純粋 NO 気体中および NO-Ar 混合気体中における電子輸送係数の測定

学生員 竹内大樹 (慶應義塾大学)

正 員 中村義春 (慶應義塾大学)

Measurements of Electron Transport Coefficients in Pure NO and in NO-Ar Mixtures

Taiki Takeuchi, Student Member (Keio University)

Yoshiharu Nakamura, Member (Keio University)

The drift velocity (W) and the product of the gas number density and the longitudinal diffusion coefficient (ND_L) of electrons have been measured in pure NO, and in the 4.99% and 0.498% nitric oxide (NO)-argon (Ar) mixtures by using the double-shutter drift tube with variable drift distance. The range of the measurements covered were : $0.4 \leq E/N \leq 500$ Td and $0.15 \leq p_0 \leq 25$ torr in pure NO, $0.1 \leq E/N \leq 50$ Td and $1 \leq p_0 \leq 120$ torr in the 4.99% NO-Ar mixture, and $0.35 \leq E/N \leq 20$ Td and $5 \leq p_0 \leq 100$ torr in the 0.498% NO-Ar mixture. All measurements were carried out at room temperature.

キーワード：一酸化窒素，電子衝突断面積，電子ドリフト速度，縦方向拡散係数，電子スウォーム

Keywords: nitric oxide, electron collision cross section, electron drift velocity, longitudinal diffusion coefficient, electron swarm

1. はじめに

電子-原子分子衝突断面積に関する研究は本来原子分子内部のダイナミクスを理解することを主たる目的とすることが多かった。しかしながら、電子衝突断面積の知識を利用することで気体プラズマ中電子の挙動の精密な記述が可能になった現在、特に断面積セット（各原子分子に考えられるすべての衝突過程に関する1組の断面積）に対する需要が高まっている。諸気体中の電子輸送特性には関係する原子分子のすべての電子衝突過程が反映する。そのような輸送特性に矛盾のないように1組の電子衝突断面積を求めるのが電子スウォーム法である。しかし、回転・振動励起過程がある分子の各断面積をその気体中の輸送特性から決定しようとする場合に、得られた電子衝突断面積の唯一性が原理的に保証できないとする問題も指摘されてきた⁽¹⁾。しかし、最近、Nakamura らはアルゴンに微量(数%程度)の分子を混合した気体と純粋分子気体中の電子輸送係数の測定結果を併用することで、分子の低エネルギー域の非弾性(特に振動励起)断面積と弾性(運動量移行)断面積を別々に求める手法を提案し、唯一性の問題に対処しようとしている。

地球大気中の物理や化学におけるその重要性のために、NO の電子衝突特性に対する関心が高まっている。NO は地球の大気の微量な構成要素の一つであるが、多くの重要な役割を果たす。高度の低い大気中では触媒作用によるオゾン破壊において重要な役割を果たし^(2,3)、高い所では宇宙から

降り注ぐ電子による解離励起が励起した酸素原子や窒素原子を生じ、オーロラの発光に寄与する。また、NO はその基底電子状態の回転振動遷移により長波長赤外線を放射するので、地球大気中の温度平衡においても重要な役割を果たしている。

NO の電子衝突に関する研究は Brüche⁽⁴⁾の全衝突断面積の測定に始まり、電離に関する研究⁽⁵⁻¹⁰⁾や解離性電子付着に関する研究⁽¹¹⁻¹⁸⁾を中心に多くのものがある。これらの電子衝突断面積セットを評価する上で不可欠である電子輸送特性の報告⁽¹⁹⁻²³⁾は他の分子に比べて少なく、またそれらの結果の間の一致も決して良くはない。これらの電子輸送係

