

令和 5 年 6 月 30 日現在

機関番号：50102

研究種目：若手研究

研究期間：2019～2022

課題番号：19K14974

研究課題名（和文）大気圧イオンスオーム実験によるプラズマ基礎データ決定の挑戦

研究課題名（英文）Determination of fundamental data for plasmas by atmospheric pressure ion swarm experiment

研究代表者

奥山 由 (Okuyama, Yui)

苫小牧工業高等専門学校・創造工学科・准教授

研究者番号：50761699

交付決定額（研究期間全体）：（直接経費） 3,200,000円

研究成果の概要（和文）：本研究では、プラズマ基礎データとしてイオン分子反応の反応速度定数やイオン移動度を決定するため大気圧下においてイオンスオーム実験を行った。イオン移動度測定によって得られた結果を再現するイオン・分子反応およびイオン移動度をもとにしたモンテカルロシミュレーションを行い、それらをフィッティングすることによって、これまでに報告例の少ないクラスターイオンの移動度および反応速度定数について推定することができた。

研究成果の学術的意義や社会的意義

近年、大気圧プラズマの医療、環境、農業をはじめとした幅広い産業分野における応用研究が進められている。それらのための基礎データはデータベースにまとめられているものの、低ガス圧力下でのデータが多く、大気圧下での基礎データは十分でないのが現状である。本研究では、これまでの低ガス圧力下で得ることの難しかったイオン・分子反応の反応速度定数を大気圧移動度測定結果より決定することを試み、いくつかのクラスターイオンについて実験結果とシミュレーション結果のフィッティングにより、イオン移動度、イオン分子反応の反応速度定数を推定することに成功した。

研究成果の概要（英文）：In this research, ion swarm experiment at atmospheric pressure was carried out for determination of fundamental data for plasmas such as rate coefficients of ion-molecule reactions and ion mobility. Monte Carlo simulation using rate coefficients of ion-molecule reactions and ion mobility was carried out for fitting to experimental data of ion mobility measurement. As the results, rate coefficients and ion mobility were estimated on clustered ions.

研究分野：放電基礎

キーワード：大気圧プラズマ イオン移動度 クラスターイオン イオン・分子反応 反応速度定数 スオーム実験

科研費による研究は、研究者の自覚と責任において実施するものです。そのため、研究の実施や研究成果の公表等については、国の要請等に基づくものではなく、その研究成果に関する見解や責任は、研究者個人に帰属します。

### 1. 研究開始当初の背景

近年、大気圧プラズマの医療、環境、農業をはじめとした幅広い産業分野における応用研究が進んでいる。それらのためのスオーム実験によって得られる基礎データは様々なデータベースにまとめられ、今日の放電プラズマをはじめとした各種研究の基盤となっている。しかしながら、移動度測定をはじめとした多くのスオーム実験は低ガス圧力下で行われ、大気圧下における実験は少ないのが現状である。これは、従来の方法では高ガス圧力下におけるイオン検出に加え、ガス純度、言い換えるとガス中に存在する不純物によって生じる複雑なイオン・分子反応によって、イオン種同定が難しいことが大きな原因であった。そこで、科研費：若手(B)(16K18065)の助成を受け、大気圧下のイオン・分子反応速度係数の決定可能な新型イオン移動度測定装置の開発を行った結果、これまで検討することが難しかった大気圧下におけるクラスターイオンのイオン・分子反応について検討を行うことができた。しかしながら、大気圧下における初期イオン形成からイオン・分子反応を含めたイオンドリフト現象については十分ではなく、イオン・分子反応を含めたプラズマ基礎データ決定のためには、より詳細に検討する必要がある。そこで、実験結果を再現できるようなシミュレーション結果とのフィッティングを行うことにより、プラズマ基礎データの決定を行う。

### 2. 研究の目的

大気圧下で得られるイオン移動度測定結果を、シミュレーションによって完全再現することによってイオン移動度だけでなく、大気圧プラズマの基礎データとして必要不可欠なイオン・分子反応の反応速度係数などのデータについて、実験結果を再現するシミュレーションとのフィッティングによって決定することが本研究の目的である。

### 3. 研究の方法

#### 3.1 大気圧イオン移動度測定手法

イオン移動度測定手法については、科研費：若手(B)(16K18065)の助成を受けて行ったものと同様であり、御所らの提案した手法を基に改良した大気圧イオンドリフトチューブ HPIDT (High Pressure Ion Drift Tube) を用いた。

