異なる反射率面をもつ円筒型放電容器内における 準安定励起粒子損失過程

正員 鈴木 進 (千葉工業大学)

正員 伊藤 晴雄 (千葉工業大学)

Loss Processes of Metastable Particles in Cylinder Type Discharge Chamber
with Different Reflection Coefficients

Susumu Suzuki, Member, Haruo Itoh, Member (Chiba Institute of Technology)

Loss processes of the metastable nitrogen molecules in the low pressure region have been investigated using the one dimensional diffusion equation analysis which was taken account of the reflection phenomenon at the boundary.

The theoretical treatment of the diffusion equation is expanded to the three dimensional space. The variation of the density distribution of the metastable molecules $N_2(A^3\Sigma_u^+)$ are calculated from the solution of the diffusion equation which is solved under the different reflection coefficients at each of electrodes and at the cylindrical wall. This paper describes the influence of the density distribution by the reflection phenomena of $N_2(A^3\Sigma_u^+)$. Furthermore, the influence of the effective lifetime metastable molecules is reported under different reflection coefficients of the diffusing metastable molecules.

キーワード：準安定励起分子，実効励起寿命，反射，拡散
(metastable molecule, effective lifetime, reflection, diffusion)

1. はじめに

40Torr 以下の低ガス圧放電領域における窒素準安定励起分子 $N_2(A^3\Sigma_u^+)$ の損失過程を，Townsend 放電中の実験と同分子の拡散方程式解析により検討してきた^{(1)~(4)}。この理論解析は，境界における準安定励起分子の反射率を境界条件の中を含めることができ，数学的には第3種の境界条件の下で解くものである。

これまで，この理論解析を一次元問題として解き，そこから導かれた結果は著者らの実験結果と一致することを確認してきた^{(5)~(6)}。この手法により，大気汚染物質である NO ， CO_x ，フルオロカーボン等による $N_2(A^3\Sigma_u^+)$ の衝突脱励起反応速度係数を決定してきた^{(7)~(8)}。

著者らは，このような解析を三次元空間に拡張し，円筒型放電管中の問題⁽⁴⁾として検討した。そこでは，円筒の2つの端面に置いた電極面と円筒側面における準安定励起分子の反射率が等しい場合について取扱い，準安定励起分子が拡散する様子を径方向と軸方向への変化として同時に表現できる形で示すことができた^{(4)~(9)}。

本論文では，円筒型放電管の2つの端面に置いた電極面と円筒側面における準安定励起分子の反射率が異なる場合についての解析結果について述べる。具体的には，3

つの反射率の変化に対する準安定励起分子の空間的密度分布の変化や実効励起寿命の変化について議論する。

以上の視点から本論文では，主な解析結果について議論し，今回は紙面の都合で述べるができなかった実験結果の解析に役立てる準備を行う。ここから得られる結論は，拡散という現象が身近な問題であることから，改めて議論しなくても経験的にその結果を容易に予測することができるかも知れない。しかし，本論文の内容は先に述べたように拡散方程式を第3種の境界値問題として解いた結果について議論しており，著者ら以外には僅かな例を除いては見あたらない。この問題に対して多くの場合は，第1種の境界値問題として議論しているが，これらとは数学的な取扱いが異なるものである。

2. 拡散方程式解析

拡散方程式解析の方法は，前回⁽⁴⁾と同じである。今回は円筒型放電管の2つの端面に置かれた両電極表面と円筒側面の反射率を独立に変えることができる境界条件の下で解析した。

準安定励起分子の放射寿命は， $N_2(A^3\Sigma_u^+)$ の場合 1~2(s) と長く，したがってこの脱励起率は準安定励起分子の拡散や他の分子による衝突脱励起率と比較して十

分に小さく、これを無視できる。これを円筒座標系で表示すると

$$\frac{\partial \rho}{\partial t} = D_m \left(\frac{\partial^2 \rho}{\partial r^2} + \frac{1}{r} \frac{\partial \rho}{\partial r} + \frac{1}{r^2} \frac{\partial^2 \rho}{\partial \theta^2} + \frac{\partial^2 \rho}{\partial z^2} \right) - G \rho \quad (1)$$

ここで、 ρ : 励起粒子密度 (cm^{-3}), D_m : 0°C $p(\text{Torr})$ での拡散係数 (cm^2s^{-1}), G : 0°C $p(\text{Torr})$ でのガス分子による衝突脱励起率 s^{-1} , $G = kN = k(N_1/p_1)p$, N : 0°C $p(\text{Torr})$ でのガス密度 (cm^{-3}), N_1 : 0°C $p_1(\text{Torr})$ でのガス密度 (cm^{-3}), k : 衝突脱励起の反応速度係数 (cm^3s^{-1}), $p_1 = 1(\text{Torr})$, r : 中心軸からの径方向距離 (cm), θ : x 軸からの偏角 ($^\circ$), z : 円筒軸長さ方向距離 (cm) となる。

