

小特集

非平衡大気圧プラズマのシミュレーションの現状と展望

Current Status and Prospects of Simulation of
Non-Equilibrium Atmospheric Pressure Plasmas

1. はじめに

1. Introduction

朽久保文嘉

TOCHIKUBO Fumiyoshi

首都大学東京

(原稿受付：2016年5月20日)

弱電離プラズマ中の荷電粒子とガス分子の弾性衝突に際し、イオンは運動エネルギーの多くをガス分子へ移行するのに対し、電子のエネルギー損失は小さい。よって、低気圧下ではイオン温度やガス温度よりも電子温度が高い、熱的に非平衡なプラズマが容易に生成される。しかしながら、衝突頻度の高い大気圧下では、電子からガス分子へのエネルギー移行が進む結果、熱的に平衡な熱プラズマへと至りやすい。したがって、非平衡大気圧プラズマを持続的に生成するためには熱化の抑制が重要であり、i) ジュール加熱を低減するために電流を抑制する、ii) 放電をパルス化してオフ時間を作る、iii) 熱を放散しやすいような構造とする、等の工夫が必要となる。換言すれば、多様な工夫によって、今日の多様な形態の非平衡大気圧プラズマの実現が可能となった。

非平衡大気圧プラズマを形態から分類すると、ストリーマを伴う不均一なプラズマと、ストリーマを伴わない均一なプラズマに分けられる。ストリーマを伴うプラズマの生成は比較的容易であり、非平衡性を保持するために放電のパルス化は必須であるが、どのようなガスであっても高電圧を印加することで得ることができる。代表的な放電形態はストリーマ放電、誘電体バリア放電である。一般に電子密度は高めであり、およそ、 $10^{14} \sim 10^{16} \text{ cm}^{-3}$ 程度となる。放電の空間均一性を強く要求しない応用、例えば、有害ガスや水処理などの環境応用に適用可能である。ストリーマを伴わない均一な非平衡大気圧プラズマの走りは、上智大の岡崎・小駒等の研究グループによって提案された大気圧グロー放電である[1]。これは、誘電体バリア放電のガスをヘリウムとすることで実現されたものである。ヘ

リウムを利用することで比較的低電圧で放電させていること、誘電体バリア放電であるのでパルス的であることにより、電子密度は $10^{10} \sim 10^{11} \text{ cm}^{-3}$ 程度であり、ストリーマに比べると低電子密度である。それ故、低温で均一な大気圧プラズマが実現されたとすることもできる。希ガス、特にヘリウムの利用は他の放電形態にも適用され、直流でも大気圧グロー放電が実現されている[2]。ヘリウム中の大気圧直流グロー放電の電子密度は $10^{12} \sim 10^{13} \text{ cm}^{-3}$ 程度と誘電体バリアタイプよりも高いためにガス温度上昇も確認されるが、非平衡性は維持されている。分子性ガスである大気圧窒素中の誘電体バリア放電でも条件を選べば均一な放電が得られることが見出された[3]。これはグロー放電ではなくタウンゼント放電であり、その生成は誘電体の性質に大きく依存することがわかってきた[4]。以上より、非平衡大気圧プラズマの均一／不均一性を分けるのはプラズマ密度が大きな要因であることがわかる。

非平衡大気圧プラズマの最大のメリットは、大気圧下で低温の反応場を提供できることである。真空装置が不要のために経済的であること、低気圧プラズマに比べて電子密度とガス密度がともに高いので高速プロセスが実現できること、などは当初よりメリットとして挙げられていたが、今日での最大のメリットは、大気中に存在する全ての物質、特に液体や生体に対して、非平衡プラズマを適用することである。現在、新奇反応場としての材料合成、廃水中の難分解性物質分解やガス改質などの環境・エネルギー応用、更には医療や農業などのバイオ関連における先端的应用について精力的に研究開発が行われている。これらを確実に産業へと定着させ、また、更なる非平衡大気圧プラ

Tokyo Metropolitan University, Hachioji, TOKYO 192-0397, Japan

author's e-mail: tochi@tmu.ac.jp

プラズマ応用技術の発展を図るためには、非平衡大気圧プラズマに対する正確な理解に加え、プラズマと気体（周囲の環境）、液体、生体を含めた固体との相互作用の解明が必須である。

1990年代の半導体プラズマプロセス技術の進化において、計測・診断とモデリング・シミュレーションは非平衡プラズマ技術を進化する上で両輪であった。これは非平衡大気圧プラズマにおいても同様である。非平衡大気圧プラズマは体積が小さい、現象が局所的かつ急峻に変化する、プラズマと相互作用する対象物質が多様かつ複雑である、といったこともあり、計測のみで現象を解明するには限界がある。これを補う意味でも、適切にモデル化されたシミュレーションは有意義である。このような背景の下、本小特集は、非平衡大気圧プラズマのシミュレーションの現状について概説し、現時点での達成度と課題を明確にすることを目的として企画された。

第2章「非平衡大気圧プラズマのシミュレーション」では、代表的な非平衡大気圧プラズマとして、大気圧グロー放電、ストリーマ放電、誘電体バリア放電を取り上げ、それぞれについて放電プラズマの特徴、これまでのシミュレーション研究の流れ、及び、それによってどのようなことが明確になってきたかについてまとめている。

第3章「非平衡大気圧プラズマとの相互作用シミュレーション」は本小特集の中心であり、気体との相互作用、液体との相互作用、固体との相互作用を取り上げる。気体との相互作用は大気圧プラズマジェットを扱ったものである。大気圧プラズマジェットは、希ガス（主にヘリウム）中で容量結合型 RF 放電、または誘電体バリア放電によってプラズマを生成し、これを希ガス流に乗せて大気中に

ジェットとして噴出するものである。人体に直接に照射できるので、特に医療応用として研究開発が進められている。大気圧プラズマジェットは周囲の空気を巻き込みながら進展するので、ガスの組成が空間的、時間的に変化し、これが生成されるイオンやラジカル、中性ガス分子の種類に直接的に影響する。液体との相互作用は、非平衡大気圧プラズマが液体と接しているときに考慮すべき現象、及び、これを包含したシミュレーションの現状について概説するものである。特に注視すべきは、プラズマから液面へ輸送された化学種が液中へどのように浸透するかである。これは、液中反応を利用する廃水処理や医療応用で本質的な課題である。固体との相互作用では、従来の材料プロセスのみならず、生体を対象としたバイオ・医療応用を扱う。これは、プラズマから固体表面へどのような化学種が輸送されるかを調べる流体解析、及び、固体表面へラジカルが来たときの相互作用を追跡する分子レベルでの解析から構成される。特に、生体を対象とした解析は始まったばかりである。

最後に、第4章では本小特集を総括するとともに、現時点での課題、ならびに今後の展望について述べている。

参考文献

- [1] S. Kanazawa *et al.*, J. Phys. D **21**, 838 (1988).
- [2] T. Yokoyama *et al.*, J. Phys D **38**, 1684 (2005).
- [3] N. Gherardi and F. Massines, IEEE Trans. Plasma Sci. **29**, 536 (2001).
- [4] N. Osawa and Y. Yoshioka, IEEE Trans. Plasma Sci. **40**, 2 (2012).

小特集 非平衡大気圧プラズマのシミュレーションの現状と展望

2. 非平衡大気圧プラズマのシミュレーション

2. Simulation of Non-Equilibrium Atmospheric Pressure Plasmas

小田昭紀¹⁾, 小室淳史²⁾, 明石治朗³⁾

ODA Akinori¹⁾, KOMURO Atsushi²⁾ and AKASHI Haruaki³⁾

¹⁾千葉工業大学, ²⁾東北大学, ³⁾防衛大学校

(原稿受付: 2016年5月20日)

非平衡大気圧プラズマは、従来、減圧下の低温プラズマが有していた、気体やイオン温度よりも電子温度が圧倒的に高いという熱的に非平衡な性質を大気圧環境下で実現しうる放電プラズマの総称である。本プラズマは、時間的かつ空間的な特徴などの観点から、大気圧グロー放電、ストリーマ放電、誘電体バリア放電などに大別される。本章では、本プラズマ応用技術の開発に寄与してきた非平衡大気圧プラズマのシミュレーションの現状および展望に関し、大気圧グロー放電、ストリーマ放電、誘電体バリア放電に分けて順に紹介する。

Keywords:

atmospheric pressure glow discharge, streamer discharge, dielectric barrier discharge

2.1 はじめに

非平衡大気圧プラズマは、大気圧環境下で熱的に非平衡な性質（プラズマ中の気体やイオン温度がほぼ室温程度に対し、電子温度が数万 K 以上と圧倒的に高い）を有する放電現象を通じて生成された放電プラズマの総称である。その際、本プラズマの空間的様相（プラズマ生成が放電空間に対して均一か不均一（局所的）か）や、時間的様相（パルスのか連続的か）などの観点から、大気圧グロー放電、ストリーマ放電、誘電体バリア放電などに大別される。これら放電の様子を図1から図3にそれぞれ示す[1-3]。これまで、本プラズマの産業応用（産業用真空紫外光源、公害物質の分解、オゾン生成など）をめざして研究開発が精力的になされ、その発展に本プラズマのシミュレーションが大きな役割を果たしてきた。今日では、本プラズマの適切な数値モデル化（必要な物理化学現象の考慮）、シミュレーションに使用される妥当な基礎データ（電子衝突断面

積、輸送係数、反応速度定数など）、適切な初期条件および境界条件、合理的な時間で解を得るための数値解法、これらを考慮に入れてシミュレーションを行うことにより、本プラズマを定性的のみならず定量的にもおおよそ再現可能なレベルに達してきている。

本節では、計算機シミュレーションという手段を通じて、非平衡大気圧プラズマの何がどこまで解明されてきたかを、大気圧グロー放電、ストリーマ放電、誘電体バリア

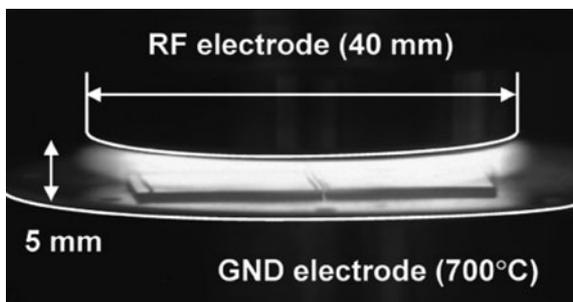


図1 大気圧グロー放電の様子。カーボンナノチューブ成長を目的としたRF駆動された非平衡大気圧プラズマである。本図から、電極の半径方向に均一なプラズマが形成されている（文献[1]より引用）。



図2 ストリーマ放電の様子。本図の上部に針電極、下部に平板電極とした際の電圧 22 kV 印加時での空气中ストリーマ放電である（文献[2]より引用）。

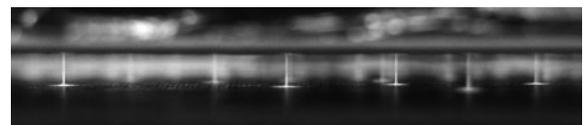


図3 誘電体バリア放電の様子。本図から、本放電が多数の細線状の放電から構成されている（文献[3]より引用）。

¹⁾Chiba Institute of Technology, ²⁾Tohoku University, ³⁾National Defense Academy

authors' e-mail: akinori.oda@it-chiba.ac.jp, komuro@ecei.tohoku.ac.jp, akashi@nda.ac.jp

放電のシミュレーションとに分けてそれぞれ紹介する。

2.2 大気圧グロー放電

数ある非平衡大気圧プラズマのうち、大気圧グロー放電は、上智大学の岡崎らの研究グループにより1980年代後半に初めて見出された日本発のプラズマ[4]である。本放電の特徴として、(1)減圧環境下での放電プラズマ生成に必須であった真空装置が必要なくコストが低く抑えられる、(2)従来の減圧プラズマと比較して非常に高い化学的反応性を有する、(3)放電電極に対し径方向に均一なプラズマが生成可能なため大面積に均一な処理が可能である、(4)大気圧環境で安定なプラズマ生成が可能であるため、反応容器内で放電プラズマを生成する従来方式のみならず、大気環境下に放出(射出)する方式などプラズマ生成の自由度が高いなど産業応用に優れた特徴を数多く有する。よって、これら特徴を利用し、材料プロセス(プラスチック材料のぬれ性の向上、液晶基板の洗浄など)、医療用器材の低温滅菌、更にはナノカーボン材料創製など幅広い分野での応用を目指し研究開発がなされている[5]。

その際、この大気圧グロー放電に関する計算機シミュレーションに着目すると、1990年代後半から2000年代後半の約10年の間で、様々なモデル(流体モデル(局所電界近似や擬似熱平衡近似)、粒子モデル(PIC/MCC法)、これらを組み合わせたハイブリッドモデル)によるシミュレーションが数多く実施されてきた。その中でも特に、Massinesら[6-8]、Tochikuboら[9,10]、Rajaら[11-16]、Golubovskiiら[17-22]、Kongら[23-32]の研究グループが計算機シミュレーションによる大気圧グロー放電の特性解明に多大なる貢献を果たした。彼らのグループは、印加電圧(直流、交流、パルス)、駆動周波数(低周波~高周波(RF))、原料ガス、誘電体電極の有無など様々な条件における大気圧グロー放電の基礎的特性に関して数多く報告を行った。

本節では、計算機シミュレーションから得られた大気圧グロー放電に関するこれまでの動向を含めた現状を、上記研究グループごとに順に概説する。

はじめに、Massinesらの研究グループは、岡崎らが見いだした大気圧グロー放電の現象解明を目的として、Heガス中での本放電の空間1次元流体モデル(局所電界近似)によるシミュレーションが初めて行われた。このとき、誘電体で覆われた金属電極が平行に配置された電極構成を考え、両金属電極間に正弦波交流高電圧(駆動周波数100 kHz)が印加されたとした。その結果、この大気圧グロー放電は、印加電圧の前半の半サイクルでパルス放電が1回発生し、後半の半サイクルで逆極性のパルス放電が1回発生する形で本放電が生成・維持されることを実験結果との比較をしながら明らかにした。それに加え、放電ギャップ間の電子密度、イオン密度、電界強度の空間分布の計算結果から、印加電圧のある特定の位相(パルス放電の電流ピーク時)時において、陰極降下部や陽光柱が存在する直流グロー放電の空間構造が形成されていることがわかり、本結果から、大気圧グロー放電は定常的なグロー放

電ではなく過渡的なグロー放電であることが明らかとなった[3]。また、放電条件を適切に設定することで、原料ガスをHeではなくN₂とした場合でも過渡的なグロー状の放電(後の研究でタウンゼント放電であることが判明した)が得られることも併せて見いだされた[7,8]。

Tochikuboらの研究グループは、上述のMassinesと同様な電極構成下での大気圧Heグロー放電の電気的特性や発光分光の計測のみならず、空間1次元流体モデル(局所電界近似)によるシミュレーションも併せて行った。得られた結果から、Heガスが大気圧グロー放電の原料ガスとして有効である理由が、他の原料ガス(アルゴンや酸素など)に比べて低い換算電界 E/N (E :電界強度、 N :原料ガス密度)の領域で電離を起しやすいうことを示した[9]。また、大気圧グロー放電の初期形成過程を解明する目的で、本放電の軸対称3次元流体モデルによるシミュレーションも行い、電極間の中心部にガウス分布させた初期電子が電離増倍を繰り返しながら大気圧グロー放電へと進展していく様子を示し、本放電の形成にはHe準安定励起原子(He*)による電離作用の寄与が重要であることを明らかにした[10]。

Rajaらの研究グループは、Selwynらの研究グループが行った高周波駆動の容量結合型大気圧Heプラズマの実験結果[33]と同条件(平板金属電極を平行に配置した電極構成)下で空間1次元流体モデル(疑似熱平衡近似)によるシミュレーションを行い、原料ガスであるHeガスボンベに含まれるppmオーダーの不純ガス(本計算ではN₂で代表)の存在によって、He準安定励起原子(He*)とN₂とのペニング電離を通じた電子およびN₂⁺イオンの生成を促進し、本放電プラズマの基礎特性(電気的特性やプラズマ中の荷電粒子の空間構造など)に多大なる影響を及ぼすことを明らかにした[11,13]。

Golubovskiiらの研究グループは、誘電体で覆われた金属電極が平行に配置された電極構成下での大気圧HeやN₂放電のシミュレーションを行うに際し、誘電体表面上での反応過程に着目し、従来のイオン衝撃に伴う二次電子放出のみならず、電子-正イオンの表面再結合や表面上に吸着した電子の脱離による放電空間への再放出などの詳細な反応過程を考慮に入れ、これらの反応過程が放電に及ぼす影響を詳細に検討した[17]。それに加え、放電が均一なグロー放電もしくはタウンゼント放電になるか、不均一なストリーマ状放電になるかを決定づける因子として誘電体の材質が重要であることを示した[22]。

最後に、Kongらの研究グループは、非平衡大気圧プラズマの医療バイオ応用を目的として、上述のRajaらの研究グループ同様、高周波駆動の容量結合型大気圧Heプラズマを基本として、様々な条件(駆動周波数、誘電体の有無)下でのプラズマ基礎特性を実験およびシミュレーションを通じて明らかにしてきた。特筆すべきは、高周波駆動条件下で生成される大気圧Heプラズマにおいて、条件によってプラズマ生成機構が放電空間内での電離衝突が支配的となる α モード放電、および電極からの二次電子放出作用による電子の電離増倍が支配的になる γ モード放電の2つの

モードが存在することを見いだした[23]. 併せて, 従来, 高周波駆動時には放電プラズマ維持が容易であるため, 誘電体バリア放電のように金属電極を誘電体で覆う必要がないと考えられていたが, 誘電体で金属電極を覆った電極構成で高周波駆動された大気圧プラズマを生成することで, より高い電流(電力)時でも安定な大気圧プラズマ生成が可能となり, 大気圧プラズマの制御性を高める作用があることが明らかとなった[27].

2.3 ストリーマ放電

ストリーマ放電とは, 大気圧下で発生するフィラメント状の放電であり, 電子なだれから絶縁破壊(スパーク放電)に至るまでの過渡過程において発生する. ストリーマ放電に関する研究は主に絶縁破壊現象を解明する目的として古くから行われてきており, その理論はストリーマ理論として広く知られている[34]. 一方で近年, ストリーマ放電の高電子エネルギーかつ低ガス温度といった特徴を利用した産業応用の分野が着目されている. これらの産業応用では, ストリーマ放電で生成する超高化学反応場を積極的に活用し, ガス処理[35], 水処理[36], 燃焼[37], 医療応用[38]といった分野への適応がなされている. また, 大気圧プラズマジェットのようにフィラメント上の構造を有さなくても, その初期電離過程はストリーマ放電と非常によく似ていることが報告されている[39]. したがって, これらの技術をさらに発展および活用していくためには, ストリーマ放電の物理的, 化学的な特徴を理解することは重要である. ストリーマ放電の基礎過程に関する研究は, 実験とシミュレーションの両面から精力的に行われている. 実験では近年のレーザー技術, 光学計測手法の発展により, ストリーマ放電中の化学活性種の挙動や, プラズマ中のエネルギー状態の詳細がわかるようになってきた[40, 41]. 一方で, ストリーマ放電は放電の進展速度が非常に速く, またその放電路は1 mm以下の細いフィラメント構造を有することから[42], 実験計測だけでは十分な時間分解能と空間分解能を得ることは難しい. このような状況において, ストリーマ放電シミュレーションを用いることは非常に有用である. ストリーマ放電のシミュレーションは, 適切な仮定とモデルを用いることによって, 実際の現象を数値上で再現することが可能であり, 大気圧プラズマ中で生じる物理・化学現象を知る上で非常に有効な手段となりうる. 本節ではストリーマ放電シミュレーションの現状について述べる.

