検出器出力振幅の QCL 温度依存性．(b)NO_2 ガスの有無による測定値から求めた吸収スペクトル．NO_2: 1000, 593, 98 ppm の場合を示した．このときの希釈には N_2 を使用した．air は O_2: 10%, N_2: 90%の合成空気を使用した．

得られた吸収スペクトルが妥当であるかどうかを調べるために HITRAN 2004 データベース [10]から得られる NO_2 の線スペクトル強度を用いて吸収スペクトルの計算を行った．この結果を図 5-7 に示した．温度と圧力によって線スペクトルは広がりを持つ．この形状はローレンツ形状関数と考えることができるので，ランバート・ベールの法則にしたがって吸収率が得られる [11]．さらに，レーザーの発振線幅によっても吸収スペクトルは広がる．波長広がりについて，パルス駆動 QCL の線幅はパルス幅に依存する．1 パルス内での発熱により発振波長が，わずかに移動するため放射スペクトルが広がる．実験で用いたレーザーの線幅は，仕様が 0.2 cm^{-1} 以下である．このため使用条件によっては，仕様より狭い線幅の可能性もある．レーザーの波長広がりを半値幅 0.14 cm^{-1} (約 0.56 nm) のガウス分布であると仮定した．このときのレーザー線幅の形状を図 5-7(c)に示した．

温度と圧力によって広がったスペクトルと，レーザーの発振スペクトルを，コンボリューションして吸収スペクトルを求めた．計算条件は圧力 1 気圧，温度 283 K，NO_2 濃度 1000 ppm，光路長 10 cm とした．図 5-7(a)はスペクトル全体および QCL の波長範囲を示している．使用したレーザーの波長範囲に相当する部分を拡大したものが図 5-7(b)である．これと図 5-6(b)で示した測定データを比較するとかなり近い結果が得られていることがわかる．

ガス濃度を変えてこのような計測を行った．濃度を低下させると，吸収スペクトルの変化分が減少していくことがわかる．またこのときスペクトルの特徴的な形状は変化していない．濃度を 98 ppm まで低下させたときには，変化分はほとんどなく，検知できているかどうかを判定することは困難であった．

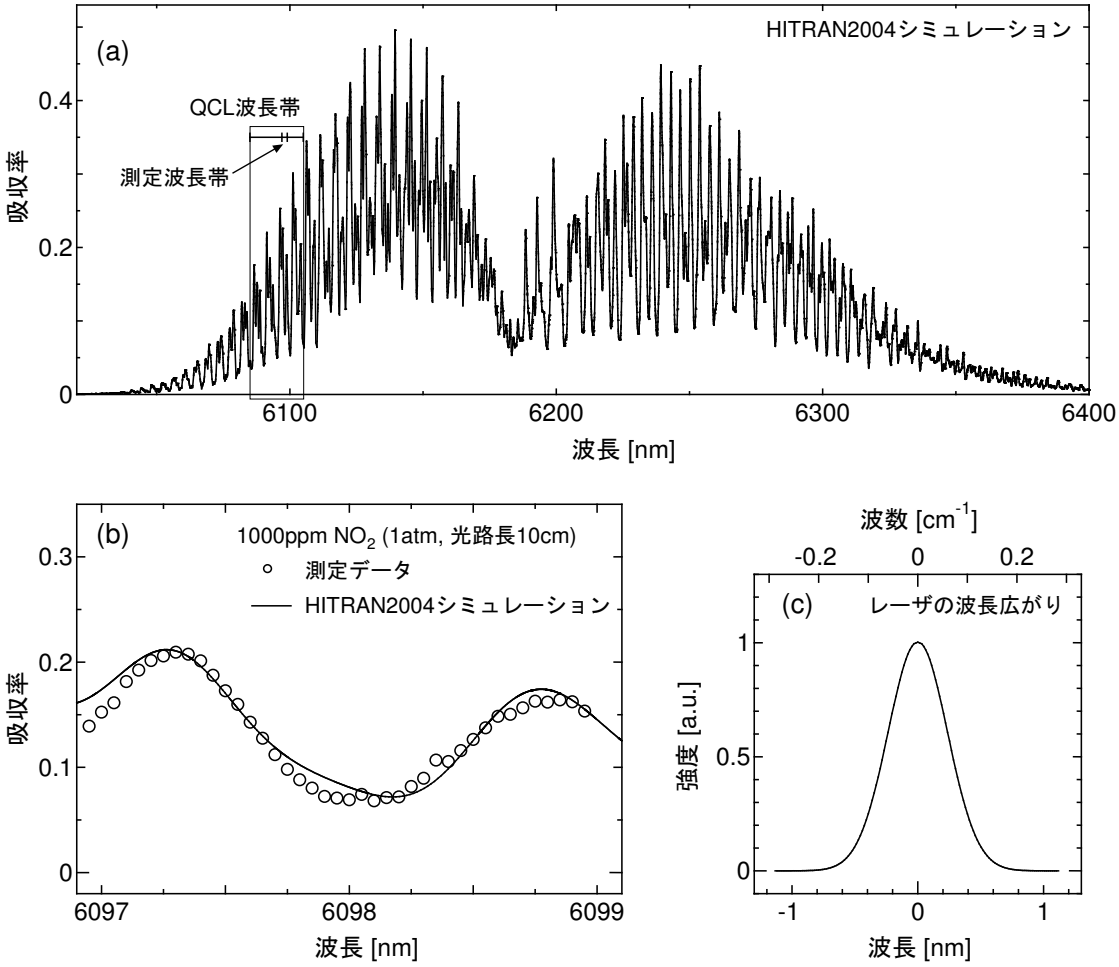


図 5-7. (a) データベースから求めた NO_2 の吸収スペクトルと 6.1 μm QCL の波長帯．圧力は 1 気圧，光路長は 10 cm，NO_2 濃度は 1000 ppm とした．(b) A/D 変換を用いた振幅の直接測定による吸収スペクトルとの比較．(c) 仮定したレーザーの発振スペクトル．

5.4.2 振幅－時間変換を用いた計測

図 5-3 で示した, 振幅－時間変換回路を用いた計測装置による吸収スペクトルの計測を行った．レーザーの駆動条件は，パルス電圧−10.7 V，パルス幅 120 ns，ペルチェ温度+8 ℃とした．バイアスを−4.98 ～ −5.09 V まで 5 mV ごとに変化

させることで波長を変化させた．遅延時間の蓄積回数は 960 回とした．このときのスペクトルのポイント数は 23 点である．1 回の計測ではノイズが含まれているため，312 回繰り返して計測し，平均化した．ガス濃度はセル中の初期の NO_2 濃度を 13 ppm としておき，一定時間の空気との置換により，NO_2 濃度の低い条件を作成した．

計測結果を図 5-8 に示す．このときのガス濃度は(a) 13 ppm, (b) 5.8 ppm, (c) 2.6 ppm, (d) 1.7 ppm である．振幅の直接計測では検知できなかった低濃度においてスペクトルを計測できていることがわかる．ただし，(c)，(d)では検知できているかどうかを判定することは難しい．

測定している波長範囲は 6097 nm から 6099 nm までの 2 nm で，この範囲におよそ 2 つの山が測定されている．これがスペクトルの間隔であるとすると，その間隔はおよそ 16 GHz 程度となり回転準位スペクトルであることが考えられる．データベースを用いてこの波長範囲を調べると数本のスペクトルが含まれていることがわかる．また使用しているレーザーの波長幅はおよそ 0.7 nm である．これらから得られたスペクトルは吸収スペクトルであると考えられる．

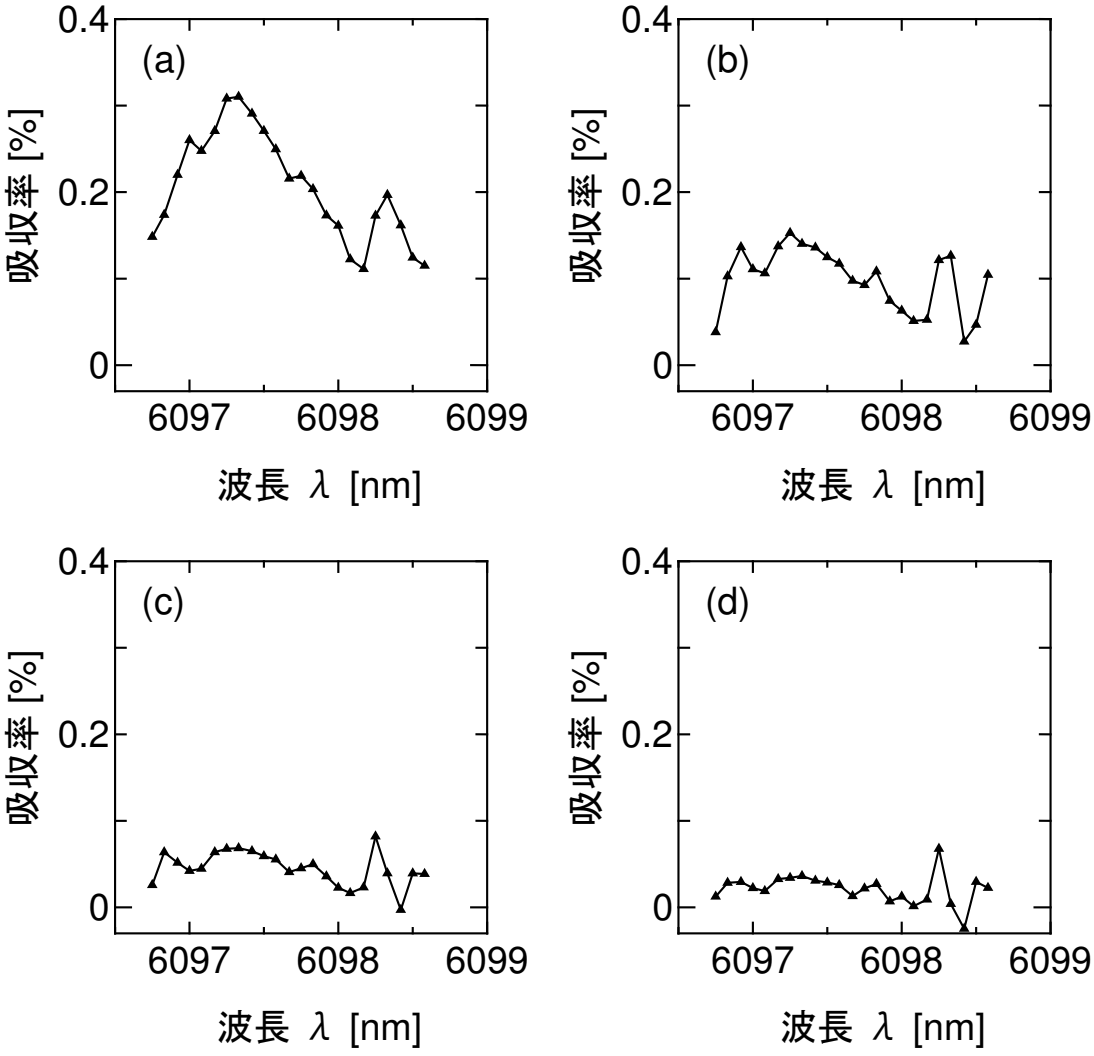


図 5-8. NO_2濃度を変化させたときの ATTC を用いた計測より求めた吸収スペクトル. 各々のスペクトルは NO_2 濃度が, (a)13 ppm, (b)5.8 ppm, (c)2.6 ppm, (d)1.7 ppm の場合を表す.

5.5　吸収スペクトルの信号処理方法

5.5.1　直交化を用いた処理

実験結果から，吸収スペクトルは濃度の減少とともに特徴的な形状が変化することがわかった．しかし，どこまで検知できたかどうかをスペクトルから判断および定量化することは困難である．またスペクトルの平均的な値も濃度と無関係に増減している．これは温度などの影響によるドリフトと考えることができる．ここでは，このような信号の中から特徴的な形状を定量的に求め，測定対象物の赤外吸収スペクトルから目的のガス分子についての情報を正しく得るための解析方法について述べる．

処理の概要は，初めに比較的濃い濃度で特徴形状の明瞭なスペクトルを参照ベクトルとし，これを用いて正規直交系を作る．この系と測定された未知の吸収スペクトルを要素とするベクトルとの内積をとる．このときの参照ベクトルに相当する要素番号の内積値がスペクトルの特徴量すなわち吸収量となる．

以下に具体的な方法を示す．比較的濃い濃度で特徴形状が明瞭であるスペクトルを基準とする．この場合の吸収スペクトルを $a(\lambda)$ という関数で定義する．吸収スペクトルの測定点数は有限であるため離散化される．測定点数を n としたとき，各波長の吸収量を要素としたベクトルを参照ベクトル $\mathbf{a}$ とする．これは式(5-3)のように表せる．

$$\begin{aligned}\mathbf{a} &= \{a(\lambda_1),\quad a(\lambda_2),\quad \cdots,\quad a(\lambda_n)\} \\ &= \{a_1,\quad a_2,\quad \cdots,\quad a_n\}\end{aligned} \tag{5-3}$$

ここで $a_2 \neq 0$ とする．もし $a_2 = 0$ ならば並べ替えにより 0 でない要素を a_2 としておく．このとき $\mathbf{a}$ を 2 番目のベクトル $\mathbf{v}_2$ とし，これと一次独立なベクトル $\mathbf{v}_1$, $\mathbf{v}_3, \cdots, \mathbf{v}_n$ を次のように決めておく．

$$
\begin{aligned}
\mathbf{v}_1 &= \{1,1,1,1,\cdots,1\} \\
\mathbf{v}_2 &= \{a_1, a_2, \cdots, a_n\} \\
\mathbf{v}_3 &= \{0,0,1,0,\cdots,0\} \\
\mathbf{v}_4 &= \{0,0,0,1,\cdots,0\} \\
&\vdots \\
\mathbf{v}_n &= \{0,0,0,0,\cdots,1\}
\end{aligned}
\tag{5-4}
$$

$\mathbf{v}_1$, $\mathbf{v}_2$, ⋯, $\mathbf{v}_n$ が一次独立であることは明らかである．Gram-Schmidt 直交化法を用いて正規直交系をなすベクトル $\mathbf{w}_1$, $\mathbf{w}_2$, ⋯, $\mathbf{w}_n$ を求める [12]．このベクトルの要素番号を $k = 1, \cdots, n$ とする．

(i) $k = 1$ の場合

$$
\mathbf{w}_1 = \frac{\mathbf{v}_1}{\|\mathbf{v}_1\|} \tag{5-5}
$$

(ii) $k > 1$ の場合

$$
\begin{aligned}
\mathbf{w}_k &= \frac{\mathbf{w}_k{}'}{\|\mathbf{w}_k{}'\|} \\
\mathbf{w}_k{}' &= \mathbf{v}_k - \sum_{i=1}^{k-1} (\mathbf{w}_i \cdot \mathbf{v}_k)\mathbf{w}_i \\
k &= 2, 3, \cdots, n
\end{aligned}
\tag{5-6}
$$

次に，未知の濃度の吸収スペクトルを $b(\lambda)$という関数で定義する．**a** と同様に離散化して測定ベクトル **b** が得られる．これは式(5-7)のように表せる．

$$
\begin{aligned}
\mathbf{b} &= \{b(\lambda_1),\quad b(\lambda_2),\quad \cdots,\quad b(\lambda_n)\} \\
&= \{b_1,\quad b_2,\quad \cdots,\quad b_n\}
\end{aligned}
\tag{5-7}
$$

この **b** と正規直交ベクトル $\mathbf{w}_k$ を用いてフーリエ係数集合 **F** を求める．

$$
\mathbf{F} = \{(\mathbf{w}_1 \cdot \mathbf{b}), (\mathbf{w}_2 \cdot \mathbf{b}), \cdots, (\mathbf{w}_n \cdot \mathbf{b})\} \tag{5-8}
$$

式(5-8)の 2 番目の要素 $(\mathbf{w}_2 \cdot \mathbf{b})$ がガスによる吸収を示す信号成分となる．また，1 番目の要素はスペクトルの平均値の大きさを表す成分となる．これ以外の 3, 4,

$\cdots$, n 番目の要素はノイズ成分であり，これらと比べて信号成分が大きいかどうかで検知の判定をすることができる．この方法の妥当性については次節に示した．

このような信号処理は図 5-8(a), (b)のようにスペクトルが明瞭に観測されている場合は特に必要ではない．しかし(c), (d)のように検出限界付近の場合，誤差の成分が相対的に大きくなるため，検知できたかどうかを判断することは困難となる．このような多点での相関処理を行うことで計測信号が微弱な場合でも，吸収された成分のみを選択的に取り出すことができる．

実際の処理の手順を図 5-9 に示す．図の中で測定に関する部分は四角で，演算に関する部分は丸で示した．初めに既知濃度の吸収スペクトルの測定を行う．これにより参照ベクトル $\mathbf{a}$ が得られる．これを用いて一次独立ベクトル $\mathbf{v}_k$ を作成する．作成方法は式(5-4)に従う．さらに式(5-5), (5-6)を用いて正規直交ベクトル $\mathbf{w}_k$ を算出する．これは解析の基準となるため 1 度だけ実行すればよい．次に未知濃度の吸収スペクトルの測定を行う．得られた吸収スペクトルを測定ベクトル $\mathbf{b}$ とする．式(5-7)のように $\mathbf{w}_k$ との内積集合 $(\mathbf{w}_k \cdot \mathbf{b})$ を算出する．$(\mathbf{w}_2 \cdot \mathbf{b})$ を $(\mathbf{w}_3 \cdot \mathbf{b})$, $\cdots$, $(\mathbf{w}_n \cdot \mathbf{b})$ と比較することでノイズとの比を評価する．また $(\mathbf{w}_2 \cdot \mathbf{a})$ と比較することで元の濃度に対してどの程度の量なのかを評価する．再度計測を行う場合には，未知濃度の測定から繰り返せばよい．

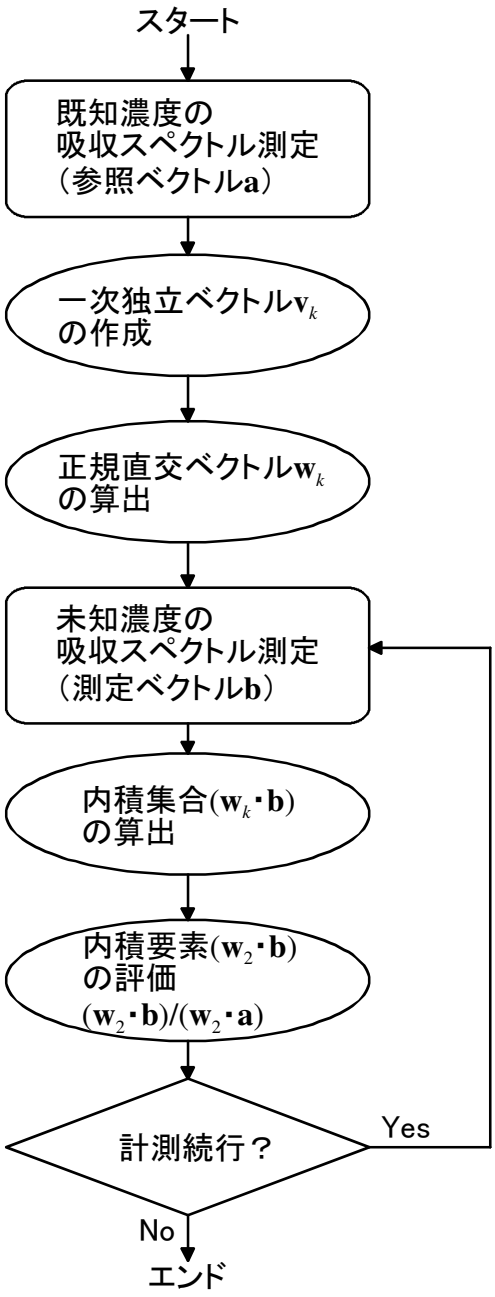


図 5-9. 信号処理を用いた吸収スペクトルの解析手順.

5.5.2　直交化による計測信号の成分分解

5.5.1 節で述べた信号処理方法の意味について考察する．

一次独立なベクトルが $\mathbf{v}_1, \mathbf{v}_2, \cdots, \mathbf{v}_n$ で表され，Gram-Schmidt 直交化法を用いて求められた正規直交系が $\mathbf{w}_1, \mathbf{w}_2, \cdots, \mathbf{w}_n$ であるとする．このとき $\mathbf{w}_1, \mathbf{w}_2, \mathbf{w}_3$ の i 番目の要素は

$$
\begin{aligned}
(\mathbf{w}_1)_i &= \frac{1}{\sqrt{n}} \\
(\mathbf{w}_2)_i &= \frac{a_i - \frac{1}{n}\sum_{j=1}^{n} a_j}{\sqrt{\sum_{i=1}^{n} a_i^2 - \frac{1}{n}\left(\sum_{j=1}^{n} a_j\right)^2}} \\
(\mathbf{w}_3)_i &= \frac{1}{\left\|\mathbf{w}_3'\right\|}\left[(\mathbf{v}_3)_i - \frac{1}{n} - \frac{\left(a_3 - \frac{1}{n}\sum a_j\right)\left(a_i - \frac{1}{n}\sum a_j\right)}{\sum a_j^2 - \frac{1}{n}\left(\sum a_j\right)^2}\right]
\end{aligned}
\tag{5-9}
$$

となる．

信号成分の評価はフーリエ係数集合を用いて行う．

$$
\mathbf{F} = \{(\mathbf{w}_1 \cdot \mathbf{b}), (\mathbf{w}_2 \cdot \mathbf{b}), \cdots (\mathbf{w}_n \cdot \mathbf{b})\} \tag{5-10}
$$

このうち 2 番目の要素 $(\mathbf{w}_2 \cdot \mathbf{b})$ が参照ベクトル $\mathbf{a}$ の特徴を表す値となる．ここで $\mathbf{b} = \mathbf{a}$ として，式(5-10)の各要素がどのような意味を持つのかを調べる．要素番号 $1, 2, \cdots, n$ について

$$
\begin{aligned}
&(\mathbf{w}_1 \cdot \mathbf{a}) = \sqrt{n} \cdot \mathbf{E} \\
&(\mathbf{w}_2 \cdot \mathbf{a}) = \sqrt{n} \cdot \sqrt{\mathbf{V}} \\
&(\mathbf{w}_k \cdot \mathbf{a}) = 0 \qquad (3 \le k \le n)
\end{aligned}
\tag{5-11}
$$

となる．但し

$$\mathbf{E} = \frac{\sum a_i}{n}$$
$$\mathbf{V} = \frac{\sum a_i^2}{n} - \left(\frac{\sum a_i}{n}\right)^2 \tag{5-12}$$

とした．従って，式(5-10)の 1 番目の要素は信号a_iの平均値の$\sqrt{n}$倍であり，2 番目の要素は a_iの標準偏差の$\sqrt{n}$倍であることがわかる．このようにフーリエ係数集合を求めることで，信号ベクトル **b** は互いに直交な $\mathbf{w}_1$, $\mathbf{w}_2$ を単位ベクトルとする成分に分解される．

5.5.3　信号処理方法の意味

参照ベクトルを **a**，測定ベクトルを **b** とし，各ベクトルの成分を次のように表す．

$$\mathbf{a} = \{a_1, a_2, \cdots, a_n\} \qquad \mathbf{b} = \{b_1, b_2, \cdots, b_n\} \tag{5-13}$$

この信号処理法で信号の形状的特徴を表すのはフーリエ係数集合の 2 番目の成分である．参照ベクトルとの内積値で規格化すると，この成分は

$$\frac{(\mathbf{w}_2 \cdot \mathbf{b})}{(\mathbf{w}_2 \cdot \mathbf{a})} = \frac{\sum a_i b_i - \frac{1}{n}\sum a_i \sum b_i}{\sum (a_i)^2 - \frac{1}{n}\left(\sum a_i\right)^2} \tag{5-14}$$

となる．

式(5-14)の意味を調べるため，測定ベクトルが参照ベクトルを用いて式(5-15)のように表されるとする．

$$\lambda \mathbf{a} + \mu \mathbf{u}$$
$$\mathbf{u} = \{1, 1, \cdots, 1\} \tag{5-15}$$

これを真の値として推定するために, 二乗誤差の総和 ε をできるだけ小さくすることを考える．

$$\varepsilon = \sum (b_i - \lambda a_i - \mu u_i)^2 \tag{5-16}$$

ε を λ, μ で微分して 0 とおき，正規方程式を求めると

$$\begin{aligned} \frac{\partial \varepsilon}{\partial \lambda} &= \sum -2(b_i - \lambda a_i - \mu u_i) a_i = 0 \\ \frac{\partial \varepsilon}{\partial \mu} &= \sum -2(b_i - \lambda a_i - \mu u_i) u_i = 0 \end{aligned} \tag{5-17}$$

となる．式(5-17)の連立方程式を解くと

$$\lambda = \frac{\sum a_i b_i - \frac{1}{n} \sum a_i \sum b_i}{\sum (a_i)^2 - \frac{1}{n} \left(\sum a_i \right)^2} \tag{5-18}$$

となる．式(5-18)は，式(5-14)と等しい．従って得られる信号成分の値は，基礎となる関数として式(5-15)のようにとったときの最小二乗法の考え方で求められる解と同じであることがわかる．

5.6　計測された吸収スペクトルの解析

図 5-8 で示した ATTC を用いて計測した吸収スペクトルの解析に，この信号処理法を適用した．参照ベクトル **a** には，図 5-8(a)で示した NO_2 濃度 13 ppm のスペクトルを用いた．この結果を図 5-10 に示す．このときのガス濃度は(a) 13 ppm, (b) 5.8 ppm, (c) 2.6 ppm, (d) 1.7 ppm である．ただし，信号の識別を容易にするために，要素番号 2 と 12 を入れ替えている．このため図 5-10 では，要素番号 12 の値が信号成分となる．(a)は参照ベクトルと測定ベクトルが同じ場合である．このときの信号成分の値が 1 になるように全体を規格化した．ガス濃度の低下とともに信号成分の大きさも減少していることがわかる．1.7 ppm の場合に信号成分とノイズ成分が同程度となっており，ここが検知限界であると考えられる．図 5-6(b)で示したような振幅の直接計測で得た吸収スペクトルをこの信号処理

方法で解析した結果，濃度 98 ppm の場合に信号成分とノイズ成分が同等となった．5.5 節で示した信号処理を用いることで，吸収スペクトルが明瞭に見られない場合に，どこまで検知できているかを判定することができる．

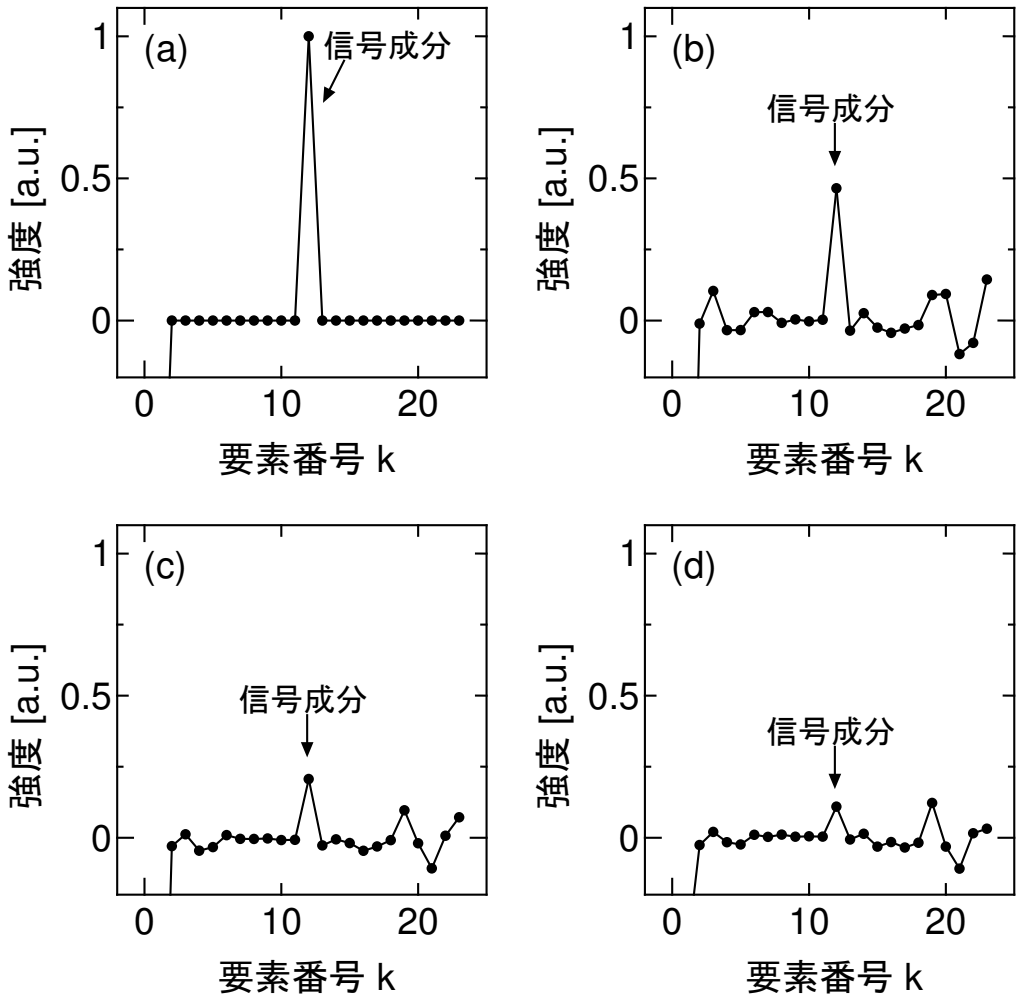


図 5-10. ATTC を用いて計測した吸収スペクトル (図 5-8) についての信号処理結果．各グラフは NO_2 濃度が(a) 13 ppm, (b) 5.8 ppm, (c) 2.6 ppm, (d) 1.7 ppm の場合を表す.