境界条件は (1) (10)~(12)

$$\begin{aligned} \rho &= -\beta_a \left(\frac{\partial \rho}{\partial r} \right)_{r=a}, \quad \left(\beta_a = \frac{\lambda(1+R_a)}{\sqrt{3}p(1-R_a)} \right) \\ \rho &= -\beta_0 \left(\frac{\partial \rho}{\partial z} \right)_{z=0}, \quad \left(\beta_0 = \frac{\lambda(1+R_0)}{\sqrt{3}p(1-R_0)} \right) \\ \rho &= \beta_\ell \left(\frac{\partial \rho}{\partial z} \right)_{z=\ell}, \quad \left(\beta_\ell = \frac{\lambda(1+R_\ell)}{\sqrt{3}p(1-R_\ell)} \right) \end{aligned} \quad (2)$$

λ : 準安定励起粒子の平均自由行程 (cm),
 R_a : 円筒側面における準安定励起分子の反射率,
 R_0 : 陰極表面における準安定励起分子の反射率,
 R_ℓ : 陽極表面における準安定励起分子の反射率

とする。

初期条件を $\rho(r, \theta, z, t=0) = f(r, \theta, z)$ とおいて, (2) 式の境界条件を用いて密度 ρ について拡散方程式を変数分離法により解く。その際に, $\rho(r, \theta, z, t)$ が θ に対して一様であるとすれば,

$$\begin{aligned} \rho(r, z, t) &= \sum_{s=1}^{\infty} \sum_{n=1}^{\infty} I_{s,n} \\ &\times e^{-At} J_0\left(\frac{\nu_s}{a}r\right) \left(\cos\left(\frac{q_n}{\ell}z\right) + \frac{\ell}{\beta_0 q_n} \sin\left(\frac{q_n}{\ell}z\right) \right) \\ &\times \int_0^a \int_0^\ell f(\xi, \zeta) J_0\left(\frac{\nu_s}{a}\xi\right) \\ &\times \left(\cos\left(\frac{q_n}{\ell}\zeta\right) + \frac{\ell}{\beta_0 q_n} \sin\left(\frac{q_n}{\ell}\zeta\right) \right) \xi d\xi d\zeta \dots \dots (3) \end{aligned}$$

ここで, $I_{s,n}$ はフーリエ係数, A は

$$A = \sum_{s=1}^{\infty} \sum_{n=1}^{\infty} A_{s,n} = \sum_{s=1}^{\infty} \sum_{n=1}^{\infty} D_m \left(\frac{\nu_s^2}{a^2} + \frac{q_n^2}{\ell^2} \right) + G \quad (4)$$

図1 ν_s の決定

Fig. 1. Determination of ν_s .

図2 q_n の決定

Fig. 2. Determination of q_n .

と書ける。この (3), (4) 式が (1) 式の解である。

ここで, a は放電管の半径, すなわち電極半径 (cm), ℓ は放電管の長さ (cm) である。 ν_s は,

$$xJ_1(x) - \frac{a}{\beta_a} J_0(x) = 0 \quad (5)$$

図3 準安定励起分子の密度分布の時間空間的変化 (拡散係数 $D_{m1}=157 \text{ (cm}^2/\text{s)}$, 衝突脱励起反応速度係数 $k=1 \times 10^{-15} \text{ (cm}^3/\text{s)}$, ガス圧力 $p=1 \text{ (Torr)}$, 電極半径 $a=1 \text{ (cm)}$, 電極間距離 $\ell=1 \text{ (cm)}$)

Fig. 3. Spatio-temporal variation of metastable density distributions. (diffusion coefficient $D_{m1}=157 \text{ (cm}^2/\text{s)}$, collisional quenching rate coefficient $k=1 \times 10^{-15} \text{ (cm}^3/\text{s)}$, gas pressure $p=1 \text{ (Torr)}$, electrode radius $a=1 \text{ (cm)}$, gap length $\ell=1 \text{ (cm)}$)

を満たす x の第 s 番目の値として決定できる。 $J_0(x)$, $J_1(x)$ は、それぞれ 0 次と 1 次の第 1 種ベッセル関数を表す。これを図 1 に示す。

