

多元的特性計測による血液凝固を促進する
低エネルギー大気圧プラズマに関する研究

2018年 3月

山田 大将

多元的特性計測による血液凝固を促進する
低エネルギー大気圧プラズマに関する研究

山田 大将

システム情報工学研究科

筑波大学

2018年 3月

概要

低温の大気圧プラズマジェット (Atmospheric-Pressure Plasma Jet “APPJ”) は、対象物への熱ダメージが少なく、作動ガスの流れに沿ってプラズマが生成されるため操作性が良いという特徴から、様々な分野で応用研究が進められている。近年注目されている低温プラズマの医療応用の一つである止血処置では、プラズマ照射により血液の凝固を促進し、形成した凝固物で出血部を塞ぎ止血を行う。既に実用化されているプラズマ止血法では、流れる高周波電流によるジュール熱を用いて血管を焼灼挫滅することにより止血を行うために、生体組織の熱損傷を伴うことが課題とされている。従来のプラズマ止血法と比べて、低パワー、低イオン温度、低ガス温度、低エネルギー密度であり、特に生体への熱損傷を抑制したプラズマを本研究では低エネルギー大気圧プラズマ (Low-Energy Atmospheric-Pressure Plasma “LEAPP”) と呼ぶ。LEAPP は、国内外のいくつかの研究グループにおいて研究が進められており、用いるプラズマ装置によって血液成分への作用が異なることが報告されている。その中でも、産業技術総合研究所 (産総研) が開発した APPJ タイプの LEAPP は、他と比べて多くの血液成分に対して作用し血液凝固を促進する。この相違は、各プラズマの特性が異なっていることが要因として考えられるが、血液凝固を促進する LEAPP の作用因子や作用メカニズムは明らかにされていない。そこで、プラズマによる血液凝固促進現象のメカニズム解明による、効果的なプラズマ止血機器開発、及び APPJ の応用研究の更なる推進を目指し、産総研が開発した LEAPP が有するプラズマ特性を明らかにすることを本研究の目的とした。プラズマ特性として、APPJ の大きな特徴の一つである「ガス流」とプラズマの相互作用、プラズマ生成現象に関与する「発光伝播」、多くのプラズマ応用において重要となる「活性種」、そして血液凝固促進現象に関与する「血清アルブミン溶液の凝集」について注目した。これらの特性について各種計測器を駆使した多元的特性計測により明らかにし、これまでの報告と比較するとともに、各特性の詳しい解析を行った。

シュリーレン法により、作動ガスとしてヘリウム (He) を用いた LEAPP (He_LEAPP) のガス流の可視化計測を行った。その結果、既知の現象であるプラズマ生成に伴うガスの乱流化促進を観察した。さらに、外部静電場印加による APPJ のプラズマフレア (生成されたプラズマの発光部) の制御に着目し、既知の現象である電場方向へのフレアの屈曲を観察した。また、この時ガス流が電場方向に曲がり、乱流化も促進されることを見出した。この現象は、外部電場印加により形成されたイオンリッチ領域において、イオンから中性粒子へのマクロな運動量移行が生じたことが要因であると推測し、簡易数値モデル解析を行い、実験と同様の傾向を示す結果を得た。

ICCD カメラにより、He_LEAPP に対して高時間分解の発光伝播を計測した。その結果、ストリーマの伝播や空間的に連続な発光等の既知の現象を観察した。さらに、プラズマ源-対象物間距離が短い場合は、伝播方向の異なるストリーマが 1 周期ごとに交互に現れる倍周期現象を見

出し、この発生要因がストリーマ伝播開始時の残留電荷密度の相違であると考察した。また、ストリーマ後方における縞状の発光 (ストリエーション) を初めて見出した。

発光分光法を用いて気相中活性種の空間分布計測を行い、He_LEAPP 及び作動ガスとしてアルゴン (Ar) を用いた LEAPP (Ar_LEAPP) において大気成分由来の活性種及び作動ガス由来の発光を観察した。既存研究と同様に、両プラズマの作動ガス由来の発光以外の相違点は窒素分子イオン (N_2^+) の発光の有無であり、Ar_LEAPP では、全発光領域において観察できないことを確認した。特に、接地銅板を対象物として用いた場合、銅板表面近傍において各活性種の発光強度の急峻な増加が観測されたが、この領域においても N_2^+ の発光は Ar_LEAPP では確認されないことを見出した。高速電子の存在が想定されるこの強発光領域においても N_2^+ の発光が認められない原因は、空気を巻き込んだ領域における電子温度の低下であり、準安定 He (He^m) 粒子によるペニング電離反応が N_2^+ 発光の主要過程であると考察した。

プラズマによる血液凝固促進現象における血清タンパク質凝集効果に着目し、作動ガスとして He、He-Ar 混合ガス、Ar を用いた LEAPP による血清アルブミン溶液への照射実験を行った。その結果、He_LEAPP が最も血清アルブミン溶液の凝集効果が高く、Ar 混合比の高い He-Ar 混合ガスを作動ガスとした場合の LEAPP や Ar_LEAPP は凝集効果が低いことを明らかにした。このことは、He_LEAPP の方が Ar_LEAPP よりも血液凝固促進効果が高い理由として、血清タンパク質に対する凝集効果の違いが関係していることを示唆する。また、照射時のプラズマ特性の比較から、一酸化窒素やヒドロキシラジカルは凝集現象の主要な因子ではないと推定し、さらに、溶液中の He^m によるペニング電離反応は、タンパク質凝集に不可欠な条件ではないことを示した。さらに、Ar_LEAPP では瞬間的 ($\sim 1 \mu s$) に多量の荷電粒子が流れ込む点、放電が不安定で周期ごとに電流のピーク値が異なる点、及び粒子の重さの違いに起因したガス流による溶液の振動等が、凝集現象を阻害している可能性を考察した。

本研究では、産総研が開発した LEAPP の特性を多元的に計測し、それが基本的にはこれまでの APPJ に関する特性計測の報告と同様であることを明らかにした。一方で、こうした特性は同じ装置であっても、作動ガスやプラズマ源-対象物間の距離等のプラズマの生成条件等によって大きく変化することを見出した。このことは、血液凝固促進現象を誘起する最適な条件が存在することを示唆する。今後、本研究が明らかにしたプラズマ生成条件の相違による LEAPP の特性の変化について、それらと血液凝固促進効果との相関関係に関する詳細な解析を通して、より効果的なプラズマ止血機器開発や、APPJ の生体応用を進展させる新たな知見の取得へとつなげることが可能であると考えられる。

本論文は、著者が筑波大学大学院システム情報工学研究科構造エネルギー工学専攻博士後期課程 (産業技術総合研究所・技術研修生) で行った研究をまとめたものである。

目次

第1章 序論.....	1
1.1 研究背景.....	1
1.1.1 プラズマ技術 ^[1-5]	1
1.1.2 プラズマの医療応用.....	3
1.1.2.1 止血.....	3
1.1.2.2 殺菌、創傷治癒、皮膚疾患治療.....	7
1.1.2.3 がん治療.....	7
1.2 プラズマの特性計測.....	7
1.2.1 電気特性.....	8
1.2.2 電子の特性.....	8
1.2.3 ガス温度.....	10
1.2.4 ガス流.....	10
1.2.5 発光伝播.....	10
1.2.6 活性種.....	12
1.3 研究目的.....	15
1.4 論文構成.....	15
第2章 低エネルギー大気圧プラズマ.....	17
2.1 LEAPP 装置の概要.....	17
2.2 電気特性.....	19
2.2.1 実験方法.....	19
2.2.2 実験結果.....	20
2.2.2.1 He を作動ガスとした場合の LEAPP の電気特性.....	20
2.2.2.2 Ar を作動ガスとした場合の LEAPP の電気特性.....	23
2.3 照射対象物の違いによるプラズマ特性の変化.....	30
2.3.1 実験方法.....	30
2.3.2 実験結果.....	31
2.4 第2章のまとめ.....	34
第3章 ガス流の可視化によるガス流とプラズマの相互作用に関する研究.....	36
3.1 研究背景及び目的.....	36
3.1.1 研究背景.....	36
3.1.2 研究目的.....	37

3.2 実験方法.....	37
3.2.1 計測手法.....	37
3.2.2 実験系.....	38
3.2.3 計測画像の解析手法.....	40
3.2.3.1 画像処理によるシュリーレン画像のガス流の数値化.....	40
3.2.3.2 噴流の解析について.....	41
3.3 実験結果.....	42
3.3.1 LEAPP のガス流のシュリーレン法による可視化実験結果.....	42
3.3.2 外部静電場存在下におけるガス流特性.....	42
3.4 考察.....	46
3.4.1 外部電静場印加によるガス流の屈曲現象.....	46
3.4.2 プラズマ生成によるガス流の乱流化促進現象.....	50
3.5 第3章のまとめ.....	51
第4章 高時間分解画像計測による LEAPP の発光伝播に関する研究.....	53
4.1 研究背景及び目的.....	53
4.1.1 研究背景.....	53
4.1.2 研究目的.....	54
4.2 実験方法.....	55
4.2.1 計測手法.....	55
4.2.2 実験系.....	55
4.3 実験結果.....	56
4.3.1 $L = 20 \text{ mm}$	57
4.3.2 $L = 10 \text{ mm}$	59
4.3.3 $L = 5 \text{ mm}$	63
4.4 考察.....	66
4.5 第4章のまとめ.....	67
第5章 発光分光計測による LEAPP が生成する活性種に関する研究.....	69
5.1 研究背景及び目的.....	69
5.1.1 研究背景.....	69
5.1.2 研究目的.....	69
5.2 実験方法.....	70
5.2.1 計測手法.....	70

5.2.2 実験系	70
5.3 実験結果.....	71
5.3.1 He_LEAPP の発光分光計測	71
5.3.1.1 照射対象物がない場合	71
5.3.1.2 照射対象物がある場合	75
5.3.2 Ar_LEAPP の発光分光計測.....	77
5.3.2.1 照射対象物がない場合	77
5.3.2.2 照射対象物がある場合	79
5.4 考察.....	82
5.5 第5章のまとめ	84
第6章 LEAPP 照射による血清アルブミン凝集現象に関する研究.....	86
6.1 研究背景及び目的	86
6.1.1 研究背景	86
6.1.2 研究目的	86
6.2 実験手法.....	87
6.2.1 実験系	87
6.2.2 計測系	88
6.3 実験結果.....	89
6.3.1 血清アルブミン凝集現象	89
6.3.2 プラズマの特性	93
6.4 考察.....	98
6.4.1 血清アルブミン溶液凝集現象とプラズマ特性の関係	98
6.4.2 血清アルブミン溶液凝集現象と血液凝固促進現象との関係	101
6.5 第6章のまとめ	101
第7章 結論.....	103
参考文献	107
研究業績	114
謝辞	119

図表目次

図 1-1. 各成分温度と放電場圧力の関係 [6]。	2
図 1-2. 大気圧プラズマジェット概略図 (a) 電圧印加電極と設置電極を有する APPJ、(b) 電圧印加電極のみを有する APPJ、(c) 針電極を有する APPJ [7]。	3
図 1-3. アルゴンプラズマ凝固装置による止血のイメージ図。	4
図 1-4. 各血液成分の重量比 [51]。	6
図 1-5. ストリーマ進展機構。(a) 正ストリーマ、(b) 負ストリーマ [66]。	12
図 2-1. LEAPP 装置外観。	17
図 2-2. プラズマフレアの写真。(a) 照射対象物なし、(b) 接地銅板照射時。	18
図 2-3. LEAPP 装置の構成概要図。	18
図 2-4. LEAPP 装置の放電部拡大図 [69]。	19
図 2-5. 電気特性計測実験の概略図。	20
図 2-6. He_LEAPP ($L = 20$ mm) における、印加電圧及び接地銅板に流れる電流値。(a) 長時間特性 (10,000 μ s)、(b) 短時間特性 (100 μ s)。	21
図 2-7. He_LEAPP ($L = 10$ mm) における、印加電圧及び接地銅板に流れる電流値。(a) 長時間特性 (10,000 μ s)、(b) 短時間特性 (100 μ s)。	21
図 2-8. He_LEAPP ($L = 5$ mm) における、印加電圧及び接地銅板に流れる電流値。(a) 長時間特性 (10,000 μ s)、(b) 短時間特性 (100 μ s)。	22
図 2-9. He_LEAPP の電気特性のプラズマ照射距離依存性。(a) 実効電圧、(b) 実効電流、及び(c) 平均パワー。	23
図 2-10. Ar_LEAPP ($L = 20$ mm) における、印加電圧及び接地銅板に流れる電流値。(a) 長時間特性 (10,000 μ s)、(b) 短時間特性 (100 μ s)。	24
図 2-11. Ar_LEAPP ($L = 10$ mm) における、印加電圧及び接地銅板に流れる電流値。(a) 長時間特性 (10,000 μ s)、(b) 短時間特性 (初期)、(c) 短時間特性 (5 ms 経過時)。	26
図 2-12. He_LEAPP ($L = 10$ mm)、Ar_LEAPP ($L = 20$ mm)、及び Ar_LEAPP ($L = 10$ mm) における瞬時パワーの時間変化。	26
図 2-13. Ar_LEAPP ($L = 5$ mm) における、印加電圧及び接地銅板に流れる電流値。(a) 長時間特性 (10,000 μ s)、(b) 短時間特性 (100 μ s)。	28
図 2-14. APPJ の等価回路。	28
図 2-15. Ar_LEAPP の電気特性のプラズマ照射距離依存性。(a) 実効電圧、(b) 実効電流、及び(c) 平均パワー。	29
図 2-16. 実験系概略図。(a) 銅板照射時、(b) 純水及び血清アルブミン溶液照射時。	31

図 2-17. He_LEAPP において、(a) 銅板、(b) 純水、及び (c) 血清アルブミン溶液を照射対象物とした場合のプラズマフレアの発光画像。	31
図 2-18. He_LEAPP において、(a) 銅板、(b) 純水、及び (c) 血清アルブミン溶液への照射時の電圧・電流の時間変化。	32
図 2-19. He_LEAPP において、銅板、純水、及び血清アルブミン溶液への照射時の (a) 実効電圧、(b) 実効電流、及び (c) 平均パワーの比較。	33
図 2-20. He_LEAPP において、銅板、純水、血清アルブミン溶液対象物を照射対象とした場合の対象物表面近傍における発光分光計測結果。	34
図 3-1. シュリーレン可視化計測の原理。	38
図 3-2. シュリーレン計測装置の概略図 [77]。	39
図 3-3. 外部静電場印加実験の概略図 [77]。	39
図 3-4. ガス流屈曲現象に関する各定義 [77]。	41
図 3-5. He_LEAPP におけるガス流のシュリーレン可視化画像。(a) $V_{p-p} = 0.0$ kV (プラズマなし)、(b) $V_{p-p} = 6.0$ kV、(c) $V_{p-p} = 8.0$ kV、(d) $V_{p-p} = 10.0$ kV [77]。	42
図 3-6. He_LEAPP における、外部電場印加システム使用時のプラズマフレアの発光、及びシュリーレン画像。(A) 電極印加電圧 $V_{p-p} = 6.0$ kV、(B) 電極印加電圧 $V_{p-p} = 10.0$ kV。(a)–(c): 外部電場強度が 0.0 kV/cm、1.0 kV/cm、4.0 kV/cm の場合のプラズマフレア。(i)–(iii): 外部電場強度が 0.0 kV/cm、1.0 kV/cm、4.0 kV/cm の場合のシュリーレン画像 [77]。	44
図 3-7. He_LEAPP における、外部電場印加時のガス流の (a) 曲がり角、及び (b) 乱流化開始位置に関する電極印加電圧及び外部電場強度による変化 [77]。	45
図 3-8. He_LEAPP (印加電圧 $V_{p-p} = 8.0$ kV) における、シュリーレン画像から得られたガス流中心軌跡の外部電場依存性 [77]。	46
図 3-9. 外部電場印加領域におけるイオンリッチ領域の形成。	48
図 3-10. He_LEAPP における、実験で得られたガス流、及び数値モデル計算によって得られたガス流との比較。(a) $\Delta n_{He^+} = 1.345 \times 10^{10} \text{ cm}^{-3}$ 、(b) $\Delta n_{He^+} = 2.69 \times 10^{10} \text{ cm}^{-3}$ として計算 [77]。	49
図 3-11. He_LEAPP における実験、及び計算から求めた電場方向速度 u_{He} の電場依存性の比較。	50
図 4-1. 発光伝播現象計測実験概略図 [97]。	56
図 4-2. He_LEAPP ($L = 20$ mm) の印加電圧、及び接地銅板に流れる電流の時間変化 [97]。 ..	57
図 4-3. He_LEAPP ($L = 20$ mm) における発光伝播の時間発展画像 [97]。	58
図 4-4. (a) 図 4-3 の白枠内の拡大画像、及び (b) 水平方向のピクセル輝度の平均値 [97]。 ...	59

図 4-5. He_LEAPP ($L = 10$ mm) における印加電圧波形、及び接地銅板に流れる電流波形の時間変化 [97]。	60
図 4-6. He_LEAPP ($L = 10$ mm) における発光分布の時間発展画像 [97]。	61
図 4-7. 図 4-6 における白枠内の拡大画像 (1)、及び水平方向のピクセル輝度の平均値 (2)。(a) 2.3 μ s、(b) 2.6 μ s、及び(c) 12.0 μ s [97]。	62
図 4-8. He_LEAPP ($L = 10$ mm) における (a) 正の半周期の発光分布画像及びその水平方向のピクセル輝度の平均値、(b) 負の半周期の発光分布画像及びその水平方向のピクセル輝度の平均値、及び (c) 正と負の半周期発光分布画像の加算画像及びその水平方向のピクセル輝度の平均値。	63
図 4-9. He_LEAPP ($L = 5$ mm) における印加電圧波形、及び接地銅板に流れる電流の時間変化 [97]。	64
図 4-10. $L = 5$ mm における接地銅板に流れる電流の一部 (-0.5–3.0 μ s) の時間変化の拡大図 [97]。	64
図 4-11. He_LEAPP ($L = 5$ mm) における (a) 1 st cycle、及び (b) 2 nd cycle の発光分布画像の時間変化 [97]。	66
図 4-12. He_LEAPP ($L = 5$ mm) における、(a) 電圧、電流波形、及び電荷量の時間、(b) 各サイクルにおける電荷量の絶対値の比較 [97]。	67
図 5-1. 実験系概略図 [69]。	71
図 5-2. He_LEAPP における照射対象物がない場合のノズル近傍の発光分光計測結果 [69]。 .	72
図 5-3. He_LEAPP における照射対象物がない場合の N_2^* 、及び N_2^+ の発光強度の空間分布 [69]。	74
図 5-4. He の電子衝突断面積 [113,114]。	74
図 5-5. N_2 の電子衝突断面積 [115,116]。	75
図 5-6. He_LEAPP における接地銅板近傍の発光分光計測結果 [69]。	76
図 5-7. He_LEAPP における発光強度の空間分布。(a) ヘリウム原子、(b) ヘリウム二量体、(c) 酸素原子、(d) 窒素分子イオン、(e) 一酸化窒素、(f) ヒドロキシラジカル、及び (g) 窒素励起分子 [69]。	77
図 5-8. Ar_LEAPP における照射対象物がない場合のノズル近傍の発光分光計測結果 [69]。 .	78
図 5-9. Ar_LEAPP における照射対象物がない場合の N_2^* の発光強度の空間分布 [69]。	79
図 5-10. Ar の電子衝突断面積 [114,117]。	79
図 5-11. Ar_LEAPP における接地銅板近傍の発光分光計測結果 [69]。	80

図 5-12. Ar_LEAPP における発光強度の空間分布。(a) 一酸化窒素、(b) ヒドロキシラジカル、(c) 窒素励起分子、及び (d) アルゴン原子 [69]。	80
図 5-13. He、Ar、及び N ₂ のエネルギー準位図 [68,110]。	84
図 5-14. 銅板表面近傍におけるプラズマフレアの二次元イメージ図。	84
図 6-1. 実験系概略図。	87
図 6-2. 計測系概略図。	88
図 6-3. ガスのみを照射 (Plasma OFF)、及びプラズマを照射してから 10 s 後の血清アルブミン溶液の画像 (Plasma ON)。(a) He_LEAPP、(b) He-Ar10%_LEAPP、(c) He-Ar50%_LEAPP、及び (d) Ar_LEAPP。	90
図 6-4. プラズマ照射前後の血清アルブミン溶液の画像。(a) He_LEAPP、(b) He-Ar10%_LEAPP、(c) He-Ar50%_LEAPP、及び (d) Ar_LEAPP。	91
図 6-5. プラズマ照射前後の血清アルブミン溶液の画像から取得した差分画像 (各図で左側)、及び黄枠内の輝度値ヒストグラム。(a) He_LEAPP、(b) He-Ar10%_LEAPP、(c) He-Ar50%_LEAPP、及び (d) Ar_LEAPP。	91
図 6-6. プラズマ照射前後の血清アルブミン溶液の画像から取得した差分データに対して、二値化処理、及びメディアンフィルタ処理を実施した後の画像。(a) He_LEAPP、(b) He-Ar10%_LEAPP、(c) He-Ar50%_LEAPP、及び (d) Ar_LEAPP。	92
図 6-7. 変化領域を示す黒い画素のカウント数の Ar 混合割合依存性。	92
図 6-8. He、Ar、及び He-Ar 混合ガスを作動ガスとした LEAPP の血清アルブミン溶液照射時におけるノズル出口より 7 mm の位置での発光分光計測結果。(a) 195–500 nm、(b) 500–1,000 nm。	93
図 6-9. 血清アルブミン溶液照射時における、LEAPP の作動ガス中の Ar ガス混合割合変化に伴う NO、OH、N ₂ 2 nd Pos.、及び Ar I 発光強度の変化。	94
図 6-10. 血清アルブミン溶液照射時における、LEAPP の作動ガス中の Ar ガスの混合割合変化に伴う(a) 実効電圧、(b) 実効電流、(c) 平均パワー、(d) 電流半値幅、(e) 電流ピーク値、及び (f) 総電荷量の変化。	96
図 6-11. 血清アルブミン溶液照射 10 s 後の電流波形。(a) He_LEAPP、(b) He-Ar_10%_LEAPP、(c) He-Ar50%_LEAPP、(d) Ar_LEAPP、及び (e) Ar_LEAPP (時間幅 5 ms)。	97
図 6-12. (a) He_LEAPP、(b) He-Ar_10%_LEAPP、(c) He-Ar50%_LEAPP、及び (d) Ar_LEAPP の 1 周期の中で流れる総電荷量のヒストグラム。N は、サンプル数 (= 周期数)。	98
表 1-1. 血液凝固促進現象の装置による各血液成分への作用の相違 [41]。	6

表 1-2. 各 LEAPP 装置の仕様 [32,49,53].	6
表 5-1. 空気中の He、Ar プラズマにおける主要な反応と速度定数.	81

第1章 序論

1.1 研究背景

1.1.1 プラズマ技術 ^[1-5]

原子・分子が電離してできた荷電粒子（イオン、電子）を含む状態をプラズマと呼ぶ。物質の三態である固体、液体、気体に続く物質の第四の状態とも呼ばれる。プラズマの定義として、次の条件を満たす必要があるとされる。

- 1) 異符号の電荷を有する荷電粒子の集団である。
- 2) 全体としては電気的中性である
- 3) 少なくとも1種の荷電粒子群は不規則な熱運動を行っている。
- 4) デバイ長よりも大きな寸法である。

ここで、デバイ長とは、正または負の電荷が作る電場を、その周囲の異符号の電荷が打ち消すのに必要な距離である。したがって、プラズマは、異符号の電荷を有した荷電粒子が不規則な熱運動を行っている状態であるが、デバイ長よりも大きいために電気的中性が保たれる。

プラズマは普遍的に存在しており、自然界では太陽や雷、オーロラはプラズマ状態である。プラズマは発光、高温、高い化学的反応性といった特徴を有していることから、産業界においても人工的なプラズマが、蛍光灯、アーク溶接、プラズマディスプレイ、及び半導体加工技術等に応用されている。

プラズマはその特性からいくつかの分類が可能だが、プラズマを構成する粒子の温度特性や放電場のガス圧によって分類することが多い。例えば、イオン、電子、中性粒子の温度が概ね等しく高温状態のプラズマを高温プラズマ、もしくは熱平衡プラズマと呼ぶ。太陽や雷、及びアーク溶接に用いるプラズマは、高温プラズマに分類される。一方で、電子のみが高温で、イオン、中性粒子温度が低い状態のプラズマを低温プラズマ、もしくは非熱平衡プラズマと呼ぶ。蛍光灯やプラズマディスプレイは低温プラズマに分類される。図 1-1 に示すように、大気圧を含む高圧力領域では、粒子の密度が高くなり、粒子間の衝突による緩和が増加するため、持続時間が長い場合には熱平衡状態となり、高温プラズマとなることが知られている [6]。一方で、低圧力領域では、電場により加速されやすい電子は高温となるが、粒子密度が低く衝突緩和が少ないため、電子温度のみが高い低温プラズマとなる。図 1-1 で示した温度と圧力の依存関係は、放電時間が十分に長く、定常となった後のプラズマを仮定している。そのため、大気圧下であっても、放電時間を制御し、持続時間を短くすることで低温プラズマを生成することが可能である。例えば、短パルス電圧を電極へと印加するパルス放電や、誘電体バリア放電 (Dielectric Barrier Discharge “DBD”) 等は、大気圧下での低温プラズマの生成を実現している。DBD は電極間に誘電体を挟

んでおり、放電時間の経過と共に誘電体表面へと蓄積された電荷により放電空間の電場強度が低下するため、放電が一定時間で停止する。本研究では、このような大気圧下で生成する低温プラズマを、低温大気圧プラズマと呼ぶ。前述のように、プラズマとは気体分子が電離してイオン、電子、中性粒子が混在している状態であるが、この時どの程度電離しているかを示す指標として電離度 β が存在する。プラズマ中のイオン、電子、中性粒子の密度をそれぞれ n_i 、 n_e 、 n_n とした場合、全体的には中性であるため $n_i \approx n_e$ である。また、電離する前の気体分子の密度は $(n_e + n_n)$ であり、電離度は $\beta = n_e / (n_e + n_n)$ で表される。文献 [2] では、作動ガスをヘリウム (He)、電子温度を 1 eV と仮定した場合の電子と中性粒子の衝突周波数について、低圧で電離度の高い誘導結合プラズマ ($n_e = 10^{12} \text{ cm}^{-3}$ 、 $\beta = 10^{-3}$) では 10^7 Hz であるのに対して、典型的な大気圧プラズマ ($n_e = 10^{13} \text{ cm}^{-3}$ 、 $\beta = 10^{-6}$) では、 10^{11} Hz と非常に高くなることを述べている。そのため、低温大気圧プラズマ中では、中性粒子と高いエネルギーを持った電子の衝突によって様々な反応が生じることが予想される。この反応で生成された化学的に活性である種は、活性種 (または反応種) と呼ばれ、低温大気圧プラズマの応用においては、非常に重要な役割を担っている。低温大気圧プラズマは、高真空装置を用いずにプラズマ生成が可能であるため低コストであり、電子温度のみが高く、イオン、中性粒子温度が低いため処置対象物に対して熱的影響を与えずに、活性種等による高い化学反応性を利用する事が可能という点がメリットとして挙げられる。この特徴から、真空容器中の低圧力下では処置が難しく、熱によるダメージを受けやすい生体試料等を用いる医療分野や農業分野等のバイオ応用の研究が活発に進められている。

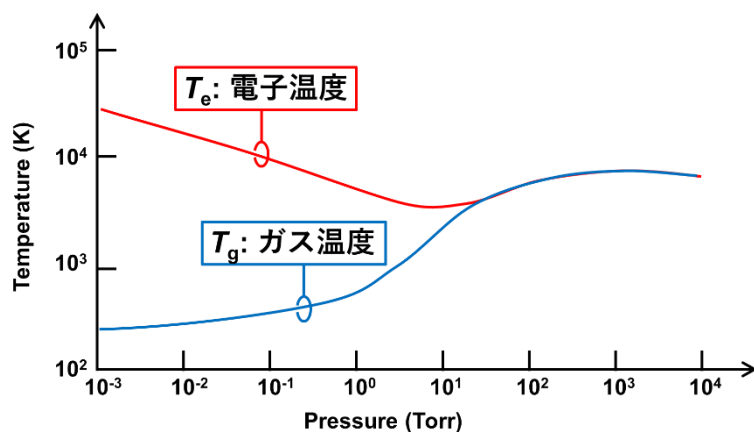


図 1-1. 各成分温度と放電場圧力の関係 [6]。

低温大気圧プラズマは、様々な放電法、装置により生成されるが、その一つとして大気圧プラズマジェット (Atmospheric-Pressure Plasma Jet “APPJ”) が挙げられる。一般的に、DBD を用いた APPJ は、図 1-2 に示すように誘電体管と電極で構成され、誘電体管内部に作動ガスを流させ噴

射する。その大きな特徴は、ガス流に沿ってプラズマが生成される点である。そのため、低温大気圧プラズマの特徴に加えて、処置時の操作性が高いというメリットも有しており、多くの研究グループにより開発され、研究が進められている。誘電体管の材質や大きさ、電極の種類や配置は各グループで異なるが、図 1-2 に示すように、電圧印加電極と接地電極を有する APPJ (a)、電圧印加電極のみを有する APPJ (b)、そして誘電体管内に針電極を有する APPJ の 3 タイプが広く知られている [7]。

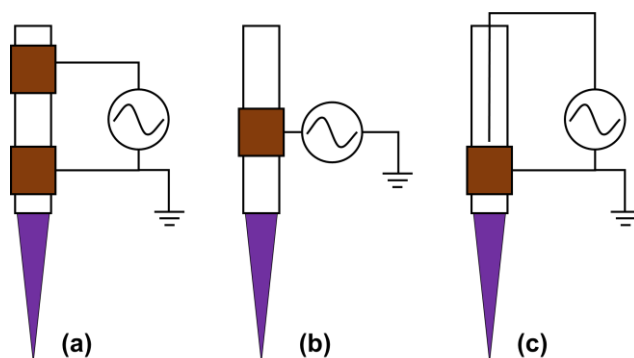


図 1-2. 大気圧プラズマジェット概略図 (a) 電圧印加電極と設置電極を有する APPJ、(b) 電圧印加電極のみを有する APPJ、(c) 針電極を有する APPJ [7]。

1.1.2 プラズマの医療応用

低温大気圧プラズマの医療分野への応用 [8] においては、殺菌 [9-16]、創傷治癒 [17-21]、皮膚疾患治療 [22,23]、がん治療 [24-31]、及び止血処置 [12,32-42] への応用研究が進められている。農業分野への応用 [43,44] では、プラズマが植物の発芽や成長を促進すること [45,46] が報告されている。本項では、医療分野への応用に注目し、それらの概要を述べる。

1.1.2.1 止血

止血処置は、外科手術において必要不可欠な処置であり、出血する部位によりいくつかの止血方法が存在する。例えば、太い動脈や静脈からの大出血に対しては、鉗子、クリップにより血管を直接挟むことにより血流を止める手法が用いられ、毛細血管からのにじみ出るような出血に対しては、高周波電気凝固装置等のような熱により血管を焼き潰すことによる止血である焼灼が用いられている。プラズマ技術は、既にこの焼灼止血へと応用され、実用化されている [47]。一方で、毛細血管からの出血に対する止血として、近年では焼灼とは異なり、プラズマ照射により血液凝固を促進し、形成された凝固物で出血部を覆うことによる止血効果についても報告されている [36,48]。

1.1.2.1.1 プラズマによる焼灼止血

プラズマを用いた止血機器の一つであるアルゴンプラズマ凝固装置 (Argon Plasma Coagulator “APC”)[47] のイメージ図を図 1-3 に示す。APC は、出血部に対してアルゴンプラズマを照射し、プラズマから生体組織に高周波電流を流すことで発生したジュール熱によって焼灼を行う。生体の抵抗を $1\text{ k}\Omega$ と見なした場合、APC のプラズマから流れる電流のピーク値は約 1 A であり、 $P=RI^2$ の関係から約 1 kW のパワーが生体で消費される [49]。これは、止血技術としては有用であるが、血管を焼きつぶすような熱が生体組織に発生するため、出血部位以外の生体組織に対しても火傷のような組織損傷を伴う処置となっている。こうした組織損傷は、部位によっては癒着と呼ばれる本来分離しているはずの組織が炎症により接合してしまうことが知られている。癒着は、再手術を行う際に接合した部位を切除する処置が必要となり、手術時間が長くなることや、腸閉塞のような術後障害へとつながることが懸念事項とされている。

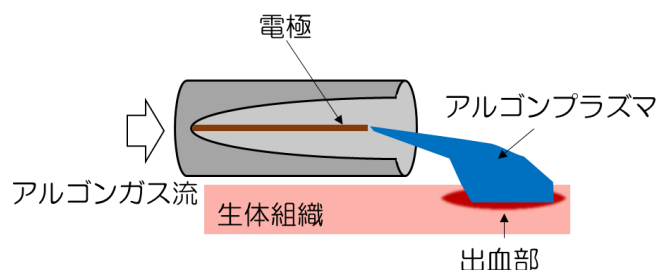


図 1-3. アルゴンプラズマ凝固装置による止血のイメージ図。

1.1.2.1.2 プラズマによる血液凝固促進

近年、前述のプラズマからの電流により発生させたジュール熱を用いた止血とは異なる、プラズマ照射により傷口から流れ出る血液の凝固を促進させ、形成した凝固物で出血部を塞ぎ止血を行う方法が注目されている。この止血は、ジュール熱を用いないため、組織損傷が生じず、癒着にもつながらないことが知られており、低侵襲 (生体内の恒常性を大きく乱さない) 止血が可能といえる。この時、プラズマから生体に流れる電流はピーク値で数 mA であるため、体内の消費パワーは数 mW であり、ジュール熱による焼灼は生じない [49]。また、この時のガス温度や生体処置時の生体表面温度はそれぞれ約 70 度及び約 40 度であるのに対して、APC では、それぞれ $180\text{--}1,350$ 度及び約 350 度の高温であった [50]。本研究では、低パワー、低イオン温度、低ガス温度、低エネルギー密度のすべてを満たし、熱損傷を防ぐプラズマについて、低エネルギー大気圧プラズマ (Low-Energy Atmospheric-Pressure Plasma “LEAPP”) と呼ぶ。血管から出たヒトの血液は、時間が経過すると自然に凝固するが、LEAPP を照射することで速やかに凝固する。この現象に関しては、マウス等の動物の血管に傷をつけ出血させ、その血液へプラズマ照射を行

う *in vivo* (生体内) 実験や、人や動物から取り出した全血 (血液成分ごとに分離されておらず、全ての血液成分を含む) や特定の血液成分のみを用いた *in vitro* (生体内ではなく、試験管内等において人工的に調整された環境) 実験が行われている [12,32-42]。全血から血液成分を分けていくと、図 1-4 に示すような成分に分離することが可能である [51]。これまでの研究から、プラズマ照射による各血液成分への作用として、次の 3 つが確認されている。

1. 血液凝固能力としてヒトが元来有している凝固因子 (血小板やフィブリノーゲン) を活性化化する [32]。
2. 溶血現象 (赤血球の破壊) を誘起し、赤血球から放出されたヘモグロビンを含む凝固物を形成する [38]。
3. アルブミン等の血清タンパク質を凝集する [37]。(血清タンパク質: 血漿内に存在するタンパク質の内、凝固因子であるフィブリノーゲン以外のタンパク質のこと)

上記のような各成分に対する作用の他に、溶血現象により赤血球から放出されたヘモグロビン存在下において、プラズマ照射により生成された液中活性種である過酸化水素の濃度が高いと、フィブリノーゲンの凝集がより活性化されるという報告もされている [42]。上記のような各血液成分への作用については、LEAPP による血液凝固促進現象に関連する研究を行っている各研究グループ全てで調べられている訳ではない。しかし、これらについて調べた各グループの報告を比較すると、用いる装置によって各血液成分への作用が異なることが明らかとなっている [41]。表 1-1 に、3 つの研究機関により開発された LEAPP 装置による各血液成分への作用を示している。同表から、産業技術総合研究所 (産総研) が開発した LEAPP 装置は上記 1-3 のすべての効果を有することがわかる。一方、Drexel University の LEAPP 装置は 2、3 の効果を有しておらず、名古屋大学の LEAPP 装置は 2 の効果を有していない。ここで、各グループの LEAPP 装置の仕様を表 1-2 に示す。産総研と名古屋大学が開発したそれぞれの LEAPP 装置は、ヘリウム (He) を作動ガスとした APPJ タイプであるが [52,53]、Drexel University 開発の LEAPP 装置は、空気 (Air) を作動ガスとした平行平板タイプである [32]。平行平板タイプでは、平行に配置した電極間に誘電体を挟み、その間にプラズマが生成される。産総研と名古屋大学が開発したそれぞれの LEAPP 装置はどちらも APPJ タイプだが、電極配置が異なっており、産総研の LEAPP 装置では電極が誘電体管の外側にあるが、名古屋大の LEAPP 装置は誘電体管の内側に針電極、外側に平板電極を有している [52,53]。また、各装置は周波数や印加電圧も異なっていることも分かる。このように、仕様の異なる装置による作用の相違が確認されていることに加えて、同一の装置を用いた場合でも作動ガスが異なる場合には、血液凝固効果が異なるという報告もなされている [36,39]。例えば、産総研の開発した LEAPP 装置では、各血液成分に対する作用の詳細は不明だが、He を作動ガスとした場合の方がアルゴン (Ar) を作動ガスとするよりも高い血液

凝固促進効果を示すことが報告されている [36]。以上の結果は、異なる装置、作動ガスの条件下で生成されたプラズマは異なるプラズマ特性を有しており、その結果として生じる凝固促進現象が異なることを示唆する。

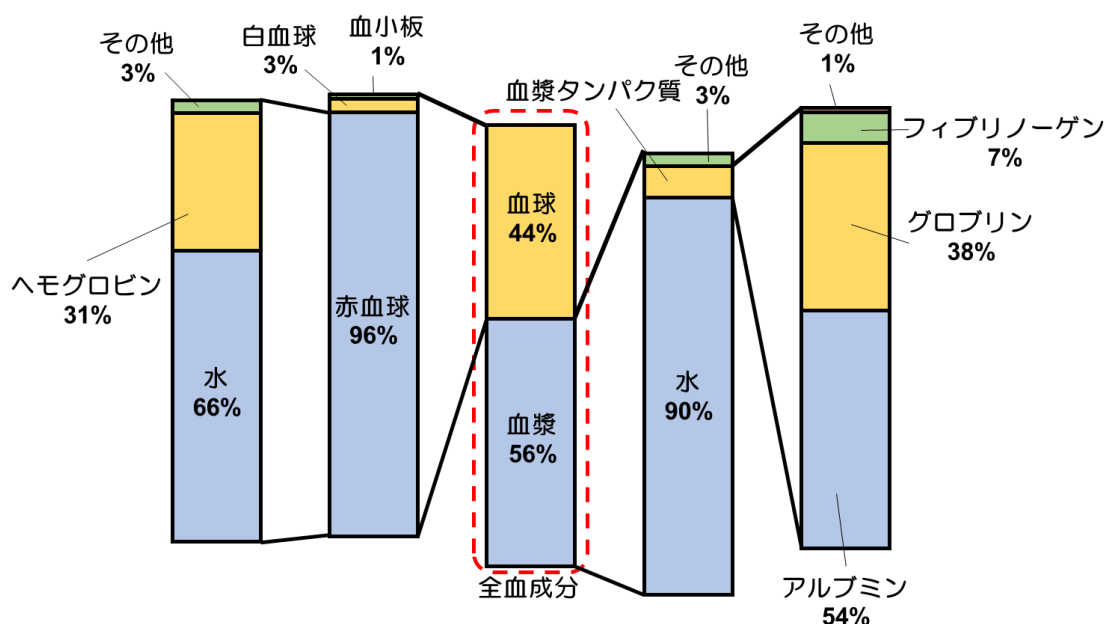


図 1-4. 各血液成分の重量比 [51]。

表 1-1. 血液凝固促進現象の装置による各血液成分への作用の相違 [41]。

研究機関	産総研	名古屋大学	Drexel University
1. 凝固系活性化	+	+	+
2. 赤血球由来の凝固物形成	+	-	-
3. 血清タンパク質凝集物形成	+	+	-

注) +: 効果あり、-: 効果なし。

表 1-2. 各 LEAPP 装置の仕様 [32,49,53]。

研究機関	産総研	名古屋大学	Drexel University
放電方式	APPJ	APPJ	平行平板
作動ガス	He	He	Air
周波数	~ 62 kHz	120 Hz / 28 kHz	1 kHz
印加電圧	$V_{p-p} \sim 12$ kV	$V_{p-p} \sim 8$ kV	$V_{p-p} \sim 35$ kV

1.1.2.2 殺菌、創傷治癒、皮膚疾患治療

プラズマを殺菌技術に応用する研究は古くから行われており、医療器具に対する殺菌法として、真空容器を用いた低圧 [15] から大気圧 [10,16] まで様々なプラズマによる処置の報告がされている。殺菌効果については、プラズマが生成する活性種やプラズマが発する紫外光によると考えられている。こうした医療器具に対する殺菌法に加えて、近年では生体上に存在する細菌の殺菌についても研究が進められている [11,14]。前述の医療器具への殺菌の場合は、基本的には乾燥状態の器具に対するプラズマ処置であったが、生体上に存在する細菌を考える場合は乾燥状態に限らず、湿潤状態、液中環境を考える必要がある。これまでに、溶液中の細菌へのプラズマ照射による殺菌効果や、その効果が溶液の水素イオン指数 (pH) を低くすることで高くなること等が報告されている [14]。このような *in vitro* の実験に加えて、*in vivo* の実験も進められており、すでに臨床試験が行われている。臨床試験では、慢性創傷上の細菌に対するプラズマの効果が検討されており、プラズマ照射により創傷上の細菌数が減少し、創傷治癒へとつながることが報告されている [54,55]。さらに、ヘイリーヘイリー病 [22] や帯状疱疹 [23] に対するプラズマ処置の臨床試験も行われており、このような皮膚疾患治療への適用に関しても研究が進められている。

1.1.2.3 がん治療

プラズマをがん治療に応用する研究は、国内外の様々な研究グループにより進められている。こうした研究により、プラズマ照射には、がん細胞への何らかの作用があることが明らかにされている。正常な細胞には影響を与えずにがん細胞のみに選択的に作用する条件があり得るとの報告がある [24]。詳細なメカニズムは解明されていないが、プラズマ照射はがん細胞に細胞内外の組織傷害により生じるネクローシスではなく、プログラム細胞死と呼ばれるアポトーシスを誘導するとされている。この効果は、がん細胞へのプラズマ直接照射だけで生じるのではなく、プラズマを細胞培養液等の溶液へと照射し、プラズマ照射後の溶液をがん細胞に投与することでもアポトーシスを誘導することが知られている [29]。がん細胞にアポトーシスを誘導するプラズマの作用因子やメカニズムは研究段階だが、プラズマが生成した活性種が重要な役割を担う可能性について検討がなされている [30,31]。

1.2 プラズマの特性計測

プラズマは様々な特性を有している。応用において、特性の相違はプラズマ照射により生じる現象の相違へとつながる可能性があり、プラズマの特性を明らかにすることは、現象のメカニズ

ム理解や制御を行うために重要である。本節においては、主なプラズマの特性と、その主な計測手法について、文献 [2,56] を参考にまとめた。

1.2.1 電気特性

ここでの電気特性とは、プラズマ生成用の電圧及びプラズマ中を流れる電流を指し、プラズマ装置に固有の特性である。プラズマ生成時に電極に印加される高電圧の値は、プラズマ生成時の指標として用いられることが多い。この時、数 kV 以上の高電圧が印加される場合は、高電圧プローブ等の分圧器により分圧し、オシロスコープ等で計測を行う。

プラズマ電流は、荷電粒子密度と密接に関係しており、プラズマの状態を理解するための重要な指標である。抵抗を介して接地した銅板等の対象物にプラズマを照射し、抵抗両端の電位差を評価することにより、電流値を算出することが可能である。しかしながら、このように対象物を用いる方法では、プラズマに対象物を接触させて計測を行うため、プラズマの状態にも影響を与えてしまう。そのため、プラズマに触れることなく電流を計測可能な手法である電流変流器 (Current Transformer “CT”) が用いられることも多い。CT では、磁性体のコアに通した導体に交流電流やパルス電流が流れるときにコアに巻かれたコイルに電磁誘導により誘起される二次電流を計測する。二次電流は導体を流れる電流の $1/N$ (N : 巻き数) となるため、コイルに負荷抵抗を接続し、負荷抵抗両端の電位差を測定することにより、導体を流れる電流の計測が可能である。

プラズマ生成のために投入される放電電力は、上述の手法で求めた電圧、電流を用いて計算が可能である。プラズマ生成においては交流電圧を用いることや、電流波形が不規則であることが多いため、電力を求める際は電圧、電流の波形を同時に計測し、各瞬時値の積を時間積分することが必要である。交流電圧の印加により生成したプラズマの電力測定に関しては、リサーチ法を用いる方法もある。この方法では、コンデンサを直列に接続した銅板等の対象物にプラズマを照射し、コンデンサ両端の電位差を計測する。横軸に印加電圧、縦軸にはコンデンサ両端の電位差から算出した電荷量をとると、平行四辺形に類似した形状となる。これをリサーチ図形と呼び、この図形の面積は、印加電圧の 1 サイクルあたりにプラズマに投入された電力に相当する。

1.2.2 電子の特性

本項でいう電子の特性とは、プラズマを構成する最も重要な成分の一つである電子に関する特性のことを指し、ここでは電子密度及び電子温度について述べる。これらは、様々な手法により求められる。低温大気圧プラズマにおいて広く用いられている手法として、プラズマの発光を評価することにより電子密度及び電子温度を計測する方法が挙げられる。

プラズマの発光評価による電子密度計測においては、一般的にはシュタルク広がり法を用いることが多い。シュタルク広がり法による電子密度計測では、約 10^{14} cm^{-3} 以上の密度のプラズマに適用可能である [57]。プラズマ中の原子、分子が高速電子との衝突等により上位準位に励起され、その状態から下位準位に遷移する際に、上位準位と下位準位のエネルギー差に応じた波長の光が放出され、プラズマの発光として観測される。対象物質の種類や、励起状態によって異なる波長の光となる。この光を分光器により計測すると、特定波長の1本の線として現れるのではなく、一定の広がりを持ったスペクトルが現れる。この広がりには様々な要因によって生じるが、その一つとして、シュタルク効果による広がりが挙げられる。シュタルク効果とは、原子、分子に電場が作用した際に電場強度に応じた原子のエネルギー準位のシフトが生じる現象である。プラズマ中では、電子やイオンからの距離に応じた様々な強度の電場が原子、分子に作用するため、シュタルク効果はスペクトルの広がりとして観察される。この広がりの幅は、プラズマの電子密度の影響を強く受けるため、この広がりを評価することにより電子密度を推定することが可能である。特に水素原子からの発光は、他の原子と比べてシフト量が大きく、可視域に発光があるためにシュタルク広がり計測の対象として用いられることが多い。大気中でプラズマを生成すると、プラズマは周囲空気に含まれる水蒸気から水素原子を生成し、発光させることが可能であるが、発光が弱い場合には少量の水素ガスを作動ガスに混合することもある。このようにプラズマの発光を用いた手法の他に、ミリ波やマイクロ波を用いた干渉計や、レーザー光の散乱を評価するレーザートムソン散乱法を用いる方法もある [58–60]。

プラズマの発光を用いた電子温度の計測手法としては、線強度比を用いた計測がある。プラズマ中の原子、分子について、上位準位 i から下位準位 j へと遷移する際の発光強度は、自然放出係数 A_{ij} により与えられる遷移確率を用いて $I_{ij} = h\nu_{ij}A_{ij}N_i$ で表される。ここで、 h はプランク定数、 ν_{ij} はスペクトルの周波数を示す。準位 k から l への遷移の発光を考えると、同様に $I_{kl} = h\nu_{kl}A_{kl}N_k$ で表される。対象とするプラズマが局所熱平衡状態と仮定できる場合には、 $N_i/N_k = (g_i/g_k) \exp[-(E_i - E_k)/k_B T_e]$ で密度比が表される。ここで、 g_i 、 g_k は各準位の縮退度を示し、 E_i 、 E_k は各準位のエネルギーを示す。 k_B はボルツマン定数である。前述の発光強度の式を代入すると発光強度比は $I_{ij}/I_{kl} = [(\nu_{ij}A_{ij}g_i)/(\nu_{kl}A_{kl}g_k)] \exp[-(E_i - E_k)/k_B T_e]$ で表される。このようにスペクトル線の発光強度比を求めることができれば、電子温度 T_e を算出することができる。ただし、この式から電子温度を算出するにはプラズマが局所熱平衡状態である必要があり、多くの APPJ では正確な評価が難しい。

1.2.3 ガス温度

前述のとおり、低温大気圧プラズマにおける中性粒子やイオン等のガス温度は、 10^4 – 10^5 K の電子温度と比べて低いが、プラズマ生成前の作動ガス温度 (\approx 室温、300 K) よりは高くなることがある。応用におけるプラズマによる対象物の処置を考えた場合、室温よりも高い温度のガス流による影響が生じる可能性があるため、熱的な影響の評価として、ガス温度を計測することがある。電子温度や密度と同様に、プラズマの発光からガス温度の評価が可能である。よく用いられる手法としては、分子の回転スペクトルから回転温度を算出することによる、ガス温度の推測が挙げられる [50,61]。分子には、電子のエネルギー準位に加えて、振動と回転のエネルギー準位が存在する。電子や振動のエネルギー準位間の差と比べて回転のエネルギー準位間のエネルギー差は小さく、室温程度の粒子の衝突であっても励起される。大気中でのプラズマにおいて、プラズマの作動ガスと大気成分の窒素分子 (N_2) の温度が十分に緩和し、平衡状態にあるとすれば、 N_2 の回転スペクトルから回転温度を求めることで、ガス温度の推測が可能である。

1.2.4 ガス流

APPJ における大きな特徴の一つとして、作動ガスの流れに沿ったプラズマの生成がある。そのため、プラズマ生成における作動ガス流の挙動は重要な知見であり、いくつかの研究グループにより計測が行われている。作動ガスは基本的には無色であるため、評価のためにはガス流を可視化する必要がある。流体の可視化によく用いられるトレーサ粒子を利用した Particle Image Velocimetry (PIV) 法や、シュリーレン法がプラズマに随伴するガス流にも適応可能である。APPJ のガス流計測では、プラズマの状態を乱さない点から、PIV 法よりもガスの密度勾配を明暗として表すことが可能であるシュリーレン法が用いられることが多い。

