

東京大学 大学院 新領域創成科学研究科 物質系専攻 修士論文

論文題目：超臨界流体を含む高圧環境下における
マイクロプラズマの発生プロセス

指導教員 寺嶋和夫助教授



学籍番号 46124

氏名 澤田正美

平成 18 年 1 月

目次

Chapter I 緒言	6
I.1 はじめに	6
I.2 プラズマ (Plasma)	7
I.2.1 プラズマとは	7
I.2.2 プラズマの発生手法	9
(1) 直流放電	9
(2) 誘電体バリア放電	9
(3) レーザー誘起プラズマ	10
I.2.3 タウンゼントの理論とパッシエンの法則	11
(1) α 作用と γ 作用	11
(2) パッシエン曲線	13
I.3 超臨界流体 (Supercritical Fluid; SCF)	14
I.3.1 超臨界流体のマクロな特性	14
I.3.2 超臨界流体のミクロな特性	16
I.3.3 超臨界流体の測定手法	19
I.3.4 超臨界流体の応用	20
I.4 超臨界流体プラズマ (SCF Plasma)	21
I.4.1 マイクロプラズマ	21
I.4.2 超臨界流体プラズマ	22
Chapter II SCF プラズマのこれまでの研究と本研究の目的	24
II.1 超臨界流体プラズマのこれまでの研究	24
II.2 本研究の目的	28
Chapter III 放電開始電圧測定	29
III.1 実験	29
III.1.1 実験装置	29
(1) 測定系 (超臨界セル他)	29
(2) 平行平板基板電極	33
III.1.2 実験方法	35
(1) H_2O	35
(2) Xe	35
III.2 SCF プラズマのマクロ物性 (放電開始電圧)	38
III.2.1 測定結果	38
III.2.2 考察	40
(1) 放電に影響するパラメータ	40
(2) タウンゼントの理論をもとにしたフィッティング	44

（3）低圧側での変曲に関する考察.....	46
（4）臨界点近傍での谷に関する考察.....	49
III.3 まとめ	53
Chapter IV LIP 発生及び、SRS スペクトル測定.....	54
IV.1 背景	54
IV.1.1 発光分光測定	54
IV.1.2 LIP 及び SRS	55
IV.1.3 scH ₂ O 中での DBD の発生.....	57
IV.1.4 実験装置	59
IV.1.5 実験方法	61
IV.2 SCF プラズマのミクロ物性（誘導ラマン散乱スペクトル）	62
（1）scCO ₂ 系.....	62
（2）scH ₂ O 系	63
IV.3 まとめ	69
Chapter V 総括	70
Chapter VI 謝辞	71
参考文献.....	72

Figures

Figure I-1 物質の三態とプラズマ.....	7
Figure I-2 dc 放電プラズマ.....	9
Figure I-3 誘電体バリア放電 (a)、(b)表面放電、(c)体積放電	10
Figure I-4 レーザー誘起プラズマ.....	10
Figure I-5 α 作用と γ 作用	11
Figure I-6 パッシエンの法則	13
Figure I-7 一般的な物質の状態図.....	14
Figure I-8 液相、超臨界流体、気相.....	16
Figure I-9 超臨界流体のクラスター分布.....	17
Figure I-10 (a)SCWO 反応容器、(b)SCF を利用したトレンチの埋め込み	20
Figure I-11 マイクロプラズマの位置づけ.....	21
Figure I-12 SCF プラズマ	22
Figure I-13 scCO ₂ プラズマを用いて合成されたカーボンナノチューブ	23
Figure II-1 scCO ₂ 中での dc 放電マイクロプラズマ	24
Figure II-2 高圧 CO ₂ 環境下での放電開始電圧をフィッティング曲線	25
Figure II-3 放電開始電圧の電極間距離依存性	26
Figure II-4 高圧 H ₂ O 環境下における放電開始電圧	27
Figure III-1 scH ₂ O 中での放電開始電圧測定系.....	29
Figure III-2 scH ₂ O 中での放電開始電圧測定系（写真）	30
Figure III-3 電極ジョイント	30
Figure III-4 電極ホルダー(a)模式図、(b)写真.....	31
Figure III-5 scXe 中での放電開始電圧測定系	32
Figure III-6 平行平板型電極（CFE）	33
Figure III-7 CFE 作製順序	33
Figure III-8 放電前後の電極の変化 (a)放電前、(b)放電後	34
Figure III-9 高圧 H ₂ O 中での放電開始電圧 (660.65 K)	38
Figure III-10 高圧 Xe 中での放電開始電圧の圧力依存性 (292.15 K)	39
Figure III-11 (a)H ₂ O、(b)Xe 密度の圧力依存性	40
Figure III-12 (a)H ₂ O、(b)Xe の誘電率の圧力依存性	42
Figure III-13 (a)H ₂ O、(b)Xe の密度揺らぎの圧力依存性	43
Figure III-14 放電開始電圧とフィッティング曲線、(a)H ₂ O、(b)Xe、(c)CO ₂	45
Figure III-15 (a)H ₂ O、(b)Xe の負電荷移動度の密度依存性	46
Figure III-16 イオン化ポテンシャルのクラスターサイズ依存性	47
Figure III-17 Auger 中和理論.....	48

Figure III-18	希ガスの二次電子放出係数のイオン化ポテンシャル依存性	48
Figure III-19	臨界点近傍での初期電子とクラスター	49
Figure III-20	Hamaguchi らの計算に基づく放電開始電圧.....	50
Figure III-21	SCF クラスターの時間変化.....	52
Figure IV-1	scXe 中での DBD からの発光スペクトル	54
Figure IV-2	液体 H ₂ O からの SRS、(a)前方 SRS、(b)後方 SRS	55
Figure IV-3	SRS、レイリー光、プラズマ発光の時間分解.....	56
Figure IV-4	scH ₂ O 用 DBD 電極.....	57
Figure IV-5	LIP 発生及び SRS スペクトル測定装置系.....	59
Figure IV-6	SRS 測定装置系写真	59
Figure IV-7	scCO ₂ 中での LIP 発生の様子	62
Figure IV-8	前方、後方 SRS スペクトル ($f = 70$ mm のレンズにより集光)	63
Figure IV-9	前方、後方 SRS スペクトルの(a)ピーク位置、(b)FWHM の温度依存性....	64
Figure IV-10	SRS 測定条件	65
Figure IV-11	各温度、圧力条件での前方、後方 SRS スペクトル。ピンク：前方 SRS スペクトル、青色：後方 SRS スペクトル.....	66
Figure IV-12	前方、後方 SRS スペクトル（積算なし）	67

Tables

Table I-1	プラズマの応用分野	8
Table I-2	物質の臨界定数.....	15
Table I-3	超臨界流体の輸送特性	15
Table III-1	フィッティングパラメータ	44
Table III-2	クラスター平均サイズ	47
Table III-3	フィッティングパラメータ β	51
Table IV-1	SRS の測定条件 ($f = 70$ mm)	63
Table IV-2	SRS 測定条件 ($f = 50$ mm)	65

Chapter I 緒言

I.1 はじめに

本修士論文は私が寺嶋研究室に配属されて以降取り組んできた超臨界流体プラズマに関する研究をまとめたものである。本研究室では微細空間における新しいプラズマ材料科学の創生を目標として以下の様々な研究に取り組んでいる。

1. 超臨界流体グループ

超臨界流体プラズマ(dc放電、DBD、LIP)の発生^{1, 2, 3, 4, 5}

超臨界流体プラズマの分光学的診断^{4, 5}

超臨界流体プラズマを用いた物質合成(CNT、金属膜)^{6, 7}

2. 大気圧グループ

プラズマファイバーの作製

氷点下マイクロプラズマの発生

ストリップラインを用いたマイクロ波放電⁸

低温マイクロプラズマによる局所表面改質

3. 低圧グループ

UHFマイクロプラズマ

マイクロプラズマによるラジカル源の供給

上記の三つ研究グループの中で、私は超臨界流体グループに所属し、特に超臨界流体プラズマの基礎物性に関する研究を進めてきた。この超臨界流体プラズマは最近でこそ、その研究が広まってきているが^{9, 10}、本研究室が世界に先駆けて研究を進めてきた分野であり、“人と同じことをしない”というスタンスを強く持つ本研究室を象徴する研究対象といえる。

Chapter I では、本研究の二つの柱である「“プラズマ”、“超臨界流体”とは何か？」に始まり、その性質や応用利用について、特に本研究との関わりの強い部分を中心に掲載する。その後、“マイクロプラズマ”と超臨界流体の関わりについても触れ、最後に“超臨界流体プラズマ”について述べる。

I.2 プラズマ (Plasma)

I.2.1 プラズマとは

一般的によく知られるように、固体状態の物質の温度を上げていく（エネルギーを与えていく）と、液体、気体へと変化する（Figure I-1）。その後、さらに大きなエネルギーを与えると、気体分子同士が衝突、電離し、正イオン、ラジカル、電子、中性粒子が飛び回っている状態（物質の第四の状態）となる。一般的にこの状態の物質をプラズマと呼ぶ。もう少し厳密に言えば、プラズマは巨視的に電気的中性の保たれた（準中性）、正負の荷電粒子群の集合体と定義される。

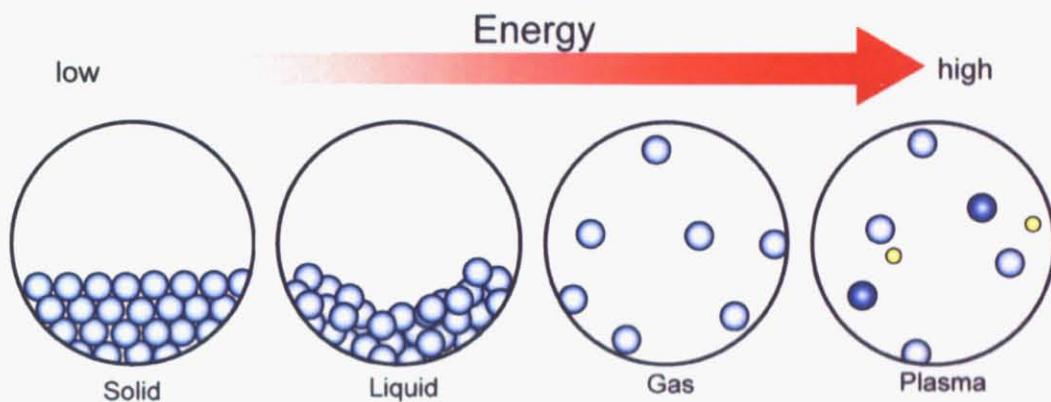


Figure I-1 物質の三態とプラズマ

プラズマは学術的にも、工学的にも多くの興味深い性質を持っている。まず、化学的に活性であり、高い反応性を持っていることが挙げられる。この性質はプラズマ CVD やプラズマ重合といった技術において非常に重要な意味を持つ。また、物理的には粒子の運動エネルギーが大きく、また、電化を持つ粒子集団であるため導電性がある。さらに、プラズマは光を発するといったことも重要な性質の一つである。プラズマの具体的な例をいくつか挙げると、自然界の中のプラズマとしては雷、オーロラ等がある。また Saha によれば、宇宙の 99.9 % はプラズマ状態であるという。さらに、身近な所では蛍光灯や PDP (Plasma Display Panel) もプラズマを利用した製品である。PDP ではキセノン (Xe) ガスがプラズマ化する際に発生する紫外線を三種の蛍光体に照射させ、RGB (赤緑青) を得ている。Table I-1 にプラズマの代表的な利用例をまとめた。

Table I-1 プラズマの応用分野

電気的応用	熱的応用	光学的応用	化学的応用	力学的応用
熱電子発電	アーク溶接	蛍光灯、ネオン	プラズマ CVD	スパッタリング
核融合発電	放電加工	PDP	エッチング	ビーム源
空気清浄機	プラズマ精錬	気体レーザー	排ガス処理	ロケット推進

プラズマを発生させるには様々な方法があるが、人工的に用いられるのは気体を構成している原子を電離させる方法である。原子を電離させるには電離エネルギーを与えてやる必要があるが、その電離エネルギーは各原子によって異なっており、一般的には数 eV~25 eV 程度である。原子に電離エネルギーを与えるには、電子による衝突電離、接触電離、光電離などがある。衝突電離においてはまず電子にあるエネルギーを与える必要がある。代表的な方法としては、一対の金属板等を気体中にセットし、その間に直流電源による電圧を加え電子を加速させる方法、電子銃により真空中で電子を加速させる方法、コイルに高周波電流を流し、ガス中に電場を作り、それによって電子を加速させる方法等がある。本卒論研究の実験においては電極間に直流電圧を印加する方法でプラズマを発生させている。詳しく I.2.2 に記す。

プラズマを分類する方法としてはいくつかあるが、構成粒子である電子、正イオン、中性粒子の温度によって、大きく二つに分ける事が出来る。これら三種の粒子の温度は常に等しいわけではない。通常、大気圧に近い圧力でのプラズマは粒子同士の衝突が激しい事から、エネルギーの交換が十分に行われ、電子温度 T_e 、イオン温度 T_i 、中性粒子温度 T_n の間に、 $T_e \approx T_i \approx T_n$ が成立する熱平衡状態にある。このようなプラズマを熱プラズマ (thermal plasma) と呼ぶ。一方、1 Torr 以下の低い圧力下で発生したプラズマは粒子同士の衝突が少なく、 $T_e \gg T_i, T_n$ と電子温度がイオン温度や中性粒子温度と比べ非常に高く、熱的に非平衡な状態にある。このようなプラズマは低温プラズマ (cold plasma) もしくは、非平衡プラズマと呼ばれる。

以上のように現在までにプラズマの研究、実用化は幅広く行われているように思えるが、これらのプラズマは主として数 mm から数 km という大きなプラズマ（マクロプラズマ）で、このマクロプラズマに関しては比較的まとまった学問体系が出来あがっていると言えるが、それより小さなプラズマについては精力的な研究がなされているものの、いまだ未解明な部分も多い。そこで本研究室では数 μm 以下の微細なプラズマ（マイクロプラズマ）についての広範囲かつ深遠な知見を得るべく様々な新しい研究に取り組んでいる。詳しくは I.4.1 の項で述べるが、マイクロプラズマの研究により、従来のマクロプラズマにはない新しい現象、その工学的応用の発見が期待され、マイクロプラズマは非常に大きな魅力を持った研究対象であると言える。

I.2.2 プラズマの発生手法

プラズマを発生させるには、物質に高いエネルギーを与えてやればよいが、一般にはそのエネルギーは放電やレーザーによって供給される。以下に本研究と関わる放電手法として（1）直流放電、（2）誘電体バリア放電、（3）レーザー誘起プラズマについて簡単に紹介する。

（1）直流放電

まず、放電プラズマ発生手法として一番単純な直流放電（dc 放電）を紹介する。Figure I-2において、スイッチ S を閉じ、電極間に dc (direct current) 電圧 V を印加する。この電圧を上げていき、ある閾値 V_0 に達すると、電極間に電流が流れ、明るく発光する。この時の電圧 V_0 を放電開始電圧（絶縁破壊電圧）と呼ぶ。この絶縁状態からプラズマ状態への遷移に関しては、Townsend らによる a 作用、 γ 作用で記述されるが、詳細は I.2.3 で記す。

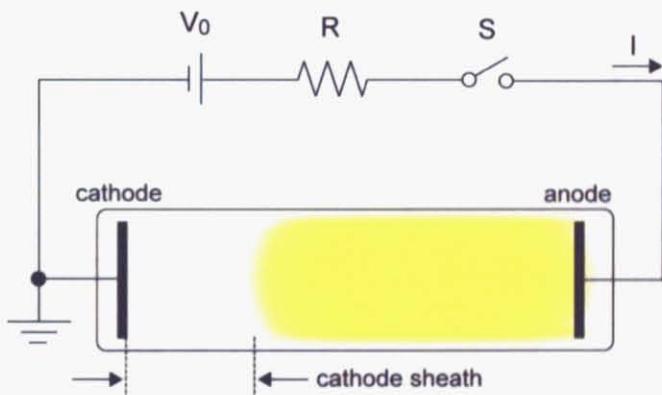


Figure I-2 dc 放電プラズマ

（2）誘電体バリア放電

大気圧を含む高圧雰囲気で、非平衡プラズマを安定に発生させる手法として、誘電体バリア放電（Dielectric barrier discharge）がある。DBD は、Figure I-3 の様に、電極の一方、もしくは、両方を誘電体で覆い、電極間に交流電圧を印加し、プラズマを発生させる手法である。50 ns 以下の短時間のパルス放電を繰り返すため、電子のみが加速され、イオンが加速される前に放電が終わる。そのため、電子温度のみが高く、イオン温度の低い非平衡（低温）プラズマの安定発生が可能となる。DBD はオゾナイザーや、PDP のセル等に広く応用されている。

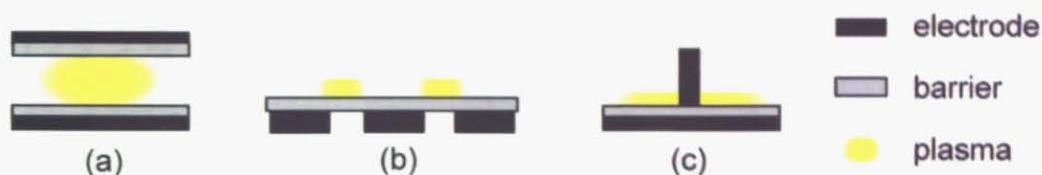


Figure I-3 誘電体バリア放電 (a), (b)表面放電、(c)体積放電

(3) レーザー誘起プラズマ

レーザー誘起プラズマ (Laser Induced Plasma; LIP) は Figure I-4 のようにレーザーをレンズにより微小領域に集光することで、空間にエネルギーを供給し、発生させる。例えば、大気圧の希ガスをプラズマ化するためには、 $I=10^{15} \text{ W/m}^2$ (電界強度 $E=2\times 10^8 \text{ V/m}$) 以上になるようにレーザー光を集光してやればよい¹¹。

この方法は気体、液体、固体を問わずプラズマを発生させる事が可能であるため、レーザー核融合、レーザープレーショーン等の応用利用が盛んに行われている。

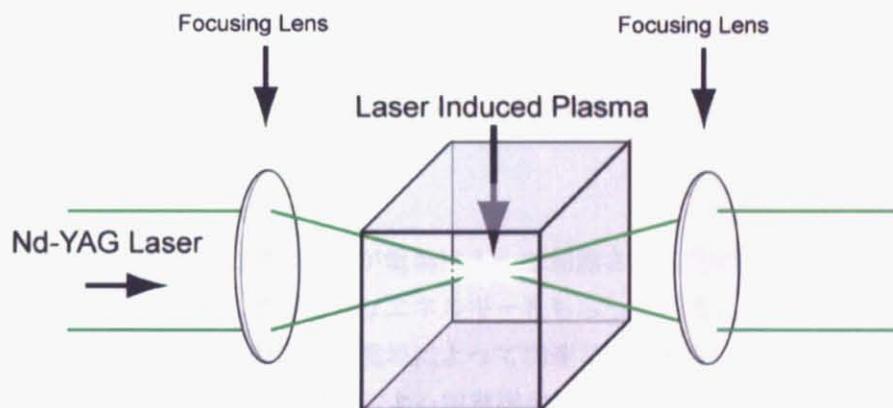


Figure I-4 レーザー誘起プラズマ

本研究においても scCO₂ 中、scH₂O 中へのパルスレーザーの集光により LIP を発生させているが、詳細は IV.1 を参照。

I.2.3 タウンゼントの理論とパッシュエンの法則

(1) α 作用と γ 作用

一般的に絶縁破壊は α 作用、 γ 作用と呼ばれる二つのメカニズムによって説明される (Figure I-5)。

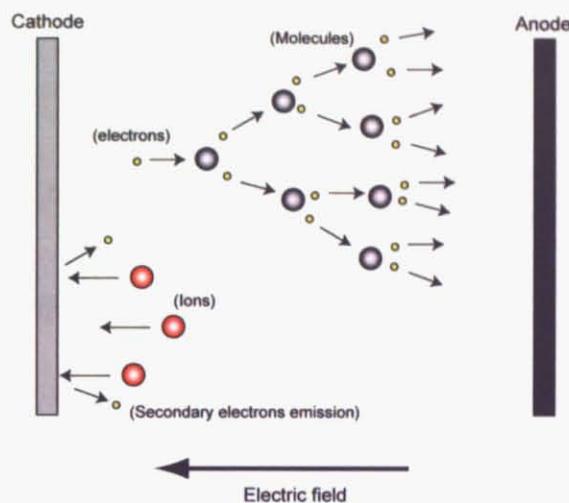


Figure I-5 α 作用と γ 作用

放電の種となる電子（初期電子）が電場によって加速され、空間の気体電子と衝突する。この時、電子が電場により充分なエネルギーをもらっていると、分子を電離し、新たに電子が一つ増える。この電子も電場によって加速され、他の分子を電離する。このような電場によって加速された電子による電離増殖効果を α 作用と呼ぶ。電子がある距離 x 進むごとに分子を電離するとすれば、 nx 進む間に電子の数は 2^n 個となる。ある電子が単位長さあたり進む間に α 回電離を引き起こすとすると、 n 個の電子が dx 進む間に電子は $dn = \alpha \times n \times dx$ 増加することになる。これを $x = 0$ で $n = n_0$ として積分すると、

$$n = n_0 e^{\alpha x} \quad (1)$$

となり、流れる電流 $i = en$ は、

$$i = i_0 e^{\alpha x} \quad (2)$$

となる。また、タウンゼントはこの α が、圧力 (p) と電場 ($E = V/d$) により、

$$\frac{\alpha}{p} = A \exp\left(-\frac{B}{E/p}\right) \quad (3)$$

であらわせることを確認している。

一方、電離によって生じたイオンが加速され、高エネルギーで陰極表面に衝突すると、表面から電子（二次電子）が放出される。これを γ 作用とよび、陰極表面へ衝突するイオンの数と放出される二次電子の数の比を二次電子放出係数 (γ) と定義する。

