



HOKKAIDO UNIVERSITY

Title	大気圧直流グロー放電における発光の自己組織化メカニズムに関する研究
Author(s)	宮崎, 俊明
Degree Grantor	北海道大学
Degree Name	博士(工学)
Dissertation Number	甲第16844号
Issue Date	2026-03-25
DOI	https://doi.org/10.14943/doctoral.k16844
Doc URL	https://hdl.handle.net/2115/99689
Type	doctoral thesis
File Information	Toshiaki_Miyazaki.pdf, 全文



大気圧直流グロー放電における
発光の自己組織化メカニズムに関する研究

北海道大学大学院工学院
量子理工学専攻
プラズマ環境プロセス研究室
宮崎 俊明

令和 7 年度 (2025 年度)

目次

第 1 章	序論	4
1.1	研究背景	4
1.1.1	大気圧プラズマ	4
1.1.2	自己組織化した模様の形成および反応拡散系	6
1.1.3	プラズマにおける自己組織化した模様の形成	8
1.1.4	大気圧直流グロー放電での自己組織化のメカニズム理解における 現状と課題	9
1.2	本研究の目的および意義	13
1.3	本論文の構成	14
第 2 章	実験装置および計測原理	15
2.1	はじめに	15
2.2	放電発生装置	16
2.2.1	大気圧直流グロー放電発生装置	16
2.2.2	放電容器内での直流グロー放電発生装置	18
2.3	レーザーを用いた計測	21
2.3.1	Nd:YAG レーザーおよび波長可変色素レーザー	21
2.3.2	負イオンのレーザー誘起光脱離法	23
2.3.3	OH ラジカルのレーザー誘起蛍光法 (Laser Induced Fluorescence; LIF)	24
2.3.4	準安定状態 He 原子 (2^3S) の LIF	32
2.3.5	レイリー散乱	33
2.4	発光分光法 (Optical Emission Spectroscopy; OES)	35
第 3 章	空気中での放電における自己組織化した発光模様に対する負イオンの影響	40

3.1	はじめに	40
3.2	実験方法	41
3.2.1	陽極近傍における自己組織化した発光模様の観察	41
3.2.2	放電電流に対する放電電圧の算出	42
3.2.3	レーザー光脱離法を用いた負イオン密度の診断	42
3.2.4	液相におけるルミノール化学発光の観察	44
3.3	実験結果	46
3.3.1	放電電流および電極間距離を変化させた際の自己組織化した発光 模様の变化	46
3.3.2	周辺シースガスの影響	50
3.3.3	放電部における負イオン密度の診断	52
3.3.4	液相におけるルミノール化学発光と自己組織化した発光模様の対応	55
3.4	考察	57
3.5	本章のまとめ	59
第 4 章	空気中での放電における自己組織化した発光模様に対するガス温度の影響	60
4.1	はじめに	60
4.2	実験方法	61
4.2.1	OES による発光スペクトル計測	61
4.2.2	OH ラジカルの LIF 計測	61
4.2.3	レイリー散乱を用いたガス温度測定	62
4.3	実験結果	64
4.3.1	放電の発光スペクトル	64
4.3.2	放電部における OH ラジカルの回転温度分布	66
4.3.3	レイリー散乱計測によって得たガス温度分布	69
4.4	考察	74
4.5	本章のまとめ	76
第 5 章	放電容器内での He 放電における自己組織化した発光模様の形成	77
5.1	はじめに	77
5.2	実験方法	78
5.3	実験結果	79

5.3.1	ガス圧力、放電電流および電極間距離を変化させた際の自己組織化した発光模様の変化	79
5.3.2	自己組織化した発光模様の形成に対する pd 積の影響	81
5.3.3	放電の発光スペクトル	84
5.3.4	N_2 および Ne を添加した際の自己組織化した発光模様の変化 . . .	87
5.4	考察	90
5.5	本章のまとめ	94
第 6 章	He 放電での反応・拡散モデルの提案	95
6.1	はじめに	95
6.2	He 放電におけるガス温度分布	96
6.2.1	実験方法	96
6.2.2	実験結果	96
6.3	放電中での準安定状態 He 原子 (2^3S) 密度分布	97
6.3.1	実験方法	97
6.3.2	実験結果	98
6.4	He 放電での反応モデル	99
6.4.1	反応モデルの構築	99
6.4.2	反応モデルでの計算結果	104
6.5	考察	105
6.5.1	He 放電における自己組織化	105
6.5.2	空気中での放電における自己組織化	107
6.6	本章のまとめ	110
第 7 章	結言	111
7.1	本研究で得られた成果	111
7.2	今後の課題および展望	114
謝辞		115
参考文献		116
付録 A	放電部 E/N および Bolsig+ で計算した平均電子エネルギーとの関係	123
付録 B	外部電場に対する模様の変化	127

第 1 章

序論

1.1 研究背景

1.1.1 大気圧プラズマ

一般的に「プラズマ」とは、気体中の原子・分子が電離して作る正イオン・電子および中性粒子が電氣的な中性を保ったまま混ざりあった状態である。その主役は電子であり、プラズマの特徴は主に電子温度と電子（プラズマ）密度で決まる。惑星間空間や太陽コロナ、炎、グロー放電、アーク放電、慣性核融合プラズマなどの様々なプラズマがあり、それらの電子温度・電子密度のスケールは、それぞれ 20 桁・7 桁も変化するほど広く分布する [1]。ダークマターを考慮しなければ、サハの式による計算によると、宇宙空間の 99.9% 以上がプラズマであり、我々の住む地球は残りの 0.1% 以下の部分に含まれる。我々が普段過ごしているような、非常に高い圧力である大気中や水の豊富に存在する環境では、プラズマを生成するのが容易ではない。そのため、従来からのプラズマの研究は、主に真空を想定したような低気圧の環境で進められてきた。

しかしながら、この 10~20 年程において、大気圧下でプラズマを安定的に生成が可能な技術が開発されたことで、「大気圧プラズマ」という研究分野が確立した [2-4]。これまでの「真空」という制約から解放されたことによって、そのプラズマ応用の幅はさらに広がり、多岐にわたる。材料合成プロセスや熱源・光源、オゾンナイザーとしての利用に加えて [5-8]、特に注目されているは液体に作用させる応用である。この応用としては水処理、農業、医療が挙げられ [9-11]、「プラズマ液体相互作用」と呼ばれている [12]。近年は、このプラズマ液体相互作用が熱心に研究されており、様々なプラズマ生成法が考案されている。

さまざまな応用の進む大気圧プラズマだが、今後の更なる発展のために解決が望まれている課題としては、以下のようなことが挙げられる。

- (1) 従来の真空プラズマと比較して、プラズマサイズが小さいこと
- (2) 大型化させることに伴い、不安定なフィラメント状の放電になってしまうなどの制御の困難さがあること
- (3) 液相および界面近傍領域での現象が複雑であり、未開拓な部分が多いこと

パッシェン曲線と呼ばれる放電開始電圧 V_s (火花電圧) と圧力 p と電極間距離 d の積 pd の関係を示したグラフで表されるように、放電開始電圧と pd の関係には最小値が存在する [1]。大気圧 ($p = 1.0 \times 10^5 \text{ Pa} = 760 \text{ Torr}$)、特に空気中での放電において、最小の V_s を与える d を計算すると、およそ 0.1 mm のオーダーになってしまう。現在の実際に用いられるプラズマでは数 mm ~ 数 cm 程度のサイズは実現しているものの、プラズマの生成には数 kV の電圧および数 100Ω 以上の制限抵抗が必要であり、エネルギー効率が低い。大気圧プラズマがさまざまな既存の工業応用プロセスに替わって新たな基盤技術になるためには、このプラズマサイズの問題およびエネルギー効率の低さ・放電の不安定さ等の問題を改善していくことが必要である。

また、例えば開放空気中で放電を生成した場合には、空気を構成するガスである窒素 N_2 や酸素 O_2 、水蒸気 H_2O およびそれらの化合物が多種多様に生成され、複雑に反応・輸送される [12]。これら化合物の全てに関して時間・空間分解して密度計測をすることは極めて困難であるため、主にシミュレーションモデルを用いた計算手法によっての研究が進められている。このとき重要になると考えられているのはプラズマ-液体間での界面近傍のごく薄い遷移領域なのだが、この領域は極めて薄い ($< \text{数 } \mu\text{m}$) ことが分かっている。本研究の扱う自己組織化現象も、この界面近傍の領域 (気相側) で生じる現象であるため、そのメカニズムの解明には界面近傍の領域が重要な鍵を握っている可能性がある。

1.1.2 自己組織化した模様の形成および反応拡散系

シマウマやキリン、孔雀や魚の体には特徴的な模様がある。自然界には他にも蜘蛛の巣や雪の結晶などの綺麗な模様が存在している。これらの模様は「自己組織化」と呼ばれており、ある集団(分子や細胞など)が自発的に複雑な模様を作り上げる現象である。この自己組織化はさまざまな自然科学分野に共通して見られる現象であるため、多くの分野で研究されている。生物分野では魚の体の模様の形成メカニズム [13–17]、化学分野では Belousov – Zhabotinsky 反応 (BZ 反応) と呼ばれる溶液反応などが有名である [18–21]。また、熱力学の分野では、I. Prigogine が提唱した「散逸構造」がよく知られている。これは、開放系においてエネルギーが散逸する流れ中に自己組織化のものが発生して、定常的に安定な構造が維持されるものである [23]。

数理解析の分野では、2 変数の連立偏微分方程式を用いた自己組織化模様の解析が行われている。この方程式は「反応拡散方程式」と呼ばれ、反応拡散方程式を用いる数理モデルを「反応拡散系」と言う。例えば次に示す式 (1.1) はチューリングパターンと呼ばれるもので、1952 年にイギリスの数学者 A. Turing によって提唱された [22]。

$$\begin{cases} \frac{\partial u}{\partial t} = f(u, v) + D_u \nabla^2 u, \\ \frac{\partial v}{\partial t} = g(u, v) + D_v \nabla^2 v. \end{cases} \quad (1.1)$$

ここで 2 変数が u と v である。 $f(u, v)$ と $g(u, v)$ が反応項、 $D_u \nabla^2 u$ と $D_v \nabla^2 v$ が拡散項と呼ばれ、 D_u と D_v は拡散係数である。この反応拡散方程式を解くことにより、その解として様々な自己組織化した模様を再現することができる。例えば生物の体表模様が再現できることは、1995 年に近藤滋が初めて実験的に証明した [13]。

この 2 変数 u および v はそれぞれ「活性因子 (activator)」、「抑制因子 (inhibitor)」と呼ばれる。活性因子は自身と抑制因子の生成を促進するのに対して、抑制因子は活性因子の生成を抑制する。これらの性質によって、2 因子の密度は互いに変化する。これが反応項で示される反応プロセスである。また、活性因子と抑制因子は互いに異なる拡散速度を持つ。これにより、2 因子がそれぞれ空間的な密度分布を作る。これが拡散項で示される拡散プロセスである。これを図で簡単に示すと、次の図 1.1 のようになる。

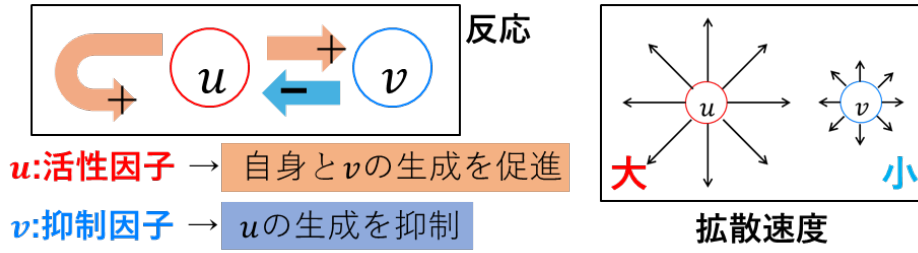


図 1.1 反応拡散系における活性因子・抑制因子のイメージ

反応拡散方程式の他の例としては、比較的簡単な計算モデルとして多く用いられている「グレイスコットモデル」(式 1.2) や [24,25]、神経細胞などの電氣的興奮性細胞の活動電位を表現したモデルである「フィッツフュー-南雲モデル」(式 1.3) などが存在する [26,27]。

$$\begin{cases} \frac{\partial u}{\partial t} = D_u \nabla^2 u + u^2 v - (F + k)u, \\ \frac{\partial v}{\partial t} = D_v \nabla^2 v - u^2 v + F(1 - v). \end{cases} \quad (1.2)$$

$$\begin{cases} \frac{\partial u}{\partial t} = D_u \nabla^2 u + u - u^3 - v, \\ \frac{\partial v}{\partial t} = D_v \nabla^2 v + a(u - bv - c). \end{cases} \quad (1.3)$$

これらの式 (1.2) や式 (1.3) の定数 F, k, a, b, c を変化させることで様々な模様が再現できる。

以上のように、反応拡散系の考え方に基づくと、活性因子と抑制因子が反応プロセス・拡散プロセスの組み合わせによって、波状の密度分布を作ることが分かる。その密度分布から模様が作られるプロセスは以下のようなになる [15]。模様を形成する因子が 1 つのみの場合で、このときは密度勾配によって模様としては直線になる。因子が 2 つあるが反応プロセスが無く、拡散プロセスのみの場合で、このときも密度勾配によって模様は直線になるが、2 物質なので交差した模様は再現できる。そして、2 因子かつ反応・拡散の両プロセスがある場合では、2 因子が互いに増減して波形の密度分布を作ることにより、様々な複雑な模様が再現できる。

1.1.3 プラズマにおける自己組織化した模様の形成

プラズマの生成に伴い、様々な自己組織化した模様の形成が観察されることがある [28,29]。ダストプラズマでは、負に帯電した微粒子が格子状に配列して結晶のような規則的な構造を作る。これはクーロン結晶と呼ばれており、微粒子間に働くクーロン力によって結晶のような構造が作られる。マグネトロンスパッタリングでは、ターゲットの表面にリング状の模様ができることが報告されている [30,31]。この模様は、ターゲット裏に配置された磁石による磁場に沿って、電子が $E \times B$ ドリフトしてターゲット表面の特定の軌道を周回することで作られる。このような単純な模様の形成に加えて、より複雑な模様の形成も報告されている。誘電体バリア放電 (DBD) [32–36] や Cathode boundary layer microdischarges [37–39]、アーク放電 [40,41]、直流グロー放電、加えてそれらの数値計算でも複雑な模様が報告されている [42–46]。直流グロー放電の場合、陰極および陽極の両方において自己組織化した発光模様の報告がされているが、陰極の場合と陽極の場合で、その模様形成メカニズムは異なる。次項以降で詳しく述べるが、本研究で扱うのは「陽極」における自己組織化した発光模様である。

本研究で扱う大気圧直流グロー放電の陽極で観察される自己組織化した発光の模様の例を、図 1.2 に示す。1.1.2 項でも述べたように、このような複雑な模様を形成するためには、模様形成の因子 (物質の密度) が 2 つ (2 変数) あり、これらの密度が反応・拡散プロセスによって増減して波形の密度分布を作るような「反応拡散系」を考えることが有用である。

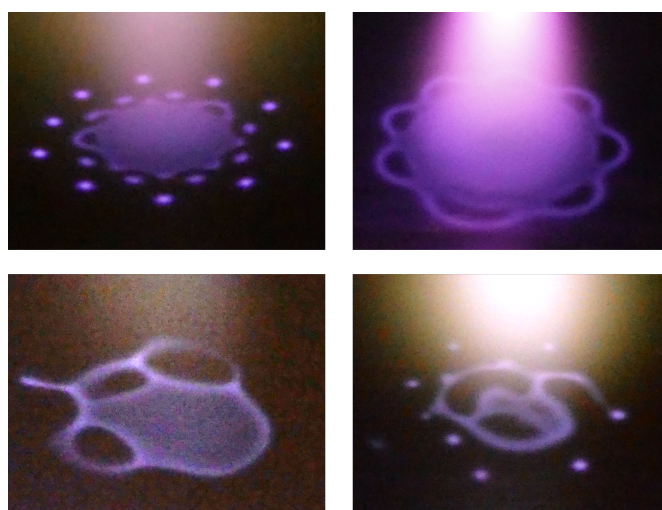


図 1.2 大気圧直流グロー放電の陽極で観察される自己組織化した発光の模様の例

以上で挙げた自己組織化した模様形成のうち、DBD や Cathode boundary layer microdischarges、アーク放電に加えて、直流グロー放電の「陰極」における自己組織化模様に関しては、M. S. Benilov、P. G. C. Almeida らの提唱する「分岐理論」と呼ばれる電圧-電流特性に着目した理論で説明ができるようである [42–44]。例えば P. G. C. Almeida らの直流グロー放電の陰極における模様形成に関する研究では、次の式 (1.4) に示す、正イオンおよび電子の電流密度に関する計算モデルを用いて解を求めている [44]。これは一般的なプラズマの「連続の式」および「ポアソン方程式」である。この連続の式を見ると、反応拡散系と同じ構造をしているため、プラズマでの複雑な模様の形成メカニズムにも反応拡散系を用いた解析が有効であると言える。また、そもそもプラズマとは、ある条件では自己組織化現象が自然と起こるものであると言える。

$$\begin{cases} \nabla \cdot J_i = n_e \alpha \mu_e E - \beta n_e n_i, \\ J_i = -D_i \nabla n_i - n_i \mu_i \nabla \varphi, \\ \nabla \cdot J_e = n_e \alpha \mu_e E - \beta n_e n_i, \\ J_e = -D_e \nabla n_e + n_e \mu_e \nabla \varphi, \\ \epsilon_0 \nabla^2 \Phi = -e(n_i - n_e). \end{cases} \quad (1.4)$$

1.1.4 大気圧直流グロー放電での自己組織化のメカニズム理解における現状と課題

図 1.3 に示すような針-平板の電極構造を持つ装置を用いて大気圧直流グロー放電を生成したとき、ある条件では「陽極」近傍に自己組織化した発光模様が観察される [47–66]。同じ実験装置で極性を逆にした「陰極」の場合では、自己組織化した発光模様は観察されない。グロー放電の「陰極」において自己組織化が観察されるのは低圧のプラズマであり、「陽極」の場合は大気圧プラズマである。多くの研究では、放電は大気圧開放空気中で生成され、放電の安定化のために He ガスを流している。また、陽極は液体であることが多いが、金属平板を陽極に用いた場合も自己組織化した発光模様は観察される [53, 59, 62]。この直流グロー放電の「陽極」における自己組織化現象は、1.1.1 項で述べた「プラズマ液体相互作用」および「界面」に関わる非常に面白い現象であると考えられ、プラズマでの自己組織化現象の中でも近年特に注目を集めている。これまでの研究によって明らかになっている重要な事実は、次の 3 つである [47–66]。

- 模様は陽極近傍でのみ形成され、極性を逆にした陰極近傍には現れない。
- 模様は電流の大きい (> 約 20 mA) 条件や、電極間距離が大きい (> 4 ~ 5 mm) 条件で形成する。
- 空気中での放電では、O₂ ガスの存在が模様形成に重要である。

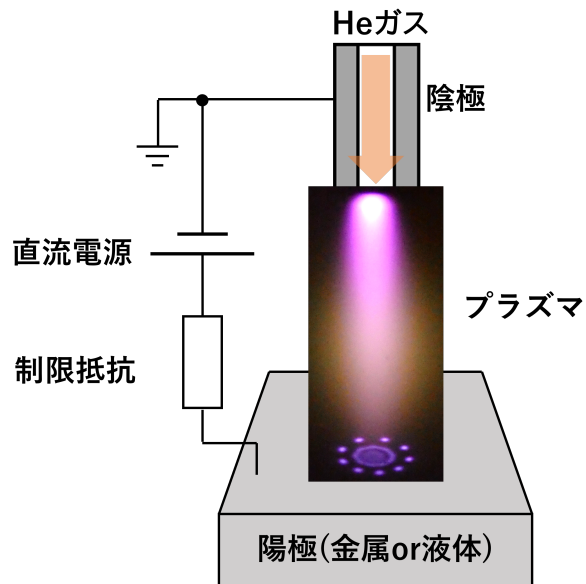


図 1.3 大気圧直流グロー放電および陽極近傍に形成される自己組織化した発光模様の例

しかしながら、この大気圧直流グロー放電の陽極近傍に観察される自己組織化した発光模様の形成メカニズムに関して、その詳細は未解明である。海外の複数のグループにより研究されているが、その多くは実験研究であり、溶液の種類や印加電圧波形を変えて模様の変化を観察するだけに留まっている。また、数理モデルを用いたシミュレーション研究でも大きな成果は出ていない現状である。生物、化学分野での研究および他の放電形成のプラズマにおける自己組織化に関する研究例を踏まえると、本研究で扱う大気圧直流グロー放電の陽極での自己組織化においても、「反応拡散系」を用いた数理モデルが有効であると考えられる。

大気圧直流グロー放電の陽極での自己組織化発光模様の形成メカニズム解明のために、反応拡散系の考えを適用するという試みは、2019 年に P. Rumbach らによって行われている [67]。この研究では、反応拡散系の 2 つの形成因子として電子密度 n_e と正イオン密度 n_i を仮定している。反応プロセスとして電子の生成過程には電子衝突電離 ($A + e \rightarrow A^+ + e + e$)、電子の損失過程には再結合 ($e + A^+ \rightarrow A$) および H₂O の解離性電子付着 ($e + H_2O \rightarrow H^- + OH$) を仮定している。ここで、A は N₂ および H₂O を想定し

ている。以上の仮定をもとに、次の式 (1.5) のような反応拡散方程式を解いている。

$$\begin{cases} \frac{\partial n_e}{\partial t} = D_e \nabla^2 n_e + \alpha \mu_e \bar{E}_r n_e - \beta n_e n_i - \gamma n_e, \\ \frac{\partial n_i}{\partial t} = D_i \nabla^2 n_i + \alpha \mu_e \bar{E}_r n_e - \beta n_e n_i. \end{cases} \quad (1.5)$$

ここで、 D_e と D_i は電子および正イオンの拡散係数、 μ_e は電子の移動度、 α はタウンゼントの第一係数、 β および γ はそれぞれ再結合 ($e + A^+ \rightarrow A$) および H_2O の解離性電子付着 ($e + H_2O \rightarrow H^- + OH$) の反応レート係数、 $\bar{E}_r$ は陽極シース内での平均径方向電場である。

このシミュレーションによる結果と実験で観察された実際の模様を比較すると、一部では一致するように見える結果が得られている。電流が高い (>30 mA) ときの模様の再現度が高くない点や、モデル自体がどれだけ正しいのか分からない点において改善の余地はあるものの、大気圧直流グロー放電の種々のパラメータを用いた反応拡散系のシミュレーションが初めて成功したという点では大きな進展があったと言える。また、大気圧直流グロー放電の陽極での自己組織化した発光模様においても、反応拡散系を適応できるということを実証したことになる。

このように、この自己組織化の研究に関しては、実験・シミュレーションの両アプローチにおいて進展の余地が残っている。J. P. Trelles および J. E. Foster は、それぞれ 2016 年と 2020 年にレビュー論文を発表しており、その中で現状の進展を述べるとともに今後の課題についても指摘している [68, 69]。その課題は、プラズマに関する種々のパラメータ（電子の温度・密度分布、正負イオンの密度分布、プラズマ中の電場分布など）の実測や、液体電極を用いた場合の液体の影響および界面での現象に関する理解を深めることや、シミュレーションのための数理モデルの改善であると指摘している。

1.1.1 項で述べたように大気圧プラズマではプラズマサイズが非常に小さいために、プラズマ自体のパラメータの計測が容易でないことが多い。しかしながら、自己組織化した発光模様の形成メカニズムの解明のためには、プラズマ自体の状態を把握し、どのパラメータが特に模様形成に対して重要であるかを理解することが不可欠である。その次に、「反応拡散系」における「2つの形成因子 (粒子の密度)」、「反応プロセス」および「拡散プロセス」を理解し、それらを用いた数理モデルの構築および実験結果との比較を行い検証することが必要となる。

図 1.2 に示したような模様の写真を見ると、「発光部」と「非発光部」において、「反応拡散系」における「2つの形成因子(粒子の密度)」がそれぞれ分布していると考えられる。これまでの先行研究の結果を踏まえると、考えられる可能性が2つある。

1つ目は、「プラズマ密度は一様で、電子密度と負イオン密度が分布している」可能性である。これは、電氣的負性ガスである O_2 ガスの存在が模様形成に重要であるからである。「電氣的負性ガス」とは、プラズマが生成されるとき負イオンとなるガスである。負性ガスの存在する環境では、プラズマ中での電子と負イオンは負電荷となることを奪い合い、互いの密度が増減する関係にある。これは 1.1 節で述べた反応拡散系における活性因子と抑制因子の関係性と一致すると考えることができる。電子は電子衝突電離 ($A + e \rightarrow A^+ + e + e$) や脱離反応 ($X^- + e \rightarrow X + e + e$) により自分自身の数を増やし、加えて付着反応 ($X + e \rightarrow X^-$) により負イオンの数も増やす。これは自分自身と相手の因子の両方の生成を促進するという、活性因子の性質と一致する。一方で、負イオンは電子の付着反応 ($X + e \rightarrow X^-$) で生成され数を増やすが、そのとき電子の数は減る。これは活性因子の生成を抑制するという、抑制因子の性質と一致する。このように、プラズマ中の「電子密度」と「負イオン密度」は、反応拡散系における活性因子・抑制因子であると仮定できる。電子と負イオンは、図 1.3 に示す He ガスの下流が陽極である自己組織化した発光模様が形成される条件では、ともに陽極に輸送されることになる。極性が逆の陰極の場合には、主に正イオンが輸送されることになり、このときは模様が形成されない。つまり、「電子密度」および「負イオン密度」が反応拡散系における2つの形成因子と考える仮定は、陽極近傍でのみ模様が形成されるという事実とも矛盾がない。

2つ目は、「プラズマ密度自体が分布している」可能性である。このときは「発光部」にプラズマ密度が集中しており、「非発光部」にはプラズマがないということになる。「2つの形成因子」に当てはまるものを考えると、「発光部」に対応する1つは「電子密度(プラズマ密度)」ということになり、「非発光部」に対応するもう1つは荷電粒子ではなく「中性粒子密度」が当てはまる。この2つの密度は互いに増減するような関係になるため、中性粒子 AB が何らかの反応で電離して電子を作り ($AB \rightarrow AB^+ + e$)、電離の逆の再結合反応によって中性粒子に戻る ($AB^+ + e \rightarrow AB, A + B$) ような反応を考える必要がある。このような再結合反応は電子の平均エネルギーが小さい条件で起こりやすく、そのとき換算電界 (E/N) は小さくなる。グロー放電の電位構造を考えると、高い電圧がかかり E/N が大きくなるのは陰極降下領域である。一方で陽極近傍では陰極に比べて高い電圧はかからず、 E/N は小さくなるため再結合反応が起こりやすい条件であると言える。そのため、この仮定でも陽極近傍でのみ模様が形成されるという事実と矛盾がない。

1.2 本研究の目的および意義

ここまで述べたように、本研究の対象とする大気圧直流グロー放電の陽極近傍における発光の自己組織化現象では、未だに詳細な模様の形成メカニズムが解明されていない。本研究の目的は、「自己組織化した発光模様の形成メカニズムを解明すること」である。自己組織化した模様形成の解析においては、「反応拡散系」が用いられており、本研究の自己組織化模様にも反応拡散系が適応できることが示唆されている。反応拡散系では、「2つの模様形成因子（活性因子・抑制因子）」が必要となり、本研究では、先で述べた2つの可能性（「電子密度・負イオン密度」または「電子密度・中性粒子密度」）を検証する。

具体的な手法としては、主にレーザーを用いた非接触の計測法や発光分光法によってプラズマ自体のいくつかのパラメータを計測・推定する。これまでに自己組織化を伴うプラズマ自体のパラメータを計測した例はほとんどなく、大きな意義があると考ええる。また、本研究の自己組織化現象は、「大気圧プラズマでの界面近傍の領域における現象」の1つであり、見方を変えれば「プラズマが不均一になっている状態」である。大気圧プラズマでは、プラズマ医療やプラズマ農業などの新たな応用分野が近年注目されている。その一方で、プラズマ-液体の界面近傍領域での現象に関する基本的な理解が進んでいない問題や、大型化に伴いプラズマが不安定になってしまう制御性の問題があるという現状である。そのため、本研究の成果によって界面近傍領域での現象に関する理解やプラズマの制御性に関する理解が深まることで、これら大気圧プラズマ応用のさらなる進展に貢献ができるという側面も持つ。

さらに、自己組織化はプラズマに限らず自然科学分野の全般で見られるため、プラズマの自己組織化から他の自己組織化現象全般のメカニズム解明に繋がる可能性もある。プラズマの自己組織化では、他分野では容易に行えない実験研究が可能であるため、本研究の取り組みが自己組織化現象全般のメカニズム解明に向けた新たな研究分野になりうる。

1.3 本論文の構成

第1章では、初めに大気圧プラズマおよびプラズマ・液体相互作用に関する現状の進展・今後の課題について述べ、反応拡散系と自己組織化の一般論およびプラズマの自己組織化について言及した。そして、本研究の扱う自己組織化現象における現状の理解および課題について述べ、これらを踏まえた上での大気圧直流グロー放電における自己組織化を対象とする本研究の目的・意義について述べた。第2章では、本研究で使用する実験装置および計測原理について述べる。第3章では「負イオン」に着目して可能性①について検証し、第4章では「ガス温度」に着目する。第3章および第4章の結果は空気中で生成した放電の結果である。第5章では、放電容器内で生成した He 放電の結果についてまとめ、第6章ではその結果をもとに「中性粒子」に着目して可能性②について検証する。最後に第7章では、本研究で得られた成果を記述する。そして、今後の課題および展望を述べる。

第 2 章

実験装置および計測原理

2.1 はじめに

本章では、本研究で用いた実験装置および計測原理について述べる。本研究では、①空気中で He ガス流を用いて生成した放電と、②放電容器内でガス雰囲気制御して生成した He 放電の 2 つを用いた。最初にこの 2 種類の放電生成装置について述べる。生成したプラズマは、第 1 章でも述べたようにサイズが小さく (数 mm ~ 数 cm)、減圧プラズマで用いられるプローブを使った計測法との相性が悪い。そのため、本研究では主に非接触でプラズマ内部の診断が可能なレーザー誘起蛍光法 (LIF) やレーザー光脱離法、レイリー散乱を利用した計測法を用いた。その計測で使用したレーザーおよびレーザー計測の原理についても述べる。最後に、放電の状態を俯瞰的に把握することができる発光分光法について述べる。

2.2 放電発生装置

2.2.1 大気圧直流グロー放電発生装置

本研究で用いた大気圧直流グロー放電を生成する装置の概略を図 2.1 に示す。この放電は開放空気中で生成されており、放電を安定動作させるために、放電中心に He ガスを流している。陰極には外径 6 mm の真鍮製のノズル電極を用いた。このノズル電極には中心に内径 500 μm の穴が開いており、その穴から He ガスをマスフローコントローラー (MFC; KOFLOK MODEL8500, 8700) により流量を制御して流した。He ガス流の下流に設置する陽極には液体（主に 1 % NaCl 水溶液）または金属平板（真鍮やステンレス）を用いており、陽極-陰極間に直流の電源装置 (松定プレシジョン HAR-5P120) を用いて高電圧を印加してプラズマを生成した。また、He ガス流の周囲に O_2 や N_2 などのガスを流すためのアタッチメントを陰極のノズル電極に取り付けており、He ガス流の周囲にガス流（シースガス流）を発生させ、異なるガス種ごとの模様形成への影響を調べた。

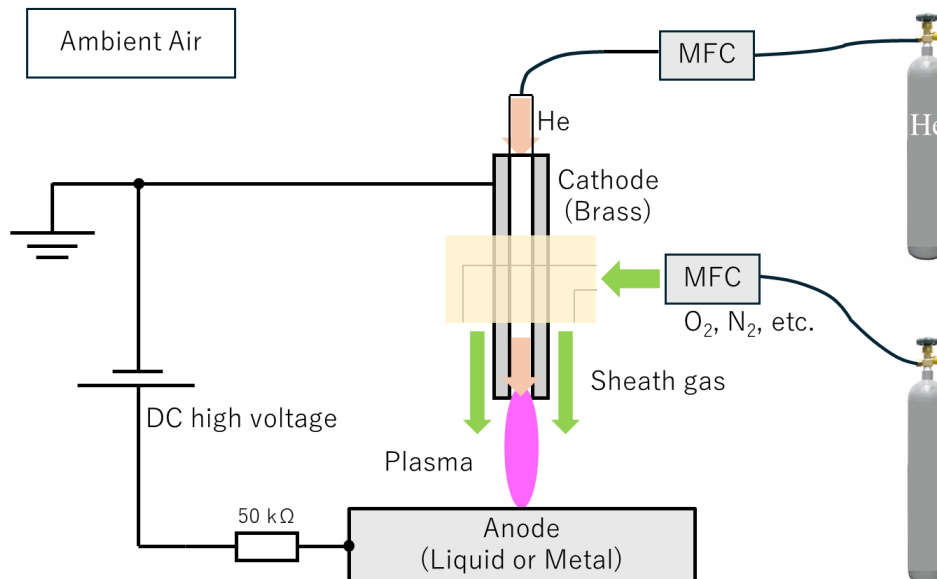


図 2.1 大気圧直流グロー放電発生装置

主に用いた実験条件を表 2.1 に示す。電流が 10 mA よりも小さいときは、模様がで
 けるような電極間距離 (> 5 mm) では放電が安定して生成されなかった。目安として、He 流
 量は 200 または 300 sccm で実験を行うことが多く、電流値も 20~60 mA 程度とした。こ
 れは、例えば 60 mA 以上で長時間実験を行うと、使用した制限抵抗 (50 k Ω ; 100 k Ω を 2
 つ並列) や真鍮製陰極が非常に熱くなることを避ける意味合いもあった。さらに、実験の
 テクニックとして、約 5 mm よりも長い電極間距離で放電を生成する際は、その長い電極
 間距離では電圧を印加しても放電が点火しないため、初めに 1~2 mm の電極間距離で放
 電を生成したのちに電極間距離を長くして、所望の実験条件に設定した。陰極部分は xyz
 ステージに接続しており、前後左右 10 mm 程度の位置調整をすることができた。xy 方向
 は後述するレーザー計測でのアライメント時に使用し、z 方向は実験条件としての電極間
 距離を設定するために使用した。

表 2.1 空気中の放電での実験条件

実験条件	設定した値	単位
電流	10 ~ 120	mA
電極間距離	1 ~ 10	mm
He 流量	100 ~ 500	sccm
シースガス流量	500 ~ 2000	sccm

2.2.2 放電容器内での直流グロー放電発生装置

2.2.1 項で示した空気中の放電では、装置のセットアップが簡単であるというメリットがある。一方で、空気中で He ガスを流したり、液体を用いたりするために、ガスの組成が分からず状況が複雑であるというデメリットもある。そこで、ガス雰囲気制御して放電を生成するために、図 2.2 に示すような放電容器を用いた。

放電容器の容積は約 3 L で、図 2.2 を正面から見た部分はステンレス製容器に石英窓が付いており、その窓を通して内部の放電の様子を観察できる。図の右上の管からガスを流入させて、右下の管からガスを排気する構造になっている。空気中の放電のようなノズル電極からのガス流はない。陰極および陽極には、直径 1/4 インチのステンレス管に先端を鉛筆のような円錐状に削った直径 6 mm の真鍮製の棒を接続したものおよび、ステンレス製の 1 辺が 5 cm の金属板を用いた。この電極間に直流の電源装置 (松定プレシジョン HAR-5N240-LN) を用いて高電圧を印加し、これらのプラズマを生成した。実験をするときは、まず初めにダイヤフラムポンプ (ULVAC DAU-20) を用いて数 Torr まで排気した後、所望のガス圧まで He ガスを流入させた。ガス入口および出口の両方に MFC が設置されており、これらを同じガス流量を流すように設定することで、実験中には放電容器内のガス圧が一定となるようにした。ガス圧はバラトロンゲージ (MKS Instruments 122AA-01000AB) を用いて値を測定した。

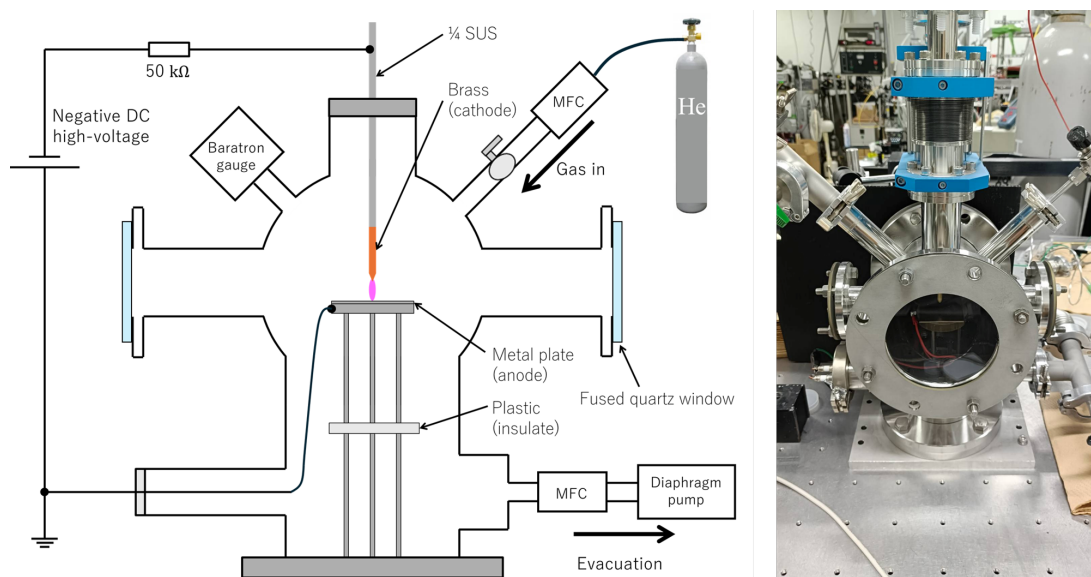


図 2.2 放電容器内での直流グロー放電発生装置とその写真

主に用いた実験条件を表 2.2 に示す。ガス圧は、大気圧 1 atm (=760 Torr) および減圧した条件では 0.1 atm 刻みで変化させていき下限は 0.1 atm に設定した。放電容器内の He 放電では電流が 1 mA でも放電が安定して生成できたため、電流は 1 ~ 80 mA の間で変化させた。ただし、空気中での放電と同様に、電極間距離が大きい (> 約 5 mm) ときはその長い電極間距離で電圧を印加しても放電が点火しないので、初めに 1~2 mm の電極間距離で放電を生成してから電極間距離を所望の実験条件に設定した。図 2.2 の写真にあるように、放電容器上部にはマニピュレーター (青い装置; AVC 製 ALM-275-1/25) が設置されており、このマニピュレーターを用いて陰極を上下方向に最大 25 mm 動かすことができ、これにより電極間距離を変化させた。He ガス流量は 500 sccm に設定し、これは放電部が流入した He ガス流の影響によって不安定にならない程度の流量にしている。

表 2.2 放電容器内の放電での実験条件

実験条件	設定した値	単位
ガス圧	0.1 ~ 1.0	atm
電流	1 ~ 80	mA
電極間距離	1 ~ 12	mm
He 流量	500	sccm

さらに、実験をするとき不純物密度に関して注意したことも述べる。初めにダイヤフラムポンプで排気する際の手順として、数 Torr まで排気したのちに He ガスを流入させるが、このとき出口 MFC の設定は「開放」にしてある。その状態のまま、入口の MFC を ON にして He ガスを 500 sccm で 10 分程度流してから実験をするようにしていた。このように換気をすることで、He に対する不純物 (N₂、O₂、水蒸気) の割合を低減させることができた。その手順を踏んだときの放電容器内のガス組成を四重極質量分析計 (QMS; ULVAC RAGA/RG-2002R) を用いて調べると、図 2.3 のような信号が得られた。このときの QMS イオン化室における電子エネルギーおよび QMS 室の圧力はそれぞれ 70 eV および 5.0×10^{-6} Torr に設定した。この QMS 信号はガス密度 n および電子衝突電離断面積 σ に比例し、ガスのコンダクタンスを考慮すると分子量 M の平方根に逆比例する ($I_{\text{QMS}} \propto n\sigma M^{-1/2}$)。図 2.4 に示す LXcat で得た電子衝突電離断面積 [70] を用いて、 $M=4$ の He に対する不純物 ($M=28, 32, 18$ の N₂, O₂, H₂O) の密度を評価すると、100 ppm よりも低い濃度になる。例えば大気圧で He のみを放電容器内に流入させた条件では、He 密度 10^{19} cm^{-3} に対して、不純物密度が 4~5 桁小さい $10^{14} \sim 10^{15} \text{ cm}^{-3}$ 程度となっていることを示している。

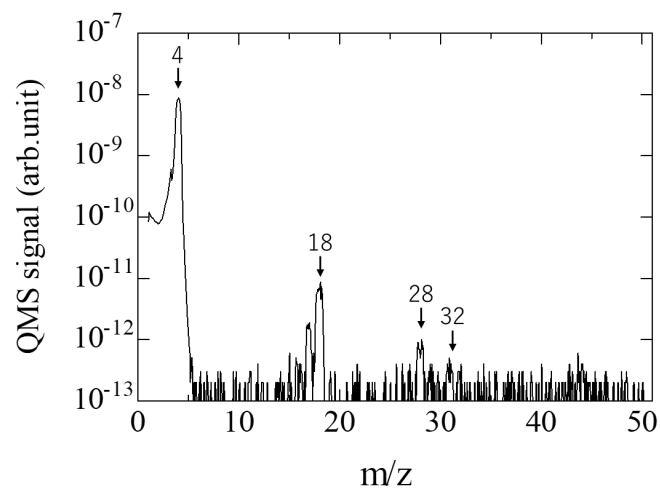


図 2.3 QMS によって得た放電容器内のガスのマススペクトル

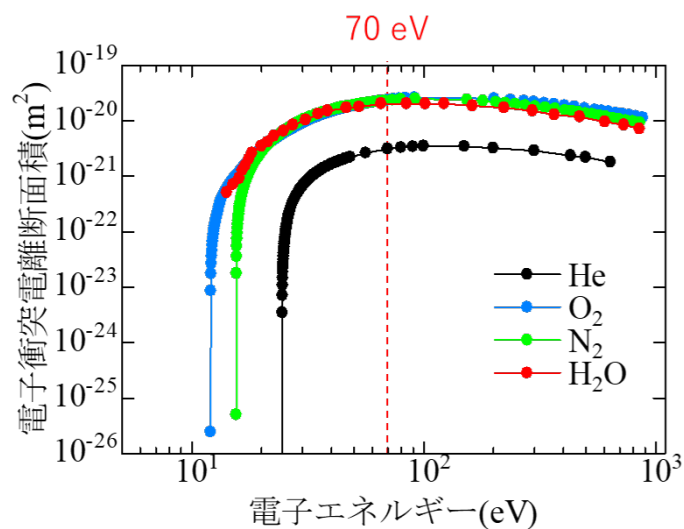


図 2.4 He, N₂, O₂, H₂O の電子衝突電離断面積 [70]

また、放電容器の左右にはレーザーを入射するために管と石英窓がついている。後述していくレーザーを用いた計測では、この左右の窓からレーザーを入射し、正面の大きな窓から ICCD カメラ (Teledyne Princeton Instruments PI-MAX4) や分光器 (StellarNet EPP2000C および Teledyne・Princeton Instruments HRS-300) に接続したレンズおよび光ファイバーを用いて信号を得た。

