CO₂ 気体中の電子輸送係数の温度依存性

非会員 高 柳 浩 二 (日本電気(株))
正 員 中 村 義 春 (慶應義塾大学)

A Measurement of Temperature Dependence of Electron Transport in CO₂

Koji Takayanagi, Non Member (NEC Corp.)
Yoshiharu Nakamura, Member (Keio University)

The temperature dependence of the drift velocity, W , and the product of the longitudinal diffusion coefficient and the gas number density, ND_L , of electrons in the pure CO₂ gas was measured over the E/N range from 10 to 50Td and the temperature range from 297 to 483K. Both of W and ND_L decrease as the gas temperature increases over the measured temperature range at $E/N > 12\text{Td}$, below which the dependence is not appreciable.

キーワード：電子輸送特性の温度依存、電子ドリフト速度、縦方向拡散係数、二酸化炭素、振動励起分子

Keywords : temperature dependence of electron transport, electron drift velocity, longitudinal diffusion coefficient, carbon dioxide, vibrationally excited molecule

1. まえがき

外部電界が加わった気体中におけるスウォーム条件下での電子の輸送は外部電場と電子-中性気体粒子の衝突の両方により決定される。ここで、スウォーム条件とは電子の数密度が気体粒子のそれより十分低くて電子の空間電荷電界が無視でき、かつ、電子は電界からのエネルギー利得と各種衝突によるエネルギー損失がじゅうぶん平衡するほど多数回の衝突を経験する条件を言う。電子密度がじゅうぶん低いことから、スウォーム条件下での電子輸送には気体温度で熱平衡状態にある気体粒子との衝突が支配的で、電子衝突励起/電離された粒子との衝突は通常は無視する。外部電界強度 E と気体数密度 N の比 (E/N) が重要なパラメータになる所以である。

電子-中性気体粒子の衝突は相互の相対速度で決まる。外部電界がじゅうぶん低いときは自由行程間の電子の加速は低く、衝突に際して相対する気体粒子の熱運動速度 (気体温度 T_g) の寄与が無視できなくなり、また、そのときは反跳により電子は加熱されて無秩序運動を増すこともあって、じゅうぶん低い E/N の電子輸送特性には気体温度に対する依存が見られる。無秩序運動の増大は電界方向速度 (ドリフト速度) の低下をもたらす、希ガス (例えば Ar⁽¹⁾) 中で $E/N < 0.1\text{Td}$ (ただし $1\text{Td} = 1 \times 10^{-17} \text{Vcm}^2$) で顕著になる。この効果による電子輸送の温度依存は通常の温度範囲であれば $E/N > 1\text{Td}$ で見られなくなる。分子気体であれば、有限温度では併進運動だけでなく回転および場合によっては振動の内部励起状態にも分布が現れるようになる。すなわち、

分子気体中では電子は気体温度に依存する割合で混合した基底状態分子と回転あるいは振動励起状態分子の“混合気体”中を輸送されることになる。励起状態分子と衝突した電子はそれを下準位へ脱励起して電子自身は差エネルギーを獲得する超弾性衝突 (第2種の衝突) も可能で、このことが分子気体中の電子輸送に新しい温度依存をもたらす (例えば H₂, N₂)。通常温度範囲であれば、N₂ では $E/N > 1\text{Td}$ で輸送特性の温度依存はほぼ見られなくなるが、回転準位間のエネルギー差が最も大きい H₂ でもそれが見られるのは数 Td までである⁽²⁾。 E/N と共に輸送特性に温度依存がなくなるのは回転励起/脱励起衝突より振動励起衝突の影響が優勢になるためである。これらの 2 原子分子の振動励起しきいエネルギーは 10^{-1}eV 程度で、通常温度範囲であれば気体分子は全て振動基底状態にあるため輸送特性には温度依存は現れにくい。

1980 年に Elford ら⁽³⁾ は純粋 CO₂ 中の電子ドリフト速度を 193-537K の温度範囲で測定し、 $E/N > 10\text{Td}$ の範囲で温度の上昇に伴ってドリフト速度が減少する顕著な温度依存性を確認した。この E/N 域におけるドリフト速度の温度依存は気体温度の上昇に伴って振動励起状態分子 (特に、しきいエネルギーが 0.083eV の (010) 変角振動分子) が増加することによって理解できると考えられる。基底振動状態の CO₂ 分子は直線分子であり電気双極子モーメントを持たないが、その分子が変角振動状態に入ると振動とともに分子内の電荷分布も振動しそれが双極子モーメントを生む。そのため、特に低エネルギー電子に対する振動励起分子の衝突断面積は基底振動状態分子のそれに比べて、特に低エネルギーで、大