また、 q_n は、

$$\cot(x) - \frac{\beta_0 \beta_\ell x^2 - \ell^2}{x \ell (\beta_0 + \beta_\ell)} = 0 \quad \dots\dots\dots (6)$$

を満たす x の第 n 番目の値として決定できる。これを図 2 に示す。

(3) 式の時間依存の項は、 e^{-At} であり、 t についての比例係数 A は準安定励起分子の脱励起率を表す。十分時間が経過するとこの A は一定、つまり $A_{s,n}$ の s と n は第 1 項のみで表示できるようになる。この逆数が準安定励起分子の実効励起寿命 τ_1 を表す。

$$\frac{1}{A_{1,1}} = \tau_1 = \left\{ D_{m1} \left(\frac{\nu_1^2}{a^2} + \frac{q_1^2}{\ell^2} \right) \frac{1}{p} + G \right\}^{-1} \quad \dots\dots\dots (7)$$

D_{m1} は 0 °C 1 (Torr) での拡散係数 (cm^2s^{-1}) であり、 ν_1 と q_1 は、それぞれ (5), (6) 式を満たす x の第 1 番目の根を表している。

3. 計算結果

(3・1) 密度分布 図 3 は、(3) 式で表される準安定励起分子の時間空間的に拡散する様子を示している。(a)~(e) は、円筒側面の反射率 R_a と両電極表面の反射率 R_0, R_ℓ を 0 とした場合である。初期条件は $f(r, z) = 1 / \left(a \ell r J_0 \left(\frac{\nu_1}{a} r \right) \left(\cos \left(\frac{q_1}{\ell} z \right) + \frac{\ell}{\beta_0 q_1} \sin \left(\frac{q_1}{\ell} z \right) \right) \right)$ と与えている。その初期密度分布を、図 3(a) に示す。(a)~(d) への時間の経過に従って、径方向と軸方向へ分布の裾が伸び、やがて境界面に達した後 (e) のように電極中心軸から径方向へは 0 次の第 1 種ベッセル関数状の、軸方向には正弦波状の分布がそれぞれ形成される。そして、(e) のような分布が確立すると、それ以後は (7) 式に従う時定数で各点の密度は減少する。

図 3(f) は、反射率を変えた場合の例を図 3(e) と同じ時刻 $t = 1 \times 10^{-3}(\text{s})$ において比較した結果である。その値は、円筒側面の反射率 R_a と陰極の反射率 R_0 を 0.9 とし、陽極の反射率 R_ℓ を 0 としてある。円筒側面と陰極面の近くに反射された準安定励起分子が多く留まっていることがわかる。

図 4(a) は図 3(e), (f) の場合の円筒側面 $r = 1(\text{cm})$ における密度分布と、新たに別の 2 組の反射率を与えて計算した円筒面上の密度分布の結果を加え示した。円筒面の反射率により陰極側に片寄った正弦波状の密度分布の大きさが変化する様子を理解することができる。また、図 4(b) は図 3(e), (f) の場合の $z = 0.5(\text{cm})$ における径方向への密度分布の結果を比較している。0 次のベッセル関数状の分布が円筒側面上の反射率が大きいほど、中心軸付近では低く、円筒側面近くでは逆に高くなる分布を形成している。

(3・2) 実効励起寿命 図 5 に、(7) 式より 3 つの反射率を系統的に変化して得られた準安定励起分子の実効励起寿命 τ_1 をガス圧力 p に対して描いた曲線を示す。ここでは、電極半径 $a=1(\text{cm})$ 、電極間距離 $\ell=1(\text{cm})$ 、拡散係数 $D_{m1}=157(\text{cm}^2/\text{s})$ 、衝突脱励起反応速度係数 $k = 1 \times 10^{-15}(\text{cm}^3/\text{s})$ とした。比較のために電極表面と円筒側面での密度が 0 の場合、言い換えると Molnar⁽¹³⁾⁽¹⁴⁾ に代表される第 1 種の境界条件の下で解析した際の準安定励起分子の実効励起寿命も示してある。第 1 種の解析によれば、(7) 式の ν_1 と q_1 は、それぞれ 2.405 と π となり、低ガス圧力からガス圧力の増加と共に実効励起寿命は勾配 1 で増加していく。しかし、第 3 種の解析によれば、すでに報告⁽⁴⁾ したように低ガス圧力領域の実

図 4 密度分布の比較
Fig. 4. Comparison of density distribution.

図5 実効励起寿命のガス圧力依存性

Fig. 5. Gas pressure dependence of effective lifetime.

