

小特集 プラズマにおける分子分光計測の手法と実際

3. 核融合境界層プラズマの分子分光 ～可視領域の水素分子スペクトル～

門 信 一 郎

(東京大学高温プラズマ研究センター)

Molecular Spectroscopy in Fusion Boundary Plasmas ～Spectra of Hydrogen Molecules in the Visible Region～

KADO Shinichiro

High Temperature Plasma Center, the University of Tokyo, Tokyo 113-8656, Japan

(Received 4 July 2004)

Applications of the hydrogen molecular spectroscopy in the visible region to fusion edge/divertor plasmas are reviewed. Molecular hydrogen in low temperature plasma, not only as a fuelling gas but also as recycling or buffer gas in gas-target divertor, plays important roles in determining the particle source and recombination phenomena. Moreover the molecular hydrogen modifies the spectral intensity and profile of the hydrogen Balmer series. Since their quantitative contributions depends much on the vibrational distribution in the ground electronic state, molecular spectroscopy for Fulcher band emissions combined with some proper excitation-emission models has been developed. Principle, spectroscopic system, method for the analysis and some results are shown. Other possibility of the Fulcher band spectroscopy is briefly mentioned.

Keywords:

hydrogen molecule, Fulcher band, visible spectroscopy, vibrational temperature, rotational temperature

3.1 核融合境界層プラズマにおける分子の役割

「炉心プラズマ」といわれる端の閉じた磁力線で高温のプラズマを閉じ込めている領域に対し、「境界層プラズマ、周辺プラズマ」といわれる最外殻磁気面より外の領域においては、磁力線の端が開いてリミタやダイバータ板等のプラズマ対向壁と接続しており、燃料水素のリサイクリングや物理・化学スパッタリングによる不純物発生に重要な影響を与える。そのため、水素原子のバルマー線強度をモニターしてリサイクリング粒子束の指標とすることは最も広く用いられている分光計測であるといっても過言ではなく、実際に、H-mode等の閉じ込め改善モードは H_α (主量子数 $n = 2 \leftarrow 3$) の急激な低減から発見された[1]。

しかしながら、観測される水素原子のみを考慮したモデルでは、リサイクリング粒子束を正しく評価することはできない。なぜならば、水素原子バルマー線の発光は、プラズマ対向壁による反射原子、ガスパフや吸着分子放出後の解離によるフランク・コンドン原子、炉心の熱いイオンと境界層の冷たい中性粒子との荷電交換による高エネルギー原子等が重畳されているからである[2,3]。解離水素原子のエネルギーは振動励起を考えない場合は3 eV程度であることが断熱ポテンシャル曲線の解離極限からフランク・コンドン (Franck-Condon: FC) 原理を考慮すれば容易に見積もれるが、水素分子の基底状態が振動励起していれば解

離水素原子のエネルギーは広がりをもつため、燃料水素ガスの炉心プラズマへの浸透長や電離後の壁への粒子束に影響を与える。さらに解離後準安定な2s準位の原子となることもあるため、それがさらに電子衝突で励起されるとバルマー線強度に影響を与える可能性がある[4,5]。

一方、振動励起水素はプラズマの分子活性化再結合 (Molecular Assisted/Activated Recombination: MAR) に重要な役割を果たすことが注目されており、本誌でも度々紹介されている[6,7]。水素分子に関する可視域の電子遷移スペクトルとして、計測、感度較正が容易な590–640 nm付近にあり、 H_α 線の1–2桁小さい程度発光強度をもつFulcher- α 帯は最も可視分光に適した電子遷移といえる。そこで本章ではFulcher- α 帯の振動・回転構造の分光診断、および電子基底状態の振動・回転励起分布を推定するモデルについて紹介する。境界層の電子温度は約10 eV以下まで下がるので、実験室のグロー・アーク・高周波放電等により柔軟性の高い模擬実験、原理検証実験ができる。特にこれから分子分光をやってみようと思われる読者を想定して、結果の紹介よりも背景となる原子分子過程、分光システム、適用の実際、データの解釈を中心に述べる。なお、水素分子以外にも炭化水素ラジカル、 C_2 ラジカル等も境界層プラズマ研究に重要な役割を担っている。これらについては本誌解説[8]を一読されたい。

author's e-mail: kado@q.t.u-tokyo.ac.jp

3.2 水素分子のエネルギー準位・分光記号・選択則[9]

第2章の記載のように、水素分子は等核2原子分子であるため対称操作が増える。ここでは本章の理解の助けとなる内容にしぼってまとめておく。本章の主題である水素分子の可視 Fulcher- α 遷移で重要な電子状態は $X^1\Sigma_g^+(1s\sigma)$, $a^3\Sigma_g^+(2s\sigma)$ および Λ 型2重分離による $d^3\Pi_u^-$ および $d^3\Pi_u^+(3p\pi)$ である¹。()内は励起電子の軌道を表している。また本章では、電子基底準位 X , Fulcher 上準位 d , 下準位 a における振動, 回転量子数 v, J を (X, v, J) , (d, v', J') , (a, v'', J'') で識別する。

これらの電子状態のポテンシャル曲線および主要な振動励起準位を Fig. 1(a)に示す[10]。 $d^3\Pi_u^-$ と $a^3\Sigma_g^+$ の古典転回点 (classical turning point) は同じ振動準位に対してほぼ同じ核間距離にあるので, FC 原理にもとづき振動準位が変化しない対角遷移 (diagonal transition) の確率が最も大きい。対して $X^1\Sigma_g^+$ からの励起については振動準位が変化する遷移の確率が多い。こういった振動準位間の遷移確率を Franck-Condon (FC) 因子という。H(1s)と H(2s)への解離極限が $d^3\Pi_u^-$ 準位の $v'=3$ と 4 の間にあるため, これより上の準位からの発光強度は弱くなる。Fig. 1(b)に示すスペクトルの例から, 振動に関する各対角遷移について, 回転構造が存在することが確認できる。選択則を考慮すると $d^3\Pi_u^-$ からの発光は Q 枝 ($\Delta J = J' - J'' = 0$) のみであり, $d^3\Pi_u^+$ から $P(\Delta J = -1), R(\Delta J = 1)$ 枝が現れる。P, R 枝は回転構造の遷移確率比を与える Hönl-London (HL) 因子の比に従わない, いわゆる異常性があることから, Q 枝のみが用いられる (本誌研究論文[11]参照)。