1.2.5 発光伝播

プラズマ中では、高速電子の衝突により上位準位に励起された原子、分子が下位準位に遷移する際の発光が多数生じている。プラズマの発光からは前述のような電子密度・温度、ガス温度等の情報を得ることが可能であるが、その他に、発光空間分布の時間発展を観察することによりプラズマの時間発展について知ることが可能である。そのため、プラズマの発光画像を高速度カメラ等により高時間分解計測し、発光分布の時間発展からプラズマの伝播を明らかにする研究が行われている。APPJ は目視では、図 1-2 に示したようなジェット状の発光が観察できるが、高時間分解計測により印加電圧 1 サイクルの中での発光伝播を計測すると、弾丸状の発光がプラズマ源内から飛び出していくことが報告されている [62,63]。これは、bullet とも呼ばれ、bullet

が kHz 程度の放電周波数で次々と飛び出すことで図 1-2 のようなジェット状の発光となっていることが明らかにされている。

Bullet は古くから知られているストリーマと同様の現象とされる [64]。ここで、ストリーマの理論について説明する。電場中のストリーマは、その進行方向によって正ストリーマと負ストリーマと定義される。正ストリーマは陰極向きストリーマとも呼ばれ、電場の方向に進行するストリーマを指す。一方で、負ストリーマは陽極向きストリーマとも呼ばれ、電場とは逆方向に進行するストリーマを指す。

正ストリーマの進展は、**Meek** のストリーマ理論によって説明される [65,66]。偶存電子が存在する空間内に一定以上の電場が印加されると、加速された電子が中性粒子に衝突することで、次々に電離が起これり (α 作用)、電子なだれが発生する。電子はイオンよりも速度が速いため、先端に電子が多く、後方に正イオンが多い分布となり陽極方向へ進展する。電子なだれが陽極に達すると、電子は陽極に吸収され正イオンのリッチな領域が形成される。図 1-5 (a) に示すように、正イオンのリッチな領域により空間内の電場が強められ、電子なだれの進展によって生じた電子や光電離による電子が正イオンのリッチな領域へと更に加速される。この時、 α 作用により、更に電子なだれが生じるため、多数の電子が正イオンリッチな領域へと飛び込み、電子、正イオン、中性粒子の存在するプラズマ状態となる。生成したプラズマの陰極側には、正イオンが取り残された領域ができるため、このプラズマは、正イオンのリッチな領域を先端に徐々に陰極方向へと進行していく。これを正ストリーマと呼ぶ。

負ストリーマの進展に関しては、**Reaether** のストリーマ理論等により説明される [66,67]。正ストリーマと同様に電子なだれが発生すると、電子なだれの先端と陽極の間の空間の電場が強められる。強められた電場の中で電子が加速されると、電子なだれの先端から離れた位置にいくつかの電子なだれが発生する。電子なだれが陽極方向に進行し、後続の電子なだれが前方にある電子なだれ後部の正イオンリッチ領域に飛び込むことでその領域がプラズマとなる。このように、電子なだれは次々につながり、プラズマが進行していく。これを負ストリーマと呼ぶ。

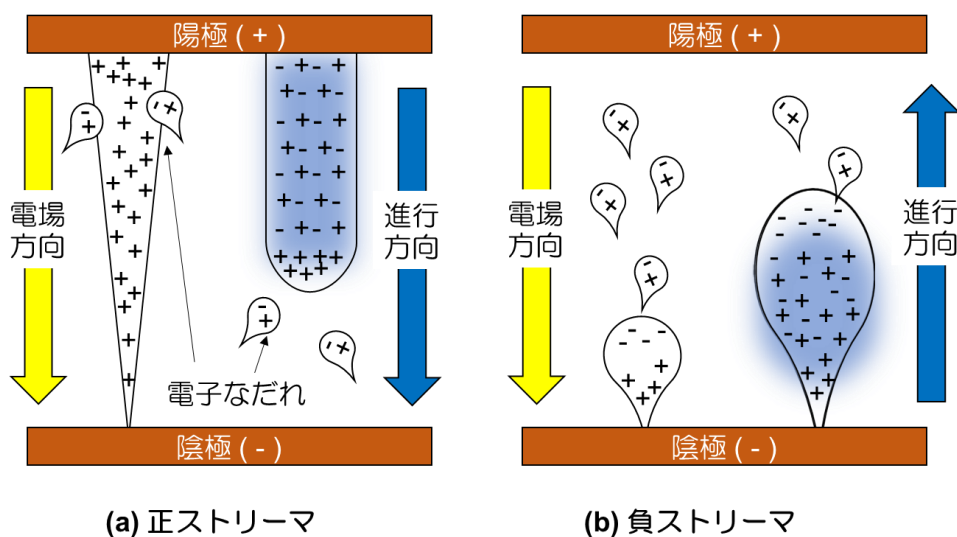


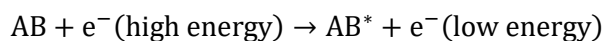
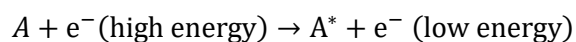
図 1-5. ストリーマ進展機構。(a) 正ストリーマ、(b) 負ストリーマ [66]。

1.2.6 活性種

プラズマ中の粒子間では、1) 励起、2) 電離、3) 解離、及び 4) 再結合等の反応が生じており、これらの反応によって活性種が生成される [68]。1)–4)の反応について、以下に詳細に述べる。ここで、原子を A、分子を AB で示す。

1) 励起

原子・分子への電子衝突による電子励起反応について、以下に示す。

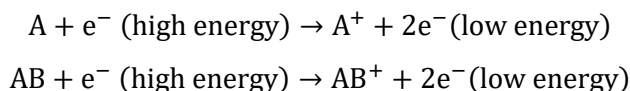


A^{*} 、 AB^{*} は原子・分子の電子励起状態を示す。電子励起とは、基底準位やその他の励起準位の原子・分子が外から与えられたエネルギーによってより高い準位の状態へと遷移することである。これは、原子核の周囲を回っている電子がより外側の軌道へ移ることを意味する。高い準位に遷移するためには、準位間のエネルギー差に応じたエネルギーが必要であり、衝突する電子はそれ以上のエネルギーを有している必要がある。また、更に強いエネルギーであれば電離準位まで励起し、電子を放出することによって電離が生じる。このように高い準位に励起された中性原子・分子、またはイオン原子・分子は不安定な状態であるため、 10^{-7} – 10^{-9} s 程度で下位準位へと遷移する。しかし、その中には下位準位への遷移が禁じられているものも存在する。これらは準

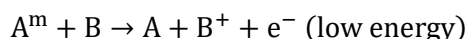
安定励起状態 (A^m , AB^m) と呼ばれ、高いエネルギーを持ち、寿命も長いことから、反応過程においても重要な役割を担う。また、分子には電子のエネルギー準位の他に、振動と回転のエネルギー準位が存在するため、分子の励起には電子励起の他に振動励起、回転励起が存在している。

2) 電離

電子衝突による原子・分子の電離反応について、以下に示す。



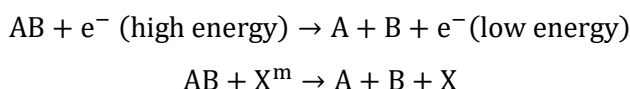
A^+ 、 AB^+ は原子・分子の電離状態を表す。電離とは一般的に原子・分子にエネルギーが与えられることによって、最外殻電子が放出されることでイオンを形成する現象である。物質には固有の電離エネルギーが存在しており、電離するためには、与えるエネルギーが電離エネルギー以上である必要がある。電子が衝突する中性粒子が準安定励起状態である場合は、電離に必要なエネルギーは低くなる。例えば、He の電離に必要なエネルギーは 24.58 eV と非常に高い。一方で、He の準安定励起状態であれば、19.8 eV もしくは 20.96 eV のエネルギーを有しているため、電離に必要なエネルギーは約 4 eV となる。準安定励起状態の原子・分子が関わる電離として、以下に示すようなペニング電離反応が存在する。



ペニング電離反応は、高いエネルギーを持つ準安定状態の原子、分子が、そのエネルギーよりも電離に必要なエネルギーが低い別の粒子に衝突し、その粒子に電離が生じる反応である。準安定状態の A^m の持つエネルギーと B の電離エネルギーの差は、電離して放出される電子のエネルギーとなる。ペニング電離反応は、分子によるものも存在する。

3) 解離

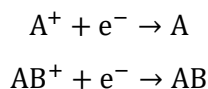
電子衝突、準安定粒子衝突による分子の解離反応について以下に示す。



解離とは、分子がエネルギーを持った粒子の衝突により原子（もしくはより小さい分子）に分離する反応である。解離が生じるためには、分子固有の結合エネルギーよりも高いエネルギーを持つ電子や準安定励起状態の原子・分子との衝突が必要である。

4) 再結合

電子衝突による再結合反応を以下に示す。



再結合とは、イオンと電子が衝突して再び原子もしくは分子に戻る現象である。

以上のような反応以外にも、多様な衝突反応が存在する。

プラズマ中では、上記のような反応が絶えず生じており、活性種の生成と消失を繰り返している。ここで、大気中において生成される活性種の例をいくつか下に示す。

- ・酸素由来: 酸素原子 (O)、酸素分子イオン (O_2^+)、一重項酸素 (1O_2)、オゾン (O_3)
- ・窒素由来: 窒素原子 (N)、窒素励起分子 (N_2^*)、窒素分子イオン (N_2^+)
- ・空気由来 (水蒸気有り): ヒドロキシラジカル (OH)、過酸化水素 (H_2O_2)、スーパーオキシドアニオンラジカル (O_2^-)
- ・作動ガス由来: 準安定 He 原子 (He^m)、He イオン (He^+)、準安定 Ar 原子 (Ar^m)、Ar イオン (Ar^+)
- ・その他: 一酸化窒素(NO)

これらの活性種は、強い酸化力や高いエネルギーを持っているため、様々な応用において反応の起点となることが考えられる。また、これらの活性種は気相中だけでなく、液相中においても生成される。溶液へのプラズマ照射時に、溶液中で生成される活性種の例として、OH、 H_2O_2 、 O_2^- などが挙げられる。血液や細胞へのプラズマ照射を考えた場合、血液は多量の水分を有しており、また細胞は基本的に液中に存在する。すなわち、医療・バイオ応用においては、気相中の反応に加え、液相中での反応についても考慮する必要がある。このように、プラズマと生体との相互反応については、気相-界面-液相を通じた複雑な反応経路を有していることが考えられるため、詳細に解明されていないメカニズムが多い。

気相中の活性種の計測として、プラズマ中で励起された活性種が物質ごとに特有な波長の光を放出することを利用し、発光分光法により活性種を同定する手法がある。さらに、計測対象とする活性種の励起波長に等しいレーザー光をプラズマへ投入し、その吸収量を評価するレーザー吸収分光法や、レーザー光により励起した活性種からの蛍光を評価するレーザー誘起蛍光分光法等がある。また、溶液中に生成された活性種の評価手法としては、溶液へと投入した光の吸収量を評価する吸収分光法や、蛍光試薬等により活性種をトラップして計測する化学プローブ法等が挙げられる。また、電子スピン共鳴法では、不対電子を持った活性種である OH 等のラジカルを計測することが可能である。

1.3 研究目的

プラズマにより誘起される血液凝固促進現象のようなプラズマの生体への作用について、その作用機序の詳細についてはほとんどが明らかにされていない。作用機序の解明を目指した研究が種々行われているが、重要な役割を担うと考えられている活性種が注目され、計測されていることが多い。しかしながら、1.2 節で述べたように、プラズマには様々な特性があり、これらは DBD のような同一の放電方法によって生成されていても装置によって異なっていることがあり、活性種だけではなく様々な特性の相違が現象の相違へと影響することが考えられる。1.1.2 項で述べたような血液凝固促進現象においても、LEAPP の処置による血液凝固促進という点は同じだが装置の相違による血液成分への作用の相違が報告されている。これは、それぞれの装置が異なる特性を有していることが要因として考えられるが、作用因子や作用機序は不明である。そこで、本研究では、プラズマによる血液凝固促進現象のメカニズム理解による効果的なプラズマ止血機器開発及び APPJ の応用研究への貢献を目指し、多くの血液成分へ作用し血液凝固促進を行うことが現時点 (2018 年 1 月) で唯一見出されている産総研が開発した LEAPP について、様々なプラズマの特性を多元的に計測して明らかにすることを目的とする。特に、APPJ の大きな特徴での一つである「ガス流」とプラズマの相互作用、プラズマ生成等と関わる「発光伝播」、APPJ の多くの応用で重要な役割を担うとされる「活性種」、そして血液成分への作用特性として「血清アルブミンの凝集」に注目した。これらの特性について計測を行い、既存研究との比較を行うと共に、各特性の関係する現象のメカニズム解明のための研究を行う。

1.4 論文構成

本論文では、第 1 章では研究背景としてプラズマ技術やその応用について述べた後、様々なプラズマの特性計測の概要について述べ、本研究の目的と構成について述べる。第 2 章では、本研

究の対象である産総研で開発された LEAPP 装置の概要を述べる。第 3 章では、LEAPP のガス流特性に関する実験結果とその考察を述べる。第 4 章では、LEAPP の発光伝播特性に関する実験結果とその考察を述べる。第 5 章では、LEAPP の活性種特性に関する実験結果とその考察を述べる。第 6 章では、LEAPP の血清タンパク質に対する特性に関する実験結果と考察を述べる。最後に第 7 章では、本研究の結論を述べる。

第2章 低エネルギー大気圧プラズマ

本章では、本研究の主要装置である産総研が開発した低エネルギー大気圧プラズマ (Low-Energy Atmospheric-Pressure Plasma “LEAPP”) 装置 [52] の概要を述べる。さらに、装置の基本特性として電気特性を計測した結果を述べる。APPJ の応用では、基本的に処置対象となる物質が存在する。こうした対象物の存在はプラズマ状態に影響を与えることが考えられるため、応用を考える上では対象物が存在する状態での実験の実施が求められる。そこで、照射対象物が LEAPP の基本特性に及ぼす影響について調べ、本研究を進める上での最適な対象物を検討した。

2.1 LEAPP 装置の概要

図 2-1 に、LEAPP 装置の外観を示す。LEAPP 装置は、直径約 30 mm、長さ約 300 mm のペンシル型の外観をしており、直接手に持ちプラズマ処置を行うことが可能である。図 2-2 に、プラズマ生成時のプラズマの発光画像を示す。本研究では、LEAPP 装置のノズルから伸びる針状の発光領域をプラズマフレアと呼ぶ。図 2-2 (a)、(b) は、それぞれ対象物なし、及び接地銅板への照射時のプラズマフレアを示す。同図から、接地銅板への照射時は全体の発光が強くなっており、さらに銅板表面近傍に強い発光が生じることがわかる。プラズマフレアの長さは、実験条件によって変化するが、概略 20 mm 程度以下であった。

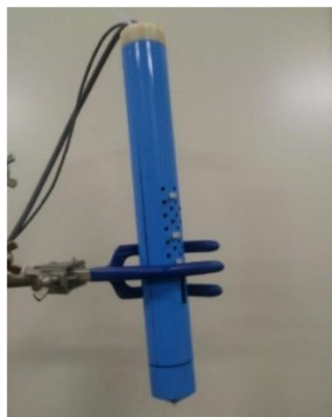


図 2-1. LEAPP 装置外観。

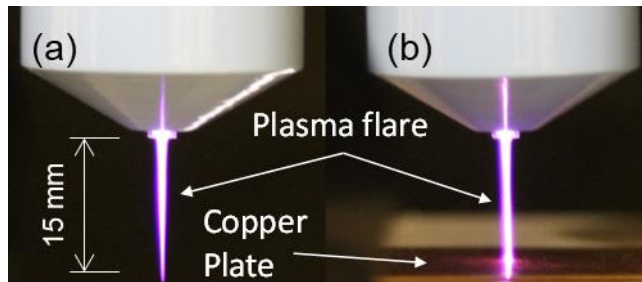


図 2-2. プラズマフレアの写真。(a) 照射対象物なし、(b) 接地銅板照射時。

図 2-3 に、LEAPP 装置の全体構成図を示す。LEAPP 装置は、プラズマ源、制御 BOX、及び作動ガス用のボンベで構成されている。作動ガスは、制御 BOX に内蔵のマスフローコントローラ (HORIBA 製、SEC-40) を用いて任意の流量でプラズマ源内部へと供給され、誘電体 (石英) 管を通して外部へと放出される。本 LEAPP 装置は、作動ガスとして、He、Ar、ネオン (Ne)、及び He-Ar 混合ガス、He-酸素 (O_2) 混合ガス等を用いたプラズマ生成が可能であり、各総流量は 0.5–4.0 l/min である。石英管は、内径 1.4 mm、外形 3.4 mm、長さ 70 mm のものを使用している。制御 BOX に内蔵の直流電源 (松定プレジジョン製、P4K-80) により任意の直流電圧 (10–20 V) がプラズマ源本体に供給される。そして、直流電圧はプラズマ源内部のピエゾ素子を励起し、 $V_p \sim 10$ kV 及び周波数約 62 kHz の交流高電圧へと変換され、石英管外面側に組み込んだ銅電極へと印加される。これにより、石英管内を通る作動ガスへ高電場が印加され、作動ガスの一部がプラズマ状態となり、ノズルから大気中へと放出され、プラズマフレアとして観察される。

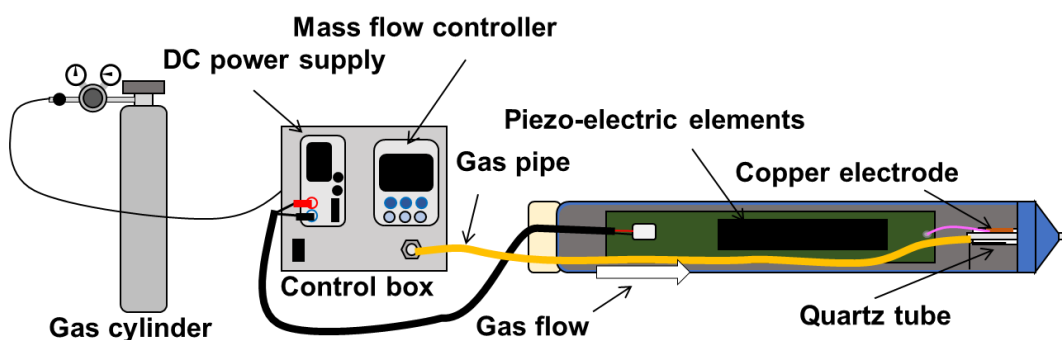


図 2-3. LEAPP 装置の構成概要図。

図 2-4 に、石英管及び電極周辺の放電部の拡大図を示す。本 LEAPP 装置の特徴として、プラズマ源内部が金属材でコーティングされ接地されている点と、石英管の肉厚部にトリガ電極が埋め込まれている点が挙げられる。前者については、プラズマ源内面が接地されることにより、高周波高電圧源の作る電場や放電に伴う電磁波が外部に漏れることを防ぐことが可能であり、

これは計測時のノイズを大きく軽減させる。後者については、電圧印加時にトリガ電極先端に電場が集中することにより電場強度が高まり、放電を生じやすくするとともに安定な放電を可能とする効果がある。

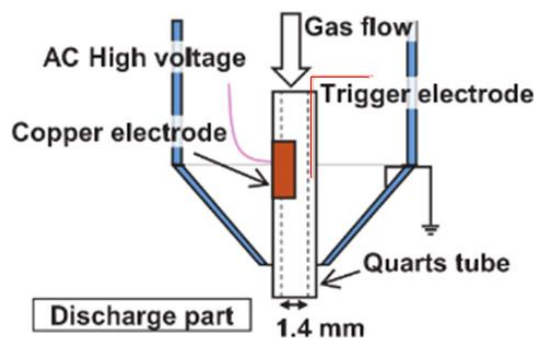


図 2-4. LEAPP 装置の放電部拡大図 [69]。

2.2 電気特性

2.2.1 実験方法

電気特性として、1.2.1 項で述べたような電極印加電圧、及び対象物に流れる電流を計測した。実験装置の概略構成図を図 2-5 に示す。電極への印加電圧は、分圧回路を通し 1/200 に分圧し、オシロスコープで計測を行った。電流計測においては、対象物として 50 Ω の抵抗を介して接地した銅板を用い、抵抗両端の電位差をオシロスコープ (KEYENCE、GR-7000、サンプリング速度 20 MS/s、帯域幅 5 MHz) で計測することで、電流を求めた。LEAPP の設定としては、作動ガスとして He (純度 99.995%) を 2.0 l/min、あるいは Ar (純度 99.95%) を 1.0 l/min の流量 (本研究では、流量を 0°C、1 気圧の体積流量で表す。) で流し、制御 BOX の直流電源の電圧を DC 18V に設定した。以後、He を作動ガスとした LEAPP を He_LEAPP、Ar を作動ガスとした LEAPP を Ar_LEAPP と呼ぶ。プラズマ源ノズル先端から銅板表面までの距離を L とし、 $L = 2.5\text{--}30\text{ mm}$ の間で変化させ、その際の電気特性を計測した。

電圧及び電流は、時間変化波形を取得すると同時に 1 周期 ($\approx 16.2\ \mu\text{s}$) よりも十分に長い 10 ms のデータを取得した上で、実効電圧、実効電流、及び平均パワーを算出した。以下にそれぞれの算出に使用した式を示す [49]。

$$V_e = \sqrt{\frac{1}{T} \int_0^T v(t)^2 dt} \quad (2.1)$$

$$I_e = \sqrt{\frac{1}{T} \int_0^T i(t)^2 dt} \quad (2.2)$$

$$P = \frac{1}{T} \int_0^T i(t)v(t)dt \quad (2.3)$$

式 (2.1)、(2.2)、(2.3) は、それぞれ実効電圧値 V_e 、実効電流値 I_e 、及び平均パワー P を示す。
 T は 10 ms であり、 $i(t)$ 、 $v(t)$ は電流、電圧のそれぞれの瞬時値を示す。

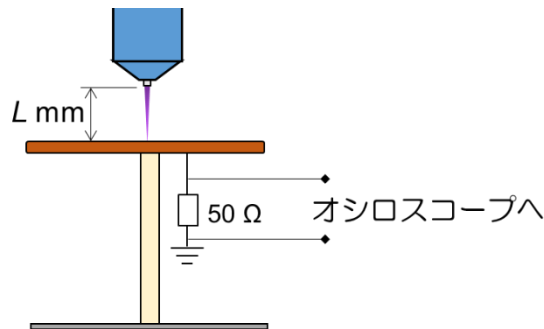


図 2-5. 電気特性計測実験の概略図。

2.2.2 実験結果

2.2.2.1 He を作動ガスとした場合の LEAPP の電気特性

図 2-6 に、照射距離 $L = 20$ mm の場合の印加電圧、及び接地銅板に流れる電流の波形を示す。この条件では、プラズマフレアは接地銅板に接触していないことが目視により確認された。図 2-6(a) は 10 ms (≈ 617 周期) の長時間波形であり、各ピーク値の時間変化を示している。図 2-6(b) は図 2-6(a) の最初の 0–100 μ s に対する拡大図である。印加電圧及び接地銅板に流れる電流の波形は、10 ms (≈ 617 周期) の長時間にわたり、同様な波形が維持された。電圧は $V_{p-p} \sim 8.0$ kV、1 周期 ~ 16.2 μ s で電極に印加された。正電流は、正電圧の立ち上がりタイミング近傍で流れ始めピーク値 ~ 0.7 mA となった。負電流は、負電圧の立ち上がりタイミング近傍で流れ始めピーク値 ~ -0.25 mA となった。正電流の方がピーク値は大きく、波形も急峻な形状であった。負電流は、ピーク電流は小さいが、より長い時間流れていた。

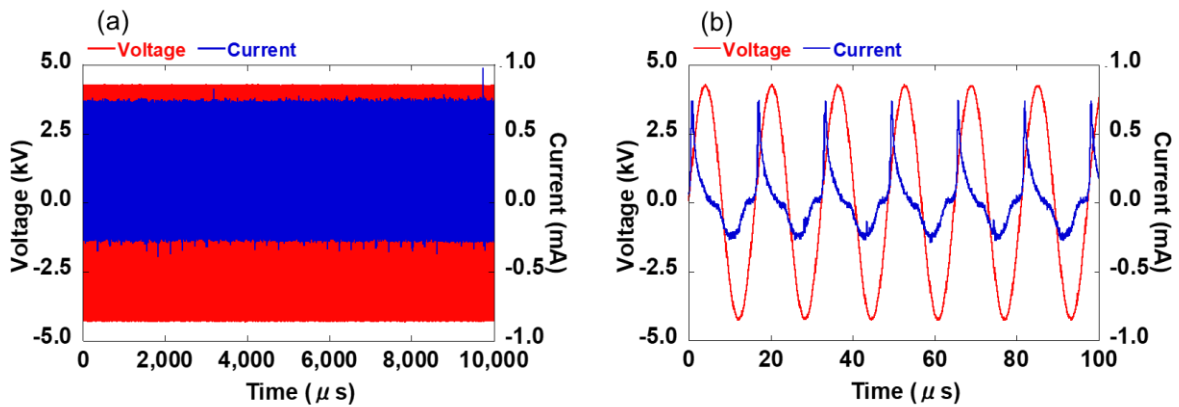


図 2-6. He_LEAPP ($L = 20 \text{ mm}$) における、印加電圧及び接地銅板に流れる電流値。(a) 長時間特性 (10,000 μs)、(b) 短時間特性 (100 μs)。

次に、照射距離 $L = 10 \text{ mm}$ の場合の印加電圧、及び接地銅板に流れる電流の波形を図 2-7 に示す。この条件では、プラズマフレアは接地銅板に到達している。図 2-7 (b) は、図 2-7 (a) の最初の 0-100 μs に対する拡大図である。印加電圧及び接地銅板に流れる電流の波形は、10 ms (≈ 617 周期) の長時間にわたり、同様な波形が維持された。電圧は $V_{p-p} \sim 6.0 \text{ kV}$ 、1 周期 $\sim 16.2 \mu\text{s}$ で電極に印加された。正電流は、正電圧が立ち上がるタイミングの近傍で流れ始め、正電圧のピーク近傍でピーク値 $\sim 1.5 \text{ mA}$ となった。負電流は、負電圧が立ち上がるタイミングの近傍で流れ始め、負電圧のピーク近傍でピーク値 $\sim -1.0 \text{ mA}$ となった。印加電圧は、 $L = 20 \text{ mm}$ の場合と比べて小さくなり、一方で電流値は大きくなった。

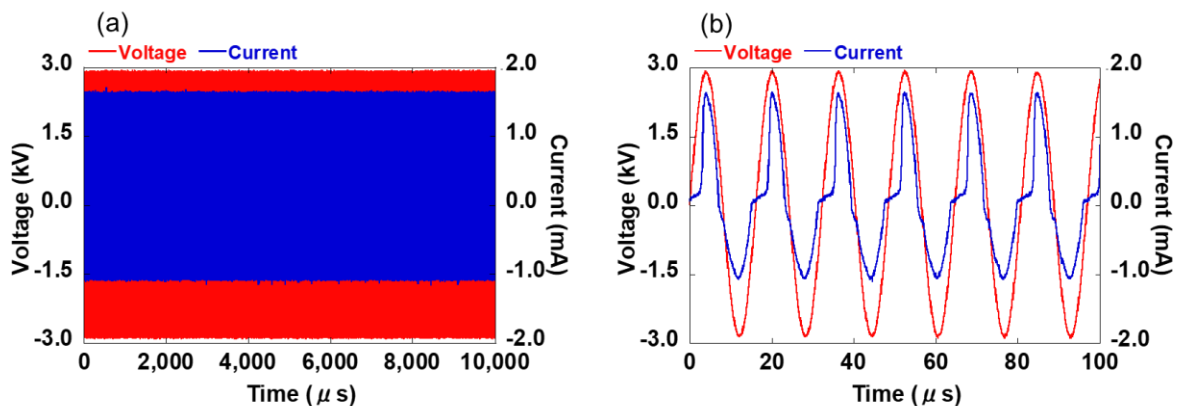


図 2-7. He_LEAPP ($L = 10 \text{ mm}$) における、印加電圧及び接地銅板に流れる電流値。(a) 長時間特性 (10,000 μs)、(b) 短時間特性 (100 μs)。

次に、照射距離 $L = 5 \text{ mm}$ の場合の印加電圧、及び接地銅板に流れる電流の波形を図 2-8 に示す。この条件では、プラズマフレアは接地銅板に接触した。図 2-8 (b) は、図 2-8 (a) の最初の $0\text{--}100 \mu\text{s}$ に対する拡大図である。印加電圧及び接地銅板に流れる電流の波形は、 10 ms (≈ 617 周期) の長時間に渡って同様な波形が維持された。電圧は、 $V_{p-p} \sim 5.0 \text{ kV}$ 、1 周期 $\sim 16.2 \mu\text{s}$ で電極に印加された。正電流は、正電圧が立ち上がるタイミングの近傍で流れ始め、正電圧のピーク近傍でピーク値 $\sim 1.5 \text{ mA}$ となった。負電流は、負電圧が立ち上がるタイミングの近傍で流れ始め、負電圧のピーク近傍でピーク値 $\sim -1.2 \text{ mA}$ となった。 $L = 10 \text{ mm}$ の場合と比べて、印加電圧は小さくなり、一方で負電流のピーク値は大きくなったが、正電流のピーク値は同程度 (約 1.5 mA) であった。

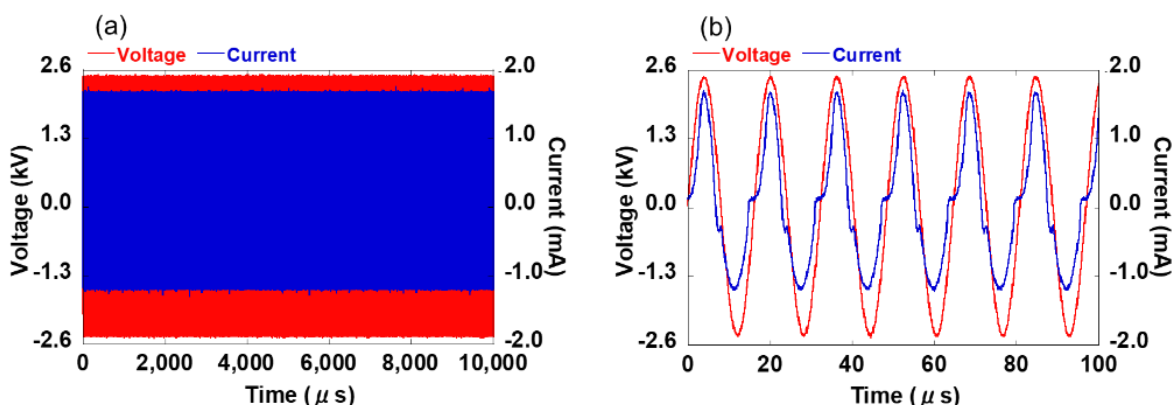


図 2-8. He_LEAPP ($L = 5 \text{ mm}$) における、印加電圧及び接地銅板に流れる電流値。(a) 長時間特性 ($10,000 \mu\text{s}$)、(b) 短時間特性 ($100 \mu\text{s}$)。

式 (2.1)–(2.3) を用いて、He_LEAPP の電圧・電流波形から算出した実効電圧値、実効電流値、及び平均パワーの照射距離 L に対する依存性をそれぞれ図 2-9 (a)、(b)、(c) に示す。本実験では、直流電源からの供給電圧を 18 V に固定して実験を行っているが、照射距離を変化させることで印加電圧、電流、及び平均パワーが変化していくことが分かる。実効電圧は、照射距離 $L = 2.5 \text{ mm}$ の場合は $\sim 1.5 \text{ kV}$ であったが、 L の増大に伴い上昇し、 $L = 30 \text{ mm}$ の場合は $L = 2.5 \text{ mm}$ の約 2 倍の値 $\sim 3.0 \text{ kV}$ となった。一方で、実効電流は、 $L = 2.5 \text{ mm}$ の場合 1.0 mA であったが、 L の増大に伴い減少し、 $L = 30 \text{ mm}$ で $\sim 0.2 \text{ mA}$ となった。平均パワーは、 $L = 2.5\text{--}15 \text{ mm}$ では概ね 1.4 W であり、 $L = 15\text{--}20 \text{ mm}$ に境界があり、それ以上の距離 $L = 20\text{--}30 \text{ mm}$ では $\sim 0.3 \text{ W}$ であった。この境界の両側では、電圧及び電流に関しても同様に大きく変化していた。目視によるプラズマフレアの長さは $\sim 20 \text{ mm}$ であり、電気特性の境界は、プラズマフレアが対象物に届くか届かないかが大きく関係していると考えられる。 $L \geq 20 \text{ mm}$ と比べて、 $L \leq 15 \text{ mm}$ では電流値が大きく増加

していることから、照射距離を近づけプラズマフレアが銅板に到達した場合には、荷電粒子密度のより高いプラズマ状態となっていることが考えられる。また、 $L \leq 15 \text{ mm}$ の距離でも、距離が近ければ近いほど電流値が高くなることから、プラズマフレアが接していても更に近づけることで、荷電粒子密度の更に高いプラズマ状態へと変化していくことが考えられる。 $L \leq 15 \text{ mm}$ の距離について、電流値が上がると電圧が下がっていることから、電源の特性として平均パワーを $\sim 1.4 \text{ W}$ にそろえるように電圧値が変動したことが考えられる。一方で、プラズマフレアが銅板に接触しない $L \geq 20 \text{ mm}$ では、電流値が低く平均パワーも 1.4 W よりも低い、印加電圧は $\sim 3 \text{ kV}$ から大きく上昇していないことから、印加電圧には上限があり、照射距離が遠い場合は荷電粒子密度が高くならず、平均パワーも下がったことが考えられる。

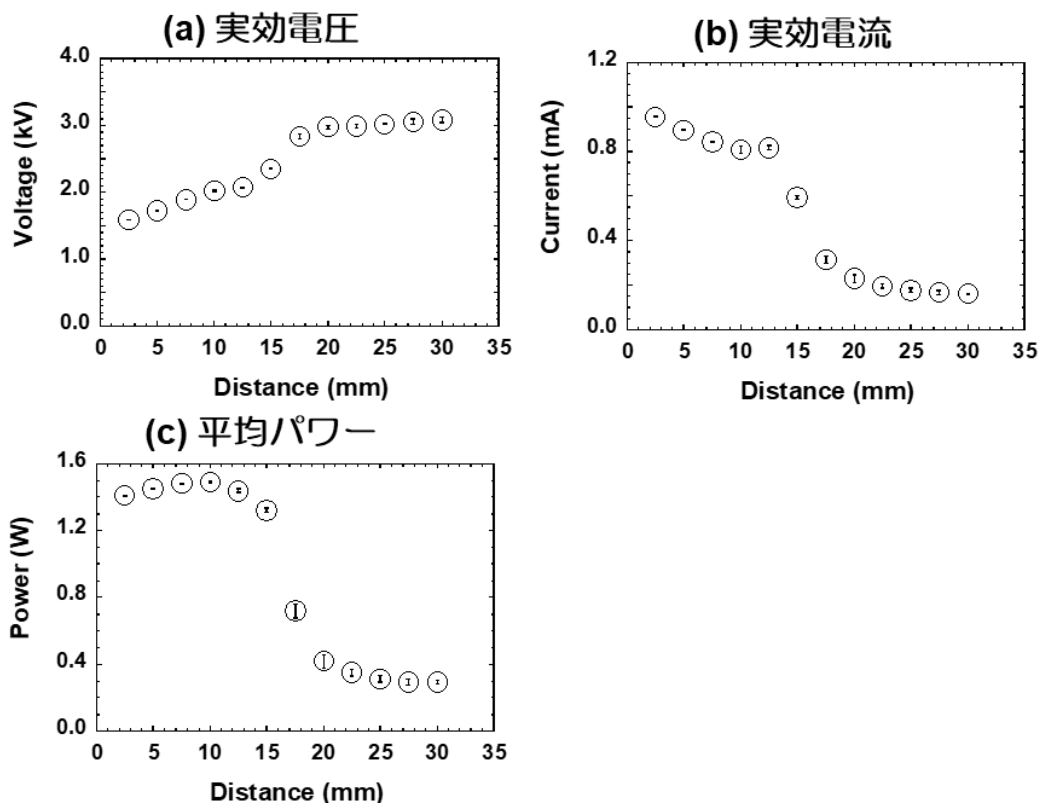


図 2-9. He_LEAPP の電気特性のプラズマ照射距離依存性。(a) 実効電圧、(b) 実効電流、及び (c) 平均パワー。

2.2.2.2 Ar を作動ガスとした場合の LEAPP の電気特性

図 2-10 に、照射距離 $L=20 \text{ mm}$ の場合の印加電圧、及び接地銅板に流れる電流の波形を示す。この条件では、He_LEAPP と同様にプラズマフレアは接地銅板に接触していなかった。図 2-10 (b) は、図 2-10 (a) の最初の $0-100 \mu\text{s}$ に対する拡大図である。He_LEAPP とは異なり、長い時間

で見た場合に $\sim 2,000 \mu\text{s}$ の周期で電圧・電流のピーク値が変化した。即ち、 V_{p-p} は $\sim 6.0 \text{ kV}$ から $\sim 8.0 \text{ kV}$ に変化した。正電流のピーク値は $\sim 0.5 \text{ mA}$ から $\sim 1.0 \text{ mA}$ に変化した。一方、負電流は大きく変化せず $\sim -0.2 \text{ mA}$ であった。この $\sim 2,000 \mu\text{s}$ の周期の変化の要因について、電源特性等に関連すると考えられるが、検討中である。また、印加電圧はほぼ正弦波であり、その周期は、He_LEAPPと同様に $\sim 16.2 \mu\text{s}$ であった。正電流には二つのピークがあり、正電圧が立ち上がるタイミングの近傍で電流が流れ始め一つのピークとなり、その約 $2 \mu\text{s}$ 後に二つ目のピークが現れた。負電流は、負電圧が立ち上がるタイミングの近傍で流れ始めピーク値 $\sim -0.2 \text{ mA}$ となった。

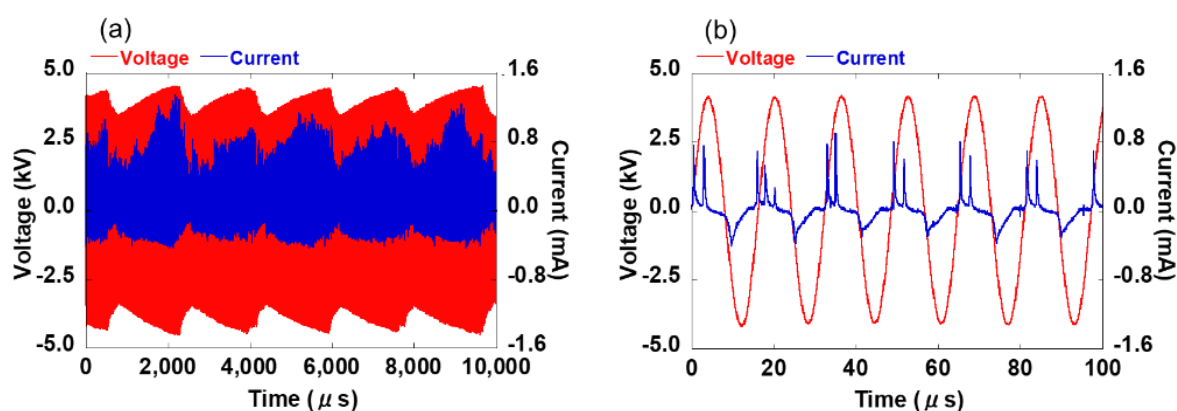


図 2-10. Ar_LEAPP ($L = 20 \text{ mm}$) における、印加電圧及び接地銅板に流れる電流値。(a) 長時間特性 ($10,000 \mu\text{s}$)、(b) 短時間特性 ($100 \mu\text{s}$)。

次に、照射距離 $L = 10 \text{ mm}$ の場合の印加電圧及び接地銅板に流れる電流の波形を図 2-11 に示す。この条件では、プラズマフレアは接地銅板に接触している。図 2-11 (a) は 10 ms の長時間変化を示し、図 2-11 (b) は図 2-11 (a) における $0\text{--}100 \mu\text{s}$ の拡大図を示す。 $L = 20 \text{ mm}$ の場合と同様に、長い時間で見えた場合に $\sim 2,000 \mu\text{s}$ の周期で電圧電流が変化している結果となった。 $L = 20 \text{ mm}$ の場合との比較では、 V_{p-p} は $\sim 3.0 \text{ kV}$ から $\sim 4.0 \text{ kV}$ に変化し、正電流のピーク値は $\sim 5 \text{ mA}$ から $\sim 20 \text{ mA}$ に変化し、負電流のピーク値は $\sim -5 \text{ mA}$ から $\sim -60 \text{ mA}$ に大きく変化した。また、短時間特性における印加電圧の周期は、他の条件では一律に $\sim 16.2 \mu\text{s}$ であったが、 $L = 10 \text{ mm}$ の場合には、 $\sim 18.0 \mu\text{s}$ と $\sim 14.5 \mu\text{s}$ の周期を交互に繰り返し、後者では、正電圧の印加電圧が大幅に低下した。このように、異なる周期の電圧が交互に印加されていたが、隣接する2周期を合成した時間は、通常時の2周期分 $\sim 32.4 \mu\text{s}$ とほぼ等しくなった。 $18.0 \mu\text{s}$ 周期の電流ピーク値は正負共に、 $14.5 \mu\text{s}$ 周期の値と比べて大きい値となった。ここで、図 2-11 (c) に、(a) 図の約 5 ms 経過時点における時間を拡大した電圧・電流波形を示す。図中に点線で示すように、印加電圧は (b) 図と同様に $\sim 18.0 \mu\text{s}$ と $\sim 14.5 \mu\text{s}$ の周期のサイン波が交互に現れている。一方で、電流のピーク値は

(a) 図に対応して変化しており、そのピーク位置は (b) 図とは異なるタイミングとなっている。(b) 及び (c) 図とも、 $\sim 18.0 \mu\text{s}$ の周期における負電流が最も高い値を示した。また、電圧波形に関しては、 $14.5 \mu\text{s}$ の周期における負電圧の振幅が (c) 図ではより小さくなっている点が、(b) 図とは異なる。

このように $L = 10 \text{ mm}$ の Ar_LEAPP では大小 2 種類の印加電圧波形が現れたが、このことは電源特性に関係していると考えられる。図 2-8 (b)、図 2-9 (b)、及び図 2-11 (b) の $0\text{--}32.4 \mu\text{s}$ の電圧・電流波形から、下式 (2.4) を用いて計算した瞬時パワー $p(t)$ の約 2 周期の時間変化を図 2-12 に示す。

$$p(t) = v(t) \cdot i(t) \quad (2.4)$$

ここで、 $v(t)$ 及び $i(t)$ は、瞬時電圧及び瞬時電流をそれぞれ表す。

He_LEAPP ($L = 10 \text{ mm}$) と Ar_LEAPP ($L = 20 \text{ mm}$) における瞬時パワーのピーク値は、 5 W 以下であった。一方で、Ar_LEAPP ($L = 10 \text{ mm}$) において高い電圧が印加される周期においては $\sim 50 \text{ W}$ であり、他の条件と比べて一桁高い値となった。このように瞬間的に非常に高いパワーが消費されたことにより電源の負荷が過剰となったため、次の周期で電源から供給される電圧が低下した可能性が考えられる。

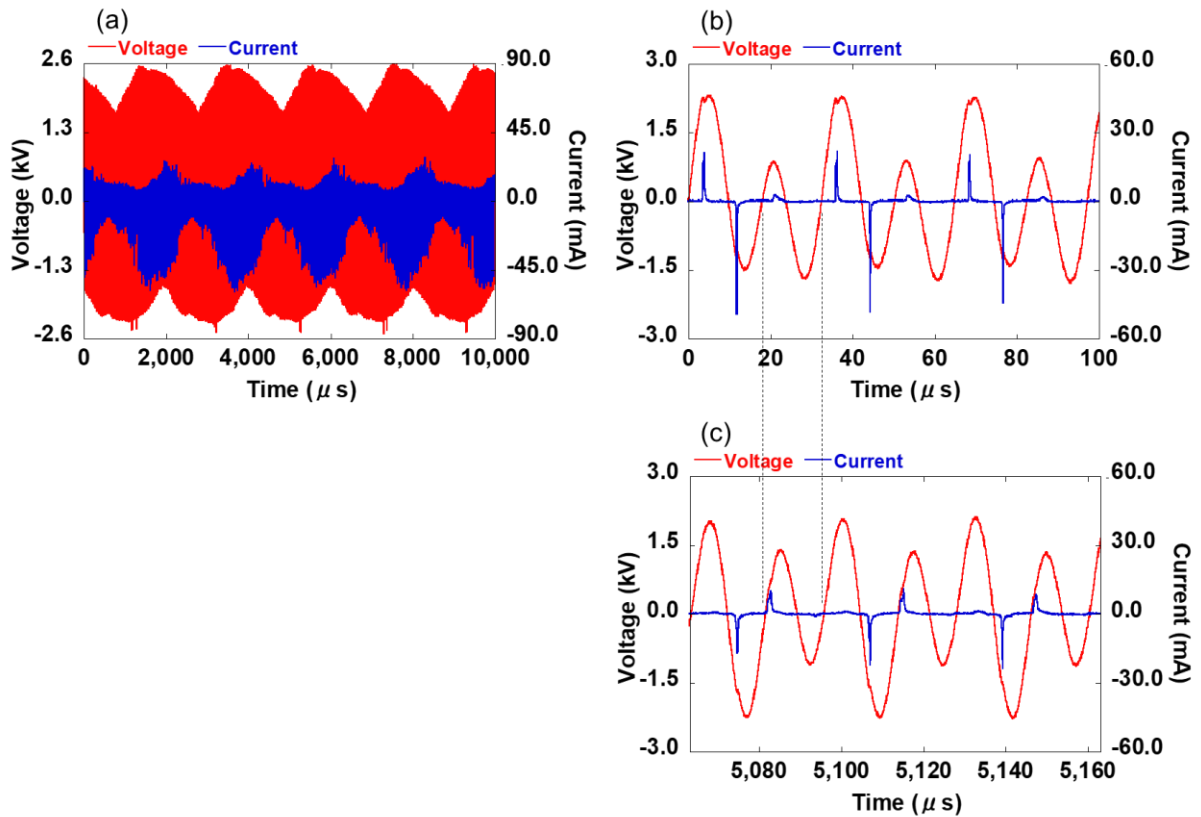


図 2-11. Ar_LEAPP ($L = 10$ mm) における、印加電圧及び接地銅板に流れる電流値。(a) 長時間特性 ($10,000 \mu\text{s}$)、(b) 短時間特性 (初期)、(c) 短時間特性 (5 ms 経過時)。

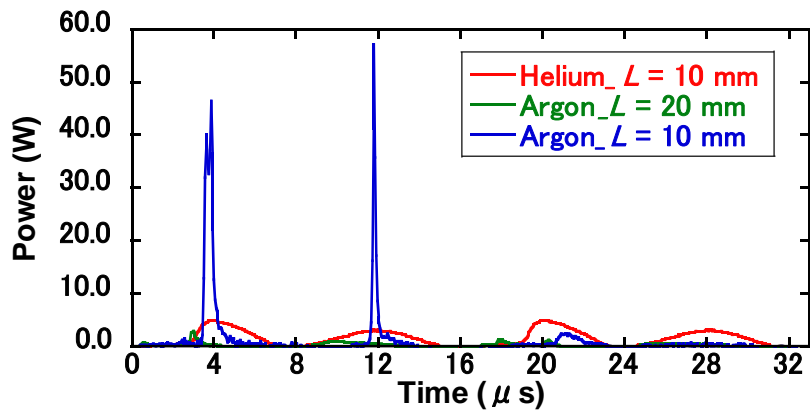


図 2-12. He_LEAPP ($L = 10$ mm)、Ar_LEAPP ($L = 20$ mm)、及び Ar_LEAPP ($L = 10$ mm) における瞬時パワーの時間変化。

次に、照射距離 $L = 5$ mm の場合の印加電圧、及び接地銅板に流れる電流の波形を図 2-13 に示す。この条件では、プラズマフレアは接地銅板に接触している。図 2-13 (a) では 10 ms の時間変化を示し、図 2-13 (b) では図 2-13 (a) における $0-100 \mu\text{s}$ の拡大図を示す。同図 (a) より、

Ar_LEAPPにおける $L = 20$ 、 10 mmの場合とは異なり、 V_{p-p} は長時間にわたりほぼ一定値の ~ 6.0 kVに維持されていることが分かる。電圧周期も $16.2 \mu\text{s}$ でほぼ一定であった。同図 (b) では、正負電流のピークは、それぞれ、電圧の極性が入れ替わるタイミングの 0 kV近傍で現れており、電圧に対する位相差が $L = 20$ 、 10 mmの場合とは変化していることがわかる。このように、Ar_LEAPPにおけるここまでの結果とは、電圧波形、及び電圧と電流の位相が大きく異なる結果となった。また、 $L = 10$ mmの場合よりもピーク値としては大きい電流が流れているが、電流と電圧の位相がずれて電圧が低い位相で高電流が流れるため、瞬時パワーを求めると最大で ~ 10 Wとなり $L = 10$ mmの場合よりも小さい。このことが、高電流が流れているにも関わらず安定した印加電圧波形となった要因と考えられる。

次に、位相のずれについて検討する。位相のずれは、プラズマ源を接地銅板に近づけたことでプラズマの状態が変化したことが要因である可能性が考えられる。誘電体管の外に電極を有してプラズマを生成するAPPJは図2-14に示すような等価回路に置き換えることが可能である（トリガ電極は示していない）。プラズマは一般的に抵抗に置き換えられ、ここではプラズマ抵抗 R_p としている。電極からの電圧は誘電体(C_E)を通してプラズマに印加されるため、RC直列回路となる。RC直列回路における電圧の位相に対する電流の位相は、抵抗値が小さいほど進む。図2-14の等価回路における位相差 ϕ については次の式(2.5)で計算可能である。

$$\phi = \tan^{-1}\left(-\frac{1}{\omega C_E R_p}\right) \quad (2.5)$$

プラズマ抵抗 R_p はプラズマの導電率 σ_p を使った次の式で表される。

$$R_p = \frac{1}{\sigma_p} \frac{l}{S} \quad (2.6)$$

ここで、 l 、 S はそれぞれプラズマの長さと同面積を示す。プラズマの導電率 σ_p は次の式で表される。

$$\sigma_p = \frac{e^2 n_e \lambda_{me}}{m_e v_t} \quad (2.7)$$

ここで、 e は電子の電荷、 n_e は電子密度、 λ_{me} は電子の運動量損失の平均自由行程、 m_e は電子の質量、及び v_t は電子の熱運動速度である。式(2.6)、(2.7)より、プラズマ抵抗は電子密度や速度等の情報を含む値となることが分かる。ここで、プラズマの状態によって周波数や誘電体の静電容量は変化しないと考えられるため、照射距離 L を短縮することによりプラズマ抵抗 R_p が低下し、位相が進んだことが考えられる。照射距離を短くすることは l を短くすることを意味するため、式(2.6)より R_p が低下する。また、照射距離が短くなり平均電場強度が高くなったことで電子が加速されプラズマの電子密度が高くなるとすれば、 σ_p が大きくなる。これらによってプラズマ抵抗 R_p が低下したと考えられる。