次に，この信号成分のガス濃度に対する依存性を調べた．これを図 5-11 に示す．検知限界とした 1.7 ppm まで直線性が維持されていることがわかる．このことは，ATTC を用いた計測および信号処理方法が，検知可否だけでなく定量性を持つ評価であることを表している．従って，このような直線を検量線として用いることで，未知の濃度のガスにおいても定量計測することができる．

ここまで示したように, ATTC と信号処理を組み合わせることで検知性能を向上させることができる．振幅の直接測定の結果 100 ppm まで測定できていることから考えると ATTC のみによる検出限界は 5.8 ppm，信号処理を加えた検出限界は 1.7 ppm である．従って ATTC のみで約 17 倍，信号処理によって約 3 倍，あわせて 50 倍の検知限界の向上が得られた．

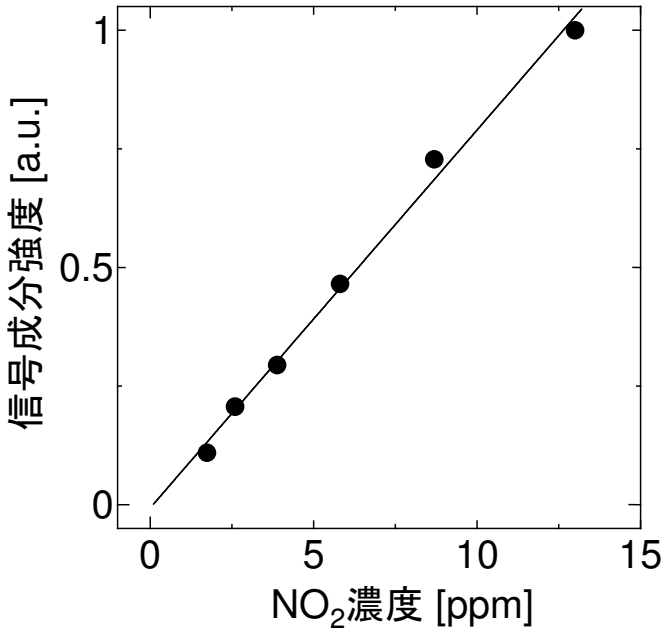


図 5-11. ATTC を用いて計測した吸収スペクトルの解析から得られた信号成分強度の NO_2 濃度依存性.

5.7　従来の高感度技術との比較

振幅－時間変換技術を用いて赤外吸収計測を高感度化できることがわかった．この性能を評価するため，今回試作した装置と文献により示されている他の高感度化技術を用いた装置との比較を行った．この結果を表 5-1 に示す．ここで用いた文献は，全て QCL を用いて行われた計測結果である．比較のため光路長については 10 cm あたりの検出限界に規格化した．また，文献[14]と文献[15]では NO ガスが用いられている．NO と NO_2 を比べたときの吸収係数の比は 5.65 である．これを用いて NO_2 の場合に換算した．

表 5-1.　NO_2 ガスの検出限界について ATTC 方式と他の方式との比較 [13-15].

	対象ガス	セル長 [cm]	パス数	光路長 [cm]	検出限界 [ppm]	検出限界濃度 [ppm/10cm]	吸収係数比	NO_2換算検出限界濃度 [ppm/10cm]
[13]	NO_2	12.5	9	112.5	0.47	5.27	1	5.27
[14]	NO	2.54	9	22.86	67	153.16	5.65	27.10
[15]	NO	–	–	10000	0.016	16	5.65	2.83
ATTC	NO_2	10	1	10	1.7	1.7	1	1.7

従来の高感度化技術では，多重反射光学系を除いてロックインアンプや高分解能 A/D コンバータが用いられている．ここでの比較結果から ATTC による高感度化は，これらの技術と同等以上の性能を有していることがわかる．

5.8　まとめ

光吸収の高感度化に適した振幅－時間変換技術を提案した．エンジンなどの排気ガス中の NO_x をプラズマによって効率よく低減させるためには，ガス濃度の高感度な計測が必要となる．ATTC 技術と QCL を組み合わせた計測装置は，局所・その場計測に適しており，処理の高効率化のための情報が得られる可能性を持つ．

本研究では，赤外吸収ガス濃度計測装置を試作した．また，計測される吸収スペクトルから目的のガス成分が含まれているかどうかを定量的に評価する信号処理方法について示した．これらを用いて NO_2 ガスの濃度計測を行った結果，光路長 10 cm において 1.7 ppm まで検知することができた．これは，他の高感度化の方法と比べて同等以上の性能であることを示した．振幅－時間変換を用いることで短い光路長においても高感度に計測することが可能となる．また，このような装置はプラズマ以外にも多くの微量ガス検出に応用可能である．

参考文献

[1] P. Werle, F. Slemr, K. Maurer, R. Kormann, R. Mücke and B. Jänker, *Opt. Laser Eng.* **37**, 101-114 (2002).

[2] J. Faist, F. Capasso, D. L. Sivco, C. Sirtori, A. L. Hutchinson and A. Y. Cho, *Science* **264**, 553-556 (1994).

[3] R. F. Curl, F. Capasso, C. Gmachl, A. A. Kosterev, B. McManus, R. Lewicki, M. Pusharsky, G. Wysocki and F. K. Tittel, *Chem. Phys. Lett.* **487**, 1-18 (2010).

[4] M. Razeghi, *IEEE J. Sel. Top. Quant. Elec.* **15**, 941-951 (2009).

[5] 後藤俊夫，廣田榮治，レーザー研究 **17**, 595-603 (1989).

[6] J. Röpcke, G. Lombardi, A. Rousseau and P. B. Davies, *Plasma Sources Sci. Technol.* **15**, S148-S168 (2006).

[7] J. U. White, *J. Opt. Soc. Am.* **32**, 285-288 (1942).

[8] D. R. Herriott and H. J. Schulte, *Appl. Opt.* **4**, 883-891 (1965).

[9] 弓井孝佳, 木村憲明 『スペクトラム分析装置及びスペクトラム分析方法』, 特許公開 2011-174798, 公開日 2011 年 9 月 8 日.

[10] L. S. Rothman, D. Jacquemart, A. Barbe, D. C. Benner, M. Birk, L. R. Brown, M. R. Carleer, C. Chackerian Jr., K. Chance, L. H. Coudert, V. Dana, V. M. Devi, J. -M. Flaud, R. R. Gamache, A. Goldman, J. -M. Hartmann, K. W. Jucks, A. G. Maki, J. -Y. Mandin, S. T. Massie, J. Orphal, A. Perrin, C. P. Rinsland, M. A. H. Smith, J. Tennyson, R. N. Tolchenov, R. A. Toth, J. V. Auwera, P. Varanasi and G. Wagner, *J. Quant. Spectrosc. Radiat. Transfer* **96**, 139-204 (2005).

[11] P. W. Morrison, Jr. and O. Taweechokesupsin, *J. Electrochem. Soc.* **145**, 3212-3219 (1998).

[12] R.クーラン=D.ヒルベルト, 数理物理学の方法 1 (東京図書, 1976) p.39-45.

[13] A. Karpf and G. N. Rao, *Appl. Opt.* **48**, 408-413 (2009).

[14] S. Wehe, D. Sonnenfroh, M. Allen, C. Gmachl and F. Capasso, *AIAA 2002-0824*, 1-7 (2002).

[15] L. Menzel, A. A. Kosterev, R. F. Curl, F. K. Tittel, C. Gmachl, F. Capasso, D. L. Sivco, J. N. Baillargeon, A. L. Hutchinson, A. Y. Cho and W. Urban, *Appl. Phys. B* **72**, 859-863 (2001).

第 6 章　大気圧共振型プラズマリアクターを用いた一酸化窒素の酸化

本章では，第 3 章で試作した大気圧 RF 共振型プラズマ生成装置を，ガス処理のリアクターとして用いる．このリアクターによって，ディーゼル排ガスを模擬した酸素(O_2)を含む NO ガスが, 大気圧で効率的に NO_2 に酸化されることを示す. また，これまでに報告されている他の NO 酸化装置と比較を行う．その結果，共振型プラズマリアクターは, NO の酸化効率に関して同等あるいはそれ以上であることが示される.

6.1　プラズマによる NO_x 処理技術の背景

ディーゼルエンジンやボイラーなどの燃焼機器から排出される窒素酸化物（NO_x）は，大気汚染や酸性雨といった深刻な影響を地球環境に与える．そのため，これらの機器から排出される NO_x を低減させることは非常に重要である．一般的な NO_x 低減技術は触媒を用いた方法である．しかし，NO_x が排出されるある種の条件下（典型的には比較的高い濃度の酸素を含む）においては，触媒システムの動作温度を高くしなければならない [1]．これは，触媒システムのエネルギー効率を低下させる．この問題を避けるための一つの方法は，排出された NO_x 中の NO を NO_2 に酸化させる装置として，プラズマを用いることである [2-5]．その後で，NO_2 は γ アルミナのような触媒や Na_2SO_3 のような還元剤によって, 効率的に N_2 と O_2 あるいは他の無害な気体に変換することができる [6-8]. 現在知られている触媒によって NO を直接分解することはできない.

本章で扱う NO_x は主に NO と NO_2 で構成される．このときに，上で述べたようにプラズマによる典型的な NO_x 処理は 2 段階で行われる [9-11]．第 1 段階でプラズマにより NO を NO_2 に酸化し，第 2 段階で触媒や還元剤によって NO_2 を

N_2 と O_2 に低減させる.（プラズマ中では $NO + N \rightarrow N_2 + O$ のように N_2 と O_2 に直接変換される反応も起こることに注意する.）例えば，高い電子密度を持つ，高電圧コロナ放電 [12,13]や大気圧 RF (radio-frequency)プラズマ [14-17]が使われる．このうち，大気圧 RF プラズマ生成システムでは，通常，高電圧 RF 電源とマッチングボックスを必要とする．このため大気圧 RF プラズマシステムのエネルギー効率の向上は一般的には困難である．

第 6 章では，第 3 章で提案した共振型プラズマリアクターが持つ NO_x 処理システムに対するポテンシャルの提示を目的としている．そのために，開発した共振型プラズマリアクターが，妥当な効率で NO を NO_2 に酸化できることを示す．上で述べたように NO_2 はこの後のプロセスで化学的（例えば触媒）に分解できる．共振型プラズマリアクターでは，プラズマは幅 0.5 mm の非常に狭いギャップに作られる．通常，そのような小さいプラズマの解析には，高度な診断技術が必要である．このリアクターのプラズマ診断は次の 7 章で試みる．ここでは，新しいプラズマシステムの技術的側面である，空気放電中の NO 酸化の効率に焦点を当てる．

この章の構成は，次のようである．次の 6.2 節では，NO の酸化実験について述べる．6.2.1 節で実験装置の概要を示し，6.2.2 節で NO 酸化処理のパルス変調周波数に対する依存性について示す．6.2.3 節で実験結果から得られるガス処理のエネルギー効率について議論する．6.3 節では，6.2 節で得られた結果を用いて従来のプラズマによる NO 酸化技術との比較を行う．6.4 節は，本章のまとめである．

6.2　NO 酸化実験

6.2.1　実験装置の概要

図 6-1 に本実験で用いたプラズマによる NO 酸化の実験装置のブロック図を示す.

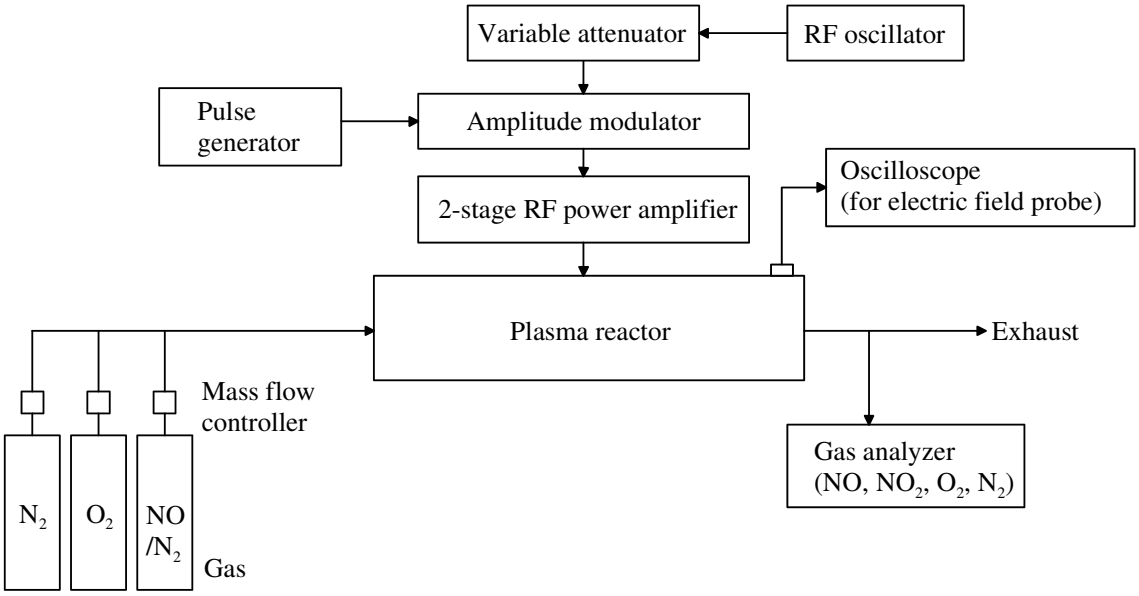


図 6-1.　プラズマによる NO 酸化実験装置のブロック図.

プラズマ発生装置には RF 共振型プラズマリアクターを用いた. 外形寸法は幅 12 cm，高さ 12 cm，長さ 44 cm である．内部電極は，外側の金属フレームの中心に置かれ，電圧印加電極として動作する．各々の電極はアルミナ誘電体で覆われており，バリア間のギャップは 0.5 mm である．放電部の直径は 4 mm であり，ガスはこの穴を通して供給される．また，このリアクターに供給される電源は, 400 MHz 帯の RF 周波数を, 任意の周波数で変調可能なパルス電源である. このリアクターおよび電源は第 3 章に示した.

リアクターに導入されるガスは，NO, O_2, N_2 の混合ガスである．ガスの混合比および流量はマスフローコントローラーによって制御されている．実験で用いた導入ガスはディーゼルエンジンからの排気ガスを模擬し，NO 濃度 230 ppm，O_2 濃度 10 %，N_2 濃度 90 %とした．共振型プラズマリアクターによって処理された気体は，リアクターの出口に置いたガス分析器（350XL，Testo）で測定した．その測定方法は定電位電解法に基づいている [18]．図 6-2 に実験装置の写真を示した．

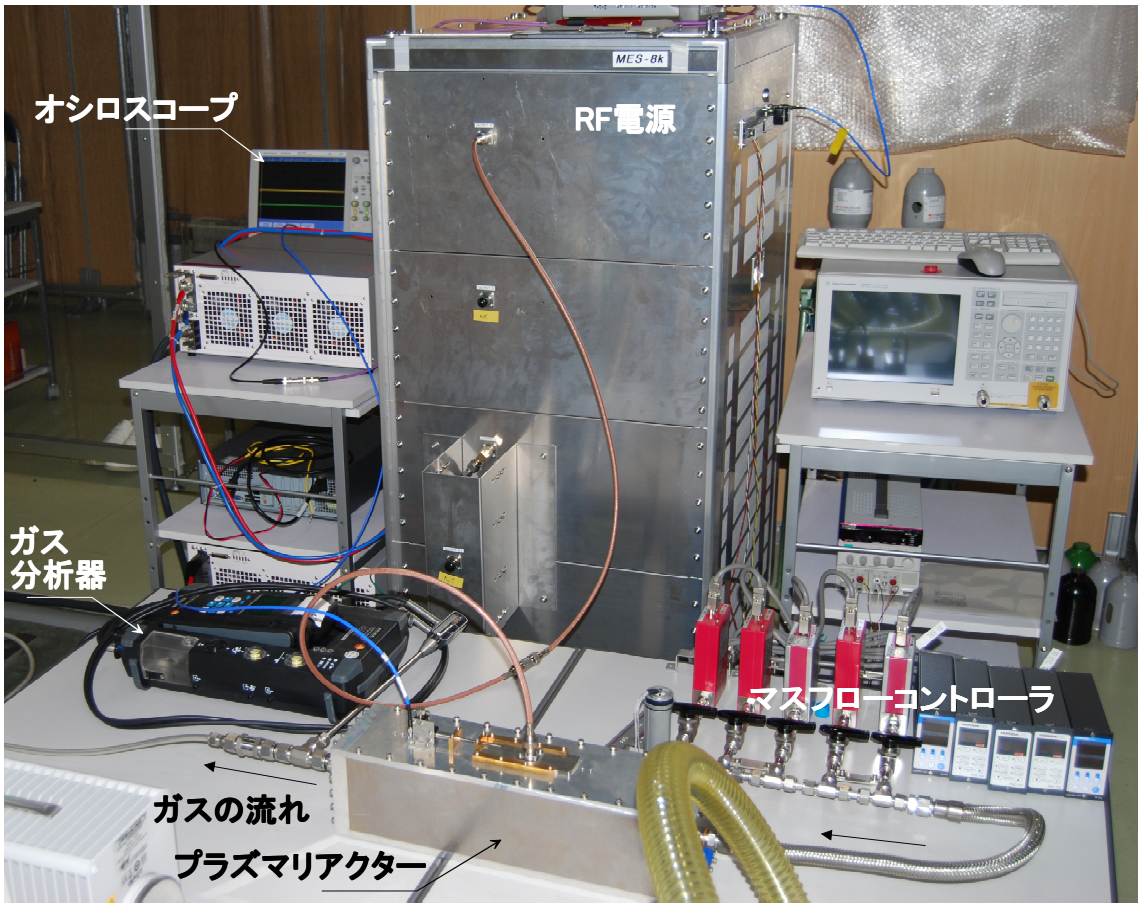


図 6-2.　実験装置の写真.

6.2.2　NO_x 処理のパルス変調周波数に対する依存性

プラズマによって処理された後の NO と NO_2 の濃度を，プラズマのパルス変調周波数の依存性として測定した．図 6-3 に，リアクターの出口で測定した NO と NO_2 の濃度を示す．導入ガスの NO および NO_2 濃度は，前節で述べたように 230 ppm および 0 ppm とした．図 6-3(a)および(b)の導入ガスの流量は 10 L/min および 40 L/min である．RF パルスの持続時間は 1 μs であり，この間の RF 電力は 734 W である．

図 6-3 中で，NO_x として示した濃度は，NO と NO_2 の濃度の合計を表す．プラズマリアクターの強制的な冷却は行っていないが，リアクター筐体の温度は，放電中においても室温と同程度であった．ガス温度は出口で測定しており，室温に近い約 20 ℃であった．ガスの流量は十分に高いので，放電領域におけるガス温度は室温に近いと考えられる．

図 6-3 に示されているように, NO 濃度は変調周波数の増加に伴って減少する．NO_2 濃度の増加は，NO 濃度の減少とほぼ釣り合ってるので，この NO_2 は NO の酸化によって作られたと考えられる．NO 濃度は(a)では約 12 kHz で，(b)では約 50 kHz で 0 ppm になっている．NO がほとんど除かれた後では，NO_2 の濃度は変調周波数とともに減少している．これは，プラズマに供給された電力が NO_2 の分解に使われていることを示唆している．ガス流量が(a)より(b)の方が 4 倍高いことに対して, NO と NO_2 について同様の処理量を得るための変調周波数もまた, (b)の方が(a)より，およそ 4 倍高くなっている．このことは，ここで議論した条件下では，このシステムによって処理されるガスの量は，変調周波数に比例することを示している．

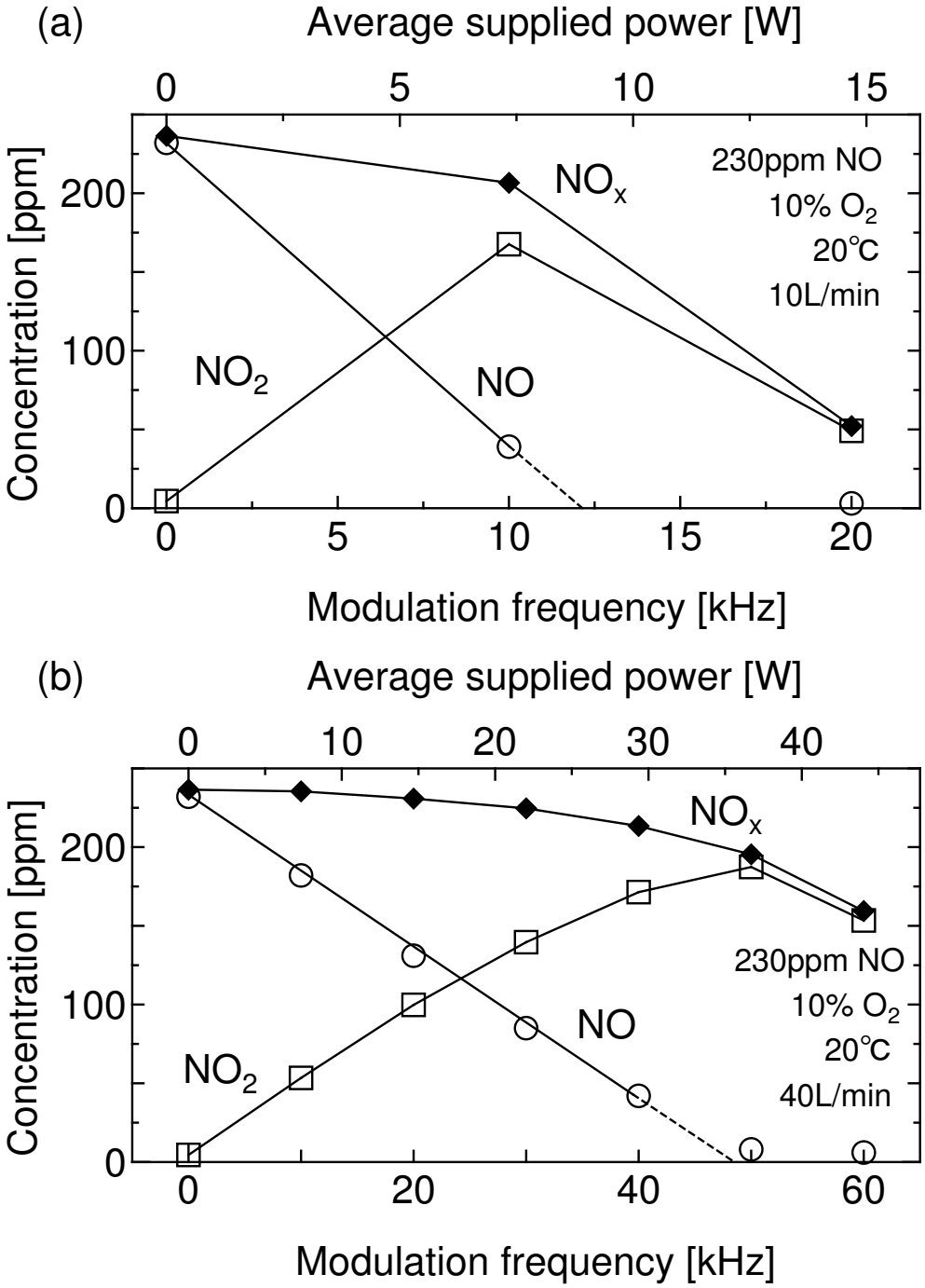


図 6-3. NO，NO_2，NO_x 濃度のプラズマ変調周波数に対する依存性．ガス流量は，(a) 10 L/min，(b) 40 L/min とした．瞬間的な供給電力は 734 W，パルス幅は 1 μs とした．

6.2.3　ガス処理のエネルギー効率

工業用の処理装置におけるガス処理のエネルギー効率は，処理率 (removal efficiency)，エネルギー密度 (specific energy density)，単位エネルギー当たりの処理量 (energy yield)のようなパラメータによって評価される [2]. ここでの実験では，NO の処理率は次式で定義される.

$$\eta = \frac{n_2}{n_1}$$

但し，n_1 (ppm) は入口ガスの NO 濃度で，n_2 (ppm) はプラズマによって処理された出口ガスの NO 濃度である.

エネルギー密度 (specific energy density) E(Wh/m^3) は次式で表される.

$$E = 16.7\times10^{-3}\times\frac{P\cdot t\cdot f}{q}$$

ここで，P (W) は瞬間的な RF 電力，t (μs) はパルス幅，f (kHz)は変調周波数，q (L/min) はガスの流量である.

一般的に単位エネルギー当たりの処理量 Y (g/kWh) は，入力エネルギー当たりの処理されたガスの量によって定義される．NO 酸化の場合，次式で評価される.

$$Y = \left\{\frac{(14+16)}{24\times10^{-3}}\right\}\times\frac{(n_1-n_2)\times10^{-6}}{E\times10^{-3}} = 1.25\times\frac{n_1-n_2}{E}$$

ここで，NO の分子量は，14 + 16 = 30 (g/mol)，20 ℃におけるモル体積は，24 (L) = 24 x 10^{-3} (m^3)である. また, n_1 (ppm) は入口ガスにおける NO 濃度, n_2 (ppm) は，プラズマによって処理された出口ガスの NO 濃度である．E はエネルギー密度 (specific energy density) で，Wh/m^3 の単位である．ここでの実験において，n_1 = 308 mg/m^3 (= 230 ppm) である.

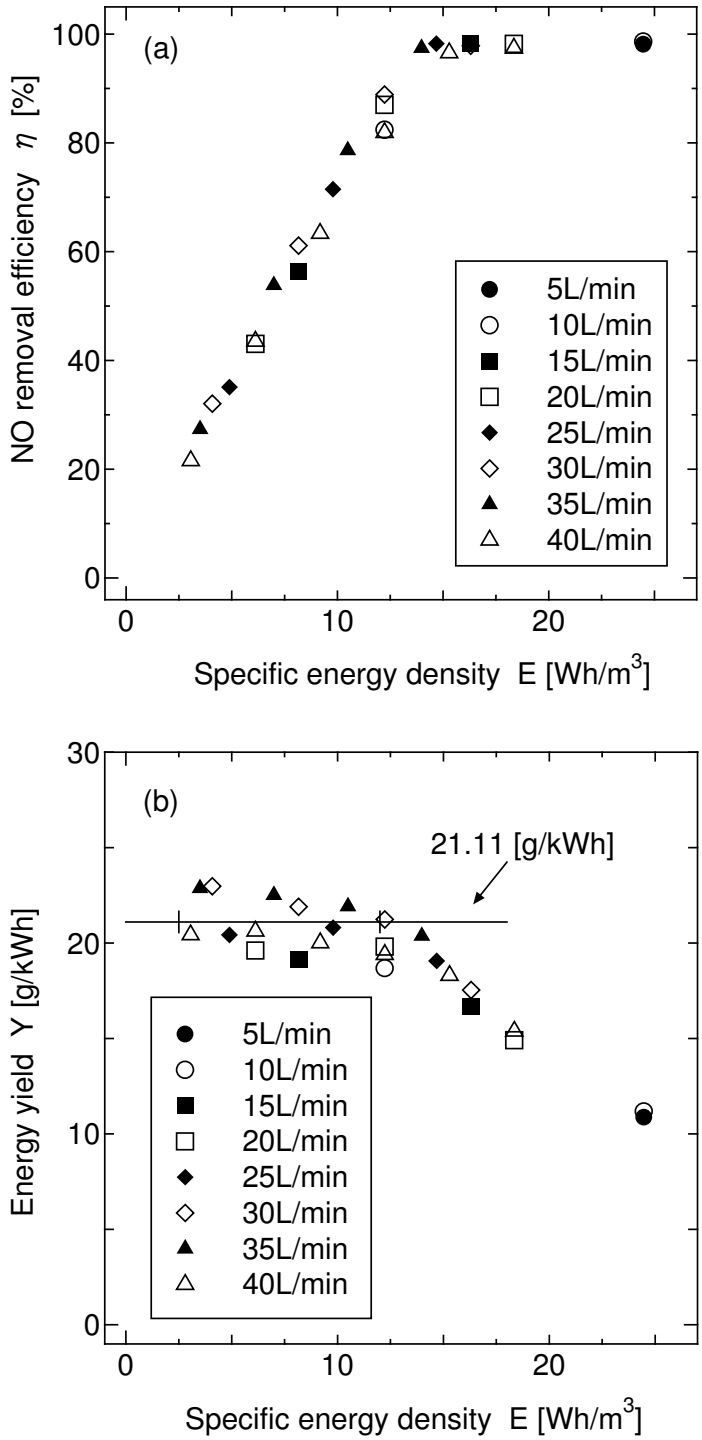


図 6-4. 様々なガス流量における RF 共振型プラズマリアクターの効率指標．エネルギー密度に対する，(a) NO の処理率，および(b) 単位エネルギー当たりの処理量を示した．初期濃度は 230 ppm (308 mg/m^3)である．

図 6-4 に，種々の入口ガス流量についてまとめた，エネルギー密度に対するNO の処理率と単位エネルギー当たりの処理量を示す．図 6-4(a)では，エネルギー密度と共に処理率は，100 %の最大値になるまで直線的に増加している．図 6-4(b)では，エネルギー密度が比較的小さい間は，NO の単位エネルギー当たりの処理量は, ほぼ一定である. エネルギー密度が十分高く, NO の処理率が 100 %になると，単位エネルギー当たりの処理量はエネルギー密度と共に減少することを示している.

6.3　従来のプラズマによる NO 酸化技術との比較

この節では，RF 共振型プラズマリアクターによる NO 処理の結果を，文献による過去の研究結果 [19-22]と比較する．表 6-1 に比較結果をまとめた．この表の中で，NO の処理率 η は，各文献で示されている中で最も高い値を示した．また，エネルギー密度 E は，最も高い η を得るために必要な値を示した．単位エネルギー当たりの NO 処理量 Y は，そのときのエネルギー密度 E における値を示した．各実験で使われた追加条件についても示している．この表にあるように，本章で示した装置は NO 酸化において，追加の化学種の無い状態で，高い性能を示していることが分かる．いくつかのエネルギー密度においては，Wh/m^3 の代わりに Wh/Nm^3 の単位を用いている．ここで，N m^3 は規格化された体積すなわち 0 ℃，1 atm におけるガスの体積を表す.

表 6-1. 実験で用いた RF 共振型プラズマリアクターと過去の文献で示されている NO 酸化システムとの，NO の酸化効率に関する比較 [19-22].

	Plasma method	Gas temperature [℃]	Initial O_2 concentration [%]	Initial NO concentration [ppm]	Flow rate [m^3/h]	Additives	Removal efficiency [%]	Specific energy density	Energy yield [g/kWh]
[19]	Pulse	120	11.3	140	400-1500	17 % moisture	90	11.7 [Wh/m^3]	14.0
[20]	AC+DC	20	11	140	1.4	-	100	42.0 [Wh/Nm^3]	4.21
[21]	Pulse	20	10	200	0.24	-	65	11.3 [Wh/m^3]	14.6
[22]	Pulse	100	10	300	0.24	1000 ppm H_2O_2 500 ppm SO_2	100	12.8 [Wh/Nm^3]	30.4
This system	RF pulse modulation	20	10	230	2.1	-	100	14.0 [Wh/m^3]	21.1

6.4　まとめ

本章では，第 3 章で示した大気圧 RF プラズマリアクターを用いて，ディーゼル排ガスを模擬した気体中の NO の酸化に関する評価実験を行った．瞬間的入力 RF 電力約 700 W，変調周波数 10 – 60 kH の条件（これはリアクターへの平均入力電力で 7 - 40 W に相当する）で，NO の酸化を高効率で行うことができた．NO 酸化の効率を評価するパラメータとして広く用いられている，NO の処理率 η と単位エネルギー当たりの NO の処理量 Y において，RF 共振型プラズマリアクターは，過去に研究された NO 処理システムと比較して同等あるいはそれ以上の性能であった．

但し, 注意しなければならない点は, プラズマリアクターは NO_2 だけでなく, N_2O も作る可能性があることである [23]．N_2O は，温暖化ガスとして知られており，これについても大気中に放出される前に処理されなければならない．本実験では，N_2O の測定は行わなかったが，その測定は将来の研究課題として重要である．

実際のディーゼル排ガスは，通常，水蒸気を含む．この実験では，簡単化のために含めなかった．水蒸気を含んだガスがプラズマで処理される場合，OH ラジカルが作られ，それにより亜硝酸が作られることが考えられる．このときには，OH ラジカルの生成は C_3H_6 のような炭化水素ガスを添加物として加えることによって，抑制することができる [9,10,24]．水蒸気の効果についても将来の重要な研究課題の一つである．

参考文献

[1] R. van Helden, R. Verbeek, F. Willems and R. van der Welle, "Optimization of Urea SCR deNO$_x$ Systems for HD Diesel Engines", *SAE*, 2004-01-0154 (2004).

