

千葉工業大学  
博士學位論文

$O_2$  中の負イオン移動度に関する研究

平成 27 年 3 月  
(2015 年)

奥 山 由



## 要 旨

負イオンは放電プラズマを構成する荷電粒子の 1 つであり、中性気体原子分子への付着により形成される。移動度の研究は 20 世紀初頭から始まり、蓄積されたデータは電気工学においては高電圧大電力機器の電気絶縁や電気集塵器の設計に応用されてきた。近年では、これらの移動度を基にして大気圧下での Ion Mobility Spectrometry (IMS) が極微量ガス分析技術の 1 つとして発展しつつある。このため、大気圧を含めた高ガス圧力下で測定した負イオン移動度の数値データが要求されている。移動度は、平等電界下で運動する負イオンの単位電界強度あたりの平均移動速度と定義され、それらの測定値は著名な成書としては Transport Properties of Gaseous Ions over a Wide Energy Range, I - IV (E. A. Mason 他, 1976, 1978, 1984, 1995) や、Plasma Data Exchange Project の LXcat のデータベースに収められている。このような移動度の多くは数 Torr 程度までのガス圧力で測定され、 $O_2$  中の  $O_2^-$  の移動度は  $2.16 \text{ cm}^2/\text{V}\cdot\text{s}$  とされている。しかし、これまでの報告値では  $2.00 - 2.47 \text{ cm}^2/\text{V}\cdot\text{s}$  と約  $\pm 11\%$  の違いがある上、大気圧付近では不純物イオンを含めたクラスターイオンが形成されるが、これらの移動度や  $O_2^-$  との相互作用の知見は報告例が少なく、十分ではない状態にある。そこで本論文は、大気圧中で移動度測定が可能な Gosho らの測定手法を用いて、申請者独自の考案による  $O_2$  ガス入れ換えによるくり返し測定とその結果を負イオン移動度観測頻度分布で整理する方法を採用した。この方法により、不純物イオンの影響を除去した状態で  $O_4^-$  の移動度を観測し、更に  $H_2O$ ,  $CO_2$ ,  $N_2$  からなるクラスターイオンの挙動も質量分析器を用いずに明らかにすることに成功した。このように、多くの研究者が見逃してきた問題を解決した結果をまとめている。冒頭からここまでの詳細については学位論文のまえがきとして第 1 章に記述されている。

第 2 章では申請者が本研究で開発した移動度測定装置(イオンドリフトチューブ)について述べている。これまでの研究室における研究成果に基づき、広い範囲のガス圧力(190 - 1520 Torr)とイオンドリフト長(1 - 9 cm)をもつドリフトチューブを、従来までのアクリル樹脂製からステンレス鋼製の実験容器に換えて組み上げた。ここで用いたドリフトチューブは、2 枚の平行平板電極とガードリング電極からなるイオンドリフトギャップに、負イオン検出器として針対平板電極をメッシュ電極によって隔てて直列に接続した構造をもつ。この装置を用いることにより、これまでに報告された他の研究者による移動度測定結果と合わせて 5 桁に亘る広い換算電界  $E/N(\text{Td})$  ( $E(\text{V}/\text{cm})$ :電界強度,  $N(\text{cm}^{-3})$ :ガス分子密度)で議論できるようになった。

第 3 章では高気圧  $O_2$  中において負イオン移動度測定のためのイオン検出ギャップへの印加電圧決定法について検討した結果に基づき、 $0^\circ\text{C}$ 換算ガス圧力  $380 \leq p_0 \leq 1520 \text{ Torr}$ , ギャップ長  $1 \leq d \leq 9 \text{ cm}$ , 換算電界  $2.83 \times 10^{-2} \leq E/N \leq 5.31 \text{ Td}$  において、これまでに報告されている  $O_2^-$  の移動度である  $2.00 - 2.47 \text{ cm}^2/\text{V}\cdot\text{s}$  の範囲内にある  $2.31 \text{ cm}^2/\text{V}\cdot\text{s}$  の一定な値を得たことに加え、この値から  $O_2^-$  と  $O_2$  の衝突断面積を見積もった結果をまとめている。

第 4 章では不純物が負イオン移動度に与える影響について検討した。ここでは始めに容器を開け大気に晒した後、排気を行ない第 3 章で述べた方法と同様に移動度を測定すると、 $EN > 1.77 \text{ Td}$  において  $2.31 \text{ cm}^2/\text{V}\cdot\text{s}$  から移動度の上昇が観測された。しかし、この移動度の上昇は排気と 24 時間以上のベーキングを挟んで  $\text{O}_2$  を入れ換えながら測定を 11 回以上くり返し行うことによって減少し、終には観測頻度分布より消滅したことから、容器開放時に容器表面に付着した大気の主成分である  $\text{N}_2$  や  $\text{CO}_2$  等に由来する  $\text{CO}_3^-$ ,  $\text{CO}_4^-$ ,  $\text{NO}_2^-$ ,  $\text{NO}_3^-$  等の不純物イオンの移動度であると判断できた。ここで用いたガスの純度は、第 3 章の実験と同様の  $\text{H}_2\text{O}$  が 0.5 ppm 含まれる 99.9999 % の高純度  $\text{O}_2$  であったが、次に 99.99995 % の  $\text{O}_2$  をガスフィルターに通すことによって  $\text{H}_2\text{O}$  濃度が 100 ppt 未満と期待できる超高純度  $\text{O}_2$  中で負イオン移動度測定を行なった。ここでも容器を大気に晒した後に実験を行い、 $\text{N}_2$  や  $\text{CO}_2$  に由来する不純物イオンの移動度が観測されたが、この成分はくり返し測定により減少し、消滅した。この状態で、 $EN$  によらない平坦な移動度、 $2.39 \text{ cm}^2/\text{V}\cdot\text{s}$  が得られた。この値はランジュバン極限から求めた  $\text{O}_2^-\cdot(\text{O}_2)$ , 即ち  $\text{O}_4^-$  の移動度の理論値とよく一致した。又、 $\text{O}_4^-$  が形成される時間は本研究のイオンドリフト時間である ms オーダーよりも十分に短い ns オーダーであることは、 $2.39 \text{ cm}^2/\text{V}\cdot\text{s}$  が  $\text{O}_4^-$  の移動度であることを支持するものであった。また、高純度  $\text{O}_2$  中で観測した  $2.31 \text{ cm}^2/\text{V}\cdot\text{s}$  の移動度は超高純度  $\text{O}_2$  中と比べて多量に存在する  $\text{H}_2\text{O}$  と、 $\text{O}_4^-$  あるいは  $\text{O}_2^-\cdot(\text{H}_2\text{O})_n$  により形成された  $\text{H}_2\text{O}$  とのクラスターイオン  $\text{O}_2^-\cdot(\text{H}_2\text{O})_n$  と推定した。

第 5 章では、 $\text{O}_2$  中の  $\text{H}_2\text{O}$  が負イオン移動度に及ぼす影響を検討する目的で、微量水分分析装置を用いて  $\text{H}_2\text{O}$  濃度と移動度の同時測定を行い、得られた  $\text{H}_2\text{O}$  濃度と報告されている反応速度係数より計算したイオン強度の時間的変化を比較し検討した。超高純度  $\text{O}_2$  中において観測した  $\text{H}_2\text{O}$  濃度は 15~100 ppb であり、移動度は  $2.39 \text{ cm}^2/\text{V}\cdot\text{s}$  であった。そこで、この  $\text{H}_2\text{O}$  濃度と報告されている反応速度係数を用いた連続の式を解いた結果、超高純度  $\text{O}_2$  中で観測されたイオンは  $\text{O}_4^-$  が支配的であることを説明することができ、第 4 章で述べた  $2.39 \text{ cm}^2/\text{V}\cdot\text{s}$  は  $\text{O}_4^-$  の移動度であることをイオン - 分子反応から証明することができた。一方、 $\text{H}_2\text{O}$  濃度を 1 ppb ~ 10 ppm まで変化させながら連続の式を解いた結果、観測されるイオンは  $\text{H}_2\text{O}$  濃度の上昇と共に  $\text{O}_2^-\cdot(\text{H}_2\text{O})_n$  に変化し、そのクラスターサイズ  $n$  も大きくなることも検証できた。よって、著者の研究室で測定した移動度も、 $\text{H}_2\text{O}$  濃度の上昇により  $\text{O}_2^-\cdot(\text{H}_2\text{O})_n$  のクラスターサイズ  $n$  が大きくなったためであることを、質量分析計を用いない独自の方法によって世界で始めて観測することに成功した。

第 6 章は、本論文のまとめである。 $\text{O}_2$  中で質量分析計を用いず排気とガスの入れ換えによる移動度のくり返し測定をすることで、 $\text{N}_2$ ,  $\text{CO}_2$ ,  $\text{H}_2\text{O}$  等の不純物を除去して  $\text{O}_4^-$  の移動度を観測することに成功したことを述べると共に、今後の課題として  $\text{H}_2\text{O}$  濃度上昇によるクラスターイオンの成長過程の追跡とその移動度の測定が必要であると結んでいる。





## 目 次

第 1 章	序論	1
1-1	緒言	1
1-2	本研究の目的	4
1-3	本論文の構成	8
	第 1 章 参考文献	11
第 2 章	負イオン移動度の理論と移動度の測定方法	18
2-1	緒言	18
2-2	負イオンの移動度	18
2-3	本研究で用いた負イオン移動度測定方法	22
2-4	実験装置	25
	第 2 章 参考文献	32
第 3 章	高気圧 O <sub>2</sub> 中の負イオン移動度測定	35
3-1	緒言	35
3-2	実験装置と方法	36
3-3	実験結果と考察	36
3-4	結論	58
	第 3 章 参考文献	59

第 4 章	O <sub>2</sub> 中の負イオン移動度に不純物を与える影響の検討	63
4-1	緒言	63
4-2	実験装置と方法	63
4-3	くり返し測定による不純物除去の実験結果と考察	64
4-4	ガス精製器による不純物除去をした O <sub>2</sub> 中の 実験結果と考察	70
4-5	結論	85
	第 4 章 参考文献	86
第 5 章	O <sub>2</sub> 中の負イオン移動度と H <sub>2</sub> O 濃度の同時測定	88
5-1	緒言	88
5-2	実験装置と方法	88
5-3	実験結果と考察	92
5-4	結論	116
	第 5 章 参考文献	117
第 6 章	結論と今後の課題	121
	第 6 章 参考文献	124
謝 辞		129
業績		131







# 第1章 序 論

## 1-1 緒言

酸素(O<sub>2</sub>)は窒素(N<sub>2</sub>)と共に地球大気を構成する分子であり、大気の約 20%を占め<sup>(1)</sup>、人間を含めて多くの生物が生命を維持していく上で必要不可欠な気体である。化学的に活性で助燃性があり、殆どの元素を酸化する作用を有し、それらの酸化物を生成する<sup>(2)</sup>。

電気工学においては古くから高電圧送電における電気絶縁の立場から、酸素を含む様々な気体中の気体放電開始機構や高電圧工学に関する基礎データ収集が盛んに行われてきた<sup>(3)</sup>。これらの知見は気体放電の進展を抑制する技術として進歩し、今日のハイテク技術を支えるための基幹技術として貢献している。一方、気体放電機構を調べ電界下での荷電粒子の運動が理解された結果、放電プラズマ<sup>(4)</sup>の諸特性が明らかになり、これらを積極的に利用する技術も幅広く展開されている。本論文で対象とした酸素プラズマについてみると、地球環境の保全を目的としたオゾン生成<sup>(5)</sup>や、オゾンや紫外線、OH ラジカル等を併用して水中の有機物質を除去する高度促進酸化技術(AOT: Advanced Oxygen Technology)<sup>(6)</sup>等に発展している。

放電プラズマは電界の下で加速された電子が中性の原子・分子と衝突し、電離によって新たに電子と正イオンを形成しながら、導電性を帯びた気体となる。これがプラズマであり、電離気体(Ionized Gas)、または物質の第四態とも呼ばれている<sup>(7)</sup>。放電プラズマは電子衝突によって生じた原子・分子の励起を経由した発光に加え、励起種、解離種などが光子と共に反応活性種(active species)として化学反応を起こし、放電プラズマの多彩な性質を示す特徴を支えている。

これらとは別に、放電プラズマを構成するもう 1 つの粒子である負イオン<sup>(8)</sup>は、中性の原子分子への電子付着(electron attachment)によって形成される。負イオンを形成する気体は電氣的負性気体(electronegative gas)と呼ばれ<sup>(9)</sup>、このよう

な気体原子・分子は外から新たに電子を取り込むことで、エネルギーがより低くなり安定した状態になる。中性の原子・分子とそれぞれの負イオンとのエネルギーの差が電子親和力(electron affinity)であり<sup>(2)</sup>、この値が大きいほど負イオンを作りやすいことを意味する。代表的な気体としてSF<sub>6</sub>があり、電気工学の分野においては高電圧大電力機器の電気絶縁ガスとして用いられ、装置の縮小化をもたらす原動力となった。

本論文で取り上げる酸素分子のエネルギー状態は図 1-1 のポテンシャル曲線で表される<sup>(10)</sup>。ポテンシャル曲線は 2 原子分子を構成する 2 つの酸素原子の原子間距離に対する酸素分子のエネルギーで表わされ、基底状態を表わす曲線以外は励起状態分子と酸素分子の正イオンの状態を表わしている。O<sub>2</sub> の基底状態は X<sup>3</sup>Σ<sub>g</sub><sup>-</sup>であり、この上位準位に O<sub>2</sub> の励起状態、さらに O<sub>2</sub><sup>+</sup> の状態が示されている。そして、O<sub>2</sub>(X<sup>3</sup>Σ<sub>g</sub><sup>-</sup>)の曲線の右下に O<sub>2</sub><sup>-</sup>の基底状態 X<sup>2</sup>Π<sub>g</sub> のポテンシャル曲線が描かれている。O<sub>2</sub> と O<sub>2</sub><sup>-</sup>の基底状態 O<sub>2</sub>(X<sup>3</sup>Σ<sub>g</sub><sup>-</sup>)と O<sub>2</sub><sup>-</sup>(X<sup>2</sup>Π<sub>g</sub>)の 2 つのポテンシャル曲線の振動励起準位 ν = 0 同士間のエネルギー差は 0.44 eV であり、これが O<sub>2</sub><sup>-</sup>の電子親和力である。したがって、低電界下で

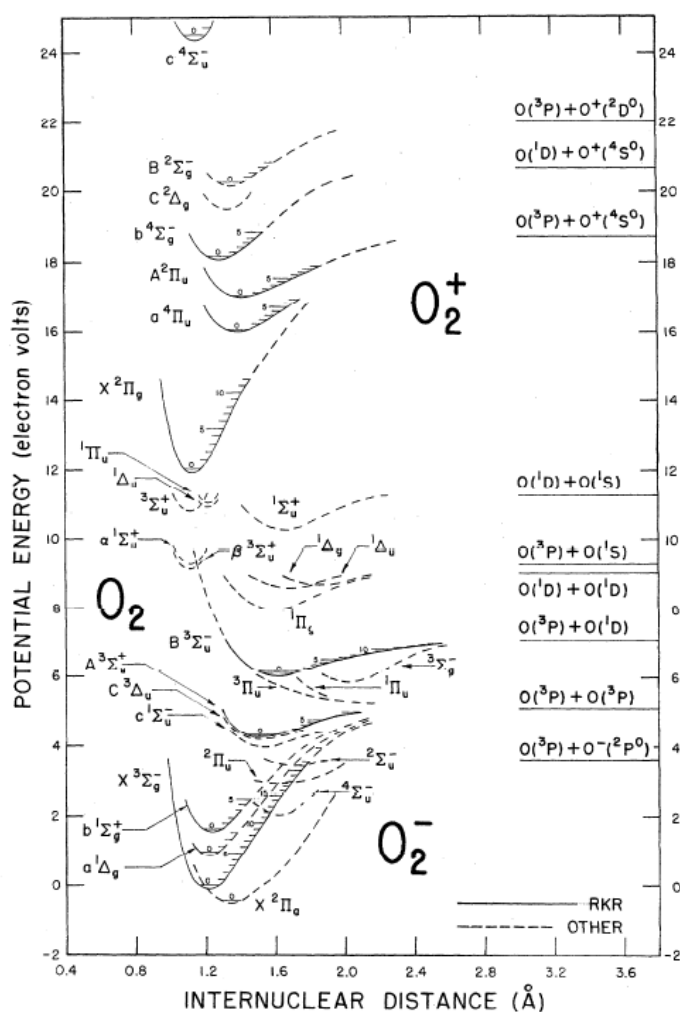


図 1-1 O<sub>2</sub> のポテンシャル曲線<sup>(10)</sup>

生成されやすい性質をもつ。負イオンの移動度<sup>(11)</sup>は平等電界下で運動する負イオンの単位電界強度あたりの平均移動速度と定義され、拡散係数と共に荷電粒子の電界下における重要な輸送係数の 1 つである。この値は、関連する原子分子物理学、大気科学や電気工学の分野においては高電圧大電力機器の電気絶縁設計に必要なデータ収集を目的として、20 世紀初頭から研究が行なわれてきた。それらの成果は E. A. Mason が中心となってまとめた Transport Properties of Gaseous Ions over a Wide Energy Range<sup>(12)-(15)</sup> や 2010 年の Gaseous Electronics Conference (American Institute of Physics 主催, 通称 GEC)で発足された Plasma Data Exchange Project のインターネットサイトである LXcat<sup>(16)</sup>等に収められ、放電進展過程の検討や近年では放電プラズマのシミュレーションに用いられている。

一方、イオン移動度測定技術を基礎にして Ion Mobility Spectrometry (IMS)<sup>(17)</sup>,<sup>(18)</sup>と、これを Mass Spectrometer (MS)や Gas Chromatograph (GC)<sup>(19)-(28)</sup>と組合わせたガス分析技術が開発され、各所で用いられ始めている。これは、測定した気体の移動度スペクトルよりイオン種を判別し、気体の構成分子を調べる方法であるが、大気圧下におけるイオン移動度測定はもちろんのこと、極微量な ppb, ppm オーダーの爆発物<sup>(18), (29)</sup>, カビ<sup>(30), (31)</sup>, 揮発性有機化合物(VOC)<sup>(32)</sup>, 薬物<sup>(33)</sup>等の成分検出に用いられている。また、質量分析計(MS)単体では困難な異性体の判別<sup>(34)</sup>やクラスターイオンの構造の検討<sup>(35)</sup>, 更に文化財保全のためのカビをはじめとした微生物検出<sup>(36)</sup>や食品の鮮度や異臭の検出<sup>(37)</sup>等、広い範囲で用いられている。

O<sub>2</sub> 中の負イオン移動度測定は他の原子・分子と共に 20 世紀初頭から開始されたが<sup>(38)-(59)</sup>, 1970 年代からイオン種ごとの移動度測定のため質量分析計を併用した実験が開始され、10 Torr 程度までの低いガス圧力中で得られた結果が報告された。特に、換算電界  $E/N$  ( $E$ : 電界 V/cm,  $N$ : ガス密度  $\text{cm}^{-3}$ )が十分に低ければ移動度は  $E/N$  に対して一定の値をもつ“零電界移動度”が観測される。この零電

界移動度は、イオンと原子・分子間の衝突断面積を決めるための重要な値でもある。データベース中にはこのような零電界移動度の値がまとめられており、例えば  $O_2$  中の  $O_2^-$  の零電界移動度は  $2.17 \text{ cm}^2/\text{V}\cdot\text{s}$  とされている。しかし、これまでに報告されている値は  $2.00 - 2.47 \text{ cm}^2/\text{V}\cdot\text{s}$  と約 $\pm 11\%$ の違いが存在し、これらがどのような原因によるものか大きな問題として残されている。一方、大気圧付近の高ガス圧力中ではクラスターイオンが数多く形成されることが知られているものの<sup>(22)-(24), (60)</sup>, これらの移動度測定値は少ないのが現状である。したがって、このような測定者による移動度の違いを低ガス圧力から大気圧以上の高ガス圧力までの測定値を含めた移動度の挙動を明らかにすること、更に大気圧付近で観測されるクラスターイオンの移動度測定値の充実が要望されている。

## 1-2 本研究の目的

前節で述べた様に、負イオン移動度は  $O_2$  中の測定<sup>(38)-(59)</sup>を含めて、20世紀初頭から低ガス圧力中での実験が行われてきた。移動度は平等電界下で運動する負イオンの単位電界強度あたりの平均移動速度と定義され、一定の距離を隔てた2枚の平行平板電極間を移動する時間を測定することによって求めることができる。代表的な測定法として、電子シャッターを使った方法<sup>(42)-(45)</sup>、一様電界中で運動する電子やイオンが誘起する電流波形を観測するTownsend法(Td法)<sup>(46)</sup>・<sup>(50)</sup>がある。本研究の先行実験として行ったKimuraら<sup>(59)</sup>もこの方法により  $2.31 \text{ cm}^2/\text{V}\cdot\text{s}$  の零電界移動度を2005年に報告した。更に1970年代になって質量分析器を併用した方法が導入され、Snuggsら<sup>(51)</sup>、McKnight<sup>(52)</sup>、Harrison and Moruzzi<sup>(53)</sup>によって、それまでは明確になっていなかったイオン種ごとの移動度が報告された。この中で、SnuggsらとMcKnightによる報告値は非常に良く一致し、彼らの報告値がデータベースに収められている<sup>(12)</sup>。それによれば  $T = 300 \text{ K}$  での  $O_2$  中の移動度は、 $O_2^-$  が  $2.17 \text{ cm}^2/\text{V}\cdot\text{s}$ 、 $O^-$  が  $3.20 \text{ cm}^2/\text{V}\cdot\text{s}$  であると共に、 $O_3^-$  の移動度

も測定され  $2.56 \text{ cm}^2/\text{V}\cdot\text{s}$  が報告されている。しかしながら、詳細にみるとこれまでに報告されている移動度は、先に述べた様に  $\text{O}_2^-$  は  $2.00 - 2.47 \text{ cm}^2/\text{V}\cdot\text{s}$  で約  $\pm 11\%$ 、更に  $\text{O}^-$  は  $3.00 - 3.55 \text{ cm}^2/\text{V}\cdot\text{s}$  で約  $\pm 8\%$ 、 $\text{O}_3^-$  は  $2.49 - 2.81 \text{ cm}^2/\text{V}\cdot\text{s}$  で約  $\pm 6\%$ 、 $\text{O}_4^-$  は  $2.14 - 2.30 \text{ cm}^2/\text{V}\cdot\text{s}$  で約  $\pm 4\%$  の違いがあり、これらの違いが何によるものか、大きな問題として残されている。

図 1-2 は、これまでに報告されてきた  $\text{O}_2$  中における  $\text{O}^-$ 、 $\text{O}_2^-$ 、 $\text{O}_3^-$  の移動度である。質量分析計を併用した負イオン移動度の測定の多くは低いガス圧力中で行なわれるが、Snuggs ら<sup>(51)</sup>、McKnight<sup>(52)</sup> は標準状態における換算圧力  $p_0$  で 10 Torr 程度までの低いガス圧力範囲で測定を行ない、その結果  $E/N$  が 3 Td 以上の比較的高い範囲における  $\text{O}^-$ 、 $\text{O}_2^-$ 、 $\text{O}_3^-$  の移動度を報告し、これらの値がデータベース中にまとめられている。これに対し、比較的高いガス圧力では Voshall ら<sup>(44)</sup> が 2 - 700 Torr、Chanin ら<sup>(54)</sup> が 760 Torr における移動度を報告し、その  $E/N$  の下限は 0.3 Td であった。近年では、Urquijo ら<sup>(50)</sup> が 100 - 600 Torr における測定結果を報告したが、このような高ガス圧力中においてはいずれも質量分析計によるイオン種の同定は行なっていなかった。 $\text{O}_2$  中において唯一、Sabo ら<sup>(55)</sup> が大気圧下において質量分析計を併用して移動度の測定を行なったものの、これらの移動度の測定結果は一致しているとは言い難く、Voshall らと Sabo らは  $\text{O}_2^-$  の移動度としてそれぞれ 2.4,  $2.44 \text{ cm}^2/\text{V}\cdot\text{s}$  と報告したが、これらはデータベースにまとめられている  $2.17 \text{ cm}^2/\text{V}\cdot\text{s}$  と比べて約 11 % 大きい値である。同図中に示していないが、Urquijo らは  $\text{O}_4^-$  の移動度として  $2.23 \text{ cm}^2/\text{V}\cdot\text{s}$  を報告し、Ellis et al. のデータベース中<sup>(12)</sup>にはまとめられていないが、質量分析計を併用して Snuggs らが測定した  $2.14 \text{ cm}^2/\text{V}\cdot\text{s}$  に比べて約 4 % 大きい値である。このような高気圧下における負イオン移動度測定においては、不純物の影響やクラスターイオンの形成など避けては通れない問題がある。それは、高気圧になるとドリフト中に生じるイオン - 分子反応が低気圧中に比べ複雑となり、形成されるイオンの種

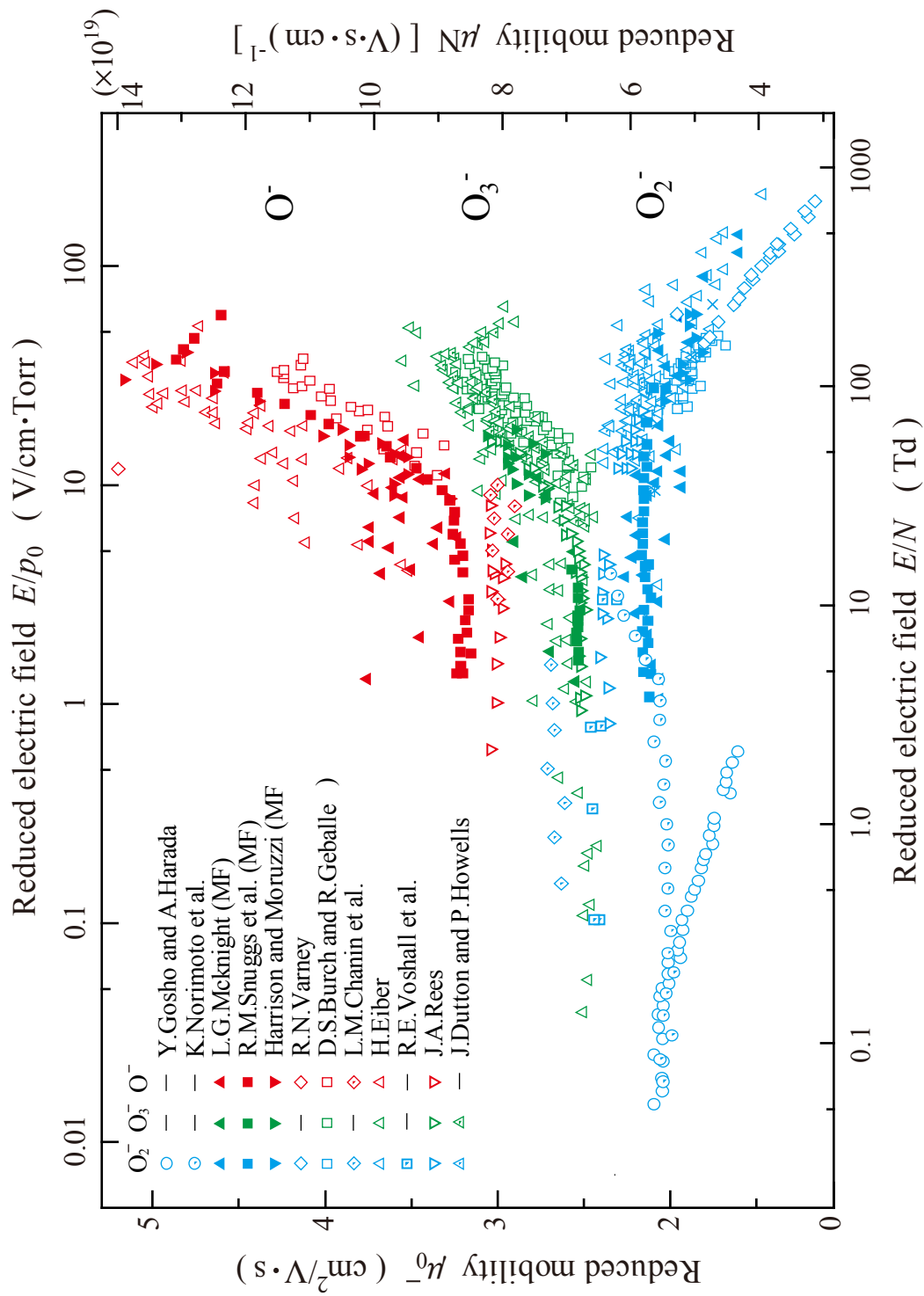


図 1-2 20 世紀中に報告された移動度の測定値



類も多く、クラスターイオンをはじめとしたイオンの移動度は報告されていないものが多い。したがって、高気圧ガス中での負イオン移動度測定はこれからの重要な課題である。

我が国では Goshō and Harada<sup>(38)</sup>が大気圧下で針対平板電極からなるガイガーカウンタを負イオン検出器として用いた移動度測定法を提案し、これを用いた実験結果を報告した。引き続いて同じ測定方法によって乗本ら<sup>(39)</sup>は 760 Torr, 林ら<sup>(40)</sup>は 450 - 2230 Torr において移動度を測定し、その結果、これまでに測定されていなかった 0.03 Td 程度までの低い  $E/N$  に測定範囲を広げ、それぞれ 2.03, 2.08  $\text{cm}^2/\text{V}\cdot\text{s}$  の  $\text{O}_2^-$  の移動度を報告した。いずれも、これまで測定例が少なかった大気圧を含む高ガス圧力下での測定であったことに特徴がある。

本研究では、Goshō and Harada<sup>(38)</sup>が提案した測定法による実験装置を従来までのアクリル樹脂製からなる実験容器から、新たに不純物の影響を少なくするためにステンレス鋼製の容器に換え、大気圧を含む高ガス圧力の  $\text{O}_2$  中において移動度測定を行なった。ガス圧力は 190.0 - 1520.0 Torr, ギャップ長は 1.00 - 9.00 cm まで変化させることができ、 $E/N$  は、Goshō and Harada は  $4.55 \times 10^{-2}$  - 1.86 Td, 乗本らは  $5.76 \times 10^{-2}$  - 12.1 Td, 林らは  $3.03 \times 10^{-2}$  - 15.2 Td が測定範囲であったのを、まず Kimura ら<sup>(59)</sup>が  $1.52 \times 10^{-2}$  - 28.3 Td と広い範囲に拡張して測定を行った。特に  $1.52 \times 10^{-2}$  Td までの移動度データは世界でも本研究により初めて得た低い  $E/N$  の値であった。

このようにして得られた移動度と、これまでに報告されている移動度の違いを検討し、今までデータベース中にまとめられていた低ガス圧力中での移動度測定値の妥当性を調べた。次に、不純物が移動度に与える影響を検討し、不純物、特に  $\text{H}_2\text{O}$  と  $\text{CO}_2$  を ppb オーダーまで除去した超高純度  $\text{O}_2$  中における負イオン移動度の決定を行なった。一方、これまでに報告されていない大気圧を含む高ガス圧力下で観測された不純物を含んだクラスターイオンと考えられる移動

度が観測されたので、これについても報告されているレート係数を用いたシミュレーションにより検討した。ここでは、クラスターイオンの進展過程をイオン-分子反応によって生成されたイオン種が変化する様子を追跡しながら、測定したイオン移動度を考察し、大気圧を含む高ガス圧力下で観測されたクラスターイオンの移動度について議論した。

### 1-3 本論文の構成

第 1 章では、はじめに本研究の対象となった酸素分子と負イオンについて解説した後、負イオンの移動度とその測定法について述べた。そして、これまでに報告されてきた O<sub>2</sub> 中の負イオン移動度の現状と未だに残されている問題点及び本研究の目的を述べた。

第 2 章はイオン移動度の定義やその測定原理について述べた後、本研究で用いたイオンドリフトチューブについて記述した。イオンドリフトチューブは、2枚の平行平板電極とガードリング電極からなるイオンドリフトギャップと、針対平板電極を負イオン検出ギャップとして用いたイオン検出器を直列に接続した構造をしており、2つのギャップ間にはメッシュ電極が設けられている。移動度は拡散係数とともに荷電粒子の輸送過程を記述するパラメータであるが、これまでの著者の所属する研究室における移動度測定の成果に基づき、広い測定範囲のガス圧力  $p_0$  とイオンドリフト長  $d$  をもつドリフトチューブを新たに組み上げ実験を行なった。具体的には、ドリフト長  $d$  (1 - 9 cm), 0°Cにおける換算ガス圧力  $p_0$  (190 - 1520 Torr), 換算電界  $E/N$  ( $1.52 \times 10^{-2}$  - 28.3 Td)で可能になったことを記述した。

第 3 章は、高純度 O<sub>2</sub> 中において負イオン移動度測定を行った結果について述

べた。まず、負イオン移動度測定のための適切な針電極印加電圧  $V_p$  の決定法について検討した結果について述べた。これを基にして、ガス圧力  $380 \leq p_0 \leq 1520$  Torr, ギャップ長  $1 \leq d \leq 9$  cm, 換算電界  $2.83 \times 10^{-2} \leq E/N \leq 28.3$  Td で測定を行い、換算電界  $E/N$  に依存しない  $2.31 \text{ cm}^2/\text{V}\cdot\text{s}$  の零電界移動度を観測した。さらに得られた移動度を観測頻度分布図に整理し、詳細に検討した結果について述べた。

第4章では、高純度及び超高純度  $\text{O}_2$  中の負イオン移動度測定を行い、通常では避けることができない実験容器内壁に吸着した微量な大気成分と、供給する試料ポンベ中に含まれる微量な不純物が離脱することにより、ドリフトしているイオンと反応し形成される不純物イオンとして移動度に与える影響について調べた結果を記述した。容器内壁に吸着した不純物が移動度に与える影響をくり返し測定により除去できることを移動度の観測頻度分布で示し、不純物が除去された後で高純度及び超高純度  $\text{O}_2$  中で観測されたイオン種について検討した結果を述べた。高純度  $\text{O}_2$  中では公称値で  $\text{N}_2, \text{Ar}, \text{CO}, \text{CO}_2, \text{H}_2\text{O}$  等の不純物がそれぞれ  $10^{-1}$  ppm オーダーであり、このガス中では  $2.31 \text{ cm}^2/\text{V}\cdot\text{s}$ , 超高純度  $\text{O}_2$  中では特に  $\text{H}_2\text{O}$  と  $\text{CO}_2$  が 100 ppt 未満となるが、 $2.39 \text{ cm}^2/\text{V}\cdot\text{s}$  の移動度が得られ、これは  $\text{H}_2\text{O}$  が原因であると結論付けた結果について述べた。

第5章では、第4章で述べた  $\text{H}_2\text{O}$  の影響を明らかにするために、微量水分分析装置を用いて超高純度  $\text{O}_2$  中において負イオン移動度と水分濃度(以下、 $\text{H}_2\text{O}$  濃度)の同時測定を行なった。また、ガス流しが移動度に与える影響についても詳細に調べ、測定した  $\text{H}_2\text{O}$  濃度とこれまでに報告されている  $\text{O}_2$  中のイオン-分子反応のレート係数をもとにイオン種の時間的変化を記述する 0 次元の連続の式を解いた結果により、検討した。このようにして、微量な  $\text{H}_2\text{O}$  の存在が  $\text{O}_2$  中の負イオン移動度に与える影響を調べ、 $\text{H}_2\text{O}$  濃度の上昇により  $\text{O}_2^-\cdot(\text{H}_2\text{O})_n$  などのクラスターイオンが形成され移動度が減少することを見出した結果について述べ

ている。

第 6 章は、本論文をまとめて総括している。本研究の実験においては、電極に照射した紫外光によって放出される光電子が  $O_2$  に付着し、 $2.17 \text{ cm}^2/\text{V}\cdot\text{s}$  の移動度をもつ  $O_2^-$  がはじめに形成される。従来の数 Torr 程度までの低いガス圧力中においては、 $N_2$ ,  $CO_2$ ,  $H_2O$  等の不純物の影響がなければそのままドリフトする。本研究では大気圧付近の高ガス圧力中であるので、不純物の影響を十分に除去した超高純度  $O_2$  中では  $O_2^-$  は  $2.39 \text{ cm}^2/\text{V}\cdot\text{s}$  の移動度をもつ  $O_4^-$  へと直ちに变化する。さらに、 $H_2O$  濃度の上昇と共に  $O_2^-\cdot(H_2O)_n$  のクラスターイオンが形成され、高純度  $O_2$  中では  $2.31 \text{ cm}^2/\text{V}\cdot\text{s}$ 、さらにガス純度の低下と共に移動度が減少することが明らかになったことをまとめ、最後に今後の問題点について記述している。

## 第 1 章 参 考 文 献

- (1) 永田武, 等松隆夫: “超高層大気の物理学”, 裳華房 (1973)
- (2) 理化学辞典第 3 版, 岩波書店 (1971)
- (3) Ed. L. G. Christophorou and J. K. Olthoff: “GASEOUS DIELECTRICS IX”  
KLUWER ACADEMIC / PLENUM PUBLISHERS (2004)
- (4) Ed. Yu P. Raizer: “Gas Discharge Physics”, Springer -Verlag (1991)
- (5) K. H. Becker, U. Kogelschatz, K. H. Shoenbach and R. J. Barker:  
“NON-EQUILIBRIUM AIR PLASMAS AT ATMOSPHERIC PRESSURE”,  
Institute of Physics Publishing, pp.551–563 (2005)
- (6) F. Luck, M. Djafer, N. Karpel Vel Leitner, B. Gombert and B. Legube: “Destruction  
of Pollutants in Industrial Rinse Waters by Advanced Oxidation Processes”, Wat.  
Sci. Tech., Vol.35, pp.287–292 (1997)
- (7) A. von Engel: “ELECTRIC PLASMAS: THEIR NATURE AND USES”, Taylor &  
Francis Ltd (1983)
- (8) H. S. W. Massey: “ELECTRONIC AND IONIC IMPACT PHENOMENA VOLUME  
III”, OXFORD AT THE CLARENDON PRESS, pp.2064–113 (1971)
- (9) 堀井憲爾, 堺孝夫, 宅間薫他: 放電ハンドブック 上巻, 電気学会 (1998)
- (10) Paul H. Krupenie: “The Spectrum of Molecular Oxygen”, J. Phys. Chem. Ref. Data,  
Vol. 1, No. 2 (1982)
- (11) E. A. Mason and E. W. McDaniel: TRANSPORT PROPERTIES OF IONS IN  
GASES, John Wiley & Sons, Inc. (1988)
- (12) H. W. Ellis, R. Y. Pai and E. W. McDaniel: “TRANSPORT PROPERTIES OF  
GASEOUS IONS OVER A WIDE ENERGY RANGE”, ATOMIC DATA AND  
NUCLEAR DATA TABLES, Vol. 17, pp.177–210 (1976)
- (13) H. W. Ellis, E. W. McDaniel, D. L. Albritton, L. A. Viehland, S. L. Lin, E. A.

Mason: "TRANSPORT PROPERTIES OF GASEOUS IONS OVER A WIDE ENERGY RANGE. PART II", ATOMIC DATA AND NUCLEAR DATA TABLES Vol.22, pp.179–217 (1978)

- (14) H. W. Ellis, M. G. Thackston, E. W. McDaniel and E. A. Mason: "TRANSPORT PROPERTIES OF GASEOUS IONS OVER A WIDE ENERGY RANGE. PART III", ATOMIC DATA AND NUCLEAR DATA TABLES, Vol.31, pp.113–151 (1984)
- (15) L. A. Viehland and E. A. Mason: "TRANSPORT PROPERTIES OF GASEOUS IONS OVER A WIDE ENERGY RANGE. PART IV", ATOMIC DATA AND NUCLEAR DATA TABLES, Vol.60, pp.37–95 (1995)
- (16) <http://fr.lxcat.net/home/>
- (17) S. Armenta, M. Alcalá, M. Blanco: "A review of recent, unconventional applications of ion mobility spectrometry (IMS)", *Analytica Chimica Acta*, Vol.703, pp.114–123 (2011)
- (18) R.G. Ewing, D.A. Atkinson, G.A. Eiceman, G.J. Ewing: "A critical review of ion mobility spectrometry for the detection of explosives and explosive related compounds", *Talanta*, Vol. 54, pp. 515–529 (2001)
- (19) J. G. Gross: "Mass Spectrometry", Springer – Verlag (2004)
- (20) Jan D. Skalný, T. Mikoviny, S. Matejčík, Nigel J. Mason: "An analysis of mass spectrometric study of negative ions extracted from negative corona discharge in air", *Int. J. Mass Spectrom.*, Vol.233, pp.317–324 (2004)
- (21) K. Sekimoto, M. Takayama: "Influence of needle voltage on the formation of negative core ions using atmospheric pressure corona discharge in air", *Int. J. Mass Spectrom.*, Vol.261, pp.38–44 (2007)
- (22) K. Sekimoto, M. Takayama: "Observations of different core water cluster ions

- $Y^-(H_2O)_n$  ( $Y = O_2, HO_x, NO_x, CO_x$ ) and magic number in atmospheric pressure negative corona discharge mass spectrometry”, *J. Mass Spectrom.*, Vol.46, pp.50–60 (2011)
- (23) K. Sekimoto, K. Kikuchi, M. Takayama: “Temperature dependence of magic number and first hydrated shell of various core water cluster ions  $Y^-(H_2O)_n$  ( $Y = O_2, HO_x, NO_x, CO_x$ ) in atmospheric pressure negative corona discharge mass spectrometry”, *Int. J. Mass Spectrom.*, Vol.306, pp.44–50 (2011)
- (24) M. Sabo, Y. Okuyama, M. Kučera and Š. Matejčík: “Transport and stability of negative ions generated by negative corona discharge in air studied using ion mobility-oaTOF spectrometry”, *Int. J. Mass Spectrom.*, Vol. 334, pp.19–26 (2013)
- (25) Y. Okuyama, M. Sabo, H. Itoh and Š. Matejčík: “Formations of negative ions in  $SF_6/N_2$  mixtures and their transport at atmospheric pressure”, *Eur. Phys. J. Appl. Phys.*, Vol. 61, 24320 (2013)
- (26) M. Sabo and Š. Matejčík: “Ion Mobility Spectrometry for Monitoring High-Purity Oxygen”, *Anal. Chem.*, Vol.83, pp.1985–1989 (2011)
- (27) M. Sabo, J. Páleník, M. Kučera, H. Han, H. Wang, Y. Chu, Š. Matejčík: “Atmospheric Pressure Corona Discharge Ionisation and Ion Mobility Spectrometry/Mass Spectrometry study of the negative corona discharge in high purity oxygen and oxygen/nitrogen mixtures”, *Int. J. Mass Spectrum.*, Vol.293, pp.23–27 (2010)
- (28) M. Sabo, J. Matúška, Š. Matejčík, Specific: “ $O_2^-$  generation in corona discharge for ion mobility spectrometry”, *Talanta*, Vol.85, pp.400–405 (2011)
- (29) M. Sabo, M. Malásková and Š. Matejčík: “Laser desorption with corona discharge ion mobility spectrometry for direct surface detection of explosives”, *Analyst*, Vol.139, pp.5112–5117 (2014)

- (30) M. Sabo, M. Malásková and Š. Matejčík: “Ion mobility spectrometry–mass spectrometry studies of ion processes in air at atmospheric pressure and their application to thermal desorption of 2,4,6-trinitrotoluene”, *Plasma Sources Sci. Technol.*, Vol. 23, 015025 (7pp) (2014)
- (31) Z. Lichvanová, V. Ilbeigi, M. Sabo, M.Tabrizchi, Š. Matejčík: “Using corona discharge-ion mobility spectrometry for detection of 2,4,6-Trichloroanisole”, *Talanta*, Vol.127, pp.239–243 (2014)
- (32) M. Sabo and Š. Matejčík: “A corona discharge atmospheric pressure chemical ionization source with selective  $\text{NO}^+$  formation and its application for monoaromatic VOC detection”, *Analyst*, Vol. 138, pp.6907–6912 (2013)
- (33) T. Keller, A. Schneider, E. Tutsch-Bauer, J. Jaspers, R. Aderjan and G. Skopp: “Ion Mobility Spectrometry for the Detection of Drugs in Cases of Forensic and Criminalistic Relevance”, *IJIMS*, Vol.2, No.1, pp.22–34 (1999)
- (34) F. Misaizu, N. Hori, H. Tanaka, K. Komatsu, A. Furuya, and K. Ohno: “Isomer-selected photoreactions of gas-phase cluster ions”, *Eur. Phys. J. D*, Vol.52, pp. 59–62 (2009)
- (35) Kosuke Ota, Kiichirou Koyasu, Keijiro Ohshimo, Fuminori Misaizu: “Structures of cobalt oxide cluster cations studied by ion mobility mass spectrometry”, *Chemical Physics Letters*, Vol.588, pp.63–67 (2013)
- (36) 鈴木孝仁, 木内正人, 竹内孝江: “文化財の生物被害の現状と対策 11 臭い化合物による汚染微生物の検出技術の開発”, *日本防菌防黴学会誌*, Vol.41, No.2, pp.93–97 (2013)
- (37) Zeev Karpas: “Applications of ion mobility spectrometry (IMS) in the field of foodomics”, *Food Research International*, Vol.54, pp.1146–1151 (2013)
- (38) Y. Gosho and A. Harada: “A new technique for measuring negative ion mobilities