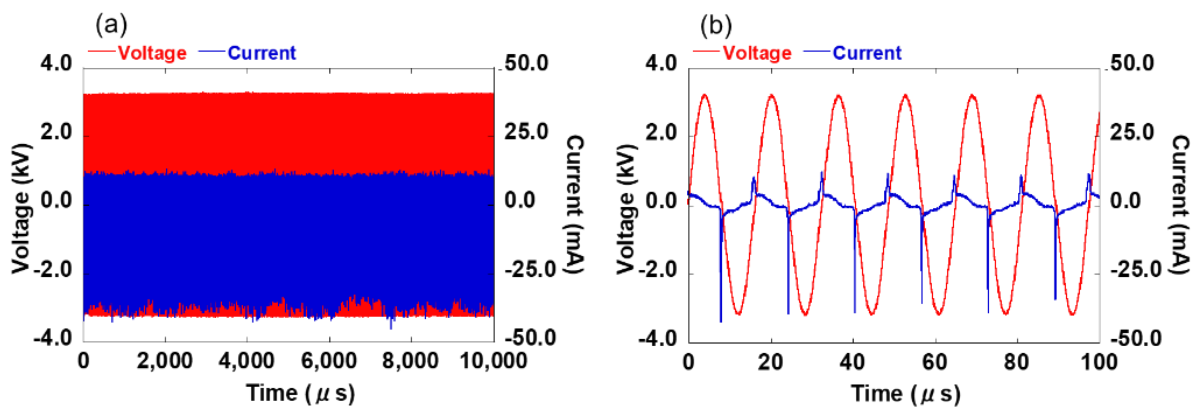


図 2-13. Ar_LEAPP ($L = 5 \text{ mm}$) における、印加電圧及び接地銅板に流れる電流値。(a) 長時間特性 ($10,000 \text{ } \mu\text{s}$)、(b) 短時間特性 ($100 \text{ } \mu\text{s}$)。

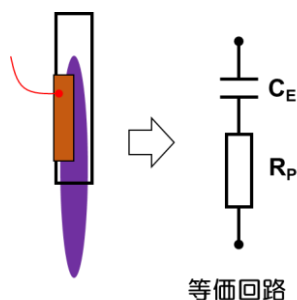


図 2-14. APPJ の等価回路。

式 (2.1)–(2.3) を用いて、Ar_LEAPP の電圧・電流波形から算出した実効電圧値、実効電流値、及び平均パワーの照射距離 L に対する依存性を図 2-15 (a)、(b)、(c) にそれぞれ示す。本実験では、直流電源からの供給電圧を DC 18 V に固定して実験を行っているが、He_LEAPP と同様に照射距離を変化させることで印加電圧、電流、及びパワーが変化した。実効電圧は、 $L \leq 5.0 \text{ mm}$ の場合は $\sim 2.5 \text{ kV}$ であったが、距離を遠くした $7.5 \leq L \leq 12.5 \text{ mm}$ の場合は $\sim 1.2 \text{ kV}$ と小さい値となった。更に遠ざけ $L \geq 15.0 \text{ mm}$ では $\sim 3.0 \text{ kV}$ と大きい値となった。He_LEAPP とは異なり、 $7.5 \leq L \leq 12.5 \text{ mm}$ の距離で実効電圧が低下したのは、この範囲の距離では図 2-11 のような高電圧周期と低電圧周期が交互に現れたことが要因として考えられる。すなわち、 10 ms の長い時間から計算した結果、低電圧周期の影響により実効電圧が低下すると考えられる。実効電流は $L \leq 5.0 \text{ mm}$ の場合 $\sim 4.0 \text{ mA}$ であったが、照射距離を遠ざけ $7.5 \leq L \leq 15.0 \text{ mm}$ においては $\sim 2.5 \text{ mA}$ となった。更に遠ざけ $L \geq 17.5 \text{ mm}$ においては 0.2 mA と非常に低い値となった。 $7.5 \leq L \leq 15.0 \text{ mm}$ は、 $L \leq 5.0 \text{ mm}$ の場合と同じようにプラズマフレアが接地銅板に接触する条件だが、常にプラ

ズマが生成されるのではなくほとんど電流が流れない周期もあったため、実効電流値を計算すると低い値となった。 $L \geq 17.5$ mm のプラズマフレアが接地銅板に届かない条件において電流値が非常に小さくなる傾向があるのは、He_LEAPP と同様である。平均パワーは、 $L \leq 5.0$ mm の場合では概ね同じ値の ~ 2.0 W であり、 $7.5 \leq L \leq 15.0$ mm の場合では電流ピークが大きい場合もあるが、実効電圧・電流の傾向と同様に電圧が低い周期や電流が流れない周期もあるために ~ 1.0 W の低い値となった。 $L \geq 17.5$ mm ではプラズマが接地銅板に接触せず電流がほとんど流れないため、更に低い値 ~ 0.2 mA となった。He_LEAPP の場合は、プラズマが銅板に接触する条件と接触しない条件で電気特性が大きく変化した。しかし Ar_LEAPP の場合はその変化に加えて、プラズマフレアが接触する場合において、電圧波形の周期が均一の場合と倍周期となる場合では長時間の平均特性も異なることが分かった。

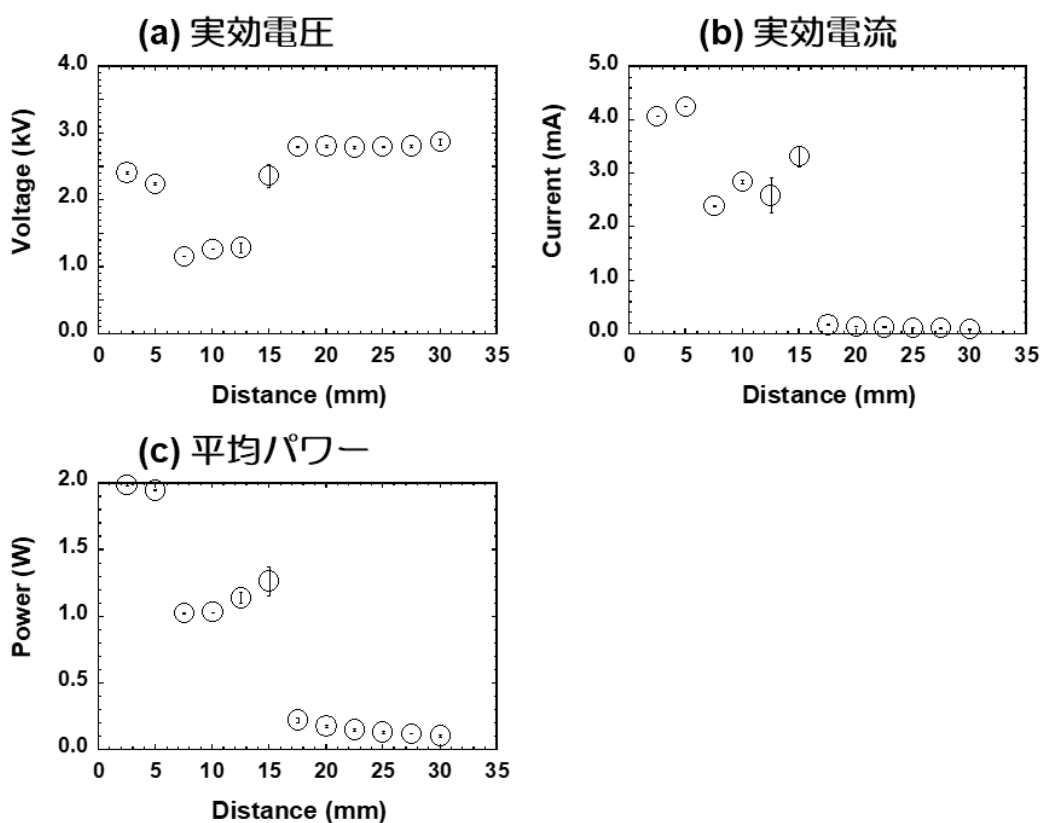


図 2-15. Ar_LEAPP の電気特性のプラズマ照射距離依存性。(a) 実効電圧、(b) 実効電流、及び (c) 平均パワー。

2.3 照射対象物の違いによるプラズマ特性の変化

APPJ の応用を考える上で、照射対象物の存在は重要となる。LEAPP による止血処置等のような医療応用に注目すると、その照射対象物は血液等の生体物質である。これまでの多くの研究では、生体と同様に導体であることや容易に入手可能であることなどから、2.2 節のように照射対象物として銅板のような金属板が用いられることが多い。しかしながら、基本的に生体物質は水を含んでおり、この点が金属板とは大きく異なる。そのため、医療応用をより正確に模擬する上では、水を含む物質や、溶液等への照射が望ましい。しかしながら、APPJ の照射はガス流も同時に照射しているため、プラズマ照射時間の経過に伴い対象物含有の水が蒸発することや、対象物がガス流の流体作用により変形すること等の影響が考えられる。これらは、実験の再現性確保を難しくする。そこで、本節では本研究におけるプラズマ特性の計測で用いる最適な照射対象物について検討する。

2.3.1 実験方法

本実験では、照射対象物として、銅板、純水 (イオン交換水)、血清アルブミン溶液 (濃度 50 mg/ml, Sigma Aldrich; BSA A3294) を用いた。プラズマの特性計測として、電気特性、発光画像の撮影、及び発光分光計測を行った。実験系の概略図を図 2-16 に示す。LEAPP 装置の設定としては、作動ガスとして He を 2.0 l/min の流量で流し、制御 BOX の直流電源の電圧を DC 18 V に設定した。銅板への照射時はノズル出口から銅板表面までの距離を 10 mm に設定し、実験を行った。純水や血清アルブミン溶液への照射時は銅板の上にガラス板、PolyVinylidene DiFluoride (PVDF) シートを置き、その上に純水、もしくは血清アルブミン溶液を 1.0 ml 滴下した。PVDF シートは疎水性の材料であり、その上に疎水性ペンにより疎水性の円形の囲い (直径~ 20 mm) を描き、その中に純水や血清アルブミン溶液を滴下することで、プラズマ照射による液体のはみ出しを防いだ。また、ノズル出口から液面までの距離は照射時に 10 mm と設定した。

本実験では、電気特性計測、発光画像撮影、及び発光分光計測を行った。電気特性計測では、2.2 節で述べたような印加電圧及び銅板に流れる電流の評価を行った。発光画像は一眼レフカメラ (Canon EOS 7D) を用いて露光時間 4.0 ms に設定し、各条件のプラズマフレアを撮影した。発光分光計測は、対象物表面近傍の直径~ 2 mm の領域に対して露光時間 1.0 s に設定し計測した。

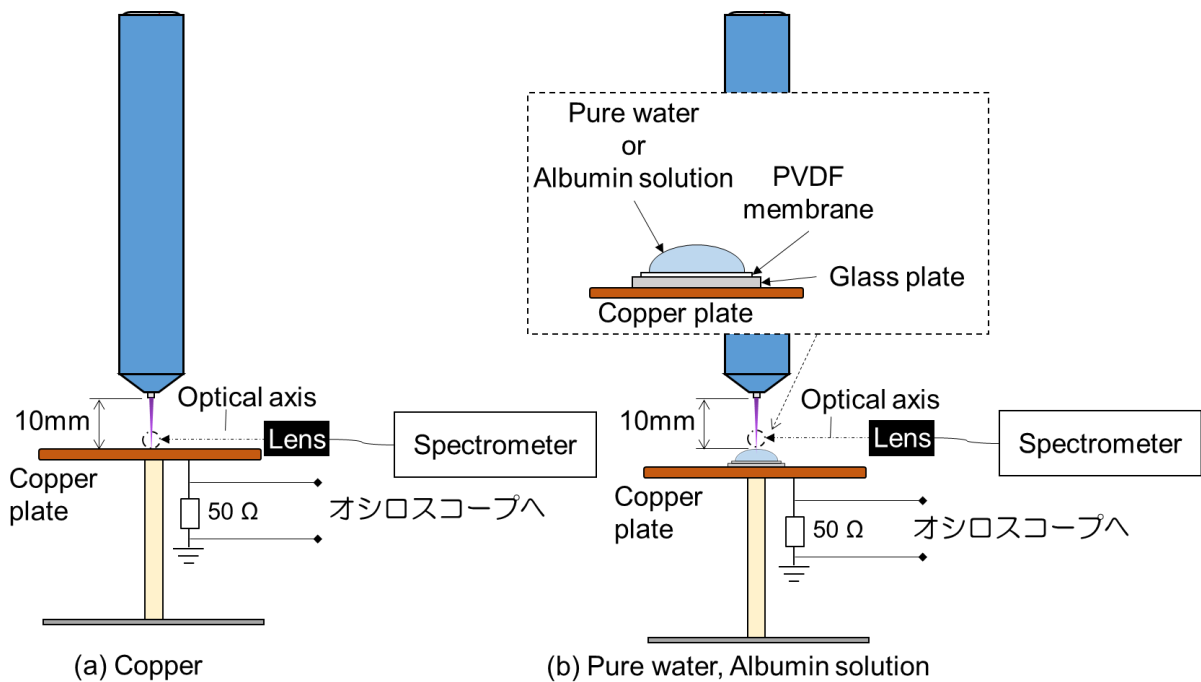


図 2-16. 実験系概略図。(a) 銅板照射時、(b) 純水及び血清アルブミン溶液照射時。

2.3.2 実験結果

図 2-17 に、各照射対象物を用いた場合の発光画像を示す。発光画像の詳細な相違については画像からは判別できないが、どの照射対象物に照射した場合においても、対象物表面近傍では発光が強くなり、発光領域が大きくなっていた。また、銅板に照射した場合に比べて純水や血清アルブミン溶液に照射した場合は、照射距離が $\sim 1\text{ mm}$ 長くなった。これは、ガス照射により液体が押され、液体の断面形状が変形したことが要因として考えられる。

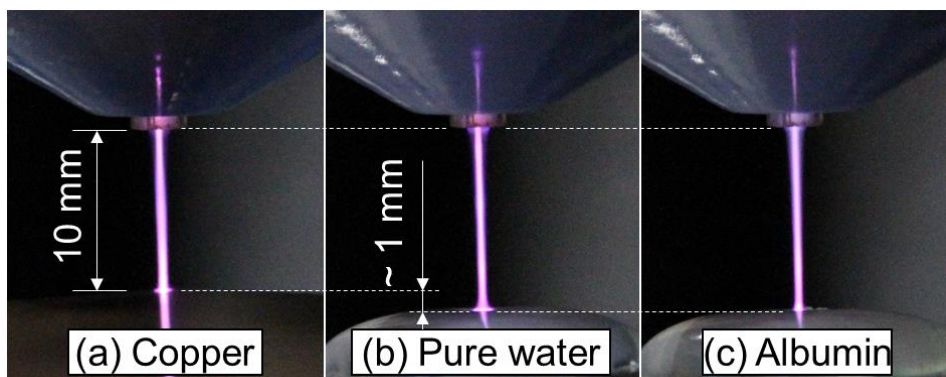


図 2-17. He_LEAPP において、(a) 銅板、(b) 純水、及び (c) 血清アルブミン溶液を照射対象物とした場合のプラズマフレアの発光画像。

次に、各対象物への照射時における、印加電圧及び銅板に流れる電流の波形を図 2-18 に示す。どの対象物においても、1 周期 $\sim 16.2 \mu\text{s}$ で電圧は $V_{\text{pp}} \sim 6.0 \text{ kV}$ で印加された。電流波形はほぼ同様の形状であったが、血清アルブミン溶液への照射時には、正電流波形が他の条件と比べて細く高いピークとなった。式 (2. 1)–(2. 3) を用いて図 2-18 から算出した実効電圧、実効電流、及び平均パワーを図 2-19 に示す。これらの比較から、それぞれの値は、実効電圧 $\sim 2.0 \text{ kV}$ 、実効電流 $\sim 0.7 \text{ mA}$ 、及びパワー $\sim 1.3 \text{ mW}$ であり、ほとんど同じ値となっていることが分かる。したがって、電気特性に関しては対象物の相違により多少の相違 (ピーク電流値等) はあるものの、基本的には同様な電圧・電流波形であり、その値も同等であることが明らかとなった。

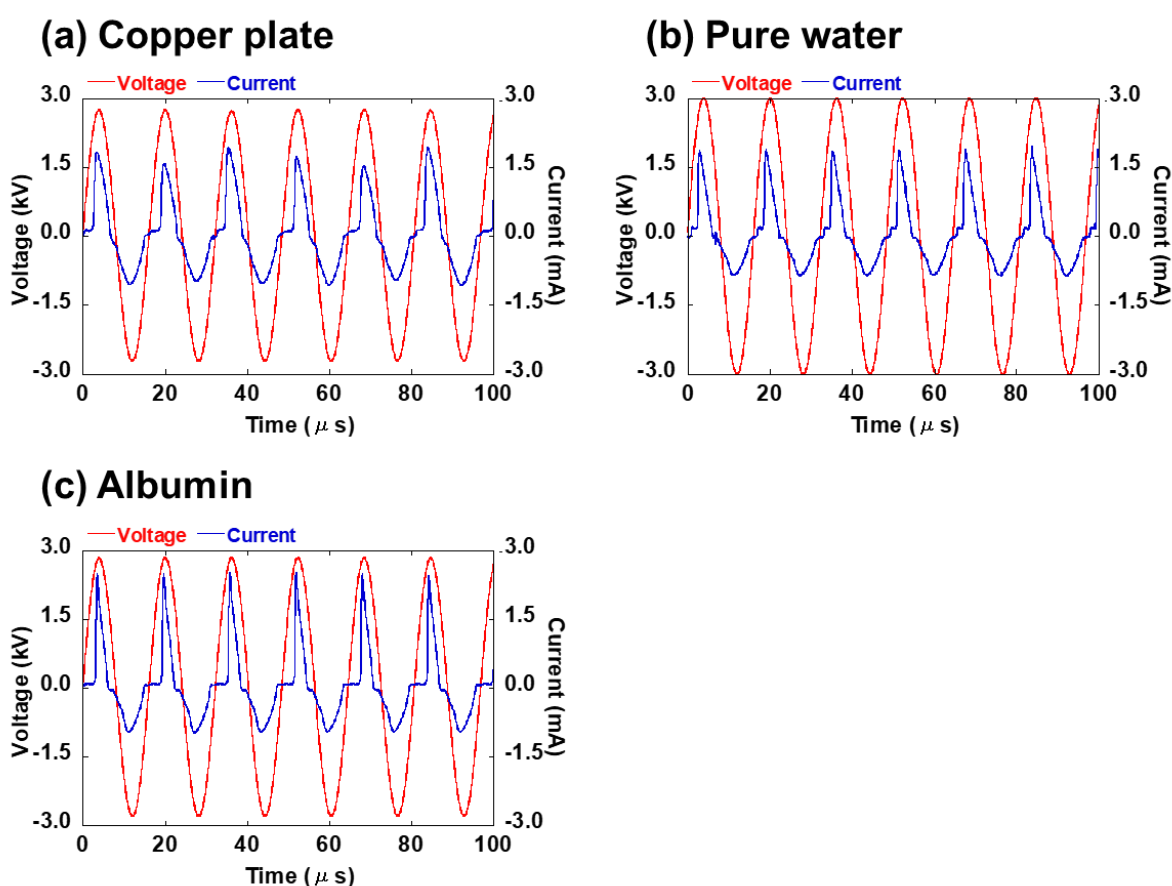


図 2-18. He_LEAPP において、(a) 銅板、(b) 純水、及び (c) 血清アルブミン溶液への照射時の電圧・電流の時間変化。

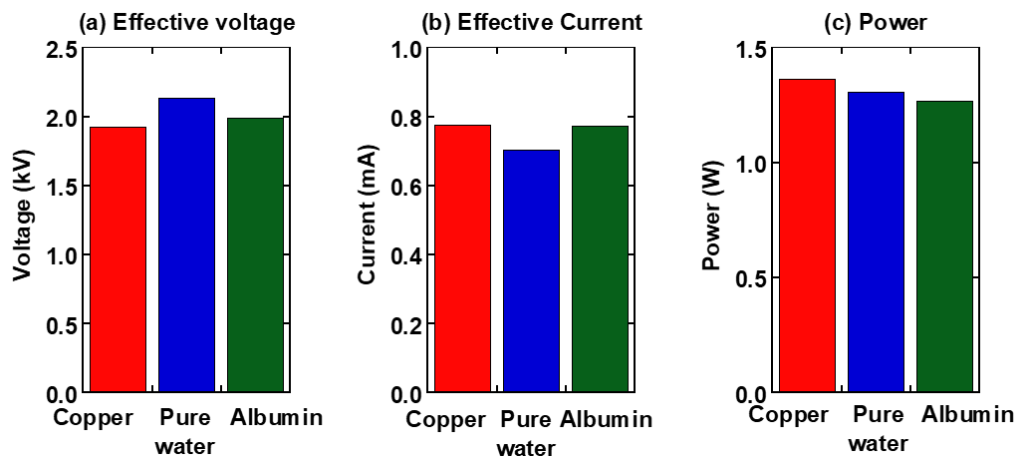


図 2-19. He_LEAPP において、銅板、純水、及び血清アルブミン溶液への照射時の (a) 実効電圧、(b) 実効電流、及び (c) 平均パワーの比較。

次に、銅板、純水、及び血清アルブミン溶液への He_LEAPP 照射時における対象物表面近傍の発光分光計測結果を図 2-20 に示す。得られたスペクトルからの活性種同定に関しては、第 5 章で詳細に述べる。ここでは、各スペクトルの簡単な比較を行った。どの対象物においても、基本的には同様な発光スペクトルが得られた。発光強度もほとんど同じ値であったが、310 nm 近傍の発光に関しては銅板照射時が他の条件と比べて弱い発光強度を示した。310 nm 近傍の発光はヒドロキシラジカル (OH) からの発光であり、OH はプラズマ中の電子や準安定種と水分子 (H_2O) が反応することで生成される。純水や血清アルブミン溶液は、銅板照射時と比べて対象物表面近傍では蒸発した H_2O が多く存在していることが関係していると考えられる。その他の発光は銅板照射時が強くなったが、この要因として純水と血清アルブミン溶液への照射時はガス流の流体力学的作用により、照射面が凹面状となり、強い発光が存在する領域が周囲の液面に一部遮られてしまったこと、照射距離が長くなったこと、及び表面からの 2 次電子放出係数の違い等によって、発光強度が低くなったことが考えられる。

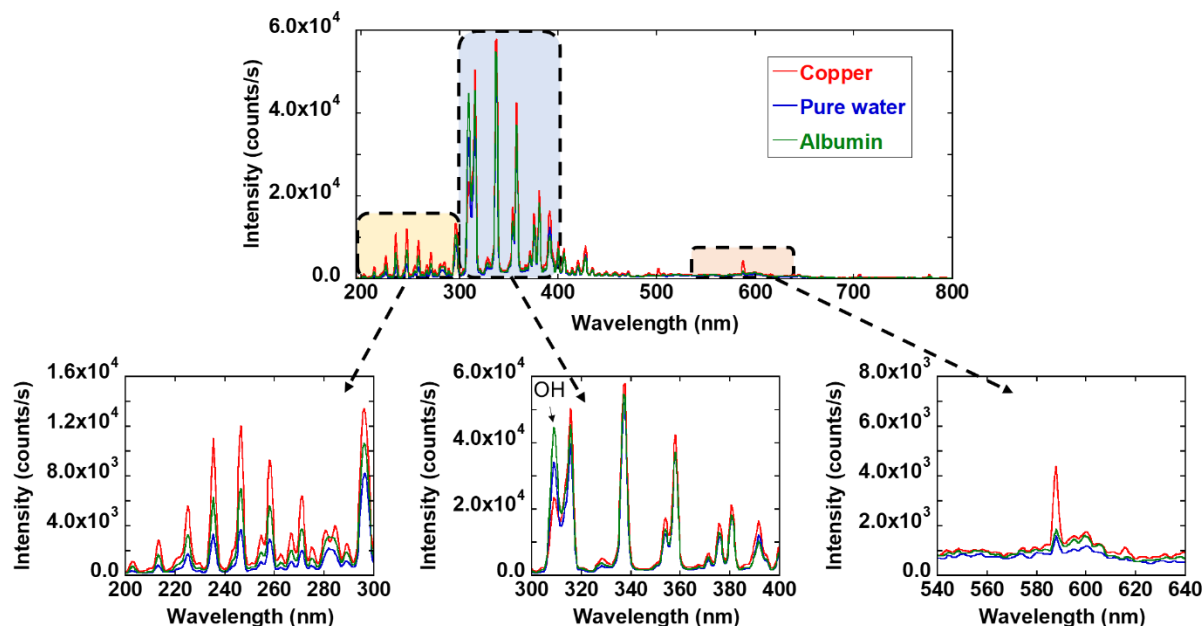


図 2-20. He_LEAPP において、銅板、純水、血清アルブミン溶液対象物を照射対象とした場合の対象物表面近傍における発光分光計測結果。

2.4 第 2 章のまとめ

本章では、本研究が対象とする LEAPP 装置の概要を説明すると共に、He_LEAPP 及び Ar_LEAPP の電気特性に着目し、接地銅板を照射対象物とした場合の電圧、電流波形データを取得し、実効電圧、実効電流、及び平均パワーを算出した。さらに、プラズマ源-銅板表面間の距離 L を変えた場合の電圧、電流波形等の特性変化を調べた。その結果、両 LEAPP は、プラズマフレアが銅板に接触、非接触の境界である $L = 15\text{--}20\text{ mm}$ を境として、電気特性が大きく変化することが分かった。このことから、接触、非接触の境界でプラズマの状態が大きく変化していることが考えられる。プラズマフレアが銅板に接触する場合は、銅板に流れ込む電流値も増加しており、より荷電粒子密度の高いプラズマ状態となったと考えられる。プラズマフレアが接触する境界から更に距離を近づけることで、実効電流値及びピーク電流値が更に増加した。Ar_LEAPP については、プラズマフレアが接地銅板に接触する場合、二つの領域に分けることができた。 $7.5 \leq L \leq 15.0\text{ mm}$ においては、大きなピーク電流が流れ瞬時パワーが大きく、電源の負荷が大きくなる。そのため、電圧波形が変動し、この条件では 2 周期毎に同じ波形を繰り返す様相となった。この場合、電流ピーク値も大きい周期と小さい周期が交互に現れた。さらに、長時間特性として 2 ms の周期で電圧・電流のピーク値が変動する現象も生じ、そのため、長時間平均では実

効電圧、実効電流、及び平均パワーが $L \leq 5.0 \text{ mm}$ よりも小さい値となった。一方で $L \leq 5.0 \text{ mm}$ においては、電圧と電流の位相差が大きくなったため、電流ピーク時の瞬時パワーが低下するが、高電圧、高電流波形が長時間安定して現れた。波形の安定化に伴い、実効電圧、電流、及び平均パワーが他の場合よりも高い値となった。このように、接地銅板までの距離を変えることで電気特性は大きく変化しており、特に対象物へのプラズマの接触、非接触の差は、プラズマの電気特性に大きな影響を与える要素であるという結果を得た。

照射対象物の違いによるプラズマ特性への影響を調べるために、銅板、純水、そして血清アルブミン溶液を対象物として He_LEAPP を照射した際のプラズマ特性の計測を行った。発光画像、電気特性、及び発光分光計測を行い、ピーク電流値や OH の発光強度等の詳細は異なるが大きな相違点はなく、概ね同様となる結果を得た。一方で、純水や血清アルブミン溶液を用いた実験では、ガス照射による断面形状の変化が確認された。また、実験時間の経過によって蒸発等による溶液の状態が変化することも考えられるため、以降の第 4 章及び第 5 章では銅板を照射対象物として実験を行うこととした。

第3章 ガス流の可視化によるガス流とプラズマの相互作用に関する研究

3.1 研究背景及び目的

3.1.1 研究背景

多くの APPJ では、円筒管内を通過して大気中へと放出される作動ガスの流れに沿ったジェット状のプラズマが生成される。作動ガスの流れは重要な特性であり、流れが何らかの理由で乱された場合は、プラズマの生成にも影響があることが考えられる。そのため、ジェット状プラズマの長さ (= ジェット長) の作動ガス流量に対する依存性について調べられている [70,71]。これまでに、作動ガス流量を増加するにつれて、ある流量でジェット長は最大となり、それ以降は短くなるということが、いくつかの研究グループにより報告されている。このことは、ガス流の状態がプラズマ状態へ影響していることを示している。このようなガス流がプラズマへ与える影響についての研究に加えて、プラズマがガス流に与える研究も進められている。APPJ におけるガス流は、プラズマ源のノズルから空気中へとある速度を持ってほぼ一方向に噴出する噴流として考えることができる。通常ガスは無色であり、そのままでは観察が難しいため、シュリーレン法 [72]、及びトレーサ粒子を用いた PIV 法による可視化が用いられる。これらの可視化法により、APPJ におけるガス流がノズルから出た直後は層流状態であり、その後周囲空気との速度勾配、及び粘性の作用により周囲空気を巻き込み速度が遅くなり、拡散し、乱流状態へと遷移する噴流現象が観察されている。この現象について、流量、ノズル形状、及びガス種が同一であっても、ガスのみ流れとプラズマ生成時のガスの流れは異なっていることが報告されている [70,73,74]。これらの報告では、プラズマ生成時は、乱流状態へと遷移する領域、即ちガス流の幅が大きく広がる位置がプラズマ源側へと近づき、乱流化が促進されていることが観察されている。多くの場合、プラズマ生成時は乱流化が促進されるとされるが、一方で、プラズマ生成による、乱流化の抑制現象の報告もなされている [70]。乱流化促進現象の詳細なメカニズムは現状では明らかにされていない。

このように、ガス流とプラズマは相互作用を行うため、ガス流特性は APPJ における重要な特性であり、さらに応用において重要とされる活性種の生成・輸送へとも関与する。1.2.6 項で述べた大気成分由来の活性種は、作動ガスの流れに混入した空気成分がプラズマ内で反応することにより生成される。APPJ の応用において、寿命の長い O_3 等の活性種はガスの流れに沿って輸送され、一方で OH 等の短寿命の活性種に関しては、対象物の近傍で生成されたものが作用する。そのため、APPJ は平行平板間に生成されるプラズマの応用とは異なり、対象物に照射する際はプラズマ源の向きや、位置を調節する必要がある。この点に関して、プラズマ源を人為的、

機械的に動かすのではなく、APPJ のプラズマフレアの方を制御する研究がいくつか行われている [75,76]。この研究では、プラズマフレアに対して外部静電場を印加することで、フレアの方が電場の方向に曲がることや、電場の位置によってフレアの長さが変化することが観察されている。しかしながら、フレアが曲がるメカニズムや、その際のガス流の挙動については、明らかにされていない。

3.1.2 研究目的

前述の背景で述べたように、APPJ におけるガス流は、プラズマと相互に影響を及ぼす関係である。そこで、本研究では産総研が開発した LEAPP について、プラズマがガス流へ及ぼす影響を明らかにすることを目的として、ガス流の可視化実験を行い、これまでの報告との比較研究を行う。さらに、APPJ の応用における外部電場印加によるプラズマフレアの制御に着目し、外部静電場印加がガス流へ及ぼす影響を明らかにすることを目的とした。

3.2 実験方法

本節では、作動ガスの流れの可視化として用いたシュリーレン法について説明した後、実験系、及びガス流の解析手法について述べる。

3.2.1 計測手法

本研究では、作動ガスの流れを可視化するために、シュリーレン法を用いた。シュリーレン法は、計測対象のガスや液体等の屈折率の差を可視化する手法である。図 3-1 に、シュリーレン法による可視化の原理について示す。点光源からの光は、1 つ目の凸レンズを通り平行光となり、平行光はさらに 2 つ目の凸レンズを通して像を結ぶ。この時、レンズ間に計測対象とする流体を設置し、2 つ目のレンズの後方の焦点位置に光を一部遮るようにナイフエッジを設置する。計測対象とした流体の屈折率が周囲空気と異なる場合、図 3-1 の下図のように焦点を結ぶ位置が変化する。これにより、ナイフエッジにより遮られる光量に変化し、屈折率の差が明暗となって現れる。ここでは、凸レンズを用いた例を出したが、凸レンズ以外にも凹面鏡を用いる場合もある。

屈折率とは媒質中の光速に対する、真空中の光速の比である。0 度、1 気圧における 587.6 nm の波長の光に対する空気の屈折率は 1.00027717 であり、作動ガスとしてよく用いられる He は 1.000034912、Ar は 1.00028177 である。He は空気と~0.024%の差があるが、Ar は空気と~0.00046%の差であった。空気中の APPJ を考えたとき、Ar は空気との屈折率の差が He の場合よりも二桁低いため、He と比べて明暗の差が非常に小さい。

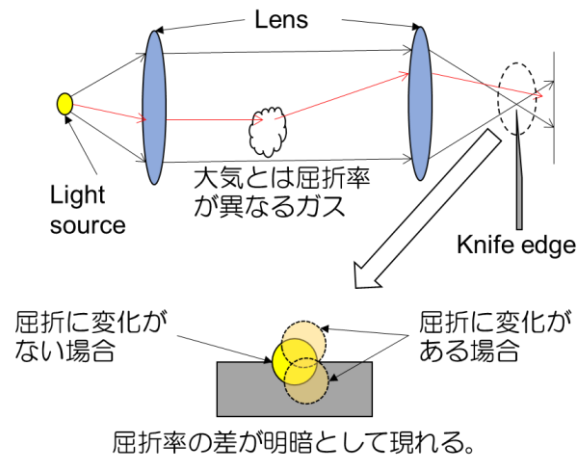


図 3-1. シュリーレン可視化計測の原理。

3.2.2 実験系

本研究で用いたシュリーレン計測装置の構成を図 3-2 に示す。光源としてメタルハライドランプ (住田光学ガラス、LS-M210) を用いた。ピンホールによって点光源化した光は、平面鏡によって反射され、一番目の凹面鏡で平行光となる。平行光は二番目の凹面鏡で反射し、収束しながら平面鏡との反射を経て、凹面鏡の焦点位置に設置したナイフエッジにより一部の光が遮られ、高速度カメラ (フォトロン、SA-A2) で撮影される。LEAPP 装置を凹面鏡間に設置し、作動ガス流の可視化を行った。

本実験では、屈折率の差による明暗がより顕著に表れる He (純度 99.995%) を作動ガスとした LEAPP “He_LEAPP” を対象とした。作動ガスの流量は 2.0 l/min に設定し、プラズマ源内の電極への印加電圧を変化させて実験を実施した。シュリーレン光学系を用いて、プラズマ源からのガスの流れを可視化し、印加電圧 V_{p-p} を 0 kV、6 kV、8 kV、及び 10 kV とした場合のガスの流れを測定した。

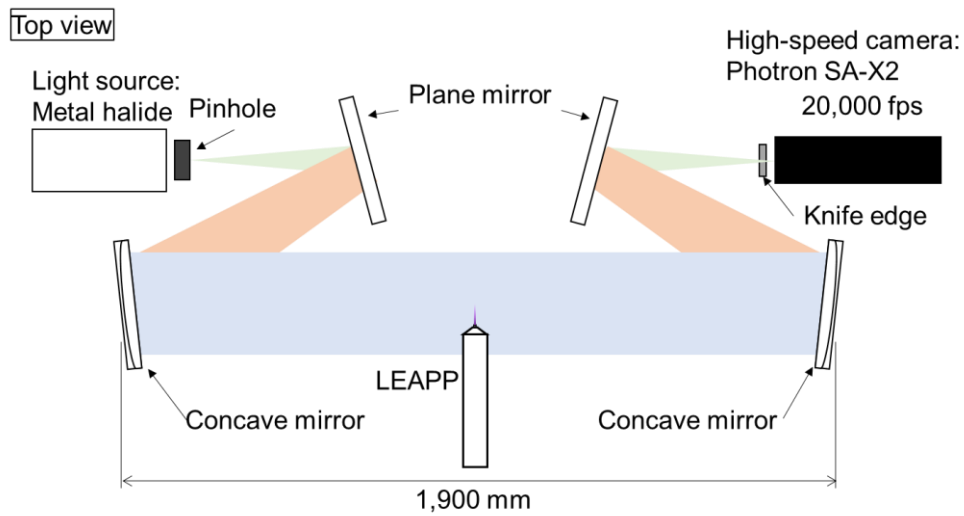


図 3-2. シュリーレン計測装置の概略図 [77]。

次に、プラズマフレアへ外部静電場印加装置を適用する実験系の概略図を図 3-3 に示す。以後、外部電場は全て静電場を指す。同図に示すように、プラズマ源を水平に設置し、プラズマフレアを上下から挟むように外部電極を配置して外部電場を印加した。外部電極の形状は、直径 10 mm の円である。プラズマ源ノズル出口から外部電極の中心までの距離を 10 mm とし、上下の外部電極間の距離も 10 mm として、プラズマフレアが電極間の中央を通過するように調節した。上下の外部電極には、それぞれ正、もしくは負の電圧を印加し、電場方向が下向きとなるようにした。上下の外部電極には、0 kV、±0.5 kV、±1.0 kV、±1.5 kV、±2.0 kV の電圧を印加し、外部電場の大きさが 0–4.0 kV/cm となるように変化させた。LEAPP 装置の設定は作動ガスを He (純度 99.995%) 2.0 l/min、印加電圧 V_{p-p} は 0 kV、6 kV、8 kV、及び 10 kV とした。

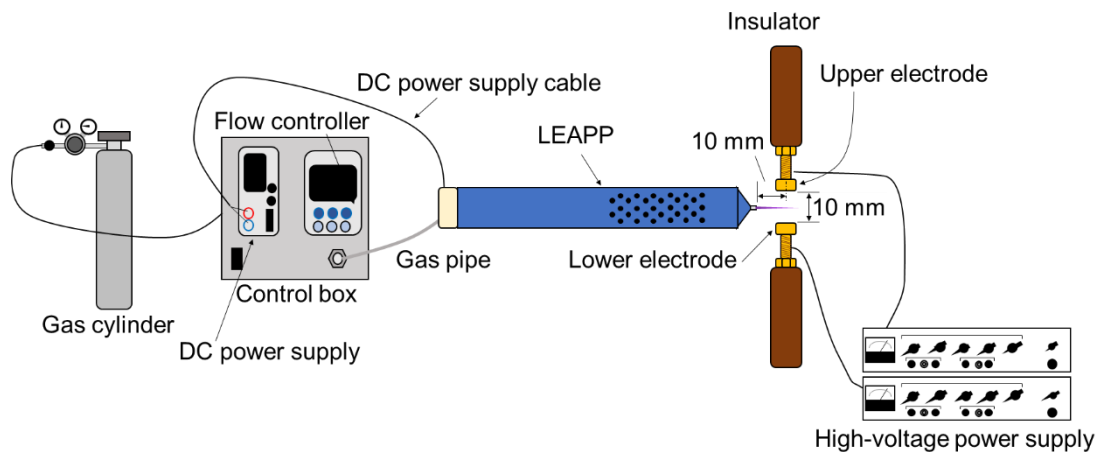


図 3-3. 外部静電場印加実験の概略図 [77]。

3.2.3 計測画像の解析手法

3.2.3.1 画像処理によるシュリーレン画像のガス流の数値化

ガス流の振る舞いを詳細に調べるためには、シュリーレン法により得られたシュリーレン画像から、ガスの流れのみを抽出する必要がある。そこで、ガスを流していない画像をシュリーレン法により複数取得し、平均化して一枚の平均背景画像とした。対象となる画像の各画素から平均背景画像の各画素の輝度値を差し引くことでガスの流れのみを抽出する。理想的には中性気体噴流のみが抽出されるが、実際には撮影時のわずかな光量の差やチラつきにより差が生じる。そのため解析領域の全体にゼロ値ではなくわずかな値を持った領域が現れる。そこで閾値以下の輝度値をカットするフィルターによって微弱な値をカットし、ガス流を浮かび上がらせる処理を行った。その処理後においても、各所に小さな濃淡のムラが残るため、モルフォロジー演算による **Opening** 処理 (収縮・膨張演算) を適用し、ムラを除去した。収縮演算では、対象画素とその周囲の画素の輝度値の中で最も低い値を、対象画素の輝度値として代入している。そのため線状のノイズは細くなり、点状のノイズは周囲の値に埋もれるため、ノイズを削減することが可能である。膨張演算は、対象画素とその周囲の画素の輝度値の中で、最も高い値を代入する。そのため線が太くなり、点が大きくなる効果があり、見えにくいものを見えやすくすることが可能となる。この収縮と膨張の組み合わせによって様々な画像処理が行われている。今回用いた **Opening** 処理は収縮によってノイズを消し、膨張によって元の大きさに戻すものである。本研究では、対象画素を中心とした 3×3 の画素領域に対して収縮処理を2回、膨張処理を2回行うことでノイズを消去した。

処理後の画像では、ガス流が存在しない領域は0の値を持ち、存在する部分は正の値を持つ。境となる位置を検出することによりガス流の境界の位置を取得した。図3-4は取得する座標を示しており、上側の境界を上部境界、下側を下部境界と称する。また上部境界と下部境界の間で、主流方向に対し垂直方向の幅を噴流幅とし、その中央を噴流の中心位置とする。噴流幅の輝度値を主流に対して垂直方向に平均化して主流方向の輝度値の変化を取得した。これを後述する乱流化開始位置の算出に用いた。噴流の中心位置は上部境界と下部境界の中央としているが、支流が発生した場合にこの手法では本流の中心位置が求められない。そこでシュリーレン計測では、層流状態である場合に、明部と暗部の境目がほぼ中心付近に現れることに着目し、噴流境界内で明暗が入れ替わる場所を検知することにより本流の中心位置を求めた。

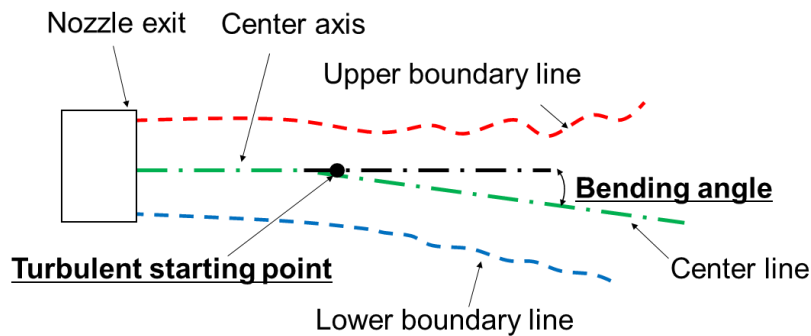


図 3-4. ガス流屈曲現象に関する各定義 [77]。

3.2.3.2 噴流の解析について

APPJ のガス流のような噴流は、主に層流、乱流、そして層流から乱流へ遷移する遷移流の 3 つの状態が定義される。管内の流れが臨界レイノルズ数 (円管の場合 $\sim 2,300$) 以下であれば、ノズル出口の流れは層流となる。本研究が対象とする LEAPP のレイノルズ数は ~ 300 であるため層流である。ノズルから出た直後は、ノズル出口と同じ速度分布を有したポテンシャルコア領域が存在する。ガス流は周りの空気との間に剪断層を形成し、粘性の作用で次第に遅い速度となり拡散する。これにより、ポテンシャルコア領域は消失し、乱流へと遷移する。これまでの APPJ におけるプラズマによるガス流への影響の報告では、プラズマ生成によってガス流の乱流状態への遷移位置がプラズマ源に近くなる、もしくは遠くなっていた [70,73,74]。そのため、乱流状態へ遷移する位置の変化が、プラズマ生成がガス流へ及ぼす影響の定量的評価につながると考えた。本研究では、乱流化の位置は噴流幅の急拡大が開始する位置と定義した。解析上は画像処理で得たデータから噴流幅が急激に変化する位置を検出すべきだが、噴流近くに物体を設置する場合など実験条件によっては噴流幅が不正確な場合がある。そこで噴流幅の急激な変化に伴い、シュリーレン画像中の噴流の明るさが変化する点に着目した。シュリーレン法は屈折率の差がある領域の奥行きが長いほど、より光が屈折するため濃淡がよりはっきりする特徴がある。本研究で用いるプラズマ源は円管ノズルであるため噴流は軸対称噴流となる。軸対称噴流の乱流開始点では、噴流幅が急拡大するが、同時に奥行きも拡大する。そのため、乱流化が生じる位置では奥行き拡大によってより屈折し明るくなる傾向が認められる。一方、層流状態では明るさは徐々に減少していくため、乱流開始位置の明るさの変化はより顕著なものとなる。すなわち、輝度値が下降から上昇に転じる位置は噴流が急拡大する位置であると考えられるため、噴流幅の急拡大を直接捉えるのではなく輝度値の変化を捉えることで乱流化位置を求めた。また、噴流は浮力や電場によって流れが曲がることもある。そのためノズルの中心軸から曲がった角度を曲

がり角として評価した。角度は起点となる位置によって値が異なってくるが、本研究では噴流の中心位置が大きく曲がり始めた位置を起点としている。

3.3 実験結果

3.3.1 LEAPP のガス流のシュリーレン法による可視化実験結果

図 3-5 に、シュリーレン法により可視化した LEAPP のガス流を示す。同図 (a)–(d) は、それぞれ V_{p-p} が 0.0、6.0、8.0、及び 10.0 kV の場合を示している。プラズマを生成していない場合 (図 3-5 (a)) は、ノズル出口から ~70 mm 離れた位置で流れが広がり、乱流状態へと遷移した。 $V_{p-p} = 6.0$ kV でプラズマを生成した場合 (図 3-5 (b)) は、ノズル出口から ~60 mm の位置で乱流状態へと遷移し、 $V_{p-p} = 8.0$ kV (図 3-5 (c))、 $V_{p-p} = 10.0$ kV (図 3-5 (d)) に変化させることで、乱流状態へと遷移する位置は ~45 mm、~30 mm となり、印加電圧の上昇に伴い乱流状態へと遷移する位置がノズル側へと近づいた。これらの結果から、産総研が開発した LEAPP 装置はプラズマ生成に伴い、作動ガス流の乱流化を促進する APPJ であることが分かった。

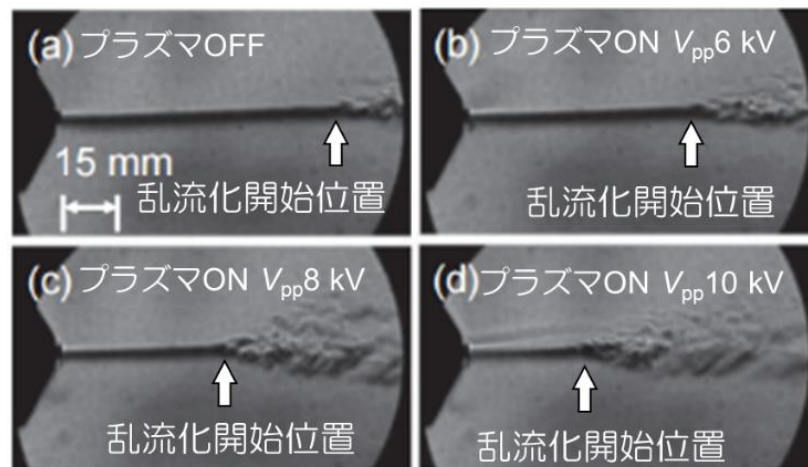


図 3-5. He_LEAPP におけるガス流のシュリーレン可視化画像。(a) $V_{p-p} = 0.0$ kV (プラズマなし)、(b) $V_{p-p} = 6.0$ kV、(c) $V_{p-p} = 8.0$ kV、(d) $V_{p-p} = 10.0$ kV [77]。

3.3.2 外部静電場存在下におけるガス流特性

図 3-6 (A)、(B) に、外部電場印加システムを用いた際のプラズマフレアの発光、及びシュリーレン可視化画像を示す。同図では、それぞれ印加電圧を $V_{p-p} = 6.0$ kV と $V_{p-p} = 10.0$ kV とした場合のプラズマフレアの発光を (a)–(c)、シュリーレン画像を (i)–(iii) に示す。外部電場 0.0 kV/cm の結果を (a)、(i)、1.0 kV/cm の結果を (b)、(ii)、及び 4.0 kV/cm の結果を (c)、(iii) に示す。まず、

図 3-6 (A)_(a)-(c) に着目する。この時、電極の右端はノズルから 15 mm の距離に対応するが、フレア長は外部電場の大きさによらず、~17 mm であった。(a) 及び (b) では、プラズマフレアはほとんど水平に伸びていたが、(c) の外部電場が 4.0 kV/cm と強くなると、電極の中心軸付近から電場方向 (画像下向き) に屈曲した。図 3-6 (A)_(i) の外部電場 0.0 kV/cm の場合のシュリーレン画像では、ノズルから~40 mm 離れた位置で、ガス流が広がり、乱流化が開始した。外部電極がなく、LEAPP の印加電圧が同じである図 3-5 (b) では、~60 mm の位置で乱流化が開始していた。このことから、プラズマフレアの上下に外部電極を配置するだけで、乱流化が促進されることが示唆された。図 3-6 (A)_(ii)、(iii) に示すように、外部電場を 1.0 kV/cm、4.0 kV/cm と強くすることで乱流化開始位置はノズル出口から~30 mm、~20 mm の距離となり、外部電場を強くすることで、乱流化はより促進された。図 3-6 (A)_(ii) の外部電場 1.0 kV/cm では、(i) の外部電場 0.0 kV/cm と同様にガスの流れが直進していた。一方で、プラズマフレアの発光が電場方向に屈曲した図 3-6 (A)_(iii) の外部電場 4.0 kV/cm では、ガスの流れも電場方向に屈曲した。ここで図示はしていないが、上部電極に負電圧、下部電極に正電圧を印加し、電場の方向を逆にした場合においても、電場方向にガス流及びプラズマフレアが屈曲することを確認している。これらのことから、プラズマフレアに対する外部電場の印加は、ガス流へと作用し、電場方向にガス流を屈曲し、更に乱流化を促進することが示された。また、外部電場を印加しない条件であっても、外部電極がない条件と比べて乱流化が促進されていることから、外部電場印加による作用に加えて、プラズマフレアと外部電極間の相互作用によるガス流への影響が考えられる。この点については、3.4.2 項で考察する。

