

## 科学研究費助成事業 研究成果報告書

平成 26 年 6 月 5 日現在

機関番号：17102

研究種目：挑戦的萌芽研究

研究期間：2012～2013

課題番号：24654197

研究課題名(和文)反応性ダストプラズマ中における周期的ボイド発生メカニズムの解明

研究課題名(英文)Study on the mechanism of periodic void generation in reactive dusty plasmas

研究代表者

古屋 謙治 (FURUYA, KENJI)

九州大学・基幹教育院・教授

研究者番号：70229128

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 3,000,000円、(間接経費) 900,000円

研究成果の概要(和文)：ヨウ素ガスフィルタ と CCD 分光器を利用した低波数ラマン分光測定装置を試作した。ヨウ素ガスフィルターの温度を適切に保ってレーザーの散乱光をセルに通したところ、散乱光は1000分の1程度まで激減し、ヨウ素ガスフィルタが正常に作動していることを確認した。しかしながら、減光の程度が時間とともに大きく変動していた。この原因はレーザー本体の温度に由来すると考えられる。また、ネオンランプの輝線を測定することで CCD 分光器がラマン分光測定に十分な分解能(1.7 cm<sup>-1</sup>)を有していることを確認した。さらに、アセチレンプラズマ中の微粒子発生を確認した。

研究成果の概要(英文)：We developed an equipment for measuring Raman scattering in a low-frequency region using an iodine gas filter and a CCD monochromator. The intensity of scattering light of a laser beam was reduced to 1/1000 by the scattering light passing through the gas filter kept under a suitable temperature. However, the magnitude of reduction significantly changed with time. The reason would be the stability of temperature of the laser head. We also checked the resolution of the CCD monochromator using some emission lines from neon gas and confirmed that it has an enough resolution (1.7 cm<sup>-1</sup>) for measuring the Raman scattering. In addition, we successfully produced dust particles in an acetylene plasma by examining suitable conditions.

研究分野：数物系科学

科研費の分科・細目：プラズマ科学・プラズマ科学

キーワード：ダストプラズマ 低波数ラマン分光 ヨウ素フィルター

## 1. 研究開始当初の背景

反応性プラズマ中におけるダストの成長に関しては、ダスト自身がプラズマ中で負に帯電していること、シランプラズマでは珪素数が40を超える巨大な負イオンが観測されていることから、負イオンを核とするダストの成長機構が提唱されている。しかしながら、メタンプラズマやアセチレンプラズマ中で観測されている負イオンは炭素数10前後までであり、陽イオンで観測された炭素数と変わらない。さらに、実験条件によっては、メタンプラズマでは一旦発生したダストが消滅し、アセチレンプラズマではダストの雲の内部でボイド(ダストの雲の内部におけるダストが存在しない空間)が生成と消滅を繰り返すことが報告されている。ダストの生成、特に原子・分子から核形成に至る反応過程は未だ想像の域を超えておらず、詳細かつ多面的な実験データが必要不可欠である。

試料ガスを連続的に導入しながら定常的に維持されている反応性プラズマは、非平衡定常状態にある開いた化学反応系である。従って、アセチレンのダストプラズマ中で観測されたボイドの生成と消滅の繰り返しは、非平衡科学でよく知られている、リミットサイクル振動であると考えられることができる。これまで、溶液中での振動反応としてはベローソフ・ジャボチンスキー反応がよく知られており、その研究は歴史的に非平衡科学の進展に大きく寄与してきた。その一方、気相中の振動反応については全く研究例がない。

## 2. 研究の目的

本研究は、プラズマ化学と非平衡科学を結び付ける具体的な実験を推進することで、ダスト成長という、どちらかという応用面に関心の強い研究と、非平衡科学という基礎研究を融合させている点に特色がある。非平衡開放系における

