

論文の内容の要旨

論文題目 プラズマ中の炭化水素ラジカルの回転励起・緩和過程に関する研究

氏名 小林 浩之

1. 緒言

核融合炉ダイバーターは高粒子フラックスにさらされ、ダイバーターの損耗によって発生する不純物は中心プラズマの閉じこめ性能を劣化させる。そのためダイバーターから発生する不純物の計測は重要な研究課題である。ダイバーター材料には低Z材である炭素材料と高Z材であるタンゲステン、モリブデン材料が有力視されている。炭素材料は不純物としてプラズマに混入した場合、高Z材料と比べて輻射損失が小さい等の利点があるが、入射水素イオンによる炭素材料特有の化学スパッタリング現象が生じるため、損耗による不純物発生量が多いという欠点がある。化学スパッタリングとは、入射水素イオンが壁材の炭素と化学的に結合し、メタン、エタン等の炭化水素不純物が炭素材料から放出される現象である。

プラズマ中に放出された炭化水素不純物は解離やイオン化され、様々な種類の炭化水素ラジカルを生成する。分光によって炭化水素不純物を計測する場合、可視領域ではCHラジカルが主な炭化水素不純物として捕らえられる。CHラジカルはすべての炭化水素からの解離するため、その発光強度から化学スパッタリングの簡易評価が行われている。

炭化水素のCHラジカルへの解離過程はこれまで電子衝突解離を考えてきた。しかし近年、境界プラズマではバルクのイオンとの荷電交換反応でイオン化された炭化水素イオンの解離性再結合による炭化水素の体積再結合の反応速度係数が大きいことが指摘された。これはCHラジカルの生成に支配的な過程である可能性が高いことを示している。

CHラジカルの発光スペクトルは、振動・回転励起状態を反映したバンド状のスペクトルとして計測される。Furuyaらは、メタン、エタン、エチレンガスに14-100eVの電子ビームを照射し、解離励起によって生成したCHラジカルの発光スペクトルから回転温度をボルツマンプロット法によって評価した。その結果、CHラジカルの回転温度は炭化水素ガス種及び解離過程によって異なることが示された[1]。Hummernbrumらはレーザー励起蛍光法を用い、アルゴンとメタンの混合ガスのマイクロ波放電プラズマにおいて電子基底状態のCHラジカルの回転励起分布を計測し、2温度分布になるこ

とが示された[2]。

一般に電子基底状態の回転励起分布は原子、分子との衝突によって容易に緩和されるため、回転励起と衝突緩和を考慮しなければならない。

本研究では、C H ラジカルの回転励起分布を計測し、回転励起分布と発光強度のプラズマパラメータ依存性から炭化水素のC H ラジカルへの解離過程を明らかにすることを目的とする。

実験では直線型定常境界プラズマシミュレーター MAP-II を使い、ヘリウムプラズマに炭化水素ガスを導入し、ヘリウムガス圧を変化させることによって電子温度、電子密度、C H とヘリウムの衝突周波数を変化させ、回転励起分布と発光強度を計測した。

第2章では回転励起分布の計算方法について述べる。第3章では実験装置及び分光計測系について述べる。第4章では計測した回転励起分布と発光強度から解離過程を特定する。第5章で本研究の結論を述べる。

2. 回転励起分布の計算

本研究のプラズマパラメータではC H ラジカルの発光には、電子衝突によって電子基底状態から電子励起状態へ励起され発光する過程と、解離において電子励起されたC H ラジカルが生成され発光する過程がある。本研究では電子励起状態である $A^2 \Delta$ 準位から電子基底状態 $X^2 \Pi$ 準位への自然放射スペクトルを計測した。 $A-X$ 遷移の概要を図1に示す。

電子遷移における回転励起の選択則は $J \rightarrow J+1, J, J-1$ であり、それぞれ P-branch、Q-branch、R-branch と呼ぶ。ここで J は電子のスピンを考慮した回転量子数であり全角運動量に等しい。 K はスピンを考慮しない回転準位であり $J=K+s$ の関係が成り立つ。 $A^2 \Delta$ の最も

低い回転準位は $K'=2$ 、 $X^2 \Pi$ は $K''=1$ である。P,Q,R の3つの branch の発光強度比は回転遷移確率 (Hönl-London 因子) を用いて記述されるため、1つの branch のスペクトルから $A^2 \Delta$ の回転励起の占有密度を計算できる。従って他の branch のスペクトルは回転励起の占有密度のクロスチェックに用いることができる。