- at atmospheric pressure”, *J. Phys. D*, Vol. 16, pp.1159–1166 (1983)
- (39) 乗本幸治, 林喬久, 伊藤晴雄: “O<sub>2</sub> 中の負イオン移動度測定”, *電気学会論文誌 A*, Vol.116-A, No.6, pp.488–493 (1996)
- (40) 林喬久, 伊藤晴雄: “高気圧酸素中の負イオン移動度測定”, 平成 20 年電気学会基礎・材料・共通部門大会, XVII-2, p.415 (2008)
- (41) Y. Okuyama, T. Kimura, S. Suzuki and H. Itoh: “Measurement of negative ion mobility in O<sub>2</sub> at high pressures using a point plate gap as an ion detector”, *J. Phys. D*, Vol. 45, 195202 (2012)
- (42) R. A. Nielsen and N. E. Bradbury: “Electron and Negative Ion Mobilities in Oxygen, Air, Nitrous Oxide and Ammonia”, *Phys. Rev.*, Vol.51, No. 15, pp.69–75 (1937)
- (43) A. M. Tyndall and C. F. Powell: “The Mobility of Ions in Pure Gases”, *Proc. R. Soc. Lond. A*, Vol. 129, pp.162–180 (1930)
- (44) R. E. Voshall, J. L. Pack and A. V. Phelps: “Mobility of Negative Ions in O<sub>2</sub> at Low  $E/N$ ”, *J. Chem. Phys.*, Vol.43, pp.1990–1995 (1965)
- (45) J. A. Rees: “The Behavior of Free and Attached Electrons in Oxygen”, *Aust. J. Phys.*, Vol. 18, No.1, pp.41–58 (1965)
- (46) J. Dutton and P. Howells: “The motion of oxygen ions in oxygen”, *J. Phys. B*, Vol.1, pp.1160–1170 (1968)
- (47) M. T. Elford and J. A. Rees: “The Mobility of Negative Ions in Oxygen (293 K)”, *Aust. J. Phys.*, Vol.27, pp.335–355 (1974)
- (48) H. Raether: “Electron Avalanches and Breakdown in Gases”, London: Butterworth (1964)
- (49) D. S. Burch and R. Geballe: “Ionic Drift Velocities and Electron Attachment Coefficients in Oxygen”, *Phys. Rev.*, Vol.106, pp.183–188 (1957)

- (50) J. de Urquijo, A. Bekstein, O. Ducasse, G. Ruiz – Vargas, M. Yousfi and M. Benhenni: “Negative ion clusters in oxygen: collision cross sections and transport coefficients”, *Eur. Phys. J. D*, Vol.55, pp.637–643 (2009)
- (51) R. M. Snuggs, J. H. Schummers, D. W. Martin, E. W. McDaniel and D. J. Volz: “Mobilities and Longitudinal Diffusion of Mass – Identified Potassium Ions and Positive and Negative Oxygen Ions in Oxygen”, *Phys. Rev. A*, Vol.3, pp.477–480 (1971)
- (52) L. G. McKnight: “Drift Velocities and Interactions of Negative Ions in Oxygen”, *Phys. Rev. A*, Vol. 2, pp.763–770 (1970)
- (53) L. Harrison and J. L. Moruzzi: “Ion mobilities and ion-molecule reaction rates in oxygen”, *J. Phys. D*, Vol.5, pp.1239–1248 (1972)
- (54) L. M. Chanin, A. V. Phelps, M. A. Biondi: “Measurement of the Attachment of Low-Energy Electrons to Oxygen Molecules”, *Phys. Rev.*, Vol.128, No.1, pp.219–230 (1962)
- (55) M. Sabo and Š. Matejčík: “Ion Mobility Spectrometry for Monitoring High-Purity Oxygen”, *Anal. Chem.*, Vol.83, pp.1985–1989 (2011)
- (56) M. D. Perkins, F. L. Eisele and E. W. McDaniel: “Temperature dependent mobilities –  $\text{NO}_2^-$ ,  $\text{NO}_3^-$ ,  $\text{CO}_3^-$ ,  $\text{CO}_4^-$ , and  $\text{O}_2^+$  in  $\text{O}_2$ ”, *J. Chem. Phys.*, Vol. 74, p.4206 (1981)
- (57) L. G. McKnight and J. M. Sawina: “Drift Velocities and Interactions of Negative Ions in Oxygen. II  $\text{O}_4^-$ ”, *Phys. Rev. A*, Vol.2, pp.1043–1046 (1971)
- (58) R. N. Varney: “Drift Velocity of Ions in Oxygen, Nitrogen, and Carbon Monoxide”, *Phys. Rev.*, Vol.89, No.4, pp.708–711 (1953)
- (59) T. Kimura, T. Hayashi, S. Suzuki and H. Itoh: “Measurement of Negative Ion Mobility Using Ion Detector Acting at Atmospheric Pressure”, *Proc-27th ICPIG*,

Prague, 02–348 (2005)

- (60) K. Nagato, Y. Matsui, T. Miyata, T. Yamauchi: “An analysis of the evolution of negative ions produced by a corona ionizer in air”, *Int. J. Mass Spectrum.*, Vol.248, pp.142–147 (2006)

## 第2章 負イオン移動度の理論と移動度の測定方法

### 2-1 緒言

負イオン移動度測定のお多くは大気圧よりも低いガス圧力中で行われ、その中には質量分析計を用いてイオン種を特定した報告がある。O<sub>2</sub> 中においては  $E/N = 1000$  Td 程度までの範囲で、O<sup>-</sup>, O<sub>2</sub><sup>-</sup>, O<sub>3</sub><sup>-</sup>, O<sub>4</sub><sup>-</sup>等の移動度などが観測されている<sup>(1)-(25)</sup>。特に、質量分析計を用いた方法においては 0.02 - 10 Torr<sup>(1)-(3)</sup>と低いガス圧力中であるために、高ガス圧力中で観測される O<sub>4</sub><sup>-</sup>をはじめとしたクラスター化したイオンの移動度測定は困難である。これに対し本研究では、Gosho and Harada<sup>(4)</sup>が提案した大気圧で動作する正コロナギャップを負イオン検出器としたイオンドリフトチューブを用いて、大気圧を含む高ガス圧力中での測定を可能とした。この手法により、これまでになく低  $E/N$  領域の測定が可能となり、高気圧下で生じやすいクラスターイオンや不純物イオンについて検討することが出来た。

本章では針対平板電極からなるガイガーカウンタを負イオン検出器とした移動度測定の原理、負イオンの生成方法、実験装置の構造についてまとめた。

### 2-2 負イオンの移動度

#### (1)移動度

負イオンが存在するガス空間中に弱電界が印加されたとすると、イオンは電界  $E$  から力を受けて熱運動をしているガス分子と衝突しながら、ドリフト速度  $v_d$  で移動(drift)する。

イオンの電荷を  $q$ 、質量を  $m$  とすると電界  $E$  によって  $F = qE$  の力を受けて移動するイオンのドリフト速度  $v_d$  は、

$$v_d = \frac{qE}{m} \tau \quad (2.1)$$

となる。ここで  $\tau$  はイオンがガス分子と衝突しながら移動する際の平均自由時間である。このように、イオンのドリフト速度は電界  $E$  に比例するので  $v_d$  は、

$$v_d = \mu E \quad (2.2)$$

とかけ、この比例係数  $\mu$  が移動度(mobility)である。したがってイオン移動度  $\mu$  は

$$\mu = \frac{v_d}{E} \quad (2.3)$$

と書ける。また、(2.1)式において平均自由時間  $\tau$  は、 $\tau = 1/\nu$  で衝突周波数  $\nu$  に反比例する。この衝突周波数  $\nu$  はガス圧力  $p$  (あるいはガス密度  $N$ ) に比例するので、イオンのドリフト速度  $v_d$  はガス密度  $N$  に反比例することになる。したがって、(2.3)式は標準状態( $p_0 = 760$  Torr,  $T_0 = 273.15$  K)においてはガス密度を  $N_0$  として、

$$\mu_0 = \frac{N}{N_0} \frac{v_d}{E} \quad (2.4)$$

となる。ここで、ガス圧力  $p$  は理想気体(ideal gas)において  $p = NkT$  であり、標準状態では  $p_0 = N_0kT_0$  となる。したがって、(2.4)式は  $p$  と  $T$  を用いて

$$\mu_0 = \frac{p}{760} \frac{273.15}{T} \mu \quad (\text{cm}^2/\text{V}\cdot\text{s}) \quad (2.5)$$

と表すことができる。これを換算移動度  $\mu_0$  と呼んでいる。本論文では今後  $\mu_0$  を用いて議論するが、特に換算電界  $E/N$  ( $1 \text{ Td} = 3.54 \times 10^{-1} \text{ V/cm}\cdot\text{Torr}$ ) が低くなると、 $E/N$  に対して一定の値をとる。これを零電界移動度という。

## (2)負イオン移動度測定の原理

負イオン移動度測定の原理について説明する。イオンの移動度とは平等電界下での単位電界強度あたりの平均の移動速度である。したがって、移動度を求めるためにはイオンが飛行する空間中の 2 点間の電位差とその距離、そしてイオンの飛行時間がわかれば良い。

図 2-1 a)に示す 2 枚の平行平板電極間を移動した際の負イオン移動度について考える。無限に広い平行平板電極 C と A が距離  $d$  隔てて置いてあり、電極間には直流の電圧  $-V$  が印加されている。負イオンは X 線やコロナ放電による電子付着など様々な方法で作られるが、ここでは陰極 C への紫外光照射による光電効果を利用する。時刻  $t = 0$  (s)において十分短いパルス紫外光を陰極 C に照射すると、光電効果によって電極表面から電子が放出され直ちに付近の  $O_2$  に付着して負イオンを形成する。この負イオンは  $0$  eV に近い光電子と  $O_2$  との衝突により生成され、その形成時間は第 5 章において述べるが ns オーダーと推測でき、ms オーダーのイオンドリフト時間に対し十分に短く無視できる。形成された負イオンは、電界  $E$  にひかれて陽極 A に向かってドリフトし、全ての負イオンが陽極 A に到達するまでの間、一定の電流が同図 b)のように流れ続ける。この時間を  $\Delta t$  とすると移動度は、

$$\mu = \frac{1}{E} \frac{d}{\Delta t} = \frac{d^2}{V \cdot \Delta t} \quad (2.6)$$

で表される。

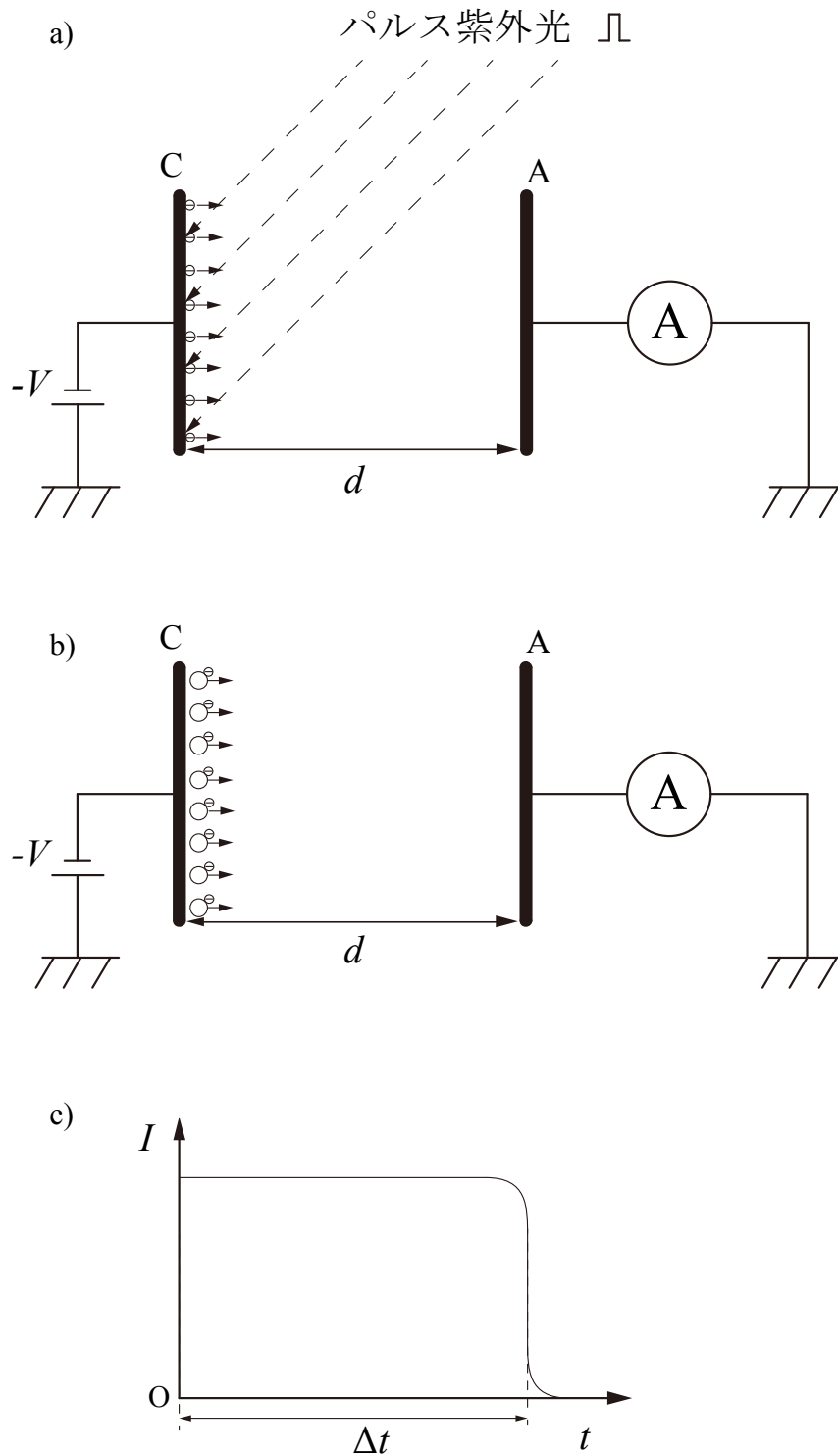


図 2-1 移動度測定の実験原理

パルス紫外光照射により C から光電子が放出される a)。光電子は  $O_2$  に衝突し、負イオンが形成され b) A までドリフトする。この間、電極間には c) のような電流波形が観測される。

### 2-3 本研究で用いた負イオン移動度測定方法

本研究で用いた負イオン移動度測定法は、Gosho and Harada<sup>(4)</sup>が報告した針対平板電極からなる正コロナギャップを負イオン検出器として用いた方法であり、図 2-2 は、後に Kimura ら<sup>(5)</sup>が新たに組上げたステンレス鋼製容器内に収められたイオンドリフトチューブの移動度測定原理図である。イオンドリフトギャップ  $G_1$  は陰極 C と陽極 A からなる平行平板電極である。陽極 A はイオン検出ギャップ  $G_2$  を構成する針対平板電極の平板電極を兼ね、中央部にはメッシュ電極 M を張ってある。イオンの運動は電流検出抵抗  $r$  を通して検出される。針電極 P にはガイガーカウンタ領域の値に調整した<sup>(4)</sup>正の電圧  $V_p$  が印加される。また、A の中央のメッシュ電極 M は 200 mesh, 開口率 36.8 % であり、紫外光や負イオンが通過出来る。陰極 C にはイオンドリフト用電圧  $V$  を印加し、イオンドリフトギャップ  $G_1$  を所定の換算電界強度  $E/N$  に保っている。

容器に  $O_2$  を満たし外部からパルス紫外(UV)光を C と M に照射すると、C と M の電極表面から光電効果によって光電子が放出される<sup>(24)</sup>。パルス UV 光は、

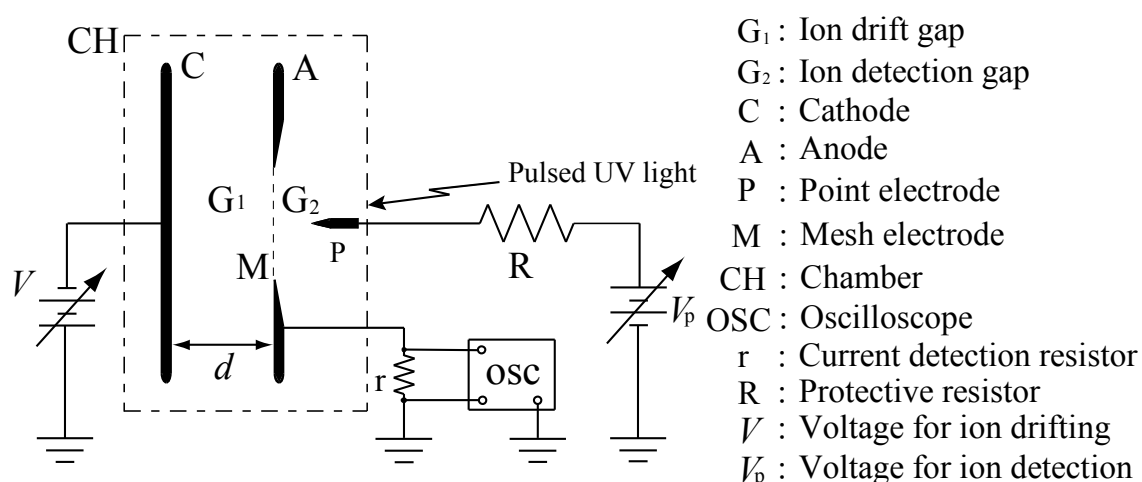


図 2-2 負イオン移動度測定原理



大気中において直径 15 mm $\phi$ の 1 対の球電極間の火花放電光を用いた。この詳細な構成は 2-4-3 で述べるが、この火花放電光は N<sub>2</sub> の second positive band (315.9, 337.1, 357.7 nm など)を含むのでこの紫外光を利用した。O<sub>2</sub> の電子衝突断面積によると<sup>(25)-(27)</sup>、電子付着  $e + O_2 + O_2 \rightarrow O_2^- + O_2$  は 5.8 meV にしきい値があり、その断面積は 10<sup>-20</sup> cm<sup>2</sup> 程度であるので、本研究では O<sub>2</sub><sup>-</sup> が光電子の電子付着によって生ずると考えてよい。

今、時刻  $t = 0$  s にパルス紫外光を照射すると、放出された光電子は直ちに C と M の表面近くで、O<sub>2</sub> に付着して 2 つの負イオン群を作る。これらのうち、まず M 付近で生成された負イオン群は、G<sub>2</sub> 中を針電極に向かって飛行し、P 近傍の強電界部に達すると負イオンから電子が離脱し、離脱した電子は衝突電離作用により電子なだれを起し、バーストパルス<sup>(6)</sup>BP<sub>1</sub> を形成する。このとき立ち上がりの速い電流パルスが検出抵抗 r (300k $\Omega$ )により検出され、オシロスコープ OSC で観測される。同様にして、C から出発した負イオン群は、G<sub>1</sub> をドリフトしメッシュ電極を通過して G<sub>2</sub> を通り抜け、これ以降は M から出発した負イオン群と同様に P 付近で電子が離脱し、電子は電子なだれを作り、バーストパルス BP<sub>2</sub> を形成し、電流検出抵抗 r により電圧波形として OSC で観測される。

図 2-3 はこの様な電流波形を示している。BP<sub>1</sub>, BP<sub>2</sub> 共に負イオンが針電極近傍で電子が離脱し、電子なだれ、バーストパルスと成長するのは 1  $\mu$ s 以下の短時間であり、ms オーダーのイオン飛行時間と比較すると、BP<sub>1</sub>, BP<sub>2</sub> の立ち上がりはほとんど垂直とみなすことができる。そこで BP<sub>1</sub> と BP<sub>2</sub> の立ち上がり時刻を  $t_1$  と  $t_2$  とすると、BP<sub>1</sub> は M より出発した負イオン群により形成された電流パルスであり、BP<sub>2</sub> は C より出発した負イオン群により形成された電流パルスであるので、この BP<sub>1</sub> と BP<sub>2</sub> の到着時間差  $\tau = t_2 - t_1$  が G<sub>1</sub>、即ち C-A 間をドリフトした負イオンの移動速度  $v$  となる。即ち、

$$v = \frac{d}{\tau} \quad (\text{cm/s}) \quad (2.7)$$

よって

$$\mu^- = \frac{v}{E} = \frac{d^2}{(\tau \cdot V)} \quad (\text{cm}^2/\text{V} \cdot \text{s}) \quad (2.8)$$

これを  $0^\circ\text{C}$ ,  $760\text{Torr}$  の標準状態に換算した値が換算移動度  $\mu_0^-$  である。

$$\mu_0^- = \mu^- \cdot \frac{p}{760} \cdot \frac{273.15}{273.15 + T} \quad (\text{cm}^2/\text{V} \cdot \text{s}) \quad (2.9)$$

但し,  $d$ : ドリフト空間ギャップ長 (cm),  $E$ : 電界強度 (V/cm),  $V$ : イオンドリフトギャップ印加電圧 (V),  $T$ : 測定時の温度 ( $^\circ\text{C}$ ),  $p$ : 測定時のガス圧力 (Torr) である。また, その波尾は緩やかな減少を示すが, これは電子なだれの後に残った正イオンの運動による電流成分である<sup>(6)</sup>。

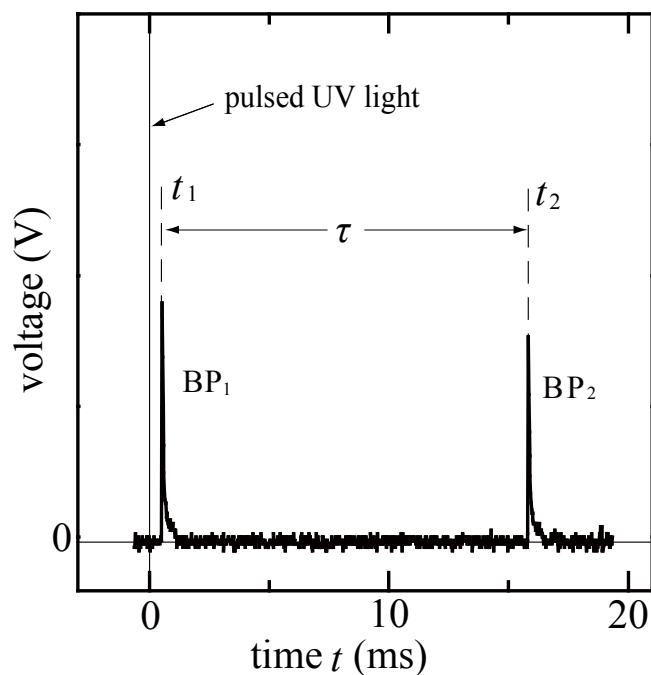
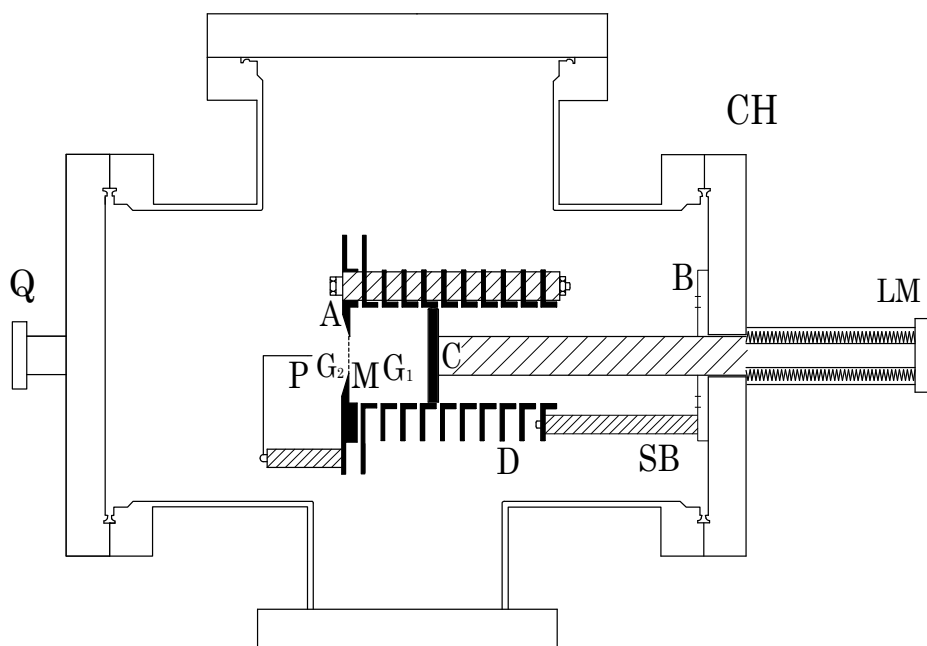


図 2-3 バーストパルス波形の例

## 2-4 実験装置

### 2-4-1 実験容器とイオンドリフトチューブ

図2-4は本研究で用いた実験容器CHと高気圧イオンドリフトチューブである。これは陰極Cと陽極Aからなる平行平板電極及びガードリング電極 $D_1 - D_{10}$ からなるイオンドリフトギャップ $G_1$ と、平板電極Aと針電極Pからなるイオン検出ギャップ $G_2$ からなりステンレス鋼製の容器CH内に設置されている。各電極間はセラミック製絶縁端子で絶縁され、CH内の固定台Bと支持棒SBによって203mm $\phi$ のICFフランジにより実験容器CHに固定されている。



- |                           |                              |
|---------------------------|------------------------------|
| $G_1$ : Ion drift gap     | Q: Quartz window             |
| A: Anode                  | LM: Liner motion feedthrough |
| C: Cathode                | CH: Chamber                  |
| P: Needle electrode       | SB: Supporting Bar           |
| M: Mesh electrode         | B: Base plate                |
| $G_2$ : Ion detecting gap | D: Guard ring electrode      |

図2-4 実験容器とイオンドリフトチューブの断面図

CH と接続した側面のフランジ上にはイオンドリフトギャップ長を変化させるための直線導入機 LM と，紫外光照射用石英レンズ S が設置されている。CH 内はターボ分子ポンプ，ロータリーポンプによって排気される。また，ガス導入バルブから O<sub>2</sub> ガスを酸素ポンベより封入できる。

図 2-5 は 203mmφICF フランジ上に固定されたイオンドリフトチューブの写真である。各ガードリング電極 D への電圧供給のための銅線はガラスチューブで覆い，周囲との絶縁を保った。

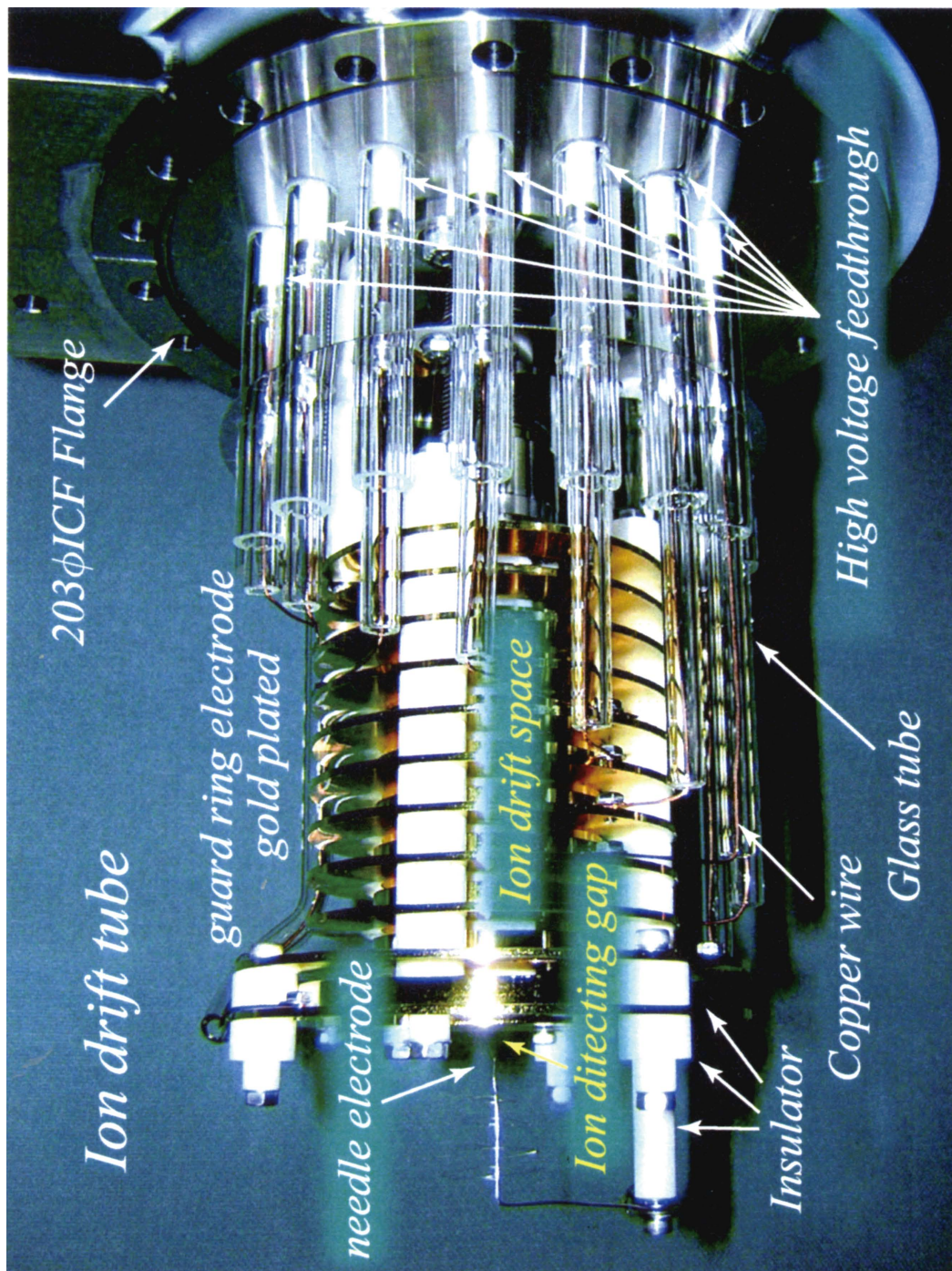
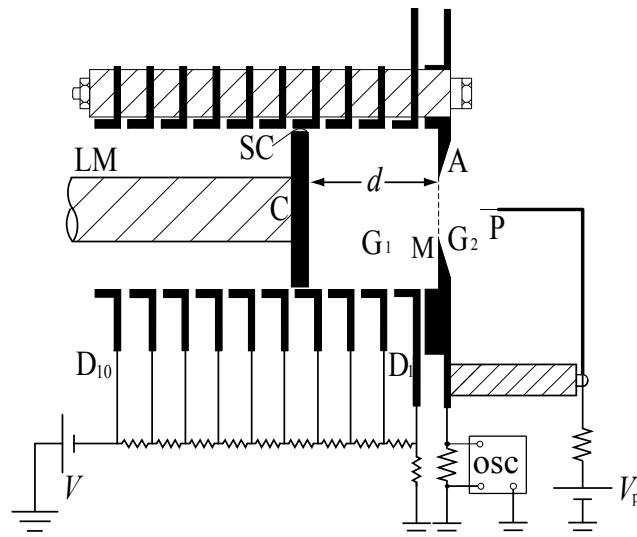


図 2-5 イオンドリフトチューブの写真

## 2-4-2 ドリフトチューブ

図 2-6 は図 2-4 で示したドリフトチューブの電極接続図である。 $G_1$  は円筒形をしたイオンドリフト空間で、A と C と 10 枚のガードリング電極  $D_1 - D_{10}$  から成り立っている。C は直線導入機 LM に接続し容器外側から A-C 間の電極間距離を調節できる。D は 2 mm 間隔で固定してある。 $G_2$  は針(P)対平板電極(M)で構成されたイオン検出ギャップである。P には直径 0.06 mm の白金線、M は A の中央部に設けたステンレス鋼メッシュ電極(200mesh, 開口率 36.8 %)を張ってある。P 先端と M との距離は 15 mm であった。



- |                           |                          |
|---------------------------|--------------------------|
| $G_1$ : Ion drift gap     | D : Guard ring electrode |
| $G_2$ : Ion detecting gap | M : Mesh electrode       |
| A : Anode                 | LM : Liner motion        |
| C : Cathode               | feedthrough              |
| P : Point electrode       | SC : Sliding contact     |

図 2-6 ドリフトチューブの電極接続図

A-C 間にはイオンドリフト空間用印加電圧  $V$  を印加するが、この電圧を 10 個の電圧分割抵抗により分圧し、その位置にあるガードリング電極に印加し空間電位を与えた。このようにして A-C 間の中心軸近くには一様な電界が形成される。

図 2-6 においてドリフト空間長  $d$  を変化させるために、陰極 C は LM を通して容器外に固定したマイクロメータにより移動できる構造とした。この陰極には常に最も高い電圧が分割抵抗を通して印加されるので、ガードリング電極 D と陰極 C 間の導通はこの C 中に埋め込まれた直径  $2\text{ mm}\phi$  のリベットの頭部がコイル状のスプリングにより常にガードリング電極と接触するようにし、電気伝導を確保した。同図中ではこれを SC として表示した。

### 2-4-3 パルス紫外光発生装置

図 2-7 はパルス紫外(UV)光発生装置である。このパルス UV 光は直径  $15\text{ mm}\phi$  の球電極間（空隙長最大  $15\text{ mm}$ ）の火花放電光を用いた。電極間に印加する直流高電圧は単巻変圧器とネオントランスにより昇圧した高電圧をダイオードで半波整流し、高電圧をコンデンサ  $C_1$  ( $50\text{ pF}$ ) に充電して保った。ここから抵抗  $R$  ( $200\text{ M}\Omega$ ) を通して電圧を放電ギャップに印加した。コンデンサ  $C_2$  ( $1000\text{ pF}$ ) を放電ギャップに並列に挿入している。火花放電光を真空容器内の電極 M, C の表面に集光するため石英レンズ S を用いた。火花放電による電氣的ノイズが放射されるのを防ぐため図の太線の部分は厚さ  $5\text{ mm}$  の黄銅板で密閉した。

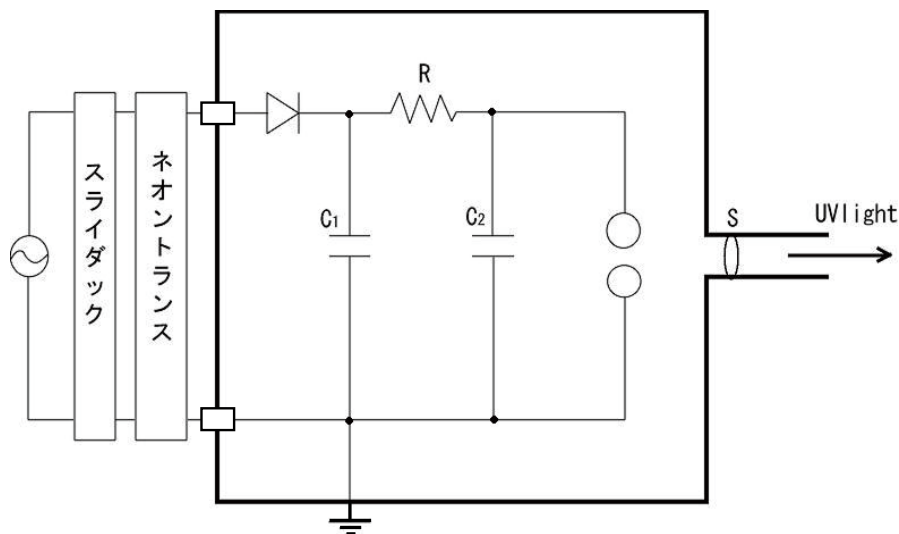


図 2-7 パルス UV 光源

#### 2-4-4 パルス電流波形データの PC 取り込みと移動度算出

2-3 で述べた様に移動度測定は、本研究の手法ではオシロスコープ OSC 上に表示される 2 つのバーストパルス  $BP_1, BP_2$  の間の時間差  $\tau$  を測定することによって求めた。第 3 章で述べる実験では、この  $\tau$  の値はパルス UV 光を 1 秒に約 1 回照射し、OSC 上に出現した BP の立ち上がり時刻を OSC のカーソルを使って目視により、その都度読み取った。このため、 $\tau$  の値を読み取る際にはパルス UV 光照射を一時的に止める必要があったのに加え、BP を見逃すことがあり、時間軸の分解能も低かった。このため、第 3 章で示すように図 3-13 の移動度観測頻度分布上の棒グラフの間に間隔が生ずる原因にもなった。

このような欠陥を改め、第 4 章以降の実験ではすべて OSC 上で観測された波形データを USB ケーブルによってパソコンに転送し、そのデータを Excel soft により  $BP_1$  と  $BP_2$  の時間差を計算して負イオン移動度を求めることができる自動測定法に改良した。ここでの転送速度は 1 秒あたり 1 回が最大であり、200 回分の波形データを 1 セットとして、くり返してデータをパソコンに転送した。このようにして時間に対する OSC の縦軸の電圧値と、 $BP_1$  と  $BP_2$  の出現時刻  $t_1$  と  $t_2$  から Excel により移動度を自動的に算出した。 $t_1$  と  $t_2$  を読み取る BP の立ち上がり時間は OSC で観測するイオンドリフト時間と比較して十分に短いので、 $BP_1, BP_2$  の立ち上がりの電圧しきい値を設定し、その値を超えた場合に BP が出現したと判断し、そこでの時刻を出現時刻とした。また、第 3 章以降で述べるが、 $V_p$  が低い場合には BP の波高値が低くなり、相対的にノイズによるシグナルが大きくなり誤差の原因になった。これを防ぐために、波形と Excel によって算出した出現時刻を比較して、確認を行うようにした。

また、針電極に印加する電圧により、本来単一なパルスであるはずの BP に短時間ではあるが、立ち上がり部分にパルスが重なることやピーク以降、そのままの値を継続するような波形が出現した。これらを後続パルスと呼ぶが、この



ような後続パルスは、移動度測定障害となるので  $BP_1$ ,  $BP_2$  共に最初の一発目の BP の出現時刻を用いた。この点については、第 3 章, 3-3-1 において記述した。 $BP_1$  はほぼ同時刻に現れたのに対し、 $BP_2$  の出現時刻にはばらつきがあった。これは C から  $G_1$  と  $G_2$  を飛行したイオン群を 1 本の針電極により検出しているためである。即ち、針電極に到達するまでにイオン群が通る経路にばらつきがあるため、同一条件で多数回の繰り返し測定した結果として、針電極と同じ円筒中心軸に沿って形成される負イオンから電子が離脱できる電界強度内に到着したイオンを検出することになる。しかも到着時間も前後にばらつく統計的な変動をもつことを考慮すると、ほぼ正規分布状の移動度観測頻度分布として観測されることになる。

## 第 2 章 参 考 文 献

- (1) R. M. Snuggs, J. H. Schummers, D. W. Martin, E. W. McDaniel and D. J. Volz: “Mobilities and Longitudinal Diffusion of Mass – Identified Potassium Ions and Positive and Negative Oxygen Ions in Oxygen”, *Phys. Rev. A*, Vol.3, pp.477–480 (1971)
- (2) L. G. McKnight: “Drift Velocities and Interactions of Negative Ions in Oxygen”, *Phys. Rev. A*, Vol. 2, pp.763–770 (1970)
- (3) L. Harrison and J. L. Moruzzi: “Ion mobilities and ion-molecule reaction rates in oxygen”, *J. Phys. D*, Vol.5, pp.1239–1248 (1972)
- (4) Y. Gosho and A. Harada: “A new technique for measuring negative ion mobilities at atmospheric pressure”, *J. Phys. D*, Vol. 16, pp.1159–1166 (1983)
- (5) T. Kimura, T. Hayashi, S. Suzuki and H. Itoh: “Measurement of Negative Ion Mobility Using Ion Detector Acting at Atmospheric Pressure”, *Proc-27th ICPIG*, 02–348, Prague (2005)
- (6) H. Raether: “Electron Avalanches and Breakdown in Gases”, London: Butterworth (1964)
- (7) E. A. Mason and E. W. McDaniel: *TRANSPORT PROPERTIES OF IONS IN GASES*, John Wiley & Sons, Inc. (1988)
- (8) H. W. Ellis, R. Y. Pai and E. W. McDaniel: “TRANSPORT PROPERTIES OF GASEOUS IONS OVER A WIDE ENERGY RANGE”, *ATOMIC DATA AND NUCLEAR DATA TABLES*, Vol. 17, pp.177–210 (1976)
- (9) H. W. Ellis, E. W. McDaniel, D. L. Albritton, L. A. Viehland, S. L. Lin, E. A. Mason: “TRANSPORT PROPERTIES OF GASEOUS IONS OVER A WIDE ENERGY RANGE. PART II”, *ATOMIC DATA AND NUCLEAR DATA TABLES*, Vol.22, pp.179–217 (1978)

- (10) H. W. Ellis, M. G. Thackston, E. W. McDaniel and E. A. Mason: “TRANSPORT PROPERTIES OF GASEOUS IONS OVER A WIDE ENERGY RANGE. PART III”, ATOMIC DATA AND NUCLEAR DATA TABLES, Vol.31, pp.113–151 (1984)
- (11) L. A. Viehland and E. A. Mason: “TRANSPORT PROPERTIES OF GASEOUS IONS OVER A WIDE ENERGY RANGE. PART IV”, ATOMIC DATA AND NUCLEAR DATA TABLES, Vol.60, pp.37–95 (1995)
- (12) <http://fr.lxcat.net/home/>
- (13) 乗本幸治, 林喬久, 伊藤晴雄: “O<sub>2</sub> 中の負イオン移動度測定”, 電気学会論文誌 A, Vol.116-A, No.6, pp.488–493 (1996)
- (14) 林喬久, 伊藤晴雄: “高気圧酸素中の負イオン移動度測定”, 平成 20 年電気学会基礎・材料・共通部門大会, XVII-2, p.415 (2008)
- (15) Y. Okuyama, T. Kimura, S. Suzuki and H. Itoh: “Measurement of negative ion mobility in O<sub>2</sub> at high pressures using a point plate gap as an ion detector”, J. Phys. D, Vol. 45, 195202 (2012)
- (16) A. M. Tyndall and C. F. Powell: “The Mobility of Ions in Pure Gases”, Proc. R. Soc. Lond. A, Vol. 129, pp.162–180 (1930)
- (17) R. A. Nielsen and N. E. Bradbury: “Electron and Negative Ion Mobilities in Oxygen, Air, Nitrous Oxide and Ammonia”, Phys. Rev., Vol.51, No. 15, pp.69–75 (1937)
- (18) D. S. Burch and R. Geballe: “Ionic Drift Velocities and Electron Attachment Coefficients in Oxygen”, Phys. Rev., Vol.106, pp.183–188 (1957)
- (19) R. E. Voshall, J. L. Pack and A. V. Phelps: “Mobility of Negative Ions in O<sub>2</sub> at Low  $E/N$ ”, J. Chem. Phys., Vol.43, pp.1990–1995 (1965)
- (20) J. A. Rees: “The Behavior of Free and Attached Electrons in Oxygen”, Aust. J.