図1にイオン移動度測定の原理図を示す。簡単に本手法の特徴を説明すると、針電極Pとメッシュ電極M(陽極A中央)間に高電圧が印加され、この空間にイオンが到達することによって生じるバーストパルスBPの検出により、大気圧を含む高ガス圧力下においてイオンを高感度に検出することが可能である。大気圧よりも高いガス圧力でイオン移動度測定を行っている数少ない手法の一つである。イオンはパルス紫外光をMおよび、Mを透過して陰極Cに照射することによって生成される光電子の電子付着によって形成している。近年、主流になっているコロナ放電によるイオン形成を用いた測定法に比べ、電子エネルギーが0eV付近となるため、イオン・分子反応が複雑にならない利点がある。

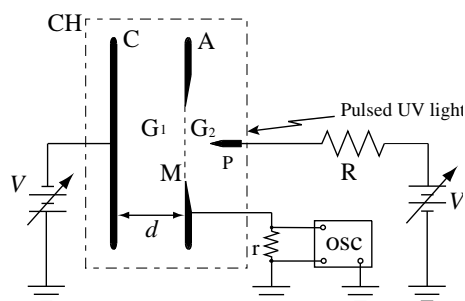


図1 大気圧イオン移動度の測定原理

#### 3.2 シミュレーション方法

本研究で用いたシミュレーションでは、反応速度を用いた連続の式から、電極A-C間における電子及びイオンのドリフト中に生じたイオン・分子反応によるイオン数密度の時間的変化を求めている。そのような数密度の変化に加え、個々の電子及びイオンの移動度から求まる移動速度を考慮することによって、ドリフトチューブの軸方向における電子及びイオン種の数密度分布を計算することができる。

図2に想定したイオン・分子反応の反応経路図を示す。超高純度O<sub>2</sub>中において、同図に示した不純物のほかに、O<sub>2</sub>中にはN<sub>2</sub>、CO<sub>2</sub>などが考えられるが、科研費：若手(B)(16K18065)の助成を受けて行った研究により、これらの影響を十分に小さくし、移動度やイオン・分子反応への影響が無いことは既に確認している。

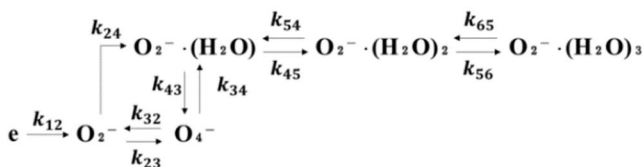


図2 O<sub>2</sub>中に不純物としてH<sub>2</sub>Oが入った場合のイオン・分子反応の反応経路

電子及びイオンの移動速度は、報告されている移動度および実験で得られた値を平均値とし

て用いた。また、大気圧中であるので移動速度がすぐに一定速度に達するものとし、緩和過程については考慮せず、各種の移動度より求めた平均の移動速度として計算を行った。径方向の動きについては考慮せず、ドリフトチューブの軸方向における1次元のみの計算を行っている。ここでドリフト中の電子及びイオン種の変化の判定にはモンテカルロ法を用いた。追跡中の種の寿命 $\tau$ 、すなわち種が変化するまでの時間が指数分布に従うと仮定し、イオン・分子反応の反応速度定数と各種の数密度に応じて決まる平均寿命 $\tau_0$ をもとに、一様乱数 $\xi$  ( $0 \leq \xi < 1$ )を用いて $\tau = -\tau_0 \ln(1-\xi)$ と定めた。このように定めた $\tau$ 経過後にドリフトしている種が変化するが、変化後の種が複数考えられる場合は、変化後の種毎に $\tau$ を乱数により定め $\tau$ が最も短い種に変化するとした。

このような計算を行うのは、従来の移動度のシミュレーションが衝突断面積を用いたモンテカルロ法で行われるのに対し、大気圧下で形成されるクラスターイオンについては、その衝突断面積の測定データ例が少ないためである。

実験条件に合わせ、換算電界強度は $E/N = 1.5$  Td、ドリフトギャップは $d = 3$  cmとし、 $H_2O$ 濃度を10~50000 ppbとしてシミュレーションを行った。