図1 林によるNOの断面積⁽²⁴⁾とArの断面積⁽²⁷⁾

Fig. 1. The cross sections for NO by Hayashi and the cross sections for Ar

数に矛盾しないように電子衝突断面積セットを決定しようとする試み(図1)もなされた⁽²⁴⁾が、これらの電子輸送係数の不確定さを考えると十分であるとは言えない。ここでは、0.498%および4.99%NO-Ar混合気体と純粋NO気体中における電子のドリフト速度と縦方向拡散係数を測定した。また、純粋NO中における低 E/N (電界と電子数密度の比で、単位は $Td = 10^{-17} V \cdot cm^2$)での測定結果には明らかな三体付着の影響が見られた。この研究で得た電子輸送係数は今後、NO分子の電子衝突断面積決定に用いられる。

2. 実験方法

電子輸送係数の測定には図2に示すドリフト距離可変の2重シャッタ・ドリフトチューブを用いている。この装置についての詳細は以前⁽²⁵⁾に述べているのでここでは簡単

図2 ドリフト距離可変・2重シャッタ・ドリフトチューブ

Fig. 2. Double-shutter drift tube with variable drift distance

図3 電子到着時間分布の例

Fig. 3. A sample of arrival time distribution of electrons

図4 低 E/N での電子到着時間分布の例

Fig. 4. A sample of arrival time distribution of electrons at low E/N

な説明にとどめる。ドリフト距離は1-10cmの範囲で可変であり、一定 E/N で複数のドリフト距離において電子の到着時間分布を観測することが可能で、その到着時間分布の特性量(分布のピーク到着時間 t_p と分布の特性半幅の2乗 $(\delta t)^2$)とドリフト距離の直線回帰解析からドリフト速度(W)と縦方向拡散係数(D_L)が差分的に決定できるところに大きな特徴がある。例として、純粋NO気体中の12Td、5torrにおける電子到着時間分布を図3に示す。ドリフト距離は典型的には2cmから8cmの間で変化させており、ピーク到着時間 t_p ならびに分布の特性半幅の2乗 $(\delta t)^2$ とドリフト距離の関係の直線性を R^2 値で表すと、典型的に、それぞれ0.9999以上ならびに0.998以上であった。コレクタ電流の測定レンジは大概 $10^{-12}A$ でバックグラウンドノイズ電流は $10^{-13}A$ 程度以下であった。すべての測定は室温(25-26°C)で行い、また、試料のNO-Ar混合気体(高千穂化学工業(株)製)はNOの混合率が0.4980%と4.99%のものを、純粋NO気体(高千穂化学工業(株)製)は純度99.99%のものをを用いている。総合的に、ドリフト速度 W と気体数密度と縦方向拡散係数の積 ND_L の測定結果の誤差は、それぞれ最大で $\pm 2\%$ および $\pm 10\%$ 程度である。

3. 結果検討

3.1. 純粋NO気体中における電子輸送係数

純粋NO気体中における測定は0.4-500Tdの E/N 範囲、0.15-25torrの気体圧力範囲で行なった。高 E/N 域($>10Td$)および低 E/N 域($<10Td$)における電子到着時間分布を図3および図4に示す。これらの図を比較すると、低 E/N 域における到着時間分布はドリフト距離とともに到着電子数(分布の面積)が急激に小さくなっていくのが分かる。しかも、気体圧力が高くなるほど、この到着電子数減少の傾向は顕著になった。気体圧力が低い場合には拡散によって装置のドリフト領域から外へ出る電子が増え、その結果到着電子数の減少が見られることもあるが、気体圧力が高くなるほど到着電子数の減少が顕著になるということは考え難

い。したがって、図4は電子付着による到着電子の減少を示すと考えた方が自然である。ドリフト距離増加にともなう到着電子数の減衰から求めた付着係数 η/N は図5に示すように気体圧力に線形に依存することから、この低 E/N 域の付着は三体付着であることを示唆している。NO 気体中の三体付着過程は以前に Bradbury⁽²⁶⁾、Parks⁽²¹⁾ によって報告されており、それが観測される E/N 域と三体付着係数の値も本研究における値と良く一致している。Parks⁽²¹⁾ によると、次のプロセスで NO の三体付着が起こる。

