

機関番号：14401

研究種目：若手研究(A)

研究期間：2011～2013

課題番号：23684049

研究課題名(和文) 分光学的手法及び計算科学による大気圧非平衡プラズマ-液相相互作用の研究

研究課題名(英文) Interaction between atmospheric-pressure non-equilibrium plasma and solution studied by optical diagnostics and computer simulations

研究代表者

伊藤 剛仁 (Ito, Tsuyohito)

大阪大学・工学(系)研究科(研究院)・准教授

研究者番号：70452472

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 21,900,000円、(間接経費) 6,570,000円

研究成果の概要(和文)：大気圧非平衡プラズマ-液相相互作用を用いた応用研究が急速な広がりを見せているが、知見が不足していると感じられる界面現象に注力して研究に取り組んだ。電場の界面水分子構造への影響を調査するため、界面構造のみに活性な分光学的手法の一つである和周波発生分光に取り組んだ。測定対象界面はフッ化カルシウム/水溶液(pH3.8)界面とし、外部電場は界面垂直方向に印加した。四面体配位構造に起因すると考えられているピークは強い外部電場応答性を示し、比較的弱い電界によって水界面構造の配向性を制御できることを示した。更に、粒子計算によって、高エネルギー中性粒子による素過程も考慮に入れる必要があることを示した。

研究成果の概要(英文)：Interfacial phenomena to understand interaction between atmospheric-pressure non-equilibrium plasma and solution was studied.

Effects of an externally applied electric field on the water structure at an interface were studied using sum-frequency generation spectroscopy. Electric field, generally applied for atmospheric-pressure plasma generation, should be studied to understand the interfacial phenomena. The interface was calcium fluoride - solution (pH 3.8) interface. Water molecules that have an ice-like structure are strongly affected by an applied electric field. The required electric field is extremely low compared to that expected by the zeta potential. The results suggest that the structure of water molecules can be controlled with relatively weak electric field.

Furthermore, we performed particle simulations to understand energy fluxes delivered to the solution (cathode) from plasma. The results show that energy flux by neutrals can be higher than that delivered by ions.

研究分野：プラズマ理工学

科研費の分科・細目：プラズマ科学

キーワード：大気圧プラズマ プラズマ-液相相互作用

### 1. 研究開始当初の背景

近年の大気圧非平衡プラズマの研究発展は、大気中プラズマ応用の発展を導き、液相（主に水）とプラズマ科学との融合をもたらしてきた。それに伴い、プラズマ核融合、半導体プロセス、プラズマ化学蒸着、スパッタコーティング等、主に真空雰囲気でのプラズマ、プラズマ-固体相互作用を用いた研究に加え、大気圧非平衡プラズマ（以下大気圧プラズマ）-液相（水）相互作用を用いた研究が、プラズマ科学における重要分野の一つとして認識されてきていた。

興味深い現象 {例えば、化膿部治癒速度増加（医療応用）や生物物質の結晶化促進（医療・製薬応用）等} が報告されてきているものの、プラズマ-液相相互作用に関する理解は未だ不十分であった。そのため、最適な技術改善・開発に向けた方向性が定まらない状態であった。更に、大気圧プラズマ応用においては、各々が異なるプラズマを用いるがため装置的依存性の無い統一的理解が難しく、また、現象の発見に注力されるがため、学術基盤が不十分なまま、入力と出力のみによるブラックボックス的応用技術改善・開発から抜け出せない懸念があった。

### 2. 研究の目的

大気圧プラズマ-液相相互作用を用いた応用の更なる飛躍、継続的發展のためにも学術基盤の構築が必要である。

本研究では、大気圧プラズマ領域、液相領域、界面領域の3要素に対し、素過程の理解をもたらすことで、経験的な応用技術改善・開発からの脱却を促し、戦略的応用技術改善・革新へと導く事を目的とし、特に知見が不足していると感じられる界面現象に注力して研究に取り組んだ。

具体的には、大気圧プラズマ生成において多くの場合存在する電界の、水界面構造に関する効果と、大気圧プラズマから液相界面に照射する高エネルギー粒子のエネルギー分布の理解を進めた。