きくなることが考えられる。実際に、Buckmann ら⁽⁴⁾は 0.12-2.0eV のエネルギー範囲で振動励起 CO_2 分子の全衝突断面積を測定し、それが基底状態分子のそれに比べて明らかに大きい(約 2 倍)ことを確認している。

CO_2 レーザは高効率気体レーザの代表として重要であるが、発振時のレーザ媒質温度はかなり高温になると考えられ、しかも(010)変角振動分子はその発振機構に重要な役割を担っている。もしその振動励起分子の電子衝突断面積が基底状態分子のそれと大きく異なるとすれば、それを反映しない従来の数値シミュレーションの結果には重大な問題が生じる可能性がある。

本研究の目的は気体温度が可変できる電子ドリフトチューブを構築し、純粋 CO_2 気体中の電子ドリフト速度の温度依存を実測してその動作を確認することに併せて、これまで測定されたことの無い縦方向拡散係数の温度特性を測定することにある。電子輸送特性から原子・分子の電子衝突断面積を決定する上で、縦方向拡散係数が重要な特性であることはこれまでのわれわれの研究を通して確認している。これらの電子輸送係数の温度依存性のから振動励起状態 CO_2 分子の電子衝突断面積に関する知見が得られると期待している。

2. 実験装置の概要

新しく構築した装置(図 1)は、内径 20cm、高さ 30cm の真空容器内に 4 重の反射板とそれに内側から密着するように巻いた無誘導シースヒータ(最大定格 400W)から成る加熱室(内径 12.5cm、高さ 15.5cm)を支持し、加熱室内部に 2 重シャッタドリフト電極系(ドリフト領域の外径 5cm、最大ドリフト距離 5cm)を収容した構成になっている。

図 1. 温度可変ドリフトチューブの概要
Fig. 1. Schematic diagram of apparatus

初期電子は石英窓内面の金蒸着膜を外部から紫外線を照射して得ている。電子コレクタとその直前の電子シャッタは絶縁体にのせて直線導入機に固定し、外部からドリフト距離を 1cm から 5cm まで 1cm 間隔で変化させる。加熱域の温度はドリフト電極系直上とコレクタをのせている絶縁体に固定した熱電対を使って計測し、それをパラメータとして温度コントローラ(コレット工業、MC-2000S)でヒータ電流を制御してドリフト空間の温度を設定する。本装置の設計温度範囲は室温から 250℃である。約 3torr の N_2 を封入して 200℃に加熱温度を設定してコレクタ側の熱電対を使ってドリフト域の温度分布を実測したが、 ± 10 度以内で一様であった。

真空容器は分子ターボポンプ(大阪真空 TG200)と油回転ポンプを使って排気し、到達真空度は 10^{-8} torr 台である。気体圧力は容量型圧力センサ(MKS 627A 100torr ヘッド)で測定している。

電子の到着時間分布を測定するための 2 枚の電子シャッタへの電圧パルスの時間差はデジタル遅延発生器(Stanford Research Systems DG535, 1ps 分解能)を使って決定している。

3. 予備実験

装置の動作確認のために、 N_2 中において温度を変えて $10 \leq E/N \leq 100\text{Td}$ の範囲で電子のドリフト速度と縦方向拡散係数の測定を行った。ここで N_2 を選ぶのは、これまでのわれわれの経験からあらゆる基本動作確認のために最適であることもあるが、等核 2 原子分子であって、 CO_2 とは異なり振動励起状態分子が双極子モーメントを持たないため、 $E/N > 10\text{ Td}$ での輸送特性の温度依存が非常に小さいことが予想されるためである。そして、ドリフト域の気体数密度 N は室温部で測定した容器内の気体圧力から理想気体の状態方程式を使って求めているが、異なる温度条件で測定した N_2 中の電子輸送係数が一致することが確認できれば上述した方法でドリフト域の数密度 N が正しく求められることになる。

室温(297K)における N_2 中の輸送特性をこれまでのわれわれの測定結果⁽⁵⁾と比べたが、ドリフト速度は $\pm 2\%$ 以内に、また、 ND_L は $\pm 6\%$ 以内で一致した。これにより、ドリフト装置の基本的な動作特性は確認できた。