図 3-6 (B) では、 $V_{p-p} = 10.0$ kV の結果を示す。基本的には、図 3-6 (A) の結果と同様の傾向であり、外部電場を印加することで、ガス流の乱流化が促進され、さらに電場方向にガス流も屈曲した。外部電場が 0.0 kV/cm の場合は、乱流化開始位置は~20 mm であり、電極がない場合の乱流化開始位置~30 mm (図 3-45 (d)) と比べて乱流化が促進された。図 3-6 (A) の $V_{p-p} = 6.0$ kV では、外部電場を大きくすることで、乱流化開始位置が~60 mm から~20 mm に変化していたが、図 3-6 (B) の $V_{p-p} = 10.0$ kV では $V_{p-p} = 6.0$ kV の場合より変化量は小さく、外部電場を強くすることで~30 mm から~20 mm に変化した。

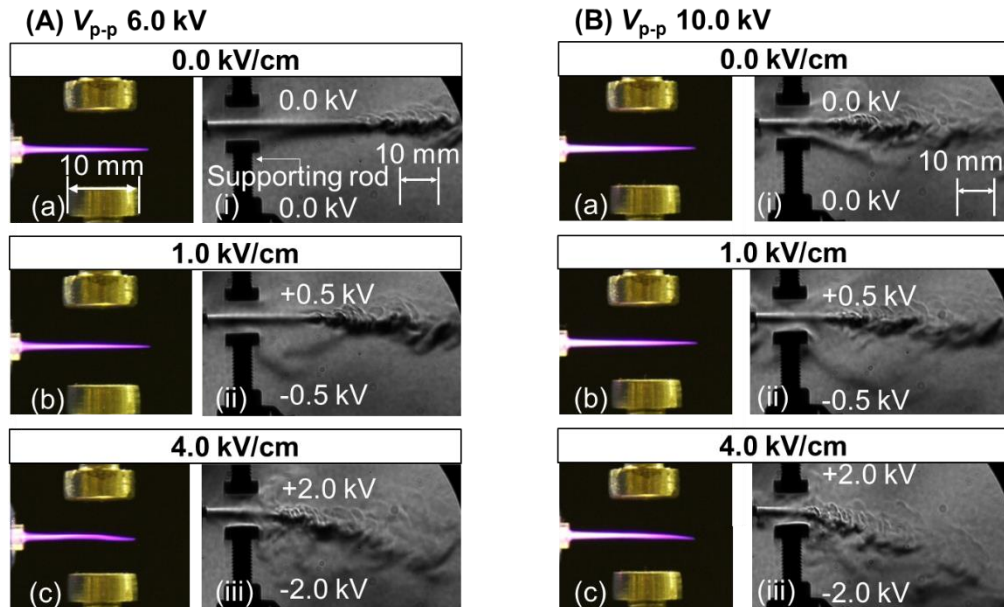


図 3-6. He_LEAPP における、外部電場印加システム使用時のプラズマフレアの発光、及びシュリーレン画像。(A) 電極印加電圧 $V_{p-p} = 6.0$ kV、(B) 電極印加電圧 $V_{p-p} = 10.0$ kV。(a)–(c): 外部電場強度が 0.0 kV/cm、1.0 kV/cm、4.0 kV/cm の場合のプラズマフレア。(i)–(iii): 外部電場強度が 0.0 kV/cm、1.0 kV/cm、4.0 kV/cm の場合のシュリーレン画像 [77]。

図 3-7(a)、(b) にシュリーレン画像の画像解析によって取得した曲がり角と、乱流開始位置の外部電場の強度及び印加電圧に対する依存性を示す。両図の横軸は、外部電場の強度を示し、縦軸はそれぞれ曲がり角 ($^{\circ}$) 及び乱流化開始位置 (ノズルからの距離 mm) を示す。印加電圧については、シンボルの違いで表す。図 3-7(a) から、どの印加電圧においても外部電場を強くすると、曲がり角は 0° から $\sim 10^{\circ}$ まで大きくなるのが分かる。また、印加電圧の増大に伴い、より大きな曲がり角となった。この時、外部電場 1.0 kV/cm では、印加電圧 $V_{p-p} = 10$ kV、6.0 kV の曲がり角の差は $\sim 1^{\circ}$ だが、外部電場 4.0 kV/cm では、その差は $\sim 3^{\circ}$ となり、外部電場が強いほど印加電圧の増大に伴う曲がり角の差が大きくなる傾向が示された。

図 3-7(b) について、印加電圧 $V_{p-p} = 6.0$ kV の場合は、外部電場を 0.0 kV/cm から 4.0 kV/cm に変化させることで、乱流化開始位置はノズルから ~ 40 mm の位置から ~ 15 mm の位置に変化し、外部電場強度を高くすることで乱流化がより促進された。 $V_{p-p} = 8.0, 10$ kV の条件では、 $V_{p-p} = 6.0$ kV と比べて、外部電場を強くしたことによる乱流化開始位置の変化量は小さく、5 mm 程度であった。

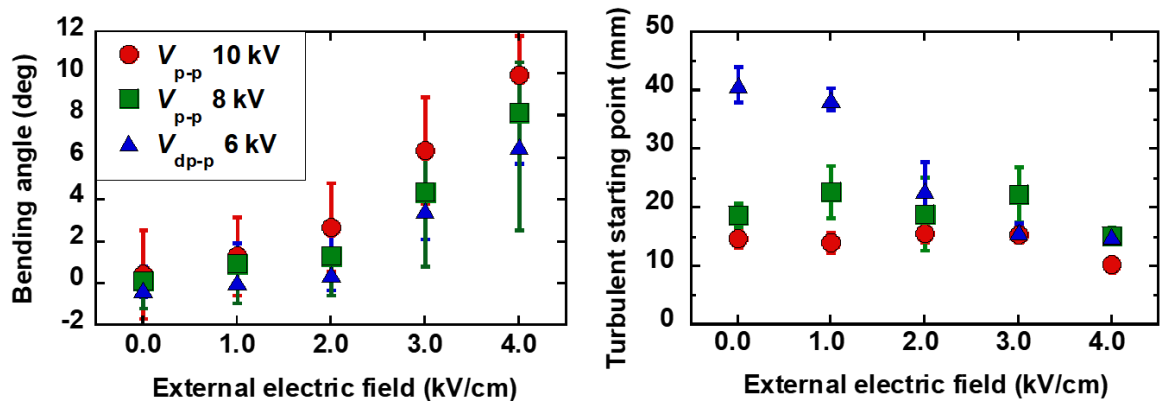


図 3-7. He_LEAPP における、外部電場印加時のガス流の (a) 曲がり角、及び (b) 乱流化開始位置に関する電極印加電圧及び外部電場強度による変化 [77]。

図 3-8 に、印加電圧 $V_{p-p} = 8.0 \text{ kV}$ 時の、シュリーレン画像の画像解析から得られたガス流中心の軌跡を示す。外部電場を 1.0 kV/cm から 4.0 kV/cm まで変化させている。横軸はプラズマ源ノズル出口からの水平距離、縦軸は、ノズル中心からの垂直距離を表す。外部電場が 1.0 、及び 2.0 kV/cm の場合は、ガス流の中心は概ね同じ位置を示し、どちらもノズルから $\sim 30 \text{ mm}$ の位置で屈曲した。外部電場を 3.0 、及び 4.0 kV/cm に強くすることで、ガス流の曲がりは急激に大きくなり、屈曲開始位置も外部電場 3.0 kV/cm では $\sim 20 \text{ mm}$ 、 4.0 kV/cm では $\sim 15 \text{ mm}$ となった。以上のことから、外部電場強度の上昇に伴い、曲がり角が増大すると同時に屈曲開始位置もよりノズル側へと近づくことが示された。また、屈曲は屈曲開始点までは直進し、屈曲後も曲がった方向に概ね直進した。

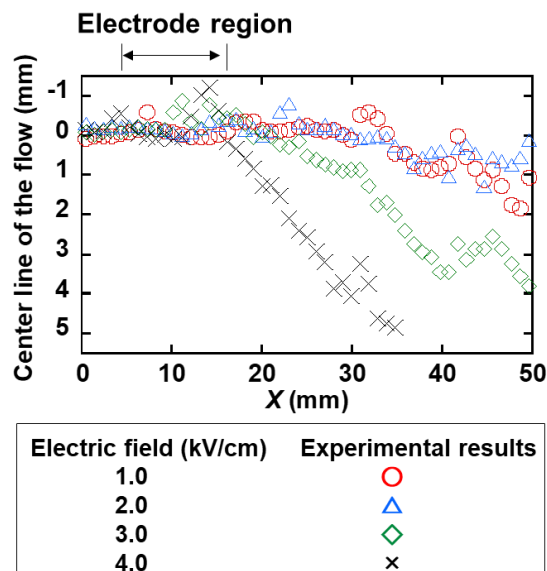


図 3-8. He_LEAPP (印加電圧 $V_{p-p} = 8.0$ kV) における、シュリーレン画像から得られたガス流中心軌跡の外部電場依存性 [77]。

3.4 考察

3.4.1 外部電静場印加によるガス流の屈曲現象

本研究では、従来知られていたプラズマフレアに対する外部電場印加によりフレアが電場方向に屈曲する現象について、同時に作動ガス流も屈曲することを明らかにした。プラズマフレアへの電場印加時のプラズマフレアに作用する力について考えた場合、電場によってフレア中のイオンは電場方向、電子は電場とは逆方向に加速される。APPJ の電子密度は一般的に約 10^{12} cm^{-3} であり [78]、1 気圧の気体の数密度 $2.69 \times 10^{19} \text{ cm}^{-3}$ と比べて 7 桁以上低い。そのため、シュリーレン法による可視化で撮影したガスの流れはイオンや電子の流れではなく、中性の気体粒子の流れが反映されている。このことから、プラズマフレアへの外部電場の印加は荷電粒子だけに作用するのではなく、中性粒子に対しても作用していると考えられる。そこで、本研究では、プラズマへの外部電場の印加により加速された荷電粒子が中性粒子と衝突し運動量移行が生じたことで、ガス流が屈曲したと考察した。Boeuf らは、イオン、電子が中性粒子へと与える力 f を、移動度 μ_i 、 μ_e 、そして荷電粒子束 j_i 、 j_e の関数として次式で表した [79]。

$$f = \frac{j_i}{\mu_i} - \frac{j_e}{\mu_e} \quad (3.1)$$

ここで、下添え字 i 、 e それぞれイオン、電子を表す。

各荷電粒子束は次式で表される。

$$\begin{aligned} j_i &= en_i\mu_i E - eD_i\nabla n_i \\ j_e &= en_e\mu_e E - eD_e\nabla n_e \end{aligned} \quad (3.2)$$

ここで、 e は電気素量 ($\approx 1.9 \times 10^{-19}$ C)、 n は各粒子の数密度、 E は粒子に作用する電場、 D は拡散係数を表す。

イオン移動度 μ_i 、電子移動度 μ_e は次式で表される。

$$\mu_i = e/m_i\nu_{im}, \quad \mu_e = e/m_e\nu_{em} \quad (3.3)$$

ここで、 m は質量、 ν は各荷電粒子と中性粒子の衝突周波数を表す。

イオン、電子の拡散係数 D_i 、 D_e は次式で表される。

$$D_i = kT_i/m_i\nu_{im}, \quad D_e = kT_e/m_e\nu_{em} \quad (3.4)$$

ここで、 k はボルツマン定数 ($\approx 1.38 \times 10^{-23}$ JK⁻¹)、 T は各粒子の温度を表す。

式 (3.1) に、式 (3.2)–(3.4) を代入すると次式が導かれる。

$$f = e(n_i - n_e)E - kT_i\nabla n_i - kT_e\nabla n_e \quad (3.5)$$

式 (3.5) に注目すると、電荷密度が一様で、 $n_i = n_e$ の電気中性の状態では、中性粒子へ与える力が 0 となることが分かる。右辺第 3 項と 4 項は密度勾配に伴う作用であり、外部電場による作用とは直接の関係がないため無視すると、プラズマは、通常イオンと電子の数密度が等しい中性状態であるため、外部電場を印加しても中性粒子への運動量移行は生じないことになる。しかしながら、イオンと電子の密度が不均衡な場合には右辺第一項が 0 とはならない。一般的にプラズマ中のイオンと電子の移動度を考えたとき、電子はイオンよりも軽いため、電子の移動量の方が格段に大きい。そのため、図 3-9 のようにプラズマフレアへ外部電場が印加された場合、イオンが殆ど動かないのに対して、電子は電場とは逆の方向に大きく動きガス流の外まで移動する可能性が考えられる。その場合、ガス流全体では電気中性が崩れ、平均的にはイオンリッチとなる。そのため、電場によって加速されたイオンと中性の粒子の衝突によるマクロな運動量移行が生じる。

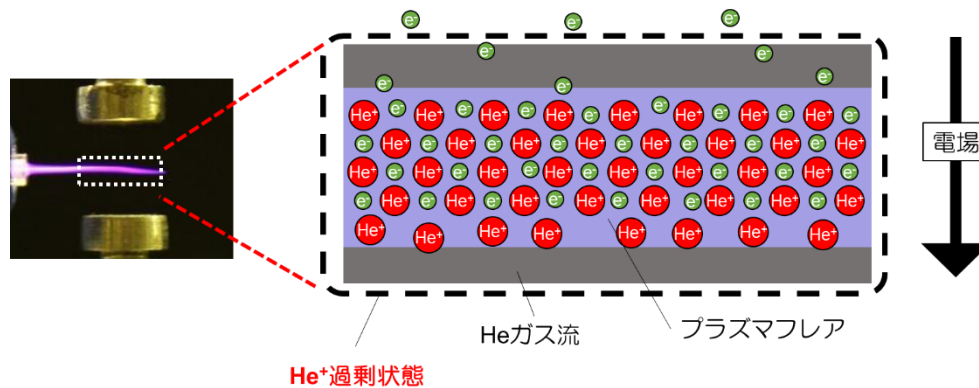


図 3-9. 外部電場印加領域におけるイオンリッチ領域の形成。

本研究では、外部電場印加によりガス流内は平均的にはイオン過剰状態となるため、荷電粒子と中性粒子の衝突によるマクロな運動量移行がガス流を屈曲させる原因であると推測し、数値モデル解析を行った。ガス流内におけるイオンの内、電子よりも過剰に存在するイオン密度の平均値を Δn_{He^+} とする。なお、He プラズマフレア中のイオンには He^+ と He_2^+ の両方が存在するが、ここでは簡単のため、両者の電子に対する過剰分の合計密度を Δn_{He^+} と定義する。密度勾配による力は電場による力と比べて無視できると仮定すると、式 (3.5) は次のようになる。

$$f \approx e\Delta n_{\text{He}^+} E \quad (3.6)$$

中性粒子は外部電場領域に滞在中はこの力を受け、電場方向の中性 He 平均速度 u_{He} が次第に上昇する。したがって、 $n_{\text{He}} m_{\text{He}} du_{\text{He}}(t)/dt = e\Delta n_{\text{He}^+} E u_{\text{He}}$ の関係から、 u_{He} の時間変化は次式で与えられる。

$$u_{\text{He}}(t) = \int_0^t \frac{\Delta n_{\text{He}^+}}{n_{\text{He}}} \frac{eE}{m_{\text{He}}} dt \quad (3.7)$$

となる。ここで、 n_{He} は中性 He 粒子の密度、 m_{He} は中性 He の質量である。式 (3.7) を以下の仮定の下で計算を行った。

- 1) 外部電場は、上下の電極間に挟まれた、図 3-8 の x 軸方向のノズル出口から 5–15 mm の領域で一様に印加される。
- 2) プラズマフレア中では、過剰イオン密度は一様であり密度勾配は存在しない。
- 3) ノズルから出るガス流の x 方向の流速は 21.7 m/s で一定とする。流速は、流量を 2.0 l/min、管の直径を 1.4 mm として、(流速 = 流量 / 管の断面積) の関係から求めた。
- 4) 外部電場印加領域を通り過ぎた領域の u_{He} は、外部電場の終端における値を保つ。
- 5) 中性の He 粒子の密度は、 $2.69 \times 10^{19} \text{ cm}^{-3}$ とする。
- 6) 中性の He 粒子の質量は、 $6.65 \times 10^{-24} \text{ g}$ とする。

図 3-10 に、計算によって得られた速度から、ガス流の中心位置を線で表した図を示す。ここで、 Δn_{He^+} を $1.345 \times 10^{10} \text{ cm}^{-3}$ とした場合を図 3-10 (a) に、 $2.69 \times 10^{10} \text{ cm}^{-3}$ とした場合を図 3-10 (b) に示す。外部電場強度は 1.0 kV/cm、2.0 kV/cm、3.0 kV/cm、及び 4.0 kV/cm の場合で計算を行った。また、実験結果として、各電場強度に対応する印加電圧 $V_{\text{p-p}}$ 8 kV におけるガス流の中心位置をプロットしている。図 3-10 から、どちらの Δn_{He^+} においても計算で得られたガス流が電場方向に屈曲しており、実験と整合性のある結果となった。このことから、外部電場により形成されたイオンリッチ領域において、電場加速されたイオンが中性粒子に衝突し、マクロな運動量移行が生じたことがガス流の屈曲の要因であることが計算によって確認できた。この時、計算に使用した Δn_{He^+} の差による曲がり角の変化は大きく、外部電場 4.0 kV/cm について、 Δn_{He^+} を 2 倍にすることで、曲がり角は $\sim 6^\circ$ から $\sim 12^\circ$ となり、2 倍大きくなった。実験結果と比較すると、外部電場が小さい場合 (1.0–3.0 kV/cm) は $\Delta n_{\text{He}^+} = 1.345 \times 10^{10} \text{ cm}^{-3}$ の計算結果が比較的近い結果だが、外部電場が大きい場合 (4.0 kV/cm) については、 $\Delta n_{\text{He}^+} = 2.69 \times 10^{10} \text{ cm}^{-3}$ の計算結果の方が実験値に近い結果を示した。

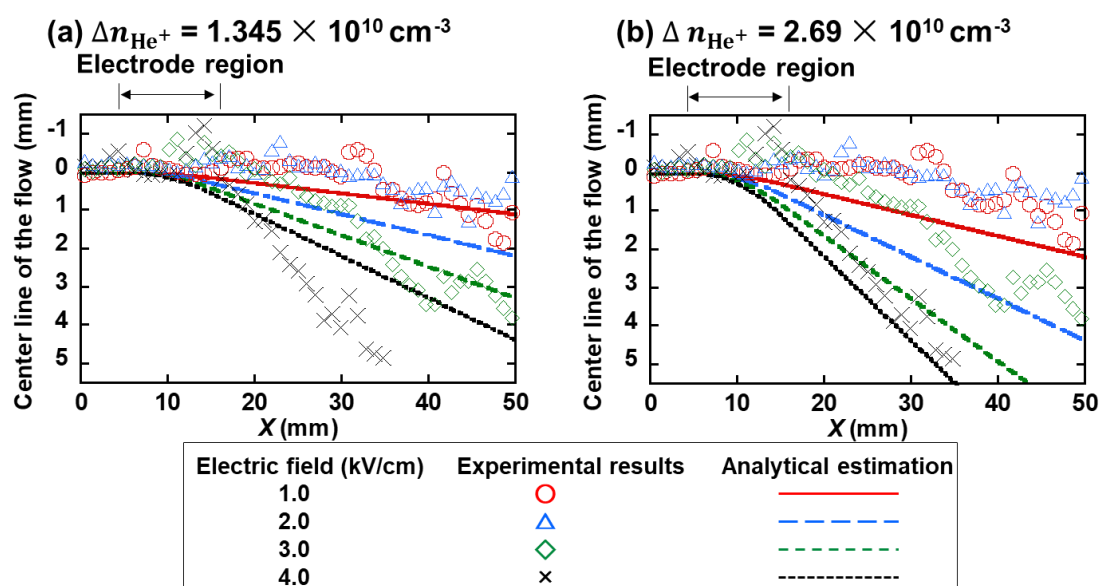


図 3-10. He_LEAPP における、実験で得られたガス流、及び数理モデル計算によって得られたガス流との比較。(a) $\Delta n_{\text{He}^+} = 1.345 \times 10^{10} \text{ cm}^{-3}$ 、(b) $\Delta n_{\text{He}^+} = 2.69 \times 10^{10} \text{ cm}^{-3}$ として計算 [77]。

図 3-11 に、式 (3.7) より求めた電場方向の速度 u_{He} と実験結果の曲がり角から求めた u_{He} の外部電場に対する依存性をまとめた。横軸及び縦軸は、電場強度及び電場方向の速度をそれぞれ示し、どちらも対数を取った値である。計算から求めた u_{He} は、外部電場印加領域を通り過ぎ

た直後の速度とした。また、実験結果の u_{He} は、図 3-7 (a) の $V_{\text{p-p}}$ 8 kV の曲がり角を用いて、 $u_{\text{He}} = \text{ガス流の x 軸方向の流速} (= 21.7 \text{ m/s}) \times \tan(\theta (= \text{曲がり角}^\circ))$ として求めた。同図では、両軸に対数を取っておりグラフの傾きは次数を表す。式 (3.7) を用いて求めた u_{He} は、電場 E の 1 次の関数であるため、どちらも傾き $a=1$ であることが分かる。一方で、実験結果については、傾き $a \approx 1.6$ となっていることから、電場 E は 1 よりも大きな次数として u_{He} に作用していることが考えられる。このことは、電場は、 He^+ を加速し中性 He へ衝突させるだけでなく、別の作用を誘起していることを示唆する。その一つとして、過剰イオン密度の変化が挙げられる。今回の計算では、分極によって生じたイオンリッチ領域におけるイオン密度は外部電場によらず一定とした。しかしながら、外部電場強度の上昇に伴い、電子のドリフト速度が上昇するため、過剰イオン密度も電場に比例して増加すると考えられる。このような外部電場増強によるイオンリッチ領域の過剰イオン密度の変化も考慮に入れた解析を行うことで、更に実験と一致させることが可能であると考えられる。

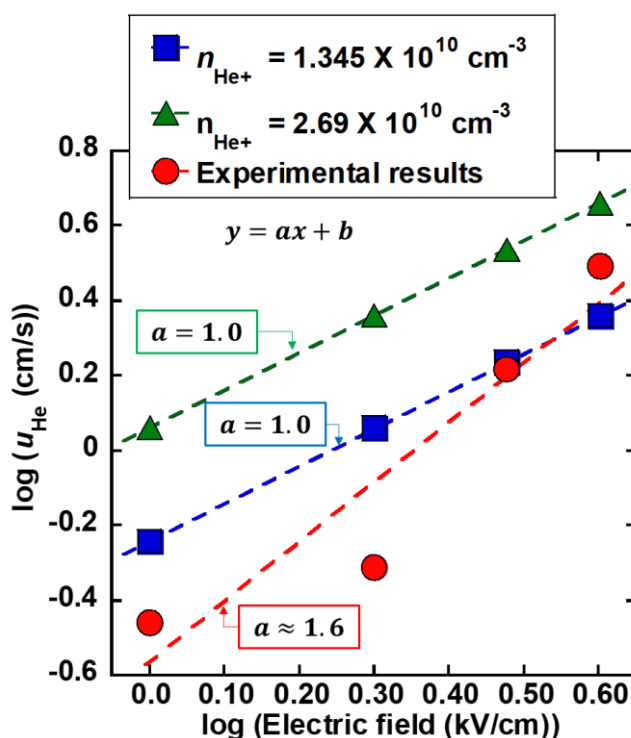


図 3-11. He_LEAPP における実験、及び計算から求めた電場方向速度 u_{He} の電場依存性の比較。

3.4.2 プラズマ生成によるガス流の乱流化促進現象

本研究では、次の 4 つの条件で APPJ におけるガス流の乱流化が促進されることを観察した。

1) プラズマ生成

2) プラズマ生成時における印加電圧の上昇
3) プラズマ生成時においてプラズマフレアの上下に外部電極を配置
4) プラズマ生成時においてプラズマフレアに外部電場を印加

1)、及び 2) に関しては、これまでの報告と同様の傾向であるが、3)、及び 4) に関しては本研究において初めて見出された。これらの結果は、ガス流に対して電氣的な作用が加わることで乱流化が促進されることを示唆する。3.4.1 項の考察では、イオンリッチ領域において外部電場が印加されることでイオンから中性粒子へのマクロな運動量移行が生じ、ガス流が影響を受けることを簡易モデル解析により明らかにした。4) の外部電場印加に関しては、外部電場がガス流に対して作用したことが乱流の擾乱となった可能性が考えられる。

1)、及び 2) の乱流化促進に関しては、次のように考えられる。照射対象物がないプラズマ生成時には、第 1 章及び 4 章に述べるようにストリーマの進展が生じている [64]。この時、正ストリーマの先端 (ストリーマヘッド) は、イオンリッチな領域となっていると考えられている。プラズマ源ノズル内の放電部において、高電圧が印加されストリーマが進展している際は、ストリーマヘッドのイオンリッチ領域における運動量移行が生じる可能性がある。文献 [80] の He ガス中の He^+ の移動度について、式 (3.3) を用いて He^+ と He の衝突周波数を計算すると 10^{10} Hz 程度であり、その衝突時間は 0.1 ns 程度と非常に短い。そのため、ストリーマ進展時の短時間であってもマクロな運動量移行に十分な衝突が生じる可能性がある。そのため、前述の 1) の乱流化促進の要因は、イオンリッチ領域における電場の作用である可能性が考えられる。2) に関しては、プラズマ生成用印加電圧の上昇に伴ってイオンリッチ領域の状態が変化したことが要因と考えられる。3) に関しては、印加電圧が変わっておらず、外部電場を積極的に印加する条件ではないが乱流化が促進された。この条件では、プラズマフレア自体のプラズマポテンシャルと外部電極間に形成される電場、及びプラズマ源内と外部電極との間に電気力線を形成している可能性が考えられる。これらの作用により、ガス流中にイオンリッチ領域が形成され、乱流化が促進された可能性が考えられる。

3.5 第 3 章のまとめ

本章では、産総研が開発した LEAPP におけるガス流に関して、シュリーレン法を用いた可視化実験を行った結果について述べた。プラズマ生成がガス流に及ぼす影響を明らかにすること、及び外部静電場印加によるプラズマフレアの制御に着目し、その場合のガス流への影響を明らかにすることを目的に設定し、研究を実施した。その結果、本研究が対象とする LEAPP においては、プラズマ生成によってガスの乱流化が促進し、印加電圧を上昇させることで乱流化が更に

促進されるという、従来の APPJ における報告と同様の結果を得た。また、プラズマフレアに外部電場を印加することで、プラズマフレアが電場方向に屈曲するという従来の APPJ と同様の結果を観察し、更にガス流も電場方向に屈曲することを初めて見出した。また、この時、ガスの乱流化も促進されることを初めて見出した。外部電場印加におけるガス流屈曲現象について、外部電場によって形成されたイオンリッチ領域において、局所電場により加速されたイオンが中性粒子と衝突しマクロな運動量移行が生じたことが、ガス流屈曲の要因であると考察した。この点を考慮した簡易モデル計算を行った結果、実験結果と整合性のある計算結果が得られ、本考察の妥当性を確認した。

本研究の成果については、文献 [77] にて報告を行っている。

第4章 高時間分解画像計測による LEAPP の発光伝播に関する研究

4.1 研究背景及び目的

4.1.1 研究背景

第1章で述べたように、APPJ の発光伝播に関する研究はいくつか行われており、bullet と称される弾丸状の発光伝播が観察されている [62–64,81,82]。この bullet は、従来のストリーマ理論によって説明されている [64]。本研究では、この bullet について電場方向に進行するものを正ストリーマ、一方電場とは逆方向に伝播するものを負ストリーマと称する。APPJ における正ストリーマ、及び負ストリーマは実験によって計測され [83]、シミュレーションによって電場構造等について詳しく解析が行われている [84]。これまでの報告では、APPJ における正ストリーマ、及び負ストリーマは、プラズマ源内の放電部において正、及び負の各電圧を印加した際に、プラズマ源ノズル内から噴射ガス流内で直線的に伝播するストリーマとして観察されている。正ストリーマは進行方向の先端 (= ストリーマヘッド) に強い発光を有した bullet 状のプラズマが進行していく。一方で、負ストリーマは、ストリーマヘッドに強い発光を有しておらず、ストリーマ先端からノズルまでのストリーマ全体がほとんど一様の発光強度で進行していく様子が観察されている。また、負ストリーマは、正ストリーマよりも進行速度は遅い。シミュレーションによって、電場構造の違いが解析されており、どちらのストリーマもストリーマヘッドに強い電場が存在するが、その大きさは正ストリーマの方が大きいという結果が得られている。どちらのストリーマも、ストリーマヘッドから下流側では電場が減衰するが、負ストリーマは正ストリーマよりも減衰が緩やかである。さらに、このようなストリーマ伝播現象に加えて、接地金属を照射対象物とする場合には、プラズマ源–金属対象物間において空間的に連続な発光が現れることが報告されている [85,86]。この発光は、1 周期よりも十分に短い露光時間の高時間分解計測によって確認されており、ストリーマの伝播とは明らかに異なるとされている。正及び負のどちらの電圧を印加した際にも観察されており、プラズマへの投入パワーが低い場合はストリーマ伝播が現れ、一方投入パワーの上昇に伴い空間的に連続な発光が現れることが示されている。この発光を詳しく分析すると、グロー放電と同様に、プラズマ源に正電圧を印加した時は、対象物側から順にアストン暗部、負グロー、ファラデー暗部、及び陽光柱という構造区分が認められる。一方、負電圧を印加した時は対象物側から順に、陽極暗部、陽極グロー、及び陽光柱という構造になるとされる [85]。さらに、1 周期中の現象を詳細に観察すると、ストリーマが対象物に到達した後、空間的に連続な発光へと遷移するという報告もある [86]。このような発光伝播現象は、電流波形に対応しており、ストリーマ伝播が単独現象である場合はシャープなピークを有する電

流波形となる。一方、ストリーマ伝播後に空間的に連続な発光に遷移する場合には、ストリーマ伝播時の電流波形と比べて波形の幅が広く、流れる電流値も大きいという結果が得られている。

このようなストリーマ伝播や空間的に連続な発光という発光伝播現象に加え、近年ではストリエーションと呼ばれる縞状の発光構造が報告されている。プラズマ発光における縞構造の出現は、1930年代から低圧プラズマの分野で調べられており、陽光柱の中で移動縞及び定在縞が観察されている [87-89]。このような縞模様は、プラズマの発光をディスプレイ等で使用する場合などに問題となっており、周波数、電圧値、及び電流値等の制御による様々な研究がなされているが、明確なメカニズムの解明には至っていない。APPJにおけるストリエーション現象 [90-96] は、大気中で生成されたプラズマフレアにおいて観察されており、この点が低圧プラズマにおけるストリエーション現象とは大きく異なる。また、これまでの APPJ におけるストリエーションの報告では、印加電圧 1 周期よりも十分に長い露光時間で撮影されており、安定した縞構造が観察されている。1 周期内のストリエーション現象の時間的変動は、本研究で用いる LEAPP 装置において Ne を作動ガスとした場合に調べられており、空間的に連続な発光の全域においてストリエーションが形成される過程が捉えられている [96]。また、この条件の LEAPP では、ストリーマ伝播現象は出現しないことも明らかにされている。

4.1.2 研究目的

前節で述べたように、APPJ においては条件によってストリーマ伝播や空間的に連続な発光が現れることが明らかにされている。第 2 章で述べたように、対象物存在時に照射距離を変化させると電流波形が大きく変化していることから、同時に発光伝播現象も変化している可能性がある。プラズマ応用の上では、照射対象物の存在が重要となることから、照射対象物存在下での発光伝播現象について調べられているが [85]、照射距離、電流波形、及び発光伝播現象の関係性に関する詳しい研究はなされていない。そこで本研究では、照射距離の変化に伴う LEAPP の発光伝播現象の変化を明らかにすることを目的とする。また、前述のように、本装置で Ne を作動ガスとした場合には、ストリエーションの出現が報告されているが [96]、その他の作動ガスを用いた場合のストリエーションは、本装置では未だ観察されていない。そのため、He を作動ガスとする場合について、ストリエーションの有無を明らかにすることも目的として研究を行う。

4.2 実験方法

4.2.1 計測手法

kHz から MHz の周波数で駆動する APPJ の発光伝播現象は、1 周期が数 ns から数 ms の非常に短い時間の現象であるため、その観察には高時間分解の画像計測が必要となる。例えば、本研究が対象とする LEAPP は、1 周期が $\sim 16.2 \mu\text{s}$ であるため、 $1 \mu\text{s}$ 以下の時間分解が必要である。この計測のためには、多くの場合、高速度カメラや、高速度シャッターカメラが用いられる。前者は、短い露光時間で連続撮影が可能であり、肉眼では確認できない現象をスローモーション映像として再現することが可能である。一般的には、Complementary Metal Oxide Semiconductor (CMOS) イメージセンサが使われている。CMOS は、各画素内のフォトダイオードで光を受光し、電荷に変換して蓄積する。蓄積電荷は電圧に変換、増幅され、センサの外部で読み出される。この時、各画素で生成された信号をすべて読み終えるまで、次の信号を蓄積することができない。撮影速度が速くなるほど、読み出しに費やすことのできる時間が短くなるため、使用できる画素数が減少し、解像度が低下する。一方で、高速度シャッターカメラは主にイメージインテンシファイア (I. I) を備えた Charge Coupled Device (CCD) を用いた ICCD カメラが使用される。ICCD カメラは多くの場合、高速度カメラと比べて撮影速度が遅いため連続撮影は難しいが、イメージインテンシファイアの微弱光の増幅作用によって短い露光時間の微弱光についても高感度に撮影が可能である。また、撮影対象とする現象が再現性を有しているのであれば、撮影タイミングの調節により、現象の連続的な時系列撮像も可能である。

4.2.2 実験系

本実験は、流量 2.0 l/min の He (純度 99.995%) を作動ガスとした“He_LEAPP”を対象とした。制御 BOX 内の直流電圧は、各実験条件において同じ値の DC 18 V に設定した。このプラズマは、300–400 nm の紫外域に強い発光スペクトルを有し (第 5 章参照)、第 2 章の電流波形の観察から再現性のある放電であることが確認できている。そのため、連続撮影はできないが紫外域に強い感度を有した ICCD カメラ (nac、dicam pro) を用いて計測を行った。図 4-1 に、発光伝播計測を行うために用いた実験系の概略図を示す。対象物として接地銅板を用い、プラズマ源ノズル出口から銅板までの距離 L を 20、10、5 mm に設定した。印加電圧信号をオシロスコープへ入力し、入力された印加電圧信号の 0 V からの立ち上がりをデジタルディレイ・パルスジェネレーター (DG535、Stanford Research Systems) のトリガとした。デジタルディレイ・パルスジェネレーターは、このトリガに対して任意の遅れ時間と時間幅の信号を出力可能である。本実験では、この出力信号を ICCD カメラに入力した。ICCD カメラは入力トリガに応じて、任意の遅れ時間、露光

時間を設定した撮影が可能である。実験時において、デジタルディレイ・パルスジェネレーターの遅れ時間設定を 0 s にした場合、 $\sim 16.2\ \mu\text{s}$ 毎に ICCD カメラにトリガ信号が送られる。この場合、トリガ入力頻度が高く、ICCD カメラの撮影がうまく動作しなかった。そのため、デジタルディレイ・パルスジェネレーターにおいて $\sim 100\ \mu\text{s}$ 間隔で印加電圧の立ち上がり時にトリガを生成するように遅れ時間を設定することで、誤差が生じることなく撮影が可能となった。使用した ICCD カメラの露光時間は最短で $3\ \text{ns}$ まで設定可能であるが、本実験では、 $100\ \text{ns}$ に設定した。これは、観察可能な発光強度の確保と、現象を追跡可能な時間分解能との兼ね合いから決定した。前述の通り、ICCD カメラでは短時間に变化する現象を連続で撮影することが難しい。そこで、本実験ではカメラの制御ソフトを用いて、デジタルディレイ・パルスジェネレーターからのトリガ信号に対して遅れ時間を設定し、撮影のタイミングを変更することで異なるタイミングの画像を取得した。これにより、印加電圧 1-2 周期内に生じる発光伝播現象の時間変化を計測した。また、実験時は接地銅板に流れる電流も同時に計測し、電流波形と発光伝播現象の対応について調べた。画像の積算回数は実験条件に応じて、1 回もしくは 256 回とした。

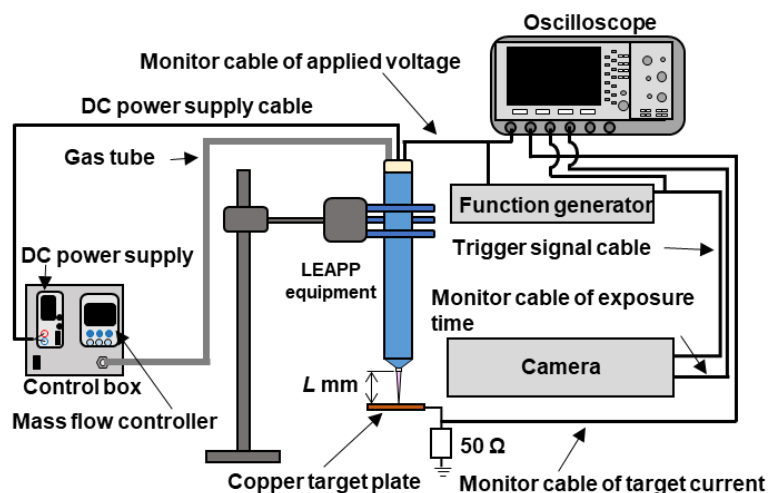


図 4-1. 発光伝播現象計測実験概略図 [97]。

4.3 実験結果

He $2.0\ \text{l/min}$ を作動ガスとした LEAPP において、対象物までの距離 L を 20 、 10 、及び $5\ \text{mm}$ に変化させた場合の、接地銅板に流れる電流波形と発光伝播現象について以下に述べる。

4.3.1 $L = 20$ mm

第2章で述べたように、 $L \geq 20$ mm の条件ではプラズマフレアが銅板表面まで接触しないため、流れる電流が大きく下がり、平均パワーも小さくなる。本実験における $L = 20$ mm の場合も同様に、プラズマフレアは銅板表面に到達していない。図 4-2 に、印加電圧と接地銅板に流れる電流の波形を示す。高電圧は一周期 ~ 16.2 μs の正弦波で、電極に $V_{p-p} \sim 8.0$ kV で印加された。電圧、及び電流波形は基本的には 16.2 μs の周期で同一形状が安定して現れた。ここで、印加電圧の 0 V からの立ち上がり時間を 0 μs と定義した。接地銅板に流れる電流は、印加電圧の立ち上がりとはほぼ同時に流れ始めた。その後、 ~ 0.8 μs で正のピーク値 ~ 0.6 mA となり、次第に減衰した。ピーク後の減衰は、立ち上がりと比べて緩やかであった。電流が 0.0 mA まで低下した後、印加電圧が 0.0 kV となる少し前のタイミングで負電流が流れ始め、 ~ 10.5 μs で負のピーク値 ~ -0.2 mA に達した。負電流波形は、立ち上がり波形も立ち下がり波形も同様になだらかな形状を示した。

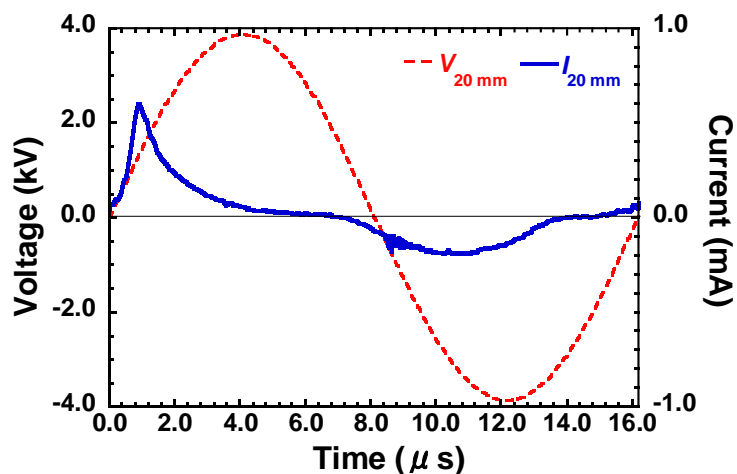


図 4-2. He_LEAPP ($L = 20$ mm) の印加電圧、及び接地銅板に流れる電流の時間変化 [97]。

図 4-3 に、この場合の発光伝播画像を示す。画像下部の数値は、図 4-2 の横軸と対応している。露光時間は 100 ns で、積算回数は 1 回である。電流が立ち上がる 0.0 μs ではノズル出口近傍の発光が現れた。その後、bullet 状の発光が接地銅板方向に進展した。この発光伝播現象は、正電荷が銅板に流入する時間帯に生じており、銅板が負極であるため正ストリーマである。正ストリーマは ~ 1.0 μs まで発光を観察することができたが、その発光強度は電流波形のピーク以降は微弱となった。ストリーマ進展距離に注目すると、ノズル出口から ~ 12 mm までは強い発光として

観察でき、その後徐々に弱くなり、最終的にはノズル出口から~15 mm 進んだ後に消失した。負電流時においては、発光が弱く観察できなかった。正ストリーマは~1.0 μs で~15 mm 進んでおり、その進行速度は $\sim 1.5 \times 10^6 \text{ cm/s}$ であった。これは、既報の bullet 進行速度と同等である [64]。

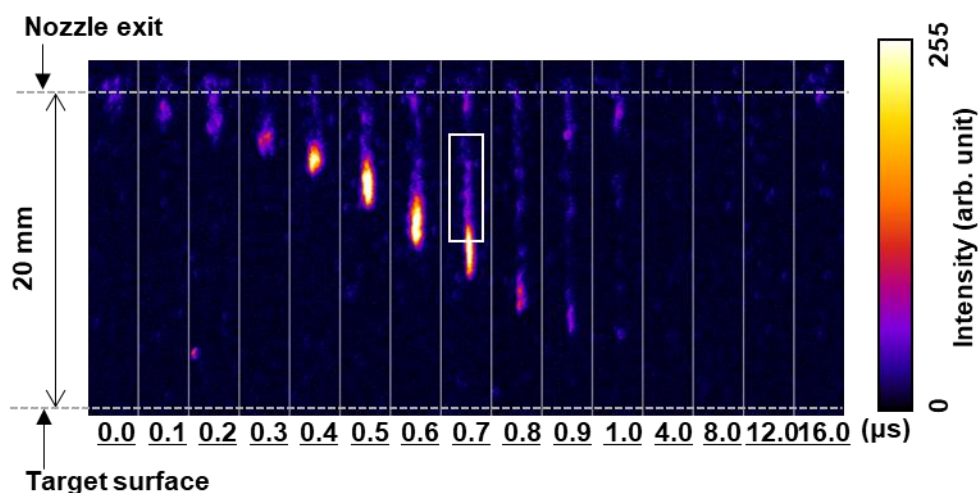


図 4-3. He_LEAPP ($L = 20 \text{ mm}$) における発光伝播の時間発展画像 [97]。

図 4-4 (a) に、図 4-3 の 0.7 μs における白枠内の拡大図を示す。ストリーマヘッドの強い発光の後部にストリエーションが現れていることが観察できる。この画像の水平方向のピクセル輝度の平均値を図 4-4 (b) に示すが、約 1 mm 間隔でピークが現れていることが確認できる。同様の構造は、図 4-3 のその他の時間帯においても不鮮明ではあるが観察できる。4.1 節で述べたように、APPJ におけるストリエーションに関するこれまでの報告では、数周期以上の長い時間維持されていた。一方で、図 4-3 のストリエーションについては、1 周期内の限られた時間帯にのみ観察可能であり、1 周期よりも長い露光時間ではストリーマヘッドの発光が強いため観察できない。この点は、これまでの APPJ におけるストリエーションとは異なっており、さらにストリーマヘッドの後部に現れたストリエーションは本実験において初めて観察された。また、これまでの報告と比べてストリエーション構造が明瞭ではない。これは、本実験で計測した発光が主に窒素由来であることが理由として考えられる。プラズマフレア中では、作動ガス由来の発光に加え、ガス流に巻き込んだ空気成分を励起させ発光が生じる。この時、巻き込みの度合いが一樣ではなく、周囲空気の流れ等との相互作用によって分布が生じてしまったことが、本実験で計測された少し崩れたストリエーション構造の一因であると考えられる。

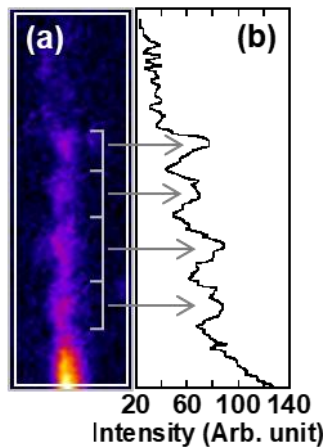


図 4-4. (a) 図 4-3 の白枠内の拡大画像、及び (b) 水平方向のピクセル輝度の平均値 [97]。

4.3.2 $L = 10$ mm

第2章で述べたように、 $L \leq 15$ mm の条件ではプラズマフレアが銅板表面に接触し、流れる電流が著しく上昇し、平均パワーも増大する。本実験における $L = 10$ mm の場合も、同様にプラズマフレアが銅板表面に到達している。図 4-5 に、 $L = 10$ mm の場合の印加電圧と接地銅板に流れる電流波形を示す。 $L = 20$ mm の場合と同様に、 ~ 16.2 μs 周期の正弦波が電極に $V_{p-p} \sim 5.0$ kV で印加された。電圧、及び電流波形は、基本的に 16.2 μs 周期で同一形状が連続して現れた。ここで、印加電圧の 0 V からの立ち上がりタイミングを 0 μs と定義した。正の電流波形には、2段階の立ち上がりがあった。1番目の立ち上がりでは、電流は ~ 0.8 μs から流れ始めて徐々に高くなり ~ 1.5 μs で ~ 0.5 mA に達した。 1.5 – 2.4 μs は ~ 0.5 mA が維持された。2番目の立ち上がりでは、 ~ 2.4 μs から急激に上昇して ~ 3.0 μs でピーク電流値 ~ 3.5 mA に達した。その後、ピークから徐々に減衰して ~ 6.4 μs で 0.0 mA となった。 $L = 20$ mm の時と同様に、ピーク後の減衰は立ち上がりの波形と比べてなだらかであった。 ~ 6.4 μs から正電流波形と比べて緩やかに負電流が流れ始め、 ~ 11.8 μs でピーク電流値 ~ -1.0 mA に達した。その後、緩やかに減衰して ~ 16.0 μs で 0.0 mA となった。 $L = 20$ mm の時と同様に、負電流波形は立ち上がり・立ち下がり波形どちらも緩やかな形状であった。

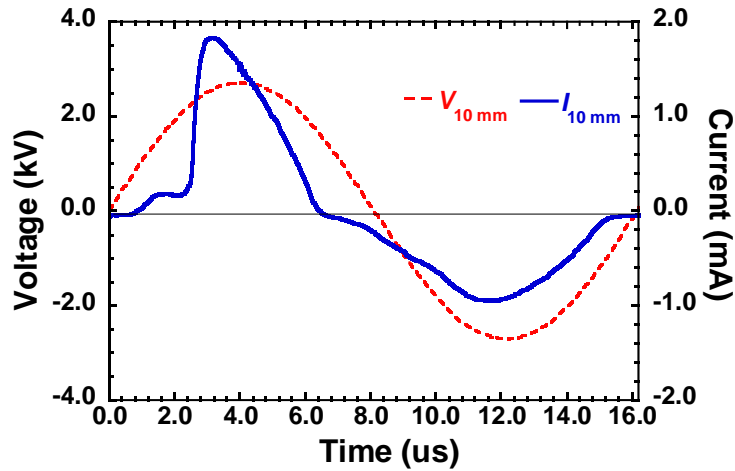


図 4-5. He_LEAPP ($L = 10 \text{ mm}$) における印加電圧波形、及び接地銅板に流れる電流波形の時間変化 [97]。

図 4-6 に、 $L = 10 \text{ mm}$ の場合の発光伝播画像を示す。画像下部の数値は、図 4-5 の横軸と対応している。露光時間は 100 ns 、積算回数は 1 回である。図 4-5 の 1 番目の電流立ち上がり時の $1.2 \mu\text{s}$ からノズル近傍の発光が現れた。その後、接地銅板側へと bullet 状の発光が進展して $2.3 \mu\text{s}$ で接地銅板の表面へと達した。この発光伝播は、電流波形の $\sim 0.5 \text{ mA}$ の平坦な時間帯 ($1.5\text{--}2.4 \mu\text{s}$) に対応している。また、この発光伝播現象は、正電荷が銅板に流入する時間帯に生じており、銅板が負極であるため正ストリーマである。正ストリーマの伝播は $\sim 1.0 \mu\text{s}$ の間に約 10 mm 進んでおり、その速度は $\sim 1.0 \times 10^6 \text{ cm/s}$ であり、 $L = 20 \text{ mm}$ の場合の $\sim 66.6\%$ の速度となった。そして、正ストリーマが接地銅板表面に到達後、空間的に連続な発光が現れた。その発光は $\sim 3.0 \mu\text{s}$ まで持続した後、徐々に減衰した。一方、接地銅板表面の発光は、正ストリーマ到達後の $2.4 \mu\text{s}$ から $5.0 \mu\text{s}$ まで、他の領域よりも強い発光として観察された。正電荷が流入している時間帯であることから接地銅板は陰極であり、この強い発光は文献 [85] と同様に負グローであると考えられる。空間的に連続な発光が高強度となる $2.4\text{--}3.0 \mu\text{s}$ は、図 4-5 の電流波形の 2 番目の立ち上がりと対応している。その後、電流ピークの減衰に伴って発光も弱くなり、電流値が 0.0 mA となる $6.0 \mu\text{s}$ まで発光の減衰が続いた。 $6.0 \mu\text{s}$ 以降の負電流時においては、 $\sim 8.0 \mu\text{s}$ までは発光が微弱であり、 $\sim 8.5 \mu\text{s}$ から接地銅板表面から上流側 $\sim 3.0 \text{ mm}$ の領域が発光を開始し、その後、 $9.5 \mu\text{s}$ において強い発光となり、 $10.0 \mu\text{s}$ では接地銅板表面から上流側 $\sim 5.0 \text{ mm}$ まで進展した。 $12.0 \mu\text{s}$ では発光が少し弱くなり、発光領域も銅板表面から $\sim 3.0 \text{ mm}$ までと短くなった。その後、発光は減衰し、発光は $14.0\text{--}16.0 \mu\text{s}$ では微弱となった。負電流時の発光伝播は、 $\sim 1.0 \mu\text{s}$ で $\sim 2.0 \text{ mm}$ 進行しており、その速度は $\sim 0.2 \times 10^6 \text{ cm/s}$ と、正電流時や $L = 20 \text{ mm}$ の伝播速度と比べて 1 桁程遅かった。

