HOKKAIDO UNIVERSITY

Title	プラズマを用いたガス転換プロセスにおける振動励起状態分子の効果に関する研究
Author(s)	山崎, 方弘
Degree Grantor	北海道大学
Degree Name	博士(工学)
Dissertation Number	甲第14878号
Issue Date	2022-03-24
DOI	https://doi.org/10.14943/doctoral.k14878
Doc URL	https://hdl.handle.net/2115/85322
Type	doctoral thesis
File Information	Masahiro_Yamazaki.pdf

Hokkaido University Collection of Scholarly and Academic Papers : HUSCAP

プラズマを用いたガス転換プロセスにおける
振動励起状態分子の効果に関する研究

山崎　方弘

北海道大学　大学院工学院

量子理工学専攻

令和 3 年度(2021 年度)

目次

第 1 章　序論.....1
1.1　環境工学分野におけるガスリフォーミングプロセスの課題.....1
1.2　プラズマガスリフォーミングプロセスの利点.....2
1.3　気相中の CO_2 転換プロセスにおける振動励起状態の活用.....4
1.4　プラズマ触媒による NH_3 合成プロセスにおける振動励起状態の活用.....7
1.5　本論文の目的および意義.....9
1.6　本論文の構成.....10
第 2 章　実験装置および実験方法.....11
2.1　ヘリコン波励起プラズマ発生装置と実験条件.....11
2.2　絶対感度較正に基づく発光分光測定.....13
2.3　ラングミュアプローブ法による電子密度の測定.....17
2.4　レーザートムソン散乱法による電子温度と電子密度の測定.....18
2.5　レーザー吸収分光法による準安定状態原子の密度と温度の測定.....22
2.6　四重極質量分析器を用いたガス密度の測定.....25
2.7　閾値イオン化質量分析法による N ラジカル密度の測定.....29
2.8　閾値イオン化質量分析法による分子振動温度の測定.....31
2.9　赤外線カメラを用いた表面温度の測定.....32
2.10　第 2 章の結論.....34
第 3 章　CO_2 を添加した再結合プラズマの診断.....35
3.1　はじめに.....35
3.2　電離進行プラズマと再結合プラズマにおける衝突輻射過程.....36
3.3　再結合プラズマにおける放射係数スペクトル.....39
3.4　サハ・ボルツマン分布に基づく電子温度と電子密度の測定.....40
3.5　再結合プラズマにおける電子密度と電子温度の空間分布.....42
3.6　CO_2 添加プラズマにおける He 準安定状態密度およびガス温度.....45
3.7　第 3 章の結論.....47
第 4 章　プラズマを用いた CO_2 転換プロセスにおける振動励起状態の寄与.....48
4.1　はじめに.....48
4.2　再結合プラズマにおけるガス組成の時間変化.....48
4.3　再結合プラズマにおける CO_2 分解率.....49

4.4　電子衝突に起因する CO_2 分解速度係数の推定方法 50
4.5　電子衝突に起因する CO_2 分解速度係数の電子温度依存性 52
4.6　電子以外の粒子による CO_2 分解 53
4.7　低電子温度プラズマによる CO_2 分解過程の利点 55
4.8　第 4 章の結論 57
第 5 章　H_2 および N_2 を添加した再結合および電離進行プラズマの診断 59
5.1　はじめに 59
5.2　再結合プラズマ中心軸上の電子温度と電子密度 59
5.3　隔壁上流側の再結合プラズマの電子温度と電子密度 60
5.4　再結合プラズマと電離進行プラズマにおける電子密度 62
5.5　N_2 電子励起状態の振動温度と密度 63
5.6　N_2 電子基底状態の振動温度 65
5.7　再結合プラズマにおける N ラジカル密度 68
5.8　準安定状態原子の温度と密度 69
5.9　N_2 分子の電子励起状態および振動励起状態の生成メカニズム 70
5.10　N_2 および H_2 の振動励起状態の生成過程の相違点 72
5.11　第 5 章の結論 74
第 6 章　プラズマを用いた NH_3 合成プロセスにおける振動励起状態の寄与 76
6.1　はじめに 76
6.2　原料ガスおよび NH_3 分圧の時間変化 76
6.3　原料ガスの分解過程 79
6.4　NH_3 合成に対する原料ガスの振動励起状態の寄与 81
6.5　NH_3 合成に対する N ラジカルの寄与 84
6.6　NH_3 合成に対するステンレス表面温度の寄与 85
6.7　第 6 章の結論 86
第 7 章　結言 88
7.1　本研究で得られた成果 88
7.2　今後の課題および展望 90
謝辞 92
参考文献 93

第 1 章　序論

1.1　環境工学分野におけるガスリフォーミングプロセスの課題

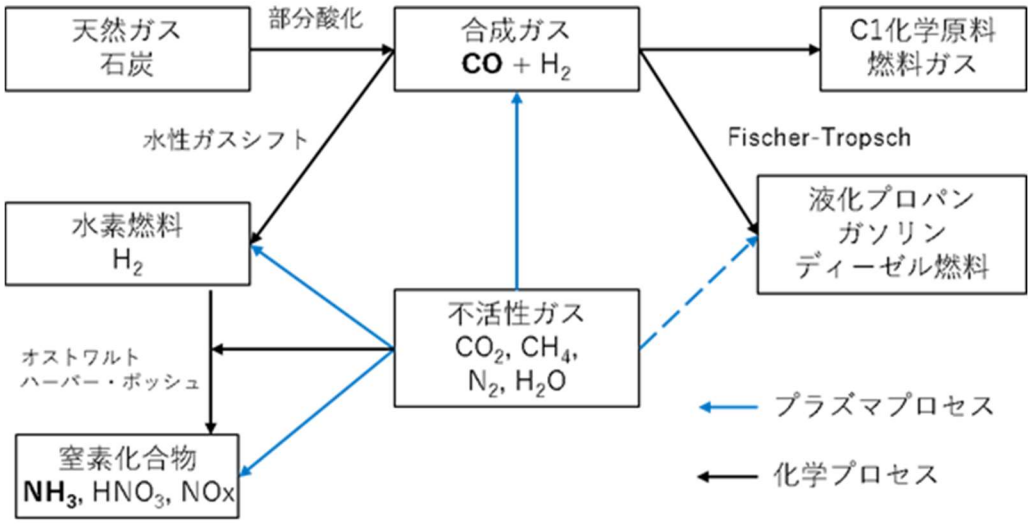


図 1.1　代表的なガスリフォーミングプロセス：化石燃料に依存する化学リフォーミングと自然界に存在する不活性ガスを利用したプラズマガスリフォーミング

ガスリフォーミングは石油精製などの産業分野で多用される触媒併用プロセスであり、不飽和炭化水素から飽和炭化水素への転換、炭素鎖の切断による重質油からプロパンやメタンなどの軽質燃料への転換などが代表的である[1]。より自由度の高い化学反応を利用したガスリフォーミングも研究だけでなくプラント規模で実行されている。図 1.1 においてこれらの化学ガスリフォーミングは黒矢印で示した。一般的には石炭や天然ガスなどの部分酸化法により、原材料である合成ガス(CO と H_2 の混合気体)が生産される[2]。合成ガスから水性ガスシフト反応を利用した高純度 H_2 の生成が行われるほか、Fischer – Tropsch 反応と呼ばれる熱的な多段階反応により、液体プロパンやガソリンなどの液体燃料や C1 化学産業の原料物質を生成する試みが化学分野で続けられている[3,4]。しかしながら、化石燃料の燃焼で生じる CO_2 がもたらす温室効果や気候変動の問題が指摘され始めてからは、部分酸化法に代わる合成ガス生成方法が模索されている。現在では原油精製の副産物である CO と H_2 を合成ガスとして、Fischer-Tropsh 反応に利用する方法へ移行してきている。近年は高い燃焼熱を持ち CO_2 排出のない水素燃料の需要が高まっていることから、水性ガスシフト反応を利用した高純度 H_2 ガスの生産が特に精力的に研究されている[5,6]。しかし、いずれの化学ガスリフォーミングプロセスも化石燃料から生まれる合成ガスに依存していることに変わりがない。真の意味で CO_2 排出がない持続可能なエネルギー生産を達成してい

るとは言えない。また、そのままでも利用価値がある石油製品にエネルギーを投じて既に存在する別の石油製品を生産する点において、Fischer-Tropsch 反応や合成ガス生成は商業的な付加価値を生み出すことが難しいだけでなく、エネルギー消費量を増加させると懸念されている。このような背景から、使い道のない原料ガスから産業的に価値のある物質を持続的な手法で生成するガスリフォーミングプロセスが求められている。

N_2 と H_2 から熱触媒反応により NH_3 を合成するハーバー・ボッシュ法もガスリフォーミング技術の 1 つであり、様々な触媒の開発を通してプロセスの低温化・低圧化や施設の簡素化が研究されている[7,8]。NH_3 は文明社会に欠かせない物質である。オストワルト法による HNO_3 合成、硫酸中和による窒素またはリン含有肥料の生産、ヴェーラー合成による尿素合成とそれを原料とする肥料・化学繊維・樹脂の生産、塩素酸化によるヒドラジン合成とそれを利用した水素燃料やロケット燃料の生産など、NH_3 は現代化学と産業界に不可欠な物質である。NH_3 自体も高い蒸発潜熱を利用した冷媒として有用であるほか、近年では安全な水素キャリアや温室効果ガス排出がない火力発電所用燃料として応用されつつある[9-11]。しかしながら、ハーバー・ボッシュ法の開発から 100 年以上経過し、実験室規模では有望な触媒やエレクトライドなどが発表されているにも関わらず[12,13]、産業的な NH_3 合成プロセスの進化は停滞している。現在、ハーバー・ボッシュ法に利用されるエネルギー量は全世界の年間エネルギー消費量の 1%程度に達しており、熱的な触媒反応を進めるための重厚な化学プラントは多大な化学燃料を消費している[14]。結局のところ、第一次産業から第三次産業を支えるアンモニアの生産を目的とするガスリフォーミングは依然として化石燃料に依存している。化石燃料のほぼすべてを他国に依存する我が国のエネルギー安全保障上の問題を解決し、そして、省エネルギーと再生可能エネルギーに立脚した持続的な社会を実現するために、化石燃料に依存したガスリフォーミングから脱却しなければならない[15]。

1.2　プラズマガスリフォーミングプロセスの利点

プラズマとは中性粒子、電子、イオンからなる電離気体であり、全体として電気的に中性の状態にある(準中性)。放電形態により電子温度や電子密度は大きく異なり、電離層のように低電子温度(0.01eV)かつ低電子密度($10^5 cm^{-3}$)のプラズマから、高電子温度(10^4eV)かつ高電子密度($10^{14} cm^{-3}$)の核融合炉心プラズマまで幅広い状態を取り得る[16]。実験室プラズマでは電子温度(1~10eV)、電子密度(10^7~$10^{14} cm^{-3}$)の間であることが多い。放電圧力が低い場合には電子温度が中性粒子温度やイオン温度と比較し

て非常に高い非平衡プラズマが生成される。ガスリフォーミングだけでなく、半導体プロセスなどのプラズマ技術においても、非平衡プラズマ中の高エネルギー電子を利用することで、熱化学反応では難しいプロセスを引き起こすことができる。

プラズマを利用したガスリフォーミングの利点には、速い反応速度や装置の簡素さといったものもあるが、中でも重要な利点は電子衝突による分子解離を容易に引き起こせることである[17]。例えば CO_2 の 2 重結合を解離するには最低でも約 5.5eV の解離エネルギーを与える必要がある[18]。熱エネルギーを与えて解離するには CO_2 を約 60,500K の高温度に保つ必要があり、熱化学反応では現実的に不可能である。N_2 の 3 重結合を解離するには更に高い約 10eV の解離エネルギーが必要になる[19]。しかし、CO_2 の電子衝突解離が可能な電子は電子温度 2eV 以上のとき全体の約 10%を占める。(N_2 の場合には電子温度 3eV 以上)。このような電子温度を達成できるプラズマ源として、本研究で利用したヘリコン波プラズマ[20,21]や ECR プラズマ[22-24]などが存在するが、プラズマガスリフォーミングでは実用性を重視して低真空領域(1kPa 程度)から大気圧でも放電可能な誘電体バリア放電(DBD 放電)が用いられることが多い[25,26]。

もう一つの利点は再生可能エネルギー源と相性が良く、不安定な電源で得られた電力を化学エネルギーへ転換し貯蔵できることである。太陽光や風力などの発電源は天候や季節に左右され、発電量が電力需要の時間変化に追従しないという短所を抱えている。一方で、プラズマは即応的な ON/OFF 制御や放電電力制御が容易である。再生可能エネルギー源から余剰電力が発生するときにガスリフォーミングを行い、電力を化学エネルギー(燃料)として貯蔵し、あるいは、商業的に価値のある物質を生産するオンデマンド合成が可能である。このような利点を活用することで、再生可能エネルギー源の施設稼働率を改善させ普及を促進すると考えられている。

以上のように、プラズマガスリフォーミングは持続的なエネルギー生産の実現や温室効果ガスの排出削減という面において、従来の化学ガスリフォーミングにはない利点を持つ。しかし、プラズマガスリフォーミングは実用化からはほど遠い研究段階にある。実用化に向けた方策は用いる原料ガスの種類や目的物によって異なる。次節以降、気相 CO_2 ガスリフォーミングとプラズマ触媒を利用した NH_3 合成を例として説明する。

1.3　気相中の CO_2 転換プロセスにおける振動励起状態の活用

図 1.2 に示した CO_2 分子の Franck=Condon 図を交えながら気相における CO_2 ガスリフォーミングの問題を説明する。これは分子のポテンシャルエネルギーを C-O 核間距離に対して表現したものであり、電子状態の数だけポテンシャル曲線が描かれる。H_2, N_2, O_2 など簡単な等核二原子分子のポテンシャル曲線はよく調べられているが[27-29]、CO や CO_2 のような異核二原子分子や多原子分子については限られたポテンシャル曲線しか明らかになっていない。しかし、プラズマガスリフォーミングによる CO_2 分解で問題になるのは CO_2 電子基底状態($^1\Sigma^+$)、電子励起状態($^3B_2$ および $^1B_2$)である[30-32]。

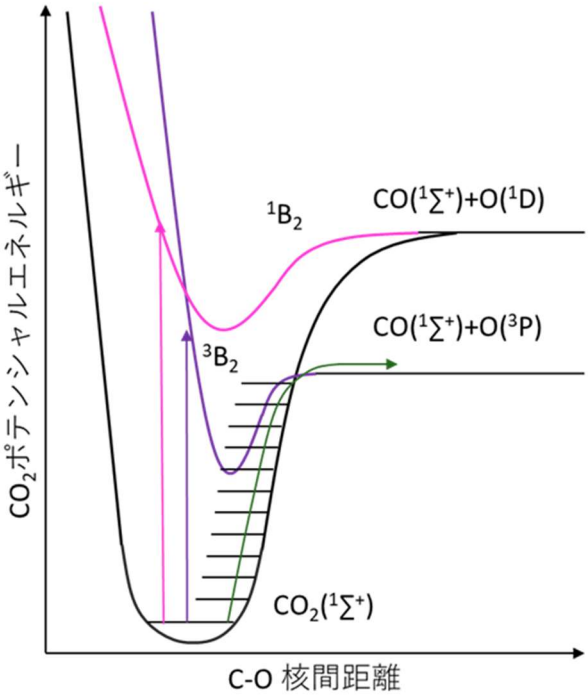


図 1.2　CO_2 分子の Franck=Condon 図：電子励起状態($^1B_2$ および $^3B_2$)を経た電子突解離(赤線と紫線)と電子基底-振動励起状態を経た分解(緑線)

基底状態から電子衝突により電子励起状態への遷移が生じるとき、電子状態は核の運動時間よりも短時間で遷移するため、遷移前後において核間距離は変化しないと考えることができる(Franck＝Condon の原理)。①解離ポテンシャル 5.5eV 以上の $^3B_2$ 状態への遷移(紫矢印)、または、②$^1B_2$ 状態への遷移(赤矢印)の後に CO_2 分子は自発的に CO($^1\Sigma^+$)と O(^{3}P)へ解離する。もちろん、電子エネルギーが十分高ければ解離生成物である CO や O の電子励起状態や振動励起状態が生じる[33]。しかし、①の衝突断面積は②に比べて非常に小さく、②の閾値エネルギーは 7eV 以上と非常に高い。また、

電子が CO_2 の電子状態励起で失うエネルギーと解離ポテンシャルの差である余剰エネルギーは、解離生成物の内部エネルギーや運動エネルギーとして失われるため、エネルギー効率が悪化する。このような CO_2 分子の電子衝突解離を式(1.1)に示した。

$$CO_2(^1\Sigma^+) + e \rightarrow CO_2(^3B_2 \; or \; ^1B_2) + e \rightarrow CO^* + O^* + e \qquad (1.1)$$

電子衝突解離に代わる方法として振動励起状態を経た解離が期待されている。ポテンシャル曲線が谷を持つ場合には、電子励起状態はいくつかの振動励起準位を持つ。CO_2 の場合、電子基底状態は 5.5eV の解離状態に達するまでに、対象伸縮・曲げ振動・非対象伸縮の 3 つの振動モードに対応した振動励起準位を持つ。純粋な非対象伸縮状態に限れば、v=0 から v=21 までの振動励起準位を約 0.25eV 間隔で有している[34]。図 1.2 の緑矢印のように、基底状態から順々に振動励起させることで、余剰エネルギーを発生させることなく解離させることが可能であると考えられている。

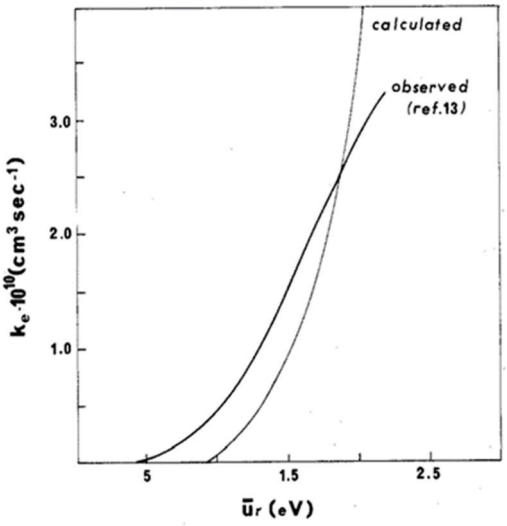


図 1.3　CO_2 分解速度係数の平均電子エネルギー依存性[35]：式(1.1)の電子衝突解離による分解(calculated)と実際値(observed)が示されている。

このような電子衝突に起因する振動励起が CO_2 解離に与える寄与は 1976 年に Pio Capezzuto らによって初めて指摘された[35]。図 1.3 に示すように、Capezzuto らは式(1.1)の電子衝突解離断面積に基づいて計算された CO_2 分解速度係数に比べて、実験的に得られた分解速度係数が大きいことを示した。特に電子による CO_2 分子の振動励起しか起こりえないような低電子温度領域(1.5eV 以下)で実験値が計算値よりも高い値となることを明らかにした上で、式(1.2)のような電子衝突による段階的な振動励起を経た分解を暗に提唱している。式中の v, w はそれぞれ振動量子数である。

$$CO_2(v) + e \rightarrow CO_2(w > v) + e \rightarrow \cdots \rightarrow CO(^1\Sigma^+) + O(^3P) \qquad (1.2)$$

電子密度が十分に大きく e-CO_2(v)間の衝突頻度が高いプラズマにおいて、このような励起過程は起こると考えても不思議はない。また、振動量子数の変化は電子エネルギ

ーに依存するものの、0.2eV 程度の低エネルギー電子であっても振動準位を 1 上げることができる。しかしながら、この過程は実証されたとは言い難い。Capezzuto らは式(1.1)および式(1.2)を評価するために必要な電子密度および CO_2 分解速度係数を熱量測定と総括反応$CO_2 \rightarrow CO + 1/2O_2$の平衡条件から間接的に得ており正確度に欠けるからである。Capezzuto らの実験以降、実験的事実に基づいて振動励起状態を経た分解を実証し、その効率を速度係数という普遍的な物理量として評価しようとする研究はあまり行われていない。振動励起状態だけを生成するプラズマの生成が難しいことが最大の原因である。一般的なプラズマは数 eV の電子温度を持つため、電子状態励起、振動励起、解離、イオン化など多様な電子衝突過程が同時進行する。プラズマの電子温度や電子密度の時空間分布を測定し、各過程の寄与を考慮しながら、消去法的に CO_2 の振動励起状態が解離に与える影響を調べることは現実的に不可能である。

2014 年に Tomáš Kozák らは CO_2、CO、電子、その他ラジカルを含む詳細な反応モデルを利用して、式(1.3)で表した振動励起状態の CO_2 分子同士の衝突による V-V (Vibratonal-Vibrational)遷移により解離に至る可能性を示した[36]。

$$CO_2(v) + CO_2(w) \rightarrow CO_2(v+1) + CO_2(w-1) \rightarrow \cdots \rightarrow CO(^1\Sigma^+) + O(^3P) \qquad (1.3)$$

特に脱励起速度係数が小さい CO_2 の非対称伸縮の振動モードが主な途中経路になっていると考察している[37,38]。振動準位が 1 ずつ増加または減少するような V-V 遷移が最も起こりやすいため、CO_2 分子が高振動励起準位へ励起されるには、ある程度の CO_2 密度が必要である。しかしながら、高圧力ではプラズマの生成方法が DBD 放電に限定されるため、研究の多様性が乏しくなるという欠点を抱えている。

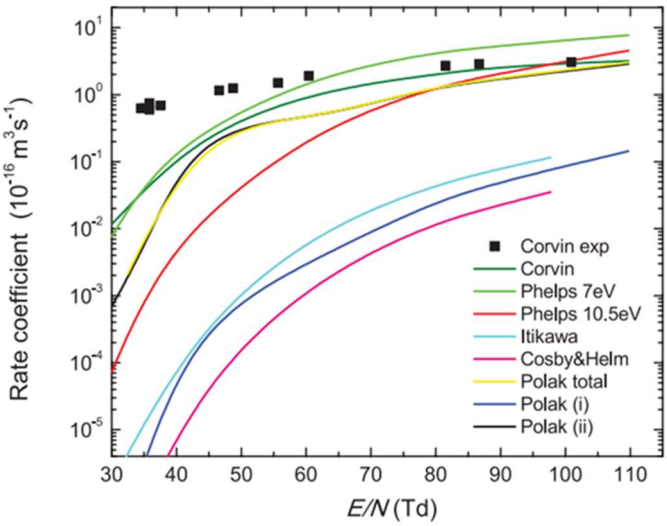


図 1.4　数値計算で得られた CO_2 分解速度係数の換算電界依存性[39]：実測値(Corvin)と各衝突断面積セットを用いて得られた計算値が示されている。

Kozák らのように反応モデルを利用して振動励起状態を経た分解の効率を評価する研究が現在では主流である。しかし、反応モデリングに必要な全ての反応について衝突断面積が求められているわけではない。電子と原子分子の間の衝突断面積は比較的データが豊富であるが、特に低電子エネルギー領域では測定者によって差異がある。さらに、励起中性粒子間の衝突断面積や反応速度係数などは測定すらされていないものが多い。2016 年に Marija Grofulović らは最新の衝突断面積セットと反応速度係数を利用して CO_2 解離速度係数の換算電界依存性を得た。それまでに得られていた様々な衝突断面積セットと反応速度係数から計算した結果と比較する形で示している。特に低換算電界領域において従来よりも実験値との差を縮めることができたと主張しているが、依然として 2~3 桁も異なっている[39]。

このような背景から、多くの研究は内部プロセスに踏み込まず実用的なプロセスの開発を志向している[40,41]。CO_2 に同じ温室効果ガスの一種である CH_4 を混ぜた混合ガスを DBD 放電プラズマで処理して CO と H_2 を生成する研究では、放電ギャップ中にシリカ担体 Ni 触媒を詰めることでプラズマと触媒の相乗効果を低温で実現している[42,43]。火星大気中の CO_2 と地表の H_2O の混合ガスから CH_4 を生成し、ロケット燃料の現地調達を可能にすることを目的とした研究も存在する[44]。しかし、CO_2 振動励起状態が起こし得る過程についての知見が得られなければ、様々なトライ&エラーが繰り返されるだけであり、実用的な CO_2 ガスリフォーミングプロセスを開発することは難しい。

1.4　プラズマ触媒による NH_3 合成プロセスにおける振動励起状態の活用

先述したハーバー・ボッシュ法に代わるガスリフォーミングプロセスとして、プラズマ気相反応と触媒表面上の反応を組み合わせたプラズマ触媒と呼ばれる手法が研究されている。CO_2 分解とは異なり、NH_3 合成は N_2 分子の分解と多段階の水素化反応であるため、気相における NH_3 合成は事実上不可能に近い。このことを図 1.5 の標準生成ギブズエネルギー変化ΔG_f°から説明する。標準生成ギブズエネルギーG_f°は気体が標準状態(25℃,1atm)の等温等圧過程で行う最大仕事であり、化学反応の方向性を決める熱力学的状態量である[45]。図 1.3 に NH_3 生成に至る途中経路の標準生成ギブズエネルギー変化を示した。黒で示した準位は NH_3 合成に関与する物質の標準生成ギブズ自由エネルギーである。N または H ラジカルが周囲に存在する系のG_f°は N または H ラジカルの分だけ上方に位置する。同様に、N_2 または H_2 分子が振動励起される場合には振動エネルギー分だけ上方に位置する。分子が振動励起されていない場合、標準生成ギブズ自由エネルギー変化が負であるため、式(1.4)で示した NH_x ラジカルの脱水

素反応が自発的に進行する。現に、アレニウスプロットから求められる順反応の活性化エネルギーE_aは事実上 0 である[46-48]。

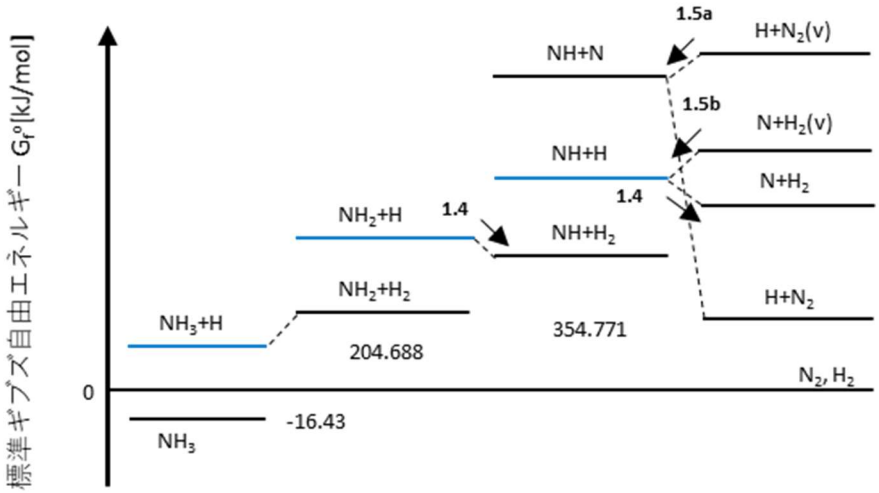


図 1.5　標準状態(1atm,25℃)の単体を基準とした標準生成ギブズ自由エネルギー変化と自発的な化学反応：H ラジカルによる脱水素化反応(1.4)と振動励起状態分子が関与した水素化反応(1.5a, 1.5b)を示した。

$$NH_x + H \rightarrow NH_{x-1} + H_2 : E_a \cong 0 \; [x = 1,2] \tag{1.4}$$

H ラジカル密度が高い気相中では NH_3 合成は進まず、全く同様の理由で N ラジカル密度が高い気相中でも NH_3 合成は阻害される。このように NH_3 合成を気相反応で実現することは難しく、何らかの表面ポテンシャル(金属またはエレクトライド)を利用して、自由エネルギー変化を制御しなければならない[49,50]。

$$N_2(v) + H \rightarrow NH + N\text{: } \Delta G_f^o = 607\ kJ\ mol^{-1}\ (6.3eV) \tag{1.5a}$$

$$H_2(v) + N \rightarrow NH + H\text{: } \Delta G_f^o = 102\ kJ\ mol^{-1}\ (1.1eV) \tag{1.5b}$$

図 1.5 中の(1.5a)および(1.5b)で示すように、H_2 または N_2 分子が振動励起させることで、NH_3 合成が進ませることは一見可能である。しかし、基底状態分子の場合の自由エネルギー変化はそれぞれ 607kJ/mol (6.3eV)と 102kJ/mol (1.1eV)であり、自由エネルギー変化を負にするためには、N_2 分子と H_2 分子はそれぞれ v=26 と v=3 の振動準位まで振動励起されてなければならない。ボルツマン分布を仮定したとき、これらの振動励起準位密度が全体の 1%を超えるために必要な振動温度は 3.5eV (40,600K)および 0.4eV (4,640K)である[51]。

そこで、プラズマ中の気相反応だけでなく何らかの表面反応を併用することで NH_3 合成を行うことが一般的である。近年では、振動励起状態の N_2 解離吸着を利用することで、表面上に N ラジカルを供給し NH_3 合成の効率を高められると考えられている。解離吸着とは分子が表面上の物理吸着状態を経た後、ポテンシャル障壁を超えて化学

吸着状態に至るプロセスである。単結晶貴金属表面(Ru, W, Re など)における振動励起状態 N_2 分子の解離吸着については近年報告されている[52,53]。このような付着確率の向上は CH_4-Ni (100)、CO_2-Ni(110)、H_2-Cu(111)などの組み合わせにおいても観測されている[54-57]。しかし、酸化被膜が存在するステンレス表面において H_2 および N_2 分子が解離吸着を起こし NH_3 合成に至ることは示されていない。

1.5　本論文の目的および意義

本研究ではプラズマガスリフォーミング分野で特に注力されている、プラズマ気相中における CO_2 分解と、プラズマ気相反応と表面反応を組み合わせた NH_3 合成を例として、次の 2 つを主な目標とした。1 つ目は CO_2 分子の振動励起状態を経た分解や N_2 分子の振動励起状態の金属表面における解離吸着を立証することであり、2 つ目は電子温度に対する CO_2 分解速度係数や振動温度に対する N_2 から NH_3 への転換率といった、普遍的なプラズマパラメーターで整理されたプロセス効率を示すことである。これらの研究成果を通して、プラズマガスリフォーミング研究における分子振動励起状態の活用に資する考察を行った。

一般的なプラズマガスリフォーミング研究では、プロセス効率を装置固有のパラメーターである電力・ガス流量・電極構造や熱力学パラメーターである圧力・密度・並進温度で評価することが多く、電子衝突過程まで遡った考察を行っている研究は非常に少ない。しかしながら、熱プラズマを除く多くの実験室プラズマは、1.2 節の冒頭で述べたように著しい非平衡状態にある。気体の励起過程をほぼ決定づける電子温度はガス温度よりも高く、分子気体の振動温度も並進温度より高いことが一般的である。その点で、装置パラメーターや熱力学パラメーターはプロセス効率を決定づける物理量とは言い難く、分子の振動励起状態を利用したガスリフォーミングプロセスに重要なプラズマパラメーターの具体的な値はほとんど調べられていない。本研究では、振動励起状態の寄与が現れるプラズマパラメーターの目安を示すことで、プラズマガスリフォーミングの実用化に向けたプラズマ反応系の設計やプラズマガスリフォーミングに適したプラズマパラメーターの制御に役立つ情報が得られたと考えている。

1.6　本論文の構成

第 1 章では、温室効果ガスである CO_2 の削減や農業・科学分野で重要な化学物質である NH_3 の合成に焦点を当て、プラズマガスリフォーミングと従来の化学ガスリフォーミングの長短を比較した。また、CO_2 分解と NH_3 合成において期待されている CO_2 分子および N_2 分子の振動励起状態が果たす役割について述べ、本研究の目的および意義を示した。

第 2 章では本研究で採用した様々な測定手法の原理を中心に記述した。発光分光法、レーザートムソン散乱法、プローブ測定法、レーザー吸収分光法、質量分析法、閾値質量分析法、赤外線測定法などの測定系やデータ処理方法について記述した。

第 3 章と第 4 章は共に CO_2 分解実験についてまとめられている。第 3 章では CO_2 分解実験に使用した低電子温度再結合プラズマの分光測定結果を中心に示し、CO_2 の振動励起状態を選択的に生成できるプラズマであることを示した。第 4 章では主に質量分析法の結果から実験的に CO_2 分解速度係数を評価する方法について述べ、CO_2 分解速度係数の電子温度依存性を示した。分解速度係数は電子温度に対して指数関数的に減少し、低電子温度のプラズマにおける分解速度係数は、高電子温度の電離進行プラズマで得られた値よりも高いことが判明した。また、低電子温度プラズマ中では電子衝突による段階的な振動励起を経て CO_2 分解が行われていると考察した。

第 5 章と第 6 章はプラズマと表面反応を併用した NH_3 合成実験についてまとめられている。N_2 および H_2 などの分子は発光分光測定による電子励起状態密度の測定、質量分析による振動励起状態密度や温度の測定などが容易であるため、第 2 章で述べた測定から分子の励起状態に関する情報を多く得られた。第 5 章では NH_3 合成に利用したプラズマにおける H_2 および N_2 分子の振動励起状態および電子励起状態の生成過程について、再結合 He プラズマと電離進行 Ar/He プラズマの比較や分子同士の比較を通して考察した。さらに、第 6 章ではプラズマ気相中で生成される N_2 振動励起状態と N ラジカルのそれぞれが NH_3 合成に与える影響を比較し、特に前者が原料ガスから NH_3 への転換率を高めることを明らかにした。

第 7 章では振動励起状態分子がプラズマガスリフォーミング研究に与える効果について総括した。また、このようなガスリフォーミングプロセスが既存の化学プロセスの上位互換となる可能性や新プロセス開拓の契機となり得ることを示した。

第 2 章　実験装置および実験方法

2.1　ヘリコン波励起プラズマ発生装置と実験条件

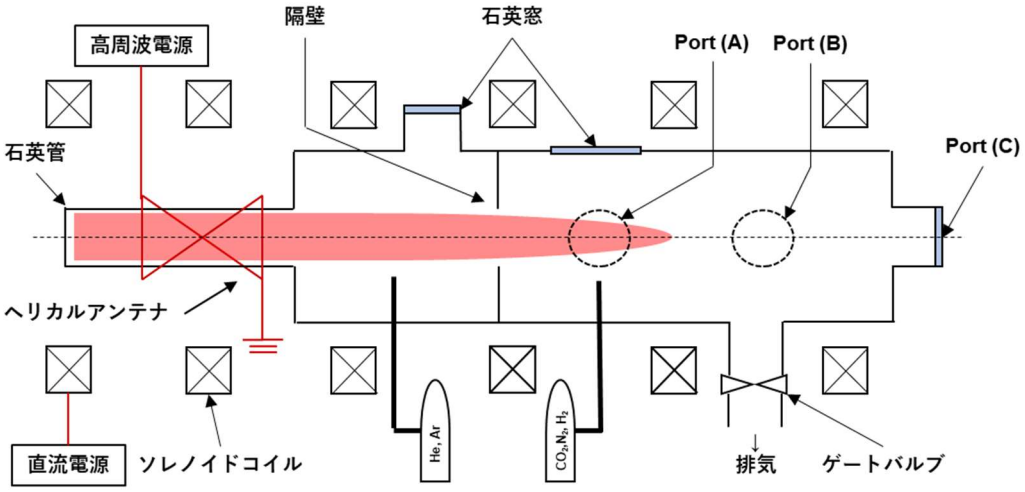


図 2.1　　ヘリコン波励起プラズマ発生装置の全体図：分光測定は石英窓や Port(C)、プローブ測定や質量分析は Port(A)および Port(B)で行った。

本研究では図 2.1 で示したヘリコン波励起プラズマ源を利用した[58]。実際には多数の接続フランジやビューポートがあるが省略している。石英管の寸法は内径 16mm・外形 18mm・全長 30cm であり、周囲には全長 15cm の水冷型ヘリカルアンテナが巻かれている。アンテナに最大 5kW・周波数 13.56MHz の高周波電力を印加することで、高密度のプラズマがアンテナ直下で生成された。高周波電力を反射なくアンテナに供給するため、アンテナと高周波電力源の間にはマッチングボックスを配置した。実験の差異にはマッチングボックスからの反射波をオシロスコープで確認した。方向性結合器を用いた測定によれば、一定の反射波振幅(100mV)未満のとき、反射電力はプラズマ投入電力に対して 10%未満となり無視できる。装置周辺には内径 30cm のソレノイドコイルが設置されている。80A の電流を直流電源からコイルに流すことで、コイル中心軸上に 550G の直線磁場を生成した。磁場により半径方向への拡散が抑制されるため、プラズマは円筒状になり下流へと拡散する。その結果、再結合プラズマとなるとき空間中(体積中)で消滅し、電離進行プラズマは Port (C)付近の容器壁まで到達して消滅する。

アンテナ端から 200mm の位置に直径 16mm の穴を開けた隔壁を設置した。プラズマ生成用ガスである H_2・He・Ar を隔壁上流側へ流し、原料ガスである CO_2・N_2・H_2 を隔壁下流側へと流した。後述する実験条件において、低電子温度のプラズマが隔壁

下流側に生成される。隔壁は電子温度が不明である上流側のプラズマと原料ガスが相互作用するのを防ぐ役割を持っている。上流側に流すプラズマ生成用ガスの質量数が大きい場合や、ガス流量が多い(>100ccm)場合には原料ガスの上流側への逆流はほぼ無視することができた。逆流の程度は隔壁の上流側と下流側の 2 か所で原料ガスをサンプリングし、質量分析器を用いて測定することで把握した。逆流を可能な限り抑えるため、装置下流部のターボ分子ポンプには排気速度が高いものを利用した。排気速度は N_2 バラスト機能なしで 1080L/s(N_2)、930L/s(He)、790L/s(H_2)である。ガス種により排気速度が異なるため、同じ流量で流していてもガス密度が異なるという問題が生じる。このような問題を回避して正確なガス密度を得るための方法については 2.6 節で詳しく説明した。また、多数のガス種を流す場合、配管形状や接続の仕方によっては流量が不安定になるトラブルが起きた。この問題はマスフローコントローラーの下流に逆流防止弁を接続し、マスフローコントローラーの端子付近をアルミホイルで巻きマッチングボックスからの電磁ノイズを遮蔽することで解決された。

隔壁とその下流の真空容器は特注品である。材質はステンレス(SUS304)であり、外辺 100mm・厚さ 2mm の正方形断面を持ち、全長は 300mm である。側面には長辺 100mm・短辺 35mm の長方形窓が 2 つずつ配置されているため、プラズマの軸方向分布を観察することが可能である。しかしながら、周囲のソレノイドコイルや短辺 35mm という空間的な制限により、実際に軸方向の測定が可能であったのは発光分光測定のみであった。長方形窓には厚さ 5mm の石英が取り付けられているため、波長 250nm 付近の紫外域の発光を測定することができる。