### 3. 研究の方法

**水界面構造**：表界面付近に存在する水分子の構造は物理的、化学的、生物学的なプロセスにおいて重要な役割を果たす。ここで水分子構造は水分子同士の水素結合ネットワークや水分子の配向を指す。固液あるいは気液などの界面は一般に電位差が生じており、これにより界面付近の水分子は配向構造を有する。この配向構造は、例えば固液界面では、固体の表面電荷による電場に強く依存し、また、その表面電荷は水溶液の pH に大きく依存する。本研究では水溶液の pH 等の特性は変化させず、直接的に外部より電場を界面へ印加することにより与えられる界面付近の水分子構造への影響を調査することを目的とし、界面構造のみに活性な分光学的手法の一つである和周波発生 (Sum frequency

generation: SFG) 分光により、その影響を調査した。

SFG 分光には可視レーザー（波長:532 nm）と波長可変赤外レーザー（波長:2600~3500 nm）を用いた。また、固体として CaF<sub>2</sub> プリズムを用いて CaF<sub>2</sub>/水界面について調査を行った。図1に示すように、上記の二種類のレーザーを CaF<sub>2</sub>/水界面に同時に集光すると、それらの和周波の光 (SFG 光) が界面付近に形成されている配向構造を有する分子群から発生する。また、赤外レーザーと計測分子の振動数とが共鳴するときに SFG 光は増強される。外部電場は、水溶液中にグラウンド電極を配置し、プリズムの上部に配置した電極に電圧  $V_{ex}$  を印加することにより、CaF<sub>2</sub>/水界面の垂直方向に印加した。また、水溶液の pH は 3.8 とし、実験中一定に保った。

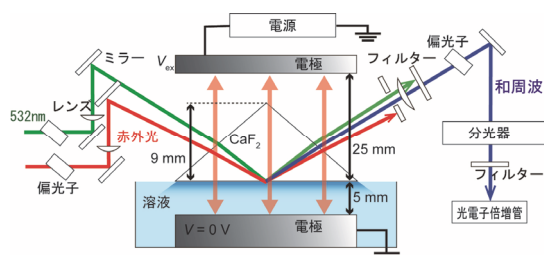


図1. 電界印加フッ化カルシウム (CaF<sub>2</sub>) - 水溶液界面における和周波生成実験装置概略図 [Kondo et al. Appl. Phys. Lett より]。

**高エネルギー粒子**：プラズマ-液相相互作用によるプロセスにおいて、陰極を液相とする場合、液相に照射するイオン等の高エネルギー粒子は、各種反応に大きな影響をもたらす。故に、低電位電極（以下、陰極）に流入する高エネルギー粒子のエネルギー分布を理解することは重要である。陰極に照射するイオンのエネルギー分布は、Davis らの研究 (Phys. Rev. 1963) を始め、電荷交換反応を用いた理論的予測が可能である。一方、電荷交換反応によって生成される高エネルギー中性粒子によるエネルギーフラックスが大きいことも明らかになってきた。

近年注目を集める大気圧プラズマにおいても、衝突性シーブが形成されている場合が多く、高エネルギー中性粒子によるエネルギー流入が重要となると考えられる。

そこで、He および Ar 直流放電について、大気圧放電プラズマ生成用陰極に照射する高エネルギー粒子に関する知見を深めることを目的とし、中性粒子に関する運動も計算できる Particle In Cell-Monte Carlo Collision (PIC-MCC) コードを作成し、シミュレーションを行った。

1 次元空間、3 次元速度空間を仮定する 1D3V-PIC-MCC コードを用いた。上述のように中性粒子に関しても計算を行うが、低エネルギー中性粒子の粒子重みを、イオン・電子・高エネルギー中性粒子よりも重くするこ

とで計算を可能とした。定常状態に達したのち、陰極に流入するイオンと中性粒子を記録することで、陰極におけるエネルギー分布を得た。

#### 4. 研究成果

**水界面構造:** 図2中の  $V_{ex}=0$  kV (外部電場なし) のプロットでは  $3100\text{ cm}^{-1}$ ,  $3350\text{ cm}^{-1}$  付近にピークが見られる。これらはそれぞれ ice-like peak (四面体配位構造) と liquid-like peak (ゆがんだ四面体配位構造) などと呼ばれる。低 pH (例えば 3.8) では  $\text{CaF}_2$  表面は正に帯電しており、これによる表面近傍の電場により上記構造を有する水分子の配向が生じる。一方、外部電場を印加した時  $3100\text{ cm}^{-1}$  ピークに大きな変化が見られ、 $V_{ex}=-2$  kV を印加した時、このピークはほとんど見られなくなった。