負電荷が銅板に流入する時間帯であることから銅板は陽極、電場の方向は上向きである。したがって、発光伝播は電場方向へと進行しており、進行方向は正ストリーマと同じである。しかしながら、伝播速度が他の正ストリーマと比べて遅く、かつ発光はノズル-接地銅板間の下半分のみだが、強い発光のあるストリーマヘッドを先端に有しておらず、発光部はほぼ様な発光強度となっている。このことから、この発光伝播は、正ストリーマではなく、正電流時の空間的に連続な発光が電場方向に緩やかに拡大し、その後減衰していく様子を捉えていると考えられる。

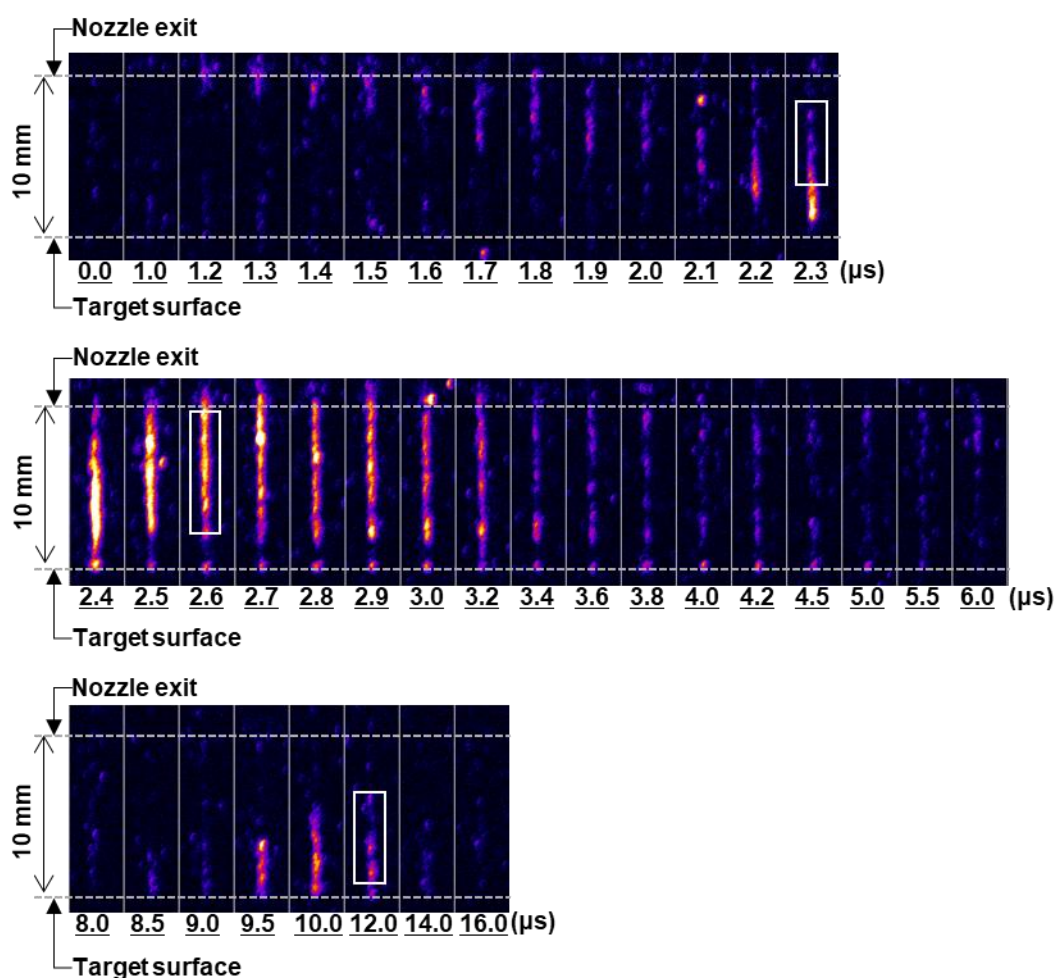


図 4-6. He_LEAPP ($L = 10 \text{ mm}$) における発光分布の時間発展画像 [97]。

図 4-6 の $2.3 \mu\text{s}$ 、 $2.6 \mu\text{s}$ 、及び $12.0 \mu\text{s}$ の白枠内を拡大した図、並びに水平方向のピクセル輝度の平均値分布をそれぞれ図 4-7 (a)、(b)、(c) に示す。これらの画像は、ストリーマヘッドの後部、空間的に連続な発光、及び負電流時の電場方向への発光伝播の一部である。図 4-7 (a) のストリーマヘッド後部の発光においてストリエーション構造が現れ、縞模様に対応して輝度値もピークとなった。ピーク間隔は約 1 mm であり、 $L = 20 \text{ mm}$ の正ストリーマ時におけるストリエーション

ヨンと同様であり、その他の正ストリーマ伝播画像 ($1.5\text{--}2.3\ \mu\text{s}$) においても同様に確認される。図 4-7 (b) の空間的に連続な発光においてもストリエーションが現れ、縞模様に対応した輝度値のピークが観察できる。ピーク間隔は、 $0.5\text{--}1.5\ \text{mm}$ であった。殆どの時間帯においてストリエーションが観察できた正ストリーマ後方領域とは異なり、空間的に連続な発光では、 $2.4\ \mu\text{s}$ の強い発光にストリエーションが埋もれている様子が伺える。図 4-7 (c) の $12.0\ \mu\text{s}$ の接地銅板近傍から上側 $5\ \text{mm}$ までの発光においてストリエーションが現れ、縞模様に応じたピークが現れた。この時、その間隔は約 $1\ \text{mm}$ 及び約 $1.5\ \text{mm}$ であった。これらのストリエーションは、 $L=20\ \text{mm}$ の場合と同様に、これまでの報告ほどの明瞭さは得られてない。その原因として、前述のようにガス流への N_2 の巻き込みが不規則であることに加え、露光時間の短さもある。本研究では、1 周期以内の現象を高時間分解画像で解析しているが、APPJ におけるストリエーションのこれまでの報告では照射対象物がなく、1 周期よりも十分に長い露光時間で撮影されたストリエーションが多い。図 4-8 (a)、(b) に、正、負電圧印加の半周期 (図 4-7 の $0\text{--}8.0\ \mu\text{s}$ 、 $8.0\text{--}16.0\ \mu\text{s}$) に対して露光時間を $8.0\ \mu\text{s}$ に設定して撮影した発光分布画像を示す。同図から、正電圧印加時の半周期の発光分布画像からは薄くストリエーションを確認できるが、負電圧印加時はほとんど確認ができず、それらを加算した画像 (図 4-8 (c)) でも確認できなかった。このことから、本研究で確認した各ストリエーションは、1 周期以上の露光時間では、強い発光に隠れるために確認できず、高時間分解の画像解析により初めて確認できる現象であることが分かる。また、各半周期を積算すると負電圧印加時の方が強い発光を有していることが分かる。これは、正電圧印加時は発光時間の相違が理由として考えられ、図 4-6 において正電圧印加時は $2.4\text{--}3.2\ \mu\text{s}$ に強い発光が存在するが、負電圧印加時は $9.5\text{--}12.0\ \mu\text{s}$ の長い時間に強い発光が存在していたことによる。

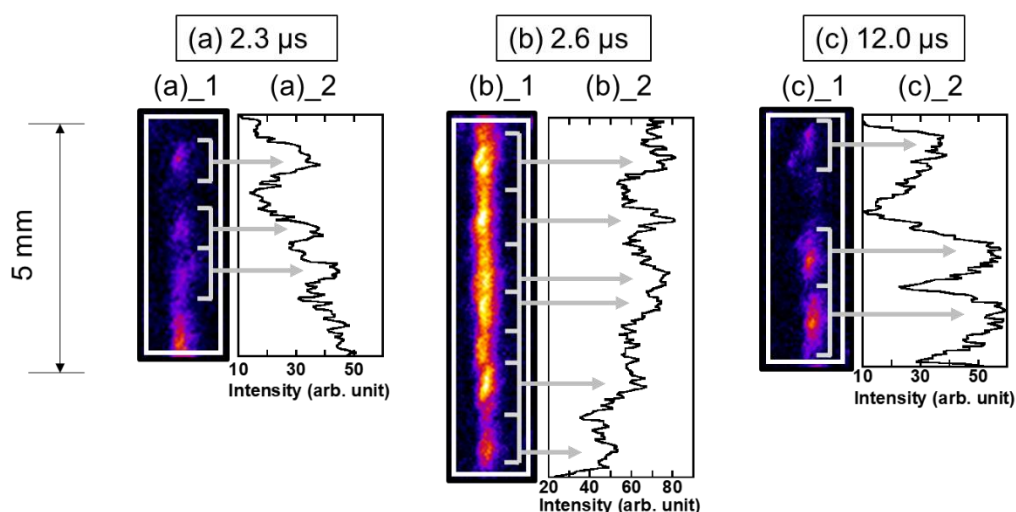


図 4-7. 図 4-6 における白枠内の拡大画像 ($_1$)、及び水平方向のピクセル輝度の平均値 ($_2$)。

(a) $2.3\ \mu\text{s}$ 、(b) $2.6\ \mu\text{s}$ 、及び(c) $12.0\ \mu\text{s}$ [97]。

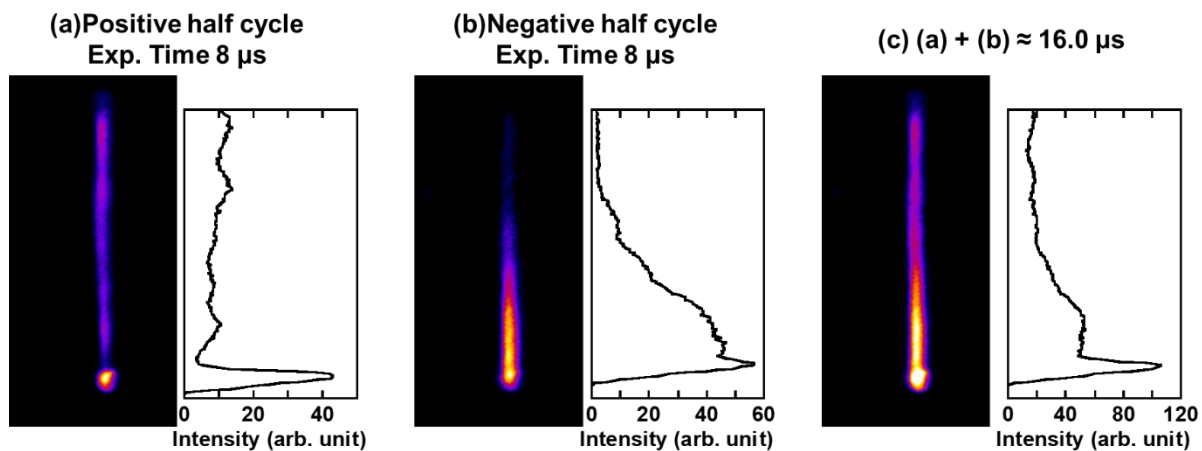


図 4-8. He_LEAPP ($L = 10$ mm) における (a) 正の半周期の発光分布画像及びその水平方向のピクセル輝度の平均値、(b) 負の半周期の発光分布画像及びその水平方向のピクセル輝度の平均値、及び (c) 正と負の半周期発光分布画像の加算画像及びその水平方向のピクセル輝度の平均値。

4.3.3 $L = 5$ mm

図 4-9 に、 $L = 5$ mm の場合の印加電圧、及び接地銅板に流れる電流の波形を示す。 $L = 20$ 、 10 mm では同一の電流波形が各周期で繰り返されしたが、 $L = 5$ mm では図 4-9 に示すように、2 種類の波形が交互に現れる倍周期現象となった。この波形は、照射距離 L の 1.0 mm 程度の変更で通常の単周期現象に戻ることから、不安定な現象と考えられる。この倍周期現象について、図 4-9 の電流波形の一番目の周期 (-1.0 – 15.0 μ s) を 1st cycle、二番目の周期 (15.0 – 31.0 μ s) を 2nd cycle と定義した。両周期における電圧波形についてはその形状に大きな相違は見られないが、2nd cycle の負電圧のピーク値は 1st cycle と比べて ~ 0.2 kV 大きくなった。1st cycle の電流波形について、電流が流れ始める最初の数 μ s の拡大図を図 4-10 に示す。電圧の立ち上がりよりも少し早く電流は流れ始め、 ~ 1.0 μ s で 0.05 mA に達し、 ~ 2.0 μ s までほとんど一定の電流が流れた。その後、急激に大きな電流が流れ、 ~ 4.0 μ s でピーク電流値 ~ 2.0 mA に達した。ピーク以降は徐々に減衰し、 ~ 6.5 μ s で 0.0 mA となった。その後、負電流がなだらかに流れ始め、 ~ 11.5 μ s で負のピーク電流値 ~ -1.5 mA に達し、ピーク後は徐々に減衰して ~ 15.0 μ s で 0.0 mA となった。電流値は異なるが、1st cycle の電流波形は $L = 10$ mm の場合とほぼ同様であった。2nd cycle は 1st cycle が ~ 15.0 μ s で終了し 0.0 mA になった後、すぐに電流が流れ始めた。電流は時間に比例して直線的に増加し、 ~ 18.0 μ s で 0.5 mA となった。この電流波形は、1st cycle や $L = 10$ mm の電流立ち上がりの時の波形、即ち、一度電流が立ち上がり、その後一定の電流が流れるという波形とは大きく異なってい

る。~18.0 μs 以降は緩やかなピークが立ち上がり、~20.0 μs で正のピーク電流値 1.5 mA となった。ピーク後は徐々に減衰し、~22.5 μs で 0.0 mA となった。その後、負電流がなだらかに流れ始め、~28.0 μs で負のピーク電流値~-1.0 mA に達し、ピーク後は徐々に減衰し~31.0 μs で 0.0 mA となった。1st cycle と 2nd cycle の負電流波形は同様の形状であったが、そのピーク値は 1st cycle の方が 0.5 mA 大きい。

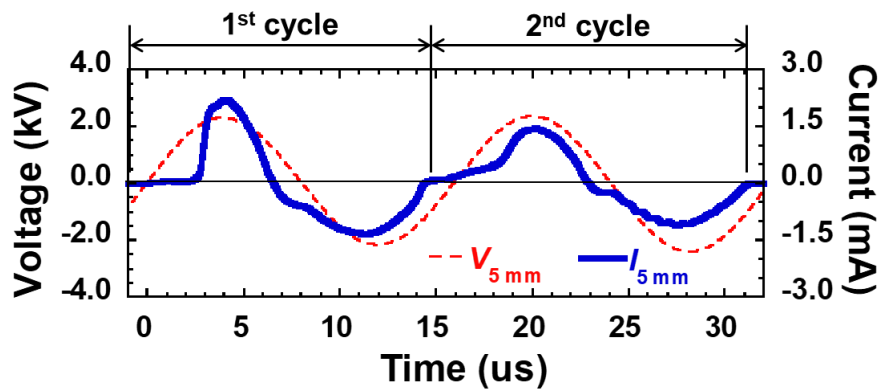


図 4-9. He_LEAPP ($L = 5 \text{ mm}$) における印加電圧波形、及び接地銅板に流れる電流の時間変化 [97]。

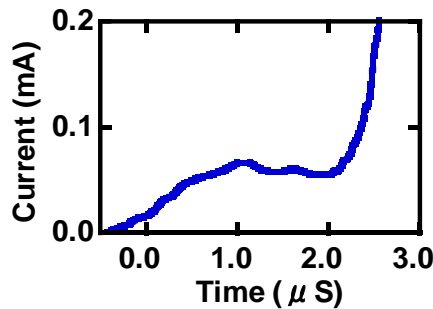


図 4-10. $L = 5 \text{ mm}$ における接地銅板に流れる電流の一部 (-0.5~3.0 μs) の時間変化の拡大図 [97]。

図 4-11 に、 $L = 5 \text{ mm}$ における発光分布の時間変化を示す。画像下部の数値は、図 4-9 の横軸と対応している。1st cycle を図 4-11 (a) に、2nd cycle を図 4-11 (b) に示す。露光時間は $L = 20, 10 \text{ mm}$ の条件と同じ 100 ns であるが、ストリーマ伝播を明瞭に確認するために積算回数は 256 回とした。図 4-11 (a) の 1st cycle では、一定電流が流れている時間から急峻な電流の立ち上がりまでの時間帯 (2.0~3.0 μs) において、正ストリーマ伝播が現れた。このストリーマは~1.0 μs で~

5.0 mm 進んでおり、その速度は $\sim 0.5 \times 10^6$ cm/s であり、 $L = 10$ mm の正ストリーマと比べて少し遅い結果となった。正ストリーマが接地銅板に到達後、3.2–5.0 μ s において空間的に連続な発光が現れた。この時、 $L = 10$ mm の結果と同様に、銅板近傍に負グローと思われる発光が現れた。正電流ピークの 4.0 μ s 以降は、徐々に発光が微弱となった。その後、負電流ピークの少し前の 10.0 μ s から銅板近傍が発光を始め、徐々にノズル側へと発光が進展した。負電流のピーク以降 (12.0 μ s ~) は、徐々に発光が微弱となった。これらの 1st cycle の発光分布の時間変化は、 $L = 10$ mm の結果と同様である。2nd cycle においては、電流が流れ始める 15.0 μ s から 1.0 μ s 経過時点で、銅板表面近傍の発光が現れた。その後、銅板表面近傍から徐々にノズル側へと発光が進展し、18.4 μ s ~発光がノズル側に到達した。この発光の進展は、図 4-9 において電流が直線的に増加している時間帯に対応している。発光の伝播方向は、正電荷が銅板へ流入しており負極であるため、電場とは逆方向に進行している。これより、負ストリーマであることが分かる。1st cycle と 2nd cycle では、正電流の立ち上がりの波形が大きく異なっていたが、この相違点は、正ストリーマと負のストリーマの違いに起因して生じたと考えられる。負ストリーマは ~ 2.0 μ s で ~ 5.0 mm 進んでおり、その速度は 0.25×10^6 cm/s であり、1st cycle の正ストリーマと比べて遅い結果となった。また、正ストリーマの場合は、強い発光のストリーマヘッドをストリーマ先端に有して進展していたが、負ストリーマではストリーマヘッドを持たず、接地銅板近傍のみが強い発光であり、ストリーマ自体は一樣強度の発光であった。対象物が存在しない条件におけるプラズマ源側から伝播する正ストリーマと負ストリーマの発光強度分布の相違については、既に報告されており [83]、本実験結果と同様に正ストリーマはストリーマヘッドの強い発光があり、一方、負ストリーマは空間的に一樣な発光であった。数値シミュレーションでは、電場分布の相違が解析されており、負ストリーマは正ストリーマと比べて電場強度が低く、一樣な分布となっている [84]。一方で、本実験で得られたような対象物存在下における対象物側からの負ストリーマの発生はこれまでに報告がない。負ストリーマがノズルに到達後は、空間的に連続な発光となった。その発光は 1st cycle の空間的に連続な発光と比べて弱く細い発光であった。20.0 μ s 以降は徐々に微弱な発光となり、22.0–24.0 μ s は銅板表面近傍の発光のみが現れた。負電流時においては、1st cycle と同様に電流ピークの少し前の時間から銅板表面近傍が光りはじめ、ノズル側へと発光が進展し、表面から ~ 2.5 mm まで進展した後、徐々に発光が弱くなった。

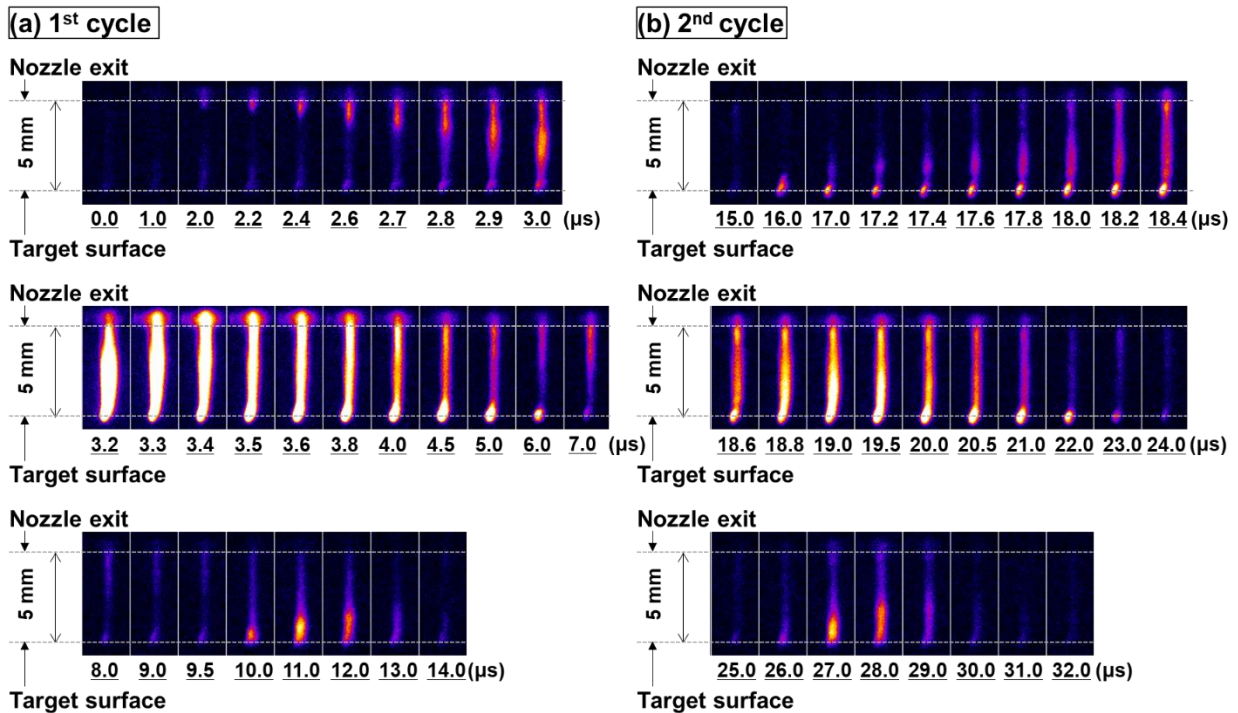


図 4-11. He_LEAPP ($L = 5 \text{ mm}$) における (a) 1st cycle、及び (b) 2nd cycle の発光分布画像の時間変化 [97]。

4.4 考察

4.3.3項で述べたように、He_LEAPPの照射距離 $L = 5 \text{ mm}$ において、正電流時に極性の異なるストリーマが交互に出現する倍周期現象が現れた。この時、印加電圧波形はほとんど同じであるが、電流波形、及び発光伝播の様相が異なる倍周期現象であった。これは、残留電荷密度の差が影響していることが考えられる。本章の実験から、LEAPPは印加電圧の1周期 $\sim 16.2 \mu\text{s}$ の中で、半周期後毎に正電流、負電流が流れる2つの放電の存在を観察した。これらの放電と放電の間には、発光が現れず、電流もほとんど流れない時間が存在する。ここでの残留電荷とは、正電流もしくは負電流が流れる放電が終了し、次の反対極性の放電が始まるまでの間、空間中に微量に存在していると考えられる荷電粒子（正、負イオン、電子）のことを指す。APPJのストリーマ伝播開始直前における残留電荷の存在は、放電の再現性やストリーマ伝播速度へと影響を与えることが既に報告されており [98–100]、ストリーマ現象において重要な存在と考えられる。

そこで、電流波形から次の式 (4.1) を用いて正及び負の積算電荷量を算出した。

$$Q = \int i(t)dt \quad (4.1)$$

図 4-12 に、各電荷量の比較図を示す。 Q_A と Q_C は正電荷、 Q_B と Q_D は負電荷を表す。1st cycle では負電荷量が多く、2nd cycle では正電荷量が多く、1 周期における積算電荷量は 0 とはならないが、1st cycle と 2nd cycle の 2 周期の合計では 0 となる。一方、他の条件、すなわち He_LEAPP ($L = 20$ mm、及び 10 mm) では、1 周期の積算で 0 となる。1st cycle と 2nd cycle を比較すると、正電荷量 Q_A と Q_C はほぼ同量であるが、負電荷量は $Q_B > Q_D$ となっている。電荷量の相違は各放電時に生成される荷電粒子量の相違に起因していると考えられ、これは放電後の残留電荷量の相違を誘起する可能性がある。ここで、正、及び負の各ストリーマ伝播直前の残留電荷量の相違に着目する。1st cycle の正ストリーマと 2nd cycle の負ストリーマ直前の残留電荷量である Q_D 、及び Q_B の量には違いがあり、かつそれらの電流波形の相似性から、2nd cycle の負ストリーマ直前の残留電荷量の方が多いと予想される。このことは、空間中の残留電荷量が多い場合は負ストリーマが生成される可能性を示唆する。即ち、ストリーマ伝播直前に空間中に残留電荷が多く、かつ接地銅板近傍の電荷密度が高くなる方向に密度勾配が存在する場合、残留電荷に正の電場が印加されると電子がノズル方向にドリフトし、密度勾配の影響で電子リッチな領域が形成される。これにより、この電子リッチ領域を先端とする負ストリーマがノズル側へと進展した可能性が考えられる。

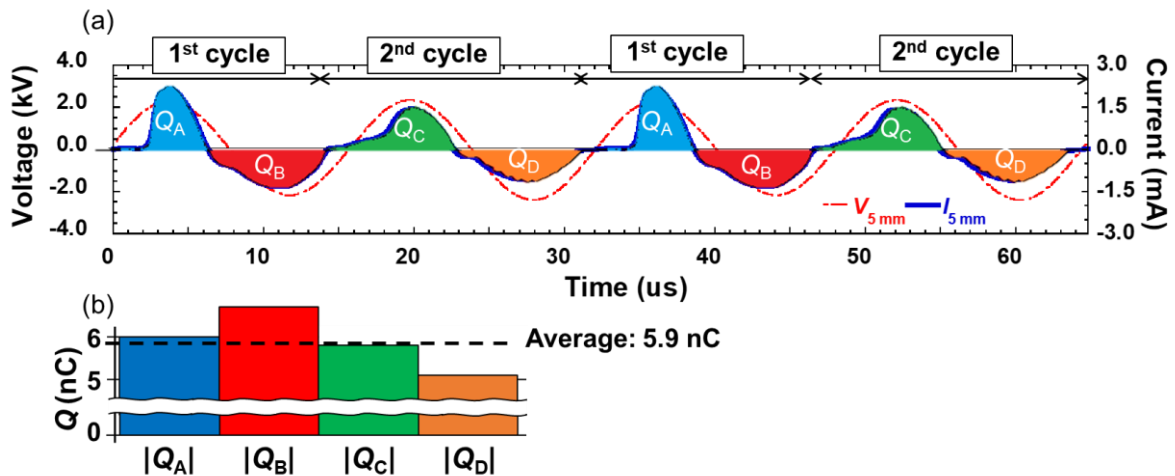


図 4-12. He_LEAPP ($L = 5$ mm) における、(a) 電圧、電流波形、及び電荷量の時間、(b) 各サイクルにおける電荷量の絶対値の比較 [97]。

4.5 第 4 章のまとめ

本研究では、産総研が開発した装置による He を用いた LEAPP に関して、照射距離を変えた時の発光伝播現象の変化、及びストリーションの有無を明らかにすることを目的とした研究

を実施した。具体的には、直流電源からの供給電圧を一定とした場合において、照射対象物（接地銅板）までの照射距離の違いによる発光伝播現象の違いについて調べた。

He_LEAPP プラズマにおいて、 $L=20\text{ mm}$ のプラズマフレアが対象物表面に接触しない条件では、正電流時に正ストリーマの伝播が現れた。フレアが対象物に接触する $L=10\text{ mm}$ とした場合には、正電流時に正ストリーマ伝播後、空間的に連続な発光が現れた。これらの正ストリーマ、及び空間的に連続な発光は、これまでの報告と同様の現象である。さらに、照射距離を短くして $L=5\text{ mm}$ とした場合、He_LEAPP では正電流時に正のストリーマと負のストリーマが1周期毎に交互に現れる倍周期現象が生じた。この現象はこれまでに報告がなく、本研究において初めて見出した。電流波形との対応から、この倍周期現象にはストリーマ伝播開始時の残留電荷が関係していると考察した。

He_LEAPP においてもストリエーションが生じることを観察した。この He_LEAPP では、1周期内の限られた時間帯に出現するストリエーションとして、ストリーマヘッド後方、空間的に連続な発光、及び負電流時の発光伝播の各領域において観察した。特に、ストリーマヘッド後方に現れるストリエーションは、本研究で初めて見出した。

第5章 発光分光計測による LEAPP が生成する活性種に関する研究

5.1 研究背景及び目的

5.1.1 研究背景

第1章でも述べたように、活性種は反応性が高いため、様々な応用において重要になると考えられている。そのために、様々な手法による計測が行われている。基本的にプラズマは光を発するため、光から活性種の同定を行う発光分光法は、プラズマを乱さずに計測することが可能であり、多く用いられる [101–103]。このようにプラズマの発光を計測する手法に加えて、特定波長のレーザー光等をプラズマに入射し、その吸収を測る吸収分光法や、蛍光を測る蛍光分光法もある [101,104–107]。こうした計測により、プラズマの作動ガスが異なる場合等に、プラズマが生成する活性種の相違について調べられている。例えば、He を作動ガスとした場合は空気中の N_2 を電離して生成した N_2^+ からの発光が観察されているが、Ar を作動ガスとした場合には観察されていない [108,109]。これは、それぞれの準安定種のエネルギーの差によるペニング電離反応の有無が関係していると考えられている。また、応用において重要となる対象物存在下での発光についても調べられており、対象物近傍では発光が強くなることが観察されている [85]。一方で、対象物存在下における作動ガスの相違による活性種の違いについては、未だ明らかにされていない。

5.1.2 研究目的

前述のように、APPJ の応用において活性種は重要な役割を担うと報告されていることから、プラズマが生成する活性種について調べることは重要であると考えられる。そこで本研究では、LEAPP が気相中で生成する活性種について発光分光法により明らかにすることを目的とする。これまでも APPJ の発光分光計測は広く行われているが、応用において重要となる対象物存在下における活性種について、作動ガスの違いによる影響は殆ど明らかにされていない。そこで本研究では、He_LEAPP 及び Ar_LEAPP が生成する活性種をそれぞれ計測し、特に重要となる対象物存在下での対象物近傍における活性種の生成状態の相違を明らかにすることを主な目的とする。

5.2 実験方法

5.2.1 計測手法

活性種計測には質量分析器を用いた計測、及び分光計測などが用いられることが多い。プラズマ中で進行する化学反応を理解するためには、プラズマを乱さない非接触計測やその場計測が重要である。プラズマ中で生成される活性種は、一部を除いて基本的には寿命が 10^{-6} – 10^{-3} s 程と非常に短い。また、電子等の衝突により励起された活性種は、その寿命よりも短い時間で発光する。そこで、本研究では、非接触計測が可能な発光分光計測を用いて、生成された活性種の同定、及び発光の空間分布測定を行った。

プラズマ中では、様々な反応が生じていることは序論でも述べた通りである。その中でも、電子衝突による原子・分子の励起は主要な反応の一つである。励起とは、基底状態や励起状態の原子・分子が電子の衝突など外から与えられたエネルギーによって、より高い準位の状態へと遷移することである。原子の励起には、原子核の周りを回っている電子がより外側の軌道へ移る電子励起が重要である。それに加えて、分子の励起には電子励起のほかに、振動励起、回転励起がある。高い準位に励起された中性原子・分子、またはイオン原子・分子は、準安定励起状態等を除き不安定な状態であるため、 10^{-7} – 10^{-9} s 程度で下位準位へと遷移する。この遷移の際に、余剰エネルギーは光となって放出される場合が多い。ここで、上位準位のエネルギーを E_1 、下位準位のエネルギーを E_2 とした場合に、上位準位から下位準位への遷移において放出される光の波長 ν_{12} は、次式で表される。

$$\nu_{12} = \frac{(E_2 - E_1)}{h} \quad (5.1)$$

ここで、 h はプランク定数 ($6.6260755 \times 10^{-34}$ J/s) である。原子・分子はそれぞれ固有のエネルギー準位を有しているため、発光分光計測により得られた発光スペクトルを解析することにより、測定対象とする原子・分子のエネルギー準位間の遷移を確認することが可能である。

5.2.2 実験系

図 5.1 に、実験系の概略図を示す。本実験では、作動ガスとして He 2.0 l/min (純度 99.995%)、及び Ar 1.0 l/min (純度 99.95%) を用いた He_LEAPP 及び Ar_LEAPP をそれぞれ対象とした。制御 BOX の直流電源電圧を DC 18 V と一定値に設定した。各プラズマにおいて、照射対象物の有無に伴う発光の変化について調べた。照射対象物としては、接地銅板を用いた。照射対象物がある場合、ノズル出口から銅板表面までの距離 L は 10 mm に設定した。発光分光計測は、紫外域から近赤外域までの幅広い計測波長域を有する Stellar Net Inc 製の可視分光器 (Blue wave、回折格子 600 grooves/mm、波長分解能 0.5 nm、波長域 200~1,000 nm) を用いて行った。この時、

計測領域を限定するため、レンズ (焦点距離 50 mm) を用いて直径~ 0.5 mm の領域に調節し、空間分解計測を行った。Z 軸ステージにはプラズマ源と銅板が固定されており、両者を一体として上下に移動させることが可能である。これにより、照射距離を一定に保ったまま発光の空間分布を計測することができる。

分光計測で得られたスペクトルから発光種を同定するためには、過去の文献、及びデータベースを参照する必要がある。本研究では、以下の文献、及びデータベースを参照して発光種の同定を行った。

1. 原子からの発光 : NIST Atomic Spectrum Database [110]
2. 分子からの発光 : THE IDENTIFICATION OF MOLECULAR SPECTRA [111]
3. 原子・分子からの発光 : PLASUS Specline ver. 2. 13 [112]

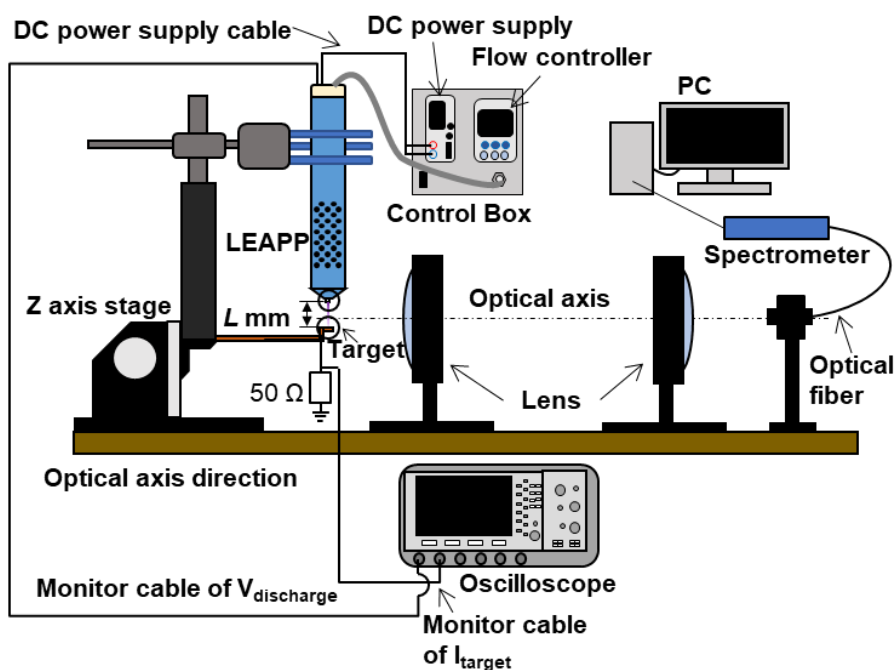


図 5-1. 実験系概略図 [69]。

5.3 実験結果

5.3.1 He_LEAPP の発光分光計測

5.3.1.1 照射対象物がない場合

He_LEAPP について、照射対象物がない場合のノズル近傍における発光分光計測結果を図 5-2 に示す。縦軸の発光強度は、計測で得られた発光強度の生データを露光時間で割り、単位時間当たりの発光強度に換算した。得られた発光スペクトルについて各文献、及びデータベースを参照

し、各活性種の同定を行った。その結果、ヒドロキシラジカル (OH、308 nm)、窒素励起分子 (N_2^* 、300–400 nm)、窒素分子イオン (N_2^+ 、391.5、428 nm)、酸素分子イオン (O_2^+ 、597.3 nm)、ヘリウム二量体 (He_2 、639.8 nm)、ヘリウム原子 (He、587、706 nm)、酸素原子 (O、777 nm)の発光であると同定できた。 N_2^* は第二正帯 “2nd positive band” と呼ばれる遷移の発光が強く観察され、 N_2^+ は第一負帯 “1st Negative band” と呼ばれる遷移の発光であった。He や O 等の中性原子の発光について、分光学では後ろに I をつけて表される (一価のイオンでは II、二価のイオンは III)。 He や He_2 の発光は、作動ガスのプラズマ化による発光であり、その他の種に関しては、周囲空気の成分とプラズマ中の粒子が反応することにより生成、発光したと考えられる。これらの種の主要な生成反応について、表 5-1 にまとめた。OH は、空気中の水蒸気由来の H_2O がプラズマ中の高速電子との解離衝突 (07) により生成される他、 He^m によるペニング電離反応 (15) で生成されると考えられる。 N_2^* や N_2^+ は (02)、及び (03) のようなプラズマ中の高速電子との反応によって生成されると考えられる。また、 N_2^+ の生成については、電子衝突反応に加え、 He^m によるペニング電離反応 (11) がある。 O_2^+ や O の生成についても、高速電子との反応 (06) や、(13) の He^m によるペニング電離反応がある。各ペニング電離反応に関しては、二量体 He_2^m による反応も考えられる。さらに、O は、(19) の準安定窒素分子 (N_2^m) による解離反応でも生成される。

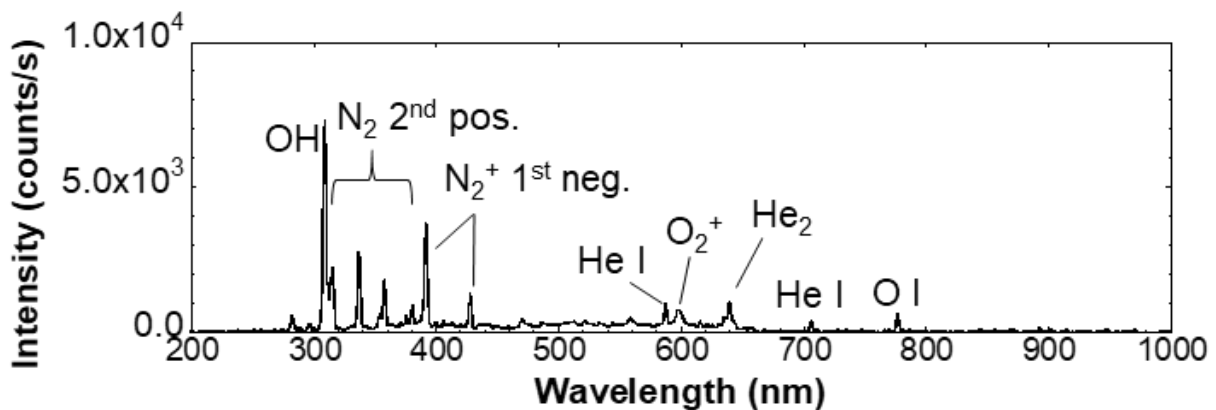


図 5-2. He_LEAPP における照射対象物がない場合のノズル近傍の発光分光計測結果 [69]。

図 5-3 に、 N_2^* 及び N_2^+ の発光強度の空間分布を示す。横軸は、ノズル出口からの距離を表し、0 mm はノズル出口近傍、15 mm はプラズマフレアの先端近傍である。縦軸の発光強度は、各最大値 (N_2^* : 9.5 mm、 N_2^+ : 8.5 mm) で規格化した。どちらの発光強度もノズル出口から遠ざかるに伴い増加し、~ 9.0 mm で最大となった。その後はどちらも減衰した。この結果は、Olenici らの報告 [109] と同様の傾向である。

ノズル出口からの距離の増加に伴う発光強度の増加は、空気成分の巻き込みが関係していると考えられる。 N_2^* や N_2^+ が発光するためには、周囲空気中の窒素成分が高速電子や He^m と反応する必要がある。ノズルから噴出したガス流は、周囲空気を巻き込みながら進み、その巻き込み量はノズルから遠ざかるに従い増加すると考えられる。そのため、ノズル出口から遠ざかるに伴い周囲空気の巻き込み量が増加したことで、発光強度が増加したことが考えられる。一方で、そのまま増加し続けるのではなく、 $\sim 9.0\text{ mm}$ を境に発光強度は減少した。これは、空気成分との反応が増加するに従い電子温度や電子密度が低下したことが原因である可能性がある。第4章において、対象物にフレアが接触しない条件におけるICCDカメラによる撮影では、ストリーマがノズル出口から進展し、約 12 mm 進展した後にストリーマヘッドの強い発光が減衰し、その後、消失した。本実験の照射対象物がない場合のプラズマフレアについても、同様にストリーマ伝播が生じていると考えられる。本実験で得られた発光スペクトルでは、正ストリーマ先端の正イオンが作る強い電場によって加速された電子が重要な役割を果たしていると考えられる。ここで、 He 、及び N_2 の電子衝突断面積に着目する。図5-4に、 He の電子衝突断面積を示す[113,114]。 $\sim 20\text{ eV}$ から励起反応が生じ、 $\sim 25\text{ eV}$ を超えると電離反応が生じる。次に図5-5に、 N_2 の電子衝突断面積を示す[115,116]。ここで、Excitation A、B、Cはそれぞれ基底状態($X_1\Sigma_g^+$: 0.0 eV)から、3つの励起状態($A^3\Pi_u^-$: 6.22 eV 、 $B^2\Sigma_u^+$: 7.39 eV 、 $C^2\Sigma_u^+$: 11.05 eV)への励起を示す。分子には電子準位に加え、回転、振動の準位があり、その一部として、図中のExcitation Rは、回転準位の $J=0$ から $J=1$ への励起、Excitation Vは振動準位 $v=0$ から $v=1$ への励起反応を示す。回転準位の励起反応は、電子エネルギーが非常に低い状態から生じることが分かる。また、振動準位の励起反応については、数 eV のエネルギーを持った電子との衝突によって生じる。電子準位の励起に関しては $\sim 10\text{ eV}$ から生じ始め、 N_2^+ の生成には $\sim 16\text{ eV}$ が必要である。 He と N_2 の衝突断面積について比較すると、 N_2 は低い電子エネルギーによっても励起反応が生じ、電子のエネルギーが消費されることが分かる。このことは、 N_2 が多く存在する空間では低エネルギーの電子も衝突励起反応によってエネルギーを失うために、電子温度が低下することを示唆する。したがって、ノズル出口から 9.0 mm 以降は空気の巻き込み量の増加により N_2^* 、 N_2^+ の元となる N_2 の量は増加するが、電子温度が低下するため、発光量が減少したと考えられる。

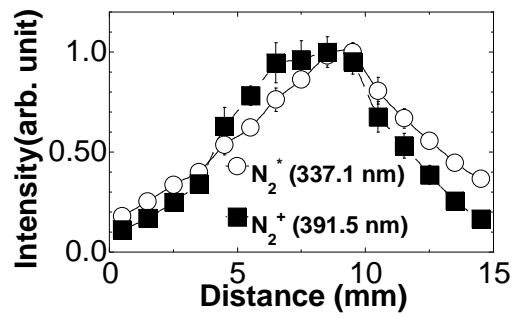


図 5-3. He_LEAPP における照射対象物がない場合の N_2^* 、及び N_2^+ の発光強度の空間分布 [69]。

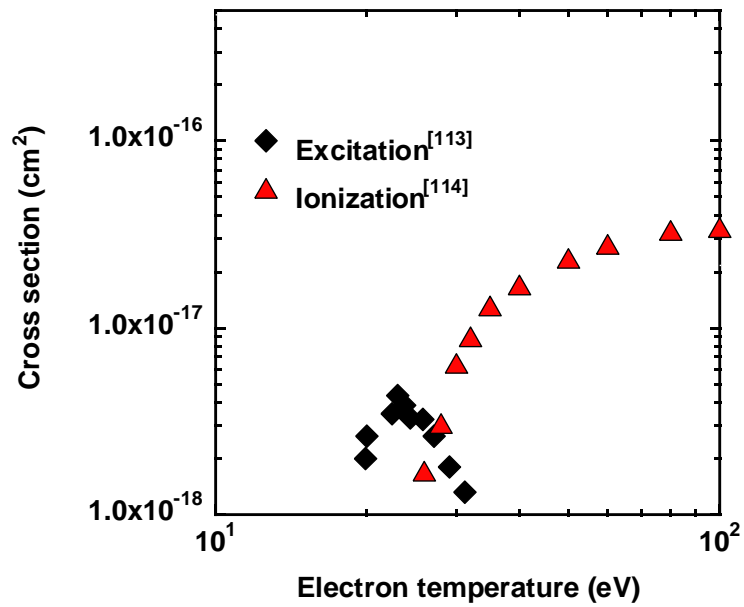


図 5-4. He の電子衝突断面積 [113,114]。

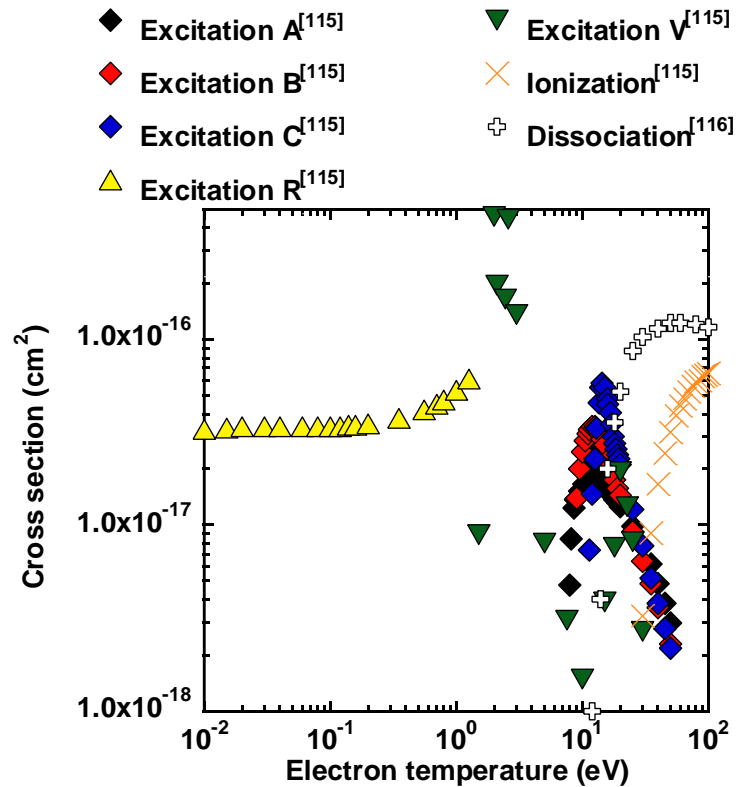


図 5-5. N₂ の電子衝突断面積 [115,116]。

5.3.1.2 照射対象物がある場合

He_LEAPP について、照射対象物として接地銅板を用いた場合の銅板近傍における発光分光計測結果を図 5-6 に示す。図 5-2 に示した照射対象物がない場合のノズル近傍の発光と同様に、OH、N₂^{2nd} Pos.、N₂^{1st} Neg.、He I、及び OI の発光が現れた。これらの発光強度は、ノズル近傍よりも強い発光であった。また、ノズル近傍では微弱なためほとんど観察できなかった一酸化窒素 (NO、200–300 nm) の発光が、接地銅板表面近傍では計測できた。NO の生成は、N₂ の解離反応 (05) が生じた後に、主に (20) の反応で生成されたと考えられる。

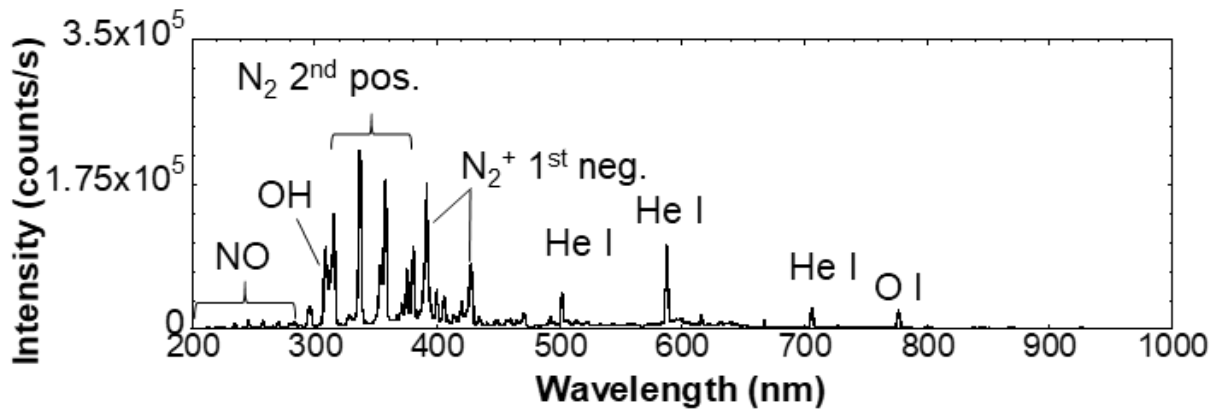


図 5-6. He_LEAPP における接地銅板近傍の発光分光計測結果 [69]。

各スペクトルの発光強度の空間分布について、照射対象物の有無による比較と共に図 5-7 に示す。横軸はノズル出口からの距離を表し、0 mm はノズル出口近傍、10 mm は銅板表面を示す。どのスペクトルに関しても、対象物がある場合にはプラズマフレア全域でより強い発光となり、特に対象物表面近傍の~0.5 mm においては非常に強い発光となった。

第 4 章の He_LEAPP の実験では、プラズマフレアが対象物に接触する条件である照射距離 $L=10$ mm の場合は、正電流時においてストリーマ伝播後に空間的に連続な発光が現れた。照射対象物がある場合にフレア全体の発光が強くなった要因は、空間的に連続な発光が現れたためであると考えられる。さらに、正電流時の空間的に連続な発光が現れた際には、銅板表面近傍において、陰極シースで加速された電子による負グローの強い発光が現れた。本実験により得られた銅板表面近傍における発光強度の急激な増加については、正電流時に空間的に連続な発光が現れた際の銅板表面近傍における負グローの強い発光が反映されたと考えられる。