3.3 水素分子Fulcher帯($d^3\Pi_u^-(3p\pi) \rightarrow a^3\Sigma_g^+(2s\sigma)$)可視分光診断

水素分子の可視スペクトルの観測に関しては Gerhard Heinrich Dieke の業績抜きには語れない。Dieke により同定された膨大な振動回転構造の波長表, および 4 条件で測定された強度の目安について Crosswhite 編集の文献[12]に出版されている。Fulcher 帯の観測は Dieke の時代にはすでに確立されていたようであり, 1932年にコロンビア大学の H.Urey らによって重水素の発見[13]が報告されるやいなや, Dieke らはプリンストンの H.S.Taylor に重水素をわけてもらって, Fulcher 帯の計測を行っている[14]。P, R 枝においては他準位との相互作用による摂動があり, 強度が理論とあわないこともすでに指摘されている[15]。

ここで Fulcher- α 帯観測に適した分光システムについて検討してみる。その際

- (1)線スペクトルのブレンドがないか, あっても分離可能である程度の分解能,
 - (2)線スペクトルプロファイルから強度を求めるに要求されるデータ点数,
 - (3)CCD 検出器を用いた場合には, 必要な帯構造をカバーできるフレーム数,
 - (4)デジタイザのダイナミックレンジ,
- がポイントとなる。

Fig. 1(b)のスペクトルを詳しくみると, (1-1)Q3 (613.5395 nm)の左のウイングに別のラインが重畳している(記号は $v' - v'' = 1 - 1$, Q 枝, 下準位の回転準位 $J'' = 3$ を表す)。左の分離されたスペクトルは $g^3\Sigma_g^+(3d\sigma) - c^3\Pi_u(2p\pi)$ の (2-2)Q1 (613.4284 nm)である。波長表[12]によると 613.5135 nm に記載があるが遷移の同定はなされ

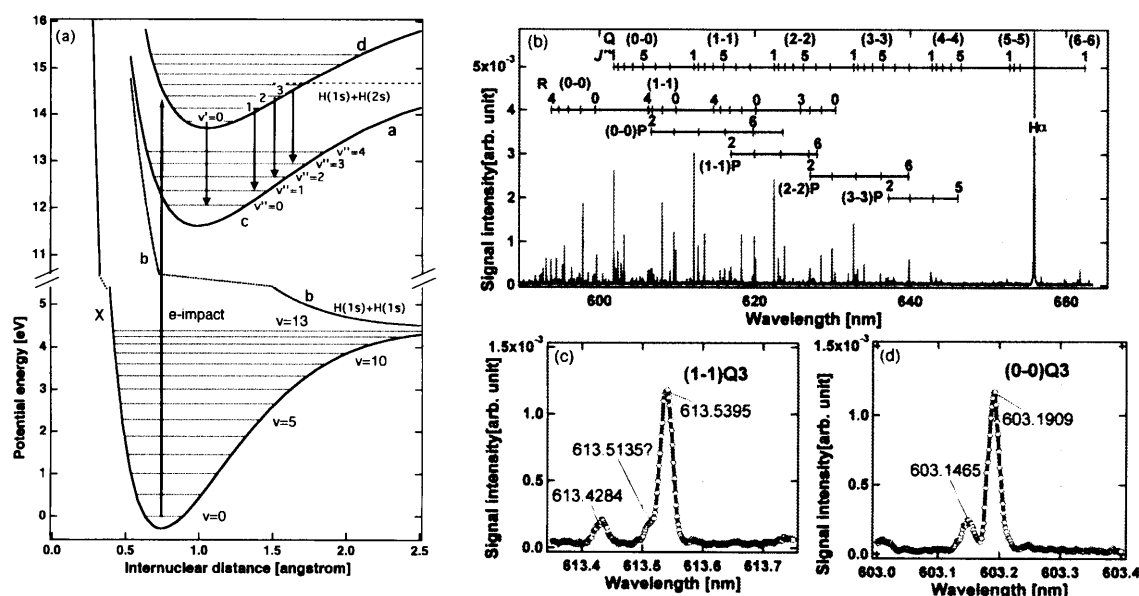


Fig. 1 (a) Potential curves and the vibronic levels of the Fulcher band system ($X-d-a$). (b) Typical scanning spectrogram of the Fulcher band. ($v'-v''$) indicates the transitions of the vibrational quanta from upper to lower Fulcher states obtained using 1m-Czerney-Turner monochromator equipped with 2400 G/mm grating and PMT (Hamamatsu R928). Rotational structures are labeled as the lower Fulcher state. (c) and (d) are the expanded spectra to determine the required specification of the detection apparatus.

1 その他 Fulcher 遷移に関する励起・緩和過程に影響を与える電子状態として, $c^3\Pi_u(2p\pi)$, $e^3\Sigma_g^+(3p\sigma)$ がある。 $e^3\Sigma_g^+$ の $v=4$ と $d^3\Pi_u$ の $v'=1$ がほぼ同じエネルギー準位にあるため, Λ 型2重項のうち $d^3\Pi_u^+$ (e パリティ) との相互作用がある。

ていない、この波長差 0.026 nm は本データ取得に用いた焦点距離 1 m、回折格子 2400 L/mm、スリット幅 50 μm 程度の場合の典型的分解能に相当するため、右のウイングのみでフィッティングを行って強度を求めることができるが、これより分解能が落ちると分離は難しくなり、次節に述べる回転構造のフィッティングからは除外するのが適当であろう。次の近接線は (0-0)Q3 (603.1909 nm) の短波長側に 5 分の 1 程度の発光強度をもつ ($i^3\Pi_g(3d\pi) - c^3\Pi_u(2p\pi)$) の (2-2)P2 (603.1465 nm) である。この波長差およそ 0.044 nm が最低限望まれる分解能といえる。スリット幅にもよるが、焦点距離 50 cm 回折格子 1800 L/mm、あるいは 1 m - 1200 L/mm 以上が望ましいであろう。

