九州大学学術情報リポジトリ
Kyushu University Institutional Repository

パルス放電ビーム法によるラジカルの生成と分光

西村, 幸雄
九州大学機能物質科学研究所

仲野, 直彦
九州大学大学院総合理工学研究科分子工学専攻 : 修士課程2年

氏田, 博樹
九州大学機能物質科学研究所

関谷, 博
九州大学機能物質科学研究所

https://doi.org/10.15017/6640

出版情報：九州大学機能物質科学研究所報告. 8 (1), pp.35-40, 1994-11-10. 九州大学機能物質科学研究所
バージョン：
権利関係：

KYUSHU UNIVERSITY

機能物質科学研究所
報告 第8巻 第1号
pp.35～40(1994)

パルス放電ビーム法によるラジカルの生成と分光

西村幸雄・仲野直彦*・氏田博樹・関谷　博

Generation of Pulsed Radical Beams and Their Spectroscopic Observation

Yukio NISHIMURA, Naohiko NAKANO*,
Hiroki UJITA, and Hiroshi SEKIYA

Pulsed radical beam apparatus has been constructed. Diatomic radicals have been studied by using laser-induced fluorescence and multiphoton ionization methods. Rotatinally-cooled radical beams were formed in high concentration. Rotational temperatures of CCl(X) and CN(X) radicals produced from CCl_4 and CH_3CN, respectively, were estimated to be ca. 30 K.

1．緒　論

ラジカルは化学反応における重要な反応性中間体である。それらの分光学的検出は，化学反応のダイナミックス並びに制御について有用な知見を与える。分光学的手法による化学反応素過程の研究は，赤外化学発光法，可視・紫外領域における発光スペクトル法あるいはレーザ誘起蛍光法を用いてなされてきた。著者らは，希ガス準安定原子とIV族化合物との励起エネルギー移動反応について，生成する二原子分子ラジカルを可視・紫外域における発光スペクトル法及びレーザ誘起蛍光法を用いて研究し，それらの生成速度定数を決定した。その結果，発光性の原子あるいは二原子分子ラジカルを与える出口チャネルの分岐比は10%以下であることを明らかにした。このことは，これらの反応においては，非発光性のラジカルを与える出口チャネルの分岐比が大きいことを示している。したがって，希ガス準安定原子による多原子分子の励起・解離過程のダイナミックスを解明するには，反応により生成する非発光性ラジカルの検出方法を確立することが是非必要である。

近年の高出力レーザの開発は，非線形分光法による分子の静的・動的挙動の解明に大きな寄与をしている。このことにより，従来の線形分光では測定が困難であった遷移確率の小さな電子状態，あるいは禁制遷移状態の分光学的特性について有用な知見が得られるようになってきた。可視・紫外域におけるレーザ多光子イオン化による非発光性ラジカルの検出・分光も報告されている[1]。しかしながら，化学反応によって生成する非発光性のラジカルを直接検出し，定量的データに基づいて反応ダイナミックスを議論した研究例はない。そのような観点から，非発光性ラジカル検出法を確立することを目指した。パルス放電ビーム装置を試作し，生成した二原子ラジカルについてレーザ誘起蛍光（ＬＩＦ）法及び多光子イオン化（ＭＰＩ）法を用いて研究した。

受理日　1994年6月30日
本論文を名誉教授藤井　哲先生に献呈する。
* 九州大学大学院総合理工学研究科分子工学専攻修士課程2年。

2．実　験

パルス放電装置は，黄銅製の一対の電極，電極間を絶縁するための絶縁体（ポトゾール）及びこれらを保持するノズルアダプターから構成されている．パルス放電電極部は自動車のガソリンインジェクターを改造して用いた。ラジカルビームの生成は，パルス放電電極部を現有の超音速ジェット装置のノズルハウジングの先端部に設置することにより行った。パルス放電はArまたはHeで1.5atmに加圧した条件下に行った。生成したラジカルのＬＩＦ観測室は吸気口径10インチの油拡散ポンプ（3500 l/s）で10^{-4} Torr以下に排気した。ＬＩＦの測定には，エキシマーレーザ（XeCl）励起色素レーザ（Lambda Physik LPX 105i-FL 3002）を用いた。全蛍光を浜松フォトニクスR955光電子増倍管で検出し，ディジタルストレージオシロスコープを用いて平均化した。