- Phys., Vol.18, No.1, pp.41–58 (1965)
- (21) J. Dutton and P. Howells: “The motion of oxygen ions in oxygen”, J. Phys. B, Vol.1, pp.1160–1170 (1968)
- (22) M. T. Elford and J. A. Rees: “The Mobility of Negative Ions in Oxygen (293 K)”, Aust. J. Phys., Vol.27, pp.335–355 (1974)
- (23) J. de Urquijo, A. Bekstein, O. Ducasse, G. Ruiz – Vargas, M. Yousfi and M. Benhenni: “Negative ion clusters in oxygen: collision cross sections and transport coefficients”, Eur. Phys. J. D, Vol.55, pp.637–643 (2009)
- (24) 黒田司: “表面電子物性”, pp.32–35 日刊工業新聞社 (1990)
- (25) [http://jila.colorado.edu/~avp/collision\\_data/electronneutral/ELECTRON.TXT](http://jila.colorado.edu/~avp/collision_data/electronneutral/ELECTRON.TXT)
- (26) 放電プラズマ中電子, イオン, 励起粒子反応調査専門委員会: “低エネルギー電子・イオンダイナミクスとシミュレーション技法 II”, 電気学会技術報告第 853 号, 電気学会 基礎・材料・共通部門(2001)
- (27) Y Nakamura: Personal Communication (2002)

## 第3章 高気圧 O<sub>2</sub> 中の負イオン移動度測定

### 3-1 緒言

O<sub>2</sub> 中においては, Snuggs ら<sup>(1)</sup>や McKnight<sup>(2)</sup>, Harrison ら<sup>(3)</sup>が質量分析計を用いて 10 Torr 程度までの低ガス圧力中で負イオン移動度測定を行なった。この方法では, 比較的高い換算電界強度  $E/N$  まで測定ができるとともに, ドリフトする負イオンの質量が測定でき, イオン種を同定することが可能である。Snuggs らが行った実験<sup>(1)</sup>は, 測定可能な換算電界強度  $E/N$  の低い値の限界は  $E/N = 1.5 \text{ Td}$  程度であり, それより低い  $E/N$  で観測される平坦な移動度, 即ち零電界移動度を測定することは困難であった。

これに対し, 本研究で用いたイオンドリフトチューブは針対平板電極を負イオン検出器として用いることにより大気圧を含む高ガス圧力下, 即ち Snuggs らの  $E/N = 1.5 \text{ Td}$  よりも 2 桁低い  $E/N = 2.83 \times 10^{-2} \text{ Td}$  での測定が可能であり, 本研究室における先行実験として, 大気圧を含む高ガス圧力中において O<sub>2</sub><sup>(4)-(10)</sup>や O<sub>2</sub>/O<sub>3</sub> 混合ガス中<sup>(11), (12)</sup>, 更には SF<sub>6</sub><sup>(13)</sup>において負イオン移動度の測定を行うことができた。

このような本研究室における先行実験の結果を考慮しながら, 本章では高気圧 O<sub>2</sub> 中で負イオン移動度を測定した結果についてまとめた。まず, それらの測定において負イオン検出器である針対平板電極(正コロナギャップ)の針電極 P に印加する電圧  $V_p$  の妥当性について検討した。負イオン検出器である針対平板電極のパルス紫外光照射によるバーストパルスの放電開始特性を調べ, その後, 負イオン移動度を測定しながら針電極に印加するのに最適な針電極印加電圧  $V_p$  について調べた結果について述べる。更に, ギャップ長, ガス圧力,  $E/N$  に対する依存性について検討し, これらの結果を観測頻度分布にまとめて議論する。

### 3-2 実験装置と方法

第2章で述べた実験装置を用いた。試料ガスである  $O_2$  は純度 99.9999 % の高純度ガス (Toatsu Yamazaki Co., Ltd.) であり、ガス容器ラベルに記載されている不純物とその濃度を表 3-1 に示す。ガスボンベから実験容器 CH まではステンレススチールパイプによって導入した。

表 3-1 高純度ガスボンベ中に含まれる不純物とその濃度

不純物	濃度
$N_2$	< 0.2 ppm
CO	< 0.1 ppm
$CO_2$	< 0.1 ppm
Ar	< 0.1 ppm
THC	< 0.1 ppm
$H_2O$	< 0.522 ppm

### 3-3 実験結果と考察

#### 3-3-1 針電極印加電圧 $V_p$ の検討

##### (1) イオン検出ギャップのトリガ特性

図 3-1 は本研究で負イオン検出器として用いた針対平板電極の正コロナギャップ (ギャップ長  $d_0 = 15$  mm) の電極構成図である。P は針電極でありガイガーカウンタ領域の正の直流電圧  $V_p$  が印加される。A は平板電極であり、その中央はメッシュ電極 M で陰極 C を照射するための紫外光やこの電極の後方に位置するイオンドリフトギャップ  $G_1$  よりドリフトしてくる負イオン群が通過できる。パルス紫外光光源は針電極の後方に置いた球ギャップ間で発生する放電火花光を用いて、M に照射した。

パルス紫外光発生器として用いた球電極ギャップのギャップ長  $d_s$  を 0.5, 1.0, 1.5 mm とし、針電極電圧  $V_p$  を  $3000 \leq V_p \leq 4000$  V の間で変化させ、メッシュ電極 M から放出される光電子で生成された負イオンによる電流波形の観測を行

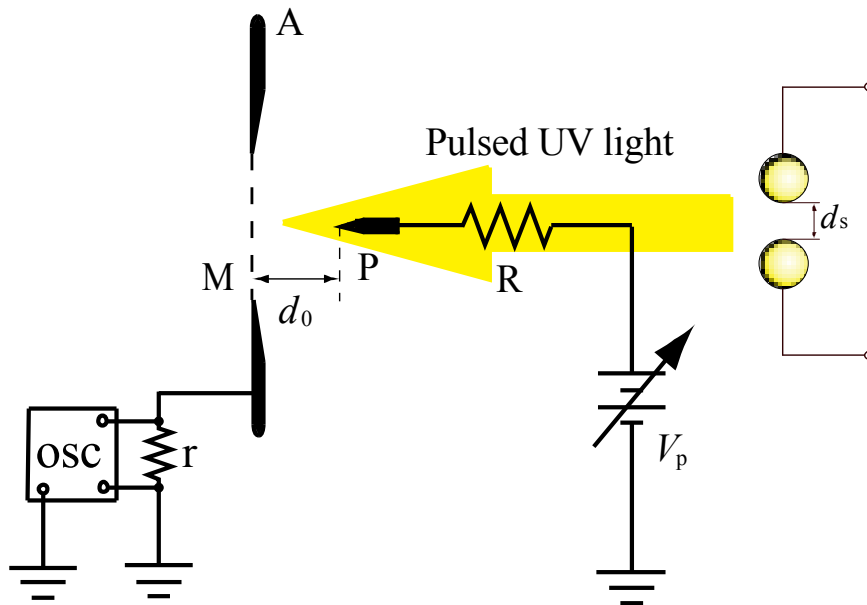
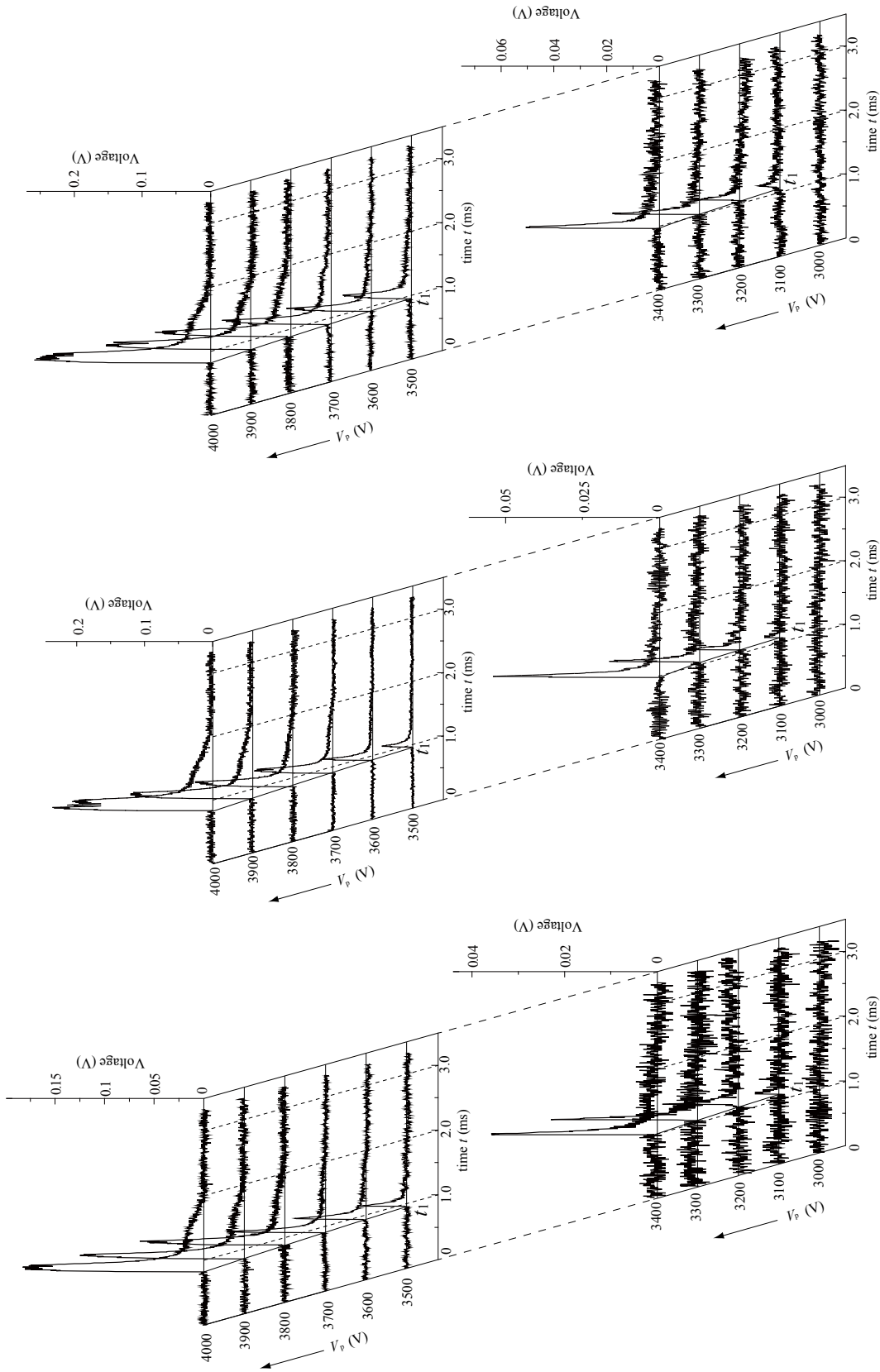


図 3-1 イオン検出ギャップの構成図

った。図 3-2 はそれぞれ球電極ギャップ長  $d_s$  が a) 0.5, b) 1.0, c) 1.5 mm における  $V_p$  変化に対するパルス電流波形の変化を示している。このようなパルス電流波形の検討は木村も行い、その結果に基づき移動度特性についてまとめている<sup>(5)-(7)</sup>。本論文においても、再度検討を行い移動度測定に適した針電極印加電圧  $V_p$  について検討した。

各図において、 $V_p = 3000$  V では BP は出現せず、 $V_p = 3100$  V から BP が出現した。この時刻を  $t_1$  で示す。更に  $V_p$  を上げていくと、 $V_p$  の上昇と共に BP の波高値が高くなると共に、BP 出現時刻  $t_1$  も早くなった。また、 $d_s = 0.5, 1.0, 1.5$  mm において、それぞれ  $V_p = 3800, 3700, 3500$  V から BP の急峻な立ち上がりした後、急速に減少する単一なパルスが発生した後、最大値付近から減少と増加のくり返しがある時間続く、即ち後続パルスが続くようになる。前者を単一の BP、後者は後続パルスを伴う BP が発生した場合として、これらの BP が発生する領域をギャップ長  $d_s$  と針電極印加電圧  $V_p$  により表 3-2 及び図 3-3 に整理した。



c)  $d_s = 1.5$  mm

b)  $d_s = 1.0$  mm

a)  $d_s = 0.5$  mm

図 3-2  $V_p$  に対する BP 波形



表 3-2 に示したように、いずれの  $d_s$  においても  $V_p = 3000 \text{ V}$  では衝突電離作用による十分な電離増倍が得られず、この範囲では BP の発生はなかった。 $d_s = 0.5, 1.0, 1.5 \text{ mm}$  において、それぞれ  $3100 \leq V_p \leq 3700 \text{ V}$ ,  $3100 \leq V_p \leq 3600 \text{ V}$ ,  $3100 \leq V_p \leq 3400 \text{ V}$  の範囲では単一の BP が発生する。さらに、 $V_p$  を上げていくと  $d_s = 0.5, 1.0, 1.5 \text{ mm}$  において、それぞれ  $V_p \geq 3800, 3700, 3500 \text{ V}$  の範囲で後続パルスを伴う BP が発生する。このように  $V_p$  に対して BP は、発生しない、単一の BP、後続パルスを伴う BP が発生する 3 つの場合に分けられる。

表 3-2 ギャップ長  $d_s$  と発生する BP

	$d_s = 0.5 \text{ mm}$	$d_s = 1.0 \text{ mm}$	$d_s = 1.5 \text{ mm}$
BP 発生なし	$V_p \leq 3000 \text{ V}$	$V_p \leq 3000 \text{ V}$	$V_p \leq 3000 \text{ V}$
単一 BP 発生	$3100 \leq V_p \leq 3700 \text{ V}$	$3100 \leq V_p \leq 3600 \text{ V}$	$3100 \leq V_p \leq 3400 \text{ V}$
後続パルスを伴う BP 発生	$V_p \geq 3800 \text{ V}$	$V_p \geq 3700 \text{ V}$	$V_p \geq 3500 \text{ V}$

そこで、 $V_p$  に対する BP の出現時刻、波高値の変化を図 3-3 にまとめた。 $V_p$  の増加と共に BP の波高値は高くなり、出現時刻は早くなった。これは針電極近傍の電界が強くなり BP の成長が促進されたことによると考えられる。また、 $d_s$  が長くなるのに伴い BP の波高値が高くなったが、これは  $d_s$  が長いほどパルス紫外光照射のための放電開始に必要な電圧が高くなることによって、球電極間のコンデンサに蓄積された放電エネルギー  $\frac{1}{2}CV^2$  が大きくなり、火花放電光の強度が増加し、より多くの光電子が電極表面より放出されたことによる。このような場合、BP は後続パルスを伴って出現するようになった。

ここで、負イオン群が針電極近傍の強電界部に到達した時刻、これは BP の立ち上がり時刻  $t_1$  であるが、この時刻の決定法について考える。本研究では、2-4-4

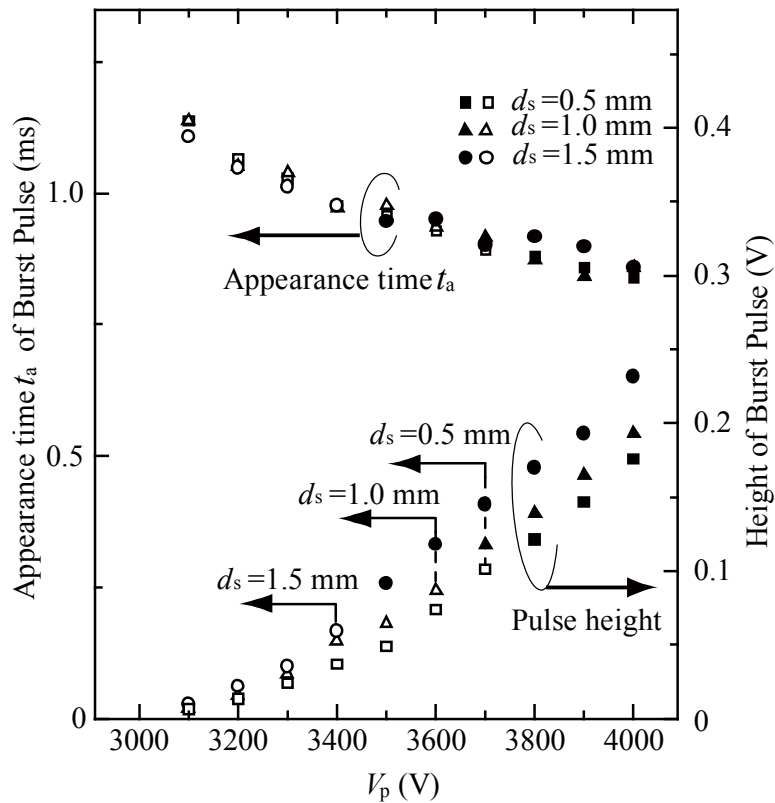


図 3-3  $V_p$  に対する BP の出現時刻，波高値の変化  
 白抜きと黒抜きのプロットは，それぞれ単一の BP，後  
 続パルスを伴う BP が発生したことを表す

で述べたようにオシロスコープ OSC 上で観測した波形のデータをパソコンへ転送し，Excel により BP の出現時刻を自動的に算出した。ここでは任意の電圧のしきい値を設定し，その値を超えた場合に BP が出現したと判断し，そこでの時刻を出現時刻としている。図 3-3 の  $V_p = 3100$  V は，単一の BP が発生している範囲内となるが，いずれの  $d_s$  においても BP の波高値が低く，このような場合は BP の検出はノイズによるシグナルが大きいと誤差の原因となる場合があり，負イオン群の到着時刻を検出する場合には注意が必要であった。このような場合には，2-4-4 で述べたように，Excel によって算出し得られた出現時刻と波形を比較し，確認を行うようにしたが，高い BP の波高値を得るためにも  $V_p$  は高い

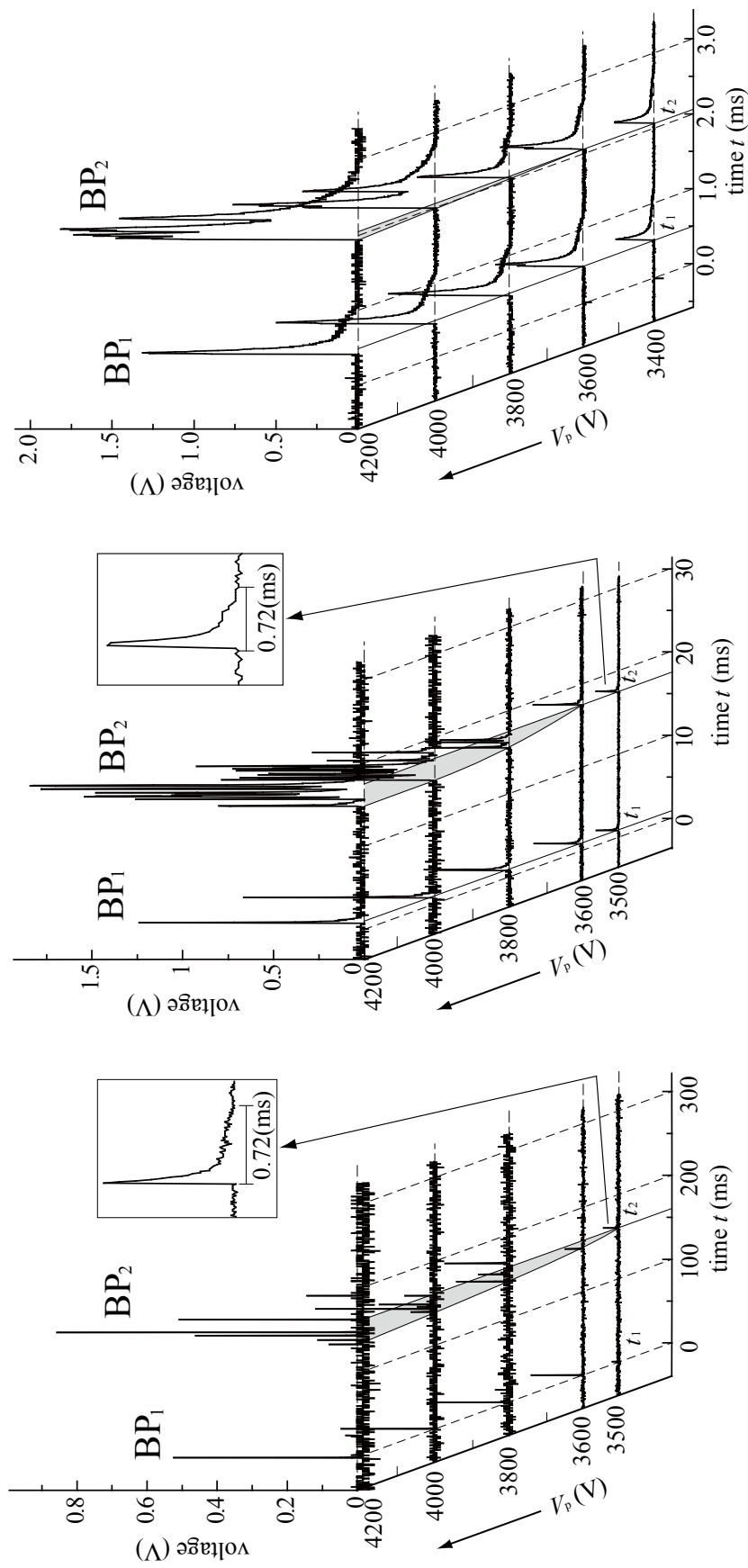
方が望ましいと考えられた。しかしながら、 $d_s = 0.5, 1.0, 1.5$  mm において、それぞれ  $V_p \geq 3800, 3700, 3500$  V の範囲では後続パルスを伴う BP が発生する。これは、最初に針電極近傍に到達した負イオン群から離脱した電子が衝突電離作用によって増幅され電流が流れるが、BP から新たに生成された 2 次的なパルス電流が成長したことによる後続パルスと考えられる。BP の出現時刻としては、最も早い時刻で出現した BP の出現時刻を用いた。したがって、このような後続パルスを伴う BP は負イオン群が針電極近傍に到達した時刻や負イオン移動度を求めるためには不向きであると判断した。よって、球電極ギャップのギャップ長  $d_s$  が大きくなりすぎないように注意し、後続パルスが発生しない  $V_p$  の範囲で測定を行う必要がある。このような範囲を、図 3-3 にまとめて同図の白抜きのプロットで示した。球ギャップ  $d_s$  の狭い 0.5 mm がこのような針電極印加電圧  $V_p$  の範囲が広いので、以降は  $d_s = 0.5$  mm として測定を行なった。

## (2) $V_p$ に対するバーストパルス波形の変化

負イオン検出のための正コロナギャップのトリガ特性については(1)で述べ、印加する針電極電圧  $V_p$  とパルス紫外光源の球ギャップ電極間距離は図 3-3 にしたがって決定すれば良いことを述べた。言い換えると、 $d_s = 0.5$  mm で単一な BP の発生する範囲であることが重要であり、 $3100 \leq V_p \leq 3700$  V であった。しかしながら、これが適用できるのはメッシュ電極 M から出発した負イオン群によって形成された BP<sub>1</sub> のみであり、イオン移動度測定を目的として陰極 C から出発した負イオン群が形成する BP<sub>2</sub> についての検討はできていない。BP<sub>2</sub> はメッシュ電極を境界としてギャップ中の電界が大きく異なり、メッシュからの電界の乱れの影響が考えられるのでこの点についても検討する必要がある。そこで、ここでは BP<sub>1</sub> と BP<sub>2</sub> の両方の波形について注目して、 $V_p$  の決定法について検討した。

図 3-4 にイオンドリフトギャップの換算電界  $E/N =$  a)  $3.54 \times 10^{-2}$  Td, b)  $3.54 \times 10^{-1}$  Td, c) 3.54 Td におけるバーストパルス波形を示した。パルス紫外光照射によってトリガーされるバーストパルスは 2 種類あることが Goshō and Harada らによって報告されている<sup>(14)</sup>。1 つは電極から光電効果によって放出された光電子が、そのまま針電極 P 近傍まで到達しバーストパルスを形成する場合、もう 1 つは電子付着によって形成された負イオンが針電極近傍に到達し、そこから電子が離脱してバーストパルスを形成する場合である。本研究では負性ガスである  $O_2$  を用いているので、 $O_2$  への三体衝突による電子付着で  $O_2^-$  が形成されることになる。そのしきい値は  $0.0580\text{eV}$  である<sup>(15), (16)</sup>。したがって、光電効果によって電極表面から放出された電子は直ちに  $O_2$  に付着し  $O_2^-$  を形成し、ギャップ中をドリフトして針電極近傍に到達しバーストパルスを形成するので、 $O_2$  に代わって  $N_2$  を用いた場合のように、光電子がそのままドリフトしバーストパルスを形成することはない<sup>(14)</sup>。したがって、ここでは  $O_2^-$  により発生したバーストパルスを検出したと考えられ、その検出時間からも支持される。

このような点に注意して、ここでは  $BP_1$  と  $BP_2$  がそれぞれ単一な BP として出現する領域について検討した。パルス紫外光は C と M の両電極表面に照射し、 $G_1$  には一定の  $E/N$  を印加して実験を行った。この結果が図 3-4 である。 $O_2$  中で形成されるバーストパルスは前項において議論したように、 $BP_1$  は 3100V から出現し始めたが、 $V_p \leq 3300$  V で  $BP_1$  に加え  $BP_2$  も出現するようになり、このとき  $BP_1$ ,  $BP_2$  のどちらか一方のみが出現する場合や、まったく出現しない場合があった。 $V_p$  が 3500 V 程度になると同図に示したように、BP は a)  $3.54 \times 10^{-2}$  Td, b)  $3.54 \times 10^{-1}$  Td, c) 3.54 Td のいずれの  $E/N$  においても  $BP_1$ ,  $BP_2$  両方出現するようになった。この様なバーストパルスは  $V_p$  の上昇と共に、2 つの BP 波高値も高くなり、出現時刻  $t_1$  と  $t_2$  も早いほうにシフトした。同図において、a) の  $V_p = 3500$  V, b) の 3500, 3600 V, c) の 3400, 3600, 3800 V においては  $BP_1$ ,  $BP_2$  共に後続パル



a)  $3.54 \times 10^{-2}$  Td

b)  $3.54 \times 10^{-1}$  Td

c) 3.54 Td

図 3-4 BP<sub>1</sub> と BP<sub>2</sub> の  $V_p$  に対する変化

$V_p$  の上昇に伴い BP<sub>2</sub> の出現時刻が早くなる。この領域を灰色で示した。このような特性は、 $E/N$  の低い領域で顕著に現れた。

スのない単一なバーストパルスが観測された。また、この場合のバーストパルスの幅はいずれも約 0.7 ms であった。

図 3-4 a), b) の  $V_p \geq 3800$  V では、バーストパルスは  $V_p$  の上昇に従いその波高値が高くなると共に、BP<sub>2</sub> では複数の後続パルスが同時に観測された。さらに、BP<sub>1</sub>、BP<sub>2</sub> 共にその出現時刻  $t_1$ ,  $t_2$  は  $V_p$  の上昇と共に早くなるが、BP<sub>2</sub> の出現時刻  $t_2$  の方がその変化が大きく、同図中に示した BP<sub>1</sub> の出現時刻  $t_1$  の  $V_p$  に対する変化よりも灰色で示した部分だけ早くなった。図 c) の  $V_p \geq 4000$  V においても、BP<sub>2</sub> は複数の後続パルスが出現し、出現時刻  $t_2$  が早くなっていることがわかる。この BP<sub>1</sub>、BP<sub>2</sub> の出現時刻差  $\tau$  が移動度を決定するが、この  $\tau$  は  $V_p$  に依存して変化しないことが必要である。

このように、移動度測定においては移動度の上昇する範囲での測定は適切でないので、 $V_p$  は a) の  $E/N = 3.54 \times 10^{-2}$ , b) の  $3.54 \times 10^{-1}$ , c) の 3.54 Td において、それぞれ 3500, 3600, 3800 V までの電圧が適切であると判断できた。また、 $E/N = 3.54$  Td においては、図 3-3 の適切な  $V_p$  の上限である 3700 V よりも大きかったが、 $V_p$  による G<sub>2</sub> 中の電界に比べ G<sub>1</sub> 中の電界が十分に大きかったために影響がなかったと考えられる。

### (3) バーストパルス出現時刻の変化と電界の乱れ

図 3-5 はバーストパルス BP<sub>1</sub>、BP<sub>2</sub> の出現時刻  $t_1$ ,  $t_2$  と  $\tau = t_2 - t_1$  の  $V_p$  に対する変化である。実線が  $E/N = 3.54 \times 10^{-1}$  Td, 点線が 1.77 Td, 破線が 3.54 Td をそれぞれ示している。先に述べた様に、BP の出現時刻  $t_1$ ,  $t_2$  は共に  $V_p$  の上昇と共にその出現時刻が早くなるのは当然であるが、この  $t_1$ ,  $t_2$  から求まる出現時刻差  $\tau$  は  $V_p$  に関わらず一定でなければならない。この点について同図の結果をみると、灰色で示す部分は、いずれの  $E/N$  においても  $\tau$  は  $V_p$  の上昇と共に短くなった。これは、イオン検出ギャップ G<sub>2</sub> 中の電界が、 $V_p$  の上昇に伴い高くなることによ

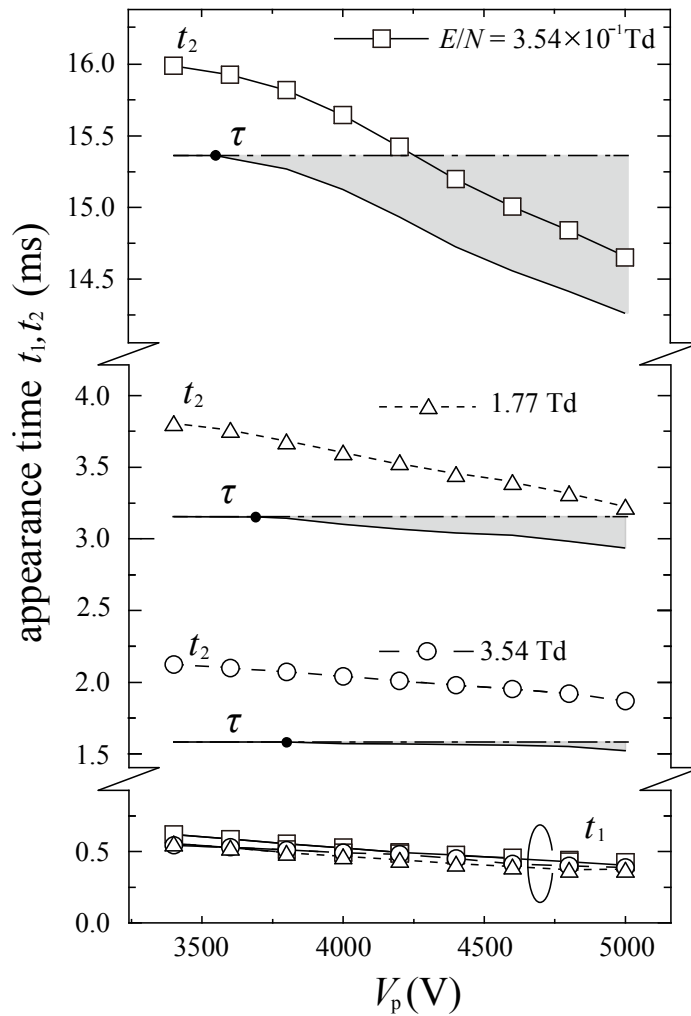


図 3-5 BP 出現時刻の  $V_p$  による変化

$V_p$  の上昇に伴いメッシュ電極付近の電界の乱れによって  $\tau$  が短くなる(灰色の部分)。

って、ドリフトギャップ  $G_1$  と  $G_2$  を隔てているメッシュ電極  $M$  を通して、一様であるはずの  $G_1$  中の電界が乱れたことよると考えられる。したがって、正コロナギャップに印加する電圧は各  $E/N$  において適切な値以下でなければならない。その上限値を図中に●で示した。この電圧以下であれば各  $E/N$  において一定の移動度が観測できる。このような電界の乱れの影響は、特に  $E/N$  の低い方で顕著であった。

#### (4) 適切な針電極電圧での負イオン移動度測定結果

前節において  $E/N$  ごとに適切な針電極電圧  $V_p$  を決定したが、 $E/N$  を変化させながら移動度を測定した結果を印加した  $V_p$  と共に図 3-6 に示した。実験は  $p_0 = 760.0$  Torr,  $d = 3.00$  cm で行なった。移動度は全て 300 回測定した平均値を示し、異なる  $V_p$  を印加しても  $2.31$   $\text{cm}^2/\text{V}\cdot\text{s}$  一定の零電界移動度が得られた。このようにして、電界の乱れの影響がない状態で測定を行うことが出来た。さらに、このような  $V_p$  の下で得られた移動度  $2.31$   $\text{cm}^2/\text{V}\cdot\text{s}$  は先行実験として行われた木村氏<sup>(6)</sup>の結果を再現できることを確認できた。また、 $2.31$   $\text{cm}^2/\text{V}\cdot\text{s}$  の値は報告された  $\text{O}_2$  中の  $\text{O}_2^-$  である  $2.00 - 2.47$   $\text{cm}^2/\text{V}\cdot\text{s}$ <sup>(5)-(10), (17)-(30)</sup> の範囲内であった。

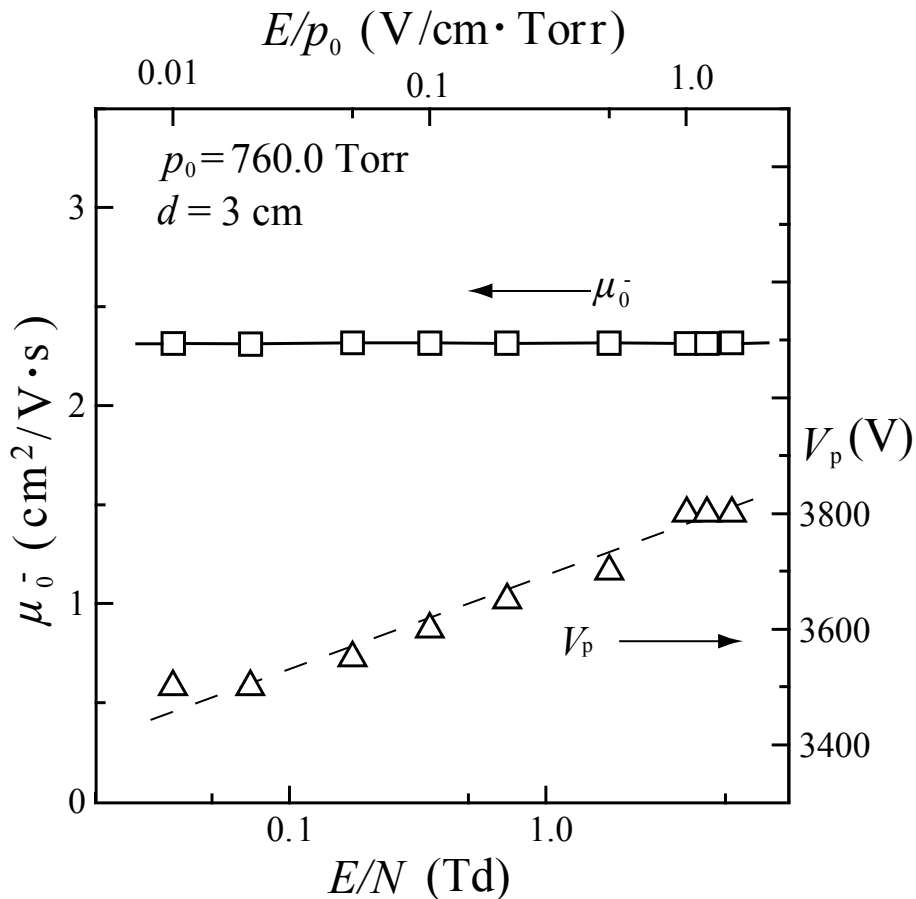


図 3-6 760 Torr, 3 cm での移動度測定結果 (□) と移動度測定に最適な針電極印加電圧  $V_p$  (Δ)



### 3-3-2 ギャップ長，ガス圧力，換算電界に対する移動度特性

本節では，移動度測定を広いギャップ長，ガス圧力，換算電界について行った結果についてまとめた<sup>(7)</sup>。

#### (1) 760 Torr での測定結果

図 3-7 はギャップ長  $d$  をパラメータとして 760.0 Torr においてギャップ長  $d$  を 1.00 cm から 9.00 cm まで変化しながら測定を行なった結果である。測定範囲は  $2.83 \times 10^{-2} < E/N < 5.31$  Td であり，各プロットは 50 回測定した平均値である。

換算移動度はいずれの  $E/N$ ， $d$  に関わらず  $2.31 \text{ cm}^2/\text{V}\cdot\text{s}$  と一定であった。このような広いギャップ長，即ちイオンドリフト空間にわたって測定したが，移動度の変化はみられなかった。これはドリフトしている負イオンはギャップ長が最短の 1.00 cm で既に平衡状態にあると考えて良いことを意味している。これとは対照的に， $\text{SF}_6$  中では，例えば Nakamura<sup>(31)</sup> が電子シャッター付近の電界変化

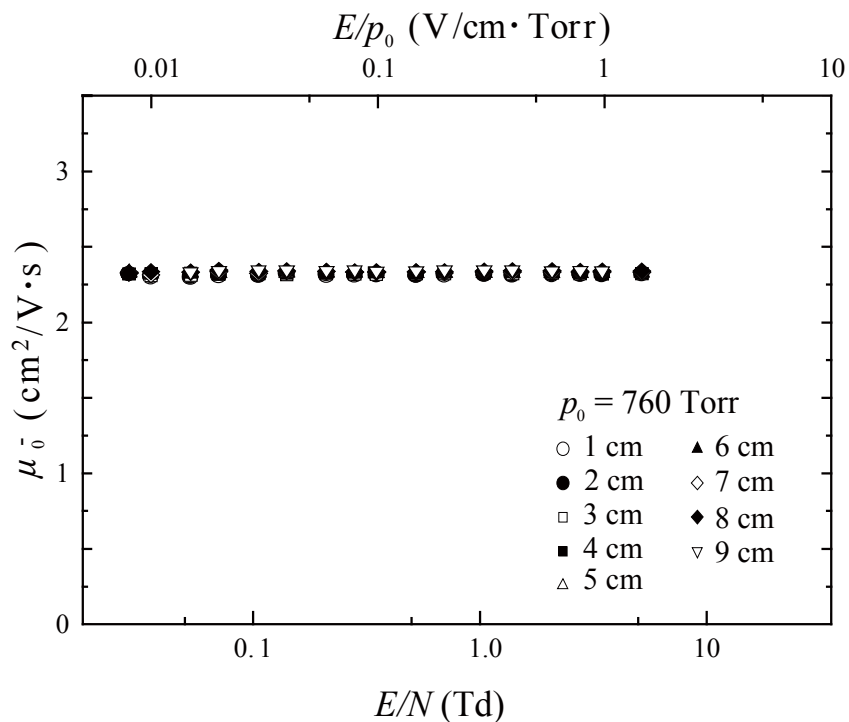


図 3-7 760.0 Torr での負イオン移動度測定結果

によって  $F^-$ ,  $SF_5^-$  や  $SF_6^-$  などが生成されるという報告や, Juárez ら<sup>(32)</sup> は  $SF_6$  中であるが  $(SF_6)_2^-$  形成の緩和効果をギャップ長, ガス圧力, 換算電界等に対する移動度の変化として興味深い現象を観測している。図 3-7 では, このような移動度の変化はなかった。また, 先に述べたメッシュ電極による電界の乱れの影響もギャップ長が短いほうで顕著に現れると考えられたが, 同図の結果では移動度は一定であるのでこのような影響も受けなかった。これは,  $SF_6$  と比較して  $O_2$  の質量が小さかったためと考えられる。

## (2) 380 - 1520 Torr での測定結果

図 3-8 は, ギャップ長  $d$  を 5.00 cm 一定として, ガス圧力  $p_0$  を 380.0 - 1520.0 Torr まで変化させたときの移動度  $\mu^-$  である。この移動度は同図 a) に示すように,  $p_0 = 1520.0$  Torr では  $1.15 \text{ cm}^2/\text{V}\cdot\text{s}$  であったが, 圧力の減少と共に増加し 380 Torr においては  $4.62 \text{ cm}^2/\text{V}\cdot\text{s}$  となった。この値を  $0^\circ\text{C}$  (273.15 K), 760 Torr に換算すると, 同図 b) に示したように移動度は  $E/N > 5.31 \text{ Td}$  を除いて  $2.31 \text{ cm}^2/\text{V}\cdot\text{s}$  一定の値となった。即ち, 一般に言われている移動度はガス圧力に反比例するという理論が成立していることを実証できた。 $2.31 \text{ cm}^2/\text{V}\cdot\text{s}$  の換算移動度はこれまでに報告されている  $2.00 - 2.47 \text{ cm}^2/\text{V}\cdot\text{s}$  の  $O_2^-$  の移動度と一致したが,  $E/N > 5.31 \text{ Td}$  においては  $E/N$  の上昇と共に移動度も増加した。

## (3) $E/N$ に対する移動度の変化

$E/N > 5.31 \text{ Td}$  における  $E/N$  に対する移動度の増加を調べるために, ガス圧力  $p_0$  を 380.0, 760.0 Torr, ギャップ長  $d$  を 1.00 から 9.00 cm で変化しながら  $E/N \leq 28.3 \text{ Td}$  までの範囲において測定を行なった結果を図 3-9 に示す。移動度は  $E/N > 5.31 \text{ Td}$  においては, 図 3-8 と同様に  $2.31 \text{ cm}^2/\text{V}\cdot\text{s}$  と一定の値であり, それ以上の  $E/N$  において上昇した。このような  $E/N$  の高い方での移動度の上昇は 3-3-1 で

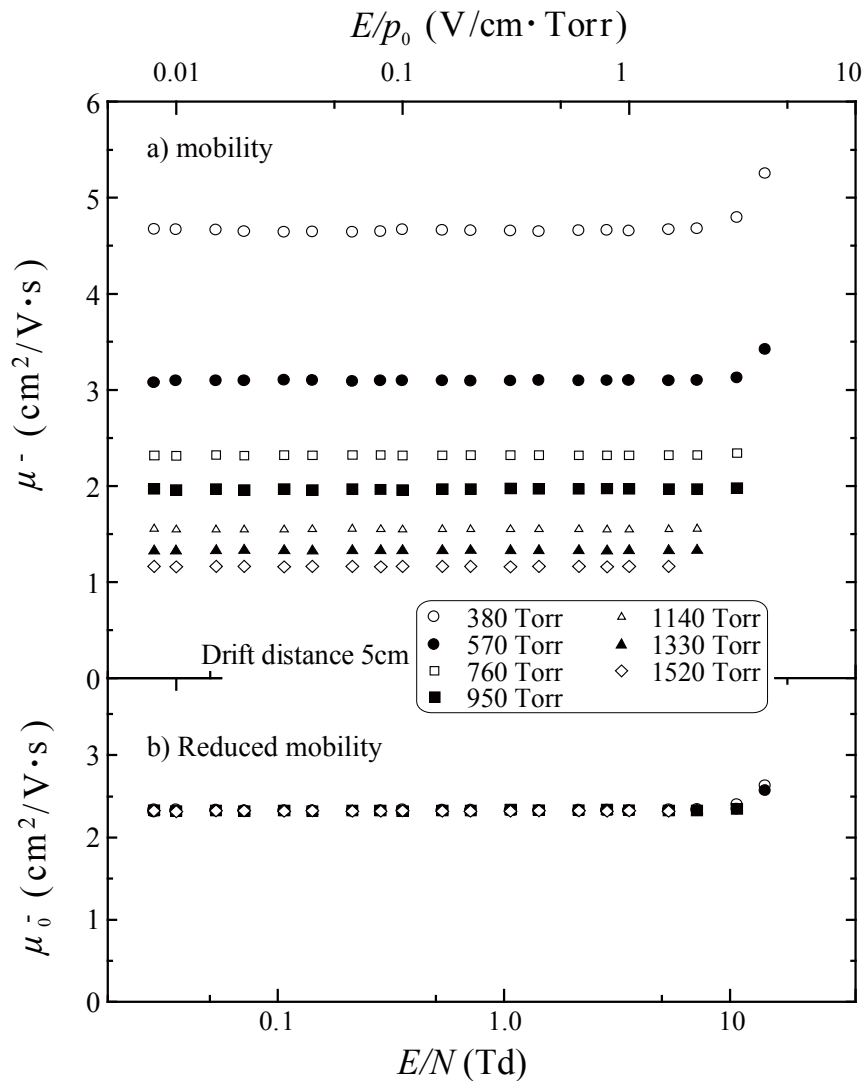


図 3-8 圧力変化時の負イオン移動度  $\mu$  の測定値 a) と  
ガス圧力換算後の移動度  $\mu_0^-$  b)

述べたような電界の浸み出しによるものではなく、観測したイオン種が変化したものであると考えられる。特に Moruzzi and Phelps<sup>(33)</sup>は、本研究と同様に  $O_2$  中において電極への紫外光照射によって放出された光電子の電子付着によって形成される負イオンを、質量分析計を用いて調べたが  $E/N \leq 7.07$  Td においては  $O_2^-$  が支配的であり、それ以上の  $E/N$  になると  $O^-$  や  $O_3^-$  が形成されることを述べている。このしきい値となる  $E/N$  は図 3-9 において移動度が上昇し始める  $E/N$

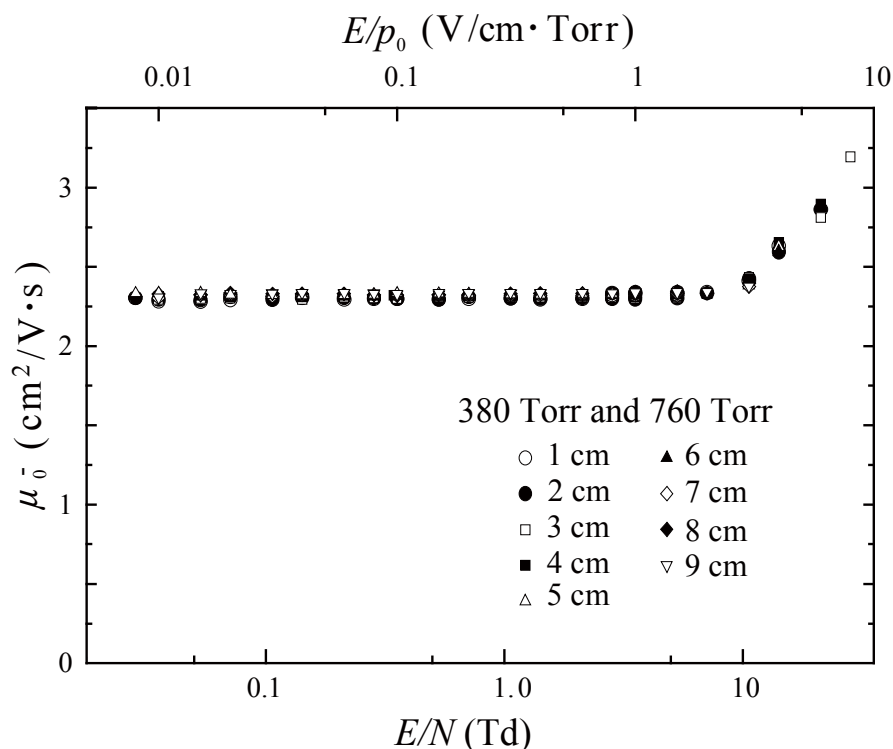


図 3-9  $E/N$  に対する換算移動度の変化

と良く一致し、したがって同図における移動度の上昇もそれぞれ 2.56 や 3.20  $\text{cm}^2/\text{V}\cdot\text{s}$  の移動度<sup>(1), (34), (35)</sup>をもつ  $\text{O}^-$  や  $\text{O}_3^-$  を観測したためと考えられる。特に、最も高い  $E/N = 28.3 \text{ Td}$  において移動度は  $3.20 \text{ cm}^2/\text{V}\cdot\text{s}$  を取り、この値は Sunuggs ら<sup>(1)</sup>の報告した  $\text{O}^-$  の値と一致した。同図の移動度は 50 回測定した平均値で示したが、 $2.31 \text{ cm}^2/\text{V}\cdot\text{s}$  から上昇する高い  $E/N$  においては、これらの  $\text{O}_2^-$ ,  $\text{O}^-$ ,  $\text{O}_3^-$  の移動度の区別はなく 1 つのプロットで示されている。そこで、これらの詳細について、後の(5)において負イオン移動度の観測頻度分布で検討し、議論する。

以上述べてきたように、広いギャップ長  $d$ 、ガス圧力  $p_0$ 、換算電界  $E/N$  の範囲で安定した状態で移動度測定ができることを証明している。

#### (4) 高 $E/N$ での BP 波形

図 3-9 の  $E/N > 5.31$  Td における移動度の上昇は、 $O_3^-$  と  $O^-$  と考えられる移動度を観測したためと述べたが、このような移動度は第 2 章で述べたように 2 つの  $BP_1$  と  $BP_2$  の時間差  $\tau$  から求めた。図 3-10 は  $O_3^-$  や  $O^-$  の移動度を観測した  $3.54 \leq E/N \leq 28.3$  Td におけるバーストパルス波形である。同図において  $E/N > 5.31$  Td の移動度が上昇している範囲では  $O_3^-$  と  $O^-$  を観測したと考えられるが、その波形には特に変化は見られなかった。これは、負イオン到達時の電流パルスの観測方法、即ち、移動度が  $G_2$  中の高電界で負イオンから離脱した電子によって形成される 2 つのバーストパルスから求めているためである。このような電子離脱によるイオン検出方法のため観測したイオン種ごとに作られるパルス電流は同じになり、同図で示したバーストパルス波形はイオン種に関係なく同じ形で観測された。