2.3 レーザーを用いた計測

2.3.1 Nd:YAG レーザーおよび波長可変色素レーザー

本研究で用いたレーザーは、Nd:YAG レーザー (Spectra Physics PRO-230) および Nd:YAG レーザーをポンプ光として用いた波長可変の色素レーザー (Sirah Precision-Scan) の 2 つである。Nd:YAG レーザー (以下、YAG レーザー) とは、イットリウム・アルミニウム・ガーネット ($\text{Y}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$) に微量のネオジム (Nd^{3+}) を添加した Nd:YAG 結晶を媒質に用いた固体レーザーである [71]。発振波長は 1064 nm であり、本研究ではこの基本波 1064 nm の第 2 高調波 (SHG) 532 nm、第 3 高調波 (THG) 355 nm および第 4 高調波 (FHG) 266 nm の 3 つの波長を用いた。本研究で用いた YAG レーザーはパルス幅が約 10 ns であり、10 Hz で発振するものである。色素レーザーは、この YAG レーザーの発振した光 (SHG 532 nm または THG 355 nm) をポンプ光として色素を励起させて、用いた色素に対応した異なる波長のレーザー光を発振することができる。また、色素レーザーで得たレーザー光の下流に SHG 結晶および THG 結晶を配置することで、色素レーザーで得た光の基本波長の 1/2 や 1/3 の波長を持つ光を得ることができるため、計測ごとに使いたい波長を得るための色素を選択した。次の表 2.3 には、本研究で行ったレーザー計測および、そのときに用いた波長とその発振方法をまとめて記載する。

表 2.3 各レーザー計測で用いたレーザー波長およびその波長での発振方法

計測	波長 (nm)	その波長での発振方法
2.3.2 負イオン光脱離	670 ~ 710	色素 Pyridine 1 を YAG の SHG532 nm で励起する
2.3.3 OH の LIF	260 ~ 270	色素 Coumarine 153 を YAG の THG355 nm で励起し 得た 520~540 nm を SHG 結晶で第 2 高調波にする
2.3.4 He ^M の LIF	389	色素 Stylyl 11 を YAG の SHG532 nm で励起して得た 778 nm を SHG 結晶で第 2 高調波にする
2.3.5 レイリー散乱	532 と 266	YAG レーザーの SHG および THG をそのまま

以下の図 2.5 には、YAG レーザーと色素レーザーのセットアップ例を示す。負イオン光脱離 (2.3.2 項)、OH のレーザー誘起蛍光法 (LIF)(2.3.3 項) および He^M の LIF(2.3.4 項) の計測では、この図の通りのセットアップで色素レーザーから使用した波長の光を発振させて実験に用いた。レイリー散乱 (2.3.5 項) の計測では、YAG レーザーの SHG(532 nm) および THG(266 nm) をそのまま使用し、532 nm は空気中での放電、266 nm は放電容器内の放電に対して使用した。各計測の原理については次項から述べていく。

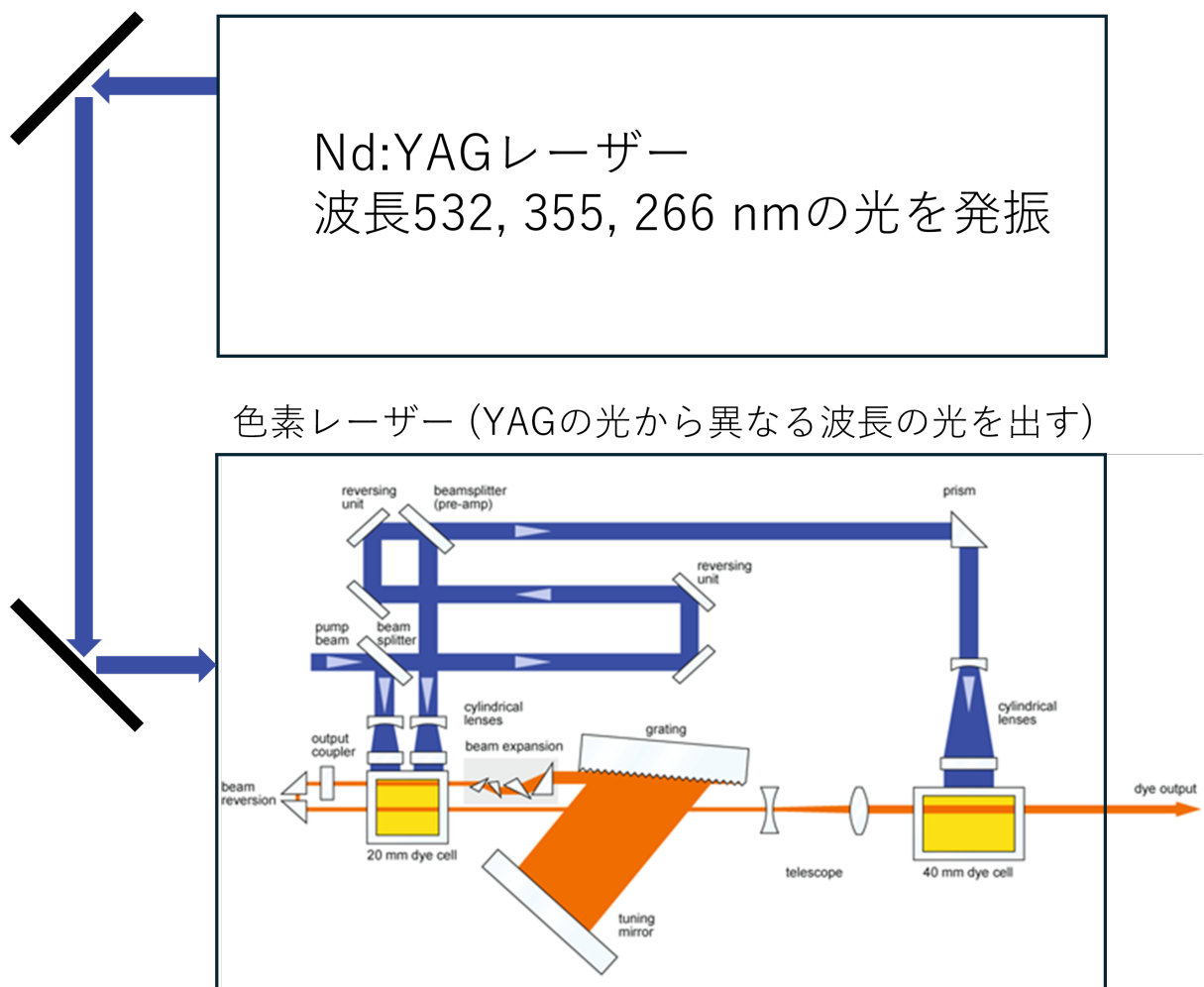


図 2.5 YAG レーザーと色素レーザーのセットアップ例。色素レーザーの内部構造は [72] から図を引用している。

2.3.2 負イオンのレーザー誘起光脱離法

負イオンの光脱離反応について説明する。負イオンの最外殻電子は、負イオン種ごとに特定の電子親和力を持って原子または分子に結合されている。この電子親和力よりも高い光子エネルギーを持つレーザー光を負イオンに入射すると、次の式 (2.1) のような光脱離反応が生じて結合されていた最外殻電子の 1 つが電子軌道から脱離する。



この反応により、負イオン (X^-) は中性な原子または分子 (X) と自由電子 (e) に分かれることになる。ここで、全負イオン密度 (n_-) に対する光脱離された負イオン密度 (Δn_-) の割合を負イオンの光脱離率 α と定義すると、次の式 (2.2) のように表せる [73]。

$$\alpha = \frac{\Delta n_-}{n_-} = 1 - \exp\left(-\frac{\sigma \lambda E_L}{hcS}\right) \quad (2.2)$$

ここで、 σ は入射する波長 λ のレーザー光に対するプラズマ中の負イオンに対する光脱離断面積であり、 E_L がレーザーエネルギー、 h がプランク定数、 c が光速、 S がレーザービームの断面積である。このとき、光脱離された負イオン密度 (Δn_-) が光脱離反応で生じた電子密度 (Δn_e) と等しくなるため、式 (2.2) の α を用いて光脱離された負イオン密度 (Δn_-) を次の式 (2.3) で表すことができる。

$$n_- = \frac{\Delta n_e}{\alpha} \quad (2.3)$$

式 (2.2) においては、レーザー光のエネルギーを計測することで α が求まる。もし光脱離反応で生じた電子密度 Δn_e を計測することができれば、求めた α とともに式 (2.3) に代入することで負イオンの絶対密度を求めることができる。低ガス圧プラズマの場合には、ラングミュアプローブ法によって比較的容易に Δn_e を計測できるため、プラズマ中の負イオンの絶対密度を求めることができる [73]。しかしながら、本研究で用いるような大気圧プラズマではこの手法で負イオンの絶対密度を求めることができない。非常に高いガス圧の大気圧下で生成されたプラズマでは、低ガス圧のプラズマと比べて電子の衝突が非常に激しく起こるようになり、無衝突シースを前提とするプローブ法が使えなくなってしまうのである。シース内で衝突が無視できない場合は、負イオンの光脱離反応で生み出した電子を全てそのまま回収できているとは言えないため、大気圧プラズマでは別の手法を用いる必要がある。その方法として、オプトガルバノ効果に着目した。オプトガルバノ効果

とは、プラズマにレーザー光を入射した際にプラズマ自体に電氣的な変化が起こることである。レーザー光の入射した領域では、レーザー光とプラズマの相互作用によりイオンや電子が生成されて、これらが衝突を繰り返して拡散することによりプラズマ自体の電気抵抗が変化する。本研究で用いるような直流の回路の場合、式 (2.1) に示した右辺の電子によってパルス的に変化する放電電流をモニターするだけで信号 (光脱離信号 I_{pd}) が得られるという利点を持っている。

もしレーザーのエネルギーを変化させて実験的に得られた I_{pd} の変化が、式 (2.2) の α の変化と一致することが確認できれば、 I_{pd} がプラズマ中の負イオン密度の相対値を表すとみなすことができる。さらに、式 (2.2) から負イオンの光脱離は入射するレーザー光の波長に依存することが分かる。特定の負イオン種の光脱離しきい値波長の前後でレーザーの波長を掃引して得られた I_{pd} の変化と、レーザー波長に対する特定の負イオン種の光脱離断面積の変化から計算される α の変化が一致することを確認できれば、その特定の負イオン種と、しきい値波長よりも長波長で光脱離される他の負イオン種の密度比を求めることができる。本研究では、空気中で直流グロー放電を生成して、電流値の等しい条件同士で光脱離信号を比較することで相対的な負イオン密度を求めることを目指した。

2.3.3 OH ラジカルのレーザー誘起蛍光法 (Laser Induced Fluorescence; LIF)

レーザー誘起蛍光法 (Laser Induced Fluorescence: LIF) とは、測定対象の粒子 (原子や分子) に対して遷移共鳴な波長のレーザー光を入射することで励起し、その励起された粒子が下準位に遷移 (脱励起) するときに放射される自然放出光 (蛍光) を観測することで測定対象の粒子の密度を求める手法である。一般的な LIF の励起スキームを次の図 2.6 に示し、図 2.6 からレート方程式を立てると式 (2.4) および式 (2.5) となる。ここで、基底準位および励起準位にある粒子の数密度が n_g および n_{ex} であり、 A_{eg} , $B_{ge}\rho(\nu)$, $B_{eg}\rho(\nu)$, Q は順に、蛍光を発する脱励起 (自然放出) のレート係数 (アインシュタインの A 係数)、基底準位 $\rightarrow$ 励起準位の励起 (吸収) および励起準位 $\rightarrow$ 基底準位の誘導放出のレート係数 (B_{ge} および B_{eg} はアインシュタインの B 係数)、衝突クエンチング周波数である。衝突クエンチングとは、励起準位にある粒子が他粒子との衝突によりエネルギーを失い蛍光を出さずに脱励起してしまうことである。大気圧のような高いガス圧では無視できない程の影響がある。また、入射レーザー光強度を I_0 として $B\rho = B\frac{I_0}{c}$ および $B_{ge} = B_{eg} = B$, $A_{eg} = A$ としている。

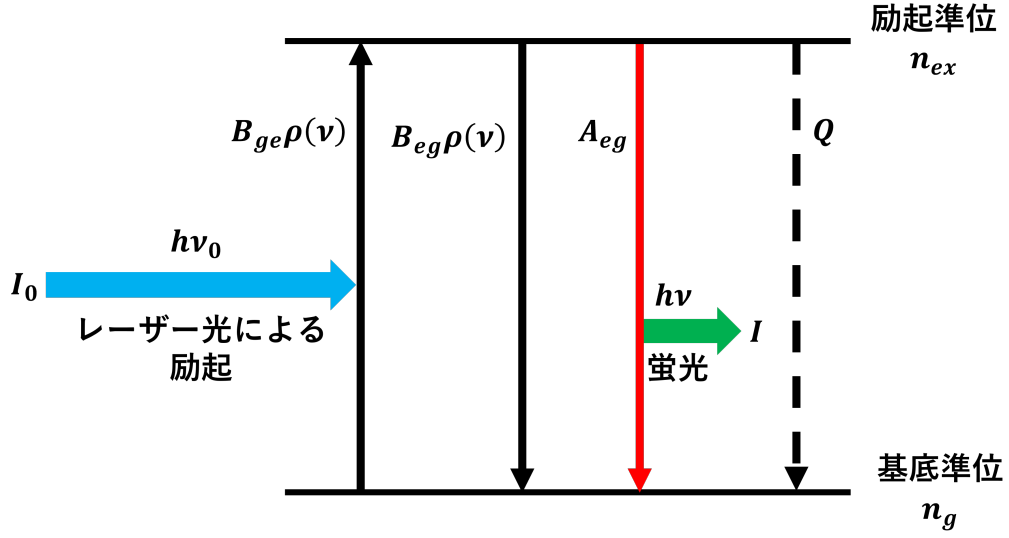


図 2.6 一般的な LIF の励起スキーム

$$\frac{dn_g}{dt} = An_{ex} + B\frac{I_0}{c}(n_{ex} - n_g) + Qn_{ex} \quad (2.4)$$

$$\frac{dn_{ex}}{dt} = -An_{ex} + B\frac{I_0}{c}(n_g - n_{ex}) - Qn_{ex} \quad (2.5)$$

式 (2.4) および式 (2.5) の両辺を加え合わせると、次の式 (2.6) が導かれる。

$$\frac{dn_g}{dt} + \frac{dn_{ex}}{dt} = \frac{d}{dt}(n_g + n_{ex}) = 0 \quad (2.6)$$

この式 (2.6) より、基底状態および励起状態にある粒子の密度の和は時刻によらず一定となることが分かる。その和を n_0 として次の式 (2.7) が得られる。

$$n_g + n_{ex} = \text{const} = n_0 \quad (2.7)$$

この式 (2.7) を用いて n_g を式 (2.4) に代入すると、次の式 (2.8) となる。

$$\frac{dn_{ex}}{dt} = B\frac{I_0}{c}n_0 - (A + Q + 2B\frac{I_0}{c})n_{ex} \quad (2.8)$$

$B\frac{I_0}{c} = W$, $A + Q + 2B\frac{I_0}{c} = \Gamma$ として、式 (2.8) の解を求めると式 (2.9) が求められる。

$$n_{ex} = \frac{Wn_0}{\Gamma} \{1 - \exp(-\Gamma t)\} \quad (2.9)$$

式 (2.9) は、レーザー入射中の時刻において成り立つ式である。本研究で用いたレーザー光のパルス幅 Δt_L は約 10 ns であるため、 $\Delta t_L \ll 1/A$ である。大気圧では $Q > A$ であることが多く、 $\Delta t_L \ll 1/Q$ という条件では、式 (2.9) は式 (2.10) のように近似される。

$$n_{ex} \approx Wn_0t \quad (2.10)$$

レーザー光が矩形波であると仮定すると、この式 (2.10) からレーザー光の入射が終了した時刻の n_{ex} は $n_{ex} = Wn_0\Delta t_L$ となる。その後、レーザー入射によりできた励起状態が $\exp\{-(A+Q)t\}$ にしたがって密度が減衰していくことになる。レーザーの入射が終了した時刻を $t = 0$ とすると、 $0 < t$ での n_{ex} は次の式 (2.11) となる。

$$n_{ex} = Wn_0\Delta t_L \exp\{-(A+Q)t\} \quad (2.11)$$

時刻 $t = 0$ から時刻 $t > 0$ までを積算して得られる LIF 強度 I は、次の式 (2.12) で表せる。

$$I = \int_0^t A n_{ex} h \nu dt' = \int_0^t A W \Delta t_L h \nu n_0 \exp\{-(A+Q)t'\} dt' \propto n_0 \quad (2.12)$$

以上より、LIF 強度は初期密度 n_0 に比例することが分かり、LIF 強度を計測することにより測定対象の粒子の密度が求められる。実際の測定においても、レーザー光の入射中はレーザー光による迷光の影響が大きいので、測定開始時刻をレーザー光の入射終了時刻から数～数 10 ns 程度遅らせて実験を行った。

次に、本研究で対象とした OH ラジカルの LIF に関する原理について述べる [74–76]。本研究で用いた OH ラジカルの励起スキームは図 2.7 に示す。LIF を計測する際に迷光とならないような波長を用いるために $A^2\Sigma(v' = 2) - X^2\Pi(v'' = 0)$ 励起を用いた。また、後述する OH ラジカルの回転温度分布の影響を考慮するために、異なる 3 つの回転準位 $J'' = 2$ ($\lambda_1 = 261.50$ nm), $J'' = 7$ ($\lambda_2 = 262.78$ nm), $J'' = 9$ ($\lambda_3 = 263.58$ nm) を用いている。これら $\lambda_1 \sim \lambda_3$ の波長のレーザー光を照射して、基底状態 $X^2\Pi(v'' = 0)$ の OH ラジカルをレーザー励起の始状態 $A^2\Sigma(v' = 2)$ に励起させる。その励起された OH ラジカルからは $A^2\Sigma(v' = 2) - X^2\Pi(v'' = 2)$ 遷移、 $A^2\Sigma(v' = 1) - X^2\Pi(v'' = 1)$ 遷移、 $A^2\Sigma(v' = 0) - X^2\Pi(v'' = 0)$ 遷移の自然放出による 321 nm、315 nm、309 nm の蛍光が発せられ、これらの蛍光を計測する。2 つ目および 3 つ目の遷移は、 $A^2\Sigma(v' = 2) \rightarrow A^2\Sigma(v' = 1)$ および $A^2\Sigma(v' = 1) \rightarrow A^2\Sigma(v' = 0)$ の振動緩和 (Vibrational Energy Transfer: VET) をした後生じる遷移である。そして、図 2.7 から、上記での計算の流れと同様にしてレート方程式を立てると以下の式 (2.13)～(2.16) が得られる。

以下では $A^2\Sigma(v' = 0)$, $A^2\Sigma(v' = 1)$, $A^2\Sigma(v' = 2)$ 準位での損失レート係数をまとめて $\Gamma_0 = Q_0 + A_0$, $\Gamma_1 = Q_1 + Q_{v10} + A_1$, $\Gamma_2 = B_{eg} \frac{I_0}{c} + Q_2 + Q_{v21} + A_2$ と記述し、 $B_{eg} = B$ と記述する。また大気圧下においては、レーザー光で励起して減少した $X^2\Pi(v'' = 0)$ 準位の数密度 n_{g0} が回転エネルギー転移 (Rotational Energy Transfer :RET) で即座に補充されると見なせるため、 $n_{g0}(t) = n_0 = \text{const}$ と一定とでき $\frac{dn_{g0}}{dt} = 0$ となる。よって式 (2.13)~(2.16) をまとめると、次の式 (2.17) となる。

$$\frac{d}{dt} \begin{pmatrix} n_0 \\ n_{e0} \\ n_{e1} \\ n_{e2} \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & -\Gamma_0 & Q_{v10} & 0 \\ 0 & 0 & -\Gamma_1 & Q_{v21} \\ \frac{BI_0}{c} & 0 & 0 & -\Gamma_2 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} n_0 \\ n_{e0} \\ n_{e1} \\ n_{e2} \end{pmatrix} \quad (2.17)$$

これを初期条件 $n_0(t = 0) = n_0$, $n_{e0}(t = 0) = 0$, $n_{e1}(t = 0) = 0$, $n_{e2}(t = 0) = 0$ として解くと、以下の式 (2.18)~(2.20) が得られる。ここでの $t = 0$ は、レーザー入射開始の時刻である。

$$n_{e0}(t) = \frac{Q_{v10}Q_{v21}BI_0n_0}{c} \left[\frac{1 - \exp(-\Gamma_2 t)}{\Gamma_0\Gamma_1\Gamma_2} + \frac{1}{\Gamma_2 - \Gamma_1} \left\{ \frac{\exp(-\Gamma_1 t) - \exp(-\Gamma_0 t)}{\Gamma_1(\Gamma_1 - \Gamma_0)} - \frac{\exp(-\Gamma_2 t) - \exp(-\Gamma_0 t)}{\Gamma_2(\Gamma_2 - \Gamma_0)} \right\} \right] \quad (2.18)$$

$$n_{e1}(t) = \frac{Q_{v21}BI_0n_0}{c\Gamma_2} \left\{ \frac{1 - \exp(-\Gamma_1 t)}{\Gamma_1} - \frac{\exp(-\Gamma_2 t) - \exp(-\Gamma_1 t)}{\Gamma_1 - \Gamma_2} \right\} \quad (2.19)$$

$$n_{e2}(t) = \frac{BI_0n_0}{c\Gamma_2} \{1 - \exp(-\Gamma_2 t)\} \quad (2.20)$$

これらの式 (2.18)~(2.20) は、式 (2.9) と同様にレーザー光の入射中にのみ成り立つ式である。本研究の実験条件では、309 nm の蛍光が他 2 つの蛍光よりも強度が著しく強いために透過波長が 310 ± 10 nm の干渉フィルターを用いており、ほとんど波長 309 nm の蛍光のみを測定しているものと見なせる。そのため、ここからは $n_{e0}(t)$ にのみ着目する。 $n_{e0}(t)$ を時間積分することで、レーザー 1 パルス当たりでの $A^2\Sigma(v' = 0)$ 準位からの信号強度 S として LIF 信号が得られる。その式を次の式 (2.21) に示す。ここで、 c_f は LIF 信号の捕集効率、 V は測定領域の体積を表す。また、レーザー光が入射した時刻が $t = 0$ である。

$$S = c_f V \int_0^t A_0 n_{e0}(t) dt' \quad (2.21)$$

$n_{e0}(t)$ は、レーザー入射中の時刻では式 (2.18) に従い密度変化し、レーザー光の入射終了時刻以降は $\exp\{-(A_0 + Q_0)t\}$ に従い減衰する。レーザー光の入射が終了した時刻を $t = \Delta t_L$ として、それ以降のある時刻 t まで測定したときの S は次の式 (2.22) となる。

$$S \propto \int_{\Delta t_L}^t [1 - \exp\{-(A_0 + Q_0)t'\}] dt' \quad (2.22)$$

つまり、ある時刻 $t (> \Delta t_L)$ における LIF の発光強度 $I(t)$ は次の式 (2.23) となる。 I_0 が時刻 $t = 0$ における LIF の発光強度である。

$$I(t) = I_0 \exp\{-(A_0 + Q_0)t\} \quad (2.23)$$

式 (2.23) より、ICCD カメラのゲート幅を Δt として、ある時刻 $t (> \Delta t_L)$ から $t + \Delta t$ まで測定したときの LIF 信号は式 (2.24) と表せる。

$$S = I_0 \int_t^{t+\Delta t} [\exp\{-(A_0 + Q_0)t'\}] dt' \quad (2.24)$$

この式 (2.24) を解いて変形すると次の式 (2.25) を得る。

$$S = \frac{I_0}{A_0 + Q_0} [1 - \exp\{-(A_0 + Q_0)\Delta t\}] \exp\{-(A_0 + Q_0)t\} \quad (2.25)$$

ここで、ICCD カメラのゲート幅を 100 ns 程度とすると $\exp\{-(A_0 + Q_0)\Delta t\} \ll 1$ となり、式 (2.26) および更に変形した式 (2.27) を得る。

$$S = \frac{I_0}{A_0 + Q_0} \exp\{-(A_0 + Q_0)t\} \quad (2.26)$$

$$\ln S = -(A_0 + Q_0)t + \ln \frac{I_0}{A_0 + Q_0} = -(A_0 + Q_0)t + \text{const} \quad (2.27)$$

式 (2.27) は、左辺 $\ln S$ が時刻 t の一次関数であると見ることができる。その傾きは $-(A_0 + Q_0)$ となるため、横軸に t を、縦軸に $\ln S$ をプロットしたグラフを描くことで、その傾きから $A_0 + Q_0$ を求めることができる。 $A_0 \ll Q_0$ であることが多いので、この傾きからクエンチング周波数 Q_0 が得られる。

ここで、クエンチングとは、励起準位にある粒子が他の粒子との衝突によってエネルギーを失う非発光の過程である。衝突クエンチング速度は、衝突する粒子の種類や運動エネルギー (すなわち温度) に依存するため、プラズマにおいてはガス組成、密度、圧力、温度などに依存することになる。大気圧のような高いガス圧でプラズマを生成した際には、

衝突クエンチングの影響が無視することができない程大きくなる。衝突クエンチングを式で表すと次の式 (2.28) のようになる。



ここで、励起状態および基底状態の OH ラジカルを OH^* および OH と表しており、A が衝突相手の粒子である。LIF 測定において衝突クエンチングが問題となるのは、励起準位にある OH が蛍光を発しないで脱励起してしまうために実際に計測される LIF 信号強度が小さくなってしまうことである。そのため、正確な OH ラジカル密度分布を得るためには衝突クエンチング周波数分布を考慮した補正が必要となる。

また、大気圧下でプラズマを生成した際には、プラズマ中でのガス温度に分布ができてしまうことが多い。ガス温度 (並進温度) が変化すると、各準位に存在する粒子の数密度も変化してしまうため、LIF 計測を行う対象となる回転準位に存在する粒子の数密度も変化する。ガス温度が異なる領域の LIF 計測の結果同士では、密度を定量的に比較することができない。そのため、LIF で計測する領域中において温度の空間分布がある場合にはその温度分布の影響を補正する必要がある。OH ラジカルの LIF 計測においては、回転温度に着目する。一般に、多原子分子のエネルギー準位では、電子軌道で決まるエネルギー準位が、原子間の振動量子数および回転量子数によって複数のエネルギー準位に分かれている。回転準位間のエネルギー差は小さく、大気圧下のように粒子同士の衝突が頻繁に生じてエネルギーの交換が十分に行われる系では、粒子の回転温度 T_r と並進温度 T_g はごく短時間で熱平衡に達する ($T_r = T_g$)。熱平衡な系では回転準位ごとの数密度分布はガス温度のみによって決まるボルツマン分布をしているため、LIF 計測によって複数の異なる回転準位の密度を求めることができれば、その分布から回転温度を求め、ガス温度 (並進温度) を推定することができる。ある回転準位 j における密度 N_j の全体の密度 N_0 に対する比は、熱平衡においては次の式 (2.29) となる。

$$\frac{N_j}{N_0} = \frac{g_j \exp(-\frac{E_j}{k_B T_r})}{\sum_j g_j \exp(-\frac{E_j}{k_B T_r})} \quad (2.29)$$

ここで、 $g_j (= 2j + 1)$ は統計重率、 E_j は準位 j のエネルギー、 k_B はボルツマン定数、 T_r は回転温度である。この式 (2.29) を変形することで、次の式 (2.30) を得ることができる。

$$\ln \frac{N_j}{g_j} = -\frac{E_j}{k_B T_r} + \text{const} \quad (2.30)$$

式 (2.30) では左辺 $\ln \frac{N_j}{g_j}$ が準位 j のエネルギー E_j の一次関数と見ることができる。その傾きは $-\frac{1}{k_B T_r}$ となるため、横軸に E_j を、縦軸に $\ln \frac{N_j}{g_j}$ をプロットしたグラフを描くことで、その傾きから回転温度 T_r を求めることができ、これをボルツマンプロット法と言う。この方法を用いてガス温度の分布を求めることで、ある準位のみではなく粒子の全体の密度分布を求めることができ、より定量的な LIF 計測を行うことができる。

以上のように、クエンチング周波数分布および回転温度分布を考慮した補正をすることにより、正確な OH ラジカル相対密度分布を得ることができる。式 (2.29) における数密度 N_j および N_0 を $X^2\Pi(v'' = 0)$ 準位にある OH ラジカルの数密度 $N_{OH}(J'')$ および全体の OH ラジカルの数密度 N_{OH} に置き換えると、次の式 (2.31) のように書き直せる。

$$\frac{N_{OH}(J'')}{N_{OH}} = \frac{g_{J''} \exp(-\frac{E_{J''}}{k_B T_r})}{\sum_{J''} g_{J''} \exp(-\frac{E_{J''}}{k_B T_r})} \quad (2.31)$$

このとき、回転準位エネルギー $E_{J''}$ は次の式 (2.32) のように書ける。

$$E_{J''} = E_0 + B_0 h c g_{J''} \quad (2.32)$$

ここで E_0 は $J'' = 0$ の回転準位エネルギーであり、 B_0 は振動準位 $X^2\Pi(v'' = 0)$ での回転定数 (ここでは $B_0 = 18.91 \text{ cm}^{-1}$)、 h および c はプランク定数および光速である。また、 $N_{OH}(J'')$ は $\frac{I_{J''}(0)}{A_0}$ に比例するので、 $t = 0$ とした式 (2.26) を用いて $I_{J''}(0)$ を代入することで次の式 (2.33) を得る。

$$N_{OH}(J'') \propto \frac{I_{J''}(0)}{A_0} = \left(1 + \frac{Q_0}{A_0}\right) S_{J''}(0) \quad (2.33)$$

式 (2.31)～(2.33) を用いることで、式 (2.27) および式 (2.30) と同様にして、 $\ln \frac{S_{J''}(0)}{g_{J''}}$ がエネルギー $E_{J''}$ の一次関数である式 (2.34) を得る。

$$\ln \frac{S_{J''}(0)}{g_{J''}} = -\frac{E_{J''}}{k_B T_r} + \text{const} \quad (2.34)$$

この直線の傾きから、OH ラジカル回転温度 T_r を得ることができる。LIF の回転温度計測においては、各準位の密度 $n_{OH}(J'')$ の比率が分かれば十分である。本研究では、OH ラジカル密度分布を得ること自体よりも、放電部におけるガス温度分布を得ることを目的として、この OH ラジカル LIF 計測を利用した。前述したように、大気圧下ではおよそ回転温度とガス温度 (= 並進温度) が等しいとみなせるため、LIF 計測により OH ラジカル回転温度分布を得て、ガス温度分布とみなした。また、後述するレイリー散乱計測でもガス温度分布を求めている。本研究では、これらのクロスチェックも兼ねて併用している。

2.3.4 準安定状態 He 原子 (2^3S) の LIF

前項で述べた OH ラジカルの LIF と同様に、準安定状態 He 原子 (2^3S) も LIF 計測により相対密度を計測できる。この準安定状態 He 原子 (2^3S He; 以下 He^M) は基底状態ではなく、主量子数 $n=2$ の励起状態である。しかし、この準位から基底状態 $n=1$ へは禁制遷移であるため自然放出による脱励起は起こらない。そのため $n=2$ ではあるが、比較的長くその励起状態にとどまり続けることができるため、「準安定」と呼ばれている。

以下の図 2.8 に示す励起スキームを用いることで、この準安定状態 He 原子 (He^M) の LIF 計測ができる [77-79]。波長 389 nm のレーザー光を入射し、 $\text{He}^M(2^3S \text{ 状態})$ を 3^3P 状態へ励起する。このとき励起のために入射した 389 nm と同じ波長の蛍光が $3^3P \rightarrow 2^3S$ 遷移により生じる (図 2.8 では省略して描いている) が、迷光の観点からこの 389 nm の蛍光を信号として得るのは難しい。そこで、励起してできた 3^3P 状態の He が衝突緩和によって同じ $n=3$ 状態である 3^3S 状態および 3^3D 状態に遷移したあとの蛍光を利用する。 3^3S 状態および 3^3D 状態は、ともに 2^3P 状態への遷移によって 707 nm および 588 nm の蛍光を発する。3 つある $n=3$ 状態同士の準位間エネルギーを考慮すると、エネルギー差の小さい $3^3P \rightarrow 3^3D$ の衝突緩和の方が起こりやすい。そのため、 $3^3D \rightarrow 2^3P$ 遷移により生じる 588 nm の蛍光を信号として得ることで、 $\text{He}^M(2^3S \text{ 状態})$ の LIF 計測ができる。

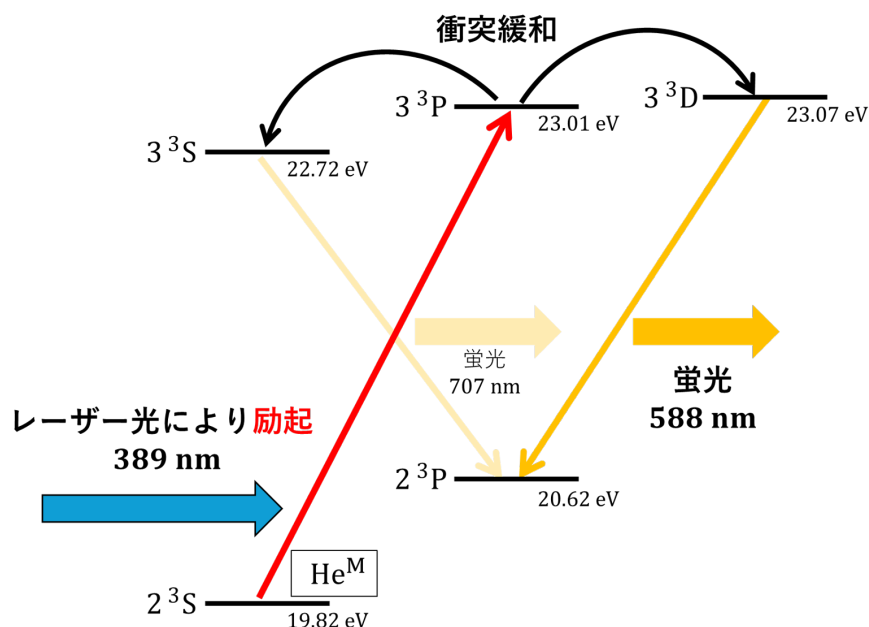


図 2.8 He^M の LIF 計測における励起スキーム

2.3.5 レイリー散乱

レイリー散乱 (Rayleigh scattering) とは、入射した光が、その波長よりも十分小さい粒子によって散乱される現象である。もし粒子が大きい場合には「ミー散乱」となるが、どちらの場合も入射光と同じ波長の散乱光が生じる。一般的には、青空や夕日が見える現象を説明できることで知られており、これはレイリー散乱光強度が光の波長 λ の 4 乗に逆比例する (レイリー散乱光強度 $I_{\text{Ray}} \propto \lambda^{-4}$) からである。また、レイリー散乱光強度 I_{Ray} は、次の式 (2.35) のように入射したレーザー光強度 I_L 、レイリー散乱断面積 σ_R およびガス密度 n に比例する [80]。

$$I_{\text{Ray}} \propto I_L \sigma_R n \quad (2.35)$$

ここで注意が必要なのが、レイリー散乱の断面積がガス種によって異なる点である。複数のガス種が混合した場合には、レイリー散乱信号 I_{Ray} は次の式 (2.36) ように表される。

$$I_{\text{Ray}} \propto I_L \sum_i \sigma_{Ri} n_i \quad (2.36)$$

ここで、 σ_{Ri} および n_i は、それぞれ i 番目のガス種のレイリー散乱断面積およびガス密度であり、 σ_{Ri} は次の式 (2.37) のように記述される。

$$\sigma_{Ri} = \frac{4\pi^2}{\lambda^4} \left(\frac{\mu_i - 1}{N_0} \right)^2 \sin^2 \theta \quad (2.37)$$

ここで、 λ は入射光の波長、 N_0 は標準状態におけるガス密度、 θ は散乱角である。 $\mu_i - 1$ はガス種ごとの相対屈折率である。式 (2.36) より、レイリー散乱光強度 I_{Ray} は粒子密度 n_i およびそのレイリー散乱断面積 σ_{Ri} に比例する。もし測定時に空間的にガス組成が異なる場合には、ガス組成に対応した散乱断面積 σ_{Ri} を考慮した補正が必要になる。

また、圧力 p が一定の条件においては、気体の状態方程式 ($p = nkT$) から、ガス密度 n に比例するレイリー散乱光強度 I_{Ray} はガス温度 T には逆比例することが分かる。そのため、放電部におけるレイリー散乱光強度 $I_{\text{Discharge}}$ と室温の空気や組成が既知のガスにおけるレイリー散乱光強度 I_0 とを比較することで、次の式 (2.38) のような計算で放電部におけるガス密度およびガス温度 $T_{\text{Discharge}}$ を見積もることができる。例えば、放電部のレイリー散乱光強度 $I_{\text{Discharge}}$ が I_0 の $1/2$ になっているときは、ガス温度が室温の 2 倍の 600 K である。

$$T_{\text{Discharge}} = \frac{I_0}{I_{\text{Discharge}}} \times T_0 = \frac{I_0}{I_{\text{Discharge}}} \times 300[\text{K}] \quad (2.38)$$

本研究では、①空気中の放電 (空気中に He ガス流) および②放電容器内の放電 (He $\geq 99.99\%$) に対してレイリー散乱計測を行い、式 (2.38) を利用してガス温度を見積もった。表 2.4 には、 N_2 、 O_2 、He の波長 532 nm の入射光に対するレイリー散乱断面積 $\sigma_R(\text{cm}^2)$ を示す。 N_2 および O_2 と比べると、He のレイリー散乱断面積は約 2 桁ほど小さい値である。もし純 He な領域で計測を行う際には、He のレイリー散乱断面積が小さくなることを補正しなければならない。しかし、①空気中の放電においては、陽極付近の空気と He ガスがおおよそ一様に分布している領域においてガス温度を見積もった。また②の放電容器内の放電では He ガスのみで放電容器内が満たされている。そのため、本研究ではガス組成が空間的に一様な条件でのみレイリー散乱を利用してガス温度を見積もっており、式 (2.35) および式 (2.38) をそのまま用いてガス温度を算出している。

表 2.4 レイリー散乱断面積 σ_R

ガス種	$\sigma_R(\text{cm}^2)$
N_2	5.1×10^{-27} [81]
O_2	4.7×10^{-27} [82]
He	7.8×10^{-29} [83]

①空気中の放電では YAG レーザーの SHG 532 nm を用いて計測を行ったのに対して、②放電容器内の放電では YAG レーザーの FHG 266 nm を用いて計測を行った。①空気中の放電では N_2 、 O_2 および He が主要なガス種であり、 σ_R が大きい N_2 、 O_2 から十分な大きさの信号が得られたため 532 nm を用いた。一方で、He のみが主要な②放電容器内の放電では、He の σ_R が小さく 532 nm では十分な大きさの信号を得られなかったため、より波長の短い 266 nm を用いた。

2.4 発光分光法 (Optical Emission Spectroscopy; OES)

プラズマ中では、さまざまな励起状態の原子・分子が生成され、これら励起状態が下準位へ脱励起する際に光子を放出する。例えば i 準位 (エネルギー E_i) から j 準位 (エネルギー E_j) への遷移では、次の式 (2.39) で決まる波長 λ の発光が観察できる。

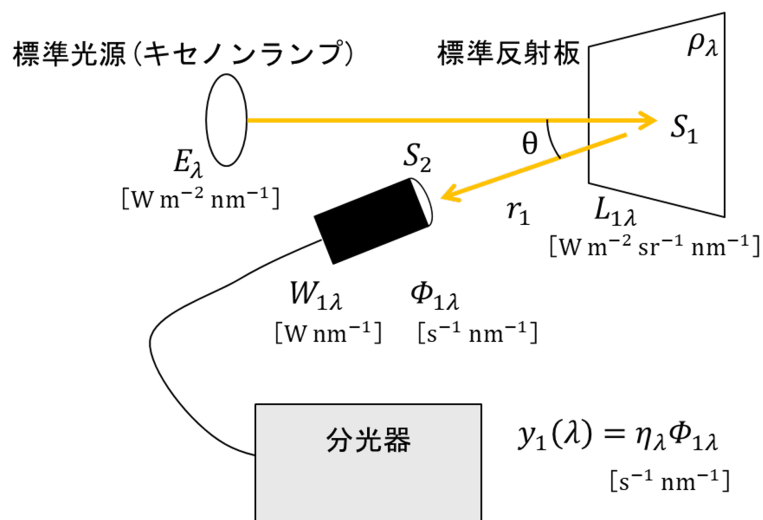
$$\lambda = \frac{hc}{E_i - E_j} \quad (2.39)$$

ここで、 h はプランク定数、 c は光速である。この波長 λ は準位間のエネルギー差によって決まるため、測定した波長の発光がどの粒子のどのエネルギー差に対応しているか同定することで、プラズマ中での励起状態の粒子の密度を求めることができる。さらに、スペクトルを解析することで、電子温度や電場などを推定することもできる。一般に、発光分光測定で得られた発光強度は任意単位 (arb.unit) となっていることが多い。しかし、標準光源を用いて絶対感度校正を行うことで、線スペクトルの発光強度を $\text{m}^{-3} \text{s}^{-1}$ の単位で得ることができる (「放射係数」と呼ばれる)。この $\text{m}^{-3} \text{s}^{-1}$ の単位は、励起状態の密度 (m^{-3}) とアインシュタインの A 係数 (s^{-1}) の積と対応しており、発光強度 I は次の式 (2.40) のように励起状態の密度 n_{ex} と A 係数の積で表される。

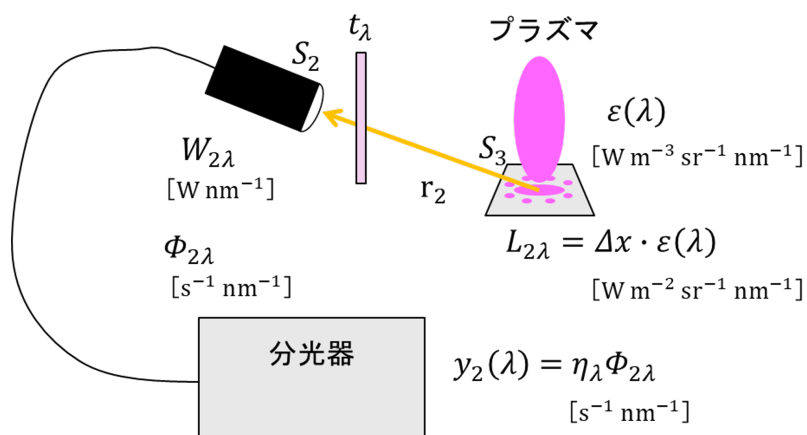
$$I = n_{\text{ex}} A \quad (2.40)$$

この式 (2.40) の関係から、発光強度 I が絶対値で得られれば、その発光強度を A 係数で割ることで上準位の密度 n_{ex} を絶対値で求めることもできる。

次に、標準光源を用いて絶対感度校正をする方法を図 2.9 を用いて説明する。図 2.9(a) のように、光ファイバーを介して分光器と接続したレンズの焦点に観測点が来るようにセットアップを作り、反射率 ρ_λ が既知の標準反射板に反射させた標準光源からの発光を測定する。標準光源-標準反射板の距離は 50 cm とした。標準光源 (キセノンランプ; 浜松ホトニクス L7810-03) の発光は、分光放射照度 (Spectral Irradiance) $E_\lambda [\text{W m}^{-2} \text{nm}^{-1}]$ が測定されたデータシート (200-800 nm) により既知である。同様に、図 2.9(b) のようにプラズマからの発光を測定する。この 2 つの測定をもとに、用いたレンズ、光ファイバー、分光器というセットアップにおける波長ごとの感度を求める [84]。また、200 ~ 400 nm の二次回折光が強い場合には、青色のフィルターを用いて 400 nm より短波長側をカットしたスペクトルも取得して、フィルターなしで 200 ~ 800 nm を測定したデータと組み合わせて発光スペクトルを作った。



(a)



(b)