さらに、図4のドリフト距離 2cm の分布にはその左半分と対称な分布も細線で描いてあるが、観測された分布は非対称で、後ろに尾を引く形になっていることがわかる。これは、NO の浅い準位に捕獲された電子が短い寿命の後に、

図5 η/N と気体圧力の関係

Fig. 5. η/N vs. gas pressure

図6 低 E/N での W と気体圧力の関係

Fig. 6. W vs. gas pressure at low E/N

で示されるような自動脱離をして生じる遅延電子の存在を示すものと考えられる。Parks⁽²¹⁾ によると NO の電子親和力は $0.026 \pm 0.018 \text{ eV}$ であり、熱エネルギーを考慮すれば、自動脱離が十分可能であると考えられる。

到着分布に遅延電子が混在する場合、前章で述べた方法で決定する電子のドリフト速度と ND_L にはその影響が含まれるものと考えられる。実際にこの低 E/N での W と ND_L の圧力依存特性を示す。圧力が高いほど付着が顕著で遅延電子の影響が強く分布に現れる結果として、 W が圧力とともに減少し、 ND_L が圧力とともに増大する結果を理解することができる。したがって、図の圧力依存性を 0 torr

図7 低 E/N での ND_L と気体圧力の関係

Fig. 7. ND_L vs. gas pressure at low E/N

図8 純粋 NO 気体中における W

Fig. 8. W in pure NO

図9 純粋 NO 気体中における ND_L
Fig. 9. ND_L in pure NO

へ外挿することで、遅延電子の影響を含まない W と ND_L が得られると考えられる。 ND_L は図に示す E/N 範囲ではすべて $5 \times 10^{21} \text{ cm}^{-1} \text{ s}^{-1}$ に収束している。一方、 $E/N > 10 \text{ Td}$ では W と ND_L の両方に低 E/N に見られるような圧力依存は見られない。

以上の検討にしたがって、輸送係数に圧力依存がない高 E/N では異なる圧力での測定値の単純平均を、また、明らかな圧力依存が見られる低 E/N では 0 torr への外挿して得た値を、それぞれ W と ND_L について図8と図9に示す。それぞれの図には比較のために以前に報告されている測定結果^(19-21, 23)と図1の林の衝突断面積セットから計算した結果も示してある。また、図9には電子の到着時間分布から直接得られる ND_L の値も比較してプロットしてある。平均値の標準偏差は、典型的に、 W に関しては1%以下、 ND_L に関しては5%以下であった。純粋 NO 気体中の測定は次節で述べる混合気体中の測定よりも広い E/N 範囲にわたって行なうことができた。 W は両対数グラフ上でほぼ直線的になる特徴が見られ、これまで報告されている測定値⁽¹⁹⁻²¹⁾と比較すると、 E/N 依存性も絶対値も本測定結果とは大きく異なる。林の電子衝突断面積から計算した結果は、それらの測定結果⁽¹⁹⁻²¹⁾に合うように決められたものであるため、当然それらの結果とよく一致しており、本測定結果とやはり大きく異なり、30 Td 付近で本結果と交差している。 ND_L には E/N 増加と共にステップ関数のように大きな勾配の後に平らになる構造が見られた。これまで唯一 Mechlinska-Drewko⁽²³⁾の測定があるが、200 Td 以下では今回の結果の方が大きくなり、それ以上では今回の結果のほうが小さくなった。計算値に関しては、20 Td 以上においてはその特徴を表しているが、20 Td 以下の ND_L が平坦になる特徴を表していない。次の節で述べるように、図1の振動励起断面積は混合気体中の測定結果の特徴を比較的よく再現していることから、この純粋 NO 気体中における測定結果に合うようにするためには、林の運動量移行断面積に修正を加える必要があると言える。