1発のストリーマ放電で発生する現象の種類とそのおおまかな時定数を図4にまとめて示す. ストリーマ放電では, ストリーマの形成・進展といった放電現象, 放電に起因する化学反応現象, 化学反応の発熱・吸熱による気体力学現象と多岐に渡り, またそれぞれの現象の時定数もナノ秒スケールから数秒スケールまで非常に広範である. また, 大気圧下では荷電粒子の衝突周波数は非常に高く, 粒子個々の動きを追うには計算コスト的に大変難しい. そのため, ストリーマ放電シミュレーションでは, 電子とイオンの集団を流体と近似したモデルを用いることが多い. 加

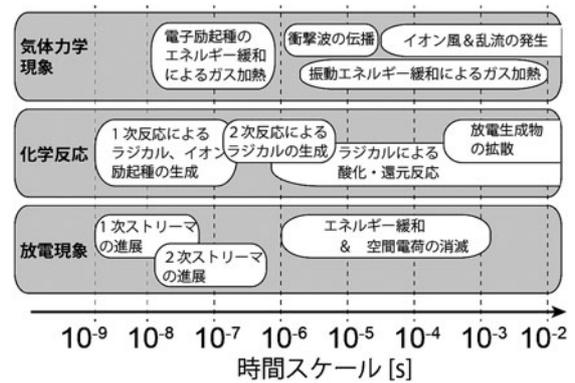


図4 大気圧ストリーマ放電で生じる諸現象の時定数(文献[43]の図を参考に作成).

えて, 流体モデルでは, 荷電粒子の輸送パラメータが場の局所電界で瞬時に与えられると近似する局所電界近似法[44]を併せて用いることが多い. このように, 流体モデルに局所電界近似法を用い, 移流拡散方程式とマクスウェル方程式を交互に解くことでストリーマの進展を模擬することができる.

ここからは図4に示した放電現象, 化学反応, 気体力学現象の3つに項目を分け, それぞれのモデリングにおける特徴と現状について述べる. まずは放電現象に関してである. ストリーマ放電は3次元のフィラメント構造を有し, そのフィラメント構造によって電界が決定されるため, 正確なシミュレーションを行うためには次元を適切に考慮する必要がある. 計算コストを抑えながらフィラメント構造をシミュレートするために, 2次元軸対称モデルを用いて計算を行っている例が多い. 一方で, 計算コストは高いが一般3次元モデルを用い, ストリーマ放電のブランディング現象を再現しようとしているものもある[45, 46]. いずれのモデルにしろ, ストリーマ放電で生じる現象の全ての起源となるのが電極によって形成される電界(ラプラス場)と, ストリーマの進展によって形成される電界(ポアソン場)であり, これらをどれだけ正確に再現できるかがストリーマ放電シミュレーションの鍵となる. これまでは平等電界を仮定した平行平板電極間での計算[47]や, 針対平板電極を用いた不平等電界中の計算が多く行われていたが[48], 近年ではより複雑な水中気泡内に進展するストリーマの計算[49]や, 細胞内に進入するストリーマの計算も行われるようになってきている[50]. また, ストリーマ放電は1次ストリーマ, 2次ストリーマの順に進展することが広く知られている[51, 52]. 以前までは1次ストリーマのみに着目し, シミュレーションを行っている例が多かったが, 近年は2次ストリーマのシミュレーションも行われており, 1次と2次の各ストリーマの特徴が明らかになりつつある. 筆者らが行ったシミュレーションでは, 1次ストリーマは電界が強いが進展速度が速く, 2次ストリーマは電界は弱いですが電界持続時間が長いいため, 結果として2次ストリーマで多くの活性種が生成されるという結果が得られている[48].

次に気体力学現象についてである. ストリーマがギャッ

ブ間を短絡した後も十分な電圧が印加され続けると、①電極間に電流が流れることでガス加熱が生じ、ガス密度が下がる、②ガス密度が下がることで換算電界 E/N が上がる、これら①と②の過程が正帰還的に働くことで、ストリーマ放電からスパーク放電へ移行することが知られている[53]。したがって、ストリーマ放電におけるガス加熱過程を考えることは、高電圧を取り扱う機器や碍子の絶縁設計を行う上で重要である[54]。また近年、ストリーマ放電で生じる衝撃波やイオン風を種々の流体機器に応用しようといった取り組みもなされている[55]。これらの現象をシミュレートするために、ストリーマ放電のシミュレーションモデルにナビエ・ストークス方程式をカップリングさせて解くことが行われている[56]。また、放電による加熱過程はこれまではジュール加熱として取り扱われることが多かったが、近年ではより詳細なモデルとして、原子・分子過程における内部エネルギーの遷移過程まで考慮した加熱反応モデルが提唱され[57, 58]、ストリーマ放電シミュレーションへの適用がなされている[59]。

最後に化学反応について述べる。化学反応は、ほぼ全ての大気圧プラズマ応用技術と密接な関係があり、実験・モデリングともに盛んに研究が行われている。反応過程のおおまかな流れを以下に述べる。電極に電界を印加することで電子が電界からエネルギーを受け、電子が中性粒子と衝突することでエネルギーを中性粒子へと伝達していく。中性粒子の反応過程には、大きく分けて弾性衝突と非弾性衝突があり、非弾性衝突には回転励起、振動励起、電子励起反応といった種類が含まれる。大気圧空気下ではこれらの励起種を起点として様々な反応が展開されていく[60]。したがって化学反応計算では、どのような電子衝突反応が生じるかに加え、生成された励起種がその後どのような反応過程をたどるかについても適切に考慮する必要がある。電子衝突反応係数の算出に必要な反応断面積は、"Plasma Data Exchange Project"の一環として LXcat HP[61]によくまとめられている。また、LAPLACE 研究所で公開している Bolsig+ は、ボルツマン方程式のソルバーとして広く用いられている[62]。励起種に関する反応は、Kossyi らの論文[63]に多く記載されているが、出典が不明の反応係数も多々見受けられるため、個別の励起種の反応に関するレビュー論文（例えば、 $N_2(A^3\Sigma_u^+)$ [64]、 $O(^1D)$ [65]）なども参考にしながらモデルを組み立てるのが賢明である。中性粒子同士の反応に関しては、上層大気化学や燃焼といった分野での蓄積が多く、参考となる論文が多く存在する（例えば、[66-68]）。また、化学反応の Web 上のデータベースとして、アメリカ国立標準技術研究所（National Institute of Standards and Technology: NIST）の HP[69] も非常に使い勝手が良い。ストリーマ放電で生じる化学反応をシミュレートしている例を以下に挙げる。フランス国立科学研究センターの Eichwald らのグループは、7 mm ギャップの針対平板電極に、DC 電圧を印加した際に生じるストリーマ放電に関して実験とモデリングを行い、1 次ストリーマと 2 次ストリーマで生成される O ラジカル、N ラジカルについての考察を行っている[70]。また彼らは、多針対平板電

極を用いたシミュレーションで実際のガス処理環境を模擬し、放電と気体力学現象が、化学反応にどのような影響を及ぼすかについての考察を行っている[43]。著者らのグループでは 13 mm ギャップの針対平板電極を用い、OH、O、N といった化学活性種の実験計測値と、シミュレーション結果の比較を行っている[48, 71, 72]。N ラジカルの生成や放電後のガス温度変化には、振動励起分子に関する反応が重要な役割をはたすことが示されており[73]、往來考えられていた化学反応モデルにも徐々に修正が加えられつつある。

2.4 誘電体バリア放電

誘電体バリア放電は、2.2 節および 2.3 節で示された 2 つの放電のように放電形態を表す言葉ではなく電極の構成を示している。火花放電やコロナ放電などのように放電に際し大きな音がしないことから、古くは無声放電とも呼ばれていた。この誘電体バリア放電の研究の歴史は古く、1857 年の Siemens[74] によるオゾン生成に用いられてから長い間、様々な放電プラズマ応用に用いられている。電極構成は、従来の 2 つの金属電極の両方や片方、あるいは放電空間中央などに誘電体を配置する構成である。この電極構成が有する特徴として、電極間に誘電体が挿入されていることより、誘電体表面に放電空間からの電荷が蓄積され、大電流が流れるアーク放電への移行を防ぎ、自動的に放電が消弧することである。この特徴を生かすことで、比較的高気圧の放電から大気圧放電まで様々な気圧での放電に利用されてきた。そのため、放電空間に生成される放電の種類としては、前述の大気圧グロー放電、ストリーマ放電（誘電体バリア放電では、小さなストリーマ等が数多く発生するため、マイクロ放電とも呼ばれている）およびタウンゼント放電が主なものとされ、これら以外にもストリーマが誘電体表面に到着した後、誘電体表面を沿って進展する沿面放電などの種類の放電を発生させる。

このように様々な放電を誘電体間で発生させる誘電体バリア放電であるが、初めて計算機シミュレーションの対象として研究されたのは、1970 年頃にオゾン生成を目的としてであった[75]。オゾン生成に関する研究は、Kogelschatz らのグループ[76]により精力的に行われ、多くの実験およびシミュレーションによる成果が報告されている。その後、 CO_2 レーザー、エキシマランプ、プラズマディスプレイパネルなどへ応用展開がなされ、自己組織化プラズマの研究、そして生体・バイオ関係の研究へと、その応用の幅を広げつつある。近年の非平衡大気圧プラズマの応用に際し、前述の 2 つの放電では過電圧などによりアーク放電への移行が容易になされてしまうが、これらの放電に対し、その放電空間に誘電体を挿入することにより、また生体などの誘電体に適用することは、まさに誘電体バリア放電による応用となりえることから、誘電体バリア放電の重要性が近年更に高まっているといえる。

計算機シミュレーションによる誘電体バリア放電の解析は、コンピュータ性能の高性能化に比例して多様な解析が可能となってきたが、初期の研究においてはマイクロ

放電中の電界を想定した空間0次元モデルのボルツマン方程式解析によるパラメータ計算による放電の最適化が行われた[77]. 続いて, 誘電体バリア放電内で発生する1本のマイクロ放電の構造を明らかにするために空間1次元流体モデルや空間1.5次元流体モデル[78] (空間1次元モデルに対し放電径を考慮した電界計算を行うモデル) によるシミュレーションが行われたが, このモデルによるシミュレーションは2000年前後まで主流のシミュレーション方法であった. しかし, 対象となる研究の目的 (工学的応用など) によっては, 現在においても空間0次元モデル, 空間1次元モデル, 空間1.5次元モデルによるシミュレーションは比較的計算機容量のかからない簡便な解析方法として用いられている.

近年になり, 1998年にEgliらはCO₂レーザ放電中に発生するマイクロ放電を空間2次元流体モデルに用いてストリーマの進展過程の解析を行った. その結果, マイクロ放電中の電子密度は 10^{14} cm^{-3} まで増倍し, 電子エネルギーは数eVであること, 電子密度が大きくなるがガス温度はさほど上昇しないことなどを明らかにした. また, マイクロ放電が誘電体表面へ到着した後の沿面放電はマイクロ放電径よりかなり大きくなり数mm程度まで広がることも併せて報告している[79].

次に, Mullerらは空間2次元流体モデルによりヘリウム中に発生する自己組織化する複数のマイクロ放電 (タウンゼント領域) のシミュレーションを行った. その結果, シミュレーション開始時には均一放電を仮定しても, 自己組織化する実験条件と同様な条件でシミュレーションを行うことでマイクロ放電が自己組織化することを明らかにした[80].

自己組織化現象はタウンゼント放電によるものだけでなく, ストリーマによるものもあり, これに関するシミュレーションが高橋らにより行われた. その結果, 時間経過に伴い3種類のストリーマが発生することが明らかにされた[81]. 2.3節にて既に述べられている1次ストリーマおよび2次ストリーマに加え, これらストリーマの発生期間内に別の小ストリーマが発生することが知られている. このように, 誘電体が挿入されただけでストリーマ進展に多大な影響を及ぼすことがわかる.

また, 誘電体バリア放電は誘電体を用いるため, 発生する放電はその誘電体材料の持つ特性に大きく影響を受ける. 主なものとして, その材料の誘電率や二次電子放出係数などが挙げられる. 図5に, シミュレーションにより得られた, 異なる二次電子放出係数による誘電体バリア放電中の電子密度の空間分布を示す[82]. 本図から, 誘電体からの二次電子放出の多少により, 誘電体バリア放電の自己組織化の有無に大きく影響を及ぼしていることがわかる. この誘電体表面からの二次電子放出係数については, 現在においても不明なところが多く, その数値などもよく知られていない現状であるが, これまでの多くの経験などによって金属のものよりも高いのではないかとされている. 上記状況下で, Audyら[83]がプラズマディスプレイパネルに用いられる誘電体材料の一つであるMgO薄膜の

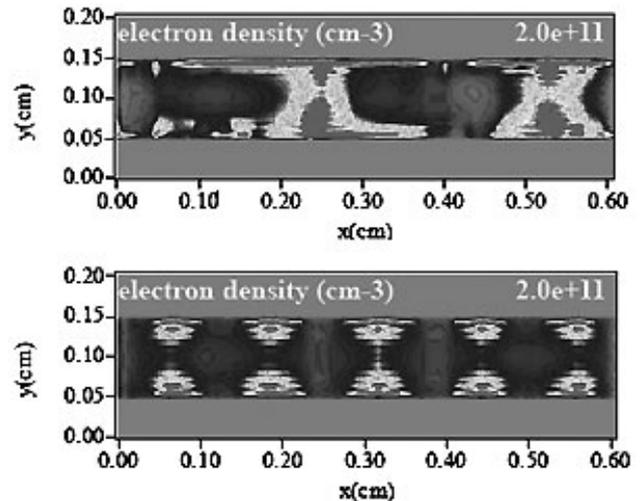


図5 異なる二次電子放出係数における誘電体バリア放電内の電子密度の空間2次元分布のシミュレーション結果. 本図から, 下図で放電の自己組織化されている様子がわかる (文献[82]より引用).

二次電離係数の測定を行っている. 近年では, Suzukiら[84]による測定やYoshinagaら[85]による誘電体バリア放電のシミュレーションなどが行われているが, この二次電離係数は実効的な二次電子放出係数であることは判明しているが, 放電ガス種によって値が大きく異なるため, 実際の二次電子放出係数の値は明らかではない. 研究者の中には, 二次電子放出係数と二次電離係数を混同している場合もあるため注意が必要である. また, 文献[17]や[18]のように, 誘電体表面に蓄積する電子やイオンがどのように蓄積し脱離するかなどの振る舞いについても依然不明な点が残されている.

参考文献

- [1] T. Nozaki *et al.*, J. Phys. D 44, 174007 (2011).
- [2] R. Ono *et al.*, J. Phys. D 36, 1952 (2003).
- [3] https://en.wikipedia.org/wiki/Dielectric_barrier_discharge
- [4] S. Kanazawa *et al.*, J. Phys. D 21, 838 (1988).
- [5] 日本学術振興会プラズマ材料科学第153委員会: 大気圧プラズマ基礎と応用 (オーム社, 2009).
- [6] F. Massines *et al.*, J. Appl. Phys. 83, 2950 (1998).
- [7] F. Massines *et al.*, Surf. Coat. Technol. 174-175, 8 (2003).
- [8] F. Massines *et al.*, Eur. Phys. J. Appl. Phys. 47, 22805 (2009).
- [9] F. Tochikubo *et al.*, Jpn. J. Appl. Phys. 38, 5244 (1999).
- [10] Y. Honda *et al.*, Jpn. J. Appl. Phys. 41, L1256 (2002).
- [11] X. Yuan and L.L. Raja, Appl. Phys. Lett. 81, 814 (2002).
- [12] P.S. Kothnur *et al.*, Appl. Phys. Lett. 82, 529 (2003).
- [13] X. Yuan and L.L. Raja, IEEE Trans. Plasma Sci. 31, 495 (2003).
- [14] J. Shin and L.L. Raja, J. Appl. Phys. 94, 7408 (2003).
- [15] J. Shin and L.L. Raja, Appl. Phys. Lett. 88, 021502 (2006).
- [16] J. Shin and L.L. Raja, J. Phys. D 40, 3145 (2007).
- [17] Yu.B. Golubovskii *et al.*, J. Phys. D 35, 751 (2002).
- [18] Yu.B. Golubovskii *et al.*, J. Phys. D 36, 39 (2003).
- [19] Yu.B. Golubovskii *et al.*, J. Phys. D 36, 975 (2003).