図 2.9 絶対感度校正をするためのセットアップ例。(a) 標準光源からの発光と (b) プラズマからの発光。

図 2.9(a) において、標準反射板上の光ファイバーの視野に対応した部分の面積を S_1 、その光ファイバー先端の受光面積を S_2 とする。光ファイバーに向かう光軸は、標準反射板の法線方向から θ だけ傾いているので、 S_1, S_2 の関係は式 (2.41) のようになる。

$$S_2 = S_1 \cos \theta \quad (2.41)$$

また、標準反射板上から r_1 の距離離れて光ファイバーに向かうときの立体角 $\Delta\Omega_1$ は、式 (2.42) となる。

$$\Delta\Omega_1 = \frac{S_2}{r_1^2} \quad (2.42)$$

次に、 $E_\lambda[\text{W m}^{-2} \text{ nm}^{-1}]$ の分光放射照度 (Spectral Irradiance) を持つ標準光源の発光を、反射率が ρ_λ の標準反射板で反射させたときの分光放射輝度 (Spectral Radiance) $L_{1\lambda}[\text{W m}^{-2} \text{ sr}^{-1} \text{ nm}^{-1}]$ は、式 (2.43) と書ける。

$$L_{1\lambda} = \frac{\rho_\lambda E_\lambda}{\pi} \quad (2.43)$$

この $L_{1\lambda}$ を用いて分光放射フラックス (Spectral Radiant Flux) $W_{1\lambda}[\text{W nm}^{-1}]$ を記述すると、次の式 (2.44) となる。 $W_{1\lambda}$ は、 $L_{1\lambda}$ に光ファイバーの受光面積 S_2 と立体角 $\Delta\Omega_1$ をかけたものであり、単位時間、単位波長あたりに光ファイバーに入ってくる光子のエネルギーである。

$$W_{1\lambda} = L_{1\lambda} S_2 \Delta\Omega_1 = L_{1\lambda} S_1 \cos \theta \cdot \frac{S_2}{r_1^2} \quad (2.44)$$

$W_{1\lambda}$ を光子のエネルギー $h\nu$ で割り、式 (2.40)-(2.42) を用いて変形していくと、単位時間、単位波長あたりに光ファイバーに入ってくる光子の数 $\Phi_{1\lambda}[\text{s}^{-1} \text{ nm}^{-1}]$ が式 (2.45) と求まる。

$$\begin{aligned} \Phi_{1\lambda} &= \frac{W_{1\lambda}}{h\nu} = \frac{\lambda W_{1\lambda}}{hc} \\ &= \frac{\lambda}{hc} \cdot L_{1\lambda} S_1 \cos \theta \cdot \frac{S_2}{r_1^2} \\ &= \frac{\lambda}{hc} \cdot \frac{\rho_\lambda E_\lambda}{\pi} \cdot S_1 \cos \theta \cdot \frac{S_2}{r_1^2} \\ &= \frac{S_1 S_2 \cos \theta \cdot \rho_\lambda \cdot \lambda}{\pi h c \cdot r_1^2} \cdot E_\lambda \end{aligned} \quad (2.45)$$

$\Phi_{1\lambda}$ を受光したとき、分光器での信号として表示されるフォトンカウントレートを $y_1(\lambda)[\text{counts/s nm}^{-1}]$ とすると、感度 $\eta_\lambda[-]$ は、次の式 (2.46) のように記述される。

$$\begin{aligned}\eta_\lambda &= \frac{y_1(\lambda)}{\Phi_{1\lambda}} \\ &= \frac{\pi hc \cdot r_1^2}{S_1 S_2 \cos \theta} \cdot \frac{y_1(\lambda)}{\rho_\lambda \cdot \lambda \cdot E_\lambda}\end{aligned}\quad (2.46)$$

ここまですが図 2.9(a) で示した標準光源での測定についての説明であり、次は図 2.9(b) で示したプラズマからの発光の測定について説明していく。 $\Phi_{1\lambda}$ および $y_1(\lambda)$ と同様に、プラズマからの発光を測定するときに単位時間、単位波長あたりに光ファイバーに入ってくる光子の数および分光器での信号として表示されるフォトンカウントレートを $\Phi_{2\lambda}[\text{s}^{-1} \text{nm}^{-1}]$ および $y_2(\lambda)[\text{counts/s nm}^{-1}]$ とする。

$$\Phi_{2\lambda} = \frac{y_2(\lambda)}{\eta_\lambda}\quad (2.47)$$

このとき $\Phi_{2\lambda}$ は式 (2.47) のようになり、 $W_{1\lambda}$ と同様にプラズマからの発光の分光放射フラックス (Spectral Radiant Flux) を $W_{2\lambda}[\text{W nm}^{-1}]$ とすると、次の式 (2.48) の関係式が書ける。

$$W_{2\lambda} = \Phi_{2\lambda} \cdot h\nu\quad (2.48)$$

次に $L_{1\lambda}$ と同様に、プラズマからの発光の分光放射輝度 (Spectral Radiance) を $L_{2\lambda}[\text{W m}^{-2} \text{sr}^{-1} \text{nm}^{-1}]$ とすると、 $L_{2\lambda}$ は式 (2.49) と表せる。

$$L_{2\lambda} = \frac{W_{2\lambda}}{\tau_\lambda \cdot S_3 \cdot \Delta\Omega_2}\quad (2.49)$$

ここで、 τ_λ および $\Delta\Omega_2$ はそれぞれ、プラズマを観察している窓の透過率および図 2.9(b) における立体角である。プラズマの発光を測定するときのレンズと焦点の面積および焦点距離を S_3 および r_2 とすると、 $\Delta\Omega_2$ は次の式 (2.50) と書ける。

$$\Delta\Omega_2 = \frac{S_3}{r_2^2}\quad (2.50)$$

単位時間、単位体積、単位立体角、単位波長あたりにプラズマから出てくる光子のエネルギーを表す分光放射率 (Spectral Emissivity) を $\epsilon(\lambda)[\text{W m}^{-3} \text{sr}^{-1} \text{nm}^{-1}]$ とする。プラズマはある厚み Δx_3 を持って発光しているため、 $\epsilon(\lambda)$ に Δx_3 をかけると $L_{2\lambda}$ になる。

$$L_{2\lambda} = \epsilon(\lambda) \cdot \Delta x_3\quad (2.51)$$

ここまでの式 (2.46)-(2.51) を用いて $\epsilon(\lambda)$ を求めると、次の式 (2.52) となる。

$$\begin{aligned}
\epsilon(\lambda) &= \frac{L_{2\lambda}}{\Delta x_3} \\
&= \frac{W_{2\lambda}}{\tau_\lambda \cdot S_3 \Delta x_3 \cdot \Delta \Omega_2} \\
&= \frac{1}{\tau_\lambda} \cdot \frac{\Phi_{2\lambda} \cdot h\nu}{S_3 \Delta x_3} \cdot \frac{r_2^2}{S_2} \\
&= \frac{1}{\tau_\lambda} \cdot \frac{h\nu}{S_3 \Delta x_3} \cdot \frac{r_2^2}{S_2} \cdot \frac{y_2(\lambda)}{\eta_\lambda} \\
&= \frac{\rho_\lambda}{\tau_\lambda} \cdot \frac{S_2}{\pi S_3 \Delta x_3} \cdot \left(\frac{r_2}{r_1} \right)^2 \cdot \frac{y_2(\lambda)}{y_1(\lambda)} \cdot E_\lambda
\end{aligned} \tag{2.52}$$

本研究においては、標準光源およびプラズマの測定で同じレンズ、光ファイバーのセットアップを用いたため、 $r_1 = r_2$, $S_2 = S_3$ である。そのため、式 (2.52) を変形して、実際には次の式 (2.53) を用いて絶対感度校正を行った。

$$\epsilon(\lambda) = \frac{\rho_\lambda}{\tau_\lambda} \cdot \frac{1}{\pi \Delta x_3} \cdot \frac{y_2(\lambda)}{y_1(\lambda)} \cdot E_\lambda \tag{2.53}$$

以上をまとめると、それぞれを次の表 2.5 のように値を得た。実際には、分光器で測定したデータの各波長に対応する値が全プロットで存在する訳ではないため、データシートにあるデータから近似曲線を求めて全プロットのデータを 200-800 nm の範囲で計算した。最後に $\epsilon(\lambda)$ の単位を $\text{m}^{-3} \text{s}^{-1}$ にするために、 $\epsilon(\lambda)$ を $h\nu[\text{J}]$ で割り、立体角 $4\pi[\text{sr}]$ および波長分解能 $\Delta\lambda[\text{nm}]$ をかけて「放射係数」 $[\text{m}^{-3} \text{s}^{-1}]$ と呼ばれる量を求めた。

表 2.5 絶対感度校正をするときに用いる各値

値	単位	値の求め方
$\epsilon(\lambda)$	$[\text{W m}^{-3} \text{sr}^{-1} \text{nm}^{-1}]$	式 (2.53) を用いる
ρ_λ	$[-]$	データシートを参照
τ_λ	$[-]$	石英のデータシートを参照
Δx_3	$[\text{m}]$	他研究を参考に値を仮定 ($100 \mu\text{m}$) [46, 58]
$y_1(\lambda)$	$[\text{counts/s nm}^{-1}]$	標準光源から測定
$y_2(\lambda)$	$[\text{counts/s nm}^{-1}]$	プラズマから測定
E_λ	$[\text{W m}^{-2} \text{nm}^{-1}]$	標準光源のデータシートを参照

第 3 章

空気中での放電における自己組織化した発光模様に対する負イオンの影響

3.1 はじめに

本章では、第 1 章で述べた反応拡散系における「2 つの形成因子が電子密度と負イオン密度である」という可能性について検証する。まず空気中で生成した放電について、放電電流および電極間距離に対する模様の変化を観察した結果を示す。次に放電周囲にシースガスを流したときの模様形成の有無を調べた結果も示す。そして、レーザー光脱離法を用いて負イオン密度を診断した結果を示し、加えて間接的な証拠として液相におけるルミノール化学発光と気相の発光模様の対応を観察した結果も示す。最後に、以上の結果を踏まえて「負イオン」の存在が重要な役割を果たすという可能性についての考察を述べる。

3.2 実験方法

3.2.1 陽極近傍における自己組織化した発光模様の観察

図 2.1 で示した放電発生装置を用いて、空気中で放電を生成した。そのとき陽極近傍に形成される自己組織化した発光模様は、デジタルカメラ (OLYMPUS PEN Lite E-PL6 および OLYMPUS PEN Lite E-PL7) を用いて観察した。カメラの画角は、陽極表面を斜め上から見るような角度とし、放電部と陽極近傍の発光模様が同時に観察できるようになっている。ISO 感度およびシャッタースピードは ISO25600 および 1/2000~1/200 秒に設定し、模様に応じてカメラおよびレンズの位置を調整した。プラズマの生成条件によって、模様がほとんど静止している場合や動き回る場合が見られたが、模様が動く (回転や外側に流れるように動く) ような条件においても 1/2000 秒までのシャッタースピードによって、模様がぶれたり繋がったりすることがなく、正しく模様が確認できるように撮影できた。このような方法を用いて、様々な条件においてプラズマを生成した際の模様形成の有無および変化する様子を観察した。

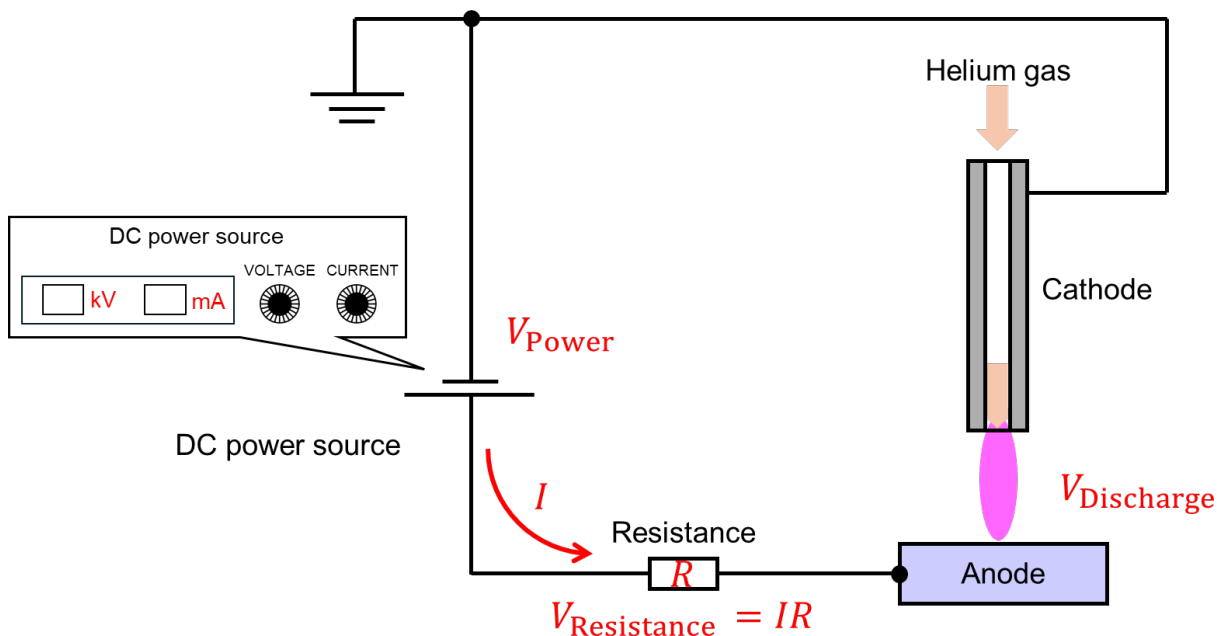


図 3.1 放電電圧の算出

3.2.2 放電電流に対する放電電圧の算出

図 3.1 には放電部の電圧 $V_{\text{Discharge}}$ の算出方法を説明するための回路図を示す。今回用いた直流の電源装置 (松定プレジジョン HAR-5P120) は、電流が一定となる CC(Constant Current) モードおよび電圧が一定となる CV(Constant Voltage) モードの 2 つが設定できる。本研究では CC モードで使用しており、電流値 I を一定として設定したときに、電源電圧 V_{Power} を図 3.1 に示すような電源装置のディスプレイに表示されている値を読み取り記録した。そして、次の式 (3.1) のようにオームの法則を用いた計算により、電源電圧 V_{Power} から制限抵抗にかかる電圧 $V_{\text{Resistance}}$ を差し引くことで、放電電圧 $V_{\text{Discharge}}$ を算出した。

$$V_{\text{Discharge}} = V_{\text{Power}} - V_{\text{Resistance}} = V_{\text{Power}} - IR \quad (3.1)$$

3.2.3 レーザー光脱離法を用いた負イオン密度の診断

この実験で用いた装置の概略は、次の図 3.2 に示す。生成したプラズマに対して径方向の横側からレーザー光を入射し、その際のパルス的な放電電流は回路に直列に接続した $100\ \Omega$ 抵抗の電圧値として、オシロスコープを用いてモニターした。パルス的に生じた放電電流の変化は、 $100\ \Omega$ 抵抗の電圧値変化の振幅を光脱離信号強度として読み取った。レーザー光の発振には、第 2 章で述べたように、YAG レーザーからポンプ光を色素レーザーに入射して所望の波長のレーザー光を色素レーザーから発振した。この実験では、YAG レーザーの第二高調波 (SHG 532 nm) をポンプ光として用いており、レーザー光のエネルギーを 280 mJ/Pulse として 10 Hz で発振させた。色素レーザーの波長は色素 (Pyridine 1) で作れる基本波のまま 670 ~ 710 nm を使用して、レーザー光のエネルギーは最大で 50 mJ/Pulse 程度であった。また、入射するレーザー光が陰極に当たると光電効果のようなことが起こり非常に大きな信号が出てしまうため、レーザー光は陰極に当たらないように入射している。

また、2.3.2 項で述べたように、レーザーエネルギーおよびレーザー波長に対する光脱離信号 I_{pd} の変化と負イオンの光脱離断面積から計算される理論値の変化との比較を行った。これらの一致が確認できれば、 I_{pd} が相対的な負イオン密度を表しているとみなすことができる。

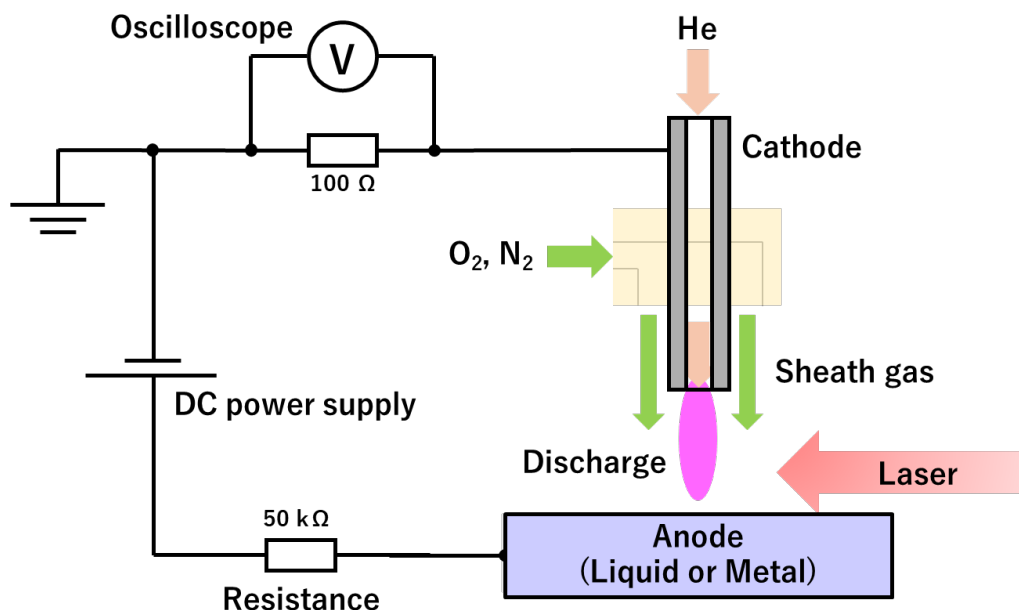


図 3.2 レーザー光脱離の実験概略図

次の表 3.1 には負イオン種ごとの電子親和力および換算したレーザー光脱離が生じるしきい値の波長を示す。このしきい値波長の前後でレーザー光の波長を掃引すると、理論的に光脱離信号の低下を確認できるはずである。その信号の低下割合から、全負イオン密度に対してその負イオン種の密度が占める割合を知ることができる。本研究では、主に 670 nm の波長を用いた。これは、 OH^- のしきい値波長よりは短い波長であり、 Cl^- のしきい値波長より長い波長である。つまり、670 nm のレーザー光では OH^- 、 O^- 、 H^- および O_2^- からの光脱離信号を得ることができる。また、全負イオン密度に対する OH^- 密度の割合を調べるために波長を 670 ~ 710 nm で掃引する実験も行った。

表 3.1 負イオン種とレーザー光脱離が生じるしきい値波長

負イオン種	電子親和力 (eV) [85]	しきい値波長 (nm)
Cl^-	3.62	343
OH^-	1.83	679
O^-	1.47	845
H^-	0.75	1657
O_2^-	0.4	3106

3.2.4 液相におけるルミノール化学発光の観察

ルミノールは、警察の科学捜査で用いられることでも知られる物質であり、これはアルカリ性の溶液中で金属錯イオンを触媒として過酸化水素 H_2O_2 によって酸化されることで波長 425 nm を中心とする青白い化学発光 (CL; Chemiluminescence) を示す性質を利用している。この発光メカニズムはいまだに完全に理解されていない部分もあるが、G. Merényi らにより、金属錯イオンがない環境でも、液相中で O_2^- イオンと反応して発光するメカニズムも示されている [86, 87]。図 3.3 に示すような、本研究の直流グロー放電の液体陽極としてルミノール溶液を用いた場合には、気相からの OH ラジカル、電子 e および負イオンに由来して光る 3 つの経路が考えられる。OH に由来して発光する場合は、次の式 (3.2) のように H_2O_2 との反応で O_2^- が生成され、ルミノールと反応することが考えられる [86]。 H_2O_2 は、式 (3.3) のような OH ラジカル同士の三体会合反応により生成される (M が第三体) [88]。

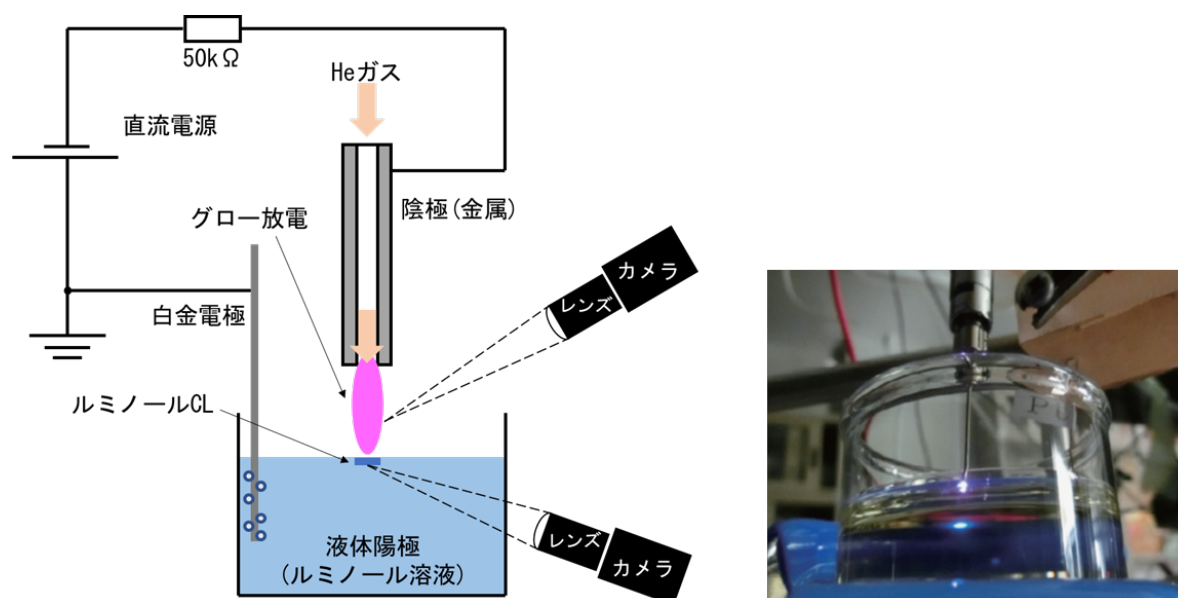


図 3.3 ルミノール CL を観察する実験の概略図および液相斜め下からみたルミノール CL の写真

OH ラジカルは中性粒子であるため、発光模様と同じような小さいスケール (<1 mm) で空間的な密度分布を持たないことは、OH ラジカルの LIF 計測により確認できている。また、次の第 4 章で実測した結果も示すが、OH ラジカルの空間的な密度分布は発光模様とは異なり空間的におおよそ一様になっていた。そのため OH ラジカル由来でのルミノール CL は空間的におおよそ一様になるはずである。

電子に由来して発光する場合は、電子 e が気相から液相に輸送されて水和し、溶存酸素と反応して O_2^- ができる式 (3.4) のような反応が考えられる [89]。また、負イオンに由来して発光する場合は、液相付近 (陽極シース) において、例えば式 (3.5) のような結合性脱離によって負イオンから電子 e が生じたのち、電子の場合と同様に式 (3.4) のような反応で O_2^- ができる経路が考えられる [90]。



液相のルミノール CL を観察して気相部の発光模様と比較することで、これらの予想される反応経路のどれに由来して発光しているかを調べることができる。気相部の発光模様および液相部のルミノール CL は、図 3.3 に示すように斜め上および下からデジタルカメラを用いて観察し記録した。

ルミノールはアルカリ性の水溶液にしかよく溶けないため、実験に用いたルミノール溶液は水酸化ナトリウム NaOH 水溶液にルミノールを溶かしたものである。NaOH は水溶液が pH13 になるように溶かし、ルミノールは 1 mM の濃度になるように溶かした。

3.3 実験結果

3.3.1 放電電流および電極間距離を変化させた際の自己組織化した発光模様の変化

空気中で生成した放電において、陽極に液体および金属を用いた条件で、放電電流を 20 mA から 110 mA まで増加させた際に模様の変化する様子を図 3.4 および図 3.5 に示す。電極間距離および He 流量は、それぞれ 10 mm および 200 sccm で一定である。放電電流 20 mA では液体電極・金属電極の両方の場合で模様形成されていないが、図 3.4 の液体電極では 30 mA 以上で放電の増加に伴い模様形成されていき、模様は径方向外側に向かって広がっていった。それに対して図 3.5 の金属電極では、100 mA を越えると逆に模様が消えていく結果になった。100 mA に近い放電電流では、陰極が加熱されて赤熱していた。使用した直流電源 (≤ 5.12 kV) と制限抵抗 (50 k Ω と 30 k Ω の並列) の組み合わせでは、120 mA 以上の電流が設定できなかった。

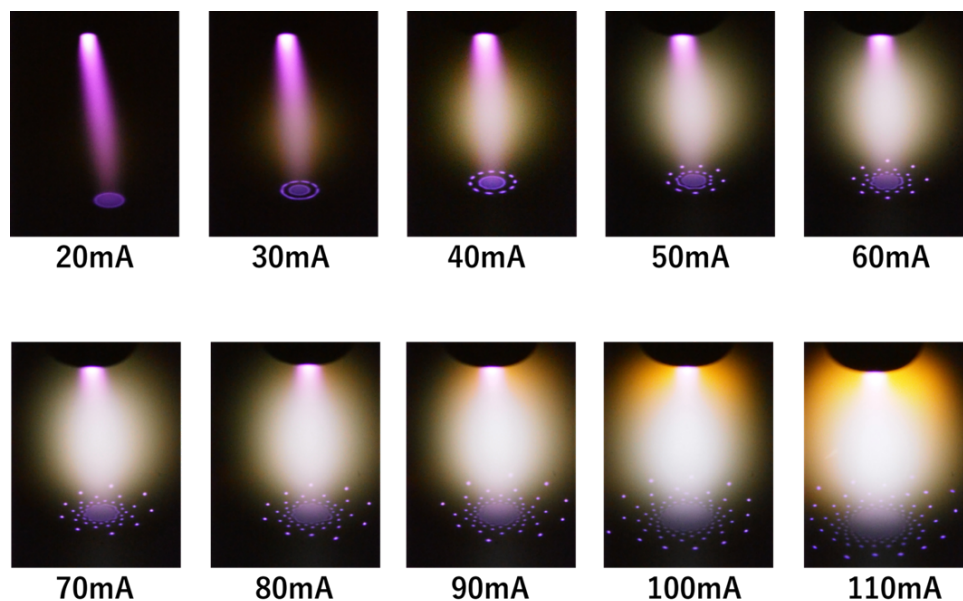


図 3.4 液体陽極を用いた放電において放電電流を増加させた際の模様の変化 (陽極は 1% NaCl 水溶液、電極間距離 10mm、He 流量 200 sccm)

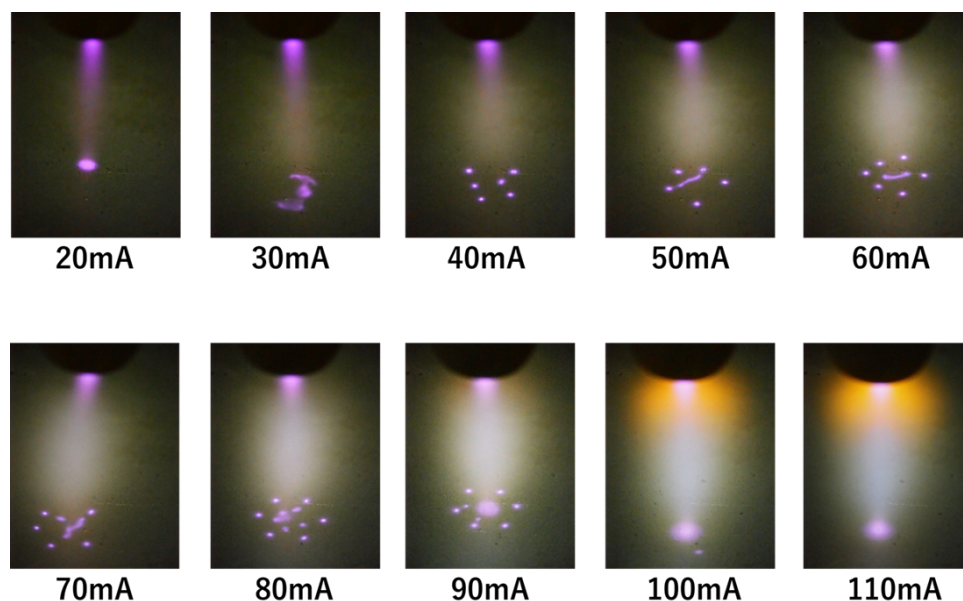


図 3.5 金属陽極を用いた放電での放電電流を増加させた際の模様の変化 (陽極は真鍮製の金属平板、電極間距離 10 mm、He 流量 200 sccm)

次の図 3.6 および図 3.7 には、陽極に液体および金属を用いた条件で放電電流 30, 60, 90 mA において、電極間距離を 2~10 mm の間で変化させた際の模様の変化の様子を示す。He 流量は 200 sccm で一定とした。電極間距離が大きい 6 ~ 10 mm では模様が形成されていたが、4 mm よりも小さい電極間距離では模様はほとんど形成されなかった。模様が形成されている条件においては、電極間距離が大きいほど、また電流値が大きいほど模様は径方向外側に広がっていた。また、陽極に液体および金属を用いた条件で、電極間距離を 2, 4, 6, 8, 10 mm として 20 ~ 100 mA の間で放電電流を増加させた際の放電電圧の変化を図 3.8 および図 3.9 に示す。どの条件においても、放電電流の増加に伴い放電電圧が低下する負特性を示した。また、電極間距離が大きいほど放電電圧は大きくなっていた。

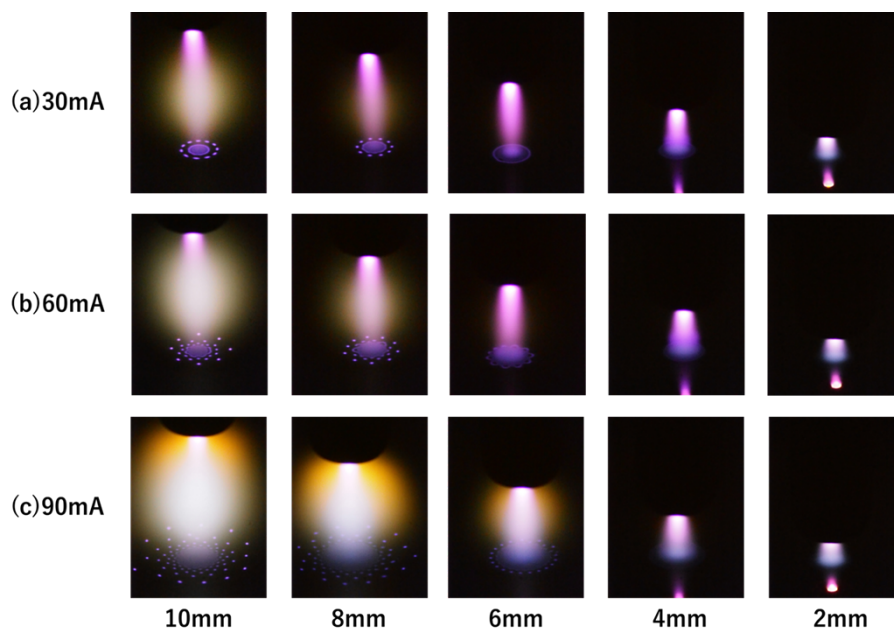


図 3.6 液体陽極を用いた放電での電極間距離を増加させた際の模様の変化 (陽極は 1% NaCl 水溶液、電流は (a) 30 mA, (b) 60 mA, (c) 90 mA、He 流量 200 sccm)

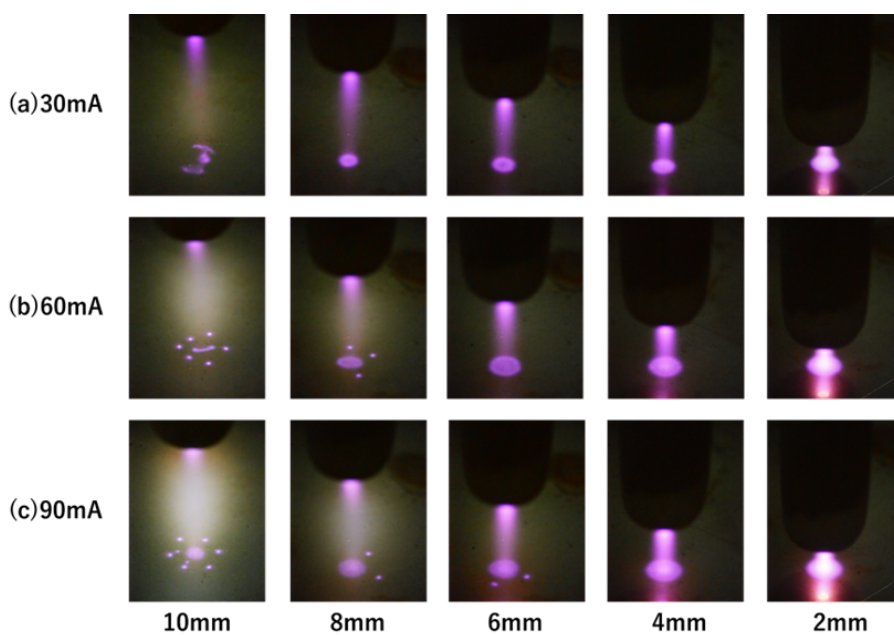


図 3.7 金属陽極を用いた放電での電極間距離を増加させた際の模様の変化 (陽極は真鍮製の金属平板、電流は (a) 30 mA, (b) 60 mA, (c) 90 mA、He 流量 200 sccm)

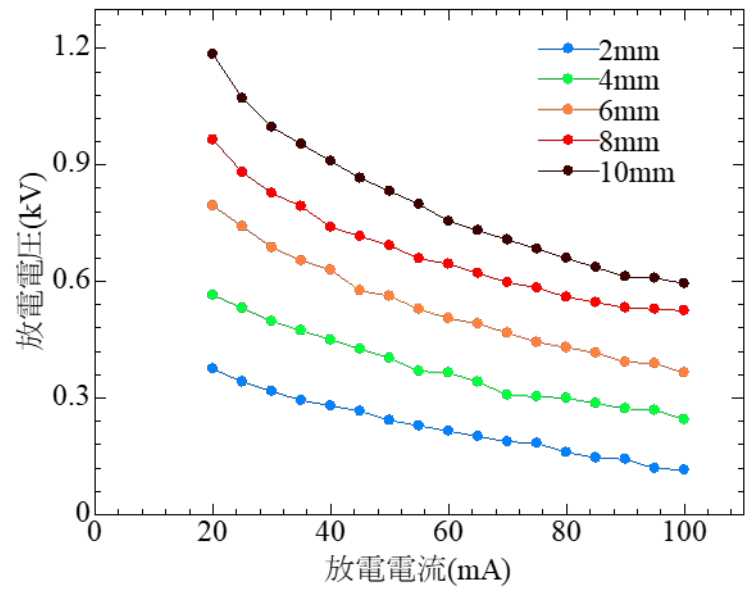


図 3.8 液体陽極を用いた放電での放電電流の増加に対する放電電圧の変化 (陽極は 1% NaCl 水溶液、電極間距離は 2, 4, 6, 8, 10 mm、He 流量 200 sccm)

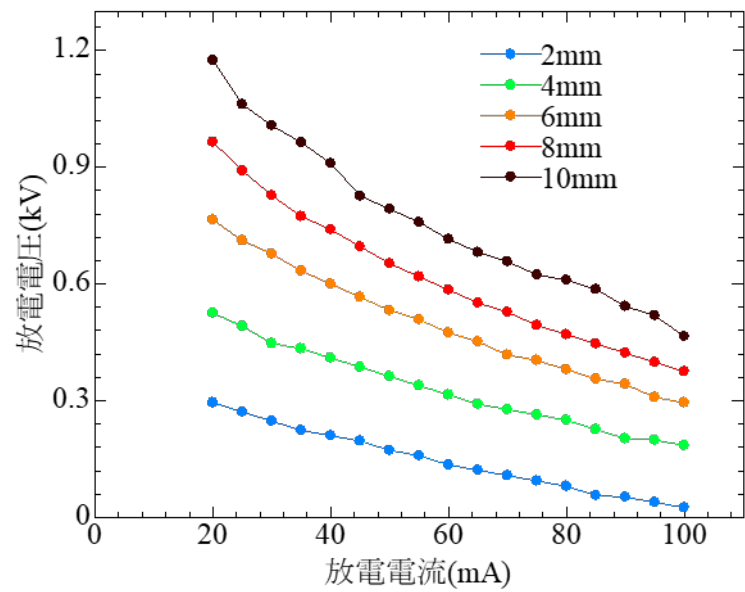


図 3.9 金属陽極を用いた放電での放電電流の増加に対する放電電圧の変化 (陽極は真鍮製の金属平板、電極間距離は 2, 4, 6, 8, 10 mm、He 流量 200 sccm)

3.3.2 周辺シースガスの影響

開放空気中で放電を生成して陽極近傍に模様が形成されている状態から、シースガスとして放電周辺に窒素 N_2 および酸素 O_2 ガスを流すと模様に変化が起きる。その結果を図 3.10 に示す。図 3.10(a) が開放空気中での放電を生成 (放電電流 35 mA, 電極間距離 10 mm, He 流量 200 sccm) した場合である。図 3.10(b) が 2000 sccm の N_2 シースガスを流した場合であり、このときは模様が形成されなくなる。図 3.10(c) が 2000 sccm の O_2 シースガスを流した場合であり、このときは模様に変化する。 O_2 シースガスの場合は模様が動き回るようになった。

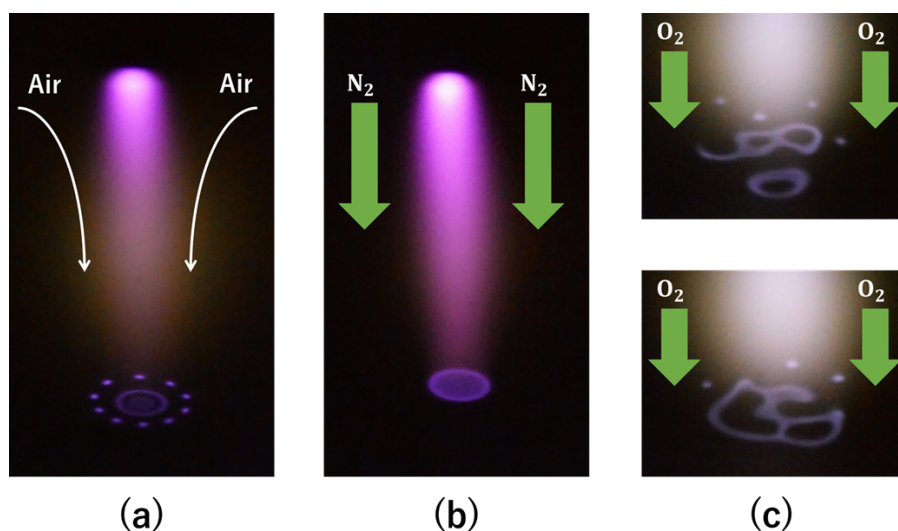


図 3.10 放電周辺に流すシースガスによる模様の変化 (a) 空気中でシースガスなし、(b) 流量 2000 sccm の N_2 シースガス、(c) 流量 2000 sccm の O_2 シースガス (陽極は 1% NaCl 水溶液、電流は 35 mA、電極間距離 10 mm、He 流量 200 sccm)

次に、負イオンの生成元になる電氣的負性ガスに着目して、シースガスとして SF_6 および CO_2 を流した条件での放電および陽極近傍を観察した結果の例を図 3.11 に示す。200 ~ 300 sccm の He ガスを用いて 20~60 mA の電流で放電を生成し、 SF_6 または CO_2 をシースガスの流量は 1000 ~ 2000 sccm とした。なお、安全対策のために、 SF_6 ガス濃度を数 % に希釈するため N_2 ガスも併用し、この実験はドラフトチャンバー内で実施した。 CO_2 シースガスは常温大気中で使用した。これらの実験の結果とし、この条件下で放電を生じさせた場合には、陽極近傍で模様の形成は観察されなかった。

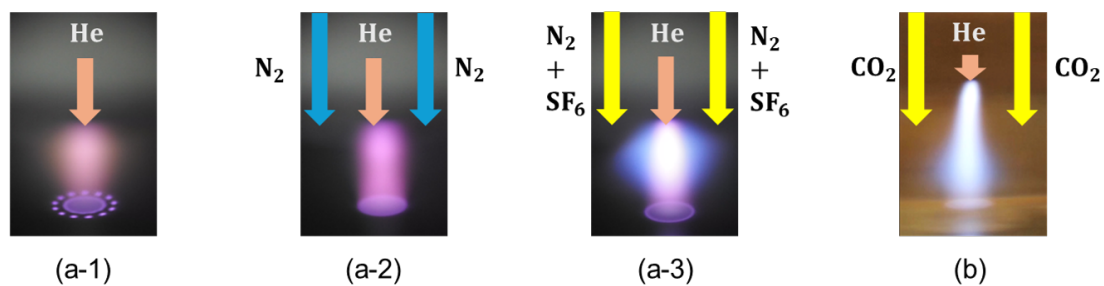


図 3.11 放電周辺に流すシースガスによる模様の変化 (a-1) 空気中でシースガスなし、(a-2) N_2 シースガス、(a-3) $\text{N}_2 + \text{SF}_6$ シースガスおよび (b) CO_2 シースガス

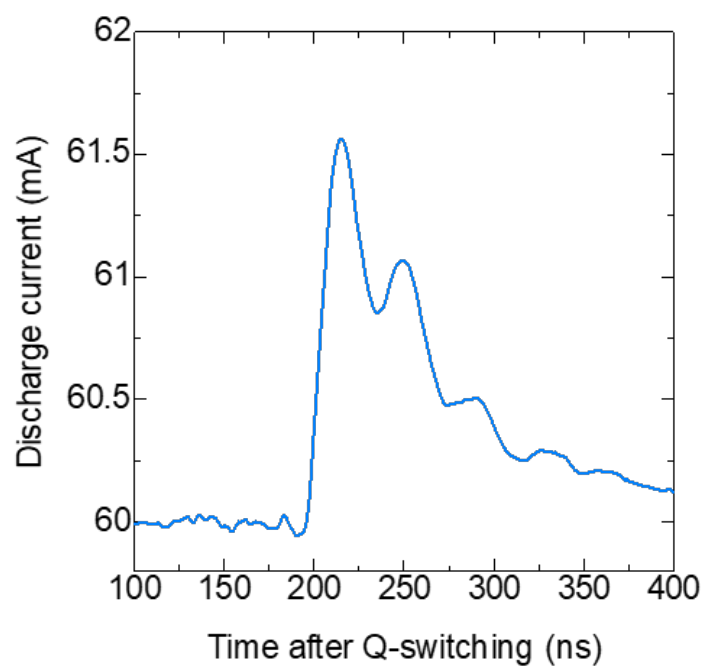


図 3.12 負イオンのレーザー光脱離による放電電流の時間変化（陽極は 1% NaCl 水溶液、電流は 60 mA、電極間距離は 10 mm、He 流量は 200 sccm）

3.3.3 放電部における負イオン密度の診断

レーザー光脱離法によってパルスの負イオンから電子を出すことで生じる放電電流の時間変化を、図 3.2 に示した装置を用いて計測した結果を図 3.12 に示す。この結果は、開放空気中で液体陽極を用いて生成したプラズマに対して、レーザー光を入射した際のパルス状の放電電流の時間変化を示している。定常的に 60 mA の放電電流が流れている状態から、レーザー光の入射によるオプトガルバノ効果によって約 1.6 mA ほどの振幅を持つ波形が計測された。このときはピークが 2 つある結果となっていたが、1 つ目のピークの振幅を信号値として読み取った。レーザー光の波長およびエネルギーは 670 nm および 45 mJ/Pulse であった。また、この条件では自己組織化模様は形成されている。