α 作用と γ 作用によって電離増殖が進むと、電流は

$$i = i_0 e^{\alpha d} + \gamma (e^{\alpha d} - 1) i_0 e^{\alpha d} + \left\{ \gamma (e^{\alpha d} - 1) \right\}^2 i_0 e^{\alpha d} + \dots = \frac{i_0 e^{\alpha d}}{1 - \gamma (e^{\alpha d} - 1)} \quad (4)$$

となる。従って、初期電流によらず、電流が流れるためには、

$$\gamma (e^{\alpha d} - 1) = 1 \quad (5)$$

となる必要がある。この式をタウンゼントの放電開始条件式と呼ぶ。

(2) パッシエン曲線

気体放電の放電開始電圧 V は実験的に雰囲気圧力 p と電極間距離 d の積に依存し、ある pd で極小値を持つ事がしられており、これはパッシエンの法則 (Pd則) と呼ばれている。Figure I-6 に示したのが、いくつかの物質における、パッシエン曲線である。ある Pd (数 mmTorr) で極小をとるのが分かる。

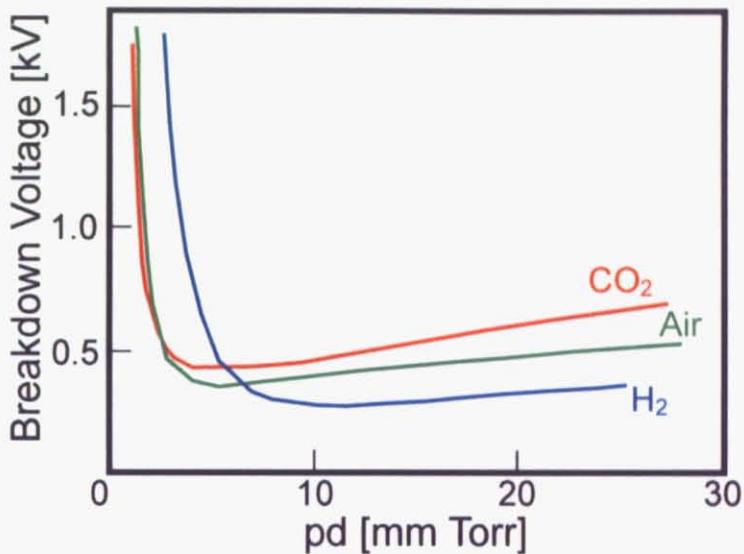


Figure I-6 パッシエンの法則

パッシエンの法則は、Eq. I-1 のタウンゼントの式から理論的にも、

$$V = \frac{Bpd}{\ln(Apd / \ln(1+1/\gamma))} \quad (6)$$

と求める事が出来る。

d を一定にして考えると、 p が大きすぎると（雰囲気密度が高すぎると）、電子の平均自由行程が短くなり、電界から電離に充分なエネルギーをもらう事が出来なくなり、放電開始電圧が上がると理解される。逆に、 p が小さすぎると（雰囲気密度が低すぎると）、電子が電界から充分なエネルギーをもらっていても、衝突頻度が低いため、十分な電離が行われない。したがって、ある最適な pd で放電開始電圧は極小値を取ることになる。

I.3 超臨界流体 (Supercritical Fluid; SCF)

近年、液体と気体の中間の性質を持つ超臨界流体はその高い溶解性、拡散定数などにより、環境、ナノテクノロジーをはじめ、多くの分野で注目されている¹²。ここでは、プラズマと並び本研究のもう一本の柱となる超臨界流体についてそのマクロ特性とミクロ特性という切り口で簡単に説明していく。

I.3.1 超臨界流体のマクロな特性

Figure I-7 は一般的な物質の状態図である。物質には固相、液相、気相の三相の存在がよく知られている。固相と気相、気相と液相、液相と固相の間の曲線はそれぞれ昇華曲線、蒸気圧曲線、融解曲線と呼ばれ、三相が共存する点は三重点と呼ばれる。

物質の温度、圧力を蒸気圧曲線に沿って上げていき、ある温度、圧力以上になると液相と気相の密度が等しくなり、相の区別ができず、流体と呼ばれる状態になる。この時の温度、圧力をそれぞれ臨界温度 (Critical temperature) T_c 、臨界圧力 (Critical pressure) P_c と呼び、状態図上のこの点を臨界点 (Critical Point) と呼ぶ。一般には臨界点を越えた物質は超臨界状態にあると定義されるが、特に臨界点近傍の流体を超臨界流体 (Supercritical Fluid; SCF) と呼ぶ。

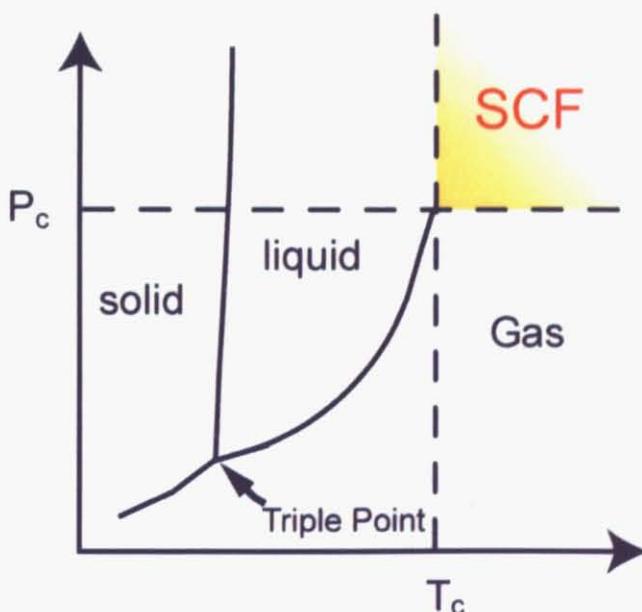


Figure I-7 一般的な物質の状態図

物質の臨界温度、臨界圧力はそれぞれの物質固有の値であり、Table I-2 に代表的な物質の臨界温度、圧力、密度を示す。二酸化炭素において臨界温度は室温程度であり、臨界圧力もそれほど高くないのに対して、水の場合、その臨界温度は 647.3 K、臨界圧力は 22.12 MPa と非常に高温高圧であることがわかる。一般的には分子間の引力が強いものほど、その臨界点は高くなっている。

Table I-2 物質の臨界定数

	T _c [K]	P _c [Pa]	D _c [g/cm ³]
CO ₂	304.2	7.38	0.466
H ₂ O	647.3	22.12	0.315
Xe	289.7	5.84	1.10
O ₂	154.78	50.14	0.41
H ₂	33.24	12.8	0.021

超臨界流体は一般的に気体と液体の中間の性質を持つといわれる。Table I-3 は超臨界流体のマクロな特性の例として、その輸送特性を気体、液体と比較したものである¹³¹⁴。この表からも、超臨界流体は熱伝導度が良く、拡散が比較的早い上、液体に近い密度を持っていることから、反応媒体として非常に優れた性質を持っている事が分かる。また、超臨界流体のもう一つの大きな特徴として、臨界点付近では僅かな温度、圧力変化によって、その性質が急激に変化するという事が挙げられる。

Table I-3 超臨界流体の輸送特性

	Gas (atm, 25°C)	SCF (T _c , P _c)	Liquid (1atm, 25°C)
Density [kg/m ³]	0.6~2	200~500	600~1600
Viscosity [kg/ms]	1~3	1~3	20~300
Diffusion coefficient [m/s]	1000~4000	5~40	0.02~0.2
Thermal conductivity [W/mk]	4~30	20~80	80~250

I.3.2 超臨界流体のミクロな特性

超臨界流体をミクロな視点から捉えると、分子が複数個集まつた集合体（クラスター）の形成がとても重要な意味を持つ。上で述べてきた超臨界流体のマクロな性質の多くも、クラスタリングのような分子レベルでの流体構造に根ざしている。Figure I-8 は液体、気体、超臨界流体の水分子の様子を模式的に表したものである。水（液相）は分子間の距離が近く、引力相互作用が分子の持つ運動エネルギーよりも大きいため、分子同士がお互いを束縛し、自由に動き回ることのできない状態にある。それに対して、水蒸気（気相）では分子が十分なエネルギーを持っているため、束縛から逃れ、自由に動き回れる状態にある。そして、超臨界流体の場合、分子間の引力相互作用と運動エネルギーがほぼ等しい状態になり、エネルギーの小さな分子は液体のように凝集し、エネルギーの大きな分子は気体のように振舞い、液体と気体の中間の状態を取る。Figure I-8 のように、クラスターから構成される超臨界流体は別名クラスター流体とも呼ばれている。

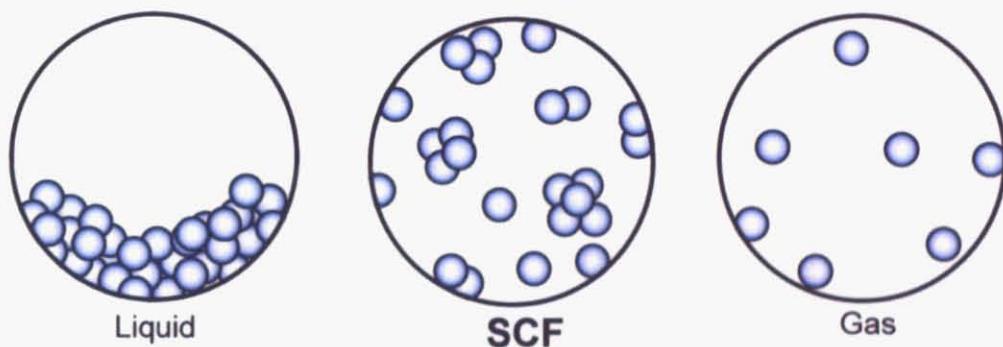


Figure I-8 液相、超臨界流体、気相

一般的に言われる“SCF のクラスタリング”には大きく分けて二種類がある。まず、純粋な物質系において臨界点近傍で見られる流体分子間相互作用によるもの。そして、溶質分子を流体に溶かした系における溶媒和と呼ばれるものである。SCF の抽出等への応用利用においては後者のクラスタリングの理解が欠かせず、実際多くの研究は溶媒—溶質系におけるクラスタリングに関してなのだが、本研究においては主として前者の様な純粋系のクラスタリングを扱っている。従って、以下の話題でのクラスタリング、クラスターという言葉も基本的には前者のもの（純粋系）として話を進める。

SCF は様々なサイズのクラスターの混合系であり、代表的クラスター構造というものは存在しない。また、クラスター分布は一般的に温度、圧力により規定される。Figure I-9 は水のクラスター分布の温度圧力依存性を MC 法によって計算したものである¹⁵。図中、 T_c 、 ρ_c はそれぞれ臨界温度、臨界密度である。例えば、気体状態の水（下のグラフ）がほとんどモノマーで構成されているのに対し、scH₂O（上のグラフ）には数個から数十個のクラスターが存在することがわかる。

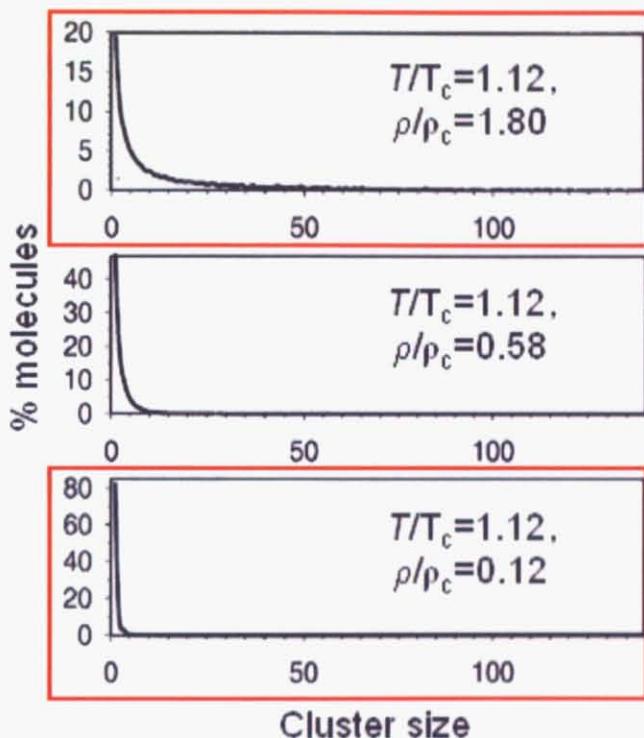


Figure I-9 超臨界流体のクラスター分布

クラスターを形成する分子はピコ秒オーダーで入れ替わっていることが知られており¹⁶、時間的、空間的な密度のばらつきを生じさせる。一般的に超臨界流体の密度という場合、マクロな視点から見た平均密度であるが、この密度が局所的にゆらいでおり、これを定量的に示すパラメータとして、密度揺らぎ（Density fluctuation: F_D ）がある。密度揺らぎは特に臨界点近傍で顕著となる。この密度揺らぎが超臨界流体の臨界点近傍での物性の急激な変化に大きく寄与している。

ここで、密度揺らぎの定義について触れておく。

任意の体積 V に存在する粒子数を N とすると、体積 V 内の粒子数のゆらぎは、

$$\langle (\Delta N)^2 \rangle = \left\langle (N - \bar{N})^2 \right\rangle \quad (7)$$

となる¹³。ここで $\langle \rangle$ は物理量の平均値を表している。密度揺らぎは、

$$F_D = \frac{\langle (\Delta N)^2 \rangle}{\bar{N}} \quad (8)$$

と定義される。例えば、密度揺らぎ F_D が 10 で、体積 V 中の平均粒子数 \bar{N} が 1000 の場合、

$$\langle (\Delta N)^2 \rangle = 10 \times \bar{N} = 10000 \quad (9)$$

で、 $|\Delta N| = 100$ となる。これは体積 V 中の粒子が、時間変化、あるいは空間変化によって $N=1000 \pm 100$ の範囲で揺らいでいる事を意味している。

後で詳しく述べるが、この密度揺らぎは臨界点近傍で急激に増加し、これが SCF 中での放電に大きな影響を与えている。

I.3.3 超臨界流体の測定手法

以下に代表的な SCF の測定手法を掲載する。本研究においては、(c) のラマン分光に取り組んでいる。

(a) 核磁気共鳴、NMR (Nuclear magnetic Resonance)

静磁場中の分子に電磁波を当てた際、分子を構成する原子の磁気的環境によって吸収する周波数が異なる。つまり、孤立している核と、分子を構成し近傍原子の電気的磁気的影響を受ける核とでは共鳴周波数のずれ（化学シフト）を生じる。

プロトンの化学シフトと水素結合は強い相関性を持っており、常温常圧の水のプロトン化学シフトは低磁場側（ずれの大きい側）にでる。温度を上げていくと化学シフトは高磁場側に移動するが、超臨界水になっても、0 にはならない。これは超臨界水では多くの水素結合が切れているものの、その一部は残っていることを意味している¹⁷。

数 mg という微少量で実験が行え、エネルギー軸の分解能が非常に良いという実験上のメリットがある反面、時間分解能はあまり高くない。

(b) X 線小角散乱法、Small-angle X-ray scattering

電荷を持つ粒子によって散乱された X 線を検出する手法。散乱パラメータ $s = 4\pi \sin \theta / \lambda$ (2θ :散乱角) によって広角散乱、小角散乱に分けられる（小角散乱は $s \rightarrow 0$ ）。

X 線の散乱強度から相関距離、密度揺らぎが分かる。例えば、ある粒子から距離 r に存在する粒子密度等を求める事ができ、それによりクラスターの存在を確認できる。（クラスターが存在する状態では r が小さい時の粒子密度が平均密度より大きくなっている）。実際、Nishikawa らによって、散乱強度から上記の式を用いて密度揺らぎが求められている¹⁸。

X 線を透過させる窓材にかなり制限があり、本研究で用いている超臨界セルに付属する厚み 10 mm のサファイアでは実験的に困難がある（Nishikawa らは厚さ 2 mm の Be 窓を使用している）。また、この測定手法を SCF プラズマに対して適用する場合、プラズマを最低でも数十分間定常的につけていなければならぬので、バリア放電等によるプラズマの安定発生が求められる。

(c) ラマン分光法、Raman spectroscopy

レーザーで単色光を試料に当て、入射光と波長の異なるラマン散乱スペクトルを検出する。このスペクトルは主として粒子間の結合の振動に関する情報を与える。

例えば、O-H 振動スペクトルより、水素結合強度等が分かる。高圧水蒸気から超臨界流体までのラマンスペクトルが測定されており、O-H 振動スペクトルのピーク振動数が高温水蒸気から超臨界流体で $20\sim30\text{cm}^{-1}$ 低下するとの報告がある^{19, 20}。

X 線散乱と異なり、可視光を通すものであれば窓材として利用できる。そのため、本研究で採用しているサファイア窓でも問題がない。ただし、ラマン光はレイリー光の 100 万分の 1 程度の強度なので、レイリー光や迷光をしっかりカットしなければならない。

I.3.4 超臨界流体の応用

超臨界流体の最初の応用利用としては、1970 年代から、超臨界流体抽出法 (Supercritical Fluid Extraction: SFE) によるカフェインの抽出が行われている。SFE は文字通り、超臨界流体を溶剤として目的物である溶質を抽出する操作であり、現在でも超臨界流体の中心的な応用利用例となっている²¹。例えば、溶剤として scCO_2 、溶質としてナフタレン固体を取り上げると、まず、抽出槽に固体ナフタレンを含む原料を仕込み、それに超臨界 CO_2 を加える。この時ナフタレンの溶解度は 5.5 wt% である。 CO_2 とナフタレンの混合流体は膨張弁を通り、減圧され分離層に送られる。ここでナフタレンの溶解度は 0.11 wt% となる。よってナフタレンが過飽和状態となり、ナフタレン固体が分離槽に析出する。ナフタレンをほとんど含まなくなった CO_2 は分離槽から圧縮機に送られふたたび scCO_2 として抽出槽内にリサイクルされる。この超臨界流体抽出法は従来の有害な有機系溶剤を用いない、環境負荷の小さい抽出法として、動植物原料の薬効成分や香料の分離精製、また、化学物質からの不純物の除去、分離など、広範囲に利用されている。

抽出プロセスの他の応用利用例として、その高い反応性を利用した超臨界水酸化法 (Supercritical Water Oxidation: SCWO) がある。超臨界水酸化法は排水廃棄物の分解処理技術であり、ダイオキシン発生により問題視されている焼却炉の代替技術として注目されている。超臨界水は油などの無極性物質とも完全に混合する特徴があり、さらにそこに酸素が存在すると、酸化反応を起し有機物の分解が可能となる。600 °C、25 MPa、反応時間 1 min で PCB やダイオキシンは二酸化炭素や水などに分解される。Figure I-10(a) は東京大学の柏キャンパス内にある環境安全センターの超臨界水酸化反応容器であるが、超臨界水酸化プロセスを利用した実験廃液処理施設としては世界初の物である。