- [20] Yu.B. Golubovskii *et al.*, J. Phys. D **37**, 1346 (2004).
- [21] R. Brandenburg *et al.*, J. Phys. D **38**, 2187 (2005).
- [22] V.A. Maiorov and Yu.B. Golubovskii, Plasma Sources Sci. Technol. **16**, S67 (2007).
- [23] M.G. Kong and X.T. Deng, IEEE Trans. Plasma Sci. **31**, 7 (2003).
- [24] J.J. Shi and M.G. Kong, J. Appl. Phys. **94**, 5504 (2003).
- [25] J.J. Shi and M.G. Kong, J. Appl. Phys. **97**, 023306 (2005).
- [26] J.J. Shi and M.G. Kong, Appl. Phys. Lett. **86**, 091502 (2005).
- [27] X.M. Zhu and M.G. Kong, J. Appl. Phys. **97**, 083301 (2005).
- [28] Y.T. Zhang *et al.*, J. Appl. Phys. **98**, 113308 (2005).
- [29] J.J. Shi and M.G. Kong, Phys. Rev. Lett. **96**, 105009 (2006).
- [30] J.J. Shi *et al.*, Appl. Phys. Lett. **89**, 081502 (2006).
- [31] Y.H. Wang *et al.*, Appl. Phys. Lett. **90**, 071501 (2007).
- [32] F. Iza *et al.*, Phys. Rev. Lett. **99**, 075004 (2007).
- [33] J. Park *et al.*, J. Appl. Phys. **89**, 20 (2001).
- [34] 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，オーム社，118 (1998).
- [35] I. Stasiulaitiene *et al.*, J. Cleaner Production **112**, 1804 (2016).
- [36] M. Magureanu *et al.*, Water Res. **81**, 124 (2015).
- [37] Y. Ju and W. Sun., Prog. Energ. Combust. **48**, 21 (2015).
- [38] M. Keidar, Plasma Sources Sci. Technol. **24**, 033001 (2015).
- [39] B. L. Sands *et al.*, Appl. Phys. Lett. **92**, 151503 (2008).
- [40] R. Ono., J. Phys. D **49**, 083001 (2016).
- [41] M. Simek., J. Phys. D **47**, 463001 (2014).
- [42] S. Nijdam *et al.*, J. Phys. D **43**, 145204 (2010).
- [43] M. Meziane *et al.*, J. Appl. Phys. **113**, 153302 (2013).
- [44] 真壁利明：プラズマエレクトロニクス，培風館(1999)。
- [45] A. Luque and U. Ebert, Phys. Rev. E **84**, 046411 (2011).
- [46] M. Akyuz *et al.*, J. Electrostat. **59**, 115 (2003).
- [47] A.A. Kulikovskiy, J. Phys. D **30**, 441 (1997).
- [48] A. Komuro *et al.*, J. Phys. D **45**, 265201 (2012).
- [49] W. Tian *et al.*, J. Phys. D **47**, 055202 (2014).
- [50] N.Yu. Babaeva and M.J. Kushner, J. Phys. D **43**, 185206 (2010).
- [51] R.S. Sigmond, J. Appl. Phys. **56**, 1355 (1984).
- [52] R. Ono *et al.*, J. Phys. D **36**, 1952 (2003).
- [53] E. Marode *et al.*, J. Appl. Phys. **50**, 140 (1979).
- [54] M. Akyuz *et al.*, IEEE Trans. Dielectr. Electr. Insul. **8**, 902 (2001).
- [55] J. Little *et al.*, AIAA J. **50**, 350 (2012).
- [56] F. Tholin and A. Bourdon., J. Phys. D **46**, 365205 (2013).
- [57] N.A. Popov, Plasma Phys. Rep. **27**, 886 (2001).
- [58] N.A. Popov, J. Phys. D **44**, 285201 (2011).
- [59] A. Komuro and R. Ono, J. Phys. D **47**, 155202 (2014).
- [60] M. Capitelli *et al.*, Plasma Kinetics in Atmospheric Gases (Springer, Verlag Berlin Heidelberg New York, 2000).
- [61] LXcat HP, www.lxcat.net, retrieved on April 13, 2016.
- [62] G.J.M. Hagelaar and L.C. Pitchford, Plasma Sources Sci. Technol. **14**, 722 (2005).
- [63] I.A. Kossyi *et al.*, Plasma Sources Sci. Technol. **1**, 207 (2001).
- [64] J.T. Herron, J. Phys. Chem. Ref. Data. **28**, 1453 (1999).
- [65] E.J. Dunlea., Phys. Chem. Chem. Phys. **6**, 2152 (2004).
- [66] D.D. Sentman *et al.*, J. Geophys. Res. **113**, D11112 (2008).
- [67] R. Atkinson *et al.*, Atmos. Chem. Phys. **4**, 1461 (2004).
- [68] D.L. Baulch *et al.*, J. Phys. Chem. Ref. Data **23**, 847 (1994).
- [69] NIST Chemical Kinetics Database, <http://kinetics.nist.gov/>
- [70] O. Eichwald *et al.*, J. Phys. D **41**, 234002 (2008).
- [71] A. Komuro *et al.*, J. Phys. D **46**, 175206 (2013).
- [72] A. Komuro *et al.*, J. Phys. D **48**, 215203 (2015).
- [73] A. Komuro *et al.*, Plasma Sources Sci. Technol., **24**, 055020 (2015).
- [74] W. Siemens, Poggendorff's Ann. Phys. Chem. **102**, 66 (1857).
- [75] E.D. Lozanskii, Sov. Phys.-Usp. **18**, 893 (1976).
- [76] 例えば，B. Eliasson *et al.*, J.Phys.D **20**, 1421 (1987).
- [77] 田中 他：電気学会放電研究会資料 ED-08-95, 57 (2008).
- [78] B. Eliasson and U. Kogelschatz, IEEE Trans. Plasma Sci. **19**, 309 (1991).
- [79] W. Egli *et al.*, Crosscuts **7**, 14 (1998).
- [80] I. Muller *et al.*, IEEE Trans. Plasma Sci. **27**, 20 (1999).
- [81] 高橋 剛，明石浩朗：電気学会論文誌 A **131**,205 (2011).
- [82] 明石浩朗 他：電気学会論文誌 A **134**, 410 (2014).
- [83] G. Auday *et al.*, J. Appl. Phys. **88**, 4871 (2000).
- [84] S. Suzuki *et al.*, Jpn. J. Appl. Phys. **50**, 10 (2011).
- [85] T. Yoshinaga and H. Akashi, IEEJ Trans. Electrical and Electronic Engineering **9**, 459 (2014).

小特集 非平衡大気圧プラズマのシミュレーションの現状と展望

3. 非平衡大気圧プラズマとの相互作用シミュレーション

3. Simulation of Plasma-Surface Interaction in Non-Equilibrium Atmospheric Pressure Plasmas

3.1 プラズマと気体との相互作用

3.1 Interaction between Plasmas and Ambient Gases

村上朝之

MURAKAMI Tomoyuki

成蹊大学

(原稿受付：2016年5月20日)

大気圧プラズマジェットにおいては、プロセスガス（例えば、希ガスと酸素・窒素の混合ガス）と、ジェットが噴出されていく周囲環境ガス（湿潤空気）が異なる。反応性の高い化学種を生成できるという大気圧プラズマジェットの長を踏まえれば、プラズマと環境ガスの相互作用の理解は重要である。本節では、近年の大気圧プラズマジェット研究の進展を俯瞰し、特にモデリング研究から得られる知見を紹介する。

Keywords:

atmospheric pressure plasma jet, process gas, ambient gas, reactive species, chemical reaction

3.1.1 はじめに

大気圧プラズマジェットは、大気圧環境下でプラズマを射出（噴出）する装置である。ここで大気圧環境とは、厳密に0.1 MPa 圧力環境を指す必要はなく、いわゆる常温常圧付近を含む表現である。ジェットとは、一般に噴出現象を指し、特に噴射される媒体（ここではプラズマ）が、周囲の媒体（周囲の気体）と混じり合う現象を伴うと考えられる。また、ジェットは、ある程度“勢いよく”ガス噴出が行われる場合に適した表現である。

近年注目を集める大気圧プラズマジェットの特徵として、反応性の高い化学種を生成し、標的に吹き付けることができる点が挙げられる。次節以降に述べられるように、材料合成、廃水中の難分解性物質分解などの環境応用、そして先端応用としての医療・生物分野などへの新たな展開がみられている。これらの応用分野において期待される反応性の高い化学種の代表的な例を表1に示す。

表1 大気圧プラズマジェット応用分野において注目される活性化学種の例。

Reactive Oxygen Species		Reactive Nitrogen Species	
Radical	Non-radical	Radical	Non-radical
OH	O ₃	NO	N ₂ O ₃ , N ₂ O ₄
HO ₂	¹ O ₂	NO ₂	HNO ₂
O ₂ ⁻	H ₂ O ₂		NO ⁺ , NO ⁻ , NO ₂ ⁻ , NO ₃ ⁻

大気圧プラズマジェットを当該分野に応用する場合に留意すべきは、装置がいわゆる通常環境、すなわち、ある程度の湿度を持った常温常圧の空気環境で利用される場合が非常に多いという点である。この場合、装置内で電力供給により非平衡プラズマ化される対象となるガスと、装置外のジェットを受入れる周囲環境を構成するガスが異なる。ここでは、両者が相互作用する過程における高反応性化学種の挙動の解明が急務とされており、現在精力的に研究開発が行われている。

本節では、大気圧プラズマジェットの構造・特徴を述べ、プラズマと気体の相互作用に伴う反応性化学種の生成と消失に関するモデリング研究に着目しつつ、主に国外研究事例を引きながら最近20年程度にわたる進展・知見を紹介する。

3.1.2 大気圧プラズマジェット

3.1.2.1 構造・特徴

図1に大気圧プラズマジェットの代表的な例を示す。図1(a)は、ラジオ周波数（主に13.56 MHz）電源によって駆動される容量結合型大気圧プラズマジェット（rf-driven atmospheric pressure plasma jet, RF-APPJ）を示す。図中、上下に配した電極間を矩形流路としガスを吹き流す。ガスは、電極間でプラズマ化され、ジェットとして噴射される。このようなRF-APPJの基本構造は、1990年代終わりに

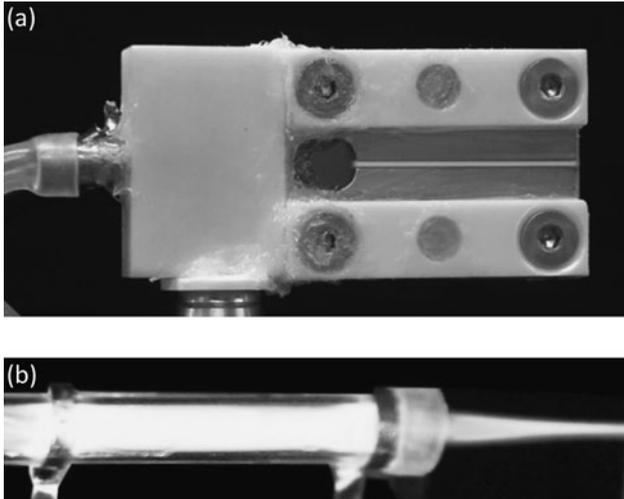


図1 大気圧プラズマジェット。 (a)RF 電源駆動ジェット。 (b)kHz 電源駆動ジェット。

Hicks 等によって示された[1, 2]。図1 (a)に示す装置は Schulz-von der Gathen 等によって提案され、文献[1]の初期型装置と比較し小型かつ光学計測の利便性を高めたものとして位置づけられている[3-5]。ここで示すような、流路径が数mm×数mm 程度、流路長さが数cm程度の小型装置は、RF マイクロスケール APPJ (RF-μAPPJ) と呼ばれる。

図1 (b)に、より低い周波数 kHz 帯電源によって駆動される大気圧プラズマジェットを示す。円筒状の誘電体材料(石英管等)の外周に円環状金属電極1対を配する構造を持つ。円筒管内径は数mm 程度、電極間距離は数cm 程度のものが一般的である。基本的に誘電体バリア放電装置の一種と考えられる[6, 7]。

図2に示す模式図を用い、プラズマ流の構造・化学的な特徴を解説する。また、表2には、対象とする時空間の典型的な規模を示す。APPJ 本体の電力供給領域(ここでは電極間領域)は、プラズマが生成される部分であり、この領域をコアプラズマ(Core plasma)と呼ぶ。ここは、電離・再結合などの現象が引き起こされ、化学的に顕著な反応が誘起される高活性な現象(Active chemistry)を担う領域に相当する。

コアプラズマ領域で生成されたプラズマ流体は移流し、ジェット噴出部に至る。ジェット噴出孔から流出した領域をエフレント(流出部分・Effluent)と呼ぶ。APPJ から流れ出た媒体は全てエフレントであるとも言えるが、RF-APPJ においては、ジェット噴出孔の極近傍領域のプラズマ発光などが確認できる領域を指すことが多い。また、kHz-APPJ においては、肉眼で見限り RF-APPJ と比較してエフレント領域がより広く(ジェット噴出軸方向に対して長く)観測される傾向がある[7]。エフレント領域は、プラズマ放電を維持するための外部からの電力供給が“打ち切られた”状態にある。このため、電離した荷電粒子が再結合へと向かう、励起状態にあった粒子が失活する等の化学的に急峻な変化が生じる(Steep gradient)。プラズマがジェットとして周囲に噴出された“後”に対しては、ア

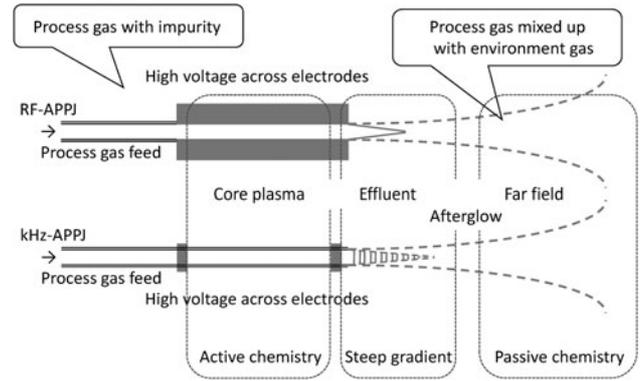


図2 大気圧プラズマジェットの構造・特徴を示す模式図。

表2 大気圧プラズマジェットにおいて対象とする時間的・空間的規模の典型的な例。

Issues	Time / Space
Electron dynamics	ps - ns
Ion dynamics	100 ns - μs
Plasma chemistry	100μs - ms
Surface chemistry	s - min
Surface structure	nm - μm
Charged particle gradients	μm - mm
Neutral particle gradients	10 μs - cm

フターグロー (Afterglow) という表現が使われることも多い。After (時間的に後)、Glow (輝く・発光などの意)の語感から、APPJ を対象とした場合には、エフレントを越えた(明らかなプラズマ発光が確認できなくなったような)領域を含むと考えるのが一般的である。ここでは、Passive chemistry と表現できるような、高活性粒子が失活する現象が起きる。

すでに述べたように、プラズマジェットは比較的小規模な装置であることから、利用する流体の質量流量も小さく、また流れは亜音速状態にあることが一般的である。また流路内部では層流状態が維持され(主流領域は狭いと考えられる)、ジェット噴出距離が流路断面の代表的距離(例えば流路高さ)の数倍以上を超えると乱流に移移すると考えられる。すなわち、周囲の気体を巻き込みつつ複雑な流れ場が発達する。

ジェット噴出軸に関してさらに下流の領域は Far field (Far afterglow) と呼ばれる。ここでは周囲環境の粒子がその大部分を占め、プラズマ由来粒子の中でも寿命の長い粒子のみが存在する。

3.1.2.2 プロセスガス・環境ガス

これまでに APPJ 内コア領域で生成されたプラズマすなわち電離したガスがジェット噴流となり、周囲環境気体、すなわち電離・励起されていないガスと交じり合う様相の概略を記述した。プラズマと気体の相互作用に着目する上で興味の対象となるのは、主にプラズマ化学的側面である。以下、主題を明確にするために、装置内部でプラズマ化され、射出される流体(気体)を「プロセスガス」と呼び、キャリアガス(母ガス)および場合によってはシードガス(少量の添加ガス)を含むものとする。一方、APPJ

装置を設置する環境であると同時にプラズマジェットを受入れる環境側の流体（気体）を「環境ガス」と呼ぶ。なお、環境ガスの影響を極力排する必要（プロセスガスのみ由来する化学的活性粒子の計測研究を行う必要）がある際には、APPJ装置を、キャリアガスを満たした容器内部に設置することがある。ここでは、より一般的な利用法を想定し、常温常圧の実環境、すなわち、湿度を含む空気を環境ガスとみなす。

プラズマと湿潤空気の相互作用を検討する上で、以下の3点に着目する。

- プロセスガスの種類に応じた APPJ 内部でのプラズマ生成
- APPJ 内部に不純物として存在する湿潤空気とプラズマとの相互作用
- ジェット噴出に起因して引き起こされるプラズマと湿潤空気との相互作用

プロセスガスを構成するキャリアガスとシードガスの種類によって、プラズマが含む粒子種が左右される。また、不純物空気の混入は、APPJ装置内部で生成される活性粒子の種類と量に直接影響を与える。プロセスガスの質量流量に対して、混入した不純物の割合は少ないものの（通常数%以下）、その化学的な影響は大きいと考えられている。また、ジェット噴流と環境空気との相互作用は、APPJの応用の観点から興味深い事象として多くの研究がなされてきた。

3.1.3 モデリング研究の進展

3.1.3.1 RF-APPJ モデルの構築

前出の Hicks 等は、RF-APPJ 実験における光学計測と相補的に機能するプラズマ化学反応モデルを提案した[2]。キャリアガス・ヘリウムとシードガス・酸素（0.2%～2.5%程度）の混合プロセスガスを対象とした零次元モデルにおいて、He, O₂, O(³P), O₂(¹Δ_g), O₂(¹Σ_g⁺), O₃を含む15化学反応過程を解析した。なお、イオン系反応は考慮されてない。環境ガスの影響は考慮されていないものの、アフターグロー領域において、O₂(¹Σ_g⁺), O(³P), O₂(¹Δ_g)の順により早く密度が低下すること、一方でO₃密度がある程度まで上昇することを示した。モデル自体は簡便であるが、主要な活性酸素種（Reactive oxygen species）を考慮し、またコアプラズマからアフターグローに渡りそれらの挙動を把握したこのモデリング研究は、先駆的な知見を含んでいた。

He+O₂系プロセスガスを利用する場合には、ヘリウムの準安定励起原子等の高エネルギー状態にある粒子の挙動を把握することが重要である。GansとO'Connell等は、He+O₂を利用したRF-μAPPJに対する実験研究とともに1次元数値計算を行った（APPJ流路内、主流軸に対して垂直方向1次元）[8,9]。コアプラズマ領域を対象として、ヘリウムと酸素に由来する20種類程度の化学種、200程度の化学反応過程（イオン系反応を含む）から成る化学反応モデルを簡便な流体モデルに組み込んだ。ここでは、プラズマ放電を維持する上でヘリウム準安定原子(He*)を含む

反応（Penning効果）が重要であることを示した。加えて、酸素プラズマの特徴である、酸素マイナスイオン（O⁻, O₂⁻, O₃⁻, O₄⁻）が生成され、プラズマが電気負性を帯びることを示した。

KongとBruggeman等は、零次元化学反応モデル（グローバルモデル、Global (volume-averaged) model）の拡張を行い、詳細な化学種生成・消失過程を明らかにした。文献[10]においては、He+O₂コアプラズマに対して化学種数を21種と主要なものに限定する一方で、考慮する化学反応を267過程にまで拡張した。特にシード酸素の割合に応じて主要な反応過程が推移する現象を詳細に記述した。ここで為されたような反応過程数の増加傾向は、化学反応モデリングの指向の一つとなっている。一方、零次元計算でありながらも、プラズマダイナミクスの記述に注目した数値計算研究も行われており、化学反応モデリングの進展に寄与している[11,12]。

コアプラズマのみならずアフターグロー領域を含むモデリング研究も進展している。前出のSchulz-von der GathenとAwakowicz等は、ヘリウムと酸素の混合ガス（He+1.5%O₂）を利用したRF-APPJ実験（光学計測）と化学反応モデルを組み合わせた研究を行った[13]。Benedikt等もHe+O₂プラズマの挙動を検討し、ここでは、X-jetと呼ばれるRF-μAPPJを利用し、光学計測と質量分析計測を併用した実験と文献[2]の化学反応モデルに窒素の影響を含め拡張したモデルを開発した[14]。これらの研究においては、コアプラズマ並びにエフレント領域中の活性酸素種、特に酸素原子とオゾンの挙動を明らかにすることに焦点が置かれた。また、He+O₂プラズマが空気中に射出される状況を記述するためには、少なくともHe+O₂+N₂の反応系を取り扱う必要があることが示唆されていることは重要である。

化学反応モデルの拡張と並び、数値流体力学モデルの多次元化の研究も進んでいる。Kushner等は、He+O₂プラズマを対象として（ただしデバイスの構造等はAPPJと異なる）2次元数値流体力学モデルに、文献[15]等で開発された詳細な化学反応モデルを組み込んだ[16]。ここでは、環境ガスの影響は考慮されていないものの、コアプラズマおよびエフレント領域における活性酸素種（O, O₂(¹Δ_g), O₃）、荷電粒子系、重粒子系のダイナミクスが詳細に記述されている。Brinkmann等は、He+O₂RF-μAPPJを対象として、コアプラズマおよびエフレント領域を解析する2次元数値流体力学モデルを開発した[17]。この研究は、文献[8,9]を発展させたものと位置づけられ、文献[8,9,15,16]と同等のHe+O₂プラズマ化学反応モデルが組み込まれている。また、数値計算結果は、文献[14]に示される酸素原子密度およびオゾン密度計測結果と比較的良好一致を示している。

さらに2015年には、Turner等によってHe+O₂RF-APPJのコアプラズマならびにアフターグロー領域を包括する3次元数値流体力学モデルが開発された[18]。ここでは、計算負荷の高い化学反応モデルにこだわらず、ガス温度・流れの挙動等の巨視的な流体・伝熱現象を練成したモデリン

グが行われた。特筆すべきは、モデル対象とした装置がCooperation on Science and Technology (COST, 欧州における科学技術共同機構)の標準 μ APPJ (COST-jetと呼称される)であり、Schulz-von der Gathen等の実験研究との比較検討も行われている点である。