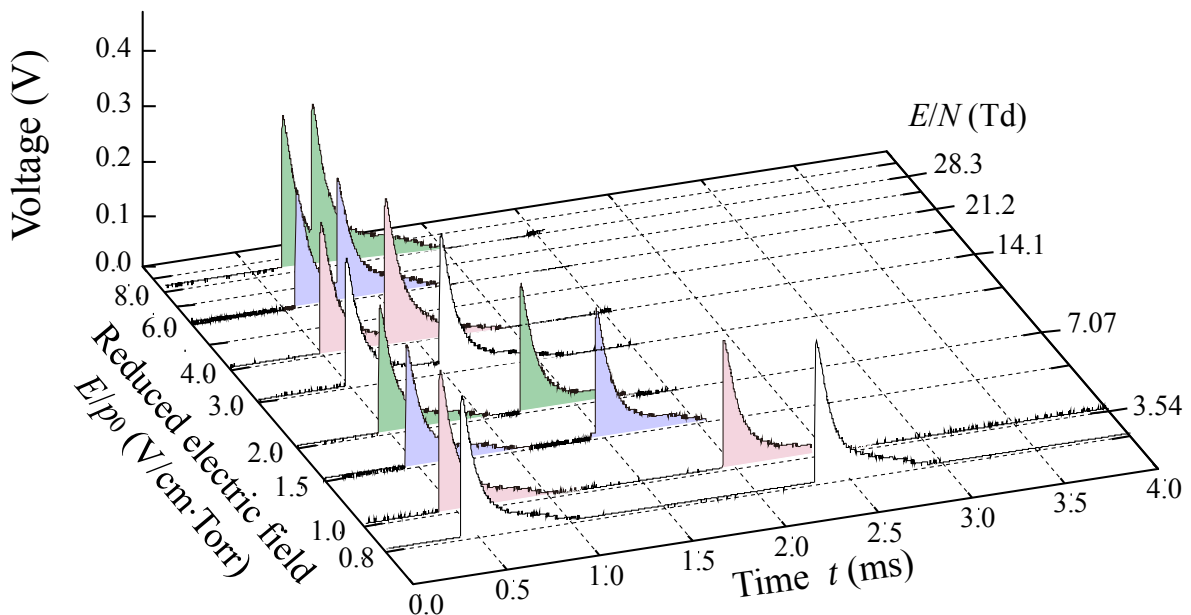


図 3-10  $3.54 \leq E/N \leq 28.3$  Td におけるバーストパルス波形

### (5) 負イオン移動度観測頻度分布

図 3-11 は  $d = 2, 3, 4$  cm,  $p_0 = 380$  Torr,  $3.54 \leq E/N \leq 28.3$  Td における負イオン移動度観測頻度分布である。50 回測定した結果をまとめてあるが、縦軸は各  $E/N$  における観測回数、横軸に移動度を示した。同図中において本実験で観測した零電界移動度である  $2.31 \text{ cm}^2/\text{V}\cdot\text{s}$  を青線で示した。2.56 と  $3.20 \text{ cm}^2/\text{V}\cdot\text{s}$  の緑線と赤線はそれぞれ、Snuggs ら<sup>(1)</sup>が報告した  $\text{O}_3^-$  と  $\text{O}^-$  の零電界移動度である。 $E/N \leq 7.07$  Td においては、 $2.31 \text{ cm}^2/\text{V}\cdot\text{s}$  を中央値とした観測頻度分布に鋭いピークが描かれているが、 $E/N \geq 10.6$  Td においてはこの分布のピークが崩れ、移動度の大きいほうへシフトし、 $2.56 \text{ cm}^2/\text{V}\cdot\text{s}$  付近と、さらに  $3.20 \text{ cm}^2/\text{V}\cdot\text{s}$  付近にピークをもつ分布を形成する傾向が観測されている点が興味深い結果である。この分離した新しい分布は、最も高い  $E/N = 28.3$  Td において Snuggs らの報告した  $\text{O}^-$  と一致する  $3.20 \text{ cm}^2/\text{V}\cdot\text{s}$  をピークとした分布に相当する。したがって、 $E/N$  の増加により  $\text{O}_2^-$  のピークから移動して観測したイオン種は  $\text{O}^-$ 、さらには  $\text{O}_3^-$  であると判断できる。同図において、特に高い  $E/N$  では観測頻度分布に隙間が出来ているが、これは 2-4-4 で述べたようにオシロスコープ OSC の分解能が低かったためである。

#### 3-3-3 これまでに報告された移動度との比較

高純度  $\text{O}_2$  中で観測された移動度についてまとめると、まず、 $E/N \leq 5.31$  Td では  $2.31 \text{ cm}^2/\text{V}\cdot\text{s}$  であり、この移動度はこれまでに報告された  $\text{O}_2^-$  の移動度の  $2.00 - 2.47 \text{ cm}^2/\text{V}\cdot\text{s}$ <sup>(5)-(10), (17)-(30)</sup> の範囲にあるので  $\text{O}_2^-$  と判断した。 $E/N > 5.31$  Td においては、移動度が上昇し  $\text{O}_2^-$  に加え  $\text{O}_3^-$  や  $\text{O}^-$  の移動度である  $2.56$  と  $3.20 \text{ cm}^2/\text{V}\cdot\text{s}$  に移動度のピークを観測し、これらのイオン種の移動度であると判断した<sup>(7)</sup>。

図 3-12 は 20 世紀中に報告された  $\text{O}_2$  中の移動度<sup>(5)-(10), (17)-(30)</sup> である。273.15 K, 760 Torr における換算移動度  $\mu_0^-$  とガス分子密度  $N = 2.69 \times 10^{19} \text{ cm}^{-3}$  における換算

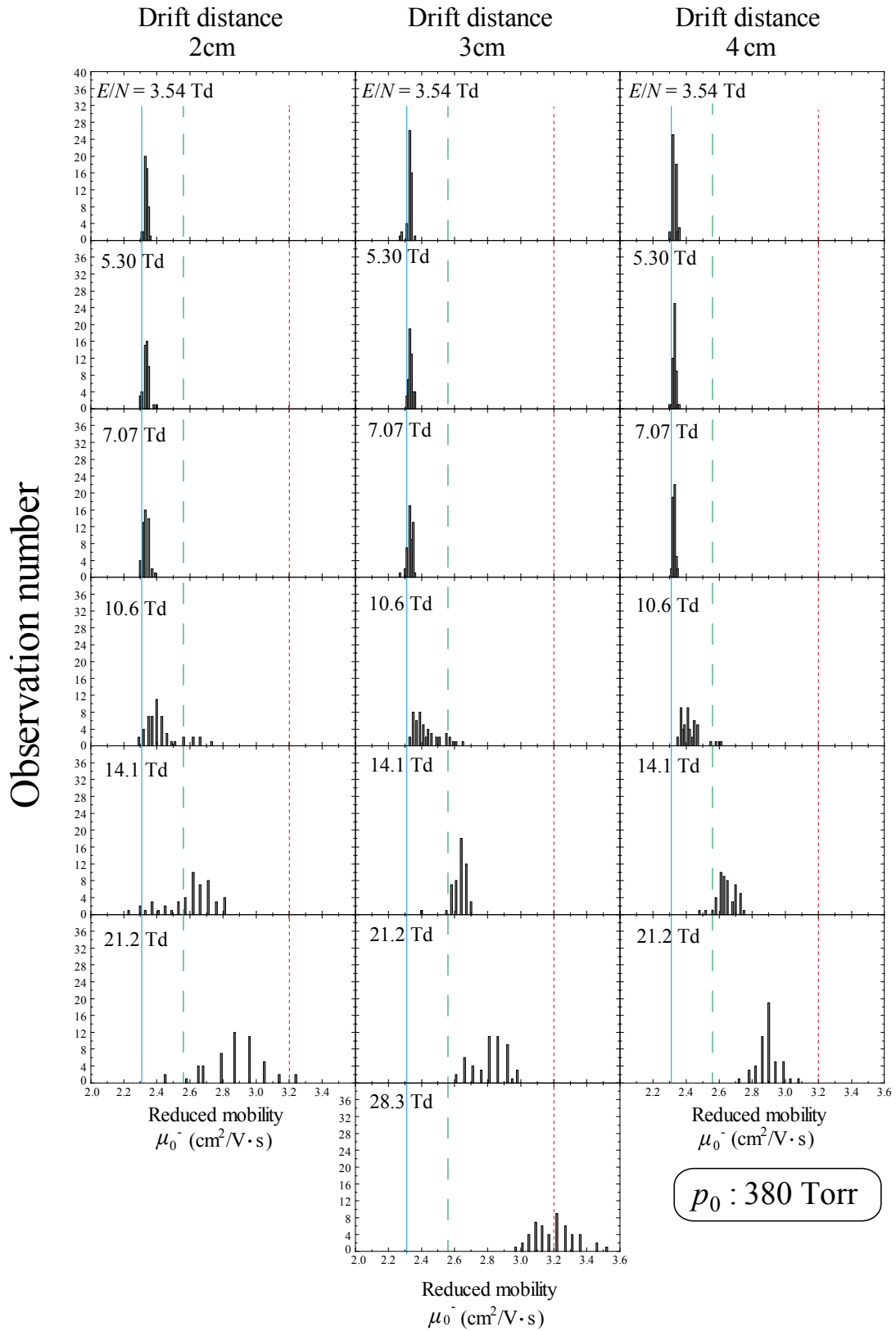


図 3-11 負イオン移動度観測頻度分布

移動度  $\mu N$  で示したが、そのイオン種はそれぞれの著者によって示されたものである。本実験結果を◆と●でプロットした。我々の高気圧ドリフトチューブを用いた実験では  $O_2$  中の負イオン移動度を  $2.83 \times 10^{-2} \leq E/N \leq 28.3$  Td の 4 桁にわたり明確にでき、これまでの他の研究者による結果と併せて 5 桁以上の  $E/N$  にわたる移動度特性を明らかにできた。

同図の中で我々と測定方法を用いた Goshō and Harada<sup>(8)</sup>, Norimoto ら<sup>(9)</sup>, Hayashi ら<sup>(10)</sup>はであるが、それぞれ別のアクリル製の容器で実験を行なった。Goshō and Harada は零電界移動度を  $2.3 \text{ cm}^2/\text{V}\cdot\text{s}$  と報告したが、実際に観測した値は  $E/N = 0.1$  Td 程度で  $2.2 \text{ cm}^2/\text{V}\cdot\text{s}$  程度であり、そこから  $E/N$  の増加と共に減少している。これに対し、乗本らは純度 99.9%の  $O_2$  を用いて  $2.03 \text{ cm}^2/\text{V}\cdot\text{s}$  の  $E/N$  に対して平坦な値を報告した。

このような本研究と同じ方法により得られた小さな移動度に対し、比較的低い  $E/N$  において Voshall ら<sup>(19)</sup>は  $2.4 \text{ cm}^2/\text{V}\cdot\text{s}$ , Rees<sup>(20)</sup>は  $2.39 \text{ cm}^2/\text{V}\cdot\text{s}$ , Dutton ら<sup>(21)</sup>は  $2.4 \text{ cm}^2/\text{V}\cdot\text{s}$  の移動度を報告した。これらの値は乗本らの移動度よりも今回の我々の  $2.31 \text{ cm}^2/\text{V}\cdot\text{s}$  に近く、図に示したように彼らが測定した  $E/N$  領域も我々の測定した範囲内である。Snuggs ら<sup>(1)</sup>, McKnight<sup>(2)</sup>, Harrison and Moruzzi<sup>(3)</sup>は比較的高い  $E/N$  で  $2.17, 2.2, 2.1 \text{ cm}^2/\text{V}\cdot\text{s}$  は質量分析計を用いて測定を行なったが、これらの値は我々の  $2.31 \text{ cm}^2/\text{V}\cdot\text{s}$  よりも低かった。図 3-12 中の◆と●で示した我々の測定値は、 $E/N = 7.07$  Td までは  $E/N$  に対し一定であり、それ以上では  $E/N$  と共に移動度が上昇し  $O_3^-$  や  $O^-$  の移動度と大体 15 と 30Td で交差している。これは、 $O_2^-$  でなく  $O_3^-$  や  $O^-$  の移動度を測定したためと考えられ、このことは図 3-11 の観測頻度分布の結果でも確認できるが、既に 3-3-2 で述べた通り、光電子の  $O_2$  への電子付着によって形成されるイオンが、 $E/N$  の上昇と共に  $O_2^-$  から  $O^-$  に変化したためのである。



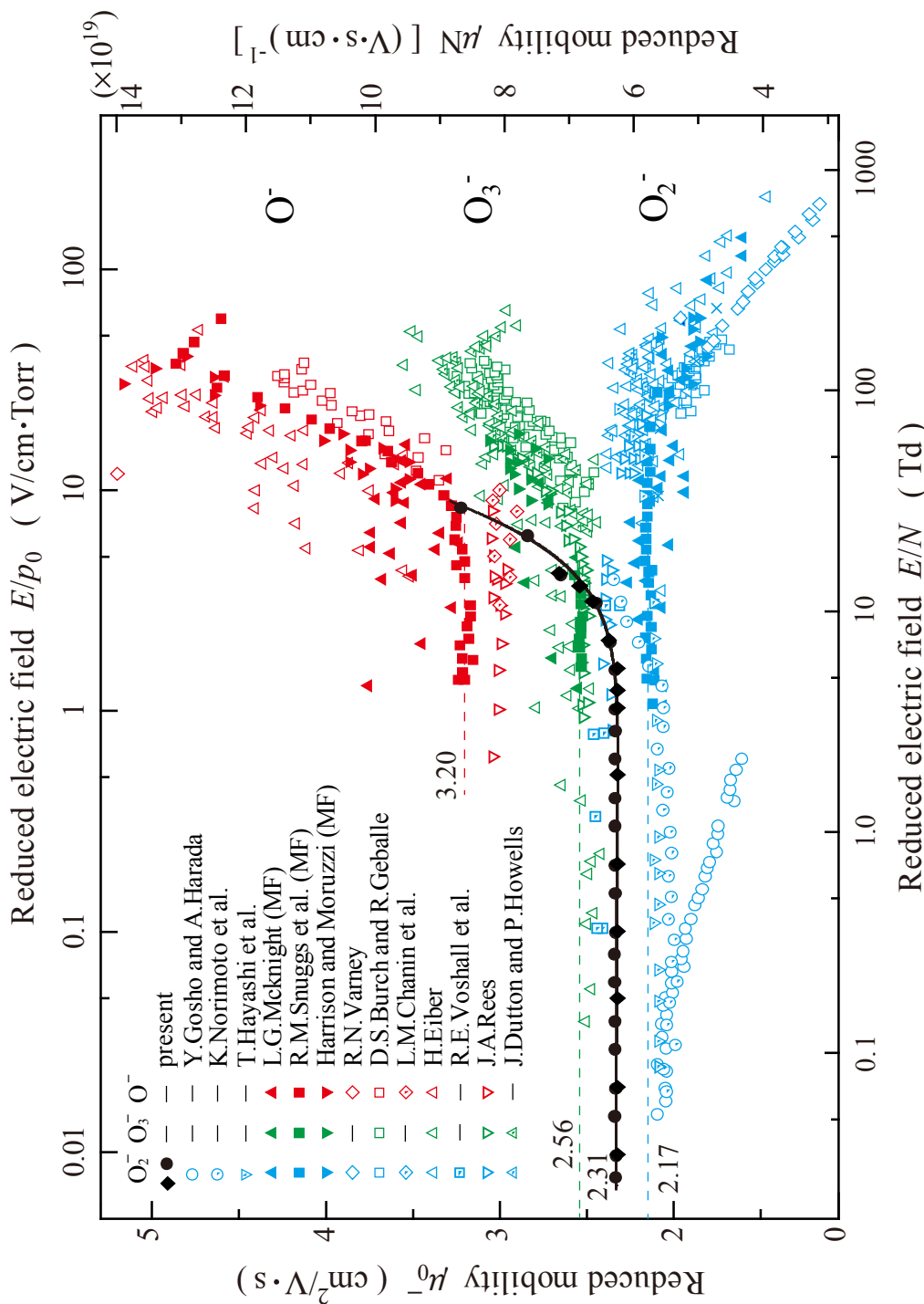


図 3-12 20 世紀中に報告された移動度

300 K の零電界移動度として Snuggs ら<sup>(1)</sup>の値(■, ■)がデータベース中にまとめられている。◆は著者ら, ●は Kimura ら<sup>(2)</sup>の値であり  $E/N \leq 5.31$  までは  $2.31 \text{ cm}^2/\text{V}\cdot\text{s}$  の平坦な値であり,  $E/N > 5.31 \text{ Td}$  で移動度が上昇するが, これは速い移動度をもつイオン種に変化するためである。

### 3-3-4 O<sub>2</sub><sup>-</sup> - O<sub>2</sub> の衝突断面積の算出と比較

Viehland と Mason が提案した方法<sup>(34), (36)-(38)</sup>により測定した O<sub>2</sub><sup>-</sup>の移動度から O<sub>2</sub><sup>-</sup> と O<sub>2</sub> の衝突断面積を計算した。衝突断面積は以下の(3.1)式によって求められる。

$$\Omega = \frac{3}{16} \frac{q}{N} \left[ \frac{1}{m} + \frac{1}{M} \right]^{\frac{1}{2}} \left[ \frac{2\pi}{kT_{eff}} \right]^{\frac{1}{2}} \frac{1+\alpha}{\mu_0^-(0)} \quad \dots\dots\dots(3.1)$$

ここで、 $T_{eff}$ は以下の(3.2)式によって定義される実効温度である。

$$\frac{3}{2} kT_{eff} = \frac{3}{2} kT + \frac{1}{2} M(v_d)^2 (1+\beta) \quad \dots\dots\dots(3.2)$$

$q$ : 負イオンの電荷 (C),  $N$ : ガス密度 (m<sup>-3</sup>),  $m$ : イオンの質量 (kg),  $M$ : 中性分子の質量 (kg),  $v_d$ : イオンのドリフト速度 (m/s),  $k$ : ボルツマン定数 (m<sup>2</sup>·kg/s<sup>2</sup>·K)

ここで、 $\alpha$  と  $\beta$  は(3.3)及び(3.4)式で表わされる修正項である。

$$\alpha \approx \frac{m(m+M)}{5(m^2+M^2)+4mMA^*} \left[ \frac{10(m+M)}{5m+3MA^*} - \frac{5(m-M)+4MA^*}{m+M} \right] \frac{d \ln K}{d \ln(E/N)} \quad \dots\dots\dots(3.3)$$

$$\beta \approx \frac{mM(5-2A^*)}{5(m^2+M^2)+4mMA^*} \frac{d \ln K}{d \ln(E/N)} \quad \dots\dots\dots(3.4)$$

$A^*$  は dimensionless ratio と呼び、0.8~1.2 の値をとることを Viehland らは述べている<sup>(37), (38)</sup>。そのため  $\alpha$  と  $\beta$  は両方とも 0.1 未満と十分小さい値となるので 0 として扱った。したがって、(3.1)式は

$$\Omega = \frac{3}{16} \frac{q}{N} \left[ \frac{1}{m} + \frac{1}{M} \right]^{\frac{1}{2}} \left[ \frac{6\pi}{3kT+M(v_d)^2} \right]^{\frac{1}{2}} \frac{1}{\mu_0^-(0)} \quad \dots\dots\dots(3.5)$$

となる。このようにして求めた衝突断面積を Snuggs らの値<sup>(1)</sup>と共に表 3-2 に示す。O<sub>2</sub><sup>-</sup>と O<sub>2</sub>との衝突断面積は  $\Omega = 117 \times 10^{-16} \text{ (cm}^2\text{)}$  となったが、これは表 3-2 に示した Snuggs ら<sup>(1)</sup>の  $\Omega = 123 \times 10^{-16} \text{ (cm}^2\text{)}$ の値の 6%以内であった。

表 3-2 O<sub>2</sub><sup>-</sup>と O<sub>2</sub>の衝突断面積

	Present	Snuggs et al.
Experimental data		
$E/N$ (Td)	$2.83 \times 10^{-2}$	$3.76 \times 10^{-1}$
$T$ (K)	296	300
$\mu_0^-$ (cm <sup>2</sup> /V·s)	2.31	2.17
Derived quantities		
$T_{eff}$ (K)	296	300
$\mu_0^-(0)$ (cm <sup>2</sup> /V·s)	2.31	2.17
$\Omega$ (O <sub>2</sub> <sup>-</sup> - O <sub>2</sub> ) (10 <sup>-16</sup> cm <sup>2</sup> )	117	123

### 3-4 結論

高純度  $O_2$  中で Goshō and Harada の提案した移動度測定法で高気圧ドリフトチューブを用いて負イオン移動度測定を行った。主な結論をまとめると以下のようになる。

- 1) イオン検出ギャップとイオンドリフトギャップを隔てるメッシュ電極近傍におけるイオン検出ギャップからの電界の乱れが移動度に与える影響について検討し、この影響のない状態で移動度測定が可能な針電極印加電圧  $V_p$  を決定した。
- 2) この結果に基づきガス圧力  $380 \leq p_0 \leq 1520$  Torr, ギャップ長  $1 \leq d \leq 9$  cm, 換算電界  $2.83 \times 10^{-2} \leq E/N \leq 5.31$  Td において負イオン移動度の測定を行なった結果,  $E/N$  に対して  $2.31 \text{ cm}^2/\text{V}\cdot\text{s}$  の一定な移動度を得ることができた。この値はこれまでに報告されている  $O_2^-$  の移動度の  $2.00 - 2.47 \text{ cm}^2/\text{V}\cdot\text{s}$  の範囲にあるので  $O_2^-$  と判断した。
- 3)  $E/N > 5.31$  Td においては  $2.31 \text{ cm}^2/\text{V}\cdot\text{s}$  から  $E/N$  の増加と共に上昇する移動度が観測された。これを移動度観測頻度分布により整理した結果, ドリフトした負イオンは  $O_2^-$  から変化した  $O^-$  や  $O_3^-$  であることがわかった。

### 第 3 章 参 考 文 献

- (1) R. M. Snuggs, J. H. Schummers, D. W. Martin, E. W. McDaniel and D. J. Volz: “Mobilities and Longitudinal Diffusion of Mass – Identified Potassium Ions and Positive and Negative Oxygen Ions in Oxygen”, *Phys. Rev. A*, Vol.3, pp.477–480 (1971)
- (2) L. G. McKnight: “Drift Velocities and Interactions of Negative Ions in Oxygen”, *Phys. Rev. A*, Vol. 2, pp.763–770 (1970)
- (3) L. Harrison and J. L. Moruzzi: “Ion mobilities and ion-molecule reaction rates in oxygen”, *J. Phys. D*, Vol.5, pp.1239–1248 (1972)
- (4) K. Sekimoto, M. Takayama: “Observations of different core water cluster ions  $Y^-(H_2O)_n$  ( $Y = O_2, HO_x, NO_x, CO_x$ ) and magic number in atmospheric pressure negative corona discharge mass spectrometry”, *J. Mass Spectrom.*, Vol.46, pp.50–60 (2011)
- (5) T. Kimura, T. Hayashi, S. Suzuki and H. Itoh: “Measurement of Negative Ion Mobility Using Ion Detector Acting at Atmospheric Pressure”, *Proc-27th ICPIG, Prague*, 02–348 (2005)
- (6) 木村太郎 : “大気圧で動作する負イオン検出器を用いた負イオン移動度測定”, 千葉工業大学修士学位論文 (2005)
- (7) Y. Okuyama, T. Kimura, S. Suzuki and H. Itoh: “Measurement of negative ion mobility in  $O_2$  at high pressures using a point plate gap as an ion detector”, *J. Phys. D*, Vol. 45, 195202 (2012)
- (8) Y. Gosho and A. Harada: “A new technique for measuring negative ion mobilities at atmospheric pressure”, *J. Phys. D*, Vol. 16, pp.1159–1166 (1983)
- (9) 乗本幸治, 林喬久, 伊藤晴雄 : “ $O_2$  中の負イオン移動度測定”, *電気学会論文誌 A*, Vol.116-A, No.6, pp.488–493 (1996)

- (10) 林喬久, 伊藤晴雄: “高気圧酸素中の負イオン移動度測定”, 平成 20 年電気学会基礎・材料・共通部門大会, XVII-2, p.415 (2008)
- (11) 林喬久, 伊藤晴雄: “大気圧 O<sub>2</sub>/O<sub>3</sub> 混合ガス中における負イオン移動度測定”, T.IEE Japan, Vol.120-A, No.6, pp712–717 (2000)
- (12) Y. Okuyama, S. Suzuki, H. Itoh: “NEGATIVE ION MOBILITY IN O<sub>2</sub>/O<sub>3</sub> MIXTURES MEASURED BY VARYING O<sub>3</sub> CONCENTRATION AT ATMOSPHERIC PRESSURE”, The 12th International Symposium on High Pressure Low Temperature Plasma Chemistry (Hakone XII), pp.126–130, Slovakia (2010)
- (13) 林喬久, 伊藤晴雄, 加覧俊平: “CF<sub>4</sub>, SF<sub>6</sub> ガス中の負イオン移動度測定”, 1990 年電気学会放電研究会資料, ED - 90 - 187, pp.9–18 (1990)
- (14) Y Goshō and M Saeki: “Triggering of DC positive corona by pulsed UV irradiation”, J. Phys. D, Vol. 20, No.4, pp.526–529 (1987)
- (15) [http://jila.colorado.edu/~avp/collision\\_data/electronneutral/ELECTRON.TXT](http://jila.colorado.edu/~avp/collision_data/electronneutral/ELECTRON.TXT)
- (16) Y Nakamura: Personal Communication (2002)
- (17) R. A. Nielsen and N. E. Bradbury: “Electron and Negative Ion Mobilities in Oxygen, Air, Nitrous Oxide and Ammonia”, Phys. Rev., Vol.51, No. 15, pp.69–75 (1937)
- (18) A. M. Tyndall and C. F. Powell: “The Mobility of Ions in Pure Gases”, Proc. R. Soc. Lond. A, Vol. 129, pp.162–180 (1930)
- (19) R. E. Voshall, J. L. Pack and A. V. Phelps: “Mobility of Negative Ions in O<sub>2</sub> at Low  $E/N$ ”, J. Chem. Phys., Vol.43, pp.1990–1995 (1965)
- (20) J. A. Rees: “The Behavior of Free and Attached Electrons in Oxygen”, Aust. J. Phys., Vol.18, No.1, pp.41–58 (1965)
- (21) J. Dutton and P. Howells: “The motion of oxygen ions in oxygen”, J. Phys. B, Vol.1,

pp.1160–1170 (1968)

- (22) M. T. Elford and J. A. Rees: “The Mobility of Negative Ions in Oxygen (293 K)”, *Aust. J. Phys.*, Vol.27, pp.335–355 (1974)
- (23) H. Raether: “Electron Avalanches and Breakdown in Gases”, London: Butterworth (1964)
- (24) D. S. Burch and R. Geballe: “Ionic Drift Velocities and Electron Attachment Coefficients in Oxygen”, *Phys. Rev.*, Vol.106, pp.183–188 (1957)
- (25) J. de Urquijo, A. Bekstein, O. Ducasse, G. Ruiz – Vargas, M. Yousfi and M. Benhenni: “Negative ion clusters in oxygen: collision cross sections and transport coefficients”, *Eur. Phys. J. D*, Vol.55, pp.637–643 (2009)
- (26) L. M. Chanin, A. V. Phelps, M. A. Biondi: “Measurement of the Attachment of Low-Energy Electrons to Oxygen Molecules”, *Phys. Rev.*, Vol. 128, No. 1, pp.219–230 (1962)
- (27) M. Sabo and Š. Matejčík: “Ion Mobility Spectrometry for Monitoring High-Purity Oxygen”, *Anal. Chem.*, Vol.83, pp.1985–1989 (2011)
- (28) M. D. Perkins, F. L. Eisele and E. W. McDaniel: “Temperature dependent mobilities –  $\text{NO}_2^-$ ,  $\text{NO}_3^-$ ,  $\text{CO}_3^-$ ,  $\text{CO}_4^-$ , and  $\text{O}_2^+$  in  $\text{O}_2$ ”, *J. Chem. Phys.*, Vol. 74, p.4206 (1981)
- (29) L. G. McKnight and J. M. Sawina: “Drift Velocities and Interactions of Negative Ions in Oxygen. II  $\text{O}_4^-$ ”, *Phys. Rev. A*, Vol.2, pp.1043–1046 (1971)
- (30) R. N. Varney: “Drift Velocity of Ions in Oxygen, Nitrogen, and Carbon Monoxide”, *Phys. Rev.*, Vol.89, No.4, pp.708–711 (1953)
- (31) Y. Nakamura: “Transport coefficients of electrons and negative ions in  $\text{SF}_6$ ”, *J. Phys. D*, Vol. 21, pp. 67–72 (1988)
- (32) A. M. Juárez, J. de Urquijo, G. Hinojosa, J. H. Hernández-Ávila and E Basutro:

- “Relaxation effects in ionic mobility and cluster formation: negative ions in SF<sub>6</sub> at high pressures”, *Plasma Sources Sci. Technol.* Vol. 19, 034005, 5pp (2010)
- (33) J. L. Moruzzi and A. V. Phelps: “Survey of Negative-Ion-Molecule Reactions in O<sub>2</sub>, CO<sub>2</sub>, H<sub>2</sub>O, CO, and Mixtures of These Gases at High Pressures”, *J. Chem. Phys.*, Vol.45, No.12, pp.4617–4627 (1966)
- (34) H. W. Ellis, R. Y. Pai and E. W. McDaniel: “TRANSPORT PROPERTIES OF GASEOUS IONS OVER A WIDE ENERGY RANGE”, *ATOMIC DATA AND NUCLEAR DATA TABLES*, Vol. 17, pp.177–210 (1976)
- (35) <http://fr.lxcat.net/home/>
- (36) E. W. McDaniel, E. A. Mason: “The Mobility and Diffusion of Ions in Gases”, New York, Wiley (1973)
- (37) L. A. Viehland, E. A. Mason: “Gaseous ion mobility in electric fields of arbitrary strength”, *Ann. Phys.*, Vol. 91, No. 2, pp. 499–533 (1975)
- (38) L. A. Viehland, E. A. Mason: “Gaseous ion mobility and diffusion in electric fields of arbitrary strength”, *Ann. Phys.*, Vol.110, No.2, pp.287–328 (1978)



## 第4章 O<sub>2</sub>中の負イオン移動度に不純物が与える影響の検討

### 4-1 緒言

本章では、高純度及び超高純度 O<sub>2</sub>中の負イオン移動度測定を行い、ベーキングと排気を併用した十分なガス放出をした後、新しい O<sub>2</sub>を封入して移動度測定をくり返し行った。この操作により容器内壁に吸着した微量な大気中の成分による不純物と、供給する試料ボンベ中に含まれる微量な不純物が移動度に与える影響について調べた結果を述べる。第3章で用いた O<sub>2</sub>は純度 99.9999%の高純度 O<sub>2</sub>であったが、本章ではさらに純度の高い 99.99995%の O<sub>2</sub>をガス精製器(フィルター)に通して得られる超高純度 O<sub>2</sub>を用いた。高純度 O<sub>2</sub>中の不純物含有量はガスボンベのラベルに記載されており、N<sub>2</sub>, Ar, CO, CO<sub>2</sub>, H<sub>2</sub>O等の不純物がそれぞれ 10<sup>-1</sup> ppm オーダーで存在すると考えられる。超高純度 O<sub>2</sub>中ではガス精製器のラベルによると特に H<sub>2</sub>O と CO<sub>2</sub>が 100 ppt 未満となる。このような O<sub>2</sub>ガスを用いて試料ボンベ中に含まれる微量な不純物及び、大気が CH 内壁に吸着した不純物が移動度に与える影響を、くり返し測定により徹底的に除去しながら行った結果を観測頻度分布によって整理して議論した。

### 4-2 実験装置と方法

使用した実験装置は基本的には第3章と同じである。ここでは供給する酸素を第3章と同様の純度 99.9999%の高純度 O<sub>2</sub> (Toatsu Yamazaki Co., Ltd.)と、99.99995%の O<sub>2</sub> (Taiyo Nippon Sanso Co., Ltd.)をガス精製器(MICROTORR: MC200-203FV)に通した超高純度 O<sub>2</sub>を使用した。ガスボンベラベルとガス精製器の公称値の不純物とその濃度を表 4-1 に示す。ガス精製器の使用により O<sub>2</sub>中の CO<sub>2</sub>と H<sub>2</sub>Oを 100 ppt 未満まで除去できる性能をもつ。

表 4-1 O<sub>2</sub> 中に含まれる不純物とその濃度

不純物	高純度 O <sub>2</sub> *	超高純度 O <sub>2</sub> **
		99.9999%
N <sub>2</sub>	< 0.2 ppm	< 0.2 ppm
CO	< 0.1 ppm	< 0.02 ppm
CO <sub>2</sub>	< 0.1 ppm	< 100 ppt
Ar	< 0.1 ppm	< 0.05 ppm
THC	< 0.1 ppm	< 0.02 ppm
H <sub>2</sub> O	< 0.522 ppm	< 100 ppt

\* Toatsu Yamazaki Co., Ltd,

\*\*Taiyo Nippon Sanso Co., Ltd. with a gas purifier (MICROTORR: MC200-203FV)

#### 4-3 くり返し測定による不純物除去の実験結果と考察

##### 4-3-1 高純度 O<sub>2</sub> 中におけるくり返し測定による移動度の変化

ここでは O<sub>2</sub> 中の不純物，特に CH 内壁に吸着した微量な大気中の成分が，不純物として O<sub>2</sub> 中に混入した場合の移動度に与える影響について調べた結果を述べる。実験容器 CH を一旦開け大気に晒した後，純度 99.9999% の高純度 O<sub>2</sub> ガスを用いて  $d = 3.00 \text{ cm}$ ， $p_0 = 760.0 \text{ Torr}$  で  $3.54 \times 10^{-2} \leq E/N \leq 5.31 \text{ Td}$  において行った。各  $E/N$  ごとに移動度を 100 回以上測定し，これらのうち 100 回データの平均値をプロットし，これを 1 回目の実験 ( $n = 1$ ) として表示し，合計 16 回， $n = 16$  まで以下の通りに行った。

##### 1) $n = 1$

CH を開放しドリフトチューブを大気に晒した後，排気を行った。そのときの CH 内の到達ガス圧力は約  $7.6 \times 10^{-7} \text{ Torr}$  であった。その後，高純度 O<sub>2</sub> ガスを封入して移動度測定を行った。この結果を 1 回目， $n = 1$  として図 4-1 中に□で示した。

## 2) $n = 2$ 以降

1) に続き、ドリフトチューブは大気に晒すことなく、CH 内を 24 時間以上ベーキング(100°C)しながら排気を行なった。その後、ベーキングを止め CH を 24 時間かけて冷却するとガス圧力は  $7.6 \times 10^{-8}$  Torr 以下となったことを確認し、 $O_2$  ガスを封入し測定を行なった。 $n = 2$  以降は、このような排気、ベーキング、 $O_2$  の封入、測定を 1 回とした一連のプロセスとし、くり返し実験を行なった。図にはその中の  $n = 2, 8, 10$  の結果をそれぞれ  $\Delta$ ,  $\diamond$ ,  $\nabla$  のプロットで示し、更に  $n = 16$  回の結果を  $\circ$  のプロットで示した。実験中、 $n = 11 - 16$  において排気した際のガス圧力は  $2 \times 10^{-8}$  Torr 程度に到達していた。このようなプロセスで実験を行なったため、測定は 3 日に 1 度であり、16 回の実験には約 2 ヶ月間要した。

図 4-1 の  $3.54 \times 10^{-2} \leq E/N \leq 1.77$  Td において観測された移動度は  $2.31 \text{ cm}^2/\text{V}\cdot\text{s}$  で一定であり、これは第 3 章で述べた  $O_2^-$  と判断した移動度と同じであった<sup>(1)</sup>。 $E/N > 1.77$  Td においては、実験回数  $n = 10$  まで移動度は  $E/N$  と共に上昇したが、その上昇の程度は次第に小さくなり、 $n = 11$  では移動度の上昇は全く見られなくなった。また、移動度は  $E/N \leq 5.31$  Td の範囲で  $2.31 \text{ cm}^2/\text{V}\cdot\text{s}$  と一定の値を示した。第 3 章で述べた図 3-12 における実験結果においても高い  $E/N$  において移動度の上昇が観測されたが、ここでの上昇し始める  $E/N$  は  $E/N > 5.31$  Td であり、これは  $O^-$  や  $O_3^-$  が原因であると考えられることを記述した。これに対し、図 4-1 で観測した移動度の上昇は  $E/N > 1.77$  Td と明らかに低かった。したがって、不純物による影響と判断できる。また、このような  $E/N > 1.77$  Td における移動度の上昇は第 3 章では観測できなかったが、これは実験前に CH を空けることなく十分に排気とベーキングの後で測定を行ったためであり、CH 内は既に十分に清浄な状態になっていたことを示した結果であると考えられる。

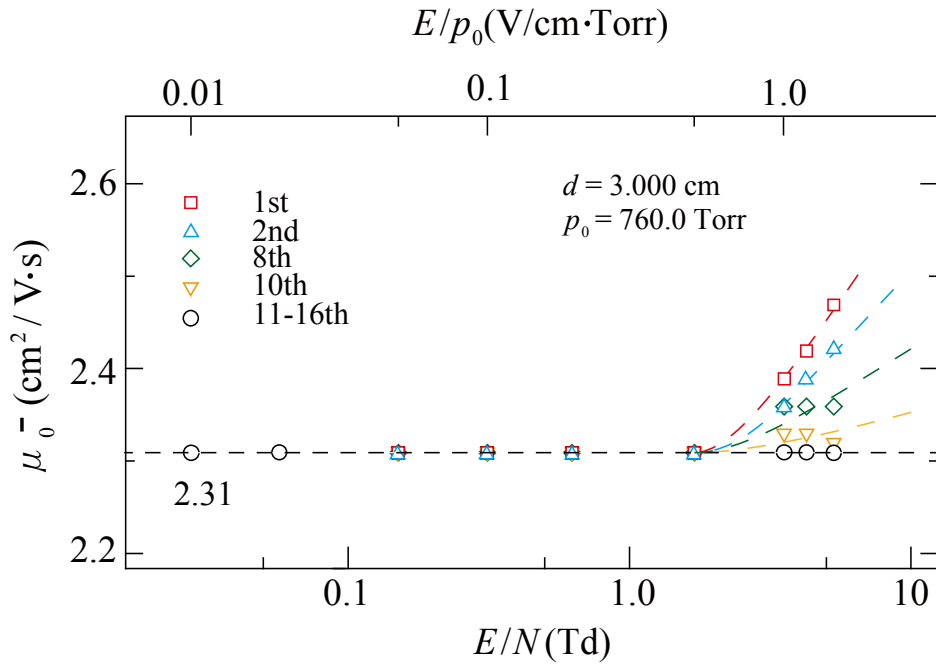


図 4-1 高純度 O<sub>2</sub> 中における負イオン移動度のくり返し測定

図 4-1 で示した  $E/N > 1.77$  Td における移動度の変化を実験回数  $n$  に対してまとめると図 4-2 のようになる。同図中において a) が  $E/N = 3.54$  Td, b) が  $E/N = 4.25$  Td, c) が  $E/N = 5.31$  Td である。 $n = 1$  において c)  $E/N = 5.31$  Td が約  $2.5 \text{ cm}^2/\text{V}\cdot\text{s}$  と最も大きな移動度を示し,  $n$  と共に  $2.31 \text{ cm}^2/\text{V}\cdot\text{s}$  に向かって減少した。a)  $E/N = 3.54$  Td と b)  $E/N = 4.25$  Td においてはそれぞれ  $n = 1$  において  $2.4$  と  $2.45 \text{ cm}^2/\text{V}\cdot\text{s}$  の移動度であったが, c) と同様に  $n$  の増加と共に  $2.31 \text{ cm}^2/\text{V}\cdot\text{s}$  に向かって減少し,  $n = 11$  より一定となった。

このような移動度の変化は同じ条件での測定を重ねて行うことにより, 残留していた CH 内の不純物が次第に除去されたことを示している。このとき, CH 内は  $7.6 \times 10^{-8}$  Torr から  $2.0 \times 10^{-8}$  Torr 以下の圧力に達していたことから, CH の内壁に付着した大気成分が次第に放出されたことにより, O<sub>2</sub> 中の不純物イオンも少なくなり移動度が平坦になったと考えられる。

不純物の影響の有無を検討するためには, Snuggs ら<sup>(2)</sup>や McKnight<sup>(3)</sup>, Harrison

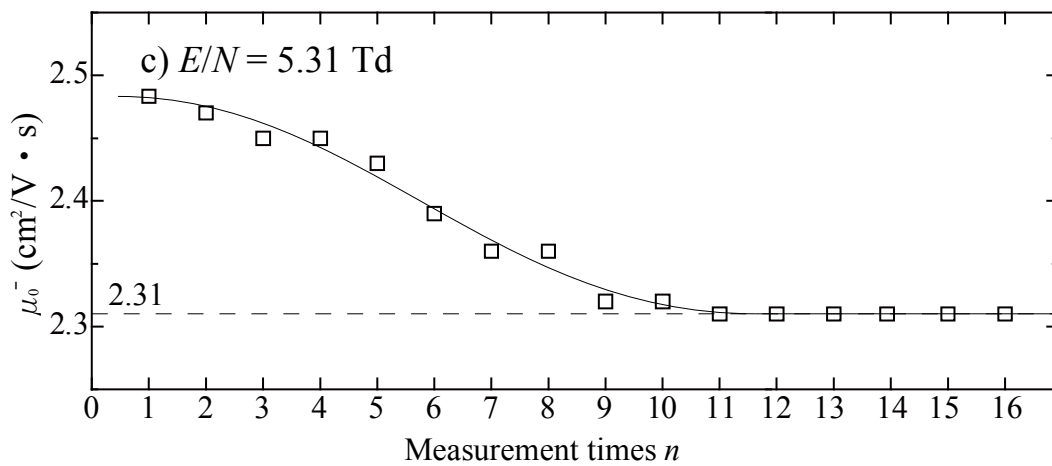
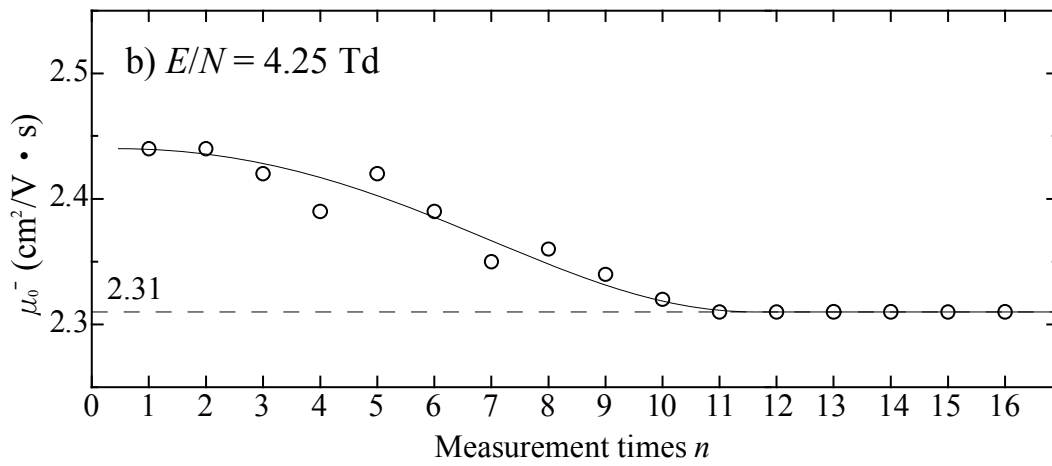
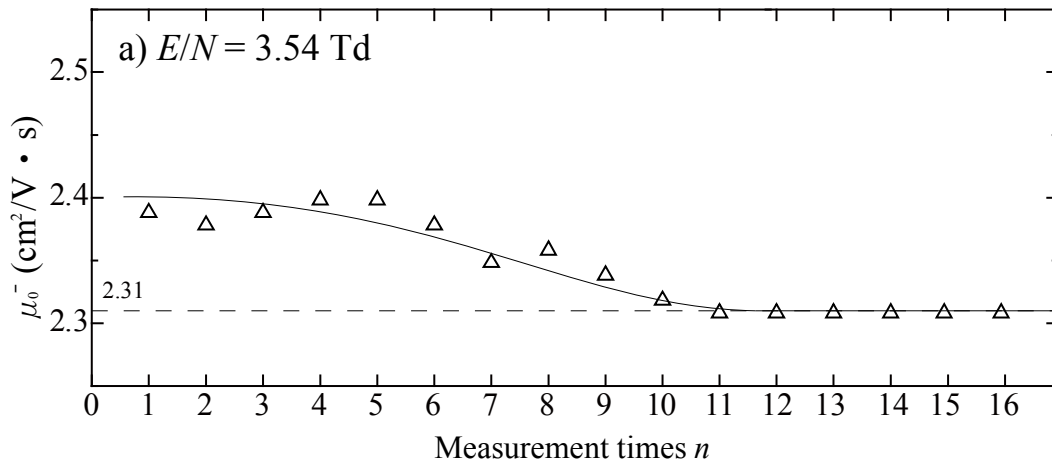
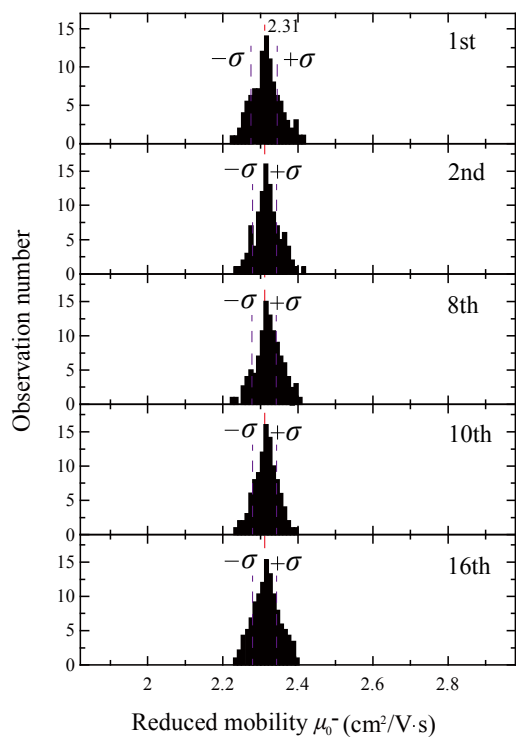