また、超臨界流体を利用した成膜法 (Supercritical Fluid Chemical Deposition) があるが、これは Chemical Fluid Deposition (CFD) の一種で、超臨界流体の持つ高い拡散性、浸透性を活かし、の Figure I-10(b) ような高アスペクト構造物への金属埋め込みなどに成功している²²。従来の CVD やめっき法と比較して低環境負荷のプロセスであり、盛んに研究が進められている。



Figure I-10 (a)SCWO 反応容器、(b)SCF を利用したトレンチの埋め込み

I.4 超臨界流体プラズマ (SCF Plasma)

I.4.1 マイクロプラズマ

現在までにプラズマに関して非常に多くの研究がなされているが、その多くは数 mm～数 km の空間で発生するマクロプラズマである。それに対して本研究室では Figure I-11 に示した様な、数 μm 以下の空間でマイクロプラズマの研究に取り組んでいる。特に、Figure I-6 に示したパッシュエン曲線からも分かることおり、超臨界流体の様な高圧雰囲気での放電においては、プラズマの微細化（電極間距離の微細化）により、放電開始電圧の上昇を抑えることが出来る。実際、本研究室では超臨界二酸化炭素雰囲気での電極間距離数 μm での放電に成功しており、その臨界点付近での放電開始電圧が従来のパッシュエンの法則から大幅にずれる等、従来のマクロプラズマには見られなかった特異現象を世界に先駆けて発見している^{1,2}。

マイクロプラズマの持つ主な特徴としてその超高密度性、超非平衡性等が挙げられるが、これに加えてトンネル効果等の量子効果の出現、プラズマの並列マルチアレイ化が可能な事等、マクロプラズマにはないユニークな性質を備えている。

実際に本研究室ではマイクロプラズマを用いて、プラズマチップの作製、カーボン系ナノマテリアルの合成等が行われている⁶。

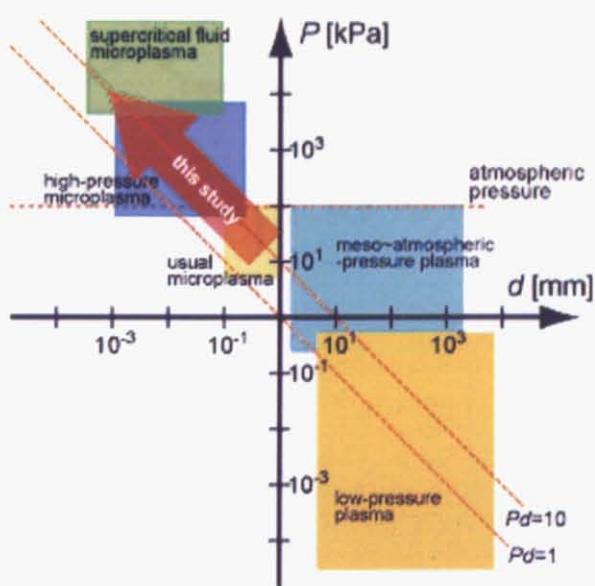


Figure I-11 マイクロプラズマの位置づけ

I.4.2 超臨界流体プラズマ

超臨界流体環境下で発生させたプラズマ（SCF プラズマ）は、超臨界流体の持つ高い溶解性や、拡散速度という優れた輸送特性と、高密度プラズマの持つ高い反応性を併せ持つ、新しいプラズマであり、既存プロセスの高速化や、新しいプロセスへの利用が期待できる。また、ミクロな観点から見ても、I.3.2 の通り、超臨界流体は多彩なクラスターから構成されているため、SCF プラズマは Figure I-12 に模式的に示した通り、従来の気相環境化で発生させたプラズマの構成粒子である、電子、イオン、ラジカル、中性粒子に加え、クラスターイオン、クラスターラジカルを含む、新規プラズマ状態であると考えられる。そのため、単なる工業的な優位性のみならず、学問的にも非常に興味深い研究対象であると言える。

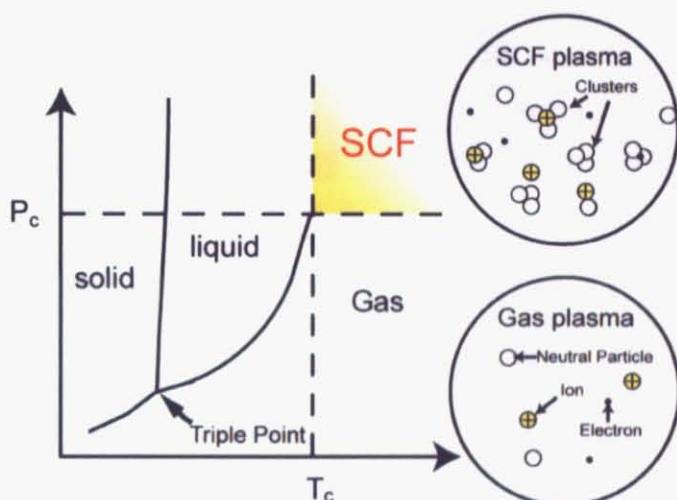


Figure I-12 SCF プラズマ

実際、本研究室では、数 μm という微小ギャップを持つ電極を用い、scCO₂ 環境下でプラズマを発生させることに、成功している。更に、材料合成プロセスへの応用にも取り組んでおり、scCO₂ 中においてプラズマを発生させた後、電極表面への付着物を観察したところ、Figure I-13 の様に、カーボンナノチューブ（Carbon nano-tube; CNT）に代表される、ナノ構造物質が合成されていることを見出している⁶。これは雰囲気 CO₂のみをその原料としている点においても新しいプロセスであり、SCF プラズマが材料合成プロセスに対する優位性を持つ事を示す結果である。

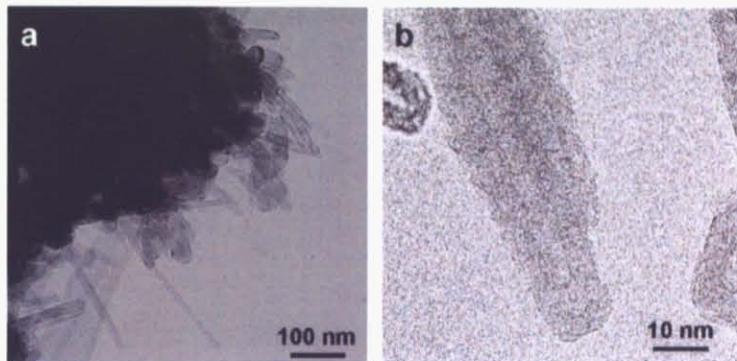


Figure I-13 scCO₂ プラズマを用いて合成されたカーボンナノチューブ

Chapter II SCF プラズマのこれまでの研究と本研究の目的

II.1 超臨界流体プラズマのこれまでの研究

本研究室では、世界に先駆けて、SCF プラズマの研究を進めているが、これまでに以下の様な研究がなされてきた。

- ① scCO₂ 中での dc マイクロ放電の発生、その放電開始電圧の測定とフィッティング^{1,2}
- ② scH₂O 中での dc マイクロ放電の発生、その放電開始電圧の測定³
- ③ scCO₂ 中での DBD 発生、その分光学的診断^{4,5}
- ④ scCO₂ プラズマを用いた物質合成プロセス⁶

ここでは、本修論研究に密接に関係する①、②の研究に関して特に詳しく紹介する。

本研究室では数 μm のギャップ長を持つ電極を用いて、大気圧から、臨界圧力における CO₂ 環境下での放電マイクロプラズマの発生に成功した。

Figure II-1 は scCO₂ 中での 1 μm のギャップ長を持つ平行平板型電極を用いてプラズマを発生させた時の様子である。撮影の際に露光時間を長くとっているため、10 μm 程度に見えるが、目視では、もう少し小さく光っているように見える。



Figure II-1 scCO₂ 中での dc 放電マイクロプラズマ

さらに、Figure II-2 に示すのが、SCF を含む高圧 CO₂ 中 ($P = \sim 10 \text{ MPa}$, $T = 305.65 \text{ K}$)

での放電開始電圧測定結果である。実験結果より、放電開始電圧が、3 MPa 近傍以上では、従来の Paschen 曲線から離れ、特に臨界圧力近傍では、急激な落ち込み(従来の Paschen 曲線から予測される値の 20 % にまで低下)が確認された。また、この落ち込みの位置は、測定環境の臨界点からの温度の更なる上昇とともに、高圧側へシフトし、その落ち込みの深さは浅くなることが確認されている。

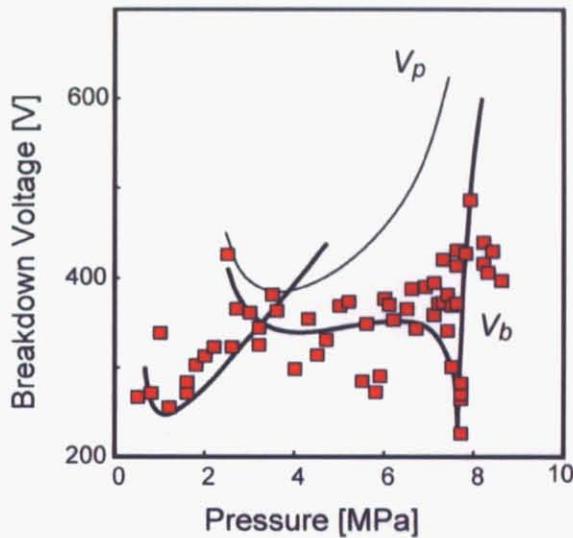


Figure II-2 高圧 CO₂環境下での放電開始電圧をフィッティング曲線

臨界点近傍での密度揺らぎが、温度上昇にともないピーク位置が高圧側へシフトし、またそのピークの強度が減少するという特徴を持ち、臨界点近傍での放電開始電圧の特徴と非常に似ていることを鑑み、従来のガスの放電開始電圧の式²³Eq. (10)をもとに密度揺らぎ F_D の項を加味した Eq. (11)によって、結果のフィッティングが行われている²。

$$V_p = \frac{dn\sigma\phi_i}{AB} \left\{ \frac{1}{\ln(dn\sigma) - \ln(\ln(1/\gamma' + 1))} \right\}, \quad (10)$$

$$V_b = \alpha V_p F_D^\beta, \quad (11)$$

ここで、 V_p は Townsend の理論による放電開始電圧、 d は電極間距離（ギャップ長）、 n は粒子数密度、 σ は電子一粒子の衝突断面積、 f_i はイオン化ポテンシャル、 γ' は二次電子放出係数、 A は電極形状による係数、 B は誘電率に関する係数²⁴、そして、(11)の α と β はそれぞれ独立した係数である。(11)によるフィッティングは示すとおり、実験結果と比較的良い一致を示している。3 MPa 以上でのシフトに関しては、クラスター や粒子への電子

付着による効果ではないかと推測されている。

ただし、放電開始電圧の臨界点近傍での特異現象は Figure II-3 に示すように、 $5 \mu\text{m}$ 以上のギャップ長を持つ電極を用いた場合には観察されなかった。²⁵

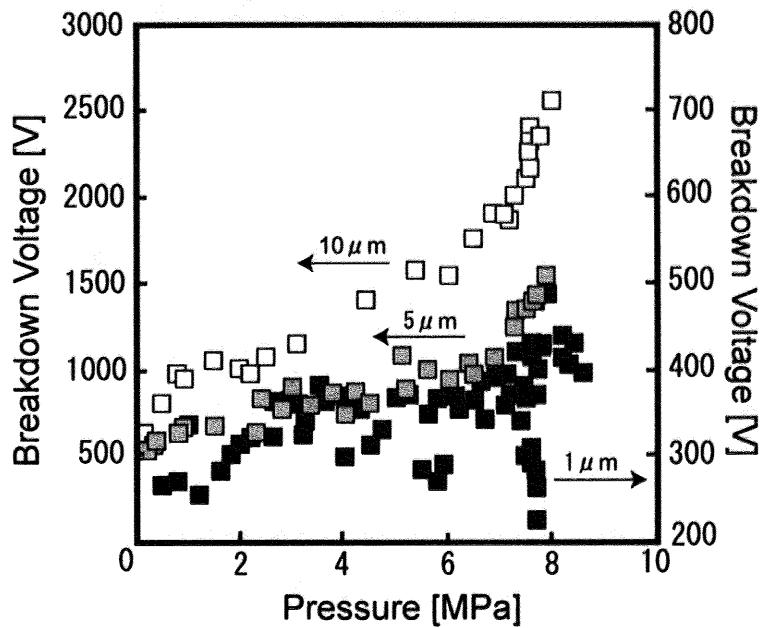


Figure II-3 放電開始電圧の電極間距離依存性

上記の放電開始電圧測定は CO_2 環境下のみでなく、 H_2O 環境下 (SCF を含む高圧環境下) でも行われた。Figure II-4 に示しているのが、 H_2O 環境下における放電開始電圧の測定結果である ($P = 0 \sim 28 \text{ MPa}$, $T = 650.65 \text{ K}$)³。 CO_2 の測定結果と同様に 3 MPa 近傍での放電開始電圧のシフトと臨界点近傍での急激な落ち込みが確認されているが、上記のフィッティング等、詳しい考察は行われていなかった。

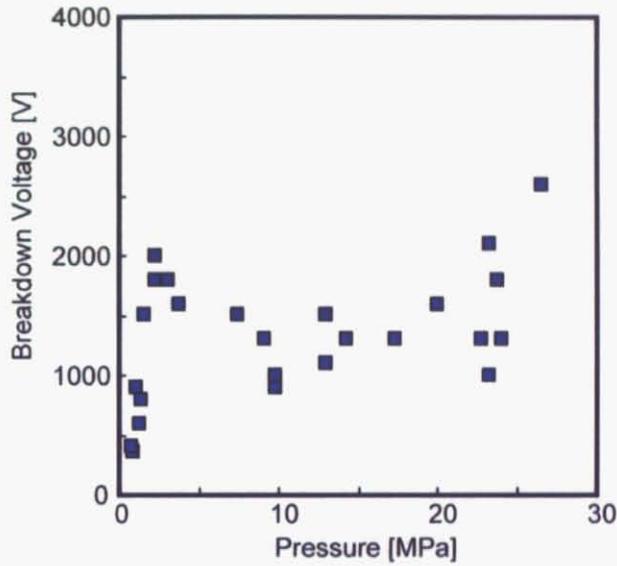


Figure II-4 高圧 H_2O 環境下における放電開始電圧

II.2 本研究の目的

これまでの SCF プラズマの研究により、大気圧から臨界圧力における dc マイクロ放電 プラズマの放電開始電圧に関して以下の三つが確認された。

- ① 3 MPa 近傍以上では従来の Paschen の法則からはずれる。
- ② 臨界圧力付近において、急激な落ち込みをみせる。
- ③ 上記①、②の特異現象が、 $5 \mu\text{m}$ 以上のギャップ長を持つ電極を用いた放電開始電圧 測定の際には発現しなかった。

以上を背景とし、本研究では、超臨界流体プラズマの発生プロセスの解明を目的とし、(i)SCF を含む高圧 H_2O (臨界点: 22.1 MPa, 647.3 K)、Xe (臨界点: 5.84 MPa, 289.8 K) 中での放電開始電圧測定と CO_2 で試みられたフィッティングによる比較、考察 (ii) scH_2O 中へのレーザーの集光により系に多量の電子が存在する状態から誘導的に放出されるラマン散乱スペクトル (Stimulated Raman Scattering; SRS) の測定 の二つに取り組んだ。

(i)に関しては媒質として Xe の様な単原子分子を採用することで、SCF プラズマ発生機構に関する議論の単純化を狙った。実際、Xe に関しては、測定結果とフィッティングとが良い一致を示し、従来のガス放電理論と密度揺らぎによる高圧環境下でのマイクロプラズマ発生プロセスの説明ができた。一方、 H_2O に関しては、ガス放電理論と密度揺らぎだけではその放電開始電圧の挙動を記述できない事が分かった。

そこで、これまで行ってきた放電開始電圧測定といったマクロ物性の測定ではなく、ミクロ物性の解明により、SCF を含む高圧環境下におけるマイクロプラズマ発生プロセスに関して、クラスター挙動等の知見の獲得を目指した。まず、プラズマの一般的な診断手法である発光分光測定に取り組んだが、プラズマの高密度性に起因するスペクトルのプロードニング等により、有意な情報は得られなかった。そこで、(ii)の様に scH_2O 中のクラスター構造を鋭敏に反映するラマン分光測定に取り組み、 scH_2O プラズマ生成の直前における媒質 (クラスター流体) の状態に関する知見の獲得を目指した。

Chapter III 放電開始電圧測定

ここでは、大気圧から臨界圧力の H_2O 、 Xe 環境下における放電開始電圧測定に関して、実験装置、実験方法、結果、考察といった順序で掲載する。特に、 Xe における放電開始電圧の測定結果と、それに対するタウンゼントの理論に密度揺らぎを加えた式によるフィッティングは本研究の柱となる部分であるので、詳しく紹介する。

III.1 実験

III.1.1 実験装置

(1) 測定系（超臨界セル他）

本卒論研究で用いた、超臨界 H_2O 用セルは耐圧硝子工業株式会社に作製していただいた。

Figure III-1、Figure III-2 はそれぞれ装置系の概略図と写真である。セルはハスティロイ C22 製で最大耐圧、最大耐温はそれぞれ 30MPa、723.15K となっている。ハスティロイ C22 は Ni-Cr-Mo 系合金で、酸化性、還元性両方の雰囲気で非常に強い耐食性を示す合金であり、sc H_2O の実験を始め、広範囲の化学工業プロセスに使用されている。内容積は約 10 ml だが、セル底に円筒状ブロックを沈めることで容積を 1 割程度減らす事が出来る。

セル中央部三箇所にサイファイア製の窓板がはめ込まれており、放電プラズマの発光を確認できる。また、窓部分にファイバーを挿し込むことで発光分光測定も可能である。正面左側の管から熱電対温度計、ダイアフラム圧力系、ポンプ、安全弁が取り付けられている。温度計と圧力計は共にコントローラーに繋がっており、自動調節される。右側には圧力を調節するための弁が取り付けられている。

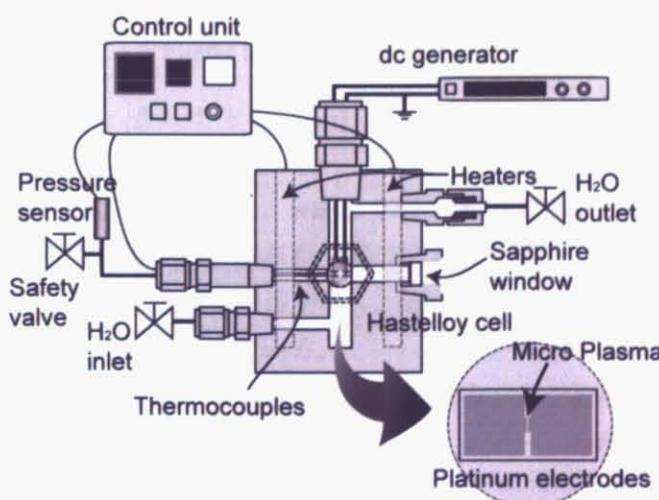


Figure III-1 sc H_2O 中での放電開始電圧測定系

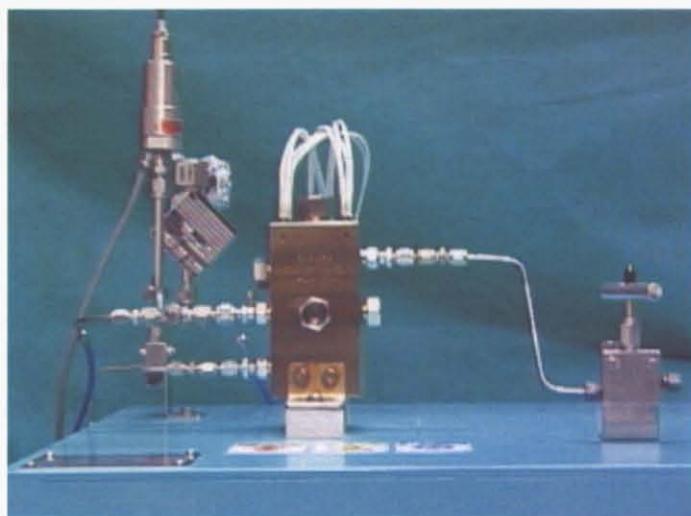
Figure III-2 scH₂O 中での放電開始電圧測定系（写真）

Figure III-3 に scH₂O 実験用の電極ジョイントの写真を掲載する。

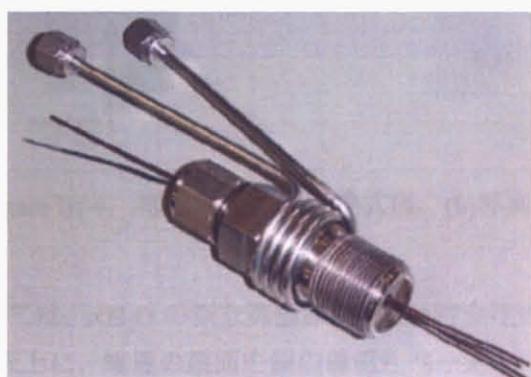


Figure III-3 電極ジョイント

ジョイント部分も高温、高圧、また、scH₂O の高い腐食力にさらされる。また、導線同士の絶縁が求められるため、以下の材料で構成されている。

- a) 白金線：導線としては電気伝導度が高く、scH₂O に対する耐食性の高い白金線 ($F = 0.60 \text{ mm}$ 、99.98 %) を採用している。
- b) カプトン被膜：導線同士の絶縁をとるとために、カプトンと呼ばれるポリイミド樹脂の被膜 ($F = 0.60 \text{ mm}$) を導線の一部に被せた。カプトンの耐久温度は 220 °C で、短時間なら 400 °C まで使用可能であるが、scH₂O に長時間さらすことは出来ない。
- c) セラミック管：セル内で導線同士の絶縁をとるため、セラミック ($F = 1.2, 0.8 \text{ mm}$ 、Al₂O₃:99.5, SiO₂: 0.1, Na₂O: 0.05、電気絶縁抵抗 $10^9 \Omega/\text{cm}$) 管に導線を通している。