図10 4.99%NO-Ar 混合気体中における W
Fig. 10. W in 4.99% NO-Ar mixture

図11 4.99%NO-Ar 混合気体中における ND_L
Fig. 11. ND_L in 4.99% NO-Ar mixture

3.2. 4.99%NO-Ar 混合気体中における電子輸送係数

4.99%NO-Ar 混合気体中における測定は 0.1-50 Td の E/N 範囲、1-120 torr の気体圧力範囲で行った。測定した W と ND_L をそれぞれ図10、11に示す。混合気体中では NO の分圧が低く純粋 NO 中で見られたような圧力依存性は見られないため、図には、各 E/N について気体圧力を変えて行った測定の結果の平均値を示す。平均値の標準偏差は W に関しては大体1%以下、 ND_L に関しては5%以下となった。測定結果は純粋 Ar 気体中における結果、林による電子衝突断面積⁽²⁴⁾から計算した結果と比較する。NO-Ar 混合気体中における測定は今までに例がなく、比較する実験結果はない。 W の測定結果には 2.5 Td あたりに広い極大が、また、 ND_L には 3.5 Td あたりに狭い顕著な極大が見られた。 W および ND_L は E/N が高くなると、Ar 気体中における結果に近づいていくのが見られる。これは高 E/N では Ar との衝突の効果が(弾性、非弾性を含めて)支配的になり、したがって Ar に漸近すると考えられる。林の電子衝突断面積から計算した結果は、極大をとる特徴およびその位置、また、 W に関してはさらにその絶対値に関して、比較的良く再現している。この極大の構造には NO の非弾性過程(特に振動励起)の効果が顕著に効くことがボルツマン解析からわかる。

図 12 0.498%NO-Ar 混合気体中における W
Fig. 12. W in 0.498% NO-Ar mixture

図 13 0.498%NO-Ar 混合気体中における ND_L
Fig. 13. ND_L in 0.498% NO-Ar mixture

3.3. 0.498%NO-Ar 混合気体中における電子輸送係数

0.498%NO-Ar 混合気体中における測定は 0.35-20Td の E/N 範囲、5-100torr の気体圧力範囲で行った。図 10、11 と同様に W と ND_L の結果を、Ar 気体中におけるもの、林の電子衝突断面積から計算したものと比較して、図 12、13 に示す。図のプロットはこれまでと同様に、異なる圧力における測定値の平均を表す。 W には、4.99%混合気体中に見られるような、0.6Td に極大を持つ構造が見られた。 ND_L に関しては、4.99%混合気体中に見られるような顕著なものは見られないが、図 10 と図 12 の比較から、図 11 のピークに対応する構造は図 13 では 1Td 付近に見られる。また、4.99%混合気体中におけるのと同様に、 W では明確に、 E/N が高くなるに連れて Ar の結果に漸近していくことが分かる。林の電子衝突断面積からの計算結果は、4.99%の場合と同様に、 W に関しては、極大の構造、位置および大きさを良く再現しており、 ND_L に関しては、その極大の構造をわずかではあるが、見ることが出来る。

4. 結論

NO-Ar 混合気体および、純粋 NO 気体中における W と ND_L を測定した。2 種類の混合比の NO-Ar 混合気体中においては、 W については、広く大きな極大構造および Ar 気体中の結果に漸近して行く構造が見られた。 ND_L については、特に 4.99%の場合に、顕著な狭い極大が見られ、0.498%

の場合にも、それに対応する構造が確認できた。純粋 NO 気体中の W については、これまでの測定結果とは大きく異なる結果が得られた。 ND_L に関しては、高 E/N 域で、大きな勾配のあとに平らになる構造が見られ、低 E/N 域では、三体付着後に自動脱離して生じる遅延電子が電子到着時間分布をひずませることに起因すると考えられる気体圧力依存性が観測された。また、林の電子衝突断面積セットを使った解析から、混合気体中の輸送係数の極大構造に NO の振動励起断面積が特に大きく寄与することが明らかになった。今後はこれらの電子輸送係数から NO の電子衝突断面積を決める予定である。