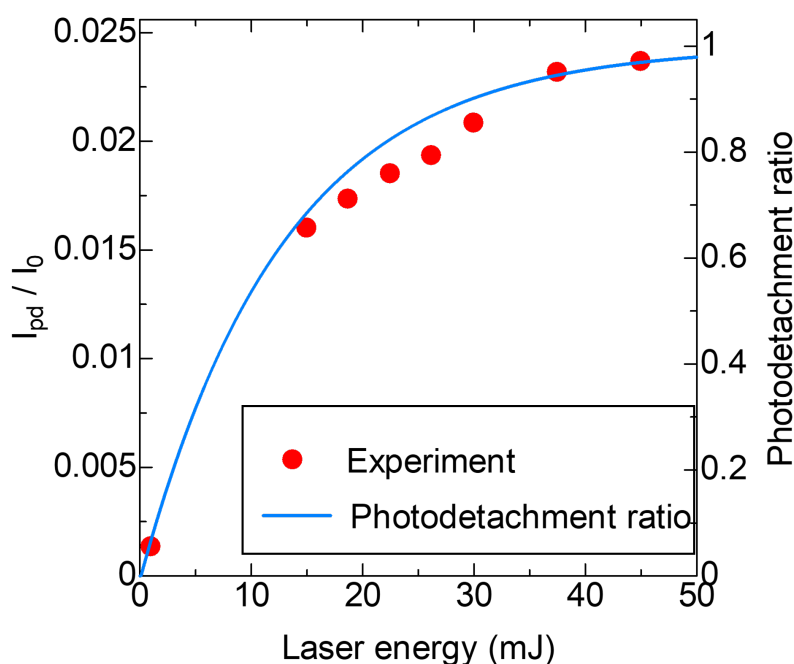


図 3.13 定常的な放電電流 (I_0) に対する光脱離で生じる一時的な放電電流の変化 (I_{pd}) の割合 (I_{pd} / I_0) および負イオンの光脱離率 α (陽極は 1% NaCl 水溶液、電流は 60 mA、電極間距離は 10 mm、He 流量は 200 sccm、陽極近傍に模様形成あり)

2.3.2 項の式 (2.2) に示したように、光脱離される負イオンの全体に対する割合は、レーザー光のエネルギーに依存する。そこで、入射するレーザー光のエネルギーを増加させた際に、定常的な放電電流 (I_0) に対する光脱離で生じる一時的な放電電流の変化 (I_{pd}) の割合および式 (2.2) に示した負イオンの光脱離率 α を同じグラフに示すと次の図 3.13 ようになる。この結果を見ると、おおよそ実験値と理論値で一致している。つまり、 I_{pd} は負イオン密度に比例するとみなすことができる。また、レーザー光のエネルギーが 40 mJ よりも大きいときには信号が飽和していることも確認できる。これより本研究では、入射するレーザー光のエネルギーは 40 mJ よりも大きい値とした。

負イオンの光脱離反応は、入射するレーザー光の光子エネルギーに対してしきい値を持つ反応である。つまり、負イオン種ごとに光脱離反応が生じるレーザー光の波長にしきい値を持ち、波長を長くしていった場合には光子エネルギーが小さくなっていく。そのしきい値の前後においてレーザー光の波長を掃引して信号の変化を調べることにより、そのしきい値を持つ負イオン種の全体に対する割合を推定することができる。本研究では、気相中の水蒸気から生成される主要な負イオンとして OH^- に着目して、そのしきい値である波長 679 nm の前後でレーザー波長を掃引して光脱離信号を計測した。図 3.14(a) および (b) には陽極として液体および金属を用いた場合での光脱離信号の変化を示している。また、(a) には OH^- の光脱離断面積から計算される光脱離率 α を同じグラフに示している [91]。この結果を見ると、おおよそ実験値と理論値で一致していることが確認でき、この条件でも I_{pd} は負イオン密度に比例するとみなすことができる。レーザー光の波長を 670 ~ 710 nm で掃引させた結果として、液体陽極の図 3.14(a) では光脱離信号が約 30% ほど減少していたのに対して、金属陽極の図 3.14(b) では光脱離信号が 5% も変化していなかった。しきい値よりも短い波長のときは OH^- を含む負イオンが光脱離して信号として計測できるが、しきい値よりも長い波長のときになると OH^- は光脱離されなくなり、 OH^- を除いた負イオンが光脱離して信号として計測できることになる。この図 3.14 に示した結果から分かるのは、レーザー光の波長 670 nm において光脱離される負イオン全体に対して OH^- は、液体陽極のときは約 30% を、金属陽極のときは 5% 以下を占めていることであった。ただし、このとき液体陽極および金属陽極の両方の条件において、陽極近傍に自己組織化模様の形成はされていた。

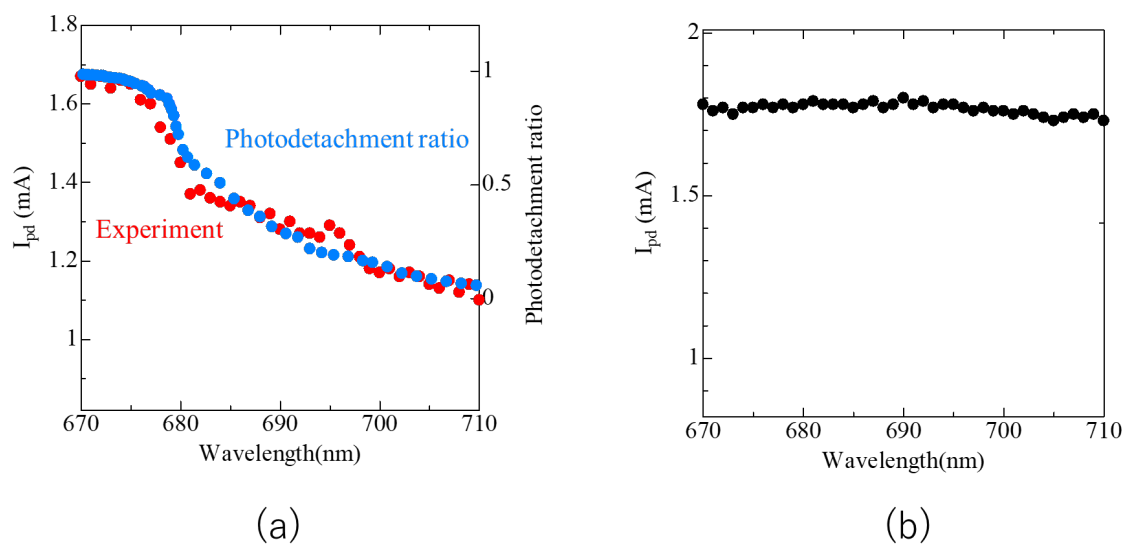


図 3.14 レーザー波長の変化に対する光脱離電流の変化。陽極が (a) 1% NaCl 水溶液、(b) 真鍮製の金属平板 (電流は 60 mA、電極間距離は 10 mm、He 流量は 200 sccm、陽極近傍に模様形成あり)。(a) には OH^- の光脱離断面積から計算された光脱離率 α も示している。

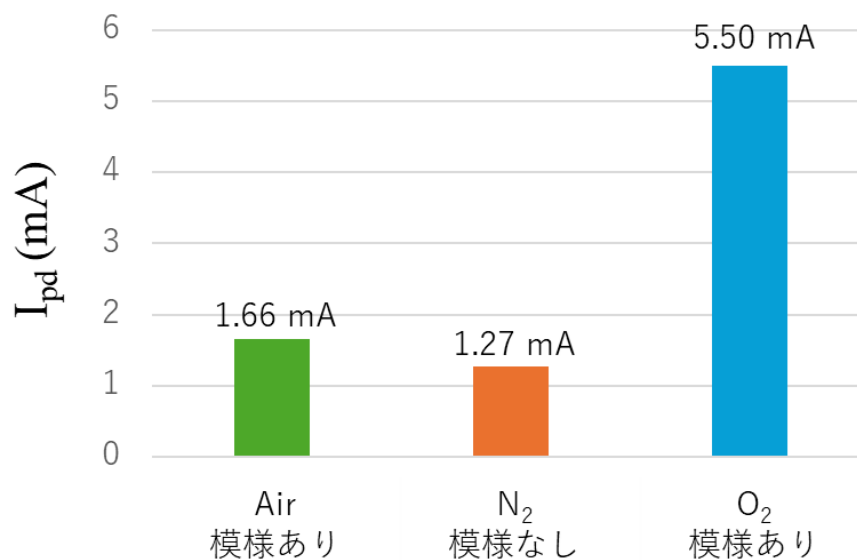


図 3.15 シースガスを流した条件での光脱離電流の変化。陽極は 1% NaCl 水溶液、電流は 60 mA、電極間距離は 10 mm、He 流量は 200 sccm)

図 3.15 には、液体陽極を用いた放電におけるシースガスなしおよび N_2 、 O_2 シースガスありの条件での光脱離電流 I_{pd} を示す。放電電流は 60 mA であり、電極間距離および He 流量はそれぞれ 10 mm および 200 sccm である。模様なしの N_2 シースガスの条件と比較して、 I_{pd} はシースガスなしの条件では 1.3 倍、 O_2 シースガスの条件では 4.0 倍となっていた。用いたレーザー光の波長は 670 nm として、 OH^- のしきい値波長より短い波長である。

3.3.4 液相におけるルミノール化学発光と自己組織化した発光模様の対応

次の図 3.16 には、図 3.3 で示した装置を用いて観察した気相部の発光模様および液相部のルミノール CL の比較を示す。放電電流を (a) 20 mA, (b) 40 mA, (c) 60 mA と変化させており、(d) では開放空気中で放電電流 50 mA で生成した放電に横から O_2 ガスを流している。気相部の発光模様と液相部のルミノール CL はよく一致しており、模様の暗部ではルミノール CL が観察されなかった。

また、図 3.17 には放電停止後のルミノール CL 強度および、LIF で計測した OH ラジカル相対密度の時間変化を示す。ルミノール CL は発光の中央を観察点としている。ルミノール CL 強度は、時刻 $t=0$ で放電を停止した直後 (①) に約 75% ほど急激に低下しており、そのあと (②) 数 100 μs ほどの時間でゆっくり減衰していた。そのゆっくりのルミノール CL 強度の時間変化は、気相部 OH ラジカル相対密度の時間変化とよく一致していた。

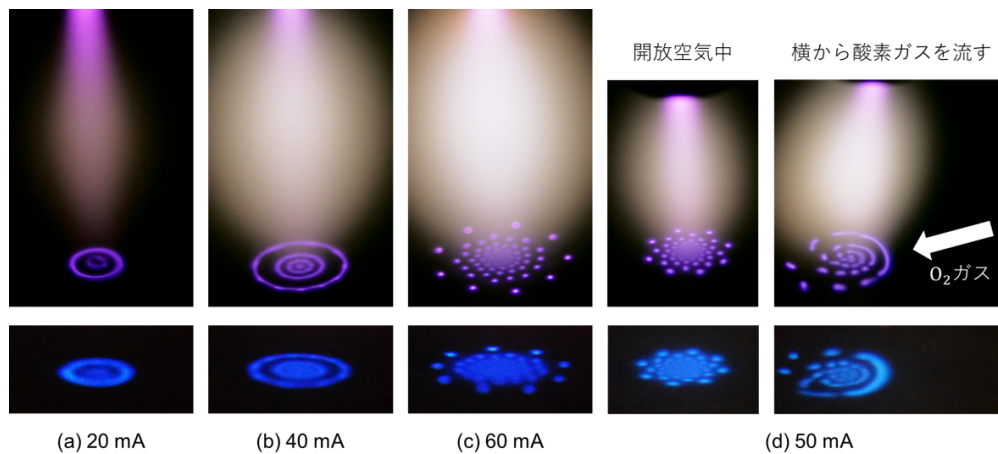


図 3.16 気相部の発光模様および液相部のルミノール CL の比較。放電電流は (a) 20 mA, (b) 40 mA, (c) 60 mA, (d) 50 mA であり、(d) では開放空気中で生成した放電に横から O_2 ガスを流した条件である。(液体陽極はルミノール溶液、電極間距離は 10 mm、He 流量は 200 sccm)

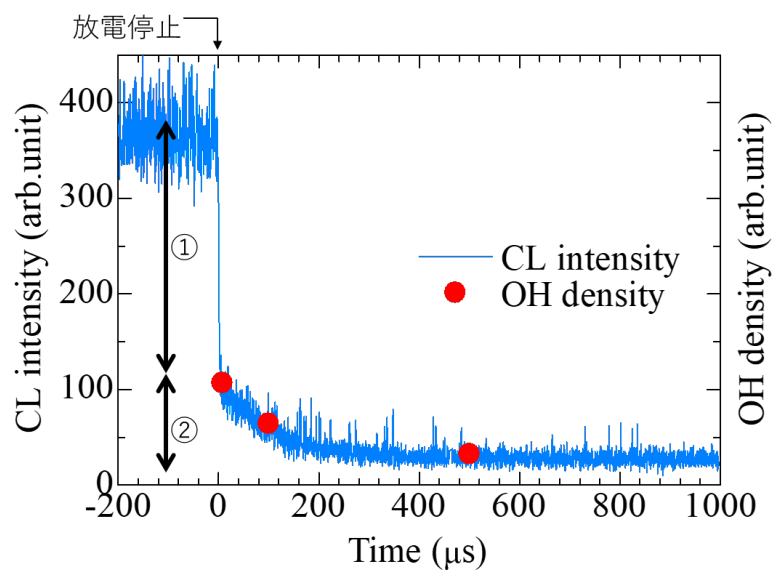


図 3.17 放電停止後のルミノール CL 強度および、LIF で計測した OH ラジカル相対密度の時間変化。

3.4 考察

本章の最後に、本章において示した結果をもとにして、大気圧直流グロー放電での陽極近傍において形成される自己組織化した発光模様の形成メカニズムに関わるプラズマの生成条件について考察する。陽極として液体および金属を用いた両方の条件において模様は形成されるが、その両方の条件において図 3.4～3.7 に示した結果より、放電電流がおよそ 25 mA 以上および電極間距離がおよそ 6 mm 以上必要であることが分かる。図 3.8 および図 3.9 に示した放電電流の増加に対する放電電圧の結果を見ると、この模様の形成される電極間距離が 6 mm 以上および放電電流を増加させた際に模様の形成され始める 20～30 mA では、グラフの負の傾きが他の条件での傾きよりも大きくなっている。自己組織化して形成される模様は、熱力学的な観点において散逸構造と呼ばれる「不安定な状態において、安定な状態を維持しようとするための構造」である。そのため、この 20～30 mA において放電電圧が大きく減少していることは、自己組織化模様の形成に伴ってプラズマがより安定な状態に移行する過程を示していると考えられる。そして、その後の 30 mA 以上での緩やかな放電電圧の減少は、模様形成が進展して更なる安定化に相当すると考えられる。

「負イオン」の存在の重要性について考察をする。図 3.10 に示した結果より、模様が形成されるのは開放空気中および O_2 シースガスを流した場合である。 N_2 シースガスを流した場合では模様が形成されないことから、模様の形成には O_2 ガスの存在が重要であると考えられる。 O_2 ガスは電気的負性ガスの一種であり、プラズマ中においては負イオンの生成元となる。プラズマ中の負イオン密度は放電中への周辺空気や O_2 ガスの巻き込み量に比例すると思われる。そのため N_2 シースガスを流した場合では、周辺空気 (O_2) の巻き込み量が減少し、負イオン密度も小さくなると考えられる。それに対して O_2 シースガスを流した場合では酸素ガスの巻き込み量が大きく増加して、負イオン密度も非常に高くなると考えられる。しかしながら、図 3.11 に示した SF_6 または CO_2 を O_2 と同じようにシースガスとして流した、負イオン密度が高くなるとされる条件では模様が形成されなかった。これらの結果から、負イオン密度が高くなることは、必ずしも模様形成に重要ではないということを意味していると考えられる。

図 3.12 のようにレーザー光脱離を利用して負イオン密度を計測した結果の図 3.13 および図 3.14 についても考察していく。ここで、レーザーの入射に伴って負イオンから光脱離した電子が、どのように回路に反映されるか完全に理解されていない部分もあるが、図 3.13 および図 3.14 の結果では光脱離信号が負イオンの光脱離断面積から計算される理論

値の変化と一致することが確認できた。そのため、このときの光脱離信号は負イオン密度に比例した信号であるとみなすことができる。図 3.14 で示した結果から、液体陽極の場合は約 30% が OH^- であり、残りの負イオンは O^- および O_2^- であると考えられる。金属陽極の場合は OH^- は 5% もなく、ほとんど O^- および O_2^- であると考えられる。本研究の放電と同様の条件で計測した参考文献 [73] の結果から、 H^- は無視できるほど小さい密度であると思われる。液体陽極での OH^- は、蒸発した水蒸気が主な生成元であると考えられ、金属陽極では 5% もなかったことを考えると、空気中の放電での主要な負イオンは O_2 を生成元とした負イオンであると考えられる。そして、図 3.15 の結果では、空気中および O_2 シースガスを流した条件では光脱離信号が高くなっていた。このような状態の異なる放電同士で光脱離信号の大きさを負イオン密度として比較することは難しいが、放電部での O_2 ガス密度が高い条件では、たしかに光脱離信号が大きくなっていた。しかし光脱離信号は、模様のない N_2 シースガスの条件を基準として、空気中の条件で約 1.3 倍、 O_2 シースガスの条件で約 4 倍程度にしかなくなっていなかった。Z. Yang らは、本研究と同様にレーザー光脱離を用いて O_2 由来の負イオンについて診断を行った [66]。加えてレーザー光を集光させることで、放電中のほとんどの負イオンを光脱離させ、プラズマ中の負イオンを一時的に消滅させる実験も行ったが、模様に変化は観察されなかった。これらの結果から、彼らも負イオンの存在は模様形成に必ずしも必要ではないと考察をしている。

それに加えて、図 3.16 に示した液相中でのルミノール CL との対応を見ると、発光模様とルミノール CL の形がよく一致していた。負イオン密度で占められていると予想した気相部の発光模様の暗部に対応する部分では、ルミノール CL はほとんど観察されなかった。図 3.17 の結果も考慮すると、ルミノール CL は約 25% が OH ラジカル由来であり、残りの約 75% が電子および負イオンに由来すると考えられる。その電子と負イオンは密度が別々に分布しているのではなく、どちらも同じくプラズマ中に存在していると考えられる。

以上より、1.1.5 項で挙げた可能性その 1 の「負イオン」と電子がそれぞれ暗部と発光部に密度が分布しているという予想は妥当ではないと考えられる。「負イオン」の存在は必ずしも模様形成に重要である訳ではなく、他に重要なパラメータがあることが予想される。ただし、負イオンの生成元としてではないが、 O_2 ガスの存在が模様形成に重要であるという事実は間違いなく、 O_2 ガスの存在がどのように模様形成に対して重要な役割を果たしているのかを知ることが、メカニズムの解明に向けて必要になると思われる。

3.5 本章のまとめ

本章では、第 1 章で述べた反応拡散系における「2 つの形成因子が電子密度と負イオン密度である」という可能性について検証した。空気中で生成した放電において、「負イオン」の存在が模様形成に重要であるかを調べるため、放電の生成条件 (放電電流や電極間距離、周辺シースガス) を変化させた結果や、レーザー光脱離を用いて負イオン密度の診断した結果を示した。加えてルミノール溶液を液体陽極に用いて気相部の発光模様との対応を調べた結果も示した。以上の結果から考えると、「負イオン」の存在は必ずしも模様形成に対して重要という訳ではなく、「負イオン密度」と「電子密度」が「反応拡散系の 2 つの形成因子である」という可能性は妥当ではないということになる。そのため、第 4 章以降では、負イオンではなく他のパラメータに着目して研究を進めた結果を示していく。

第 4 章

空気中での放電における自己組織化した発光模様に対するガス温度の影響

4.1 はじめに

第 3 章では、「負イオン」の存在が重要であるという可能性について検証した。しかし、負イオンの存在が必ずしも重要であるという結果は得られなかった。そのため本章では、何が別の重要なパラメータとなるかを検証して、特に「ガス温度」に着目した。実験としては、まずは発光分光法 (OES) で発光スペクトルを計測した。その次に、OH ラジカルの LIF 計測で求めた OH ラジカルの回転温度を求めた結果を示す。最後に、OH ラジカル回転温度とは別にレイリー散乱を利用して得たガス温度分布の結果も示す。以上の結果から、空気中の放電での自己組織化した発光模様形成においてガス温度の重要性について考察する。

4.2 実験方法

4.2.1 OES による発光スペクトル計測

図 4.1 に示すような実験装置を用いて OES 計測を行った。放電は空気中で生成され、放電電流および He 流量は 20 ~ 80 mA および 200 ~ 400 sccm で変化させた。電極間距離は 10 または 12 mm とした。焦点距離 $f = 20$ cm の石英製のレンズを用いて、放電からの発光を集光し、光ファイバーを通して分光器 (Ocean Optics USB2000 + XR1) に光を導いた。この分光器の波長分解能は約 2 nm である。

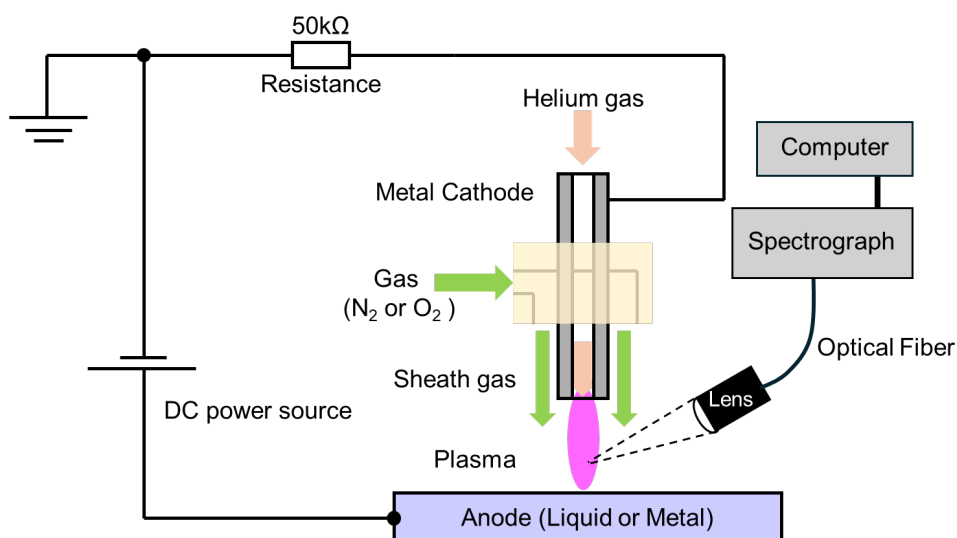


図 4.1 OES 計測の実験概略図

4.2.2 OH ラジカルの LIF 計測

図 4.2(a) および (b) に示すような光学系を用いて OH ラジカルの LIF 計測を行った。YAG レーザーの THG 355 nm をポンプ光 (200 mJ/pulse) として色素レーザーに入射し、色素 Coumarine 153 を励起して、520 ~ 530 nm の Fundamental 光を発振させ、SHG 結晶を用いて波長が 1/2 倍の光となるようにした。基底状態の OH ラジカル ($X^2\Pi(v'' = 0)$) を $A^2\Sigma^+(v'' = 2)$ 状態に励起させており、入射レーザー光の迷光対策として、 $v''=0 \rightarrow 1$ 励起ではなく、 $0 \rightarrow 2$ 励起を用いている。また、OH ラジカルの回転温度を求めるために、異なる 3 つの回転準位 ($J'' = 2, 7, 9$) に励起しており、対応する波長はそれぞれ $\lambda = 261.50$,

262.78, 263.58 nm である。回転温度は、その 3 つの準位からの信号を用いて、式 (2.32) でボルツマンプロットにより算出した。レーザーのエネルギーは約 5.0 mJ/pulse とした。また、本研究においては示さないが、クエンチング周波数を求める際は ICCD カメラを操作するソフトの Winspec で設定できる ICCD カメラの delay 時間 (YAG の Q-switch から遅れ時間) を 10 ns ずつ遅らせて 4 つの開始時刻で測定を行った。例えば、delay 時間 100 ns から 110, 120, 130 ns までのように設定した。OH ラジカルの相対密度は、これら回転温度およびクエンチング周波数を考慮することで正確に求めることができる [92]。

レーザー光は図 4.2(a) のように、放電に対して径方向から入射しており、ICCD カメラは入射光に対して垂直な向きに設置され、 310 ± 10 nm のバンドパスフィルターを通して蛍光を測定した。ICCD カメラに付けるレンズは、紫外光を測定できるようにするため石英製のレンズ (Nikon Ai-S UV NIKKOR 105mm f/4.5) を使用した。また、図 4.2(b) のようにシリンドリカルレンズを用いて入射光の形状を縦方向に伸ばしており、放電全体に当たるようにしている。ICCD カメラの Winspec での計測の設定は、主に Gain50、ゲート幅 100 ns、delay150 ns、積算 100 ~ 300 回のような値に設定していた。

4.2.3 レイリー散乱を用いたガス温度測定

LIF 計測では、OH ラジカルが存在する領域での回転温度分布を画像で得ることができる。しかし、より広い領域の温度を調べるとともに、LIF の結果とのクロスチェックを行うために、レイリー散乱計測を利用したのガス温度診断も併用した。放電へのレーザー光の入射は、図 4.2(a) のように LIF 計測と同様に径方向からである。図 4.2(c) のように放電に入射する前に焦点距離 $f = 30$ cm のレンズで集光しており、放電部に焦点が来るように配置している。レイリー散乱光は、図 4.2(a) のように 532 nm のバンドパスフィルターを通して ICCD カメラで測定した。用いたレーザーの波長およびエネルギーは、それぞれ YAG レーザーの SHG 532 nm および 10 mJ/pulse である。Winspec の設定は、主に Gain50、ゲート幅 20 ns、delay150 ns、積算 50 ~ 100 回のような値に設定していた。

圧力 p 、ガスの数密度 n 、ガス温度 T に関する関係式 $p = nkT$ (k はボルツマン定数) を用いると、大気圧で圧力 p が一定の場合、数密度 n と温度 T は互いに反比例する。レイリー散乱光からの信号強度は気体密度 n に比例するため、式 (2.36) を用いてレイリー散乱信号強度の逆数から温度 T を推定した [92]。この測定では、陽極付近の空気と He ガスがおおよそ一様に分布している領域においてガス温度を見積もっており、放電がない条件でレイリー散乱信号が空間的に一様な条件でのみ式 (2.38) をそのまま用いてガス温度を算出している。

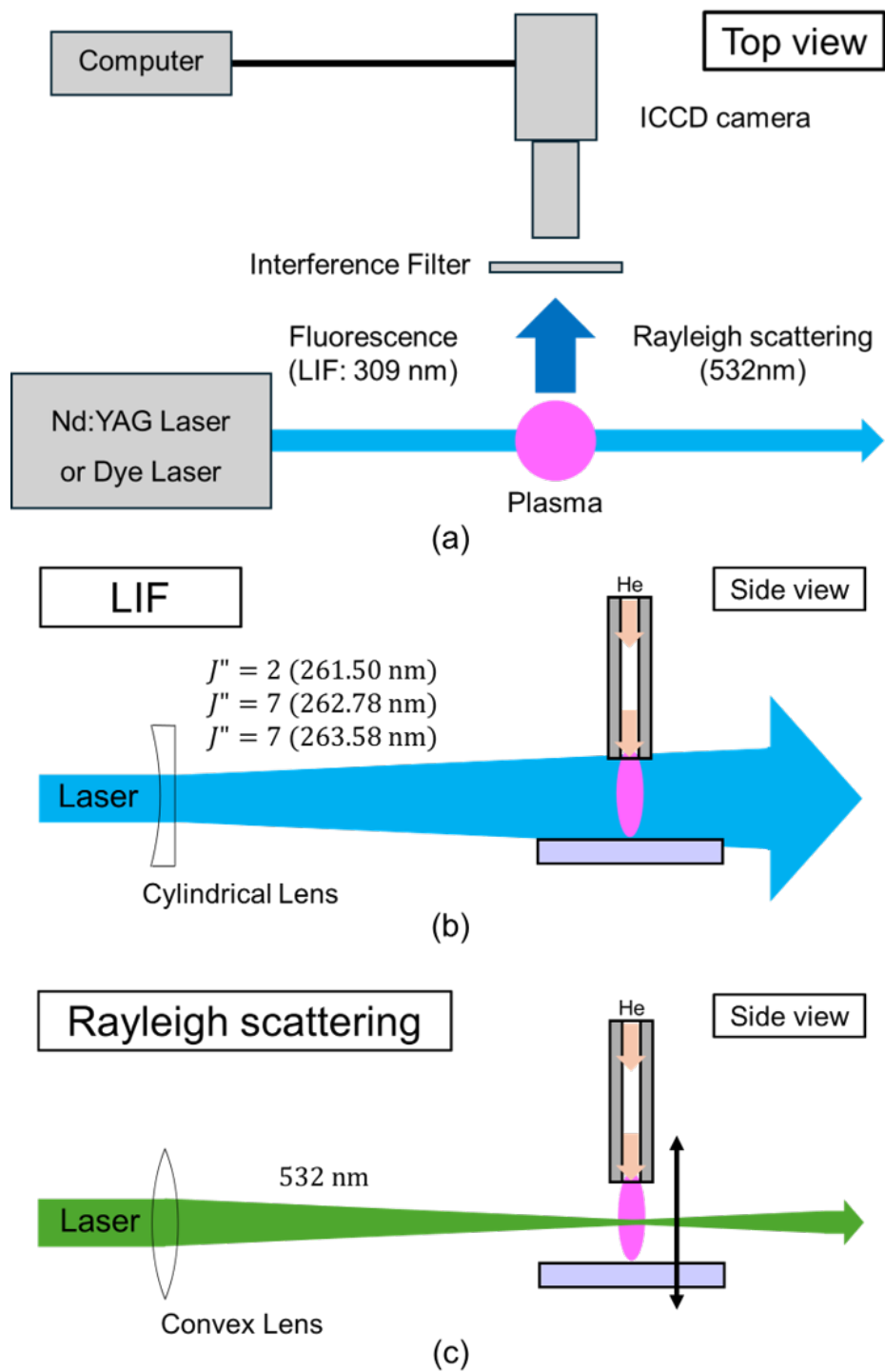


図 4.2 OH ラジカルの LIF 計測およびレイリー散乱計測に用いた光学系配置。(a) 上から見た配置。(b)LIF 計測の横から見た配置。(c) レイリー散乱計測の横から見た配置。

4.3 実験結果

4.3.1 放電の発光スペクトル

図 4.3 には、放電を空気中で生成して模様形成が見られた条件において、観測された代表的な 4 つの放電モードの発光スペクトルを示す。焦点位置は陽極近傍の模様の中央部および陽極から 5 mm 上方の陽光柱相当部分とした。He ガスの流量は 200 sccm ((a)、(b)) および 400 sccm ((c)、(d)) とし、(b) と (d) では 1000 sccm の O₂ シースガスを流している。電極間距離および放電電流はそれぞれ 12 mm と 50 mA とした。図 4.3 では分光器で取得したデータをそのまま載せており、波長に対する感度の依存性は校正していない。縦軸の単位は任意単位 (arb. unit) のままにしているが、分光器での測定条件は揃えており、グラフ同士での比較は可能である。

図 4.3(a) および (b) に示す He 流量 200 sccm の場合、A および C に示す模様部からの発光は主に N₂ の 2nd positive band system 系および OH(A-X) であったが、B および D に示す陽光柱相当部分からの発光は主に OH(A-X) のみであった。OH(A-X) の発光に比べて弱い、He(3 ³D → 2 ³P) および H_α の発光も観測され、D に示す O₂ シースガスが流れている場合には O(3p ⁵P → 3s ⁵S⁰) の発光も観測された。また、B および F に示すような、放電を開放空気中で生成した条件は、陽光柱相当部分で NO(A-X) の発光が観測された。さらに、図 4.3(a) および (b) の画像に見られるような、白い靄 (white halo) が観測された条件では、B および D に示すように、陽光柱相当部分から波長 450 ~ 700 nm の連続スペクトルが観測された。次に、図 4.3(c) および (d) に示す He 流量 400 sccm の場合、模様部と陽光柱相当領域の両方においても、主な発光は N₂(C-B) および OH(A-X) であった。O₂ シースガスを流した (d) の場合では、空気中で放電を生成した (c) の場合と比べて N₂(C-B) および OH(A-X) の光発光強度が小さく、O(3p ⁵P → 3s ⁵S⁰) の発光が観測された。これら図 4.3 に示す発光スペクトルは液体陽極を用いた条件で得られたものであるが、金属陽極を用いた場合にも同様のスペクトルが得られた。

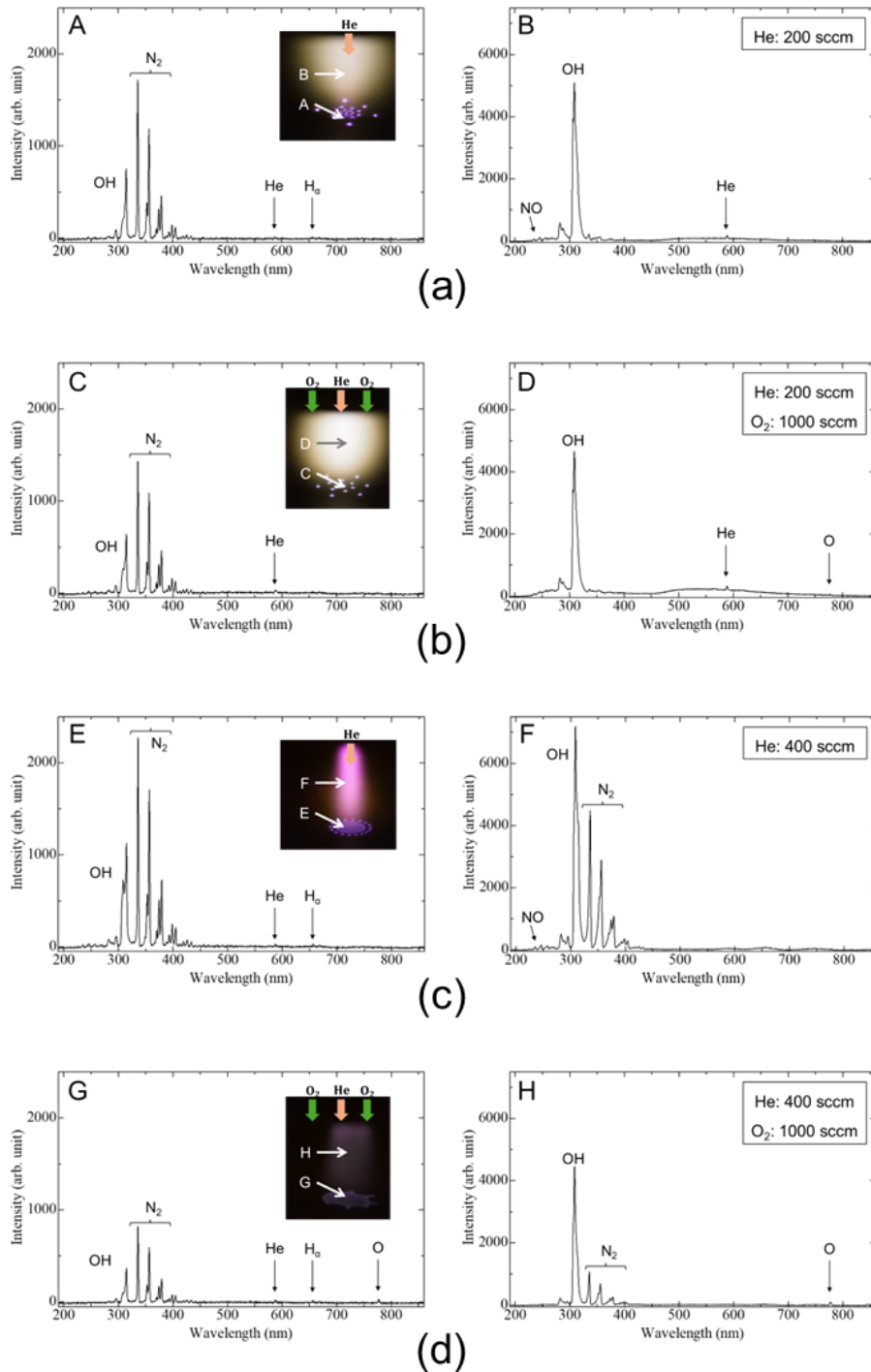


図 4.3 模様形成を伴う放電からの発光スペクトル。He 流量は (a)、(b) で 200 sccm、(c)、(d) で 400 sccm。(b) と (d) では 1000 sccm の O₂ シースガスを流している。液体陽極を用いており、電極間距離および放電電流はそれぞれ 12 mm、50 mA とした。焦点位置は陽極近傍の模様の中央部 (A, C, E, G) および陽極から 5 mm 上にある位置 (B, D, F, H) に設定した。波長に対する感度の依存性は校正していない。

4.3.2 放電部における OH ラジカルの回転温度分布

2.3.2 項の OH ラジカル LIF 計測の原理の説明で用いた式 (2.34) を J'' を用いて書き直すと次の式 (4.1) のようになる。

$$\ln\left(\frac{S_{J''}(0)}{2J''+1}\right) = -\frac{B_0hcJ''(J''+1)}{k_B T_r} + C. \quad (4.1)$$

この左辺 $\ln\left(\frac{S_{J''}(0)}{2J''+1}\right)$ を縦軸に、右辺の一部 $B_0hcJ''(J''+1)$ を横軸に取ったグラフを作り、その傾きから回転温度 T_r を求めることができる。このように回転温度 T_r を求めるのに用いたボルツマンプロットのグラフの例を、次の図 4.4 に示す。

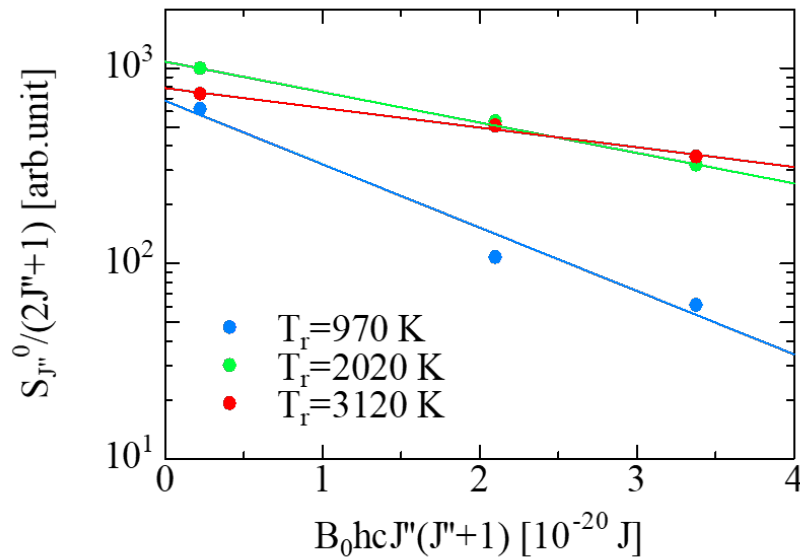


図 4.4 ボルツマンプロットの例。回転温度 T_r が約 1000, 2000, 3000 K のものを示している。

使用した ICCD カメラでは、 1024×1024 ピクセルの画像データを得ることができる。図 4.4 のような計算を全ピクセルで行うことで、OH ラジカルの回転温度分布を画像で得た。図 4.5 にはこの方法により実際に得た OH ラジカルの回転温度分布を示す。放電は開放空気中で生成されており、He ガス流量は 300 sccm としている。電極間距離および放電電流は、それぞれ (a) 4 mm, 40 mA、(b) 7 mm, 20 mA、(c) 10 mm, 20 mA、(d) 7 mm, 40 mA、(e) 10 mm, 40 mA、(f) 10 mm, 60 mA である。(a)、(b)、(c) の条件では陽極近傍に模様形成されなかったが、(d)、(e)、(f) の条件では模様の形成が観察された。また、図

4.5 の右上には、回転温度 T_r のレンジを示すカラーバー (黒から白で 0 ~ 3000 K を示す) が示されている。これらの画像内で OH ラジカルが存在する領域は点線で囲まれており、この点線の領域内の回転温度 T_r が得られている。(a)、(b)、(c) のような模様が形成されない条件では、放電部の回転温度 T_r は約 1500 ~ 2000 K であった。一方で、(d)、(e)、(f) のように模様が形成される条件下では、模様のない条件よりも回転温度 T_r が高く、放電部の中央では約 2500 ~ 3000 K であった。

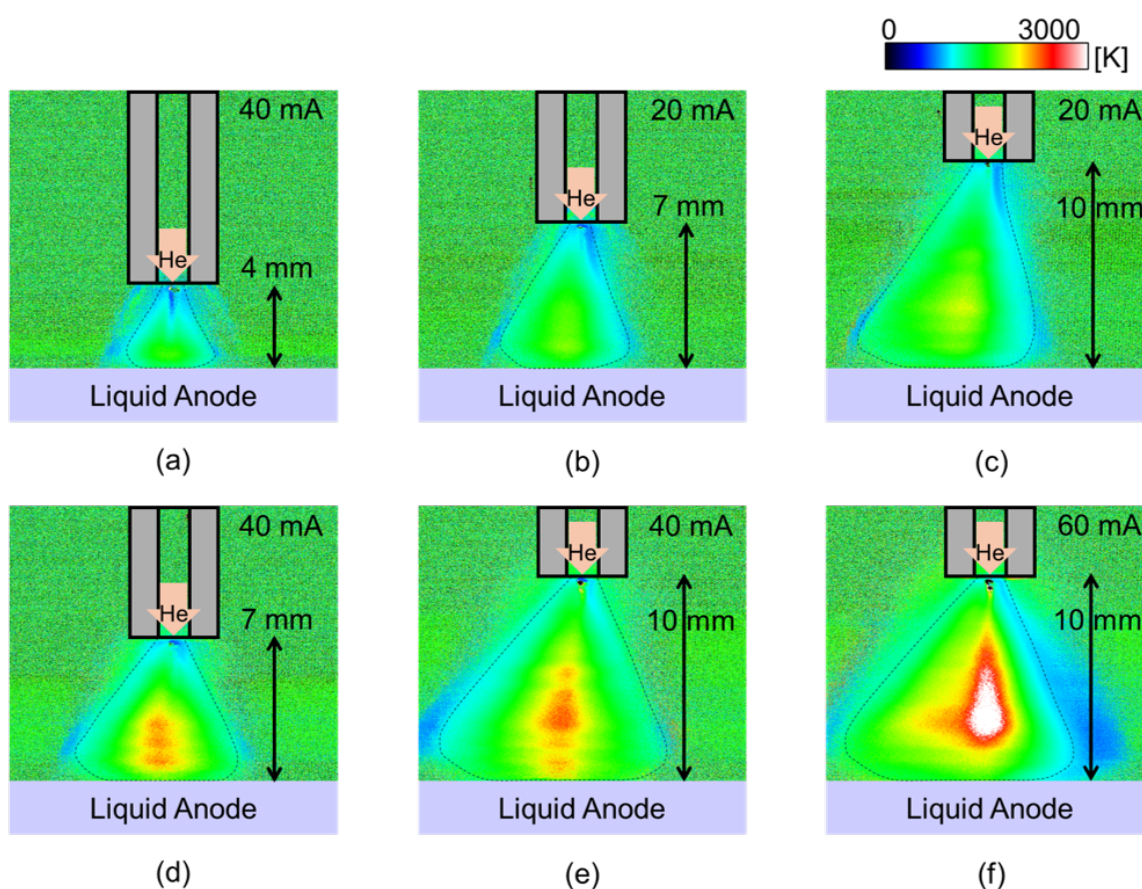


図 4.5 OH ラジカル回転温度分布の画像。放電は大気中で発生させており、He 流量は 300 sccm。電極間距離および放電電流はそれぞれ (a) 4 mm、40 mA、(b) 7 mm、20 mA、(c) 10 mm、20 mA、(d) 7 mm、40 mA、(e) 10 mm、40 mA および (f) 10 mm、60 mA である。(a) ~ (c) では模様がなく、(d) ~ (f) では模様が形成された。