次に 2.2 節以降で説明する測定の位置関係を述べる。図 2.1 中の Port(A), Port(B), Port(C), 隔壁上流側石英窓、隔壁下流側石英窓は隔壁から 100mm, 500mm, 1100mm, 100mm, -100mm に位置する。発光分光法は両石英窓、ラングミュアプローブ法・レーザー吸収分光法・赤外線カメラ測定は隔壁下流側石英窓で行った。質量分析は Port(A)および Port(B)の両方で行った。レーザートムソン散乱法は隔壁下流側石英窓と Port(C)を含む広範囲を利用した。

CO_2 分解実験と NH_3 合成実験で使用したプラズマ条件を表 2.1 にまとめた。以降では特に重要な場合を除きプラズマ生成条件には言及しない。また、プラズマの呼称として再結合や電離進行といった語句を利用した。それぞれの意味については 3.2 節において述べた。特に、再結合 He プラズマと呼称するプラズマにおいて、実際には、3.5 節や 5.3 節で示すように電離進行プラズマ領域と再結合プラズマ領域が異なる空間位置に分布している。混乱を避けるために再結合 He プラズマと呼称した。

表 2.1　本研究におけるプラズマ生成条件一覧

CO_2 分解実験	再結合 H_2	再結合 He
生成ガス流量(ccm)	100(H_2)	100(He)
原料ガス流量(ccm)	1-10(CO_2)	0.5(CO_2)
隔壁上流圧力(mTorr)	70	280
高周波電力(kW)	2.5~4.0	3.5~4.0
パルス周波数(Hz)	0.04	
パルス幅(s)	2.0	
NH_3 合成実験	**再結合 He**	**電離進行 Ar/He**
生成ガス流量(ccm)	200(He)	200(Ar):10(He)
原料ガス流量(ccm)	10(H_2)・10(N_2)	
隔壁上流圧力(mTorr)	(180)	(200)
隔壁下流圧力(mTorr)	135	105
高周波電力(kW)	0.5~3.0	
パルス周波数(Hz)	0.05	
パルス幅(s)	3.0	

2.2　絶対感度較正に基づく発光分光測定

一般的に発光分光測定で得られる発光強度は任意単位であり、研究によっては分光計測装置の波長感度を補正しない場合もある。本実験では標準光源を用いた絶対感度較正を利用することで発光体密度の絶対値を得た。これにより発光体が CO_2 分解や NH_3 合成に寄与するほどの密度で存在するか確かめることができる。また、CO_2 分解実験では 3.4 節で述べるようにサハ・ボルツマン分布を利用した電子密度測定を行ったが、これを行うために絶対感度較正は必要不可欠である。

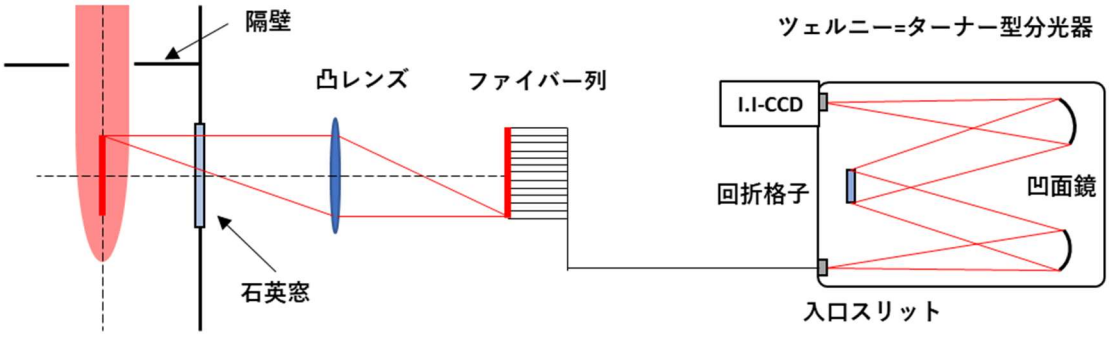


図 2.2　発光分光測定で使用した集光系(凸レンズ-ファイバー列)と分光系(ツェルニー=ターナー型分光器)：ライナー型ファイバーでは発光強度の空間分布が得られる。ファイバー列状に 1/2 に縮小された像が生じる。

図 2.2 に本実験で使用した集光系と分光系の概略図を示した。プラズマ中心軸から 30cm の位置に焦点距離 10cm の平凸レンズを置き、レンズから 15cm の距離に採光ファイバーを設置した。採光ファイバーは有効径 200 μ m のファイバーが 32 本束ねられたバンドル型(A)のものと 1 列に並んだライナー型(B)のものを利用した。(A)は CO_2 分解実験、(B)は NH_3 合成実験で利用した。採光ファイバーの分光器側において、ファイバー1 本 1 本は分光器入射スリット(幅 10 μ m)に沿って一列に並んでいる。分光器は典型的なツェエルニー=ターナー型を利用した。入口スリットを通過した光は凹面鏡にて平行光にされ、回折格子に入射して分光される。分光後は再び凹面鏡を経て ICCD カメラの受光面上に入口スリットの像が形成される。ICCD カメラで撮影される二次元強度分布は横軸が波長に対応し、縦軸が入射スリット方向の発光強度分布を反映する。バンドル型ファイバー(A)はランダム配置になっているため、入射スリットの位置とプラズマ測定位置には何ら関係が無く、ICCD カメラの縦軸はプラズマの発光強度分布を反映していない。ファイバー(A)を使い発光強度の軸方向分布を得るには、ファイバー位置をずらしながら測定をする必要があった。一方でファイバー(B)を使えば半径方向分布や軸方向分布を一度に測定することができ、実験の効率化が可能である。

図 2.2 で示した集光系では、視線方向に積分された発光強度が測定される。凸レンズを用いることにより、図中の赤い太線で示したプラズマ中心軸を通る平面像がファイバー列に結像されるが、それに平行で視線方向にずれた平面からの光もファイバーに到達するからである。視線方向に積分された発光強度の半径方向分布を得た後で、アーベル変換[59]を利用することで本来の半径方向分布を求めなければならない。しかしながら、石英窓はプラズマ発光領域の半径方向分布に対して幅が狭いため、アーベル変換に必要なデータを得ることができなかった。正しい半径方向分布が得られなかったことに起因する問題については 3.5 節と 5.3 節で触れた。

本実験における絶対感度補正とは、集光系や分光系における波長感度を補正し、発光強度から放射係数を絶対値で求められるようにすることである。補正用データを得るために、可視光から近赤外光を出すタングステンランプと、可視光から紫外光を出す重水素ランプを利用した。使用したタングステンランプは、幅 5mm・全長 20mm のタングステンフィラメントがプランクの法則に従う放射輝度で発光する標準光源である。250nm から 1000nm 付近までの分光放射輝度が製造元で値付けされている。タングステンフィラメントを図 2.2 の赤い太線と同じ位置関係で配置し、これを分光器で測定したときの発光強度$I_W(\lambda)$は式(2.1)で与えられる。

$$I_W(\lambda) \propto L(\lambda)\Delta\lambda_W \left(\frac{A_W \Omega_W \Delta t_W}{h\nu}\right) \cdot (\eta_W G_W T_W)\,[V] \tag{2.1}$$

放射輝度$L(\lambda)\Delta\lambda_W$とはフィラメントの単位面積から垂直な方向の単位立体角あたりに放射される放射束である。式中の$A_W, \Omega_W, \Delta t_W$はそれぞれ分光器の入口スリット面積、測定立体角、露光時間である。また、η_W, G_W, T_Wはそれぞれ光電子増倍管における量子効率と増幅率、集光系から分光系までの透過率に対応している。添え字の W はタングステンランプ測定時の値であることを示している。

一方で、重水素ランプは点光源であり一定の放射照度$E(\lambda)\Delta\lambda_D$を与える標準光源である。分光器で測定される発光強度$I_D(\lambda)$は式(2.2)で与えられる。

$$I_D(\lambda) \propto E(\lambda)\Delta\lambda_D \left(\frac{r_D}{r_o}\right)^2 \left(\frac{A_D \Delta t_D}{h\nu}\right) \cdot \eta_D G_D T_D [V] \tag{2.2}$$

添え字の D は重水素ランプ測定時の値であることを示している。放射照度$E(\lambda)\Delta\lambda$とは被照射体の単位面積あたりに放射される放射束である。製造元によって校正距離r_Dにおける放射照度が値付けされているため、測定位置r_oが遠ざかれば両者の比の 2 乗に反比例して減少する。

プラズマの単位体積から単位時間あたりに放出される光子数を放射係数ϵ_Pと定義する。分光器で測定される発光強度$I_P(\lambda)$は式(2.3)で与えられる。

$$I_P(\lambda) \propto \epsilon_P \left(A_P d_P \Delta t_P \frac{\Omega_P}{4\pi}\right) \cdot \eta_P G_P T_P [V] \tag{2.3}$$

本実験のプラズマは直径 16mm~20mm 程度であり放射トラップが無視できる光学的に薄いプラズマである[60]。厚みを持たない標準光源測定時とは異なり、視線方向の奥行きd_Pを考慮しなければならず、これはプラズマ直径と同じ寸法(16mm~20mm)とした。発光は等方的であり、平凸レンズが張る立体角に入射する光子だけが分光器で測定されると考えるのが妥当である。式(2.3)と式(2.1)および式(2.3)と式(2.2)の組についてそれぞれ比を取る。放射係数について整理すると、それぞれの標準光源の測定条件から放射係数が求められることが分かる。

$$\epsilon_P = \frac{4\pi L(\lambda)\Delta\lambda_W}{h\nu d_P} \left(\frac{A_W}{A_P}\right)\left(\frac{\Omega_W}{\Omega_P}\right)\left(\frac{\Delta t_W}{\Delta t_P}\right)\left(\frac{\eta_W}{\eta_P}\right)\left(\frac{G_W}{G_P}\right)\left(\frac{T_W}{T_P}\right)\left[\frac{I_P(\lambda)}{I_W(\lambda)}\right]$$

$$\epsilon_P = \frac{4\pi E(\lambda)\Delta\lambda_D}{h\nu d_P \Omega_P} \left(\frac{r_o}{r_D}\right)^2 \left(\frac{A_D}{A_P}\right)\left(\frac{\Delta t_D}{\Delta t_P}\right)\left(\frac{\eta_D}{\eta_P}\right)\left(\frac{G_D}{G_P}\right)\left(\frac{T_D}{T_P}\right)\left[\frac{I_P(\lambda)}{I_W(\lambda)}\right]$$

標準光源とプラズマの測定において集光系の配置、分光器の設定、分光器の入口スリット面積を同じ条件に保てば大部分の項は省略される。よって、タングステンランプと重水素ランプに基づく放射係数が式(2.4a)および式(2.4b)を利用して得られる。右辺

の単位時間当たりのプラズマの発光強度(cps: count per second)を除く部分を感度補正値と呼ぶこととする。

$$\epsilon_P = \frac{4\pi L(\lambda)\Delta\lambda}{h\nu d_P}\left[\frac{I_W(\lambda)}{\Delta t_W}\right]^{-1}\cdot\left[\frac{I_P(\lambda)}{\Delta t_P}\right] \tag{2.4a}$$

$$\epsilon_P = \frac{4\pi E(\lambda)\Delta\lambda}{h\nu d_P \Omega_P}\left(\frac{r_o}{r_D}\right)^2\left[\frac{I_D(\lambda)}{\Delta t_D}\right]^{-1}\cdot\left[\frac{I_P(\lambda)}{\Delta t_P}\right] \tag{2.4b}$$

図 2.3 に 2 つの標準光源から得られる感度補正値の波長依存性を示した。タングステンランプ(W)から求めた曲線は長波長側で発散し短波長側では 0 に収束した。発散は分光器の感度が著しく悪化することを示しており、収束はタングステンランプの放射輝度が弱くなり感度補正値を原理的に得られないことを表す。一方、重水素ランプ(D_2)の曲線は短波長側で発散し同様に分光器感度が悪化していることが分かる。

重水素ランプは点光源であるから図 2.2 の太い赤線のように見立てて配置することができない。また、式(2.4b)に測定立体角や測定位置と較正距離の比などの不確実な量が入るため、感度補正値の絶対値を正しく評価することが難しい。よって、実測した立体角や測定距離と較正距離の比を用いて得られた感度補正値に、±10%以内の補正係数を乗じて、350nm~400nm 付近で 2 つの曲線が同様の値をとるように微調整を行った。350nm を境として長波長側の絶対感度較正ではタングステンランプで得られた補正値を利用し、短波長側では重水素ランプで得られた補正値を利用することとした。

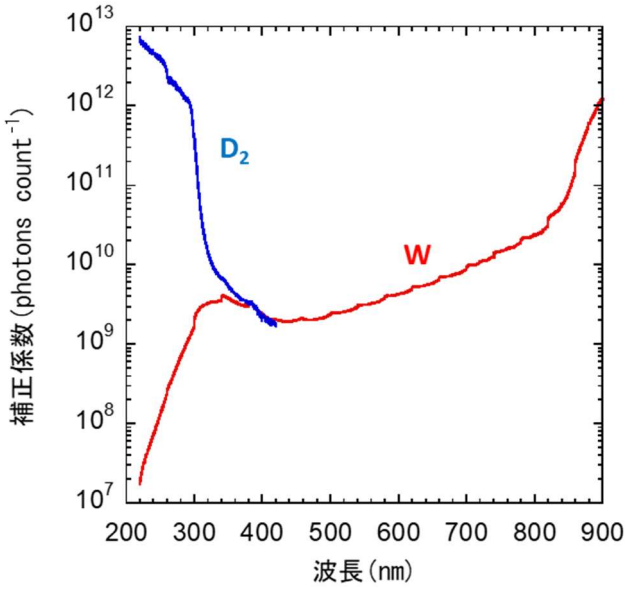


図 2.3　分光器感度補正値の波長依存性：350nm 以下は D_2 ランプ、360nm 超過は W ランプによる補正係数を利用した。

2.3　ラングミュアプローブ法による電子密度の測定

ラングミュアプローブ法はプラズマの局所的な電子温度と電子密度を評価する測定手法であるが、電子反発電流・電子飽和電流・正イオン飽和電流はプローブ形状に大きく依存し、プローブ支持体によるプラズマの擾乱が起これば正確な測定が難しいという欠点がある[61]。さらに、本実験で用いた再結合 He プラズマのような低電子温度プラズマでは、プラズマ電位の揺動によって電流電圧特性の歪みが生じるため、電子温度が高めに測定されるという問題もある。このようなプラズマ揺動の影響はダブルプローブ法で解消されるという報告もある[62]。しかしながら、Port(A)にラングミュアプローブまたはダブルプローブを挿入して得られた電子温度は、2.4 節のレーザートムソン散乱測定で得られた値よりも高い値であった。さらに、実験条件が同じであっても、測定の度に値が数倍の範囲で変わるという問題が生じた。そこで、代表的な条件における電子温度と電子密度の測定はレーザートムソン散乱法で行った。また、ラングミュアプローブ法では正イオン飽和電流の測定によりその他の実験条件における電子密度を求めるに留めた。実験に使用したラングミュアプローブと測定回路を図 2.4 に示した。

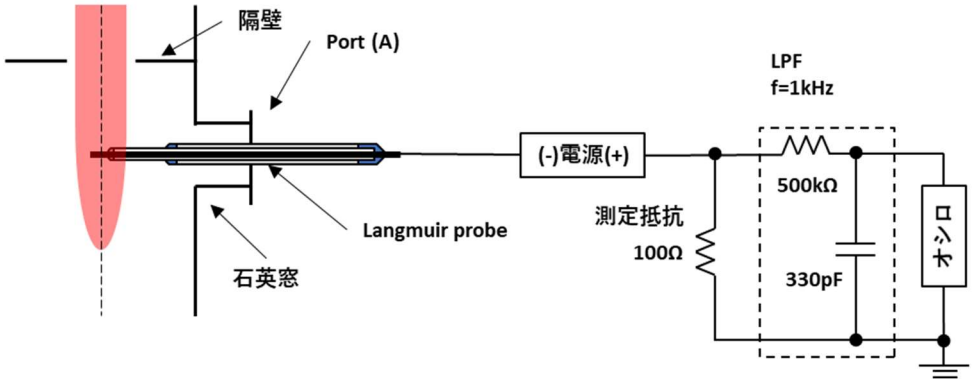


図 2.4　ラングミュアプローブ測定位置と測定回路：プローブから測定抵抗へ入射する高周波ノイズはローパスフィルター(LPF)を用いることでオシロスコープに現れない。

プローブ電極は直径 1mm・長さ 1mm のステンレス棒(SUS304)であり、全体がプラズマ中に浸るように中心軸上に配置した。電極とステンレス製支持体との間はアルミナ中空棒で絶縁されている。リークを防ぐために電極の大気圧側を耐熱温度 260℃のトールシールで完全に塞いだ。一方で、プローブ内部の真空排気を容易にするため、電極側は支持体とアルミナ中空棒の固定とアルミナ中空棒と電極の固定を可能とする程度にトールシールで部分的に塞いだ。また、プローブ回路に混入する高周波ノイズ(13.56MHz)を観測しないために、遮断周波数 1kHz のローパスフィルター(LPF)をオ

シロスコープと電流測定用抵抗の間に挿入した。正イオン飽和電流を得るためアース(真空容器)に対してプローブに-30V 電圧を印加した。電流測定前に必ず印加電圧を 0V から-50V 程度まで手動で掃引して電流が飽和していることを確認した。正イオン飽和電流$I_+(V \ll 0)$は式(2.5)で与えられる[63]。

$$I_+ = en_e S_p \epsilon^{-\frac{1}{2}} \sqrt{\frac{kT_e}{M_+}} \tag{2.5}$$

式中のS_p, ϵ, M_+はそれぞれプローブ面積、自然対数の底、イオン質量である。電流値は電子密度だけでなく電子温度によっても値が変わるが、第 5 章で使用した低電子温度の再結合 He プラズマと一般的な電子温度の電離進行 Ar/He プラズマの電子温度が 10 倍異なっていたとしても 3 倍程度の違いしか生まれないため、十分正確な電子密度が得られると考えられる。

2.4　レーザートムソン散乱法による電子温度と電子密度の測定

レーザートムソン散乱法は核融合炉心プラズマのような高温高密度プラズマにおける電子温度および電子密度の測定に利用される[64]。本研究でも一部の実験条件で高密度のプラズマが生成されたため、電子温度と電子密度の測定が可能であった。第 5 章および第 6 章の NH_3 合成実験で用いた再結合 He プラズマにおける電子温度と電子密度の測定に利用しただけでなく、CO_2 分解実験で利用した再結合 He プラズマの電子温度分布を議論するためにもレーザートムソン散乱法の結果を援用した。

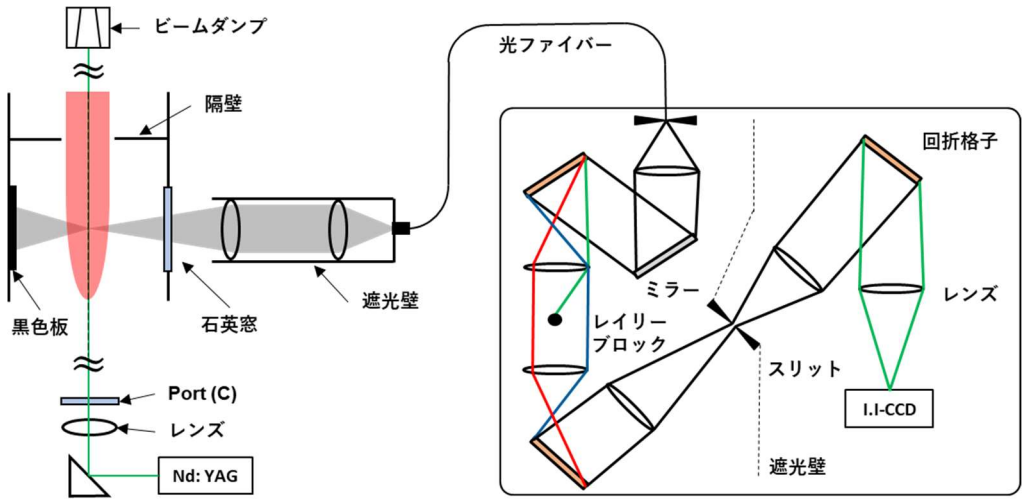


図 2.5　レーザートムソン散乱の測定系と三重回折分光器の構造：測定位置は 2.3 節のラングムュアプローブと同一である。

実験装置は図 2.5 のように配置した。532nm の Nd:YAG レーザーを真空容器下流の Port(C)石英窓から入射させ、ヘリカルアンテナが巻かれた石英管の先にあるビームダ

ンプまで透過させた。Port(C)の手前に焦点距離 1m の石英レンズを設置して、2.3 節のラングミュアプローブ測定と同じ位置にレーザー光が集光されるよう石英レンズの位置を調整した。測定位置に焦点を持つレンズを側方石英窓の外側に置き、レーザートムソン散乱光を光ファイバーに集光した。光ファイバーにはトムソン散乱光だけでなく、光学窓や真空容器壁などで散乱された迷光(散乱レーザー光)が含まれている。迷光を低減するため、集光用のレンズの対面に黒色アルマイト処理した板を張り付け、反射した迷光がレンズに入射しないように配慮した。これでもなお多くの迷光を含むトムソン散乱信号は光ファイバーで三重回折分光器へと導いた。

迷光を高い効率で除去するために、図 2.5 に示した三重回折分光器がよく用いられる[65]。ファイバー伝送された信号は入射スリットで点光源に変換され、入射スリットを出た回折光は平凸レンズで平行光となった後、アルミニウムミラー(M.)で反射して 1 つ目の回折格子に入射し分光される。迷光が 2 つ目の平凸レンズによって結像する位置に直径 150 μ m のレイリーブロック(R.B.)を設置することで迷光を除去した。1 つ目と 2 つ目の回折格子は減分散の配置で設置されているため、2 つ目の回折格子を経た光は波長が異なっていても光路が同じに戻る。この光を平凸レンズで 2 つ目のスリットに集光することで、三重回折分光器内の回折格子やレンズで散乱した迷光が 3 つ目の回折格子に入射しない仕組みになっている。3 つ目の回折格子で分光された光は平凸レンズで集光され、ICCD カメラ画素上に結像される。レイリーブロックやスリットを用いることで、本実験のように迷光が多い環境であってもレーザートムソン散乱スペクトルを得ることができるという利点がある。

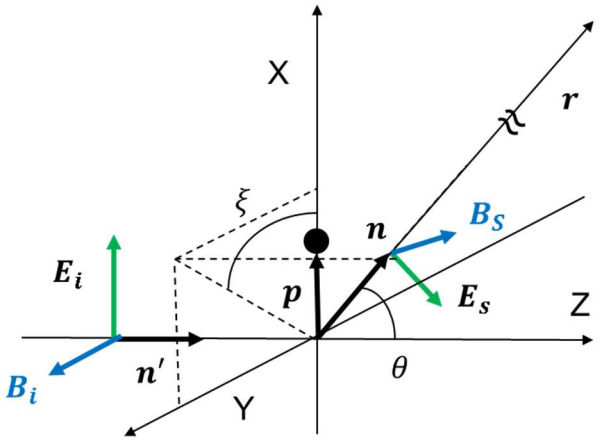


図 2.6　電子のレーザートムソン散乱系：$\boldsymbol{E_i}, \boldsymbol{B_i}$および$\boldsymbol{E_s}, \boldsymbol{B_s}$はそれぞれ入射波と散乱波の電場と磁束密度、$\boldsymbol{n}, \boldsymbol{n}'$は散乱方向と入射方向の単位ベクトル、$\boldsymbol{p}$は電子双極子ベクトル、$\theta$は入射方向(Z 軸)と散乱方向のなす角である。

次に、レーザートムソン散乱測定の原理について説明する。図 2.6 においてレーザー光(入射波)は Z 軸負方向から正方向へ伝搬し、電場$\boldsymbol{E_i}$は X 軸方向に偏向しているとする。レーザー光の電場を受けて原点の周りを振動する電子の運動方程式は、

$$m_e \frac{d^2\boldsymbol{r}}{dt^2} = -e\boldsymbol{E_i}$$

レーザー周波数が単一であるときには$\boldsymbol{E_i} = \boldsymbol{E_o}e^{j(\omega t-\ )}$と表される。電子振幅は、

$$\boldsymbol{r} = \frac{e\boldsymbol{E_o}}{m_e\omega^2}$$

電子の双極子モーメントの定義より、

$$\boldsymbol{p} = -e\boldsymbol{r} = -\frac{e^2\boldsymbol{E_o}}{m_e\omega^2}$$

双極子による散乱波の波面は十分遠方で球面と近似できる[66]。$\boldsymbol{n}$を散乱波の単位伝搬ベクトルとしたとき、散乱波の電場および磁場は、

$$\boldsymbol{E_s}(\boldsymbol{r},t) = -\frac{\omega^2}{4\pi\epsilon_o c^2 r}\{\boldsymbol{n}\times[\boldsymbol{n}\times\boldsymbol{p}]\}e^{j\omega\left(t-\frac{r}{c}\right)}$$

$$\boldsymbol{H_s}(\boldsymbol{r},t) = \frac{\boldsymbol{n}\times\boldsymbol{E_s}(\boldsymbol{r},t)}{c\mu_o}$$

散乱波の伝搬ベクトルと入射波の偏向方向(電場方向)がなす角をΘとしたとき、それぞれのポインティングベクトルの時間平均値は、

$$\langle\boldsymbol{S_i}(\boldsymbol{r},t)\rangle = \frac{1}{2}(\boldsymbol{E_i}\times\boldsymbol{H_i^*}) = \frac{|\boldsymbol{E_o}|^2}{2c\mu_o}$$

$$\langle\boldsymbol{S_s}(\boldsymbol{r},t)\rangle = \frac{1}{2}(\boldsymbol{E_s}\times\boldsymbol{H_s^*}) = \frac{e^4|\boldsymbol{E_o}|^2}{32\pi^2\epsilon_o m_e^2 c^3 r^2}sin^2\,\Theta$$

微分散乱断面積は入射波のエネルギーフラックスに対する微小立体角を通過する散乱波エネルギーと定義される。

$$\frac{d\sigma_T}{d\Omega} = \frac{\langle\boldsymbol{S_s}(\boldsymbol{r},t)\rangle r^2}{\langle\boldsymbol{S_i}(\boldsymbol{r},t)\rangle} = \left(\frac{e^2}{4\pi\epsilon_o m_e c^2}\right)^2 sin^2\,\Theta \tag{2.6}$$

入射波の偏向方向と散乱波伝搬方向の単位ベクトルからなす角Θが得られる。

$$cos\,\Theta = e_i\times n = \begin{bmatrix}1\\0\\0\end{bmatrix}\times\begin{bmatrix}sin\,\theta\,cos\,\xi\\sin\,\theta\,sin\,\xi\\cos\,\theta\end{bmatrix} = sin\,\theta\,cos\,\xi \tag{2.7}$$

式(2.6)と式(2.7)を見ると、微分断面積が最大となるのは、$\xi = 90°$または$\theta = 0°$の条件である。入射波の進行方向($\theta = 0°$)から測定すると迷光が強くなるため、進行方向に対して垂直な方向($\theta = 90°$)から散乱光を集光するべきである。

プラズマ中の電子による散乱は自由電子の熱運動に起因する非協同散乱と、熱運動するイオンに追従する電子の運動に起因する協同散乱に分けられる。微分断面積は前者と後者でそれぞれ電子項とイオン項に分けられる。しかし、入射波と散乱波の波数差がプラズマのデバイ長よりも十分大きい場合には協同散乱による信号強度は無視できる[67,68]。式(2.8)の散乱パラメーターを導入すると、$\alpha \ll 1$となるとき非協同散乱と見なすことができる。高密度($10^{18}\mathrm{m}^{-3}$)かつ低電子温度(0.1eV)の条件を考えたとしても 0.02 程度であり、本実験においては非協同散乱が支配的である。

$$\alpha = \frac{1}{|k|\lambda_D}, \qquad |\boldsymbol{k}| = |\boldsymbol{k_s} - \boldsymbol{k_i}| = \frac{4\pi}{\lambda_i} sin\left(\frac{\theta}{2}\right), \qquad \lambda_D = \sqrt{\frac{\epsilon_o k T_e}{n_e e^2}} \tag{2.8}$$

電子速度をvとしたときの光のドップラーシフト幅は、

$$\Delta\lambda = 2\lambda_i \left(\frac{v}{c}\right) sin\left(\frac{\theta}{2}\right)$$

電子の速度分布がマクスウェル分布に従う場合、

$$f(v_x)dv_x = \left(\frac{m_e}{2kT_e}\right)^{\frac{1}{2}} exp\left(-\frac{m_e v_x^2}{2kT_e}\right) dv_x$$

ここにドップラーシフト幅を代入すると、

$$f(\Delta\lambda)d\lambda = \left(\frac{m_e}{2\pi kT_e}\right)^{\frac{1}{2}} \left\{\frac{c}{2\lambda_i\, sin\left(\frac{\theta}{2}\right)}\right\} exp\left\{-\frac{m_e}{2kT_e}\left(\frac{c\Delta\lambda}{2\lambda_i\, sin\left(\frac{\theta}{2}\right)}\right)\right\} d\lambda \tag{2.9}$$

散乱スペクトルの半値半幅は電子温度と入射波波長の関数となる。

$$\Delta\lambda_{\frac{1}{2}} = \frac{2\lambda_i\, sin\left(\frac{\theta}{2}\right)}{c} \sqrt{ln(2)\frac{2kT_e}{m_e}} \tag{2.10}$$

三重回折分光器の ICCD カメラで得られる散乱強度分布は式(2.11)のように入射波強度$\mathrm{I_o}$、測定体積中の電子個数、微分断面積、マクスウェル分布関数に比例する。

$$I_T(\Delta\lambda, \theta)d\Omega d\lambda = I_o \cdot n_e \Delta V \cdot d\sigma_T(\theta) f(\Delta\lambda) \cdot d\Omega d\lambda \tag{2.11}$$

集光系や分光系の配置を同じくして、ラマン散乱を測定したときの散乱光強度も同様に式(2.12)で表される。式中の$\mathrm{n_o}, \sigma_\mathrm{R}$は密度とラマン微分散乱断面積である。

$$I_R(\Delta\lambda)d\Omega d\lambda = I_o \cdot n_o \Delta V \cdot d\sigma_R(\Delta\lambda) \cdot d\Omega d\lambda \tag{2.12}$$

式(2.11)と式(2.12)の比を取り電子密度について解くと式(2.13)が得られる。ラマン微分散乱断面積が既知である気体の信号強度を測定することで電子密度を評価することができる。N_2と電子の微分断面積の比はおよそ 100:1 であるから[69]、電子密度

$10^{17}\mathrm{m}^{-3}$でトムソン散乱信号を観測するには、密度$10^{19}\mathrm{m}^{-3}$の N_2でラマン散乱信号が測定されなければならない。

$$n_e = n_o \frac{d\sigma_R(\Delta\lambda)}{d\sigma_T(\Delta\lambda,\theta)} \frac{I_T(\Delta\lambda,\theta)}{I_R(\Delta\lambda)} \tag{2.13}$$

2.5　レーザー吸収分光法による準安定状態原子の密度と温度の測定

プラズマ生成ガスとして He・Ar を利用する場合、隔壁上流部ではそれらの準安定状態が生成される。一般に準安定状態の寿命は長く隔壁下流部まで輸送される可能性があり、隔壁下流においても無視できない密度の準安定状態が存在すると考えられる。今回測定した準安定状態は高い電子励起エネルギーを持つ He(2^3S_1:19.82eV)と Ar($4s^2[3/2]^o_2$:11.55eV)であり[70]、原料ガスである CO_2・H_2・N_2などの分子解離や電子状態励起を引き起こすことができる[71,72]。準安定状態のガスリフォーミングに対する寄与を調査するため、これら準安定状態密度をレーザー吸収分光により測定した。

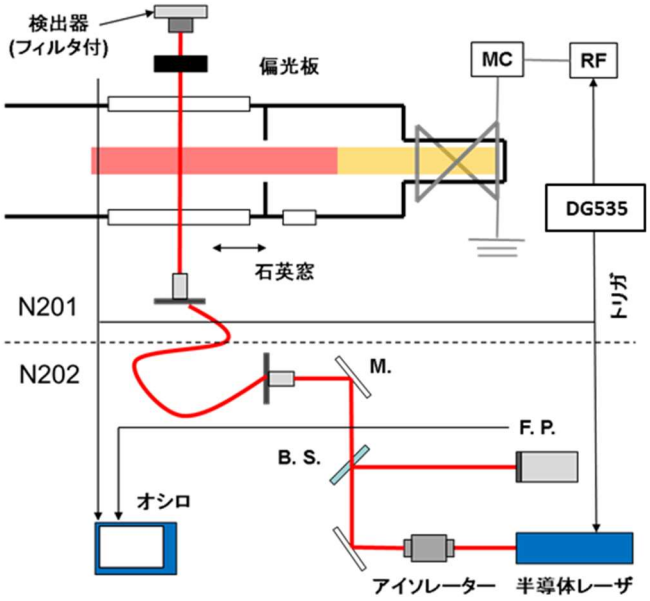


図 2.7　レーザー吸収分光機器の配置：半導体レーザーをビームスプリッター(B.S.)で分岐し周波数をファブリー=ペロー干渉計(F.P.)で確認した。プラズマ生成とレーザー周波数掃引はデジタル遅延パルス発生器(DG535)で同期させた。

図 2.7 に実験装置を示す。本研究室の実験スペースの都合上、半導体レーザーをヘリコン波励起プラズマ源の周囲に設置することができなかった。そこで、隣の実験室に置かれた半導体レーザー光をヘリコン波装置の石英窓まで光ファイバーで伝送して吸収スペクトルを得る方法を採った。半導体レーザー出射口にはアイソレーターを配

置し、ファイバーコリメーター端面やファブリー・ペロー干渉計(F.P.)からの戻り光によるレーザー発振の乱れを防止した。ファブリー・ペロー干渉計はレーザー周波数が 1GHz 変化するごとに共鳴信号を発するため、掃引が問題なく行われていることを確認することができ、さらに、吸収スペクトルの半値半幅の計算に利用することができる。ミラー(M.)を経てビームスプリッターを透過した光をファイバーコリメーターに入射させた。石英窓中央位置に出口側ファイバーコリメーターを配置して平行光をプラズマの半径方向に透過させた。プラズマ生成のタイミングとレーザー発振のタイミングはデジタル遅延パルス発生器(DG535)からのトリガー信号を利用して同期させオシロスコープで確認した。検出器の直前に適宜ロングパスフィルターなどを使用しプラズマ自発光を遮断した。本装置には 550G の磁場が存在しているため、直線偏光したレーザー光は後述するように σ 偏光遷移や π 偏光遷移を引き起こす。どちらかの吸収スペクトルのみを測定するため、検出器手前に偏光板を設置した。

ヘリコン波励起プラズマ源には 550G の磁場が存在するため、吸収遷移を起こす準位がゼーマン分裂を起こす。ゼーマン分裂によるエネルギー準位の変化は 1T 未満の弱い磁場であれば磁場強度に比例し、電子スピンによる磁気モーメントと電子周回による磁気モーメントは式(2.14)で与えられる[73]。式中の$\mu_B = 9.274 \times 10^{-24}\, JT^{-1}$はボーア磁子、$S, L$はそれぞれスピン角運動量量子数と軌道角運動量量子数、g_S, g_Lは g 因子と呼ばれる。

$$\boldsymbol{\mu_S} = -g_S \frac{\mu_B}{\hbar}\boldsymbol{S}, \qquad \boldsymbol{\mu_L} = -g_L \frac{\mu_B}{\hbar}\boldsymbol{L} \tag{2.14}$$

比較的電子数が少ない軽原子では原子全体、電子スピン、電子周回それぞれの磁気モーメント$\boldsymbol{\mu_J}, \boldsymbol{\mu_S}, \boldsymbol{\mu_L}$について LS 結合していると見なすことができる[73]。

$$\boldsymbol{\mu_J} = \boldsymbol{\mu_S} + \boldsymbol{\mu_L} = -g_J \frac{\mu_B}{\hbar}\boldsymbol{J}, \qquad g_J = 1 + \frac{J(J+1) - L(L+1) + S(S+1)}{2J(J+1)}$$

本実験のように 1T を超えない弱磁場では、ゼーマンシフト(エネルギー準位の分裂幅)は磁気モーメントと磁束密度の内積で得られる[73]。

$$\Delta E_B = -\boldsymbol{\mu_J} \cdot \boldsymbol{B} = -g_J \frac{\mu_B}{\hbar}\boldsymbol{J} \cdot \boldsymbol{B} = g_J \frac{\mu_B}{\hbar} J_z B\ [Hz]$$

右辺の$\boldsymbol{J_z}$は全角運動量の磁場方向成分であり磁気量子数M_Jで離散化される。

$$J_z = M_J \hbar$$

以上の式からゼーマンシフトは式(2.15)の通り各準位の量子数J, L, Sに依存する。

$$\Delta E_B = g_J \mu_B B M_J \tag{2.15}$$

図 2.8 に示した 2 つの準安定状態とその上準位について考える。$He(2^3S_1)$の分裂幅は 1.539GHz であるが、上準位の $He(2^3P_0^o)$は全角運動量が 0 であるためゼーマン分裂しない。$Ar(4s^2[3/2]^o{}_2)$と $Ar(4p^2[3/2]_2)$は 3 つの量子数が同じであるため、いずれも分裂幅は等しく 0.962 GHz である。青色矢印は遷移前後で全角運動量が変化しない π 遷移であり、赤色矢印は全角運動量が ±1 だけ変化する σ 遷移である。電気四重極子遷移や磁気双極子遷移は無視した。He 準安定状態の電気双極子遷移については遷移確率を遷移モーメントから求められるが[74]、Ar 準安定状態のそれを計算で求めることは困難である。本実験では検出器の手前に偏光板を設置することでこの問題を回避した。π 遷移は磁場に平行、σ 遷移は磁場に垂直な偏光であることを利用して、π 遷移による吸収スペクトルだけを測定した。先に示した通り、π 遷移の周波数はゼーマン分裂が生じない場合の遷移周波数とほとんど変わらないため、単一のガウス分布でスペクトルをフィッティングできる。