- d) ラバ、シーラント：ラバは粉末を固めたもので、ジョイント上部を締め付けることで、一度粉碎され、再び、気密良く固まる。シーラントはラバの上下にセットするセラミックで、ラバを支える。
- e) 冷却水：ジョイントの側面には、ステンレス管が巻いてあり、この中に水を循環させることで、ジョイント部分の温度上昇を抑制し、カプトン等の劣化を防ぐ事が出来る。

上に示した電極ジョイントは Figure III-4 に示した電極ホルダーにつながっている。電極ホルダーも scH₂O の高い腐食性に耐えられるよう、Ni、サファイアを用いて作製されている。

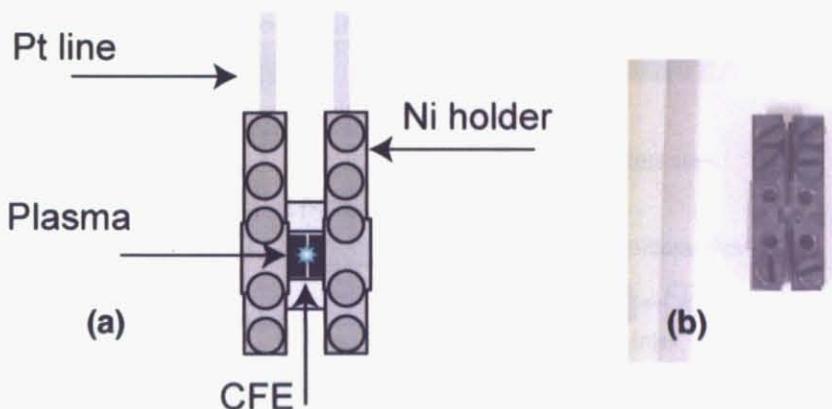


Figure III-4 電極ホルダー(a)模式図、(b)写真

Xe 中での実験においては、scH₂O の様な高温高圧、高い腐食性による装置材料の制限が少ないため、ガラス板上に、電極の裏面を銀の導電性ペーストによって固定し、電極と導線を同ペーストで接着し、電極ホルダーへとつなげている。

Figure III-5 に Xe 環境下での放電開始電圧測定系概略図を掲載する。scXe 実験用のセルは、 H_2O のものと同様、耐圧硝子工業に作製していただいたもので、ステンレス製、最大耐圧、最大耐温はそれぞれ、25 MPa、100 °Cである。

内容積はおよそ 12 ml、こちらもセル側面の窓からプラズマの発光等セル内部の様子を観察する事が出来る。また、Xe の装置系の特徴として、Xe が流れる細長い銅管を液体窒素中で冷やす機構がある。詳しくは次章で紹介するが、Xe ガスをデューワー瓶内の液体窒素に浸せるよう、5 m の銅管を直径 10 cm 程度の円を描くようにぐるぐる巻きにした物を用意した。温度、圧力は H_2O の装置系と同様、熱電対温度計とダイアフラム圧力計を利用した。また、測定温度が室温近傍であったため、氷を含む冷水を袋に入れ、それをセルに巻き付け温度を調節した。

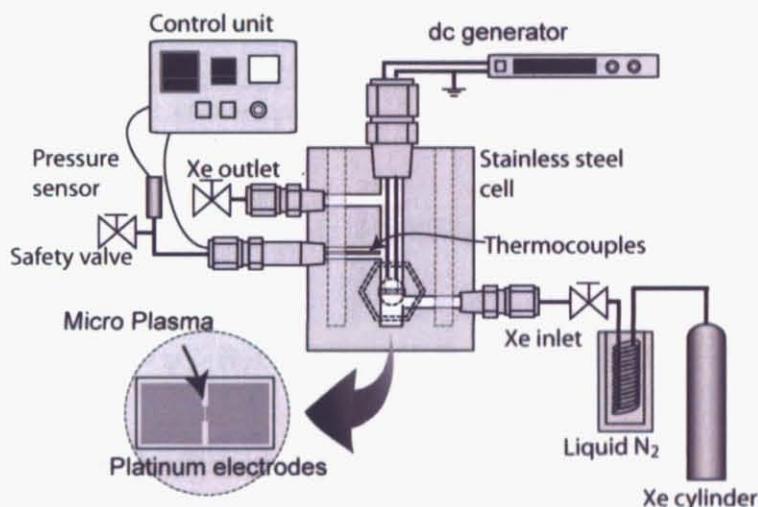


Figure III-5 scXe 中での放電開始電圧測定系

(2) 平行平板基板電極

Figure III-6 に本研究で使用した平行平板型基板電極 (Coplanar film electrode; CFE) の概略図を掲載する。今回用いた CFE はギャップ間隔 $1\text{ }\mu\text{m}$ 、厚み $1\text{ }\mu\text{m}$ 、幅 $50\text{ }\mu\text{m}$ である。scH₂O の実験にはサファイア基板上に作製した、Pt 電極を、scXe の実験には石英基板上に作製した W 電極を使用した²⁶。SEM 観察によると、ギャップ長の誤差は、SEM による観察から Pt 電極で約 $\pm 0.1\text{ }\mu\text{m}$ 、W 電極で約 $\pm 0.01\text{ }\mu\text{m}$ と見積もられた。

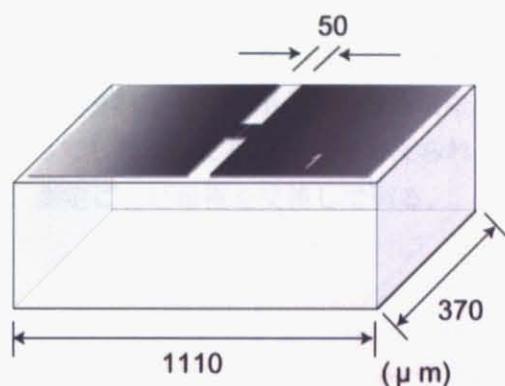


Figure III-6 平行平板型電極 (CFE)

CFE は、フォトプレシジョン株式会社に委託した。作製の手順は以下の通り (Figure III-7)。

- ① スパッタリングにより、基板上に金属薄膜を形成する。
- ② 金属薄膜上にフォトレジストを塗布する。
- ③ マスクを通して、電子線描画によるパターニングをした後、現像する。
- ④ プラズマによりエッチングする。
- ⑤ レジストを剥離する。

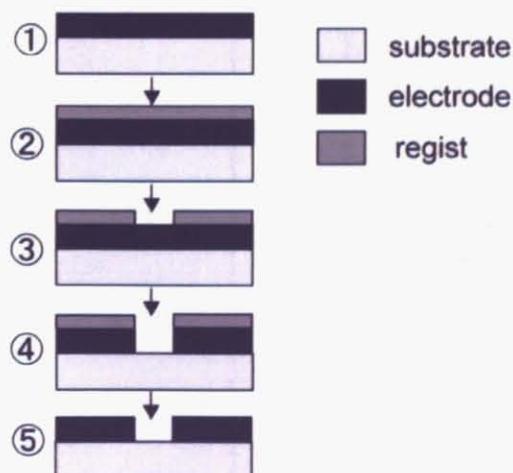


Figure III-7 CFE 作製順序

電極として CFE を採用するメリットとしては、

- (A) 数 μm という極微細ギャップを再現性よく、作製できる。
- (B) 電極間の電界が一様になるため、実験の再現性が高く、タウンゼントの放電理論が適用しやすい。
- (C) プラズマ発生電極の集積化（マルチアレイ化）が容易である。

が挙げられる。

放電前後の CFE の変化は Figure III-8 に示したようになる。放電後の CFE は放電の熱的な影響により、一部が溶けているのが分かる。CFE に電圧をかけ続けても、単発の放電が確認された後、放電は確認されなくなるが、これは放電により全体的に表面があらされ、電極間距離が広くなってしまう事に起因すると考えられる。測定においては、上記の電極の劣化を考慮し、測定ごとに電極を交換している。

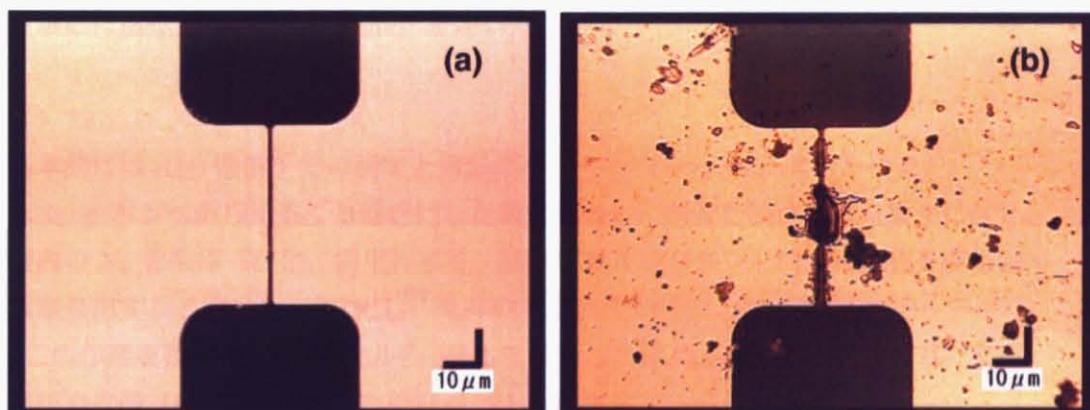


Figure III-8 放電前後の電極の変化 (a)放電前、(b)放電後

III.1.2 実験方法

(1) H₂O

1. 電極ホルダーに CFE をネジ止めし、白金導線をホルダーに挟み込む。セルにパッキンシングを入れ、ホルダーをセットする。（この時トルクレンチを用い、毎回の締める力を同じにする。）
2. セル内を超純水で満たし、全てのバルブが締まっていることを確認し、ホルダー冷却用の循環水を流す。
3. コントローラーの温度をセットし、カートリッジヒーターの電源をいれる。
4. 温度、圧力を目的とする値になったのを確認した後（圧力が高すぎる場合はバルブを僅かに開け、圧力を下げる）、値が安定するまで数分待つ。
5. dc 電源より電圧を印加する。機械的なスイッチによってオンオフを切り替え、電圧を上げ、サファイア窓を通して発光を確認できた時の電圧を放電開始電圧として記録する。

実験には超純水（ultrapure water）を用いた。

(2) Xe

基本的には H₂O 環境下での測定と同じだが、セル内を scXe にするために、

1. Xe をボンベからぐるぐる巻きにした銅管へ通し、銅管を液体窒素に徐々に浸し、銅管内の Xe を冷却（液化、固化）する。続いてセルのバルブを開き、銅管を液体窒素から取り出すことで、Xe が気化し、セル内へ流れしていく。
2. この作業を数回繰り返し、セル内を Xe で置換した後、Xe を目的とする圧力にする。
臨界圧力近傍（6 MPa）にするためには、10 回程度 1. の作業を繰り返す。
3. この際、セルを冰を含む水によって冷却する。
という作業を行う。

Xe の純度は 99.99 % のものを利用している。

*実験上の誤差について

本実験における誤差についてまとめておく。特に臨界点近傍では僅かな温度、圧力の変化により媒質の性質が大きく変化するため僅かな誤差でも大きな意味を持つ。

(1) 圧力計、温度計

圧力計に関しては製品の保障精度において、 $\pm 0.3\%$ の誤差がある。例えば、Xe の臨界圧力近傍 (6 MPa) においては、0.018 MPa の誤差となっている。また、熱電対に関しては、本研究で用いた JIS 規格の種類 K (+極にニッケルとクロムの合金、マイナス極にニッケル)、class2 の熱電対では製品の保障精度が $\pm 2.5K$ である。

(2) セル内の不純物

実験の前にセル内を Xe (0.3 MPa) で満たし、それを排気する作業を 5 回行っている。単純計算で作業後のセル内の空気は 0.41% となる。その後、目的とする条件まで Xe (99.995 %) を入れていくので、例えば、臨界圧力付近では空気は 0.002 %程度まで薄まる計算となる。

また、一般的に空気は放電しにくいので、本測定においては大きく影響していないと考えている。

(3) 銀ペーストによる抵抗の変化

Xe 系での実験において、電極と導線を接着する銀ペーストの抵抗についてはいくつかの電極の抵抗を調べ、毎回の電極間に銀ペーストのつき方による抵抗のばらつきがあるかどうか調べたが、全て数 Ω ($< 10 \Omega$) の抵抗値で、 $1 \mu m$ の電極間の抵抗に比べ非常に小さく、本測定においては支配的な誤差にはならないと考えている。

(4) 電極間距離

電極間距離 d の差は SEM 観察により、Pt 電極でおよそ 10 % ($1 \mu m$ の電極間距離に対して $0.1 \mu m$ 程度のばらつき) なのに対して、W 電極のばらつきは 1 % (同じく $1 \mu m$ の電極間距離に対して $0.01 \mu m$) 以下となった。この電極間距離のばらつきを圧力に換算すると、横軸に pd 、縦軸に放電開始電圧 V をとった際、例えば Xe の臨界圧力 6 MPa でも 0.06 MPa 程度のずれが出てくると予想され、scH₂O においては、さらにはばらつきが大きくなっていると考えられる。

*実験の注意点

ここで、本実験の注意点等についてまとめておく。

(1) scH₂O 用セルのサファイア窓について

実験当初、頻繁にセルがリークしてしまったが、主な原因はサファイア窓が欠けてしまっていることだった。特に高圧においてセル内の H₂O が噴いてしまうような場合、ヒートショック（急激な温度の変化により強い力がかかる現象）が起き、サファイア窓が割れてしまう。ただし、サファイア窓の端だけが欠けている時等、外から窓を見ても分からぬことが多い。そのため、窓は三箇所付いているが、一箇所だけ噴いた場合でも他の二箇所も一度取り外して確認する必要がある。

窓交換の際には、その窓がはまっているセルの面が上になるようセルを倒さないと、パッキングの位置等がずれてしまう恐れがある。また、窓やパッキングは交換する前に表面を綿棒で拭き、細かい埃を取り除く。

(2) Xe ガスをセル内で高圧にする際の注意

H₂O や CO₂ の場合、それらを液体状態で購入する事が出来たため、それをポンプで押し込んでやれば、容易にセル内を高圧にする事が可能である。例えば、当初 H₂O もポンプを用いてセル内に入れていたが、室温で臨界圧以上にする事が出来た。それに対して、Xe の場合、1 リットル容器に 5 MPa で封入されたボンベ（およそ 10 万円）を購入している（数百万円だせば、それ以上の圧力ボンベも手に入ることだが、、、）。そのため多少手間は増えるが、上記のような手順で Xe をセル内に封入している。ぐるぐる巻きにした銅管を液体窒素に浸ける際には、一巻きづつ、徐々に冷やしてやることで効率よく管内に詰める事が出来る。液体窒素内では Xe は固化するので、一気に全部浸けてしまうと固化部分から先には Xe が入っていないためである。また、ボンベと銅管の間、銅管とセルの間に逆止弁をはさむことで、高圧になった銅管からの Xe の逆流を防ぐ事が出来る。

III.2 SCF プラズマのマクロ物性（放電開始電圧）

III.2.1 測定結果

Figure III-9 は H_2O における放電開始電圧を測定した結果である（660.65 K）。臨界点を超えた圧力（25 MPa 付近）で放電開始電圧の谷が確認できる。また、3 MPa 近傍のデータは取れていないが、変曲点があることが予想される。しかし、値のはらつきが大きく、20 MPa 近傍でも低い電圧で放電が確認された。今後の考察には以前により臨界温度に近い環境下（650.65 K）での放電開始電圧測定結果を用いる。

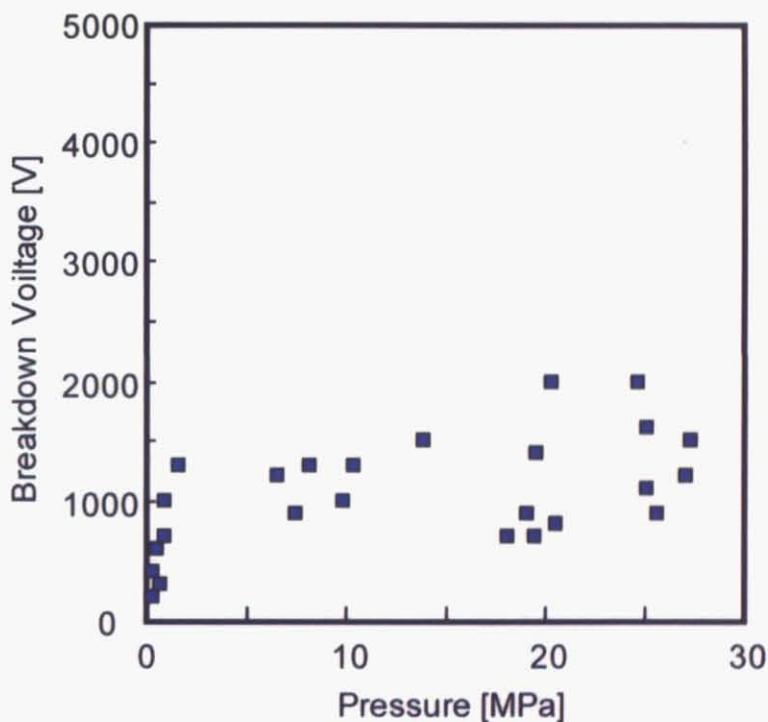


Figure III-9 高圧 H_2O 中での放電開始電圧（660.65 K）

Figure III-10 が大気圧から臨界圧力における Xe 雰囲気 (292.15 K) での放電開始電圧の測定結果である。2.5 MPa 近傍以上で、低電圧側へのシフト、また、臨界点近傍 (6.2 MPa) での急激な落ち込みが観察された。

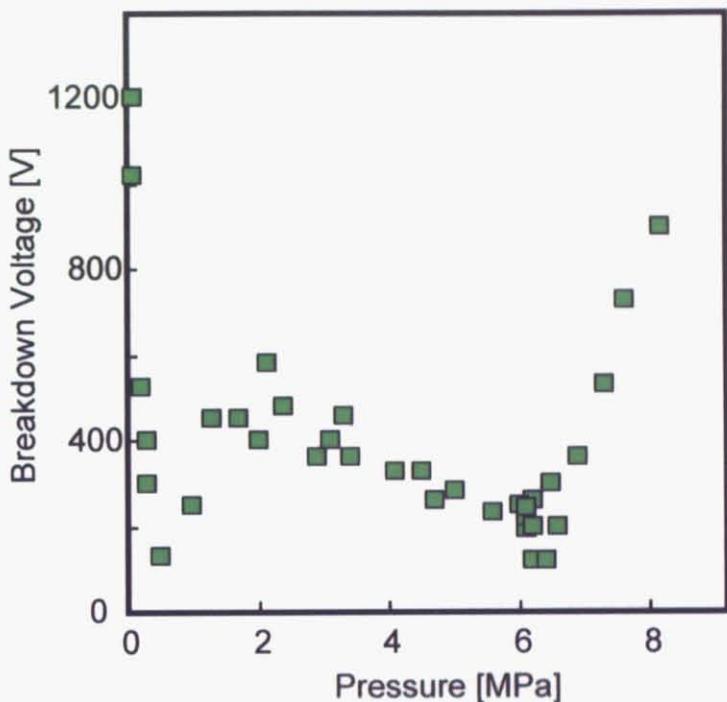


Figure III-10 高圧 Xe 中での放電開始電圧の圧力依存性 (292.15 K)