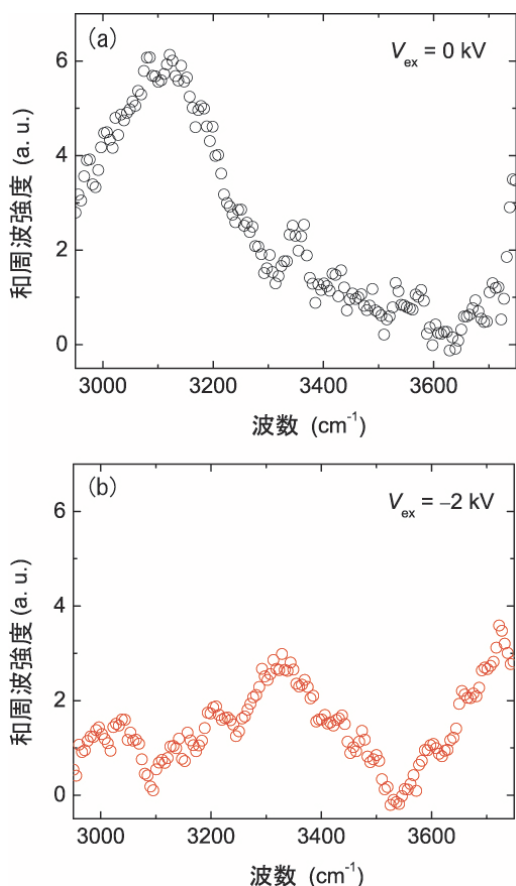


図2. 和周波スペクトル: (a) 無印加時、(b) -2 kV 印加時 [Kondo et al. Appl. Phys. Lett より]。

図3に  $3100\text{ cm}^{-1}$  における SFG 強度の外部電場依存性を示す。負の印加電圧、即ち  $\text{CaF}_2$  表面電荷による電場と逆方向の外部電場を印加すると、-2 kV を印加した時に最小値をとるような傾向が得られた。これは水分子の配向が -2 kV を境にして反転したことによるものと考えられる。また、-2 kV を印加した時、SFG シグナルが観測されないことから、水分子の配向はランダムになっており、この

ときの外部電場強度は  $\text{CaF}_2$  表面電荷による電場を相殺したと考えられるが、ゼータ電位から求めた  $\text{CaF}_2$  表面における電場強度に比べ外部電場強度は3ケタ程度小さいと見積もられた。これは、ice-like 構造を有する水分子群は界面よりもやや深いところに存在し、比較的弱い電場でその配向に影響を与えることができることを示唆するものである (図4)。

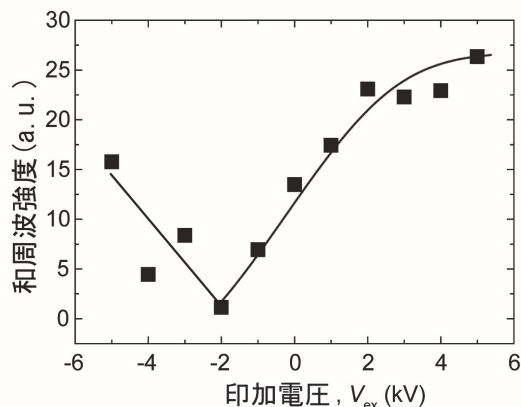


図3. 赤外レーザー周波数  $3100\text{ cm}^{-1}$  における和周波強度の外部電場依存性 [Kondo et al. Appl. Phys. Lett より]。

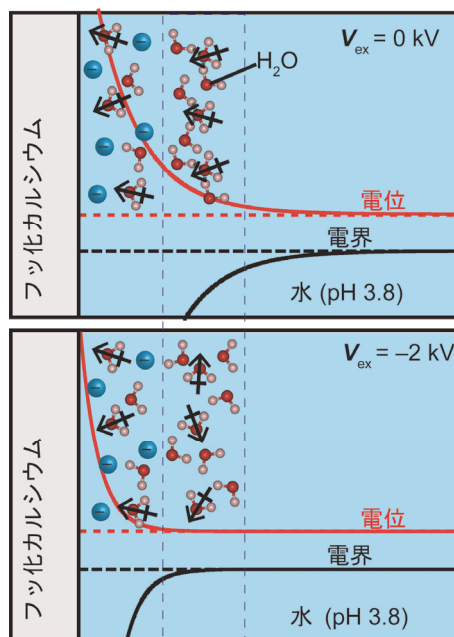


図4. フッ化カルシウム-水溶液界面における水分子構造模式図 [Kondo et al. Appl. Phys. Lett より]。(上図) 外印加電圧 0 V の場合: 青色点線内部に Ice-like 構造を伴う。(下図) 外部印加電圧 -2 kV の場合: 青色点線部において電界がゼロに近づき、ランダムな構造となると考えられる。赤線および黒線は、予想される電位および電界の空間分布を示す。

**高エネルギー粒子:** 図5、6に、大気圧 He 直流放電プラズマにおける陰極への入射中性粒子およびイオンについてのエネルギー

分布のシミュレーション結果を示す。電極間隔は  $100\ \mu\text{m}$  とし、壁面温度を  $300\ \text{K}$  とした。図 7 には、Ar 雰囲気における結果を示している。この際の電極間隔は  $25\ \mu\text{m}$  とし、壁面温度は同様に  $300\ \text{K}$  とした。