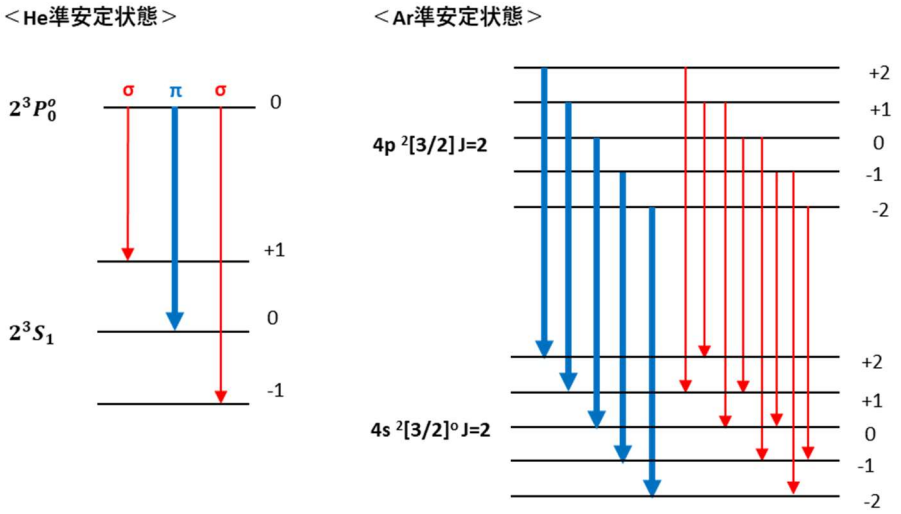


図 2.8　ゼーマン分裂後の σ 遷移と π 遷移：全角運動量 J>0 の準位が+J~-J までの(2J+1)個の準位に分裂する。上下準位の分裂幅[式(2.15)]が等しいとき π 遷移の中心周波数は分裂前と変わらない。

検出器で測定される信号強度にはレーザー光だけでなく、プラズマの自発光や BG による信号強度もわずかに寄与している。そのため、吸光度は式(2.16)から計算しなければならない[75]。式中の$\alpha(\nu), L$はそれぞれ吸収係数と吸収長である。

$$\alpha(\nu)L = -ln\left[\frac{\{1\}-\{2\}}{\{3\}-\{4\}}\right] \tag{2.16}$$

式中の{1}から{4}は次のような条件で測定された信号強度スペクトルである。

{1} Laser ON / Plasma ON　　レーザー強度–吸収強度+自発光強度+BG 強度

{2} Laser OFF / Plasma ON　　自発光強度+BG 強度

{3} Laser ON / Plasma OFF　　レーザー強度+BG 強度

{4} Laser OFF / Plasma OFF　　BG 強度

半導体レーザーの発振が安定することは稀であり、架台の振動や空調の気流に対しても強度が変動する。吸収が弱い場合に、{1}と{3}を全く違う時刻に測定すると、吸収スペクトルに不自然な波形が現れることがある。本実験では放電終了の 100ms 前に 100ms 間の周波数掃引を行って{1}を取得した後、50ms のインターバルを挟んで放電終了後に再び 100ms 間の周波数掃引を行って{3}を取得した。短時間のうちに測定を終えることができ、レーザー強度の揺動によるスペクトルの歪みは解消された。

先に示したπ遷移に対応する半導体レーザー波長は、He 準安定状態と Ar 準安定状態でそれぞれ 1082.909nm と 763.511nm である。いずれも可視光から赤外光であるため、吸収スペクトルの広がりはドップラー広がりによって説明できる[76]。ガス温度は式(2.17)のドップラー半値半幅($\Delta\nu_D$)から求められた。

$$\alpha(\nu) = \frac{\alpha_o}{\sqrt{\pi}\Delta\nu_D} exp\left[-\left(\frac{\nu-\nu_o}{\Delta\nu_D}\right)^2\right], \qquad \alpha_o = \int_{-\infty}^{\infty}\alpha(\nu)\,d\nu$$

$$T[K] = \frac{mc^2}{2k(ln\,2)}\left(\frac{\Delta\nu_D}{\nu_o}\right)^2 \tag{2.17}$$

吸収が飽和しておらず上準位密度が下準位密度より十分小さければ式(2.18)の近似式から準安定状態密度が得られる。今回はπ遷移しか測定していないため、遷移確率としてゼーマン分裂前の値に全遷移数に対するπ遷移数の割合を乗じたものを使わなければならない。上準位と下準位の統計重率g', gは縮退が解けているためどちらも 1 である。

$$\alpha_o \cong \frac{A}{8\pi}\left(\frac{c}{\nu_o}\right)^2\left(\frac{g'}{g}\right)n \tag{2.18}$$

2.6　四重極質量分析器を用いたガス密度の測定

プラズマとの相互作用による原料ガスの密度変化を調べるために四重極質量分析器を利用した。測定は Port(A)と Port(B)の両方において実施した。どちらの場合も、直径 0.5mm の小孔を開けた平型サンプリングオリフィスを Port に接続し、真空容器中のガスを質量分析器のある配管にサンプリングした。2.7 節と 2.8 節で説明する閾値質量分析器とは異なり、平型のサンプリングオリフィスがプラズマ中心軸から 50cm [Port(A)]または 100cm[Port(B)]離れた位置にある。

密度を測定したい位置と四重極電極の間においてガス同士の衝突に起因する反応が起き、2 地点におけるガス密度が一致しないという問題が発生することがある。本実

験ではこのような問題が生じていないことを、式(2.19)で示される分子の平均自由行程$\lambda[m]$に基づいて説明する。式中の$P[Pa]$, $T[K]$, $d[m]$はそれぞれ気体圧力、気体温度、分子直径である[77]。

$$\lambda = 0.31 \times 10^{-23} \frac{T}{d^2 \cdot P} \tag{2.19}$$

真空容器本体圧力が 0.1Torr を超えていたとしても、平型オリフィスを介した差動排気によって質量分析器側圧力を 10^{-5}Torr に保つことができた。圧力 10^{-5}Torr では平均自由行程は約 70m であり、質量分析器側配管の直径である 0.1m と比較して非常に長い。クヌーセン数は$K_n = \lambda/d \cong 1000$であり流れは分子流領域に分類される。平型オリフィスと QMS 検出器は一直線上に 50cm 程度しか離れていないため、平型オリフィスを超えたガス分子は無衝突で検出器に入射すると考えられる[78]。

表 2.2　クラッキングパターン表：測定される質量電荷比や主ピークの信号強度を 1 としたときの副ピーク強度の相対強度はガス種類に固有である。

質量 電荷比	H_2	He	NH_3	H_2O	N_2	CO	Ar	CO_2
2	**1.00**	0.02	—	0.01	—	—	—	—
4		**1.00**	—	—	—	—	—	—
17			**1.00**	0.23	—	—	—	—
18				**1.00**	—	—	—	—
20					—	—	0.2	—
28					**1.00**	**1.00**	—	0.1
40							**1.00**	—
44								**1.00**

CO_2分解実験では Port(B)のみ、NH_3合成実験では Port(A)と Port(B)で測定を行った。質量分析器を用いたガス密度の測定手法に様々な改良を加えてきたため、CO_2分解実験とNH_3合成実験ではガス密度の評価方法が異なっているが、いずれも妥当な方法であると考えられる。CO_2分解実験において、真空容器内のガス圧力と四重極質量分析器で得られる信号強度の関係を測定することで、信号強度から気体圧力を得るための逆算式を得た。真空容器に 1 種類の気体を導入し、圧力を変えながら気体に固有な質量電荷比の信号強度を測定するという方法で得たものである。しかし、オリフィスを通過するガス流量が圧力に依存するということは、信号強度が密度だけでなく温

度でも変わることを意味する。故に、別途測定したガス温度から密度を求めなければならない。

NH_3合成実験では流量一定で化学的に不活性な He を基準ガスとして、信号強度から他のガスの密度を測定する方法を採った。基準ガス n の質量電荷比iとガス m の質量電荷比jの信号強度はそれぞれ式(2.20a)および式(2.20b)で与えられる。

$$I_{ni} = p_n = \eta_{ni} N_n k T_n \tag{2.20a}$$

$$I_{mj} = S_m \eta_{mj} p_m = S_m n_{mj} N_m k T_m \tag{2.20b}$$

式中のη_{ni}は基準ガス n の質量電荷比iのクラッキングパターン係数であり、主ピーク信号強度に対する副ピーク信号強度の比である。同様に、η_{mj}はガス m の質量電荷比jのクラッキングパターン係数である。本研究で使用したガスのクラッキングパターン係数を表 2.2 に示した。S_mは基準ガス n に対するガス m の相対感度である。ガス m の密度は式(2.21)のように相対感度、パターン係数比、温度比、信号強度比から求められる。

$$N_m = \left(\frac{1}{S_m}\right)\left(\frac{\eta_{ni}}{\eta_{mj}}\right)\left(\frac{T_n}{T_m}\right)\cdot\left(\frac{I_{mj}}{I_{ni}}\right)N_n = \frac{1}{S_m}\left(\frac{I_m}{I_n}\right)N_n \tag{2.21}$$

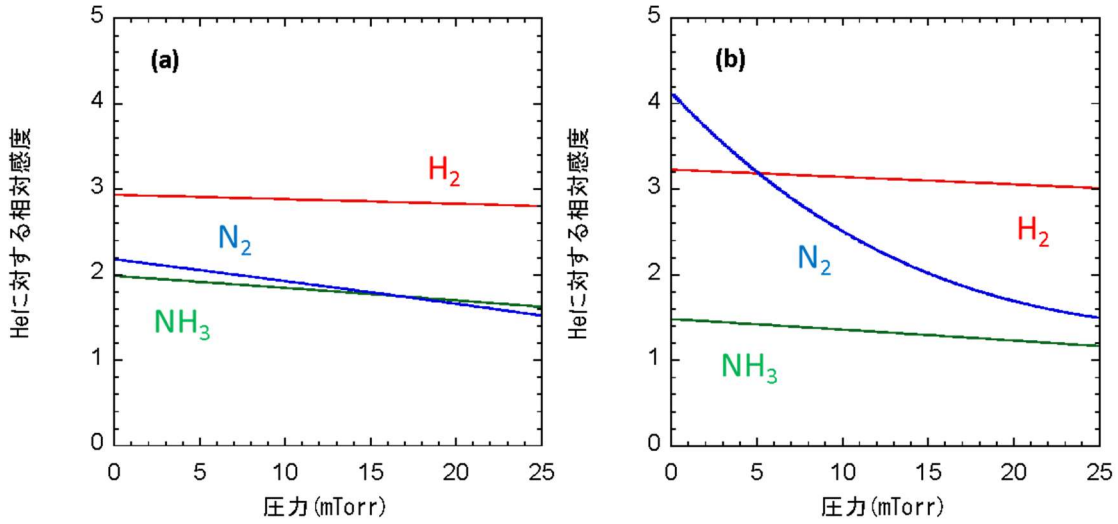


図 2.9　H_2, N_2, NH_3ガスの(a)Port(A)および(b)Port(B)における He 相対感度の圧力依存性：本実験では 5mTorr における値を感度補正に利用した。

本実験では数種類のガスを混合したが主ピークの質量電荷比が重複することはなかったため、主ピークの信号強度からガス密度の推定をすることが可能であった。また、ヘリウムガスは熱伝導率(0.1442$Wm^{-1}K^{-1}$,0℃)に優れており、原料ガスなどと素早く同温になると考えられるため、パターン係数比と温度比は 1 と見なすことができる。相対感度は質量分析器におけるイオン化効率、オリフィスや配管におけるコンダクタンスなどに影響される。いずれも理論的に求めるのは困難であるため、各ガスの圧力-信

号特性を参考に評価した。同一密度における信号強度比から求められる式(2.22)の相対感度を図 2.9 に示した。

$$S_m = \frac{I_m}{I_n} \tag{2.22}$$

図 2.9 は(a)Port(A)および(b)Port(B)で得られた相対感度である。サンプリング位置により相対感度が異なる値を示すほか、特に N_2 は Port (B)・10mTorr 未満で相対感度が高い値を示した。式(2.19)で表される粒子の平均自由行程が容器寸法に対して十分大きく、クヌーセン数は 1 より十分大きい分子流領域では、微小な直径を持ったサンプリングオリフィスのコンダクタンスは質量数の平方根に反比例するはずである。He に対する各ガスの相対感度を質量数から計算すると、1.4 (H_2), 0.49 (NH_3), 0.38 (N_2) である。これらの値は図の値と異なるどころか大小関係すら逆転している。この原因として 2 つが考えられる。1 つ目はオリフィスの前後が共に分子流領域になっていないことである。質量分析器側は確かに分子流であるが、真空容器本体は数百 mTorr の圧力を持つため平均自由行程は 1mm~10mm 程度まで短くなる。故に粒子間衝突が粒子-壁面間衝突に比べて無視できない中間流となり、オリフィスのコンダクタンスはオリフィス前後の圧力差や粘性係数にも依存するようになる。一般に圧力が高い粘性流ではコンダクタンスは粘性係数に反比例する。図中のガスの粘性係数(mPa・s)は 0.02(He)、0.01(H_2)、0.02(N_2)、0.01(NH_3)である。先の質量数によるコンダクタンス比も併せて考えると、相対感度は本来 0.38(N_2)、0.25(NH_3)、0.7(H_2)となる。図 2.9 において圧力 15mTorr を超える領域では大小関係が概ね一致していることから、相対感度が粘性係数の影響を受けていることを示唆している。2 つ目はオリフィス直径と気体の平均自由行程の大小関係である。本実験のように前者が後者と比べて十分小さい場合、オリフィスに向かう粒子は他の粒子との衝突により軌道を曲げられずに到達できる。図 2.9 においていずれのガス種も圧力(密度)の増加とともに感度が落ちているのは、粒子間衝突によってオリフィスを通過する粒子が減少し、コンダクタンスが減少していることを示唆している。本実験ではコンダクタンスを決定づける気体圧力・穴寸法・平均自由行程などのパラメーターまで考慮した相対感度補正は不可能であったものの、それらの効果を十分反映しつつ、簡便な相対感度の補正方法を用いることができた。NH_3 合成実験において、原料ガス流量は 10ccm でありプラズマ生成用ガス流量 200ccm と比較して 5%程度である。このことから、原料ガス分圧は高くとも 10mTorr 程度であると推測されたため 5mTorr における相対感度を利用した。

2.7　閾値イオン化質量分析法による N ラジカル密度の測定

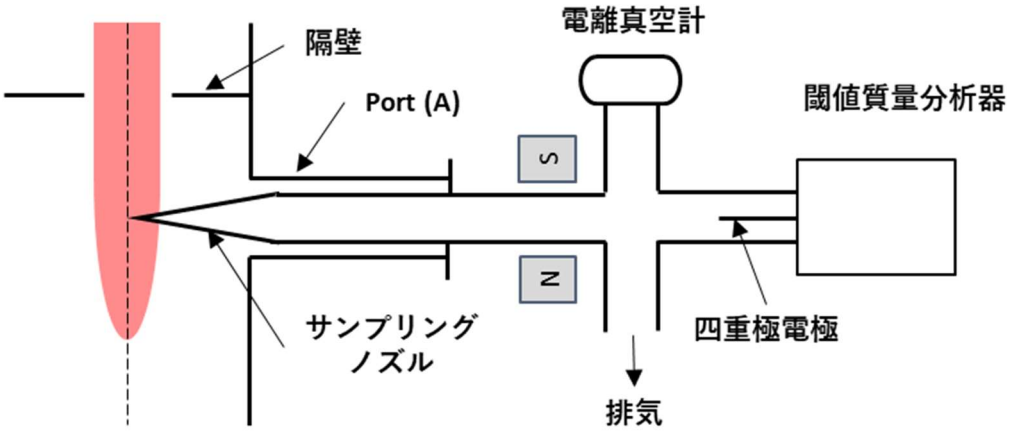


図 2.10　閾値質量分析器を用いたラジカルと振動励起状態分子の測定系：
プラズマからノズルへ入射するイオンおよび電子は永久磁石と磁場で軌道を逸らした。サンプリングされた粒子間の平均自由行程は長く衝突は無視できる。

3.1 節で述べるように、本実験で使用した再結合プラズマの電子温度は N ラジカル生成を積極的に生じるほど高くはないと思われた。しかし、本研究の対象である振動励起状態 N_2 分子の解離吸着で生じた N ラジカルの気相への脱着や、低電子温度のプラズマにおける N_2 分子の電子衝突解離により、N ラジカルが気相中に存在する可能性は否定できない。プラズマと触媒が共存する NH_3 合成環境において、プラズマ中で生じた N ラジカルが触媒表面に付着した後に、水素化反応が進むことで NH_3 合成が行われることは様々な研究で指摘されている。N ラジカル生成を経た NH_3 合成の寄与を把握し、本研究が注目している N_2 振動励起状態分子の解離吸着が NH_3 合成に与える寄与と比較する必要がある。

実験装置の Port(A)に図 2.10 で示した差動排気部を接続した。Port(A)に先端に 0.5mm のサンプリングオリフィスを開けたノズルをプラズマに差し込むことで、プラズマ気相中に存在する N および H ラジカルを四重極質量分析器に導いた。先述したように、質量分析器側は真空容器本体側にガスを導入した状態であっても 10^{-5}Torr という低圧力であり、ノズルに入射したラジカルは他の粒子とも衝突せずに質量分析器のイオン化室に入射すると考えられる。よって、N ラジカルと他の粒子との衝突による損失はほぼ無視できる[78]。また、U 字型磁石とソレノイドコイルの合成磁場を利用して、プラズマから入射する電子やイオンといった荷電粒子の軌道を逸らし、四重極電極へ入射しないよう配慮した。閾値質量分析器ではイオン化室における電子エネルギーを掃引することができ、電離プロファイル(縦軸：ある質量電荷比のイオン電流・

横軸：電子エネルギー)を測定できる。N ラジカルの電離エネルギーは 14.5eV であるため、式(2.23)のようにイオン化室で生成される N^+は質量電荷比 14 のイオン電流として検出される。

$$N + e(> 14.5eV) \rightarrow N^+ + e + e \tag{2.23}$$

一方で、質量電荷比 14 の信号源として式(2.24)の N_2分子の解離イオン化も存在する。この閾値エネルギーは 24.3eV であり、解離物として生じる N^+が質量電荷比 14 のイオン電流として測定される。

$$N_2 + e(24.3eV) \rightarrow N + N^+ + 2e \tag{2.24}$$

以上の 2 つの反応を起源とするイオンがイオン化室から検出器に入射するため、質量電荷比 14 の電離プロファイルは式(2.25a)のように、第 1 項の N ラジカル直接イオン化と第 2 項の N_2解離イオン化のイオン電流が重ね合わされたものとなる。

$$I_{14}(E) = I_N(E) + I_{N_2,dis}(E) \tag{2.25a}$$

電離プロファイルの信号強度は電子速度イオン化断面積σ、電子密度n_e、中性粒子密度Nの積に比例するため、式(2.25b)のように表すことができる。感度係数Sについては後述する。添え字は各イオン化過程に対応している。また、E, e, m_eはそれぞれ電子エネルギー、素電荷、電子質量である。

$$\mathrm{I_{N,direct}(E)} \propto \mathrm{S_1 e}\left[\sqrt{\frac{2\mathrm{E}}{\mathrm{m_e}}}\sigma_1(\mathrm{E})\right]\mathrm{n_e N_N}, \qquad \mathrm{I_{N_2,dis}(E)} \propto \mathrm{S_2 e}\left[\sqrt{\frac{2\mathrm{E}}{\mathrm{m_e}}}\sigma_2(\mathrm{E})\right]\mathrm{n_e N_{N_2}} \tag{2.25b}$$

一方で、N_2の直接イオン化によって生じる N_2^+は式(2.26)で表される質量電荷比 28 の電離プロファイルとして測定される。

$$I_{28}(E) = I_{N_2,direct}(E) = S_3 e\left[\sqrt{\frac{2E}{m_e}}\sigma_3(E)\right] n_e N_{N_2} \tag{2.26}$$

式(2.25)と式(2.26)の電離プロファイルの比を取り式(2.27a)を得た。

$$\frac{I_{14}(E)}{I_{28}(E)} = \frac{S_1\sigma_1(E)N_N + S_2\sigma_2(E)N_{N_2}}{S_3\sigma_3(E)N_{N_2}} \tag{2.27a}$$

N_2解離イオン化信号と N_2直接イオン化信号との間には式(2.27b)の関係が成立した。比例係数χ(E)は電子エネルギーに依存し、解離イオン化の電離閾値エネルギーを超える電子エネルギーに対しては安定した値を持つ。

$$I_{N_2,dis}(E) = \chi(E) I_{N_2}(E) \tag{2.27b}$$

式(2.27)を統合すると式(2.28)が得られた。N_2直接イオン化閾値エネルギーである 15.6eV 以上の電子エネルギーであれば、IST-Lisbon の断面積[79,80]とイオン電流か

らNラジカル密度が得られるが、本実験では25eVにおける値を用いた。N_2密度は2.6節で得られた値を用いている。

$$N_N = \left(\frac{S_3}{S_1}\right)\left[\frac{\sigma_3(E)}{\sigma_1(E)}\right]\left[\frac{I_{14}(E)}{I_{28}(E)} - \chi(E)\right]N_{N_2} \tag{2.28}$$

式(2.28)で問題となるのは各電離過程で生じたNラジカルとN_2分子の測定感度比である。2.6節のようにNラジカルを真空容器中にガスを導入し圧力-電流特性を得ることは不可能であるため、同じ相対感度の評価方法は使えない。相対感度を決定づけるのはサンプリングオリフィスのようにコンダクタンスが局所的に悪化する部分や四重極分析計のイオン化室におけるイオン化効率、検出器における量子効率に依存すると考えられる。イオン化効率は式(2.28)において既に断面積比として考慮されている。イオン衝突による金属材料の二次電子放出が生じると、測定されるイオン電流値は見かけ上小さく出力されると予想されるが、本実験では検出器としてファラデーカップを利用しているため、イオンエネルギーは最大でも10eVである。この値は二次電子放出を生じるほど高くない[81]。したがって、NラジカルとN_2分子の測定感度比はオリフィスのコンダクタンスによって決まると考えられる。分子流領域ではコンダクタンスは式(2.29)のように質量数の平方根に依存するため、相対感度を計算により求めることができた。

$$\frac{S_3}{S_1} = \sqrt{\frac{M_N}{M_{N_2}}} = 0.71 \tag{2.29}$$

2.8 閾値イオン化質量分析法による分子振動温度の測定

プラズマ気相中で生成されるN_2電子基底状態とH_2電子基底状態の振動温度を評価するため、2.7節の図2.10で示した実験装置を利用した。以下ではN_2分子を例に測定手法を述べる。基底状態N_2分子の電離閾値エネルギーは15.6eVであるが、N_2分子が振動励起状態にあれば振動エネルギー分だけ電離閾値が低下するため、電離プロファイル形状に変化が生じる。

まず、真空容器を常温N_2ガスで満たした場合の電離プロファイルを$\mathrm{I(E, v = 0)}$とする。N_2振動励起準位密度がボルツマン分布に従う場合、常温(300K)では振動励起準位にある分子数割合は0.001%に過ぎないため、事実上基底状態の電離プロファイルと見なすことができる。各振動励起準位の電離プロファイルは電離閾値の低下とボルツマン分布を考慮して式(2.30)で与えられる。式中のv, E, E_v, T_vはそれぞれ振動準位、電子エネルギー、振動準位エネルギー、振動温度である。

$$I(E,;v,T_v) = I(E+E_v, v=0)\, exp\left(-\frac{E_v}{kT_v}\right) \tag{2.30}$$

式(2.31)のように、実測される電離プロファイルは各振動励起準位の電離プロファイルを合計したものに一致すると考えられる。定数αと振動温度T_vを可変パラメーターとして、実測した電離プロファイルと計算した電離プロファイルを最小二乗法でフィッティングすることで振動温度を評価した。

$$I_{cal}(\epsilon, v) = \alpha \sum_{v=0}^{69} I(\epsilon; v, T_v) \tag{2.31}$$

N_2とH_2分子にも図 1.2 で示したように複数の電子励起状態が存在し、いずれの状態にも振動励起状態が存在する。N_2の場合、最も低い電子励起状態$N_2(A^3\Pi_u^+)$の振動基底準位は 6eV である。H_2の場合、最も低く振動順位を持つ電子励起状態$H_2(B^1\Sigma_u^+)$の振動基底準位は 11.37eV である[82]。これらの電離プロファイルが実測されるプロファイルに占める割合は無視できるほど小さく、電子温度の推定に影響しないと考えられる。電子励起状態は電子基底状態に比べて密度が十分に低く、さらに、電離閾値が電子基底状態のものと大きく異なるからである。また、電離閾値から十分に大きい電子エネルギーにおいては、基底状態と振動状態で電離プロファイル形状に差がほとんど生じないからである。

2.9　赤外線カメラを用いた表面温度の測定

真空容器内壁のステンレス表面においてNH_3合成反応が起きているとすれば、N_2, H_2, N, H などの吸着・解離・表面拡散・反応・脱着の過程を経ていると考えられる。特に、移動度の小さい N ラジカルに H ラジカルが必要数付加するうえで、表面拡散は重要な役割を果たしていると考えられる。表面拡散はラジカルや分子が吸着後に表面から熱エネルギーを受け取ることで促進されるため[83]、表面温度の測定は本実験条件がNH_3合成にとって有利な条件であるかを判断するために必要である。

実験ではサーモトレーサーを利用した。黒体輻射では式(2.32)のプランクの法則で表される分光放射輝度が得られる。添え字 B は黒体を表す。

$$I_B(\lambda, T)d\lambda = \frac{2hc^2}{\lambda}\left[e^{\frac{hc}{\lambda kT}} - 1\right]^{-1} d\lambda\ [Wm^{-2}s^{-1}] \tag{2.32}$$

サーモトレーサーで測定される温度は波長範囲$(3\mu m \sim 3.5\mu m)$で積分した式(2.33)の赤外線強度(E_O)から求められる。

$$E_O(T) = \epsilon(\lambda, T)\int_{3\mu m}^{3.5\mu m} I_B(\lambda, T)\, d\lambda \tag{2.33}$$

添え字 O は測定物を表し、放射率$\epsilon(\lambda, T)$は黒体と灰体の分光放射輝度の比を表す。放射率は波長と温度の関数であるが、一般的に依存性は小さく定数と見なすことができる。つまり、ある赤外線強度が得られた場合、放射率が小さい物体ほど温度は低く見積もられてしまう。物体のエネルギー保存則から反射率ρ、透過率τ、吸収率αの和は 1 である。物体が赤外線を透過しないほど厚い場合、透過率を 0 と見なすことができる。また、キルヒホッフの法則から放射率と吸収率は熱平衡状態で等しくなる。放射率は反射率が高い金属表面で著しく低くなり、ステンレスではおよそ 50%である。

$$\epsilon = 1 - \rho \cong 0.5$$

ただし、温度が 400K までならばその程度は小さく、正確な放射率が分からなくとも温度は十分真値に近い値が得られる。

隔壁下流側石英窓の外側から真空容器内壁のステンレス温度を測定する際には、石英ガラスによる赤外線の遮蔽を考慮しなければならない。正確な温度を求めるために、はんだごてで熱したステンレス板を直接、または、同じ石英ガラス越しに測定して温度の校正表(図 2.11)を得た。ただし、放射率は 1 と仮定している。石英ガラス越しに測定すると、実際の温度よりも低く測定されることが分かる。

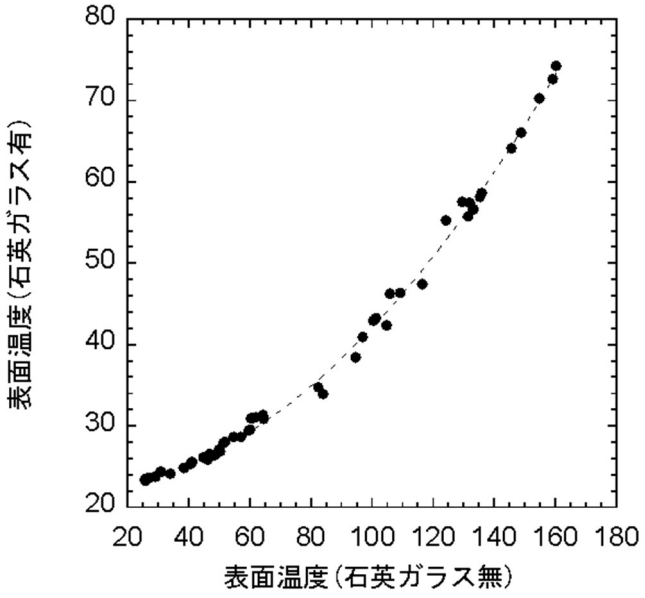


図 2.11　石英ガラスによる赤外線遮蔽を考慮した表面温度の校正表。熱したステンレス板を直接測定した場合と石英ガラス越しに測定した場合を比較して得られた。

2.10　第 2 章の結論

2.1 節では本研究で使用したヘリコン波放電装置を示すとともに、本研究における CO_2 分解実験と NH_3 合成実験におけるプラズマ生成条件を示した。2.2 節では発光分光測定において、プラズマ発光スペクトルからプラズマ生成ガスや原料ガスの電子励起状態の密度を絶対値で得る手法について述べた。2.3 節と 2.4 節ではレーザートムソン散乱測定とラングミュアプローブ測定から、プラズマの電子温度と電子密度を絶対値で求められることを述べた。2.5 節では、レーザー吸収分光測定から原料ガスの分解と励起を引き起こす準安定状態密度や、化学反応に影響するガス温度を測定できることを述べた。2.6 節から 2.8 節では、質量分析測定から原料ガス密度の絶対値やその振動温度を求める方法について記述した。2.9 節では NH_3 合成に影響する表面温度の測定方法について述べた。これらの測定法に基づいて、プラズマ中に存在する原料ガスの振動励起状態および電子励起状態やそれらの生成に寄与する電子や準安定状態粒子の密度や温度を網羅的に測定した。

第 3 章　CO_2 を添加した再結合プラズマの診断

3.1　はじめに

電子温度は CO_2 分子の励起プロセスに多大な影響を与えるものの、CO_2 転換プロセスにおける電子温度の影響は測定の困難さから多くの研究で無視されている。図 3.1 に CO_2 分子(a)および N_2 分子(b)の電子衝突励起速度係数の電子温度依存性を示した。N_2 分子に関する速度係数の電子温度依存性については第 5 章および第 6 章で重要となる。電子エネルギー分布はマクスウェル型であると仮定し、CO_2 には[84,85]、N_2 には[86,87]の断面積を利用した。速度係数は式(3.1)で計算した。式中の$v, \sigma(v), f(v)$はそれぞれ電子速度、断面積、電子速度分布関数である。

$$k = \int_{-\infty}^{\infty} \sigma(v) v f(v)\, dv \tag{3.1}$$

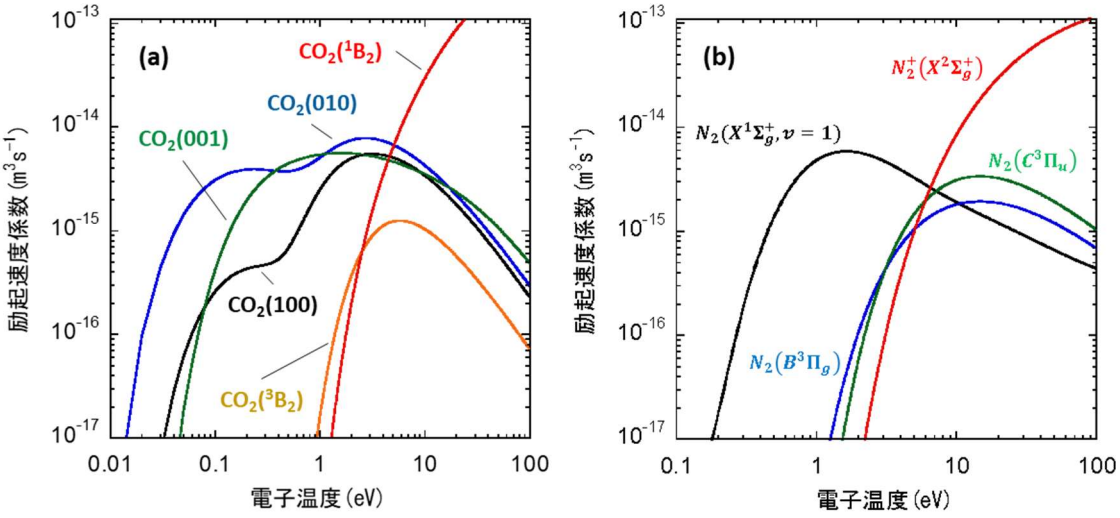


図 3.1　(a)基底状態 CO_2 および(b)N_2 の電子衝突励起速度係数の電子温度依存性：式(3.1)に基づき速度係数を計算した。衝突断面積は文献 CO_2[84,85]および N_2[86,87]の値を利用した。

CO_2 分子と N_2 分子の両方において、電子温度 1eV 未満のプラズマであれば、振動励起は電子状態励起と比較して 10 倍~100 倍の速度で生じるため、分子の振動励起状態が選択的に生成される。なお、CO_2 には対称伸縮・曲げ振動・非対称伸縮の 3 つの振動モードがあるため、図中でもこの順序で振動量子数を表している。一方で、電子温度が 1eV 以上を超えてくると、振動励起だけでなく解離を生じ得る電子状態への励起速度係数が無視できなくなる。一般的な研究で用いられるプラズマは後者の温度領域にあり、振動励起だけでなく電子励起やイオン化といった電子衝突による多様な物理

過程が生じる。故に、振動励起過程の解離に対する寄与のみを解析することは困難を極める。

振動励起がガス転換プロセスに与える影響は、数値計算により評価されることが多い[88,89]。具体的には、電子衝突断面積と反応モデルに基づいて振動励起の寄与を議論するものが多い。しかしながら、衝突断面積データは非常に限られた電子衝突過程と分子間衝突過程でしか知られていない。2016 年に Grofulović らは CO_2 分子の解離を伴う電子状態励起速度係数の換算電界依存性を計算により求めた。速度係数は計算に利用した断面積データによっては桁で食い違い、いずれの計算結果も実験値とは大きくかけ離れている[39]。数値計算による振動励起状態の寄与の把握は困難である。さらに、比較的寿命が長くプラズマ中に高い密度で存在する CO_2 振動励起状態分子と電子の衝突断面積に至ってはほとんど知られていない。未知の断面積は多くの場合、Fridman 近似など経験則的な方法[90]で見積もられるが妥当性には疑問が残る。第 3 章および第 4 章で詳細に述べる CO_2 を添加した再結合 H_2 および He プラズマといった低電子温度プラズマを用いることで、数値計算特有の問題を回避しながら、CO_2 分子の振動励起状態を経た分解の効率を実験的に評価できることが本研究の強みである。

3.2　電離進行プラズマと再結合プラズマにおける衝突輻射過程

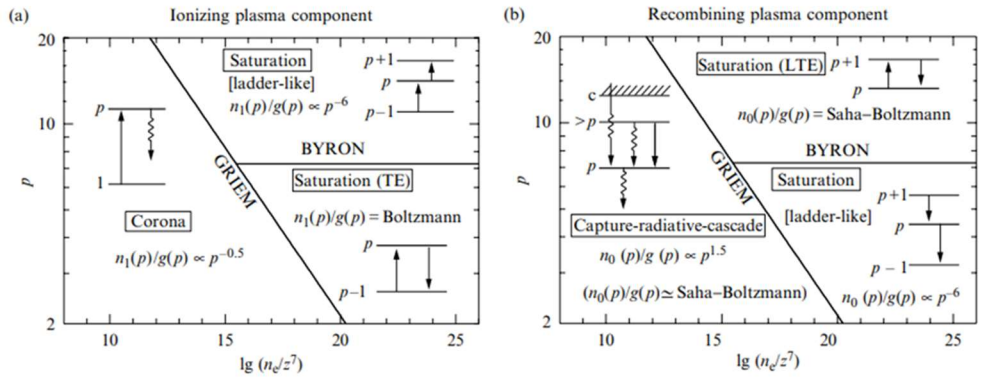


図 3.2　電離進行プラズマ(a)と再結合プラズマ(b)における占有密度の動態[93]：本実験の換算電子密度は 10^{17}~10^{19}m^{-3} である。電離進行プラズマ(ionizing plasma)では高励起準位にて梯子様飽和相(ladder-like saturation)、低励起準位にて Corona 相である。再結合プラズマ(recombining plasma)では高励起準位にて部分熱平衡相(LTE)、低励起準位にて CRC 相である。

電離進行プラズマとは、プラズマ中の電子励起状態が電子衝突による基底状態粒子の励起によって生成されるプラズマである。一方で、再結合プラズマは電子励起状態

がイオンと電子の再結合によって生成されるプラズマである。プラズマ空間中のある一点において、電子励起状態が励起過程と再結合過程の両方の過程で生成される場合は限られており、電離進行プラズマと再結合プラズマのどちらかが生成されるとされている[91,92]。

T. Fujimoto は図 3.2 に示すように水素様原子の占有密度の動態を主量子数 p と換算電子密度n_e/z^7の相図として整理した[93]。図 3.2 で示すように電離進行プラズマ(a)と再結合プラズマ(b)における占有密度の動態は高励起準位と低励起準位で異なる相にある。これらのプラズマにおいて相は式(3.2a)の Griem の境界と式(3.2b)の Byron の境界により分類される。式中のn_e, z, R, T_eはそれぞれ電子密度、イオン化段階(中性粒子の場合は z=1)、リュードベリ定数(R=13.6eV)、電子温度[eV]である。

$$p_G = 480\left(\frac{n_e}{z^7}\right)^{-\frac{2}{17}} \tag{3.2a}$$

$$p_B = \left(\frac{z^2 R}{3kT_e}\right)^{\frac{1}{2}} \tag{3.2b}$$

一般的に、電離進行プラズマの電子温度は数 eV であり、Byron の境界は p=2 程度まで下がるため、図 3.2(a)右下の飽和相は事実上存在しない。Griem の境界より上の高励起準位は梯子様飽和相(Ladder-like saturation)にあり、Griem の境界より下の低励起準位はコロナ相(Corona)にある。梯子様飽和相では隣接下準位からの電子衝突励起レートと隣接上準位への電子衝突励起レートが等しく段階的な励起が進む。Corona 相では基底状態からの電子衝突励起レートと下準位への自然放出レートが等しい。一方で、再結合プラズマの電子温度は 0.1eV 程度であり、Byron の境界は p=7 程度に存在する。電子密度は 10^{18}m^{-3}程度であり、Byron の境界より上の高励起準位は部分熱平衡相(Local Thermal Equilibrium)、Byron および Griem の境界の間は梯子様飽和相(Ladder-like saturation)、Griem の境界より下の低励起準位は CRC 相にある。部分熱平衡相では隣接 2 準位間は詳細釣り合いの状態にある。CRC 相(または梯子様飽和相)では隣接上準位からの電子衝突脱励起レートと下準位への自然放出遷移レート(または電子衝突脱励起レート)が等しく、同様に段階的な脱励起が進む。