次に、373K、428K、および、483K における輸送係数を $10 \leq E/N \leq 50\text{Td}$ の範囲で測定した。図 2 にいくつかの異なる E/N におけるドリフト速度 W と気体数密度(図(a))と縦方向拡散係数の積 ND_L (図(b))の温度特性を示す。図から明らかに N_2 中のドリフト速度は温度には依存しない。また、 ND_L はここでの E/N 域では変化が緩やかであるために温度特性は交錯しているが特に明らかな温度依存は見られない。

以上、 N_2 を用いた予備実験の結果から、今回構築したドリフト装置は電子輸送特性の温度特性を測定する上でじゅうぶんな動作特性をもつことが確認できた。

図2. N₂中の電子輸送係数の温度特性 (a) ドリフト速度 W , (b) ND_L (図中の記号は(a)と同じ)

Fig. 2. Temperature dependence of the electron swarm parameters in N₂: (a) Drift velocity, (b) ND_L (The symbols are the same as in (a))

4. CO₂ の電子輸送特性の測定

図3. 電子到着時間分布の典型例

Fig. 3. A typical example of arrival time distributions

図3に373Kにおける電子到着時間分布(ドリフト距離1-5cm)の一例を示す。電子輸送特性はこのような分布のドリフト距離依存性から決定する。

図4(ドリフト速度 W) と図5(ND_L) に室温(297K)での本測定結果を以前のおわれわれの測定結果⁽⁶⁾と比較する。ドリフト速度はほぼ完全に一致している。 ND_L は $E/N = 25 \text{ Td}$ 以上で若干高い値を得ている。なお、われわれの以前のドリフト速度は Elford ら⁽³⁾の結果と $\pm 1\%$ 以内で一致している。

次いで、CO₂中の電子輸送係数の温度依存の測定結果について述べる。測定は297K、373K、428K、および、483Kの温度で行った。このときの気体圧力は0°C換算で2-3torrである。

図4. 室温(297K)のCO₂中におけるドリフト速度の測定結果の比較

Fig. 4. Comparison of the present drift velocity with our previous result⁽⁶⁾

図5. 室温(297K)のCO₂中における ND_L の測定結果の比較

Fig. 5. Comparison of the present ND_L with our previous result⁽⁶⁾

図 6 には煩雑になるのを避けるために代表的に 297K と 483K におけるドリフト速度 W の E/N との関係を示す。

図 6. 297K と 483K における CO_2 中の電子のドリフト速度 W

Fig. 6. The drift velocity of electrons in CO_2 at 297 and 483K

図の誤差バーは到着時間分布の最大値の時間とドリフト距離の関係から最小 2 乗法を使ってドリフト速度を求める時の最小 2 乗誤差を示す。明らかにドリフト速度 W は温度に依存しており、気体温度が高くなるほど W は低下することが分かる。また、 E/N が高いほど温度による W の差は大きくなる。また、 $E/N=10\text{Td}$ では温度依存は非常に小さくなる。

図 7 に測定した何点かの E/N におけるドリフト速度の温度特性(closed symbols)を示す。図中の本測定結果の記号に対応する形の open symbols は Elford ら⁽³⁾の 193、293、573K での測定結果を示す。比較のために、図 2 の $E/N=17$ 、30、40Td における N_2 中のその温度特性($\times$)をプロットしそれを直線で結んで示す。 CO_2 の特性と比較することが目的であるため特に E/N 値は図中に明示しないが、下から順に 17、30、40Td の場合である。図 6 から明らかであるが、12Td 以上の E/N で CO_2 中のドリフト速度は温度依存を示すようになり、 E/N が高いほどその傾向は顕著になることが分かる。本測定の高 E/N の結果は温度に対して上に凸の傾向を示し、温度が高いほど温度に対する依存性は強くなるように見える。既述したが、室温近傍での本測定結果と Elford ら⁽³⁾の結果は非常によく一致しており、また、温度特性の全体的な特徴もよく一致しているといえる。図中で比較している N_2 中のドリフト速度の温度依存性との違いは明らかである。

図 8 に ND_L の温度依存関係の測定結果を示す。図 7 と同様にここでも N_2 中の ND_L の温度依存を図 2(b)から抜粋して CO_2 のそれと比較の目的でプロットしてある。この温度依存

図 7. CO_2 中のドリフト速度の温度依存特性。

Closed symbols : 今回の測定結果、Open symbols : Elford⁽³⁾、 $\times$: N_2 のドリフト速度(図 2(a)参照)