#### 4. 研究成果

##### 4.1 負イオン移動度と $H_2O$ 濃度の測定

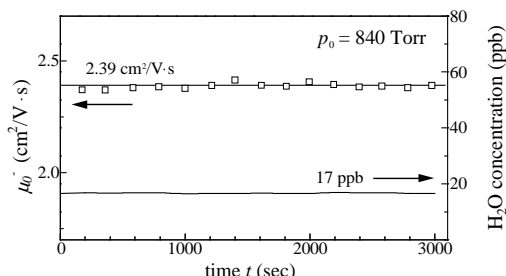
図3は $O_2$ 中において $H_2O$ (水蒸気)を微量に添加しながら、その濃度と移動度の同時測定を行った結果である。同図の移動度の各プロットは、パルス紫外光を200回照射したうち移動度が得られた5~50回程度の値の平均値である。これは、2つの電極MとCから出発した負イオン群が必ずしも針電極P近傍に到達する訳ではなく、バーストパルスBPが観測されない場合がある為である。針電極印加電圧 $V_p$ を上昇した場合においては、負イオンの検出感度が高くなり、ほぼ100%の検出が可能となるが、メッシュ電極からの電界の浸み出しを防ぐ為に $V_p$ の上限がある。

図3 a)は母ガスとして超高純度の $O_2$ を用いて、 $H_2O$ 濃度は17ppbであったが、この濃度においてイオン形成に $H_2O$ の影響が無いことは既に報告済みである。b), c)においては拡散管を用いて $H_2O$ (水蒸気)を $O_2$ に混ぜている。 $H_2O$ 濃度に対しイオン移動度は低下する傾向がみられたが、これは図2に示したイオン・分子反応経路にしたがって、イオン種が $H_2O$ クラスターイオンに変化していったためと考えられる。

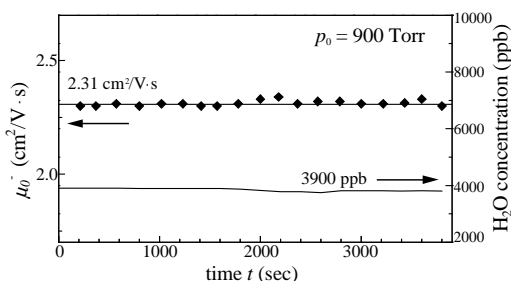
##### 4.2 シミュレーション結果との比較

図4は $H_2O$ 濃度に対する移動度の測定結果およびシミュレーション結果をまとめたものである。○のプロットが実験結果を示しており、 $H_2O$ 濃度ごとにデータをプロットした。破線および実線はシミュレーション結果であるが、破線についてはイオン移動度および反応速度定数について、既に報告されている値を用いて計算した結果であり、実線については実験結果のプロットにあうようにイオン移動度および反応速度定数をフィッティングして推定した結果である。

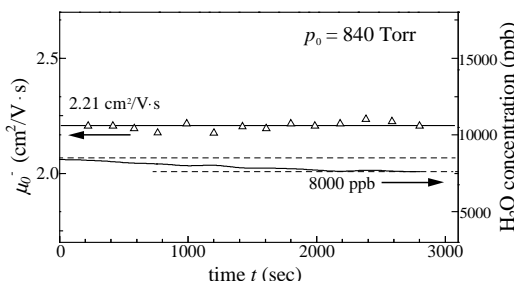
特に500~5000 ppbの範囲で報告値を用いたシミュレーション結果と実験結果の差が大きい結果となった。ここでのイオン種および生じている反応は、図2に示した $O_2^-(H_2O)$ と $O_2^-(H_2O)_2$ に変化する $k_{45}$ ,  $k_{54}$ および、 $O_2^-(H_2O)_2$ と $O_2^-(H_2O)_3$ に変化する $k_{56}$ ,  $k_{65}$ が主となっている。それぞれの平衡定数について本研究で推定した反応速度定数と報告値として用いたものを比較