波長をゆっくり掃引して光電子増倍管 (Photo Multiplier Tube: PMT) で測定するのであればよいが、CCD (Charge-Coupled Device) 検出器を用いる場合、分解能を優先するあまり 1 画面に収まる波長域があまり狭くなっては使いにくい。1 つの振動単位の Q1 から Q6 程度を 1 画面におさめるには、6 nm/frame 程度の観測波長領域が現実的であろう。Czerny-Turner マウント分光器において、検出器面単位長さあたりの観測波長を与える分光器の逆線分散 $d\lambda/dx$ [nm/mm] は焦点距離 f [mm]、グレーティング刻線数 g [grooves(G)/mm, lines(L)/mm] グレーティング法線に対するコリメータミラーからの入射角 θ_1 とカメラミラーへの出射角 θ_2 の和を $2\theta_0$ [rad]、回折次数 m として、

$$\frac{d\lambda}{dx} = \frac{\sqrt{[\cos(\theta_0)/(g \times 10^{-6} \times m)]^2 - (\lambda/2)^2} - (\lambda/2) \tan(\theta_0)}{f} \quad (1)$$

で与えられる²。実測するには、 θ_0 と f をフリーパラメータとして $d\lambda$ のわかっている 2 重項に対する dx をいくつかの波長領域で測定しフィッティングを行えばよい。ここではこの式を用いて見積もってみる。たとえば 603 nm について、 $f=1000$ [mm]、 $g=1200$ [L/mm]、 $\theta_0=7^\circ$ で見積もると、逆線分散は 0.73 nm/mm であり、CCD 検出器のピクセルサイズが 26 μm 、波長方向 1024 pixel であれば 1 画面に 19.5 nm 収まる。しかし装置幅は 0.04 nm であるのでこれは 2.1 pixel にしかない。その場合 3 倍程度の拡大光学系 [16] を CCD 検出器と分光器の間に設置すれば 6.3 pix/line, 6.5 nm/frame を実現できる。 $g=2400$ [L/mm] に交換して分光器の入口スリットを広め (70~80 μm) に設定し、装置幅 0.04 nm 程度にすれば、逆線分散 0.25 nm/mm より 6.5 nm/frame、装置幅は 6.3 pixel 程度にまで広がる。フィッティングの精度を上げるため、1 スペクトル形状を 10 点以上で測定しようとするれば、近年出荷されている、ピクセルサイズが小さく画素の多い、たとえば 13 μm 、2048 pixel の CCD 検出器等が利用可能に思える。Q1 から Q3 までであれば 1.5 nm 程度の波長内に含まれるので、拡大光学系の利用で $f=500$ [mm] の分光器も活用できるであろう。

Fulcher- α スペクトルの強度差は観測したいスペクトル

2 分光器の角度基準に対するグレーティング傾き角を θ_r とおいたとき、 $2\theta_r = \theta_2 - \theta_1$ 、 $2\theta_0 = \theta_2 + \theta_1$ の関係が成り立つように角度をきめ、回折条件 $d(\sin \theta_1 + \sin \theta_2) = m\lambda$ (d は格子定数) を利用して逆線分散 $d\lambda/dx = (d\lambda/d\theta_2)(d\theta_2/dx) = (d\lambda/d\theta_2)/f$ を変形していけば導出できる。

が Q3 までであればそのときの最大強度 (0-0)Q1 は最も弱い (3-3)Q2 のおよそ 10 倍であり、CCD のデジタイザが 12 bit でも対応できるが、Q5 まで測定する場合、(3-3)Q4、Q5 は (0-0)Q1 の 100 分の 1 程度であるので 14 bit を用いるのが望ましい。

さて、この Fulcher 帯の励起・発光バランスにおいて $d^3\Pi_u^-$ 準位のレート方程式にコロナモデルを適用すると、

$$\frac{\partial N_{dv'J}}{\partial t} = n_e \sum_{v'',J''} [N_{Xvj} R_{Xvj}^{dv'J'}] - N_{dv'J} \sum_{v'',J''} A_{av''J''}^{dv'J'} \quad (2)$$

である。ここで $R_{Xvj}^{dv'J'}$ は (X, v, J) から (d, v', J') への励起係数、 $A_{av''J''}^{dv'J'}$ は自然放出係数、 n_e は電子密度である。この定常解 (左辺 = 0) から $X^1\Sigma_g^+$ と $d^3\Pi_u^-$ の占有密度の関係が得られる。

この関係を用いると Fulcher 帯の発光強度は

$$I_{av''J''}^{dv'J'} = \frac{hc}{\lambda_{av''J''}^{dv'J'}} N_{dv'J} A_{av''J''}^{dv'J'} \\ = \frac{hc}{\lambda_{av''J''}^{dv'J'}} \frac{A_{av''J''}^{dv'J'}}{\sum_{v'',J''} A_{av''J''}^{dv'J'}} \sum_{v'',J''} [N_{Xvj} R_{Xvj}^{dv'J'}] \quad (3)$$

と書け、強度 (エネルギー密度) は $X^1\Sigma_g^+$ の占有密度分布 N_{Xvj} と関連づけられる。仮に準位が多く両者の要素数を等しくとれば (CH ラジカル等の場合はこれに該当) 逆行列を解くことによって直接 N_{Xvj} を得ることができるが、得られる $d^3\Pi_u^-$ の振動準位が少ないため、仮にデータの質が十分でも 14 にもなる $X^1\Sigma_g^+$ の振動準位を再構築することはできない。そこで、 $X^1\Sigma_g^+$ の振動、回転励起分布にボルツマン温度 (振動温度 T_{vib} 、回転温度 T_{rot}) を導入することが通例である。回転準位 J に関する総和が属する振動準位 v の占有密度 N_{Xv} となるように規格化定数 C_{Xv} を導入して

$$I_{av''J''}^{dv'J'} = \frac{hc}{\lambda_{av''J''}^{dv'J'}} \frac{A_{av''J''}^{dv'J'}}{\sum_{v'',J''} A_{av''J''}^{dv'J'}} \times n_e \sum_{v,J} \left\{ R_{Xvj}^{dv'J'} C_{Xv} (2J+1) \right. \\ \left. g_{as}^J \exp \left[-\frac{F_X(J,v)}{kT_{\text{rot}}^X} - \frac{\Delta G_X(v)}{kT_{\text{vib}}^X} \right] \right\} \quad (4)$$