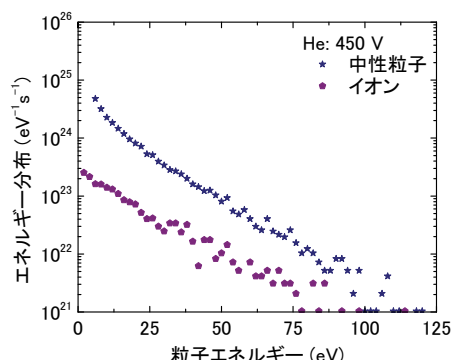


図 5. He 直流放電プラズマにおいて陰極に照射する中性粒子およびイオンのエネルギー分布:  $450\ \text{V}$ ,  $100\ \mu\text{m}$ ,  $760\ \text{Torr}$ 。

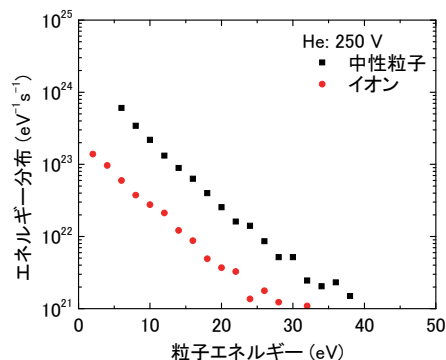


図 6. He 直流放電プラズマにおいて陰極に照射する中性粒子およびイオンのエネルギー分布:  $250\ \text{V}$ ,  $100\ \mu\text{m}$ ,  $760\ \text{Torr}$ 。

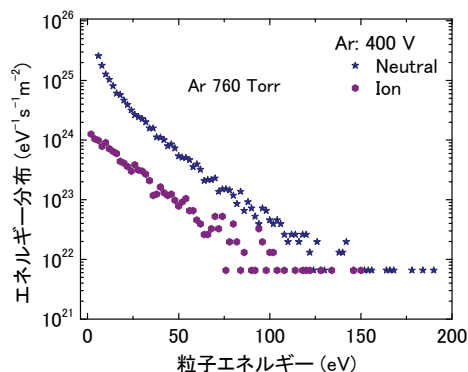


図 7. Ar 直流放電プラズマにおいて陰極に照射する中性粒子およびイオンのエネルギー分布:  $400\ \text{V}$ ,  $25\ \mu\text{m}$ ,  $760\ \text{Torr}$ 。

十分な粒子数が得られているエネルギーが比較的低エネルギー側に限られてはいるものの、He 放電において  $450\ \text{V}$  印加時 (図

5) には、少なくとも  $100\ \text{eV}$  のエネルギーまでにおいて、中性粒子のエネルギーフラックスの方が高いことが分かる (図 6 の  $250\ \text{V}$  印加電圧においては、 $40\ \text{eV}$  まで)。図 7 に示す大気圧 Ar 直流放電プラズマにおいても同様に、 $150\ \text{eV}$  近くまで、中性粒子のエネルギー分布がイオンのエネルギー分布を上回っていることが見て取れる。

これらから、各種大気圧直流放電を用いる際、条件によっては、主に電荷交換反応によって形成される高エネルギー中性粒子によるエネルギーフラックスも考慮していく必要があることが明らかとなった。

## 5. 主な発表論文等

[雑誌論文] (計 1 件)

T. Kondo, T. Ito “Flipping Water Molecules at Insulator/Solution Interface using an Externally Applied Weak Electric Field,” Appl. Phys. Lett. **104**, 101601 (2014).

[<http://dx.doi.org/10.1063/1.4868022>]

[学会発表] (計 4 件)

T. Kondo, T. Ito, “Structure of interfacial water molecules under externally-applied electric field studied by vibrational sum-frequency generation,” the 66th Gaseous Electronics Conference, Princeton, USA, Sep. 30 - Oct. 4, 2013.

近藤崇博, 伊藤剛仁, “PIC-MCC 法による Ar および He 直流放電生成用陰極への照射粒子エネルギー分布計算,” 第 61 回応用物理学会春季学術講演会, 青山学院大学, 2014 年 3 月 17-20 日。

近藤崇博, 伊藤剛仁, “和周波発生分光による界面水分子構造の外部電場依存性の調査,” 2013 年秋季 第 74 回応用物理学会秋季学術講演会, 同志社大学, 2013 年 9 月 16-20 日。

近藤崇博, 鷹尾治樹, 伊藤剛仁, 伊藤拓宏, 横山茂之, “大気圧プラズマによる水中脱色反応の研究,” 2013 年春季 第 60 回応用物理学会関連連合講演会, 神奈川工科大学, 2013 年 3 月 27-30 日。

[その他]

ホームページ等

<http://www.ppl.eng.osaka-u.ac.jp/tsuyohito/>

## 6. 研究組織

(1) 研究代表者

伊藤 剛仁 (ITO TSUYOHITO)

大阪大学・工学研究科・准教授

研究者番号: 70452472