観測されるC H バンドスペクトルは様々な振動・回転準位の遷移スペクトルからなる。本研究で扱うプラズマの可視分光では自然幅、シュタルク幅、ドップラー幅は分光器の装置幅に対して十分小さいため無視でき、この場合スペクトルの波長プロファイル $S(\lambda)$ は次の式(1)によって計算される。

$$S(\lambda) = \sum_{j,l} \frac{\Delta\Omega}{4\pi} \Delta V \frac{hc}{\lambda_{jl}} A_{j,l} N_A(v',K',s') F_{inst}(\lambda, \lambda_{j,l}, \Delta\lambda_{1/2}(\lambda)) \quad (1)$$

ここで j は $v',K',s' \rightarrow v'',K'',s''$ を示す。 $N_A(v',K',s')$ は $A^2 \Delta$ の v',K',s' 準位の密度を示す。 $\Delta-\Pi$ 遷移は Λ 型二重項 (Λ は電子の分子軸方向の角運動量であり、 Δ では $\Lambda=2$ 、 Π では $\Lambda=1$ である) によって同一の j において2本のスペクトルが表れるためこれを $l(l=1,2)$ とする。 $A_{j,l}$ 、 h 、 c はそれぞれアインシュタインの自然放射係数、プランク定数、光速である。 $\Delta\Omega$ 、 ΔV は分光計測系が望む立体角、体積を示す。 $F_{inst}(\lambda, \lambda_{j,l}, \Delta\lambda_{1/2})$ は分光器の装置幅を表すガウス関数であり、 $\Delta\lambda_{1/2}$ は波長 $\lambda_{j,l}$ におけるスペクトルの半値幅を示している。各量子数の寄与が分離できれば $A^2 \Delta$ 準位を直接求めたことになるが、一般的にはスペクトルの半値幅程度の波長領域には異なる準位のスペクトルが重なっているため、回転励起分布の評価には重なっているすべてのスペクトル成分を考慮しなければならない。但し比較的分離の大きい振動状態、回転状態が異なるスペクトルは重なっておらず、スピンのみが異なるスペクトルが重なっている場合には回転励起分布をスピンを考慮しない $N_A(v',K')$ を用いて評価することが可能であり、回転準位 $K' \geq 5$ では $N_A(v',K')$ を計測した。

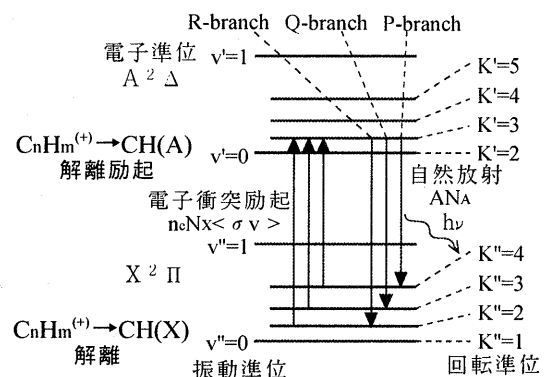


図1. C H ラジカルの $A^2 \Delta-X^2 \Pi$ 遷移過程

3 実験装置

本研究で用いた直線型定常境界プラズマシミュレーター MAP-II 装置の概略を図2に示す。プラズマは LaB₆ カソードとアノード管との直流アーク放電によって生成される。プラズマは約 0.02–0.03 T の従磁場によって径方向に閉じこめられターゲット方向に輸送される。MAP-II 装置はソースチャンバーとターゲットチャンバーからなり、差動排気を行うことによって導入したガスが相互のチャンバーに与える影響を抑えている。ソースヘリウムガスは放電領域に導入する。メタンガスはターゲットチャンバーに導入し、またターゲットチャンバー内のバックグラウンドヘリウムガス圧を制御するためターゲットチャンバーにもヘリウムガスを導入した。電子温度、電子密度はターゲットチャンバーに設置されたラングミュラープローブによって計測した。