と書ける。 G 、 F は振動、回転エネルギーを表す (ΔG は振動の 0 点エネルギーの分を避けて準位間の差をとっている)。 g_{as}^J は核スピンによる縮退度 (as は核波動関数が核交換に対し anti-symmetric か symmetric かを表す) であり、2 章の g_{nuc} と同じもの ($g_{\text{nuc}}^s = g_s^J$ 、 $g_{\text{nuc}}^a = g_a^J$) であるが、フェルミ粒子である水素では J 準位の奇 (a) 偶 (s) によって $g_{as}^J = g_s^a = 3$ 、および $g_a^s = 1$ をとることを表すためこのように記載している (この表記は文献によってまちまちであるので確認されたい)。

振動構造のみに着目した場合、 J 、 J'' に関する総和をとり、上準位 $d^3\Pi_u^-$ の占有密度に換算した強度の J' に関する和を用いて

$$\frac{\langle I_{av'} \rangle \langle \lambda_{av''} \rangle}{hc} = \sum_{j'} \left(\sum_{j''} \frac{I_{av'j'} \lambda_{av''j''}}{hc} \right) \\ = \frac{A_{av''}^{dv'}}{\sum_{v''} A_{av''}^{dv''}} \times n_e \sum_v \left[R_{Xv}^{dv'} N_{X0} \exp \left[-\frac{\Delta G_X(v)}{kT_{\text{vib}}^X} \right] \right] \quad (5)$$

〈 〉 は本章において平均の操作に注意を要することを明示するために付した。

電子密度 n_e は強さ全体の比例係数となるのみなので、基底状態の振動・回転温度の推定に必要なものは、発光の振動・回転構造の計測値、および振動・回転依存性をもつ電子衝突励起係数 R (電子温度 T_e の関数)、同じく自然放出係数 A のデータセットである。このデータセットの信頼度が推定値を左右することは明らかであろう。

カスケードアーク放電や高周波放電等産業用プラズマの水素分子の振動・回転励起分布の測定はエッチングやデポジション等の表面改質のための基礎過程の研究を通じて [17]、イオン源内の振動励起水素分子の計測は負イオン源の開発を通じて発展してきた (本小特集 4 章 [18]) が、核融合境界層プラズマにおける水素分子の振動励起状態に関する先駆的な研究は 1990 年代中旬より U. Fantz によってなされた。まず、文献 [19] において従来の放電プラズマやイオン源における Fulcher 帯分光の知見を利用して、2–20 Pa のマイクロ波放電において原理検証実験がなされ、次に ASDEX-U トカマクに適用された [20]。これらの論文によって核融合境界層プラズマにおける水素分子分光の有用性が再認識され、注目されるようになったといっても過言ではない。著者もその一人である。ただし、そのインパクトのあまり、初期解析に使用された種々の仮定が継承される可能性があるように感じる。そこで、3.4 節では、まず Fantz 女史の初期的な方法を紹介し、3.5 節でその問題点と以降著者らを含むいくつかの研究において改善された点を述べる。これによって実際に本手法を適用し、データを解釈する場合の注意点を喚起できれば幸いである。

3.4 適用の実際

適用のポイントをあらかじめ整理しておく

- (1) フリーパラメータとして何をとりか (振動温度のみか、回転温度も入れるか)、
 - (2) 発光強度をどうとりか (それぞれか、特定量子数の総和か、平均量・代表値か)、
 - (3) 適用する励起・発光モデルは妥当か、
 - (4) 励起係数 (FC 原理を用いるか否か、振動・回転構造をどうとりか)、
 - (5) 自然放出係数 (FC 原理を用いるか否か)、
- 等であろう。

一般に 電子単位 n 、振動単位 v 、スピンを考慮した回転単位 J について、上準位 (') から下準位 (") への遷移に関する A 係数は FC 原理を仮定すると

$$A_{n''v''J''}^{n'v'J'} \approx \text{const} \cdot \nu_{n''v''J''}^{n'v'J'} \overline{R_e}^2 q_{v'v''} S_{J'J''} / (2J' + 1) \quad (6)$$

と表現できる。ここで $q_{v'v''}$ および $S_{J'J''}$ は前述の FC 因子および HL 因子である。 $2J' + 1$ は上準位の回転量子数の統計

重率である (2 章式 (25) と同等)。

Fulcher 帯 ($\Delta A = A' - A'' = 1$) の HL 因子は P , Q , R 枝に対して

$$S_{J'J''}^P = J/2, \quad S_{J'J''}^Q = (2J+1)/2, \quad S_{J'J''}^R = (J'+1)/2 \quad (7)$$

であり、 S^P と S^R の和は S^Q に等しく、またこれらを加えると上準位の縮退度 $2J'+1$ になる。したがって、自然放出係数の J に関する和は単にヘンリー・ロンドン因子の項を落とせばいい。

$$B_{v'v''}^{d \rightarrow a} = \frac{A_{av''}^{dv'}}{\sum_{v'} A_{av''}^{dv''}} = \frac{q_{v'v''}^{d \rightarrow a} \langle \nu_{av''}^{dv'} \rangle^3}{\sum_{v'} q_{v'v''}^{d \rightarrow a} \langle \nu_{av''}^{dv''} \rangle^3} \quad (8)$$

は“輻射遷移の”分岐比 (しばしば曖昧に使ってしまうが、 ν^4 に比例する“発光強度の”分岐比と区別してこう呼ぼう) である。

Fantz らは、回転構造の和をもって振動準位の代表値とする方針をとった。振動、回転量子数ごとのスペクトル強度が得られたら、最初の論文 [19] では水素については発光強度の強い Q1 と Q3 の和を、重水素については Q2 と Q4 の和 (水素の Q2、重水素の Q1、Q3 は核スピンによる強度交替によって小さい) をもって振動励起準位からの発光強度の回転構造を含めた代表値としたが、これはあまり適切ではない。次の論文 [20] では、上準位の各振動準位それぞれに対して次式のように回転温度を導入した。

$$N_{dv'J'} = C_{dv'} (2J+1) g_{as}^{J'} \exp \left[-\frac{F_d(J', v')}{kT_{\text{rot}}^{dv'}} \right] \\ = \frac{N_{dv'} (2J'+1) g_{as}^{J'} \exp \left[-\frac{F_d(J', v')}{kT_{\text{rot}}^{dv'}} \right]}{\sum_{J'} (2J+1) g_{as}^{J'} \exp \left[-\frac{F_d(J', v')}{kT_{\text{rot}}^{dv'}} \right]} \quad (9)$$

