

## 科学研究費助成事業（学術研究助成基金助成金）研究成果報告書

平成25年 6月 6日現在

機関番号：14301

研究種目：挑戦的萌芽研究

研究期間：2012～2012

課題番号：24654192

研究課題名（和文） 大気中イオン性プラズマの基礎学理構築

研究課題名（英文） Fundamental study of ionic plasmas in atmosphere

研究代表者

酒井 道 (SAKAI OSAMU)

京都大学・工学研究科・准教授

研究者番号：30362445

研究成果の概要（和文）：大気中に存在する正負イオンの集合体（ここでは大気中イオン性プラズマと呼ぶ）の理論体系を確立し、数値計算を援用してその特性を明らかにし、さらに実験においてその非破壊測定法を確立しながら輸送特性を調べた。大気中イオン性プラズマの誘電特性について非線形性を含む誘電関数を導出し、実際の実験に適用して実験結果を良く説明することを確認した。また数値計算および実験において、大気中イオン性プラズマの消滅過程は空間再結合が主であり、秒オーダーの長寿命性を示すことを見出した。

研究成果の概要（英文）：We proposed a set of theoretical fundamentals on groups of positive and negative ions in atmosphere (“atmospheric ionic plasmas” hereafter), performed numerical analysis to reveal their properties, and investigated them in experiments with confirmation of new noninvasive measurement. Their dielectric properties are expressed using dielectric functions with nonlinearity, which agrees so well with experimental results. According to numerical analysis and experimental verifications, atmospheric ionic plasmas vanish in recombination in space, and their lifetimes are quite long in second order.

交付決定額

（金額単位：円）

	直接経費	間接経費	合計
交付決定額	3,000,000	900,000	3,900,000

研究分野： 数物系科学

科研費の分科・細目： プラズマ科学・プラズマ科学（プラズマ基礎）

キーワード： イオン性プラズマ、誘電特性、密度測定

## 1. 研究開始当初の背景

自然環境としての大気中には（特に森林内などで）希薄な密度のイオン（1000-10000 個/cm<sup>3</sup> 程度）が存在する、と言われてきた。また、現在、脱臭効果や滅菌効果をうたったイオン発生器が複数のメーカーから発売されており、その市場は拡大基調であるが、果たして実際にどの程度室内のイオン密度が上昇してどう働いているか不明確で、開発者側の持つ情報・指針も不足していた。

一方、本研究代表者らは、最近注目されている大気圧プラズマについて、その電子密度

を誘電性によりミリ波帯電磁波で行う非破壊測定法を確立し、それまで不明確であった大気圧プラズマの密度測定に成功し、その現象の理解について報告をしてきた（例えば、Y. Ito, O. Sakai and K. Tachibana, *Plasma Sources Science and Technology*, vol. 19 (2010), 025006)。また、最近の本研究責任者らの数値計算による研究結果によると、大気中の希薄イオンは、10<sup>5</sup>-10<sup>6</sup> cm<sup>-3</sup> の密度で数秒間、10<sup>4</sup>-10<sup>5</sup> cm<sup>-3</sup> の密度で数10 秒間～数分間存在しうる。この状態は、正イオンと負イオンが電気的な中性を保って存在する状態

(電子はほとんど存在しない)と推測されるため、「大気圧イオン性プラズマ」とでも呼ぶべき新規の研究対象と言える(図1)。

## 2. 研究の目的

以上の内容を背景として、本研究では、この大気圧イオン性プラズマの概念と基礎学理を確立する。すなわち、簡易な密度測定法の適用を実験的に行いながら、支配方程式の同定に伴う理論構築ならびに流体モデル近似による数値解析を行い、大気圧イオン性プラズマの輸送・消滅現象の基礎事項の解明を行う。

これまで行われてきた研究では、大気中に存在するイオンを診断した結果は多くあったが、その支配方程式や輸送現象を迫及したものはなかった。これは、正イオン・負イオン・それらの相互作用・中性粒子との衝突現象といった内容を統合的に扱う理論体系の提案が無かったことによると考えられる。一方、本研究では、通常のプラズマ現象の解析における理論体系を念頭に置きながら、電離していない中性粒子との衝突が支配的な状況の中で、正負両イオンの集団現象を説明できる学問の確立に正面から取り組むものである。