電離進行プラズマの占有密度分布はコロナ相で式(3.3a)、Ladder-like 飽和相で式(3.3b)のように与えられる。いずれも占有密度は主量子数の累乗に比例し、電子温度および電子密度に無関係となるので、電離進行プラズマの発光分光測定から占有密度を推定しても、プラズマの電子温度および電子密度に関する情報は得られない。式中の$p,\ n(p),\ g(p)$はそれぞれ主量子数、占有密度、統計重率である。

$$\frac{n(p)}{g(p)} \propto p^{-0.5} \tag{3.3a}$$

$$\frac{n(p)}{g(p)} \propto p^{-6} \tag{3.3b}$$

一方で再結合プラズマの占有密度分布は CRC 相で式(3.4a)、LTE 相で式(3.4b)のように与えられる。前者では主量子数が大きい励起準位になるほど占有密度が大きい反転分布となり、後者ではサハ・ボルツマン分布となる。式中の$\chi(p), T_e, n_e$はそれぞれイオン化ポテンシャル、電子温度、電子密度である[94,95]。

$$\frac{n(p)}{g(p)} \propto p^{1.5} \tag{3.4a}$$

$$\frac{n(p)}{g(p)} = \frac{n_e^2}{2}\left(\frac{\hbar^2}{2\pi m_e k T_e}\right)^{\frac{3}{2}} exp\left[\frac{\chi(p)}{kT_e}\right] \tag{3.4b}$$

Griem の境界より左側の再結合プラズマにおける再結合過程は式(3.5)の放射再結合である。放射再結合のレートは電子密度の 2 乗に比例し、3 乗に比例する三体再結合と比べて無視できるほど小さい。放射再結合で消滅するプラズマを真空装置のような狭い空間で実現することは事実上不可能であり、電離進行プラズマは再結合プラズマへ遷移せずエンドプレートまで到達して消滅する。

$$H^+ + e \rightarrow H^* + h\nu \tag{3.5a}$$

$$He^+ + e \rightarrow He^* + h\nu \tag{3.5b}$$

一方で、本研究のように Griem の境界より右側の再結合プラズマにおける再結合過程は式(3.6)の三体再結合である。特に低電子温度のプラズマでレート係数が大きく、レートは電子密度の 3 乗に比例するため空間中で消滅するプラズマとなり得る[96,97]。

$$H^+ + e + e \rightarrow H^* + e \tag{3.6a}$$

$$He^+ + e + e \rightarrow He^* + e \tag{3.6b}$$

三体再結合によって特に高電子励起状態の中性原子が生成され、それらは引き続き自然放出遷移を起こす。紫外域から可視光域でバルマー系列や主量子数 3 以上から 2 への発光線を観測することができ、可視光域から紫外域にかけた発光色を示す。

再結合プラズマの部分熱平衡相における占有密度分布は式(3.4b)のサハ・ボルツマン分布に従うため、波長感度補正を施した発光線強度比から電子温度を求めることができる。さらに、2.2 節で述べた感度較正法を利用して占有密度の絶対値を求めることで、電子密度も知ることができる。ただし、(1)Byron の境界[式(3.2b)]から求められる電子温度とサハ・ボルツマン分布から求められる電子温度が同等であること、(2)低励起準位の CRC 相に特有な反転分布が生じていること、そして何よりも(3)主量子数

10 を超える高励起準位に由来する発光線が見られること、3 点が認められる再結合プラズマにおいてのみ、電子温度と電子密度を求めることができる。

3.3 再結合プラズマにおける放射係数スペクトル

図 3.3 に再結合 H_2 プラズマ(a)と再結合 He プラズマ(b)で得られた発光スペクトルを示す。縦軸は 2.2 節の絶対感度補正で得られた放射係数である。CO_2 を添加していない高周波電力 4kW の場合のものであるが、この結果から再結合プラズマの電子温度と電子密度の評価方法を説明する。再結合 H_2 プラズマではバルマー系列による連綿とした発光線が見られる。最大で主量子数 p=18 から p=2 への発光線が見られ、360nm から 375nm にかけては H^+の放射再結合に由来する連続光も見られた[98,99]。一方で、再結合 He プラズマでも紫外域から可視域までの広い波長範囲で主量子数 3 以上から 2 への発光線(2^3P^o-p^3S、2^3S-p^3P^o など)が見られた。図に示した 2^3P^o-p^3D 系列では最大で主量子数 p=16 から p=2 への発光線が見られた。このような発光スペクトルは核融合炉ダイバータープラズマシミュレーターなどで見られるものと酷似している[100,101]。

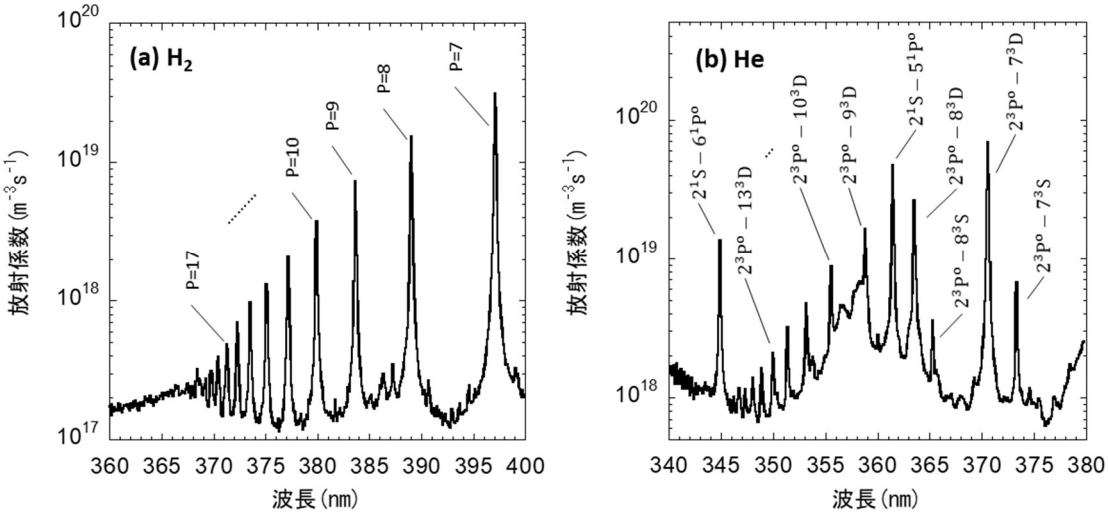


図 3.3　再結合プラズマにおける代表的な放射係数スペクトル：(a)再結合 H_2 プラズマでは主量子数 p>2 から p=2 へのバルマー系列と 360nm~370nm にかけた放射再結合[式(3.5)]に由来する連続光が確認された。(b)He プラズマでは 2^3P^o-p^3D(p>2)などの系列が確認された。

再結合 H_2 プラズマでは高周波電力 4kW において CO_2 流量を最大 10ccm まで増やした場合と、CO_2 流量 1ccm において高周波電力を 2.5kW から 4kW まで変えた場合において、識別可能な強度の発光線を測定でき、サハ・ボルツマン分布を利用したプラズマパラメーターの推定が可能であった。一方で、再結合 He プラズマでは高周波

電力 3.5kW 以上・CO_2 流量 0.5ccm 以下の場合にのみ、識別可能な強度の発光線を得られた。CO_2 流量が 0.5ccm を超えた場合には、CO_2 分解で生じた CO と思われる分子スペクトルによりゼロレベルが大きく歪み、発光線強度の読み取りが困難となった。また、2^3S-p^3P^o の系列は OH 分子発光と波長域が重なり、その他の系列も近接する発光線の広がりによって正確に発光線強度を読み取ることができなかった。このように、プラズマパラメーターを推定できる高周波電力や CO_2 流量の条件が少ないことが 4.5 節の図 4.4 において He プラズマのデータ点数が少ない原因である。

3.4　サハ・ボルツマン分布に基づく電子温度と電子密度の測定

先に示した CO_2 無添加の場合のスペクトルから得られたサハ・ボルツマンプロットの例を図 3.4 に示す。再結合 H_2 プラズマ(a)と再結合 He プラズマ(b)の両方において、主量子数 7 程度を境に占有密度分布に差が見られた。式(3.2b)で示した Byron の境界が主量子数 7 にあるとしたとき電子温度は約 0.1eV となる。また、再結合 H_2 プラズマでは主量子数 7 以上、再結合 He プラズマでは主量子数 8 以上の占有密度はサハ・ボルツマン分布と良好にフィッティングされた。電子温度は再結合 H_2 プラズマで 0.08eV,再結合 He プラズマで 0.1eV となり、Byron の境界の位置と矛盾しないことが確認された。

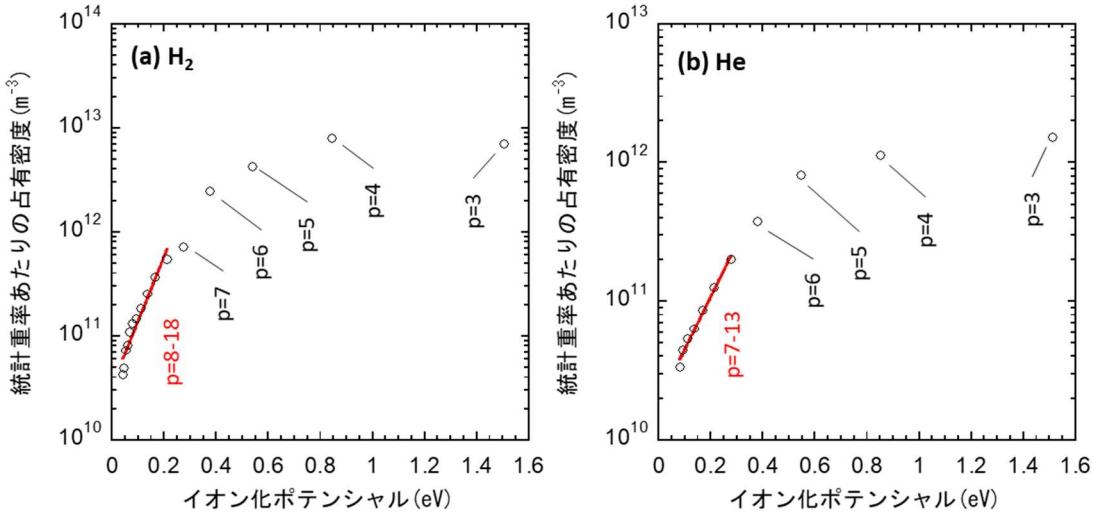


図 3.4　再結合プラズマにおける占有密度分布とサハ・ボルツマン分布：(a)再結合 H_2 プラズマでは主量子数 p=3,4 の間に反転分布が見られるが、(b)再結合 He プラズマではそれが見られない。共に高励起準位の占有密度は式(3.4b)のサハ・ボルツマン分布(赤線)でフィッティングされた。

しかしながら、再結合 H_2 プラズマと再結合 He プラズマを比較すると主量子数 3 および 4 の占有密度に違いがあることが分かる。前者では主量子数 3 の準位密度は主量

子数 4 よりも低くなるという反転分布が得られた。反転分布は多くの再結合プラズマにおいて共通して見られる現象であり[102]、その理由は図 3.2(b)から定性的に説明できる。低励起準位では高励起準位と比較して準位間のエネルギー差が大きい。電子温度が低い再結合プラズマでは、高励起準位間では衝突励起が可能であっても、低励起準位間では不可能となる。故に、低励起準位励起になるほど放射脱励起が衝突励起に優越するため反転分布を示す。

以上の点から、本論文で再結合 H_2 プラズマと呼んでいるプラズマは再結合プラズマであると考えて間違いない。一方で再結合 He プラズマでは再結合 H_2 プラズマのような反転分布は観察されなかった。高励起準位の占有密度が電離進行プラズマとは考えられないほどに大きく、再結合プラズマに特徴的な占有密度分布を持つにも関わらず、低励起準位の占有密度分布は電離進行プラズマの特徴を示している。つまり、He プラズマは視線方向の全域で再結合プラズマではなく、視線の一部において電子温度が高く基底状態から低電子励起状態への電子衝突励起のレートが無視できない電離進行プラズマであることを示唆している。この点については 3.5 節で考察する。

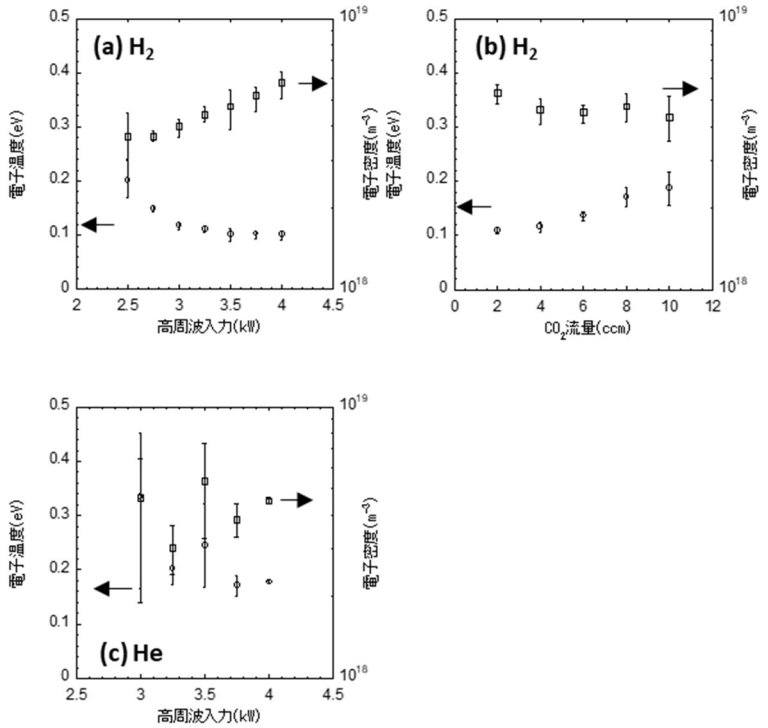


図 3.5　CO_2 を添加した場合の再結合プラズマパラメーター：再結合 H_2 プラズマでは(a)高周波電力と(b)CO_2 流量を変えてもパラメーターを得られた。再結合 He プラズマでは高周波電力が十分高い場合のみパラメーターを得られた。

CO_2 を添加した場合の再結合プラズマでも同様に発光線強度の読み取りとサハ・ボルツマン分布によるプラズマパラメーターの把握を行うことが可能であった。図 3.5

のように、再結合 H_2 プラズマで高周波電力を変えた場合(a)と CO_2 流量を変えた場合(b)、再結合 He プラズマで高周波電力を変えた場合(c)で電子温度と電子密度が変化した。いずれの高周波電力・CO_2 流量条件でも、占有密度分布をサハ・ボルツマン式にフィッティングすることによって求まる電子温度とバイロンの境界から求まる電子温度が一致することを確認した上でプラズマパラメーターを求めている。再結合 H_2 プラズマにおいて、電子温度は CO_2 流量に比例してわずかに上昇する傾向が見られ、高周波電力に対して減少する傾向が見られた。一方で、電子密度は CO_2 流量に対してわずかに減少し、高周波電力に対して増加した。

図中のエラーバーが標準偏差(実験結果の統計的ばらつき)でないことに注意されたい。これらはサハ・ボルツマン分布とのフィッティングにおける曖昧さを表している。図 3.4(a)の再結合 H_2 プラズマを例として説明する。フィッティング範囲を p=8-18、p=7-18、p=9-18 の 3 通りとしたときの、電子温度と電子密度の平均値をシンボルで表した。そして、3 通りの評価値の中で最大/最小の値と平均値との差をエラーバーとして表している。再結合 He プラズマは CO 分子発光により発光線強度の読み取りが難しいためエラーバーも大きくなってしまった。さらに、プラズマパラメーターを得られたのは CO_2 流量 0.5ccm・高周波電力 3kW~4kW までの 5 条件だけであるため、電子温度と電子密度について高周波電力依存性に比例や反比例などの傾向を見出すことはできなかった。特に高周波電力 3kW および 3.25kW の条件ではエラーバーが大きく、ボルツマンプロットによるプラズマパラメーターの評価が上手くいっていないと考えられる。このような事情により、4.5 節の図 4.4 におけるデータ点では高周波電力 3kW および 3.25kW のデータは除外した。

3.5　再結合プラズマにおける電子密度と電子温度の空間分布

3.2 節で述べた通り再結合プラズマは三体再結合により空間中で消滅するプラズマであるため、電子温度や電子密度がプラズマ軸方向・半径方向に変化することが考えられた。図 2.2 で示した発光分光測定の集光系をプラズマ軸方向に移動させ発光強度の軸方向分布を測定し、式(3.4b)のサハ・ボルツマン分布によりプラズマパラメーターを得ようと試みた。しかし、CO_2 を添加した条件では隔壁から離れた位置の発光スペクトルが不明瞭になり、ボルツマンプロットに必要な発光線強度が不正確にしか求められなかった。そのため、CO_2 を添加しない再結合プラズマの電子温度と電子密度の軸方向分布を測定することとした。

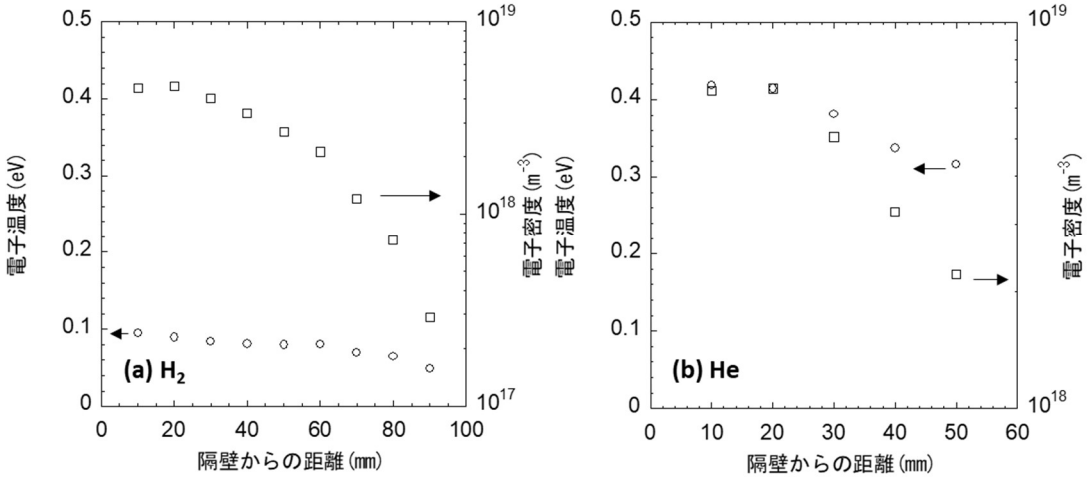


図 3.6　再結合プラズマパラメーターの軸方向分布：電子温度は軸方向にほぼ一定であった。(a)再結合 H_2 プラズマでは 100mm まで(b)再結合 He プラズマでは 70mm まで外挿すると電子密度が 0 となる。

図 3.6 はそれぞれ再結合 H_2 プラズマ(a)および再結合 He プラズマ(b)におけるプラズマパラメーターの軸方向分布を表している。プラズマが消滅した位置は再結合 H_2 プラズマでは隔壁から 100mm 付近、再結合 He プラズマでは隔壁から 70mm 付近であると推定された。電子温度は隔壁からの距離に対してあまり変わらないが、電子密度は隔壁からの距離に対して指数関数的に減少する傾向が見られた。4.4 節で CO_2 分解速度係数を算出する際に利用した“真空容器体積で平均化された電子密度”は、このような空間分布測定で得られたプラズマ体積と電子密度分布の結果から推定したものである。

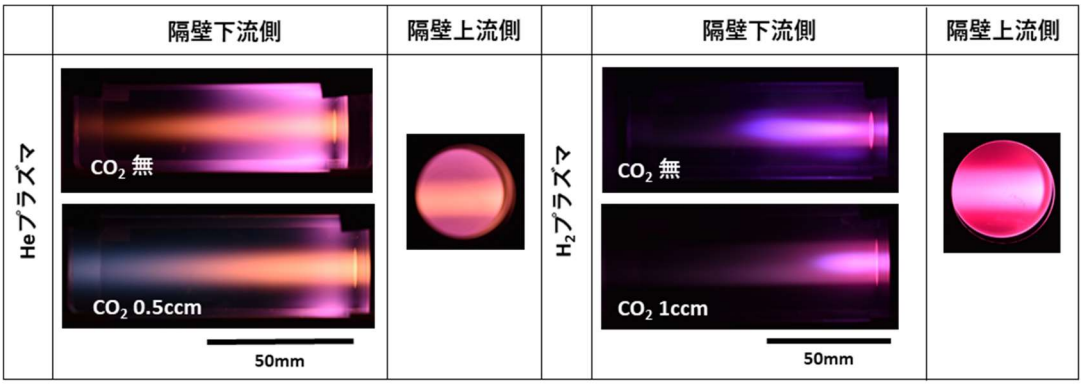


図 3.7 CO_2 分解実験時のプラズマ発光色分布：He プラズマ(左)では中心軸上に電離進行プラズマ、半径方向に離れた位置に再結合プラズマの発光が見られた。H_2 プラズマ(右)では中心軸上に再結合プラズマの発光が見られた。

CO_2分解実験に使用した各プラズマの外観を図 3.7 に示す。H_2プラズマはCO_2の有無に関わらず、隔壁から一筋の紫色から赤紫色の発光色を示し、半径方向にプラズマの広がりは見られなかった。一方で、CO_2無添加の He プラズマでは中心軸に沿ったオレンジ色の発光領域と暗部を挟んだピンク色の発光領域が半径方向に分布した。プラズマの終端部には淡い青色の発光が見られるが、3.4 節で述べたように波長 360nm~400nm 付近の CO 分子由来と思われる発光によるものと考えられる。

定性的な考察になるが、再結合 He プラズマにおける半径方向の特異な発光色の分布は三体再結合速度係数の電子温度依存性によるものと考えられる。1962 年に Hinnov らは再結合 He プラズマにおける放射再結合と三体再結合の比較を通して、電子密度が $10^8 m^{-3}$ を超えるプラズマでは三体再結合が主な再結合過程であること、および、再結合レートが電子温度の-4 乗に比例することを示した[103]。これを本実験結果にあてはめて考えると、中心軸上のプラズマは電子温度が高く三体再結合が生じない電離進行プラズマであり、中心軸から半径方向に少し離れると、電子温度が低くなることで三体再結合が生じる再結合プラズマへ遷移したと考えられる。両プラズマの中間部は電子温度も電離進行プラズマと再結合プラズマの中間の値であり、電子衝突による下準位からの励起が起きないが、三体再結合による高励起準位の生成も活発でないため、発光強度が弱くなっていると考えられる。電離進行プラズマと再結合プラズマでは主量子数が小さい準位(p<5)の占有密度分布に違いがあることは先述した。電離進行プラズマでは式(3.3b)のように主量子数の累乗に比例して高準位密度は減少する。一方で、後者では主量子数 3 の準位よりも主量子数 4 の準位の占有密度が高く、主量子数 4 から 2 の発光線強度が 3 から 2 への発光線強度よりも高くなる傾向が見られる[102]。故に、短波長側の発光線が強くなることで再結合プラズマは電離進行プラズマよりも青や紫に寄った発光色を持つことになる。現に He プラズマは中心軸上でオレンジ色、半径方向に離れた位置にピンク色の発光色を持つため、それぞれが電離進行領域と再結合領域に対応していると考えられる。一方で、H_2プラズマでは半径方向の発光強度分布が見られない。プラズマの半径方向への輸送が抑制され、中心軸から半径方向に離れた位置では電子密度が低く三体再結合が生じなかったと考えられる。もしくは、暗部の生成メカニズムに式(3.7)で示した分子再結合が関与している可能性もある[104,105]。

$$H_2(v) + e \rightarrow H^- + H, \qquad H^- + H^+ \rightarrow H + H \tag{3.7a}$$

$$H_2(v) + H^+ \rightarrow H_2^+ + H, \qquad H_2^+ + e \rightarrow H + H \tag{3.7b}$$

いずれにしても、H_2プラズマは半径方向に発光色や明度が異なる領域が存在せず、図 3.4(a)で示すように主量子数 4 の準位密度が主量子数 3 の準位よりも高いという再結

合プラズマ特有の占有密度分布が得られているため、中心軸上に再結合プラズマが形成されていると考えられる。

He プラズマにおいて CO_2 分解に寄与している領域が、高電子温度の電離進行領域と低電子温度の再結合領域のどちらであるかが問題となる。CO_2 を添加した He プラズマの写真を見ると、CO_2 無添加の He プラズマと同様に中心軸上の電離進行領域の周囲にピンク色の再結合プラズマが存在していることが分かる。2.2 節のような発光分光測定系では中心軸に垂直な視線方向に沿って積分された発光強度が測定されるため、図 3.5 で示した He プラズマパラメーターは中心軸上の電離進行領域ではなく周囲の再結合領域のものを表していると考えられる。そして、再結合領域の電子密度は、5.2 節のレーザートムソン散乱測定で求められる中心軸上の電離進行領域の電子密度と同等である。写真から判断すると、電離進行領域は隔壁と同じ直径(16mm)を持ち、再結合部分は真空容器全体に広がり、内半径 10mm・外半径 40mm に渡って存在した。両者の体積比は約 20 倍~30 倍になる。故に、電離進行領域と同等の電子密度を持ち、比較的大きい体積を持つ再結合プラズマ領域が CO_2 分子の振動励起に寄与していると考えられる。

3.6　CO_2 添加プラズマにおける He 準安定状態密度およびガス温度

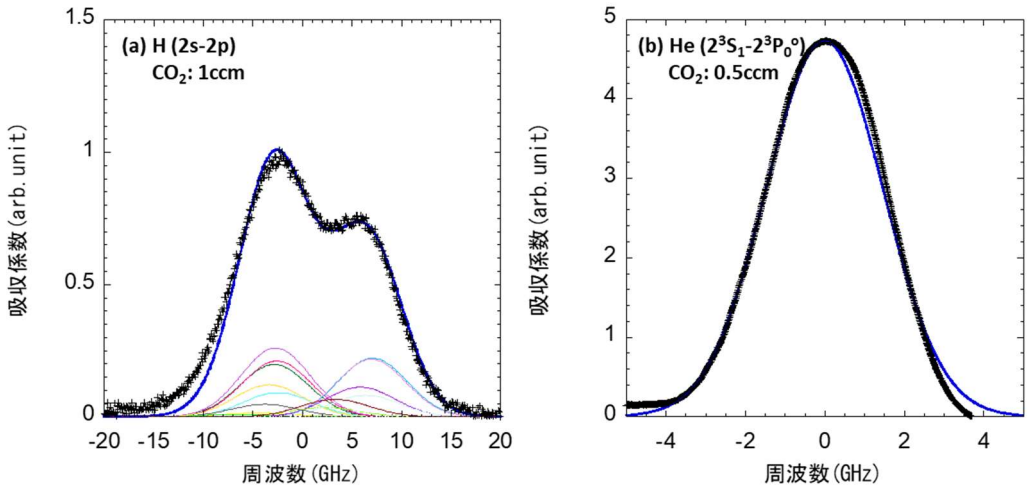


図 3.8　(a)再結合 H_2 プラズマと(b)再結合 He プラズマにおける吸収スペクトル：(a)のみゼーマン分裂後の吸収遷移の相対 A 係数を考慮してフィッティングを行った。

2.5 節に示した実験装置を利用して、再結合 H_2 プラズマと再結合 He プラズマのガス温度測定を行った。また、後者では準安定状態密度の測定も行った。式(2.16)で示した吸収係数を求めるには吸収長の情報が必要である。主量子数 p=2 の電子励起状態水素原子は寿命が短く、プラズマ外へ輸送される前に放射遷移によって脱励起すると

考えられるため、吸収長はプラズマ直径と同じ 16mm とした。一方で、He(後述する Ar も同様)の準安定状態は放射寿命が長く真空容器中に一様に分布すると考えられるため、吸収長は真空容器幅と同じ 90mm とした。図 3.8 に H [2s-3p](a)および He [2^3S_1-$2^3P_0^o$](b)の吸収遷移に対応した吸収スペクトルとフィッティング結果を示す。

前者は高周波電力 4kW・CO_2 流量 1ccm におけるものであり、後者は高周波電力 4kW・CO_2 流量 0.5ccm におけるものである。H[2s-2p]のスペクトルには 2 つの山に分裂した特徴的な形が見られた。H (2s)および H(2p)のエネルギー準位のゼーマン分裂による吸収遷移周波数の変化を考慮することで、計算によって得られた曲線と良好に一致した。一方で、He(2^3S_1)の吸収スペクトルは単一のピークを持っている。本来はこちらもゼーマン分裂を考慮しなければならないが、測定時は分裂幅や分裂後の各遷移の相対遷移確率のデータが手元に存在しなかったため、2.5 節で説明した原理を踏まえて単一のガウス分布によってフィッティングを行った。式(2.17)のドップラーシフト幅から再結合 H_2 プラズマのガス温度は約 620K、再結合 He プラズマにおける準安定状態密度は $1.0\times10^{17}m^{-3}$ と求められた。

図 3.9 に再結合 H_2 プラズマにおけるガス温度の高周波電力依存性(a)と CO_2 流量依存性(b)を示した。ガス温度は 2.5kW から 4kW までの範囲で高周波電力に対して直線的に 475K から 620K 程度まで増加した。一方で、CO_2 流量に対して単調減少し 620K から 500K 程度まで減少した。このように再結合 H_2 プラズマにおけるガス温度は 625K (352℃)が最大値であった。このようなガス温度において化学反応による CO_2 の分解、例として H ラジカルや O ラジカルが関与する反応が無視できることは 4.6 節で考察した。

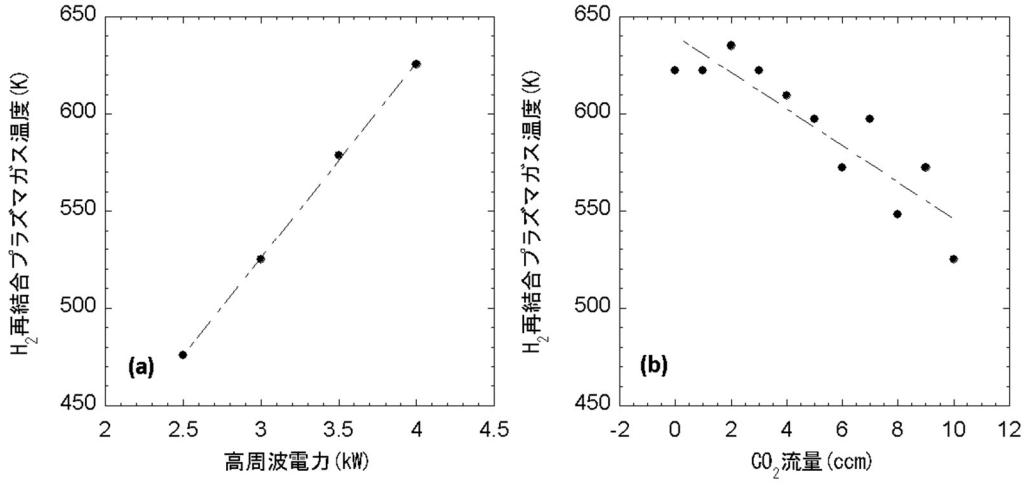


図 3.9　再結合 H_2 プラズマにおけるガス温度の(a)高周波電力および(b)CO_2 流量依存性：ガス温度は最大でも 620K 程度である。

3.7　第 3 章の結論

3.1 節ではプラズマの電子温度に対する CO_2 分子の励起速度係数を示し、電子温度 0.1-2eV 未満の低電子温度プラズマにおいて、分子の振動励起状態のみが選択的に生成されることを述べた。

3.2 節では、再結合プラズマにおける中性原子(H および He)の占有密度分布の一部に部分熱平衡相が存在することを述べた。

3.3 節では中性原子の高励起準位に由来する発光線を含んだ発光スペクトルを示し、再結合プラズマに特有なスペクトルであることを述べた。

3.4 節ではサハ・ボルツマン分布を利用したプラズマパラメーター(電子温度と電子密度)の評価方法とその結果について、再結合 H_2 および He プラズマを例に解説した。電子温度は再結合 H_2 プラズマにおいて 0.05-0.1eV 程度、再結合 He プラズマにおいて 0.3-0.4eV と非常に低い値であると求められた。

3.5 節では CO_2 を添加した再結合 H_2 および He プラズマにおけるプラズマパラメーターの空間分布について考察した。再結合 H_2 プラズマは再結合プラズマに特有な発光色を持つ柱状のプラズマであった。一方で、He プラズマでは電離進行プラズマに特有な発光色を持つ明部が中心軸上にあり、再結合プラズマに特有な発光色を持つ明部が半径方向に離れた位置にあり、これらの明部の間に暗部が存在した。このような半径方向の発光色の分布は三体再結合速度係数の電子温度依存性から説明することができた。中心軸上は電子温度が高い電離進行プラズマであり中性原子の低励起準位からの発光が生じるが、半径方向にプラズマから離れると電子温度が低下して三体再結合に起因する中性原子の高励起準位からの発光が生じると考えられる。電離進行プラズマと再結合プラズマの間に位置する暗部は電子温度が中間的な値を持ち、基底状態からの電子衝突励起による低励起準位の生成と、三体再結合による高励起準位の生成の両方が生じない領域であると考えられる。3.4 節で示したプラズマパラメーターは電離進行領域ではなく再結合領域のものである。しかし、再結合領域が電離進行領域に匹敵する電子密度でより大きい体積を有していることから、He プラズマの代表値として扱っても問題はない。

3.6 節では He 準安定状態の密度および温度の測定結果について述べた。本節における密度と温度の結果は、準安定状態の衝突や化学反応による CO_2 分解を評価する上で重要な物理量である。

第 4 章　プラズマを用いた CO_2 転換プロセスにおける振動励起状態の寄与

4.1　はじめに

第 3 章で述べたように、再結合 H_2 および He プラズマは 0.1eV 程度の極めて低い電子温度を有する。図 3.1(a)に示したように、このような超低電子温度のプラズマでは、分子解離に至る電子励起状態への電子衝突励起の速度係数は無視できるほど小さく、振動励起状態分子のみが生成される。特定の励起過程を生じさせるような電子温度のプラズマを生成するアプローチは、そのような都合の良いプラズマを生成できないという理由から、多くの CO_2 転換を目的としたプラズマガスリフォーミング研究で試みられていないことは先述した。本研究では、低電子温度の再結合プラズマを用いて、CO_2 の振動励起状態が選択的に生成されるプラズマ環境を利用することで、振動励起状態を経た CO_2 分解の効率を明確に測定することができる。

4.2　再結合プラズマにおけるガス組成の時間変化

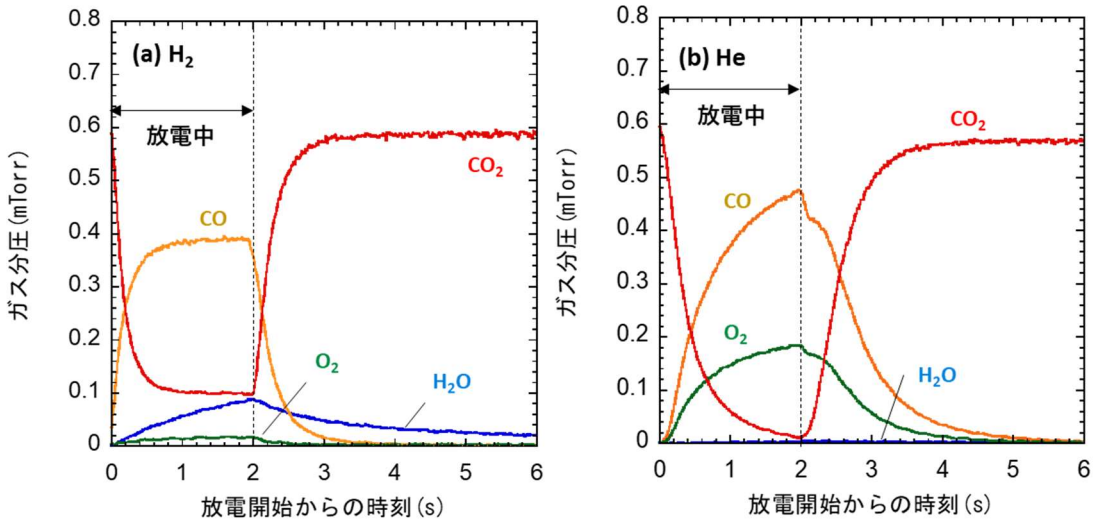


図 4.1　再結合プラズマにおけるガス分圧時間変化：高周波電力 4kW における(a)再結合 H_2 および(b)再結合 He プラズマにおいて気相中の CO_2 分解が見られた。

質量分析器を用いて放電中の CO_2 と解離生成物の密度変化を測定した。高周波電力 4kW で生成した再結合 H_2 プラズマ(a)および再結合 He プラズマ(b)の放電中(2 秒間)における分圧変化を図 4.1 に示す。いずれも放電中に CO_2 分圧が減少し、再結合 H_2 プラズマでは CO と H_2O、再結合 He プラズマでは CO と O_2 が主要な解離生成物として認められた。放電停止時から分圧が初期状態に戻るまでの時間は H_2O を除きガス種類によって変わらず、その時定数は 1s 程度である。これに関して、放電終了直前時

(2.0s)における C,O の収支から考える。CO_2 分解によって、0.5mTorr と 1.0mTorr に相当する C および O が生じていることが図 4.1(a)の圧力変化から分かる。C については 0.4mTorr 相当が CO へ転換されており、残りの 0.1mTorr 相当（約 25%)の行方が不明である。O については合計で 0.5mTorr 相当が CO, O_2, H_2O へ転換されており、残りの 0.5mTorr (約 50%)相当の行方が不明である。分解生成物である O がステンレス表面に吸着して H_2O へ転換され、H_2O が放電終了以降も気相へと脱着しているならば、他のガスと比較して長い H_2O の時定数を説明することができる。一方で、同じ分解生成物である CO は CO_2 と同様の時定数で密度変化が生じている。仮に CO_2 分解がステンレス表面で起きているとするならば、CO の密度変化は表面からの脱着によって決まるため、H_2O と同様に長い時定数[106]で密度変化するはずである。故に、CO_2 から CO への分解は気相反応で起きていると考えられる。