これより、ボルツマンプロット法で $d^3 \Pi_u^-$ の各振動準位の回転温度を求め総和を推定している。励起準位の回転温度は必ずしもガス温度等の物理的な意味を表さないが (特定条件下において関連性はある)、ボルツマン分布でよく記述されていることが確認される。

自然放出係数については Fulcher 遷移の FC 因子を用いて分岐比 B を計算している。記述はないが遷移振動数は Q1 のものを代表値として採用したように推測される。

(X, v) から (d, v') への励起係数として、[21] では FC 原理と、電子衝突励起確率のボルツマン則 (エネルギー差が小さいほど励起確率が大い) を仮定したスケーリング

$$\langle \sigma v \rangle_{Xv}^{dv'} \propto \langle \sigma v \rangle_{X0}^{d0} q_{Xv}^{dv'} \\ \times \exp \left(-\frac{(G_d(v') - G_d(0)) - (G_X(v) - G_X(0))}{kT_e} \right) \quad (10)$$

を採用している。[19] では後に示すように、X 準位の振動エネルギー差のみを考慮しているため、やや誤差が大き

い。これらの励起係数、自然放出係数をコロナ平衡に適用

し、 Q 枝の発光強度代表値を遷移周波数の代表値と輻射遷移の分岐比で除して Fulcher 上準位 ($d^3\Pi_u^-$) の占有密度比を求め、次にフリーパラメータとして基底状態の振動温度をとり、電子温度の測定値から得られる振動量子数毎の励起係数を基底状態の振動励起分布に乘じ、上準位を再現できるベストフィットから推定した。Fig. 2 にその結果を示す。水素の場合は $v' = 4$ 、重水素では $v' = 5$ でベストフィットから再現した上準位よりも小さい値となっている。これは $H(1s)$ と $H(2s, 2p)$ への解離極限が水素は $v' = 3$ と 4 の間に、重水素は $v' = 4$ と 5 の間にあり、そこより上の振動準位については他の電子項による摂動をうけて解離しているものと考えられる³。

3.5 結果の解釈

この方法について、その後の知見からいくつかの注意点が指摘されよう。まず、励起係数、分岐比の信頼度である。次にフィッティング関数とそれに応じた発光強度の取り方である。本節ではこのことをふまえ、モデルの適用範囲について検討してみる。

以前より分子が振動運動を行う核間距離にわたって双極子遷移モーメントを一定とする FC 原理の妥当性について議論されてきた。近年、Fulcher 遷移では励起係数についても[22]、自然放出係数についても[23]、FC 原理を用いると誤差が無視できないとの報告がある。すなわち、FC 因子や簡易な分岐比を用いることができない、ということである。理想的には励起係数をすべての振動・回転準位の組み合わせ（少なくとも振動遷移）について量子力学的波動関数を厳密に計算するか、実測を行うことが必要ということである。

そこで著者ら[24]は自然放出係数について波動関数の直接計算を行ったところ、Fulcher 遷移の対角遷移 ($v' = v''$) を用いる限りでは、幸運にも $d-a$ 遷移の FC 因子[19]を用いても誤差がほとんど無視できることが確認された。

次に励起係数であるが、各“振電遷移”（電子項間遷移の振動構造：vibronic transition）の量子力学計算を著者らで行うのは関が高かったこともあり、Gryzinski の半古典近似を用いて振動準位を含めた励起断面積を計算し、FC 因子を乗じた。詳細は本誌研究論文[11]および文献[24]に具体的に記述してあるので参照されたい。この手法は絶対値、および高いエネルギー領域での誤差が指摘されているものの、今目的としている閾エネルギー近傍の低エネルギー領域、および実際に用いる励起係数の相対強度については妥当な値を得ることができる。適用には、電子衝突によってスピン量子数が変化することに留意し（Gryzinski 法では電子の交換として記述される）、文献[25]の断熱近似により、振動準位間の相対比として $X-d$ 遷移の FC 因子[19]、および回転遷移確率として Wigner の $3-j$ 記号[26]

3 この図が示すように、上準位は反転分布となることが一般的であるので、振動温度を定義できない。

4 ここで 2 章式(27)と見比べてみる。多重極成分が最大である $r=1$ のみ考えると、HL 因子を遷移前の縮退度で除したものの、すなわち、本章式(6)における輻射遷移の回転遷移成分と同型であることに気づく。電子衝突励起について多重極成分のデータが入手できない場合には、振動量子数について FC 因子が適用できるのと同様に、回転量子数において仮に HL 因子をもちいた近似でもさほど大きな誤差にはならないように思える（もちろん、より正しいものを利用すべきではある）。 $3-j$ 記号を求めるプログラムはインターネット上に多く公開されている。

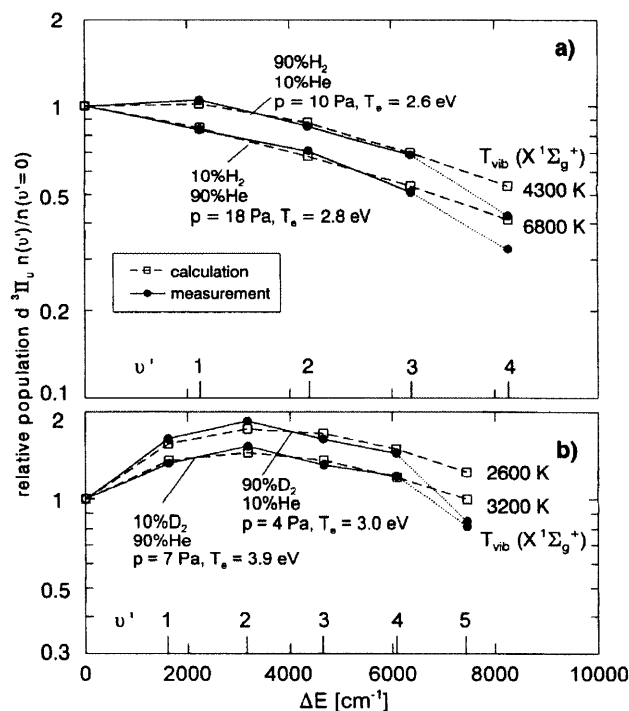


Fig. 2 Comparison of the measured and deduced upper Fulcher state population densities [19]. (a) is for H_2 while (b) is for D_2 .