図 4.6 は、図 4.5 と同じカラーレンジバー (0 ~ 3000 K) を用いて示した OH ラジカルの回転温度分布である。図 4.6 の放電は (a) および (b) では O_2 シースガス、(c) および (d) では N_2 シースガスを用いて生成しており、電極間距離は 10 mm、電流値は (a)、(c) が 40 mA、(b)、(d) が 60 mA としている。He およびシースガスのガス流量は、それぞれ 300 および 1000 sccm であった。(a) および (b) の O_2 シースガスを流した条件の放電では模様形成されたが、(c) および (d) の N_2 シースガスを流した条件の放電では模様は形成されなかった。模様ができなかった O_2 シースガスの条件では、放電部の回転温度は (a) 40 mA で約 2500 K、(b) 60 mA で約 3000 K であった。一方、模様ができない N_2 シースガスの条件では、放電部の回転温度は (c) 40 mA および (d) 60 mA の両方で約 2500 K であった。

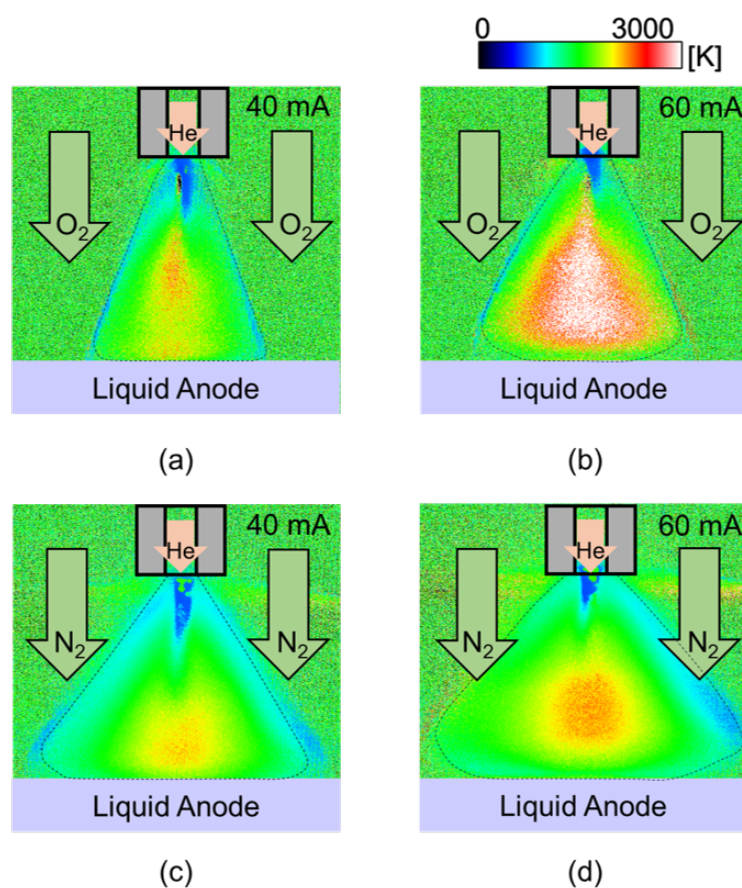


図 4.6 シースガスを流した条件での OH ラジカル回転温度分布の画像。(a) および (b) では O_2 シースガスを、(c) および (d) では N_2 シースガスを流している。電極間距離は 10 mm であり、放電電流は (a)、(c) 40 mA、(b)、(d) 60 mA である。

4.3.3 レイリー散乱計測によって得たガス温度分布

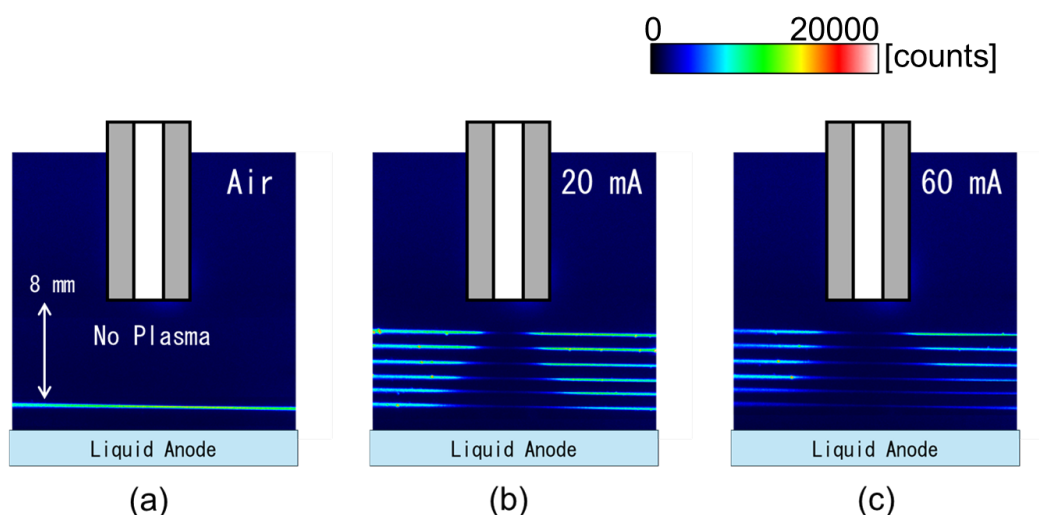
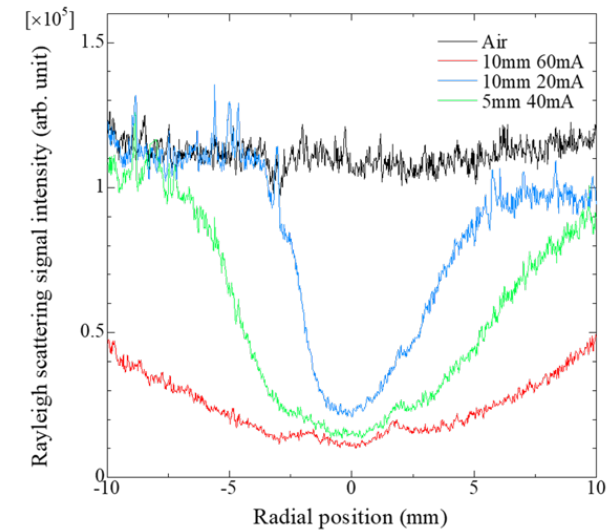


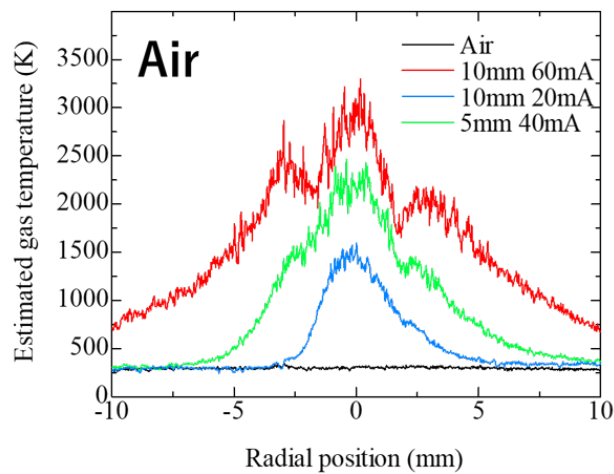
図 4.7 レイリー散乱信号の画像例。(a) は放電なしの空气中で得られた信号である。(b) および (c) は、それぞれ 20 mA および 60 mA の電流で放電を生成した際に得られた信号である。(b) および (c) の 6 本の信号は、別々の測定で得られた画像を並べて作成したもので、放電時は放電のない条件よりも信号よりも弱いことが確認できる。

LIF 計測による OH ラジカル回転温度分布に加えて、レイリー散乱計測も用いて放電部のガス温度分布を得た。図 4.7 は、焦点距離 $f = 20$ cm のレンズで集光した波長 532 nm レーザーの入射により得られたレイリー散乱信号の例を示す。この図 4.7 の右上には ICCD カメラで取得した画像のカウント値に対応するカラーレンジバーが表示されており、黒から白までで 0 ~ 20000 カウントに対応する。図 4.7 の 3 つの画像すべてにおいて、電極間距離は 10 mm であり、(a) 放電なしの空气中で、(b) 20 mA で放電を生成した条件で、(c) 60 mA で放電を生成した条件でのレイリー散乱信号を示している。図 4.7(a) では、液体陽極の表面から 2 mm の高さに集光したレーザー光を入射しており、レーザー光が通過した領域でレイリー散乱信号を取得することができている。(b) および (c) に示すレイリー散乱信号は、液体陽極表面から 2 mm の位置およびそこから 1 mm 刻みで異なる高さにおいて、6 回の別々の測定で得られた 6 つのレーザー照射を合成した画像である。レーザーは光学台に固定されており、レーザー光の高さを変えることは容易ではないため、レーザー光の床からの高さは一定に保っている。そして、陰極と陽極の両方を同じ

距離だけ移動させることで、異なる位置でレイリー散乱信号を取得している。(a) に示す画像から、空気中で得られたレイリー散乱信号は位置に依存せず均一な強度になっていることが確認できる。(b) および (c) では、放電生成時には放電部でレイリー散乱信号強度が低下することが可視化されている。



(a)



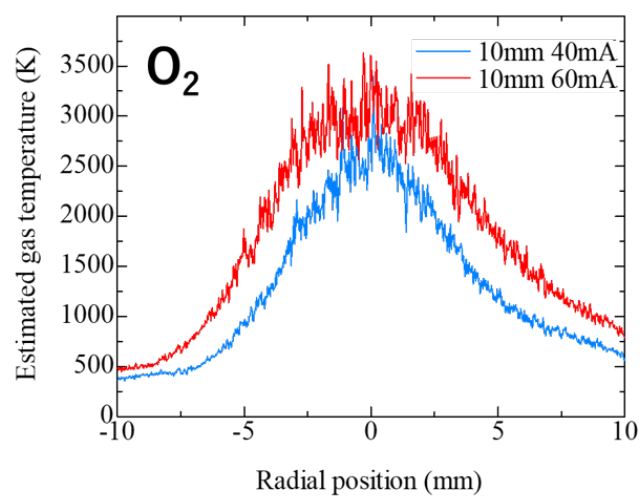
(b)

図 4.8 (a) レイリー散乱信号強度分布および (b) レイリー散乱信号から得たガス温度分布。放電がない条件で測定したデータを「Air」と記載し、放電があるデータは電極間距離および放電電流を記載している。また、レイリー散乱信号は、陽極から高さ 2 mm の位置において測定された。

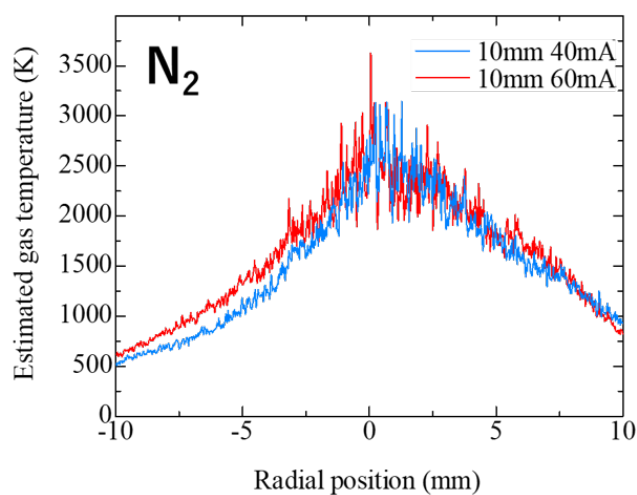
図 4.8(a) は、図 4.7 で得られたようなレイリー散乱信号強度を縦軸に取り、放電中心を 0 mm の位置として位置を横軸に取ってプロットしたグラフである。図 4.8(a) に示すレイリー散乱信号強度は、液体陽極表面から 2 mm の高さで得られたものであり、図 4.8 の「Air」(黒線)、「10 mm 20 mA」(青線) および「10 mm 60 mA」(赤線) は、それぞれ図 4.7 の (a)、(b)、(c) に対応している。図 4.8(a) には加えて電極間距離を短くして模様形成なしの「5 mm 40 mA」(緑線) の条件でのレイリー散乱強度も示されており、このレイリー散乱信号も同じく液体陽極表面から 2 mm の高さの位置で得られたものである。図 4.8(b) は、(a) のレイリー散乱信号強度を温度に変換したものであり、変換の計算は式 (2.36) を用いた。ここでは、圧力 p が大気圧 (=1013 hPa) で一定であると仮定しており、 $p = nkT$ (k はボルツマン定数) の関係から、ガスの数密度 n とガス温度 T が互いに反比例する関係となる。レイリー散乱信号強度 I はガスの数密度 n に比例 ($I \propto n$) するため、温度に反比例 ($I \propto 1/T$) する。放電のない空気中ではガス温度が 300 K で一定と仮定すると、式 (2.36) の関係が導かれる ($T_{\text{Discharge}} = \frac{I_0}{I_{\text{Discharge}}} \times T_0 = \frac{I_0}{I_{\text{Discharge}}} \times 300[\text{K}]$)。模様形成が観察された「10 mm 60 mA」の条件では、放電中心部のガス温度は約 3000 K で、ピークの山が 3 つあるような形状のガス温度分布となっていた。一方、模様形成のなかった他の放電条件 (「10 mm 20 mA」および「5 mm 40 mA」) では、放電の中心部でガス温度はそれぞれ約 2000 K および 1500 K であった。これらの結果は、図 4.5 で示した LIF 計測で得た OH ラジカル回転温度から得られた温度とよく一致していた。

図 4.9(a) および (b) は、図 4.6 と同じ放電条件で (a) O_2 シースガス、(b) N_2 シースガスを用いて放電を生成した際のレイリー散乱信号強度から算出したガス温度分布を示す。

図 4.9(a) に示す O_2 シースガスの条件では、放電中心でのガス温度は 40 mA で約 2500 K、60 mA で約 3000 K であった。一方、(b) に示す N_2 シースガスの条件では、放電中心でのガス温度は 40 mA と 60 mA の両方で約 2500 K であった。グラフの勾配に注目すると、(a) O_2 シースガスではピーク付近で緩やかで、外側に向かって急峻となっている。一方 (b) N_2 シースガスではピークが鋭く、外側の勾配は (a) O_2 シースガスのものよりも緩やかであった。これらの結果もまた、図 4.6 に示す LIF 計測で得た OH ラジカル回転温度から得られた温度とよく一致していた。



(a)

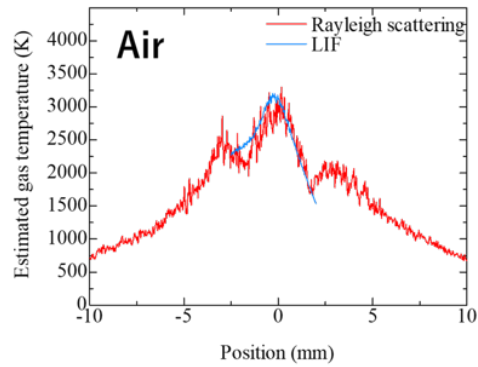


(b)

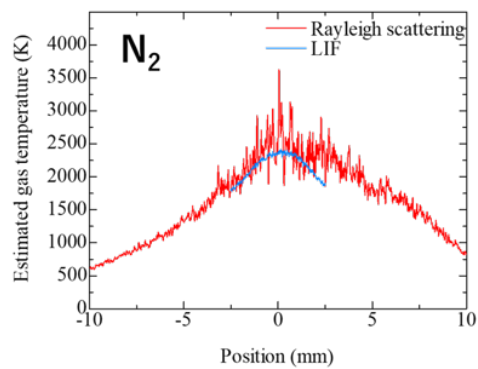
図 4.9 (a) O_2 および (b) N_2 シースガスを流した条件の放電におけるレイリー散乱信号から得たガス温度分布。電極間距離および放電電流を記載している。レイリー散乱信号は、陽極から高さ 2 mm の位置において測定された。

ここまで示したレイリー散乱計測および OH ラジカル LIF 計測で得られた 2 つのガス温度を比較する一例として、図 4.10 に 2 つのガス温度分布を一緒に示したグラフを示す。放電は (a) 開放空气中、(b) O_2 シースガスあり、(c) N_2 シースガスありの条件で発生させたもので、放電電流が 60 mA のものである。レイリー散乱のグラフは図 4.8(b) および図 4.9 と同じである。OH ラジカル LIF 計測のグラフは、図 4.5(f) および図 4.6 の (b) と (d)

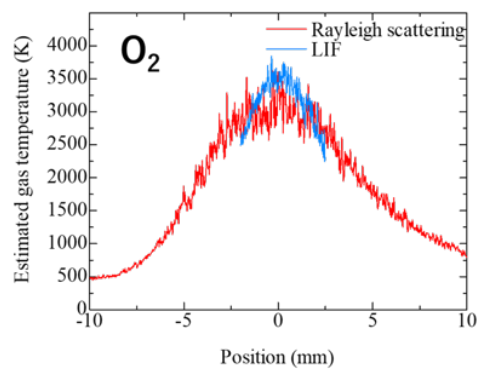
の画像から得ており、そのガス温度分布は、液体陽極の表面から 2 mm の高さにおけるガス温度分布である。ここで、LIF 計測によって得られた温度分布は、OH ラジカルの LIF 信号が十分に得られた放電中心周辺約 4 mm の範囲のみを示している。



(a)



(b)



(c)

図 4.10 レイリー散乱計測と OH ラジカル LIF 計測により得たガス温度の比較。

4.4 考察

本章で示した結果をもとに、自己組織化した発光模様を伴う直流グロー放電において、何のパラメータが模様形成に重要であるかを考察する。図 4.3 に示した OES の結果 (A, C, E, G) より、陽極近傍の模様部からの発光は、ガスの組成が変化しても主に N_2 由来の発光 ($\text{N}_2(\text{C-B})$) であった。陽光柱相当部分からの発光では、 $\text{OH}(\text{A-X})$ が主な発光であった。また、He 流量が低い条件では B および D に示すような 450 ~ 700 nm の連続光が見られ、このとき陽光柱相当部分では白色発光が観測された。この白色発光は、主に空気中で生成された放電の多くで電流増加に伴い模様が形成されたときに見られ、 NO_2 に由来する発光だと考えられる。さらに、この白色発光が観測され、放電が半径方向に広がる条件において、模様形成が多く観察されている [53, 59, 92]。低い流量の He 流では、放電領域への周囲ガス (N_2 および O_2) の混入が増加し、 NO_2 の生成に繋がると思われる。このような白色発光は Duten らによる他の直流放電研究でも報告されており [93]、その放電では、 N_2 雰囲気よりも空気雰囲気において、放電が系方向により広がることも報告されている。大気圧直流放電においては、空気プラズマは N_2 プラズマより高温であることが報告されている。一般に、温度が高いときは拡散係数 D が大きくなるため、径方向への広がりも起こりやすくなる。一方、He 流量が高い条件では、放電は中心の He 流に沿って生成されて径方向に広がりにくい。このときは、白色発光が見える条件よりもガス温度が高くならず、径方向への広がりには抑制されて模様形成は起こりにくいと考えられる。

本研究では、図 4.4 ~ 4.10 で示したように、OH ラジカルの LIF 計測とレイリー散乱計測の 2 つの異なる方法でガス温度を求めた。そして、図 4.10 に示すように、これら 2 つの結果は良好な一致を示した。したがって、本研究で得られたガス温度は信頼できるものとみなすことができる。大気圧直流グロー放電における自己組織化した発光模様の形成は、電極間距離が大きい (> 約 5 mm) 条件や電流が大きい (> 約 30 mA) 条件で観察されやすいことが示されている [47-66, 92]。本研究の結果から、上記のような模様が形成される条件では、模様が形成されない条件 (1500 ~ 2000 K) よりも高い 2500 ~ 3000 K というガス温度になっていることが分かった。図 4.3 での NO_2 由来と考えられる白色発光の観測も、2500 ~ 3000 K の放電が高温となっている証拠の 1 つとなり得る。これは、 NO_2 はサーマル NO_x の一種であり、このような高温環境下で生成されるからである [94]。ガス温度分布のグラフ形状は、開放空気中での放電、 O_2 シースガスの放電、 N_2 シースガスの放電で異なり、模様が形成される条件ではガス温度変化の勾配がより急峻となっていた。

本章で示した結果から、模様がでる放電の生成条件を「ガス温度」というパラメータで整理できることが示唆された。しかしながら、模様の形成は非線形な現象であり、何かのパラメータの少しの変化で系全体が大きく変わる。ガス温度の変化は、拡散係数の変化に繋がるため、放電の径方向への変化に寄与すると考えられるが、ガス温度の変化に伴って同時に変化する他のパラメータの寄与も考える必要がある。 O_2 ガスの存在が模様形成に重要である事実はあるが、前章で検証したように「負イオン」の形成のみでは模様形成を説明できない。本章のガス温度の結果から、 O_2 ガスの存在は、放電部のガス温度の上昇と温度勾配の変化をもたらす可能性が示唆された。実際、空気中と N_2 雰囲気での大気圧直流グロー放電におけるガス温度を比較した研究では、空気中の放電でより高いガス温度が報告されている。アーク放電においては、空気放電が N_2 放電よりも高い電力を用いて生成されることが報告されている [95,96]。この結果も、空気放電におけるガス温度が N_2 放電よりも高いことを示唆する可能性がある。大気圧プラズマにおけるガス温度の上昇は、同時にガス数密度の低下を意味し、低圧プラズマにおける模様形成と同様の状況を再現する可能性もある [97]。さらに、純粋な He を用いた大気圧直流放電において、電流を数 A まで増加させることで模様形成が観察されたとの報告もある [98]。これは、大気圧プラズマにおける自己組織化した模様形成と低圧プラズマにおける模様形成が、同様のメカニズムを有している可能性を示唆していると考えられる。

以上より、本章の結果から、「ガス温度」が 1 つの重要なパラメータであることが示唆された。ガス温度の上昇は「拡散係数」が大きくなることに繋がり、反応拡散系での「拡散項」を変化させる。ガス温度の変化は高くとも 2 倍程度だが、この少しの変化によって放電の状態が模様形成を起こせる状態となり、模様の形成が観察されると考えられる。

4.5 本章のまとめ

本章では、空気中の放電における自己組織化した発光模様の形成において、負イオンではない、何が別の重要なパラメータとなるかを検証した。特に「ガス温度」に着目し、OES 計測および OH ラジカルの LIF 計測とレイリー散乱の 2 つを利用して得たガス温度分布の結果を示した。その結果から、空気中の放電での自己組織化した発光模様形成において「ガス温度」が 1 つの重要なパラメータであることが分かった。傾向として、ガス温度が高い条件で模様形成が見られ、 O_2 ガスの存在する条件でより温度が高くなる結果も得られた。そのため、 O_2 ガスの存在は、負イオンの生成元というよりもガス温度を上昇させる効果によって模様形成に寄与している可能性が示された。しかしながら、模様形成の有無はガス温度のみで決まるとも考えにくく、ガス温度の上昇に伴い、拡散係数およびさまざまなパラメータが同時に変化してしまう。その中でどのパラメータが特に重要であるのかは、次の 5 章および 6 章において検証していく。

第 5 章

放電容器内での He 放電における自己組織化した発光模様の形成

5.1 はじめに

第 3 章および第 4 章では、空気中で生成した放電での結果をまとめ、模様形成において何が重要なパラメータであるかを検証した。しかし、空気中の放電では、ガス組成が分からなかったり液体陽極を用いたりして条件が複雑である。そこで本章では、条件をシンプルにするため放電容器内で生成した純 He 放電の結果についてをまとめる。空気中の放電と違い、新たにガス圧力を変化させることが可能になったため、ガス圧力・放電電流・電極間距離を変化させたときに模様形成が起こる条件について述べる。また、He に N₂ や Ne を添加した放電での結果についても述べ、「*pd* 積」で模様形成の条件を整理した結果についても述べる。そして、そこまでの結果および OES 計測で得た発光スペクトルに基づいて、放電の状態について考察する。

5.2 実験方法

放電は、図 2.2 で示した装置を用いて生成した。2.2.2 項で述べた手順により放電を生成し、そのときガス圧力 (0.1 ~ 1.0 atm)、放電電流 (1 ~ 80 mA)、電極間距離 (1 ~ 12 mm) を変化させた。He 流量は 500 sccm とし、N₂ や Ne を添加するときは、He 流量に対して流量比で 1 ~ 4 % ほど添加した。図 5.1 のように、放電容器正面の大きな窓 (VG100) を通して、デジタルカメラ (CANON EOS 5D Mark IV) およびレンズ (Sigma 70mm F2.8 DG MACRO) の組み合わせを用いて観察および記録した。カメラの設定は、主に ISO 感度 3200、絞り f4、シャッター時間 1/800 秒とした。また、各条件における放電電圧は、3.2.1 項で示したのと同じ算出方法で求めた。発光スペクトルは、カメラでの撮影と同じく放電容器正面の大きな窓を通して計測した。4.2.1 項と同様に、焦点距離 $f = 20$ cm の石英製のレンズを用いて、放電からの発光を集光し、光ファイバーを通して分光器 (StellarNet EPP2000C および Teledyne・Princeton Instruments HRS-300) に光を導いた。これら分光器の波長分解能は、それぞれ約 2 nm および約 0.2 nm である。

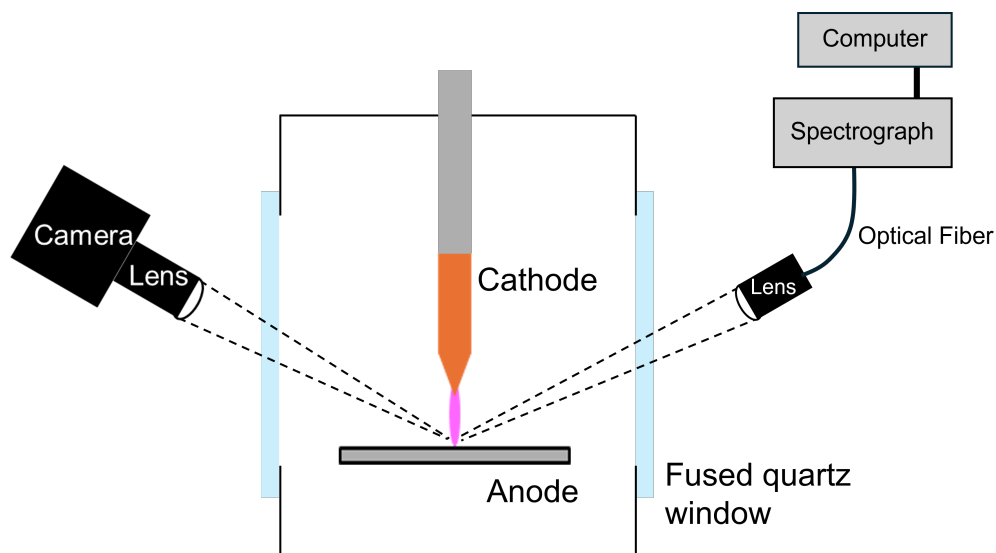


図 5.1 放電容器を横から見た概略図。大きな窓を通してデジタルカメラおよび光ファイバーを通して分光器に接続されたレンズで放電を計測した。

5.3 実験結果

5.3.1 ガス圧力、放電電流および電極間距離を変化させた際の自己組織化した発光模様の変化

図 5.2 には、放電電流を 30 mA、電極間距離を 10 mm に固定した状態で、ガス圧 0.2, 0.4, 0.6, 0.8, 1.0 atm における放電および陽極近傍での発光模様の様子を示す。これらの実験条件では、ガス圧が 0.1 ~ 1.0 atm の範囲全てで模様の形成が観察された。またガス圧の上昇に伴って、模様の径方向への広がり小さくなっていた。



図 5.2 発光模様の形成に対するガス圧力変化の影響。

図 5.3 には、ガス圧が (a) 0.4 atm および (b) 0.8 atm の条件下における放電および発光模様の様子を示す。電極間距離は 10 mm に固定し、放電電流を 1 ~ 80 mA の範囲で変化させた。電極間距離 10 mm においては、調べた全条件下で模様の形成が観察された。放電容器内の He 放電では、空気中の放電では模様が形成されなかった低い放電電流 (<10 mA) においても、模様形成が観察された。

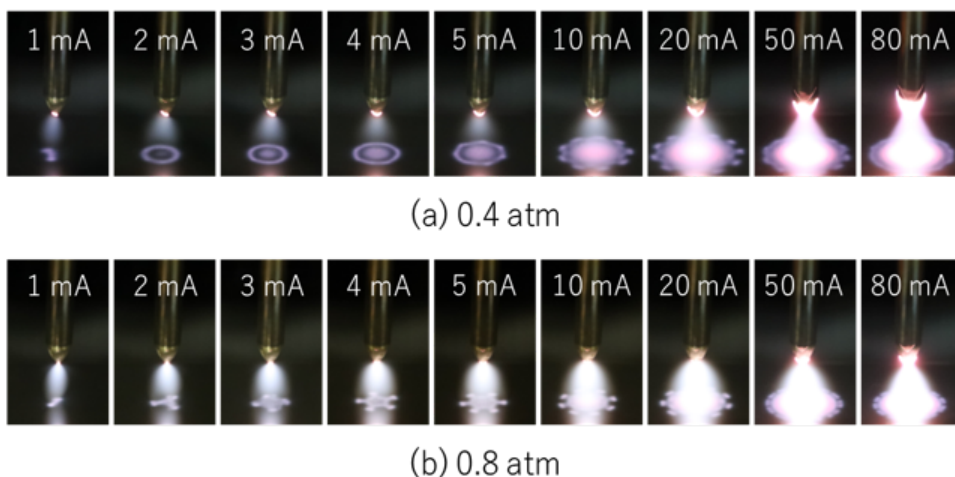


図 5.3 発光模様の形成に対する放電電流の影響。ガス圧は (a) 0.4 atm および (b) 0.8 atm である。

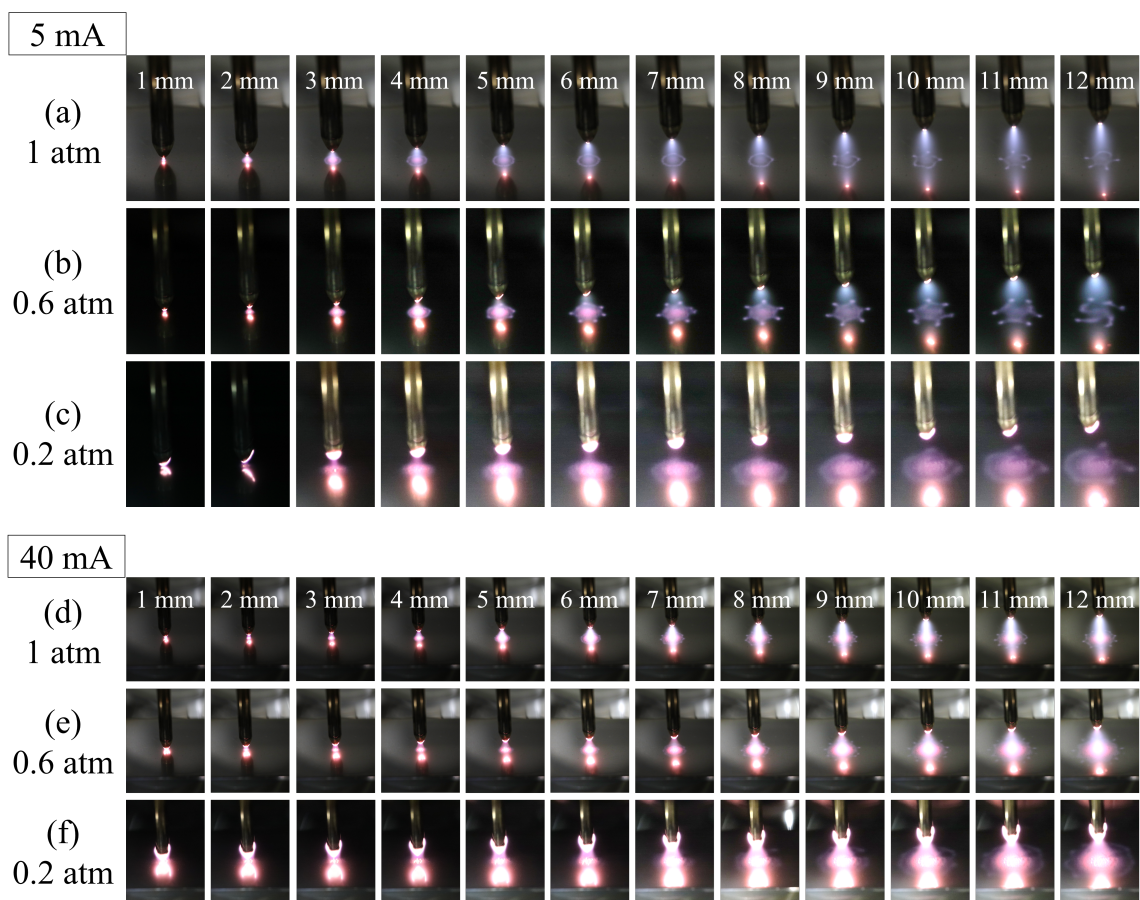


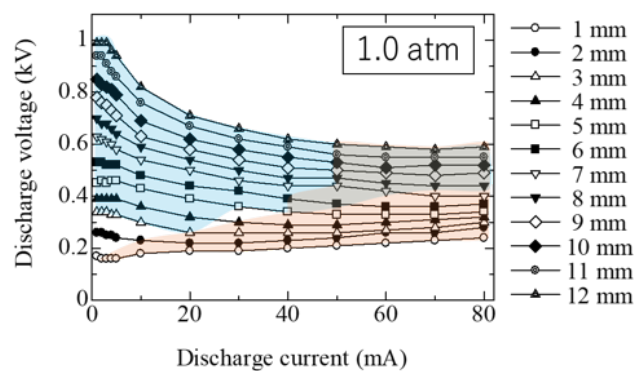
図 5.4 発光模様の形成に対する電極間距離の影響。ガス圧はそれぞれ (a)、(d) で 1.0 atm、(b)、(e) で 0.6 atm、(c)、(f) で 0.2 atm である。

図 5.4 には、放電電流を 5 mA および 40 mA として、電極間距離を 1 ~ 12 mm で変化した条件での放電および発光模様の様子を示す。ガス圧はそれぞれ (a)、(d) 1.0 atm、(b)、(e) 0.6 atm、(c)、(f) 0.2 atm である。ガス圧が高いほど、電極間距離が短い場合でも模様が形成される傾向が見られた。電極間距離が増加するにつれて、模様形成は 1.0 atm で 3-4mm 以上、0.6 atm で 4-5mm 以上、0.2atm で 7-8mm 以上で始まった。模様の径方向への広がり、ガス圧が低く電極間距離が長いほど大きくなった。さらに、放電の陽光柱相当部分の中心直下の、陽極直上にオレンジ色のドット模様も観測された。このオレンジドットは、これまでに観測された模様とは見た目が異なっていた。より低いガス圧、より高い放電電流、より短い電極間距離で形成された。放電電流が増加するにつれ、オレンジドットの数が増加し、ガス圧が低下するにつれて各点のサイズが大きくなる。特定の条件下では、同じ放電において発光模様とオレンジドットの両方が同時に観測された。

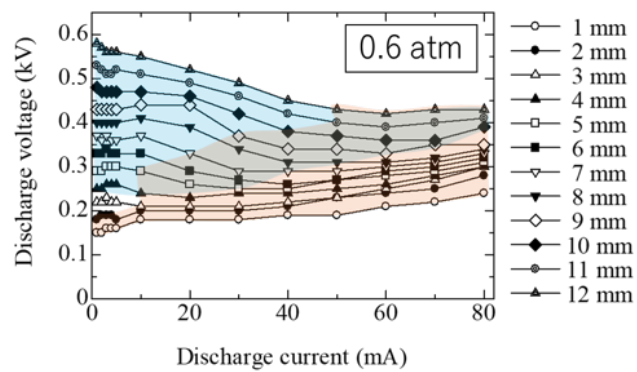
5.3.2 自己組織化した発光模様の形成に対する pd 積の影響

図 5.5 には、電極間距離を 1 ~ 12 mm、放電電流を 1 ~ 80 mA の範囲で変化させた各条件における電圧-電流特性を示す。ガス圧は、図 5.4 に示した放電の写真に対応する 1.0, 0.6, 0.2 atm の 3 条件である。水色で塗られた領域は、模様が形成された条件を示し、オレンジ色で塗られた領域はオレンジドットが観察された条件を示している。また、水色とオレンジ色の両方で塗られた領域は、模様とオレンジドットが同時に観察された条件を示す。図 5.5(a) に示すガス圧 1.0 atm の条件では、電極間距離が 3 mm 以上のとき、放電電圧は 1 ~ 50 mA の範囲で放電電流の増加に伴い減少し、50 ~ 80 mA の範囲ではほぼ一定となった。電極間距離が 1 mm または 2 mm の場合、1 ~ 80 mA の範囲では放電電流が増加するにつれて放電電圧がわずかに増加した。(b) に示す 0.6 atm の条件では、5 ~ 12 mm の電極間距離のとき、放電電圧は 1 ~ 40 mA で放電電流が増加するにつれて減少し、40 mA 以上ではほぼ一定となった。1 ~ 4 mm の電極間距離のとき、放電電圧は 1 ~ 40 mA の範囲でほぼ一定であり、40 ~ 80 mA にかけてわずかに増加した。(c) に示す 0.2 atm の条件では、調べた全ての条件において、1 ~ 80 mA の放電電流が増加するにつれて放電電圧も増加した。

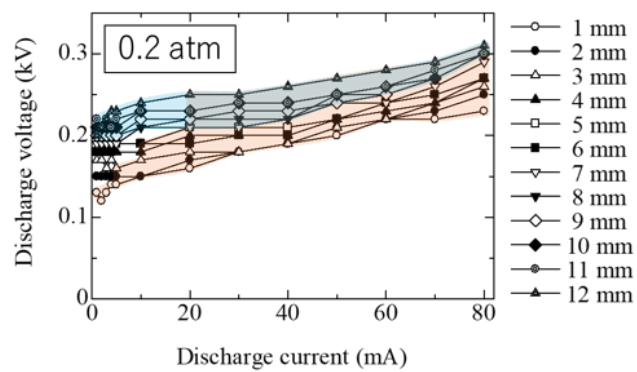
図 5.6 は、図 5.5 の一部プロットをパッシェン曲線のようにプロットしたものである。横軸は pd 積 ($\text{Pa} \cdot \text{m}$)、縦軸は放電電圧 (V) としており、 p はガス圧、 d は電極間距離である。横軸と縦軸はともに対数目盛である。放電電流 5, 10, 20, 40, 60 mA のそれぞれで、3 つのガス圧 (1.0, 0.6, 0.2 atm) の条件および 12 の電極間距離の条件 (1 ~ 12 mm) の合計 36 点がプロットされている。各放電電流の条件における 36 プロットは、同一の曲線上に乗っていた。図 5.6 で水色で塗られた領域で示した、模様形成が始まる pd 積のプロットには、赤丸を描いている。 pd 積が増加するにつれて、プロットは「模様なし」→模様がで始める「遷移」→「模様あり」という順番に分類できた。これは、あるしきい値の pd 積で模様形成が始まることを示唆している。「模様なし」条件の一部では、オレンジドットのみが観測される一方で、特に放電電流が大きい条件では模様とオレンジドットが同時に観測される条件も存在している。模様が形成されたとき、放電電圧は pd 積の増加に伴い上昇した。



(a)



(b)



(c)

図 5.5 He 放電での電圧-電流特性。ガス圧 (a) 1.0, (b) 0.6, (c) 0.2 atm において、電極間距離を 1 ~ 12 mm、放電電流を 1 ~ 80 mA の範囲で変化させた。

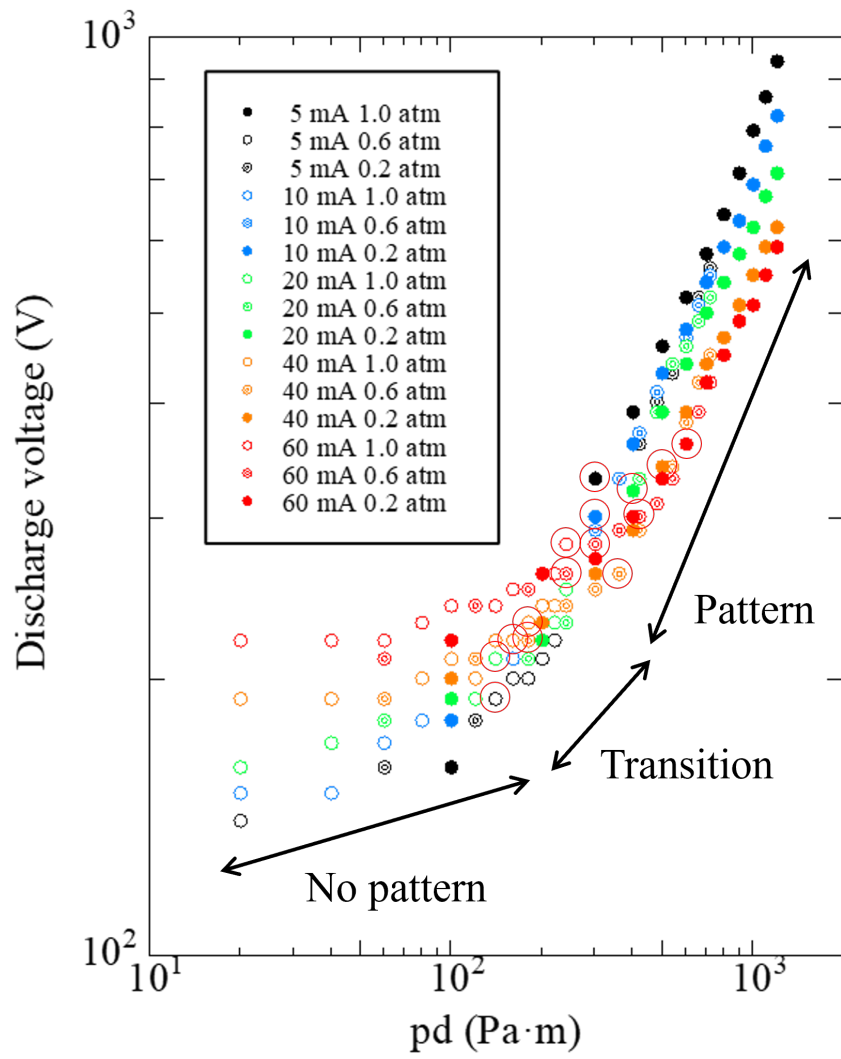
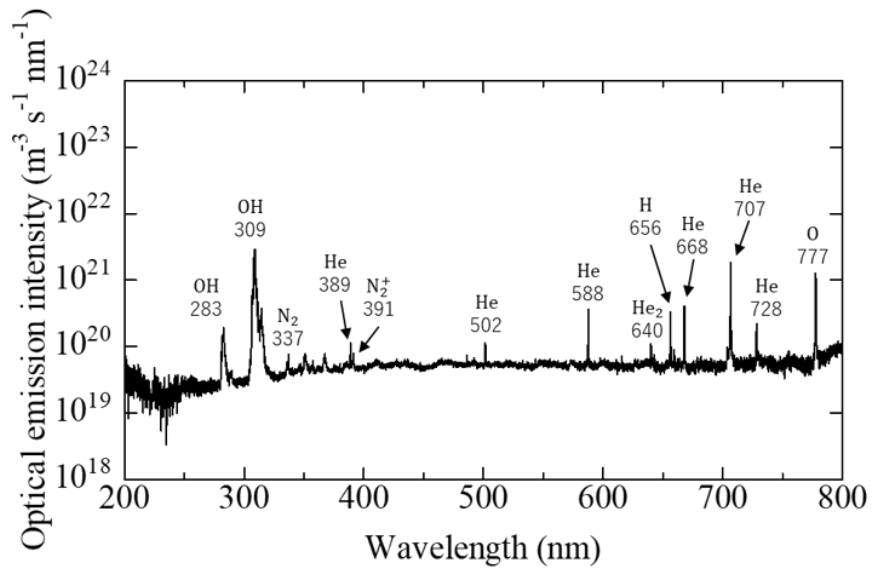