図 4-2 実験回数  $n$  ( $n = 1 - 16$ ) に対する移動度の変化

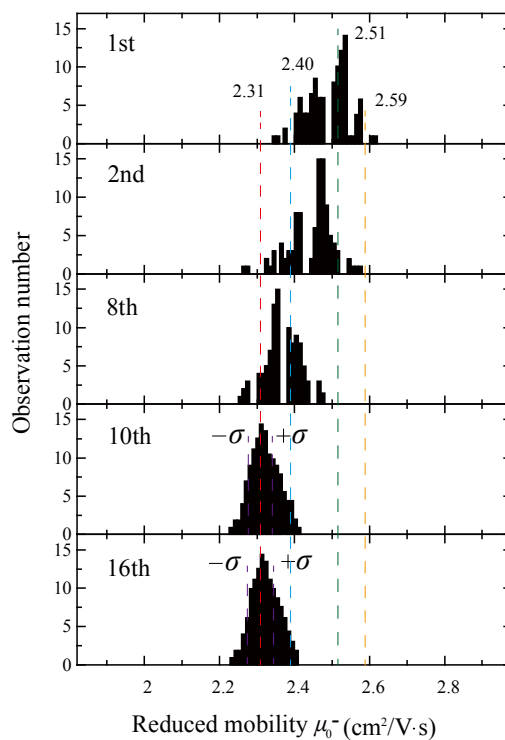
and Moruzzi<sup>(4)</sup>のように質量分析計を用いて観測したイオン種を判別しながら測定を行うのが合理的であり, Snuggs らは不純物イオンとして  $\text{CO}_3^-$  や  $\text{CO}_4^-$  の移動度を報告している。しかしながら本研究では質量分析計を用いる代わりに, くり返し測定することによって不純物の移動度を観測頻度分布で区別しながら, 不純物イオンに注目し, 除去して十分に清浄な状態において移動度測定を行なうことで克服出来ることを実証できた。このことは次節の観測頻度分布図で明らかにされた。

#### 4-3-2 観測頻度分布図

図 4-3 は図 4-1 で示した高純度  $\text{O}_2$  中の a)  $1.77 \times 10^{-1}$  Td と b) 5.31 Td におけるくり返し測定の観測頻度分布である。いずれも 100 回測定した結果をまとめた。同図 a) において, 頻度分布上には実験回数  $n$  の回数に関わらず  $2.31 \text{ cm}^2/\text{V}\cdot\text{s}$  にピークが現れている。したがって, ここでは  $E/N$  が低く 1 種類の負イオンを観測したと考えられる。これに対し同図 b) においては, 実験回数  $n$  が少なく, 不純物の影響が大きい場合には, 頻度分布上で移動度のピークは  $2.31 \text{ cm}^2/\text{V}\cdot\text{s}$  よりも高い方に複数出現している。このような複数あるピークは, 繰り返し測定の回数と共に減少して消滅し, 最終的に  $2.31 \text{ cm}^2/\text{V}\cdot\text{s}$  の 1 つのピークだけをもつ分布となり, 以降, 変化はなかった。したがって, 初期の方の分布中に現れた大きい移動度をもつピークはこれまでに報告されている  $\text{CO}_3^-$ ,  $\text{CO}_4^-$ ,  $\text{NO}_2^-$ ,  $\text{NO}_3^-$  の移動度<sup>(2), (5)-(8)</sup>と良く一致したことから, CH 内の  $\text{N}_2$  や  $\text{CO}_2$  等の不純物によって形成された複数の不純物イオンの移動度を観測したものと考えられることができる。ここでは  $\text{O}_3^-$  の移動度である  $2.56 \text{ cm}^2/\text{V}\cdot\text{s}$ <sup>(2)</sup>付近にもピークがみえているが, くり返しの測定で消滅したことから  $\text{O}_3^-$  ではなく不純物イオンの移動度であると考えたほうが妥当である。



a)  $1.77 \times 10^{-1}$  Td



b) 5.31 Td

図 4-3 高純度 O<sub>2</sub> 中のくり返し測定による観測頻度分布図

a)では実験回数  $n$  に関わらず  $2.31 \text{ cm}^2/\text{V}\cdot\text{s}$  にピークをもち, b)では  $n=10$  くり返すことにより  $2.31 \text{ cm}^2/\text{V}\cdot\text{s}$  にピークをもつ移動度の分布となる。

## 4-4 ガス精製器による不純物除去をした O<sub>2</sub> 中の実験結果と考察

### 4-4-1 超高純度 O<sub>2</sub> 中におけるくり返し測定による移動度の変化

図 4-4 は超高純度 O<sub>2</sub> 中での移動度測定を 4-3-1 と同様くり返し行った結果である。

#### a) $n = 1$ の測定

測定前に容器 CH を開放し、ドリフトチューブを大気に晒した後、CH 内を一旦、約  $7.6 \times 10^{-7}$  Torr になるまで排気した。その後、超高純度 O<sub>2</sub> ガスを封入して移動度測定を行なった。これが 1 回目、 $n = 1$  の測定である。この結果は図 4-4 に□で示した。

#### b) $n = 2$ 以降の測定

$n = 1$  の測定後、CH を大気に開放することなく 24 時間以上、排気とベーキング(100°C)を行なった後、CH 内にガスを封入して実験を行なった。実験回数  $n$  は 18 回であり、 $n = 13 - 18$  において最高到達真空度は  $10^{-9}$  Torr オーダーに達し、a)で述べた  $10^{-7}$  Torr の真空度より遥かに良くなっていた。このことから CH 内の不純物は少なくなったと判断できる。

図 4-4 の結果において  $n = 1$  では、移動度は高純度 O<sub>2</sub> 中と同様に  $2.31 \text{ cm}^2/\text{V}\cdot\text{s}$  の  $E/N$  に平坦な値であったが、 $E/N > 1.77 \text{ Td}$  において上昇した。実験回数  $n$  を重ねていくと共に、 $E/N > 1.77 \text{ Td}$  において上昇した移動度は高純度 O<sub>2</sub> 中と同様に、次第に小さくなり、 $n = 13$  では移動度の上昇は全く見られなくなった。それと共に  $E/N \leq 1.77 \text{ Td}$  において、移動度はいずれも  $E/N$  に対し平坦であり、実験回数を重ねることにより移動度は上昇し、 $n = 13$  以降では  $2.39 \text{ cm}^2/\text{V}\cdot\text{s}$  と一定の値になった。

まず初めの  $E/N > 1.77 \text{ Td}$  における移動度の上昇は、第 3 章で述べたように CH を開放した際に、大気が CH 内壁に付着した吸着ガスが、O<sub>2</sub> 中に遊離して形成



された不純物イオンと考えられる。しかし、2.31 から 2.39  $\text{cm}^2/\text{V}\cdot\text{s}$  への  $E/N$  に対する平坦な移動度の上昇は、供給した  $\text{O}_2$  の純度の違いによるものと考えられ、特に高純度  $\text{O}_2$  中と比べて、超高純度  $\text{O}_2$  中では  $\text{CO}_2$  と  $\text{H}_2\text{O}$  がそれぞれ 100 ppt 未満まで減少したことが主な原因であると考えられる。

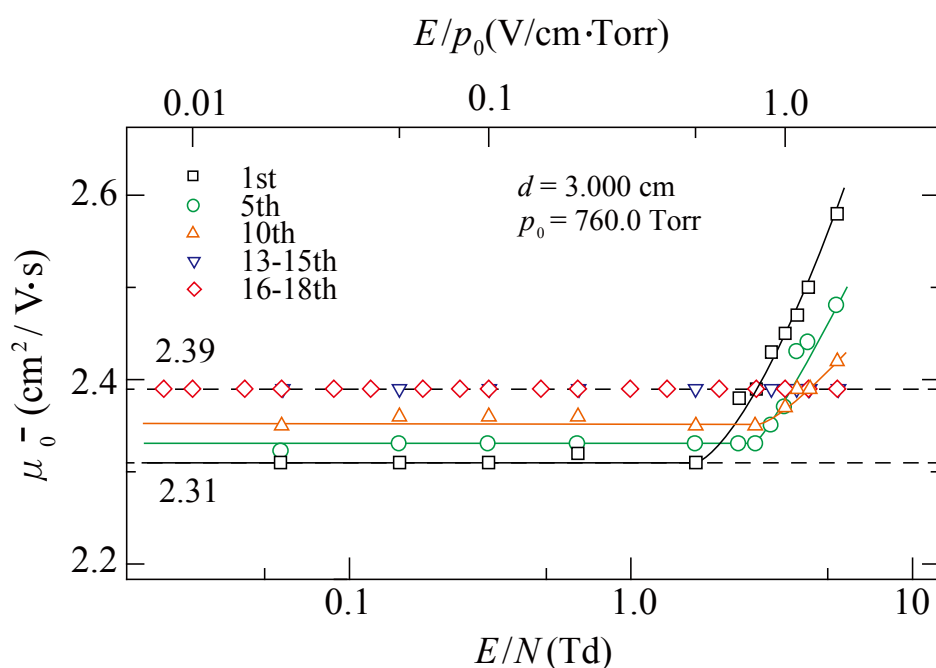


図 4-4 超高純度  $\text{O}_2$  中における負イオン移動度のくり返し測定

#### 4-4-2 観測頻度分布図

図 4-5 a)に  $E/N = 1.77 \times 10^{-1}$  Td, b)に  $E/N = 5.31$  Td における図 4-4 の測定結果を観測頻度分布図にまとめた。超高純度  $\text{O}_2$  中の  $E/N$  が低い図 4-5a)では、実験回数  $n$  が少ない場合は  $2.31 \text{ cm}^2/\text{V}\cdot\text{s}$  のピークに加え、 $2.39 \text{ cm}^2/\text{V}\cdot\text{s}$  にもピークが観測されているが、くり返し実験をすることによって  $2.39 \text{ cm}^2/\text{V}\cdot\text{s}$  のピーク以外は消滅した。これに対し、 $E/N$  が高い同図 b)では実験回数  $n$  が少ない場合は  $2.39 \text{ cm}^2/\text{V}\cdot\text{s}$  より高い方に複数のピークが観測されたが、 $n = 15$  回から移動度は  $2.39 \text{ cm}^2/\text{V}\cdot\text{s}$  にピークをもつ成分だけが残り、これは 1 つのイオン種による移動度分

布が観測されたためである。

このようにして、くり返し実験を行なうことにより a), b)共に最終的に  $2.39 \text{ cm}^2/\text{V}\cdot\text{s}$  の 1 種類のみ成分となることを確認できた。消えた成分は、不純物としてくり返し実験の間に除去されたと考えられる。同図中に標準偏差  $\pm \sigma$  を示したが、 $\pm 0.03 \text{ cm}^2/\text{V}\cdot\text{s}$  であり、 $2.39 \text{ cm}^2/\text{V}\cdot\text{s}$  に対する値は $\pm 1\%$ であった。

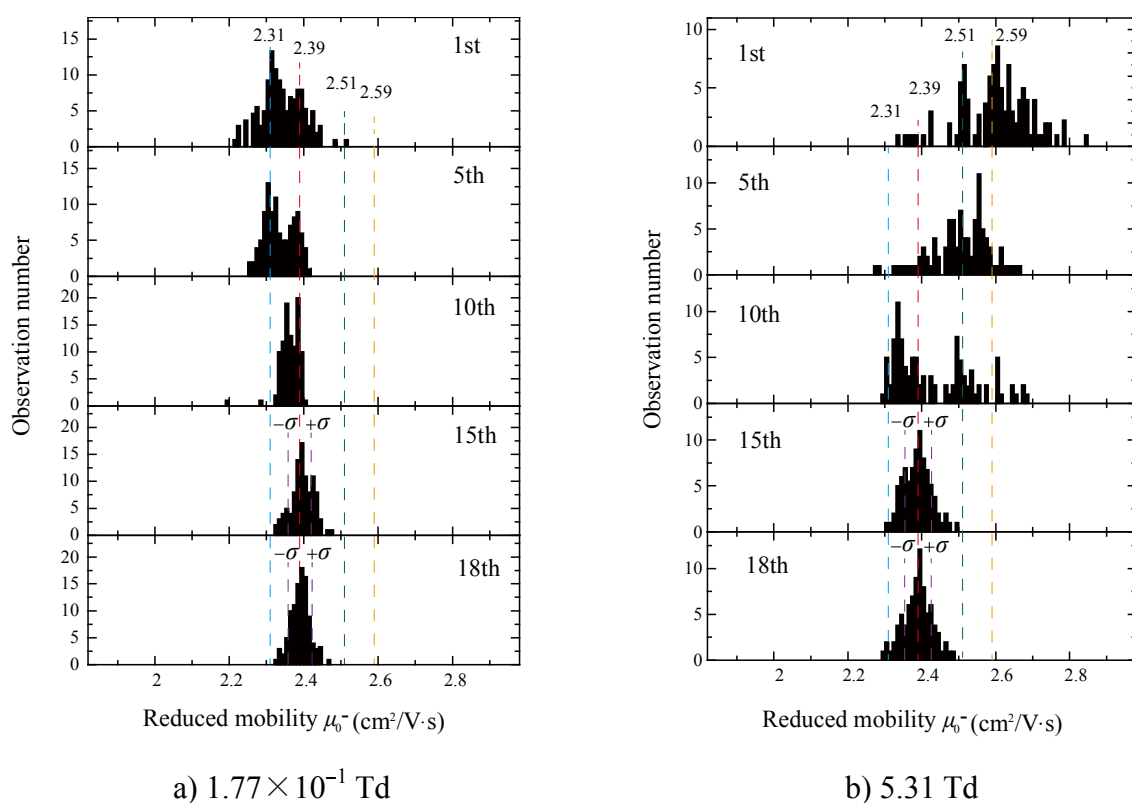


図 4-5 超高純度  $\text{O}_2$  中の負イオン移動度観測頻度分布

#### 4-4-3 観測した不純物イオンとその移動度

図 4-3 及び 4-5 に示した観測頻度分布より、それぞれのピークにあたるイオン種とその移動度について検討する。

表 4-2 はこれまでに報告されている  $\text{O}_2$  中の不純物イオンとして検出された  $\text{CO}_3^-$ ,  $\text{CO}_4^-$ ,  $\text{NO}_2^-$ ,  $\text{NO}_3^-$  とそれらの移動度<sup>(2), (5)-(8)</sup>である。これらのうち、 $\text{CO}_3^-$ と  $\text{CO}_4^-$ は平均値をとると 2.51 と 2.41  $\text{cm}^2/\text{V}\cdot\text{s}$  になるが、これらと  $\text{NO}_2^-$ の 2.59

cm<sup>2</sup>/V·s, NO<sub>3</sub><sup>-</sup>の 2.41 cm<sup>2</sup>/V·s を不純物イオンの移動度と考えると, 表 4-2 にまとめた図 4-3, 4-5 で観測されたピークに良く一致した。したがって, これらの不純物イオンを観測したものと考えられる。

著者らの超高純度 O<sub>2</sub> 中で観測した 2.39 cm<sup>2</sup>/V·s は CO<sub>4</sub><sup>-</sup>の移動度 2.41 cm<sup>2</sup>/V·s に近いが, Snuggs ら<sup>(2)</sup>や Elford and Rees<sup>(5)</sup>はこの CO<sub>4</sub><sup>-</sup>は CO<sub>2</sub> と O<sub>2</sub><sup>-</sup>, あるいは O<sub>4</sub><sup>-</sup>の衝突によって形成されると報告している。図 4-5 で最終的に観測した 2.39 cm<sup>2</sup>/V·s の移動度は, 十分なくり返し測定により不純物が除去された結果であることと, 本研究で用いた超高純度ガス中では CO<sub>2</sub> は 100 ppt 未満と非常に少ないため CO<sub>4</sub><sup>-</sup>ではないと考える。したがって, 2.31 から 2.39 の移動度の上昇は O<sub>2</sub> 中の H<sub>2</sub>O 濃度の減少に原因があると考ええる。

表 4-2 不純物イオンの移動度

Observed mobility and their ion species (cm <sup>2</sup> /V·s)				Presenters
CO <sub>3</sub> <sup>-</sup>	CO <sub>4</sub> <sup>-</sup>	NO <sub>2</sub> <sup>-</sup>	NO <sub>3</sub> <sup>-</sup>	
2.50	2.45			Snuggs et al. <sup>(2)</sup>
2.51	2.38			Elford and Rees <sup>(5)</sup>
2.51	2.40	2.59	2.41	Parkins et al. <sup>(6)</sup>
2.51	2.41	2.59	2.41	average values
2.50	2.39	2.58	2.45	Present results

#### 4-4-4 超高純度及び高純度 O<sub>2</sub> 中の移動度の検討

ここでは超高純度及び高純度 O<sub>2</sub> 中で観測された移動度 2.39 と 2.31 cm<sup>2</sup>/V·s のイオン種について検討する。これらの移動度は前節までに述べた様に十分に排気とベーキングをしながらくり返し測定を行なった結果であるので、移動度の違いは大気の成分による不純物や供給する試料ガス中に含まれる不純物によるものと考えられる。

##### (1) 超高純度 O<sub>2</sub> 中の移動度

まず、超高純度 O<sub>2</sub> 中のような十分に不純物の影響がない場合、O<sub>n</sub><sup>-</sup> (n = 1, 2, 3, 4,...)の中の内いずれかが形成されるが、ここでランジュバン極限による  $T \rightarrow 0$  K,  $E/N \rightarrow 0$  Td の極限状態における O<sub>2</sub> 中の負イオン移動度を与える式、

$$K_{\text{pol}} = \frac{13.853}{\sqrt{\alpha_d \mu}} \text{ (cm}^2/\text{V} \cdot \text{s)} \dots\dots\dots (4.1)$$

により考える<sup>(9)</sup>。(4.1)式中の  $\alpha_d$  は分極率体積(Dipole Polarizability)であり、O<sub>2</sub> では 1.57 Å<sup>3</sup><sup>(9)</sup>、 $\mu$  は換算質量(=  $(m_1 m_2)/(m_1 + m_2)$ ,  $m_1$ :イオンの質量,  $m_2$ :中性分子の質量)である。(4.1)式により O<sup>-</sup>, O<sub>2</sub><sup>-</sup>, O<sub>3</sub><sup>-</sup>, O<sub>4</sub><sup>-</sup>の移動度を求めると、それぞれ 3.39, 2.77, 2.53, 2.39 cm<sup>2</sup>/V·s となる。これらを表 4-3 にまとめて示した。

表 4-3 ランジュバン極限から求めた移動度

イオン種	$K_{\text{pol}}$ (cm <sup>2</sup> /V·s)
O <sup>-</sup>	3.39
O <sub>2</sub> <sup>-</sup>	2.77
O <sub>3</sub> <sup>-</sup>	2.52
O <sub>4</sub> <sup>-</sup>	2.39

まず注目すべきは超高純度  $O_2$  中で観測した  $2.39 \text{ cm}^2/V\cdot\text{s}$  は(4.1)式によるランジュバン極限によって求めた  $O_4^-$ の移動度と良く一致したことである。 $O_2^-$ と  $O_2$ の三体衝突による  $O_4^-$ へのクラスター化反応のレート係数は、McKnight and Sawina<sup>(10)</sup>, Payzant and Kebarle<sup>(11)</sup>, Pack and Phelps<sup>(12)</sup>によって報告されているが、いずれも  $10^{-31} \text{ cm}^6/\text{s}$  オーダーの速い反応であり、これらを考慮すると我々が測定した移動度は  $O_4^-$ であると考えられる。Snuggs ら<sup>(2)</sup>は 3.14 と 4 Torr で  $2.14 \text{ cm}^2/V\cdot\text{s}$ , McKnight and Sawina<sup>(10)</sup>は 0.5 - 4 Torr の範囲で実験を行い  $O_4^-$ の移動度を観測し  $2.2 \text{ cm}^2/V\cdot\text{s}$  と低い値を報告しているが、これはガス圧力が十分に高くなかったために、 $O_4^-$ のみの移動度を測定出来ず、 $O_2^-$ の移動度の影響を受けた結果であると考えられる。事実、両者とも  $O_4^-$ を観測した 4 Torr 程度のガス圧力では  $O_2^-$ と  $O_4^-$ の分離測定が難しかったことを述べている。これらの低ガス圧力中での結果に対し、本研究で得られた  $O_4^-$ の移動度は十分に高いガス圧力中で得られた結果であった。

ここで、(4.1)式により決まる  $O_4^-$ の以外のイオンの零電界移動度は、特にデータベースにまとめられている Snuggs らの報告した  $O^-$ ,  $O_3^-$ の  $3.20, 2.56 \text{ cm}^2/V\cdot\text{s}$  を含めたこれまでの報告値<sup>(2)-(4), (7), (8)</sup>と良く一致する。しかしながら、 $O_2^-$ では表 4-4 に示したように Snuggs ら<sup>(2)</sup>や McKnight<sup>(3)</sup>の測定値である  $2.17, 2.2 \text{ cm}^2/V\cdot\text{s}$  を含めた  $2.00 - 2.44 \text{ cm}^2/V\cdot\text{s}$  は、(4.1)式から決まる  $2.77 \text{ cm}^2/V\cdot\text{s}$  と比べて低く、これは対称共鳴電荷移行反応が原因であると Burch and Geballe<sup>(13)</sup>, Voshall ら<sup>(14)</sup>, Varney<sup>(15)</sup>が報告している。このように、 $O_2$  中では  $O_2^-$ の移動度のみが理論値と比較して低い値として観測されている。

## (2) 高純度 $O_2$ 中の移動度

第 3 章においては、高純度  $O_2$  中で観測した  $2.31 \text{ cm}^2/V\cdot\text{s}$  は  $O_2^-$ の移動度であると考えた。しかしながら、不純物の影響を受けていること、またガス圧力が高

いことから、 $O_2^-$ の移動度ではないと考えられる。これまでに報告されている移動度は、本研究の高純度  $O_2$  中の結果と同様に少なからず不純物の影響を受けていると考えられるので、この点を含めて考察する。

表 4-4 はこれまでに報告された  $O_2^-$ 、 $O_4^-$ 及び  $O_6^-$ の移動度と、それぞれの実験におけるガス圧力である<sup>(2), (3), (5), (10), (13)-(20)</sup>。Snuggs ら<sup>(2)</sup>や McKnight<sup>(3)</sup>は 0.02 - 10 及び 0.4 - 4 Torr の低いガス圧力中で質量分析計を併用してドリフトしたイオン種を確認しながら移動度の測定を行ない、 $O_2^-$ の移動度を 2.17  $cm^2/V\cdot s$  と 2.2  $cm^2/V\cdot s$  と報告したが、この値は我々の 2.31 と 2.39  $cm^2/V\cdot s$  よりも小さかった。

今回の測定値の 1 つである超高純度  $O_2$  中で観測した 2.39  $cm^2/V\cdot s$  はむしろ、Rees<sup>(21)</sup>や Voshall ら<sup>(14)</sup>の 4 - 20, 2 - 700 Torr と比較的高いガス圧力中において質量分析計を用いずに測定を行ない  $O_2^-$ と報告した 2.4  $cm^2/V\cdot s$  付近の移動度と良く一致した。しかしながら、Rees<sup>(21)</sup>や Voshall ら<sup>(14)</sup>の移動度は、 $CO_4^-$ の可能性が高いことが指摘されている<sup>(5)</sup>。事実、Rees の用いた  $O_2$  中には  $N_2$  と Ar が 190 ppm,  $CO_2$  は 9 ppm 含まれていることを述べている。Voshall らは  $N_2$  が 0.04 %含まれた  $O_2$  を用いたことを述べているが、当然、 $N_2$  以外の不純物も含まれていると考えられる。これらの不純物は窒素トラップ等での除去を試みているが、不純物イオンが形成されない程度の濃度にまで除去できたかは不明である。

Elford and Rees<sup>(5)</sup>は、9 Torr よりも高い 20 Torr までの範囲において本研究の高純度  $O_2$  中で観測した 2.31  $cm^2/V\cdot s$  によく一致する 2.30  $cm^2/V\cdot s$  を  $O_4^-$ の移動度と報告したが、ガス圧力が 9 Torr よりも低い範囲では移動度はガス圧力と共に上昇したことを報告している。

林ら<sup>(16)</sup>、乗本ら<sup>(17)</sup>、Urquijo ら<sup>(19)</sup>の高ガス圧力中で得られた移動度は低く、それぞれ 2.08, 2.03, 2.23  $cm^2/V\cdot s$  と Snuggs らや McKnight の報告した  $O_2^-$ の 2.17, 2.2  $cm^2/V\cdot s$  に近い値であるが、林ら、乗本らは  $O_2^-$ であると報告しているのに対し、Urquijo らは  $O_4^-$ の移動度として報告している。不純物の影響があることを考え

表 4-4 O<sub>2</sub> 中の O<sub>2</sub><sup>-</sup>, O<sub>4</sub><sup>-</sup>, O<sub>6</sub><sup>-</sup> の負イオン移動度

presenters	species of ions			gas pressure (Torr)	gas purity and impurities
	O <sub>2</sub> <sup>-</sup>	O <sub>4</sub> <sup>-</sup>	O <sub>6</sub> <sup>-</sup>		
Okuyama		2.39		190 - 950	ultra-high
Okuyama	2.31			380 - 1520	high
林ら <sup>(16)</sup>	2.08			450 - 2230	99.99%
乗本ら <sup>(17)</sup>	2.03			760	99.9%
Sabo et al. <sup>(18)</sup>	2.44			760	ultra-high
Snuggs et al. <sup>(2)</sup>	2.17	2.14		0.02 - 10	-
McKnight and Sawina <sup>(10)</sup>	2.2	2.2		0.4 - 4	-
McKnight <sup>(3)</sup>	2.2			0.4 - 4	-
Urquijo et al. <sup>(19)</sup>		2.23	1.73	100 - 600	H <sub>2</sub> O の混入が予想される
Burch and Geballe <sup>(13)</sup>	2.00			8.6 - 25.2	-
Elford and Rees <sup>(5)</sup>		2.30		1.3 - 22	H <sub>2</sub> O の混入が予想される
Dutton and Howells <sup>(20)</sup>	2.4			0.83 - 7.71	-
Rees <sup>(21)</sup>	2.39			4 - 20	N <sub>2</sub> と Ar が 190 ppm, CO <sub>2</sub> は 9 ppm
Voshall et al. <sup>(14)</sup>	2.4			2 - 700	N <sub>2</sub> が 0.04 %, CO <sub>2</sub> の混入が予想される

ると、これによって形成されたより大きなサイズのイオンによるものと考えられる。ここで、本研究で H<sub>2</sub>O 濃度の増加によって移動度が 2.39 から 2.31 cm<sup>2</sup>/V·s に減少したことを考慮すると、O<sub>2</sub> 中の H<sub>2</sub>O が原因、即ち、O<sub>2</sub><sup>-</sup>あるいは O<sub>4</sub><sup>-</sup>と H<sub>2</sub>O によって形成されるクラスターイオン O<sub>2</sub><sup>-</sup>·(H<sub>2</sub>O)<sub>n</sub> を観測したのと考えられる。したがって、高純度 O<sub>2</sub> 中で得られた 2.31 cm<sup>2</sup>/V·s は、O<sub>2</sub><sup>-</sup>·(H<sub>2</sub>O)<sub>n</sub> であると考えられる。

同様に、林ら<sup>(16)</sup>、乗本ら<sup>(17)</sup>の 2.08, 2.03 cm<sup>2</sup>/V·s は、質量分析計を用いた Snuggs らの 2.17 cm<sup>2</sup>/V·s に近いが、アクリル製樹脂製の容器を用いているため、O<sub>2</sub> 中には H<sub>2</sub>O が多く含まれていたと考えられ、O<sub>2</sub><sup>-</sup>·(H<sub>2</sub>O)<sub>n</sub> の移動度であったと考えられる。同様に、Elford and Rees<sup>(5)</sup>が O<sub>4</sub><sup>-</sup>の移動度として報告した 2.30 cm<sup>2</sup>/V·s も、本研究で得られた高純度 O<sub>2</sub> 中での移動度と良く一致し、O<sub>2</sub><sup>-</sup>·(H<sub>2</sub>O)<sub>n</sub> の可能性が高い。また、Urquijo ら<sup>(19)</sup>が 100 - 600 Torr の範囲で測定した O<sub>4</sub><sup>-</sup>と O<sub>6</sub><sup>-</sup>の 2.23 と 1.73 cm<sup>2</sup>/V·s は、本研究で得られた O<sub>4</sub><sup>-</sup>の 2.39 cm<sup>2</sup>/V·s よりも低い値であるので、同様に O<sub>2</sub><sup>-</sup>·(H<sub>2</sub>O)<sub>n</sub> であると考えられる。このようにして、これらの小さい値の移動度は O<sub>2</sub><sup>-</sup>·(H<sub>2</sub>O)<sub>n</sub> のクラスターサイズ n に依存し、クラスターサイズ n が大きいほど乗本らや林らの移動度のように、より小さな値として観測されたと考えられる。

Sabo らは著者らと同じフィルターを用いた O<sub>2</sub> 中において、質量分析計を用いてイオン種を同定しながら、O<sub>2</sub><sup>-</sup>の移動度として 2.44 cm<sup>2</sup>/V·s を報告したが<sup>(18)</sup>、彼らはイオンソースに N<sub>2</sub>/O<sub>2</sub> 混合ガス中でのコロナ放電を用いていること、また、イオンドリフトチューブにテフロンを用いていることや、イオンドリフトギャップにガス流しを行う方法を採用しているので、これらが O<sub>2</sub><sup>-</sup>の移動度にどのような影響を与えたか注意する必要がある。特に、イオン化法によって形成されるイオン種が異なってくることも報告されている<sup>(22)</sup>。また、彼らの方法は大気圧からの差動排気のために O<sub>4</sub><sup>-</sup>が O<sub>2</sub><sup>-</sup>に分離した可能性が高いものとする。



#### 4-4-5 高純度 O<sub>2</sub> 中の移動度の検討

ここで、これまでに報告されている O<sub>2</sub> 中の移動度とガス圧力の関係について考える。表 4-4 の中で、Snuggs ら、Voshall ら、Norimoto ら、Hayashi らが報告した O<sub>2</sub><sup>-</sup>、Elford and Rees の O<sub>2</sub><sup>-</sup> 及び O<sub>4</sub><sup>-</sup> の移動度とその測定した圧力についてまとめ図 4-6 に示した。このように移動度の圧力依存性としてまとめた図 4-6 から、以下のことが考えられる。

まず、Snuggs らの行った実験の圧力範囲は 0.02 - 10 Torr であったが、そこで O<sub>2</sub><sup>-</sup> の移動度を観測したのは 0.2 - 0.6 Torr のみであった。同様に Elford and Rees は 2 - 20 Torr において O<sub>2</sub><sup>-</sup> から O<sub>4</sub><sup>-</sup> へガス圧力によって変化するイオン種を観測した。それ以外の Voshall ら、林ら、乗本ら、Sabo ら、本研究で高純度及び超高純度 O<sub>2</sub> 中で得られたデータは 50 Torr 以上から 2230 Torr の高ガス圧力であった。他の測定者が行った実験の圧力範囲は表 4-4 中にも示した通りである。これらの論文中で具体的に検出したイオン種による移動度の圧力依存性については述べていなかったが、図 4-6 にまとめられた結果から Snuggs ら<sup>(2)</sup> や McKnight<sup>(3)</sup> の低

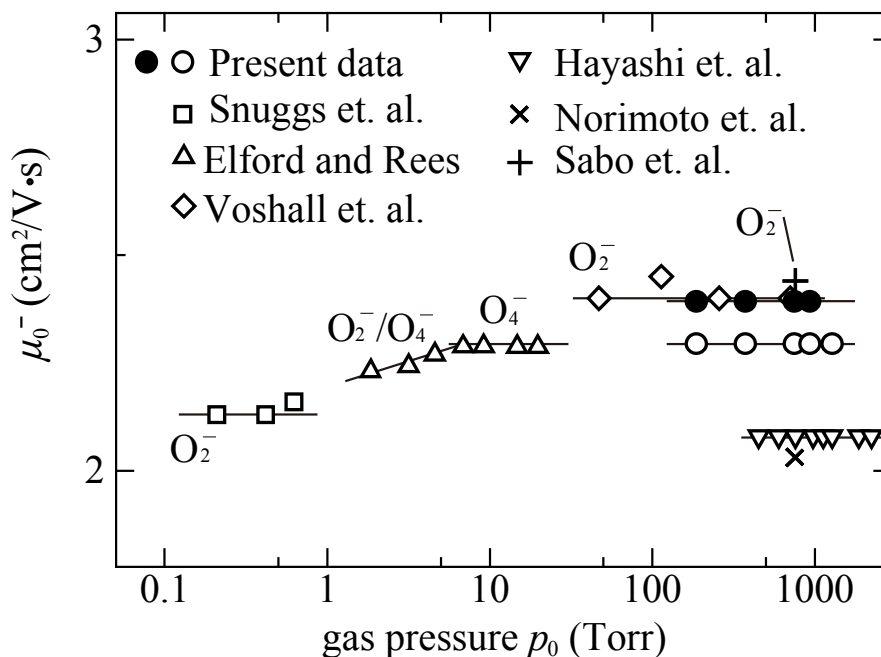


図 4-6 O<sub>2</sub> 中の負イオン移動度のガス圧力依存性

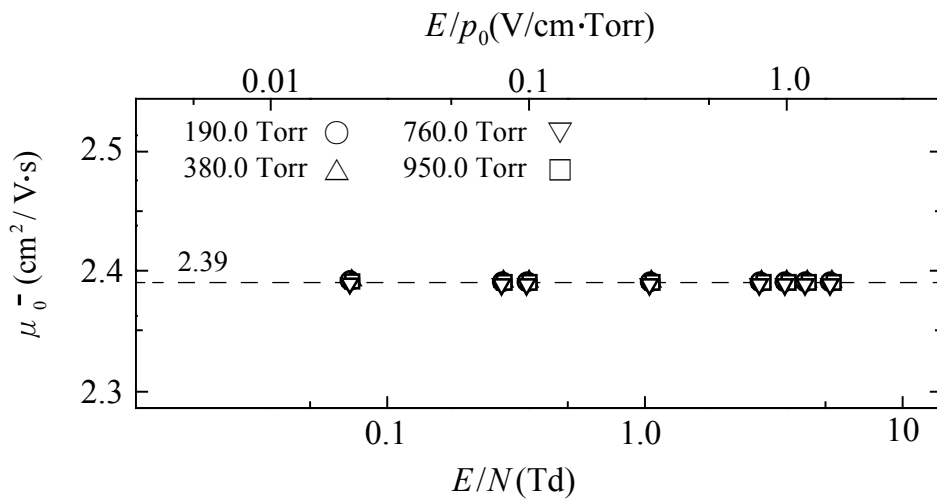
ガス圧力中での測定結果のように質量分析計を用いた結果であったのに対し、我々の測定結果を含め高ガス圧力下では  $2.2 - 2.4 \text{ cm}^2/\text{V}\cdot\text{s}$  に亘る移動度が観測され、しかも観測したイオン種がガス圧力により変化していることが読み取れ、不純物の影響を受けていたことが推測される。簡単にまとめると、十分に不純物を取り除いた  $\text{O}_2$  中においては、低ガス圧力中では  $\text{O}_2^-$  が、高ガス圧力になるに従い  $\text{O}_4^-$  が形成され、観測されることを示している。同図は、多くの研究者がそれぞれの測定結果について述べた論文の中でコメントしていることをまとめたものであり、表 4-3 と共にそれぞれが直面した問題の深刻さを伝えるデータとして重要なものと考え、本論文で明らかになった事実としてまとめた。

#### 4-4-6 超高純度 $\text{O}_2$ 中におけるギャップ長，ガス圧力，換算電界に対する移動度特性

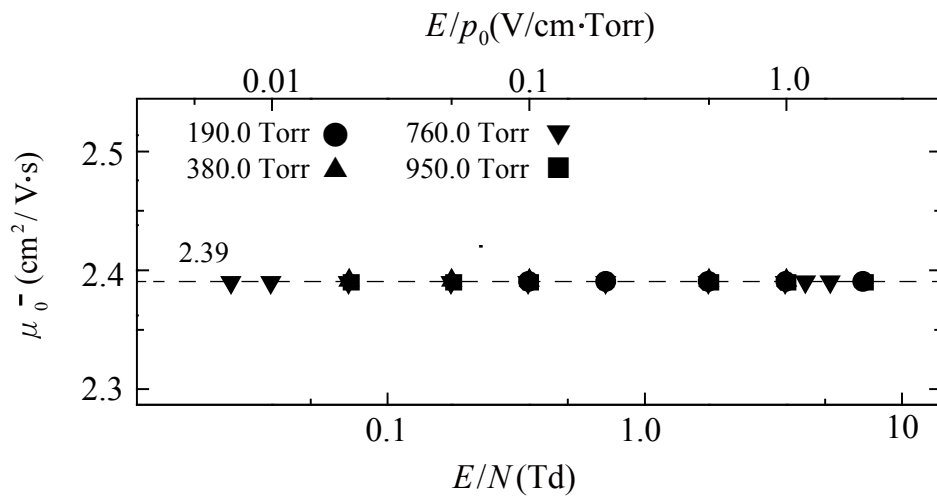
超高純度  $\text{O}_2$  中における 4-4-4 までの移動度測定の結果は、ガス圧力  $p_0 = 760.0$  Torr, ギャップ長  $d = 3.00 \text{ cm}$  のみの結果であった。ここでは、 $d = 2.00 - 4.00 \text{ cm}$ ,  $p_0 = 190.0 - 950.0$  Torr まで変化させて移動度を測定した結果を述べる。

##### (1) 負イオン移動度

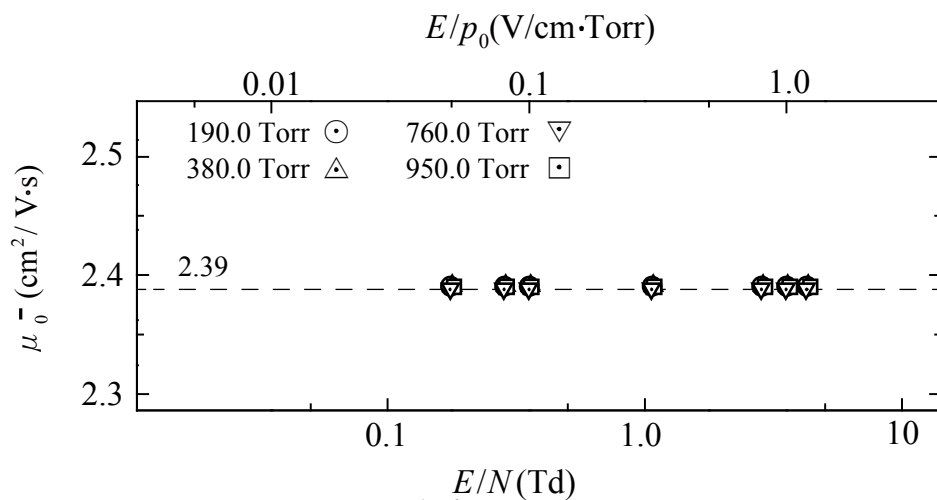
図 4-7 は超高純度  $\text{O}_2$  中において十分にくり返し測定を行なった後に、 $2.49 \times 10^{-2} \leq E/N \leq 5.31 \text{ Td}$  の範囲でドリフトギャップ長  $d = \text{a) } 2.00, \text{ b) } 3.00, \text{ c) } 4.00 \text{ cm}$  とガス圧力  $p_0 = 190.0, 380.0, 760.0, 950.0 \text{ Torr}$  の組合せを変えて移動度を測定した結果である。各プロット 100 回の移動度測定の平均値を示してある。このような  $E/N$  の中で  $d$  と  $p_0$  を変えて測定した移動度はいずれも  $2.39 \pm 0.03 \text{ cm}^2/\text{V}\cdot\text{s}$  であった。第 3 章で述べた高純度と本章で述べた超高純度の  $\text{O}_2$  中では共にガス圧力  $p_0$ , ギャップ長  $d$  による違いは見られず、これはこの範囲の  $p_0$  と  $d$  においてはそれぞれ 1 種類だけのイオン種を観測したと考えられる。



a)  $d = 2.00 \text{ cm}$



b)  $d = 3.00 \text{ cm}$



c)  $d = 4.00 \text{ cm}$

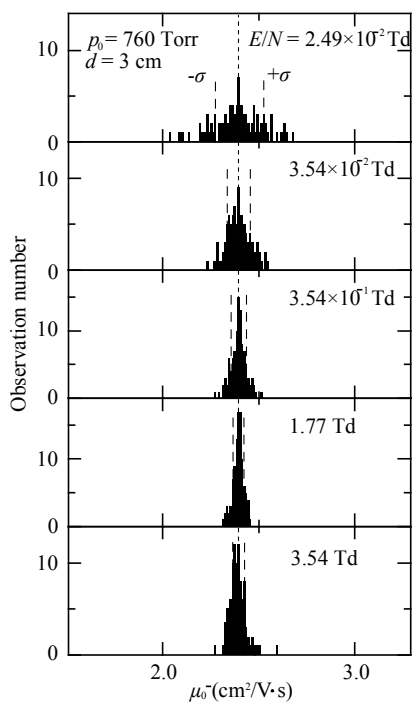
図 4-7 超高純度  $\text{O}_2$  中の負イオン移動度

## (2) 観測頻度分布

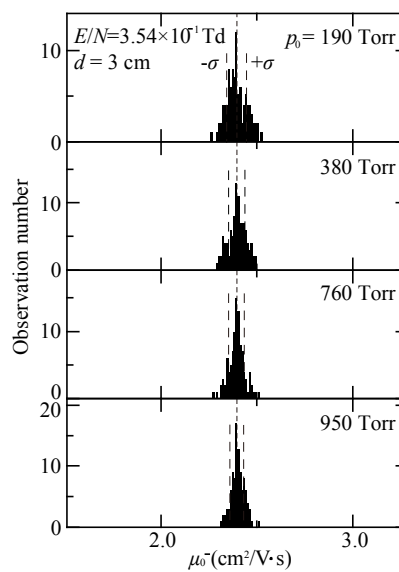
図 4-8 a)は図 4-7 で示した  $p_0 = 760$  Torr,  $d = 3$  cm において移動度を 100 回測定した結果の  $E/N$  に対する観測頻度分布である。同図中に破線で標準偏差  $\sigma$  を示した。移動度のピークは  $E/N$  に関わらず  $2.39 \text{ cm}^2/\text{V}\cdot\text{s}$  にピークをとる。しかしながら、移動度のばらつきは  $E/N$  の低い方で大きく、 $E/N$  の上昇と共に小さくなる。標準偏差  $\sigma$  は  $E/N = 1.77$  Td で最小となり、そのときの値は  $\pm 0.03 \text{ cm}^2/\text{V}\cdot\text{s}$  であった。

同図 b)は  $E/N = 3.54 \times 10^{-1}$  Td においてガス圧力  $p_0$  を 190 から 950 Torr まで変化した際の観測頻度分布である。ここでも移動度のピークは  $p_0$  に関わらず  $2.39 \text{ cm}^2/\text{V}\cdot\text{s}$  にピークをとるが、 $p_0$  が低い方では、 $p_0$  が高い場合と比べて移動度の分布はばらつきが大きく、標準偏差  $\sigma$  も大きくなった。この移動度の分布のばらつきと標準偏差  $\sigma$  は  $p_0$  の増加と共に小さくなった。

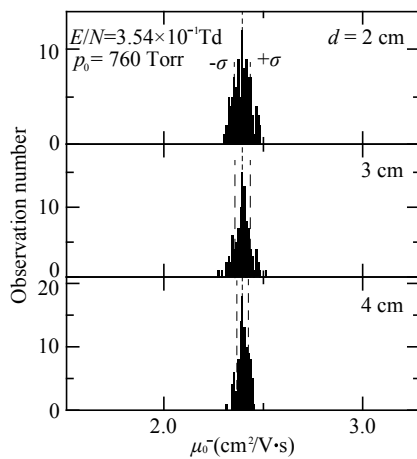
同図 c)は  $E/N = 3.54 \times 10^{-1}$  Td,  $p_0 = 760$  Torr においてギャップ長を  $d = 2, 3, 4$  cm と変化したときの移動度観測頻度分布である。a), b)と同様に、移動度のピークは  $d$  に関わらず  $2.39 \text{ cm}^2/\text{V}\cdot\text{s}$  にピークをとるが、ギャップ長  $d$  が短い方がばらつきが小さく、標準偏差  $\sigma$  は  $d$  の増加と共に減少した。このように標準偏差  $\sigma$  はガス圧力、ギャップ長の増加に対し減少した。これらの変化は中性ガス分子の熱運動の影響であると考えられる。



a)  $E/N$  に対する変化



b)  $p_0$  に対する変化



c)  $d$  に対する変化

図 4-8  $E/N, p_0, d$  に対する観測頻度分布図の変化

#### 4-4-7 高 $E/N$ において観測されるイオン種の検討

図 4-9 にこれまでに述べてきたくり返し実験後に高純度及び超高純度  $O_2$  中において  $E/N \leq 14.2$  Td まで拡張して測定した負イオン移動度をそれぞれ○と△のプロットで、第 3 章で得られた負イオン移動度の測定結果を◇のプロットでまとめて示した。くり返し実験後の高純度と超高純度  $O_2$  中の移動度は、 $E/N \leq 5.31$  Td においてそれぞれ 2.31, 2.39  $cm^2/V \cdot s$  と再現性ある結果が得られた。これ以上の  $E/N$  になると移動度は上昇し、この変化は良く一致した結果が得られた。したがって、高純度  $O_2$  のみでなく超高純度  $O_2$  中においても  $E/N > 5.31$  Td では  $O^-$  や  $O_3^-$  が観測され移動度が上昇したと判断できる。ここで、 $O_2^-(H_2O)_n$  と同様に  $O^-(H_2O)_n$  や  $O_3^-(H_2O)_n$  が形成される可能性が考えられたが、移動度に変化はなかった。これは、むしろ高い  $E/N$  でありイオンの移動度が大きいことからドリフト時間が短いため、第 3 章で述べたように  $O^-$  や  $O_3^-$  から形成されるクラスターイオンに成長しないままドリフトしたためと考えられる。