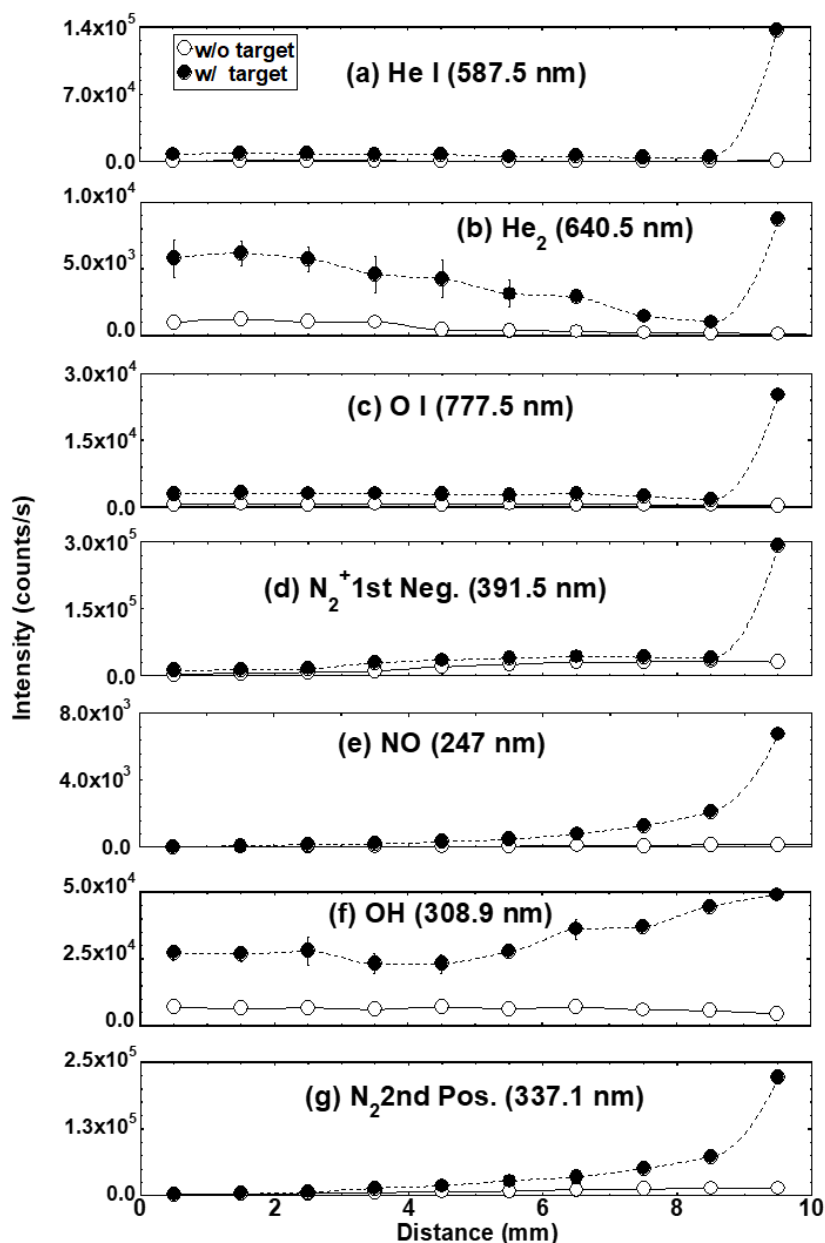


図 5-7. He_LEAPP における発光強度の空間分布。(a) ヘリウム原子、(b) ヘリウム二量体、(c) 酸素原子、(d) 窒素分子イオン、(e) 一酸化窒素、(f) ヒドロキシラジカル、及び (g) 窒素励起分子 [69]。

5.3.2 Ar_LEAPP の発光分光計測

5.3.2.1 照射対象物がない場合

次に、Ar_LEAPP の発光計測結果について述べる。照射対象物がない場合のノズル近傍における発光分光計測結果を図 5-8 に示す。縦軸の発光強度は、計測で得られた発光強度を露光時間で割り、単位時間当たりの発光強度に換算している。得られた発光スペクトルについて、各文献、

及びデータベースを参照し、それぞれの活性種の同定を行った。その結果、He_LEAPP と同様に、OH、及び N_2 2nd Pos.の発光を確認した。さらに、作動ガス由来のアルゴン原子 (Ar I、700–900 nm) の発光を確認した。ここで O Iについては、Ar Iの発光スペクトルと重なっているために、はっきりとは観察できなかった。He_LEAPP の発光との違いは、 N_2^+ の発光の有無であり、Ar_LEAPP においては N_2^+ 1st Neg.の発光が現れなかった。これは、これまでの報告と同様である [109]。

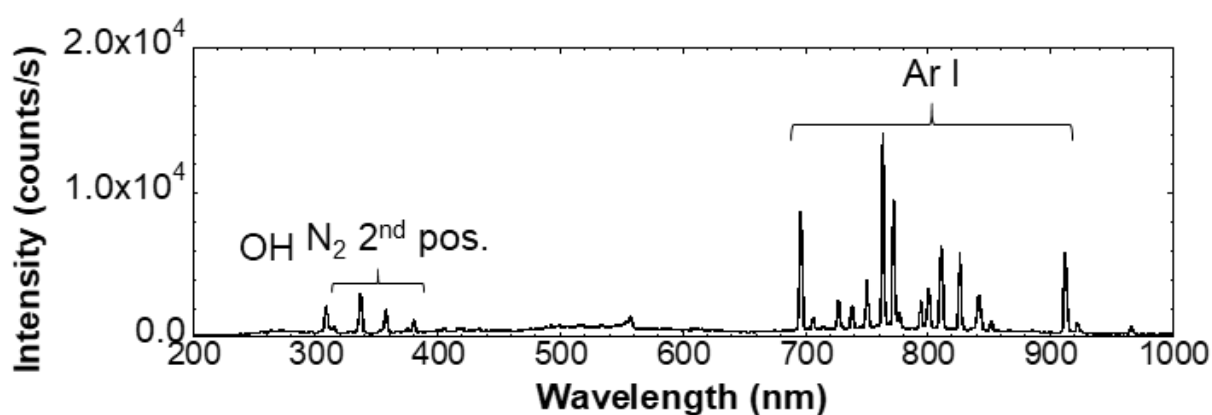


図 5-8. Ar_LEAPP における照射対象物がない場合のノズル近傍の発光分光計測結果 [69]。

図 5-9 に、 N_2^* の発光強度の空間分布を示す。横軸は、ノズル出口からの距離を表し、0 mm はノズル出口近傍、15 mm はプラズマフレアの先端近傍である。縦軸の発光強度は、最大値 (6.5 mm) で規格化した。発光強度はノズル出口から遠ざかるに伴い増加し、6.5 mm以降は減衰した。

図 5-10 に、Ar の電子衝突断面積を示す [114,117]。He と同様に 10 eV 以下では衝突励起が発生しない。そのため図 5-9 において、発光強度が増加した後に減衰することに関しては、He_LEAPP と同様に空気の巻き込み量に関係していると考えられる。一方で、ピークとなる位置は He_LEAPP よりもノズルに近くなった。第 4 章の発光伝播においても $L = 20$ mm の場合の正ストリーマ到達距離は Ar_LEAPP の方が短かった。このことは、ガス流の乱れやすさが影響している可能性が考えられる。Ar は He の 10 倍の密度であるため、同じ流量ではレイノルズ数は 10 倍高い値となる。今回、Ar 流量は He の半分であるためレイノルズ数は 5 倍となる。これにより、乱流化が速く進行して空気成分の巻き込み量が増加するため、He よりもノズルに近い位置で電子温度が低下した可能性が考えられる。

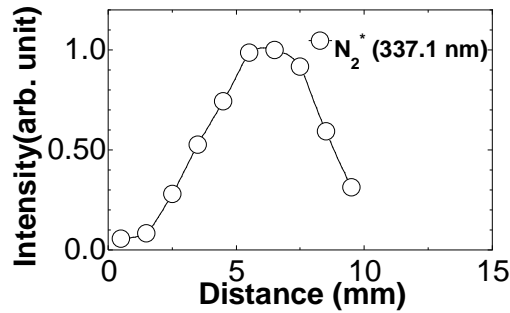


図 5-9. Ar_LEAPP における照射対象物がない場合の N_2^* の発光強度の空間分布 [69]。

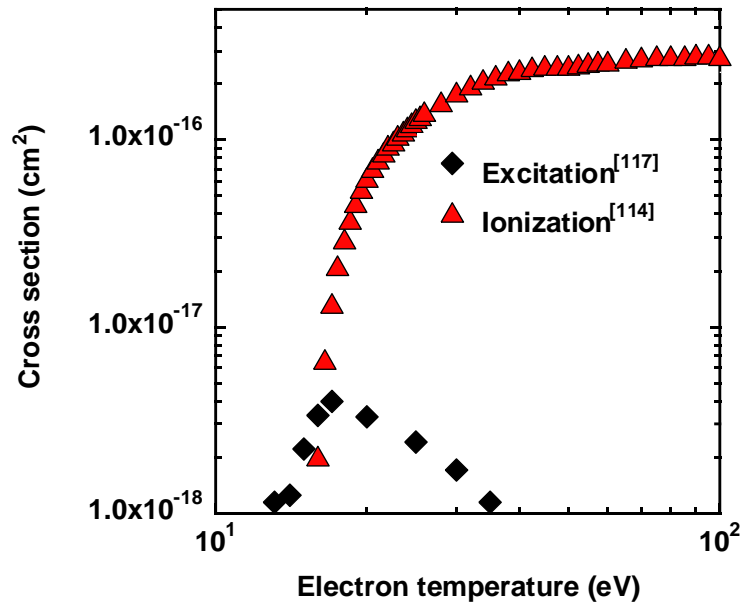


図 5-10. Ar の電子衝突断面積 [114,117]。

5.3.2.2 照射対象物がある場合

Ar_LEAPP について、照射対象物がある場合の接地銅板近傍に対する発光分光計測結果を図 5-11 に示す。図 5-8 に示した照射対象物がない場合のノズル近傍の発光と同様に、OH、 N_2^* 、及び Ar I の発光が現れた。それらの発光強度は、ノズル近傍よりも強い発光であった。また、図 5-8 では微弱なために殆ど観察できなかった NO の発光が、銅板表面近傍では観察できた。しかし、 N_2^+ の発光は微弱であり有意には観察できなかった。

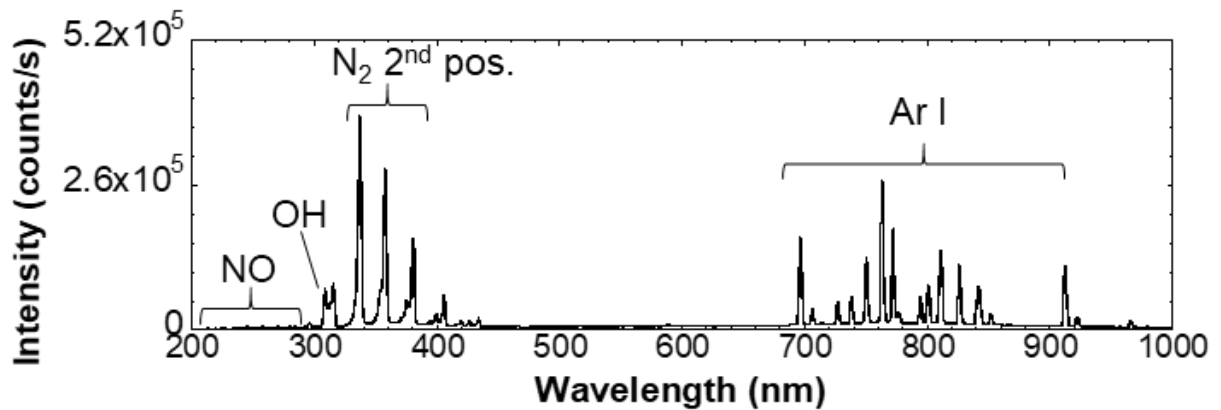


図 5-11. Ar_LEAPP における接地銅板近傍の発光分光計測結果 [69]。

各スペクトルの発光強度の空間分布について、照射対象物の有無による比較と共に図 5-12 に示す。横軸はノズル出口からの距離を表し、0 mm はノズル出口、10 mm は銅板表面を示す。どのスペクトルに関しても対象物がある場合においては、プラズマフレア全体が強い発光となり、特に対象物表面近傍の~0.5 mm においては非常に強い発光となった。このことは、He_LEAPP と同様に、空間的に連続な発光、及び負グローが反映された結果と考えられる。

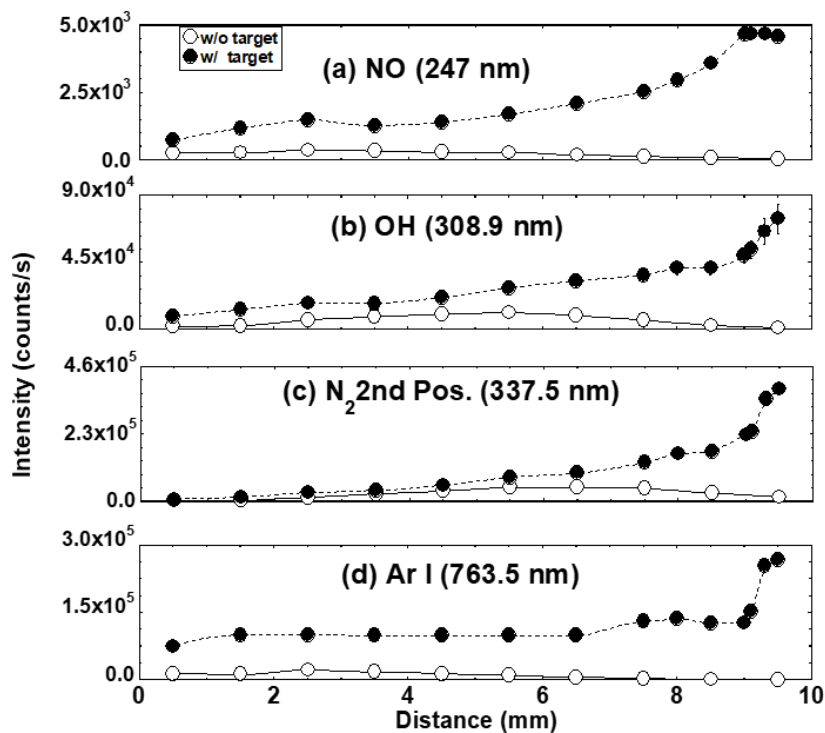


図 5-12. Ar_LEAPP における発光強度の空間分布。(a) 一酸化窒素、(b) ヒドロキシラジカル、(c) 窒素励起分子、及び (d) アルゴン原子 [69]。

表 5-1. 空気中の He、Ar プラズマにおける主要な反応と速度定数。

No.	Reaction	Rate	Ref.
Electron impact reactions			
(01)	$\text{He} + \text{e}^- \rightarrow \text{He}^m$	$f(\epsilon)$	[118]
(02)	$\text{Ar} + \text{e}^- \rightarrow \text{Ar}^m$	$f(\epsilon)$	[119]
(03)	$\text{N}_2 + \text{e}^- \rightarrow \text{N}_2^* + \text{e}^-$	$f(\epsilon)$	[120]
(04)	$\text{N}_2 + \text{e}^- \rightarrow \text{N}_2^+ + 2\text{e}^-$	$f(\epsilon)$	[121]
(05)	$\text{N}_2 + \text{e}^- \rightarrow 2\text{N} + \text{e}^-$	$f(\epsilon)$	[116]
(06)	$\text{O}_2 + \text{e}^- \rightarrow 2\text{O} + \text{e}^-$	$f(\epsilon)$	[122]
(07)	$\text{H}_2\text{O} + \text{e}^- \rightarrow \text{OH} + \text{H} + \text{e}^-$	$f(\epsilon)$	[123]
(08)	$\text{H}_2\text{O}^+ + \text{e}^- \rightarrow \text{OH} + \text{H}$	$f(\epsilon)$	[124]
Metastable atoms impact reactions			
(09)	$2\text{He} + \text{He}^m \rightarrow \text{He}_2^* + \text{He}$	$1.5 \times 10^{-34} \text{ cm}^6\text{s}^{-1}$	[125,126]
(10)	$2\text{Ar} + \text{Ar}^m \rightarrow \text{Ar}_2^* + \text{Ar}$	$3.3 \times 10^{-32} \text{ cm}^6\text{s}^{-1}$	[127]
(11)	$\text{N}_2 + \text{He}^m \rightarrow \text{N}_2^+(\text{B}^2\Sigma_u^+) + \text{He} + \text{e}^-$	$7.1 \times 10^{-11} \text{ cm}^3\text{s}^{-1}$	[128]
(12)	$\text{N}_2 + \text{Ar}^m \rightarrow \text{N}_2(\text{C}^3\Pi_u) + \text{Ar}$	$3.0 \times 10^{-11} \text{ cm}^3\text{s}^{-1}$	[129]
(13)	$\text{O}_2 + \text{He}^m \rightarrow \text{O}_2^+ + \text{He} + \text{e}^-$	$2.6 \times 10^{-10} \text{ cm}^3\text{s}^{-1}$	[125,130]
(14)	$\text{O}_2 + \text{Ar}^m \rightarrow 2\text{O} + \text{Ar}$	$2.1 \times 10^{-10} \text{ cm}^3\text{s}^{-1}$	[131]

(15)	$\text{H}_2\text{O} + \text{He}^m \rightarrow \text{OH} + \text{H}^+ + \text{He} + \text{e}^-$	$1.5 \times 10^{-10} \text{ cm}^3\text{s}^{-1}$	[132,133]
(16)	$\text{H}_2\text{O} + \text{He}^m \rightarrow \text{H}_2\text{O}^+ + \text{He} + \text{e}^-$	$6.6 \times 10^{-10} \text{ cm}^3\text{s}^{-1}$	[132,133]
(17)	$\text{H}_2\text{O} + \text{He}^m \rightarrow \text{OH}^+ + \text{H} + \text{He} + \text{e}^-$	$2.6 \times 10^{-11} \text{ cm}^3\text{s}^{-1}$	[132,133]
(18)	$\text{H}_2\text{O} + \text{Ar}^m \rightarrow \text{OH} + \text{H} + \text{Ar}$	$4.5 \times 10^{-10} \text{ cm}^3\text{s}^{-1}$	[131]

Other reactions

(19)	$\text{O}_2 + \text{N}_2 (\text{A}^3\Sigma_u^+) \rightarrow 2\text{O} + \text{N}_2$	$2.5 \times 10^{-12} \text{ cm}^3\text{s}^{-1}$	[134]
(20)	$\text{N} + \text{O}_2 \rightarrow \text{NO} + \text{O}$	$1.5 \times 10^{-11} \exp(-3600/T_g) \text{ cm}^3\text{s}^{-1}$	[134]
(21)	$\text{O} + \text{NO} \rightarrow \text{NO}_2$	$3.0 \times 10^{-11} (300/T_g)^{0.3} \text{ cm}^3\text{s}^{-1}$	[135]
(22)	$\text{O} + \text{NO}_2 \rightarrow \text{NO}_3$	$2.3 \times 10^{-11} (300/T_g)^{0.24} \text{ cm}^3\text{s}^{-1}$	[135]
(23)	$\text{O} + \text{O}_2 + \text{He} \rightarrow \text{O}_3 + \text{He}$	$3.4 \times 10^{-34} (T_g/300)^{-1.2} \text{ cm}^6\text{s}^{-1}$	[136]
(24)	$\text{O} + \text{OH} \rightarrow \text{O}_2 + \text{H}$	$2.2 \times 10^{-11} \exp(120/T_g) \text{ cm}^3\text{s}^{-1}$	[137]
(25)	$\text{OH} + \text{NO} + (\text{N}_2 \text{ or } \text{O}_2) \rightarrow \text{HNO}_2 + (\text{N}_2 \text{ or } \text{O}_2)$	$7.4 \times 10^{-31} \text{ cm}^6\text{s}^{-1}$	[137]

注) $f(\epsilon)$ は電子温度の関数であること、及び T_g はガス温度 (K) をそれぞれ示す。

5.4 考察

He_LEAPP と Ar_LEAPP における発光分光の大きな相違点は、作動ガスの発光を除くと、 N_2^+ の発光の有無であった。本節では、この点について考察を行う。

これまでの研究においても、He プラズマと Ar プラズマの違いとして、 N_2^+ の発光の有無が報告されている。これは、He と Ar の準安定状態のエネルギー差に起因したペニング電離反応の有無に起因すると考えられている。He、Ar、及び N_2 のエネルギー準位を図 5-13 に示す [68,110]。He^m のエネルギーは~20 eV であり、Ar^m のエネルギーは~12 eV である。一方、 N_2 の電離に必要なエネルギーは~16 eV である。つまり、He^m は N_2 との衝突でペニング電離反応を生じさせ、更

に $N_2^+(B^2\Sigma_u^+)$ まで励起することが可能である。一方、 Ar^m ではペニング電離反応は生じないが、エネルギー状態が近い $N_2(C^3\Pi_u)$ に励起することは可能である。この状況は、各二量体 He_2^* や Ar_2^* に関しても同様である。したがって、各準安定種のエネルギー差が、 He_LEAPP と Ar_LEAPP の発光の違いに関係していると考えられている。

本実験の Ar_LEAPP では、銅板表面近傍においても N_2^+ の発光の観察が難しかった。両プラズマともに、銅板表面近傍では、 He と Ar の強い発光が現れた。これらの発光は陰極シースで加速された電子によると考えられ、この領域では 10 eV 以上の高速電子が多く存在している可能性がある。そのため、この領域においては、バルク領域とは異なり、 Ar プラズマにおいても高速電子による N_2 の電離反応が観測できる可能性がある。しかしながら、本実験における Ar_LEAPP では、 N_2^+ の発光は観察できなかった。これは、空気成分の巻き込みによる電子温度の低下が関係していると考えられる。前述のように、空気成分の巻き込み量の多い領域では、電子温度が低下する可能性がある。 N_2^* 及び N_2^+ は、フレア外側の空気の巻き込み量が多い領域で主に発光していると考えられる。したがって、図 5-14 に示したように、銅板表面近傍で N_2 由来の活性種が主に発光している領域では電子温度が低下するために、 N_2 のイオン化と発光励起を一度の電子衝突で行うことが困難であると考えられる。すなわち、このような陰極シースが形成される対象物表面近傍の領域においても、フレア中心軸近傍の N_2 混合の少ない領域で生成された He^m が外側に拡散し、 N_2 のペニング電離反応を行うことが、 N_2^+ 発光の主要過程であると推察される。

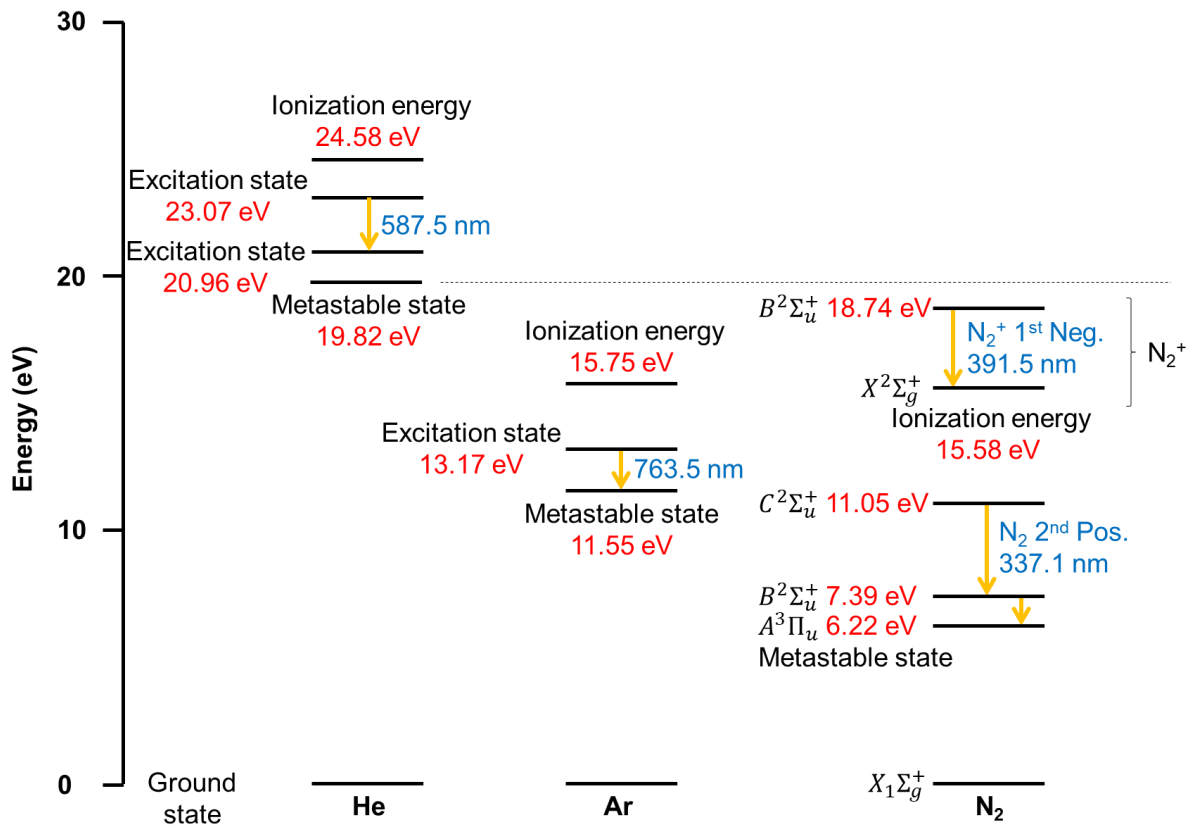


図 5-13. He、Ar、及び N₂ のエネルギー準位図 [68,110]。

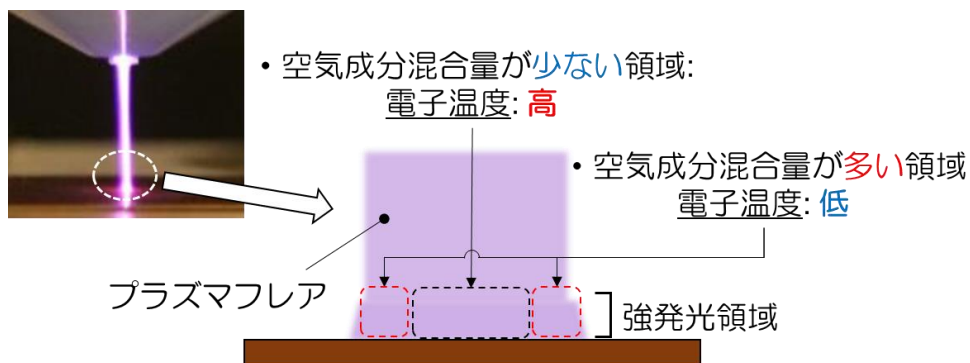


図 5-14. 銅板表面近傍におけるプラズマフレアの二次元イメージ図。

5.5 第5章のまとめ

本章では、LEAPP が生成する活性種を特定することを目的として、発光分光法を用いた研究について述べた。特に、He_LEAPP 及び Ar_LEAPP に関して、対象物存在下において生成される活性種の相違に着目して実験を実施した。その結果、これまでの報告と同様に、作動ガス由来の

活性種からの発光に加えて、大気成分由来の活性種からの発光を観察した。さらに、対象物が存在する場合にはフレア全域での発光強度が増加し、特に対象物表面近傍では急激な発光強度の増加を観察した。これは、第4章の発光伝播計測により計測した空間的に連続な発光、及び正電流時の負グロー領域の強い発光のためであると考えられる。He_LEAPP と Ar_LEAPP の相違は、作動ガス由来の発光を除くと、 N_2^+ の発光の有無であった。これは、これまでの報告と同様である。しかしながら本研究では、Ar_LEAPP においては対象物の表面近傍においても N_2^+ の発光を観察できないことを初めて見出した。対象物表面近傍の負グロー中では、高速電子による電離、及び励起衝突が生じることが考えられるが、Ar_LEAPP では対象物表面近傍であっても N_2^+ の発光は観察されない。このことは、 N_2^+ が生成され易い作動ガス流中の空気巻き込み量が多い領域では、電子温度が低下して電離、及び励起をすることができないことが要因であると考察した。

本研究の成果については、文献 [69] にて報告を行った。

第6章 LEAPP 照射による血清アルブミン凝集現象に関する研究

6.1 研究背景及び目的

6.1.1 研究背景

第1章で述べたように、プラズマによる血液凝固促進現象において、血清タンパク質の凝集物が形成されることが明らかにされている [37,41]。しかしながら、タンパク質凝集物の形成におけるプラズマの作用因子は明らかにされていない。タンパク質を凝集させる手法として、一般的には熱等によるタンパク質構造の変化による凝集、及び塩析等が知られている。血清アルブミン等の親水性タンパク質は主に負に帯電し、さらに親水基を表面に有しているため、溶液中ではタンパク質は水和層に包まれ分散状態にある。塩析では、溶液中で解離してイオンとなる塩化ナトリウムや硫酸アンモニウム等の塩 (= 電解質) を溶液中に投入する。イオンがタンパク質の電荷を中和するとともに、水和しているタンパク質の水分子を投入したイオンが代わって固定することなどにより、分散状態にあったタンパク質がファンデルワールス力、及び疎水性相互作用の引力によって凝集する [138,139]。この時、一般的には数 $M (= \text{mol/m}^3)$ の塩濃度が必要である [140,141]。

また、別の凝集現象として、電気浸透流による凝集がある [142,143]。親水性タンパク質の水溶液はコロイド分散系に分類されるが、コロイド分散系に関しては、電極を用いてその溶液に対して交流電場を印加することにより、電極周囲やコロイド粒子周囲に電気浸透流が形成され、それによりコロイドが凝集する現象が報告されている。電気浸透とは、固体-液体界面に形成される電気二重層に電圧を印加した際に、液相中の荷電粒子が動くことに伴い液体が移動する現象であり、生じた流れを電気浸透流と呼ぶ。

6.1.2 研究目的

プラズマによるタンパク質凝集現象について、第1章の研究背景で述べたようにどのような条件のプラズマでも凝集を誘起するのではなく、使用する装置によって異なることが明らかにされている [41]。これは、プラズマの特性の相違が異なる現象を誘起している可能性を示唆する。そこで、本研究ではプラズマによるタンパク質凝集現象のメカニズムを理解することを目指し、作動ガスの異なる LEAPP を用いたタンパク質溶液照射実験を実施し、その際の凝集現象及びプラズマ特性を解析することにより、それらの関係について明らかにすることを目的とする。

6.2 実験手法

6.2.1 実験系

実験系の概略図を図 6-1 に示す。本実験では、照射対象物として血清アルブミン溶液を用いた。血清アルブミン溶液は粉末状の牛血清アルブミン (Sigma Aldrich; BSA A3294) を約 5 度に冷やした純水に少しずつ溶かす方法で作成した。この時、振盪や攪拌は行わず、粉末状血清アルブミンを少量投下し、自然溶解を確認後、さらに投下する操作を繰り返すことにより、任意の濃度の溶液を作成した。本実験においては、血液中の血清アルブミン濃度と同じ濃度である 50 mg/ml の血清アルブミン溶液を作成した。作成した血清アルブミン溶液 1 ml を、PVDF シート上に疎水性ペンで描いた円形の疎水性の囲い (直径 約 20 mm) の中に滴下した。PVDF シートはガラス板上に設置し、ガラス板は銅板の上に設置した。LEAPP を用いた血液照射実験では、プラズマフレアが血液表面に到達する照射距離である 10–15 mm で行われることが多い。そこで、本実験においても、血清アルブミン溶液表面からプラズマ源ノズルまでの距離は 10 mm になるように調節した。LEAPP の設定として、作動ガスとして He、Ar、He-Ar 混合ガス (He90%-Ar10%、He50%-Ar50%) を総流量 1.0 l/min に揃えて使用した。これらの LEAPP をそれぞれ、He_LEAPP、Ar_LEAPP、He-Ar10%_LEAPP、He-Ar50%_LEAPP と称する。混合ガスは各ガスの流量を所定値に設定した後、混合器 (gas mixer) により混合した。制御 BOX 内のプラズマを生成する電源の電圧は、全ての条件において DC 18 V に設定した。照射時間は 30 s とした。

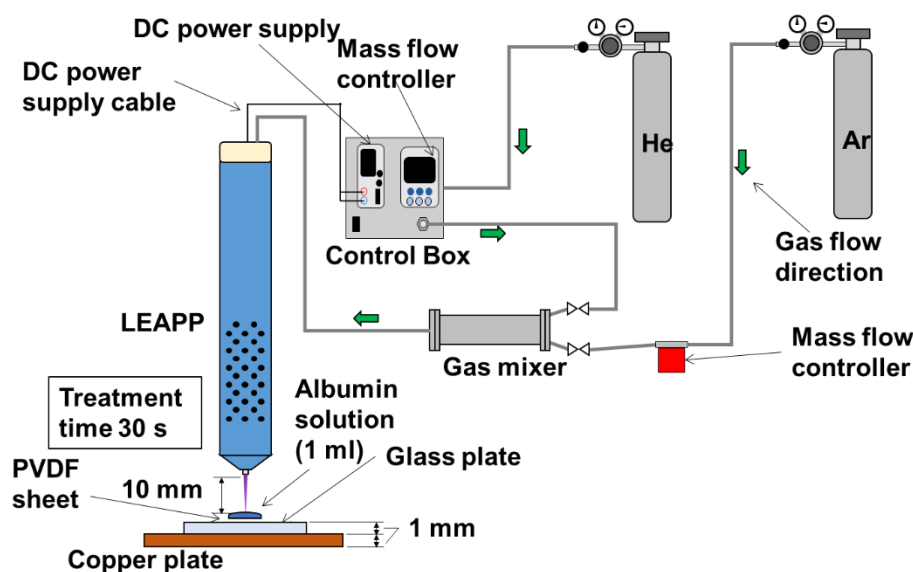


図 6-1. 実験系概略図。

6.2.2 計測系

本実験では、図 6-2 に示すようにビデオカメラによる血清アルブミン溶液の凝集過程の観察、発光分光法による活性種の同定、そして電圧電流計測を行った。ビデオカメラは図のように斜め上の位置に設置した。発光分光計測のためのレンズはノズル先端から 7 mm の位置のプラズマフレアの発光を測定するように調節し、直径約 1 mm の領域を計測した。この時、第 2 章で述べた様に血清アルブミン溶液表面近傍については、ガス流の影響で再現性の良い計測が難しいため、溶液表面近傍から約 3 mm 離れた位置を計測対象としている。分光器は Stellar Net Inc 製の可視分光器 (Blue wave、回折格子 600 grooves/mm、波長分解能 0.5 nm、波長域 200~1,000 nm) を用いた。さらに、印加電圧、及び銅板に流れる電流を測定した。取得した電圧・電流波形から、第 2 章の式 (2.1)–(2.3) を用いて実効電圧、実効電流、及び平均パワーを算出した。さらに 1 周期の中の電流波形の解析として、図 6-2 の右上のような電流ピーク値、半値幅、及び正負の合計電荷の総量について算出した。電荷の総量は、電流の絶対値から計算した。実効電圧、実効電流、及び平均パワーは、血清アルブミン溶液処置時間 30 s に渡る平均値を算出した。電流ピーク値、半値幅、電流平均値、及び電荷量の算出には、照射開始後から約 10 s 経過時点における、2 ms または 5 ms の時間幅のデータを用いた。各時間幅を用いた理由は、6.3.2 項で説明する。

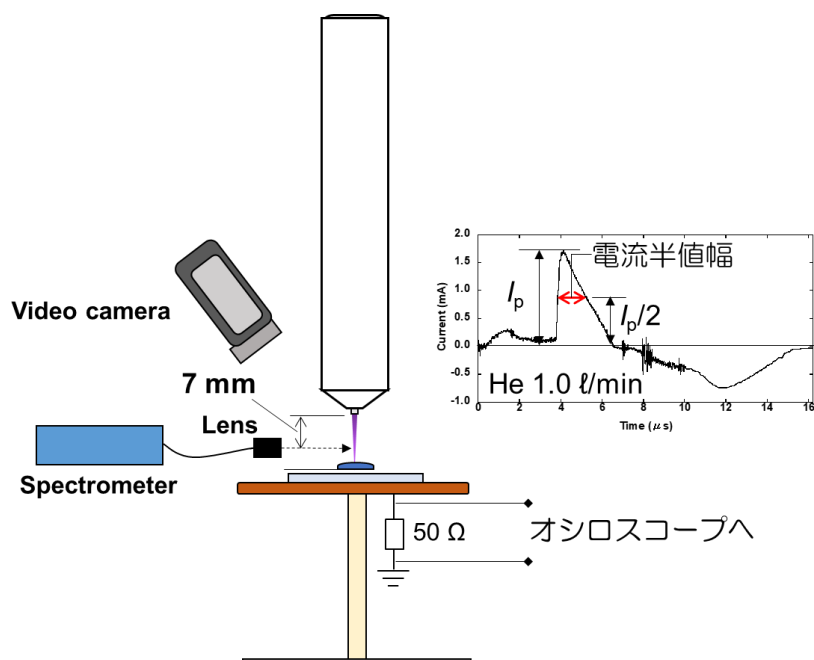


図 6-2. 計測系概略図。

6.3 実験結果

6.3.1 血清アルブミン凝集現象

図 6-3 に、ガスのみを照射した場合 (Plasma OFF)、及びプラズマを照射開始後 10 s のプラズマ照射時 (Plasma ON) の血清アルブミン溶液の画像を示す。同図 (a)、(b) に示した He_LEAPP 及び He-Ar10%_LEAPP では、ガスのみ照射時は血清アルブミン溶液表面の様相は大きく変化しなかった。プラズマ照射時は、プラズマフレアの接触部の近傍領域に凝集とみられる状態の変化が観察できた。一方で、図 6-3 (c)、(d) に示した He-Ar50%_LEAPP 及び Ar_LEAPP では、ガスのみ照射時において、ガス流によると考えられる溶液表面の窪みが現れ、底面にはその影が観察できた。さらに、Ar_LEAPP では、溶液表面全体が振動した。また、プラズマ照射時においては、He_LEAPP や、He-Ar10%_LEAPP のような表面の凝集は観察できなかった。図 6-4 に、プラズマ照射前後の血清アルブミン溶液の画像を示す。照射後の画像は電圧印加を停止し、作動ガス流も停止した後の画像である。図 6-4 (a)、(b) に示すように He_LEAPP、及び He-Ar10%_LEAPP の場合は、溶液表面に凝集物の形成が観察されたが、(c)、(d) の He-Ar50%_LEAPP、及び Ar_LEAPP では表面の変化はほとんど認められなかった。これらの画像からでは定量的な評価が難しいため、画像データを 8 bit のグレースケールに変換し、照射前後の画像の差分データを取得した。差分画像を図 6-5 に示す。この図では、照射前後で変化が生じた個所が白で表されている。どの条件においてもアルブミン溶液の底面の輪郭部分が白くなっているが、これはガス照射により溶液全体が押されて変形したことによる影響と考えられる。プラズマ照射域周辺に凝集物由来の変化が図 6-5 (a)、(b) では明確に観察できる。一方、図 6-5 (c)、(d) では微小な変化が確認できる。この変化については、溶液表面に形成された凝集物に加え、底面に投影された表面凝集物の影による変化も含めた評価となっている。変化量について詳細に調べるため、二値化画像の作成を行った。ここで、プラズマ照射を行っていない領域 (黄色の点線で囲んだ領域) の輝度値ヒストグラムを取得したところ、図 6-5 に示すように、全ての条件において 90%以上の画素が輝度値 5 以下であった。そのため、二値化のための閾値として輝度値 5 を設定した。ここで、変化部を黒 (輝度値 255)、変化していない領域を白 (輝度値 0) の二値化画像を作成し、メディアンフィルタによってノイズを除去した後の画像を図 6-6 に示す。メディアンフィルタは、全ての画素についてその近傍 3×3 の 9 画素の中央値に置き換えるノイズ除去法である。図 6-6 の赤い点線で囲んだ領域の変化部を示す黒い画素のカウント数の Ar 混合割合に対する依存性を図 6-7 に示す。同図より、Ar 混合割合の増加に伴って、黒の画素数が低下することが確認できる。これは、プラズマ照射において、血清アルブミン溶液の状態変化が、Ar 混合割合増加に伴って生じづらくなっていることを意味する。即ち、本結果は、He-Ar50%_LEAPP、及び Ar_LEAPP におけ

る血清アルブミン溶液を凝集する効果が、He_LEAPP や He-Ar10%_LEAPP と比べて低いことを示している。

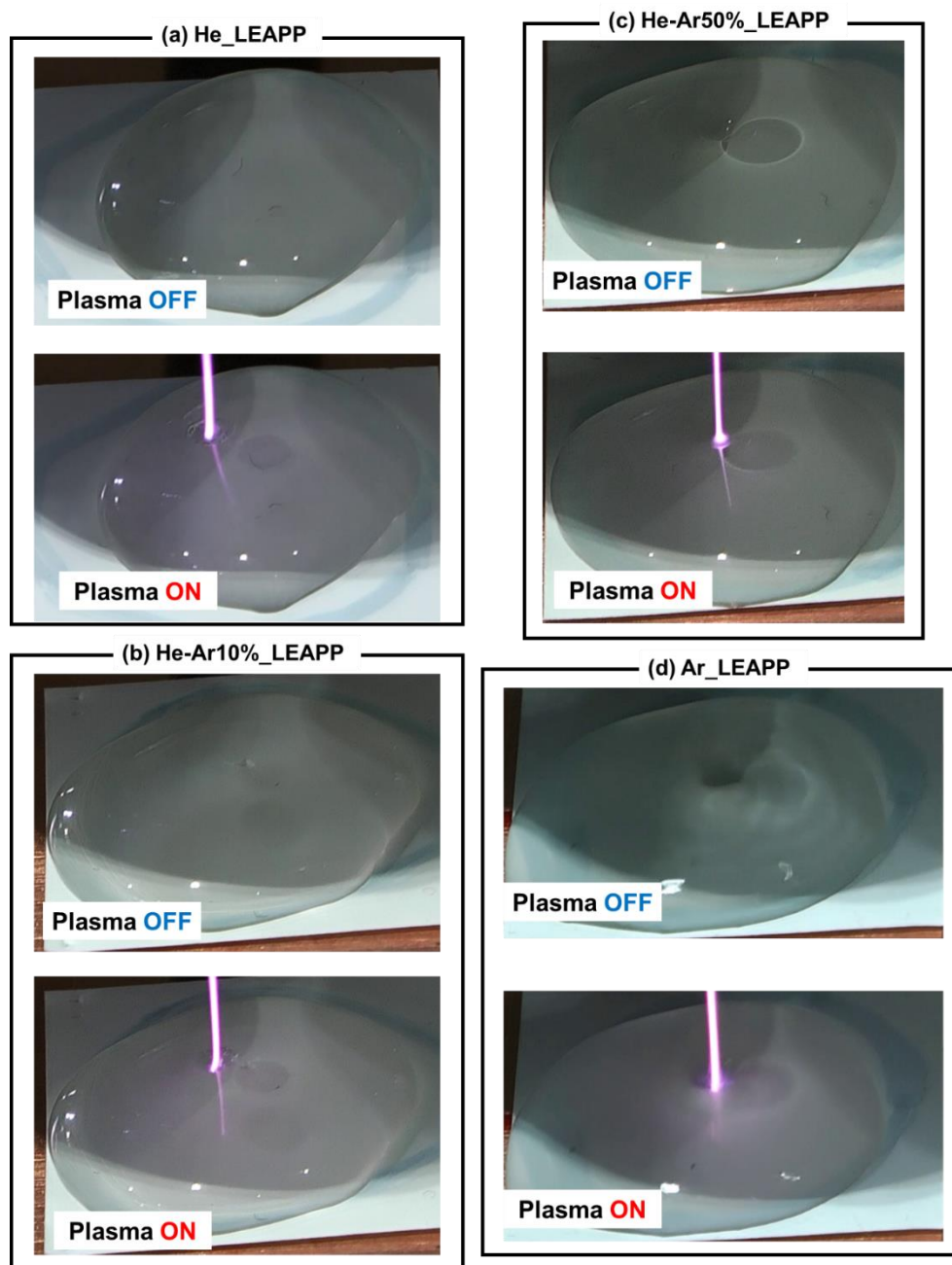


図 6-3. ガスのみを照射 (Plasma OFF)、及びプラズマを照射してから 10 s 後の血清アルブミン溶液の画像 (Plasma ON)。(a) He_LEAPP、(b) He-Ar10%_LEAPP、(c) He-Ar50%_LEAPP、及び (d) Ar_LEAPP。

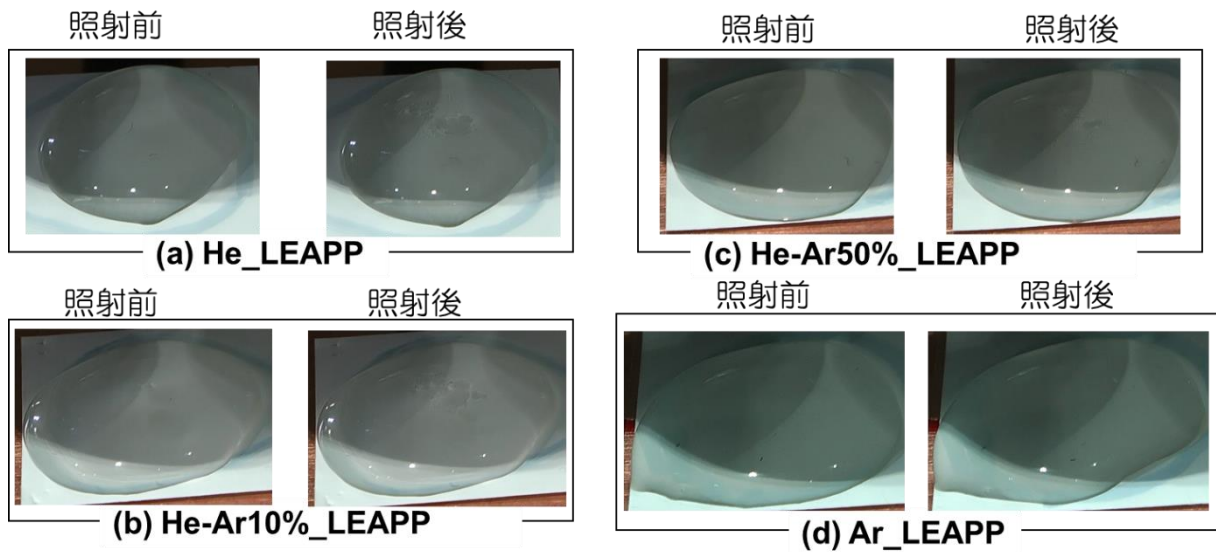


図 6-4. プラズマ照射前後の血清アルブミン溶液の画像。(a) He_LEAPP、(b) He-Ar10%_LEAPP、(c) He-Ar50%_LEAPP、及び (d) Ar_LEAPP。

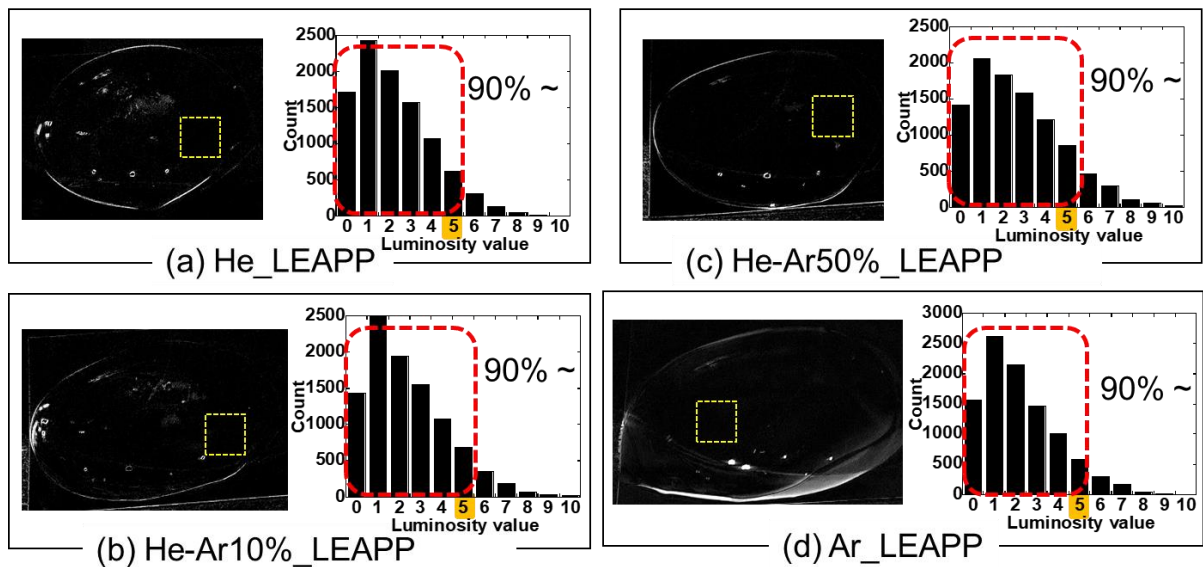


図 6-5. プラズマ照射前後の血清アルブミン溶液の画像から取得した差分画像 (各図で左側)、及び黄枠内の輝度値ヒストグラム。(a) He_LEAPP、(b) He-Ar10%_LEAPP、(c) He-Ar50%_LEAPP、及び (d) Ar_LEAPP。

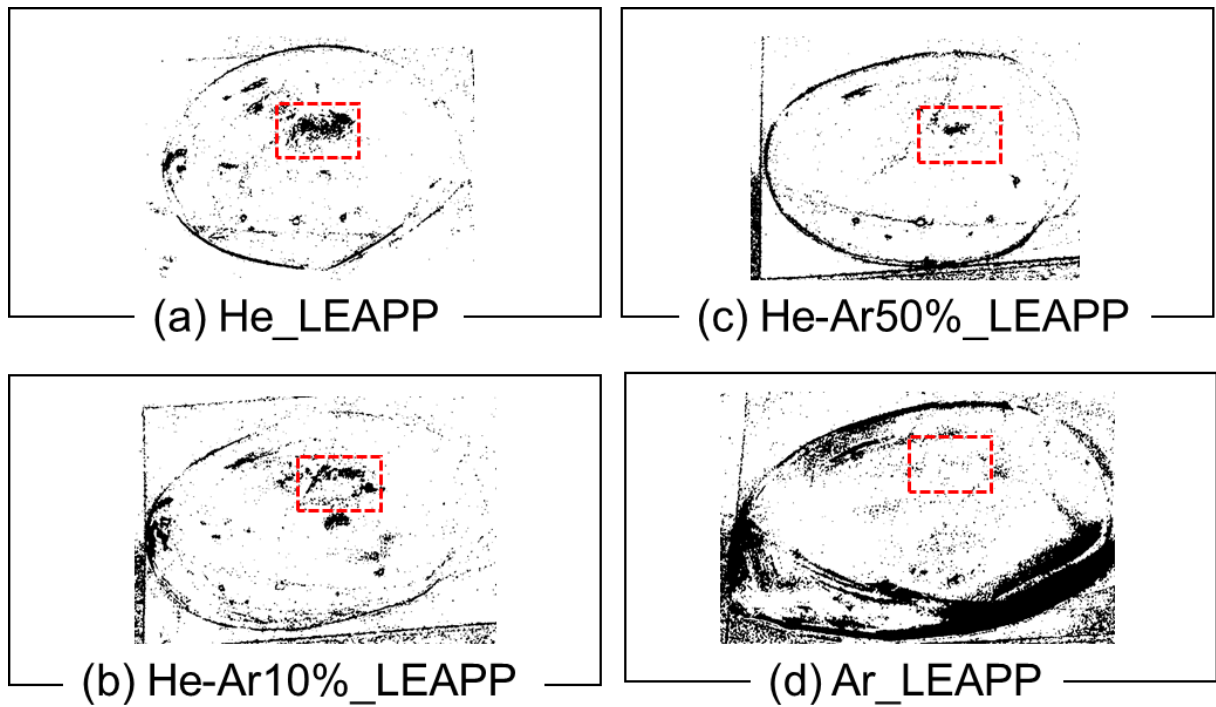


図 6-6. プラズマ照射前後の血清アルブミン溶液の画像から取得した差分データに対して、二値化処理、及びメディアンフィルタ処理を実施した後の画像。(a) He_LEAPP、(b) He-Ar10%_LEAPP、(c) He-Ar50%_LEAPP、及び (d) Ar_LEAPP。