効励起寿命は一定な値となる。ただし、準安定励起分子の平均自由行程が電極半径や電極間距離よりも長くなるガス圧力領域では、準安定励起分子が拡散方程式によって記述される振舞いに従わなくなる。したがって、実効励起寿命が一定になる領域は、理論的な振舞いを記述したものに過ぎない。

ここでは反射率を変えた場合について検討する。まず、 $R_a = R_0 = R_\ell = 0$ の場合をみると実線で示したように、実効励起寿命は低ガス圧力域で平坦な値 $1.8 \times 10^{-2} \text{ ms}$ をとり、その後ガス圧力の上昇と共にガス圧力にほぼ比例して上昇する。しかし、 10 (Torr) 以上になると (7) 式の条件で設定した衝突脱励起の影響が大きくなるために、ピークを描いた後、ガス圧力に反比例して減少する。

次に、 R_0, R_ℓ のどちらか1つの反射率を変えてみる。ここでは、 $R_0 \approx 1$ として R_a, R_ℓ を0とした例を点線で示した。この値は、 $R_a = R_0 = R_\ell = 0$ の場合より実効励起寿命は $1 \times 10^{-3} \text{ Torr}$ において最大で1.5倍上昇している。しかし、ガス圧力上昇により、その差は小さくなる。

同様に、 $R_a \approx 1$ として $R_0, R_\ell = 0$ とすると破線で示したように、 $R_a = 0, R_0 \approx 1, R_\ell = 0$ の場合より低ガス圧力域の実効励起寿命が約2倍強上昇する。これらは、準安定励起分子が反射により放電空間に残留していることによるものである。

このような物理現象は数式上では、実効励起寿命 τ_1 を表す (7) 式中の ν_1 が R_a の、 q_1 が R_0, R_ℓ のそれぞれ関数となっていることに起因する。

4. 考察

〈4・1〉 準安定励起分子の密度分布 今回の計算では、初期分布として準安定励起分子を陰極面の中央に大きな密度で与えた場合を例にとり述べた。この初期分布が異なっていたとしても、ある時間が経過して準安定励起分子が拡散し、最終的には電極中心軸から径方向に向かっては0次の第1種ベッセル関数状の、また電極間距離方向、すなわち軸方向へは、正弦波状の分布が確立すると、準安定励起分子の密度はすべての点で時間に対しては基本モードの時定数 $\tau_1 = (A_{1,1})^{-1}$ で減衰する。今回は、電極表面の反射率と円筒容器の側面の反射率を大きく変えた場合を例にして、大きな片寄りのある密度分布を示した。

ここで注意しなければならないことは、図4(a), (b)において、 $R_a = R_0 = R_\ell = 0$ における境界面の値は0ではないということである。これは、(2)式の R_a, R_0, R_ℓ に0を代入しても $\beta_a, \beta_0, \beta_\ell$ が0にならないことに由来する。これが境界面での密度を0とする第1種の境界条件と今回の第3種の境界条件の大きな違いの1つである。また、第1種の境界条件で密度を0とすれば、境界には励起分子が存在しないことになる。これを、物理現象として考えてみると、境界面に向かって減少する準安定励起分子の密度分布があるならば、これに伴う粒子束が存在し、境界面に準安定励起分子が存在することになる。さらに、たとえ境界面が完全吸収面であったとしても、粒子束が存在するならば、準安定励起分子密度は0ではない。このために、境界面において密度が0であるという境界条件は不合理であることがわかる。

〈4・2〉 実効励起寿命 〈3.2〉で反射率を変えた場合の実効励起寿命の変化をみた。円筒側面と両電極表面の反射率をそれぞれ変えると、実効励起寿命は複雑な変化をする。図5において、円筒側面を完全反射率面 $R_a \approx 1$ にすると、円筒側面での拡散損失はなくなり、電極間の拡散、即ち軸方向拡散として扱うことができることになる。これは、(7)式中の ν_1 が小さくなり、 ν_1^2/a^2 の項が q_1^2/ℓ^2 と比較して無視できることを表している。図5中の破線は、この軸方向拡散のみの場合の実効励起寿命である。この際、実効励起寿命は、電極半径 a を ∞ にすることによっても同じ結果が得られるようにみえるが、 a は与えられた値であり動かすことはできない。即ち、 ν_1 が限りなく0に近づくことで軸方向のみの拡散となることを表現するのが第3種の取扱いである。