パルス放電ビーム装置により生成したラジカルのＭＰＩ検出装置をFig. 1に示した。イオン化室とパルス放電装置部は，直径2㎜のスキマーにより分離されている。イオン化室は吸気口径10インチの油拡散ポンプにより 10^{-6} Torr以下に排気した。ＭＰＩ用レーザにはエキシマーレーザ（XeCl）励起色素レーザを用いた。ＭＰＩにより生成したイオンはセラトロンにより検出した。イオンの加速にはステンレス製メッシュを用いた。イオンは二段加速し，電極にはFig. 2に示す電圧を印加した。イオン化部とセラトロン間距離は39.5cmとした。セラトロンからのイオン信号はディジタルストレージオシロスコープを用いて平均化した。

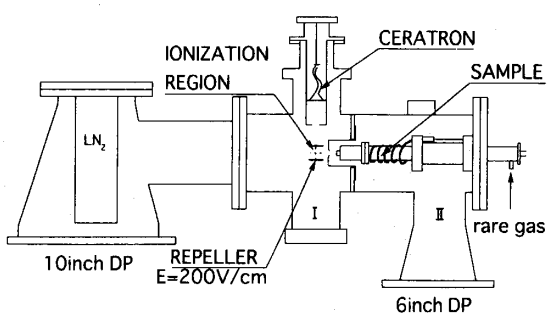

Fig. 1　Apparatus for MPI detection of radicals.

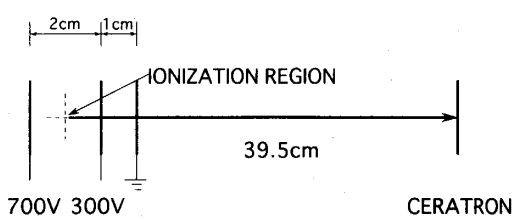

Fig. 2　Geometry of TOF system and voltages applied to plates in the acceleration region of ions.

3．結果及び考察

3．1　パルス放電に対するノズル形状の影響

最初に試作したパルス放電電極部をFig. 3aに示している。パルスノズルの直径は700 μである．電極板の厚さは1㎜，陰極と陽極間の距離は20㎜とした。最適の電極間距離を求めるために，絶縁体の厚さは2，4，8㎜の場合について検討した。放電電圧は定常的に直流高圧電源から供給した。パルスノズルは数Hzで開閉し，ノズルの開いている時間は約2 msである。パルス放電の安定性は，ラジカルのＬＩＦ信号をモニターすることによって確認した。パルス放電ノズルとレーザ照射位置との距離を短くすると，放電による発光がバックグラウンドとして強く観測されるようになり，信号／雑音（Ｓ／Ｎ）比が低下するため，この距離を

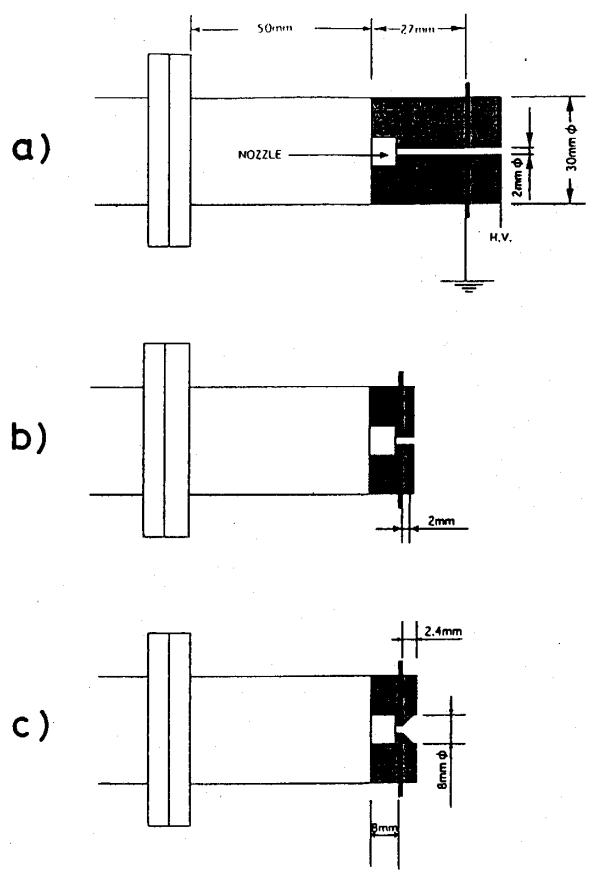

Fig. 3　Nozzles for pulsed discharge.