を用いた項を乗じている。すなわち、

$$R_{XvJ}^{dv'J'} = q_{Xv}^{dv'} < Q_{v' \leftarrow v}^{Gryzinski} v_e > a_{0J}^{J'} \delta_{g'as}^{g'as}$$

$$\sum_{K'} a_{AK'}^{AK'} = \sum_{K'} \sum_r \overline{Q_r'} (2K' + 1) \begin{pmatrix} K' & r & K \\ \Lambda' & \Lambda - \Lambda' & -\Lambda \end{pmatrix}^2 = 1 \quad (11)$$

$\overline{Q_r'}$ は電子速度で平均化した部分断面積で文献[25] p.141 にて実験的に求められたものを採用した。 $X-d$ の遷移については $r=1$ から 4 までの多重極成分 [0.76, 0.122, 0.1, 0.014] である。クロネッカーのデルタは、核スピンの対称性が元と先で同じであれば 1（許容）、違えば 0（禁制）であることを表している。 v_e は電子の速度であり、ボルツマン分布を仮定して速度係数を求めている。ここで、全角運動量子数 $J = K + \Sigma$ (Σ はスピン角運動量 S の分子軸方向成分でその大きさは $-1, 0, 1$ をとる) であるが、水素分子では Σ の分離はわずかで区別できないので、 $J = K$ として扱える⁴。

断面積に v, v' の依存性が含まれていることに注意されたい。Fig. 3 にボルツマンスケリングとの比較を挙げる。振動、回転励起分布の解析に必要な情報は励起係数の相対値なので、振動 0-0 遷移で規格化してある。特に片側の振動準位を $v' = 0$ に固定した場合、温度の高い部分では両者は一致しているものの、低温領域における誤差が顕著である。エネルギー差を正しくとって、特に振動励起準位

からの励起に対する誤差があり、励起係数にはスケールでなく、より信頼度の高いデータベースを用いる必要性が示唆される[27].

次に回転構造について、仮に $d^3\Pi_u$ の回転温度が振動準位によらなければ Q1 のみを計測すればよい。しかしながら実際には振動準位によって回転温度は大きく異なっている。そこで、ダイバータ/境界層プラズマ模擬装置 MAP-II において、LaB₆熱陰極アーク放電(He 作動ガス、放電電圧 82 V、電流 31 A、磁場 0.015–0.02 T)の下流(水素パフ、全ガス圧 3.3 mTorr (0.44 Pa), $n_e \sim 10^{12} \text{ cm}^{-3}$, $T_e \sim 4 \text{ eV}$)において Fulcher- α 帯を測定し、式(4)を用いたフィッティングによって推定した回転温度と振動温度から、 $d^3\Pi_u$ の占有密度のボルツマンプロットを再構成したものを Fig. 4 に示す。図からわかるように再構成された $d^3\Pi_u$

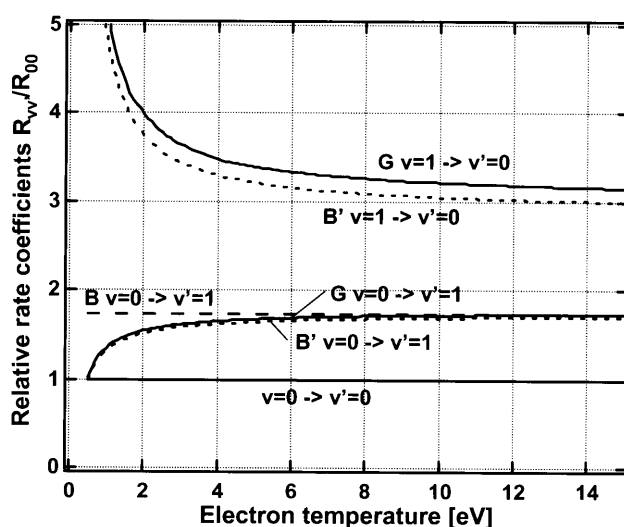


Fig. 3 Comparison of the exponential scaling(B and B') for the excitation rate with Gryzinski semi-classical method (G). B considers the energy difference only in the X state, while B' considers those of both X and d' states.

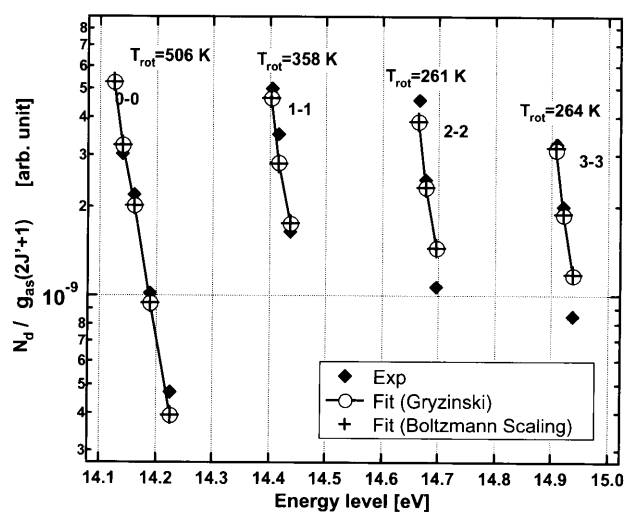


Fig. 4 Reconstructed upper Fulcher state population based on both the exponential scaling and semi-classical ones in comparison with the experimental results [24].