図 5.6 He 放電における放電電圧と pd 積の関係。赤丸で示されたしきい値を超える pd 積において、模様形成が観察された。

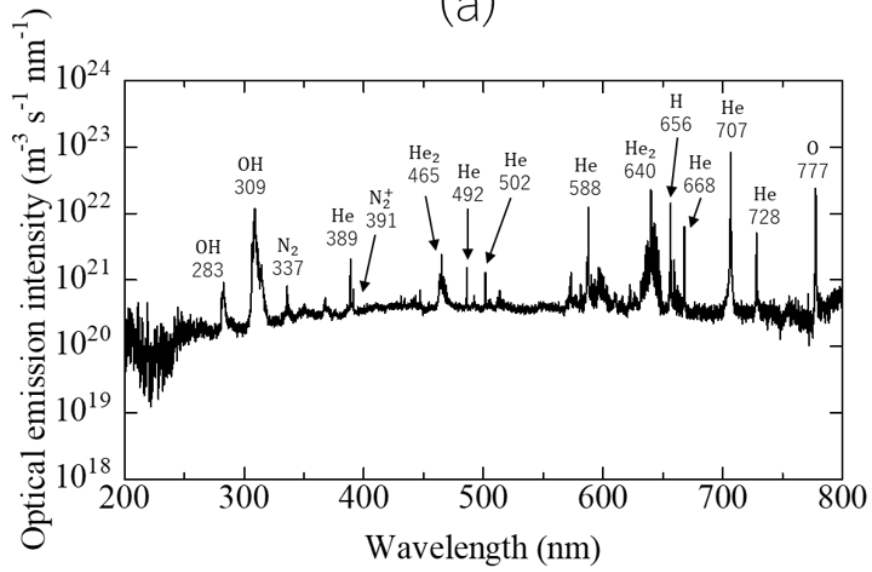
5.3.3 放電の発光スペクトル

図 5.7 には、He 直流グロー放電の陽極近傍からの発光スペクトルの例を示す。放電の発光は、図 5.1 に示すようにレンズを用いて集光され、光ファイバーを介して分光器に導いている。放電は、ガス圧 1.0 atm および電極間距離 10 mm の条件で、放電電流を (a) 5 mA、(b) 40 mA として発生させており、それぞれ図 5.4(a) および (d) の 10 mm の写真に対応している。2.4 節で説明したような手順により絶対感度校正を行い、縦軸の値は $\text{m}^{-3} \text{s}^{-1} \text{nm}^{-1}$ の単位を持つ量としている。この条件では、例えば OH(A-X) の 309 nm の発光などの二次回折光が強かったため、青色フィルターを用いたスペクトルも取得した。200 ~ 400 nm の範囲はフィルターなしのデータ、400 ~ 800 nm の範囲はフィルターありのデータを用いている。また、プラズマの厚み Δx は 0.1 mm と仮定して校正をしている [46,58]。

放電容器には He のみが流入しており、図 2.3 の QMS 信号に示すようなガス組成において放電を生成しているが、図 5.7 では He の発光だけではなく、不純物粒子 (水蒸気、 N_2 、 $\text{O}_2 < 100 \text{ ppm}$) に由来する発光も顕著に観測された。OH(A-X)、 $\text{N}_2^+(\text{B-X})$ および $\text{N}_2(\text{C-B})$ 、He、 He_2 、H、O の発光も観測された。さらに、取得した全波長域にわたる連続スペクトルも観測された。



(a)



(b)

図 5.7 ガス圧 1.0 atm、電極間距離 10 mm における放電電流 (a) 5 mA および (b) 40 mA における He 放電の発光スペクトル。集光するためのレンズの焦点は、陽極近傍の模様部中央である。

さらに、図 5.8 には (a) ~ (c) オレンジドットの例および (d) そのスペクトルを示す。発光スペクトルの縦軸は任意単位としている。これらの画像はそれぞれ (a) 60 mA、(b) 70 mA、(c) 80 mA の放電電流のときのものである。(a) ~ (c) の条件において放電電圧は約 270 V でほぼ一定であった。ガス圧および電極間距離は、それぞれ 0.1 atm および 5 mm である。(d) は (a) の写真のときの条件における発光スペクトルである。このときは、主に He および He₂ の線スペクトルが観測された。その他の発光は N₂⁺(B-X) および N₂(C-B)、OH(A-X)、H、O であった。

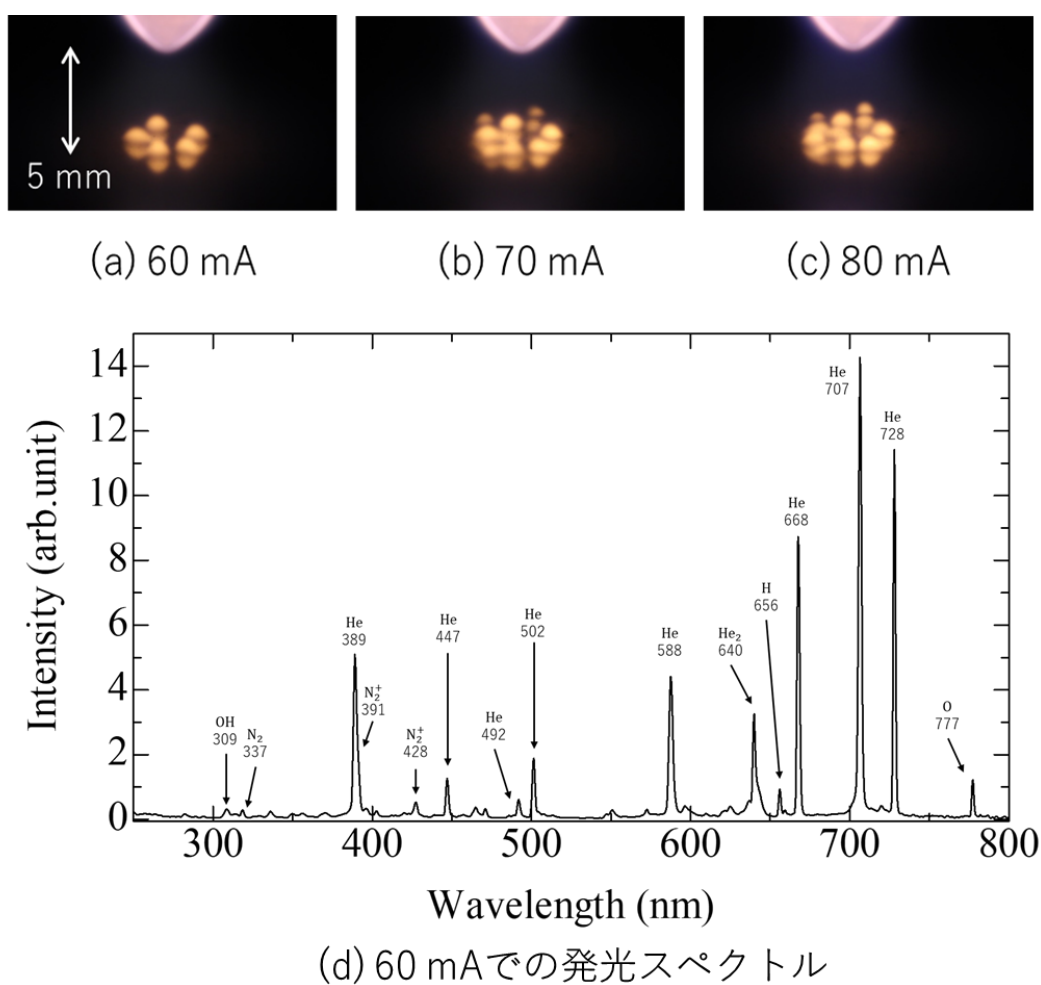


図 5.8 オレンジドットの例。ガス圧は 0.1 atm で、放電電流は (a) 60 mA、(b) 70 mA、(c) 80 mA である。電極間距離はすべて 5 mm であり、放電電圧は約 270 V でほぼ一定であった。(d) 60 mA のとき (a) の発光スペクトルを示す。

表 5.1 模様形成された電極間距離 d

ガス組成	1.0 atm	0.6 atm	0.2 atm
He	$d > 3-4$ mm	$d > 4-5$ mm	$d > 7-8$ mm
He + N ₂	$d > 4-5$ mm	$d > 5-6$ mm	$d > 10-11$ mm
He + Ne	$d > 3-4$ mm	$d > 4-5$ mm	$d > 7-8$ mm

5.3.4 N₂ および Ne を添加した際の自己組織化した発光模様の変化

図 5.9 には、放電容器に導入する He 流に N₂ または Ne を流量比で 1% 添加した場合に観察された模様形成の例を示す。ガス圧が (a), (d) 1.0 atm、(b), (e) 0.6 atm、(c), (f) 0.2 atm の条件で、放電電流および電極間距離をそれぞれ 1 ~ 80 mA、1 ~ 12 mm の範囲で変化させた。模様の見た目は、He のみの放電で形成された模様とは異なっていた。He に 1% の N₂ を添加した場合は、中央の大きな円盤と外側に複数のドットを持つ構造となっていた。模様形成は、1.0 atm で 4-5mm、0.6 atm で 5-6mm、0.2 atm で 10-11mm で発生し始め、模様形成する電極間距離は、He のみの放電の場合よりも長かった。一方、He に 1% の Ne を添加した場合は、模様は太陽や歯車のような形状となっていた。模様が形成する電極間距離は、He のみの放電の場合と同様であった。ここまでの放電で、模様が形成された条件を表 5.1 にまとめる。

また、図 5.10 は、放電容器に導入する He に流量比で 1% の (a) N₂ または (b) Ne を添加した場合の放電電圧と pd 積との関係を示す。図 5.6 と同様に、図 5.10 でも模様が形成し始めるプロットを赤丸で示し、合計 36 のプロットがある。図 5.10 の放電電流は (a) と (b) とともに 5 mA であった。図 5.10 でも、図 5.6 の He のみの放電のときと同様の傾向が見られた。

図 5.11 では、He に添加する N₂ の比率を変化させたときの結果を示す。図 5.9 および表 5.1 でも示したように、N₂ 比率が 1% のときは約 3 ~ 4 mm 以上の電極間距離で模様が形成した。その 1% から N₂ 比率を増加させていくと、短い電極間距離では模様ができなくなった。N₂ 比率が 2% のときは 8 ~ 9 mm 以上の電極間距離でないと模様ができなくなった。そして、N₂ 比率が 4% を超えた条件では、調べた 1 ~ 12 mm の電極間距離の範囲では模様が形成されなくなった。

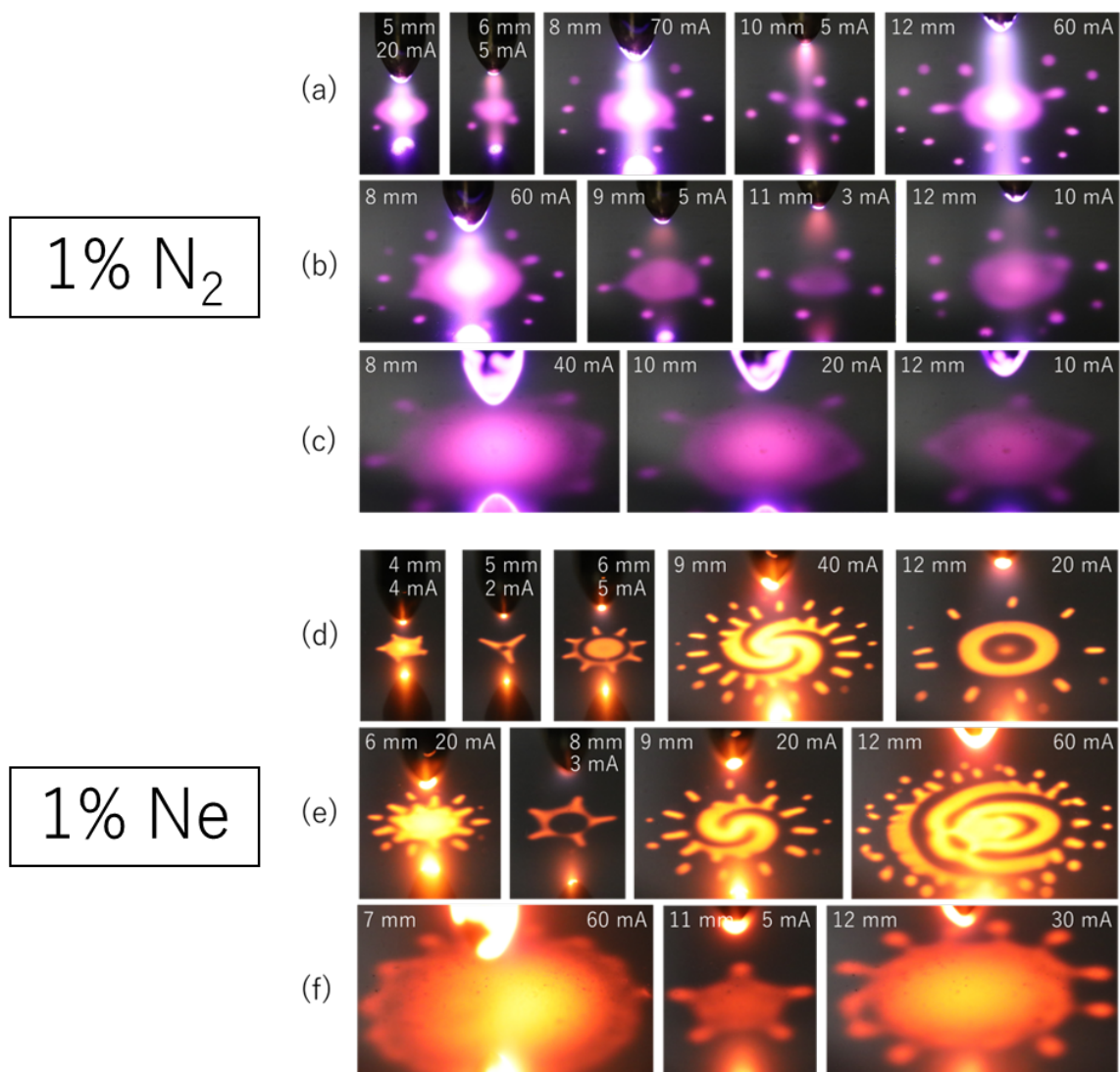


図 5.9 ガス圧 (a), (d) 1.0 atm、(b), (e) 0.6 atm、(c), (f) 0.2 atm における放電および模様形成の画像例。放電は He に 1% の (a) ~ (c) N_2 および (d) ~ (f) Ne を混ぜたガス中で生成した。放電電流および電極間距離はそれぞれ 1 ~ 80 mA、1 ~ 12 mm の範囲で変化させた。これらの画像は、調べた条件の中から模様形成されたものをいくつか選んだものである。

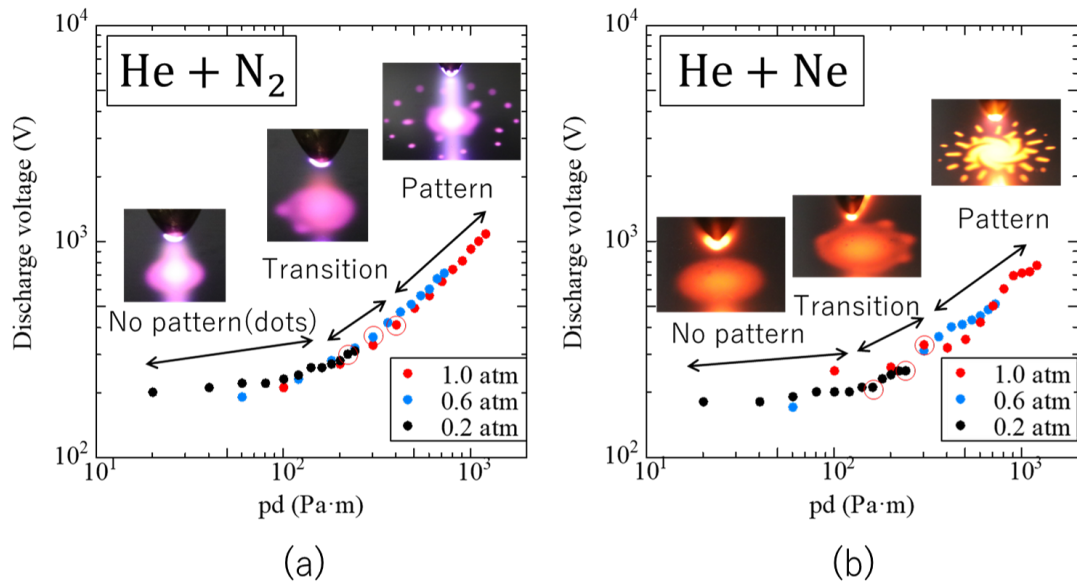


図 5.10 He に 1% の (a) N₂、(b) Ne を添加した放電における放電電圧と pd 積の関係。

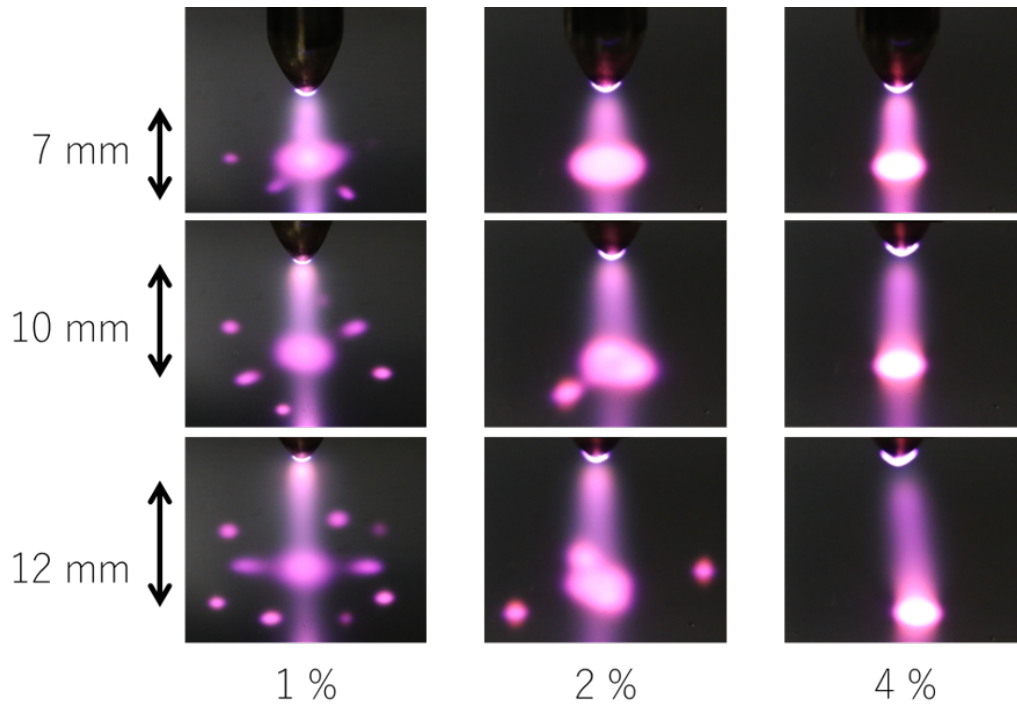


図 5.11 模様形成における He に対する N₂ 比率の影響。ガス圧および放電電流は 1.0 atm および 10 mA である。電極間距離が 7, 10, 12 mm の結果を並べている。

5.4 考察

本章で示した結果をもとに、模様形成における重要なパラメータおよび放電の状態について考察する。まず、図 5.2 ~ 5.4 に示した結果より、空気中でなくとも、He のみの放電でも模様が形成されることが実験的に確認できた。放電容器内で生成した He 放電では、0.1 ~ 1.0 atm のレンジのガス圧で模様が観察されることが分かった。できる模様の形は空気中での放電で観察される模様の形と類似していた。また、低いガス圧、高い放電電流および短い電極間距離の場合には、図 5.8 に示したオレンジドットが陽極表面中央に観測された。模様の形成には、放電電流 I よりもガス圧 p と電極間距離 d が影響を与えることから、「 pd 積」が重要なパラメータであることが示された。図 5.5 および 5.6 で示したように、この pd 積が大きい場合に模様が形成される傾向が確認された。そのような模様ができる pd 積が大きい条件では、放電における換算電界 E/N が小さいことが予想される。 E/N が小さい場合には、電子エネルギーも小くなる。したがって、模様が形成されるときは、電子エネルギーが小さくなっていることが示唆された。

図 5.7 に示す OES の結果からは、純 He なガス雰囲気 (99.99% 以上) において放電を生成しているのにも関わらず、He 以外の不純物 (100ppm 未満) に由来する発光および連続スペクトルも観測されることが示された。He、 He_2 に加えて OH、H、O、 N_2 、 N_2^+ の発光である。He 放電を扱う他の研究でも報告されているように [98–100]、He 放電のスペクトルから不純物由来の発光を完全に除去することは困難である。模様が形成される条件における放電では、陽極直上の領域と陽光柱は暗くなっており、これは電子エネルギーが低いとの予測と一致する。このような低い電子エネルギーでは、電子衝突による電離は起こらないはずである。そのため、この放電での発光は、準安定状態 He 原子 (He^M) によるペニング効果で電離してできた正イオンと電子の再結合過程に起因するものと考えられる。連続光は放射再結合によって発生すると考えられ、各発光は解離再結合によって発生すると考えられる。したがって、図 5.7 に示す発光スペクトルは、模様形成が観察されるとき He 放電が「再結合プラズマ」であることを示す一つの証拠であると思われる。再結合プラズマとは、励起状態が正イオンと電子の再結合過程で作られるプラズマである。例として、式 (5.1) のような過程である。「電離進行プラズマ」と呼ばれるプラズマでは、電子衝突により電離が起こるのに対して、この放電では式 (5.2) のような He^M によるペニング効果によって電離が起こると考えられる [101, 102]。



図 5.8 で示したオレンジドットが観測された放電の状態についても考察していく。図 5.8(d) で示した発光スペクトルでは、線スペクトルが顕著に観測された。このスペクトルから、オレンジドットにおけるプラズマは一見、電離進行プラズマであるとも考えられる。しかし、強い線スペクトルは主に He に起因しているため、電離進行プラズマであるのならば、電子衝突による He の電離には電子エネルギーが 24.58 eV を超える必要がある。オレンジドットに見えるプラズマが電離進行プラズマでも、オレンジ色の点より上方の領域は暗く、その領域のプラズマは再結合プラズマと考えられるため、このケースでは電子は陽極シースでエネルギーを得るしかない。図 5.12 には、ガス圧 0.1 atm、放電電流 60 mA における電極間距離に対する放電電圧の関係を示す。陰極降下電圧が一定で、電極間距離に依存しないと仮定することで、陽光柱から陽極での電圧を推定することができる [103]。図 5.12 から、放電全体に印加される 270 V のうち陰極降下電圧は 230 V と推定され、残りの 40 V が陽光柱から陽極に印加される。そのため、陽極シース間の電圧は 40 V 未満と推定される。この条件ではガス圧が 0.1 atm と高く、シースは衝突シースであるため、電子エネルギーが 24.58 eV を超えることは困難であり、He は電子衝突ではなく He^{M} のペニング効果により電離していると考えられる。さらに、Carbone らは、プラズマが電離進行プラズマの場合には、He の発光強度は He_2 の約 10^2 倍になるが、プラズマが再結合プラズマの場合、これらの強度が同程度であることを報告している [104]。この報告を考慮しても、やはり電離進行プラズマであると言い難く、オレンジドットの観察されるプラズマも再結合プラズマであると考えるのが妥当である。He の発光は、 He_2^+ イオンと電子 e の解離再結合により励起状態 He が作られることに由来すると考えられる [105, 106]。

詳細は付録 A に記載するが、電気映像法を用いて放電部の電場を計算し、E/N に換算すると、模様がでる条件では E/N が約 0.3 ~ 1.5 Td であった。これと対応する平均電子エネルギーを求めるために、Bolsig+ を用いた計算結果を参照すると、E/N が約 0.3 ~ 1.5 Td のとき、平均電子エネルギーは約 0.2 ~ 0.8 eV となる。この値は、他の He 再結合プラズマで報告されている電子エネルギーの値と比較しても妥当なものであった [107–109]。以上の結果から、本章で用いた模様の観察される条件での He 放電は再結合プラズマと考えるのが妥当であると思われる。

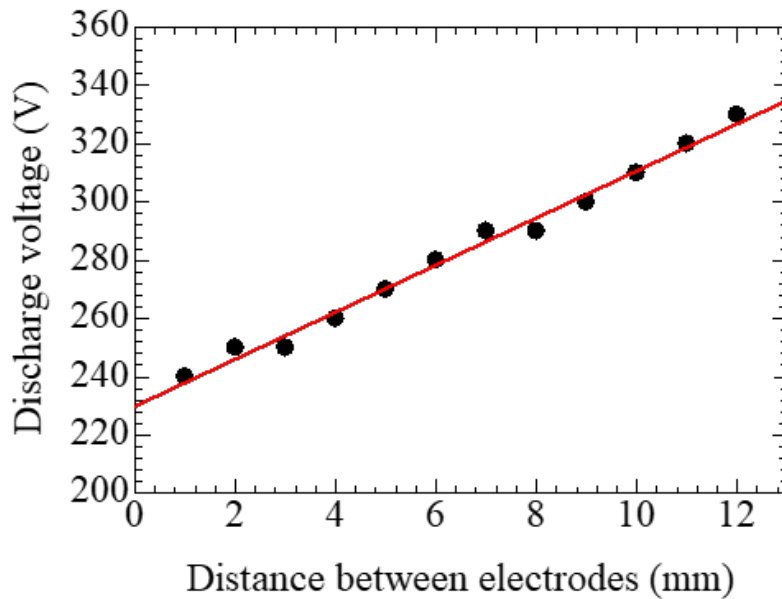


図 5.12 ガス圧 0.1 atm、放電電流 60 mA における放電電圧と電極間距離の関係。

また、図 5.9 に示したように、He に N_2 や Ne を添加すると模様が変化することが分かった。しかし、図 5.10 に示したように 1% の N_2 や Ne 添加では、 pd 積の増加に伴って模様が形成するという傾向は He のみを導入した放電と共通であった。これは、ガスの組成が模様の構造や pd 積、 E/N および模様形成に必要な電子エネルギーの値などを変化させる可能性があることを示唆するが、模様形成のメカニズム自体は同様であると考えられる。第 3 章および第 4 章で調べた空気中の放電では、ガス圧が大気圧で一定となってしまうため、圧力依存性を調査できなかった。しかし、模様の類似性があることから、He 放電と空気中の放電が同様の模様形成メカニズムを持つことが考えられる。そのため、模様ができる放電は、He に N_2 や Ne を添加した放電や空気中の放電でも共通して電子エネルギーが低くなっている可能性がある。

さらに、図 5.11 の結果から、He に対する N_2 比率が増加すると模様ができなくなることが分かった。 N_2 比率が高くなると、 He^M と N_2 との反応周波数が高くなり、 He^M の密度が低下することが予想される。図 2.3 で示した QMS 測定の結果から、He のみを導入したときの N_2 濃度は約数 10ppm 程度である。この数値をもとに、 N_2 濃度が 10ppm、100ppm、0.1%、1% のときの He^M とのクエンチング周波数 ν_q を計算すると、順に約 10^4 Hz、 10^5 Hz、 10^6 Hz、 10^7 Hz となる。ここで、反応レート係数 k_q は 10^{-10} cm³/s としている [110]。これらのクエンチング周波数の値を用いて、 He^M の拡散長を求めると数～数 $10\ \mu\text{m}$ となる [111]。つまり、 He^M は生成されたあと、ほとんどプラズマ中で拡散するこ

となく、生成された場所で消滅することになる。 He^{M} の生成項を S 、消滅項を N_2 とのクエンチングとしてレート方程式を立てて、定常状態を考えると He^{M} 密度は $[\text{He}^{\text{M}}] = S/\nu_q$ となる。ここで、再結合プラズマでの生成項 S は、主に He_2^+ と電子との解離性再結合であると考えられるため、生成項 S は He_2^+ 密度と電子密度に比例する。 N_2 の濃度が増加すると、プラズマ中の主要な正イオンは He_2^+ から N_2 由来の正イオンに変わり、 He_2^+ 密度が低下することが予想される。仮に N_2 の濃度に対して電子密度が一定とし、 He_2^+ 密度が N_2 の濃度に反比例すると仮定すると、 $[\text{He}^{\text{M}}] = S/\nu_q$ の式から、 He^{M} 密度は N_2 の濃度の 2 乗に反比例することになる。このとき、 N_2 濃度が 10ppm のときを基準とすると、 He^{M} 密度は N_2 濃度 100ppm で $1/100$ 、0.1% で $1/10^4$ 、1% で $1/10^6$ となる。以上の検証から、 N_2 濃度が 0.1% で He^{M} 密度は十分小さくなり、1%~4% の変化では He^{M} 密度の変化はあまり大きくない可能性がある。 N_2 のみを放電容器に導入した N_2 放電では模様の形成を確認できなかったため、放電容器中の放電における模様の形成に He の存在が必要であることは確かである。しかし、 N_2 比率が増加すると模様ができなくなることへの影響が、 He^{M} であるとは断言できないことになる。

Ne に関しても、 N_2 と同様に Ne のみの放電では模様の形成を確認できなかった。そのため、このときも He の存在が必要なことは確かであるものの、 N_2 と同様にその影響が He^{M} であるかは不明である。いずれにしても、模様が形成する放電では、 pd 積に対して同様の傾向を持つため、その模様形成の最も重要な条件は電子エネルギーが低くなっていることであると思われる。

5.5 本章のまとめ

本章ではまず、放電容器内で生成した He 放電について、ガス圧・放電電圧・電極間距離を変化させて模様ができる条件を調べた。模様は、高いガス圧と大きい電極間距離の条件で形成されやすいことが分かり、その結果を「 pd 積」によって整理することで、 pd 積に対してしきい値を持って模様が形成されることが示された。このときは E/N が小さく、電子エネルギーも小さくなることが考えられる。発光スペクトルはガス組成 (He が 99.99% 以上) とは大きく異なり、不純物由来の発光および連続光も観察された。これらの結果を考慮すると、模様が形成されているときの He 放電は「再結合プラズマ」であることが示唆された。このときは He^M のペニング効果により電離が起こり、再結合過程で発光していると考えられる。また、低いガス圧、高い電流、短い電極間距離の条件ではオレンジドットが観察された。このときの発光スペクトルは一見電離進行プラズマのようにも見えるが、陽極シースの電圧を考慮すると、電子が He を電離させるのに必要なエネルギー (>24.58 eV) を持つとは考えにくい。そのため、このオレンジドットが見える条件も再結合プラズマであると考えられ、Carbone らの実験結果とも整合している。He に N_2 や Ne を添加すると模様の変化が観察されたが、模様ができる条件での pd 積の傾向は He のみの放電と同様だった。He 放電でできる模様が空気中の放電での模様と類似していることも合わせて考えると、ガス組成が変化しても直流グロー放電における模様形成のメカニズムは同様であることが考えられる。また、 N_2 の添加割合を増やしていくと模様ができなくなる結果から、 He^M のペニング効果が重要な役割を果たしていることも示唆されている。

以上より、本章では模様形成が観察される He 放電は電子エネルギーが低くなっている「再結合プラズマ」であることや、 He^M のペニング効果で電離し、再結合過程で発光していることが分かった。次の第 6 章では、これらを考慮した反応のモデルを構築する。そして、拡散も考慮して「反応拡散モデル」とすることで、He 放電での模様形成メカニズムをモデルを用いて考察していく。

第 6 章

He 放電での反応・拡散モデルの提案

6.1 はじめに

第 5 章では、放電容器内で生成した He 放電の状態を知るための診断を行った。その結果、「 pd 積」が重要なパラメータの 1 つになっていることが分かった。模様が形成されるのは、この pd 積が大きい条件、つまり換算電界 E/N が小さく電子エネルギーが低い条件であった。そして、OES の結果から、ガス組成は 99.99% 以上が He であるにも関わらず、不純物 ($<100\text{ppm}$) に由来する発光も顕著に見られ、放射再結合由来の可能性のある連続光も見られた。これらの結果を踏まえて、放電は「再結合プラズマ」であることが示唆された。本章では、再結合プラズマである He 放電に関して反応モデルを作り、He 放電における模様形成を表すことのできるモデルの構築を目指した。ガス組成は QMS 測定によって得ているが、ガス温度が分かっていないため、まずはレイリー散乱を利用した計測でガス温度の算出を行った。その結果を示し、次に He の再結合プラズマにおける電離過程を担う重要な粒子である、準安定状態 He 原子 ($\text{He } 2^3\text{S}$ 、または He^M) の相対密度分布を LIF 計測により調べた結果を示す。これらの結果および第 5 章で示した発光スペクトルの結果をもとに反応モデルを作り、密度が未知の粒子の密度推定を行った。その計算結果を踏まえ、反応モデルに拡散の項を追加して反応・拡散モデルとして提案した。最後に、以上の結果を踏まえて He 放電および空気放電での模様形成メカニズムに関して考察を行った。

6.2 He 放電におけるガス温度分布

6.2.1 実験方法

図 4.2 に示したものと同様の光学系を用いて、4.2.3 項にて述べたものと同様の手順で計測を行った。第 4 章での空気中の放電では、YAG の SHG 532 nm のレーザー光を用いたが、本章の放電容器内での He 放電では、YAG の FHG 266 nm のレーザー光を用いた。2.3.5 項で述べたように、He は N_2 や O_2 に比べてレイリー散乱断面積が 2 桁ほど小さい。そのため、計測するレイリー散乱信号を大きくするために 532 nm よりも波長が短い 266 nm のレーザー光を用いた。レーザー光のエネルギーは約 17 ~ 18 mJ/pulse として、焦点距離 $f = 30$ cm のレンズにより集光して陽極表面から 3 mm の高さの位置で放電に入射した。レイリー散乱光は、図 4.2(a) と同様にして 266 nm 用のバンドパスフィルターを通して ICCD カメラで測定した。Winspec での設定は、Gain10、ゲート幅 10 ns、Delay80 ns、積算 100 回を 20 回のようにしていた。また、温度の算出方法も同様であり、式 (2.36) を用いてレイリー散乱信号強度の逆数から温度 T を推定した。

6.2.2 実験結果

図 6.1 には、(a) レイリー散乱計測によって得たレイリー散乱信号分布および、(b) 算出したガス温度分布を示す。4.3.3 項の図 4.8 と同様に、放電のない条件でのレイリー散乱信号と比べて、放電がある条件では信号が低下している。このレイリー散乱信号の比を用いて算出したガス温度は、放電電流 5 mA のときに放電中心あたりで約 500 K、40 mA のときに約 1000 K となっていた。第 5 章の図 5.4 で示したように、この 2 つのグラフの条件の放電ではともに陽極近傍に模様が形成していた。

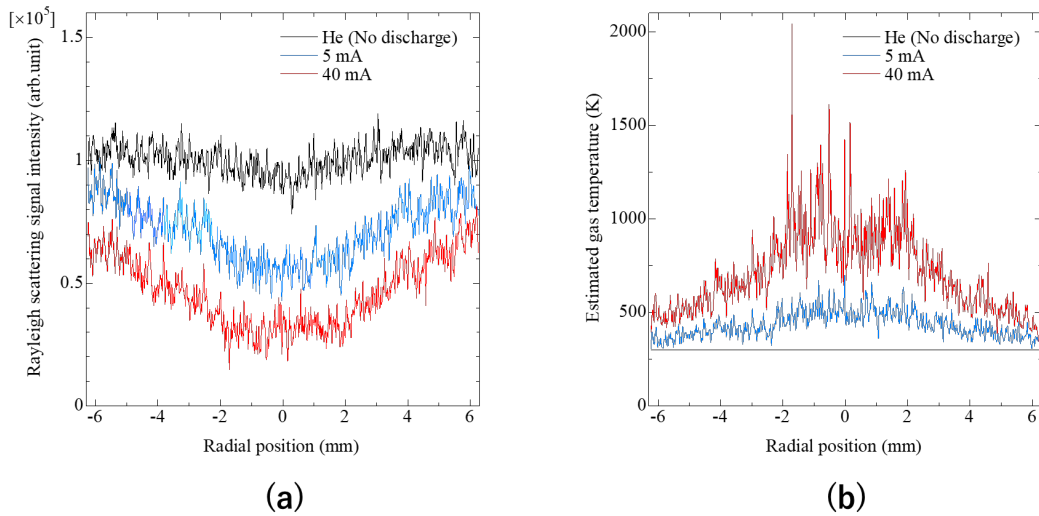


図 6.1 放電容器内の He 放電において計測した (a) レイリー散乱信号分布および (b) 算出したガス温度分布

6.3 放電中での準安定状態 He 原子 (2^3S) 密度分布

6.3.1 実験方法

図 2.8 にて示し、2.3.4 項にて述べたような励起スキームを用いて $\text{He}^M(\text{He } 2^3S)$ の LIF 計測を行った。光学系は図 4.2 にて示した OH ラジカルの LIF と同様である。YAG レーザーの SHG 532 nm をポンプ光 (280 mJ/pulse) として色素レーザーに入射し、色素 Stylyl 11 を励起して 778 nm の Fundamental 光を発振させ、SHG 結晶を用いて波長が 1/2 倍の光になるようにした。波長 388.86 nm のレーザー光をレーザーエネルギー約 10 mJ/pulse で発振させて、放電容器内で生成した放電に入射した。He ($2^3S \rightarrow 3^3P$) 遷移で励起させ、衝突緩和ののち He ($3^3D \rightarrow 2^3P$) 遷移により出る 587.56 nm の蛍光をバンドパスフィルターを通して計測した。Winspec での設定は、Gain100、ゲート幅 100 ns、Delay110 ns、積算 1000 ~ 3000 回のようにしていた。

また、図 5.1 に示したような光学系で、分光器を用いた計測も行った。5.2 節で述べた OES 計測と同様に、焦点距離 $f = 20$ cm の石英製のレンズを用いて、放電からの発光を集光し、光ファイバーを通して分光器 (Teledyne・Princeton Instruments HRS-300) に光を導いた。これは、ICCD カメラで画像データとして信号を取得した際の信号が非常に弱かったため、スペクトルでもデータを取得して、クロスチェックを行った。

6.3.2 実験結果

図 6.2 には、電極間距離を 12 mm で固定した状態で、放電電流を 10 ~ 80 mA まで変化した各条件での ICCD カメラで取得した He^{M} の LIF 計測結果の画像である。放電容器内は He のみを導入しており、ガス圧は 1.0 atm とした。これら全ての放電条件で陽極近傍に模様が形成していた。図 6.2 の右上にあるカラーレンジバーに示したカウント数に対応した色付けを行っている。放電電流が増加するにつれて、放電の陽光柱相当部分および陽極近傍において He^{M} 密度が増加していることが分かる。

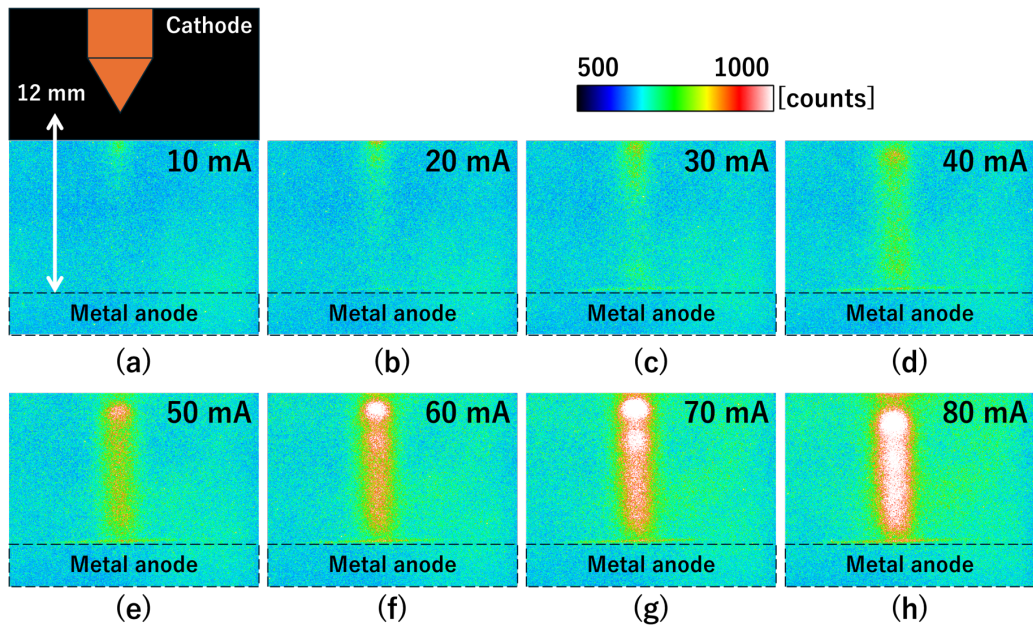


図 6.2 He^{M} の LIF 計測結果の画像。

また、図 6.3(a) には分光器を用いて測定した LIF 信号に対応する波長周辺の発光スペクトルを示す。これは陽極近傍の、放電中心からの距離が 0 mm の位置から得た発光スペクトルである。放電電流は 40 mA であり、図 6.2(d) と同じ条件である。この図 6.3(a) のようにして、放電中心からの距離を 1 mm ずつずらして得たスペクトルの振幅を図 6.3(b) にプロットしている。さらに図 6.2(d) における陽極近傍での LIF 信号強度も同じ図 6.3(b) に示した。2つの方法で得た信号は、放電中心からの距離に対しておおよそ一致した分布を示す結果となった。

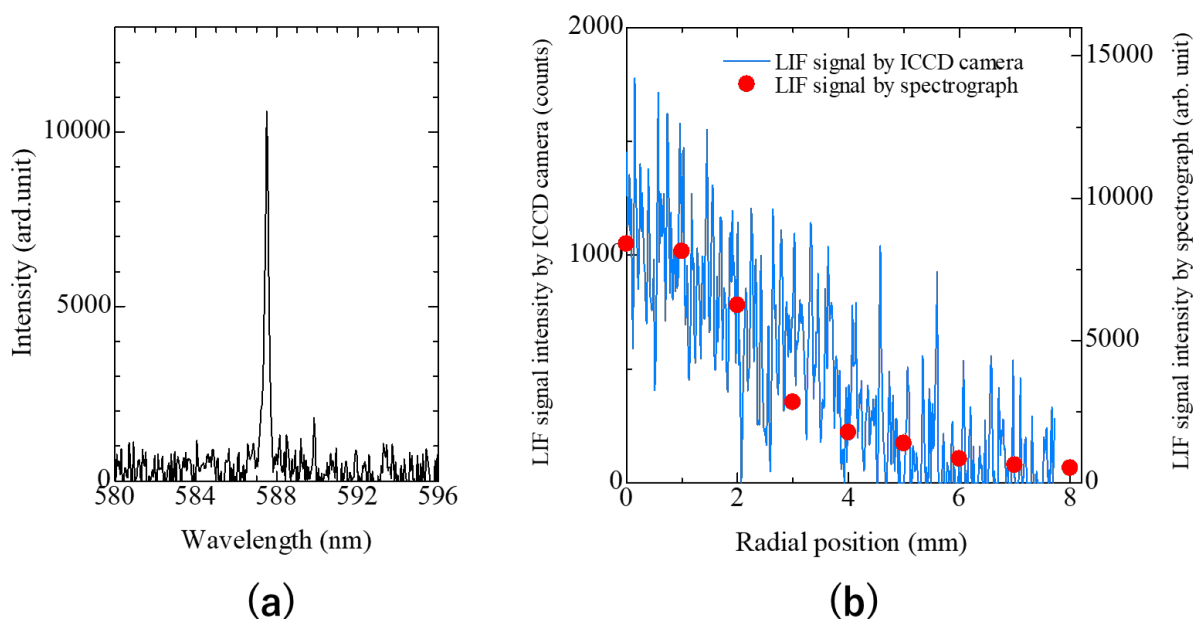


図 6.3 He^M の LIF 計測結果。(a) 計測したスペクトルおよび (b) LIF 信号強度分布。

6.4 He 放電での反応モデル

6.4.1 反応モデルの構築

反応モデルについて述べていく。図 5.7 で示したように、He 放電からの発光スペクトルは主に He、 He_2 、OH、H、O、 N_2 に由来するものであった。不純物由来の発光は、309 nm の OH(A-X) および 777 nm の $\text{O}(3p^5P \rightarrow 3s^5S^0)$ が特に強く、 N_2 由来の発光は弱かった。そのため、このモデルでは、不純物としては水蒸気 (H_2O) のみを考えることにした。ガス圧 1.0 atm として、He に 10ppm の水蒸気が不純物として混ざっているガスを用いて放電が生成された状況を考えている。ガス温度は、6.2 節で示したレイリー散乱計測の結果を利用して (5 mA では 500 K、40 mA では 1000 K とした)、電子温度は他の再結合プラズマでの値を参考にして決定した [107–109]。放電の生成に伴ってできる励起種は他の He 放電を参考にして [101, 102, 104]、全部で 16 種類の粒子についての反応モデルを作った。