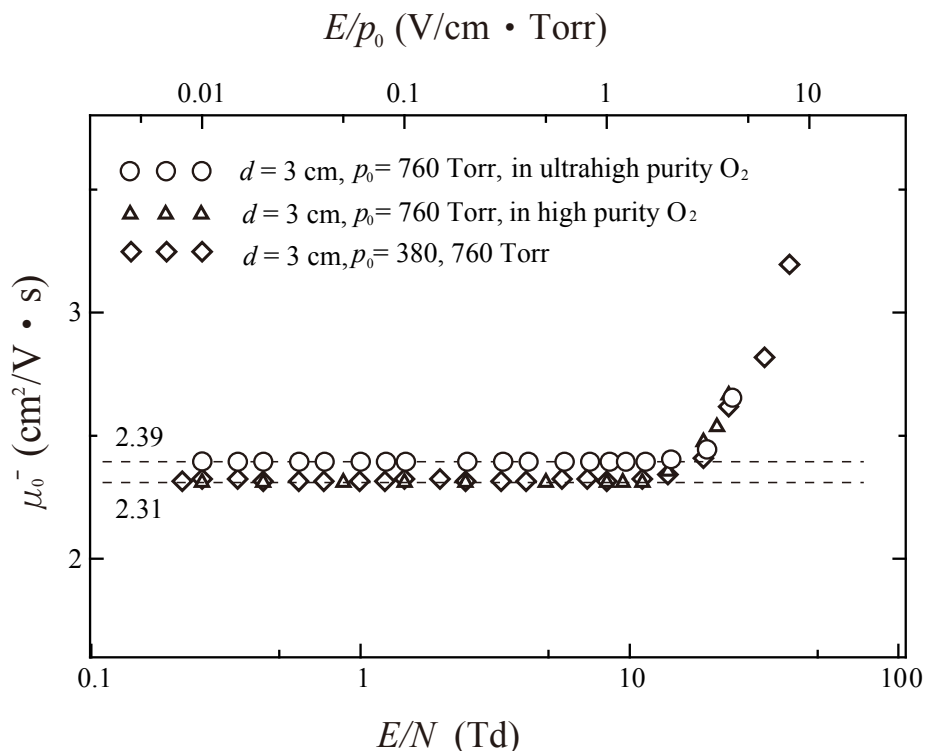


図 4-9 高純度と超高純度  $O_2$  中の負イオン移動度の測定結果

#### 4-5 結論

高純度及び超高純度 O<sub>2</sub> 中における負イオン移動度測定結果について、大気成分である N<sub>2</sub> や CO<sub>2</sub> に加え、ガスボンベ中に含まれる H<sub>2</sub>O 濃度の影響について調べた結果、以下のことを明らかにした。

1) 容器 CH を開放しドリフトチューブを大気に晒した後、移動度測定を行なった結果、不純物イオンである CO<sub>3</sub><sup>-</sup>, CO<sub>4</sub><sup>-</sup>, NO<sub>2</sub><sup>-</sup> や NO<sub>3</sub><sup>-</sup> による移動度、2.50, 2.39, 2.58, 2.45 cm<sup>2</sup>/V·s が観測され、 $E/N$  に対して移動度が上昇したが、くり返し測定によってこれらの移動度は消滅し、 $E/N$  に対して平坦になった。

2) ガス純度を超高純度 O<sub>2</sub> にし、くり返し測定によって H<sub>2</sub>O を除去した結果、移動度は高純度 O<sub>2</sub> 中で観測した 2.31 から 2.39 cm<sup>2</sup>/V·s に上昇した。

3) 1)の結果から、これまでに報告されている O<sub>2</sub> 中の移動度測定やイオン - 分子反応に関する論文中に記述されている内容を整理した結果、高ガス圧力下では O<sub>2</sub><sup>-</sup> の測定は困難であり、不純物の影響がなければ O<sub>4</sub><sup>-</sup> が観測されることを述べた。また、ランジュバン極限によって求めた O<sub>4</sub><sup>-</sup> の理論値は 2.39 cm<sup>2</sup>/V·s と超高純度 O<sub>2</sub> 中で観測した移動度と一致したことから、2.39 cm<sup>2</sup>/V·s は O<sub>4</sub><sup>-</sup> であると判断した。

4) 高純度 O<sub>2</sub> 中で観測した 2.31 cm<sup>2</sup>/V·s の移動度をもつイオン種は、H<sub>2</sub>O 濃度の上昇により観測されたことから O<sub>2</sub><sup>-</sup> ·(H<sub>2</sub>O)<sub>n</sub> であると予想される。

#### 第 4 章 参 考 文 献

- (1) Y. Okuyama, T. Kimura, S. Suzuki and H. Itoh: “Measurement of negative ion mobility in O<sub>2</sub> at high pressures using a point plate gap as an ion detector”, J. Phys. D, Vol. 45, 195202 (2012)
- (2) R. M. Snuggs, J. H. Schummers, D. W. Martin, E. W. McDaniel and D. J. Volz: “Mobilities and Longitudinal Diffusion of Mass – Identified Potassium Ions and Positive and Negative Oxygen Ions in Oxygen”, Phys. Rev. A, Vol.3, pp.477–480 (1971)
- (3) L. G. McKnight: “Drift Velocities and Interactions of Negative Ions in Oxygen”, Phys. Rev. A, Vol. 2, pp.763–770 (1970)
- (4) L. Harrison and J. L. Moruzzi: “Ion mobilities and ion-molecule reaction rates in oxygen”, J. Phys. D, Vol. 5, pp.1239–1248 (1972)
- (5) M. T. Elford and J. A. Rees: “The Mobility of Negative Ions in Oxygen (293 K)”, Aust. J. Phys., Vol.27, pp.335–355 (1974)
- (6) M. D. Perkins, F. L. Eisele and E. W. McDaniel: “Temperature dependent mobilities – NO<sub>2</sub><sup>-</sup>, NO<sub>3</sub><sup>-</sup>, CO<sub>3</sub><sup>-</sup>, CO<sub>4</sub><sup>-</sup>, and O<sub>2</sub><sup>+</sup> in O<sub>2</sub>”, J. Chem. Phys. Vol. 74, p.4206 (1981)
- (7) H. W. Ellis, R. Y. Pai and E. W. McDaniel: “TRANSPORT PROPERTIES OF GASEOUS IONS OVER A WIDE ENERGY RANGE”, ATOMIC DATA AND NUCLEAR DATA TABLES, Vol. 17, pp.177–210 (1976)
- (8) <http://fr.lxcat.net/home/>
- (9) E. A. Mason and E. W. McDaniel: TRANSPORT PROPERTIES OF IONS IN GASES, John Wiley & Sons, Inc. (1988)
- (10) L. G. McKnight and J. M. Sawina: “Drift Velocities and Interactions of Negative Ions in Oxygen. II O<sub>4</sub><sup>-</sup>”, Phys. Rev. A, Vol.2, pp.1043–1046 (1971)
- (11) J. D. Payzant and P. Kebarle: “Kinetics of Reactions Leading to O<sub>2</sub><sup>-</sup>(H<sub>2</sub>O)<sub>n</sub> in



- Moist Oxygen”, *J. Chem. Phys.*, Vol.56, pp.3482–3487 (1972)
- (12) J. L. Pack and A. V. Phelps: “Hydration of Oxygen Negative Ions”, *Bull. Am. Phys. Soc.*, Vol. 16, p.214 (1971)
- (13) D. S. Burch and R. Geballe: “Ionic Drift Velocities and Electron Attachment Coefficients in Oxygen” *Phys. Rev.*, Vol.106, pp.183–188 (1957)
- (14) R. E. Voshall, J. L. Pack and A. V. Phelps: “Mobility of Negative Ions in O<sub>2</sub> at Low  $E/N$ ”, *J. Chem. Phys.*, Vol.43, pp.1990–1995 (1965)
- (15) R. N. Varney: “Drift Velocity of Ions in Oxygen, Nitrogen, and Carbon Monoxide”, *Phys. Rev.* Vol.89, No.4, pp.708–711 (1953)
- (16) 林喬久, 伊藤晴雄: “高気圧酸素中の負イオン移動度測定”, 平成 20 年電気学会基礎・材料・共通部門大会, XVII-2, p.415 (2008)
- (17) 乗本幸治, 林喬久, 伊藤晴雄: “O<sub>2</sub> 中の負イオン移動度測定”, 電気学会論文誌 A, Vol.116-A, No.6, pp.488–493 (1996)
- (18) M. Sabo and Š. Matejčík: “Ion Mobility Spectrometry for Monitoring High-Purity Oxygen”, *Anal. Chem.*, Vol.83, pp.1985–1989 (2011)
- (19) J. de Urquijo, A. Bekstein, O. Ducasse, G. Ruiz – Vargas, M. Yousfi and M. Benhenni: “Negative ion clusters in oxygen: collision cross sections and transport coefficients”, *Eur. Phys. J. D*, Vol.55, pp.637–643 (2009)
- (20) J. Dutton and P. Howells: “The motion of oxygen ions in oxygen”, *J. Phys. B*, Vol.1, pp.1160–1170 (1968)
- (21) J. A. Rees: “The Behavior of Free and Attached Electrons in Oxygen”, *Aust. J. Phys.*, Vol. 18, No.1, pp.41–58 (1965)
- (22) K. Nagato: “Analysis of Atmospheric Pressure Negative Ion Reactions Using Mass Spectrometry”, *Eurozoru Kenkyu*, Vol. 18, No. 1, pp.15–19 (2003)

## 第5章 O<sub>2</sub>中の負イオン移動度とH<sub>2</sub>O濃度の同時測定

### 5-1 緒言

第4章において  $E/N$  に対して平坦な移動度が、O<sub>2</sub>ガスの純度が高くなると、2.31 から 2.39 cm<sup>2</sup>/V·s に変化した結果を述べた。その原因は O<sub>2</sub> に含まれる H<sub>2</sub>O 濃度が十分低くなり、O<sub>2</sub><sup>-</sup> が O<sub>2</sub> と三体衝突して O<sub>4</sub><sup>-</sup> が形成されることによるものではないかと考察した。そこで本章では O<sub>2</sub> 中の H<sub>2</sub>O 濃度が移動度に与える影響を調べるため、同じ容器で H<sub>2</sub>O 濃度と移動度の同時測定を行った結果について述べ、H<sub>2</sub>O 濃度が O<sub>2</sub> 中の負イオン移動度に与える影響について検討した。H<sub>2</sub>O 濃度の測定は Cavity Ring-Down Spectroscopy<sup>(1), (2)</sup>を用いた微量水分分析装置 (HALO-H<sub>2</sub>O)を用いた。ここで用いた微量水分分析装置(HALO-H<sub>2</sub>O)は、H<sub>2</sub>O の吸光ピークにあたる約 1393 nm のレーザー光を反射率 99.99%以上のミラーでくり返し反射しながら減衰させ、H<sub>2</sub>O 濃度を測定する方法である。これを実験容器 CH に接続し、1 ppb までの H<sub>2</sub>O 濃度の測定が可能となるようにした。この装置はステンレス鋼製パイプをメタル・ガスケット式面シール継手で CH に接続し、実験の前にはガスラインと CH の排気、ベーキング及びパージを行なった。このようにして得られた H<sub>2</sub>O 濃度と移動度の測定結果を、これまでに報告されているイオン - 分子反応の反応速度係数をもとに、連続の式を解いた結果と比較、検討した。

### 5-2 実験装置と方法

#### 5-2-1 H<sub>2</sub>O 濃度の測定原理

使用した負イオン移動度測定装置は第3章、第4章と同じである。第5章では H<sub>2</sub>O 濃度の測定を行なうため、これまでの実験装置に微量水分分析装置 (HALO-H<sub>2</sub>O)を新たに接続し、H<sub>2</sub>O 濃度と移動度の同時測定ができるように改良した。図 5-1 は Cavity Ring-Down Spectroscopy (CRDS)<sup>(1), (2)</sup>による H<sub>2</sub>O 濃度の測

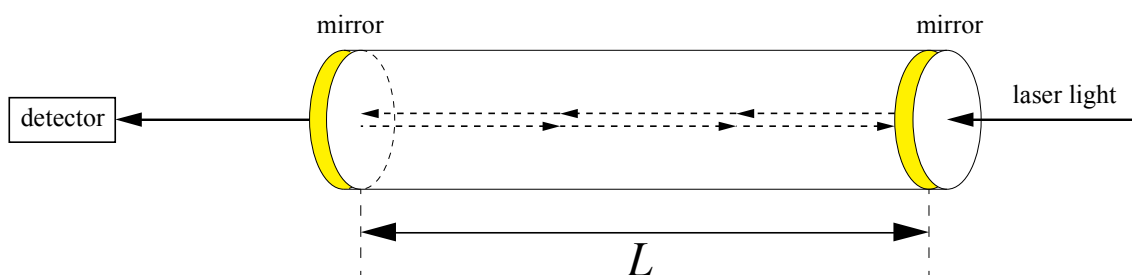


図 5-1 CRDS による H<sub>2</sub>O 濃度の測定原理図

定原理図である。

H<sub>2</sub>O の吸光ピークがある約 1393 nm のレーザー光をセルに入射し、この光の検出器があるしきい値を超える任意の光量を検出したときにレーザー光を off にする。ここを  $t=0$  (s) とする。セル内に残った光はミラーで反射されながら図 5-2 に示した黒線のように減衰していく。

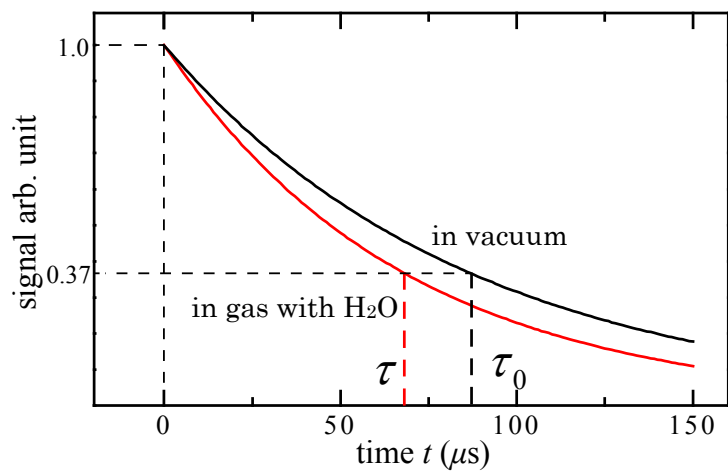


図 5-2 光の減衰波形例

このとき、セル内が真空あるいは照射した光の波長を吸収する物質がない場合における検出信号  $I$  は、

$$I = I_0 \exp(-t / \tau_0) \quad (5.1)$$

と表わすことができる。ここで  $\tau_0$  (s) は減衰曲線の時定数であり、 $t = \tau_0$  においては  $I = I_0 e^{-1} = 0.37 I_0$  となり、初期値の約 37% に相当する。これは、セル内に閉じ込められた光強度の減衰寿命(リングダウン時間)であり、セルの長さ  $L$  (cm)、ミラーの反射率を  $R$ 、光の速度  $c$  (cm/s) とすると

$$\tau_0 = \frac{L}{(1-R)} \cdot \frac{1}{c} \quad (\text{s}) \quad (5.2)$$

となる。

これに対し、セル内に  $\text{H}_2\text{O}$  が存在した場合、光の減衰はミラーによるものに加えて  $\text{H}_2\text{O}$  によって吸収されるので図 5-2 中の赤線のように減衰する。ここで減衰曲線の時定数を  $\tau$  とすると、

$$I = I_0 \exp(-t/\tau) \quad (5.3)$$

となる。したがって、 $\text{H}_2\text{O}$  による光の吸収断面積を  $\sigma$  ( $\text{cm}^2$ )、 $\text{H}_2\text{O}$  密度を  $n$  ( $\text{cm}^{-3}$ ) とすると、

$$I = I_0 \exp\left\{-\left(t/\tau_0 + t/\sigma n c\right)\right\} = I_0 \exp(-t/\tau) \quad (5.4)$$

と、書ける。ここで  $\sigma$  は波長約 1392 (nm) にピークがあり、 $10^{-21}$  ( $\text{cm}^2$ ) オーダーの断面積をもつ。また、この場合の実効寿命  $\tau$  は

$$\tau = \left[ \frac{1}{\tau_0} + \sigma n c \right]^{-1} \quad (\text{s}) \quad (5.5)$$

となる。

このようにして、既知のミラーのセル長、反射率、光速から求まる実効寿命及び測定した H<sub>2</sub>O の吸収断面積から H<sub>2</sub>O 密度を

$$n = \frac{1}{\sigma c} \left( \frac{1}{\tau} - \frac{1}{\tau_0} \right) \quad (\text{cm}^{-3}) \quad (5.6)$$

として求めることができる。

### 5-2-2 微量水分分析装置を含めた実験装置の配管図

5-2-1 で述べた微量水分分析装置(HALO-H<sub>2</sub>O)を第 3 章、第 4 章と同様の実験容器 CH に接続し、第 4 章と同様に純度 99.99995%の O<sub>2</sub>(Taiyo Nippon Sanso Co., Ltd)をガス精製器に通して用いた。

H<sub>2</sub>O 濃度の測定は、CH 及びパイプ内壁やドリフトチューブなどからのガス放出の影響が非常に大きいため、ガスを封入した状態での測定は難しくなる。したがって、HALO-H<sub>2</sub>O には O<sub>2</sub> を流しながら測定を行なう必要がある。測定に必要なガス流量は 0.5 - 1.8 l/min であり、流量はパージメータ(浮き子式流量計)で調節するため、図 5-3 のように配管をした。精製器を通した O<sub>2</sub> は CH を通ってから H<sub>2</sub>O 濃度測定のための HALO-H<sub>2</sub>O に入る経路 a)と、CH 及びパイプ内壁やドリフトチューブなどから放出される H<sub>2</sub>O の影響を考慮して、CH を通らないバイパス b)を設けた。HALO-H<sub>2</sub>O から出た O<sub>2</sub> は流量調節のためのパージメータ(浮き子式流量計)を通り、三方向切り替えバルブによって大気に放出される経路とポンプを通る経路に分けた。これは、O<sub>2</sub> を流しながら移動度測定を行なう場合と、移動度測定中はガスを封入し、その前後にポンプでガスを排気しながら H<sub>2</sub>O 濃度の測定を行なうことを想定したためである。また、実験を行なわないときには HALO-H<sub>2</sub>O を真空状態にし、不純物の混入を防ぐためである。試料ガスとして、H<sub>2</sub>O 以外の不純物が少ない第 4 章と同様の超高純度 O<sub>2</sub> を用いた。

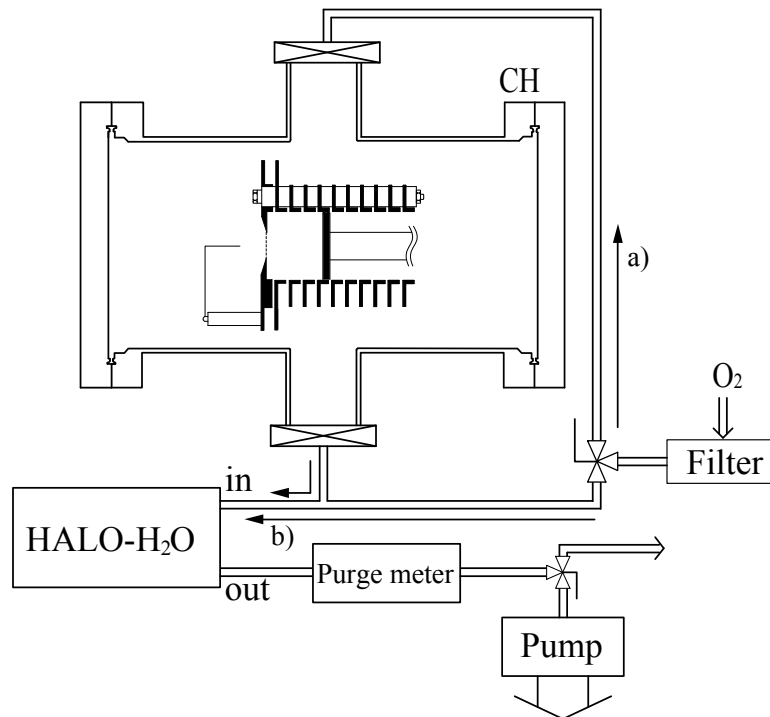


図 5-3 実験装置の配管図

### 5-3 実験結果と考察

#### 5-3-1 負イオン移動度と H<sub>2</sub>O 濃度の測定

H<sub>2</sub>O 濃度の測定法は前節で述べた通りであるが、ガス流しの影響について検討するため以下の 1)ガス流しありと 2)ガス流しなしの 2 つの状態で行なった。

1), 2)のいずれにおいても、前章までの結果をもとに実験前には容器 CH は真空引きと 100°C のベーキングをくり返し行い、配管には十分にガスを流した。このとき配管は 550°C までの温風が出るヒートガンによってベーキングをし、十分に清浄な状態を作った。このような操作を経て、HALO-H<sub>2</sub>O は実験を行なうとき以外は真空ポンプによって排気をしたが、O<sub>2</sub> を導入し、b) のバイパスを通して O<sub>2</sub> を流し始めた直後は、超高純度 O<sub>2</sub> 中で得られる 100 ppt 未満の H<sub>2</sub>O 濃度に対し、約 200 ppb の高い値が観測された。しかしながら、この値は引き続きガス

流しを 0.5 - 2 h 程度行っていくのに伴い、次第に減少していき 10 ppb 未満の一定の値になった。したがって、移動度測定の前には十分に HALO-H<sub>2</sub>O に O<sub>2</sub> を流す必要があった。このように b) のバイパスを通して HALO-H<sub>2</sub>O に超高純度 O<sub>2</sub> を流した場合、得られた H<sub>2</sub>O 濃度の最低値は HALO-H<sub>2</sub>O が測定可能な下限値の 2 ppb であった。また、a) の CH を通した場合においては、一旦 H<sub>2</sub>O 濃度が 500 ppb 程度まで上昇するが、こちらも O<sub>2</sub> を流し続けることによって減少し、一定の値になり、この場合 15 ppb が得られた最も低い H<sub>2</sub>O 濃度であった。したがって、バイパス内よりも CH 内の方が同様にガスを流していたとしても H<sub>2</sub>O が多く存在していることがわかった。

#### 1) ガス流しあり

H<sub>2</sub>O 濃度の測定を O<sub>2</sub> の流量 0.5 l/min で流し、移動度測定と同時に行なった。

#### 2) ガス流しなし

まず、O<sub>2</sub> を容器 CH に封入した状態で 1 - 3 h に亘り連続して移動度測定を行った後、CH 内に封入されている O<sub>2</sub> をポンプで引くことによって、HALO-H<sub>2</sub>O に O<sub>2</sub> を流して H<sub>2</sub>O 濃度の測定を行なった。

#### 1) ガス流しあり

O<sub>2</sub> を流量 0.5 l/min で流しながら H<sub>2</sub>O 濃度と負イオン移動度の同時測定を行なった。この場合、O<sub>2</sub> は精製器を通り抜けた後、CH を通り HALO-H<sub>2</sub>O に入り大気に排出される。このような経路で O<sub>2</sub> を流すためには、ガス流量や圧力、O<sub>2</sub> を排出する大気側の圧力、気温によるが、いずれにおいても大気圧以上のガス圧力が必要であった。そこで  $p_0$  は大体 850 Torr になるように調節して、ギャップ長  $d = 3.00$  cm, 換算電界は  $6.1 \times 10^{-2} \leq E/N \leq 9.1$  Td, O<sub>2</sub> 流量 0.5 l/min において

実験を行なった。

先に述べた様に CH に O<sub>2</sub> を導入して直後は H<sub>2</sub>O 濃度が 500 ppb 程度まで高くなり、0.5 - 2 h 程度の間は H<sub>2</sub>O 濃度が時間と共に減少し、この減少は測定した日によって異なるが 15 ~ 100 ppb の間で一定の値となる。このようにして、一定の H<sub>2</sub>O 濃度になった状態で移動度測定を行った結果を H<sub>2</sub>O 濃度と共に図 5-4 に示した。

同図の a), b), c), d) の順に  $E/N = 3.0 \times 10^{-2}$ ,  $3.0 \times 10^{-1}$ , 3.0, 9.1 Td である。1 秒当たり約 1 回紫外光を照射し移動度を測定したが、200 回照射ごとの平均値を図中の□でプロットした。H<sub>2</sub>O 濃度はそれぞれの 200 回照射し始めた最初の値を▲でプロットした。この横軸の回数は、大まかな測定時間(s)に相当する。いずれの図においても測定中の移動度、H<sub>2</sub>O 濃度は共に大きな変化はなく安定して測定が出来た。同図 a) は H<sub>2</sub>O 濃度の平均値は 58 ppb であるが、観測した移動度は H<sub>2</sub>O 濃度に関わらず  $2.39 \text{ cm}^2/\text{V}\cdot\text{s}$  と一定であった。同様に、b), c) の H<sub>2</sub>O 濃度はそれぞれ 17, 16 ppb であり、移動度も  $2.39 \text{ cm}^2/\text{V}\cdot\text{s}$  と一定であった。同図 d) は、H<sub>2</sub>O 濃度は 20 ppb であったが移動度は  $2.39 \text{ cm}^2/\text{V}\cdot\text{s}$  よりも高いほうにばらつく傾向が観測された。これは H<sub>2</sub>O の影響ではなく、むしろ  $E/N = 9.1 \text{ Td}$  と高いので第 3 章と第 4 章で述べた様に O<sup>-</sup> や O<sub>3</sub><sup>-</sup> の移動度を観測したためと考えられる。

このように、H<sub>2</sub>O 濃度は測定日によって違いがあり 15 - 100 ppb の範囲で観測されたが、移動度は  $3.0 \times 10^{-2} \leq E/N \leq 5.31 \text{ Td}$  では  $2.39 \text{ cm}^2/\text{V}\cdot\text{s}$  と H<sub>2</sub>O 濃度に依存しない一定の値であり、 $E/N > 5.31 \text{ Td}$  では第 3 章、第 4 章で得られた結果と同様に上昇した。これらの H<sub>2</sub>O 濃度はガス精製器で除去できるとされた 100 ppt に比べて高いが、これは CH 内壁から放出された H<sub>2</sub>O であると考えられる。

図 5-5 は図 5-4 で得られた負イオン移動度の平均値を  $E/N$  についてまとめた結果である。H<sub>2</sub>O 濃度は 15 - 100 ppb であった。各プロットはそれぞれの  $E/N$  で 100 回ずつ測定した移動度の平均値を示している。O<sub>2</sub> ガスは第 4 章で使用し



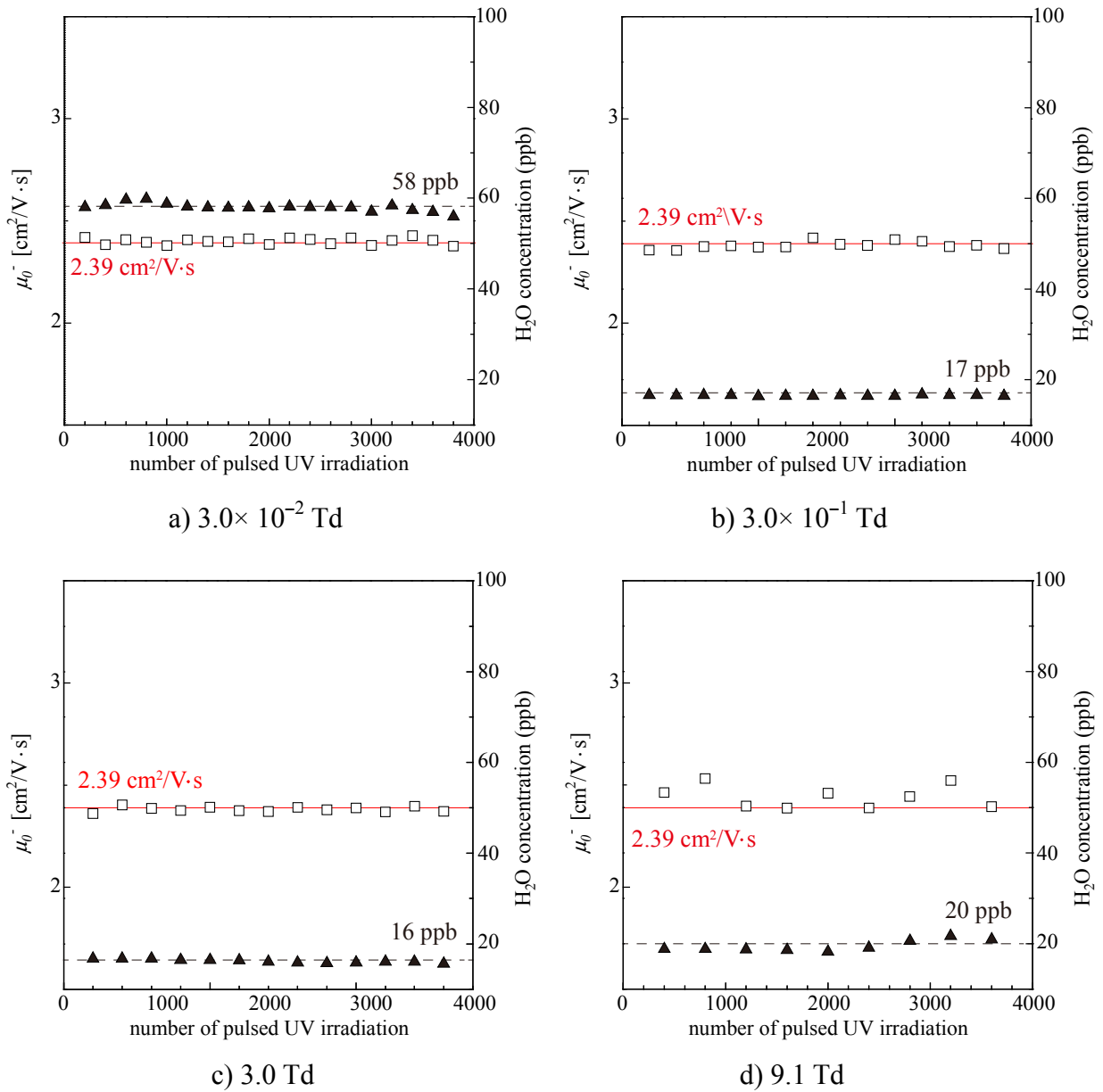


図 5-4 負イオン移動度と H<sub>2</sub>O 濃度

UV 照射は 1 秒間に 1 回の割合で行った

たのと同様の純度 99.99995% の O<sub>2</sub> ガスをガス精製器に通した超高純度 O<sub>2</sub> である。  $1.5 \times 10^{-1} \leq E/p_0 \leq 9.1$  Td, においては  $E/N$  を変化させても移動度の平均値は  $2.39 \text{ cm}^2/\text{V}\cdot\text{s}$  一定であり, 第 4 章と同様の結果が得られた。また,  $E/N=9.1$  Td においては移動度が上昇する傾向にあったが, これは図 5-4d) で示したように

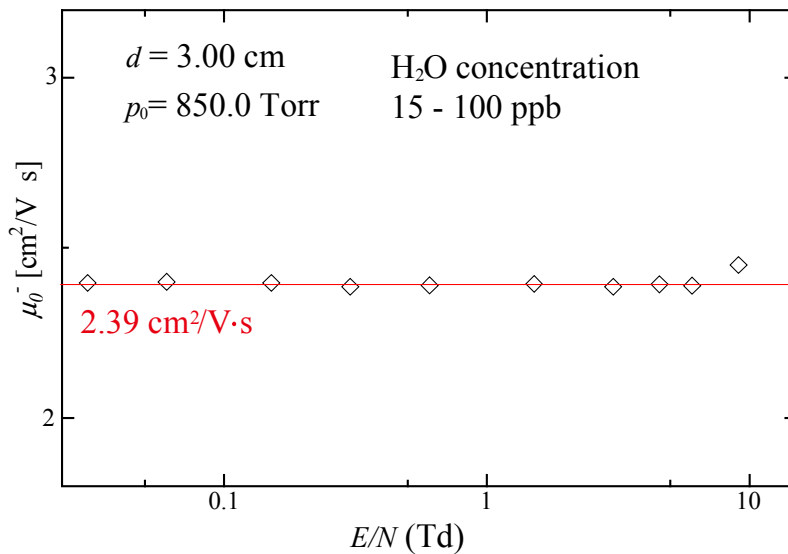


図 5-5 ガス流量 0.5 l/min 移動度平均値

ドリフトしているイオンが  $2.39 \text{ cm}^2/\text{V}\cdot\text{s}$  よりも高い移動度を持つ  $\text{O}^-$  や  $\text{O}_3^-$ <sup>(3)・(5)</sup> に変化したイオン種を観測したと考えられる。

図 5-5 で得られた移動度測定結果を負イオン移動度の観測頻度分布として図 5-6 にまとめた。流量 0.5 l/min,  $p_0=850 \text{ Torr}$ ,  $d=3 \text{ cm}$ ,  $3.0 \times 10^{-2} \leq E/N \leq 9.1 \text{ Td}$  であり,  $\text{H}_2\text{O}$  濃度は 15 - 100 ppb である。第 4 章での超高純度  $\text{O}_2$  中の移動度測定結果と同様にいずれの  $E/N$  においても移動度は  $2.39 \text{ cm}^2/\text{V}\cdot\text{s}$  をピークとして観測された。特に  $E/N = 1.5 \times 10^{-1} \text{ Td}$  において最も鋭いピークを描いており,  $E/N$  の上昇と共にピークの鋭さは無くなりばらつきが多くなった。上昇傾向にあった  $E/N=9.1 \text{ Td}$  ではピークは  $2.39 \text{ cm}^2/\text{V}\cdot\text{s}$  に加え, Snuggs ら<sup>(3)</sup>の報告した  $\text{O}^-$  や  $\text{O}_3^-$  の移動度に良く一致する  $2.56$  や  $3.20 \text{ cm}^2/\text{V}\cdot\text{s}$  にもピークが出現した。これらの特徴はいずれも第 4 章で得られた結果と同様であり, 既に述べてきたとおり光電子の  $\text{O}_2$  への電子付着によって形成されるイオンが  $E/N$  の上昇と共に  $\text{O}_2^-$  に加え  $\text{O}^-$  も形成されはじめ, さらに  $\text{O}_3^-$  へと変化したためである。また, ここではガスを流しながら実験を行なったが, ガス流しの有無に関係なく同様の再現性のある測定結果が得られた。

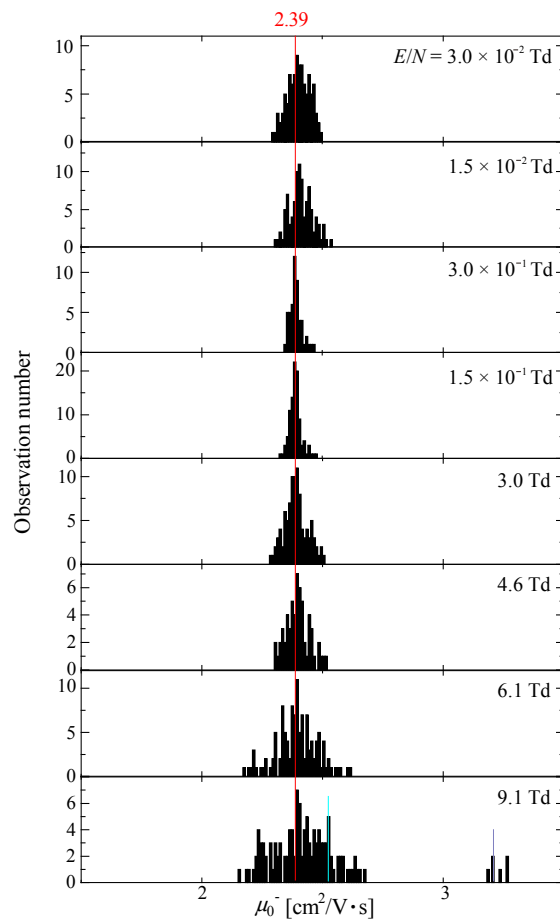


図 5-6 流量 0.5 l/min における負イオン移動度観測頻度分布

## 2) ガス流しなし

1) においてはガスを流しながら測定した結果について述べたが、これまでに述べてきたように第 3 章及び第 4 章と移動度の測定は CH 内にガスを封入した状態で行なっている。したがって、その状態での H<sub>2</sub>O 濃度についても検討する必要があった。ガス流しをしない場合においては、移動度測定中に HALO-H<sub>2</sub>O に O<sub>2</sub> を流すことが出来ないため、移動度の測定前と測定後に CH 内に封入していた O<sub>2</sub> をポンプでひき HALO-H<sub>2</sub>O に流すことによって H<sub>2</sub>O 濃度を測定し CH 内に封入されていた O<sub>2</sub> の H<sub>2</sub>O 濃度について検討した。具体的には以下のように行った。

CH のベーキング及び排気を十分に行った後、

a) O<sub>2</sub> ガスを CH へ封入，その後直ぐに真空ポンプで減圧しながらガスを H<sub>2</sub>O 濃度計に通し，少なくとも 10<sup>-8</sup> Torr まで排気をする。

b) a)の排気の後，O<sub>2</sub> ガスを CH へ封入し，約 2 - 3 h 程度の移動度測定を行う。

その後，真空ポンプで減圧しながらガスを HALO-H<sub>2</sub>O に通し，H<sub>2</sub>O 濃度を測定した。

図 5-7 はこのようにして得られた H<sub>2</sub>O 濃度である。実線は a)の移動度測定前の測定値，破線は b)の移動度測定後の測定値である。 $t = 0$  s で真空ポンプを作動させ，CH 内の O<sub>2</sub> ガスを流量 0.5 l/min で排気しながら H<sub>2</sub>O 濃度を測定した。測定は H<sub>2</sub>O 濃度が 10 ppb から始まっているが，これは HALO-H<sub>2</sub>O に予め O<sub>2</sub> ガスを CH を経由せずにバイパスして流していたためであり，実際に CH 内に封入されていた O<sub>2</sub> ガスの H<sub>2</sub>O 濃度は  $t = 180$  s 付近からのものである。

a)では  $t = 180$  s から約 70 ppb 一定の H<sub>2</sub>O 濃度を観測した。一方，b)の測定値は約 90 ppb まで H<sub>2</sub>O 濃度が上昇し，その後， $t = 800$  s あたりから a)と同じである 70 ppb の一定値を取る傾向が見られた。残念ながら， $t = 900$  s 付近で CH 内のガス圧力，即ち O<sub>2</sub> の残量が十分でなくなり，H<sub>2</sub>O 濃度の測定はこの時間までで行った。このように，CH 内にガスを封入した場合には，b)の移動度測定後の H<sub>2</sub>O 濃度が高くなるが，これは移動度測定中の時間経過によって CH 内壁から放出された H<sub>2</sub>O が原因であると考えられる。しかしながら，このような移動度測定中の CH 内壁からの H<sub>2</sub>O 放出を含めた H<sub>2</sub>O 濃度の変化はいずれの測定においても 30 - 100ppb であり，ガスを流した場合の 15 - 100ppb と同じ範囲内であった。

図 5-8 は第 4 章と同様の純度 99.99995 %の O<sub>2</sub> をガス精製器に通した超高純度 O<sub>2</sub> をガス流しのない CH に封入した状態において， $p_0 = 850.0$  Torr， $d = 3.00$  cm， $1.5 \times 10^{-1} \leq E/N \leq 4.6$  Td で移動度測定を行なった結果である。即ち，図 5-7 の a)

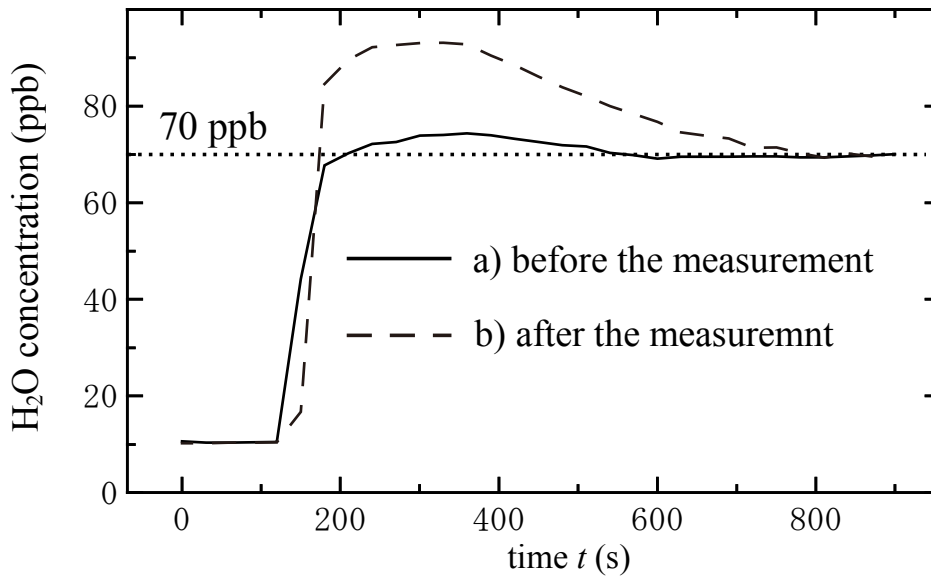


図 5-7 H<sub>2</sub>O 濃度の変化

と b)の間に行った移動度測定の結果である。先に述べた様に H<sub>2</sub>O 濃度は 30 - 100 ppb であった。各プロットはそれぞれの  $E/N$  で 100 回ずつ測定した移動度の平均値を示している。観測した換算移動度  $\mu_0^-$  の平均値は  $E/N$  に関わらず  $2.39 \text{ cm}^2/\text{V}\cdot\text{s}$  一定の値となり、 $p_0 = 760.0 \text{ Torr}$  よりも高い圧力であるが、これまでと同様の結果が得られた。

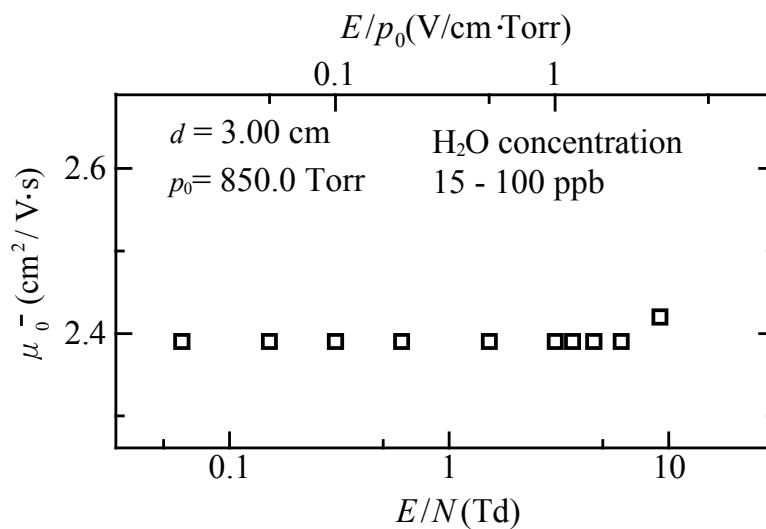


図 5-8 850.0 Torr における負イオン移動度

図 5-9 は図 5-8 で示した  $O_2$  を CH に封入した状態において、 $p_0 = 850.0$  Torr,  $d = 3.00$  cm,  $1.5 \times 10^{-1} \leq E/N \leq 4.6$  Td,  $H_2O$  濃度 30 - 100 ppb で得られた負イオン移動度の観測頻度分布である。頻度分布は各  $E/N$  それぞれ 100 回の測定結果を示している。いずれの  $E/N$  においても移動度は  $2.39 \text{ cm}^2/\text{V}\cdot\text{s}$  をピークとした分布が観測されたが、 $E/N$  の上昇と共にその分布は鋭くなり、 $E/N = 1.5$  Td において最も鋭いピークを描いた。それ以上においては  $E/N$  の上昇と共に分布は広くなる傾向となった。しかしながら、いずれの測定値においてもピークの値は  $2.39 \text{ cm}^2/\text{V}\cdot\text{s}$  であり、ピークを中心とした左右対称の頻度分布を観測した。このような傾向は第 3 章及び第 4 章で述べた結果と良く一致し、再現性の良い結果が得られた。

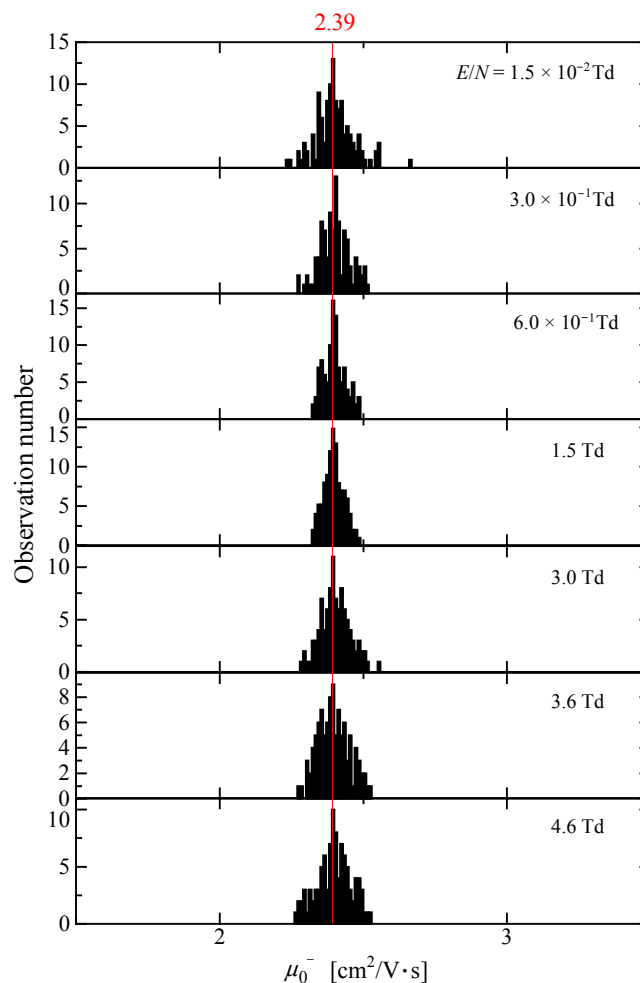


図 5-9 850.0 Torr, 15 ~ 100 ppb における負イオン移動度観測頻度分布

### 3) H<sub>2</sub>O 濃度に対する移動度の変化

図 5-10 は超高純度 O<sub>2</sub> 中で得られた負イオン移動度と H<sub>2</sub>O 濃度の測定結果と、これまでに著者の研究室で得られた各ガス純度の O<sub>2</sub> 中における負イオン移動度<sup>(6)・(9)</sup>を H<sub>2</sub>O 濃度の変化に対してまとめた結果である。●のプロットは前節までで述べた H<sub>2</sub>O 濃度における負イオン移動度である。■は第 3 章及び第 4 章で述べた純度 99.9999 % の高純度 O<sub>2</sub> 中における結果であるが、表 4-1 で述べたように公称値では 0.5 ppm 未満の H<sub>2</sub>O が含まれる。同様に△と◇のプロットは乗本ら<sup>(8)</sup>と林ら<sup>(9)</sup>の、それぞれ純度 99.9 % と 99.99 % の O<sub>2</sub> 中で得られた結果であるが、この O<sub>2</sub> 中には 2.5 ppm 未満の H<sub>2</sub>O が含まれている。これらの値を横軸としてプロットした。ここで、本研究の高純度及び超高純度 O<sub>2</sub> 中の負イオン移動度はステンレス鋼製の CH からなる実験装置によって得られた値であるのに対し、乗本らと林らの値はアクリル製の CH によって得られた値であることに注意しなければならないが、同図のように H<sub>2</sub>O 濃度の増加と共に移動度が減少しているのは、第 4 章で述べたように O<sub>2</sub><sup>-</sup>·(H<sub>2</sub>O)<sub>n</sub> のクラスターサイズ n が大きくなったためと考えられる。