の回転温度に振動準位依存性があらわれ、計測値のよいフィッティングとなっていることがわかる。励起係数の誤差はフィッティングの精度へはさほど影響しないが、値については誤差となりうることは想像に難くない。実際、ボルツマンスケールを用いた励起係数により求めた振動温度が 6,600 K であったのに対し、Gryzinski 法の励起係数を用いると 6,000 K であり、10%程度過大評価であった。これを負イオン生成に寄与する $v=4$ 以上の占有密度に焼き直すと、負イオンの生成量を 30%程多く見積もってしまうことになる。

回転温度については、基底準位を室温より高い 1 温度でフィッティングできている。これは Bonnie らの REMPI を用いたアーク放電 (100 V, 10 A, 1.2 Pa, $B=0$ T) における $X^1\Sigma_g^+$ の回転温度が $v=0, 1, 2$ では 400 K 程度ではほぼ等しい(ガス温度と熱平衡にある)という報告[28]に矛盾しない。

本モデルはコロナ平衡すなわち、Fulcher 帯の発光がすべて $X^1\Sigma_g^+$ からの電子衝突励起に続くものであることを仮定している。1 重項の Lyman 帯や Werner 帯の場合には、光学的な厚さも考慮に入れる必要が出てくるであろうが、可視光の Fulcher 帯の場合にはたいてい光学的に薄いと考える。さらに、基底状態とは光学的禁制遷移なので、基底への輻射遷移も再吸収もなく、許容遷移である $a^3\Sigma_g^+$ 準位のみを考えればよい。但し、電子衝突励起については、核スピンの対称性のみが選択則となるので、高電子密度では他の準位も考慮に入れる必要性が出てくる。まずは、準安定の $c^3\Pi_u$ 準位から $d^3\Pi_u$ への励起を、続いて、 $a^3\Sigma_g^+$ ($X^1\Sigma_g^+$ や $c^3\Pi_u$ からの励起成分もある)から $d^3\Pi_u$ への励起等を含めた衝突輻射モデルが必要となり、それらを取り入れた形の(プラズマのパラメータに依存する)実効的 FC 因子のデータベースを作る試みも行われている[29]。ところが、3 重項に関する励起準位間の励起係数、しかも振動・回転構造を考慮したデータセットは著者の知る限りない。実験ですべて求めるのは困難であろうから、まずは理論計算によってデータセットを構築し、既存の実験データと比較することが望まれる。

ただし、実際に適用を始めようとする場合、基底準位間の励起確率、FC 因子は入手可能なので、ボルツマンスケール(あるいは Gryzinski 法等の半古典近似)と回転遷移確率への依存性(式(11))をコロナモデルに適用するところからやってみられてはいかがだろうか。

3.6 その他の応用

せっかく Fulcher 帯の分光をするのだから、もし強度に関する情報も得られれば、何か得をすることがあるだろうか。本誌 2 月号解説[8]の Loss-events/photon (S/XB, D/XB) 値を用いると、強度の絶対値がわかれば、流入した分子がすべて系の中で損失されるという条件で水素分子束を計測することができる。これは壁近傍でのリサイクリング分子の検出に役に立つであろう。

従来のようにバルマー線強度から S/XB の値を用いてリサイクリング粒子束を求める場合、分子が存在すると誤差

の原因となる。すなわち、原子束からバルマー線が発光されるのではなく、分子が解離をして直接励起原子となったもの（解離励起 dissociative excitation: X^{diss} ）や解離原子が再度直接励起（direct excitation: X^{dir} ）してバルマー線を発するものに修正しなければならない。さらに、分子活性化再結合（MAR）に伴う励起[30]があれば低い主量子数の準位（主に $n=2,3$ ）へ流入することがわかっているの、それを考慮にいれるか、あるいは影響が少ないように $n \geq 5$ (H_γ 以降) の発光を利用するかが必要になる。 H_α 光子に対する H_2 の損失は、

$$\frac{H_2\text{-Loss-events}}{H_\alpha\text{-photon}} = \frac{\Gamma(H_2\text{-Loss})}{\epsilon(H_\alpha)} = \frac{n_e[H_2](S+D+CX+D_A)}{n_e[H_2](X_{1 \rightarrow 3}^{\text{diss}} + FX_{1 \rightarrow 3}^{\text{dir}})B(H_\alpha)} \quad (12)$$

と表せる。ここで、 $F=[H]/[H_2]$ は原子分子比であり、解離度 K_d とは $F/(F+2)$ で関連付けられ、分子束の評価値を左右するものとなる。損失過程は電離(S)、直接解離(D)、荷電交換(CX)、解離性電子付着(D_A)である。もちろんこれに H_β も測定して比をとれば、その時の電子温度における速度係数を用いて F を求めることができる[31]が、解離励起 X^{diss} が無視できるほど高密度になってくると F に対する感度が悪くなる（高密度では $[H_2]X^{\text{diss}} \ll [H]X^{\text{dir}}$ ）。むしろ直接分子束を測定することを考えると、

$$\frac{H_2\text{-Loss-events}}{\text{Fulcher-photon}} = \frac{\Gamma(H_2\text{-Loss})}{\epsilon(H_2(d \rightarrow a))} = \frac{n_e[H_2](S+D+CX+D_A)}{n_e[H_2]X_{d \leftarrow X}(T_e)} \quad (13)$$

が好ましい⁵。これらの損失過程を分子の減衰(Decay: D)で代表して、“ D/XB 値”と言われる（今の場合は Fulcher 遷移以外の許容遷移が存在しないので、分岐比 $B=1$ ）こともあるので混乱しないよう。もちろん、分母の評価には衝突輻射モデルを用いることが必要となる場合もある（ここでは理解を優先してコロナ的に記述してある）。これより、Fulcher 帯の全発光量が測定できれば、密度によらずその時の電子温度を用いて分子束を直接求めることができる。

境界層のプラズマであれば H_2^+ から再結合が流入してくるので複雑になり、一方グロー放電等低密度の極限については、分子が系ですべて損失されることはないの、 D/XB の値は使えないが、式(12)で $F=0$ (解離を無視できる) のとき、Fulcher 遷移と H_α の強度（光子束）の相対値は

$$\frac{\epsilon(H_2(d \rightarrow a))}{\epsilon(H_\alpha)} = \frac{X_{d \leftarrow X}(T_e)}{X_{1 \rightarrow 3}^{\text{diss}}(T_e)B(H_\alpha)} \quad (14)$$