[2] J. S. Chang, *Plasma Sources Sci. Technol.* **17**, 045004 (2008).

[3] A. Mizuno, *Plasma Phys. Control. Fusion* **49**, A1-15 (2007).

[4] H. –H. Kim, *Plasma Process. Polym.* **1**, 91-110 (2004).

[5] Y. Kim, W. S. Kang, J. M. Park, S. H. Hong, Y. –H. Song and S. J. Kim, *IEEE transactions on plasma science* **32**, 18-24 (2004).

[6] C. Yokoyama and M. Misono, *Journal of Catalysis* **150**, 9-17 (1994).

[7] H. Hamada, Y. Kintaichi, M. Sasaki and T. Ito, *Applied Catalysis* **70**, L15-L29 (1991).

[8] T. Yamamoto, M. Okubo, T. Nagaoka and K. Hayakawa, *IEEE Transactions on Industry Applications* **38**, 1168-1173 (2002).

[9] B. M. Penetrante, R. M. Brusasco, B. T. Merritt, W. J. Pitz, G. E. Vogtlin, M. C. Kung, H. H. Kung, C. Z. Wan and K. E. Voss, "Plasma-Assisted Catalytic Reduction of NO$_x$", UCRL-JC-131711 (1998).

[10] B. M. Penetrante, R. M. Brusasco, B. T. Merritt and G. E. Vogtlin, *Pure Appl. Chem.* **71**, 1829-35 (1999).

[11] A. Fridman, *Plasma Chemistry*, (New York: Cambridge, 2008) p.817-829.

[12] R. H. Amirov, E. I. Asinovsky, I. S. Samoilov and A. V. Shepelin, *Non-Thermal Plasma Techniques for Pollution Control* Part B vol. G34, ed B. M. Penetrante and S. E. Schultheis (Berlin: Springer-Verlag, 1993) p.149-64.

[13] B. M. Penetrante, M. C. Hsiao, B. T. Merritt, G. E. Vogtlin and P. H. Wallman, *IEEE transactions on plasma science* **23**, 679-87 (1995).

[14] J. L. Walsh, Y. T. Zhang, F. Iza and M. G. Kong, *Appl. Phys. Lett.* **93**, 221505

(2008).

[15] A. Gulec, L. Oksuz and N. Hershkowitz, *Physics letters* A **375**, 1733-36 (2011).

[16] M. Baeva, H. Gier, A. Pott, J. Uhlenbusch, J. Höschele and J. Steinwandel, *Plasma Sources Sci. Technol.* **11**, 1-9 (2002).

[17] A. Pott, T. Doerk, J. Uhlenbusch, J. Ehlbeck, J. Höschele and J. Steinwandel, *J. Phys. D: Appl. Phys.* **31**, 2485-2498 (1998).

[18] D. T. Sawyer and J. L. Roberts Jr., *Experimental Electrochemistry for Chemists*, (New York: John Wiley & Sons, 1974) p.329-394.

[19] R. McAdams, *J. Phys. D: Appl. Phys.* **34**, 2810-21 (2001).

[20] K. Yan, S. Kanazawa, T. Ohkubo and Y. Nomoto, *Plasma Chemistry and Plasma Processing* **19**, 421-43 (1999).

[21] K. Takaki, *Energy Storage,* ed Rafiqul Islam Sheikh, (Croatia: Sciyo, 2010) p.103-122.

[22] H. H. Kim, G. Prieto, K. Takashima, S. Katsura and A. Mizuno, *J. Electrostatics* **55**, 25-41 (2002).

[23] B. Eliasson and U. Kogelschatz, *IEEE transactions on plasma science* **19**, 1063-1077 (1991).

[24] A. C. Gentile and M. J. Kushner, *J. Appl Phys.* **78**, 2074-85 (1995).

第 7 章　ATTC 技術を用いた QCL 吸収分光法による大気圧プラズマの診断

この第 7 章では，プラズマリアクター内の NO_2 濃度を高感度赤外吸収分光法で測定する．吸収分光には，約 1 cm の小さなプラズマ領域を通過する QCL ビームの単一光路を用いる．吸収分光の高感度化は，第 5 章で示した ATTC 技術によって達成される．第 6 章で示したように，このプラズマリアクターは導入されるガス中の NO を NO_2 に酸化させるように設計されているが，この章では，導入ガス中に NO_2 が含まれている場合を高感度吸収分光法によって解析する．このとき NO_2 はプラズマによって初めは分解される．しかしガスがリアクターを出るまでの時間で一連の気相反応を通じて，おそらく分解される以上に，再び NO_2 が形成される．このように，高感度吸収分光法によりプラズマ中のガス濃度に関する情報が得られ，この技術は反応場解析に有用であることを示す．

7.1　背景

燃焼機器から排出される窒素酸化物(NO_x)は，大気汚染や酸性雨など地球環境に深刻な影響を及ぼす．そのため，これらの機器から排出される NO_x の低減は強く望まれている．一般的な NO_x 低減の手法は触媒反応を用いる [1-3]．しかし，ある条件（典型的には比較的高い酸素濃度を指す）の排ガスでは，触媒システムの動作温度を高くしなければならず [4,5]，反応におけるエネルギー効率を減少させる．NO_2 は，γ アルミナ [6]のような触媒や Na_2SO_3 [7]のような還元剤によって，N_2 と O_2 あるいは他の無害なガスに効率的に変換される．現在知られている触媒では，NO のみを直接分解することはできない．そのため，NO を NO_2 に酸化するプラズマ処理装置の開発に焦点が当てられている [8-10].

典型的な排ガスに対してプラズマを使うためには，プラズマを大気圧で生成

しなければならない．一般には，低温プラズマは熱プラズマよりもガス処理のエネルギー効率が高い．このようなプラズマの例としては，コロナ放電 [11,12]や誘電体バリア放電 [13,14]が挙げられる．ほとんどの低温大気圧プラズマは，その生成のために高電圧のパルスあるいは AC の電力を必要とする．近年，弓井ら [15]は RF 共振型プラズマリアクターを提案した．この装置は低電圧 RF 電力によって駆動され，リアクター内部での電磁波共鳴によって作られる高電圧を用いてプラズマを発生させる．

NO や NO_2 のような対象とする特定の分子種が, 確実に分解されているかどうかを確かめるために，ガス中でその分子種の濃度を測定することが必要である．吸収分光法は，様々な原子・分子種の濃度を測定するために確立された方法である．対象とするガス種の濃度が低い，あるいはレーザー吸収の光路長が短いとき，吸収分光法では，ガスを通過したレーザー光のわずかな減衰を検知しなければならない．一般的には，低温大気圧プラズマは小さいため，比較的短い光路長で計測をしなければならない．さらに，処理の対象として考えているガス種の濃度は通常，ppm のオーダーである．このため，ガス処理用リアクターのガス濃度診断手法として吸収分光を用いるためには，高感度化が必要である．

本章の計測では，量子カスケードレーザー(QCL) [16-19]と振幅－時間変換(ATTC)技術 [20]に基づいた高感度な吸収分光法を使う．QCL は，比較的強いビーム強度が得られる半導体レーザーである．QCL の波長は，半導体材料中の多層構造に依存する. そのため QCL は, 任意の波長範囲（典型的には 3 ～ 100 μm）で設計および製造することができる．特に，よく知られた分子の吸収線に相当する波長の QCL は比較的低コストで入手できる．

ATTC とは，統計的なノイズを含んで繰り返されるパルス信号の振幅を，その信号の平均的な立ち上がり時間に変換する技術である．次節で述べるように，ATTC 技術はレーザービーム振幅のわずかな減衰の測定を可能にする．

本章の目的は，ATTC 技術を用いた QCL 吸収分光法が，比較的短い光路長である低温大気圧プラズマ中のガス濃度測定に適していることを示すことにある．この中で, NO_x 処理のために設計されたプラズマリアクターの放電領域中で NO_2 濃度を測定する．そして，模擬排ガス中の NO_2 が，さまざまな放電条件におけるプラズマによって分解されることを示す.

第 7 章の構成は次のようになっている．7.2 節では，ATTC 技術の基本的なコンセプトとプラズマによるレーザー吸収分光システムの概要について簡単に述べる．7.3 節では，実験装置についての詳細を述べる．実験データと結果の議論は，7.4 および 7.5 節に示した．7.6 節は，本章のまとめである．

7.2　ATTC 技術を用いたレーザー吸収分光法のコンセプト

ATTC 技術を用いたレーザー吸収分光の原理については, 第 5 章にも記した通りであるが，ここでもう一度述べる．図 7-1 は，ATTC 回路を用いたレーザー吸収分光のコンセプトである．レーザー，光検出器，振幅－遅延時間変換器，波形再生器は，この図のように接続されている．ここでレーザーパルスの発光は矩形の外部トリガ信号によって，インターバル時間 t の時間間隔で行われる．この装置で用いるレーザーパルス幅は 120 ns である．実験で用いた他のパラメータは 7.3 節に示した．光検出器は，検知された光パルスを電気信号に変換する．振幅－遅延時間変換器には，2 つの入力端子がある．一方は光検出器の出力信号用であり，もう一方は参照電圧用である．振幅－遅延時間変換器は，入力信号の振幅が参照電圧より高くなったときだけ，鋭い立ち上がりの矩形パルス信号を出力する．波形再生器に振幅－遅延時間変換器から信号が入力されると，レーザーへの最初のトリガ信号と同じ振幅と幅を持った矩形のパルス信号が作られる．このように，レーザー発光と波形再生の連なりが繰り返される．振幅－遅延時間変換器と波形再生器の組み合わせを ATTC と呼ぶ.

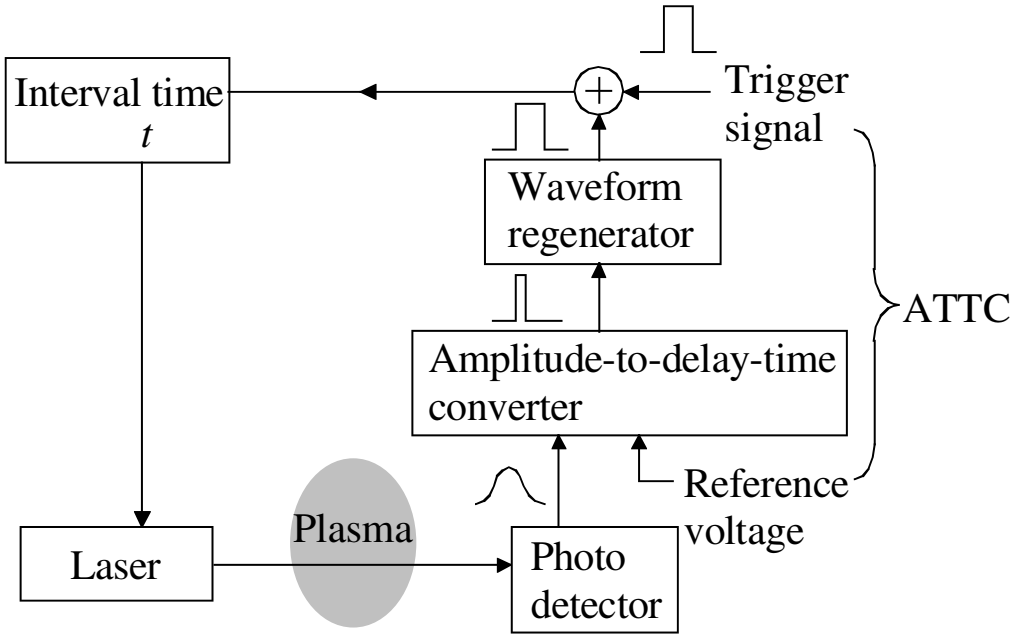


図 7-1. ATTC 回路を用いたレーザー吸収分光法の概念図．レーザーは外部トリガ信号によってパルス駆動される．

ここで，光検出器信号の振幅の微小な変化を検知するために，どのように ATTC が動作するかについて説明する．初めに，プラズマは定常状態であり，そのため光検出器の出力信号は，プラズマを通過する毎回のレーザーパルスに対して本質的には同じ振幅であると仮定する．ここで観測したい量は，プラズマの ON と OFF による，光検出器信号の振幅の変化量である．プラズマによって NO_2 のような対象とするガスが分解されるとする．この場合，プラズマが ON のとき，プラズマによってガスが分解され，その濃度は下がる．そのため，ガスによってレーザー光は吸収されなくなり，光検出器の信号は大きくなる．一方，プラズマが OFF のとき，ガスは濃いので，レーザー光はより吸収され，光検出器の信号は小さくなる．

この第 7 章では，このようにプラズマによって測定対象である NO_2 が分解さ

れ，その結果 NO_2 によるレーザー光の吸収がどの程度小さくなるかについて調べる．このような変化は，レーザーの吸収がない場合（すなわち測定領域に NO_2 が存在しない）を基準として，レーザーの吸収がある場合（すなわち測定領域に NO_2 が存在する，プラズマの条件によって濃度が変化する）について測定することで調べることができる．

図 7-2 に，これら 2 つの場合を示す．(a)は検出器の信号が大きい（レーザーの吸収がない）場合を表し，(b)は検出器の信号が小さい（レーザーの吸収がある）場合を表す．横軸および縦軸は，それぞれ時間と信号の振幅を表す．

ここで，図 7-1 示したように，トリガ信号とレーザー発光の間のインターバル時間を t で表した．振幅－遅延時間変換器で作られ，光検出器波形の振幅に依存する，遅延時間はΔt_i [但し i = 1, 2 であり，それぞれ(a), (b)に相当する]で表した．このように時間 $(t+\Delta t_i)$ は，図 7-2 に示されているように，それぞれのレーザー発光動作の周期を表す．

図 7-2(a)と(b)における遅延時間Δt の差は，レーザー光の吸収率 α に比例することが以下のようにして示される．図 7-3 において，図 7-2(a), (b)の光検出器信号が重ねて描いてある．(a)の信号は関数$f(t)$で示されており，(b)の信号は$(1-\alpha)\,f(t)$で示されている．これらの間には，

$$f(\Delta t_1)=(1-\alpha)\,f(\Delta t_2)$$

の関係が成り立つ．このとき$\alpha \ll 1$である．従って，

$$\alpha=\frac{f'(\Delta t_1)}{f(\Delta t_1)}(\Delta t_2-\Delta t_1) \tag{7-1}$$

の関係が得られる．

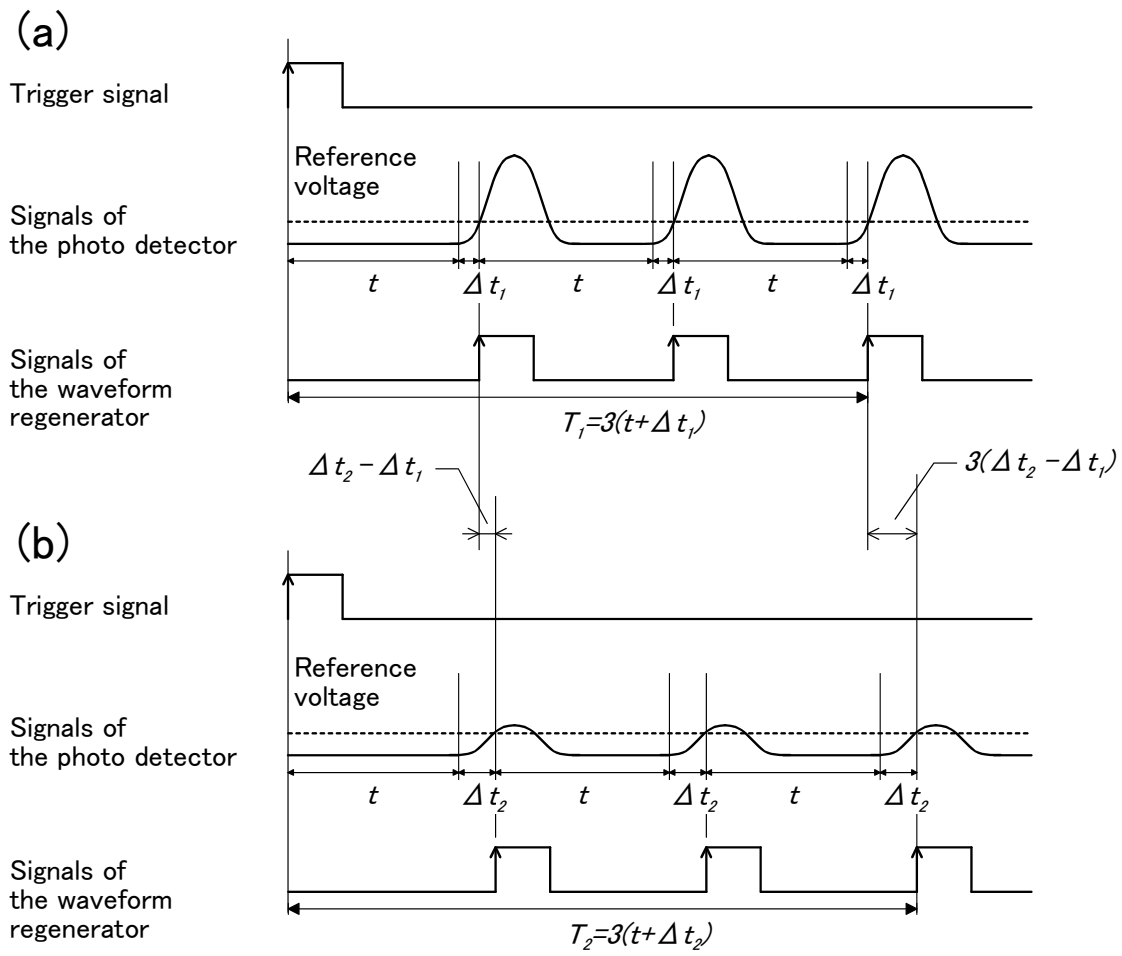


図 7-2. 図 7-1 の回路のタイミングチャート．N 回のレーザー発光動作のシーケンス時間は，信号の振幅が小さくなると，より長くなる．(a)が大きな振幅で繰り返される信号を示すのに対して，(b)は小さな振幅で繰り返される信号を示す．

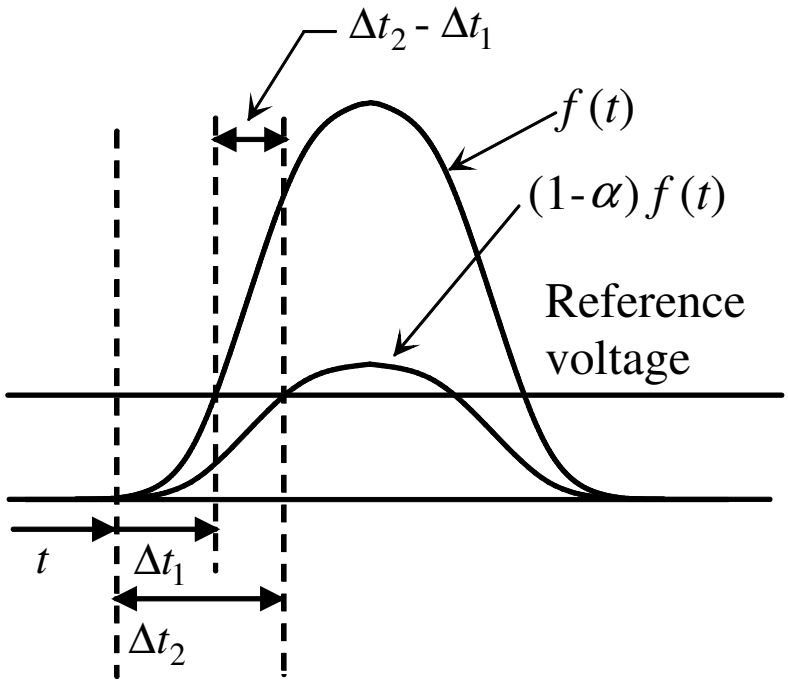


図 7-3. 遅延時間の差($\Delta t_2 - \Delta t_1$)と吸収率 α の間の関係．関数 $f(t)$と$(1-\alpha)\ f(t)$は，図 7-2(a), (b)の光検出器信号を表す．

図 7-2(a)において，このレーザー発光動作が N 回繰り返されるとすると，動作シーケンス全体の時間は，$T_1 = N\ (t + \Delta t_1)$となる．これ以降，一連の動作の時間をシーケンス時間と呼ぶ．同様に，図 7-2(b)において，吸収のため信号は$(1-\alpha)$で小さくなり，このときのシーケンス時間は $T_2 = N\ (t + \Delta t_2)$となる．これらの差は $T_2 - T_1 = N\ (\Delta t_2 - \Delta t_1)$ であり，これをシーケンス時間差と呼ぶ．先に示したようにシーケンス時間差は吸収率 α に比例する．ここで注目することは，各時間遅れの差 $\Delta t_2 - \Delta t_1$ が小さい場合でも，十分大きな N を選ぶとき，そのシーケンス時間差 $T_2 - T_1 = N\ (\Delta t_2 - \Delta t_1)$は大きくなる．さらに，信号対雑音(S/N)比は一般的に，$\sqrt{N}$ に比例して改善する．このようにレーザー吸収分光における ATTC 技

術は，シーケンス時間差 $N(\Delta t_2 - \Delta t_1)$を吸収率 α に変換する．光検出器信号の差の直接計測（すなわちレーザー吸収分光における従来技術）と，シーケンス時間差を使った吸収率計測（すなわち ATTC 技術）の比較は第 5 章の 5.7 節に示した．

7.3　共振型プラズマリアクター内部の NO_2 濃度測定の実験装置

図 7-4 は, 本章で用いたプラズマリアクターと吸収分光測定システムのブロック図を示す．このシステムで，NO_x を分解するプラズマリアクター中の NO_2 濃度を測定した．ここで，プラズマ装置として共振型プラズマリアクター [15]を使った．

レーザー光源は，波長 6.1 μm，ピーク出力 10 mW の分布帰還型(DFB)QCL (LA1218, Hamamatsu)である．光出力は，レーザーダイオードに印加されるパルス電圧とパルス幅によって制御される．ここでは，パルス電圧 −10.65 V，パルス幅 120 ns とした．またレーザーダイオードへの一定のバイアス電圧は−5 V とした．このレーザーの波長はペルチェ温度コントローラの温度を変えることで,（比較的狭い範囲で）変化させることができる．温度を −7.6 ℃から −3.4 ℃まで変えると，レーザーの波長は 6.091 μm から 6.093 μm まで変化する．レーザービームは CaF_2 レンズによって直径 1.8 mm に集光させた．実験に用いた QCL の波長は，HITRAN データベース [21,22]から計算される NO_2 の吸収を用いて校正した．光検出器（図 7-4 の赤外検出器）には，InSb 光導電素子(P6606-320, Hamamatsu)を用いた．

図 7-4 に示したように，ATTC 回路は主に，ナノ秒パルス発生器，波形整形回路，参照電圧制御回路，24bit カウンタ回路によって構成される．精密時間測定器を備えたコンピュータ(PC)によりシーケンス時間 [図 7-2 の $T_i = N(t + \Delta t_i)$]を高精度で測定することができる．各シーケンス時間 T の測定に用いたレーザー

発光の数は，$N = 273 \times 2^6 = 17472$ である．本章の実験において，シーケンス時間 T は 1 秒間に 60 回の一定周期で測定している．

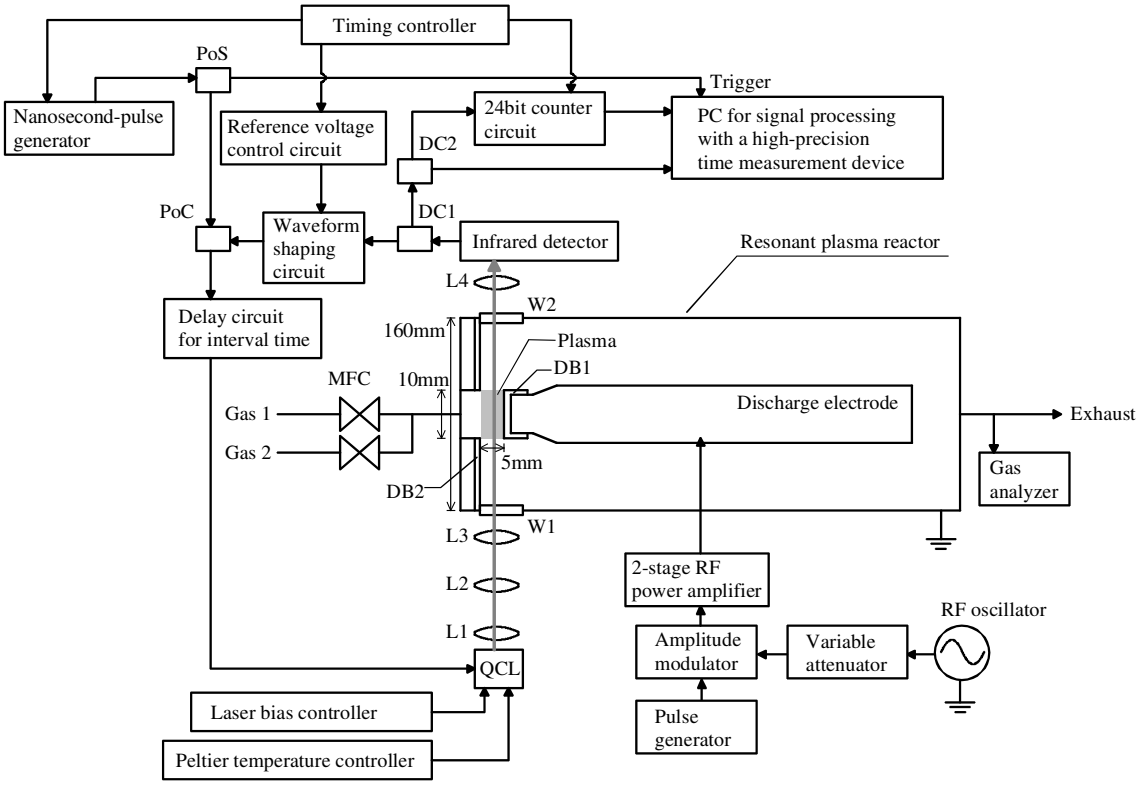


図 7-4. 共振型プラズマリアクター [15]の吸収分光測定システムのブロック図．このシステムにより，プラズマ装置内の NO_2 濃度を測定する．図中で示した略語は次の意味を表す ; PoS : パワースプリッタ，PoC : パワーコンバイナ，DC1,DC2 : 方向性結合器，L1-L4 : CaF_2 レンズ，W1,W2 : CaF_2 光学窓，Gas 1 : (N_2 80 %, O_2 20 %)，Gas 2 : (NO_2 474 ppm, N_2 99.95 %)，MFC : マスフローコントローラ，DB1,DB2 : Al_2O_3 誘電体バリア．

リアクターに導入されるガスは，NO_2, O_2, N_2 の混合気体を用いた．ガスの混合比および流量はマスフローコントローラで調節した．このガスは酸素を多く含んだ, 典型的なディーゼル排ガスを模擬している. その成分比は NO_2 76 ppm, O_2 17 %，N_2 83 %である．但し，NO_2 の濃度測定に注目するため，導入ガスには NO を入れなかった．共振型プラズマリアクターによって処理されたガスは，リアクターの出口に置いたガス分析器(350XL, Testo)によって測定された．この分析器のガス分析法は定電位電解法 [23]に基づいている．

共振型プラズマリアクターの概略図についても図 7-4 に示した. グランド電極となるリアクターの外部金属フレームは箱型形状である. その外形寸法は幅 160 mm，高さ 160 mm，長さ 450 mm である．内部電極は外側の金属フレームの中心に置かれ，電力印加電極として用いる．内部電極の長さは 320 mm であり，RF 波の半波長に近い長さとなっている. この装置の共振周波数は 404 MHz である．給電線は内部電極の中心付近に接続されている．正確なインピーダンスマッチングは，電極に沿って給電の位置を調節することで達成される．

内部電極の一方の端はアルミナ製の誘電体バリア(DB1)で覆われている．この電極端は外側フレームの壁（すなわちグランド電極）に近づけられている．そして内部電極の誘電体バリアに面したグランド電極の一部もアルミナ誘電体バリア(DB2)で覆われている．プラズマはこれらの誘電体バリアの間に作られる．その誘電体バリア間の電極ギャップは 5 mm である. グランド電極の誘電体バリアの中心には直径 10 mm の小さい穴があけられている．ガスは，ここを通してプラズマリアクター内に供給される．内部電極の端はこの穴と同じ大きさまで細くされている．プラズマはガス入口近くに作られる．そのため導入される全てのガスはプラズマを通って流れる．

パルス変調 RF 電源において，入力 RF 電力の波形は，共振周波数 404 MHz で正弦波となっている．その正弦波 RF 信号は，電界効果トランジスタ(FET)スイ

ッチモジュール(ZYSWA-2-50DR, Mini-Circuits)で構成された振幅変調器で変調されており，その変調はパルス発生器(33220A, Agilent technologies)で制御される．パルス変調された RF 信号は，2 段 RF パワーアンプ(ZHL-100W-50-S, Mini-Circuits; 0405-1000M, Microsemi)で増幅される．入力 RF 電力は，パルス発生器の周波数で時間的に変調される．この周波数をプラズマ変調周波数と呼ぶ．瞬間的に供給される RF 電力は 1350 W で，そのパルス幅は 1.5 μs である．図 7-5 に実験装置の写真を示した．