3.1.3.2 空気との相互作用のモデル化

プラズマ化学の側面から重要であると考えられる、APPJに不純物が混入する影響を実験的に調べた研究例がある[19]。文献[19]は、APPJのジェット噴出口近傍には渦が誘起されており、環境ガスである空気が微量ではあるが流路内へ入り込むことを指摘し、このBack diffusionの影響がコアプラズマに対して無視できないことを明らかにした。これはキャリアガスであるヘリウムに対して窒素・酸素をシードする状況と類似しており、Penning効果の現れ方を左右する。

これまで、RF-APPJ研究事例を多く紹介したが、kHz-APPJでは、ストリーマ挙動等のプラズマダイナミクスに対するヘリウム-窒素/酸素混合の影響がより顕著に現れる[6, 7, 20-22]。O'ConnellとBourdon等は、kHz-APPJを用いた実験[6]および数値計算[20]を行った。文献[20]においては、kHz-APPJの2次元数値計算モデルが示された。ここでは、ヘリウムガスに対して微量な空気が混入する状況を模擬し、1000 ppmの窒素添加が設定された。また、励振周波数は20.0 kHzである。コアプラズマにおける化学反応を記述するためにHe, He*, He₂^{*}, He⁺, N₂, N₂(B³Π), N₂(C³Π), N₂⁻および電子と光子を含む18反応過程が考慮された。このモデルは、放電管内をストリーマが数十から百 km/s 程度の高速で移動する様相を把握し、これは光学計測から得られた実験結果と比較的良く一致した。

Naidisは、軸対称2次元数値計算モデルにより、kHz-APPJのストリーマが空気中を伝播する様相を示した[21]。ここでは、He, He*, He₂^{*}, He⁺, N₂, N₂(B³Π), N₂(C³Π)および電子と光子に加えO₂を含む13反応過程が考慮された。数cm程度のエフレント領域に渡りストリーマが伝播すること、すなわち、電離波の伝播 (Ionization wave)と理解される現象をモデル化できたとと言える。また、ストリーマが円筒放電管内およびエフレント部において、トーラス形状を有することが示された。文献[22]のモデリング研究からも同様な知見が得られている。

前出のKongとBruggeman等は、ヘリウムに対して水分をシードしたHe+H₂Oコアプラズマの零次元化学反応モデルを開発した[23]。酸素・水素を含む化学反応モデルは、負イオン・H₂Oクラスター等に関わる複雑な過程を考慮する必要がある。文献[23]では、46化学種・577反応過程を含む反応モデルの詳細が述べられている。また、反応数を減じた簡易モデルの有用性も提案されており、これは当該モデリングにおける重要な指針の一つである。Reuter等による実験研究[24]では、プロセスガスに水分が混入する場合は検討されている。ここでは主に酸素活性種のひとつであるH₂O₂が生成される点に着目した議論が展開された。

実環境の湿潤空気 (Real air, Humid air) の影響を考慮す

る先駆的なモデリング研究がStalder, Graham, Graves等によって行われた[25-29]。文献[25]は、表面マイクロ放電 (Surface microdischarge) と呼ばれるプラズマ源 (10 kHz 電源駆動) のコア・アフターグロー領域において、窒素・酸素・水素から成る空気プラズマ化学を50種・600過程を越える巨大な反応セットにより記述した。表1に示す活性酸素種・活性窒素種 (Reactive nitrogen species) を網羅できる環境が整ったといえる。また、複雑な化学反応モデルにおいても1000秒に至る時間変化を追い、化学種の寿命に関して詳しい検討を行っている点は特筆に値する。文献[26]は、ヘリウムをベースとするkHz電源駆動グロー放電に対して、10000 ppmまでの湿潤空気が混入した場合の化学反応計算を行った。2010年代に開発されたモデルと比較すれば小規模な反応セットながら、窒素・酸素・水素・炭素からなる多様な化学種を含み、H₂Oクラスターの影響も考慮している。文献[27-29]は、文献[8, 9]に示されるRF- μ APPJを対象としたグローバルモデルについて記述しており、コアプラズマ中性粒子挙動[27]、コアプラズマ荷電粒子挙動[28]、アフターグロー[29]に注目した検討を行っている。He+0.5%O₂プラズマに対して不純物として湿潤空気が数百 ppm 程度混入した状況のモデル化を行っており、ヘリウム・窒素・酸素・水素・炭素からなる65種・1360過程の巨大な反応セットが考慮された。図3に文献[29]でなされたものと同等の数値計算結果例を示す。同図は、ジェットからアフターグロー領域へとプラズマが射出されていく様相を示し、活性酸素種O, O₂(¹Δ_g), O₃の密度が滞留時間ならびに湿潤空気の混入割合に応じて変化することを示している。

これらの研究成果の発表以降、湿潤空気の混入を不純物として適切に考慮する必要性、あるいはアフターグローにおける湿潤空気との相互作用を活性種生成の源として積極的に捉える等の指向性が認知された。文献[30-34]は、大気圧プラズマジェットと湿潤空気との相互作用に関する最近の数値計算研究の好例である。

以上、実験的な定量化が困難であったプラズマと気体の相互作用を解明すべく為されたモデリング研究の発展を辿り、シミュレーション技術を駆使したプラズマの基礎特性の把握が大きな貢献をなした経緯を紹介した。

3.1.4 まとめ

本節では、2000年代に入り急速に発展した大気圧プラズマジェット研究の進展について述べた。プラズマと気体の相互作用を解明するために必要とされるプラズマ化学の観点から、特に国外において為されたモデリング研究事例を紹介した。

相互作用シミュレーションに残された課題の一つは、複雑な化学反応過程を精緻に解明するモデルと、特定の粒子種の挙動を記述するために必要最小限の反応過程を選択するSensitivity Analysisを共に進展させることである。一方で、ある応用分野における重要な粒子種を特定すること自体が容易でない場合も多い。このような状況にあって、実験結果とシミュレーション結果の比較検討により、計測で

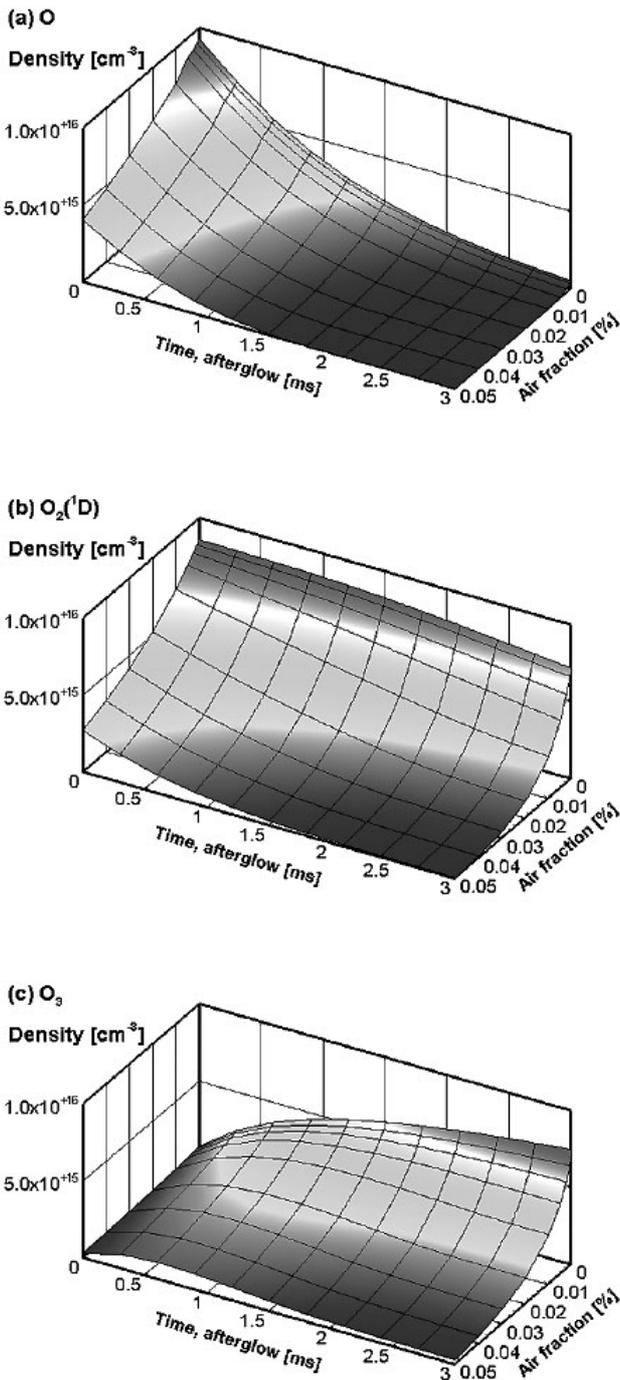


図3 文献[29]に示す数値計算モデルにより得られる結果の例。(a) Atomic oxygen (b) Molecular singlet delta oxygen metastable (c) Ozone. 粒子密度を、アフターグロー領域へと噴出される経過時間および空気の混合率に対して示す。

きない化学種に関する予想・予測を行うことは極めて意義深い。ただし、シミュレーション研究には、定性的議論（例えば、粒子の種類を特定すること）のみならず、定量的議論（例えば、粒子の密度等を特定すること）も期待されることを忘れてはならない。

参考文献

- [1] A. Schütze *et al.*, IEEE Trans. Plasma Sci. **26**, 1685 (1998).
- [2] J.Y. Jeong *et al.*, J. Phys. Chem. A, **104**, 8027 (2000).
- [3] V. Schulz-von der Gathen *et al.*, Contrib. Plasma Phys. **47**, 510 (2007).
- [4] V. Schulz-von der Gathen *et al.*, J. Phys. D **41**, 194004 (2008).
- [5] N. Knake *et al.*, J. Phys. D **41**, 194006 (2008).
- [6] Q.T. Algwari and D. O'Connell, Appl. Phys. Lett. **99**, 121501 (2011).
- [7] X. Lu *et al.*, Plasma Sources Sci. Technol. **21**, 034005 (2012).
- [8] J. Waskoenig *et al.*, Plasma Sources Sci. Technol. **19**, 045018 (2010).
- [9] K. Niemi *et al.*, Plasma Sources Sci. Technol. **20**, 055005 (2011).
- [10] D.X. Liu *et al.*, Plasma Process. Polym. **7**, 846 (2007).
- [11] C. Lazzaroni *et al.*, J. Phys. D **45**, 495204 (2012).
- [12] K. Niemi *et al.*, Plasma Sources Sci. Technol. **22**, 032001 (2013).
- [13] N. Bibinov *et al.*, J. Phys. D **44**, 345204 (2011).
- [14] D. Ellerweg *et al.*, Plasma Sources Sci. Technol. **21**, 034019 (2012).
- [15] D.S. Stafford and M.J. Kushner, J. Appl. Phys. **98**, 073303 (2005).
- [16] N. Babaeva *et al.*, J. Appl. Phys. **101**, 123306 (2007).
- [17] T. Hemke *et al.*, J. Phys. D **44**, 285206 (2011).
- [18] S. Kelly *et al.*, J. Phys. D **48**, 444002 (2015).
- [19] B. Niermann *et al.*, J. Phys. D **44**, 325201 (2011).
- [20] J. Jansky *et al.*, IEEE Trans. Plasma Sci. **40**, 2912 (2012).
- [21] G.V. Naidis, J. Phys. D: Appl. Phys. **44**, 215203 (2011).
- [22] D. Breden *et al.*, Appl. Phys. Lett. **99**, 111501 (2011).
- [23] D.X. Liu *et al.*, Plasma Sources Sci. Technol. **19**, 025018 (2010).
- [24] J. Winter *et al.*, Plasma Sources Sci. Technol. **46**, 295401 (2013).
- [25] Y. Sakiyama *et al.*, J. Phys. D **45**, 425201 (2012).
- [26] K.R. Stalder *et al.*, J. Appl. Phys. **99**, 09331 (2006).
- [27] T. Murakami *et al.*, Plasma Sources Sci. Technol. **22**, 015003 (2013).
- [28] T. Murakami *et al.*, Plasma Sources Sci. Technol. **22**, 045010 (2013).
- [29] T. Murakami *et al.*, Plasma Sources Sci. Technol. **23**, 025005 (2014).
- [30] M. Yousfi *et al.*, Plasma Sources Sci. Technol. **21**, 045003 (2012).
- [31] W. Van Gaens, *et al.*, J. Phys. D **46**, 275201 (2013).
- [32] G.V. Naidis, Plasma Sources Sci. Technol. **23**, 065014 (2014).
- [33] A. Schmidt-Bleker *et al.*, J. Phys. D **47**, 145201 (2014).
- [34] S.A. Norberg *et al.*, J. Phys. D **47**, 475203 (2014).

小特集 非平衡大気圧プラズマのシミュレーションの現状と展望

3. 非平衡大気圧プラズマとの相互作用シミュレーション

3. Simulation of Plasma-Surface Interaction in Non-Equilibrium Atmospheric Pressure Plasmas

3.2 プラズマと液体との相互作用

3.2 Interaction between Plasmas and Liquids

白藤 立¹⁾, 竹内 希²⁾

SHIRAFUJI Tatsuru¹⁾ and TAKEUCHI Nozomi²⁾

¹⁾大阪市立大学, ²⁾東京工業大学

(原稿受付: 2016年5月20日)

大気圧下で非平衡プラズマを利用できるようになり、プラズマと接する媒質が固体から液体にまで拡張されたことで、従来の減圧非平衡プラズマの場合には想定すらされていなかった液体や生物までもがプラズマと接する対象として扱われるようになった。これにより、固体と接触する場合には想定する必要のなかった事項を考慮する必要が発生する。本節では、プラズマが液体と接した場合に重要な影響を及ぼすと予測される界面近傍の各種因子について紹介すると共に、その効果を考慮したモデルとシミュレーション結果を紹介する。

Keywords:

atmospheric pressure plasma, non-equilibrium plasmas, plasma-liquid interface, simulation

3.2.1 はじめに

減圧下で生成される非平衡プラズマの場合、プラズマと接する異種媒質として固体以外を想定することはほとんどなかった。これに対し、大気圧非平衡プラズマの場合には、プラズマと接する媒質として、減圧環境に持ち込むことのできない液体も想定範囲に入ることになる。更に、従来は減圧環境に曝すことのできない生物までもが非平衡プラズマプロセスの対象となり、プラズマ医療[1]やプラズマ農業[2]といった新領域が開拓されている。こうした新領域の発展のためには、新領域に適したプラズマの生成、診断、並びに、実測結果をシミュレーションによって再現できる適切なモデルの構築が必要となる。

固体と接する従来の非平衡プラズマについては、長い年月をかけてそのシミュレーションモデルや物性データベースが構築・蓄積されてきた。液体と接する非平衡プラズマについても、近年になって関連の論文数が増えており、解説記事[3]、技術報告[4]、特集論文[5]が刊行されている。しかし、適用されているモデルが本当に適切であるかどうかについては、朽久保等が指摘しているように[3]、十分に検討したとはまだ言えない段階である。特に、液体の場合には、固体の場合と比較して、プラズマからの作用による媒質の変化が顕著であり、その時間スケールが気相と大きく異なる。また、液体は、蒸発が伴うことから、固体より

もプラズマ側に与える作用が顕著になる。

本節では、液体と接するプラズマをシミュレーションする際に、固体と接する場合と大きく異なる点について概説するとともに、最近のモデル化とシミュレーションの状況を紹介する。

3.2.2 プラズマから液体への作用

まず、プラズマから液体への作用について述べる。朽久保等が指摘しているように[3]、気相と液相では化学種の輸送係数が大きく異なり、気相の方が液相よりも大きい(動きが速い)。したがって、気相から液相に化学種が入る場合、フラックス連続の条件から、入射した化学種は液相側の界面近傍の極めて薄い領域に局在する。この具体例については、後述の竹内等の事例[6,7]を参考にされたい。

このようにプラズマからの作用が液面直下に局在すると、液中の原料化学種にプラズマからの因子が作用して何かを生成するというプロセスの場合、短い時間スケールで見ると、液面直下の原料化学種が枯渇する可能性もある。

また、反応性の粒子の場合、液相の深部に到達するのは、自身ではなく、界面近傍での反応の生成物が支配的となる。そうした生成物の液中二次反応の時定数が極めて遅い場合には、プラズマとの接触を止めたあとも、何らかの効力を発揮する化学種が継続的に生成され続ける可能性が

¹⁾Osaka City University, ²⁾Tokyo Institute of Technology

authors' e-mail: sirafuji@elec.eng.osaka-cu.ac.jp, takeuchi@ee.titech.ac.jp

ある[8]。プラズマ処理水[9]やプラズマ活性化培地[10]の長時間の効能維持の起源はこうした液中反応によるものと推測される。

上記の中性粒子の場合と同様に、荷電粒子の密度についても深さ方向の局所性が現れる。電気化学的には、バルク液体に対する液面の電位によって、シーブと同様だが極めて薄いナノスケールの空間電荷層（電気二重層）が液面直下に形成される。しかし、プラズマと接する場合には、プラズマからの荷電粒子の注入が伴うため、単純な電位差だけでは決まらない空間電荷層、並びにそれに付随する局所電場が形成されることになる。近年、こうした現象を扱うために、気相と液相をリンクさせたシミュレーションの報告がなされるようになった[11, 12]。

こうした液体側界面の局所電場や局所電荷の形成の可能性は実験的にも示唆されている。プラズマと接する水面直下の水和電子を吸収分光によって始めて計測した Rumbach 等は、吸収ピーク波長が熱によるレッドシフトとは反対にブルーシフトすることを見出した。その起源として、彼等は、水和電子が存在する場所の電場によるシフトを挙げていた[13]。また、Winters 等は、液中での電荷中和の時定数が数 μs と長いこと、100 Hz 程度の低周波パルス放電の場合には放電休止期間中に中和が完了するが、10 kHz 程度の高周波パルスの場合には顕著な電荷蓄積が観測されることを報告している[14]。

Minagawa 等による分子動力学シミュレーションによると、こうした局所的な電場が存在すると、プラズマと接する水面上からスパッタされる水分子の数が変わることや、水分子の界面での配向が変わることが報告されている[15]。後者については、プラズマによる電場ではないが、電場によって界面の水分子の配向が変わることが和周波発生分光法によって計測されている[16]。

なお、ランダムなストリーマが形成される状況では、上述のような局所高濃度、局所高電場の領域が、液体の深さ方向だけではなく、液面の面内に分布することになる。Tian 等によると、そのような場合には、均一にプラズマが照射されている場合とは大きく異なる液相組成になる[17]。

また、Engemann 等のプラズマジェットを液面などに照射する場合には、プラズマ弾丸と称されているイオン化フロントが伝搬する[18, 19]。イオン化フロントには、荷電粒子の不均一分布による局所電場が伴っているため、プラズマ弾丸が液面に到着すると、その電場も液面に作用する。Norberg 等は、この現象を利用して、電極のない離れた箇所にプラズマジェットで局所電場を輸送する、という新たな概念を提案している[20]。

3.2.3 液体からプラズマへの作用

固体と接する従来のプラズマの場合、固体からプラズマに影響が及ぶ例として、エッチング生成物が気相の組成を変えてしまうというローディング効果が上げられる。液体と接するプラズマの場合には、これと似た状況が発生する。その主たる起源は液体の蒸発であるが、固体表面への