約20mmとした。絶縁体幅2mm，放電電圧700～1000Vの条件がＬＩＦ強度が相対的に安定して観測される条件であることが明らかになった。しかしながら，Fig. 3aに示した電極を用いると放電が長時間安定して得られなかったので放電電極の改造を試みた。

改造電極の構造をFig. 3bに示した。陰極とノズル間の距離は1mmである。放電の安定性を高めるために，電源と電極間に20kΩの抵抗を直列につないだ。放電電圧が950Vの時安定な放電が得られた。放電開始後，約1時間の予備放電を行うと電極のクリーニングが行われ，さらに放電は安定化した。このような条件下で，アルゴンをキャリアガス（Ar圧：1.5 atm）としてCH_3CNのパルス放電を行った。生成するCNラジカルの（B←X）ＬＩＦスペクトルを測定し，放電特性を検討した。その結果，①ＬＩＦ信号強度の安定性がパルス毎に4倍程度変動する，② CN(X)ラジカルの回転温度が充分に冷却されていない，という問題が生じた。①の原因としては，プランジャーとノズルの間からの希ガスの漏れによる圧力の変動，あるいはガス圧の変動によるパルスノズルの作動特性の不安定化が考えられる。②の原因としては，ノズルの直径が大きいために冷却効果が充分でない。すなわち，高真空室に噴出する前に分子ビームが絶縁体と陽極に衝突するために，生成したCNラジカルの温度が上昇することが考えられる。このような問題点を解決するために，直径200μのピンホールを有する円盤（ステンレス製）をパルスノズルの先端に取り付けた。さらに，Fig. 3cのように，放電電極と絶縁体を円錐状に加工した。この改良によりCN(B←X)ＬＩＦ強度の変動は，平均化処理することなしに±20%以内に抑えることが可能になった。同時に，回転温度の低下も観測された。そこで，Fig. 3cに示す放電電極を用いて，二原子ラジカルのＬＩＦスペクトル並びにＭＰＩスペクトルを検討した。

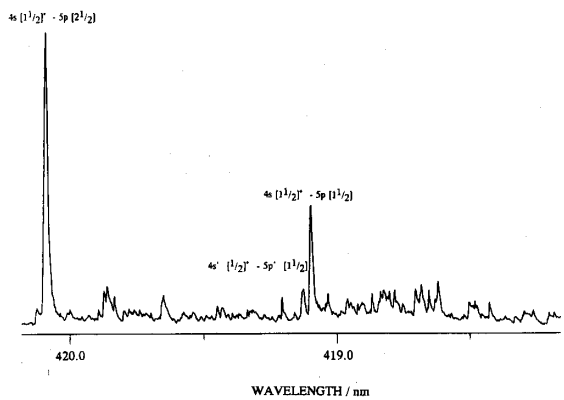

Fig. 4　LIF spectrum of argon metastables in a pulsed dischage beam.

3．2　ラジカルのＬＩＦスペクトル

Fig. 4にアルゴンのみを放電させた場合のAr ($^3P_2$) とAr ($^3P_0$) のＬＩＦスペクトルを示した。5p' [3/2] ←4s' [1/2] 及び5p [3/2] ← 4s [3/2] 遷移から評価した $^3P_2$状態に対する$^3P_0$状態の相対濃度は0.13となった。この値は，放電フロー中の値，0.25[2]に比べて

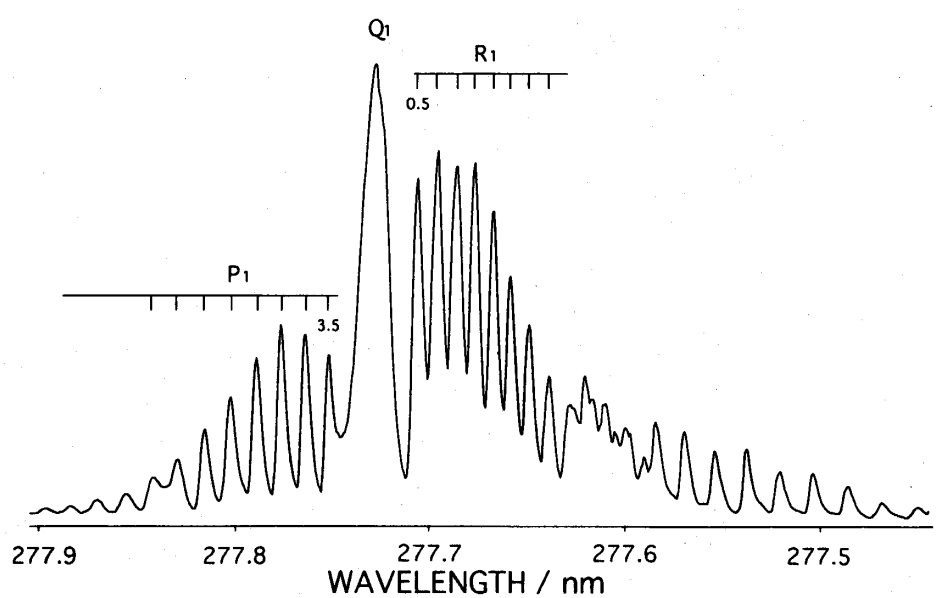

Fig. 5　CCl (A←X) LIF spectrum observed from a pulsed discharge of CCl_4 in argon.