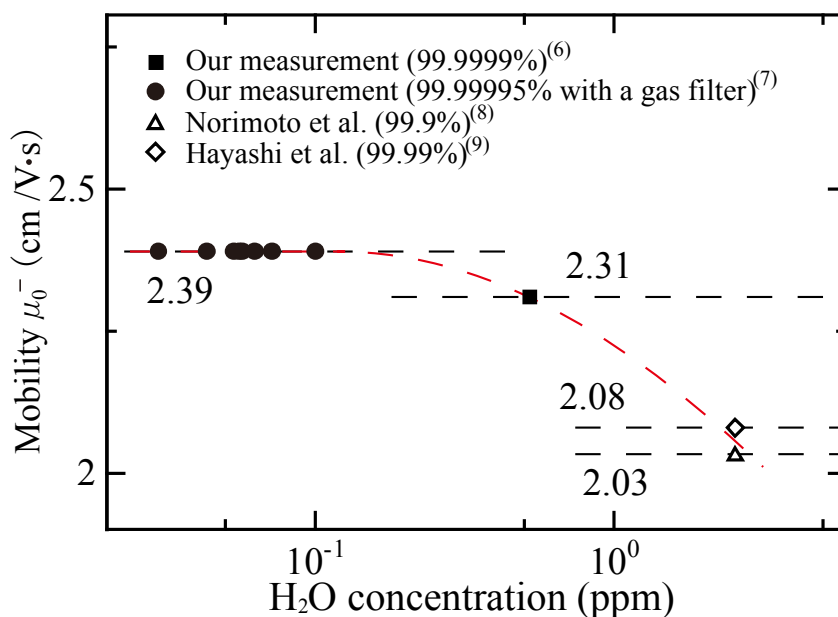


図 5-10 H<sub>2</sub>O 濃度に対する負イオン移動度の変化

### 5-3-2 観測したイオン種の検討

#### 1) O<sub>2</sub> 中の不純物によって生じるイオン - 分子反応

既に述べてきたように高純度 O<sub>2</sub> 中では O<sub>2</sub><sup>-</sup>·(H<sub>2</sub>O)<sub>n</sub> と考えられる 2.31 cm<sup>2</sup>/V·s, 超高純度 O<sub>2</sub> 中では O<sub>4</sub><sup>-</sup> と考えられる 2.39 cm<sup>2</sup>/V·s の移動度が, 更に著者の研究室での結果を含めると H<sub>2</sub>O 濃度と共に移動度が減少する結果が得られた。これまでに報告されている O<sub>2</sub><sup>-</sup> の移動度<sup>(3)・(23)</sup>においても 2.00 - 2.47 cm<sup>2</sup>/V·s の間ではばつきがあるが, このような移動度の違いには H<sub>2</sub>O をはじめとしたガス中に含まれる不純物とドリフトしているイオンが衝突することによって形成される不純物イオンの影響が考えられる。

本項では, このような移動度の変化をイオン - 分子反応によるイオン種の変化を含めて議論する。高純度と超高純度 O<sub>2</sub> 中に含まれる不純物は表 4-1 に示した通りであり, N<sub>2</sub>, CO, CO<sub>2</sub>, Ar, THC (Total Hydro Carbon), H<sub>2</sub>O などが挙げられるが, この中で高純度 O<sub>2</sub> 中では H<sub>2</sub>O 及び CO<sub>2</sub> の濃度はそれぞれ 0.1, 0.5 ppm 未満であるのに対し, 超高純度 O<sub>2</sub> 中ではフィルターによりいずれも 100 ppt 未満まで除去できる。そして, このような H<sub>2</sub>O と CO<sub>2</sub> が O<sub>2</sub> 中においてドリフトしているイオン種と反応することを第 4 章で述べが, 超高純度 O<sub>2</sub> 中での H<sub>2</sub>O 濃度は前節で測定した結果より, 15 - 100 ppb であった。一方, 不純物である CO<sub>2</sub> もフィルターによって同様なレベルまで除去できたと考える。そこで, 高純度及び

表 5-1 高純度及び超高純度 O<sub>2</sub> 中に含まれる不純物とその濃度

不純物	高純度 O <sub>2</sub> <sup>*</sup>	超高純度 O <sub>2</sub> <sup>**</sup>
N <sub>2</sub>	< 0.2 ppm	< 0.2 ppm
CO	< 0.1 ppm	< 0.02 ppm
CO <sub>2</sub>	< 0.1 ppm	15 ~ 100 ppb
Ar	< 0.1 ppm	< 0.05 ppm
THC	< 0.1 ppm	< 0.02 ppm
H <sub>2</sub> O	< 0.522 ppm	15 ~ 100 ppb



超高純度 O<sub>2</sub> に含まれる不純物を、本章における H<sub>2</sub>O 濃度測定の結果を含めて表 5-1 にまとめた。主な不純物の濃度は表 4-1 と同様であるが、本章で測定を行った H<sub>2</sub>O 濃度と、そこから推測した CO<sub>2</sub> 濃度は 15 ~ 100 ppb とした。

このような状況において生ずると考えられる O<sub>2</sub> 中でのイオン - 分子反応を図 5-11 に、また同図中における  $k_1 - k_{13}$  までの反応速度係数<sup>(24) - (31)</sup>を表 5-2 にまとめた。O<sub>2</sub> 中では電子エネルギーが低い場合には O<sub>2</sub> 分子と三体衝突によって付着し O<sub>2</sub><sup>-</sup>を形成する。電子エネルギーが高くなると O<sup>-</sup>への解離付着が生じるが、このしきい値は 4.4 eV<sup>(32), (33)</sup>であり、約 10 Td 程度の  $E/N$  が必要であるので考慮しなかった。このようにして形成した O<sub>2</sub><sup>-</sup>は、O<sub>2</sub>, H<sub>2</sub>O, CO<sub>2</sub> 等と反応しながらドリフトし、クラスターイオンを形成する。また、O<sub>2</sub><sup>-</sup>·(H<sub>2</sub>O)と CO<sub>4</sub><sup>-</sup>, O<sub>2</sub><sup>-</sup>·(H<sub>2</sub>O)<sub>2</sub>と CO<sub>4</sub><sup>-</sup>·(H<sub>2</sub>O), O<sub>2</sub><sup>-</sup>·(H<sub>2</sub>O)<sub>3</sub>と CO<sub>4</sub><sup>-</sup>·(H<sub>2</sub>O)<sub>2</sub>はそれぞれ H<sub>2</sub>O と CO<sub>2</sub> との衝突によって互いに変化する。O<sub>4</sub><sup>-</sup>は N<sub>2</sub> と CO との衝突によって、それぞれ N<sub>2</sub>O<sub>2</sub><sup>-</sup>, O<sub>3</sub><sup>-</sup>に変化する可能性もあるが、そのレート係数は 10<sup>-11</sup> cm<sup>3</sup>/s<sup>(30)</sup>であり、これは  $k_5$  と  $k_6$  の 10<sup>-9</sup> と 10<sup>-10</sup> cm<sup>3</sup>/s オーダーと比べて小さいのでここでは考慮しなかった。このように、O<sub>2</sub> 中の反応速度係数を調べた結果、本研究のように低  $E/N$  において観測される可能性があるイオン種は、O<sub>2</sub><sup>-</sup>, O<sub>4</sub><sup>-</sup>, O<sub>2</sub><sup>-</sup>·(H<sub>2</sub>O)<sub>n</sub>, CO<sub>4</sub><sup>-</sup>·(H<sub>2</sub>O)<sub>n</sub> などであると考えられる。

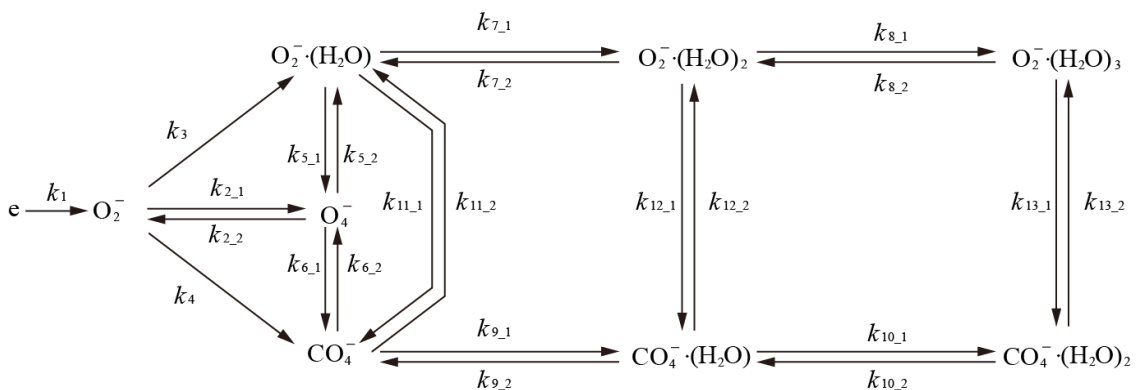


図 5-11 O<sub>2</sub> 中に 15 - 100 ppb の H<sub>2</sub>O と CO<sub>2</sub> が存在する場合のイオン分子反応

表 5-2 O<sub>2</sub> 中のイオン分子反応速度係数

No.	Reactions	Rate constants	Ref.
$k_1$	$e + O_2 + O_2 \rightarrow O_2^- + O_2$	$2.0 \times 10^{-30} \text{ cm}^6/\text{s}$	(24)
$k_{2\_1}$	$O_2^- + O_2 + O_2 \rightarrow O_4^- + O_2$	$3.0 \times 10^{-31} \text{ cm}^6/\text{s}$	(25)
$k_{2\_2}$	$O_4^- + O_2 \rightarrow O_2^- + O_2 + O_2$	$2.0 \times 10^{-14} \text{ cm}^3/\text{s}$	(25)
$k_3$	$O_2^- + H_2O + O_2 \rightarrow O_2^-\cdot(H_2O) + O_2$	$2.2 \times 10^{-28} \text{ cm}^6/\text{s}$	(26)
$k_4$	$O_2^- + CO_2 + O_2 \rightarrow CO_4^- + O_2$	$4.7 \times 10^{-29} \text{ cm}^6/\text{s}$	(26)
$k_{5\_1}$	$O_4^- + H_2O \rightarrow O_2^-\cdot(H_2O) + O_2$	$1.5 \times 10^{-9} \text{ cm}^3/\text{s}$	(27)
$k_{5\_2}$	$O_2^-\cdot(H_2O) + O_2 \rightarrow O_4^- + H_2O$	$2.5 \times 10^{-15} \text{ cm}^3/\text{s}$	(28)
$k_{6\_1}$	$O_4^- + CO_2 \rightarrow CO_4^- + O_2$	$4.3 \times 10^{-10} \text{ cm}^3/\text{s}$	(29)
$k_{6\_2}$	$CO_4^- + O_2 \rightarrow O_4^- + CO_2$	$2.1 \times 10^{-14} \text{ cm}^3/\text{s}$	(30)
$k_{7\_1}$	$O_2^-\cdot(H_2O) + H_2O + O_2 \rightarrow O_2^-\cdot(H_2O)_2 + O_2$	$6.0 \times 10^{-28} \text{ cm}^6/\text{s}$	(26)
$k_{7\_2}$	$O_2^-\cdot(H_2O)_2 + O_2 \rightarrow O_2^-\cdot(H_2O) + H_2O + O_2$	$1.1 \times 10^{-14} \text{ cm}^3/\text{s}$	(27)
$k_{8\_1}$	$O_2^-\cdot(H_2O)_2 + H_2O + O_2 \rightarrow O_2^-\cdot(H_2O)_3 + O_2$	$2.1 \times 10^{-28} \text{ cm}^6/\text{s}$	(31)
$k_{8\_2}$	$O_2^-\cdot(H_2O)_3 + O_2 \rightarrow O_2^-\cdot(H_2O)_2 + H_2O + O_2$	$3.0 \times 10^{-14} \text{ cm}^3/\text{s}$	(31)
$k_{9\_1}$	$CO_4^- + H_2O + O_2 \rightarrow CO_4^-\cdot(H_2O) + O_2$	$1.0 \times 10^{-28} \text{ cm}^6/\text{s}$	(31)
$k_{9\_2}$	$CO_4^-\cdot(H_2O) + O_2 \rightarrow CO_4^- + H_2O + O_2$	$1.0 \times 10^{-14} \text{ cm}^3/\text{s}$	(31)
$k_{10\_1}$	$CO_4^-\cdot(H_2O) + H_2O + O_2 \rightarrow CO_4^-\cdot(H_2O)_2 + O_2$	$1.0 \times 10^{-28} \text{ cm}^6/\text{s}$	(31)
$k_{10\_2}$	$CO_4^-\cdot(H_2O)_2 + O_2 \rightarrow CO_4^-\cdot(H_2O) + H_2O + O_2$	$1.0 \times 10^{-13} \text{ cm}^3/\text{s}$	(31)
$k_{11\_1}$	$O_2^-\cdot(H_2O) + CO_2 \rightarrow CO_4^- + H_2O$	$5.8 \times 10^{-10} \text{ cm}^3/\text{s}$	(30)
$k_{11\_2}$	$CO_4^- + H_2O \rightarrow O_2^-\cdot(H_2O) + CO_2$	$2.5 \times 10^{-10} \text{ cm}^3/\text{s}$	(31)
$k_{12\_2}$	$O_2^-\cdot(H_2O)_2 + CO_2 \rightarrow CO_4^-\cdot(H_2O) + H_2O$	$6.6 \times 10^{-12} \text{ cm}^3/\text{s}$	(31)
$k_{12\_2}$	$CO_4^-\cdot(H_2O) + H_2O \rightarrow O_2^-\cdot(H_2O)_2 + CO_2$	$1.0 \times 10^{-10} \text{ cm}^3/\text{s}$	(31)
$k_{13\_1}$	$O_2^-\cdot(H_2O)_3 + CO_2 \rightarrow CO_4^-\cdot(H_2O)_2 + H_2O$	$1.0 \times 10^{-10} \text{ cm}^3/\text{s}$	(31)
$k_{13\_2}$	$CO_4^-\cdot(H_2O)_2 + H_2O \rightarrow O_2^-\cdot(H_2O)_3 + CO_2$	$1.0 \times 10^{-14} \text{ cm}^3/\text{s}$	(31)

2) 不純物濃度と反応速度係数を用いた連続の式の計算

このようなイオン分子反応のレート係数を用いて、時間の項についてイオンと電子についての以下の連続の式(5.7) - (5.15)を解いた。

$$dN[e] = -k_1 n[O_2]^2 N[e] dt \quad (5.7)$$

$$dN[O_2^-] = \left( k_1 n[O_2]^2 N[e] - k_{2\_1} n[O_2]^2 N[O_2^-] + k_{2\_2} n[O_2] N[O_4^-] - k_3 n[O_2] n[H_2O] N[O_2^-] - k_4 n[O_2] n[CO_2] N[O_2^-] \right) dt \quad (5.8)$$

$$dN[\text{O}_4^-] = \left( k_{2_1} n[\text{O}_2]^2 N[\text{O}_2^-] + k_{2_2} n[\text{O}_2] N[\text{O}_4^-] + k_{5_1} n[\text{H}_2\text{O}] N[\text{O}_4^-] \right. \\ \left. - k_{5_2} N[\text{O}_2^- \cdot (\text{H}_2\text{O})] n[\text{O}_2] + k_{6_1} N[\text{O}_4^-] n[\text{CO}_2] - k_{6_2} n[\text{O}_2] N[\text{CO}_4^-] \right) dt \quad (5.9)$$

$$dN[\text{O}_2^- (\text{H}_2\text{O})] = \left( k_3 n[\text{O}_2] n[\text{H}_2\text{O}] N[\text{O}_2^-] - k_{5_1} n[\text{H}_2\text{O}] N[\text{O}_4^-] + k_{5_2} N[\text{O}_2^- (\text{H}_2\text{O})] n[\text{O}_2] \right. \\ \left. - k_{7_1} n[\text{O}_2] n[\text{H}_2\text{O}] N[\text{O}_2^- (\text{H}_2\text{O})] + k_{7_2} N[\text{O}_2^- (\text{H}_2\text{O})_2] n[\text{O}_2] \right. \\ \left. - k_{11_1} n[\text{CO}_2] N[\text{O}_2^- (\text{H}_2\text{O})] + k_{11_2} n[\text{H}_2\text{O}] N[\text{CO}_4^-] \right) dt \quad (5.10)$$

$$dN[\text{CO}_4^-] = \left( k_4 n[\text{O}_2] n[\text{CO}_2] N[\text{O}_2^-] - k_{6_1} n[\text{CO}_2] N[\text{O}_4^-] + k_{6_2} N[\text{CO}_4^-] n[\text{O}_2] \right. \\ \left. - k_{9_1} n[\text{CO}_2] n[\text{H}_2\text{O}] N[\text{CO}_4^-] + k_{9_2} N[\text{CO}_4^- (\text{H}_2\text{O})] n[\text{O}_2] \right. \\ \left. + k_{11_1} n[\text{CO}_2] N[\text{O}_2^- \cdot (\text{H}_2\text{O})] - k_{11_2} n[\text{H}_2\text{O}] N[\text{CO}_4^-] \right) dt \quad (5.11)$$

$$dN[\text{O}_2^- (\text{H}_2\text{O})_2] = \left( k_{7_1} n[\text{O}_2] n[\text{H}_2\text{O}] N[\text{O}_2^- (\text{H}_2\text{O})] - k_{7_2} N[\text{O}_2^- (\text{H}_2\text{O})_2] n[\text{O}_2] \right. \\ \left. - k_{8_1} n[\text{O}_2] n[\text{H}_2\text{O}] N[\text{O}_2^- (\text{H}_2\text{O})_2] + k_{8_2} N[\text{O}_2^- (\text{H}_2\text{O})_3] n[\text{O}_2] \right. \\ \left. - k_{12_1} n[\text{CO}_2] N[\text{O}_2^- (\text{H}_2\text{O})_2] + k_{12_2} n[\text{H}_2\text{O}] N[\text{CO}_4^- (\text{H}_2\text{O})] \right) dt \quad (5.12)$$

$$dN[\text{CO}_4^- (\text{H}_2\text{O})] = \left( k_{9_1} n[\text{CO}_2] n[\text{H}_2\text{O}] N[\text{CO}_4^-] - k_{9_2} N[\text{CO}_4^- (\text{H}_2\text{O})] n[\text{O}_2] \right. \\ \left. - k_{10_1} n[\text{O}_2] n[\text{CO}_2] N[\text{CO}_4^- (\text{H}_2\text{O})] + k_{10_2} N[\text{CO}_4^- (\text{H}_2\text{O})_2] n[\text{O}_2] \right. \\ \left. + k_{12_1} n[\text{CO}_2] N[\text{O}_2^- (\text{H}_2\text{O})_2] - k_{12_2} n[\text{H}_2\text{O}] N[\text{CO}_4^- (\text{H}_2\text{O})] \right) dt \quad (5.13)$$

$$dN[\text{O}_2^- (\text{H}_2\text{O})_3] = \left( k_{8_1} n[\text{O}_2] n[\text{H}_2\text{O}] N[\text{O}_2^- (\text{H}_2\text{O})_2] + k_{8_2} N[\text{O}_2^- (\text{H}_2\text{O})_3] n[\text{O}_2] \right. \\ \left. - k_{13_1} n[\text{CO}_2] N[\text{O}_2^- (\text{H}_2\text{O})_3] + k_{13_2} n[\text{H}_2\text{O}] N[\text{CO}_4^- (\text{H}_2\text{O})_2] \right) dt \quad (5.14)$$

$$dN[\text{CO}_4^- (\text{H}_2\text{O})_2] = \left( k_{10_1} n[\text{O}_2] n[\text{CO}_2] N[\text{CO}_4^- (\text{H}_2\text{O})] - k_{10_2} N[\text{CO}_4^- (\text{H}_2\text{O})_2] n[\text{O}_2] \right. \\ \left. + k_{13_1} n[\text{CO}_2] N[\text{O}_2^- (\text{H}_2\text{O})_3] - k_{13_2} n[\text{H}_2\text{O}] N[\text{CO}_4^- (\text{H}_2\text{O})_2] \right) dt \quad (5.15)$$

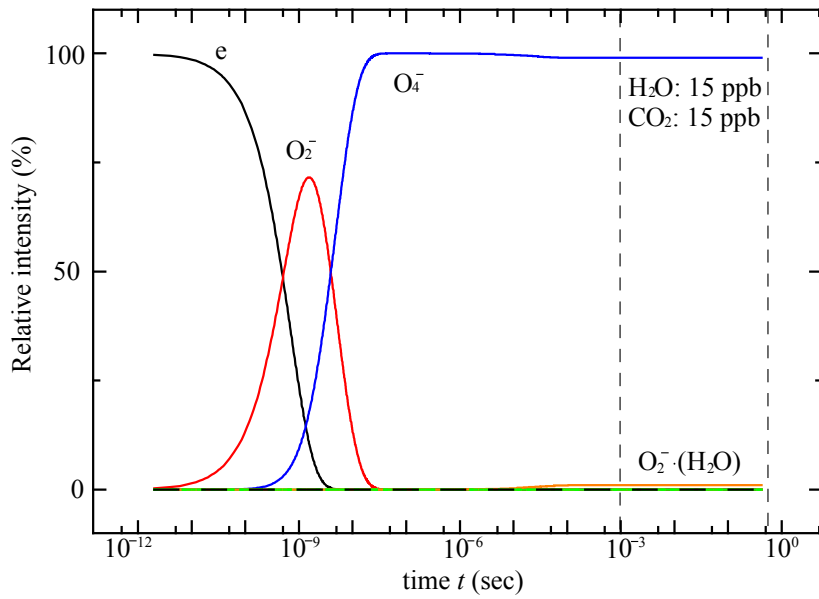
ここで  $n[\text{O}_2]$ ,  $n[\text{H}_2\text{O}]$ ,  $n[\text{CO}_2]$  はそれぞれ中性の  $\text{O}_2$ ,  $\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{CO}_2$  密度であり,  $N[e]$ ,  $N[\text{O}_2^-]$ ,  $N[\text{O}_4^-]$ ,  $N[\text{O}_2^- \cdot (\text{H}_2\text{O})]$ ,  $N[\text{O}_2^- \cdot (\text{H}_2\text{O})_2]$ ,  $N[\text{O}_2^- \cdot (\text{H}_2\text{O})_3]$ ,  $N[\text{CO}_4^-]$ ,  $N[\text{CO}_4^- \cdot (\text{H}_2\text{O})]$ ,

$N[\text{CO}_4^{\cdot-}(\text{H}_2\text{O})_2]$ は、それぞれの電子と負イオン密度である。 $t = 0 \text{ s}$ において初期電子を  $10^4$ 個とし、 $\text{O}_2$ 密度を 760 Torr に相当する  $2.69 \times 10^{19} \text{ cm}^{-3}$ として、 $\text{H}_2\text{O}$ と $\text{CO}_2$ の濃度を変えて計算を行なった。

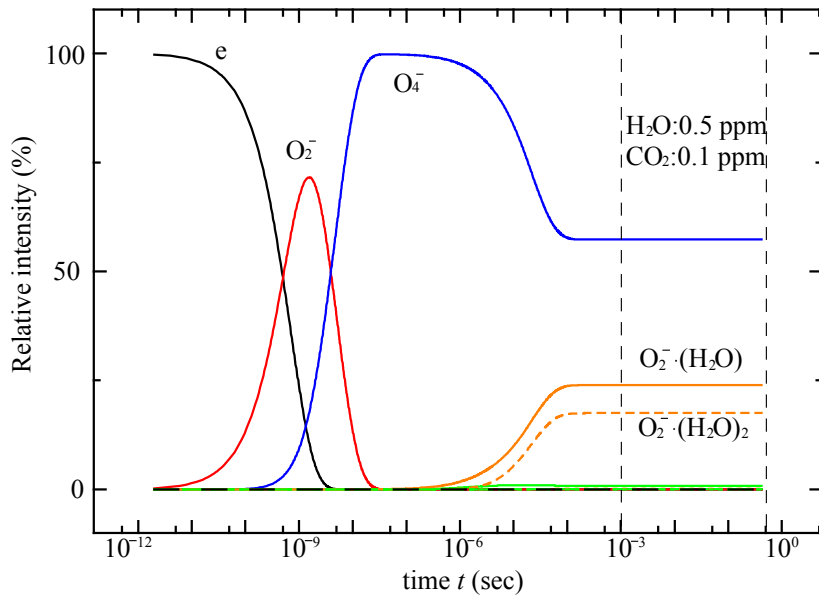
図 5-12 は a)超高純度  $\text{O}_2$  中, b)は高純度  $\text{O}_2$  中に含まれる  $\text{H}_2\text{O}$  と  $\text{CO}_2$  をそれぞれ考慮して計算を行なった結果である。ここで, a)は  $\text{H}_2\text{O}$  濃度を測定した結果から  $\text{H}_2\text{O}$  濃度は 15ppb とし,  $\text{CO}_2$  も先に述べたようにガス精製器によって同様なレベルまで除去されると考えて 15ppb とした。b)は  $\text{H}_2\text{O}$  と  $\text{CO}_2$  は表 4-1 に示した値を参考に 0.5, 0.1ppm とした。

いずれの図においても, 黒線で示した電子は ns オーダーの短い時間で  $\text{O}_2$  に付着し赤線で示した  $\text{O}_2^{\cdot-}$ を形成する。このようにして形成された  $\text{O}_2^{\cdot-}$ は直ちに青線で示した  $\text{O}_4^{\cdot-}$ へと変化する。ここで, a)のように  $\text{H}_2\text{O}$  と  $\text{CO}_2$  が 15 ppb と少ない場合には,  $\text{O}_2^{\cdot-}(\text{H}_2\text{O})_n$  及び  $\text{CO}_4^{\cdot-}(\text{H}_2\text{O})_n$  の不純物イオンはほとんど形成されず, 最終的には  $\text{O}_4^{\cdot-}$ のみが支配的となる。これに対し, 同図 b)のように不純物として  $\text{H}_2\text{O}$  と  $\text{CO}_2$  がそれぞれ 0.5, 0.1ppm 程度存在していれば,  $\text{O}_4^{\cdot-}$ はそのままドリフトするものがあれば,  $\text{H}_2\text{O}$  と反応しオレンジの線で示した  $\text{O}_2^{\cdot-}(\text{H}_2\text{O})$ ,  $\text{O}_2^{\cdot-}(\text{H}_2\text{O})_2$  のクラスターイオンに変化するものも現れるが, 緑の線で示した  $\text{CO}_4^{\cdot-}(\text{H}_2\text{O})_n$  ( $n = 1, 2$ )はほとんど出現しなかった。

同図中の 2 本の破線で示した約 1 ~ 500 ms は, 本研究で 2.31 及び 2.39  $\text{cm}^2/\text{V}\cdot\text{s}$  を観測した  $2.83 \times 10^{-2} < E/N < 5.31 \text{ Td}$  におけるイオンドリフト時間であるが, この範囲内ではイオン強度の時間的変化がなく平衡状態となった。今回の条件において,  $\text{CO}_4^{\cdot-}(\text{H}_2\text{O})_n$  はほとんど出現しなかったが, 言うまでもなく  $\text{H}_2\text{O}$  より  $\text{CO}_2$  が多量に含まれる場合は  $\text{O}_2^{\cdot-}(\text{H}_2\text{O})_n$  と同様に,  $\text{CO}_4^{\cdot-}(\text{H}_2\text{O})_n$  が形成されると考えられる。ここで, 高純度と超高純度  $\text{O}_2$  中での移動度の違いについて検討する。本研究での  $p_0 = 760.0 \text{ Torr}$  ( $N = 2.69 \times 10^{19} \text{ cm}^{-3}$ )の場合について考えると,  $2.83 \times 10^{-2} < E/N < 5.31 \text{ Td}$  におけるイオンドリフト時間は, 同図中に点線で示し



a)  $O_2$  密度:  $2.69 \times 10^{19} \text{ cm}^{-3}$  ( $p_0 = 760.0 \text{ Torr}$ ),  $H_2O, CO_2$  密度:  $4.03 \times 10^{11}, 4.03 \times 10^{11} \text{ cm}^{-3}$  (15 ppb に相当), 縦の破線は本研究で観測した  $2.83 \times 10^{-2} < E/N < 5.31 \text{ Td}$  におけるイオンドリフト時間である。



b)  $O_2$  密度:  $2.69 \times 10^{19} \text{ cm}^{-3}$  ( $p_0 = 760.0 \text{ Torr}$ ),  $H_2O, CO_2$  密度:  $1.34 \times 10^{13}, 2.69 \times 10^{12} \text{ cm}^{-3}$  (0.5 ppm, 0.1 ppm に相当), 縦の破線は本研究で観測した  $2.83 \times 10^{-2} < E/N < 5.31 \text{ Td}$  におけるイオンドリフト時間に相当する。

図 5-12 電子とイオンの相対強度の時間的变化

た約 1 ms ~ 1 s にあたるが、この時間内にイオン - 分子反応は平衡状態に達し、ドリフト時間に関わらずイオンの相対強度は一定になることが同図より明らかとなった。

同図 a)においては、この時間内では  $O_4^-$  の相対強度が支配的であるので超高純度  $O_2$  中で観測した  $2.39 \text{ cm}^2/\text{V}\cdot\text{s}$  も、 $E/N$  に関わらず  $O_4^-$  が観測されると考えられる。これに対し、同図 b)においては  $O_4^-$  に加え  $O_2^-\cdot(H_2O)$ ,  $O_2^-\cdot(H_2O)_2$  が 20% 程度の相対強度になるものの、依然として  $O_4^-$  が支配的であった。高純度  $O_2$  中に含まれる  $H_2O$  濃度の公称値よりも実際には多くの  $H_2O$  が存在していたためと考えられるので、このような本研究でのイオンドリフト時間、約 1 ~ 500 ms を含めた平衡状態における  $H_2O$  濃度に対するイオン強度の変化をまとめた。その結果を図 5-13 に示す。ここで、不純物としての  $CO_2$  は図 5-12 に示すように、今回の条件ではイオン強度に影響を与えないので考慮しなかった。

同図において  $H_2O$  濃度が 100 ppt を越えるあたりまでは、 $O_4^-$  のイオン強度が強く、 $H_2O$  濃度の増加と共に  $O_2^-\cdot(H_2O)_n$  ( $n = 1, 2, 3$ ) が増加していくが、1000 ppb (1 ppm) 程度で  $O_2^-\cdot(H_2O)_2$  が  $O_4^-$  のイオン強度よりも大きくなった。このようにして、

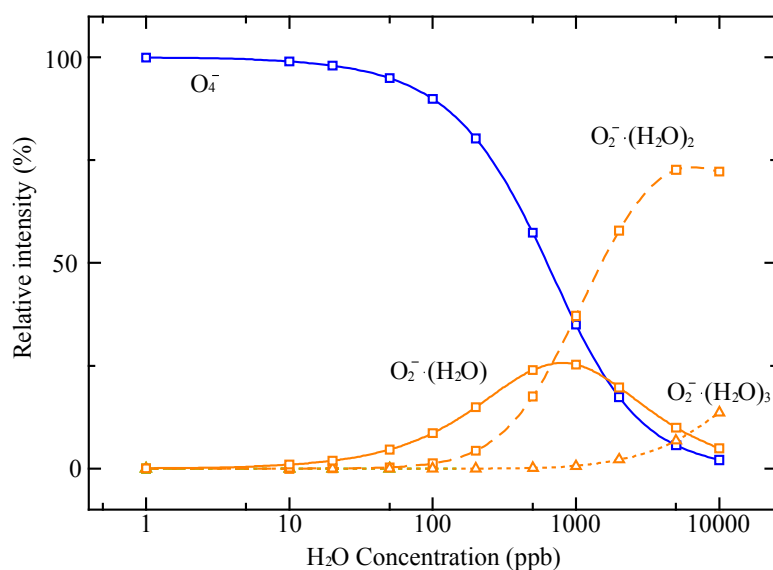


図 5-13 本研究でのイオンドリフト時間(1 ~ 500 ms)を含めた平衡状態における  $H_2O$  濃度に対する各種イオンの相対強度の変化

高純度 O<sub>2</sub> 中の H<sub>2</sub>O 濃度は表 5-1 に示した通り 15 ~ 100 ppb であるので、観測した 2.39 cm<sup>2</sup>/V·s の移動度は O<sub>4</sub><sup>-</sup>のものであったと判断できる。

これに対し、本研究で用いた高純度 O<sub>2</sub> 中の H<sub>2</sub>O 濃度は 0.5 ppm 未満であるが、H<sub>2</sub>O 濃度が 0.5 ppm においては O<sub>2</sub><sup>-</sup>·(H<sub>2</sub>O) が 25%、O<sub>2</sub><sup>-</sup>·(H<sub>2</sub>O)<sub>2</sub> が 20% 程度の相対強度であるものの、O<sub>4</sub><sup>-</sup>の相対強度は約 60 % と依然として支配的である。しかしながら、観測した移動度は 2.31 cm<sup>2</sup>/V·s であり O<sub>4</sub><sup>-</sup>の 2.39 cm<sup>2</sup>/V·s とは異なるイオン種によるものと考えられる。このような計算結果は先に述べたように反応速度係数とガス密度から求まるが、反応速度係数も報告者によって異なる値が報告されている場合や、推定した値である場合があるため検討する必要がある。

### 3) 反応速度係数の検討及びイオン種の検討

O<sub>2</sub><sup>-</sup>が O<sub>2</sub> と三体衝突し O<sub>4</sub><sup>-</sup>へと変化する反応速度係数  $k_{2\_1}$  は表 5-2 に示したように  $3.0 \times 10^{-31}$  cm<sup>6</sup>/s であると L. G. McKnight and J. M. Sawina<sup>(25)</sup> は報告しているが、これ以外にも J. D. Payzant and P. Kebarle<sup>(27)</sup> や J. L. Pack and A. V. Phelps<sup>(34)</sup> によって、それぞれ  $5.1 \times 10^{-31}$  cm<sup>6</sup>/s、 $4 \times 10^{-31}$  cm<sup>6</sup>/s と同じ 10<sup>-31</sup> オーダーのよく一致する値が報告されている。また、 $k_{2\_1}$  の逆反応である  $k_{2\_2}$  は同様に L. G. McKnight and J. M. Sawina が  $2.0 \times 10^{-14}$  cm<sup>3</sup>/s と報告しているが、Payzant and P. Kebarle も  $1.6 \times 10^{-14}$  cm<sup>3</sup>/s とよく一致した値を報告しており、複数の報告者によって同じオーダーの値が報告されていることから、これらの反応速度係数  $k_{2\_1}$ 、 $k_{2\_2}$  は妥当であると判断できる。

これに対し、O<sub>2</sub><sup>-</sup>·(H<sub>2</sub>O) の形成に大きく関わってくる  $k_{5\_1}$  及び  $k_{5\_2}$  は、著者の知る限りでは表 5-2 に示した J. D. Payzant and P. Kebarle<sup>(27)</sup> と D. A. Parkes<sup>(28)</sup> のそれぞれ  $1.5 \times 10^{-9}$ 、 $2.5 \times 10^{-15}$  cm<sup>3</sup>/s のみが報告されている。さらに、 $k_8 \sim k_{13}$  のクラスターイオンのサイズ  $n$  が 2 以上の反応速度係数は M. L. Huertas ら<sup>(31)</sup> の値を用いたが、この値についての詳細な記述は論文中になく推測した値であることを

述べている。このように、 $O_2^-(H_2O)_n$ を形成するイオン - 分子反応の反応速度係数は十分でない面もみられるため、図 5-13 においては高純度  $O_2$  中の  $2.31 \text{ cm}^2/V\cdot\text{s}$  の移動度も超高純度  $O_2$  中と同様に  $O_4^-$  の移動度であるような結果が得られたが、反応速度係数が妥当でないとも考えられる。

そこで、15 ~ 100 ppb の超高純度  $O_2$  中では  $O_4^-$ 、高純度  $O_2$  中の  $H_2O$  濃度を 0.5 ppm と仮定し、この濃度では次の  $O_2^-(H_2O)$  が支配的となるように、表 5-2 に示した反応速度係数のうち、妥当でないと考えられる  $k_{5\_1}, k_{5\_2}, k_{7\_1}, k_{7\_2}, k_{8\_1}, k_{8\_2}$  を

表 5-3 新たに推定したイオン分子反応の反応速度係数

No.	Reactions	Rate constants
$k_{5\_1}$	$O_4^- + H_2O \rightarrow O_2^-(H_2O) + O_2$	$3.0 \times 10^{-9} \text{ cm}^3/\text{s}$
$k_{5\_2}$	$O_2^-(H_2O) + O_2 \rightarrow O_4^- + H_2O$	$5.0 \times 10^{-16} \text{ cm}^3/\text{s}$
$k_{7\_1}$	$O_2^-(H_2O) + H_2O + O_2 \rightarrow O_2^-(H_2O)_2 + O_2$	$1.0 \times 10^{-29} \text{ cm}^6/\text{s}$
$k_{7\_2}$	$O_2^-(H_2O)_2 + O_2 \rightarrow O_2^-(H_2O) + H_2O + O_2$	$1.1 \times 10^{-15} \text{ cm}^3/\text{s}$
$k_{8\_1}$	$O_2^-(H_2O)_2 + H_2O + O_2 \rightarrow O_2^-(H_2O)_3 + O_2$	$2.1 \times 10^{-29} \text{ cm}^6/\text{s}$
$k_{8\_2}$	$O_2^-(H_2O)_3 + O_2 \rightarrow O_2^-(H_2O)_2 + H_2O + O_2$	$3.0 \times 10^{-13} \text{ cm}^3/\text{s}$

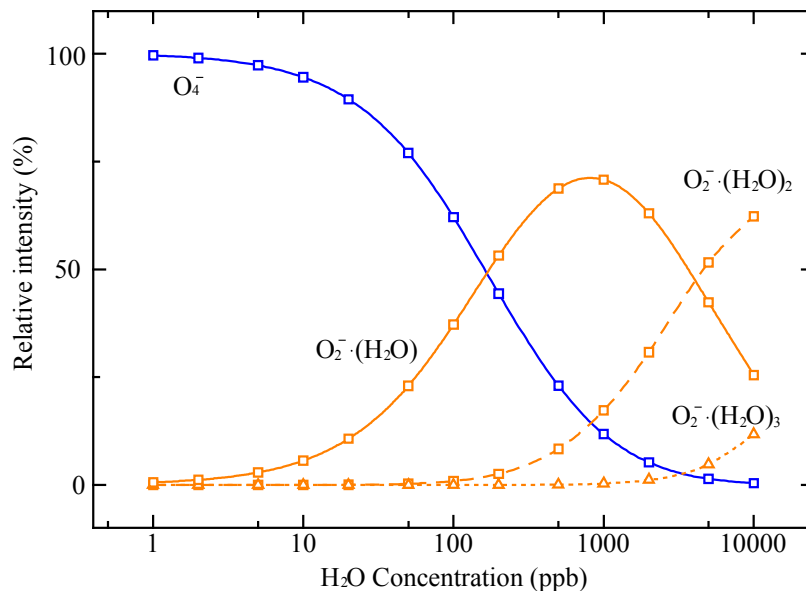


図 5-14 新たに推定した反応速度係数を用いて連続の式を解いた結果より求まる  $H_2O$  濃度に対するイオン相対強度の変化

本研究でのイオンドリフト時間(1 ~ 500 ms)を含めた平衡状態での観測時間における値である。



新たに推定した。このような条件に一致する反応速度係数の組み合わせは複数あるが、その1つを表 5-3 に、それらを用いて連続の式を解いた結果を図 5-14 に示した。

同図において  $O_4^-$  は図 5-13 と同様に 100ppb 程度まで支配的であるが、 $H_2O$  濃度の増加と共に  $O_4^-$  から  $O_2^-(H_2O)$ ,  $O_2^-(H_2O)_2$  と大きなクラスターイオンの相対強度が大きくなる。このように、0.5 ppm では  $O_2^-(H_2O)$  が約 80% の相対強度となり支配的であり、10 ppm では  $O_2^-(H_2O)_2$  が支配的となる。同図に従うと本研究で  $H_2O$  濃度が 15 ~ 100 ppb の超高純度  $O_2$  中で観測した  $2.39 \text{ cm}^2/V\cdot\text{s}$  は  $O_4^-$  であることは図 5-13 と同様に確かである。

これに対し、0.5 ppm 程度の  $H_2O$  濃度と考えられる高純度  $O_2$  中で観測された  $2.31 \text{ cm}^2/V\cdot\text{s}$  は、 $O_2^-(H_2O)$  が支配的である結果となった。さらに  $H_2O$  濃度が上昇していくと、そのクラスターサイズも大きくなり、これによって図 5-13 に示したように移動度が低下することを支持している。同図にしたがうと、乗本ら<sup>(8)</sup> と林ら<sup>(9)</sup> は  $2.03, 2.08 \text{ cm}^2/V\cdot\text{s}$  の移動度を 2.5 ppm 未満の  $H_2O$  を含む 99.9% と 99.99% の  $O_2$  を用いた結果として報告しているが、 $H_2O$  濃度がより大きかったことが考えられる。これは、両者共にアクリル樹脂製の実験容器を用いていたことから、容器器壁からのガス放出が多かったためと考えられる。したがって、 $2.03, 2.08 \text{ cm}^2/V\cdot\text{s}$  は少なくとも 5 ppm 以上の  $H_2O$  濃度で支配的となる  $n=2$  以上の  $O_2^-(H_2O)_n$  の移動度であると考えられる。

このように、表 5-3 で示した新たに推定した反応速度係数を考慮して、超高純度  $O_2$  中で観測した  $2.39 \text{ cm}^2/V\cdot\text{s}$  は  $O_4^-$  であり、高純度  $O_2$  中で観測した  $2.31 \text{ cm}^2/V\cdot\text{s}$  は  $O_2^-(H_2O)$ 、さらに  $H_2O$  濃度の上昇と共にクラスターサイズ  $n$  が大きくなり移動度が低下すると判断できた。この反応速度係数は、先に述べたように 15 ~ 100 ppb の  $H_2O$  濃度で  $O_4^-$ 、0.5 ppm で  $O_2^-(H_2O)$  が支配的となるようにした値であるが、このような計算結果から  $k_{5_1}, k_{7_1}, k_{8_1}$  は 2 ~ 10 倍程度、 $k_{5_2}, k_{7_2}, k_{8_2}$  は  $1/2 \sim$

1/10 程度の値が妥当であると推測できる。しかしながら、これらの反応速度係数を厳密に求めるには、 $\text{H}_2\text{O}$  濃度に対する移動度の変化からその  $\text{H}_2\text{O}$  濃度で観測されるイオン種を、本章で測定を行った 15 ~ 100 ppb よりも高い範囲で知る必要がある点に注意しなければならない。

### 5-3-3 $\text{O}_2$ 中の移動度とイオン種のまとめ

図 5-15 に図 3-12 で示したこれまでに報告された  $\text{O}_2$  中の  $\text{O}^-$ ,  $\text{O}_2^-$ ,  $\text{O}_3^-$  の移動度<sup>(3)-(23)</sup>に加え、本研究の高純度  $\text{O}_2$  中で得られた  $\text{O}_2^-\cdot(\text{H}_2\text{O})$  の移動度を◆及び●, 超高純度  $\text{O}_2$  中で得られた  $\text{O}_4^-$  の移動度を○プロットした。さらに, Elford and Rees<sup>(18)</sup>, Urquijo ら<sup>(21)</sup>が  $\text{O}_4^-$  として報告した移動度の測定値も新たに加えた。第 3 章で述べた様に、ほとんどのデータは 20 世紀に得られたものであり、そのイオン種は各実験によって同定されている。我々の高気圧ドリフトチューブを用いた実験では  $\text{O}_2$  中の負イオン移動度の挙動を  $2.83 \times 10^{-2} \leq E/N \leq 28.3 \text{ Td}$  の 4 桁にわたり明確にし、これまでの研究と併せて 5 桁以上の  $E/N$  にわたる移動度を明らかにした。

本研究の結果としては、 $E/N \leq 5.31 \text{ Td}$  においては一定の移動度が観測されるが、 $\text{H}_2\text{O}$  濃度が 0.5 ppm の高純度  $\text{O}_2$  中で観測した  $2.31 \text{ cm}^2/\text{V}\cdot\text{s}$  は、第 3 章においては  $\text{O}_2^-$  の移動度であると考えていたが、これは  $\text{O}_2^-\cdot(\text{H}_2\text{O})$  の移動度であった。一方、 $\text{H}_2\text{O}$  濃度が 15 ~ 100 ppb の超高純度  $\text{O}_2$  中で観測した  $2.39 \text{ cm}^2/\text{V}\cdot\text{s}$  は  $\text{O}_4^-$  であった。 $E/N$  が高くなると、これらの値から移動度は大きくなり  $\text{O}^-$  や  $\text{O}_3^-$  が観測されるようになる。 $\text{O}_2$  中の移動度はこれまでに  $\text{O}^-$ ,  $\text{O}_2^-$ ,  $\text{O}_3^-$  が 3.20, 2.56, 2.17  $\text{cm}^2/\text{V}\cdot\text{s}$  としてデータベース中にまとめられている<sup>(10)</sup>が  $\text{O}_4^-$  や  $\text{O}_2^-\cdot(\text{H}_2\text{O})$  の移動度は未だにまとめられていない重要なデータである。

図中のプロットのうち、Voshall ら<sup>(15)</sup>, Rees ら<sup>(16)</sup>の移動度は  $2.4 \text{ cm}^2/\text{V}\cdot\text{s}$  付近であり本研究で観測した  $\text{O}_4^-$  の移動度に近い。しかしながら、用いたガス純度は高