吸着に相当する凝縮とペアで想定する必要がある。例えば、 H_2O の蒸発と凝縮については、表面反応として捉えられ、次式のように表される。



$$k_f = (RT / (2\pi M))^{1/2}$$

$$k_b = k_f K_p$$

ここで、 k_f は Hertz-Knudsen の式であり、 R は気体定数、 T はガス温度、 M は水分子の質量、 K_p は気体の水と液体の水の標準生成平衡定数より求めた平衡定数である。圧力 1 atm、温度 300 K、初期水濃度 10 mol%、蒸発開始から 3 s 後の状態を図 1 に示す[21]。液温が 27°C の場合には凝縮が起こり、液温が 57°C の場合には蒸発が起こっており、水面の温度によって状況が異なる。また、ジェットが吹き付けられる場合には、その影響も重畳する。この液面上ガスの濃度勾配の違いによって、生成されるラジカルの密度が異なることになり、その具体的計算例が、後述のように、Kushner 等や Graves 等のグループによって報告されている[17, 22, 23]。

3.2.4 シミュレーションの事例

創傷治癒、滅菌、がん治療といったプラズマの医療応用においては、処理対象が血清などの薄い液体層に覆われていることが多い。また、難分解性有機物の分解を目的とした水処理技術においても、プラズマより生成された活性種が液相へと輸送される過程が重要となる。そこで、液体層上に形成したプラズマにより生成された中性粒子種、イオン、および光子と液体の相互作用を明らかにするためのシミュレーションがなされている[6, 7, 17, 22-24]。

ミシガン大学の Kushner 等のグループでは、プラズマの生物学的応用に向けて、数百 μm の薄い液体層上に形成したプラズマのシミュレーションを行っている[17, 22, 24]。

大気圧誘電体バリア放電と液体の相互作用についての計算モデルを図 2 に示す[24]。上部の高電圧電極は厚さ 0.12 mm の誘電体で覆われており、誘電体の 1.5 mm 下部に 200 μm の水の層がある。その下部には 2 mm の細胞を模擬

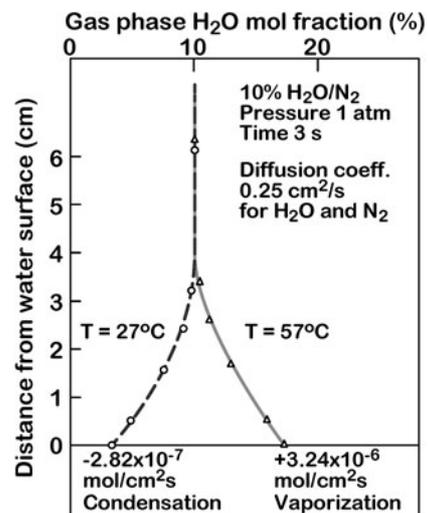


図 1 水面上の水蒸気密度の空間分布（文献[21]より引用）。

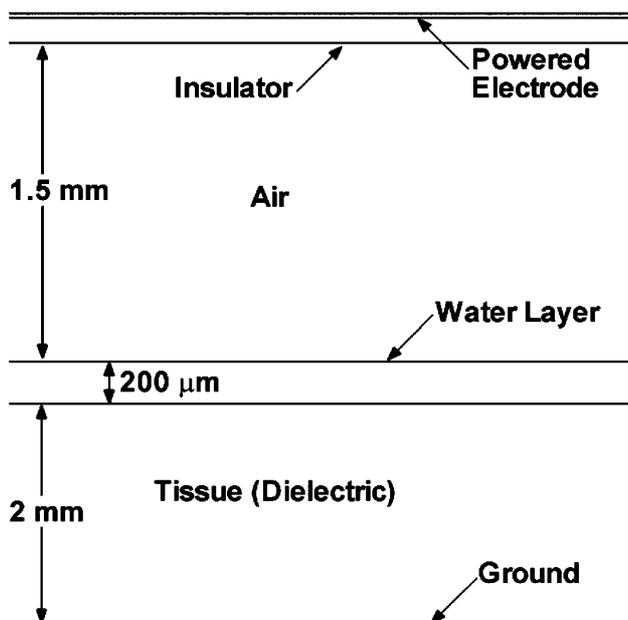


図2 水面上バリア放電の計算モデル (文献[24]より引用).

した層があり、細胞層の底部は接地されている。気相、液相ともに、ポアソン方程式、輸送方程式、エネルギー保存式、および放射輸送方程式を解いている。ここで、気相から液相への粒子輸送はヘンリーの法則に基づいて計算し、電子およびイオンは直接液相へと流入すると仮定している。

高電圧電極に-18 kVのパルス電圧を10 ms 間隔で3回印加し、その後の経過を計算した。パルス電圧印加により誘電体と水表面の間でバリア放電が形成され、放電は誘電体および水表面で1 mm 程度広がる。

水面に到達した正イオンは、水分子と電荷交換して H_2O^+ を生成し、さらに水分子との電荷交換により H_3O^+ と液相OHラジカル(OH_{aq})が生成される。水面に到達した電子は溶媒和電子となり、水分子との付着性解離や、溶存酸素への付着が起こる。また、窒素の励起状態 $N_2(b')$ および $N_2(c')$ からVUV光が発生する。VUV光の光子の液相への浸透深さは約30 μmであり、液相での水の光解離や光電離が起こる。

水の蒸発を考慮した場合としない場合の、気相OHラジカル分布の差異を図3に示す。水が蒸発して水面上が飽和蒸気圧となっている場合、OHラジカルなどの活性酸素種(ROS: reactive oxygen species)の密度が大幅に増加する。

液相で重要なROSは、 OH_{aq} 、 H_2O_{2aq} および O_{3aq} である。 OH_{aq} は放電中に、光解離や、正イオン照射または光電離を起点とした電荷交換で生成される他、アフターグロー中に気相OHラジカルが液相へと溶け込むことによって生じる。 H_2O_{2aq} は OH_{aq} 同士の反応で生成される他、アフターグロー中に気相 H_2O_2 が溶け込んで生じる。気相および液相でのOHラジカルおよび H_2O_2 の密度分布を図4に示す。気相OHラジカルは液相への溶け込み、または H_2O_2 生成反応で減少するため、アフターグロー中に密度が大幅に低下するが、気相 H_2O_2 は放電を繰り返す毎に増加していく。 OH_{aq}

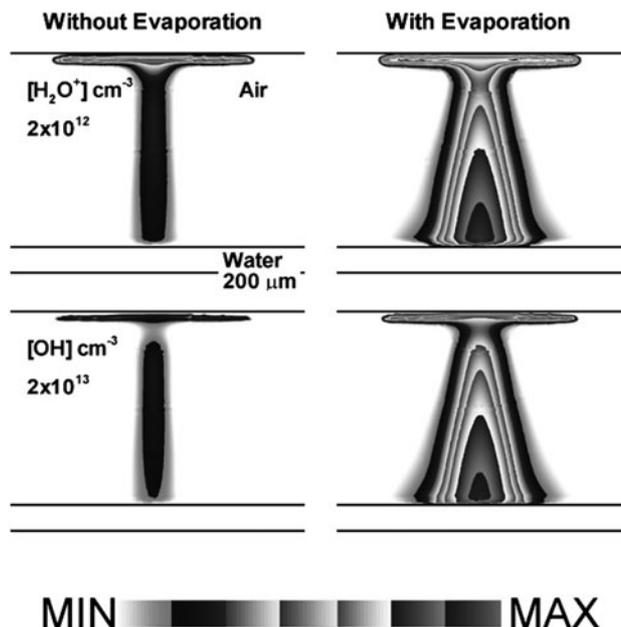


図3 水の蒸発の有無による H_2O^+ およびOHラジカル密度の差異 (文献[24]より引用).

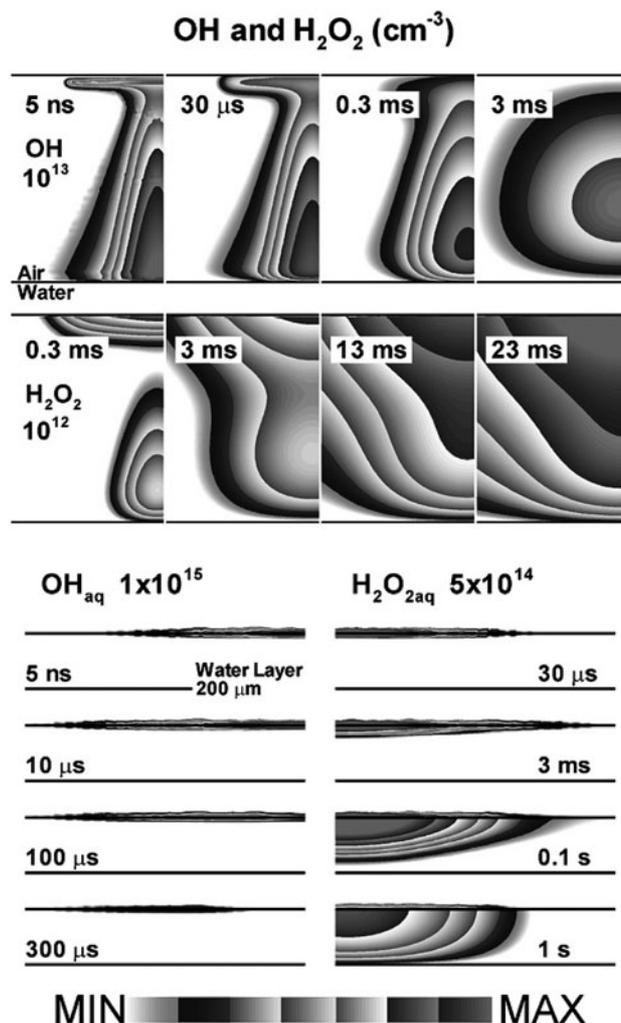


図4 気相および液相でのOHラジカルおよび H_2O_2 密度分布 (文献[24]より引用).

生成への寄与率は、光解離が39%、電荷交換によるものが27%であり、気相からの溶け込みはわずか3%であると述べられている。大部分のOH_{aq}は、200 μmの水の層を拡散して細胞層に到達する前にH₂O_{2aq}生成反応により消滅するため、細胞の処理に寄与するのはH₂O_{2aq}であると結論づけている。

大気圧プラズマジェットと液体の相互作用についての計算モデルを図5に示す[22]。直径1.6 mmの円筒形チューブの開放端から3.5 mm内部に、直径0.25 mmの電極がチューブと同軸で設置されている。チューブ開放端の下部7.5 mmには、厚さ200 μmの水の層があり、その下部には細胞を模擬した層がある。0.2%の酸素を含んだヘリウムガスがチューブを通して流量5 slmで流れており、チューブの外側は加湿した空気が4 slmで流れている。

パルス幅50 nsのパルス電圧の波高値を-10 kVから-20 kVまで変化させたときの、電子数密度の変化を図6に示す。電圧が-10 kVのときにはプラズマジェットが水面まで達しない。その一方で、-15 kVおよび-20 kVのときにはプラズマジェットが水に接触し、水の誘電体的性質のため、バリア放電と似た振る舞いが観測されている。プラズマと接触している水の内部では、電子の溶媒和や正イオンと水分子の電荷交換がpsからnsの短い時間スケールで起こり、また、プラズマにより発生したUV/VUV光による水の光解離も起こるため、界面近傍の液相には多くの電荷が存在する。

電圧-15 kVのときの、気相OHラジカルと、OH_{aq}およびH₂O_{2aq}の密度分布を図7に示す。気相OHラジカルは主に、水分子の電子衝突解離により生成される。プラズマが水と接している場合は、水の蒸発のため、液面近傍のOHラジカル密度はギャップ中間の100倍以上となる。気相のOHラジカルはH₂O₂やNOを生成する他、水に溶けてOH_{aq}

となる。また、電子衝突励起されたN₂ (*b'*Π_u)からのVUV光による水の解離で、OH_{aq}の10%が生成される。さらに、上述した電荷交換過程でのOH_{aq}生成も起こる。H₂O_{2aq}生成反応のため、OH_{aq}の寿命はおよそ0.25 msであり、細胞層に到達するのはH₂O_{2aq}である。

プラズマが水に接している-15 kV、-20 kVの場合には、光解離や電荷交換により、放電中にOH_{aq}が急速に増加する。その一方で、プラズマが水に接していない-10 kVの場合には、上記過程が起こらないため、気相OHラジカルの溶け込みなどによって、放電終了後にOH_{aq}が増加する。印加電圧が-20 kVおよび-15 kVのときのOH_{aq}密度の最大値がそれぞれ5.8 × 10¹⁴ cm⁻³および7.4 × 10¹³ cm⁻³なのに対して、プラズマが水に接していない-10 kVの場合には2.8 × 10¹² cm⁻³と非常に小さい。OH_{aq}生成においては、プラズマが水と接触することで起こる、光解離や電荷交換の過程が支配的であると言える。

カリフォルニア大学バークレー校のGraves等のグループでは、水の滅菌や細胞処理などを目的とし、水面上ストリーマ放電と液体の相互作用のシミュレーションを行っている[23]。計算モデルを図8に示す。針対水面の電極構造であるが、ストリーマ放電自体の計算は行っておらず、上述の水面上バリア放電の計算[24]で得られた気相粒子種密度を1/10にして用いている。支配方程式は、非圧縮ナビエーストークス方程式と、熱および質量輸送方程式である。反応速度定数や拡散係数は温度の関数として計算している。

ストリーマ放電の特徴として、水面に向かうイオン風の

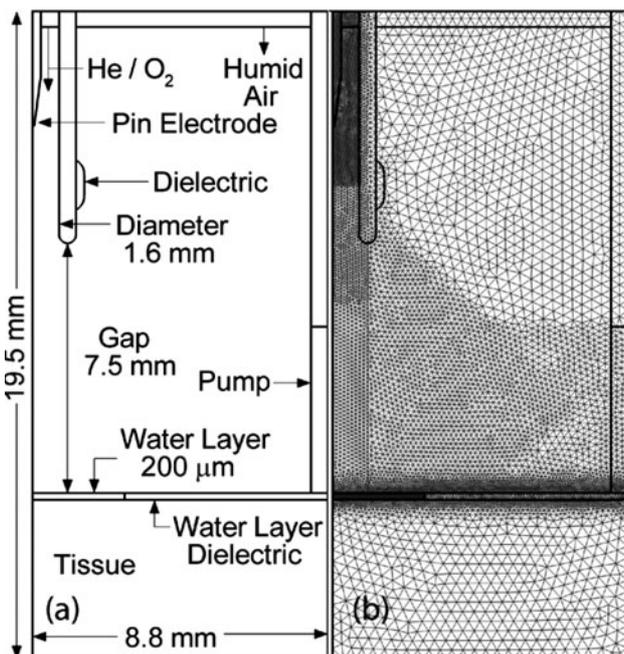


図5 水面上プラズマジェットの計算モデル (文献[22]より引用)。

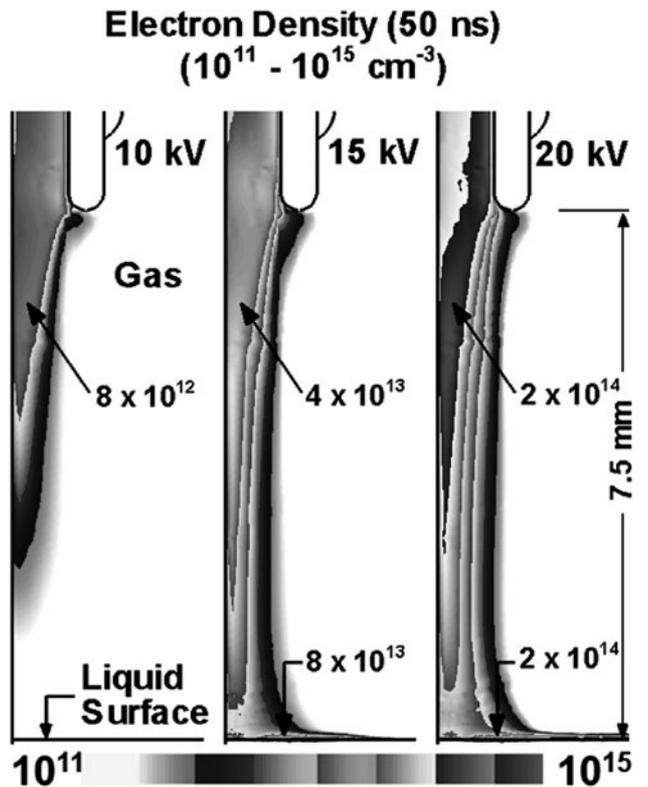


図6 異なる印加電圧値での電子数密度の変化 (文献[22]より引用)。

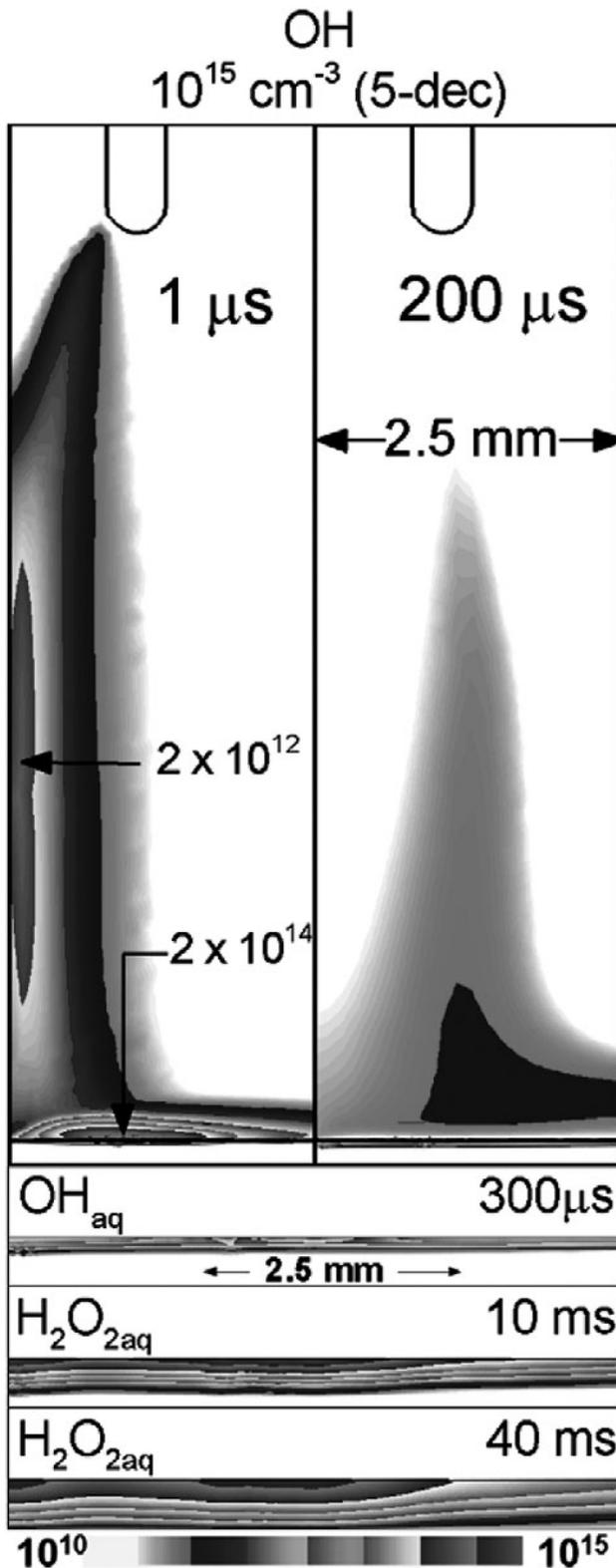


図7 印加電圧15 kVにおける気相OHラジカルとOH_{aq}およびH₂O_{2aq}の密度分布 (文献[22]より引用)。

発生が挙げられる。イオン風を模擬するために、針電極から流速 7.75 m/s の流れを発生させており、気液界面での剪断応力により、液相にも流れが発生している。気液界面では温度が連続であるとし、また、水の蒸発と潜熱も考慮している。