C の収支が釣り合わない原因として、ガス分圧較正における誤差が考えられる。2.6 節で述べたように、CO_2 分解実験時は基準ガスを利用せず、各ガスの信号強度から分圧を逆算する方式を採った。逆算式は真空容器に常温ガスを 1 種類だけ流した条件で取得したものである。実験時のように多種類のガスを流れている場合にも通用するとは限らないが、C 収支のずれが 0.1mTorr 程度で済んでいることから考えると、分圧変化が緩やかな場合には有効な分圧測定方法であると考えられる。ただし、図 4.1(b)の再結合 He プラズマの放電停止直後のように、ガス温度が急激に変化する場合には問題が生じることもあり、CO および O_2 分圧の減少が一時的に止まるような時間変化が見られた。

4.3 再結合プラズマにおける CO_2 分解率

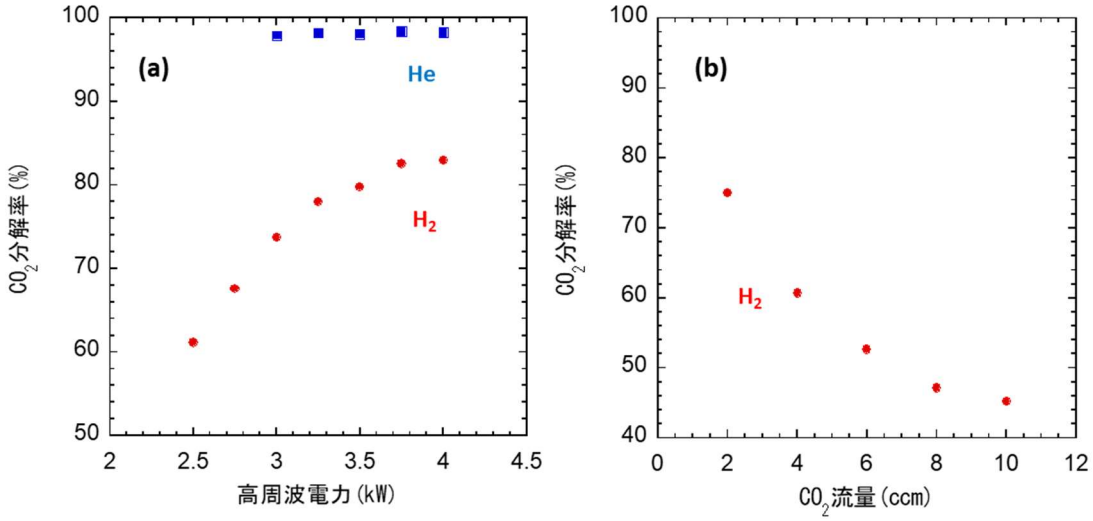


図 4.2　式(4.1)に基づいた CO_2 分解率の(a)高周波電力および(b)CO_2 流量に対する変化

図 4.2 に再結合 H_2 プラズマ(a)と再結合 He プラズマ(b)で得られた CO_2 分解率を示した。ただし、CO_2 分解率は放電前(off)と放電中(on)の CO_2 密度から式(4.1)を用いて計算したものである。

$$D[\%] = 100 \times \left[\frac{N_{off} - N_{on}}{N_{off}}\right] \tag{4.1}$$

図 4.2(a)における CO_2 流量は、再結合 H_2 プラズマと再結合 He プラズマにおいてそれぞれ 1ccm と 0.5ccm である。再結合 H_2 プラズマにおける分解率は高周波電力に対して増加した。また、再結合 He プラズマでは高周波電力に関わらずほぼ 100%に近い値が得られた。一方で、図 4.2(b)のように再結合 H_2 プラズマでは CO_2 流量に対して分解率は単調に減少した。

CO_2 分解に関する他の研究では電力やガス流量といった装置パラメーターに対して分解率が示されることが多い。しかし、図 4.2 からも明らかなように、CO_2 分解率を決める本質的な物理量は CO_2 流量や高周波電力といった装置固有のパラメーターではない。本研究や Capezzuto らの研究のように、実験値と理論値を比べる際には分解率などの一次データではなく、速度係数などの普遍的な物理量を論じるべきである。

4.4 電子衝突に起因する CO_2 分解速度係数の推定方法

本研究で用いた再結合プラズマ中で CO_2 分解に寄与する粒子として、電子、振動励起状態の CO_2 分子、He 準安定状態、化学反応性が高いラジカルが考えられる。電子以外の寄与は 4.6 節で議論することとして、本節では CO_2 分解が電子衝突に起因すると仮定して、式(4.2)のレート方程式を立てた。式中の$[CO_2], P, k_e, \tau, \overline{n_e}$はそれぞれ CO_2 密度、供給レート、分解速度係数、排気時定数、電子密度の体積平均である。

$$\frac{d[CO_2]}{dt} = P - \frac{[CO_2]}{\tau} - k_e\overline{n_e}[CO_2] \tag{4.2}$$

後述するように、式(1.2)で述べた振動励起状態を経た分解は複数回の電子衝突による振動励起で生じる。この場合、式(4.2)の速度係数は段階的な振動励起を経た分解の速度係数であることに注意しなければならない。また、4.2 節で得られた CO_2 分圧はプラズマにおける局所的な分圧ではなく、真空容器全体の平均値と解するのが妥当である。そのため、3.5 節の電子密度の空間分布と真空容器体積に占めるプラズマ体積の割合を考慮して体積平均した電子密度を用いた。実験値を利用して分解速度係数を決定するために以下の手順を踏んだ。非放電時で分圧が時間的に一定であるときには、左辺の時間微分項と右辺の電子衝突に起因する分解の項は 0 であるため、供給レートと

排気レートが均衡する。よって、非放電時の CO_2 密度と排気時定数が分かれば供給レートを評価することが可能である。

$$P = \frac{[CO_2]_{off}}{\tau}$$

放電終了直前で分圧が一定に達したときにも左辺の時間微分項は 0 となる。供給レートはマスフローコントローラーで常に一定に保たれており、放電中であっても非放電時であっても不変である。これを代入して整理することで、式(4.3)で表される分解速度係数が得られる。

$$k_e = \frac{1}{\tau \overline{n_e}} \left\{ \frac{[CO_2]_{off}}{[CO_2]_{on}} - 1 \right\} \tag{4.3}$$

排気時定数もまた実験的に得られた。図 4.1 に示したように、放電停止後に各分圧が指数関数的に初期分圧へと戻っており、CO_2 の分解や CO などの解離生成物の生成が放電停止後も持続しているようには見えない。故に、放電停止後の密度変化と式(4.4)をフィッティングすることで排気時定数を推定できた。再結合 H_2 プラズマでは 0.3s、再結合 He プラズマでは 0.7s であった。排気時定数は図 2.1 に示したゲートバルブの開度により決定される。再結合 He プラズマ生成時は再結合 H_2 プラズマ生成時よりもバルブを締め切った状態であり、両者の排気時定数に差が生じることに問題はない。

$$\frac{d[CO_2]}{dt} = \frac{[CO_2]_{off} - [CO_2]}{\tau} \tag{4.4}$$

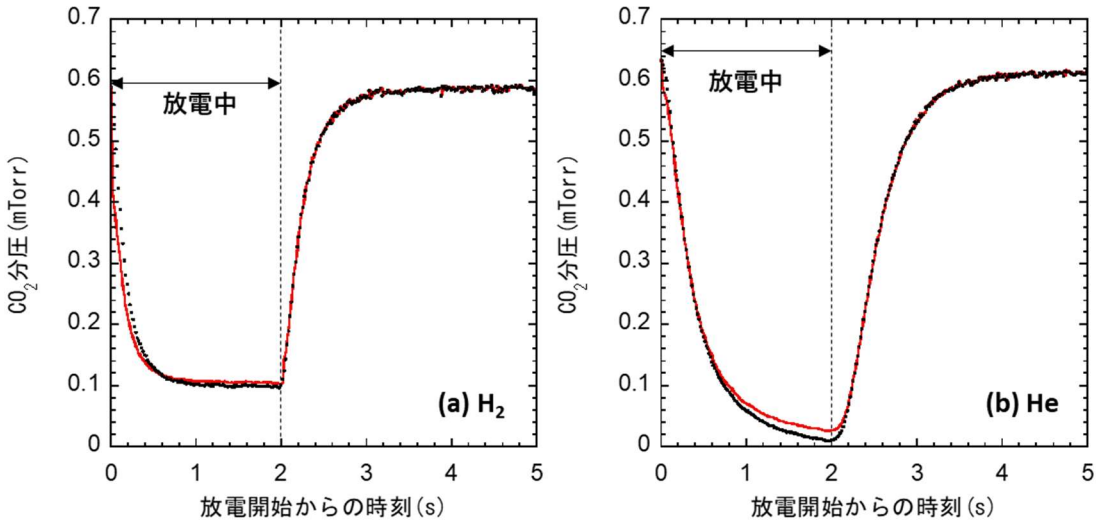


図 4.3　式(4.4)のレート方程式に基づく CO_2 分圧時間変化のフィッティング結果：
高周波電力 4kW における(a)再結合 H_2 プラズマおよび(b)再結合 He プラズマ

放電中および放電後の CO_2 分圧時間変化と式(4.2)のレート方程式のフィッティングを行った例を図 4.3 に示す。プラズマ生成条件はいずれも高周波電力 4kW であり、

CO_2流量はそれぞれ 1ccm(H_2)および 0.5ccm(He)である。再結合 H_2 プラズマ(a)と再結合 He プラズマ(b)において、レート方程式(赤線)と実測した分圧時間変化(黒丸)は良好にフィッティングされた。CO_2分解速度係数は式(4.3)を用いることでも求められる。本実験では CO_2分圧の実測値と計算値の誤差を求め、最小二乗法により速度係数を決定した。フィッティング変数は速度係数と滞在時間の 2 つであり、これらを交互に決定していくと最小二乗誤差が得られる速度係数が決定された。

4.5　電子衝突に起因する CO_2分解速度係数の電子温度依存性

図 4.4 に再結合 H_2 プラズマと再結合 He プラズマで得られた CO_2分解速度係数の電子温度依存性を示す。速度係数は 4.4 節の方法により評価し、電子温度は 3.4 節の結果を用いた。再結合 H_2 プラズマのプロットは■と●で表示されており、前者は高周波電力を固定して CO_2流量を変えた場合、後者は CO_2流量を固定して高周波電力を変えた場合に対応している。0.1eV から 0.25eV までの非常に狭い電子温度範囲であるものの、速度係数は電子温度に対して指数関数的に減少する傾向が得られた。図 4.2 で示したように、高周波電力や CO_2流量次第で様々な分解率が得られるにも関わらず、分解速度係数を電子温度で整理することで、見通しの良い結果が得られた。

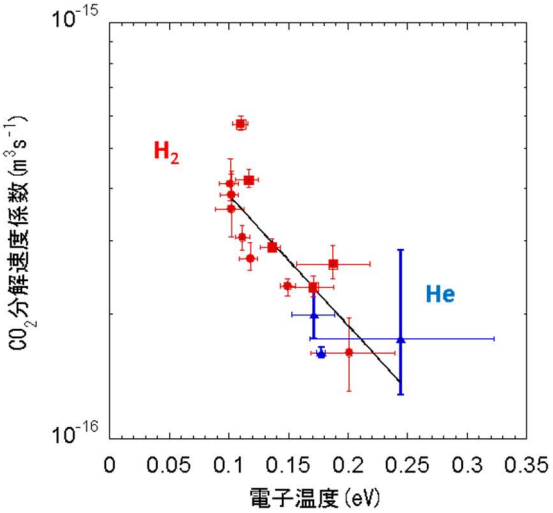


図 4.4　CO_2分解速度係数の電子温度依存性：図中の■は高周波電力を制御した場合、●はCO_2流量を制御した場合の再結合 H_2 プラズマにおける結果である。

電子温度に関するエラーバーは 3.3 節で述べたようにサハ・ボルツマン分布による電子温度推定の不確かさを表すものであり、速度係数に関するエラーバーは式(4.3)中の電子密度推定の不確かさに起因するものである。3.5 節で述べたように、本論文で再結合 He プラズマと呼称しているプラズマは、正確に言えば、中心軸上の電離進行領域とその周囲の再結合領域から成り立っており、電子温度はそれぞれ異なる値を持っ

ている。5.2 節のレーザートムソン散乱測定の結果を先に述べると、電離進行領域の電子温度は 1.6eV であり、3.4 節のサハ・ボルツマン分布を利用した発光分光測定で得られた再結合領域の電子温度は 0.1-0.2eV 程度である。図 4.4 のプロットは後者の結果に基づいている。3.5 節で述べたように、再結合領域の体積は電離進行領域と比較して 20 倍から 30 倍であるため、プラズマ全体で見れば CO_2 分子は主に低電子温度の再結合領域において振動励起されていると考えられるからである。

隔壁上流部の電離進行 H_2 プラズマに CO_2 を添加し、同様の方法で速度係数を評価したところ$(4.7\pm1.6)\times10^{-17}m^3s^{-1}$という値が得られた。電子温度と電子密度はそれぞれ 4eV, $10^{19}m^{-3}$ と見積もっている。電離進行 H_2 プラズマは再結合 H_2 プラズマと比較して高い電子温度を持ち、電子励起や振動励起において有利なはずである。しかし、速度係数で比較すると再結合 H_2 プラズマよりも効率的でないという結果となった。再結合 H_2 および He プラズマにおける分解速度係数が電子温度に対して指数関数的に減少する理由や、電離進行プラズマよりも高い理由については 4.7 節で考察した。

4.6 電子以外の粒子による CO_2 分解

4.4 節の式(4.2)において CO_2 分子は電子衝突により分解されると仮定した。しかし、プラズマ中では他にも分解に寄与すると考えられる過程が存在する。1 つは He 準安定状態による分解である。Urbanietz らは CO_2 プラズマへの He 添加により CO_2 分解率が飛躍的に向上したと結論付けている[107,108]。提示されている分解機構はペニング電離と全く同じであり表 4.1 で表される。

表 4.1　CO_2 分子との衝突による He 準安定状態の損失速度係数[109,110]：約 30%の確率で CO_2 分子の解離が生じる。

化学反応	速度係数$[m^3s^{-1}]$	分岐比
$CO_2 + He(2^3S_1) \rightarrow CO_2^+ + He + e$	4.1×10^{-16}	0.69 ± 0.10
$CO_2 + He(2^3S_1) \rightarrow CO^+ + O + He + e$	2.7×10^{-17}	0.045 ± 0.12
$CO_2 + He(2^3S_1) \rightarrow O^+ + CO + He + e$	1.6×10^{-16}	0.27 ± 0.12

600K における $He(2^3S)$の損失速度係数にペニング電離を含んだ分岐比[109,110]を考慮した速度係数を示した。これらの速度係数は 1970 年代に調査されたものである。本実験で測定された He 準安定状態密度は最大で $1.0\times10^{17}m^{-3}$ である。 1 つの CO_2 分子が準安定状態と衝突する周波数は式(4.5)で計算した。同様に、式(4.6)を用いて電子との衝突周波数(CO_2 分解周波数と等しい)も計算した。

$$f_{meta} = k[He(2^3S_1)] = 3.0\times10^1\ Hz \tag{4.5}$$

$$f_{electron} = k_{obs}\overline{n_e} = 7.2\times10^2\ Hz \tag{4.6}$$

両者を比べると、準安定状態との衝突周波数は電子との衝突周波数と比べて 4.2%程度しかない。故に、準安定状態との衝突では本実験で得られた高い CO_2 分解率を説明することができない。

再結合 H_2 プラズマでは式(3.6)の三体再結合、式(3.7)の分子再結合、隔壁上流部の電離進行 H_2 プラズマにおける H_2 分子の電子衝突解離を経て H ラジカルが生成されていると考えられる。また、CO_2 分解率が高い条件では CO の分解で生じた O ラジカルも存在すると考えられる。これらのラジカルは表 4.2 のように CO_2 分子から O 原子を引き抜く化学反応を起こすように思われる。しかし、これらの反応の速度係数は既に知られている [111]。

表 4.2　650K における CO_2 とラジカルの化学反応速度係数[111]：逆反応の速度係数が順反応より 1 桁以上高いため反応は 0.1s 程度で平衡に達する。

化学反応	順反応[m^3s^{-1}]	逆反応[m^3s^{-1}]
$CO_2 + H \rightarrow CO + OH$	5.0×10^{-25}	3.3×10^{-19}
$CO_2 + O \rightarrow CO + O_2$	1.4×10^{-35}	3.5×10^{-34}

H ラジカルと O ラジカルの密度は測定することができなかった。ここでは、化学反応による CO_2 分解周波数の上限値を評価するために、再結合 H_2 プラズマにおいて H_2 分解率が 100%であり、CO_2 分解で生じた O ラジカルが全て化学反応に寄与すると仮定した。図 4.1 の分圧値と図 3.9 のガス温度を参考にしてラジカル密度と速度係数を見積もった。結果的に、式(4.7)で示した化学反応による分解周波数の上限値は非常に小さく、ラジカルによる CO_2 分解反応は無視できることが分かった。

$$f_{chem,H} = k[H] = 10^{-3} Hz \tag{4.7a}$$

$$f_{chem,O} = k[O] = 1.0 \times 10^{-16} Hz \tag{4.7b}$$

CO_2 分子が振動励起されている場合には、振動エネルギーを利用することで表 4.2 の反応の活性化エネルギーが実質的に低下すると思われる。CO_2 基底状態の化学反応速度係数を$k_{v=0}$としたとき、CO_2 振動励起状態の速度係数k_vは式(4.8)で近似的に与えられる[112]。

$$k_v = k_{v=0}\, exp\left(\frac{-E_a}{kT_v}\right) = A\, exp\left(-\frac{E_a - E_v}{kT_v}\right) \tag{4.8}$$

式中のA, E_a, E_v, T_vはそれぞれ頻度因子、基底状態の活性化エネルギー、振動エネルギー、振動温度である。高振動準位にある CO_2 分子の反応速度係数は指数関数的に増加することが分かる。しかし、ボルツマン分布に従う振動励起状態密度は指数関数的に減少する。つまり、各振動準位について平均した反応速度係数は式(4.9)のようにな

る。結局のところ、CO_2分子の振動温度が高い場合であっても、本実験で得られたCO_2分解周波数を説明することはできない。以上のような化学反応速度論による考察をせずとも、H ラジカルが存在せず化学反応性のない再結合 He プラズマと同程度の分解速度係数が得られている時点で、化学反応によるCO_2分解が無視できると考えることも可能である。

$$\bar{k} = \sum_v \left[k_v \, exp\left(-\frac{E_v}{kT_v} \right) \right] = \sum_v \left[A \, exp\left(-\frac{E_a}{kT_v} \right) \right] = k_{v=0} \tag{4.9}$$

式(1.3)で示した V-V 遷移を経た分解は kPa オーダーの低真空領域で生成されたCO_2プラズマを用いた実験で指摘されている[113]。振動励起状態にあるCO_2間の V-V 遷移速度係数に関しては実験的に得られたものが存在しないため、Kozák らの反応モデルで推定されたものに頼るほかない。Kozák らは、式(4.10)のように同じ振動量子数を持つ状態間の衝突による振動励起が式(1.3)で示した過程の中で最も大きい速度係数を持つと指摘している[36]。

$$CO_2(v) + CO_2(v) \overset{k_v}{\rightarrow} CO_2(v-1) + CO_2(v+1) \tag{4.10}$$

具体的な値を引用すると v=1 では$k_1 \cong 10^{-16} m^3 s^{-1}$である。先述のように振動温度 0.5eV を仮定したとき、v=1 の割合であるCO_2分子の割合αは全体の 25%となる。CO_2振動準位 v=1 から v=2 への振動励起周波数は式(4.11)で表される。

$$f_{V-V} = k_1 \times \alpha^2 [CO_2] = 9.3 \, Hz \tag{4.11}$$

速度係数と 4.2 節で得られたCO_2密度を代入すると周波数はわずか 9.3Hz であり、CO_2分解周波数の 5%程度である。ここでは v=1 から v=2 への励起を考えたが、解離が生じるためには振動励起準位 v=21 までの励起が必要であり、本実験のような低いCO_2分圧において、V-V 遷移によるCO_2分解は起きていないと考えられる。

4.7 低電子温度プラズマによる CO_2 分解過程の利点

4.6 節で述べた He 準安定状態による衝突過程、ラジカルによる化学反応、V-V 遷移による振動励起状態を経た分解は、いずれも実験的に得られたCO_2分解周波数を説明できないことが判明した。他にプラズマ中に存在する粒子は電子だけである。CO_2は式(4.12)で示した電子による段階的な振動励起により解離ポテンシャルに達し分解されたと考えられる。V-V 遷移とは異なり 1 度の衝突で数段階上の振動準位へ励起させることも可能であり、さらに、式(4.6)で示した電子との衝突周波数は7.2×10^2Hz であるため、振動準位 v=0 から v=21 への段階的な振動励起に十分な回数の電子衝突が起こると考えられる。

$$CO_2(v_{low}) + e \rightarrow CO_2(v_{high}) + e \rightarrow \cdots \rightarrow CO + O + e \tag{4.12}$$

4.5 節で述べたように電子温度 4eV 程度の電離進行 H_2 プラズマを利用した場合と比較して、超低電子温度(0.1-0.25eV)の再結合 H_2 および He プラズマが高い CO_2 分解速度係数を有することが分かった。しかしながら、図 3.1(a)を見ても明らかなように、低電子温度になればなるほど、3 つの振動モードの励起速度係数は全て指数関数的に減少している。このことから、低電子温度では電子衝突励起に起因する振動励起は不利であるが、式(4.12)で示した CO_2 の振動励起状態を経た分解を妨げる機構が抑制されたことで、総括的な分解速度係数が向上したと考えられる。

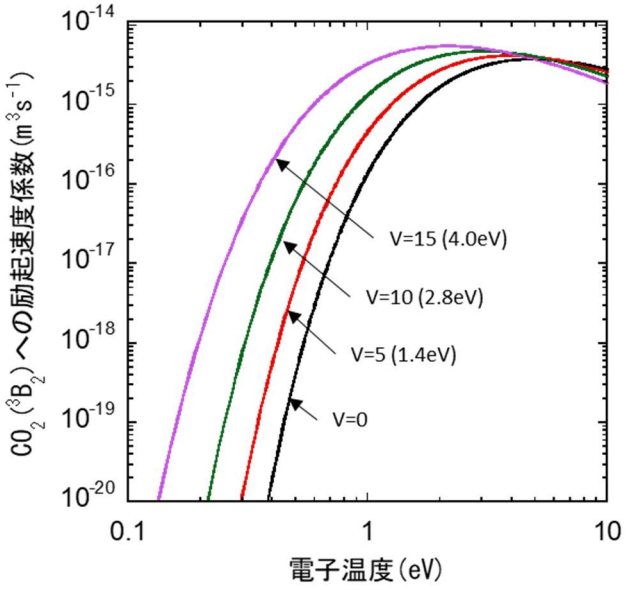


図 4.5　式(4.13)に基づいた振動励起準位から $^3B_2$ 電子励起状態への励起速度係数：低電子温度(<1eV)では電子温度が高くなるにつれて低い振動励起準位からの電子状態励起が起こりやすくなる。

CO_2 分解を妨げる機構として電子励起状態を経た振動脱励起過程を考察する。再結合プラズマでは CO_2 基底状態($^1\Sigma^+$)の振動励起状態が選択的に生成される。基底状態から最も近い電子励起状態である($^3B_2$)への励起閾値は 5.7eV である[114]。しかし、振動励起状態から電子励起状態への励起では振動エネルギー分だけ閾値エネルギーが低下するため、低電子温度であってもこの過程が無視できなくなる。励起速度係数の計算には式(4.13)を用いた[51]。式中の$\sigma(E), f(E), E_v$はそれぞれ基底状態からの励起断面積、電子エネルギー分布関数(マクスウェル分布)、振動エネルギーである。式(3.1)と本質的に同じであるが、利用した断面積データ[84,85]の電子エネルギーを振動エネルギーだけずらすことで閾値エネルギーの低下を反映させた。

$$k(v) = \int_0^\infty \sigma(E + E_v)\sqrt{\frac{2E}{m_e}} f(E)\, dE \tag{4.13}$$

図 4.5 に非対称伸縮準位 v から $^3B_2$ 状態への電子励起速度係数を示した。電子温度 0.1-1eV 未満では振動励起準位からの励起は無視することができる。しかし、電子温度が 1eV を超えてくると、図 4.4 に示した CO_2 分解速度係数と同等または 2 桁以上高い速度係数となり、式(4.14)で示す振動励起状態からの電子励起状態への遷移が無視できなくなる。

$$CO_2(^1\Sigma^+, v_{high}) + e \rightarrow CO_2(^3B_2) + e \tag{4.14}$$

$^3B_2$ 状態は準安定状態ではないため、放射脱励起によって元の振動励起準位より低い準位へ遷移すると考えられる。数 eV の電子温度を持つプラズマでは、式(4.14)と放射脱励起が連鎖的に生じることで振動励起状態の脱励起が起こりやすくなり、CO_2 の振動励起状態を経た分解が妨げられていると考えられる。

4.8 第 4 章の結論

4.1 節では第 3 章において電子温度と電子密度を評価した再結合 H_2 および He プラズマを用いて CO_2 分解を行うことで、プラズマにおける CO_2 の振動励起状態を経た分解を明確に測定できることを述べた。

4.2 節では再結合 H_2 および He プラズマにおける CO_2 と生成ガスの分圧時間変化にの実験結果を示し、気相における CO_2 分解が起きたことを示した。

4.3 節ではそれぞれのプラズマにおける CO_2 分解率を高周波電力や CO_2 流量に対して評価した。分解率は装置パラメーターに依存するものであり、CO_2 分解効率を示す本質的な物理量ではないこと、速度係数という普遍的な物理量によって分解効率を表す必要があると述べた。

4.4 章では CO_2 分解効率を表す速度係数の評価方法とその妥当性について考察した。化学反応速度論に基づいたレート方程式により、プラズマ放電中における CO_2 分圧時間変化を説明できることを示した。

4.5 節では低電子温度の再結合 H_2 プラズマと再結合 He プラズマにおける CO_2 分解速度係数を電子温度の関数として評価した。電子温度 0.1 eV から 0.25eV の狭い範囲ではあるが、分解速度係数は電子温度に対して指数関数的に減少することが明らかになった。さらに、低電子温度の再結合 H_2 プラズマにおける分解速度係数は、電子温度約 4eV の電離進行 H_2 プラズマで得られた速度係数よりも高いことが判明した。

4.6 節では He 準安定状態の衝突、ラジカルとの化学反応、V-V 遷移に起因する分解過程について考察した。CO_2 分解周波数とこれらの反応周波数を比較することで、いずれの反応も CO_2 分解に寄与していないと考えられた。

4.7 節では CO_2 分解速度係数の電子温度依存性について考察した。CO_2 と電子の間では十分な衝突周波数が確保されるため、CO_2 振動励起準位 v=1 から v=21 までの段階的な振動励起が可能と考えられる。また、低電子温度プラズマでは高電子温度プラズマと比較して CO_2 分子の振動励起速度係数が劣るものの、振動励起状態を経た分解を妨げる機構が抑制されるため、分解速度係数が高くなると考えられる。この機構は CO_2 分子の振動励起準位に近いポテンシャルを持つ電子励起状態($^3B_2$)への電子衝突励起と、それに続く放射脱励起を経た振動脱励起プロセスである。電子温度 0.1eV 程度のプラズマでは振動励起状態から電子励起状態への遷移は難しいが、電子温度が 1eV に迫ると同遷移が無視できなくなる。電子励起状態は放射脱励起によって、電子状態励起前よりも低い振動励起準位へ脱励起すると考えられる。

第 5 章　H_2 および N_2 を添加した再結合および電離進行プラズマの診断

5.1　はじめに

NH_3 合成に用いた再結合 He プラズマおよび電離進行 Ar/He プラズマの電子温度を考えると、図 3.1(b)に示したように原料ガスの励起過程は異なるはずである。前者が電子温度 1eV 未満の低電子温度であれば、振動励起速度係数は電子励起速度係数よりも 10~100 倍大きく、振動励起状態分子の生成が選択的に生じるプラズマである。後者が前者よりも高い電子温度を持つならば、振動励起だけでなく電子状態励起も同時進行するプラズマである。第 5 章では電子温度が異なる 2 つのプラズマを比較する形で、原料ガスの振動励起状態または電子励起状態の測定を行い、励起状態の生成過程について考察した。

5.2　再結合プラズマ中心軸上の電子温度と電子密度

図 5.1(a)に再結合 He プラズマにおいて測定したレーザートムソン散乱スペクトルを示した。(b)は大気圧空気中の N_2 ラマン散乱スペクトルである。トムソン散乱スペクトルは非常に微弱であるため、実験器具のわずかな振動やズレによって測定立体角が変わるとスペクトル強度が大きく変化してしまう。測定前後で図 5.1(b)のような N_2 ラマン散乱強度に変化がないことを確認して、トムソン散乱スペクトルが正しく得られていることを確かめた。散乱スペクトル測定時の高周波電力は 3kW である。高周波電力 3kW 未満の実験条件や電離進行 Ar/He プラズマにおいては、電子密度が小さいためトムソン散乱スペクトルを得ることはできなかった。

図 2.5 の三重回折格子に設置されたレイリーブロック(R.B.)において、Nd:YAG レーザー光が遮断されることで、532nm±0.5nm の散乱信号は取り除かれるはずである。しかしながら、±0.5nm の範囲に遮断しきれないレーザー光が映り込んでいることから、±1nm の外にもレーザー光成分が存在する可能性があった。式(2.9)のガウス分布を用いたフィッティングは 532+1nm より長波長側で行った。図 5.1(a)に示した青線がフィッティング曲線である。散乱スペクトルの半値半幅は約 1.5nm であり電子温度は 1.6eV に相当する。N_2 ラマン散乱強度とトムソン散乱強度を比較することにより、電子密度は $5.5\times10^{18}m^{-3}$ と求められた。

2.2 節の発光分光測定系では視線方向に積分された発光強度・放射係数・占有密度を得られる。さらに、式(3.4b)のサハ・ボルツマン分布を利用することで再結合プラズマ領域の電子温度や電子密度を求められた。この方法と比べるとレーザートムソン散

乱法はレーザーの集光位置における局所的な電子温度と電子密度を求められる。表 2.1 で示したように、CO_2 分解実験と NH_3 合成実験で利用した He プラズマは圧力条件や添加ガスが異なるものの同様なプラズマである。レーザートムソン散乱法で得られた 1.6eV という電子温度では、三体再結合の速度係数は非常に低く再結合プラズマにはなり得ない。これらを考慮すると、NH_3 合成実験で利用した He プラズマは、第 3 章と第 4 章で使用した He プラズマと同様に、中心軸上の電離進行プラズマと半径方向に離れた位置の再結合プラズマから構成されている。電子温度は電離進行領域において最大でも 1.6eV 程度であり、さらに、半径方向に分布する電子温度 0.1eV 程度の再結合領域が体積と密度において大きな割合を占めていると考えられる。図 3.1(b)から明らかなように、電子温度が 0.1eV から 1.6eV にかけて分布しており、大部分の体積において電子温度が 0.1eV であるならば、振動励起速度係数は他の電子状態励起やイオン化と比べて 1 桁から 2 桁以上も大きく、NH_3 合成実験で利用した He プラズマでは N_2 分子の振動励起のみが選択的に生じると考えられる。

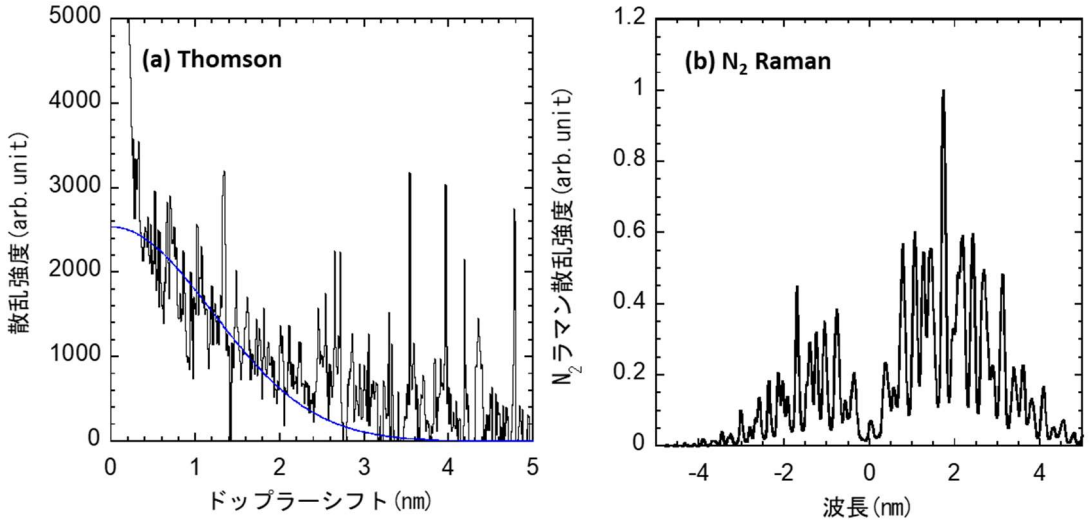


図 5.1　(a)高周波電力 3kW の再結合 He プラズマにおけるトムソン散乱スペクトルと(b)大気圧空気中の N_2 ラマン散乱スペクトル。(a)における青線は式(2.9)のフィッティング曲線である。電子温度と電子密度は$T_e = 1.6eV, n_e = 5.5 \times 10^{18} m^{-3}$であった。

5.3　隔壁上流側の再結合プラズマの電子温度と電子密度

N_2 と H_2 を添加した再結合 He プラズマでは 5.5 節で示すように、N_2 分子の発光が非常に強く、再結合プラズマ特有の高励起準位に由来する発光線が相対的に弱いため測定することができなかった。そこで、隔壁上流部にある石英窓から 2.2 節の発光分光測定を行い、発光スペクトルを得た。図 5.2 に測定された放射係数スペクトル(a)とプラズマパラメーターの高周波電力依存性を示した。原料ガスである N_2 や H_2 が隔壁

上流側へ逆流しているとすれば、図 5.2(a)で示した波長範囲で N_2 分子や H の発光線が見られるはずであるが、これらの発光は検出されなかった。隔壁上流側においても中性 He の高励起準位に由来する連綿とした発光線が見られ、最大で主量子数 18 までの占有密度を求めることが可能であった。3.3 節と同様の手法で再結合 He プラズマパラメーターも評価することができた。電子温度は 0.06eV から 0.08eV で推移し、電子密度は高周波電力に対して単調に増加し $2\times10^{18}m^{-3}$ から $6\times10^{18}m^{-3}$ 程度まで増加した。5.2 節で示した高周波電力 3kW における隔壁下流側の電子密度は $5.5\times10^{18}m^{-3}$ であったが、サハ・ボルツマン分布を利用した発光分光測定から得られる電子密度と同様の値であることから、2 つの実験手法の正当性が示された。

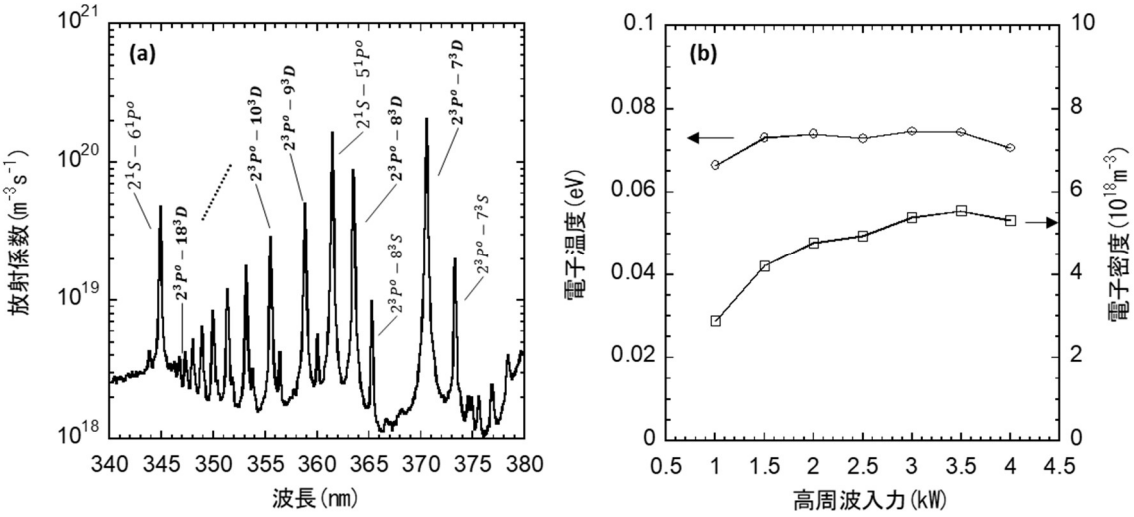


図 5.2　(a)高周波電力 3kW の再結合 He プラズマの隔壁上流部で得られた放射係数スペクトルと(b)プラズマパラメーターの高周波電力依存性

3.5 節と同様に、隔壁上流部においても低電子温度の再結合領域がプラズマ中心軸から半径方向に離れた位置に形成されていた。中心軸上の He プラズマが電離進行プラズマであることは、5.2 節のレーザートムソン散乱法からも明らかである。隔壁下流部においても同様に半径方向に再結合領域が形成されていると考えられたため、図 5.3 に示す通り再結合 He プラズマ(a)と電離進行 He/Ar プラズマ(c)の外観を写真で記録した。(a)は原料ガスを添加しない場合の純 He プラズマ、(b)は原料ガスである H_2 と N_2 を各 10ccm(合計 20ccm)で添加した場合の He プラズマ、(c)は原料ガスを添加しない場合の電離進行 Ar/He プラズマの写真である。添加時の写真は撮り忘れてしまったが、(c)と同程度の体積で Ar 原子の低励起準位(主量子数 p=3~5)に起因する赤色の発光色が見られた。(a)の純 He プラズマや図 3.7 の CO_2 を添加した He プラズマとは異なり、再結合領域と思われるピンク色の発光領域が半径方向に離れた位置において見られなかった。図 5.3(b)撮影時の原料ガス流量は、図 3.7 の CO_2 添加流量(0.5ccm)と

比較して 40 倍である。原料ガスの添加によって、半径方向へのプラズマの拡散が抑制されたか、あるいは、中心軸から離れた位置では電子密度が低下して三体再結合が生じる再結合領域が形成されなかったと考えられる。一方で、隔壁から遠ざかるにつれて電離進行領域の発光色がオレンジ色からピンク色へと変化しており、中心軸上で電離進行領域から再結合領域へと遷移していることが分かる。隔壁付近では電離進行領域の発光色が見られるが、それより下流では再結合領域の発光色が見られた。隔壁下流では低電子温度の再結合領域が体積の大部分を占めるため、NH_3 合成実験で用いた He プラズマは全体として低電子温度であると推測した。