本研究において、H₂O、Xe 系でも放電開始電圧が、

(a)2.5 MPa 近傍以上では従来の Paschen の法則からはずれ、

(b)臨界圧力付近において、急激な落ち込みをみせる

ことが確認され、これらの現象が、SCF を含む高圧環境下において、電極間距離 1 μm という dc マイクロプラズマ一般に当てはまるとの認識をつよめた。

III.2.2 考察

(1) 放電に影響するパラメータ

に示したように、ガス雰囲気の放電開始電圧は、密度をはじめとするいくつかのパラメータにより決まるが、このうちのいくつかは雰囲気の密度によって変化する。ここでは、フィッティングにあたり、 H_2O 、 Xe の密度、誘電率、密度揺らぎについてその計算方法、結果を掲載した。

(a) 密度

H_2O 、 Xe の密度は NIST (National Institute of Standards and Technology) のデータベース²⁷を利用した。Figure III-11(a)、(b)にそれぞれ、 H_2O 、 Xe の密度が圧力によってどのように変化するかを示す。図より、臨界圧力よりやや高い圧力で密度が急激に増大し、その後再びなだらかに増加することが分かる。この密度の増大が後に示す誘電率の変化等に大きく影響している。

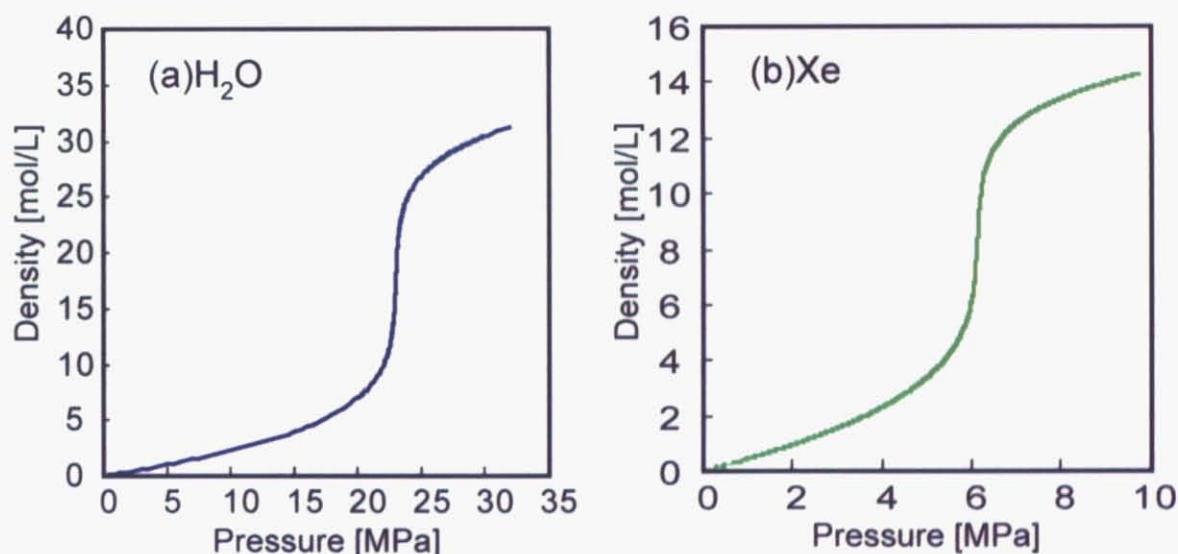


Figure III-11 (a) H_2O 、(b) Xe 密度の圧力依存性

(b)誘電率

タウンゼントのガス放電理論を表すにおいて、係数 B は誘電率を用いて、

$$B = \frac{1}{3}(\varepsilon + 2) \quad (12)$$

であらわされる²⁴。

誘電率 ε は国際水・水蒸気性質協会 (IAPWS) のプログラムを用いて計算した²⁵。計算式は以下の通りである。

$$\varepsilon = \frac{1 + A + 5B + \sqrt{9 + 2A + 18B + A^2 + 10AB + 9B^2}}{4 - 4B} \quad (13)$$

$$A = \frac{N_A \mu^2 \rho g}{\varepsilon_0 k T} \quad (14)$$

$$B = \frac{N_A \alpha \rho}{3 \varepsilon_0} \quad (15)$$

式中の記号はそれぞれ、 N_A ：アボガドロ定数、 μ ：分子双曲モーメント、 ρ ：モル密度、 g ：Harris-Alder 係数、 ε_0 ：自由空間の誘電率、 k ：Boltzmann 定数、 T ：絶対温度である。

また、Xe の誘電率は以下の Clausius-Mossotti's equation を用いて計算した。

$$\frac{\varepsilon - 1}{\varepsilon + 2} = Ad + Bd^2 + Cd^3 + \dots \quad (16)$$

ここで、 d は密度 mol/cm³、A、B、C は誘電ビリアル係数と呼ばれ、物質固有の値である。Xe の場合は A、B、C がそれぞれ 10.1、32、3482 であることが知られている²⁶。

Figure III-12(a)、(b)にそれぞれ H_2O と Xe の誘電率を示す。先程の密度と同様、臨界圧力よりやや高い圧力で急激に増大する事が分かる。

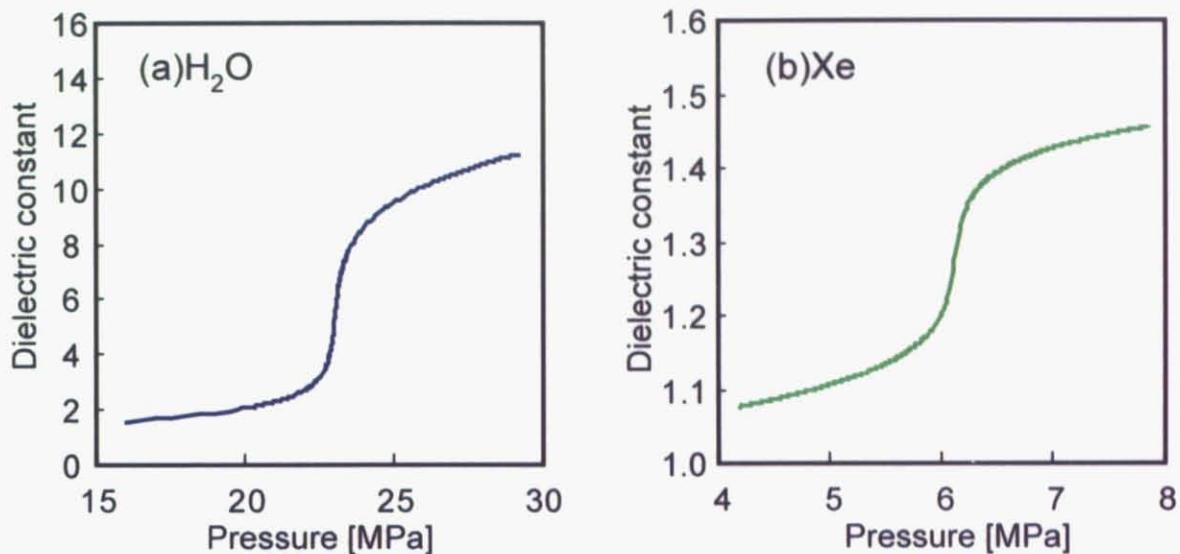


Figure III-12 (a) H_2O 、(b) Xe の誘電率の圧力依存性

一般に臨界温度付近の誘電率は室温の誘電率 ($\epsilon = 78$) と比較して非常に小さいが、臨界圧力 (22.1 MPa) 付近では急激な変化を示しており、この性質は超臨界水中での荷電粒子の存在形態にも影響していると考えられるが、この誘電率の急激な変化が超臨界水プラズマにおいてどのように関与しているかについては明らかになっておらず、このメカニズムの解明が今後の課題の一つとなっている。

(c)密度揺らぎ

密度揺らぎ F_D は(8)で定義され、今回以下の(17)を用い計算した³⁰。

$$F_D = \left\langle (\Delta N)^2 \right\rangle / N = (N/V) \kappa_T k_B T = \kappa_T / \kappa_T^0, \quad (17)$$

ここで、等温圧縮率 κ_T は、(18)で計算される。

$$\kappa_T = (-1/V) (\partial V / \partial P)_T, \quad (18)$$

ここで、 N は電子数、 V は体積、 k_B はボルツマン定数、 κ_T^0 理想気体の等音圧縮率である。Figure III-13 に H_2O 、 Xe における今回の測定条件 (H_2O ; 650.65 K, Xe ; 292.15 K) での密度揺らぎを掲載する。

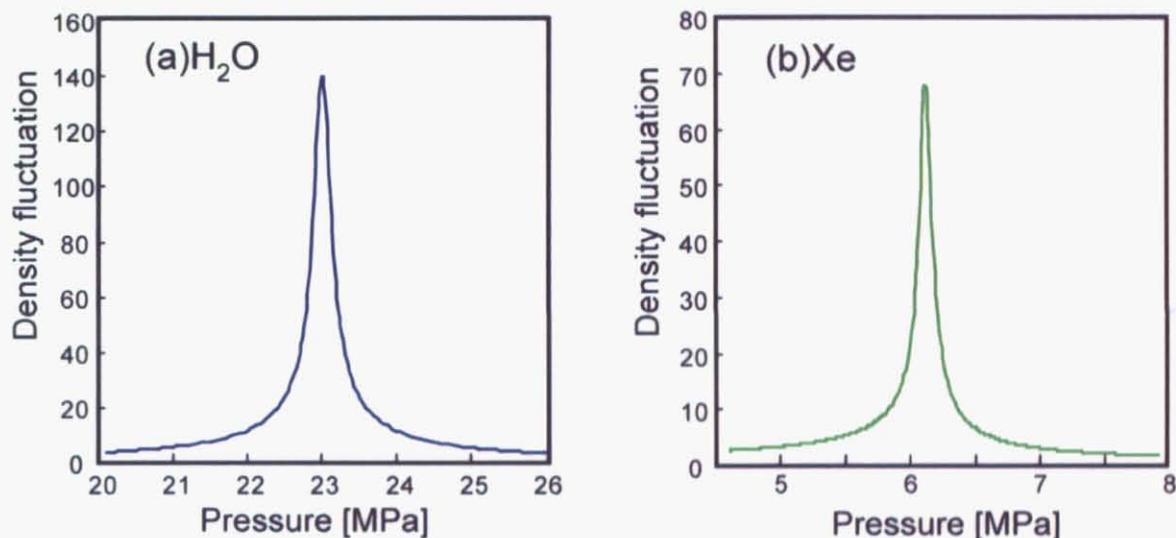


Figure III-13 (a) H_2O 、(b) Xe の密度揺らぎの圧力依存性

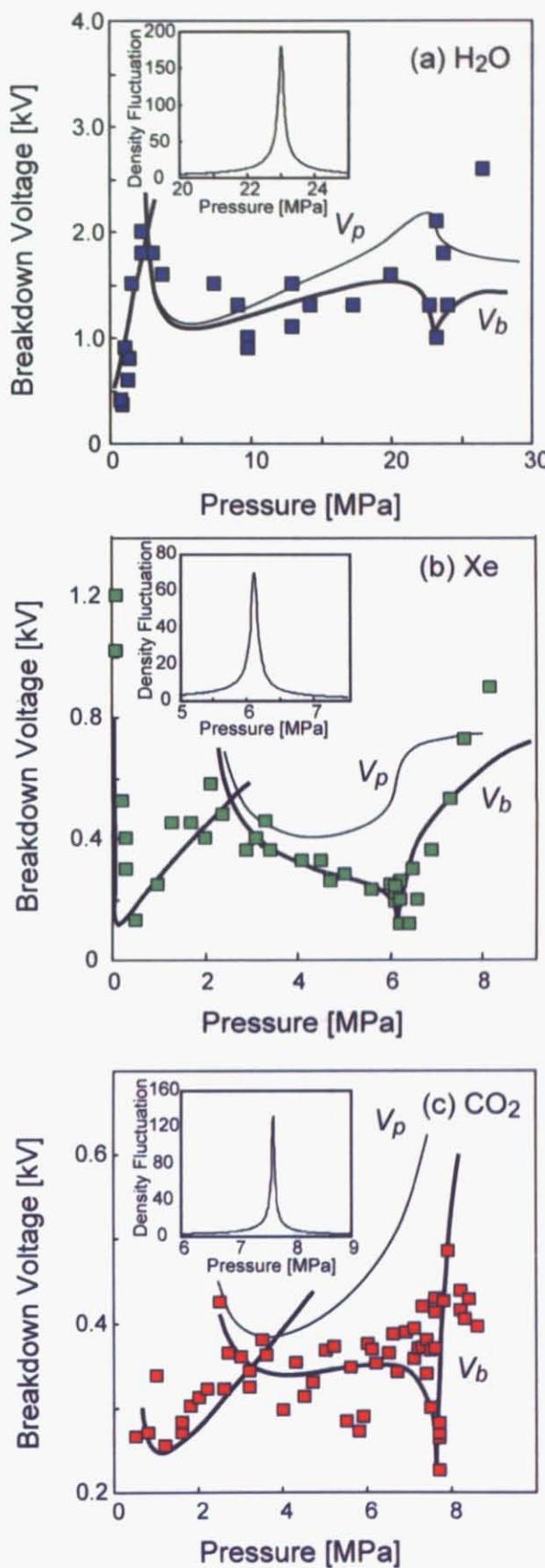
H_2O 、 Xe 共に臨界圧力近傍で密度揺らぎが急激に増大する事がわかる。また、密度揺らぎが極大をとる圧力は、雰囲気温度が増加するに従って、高圧側にシフトし、密度揺らぎの最大値は臨界点近傍から離れるにつれ小さくなる事が知られている。

(2) タウンゼントの理論をもとにしたフィッティング

ここまで述べてきた密度、誘電率、密度揺らぎに加え、Table III-1 示したフィッティングパラメータによるフィッティングの結果を Figure III-14 に掲載する。CO₂に関しては、以前行われたフィッティングパラメータをもとにし、イオン化ポテンシャルのみ 3 MPa 以上で変化させた。

Table III-1 フィッティングパラメータ

	H ₂ O	Xe	CO ₂
d μm	1	1	1
σ m ² (p < 3 MPa)	2.5×10 ⁻¹⁸	3.3×10 ⁻¹⁹	8.5×10 ⁻¹⁶
σ m ² (p = 3 MPa)	1.8×10 ⁻¹⁹	3.0×10 ⁻²⁰	3.4×10 ⁻¹⁶
ψ _i eV (p < 3 MPa)	12.6	12.1	13.8
ψ _i eV (p = 3 MPa)	12.1	11.6	13.3
γ' (p < 3 MPa)	8.0×10 ⁻⁷	1.8×10 ⁻²	2.0×10 ⁻⁴
γ' (p = 3 MPa)	2.0×10 ⁻²⁰	1.0×10 ⁻⁷	2.5×10 ⁻⁶
A	1.2	1.2	1.2
α	1	1	1
β	-0.15	-0.35	-0.25

Figure III-14 放電開始電圧とフィッティング曲線、(a) H_2O 、(b) Xe 、(c) CO_2

(3) 低圧側での変曲に関する考察

Figure III-14 と Table III-1 から分かることおり、3 MPa 以上の圧力環境下では、衝突断面積 s 、イオン化ポテンシャル f 、二次電子放出係数 γ を低下させることで、実験結果との良い一致が得られた。ここで、これらのパラメータの変化が高圧環境下での放電に対して、物理的にどういう意味を持つのか考察する。

(a) 衝突断面積

Figure III-15(a)に示した通り、Giraud らによって H_2O 分子がある密度以上になると負の移動度が急激に低下するといった報告がなされている³¹。またこの低下は分子やクラスターに対する電子の付着による現象であると考えられている。

Figure III-15(a)において負の移動度急激に減少する粒子密度は今回の 650.65 K の H_2O 環境下での放電開始電圧測定実験においては、2.5MPa 程度に相当し、放電開始電圧の変曲点の位置と一致する。電子が付着した分子やクラスターに対しては電子が衝突しづらくなると考えられ、フィッティングにより示唆された衝突断面積の低下は上記のような意味を持つと考えられる。

Figure III-15(b)はHuang らによって測定された Xe 雰囲気での負の移動度の密度依存性を示した図であるが³²、上記の H_2O の議論と同様、放電開始電圧がシフトし始める 3 MPa 付近で、移動度が急激に低下している事が分かる。この現象は CO_2 でも確かめられており³³、クラスターが生成される高密度雰囲気共通の現象であると考えられる。また、クラスターへの電子付着は Senda らにより、クラスターの第一原理電子軌道計算によっても確認されている³⁴。

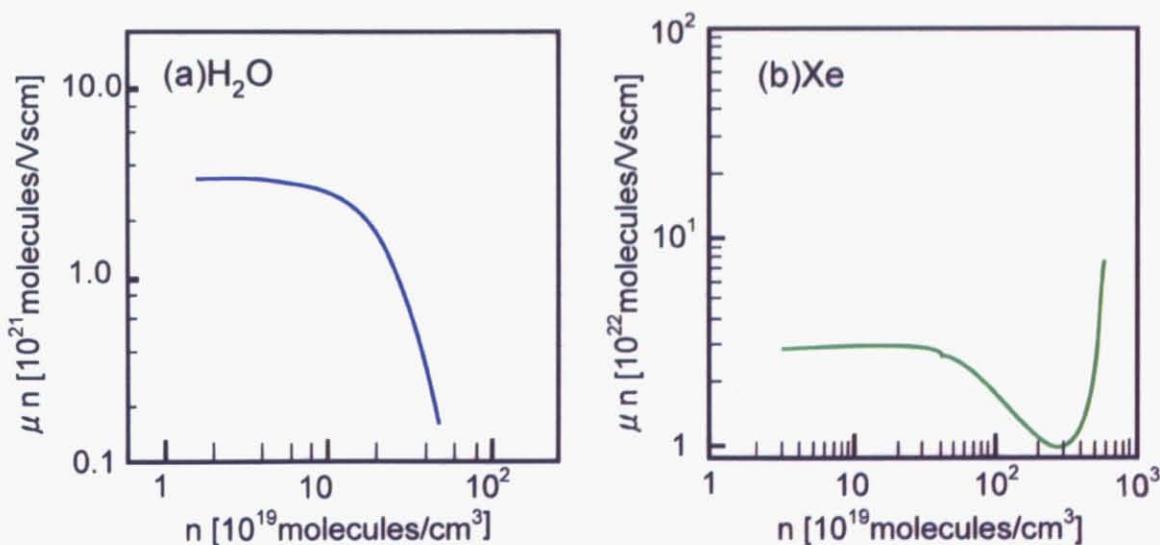
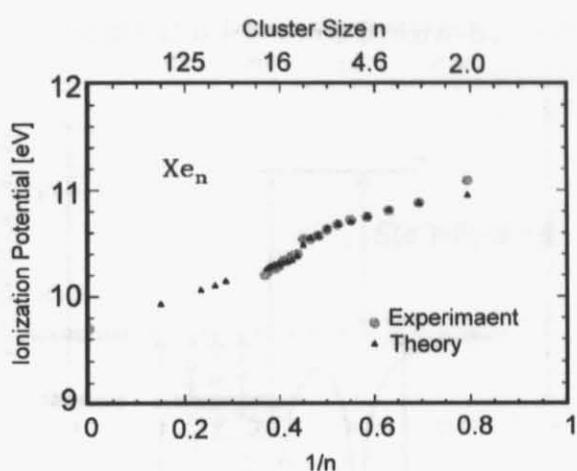


Figure III-15 (a) H_2O 、(b) Xe の負電荷移動度の密度依存性

(b) イオン化ポテンシャルと二次電子放出係数

次に、イオン化ポテンシャルだが、クラスターの大きさが増すにつれて減少する事が知られている^{35, 36, 37}。Figure III-16 はキセノンに関して、そのクラスターの大きさとイオン化ポテンシャルの関係を示したものである。Xe モノマーのイオン化ポテンシャルが 12.1 eV であるのに対して、例えは、ダイマーのイオン化ポテンシャルは約 11 eV、Xe 原子 125 個からなるクラスターでは約 10 eV 程度になる。