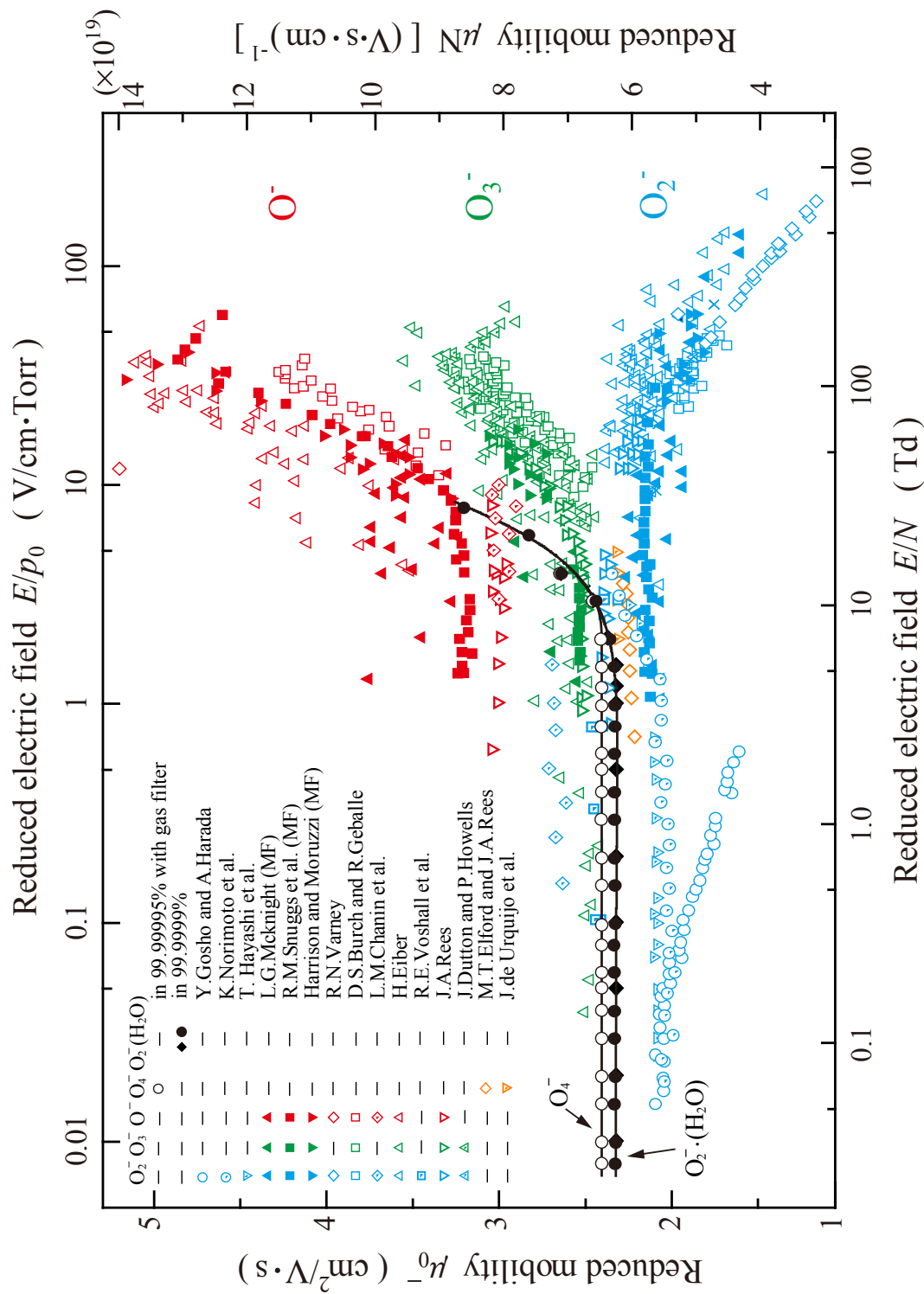


図 5-15  $\text{O}_2$  中の移動度

○は本研究で得られた  $\text{H}_2\text{O}$  濃度が 15 ~ 100 ppb の超高純度  $\text{O}_2$  中の移動度で平坦な部分は  $2.39 \text{ cm}^2/\text{V}\cdot\text{s}$  の  $\text{O}_4^-$ , ●は  $\text{H}_2\text{O}$  濃度が 0.5 ppm の高純度  $\text{O}_2$  中の移動度で平坦な部分は  $2.31 \text{ cm}^2/\text{V}\cdot\text{s}$  の  $\text{O}_2^-(\text{H}_2\text{O})$  である。その他のプロットはこれまでの他の研究者により報告された移動度である。

いものではなく彼らの値は  $\text{CO}_4^-$  であると考えられる。これに対し Gosho and Harada<sup>(12)</sup>, 乗本ら<sup>(8)</sup>, 林ら<sup>(9)</sup>の値はそれぞれ 2.3, 2.08, 2.03  $\text{cm}^2/\text{V}\cdot\text{s}$  と低い値であり, これは  $\text{O}_2^-\cdot(\text{H}_2\text{O})_n$  の移動度であると判断できた。この中で, Gosho and Harada の値は  $E/N$  に対して依存性があるように見えるが, これは同時に第 3 章で述べたようなメッシュ電極付近の電界の乱れも原因の 1 つであったと考えられる。即ち, 第 3 章で述べたように  $V_p$  が高いと電界の乱れの影響が  $E/N$  の低いほうで顕著に現れ, 移動度は  $E/N$  に対して減少する。したがって, Gosho and Harada の測定値も同様であり零電界移動度はより低い値であったと推測できる。

このような本研究の高純度  $\text{O}_2$  中で得られた 2.31  $\text{cm}^2/\text{V}\cdot\text{s}$  や Gosho and Harada<sup>(12)</sup>, 乗本ら<sup>(8)</sup>, 林ら<sup>(9)</sup>のそれぞれ 2.3, 2.08, 2.03  $\text{cm}^2/\text{V}\cdot\text{s}$  に加え, Elford and Rees<sup>(18)</sup>や Urquijo ら<sup>(21)</sup>が  $\text{O}_4^-$  として報告した 2.3, 2.23  $\text{cm}^2/\text{V}\cdot\text{s}$  も, その移動度から考えると  $\text{H}_2\text{O}$  が十分に除去されてなかったために観測された  $\text{O}_2^-\cdot(\text{H}_2\text{O})_n$  の移動度であると判断できる。このような  $\text{O}_2^-\cdot(\text{H}_2\text{O})_n$  の移動度の値はクラスターサイズに依存する値であると考えられる。Snuggs ら<sup>(3)</sup>, McKnight<sup>(4)</sup>, Harrison and Moruzzi<sup>(5)</sup>らの  $\text{O}^-$ ,  $\text{O}_2^-$ ,  $\text{O}_3^-$  の移動度は, いずれも質量分析器を併用して得られた値であり, 良く一致している。

このようにして,  $\text{O}_2$  中の移動度は  $\text{O}^-$ ,  $\text{O}_2^-$ ,  $\text{O}_3^-$  が 3.20, 2.56, 2.17  $\text{cm}^2/\text{V}\cdot\text{s}$ ,  $\text{O}_4^-$  は 2.39  $\text{cm}^2/\text{V}\cdot\text{s}$ ,  $\text{CO}_4^-$  は 2.4  $\text{cm}^2/\text{V}\cdot\text{s}$ ,  $\text{O}_2^-\cdot(\text{H}_2\text{O})_n$  はそのクラスターサイズによって異なるが, 2.31  $\text{cm}^2/\text{V}\cdot\text{s}$  かこれより小さい値であると考えられる。

#### 5-3-4 衝突断面積

ここでは, 本論文で述べてきた  $\text{O}_2$  中の移動度から, 本論文で述べた  $\text{O}_4^- - \text{O}_2$  及び  $\text{O}_2^-\cdot(\text{H}_2\text{O}) - \text{O}_2$  と Snuggs らの実験結果から,  $\text{O}^- - \text{O}_2$ ,  $\text{O}_2^- - \text{O}_2$ ,  $\text{O}_3^- - \text{O}_2$  の衝突断面積を表 5-4 にまとめた。衝突断面積の算出は 3-3-5 と同様に Viehland と Mason<sup>(10), (35)-(37)</sup>が提案した(4.2)式より求めた。

$$\Omega = \frac{3}{16} \frac{q}{N} \left[ \frac{1}{m} + \frac{1}{M} \right]^{\frac{1}{2}} \left[ \frac{6\pi}{3kT + M(v_d)^2} \right]^{\frac{1}{2}} \frac{1}{\mu_0^-(0)} \quad \dots\dots\dots(5.16)$$

(5.16)式によると、同じガス密度、温度、電界下で測定を行なった場合、衝突断面積は負イオンの移動度と質量から求まる。言いかえると、同じ条件下で測定した場合に負イオン移動度は、負イオンの質量と衝突断面積に依存する。表 5-2 は  $O_4^- - O_2$  及び  $O_2^-(H_2O) - O_2$  の衝突断面積である。ここで、 $O_4^-$  よりも質量の小さい  $O_2^-(H_2O)$  の  $2.31 \text{ cm}^2/V \cdot s$  は  $O_4^-$  の  $2.39 \text{ cm}^2/V \cdot s$  よりも小さいが、 $O_4^-$  と比べて  $O_2^-(H_2O)$  の断面積が大きいためと考えられる。即ち、 $O_2^-(H_2O)$  はその構造により断面積が大きいと推測できる。

表 5-5 に  $O_4^- - O_2$  及び  $O_2^-(H_2O) - O_2$  と Snuggs ら<sup>(3)</sup>の結果による  $O^-$ ,  $O_2^-$ ,  $O_3^-$  の  $O_2$  との衝突断面積を共に示した。これらの中で質量の 2 番目に小さい  $O_2^-$  の移動度が一番遅いが、この場合、 $O_2^- - O_2$  の衝突においては対称電荷交換反応によって衝突断面積が大きくなることが指摘されており、これが原因であると考えられる。

表 5-4  $O_4^- - O_2$  及び  $O_2^-(H_2O) - O_2$  の衝突断面積

	$O_4^- - O_2$	$O_2^-(H_2O) - O_2$
Experimental data		
$E/N$ (Td)	$2.83 \times 10^{-2}$	$2.83 \times 10^{-2}$
$T$ (K)	296	296
$\mu_0^-$ ( $\text{cm}^2/V \cdot s$ )	2.39	2.31
Derived quantities		
$T_{eff}$ (K)	296	296
$\mu_0^-(0)$ ( $\text{cm}^2/V \cdot s$ )	2.39	2.31
$\Omega$ ( $10^{-16} \text{ cm}^2$ )	97.9	106

表 5-5  $O^-$ ,  $O_2^-$ ,  $O_3^-$  と  $O_4^- - O_2$  及び  $O_2^-(H_2O) - O_2$  の比較

Presenter	System	$\Omega$ ( $10^{-16} \text{ cm}^2$ )	mobility ( $\text{cm}^2/\text{V}\cdot\text{s}$ )	$E/N$ (Td)	$T_{eff}$ (K)
Present	$O_4^- - O_2$	97.9	2.39	$2.83 \times 10^{-2}$	296
Present	$O_2^-(H_2O) - O_2$	106	2.31	$2.83 \times 10^{-2}$	296
Snuggs et al.	$O^- - O_2$	102	3.20	4.00	300
Snuggs et al.	$O_2^- - O_2$	123	2.17	3.00	300
Snuggs et al.	$O_3^- - O_2$	95.3	2.56	5.00	300

#### 5-4 結論

高純度と超高純度の  $O_2$  を用いて移動度と  $H_2O$  濃度の同時測定を行ない、 $H_2O$  濃度が  $O_2$  中の負イオン移動度に及ぼす影響について検討した。さらに測定した  $H_2O$  濃度と得られた移動度を参考に、これまでに報告されているイオン - 分子反応のレート係数を用いて、時間についての連続の式を解いた結果から観測したイオン種の時間的変化を検討した。その結果、超高純度  $O_2$  中では  $2.39 \text{ cm}^2/\text{V}\cdot\text{s}$  の移動度を観測し、ここでの  $H_2O$  濃度は 15 - 100 ppb であったが、超高純度  $O_2$  中では光電子が放出された後、 $1 \times 10^{-9} \text{ s}$  あたりから  $O_4^-$  が形成され、1 s までの間は安定に存在することがわかった。本研究で観測したイオンドリフト時間は 1 ~ 500 ms 程度であるので、 $O_4^-$  を観測したと考えられる。また、それよりも  $H_2O$  濃度の高い高純度  $O_2$  中では、新たに推定した反応速度係数を考慮すると  $O_2^-(H_2O)$  のクラスターイオンを観測したものと考えられる。

このようにして、 $O_2$  中の移動度は  $O^-$ ,  $O_2^-$ ,  $O_3^-$  が、それぞれ 3.20, 2.17, 2.56  $\text{cm}^2/\text{V}\cdot\text{s}$ ,  $O_4^-$  は  $2.39 \text{ cm}^2/\text{V}\cdot\text{s}$ ,  $O_2^-(H_2O)_n$  はそのクラスターサイズによって異なるが、 $2.31 \text{ cm}^2/\text{V}\cdot\text{s}$  よりも低い値であることを明らかにした。

## 第 5 章 参 考 文 献

- (1) M. Kawasaki and S. Enami: “Detection of Trace Species with Cavity Ring-Down Spectroscopy”, *Rev. Laser Eng.*, Vol. 34, No. 4, pp. 289–294 (2006)
- (2) H. Abe and K. Yamada: “Performance evaluation of a trace-moisture analyzer based on cavity ring-down”, *Sens. Actuators A*, Vol. 165, pp. 230–238 (2011)
- (3) R. M. Snuggs, J. H. Schummers, D. W. Martin, E. W. McDaniel and D. J. Volz: “Mobilities and Longitudinal Diffusion of Mass – Identified Potassium Ions and Positive and Negative Oxygen Ions in Oxygen”, *Phys. Rev. A*, Vol.3, pp.477–480 (1971)
- (4) L. G. McKnight: “Drift Velocities and Interactions of Negative Ions in Oxygen”, *Phys. Rev. A*, Vol. 2, pp.763–770 (1970)
- (5) L. Harrison and J. L. Moruzzi: “Ion mobilities and ion-molecule reaction rates in oxygen”, *J. Phys. D*, Vol.5, pp.1239–1248 (1972)
- (6) Y. Okuyama, T. Kimura, S. Suzuki and H. Itoh: “Measurement of negative ion mobility in O<sub>2</sub> at high pressures using a point plate gap as an ion detector”, *J. Phys. D*, Vol. 45, 195202 (2012)
- (7) Y. Okuyama, S. Suzuki, H. Itoh: “Negative ion mobility and effects of impurities in O<sub>2</sub>”, *IEEJ Trans. FM*, Vol. 133, No. 11, pp. 578–584 (2013)
- (8) 乗本 幸治, 林 喬久, 伊藤 晴雄: “O<sub>2</sub> 中の負イオン移動度測定”, *電気学会論文誌 A*, Vol.116-A, No.6, pp.488–493 (1996)
- (9) 林 喬久, 伊藤 晴雄: “高気圧酸素中の負イオン移動度測定”, 平成 20 年電気学会基礎・材料・共通部門大会, XVII-2, p.415 (2008)
- (10) H. W. Ellis, R. Y. Pai and E. W. McDaniel: “TRANSPORT PROPERTIES OF GASEOUS IONS OVER A WIDE ENERGY RANGE”, *ATOMIC DATA AND NUCLEAR DATA TABLES*, Vol. 17, pp.177–210 (1976)

- (11) <http://fr.lxcat.net/home/>
- (12) Y. Gosho and A. Harada: “A new technique for measuring negative ion mobilities at atmospheric pressure”, *J. Phys. D*, Vol. 16, pp.1159–1166 (1983)
- (13) R. A. Nielsen and N. E. Bradbury: “Electron and Negative Ion Mobilities in Oxygen, Air, Nitrous Oxide and Ammonia”, *Phys. Rev.*, Vol.51, No. 15, pp.69–75 (1937)
- (14) A. M. Tyndall and C. F. Powell: “The Mobility of Ions in Pure Gases”, *Proc. R. Soc. Lond. A*, Vol. 129, pp.162–180 (1930)
- (15) R. E. Voshall, J. L. Pack and A. V. Phelps: “Mobility of Negative Ions in O<sub>2</sub> at Low  $E/N$ ”, *J. Chem. Phys.*, Vol.43, pp.1990–1995 (1965)
- (16) J. A. Rees: “The Behavior of Free and Attached Electrons in Oxygen”, *Aust. J. Phys.*, Vol. 18, No.1, pp.41–58 (1965)
- (17) J. Dutton and P. Howells: “The motion of oxygen ions in oxygen”, *J. Phys. B*, Vol.1, pp.1160–1170 (1968)
- (18) M. T. Elford and J. A. Rees: “The Mobility of Negative Ions in Oxygen (293 K)”, *Aust. J. Phys.*, Vol.27, pp.335–355 (1974)
- (19) H. Raether: “Electron Avalanches and Breakdown in Gases”, London: Butterworth (1964)
- (20) D. S. Burch and R. Geballe: “Ionic Drift Velocities and Electron Attachment Coefficients in Oxygen”, *Phys. Rev.*, Vol.106, pp.183–188 (1957)
- (21) J. de Urquijo, A. Bekstein, O. Ducasse, G. Ruiz – Vargas, M. Yousfi and M. Benhenni: “Negative ion clusters in oxygen: collision cross sections and transport coefficients”, *Eur. Phys. J. D*, Vol.55, pp.637–643 (2009)
- (22) L. M. Chanin, A. V. Phelps, M. A. Biondi: “Measurement of the Attachment of Low-Energy Electrons to Oxygen Molecules”, *Phys. Rev.*, Vol. 128, No. 1



pp.219–230 (1962)

- (23) M. Sabo and Š. Matejčík: “Ion Mobility Spectrometry for Monitoring High-Purity Oxygen”, *Anal. Chem.*, Vol.83, pp.1985–1989 (2011)
- (24) J. L. Pack and A. V. Phelps: “Electron attachment and detachment. I. Pure O<sub>2</sub> at low energy”, *J chem. Phys.*, Vol. 44, pp. 1870–1883 (1966)
- (25) L. G. McKnight and J. M. Sawina: “Drift Velocities and Interactions of Negative Ions in Oxygen. II O<sub>4</sub><sup>-</sup>”, *Phys. Rev. A*, Vol.2, pp.1043–1046 (1971)
- (26) F. C. Fehsenfeld, E. E. Ferguson: “Laboratory studies of negative ion reactions with atmospheric trace constituents”, *J. Chem. Phys.*, Vol. 61, No. 8, pp. 3181–3193 (1974)
- (27) J. D. Payzant and P. Kebarle: “Kinetics of Reactions Leading to O<sub>2</sub><sup>-</sup>(H<sub>2</sub>O)<sub>n</sub> in Moist Oxygen”, *J. Chem. Phys.*, Vol. 56, No. 7, pp. 3482–3487 (1972)
- (28) D. A. Parkes, “Electron attachment and negative ion-molecule reactions in pure oxygen”, *Trans. Faraday Soc.*, Vol. 67, pp. 711–729 (1971)
- (29) F. C. Fehsenfeld, E. E. Ferguson and D.K. Bohme: “Additional Flowing Afterglow Measurements of Negative Ion Reactions of D-Region Interest”, *Planet. Space Sci.*, Vol. 17, pp. 1759–1762 (1969)
- (30) N. G. Adams, D. K. Bohme, D. B. Dunkin, F. C. Fehsenfeld, and E. E. Ferguson: “Flowing Afterglow Studies of Formation and Reactions of Cluster Ions of O<sub>2</sub><sup>+</sup>, O<sub>2</sub><sup>-</sup>, and O<sup>-</sup>”, *J. chem. Phys.*, Vol. 52, No. 6, pp. 3133–3140 (1970)
- (31) M. L. Huertas, J. Fontan, and J. Gonzalez: “Evolution Times of Tropospheric Negative Ions”, *Atmos. Environ.*, Vol. 12, pp. 2351–2362 (1978)
- (32) [http://jila.colorado.edu/~avp/collision\\_data/electronneutral/ELECTRON.TXT](http://jila.colorado.edu/~avp/collision_data/electronneutral/ELECTRON.TXT)
- (33) Y Nakamura: Personal Communication (2002)
- (34) J. L. Pack and A.V. Phelps: “Hydration of oxygen negative ions”, *Bull. Am. Phys.*

Soc., Vol.16, p.214 (1971)

(35) E. W. McDaniel, E. A. Mason: "The Mobility and Diffusion of Ions in Gases".

New York, Wiley (1973)

(36) L. A. Viehland, E. A. Mason: "Gaseous ion mobility in electric fields of arbitrary strength", Ann. Phys., Vol. 91, No. 2, pp. 499–533 (1975)

(37) L. A. Viehland, E. A. Mason: "Gaseous ion mobility and diffusion in electric fields of arbitrary strength", Ann. Phys., Vol.110, No.2, pp.287–328 (1978)

## 第6章 結論と今後の課題

本論文では大気圧を含む高ガス圧力の  $O_2$  中において避けることが難しい不純物の影響に着目して負イオン移動度測定を行った結果を述べた。これまでに報告されている  $O_2$  中の移動度<sup>(1)-(21)</sup>は、例えば  $O_2^-$  で  $2.00 - 2.47 \text{ cm}^2/\text{V}\cdot\text{s}$  で約 $\pm 11\%$ の違いがあり、これらの違いが何によるものか、大きな問題として残されていたのでこの点について検討した。著者以外の主な測定は低ガス圧力中で行なわれてきたため、高ガス圧力中で観測される不純物イオンを含むクラスターイオンの移動度についての検討は十分ではなかったと判断できる。本研究では、Gosho and Harada<sup>(3)</sup>の提案した高気圧ドリフトチューブを改良した実験装置を用いたことにより、大気圧付近の高ガス圧力中における負イオン移動度の測定が可能であったことが、他の測定者との大きな違いである。また、質量分析計を使わずにくり返し測定により得られた結果を、イオン移動度観測頻度分布で整理して検討したことも、大きな特徴の1つとして挙げることができる。以下に各章で得られた結果をまとめる。

第3章においては、まず負イオン検出器として動作する針対平板電極の移動度測定のための適切な針電極印加電圧の決定法について検討した。これを基にして、ガス圧力  $p_0$ 、ギャップ長  $d$ 、換算電界  $E/N$  を広範囲にわたって変化して移動度測定を行なった結果を述べた。具体的な範囲は、 $380 \leq p_0 \leq 1520$ ,  $1 \leq d \leq 9 \text{ cm}$ , Torr  $2.83 \times 10^{-2} \leq E/N \leq 28.3 \text{ Td}$  であり、 $2.83 \times 10^{-2} \leq E/N \leq 5.31 \text{ Td}$  においてギャップ長  $d$ 、ガス圧力  $p_0$ 、換算電界  $E/N$  に依存しない  $2.31 \text{ cm}^2/\text{V}\cdot\text{s}$  の一定のいわゆる零電界換算移動度を観測し、これ以上の  $E/N$  において移動度の上昇を観測した。この移動度の上昇は、観測頻度分布に整理した結果、大きな移動度をもつ  $O^-$  や  $O_3^-$  の移動度であると判断できた。

第4章では第3章に続き、大気の成分である  $N_2$  や  $CO_2$  等の不純物が  $O_2$  中に僅かに存在すると、移動度は  $E/N > 1.77 \text{ Td}$  において上昇することを観測した。

しかしながら、移動度測定後に十分な排気とベーキングを行い新しいガスを導入して移動度測定というくり返し操作と、得られた結果を移動度観測頻度分布で整理し、分布の変化から  $\text{CO}_3^-$ ,  $\text{CO}_4^-$ ,  $\text{NO}_2^-$ ,  $\text{NO}_3^-$  等の不純物からなるクラスターイオン<sup>(12), (16), (21)</sup>の存在を観測することができた。さらに、ガスの純度を高純度から、より純度の高い超高純度の  $\text{O}_2$  に変えて移動度を測定した。この結果、高純度  $\text{O}_2$  中で観測されていた零電界移動度は  $2.31 \text{ cm}^2/\text{V}\cdot\text{s}$  から超高純度  $\text{O}_2$  中では  $2.39 \text{ cm}^2/\text{V}\cdot\text{s}$  に上昇し、この値はランジュバン極限によって求まる  $\text{O}_4^-$  の移動度の理論値と良く一致し、 $\text{O}_2$  中に含まれる  $\text{H}_2\text{O}$  濃度の減少によることが明らかとなった。一方、この結果から高純度  $\text{O}_2$  中で観測した  $2.31 \text{ cm}^2/\text{V}\cdot\text{s}$  の移動度は  $\text{O}_2^-\cdot(\text{H}_2\text{O})_n$  であると考えられることを述べた。このような不純物の影響をまとめると、初期に形成されるイオンが  $\text{O}_2^-$  である場合は、低ガス圧力下で  $\text{N}_2$ ,  $\text{CO}_2$ ,  $\text{H}_2\text{O}$  等の不純物が十分に除去されていればそのままドリフトするが、ガス圧力の上昇とともに不純物の影響も大きくなり  $\text{CO}_4^-$  や  $\text{O}_2^-\cdot(\text{H}_2\text{O})_n$  等の不純物からなるクラスターイオンが観測されるようになる。しかし本研究のように、十分に不純物が除去できた高ガス圧力の  $\text{O}_2$  中では  $\text{O}_4^-$  が安定して観測されることを実験結果として示すことができた。

第5章では超高純度  $\text{O}_2$  中において、第4章で述べたような不純物イオン形成の原因となる  $\text{H}_2\text{O}$  濃度と移動度の同時測定を行なった。この結果、超高純度  $\text{O}_2$  中での  $\text{H}_2\text{O}$  濃度が 15 - 100ppb であれば、零電界移動度は  $2.39 \text{ cm}^2/\text{V}\cdot\text{s}$  であった。これらの結果と報告されているイオン - 分子の反応速度係数<sup>(22)-(29)</sup>と、新たに推定した反応速度係数を用いて時間についての連続の式を解いた結果、観測されたイオンは先に述べた様に  $\text{O}_4^-$  であり、 $\text{H}_2\text{O}$  濃度の上昇と共に  $2.39 \text{ cm}^2/\text{V}\cdot\text{s}$  の移動度をもつ  $\text{O}_2^-\cdot(\text{H}_2\text{O})$  が、さらに  $\text{H}_2\text{O}$  濃度が増すと  $\text{O}_2^-\cdot(\text{H}_2\text{O})_n$  のクラスターイオンが形成され移動度が減少する傾向を示すことを明らかにした。 $\text{O}_2$  中の移動度をまとめると  $\text{O}^-$ ,  $\text{O}_2^-$ ,  $\text{O}_3^-$  が 3.20, 2.56, 2.17  $\text{cm}^2/\text{V}\cdot\text{s}$ ,  $\text{O}_4^-$  は  $2.39 \text{ cm}^2/\text{V}\cdot\text{s}$ ,  $\text{CO}_4^-$

は  $2.4 \text{ cm}^2/\text{V}\cdot\text{s}$ ,  $\text{O}_2^{\cdot-}(\text{H}_2\text{O})_n$  はそのクラスターサイズによって異なるが,  $2.31 \text{ cm}^2/\text{V}\cdot\text{s}$  よりも低い値であることを明らかにした。

今後の課題として, 質量分析計を用いたイオン種の同定が重要であるが, 本論文のような高ガス圧力中において質量分析計を併用して負イオン移動度の測定を行った例は少ない。このような高ガス圧力中の場合, 質量分析計を動作させるために差動排気をする必要があるが, 差動排気中にイオン種が変化する可能性が高く注意が必要である。このような問題に加えて,  $\text{O}_2^{\cdot-}(\text{H}_2\text{O})_n$  の  $\text{H}_2\text{O}$  濃度上昇によるクラスターイオンの成長過程, 本研究ではこれまでに報告されているものと新たに推定した反応速度係数を用いて連続の式を解くことによって検討したが, 報告されている反応速度係数と測定値との整合性を含めた移動度の珍味, 具体的には  $\text{H}_2\text{O}$  濃度を変化させながら,  $\text{O}_2^{\cdot-}(\text{H}_2\text{O})_n$  のクラスターサイズごとの移動度の測定が重要な課題として残っている。これらの現象を明らかにすると, 大気圧下での移動度観測頻度分布を用いた各種のイオン移動度測定が可能となる道が開かれることになる。このような工学的応用分野も視野に入れて検討していきたい。

## 第 6 章 参 考 文 献

- (1) H. W. Ellis, R. Y. Pai and E. W. McDaniel: “TRANSPORT PROPERTIES OF GASEOUS IONS OVER A WIDE ENERGY RANGE”, ATOMIC DATA AND NUCLEAR DATA TABLES, Vol. 17, pp.177–210 (1976)
- (2) <http://fr.lxcat.net/home/>
- (3) Y. Gosho and A. Harada: “A new technique for measuring negative ion mobilities at atmospheric pressure”, J. Phys. D, Vol. 16, pp.1159–1166 (1983)
- (4) 乗本 幸治, 林 喬久, 伊藤 晴雄: “O<sub>2</sub> 中の負イオン移動度測定”, 電気学会論文誌 A, Vol.116-A, No.6, pp.488–493 (1996)
- (5) 林 喬久, 伊藤 晴雄: “高気圧酸素中の負イオン移動度測定”, 平成 20 年電気学会基礎・材料・共通部門大会, XVII-2, p.415 (2008)
- (6) Y. Okuyama, T. Kimura, S. Suzuki and H. Itoh: “Measurement of negative ion mobility in O<sub>2</sub> at high pressures using a point plate gap as an ion detector”, J. Phys. D, Vol. 45, 195202 (2012)
- (7) R. A. Nielsen and N. E. Bradbury: “Electron and Negative Ion Mobilities in Oxygen, Air, Nitrous Oxide and Ammonia”, Phys. Rev., Vol.51, No. 15, pp.69–75 (1937)
- (8) A. M. Tyndall and C. F. Powell: “The Mobility of Ions in Pure Gases”, Proc. R. Soc. Lond. A, Vol. 129, pp.162–180 (1930)
- (9) R. E. Voshall, J. L. Pack and A. V. Phelps: “Mobility of Negative Ions in O<sub>2</sub> at Low  $E/N$ ”, J. Chem. Phys., Vol.43, pp.1990–1995 (1965)
- (10) J. A. Rees: “The Behavior of Free and Attached Electrons in Oxygen”, Aust. J. Phys., Vol.18, No.1, pp.41–58 (1965)
- (11) J. Dutton and P. Howells: “The motion of oxygen ions in oxygen”, J. Phys. B, Vol.1, pp.1160–1170 (1968)
- (12) M. T. Elford and J. A. Rees: “The Mobility of Negative Ions in Oxygen (293 K)”,

- Aust. J. Phys., Vol.27, pp.335–355 (1974)
- (13) H. Raether: “Electron Avalanches and Breakdown in Gases”, London: Butterworth (1964)
- (14) D. S. Burch and R. Geballe: “Ionic Drift Velocities and Electron Attachment Coefficients in Oxygen”, Phys. Rev., Vol.106, pp.183–188 (1957)
- (15) J. de Urquijo, A. Bekstein, O. Ducasse, G. Ruiz – Vargas, M. Yousfi and M. Benhenni: “Negative ion clusters in oxygen: collision cross sections and transport coefficients”, Eur. Phys. J. D, Vol.55, pp.637–643 (2009)
- (16) R. M. Snuggs, J. H. Schummers, D. W. Martin, E. W. McDaniel and D. J. Volz: “Mobilities and Longitudinal Diffusion of Mass – Identified Potassium Ions and Positive and Negative Oxygen Ions in Oxygen”, Phys. Rev. A, Vol.3, pp.477–480 (1971)
- (17) L. G. McKnight: “Drift Velocities and Interactions of Negative Ions in Oxygen”, Phys. Rev. A, Vol. 2, pp.763–770 (1970)
- (18) L. Harrison and J. L. Moruzzi: “Ion mobilities and ion-molecule reaction rates in oxygen”, J. Phys. D, Vol.5, pp.1239–1248 (1972)
- (19) L. M. Chanin, A. V. Phelps, M. A. Biondi: “Measurement of the Attachment of Low-Energy Electrons to Oxygen Molecules”, Phys. Rev., Vol. 128, No. 1, pp.219–230 (1962)
- (20) M. Sabo and Š. Matejčík: “Ion Mobility Spectrometry for Monitoring High-Purity Oxygen”, Anal. Chem., Vol.83, pp.1985–1989 (2011)
- (21) M. D. Perkins, F. L. Eisele and E. W. McDaniel: “Temperature dependent mobilities –  $\text{NO}_2^-$ ,  $\text{NO}_3^-$ ,  $\text{CO}_3^-$ ,  $\text{CO}_4^-$ , and  $\text{O}_2^+$  in  $\text{O}_2$ ”, J. Chem. Phys., Vol. 74, p.4206 (1981)
- (22) J. L. Pack and A. V. Phelps: “Electron attachment and detachment. I. Pure  $\text{O}_2$  at low

- energy”, *J. chem. Phys.* Vol. 44, pp. 1870–1883 (1966)
- (23) L. G. McKnight and J. M. Sawina: “Drift Velocities and Interactions of Negative Ions in Oxygen. II  $O_4^-$ ”, *Phys. Rev. A*, Vol.2, pp.1043–1046 (1971)
- (24) F. C. Fehsenfeld, E. E. Ferguson: “Laboratory studies of negative ion reactions with atmospheric trace constituents”, *J. Chem. Phys.*, Vol. 61, No. 8, pp. 3181–3193 (1974)
- (25) J. D. Payzant and P. Kebarle: “Kinetics of Reactions Leading to  $O_2^-(H_2O)_n$  in Moist Oxygen”, *J. Chem. Phys.*, Vol. 56, No. 7, pp. 3482–3487 (1972)
- (26) D. A. Parkes, “Electron attachment and negative ion-molecule reactions in pure oxygen”, *Trans. Faraday Soc.*, Vol. 67, pp. 711–729 (1971)
- (27) F. C. Fehsenfeld, E. E. Ferguson and D.K. Bohme: “Additional Flowing Afterglow Measurements of Negative Ion Reactions of D-Region Interest”, *Planet. Space Sci.*, Vol. 17, pp. 1759–1762 (1969)
- (28) N. G. Adams, D. K. Bohme, D. B. Dunkin, F. C. Fehsenfeld, and E. E. Ferguson: “Flowing Afterglow Studies of Formation and Reactions of Cluster Ions of  $O_2^+$ ,  $O_2^-$ , and  $O^-$ ”, *J. chem. Phys.*, Vol. 52, No. 6, pp. 3133–3140 (1970)
- (29) M. L. Huertas, J. Fontan, and J. Gonzalez: “Evolution Times of Tropospheric Negative Ions”, *Atmos. Environ.*, Vol. 12, pp. 2351–2362 (1978)







## 謝辞

本研究は、千葉工業大学大学院工学研究科工学専攻博士後期課程において行った研究をまとめたものであります。御指導頂いた本学教授 伊藤晴雄博士に心より感謝申し上げます。また、この期間にわたり多くの御教示を賜りました本学教授 鈴木進博士に深く感謝申し上げます。

本論文をまとめるにあたり、暖かい励ましと有益な討論を賜りました本学教授 岡本良夫博士、山崎克巳博士、関弘和博士に感謝申し上げます。本研究の先行研究を行うと共に、その経験から貴重な御助言、御教示を賜りました本学准教授 林喬久博士と、先行実験結果の一部を共著論文としてまとめることを承諾して下さいました木村太郎氏に深く感謝の意を表します。また、暖かい励ましと多くのご教授を賜りました本学教授 小田昭紀博士にも深く感謝申し上げます。微量水分測定を行うにあたり阿部恒博士(産業技術総合研究所, 計測標準研究部門)からは貴重な御助言を頂きました。ここに深く感謝申し上げます。

本研究を進めながら、イオン移動度測定の研究を半年間行う機会を頂いた Slovakia, Comenius University (Bratislava)の, Faculty of Mathematics, Physics and Informatics, Department of Experimental Physics, Prof. Štefan Matejčík 並びに Ph.D. Martin Sabo に心より感謝申し上げます。また、滞在期間中、National Scholarship Programme of the Slovak Republic を援助して頂いたスロバキア共和国に深く感謝の意を表します。困難もありましたが、ここで得た経験と知識は、本研究を進める上で重要であり、自身の成長にも繋がったと思います。

最後に、学部から大学院を通してお世話になりました本学電気電子情報工学科の先生方に深く感謝申し上げます。本研究を進める上で、何かと協力して下さいました同大学電気電子情報工学科伊藤晴雄研究室の卒業生の諸氏に感謝致します。



## 業績

### [表彰]

1. Best Paper Presentation Award 受賞 (2012 年 11 月)

Joint conference of the 8th International Workshop on High Voltage Engineering and the 2012 Japan-Korea Joint Symposium on Electrical Discharge and High Voltage Engineering

2. 優秀論文発表賞 受賞 (2013 年 9 月)

電気学会 基礎・材料・共通部門

### [学術論文]

1. 題目 O<sub>2</sub> 中の負イオン移動度と不純物の影響

電気学会論文誌 A, Vol.133, No.11, pp.578-584 (2013)

著者名 : 奥山由, 鈴木進, 伊藤晴雄

2. 題目 Measurement of negative ion mobility in O<sub>2</sub> at high pressures using a point plate gap as an ion detector

Journal of Physics D: Applied Physics, Vol. 45, 195202 (10pp) (2012)

著者名 : Y Okuyama, T Kimura, S Suzuki and H Itoh

### [国際会議]

1. 題目 Effect of H<sub>2</sub>O Concentration in O<sub>2</sub> on Negative Ion Mobility

XXII Europhysics Conference on Atomic and Molecular Physics of Ionized Gases (ESCAMPIG XXII), July 2014, p.3-02-01, Greifswald, Germany

著者名 : Yui Okuyama, Susumu Suzuki, Haruo Itoh

2. 題目 Measurement of negative ion mobility with a trace moisture analyzer in O<sub>2</sub>  
66th Annual Gaseous Electronics Conference (GEC Meeting 2013), September 2013  
MR1.91, Princeton, New Jersey  
著者名 : YUI OKUYAMA, SUSUMU SUZUKI, HARUO ITOH
  
3. 題目 Influence of H<sub>2</sub>O and CO<sub>2</sub> as impurities on negative ion mobilities and their  
ion formations in O<sub>2</sub>  
35th International Symposium on Dry Process (Dry Process Symposium 2013),  
August 2013, P-47, Ramada Plaza Jeju Hotel, Korea  
著者名 : Y. Okuyama, S. Suzuki and H. Itoh
  
4. 題目 Measurement of negative ion mobility at high pressure and low  $E/N$  in  
ultrahigh-purity O<sub>2</sub>  
31th International Conference on Phenomena in Ionized Gases (31th ICPIG), July  
2013, PS2-005, Granada, Spain  
著者名 : Y. Okuyama, S. Suzuki, H. Itoh
  
5. 題目 Experiment and discussion on mobility of O<sub>2</sub><sup>-</sup> in O<sub>2</sub>  
Joint Conference of The Eighth International Workshop on High Voltage  
Engineering & 2012 Japan-Korea Joint Symposium on Electrical Discharge and  
High Voltage Engineering (IWHV&JK2012), November 2012, ED-12-125,  
SP-12-051, HV-12-054, Kanazawa, Japan  
著者名 : Yui Okuyama, Susumu Suzuki, Haruo Itoh, Martin Sabo, Štefan Matejčík
  
6. 題目 Effects of impurities on negative ion mobility in O<sub>2</sub>

65th Annual Gaseous Electronics Conference (GEC Meeting 2012), October 2012,  
MW2.6, Austin, Texas

著者名 : YUI OKUYAMA, SUSUMU SUZUKI, HARUO ITOH

7. 題目 Measurement of negative ion mobility in ultra high purity O<sub>2</sub> at atmospheric pressure

XXI Europhysics Conference on Atomic and Molecular Physics of Ionized Gases (ESCAMPIG XXI), July 2012, p. 1.2.7, Viana do Castelo, Portugal

著者名 : Y. Okuyama, M. Sabo, S. Suzuki, Š. Matejčík, H. Itoh

8. 題目 Negative ion mobility of O<sub>2</sub><sup>-</sup>, O<sub>3</sub><sup>-</sup> and O<sup>-</sup> in O<sub>2</sub> at atmospheric pressure

30th International Conference on Phenomena in Ionized Gases (30th ICPIG),  
August 2011, A1-9, Belfast, Northern Ireland, UK

著者名 : Y. Okuyama, Y. Yazawa, S. Suzuki, H. Itoh

9. 題目 OBSERVED MOBILITY AND ION SPECIES IN O<sub>2</sub> AT ATMOSPHERIC PRESSURE

4th Central European Symposium on Plasma Chemistry (CESPC), August 2011,  
pp.109-110, Zlatibor, Serbia

著者名 : Y. Okuyama, A. Oda, S. Suzuki and H. Itoh

10. 題目 NEGATIVE ION MOBILITY IN O<sub>2</sub>/O<sub>3</sub> MIXTURES MEASURED BY VARYING O<sub>3</sub> CONCENTRATION AT ATMOSPHERIC PRESSURE

12th International Symposium on High Pressure Low Temperature Plasma Chemistry (Hakone XII), September 2010, pp.126-130, Slovakia

著者名 : Yui Okuyama, Susumu Suzuki, Haruo Itoh

11. 題目 Measurement of negative ion mobility at atmospheric pressure in O<sub>2</sub> and O<sub>2</sub>/O<sub>3</sub> mixtures

2009 Korea-Japan Joint Symposium on Electrical Discharge and High Voltage Engineering (K-J Symposium), November 2009, pp.166-169, Bussan, Korea

著者名 : Y. Okuyama, S. Suzuki and H. Itoh

[国内講演]

1. 題目 O<sub>2</sub> 中の負イオン移動度とイオン分子反応

2014 年度放電学会シンポジウム (2014 年 6 月)

著者名 : 奥山由, 伊藤晴雄

2. 題目 O<sub>2</sub> 中のイオン分子反応と負イオン移動度

平成 26 年電気学会全国大会シンポジウム (2013 年 3 月) 1-S3-4, pp.S3(13)-S3(16)

著者名 : 奥山由, 伊藤晴雄

3. 題目 高気圧中負イオン移動度測定 - 6. O<sub>2</sub> 中の H<sub>2</sub>O による負イオン移動度の減少 -

平成 26 年電気学会全国大会 (2013 年 3 月) 1-037, p. 45

著者名 : 奥山由, 鈴木進, 林喬久, 伊藤晴雄

4. 題目 O<sub>2</sub> 中の負イオン移動度に H<sub>2</sub>O 濃度が与える影響

平成 25 年電気・情報関係学会北海道支部連合大会 (2013 年 10 月), p.73



著者名：奥山由，鈴木進，伊藤晴雄

5. 題目 超高純度 O<sub>2</sub> 中の負イオン移動度と不純物の影響

第 2 回イオン移動度研究会 (2013 年 5 月)

著者名：奥山由，鈴木進，伊藤晴雄

6. 題目 高気圧中負イオン移動度測定 - 5. 超高純度 O<sub>2</sub> 中の負イオン移動度 -

平成 25 年電気学会全国大会 (2013 年 3 月) 1-040, pp.54-55

著者名：奥山由，鈴木進，伊藤晴雄

7. 題目 大気圧超高純度 O<sub>2</sub> ガス中における負イオン移動度測定

2012 年度 原子分子データ応用フォーラムセミナー (2012 年 12 月)

著者名：Yui Okuyama, Susumu Suzuki, Haruo Itoh

8. 題目 O<sub>2</sub> 中の負イオン移動度測定における不純物の影響

2012 年度放電学会若手セミナー (2012 年 11 月)

著者名：奥山由，鈴木進，伊藤晴雄

9. 題目 大気圧 O<sub>2</sub> 中における数種類の負イオン移動度

パルスパワー・放電合同研究会 (2011 年 10 月) PPT-11-056, ED-11-104,  
pp.81-86

著者名：奥山由，鈴木進，伊藤晴雄

10. 題目 オゾンの負イオン移動度

日本オゾン協会第 20 回年次研究講演会 (2011 年 6 月) pp.115-118

著者名：奥山由，谷川祐紀，鈴木進，伊藤晴雄

11. 題目 オゾンが酸素中の負イオン移動度を与える影響  
日本オゾン協会第 20 回年次研究講演会 (2011 年 6 月) pp.111-114  
著者名：谷川祐紀，奥山由，鈴木進，伊藤晴雄
  
12. 題目 高気圧中負イオン移動度測定 - 4. 負イオン移動度の繰り返し測定 -  
電気学会全国大会 (2011 年 3 月) 1-052, p.68  
著者名：奥山由，谷川祐紀，鈴木進，伊藤晴雄
  
13. 題目 高気圧中負イオン移動度測定 - 3. 不純物による負イオン移動度への影響 -  
電気学会全国大会 (2011 年 3 月) 1-051, p.67  
著者名：谷川祐紀，奥山由，鈴木進，伊藤晴雄
  
14. 題目 負イオン移動度測定用イオン検出ギャップのトリガ特性  
2010 年放電学会年次大会 (2010 年 11 月) P-18, pp110-111  
著者名：奥山由，鈴木進，伊藤晴雄
  
15. 題目 O<sub>3</sub> を含む O<sub>2</sub> 中における大気圧中負イオン移動度測定  
日本オゾン協会第 19 回年次研究講演会 (2010 年 6 月) pp.27-30  
著者名：奥山由，鈴木進，伊藤晴雄
  
16. 題目 高気圧中負イオン移動度測定 - 2.O<sub>2</sub>/O<sub>3</sub> 混合ガス中における O<sub>3</sub> 密度の増加による負イオン移動度の減少 -

電気学会全国大会 (2010 年 3 月) 1-104, p.117

著者名：奥山由，横山達也，鈴木進，伊藤晴雄

17. 題目 高気圧中負イオン移動度測定 - 1.イオン検出ギャップの動作特性 -

電気学会全国大会 (2010 年 3 月) 1-103, p116

著者名：横山達也，奥山由，鈴木進，伊藤晴雄

18. 題目  $O_2/O_3$  混合ガス中における負イオン移動度測定

2009 年度放電学会若手セミナー (2009 年 11 月)

著者名：奥山由

19. 題目 大気圧で動作する負イオン検出器を用いた  $O_2$  及び  $O_2/O_3$  混合ガス中  
における負イオン移動度測定

電気学会プラズマ/放電/パルスパワー合同研究会 (2009 年 8 月), PST-09-92,  
PPT-09-92, ED-09-136, pp.91-96

著者名：奥山由，鈴木進，伊藤晴雄

