Ar のマイクロ波放電フローによる C₂H₂の解離励起過程 — 超励起状態を経由した解離機構

Dissociative excitation process of C₂H₂ by the microwave discharge flow of Ar

- Mechanism of dissociation via the superexcited state

長岡技科大工 ⁰伊藤治彦, 津留紘樹

Nagaoka Univ. of Tech., [°]Haruhiko Ito, Hiroki Tsudome

E-mail: bu7dd8@nagaokaut.ac.jp

[序論] プラズマ CVD で水素化アモルファス炭 素薄膜を作成する際の原料として、アセチレン (C₂H₂)がよく用いられる。また、有機分子の プラズマ分解では CH(A²Δ-X²Π)遷移に伴う発 光スペクトルが 432 nm 付近に強く観測される。 本研究では Ar のマイクロ波放電フローによる C₂H₂の解離励起反応で生成する CH(A²Δ)状態 の生成機構を議論する。一般に、Ar のマイク ロ波放電フローによる原料分子の分解過程は 次の3つの可能性がある。(1) Ar の準安定励起 原子 $Ar({}^{3}P_{0,2})$ の衝突によるエネルギー移動、(2) Ar+からの電荷移動とそれに引き続く自由電 子との再結合、(3) 高速の自由電子による電子 衝撃。ただし、Arの放電フローでは、(3)の可 能性は低いとされる。励起エネルギーは(1)が 11.5 または 11.7 eV、(2)が C₂H₂のイオン化エネ ルギーと同じ 11.40 eV である。C₂H₂ が分解し てCH(A²Δ)状態が生成するには12.8 eV [1]以上 のエネルギーを要するので、(1)、(2)共にエネ ルギー的に不可である。CH(A²Δ)状態の生成機 構は何か。本研究ではその解明に重点をおいた。 [実験] 実験装置の概略を Fig.1 に示す。真空装 置は油回転ポンプ(670 L/min) とメカニカル ブースターポンプ (110 m³/h) を組み合わせて 排気した。真空装置上流に設置した Pyrex 製の ガラス管内で Ar をマイクロ波放電(2.45 GHz, 60W)し、放電生成物をチャンバー内に流し込 んだ。側面から細いノズル(内径1mm)を通 して C_2H_2 を導入した。Ar および C_2H_2 の分圧 はそれぞれ 0.2-0.4 Torr、約 0.5 mTorr とした。



Fig. 1 MW-discharge flow apparatus

ノズル直下に生成した発光を分光器(Jobin Yvon THR1500)に導入し、光子計数法で記録 した。また、レーザー誘起蛍光(LIF)分光法 を用いて $Ar({}^{3}P_{1}-{}^{3}P_{0})$ 遷移を観測した。また静電 プローブ法で電子密度・温度を測定した。 [結果・考察] Fig. 2 に実測の $CH(A^{2}\Delta-X^{2}\Pi)$ 遷移 の発光スペクトルおよび文献[2]にもとづく帰 属を示す。発光強度の Ar 圧依存性と(1)-(3)を 仮定した場合に予想される発光硬度の依存性 を比較した結果、(2)を仮定した場合に発光強 度と高い相関があることが見出され、 $CH(A^{2}\Delta)$ 状態の生成は(2)の過程が支配的であると結論 された。文献[3]によると、真空紫外領域の吸





収スペクトルでは、 C_2H_2 のイオン化限界(11.40 eV)から数 eV 高エネルギーに振動構造が観測 され、超励起状態の存在が示唆された。この状 態は核振動の量子数を減らしてイオン化する (自動イオン化)、または解離して CH($A^2\Delta$)状 態を生成する。再結合を自動イオン化の逆過程 と考え、再結合で超励起状態が生成し、ある割 合で CH($A^2\Delta$)状態に解離すると結論した。 [文献]

[1] C.I.M. Beenekker and F.J. DeHeer, Chem. Phys. 6 (1974) 291.

[2] M. Zachwieja: J. Mol. Spectrosc. 170 (1995) 285.

[3] M. Ukai, et al., J. Chem. Phys. 95 (1991) 4142.