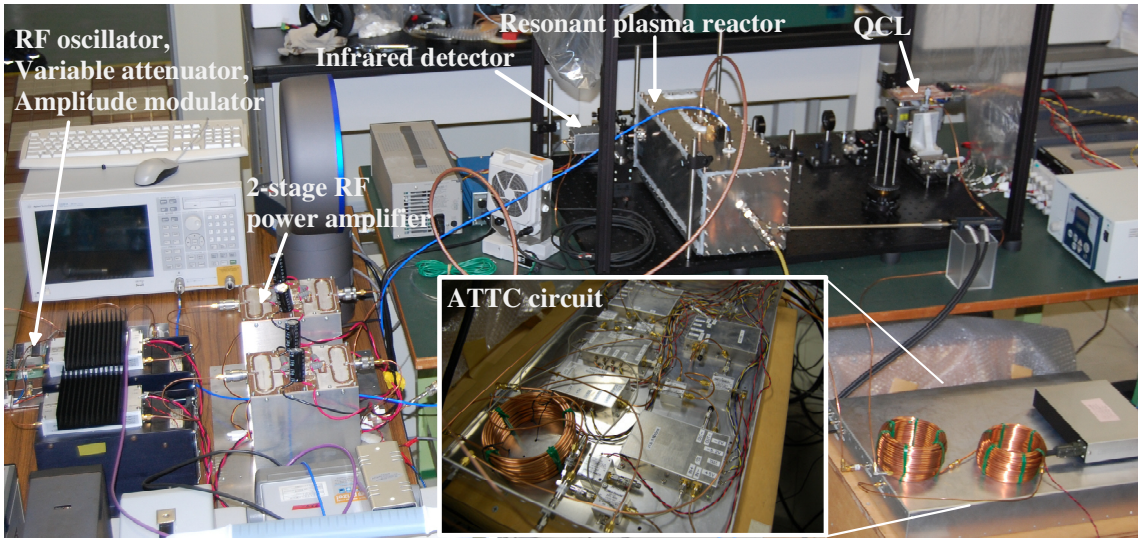


図 7-5. 実験装置の写真．挿入写真は ATTC 回路ボックスの内部である．

7.4　NO_2 吸収スペクトル計測

NO_2 吸収分光のシーケンス時間 T_i　[すなわち図 7-2 中の $T_i = N\,(t+\Delta t_i)$] を，プラズマを OFF–ON–OFF のように変化させて，連続的に測定した．この測定結果を図 7-6 に時間 τ の関数としてプロットした．

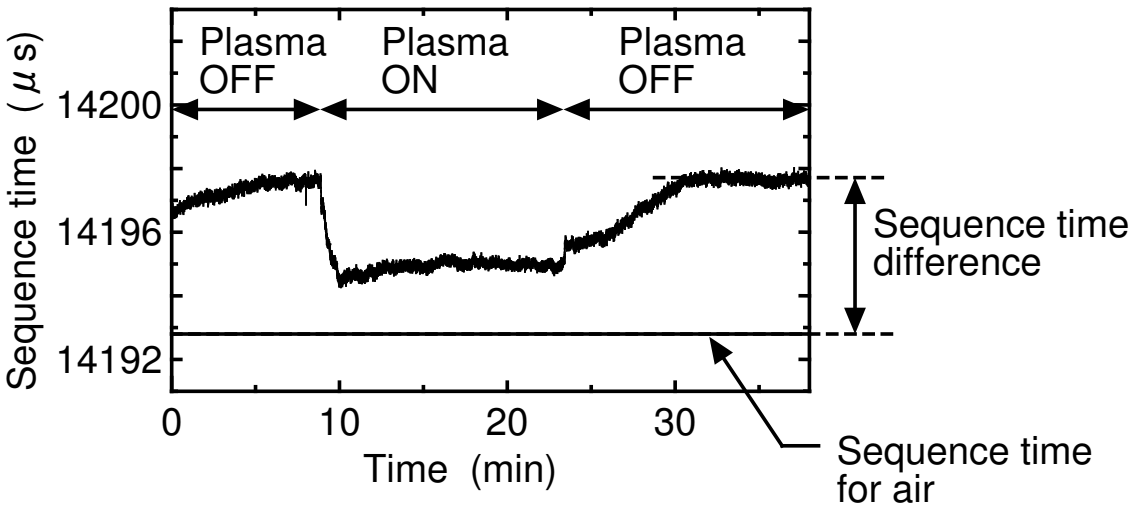


図 7-6.　プラズマを OFF–ON–OFF としたときのシーケンス時間 T の時間変化．プラズマリアクター内の NO_2 ガスによるレーザー光の吸収度を反映する．シーケンス時間 T の測定間隔は 1 秒間に 60 回である．QCL の温度は–6.8 ℃ (6.0913 μm)，導入ガスの NO_2 濃度は 76 ppm，ガス流量は 1.2 L/min である．

図 7-6 から，プラズマは $\tau = 9$ 分から 23 分までの時間で ON 状態となっていることがわかる．76 ppm の NO_2 を含んだ模擬排ガス(N_2 83 %，O_2 17 %)は，$\tau < 0$ の時間で，プラズマ装置に流入し始めている．ガスの流れは連続であり，その流量は 1.2 L/min である．プラズマが ON のときの条件は，瞬間的な RF 電力 1350

W，パルス幅 1.5 μs，プラズマ変調周波数 1200 Hz である．QCL の波長は NO_2 を検知するため，ここでは 6.0913 μm で固定している．大きいシーケンス時間 T の値はレーザー光が大きく吸収されていることを表しているため，その時プラズマ装置内の NO_2 濃度は，より高いことを示している．

シーケンス時間 T は，$\tau = 5$ 分近くまでわずかに増加し続けている．これは，（プラズマが点灯していない）プラズマ装置内の NO_2 濃度が，これ以前の時間では定常状態でないことを示している．プラズマが $\tau = 9$ 分で ON となった後，シーケンス時間 T は直ちに低下する．$\tau = 23$ 分でプラズマが OFF となった時，シーケンス時間 T は徐々に増加し，約 8 分で元の値に戻る．このように，プラズマの存在により NO_2 濃度が減少することを確認した．

ここではデータを示していないが，乾燥空気で充満された同じ放電装置内でシーケンス時間（すなわち空気でのシーケンス時間）も測定している．空気でのシーケンス時間の代表的な値を図 7-6 に示している．ディーゼル模擬排ガスでのシーケンス時間（プラズマ ON あるいは OFF）と，空気でのシーケンス時間の間の差が ”シーケンス時間差” である．

後に示す吸収スペクトルの測定において，特定のガスの条件（すなわちプラズマが OFF でかつ乾燥空気で満たされている，あるいはプラズマが OFF でかつディーゼル模擬排ガスで満たされている，あるいはプラズマが ON でかつディーゼル模擬排ガスで満たされている，の 3 つの条件）におけるシーケンス時間の代表的な値は，装置が定常状態のときに 512 個のシーケンス時間の平均値を用いている．

ディーゼル模擬排ガスのみ（すなわち図 7-6 におけるプラズマ OFF の状態）とのシーケンス時間差は，6.091～6.093 μm の間のさまざまなレーザー波長において，この手順を行うことで得られる．レーザー波長は，–7.6 °C ～ –3.4 °C まで 0.2 °C おきに温度を制御することで変化させた．図 7-7(a)は，レーザー波長の

関数としてシーケンス時間差をプロットした図である．ここでプロットした一連のシーケンス時間差データの測定には，典型的には約 8 分を要する．

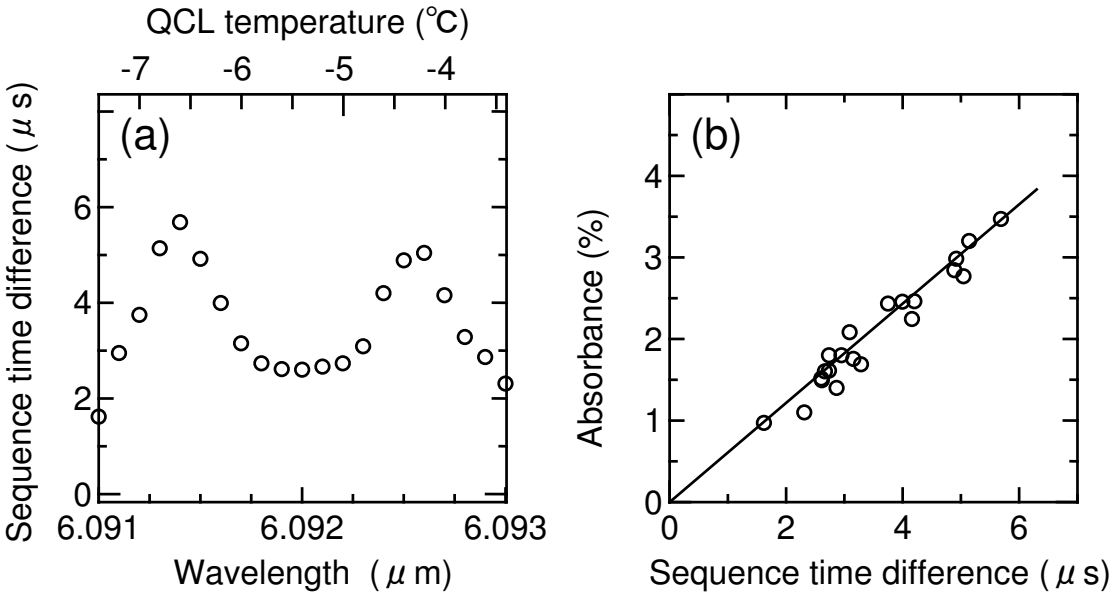


図 7-7. (a) さまざまなレーザー波長について，図 7-6 のプラズマ OFF の条件で測定されたシーケンス時間差．この条件における NO_2 濃度は 76 ppm であることが分かっているので，付録 B の図 B-1 に与えられたこの NO_2 濃度での計算された吸収スペクトルは，(a)と比較できる．そして，吸収率とシーケンス時間差の間の関係は(b)に白丸(○)でプロットされている．直線は，図 B-1 に示した計算された吸収スペクトルの，(b)のシーケンス時間差データに対する最小二乗近似から得られた．

このガスの NO_2 濃度は 76 ppm であることが分かっているので，図 7-7(a)にプロットされたシーケンス時間差を，付録 B の図 B-1 に示された HITRAN データベースから計算される吸収スペクトル（すなわちレーザー波長の関数としての

吸収率）と比較できる．図 7-7(a)と図 B-1 の間の曲線形状は優れた一致であることが分かる．図 7-7(a)を図 B-1 と比べると，それぞれの波長ごとにシーケンス時間差を吸収率に関連付けることができる．この一連のデータを図 7-7(b)に白丸(○)でプロットした．図 7-7(b)は吸収率とシーケンス時間差が直線関係にあることを明確に示している．これは式(7-1)に与えられた関係と一致している．(b)の直線は図 B-1 に示した計算された吸収スペクトルの，(b)のシーケンス時間差データに対する最小二乗近似から得られた．

このように図 7-7(b)に与えられた関係を使うと，シーケンス時間差を吸収率に関連付けることができる．図 7-8 において，4 つの異なるガスおよびプラズマの条件の下で，シーケンス時間差をレーザー波長の関数としてプロットした．図 7-8(a)の条件は，図 7-6 におけるプラズマ OFF のときの条件（すなわち図 7-7 の条件）と同じである．図 7-8(b)と(c)の条件は，プラズマ変調周波数が 400 Hz および 800 Hz であることを除いて，図 7-6 におけるプラズマ ON のときの条件と同じである．また，図 7-8(d)の全ての条件は，図 7-6 におけるプラズマ ON のときの条件と同じである．図 7-7(b)の関係を使って求めた吸収率を各グラフの左の縦軸に示した．プラズマへの供給電力が高くなると，レーザーの吸収率がより低くなる．これはプラズマが NO_2 を分解し，プラズマ放電領域中の NO_2 が少なくなることを意味する．

NO_2 濃度は吸収率に比例することから，計算された吸収スペクトル（付録 B の図 B-1）を，図 7-8 の各グラフに大きさを変えてフィッティングさせる．(a)では，フィットされた曲線は図 7-7(b)の比例定数を与えるものである．(b)から(d)において，(a)の曲線とフィットされた吸収スペクトル曲線の大きさを比較することで，各場合の NO_2 濃度を得た．(b), (c), (d)として得られた NO_2 濃度は，それぞれ 38 ppm, 30 ppm, 25 ppm である．

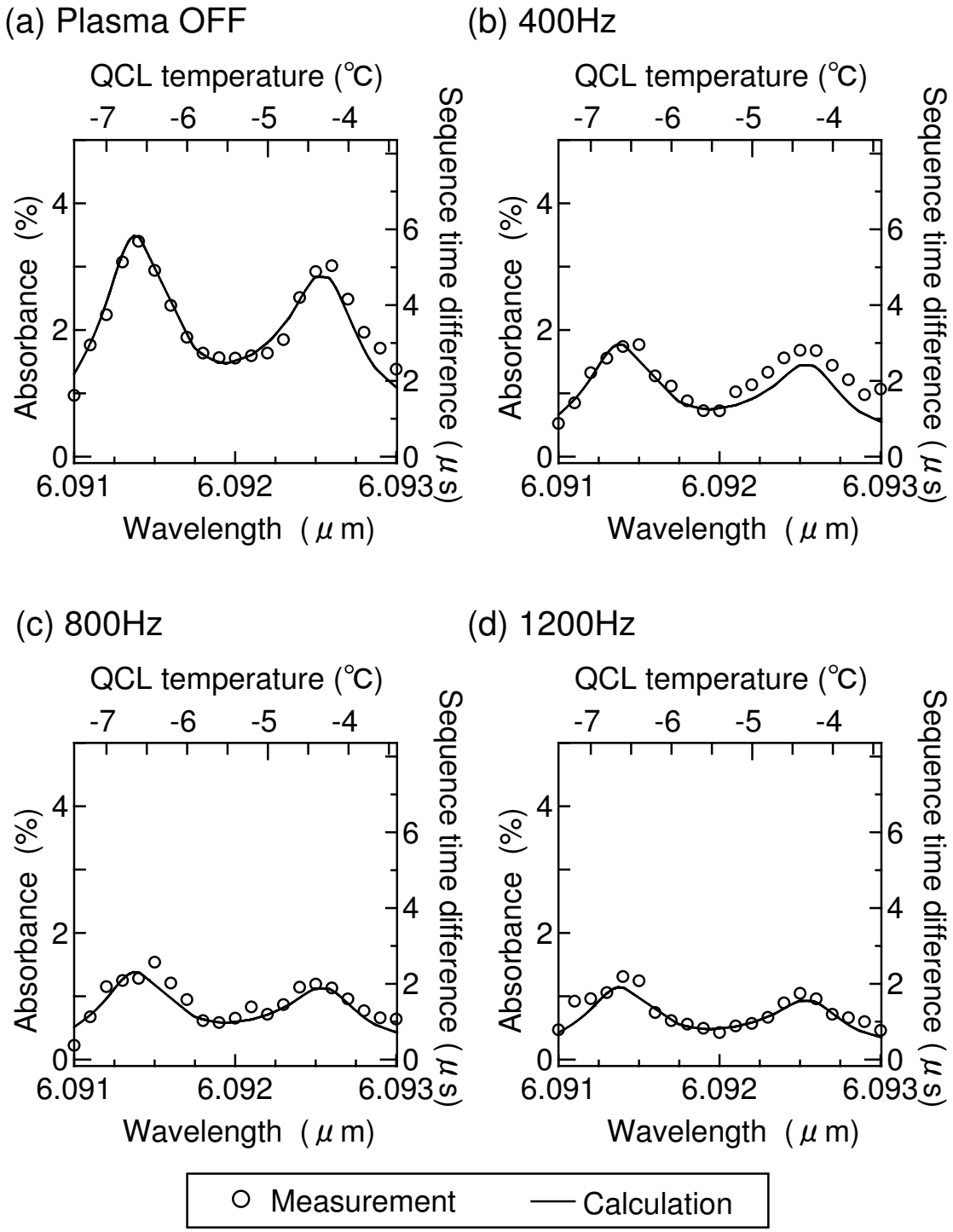


図 7-8. いくつかのプラズマ変調周波数における NO_2 吸収スペクトル; (a)プラズマ OFF, (b)400 Hz, (c)800 Hz, (d)1200 Hz. ガス流量は 1.2 L/min である. プラズマ OFF のときの NO_2 濃度 [すなわち(a)] は 76 ppm である.

また，３つの異なるガス流量 1.2, 2.4, 4.8 L/min について測定した，NO_2 濃度のプラズマ変調周波数に対する依存性を図 7-9 に示す. そのほかのプラズマの条件は図 7-8 と同様である．ここでプラズマ変調周波数がゼロであるということは，電極に電圧が印加されていない，すなわちプラズマ装置内にプラズマがないことを意味する．また，変調周波数に対応して，プラズマ装置に供給される時間平均電力（すなわち平均供給電力）もグラフの上部横軸にプロットしている．この軸は，瞬間的な RF 電力が 1350 W であることに基づいている．図 7-8 の流量での NO_2 濃度は, 図 7-9 では黒丸(●)で示している. 入力電力の増大とともに，より多くの NO_2 が分解されていることがわかる．また流量が増加しても，NO_2 はプラズマによってそれほど多く分解されない．これは流量が高いと，ガスのプラズマ領域内の滞在時間が短くなるためであると考えられる.

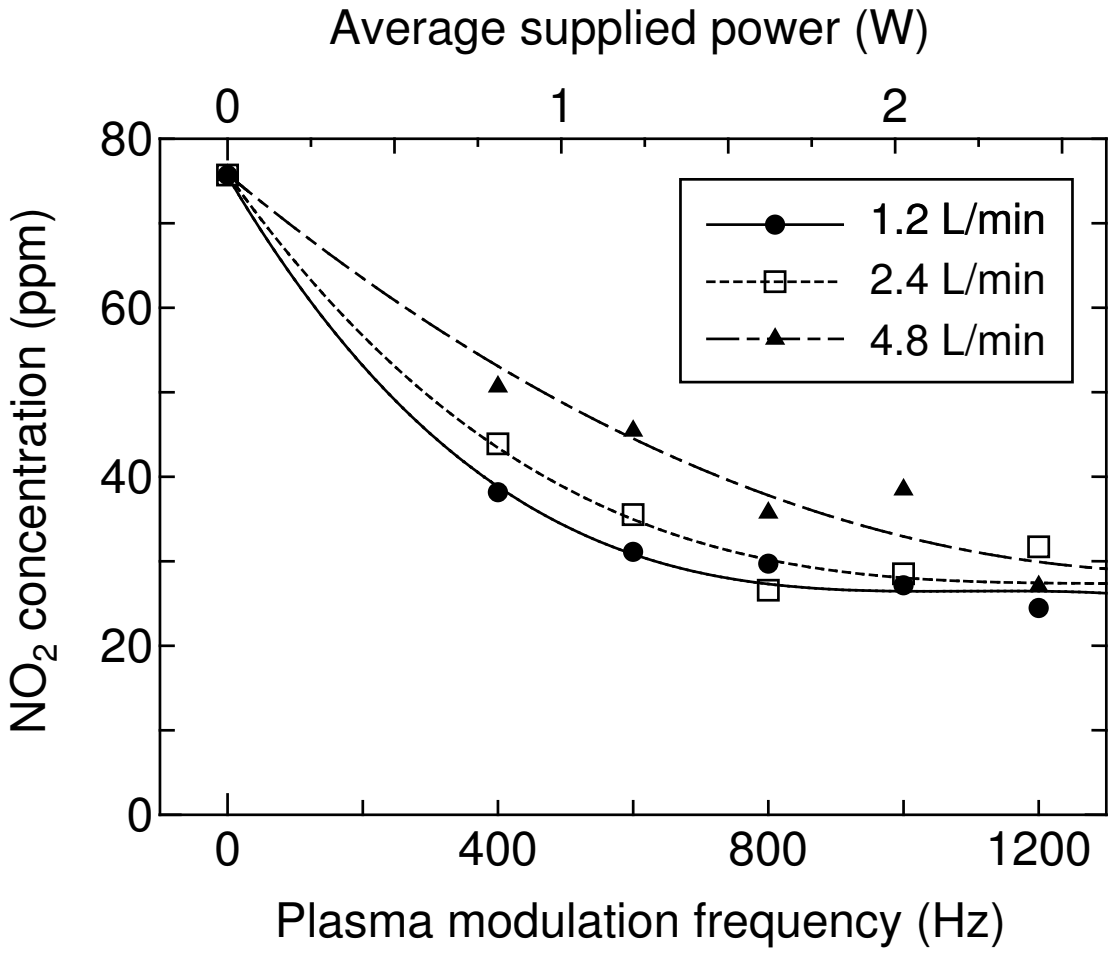


図 7-9. NO_2 濃度のプラズマ変調周波数（およびプラズマ生成のためにプラズマ装置内に供給される平均電力）に対する依存性．異なる 3 つの流量 1.2, 2.4, 4.8 L/min について示した．その他のプラズマ条件は図 7-6, 7-8 の条件と同様である．

次に，プラズマリアクターのガス出口で，ガス分析器を用いて NO と NO_2 濃度を測定した．図 7-10 は，プラズマリアクターのガス出口での NO_2 と NO 濃度とプラズマ周辺の NO_2 濃度を，プラズマ変調周波数の依存性として比較した．曲線(a)は, 図 7-9 で示した(プラズマが作られている)ガス入口での NO_2 濃度である．一方，曲線(b), (c)はガス出口での NO_2 および NO 濃度を表す．ガス流量は 1.2 L/min である．ガス入口での NO_2 濃度は，プラズマ変調周波数の増加と共に減少する．しかし，ガス出口での NO_2 濃度は，プラズマ変調周波数の増加と共に増加する．そして変調周波数が十分高いならば，出口での NO_2 濃度は入口よりも高くなる．このシステムでガス出口での NO は検知されなかった．

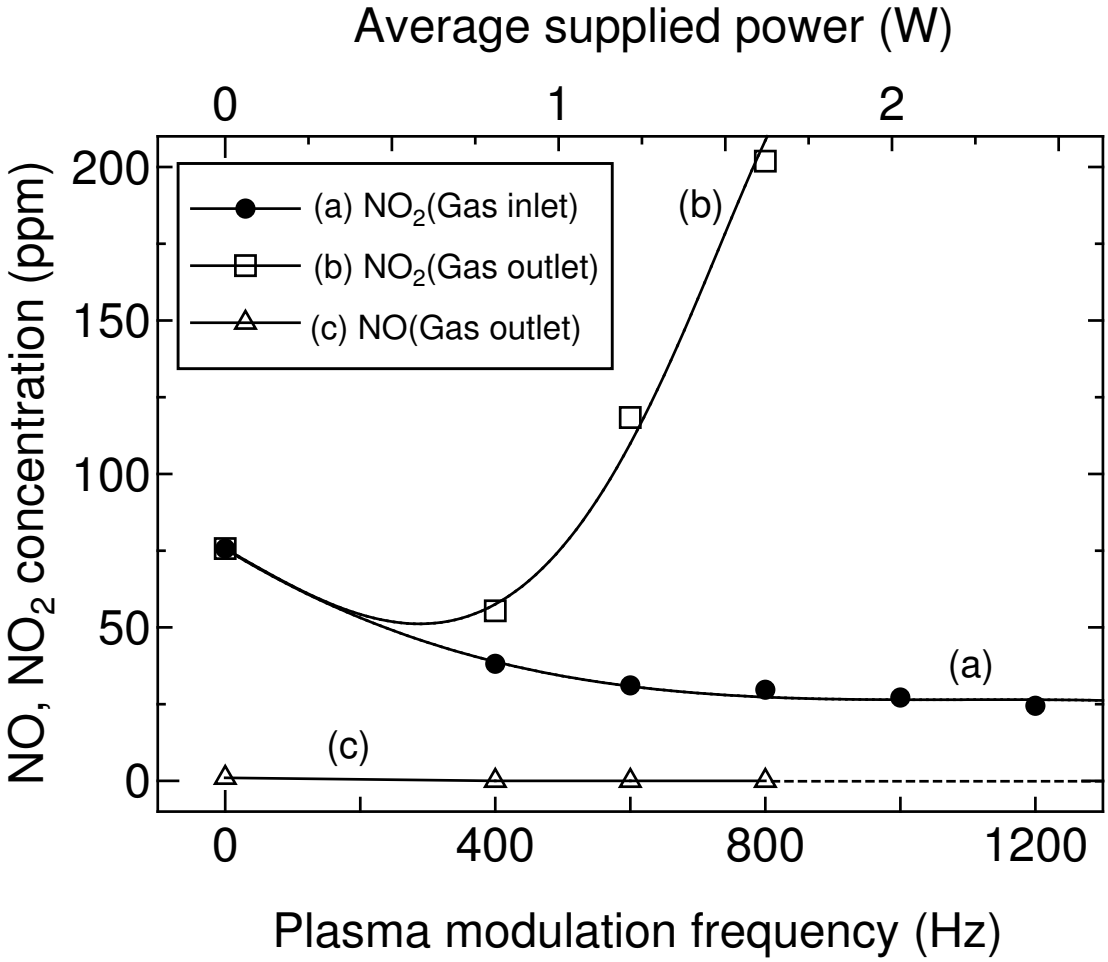


図 7-10. プラズマ装置の入口と出口で測定した NO_2 および NO 濃度のプラズマ変調周波数依存性．(a) (プラズマが生成されている)ガス入口で，QCL 吸収分光法を用いて測定した NO_2 濃度．(b) ガス出口で，定電位電解法を用いて測定した NO_2 濃度．(c) (b)と同じ場所での NO 濃度．ガス流量は 1.2 L/min である．

7.5　プラズマリアクター中の NO_x 反応に関する考察

7.5.1　放電加熱によるガスの膨張

7.4 節で，プラズマがガス入口付近にある放電ギャップ間に生成された時，ガス入口で NO_2 濃度が減少することが測定された．しかしながら，この結果はプラズマによる NO_2 の分解を意味しないかもしれない．なぜなら，もしガスの体積が放電の加熱によって膨張するときに，NO_2 濃度は NO_2 分子数の変化なしに減少するからである．この節では，放電加熱によるガスの体積増加の可能性を見積もる．

表 7-1.　実験条件

NO_2 concentration	76 ppm
Gas flow rate	1.2 L/min = 20 cm^3/sec
Volume of plasma	0.39 cm^3
Pulse width	1.5 μs
Plasma modulation frequency	1200 Hz
Instanteneous RF power	1350 W
Average supplied power	2.43 W

図 7-10 における実験条件を表 7-1 にまとめた．また，実験で用いたサンプルガスの熱容量は，窒素の熱容量 29 J/mol K と同じであると仮定した．表 7-1 のデータから，典型的な放電領域内でのガス滞留時間は 20 ms であると見積もった．その滞留時間の間のシステムに供給される全電力は 2.4 W である．仮に全電力が加熱に使われるとすると，温度は 100 ℃上昇する．初期のガス温度が 20 ℃で

あるとすると，この温度上昇による最大の体積増加は約 130 %である．これはガスの熱膨張による濃度の減少は，最大でも 30 %程度しかないことを意味する．図 7-10 で NO_2 濃度は約 70 %減少しているので，熱によるガスの膨張だけでは，NO_2 濃度の減少を説明することができない．すなわち，確かに NO_2 はプラズマによって分解されることを示している．

7.5.2　NO_2 分解に関連する気相化学反応

この節では，プラズマリアクター中で起こりうる反応経路を取り出すために，NO_2 分解に関連した比較的大きな反応係数の気相化学反応をリストアップする．過去に行われた研究の中で，N や O などの化学的に活性な原子種は，空気放電の励起後の約 10 ms 以内で作られることが知られている [24]．そのような原子種および電子との衝突は，例えば以下のような反応を通して NO_2 を分解することができる．

$NO_2 + e \rightarrow NO + O(^3P) + e$	$k = 8.5\times10^{-10}$	[25]
$NO_2 + N \rightarrow 2\ NO$	$k = 2.3\times10^{-12}$	[26]
$NO_2 + N \rightarrow N_2O + O$	$k = 1.2\times10^{-11}$	[27]
$NO_2 + O \rightarrow NO_3$	$k = 2.3\times10^{-11}$	[27]
$NO_2 + O \rightarrow NO + O_2$	$k = 1.0\times10^{-11}$	[27]

ここで，反応速度係数 k の単位は $cm^3\ molecule^{-1}\ s^{-1}$ である．これらの反応は，NO, NO_3, N_2O を作り，プラズマ放電で NO_2 を減らす．

しかし，これらの化学種は，他のガス種と一緒にプラズマリアクターを通って移動する．そのため，以下に示した比較的遅い化学反応を通じて，それらの化学種は更に他の（典型的には高次の）NO_x に変換されうる [27]．

$$NO_2 + NO_3 \rightarrow N_2O_5 \qquad k = 1.9\times10^{-12}$$

$$NO_2 + NO_2 \rightarrow N_2O_4 \qquad k = 1.0\times10^{-12}$$

$$NO_2 + NO \rightarrow N_2O_3 \qquad k = 7.8\times10^{-12}$$

$$NO + NO_3 \rightarrow 2\ NO_2 \qquad k = 2.6\times10^{-11}$$

$$NO + O_3 \rightarrow NO_2 + O_2 \qquad k = 1.7\times10^{-14}$$

$$NO_3 + O_3 \rightarrow NO_2 + 2\ O_2 \qquad k = 1.0\times10^{-17}$$

$$N_2O_5 + M \rightarrow NO_2 + NO_3 + M \qquad k = 1.2\times10^{-19}$$

$$N_2O_4 + M \rightarrow 2\ NO_2 + M \qquad k = 6.1\times10^{-15}$$

$$N_2O_3 + M \rightarrow NO + NO_2 + M \qquad k = 1.6\times10^{-14}$$

ここで M は，最も高い濃度である空気中のガス分子(N_2 と O_2)を示す．空気の放電では，オゾン濃度も高いので，いくつかの反応速度係数は比較的低いけれども，上で示した反応は高い割合で起こる．これらの反応式は，N_2O_3 のような様々な中間種を形成した後，初期の導入 NO_2 ガスは最終的に NO_2 に戻りやすいことを暗示している．過去の研究 [24]から，NO_3 と N_2O が生成されることが示されている．また，プラズマ放電が終了した後の長い期間に，N_2O_5 も残る．この章の実験では，これらの化学種の量は測定していない．それらの測定は将来の研究のテーマである．特に N_2O は温暖化ガスとして知られており，これも大気に放出される前に処理されなければならない．

7.6 まとめ

本章では，NO_x 処理リアクターの小さなプラズマの中の NO_2 濃度を，ATTC 技術 [20]を用いた QCL 吸収分光法によって測定した．吸収分光システムの高感度化によって，比較的短い光路長でガス中の分子濃度の測定が可能となる．

対象とするガス種の濃度が低いあるいはレーザー吸収の光路が短い場合，吸

収分光ではガスを通ったレーザー光のわずかな減衰を検知する必要がある．これはレーザー光の振幅を高分解能で検知することによって達成できるかもしれない．しかし，レーザービームが減衰する場合としない場合の振幅の差が小さいとき，A/D 変換器によってデジタル化されたデータの大部分は，レーザービームの振幅差の評価において効果的には使われない．

一方，ATTC 技術では，レーザーパルス信号の立ち上がり時間が，同じ種類の多数のパルスにおいて加算される．そのため統計的ノイズが減少し，平均の立ち上がり時間が正確に評価される．パルス信号の立ち上がり時間はその振幅と密接に関連するので，減衰する場合としない場合でのレーザーパルス信号の立ち上がり時間の差は，それらの信号間の振幅差に戻すことができる．ATTC 技術の利点は，統計的ノイズを含んだアナログ信号（すなわち今の場合，レーザーパルス信号の立ち上がり時間）を，A/D 変換器により元の信号をデジタル化することなく，加算し平均化できることにある．

この 7 章では，ATTC 技術に関する簡単な説明の後，QCL 吸収分光システムを提示した．吸収分光のための信号処理は ATTC 技術に基づいている．そして，そのシステムを NO_x 処理用のプラズマリアクターのための診断ツールとして設定した．そのプラズマリアクターは，入力ガス中の NO を NO_2 に変換するために設計されている [15]．プラズマはギャップ長 5 mm，横断方向サイズ約 1 cm の電極の間に作られる．電極ギャップを横断する吸収分光のための光路長は 16 cm である．

この吸収分光システムを使って，導入ガスとして模擬排ガス(NO_2 76 ppm, N_2 83 %, O_2 17 %)を用い，プラズマリアクターの放電領域中における NO_2 濃度を測定した．そのリアクターは NO を分解し，NO_2 を形成するように設計されているが，プラズマにより NO_2 もまた分解されることが分かった．しかし，ガスがリアクターを出るまでの時間に，一連の気相反応を通じて再び NO_2 が形成される．

その測定結果は，第 6 章で示した同じ種類のプラズマリアクターを用いた NO 分解に関する実験結果と一致している．その実験においても高い濃度の NO_2 がリアクターの出口で測定された．

参考文献

[1] P. Granger, C. Dujardin, J. –F. Paul and G. Leclercq, *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical* **228**, 241-253 (2005).