まず理論の構築において、中性粒子との衝突を考慮に入れ、かつ複数種の(質量が異なる)正負イオンの運動方程式から誘電性(複素誘電率の周波数依存性)を求めることとなるだろう。気相中の電子やイオンといった荷電粒子は、電気的に特異な誘電応答を示すため、その誘電性を解析することは現象解明の有力な手段となりうる。大気圧イオン性プラズマの場合、無衝突プラズマの場合とは異なり、頻繁な中性粒子との衝突のために誘電率はテンソルとなり(注:磁化プラズマ中の誘電率テンソルとはまた異なる)、かつ電場依存性のある非線形項を含むと予想される。このような特性は、これまでに知られた負イオンを含む各種プラズマの誘電特性とは大きく異なるものである。たとえば、誘電率がテンソルであることから、電場を印加した時の粒子の速度は異なる向きとなる可能性があり、また誘電率が非線形性を持つことから電場が少し強くなると粒子の輸送が激しくなると予想される。このような理論をさらに新たな原理として確立していく。

このような特徴的な輸送特性に加え、大気圧イオン性プラズマは、超長寿命性、ならびに再結合時のエネルギー放出過程を伴う。通常のプラズマ工学で扱うプラズマ粒子(電子と正イオン)はごく短時間に消滅し、特に大気圧の大気中では電子の寿命は $1 \mu\text{s}$ 以下である。これに対して大気圧イオン性プラズマでは、損失は空間輸送よりも空間再結合で決まり、寿命は密度の関数となって希薄になるほど長生きすると考えられる。したがって、例えば $10^5\text{--}10^6 \text{ cm}^{-3}$ の密度で数秒間といった桁

違いの寿命を持つことが予想される。そして、再結合時に放出されるエネルギーにより、直接的あるいは活性ラジカルの生成を通して、被対象物への影響を及ぼす可能性がある。これは今現在示唆されているような、通常のプラズマ現象による直接的な滅菌・殺菌作用のみならず、大気圧プラズマ材料プロセスでの反応促進に重要な役割を果たしている可能性がある。

## 3. 研究の方法

### (1) 大気圧イオン性プラズマの輸送理論および誘電特性の導出

大気圧イオン性プラズマを記述する特性を理論的に導出するに当たり、出発点を運動方程式とする。ここで、大気中に存在するイオンとしては、正イオンおよび負イオンの両者について、水分子が数個から数十個付着することで、質量の異なるイオンが数多く存在する。たとえば、正イオン(添え字p)と負イオン(添え字m)が各々2種類ある場合、

$$M_{\alpha=p,m,i=1,2} n_{\alpha} \frac{\partial v_{\alpha}}{\partial t} = n_{\alpha} q_{\alpha} E - \nabla p_{\alpha} - M_{\alpha} n_{\alpha} v_{\alpha} v_{\alpha g} \quad (\text{式1})$$

と表せる( $M$ は質量、 $n$ は密度、 $v$ は流体速度、 $p$ は圧力、 $v$ は衝突周波数、そして $E$ は電界、 $t$ は時間、添え字gは衝突相手である中性粒子をそれぞれ示す)。この式から、両極性拡散現象や誘電特性(複素誘電率の周波数分散)を導出する。両極性拡散現象は、通常のプラズマの場合電子と正イオンという質量の異なる正負の荷電粒子の集合体的性質として現れるが、本研究では質量が似通ったそして複数の異なる種のイオンが混在する状態での現象と捉え直す。また、誘電特性としては、中性粒子と頻りに弾性衝突することが前提となるので、誘電率は必ず複素数となる。

### (2) 大気圧イオン性プラズマの流体モデル数値計算

大気圧イオン性プラズマが実際にどのような挙動を示すのか、数値計算による計算結果で概略を理解する。以前に本研究代表者が作成した、高気圧プラズマ用の流体モデルコード(O. Sakai and K. Inoguchi, "Two-dimensional analysis of data writing on a dielectric layer surface by a microdischarge working as a regulated output/storage device," *Journal of Physics D: Applied Physics*, vol. 36, pp. 2891-2897 (2003))を基にして、電子を負イオンに置き換え、拡散係数や移動度を適切に変更しながら、粒子の損失項の再結合係数をイオン間の大気圧条件での値に修正する。その他適切な変更を施しながら、各粒子の初期密度の空間

分布を様々に想定し、密度分布の時間発展を計算して調べる。その中で特に、輸送効果と再結合効果がどのように計算結果に表れるかを分析する。

(3) 実験による誘電特性の確認ならびに密度診断

項目(1)及び(2)で予測した大気圧イオン性プラズマの振る舞いについて、実際の実験遂行を通して検証する。測定手法としては、現在開発中の希薄イオン密度測定系を用いて、かつ項目(1)で導出される誘電率を用いて、大気圧イオン性プラズマで満たされた空間について、低周波交流信号に対する応答を調べる。このとき、イオン発生源としては、両極性コロナ放電や、これまで我々が開発してきた大気圧プラズマ源を用いて、そこからの距離、あるいは発生源のオンオフに伴う時間変化、ならびに非線形性を明らかにするために低周波信号の振幅に対する依存性を調べる。