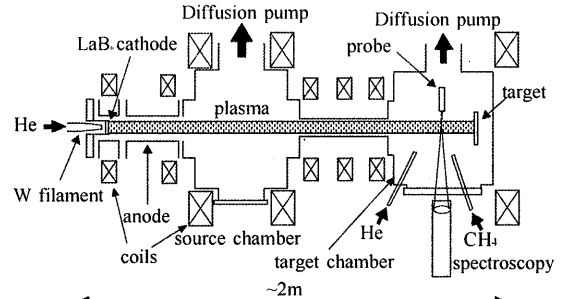


図2. 直線型定常境界プラズマシミュレーター MAP-II 装置の概略

分光計測では直径 40mm、焦点距離 250mm の対物レンズによって直径約 2mm の線積分領域からの発光を集光し、ファイバーによって分光器へ伝送される。分光器は 1m のツェルニーターナー型、回折格子刻線数 1200L/mm を用いた。波長分解能は 430 nm 付近の単スペクトルを計測したときスリット幅約 50 μ m でスペクトルの半値幅は 0.042nm となる。波長プロファイルは回折格子を回転させ光電子増倍管で測定した。光電子増倍管からの光電流は 100 k Ω の抵抗で電圧に変換してデジタルボルトメーターで測定し、GP-IB 接続された PC で記録した。

4 回転励起分布、発光強度の計測と解離過程の特定

図3にメタンから解離したCHラジカルの回転励起分布の計測結果の例を示す。横軸は回転エネルギー、縦軸は各回転準位の相対密度を縮重度で除した値を log プロットしてある。この図では Maxwell 分布は直線で示され、直線の傾きは回転温度を示している。計測した回転励起分布は、低温成分と高温成分に分離することができる。

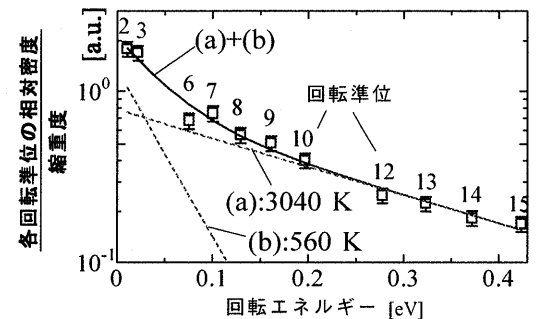


図3. メタンから解離したCHラジカルの回転励起分布の典型的な計測値

図4にヘリウムガス圧を変化させて計測した電子温度、電子密度、CHラジカルの回転温度、発光強度のヘリウムガス圧依存性を示す。解離過程を特定するため、次の

- (A) 水素が1つずつ電子衝突解離しCH(X)が生成
- (B) メタンの電子衝突解離でCH(A)が生成
- (C) 1回の荷電交換と解離性再結合でCH(X)が生成
- (D) 1回の荷電交換と解離性再結合でCH(A)が生成
- (E) 2回の荷電交換と解離性再結合でCH(X)が生成
- (F) 2回の荷電交換と解離性再結合でCH(A)が生成

の解離過程について、電子温度、電子密度を考慮し、レート方程式を用いて計算した発光強度と計測した発光強度を比較した。結果を図5に示す。実験結果を反映したモデルは直線で示され、過程(D)が実験結果と最も一致する。

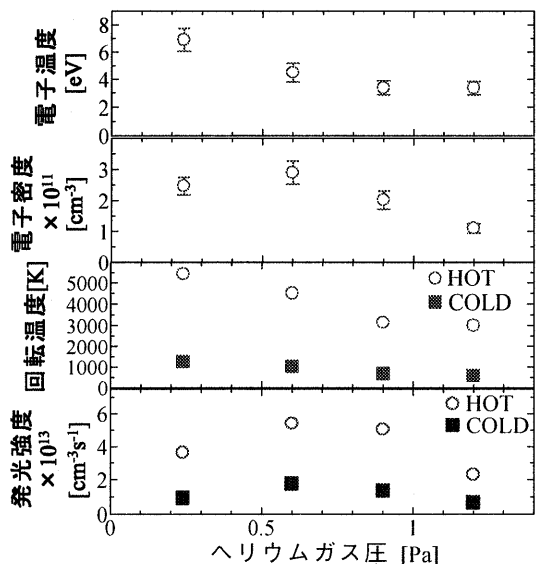


図4. 電子温度、電子密度、メタンから解離したCHラジカルの回転温度、発光強度のヘリウムガス圧依存性

過程(C)の寄与については回転励起分布の衝突周波数依存性から知ることができる。CHラジカルの密度に対してヘリウムの密度が十分大きいとき、回転の緩和は次の式で与えられる。

$$T_{rot}(v\tau) = T_{tra} + (T_{rot0} - T_{tra}) \exp\left[-\frac{v\tau}{Z_R}\right] \quad (2)$$