[2] E. C. Corbos, M. Haneda, X. Courtois, P. Marecot, D. Duprez and H. Hamada, *Applied Catalysis A: General* **365**, 187-193 (2009).

[3] M. Ruszak, M. Inger, S. Witkowski, M. Wilk, A. Kotarba and Z. Sojka, *Catal. Lett.* **126**, 72-77 (2008).

[4] M. Koebel, M. Elsener and M. Kleemann, *Catalysis Today* **59**, 335-345 (2000).

[5] R. van Helden, R. Verbeek, F. Willems and R. van der Welle, "Optimization of Urea SCR deNO_x Systems for HD Diesel Engines," *SAE*, 2004-01-0154, (2004).

[6] S. Yoon, A. G. Panov, R. G. Tonkyn, A. C. Ebeling, S. E. Barlow and M. L. Balmer, *Catalysis Today* **72**, 243-250 (2002).

[7] T. Yamamoto, M. Okubo, T. Nagaoka and K. Hayakawa, *IEEE Transactions on Industry Applications* **38**, 1168-1173 (2002).

[8] T. Hammer, *Plasma Sources Sci. Technol.* **11**, A196-A201 (2002).

[9] A. Fridman, *Plasma Chemistry* (Cambridge, New York, 2008) p.817-829.

[10] B. M. Penetrante, R. M. Brusasco, B. T. Merritt and G. E. Vogtlin, *Pure Appl. Chem.* **71**, 1829-1835 (1999).

[11] J. S. Chang, *Plasma Sources Sci. Technol.* **17**, 045004 (2008).

[12] L. Civitano, *Non-Thermal Plasma Techniques for Pollution Control Part B*, edited by B. M Penetrante and S. E. Schultheis (Springer, Berlin, 1993) p.103-130.

[13] M. B. Chang, M. J. Kushner and M. J. Rood, *Environ. Sci. Technol.* **26**, 777-781 (1992).

[14] U. Kogelschatz, *Plasma Chemistry and Plasma Processing* **23**, 1-46 (2003).

[15] T. Yumii, T. Yoshida, K. Doi, N. Kimura and S. Hamaguchi, *J. Phys D: Appl. Phys.* **46**, 135202 (2013).

[16] J. Faist, F. Capasso, D. L. Sivco, C. Sirtori, A. L. Hutchinson and A. Y. Cho, *Science* **264**, 553-556 (1994).

[17] R. F. Curl, F. Capasso, C. Gmachl, A. A. Kosterev, B. McManus, R. Lewicki, M. Pusharsky, G. Wysocki and F. K. Tittel, *Chemical Physics Letters* **487**, 1-18 (2010).

[18] H. Page, C. Becker, A. Robertson, G. Glastre, V. Ortiz and C. Sirtori, *Applied Physics Letters* **78**, 3529-3531 (2001).

[19] M. Razeghi, *IEEE Journal of Selected Topics in Quantum Electronics* **15**, 941-951 (2009).

[20] T. Yumii and N. Kimura, *J. Plasma Fusion Res.* **88**, 211-219 (2012) (in Japanese).

[21] L. S. Rothman, D. Jacquemart, A. Barbe, D. C. Benner, M. Birk, L. R. Brown, M. R. Carleer, C. Chackerian Jr., K. Chance, L. H. Coudert, V. Dana, V. M. Devi, J. –M. Flaud, R. R. Gamache, A. Goldman, J. –M. Hartmann, K. W. Jucks, A. G. Maki, J. –Y. Mandin, S. T. Massie, J. Orphal, A. Perrin, C. P. Rinsland, M. A. H. Smith, J. Tennyson, R. N. Tolchenov, R. A. Toth, J. V. Auwera, P. Varanasi and G. Wagner, *J. Quant. Spectrosc. Radiat. Transfer* **96**, 139-204 (2005).

[22] P. W. Morrison Jr. and O. Taweechokesupsin, *J. Electrochem. Soc.* **145**, 3212-3219 (1998).

[23] D. T. Sawyer and J. L. Roberts Jr., *Experimental Electrochemistry for Chemists*, (John Wiley & Sons, New York, 1974) p.329-394.

[24] B. Eliasson and U. Kogelschatz, *IEEE transactions on plasma science* **19**, 1063-1077 (1991).

[25] T. de los Arcos, M. Castillo, C. Domingo, V. J. Herrero, M. M. Sanz and I. Tanarro, *J. Phys. Chem. A* **104**, 8183-8193 (2000).

[26] S. Teodoru, Y. Kusano and A. Bogaerts, *Plasma Process. Polym.* **9**, 652-689 (2012).

[27] J. A. Manion, R. E. Huie, R. D. Levin, D. R. Burgess Jr., V. L. Orkin, W. Tsang, W. S. McGivern, J. W. Hudgens, V. D. Knyazev, D. B. Atkinson, E. Chai, A. M. Tereza, C.-Y. Lin, T. C. Allison, W. G. Mallard, F. Westley, J. T. Herron, R. F. Hampson, and D. H. Frizzell, *NIST Chemical Kinetics Database*, NIST Standard Reference Database 17, Version 7.0 (Web Version), Release 1.4.3, Data version 2008.12, National Institute of Standards and Technology, Gaithersburg, Maryland, 20899-8320. Web address: http://kinetics.nist.gov/

第 8 章　総括

8.1　本研究の成果

ディーゼルエンジンやボイラーなどの燃焼機器から排出される NO_x ガスを，大気圧低温プラズマによって処理する装置の実用化が望まれている．プラズマ中での気相反応を高効率で行うためには，その反応場における化学種成分の濃度の測定・解析を通じて，効率化や反応選択性を最適化していくことが必要となる．これを踏まえ，本研究では新しいプラズマ装置および高感度吸収分光法によるプラズマ反応場の診断技術の確立を目的とした．以下に各章で得られた成果をまとめる．

第 1 章では，NOx の排出や法規制に関する現状および歴史的背景についてまとめた．また，一般的な排ガスの浄化方法とプラズマによる浄化方法の概要を示した．

第 2 章では, 放電による大気圧プラズマの一般的な生成方法について述べた．ガス処理のような気相反応を効率よく行うためには，プラズマの体積をできるだけ大きくすることが求められる．誘電体バリア放電はこの目的に適している．また，プラズマによるガス処理の原理について示した．プラズマリアクターを通過する時間スケールで，電子・イオン・ラジカルが生成され，これらとの反応によって分子が反応する．大気圧プラズマ中で起こる N と O に関する化学反応について調査し，付録 A にまとめた．さらに，化学種の診断手法として有用な光学的測定方法の概要を述べた．

第 3 章では，　NO_x ガスの浄化を行う目的で，大気圧 RF 共振型プラズマ生成装置を提案した．この装置は，RF 帯の電磁波の共振を用いているため，プラズマ装置自身が電力の増幅機構を持つ．これにより，比較的小型の外部電源を用

いて高電圧を発生させることが可能となる．400 MHz の周波数帯において装置を試作し，パルス変調された RF プラズマが生成可能であることを示した．発光計測を行い，給電によってプラズマが生成した後，その給電が持続している間はプラズマが維持されていることを確認した．

第 4 章では，プラズマ反応場解析を赤外レーザー吸収分光法によって行うための高感度化技術として，ATTC 技術を提案した．この技術は，パルス波形の振幅を遅延時間に置き換え，時間軸で遅延時間の蓄積と平均化を行うものである．これにより信号の極めて小さな振幅減衰を増幅し，検知することが可能となる．この原理について示し，電子回路を用いた模擬実験を行った．その結果，約 200 万分の 1 の振幅減衰まで検知でき，直線性が保たれていることを確認した．

第 5 章では，ATTC 技術を用いた赤外レーザー吸収ガス濃度計測装置を試作した．波長 6.1 μm の QCL を用いることで NO_2 が検知できる．この QCL と ATTC 回路を組み合わせた吸収分光装置を試作した．また，検知対象の分子が微量に含まれたガスの吸収スペクトルから，その分子種のスペクトル成分を抽出するために，直交化を用いた解析方法について述べた．その結果，光路長 10 cm において濃度 1.7 ppm の NO_2 を検知することに成功した．この結果を QCL を用いた過去の研究結果と比較し，同等以上の検知感度であることを示した．

第 6 章では，第 3 章で述べたプラズマ生成装置をガス処理のリアクターとして用い，ディーゼル模擬排ガス中の NO の酸化処理実験を行った．これは，プラズマ－触媒ハイブリッド法による排ガス中の NO_x 処理における第 1 段階処理プロセスに相当する．実験の結果，初期濃度 230 ppm (308 mg/m^3)，最大流量 40 L/min の NO を 40 W 以下で処理できることを確認した．この結果からエネルギー効率を求めるとエネルギー密度 14 Wh/m^3，処理量 21 g/kWh に相当する．プラズマを用いた他の処理装置と比較して同等以上の効率であることが分かった．

第 7 章では， NO_x 処理リアクターの小さなプラズマ中の NO_2 濃度を，ATTC

技術を用いた QCL 吸収分光法によって測定した．ギャップ長 5 mm，横方向サイズ約 1 cm の電極間に作られたプラズマ反応場を含むリアクター内部（光路長 16 cm）の NO_2 濃度を調べた．測定の結果，プラズマによって NO_2 は分解されることが示された．しかし，リアクター出口でのガス分析結果と合わせて考察を行った結果，ガスがリアクターを通過する時間で，一連の気相反応によって再び NO_2 を形成することが分かった．この結果は，第 6 章で示した同じ種類のプラズマリアクターを用いた NO 分解に関する実験結果と一致している．

NO から NO_2 への変換が，仮にプラズマ中で起こるとするとプラズマはその NO_2 へも影響すると考えられる．ATTC を用いた吸収分光計測から，プラズマによって NO_2 は分解されることが示された．このことからプラズマ中に NO から変換された NO_2 があった場合，この NO_2 はすぐに他の粒子種に分解されると考えられる．しかし，リアクター出口でのガスには NO はなく，NO_2 だけが存在した．このことはプラズマ下流でおこる再結合は NO を作らず，NO_2 のみを生成することを示す．従って，排ガス中の NO_x (すなわち NO) はプラズマによって NO_2 として，効率的に除去することが可能であることが示された．

8.2　今後の課題

このように，本研究によって大気圧 RF 共振型プラズマリアクターによる高効率の NO 酸化と，ATTC 技術に基づいた高感度吸収分光法によるプラズマ診断技術の有用性を示すことができた．実用化に向けた開発を行うためには，さらに以下のような課題が挙げられる．

本実験では N_2O は測定していない．N_2O はそれ自身が温暖化物質であり，また光照射によって生成される原子状酸素によって NO に変換される．このため N_2O についても今後調べる必要がある．

実際の排ガスには NO 以外にもいくつかの成分が含まれている．一つは，水

分(H_2O)である．H_2O があると，プラズマによって OH が生成される．この OH は NO_2 と反応することで亜硝酸を生成する．また，プラズマ中の水蒸気は放電効率を低下させる．このため，あらかじめ水分を除去する機構などが必要となる．もう一つはカーボン系物質(CO, CO_2, HC)である．このような炭素を含む物質が誘電体や電極に付着することによって，プラズマリアクターの電気的特性が変化する可能性がある．また，それらの存在によって異なった反応が起こることも考えられる．これを抑制することは大きな課題である．

また，より大きな流量への対応も検討する必要がある．今回の実験で用いたガス流量は最大で 40 L/min であった．実際には 10 倍以上多い流量で動作させなければならない．スケーリングによって大型化することも可能であり，ガス導入口の直径を 30 mm としたリアクターにおいても，プラズマが生成されることを別途確認している．あるいは本論文で用いたサイズのリアクターを並列動作させることも考えられる．どちらの場合も供給する電力量が増加するため，より高効率のリアクターおよび電源が要求される．

プラズマによる方式と触媒など他の方式を比べる場合，単純な電力エネルギー効率の比較は困難である．コストと性能のバランスなど，実用的な装置としての面から比較することが適していると考えられる．

また，高効率化のためには，より詳細な反応機構の解明が求められる．このためには，反応によって生成される複数の分子種 (NO, N_2O, N_2O_5 など) を測定する必要がある． QCL は波長に関してあらかじめ設計可能なレーザーであるため，調べたい分子種ごとに適した波長を持つ複数のレーザーを用いることで可能となる．例えば NO では 5.2 μm，N_2O では 7.8 μm の波長が適している．複数のレーザーを用いてプラズマ反応場を診断する場合には，本研究で用いた単一光路を用いることで，比較的容易に光学系を構築することができる．

また、より微量な濃度を高精度で調べるために，S/N 比の向上も必要となる．

これは ATTC の繰り返し数 N を大きくすることで達成できるが，単純に N を大きくした場合には計測時間が長くなってしまう．より短時間で平均化を行うためには，ATTC で用いるパルス幅を短くすることが必要である．このためには，QCL および赤外検出器の高速化が必要である．ATTC 回路や QCL ドライバの応答速度はナノ秒オーダーで動作することを確認しているため，レーザー発光，受光に関する素子の応答速度の向上により，本論文で行った計測に比べて 10 倍以上の計測時間の短縮が得られる可能性がある．

付録 A　大気圧プラズマによる O および N に関する化学反応

大気圧プラズマ中で起きる O および N に関する化学反応についてまとめた．ここで用いた単位は, 二体反応の速度係数は, ($cm^3\ s^{-1}$), 三体反応の速度係数は, ($cm^6\ s^{-1}$), 消滅の速度係数 (H001)-(H003) は，($cm^3\ s^{-1}$), 電子温度は，T_e (eV)，ガス温度は，T_g (K)である．また，規格化ガス温度 T_0 は

$$T_0 = \frac{T_g(K)}{300(K)}$$

であり，電子温度とガス温度の比 T_{eg} は

$$T_{eg} = \frac{T_e(K)}{T_g(K)} = \frac{T_e(\mathrm{eV})}{T_g(\mathrm{eV})}$$

である．

$f(\varepsilon)$ は，電子エネルギーの関数として与えられる．M は，最も高い濃度である空気中のガス分子(N_2 と O_2)を示す．また、励起状態の分子に関して，簡単化のため以下の記号を用いた．

$O_2(a) = O_2(a\ ^1\Delta_g)$,　$O_2(b) = O_2(b\ ^1\Sigma_g^+)$

$N_2(A) = N_2(A\ ^3\Sigma_u^+)$,　$N_2(B) = N_2(B\ ^3\Pi_g)$

$N_2(a') = N_2(a'\ ^1\Sigma_u^-)$

(A) 電子，負イオン反応

Number	Reaction	Rate	Reference
(A001)	$e + O(^1D) \rightarrow O + e$	$8.17\times10^{-9}\exp(-0.4/T_e)$	[7]
(A002)	$e + O_2 \rightarrow O + O + e$	$1.41\times10^{-9}T_e^{0.22}\exp(-12.62/T_e)$	[7]
(A003)	$e + O_2 \rightarrow O + O^-$	$1.07\times10^{-9}T_e^{-1.39}\exp(-6.26/T_e)$	[7]
(A004)	$e + O_2(a) \rightarrow O + O + e$	$1.41\times10^{-9}T_e^{0.22}\exp(-11.64/T_e)$	[7]
(A005)	$e + O_2(a) \rightarrow O + O^-$	$4.19\times10^{-9}T_e^{-1.376}\exp(-5.19/T_e)$	[7]
(A006)	$e + O_2(a) \rightarrow O_2 + e$	$2.06\times10^{-9}\exp(-1.163/T_e)$	[7]
(A007)	$e + O_2(b) \rightarrow O + O + e$	$6.86\times10^{-9}\exp(-4.66/T_e)$	[7]
(A008)	$e + O_2(b) \rightarrow O + O^-$	$4.19\times10^{-9}T_e^{-1.376}\exp(-4.54/T_e)$	[7]
(A009)	$e + O_2(b) \rightarrow O_2 + e$	$9.72\times10^{-10}\exp(-0.591/T_e)$	[7]
(A010)	$e + O_3 \rightarrow O + O_2 + e$	1.0×10^{-8}	[7]
(A011)	$e + O_3 \rightarrow O + O_2^-$	$9.76\times10^{-8}T_e^{-1.309}\exp(-1.007/T_e)$	[7]
(A012)	$e + O_3 \rightarrow O_2 + O^-$	$2.12\times10^{-9}T_e^{-1.06}\exp(-0.93/T_e)$	[7]
(A013)	$e + O^- \rightarrow O + e + e$	$5.47\times10^{-8}T_e^{0.324}\exp(-2.98/T_e)$	[7]
(A014)	$e + NO \rightarrow O + N + e$	$7.4\times10^{-9}\exp(-6.5/T_e)$	[8]
(A015)	$e + NO_2 \rightarrow O + NO + e$	$5.6\times10^{-9}\exp(-3.11/T_e)$	[8]
		8.5×10^{-10}	[26]
(A016)	$e + NO_2 \rightarrow NO + O^-$	3.0×10^{-11}	[9]
(A017)	$e + NO_2 \rightarrow NO_2^-$	3.0×10^{-11}	[10]
(A018)	$e + N_2 \rightarrow N + N + e$	$1.0\times10^{-8}T_e^{0.5}\exp(-16.0/T_e)$	[8]
(A019)	$e + N_2O \rightarrow O + N_2 + e$	$1.4\times10^{-9}\exp(-1.67/T_e)$	[8]
(A020)	$e + N_2O \rightarrow N + NO + e$	$1.0\times10^{-10}\exp(-4.93/T_e)$	[8]
(A021)	$O^- + O \rightarrow O_2 + e$	$2.0\times10^{-10}T_0^{0.5}$	[6]
(A022)	$O^- + O(^1D) \rightarrow O + O + e$	1.0×10^{-10}	[5]
(A023)	$O^- + O(^1S) \rightarrow O + O + e$	1.0×10^{-10}	[5]
(A024)	$O^- + O_2 \rightarrow O + O_2^-$	1.5×10^{-12}	[1]

(A025)	$O^- + O_2 \rightarrow O_3 + e$	$5.0\times10^{-15}T_0^{0.5}$	[6]
(A026)	$O^- + O_2(a) \rightarrow O + O_2^-$	$1.0\times10^{-10}T_0^{0.5}$	[3]
(A027)	$O^- + O_2(a) \rightarrow O_3 + e$	$3.0\times10^{-10}T_0^{0.5}$	[6]
(A028)	$O^- + O_2(b) \rightarrow O + O_2 + e$	$6.9\times10^{-10}T_0^{0.5}$	[6]
(A029)	$O^- + O_3 \rightarrow O + O_3^-$	$1.99\times10^{-10}T_0^{0.5}$	[6]
(A030)	$O^- + O_3 \rightarrow O_2 + O_2 + e$	$3.01\times10^{-10}T_0^{0.5}$	[6]
(A031)	$O^- + O_3 \rightarrow O_2 + O_2^-$	$1.02\times10^{-11}T_0^{0.5}$	[4]
(A032)	$O^- + N \rightarrow NO + e$	2.6×10^{-10}	[1]
(A033)	$O^- + N(^2D) \rightarrow O + N + e$	1.0×10^{-10}	[5]
(A034)	$O^- + N(^2P) \rightarrow O + N + e$	1.0×10^{-10}	[5]
(A035)	$O^- + NO \rightarrow NO_2 + e$	2.8×10^{-10}	[11]
(A036)	$O^- + NO_2 \rightarrow O + NO_2^-$	1.0×10^{-9}	[11]
(A037)	$O^- + NO_3 \rightarrow O + NO_3^-$	5.0×10^{-10}	[1]
(A038)	$O^- + N_2 \rightarrow N_2O + e$	1.0×10^{-12}	[11]
(A039)	$O^- + N_2O \rightarrow NO + NO^-$	2.0×10^{-10}	[11]
(A040)	$O_2^- + O \rightarrow O_2 + O^-$	$1.5\times10^{-10}T_0^{0.5}$	[6]
(A041)	$O_2^- + O \rightarrow O_3 + e$	$1.5\times10^{-10}T_0^{0.5}$	[6]
(A042)	$O_2^- + O(^1D) \rightarrow O + O + O^-$	1.0×10^{-10}	[1]
(A043)	$O_2^- + O(^1D) \rightarrow O + O_2 + e$	1.0×10^{-10}	[5]
(A044)	$O_2^- + O(^1S) \rightarrow O + O + O^-$	1.0×10^{-10}	[5]
(A045)	$O_2^- + O(^1S) \rightarrow O + O_2 + e$	1.0×10^{-10}	[5]
(A046)	$O_2^- + O_2 \rightarrow O + O_3^-$	3.5×10^{-15}	[1]
(A047)	$O_2^- + O_2 \rightarrow O_2 + O_2 + e$	$2.7\times10^{-10}T_0^{0.5}\exp\left(-5590/T_g\right)$	[10]
(A048)	$O_2^- + O_2(a) \rightarrow O_2 + O_2 + e$	$2.0\times10^{-10}T_0^{0.5}$	[6]
(A049)	$O_2^- + O_2(b) \rightarrow O_2 + O_2 + e$	$3.6\times10^{-10}T_0^{0.5}$	[3]
(A050)	$O_2^- + O_3 \rightarrow O_2 + O_3^-$	$6.0\times10^{-10}T_0^{0.5}$	[6]
(A051)	$O_2^- + N \rightarrow NO + O^-$	1.0×10^{-10}	[1]

(A052)	$O_2^- + N \rightarrow NO_2 + e$	4.0×10^{-10}	[11]
(A053)	$O_2^- + N(^2D) \rightarrow O_2 + N + e$	1.0×10^{-10}	[5]
(A054)	$O_2^- + N(^2P) \rightarrow O_2 + N + e$	1.0×10^{-10}	[5]
(A055)	$O_2^- + NO_2 \rightarrow O_2 + NO_2^-$	7.0×10^{-10}	[11]
(A056)	$O_2^- + NO_3 \rightarrow O_2 + NO_3^-$	5.0×10^{-10}	[1]
(A057)	$O_2^- + N_2 \rightarrow O_2 + N_2 + e$	$1.9\times10^{-12} T_0^{0.5} \exp\left(-4990/T_g\right)$	[2]
(A058)	$O_2^- + N_2O \rightarrow NO + NO_2^-$	2.0×10^{-14}	[1]
(A059)	$O_2^- + N_2O \rightarrow N_2 + O_3^-$	1.0×10^{-12}	[10]
(A060)	$O_2^- + N_2(A) \rightarrow O_2 + N_2 + e$	2.1×10^{-9}	[10]
(A061)	$O_2^- + N_2(B) \rightarrow O_2 + N_2 + e$	2.5×10^{-9}	[10]
(A062)	$O_3^- + O \rightarrow O_2 + O_2 + e$	1.0×10^{-11}	[1]
(A063)	$O_3^- + O \rightarrow O_2 + O_2^-$	$2.5\times10^{-10} T_0^{0.5}$	[6]
(A064)	$O_3^- + O(^1D) \rightarrow O + O + O_2^-$	1.0×10^{-10}	[1]
(A065)	$O_3^- + O(^1D) \rightarrow O + O_2 + O^-$	1.0×10^{-10}	[5]
(A066)	$O_3^- + O(^1D) \rightarrow O + O_3 + e$	1.0×10^{-10}	[1]
(A067)	$O_3^- + O(^1S) \rightarrow O + O + O_2^-$	1.0×10^{-10}	[5]
(A068)	$O_3^- + O(^1S) \rightarrow O + O_2 + O^-$	1.0×10^{-10}	[5]
(A069)	$O_3^- + O(^1S) \rightarrow O + O_3 + e$	1.0×10^{-10}	[5]
(A070)	$O_3^- + O_2(a) \rightarrow O_2 + O_2 + O^-$	1.0×10^{-10}	[1]
(A071)	$O_3^- + O_2(b) \rightarrow O_2 + O_2 + O^-$	1.0×10^{-10}	[5]
(A072)	$O_3^- + O_3 \rightarrow O_2 + O_2 + O_2 + e$	1.0×10^{-10}	[9]
(A073)	$O_3^- + N(^2D) \rightarrow O + N + O_2^-$	1.0×10^{-10}	[1]
(A074)	$O_3^- + N(^2D) \rightarrow O_2 + N + O^-$	1.0×10^{-10}	[5]
(A075)	$O_3^- + N(^2D) \rightarrow O_3 + N + e$	1.0×10^{-10}	[5]
(A076)	$O_3^- + N(^2P) \rightarrow O + N + O_2^-$	1.0×10^{-10}	[5]
(A077)	$O_3^- + N(^2P) \rightarrow O_2 + N + O^-$	1.0×10^{-10}	[5]
(A078)	$O_3^- + N(^2P) \rightarrow O_3 + N + e$	1.0×10^{-10}	[5]

(A079)	$O_3^- + NO \rightarrow O + NO_3^-$	1.0×10^{-11}	[10]
(A080)	$O_3^- + NO \rightarrow O_2 + NO_2^-$	2.6×10^{-11}	[9]
(A081)	$O_3^- + NO_2 \rightarrow O_2 + NO_3^-$	2.8×10^{-10}	[1]
(A082)	$O_3^- + NO_2 \rightarrow O_3 + NO_2^-$	2.8×10^{-10}	[1]
(A083)	$O_3^- + NO_3 \rightarrow O_3 + NO_3^-$	5.0×10^{-10}	[1]
(A084)	$O_3^- + N_2O \rightarrow O_2 + O_2 + N_2 + e$	2.0×10^{-14}	[1]
(A085)	$O_3^- + N_2O \rightarrow O_2 + N_2 + O_2^-$	2.0×10^{-14}	[1]
(A086)	$O_3^- + N_2O \rightarrow NO + NO_3^-$	2.0×10^{-14}	[1]
(A087)	$O_3^- + N_2O \rightarrow N_2 + O_4^-$	2.0×10^{-14}	[1]
(A088)	$O_4^- + O \rightarrow O_2 + O_2 + O^-$	3.0×10^{-10}	[10]
(A089)	$O_4^- + O \rightarrow O_2 + O_3^-$	4.0×10^{-10}	[1]
(A090)	$O_4^- + O(^1D) \rightarrow O + O_2 + O_2 + e$	1.0×10^{-10}	[5]
(A091)	$O_4^- + O(^1D) \rightarrow O + O_2 + O_2^-$	1.0×10^{-10}	[5]
(A092)	$O_4^- + O(^1D) \rightarrow O_2 + O_2 + O^-$	1.0×10^{-10}	[1]
(A093)	$O_4^- + O(^1S) \rightarrow O + O_2 + O_2 + e$	1.0×10^{-10}	[5]
(A094)	$O_4^- + O(^1S) \rightarrow O + O_2 + O_2^-$	1.0×10^{-10}	[5]
(A095)	$O_4^- + O(^1S) \rightarrow O_2 + O_2 + O^-$	1.0×10^{-10}	[1]
(A096)	$O_4^- + O_2 \rightarrow O_2 + O_2 + O_2^-$	$2.2\times10^{-5} T_0^{-1.8} \exp\left(-6300/T_g\right)$	[1]
(A097)	$O_4^- + O_2(a) \rightarrow O_2 + O_2 + O_2 + e$	1.0×10^{-10}	[1]
(A098)	$O_4^- + O_2(a) \rightarrow O_2 + O_2 + O_2^-$	1.0×10^{-10}	[5]
(A099)	$O_4^- + O_2(b) \rightarrow O_2 + O_2 + O_2 + e$	1.0×10^{-10}	[5]
(A100)	$O_4^- + O_2(b) \rightarrow O_2 + O_2 + O_2^-$	1.0×10^{-10}	[5]
(A101)	$O_4^- + O_3 \rightarrow O_2 + O_2 + O_3^-$	3.0×10^{-10}	[1]
(A102)	$O_4^- + N(^2D) \rightarrow O_2 + O_2 + N + e$	1.0×10^{-10}	[5]
(A103)	$O_4^- + N(^2D) \rightarrow O_2 + N + O_2^-$	1.0×10^{-10}	[5]
(A104)	$O_4^- + N(^2P) \rightarrow O_2 + O_2 + N + e$	1.0×10^{-10}	[5]
(A105)	$O_4^- + N(^2P) \rightarrow O_2 + N + O_2^-$	1.0×10^{-10}	[5]

(A106)	$O_4^- + NO \rightarrow O_2 + NO_3^-$	2.5×10^{-10}	[1]
(A107)	$O_4^- + NO_2 \rightarrow O_2 + O_2 + NO_2^-$	5.0×10^{-10}	[1]
(A108)	$O_4^- + NO_3 \rightarrow O_2 + O_2 + NO_3^-$	5.0×10^{-10}	[1]
(A109)	$O_4^- + N_2 \rightarrow O_2 + N_2 + O_2^-$	$1.0\times10^{-10}\exp\left(-1044/T_g\right)$	[10]
(A110)	$NO^- + O_2 \rightarrow NO + O_2^-$	5.0×10^{-10}	[11]
(A111)	$NO^- + NO \rightarrow NO + NO + e$	5.0×10^{-12}	[1]
(A112)	$NO^- + NO_2 \rightarrow NO + NO_2^-$	7.4×10^{-10}	[1]
(A113)	$NO^- + N_2O \rightarrow NO + N_2O + e$	5.1×10^{-12}	[11]
(A114)	$NO^- + N_2O \rightarrow N_2 + NO_2^-$	2.8×10^{-14}	[10]
(A115)	$NO_2^- + O \rightarrow NO_3 + e$	1.0×10^{-12}	[10]
(A116)	$NO_2^- + O_3 \rightarrow O_2 + NO_3^-$	1.2×10^{-10}	[11]
(A117)	$NO_2^- + O_3 \rightarrow NO_2 + O_3^-$	9.0×10^{-11}	[1]
(A118)	$NO_2^- + NO_2 \rightarrow NO + NO_3^-$	2.0×10^{-13}	[11]
(A119)	$NO_2^- + NO_3 \rightarrow NO_2 + NO_3^-$	5.0×10^{-10}	[1]
(A120)	$NO_2^- + N_2O \rightarrow N_2 + NO_3^-$	1.0×10^{-12}	[11]
(A121)	$NO_2^- + N_2O_5 \rightarrow NO_3^- + NO_3 + NO$	7.0×10^{-10}	[10]
(A122)	$NO_3^- + O \rightarrow O_2 + NO_2 + e$	1.0×10^{-11}	[11]
(A123)	$NO_3^- + O \rightarrow O_2 + NO_2^-$	1.0×10^{-11}	[11]
(A124)	$NO_3^- + O \rightarrow NO + O_3^-$	1.0×10^{-11}	[11]
(A125)	$NO_3^- + O \rightarrow NO_2 + O_2^-$	1.0×10^{-11}	[11]
(A126)	$NO_3^- + O_3 \rightarrow O_2 + O_2 + NO_2^-$	1.0×10^{-13}	[11]
(A127)	$NO_3^- + NO \rightarrow NO_2 + NO_2^-$	1.0×10^{-12}	[11]
(A128)	$NO_3^- + NO_3 \rightarrow O_2 + NO + NO_3^-$	5.0×10^{-10}	[1]
(A129)	$e + O + O_2 \rightarrow O + O_2^-$	1.0×10^{-31}	[10]
(A130)	$e + O + O_2 \rightarrow O_2 + O^-$	1.0×10^{-31}	[9]
(A131)	$e + O + N_2 \rightarrow N_2 + O^-$	1.0×10^{-31}	[9]
(A132)	$e + O_2 + O_2 \rightarrow O_2 + O_2^-$	$3.6\times10^{-31}T_e^{-0.5}$	[6]