#### 4. 研究成果

(1) 大気圧イオン性プラズマの輸送理論および誘電特性の導出

3. (1)で述べたように、各イオンの運動方程式から出発して、マクスウェル方程式と組み合わせて、電流密度とプラズマ周波数

$$\omega_p = \frac{nq^2}{\epsilon_0 M} \quad (式2)$$

を結びつけると、均一な密度分布の場合、

$$\begin{aligned} \epsilon_p &= 1 - \sum \frac{\omega_{p\alpha}^2}{\omega(\omega + j\nu_{\alpha g})} \\ &\quad - \sum \frac{C}{\epsilon_0 \omega(\omega + j\nu_{\alpha g})} \cdot E^{-1} \\ &\equiv \epsilon_p^L + \epsilon_p^{NL}(E) \end{aligned} \quad (式3)$$

$$\begin{aligned} C(q, \Gamma) &= \sum_i (\nu_{pig} - \nu_g) n_{pi} q_{pi} v_{pi} \\ &\quad - \sum_i (\nu_{mig} - \nu_g) n_{mi} q_{mi} v_{mi} \end{aligned} \quad (式4)$$

となることがわかった。すなわち、上付き添え字のLが線形部、NLが非線形部を表し、電界強度に依存する誘電率の項が現れる。また、線形部だけ取り出すと、通常的自由電子近似で与えられるドルーデ型と同省です

また、密度分布の不均一性を考慮に入れると、拡散係数を $D$ 、移動度を $\mu$ とし電界 $E$ を求める形で

$$E = \frac{\sum_i D_{pi} \nabla n_{pi} - \sum_i D_{mi} \nabla n_{mi}}{\sum_i \mu_{pi} n_{pi} + \sum_i \mu_{mi} n_{mi}} \quad (式5)$$

となり、密度の空間勾配があることで、プラズマ中の両極性電界と同様だが異なる式で表されるとがわかった。

すなわち、電気信号への応答としての誘電率と、粒子の輸送の重要要素である拡散電位の表式が導かれた。これらは、一般的なプラズマの誘電率や拡散電位とは異なる形であり、構成する正負のイオンに依存して変化することがわかった。

(2) 大気圧イオン性プラズマの流体モデル数値計算

次に、3. (2)で説明した流体モデルにより、 $40 \times 100 \text{ mm}^2$ の2次元閉空間で、正負のイオンがどのように輸送されるかを数値計算により求めた。すると、密度が低くなるほど正負のイオンの集合体は長寿命となり、 $10^6 \text{ cm}^{-3}$ 台で約1秒、 $10^5 \text{ cm}^{-3}$ 台で10秒以上となった。この様子をさらに整理するため、図2のような縦軸を採用してデータをまとめると、ほぼ直線となる。これは、イオンの損失過程が空間再結合で決まっていることを意味している。

(3) 実験による誘電特性の確認ならびに密度診断

3. (3)に述べたようにして、大気圧イオン性プラズマが存在しうる空間の低周波交流信号応答を測定した。用いたのは、 $15 \times 15 \text{ mm}^2$ の電極を5 mm隔てて配置したコンデンサ型の簡便な構造である。この一方の電極に印加する電位に対し、ロックインアンプで終端された他方の電極の電位信号を測定し、大気圧イオン性プラズマを供給する場合としない場合の信号変化をロックインアンプで観測した。

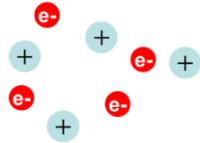
まず、アルゴンに少量のメタノールを添加した大気圧プラズマジェットの下流部にて測定を行った。大気圧プラズマの電子は $1 \mu\text{s}$ 程度で消滅するため、下流部においては荷電粒子としてはイオン種のみ存在しうる。図3に示すように、電位信号の位相成分が変化した。この変化は、同時に理論曲線で図に示したように、4. (1)で導出した誘電関数(ただし非線形部を除いたもの)の傾向とよく一致し、理論検討の妥当性を裏付けるものである。また、理論曲線は $3\text{--}6 \times 10^5 \text{ cm}^{-3}$ 程度の密度に相当する。

次に、4本の金属針を電極とした両極性コロナ放電源で大気圧イオン性プラズマを生成し、その下流部で同様の測定を行った。すると、電位信号の位相成分が同様に変化すると同時に、振幅の変化も優位な変化として観測

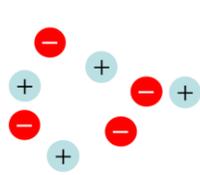
された(図4)。このデータも、同時に示した理論曲線によく一致し、さらに測定位置を生成源から遠ざかることで信号の減少も観測された。これらの結果より、測定種の寿命は1 s弱であり、先に述べた数値計算の結果とも良く一致している。