Figure III-16 イオン化ポテンシャルのクラスターの大きさ依存性³⁵

今回のフィッティングにより、イオン化ポテンシャルは 11.6 という値が、実験値との良い一致を与える事が分かったが、この値からクラスターの平均サイズを見積もると、1.5 molecules 程度ということが示唆された (Table III-2)。

Table III-2 クラスター平均サイズ

イオン化ポテンシャル [eV]	12.1	11.6	11.0
クラスター平均サイズ	1	1.5 程度	2

SCF が多彩なクラスターから構成されるといつても、その多くを占めるのはモノマーであるため、平均 1.5 という値もそれほどおかしなものではないと考えられる。

Auger 中和理論によると、電場により加速されたイオン、もしくはクラスターイオンが電極表面に近づくと、電極金属内の伝導帯中の二次電子がイオンのイオン化ポテンシャルに相当するエネルギーを受け、励起され、金属表面から放出される (Figure III-17)。従って、電極から放出される二次電子の割合を示す二次電子放出係数は、入射イオンのイオン化ポテンシャルの減少に伴い減少する。つまり、イオン化ポテンシャルの低い、クラスターイオンが多く存在するような高密度（高圧力）雰囲気においては、二次電子放出係数が低下する。Figure III-18 に示したのが、希ガスのイオン化ポテンシャルと二次電子放出係数をプロットしたものである³⁸。イオン化ポテンシャルの減少に伴って、その二次電子放出係数もほぼ線形に減少している事が分かる。

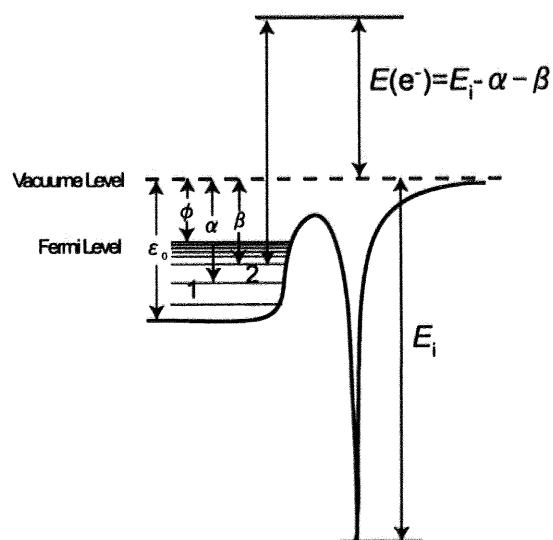


Figure III-17 Auger 中和理論

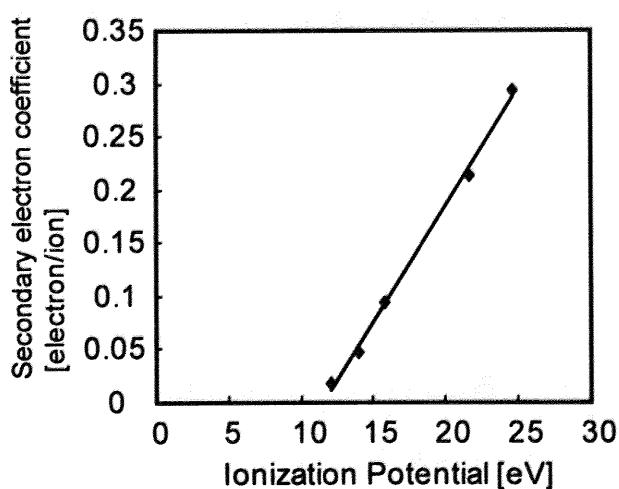


Figure III-18 希ガスの二次電子放出係数のイオン化ポテンシャル依存性

(4) 臨界点近傍での谷に関する考察

本来、Paschen の法則に代表されるように、SCF 雰囲気のような高圧雰囲気では、電子が電離に充分なエネルギーを得る前に他の粒子やクラスターに衝突してしまうため、高い電圧をかけないと放電が開始されない。例えば CO_2 で考えると、仮に $1 \mu\text{m}$ のギャップ長を持つ電極を用いたとしても、臨界点近傍での放電開始電圧は従来の Paschen 曲線からは 1 kV 程度と予想される。本研究により、臨界点近傍での放電開始電圧の急激な低下が三種類 (CO_2 、 H_2O 、 Xe) で共通に観察されることが確認されたことで、この現象が微小領域における SCF プラズマ共通のメカニズムであるとの確信を強めた。

臨界点近傍での大きな密度揺らぎを考慮すると、放電空間の一部は密度が低く、擬似的に低圧領域として振舞う事が考えられる。従って、臨界点近傍では、雰囲気の本来の平均圧力より低い状態での放電に近い形の放電開始となると推測できる。これは、空間的な疎の部分にたまたま存在する電子は、他の粒子やクラスターを電離するのに充分なエネルギーを得るまで加速されるスペースを持つとのモデルによる。Figure III-19 に臨界点近傍での放電初期の電子とクラスターの様子を模式的に示す。

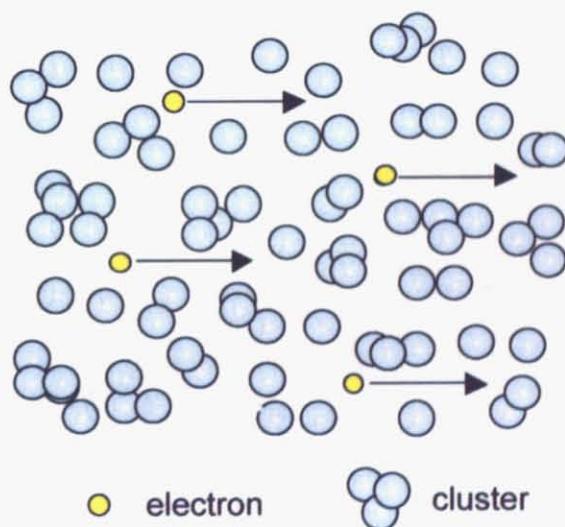


Figure III-19 臨界点近傍での初期電子とクラスター

Hamaguchi らは、上記のような臨界点近傍での空間的な粗密を考慮し、簡単な計算機シミュレーションをおこなっている³⁹。彼らは、臨界点近傍での空間的な粗密により、電子が充分に加速され、タウンゼントの α 係数が上昇するとの仮定をしているが、それをもとに放電開始電圧を計算すると、Figure III-20 のようになる。このシミュレーション結果では 3 [MPa] 以上での放電開始電圧のシフトは確認できないものの、臨界点近傍で臨界点近傍での放電開始電圧の落ち込みが、高い密度揺らぎに起因する現象であるとの推測を裏付ける結果となった。

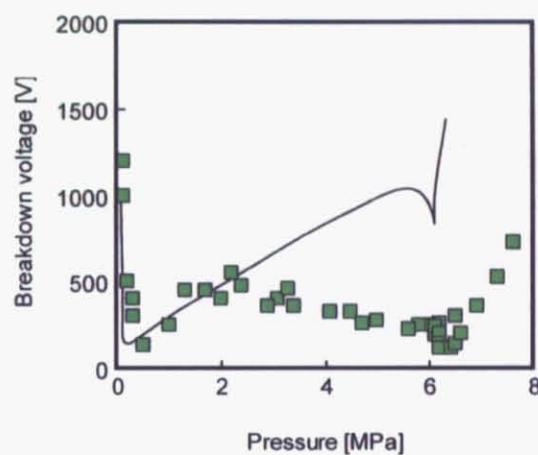


Figure III-20 Hamaguchi らの計算に基づく放電開始電圧

しかしながら、この臨界点近傍での放電開始電圧の急激な低下は、 CO_2 において、電極間距離が $5 \mu\text{m}$ 以上の電極を用いた放電においては観察されていない²⁵。こういった数 μm 以上ギャップを持つ電極を用いた放電においては、クラスターを持つ SCF 環境下で発生させていても、放電時には熱によりクラスターが破壊されている可能性がある。そのため、臨界点近傍での大きな密度揺らぎに由来する放電開始電圧の特異的な減少が観察されない。

一方、本研究で取り組んだ $1 \mu\text{m}$ のギャップ長を持つ電極を用いた放電においては、大きな表面積/体積（比表面積）を持つため、プラズマ発生時の熱が効果的に逃げ、クラスター構造を維持している。

Eq. (11)に示すように、 F_D^β は V_b と V_p の比率を意味している。密度揺らぎ F_D はある体積（三次元）中の粒子数が、その平均からどの程度ずれているかを定量的に表す量であるが、放電への影響を考えると、電場の方向にのみ（一次元）働くことになる。従って、密度揺らぎの影響を示す β は $-1/3$ になると予想される。実際、Xeにおいては、 β の値は Table III-3 に示す様に -0.35 となり、この推測を支持する結果となっている。それに対して、特に H_2O の場合、 β が -0.15 と大きく離れた値となっている。 H_2O は Xe の様な単原子分子と違い、立体構造や水素結合を持つため、これまで述べてきたメカニズムだけでは放電開始電圧を記述できず、他の影響を考慮しなければならない事が示唆された。

Table III-3 フィッティングパラメータ β

H_2O	Xe	CO_2^a
-0.15	-0.35	-0.25

臨界点近傍での放電開始電圧の急激な低下の理由として、クラスタリングにともない空間の粗密が大きくなり（密度揺らぎの急激な増加）、空間的に電子が充分に加速されるスペースが存在することを提案しているが、その前提として、加速された電子のスピードに対してクラスタリングが停止している（もしくはそれに近い）状態にあると仮定している。この前提の妥当性を検証した。

Liew らによって研究された MD 法を用いたクラスターの時間変化を Figure III-21 に示す¹⁶。クラスターを構成する粒子は数 ps のオーダーで留まっていることが分かる。

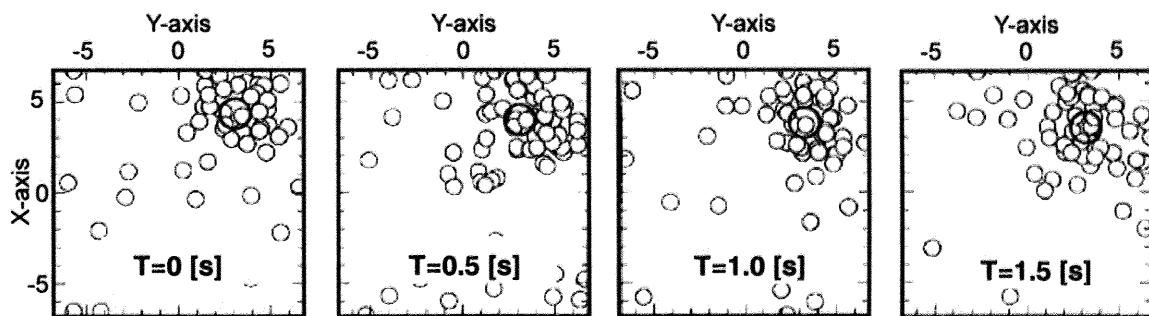


Figure III-21 SCF クラスターの時間変化

次に SCF 雰囲気中で電子がクラスターや粒子に衝突するまでの時間のオーダーを簡単に見積もった結果を掲載する。まず、scXe 中での電子の移動度 μ は Holroyd らによるとおよそ $10 \text{ cm}^2/\text{Vs}$ 程度である⁴⁰。従って、仮に電極間に 0.1 kV の電圧を印加したと仮定すると、scXe 中での電子の速度 v は

$$v = \mu E [\text{m/s}] = 10[\text{cm}^2/\text{V} \cdot \text{s}] \times 0.1[\text{kV}/\mu\text{m}] = 10^6[\text{m/s}] \quad (19)$$

となる。また、粒子-粒子間の平均自由行程 λ は一般に雰囲気圧力に依存し、1 Torr で 10^{-5} m オーダー、大気圧 (760 Torr) で 10^{-8} m オーダーである。従って、 λ は scXe 中（大気圧の約 60 倍）では、おおざっぱに 10^{-10} m オーダー程度となる。また、電子-粒子間の平均自由行程 λ_e は粒子-粒子間の平均自由行程の $4\sqrt{2}$ 倍であるので、およそ、 $10^{-10} \text{ m} < \lambda_e < 10^{-9} \text{ m}$ と見積もる事が出来る。以上を踏まえると、scXe 中の電子がクラスターや粒子に衝突するまでにかかる時間 t （速度 v で平均自由行程 λ_e を進むのに要する時間）は、 $10^{-16} \text{ s} < t < 10^{-15} \text{ s}$ ($0.1 \text{ fs} < t < 1 \text{ fs}$) となる。

この様におおざっぱな見積もりでもクラスターの変化と加速された電子の時間スケールは 1000 倍程度の開きがあり、これまで考えていた加速された電子のスピードに対してクラスタリングが停止している（もしくはそれに近い）状態であるとする仮定は正しいといえる。

III.3 まとめ

1. SCF を含む高圧 H₂O、Xe 環境下において、電極間距離 1 μm という極微細ギャップ電極を用いた dc プラズマの発生に成功した。
2. 本測定により、放電開始電圧の(a)3 MPa 近傍以上でのシフト、(b)臨界圧力近傍での急激な低下という 2 つの特異現象が H₂O、Xe、CO₂ 系全てで確認され、これらの現象が SCF を含む高圧環境下におけるマイクロプラズマ一般に発現するものであるとの確信を強めた。
3. H₂O、Xe の実験結果に対しても CO₂ と同様のフィッティングを行った結果、3 MPa 以上での衝突断面積 s 、イオン化ポテンシャル ψ 、二次電子放出係数 γ の低下が示唆された。
4. 臨界点近傍での放電開始電圧の急激な落ち込みは、活発なクラスタリングにより空間的な粗密が激しくなり（大きな密度揺らぎ）、部分的に広くなった空間で電子が充分加速されることにより電離が進みやすくなる事に起因した現象であると考えられる。
5. この臨界点近傍での放電開始電圧の特異現象に関しては、電極間距離が数 μm 以上では熱によるクラスターの破壊等により、発現しない事が確認されており、従来のマイクロプラズマ以下の領域（ナノ空間）におけるプラズマの新規特性が発現した好例といえる。
6. 密度揺らぎ F_D が単位体積あたりの粒子数のバラつき（三次元）を表現しているのに対して、その放電への影響は電界方向（一次元）にのみ効いているため、その放電への影響は 1/3 乗に減ぜられると推測される。Xe の V_p に対しては、 F_D が -0.35 乗で効いており、この説明を支持している。
7. 一方、H₂O の場合、 β は -0.15 となる。H₂O が立体構造や水素結合を持つことにより、ここまで述べてきたメカニズムだけではその放電開始電圧を記述できないことを示唆している。

Chapter IV LIP 発生及び、SRS スペクトル測定

IV.1 背景

IV.1.1 発光分光測定

本研究では、放電開始電圧といった SCF プラズマのマクロ物性の測定に対して、プラズマ雰囲気中のクラスターの存在等に代表される、ミクロ物性の測定にも取り組んだ。まず、測定の簡便さから scXe 中でのバリア放電に対する発光分光測定に取り組んだ。

SCF 雰囲気を含む高圧 Xe (0.1~6.1 MPa, 19 °C) 中で誘電体バリア放電 (DBD) による低温プラズマの発生を試みたところ、安定なバリア放電用電極⁴を使用して行った。放電が安定に発生する電圧は超臨界 CO₂の場合、8~10 kV_{p-p}であったのに対し、超臨界 Xe の場合、3~5 kV_{p-p}と 1/2 以下であった。この放電開始電圧の媒質依存性は、1 μm の dc 放電の場合とほぼ同様であった。

この DBD プラズマの発光スペクトルの測定を行ったところ、Figure IV-1 の様なスペクトルが得られた。圧力が上昇するにしたがって、CO₂の場合と同様に全波長域に見られる連続スペクトルが顕著となり（スペクトルのプロードニング）、Xe の電子励起状態に起因する特異的なスペクトルは見られなくなった。

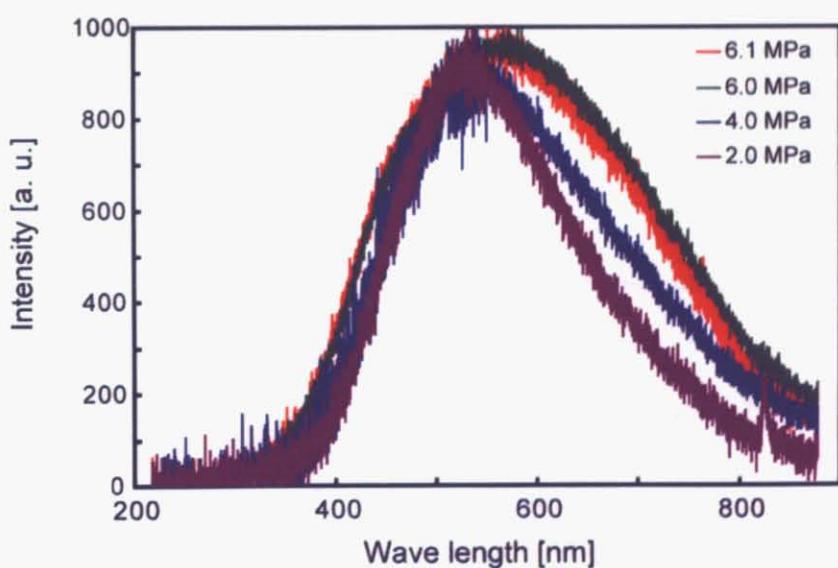


Figure IV-1 scXe 中での DBD からの発光スペクトル

IV.1.2 LIP 及び SRS

IV.1.1 で述べたように、SCF プラズマからの発光分光測定は、その高密度性に起因したスペクトルのプロードニングにより、有益な情報を得るのが困難であった。

レーザー誘起プラズマに関しては I.2.2 で説明したのでここでは省略し、誘導ラマン散乱について簡単に説明する。

単一の振動数 ν_1 を持つレーザー光を物質に照射すると、 ν_1 、 $\nu_1 \pm \nu$ という振動数を持つ散乱光が得られる。このとき、 ν_1 の光（入射光と同じ振動数の光）を与える散乱をレイリー散乱（Rayleigh scattering）と呼び、 $\nu_1 \pm \nu$ の光を与える散乱をラマン散乱（Raman scattering）と呼ぶ。ラマン散乱のうち $\nu_1 - \nu$ の振動数を持つものをストークス散乱光、 $\nu_1 + \nu$ の振動数を持つものをアンチストークス散乱光と呼び区別する。ここで出てくる $\pm \nu$ をラマンシフトと呼び、各物質のエネルギー準位に固有の値である⁴¹。

通常のラマン散乱は入射光の電場に比例した分極から生じる。それに対して、入射光にパルスレーザーを用いる等、入射光の電場が非常に強い場合、誘導放出（自然散乱による光子と入射光による光子が同時に相互作用するによる）非線形的なラマン散乱の進展が見られる。これが誘導ラマン散乱（Stimulated Raman scattering）である。

Yui らは液体の H₂O 系においてレーザーを集光した際、LIP が発生した時にだけ、SRS が強く放出される事を見つけ出し、更に、レーザーの進行方向に放出される前方 SRS と逆方向に放出される後方 SRS のスペクトルが大きく異なる様子を捉えている⁴²、⁴³ (Figure IV-2 参照)。

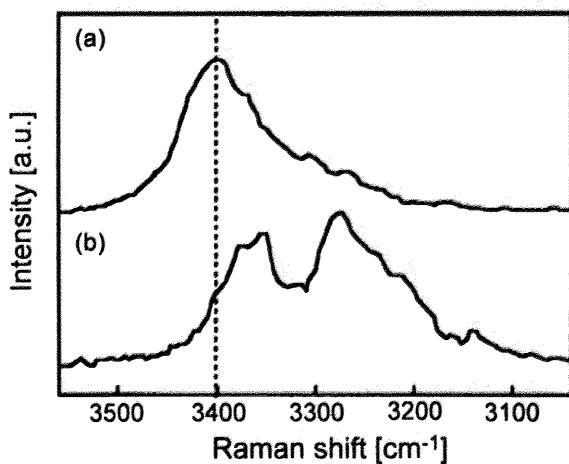


Figure IV-2 液体 H₂O からの SRS、(a)前方 SRS、(b)後方 SRS⁴²

Yui らはこの前方 SRS スペクトルと後方 SRS スペクトルの差異は SRS が成長する環境が異なることに起因すると説明しており、前方 SRS に対して、後方 SRS は励起光により電子が多量に存在する領域からの情報を拾い、電子と相互作用する H₂O のスペクトルを鋭敏に反映するもと結論づけている。