ここで T_{rot0} は衝突緩和前の回転温度、 T_{tra} はヘリウムの温度である。 ν は衝突周波数、 τ はCHラジカルのプラズマ中での滞在時間であり、 $\nu\tau$ はCHのプラズマ中での衝突回数となる。 Z_R は回転の緩和に必要な衝突回数を示し、Widom が分子と原子の衝突緩和を古典論に基づき導いた Z_{Rcal} は約6である[3]。Widomの表現は Z_R オーダーの評価には用いることができる。図6に示した $T_{rot}-T_{tra}$ の衝突周波数依存性から求めた高温成分と低温成分の Z_{Rexp} はそれぞれ4.8と1.9となり、衝突緩和を示している。

CHラジカルとヘリウムの衝突時間 $1/\nu$ は、ヘリウムガス圧0.24Pa、1.2Paではそれぞれ71 μ s、14 μ sとなる。CH(A)の寿命は $\tau \sim 530$ nsでありA2 Δ 準位では回転緩和は起こらないため、電子基底準位での回転緩和を反映している。従って電子衝突励起によって発光する過程(C)の寄与が無視できないことが分かる。

同様な実験をエタンについても行い、計測した発光強度とレート方程式から計算した発光強度と比較した。その結果、エタンから解離したCHラジカルは電子温度数eV以下では回転励起分布は2温度分布になった。発光強度への寄与の大きい高温成分については解離過程を特定でき、荷電交換と解離性再結合1で回生成されたCH(A)が発光に支配的である。

5 結論

低エネルギープラズマ中で炭化水素から解離したCHラジカルについて、バックグラウンドヘリウムガス圧によってプラズマパラメータを変化させて回転励起分布を計測し、回転励起分布と発光強度のプラズマパラメータ依存性からCHラジカルの生成、励起過程について検討した。その結果、

- ・メタンから解離したCHラジカルは高回転温度成分と低回転温度成分に分離され、両者とも荷電交換と解離性再結合1回で生成されたCH(A)とCH(X)からの発光が支配的である。
- ・エタンから解離し、発光に寄与しているCHラジカルの生成過程は1回の荷電交換と解離性再結合でCH(A)が生成する過程が支配的である。

参考文献

- [1] K. Furuya, T. Ueda, M. Tokeshi, T. Ogawa: Chem. Phys. **221** (1997) 303-309.
- [2] F. Hummernbrum, H. Kempkens, A. Ruzicka, H-D. Sauren. C. Schiffer, J. Uhlenbusch and J. Winter: Plasma Sources Sci. Technol. **1**(1992)221-231.
- [3] W. W. B. Pearse: *The Identification Of Molecular Spectra*(Chapman And Hall, London, 1976)p.90.

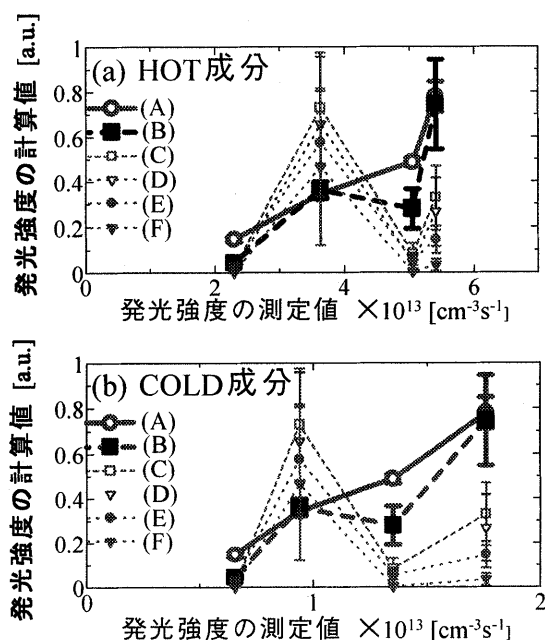


図5. 発光強度の計測値と計算値の比較。(a)高温成分、(b)低温成分。

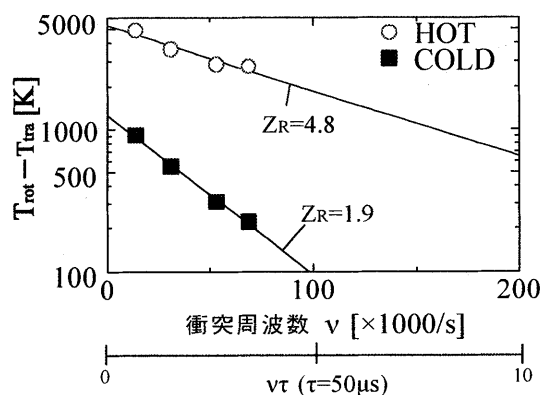


図6. 回転励起温度の衝突周波数依存性