また、両電極表面を完全反射率面 $R_0 = R_\ell \approx 1$ にすると、図5中に一点鎖線で示した $R_0 = R_\ell \approx 1$ の実効励起寿命特性となる。両電極表面での拡散損失がなくなり、径方向拡散のみの問題に帰着する。言い換えると、(7)式中の q_1 が小さくなり、 q_1^2/ℓ^2 の項が ν_1^2/a^2 に比べて無視できる。この場合も、実効励起寿命は、電極間距離 ℓ を ∞ にすることによっても同じ結果が得られるようにみえ

るが、上と同様に、これは許されず q_1 が限りなく 0 に近づくことで径方向のみの拡散が記述されたことになる。

更に、両電極表面と円筒側面を完全反射率面 $R_a = R_0 = R_\ell \approx 1$ とすると、準安定励起分子は、もはや拡散損失がなくなり、衝突脱励起のみに従う損失率でその密度が減少する。これは図 5 中で勾配 -1 の直線で表されている。

実際の実験条件について考えてみると、電極の材質と器壁の材質は異なっているのが一般的であるので、当然反射率も異なるものと考えられる。従って、これまで述べてきたように反射率の違いによる実効励起寿命の振舞いを把握することは重要なことである。

改めて図 5 を見ると、反射率の組合せにより実効励起寿命曲線が交わっている場合がある。もし実験値としてこの点だけが測定された場合には、反射率の区別が困難となることが予測されるが、この場合は実効励起寿命のガス圧力依存性を測定することにより区別できるものと考えられる。

5. まとめ

準安定励起分子の拡散現象を異なる反射率をもつ円筒放電管を例にとり、三次元の拡散方程式解析により検討した。放電管内部での準安定励起分子の密度分布は、電極と放電管の反射率の違いにより変化し、反射率が大きいと、長い間放電空間に滞在している様子を例に挙げ示した。また、電極と放電管の反射率の違いによる実効励起寿命の複雑な変化を示し、電極表面と円筒側面における反射率の違いが拡散する準安定励起分子にどのような影響を与えるかを第 1 種の境界値問題と比較して議論した。引き続き、実験結果と併せて議論する予定である。

最後に、日頃御鞭撻いただく本学 関澤 尚教授、生田信皓教授に深く感謝申し上げます。

(平成 12 年 7 月 3 日受付, 同 12 年 11 月 20 日再受付)

鈴木 進 (正員) 1966 年 8 月 19 日生。1994 年 3 月千葉工業大学大学院工学研究科電気電子工学専攻博士課程修了。現在、千葉工業大学講師。放電基礎過程の研究に従事。博士 (工学)。日本物理学会会員。

伊藤 晴雄 (正員) 1945 年 9 月 11 日生。1972 年 3 月徳島大学大学院工学研究科修士課程修了。同年 4 月千葉工業大学助手、現在教授。放電基礎過程の研究に従事。工学博士。日本物理学会、応用物理学会、静電気学会会員。

文 献

- (1) S.Suzuki, H.Itoh, N.Ikuta and H.Sekizawa: J. Phys. D: Appl. Phys., 25, 1568 (1992)
- (2) 鈴木, 伊藤, 関澤, 生田: 電学論, 113-A, 453 (平 3-6)
- (3) 鈴木, 伊藤, 関澤, 生田: 電学論, 115-A, 799 (平 5-9)
- (4) 鈴木, 伊藤, 関澤, 生田: 電学論, 118-A, 1125 (平成 10-10)
- (5) S.Suzuki, H.Itoh, H.Sekizawa and N.Ikuta: J. Phys. Soc. Jpn., 62, 2692 (1993)
- (6) 鈴木, 伊藤, 関澤, 生田: 電学論, 115-A, 44, (平 5-1)
- (7) S.Suzuki, H.Itoh, H.Sekizawa and N.Ikuta: Jpn. J. Appl. Phys., 36, 4744 (1997)
- (8) 鈴木, 伊藤, 関澤, 生田: 第 15 回プラズマプロセス研究会 Proceedings, 458 (1998)
- (9) S.Suzuki, H.Itoh, N.Ikuta and H.Sekizawa: Jpn. J. Appl. Phys., 39, 1333 (2000)
- (10) P.J.Chantry, A.V.Phelps and G.J.Schulz: Phys. Rev., 152, 1, 81 (1966)
- (11) A.V.Phelps: J. Res. Natl. Inst. Stand. Technol., 95, 4, 407 (1990)
- (12) P.J.Chantry: J. Appl. Phys., 62, 1141 (1987)
- (13) J.P.Molnar: Phys. Rev., 83, 933 (1951)
- (14) J.P.Molnar: Phys. Rev., 83, 940 (1951)