定常状態における温度分布を図9に示す。針電極出口で

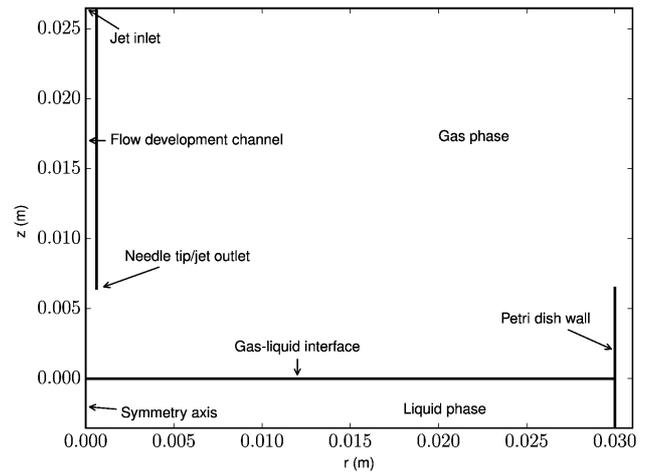


図8 水面上ストリーマ放電の計算モデル (文献[23]より引用)。

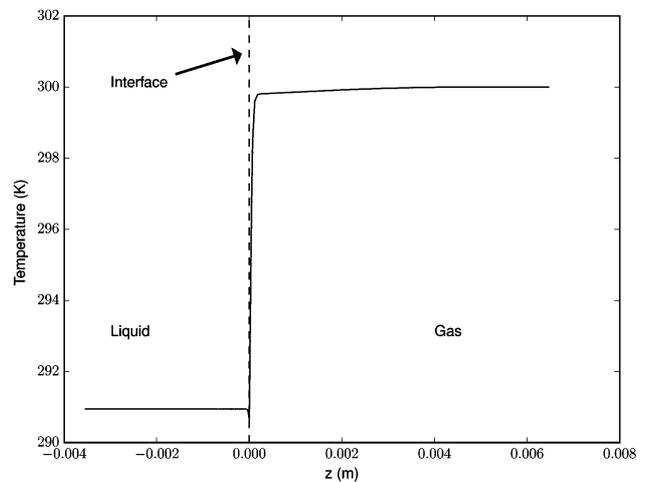


図9 気相および液相の温度分布 (文献[23]より引用)。

の気体温度は 300 K であるが、気液界面から 200 μm 程度の領域で 10 K 程度低下し、水温は 290 K となっている。これは、界面近傍の水蒸気がガス流により流されるため、常に水が蒸発し続け、熱が奪われるためである。この計算ではプラズマによる気体および液体の加熱を考慮していないが、考慮した場合でも気液界面近傍では急激な温度勾配が現れるとしている。反応速度定数は一般的に、温度に対してアレニウス型の関数であるため、温度変化による影響が大きい。気液界面での温度低下を無視した計算と比較したところ、H₂O₂などの長寿命の粒子密度に 2 倍程度の差が観測されたと報告している。

竹内等は、水面上パルスプラズマによる酢酸分解のシミュレーションを行っている[6,7]。酢酸は難分解性有機物であり、OH_{aq}との反応により分解される。

計算モデルを図10に示す。処理液は TOC (全有機炭素) 濃度 10 mg/L の酢酸水溶液であり、深さは 3 mm である。放電ガスはプラズマによる処理液の蒸発を考慮し、3%の水蒸気を含むアルゴンとしている。針電極と液面のギャップ長は 1 mm であり、振幅 3 kV、パルス幅 200 ns、繰り返し周波数 1 kHz のパルス電圧を針電極に印加したときの、針電極と液面の間で形成されるパルスプラズマを計算した。処理液は導電率が十分高いと仮定して、

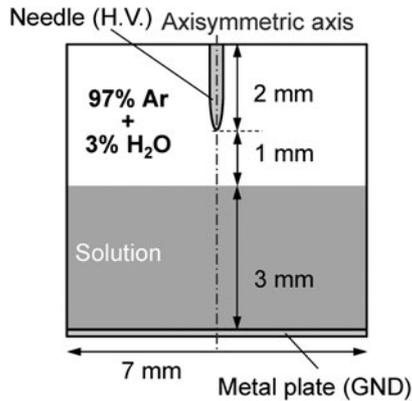


図10 水面上パルスプラズマの計算モデル (文献[6]より引用).

金属電極と同様に扱っている. 支配方程式は, ポアソン方程式, 各種粒子 (電子, イオン, 中性粒子) の連続の式, および電子エネルギー輸送方程式である. 光電離や光解離は考慮していない. 気液界面を通した中性粒子の物質移動は, 下記に示す2つの境界条件を各粒子に対して課して計算している.

$$D_{\text{gas}} \frac{\partial C_{\text{gas}}}{\partial z} \Big|_{z=0} = D_{\text{liq}} \frac{\partial C_{\text{liq}}}{\partial z} \Big|_{z=0}$$

$$C_{\text{liq}} = HRT_{\text{gas}} C_{\text{gas}}$$

ここで, $z=0$ は気液界面を表し, D_{gas} および D_{liq} はそれぞれ気相および液相の拡散係数である. また, C_{gas} および C_{liq} はそれぞれ気相および液相の粒子密度, H は各粒子のヘンリー定数, R は気体定数, T_{gas} は気相温度である. この2つの境界条件により, 質量保存および気液界面における気液平衡状態を満たしている. また, 気液界面での流速が1 cm/sとなるよう, 気相および液相で仮想的な流れを計算し, 流れの有無で計算結果を比較している.

計算コストの点から, 1:パルスプラズマの計算 (1パルス, 1 ms 間), 2:気相が準定常状態に達するまでの計算 (20パルス, 20 ms 間), 3:液相の計算 (数千パルス以上, 数s以上) の3ステップに分けて計算を行っている. ステップ1では電子数密度および電子エネルギーと気相反応を計算している. ステップ2では, ステップ1で得られた水分子への電子衝突による OH ラジカルの生成速度および Ar* の生成速度を用いて, 気相反応, 気液界面を通しての物質移動, および液相反応を計算している. ステップ3では, ステップ2で得られた活性種の液相へのフラックスを用いて, 液相反応を計算している.

針電極下部における OH ラジカル, H_2O_2 , および HO_2 ラジカルの液相へのフラックスを図11に示す. 1周期間の時間変化を示している. OH ラジカルに比べ, H_2O_2 のフラックスのピークが遅い. これは, OH ラジカル同士の反応で生成された H_2O_2 が拡散するまでに時間を要するためである. ここで示した活性種は, ヘンリー定数が比較的大きく溶けやすい粒子であること, また, OH ラジカルは寿命が非常に短いことから, 液相流れの有無でそれぞれのフラックスに大きな差異はない. その一方で, 図12に示すよ

うに, OH_{aq} の反応は液相流れに大きな影響を受ける. 有機物分解反応である OH_{aq} と酢酸の反応に着目すると, 流れがある場合の分解量は, 流れがない場合のおよそ2.5倍に増加する. 流れがない場合の液相での粒子の移動は, 濃度勾配に比例した拡散のみとなるが, 液相における拡散係数は非常に小さく, 水面近傍での H_2O_2 および HO_2 ラジカル濃度が非常に高くなる. そのため, H_2O_2 および HO_2 ラジカルとの反応による OH_{aq} の損失が大きい. 液相流れを考慮すると, H_2O_2 および HO_2 ラジカルが輸送されるために濃度が低くなり, 酢酸分解に寄与する割合が増加する. よって, 流速1 cm/s程度 of 非常に微弱な流れであっても, OH_{aq}

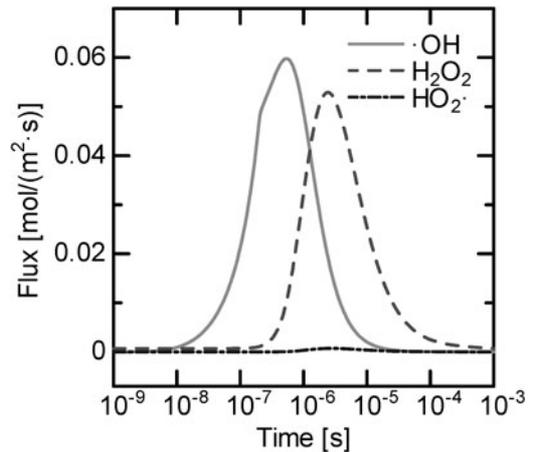


図11 OH ラジカル, H_2O_2 , および HO_2 ラジカルの液相へのフラックス (文献[6]より引用).

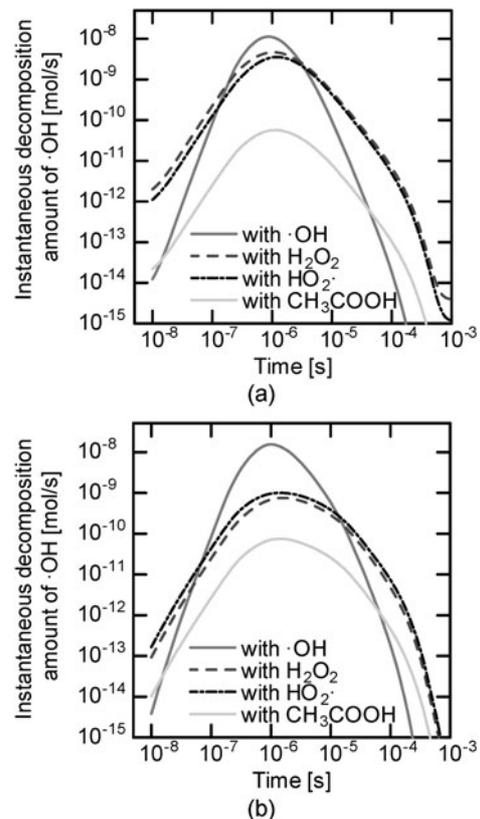


図12 OH ラジカルの液相反応による減少量, (a)液相流れなし, (b)液相流れあり (文献[7]より引用).

を中心とする液相での反応過程に与える影響が非常に大きいことを示している。

参考文献

- [1] 浜口智志：プラズマ・核融合学会誌 **87**, 696 (2011).
- [2] 高木浩一 他：プラズマ・核融合学会誌 **90**, 534 (2014).
- [3] 朽久保文嘉, 白藤 立：プラズマ・核融合学会誌 **91**, 307 (2015).
- [4] 液界面プラズマの実験・計算モデル標準化調査専門委員会編, 液界面プラズマの実験・計算モデル, 電気学会技術報告第1339号 (電気学会, 2015).
- [5] P. Lukes *et al.* eds., <http://iopscience.iop.org/0022-3727/focus/PlasmaandLiquids>
- [6] N. Takeuchi *et al.*, Jpn. J. Appl. Phys. **54**, 116201 (2015).
- [7] 竹内 希：2015年度第39回静電気学会全国大会講演論文集 24pB-1 (2015).
- [8] P. Lukes *et al.*, Plasma Sources Sci. Technol. **23**, 015019 (2014).
- [9] M. J. Traylor *et al.*, J. Phys. D **44**, 472001 (2011).
- [10] H. Tanaka *et al.*, IEEE Trans. Plasma Sci. **42**, 3760 (2014).
- [11] T. Shirafuji *et al.*, Jpn. J. Appl. Phys. **53**, 03DG04 (2014).
- [12] A. D. Lindsay *et al.*, J. Phys. D **49**, 235204 (2016).
- [13] P. Rumbach *et al.*, Nature Commun. **6**, 7248 (2015).
- [14] C. Winters *et al.*, J. Phys. D **48**, 424002 (2015).
- [15] Y. Minagawa *et al.*, Jpn. J. Appl. Phys. **53**, 010210 (2014).
- [16] T. Kondo and T. Ito, Appl. Phys. Lett. **104**, 101601 (2014).
- [17] W. Tian and M. J. Kushner, J. Phys. D **48**, 494002 (2015).
- [18] M. Teschke *et al.*, IEEE Trans. Plasma Sci. **33**, 310 (2005).
- [19] G. V. Naidis, Appl. Phys. Lett. **98**, 141501 (2011).
- [20] S. A. Norberg *et al.*, J. Phys. D **49**, 185201 (2016).
- [21] 結城昭正：博士論文 (東京大学, 1991) pp. 42-46.
- [22] S. A. Norberg *et al.*, J. Phys. D **47**, 475203 (2014).
- [23] A. Lindsay *et al.*, J. Phys. D **48**, 424007 (2015).
- [24] W. Tian and M. J. Kushner, J. Phys. D **47**, 165201 (2014).

小特集 非平衡大気圧プラズマのシミュレーションの現状と展望

3. 非平衡大気圧プラズマとの相互作用シミュレーション

3. Simulation of Plasma-Surface Interaction in Non-Equilibrium Atmospheric Pressure Plasmas

3.3 プラズマと固体との相互作用

3.3 Interaction between Plasmas and Solids

内田 諭

UCHIDA Satoshi

首都大学東京

(原稿受付：2016年5月20日)

安定形成技術が確立した非平衡大気圧プラズマにおいて、材料プロセス、環境浄化、バイオ・医療への応用が進められている。一方で、放電プラズマと照射固体との相互作用メカニズムについては未解明な点が多く、理論的な検証が不可欠である。本節では、代表的な数値解析法を概説し、表面改質、触媒ガス処理、プラズマ医療における数値シミュレーション例を紹介するとともに、プラズマ-固体相互解析における将来展望と課題を述べる。

Keywords:

non-thermal atmospheric pressure plasma, numerical modeling, fluid model, molecular dynamics, cell membrane

3.3.1 はじめに

非平衡大気圧プラズマとは、大気圧下において電子のエネルギーがイオンや中性粒子のエネルギーと比較して非常に高い放電状態のことを指す。このような粒子エネルギーの非平衡性は、Paschenの法則から低圧環境において生じやすいことが知られていたが、岡崎・小駒による研究成果[1]において、ガス種や電極形状によって大気圧環境下でも安定に形成できることが示された。以来、非平衡大気圧プラズマの研究は世界中に広がり、顕著な進展を見せている。

本プラズマの特徴としては、①大気圧下で生成されるため、電子密度が高い ($10^{10} - 10^{15} \text{ cm}^{-3}$ 程度)、②室温程度であるイオンや中性粒子のエネルギーに比べて、電子のエネルギーが高い (10000 K程度)、③高価な真空装置が不要である、④条件によっては、大気開放下でも形成可能である、といった点が挙げられる。①および②では、高密度かつ高エネルギーの電子によって、様々な反応活性種を選択的かつ効率的に生成供給することができる。また、③および④では、大気雰囲気における様々な物体（特に、液体および固体）に対して、安価かつ常温での直接的な照射ができる。そのため、これまで高付加な処理とは無縁であった工業・医療分野における本プラズマの積極的な利用が期待されている。

上記の特徴を生かした非平衡大気圧プラズマの応用とし

て、表面改質や薄膜形成、粒子合成などの材料プロセス、排ガス処理、有害物分解、水処理などの環境浄化、血液凝固、遺伝子導入、殺菌などのバイオ・医療が挙げられる。これらの事例の中には、多方面からの実験や治験において、顕著な成果が上がっているものもある。しかしながら、放電プラズマと照射対象との基本的な相互作用メカニズムについては未だ未解明な点が多い。

非平衡大気圧プラズマの活用において、放電機構の理論的な検証は極めて重要である。均一なプラズマである大気圧グロー放電の形成については、Massinesら、Tochikubo、Golubovskiiらによって、基本的な放電機構やガス種に対する変化が解析されている[2]。不均一性を有するストリーマ放電や誘電体バリア放電に関する検証については、古くから研究がなされており、最近では多次元化した高精度な解析も進んでいる[3]。詳細については本小特集の2章を参照されたい。

一方で、先に示した実際の応用面を考えると、放電プラズマと照射固体の相互作用を数値的に検証することが必須である。しかしながら、その解析においては、プラズマ、気相（気流）および固相（照射表面）といった異なる物質状態とその界面をモデル化する必要がある。各層において時間および空間スケールが異なる検証を統一的モデルで行うのは、現時点における計算機性能や計算コストの面から困難である。

現実的な解析方法として行われているのは、以下の二つの手法に大別される。①プラズマ側から見て、固体表面を複雑な境界を有する条件として扱い、流体モデルによる放電機構解析を行う。そして、本状態を表面に還元し、放電状態が表面に与える電気的および流体的条件（電界分布やフラックスなど）を模擬する。②照射対象側から見て、プラズマを界面における活性種源としてのみ扱い、活性種と固体表面におけるマイクロ反応場を粒子モデル（分子動力学法等）により相互化学反応を模擬する。

本節では、上記の代表的な数値解析手法である流体モデルと分子動力学法の概要を説明し、それらの手法を用いた表面改質、触媒ガス処理およびプラズマ医療における数値シミュレーションの計算例について紹介するとともに、プラズマ-固体相互反応の解析における将来展望と課題を述べる。

3.3.2 解析手法

一般に放電プラズマの形成機構を数値的に模擬する手段として用いられる手法には、流体モデルと粒子モデルがある。流体モデルでは、比較的長時間の時空間的挙動をシミュレーションできるのに対し、粒子モデルでは個々の放電粒子の運動から直接的に放電現象を再現できる。ただし、大気圧下では、プラズマ密度が高く、局所的な電界変化も大きいため、計算コストの観点から流体モデルによる解析が主流である。

一方、プラズマ中の各種粒子と固体表面における界面相互作用のシミュレーションは、プラズマ粒子と固体表面分子の化学反応や固体表面の形状変化を伴う解析が必須であるため、およそ粒子モデルに限定される。特に放電活性種との反応過程については、これまでの研究知見から、分子動力学法（molecular dynamics: MD）による解析が有力な手法となっている。

以下では、非平衡大気圧プラズマと固体相互作用のシミュレーションにおいて、主要な解析手法となっている流体モデルと MD についてその概略と適用法を述べる。

3.3.2.1 流体モデル

放電解析における流体モデルでは、電子、イオン、中性粒子に対する密度連続の式、運動量保存式、エネルギー保存式と電位（または電界）に対する Poisson の式を用いて、各粒子や電界の時空間的挙動を計算し、放電プラズマ構造を模擬する手法である。なお、荷電粒子や中性粒子の運動を上記保存式から直接求めるのではなく、移流拡散方程式で近似して解析することが多い（ドリフト拡散近似モデル）。また、時空間的な電界変化に対して、エネルギー緩和が十分に短いとみなせる解析条件においては、エネルギー保存式を陽に扱わないこともある。これらの連立計算においては、移動度や拡散係数といった粒子輸送パラメータと電離係数や付着係数といった粒子の生成消滅に関する反応レート係数が必要である。電子に関するこれらの参照データ（電子スウォームパラメータ）は、放電のガス組成に対して Boltzmann 方程式解析等により予め導出しておき、参照モデル（局所電界近似モデルや疑似熱平衡モデル[4]）

に応じて、各換算電界または平均エネルギーに対応するパラメータ値を入力する。

プラズマジェットや大気開放型の放電形態においては、周辺気体に対するモデル化も必要となる。気体分子の挙動についても、基本的には放電部の解析と同様、密度連続の式、運動量保存式、エネルギー保存式を用いて導出する[5]。ここで、プラズマとの相互作用として、気体の状態方程式を介した熱エネルギーの供給（イオンの弾性衝突による運動量移行）とガス圧力（またはガス密度）の変化、さらに混合気体の場合はガス組成の変化も考慮に入れる。なお、プラズマ構造の形成と加熱の効果を含み気流の安定形成における緩和時間は大きく異なるため、両者の連立解析には時間スケールを切り替えた相互計算などの工夫を要する。