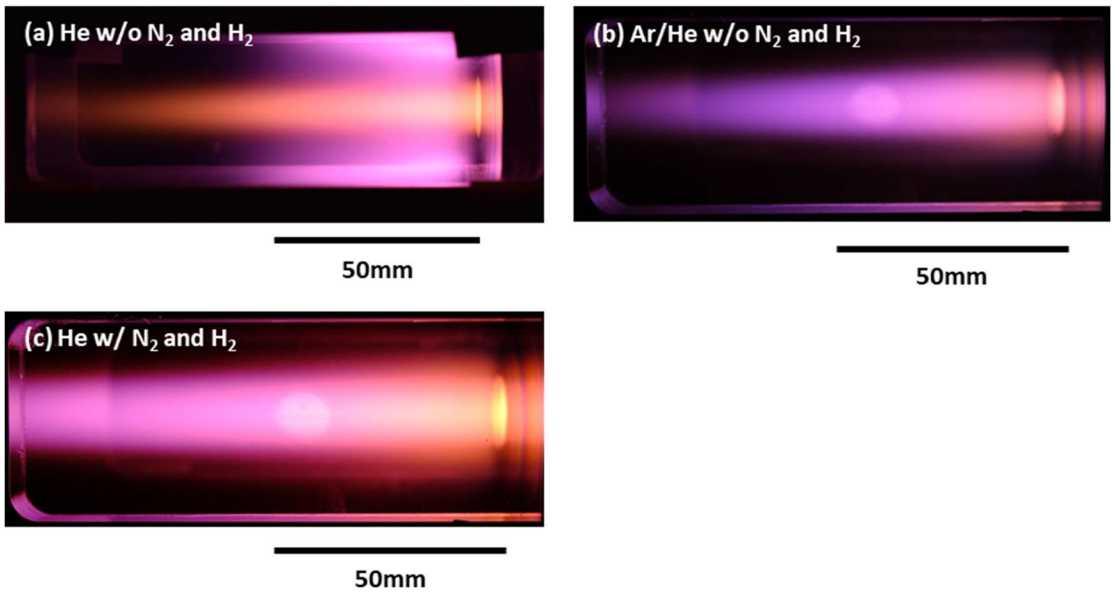


図 5.3　高周波電力 3kW における再結合 He および電離進行 Ar/He プラズマの外観写真：(a)および(b)は原料ガス無添加時、(c)は原料ガス添加時のものである。

5.4　再結合プラズマと電離進行プラズマにおける電子密度

電離進行 Ar/He プラズマにおける電子密度を求めるため、ラングミュアプローブを用いてイオン飽和電流を測定した。5.2 節のレーザートムソン散乱から再結合 He プラズマ(高周波電力 3kW)における電子密度が既知であるから、イオン飽和電流の比から電離進行 Ar/He プラズマにおける電子密度の高周波電力依存性も図 5.4 のように求められた。再結合 He プラズマにおいて、高周波電力 0.75kW と 1kW の間で急激な電子密度の変化が見られた[115]。1kW 未満では He プラズマは低密度モードにあり、三体再結合が優勢な再結合プラズマではないため、電子温度も電離進行 Ar/He プラズマ程度に高いと思われる。一方で、1kW 以上では高密度モードにあり、電子温度が低ければ三体再結合過程が生じる再結合 He プラズマが形成されることが分かる。電離進行

Ar/He プラズマは高周波電力 500W 程度で高密度モードへ遷移するため、図 5.4 の全条件で高密度モードにある。高周波電力が等しいとき、これらの 2 つのプラズマの電子密度には 10 倍以上の差はないことが分かる。

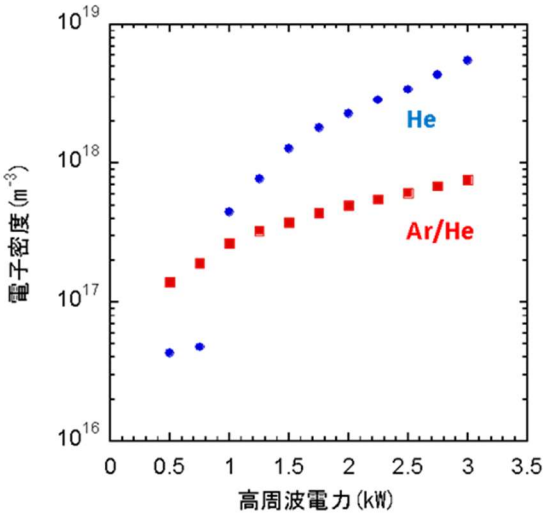


図 5.4　ラングミュアプローブ測定で得られた再結合 He プラズマおよび電離進行 Ar/He プラズマにおける電子密度の高周波電力依存性：高周波電力 3kW の再結合 He プラズマの電子密度を参考に他の条件における電子密度を得た。

式(2.5)で示した通り、プラズマ密度はイオン飽和電流、電子温度、イオン質量に依存する。再結合 He プラズマと電離進行 Ar/He プラズマの電子温度がたとえ 10 倍異なっていたとしても、電子密度の計算結果は 3 倍程度しか違いが無い。故に、電子温度の不一致が原因となって、電離進行 Ar/He プラズマの電子密度が実際よりも過度に小さく見積もられていることはないと考えられる。

5.5　N_2 電子励起状態の振動温度と密度

再結合 He プラズマと電離進行 Ar/He プラズマにおける N_2 電子励起状態密度とそれぞれの振動温度の結果をまとめた。図 5.5 に示した放射係数スペクトルは高周波電力 3kW で得られたものであり、再結合 He プラズマは青線、電離進行 Ar/He プラズマは赤線で示した。330nm から 340nm では 2nd Positive System: $N_2(C^3\Pi_u - B^3\Pi_g, v = 0 \rightarrow v' = 0)$に対応した発光線と NH 励起状態の発光線が現れた。周囲の細かく連続したピークは前者のものである。350nm から 360nm では 2nd Positive System: $N_2(C^3\Pi_u - B^3\Pi_g, \Delta v = +1)$と 1st Negative System :$N_2^+ < B^2\Sigma_u^+ - X^2\Sigma_g^+,\ \Delta v = -1 >$の分子スペクトルが重なり合ったものが見られた。360nm から 380nm の範囲では主に 2nd Positive System : $N_2(C^3\Pi_u - B^3\Pi_g,\ \Delta v = +2)$の分子スペクトルが見られた。再結

合 He プラズマでは電離進行 Ar/He と比較して$N_2(C^3\Pi_u)$の高振動励起準位に由来するピークが見られたことから、N_2電子励起状態の振動温度が非常に高いことが分かる。一方で、620nm から 690nm にかけては 1st Positive System: $N_2[B^3\Pi_g - A^3\Sigma_u^+,\ \Delta v = -3]$の分子スペクトルが連綿と現れた。いずれの発光線も再結合 He プラズマの方が 10 倍から 100 倍以上強い。しかし、1st Positive System のバンドヘッドに関して言えば、電離進行 Ar/He プラズマにおいても明瞭であり、最大で$N_2[B^3\Pi_g, v = 11]$のバンドヘッドも測定された[116]。

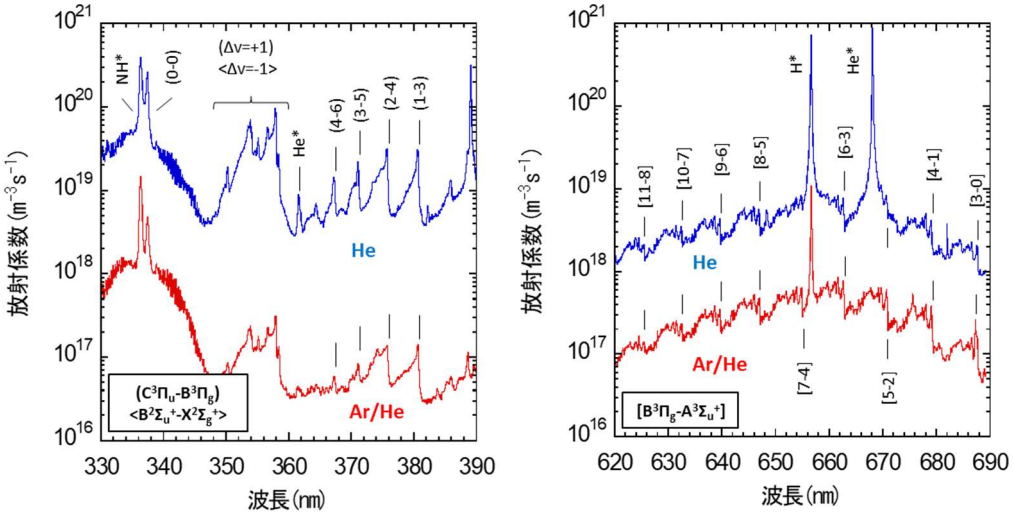


図 5.5　高周波電力 3kW の再結合 He プラズマと電離進行 Ar/He プラズマにおける放射係数スペクトルの比較：He プラズマにおいては$N_2(C^3\Pi_u)$の高振動励起準位に由来するバンドヘッドも見られる。

N_2電子励起状態間の遷移確率は詳細に調べられている[117]。放射係数を読み取ることで、上準位の振動励起状態密度を求めることができた。また、各電子励起状態の振動準位エネルギーを求めるために必要な分光学的定数も明らかである[51]。図 5.6 に示すように、再結合 He プラズマ(青)と電離進行 Ar/He プラズマ(赤)における電子励起-振動励起準位密度のボルツマンプロットを得ることができた。$N_2(C^3\Pi_u)$, $N_2(B^2\Pi_g)$の振動準位密度はいずれもボルツマン分布と良好にフィッティングされた。再結合 He プラズマと電離進行 Ar/He プラズマにおいて、$N_2(C^3\Pi_u)$の振動温度はそれぞれ 0.88 eV と 0.53eV、$N_2(B^2\Pi_g)$の振動温度はそれぞれ 0.61eV と 0.58eV と求められた。

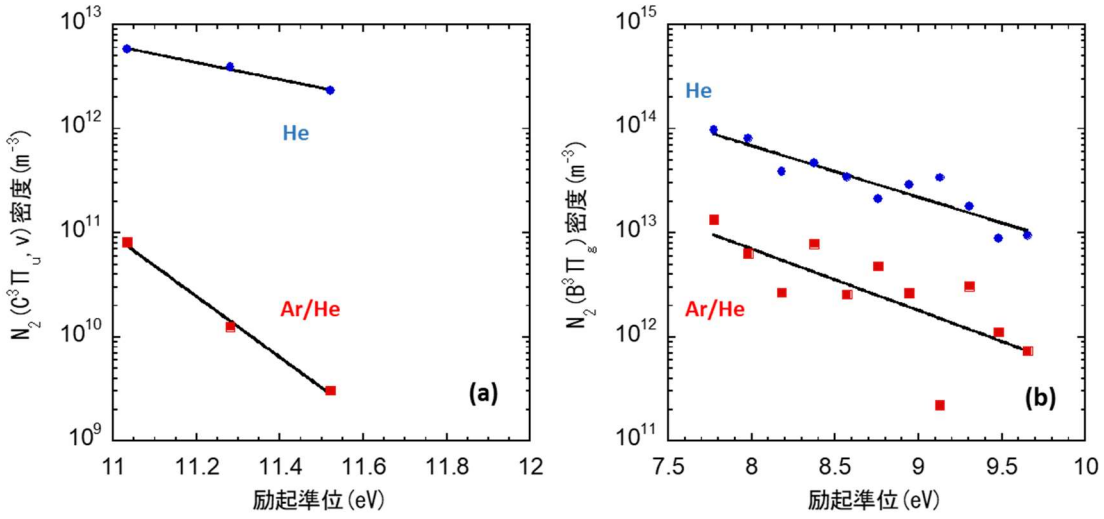


図 5.6　高周波電力 3kW の再結合 He プラズマと電離進行 Ar/He プラズマにおける(a)電子励起状態 $N_2(C^3\Pi_u)$および(b)$N_2(B^3\Pi_g)$のボルツマンプロット

5.3 節で述べたように、再結合 He プラズマは低電子温度であるため、電子衝突による N_2 の電子励起状態への励起速度係数は電離進行 Ar/He プラズマよりも低いはずである。また、5.4 節のラングミュアプローブ測定の結果によると、再結合 He プラズマの電子密度は電離進行 Ar/He プラズマより 10 倍も高くない。それにもかかわらず、電子励起状態密度は 10 倍から 100 倍も大きい。低電子温度のプラズマにおいて電子励起状態の密度が高い原因について 5.9 節で考察した。

5.6　N_2 電子基底状態の振動温度

2.8 節で示した閾値質量分析器で得られた H_2 分子と N_2 分子の電離プロファイルの例を図 5.7(a)から(d)に示す。これらのデータはいずれも高周波電力 3kW の条件で得られた。(a)と(c)は再結合 He プラズマ、(b)と(d)は電離進行 Ar/He プラズマで得られたものである。図中の黒線は非放電時に測定した H_2 電子基底状態$\left(X^1\Sigma_g^+\right)$もしくは N_2 電子基底状態$\left(X^1\Sigma_g^+\right)$の電離プロファイルである。放電中に測定したデータ点を黒丸で示し、振動励起による電離電圧の低下とボルツマン分布に従う振動励起状態の密度分布を仮定した式(2.31)のフィッティング曲線を青線で示した。再結合 He プラズマでは N_2 分子で約 1eV、H_2 分子で約 1.5eV もの電離閾値エネルギーの変化が生じた。電離進行 Ar/He プラズマでは N_2 分子で約 0.2eV、H_2 分子で約 1eV 程度の閾値エネルギー変化が生じた。測定された電離プロファイルはフィッティング曲線と良好に一致していることが分かる。

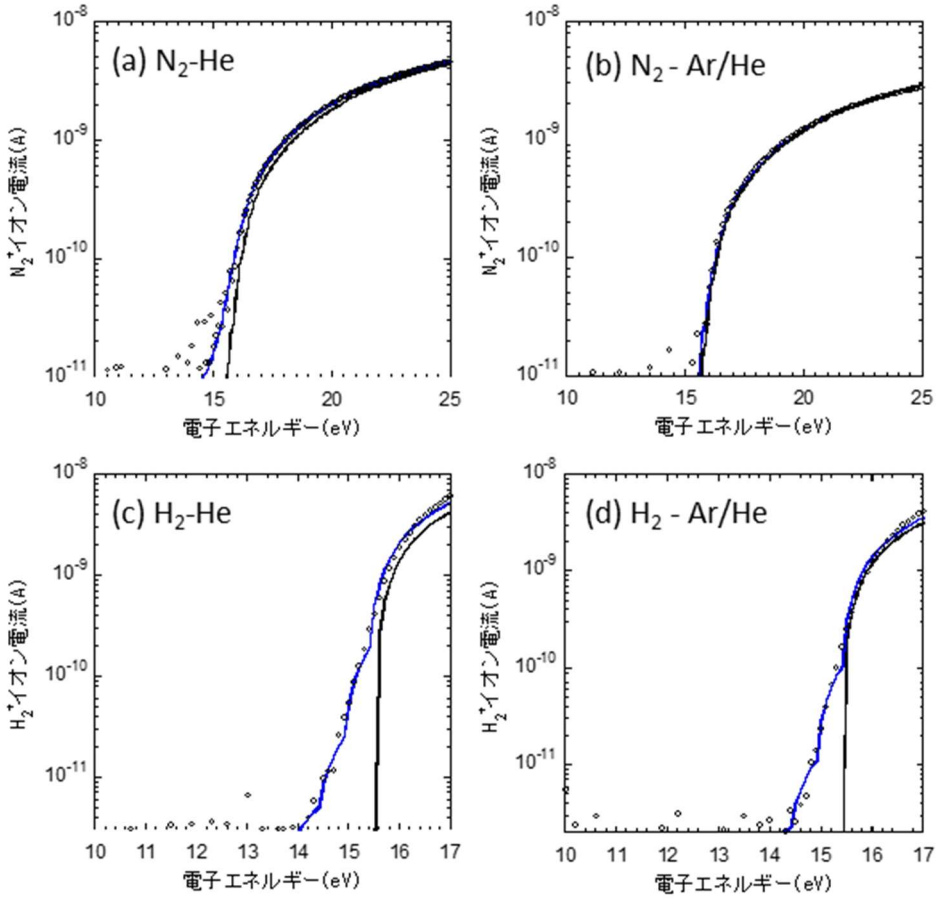


図 5.7　H_2 および N_2 分子振動励起状態の電離プロファイルフィッティング：○と黒線は実測または基底状態分子の電離プロファイルであり、青線は式(2.31)に基づいたフィッティング曲線である。

図 2.10 で示した振動励起状態分子のサンプリングの可否は、ノズル先端金属表面における損失確率に依存すると考えられる。一般に、損失確率とは表面に入射した振動励起状態が V-T 遷移によって基底状態に戻る確率と表面における分解によって失われる確率を合わせたものである。マイクロ波 N_2 プラズマを用いた実験や N_2/CO_2 混合気体の直流パルス放電を利用した実験では、電子基底-振動準位 v=1 にある N_2 や H_2 のステンレス表面損失係数は 10^{-3} から 10^{-4} の範囲にある[118,119]。仮にある程度の振動励起状態が失われるとしても、この測定の目的は振動温度の測定である。表面に衝突せずに四重極電極に直接到達する N_2 分子と H_2 分子の電離プロファイルが得られていれば、求められる振動温度に影響しないと考えられる。

また、表面損失係数の測定では、10mTorr 以上の純 N_2 プラズマや純 H_2 プラズマが利用されている。一般的に、吸着により表面が覆われるまでの時間は極めて短く、10^{-6}Torr の高真空領域であっても 1 秒である[120]。10mTorr を超える圧力では、表面上

の吸着サイトが瞬時に覆われてしまい、解離吸着による損失過程は律速された状態にあるため、上で示した表面損失係数にはそれらの寄与が含まれていないと考えられる。これらの表面損失係数は、本実験のような N および H ラジカル同士の反応や生成された NH_3 の脱着が繰り返され、吸着サイトの空席が絶えず生じるような系のものではない。参考とした表面損失係数が低いことは、研究の主旨であるステンレス表面における N_2 分子や H_2 分子の解離吸着を否定するものではない。

高周波電力を 0.5kW から 4kW までの範囲で変えながら振動温度を測定した結果を図 5.8 に示す。特に再結合 He プラズマにおいて、N_2 振動温度は高周波電力に対して 0.1eV から 0.4eV の範囲で増加した。電離進行 Ar/He プラズマでは 0.1eV から 0.2eV の範囲でのみ増加した。H_2 振動温度はいずれのプラズマにおいても高周波電力にほとんど依存せず一定であった。ボルツマン分布を仮定した場合、振動温度が 0.1eV あれば振動励起状態が占める割合は 10%を超える。特に、高周波電力 3kW の再結合 He プラズマでは、全 N_2 分子の内 40%強が振動励起状態にある。このように数ある N_2 の励起状態の中で振動励起状態が占める割合は、電子励起状態と比較して圧倒的に高いことが判明した。

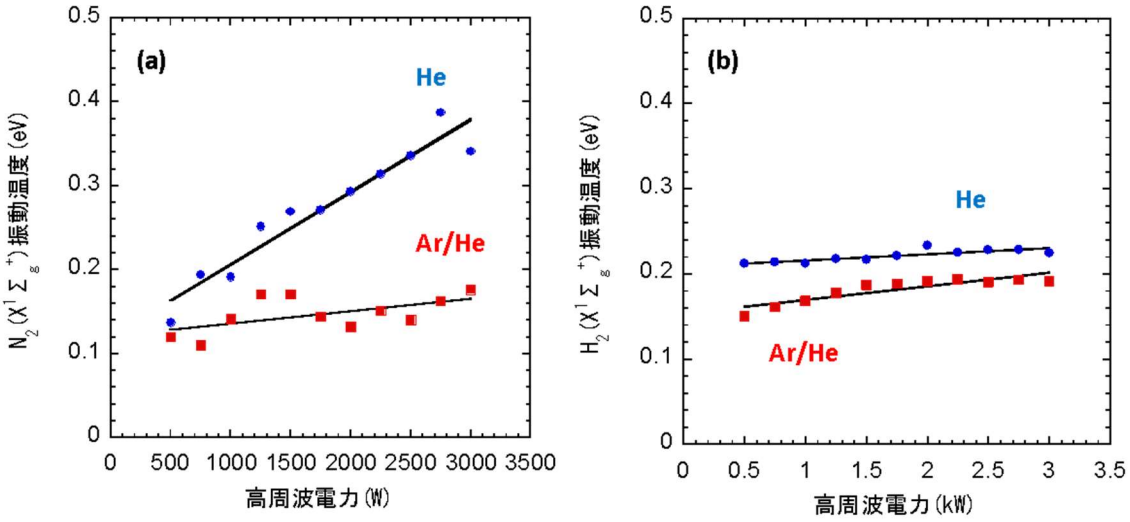


図 5.8　N_2 および H_2 分子振動温度の高周波電力依存性：(a)N_2 振動温度は高周波電力に対して直線的に増加した。(b)H_2 振動温度はどちらのプラズマにおいても増加が見られなかった。

5.7　再結合プラズマにおける N ラジカル密度

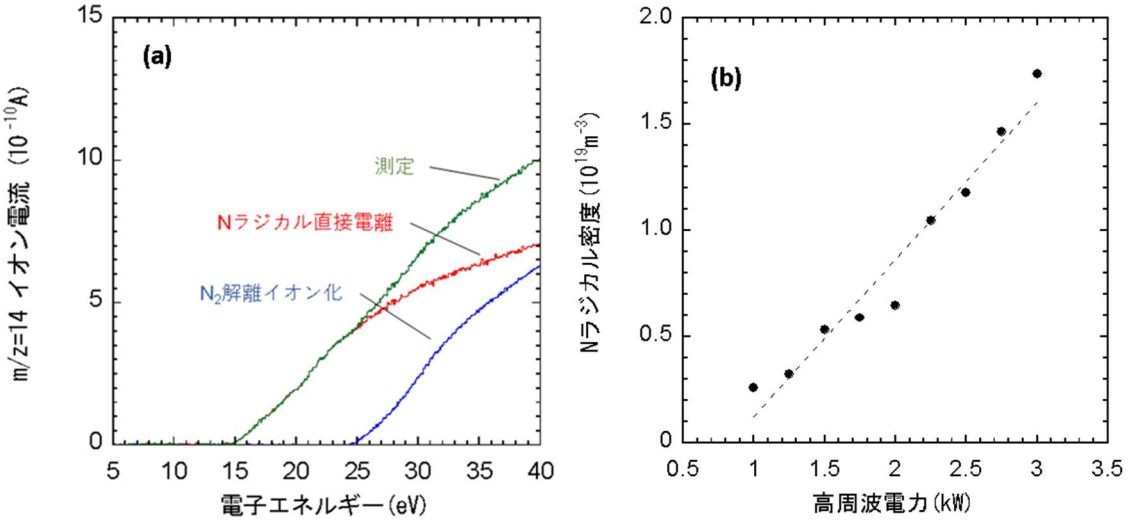


図 5.9　(a)m/z=14 電離プロファイル成分と(b)N ラジカル密度の高周波電力依存性：(b)において高周波電力 1kW 未満の放電条件では N ラジカル密度(および H ラジカル密度)は測定下限($2\times10^{18}m^{-3}$)未満であった。

2.7 節で示した質量分析器で得られた m/z=14 の電離プロファイルを図 5.9(a)に示す。高周波電力 3kW の再結合 He プラズマで得られたものであり、緑線は実測された電離プロファイルである。15eV 付近から信号が立ち上がり、25eV 付近に変曲点を持つような電離プロファイルが得られた。これらの電子エネルギーは N ラジカルの直接イオン化と N_2 の解離イオン化の閾値エネルギーとほぼ一致する。式(2.25b)に基づいて計算された N_2 解離イオン化による m/z=14 の信号強度は青線で示されており、電離プロファイルからこれを差し引くことによって、赤線の N ラジカルの直接イオン化による電離プロファイルが得られた。同様に、H ラジカルの直接イオン化と H_2 解離イオン化の信号を得ることで H ラジカル密度の定量を試みた。電離閾値は前者で 15.4eV、後者では 30eV 付近であるとされている。しかしながら、測定された電離プロファイル(m/z=1)には図 5.9(a)のようなラジカルの直接イオン化による信号が見られなかったため、H ラジカル密度を得られなかった。

図 2.10 で示したサンプリングノズルを用いたラジカル測定の可否は、ノズル先端金属表面における再結合係数に依存すると考えられる。一般に、再結合係数とは表面に入射したラジカルが分子に戻る確率である。高周波電力 1kW までの純 N_2 誘導結合プラズマを用いた実験において、ステンレス表面(330K)における N ラジカルから N_2 分子への再結合係数は 0.07±0.02 と評価されている[121]。高周波 H_2 プラズマを用いた実験においては H ラジカルから H_2 分子への再結合係数は 350K で 0.2±0.05 と評価さ

れている[122]。これらの値はNおよびHラジカルの観測を困難にするほどではないと考えられる。本実験ではNおよびHラジカルからNH_3分子への再結合も考えられる。しかし、この過程は1つのNラジカルと3つのHラジカルの会合反応であるため、1対のHおよびNラジカルの会合による再結合過程と比較して無視できると考えられる。

再結合Heプラズマにおける Nラジカル密度の高周波電力依存性は図5.9(b)のようになった。高周波電力1kW以下の条件や電離進行Ar/Heプラズマでは測定下限($2\times10^{18}m^{-3}$)を下回ったため、Nラジカル密度を求めることはできなかった。しかし、6.3節と6.4節に示すように、再結合Heプラズマであっても、Nラジカル密度は最大で$1.7\times10^{19}m^{-3}$であり、N_2からNラジカルに転換される割合は2%以下である。

5.8　準安定状態原子の温度と密度

再結合Heプラズマと電離進行Ar/Heプラズマには、N_2やH_2の分解に寄与する準安定状態原子が含まれる。2.5節で述べた実験方法および分光系を用いて準安定状態密度を測定した。表2.1で示したNH_3合成の実験条件では、N_2およびH_2をそれぞれ流量10ccmで流しているが、この状態では準安定状態によるレーザー光の吸収が0%であり、密度は測定限界を下回った。そこで、実験条件における準安定状態密度を推定するため、N_2およびH_2の流量を減らした条件において、準安定状態密度とガス温度の流量依存性を測定した。

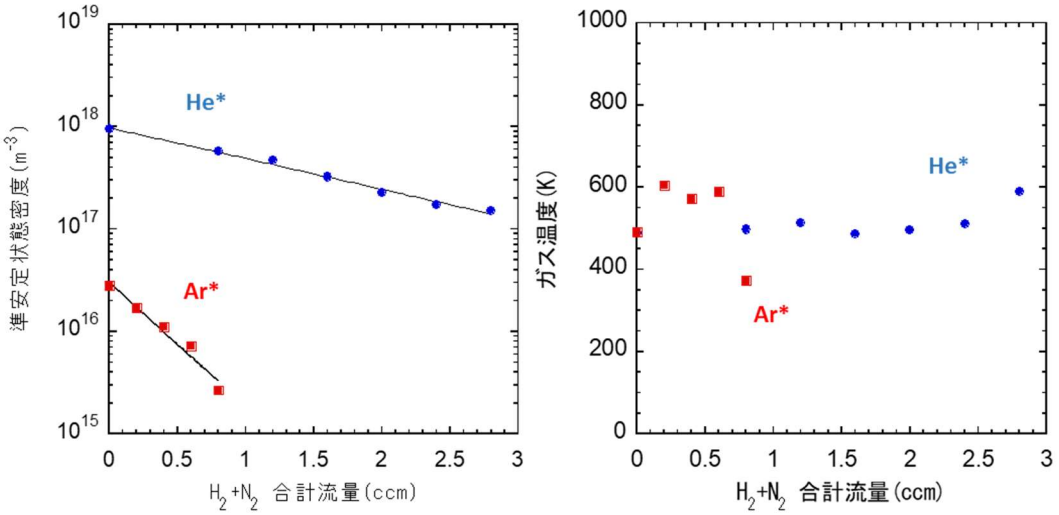


図5.10　高周波電力3kWにおける準安定状態密度およびガス温度の流量依存性：準安定状態密度は流量に対して指数関数的に減少し、実験条件ではAr準安定状態は事実上存在しない。

図 5.10 は He 準安定状態と Ar 準安定状態の密度(a)および温度(b)の合計流量依存性を表している。高周波電力は 3kW であり、再結合 He プラズマの結果は(青)、電離進行 Ar/He プラズマの結果は(赤)で示した。準安定状態密度はいずれのプラズマにおいても合計流量に対して指数関数的に減少した。実験条件における準安定状態密度はこの指数関数を合計流量 20ccm まで外挿することにより推定した。He 準安定状態密度は $9.3\times10^{12}\mathrm{m}^{-3}$ と求められ、Ar 準安定状態の密度は外挿によっても求めることが困難なほど低密度であることが分かった。したがって、5.9 節で考察するように、本実験で用いたプラズマでは準安定状態の衝突による N_2 や H_2 の電子状態励起や解離のレートは無視できるほど小さい。一方、ガス温度は流量にほとんど依存せず 500K から 600K の間であった。

5.9 N_2分子の電子励起状態および振動励起状態の生成メカニズム

本章の実験結果から基底状態$\mathrm{N_2}\left(\mathrm{X}^1\Sigma_\mathrm{g}^+\right)$の振動励起状態や電子励起状態の生成過程について考察する。再結合 He プラズマの電子密度は電離進行 Ar/He プラズマと比較して 10 倍も高くないにも関わらず、振動励起状態や電子励起状態密度は 10 倍から 100 倍も高いことが 5.5 節の発光分光測定から分かっている。結果をまとめて表 5.1 に示した。これらの生成に寄与すると考えられるのは、準安定状態粒子の衝突励起、電子衝突励起、V-V 遷移による励起である。

表 5.1　発光分光測定および閾値質量分析から得られた N_2 励起状態密度

N_2	$\mathrm{X}^1\Sigma_\mathrm{g}^+$ [m^{-3}]	$\mathrm{B}^3\Pi_\mathrm{g}$ [m^{-3}]	$\mathrm{C}^3\Pi_\mathrm{u}$ [m^{-3}]
He	1.1×10^{20}	4.7×10^{14}	1.2×10^{13}
Ar/He	8.9×10^{18}	6.6×10^{12}	1.1×10^{11}

電子励起状態および振動励起状態が基底状態に対する電子衝突によって生成されていると考えるならば、電子温度が低い再結合 He プラズマにおける電子励起状態や振動励起状態の生成レートは低いと考えられる。実際に励起速度係数を評価すると以下のようになる。ここでは、N_2 励起状態の生成と消滅に関して式(5.1)を適用した。

$$\frac{d[N_2^*]}{dt} = k[N_2]^\circ n_e - \frac{[N_2^*]}{\tau_l} \tag{5.1}$$

$k, \tau_l, [N_2]^\circ, [N_2^*]$はそれぞれ励起速度係数、寿命、基底状態 N_2 密度、励起状態 N_2 密度である。電子励起状態の遷移確率はそれぞれ$10^7\mathrm{s}^{-1}$程度であり、寿命は遷移確率の逆数(100ns 程度)であり、生成とほぼ同時に自然放出によって消滅すると考えてよい。$\mathrm{N_2}\left(\mathrm{X}^1\Sigma_\mathrm{g}^+, \mathrm{v}=1\right)$の寿命は自然放出だけでなく、他の振動励起準位への励起および脱励

起、振動励起状態のステンレス壁面への解離吸着によっても左右されると考えられるが、ここでは排気時定数(0.1s 程度)に一致すると仮定して正味の生成速度係数を暫定的に求めた。絶対値は正確でないため表中では括弧付きで示した。電子密度と N_2 基底状態密度については 5.2 節と 6.2 節の結果をそれぞれ利用した。それぞれのプラズマにおける各励起状態の正味の生成速度係数は表 5.2 のように求められた。振動励起状態および電子励起状態の正味の生成速度係数は、再結合 He プラズマの方が電離進行 Ar/He プラズマよりも 10 倍から 100 倍程度も大きいことが判明した。

表 5.2　式(5.1)に基づく N_2 励起状態の正味の生成速度係数

N_2	$X^1\Sigma_g^+$ [m^3s^{-1}]	$B^3\Pi_g$ [m^3s^{-1}]	$C^3\Pi_u$ [m^3s^{-1}]
He	(7.1×10^{-18})	2.1×10^{-19}	1.4×10^{-18}
Ar/He	(1.6×10^{-18})	8.1×10^{-21}	3.6×10^{-20}

図 3.1(b)に示した基底状態からの電子衝突励起を考えると、電子温度の高い電離進行 Ar/He プラズマの方がこれらの励起状態の生成に有利なはずである。この理由として、4.7 節で述べた電子衝突による段階的な振動励起は妥当でない。$N_2(X^1\Sigma_g^+)$と $N_2(B^3\Pi_g)$では 7eV、$N_2(X^1\Sigma_g^+)$と $N_2(C^3\Pi_u)$では 11eV 程度、分子ポテンシャルの極小値が離れている。基底状態 $N_2(X^1\Sigma_g^+)$が高振動励起準位まで段階的に振動励起されていたとしても、最終的には数 eV のエネルギーを持つ電子の衝突によって、$N_2(B^3\Pi_g)$や $N_2(C^3\Pi_u)$の電子励起状態に遷移しなければならない。

電子衝突に代わる励起プロセスとして、準安定状態粒子による励起の寄与について考察する。5.8 節で測定された準安定状態―$He(2^3S_1)$, $Ar(4s:^2[3/2]_2^o)$―は高い内部エネルギーを持つため、N_2 の電子状態励起だけでなく解離にも寄与するということが多くの研究で報告されているからである[123,124]。式(5.1)と同様に、N_2 の各励起状態の生成と消滅は式(5.2)のレート方程式で表される。式中の$k, [N_2^*], [N_2]^\circ, A$はそれぞれ速度係数、電子励起状態と基底状態の N_2 密度、電子励起状態の遷移確率である。

$$\frac{d[N_2^*]}{dt} = k[He(2^3S)][N_2]^o - A[N_2^*] \tag{5.2}$$

電子励起状態密度が定常状態にあるという条件から励起状態密度を計算した。ただし、速度係数には文献[123,124]で示された準安定状態の損失速度係数を用いた。この値は生成される N_2 励起状態を問わないため、実際の励起状態密度は計算される値よりも低くなる。

$$[N_2^*] = \frac{k[He(2^3S)][N_2]}{A} = 2.0\times10^{10}m^{-3}$$

表 5.1 で示した$\mathrm{N_2}\left(\mathrm{X}^1\Sigma_\mathrm{g}^+,\mathrm{v}=1\right)$および電子励起状態の密度と比較すると何桁も小さい値である。故に、準安定状態原子の衝突による励起では、実測した N_2 励起状態密度を説明できない。

考えられるもう一つのプロセスは V-V 遷移である。式(5.3)に示すように、N_2 電子基底$\left(\mathrm{X}^1\Sigma_\mathrm{g}^+\right)$の振動励起状態間の衝突により高い電子励起状態が作られるプロセスである。リモート N_2 プラズマの生成メカニズムの原因として包括的に研究されてきた背景がある[125-127]。

$$N_2\left(X^1\Sigma_g^+, v \geq 12\right) + X_2\left(X^1\Sigma_g^+, v \geq 12\right) \rightarrow N_2(A^3\Sigma_u^+) + N_2\left(X^1\Sigma_g^+\right) \qquad (5.3a)$$

$$N_2(A^3\Sigma_u^+) + N_2\left(X^1\Sigma_g^+, 5 \leq v \leq 14\right) \rightarrow N_2\left(B^3\Pi_g\right) + N_2\left(X^1\Sigma_g^+, v = 0\right) \qquad (5.3b)$$

近年になり van de Steeg らは振動温度 1eV 程度・電子温度 1.8eV±0.6eV の N_2 パルス放電プラズマにおいて、N_2 の高振動励起準位の占有密度分布がボルツマン分布より高くなることを示した[128]。また、van Alphen らは高周波数・長パルスのマイクロ波 N_2 プラズマにおいて、N_2 分子の V-T 緩和が抑制されることを示した[129]。振動温度、電子温度、高周波数という点で彼らの実験条件と本研究の実験条件は非常に近いものとなっていることから、N_2 電子励起状態は V-V 遷移により生成されていると考えられる。ただし、N_2 電子励起状態の N_2 分子に占める密度割合は低く、NH_3 合成に寄与することはない。

5.10　N_2 および H_2 の振動励起状態の生成過程の相違点

4.7 節では、低電子温度の再結合 H_2 および He プラズマにおいて CO_2 分子の電子励起状態を経た振動脱励起が抑制されると考察した。低電子温度の再結合 He プラズマにおける H_2 分子と N_2 分子に対しても同様の効果が期待される。しかし、図 5.8 で示した通り、N_2 振動温度は高周波電力に対して増加するものの、H_2 振動温度はほぼ一定であった。本節では N_2 分子と H_2 分子で振動温度の高周波電力依存性に差が生じる原因について考察する。

4.7 節と同様に、閾値エネルギーの低下を考慮し、式(4.12)を用いて振動励起準位から $\mathrm{B}^3\Pi_\mathrm{g}$[117]および$\mathrm{a}^3\Sigma_\mathrm{g}^+,\mathrm{b}^3\Sigma_\mathrm{u}^+$などの全三重項状態[130]への電子励起速度係数を計算した。図 5.11 は N_2 分子(a)と H_2 分子(b)についての計算結果である。図中には振動エネルギー4eV 未満の振動励起準位 v からの励起速度係数を示した。5.3 節で述べたように、再結合 He プラズマの電子温度は空間分布を有しながらも 0.1-1eV の範囲にある。同程度の振動エネルギーを持つ N_2(v=0)と H_2(v=0)、N_2(v=10)と H_2(v=6)、N_2(v=15)と H_2(v=10)の電子温度 0.1-1eV における係数を比較すると、いずれも振動

励起状態 H_2 分子の励起速度係数が 10 倍以上高いことが分かる。さらに、三重項 H_2 分子は反発型ポテンシャルを持っているため、このポテンシャルに励起されると必ず H_2 分子の解離が生じる。H_2 分子では低電子温度のプラズマであっても、電子励起状態を経た分子解離が進行して振動励起状態が失われるため、図 5.8 において H_2 分子の振動温度が増加しなかったと考えられる。