Fig. 7. The temperature dependence of the drift velocity measures in CO_2 . Closed symbols : present, open symbols : Elford and Haddad⁽³⁾, $\times$: drift velocity in N_2 (see Fig. 2(a))

図 8. CO_2 中の ND_L の温度依存特性。 $\times$: N_2 の ND_L (図 2(b)参照)

Fig. 8. The temperature dependence of the ND_L in CO_2 . $\times$: ND_L in N_2 (see Fig. 2(b))

特性に関しては他に比較する測定例が無い。しかし、 ND_L もドリフト速度と同じように E/N が 12Td より大きくなると温度依存性が見られるようになり、さらにそれが高くなる

に伴って温度依存が顕著になる。その温度依存性はやはり W と同様に温度上昇にともなって ND_L は減少し、また、温度が高いほどその減少が強くなることも W と共通する特徴である。気体温度の変化に伴う ND_L の変化は W のそれに比べて大きいようである。

5. 検討

純粋 CO₂ 中の電子のドリフト速度 W と ND_L の気体温度に対する依存性の詳細を測定した。いずれの輸送特性も温度の上昇に伴って減少するが、その依存関係が顕著になるのは $E/N > 10\text{Td}$ 以上の、通常の気体に対して予想されるよりはるかに高い E/N 域である。ドリフト速度のここでの結果は Elford らの測定結果⁽³⁾とよく一致している。

まえがきで述べたようにこの E/N 域で分子の回転励起の影響が強く現れることは考えられないし、特に、高温になると回転量子数に対する依存性は弱くなることが知られており⁽⁷⁾、温度が高いほど強くなる CO₂ 中の電子輸送特性の温度依存を回転励起の影響で説明することには無理がある。

一方、CO₂ 分子の最低振動励起(変角振動)状態 $v(010)$ のしきいエネルギーは約 0.083eV であり、本研究の温度範囲では分子のかかりの割合が振動励起状態にある。そしてその割合は高温ほど大きくなる。表 1 はボルツマン分布から計算した気体温度が 297、373、428、483K におけるいくつかのモードの振動励起分子の存在割合を示す。

表 1. 振動励起 CO₂ 分子の割合と温度

Table 1. Fractional occupation of several vibrational states of a CO₂ molecule at temperatures of the present measurement.

Mode	Energy (meV)	297K	373K	428K	483K
000	0.00	0.9211	0.8483	0.7901	0.7316
01 ¹ 0	82.75	0.0728	0.1294	0.1678	0.2005
02 ⁰ 0	159.37	0.0018	0.0060	0.0105	0.0159
02 ² 0	165.54	0.0029	0.0099	0.0178	0.0274
100	172.11	0.0011	0.0040	0.0074	0.0117
03 ¹ 0	239.59	0.0002	0.0010	0.0024	0.0046
03 ³ 0	248.38	0.0001	0.0007	0.0019	0.0038
110	257.50	0.0001	0.0006	0.0015	0.0030
001	291.26	0.0000	0.0001	0.0003	0.0007
04 ⁰ 0	317.00	0.0000	0.0000	0.0001	0.0004
120	332.00	0.0000	0.0000	0.0001	0.0003
200	348.00	0.0000	0.0000	0.0001	0.0002

表から明らかなように、483K においては全体のおよそ 20% が $v(010)$ に励起されていることがわかる。さらに、この励起分子は変角振動をするため、振動にともなって分子内の電荷分布も振動する結果、それは振動と共に変化する電気双極子モーメントを持つ。Davis ら⁽⁸⁾はこのような双極子モーメントを持つ振動励起分子が基底状態分子に比べて大

きな電子衝突断面積を持つことを理論的に示した。また、1898 年の Elford らの測定結果を理解することを目的に、Buckman ら⁽⁴⁾は振動励起 CO₂ 分子の全衝突断面積を 0.12-2.0eV の範囲で測定し、基底状態の分子に比べて最大でおよそ 2.4 倍 (0.25eV において) にも達することを確認している。

CO₂ 気体の温度上昇に伴って振動励起状態分子の存在割合が高まることは大きな電子衝突断面積を持つ分子の混合割合が高まることと等価である。したがって、それにとまって(混合)気体中の電子輸送特性も変化し、しかも、ドリフト速度と ND_L がともに減少することは容易に予想できる。