5. 謝辞

NO の電子衝突断面積セットのデータを頂き、また、NO に関してたくさんの助言をいただいた気体エレクトロニクス研究所の林眞先生に深く感謝いたします。

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

文献

- (1) L. G. H. Huxley and R. W. Crompton : "The diffusion and drift of electrons in gases", Chap. 13, John Wiley & Sons, (1974)
- (2) N. J. Mason and W. R. Newell : *J. Phys. B*, **22**, 2297-309 (1989)
- (3) K. P. Kirby : *The Physics of Electronic and Atomic Collisions* (New York: AIP), 48-58 (1933)
- (4) E. Brüche : *Ann. Phys.*, **83**, 1065-128 (1927)
- (5) J. T. Tate, P. T. Smith, and A. L. Vaughan : *Phys. Rev.*, **48**, 525-31 (1935)
- (6) D. Rapp and P. Englander-Golden : *J. Chem. Phys.*, **43**, 1464-79 (1965)
- (7) C. B. Opal, E. C. Beaty, and W. K. Peterson : *JIL A Report* No.108, 1-117 (1971)
- (8) Y. B. Kim, K. Stephan, E. Mark, and T. D. Mark : *J. Chem. Phys.*, **74**, 6771-6 (1981)
- (9) I. Iga, M. V. S. Rao and S. K. Srivastava : *J. Geophys. Res.*, **101**, 9261-6 (1996)
- (10) W. Hwang, Y.-K. Kim, and M. E. Rudd : *J. Chem. Phys.*, **104**, 2956-66 (1996)
- (11) J. T. Tate and P. T. Smith : *Phys. Rev.*, **39**, 270-7 (1932)
- (12) D. Rapp and D. D. Briglia : *J. Chem. Phys.*, **43**, 1480-9 (1965)
- (13) P. J. Chantry : *Phys. Rev.*, **172**, 125-36 (1968)
- (14) C. Paquet, P. Marchand, and P. Marmet : *Can. J. Phys.*, **49**, 2013-7 (1971)
- (15) P. W. Harland, J. L. Franklin, and D. E. Carter : *J. Chem. Phys.*, **58**, 1430-7 (1973)
- (16) E. Krishnakumar and S. K. Srivastava : *J. Phys. B*, **21**, L607-9 (1988)

-
- (17)H. Sambe and D. E. Ramaker, : *J. Chem. Phys.*, **94**, 2548-56
(1991)
- (18)O. J. Orient and A. Chutjian : *Phys. Rev. Lett.*, **74**, 5017-9
(1995)
- (19)M. F. Skinker and J. V. White: *Phil. Mag.*, **46**, 630-7
(1923)
- (20)V. A. Bailey and J. M. Somerville: *Phil. Mag.*, **17**, 116,
1169-76 (1934)
- (21)D. A. Parkes and T. M. Sugden: *J. Chem. Soc. Faraday
Trans.*, **68**, 600-14 (1972)
- (22)C. S. Lakshminarasimha and J. Lucas: *J. Phys. D*, **10**, 313-21
(1977)
- (23) J. Mechliniska-Drewko, W. Roznerski, Z. L. Petrovic and G.
P. Karwasz : *J. Phys. D*, **32**, 2746-9 (1999)
- (24) M. Hayashi : *Nonequilibrium Processes in Partially Ionized
Gases Plenum*, 333-40 (1990), 私信 (1999)
- (25)Y. Nakamura, *J. Phys. D*, **20**, 933-8 (1987)
- (26)N. E. Bradbury : *J. Chem. Phys.*, **2**, 827-40 (1934)
- (27)T. Kurachi and Y. Nakamura : 電気学会放電研究会資料
(ED-89-72) (Japan: IEE) (1989)
M. Suzuki, T. Taniguchi and H. Tagashira : *J. Phys. D*, **23**,
842-50 (1990)

竹内大樹 (学生員) 1978年2月22日生まれ。2000年
3月慶應義塾大学電子工学科卒業。同年慶
應義塾大学理工学研究科入学。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、現
在に至る。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。