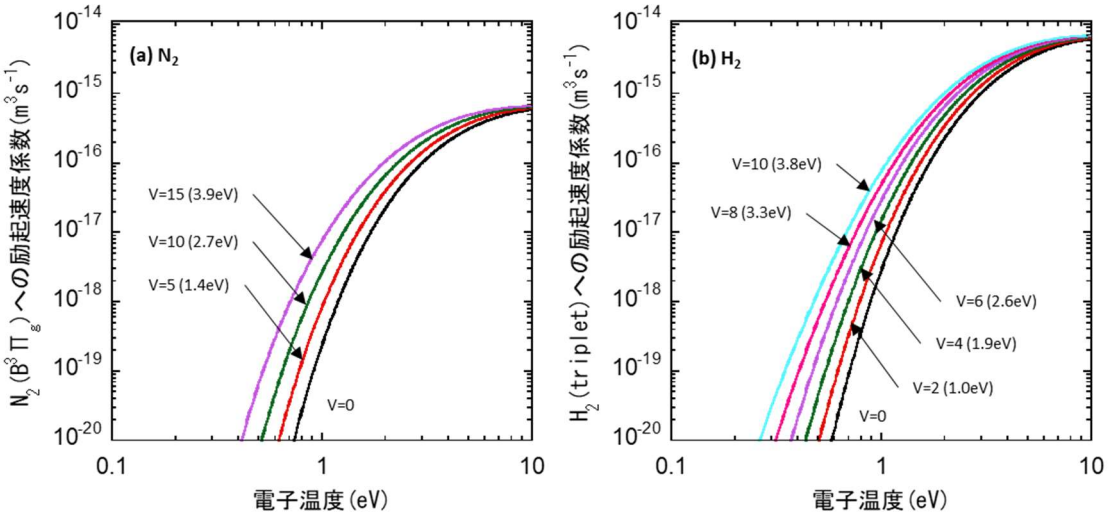


図 5.11　(a)N_2 および(b)H_2 分子の振動励起準位から電子励起状態への励起速度係数：同等の振動エネルギーを持つ振動準位 V に対して計算を行った。電子温度 1eV 未満では電子温度が上がるにつれて電子状態励起が起こりやすくなる。

一方で、$N_2(B^3\Pi_g)$は放射遷移により準安定状態である$N_2(A^3\Sigma_g^+)$へ脱励起する。準安定状態の寿命は長く、式(5.3)で示したように電子温度とは関係なく V-V 遷移に寄与するとされている。一見すると、高電子温度プラズマにおける振動励起準位から N_2 $(B^3\Pi_g)$への遷移は振動温度を下げることで V-V 遷移を妨げる原因とは考えられない。しかしながら、本研究のような 100mTorr 程度の低いガス圧力において、準安定状態は V-V 遷移に寄与する前に真空容器壁面に到達して脱励起すると考えられる。Chantry[131]らは励起状態分子の拡散時定数を式(5.4)のように与えている。式中の Γ, Dは拡散長と拡散係数であり、拡散長は容器の形状と寸法に依存する。D_oは 300K における$N_2(A^3\Sigma_g^+)$の拡散係数であり、ここでは$D_o = 5\times10^{20}m^{-1}s^{-1}$ を用いた[132]。

$$\tau \cong \frac{\Gamma^2}{D}, \qquad D = \frac{D_o}{[N_2]}\left(\frac{T_g}{300}\right)^{\frac{3}{2}} \tag{5.4}$$

この式から求められた拡散時定数はいずれのプラズマにおいても$1\sim10\mu s$程度であり、放射寿命よりも著しく短くなることが分かる。以上のことから、$N_2(B^3\Pi_g)$は式(5.5a)の放射脱励起と式(5.5b)の拡散を経た壁面との衝突脱励起を起こしていると考えられる。図 5.11(a)に示したように、高電子温度のプラズマでは振動励起準位から

$N_2(B^3\Pi_g)$への励起が無視できなくなり、式(5.5)の過程を経て振動脱励起が進むと考えられる。

$$N_2(B^3\Pi_g) \rightarrow N_2(A^3\Sigma_g^+) + h\nu \quad (5.5a)$$

$$N_2(A^3\Sigma_g^+) + wall \rightarrow N_2(X^1\Sigma_g^+, v_{lower}) \quad (5.5b)$$

本節および 4.7 節で示したように、低電子温度プラズマは電子衝突励起の点で高電子温度のプラズマに劣るが、振動励起状態の電子励起状態を経た脱励起を抑制できると考えらえる。しかしながら、分子によっては電子基底状態の振動準位が、放射・衝突脱励起や分子解離を引き起こす不安定な電子励起状態と近いエネルギーを有する。この場合はたとえ低電子温度であっても、振動励起状態から電子励起状態への遷移が無視できず、放射脱励起を経た振動準位の低下や、反発型ポテンシャルを経た分子解離によって振動温度の低下が避けられないと考えられる。

5.11 第 5 章の結論

5.1 節では、電子温度が低く振動励起状態が選択的に生成される再結合 He プラズマと電子温度が高く振動励起状態と電子励起状態の両方が生成される電離進行 Ar/He プラズマを比較することで、原料ガスの励起過程を考察できることを述べた。

5.2 節から 5.4 節では NH_3 合成に利用した再結合 He プラズマと電離進行 Ar/He プラズマのレーザートムソン散乱・ラングミュアプローブ測定・発光分光測定からプラズマパラメーターの推定を行った。再結合 He プラズマは第 3 章および第 4 章で用いたものと同様に、中心軸上の電離進行領域と半径方向に離れた位置の再結合領域から構成されていることを示した。再結合領域は体積と密度において大部分を占めるため、NH_3 合成に用いられた再結合 He プラズマは低電子温度プラズマである。

5.5 節から 5.8 節では原料ガスである N_2 と H_2 の振動温度測定、N ラジカル密度測定、準安定状態密度測定の結果について述べた。これらの結果は第 6 章における NH_3 合成効率の評価や 5.9 節と 5.10 節における低電子温度再結合 He プラズマによる分子励起過程の考察に利用した。

5.9 節では N_2 の振動励起状態および電子励起状態の正味の生成速度係数が低電子温度の再結合 He プラズマにおいて 1 桁から 2 桁も高い理由について考察した。He や Ar の準安定状態による衝突励起や電子衝突による段階的な振動励起では説明できないことが、レート方程式に基づく考察から明らかになった。現状では断定が難しいが、同電子温度かつ同振動温度の純 N_2 プラズマを用いた研究のように、電子励起状態は N_2 振動励起状態間の V-V 遷移によって生成されていると考えられる。しかしながら、本実験では電子励起状態密度は非常に低く、NH_3 合成に寄与するとは考えられない。

再結合 He プラズマにおいて N_2 分子の電子励起状態密度が高いことは、基底電子状態の振動温度が高いことを示唆するものである。

5.10 節では同じ低電子温度の再結合プラズマであるにも関わらず、H_2 分子の振動温度が N_2 分子ほど高くならない理由について考察した。4.7 節で述べた CO_2 分子と同様に、低電子温度プラズマにおける N_2 分子では、振動励起状態から電子励起状態への電子衝突励起を経た振動脱励起が抑制されていると考察した。一方で、同じ低電子温度の再結合 He プラズマにおいて、H_2 分子の振動温度がほとんど変化しなかった。振動励起状態から反発型ポテンシャルを持つ三重項の電子励起状態への遷移が低電子温度であっても生じやすく、H_2 分子の解離が生じることが振動温度の増加を妨げていると考察した。

第 6 章　プラズマを用いた NH_3 合成プロセスにおける振動励起状態の寄与

6.1　はじめに

1.4 節において、プラズマ中で生成された N_2 振動励起状態がステンレスや触媒などの表面上で解離吸着することで、NH_3 合成効率が改善される可能性があることを示した。このプロセスも第 4 章で述べた振動励起状態を経た CO_2 の気相分解と同様に立証されていないのが現状である。図 3.1(b)で示したように、電子温度 1eV 以下のプラズマでは、基底 N_2 の振動励起速度係数は電子励起速度係数と比較して 10~100 倍大きく、振動励起状態が主に生成される。第 5 章で用いた再結合 He プラズマを利用することで、N_2 および H_2 分子の振動励起状態の NH_3 合成への寄与を明確に調べることが可能である。原料ガスである N_2 および H_2 は等核二原子分子であり、CO_2 と比べて振動励起状態や電子励起状態の測定が容易である。振動温度という普遍的な物理量によって NH_3 合成効率を評価することで、プラズマガスリフォーミングによる NH_3 合成の研究と実用化に資する成果が得られると考えられる。

6.2　原料ガスおよび NH_3 分圧の時間変化

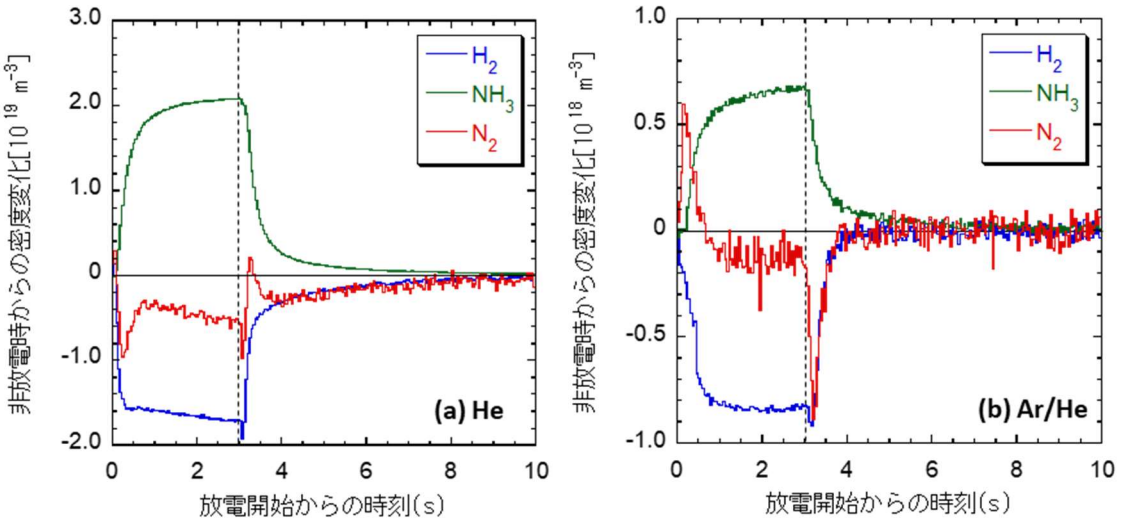


図 6.1　高周波電力 3kW の(a)再結合 He プラズマおよび(b)電離進行 Ar/He プラズマにおける原料ガスおよび NH_3 の密度時間変化：放電開始と放電停止の直後はイオンポンプ効果により H_2 と N_2 の密度が急激に変化しているように見える。

高周波電力 3kW で生成した He プラズマ(a)と Ar/He プラズマ(b)にける H_2, NH_3, N_2 の密度変化を図 6.1 に示した。3s 間の放電中に N_2 および H_2 の分圧が減少し、NH_3 分圧が増加していることが分かる。Port(B)においては NH_3 以外の窒素含有物や N ラ

ジカルが認められなかったため、分解された N_2 は大部分が NH_3 へ転換されていると考えられる。放電開始直後と放電終了直後において、密度がスパイク状に変化してしまうことから、4.4 節のように、レート方程式に基づいた N_2, H_2 の分解速度係数や NH_3 の生成速度係数を評価することは不可能であった。

このようなスパイク状の密度変化は放電中に隔壁を超えて下流部へ流入する He^+, Ar^+のイオンポンプ効果によるものと考えられる。これらのイオンは磁場に沿って拡散し、経路上にあるガス分子との衝突を繰り返す。故に、放電開始直後や放電終了直前など流れが非定常状態である場合には、式(2.21)における基準ガス密度(N_n)と基準ガス信号強度(I_n)が線形でなく、密度変化が急激に変化しているように測定されると考えられる。再び図 6.1(a)および(b)を見ると、N_2 と H_2 ではスパイク状の密度変化が生じているが、NH_3 ではそのような変化が見られない。仮に、イオンポンプ効果が表れるプラズマ中心部において NH_3 が生成される場合、同様にスパイク状の密度変化が生じるはずである。このことは逆説的に、NH_3 がプラズマから離れたステンレス表面において生成されたことを示唆している。

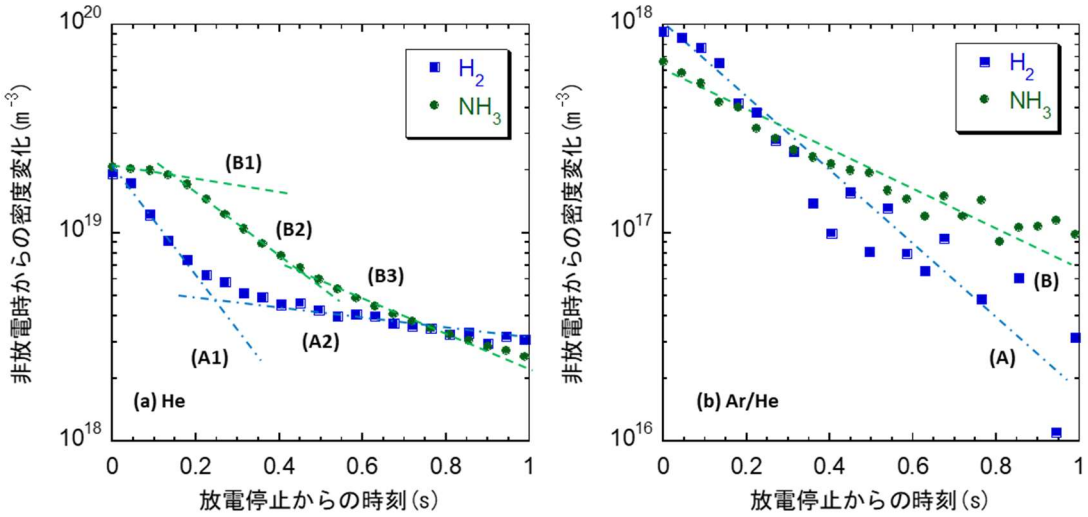


図 6.2　高周波電力 3kW の(a)再結合 He および(b)電離進行 Ar/He プラズマにおける非放電時を基準とした放電停止後の密度変化：H_2 は減少量を正、NH_3 は増加量を正とした。NH_3 は H_2 と比べて長い排気時定数で密度変化が生じた。

NH_3 がステンレス表面で生成されていることは放電停止後の密度変化からも明らかである。図 6.2 は(a)再結合 He プラズマと(b)電離進行 Ar/He プラズマにおける密度変化の絶対値の時間変化を示している。(a)再結合 He プラズマにおいて、H_2 密度は放電停止直後(A1)に約 0.18s の時定数で定常状態(A2)へ漸近した。一方で、NH_3 密度は放電停止から 0.2s の間(B1)において約 0.96s の時定数で緩やかに減少し、0.2s から 0.5s の間(B2)において約 0.30s で減少し、それ以降(B3)において約 0.61s で再び緩や

かに減少した。放電終了後の各時間区間における密度変化の時定数変化は NH_3 の表面生成と脱着によるものと考えられる。(B1)では表面における NH_3 生成と脱着が生じるため NH_3 密度は急激に減少しないが、(B2)では生成が止まることで密度が急激に減少し、(B3)では表面からの脱着のみが進行したと考えられる。(b)電離進行 Ar/He プラズマにおいて H_2 密度は放電停止後に約 0.20s(A)の時定数で増加したが、NH_3 密度は約 0.53s の時定数(B)で減少した。電離進行 Ar/He プラズマ生成時は再結合 He プラズマ生成時よりも NH_3 密度が低いため、(B1)~(B3)のように放電後における NH_3 生成と脱着による時定数変化が顕著ではない。しかし、放電終了後における NH_3 の表面脱着によって H_2 よりも長い時定数で変化したと考えられる。

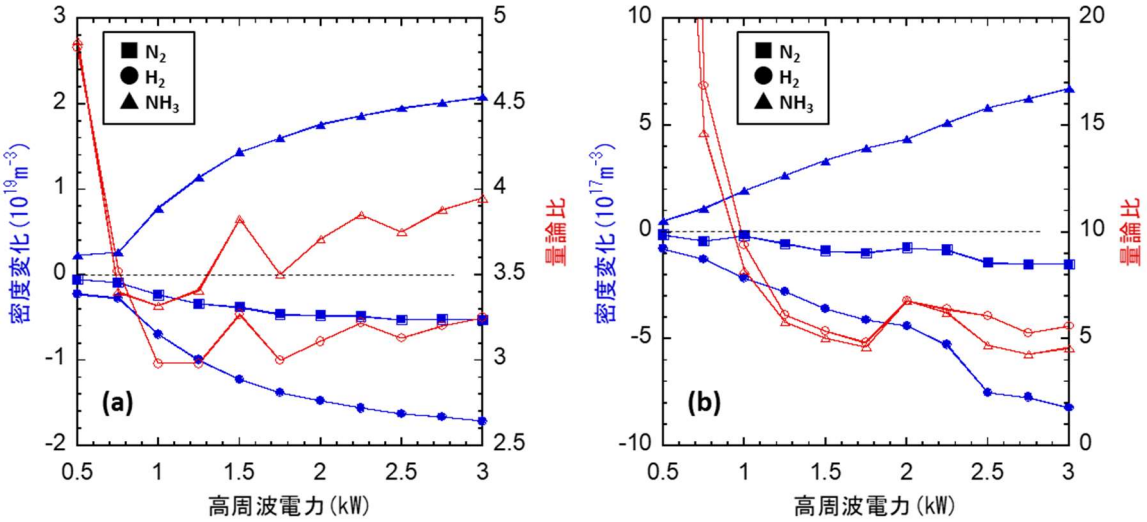


図 6.3　(a)再結合 He プラズマまたは(b)電離進行 Ar/He プラズマ生成時の Port(B)におけるガス密度変化および量論比の高周波電力依存性：密度変化は放電終了直前と非放電時の密度の差、量論比は N_2 密度変化に対する H_2 または NH_3 の密度変化である。

Port(B)で測定された原料ガスおよび生成物である NH_3 の密度変化を図 6.3 に示した。(a)は再結合 He プラズマ、(b)は電離進行 Ar/He プラズマで得られた結果である。塗りつぶされた点は放電中と放電前における密度の違いであり、白抜きの点は量論比(N_2 の密度変化に対する他の密度変化の比)である。表 2.1 で示した通り、本実験は周波数 0.02Hz・パルス幅 5s の放電前・放電中・放電後における原料ガスと生成物の密度を測定した。測定前にパルス放電を 30min 以上繰り返し、1 パルスにおける N_2 密度の時間変化が安定するまで待機した。したがって、ステンレス壁面の窒化による N_2 損失が図 6.1 から図 6.3 の密度変化に含まれるとは考えられない。再結合 He プラズマでは高周波電力 1kW から 1.5kW にかけて密度変化は単調に増加するものの、2kW 以上では飽和する傾向が見られた。また、高周波電力 0.5kW を除いて量論比がほとんど変化せず、H_2 では 3.0~3.3、NH_3 では 3.4~3.9 で推移した。一方で、電離進行

Ar/He プラズマでは密度変化は高周波電力に対して線形的に増加する傾向が見られた。また、H_2 と NH_3 の量論比は共に 4.0~7.0 と異常に大きな値となった。このように NH_3 合成($N_2 + 3H_2 \rightarrow 2NH_3$)の量論比とは必ずしも一致しない。$NH_3$ 以外の生成物が見られないにも関わらず、NH_3 合成反応の量論比 1:3:2 が得られない原因として 2 つ考えられる。1 つ目は、そもそも N_2 密度変化が小さく量論比が高めに計算されてしまうことである。2 つ目は NH_3 合成に使用される H_2 と、H_2O へ転換される H_2 が同等程度になってしまい、H_2 の量論比が高く計算されてしまうことである。外部から真空容器内へリークした O_2 とプラズマ中の H ラジカルが反応を起こし、H_2O が生成されることは十分に考えられる。後述するように、Port(B)で測定された電離進行 Ar/He プラズマによる H_2 の分解率は最大で 5%程度である。よって、全ての H_2 分子が NH_3 でなく H_2O へ転換されていると仮定した場合、O_2 リーク流量は H_2 流量の 2.5%に相当する 0.25ccm である。この O_2 リーク流量は多数のフランジ接続からなる真空容器構造を考慮すればあり得ない値ではない。いずれにしても、理論的な量論比からの乖離は NH_3 合成を否定するものではない。

6.3 原料ガスの分解過程

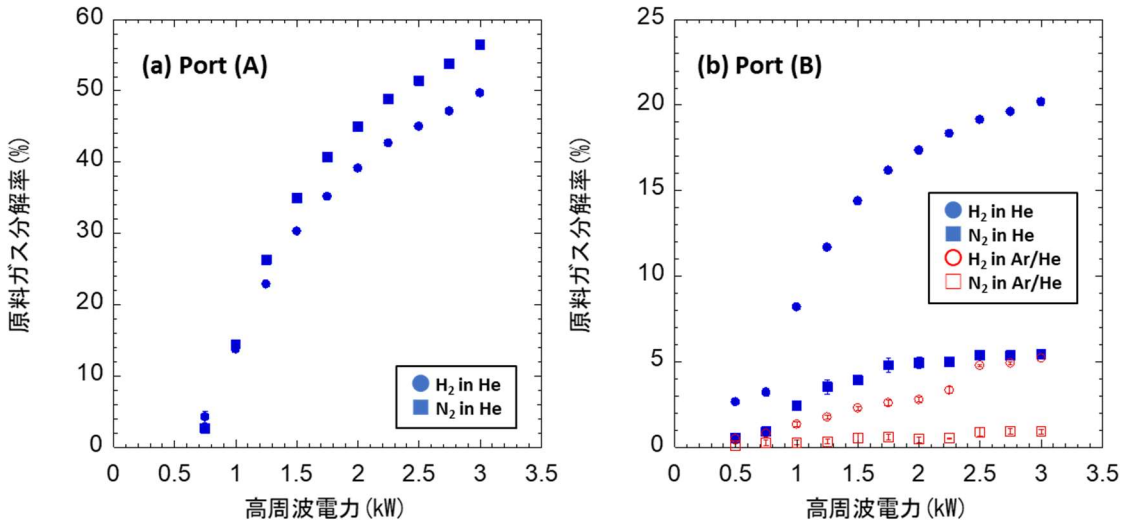


図 6.4　再結合 He プラズマまたは電離進行 Ar/He プラズマ生成時の(a)Port (A)および(b)Port(B)における原料ガス分解率の高周波電力依存性：He プラズマでは Port(A)における分解率が Port(B)よりも著しく高い。

He および Ar/He プラズマにおける非放電時の原材料ガス密度はそれぞれ異なるため、図 6.1 から図 6.3 で示した密度変化も 1 桁程度異なっている。NH_3 合成の効率を評価するためには、原材料ガスの密度変化や NH_3 密度の絶対値ではなく、何らかの相

対値を用いなければならない。その一つとして、原材料ガスの分解率を用いた。分解率の定義は 4.3 節の式(4.1)と同様であり、放電終了直前の密度を代入して計算した。その結果を図 6.4 に示す。図 6.4(a)は Port(A)で測定された He プラズマにおける原料ガス分解率であり、(b)は Port(b)で測定された He および Ar/He プラズマにおける原料ガス分解率である。

Port(A)の再結合 He プラズマにおける原料ガス分解率は高周波電力 3kW でそれぞれ 60%(N_2)・50%(H_2)に達しており、Port(B)における分解率 N_2(5%)・H_2(20%)を大きく超える値であった。Port(A)において分解された分子がすべて NH_3 合成に利用されるならば、Port(B)においても同様の分解率になるはずである。このことから、Port(A)における原料ガスの分解によって生じた N および H ラジカルの大部分は、Port(B)に至るまでに再結合して N_2 および H_2 分子へと戻っていることが分かる。Port(A)における原料ガス分解過程として次の 3 通りが考えられる。ただし、分解過程(2)のような気相中における NH_3 合成が事実上不可能であることは 1.4 節において標準ギブズ自由エネルギー変化から既に述べた。

・(1)原料ガスが気相分解され N および H ラジカルとなる。
・(2)原料ガスが気相において NH_3 が合成される。
・(3)ステンレス表面に解離吸着し N および H ラジカルとなる。

いずれの分解過程が生じているかを明らかにするために、Port(A)の気相中における閾値イオン化質量分析による粒子密度測定を行った。結論から述べると、Port(A)に存在する粒子は原料ガスと NH_3 であり、He プラズマにおいてのみ N ラジカルが検出された。N ラジカル密度の高周波電力依存性については図 5.9(b)に既に示している。放電時に N または NH_3 へ転換される N_2 および H_2 分子の割合を式(6.1)のように計算した。式中の係数は転換率が最大で 100%となるために付けている。

$$C_{N_2\to N}=\frac{1}{2}\frac{[N]_{ON}}{[N_2]_{OFF}},\quad C_{N_2\to NH_3}=\frac{1}{2}\frac{[NH_3]_{ON}}{[N_2]_{OFF}},\qquad C_{H_2\to NH_3}\frac{3}{2}\frac{[NH_3]_{ON}}{[H_2]_{OFF}} \tag{6.1}$$

図 6.4(a)で示した原料ガス分解率を横軸として転換率を表したものが図 6.5 である。(a)には N_2 から N または NH_3 への転換率、(b)には H_2 から NH_3 への転換率を示した。(a)を見ると、気相中に存在する N または NH_3 へと転換される N_2 の割合は高周波電力 3kW においても 4%程度である。同条件における N_2 分解率は約 60%であり、差分の 54%は気相以外へ失われていることが分かる。一方で、(b)を見ると H_2 から NH_3 への転換率は 15%と N_2 の場合と比較して高いものの、差分の 75%は同様に気相以外へと失われている。これらの結果から、原料ガスの分解過程として(1)および(2)は不

適切であり、(3)のステンレス表面における解離吸着を経たNおよびHラジカルの生成が起きていると考えられる。

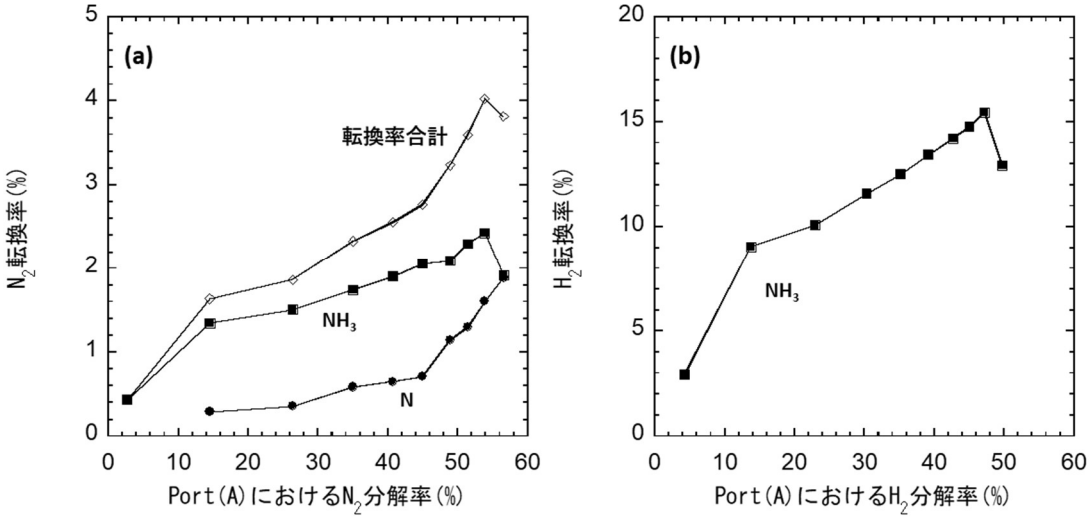


図6.5　Heプラズマ生成時のPort(A)における(a)N_2および(b)H_2の転換率と分解率の関係：Hラジカル密度はPort(A)において測定下限未満であったためデータがない。

5.7節で述べたように閾値イオン化質量分析におけるNラジカル密度の測定下限は$2\times10^{18}m^{-3}$である。Hラジカルはいずれのプラズマにおいても検出されなかった。Hラジカルのイオン化断面積はNラジカルと同等であるため、Nラジカルと同程度の密度でプラズマ中に存在していれば、2.7節の閾値イオン化質量分析による密度測定は十分可能である。つまり、Hラジカル密度の測定下限もまた$2\times10^{18}m^{-3}$程度であり、気相中におけるH_2からHラジカルへの転換率もN_2と同様に高々数%となる。

6.4　NH_3合成に対する原料ガスの振動励起状態の寄与

Port(B)における原料ガスからNH_3への転換率は、Port(A)付近における分子の解離吸着とPort(A)からPort(B)までの中間領域におけるNH_3合成の結果であると考えられる。装置寸法や形状に依存する量であるため、Port(A)で測定した振動温度に対して評価することは適切ではない可能性がある。しかし、本実験で利用した装置固有のパラメーターであったとしても、NH_3合成効率である原料ガスからの転換率を振動温度で整理することには一定の価値があると思われる。

図6.6に再結合Heプラズマと電離進行Ar/Heプラズマで得られたPort(B)における原料ガスからNH_3への転換率の振動温度依存性を示した。図6.6(a)で示すように、H_2からNH_3への転換率はH_2振動温度0.2±0.05eVで指数関数的に変化した。0.2eV付近では共通した振動温度を持ったデータ点がないものの、データ点は破線で示した指数関数により良好にフィッティングされた。一方で、図6.6(b)を見るとPort(B)で

あっても N_2 から NH_3 への転換率は N_2 振動温度に対して線形的に増加した。2 つのプラズマで得られた値は振動温度 0.2eV 付近で同一の直線に載っていることから、原料ガスの分解過程と再結合過程を経た後であっても、N_2 から NH_3 への転換率を振動温度によって整理できることが示唆された。

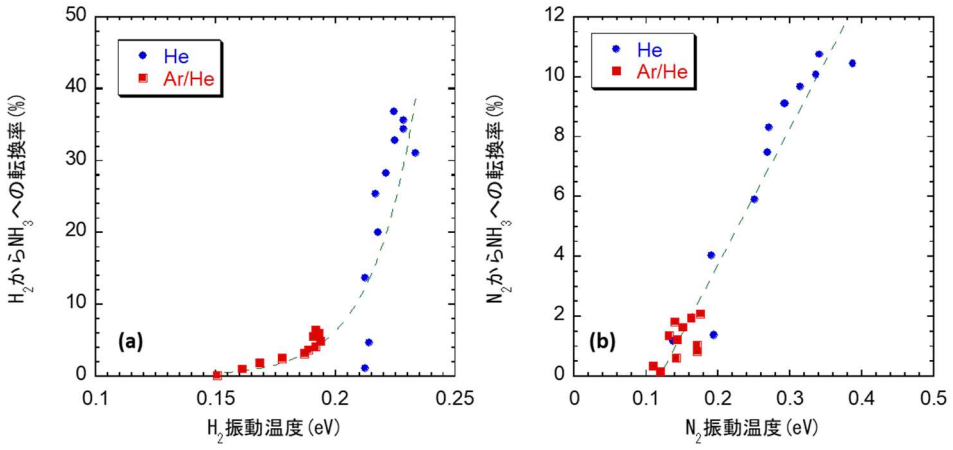


図 6.6　Port(B)における原料ガスから NH_3 への転換率と振動温度の関係：振動温度に対して(a)H_2 転換率は指数関数的に、(b)N_2 転換率は直線的に増加した。

振動温度は分子の振動エネルギーの分布を特徴づける代表的な量であるため、図 6.6(b)のように N_2 振動温度に対して N_2 から NH_3 への転換率が直線的に変化する物理的な意味は不明確である。そこで、図 6.6 の結果を図 6.7 のように再表現した。図中には H_2 から NH_3 および N_2 から NH_3 への転換率と振動励起準位 v(=1,2,…10)以上の分子数割合が示されている。

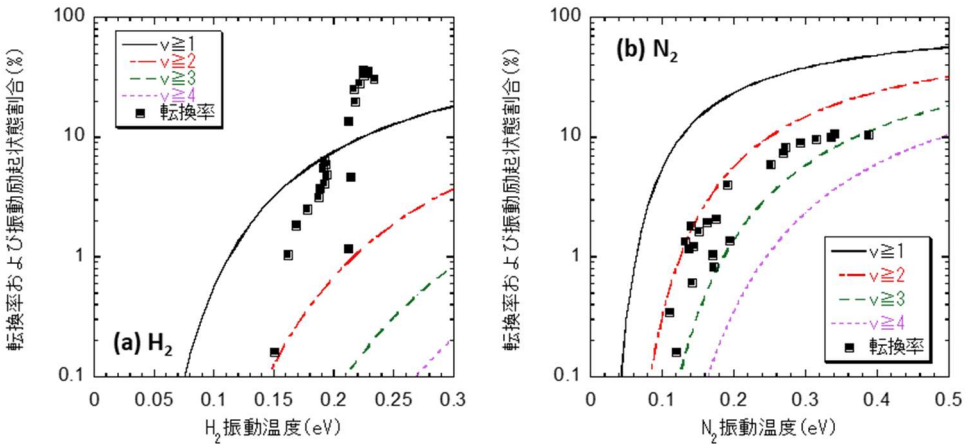


図 6.7　Port(B)における原料ガスから NH_3 への転換率と振動励起状態割合の相関：(a)H_2 分子は振動励起状態割合と相関が見られない。(b)N_2 分子は v≧2 の振動励起状態割合以上に NH_3 へ転換されることはない。

図 6.7(a)を見ると、振動励起準位 v=1~4 以上にある H_2 分子数割合と実験で得られた H_2 から NH_3 への転換率には何ら相関は見られず、振動基底状態 H_2 分子であっても NH_3 へと転換されるとも取れる結果となった。一方で、(b)を見ると N_2 から NH_3 への転換率は振動励起準位 v=2 または v=3 の割合の中間の値を取ることが分かる。さらに、転換率は振動励起準位 v=2 の割合を超えることがないと解釈することもできる。

解離吸着は表面上に分子が物理吸着した後にエネルギー障壁を超えて化学吸着するプロセスである。振動励起状態分子が解離吸着を起こしやすいとされる理由として、分子が持つ振動エネルギーがエネルギー障壁を超えるために利用されることが考えられていることは 1.4 節で述べた。N_2 分子の振動励起準位 v=2 の振動エネルギーは 0.57eV である。この値は振動励起状態 N_2 分子の表面拡散や解離吸着を経た NH_3 合成を起こすうえで十分であると考えられる。Au, Ag, Rh, Pt などの金属表面における表面拡散のエネルギー障壁は概して 0.01eV~1eV の範囲にあることが J. V. Barth らの文献にまとめられている［133］。また、Fe(100)面における表面拡散のエネルギー障壁は 0.5eV、解離吸着のエネルギー障壁も 0.2eV 程度であることが G. Ertl らによって示されている[134]。これらの値は原子配列が定義された表面におけるものであるが、酸化被膜を持つステンレスにおいても同等であると考えられる。N_2 分子が v=2 に相当する振動エネルギーを持つとき解離吸着は十分生じ得る。また、物理吸着が可能なサイトを 0.5~50 回ほど移動することも可能である。

本研究では振動励起準位 v=2(0.57eV)の N_2 振動励起状態がステンレス表面における解離吸着に寄与していることを示す結果が得られた。しかしながら、ステンレス表面における拡散や解離吸着のエネルギー障壁の正確な値は不明であり、v=2 以上の振動励起状態でなければ解離吸着は発生しないとは断言できない。振動励起準位 v=1 の振動エネルギーは 0.28eV であり、このエネルギーでも拡散や解離吸着のエネルギー障壁を超えることは十分考えられるからである。

一方で、図 6.7(a)の結果から H_2 から NH_3 への転換において、具体的な振動励起準位の解離吸着が寄与しているとは判断できない。むしろ、図 6.6(a)の結果からは、H_2 は振動温度に依存する化学反応を経て NH_3 へ転換されたことが示唆される。ステンレス表面に吸着した N ラジカルに気相中の振動励起状態 H_2 分子が衝突する場合、式(6.2)で示した水素化反応が生じると指摘されている[135]。

$$NH_x(a) + H_2(v) \rightarrow NH_{x+1} + H \ [x = 0\sim1] \tag{6.2}$$

添え字の a および v は物質が吸着サイトおよび振動励起状態にあることを表す。1.4 節の図 1.3 で説明したように、このような水素化反応は標準生成ギブズ自由エネルギー変化が正であるため自発的に進行しない。しかし、図 6.7(a)に示したように、H_2 分子

の振動温度が 0.16~0.22eV にある場合、自由エネルギー変化を負に転じさせる v≧2 $(E_v \geq 1.0eV)$の振動励起状態の分子数割合は 0.1~1.0%を占める。この割合は H_2 から NH_3 への転換率より低いため、現段階では式(6.2)による NH_3 合成が寄与しているとは判断できない。しかし、式(6.2)の速度係数の H_2 並進温度および表面温度依存性や活性化エネルギーについては文献データが不足しており、全く寄与していないとも断言できない。結論を述べると、振動励起状態 H_2 分子がステンレス表面における解離吸着や水素化反応を促進するかどうかは判断できない。

6.5 NH_3 合成に対する N ラジカルの寄与

最後に、プラズマ中で生成された N ラジカルによる NH_3 合成ついて考察する。5.7 節で測定された Port(A)における再結合 He プラズマ中の N ラジカルは、気相中における N_2 分子の解離や、ステンレス表面における N_2 の解離吸着で生じた N ラジカルの気相への脱着に由来すると考えられる。図 6.8 に示すように、再結合 He プラズマにおける N_2 から NH_3 への転換率を N ラジカル密度で整理した。振動温度と同様に、N ラジカル密度は Port(A)で測定された量であるため、Port(B)における転換率を N ラジカル密度で整理することは適切ではない可能性があることに言及しておく。

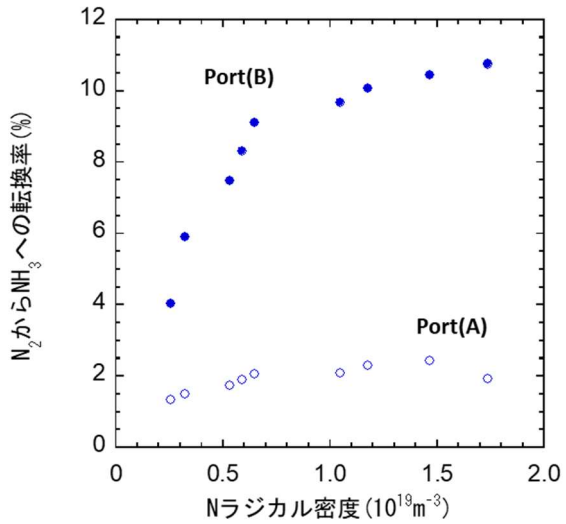


図 6.8　再結合 He プラズマにおける N_2 から NH_3 への転換率と N ラジカル密度の関係

Port(A)における転換率は N ラジカル密度に対して 2%前後で推移した。この結果は図 6.6(a)の振動温度依存性や図 6.7(b)の振動励起状態割合依存性とは明確に異なり、気相中における N ラジカル密度が高くなったとしても、NH_3 合成に何ら影響しないように思える。一方で、Port(B)における転換率は N ラジカル密度に対して 10%までは線形的に増加するものの、それ以上の密度では 1%程度しか増加しなかった。7×