実際、観察された後方 SRS スペクトルのピーク位置や強度の特徴が H₂O 分子 6 個ないしは 7 個集まった気相クラスターに電子を一つ付着させた系における振動スペクトル⁴⁴と比較的良く一致していると報告している。

ただし、ここで注意しなければならない事として、SRS スペクトルは、プラズマの発生直前の情報を与えていることが挙げられる。Figure IV-3 は Yui らにより測定された SRS、レイリー散乱、プラズマ発光の時間分解測定である⁴²。SRS はここでは装置分解能の影響で数 ns 放射されているように見えるが、実際は数十 ps で、プラズマが発光する際には、SRS の発生は止まっている。従って、SRS が与える情報は、プラズマ発生直前の媒質（もともとの媒質プラスレーザーにより多量に発生した電子）に関するものである。

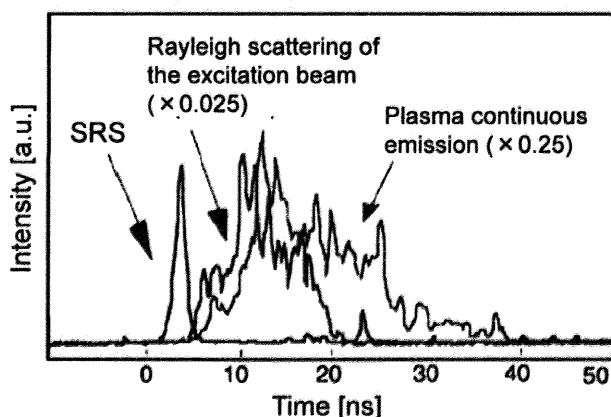


Figure IV-3 SRS、レイリー光、プラズマ発光の時間分解

本研究では、scH₂O での SRS 測定に先立ち、scCO₂ 系での SRS 測定も行っているが、実験装置系等は scH₂O のものとほぼ同じであるので、後に結果のみ掲載する。

IV.1.3 scH₂O 中での DBD の発生

本研究では、scH₂O の微小領域からの測定手法として SRS スペクトル測定を適用したが、今後、scH₂O 中で発生させた放電プラズマに対して、本測定手法を適用することで、プラズマ発生中のクラスター状態に関する知見を得る事ができると考えられる。そのためには、scH₂O 中での安定なプラズマの発生が必須となり、DBD プラズマの発生により可能となると考えられる。現在、まだ scH₂O 中での DBD の発生には成功していないものの、これまでの取り組みに関してまとめておく。

Figure IV-4 に今回作製した DBD プラズマ用電極の模式図を示す。scH₂O は scCO₂ や、scXe と比較して高温、高圧 (374 ℃、22.1 MPa) で、また腐食力も強いため、実験に用いる装置に多くの制限がある。電極作製に当たり、これまで dc で用いていた Ni ホルダーを利用した。

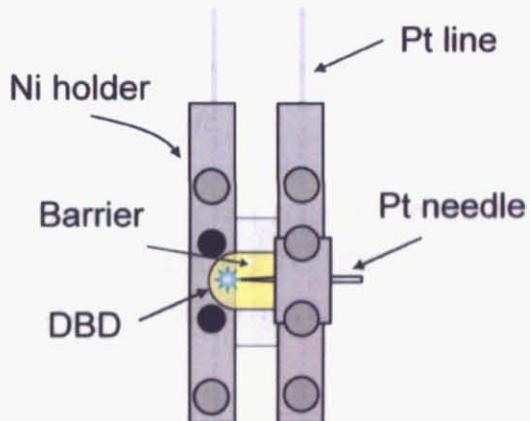


Figure IV-4 scH₂O 用 DBD 電極

まず、CO₂で用いていた W 針電極の代わりに Pt 針電極の作製に取り組んだ。電極針は $\phi 250 \mu\text{m}$ の Pt 線の先を電解研磨して作製する。電解液としては水に塩化カルシウムを飽和させたものに気泡を防ぐためにアセトンを加え、一日置いたものを用いた。対向電極として、W を使用したところ、針表面に黒い物質が付着（おそらく W）してしまったが、対向電極も Pt としたところ、この問題は解決した。交流電源のパラメータはいくつか変化させてみたが、印加電圧は 10 V、周波数は 50 Hz で比較的効率よく研磨が行えた。研磨は電流が流れなくなるまでおよそ 5 min 行った。

バリアや、絶縁材料としても従来用いていたガラス板は scH₂O 中では使用できず、他の材料を検討した。

・セラメッキ防着シート

100 μm のアルミ板の両面に 10 μm のアルミナを蒸着したものが、1.0 kV の交流をかけただけで絶縁破壊されてしまい、今回の材料には使えなかった。

・アロンセラミック

1200 °Cまで耐えられるアルミナ主成分のペーストをホルダーに塗布して過熱硬化させたものでホルダー間を絶縁し、発生実験を行ったが、scH₂O では溶けてしまい、これも本実験には使用できなかった。

・サファイア板、マイカ

厚さ数十 μm のマイカをバリアとして利用できるか検討した。大気圧下で DBD 発生を試みたところ、サファイアでは 10 kHz、2.0 kV で放電を確認したのに対し、マイカでは 10 kHz、1.4 kV で放電を確認した。また、マイカを scH₂O 中で数十分さらした後も、光学顕微鏡で観察する限りは損傷が全く無かった。

・高温用銀ペースト

従来用いていた銀ペーストより高温でも使用できる銀ペーストがあったが、scH₂O 中では剥離してしまい、使用できなかった

最終的に Ni ホルダーにバリアとしてマイカを使用した電極を作製したが、scH₂O 中で放電させようすると、電流が流れてしまい、放電の発生には至らなかった。今後は電極ホルダー間の絶縁をとることが scH₂O 中での DBD 発生に繋がるであろう。

IV.1.4 実験装置

Figure IV-5、Figure IV-6 にそれぞれ、LIP 発生、及び、SRS 測定系概略図とその写真を掲載する。

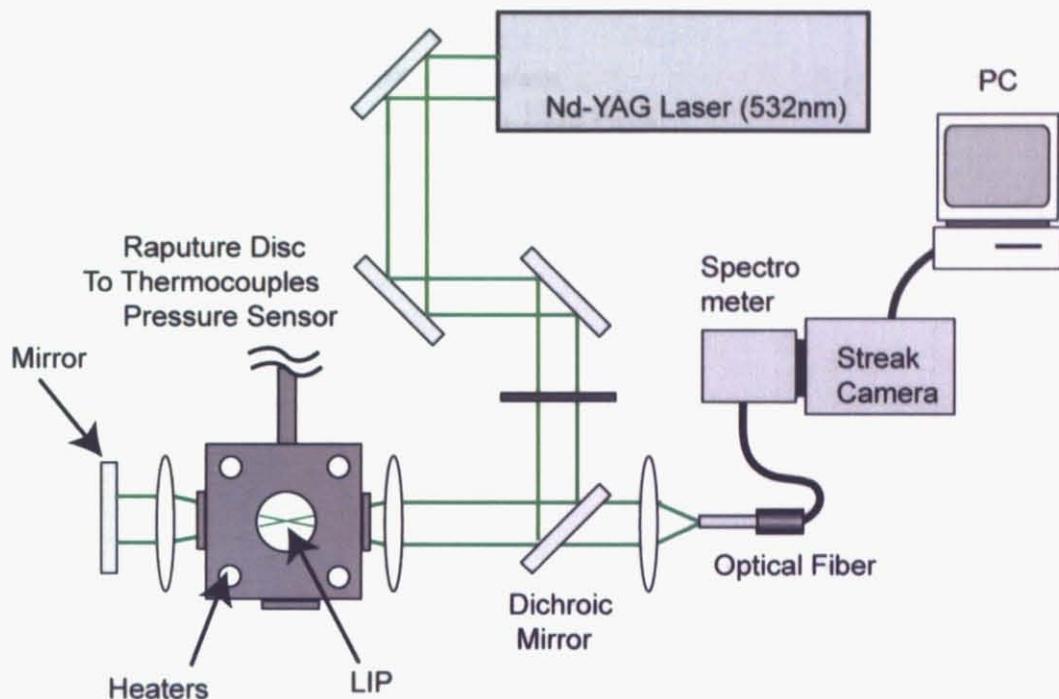


Figure IV-5 LIP 発生及び SRS スペクトル測定装置系

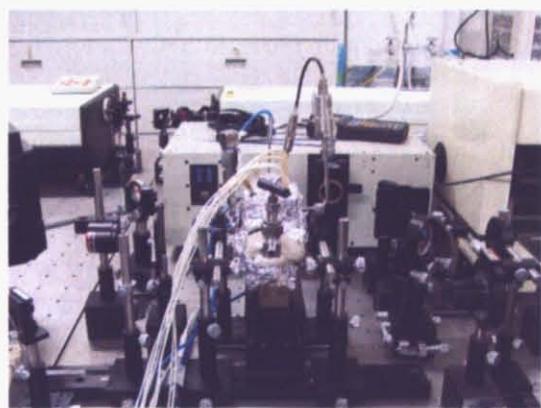


Figure IV-6 SRS 測定装置系写真

測定に用いた装置については以下にまとめる。

- ・レーザー：Nd-YAG（EK-SPLA2143B） 第二高調波（波長 532.07 nm）、パルス幅 30 ps、周波数 10 Hz、強度 約 6.0 mJ/pulse
- ・セル：scH₂O 用セル（III.1.1 参照）
- ・レンズ：f = 50、70 mm、f = 30 mm
- ・分光器：Jasco CT-25cs、1800 gratings/mm
- ・ストリークカメラ：Hamamatsu Streak scope C4334
- ・リポンヒーター：1 m、200 °Cまで加熱、耐熱温度 400 °C

IV.1.5 実験方法

1. レーザーをセル内に集光させる。（レーザー発振器から出たレーザー光はダイクロイックミラー（特定の波長のみ反射し、残りは透過するミラー）により反射され、レンズによってセル内に集光され、プラズマを発生させる。このプラズマの様子はセル側面に取り付けられたサファイア窓を通して観察する事が出来る。）

2. LIP 発生にともなう前方 SRS 後方 SRS を光ファイバーに取り込む。（この時、後方 SRS は Figure IV-5 でセル右方向に放射され、ダイクロイックミラーを通過し、光ファイバーに取り込まれる。それに対して、前方 SRS は Figure IV-5 でセル左方向に放射され、ミラーで反射し、再びセル内を通り、後方 SRS 同様にファイバーに取り込まれる。前方 SRS の方が後方 SRS に比べ長距離を走るため、その時間差をストリームカメラで同期し、前方、後方 SRS の同時測定を行う。）

また、後方 SRS とプラズマ発光の時間分解測定にも取り組んだが、現在の所データは取れていない。問題点として、SRS 光とプラズマ発光の強度比が大きすぎる事が挙げられる。

本実験においても、測定までに試行錯誤があった。ここに工夫した点等を記録しておく。

1. レーザーの集光時に、その集光位置をサファイア窓に近づけすぎると、サファイア窓に傷がついてしまう。特に scH_2O という高圧雰囲気下での実験であるので、セル内の媒質が窓から噴出してしまった危険があり、キンキンという音がした場合には、実験を中止し、窓を交換するのが望ましい。

2. セル内の温度勾配を低減させるために、セル内にブロックを入れ容積を減らす、石英窓をはめる、セル本体にアルミ箔、リボンヒーターを巻く、等の対策をほどこしたが、リボンヒーターが最も効果的だった。

IV.2 SCF プラズマのミクロ物性(誘導ラマン散乱スペクトル)

(1) scCO₂系

まず、H₂O 系での測定に先立ち測定した、scCO₂ での SRS スペクトルについて紹介する。

Figure IV-7 は光学フィルター (580 nm : 40 %透過) を介して励起光を遮断しレーザー入射軸に対して側方から撮影した scCO₂ 中 (8.0 MPa, 306 K) で発生させた LIP の写真である。レーザーは写真左側より入射している。

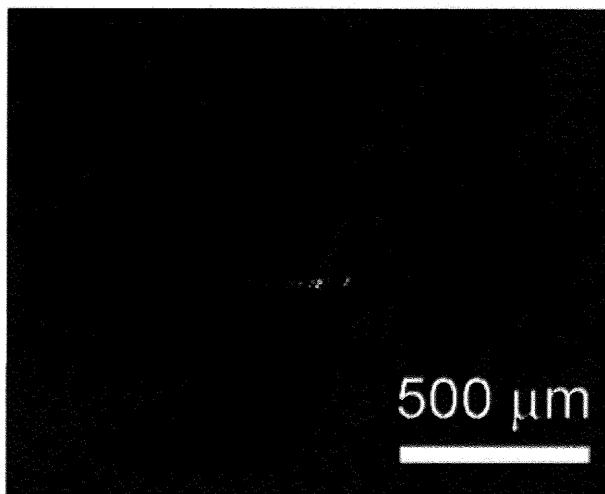


Figure IV-7 scCO₂ 中での LIP 発生の様子

今回発生させた LIP は直径約 20 μm 、レーザーの軸方向に約 200 μm 程度の大きさを持っている。LIP は、レーザーブレイクダウンがはじめに起こった点の周囲で電子が雪崩的に増加することで、パルスの後続部分が強く散乱、ないし吸収され、電子の加速・加熱が進む。結果的に、励起光の投入方向に対して後方領域に電子がより多数生成・成長するため後方にプラズマが伸びる。

(2) scH₂O 系

(a) f = 70 mm のレンズ

本測定は Table IV-1 に示したように A~Fまでの6条件で行った。圧力を 24 MPa で一定とし、温度を 300 ℃から上げていった。条件 E では前方 SRS が後方 SRS に比べ非常に小さく、測定できなかった。最後に圧力を 26 MPa まで上げた。Figure IV-8 に f = 70 mm のレンズを用いた際の前方、後方 SRS の温度、圧力依存性を掲載する。それぞれのスペクトルは各条件で 10~20 回測定したスペクトルをピーク強度で規格化し、積算したものである。Figure IV-9 に示したのが、スペクトルのピーク位置と、FWHM を温度に対してプロットしたものである。(a)、(b)ともに **ピンク色の点が前方 SRS のもの、青色の点が後方 SRS のもの**である。

Table IV-1 SRS の測定条件 (f = 70 mm)

A	B	C	D	E	F
24 MPa, 300 ℃	24 MPa, 320 ℃	24 MPa, 340 ℃	24 MPa, 360 ℃	24 MPa, 380 ℃	26 MPa, 390 ℃

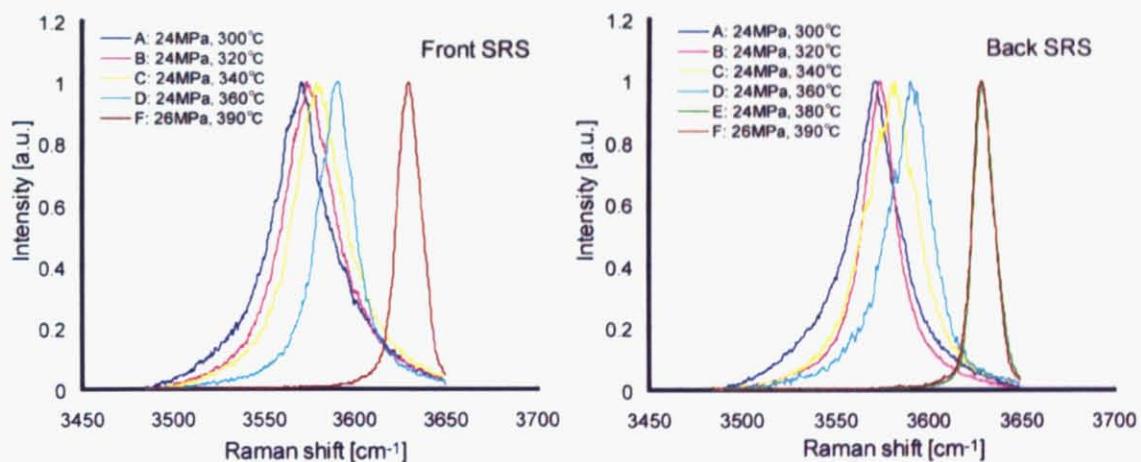


Figure IV-8 前方、後方 SRS スペクトル (f = 70 mm のレンズにより集光)

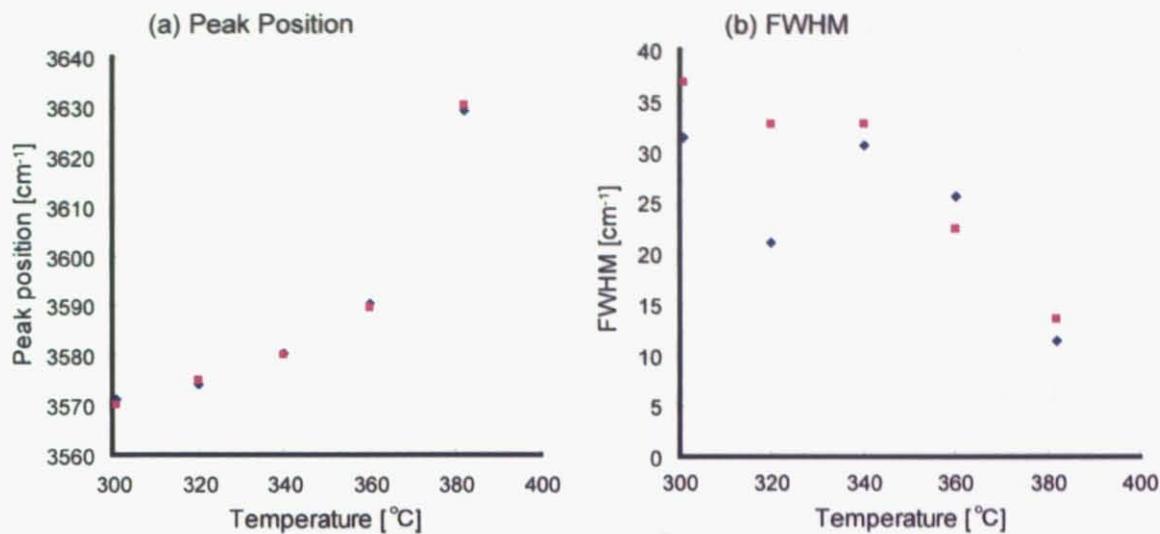


Figure IV-9 前方、後方 SRS スペクトルの(a)ピーク位置、(b)FWHM の温度依存性

まず、ピーク位置だが、前方、後方スペクトルでほぼ一致しており、温度上昇と共に高波数側へシフトしている。また、FWHM は前方、後方でややばらつきがあるものの、傾向としては温度上昇に伴って、減少している（320 °C の前方のズレは不明）。これらの変化は一般の scH₂O を含む、高温、高圧水中におけるラマン測定の結果と非常に良い一致をしめしている。逆に言えば、後方 SRS スペクトル測定は水分子と電子とが相互作用した系からの情報を狙ってのものであるのだが、それがうまくとれていないといえる。これは $f = 70\text{ mm}$ のレンズを用いているため、集光領域が広く、電子と相互作用していない領域からの情報が多く得られてしまうためと考えられる。

(b) $f = 50 \text{ mm}$ のレンズ

$f = 70 \text{ mm}$ のレンズを用いた際の問題点（集光領域が広く、後方 SRS においても電子が多く存在する領域以外からの情報を多く拾っている）を考慮し、 $f = 50 \text{ mm}$ のレンズで集光し、同様の測定を行った。測定は

Table IV-2 の A から F の条件で行った。各条件を状態図上での点として Figure IV-10 に示す。レーザーのパワーは全ての条件で 6.0 mJ/pulse 、分光器のグレーティングは 1800 gratings/mm である。

Figure IV-11 に A から F の各条件での前方、後方 SRS スペクトルの測定結果を示す。それぞれ、ピンクの線が前方 SRS スペクトル、青色の線が後方 SRS スペクトルである。ここでスペクトルは各条件でのスペクトルを 10 個程度積算したものである。それに対して、条件 D、E のスペクトルを積算せずに示しているのが Figure IV-12 である。

Table IV-2 SRS 測定条件 ($f = 50 \text{ mm}$)

A	B	C	D	E	F
25 MPa, 344 °C	25 MPa, 360 °C	25 MPa, 370 °C	25 MPa, 377.7 °C	23.8 MPa, 377.7 °C	28.6 MPa 395.9 °C