(A133)	$e + O_2 + O_2(a) \rightarrow O_2 + O_2^-$	$f(\varepsilon)$	[13]
(A134)	$e + O_2 + O_2(v{=}1) \rightarrow O_2 + O_2^-$	$f(\varepsilon)$	[13]
(A135)	$e + O_2 + O_2(v{=}2) \rightarrow O_2 + O_2^-$	$f(\varepsilon)$	[13]
(A136)	$e + O_2 + O_2(v{=}3) \rightarrow O_2 + O_2^-$	$f(\varepsilon)$	[13]
(A137)	$e + O_2 + O_2(v{=}4) \rightarrow O_2 + O_2^-$	$f(\varepsilon)$	[13]
(A138)	$e + O_2 + O_3 \rightarrow O_2 + O_3^-$	1.0×10^{-31}	[12]
(A139)	$e + O_2 + NO \rightarrow O_2 + NO^-$	1.0×10^{-30}	[10]
(A140)	$e + O_2 + N_2 \rightarrow N_2 + O_2^-$	$1.24\times10^{-31}T_0^{-0.5}$	[1]
(A141)	$e + N_2 + NO \rightarrow N_2 + NO^-$	1.0×10^{-30}	[10]
(A142)	$e + NO_2 + M \rightarrow NO_2^- + M$	6.0×10^{-30}	[10]
(A143)	$O^- + O_2 + O_2 \rightarrow O_2 + O_3^-$	$1.1\times10^{-30}T_0^{-1.0}$	[10]
(A144)	$O^- + O_2 + NO \rightarrow O_2 + NO_2^-$	1.0×10^{-29}	[10]
(A145)	$O^- + O_2 + N_2 \rightarrow N_2 + O_3^-$	$1.1\times10^{-30}T_0^{-1.0}$	[10]
(A146)	$O^- + NO + N_2 \rightarrow N_2 + NO_2^-$	1.0×10^{-29}	[10]
(A147)	$O_2^- + O_2 + O_2 \rightarrow O_2 + O_4^-$	$3.5\times10^{-31}T_0^{-1.0}$	[10]
(A148)	$O_2^- + O_2 + N_2 \rightarrow N_2 + O_4^-$	$3.5\times10^{-31}T_0^{-1.0}$	[10]

(B) 正イオン反応

Number	Reaction	Rate	Reference
(B001)	$O^+ + O \rightarrow O + O^+$	$1.0\times10^{-9}T_0^{-0.5}$	[6]
(B002)	$O^+ + O_2 \rightarrow O + O_2^+$	$2.0\times10^{-11}T_0^{-0.4}$	[6]
(B003)	$O^+ + O_3 \rightarrow O_2 + O_2^+$	1.0×10^{-10}	[6]
(B004)	$O^+ + N(^2D) \rightarrow O + N^+$	1.3×10^{-10}	[10]
(B005)	$O^+ + NO \rightarrow O + NO^+$	2.4×10^{-11}	[10]
(B006)	$O^+ + NO \rightarrow N + O_2^+$	3.0×10^{-12}	[10]
(B007)	$O^+ + NO_2 \rightarrow O_2 + NO^+$	5.0×10^{-10}	[14]

(B008)	$O^+ + N_2 \rightarrow O + N_2^+$	4.9×10^{-9}	[14]
(B009)	$O^+ + N_2 \rightarrow N + NO^+$	$3.0\times10^{-12}\exp\left(-0.00311T_g\right)$	[10]
(B010)	$O^+ + N_2(v{=}1) \rightarrow N + NO^+$	1.3×10^{-12}	[11]
(B011)	$O^+ + N_2(v{=}2) \rightarrow N + NO^+$	1.3×10^{-12}	[11]
(B012)	$O^+ + N_2(v{=}3) \rightarrow N + NO^+$	1.3×10^{-12}	[11]
(B013)	$O^+ + N_2(v{=}4) \rightarrow N + NO^+$	1.3×10^{-12}	[11]
(B014)	$O^+ + N_2O \rightarrow NO + NO^+$	2.3×10^{-10}	[10]
(B015)	$O^+ + N_2O \rightarrow N_2 + O_2^+$	2.0×10^{-11}	[10]
(B016)	$O_2^+ + O(^1D) \rightarrow O_2(a) + O^+$	$1.0\times10^{-12}T_0^{-0.5}$	[15]
(B017)	$O_2^+ + O_2 \rightarrow O_2 + O_2^+$	$1.0\times10^{-9}T_0^{0.5}$	[6]
(B018)	$O_2^+ + N \rightarrow O + NO^+$	1.2×10^{-10}	[1]
(B019)	$O_2^+ + NO \rightarrow O_2 + NO^+$	4.4×10^{-10}	[1]
(B020)	$O_2^+ + NO_2 \rightarrow O_3 + NO^+$	1.0×10^{-11}	[10]
(B021)	$O_2^+ + N_2 \rightarrow NO + NO^+$	1.0×10^{-17}	[10]
(B022)	$O_2^+ + NO_2 \rightarrow NO_2^+ + O_2$	6.6×10^{-10}	[10]
(B023)	$O_2^+ + N_2O_5 \rightarrow NO_2^+ + NO_3 + O_2$	8.8×10^{-10}	[10]
(B024)	$O_4^+ + O \rightarrow O_3 + O_2^+$	3.0×10^{-10}	[1]
(B025)	$O_4^+ + O(^1D) \rightarrow O + O_2 + O_2^+$	1.0×10^{-10}	[5]
(B026)	$O_4^+ + O(^1D) \rightarrow O_3 + O_2^+$	3.0×10^{-10}	[12]
(B027)	$O_4^+ + O(^1S) \rightarrow O + O_2 + O_2^+$	1.0×10^{-10}	[5]
(B028)	$O_4^+ + O(^1S) \rightarrow O_3 + O_2^+$	3.0×10^{-10}	[12]
(B029)	$O_4^+ + O_2 \rightarrow O_2 + O_2 + O_2^+$	$3.3\times10^{-6}T_0^{-4.0}\exp\left(-5030/T_g\right)$	[10]
(B030)	$O_4^+ + O_2(a) \rightarrow O_2 + O_2 + O_2^+$	1.0×10^{-10}	[1]
(B031)	$O_4^+ + O_2(b) \rightarrow O_2 + O_2 + O_2^+$	1.0×10^{-10}	[5]
(B032)	$O_4^+ + N(^2D) \rightarrow O_2 + N + O_2^+$	1.0×10^{-10}	[5]
(B033)	$O_4^+ + N(^2P) \rightarrow O_2 + N + O_2^+$	1.0×10^{-10}	[5]
(B034)	$O_4^+ + NO \rightarrow O_2 + O_2 + NO^+$	1.0×10^{-10}	[10]

(B035)	$O_4^+ + N_2 \rightarrow O_2 + N_2 + O_2^+$	$1.0\times10^{-5} T_0^{-4.2} \exp\left(-5400/T_g\right)$	[1]
(B036)	$N^+ + O \rightarrow N + O^+$	1.0×10^{-12}	[10]
(B037)	$N^+ + O_2 \rightarrow O + NO^+$	2.5×10^{-10}	[10]
(B038)	$N^+ + O_2 \rightarrow N + O_2^+$	2.8×10^{-10}	[10]
(B039)	$N^+ + O_2 \rightarrow NO + O^+$	2.8×10^{-11}	[10]
(B040)	$N^+ + O_3 \rightarrow O_2 + NO^+$	5.0×10^{-10}	[10]
(B041)	$N^+ + NO \rightarrow O + N_2^+$	3.0×10^{-12}	[10]
(B042)	$N^+ + NO \rightarrow N + NO^+$	8.0×10^{-10}	[10]
(B043)	$N^+ + NO \rightarrow N_2 + O^+$	1.0×10^{-12}	[10]
(B044)	$N^+ + NO_2 \rightarrow NO + NO^+$	5.0×10^{-10}	[14]
(B045)	$N^+ + N_2O \rightarrow N_2 + NO^+$	5.5×10^{-10}	[10]
(B046)	$N^+ + N_2 \rightarrow N + N_2^+$	4.45×10^{-10}	[27]
(B047)	$N_2^+ + O \rightarrow N + NO^+$	$1.3\times10^{-10} T_0^{-0.5}$	[10]
(B048)	$N_2^+ + O \rightarrow N_2 + O^+$	$1.0\times10^{-11} T_0^{-0.2}$	[10]
(B049)	$N_2^+ + O_2 \rightarrow NO + NO^+$	1.0×10^{-17}	[1]
(B050)	$N_2^+ + O_2 \rightarrow N_2 + O_2^+$	$5.0\times10^{-11} T_0^{-0.8}$	[1]
(B051)	$N_2^+ + O_3 \rightarrow O + N_2 + O_2^+$	1.0×10^{-10}	[10]
(B052)	$N_2^+ + N \rightarrow N_2 + N^+$	$2.4\times10^{-15} T_g$	[10]
(B053)	$N_2^+ + NO \rightarrow N_2 + NO^+$	3.3×10^{-10}	[10]
(B054)	$N_2^+ + N_2O \rightarrow N + N_2 + NO^+$	4.0×10^{-10}	[10]
(B055)	$N_2^+ + N_2O \rightarrow N_2 + N_2O^+$	5×10^{-10}	[10]
(B056)	$N_4^+ + O \rightarrow N_2 + N_2 + O^+$	2.5×10^{-10}	[10]
(B057)	$N_4^+ + O(^1S) \rightarrow O + N_2 + N_2^+$	1.0×10^{-10}	[5]
(B058)	$N_4^+ + O(^1D) \rightarrow O + N_2 + N_2^+$	1.0×10^{-10}	[5]
(B059)	$N_4^+ + O_2 \rightarrow O_2 + N_2 + N_2^+$	2.5×10^{-10}	[1]
(B060)	$N_4^+ + O_2 \rightarrow N_2 + N_2 + O_2^+$	2.5×10^{-10}	[10]
(B061)	$N_4^+ + O_2(a) \rightarrow O_2 + N_2 + N_2^+$	1.0×10^{-10}	[5]

(B062)	$N_4^+ + O_2(b) \rightarrow O_2 + N_2 + N_2^+$	1.0×10^{-10}	[5]
(B063)	$N_4^+ + N \rightarrow N_2 + N_2 + N^+$	1.0×10^{-11}	[10]
(B064)	$N_4^+ + N(^2D) \rightarrow N + N_2 + N_2^+$	1.0×10^{-10}	[5]
(B065)	$N_4^+ + N(^2P) \rightarrow N + N_2 + N_2^+$	1.0×10^{-10}	[5]
(B066)	$N_4^+ + NO \rightarrow N_2 + N_2 + NO^+$	4.0×10^{-10}	[10]
(B067)	$O^+ + O + O_2 \rightarrow O_2 + O_2^+$	$1.0\times10^{-29}T_0^{0.5}$	[6]
(B068)	$O^+ + O + N_2 \rightarrow N_2 + O_2^+$	1.0×10^{-29}	[10]
(B069)	$O^+ + O_2 + N \rightarrow O_2 + NO^+$	1.0×10^{-29}	[10]
(B070)	$O^+ + O_2 + N_2 \rightarrow O_2 + N + NO^+$	$6.0\times10^{-29}T_0^{-2.0}$	[10]
(B071)	$O^+ + N + N_2 \rightarrow N_2 + NO^+$	1.0×10^{-29}	[10]
(B072)	$O^+ + N_2 + N_2 \rightarrow N + N_2 + NO^+$	$6.0\times10^{-29}T_0^{-2.0}$	[10]
(B073)	$O_2^+ + O_2 + O_2 \rightarrow O_2 + O_4^+$	$2.4\times10^{-30}T_0^{-3.2}$	[10]
(B074)	$N^+ + O + O_2 \rightarrow O_2 + NO^+$	1.0×10^{-29}	[10]
(B075)	$N^+ + O + N_2 \rightarrow N_2 + NO^+$	1.0×10^{-29}	[10]
(B076)	$N^+ + O_2 + N \rightarrow O_2 + N_2^+$	1.0×10^{-29}	[10]
(B077)	$N^+ + N + N_2 \rightarrow N_2 + N_2^+$	1.0×10^{-29}	[10]
(B078)	$N_2^+ + N_2 + N_2 \rightarrow N_2 + N_4^+$	$5.0\times10^{-29}T_0^{-1.0}$	[1]
(B079)	$NO^+ + O_3 \rightarrow NO_2^+ + O_2$	1×10^{-15}	[2]
(B080)	$NO^+ + N_2O_5 \rightarrow NO_2^+ + NO_2 + NO_2$	5.9×10^{-10}	[10]
(B081)	$NO_2^+ + NO \rightarrow NO^+ + NO_2$	2.9×10^{-10}	[10]
(B082)	$N_2O^+ + NO \rightarrow NO^+ + N_2O$	2.9×10^{-10}	[10]

(C) 中性種反応

Number	Reaction	Rate	Reference
(C001)	$O + O \rightarrow O_2$	$9.26\times10^{-34}T_0^{-1.0}$	[4]
(C002)	$O + O(^1D) \rightarrow O + O$	8.0×10^{-12}	[1]

(C003)	$O + O(^1S) \rightarrow O + O$	$3.33\times10^{-11}\exp\left(-300/T_g\right)$	[6]
(C004)	$O + O(^1S) \rightarrow O + O(^1D)$	$1.67\times10^{-11}\exp\left(-300/T_g\right)$	[6]
(C005)	$O + O_2(a) \rightarrow O + O_2$	2.0×10^{-16}	[6]
(C006)	$O + O_2(b) \rightarrow O + O_2$	$8.0\times10^{-15}T_0^{0.5}$	[6]
(C007)	$O + O_2(b) \rightarrow O + O_2(a)$	$7.2\times10^{-14}T_0^{0.5}$	[6]
(C008)	$O + O_2(b) \rightarrow O(^1D) + O_2$	5.97×10^{-14}	[1]
(C009)	$O + O_2(v{=}1) \rightarrow O + O_2$	$1.0\times10^{-14}T_0^{0.5}$	[1]
(C010)	$O + O_2(v{=}2) \rightarrow O + O_2$	$1.0\times10^{-14}T_0^{0.5}$	[1]
(C011)	$O + O_2(v{=}3) \rightarrow O + O_2$	$1.0\times10^{-14}T_0^{0.5}$	[1]
(C012)	$O + O_2(v{=}4) \rightarrow O + O_2$	$1.0\times10^{-14}T_0^{0.5}$	[1]
(C013)	$O + O_3 \rightarrow O + O + O_2$	$9.4\times10^{-11}\exp\left(-11400/T_g\right)$	[3]
(C014)	$O + O_3 \rightarrow O_2 + O_2$	$8.0\times10^{-12}\exp\left(-2060/T_g\right)$	[6]
(C015)	$O + O_3 \rightarrow O_2 + O_2(a)$	6.49×10^{-13}	[1]
(C016)	$O + N(^2D) \rightarrow O(^1D) + N$	4.0×10^{-13}	[9]
(C017)	$O + N(^2D) \rightarrow NO^+ + e$	1.0×10^{-12}	[10]
(C018)	$O + N(^2P) \rightarrow NO^+ + e$	1.0×10^{-12}	[10]
(C019)	$O + NO \rightarrow O_2 + N$	$8.93\times10^{-13}T_0\exp\left(-19494.5/T_g\right)$	[9]
(C020)	$O + NO \rightarrow NO_2$	3.0×10^{-11}	[19]
(C021)	$O + NO_2 \rightarrow NO_3$	2.2×10^{-11}	[19]
		2.3×10^{-11}	[17]
(C022)	$O + NO_2 \rightarrow O_2 + NO$	$6.5\times10^{-12}\exp\left(120/T_g\right)$	[19]
		1.0×10^{-11}	[17]
(C023)	$O + NO_3 \rightarrow O + O + NO_2$	$3.1\times10^{-4}T_0^{-2.0}\exp\left(-25000/T_g\right)$	[9]
(C024)	$O + NO_3 \rightarrow O + O_2 + NO$	$7.44\times10^{-4}T_0^{-2.0}\exp\left(-25000/T_g\right)$	[9]
(C025)	$O + NO_3 \rightarrow O_2 + NO_2$	1.0×10^{-11}	[19]
(C026)	$O + N_2 \rightarrow N + NO$	$1.06\times10^{-6}T_g^{-1.0}\exp\left(-38400/T_g\right)$	[14]
(C027)	$O(^1D) + O_2 \rightarrow O + O_2$	$4.8\times10^{-12}\exp\left(-67/T_g\right)$	[6]

(C028)	$O(^1D) + O_2 \rightarrow O + O_2(a)$	$1.6\times10^{-12}\exp\left(-67/T_g\right)$	[6]
(C029)	$O(^1D) + O_2 \rightarrow O + O_2(b)$	$2.56\times10^{-11}\exp\left(-67/T_g\right)$	[6]
(C030)	$O(^1D) + O_3 \rightarrow O + O + O_2$	1.2×10^{-10}	[6]
(C031)	$O(^1D) + O_3 \rightarrow O + O_3$	2.41×10^{-10}	[9]
(C032)	$O(^1D) + O_3 \rightarrow O_2 + O_2$	1.2×10^{-10}	[6]
(C033)	$O(^1D) + NO \rightarrow O + NO$	1.5×10^{-10}	[8]
(C034)	$O(^1D) + NO \rightarrow O_2 + N$	1.7×10^{-10}	[9]
(C035)	$O(^1D) + NO_2 \rightarrow O_2 + NO$	3.0×10^{-10}	[9]
(C036)	$O(^1D) + N_2 \rightarrow O + N_2$	$1.8\times10^{-11}\exp\left(107/T_g\right)$	[9]
(C037)	$O(^1D) + N_2O \rightarrow O + O + N_2$	7.0×10^{-11}	[1]
(C038)	$O(^1D) + N_2O \rightarrow O + N_2O$	1.0×10^{-12}	[9]
(C039)	$O(^1D) + N_2O \rightarrow O_2 + N_2$	4.4×10^{-11}	[10]
(C040)	$O(^1D) + N_2O \rightarrow NO + NO$	7.2×10^{-11}	[10]
(C041)	$O(^1S) + O_2 \rightarrow O + O_2$	$1.6\times10^{-12}\exp\left(-850/T_g\right)$	[6]
(C042)	$O(^1S) + O_2 \rightarrow O(^1D) + O_2$	$3.2\times10^{-12}\exp\left(-850/T_g\right)$	[6]
(C043)	$O(^1S) + O_2(a) \rightarrow O + O + O$	3.2×10^{-11}	[6]
(C044)	$O(^1S) + O_2(a) \rightarrow O + O_2$	1.1×10^{-10}	[6]
(C045)	$O(^1S) + O_2(a) \rightarrow O + O_2(b)$	1.3×10^{-10}	[9]
(C046)	$O(^1S) + O_2(a) \rightarrow O(^1D) + O_2$	3.6×10^{-11}	[9]
(C047)	$O(^1S) + O_2(a) \rightarrow O(^1D) + O_2(b)$	2.9×10^{-11}	[1]
(C048)	$O(^1S) + O_3 \rightarrow O + O + O_2$	1.0×10^{-10}	[5]
(C049)	$O(^1S) + O_3 \rightarrow O + O(^1D) + O_2$	2.9×10^{-10}	[9]
(C050)	$O(^1S) + O_3 \rightarrow O_2 + O_2$	5.8×10^{-10}	[6]
(C051)	$O(^1S) + NO \rightarrow O + NO$	2.9×10^{-10}	[9]
(C052)	$O(^1S) + NO \rightarrow O(^1D) + NO$	5.0×10^{-10}	[10]
(C053)	$O(^1S) + NO_2 \rightarrow O + O + NO$	1.0×10^{-10}	[5]
(C054)	$O(^1S) + N_2 \rightarrow O + N_2$	5.0×10^{-17}	[18]

(C055)	$O(^1S) + N_2O \rightarrow O + O + N_2$	1.0×10^{-10}	[5]
(C056)	$O(^1S) + N_2O \rightarrow O + N_2O$	9.3×10^{-12}	[18]
(C057)	$O(^1S) + N_2O \rightarrow O(^1D) + N_2O$	3.1×10^{-12}	[10]
(C058)	$O_2 + O_2 \rightarrow O + O + O_2$	$6.6\times10^{-9}T_0^{-1.5}\exp\left(-59000/T_g\right)$	[1]
(C059)	$O_2 + O_2(a) \rightarrow O + O_3$	$2.95\times10^{-21}T_0^{0.5}$	[6]
(C060)	$O_2 + O_2(a) \rightarrow O_2 + O_2$	$3.0\times10^{-18}\exp\left(-200/T_g\right)$	[6]
(C061)	$O_2 + O_2(b) \rightarrow O_2 + O_2$	$4.0\times10^{-18}T_0^{0.5}$	[6]
(C062)	$O_2 + O_2(b) \rightarrow O_2 + O_2(a)$	$3.6\times10^{-17}T_0^{0.5}$	[6]
(C063)	$O_2 + O_2(v{=}1) \rightarrow O + O + O_2$	$6.6\times10^{-9}T_0^{-1.5}\exp\left(-56760/T_g\right)$	[1]
(C064)	$O_2 + O_2(v{=}2) \rightarrow O + O + O_2$	$6.6\times10^{-9}T_0^{-1.5}\exp\left(-54520/T_g\right)$	[1]
(C065)	$O_2 + O_2(v{=}3) \rightarrow O + O + O_2$	$6.6\times10^{-9}T_0^{-1.5}\exp\left(-52281/T_g\right)$	[1]
(C066)	$O_2 + O_2(v{=}4) \rightarrow O + O + O_2$	$6.6\times10^{-9}T_0^{-1.5}\exp\left(-50041/T_g\right)$	[1]
(C067)	$O_2 + O_2(v{=}1) \rightarrow O_2 + O_2$	$1.0\times10^{-14}T_0^{0.5}$	[1]
(C068)	$O_2 + O_2(v{=}2) \rightarrow O_2 + O_2$	$1.0\times10^{-14}T_0^{0.5}$	[1]
(C069)	$O_2 + O_2(v{=}3) \rightarrow O_2 + O_2$	$1.0\times10^{-14}T_0^{0.5}$	[1]
(C070)	$O_2 + O_2(v{=}4) \rightarrow O_2 + O_2$	$1.0\times10^{-14}T_0^{0.5}$	[1]
(C071)	$O_2 + O_3 \rightarrow O + O_2 + O_2$	$1.6\times10^{-9}\exp\left(-11400/T_g\right)$	[3]
(C072)	$O_2 + N \rightarrow O + NO$	8.9×10^{-17}	[14]
(C073)	$O_2 + N(^2D) \rightarrow O + NO$	$1.5\times10^{-12}T_0^{0.5}$	[10]
(C074)	$O_2 + N(^2D) \rightarrow O(^1D) + NO$	$6.0\times10^{-12}T_0^{0.5}$	[10]
(C075)	$O_2 + N(^2P) \rightarrow O + NO$	2.6×10^{-12}	[10]
(C076)	$O_2 + N(^2P) \rightarrow O(^1D) + NO$	2.0×10^{-12}	[18]
(C077)	$O_2 + N(^2P) \rightarrow O(^1S) + NO$	2.0×10^{-12}	[18]
(C078)	$O_2 + NO_2 \rightarrow O + O_2 + NO$	$5.3\times10^{-6}T_0^{-2.0}\exp\left(-36180/T_g\right)$	[9]
(C079)	$O_2 + NO_3 \rightarrow O + O_2 + NO_2$	$3.1\times10^{-5}T_0^{-2.0}\exp\left(-25000/T_g\right)$	[9]
(C080)	$O_2 + NO_3 \rightarrow O_2 + O_2 + NO$	$6.2\times10^{-5}T_0^{-2.0}\exp\left(-25000/T_g\right)$	[9]
(C081)	$O_2 + NO_3 \rightarrow O_3 + NO_2$	1.0×10^{-17}	[18]

(C082)	$O_2(a) + O_2(a) \rightarrow O_2 + O_2$	$9.0\times10^{-17}\exp\left(-560/T_g\right)$	[6]
(C083)	$O_2(a) + O_2(a) \rightarrow O_2 + O_2(b)$	$9.0\times10^{-17}\exp\left(-560/T_g\right)$	[6]
(C084)	$O_2(a) + O_3 \rightarrow O + O_2 + O_2$	$5.2\times10^{-11}\exp\left(-2840/T_g\right)$	[6]
(C085)	$O_2(a) + N \rightarrow O + NO$	$2.0\times10^{-14}\exp\left(-600/T_g\right)$	[10]
(C086)	$O_2(a) + NO \rightarrow O + NO_2$	4.88×10^{-18}	[1]
(C087)	$O_2(a) + NO \rightarrow O_2 + NO$	2.5×10^{-11}	[10]
(C088)	$O_2(a) + N_2 \rightarrow O_2 + N_2$	3.0×10^{-21}	[10]
(C089)	$O_2(b) + O_2(b) \rightarrow O_2 + O_2(a)$	$3.6\times10^{-17}T_0^{0.5}$	[6]
(C090)	$O_2(b) + O_3 \rightarrow O + O_2 + O_2$	$7.33\times10^{-12}T_0^{0.5}$	[6]
(C091)	$O_2(b) + O_3 \rightarrow O + O_2(a) + O_2(a)$	1.8×10^{-11}	[9]
(C092)	$O_2(b) + O_3 \rightarrow O_2 + O_3$	$7.33\times10^{-12}T_0^{0.5}$	[6]
(C093)	$O_2(b) + O_3 \rightarrow O_2(a) + O_3$	$7.33\times10^{-12}T_0^{0.5}$	[6]
(C094)	$O_2(b) + NO \rightarrow O_2(a) + NO$	4.0×10^{-14}	[10]
(C095)	$O_2(b) + N_2 \rightarrow O_2 + N_2$	2.0×10^{-15}	[1]
(C096)	$O_2(b) + N_2 \rightarrow O_2(a) + N_2$	2.1×10^{-15}	[18]
(C097)	$O_3 + O_3 \rightarrow O + O_2 + O_3$	$1.6\times10^{-9}\exp\left(-11400/T_g\right)$	[3]
(C098)	$O_3 + N \rightarrow O_2 + NO$	2.0×10^{-16}	[10]
(C099)	$O_3 + N(^2D) \rightarrow O + O_2 + N$	1.0×10^{-10}	[5]
(C100)	$O_3 + N(^2D) \rightarrow O_2 + NO$	1.0×10^{-10}	[18]
(C101)	$O_3 + N(^2P) \rightarrow O + O_2 + N$	1.0×10^{-10}	[5]
(C102)	$O_3 + NO \rightarrow O_2 + NO_2$	$2.0\times10^{-12}\exp\left(-1400/T_g\right)$	[19]
		1.7×10^{-14}	[17]
(C103)	$O_3 + NO_2 \rightarrow O_2 + NO_3$	$1.2\times10^{-13}\exp\left(-2450/T_g\right)$	[19]
(C104)	$O_3 + N_2 \rightarrow O + O_2 + N_2$	$1.6\times10^{-9}\exp\left(-11400/T_g\right)$	[1]
(C105)	$O_3 + NO_3 \rightarrow NO_2 + O_2 + O_2$	1.0×10^{-17}	[17]
(C106)	$N + O_2 \rightarrow O + NO$	$1.5\times10^{-11}\exp\left(-3600/T_g\right)$	[19]
(C107)	$N + O_3 \rightarrow O_2 + NO$	2.0×10^{-16}	[18]

(C108)	$N + N(^2P) \rightarrow N + N(^2D)$	1.8×10^{-12}	[10]
(C109)	$N + NO \rightarrow O + N_2$	$2.1\times10^{-11}\exp\left(100/T_g\right)$	[19]
(C110)	$N + NO_2 \rightarrow O + O + N_2$	9.1×10^{-13}	[10]
(C111)	$N + NO_2 \rightarrow O + N_2O$	$5.8\times10^{-12}\exp\left(220/T_g\right)$	[19]
		1.2×10^{-11}	[17]
(C112)	$N + NO_2 \rightarrow O_2 + N_2$	7.0×10^{-13}	[10]
(C113)	$N + NO_2 \rightarrow NO + NO$	2.3×10^{-12}	[2, 10]
(C114)	$N + NO_3 \rightarrow O + N + NO_2$	$3.1\times10^{-4}T_0^{-2.0}\exp\left(-25000/T_g\right)$	[9]
(C115)	$N + NO_3 \rightarrow O_2 + N + NO$	$7.44\times10^{-4}T_0^{-2.0}\exp\left(-25000/T_g\right)$	[9]
(C116)	$N + NO_3 \rightarrow NO + NO_2$	3.0×10^{-12}	[18]
(C117)	$N(^2D) + N(^2P) \rightarrow N_2^+ + e$	1.0×10^{-12}	[10]
(C118)	$N(^2D) + NO \rightarrow O + N_2$	1.8×10^{-10}	[9]
(C119)	$N(^2D) + NO \rightarrow O(^1D) + N_2$	4.5×10^{-11}	[18]
(C120)	$N(^2D) + NO \rightarrow O(^1S) + N_2$	4.5×10^{-11}	[18]
(C121)	$N(^2D) + NO \rightarrow N_2O$	6.0×10^{-11}	[10]
(C122)	$N(^2D) + N_2 \rightarrow N + N_2$	6.0×10^{-15}	[9]
(C123)	$N(^2D) + N_2O \rightarrow O + N + N_2$	1.0×10^{-10}	[5]
(C124)	$N(^2D) + N_2O \rightarrow N_2 + NO$	3.0×10^{-12}	[10]
(C125)	$N(^2P) + NO \rightarrow O + N_2$	3.0×10^{-11}	[9]
(C126)	$N(^2P) + NO \rightarrow O + N_2(A)$	3.4×10^{-11}	[10]
(C127)	$N(^2P) + NO_2 \rightarrow O + N + NO$	1.0×10^{-10}	[5]
(C128)	$N(^2P) + N_2 \rightarrow N + N_2$	2.0×10^{-18}	[9]
(C129)	$N(^2P) + N_2 \rightarrow N(^2D) + N_2$	2.0×10^{-18}	[10]
(C130)	$N(^2P) + NO \rightarrow N + NO$	2.8×10^{-11}	[29]
(C131)	$N(^2P) + N_2O \rightarrow O + N + N_2$	1.0×10^{-10}	[5]
(C132)	$NO + NO_2 \rightarrow O + NO + NO$	$5.3\times10^{-5}T_0^{-2.0}\exp\left(-36180/T_g\right)$	[9]
(C133)	$NO + NO_2 \rightarrow N_2O_3$	$7.9\times10^{-12}T_0^{1.4}$	[28]