$10^{18}m^{-3}$ の密度に達した時点で、ステンレス表面における吸着サイトが N ラジカルによって覆われたと解釈できるように思える。しかし、吸着サイトが減少したとすれば、振動温度に対しても転換率は増加が鈍化しなければならない。故に、現段階では N ラジカル密度と転換率に何ら相関を見出すことはできない。

6.6 NH_3 合成に対するステンレス表面温度の寄与

石英ガラス越しにサーモトレーサーを利用して真空容器内壁のステンレス表面温度を測定した。再結合 He プラズマと電離進行プラズマ Ar/He プラズマのガス温度はどちらも 550±50K 程度であり、近接したステンレス表面温度も加熱され温度が上がっていると考えられた。しかしながら、再結合 He プラズマではステンレス表面温度は最大でも 74.5℃であった。また、電離進行 Ar/He プラズマでは最大でも 20.7℃であり、図 2.11 の赤外線感度較正を行える測定下限温度に近い。このような温度の違いが生じたのは表 2.1 で示した隔壁下流側圧力が原因と考えられる。同じ温度であっても総熱量としては再結合 He プラズマの方が高く、プラズマからの輻射熱や気体分子の衝突によって、ステンレス表面温度も高くなるからである。

一般的に触媒表面で生じる NH_3 合成反応は吸着した N ラジカルの水素化によって進行すると考えられており、それは本実験装置のステンレス表面でも同様である。N ラジカルや NH_x ラジカルはステンレスのような鉄系金属表面[136,137]やプラズマガスリフォーミングで多用される Ru/SiO_2 触媒表面[138,139]において、吸着サイトに強く化学結合しており表面移動度が低いとされている。一方で、H ラジカルは比較的移動度が高く、表面拡散により NH_x ラジカルと衝突して水素化反応を起こすと考えられている[140,141]。ハーバー・ボッシュ法で用いられる二重促進触媒(Fe_3O_4+Al_2O_3+K_2O)の表面温度は一般的に 650K 以上である[142,143]。その他、プラズマと触媒を併用した系においても、NH_3 は 400K 以上の触媒温度で得られている。

本実験では装置寸法が制限されており、ヒーターを設置することで表面温度を制御することができなかった。それにより、実験で得られた表面温度は吸着物の表面拡散が円滑に進む温度を大幅に下回っていた。6.4 節で考察したように、N_2 分子 H_2 分子の物理吸着状態や解離吸着で生じた N および H ラジカルがステンレス表面上に分布したとしても、NH_3 合成が抑制されることを意味する。6.3 節で示したように、Port(A)において高い原料ガス分解率が得られたにも関わらず、Port(B)では分解率が低くなったのは、十分な表面拡散が生じず、物理吸着した N_2 および H_2 分子がそのまま気相に再放出されたか、N-N および H-H のラジカル再結合によって NH_3 へ転換されなかったためと考えられる。

6.7 第 6 章の結論

6.1 節では、電子温度が低く原料ガスの振動励起状態のみが選択的に生成される再結合 He プラズマと、電子温度が高く振動励起状態と電子励起状態が共に生成される電離進行 Ar/He プラズマを利用することで、N_2 および H_2 分子の振動励起状態が NH_3 合成プロセスに与える影響を明確に調べられることを述べた。

6.2 節では放電中の原料ガスや NH_3 密度の時間変化から NH_3 が表面反応で生成されていること、NH_3 以外の生成物が認められないことを示した。

6.3 節では原料ガスの分解過程について考察した。プラズマ近傍の Port(A)における原料ガス分解率に対して原料ガスから NH_3 への転換率などは約 1/10(N_2)または約 2/5(H_2)と低いことが明らかになった。気相における N および H ラジカルへの分解や NH_3 合成が起きているとは考えられず、大部分の原料ガスは解離吸着などの表面において失われていると考えられる。

6.4 節では Port(B)における原料ガスから NH_3 への転換率を原料ガスの振動温度や振動励起状態の割合に対して評価した。N_2 から NH_3 への転換率は振動温度よりも振動励起状態割合によって制限される傾向を示し、H_2 から NH_3 への転換率は振動励起状態割合よりも振動温度によって決まる傾向を示した。N_2 分子が v=2 に相当する振動エネルギー(0.57eV)を持つ場合、ステンレスにおいても表面拡散や解離吸着は可能であると考えられる。ただし、ステンレス表面の吸着ポテンシャルの正確な値が不明であることから、以上の振動励起準位や振動エネルギーにおいてのみ解離吸着が生じるとは断言できない。一方で振動励起状態 H_2 分子はステンレス表面に吸着した NH_x ラジカルの水素化反応を起こすと予想した。水素化反応が自発的に進むためには H_2 分子は v=2 以上の振動励起準位に励起されなければならないが、その状態の割合は NH_3 への転換率と比較して低く、現段階では水素化反応が NH_3 への転換率を決定づけているとは断言できない。

6.5 節では N_2 から NH_3 への転換率の N ラジカル密度依存性について考察した。Port(A)において N ラジカル密度の変化は転換率に何ら影響を与えないと解釈できる結果が得られた一方で、Port(B)においては転換率を飽和させると解釈できる結果が得られた。振動励起状態分子の振動温度や振動励起状態割合への依存性と比べて、N ラジカル密度は NH_3 への転換率とは何ら相関が見られない。

6.6 節ではステンレス表面温度が NH_3 合成に与えた影響について考察した。本実験では表面温度は 100℃未満であり、プラズマガスリフォーミングやハーバー・ボッシ

ュ法で利用される触媒の表面温度を下回っていた。このような低温では吸着 N および H ラジカルの表面拡散は抑制され、解離吸着で生じた N および H ラジカルがステンレス表面に分布したとしても NH_3 合成は進まないと考えられる。

第 7 章　結言

7.1　本研究で得られた成果

本研究ではプラズマガスリフォーミング分野で特に注目されている、プラズマ気相中における CO_2 の分解と、プラズマ気相反応と表面反応を組み合わせた NH_3 の合成に関して、プラズマによって生成される CO_2 分子および N_2 分子の振動励起状態の効果を明らかにした。また、振動励起状態が効率的に生成されるために、従来のプラズマより電子温度が一桁低い超低電子温度プラズマが有効であることを示した。

第 1 章では、現在の熱化学反応を利用したガスリフォーミングプロセスが抱える問題点について言及するとともに、プラズマガスリフォーミングプロセスがその解決策として期待されていることを述べた。また、プラズマガスリフォーミングによる気相中の CO_2 分解プロセスにおける CO_2 分子の振動励起状態を経た分解や、プラズマ気相反応と触媒反応を利用した NH_3 合成プロセスにおける N_2 分子の振動励起状態の解離吸着を経た NH_3 合成が立証されていないことを述べた。

第 2 章では本研究で使用したヘリコン波放電装置を示すとともに、プラズマ診断の原理と測定方法について述べた。まず、発光分光測定において、プラズマ発光スペクトルからプラズマ生成ガスや原料ガスの電子励起状態の密度を絶対値で得る手法について述べた。また、レーザートムソン散乱測定とラングミュアプローブ測定から、プラズマの電子温度と電子密度を絶対値で求められることを述べた。さらに、レーザー吸収分光測定から、原料ガスの分解と励起を引き起こす準安定状態密度や、化学反応に影響するガス温度を測定できることを述べた。最後に、質量分析測定から、原料ガス密度の絶対値やその振動温度を求める方法について記述した。これらの測定法に基づいて、プラズマ中に存在する原料ガスの振動励起状態および電子励起状態やそれらの生成に寄与する電子や準安定状態粒子の密度や温度を網羅的に測定した。

第 3 章では CO_2 の気相分解に用いた再結合 H_2 および He プラズマの電子温度と電子密度を求めるための衝突輻射モデルについて述べ、絶対値較正された発光分光測定で得られたプラズマ発光スペクトルに基づいて算出された電子温度と電子密度を示した。また、プラズマ発光色の空間分布に基づき、He プラズマにおける電子温度の空間分布について推測した。さらに、気相反応で重要な He 準安定状態密度やガス温度をレーザー吸収分光法により測定した結果を示した。再結合 H_2 プラズマと再結合 He プラズマとでは、温度と電子密度の半径方向分布が異なる。再結合 H_2 プラズマは低電子温度の再結合プラズマのみからなるのに対し、再結合 He プラズマは中心軸上の比

較的高電子温度の電離進行プラズマと中心軸から半径方向に離れた再結合プラズマから構成されているが、両者の体積比を考慮すると全体として低電子温度のプラズマであると推測できる。

第 4 章では、低電子温度の再結合 H_2 および He プラズマにおける CO_2 分圧の時間変化を示し、様々なプラズマ生成条件における CO_2 分解率を算出した。分解率は高周波電力や CO_2 流量などの装置条件に対して様々な値を取った。また、化学反応速度論に基づいて、CO_2 分解効率を表す分解速度係数を分圧時間変化から評価する方法について述べた。さらに、分解速度係数を第 3 章で測定した電子温度の関数として整理し、低電子温度のプラズマにおいて高い分解効率が得られることを示した。最後に、低電子温度プラズマにおいては CO_2 の振動励起状態を経た分解が生じたことを立証し、低電子温度において分解速度係数が増加する理由について考察した。CO_2 分子は電子による段階的な振動励起を経て分解に至っていると推測された。高電子温度のプラズマと低電子温度のプラズマを比較すると、後者の方が CO_2 分子の振動励起速度係数は小さい。しかし、振動励起状態から電子励起状態への励起と電子励起状態の放射脱励起からなる一連の過程による振動励起準位の低下が抑制されるため、低電子温度プラズマは振動励起状態を経た分解にとって有利であると推測した。

第 5 章では、NH_3 合成に利用した再結合 He プラズマおよび電離進行 Ar/He プラズマにおけるレーザートムソン散乱測定とラングミュアプローブ測定で得られた電子温度と電子密度の結果を示した。また、第 3 章と同様に、プラズマ発光色の空間分布に基づいて、電子温度と電子密度の空間分布について推測した。さらに、発光分光測定と閾値質量分析で求められた原料ガスである N_2 分子の振動励起状態や電子励起状態の密度と振動温度を示した。一方で、もう 1 つの原料ガスである H_2 分子についても振動温度を求めたが、N_2 分子よりも振動温度は低かった。最後に、第 4 章と同様な反応速度論に基づいて、N_2 振動励起状態や電子励起状態の正味の生成速度係数が、低電子温度の再結合 He プラズマにおいて大きいことを示した。これらの実験結果に基づき、低電子温度の再結合 He プラズマにおいて大きい正味の生成速度係数が得られる理由、および、H_2 振動温度が N_2 振動温度に比べて低い理由について考察した。第 4 章と同様に、低電子温度プラズマにおいては、N_2 振動励起状態から電子励起状態への励起と電子励起状態の放射および衝突脱励起からなる振動脱励起プロセスが抑制されるため、振動温度が高くなったと推測した。また、N_2 振動励起状態間の V-V 遷移を経て N_2 の電子励起状態が生成されたと推測した。一方で、H_2 分子は振動励起状態と分子解離を伴う反発型ポテンシャルを持つ電子励起状態のエネルギー差が小さく、低電

子温度であっても電子状態励起を経た分子解離が無視できず振動温度が上がらなかったと推測した。

第 6 章では、真空容器中における原料ガス分解率や原料ガスから NH_3 への転換率に関する結果を示した。また、気相における原料ガスの分解生成物である N および H ラジカルや NH_3 の密度測定結果から原料ガスは気相において分解されたのではなく、解離吸着などのステンレス表面への損失過程で失われていることを示した。また、原料ガスから NH_3 への転換率を原料ガスの振動温度や N ラジカル密度に対して評価した。H_2 転換率は振動温度、N_2 転換率は振動励起状態割合によって決定付けられることを示唆する結果が得られた。N_2 分子は特定の振動エネルギーをもった状態の解離吸着、H_2 は振動温度に依存する水素化反応を経て NH_3 へ転換されていると考えられる。本実験においてステンレス表面温度は一般的な NH_3 合成環境と比較して低く、解離吸着や水素化反応は不十分であったことは否定できない。しかし、それでもなお分子振動励起状態が NH_3 合成に寄与することを示すことができ、今後表面温度の制御によって NH_3 合成効率を高められる可能性も示すことができた。

7.2　今後の課題および展望

本研究で測定可能な実験条件が限られたことが一部の考察を難しくしたと言わざるを得ない。CO_2 分解実験において、CO_2 の振動励起状態の観測のためにラマン散乱測定やフーリエ変換赤外線分光測定を行う予定であったが、CO_2 分圧が最大でも 5mTorr と非常に低く感度が不足した。質量分析において、10mTorr~100mTorr 程度のガス測定は流体力学的観点からも難しいことが判明した。このような圧力ではガスの流れが分子流と粘性流の中間に位置するため、ガス感度補正方法やガスサンプリング方法について改善を繰り返さなければならなかった。発光分光測定においてはプラズマ半径方向の空間分布測定が難しいことも問題であった。プラズマが周囲のソレノイドコイルの磁場により細長い円筒状をしているからである。ソレノイドコイルが物理的障害となり軸方向測定は部分的にならざるを得ず、半径方向測定は十分な空間分解能を確保できなかったため、アーベル変換による正しい発光強度の半径方向分布が得られないという問題があった。いずれも本研究の結論を左右するほどの問題ではなかったが、ガスリフォーミングプロセスにおける振動励起状態分子の寄与を調査する研究では、より測定が容易な系やプラズマ生成条件を利用すべきである。

本研究では振動励起状態の選択的生成のために低電子温度のプラズマを利用した。低電子温度のプラズマを生成するには、本研究のように電離進行プラズマから再結合プラズマへの空間的遷移を利用するか、電離進行プラズマの時間変調によりアフター

グローを生成する必要がある。低電子温度プラズマの再結合プラズマは高電子温度の電離進行プラズマとは異なる位置や時間にしか存在することができない。しかし、低電子温度でしか振動励起状態が生じないわけではない。一般的な電離進行プラズマの電子温度では振動励起、電子状態励起、イオン化、解離などが同時進行するものの、投入電力の中で振動励起に割かれる電力は決して少なくない。このような事実を踏まえると、振動励起状態を活用したプラズマガスリフォーミング研究の方向性としては2種類あると考えられる。(1)一般的な電離進行プラズマにおいて振動励起状態を有効活用する方法：本研究では電子温度が高くなることで振動励起状態を経た分解と電子状態励起を経た脱励起が競合してしまう可能性が示された。振動励起状態を活用したプロセスを行う場合には、競合する電子状態励起過程を特定して対策をしなければならない。(2)高い電子温度を持つ電離進行プラズマと低い電子温度を持つ再結合プラズマを併用する方法：ある程度の体積を持つプラズマであれば、再結合領域もある程度の体積割合と電子密度を持つ。電子状態励起やイオン化といった高エネルギー電子が必要な過程を電離進行領域で優先的に起こしつつ、低エネルギー電子でも可能な振動励起状態を再結合領域で起こすようなことができれば、プラズマ投入電力をガスの励起に有効利用できると考えられる。このような場合には励起された原子・分子・イオン相互の化学反応や物理過程が効果的に進むように、圧力勾配・温度勾配・磁場を利用した輸送過程や装置設計に手を加えなければならない。

いずれの方向性を取るにしても、プラズマにおける主要な励起状態原子・分子・イオン・電子の温度や密度などの時間的および空間的な分布を網羅的に測定することが、プラズマガスリフォーミングプロセスを把握して改善するうえで最も確実な方法である。しかし、多種多様な測定をプラズマ全体で行うことは、装置条件やプラズマ条件を考えると現実的に難しい。多少大雑把であっても、プラズマ中の励起状態の時間的および空間的分布の変化を予測できるシミュレーション技術の開発が研究の効率化に必須である。現状では、シンプルな形状をした系において、限られた物理過程と化学反応の衝突断面積や速度係数を補足または近似して、2次元モデルを使うのが精一杯である。本研究のように多種類のガスを混合したプラズマでは、電子エネルギー分布や励起準位密度分布がどのように変化するか予測することはほぼ不可能である。結局のところ、あらゆる衝突断面積の電子エネルギー依存性や、振動励起状態分子の化学反応速度係数といった基礎的なデータを得ることが、今後のプラズマガスリフォーミング研究の進展に必要と考えられる。

謝辞

本研究の遂行ならびに本論文の作成にあたり、熱心なご指導とご指摘をしていただき、本論文の主査を引き受けて下さった北海道大学大学院工学研究院応用量子科学部門の佐々木浩一教授に心より御礼申し上げます。

また、副査を引き受けて下さった同工学研究院応用量子科学部門の富岡智教授ならびに同触媒科学研究所触媒表面研究部門の高草木達准教授にも心より御礼申し上げます。

さらに、本研究の遂行の上で重大な助言および支援をしていただいた同工学研究院の富田健一郎准教授ならびに白井直機准教授、日本医療大学診療放射線学科の西山修輔教授に御礼申し上げます。

続けて、応用物理学会や CREST 会議を通じて研究の方針について多大な助言をしていただいた東京工業大学理工学研究科の野崎智洋教授にも御礼申し上げます。

最後に、プラズマ環境プロセス研究室における研究と余暇の充実に協力していただいた研究員、大学院生、学部生の皆様に感謝申し上げます。

参考文献

[1] K. Aasberg-Petersen, I. Dybkjær, C. V. Ovesen, N. C. Schjødt, J. Sehested and S. G. Thomson, J. Natural Gas Sci. Eng. 3, 423 (2011).

[2] A. Abdulrasheed, A. A. Jalil, Y. Gambo, M. Ibrahim and H. U. Hambali, IOP Conf. Ser.: Mater. Sci. Eng. 808, 012001 (2020).

[3] S. S. Ail and S. Dasappa, Renew. Sustain. Energy Rev. 58, 267 (2016).

[4] V. Dieterich, A. Buttler, A. Hanel, H. Spliethoff and S. Fendt, Energy Environ. Sci. 13, 3207 (2020).

[5] S. Perathoner and G. Centi, Chem. Sus. Chem. 7, 1274 (2014).

[6] D. B. Pal, R. Chand, S. N. Upadhyay, P. K. Mishra, Renew. Sustain. Energy Rev. 93, 549 (2018).

[7] P. Wang, F. Chang, W. Gao, J. Guo, G. Wu, T. He and P. Chen, Nature Chem. 4, 64 (2017).

[8] C. Smith, A. K. Hill and L. Torrente-Murciano, Energy Environ. Sci. 13, 331 (2020).

[9] M. F. Ezzat and I. Dincer, Energy 194, 116750 (2020).

[10] P. Dimitriou and R. Javaid, Int. J. Hydro. Energy 45, 7098 (2020).

[11] M. Keller, M. Koshi, J. Otomo, H. Iwasaki, T. Mitsumori and K. Yamada, Energy 194, 116894 (2020).

[12] Y. Lu, J. Li, T. Tada, Y. Toda, S. Ueda, T. Yokoyama, M. Kitano and H. Hosono, J. Am. Chem. Soc. 138, 3970 (2016).

[13] J. Kammert, J. Moon, Y. Cheng, L. Daemen, S. Irle, V. Fung, J. Liu, K. Page, X. Ma, V. Phaneuf, J. Tong, A. J. Ramirez-Cuesta and Z. Wu, J. Am. Chem. Soc. 142, 7655 (2020).

[14] J. Nørskov, J. Chen, R. Miranda, T. Fitzsimmons and R. Stack, “Sustainable Ammonia Synthesis – Exploring the scientific challenges associated with discovering alternative, sustainable processes for ammonia production”, US DOE Roundtable Report (2016).

[15] K. Noelker and J. Ruether, “Low Energy Consumption Ammonia Production: Baseline Energy Consumption, Options for Energy Optimization”, Nitrogen + Syngas Conference, Duesseldorf (2011).

[16] プラズマ・核融合学会編, 『プラズマ診断の基礎と応用』,p3, コロナ社 (2006).

[17] W. Bongers, H. Bouwmeester, B. Wolf, F. Peeters, S. Welzel, D. van de Bekerom, N. den Harder, A. Goede, M. Graswinckel, P. W. Groen, J. Kopecki, M. Leins, G. van Rooij, A. Schulz, M. Walker and R. van de Sanden, Plasma Process Polym. 14(6) (2017).

[18] W. O. Davies, J. Chem. Phys. 43, 2809 (1965).

[19] B. K. Burgess, D. J. Lowe, Chem. Rev. 96, 2983 (1996).

[20] R. F. Boivin, J. L. Kline and E. E. Scime, Phys. Plasmas 8, 5303 (2001).

[21] C. Charles and R. Boswell, Appl. Phys. Lett. 82, 1356 (2003).

[22] T. Sakoda, S. Momii, K. Uchino, K. Muraoka, M. Bowden, M. Maeda, Y. Manabe, M. Kitagawa

and T. Kimura, Jpn. J. Appl. Phys. 30, L1425 (1991).

[23] M. D. Bowden, T. Okamoto, F. Kimura, H. Muta, K. Uchino and K. Muraoka,
J. Appl. Phys. 73, 2732 (1993).

[24] N. Itagaki, S. Iwata, K. Muta, A. Yonesu, S. Kawakami, N. Ishii and Y. Kawai,
Thin Solid Film 435, 259 (2003).

[25] F. A. Herrera, G. H. Brown, P. Barboun, N. Turan, P. Mehta, W. F. Schneider, J. C. Hicks and D. B. Go,
J. Phys. D: Appl. Phys. 52, 224002 (2019).

[26] P. Barboun, P. Mehta, F. A. Herrera, D. B. Go, W. F. Schneider and J. C. Hicks,
ACS Sustainable Chem. Eng. 7, 8621 (2019).

[27] R. S. Mangina, J. M. Ajello, R. A. West and D. Dziczek, ApJS 196, 13 (2011).

[28] A. Sanli, B. Beser, J. R. Edwardson, S. Magnier, E. H. Ahmed and A. M. Lyyra,
J. Chem. Phys. 143, 104304 (2015).

[29] A. Y. Starikovskiy, Phil. Trans. R. Soc. A 373, 20140343 (2015).

[30] A. Bogaerts, T. Kozák, K. van Laer and R. Snoeckx, Faraday Discuss., 183, 217 (2015).

[31] G. J. van Rooji, D. C. M. van den Bekerom, N. den Harder, T. Minea, G. Berden, W. A. Bongers, R. Engeln,
M. F. Graswinckel, E. Zoethout and M. C. M. van de Sanden, Faraday Discuss. 183, 233 (2015).

[32] R. Snoeckx and A. Bogaerts, Chem. Soc. Rev. 46, 5805 (2017).

[33] C. Rond, A. Bultel, P. Boubert and B. G. Chéron, Chem. Phys. 354, 16 (2008).

[34] I. Suzuki, J. Mol. Spectry. 25, 479 (1968).

[35] P. Capezzuto, F. Cramarossa, R. d'Agostino and E. Molinari, J. Phys. Chem. 80, 882 (1976).

[36] T. Kozák and A. Bogaerts, Plasma Sources Sci. Technol. 23, 045004 (2014)

[37] B. L. M. Klarenaar, A. S. Morillo-Candas, M. Grofulović, M. C. M. van de Sanden, R. Engeln
and O. Guaitella, Plasma Sources Sci. Technol. 28, 035011 (2019).

[38] D. C. M. van den Bekerom, A. van de Steeg, M. C. M. van de Sanden and G. J. van Rooij,
J. Phys. D: Appl. Phys. 53, 054002 (2020).

[39] M. Grofulović, L. L. Alves and V. Guerra, J. Phys. D: Appl. Phys. 49, 395207 (2016).

[40] M. Kawasaki, T. Nakamura, T. Morita and K. Tachibana, Plasma Process. Polym. 13, 1230 (2016).

[41] A. Bogaerts, C. D. Bie, R. Snoeckx, T. Kozák, Plasma Process. Polym. 14, 1600070 (2017).

[42] B. Eliasson, C. -J. Liu and U. Kogelschatz, Ind. Eng. Chem. Res. 39, 1221 (2000).

[43] A. Janeco, N. R. Pinhão and V. Guerra, J. Phys. Chem. C119, 109 (2015).

[44] S. Toko, R. Katayama, K. Koga, E. Leal-Quiros and M. Shiratani, Sci. Advan. Material. 10, 655 (2018)

[45] K. Ichida, "THE ENGINEER'S BOOK", 19th edition, Heishin (2019).

[46] T. Ko, P. Marshall and A. Fontijn, J. Phys. Chem. 94, 1401 (1990).

[47] D. F. Davidson, K. Kohse-Höinghaus, A. Y. Chang and R. K. Hanson, Int. J. Chem. Kinet. 22, 513 (1990).

[48] D. F. Davidson and R. K. Hanson, Int. J. Chem. Kinet. 22, 843 (1990).

[49] K. Murakami, R. Manabe, H. Nakatsubo, T. Yabe, S. Ogo and Y. Sekine, Catal. Today 303, 271 (2018).

[50] M. B. Yaala, A. Saeedi, D. -F. Scherrer, L. Moser, R. Steiner, M. Zutter, M. Oberkofler, G. D. Temmerman, L. Marot and E. Meyer, Phys. Chem. Chem. Phys. 21, 16623 (2019).

[51] R. R. Laher and F. R. Gilmore, J. Phys. Chem. Ref. Data 20, 685 (1991)

[52] Y. Wang, M. Craven, X. Yu, J. Ding, P. Bryant, J. Huang and X. Tu, ACS Catal. 9, 10780 (2019).

[53] K. H. R. Rouwenhorst and L. Lefferts, J. Phys. D: Appl. Phys. 54, 393002 (2021).

[54] H. J. Freund, Surface Sci. 172, 1 (1986).

[55] L. B. F. Juurlink, P. R. McCabe, R. R. Smith, C. L. DiCologero and A. L. Utz, Phys. Rev. Lett. 83, 868 (1999).

[56] C. T. Rettner, D. J. Auerbach and H. A. Michelsen, Phys. Rev. Lett. 68, 1164 (1992).

[57] R. R. Smith, D. R. Killelea, D. F. DelSesto, A. L. Utz, Science 304, 992 (2004).

[58] M. Aramaki, K. Kato, M. Goto, S. Muto, S. Morita and K. Sasaki, Jpn. J. Appl. Phys. 43, 1164 (2004).

[59] 的場徹, 船橋昭昌, JAERI-M 6239 (1975).

[60] K. Sawada, M. Goto and N. Ezumi, Plasma Fusion Res. 6, 1401010 (2011).

[61] N. Ezumi, N. Ohno, K. Aoki, D. Nishijima and S. Takamura, Contrib. Plasma Phys. 38 S, 31 (1998).

[62] Y. Hayashi, H. Nishikata, N. Ohno, S. Kajita, H. Tanaka, H. Ohshima and M. Seki, Contrib. Plasma Phys. 59(7) (2019).

[63] プラズマ・核融合学会編, 『プラズマ診断の基礎と応用』,p11, コロナ社 (2006).

[64] N. J. Peacock, D. C. Robinson, M. J. Forrest, P. D. Wilcock and V. V. Sannikov, Nature 224, 488 (1969).

[65] A. F. H. van Gessel, E. A. D. Carbone, P. J. Bruggeman and J. J. A. M. van der Mullen, Plasma Sources Sci. Technol. 21, 015003 (2012).

[66] 砂川 重信, 『理論電磁気学』(第 3 版), p297, 紀伊國屋書店 (1999).

[67] B. Vincent, S. Tsikata, S. Mazouffre, T. Minea and J. Fils, Plasma Sources Sci. Technol. 27, 055002 (2018).

[68] H. Takano, H. Ohshima, S. Kajita, H. Tanaka and N. Ohno, Plasma Fusion Res. 14, 2405031 (2019).

[69] A. F. H. van Gessel, E. A. D. Carbone, P. J. Bruggeman and J. J. A. M. van der Mullen, Plasma Sources Sci. Technol. 21, 015003 (2012).

[70] J. S. Chang, R. M. Hobson, 市川 幸美, 金田 輝男, 『電離気体の原子・分子過程』p142, 東京電機大学出版局 (1957).

[71] M. Ramakers, I. Michielsen, R. Aerts, V. Meynen and A. Bogaerts, Plasma Process. Polym. 12, 755 (2015).

[72] C. Stewig, S. Schüttler, T. Urbanietz, M. Böke and A. von Keudell, J. Phys. D: Appl. Phys. 53, 125205 (2020).

[73] A. Thorne, U. Litzén and S. Johansson, “Spectrophysics”, pp.85-89, Springer. (1999)

[74] T. Fujimoto and A. Iwamae, M. Goto, “Plasma Polarization Spectroscopy”, Chap. 2, Springer, (2007).

[75] M. Aramaki, Y. Okumura, M. Goto, S. Muto, S. Morita and K. Sasaki, Jpn. J. Appl. Phys. 44, 6759 (2005).

[76] K. Takada, S. Nishiyama and K. Sasaki, Jpn. J. Appl. Phys. 60, 066003 (2021).

[77] 広畑 優子, 山科 俊郎, 『真空工学』, p5, 共立出版 (1994).

[78] T. Moiseev, D. Chrastina, G. Isella and C. Cavallotti, J. Phys. D: Appl. Phys. 42, 072003 (2009).

[79] R. Locht, J. Schopman, H. Wankenne and J. Momigny, Chem. Phys. 7, 393 (1975).

[80] Y. Wang, O. Zatsarinny and K. Bartschat, Phys. Rev. A 89, 062714 (2014).

[81] C. Böhm and J. Perrin, Rev. Sci. Inst. 64, 31 (1993).

[82] G. Herzberg, IV. Constants of Diatomic Molecules in “Molecular Spectra and Molecular Structure”, Springer (1979).

[83] G. Antczak and G. Ehrlich, Surf. Sci. Rep. 62, 39 (2007).

[84] J. J. Lowke, A. V. Phelps and B. W. Irwin, J. Appl. Phys. 44, 4664 (1973).

[85] Y. Itikawa, J. Phys. Chem. Ref. Data 31, 749 (2002).

[86] D. C. Cartwright, A. Chutjian, S. Trajmar and W. Williams, Phys. Rev. A16, 1013 (1977).

[87] L. C. Pitchford and A. V. Phelps, Bull. Am. Phys. Soc. 27, 109 (1982).

[88] A. Berthelot and A. Bogaerts, J. Phys. Chem. C 121, 8236 (2017).

[89] S. Heijkers, L. M. Martini, G. Dilecce, P. Tosi and A. Bogaerts, J. Phys. Chem. C 123, 12104 (2019).

[90] A. Fridman, “Plasma Chemistry”, Cambridge University Press, (2008).

[91] T. Fujimoto, J. Phys. Soc. Jpn. 47, 273 (1979).

[92] T. Fujimoto, J. Phys. Soc. Jpn. 49, 1569 (1980).

[93] T. Fujimoto, “Plasma Polarization Spectroscopy”, Springer, p.40 (2008).

[94] N. Ohno, M. A. Razzak, H. Ukai, S. Takamura and Y. Uesugi, Plasma Fusion Res. 1, 028 (2006).

[95] I. B. Gornushkin, S. V. Shabanov, S. Merk, E. Tognoni and U. Panne, J. Anal. At. Spectrom. 25, 1643 (2010).

[96] F. J. Mehr and Manfred A. Biondi, Phys. Rev. 176, 322 (1968).

[97] H. Shirai and K. Tabei, Phys. Rev. A 7, 1402 (1973).

[98] A. Sarmiento and J. Canto, Rev. Mex. Astron. Astrof. 11, p.61 (1985).

[99] Y. Ohno, A. Nezu, H. Matsuura and H. Akatsuka, Progress Nuclear Energy 82, 130 (2015).

[100] D. Nishijima, U. Wenzel, M. Motoyama, N. Ohno, S. Takamura and S. I. Krasheninnikov, J. Nucl. Mater. 290-293, 688 (2001).

[101] K. Shibagaki and K. Sasaki, J. Phys. D: Appl. Phys. 41, 195204 (2008).

[102] S. Kado, Y. Iida, S. Kajita, D. Yamasaki, A. Okamoto, B. Xiao, T. Shikama, T. Oishi and S. Tanaka, J. Plasma Fusion Res. 81, 810 (2005).

[103] E. Hinnov and J. G. Hirschberg, Phys. Rev. 125, 795 (1962).

[104] A. Tonegawa, M. Ono, Y. Morihira, H. Ogawa, T. Shibuya, K. Kawamura and K. Takayama, J. Nucl. Mater. 313, 1046 (2003).

[105] K. Sasaki and R. Asakawa, Contrib. Plasma Phys. 52, 676 (2012).

[106] V. V. Anashin, I. R. Collins, R. V. Dostovalov, N. V. Fedorov, A. A. Krasnov, O. B. Malyshev and V. L. Ruzinov, Vacuum 75, 155 (2004).

[107] T. Urbanietz, M. Böke, V. S. von der Gathen and A. von Keudell, J. Phys. D: Appl. Phys. 51, 345202 (2018).

[108] J. Golda, J. Held, B. Redeker, M. Konkowski, P. Beijer, A. Sobota, G. Kroesen, N. St J. Braithwaite, S. Reuter, M. M. Turner, T. Gans, D. O'Connell and V. S. von der Gathen, J. Phys. D: Appl. Phys. 52, 029503 (2019).

[109] W. P. West, T. B. Cook, F. B. Dunning, R. D. Rundel, and R. F. Stebbings, J. Chem. Phys. 63, 1237 (1976).

[110] T. Ueno, A. Yokoyama, S. Takao, and Y. Hatano, Chem. Phys., 45, 261 (1978).

[111] M. S. Wooldridge, R. K. Handon and C. T. Bowman, Symposium on Combustion 25, 741 (1994).

[112] S. Heijkers, R. Snoeckx, T. Kozák, T. Silva, T. Godfroid, N. Britun, R. Snyders and A. Bogaerts, J. Phys. Chem. C 119, 12815 (2015).

[113] P. Viegas, M. C. M. van de Sanden, S. Longo and P. Diomede, J. Phys. Chem. C 123, 22823 (2019).

[114] M. Hayashi, "Electron Collision Cross Sections", p748, in "J. Soc. Promo. Sci., Plasma Mater. Sci. Handbook", Ohmsha Ltd. (1992).

[115] S. Shinohara, H. Nishida, T. Tanikawa, T. Hada, I. Funaki, K. P. Shamrai, IEEE Transactions Plasma Sci. 42, 1245 (2014).

[116] R. W. B. Pearse and A. G. Gaydon, "The identification of molecular Spectra", John Wiley & Sons Inc, (1976).

[117] F. R. Gilmore, R. R. Laher and P. J. Espy, J. Phys. Chem. Ref. Data 21, 1005 (1992).

[118] R. B. Gerber, L. H. Beard and D. J. Kouri, J. Chem. Phys. 74, 4709 (1981).

[119] D. Marinov, D. Lopatik, O. Guaitella, Y. Ionikh, J. Röpcke and A. Rousseau, J. Phys. D: Appl. Phys. 47, 015203 (2014).

[120] 広畑 優子, 山科 俊郎, 『真空工学』, p7, 共立出版 (1994).

[121] H. Singh, J. W. Coburn and D. B. Graves, J. Appl. Phys. 88, 3748 (2000).

[122] P. Kae-Nune, J. Perrin, J. Jolly, J. Guillon, Surf. Sci. 360, L495 (1996).

[123] W. Lindinger, A. L. Schmeltekopf and F. C. Fehsenfeld, J. Chem. Phys. 61, 2890 (1974).

[124] I. Dotan and W. Lindinger, J. Chem. Phys. 76, 4972 (1982).

[125] N. Sadeghi, C. Foissac and P. Supiot, J. Phys. D: Appl. Phys. 34, 1779 (2001).

[126] V. Guerra, P. A. Sá and J. Loureiro, J. Phys. Conf. Ser. 63, 012007 (2007).

[127] Y. Horikawa, T. Hayashi and K. Sasaki, J. Phys. Conf. Ser. 441, 012009 (2013).

[128] A. W. van de Steeg, T. Butterworth, D. C. M. van den Bekerom, A. F. Silva, M. C. M. van de Sanden

and G. J. van Rooij, Plasma Sources Sci. Technol. 29, 115001 (2020).

[129] S. Van Alphen, V. Vermeiren, T. Butterworth, D. C. M. van den Bekerom, G. J. van Rooij and A. Bogaerts, J. Phys. Chem. C 124, 1765 (2020).

[130] M. Zawadzki, R. Wright, G. Dolmat, M. F. Martin, L. Hargreaves, D. V. Fursa, M. C. Zammit, L. H. Scarlett, J. K. Tapley, J. S. Savage, I. Bray and M. A. Khakoo, Phys. Rev. A97, 050702 (2018).

[131] P. J. Chantry, J. Appl. Phys. 62, 1141 (1987).

[132] V. Guerra and J. Loureiro, Plasma Sources Sci. Technol. 6, 361 (1997).

[133] J. V. Barth, H. Brune, B. Fischer, J. Weckesser and K. Kern, Phys. Rev. Lett. 84, 1732 (2000).

[134] G. Ertl, Catal. Rev. Sci. Eng. 21, 201 (1980).

[135] J. L. Jauberteau, I. Jauberteau and J. Aubreton, J. Phys. D: Appl. Phys. 35, 665 (2002).

[136] J. Shah, W. Wang, A. Bogaerts and M. L. Carreon, ACS Appl. Energy Mater. 1, 4824 (2018).

[137] Q. An, M. Mcdonald, A. Fortunelli and W. A. Goddard, J. Am. Chem. Soc. 142, 8223 (2020).

[138] T. A. Czuppon, S. A. Knez, R.W. Schneider, G. Woroberts, Ammonia Plant Saf. Relat. Facil. 34, 236 (1994).

[139] P. Peng, Y. Cheng, R. Hatzenbeller, M. Addy, N. Zhou, C. Schiappacasse, D. Chen, Y. Zhang, E. Anderson, Y. Liu, Int. J. Hydrogen Energy 42, 19056 (2017).

[140] T. Mizushima, K. Matsumoto, H. Ohkita, N. Kakuta, Plasma Chem. Plasma Process. 27, 1 (2007).

[141] J. Hong, S. Prawer and A. B. Murphy, ACS Sustainable Chem. Eng. 6, 15 (2018).

[142] J. B. Howard, D. C. Rees, Chem. Rev. 96, 2965 (1996).

[143] A. Vojvodic, A. J. Medford, F. Studt, F. Abild-Pedersen, T. S. Khan, T. Bligaard, J. K. Nørskov, Chem. Phys. Lett. 598, 108 (2014).