次の表 6.1 に、各粒子についての情報をまとめる。また、表 6.2 および表 6.3 には考慮した反応およびその反応レート係数または A 係数をまとめる。準安定状態 He^M および

He_2^{M} により電離され、できた正イオンと電子の解離性再結合で発光しているモデルである。大気圧であるため主要な正イオンは He_2^+ であると仮定し、他の正イオンとして He^+ , He_3^+ , H_2O^+ を考えている。励起状態の $\text{He}(\text{He}^* \text{ および } \text{He}^{**})$ は、A 係数に従う自然発光の他に、反応 15 ~ 18 で示すような過程での損失を考慮している。 He_2^{Ryd} は、三体再結合および He^{**} からの三体会合で生成され、反応 19 のような過程で電子衝突で電離して損失されると仮定している。また、OH, H, O の励起状態のクエンチングは、He 粒子によるクエンチングのみを反応 27 ~ 29 のように仮定している。

表 6.2 の ※ について

※1 k_9, k_{10} は計算のフィッティングパラメータとして利用した。

※2 $k_{19} = 1.0 \times 10^{-8} \text{ cm}^3/\text{s}$ とした。

※3 $k_{24} + k_{25} + k_{24} = 2.6 \times 10^{-7} (300/T_g)^{-0.85} \text{ cm}^3/\text{s}$ のデータはあり [105, 124]。

表 6.1 モデルで用いた粒子および算出方法

	粒子	算出方法
1	He	大気圧で $n = p/kT$ よりガス温度 T で決定 ($\sim 10^{19} \text{ cm}^{-3}$)。
2	H_2O	He に対して 10ppm と仮定 ($\sim 10^{14} \text{ cm}^{-3}$)。
3	He^{M}	準安定状態 ($\text{He } 2^3\text{S}$)。レート方程式より計算。
4	He_2^{M}	準安定状態 ($\text{He}_2(\text{a})$)。レート方程式より計算。
5	He^*	He ($2^1\text{P}, 2^3\text{P}, 3^1\text{S}, 3^3\text{S}$) であり、主に $\text{He}(3^3\text{S})$ 。発光スペクトルより算出。
6	He^{**}	He (3^1P) より上の状態で、主に $\text{He}(3^3\text{D})$ 。発光スペクトルより算出。
7	He_2^*	He_2 の励起状態。発光スペクトルより算出。
8	OH^*	OH の励起状態。発光スペクトルより算出。
9	H^*	H の励起状態。発光スペクトルより算出。
10	O^*	O の励起状態。発光スペクトルより算出。
11	e	電子。レート方程式より正イオンの密度と合わせて算出。
12	He^+	He の正イオン。レート方程式より算出。
13	He_2^+	He_2 の正イオン。レート方程式より算出。
14	He_3^+	He_3 の正イオン。 He_2^+ の 1/10000 倍とした。
15	H_2O^+	H_2O の正イオン。レート方程式より算出。
16	He_2^{Ryd}	He_2 の Rydberg 状態。レート方程式より算出。

表 6.2 モデルで用いた反応および反応レート係数

反応	反応レート係数	単位	文献
1 $\text{He}^{\text{M}} + \text{He} + \text{He} \rightarrow \text{He}_2^{\text{M}} + \text{He}$	$k_1 = 2.5 \times 10^{-34}$	cm^6/s	[111]
2 $\text{He}^{\text{M}} + \text{He}^{\text{M}} \rightarrow \text{He}^+ + \text{e} + \text{He}$	$k_2 = \frac{1}{2} \times 1.5 \times 10^{-9}$	cm^3/s	[112]
3 $\text{He}^{\text{M}} + \text{He}^{\text{M}} \rightarrow \text{He}_2^+ + \text{e}$	$k_3 = \frac{1}{2} \times 1.5 \times 10^{-9}$	cm^3/s	[112]
4 $\text{He}^{\text{M}} + \text{He}_2^{\text{M}} \rightarrow \text{He}^+ + \text{e} + 2\text{He}$	$k_4 = \frac{1}{2} \times 2.5 \times 10^{-9}$	cm^3/s	[112]
5 $\text{He}^{\text{M}} + \text{He}_2^{\text{M}} \rightarrow \text{He}_2^+ + \text{e} + \text{He}$	$k_5 = \frac{1}{2} \times 2.5 \times 10^{-9}$	cm^3/s	[112]
6 $\text{He}_2^{\text{M}} + \text{He}_2^{\text{M}} \rightarrow \text{He}_2^+ + \text{e} + 2\text{He}$	$k_6 = 1.3 \times 10^{-10}$	cm^3/s	[113]
7 $\text{He}^+ + \text{He} + \text{He} \rightarrow \text{He}_2^+ + \text{He}$	$k_7 = 1.0 \times 10^{-31}$	cm^6/s	[114, 115]
8 $\text{He}_2^+ + \text{e} \rightarrow \text{He}^{\text{M}} + \text{He}$	$k_8 = 1.1 \times 10^{-8}$	cm^3/s	[106]
9 $\text{He}_2^+ + \text{e} \rightarrow \text{He}^* + \text{He}$	k_9 k_8 と近い値とした ※1	cm^3/s	[-]
10 $\text{He}_2^+ + \text{e} \rightarrow \text{He}^{**} + \text{He}$	k_{10} k_8 と近い値とした ※1	cm^3/s	[-]
11 $\text{He}_2^+ + \text{e} + \text{He} \rightarrow \text{He}_2^{\text{Ryd}} + \text{He}$	$k_{11} = 2.0 \times 10^{-27} (T_g/500)^{-2.5}$	cm^6/s	[116]
12 $\text{He}_2^+ + \text{e} + \text{e} \rightarrow \text{He}_2^{\text{Ryd}} + \text{e}$	$k_{12} = 2.0 \times 10^{-20}$	cm^6/s	[117]
13 $\text{He}_2^+ + \text{He} + \text{He} \rightarrow \text{He}_3^+ + \text{He}$	k_{13} 値は用いなかった	cm^6/s	[-]
14 $\text{He}_3^+ + \text{e} \rightarrow \text{He}_2^* + \text{He}$	$k_{14} = 3.4 \times 10^{-6} (T_e/80)^{-2.5}$	cm^3/s	[118]
15 $\text{He}^* + \text{He} + \text{He} \rightarrow \text{He}_2^* + \text{He}$	$k_{15} = 3.5 \times 10^{-31}$	cm^6/s	[119]
16 $\text{He}^{**} + \text{He} + \text{He} \rightarrow \text{He}_2^{\text{Ryd}} + \text{He}$	$k_{16} = 3.5 \times 10^{-31}$	cm^6/s	[119]
17 $\text{He}^* + \text{He} \rightarrow \text{He}_2^+ + \text{e}$	$k_{17} = 1.0 \times 10^{-12}$	cm^3/s	[120]
18 $\text{He}^{**} + \text{He} \rightarrow \text{He}_2^+ + \text{e}$	$k_{18} = 1.0 \times 10^{-10}$	cm^3/s	[120]
19 $\text{He}_2^{\text{Ryd}} + \text{e} \rightarrow \text{He}_2^+ + 2\text{e}$	k_{19} [104] の実験値から導出 ※2	cm^3/s	[-]
20 $\text{He}^{\text{M}} + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{H}_2\text{O}^+ + \text{e} + \text{He}$	$k_{20} = 3.0 \times 10^{-10}$	cm^3/s	[121]
21 $\text{He}^{\text{M}} + \text{H}_2\text{O} + \text{He} \rightarrow \text{H}_2\text{O}^+ + \text{e} + 2\text{He}$	$k_{21} = 1.9 \times 10^{-29}$	cm^6/s	[121]
22 $\text{He}_2^{\text{M}} + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{H}_2\text{O}^+ + \text{e} + 2\text{He}$	$k_{22} = 2.2 \times 10^{-9}$	cm^3/s	[122]
23 $\text{He}_2^+ + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{H}_2\text{O}^+ + 2\text{He}$	$k_{23} = 1.0 \times 10^{-10}$	cm^3/s	[123]
24 $\text{H}_2\text{O}^+ + \text{e} \rightarrow \text{OH}^* + \text{H}$	k_{24} 単独のデータなし ※3	cm^3/s	[-]
25 $\text{H}_2\text{O}^+ + \text{e} \rightarrow \text{OH} + \text{H}^*$	k_{25} 単独のデータなし ※3	cm^3/s	[-]
26 $\text{H}_2\text{O}^+ + \text{e} \rightarrow \text{O}^* + \text{H}_2$	k_{26} 単独のデータなし ※3	cm^3/s	[-]
27 $\text{OH}^* + \text{He} \rightarrow \text{OH} + \text{He}$	$k_{27} = 1.0 \times 10^{-12}$ (H の 1 桁下)	cm^3/s	[-]
28 $\text{H}^* + \text{He} \rightarrow \text{H} + \text{He}$	$k_{28} = 1.0 \times 10^{-11}$	cm^3/s	[125]
29 $\text{O}^* + \text{He} \rightarrow \text{O} + \text{He}$	$k_{29} = 1.5 \times 10^{-11}$	cm^3/s	[125]

表 6.3 モデルで用いた反応および A 係数

	反応 (発光過程)	A 係数 (s^{-1})	文献
30	$\text{He}^*(n=3) \rightarrow \text{He}^*(n=2) + h\nu$ (707 nm)	$A_{30} = 1.5 \times 10^7$	[NIST]
31	$\text{He}^{**} \rightarrow \text{He}^M + h\nu$ (389 nm)	$A_{31} = 1.0 \times 10^7$	[NIST]
32	$\text{He}^{**} \rightarrow \text{He}^*(n=2) + h\nu$ (588 nm)	$A_{32} = 7.0 \times 10^7$	[NIST]
33	$\text{He}_2^* \rightarrow \text{He}_2^M + h\nu$ (640 nm)	$A_{33} = 5.0 \times 10^7$	[126, 127]
34	$\text{OH}^* \rightarrow \text{OH} + h\nu$ (309 nm)	$A_{34} = 1.5 \times 10^6$	[LIFBASE]
35	$\text{H}^* \rightarrow \text{H} + h\nu$ (656 nm)	$A_{35} = 4.4 \times 10^7$	[NIST]
36	$\text{O}^* \rightarrow \text{O} + h\nu$ (777 nm)	$A_{36} = 3.1 \times 10^7$	[NIST]

反応モデルでの計算に用いた、上記の反応をもとに立てたレート方程式は以下の式 (6.1) ~ (6.10) である。

$$\begin{aligned} \frac{d[\text{He}^M]}{dt} = & -k_1[\text{He}^M][\text{He}]^2 - (k_2 + k_3)[\text{He}^M]^2 - (k_4 + k_5)[\text{He}^M][\text{He}_2^M] + k_8[\text{He}_2^+][e] \\ & + A_{31}[\text{He}^{**}] - k_{20}[\text{He}^M][\text{H}_2\text{O}] - k_{21}[\text{He}^M][\text{H}_2\text{O}][\text{He}] \end{aligned} \quad (6.1)$$

$$\frac{d[\text{He}_2^M]}{dt} = k_1[\text{He}^M][\text{He}] - (k_4 + k_5)[\text{He}^M][\text{He}_2^M] - k_6[\text{He}_2^M]^2 + A_{33}[\text{He}_2^*] - k_{22}[\text{He}_2^M][\text{H}_2\text{O}] \quad (6.2)$$

$$\frac{d[\text{He}^*]}{dt} = k_9[\text{He}_2^+][e] - k_{15}[\text{He}^*][\text{He}]^2 - k_{17}[\text{He}^*][\text{He}] - A_{30}[\text{He}^*] \quad (6.3)$$

$$\frac{d[\text{He}^{**}]}{dt} = k_{10}[\text{He}_2^+][e] - k_{16}[\text{He}^{**}][\text{He}]^2 - k_{18}[\text{He}^{**}][\text{He}] - (A_{31} + A_{32})[\text{He}^*] \quad (6.4)$$

$$\begin{aligned} \frac{d[\text{H}_2\text{O}^+]}{dt} = & k_{20}[\text{He}^M][\text{H}_2\text{O}] + k_{21}[\text{He}^M][\text{H}_2\text{O}][\text{He}] + k_{22}[\text{He}_2^M][\text{H}_2\text{O}] + k_{23}[\text{He}_2^+][\text{H}_2\text{O}] \\ & - (k_{24} + k_{25} + k_{26})[\text{H}_2\text{O}^+][e] \end{aligned} \quad (6.5)$$

$$\frac{d[\text{OH}^*]}{dt} = k_{24}[\text{H}_2\text{O}^+][e] - A_{34}[\text{OH}^*] - k_{27}[\text{OH}^*][\text{He}] \quad (6.6)$$

$$\frac{d[\text{H}^*]}{dt} = k_{25}[\text{H}_2\text{O}^+][e] - A_{35}[\text{H}^*] - k_{28}[\text{H}^*][\text{He}] \quad (6.7)$$

$$\frac{d[\text{O}^*]}{dt} = k_{26}[\text{H}_2\text{O}^+][e] - A_{36}[\text{O}^*] - k_{29}[\text{O}^*][\text{He}] \quad (6.8)$$

$$\frac{d[\text{He}^+]}{dt} = k_2[\text{He}^M]^2 + k_4[\text{He}^M][\text{He}_2^M] - k_7[\text{He}^+][\text{He}]^2 \quad (6.9)$$

$$\frac{d[\text{He}_2^{\text{Ryd}}]}{dt} = k_{11}[\text{He}_2^+][e][\text{He}] + k_{12}[\text{He}_2^+][e]^2 + k_{16}[\text{He}^{**}][\text{He}]^2 - k_{19}[\text{He}_2^{\text{Ryd}}][e] \quad (6.10)$$

以下では、具体的な計算の手順を書いていく。図 5.7 の発光スペクトルにスペクトル幅 0.2 nm をかけ、縦軸の単位を $\text{m}^{-3} \text{s}^{-1}$ としてから各ラインの強度を A 係数で割ることで $[\text{OH}^*]$, $[\text{H}^*]$, $[\text{O}^*]$, $[\text{He}^*]$, $[\text{He}^{**}]$, $[\text{He}_2^*]$ の密度を求めたのち、 $[\text{He}]$ や $[\text{H}_2\text{O}]$ の既知の密度と各レート方程式を利用して他の粒子密度を算出する。

まず、荷電粒子の密度の算出について述べる。式 (6.3) における損失項の和を L_{He^*} として、定常状態より $\frac{d[\text{He}^*]}{dt} = 0$ とすると、次の式 (6.11) のように書ける。

$$k_{10}[\text{He}_2^+][e] = L_{\text{He}^*} \quad (6.11)$$

L_{He^*} は、表 6.4 で求めた $[\text{He}^*]$ および $[\text{He}]$ を代入することで値を得ることができる。 He_2^+ が主要な正イオンであると仮定しているため、 $[\text{He}_2^+][e]$ であり、式 (6.11) を次の式 (6.12) のように変形できる。 $(L_{\text{He}^*} = k_{15}[\text{He}^*][\text{He}]^2 + k_{17}[\text{He}^*][\text{He}] + A_{30}[\text{He}^*])$

$$[\text{He}_2^+][e] = \sqrt{\frac{L_{\text{He}^*}}{k_{10}}} \quad (6.12)$$

これにより、 $[\text{He}_2^+]$ および $[e]$ を求めた。次に式 (6.6) ~ (6.8) を足し合わせて、式 (6.3) における損失項と同様に $L_{\text{H}_2\text{O}^+}$ を定義すると、次の式 (6.13) のように書ける。

$$(L_{\text{H}_2\text{O}^+} = A_{34}[\text{OH}^*] + A_{35}[\text{H}^*] + A_{36}[\text{O}^*] + k_{27}[\text{OH}^*][\text{He}] + k_{28}[\text{H}^*][\text{He}] + k_{29}[\text{O}^*][\text{He}])$$

$$k_{\text{H}_2\text{O}^+}[\text{H}_2\text{O}^+][e] = L_{\text{H}_2\text{O}^+} \quad (6.13)$$

ここで、 $k_{\text{H}_2\text{O}^+}$ は、 $k_{24} \sim k_{26}$ の和であり、既知である。この式 (6.13) を変形した式 (6.14) を用いて $[\text{H}_2\text{O}^+]$ を求めた。 $[e]$ の値は式 (6.12) のものを用いている。

$$[\text{H}_2\text{O}^+] = \frac{L_{\text{H}_2\text{O}^+}}{k_{\text{H}_2\text{O}^+}[e]} \quad (6.14)$$

ここまで求めた密度を既知の値として用いると、式 (6.1) および (6.2) を $[\text{He}^M]$ と $[\text{He}_2^M]$ が 2 変数の連立方程式として解けるようになる。そして得た $[\text{He}^M]$ と $[\text{He}_2^M]$ を式 (6.9) に代入して、 $[\text{He}^+]$ が求まる。 $[\text{He}_3^+]$ は $[\text{He}_2^+]$ の 1/10000 倍として値を決め、次の式 (6.15) のように $[e]$ を再定義する。

$$[e] = [\text{He}^+] + [\text{He}_2^+] + [\text{He}_3^+] + [\text{H}_2\text{O}^+] \quad (6.15)$$

最後に、定常状態より $\frac{d[\text{He}_2^{\text{Ryd}}]}{dt} = 0$ として式 (6.10) を変形した次の式 (6.16) を用いて $[\text{He}_2^{\text{Ryd}}]$ を求めた。

$$[\text{He}_2^{\text{Ryd}}] = \frac{1}{k_{19}[e]}(k_{11}[\text{He}_2^+][e][\text{He}] + k_{12}[\text{He}_2^+][e]^2 + k_{16}[\text{He}^{**}][\text{He}]^2) \quad (6.16)$$

k_{10} のデータがなかったため、この k_{10} をフィッティングパラメータとして、式 (6.5) の値が十分小さいオーダーとなるような k_{10} を求めて、そのときの各粒子の密度を最終的な計算結果とした。式 (6.5) で登場する損失項 $-(k_{24} + k_{25} + k_{26})[\text{H}_2\text{O}^+][\text{e}] = k_{10}[\text{He}_2^+][\text{e}] = L_{\text{He}^*}$ は、例えば 5 mA のときは $L_{\text{He}^*} = 1.35 \times 10^{15} \text{cm}^{-3}/\text{s}$ である。そのため、このときは式 (6.5) の全体が $1 \times 10^{13} \text{cm}^{-3}/\text{s}$ よりも小さい値になるようなときの k_{10} を求めた。

6.4.2 反応モデルでの計算結果

図 5.7 の発光スペクトルでの各ラインの強度を利用して OH^* , H^* , O^* , He^* , He^{**} , He_2^* の密度を求めたのち、各レート方程式を利用して他の粒子密度を算出した結果を示していく。表 6.4 には、放電電流 5 mA および 40 mA における OH^* , H^* , O^* , He^* , He^{**} , He_2^* の発光強度 ($\text{m}^{-3} \text{s}^{-1}$) および、A 係数で割って求めた各密度 (cm^{-3}) を示す。

表 6.4 OH^* , H^* , O^* , He^* , He^{**} , He_2^* の発光強度 ($\text{m}^{-3} \text{s}^{-1}$) および、A 係数で割って求めた各密度 (cm^{-3})

粒子	5 mA		40 mA	
	発光強度 ($\text{m}^{-3} \text{s}^{-1}$)	密度 (cm^{-3})	発光強度 ($\text{m}^{-3} \text{s}^{-1}$)	密度 (cm^{-3})
OH^*	5.7×10^{20}	4.0×10^8	2.4×10^{21}	1.6×10^9
H^*	5.7×10^{19}	1.3×10^6	2.8×10^{21}	6.4×10^7
O^*	2.4×10^{20}	6.5×10^6	4.7×10^{21}	1.3×10^8
He^*	3.6×10^{20}	2.4×10^7	1.7×10^{22}	1.1×10^9
He^{**}	6.2×10^{19}	1.6×10^6	2.4×10^{21}	6.0×10^7
He_2^*	1.2×10^{19}	3.5×10^5	4.6×10^{21}	9.1×10^7

この表 6.4 の値を用いて、6.2.3 項で書いた手順により求めた他の粒子の密度 (cm^{-3}) を表 6.5 にまとめる。計算した結果、電子密度 $[\text{e}]$ よりも $[\text{He}_2^{\text{Ryd}}]$ の方が 2 ~ 3 倍ほど大きい密度となった。 He^{M} 密度は、5 mA で約 $1.7 \times 10^{10} \text{cm}^{-3}$ 、40 mA ではそれより一桁以上大きい約 $4.1 \times 10^{11} \text{cm}^{-3}$ となった。

表 6.5 e, He₂⁺, H₂O⁺, He⁺, He₃⁺, He^M, He₂^M, He₂^{Ryd} 密度 (cm⁻³) の計算結果

粒子	5 mA (@500 K)	40 mA (@1000 K)
e	$5.1 \times 10^{11} \text{ cm}^{-3}$	$1.3 \times 10^{12} \text{ cm}^{-3}$
He ₂ ⁺	$4.6 \times 10^{11} \text{ cm}^{-3}$	$1.3 \times 10^{12} \text{ cm}^{-3}$
H ₂ O ⁺	$4.5 \times 10^{10} \text{ cm}^{-3}$	$4.3 \times 10^{10} \text{ cm}^{-3}$
He ⁺	$4.6 \times 10^6 \text{ cm}^{-3}$	$2.9 \times 10^7 \text{ cm}^{-3}$
He ₃ ⁺	$3.5 \times 10^6 \text{ cm}^{-3}$	$1.3 \times 10^7 \text{ cm}^{-3}$
He ^M	$1.7 \times 10^{10} \text{ cm}^{-3}$	$4.1 \times 10^{11} \text{ cm}^{-3}$
He ₂ ^M	$2.9 \times 10^9 \text{ cm}^{-3}$	$6.2 \times 10^{10} \text{ cm}^{-3}$
He ₂ ^{Ryd}	$1.8 \times 10^{12} \text{ cm}^{-3}$	$3.9 \times 10^{12} \text{ cm}^{-3}$

6.5 考察

6.5.1 He 放電における自己組織化

図 6.1 に示したレイリー散乱を利用したガス温度推定の結果より、放電電流 5 mA では放電中心部で約 500 K、40 mA では約 1000 K となっていることが分かった。図 4.8 で示した空気中の放電でのガス温度より低い温度であった。これは、He が空気に比べて熱伝導率が高いガスであることと、振動・回転準位を持たない単原子のガスであることに由来すると考えられる。空気の放電でも、He 放電でも、放電電流が大きい条件の方がガス温度が高くなる傾向は同じであった。

図 6.2 に示した He^M の LIF 計測の結果から、He^M は放電の陽光柱相当部分および陽極表面付近に密度が分布していることが分かった。図 6.3 において検証したが、ICCD カメラで画像データとして得た結果と分光器を用いてスペクトルを計測した結果はよく一致していた。そのため、陽極表面での信号も He^M の LIF 光に由来するものであると思われる。計測の結果から、He^M は放電電流が大きいほど密度が高くなる傾向が見られた。レイリー散乱の結果と合わせて考えると、電流が大きくなりガス温度が高くなる条件で He^M 密度およびその分布する領域が大きくなってと考える。これは He^M によるペニング電離が重要であるという前章での考察とも一致する結果である。

次に、 He^{M} のペニング電離で放電が維持され、再結合過程により発光するというモデルの結果を考察する。未知の反応速度係数を用いたモデルではあるが、主要な粒子の密度の計算結果は、他の He 放電での実測値と比較しても妥当な値となった [101, 104]。また、LIF での He^{M} 検出下限より低い密度となっていると思われる 5 mA の条件と、検出ができた 40 mA の条件において、 He^{M} の密度は 1 桁以上異なり、LIF 計測とも矛盾しない計算結果である。反応拡散系における 2 変数には、電子 e (または He_2^+) および He_2^{Ryd} の密度が当てはまると予想したが、計算結果では電子密度 $[e]$ よりも $[\text{He}_2^{\text{Ryd}}]$ の方が 2 ~ 3 倍ほど大きい結果となっていた。 He_2^{Ryd} は、 He_2 の高励起状態であり、0.1 eV 程度のエネルギーでも自動電離してしまうような粒子であるため、電場が弱い環境でないと存在できない粒子である。この He_2^{Ryd} は、電離して電子 e および He_2^+ を生成し、逆に電子 e と He_2^+ の三体再結合により生成される。この関係は、互いに密度が増減し合うような関係であるため、反応拡散系の 2 変数として適当である。そして、模様为非発光部には He_2^{Ryd} が存在し、放電中心から離れた領域でも He_2^{Ryd} を種にして電子 e および He_2^+ が作られ、模様の発光部になっていると予想される。さらに、表 6.5 の密度を用いて陽極近傍の中央部での He^{M} および He_2^{Ryd} の電離のレートを算出すると、それぞれ約 10^{11} および約 $10^{16} \text{ cm}^{-3} \text{ s}^{-1}$ となる。そのため、 He 放電では He_2^{Ryd} の電離が放電維持にも大きな寄与を持つと考えられる。

このように、荷電粒子である電子 e および He_2^+ と、中性粒子の He_2^{Ryd} を反応拡散系の 2 変数と考えることができる。そのため、電子 e (または He_2^+) および He_2^{Ryd} の反応項に相当するレート方程式に拡散項を加えた方程式は、以下の式 (6.17) および (6.18) のように記述できる。

$$\frac{du}{dt} = a - bu^2 - cu^3 + dv + D_u \nabla^2 u \quad (6.17)$$

$$\frac{dv}{dt} = a' + b'u^2 + cu^3 - dv + D_v \nabla^2 v \quad (6.18)$$

ここで、2 変数 u および v は、それぞれ電子 e (または He_2^+) および He_2^{Ryd} の密度であり、 u では電子 e と He_2^+ を同じ文字として扱っている。 D_u および D_v はそれぞれ電子 e (または He_2^+) および He_2^{Ryd} の拡散係数、 a および a' は He^{M} や He_2^{M} のペニング電離の項、 b および b' は電子 e と He_2^+ の再結合に由来する係数、 c および d はそれぞれ He_2^{Ryd} が生成される三体再結合および損失する自動電離の反応速度係数である。この式 (6.17) および (6.18) で表される連立方程式は、反応拡散系と同じ形であり、式 (1.3) に書いた「グレイスコットモデル」とも類似性がある。そのため、グレイスコットモデルによる計算と同様に、適当な初期条件および各係数を与えて解くことで、模様が再現できると思われる。しかしな

がら、反応拡散系を数学的に解くこと自体にも数学の専門家でも大きなハードルが存在するため、今回求めた式 (6.17) および (6.18) を使って実際に模様が再現できるかの検証にも、さらなる研究が必要となると考えられる。

第 5 章の図 5.9 で示したように、 N_2 や Ne を 1% 添加した放電でも模様形成が確認された。このときは、 N_2 や Ne の密度が大きいと、クエンチングのレートが大きくなり、 He^M の密度は低下すると考えられる。また、主要な正イオンも He ではなく N_2 や Ne 由来のものになると考えられるため、 He_2^{Ryd} 密度も低いことが予想される。上記で提案したモデルでは、このような放電での模様形成は説明できないため、 N_2 や Ne を添加した放電での異なるモデルを構築する必要がある。しかし、図 5.6 および図 5.10 で示した pd 積に対する模様形成の傾向は同様であった。そのため、 N_2 や Ne を 1% 添加した放電でも He 放電と同様のモデルを考えることで模様形成が説明できる可能性がある。つまり、 He 放電以外の放電でも、模様が形成するお条件では電子エネルギーが低く、再結合過程により発光し、 He_2^{Ryd} と同様の働きをするような粒子が存在するモデルを構築できる可能性がある。 He 放電のモデルでの成果から派生して、他の放電での模様形成のメカニズム解明にも繋がらうと思われる。

6.5.2 空気中での放電における自己組織化

第 5 章および 6 章で扱った He 放電と、第 3 章および 4 章で扱った空気中での放電における自己組織化の条件を比較し、共通するメカニズムについて考察する。まず、放電生成時の条件として、放電電流 I および電極間距離 d に着目する。 He 放電では放電電流の増加により模様の形は変化した、模様ができたかどうかにはあまり影響が見られなかったのに対して、空気中の放電では放電電流の増加によって模様が形成する傾向が見られた。電極間距離が大きい条件で模様がしやすい傾向があることは共通であるため、電極間距離のみを考えると 5 章で議論した pd 積が大きい条件で模様ができたのが共通であると言って、このときは換算電界 E/N が小さくなる条件であると考えられる。このとき電子エネルギーが低くなることが予測される。空気中の放電において放電電流が高い条件では、ガス温度が高くなっているが、その傾向は He 放電でも同様であった。直流グロー放電においてガスが加熱されるプロセスを考えると、まず電場で電子が加速され、加速された電子は電子同士や中性粒子との衝突により加熱される。その後、加熱された電子が中性粒子(ガス)と衝突してガスが加熱される。電子とガスの衝突は弾性衝突である。図 6.4(a) には、空気中の放電で存在する粒子の弾性衝突断面積を示す [128]。電子エネルギーが数 eV から 0.1 eV 程度に低下したとき、多くの粒子は弾性衝突断面積が少し減少するような

傾向があるが、 H_2O の弾性衝突断面積は増加する傾向にあることが分かる。図 6.4(b) には、 H_2O , N_2 , O_2 の弾性衝突断面積を用いて求めた、あるエネルギーの電子から単位時間あたりに輸送されるエネルギー (W) を示す。例えば 0.1 eV の電子エネルギーで比較すると、弾性衝突により電子から H_2O へ輸送されるエネルギーは、 N_2 および O_2 と比べてそれぞれ約 1 桁半および約 2 桁大きい。つまりこのグラフは、水蒸気が豊富に存在するガス雰囲気では、電子エネルギーが数 eV から 0.1 eV 程度に低下したとしても、ガスが加熱されやすく、ガス温度が高くなりやすい傾向になることを示している。そのため、He 放電と比べて空気中の放電でのガス温度が数倍高くなっていたという結果は、 H_2O が他のガス種と比べて、電子エネルギーが低くなっても電子との弾性衝突により加熱されやすいガスであるということの説明ができると考えられる。

第 4 章においては、ガス温度が高いときに模様が形成されるという結果が得られたため、ガス温度が重要なパラメータの 1 つであると予想した。しかし、第 5 章および 6 章での He 放電の結果を踏まえると、模様形成に最も重要なパラメータはガス温度と言うよりも、電子エネルギーであると考えられる。つまり、空気中の放電において模様が形成する条件でガス温度が高くなっていたという結果は間接的な因果関係であり、ガス温度が高いことは模様の形成に直接的に重要なパラメータではないと考えられる。

そして、空気中の放電においても、He 放電と同様のメカニズムであれば、反応拡散系の 2 変数になりうる粒子は電子 e (または正イオン) と中性粒子と考えるのが妥当だと思われる。しかしながら、空気中の放電では、He に対して N_2 、 O_2 、 H_2O などのガスが同程度の密度で存在するため、その中性粒子が He_2^{Ryd} である可能性は限りなく低いと思われる。さらに、空気中で He ガス流なしの雰囲気で生成した空気放電でも模様の形成は確認されているため、He の存在なしでも模様の形成は起こりうる。模様ができる条件や、模様自体の形の類似性から、メカニズム自体は共通であると考えられるため、その条件ごとに He_2^{Ryd} と同様の働きをするような中性粒子が存在することが予想される。だが、空気中の放電における He_2^{Ryd} のような役割を果たす粒子を特定するためには、更なる調査と検証が必要であると思われる。また別の可能性としては、数学の分野では、3 つの粒子における反応拡散系も存在するため、電子 e (または正イオン) の他に 2 つの粒子を考えることで模様形成が説明し得ることも予想される。

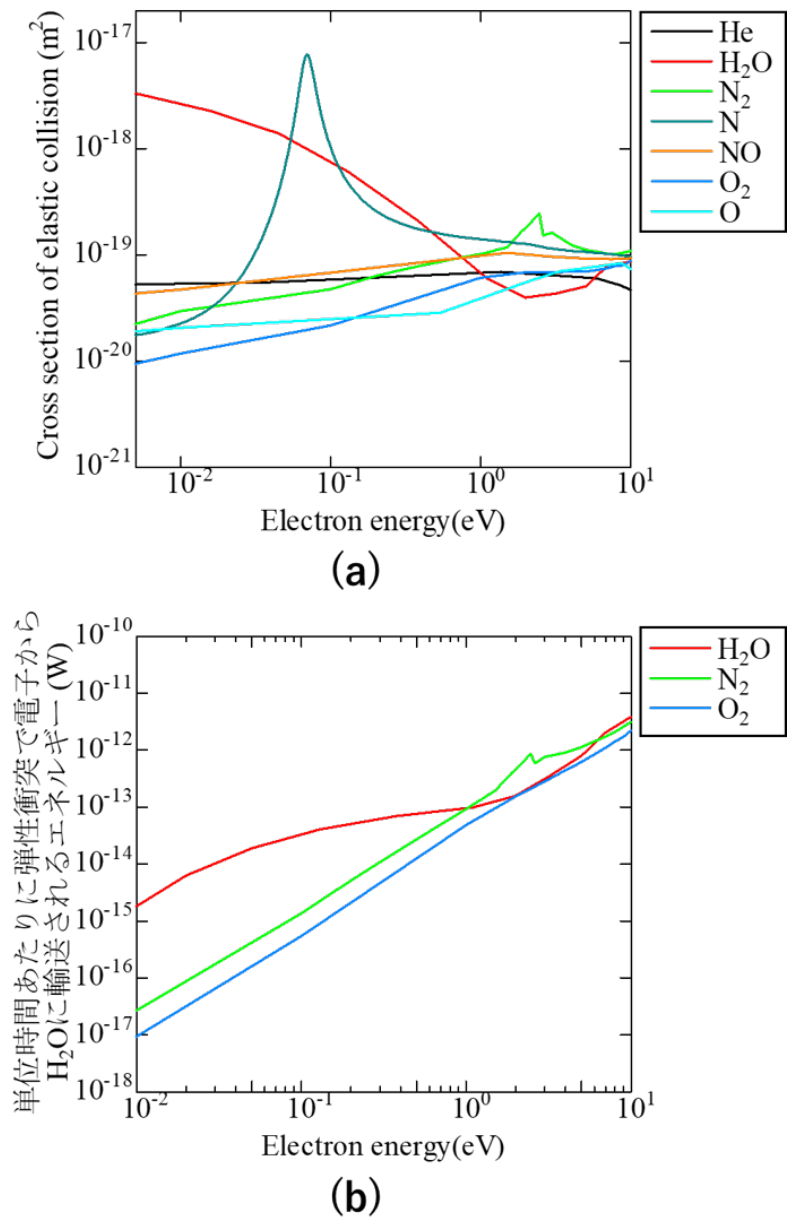


図 6.4 (a) 空気中の放電で存在する粒子の弾性衝突断面積 [128] および (b) 単位時間あたりに弾性衝突で電子から H_2O , N_2 , O_2 へ輸送されるエネルギー

6.6 本章のまとめ

本章では、第 5 章の内容を踏まえ、 He^{M} のペニング効果により電離し、正イオンと電子の再結合過程で発光することを想定したモデルの検証を行った。まず、レイリー散乱を利用した計測でガス温度を求め、次に LIF を用いて He^{M} 密度分布を調べた。 He^{M} は陽光柱相当部分および陽極表面部分に存在し、電流が大きくなる条件で He^{M} 密度が高くなることが分かった。陽極付近の信号も、スペクトルを測定して行ったクロスチェックの計測とよく一致しており、たしかに陽極付近に He^{M} が存在していることが確認された。発光スペクトルの結果およびレート方程式を利用して行ったモデルの計算では、計算結果が他の放電の報告と比較してある程度妥当と思われる密度の結果が得られた。 He^{M} 密度に注目すると、5 mA と 40 mA の結果で 1 桁以上異なる密度となり、LIF で検出した He^{M} の結果とも一致するような結果である。また、計算した電子密度および He_2^{Ryd} 密度を比較すると、 He_2^{Ryd} 密度が電子密度よりも 2 ~ 3 倍程度大きく、 He_2^{Ryd} が模様为非発光部を占めており、電離して電子 e および正イオンを生成するという仮定を満たす結果となった。以上の結果から、この反応モデルは妥当なものであると判断し、レート方程式に拡散項を追加して式を記述してみると、グレイスコットモデルなどの反応拡散系の計算モデルと類似する形となった。適当な計算条件を模索する必要があるが、この式を用いて模様の再現ができると思われる。この章での He 放電の結果をもとに、空気中の放電での自己組織化のメカニズムも考察すると、模様ができる条件では共通して電子エネルギーが低くなり再結合過程で発光していることが予想される。第 5 章および 6 章の結果および、 H_2O の弾性衝突断面積が電子エネルギーの低下に対して増加するという傾向を踏まえると、第 4 章のガス温度が高くなっているという結果は、模様の形成とは直接的に関係のない可能性が高いと考える。これまでの結果から、模様が形成するために最も重要な条件は電子エネルギーの低下であると思われる。また、He のある環境では He^{M} の存在が電離において重要な役割を果たしていると考えられるが、He なしの空気だけの放電でも模様はできる。いずれにしても、模様形成する条件や模様自体の形の類似性から、電子 (または正イオン) および中性粒子 (または更にもう 1 種) の密度を反応拡散系の変数として考えることで、模様の再現ができると思われる。ただし、本章で示した反応・拡散モデルは、He 放電に対しては適用可能であるが、 N_2 や Ne を添加した放電や空気中の放電に対しては、個別のモデルを構築する必要がある。

第 7 章

結言

7.1 本研究で得られた成果

本研究では大気圧直流グロー放電の陽極近傍において観察される自己組織化した発光模様の形成メカニズムを明らかにすることを目指した。空気中の放電および放電容器内での He 放電における模様形成に対する放電生成条件の影響を調べ、レーザー計測および発光分光を用いてそのときの放電の状態を診断した。その結果、換算電界 E/N が小さく電子エネルギーの低い条件において模様形成が生じることを見出した。また、反応拡散系における 2 変数として電子 (または正イオン) および中性粒子の密度が当てはまり、 He^M のペニング電離および He_2^{Ryd} ので自動電離で電離が起こり、再結合により発光しているというモデルを提示することができた。

第 1 章では、研究の背景、目的および意義について述べている。大気圧プラズマおよび自己組織化に関する一般的な理解について述べ、プラズマ分野における発光の自己組織化の現状を整理している。先行研究に基づき考えられる自己組織化メカニズムを説明できるモデルを 2 つ示している。1 つは、 O_2 ガスの存在が重要という事実から、「負イオン」に着目したモデルであり、電子と負イオンの密度が反応拡散系における 2 変数であると予想している。もう 1 つは、「中性粒子」と電子を予想したモデルである。1 つ目のモデルでは、プラズマの密度は一様で、模様の発光部は電子、非発光部は負イオンが占めていると仮定しているが、2 つ目のモデルではプラズマ密度自体が分布しており、非発光部にはプラズマがないと仮定している。以下 3~6 章において、この 2 つのモデルを検証してメカニズムについて考察していく。3, 4 章で空気中の放電、5, 6 章で放電容器を用いた放電を扱っている。

第2章では、本研究において用いた放電の生成装置ならびに生成方法を紹介し、レーザーを用いた計測法および発光分光法の原理についても述べている。

第3章では、負イオンに着目して空気中の放電を診断した結果および考察を述べている。模様のできる条件およびできない条件で負イオン密度が数倍程度しか変わらず、 O_2 以外の SF_6 や CO_2 といった電氣的負性ガスを放電周囲に流した条件で模様ができなかった結果から、負イオンの存在と自己組織化形成の間には直接的な因果関係がないという結論を出したことを述べている。

第4章では、空気中の放電において「ガス温度」に着目して放電を診断した結果および考察を述べている。模様のできる電極間距離が大きく ($d > 5 \sim 6$ mm)、放電電流の大きい ($I > 30 \sim 40$ mA) 条件では、ガス温度は約 2500~3000 K 程度まで上昇していた。それに対し模様のできない条件 ($d < 5$ mm, $I < 30$ mA) でのガス温度は約 1500~2000 K 程度であった。この結果から、「ガス温度」が模様形成条件を整理できる重要なパラメータの1つである可能性があることが分かったことを述べている。

第5章では、He のみを導入したガス雰囲気制御した条件で生成した放電を診断した結果および考察を述べている。放電容器内でガス圧を変化させた結果から、ガス圧と電極間距離が模様形成に影響を与えるパラメータであると分かり、それらの積である「 pd 積」により模様のできる条件が整理できることが分かった。模様のできる pd 積の大きい条件では、換算電界 E/N が小さくなり、電子エネルギーも低くなることが予想される。さらに、発光分光により得られた放電のスペクトルからも、再結合プラズマである可能性が示唆された。再結合プラズマでは、電子と正イオンの再結合 ($AB^+ + e \rightarrow A^* + B$) により発光が生じる。このとき電離 (電子と正イオンを生成) は、準安定状態 He 原子 (He^M) によるペニング効果 ($He^M + AB \rightarrow He + AB^+ + e$) により生じていると考えられる。

第6章では、電子および Rydberg 状態 He 分子 (He_2^{Ryd}) の密度が反応拡散系における2変数に当てはまると予想したモデルの構築を目指した結果および考察について述べている。モデルに必要なガス温度および He^M 密度分布を計測した結果を述べ、発光分光の結果と放電中の粒子のレート方程式を利用した反応モデルを用いて電子・ He_2^{Ryd} を含む粒子密度を計算した結果についても述べている。その結果から、電子・ He_2^{Ryd} 密度を2変数とした反応拡散系の形をした連立偏微分方程式が得られたため、この章で構築したモデルが直流グロー放電の自己組織化を再現できるモデルとして利用可能であることが示唆された。最後に空気中の放電と He 放電との共通点および、空気中の放電における自己組織化メカニズムに関する考察も述べている。また、第4章でのガス温度が高いことと模様の形成には直接的な繋がりがなく、全体を踏まえて模様形成に最も重要なパラメータは電子エネルギーであるというという考察をしている。

第3章から第6章の結果を総合すると、大気圧直流グロー放電での発光の自己組織化について、以下のことが明らかになった。

- (1) 負イオンの存在と自己組織化した発光の模様形成に直接の因果関係はなく、第1章で提示した「模様の発光部および非発光部にそれぞれ電子密度および負イオン密度がプラズマ中で分布している」という可能性が妥当ではない。
- (2) 空気中の放電において、模様が形成されるときにガス温度が高くなる傾向が見られたが、これも模様形成との直接的な相関はない。
- (3) 放電生成条件によって整理すると、模様が形成する放電の条件は pd 積で整理することができ、模様は pd 積が大きい条件において生成する。そのときは E/N および電子エネルギーが低くなっており、再結合プラズマであることが予想される。
- (4) He 放電では、 He^M のペニング効果および He_2^{Ryd} の自動電離により電離が起こり、再結合過程により発光しているような放電状態である。また、電子・ He_2^{Ryd} 密度を反応拡散系における2変数に当てはめた反応・拡散モデルの式を提示することができた。
- (5) He 放電以外の N_2 や Ne を添加した放電や空気中の放電では、He 放電とは別のモデルが必要になるが、模様の形や模様形成条件の類似性から、He 放電のモデルでの結果をもとにそれらのモデルも構築できる可能性がある。

7.2 今後の課題および展望

第5章および6章を通して放電容器内でのHe放電に適応できる可能性がある反応拡散系のモデルを提案することができた。しかし、構築したモデルの連立偏微分方程式を実際に解き模様を再現できるかを検証することができていない。実験で観察されたものと同じ模様を方程式の解として得ることができれば、モデルの妥当性が立証されることになるため、He放電での自己組織化メカニズムをよく理解するためには、今後そのようなシミュレーションが行われる必要がある。

第3章および4章で用いた空気中での放電における具体的なモデルを提示することはできていない。空気中でHe流を用いた放電(Heと空気放電)では、He放電と同様の粒子を考慮してモデルを構築できる可能性もあるが、He流を用いない空気みの放電(空気放電)でも模様が形成する条件が存在する。そのため、ガス種の異なる放電ごとに個別でモデルを構築する必要があると思われる。しかしながら、ベースとなる状況はある程度共通していると考えられるため、He+空気放電では、He放電に空気由来の粒子の反応を追加していくことでモデルの構築が可能であると考えられる。そのHeと空気放電のモデルをもとに、空気放電でのモデルの構築も可能になるとと思われる。

このような複数の放電におけるモデルの構築ができたときには、大気圧直流グロー放電～アーク放電に関する理解も深まるはずである。模様のできない条件を模索することで、多くのプラズマ応用で求められる様なプラズマの生成にも寄与でき得る。数学的にも反応拡散系の方程式を解いて適当な解を得ることにも意義が存在する。放電プラズマでは、動物の体の模様や結晶に比べて非常に短い時間で模様を作り検証することができるというメリットがある。プラズマのみならず、数学、生物、化学などの様々な分野にも波及効果をもたらすことのできるポテンシャルを持つ研究対象であるため、実験およびシミュレーションの両方において更なる進展があることを期待する。

謝辞

本研究の遂行ならびに本論文の作成にあたり、熱心かつ丁寧な指導をしていただき、本論文の主査を引き受けてくださった北海道大学大学院工学研究院応用量子科学部門の白井直機准教授に深く感謝申し上げます。

副査を引き受けてくださった同部門の佐々木浩一教授、富岡智教授、富田健太郎准教授にも厚く御礼申し上げます。

また、同部門の信太祐二助教、稲垣慶修助教には、日頃からの議論を通じて多くのアドバイスをいただきました。プラズマ環境プロセス研究室秘書の矢島靖子様には、学会出張の手続きをはじめ、学生生活の様々なサポートをしていただきました。プラズマ環境プロセス研究室の先輩方、同期、後輩のみなさんにも、多くのご支援ご協力をいただきました。ここに深く感謝いたします。

最後に、日頃から僕を応援してくれた両親、家族にも感謝申し上げます。

参考文献

- [1] 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).
- [2] S. Samukawa, M. Hori, S. Rauf, K. Tachibana, P. Bruggeman, G. Kroesen, J. C. Whitehead, A. B. Murphy, A. F. Gutsol, S. Starikovskaia, U. Kortshagen, J. P. Boeuf, T. J. Sommerer, M. J. Kushner, U. Czarnetzki and N. Mason, *J. Phys. D: Appl. Phys.* **45**, 253001 (2012).
- [3] I. Adamovich, S. D. Baalrud, A. Bogaerts, P. J. Bruggeman, M. Cappelli, V. Colombo, U. Czarnetzki, U. Ebert, J. G. Eden, P. Favia, D. B. Graves, S. Hamaguchi, G. Hieftj, M. Hori, I. D. Kaganovich, U. Kortshagen, M. J. Kushner, N. J. Mason, S. Mazouffre, S. M. Thagard, H-R Metelmann, A. Mizuno, E. Moreau, A. B. Murphy, B. A. Niemira, G. S. Oehrlein, Z. Lj Petrovic, L. C. Pitchford, Y-K Pu, S. Rauf, O. Sakai, S. Samukawa, S. Starikovskaia, J. Tennyson, K. Terashima, M. M. Turner, M C M van de Sanden and A. Vardelle, *J. Phys. D: Appl. Phys.* **50**, 323001 (2017).
- [4] I. Adamovich, S. Agarwal, E. Ahedo, L. L. Alves, S. Baalrud, N. Babaeva, A. Bogaerts, A. Bourdon, P. J. Bruggeman, C. Canal, E. H. Choi, S. Coulombe, Z. Donko, D. B. Graves, S. Hamaguchi, D. Hegemann, M. Hori, H-H Kim, G. M. W. Kroesen, M. J. Kushner, A. Laricchiuta, X. Li, T. E Magin, S. M. Thagard, V. Miller, A. B. Murphy, G. S. Oehrlein, N. Puac, R. M. Sankaran, S. Samukawa, M. Shiratani, M. simek, N. Tarasenko, K. Terashima, E. Thomas Jr, J. Trieschmann, S. Tsikata, M. M. Turner, I J van der Walt, M C M van de Sanden and T von Woedtke, *J. Phys. D: Appl. Phys.* **55**, 373001 (2022).
- [5] U. R. Kortshagen, R. M. Sankaran, R. N. Pereira, S. L. Girshick, J. J. Wu, and E. S. Aydil, *Chem. Rev.* **116**, 11061 (2016).
- [6] G. S. Oehrlein and S. Hamaguchi, *Plasma Sources Sci. Technol.* **27**, 023001 (2018).