これらの結果から、本研究により、大気圧イオン性プラズマ特性を理論的に明らかにし、そして実験的に実証することができた。開発した診断法は、簡便かつ非侵襲の測定法として有用と言える。

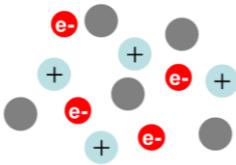
- Completely ionized plasma



- Ionic plasma



- Atmospheric-pressure plasma



- Atmospheric-pressure Ionic plasma

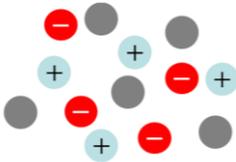


図1. 各種の電気的中性荷電粒子集合体。上から、完全電離プラズマ、イオン性プラズマ、大気圧プラズマ、大気圧イオン性プラズマ。

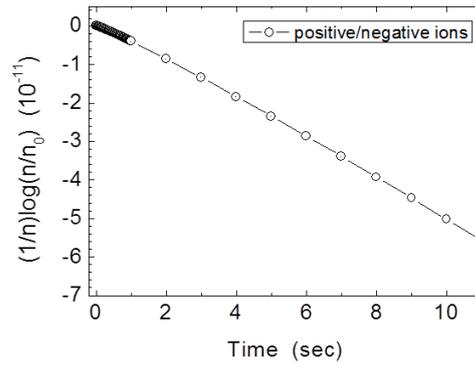


図2. 初期密度を  $n_0$  としたときのイオン性プラズマの密度  $n$  の時間変化。損失過程を考察するために、縦軸の値を選んでいる

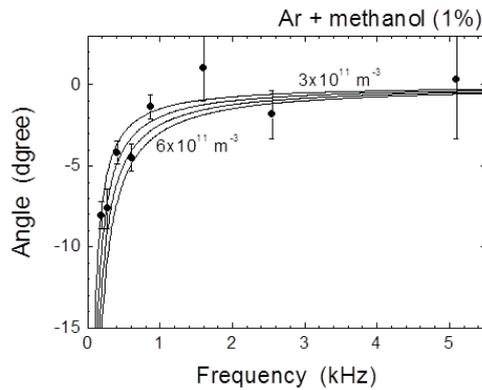


図3. 検出部の印加電圧と出力電圧の位相差の周波数変化。大気圧プラズマジェットの下流部で測定したもの。

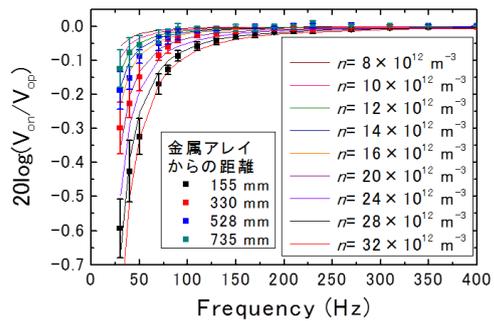


図4. 検出部の印加電圧と出力電圧の振幅比の周波数変化。両極性コロナ放電の下流部で測定したもの。

## 5. 主な発表論文等

(研究代表者、研究分担者及び連携研究者には下線)

[雑誌論文] (計1件)

① D.-S. Lee, S. Hamaguchi, O. Sakai, S.-J. Park and J. G. Eden, "Microcavity array plasma system for remote chemical processing at atmospheric pressure," *Journal of Physics D: Applied Physics*, 査読有, vol. 45, 2012, pp.222001-1-5.

[学会発表] (計3件)

① O. Sakai, K. Yamada and K. Urabe, "Ionic plasmas in room-temperature atmospheric-pressure gases," *The 39th IEEE International Conference on Plasma Science* (Edinburgh, Scotland, July 8-12, 2012) (*Abstracts*, p. 26).

② O. Sakai, Y. Hiraoka and K. Urabe, "Atmospheric-pressure ionic plasmas in afterglow of atmospheric-pressure discharges in room-temperature air," *The 54th Annual Meeting of the American Physical Society Division of Plasma Physics* (Providence, USA, October 29 - November 2, 2012) (*Abstracts*, p. 324).

③ O. Sakai, Y. Nishio and Y. Hiraoka, "Atmospheric-Pressure Ionic Plasmas in Several Schemes," *5th International Symposium on Advanced Plasma Science and its Application for Nitrides and Nanomaterials* (Nagoya, Japan, January 28 - February 1, 2013) (*Abstracts*, p. 5 (Late News)).

[その他]

ホームページ等

<http://plasma1.kuee.kyoto-u.ac.jp/osakai/>

## 6. 研究組織

### (1) 研究代表者

酒井 道 (SAKAI OSAMU)

京都大学・工学研究科・准教授

研究者番号：30362445

### (2) 研究分担者 該当無し

### (3) 連携研究者 該当無し