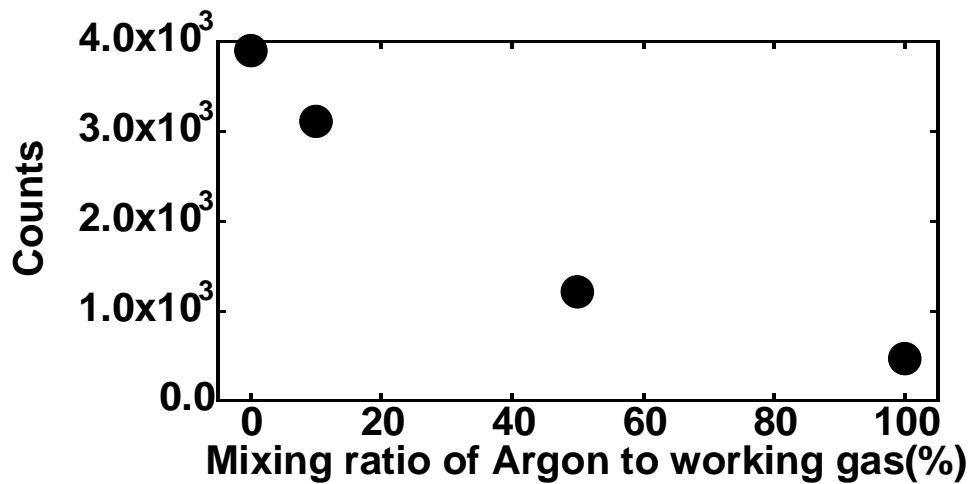


図 6-7. 変化領域を示す黒い画素のカウント数の Ar 混合割合依存性。

6.3.2 プラズマの特性

図 6-8 に、血清アルブミン溶液照射実験時に取得した発光分光計測結果を示す。縦軸の発光強度は、計測で得られた発光強度の生データを露光時間で割り、単位時間当たりの発光強度に換算した値を示す。He を作動ガスとした場合に特有の発光であった He I や N_2^+ 1st Neg. については、 N_2 1st Pos. や N_2 2nd Pos. の発光に埋もれてしまい、計測ができなかった。計測した発光強度は、作動ガス条件の変化に伴って変化した。図 6-8 から NO (246.5 nm)、OH (309 nm)、 N_2 2nd Pos. (337.5 nm)、Ar I (763.5 nm) の発光強度を取得し、それぞれの発光を規格化した後の強度を Ar ガス混合割合による変化として図 6-9 に示す。NO、OH、及び N_2 2nd Pos. の発光は、He_LEAPP (グラフ上の Ar 0%) の発光強度を 1.0 として規格化し、Ar の発光は Ar_LEAPP (グラフ上の Ar 100%) の発光強度を 1.0 として規格化した。NO の発光は Ar 10% 混合時に最大となり、それ以外の混合割合では減少した。OH の発光の変化は比較的小さく、Ar 10%、50% 混合時に強い発光となった。 N_2 2nd Pos. の発光は、Ar 混合割合増加に伴い徐々に減衰した。一方、Ar の発光は Ar 10% 混合から現れ、混合割合増加に伴い強くなった。

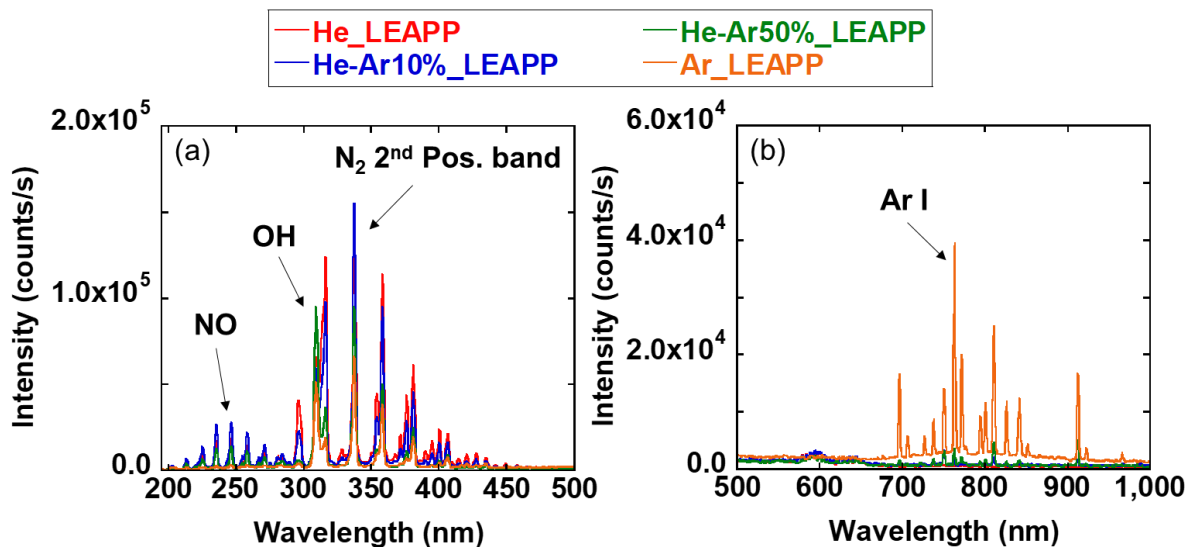


図 6-8. He、Ar、及び He-Ar 混合ガスを作動ガスとした LEAPP の血清アルブミン溶液照射時におけるノズル出口より 7 mm の位置での発光分光計測結果。(a) 195–500 nm、(b) 500–1,000 nm。

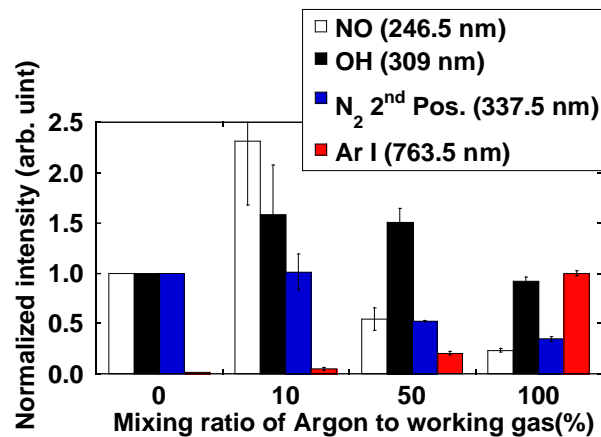


図 6-9. 血清アルブミン溶液照射時における、LEAPP の作動ガス中の Ar ガス混合割合変化に伴う NO、OH、N₂ 2nd Pos.、及び Ar I 発光強度の変化。

血清アルブミン溶液照射実験時に取得した電気特性計測結果を図 6-10 に示す。本実験においては、制御 BOX のプラズマ生成電源の電圧を DC 18 V に揃えており、どの条件においてもプラズマフレアは血清アルブミン溶液に接触していることが目視で確認できた。そのため、図 6-10 (c) のように平均パワーはどの場合でも同程度の約 1.2 W であった。一方で、図 6-10 (a)、(b) に示した実効電圧及び実効電流は、Ar ガスの混合割合の変化に伴って変化した。実効電圧は Ar ガスの混合割合の増加に伴い減少し、実効電流は逆に増加した。これらは Ar ガスの混合割合の増加に伴い 1 次関数的に変化し、Ar_LEAPP の実効電圧、及び実効電流はそれぞれ He_LEAPP の約 1/2、及び約 4 倍となった。次に、図 6-10 (d)–(e) の算出方法について説明する。プラズマ照射開始後 10 s 経過時点の測定値として、2 ms の時間幅の電流波形を図 6-11 (a)–(d) に示す。第 2 章で述べたように、He_LEAPP はどの条件であっても放電は基本的に安定しており、ピーク値等が大きく変動しない電流波形が連続して現れる。これは、血清アルブミン溶液照射時も同様であった。また、He の混合割合が高い He-Ar10%_LEAPP においても図 6-11 (b) に示すように、ほぼ安定した電流波形が現れた。一方、Ar_LEAPP については、電流のピーク値はパルス毎に変化しており、図 6-11 (e) に示した Ar_LEAPP における 5 ms の時間幅の電流波形から分かるように、第 2 章の銅板を対象物とした場合と同様に、約 2 ms の周期で変化した。また、Ar の混合割合が高い He-Ar50%_LEAPP も図 6-11 (c) に示すように不安定な放電であったが、その変動周期は約 500 μs と異なる上、電流ピーク値も大きく変化した。そこで、放電が安定しており、ほぼ一定のピーク値の電流波形が現れた He_LEAPP と He-Ar10%_LEAPP は、時間幅 2 ms のデータを用いて半値幅、ピーク電流値、及び総電荷量を算出した。電流のピーク値が周期的に大きく変動した He-Ar50%_LEAPP と Ar_LEAPP については、時間幅 5 ms のデータを用いて半値幅、ピーク電流

値、及び総電荷量を算出した。このようにして得られた半値幅について、Ar ガスの混合割合に対する依存性を図 6-10 (d) に示す。正電流、及び負電流時のそれぞれの半値幅を別々に評価しており、どちらも Ar ガスの混合割合の増加に伴い減少し、よりシャープな電流波形となった。ただし、正電流と負電流の半値幅の変化は少し異なっており、正電流の半値幅は 10%の Ar 混合で He_LEAPP の約半分となったが、負電流の半値幅は、Ar ガスの混合割合 10%では大きく変化せず、50%の Ar 混合で約半分となった。正負電流波形のいずれの半値幅も Ar_LEAPP は、He_LEAPP の約 1/4 倍であった。図 6-10 (e) に、Ar ガスの混合割合の変化に伴う正電流、及び負電流のピーク値の変化を示す。正負電流のいずれも Ar ガスの混合割合の増加と共に大きく増加し、Ar_LEAPP は He_LEAPP の約 5 倍の大きさとなった。また、図 6-11 (b) に示すように、He-Ar50%_LEAPP と Ar_LEAPP では電流のピーク値が大きく変動しているため、図 6-10 (e) のエラーバー (= 標準偏差) も Ar ガスの混合割合の増加に伴い著しく増大した。図 6-10 (f) に示した総電荷量も同様に、Ar ガスの混合割合の増加に伴って増加し、更にエラーバーも大きくなった。Ar ガスの混合割合増加に伴う総電荷量の変化は実効電流値、半値幅、及び電流ピーク値よりも小さく、Ar_LEAPP は He_LEAPP の約 2 倍であった。実効電流値は瞬時値を二乗した値を用いて計算するために、総電荷量と同じ場合であっても、半値幅が狭くかつ高い電流ピーク値を持つ波形では、実行電流値が高い値となる。Ar_LEAPP のピーク電流値は非常に高いが、電流が流れている時間が短いため、1 周期に流れる総電荷量に関する He_LEAPP との差が比較的小さくなる。図 6-11 に示した各電流波形における 1 周期の総電荷量について、そのヒストグラムを図 6-12 に示す。図 6-12 (a) He_LEAPP、(b) He-Ar10%_LEAPP のサンプル数 N は 122 周期であり、(c) He-Ar50%_LEAPP、(d) Ar_LEAPP のサンプル数 N は 306 周期である。階級の幅は 1 nC とした。図 6-12 から、どの条件においても最頻値は~ 6 nC であることが分かる。ただし、He_LEAPP、He-Ar10%_LEAPP では、約 6 nC の単一のピークが現れたが、He-Ar50%_LEAPP と Ar_LEAPP にはこれに加えて約 16 nC にもピークが現れた。これらの結果から、He-Ar50%_LEAPP と Ar_LEAPP においては、He_LEAPP の約 1/4 の短時間で荷電粒子が溶液に流れ、He_LEAPP と同程度の量が流れる周期に加えて、2 倍以上多くの量が流れる周期も存在していると推測される。

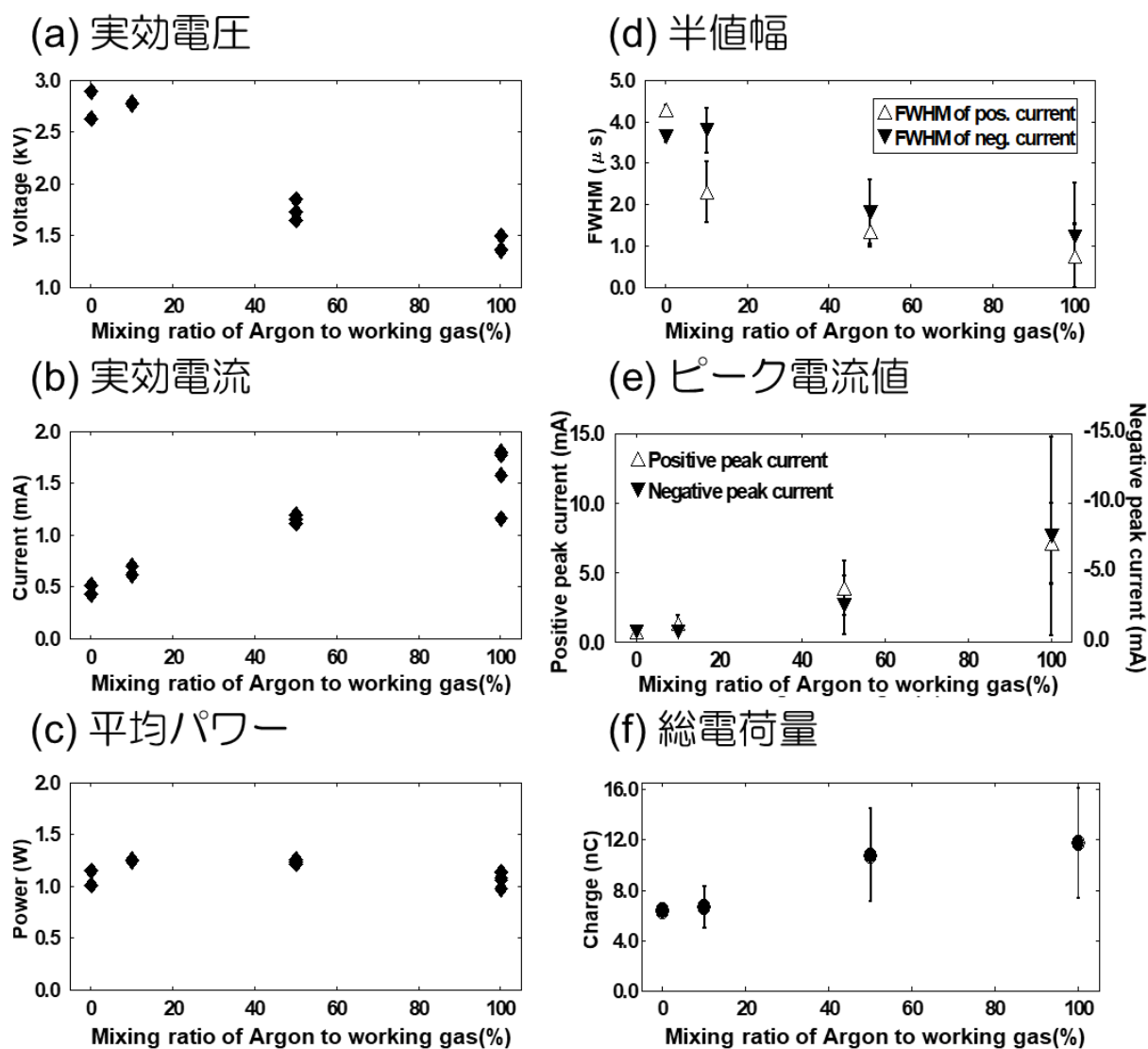


図 6-10. 血清アルブミン溶液照射時における、LEAPP の作動ガス中の Ar ガスの混合割合変化に伴う(a) 実効電圧、(b) 実効電流、(c) 平均パワー、(d) 電流半値幅、(e) 電流ピーク値、及び (f) 総電荷量の変化。

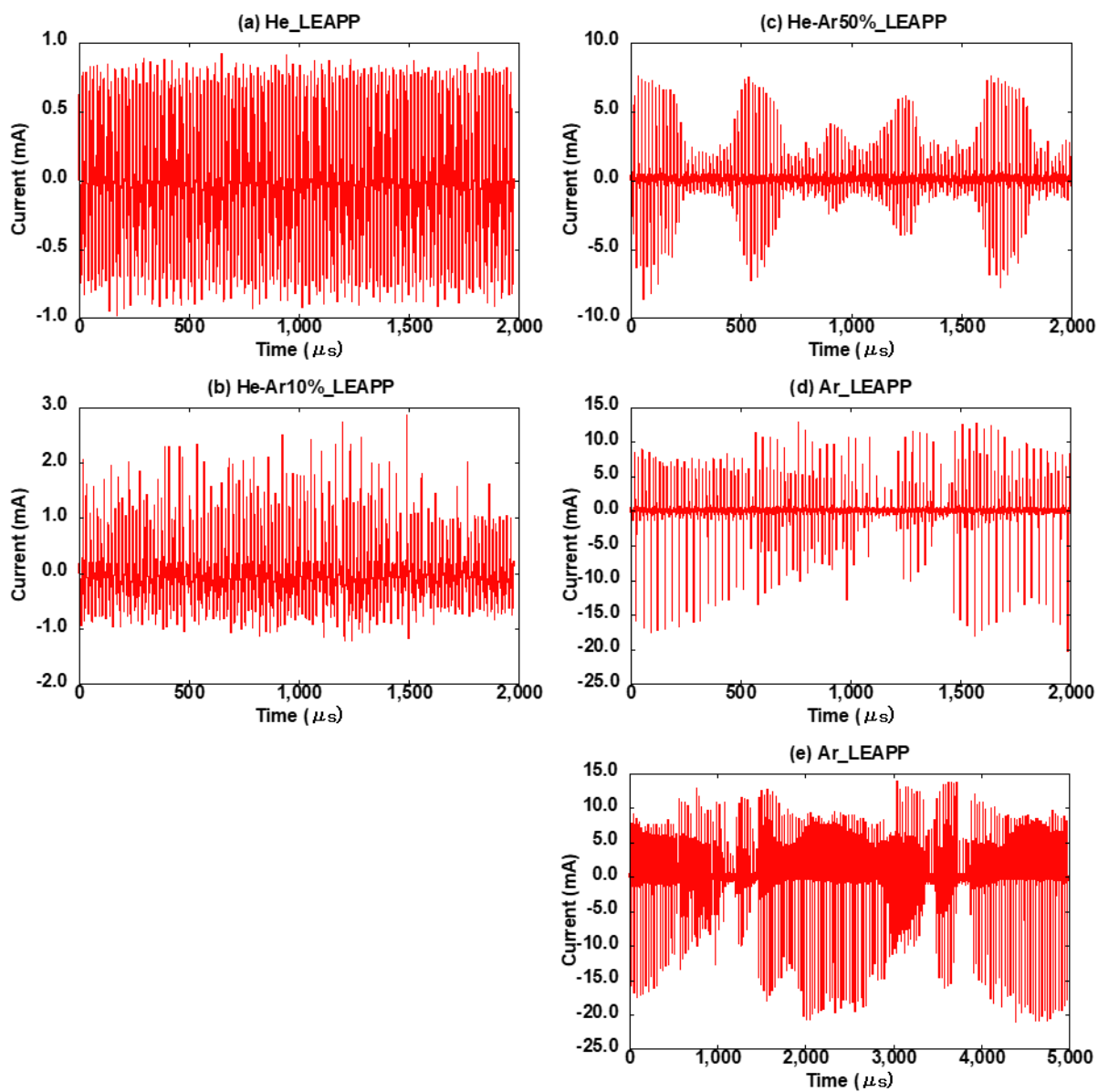


図 6-11. 血清アルブミン溶液照射 10 s 後の電流波形。(a) He_LEAPP、(b) He-Ar_10%_LEAPP、(c) He-Ar50%_LEAPP、(d) Ar_LEAPP、及び (e) Ar_LEAPP (時間幅 5 ms)。

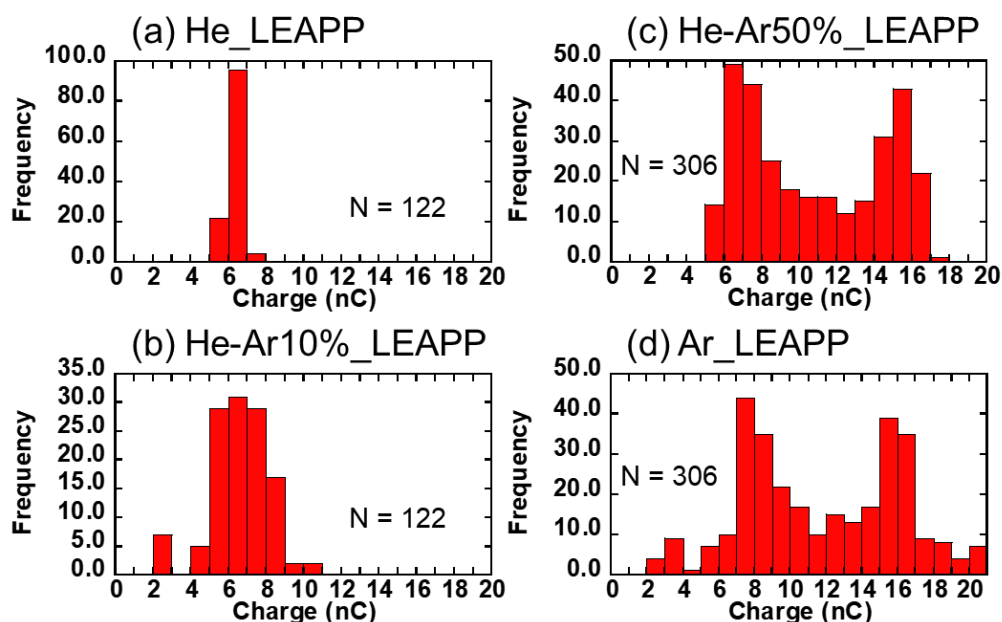


図 6-12. (a) He_LEAPP、(b) He-Ar_10%_LEAPP、(c) He-Ar50%_LEAPP、及び (d) Ar_LEAPP の 1 周期の中で流れる総電荷量のヒストグラム。N は、サンプル数 (= 周期数)。

6.4 考察

6.4.1 血清アルブミン溶液凝集現象とプラズマ特性の関係

前節までの実験において、作動ガス中の Ar ガスの混合割合を変化させた場合に、血清アルブミン溶液凝集現象及びプラズマ特性が変化することを示した。6.3.1 項では、He-Ar50%_LEAPP 及び Ar_LEAPP は、He_LEAPP や He-Ar10%_LEAPP と比べて凝集効果が低いことを示した。図 6-7 では、Ar ガスの混合割合の増加に伴って平均輝度値が減少している。同様に図 6-10 においても、Ar ガスの混合比の増加に伴い、次第に Ar_LEAPP の特性へと近づいていく傾向が認められることから、これらのプラズマ特性が凝集物形成、もしくはその阻害に関与している可能性が考えられる。そこで本項では、プラズマ特性の変化と凝集現象について考察する。

図 6-10 (c) ではどの条件においても平均パワーは概ね同じ値であることから、パワーは凝集現象の相違の主要因ではないと考えられる。また、大気中で生成される強い酸化力を有する活性酸素種である NO や OH に関して、発光分光計測にて得られた変化は図 6-7 の傾向とは異なっており、凝集現象における主要因子ではない可能性が高い。第 5 章の発光分光計測では、He_LEAPP と Ar_LEAPP の発光の大きな相違点として、生成に対して準安定種のエネルギー差に起因した N_2^+ の発光の有無が得られた。そこで、血清アルブミン凝集現象の違いの要因として、準安定種のエネルギー差の関与について考察する。第 5 章で述べたように、 He^m 粒子は高い内部エネルギー

一を有しているため、例えば溶液中に多く存在する水分子 (H_2O) を直接電離することが可能であるが、 Ar^m 粒子は H_2O を電離できない。そのため、本実験に関しても、血清アルブミン溶液中における準安定種によるペニング電離反応の有無が相違として考えられる。本実験では、He-Ar 混合ガスを作動ガスとした LEAPP を用いた実験を実施しており、この時のそれぞれの準安定種の作用について検討する必要がある。He-Ar 混合ガスを作動ガスとした APPJ における各準安定原子の計測については、Niermann らにより行われている [144]。Niermann らは、He ガスに対して 1% の Ar ガス混合により He^m の密度が検出限界以下に低下し、逆に Ar^m が増加することを実験に明らかにしている。このことは、 He^m が Ar と衝突し、ペニング電離反応によって減少したことを示す。そのため、本実験における He-Ar 混合ガスをを用いた LEAPP においても、 He^m は Ar とのペニング電離反応によりほとんど消失し、溶液への投入量も非常に少なく、溶液内での He^m によるペニング電離反応も非常に少ないと考えられる。しかしながら、He-Ar10%_LEAPP は He_LEAPP と同様に高い凝集効果を示したことから、 He^m の溶液中の作用は、血清アルブミンの高い凝集作用には必須ではないことが分かる。 He^m の溶液中作用としては、凝集過程への直接関与や、 H_2O のペニング電離が考えられるが、それらは凝集には必須ではないことになる。ただし、He-Ar10%_LEAPP において、気相中で He^m のペニング電離反応により生成される Ar^+ が、凝集の要因の一つである可能性は残っている。He-Ar10%_LEAPP 及び He_LEAPP で、電子温度及び電子密度が同程度であるとすると、 He^m の生成速度も同程度である。したがって、両プラズマの大きな相違点は、 He^m のペニング電離により、前者では気相中で Ar^+ を生成し、後者では液相中で H_2O^+ を生成する点にあるが、どちらの場合にも、ペニング電離で生成したイオンが凝集の要因の一つである可能性がある。Ar_LEAPP や He-Ar50%_LEAPP においては、電子衝突により生成した Ar^+ が、弱い凝集作用の要因である可能性がある。そこで、次に凝集現象におけるイオンの作用について検討する。

6.1.1 項で述べたように、血清アルブミン溶液等のタンパク質溶液は、溶液中でイオンとなる電解質を投入することによる凝集が知られている。プラズマ照射時においても、イオンや電子等の荷電粒子が溶液中へと投入されるために、これらの荷電粒子と凝集現象の間に何らかの関係がある可能性が考えられる。本実験では、どの条件においても 1 周期中に数 nC の電荷量の荷電粒子が投入されており、Ar ガスの混合割合増加に伴いその量は増加している。凝集効果の低い Ar_LEAPP も、He_LEAPP と同程度以上の荷電粒子を 1 周期中に投入しているため、荷電粒子の作用による凝集を仮定した場合、その効果を阻害する何らかの因子があることを示唆する。本実験では、Ar ガスの混合割合増加に伴って、電流の半値幅が減少することを示した。この電流半値幅の違いは溶液への荷電粒子の投入時間の違いを意味する。プラズマから投入される荷電粒子 (イオン、電子) は、塩析における電解質とは異なり再結合によって溶液表層で消失してしま

う。そのため、瞬間的に多量の荷電粒子が投入される He-Ar50%_LEAPP や Ar_LEAPP では荷電粒子が早く再結合して消失し、凝集効果が低下した可能性がある。また、Ar_LEAPP や He-Ar50%_LEAPP は 1 周期の中で投入される荷電粒子の総量が安定しておらず、周期ごとに異なっている。この点は、常に安定して荷電粒子投入が可能な He_LEAPP とは異なっている点であり、この放電安定性の相違の影響も考えられる。

6.1.1 項で述べたように、コロイド溶液においては、 10^4 V/m の電場を印加することにより電極表面やコロイド粒子周囲に電気浸透流が形成され、これによりコロイドの凝集が生じることが報告されている [142,143]。本実験で得られた Ar_LEAPP の実効電圧は He_LEAPP よりも低く、溶液に印加された電場の大きさの相違につながることも考えられる。しかしながら、本実験で計測している電圧は誘電管外面の電極に印加されている電圧であり、溶液に印加されている電圧ではない。溶液の抵抗値を一定と考えると、電流値の高い Ar_LEAPP の方が高い電圧が溶液全体にかかっている可能性が考えられる。しかしながら、プラズマ照射時の溶液表面においては、電気二重層の形成が予想され[145]、液中の荷電粒子の振る舞いも考慮した並行平板の DBD プラズマの溶液照射時のシミュレーション [146]では、溶液表面には ± 2 V が印加されていると報告されている。このことから、本実験の結果から電場の影響を推測することは難しい。一方で、He-Ar50%_LEAPP や Ar_LEAPP における放電の不安定性は電場による凝集へと影響を与える可能性が考えられる。

また、作動ガスの違いについて、前述のような特性の他に流体的な特性の違いも存在する。Ar 原子の質量は He 原子よりも 10 倍高いため、流体力学的な作用の相違へともつながる。流体 (= 噴流) が与える力 F は次の式で計算される。

$$F = \rho Qu \quad (6.1)$$

ここで、 ρ は密度、 Q は体積流量、 u は速度である。同じ装置で同じ流量に設定すれば Q と u は等しくなるため、作動ガスの相違は ρ のみに反映される。そのため、Ar_LEAPP が溶液に与える流体的な力は He_LEAPP よりも 10 倍高くなる。この影響はガス及びプラズマを照射した際の血清アルブミン溶液の液面の様相の相違として現れていた。図 6-3 から、Ar ガス 1.0 l/min 及び Ar_LEAPP 照射時は溶液表面にガス流によると思われる窪みが現れ、溶液表面が振動した。つまり、被照射物が動くことで放電が安定しづらくなること、もしくは溶液が動くことで安定して凝集ができないことなどにより、凝集効果が低下している可能性がある。

続いて、第 4 章で明らかにした発光伝播現象との関係について検討する。本研究では、プラズマフレアが溶液表面に到達する条件において、凝集現象が観察された。これは、血液凝固促進現象も同様であり、プラズマフレアが血液に到達する必要があるとされる。第 4 章では、プラズマフレアが対象物に到達する条件では、空間的に連続な発光が現れることを明らかにしているこ

とから、凝集現象においては、空間的に連続な発光が現れる条件が重要である可能性が考えられる (ストリーションが必要条件であるかは現状では不明)。一方で、凝集効果の低い Ar_LEAPP でも空間的に連続な発光が現れており、空間的に連続な発光が現れても、前述の阻害要因により凝集が阻害される可能性がある。今後、照射距離を遠ざけ、ストリーマのみの条件とした場合の凝集実験の実施により、発光伝播現象と凝集現象の関係を明らかにすることが可能と考える。

6.4.2 血清アルブミン溶液凝集現象と血液凝固促進現象との関係

第1章で述べたように、He_LEAPP (流量 2.0 l/min) は Ar_LEAPP (流量 1.0 l/min) よりも高い血液凝固促進効果を有していることが既に報告されている [36]。プラズマによる血液凝固促進現象では、凝固系の活性化、血清タンパクの凝集、溶血現象が観察されており、He_LEAPP はそれら全てを誘起するが、Ar_LEAPP についてはいまだ不明であった。凝固促進効果の相違を考えた場合、凝固系の活性化は基本的にどのプラズマでも報告されていることから、Ar_LEAPP でも誘起される可能性が高い。また、溶血現象については、電流値との関係性が調べられており、電流値が高いほど溶血効果も高いとされる [38]。そのため、制御 BOX のプラズマ生成電源の電圧が同じ場合、He_LEAPP よりも2倍以上高い実効電流値となる Ar_LEAPP は溶血現象が生じる可能性は高い。本実験では、制御 BOX のプラズマ生成電源の電圧が等しく流量を 1.0 l/min とした場合には、Ar_LEAPP は、He_LEAPP と比べて血清アルブミン溶液の凝集効果が非常に弱いことが明らかとなった。そのため、He_LEAPP と Ar_LEAPP の血液凝固促進効果の違いの要因の一つとして、タンパク質凝集効果の違いが関係している可能性がある。

6.5 第6章のまとめ

本章では、プラズマによるタンパク質凝集現象のメカニズム解明を目指し、作動ガスの異なる LEAPP を用いてタンパク質溶液への照射実験を実施し、その時の凝集現象及びプラズマ特性を解析することにより、それらの関係について明らかにすることを目的とした。

作動ガスとして He、He-Ar 混合ガス、及び Ar を用いた LEAPP による血清アルブミン溶液への照射実験を行った。その結果、He_LEAPP、及び He_Ar10%_LEAPP では、血清アルブミン溶液の凝集効果が高いことが確認された。しかしながら、He-Ar50%_LEAPP、及び Ar_LEAPP は凝集効果が低い結果を得た。このことから、He_LEAPP の方が Ar_LEAPP よりも血液凝固促進効果が高い理由の一つとして、タンパク質への凝集作用の違いが関係している可能性を示した。

多くのプラズマ応用で重要とされる活性種について、プラズマ特性の比較から、大気中で生成された NO や OH は、血清アルブミン溶液凝集現象の主要な因子ではない可能性が高いことを明らかにした。また、He^mによる溶液中のペニング電離反応の有無が、凝集現象を左右する決定的

要因ではないことを明らかにした。また、凝集現象の要因として、荷電粒子の振る舞いについて今後調べることが重要であると考察した。

凝集効果の低い He-Ar50%_LEAPP 及び Ar_LEAPP は、荷電粒子の投入が瞬時的 (約 1 μ s) に行われる点、及び放電が安定しておらず投入する荷電粒子量に周期ごとの大きなばらつきが現れる点が、He_LEAPP 及び He-Ar10%_LEAPP とは異なっていた。これらの荷電粒子の振る舞いが、凝集現象を阻害している可能性が考えられる。これらの特性の相違に加えて、Ar は He よりも重いため、溶液に与える流体的な力が大きく、溶液表面の変形、振動が生じており、これらは放電不安定性にもつながっていることが考えられ、安定な凝集を阻害した可能性が考えられる。今後、作動ガス種、流量、印加電圧、周波数、及び照射距離等の放電条件を変更することで電流半値幅を変えた照射実験、もしくは Ar_LEAPP における安定な放電下での照射実験を行うことにより、凝集現象の阻害要因の特定、及び凝集メカニズムの解明へとつなげることが期待される。

第7章 結論

プラズマ照射による血液凝固促進現象を利用する止血技術は、従来の止血法よりも低侵襲な処置が可能であり、実用化が期待されている。一方で、この現象の作用機序の詳細は解明されておらず、使用するプラズマによって様相が異なることも知られている。本研究では、血液凝固促進現象のメカニズムを理解することで、より効果的なプラズマ止血機器開発、及び APPJ の応用研究への貢献を目指して、多くの血液成分に作用し凝固物を形成することが可能な産総研が開発した LEAPP を対象に、プラズマの様々な特性を多角的な計測により明らかにすることを研究目的とした。APPJ の大きな特徴の一つである「ガス流」とプラズマの相互作用、プラズマ生成等と関わる「発光伝播」、APPJ の多くの応用で重要な役割を担うとされる「活性種」、そして血液成分への作用特性として「血清アルブミンの凝集」に着目し計測した。これらについて、既存研究との比較を行うと共に、各特性の詳しい解析を行った。

応用研究を進める上では、照射対象物の存在が重要であるが、照射対象物の相違によるプラズマ特性への影響が生じる可能性がある。そこで、He_LEAPP を用いて銅板、純水、そしてアルブミン溶液を対象物とした際のプラズマ特性の計測を行った。その結果、発光画像、電気特性、発光分光計測結果について、大きな相違点は見出されず、基本的に同様な結果となった。一方で、純水やアルブミン溶液を用いた実験ではガス流の流体的作用を受けたり、長時間の実験では水分の蒸発による状態変化も考えられるため、本研究では主に銅板を照射対象物とした実験を行った。(第2章)

本研究の特性計測の結果、産総研が開発した装置による LEAPP は、APPJ に関する既報特性と基本的には同じ特性を有していることが明らかとなった。まず、本研究により確認された特性に関して、既報特性と同様な特性を列挙する。

「ガス流」とプラズマの相互作用を対象として、シュリーレン法によるガスの可視化計測による研究を行った。その結果、プラズマ生成によりガスの乱流化が促進され、印加電圧を上昇させることで乱流化は更に促進されることを観察した。さらに、プラズマフレアに対して外部静電場を印加することで、電場方向にプラズマフレアが屈曲することを観察した。(第3章)

「発光伝播」を対象として、プラズマフレアの高時間分解の画像計測による研究を行った。その結果、正と負のストリーマの伝播、空間的に連続な発光の発生、そしてストリーマが伝播し対象物に到達した後に空間的に連続な発光が発生することを観察した。また、空間的に連続な発光の中にストリーションが発生することを観察した。(第4章)

「活性種」を対象として、発光分光法による空間分解計測による研究を行った。その結果、作動ガス由来の活性種からの発光に加えて、大気成分由来の活性種からの発光を観察し、さらに接地導電体の対象物が存在する場合は発光強度が増加し、特に対象物表面近傍では急激に発光強度が増加することを観察した。また、He_LEAPP 及び Ar_LEAPP の発光について、作動ガス由来の発光の相違を除くと、相違点は N_2^+ の発光の有無であることを観察した。(第 5 章)

上述のように、本研究が対象とした LEAPP は、既存研究で報告されている特性と基本的に同じ特性を有していた。しかしながら、作動ガスや対象物の有無、そして照射距離などの放電条件を変化させることで、これらの特性が大きく変化することを見出した。以下に、本研究により新たに見出した現象や考察について述べる。

プラズマフレアに対する外部静電場の印加は、プラズマ生成に伴うガス流の乱流化を更に促進することを明らかにした。また、この時プラズマフレアが電場方向に屈曲するだけでなく、ガス流も同様に屈曲していることを示した。この外部電場印加におけるガス流屈曲現象について、外部電場によって形成されたイオンリッチ領域において電場加速されたイオンが中性粒子と衝突し、マクロな運動量移行が生じたことがガス流屈曲の要因であると考察した。この考察を基に、簡易モデル計算を行った結果、実験結果と整合性のある計算結果が得られ、本考察の妥当性を確認した。(第 3 章)

プラズマ源と対象物間の距離は、発光伝播現象へと大きく影響することを本研究は明らかにした。特にプラズマフレアが対象物に到達するか否かでは、伝播特性が大きく変化した。

- ・フレアが対象物表面に到達しない場合: 正電流時に正ストリーマの伝播のみが現れる。
- ・フレアが対象物表面に到達する場合: 正ストリーマ伝播後に、空間的に連続な発光が現れる。

照射距離を更に短くした場合、正電流時に正ストリーマ、及び負のストリーマが 1 周期毎に交互に現れる倍周期現象が現れた。この現象はこれまでに報告のない新しい現象であった。電流波形との対応から、この現象にはストリーマ伝播開始時における直前の放電からの残留電荷が関与している可能性があると考えた。また、ストリーマヘッド後方に現れるストリーションを本研究が初めて確認した。(第 4 章)

発光分光により得られる活性種の生成挙動について、Ar_LEAPP では局所電場が形成され、高速電子による電離・励起衝突が活発となる対象物表面近傍においても、 N_2^+ の発光が観測されないことを見出した。空気の巻き込み量が多く、 N_2^+ が生成されやすい領域では、 N_2 の振動励起により電子温度が低下することが要因である可能性がある。このことから、 N_2^+ の発光は He^m によるペニング電離反応が主要過程であると考察した。(第 5 章)

以上のプラズマ特性に関する研究を基盤として、本研究では、プラズマの血液成分への作用として、特に血清タンパク質凝集現象に着目し、プラズマの電気的特性及び活性種との関係について調べた。作動ガスとして総流量を 1.0 l/min に設定した He ガス、He-Ar 混合ガス、及び Ar ガスを用いて異なる LEAPP を生成し、血清アルブミン溶液への照射実験を行った。その結果、He_LEAPP が最も血清アルブミン溶液の凝集効果が高く、Ar ガスの混合割合の増加に伴って凝集効果が低下することを見出した。このことは、He_LEAPP の方が Ar_LEAPP よりも血液凝固促進効果が高い理由の一つとして、タンパク質の凝集効果の違いが関係していることを示唆する。プラズマ特性の計測から、タンパク質凝集現象とプラズマが生成する活性種の関係について、次の点を明らかにした。

・多くのプラズマ応用で重要とされる大気中で生成される NO や OH は、凝集現象の主要因子である可能性が低い。

・溶液中における He^m によるペニング電離反応は、タンパク質凝集に不可欠な条件ではない。

・凝集促進現象の要因として、荷電粒子の振る舞いについて今後調べることが重要である。

また、Ar ガスの混合割合の高い LEAPP 及び Ar_LEAPP は、次の点が Ar ガスの混合割合の低い LEAPP や He_LEAPP とは異なっていることを明らかにした。以下の現象は、むしろ凝集を阻害する要因となっている可能性が考えられる。

・荷電粒子の投入が He_LEAPP と比べて短時間に行われるため、再結合等により荷電粒子が早く失われる可能性がある。

・He_LEAPP と比べて放電が安定しておらず、投入する荷電粒子量が周期ごとに異なる。

・Ar 原子は重いため、溶液に対する流体的作用が He よりも大きく、溶液表面の変形や振動が生じる。

今後、He_LEAPP、及び Ar_LEAPP によりそれぞれ凝集したタンパク質の構造等を調べることで、どのような過程を経て凝集したかを推察できる可能性があると考えられる。(第 6 章)

本研究では、産総研が開発した装置による LEAPP の特性を多元的に計測し、基本的にはこれまでの各 APPJ に関する特性計測の報告と同様であること確認した。一方で、こうした特性は、同じ装置であっても作動ガス、及びプラズマ源と対象物間の距離等のプラズマの生成条件によって大きく変化することを明らかにした。このことは、血液凝固促進現象を誘起する最適な条件が存在することを示唆する。

今後、本研究が明らかにしたプラズマ生成条件の相違による LEAPP の特性の変化について、それらと血液凝固促進効果との相関関係に関する詳細な解析を通して、より効果的なプラズマ

止血機器の開発、及び APPJ の生体応用を進展させる新たな知見の発見へとつながることが期待される。

参考文献

- [1] 菅井秀郎 2000 プラズマエレクトロニクス (株式会社 オーム社)
- [2] 日本学術振興会プラズマ材料科学大153委員会 2009 大気圧プラズマ 基礎と応用 (株式会社 オーム社)
- [3] 沖野晃俊 2017 大気圧プラズマの技術とプロセス開発 (株式会社 シーエムシー出版)
- [4] 立花邦夫, 石井彰三, 寺嶋和夫 and 白藤立 2009 マイクロプラズマ 基礎と応用 (株式会社 オーム社)
- [5] 堤井信力 1997 プラズマ基礎工学 増補版 (株式会社 内田老鶴圃)
- [6] Tachibana K 2006 Current status of microplasma research *IEEJ Trans. Electr. Electron. Eng.* **1** 145–55
- [7] Lu X, Laroussi M and Puech V 2012 On atmospheric-pressure non-equilibrium plasma jets and plasma bullets *Plasma Sources Sci. Technol.* **21** 34005
- [8] Fridman G, Friedman G, Gutsol A, Shekhter A B, Vasilets V N and Fridman A 2008 Applied Plasma Medicine *Plasma Process. Polym.* **5** 503–33
- [9] Lim J-P, Uhm H S and Li S-Z 2007 Influence of oxygen in atmospheric-pressure argon plasma jet on sterilization of *Bacillus atrophaeus* spores *Phys. Plasmas* **14** 93504
- [10] Laroussi M 2005 Low temperature plasma-based sterilization: Overview and state-of-the-art *Plasma Process. Polym.* **2** 391–400
- [11] Takai E, Ikawa S, Kitano K, Kuwabara J and Shiraki K 2013 Molecular mechanism of plasma sterilization in solution with the reduced pH method: importance of permeation of HOO radicals into the cell membrane *J. Phys. D. Appl. Phys.* **46** 295402
- [12] Fridman G, Peddinghaus M, Ayan H, Fridman A, Balasubramanian M, Gutsol A, Brooks A and Friedman G 2006 Blood coagulation and living tissue sterilization by floating-electrode dielectric barrier discharge in air *Plasma Chem. Plasma Process.* **26** 425–42
- [13] Lee K, Paek K, Ju W and Lee Y 2006 Sterilization of Bacteria, Yeast, and Bacterial Endospores by Atmospheric-Pressure Cold Plasma using Helium and Oxygen *J. Microbiol.* **44** 269–75
- [14] Ikawa S, Kitano K and Hamaguchi S 2010 Effects of pH on bacterial inactivation in aqueous solutions due to low-temperature atmospheric pressure plasma application *Plasma Process. Polym.* **7** 33–42
- [15] Rossi F, Kylián O, Rauscher H, Hasiwa M and Gilliland D 2009 Low pressure plasma discharges for the sterilization and decontamination of surfaces *New J. Phys.* **11** 115017
- [16] 永津雅章 2007 3. プラズマ滅菌 *J. Plasma Fusion Res. Ser.* **83** 601–6
- [17] Nakajima N, Ito Y, Yokoyama K, Uno A, Kato K, Iwasaki A, Arakawa Y, Kinukawa N, Nemoto N and Lacy E R 2005 Low temperature plasma equipment applied on surgical hemostasis and wound healings *Gastroenterology* **128** A401–2
- [18] Nastuta A V, Topala I, Grigoras C, Pohoata V and Popa G 2011 Stimulation of wound healing by helium atmospheric pressure plasma treatment *J. Phys. D. Appl. Phys.* **44** 105204
- [19] Kim H Y, Kang S K, Park S M, Jung H Y, Choi B H, Sim J Y and Lee J K 2015 Characterization and Effects of Ar / Air Microwave Plasma on Wound Healing *Plasma Process. Polym.* **12** 1423–34
- [20] Haertel B, von Woedtke T, Weltmann K D and Lindequist U 2014 Non-thermal atmospheric-pressure plasma possible application in wound healing *Biomol. Ther.* **22** 477–90
- [21] Garcia-Alcantara E, Lopez-Callejas R, Morales-Ramirez P R, Pena-Eguiluz R, Fajardo-Munoz R, Mercado-Cabrera A, Barocio S R, Valencia-Alvarado R, Rodriguez-Mendez B G, Munoz-Castro A E, Piedad-Beneitez A de la and Rojas-Olmedo I A 2013 Accelerated mice skin acute wound healing in vivo by combined treatment of argon and helium plasma needle *Arch. Med. Res.* **44** 169–77
- [22] Isbary G, Morfill G, Zimmermann J, Shimizu T and Stolz W 2011 Cold atmospheric plasma: A successful treatment of lesions in hailey-hailey disease *Arch. Dermatol.* **147** 388–90
- [23] Isbary G, Shimizu T, Zimmermann J L, Heinlin J, Al-Zaabi S, Rechfeld M, Morfill G E, Karrer S and Stolz W 2014 Randomized placebo-controlled clinical trial showed cold atmospheric argon plasma relieved acute pain and accelerated healing in herpes zoster *Clin. Plasma Med.* **2** 50–5
- [24] Keidar M 2015 Plasma for cancer treatment *Plasma Sources Sci. Technol.* **24** 33001