3.3.1節でも述べたが、流体モデルにおいて処理対象となる固体表面は電気的な境界条件として扱われる。対象とする生体細胞や有機複合材に応じた適切な誘電率や導電率を設定するとともに様々な形状に対する境界領域を決定する。さらに上記で示した各種保存式から表面への蓄積電荷や固体内部への熱伝導などを考慮する。なお、本固体領域も含んだ Poisson の式を解くことで、空間電荷や蓄積電荷を含む領域全体の複雑な電界変化を時空間的に模擬することができる。照射対象である物体は通常、複合的な材質と複雑な形状を有するため、その電界分布の導出においては、解析領域を適切に分割した有限要素法を用いる。

3.3.2.2 分子動力学法

粒子モデルの一種である分子動力学法は、解析領域にある個々の分子に対し、Newton の運動方程式を適用して時空間的な軌跡を導出することにより、系の安定構造や動的過程を模擬する解析手法である[6]。本法は、原子レベルでの解析であるため、系内にあるプラズマや固体表面などの個々の相を区別することなく、統一的に検証することが可能である。ただし、安定した計算結果を得るためには、時間刻みを分子振動時間（1 fs 程度）より小さく取る必要があり、模擬できる時間には、計算資源に見合った一定の制約が掛かる。

個々の分子に対する運動方程式に与えられる駆動力は、系全体における原子内の電荷分布に起因する分子間ポテンシャルを微分することによって求められる。本ポテンシャルの導出方法の違いによって、MD は2つのスキームに大別される。

1つは各時刻における分子の配置変更に応じて電子状態の量子化学計算を行い、ポテンシャルを逐次導出するものであり、量子 MD、非経験的 MD または、第一原理 MD と呼ばれている。量子化学計算には、分子軌道法または密度汎関数法が用いられる。本スキームでは、各時刻における様々な分子群の配置状態に対して、分子間ポテンシャルを正確に記述することができるため、分子間の結合開裂をともしなう化学反応過程も模擬することが可能である。ただし、扱う分子数が増加すると、量子化学計算に掛かる時間は急激に増大するため、100個程度が限度となる。そのため、反応局部のみを量子的に詳細解析し、その他は分子力学的なポテンシャル関数で近似する量子力学/分子力学併

用 MD (QM/MM-MD) といった枠組みもよく用いられる。

一方、2体から数体程度の分子配置に対して、事前に電子状態を求めておき、ポテンシャルを配置間距離の関数(分子力場)として参照する手法を古典 MD と呼んでいる。本手法では、予め求めておいた分子力場を使用するため、量子 MD に比べて長時間の解析が可能である。ただし、分子内結合を調和振動子モデルで近似した典型的な力場では、プラズマ-固体相互作用における化学反応を模擬することができない。そのため、量子化学計算により得られたより多くの分子配置に対する情報をフィッティングパラメータとして古典力場に付与したもの(反応性力場)が利用されている。最近では、生体分子に対応した反応性力場として、ReaxFF や REBO などが開発されている[7]。

3.3.3 計算例

3.3.3.1 材料プロセス-表面改質-

低圧下における放電プラズマでは、常温気体中で高速電子の衝突による反応種の生成を容易に行うことができることから、半導体リソグラフィ、プラズマ CVD、高分子への接着剤付与、重合物堆積、素材や基板の表面改質等の材料プロセスに用いられてきており、多くの研究知見が蓄積されてきた。一方で、先に示した岡崎ら[1]による大気圧グロー放電の大面积安定形成が実現された結果、本放電を用いることにより、上記プロセスの多くがより安価で効率的に処理できる可能性がある。実際、非平衡大気圧プラズマを用いた表面改質に関しては工業的な実用が進んでいる[8]。

低圧プラズマを用いた材料プロセスの効率化は、工業的に極めて重要な検討項目であったため、理論的な基盤的知見と条件設定の詳細なモデリングも数多く行われてきた。いわゆるプロセスシミュレーションと呼ばれるものである[9]。しかしながら、非平衡大気圧プラズマによる材料プロセス、特に表面改質に関するモデリングでは、大気開放が前提となっており、気流の影響を考慮する必要がある。また、大気圧下でのプラズマ生成活性種と材料表面との反応過程や反応量は低圧下とは大きく異なってくる。そこで本節では、数値解析においても検討が進んでいる表面改質に関する流体モデル、分子動力学モデルおよびその他のシミュレーションの例を示す。

Bohj と Kushner は、ポリプロピレンの流動床に繰返し型の大気圧パルスコロナ放電を照射する表面改質の検証のため、2次元流体モデルを用いた解析を行っている[10]。本解析コードには著者らが開発した nonPDPSIM を用いている。本コードの特徴はプラズマ力学、流体力学、表面化学に関するモジュールで構成されており、放電形成、気流、表面反応などの相互作用に対して一体的な検証を可能としている。計算条件として、He/O₂/H₂O₂の混合ガス(比率は89:10:1)において、印加電圧-5 kV、繰返し周波数を10 kHzとした。O、OH、O₃といった典型的な活性酸素種の空間分布を定量的に導出している。図1に示す通り、本条件下ではパルスの繰返しにおいて、短寿命のOやOHは同様の生成消滅工程を示すが、長寿命のO₃は蓄積効果が

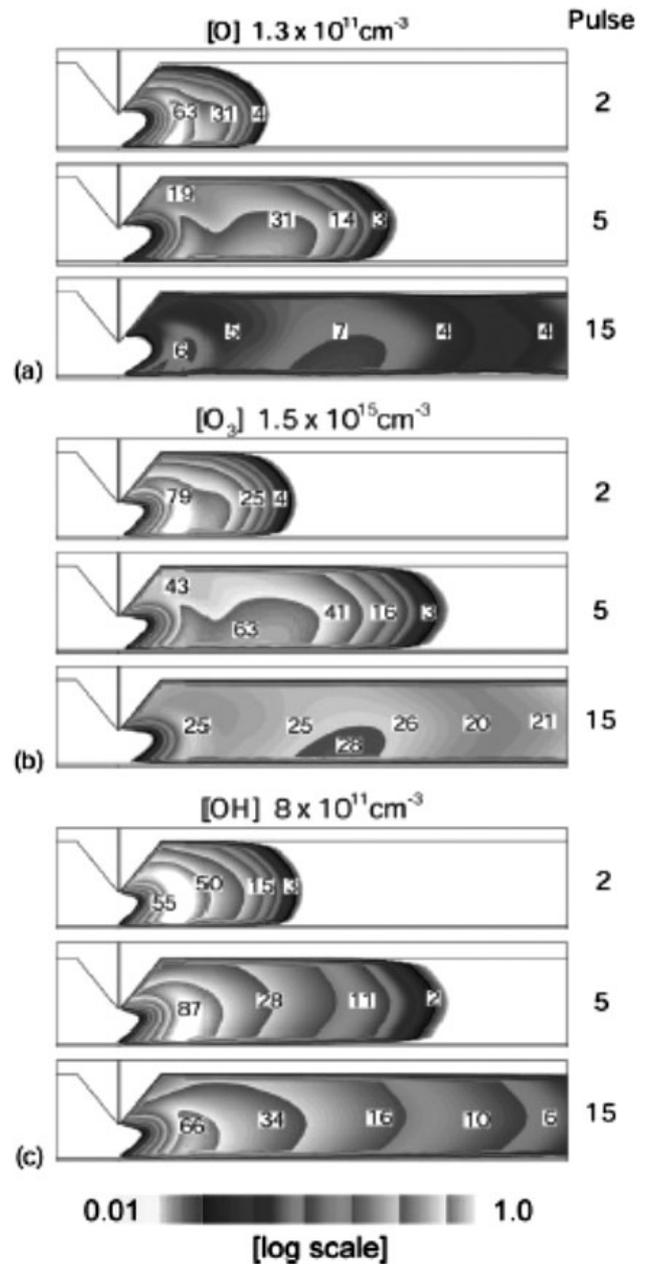


図1 各パルスの印加後におけるHe/O₂/H₂O混合大気圧プラズマ中の反応活性種の密度分布(文献[10]より引用)。

表れている。また、気流がある場合は、長寿命ラジカルをより広い面積に輸送し、処理効率を向上させることが推察される。気流の流速と流動床の移動速度のバランスによって、放電プルームの被覆面積が決定され、表面の形成分子種を詳細に検討している。

Dufor らは高密度なポリエチレン親水性処理において、高周波プラズマトーチを用いたHe/O₂大気圧放電を用いた実験を行っており、その数値的な検証としてMDシミュレーションを用いている[11]。本解析では酸素原子の直接的な反応が見られなかった(図2)。そこで、簡易モデルであるデカン分子と酸素原子の反応系において、エネルギー障壁や反応経路の解析を行った。炭素-酸素原子間の各種結合形成を模擬した結果、注入酸素原子は直接的な衝突では反応せず、偶発的な反応の前に表面上に接触しているこ

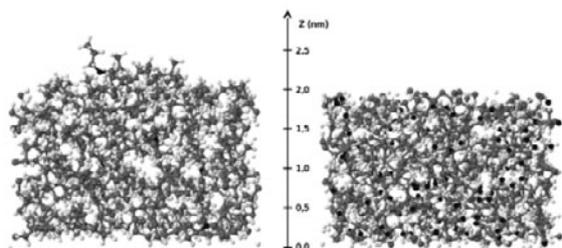


図2 ポリエチレン構造の側面図。左が酸素原子衝突、右が表面酸化時のMDシミュレーションによる解析結果を示す。ここで、灰色が炭素、淡い部分が水素、濃い部分が酸素を表している（文献[11]より引用）。

とが確認された。同時に、酸化低分子の脱離と同様、大気環境下でのガス種の放出も示された。

Dorai と Kushner は、大気圧プラズマを用いた高分子の濡れ性改善を検討するため、湿式空気下におけるポリプロピレン上のコロナ放電を数値的に解析した[12]。本解析では著者らが開発した均一プラズマ化学シミュレータ GLOBAL_KIN を不均一モデルとして改良したものをを用いている。基本的にはレート方程式解析（0次元モデル）であるが、電極とポリプロピレンの間にプラズマ層と境界層である拡散領域を設定し、プラズマ層で生成した粒子が拡散領域を移送する工程を取り入れることで、ポリマー表面での反応や生成物のプラズマ層への流入を考慮することが可能である。なお、投入エネルギーを定量的に検証するために、外部電気回路も考慮している。

3.3.3.2 材料プロセスプラズマ触媒作用によるガス処理一

放電プラズマの環境応用として、揮発性ガスの除去や自動車排ガスの処理に関しては古くから研究されていたが、最近では非平衡大気圧プラズマを効果的に適用することが検討されている。その一つの手法が、触媒または吸着剤との併用（プラズマ触媒作用）である。放電ならびに触媒には、それぞれ処理対象ガスに対する一定の分解作用を有するが、両者を併用することで、相乗効果による分解効率の大幅な向上が確認されている[13]。

プラズマ触媒作用において、複雑形状による電界の増強、小孔内における多数の微小放電形成、放電形態の変化によるエネルギー効率の改善、表面形状の変化による反応領域の増加、触媒物性の変化による反応性向上、発光による触媒の活性化など様々な相乗効果が考えられる[14]。しかしながら、これらの現象は、同時かつ相互に関連して生じているため、其々のメカニズムを詳細に検討するには、計算機シミュレーションによる検証が大きな助けとなる。現在のところ、多くの計算事例は、プラズマ触媒作用に対する全般的効果を事前検証するためのプラズマ反応のみに特化した0次元のレート解析シミュレーション[15]や触媒と処理ガス分子の量子化学計算[16]である。ただし、3.1節と同様、触媒の形状・物性効果を考慮した流体シミュレーションや分子動力学法を用いたガス-触媒界面の挙動解析についても少数ではあるが行われ始めている。以下でいくつかの事例を紹介する。

Russ らはエンジン排ガスからの NO_x 処理におけるパケットベット型の誘電体バリア反応器を対象として、リアクタ内に生じる過渡的な微小放電を2次元流体モデルにより解析している。処理空間として5.6 mmの電極間隔を取り、電極上に1.3 mmの誘電体層を配置している[17]。更にパケットベーズに相当する直径1.5 mmまたは1.8 mmの誘電体ロッドが規則正しく整列している。対象とした乾燥排ガスについては、組成比が N_2 80%、 O_2 20%、 NO 500 ppm であり、23の分子種と120の反応過程を考慮している。ここでは、外部印加電圧を15 kVとして、20 ns後までの放電状態を模擬している。解析空間内の電界分布計算については、放電部、誘電層、誘電体ロッドを適切なメッシュで分割し、有限要素法により詳細に導出している。本計算では、誘電体バリア放電の初期段階における電子増倍により陽極向きストリーマおよび誘電体上の沿面放電の形成が確認された。また、放電空間内に生じた強電界に起因して、Nラジカル密度の増加が示された。さらに、電子密度および電界の時空間分布が示されており、局所的な微小放電の形成過程を定量的に考察する上で有用である。

Kang らは軸対称（1.5次元）および2次元の流体モデルを用い、バリア放電リアクタ内のストリーマ形成における電極形状効果を検証している[18]。解析空間は、円盤型電極を平行に配置したディスクモデルで模擬している。電極形状としては、金属電極のみ、上極に誘電体層を配置、両極に誘電体層を配置、両極誘電体層間に強誘電体ペレットを内挿配置したものを比較対象としている。ガス組成は乾燥空気としており、放電内で形成される電子およびイオンに対する時空間的挙動を密度連続の式で記述している。なお、本解析においては、励起種や反応種の挙動を陽には考慮していない。誘電体層を有する電極形状では、電子なだれ、ストリーマ形成、放電減衰といった典型的な放電様態が再現されている。電子密度は最大で 10^{13} – 10^{14} cm^{-3} 程度にまで到達するが、金属電極のみの形状で発生するスパークへの遷移は見られない。さらにパケットベット型リアクタでは、配置された強誘電体ペレットでより強い電界が発生している。なお、電極間を二層ペレットで充填した場合は、沿面放電しか生じていない（図3）。本解析結果から、パケットベット型リアクタにおける排ガス処理において高い分解効率を得られることが定性的に示され、ペレット配置に対しても一定の指針が与えられている。

Kushner らはパケットベットリアクタ内に配置されたポーラス状触媒のシートにおけるプラズマの進展を数値的に解析している[19]。電極形状はワイヤー-平板構造で、厚さ600 μm 、孔径100 μm 、比誘電率4のポーラス状誘電体が配置されている。本解析では、大気圧の湿式空気内において、荷電粒子と中性粒子の輸送方程式およびポアソン方程式を含む2次元の多相流体シミュレーションを行っている。なお、真空紫外光照射による放射輸送と O_2 の光電離については、進展型 Green 関数を用いて導出している。印加電圧はワイヤーに-60 kVである。図4に示す通り、ポーラス内全体におけるプラズマの形成に必要な時間は1 ns以下である。ただし、光電離断面積が 10^{-16} cm^2 の場合

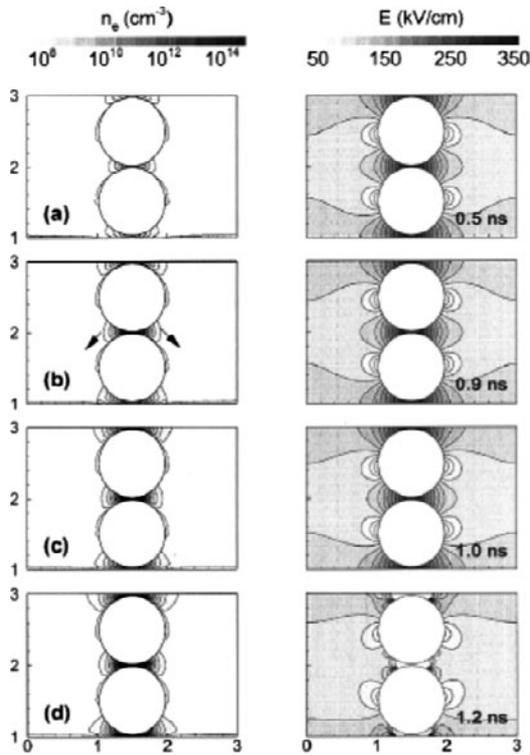


図3 両電極に誘電体バリア層を有し、二層の誘電体ペレットが充填された構造におけるフィラメント放電の経時変化左の列が電子密度、右が電界強度 (文献[18]より引用)。

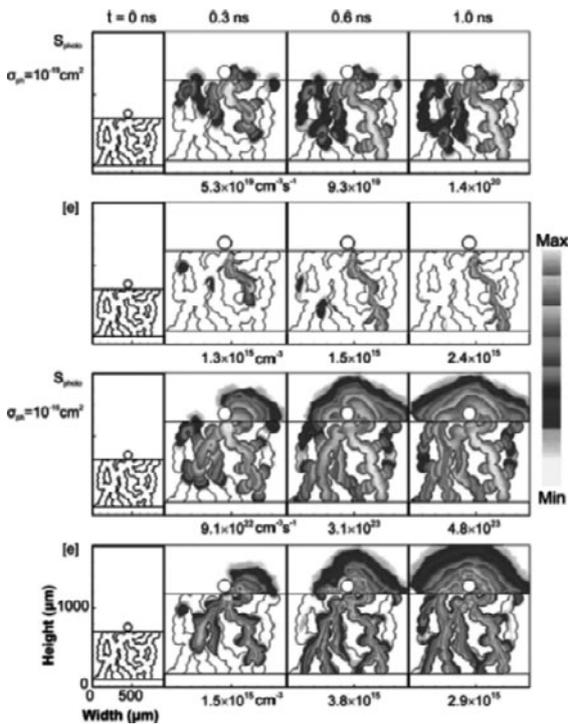


図4 ポラス状の誘電体シートにおけるプラズマの進展過。光電離断面積が 10^{-19} cm^2 の場合 (上) と 10^{-16} cm^2 の場合 (下) の各光電離レートと電子密度が経過時間毎に示されている (文献[19]より引用)。

では、小孔内面への荷電によって遅延電界が発生し、複数経路への放電進展を抑制する。電離断面積を大きくすると、電子なだれの先端において十分な電離レートが確保されるため、放電が小孔の各経路へ進展することが可能とな

る。すなわち、本解析条件下では、プラズマの進展は小孔内面の遅延荷電と光電離の均衡により制御されていることが示された。

触媒部分を電界増強の境界条件とした解析例以外では、Takakiらが N_2 ガスのパックドベッドリアクタにおける流体シミュレーションを行い、印加電圧やペレット誘電率の増加によりガス処理に対する放電特性が向上することを報告している [20]。また、Tochikuboは気相と触媒表面の相互作用を考慮して、質量平衡方程式を導入した数値解析を行っている [21]。どちらも、1次元流体モデルではあるが、多次元化や反応モデルの詳細化による更なる展開が期待される。

3.3.3.3 バイオ・医療—プラズマ医療—

放電と生体の相互作用は古くから知られており、自然界で雷が食物の育成を促進するといった知見はその一例である。また、工業的な応用面では、放電殺菌の研究が続けられてきた経緯がある。加えて、大気解放下における非平衡プラズマの安定形成が確立されたことにより、現在では、より安全性と簡便性を必要とする医療への展開が広がってきている。