		7.8×10^{-12}	[17]
(C134)	$NO + NO_3 \rightarrow O + NO + NO_2$	$3.1\times10^{-5} T_0^{-2.0} \exp\left(-25000/T_g\right)$	[9]
(C135)	$NO + NO_3 \rightarrow O_2 + NO + NO$	$6.2\times10^{-5} T_0^{-2.0} \exp\left(-25000/T_g\right)$	[9]
(C136)	$NO + NO_3 \rightarrow NO_2 + NO_2$	$1.5\times10^{-11} \exp\left(170/T_g\right)$	[19]
		2.6×10^{-11}	[17]
(C137)	$NO_2 + NO_2 \rightarrow O + NO + NO_2$	$4.0\times10^{-5} T_0^{-2.0} \exp\left(-36180/T_g\right)$	[9]
(C138)	$NO_2 + NO_2 \rightarrow N_2O_4$	1.0×10^{-12}	[17, 28]
(C139)	$NO_2 + NO_3 \rightarrow O_2 + NO + NO_2$	$2.3\times10^{-13} \exp\left(-1600/T_g\right)$	[10]
(C140)	$NO_2 + NO_3 \rightarrow N_2O_5$	$1.9\times10^{-12} \left(T_g/300\right)^{0.2}$	[28]
		1.9×10^{-12}	[17]
(C141)	$NO_3 + NO_3 \rightarrow O_2 + NO_2 + NO_2$	$8.5\times10^{-13} \exp\left(-2450/T_g\right)$	[19]
(C142)	$N_2 + N_2 \rightarrow N + N + N_2$	$3.5\times10^{-9} T_0^{-1.6} \exp\left(-113000/T_g\right)$	[1]
(C143)	$N_2 + N_2(v{=}1) \rightarrow N + N + N_2$	$3.5\times10^{-9} T_0^{-1.6} \exp\left(-109648/T_g\right)$	[1]
(C144)	$N_2 + N_2(v{=}2) \rightarrow N + N + N_2$	$3.5\times10^{-9} T_0^{-1.6} \exp\left(-106297/T_g\right)$	[1]
(C145)	$N_2 + N_2(v{=}3) \rightarrow N + N + N_2$	$3.5\times10^{-9} T_0^{-1.6} \exp\left(-102946/T_g\right)$	[1]
(C146)	$N_2 + N_2(v{=}4) \rightarrow N + N + N_2$	$3.5\times10^{-9} T_0^{-1.6} \exp\left(-99595/T_g\right)$	[1]
(C147)	$N_2 + N_2(v{=}1) \rightarrow N_2 + N_2$	3.5×10^{-21}	[9]
(C148)	$N_2 + N_2(v{=}2) \rightarrow N_2 + N_2(v{=}1)$	6.5×10^{-21}	[9]
(C149)	$N_2 + N_2(v{=}3) \rightarrow N_2 + N_2(v{=}2)$	1.5×10^{-20}	[9]
(C150)	$N_2 + N_2(v{=}4) \rightarrow N_2 + N_2(v{=}3)$	2.5×10^{-20}	[9]
(C151)	$N_2(v{=}1) + N_2(v{=}1) \rightarrow N_2 + N_2(v{=}2)$	3.0×10^{-14}	[9]
(C152)	$N_2(v{=}1) + N_2(v{=}2) \rightarrow N_2 + N_2(v{=}3)$	4.0×10^{-14}	[9]
(C153)	$N_2(v{=}1) + N_2(v{=}3) \rightarrow N_2 + N_2(v{=}4)$	5.0×10^{-14}	[9]
(C154)	$N_2 + N \rightarrow N_2(A) + N$	$1.2\times10^{-12} T_e^{-1.5} \exp\left(-6.2/T_e\right)$	[30]
(C155)	$N_2(A) + O_2 \rightarrow N_2O + O$	7.8×10^{-14}	[10]
(C156)	$N_2(A) + O \rightarrow N_2 + O(^1S)$	2.0×10^{-11}	[10]
(C157)	$N_2(A) + O \rightarrow NO + N(^2D)$	7.0×10^{-12}	[10]

(C158)	$N_2(A) + O_3 \rightarrow N_2 + O_2 + O$	4.2×10^{-11}	[18]
(C159)	$N_2(A) + O_3 \rightarrow NO + NO + O$	4.2×10^{-11}	[18]
(C160)	$N_2(A) + N \rightarrow N_2 + N(^2P)$	4.0×10^{-11}	[27]
(C161)	$N_2(A) + NO \rightarrow N_2 + NO$	7.0×10^{-11}	[10]
(C162)	$N_2(A) + NO_2 \rightarrow N_2 + NO + O$	1.3×10^{-11}	[18]
(C163)	$N_2(A) + N_2O \rightarrow N_2 + N + NO$	1.0×10^{-11}	[10]
(C164)	$N_2(A) + N_2(A) \rightarrow N_2(B) + N_2$	4.0×10^{-10}	[18]
(C165)	$N_2(A) + N_2(A) \rightarrow N_2 + N_2$	2.0×10^{-12}	[31]
(C166)	$N_2(A) + N_2(a') \rightarrow N_4^+ + e$	9.0×10^{-12}	[27]
(C167)	$N_2(A) + N_2(a') \rightarrow N_2^+ + N_2 + e$	1.0×10^{-12}	[27]
(C168)	$N_2(B) + NO \rightarrow N_2(A) + NO$	2.4×10^{-10}	[10]
(C169)	$N_2(B) + N_2 \rightarrow N_2(A) + N_2$	5.0×10^{-11}	[10]
(C170)	$N_2(B) + N_2 \rightarrow N_2 + N_2$	1.5×10^{-12}	[27]
(C171)	$N_2(a') + N_2 \rightarrow N_2(B) + N_2$	1.9×10^{-13}	[27]
(C172)	$N_2(a') + N_2(a') \rightarrow N_4^+ + e$	4.5×10^{-11}	[27]
(C173)	$N_2(a') + N_2(a') \rightarrow N_2^+ + N_2 + e$	5.0×10^{-12}	[27]
(C174)	$N_2 + NO_2 \rightarrow O + N_2 + NO$	$6.8\times10^{-6}T_0^{-2.0}\exp\left(-36180/T_g\right)$	[9]
(C175)	$N_2 + NO_3 \rightarrow O + N_2 + NO_2$	$3.1\times10^{-5}T_0^{-2.0}\exp\left(-25000/T_g\right)$	[9]
(C176)	$N_2 + NO_3 \rightarrow O_2 + N_2 + NO$	$6.2\times10^{-5}T_0^{-2.0}\exp\left(-25000/T_g\right)$	[9]
(C177)	$N_2O_5 + M \rightarrow NO_2 + NO_3 + M$	$1.3\times10^{-3}T_0^{-3.5}\exp\left(-11000/T_g\right)$	[28]
		1.2×10^{-19}	[17]
(C178)	$N_2O_4 + M \rightarrow NO_2 + NO_2 + M$	$1.3\times10^{-5}T_0^{-3.8}\exp\left(-6460/T_g\right)$	[28]
		6.1×10^{-15}	[17]
(C179)	$N_2O_3 + M \rightarrow NO + NO_2 + M$	$1.9\times10^{-7}T_0^{-8.7}\exp\left(-4880/T_g\right)$	[28]
		1.6×10^{-14}	[17]
(C180)	$O + O + O \rightarrow O + O_2$	$9.21\times10^{-34}T_0^{-0.63}$	[6]
(C181)	$O + O + O \rightarrow O + O_2(a)$	$6.93\times10^{-35}T_0^{-0.63}$	[6]

(C182)	$O + O + O_2 \rightarrow O + O_3$	$3.4\times10^{-34} T_0^{-1.2}$	[6]
(C183)	$O + O + O_2 \rightarrow O_2 + O_2$	$2.56\times10^{-34} T_0^{-0.63}$	[6]
(C184)	$O + O + O_2 \rightarrow O_2 + O_2(a)$	$1.93\times10^{-35} T_0^{-0.63}$	[6]
(C185)	$O + O + O_2(a) \rightarrow O_2 + O_2(a)$	7.4×10^{-33}	[21]
(C186)	$O + O + N \rightarrow O_2 + N$	$3.2\times10^{-33} T_0^{-0.41}$	[9]
(C187)	$O + O + N_2 \rightarrow O_2 + N_2$	$6.49\times10^{-35} \exp\left(1039/T_g\right)$	[9]
(C188)	$O + O_2 + O_2 \rightarrow O_2 + O_3$	$6.0\times10^{-34} T_0^{-2.8}$	[6]
(C189)	$O + O_2 + O_2(a) \rightarrow O + O_2 + O_2$	1.0×10^{-32}	[7]
(C190)	$O + O_2 + O_3 \rightarrow O_3 + O_3$	$2.3\times10^{-35} \exp\left(-1057/T_g\right)$	[3]
(C191)	$O + O_2 + N \rightarrow O_2 + NO$	$1.76\times10^{-31} T_g^{-0.5}$	[10]
(C192)	$O + O_2 + NO \rightarrow O_2 + NO_2$	$6.34\times10^{-32} T_0^{-1.8}$	[10]
(C193)	$O + O_2 + NO_2 \rightarrow O_2 + NO_3$	$8.08\times10^{-33} \left(1000/T_g\right)^{2.0}$	[10]
(C194)	$O + O_2 + N_2 \rightarrow O_3 + N_2$	$6.2\times10^{-34} T_0^{-2.0}$	[10]
(C195)	$O + N + N_2 \rightarrow N_2 + NO$	$1.76\times10^{-31} T_g^{-0.5}$	[10]
(C196)	$O + NO + NO \rightarrow NO + NO_2$	$6.34\times10^{-32} T_0^{-1.8}$	[10]
(C197)	$O + NO + NO_2 \rightarrow NO_2 + NO_2$	$6.34\times10^{-32} T_0^{-1.8}$	[10]
(C198)	$O + NO + N_2O \rightarrow NO_2 + N_2O$	$6.34\times10^{-32} T_0^{-1.8}$	[10]
(C199)	$O + N_2 + NO \rightarrow N_2 + NO_2$	$9.0\times10^{-32} T_0^{-1.5}$	[19]
(C200)	$O + N_2 + NO_2 \rightarrow N_2 + NO_3$	$9.0\times10^{-32} T_0^{-2.0}$	[19]
(C201)	$O(^1D) + N_2 + N_2 \rightarrow N_2 + N_2O$	9.0×10^{-37}	[20]
(C202)	$O_2 + O_2(a) + O_2(a) \rightarrow O_3 + O_3$	1.0×10^{-31}	[21]
(C203)	$O_2 + N + N \rightarrow O_2 + N_2$	3.9×10^{-33}	[14]
(C204)	$O_2 + NO + NO \rightarrow NO_2 + NO_2$	$3.3\times10^{-39} \exp\left(530/T_g\right)$	[22]
(C205)	$N + N + N \rightarrow N + N_2$	$3.31\times10^{-27} T_0^{-1.5}$	[9]
(C206)	$N + N + N_2 \rightarrow N_2 + N_2$	$8.27\times10^{-34} \exp\left(500/T_g\right)$	[9]
(C207)	$N + N + M \rightarrow N_2(B) + M$	$8.27\times10^{-34} \exp\left(500/T_g\right)$	[27]

(D) 正イオン－電子再結合

Number	Reaction	Rate	Reference
(D001)	$O^+ + e \rightarrow O$	4.0×10^{-12}	[14]
(D002)	$O_2^+ + e \rightarrow O + O$	$2.0\times10^{-7} T_{eg}^{-1.0}$	[10]
(D003)	$O_2^+ + e \rightarrow O_2$	4.0×10^{-12}	[14]
(D004)	$O_4^+ + e \rightarrow O + O + O_2$	$2.0\times10^{-6} T_{eg}^{-1.0}$	[1]
(D005)	$O_4^+ + e \rightarrow O_2 + O_2$	$2.25\times10^{-7} T_e^{-0.5}$	[12]
(D006)	$N^+ + e \rightarrow N$	3.5×10^{-12}	[14]
(D007)	$NO^+ + e \rightarrow O + N$	$4.0\times10^{-7} T_{eg}^{-1.5}$	[10]
(D008)	$NO^+ + e \rightarrow NO$	4.0×10^{-12}	[14]
(D009)	$NO_2^+ + e \rightarrow O + NO$	$2.0\times10^{-7} \left(0.026/T_e\right)^{0.5}$	[8]
(D010)	$N_2^+ + e \rightarrow N + N$	$2.8\times10^{-7} T_{eg}^{-0.5}$	[10]
(D011)	$N_2^+ + e \rightarrow N_2$	$4.8\times10^{-7} T_{eg}^{-0.5}$	[16]
(D012)	$N_2O^+ + e \rightarrow O + N_2$	$2.0\times10^{-7} \left(0.026/T_e\right)^{0.5}$	[8]
(D013)	$N_4^+ + e \rightarrow N + N + N_2$	$3.13\times10^{-7} T_e^{-0.41}$	[9]
(D014)	$N_4^+ + e \rightarrow N_2 + N_2$	$2.0\times10^{-6} T_{eg}^{-0.5}$	[10]
(D015)	$O^+ + e + e \rightarrow O + e$	$7.0\times10^{-20} T_{eg}^{-4.5}$	[1]
(D016)	$O^+ + O_2 + e \rightarrow O + O_2$	$6.0\times10^{-27} T_{eg}^{-1.5}$	[10]
(D017)	$O^+ + N_2 + e \rightarrow O + N_2$	$6.0\times10^{-27} T_{eg}^{-1.5}$	[10]
(D018)	$O_2^+ + e + e \rightarrow O_2 + e$	$7.0\times10^{-20} T_{eg}^{-4.5}$	[1]
(D019)	$O_2^+ + O_2 + e \rightarrow O_2 + O_2$	$2.49\times10^{-29} T_e^{-1.5}$	[9]
(D020)	$O_2^+ + N_2 + e \rightarrow O_2 + N_2$	$6.0\times10^{-27} T_{eg}^{-1.5}$	[10]
(D021)	$O_4^+ + e + e \rightarrow O_2 + O_2 + e$	$7.0\times10^{-20} T_{eg}^{-4.5}$	[1]
(D022)	$N^+ + e + e \rightarrow N + e$	$7.0\times10^{-20} T_{eg}^{-4.5}$	[1]
(D023)	$N^+ + O_2 + e \rightarrow O_2 + N$	$6.0\times10^{-27} T_{eg}^{-1.5}$	[10]
(D024)	$N^+ + N_2 + e \rightarrow N + N_2$	$6.0\times10^{-27} T_{eg}^{-1.5}$	[10]
(D025)	$NO^+ + e + e \rightarrow NO + e$	$7.0\times10^{-20} T_{eg}^{-4.5}$	[1]

(D026)	$NO^+ + O_2 + e \rightarrow O_2 + NO$	$6.0\times10^{-27} T_{eg}^{-1.5}$	[10]
(D027)	$NO^+ + N_2 + e \rightarrow N_2 + NO$	$6.0\times10^{-27} T_{eg}^{-1.5}$	[10]
(D028)	$N_2^+ + e + e \rightarrow N_2 + e$	$7.0\times10^{-20} T_{eg}^{-4.5}$	[1]
(D029)	$N_2^+ + O_2 + e \rightarrow O_2 + N_2$	$6.0\times10^{-27} T_{eg}^{-1.5}$	[10]
(D030)	$N_2^+ + N_2 + e \rightarrow N_2 + N_2$	$6.0\times10^{-27} T_{eg}^{-1.5}$	[10]
(D031)	$N_4^+ + e + e \rightarrow N_2 + N_2 + e$	$7.0\times10^{-20} T_{eg}^{-4.5}$	[1]

(E) 正イオン－負イオン二体再結合

Number	Reaction	Rate	Reference
(E001)	$O^+ + O^- \rightarrow O + O$	$2.0\times10^{-7} T_0^{-0.5}$	[10]
(E002)	$O^+ + O^- \rightarrow O + O(^1D)$	$4.9\times10^{-10} T_0^{-0.5}$	[15]
(E003)	$O^+ + O_2^- \rightarrow O + O_2$	$2.0\times10^{-7} T_0^{-1.0}$	[6]
(E004)	$O^+ + O_3^- \rightarrow O + O_3$	$2.0\times10^{-7} T_0^{-1.0}$	[6]
(E005)	$O^+ + O_4^- \rightarrow O + O_2 + O_2$	1.0×10^{-7}	[10]
(E006)	$O^+ + NO^- \rightarrow O + NO$	$2.0\times10^{-7} T_0^{-0.5}$	[10]
(E007)	$O^+ + NO_2^- \rightarrow O + NO_2$	$2.0\times10^{-7} T_0^{-0.5}$	[10]
(E008)	$O^+ + NO_3^- \rightarrow O + NO_3$	$2.0\times10^{-7} T_0^{-0.5}$	[10]
(E009)	$O_2^+ + O^- \rightarrow O + O + O$	1.0×10^{-7}	[6]
(E010)	$O_2^+ + O^- \rightarrow O + O_2$	$2.0\times10^{-7} T_0^{-0.5}$	[10]
(E011)	$O_2^+ + O_2^- \rightarrow O + O + O_2$	1.0×10^{-7}	[6]
(E012)	$O_2^+ + O_2^- \rightarrow O_2 + O_2$	$2.0\times10^{-7} T_0^{-0.5}$	[10]
(E013)	$O_2^+ + O_3^- \rightarrow O + O + O_3$	1.0×10^{-7}	[6]
(E014)	$O_2^+ + O_3^- \rightarrow O_2 + O_3$	$2.0\times10^{-7} T_0^{-1.0}$	[6]
(E015)	$O_2^+ + O_4^- \rightarrow O_2 + O_2 + O_2$	1.0×10^{-7}	[10]
(E016)	$O_2^+ + NO^- \rightarrow O + O + NO$	1.0×10^{-7}	[10]
(E017)	$O_2^+ + NO^- \rightarrow O_2 + NO$	$2.0\times10^{-7} T_0^{-0.5}$	[10]

(E018)	$O_2^+ + NO_2^- \rightarrow O + O + NO_2$	1.0×10^{-7}	[10]
(E019)	$O_2^+ + NO_2^- \rightarrow O_2 + NO_2$	$2.0\times10^{-7} T_0^{-0.5}$	[10]
(E020)	$O_2^+ + NO_3^- \rightarrow O + O + NO_3$	1.0×10^{-7}	[10]
(E021)	$O_2^+ + NO_3^- \rightarrow O_2 + NO_3$	$2.0\times10^{-7} T_0^{-0.5}$	[10]
(E022)	$O_4^+ + O^- \rightarrow O + O_2 + O_2$	1.0×10^{-7}	[10]
(E023)	$O_4^+ + O^- \rightarrow O_2 + O_3$	4.0×10^{-7}	[14]
(E024)	$O_4^+ + O_2^- \rightarrow O + O + O_2 + O_2$	2.0×10^{-6}	[14]
(E025)	$O_4^+ + O_2^- \rightarrow O_2 + O_2 + O_2$	1.0×10^{-7}	[10]
(E026)	$O_4^+ + O_3^- \rightarrow O + O_2 + O_2 + O_2$	1.0×10^{-7}	[10]
(E027)	$O_4^+ + O_3^- \rightarrow O_2 + O_2 + O_3$	1.0×10^{-7}	[10]
(E028)	$O_4^+ + O_4^- \rightarrow O_2 + O_2 + O_2 + O_2$	1.0×10^{-7}	[10]
(E029)	$O_4^+ + NO^- \rightarrow O_2 + O_2 + NO$	1.0×10^{-7}	[10]
(E030)	$O_4^+ + NO_2^- \rightarrow O_2 + O_2 + NO_2$	1.0×10^{-7}	[10]
(E031)	$O_4^+ + NO_3^- \rightarrow O_2 + O_2 + NO_3$	1.0×10^{-7}	[10]
(E032)	$N^+ + O^- \rightarrow O + N$	$2.0\times10^{-7} T_0^{-0.5}$	[10]
(E033)	$N^+ + O_2^- \rightarrow O_2 + N$	4.0×10^{-7}	[14]
(E034)	$N^+ + O_3^- \rightarrow O_3 + N$	$2.0\times10^{-7} T_0^{-0.5}$	[10]
(E035)	$N^+ + O_4^- \rightarrow O_2 + O_2 + N$	1.0×10^{-7}	[10]
(E036)	$N^+ + NO^- \rightarrow N + NO$	$2.0\times10^{-7} T_0^{-0.5}$	[10]
(E037)	$N^+ + NO_2^- \rightarrow N + NO_2$	$2.0\times10^{-7} T_0^{-0.5}$	[10]
(E038)	$N^+ + NO_3^- \rightarrow N + NO_3$	$2.0\times10^{-7} T_0^{-0.5}$	[10]
(E039)	$NO^+ + O^- \rightarrow O + O + N$	1.0×10^{-7}	[10]
(E040)	$NO^+ + O^- \rightarrow O + NO$	$2.0\times10^{-7} T_0^{-0.5}$	[10]
(E041)	$NO^+ + O_2^- \rightarrow O + O_2 + N$	1.0×10^{-7}	[10]
(E042)	$NO^+ + O_2^- \rightarrow O_2 + NO$	$2.0\times10^{-7} T_0^{-0.5}$	[10]
(E043)	$NO^+ + O_3^- \rightarrow O + O_3 + N$	1.0×10^{-7}	[10]
(E044)	$NO^+ + O_3^- \rightarrow O_3 + NO$	$2.0\times10^{-7} T_0^{-0.5}$	[10]

(E045)	$NO^+ + O_4^- \rightarrow O_2 + O_2 + NO$	1.0×10^{-7}	[10]
(E046)	$NO^+ + NO^- \rightarrow O + N + NO$	1.0×10^{-7}	[10]
(E047)	$NO^+ + NO^- \rightarrow NO + NO$	$2.0\times10^{-7}T_0^{-0.5}$	[10]
(E048)	$NO^+ + NO_2^- \rightarrow O + N + NO_2$	1.0×10^{-7}	[10]
(E049)	$NO^+ + NO_2^- \rightarrow NO + NO_2$	$2.0\times10^{-7}T_0^{-0.5}$	[10]
(E050)	$NO^+ + NO_3^- \rightarrow O + N + NO_3$	1.0×10^{-7}	[10]
(E051)	$NO^+ + NO_3^- \rightarrow NO + NO_3$	$2.0\times10^{-8}T_0^{-0.5}$	[10]
(E052)	$NO_2^+ + O^- \rightarrow N + O + O_2$	1.0×10^{-7}	[10]
(E053)	$NO_2^+ + O_2^- \rightarrow N + O_2 + O_2$	1.0×10^{-7}	[10]
(E054)	$NO_2^+ + O_3^- \rightarrow NO_2 + O_3$	$2.0\times10^{-6}T_0^{-0.5}$	[2]
(E055)	$NO_2^+ + O_3^- \rightarrow N + O_2 + O_3$	1.0×10^{-7}	[10]
(E056)	$NO_2^+ + NO^- \rightarrow NO_2 + NO$	$2.0\times10^{-6}T_0^{-0.5}$	[2]
(E057)	$NO_2^+ + NO_2^- \rightarrow NO_2 + NO_2$	$2.0\times10^{-6}T_0^{-0.5}$	[2]
(E058)	$NO_2^+ + NO_3^- \rightarrow NO_2 + NO_3$	$2.0\times10^{-6}T_0^{-0.5}$	[2]
(E059)	$N_2O^+ + NO_2^- \rightarrow N_2O + NO_2$	$2.0\times10^{-6}T_0^{-0.5}$	[2]
(E060)	$N_2O^+ + NO_3^- \rightarrow N_2O + NO_3$	$2.0\times10^{-6}T_0^{-0.5}$	[2]
(E061)	$N_2^+ + O^- \rightarrow O + N + N$	1.0×10^{-7}	[10]
(E062)	$N_2^+ + O^- \rightarrow O + N_2$	$2.0\times10^{-7}T_0^{-0.5}$	[10]
(E063)	$N_2^+ + O_2^- \rightarrow O_2 + N + N$	1.0×10^{-7}	[10]
(E064)	$N_2^+ + O_2^- \rightarrow O_2 + N_2$	$2.0\times10^{-7}T_0^{-0.5}$	[10]
(E065)	$N_2^+ + O_3^- \rightarrow O_3 + N + N$	1.0×10^{-7}	[10]
(E066)	$N_2^+ + O_3^- \rightarrow O_3 + N_2$	$2.0\times10^{-7}T_0^{-0.5}$	[10]
(E067)	$N_2^+ + O_4^- \rightarrow O_2 + O_2 + N_2$	1.0×10^{-7}	[10]
(E068)	$N_2^+ + NO^- \rightarrow N + N + NO$	1.0×10^{-7}	[10]
(E069)	$N_2^+ + NO^- \rightarrow N_2 + NO$	$2.0\times10^{-7}T_0^{-0.5}$	[10]
(E070)	$N_2^+ + NO_2^- \rightarrow N + N + NO_2$	1.0×10^{-7}	[10]
(E071)	$N_2^+ + NO_2^- \rightarrow N_2 + NO_2$	$2.0\times10^{-7}T_0^{-0.5}$	[10]

(E072)	$N_2^+ + NO_3^- \rightarrow N + N + NO_3$	1.0×10^{-7}	[10]
(E073)	$N_2^+ + NO_3^- \rightarrow N_2 + NO_3$	$2.0\times10^{-7}T_0^{-0.5}$	[10]
(E074)	$N_4^+ + O^- \rightarrow O + N_2 + N_2$	1.0×10^{-7}	[10]
(E075)	$N_4^+ + O_2^- \rightarrow O_2 + N_2 + N_2$	1.0×10^{-7}	[10]
(E076)	$N_4^+ + O_3^- \rightarrow O_3 + N_2 + N_2$	1.0×10^{-7}	[10]
(E077)	$N_4^+ + O_4^- \rightarrow O_2 + O_2 + N_2 + N_2$	1.0×10^{-7}	[10]
(E078)	$N_4^+ + NO^- \rightarrow N_2 + N_2 + NO$	1.0×10^{-7}	[10]
(E079)	$N_4^+ + NO_2^- \rightarrow N_2 + N_2 + NO_2$	1.0×10^{-7}	[10]
(E080)	$N_4^+ + NO_3^- \rightarrow N_2 + N_2 + NO_3$	1.0×10^{-7}	[10]

(F) 三体再結合

Number	Reaction	Rate	Reference
(F001)	$O^+ + O^- + O_2 \rightarrow O + O + O_2$	$2.0\times10^{-25}T_0^{-2.5}$	[6]
(F002)	$O^+ + O^- + O_2 \rightarrow O_2 + O_2$	$2.0\times10^{-25}T_0^{-2.5}$	[10]
(F003)	$O^+ + O^- + N_2 \rightarrow O + O + N_2$	$2.0\times10^{-25}T_0^{-2.5}$	[10]
(F004)	$O^+ + O^- + N_2 \rightarrow O_2 + N_2$	$2.0\times10^{-25}T_0^{-2.5}$	[10]
(F005)	$O^+ + O_2^- + O_2 \rightarrow O + O_2 + O_2$	$2.0\times10^{-25}T_0^{-2.5}$	[10]
(F006)	$O^+ + O_2^- + O_2 \rightarrow O_2 + O_3$	$2.0\times10^{-25}T_0^{-2.5}$	[10]
(F007)	$O^+ + O_2^- + N_2 \rightarrow O + O_2 + N_2$	$2.0\times10^{-25}T_0^{-2.5}$	[10]
(F008)	$O^+ + O_2^- + N_2 \rightarrow O_3 + N_2$	$2.0\times10^{-25}T_0^{-2.5}$	[10]
(F009)	$O^+ + O_3^- + O_2 \rightarrow O + O_2 + O_3$	$2.0\times10^{-25}T_0^{-2.5}$	[10]
(F010)	$O^+ + O_4^- + O_2 \rightarrow O + O_2 + O_2 + O_2$	$2.0\times10^{-25}T_0^{-2.5}$	[10]
(F011)	$O_2^+ + O^- + O_2 \rightarrow O + O_2 + O_2$	$2.0\times10^{-25}T_0^{-2.5}$	[6]
(F012)	$O_2^+ + O^- + O_2 \rightarrow O_2 + O_3$	$2.0\times10^{-25}T_0^{-2.5}$	[10]
(F013)	$O_2^+ + O^- + N_2 \rightarrow O_2 + O + N_2$	$2.0\times10^{-25}T_0^{-2.5}$	[10]
(F014)	$O_2^+ + O^- + N_2 \rightarrow O_3 + N_2$	$2.0\times10^{-25}T_0^{-2.5}$	[10]