今回の測定で大きな温度依存が見られるのはたとえば図 4 の ND_L に極大が見られる(ドリフト速度には顕著な屈曲が見られる) E/N 域であり、そこに最も強い影響を持つのは 2-5eV にある CO₂ の形状共鳴を介した振動励起過程である⁽⁶⁾。一方、 $E/N < 10\text{Td}$ ではドリフト速度が電界 E にほぼ比例(図 3 が傾斜 1)し、また、 ND_L も一定値に漸近する領域であることから、電子のエネルギー分布は熱平衡分布 (平均エネルギー kT 、ただし、 k はボルツマン定数、 T は気体温度) に近いことが予想される。これらのことから、また、振動励起分子の持つ双極子モーメントが衝突断面積の差を生む原因と考えられることから、CO₂ 振動励起分子の弾性運動量移行断面積はおよそ kT (~0.1eV) から数 eV の範囲で基底状態分子のそれに比べて大きくなることが予想できる。

6. 結論

試料気体温度を制御可変できる電子ドリフトチューブを新たに構築し、N₂ 気体中の電子輸送係数の温度特性を測定し、装置の基本動作特性を確認した。

さらに、CO₂ 中の電子輸送特性の詳細な温度依存を 297K から 483K の範囲で測定した。測定 E/N の範囲は 10Td から 50Td である。12Td 以下では輸送特性にはほとんど温度に対する依存性は見られないが、それ以上の E/N では E/N を高くするとともにより顕著な温度依存を示すことが確認できた。気体温度の上昇に伴い電子のドリフト速度 W と縦方向拡散係数と気体数密度の積 ND_L は共に減少し、気体温度が高いほど強く減少する傾向が見られた。 ND_L に関しては温度依存特性が測定された例はこれまでないが、ドリフト速度の温度依存は Elford らの結果 (193、293、573K) とよく一致した。

この温度依存は気体温度とともに割合が増加する双極子モーメントを持つ振動励起状態分子の影響であるとして、輸送特性の温度特性に関与する振動励起分子の衝突断面積とエネルギー範囲について簡単に検討した。

このような振動励起分子の影響は CO₂ に限らずいくつかのその他の分子についても重要になると考えられる。また、従来、CO₂ レーザの数値モデリングに振動励起分子の衝突断面積を考慮された例はないようであるが、その結果には問題が含まれると考えられる。

謝辞

本研究は林眞氏(気体エレクトロニクス研究所)との交流を通して始められた。同氏のご教授とご鞭撻に心から感謝申し上げる。

(平成 12 年 9 月 4 日受付、平成 13 年 1 月 9 日再受付)

文 献

- (1) A. G. Robson, *Aust. J. Phys.* **30**, 39-49(1977)
- (2) J. J. Lowke, *Aust. J. Phys.* **16**, 115-21(1963)
- (3) M. T. Elford and G. N. Haddad, *Aust. J. Phys.* **33**, 517- 30 (1980)
- (4) S. J. Buckmann, M. T. Elford and D. S. Newman, *J. Phys. B* **20**, 5175-82(1987)
- (5) Y. Nakamura, *J. Phys. D* **20**, 933-8(1987)
- (6) Y. Nakamura, *Aust. J. Phys.* **48**, 357-63(1995)
- (7) M. A. Morrison and N. F. Lane, *Phys. Rev. A* **16**, 975 -983 (1977)
- (8) H. T. Davis and L. D. Schmidt, *Chem. Phys. Lett.* **16**, 260-3 (1972)

高 柳 浩 二 (非会員) 1975 年 6 月 11 日生まれ。1998 年 3 月

慶應義塾大学理工学部電気工学科卒業。2000 年 3 月同大学大学院理工学研究科電気工学専攻修士課程修了。2000 年 4 月日本電気(株)入社、現在に至る。

中 村 義 春 (正員) 1943 年 6 月 14 日生まれ。1966 年 3 月慶應

義塾大学工学部電気工学科卒業。1968 年 3 月同大学大学院工学研究科電気工学専攻修士課程修了。1971 年同研究科博士課程単位取得退学。1976 年工学博士。1969 年 4 月慶應義塾大学助手、1974 年 4 月同大学専任講師、1986 年 4 月同大学助教授、2001 年 4 月同大学教授、

現在に到る。この間、低気圧気中放電、電子スウォーム研究に従事。1975-77 年英国リバプール大学研究員。物理学会、応用物理学会、放電研究グループ、原子衝突研究協会会員。