プラズマを用いた医療技術、すなわち、プラズマ医療は、ここ数十年で研究が大きく進み、機器滅菌、歯科治療、血液凝固、創傷治癒、がん治療といった実用レベルの効果的な成果を生み出している [22]。

一方、これらの研究開発を促進する上で、非平衡大気圧プラズマと生体の相互作用を理論的に整理して理解することが不可欠である。しかしながら、これらを計算上で模擬するためには、前節で述べた、物理的、化学的な作用に加えて、生理学的な作用を考慮する必要がある。また、生体表面はより複雑な構造と組成を有しているため、境界として扱うべき条件を精緻に設定する必要がある。

以下では、前節での解析手段および上記条件を踏まえて、より発展的に捉えた計算事例を紹介する。

Kushnerらの研究グループでは、プラズマ領域と生体組織における反応粒子の相互作用と電界の形成進展を統一的に検証するために、いくつかの流体モデルシミュレーションを実施している。シミュレーションコードは前節と同じもの (nonPDPSIM) を使用している。Babaevaは誘電体付き電極と皮膚の間におけるストリーマ放電を解析した結果、皮膚細胞間に電気穿孔の閾値電圧値が相当する電界が形成されることを示した [23]。また、フィラメント状プラズマの進展が皮膚組織面の曲率に強く依存していることもわかり、後段の研究 [24] でモデル化した創傷部におけるプラズマの進展、細胞表面への電荷蓄積および細胞間電圧の上昇といった工程による電気穿孔の誘導を示唆している。同研究グループでは、創傷部をより正確に模擬するため、損傷皮膚上に血漿がある場合のモデル化も行っている [25]。血漿の誘電特性により乾燥状態に比べて、細胞内への電界浸透が小さくなっている (図5)。さらに、イオン衝突による細胞表面へのエネルギー伝達状態 [26] や創傷部における活性種、イオン、光子との反応相互作用 [27]、傷口の損傷範囲の違い [28] についても詳細に検証している。

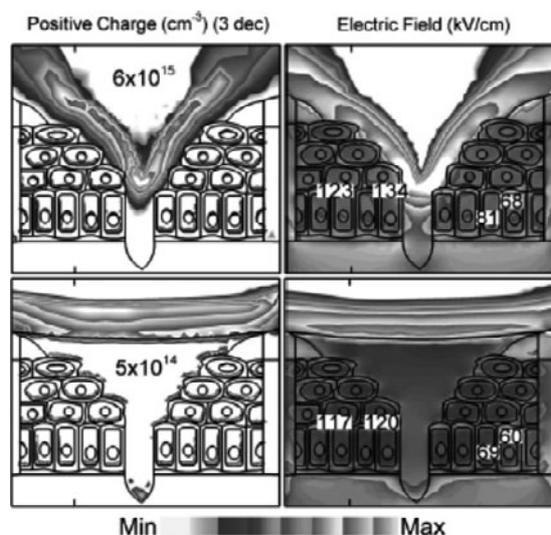


図5 誘電体バリア放電処理時における損傷人体皮膚への荷電量(左)および電界強度(右)の解析例. 上図が乾燥皮膚, 下図が湿潤皮膚モデルの場合(文献[24]より引用).

分子動力学法を用いたプラズマ生成活性種と生体表面との化学的な相互作用については, 様々なグループが精力的に研究を行っている. Babaevaらは, 簡単にモデル化した脂質膜に対して, プラズマ-生体界面の高電界下において生成が想定される高エネルギー Ar イオンの射突を模擬した[24]. 力場として, C-H 結合に REBO, Ar に Moliere 力場を適用している. 本解析では 35–100 eV の高エネルギーイオンによるスパッタ生成率が 1–10 程度となっていた.

Paalらは皮膚の角質層を想定した複合分子層(脂肪酸, セラミド, コレステロールで構成)をモデル化し, プラズマ照射による生成において主要な酸素活性種である OH ラジカルとの化学反応を調査している[29]. なお, 反応性力場として ReaxFF を用いている. OH ラジカルによる H の引き抜き反応を起点として, アルデヒドの形成, セラミドの分解, ホルムアルデヒドの形成が生じており, それらの詳細な反応素過程と生成割合が示されている. 本結果はプラズマ照射によって角質層の障壁機能が低下することを示唆している(図6参照).

AbolfathとBrabecは活性種の膜内浸透を想定し, 第一原理MDおよびReaxFFを用いた反応性古典MDによりDNAとOHラジカルとの相互反応を検証している[30, 31]. ここでは, OHラジカルによるHの引き抜き工程によって, 炭酸基および水酸基の形成が進み, DNAの糖鎖環に穴を開ける様子が模擬されている. 最終的にDNA全体の一本鎖や二本鎖の開裂にまで至っている. なお, OH同士の衝突によって, H_2O_2 の形成も見られるがDNAへの反応性は低い. 更に詳細な水中におけるQM/MM-MD解析を行い, 水素の引き抜き反応は, 周辺の水による反応低下が大きく, グアニンとの相互作用においては, 二重項OHのみで当該反応が生じることが明らかにされた.

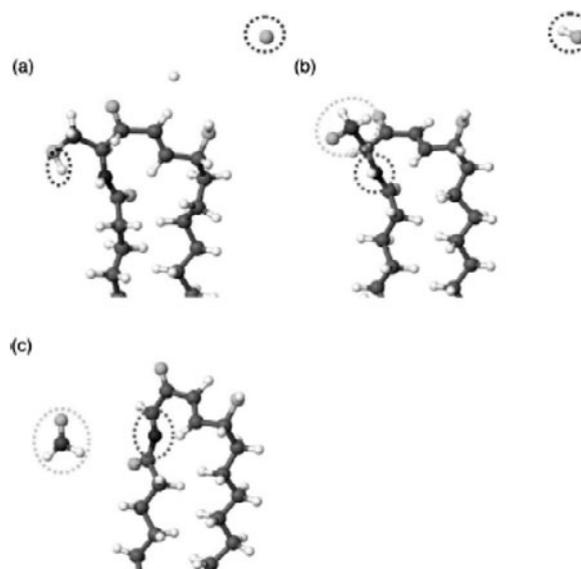


図6 酸素およびOHラジカルのセラミドへの衝突によるホルムアルデヒドの形成. 水素の引き抜きを起点に反応が進行する様子が示されている(文献[29]より引用).

3.3.4 まとめ

本節では, 非平衡大気圧プラズマと固体表面の相互作用に対するシミュレーションの現状について, 基本的な手法である流体モデルとMDの概略を説明するとともに, シミュレーションの実例をいくつか紹介した. 限定的ではあるが境界条件や初期条件として, 相互作用を取り入れることによりプラズマと固体といった相の異なる解析を実現しており, そこから得られる情報は極めて有用である. しかしながら, マクロスケールの流体モデルと原子レベルのMDを繋ぐメゾスコピックモデルによる解析は, 低圧のデバイスシミュレーション解析[9]に比べるとまだまだ行われていないように思われる. 本計算条件は多相にまたがる考慮が必要であり, これまでの放電または照射固体近傍における境界条件型のシミュレーションモデルとは異なる発想が必要となる. また, これらを統合的に検討したモデルでは, 計算領域や時間が増大するため, 計算機の高速化が必須となる. さらに, 共通性・汎用性・再現性を担保できるシミュレーションコードについても, ユーザーのニーズを取り入れた開発が望まれる.

参考文献

- [1] S. Kanazawa *et al.*, J. Phys. D **21**, 838 (1988).
- [2] 日本学術振興会プラズマ材料科学第153委員会編 大気圧プラズマ-基礎と応用- (オーム社, 2009).
- [3] 枋久保文嘉: 電学論 A 134 2 (2014).
- [4] 真壁利明: プラズマエレクトロニクス (培風館, 1999).
- [5] 橘 邦英 他: マイクロプラズマ-基礎と応用- (オーム社, 2009).
- [6] 岡崎進, 吉井範行: コンピュータ・シミュレーションの基礎 (第2版) 化学同人 (2011).
- [7] E.C. Neyts *et al.*, J. Phys. D **47**, 293001 (2014).
- [8] Y. Masutani *et al.*, Plasma Process. Polym. **4**, 41 (2007).
- [9] K. Ono, J. Plasma Fusion Res. **80**, 909 (2004).
- [10] A. Bhoj and M. J. Kushner, J. Phys. D **40**, 6953 (2007).

- [11] T. Dufour *et al.*, J. Phys. D **47** 224007 (2014).
- [12] R. Dorai and M.J. Kushner, J. Phys. D **36** 666 (2003).
- [13] J.C. Whitehead, Pure Appl. Chem. **82** 1329 (2010).
- [14] E.C. Neyts and A. Bogaerts, J. Phys. D **47**, 224010 (2014).
- [15] J.S. Chang *et al.*, IEEE Trans. Industry Appl. **36**, 1251 (2000).
- [16] P. Pietrzyk *et al.*, Catalysis Today, 119 219 (2007).
- [17] H. Russ *et al.*, IEEE Trans. Plasma Sci. **27**, 38 (1999).
- [18] W.S. Kang *et al.*, IEEE Trans. Plasma Sci. **31**, 504 (2003).
- [19] M. Wang *et al.*, IEEE Trans. Plasma Sci. **39**, 2244 (2011).
- [20] K. Takaki *et al.*, IEEE Trans. Dielectr. Electr. Insul. **11**, 481 (2004).
- [21] F. Tochikubo, Thin Solid Films **518**, 957 (2009).
- [22] Th. Von Woedtke *et al.*, Physics Reports **530**, 291 (2013).
- [23] N. Yu Babaeva and M.J. Kushner, J. Phys. D **43**, 185206 (2010).
- [24] N. Yu Babaeva *et al.*, J. Phys. D **45**, 115203 (2012).
- [25] N. Yu Babaeva and M.J. Kushner, IEEE Trans. Plasma Sci. **39** 2964 (2011).
- [26] N. Yu Babaeva and M.J. Kushner, J. Phys. D **46**, 125201 (2013).
- [27] N. Yu Babaeva and M.J. Kushner, J. Phys. D **46**, 025401 (2013).
- [28] N. Yu Babaeva *et al.*, J. Phys. D **47**, 235201 (2014).
- [29] Van der Paal J *et al.*, J. Phys. D **48**, 155202 (2015).
- [30] R.M. Abolfath *et al.*, J. Phys. Chem. A **115**, 11045 (2011).
- [31] R.M. Abolfath *et al.*, J. Phys. Chem. A **116**, 3940 (2012).



小特集 非平衡大気圧プラズマのシミュレーションの現状と展望

4. おわりに

朽久保文嘉

首都大学東京

(原稿受付：2016年5月20日)

非平衡大気圧プラズマの最大のメリットは大気中に存在する全ての物質に対してプラズマ照射が可能であることにある。これにより、従来の材料プロセスのみならず、医療・農業などのバイオ応用分野に広く展開されるようになり、プラズマライフサイエンスなる言葉もしばしば使われる。プラズマの生成法、プラズマ応用の対象が複雑化する中、非平衡大気圧プラズマ、及び、対象物質との相互作用を理解することがますます重要となっている。計測・診断とモデリング・シミュレーションはプラズマ研究推進の両輪であるが、特に、体積が小さな大気圧プラズマにおいてはモデリング・シミュレーションによるアプローチは有効である。このような背景より、非平衡大気圧プラズマのシミュレーションの現状について概説し、現時点での達成度と課題を明確にすることを目的に本小特集は企画された。以下、本小特集を総括し、今後の展望を述べる。

第2章では、代表的な非平衡大気圧プラズマとして大気圧グロー放電、ストリーマ放電、誘電体バリア放電を取り上げ、これまでのシミュレーション研究の成果をまとめている。ヘリウムガスを用いた誘電体バリア放電が大気圧グロー放電となるのは、ペニング電離等によって低換算電界域の実効電離係数が高くなるためであり、放電電圧の低減に寄与する。これは、誘電体バリア型に限らず、大気圧グロー放電共通の話題である。このように、利用するガスの性質を理論的に押さえられるのはシミュレーションの利点であろう。ストリーマ放電では、1次ストリーマに加えて2次ストリーマも定量的に再現するレベルに達していること、従来考慮されていなかった振動励起分子の反応が重要な役割を果たしており、化学反応モデルに修正が加えられつつあることが示された。誘電体バリア放電の形態において誘電体の特性はとても重要である。しかし、二次電子放出係数の値、誘電体表面での電子やイオンの振る舞い（蓄積や脱離の過程）が不確かであることが課題として指摘されている。

第3章第1節は非平衡大気圧プラズマと気体の相互作用として、大気圧プラズマジェットに関する化学反応の解析を中心に述べたものである。He+O₂系プロセスガスの反応過程について、ヘリウム準安定原子を含む反応が重要であること、酸素マイナスイオンが生成されること、シード酸素の割合に応じて主要な反応過程が推移することなどが述

べられている。より実環境に近い条件として、He+O₂プラズマに不純物として微量の湿潤空気が混入した系のモデル化もついても紹介され、活性酸素種の密度が滞留時間と湿潤空気の混入割合に応じて変化することが示されている。これは、プラズマジェットに限らず、プラズマと湿潤空気の相互作用が活性種生成に極めて重要な要素であることを示している。より精細な活性種の制御を行うためには、気体と放電のダイナミクスを考慮した多次元モデルでの反応解析が必要であろう。

第3章第2節では非平衡大気圧プラズマと液体の相互作用に関し、プラズマが液体と接した場で影響を及ぼすと想定される界面近傍の諸因子、及び、その効果を考慮したモデリング・シミュレーションが紹介されている。プラズマから液体への作用としてプラズマから液体への化学種の輸送、液体からプラズマへの作用としては液体の蒸発が挙げられる。液体からの蒸発を考慮することで、プラズマの形状、プラズマ中の活性酸素種の密度分布が大きく異なることが示されている。プラズマから液体への化学種の輸送は液中反応の誘起という観点でとても重要であり、フラックスの連続性を礎としてモデル化が行われている。液相の輸送と反応に関し、活性酸素種、活性窒素種の挙動は最もホットなトピックである。シミュレーション事例の一つとして、液相OHの生成への寄与は、光電離、正イオンと水分子との電荷交換によるものが大きく、気相からの溶け込みはわずかであるといった報告が記されている。

第3章第3節では、非平衡大気圧プラズマと固体の相互作用に関し、解析のアプローチと解析事例について示している。解析手法としては、①固体表面を一種の境界として流体モデルによる放電シミュレーションを行い、境界面への荷電粒子や化学種の輸送を模擬するモデル、②プラズマを活性種源として扱い、活性種と固体表面の相互作用を分子動力学法等によって分子レベルで模擬するモデル、が示されている。①は従来の放電プラズマのシミュレーションの範疇ではあるが、固体表面へ輸送される化学種のフラックス分布を明確に示すことができるので、表面処理等の検証には有効である。また、固体として生体組織を考慮したシミュレーションでは細胞表面への電荷蓄積や細胞内の電界浸透なども予測されており、細胞への遺伝子導入にも重要な知見を与える。②に関してはプラズマ生成活性種と生

体表面の相互作用について期待が大きく、角質層とOHラジカルの反応過程、DNAとOHラジカルの相互作用などが示されている。

非平衡大気圧プラズマ、及び、その応用のシミュレーションはより現実的な系へと進展してきている。これを実現するために多次元化、系を表現するための多様な物理・

化学モデルの連成が今後の一つの方向性であろう。また、マクロなプラズマシミュレーションと分子レベルの相互作用シミュレーションをどのように妥当性を持たせて連携させるかは重要な課題である。最後に、シミュレーション結果の妥当性を確保するためには、適切なモデリングに加え、基礎データの充実は常に必要な課題である。

小特集執筆者紹介



とちく ほふみ よし
朽久保文嘉

首都大学東京大学院理工学研究科電気電子工学専攻教授。1992年慶應義塾大学大学院・博士(工学)。東京都立大学助手、講師、助教授、大学再編を経て2010年より現職。非平衡大気

圧プラズマの基礎と応用に関する研究をしており、最近では放電プラズマと電気化学の融合による液中プロセスに取り組んでいます。夏休みに子供たちとプールへ行き、諸事情によりスイムキャップを被っていたら、額の真ん中に日焼けの境界線がつかまりました。境界条件の重要性を再認識した次第です。



おだ あきのり
小田昭紀

2001年北海道大学大学院工学研究科電子情報工学専攻博士後期課程修了。博士(工学)。現在、千葉工業大学工学部教授。低圧および大気圧条件下の低温プラズマ(弱電離非平衡プラズマ)の基礎特性解明に関する研究に従事。これまで本学会誌にて数回各種記事を執筆していましたが、2015年7月から本学会誌の編集委員を拝命しております。これまでの恩返しの気持ちで今回の小特集企画を含め鋭意努めてまいりますので、どうぞよろしくお願いいたします。



こむろ あつし
小室淳史

東北大学工学研究科電気エネルギーシステム専攻・助教。1986年秋田県生まれ、東北大学で学士、東京大学大学院で修士・博士を取得後、2014年より現職。専門は大気圧プラズマ。博士論文はストリーマ放電の数値シミュレーションに関するものだが、最近では実験に夢中になっており、大気圧プラズマによる流体制御に興味をもっている。趣味はトライアスロンで、休みの日は走っているか泳いでいるか、自転車に乗っているかのいずれかです。



あか し はる あき
明石治朗

1989年北海道大学工学部電気工学科卒業。1995年北海道大学大学院工学研究科(電気工学専攻)博士後期課程修了、博士(工学)。同年防衛大学校応用物理学教室助手、現在、防衛大学校応用科学群応用物理学科准教授。放電プラズマ等の計算機シミュレーションの研究に従事。応用物理学会、照明学会、IEEE会員。



むら かみ とも ゆき
村上朝之

成蹊大学理工学部准教授。1998年東京工業大学大学院・博士(工学)。東北大学・英国クイーンズ大学ベルファスト等を経て、2015年より現職。大気圧プラズマのモデリング(細かい話)と至近未来シティシミュレーション(大きな話)が主なテーマ。2016年より本学会誌の編集に携わっています。



しら ふじ たつる
白藤立

京都工芸繊維大学助手、イタリア・パリア大学研究員、京都大学准教授、名古屋大学特任教授を経て、現在は大阪市立大学大学院工学研究科教授。プラズマを用いた材料プロセスに関する研究に従事。本当に多くの人々に支えられて生かしてもらっている自分を実感している。



たけ うち のぞみ
竹内希

東京工業大学工学院電気電子系講師。プラズマを用いた水処理、プラズマ-液体界面での諸現象、電気流体力学とその応用、および直流遮断器を中心に研究。最近では、プラズマを用いた材料改質についても勉強中。趣味はバイクに乗ること(超短距離ツーリング)とB級映画を映画館で観ることだが、最近では趣味と言えるほど時間がとれていない。娘が起きている時間に家に帰れるととても嬉しいです。



うち だ さとし
内田諭

1998年3月北海道大学大学院工学研究科博士後期課程中退。同年4月東京都立大学大学院工学研究科助手、2005年首都大学東京大学院工学研究科助教授、2007年同理工学研究科准教授、現在に至る。博士(工学)。放電プラズマ及び微小電気力学の基礎過程と応用に関する研究に従事。応用物理学会、電気学会、静電気学会、日本食品工学会、日本防菌防黴学会、各会員。最近では、誘電泳動による機能性微粒子の立体アセンブリと分子動力学シミュレーションによるプラズマ医療効果の数値解析を中心に行っています。趣味は茶道(江戸千家)。ベットのミドリガメ(かびお)一匹。