(F015)	$O_2^+ + O_2^- + O_2 \rightarrow O_2 + O_2 + O_2$	$2.0\times10^{-25}T_0^{-2.5}$	[10]
(F016)	$O_2^+ + O_2^- + N_2 \rightarrow O_2 + O_2 + N_2$	$2.0\times10^{-25}T_0^{-2.5}$	[10]
(F017)	$O_2^+ + O_3^- + O_2 \rightarrow O_2 + O_2 + O_3$	$2.0\times10^{-25}T_0^{-2.5}$	[10]
(F018)	$O_2^+ + O_3^- + N_2 \rightarrow O + O_2 + O_2 + N_2$	$1.0\times10^{-25}T_0^{-2.5}$	[1]
(F019)	$O_2^+ + O_4^- + O_2 \rightarrow O_2 + O_2 + O_2 + O_2$	$2.0\times10^{-25}T_0^{-2.5}$	[12]
(F020)	$O_2^+ + O_4^- + N_2 \rightarrow O_2 + O_2 + O_2 + N_2$	$1.0\times10^{-25}T_0^{-2.5}$	[1]
(F021)	$O_4^+ + O^- + O_2 \rightarrow O + O_2 + O_2 + O_2$	$2.0\times10^{-25}T_0^{-2.5}$	[12]
(F022)	$O_4^+ + O^- + N_2 \rightarrow O + O_2 + O_2 + N_2$	$1.0\times10^{-25}T_0^{-2.5}$	[1]
(F023)	$O_4^+ + O_2^- + O_2 \rightarrow O_2 + O_2 + O_2 + O_2$	$2.0\times10^{-25}T_0^{-2.5}$	[12]
(F024)	$O_4^+ + O_2^- + N_2 \rightarrow O_2 + O_2 + O_2 + N_2$	$1.0\times10^{-25}T_0^{-2.5}$	[1]
(F025)	$O_4^+ + O_3^- + O_2 \rightarrow O_2 + O_2 + O_2 + O_3$	$2.0\times10^{-25}T_0^{-2.5}$	[12]
(F026)	$O_4^+ + O_3^- + N_2 \rightarrow O_2 + O_2 + O_3 + N_2$	$1.0\times10^{-25}T_0^{-2.5}$	[1]
(F027)	$O_4^+ + O_4^- + O_2 \rightarrow O_2 + O_2 + O_2 + O_2 + O_2$	$2.0\times10^{-25}T_0^{-2.5}$	[12]
(F028)	$O_4^+ + O_4^- + N_2 \rightarrow O_2 + O_2 + O_2 + O_2 + N_2$	$1.0\times10^{-25}T_0^{-2.5}$	[1]
(F029)	$N^+ + O^- + O_2 \rightarrow O + O_2 + N$	$2.0\times10^{-25}T_0^{-2.5}$	[10]
(F030)	$N^+ + O^- + O_2 \rightarrow O_2 + NO$	$2.0\times10^{-25}T_0^{-2.5}$	[10]
(F031)	$N^+ + O^- + N_2 \rightarrow O + N_2 + N$	$2.0\times10^{-25}T_0^{-2.5}$	[10]
(F032)	$N^+ + O^- + N_2 \rightarrow N_2 + NO$	$2.0\times10^{-25}T_0^{-2.5}$	[10]
(F033)	$N^+ + O_2^- + O_2 \rightarrow O_2 + O_2 + N$	$2.0\times10^{-25}T_0^{-2.5}$	[10]
(F034)	$N^+ + O_2^- + O_2 \rightarrow O_2 + NO_2$	$2.0\times10^{-25}T_0^{-2.5}$	[10]
(F035)	$N^+ + O_2^- + N_2 \rightarrow O_2 + N_2 + N$	$2.0\times10^{-25}T_0^{-2.5}$	[10]
(F036)	$N^+ + O_2^- + N_2 \rightarrow N_2 + NO_2$	$2.0\times10^{-25}T_0^{-2.5}$	[10]
(F037)	$NO^+ + O^- + O_2 \rightarrow O + O_2 + NO$	$2.0\times10^{-25}T_0^{-2.5}$	[10]
(F038)	$NO^+ + O^- + O_2 \rightarrow O_2 + NO_2$	$2.0\times10^{-25}T_0^{-2.5}$	[10]
(F039)	$NO^+ + O^- + N_2 \rightarrow O + N_2 + NO$	$2.0\times10^{-25}T_0^{-2.5}$	[10]

(F040)	$NO^+ + O^- + N_2 \rightarrow N_2 + NO_2$	$2.0\times10^{-25}T_0^{-2.5}$	[10]
(F041)	$NO^+ + O_2^- + O_2 \rightarrow O_2 + O_2 + NO$	$2.0\times10^{-25}T_0^{-2.5}$	[10]
(F042)	$NO^+ + O_2^- + O_2 \rightarrow O_2 + NO_3$	$2.0\times10^{-25}T_0^{-2.5}$	[10]
(F043)	$NO^+ + O_2^- + N_2 \rightarrow O_2 + N_2 + NO$	$2.0\times10^{-25}T_0^{-2.5}$	[10]
(F044)	$NO^+ + O_2^- + N_2 \rightarrow N_2 + NO_3$	$2.0\times10^{-25}T_0^{-2.5}$	[10]
(F045)	$NO^+ + O_3^- + N_2 \rightarrow O + O_2 + N_2 + NO$		
		$1.0\times10^{-25}T_0^{-2.5}$	[1]
(F046)	$NO^+ + O_4^- + N_2 \rightarrow O_2 + O_2 + N_2 + NO$		
		$1.0\times10^{-25}T_0^{-2.5}$	[1]
(F047)	$N_2^+ + O^- + O_2 \rightarrow O + O_2 + N_2$	$2.0\times10^{-25}T_0^{-2.5}$	[10]
(F048)	$N_2^+ + O^- + O_2 \rightarrow O_2 + N_2O$	$2.0\times10^{-25}T_0^{-2.5}$	[10]
(F049)	$N_2^+ + O^- + N_2 \rightarrow O + N_2 + N_2$	$2.0\times10^{-25}T_0^{-2.5}$	[10]
(F050)	$N_2^+ + O^- + N_2 \rightarrow N_2 + N_2O$	$2.0\times10^{-25}T_0^{-2.5}$	[10]
(F051)	$N_2^+ + O_2^- + O_2 \rightarrow O_2 + O_2 + N_2$	$2.0\times10^{-25}T_0^{-2.5}$	[10]
(F052)	$N_2^+ + O_2^- + N_2 \rightarrow O_2 + N_2 + N_2$	$2.0\times10^{-25}T_0^{-2.5}$	[10]

(G) 電子衝突による電離，準安定状態の生成，振動励起

Number	Reaction	Rate	Reference
(G001)	$e + O \rightarrow O^+ + e + e$	$9.0\times10^{-9}T_e^{0.7}\exp(-13.6/T_e)$	[7]
(G002)	$e + O \rightarrow O(^1D) + e$	$4.54\times10^{-9}\exp(-2.36/T_e)$	[7]
(G003)	$e + O \rightarrow O(^1S) + e$	$4.54\times10^{-9}\exp(-2.36/T_e)$	[1]
(G004)	$e + O(^1D) \rightarrow O^+ + e + e$	$9.0\times10^{-9}T_e^{0.7}\exp(-11.6/T_e)$	[7]
(G005)	$e + O(^1S) \rightarrow O^+ + e + e$	$6.6\times10^{-9}T_e^{0.6}\exp(-9.43/T_e)$	[6]
(G006)	$e + O_2 \rightarrow O + O^+ + e + e$	$5.4\times10^{-10}T_e^{0.5}\exp(-17.0/T_e)$	[8]
(G007)	$e + O_2 \rightarrow O^+ + O^- + e$	$7.1\times10^{-11}T_e^{0.5}\exp(-17.0/T_e)$	[7]
(G008)	$e + O_2 \rightarrow O + O(^1D) + e$	$5.0\times10^{-8}\exp(-8.40/T_e)$	[8]

(G009)	$e + O_2 \rightarrow O + O(^1S) + e$	$5.0\times10^{-8}\exp(-8.40/T_e)$	[1]
(G010)	$e + O_2 \rightarrow O(^1D) + O(^1D) + e$	$1.95\times10^{-10}T_e^{0.22}\exp(-12.62/T_e)$	[7]
(G011)	$e + O_2 \rightarrow O_2^+ + e + e$	$9.0\times10^{-10}T_e^{2.0}\exp(-12.6/T_e)$	[15]
(G012)	$e + O_2 \rightarrow O_2(a) + e$	$1.37\times10^{-9}\exp(-2.14/T_e)$	[7]
(G013)	$e + O_2 \rightarrow O_2(b) + e$	$3.24\times10^{-10}\exp(-2.218/T_e)$	[7]
(G014)	$e + O_2 \rightarrow O_2(v{=}1) + e$	$f(\varepsilon)$	[13]
(G015)	$e + O_2 \rightarrow O_2(v{=}2) + e$	$f(\varepsilon)$	[13]
(G016)	$e + O_2 \rightarrow O_2(v{=}3) + e$	$f(\varepsilon)$	[13]
(G017)	$e + O_2 \rightarrow O_2(v{=}4) + e$	$f(\varepsilon)$	[13]
(G018)	$e + O_2(a) \rightarrow O + O^+ + e + e$	$1.88\times10^{-10}T_e^{1.699}\exp(-15.183/T_e)$	[7]
(G019)	$e + O_2(a) \rightarrow O + O(^1D) + e$	$1.29\times10^{-8}T_e^{0.22}\exp(-11.64/T_e)$	[7]
(G020)	$e + O_2(a) \rightarrow O(^1D) + O^-$	$9.93\times10^{-9}T_e^{-1.437}\exp(-7.44/T_e)$	[7]
(G021)	$e + O_2(a) \rightarrow O_2^+ + e + e$	$2.34\times10^{-9}T_e^{1.03}\exp(-11.31/T_e)$	[7]
(G022)	$e + O_2(a) \rightarrow O_2(b) + e$	$3.24\times10^{-10}\exp(-1.57/T_e)$	[7]
(G023)	$e + O_2(b) \rightarrow O + O^+ + e + e$	$1.88\times10^{-10}T_e^{1.699}\exp(-15.183/T_e)$	[7]
(G024)	$e + O_2(b) \rightarrow O + O(^1D) + e$	$3.49\times10^{-8}\exp(-4.29/T_e)$	[7]
(G025)	$e + O_2(b) \rightarrow O_2^+ + e + e$	$2.34\times10^{-9}T_e^{1.03}\exp(-10.663/T_e)$	[7]
(G026)	$e + O_2(v{=}1) \rightarrow O_2 + e$	$f(\varepsilon)$	[13]
(G027)	$e + O_2(v{=}1) \rightarrow O_2(a) + e$	$f(\varepsilon)$	[23]
(G028)	$e + O_2(v{=}1) \rightarrow O_2(b) + e$	$f(\varepsilon)$	[24]
(G029)	$e + O_2(v{=}2) \rightarrow O_2 + e$	$f(\varepsilon)$	[13]
(G030)	$e + O_2(v{=}2) \rightarrow O_2(a) + e$	$f(\varepsilon)$	[23]
(G031)	$e + O_2(v{=}2) \rightarrow O_2(b) + e$	$f(\varepsilon)$	[24]
(G032)	$e + O_2(v{=}3) \rightarrow O_2 + e$	$f(\varepsilon)$	[13]
(G033)	$e + O_2(v{=}3) \rightarrow O_2(a) + e$	$f(\varepsilon)$	[23]
(G034)	$e + O_2(v{=}3) \rightarrow O_2(b) + e$	$f(\varepsilon)$	[24]
(G035)	$e + O_2(v{=}4) \rightarrow O_2 + e$	$f(\varepsilon)$	[13]

(G036)	$e + O_2(v{=}4) \rightarrow O_2(a) + e$	$f(\varepsilon)$	[23]
(G037)	$e + O_2(v{=}4) \rightarrow O_2(b) + e$	$f(\varepsilon)$	[24]
(G038)	$e + O_3 \rightarrow O(^1D) + O_2(a) + e$	7.3×10^{-8}	[1]
(G039)	$e + O^+ \rightarrow O(^1D)$	$5.3\times10^{-13}T_e^{-0.5}$	[6]
(G040)	$e + O_2^+ \rightarrow O + O(^1D)$	$8.67\times10^{-9}T_e^{-0.7}$	[9]
(G041)	$e + O_2^+ \rightarrow O(^1D) + O(^1D)$	$6.87\times10^{-9}T_e^{-0.7}$	[9]
(G042)	$e + N \rightarrow N^+ + e + e$	$1.0\times10^{-8}T_e^{0.5}\exp(-14.5/T_e)$	[8]
(G043)	$e + N \rightarrow N(^2D) + e$	$2.74\times10^{-8}T_e^{-0.4}\exp(-3.35/T_e)$	[25]
(G044)	$e + N \rightarrow N(^2P) + e$	$9.11\times10^{-8}T_e^{-0.45}\exp(-4.80/T_e)$	[25]
(G045)	$e + N(^2D) \rightarrow N + e$	$1.0\times10^{-8}T_e^{-0.36}\exp(-0.83/T_e)$	[25]
(G046)	$e + N(^2P) \rightarrow N + e$	$5.45\times10^{-9}T_e^{-0.41}\exp(-1.05/T_e)$	[25]
(G047)	$e + N(^2P) \rightarrow N(^2D) + e$	$1.63\times10^{-8}T_e^{-0.17}\exp(-2.69/T_e)$	[25]
(G048)	$e + N_2 \rightarrow N + N^+ + e + e$	$4.2\times10^{-10}T_e^{0.5}\exp(-28.0/T_e)$	[8]
(G049)	$e + N_2 \rightarrow N + N(^2D) + e$	$6.53\times10^{-8}\exp(-14.2/T_e)$	[25]
(G050)	$e + N_2 \rightarrow N + N(^2P) + e$	$6.53\times10^{-8}\exp(-14.2/T_e)$	[25]
(G051)	$e + N_2 \rightarrow N_2^+ + e + e$	$1.1\times10^{-8}T_e^{0.5}\exp(-17.2/T_e)$	[8]
(G052)	$e + N_2 \rightarrow N_2(v{=}1) + e$	$f(\varepsilon)$	[13]
(G053)	$e + N_2 \rightarrow N_2(v{=}2) + e$	$f(\varepsilon)$	[13]
(G054)	$e + N_2 \rightarrow N_2(v{=}3) + e$	$f(\varepsilon)$	[13]
(G055)	$e + N_2 \rightarrow N_2(v{=}4) + e$	$f(\varepsilon)$	[13]
(G056)	$e + N_2(v{=}1) \rightarrow N_2 + e$	$f(\varepsilon)$	[13]
(G057)	$e + N_2(v{=}1) \rightarrow N_2(v{=}2) + e$	$f(\varepsilon)$	[13]
(G058)	$e + N_2(v{=}2) \rightarrow N_2 + e$	$f(\varepsilon)$	[13]
(G059)	$e + N_2(v{=}2) \rightarrow N_2(v{=}1) + e$	$f(\varepsilon)$	[13]
(G060)	$e + N_2(v{=}1) \rightarrow N_2(v{=}3) + e$	$f(\varepsilon)$	[13]
(G061)	$e + N_2(v{=}3) \rightarrow N_2 + e$	$f(\varepsilon)$	[13]
(G062)	$e + N_2(v{=}3) \rightarrow N_2(v{=}1) + e$	$f(\varepsilon)$	[13]

(G063)	$e + N_2(v{=}1) \rightarrow N_2(v{=}4) + e$	$f(\varepsilon)$	[13]
(G064)	$e + N_2(v{=}4) \rightarrow N_2 + e$	$f(\varepsilon)$	[13]
(G065)	$e + N_2(v{=}4) \rightarrow N_2(v{=}1) + e$	$f(\varepsilon)$	[13]
(G066)	$e + NO \rightarrow O + N^+ + e + e$	$2.4\times10^{-9} T_e^{0.5} \exp(-23.0/T_e)$	[8]
(G067)	$e + NO \rightarrow N + O^+ + e + e$	$2.4\times10^{-9} T_e^{0.5} \exp(-23.0/T_e)$	[8]
(G068)	$e + NO \rightarrow NO^+ + e + e$	$9.0\times10^{-9} T_e^{0.5} \exp(-12.1/T_e)$	[8]
(G069)	$e + NO_2 \rightarrow O + NO^+ + e + e$	$8.1\times10^{-9} T_e^{0.5} \exp(-12.9/T_e)$	[8]
(G070)	$e + N_2O \rightarrow O(^1D) + N_2 + e$	$1.2\times10^{-9} \exp(-3.64/T_e)$	[8]
(G071)	$e + NO^+ \rightarrow O + N(^2D)$	$3.0\times10^{-7} T_{eg}^{-1.0}$	[10]
(G072)	$e + N_2^+ \rightarrow N + N(^2D)$	$2.0\times10^{-7} T_{eg}^{-0.5}$	[10]
(G073)	$e + e + O^+ \rightarrow O(^1D) + e$	$5.12\times10^{-27} T_e^{-4.5}$	[6]
(G074)	$e + N_2 \rightarrow e + N_2(A)$	$1.22\times10^{-8} \exp(-7.34/T_e)$	[25]
(G075)	$e + N_2 \rightarrow e + N_2(B)$	$5.58\times10^{-9} \exp(-6.81/T_e)$	[25]
(G076)	$e + N_2 \rightarrow e + N_2(a')$	$5.1\times10^{-9} \exp(-11.69/T_e)$	[25]
(G077)	$e + N_2(A) \rightarrow e + N_2$	2.3×10^{-10}	[31]

(H) 消滅

Number	Reaction	Rate	Reference
(H001)	O_2^+ loss: $O_2^+ \rightarrow O_2$	2.5×10^{16}	[1]
(H002)	O_4^+ loss: $O_4^+ \rightarrow O_2 + O_2$	8.4×10^{16}	[1]
(H003)	Electron loss	2.0×10^{17}	[1]

参考文献

[1] T. Murakami, K. Niemi, T. Gans, D. O'Connell and W. G. Graham, *Plasma Sources Sci. Technol.* **22**, 015003 1-29 (2013).

[2] S. Teodoru, Y. Kusano and A. Bogaerts, *Plasma Process. Polym.* **9**, 652-689 (2012).

[3] N. Niemi, J. Waskoenig, N. Sadeghi, T. Gans and D. O'Connell, *Plasma Sources Sci. Technol.* **20**, 055005 (2011).

[4] D. X. Liu, P. Bruggeman, F. Iza, M. Z. Rong and M. G. Kong, *Plasma Sources Sci. Technol.* **19**, 025018 (2010).

[5] R. J. Vidmar and K. R. Stalder, *AFOSR Final Performance Report. (Computations of the power to sustain plasma in air with relevance to aerospace technology)*, Contact No. F49620-01-0414, (2004).

[6] D. S. Stafford and M. J. Kushner, *J. Appl. Phys.* **96**, 2451-2465 (2004).

[7] J. T. Gudmundsson and E. G. Thorsteinsson, *Plasma Sources Sci. Technol.* **16**, 399-412 (2007).

[8] M. Castillo, I. Méndez, A. M. Islyaikin. V. J. Herrero and I. Tanarro, *J. Phys. Chem. A* **109**, 6255-6263 (2005).

[9] F. J. Gordillo-Vázquez, *J. Phys. D: Appl. Phys.* **41**, 234016 (2008).

[10] I. A. Kossyi, A. Yu. Kostinsky, A. A. Matveyev and V. P. Silakov, *Plasma Sources Sci. Technol.* **1**, 207-220 (1992).

[11] D. L. Albritton, *At. Data Nucl. Data Tables* **22**, 1-89 (1978).

[12] D. X. Liu, M. Z. Rong, X. H. Wang, F. Iza, M. G. Kong and P. Bruggeman, *Plasma Process. Polym.* **7**, 846-865 (2010).

[13] N. L. Aleksandrov, Chem. Phys. Lett. 212, 409-412 (1993).

[14] O. Eichwald, M. Yousfi, A. Hennad and Benabdessadok, *J. Appl. Phys.* **82**,

4781-4794 (1997).

[15] J. T. Gudmundsson, I. G. Kouznetsov, K. K. Patel and M. A. Lieberman, *J. Phys. D: Appl. Phys.* **34**, 1100-1109 (2001).

[16] Y. B. Golubovskii, V. A. Maiorov, J. Behnke and J. F. Behnke, *J. Phys. D: Appl. Phys.* **36**, 39-49 (2003).

[17] J. A. Manion, R. E. Huie, R. D. Levin, D. R. Burgess Jr., V. L. Orkin, W. Tsang, W. S. McGivern, J. W. Hudgens, V. D. Knyazev, D. B. Atkinson, E. Chai, A. M. Tereza, C.-Y. Lin, T. C. Allison, W. G. Mallard, F. Westley, J. T. Herron, R. F. Hampson, and D. H. Frizzell, *NIST Chemical Kinetics Database*, NIST Standard Reference Database 17, Version 7.0 (Web Version), Release 1.4.3, Data version 2008.12, National Institute of Standards and Technology, Gaithersburg, Maryland, 20899-8320. Web address: http://kinetics.nist.gov/

[18] J. T. Herron and D. S. Green, *Plasma Chem. Plasma Process.* **21**, 459-481 (2001).

[19] W. B. DeMore, S. P. Sander, C. J. Howard, A. R. Ravishankara, D. M. Golden, C. E. Kolb, R. F. Hampson, M. J. Kurylo and M. J. Molina, *JPL publication 97-4*, *Chemical Kinetics and Photochemical Data for Use in Stratospheric Modeling*, Evaluation Number 12, (1997).

[20] R. Atkinson, D. L. Baulch, R. A. Cox, R. F. Hampson, Jr, J. A. Kerr, M. J. Rossi and J. Troe, *J. Phys. Chem. Ref. Data* **26**, 1329-1499 (1997).

[21] S. Hadj-Ziane, B. Held, P. Pignolet, R. Peyrous and C. Coste, *J. Phys. D: Appl. Phys.* **25**, 677-685 (1992).

[22] H. Tsukahara, T. Ishida and M. Mayumi, *Nitric Oxide: Biol. Chem.* **3**, 191-198 (1999).

[23] J. J. Lowke, *J. Phys D: Appl. Phys.* **25**, 202-210 (1992).

[24] K. Mašek, L. Láska and T. ůžička, *Czech. J. Phys. B* **28**, 1321-1334 (1978).

[25] T. Kimura and H. Kasugai, *J. Appl. Phys.* **108**, 033305 (2010).

[26] T. de los Arcos, M. Castillo, C. Domingo, V. J. Herrero, M. M. Sanz and I. Tanarro, *J. Phys. Chem. A* **104**, 8183-8193 (2000).

[27] A. Bogaerts, *Spectrochimica Acta Part B* **64**, 126-140 (2009).

[28] R. Atkinson, D. L. Baulch, R. A. Cox, J. N. Crowley, R. F. Hampson, R. G. Hynes, M. E. Jenkin, M. J. Rossi and J. Troe, *Atmos. Chem. Phys.* **4**, 1461-1738 (2004).

[29] J. T. Herron, *Plasma Chem. Plasma Process.* **21**, 581-609 (2001).

[30] M. Moravej, X. Yang, M. Barankin, J. Penelon, S. E. Babayan and R. F. Hicks, *Plasma Sources Sci. Technol.* **15**, 204-210 (2006).

[31] J. J. Lowke and R. Morrow, *IEEE Trans. Plasma Sci.* **23**, 661-671 (1995).

付録 B　NO_2 吸収スペクトル

本論文で示したスペクトル曲線は，以下の方法で理論的に決定された．振動，回転のエネルギー準位あるいは圧力広がりによる NO_2 の線スペクトルが，HITRAN 2004 データベース [1,2]から得られる．データベースから得られる全ての線スペクトルにおいてローレンツ関数の重ね合わせの結果を図 B-1 に示した．

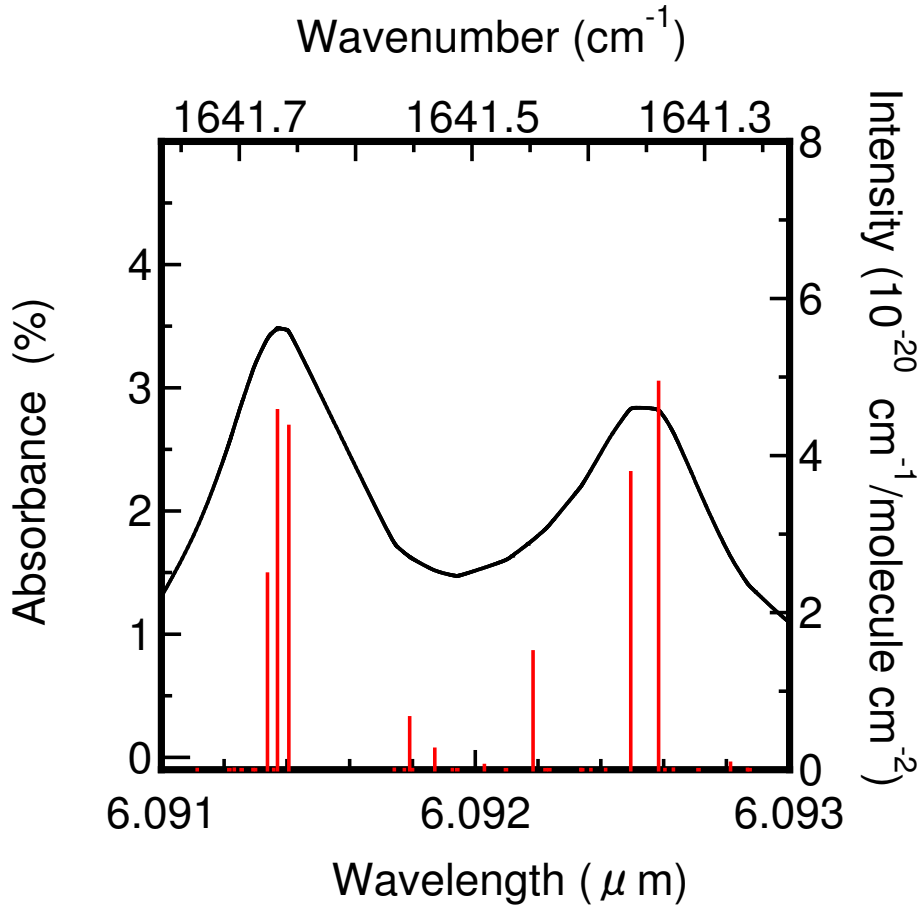


図 B-1.　HITRAN 2004 データベースから評価される NO_2 吸収スペクトル[1, 2]．NO_2 濃度は 76 ppm，全圧力は 1 atm，温度は 296 K，光路長は 16 cm である．

NO_2 濃度は 76 ppm，全圧力は 1 atm，温度は 296 K，光路長は 16 cm である．各スペクトル線の位置と高さは垂直線によって示されている．主なスペクトル線のエネルギー準位を，表 B-1 にまとめた．

表 B-1. 図 B-1 に示した NO_2 スペクトル線のエネルギー準位．

Center wavenumber (cm^{-1})	Upper level (ν_1 ν_2 ν_3)-(J' Ka' Kc')	Lower level (ν_1 ν_2 ν_3)-(J" Ka" Kc")
1641.340	(0 0 1)-(33 0 33)	(0 0 0)-(32 0 32)
1641.364	(0 0 1)-(34 2 33)	(0 0 0)-(33 2 32)
1641.657	(0 0 1)-(34 1 34)	(0 0 0)-(33 1 33)
1641.667	(0 0 1)-(33 1 32)	(0 0 0)-(32 1 31)
1641.676	(0 0 1)-(36 3 34)	(0 0 0)-(35 3 33)

参考文献

[1] L. S. Rothman, D. Jacquemart, A. Barbe, D. C. Benner, M. Birk, L. R. Brown, M. R. Carleer, C. Chackerian Jr., K. Chance, L. H. Coudert, V. Dana, V. M. Devi, J. –M. Flaud, R. R. Gamache, A. Goldman, J. –M. Hartmann, K. W. Jucks, A. G. Maki, J. –Y. Mandin, S. T. Massie, J. Orphal, A. Perrin, C. P. Rinsland, M. A. H. Smith, J. Tennyson, R. N. Tolchenov, R. A. Toth, J. V. Auwera, P. Varanasi and G. Wagner, *J. Quant. Spectrosc. Radiat. Transfer* **96**, 139-204 (2005).

[2] P. W. Morrison Jr. and O. Taweechokesupsin, *J. Electrochem. Soc.* **145**, 3212-3219 (1998).

謝辞

本論文を作成するにあたり，終始懇切丁寧なご指導とご鞭撻を賜りました，大阪大学大学院工学研究科　浜口智志教授に心より感謝の意を表すとともに，深く御礼申し上げます.

また，ご多用中のところ本論文の審査を引き受けていただき，論文の質向上に向け有益なご指導とご助言を賜りました，大阪大学大学院工学研究科　マテリアル生産科学専攻　平田好則教授，枚本敏司准教授，吉村智准教授に厚く，御礼申し上げます.

本論文は，大阪大学大学院工学研究科　原子分子イオン制御理工学センター三井造船（プラズマ応用工学）共同研究講座で実施した数多くの実験をもとに作成しました．本研究ならびに技術開発を行う機会を与えてくださった，同共同研究講座　木村憲明招聘教授には，多くの適切且つ有益なご指導とご助言を頂きました．ここに深く感謝の意を表します.

また，本研究において一緒に多くの議論をし，実験・試作・解析を共に行った三井造船株式会社　技術本部　玉野技術開発センター　土井恭二氏，同共同研究講座　吉田卓史氏に心より感謝の意を表します.

最後に，この研究を行うにあたり，最後まで暖かく見守り，支え続けてくれた妻　真理，息子　寛太と秀真，そして家族に心から感謝の意を表します.

発表論文

[1] 弓井孝佳, 木村憲明, “振幅－時間変換技術による極微小振幅変化計測”, 計測自動制御学会論文集 **48**, 134-140 (2012).

[2] 弓井孝佳, 木村憲明, “量子カスケードレーザーを用いた高感度赤外吸収ガス濃度計測”, *J. Plasma Fusion Res.* **88**, 211-219 (2012).

[3] T. Yumii, T. Yoshida, K. Doi, N. Kimura and S. Hamaguchi, “Oxidation of nitric oxide by atmospheric pressure plasma in a resonant plasma reactor”, *J. Phys. D: Appl. Phys.* **46**, 135202 (2013).

[4] T. Yumii, N. Kimura and S. Hamaguchi, “Quantum cascade laser absorption spectroscopy with the amplitude-to-time conversion technique for atmospheric-pressure plasmas”, *J. Appl. Phys.* **113**, 213101 (2013).

学会発表

[1] 「量子カスケードレーザーを用いた高感度赤外吸収ガス濃度計測技術の開発」, 弓井孝佳, 木村憲明, 第 28 回センシングフォーラム (2011 年 10 月 13 日-14 日, 慶應義塾大学・日吉キャンパス来往舎, 横浜市) 1C1-3 予稿集 p.129-133.

[2] 「赤外吸収分光技術を用いた高感度ガス濃度計測」, 弓井孝佳, 木村憲明, Plasma Conference 2011 Proceedings (2011 年 11 月 22 日-25 日 石川県立音楽堂, 金沢市) 25E07.

[3] "Development of 1-path Localized Infrared-Absorption Spectroscopy using the Amplitude-to-Time Conversion Technique", T. Yumii and N. Kimura, The 8th EU-Japan Joint Symposium on Plasma Processing (JSPP2012) (January 16-18, 2012, Todaiji Culture Center, Todaiji Temple, Nara, Japan), Book of Abstracts P14.

[4] "Oxidization of Nitric Oxide by Atmospheric Plasmas Generated by a Radio-Frequency (RF) driven High Q-factor Resonator", T. Yumii, T. Yoshida, K. Doi, N. Kimura and S. Hamaguchi, The 4th International Conference on Microelectronics and Plasma Technology (ICMAP2012) (July 4-6, 2012, Ramada Plaza Jeju Hotel, Jeju, Korea), P019, Book of Abstracts p.103.

[5] 「量子カスケードレーザーを用いた大気圧 RF プラズマリアクター内の赤外吸収分光計測」, 弓井孝佳, 木村憲明, 浜口智志, プラズマ・核融合学会 第 29 回年会 (2012 年 11 月 27 日-30 日 クローバープラザ, 春日市) 29pC03.