振動反応の観測例は極めて限られており、そこに新たな研究対象が加わることは、プラズマ化学と非平衡科学の相乗的な発展を推進すると期待できる。

## 3. 研究の方法

ダストプラズマ中で実際に観測されているのはボイドの発生と消滅であり、個々のダストが同じ周期で発生 成長 消滅を繰り返しているのか、それとも、ある領域に存在しているダストが一斉に散逸してボイドを発生しているのか、実験的に確認されていない。以下に、ボイド発生に関する従来の理解と申請者の新しい提案(化学反応によるダストの発生 成長 消滅に由来するリミットサイクル振動)を述べ、両者の違いを明確にする。

### 【従来の理解】

プラズマ中ではダストは負に帯電しており、ダストには重力や静電気力、正イオンによるイオン粘性力が働く。これらの力のバランスによりダストはプラズマ中にトラップされる。もしダストの帯電速度が一定であるなら、ボイドは安定な大きさを保つ。一方、ダストの帯電速度が一定でない場合には、ボイドの大きさは振動し得る。

### 【申請者の提案】

ダストが負に帯電していることは実験的に確認されており、また、ダストプラズマで観測されているクーロン結晶はダストに働く力のバランスで説明されている。その点において、申請者はダストに働く力がバランスするという考え方を否定してはいない。申請者が主張するのは、全く別な考えに基づいても反応性プラズマ中におけるボイドの発生と消滅を説明できる可能性が残っていると

ということである。すなわち、反応性プラズマ中においては、ダストは発生し、成長していく。また、化学的なスパッタリングや蒸発により、ダストから安定分子が気相中に放出される。これらのプロセスで重要な点は、ダストが大きくなる際には、反応性の高いラジカルがダストと反応(化学吸着)するのに対し、ダストが小さくなる際には、ラジカルではなく安定な分子が放出(物理脱着)される点である。なぜなら、ラジカルはその高い反応性のためにダストに化学吸着される確率が安定分子よりも大きく、一方、安定分子の方がラジカルよりもダストから脱着する確率が高いためである。このことは、次の2つの経路、

小さなダスト      大きなダスト      (i)

大きなダスト      小さなダスト      (ii)

は互いに逆反応ではなく、異なった経路を通ることを意味している。これが時間の矢を生じる。この機構に基づき、定性的にはボイドの周期的な発生と消滅を次のように説明できる。すなわち、ラジカルのダストへの化学吸着において発生する余剰エネルギーは化学結合程度の大きさであるのに対し、ダストからの安定分子放出は物理脱着であるため、ダストを冷却するエネルギーはファンデアワールス結合程度の大きさしかない。従って、ダストは成長に伴い加熱されていく。温度上昇が続くと、ダストからの安定分子の昇華速度がダストの成長速度を上回ってしまい、ダストは小さくなってしまふとともに急速に冷却される。この現象が繰り返される。ダストの場合には、液体のように過熱状態から突沸へ至り、ある温度を超えると爆発的に昇華が起こるのでないかと予想している。ダ

ストの加熱や冷却はプラズマ発生領域における荷電粒子や中性化学種との衝突によっても引き起こされ、その効果は放電電極に対する位置に依存するため、ボイドはプラズマ内の特定領域にのみ発生する。

申請者の考えが正しいなら、ボイド発生領域におけるダストの内部温度とボイド周辺領域に存在するダストの内部温度が大きく異なることになる。これは実験的に観測可能である。