a) 超高純度  $O_2$



b)  $H_2O$  濃度 3900ppb の  $O_2$



c)  $H_2O$  濃度 8000ppb の  $O_2$

図3 イオン移動度と $H_2O$ 濃度

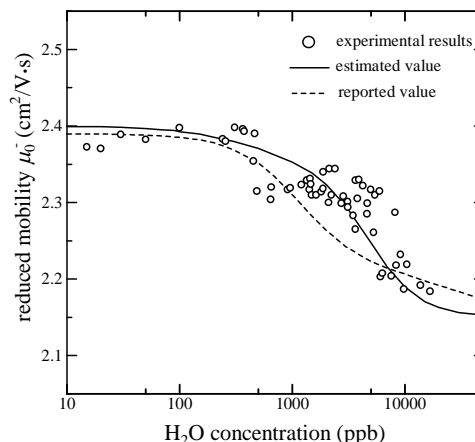


図4  $H_2O$  濃度に対する移動度の変化

すると、 $k_{45}/k_{54}$  については 0.017 倍、 $k_{56}/k_{65}$  については 100 倍の差があり、これが実験結果と破線で示したシミュレーション結果の違いの原因である。使用した反応速度についての報告値は、本研究と異なる実験手法、条件で求めているため、今後は本研究で得られた推定値の妥当性の検討を行っていく必要があるが、このようにしてプラズマ基礎データとしてイオン・分子反応の反応速度定数およびイオン移動度を推定することが出来た。

#### < 引用文献 >

- H. W. Ellis, R. Y. Pai and E. W. McDaniel, “Transport Properties of Gaseous Ions Over a Wide Energy Range”, *Atomic Data & Nuclear Data Tables*, Vol. 17, 1976, 177-210
- H. W. Ellis, E. W. McDaniel, D. L. Albritton, L. A. Viehland, S. L. Lin, E. A. Mason, “Transport Properties of Gaseous Ions Over a Wide Energy Range”. PART II”, *Atomic Data & Nuclear Data Tables*, Vol. 22, 1978, 179-217
- H. W. Ellis, M. G. Thackston, E. W. McDaniel and E. A. Mason, “Transport Properties of Gaseous Ions Over a Wide Energy Range”. PART III”, *Atomic Data & Nuclear Data Tables*, Vol. 31, 1984, 113-151
- L. A. Viehland and E. A. Mason, “Transport Properties of Gaseous Ions Over a Wide Energy Range”. PART IV”, *Atomic Data & Nuclear Data Tables*, Vol. 60, 1995, 37-95
- Z. Lj. Petrović, Z. M. Raspopović, V. D. Stojanović, J. V. Jovanović, G. Malović, T. Makabe, J. de Urquijo, “Data and modeling of negative ion transport in gases of interest for production of integrated circuits and nanotechnologies”, *Appl. Surf. Sci.*, Vol.253, 2007, 6619–6640  
www.lxcat.net retrieved on June 30, 2021
- Y. Okuyama, T. Kimura, S. Suzuki, and H. Itoh: “Measurement of Negative Ion Mobility in O<sub>2</sub> at High Pressures Using a Point Plate Gap as an Ion Detector”, *J. Phys. D*, Vol. 45, No. 19, 195202 (2012)
- Y. Okuyama, S. Suzuki, H. Itoh: “Negative Ion Mobility and Effects of Impurities in O<sub>2</sub>” *IEEJ Trans. FM*, Vol. 133, No. 11, pp. 578–584, (2013)
- Y. Okuyama, S. Suzuki, H. Itoh: “Simultaneous Measurement of Negative Ion Mobility and H<sub>2</sub>O Concentration in Different Purities O<sub>2</sub>” *IEEJ Trans. FM*, Vol. 138, No. 2, pp. 50–56, (2018)
- Y. Gosho and A. Harada, “A new technique for measuring negative ion mobilities at atmospheric pressure”, *J. Phys. D* Vol. 16, 1983, 1159–1166
- Y. Okuyama, T. Kimura, S. Suzuki, and H. Itoh, “ Measurement of negative ion mobility in O<sub>2</sub> at high pressures using a point plate gap as an ion detector ”, *J. Phys. D*, Vol. 45, 2012, 195202
- Y. Okuyama, M. Sabo, H. Itoh and Š. Matejčík: “Formations of negative ions in SF<sub>6</sub>/N<sub>2</sub> mixtures and their transport at atmospheric pressure”, *Eur. Phys. J. Appl. Phys.*, Vol. 61, No. 2, 24320 (2013)
- M. Sabo, Y. Okuyama, M. Kučera and Š. Matejčík: “Transport and stability of negative ions generated by negative corona discharge in air studied using ion mobility-oaTOF spectrometry”, *Int. J. Mass Spectrom.*, Vol. 334, pp. 19–26 (2013)
- 奥山由, 安沢友花, 菅原広剛, 「大気圧 O<sub>2</sub> 中の微量 H<sub>2</sub>O によるイオン移動度及びイオン・分子反応への影響」, *電気学会論文誌 A*, Vol.142, No.10, pp.397-405 (2022)
- Yui Okuyama, Yuka Yasuzawa, Hirotake Sugawara, “Effects of a small amount of H<sub>2</sub>O on negative ion mobility and ion molecule reactions in O<sub>2</sub> at atmospheric pressure”, *Electrical, Engineering in Japan*, 23413 (2023)
- I. Okada, Y. Sakai, T. Tagashira and S. Sakamoto: “Monte Carlo simulation of the reaction and transport of negative ions O<sup>-</sup> and O<sub>2</sub><sup>-</sup> in oxygen”, *J. Phys. D*, Vol. 11, No.7, pp. 1107–1118 (1978)
- H. Abe and H. Kitano: “Development of humidity standard in trace-moisture region: Characteristics of humidity generation of diffusion tube humidity generator”, *Sens. Actuators A*, Vol. 128, No. 1, pp. 202–208 (2006)
- H. Abe and H. Kitano: “Improvement of flow and pressure controls in diffusion-tube humidity generator: Performance evaluation of trace moisture generation using cavity ring-down spectroscopy”, *Sens. Actuators A*, Vol. 136, No. 2, pp. 723–729 (2007)