- [25] Ikeda J I, Tsuruta Y, Nojima S, Sakakita H, Hori M and Ikehara Y 2015 Anti-Cancer Effects of Nonequilibrium Atmospheric Pressure Plasma on Cancer-Initiating Cells in Human Endometrioid Adenocarcinoma Cells *Plasma Process. Polym.* **12** 1370–6
- [26] Kim C-H, Kwon S, Bahn J H, Lee K, Jun S I, Rack P D and Baek S J 2010 Effects of atmospheric nonthermal plasma on invasion of colorectal cancer cells. *Appl. Phys. Lett.* **96** 243701
- [27] Kim W, Woo K-C, Kim G-C and Kim K-T 2011 Nonthermal-plasma-mediated animal cell death *J. Phys. D. Appl. Phys.* **44** 13001
- [28] Fukumoto S 1993 Trends of Particle Beam Cancer Therapy. *J. At. Energy Soc. Japan* **35** 885–90
- [29] Tanaka H, Mizuno M, Ishikawa K, Nakamura K, Kajiyama H, Kano H, Kikkawa F and Hori M 2011 Plasma-Activated Medium Selectively Kills Glioblastoma Brain Tumor Cells by Down-Regulating a Survival Signaling Molecule, AKT Kinase *Plasma Med.* **1** 265–77
- [30] Kurake N, Tanaka H, Ishikawa K, Kondo T, Sekine M, Nakamura K, Kajiyama H, Kikkawa F, Mizuno M and Hori M 2016 Cell survival of glioblastoma grown in medium containing hydrogen peroxide and/or nitrite, or in plasma-activated medium *Arch. Biochem. Biophys.* **605** 102–8
- [31] Kurake N, Tanaka H, Ishikawa K, Takeda K, Hashizume H, Nakamura K, Kajiyama H, Kondo T, Kikkawa F, Mizuno M and Hori M 2017 Effects of $\bullet\text{OH}$ and $\bullet\text{NO}$ radicals in the aqueous phase on H_2O_2 and NO_2^- generated in plasma-activated medium *J. Phys. D. Appl. Phys.* **50** 155202
- [32] Kalghatgi S, Fridman G, Nagaraj G, Peddinghaus M, Balasubramanian M, Brooks A and Gutsol A 2007 Mechanism of Blood Coagulation by Non-Equilibrium Atmospheric Pressure Dielectric Barrier Discharge Plasma *IEEE Trans. Plasma Sci.* **35** 1559–66
- [33] Kuo S P, Tarasenko O, Chang J, Popovic S, Chen C Y, Fan H W, Scott A, Lahiani M, Alusta P, Drake J D and Nikolic M 2009 Contribution of a portable air plasma torch to rapid blood coagulation as a method of preventing bleeding *New J. Phys.* **11** 115016
- [34] Dobrynin D, Wasko K, Friedman G, Fridman A a. and Fridman G 2011 Fast Blood Coagulation of Capillary Vessels by Cold Plasma: A Rat Ear Bleeding Model *Plasma Med.* **1** 241–7
- [35] Arjunan K P, Friedman G, Fridman A and Clyne A M 2012 Non-thermal dielectric barrier discharge plasma induces angiogenesis through reactive oxygen species. *J. R. Soc.* **9** 147–57
- [36] Ikehara Y, Sakakita H, Shimizu N, Ikehara S and Nakanishi H 2013 Formation of Membrane-like Structures in Clotted Blood by Mild Plasma Treatment during Hemostasis *J. Photopolym. Sci. Technol.* **26** 555–7
- [37] Ikehara S, Sakakita H, Ishikawa K, Akimoto Y, Yamaguchi T, Yamagishi M, Kim J, Ueda M, Ikeda J and Nakanishi H 2015 Plasma Blood Coagulation Without Involving the Activation of Platelets and Coagulation Factors *Plasma Process. Polym.* **12** 1348–53
- [38] Miyamoto K, Ikehara S, Takei H, Akimoto Y, Sakakita H, Ishikawa K, Ueda M, Ikeda J, Yamagishi M, Kim J, Yamaguchi T, Nakanishi H, Shimizu T, Shimizu N, Hori M and Ikehara Y 2016 Red Blood Cell Coagulation Induced by Low-temperature Plasma Treatment *Arch. Biochem. Biophys.* **605** 95–101
- [39] Nomura Y, Takamatsu T, Kawano H, Miyahara H, Okino A, Yoshida M and Azuma T 2017 Investigation of blood coagulation effect of nonthermal multigas plasma jet in vitro and in vivo *J. Surg. Res.* **219** 302–9
- [40] Bekeschus S, Brüggemeier J, Hackbarth C, von Woedtke T, Partecke L-I and van der Linde J 2017 Platelets are key in cold physical plasma-facilitated blood coagulation in mice *Clin. Plasma Med.* **7–8** 58–65
- [41] Miyamoto K, Ikehara S, Sakakita H and Ikehara Y 2017 Low temperature plasma equipment applied on surgical hemostasis and wound healings *J. Clin. Biochem. Nutr.* **60** 25–8
- [42] Ke Z and Huang Q 2016 Haem-assisted dityrosine-cross-linking of fibrinogen under non-thermal plasma exposure: one important mechanism of facilitated blood coagulation. *Sci. Rep.* **6** 26982
- [43] 高木浩一, 内野敏剛, 内田諭, 小田昭紀, 佐藤岳彦 and 勝木淳 2014 2. プラズマによる農業応用の基礎 *J. Plasma Fusion Res. Ser.* **90** 534–40
- [44] Ito M, Ohta T and Hori M 2012 Plasma agriculture *J. Korean Phys. Soc.* **60** 937–43
- [45] Park D P, Davis K, Gilani S, Alonzo C A, Dobrynin D, Friedman G, Fridman A, Rabinovich A and Fridman G 2013 Reactive nitrogen species produced in water by non-equilibrium plasma increase plant growth rate and nutritional yield *Curr. Appl. Phys.* **13** S19–29
- [46] Koga K, Thapanut S, Amano T, Seo H, Itagaki N, Hayashi N and Shiratani M 2016 Simple

- method of improving harvest by nonthermal air plasma irradiation of seeds of *Arabidopsis thaliana* (L.) *Appl. Phys. Express* **9** 16201
- [47] Grund K E, Storek D and Farin G 1994 Endoscopic argon plasma coagulation (APC) first clinical experiences in flexible endoscopy. *Endosc. Surg. Allied Technol.* **2** 42–6
- [48] Sakakita H and Ikehara Y 2010 Irradiation Experiments on a Mouse Using a Mild-Plasma Generator for Medical Applications *Plasma Fusion Res.* **5** S2117
- [49] Sakakita H, Kiyama S, Kim J, Yamada H, Niwa T, Shimizu N, Seto Y and Ichinose M 2015 Study of the Power Distribution of Each Impedance in the Electrical Circuit of Ionized Gas Coagulation Equipment *Plasma Med.* **5** 189–203
- [50] Kim J, Sakakita H, Yamada H, Ikehara S, Nakanishi H, Niwa T, Shimizu N and Ichinose M 2015 Study on Thermal Characteristics of Ionized Gas Coagulation Equipment *Plasma Med.* **5** 99–108
- [51] 原田玲子, 佐伯由香 and 内田さえ 2015 人体の構造と機能 (医歯薬出版株式会社)
- [52] Sakakita H, Ikehara Y and Kiyama S 2012 Plasma irradiation treatment device WO 2012005132 A1
- [53] Liu C-T, Kumakura T, Ishikawa K, Hashizume H, Takeda K, Ito M, Hori M and Wu J-S 2016 Effects of assisted magnetic field to an atmospheric-pressure plasma jet on radical generation at the plasma-surface interface and bactericidal function *Plasma Sources Sci. Technol.* **25** 65005
- [54] Isbary G, Heinlin J, Shimizu T, Zimmermann J L, Morfill G, Schmidt H U, Monetti R, Steffes B, Bunk W, Li Y, Klaempfl T, Karrer S, Landthaler M and Stolz W 2012 Successful and safe use of 2 min cold atmospheric argon plasma in chronic wounds: Results of a randomized controlled trial *Br. J. Dermatol.* **167** 404–10
- [55] Shimizu T, Steffes B, Pompl R, Jamitzky F, Bunk W, Ramrath K, Georgi M, Stolz W, Schmidt H U, Urayama T, Fujii S and Morfill G E 2008 Characterization of microwave plasma torch for decontamination *Plasma Process. Polym.* **5** 577–82
- [56] プラズマ・核融合学会 2006 プラズマ診断の基礎と応用 (株式会社 コロナ社)
- [57] Nikiforov A Y, Leys C, Gonzalez M A and Walsh J L 2015 Electron density measurement in atmospheric pressure plasma jets: Stark broadening of hydrogenated and non-hydrogenated lines *Plasma Sources Sci. Technol.* **24** 34001
- [58] Urabe K, Akiyama T and Terashima K 2014 Application of phase-modulated dispersion interferometry to electron-density diagnostics of high-pressure plasma *J. Phys. D: Appl. Phys.* **47** 262001
- [59] Tomita K, Urabe K, Shirai N, Sato Y, Hassaballa S, Bolouki N, Yoneda M, Shimizu T and Uchino K 2016 Electron density change of atmospheric-pressure plasmas in helium flow depending on the oxygen/nitrogen ratio of the surrounding atmosphere *Jpn. J. Appl. Phys.* **55** 2–7
- [60] Urabe K, Shirai N, Tomita K, Akiyama T and Murakami T 2016 Diagnostics of atmospheric-pressure pulsed-dc discharge with metal and liquid anodes by multiple laser-aided methods *Plasma Sources Sci. Technol.* **25** 45004
- [61] Chang Z-S, Zhang G-J, Shao X-J and Zhang Z-H 2012 Diagnosis of gas temperature, electron temperature, and electron density in helium atmospheric pressure plasma jet *Phys. Plasmas* **19** 73513
- [62] Teschke M, Kedzierski J, Finantu-Dinu E G, Korzec D and Engemann J 2005 High-speed photographs of a dielectric barrier atmospheric pressure plasma jet *IEEE Trans. Plasma Sci.* **33** 310–1
- [63] Karakas E, Koklu M and Laroussi M 2010 Correlation between helium mole fraction and plasma bullet propagation in low temperature plasma jets *J. Phys. D: Appl. Phys.* **43** 155202
- [64] Lu X, Naidis G V., Laroussi M and Ostrikov K 2014 Guided ionization waves: Theory and experiments *Phys. Rep.* **540** 123–66
- [65] Meek J M 1940 A theory of spark discharge *Phys. Rev.* **57** 722–8
- [66] 電気学会放電ハンドブック出版委員会 1998 放電ハンドブック (株式会社 オーム社)
- [67] Raether H 1964 *Electron avalanches and breakdown in gases* (London : Butterworths)
- [68] Chang J S, Hobson R M, 市川幸美 and 金田輝男 1982 電離気体の原子・分子過程 (東京電機大学出版局)
- [69] Yamada H, Sakakita H, Kato S, Kim J, Kiyama S, Fujiwara M, Itagaki H, Okazaki T, Ikehara S, Nakanishi H, Shimizu N and Ikehara Y 2016 Spectroscopy of reactive species produced by low-

- energy atmospheric-pressure plasma on conductive target material surface *J. Phys. D. Appl. Phys.* **49** 394001
- [70] Robert E, Sarron V, Darny T, Riès D, Dozias S, Fontane J, Joly L and Pouvesle J-M 2014 Rare gas flow structuration in plasma jet experiments *Plasma Sources Sci. Technol.* **23** 12003
- [71] Yambe K, Furuichi T and Ogura K 2014 Influence of Gas Flow on Plasma Length in Atmospheric Pressure Plasma Jet *JPS Conf. Proc.* **1** 15084
- [72] Settles G S 2001 *Schlieren and Shadowgraph Techniques: Visualizing Phenomena in Transparent Media* (Springer)
- [73] Boselli M, Colombo V, Ghedini E, Gherardi M, Laurita R, Liguori A, Sanibondi P and Stancampiano A 2014 Schlieren high-speed imaging of a nanosecond pulsed atmospheric pressure non-equilibrium plasma jet *Plasma Chem. Plasma Process.* **34** 853–69
- [74] Oh J, Olabanji O T, Hale C, Mariani R, Kontis K and Bradley J W 2011 Imaging gas and plasma interactions in the surface-chemical modification of polymers using micro-plasma jets *J. Phys. D. Appl. Phys.* **44** 155206
- [75] Liu L, Zhang Y and Ouyang J 2014 Behavior of Atmospheric Pressure Plasma Jet in External Electric Field *Plasma Sci. IEEE Trans.* **42** 2494–5
- [76] Olszewski P, Wagenaars E, McKay K, Bradley J W and Walsh J L 2014 Measurement and control of the streamer head electric field in an atmospheric-pressure dielectric barrier plasma jet *Plasma Sources Sci. Technol.* **23** 15010
- [77] Yamada H, Yamagishi Y, Sakakita H, Tsunoda S, Kasahara J, Fujiwara M, Kato S, Itagaki H, Kim J, Kiyama S, Fujiwara Y, Ikehara Y, Ikehara S, Nakanishi H and Shimizu N 2016 Bending and turbulent enhancement phenomena of neutral gas flow containing an atmospheric pressure plasma by applying external electric fields measured by schlieren optical method *Jpn. J. Appl. Phys.* **55** 01AB08
- [78] Naidis G V 2010 Modelling of streamer propagation in atmospheric-pressure helium plasma jets *J. Phys. D. Appl. Phys.* **43** 402001
- [79] Boeuf J P and Pitchford L C 2005 Electrohydrodynamic force and aerodynamic flow acceleration in surface dielectric barrier discharge *J. Appl. Phys.* **97** 103307
- [80] McFarland M, Albritton D L, Fehsenfeld F C, Ferguson E E and Schmeltekopf A L 1973 Flow-drift technique for ion mobility and ion-molecule reaction rate constant measurements. I. Apparatus and mobility measurements *J. Chem. Phys.* **59** 6629
- [81] Oh J-S, Walsh J L and Bradley J W 2012 Plasma bullet current measurements in a free-stream helium capillary jet *Plasma Sources Sci. Technol.* **21** 34020
- [82] Lu X and Laroussi M 2006 Dynamics of an atmospheric pressure plasma plume generated by submicrosecond voltage pulses *J. Appl. Phys.* **100** 63302
- [83] Jiang C, Chen M T and Gundersen M A 2009 Polarity-induced asymmetric effects of nanosecond pulsed plasma jets *J. Phys. D. Appl. Phys.* **42** 232002
- [84] Naidis G V. 2011 Simulation of streamers propagating along helium jets in ambient air: Polarity-induced effects *Appl. Phys. Lett.* **98** 2009–12
- [85] Walsh J L, Iza F, Janson N B, Law V J and Kong M G 2010 Three distinct modes in a cold atmospheric pressure plasma jet *J. Phys. D. Appl. Phys.* **43** 75201
- [86] Liu J J and Kong M G 2011 Sub-60 °C atmospheric helium–water plasma jets: modes, electron heating and downstream reaction chemistry *J. Phys. D. Appl. Phys.* **44** 345203
- [87] Gorcum A H Van 1935 Moving Striations in Neon-Gas At the Beginning of the Discharge *Physica* **2** 535–40
- [88] Pekarek L 1968 Ionization Waves (Striations) in a Discharge Plasma *Sov. Phys. Uspekhi* **11** 188–208
- [89] Robertson H S 1957 Moving striations in direct current glow discharges *Phys. Rev.* **105** 368–77
- [90] Hong Y C, Uhm H S and Yi W J 2008 Atmospheric pressure nitrogen plasma jet: Observation of striated multilayer discharge patterns *Appl. Phys. Lett.* **93** 51504
- [91] Kim S J, Chung T H and Bae S H 2010 Striation and plasma bullet propagation in an atmospheric pressure plasma jet *Phys. Plasmas* **17** 53504
- [92] Seo Y S, Lee H W, Mohamed A-A H and Lee J K 2011 Correlation of Striated Discharge Patterns With Operating Conditions in Helium and Argon Atmospheric-Pressure Plasma Jets *IEEE*

- Trans. Plasma Sci.* **39** 2324–5
- [93] Kang S K, Mohamed A H, Lee H W and Lee J K 2011 Droplet Striations Formed in a 900-MHz Microwave Argon Atmospheric-Pressure Plasma Jet *IEEE Trans. Plasma Sci.* **39** 2318–9
- [94] Lee H W, Kang S K, Won I H, Kim H Y, Kwon H C, Sim J Y and Lee J K 2013 Distinctive plume formation in atmospheric Ar and He plasmas in microwave frequency band and suitability for biomedical applications *Phys. Plasmas* **20** 123506
- [95] Schäfer J, Sperka J, Gött G, Zajčková L and Foest R 2014 High-Speed Visualization of Filament Instabilities and Self-Organization Effect in RF Argon Plasma Jet at Atmospheric Pressure *IEEE Trans. Plasma Sci.* **42** 2454–5
- [96] Fujiwara Y, Sakakita H, Yamada H, Yamagishi Y, Itagaki H, Kiyama S, Fujiwara M, Ikehara Y and Kim J 2016 Observations of multiple stationary striation phenomena in an atmospheric pressure neon plasma jet *Jpn. J. Appl. Phys.* **55** 10301
- [97] Yamada H, Shimizu T, Fujiwara M, Kato S, Fujiwara Y, Itagaki H, Kiyama S, Kim J, Ikehara S, Shimizu N, Nakanishi H, Ikehara Y and Sakakita H 2018 Measurements of Emission Propagation Phenomena in Low-Energy Atmospheric-Pressure Helium Plasma *Plasma Sources Sci. Technol.* in submission
- [98] Wu S and Lu X 2014 The role of residual charges in the repeatability of the dynamics of atmospheric pressure room temperature plasma plume *Phys. Plasmas* **21** 123509
- [99] Xia Y, Liu D, Wang W, Bi Z, Wang X, Niu J, Ji L, Song Y and Qi Z 2016 Effects of previous ionization and excitation on the ionization wave propagation along the dielectric tube *J. Phys. D. Appl. Phys.* **49** 165202
- [100] Wu S, Lu X, Liu D, Yang Y, Pan Y and Ostrikov K 2014 Photo-ionization and residual electron effects in guided streamers *Phys. Plasmas* **21** 103508
- [101] Ono R 2016 Optical diagnostics of reactive species in atmospheric-pressure nonthermal plasma *J. Phys. D. Appl. Phys.* **49** 83001
- [102] Sarani A, Nikiforov A Y and Leys C 2010 Atmospheric pressure plasma jet in Ar and Ar/H₂O mixtures: Optical emission spectroscopy and temperature measurements *Phys. Plasmas* **17** 63504
- [103] Zhu X-M and Pu Y-K 2010 Optical emission spectroscopy in low-temperature plasmas containing argon and nitrogen: determination of the electron temperature and density by the line-ratio method *J. Phys. D. Appl. Phys.* **43** 403001
- [104] Yonemori S and Ono R 2014 Flux of OH and O radicals onto a surface by an atmospheric-pressure helium plasma jet measured by laser-induced fluorescence *J. Phys. D. Appl. Phys.* **47** 125401
- [105] Hoskinson A R, Gregorio J, Hopwood J, Galbally-Kinney K, Davis S J and Rawlins W T 2016 Argon metastable production in argon-helium microplasmas *J. Appl. Phys.* **119** 233301
- [106] Niermann B, Reuter R, Kuschel T, Benedikt J, Böke M and Winter J 2012 Argon metastable dynamics in a filamentary jet micro-discharge at atmospheric pressure *Plasma Sources Sci. Technol.* **21** 34002
- [107] Urabe K, Morita T, Tachibana K and Ganguly B N 2010 Investigation of discharge mechanisms in helium plasma jet at atmospheric pressure by laser spectroscopic measurements *J. Phys. D. Appl. Phys.* **43** 95201
- [108] Seo Y S, Mohamed A H, Woo K C, Lee H W, Lee J K and Kim K T 2010 Comparative Studies of Atmospheric Pressure Plasma Characteristics Between He and Ar Working Gases for Sterilization *IEEE Trans. Plasma Sci.* **38** 2954–62
- [109] Olenici-Craciunescu S B, Müller S, Michels A, Horvatic V, Vadla C and Franzke J 2011 Spatially resolved spectroscopic measurements of a dielectric barrier discharge plasma jet applicable for soft ionization *Spectrochim. Acta Part B* **66** 268–73
- [110] Kramida A, Ralchenko Y and Reader J 2017 NIST Atomic Spectra Database
- [111] Pearse R W . and Gaydon A . 1950 *The Identification of Molecular Spectra* (Springer US)
- [112] PLASUS Ingenieurbüro 2005 PLASUS Specline
- [113] Badnell N R 1984 Electron impact excitation of He *J. Phys. B At. Mol. Phys.* **17** 4013–32
- [114] Rapp D and Englander-Golden P 1965 Total Cross Sections for Ionization and Attachment in Gases by Electron Impact. I. Positive Ionization *J. Chem. Phys.* **43** 1464–79
- [115] Itikawa Y 2006 Cross sections for electron collisions with nitrogen molecules *J. Phys. Chem.*

- Ref. Data* **35** 31–53
- [116] Cosby P C 1993 Electron-impact dissociation of nitrogen Electron-impact dissociation of nitrogen *J. Chem. Phys.* **98** 9544–53
- [117] Chutjian A and Cartwright D C 1981 Electron-impact excitation of electronic states in argon at incident energies between 16 and 100 eV *Phys. Rev. A* **23** 2178–93
- [118] Alves L L and Ferreira C M 1991 Electron kinetics in weakly ionized helium under DC and HF applied electric fields *J. Phys. D. Appl. Phys.* **24** 581–92
- [119] Tachibana K 1986 Excitation of the 1s5, 1s4, 1s3, and 1s2 levels of argon by low-energy electrons *Phys. Rev. A* **34** 1007–15
- [120] Chung S and Chun C L 1972 Excitation of the Electronic States of the Nitrogen Molecule by Electron Impact* *Phys. Rev. A* **6** 988–1002
- [121] Krishnakumar E and Srivastava S K 1990 Cross sections for the production of N^+_{2} , $N^+ + N^{2+}_{2}$ and N^{2+} by electron impact on N_2 *J. Phys. B At. Mol. Opt. Phys.* **23** 1893–903
- [122] Cosby P C 1993 Electron-impact dissociation of oxygen *J. Chem. Phys.* **98** 9560–9
- [123] Itikawa Y and Mason N 2005 Cross sections for electron collisions with water molecules *J. Phys. Chem. Ref. Data* **34** 1–22
- [124] Eichwald O, Yousfi M, Hennad A and Benabdessadok M D 1997 Coupling of chemical kinetics, gas dynamics, and charged particle kinetics models for the analysis of NO reduction from flue gases *J. Appl. Phys.* **82** 4781
- [125] Niemi K, Waskoenig J, Sadeghi N, Gans T and O’Connell D 2011 The role of helium metastable states in radio-frequency driven helium-oxygen atmospheric pressure plasma jets: Measurement and numerical simulation *Plasma Sources Sci. Technol.* **20** 55005
- [126] Emmert F, Angermann H H, Dux R and Langhoff H 1988 Reaction kinetics of the He(2P) and the He $2^*(a,v)$ states in high-density helium *J. Phys. D. Appl. Phys.* **21** 667–74
- [127] Kannari F, Suda A, Obara M and Fujioka T 1983 Theoretical Simulation of Electron-Beam-Excited Xenon-Chloride (XeCl) Lasers *IEEE J. Quantum Electron.* **19** 1587–600
- [128] Pouvesle J M, Bouchoule A and Stevefelt J 1982 Modeling of the charge transfer afterglow excited by intense electrical discharges in high pressure helium nitrogen mixtures *J. Chem. Phys.* **77** 817–25
- [129] Bourène M and Calvé J Le 1973 De-excitation cross sections of metastable argon by various atoms and molecules *J. Chem. Phys.* **58** 1452–8
- [130] Pouvesle J M, Khacef A, Stevefelt J, Jahani H, Gylys V T and Collins C B 1988 Study of two-body and three-body channels for the reaction of metastable helium atoms with selected atomic and molecular species *J. Chem. Phys.* **88** 3061–71
- [131] Piper L G, Velazco J E and Setser D W 1973 Quenching cross sections for electronic energy transfer reactions between metastable argon atoms and noble gases and small molecules *J. Chem. Phys.* **59** 3323–40
- [132] Shibata T, Fukuyama T and Kuchitsu K 1973 Ionizing Collisions of the Metastable and Long-lived Highly Excited States of Helium Atoms with Water Vapor *J. Mass Spectrom. Soc. Jpn.* **21** 217–21
- [133] Sanderes R A and Muschlitz E E 1977 Chemiionization and secondary ion reactions in H₂O and D₂O *Int. J. Mass Spectrom. Ion Phys.* **23** 99–108
- [134] Kossyi I A, Kostinsky A Y, Matveyev A A and Silakov V P 1992 Kinetic Scheme of the Non-Equilibrium Discharge in Nitrogen-Oxygen Mixtures *Plasma Sources Sci. Technol.* **1** 207–20
- [135] Atkinson R, Baulch D L, Cox R A, Crowley J N, Hampson R F, Hynes R G, Jenkin M E, Rossi M J and Troe J 2003 Evaluated kinetic and photochemical data for atmospheric chemistry: Part 1 - gas phase reactions of Ox, HOx, NOx and SOx species *Atmos. Chem. Phys. Discuss.* **3** 6179–699
- [136] Stafford D S and Kushner M J 2004 O₂(1Δ) production in He/O₂ mixtures in flowing low pressure plasmas *J. Appl. Phys.* **96** 2451–65
- [137] Atkinson R, Baulch D L, Cox R A, Hampson R F, Kerr Chairman J A and Troe J 1989 Evaluated Kinetic and Photochemical Data for Atmospheric Chemistry: Supplement III. IUPAC Subcommittee on Gas Kinetic Data Evaluation for Atmospheric Chemistry *J. Phys. Chem. Ref. Data* **18** 881–1097
- [138] 藤博幸 2010 タンパク質の立体構造入門 (株式会社 講談社)

- [139] 長谷俊治, 高尾、敏文 and 高木、淳一 2009 タンパク質をみる –構造と挙動 (株式会社 化学同人)
- [140] Coen C J, Blanch H W and Prausnitz J M 1995 Salting-out of aqueous proteins - phase-equilibria and intermolecular potentials *AIChE J.* **41** 996–1004
- [141] Foster P R, Dunnill P and Lilly M D 1976 The kinetics of protein salting-out: Precipitation of yeast enzymes by ammonium sulfate *Biotechnol. Bioeng.* **18** 545–80
- [142] Ristenpart W D, Aksay I A and Saville D A 2004 Assembly of colloidal aggregates by electrohydrodynamic flow: Kinetic experiments and scaling analysis *Phys. Rev. E - Stat. Nonlinear, Soft Matter Phys.* **69** 1–8
- [143] Zhang K Q and Liu X Y 2009 Controlled formation of colloidal structures by an alternating electric field and its mechanisms *J. Chem. Phys.* **130** 184901
- [144] Niermann B, Böke M, Sadeghi N and Winter J 2010 Space resolved density measurements of argon and helium metastable atoms in radio-frequency generated He-Ar micro-plasmas *Eur. Phys. J. D* **60** 489–95
- [145] 白藤立, 齋藤永広, 高井治, 朽久保文嘉, 安岡康一, 金子俊郎, 石島達夫, 高橋憲司, 竹内希 and 白井直機 2013 液体が接するプラズマ「プラズマ電気化学」表面化学 **34** 547–52
- [146] Shirafuji T, Nakamura A and Tochikubo F 2014 Numerical Simulation of Electric Double Layer in Contact with Dielectric Barrier Discharge *Proc. 12th Asia Pacific Phys. Conf.* **15058** 323

研究業績

(I) 論文リスト

1. 誌上発表

① [国際誌 査読有り 筆頭]

- 1) **Hiromasa Yamada**, Yusuke Yamagishi, Hajime Sakakita, Syuichiro Tsunoda, Jiro Kasahara, Masanori Fujiwara, Susumu Kato, Hiroto Itagaki, Jaeho Kim, Satoru Kiyama, Yutaka Fujiwara, Yuzuru Ikehara, Sanae Ikehara, Hayao Nakanishi, and Nobuyuki Shimizu, “*Bending and turbulent enhancement phenomena of neutral gas flow containing an atmospheric pressure plasma by applying external electric fields measured by schlieren optical method*”, Japanese Journal of Applied Physics, Vol. 55, 01AB08, (2015), pp. 1-5.
- 2) **Hiromasa Yamada**, Hajime Sakakita, Susumu Kato, Jaeho Kim, Satoru Kiyama, Masanori Fujiwara, Hiroto Itagaki, Toshiya Okazaki, Sanae Ikehara, Hayao Nakanishi, Nobuyuki Shimizu, and Yuzuru Ikehara, “*Spectroscopy of reactive species produced by low-energy atmospheric-pressure plasma on conductive target material surface*”, J. Phys. D: Appl. Phys., vol. 49, no. 39, (2016), pp. 394001-1–394001-11.

② [国際誌 査読有り 非筆頭]

- 1) Yutaka Fujiwara, Hajime Sakakita, **Hiromasa Yamada**, Yusuke Yamagishi, Hiroto Itagaki, Satoru Kiyama, Masanori Fujiwara, Yuzuru Ikehara, and Jaeho Kim, “*Observations of multiple stationary striation phenomena in an atmospheric pressure neon plasma jet*”, Japanese Journal of Applied Physics, Vol. 55, 010301, (2015), pp. 1-4.
- 2) Hajime Sakakita, Satoru Kiyama, Jaeho Kim, **Hiromasa Yamada**, Toru Niwa, Nobuyuki Shimizu, Yasuyuki Seto, Masao Ichinose and Yuzuru Ikehara, “*Study on the Power Distribution of Each Impedance in the Electric Circuit of the Ionized Gas Coagulation Equipment*”, J. Plasma medicine, International Society for Plasma Medicine, Vol 5-2, (2016), pp 189 - 203.
- 3) Jaeho Kim, Hajime Sakakita, **Hiromasa Yamada**, Sanae Ikehara, Hayao Nakanishi, Toru Niwa, Nobuyuki Shimizu, Masao Ichinose and Yuzuru Ikehara, “*Study on Thermal Characteristics of the Ionized Gas Coagulation Equipment*”, J. Plasma medicine, International Society for Plasma Medicine, Vol 5-2, (2016), pp 99 - 108.

(II) 国際会議等における発表

1. 招待・依頼講演

① [学会：国際]

- 1) **Hiromasa Yamada**, Hajime Sakakita, Susumu Kato, Masanori Fujiwara, Hiroto Itagaki, Jaeho Kim, Satoru Kiyama, Sanae Ikehara, Hayao Nakanishi, Nobuyuki Shimizu, Takumi Kumakura, Keigo Takeda, Kenji Ishikawa, Masaru Hori and Yuzuru Ikehara, “*Diagnostics of low energy atmospheric pressure plasma for medical application*”, International Workshop on Plasma Medical Science Innovation, Nagoya University (Japan), (2016. 3). 【出席・口頭発表】

② [学会：国内]

- 2) **山田大将**, 「プラズマの低侵襲止血処置への展開 現状と課題 (若手が語るプラズマの新規医療応用～創傷治療・止血・再生医療への展開～)」, プラズマ医療科学の未来を若手が語る会 in 日本橋, 日本橋, (2017. 5). 【出席・口頭発表】

2. 口頭発表・ポスター発表

① [国際 査読有り 筆頭または登壇者]

- 1) **Hiromasa Yamada**, Jaeho Kim, Hajime Sakakita, Yuzuru Ikehara, Akiko Kubota, Satoru Kiyama, Yusuke Yamagishi, Masanori Fujiwara, Sanae Ikehara, Hayao Nakanishi, Nobuyuki Shimizu, Masao Ichinose, and Toru Niwa, “*Characteristic measurement minimally invasive plasma used in medical applications*”, 8th International Conference on Reactive Plasmas 31st Symposium on

- Plasma Processing, Fukuoka (Japan), (2014. 2). 【出席・ポスター発表】
- 2) **Hiromasa Yamada**, Yusuke Yamagishi, Hajime Sakakita, Jaeho Kim, Yuzuru Ikehara, Toshiya Okazaki, Satoru Kiyama, Masanori Fujiwara, Sanae Ikehara, Hayao Nakanishi, Nobuyuki Shimizu, Masao Ichinose, and Toru Niwa, “*Characteristic measurements of a plasma flare of medical equipment using a low temperature plasma*”, 5th International Conference on Plasma Medicine (ICPM 5), Nara (Japan), (2014. 5). 【出席・ポスター発表】
 - 3) **Hiromasa Yamada**, Hajime Sakakita, Jaeho Kim, Yuzuru Ikehara, Toshiya Okazaki, Satoru Kiyama, Yusuke Yamagishi, Masanori Fujiwara, Sanae Ikehara, Hayao Nakanishi, Nobuyuki Shimizu, Masao Ichinose, and Toru Niwa, “*Measurements of the active species produced by minimally invasive plasma for medical applications*”, Plasma Conference 2014, Niigata (Japan), (2014. 11). 【出席・ポスター発表】
 - 4) **Hiromasa Yamada**, Hajime Sakakita, Yuzuru Ikehara, Jaeho Kim, Satoru Kiyama, Masanori Fujiwara, Toshiya Okazaki, Sanae Ikehara, Hayao Nakanishi, and Nobuyuki Shimizu, “*Characteristic Measurements of a Minimally Invasive Plasma in a Gas Component Controlled Chamber*”, 2014 International Symposium on Dry Process, Yokohama (Japan), (2014. 11). 【出席・ポスター発表】
 - 5) **Hiromasa Yamada**, Hajime Sakakita, Yuzuru Ikehara, Jaeho Kim, Satoru Kiyama, Masanori Fujiwara, Hiroto Itagaki, Toshiya Okazaki, Sanae Ikehara, Hayao Nakanishi, and Nobuyuki Shimizu, “*Visible and Near-Infrared Spectroscopic Measurements of Reactive Species Produced by Low Temperature Atmospheric Pressure Plasma*”, The 2nd International Workshop on Plasma for Cancer Treatment (IWPCT-2), Nagoya (Japan), (2015. 3). 【出席・ポスター発表】
 - 6) **Hiromasa Yamada**, Hajime Sakakita, Yutaka Fujiwara, Yuzuru Ikehara, Jaeho Kim, Satoru Kiyama, Susumu Kato, Masanori Fujiwara, Hiroto Itagaki, Tomonori Hotta, Hayao Nakanishi, and Nobuyuki Shimizu, “*Measurements of Striation Phenomena in Low Energy Atmospheric Pressure Plasma Using the Optical Emission Spectroscopy*”, 9th international Conference on Reactive Plasma, Hawaii (USA), (2015. 10). 【出席・ポスター発表】
 - 7) **Hiromasa Yamada**, Hajime Sakakita, Yutaka Fujiwara, Atsusi Nonaka, Yuzuru Ikehara, Jaeho Kim, Satoru Kiyama, Susumu Kato, Masanori Fujiwara, Hiroto Itagaki, Tomonori Hotta, Hayao Nakanishi, and Nobuyuki Shimizu, “*Characteristic Measurements of a Low Energy Atmospheric Pressure Plasma by Optical Emission Spectroscopy*”, 4th Japan-Korea Joint Symposium on Plasma and Electrostatics Technologies for Environmental Application (PETEA 2015), Kyoto (Japan), (2015. 12). 【出席・ポスター発表】
 - 8) **Hiromasa Yamada**, Hajime Sakakita, Yuzuru Ikehara, Jaeho Kim, Satoru Kiyama, Susumu Kato, Masanori Fujiwara, Hiroto Itagaki, Tomonori Hotta, Sanae Ikehara, Hayao Nakanishi, and Nobuyuki Shimizu, “*Optical emission spectroscopic measurements of a low energy atmospheric pressure plasma flare to study the plasma induced blood coagulation*”, 8th International Symposium on Advanced Plasma Science and its Applications for Nitrides and Nanomaterials, Nagoya (Japan), (2016. 3) 【出席・ポスター発表】
 - 9) **Hiromasa Yamada**, Hajime Sakakita, Yuzuru Ikehara, Jaeho Kim, Satoru Kiyama, Susumu Kato, Masanori Fujiwara, Hiroto Itagaki, Tomonori Hotta, Sanae Ikehara, Hayao Nakanishi, and Nobuyuki Shimizu, “*Characteristic Measurements of a Low Energy Atmospheric Pressure Plasma for Blood Coagulation*”, 20th International Vacuum Congress, Busan (Korea), (2016. 8). 【出席・ポスター発表】
 - 10) **Hiromasa Yamada**, Tomonori Hotta, Hajime Sakakita, Yutaka Fujiwara, Jaeho Kim, Hiroto Itagaki, Masanori Fujiwara, Susumu Kato, Satoru Kiyama, Nobuyuki Shimizu, Hayao Nakanishi, and Yuzuru Ikehara, “*Review of plasma characteristic measurements of a Low Energy Atmospheric Pressure Plasma for Blood Coagulation*”, 6th International Conference on Plasma Medicine, Bratislava (Slovakia), (2016. 9). 【出席・ポスター発表】
 - 11) **Hiromasa Yamada**, Hajime Sakakita, Yutaka Fujiwara, Tomonori Hotta, Jaeho Kim, Hiroto Itagaki, Masanori Fujiwara, Susumu Kato, Satoru Kiyama, Nobuyuki Shimizu, Hayao Nakanishi,

and Yuzuru Ikehara, “*Study on Propagation Mode (Bullet or Striation) of a Low Energy Atmospheric Pressure Plasma*”, 6th International Conference on Plasma Medicine, Bratislava (Slovakia), (2016. 9). 【出席・ポスター発表】

- 12) **Hiromasa Yamada**, Hajime Sakakita, Yutaka Fujiwara, Masanori Fujiwara, Jaeho Kim, Hirotomo Itagaki, Susumu Kato, Tomonori Hotta, Satoru Kiyama, Sanae Ikehara, Nobuyuki Shimizu, Hayao Nakanishi, and Yuzuru Ikehara, “*Time Evolution Measurements of Propagation Mode in Low Energy Atmospheric Pressure Plasma Using High Speed Camera*” International Conference on Plasma Medical Science Innovation 2017, Nagoya (Japan), (2017. 2). 【出席・ポスター発表】
- 13) **Hiromasa Yamada**, Hajime Sakakita, Yuzuru Fujiwara, Masanori Fujiwara, Jaeho Kim, Hirotomo Itagaki, Susumu Kato, Tmonori Hotta, Satoru Kiyama, Sanae Ikehara, Nobuyuki Shimizu, Hayao Nakanishi, and Yuzuru Ikehara, “*Analysis of Emission Propagation Phenomena in Low Energy Atmospheric Pressure Plasma using High Speed Camera*”, The 5th East Asia Joint Symposium on Plasma and Electrostatic Technologies for Environmental Application, Dalian (China), (2017. 5). 【出席・口頭発表】

③ [国際 査読有り その他]

- 1) Yusuke Yamagishi, Hajime Sakakita, Syuichiro Tsunoda, Jiro Kasahara, Jaeho Kim, Yuzuru Ikehara, **Hiromasa Yamada**, Akiko Kubota, and Satoru Kiyama, “*Study on electrostatic characteristics of the neutral gas flow along the atmospheric pressure plasma jet*”, 8th International Conference on Reactive Plasmas 31st Symposium on Plasma Processing, Fukuoka (Japan), (2014. 2). 【出席】
- 2) Jaeho Kim, Hajime Sakakita, Yuzuru Ikehara, **Hiromasa Yamada**, Yusuke Yamagishi, Satoru Kiyama, Masao Ichinose, Toru Niwa, Nobuyuki Shimizu, Sanae Ikehara, and Hayao Nakanishi, “*Thermal characteristics of an atmospheric pressure cold plasma jet for medical applications*”, 5th International Conference on Plasma Medicine (ICPM 5), Nara (Japan), (2014. 5). 【出席】
- 3) Hajime Sakakita, Yutaka Fujiwara, Yoichi Hirano, Sanae Ikehara, Yuzuru Ikehara, Jaeho Kim, Satoru Kiyama, Haruhisa Koguchi, Akihisa Nakamiya, **Hiromasa Yamada**, and Yusuke Yamagishi, “*Industrial Applications using Innovative Plasma Technologies*”, 7th International Conference on Advanced Materials and Development & Performance (AMDP2014), Busan (Korea), (2014. 7).
- 4) Yusuke Yamagishi, Hajime Sakakita, Syuichiro Tsunoda, Jiro Kasahara, Jaeho Kim, Satoru Kiyama, Yuzuru Ikehara, and **Hiromasa Yamada**, “*大気圧プラズマと中性流体間の電気的特性に関する研究*”, Plasma Conference 2014, Niigata (Japan), (2014. 11). 【出席】
- 5) Yusuke Yamagishi, **Hiromasa Yamada**, Hajime Sakakita, Syuichiro Tsunoda, Jiro Kasahara, Jaeho Kim, Susumu Kato, Hirotomo Itagaki, Satoru Kiyama, Masanori Fujiwara, and Yuzuru Ikehara, “*Flow control of a neutral gas along with an atmospheric pressure plasma flare*”, 7th International Symposium on Advanced Plasma Science and its Applications for Nitrides and Nanomaterials, Nagoya (Japan), (2015. 3).
- 6) Atsushi Nonaka, **Hiromasa Yamada**, Atsushi Okamoto, Sumio Kitajima, and Hajime Sakakita, “*Density measurements of helium metastable atoms in an atmospheric pressure plasma using a laser spectroscopic measurement*”, 17th International Symposium on Laser-Aided Plasma Diagnostics, Sapporo (Japan), (2015. 9).
- 7) Yutaka Fujiwara, Hajime Sakakita, **Hiromasa Yamada**, Hirotomo Itagaki, Satoru Kiyama, Masanori Fujiwara, Yuzuru Ikehara, and Jaeho Kim, “*Study on the Striation of an Atmospheric Pressure Plasma Flare Using a High Speed Camera*”, 9th international Conference on Reactive Plasma, Hawaii (USA), (2015. 10). 【出席】
- 8) Yutaka Fujiwara, Hajime Sakakita, **Hiromasa Yamada**, Hirotomo Itagaki, Satoru Kiyama, Masanori Fujiwara, Yuzuru Ikehara, and Jaeho Kim, “*Observations of striation phenomena in a low energy atmospheric pressure neon plasma flare using a high speed camera*”, 4th Japan-Korea

Joint Symposium on Plasma and Electrostatics Technologies for Environmental Application (PETEA 2015), Kyoto (Japan), (2015. 12). 【出席】

- 9) Tomonori Hotta, Atsushi Nonaka, **Hiromasa Yamada**, Atsushi Okamoto, Sumio Kitajima, Susumu Kato, Masanori Fujiwara, Hiroto Itagaki, and Hajime Sakakita, “Time resolved behavior of metastable helium atoms in a low energy atmospheric pressure plasma using a laser absorption spectroscopic measurement”, 20th International Vacuum Congress, PST-P2-136, Busan (Korea), (2016. 8). 【出席】
 - 10) Yutaka Fujiwara, Hajime Sakakita, **Hiromasa Yamada**, Hiroto Itagaki, Satoru Kiyama, Masanori Fujiwara, Yuzuru Ikehara, and Jaeho Kim, “Study on the moving striation phenomena of a low energy atmospheric pressure neon plasma flare using a high speed camera”, 6th International Conference on Plasma Medicine, Bratislava (Slovakia), (2016. 9). 【出席】
 - 11) Hajime Sakakita, Satoru Kiyama, Jaeho Kim, **Hiromasa Yamada**, Toru Niwa, Nobuyuki Shimizu, Yasuyuki Seto, Masao Ichinose, and Yuzuru Ikehara, “Power Distributions of Each Impedance in the Electrical Circuit of Ionized Gas Coagulation Equipment”, 6th International Conference on Plasma Medicine, Bratislava (Slovakia), (2016. 9). 【出席】
 - 12) Hajime Sakakita, Tomonori Hotta, Atsushi Nonaka, **Hiromasa Yamada**, Atsushi Okamoto, Sumio Kitajima, Masanori Fujiwara, Susumu Kato, Hiroto Itagaki, and Yuzuru Ikehara, “Time Evolution Measurements of Metastable Helium Atoms in a Low Energy Atmospheric Pressure Plasma Using a Laser Absorption Spectroscopic Measurement”, International Conference on Plasma Medical Science Innovation 2017, Nagoya (Japan), (2017. 2). 【出席】
 - 13) Susumu Kato, Masanori Fujiwara, **Hiromasa Yamada**, Yutaka Fujiwara, Satoru Kiyama, and Hajime Sakakita, “Sustaining mechanism of low energy atmospheric pressure plasma jets”, 4th International Workshop on Plasma for Cancer Treatment (IWPCT-2017), Paris (France), (2017. 3).
 - 14) Hajime Sakakita, **Hiromasa Yamada**, Tetsuji Shimizu, Masanori Fujiwara, Susumu Kato, Yutaka Fujiwara, Tomonori Hotta, Satoru Kiyama, Jaeho Kim, Keigo Takeda, Kenji Ishikawa, Masaru Hori, Sanae Ikehara, Nobuyuki Shimizu, Hayao Nakanishi, and Yuzuru Ikehara, “Monitoring for Characteristics of the Plasma Flare”, The 10th EU-Japan Joint Symposium on Plasma Processing (JSPP2017), Okinawa (Japan), (2017. 12).
- ④ [国内 査読無し 筆頭または登壇者]
- 1) **山田大将**, 金載浩, 榊田創, 池原讓, 久保田昭貴子, 木山學, 山岸祐介, 藤原正純, 池原早苗, 中西速夫, 清水伸幸, 一瀬雅夫, 丹羽徹, 「医療用低侵襲プラズマの特性計測」, プラズマ・核融合学会 第30回年会, 東京, (2013. 12). 【出席・ポスター発表】
 - 2) **山田大将**, 榊田創, 金載浩, 池原讓, 木山学, 山岸祐介, 藤原正純, 池原早苗, 中西速夫, 清水信幸, 一瀬雅夫, 丹羽徹, 「医療用低侵襲プラズマの分光による特性計測」, 第21回E&Eフォーラム, つくば, (2014. 6). 【出席・ポスター発表】
 - 3) **山田大将**, 堀田朋敬, 榊田創, 藤原大, 金載浩, 池原讓, 藤原正純, 加藤進, 板垣宏知, 木山学, 池原早苗, 中西速夫, 清水伸幸, 「低エネルギー大気圧プラズマフレア中のストリーション現象の発光分光計測」, プラズマ・核融合学会第32年会, 名古屋, (2015. 11). 【出席・ポスター発表】
 - 4) **山田大将**, 榊田創, 池原讓, 金載浩, 木山学, 加藤進, 藤原正純, 板垣宏知, 野中淳司, 堀田 朋敬, 中西速夫, 清水伸幸, 「大気圧低エネルギープラズマ源の低侵襲止血処置への応用に関する研究」, つくば医工連携フォーラム2016, つくば, (2016. 1). 【出席・ポスター発表】
 - 5) **山田大将**, 堀田 朋敬, 榊田創, 加藤進, 板垣宏知, 金載浩, 藤原正純, 木山学, 岡崎俊也, 池原早苗, 中西速夫, 清水伸幸, 池原讓, 「血液凝固現象理解のための He/Ar 大気圧低エ

エネルギープラズマの特性計測」, 第 63 回応用物理学会春季学術講演会, 東京, (2016. 3).
【出席・ポスター発表】

- 6) 山田大将, 榊田創, 藤原大, 金載浩, 池原讓, 藤原正純, 加藤進, 板垣宏知, 堀田朋敬, 木山學, 池原早苗, 中西速夫, 清水伸幸, 「高速度カメラによる低エネルギー大気圧プラズマフレアーの時間発展計測」, 第 33 回プラズマ・核融合学会 年会, 仙台, (2016.12).
【出席・ポスター発表】
- 7) 山田大将, 榊田創, 清水鉄司, 藤原正純, 加藤進, 藤原大, 板垣宏知, 木山學, 金載浩, 池原早苗, 清水伸幸, 中西速夫, 池原讓, 「大気圧低エネルギープラズマの発光伝播計測及び解析」, Plasma Conference 2017, 姫路, (2017. 11). 【出席・ポスター発表】

⑤ [国内 査読無し その他]

- 1) 山岸祐介, 山田大将, 角田秀一郎, 笠原次郎, 金 載浩, 池原 讓, 木山学, 久保田昭貴子, 榊田創, 「プラズマを伴う中性気体噴流の乱流化現象の研究」, プラズマ・核融合学会 第 30 回年会, 東京, (2013. 12). 【出席】
- 2) 藤原大, 榊田創, 山田大将, 板垣宏知, 山岸祐介, 木山學, 藤原正純, 池原讓, 金載浩, 「ハイスピードカメラを使用した大気圧プラズマフレアーのストリーションの観測」, 第 76 回応用物理学会秋季学術講演会, 名古屋, (2015. 9).
- 3) 藤原大, 榊田創, 山田大将, 板垣宏知, 山岸祐介, 木山學, 藤原正純, 池原讓, 金載浩, 「高速度カメラを用いた大気圧プラズマフレアーにおける非定在ストリーション現象の観測」, プラズマ・核融合学会第 32 年会, 名古屋, (2015.11). 【出席】
- 4) 野中淳司, 山田大将, 岡本敦, 北島純男, 榊田創, 「レーザー吸収分光法による大気圧プラズマ照射物表面の準安定原子密度の計測」, プラズマ・核融合学会第 32 年会, 名古屋, (2015. 11). 【出席】
- 5) 堀田朋敬, 山田大将, 野中淳司, 岡本敦, 北島純男, 藤原正純, 加藤進, 板垣宏知, 榊田創, 「近赤外レーザー吸収分光法を用いた大気圧プラズマフレアー中のヘリウム準安定原子密度の高時空間分解計測」, 第 64 回応用物理学会春季学術講演会, 横浜, (2017. 3).
【出席】

(III) 学位論文

1. 修士論文

可視・近赤外分光法による大気圧プラズマフレアーが生成する活性種計測

2. 博士論文 (修了見込み)

多元的特性計測による血液凝固を促進する低エネルギー大気圧プラズマに関する研究

(IV) 著書

1. 著書・刊行物・調査報告

- 1) 榊田創, 池原讓, 清水伸幸, 山田大将, 清水一男, 「高度物理刺激と生体応用」, 養賢堂, (2017. 8).

(V) その他の印刷物

1. 受賞・表彰等

- 1) 山田大将, つくば医工連携フォーラム 2016, 研究奨励賞, (2016. 1).
- 2) Hiromasa Yamada, The 5th East Asia Joint Symposium on Plasma and Electrostatic Technologies for Environmental Application, Excellent Oral Presentation, (2017. 5).

謝辞

本研究を行うにあたり、国立研究開発法人産業技術総合研究所電子光技術研究部門先進プラズマプロセスグループ研究グループ長（筑波大学連携大学院システム情報工学系准教授）であられる榊田創博士には、本研究全ての面において懇篤なご指導を賜りましたこと、心より感謝申し上げます。

筑波大学大学院システム情報工学系阿部豊教授、藤野貴康准教授には、研究の進め方、及び論文執筆にあたりご指導を賜りましたこと、心より感謝申し上げます。

国立研究開発法人産業技術総合研究所電子光技術研究部門先進プラズマプロセスグループ加藤進博士、清水鉄司博士には、多くの有益なご意見、ご指導を賜りましたこと、心より感謝申し上げます。

国立研究開発法人産業技術総合研究所創薬基盤研究部門ステムセルバイオテクノロジー研究グループならびに千葉大学大学院医学研究院教授であられる池原譲博士には、本研究における医療分野の考え方やタンパク質を用いた実験の実施手法、研究理論やその構築の重要性についてご指導を賜りました。心より感謝申し上げます。

国立研究開発法人産業技術総合研究所電子光技術研究部門先進プラズマプロセスグループ藤原正純博士には、研究を実施するに際して、実験の準備から実施、実験結果の解析、さらに論文執筆において多くのご助言を賜りましたこと、心より感謝申し上げます。

国立研究開発法人産業技術総合研究所電子光技術研究部門先進プラズマプロセスグループ木山學博士には、実験装置製作をはじめ、多岐多様な貴重なご助言を賜りましたこと、心より感謝申し上げます。

国立研究開発法人産業技術総合研究所電子光技術研究部門先進プラズマプロセスグループ金載浩博士には、口頭発表時の質疑応答及び論文執筆に関して多くのご助言を賜りましたこと、心より感謝申し上げます。

国立研究開発法人産業技術総合研究所電子光技術研究部門先進プラズマプロセスグループの大隈利恵子様には、日常的な業務だけでなく、本論文の執筆に際してご助言を賜りましたこと、心より感謝申し上げます。

榊田研究室の皆様におかれましては、研究だけではなく私生活の面でもご助言、ご指導、激励などを戴きながら大変有意義な時間を過ごすことができました。心より感謝申し上げます。

名古屋大学工学研究科の堀勝教授、石川健治教授、名城大学理工学部電気電子工学科の竹田圭吾准教授には、プラズマの特性計測を行うに際して、堀研究室所有の計測装置を拝借させていただきますと共に、計測手法、理論、及びデータの解釈等の様々なご指導を承りました。心より感謝申し上げます。

国立研究開発法人産業技術総合研究所ナノチューブ実用化研究センターの岡崎俊也博士、飯泉陽子博士には、タンパク質の解析方法に関して様々なご助言を賜りましたこと、心より感謝申し上げます。

国立研究開発法人産業技術総合研究所先進パワーエレクトロニクス研究センターダイヤモンドデバイスチームの山崎聡博士には、ESRの使用に関しましてご指導、及び様々なご助言を賜りましたこと、心より感謝申し上げます。

最後に、これまで常に自分を支えてくれた家族に深く感謝します。