本研究では上述した2通りの解釈を、ダストの内部温度測定を通して検証する。

#### 4. 研究成果

##### (1) 低波数ラマン分光装置の試作

波長 532 nm の単一周波数発振固体レーザーを新規に購入した。このレーザー光を適切にチェンバー内に導き、ラマン散乱光を F=1 のレンズで集光し、ヨウ素ガスフィルターを通して分光器へ導く光学系を自作した。ヨウ素ガスフィルターについては外径 50 mm、長さ 100 mm のパイレックスガラス製セルを設計し、業者に製作を依頼した。昇華精製したヨウ素 3 g をセルに入れ、液体窒素で冷却した状態でセル内を真空引きし、封じ切った。ヨウ素溜め部分の温度を 65 °C、セル全体の温度を 140 °C に保って、レーザーの散乱光をセルに通したところ、散乱光は 1000 分の 1 程度まで激減し、ヨウ素ガスフィルターが正常に作動していることを確認した。しかしながら、減光の程度が時間とともに大きく変動していた。この原因はレーザー本体の温度に由来すると考えられる。このレーザーの発振波長(532.006 nm)付近におけるヨウ素の吸収波長は 532.005 nm である。購入したレーザーの発振波長は  $-0.9 \text{ pm/}^\circ\text{C}$  の温度依存性を有

しているため、レーザー本体の温度制御が必要と考えられる。

新たに購入した CCD 検出器を既存の分光器に設置するためのアダプタを設計し、業者に加工を依頼した。完成したアダプタは問題なく利用できた。ネオンランプの輝線をこの分光器と CCD 検出器を用いて測定したところ、スリット幅 0.5 mm、545 nm 付近の波長において  $1.7 \text{ cm}^{-1}$  の分解能であり、輝線の半値全幅の範囲は CCD 検出器の 10 pixel に対応していた。このように、今回準備した分光器と CCD 検出器はラマン分光測定に十分な分解能を有していることを確認した。

しかしながら、今年 1 月末にレーザーの初期不良で発振しなくなったため修理を依頼し、4 月末にようやく納品された。修理品はレーザーヘッドが交換されたため、発信波長が 532.006 nm から 531.950 nm へ変わってしまった。ヨウ素ガスは 532.048 nm、532.005 nm、531.836 nm に比較的強い吸収が存在する。レーザーヘッドの交換により発信波長がヨウ素ガスの吸収ピークから離れてしまったため、ヨウ素フィルターの条件設定(セルの温度やヨウ素の圧力)が厳しくなり、かつ、その効果が薄れてしまった。

ごく最近、BragGate ノッチフィルターと呼ばれる、半値全幅  $5 \text{ cm}^{-1}$  程度の極めて優れたノッチフィルターが販売されている。このフィルターの購入を検討したが、フィルターと調整機構を含め 75 万円であり、申請額の 60% しか支給されなかった今回の研究費で購入することは不可能であった。

(2)アセチレンプラズマ中における微粒子の発生

アルゴン 54 Pa、アセチレン 6 Pa の分圧で

これらのガスを真空チェンバーに導入し、直径 4 cm の円形平行平板電極の一方に 400 V を印加し、他方は GND に接続して直流放電を発生させた。チェンバー中におけるガスの滞在時間は 35 s、放電電流は 50 mA である。平行平板電極間に He-Ne レーザー光を通過させておくと、微粒子の発生により散乱光を観測することができた。アセチレンガスのみ導入を止めると放電は維持されるが散乱光は徐々に見えなくなり、再度アセチレンを導入すると散乱光も再び観測されるようになった。このようにして微粒子の発生が確認できた。

#### 5. 主な発表論文等

(研究代表者、研究分担者及び連携研究者には下線)

〔雑誌論文〕(計 0 件)

〔学会発表〕(計 1 件)

古屋謙治、「反応性プラズマ中での分子成長」、九重分光関連夏季セミナー、2013 年 7 月 26 日~27 日、大分

〔図書〕(計 0 件)

〔産業財産権〕

出願状況(計 0 件)

名称：  
発明者：  
権利者：  
種類：  
番号：  
出願年月日：  
国内外の別：

取得状況(計 0 件)

名称：  
発明者：  
権利者：  
種類：  
番号：  
取得年月日：  
国内外の別：

〔その他〕

ホームページ等

<http://www.artsci.kyushu-u.ac.jp/~furuya/>

6. 研究組織

(1) 研究代表者

古屋 謙治 (FURUYA, Kenji)

九州大学・基幹教育院・教授

研究者番号：70229128

(2) 研究分担者

( )

研究者番号：

(3) 連携研究者

( )

研究者番号：