5. 主な発表論文等

〔雑誌論文〕 計2件（うち査読付論文 2件 / うち国際共著 0件 / うちオープンアクセス 0件）

1. 著者名 Okuyama Yui, Yasuzawa Yuka, Sugawara Hirotake	4. 巻 216
2. 論文標題 Effects of a small amount of H2O on negative ion mobility and ion molecule reactions in O2 at atmospheric pressure	5. 発行年 2023年
3. 雑誌名 Electrical Engineering in Japan	6. 最初と最後の頁 1-9
掲載論文のDOI（デジタルオブジェクト識別子） 10.1002/eej.23413	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -

1. 著者名 奥山由、安沢友花、菅原広剛	4. 巻 142
2. 論文標題 大気圧O2中の微量H2Oによるイオン移動度及びイオン・分子反応への影響	5. 発行年 2022年
3. 雑誌名 電気学会論文誌A（基礎・材料・共通部門誌）	6. 最初と最後の頁 397～405
掲載論文のDOI（デジタルオブジェクト識別子） 10.1541/ieejfms.142.397	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -

〔学会発表〕 計17件（うち招待講演 5件 / うち国際学会 6件）

1. 発表者名 奥山由
2. 発表標題 針対平板電極をイオン検出器として用いた大気圧イオン移動度測定とイオン・分子反応の反応速度定数の検討
3. 学会等名 第11回イオン移動度研究会（招待講演）
4. 発表年 2024年

1. 発表者名 奥山由
2. 発表標題 大気圧下におけるイオン移動度と反応速度係数の測定技術
3. 学会等名 第39回プラズマ新領域研究会「プラズマ諸特性理解の新展開」（招待講演）
4. 発表年 2023年

1. 発表者名 奥山由
2. 発表標題 大気圧イオン移動度測定とシミュレーションフィッティングによるイオン・分子反応の反応速度定数の推定
3. 学会等名 静電気学会 静電気・高電圧・放電・プラズマ若手研究委員会/ 応用物理学会 プラズマ若手チャプター 合同研究会 (招待講演)
4. 発表年 2023年

1. 発表者名 仲川 真生, 奥山 由, 菅原 広剛
2. 発表標題 短いドリフト長における負イオン移動度の検討
3. 学会等名 令和4年度電気・情報関係学会北海道支部連合大会
4. 発表年 2022年

1. 発表者名 奥山由
2. 発表標題 大気圧イオン移動度測定によるクラスターイオンの検討
3. 学会等名 2022年度静電気学会東北・関西・九州支部合同研究会, 第482回生存圏シンポジウム (プラズマ・ナノバブル研究会) (招待講演)
4. 発表年 2022年