- [7] B. Eliasson and U. Kogelschatz, Appl. Phys. B **46**, 299 (1988).
- [8] S. Pekarek, Acta Polytechnica **43** No. 6 (2003).
- [9] M. A. Malik, A. Ghaffar, and S. A. Malik, Plasma Sources Sci. Technol. **10**, 82 (2001).
- [10] M. Gavahian, Y.-H. Chu, A. Mousavi Khaneghah, F. J. Barba, and N. N. Misra, Trends in Food Science & Technology **77**, 32 (2018).
- [11] M. G. Kong, G. Kroesen, G. Morfill, T. Nosenko, T. Shimizu, J. van Dijk, and J. L. Zimmermann, New J. Phys. **11**, 115012 (2009).
- [12] P. J. Bruggeman et al., Plasma Sources Sci. Technol. **25**, 053002 (2016).
- [13] S. Kondo and R. Asai, Nature **376** 765 (1995).
- [14] A. Nakamasu, G. Takahashi, A. Kanbe, and S. Kondo, Proc. Natl. Acad. Sci. U.S.A. **106** 8429 (2009).
- [15] S. Kondo and T. Murai, Science **329** 1616 (2010).
- [16] M. Watanabe and S. Kondo, Trends in Genetics **31** No. 2 (2015).
- [17] S. Kondo, M. Watanabe, and S. Miyazawa, Phil. Trans. R.Soc. **379** 20200274 (2021).
- [18] B. Pokroy, S. H. Kang, L. Mahadevan, and J. Aizenberg, Science **323** 237 (2009).
- [19] B. H. Northrop, Y. R. Zheng, K.W. Chi, and P. J. Stang, Accounts of Chemical Research **42** 10 1554-1563 (2009).
- [20] A. N. Zaikin and A. M. Zhabotinskii, Nature **225** 535 (1970).
- [21] V. Petrov, V. Gaspar, J. Masere and K. Showalter, Nature **381** 240 (1993).
- [22] A. M. Turing, Phil. Trans. R. Soc. **237** 37 (1952).
- [23] I. Prigogine, Science Vol. **201** No. 4358 pp. 777-785 (1978).
- [24] P. Gray and S.K. Scott, Chem. Eng. Sci. **38** 29-43 (1983).
- [25] P. Gray and S.K. Scott, Chem. Eng. Sci. **39** 1087-1097 (1984) .
- [26] J. Nagumo, S. Arimoto, and S. Yoshizawa, Proc. IRE **50** 2061 (1962).
- [27] N. Kopell and L. N. Howard, Studies in Applied Mathematics **52** 291 (1973).
- [28] J. H. Chu and Lin I, Phys. Rev. Lett. **72**, 4009 (1994).
- [29] H. Thomas, G. E. Morfill, V. Demmel, J. Goree, B. Feuerbacher, and D. Möhlmann, Phys. Rev. Lett. **73**, 652 (1994).
- [30] M. Panjan, S. Loquai, J. E. Klemberg-Sapieha, and L. Martinu, Plasma Sources Sci. Technol. **24** 065010 (2015).
- [31] A. Hecimovic and A. von Keudell, J. Phys. D: Appl. Phys. **51** 453001 (2018).
- [32] S. Nasuno, Chaos **13** 1010-1013 (2003).

- [33] S. Celestin, G. Canes-Boussard, O. Guaitella, A. Bourdon, and A. Rousseau, *J. Phys. D: Appl. Phys.* **41** 205214 (2008).
- [34] B. Bernecker, T. Callegari, and J. P. Boeuf, *J. Phys. D: Appl. Phys.* **44** 262002 (2011).
- [35] S. Stauss, H. Muneoka, N. Ebato, F. Oshima, D. Z. Pai, and K. Terashima, *Plasma Sources Sci. Technol.* **22** 025021 (2013).
- [36] L. Dong, Z. Shen, B. Li, and Z. Bai, *Phys. Rev. E* **87** 042914 (2013).
- [37] K. H. Schoenbach, M. Moselhy, and W. Shi, *Plasma Sources Sci. Technol.* **13**, 177 (2004).
- [38] N. Takano and K. H. Schoenbach, *Plasma Sources Sci. Technol.* **15**, S109 (2006).
- [39] M. S. Benilov, *Plasma Sources Sci. Technol.* **16**, 422 (2007).
- [40] G. Yang and J. Heberlein, *Plasma Sources Sci. Technol.* **16** 765 (2007).
- [41] J. P. Trelles, *Plasma Sources Sci. Technol.* **22** 025017 (2013).
- [42] M. S. Benilov, *Phys. Rev. E* **77** 036408 (2008).
- [43] P. G. C. Almeida, M. S. Benilov, M. D. Cunha, and M. J. Faria, *J. Phys. D: Appl. Phys.* **42** 194010 (2009).
- [44] P. G. C. Almeida, M. S. Benilov, and M. J. Faria, *Plasma Sources Sci. Technol.* **19** 025019 (2010).
- [45] M. S. Benilov, *Plasma Sources Sci. Technol.* **23** 054019 (2014).
- [46] M. S. Bieniek, P. G. C. Almeida, and M. S. Benilov, *Plasma Sources Sci. Technol.* **27** 05LT03 (2018).
- [47] P. Bruggeman, J. Liu, J. Degroote, M. G. Kong, J. Vierendeels, and C. Leys, *J. Phys. D: Appl. Phys.* **41** 215201 (2008).
- [48] S. Y. Miao, C. S. Ren, D. Z. Wang, Y. T. Zhang, B. Qi, and Y. N. Wang, *IEEE Trans. Plasma Sci.* **36** 126 (2008).
- [49] N. Shirai, S. Ibuka, and S. Ishii, *IEEE Trans. Appl. Phys. Express.* **2** 036001 (2009).
- [50] T. Verreycken, P. Bruggeman, and C. Leys, *Journal of Applied Physics* **105** 083312 (2009).
- [51] N. Shirai, S. Uchida, F. Tochikubo, and S. Ishii, *IEEE Trans. Plasma Sci.* **39** 2652 (2011).
- [52] A. Wilson, D. Staack, T. Farouk, A. Gutsol, A. Fridman, and B. Farouk, *Plasma Sources Sci. Technol.* **17** 045001 (2013).
- [53] N. Shirai, S. Uchida, and F. Tochikubo, *Plasma Sources Sci. Technol.* **23** 054010 (2014).

- [54] P. Zheng, X. Wang, J. Wang, B. Yu, H. Liu, B. Zhang, and R. Yang, Plasma Sources Sci. Technol. **24** 015010 (2014).
- [55] S. Zhang and T. Dufour, Physics of Plasmas **25** 073502 (2018).
- [56] Y. E. Kovach, F. Zhang, F. Gao, and J. E. Foster, J. Vac. Sci. Technol. **A 37** 011301 (2019) .
- [57] Y. E. Kovach, M. C. Garcia, and J. E. Foster, IEEE Trans. Plasma Sci. **47** 3214 (2019).
- [58] P. Rumbach, A. E. Lindsay, and D. B. Go, Plasma Sources Sci. Technol. **28** 105014 (2019).
- [59] Y. E. Kovach, M. C. Garcia, and J. E. Foster, Plasma Sources Sci. Technol. **30** 015007 (2021).
- [60] Z. Yang, Y. Kovach, and J. Foster, J. Appl. Phys. **129** 163303 (2021).
- [61] N. Hazel, J. Orejas, and S. Ray, J. Appl. Phys. **129** 183301 (2021).
- [62] T. Srivastava, M. S. Simeni, G. Nayak, and P. J. Bruggeman, Plasma Sources Sci. Technol. **31** 085010 (2022).
- [63] X. Li, S. Zhou, K. Gao, J. Ran, K. Wu, and P. Jia, IEEE Trans. Plasma Sci. **50** NO. 6, pp. 1717-1722 (2022).
- [64] X. Qin, B. Feng, R. Wang, Y. Ma, Q. Zhang, and X. Zhong, Plasma Process Polym. **21** e2300055 (2023).
- [65] O. Dubrovski, J. Yang, F. Veloso, D. B. Go, H. C. Chang, and P. Rumbach, Phys. Rev. Lett. **133** 105301 (2024).
- [66] Z. Yang, S. Yatom, and J. E. Foster, Plasma Sources Sci. Technol. **34** 015006 (2025).
- [67] P. Rumbach, A. E. Lindsay, and D. B. Go, Plasma Sources Sci. **28** 105014 (2019).
- [68] J. P. Trelles, J. Phys. D: Appl. Phys. **49** 393002 (2016).
- [69] J. E. Foster, Y. E. Kovach, J. Lai, and M. C. Garcia, Plasma Sources Sci. Technol. **29** 034004 (2020).
- [70] Biagi database, www.lxcat.net, retrieved on April 25, 2025.
- [71] 上原日和, 固体レーザーの基礎, J. Plasma Fusion Res. **97** 5 289-297 (2021).
- [72] Sirah 社のホームページ「Tunable Narrow Bandwidth Pulsed Lasers」 <http://sirah.com> (閲覧日:2025 年 10 月 7 日)
- [73] K. Sasaki, R. Hosoda, and N. Shirai, Plasma Sources Sci. Technol. **29** 085012 (2020).
- [74] H. Ishigame, S. Nishiyama, and K. Sasaki, Jpn. J. Appl. Phys. **54** 01AF02 (2015).
- [75] K. Sasaki, H. Ishigame, and S. Nishiyama, Eur. Phys. J. Appl. Phys. **71** 20807 (2015).
- [76] N. Shirai, H. Owada, and K. Sasaki, Plasma Sources Sci. Technol. **30** 125012 (2021).

- [77] K. Tsuchida, Jpn. J. Appl. Phys. **23** 338 (1984).
- [78] G. Nersisyan, T. Morrow, and W. G. Graham, Appl. Phys. Lett. **85**, 1487-1489 (2004).
- [79] M. S. Heywood, N. Taylor, and P. B. Farnsworth, Anal. Chem. **83**, 6493-6499 (2011).
- [80] K. Zaima and K. Sasaki, Jpn. J. Appl. Phys. **53**, 066202 (2014).
- [81] M. Snee, W. Ubachs, Journal of Quantitative Spectroscopy and Radiative Transfer **92** 293-310 (2005).
- [82] R. Thalman, K. J. Zarzana, M. A. Tolbert, R. Volkamer, Journal of Quantitative Spectroscopy and Radiative Transfer, **147** 171-177 (2014).
- [83] J. Fišák, J. Krticka, D. Munzar, and J. Kubát, The B[e] Phenomenon: Forty Years of Studies, ASP Conference Series, Vol. 508, eds. A. Miroshnichenko, S. Zharikov, D. Korčáková, M. Wolf, Astronomical Society of the Pacific, pp. 63-66 (2017).
- [84] H. Onishi, F. Yamazaki, Y. Hakozaki, M. Takemura, A. Nezu, and H. Akatsuka, Jpn. J. Appl. Phys. **60** 026002 (2021).
- [85] 木村克美, イオン化ポテンシャルと電子親和力, The Chemical Society of Japan, 20 巻 4 号 p. 285-291 (1972).
- [86] G. Merenyi, and J. Lind, J. Am. Chem. Soc. **102** 5830 (1980).
- [87] G. Merenyi, J. Lind, and T. E. Eriksen, J. Biolumin. Chemilumin. **5** 53 (1990).
- [88] Atkinson R, Baulch D L, Cox R A, Hampson R F, Troe J and Troe J, J. Phys. Chem. Ref. Data **18** 881 (1989).
- [89] G V. Buxton, C L. Greenstock, W. P Helman, and A B. Ross J. Phys. Chem. Ref. Data **17**, 513-886 (1988).
- [90] F. C. Fehsenfeld, D. L. Albritton, J. A. Burt, and H. I. Schiff, Canadian Journal of Chemistry. **47** 1793-1795 (1969).
- [91] H. Hotop, T. A. Patterson, and W. C. Lineberger, J. Chem. Phys. **60**, 1806 – 1812 (1974).
- [92] Toshiaki Miyazaki, K. Sasaki, and N. Shirai, Plasma Sources Sci. Technol. **33** 115007 (2024).
- [93] X. Duten, D. Packan, L. Yu, C. O. Laux and C. H. Kruger, IEEE Trans. Plasma Sci. **30** NO. 1, pp. 178-179 (2002).
- [94] S. K. Hoekman and C. Robbins, Fuel Processing Technology **96** 237-249 (2012).
- [95] D. Staack, B. Farouk, A. Gutsol and A. Fridman Plasma Sources Sci. Technol. **17** 025013 (2008).

- [96] K. Tomita, K. Urabe, N. Shirai, Y. Sato, S. Hassaballa, N. Bolouki, M. Yoneda, T. Shimizu and K. Uchino, *Jpn. J. Appl. Phys.* **55** 066101 (2016).
- [97] L. Yu, X. Li, X. Tu, Y. Wang, S. Lu and J. Yan, *J. Phys. Chem. A* **114** 360-368 (2010).
- [98] V. I. Arkhipenko, Th. Callegari, Y. A. Safronau, L. V. Simonchik and I. M. Tsuprik, *Plasma Sources Sci. Technol.* **22** 045003 (2013).
- [99] F. J. Andrade, W. C. Wetzol, G. C.-Y. Chan, M. R. Webb, G. Gamez, S. J. Ray, and G. M. Hieftje, *J. Anal. At. Spectrom.* **21** 1175-1184 (2006).
- [100] V. I. Arkhipenko, A. A. Kirillov, Y. A. Safronau, L. V. Simonchik, and S. M. Zgrouski, *Plasma Sources Sci. Technol.* **18** 045013 (2009).
- [101] G. Nayak, N. Sadeghi, and P. J. Bruggeman, *Plasma Sources Sci. Technol.* **28** 125006 (2019).
- [102] A. Ricard, Ph. Decomps, and F. Massines, *Surface and Coatings Technology* **112** 1-4 (1999).
- [103] T. Cserfalvi, P. Mezei, and P. Apai, *J. Phys. D: Appl. Phys.* **26** 2184 (1993).
- [104] E. A. D. Carbone, C.-G. Schregel, and U. Czarnetzki, *Plasma Sources Sci. Technol.* **25** 054004 (2016).
- [105] A.I. Florescu-Mitchell and J.B.A. Mitchella, *Physics Reports* **430** 277-374 (2006).
- [106] A. W. Johnson and J. B. Gerardo, *Phys. Rev. A* **5** 1410 (1972).
- [107] M. Goto, S. Morita, K. Sawada, T. Fujimoto, S. Yamamoto, J. Miyazawa, H. Yamada, and K. Toi, *Phys. Plasmas* **10** 1402-1410 (2003).
- [108] S. Kajita, K. Suzuki, H. Tanaka, and N. Ohno, *Phys. Plasmas* **25** 063303 (2018).
- [109] S. Kajita, H. Ohshima, H. Tanaka, M. Seki, H. Takano, and N. Ohno, *Plasma Sources Sci. Technol.* **28** 105015 (2019).
- [110] W. Lindinger, A. L. Schmeltekopf, and F. C. Fehsenfeld, *J. Chem. Phys.* **61** 2890 – 2895 (1974).
- [111] A. V. Phelps, *Phys. Rev.* **99** 1307-13 (1995).
- [112] R. Deloche, P. Monchicourt, M. Cheret, and F. Lambert, *Phys. Rev. A* **13** 1140 (1976).
- [113] G. Myers, and A. J. Cunningham, *J. Chem. Phys.* **67** 1942-1947 (1977).
- [114] E. C. Beaty and P. L. Patterson, *Phys. Rev.* **137** A346 (1965).
- [115] R. Johnsen, A. Chen, and M. A. Biondi, *J. Chem. Phys.* **73** 1717-1720 (1980).
- [116] R. J. van Sonsbeek, R. Cooper, and R. N. Bhav, *J. Chem. Phys.* **97** 1800-1808 (1992).
- [117] J. Berlande, M. Cheret, R. Deloche, A. Gonfalone, and C. Manus, *Phys. Rev. A* **1** 887 (1970).

- [118] J. B. Gerardo and M. A. Gusinow, Phys. Rev. A **3** 255 (1971).
- [119] J. E. Lawler, J. W. Parker, L. W. Anderson, and W. A. Fitzsimmons, Phys. Rev. Lett. **39** 851 (1977).
- [120] H. F. Wellenstein and W. W. Robertson, J. Chem. Phys. A **56** 1077-1082 (1972).
- [121] C. B. Collins and F. W. Lee, J. Chem. Phys. **70** 1275-1285 (1979).
- [122] J. M. Pouvesle, J. Stevefelt, F. W. Lee, H. R. Jahani, V. T. Gyls, and C. B. Collins, J. Chem. Phys. **83** 2836-2839 (1985).
- [123] W. R. Binns and J. L. Ahl, J. Chem. Phys. **68** 538-546 (1978).
- [124] M. J. Jensen, R. C. Bilodeau, O. Heber, H. B. Pedersen, C. P. Safvan, X. Urbain, D. Zajfman, and L. H. Andersen Phys. Rev. A **60** 2970 (1999).
- [125] J. Bittner, K. Kohse-höinghaus, U. Meier, and Th. Just, Chem. Phys. Lett. **143** 6, 571-576 (1998).
- [126] J. F. Delpech, J. C. Gauthier, and F. Devos, J. Chem. Phys. **67** 5934-5941 (1977).
- [127] J. C. Gauthier, J. P. Geindre, J. P. Moy, and J. F. Delpech, Phys. Rev. A **13** 1781 (1976).
- [128] www.lxcat.net, retrieved on December 25, 2025.

付録 A

放電部 E/N および Bolsig+ で計算した平均電子エネルギーとの関係

放電部の換算電界および電子エネルギーは、放電プラズマにおける非常に重要なパラメータの 1 つである。これらを知ることで放電の状態をある程度推定することができるが、実際に放電部の換算電界や電子エネルギーを計測したり計算したりすることは容易ではない。そこで、真空中を仮定し、放電部の陽光柱～陽極シース部分にかかる電圧を用いて電場を計算した。その真空中の電場で代用したものに対して、ガス温度を仮定して換算電界 E/N を推定し、電子エネルギーとの関係を調べた。その手順を以下で述べていく。

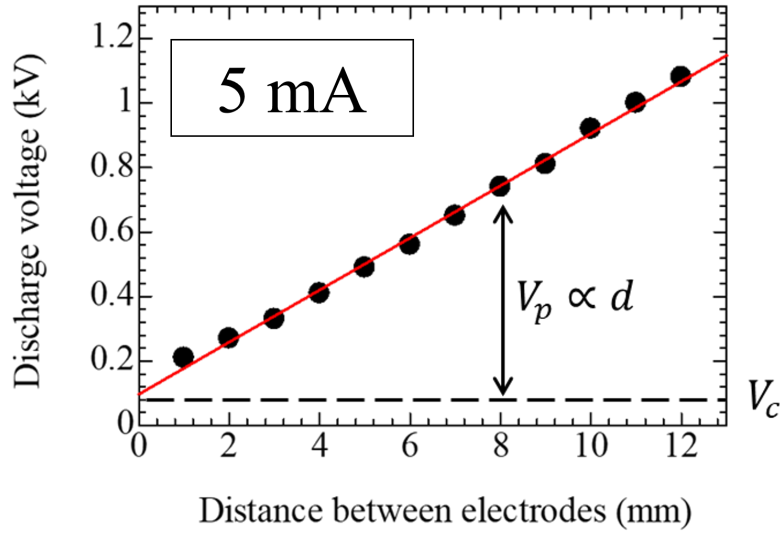


図 A.1 放電電圧と電極間距離の関係。ガス圧および放電電流はそれぞれ 1 atm および 5 mA で一定の条件である。

まず、放電部の陽光柱～陽極シース部分にかかる電圧を求める方法は以下のように行った。図 A.1 に示すように、放電電流が一定の条件において、横軸を電極間距離 (mm)、縦軸を放電電圧 (kV) としたグラフを作る。直流グロー放電においては、電極間距離が変化しても陰極降下電圧 (V_c) は一定であり、陽光柱～陽極シース部分にかかる電圧 (V_p) が電極間距離に比例して増加する [A1]。そのため、図 A.1 のようなグラフを作ることで V_c および各電極間距離における V_p の値を得ることができる。この 1 atm で 5 mA の条件では $V_c =$ 約 100 V である。そして、放電電圧から V_c を差し引くことで、 V_p の値を得た。

次に、図 A.2 に示すような z - r 平面を設定した。この z - r 平面において、「電気映像法」を利用して電位分布および電場分布を計算した。電極間距離 d の条件において、陰極先端に当たる位置 $(0, d)$ に半径が $R = 0.5$ mm の負電荷 $-q$ [C] が置かれており、 r 軸を挟んで対称な位置 $(0, -d)$ に $+q$ [C] の正電荷が置かれている。このとき陽極表面は r 軸と対応している。これら電荷の大きさ q は次のように決定した。

$$q = 4\pi\epsilon_0 R V_p,$$

ここで、 ϵ_0 は真空中の誘電率、 $R (= 0.5$ mm) は電荷の半径、 V_p は図 A.1 を利用して求めた値である。この q の値を用いて電位分布 $\phi(r, z)$ を次の式のように計算し、電場分布 $E(r, z) = -\nabla\phi(r, z)$ も続けて求めた。

$$\phi(r, z) = \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \left(\frac{-q}{\sqrt{r^2 + (z-d)^2}} + \frac{q}{\sqrt{r^2 + (z+d)^2}} \right).$$

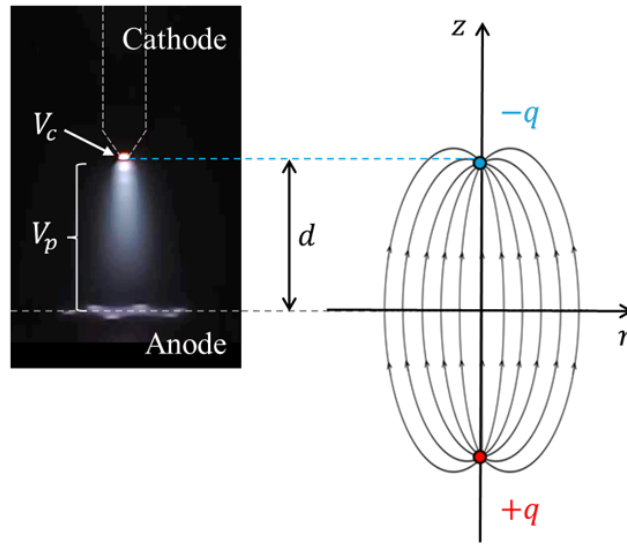


図 A.2 電気映像法を用いて電場を計算するのに用いた z - r 平面。

この計算を電極間距離 $d = 1 \sim 12$ mm の各条件で行った。その計算した電場 $E(\text{V/m})$ は、続けてガス温度を 500 K と仮定して換算電界 $E/N(\text{Td})$ に値を変換した。図 A.3 には、横軸を電極間距離 (mm)、縦軸を計算した換算電界 $E/N(\text{Td})$ としたグラフを示す。 E/N の値は、 $z = 0.1$ mm の位置でのものであり、陽極表面での E/N の分布を表す。各電極間距離 d において、放電中心からの距離 $r = 0, 1, 2, 3, 4, 5, 6$ mm での E/N をプロットしている。ガス圧 1 atm、放電電流 5 mA の条件で模様ができる条件である電極間距離 $d > 3$ mm では、計算した E/N の値は約 0.3 ~ 1.5 Td である。

そして、この計算した E/N と電子エネルギーの関係を調べるために、Bolsig+ を用いて E/N と平均電子エネルギーの関係を計算した。ガス組成は QMS で調べた結果を利用して、99.9% の He に 0.08% の N_2 および 0.02% の O_2 が混ざったガスを仮定している。反応断面積のセットは LXcat のデータベースにあるものを利用した [A2]。図 A.4 には、その計算結果のグラフを示し、横軸が $E/N(\text{Td})$ 、縦軸が平均電子エネルギー (eV) となっている。このグラフから、模様ができる条件での E/N に値である約 0.3 ~ 1.5 Td に対応する平均電子エネルギーは約 0.2 ~ 0.8 eV であると分かる。

参考文献

[A1] T. Cserfalvi, P. Mezei, and P. Apai, J. Phys. D: Appl. Phys. **26**, 2184 (1993).

[A2] Biagi database, www.lxcat.net, retrieved on June 4, 2025.

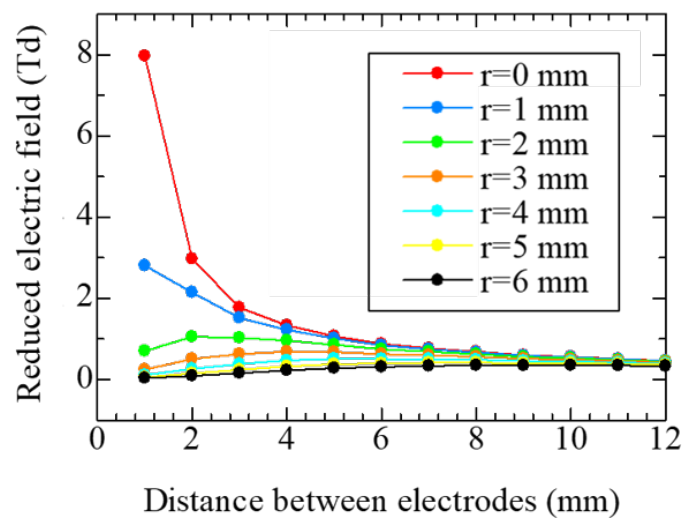


図 A.3 $z = 0.1$ mm における計算した E/N の値。電極間距離 $d = 1 \sim 12$ mm の各条件で、放電中心からの距離 $r = 0, 1, 2, 3, 4, 5, 6$ mm での E/N をプロットしている。

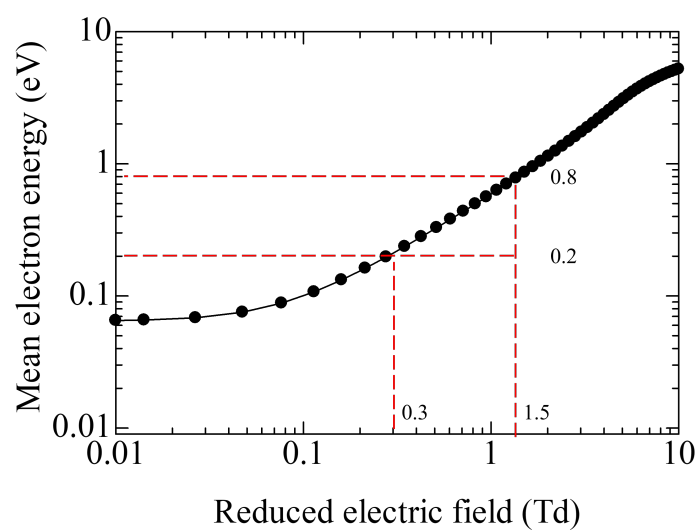


図 A.4 Bolsig+ で計算した平均電子エネルギーと換算電界の関係。

付録 B

外部電場に対する模様の変化

外部電場を与えた際に模様の変化を観察した結果についての述べる。外部電極を用いて外部電場を与えるための実験装置を図 B.1 に示す。外部電場を与えるための金属リング電極は陽極の直上付近に径方向に電場が発生するように設置しており、プラズマを生成するための直流電源とは別の直流電源を用いてリング電極に電圧を印加した。

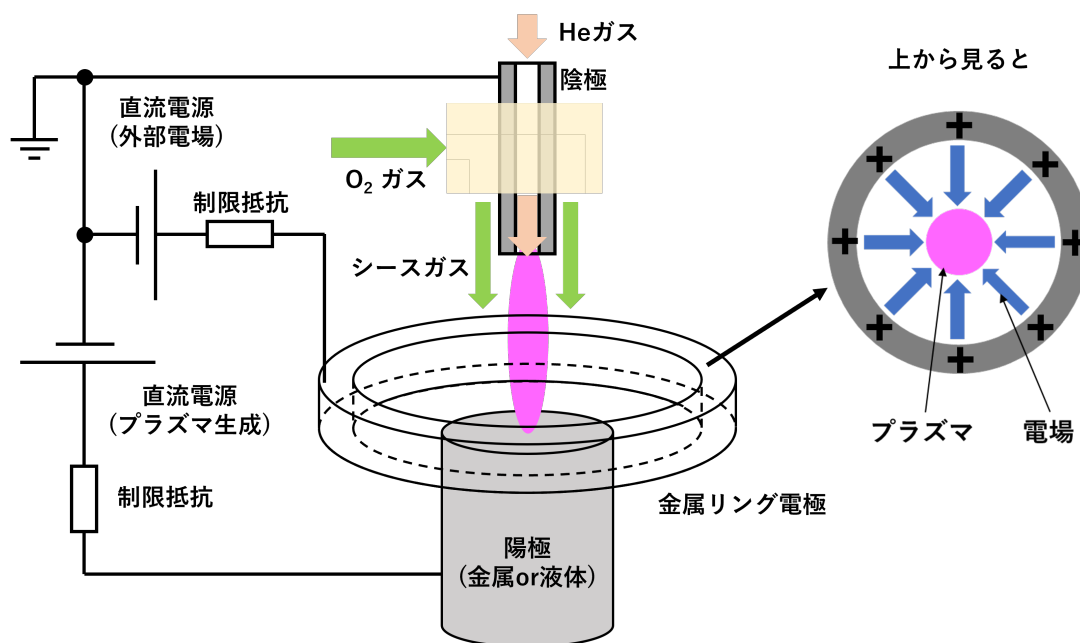


図 B.1 大気圧直流グロー放電に外部電場を発生させる実験装置

開放空気中でシースガスを流さずに放電を生成した場合では、外部電場を印加しても模様に変化は起こらなかった。しかしながら、次の図 B.2 および図 B.3 に示すような O₂ シースガスを流して放電を生成した場合のある条件においては、外部から電場を与えることによって模様に変化が起きた。図 B.2 は模様が形成されている状態から外部電場を与えたことにより模様が瞬時に変化した様子および、その後に数秒かけて徐々に電場が弱まっていき模様が元に戻る様子を示している。電場が数秒で徐々に弱まるのは、使用した直流電源ではスイッチを OFF してから電圧が徐々に低くなっていくためである。図 B.3 は、放電電流 25, 30, 35, 40 mA、He 流量 150, 200, 250, 300 sccm、O₂ シースガス流量 1000 および 2000 sccm の範囲で様々に条件を変化させたなかで、模様が顕著に変化したいくつかの結果を示している。電極間距離は 12 mm として、外部電場を与えるための金属リング電極に印加した電圧は +1 kV とした。20 mA よりも小さい放電電流および 350 sccm 以上の He 流量のような模様が形成されていない条件においては、外部電場を与えても模様に変化することはなかった。また、金属リング電極に +3 kV 以上の高い電圧を印加したときは、放電が不安定になり形成されていた模様が消える条件もあった。

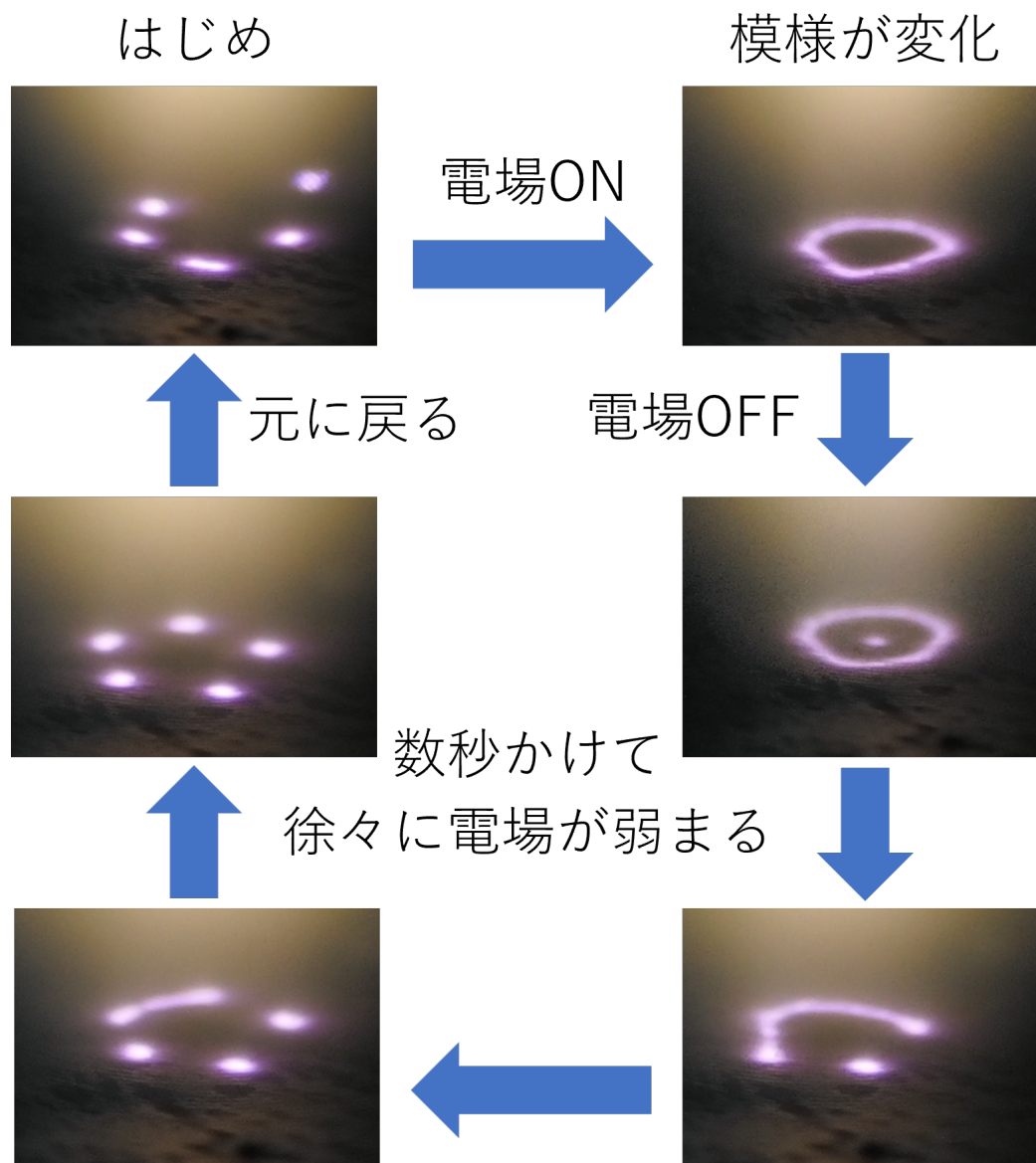


図 B.2 電圧印加による外部電場によって起こる模様の変化および電圧 OFF 後の時間変化（陽極は金属平板（直径 20 mm の光学ロッドの底面）、電流は 27.2 mA、He 流量 200 sccm、O₂ シースガス流量 2000 sccm、電極間距離 12 mm）

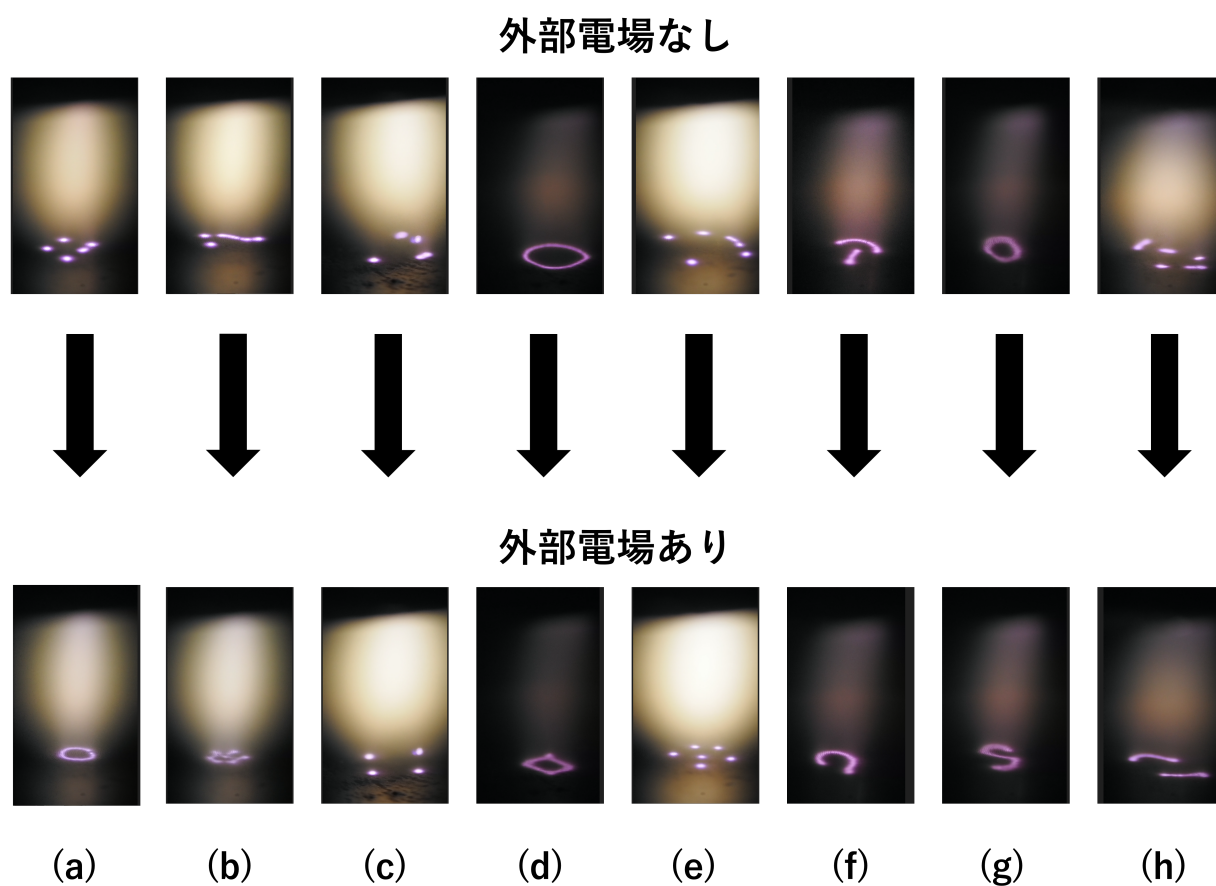


図 B.3 様々な条件における外部電圧による模様の変化。放電電流および He 流量、 O_2 流量はそれぞれ (a) 25 mA, 250 sccm, 1000 sccm, (b) 25 mA, 200 sccm, 2000 sccm, (c) 30 mA, 200 sccm, 1000 sccm, (d) 30 mA, 300 sccm, 1000 sccm, (e) 35 mA, 150 ccm, 1000 sccm, (f) 35 mA, 300 sccm, 1000 sccm, (g) 35 mA, 300 sccm, 2000 sccm, (h) 40 mA, 300 sccm, 1000 sccm である。陽極は金属平板 (直径 20mm の光学ロッドの底面) であり、電極間距離は 12 mm、金属リング電極に印加した電圧は +1 kV である。)