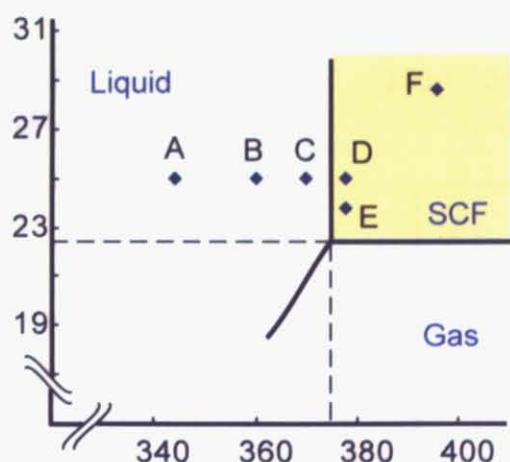


Figure IV-10 SRS 測定条件

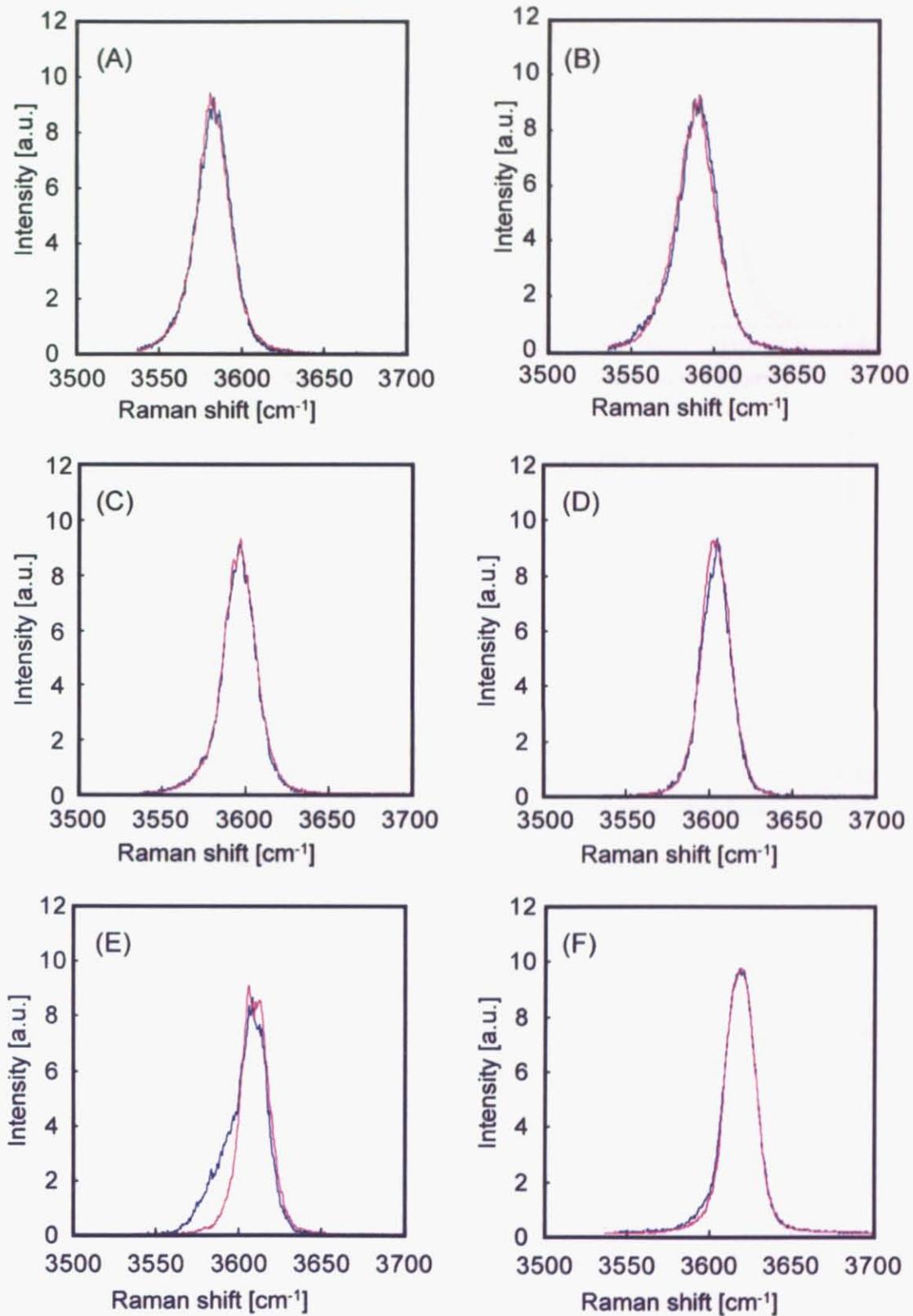


Figure IV-11 各温度、圧力条件での前方、後方 SRS スペクトル。ピンク：前方 SRS スペクトル、青色：後方 SRS スペクトル

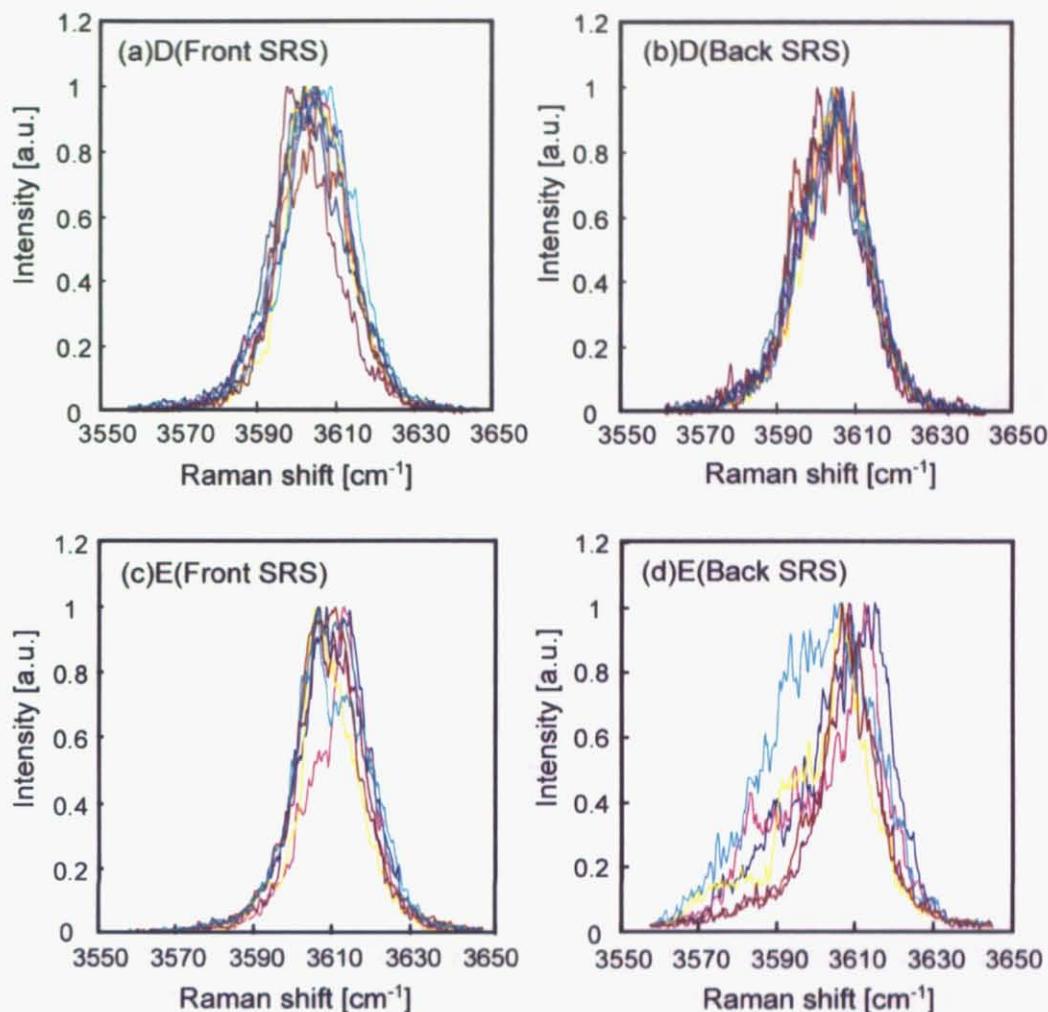


Figure IV-12 前方、後方 SRS スペクトル（積算なし）

Figure IV-11 から分かるとおり、A、B、C、D、F の条件においては前方 SRS スペクトルと後方 SRS スペクトルに大きな差異は見られなかった。それに対して臨界点近傍 (23.8 MPa , 377.7°C)においては、後方 SRS スペクトルに低波数側へのテーリングが見られた。この結果より、臨界点近傍での H_2O クラスターと電子との相互作用の存在が示唆された。

ただし、積算なしのスペクトルから分かるとおり、テーリングが低波数領域に見られる点は一致しているが、その程度は毎回の測定でばらつきがある。

本研究におけるスペクトルの低波数側へのシフト、テーリングの理由としては、三つの原因が考えられる。

- (A) クラスターへの電子の付着により、局所的に静電場が変化し、振動が緩和されている。

- (B) 電子によるスペクトルの増強がある特定の比較的大きなクラスターに対してのみ働いている。
- (C) 電子により温度、圧力で規定されるはずのクラスターサイズより大きなクラスターが作り出されている。

Yui らが行った液体状態の後方 SRS の特異的なピークの存在は、(A)の電子による局所的な電場の変化がその主たる原因と考えられているが、この現象は温度上昇に伴って、熱的な振動に隠れ、システムの温度が 90 °C 以上になると観察されない事が確認されている。したがって、本測定環境のように、370 °C 以上の高温環境下においては、この影響は無視できると考えてよい。

また、本研究での後方 SRS の低波数領域へのテーリングが臨界点近傍でのみ確認され、他の条件では、テーリングが確認される 3580 cm^{-1} にその増強が全く見られないことから、(B)による現象ではないと考えられる。

液相状態と気相状態の H_2O のラマンシフトがそれぞれ 3400 cm^{-1} 、 3750 cm^{-1} 程度に現れる事からも分かる通り、クラスタリングの成長し、水素結合ネットワークが発達すると、ラマンシフトは低波数側に現れる。従って、本測定による臨界点近傍での後方 SRS スペクトルの低波数側へのテーリングは、電子によって、平均サイズよりやや大きなクラスターが形成され、それが増強されたものであると考えられる。

本測定手法により微小領域からの電子と scH_2O クラスターとの情報を得られることが確認された。今後、 scH_2O 中で発生させた放電プラズマに対して、本測定手法を適用することで、プラズマ発生中のクラスター状態に関する知見を得る事ができると考えられる。

IV.3 まとめ

1. scCO₂ 中、scH₂O 中でのパルスレーザーの集光による LIP 発生、及び、前方、後方 SRS の測定に成功した。
2. $f = 70\text{ mm}$ のレンズで集光した際には、前方 SRS スペクトルと後方 SRS スペクトルに特異的な差は見出せなかった。これは、集光領域が広く、電子と相互作用していない領域からの情報が多く得られてしまうためと考えられる。
3. $f = 50\text{ mm}$ のレンズで集光した場合、臨界点近傍でのみ、後方 SRS スペクトルに前方 SRS スペクトルには見られない低振動数領域へのテーリングが見られた。
4. テーリングの理由として、電子により温度、圧力で規定されるはずのクラスターサイズより大きなクラスターが作り出されている可能性が示唆された。
5. 本測定手法により微小領域からの電子と scH₂O クラスターとの情報を得られることができ確認された。今後、scH₂O 中で発生させた放電プラズマに対して、本測定手法を適用することで、プラズマ発生中のクラスター状態に関する知見を得る事ができると考えられる。

Chapter V 総括

本研究では、SCF プラズマの発生プロセスの解明を目的として、(1)SCF を含む高圧 H₂O、Xe における放電開始電圧の測定、(2)scH₂O 環境下にたいする SRS スペクトル測定を行った。

本研究により、SCF を含む高圧環境下で電極間距離 1 μm の電極を用いて発生させた dc 放電マイクロプラズマにおいて、その放電開始電圧が物質によらず、(a)3 MPa 近傍以上でシフトし、(b)臨界圧力近傍で急激に低下するとの認識を得た。特に(b)はナノ空間におけるプラズマの新規特性が発現した好例といえる。

本研究において、SRS スペクトル測定により示唆された、臨界点近傍での霧開気中の過剰電子と H₂O クラスターとの相互作用に代表されるように、SCF を含む高圧環境下でのマイクロプラズマの発生プロセスには多くのメカニズムが影響を与えていていると考えられるが、その共通の発生プロセスとして、(a)3 MPa 近傍以上の s 、 ψ 、 γ の低下、(b) 臨界点近傍における大きな密度揺らぎ F_D の影響が確認された。

Chapter VI 謝辞

本修論研究は 2003 年 4 月より東京大学新領域創成科学研究科物質系専攻寺嶋研究室で行われた。

まず、私の研究に対して、的確に指導してくださった寺嶋先生に深く感謝いたします。実験がなかなか進まない時期にも、暖かく見守り、励まして頂き、なんとか本修士論文を書くまでにたどり着くことができました。特に国際学会での発表や論文投稿の機会を与えていただいた事は大きな経験となり、財産となりました。

また、共同で SRS 測定を行った東京理科大学の由井先生にも多くの助言をいただきました。お忙しい中、無理言って実験の日程を組ませて頂いた事も多々ありました。本当にありがとうございました。

実験を一緒にする事が多かった笛居君からは、多くの協力と的確な助言を頂きました。本研究の考察の大部分は、笛居君と実験の合間に度々行った小さなディスカッションから生まれたものです。本当に感謝しています。

宮副君にも様々なことでお世話になりました。宮副君がいなければ寺嶋研究室に入ることもありませんでした。宮副君の研究に対する真摯な態度は常に私のお手本でした。

同期として、石原君、野間さんは非常に心強い存在でした。忙しい時期に、二人ががんばる姿を見て、私もがんばれましたと思います。

後輩の久保君、崔君、土居君、緒方君、菊池君、浅井君にも感謝しています。先輩らしい事は何一つ出来ませんでしたが、私は多くの事を学ばせてもらいました。

金さん、スヴェンさんにもその時々に的確なアドバイスを頂きました。

松本さん、竹内さんのおかげで、ストレス無く研究に従事する事が出来ました。

先生と先輩方が築いてきた、楽しく、自由な研究室の雰囲気はすばらしいものでした。また、先輩が後輩の面倒をしっかり見るという伝統は今後も続けていって欲しいと思います。

参考文献

- ¹ Tsuyohito Ito and Kazuo Terashima, Appl. Phys. Lett. **80**, 2854 (2002).
- ² Tsuyohito Ito, Hideyuki Fujiwara, and Kazuo Terashima, J. Appl. Phys. **94**, 5411 (2003).
- ³ 藤原秀行 東京大学大学院 新領域創成科学研究科 修士論文 (2003).
- ⁴ T.Tomai, T.Ito, and K. Terashima, Thin Solid Films (2005). in press
- ⁵ 笠居高明 東京大学大学院 新領域創成科学研究科 修士論文 (2004).
- ⁶ Tsuyohito Ito, Ken Katahira, Yoshiaki Shimizu, Takeshi Sasaki, Naoto Koshizaki, and Kazuo Terashima, J. Mater. Chem. **14**, 1513 (2004).
- ⁷ 片平研 東京大学大学院 新領域創成科学研究科 修士論文 (2004).
- ⁸ J. Kim and K. Terashima, Appl. Phys. Lett., **86**, 191504-1~3 (2005).
- ⁹ Evgeniya H. Lock, Alexei V. Saveliev, and Lawrence A. Kennedy, IEEE Trans. Plasma Sci. **33**, 850 (2005).
- ¹⁰ H. Akiyama, M. Goto, T. Namihara, M. Sasaki, T. Heeren, B. C. Roy, T. Kyan, and K. Sunao, *abstract of 2nd International Workshop on Microplasmas* edited by K. H. Becker, J. G. Eden, and K. H. Schoenbach New Jersey 44 (6th, Oct. 2004).
- ¹¹ プラズマ・核融合学会, プラズマの生成と診断, コロナ社 (2004).
- ¹² Charles A. Eckert, Barbara L. Knutson, and Pablo G. Debenedetti, Nature (London) **383**, 313 (1996).
- ¹³ 荒井康彦監修, 超臨界流体のすべて, テクノシステム (2002).
- ¹⁴ 碇屋隆雄, 超臨界流体反応方の基礎と展開, シーエムシー, (1998).
- ¹⁵ A.G. Kalinichev, and S. V. Churakov, Fluid Phase Equilibria **183-184**, 271 (2001).
- ¹⁶ C. C. Liew, H. Inomata, and S. Saito Fluid Phase Equilibria **104**, 317 (1995).
- ¹⁷ N. Matsubayashi, C. Wakai, and M. Nakahara, Phys. Rev. Lett., **78**, 2573 (1997).
- ¹⁸ K. Nishikawa, and I. Tanaka, Chem. Phys. Lett., **244**, 149 (1995).
- ¹⁹ G. E. Walrafen, et al. J. Phys. Chem. B, **103**, 1332, (1999).
- ²⁰ Y. Ikushima, K. Hatakeyama, N. Saito, and M. Arai, J. Chem. Phys., **108**, 5855 (1998).
- ²¹ 化学工業 1995 年 4 月号 p273
- ²² J. M. Blackburn, D. P. Long, A. Cabanas, and J. J. Watkins, Science, **294**, 141, (2001).
- ²³ Y. P. Raizer, *Gas Discharge Physics*, Springer (1991).
- ²⁴ 電気学会放電ハンドブック出版委員会編 放電ハンドブック (1998).

- ²⁵ M. Sawada, T. Tomai, T. Ito, H. Fujiwara, and K. Terashima, *J. Appl. Phys.*, in press
- ²⁶ T. Ito, T. Izaki, and K. Terashima, *Thin Solid Films*, **386**, 300 (2001).
- ²⁷ NIST Database <http://webbook.nist.gov/chemistry/>
- ²⁸ IAPWS Release on the Static Dielectric Constant of Ordinary Water Substance for Temperatures from 238 K to 873 K and Pressures up to 1000 MPa (1997)
- ²⁹ J. Hout and T. K. Bose, *J. Chem. Phys.* **95**, 2683 (1991).
- ³⁰ H. E. Stanley, *Introduction to Phase Transitions and Critical Phenomena*, Oxford University Press, Oxford, (1971).
- ³¹ V. Giraud and P. Krebs, *Chem. Phys. Lett.*, **86**, 85 (1982).
- ³² F. Huang, M. Li, L. L. Lee, K. E. Starling, and F. T. H. Chung, *J. Chem. Eng. Jpn.* **18**, 490 (1985).
- ³³ F. M. Jacobsen and G. R. Freeman, *J. Chem. Phys.* **84**, 3396 (1986).
- ³⁴ Y. Senda, D. Yoshida, Y. Tago, F. Shimojo, and K. Hoshino, 特定領域研究「マイクロプラズマ」平成16年度研究報告書, A02-(4)
- ³⁵ M. E. Garcia, G. M. Pastor, K. H. Bennemann, *Phys. Rev. B*, **48**, 8388 (1993)
- ³⁶ W. D. Knight, Walt A. de Heer, and Winston A. Saunders, *Z. Phys. D: At., Mol. Clusters* **3**, 109 (1986).
- ³⁷ G. Ganteför, G. Bröker, E. Holub-Krappe, and A. Ding, *J. Chem. Phys.* **91**, 7972 (1989).
- ³⁸ H. D. Hagstrum, *Phys. Rev.* **96**, 325 (1954).
- ³⁹ S. Hamaguchi and S. C. Sharma, *abstract of Symposium of Micro plasma in Liquid* edited by K. Tachibana Tokyo, 10 (22nd, Sep. 2004).
- ⁴⁰ R. A. Holroyd, K. Itoh, and M. Nishikawa, *J. Chem. Phys.*, **118**, 706 (2003).
- ⁴¹ 濱口宏夫, 平川暁子, ラマン分光法, 学会出版センター
- ⁴² H. Yui, Y. Yoneda, T. Kitamori, and T. Sawada, *Phys. Rev. Lett.*, **82**, 4110 (1999).
- ⁴³ H. Yui, and T. Sawada, *Rev. Scien. Inst.*, **74**, 456 (2003).
- ⁴⁴ C. G. Bailey, J. Kim, and M. A. Johnson, *J. Phys. Chem.*, **100**, 16782 (1996).