であり、電子温度のみに依存する[32]。核融合境界層プラズマ程度の密度では MAR の効果等もありやや複雑になる。原理的には、Fulcher 帯、 H_α 、 H_β の強度比がわかれば、未知のパラメータが F とそれぞれの速度係数を決定する T_e であるのでベストフィットから F と T_e を推定することもできるであろう。[33]では回転温度のボルツマン分布を

利用して、 $v=2-2$ の $Q1$ の強度のみを利用し、この方法の精度がむしろ上がったと報告されている。著者らは、分子の解離励起や MAR による流入の影響の少ない H_δ ($n=6$) の発光に水素原子の衝突輻射モデルを用いた実効的な励起係数 $X_{1 \rightarrow 6}^{\text{eff}}(n_e, T_e)$ と分岐比 $B(H_\delta)$ 、およびここに紹介した Fulcher- α 分光から推定した全発光量と全励起係数を用い、式

$$\frac{\epsilon(H_\delta)}{\epsilon(H_2(d \rightarrow a))} = \frac{[H]X_{1 \rightarrow 6}^{\text{eff}}(n_e, T_e)B(H_\delta)}{n_e[H_2]X_{d \leftarrow X}(T_e)} \quad (15)$$

によって、解離度 F を求めている[34]。

さらに、Fantz らは $d^3\Pi_u^-$ 準位の振動励起分布が電子温度への依存性が高いことに着目して電子温度計測に利用する試みを行っている[27]（著者個人の感触としては感度および基底準位の振動励起分布推定精度の問題からやや厳しいのではないかという印象をもっているが、成功すれば強力な計測手法になる）。これらを総合的に利用すれば Fulcher 帯の適用範囲が広がるであろう。

謝辞

中国科学院肖炳甲博士は高温プラズマ研究センターへの客員研究員としての招聘期間（2003.4–2004.3）、Fulcher 遷移の適用について多くの議論をかわし、理解が深まりました。Fulcher 帯の計測については山崎大輔君の東京大学工学部システム創成学科卒業研究の一環として、東京大学 MAP-II グループの学生諸氏の協力のもとに行いました。ここに感謝するとともにますますの研鑽を期待します。

参考文献

- [1] F. Wagner *et al.*, Phys. Rev. Lett. **49**, 1408 (1982).
- [2] A. Pospieszczyk *et al.*, J. Nucl. Mater. **266-269**, 138 (1999).
- [3] K. Kobayasi, S. Ohtsu and S. Tanaka, J. Nucl. Mater. **266-269**, 850 (1999).
- [4] S. Chung, C. Lin and E. Lee, Phys. Rev. A **12**, 1340 (1975).
- [5] S. Tanaka, B. Xiao, K. Kobayashi and M. Morita, Plasma Phys. Control. Fusion, **42** 1091 (2000).
- [6] 久保博孝, 澤田圭司: プラズマ・核融合学会誌 **74**, 562 (1998).
- [7] 大野哲靖: プラズマ・核融合学会誌 **75**, 1162(1999).
- [8] 仲野友英, 門信一郎: プラズマ・核融合学会誌 **80**, 91 (2004).
- [9] C. Herzberg, *Molecular Spectra and Molecular Structure I*, 2nd ed (Krieger Publishing Company, Malabar, Florida, 1950).
- [10] T.E. Sharp, Atomic data **2**, 119(1971).
- [11] S. Kado and T. Shikama, J. Plasma Fusion Res. **79**, 841 (2003).
- [12] H.M. Crosswhite, ed., *The hydrogen molecule wavelength tables of Gerhard Heinrich Dieke* (New York: Wiley-Interscience, 1972).
- [13] H.C. Urey, F.G. Brickwedde and G.M. Murphy, Phys. Rev. **39**, 164 (1932).
- [14] G.H. Dieke and R.W. Blue, Phys. Rev. **47**, 261 (1935).
- [15] N. Ginsburg and G.H. Dieke, Phys. Rev. **59**, 632 (1941).

5 ややこしいが、励起・緩和過程は、原子は下準位を先、分子は上準位を先に書くのが通例。

- [16] 門信一郎, 山崎大輔, 飯田洋平, 肖炳甲: プラズマ・核融合学会誌 **80**, 783 (2004).
- [17] D.K. Otorbaev *et al.* Contrib. Plasma Phys. **35**, 195 (1995).
- [18] M. Nishiura, J. Plasma Fusion Res. **80**, 757 (2004).
- [19] U. Fantz and B. Heger, Plasma Phys. Control. Fusion **40**, 2023 (1998).
- [20] U. Fantz, K. Behringer, J. Gafert, D. Coster and ASDEX Upgrade Team, J. Nucl. Mater. **266-269**, 490 (1999).
- [21] E. Surrey and B. Crowley, Plasma Phys. Control. Fusion **45**, 1209 (2003).
- [22] G.D. Meneses *et al.*, Phys. Rev. A **52**, 404 (1995).
- [23] G. Staszwska and L. Wolniewicz, J. Mol. Spectr. **198**, 416 (1999).
- [24] B. Xiao, S. Kado, S. Kajita and D. Yamasaki, Plasma Phys. Control. Fusion **46**, 653 (2004).
- [25] N.N. Sobolev, *Electron-Excited Molecules in Non-Equilibrium Plasma* (New York: Nova Science Publishers, 1989) p. 121.
- [26] ランダウ・リフシツ「量子力学2」(東京図書).
- [27] U. Fantz, Contrib. Plasma Phys. **42**, 675 (2002).
- [28] J.H.M. Bonnie, P.J. Eenshuistra and H.J. Hopman, Phys. Rev. A **37** 1121 (1988).
- [29] P.T. Greenland, Contrib. Plasma Phys. **42**, 608 (2002).
- [30] R.K. Janev, D. Reiter and U. Samm, Forschungszentrum -Juelich (FZJ) Report: Juel-4105 (Dec. 2003).
- [31] K. Sawada, K. Eriguchi and T. Fujimoto, J. Appl. Phys. **73**, 8122 (1993).
- [32] K. Kondo *et al.*, Japan. J. Appl. Phys. **27**, 1560 (1988).
- [33] B.P. Lavrov *et al.*, Plasma Source Sci. Technol. **12**, 576 (2003).
- [34] S. Kado, S. Kajita, D. Yamasaki *et al.*, *to be published in J. Nucl. Mater.*