1. 発表者名 Yui Okuyama, Hirotake Sugawara
2. 発表標題 Investigation of Negative Ion Mobility and Ion-Molecule Reactions in Atmospheric O <sub>2</sub> with a Small Amount of H <sub>2</sub> O Based on Ion Mobility Measurement
3. 学会等名 75th Annual Gaseous Electronics Conference (国際学会)
4. 発表年 2022年

1. 発表者名 奥山 由, 安沢 友花, 菅原 広剛
2. 発表標題 大気圧O <sub>2</sub> 中の微量H <sub>2</sub> Oによるイオン種の変化がイオン移動度に与える影響
3. 学会等名 令和4年 電気学会 基礎・材料・共通部門大会
4. 発表年 2022年

1. 発表者名 安沢友花, 奥山由, 菅原広剛
2. 発表標題 O <sub>2</sub> 中における水和クラスターイオンの移動度および反応速度定数の検討
3. 学会等名 令和4年 電気学会全国大会
4. 発表年 2022年

1. 発表者名 奥山 由
2. 発表標題 大気圧イオンドリフトチューブを用いた水和クラスターイオンの移動度およびイオン・分子反応の検討
3. 学会等名 2021年度静電気学会東北・関西・九州支部合同研究会, 第449回生存圏シンポジウム(招待講演)
4. 発表年 2021年

1. 発表者名 奥山 由, 安沢 友花, 菅原 広剛
2. 発表標題 大気圧O <sub>2</sub> 中の微量H <sub>2</sub> Oによるイオン移動度及びイオン分子・反応への影響
3. 学会等名 令和3年 電気学会 基礎・材料・共通部門大会
4. 発表年 2021年

1. 発表者名 浅田 航矢, 安沢 友花, 奥山 由, 菅原 広剛
2. 発表標題 O <sub>2</sub> 中のH <sub>2</sub> O濃度に対する負イオン移動度の 実験とシミュレーション結果の比較
3. 学会等名 令和3年電気学会全国大会
4. 発表年 2021年

1. 発表者名 Yui Okuyama
2. 発表標題 Negative ion mobility and ion-molecule reactions in different purity O <sub>2</sub> at atmospheric pressure
3. 学会等名 The 6th Japan-Taiwan Workshop on Plasma Life Science and Technology (JTPL2019) (国際学会)
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 Kazuki Ikeda, Yui Okuyama
2. 発表標題 Investigation of ion-molecule reactions in O <sub>2</sub> at atmospheric pressure by comparison between experimental and simulation results
3. 学会等名 The 6th Japan-Taiwan Workshop on Plasma Life Science and Technology (JTPL2019) (国際学会)
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 Kazuki Ikeda, Yui Okuyama, Hirotake Sugawara
2. 発表標題 The comparison between experimental and simulation results of negative ion mobility in O <sub>2</sub> in relation to reduced electric field intensity
3. 学会等名 XXXIV International Conference on Phenomena in Ionized Gases (XXXIV ICPIG) and 10 International Conference on Reactive Plasmas (ICRP-10) (国際学会)
4. 発表年 2019年



1. 発表者名 Kazuki Ikeda, Yui Okuyama, Hirotake Sugawara
2. 発表標題 Investigation of mobility spectra obtained by mobility measurement and simulation in high purity O <sub>2</sub>
3. 学会等名 The 38th JSST Annual International Conference on Simulation Technology (国際学会)
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 Yui Okuyama, Kazuki Ikeda, Hirotake Sugawara
2. 発表標題 Investigation of mobility spectra obtained by mobility measurement and simulation in different-purity O <sub>2</sub> gases
3. 学会等名 The 11th Asia-Pacific International Symposium on the Basics and Applications of Plasma Technology (国際学会)
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 奥山由, 池田一樹, 菅原広剛
2. 発表標題 大気圧O <sub>2</sub> 中におけるイオン移動度スペクトルの検討
3. 学会等名 令和元年度 電気・情報関係学会北海道支部連合大会
4. 発表年 2019年

〔図書〕 計0件

〔産業財産権〕

〔その他〕

-

6. 研究組織

氏名 (ローマ字氏名) (研究者番号)	所属研究機関・部局・職 (機関番号)	備考
---------------------------	-----------------------	----

7. 科研費を使用して開催した国際研究集会

〔国際研究集会〕 計0件

8 . 本研究に関連して実施した国際共同研究の実施状況

共同研究相手国	相手方研究機関
---------	---------