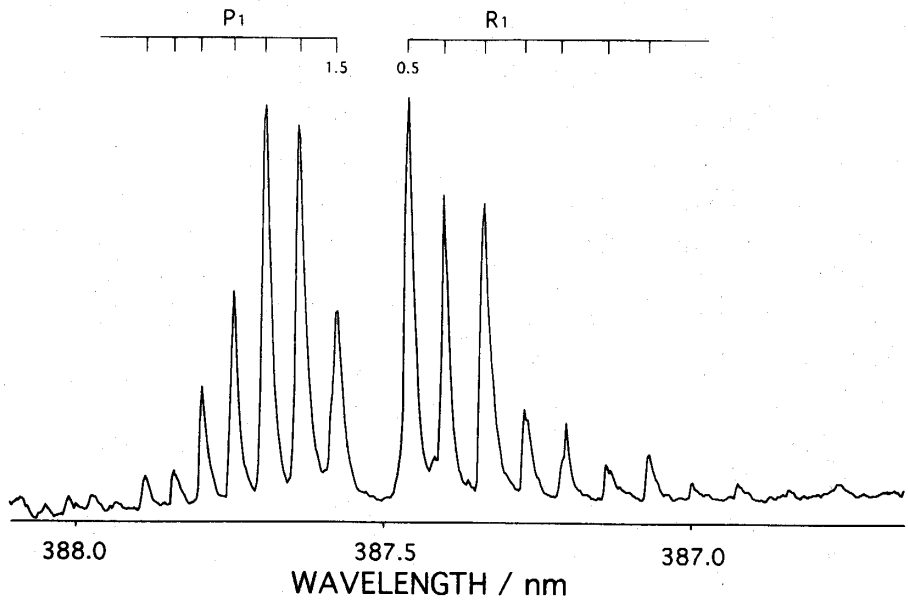

Fig. 6 CN (B←X) LIF spectrum observed from a pulsed dischage of CH_3CN in argon.

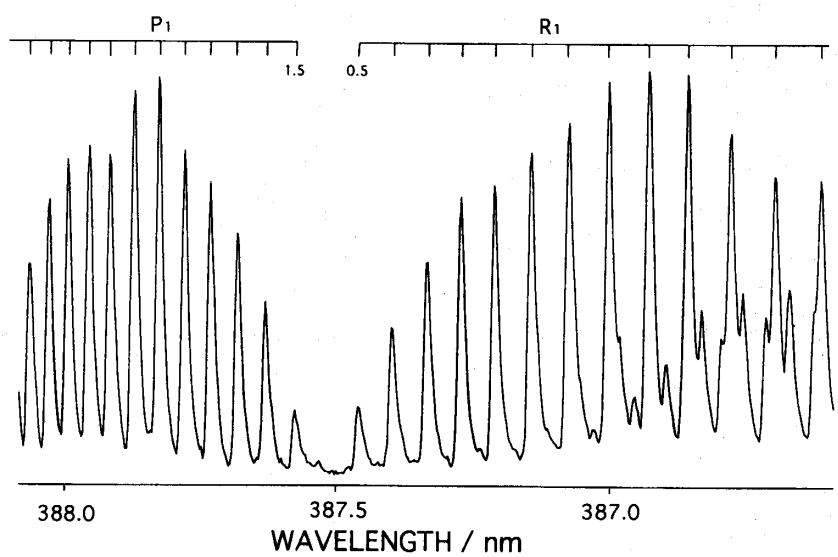

Fig. 7 CN (B←X) LIF spectrum observed from the reaction of He (2^3S) with CH_3CN in a discharge flow.

小さい。断熱膨張過程における衝突緩和効果によりアルゴン準安定原子のスピン－軌道状態のポピュレーション比が変化し，低エネルギー状態がより優先的にポピュレートされていることを示している。Fig. 5 は，アルゴン（Ar 圧：1.5 atm）をキャリアガスとして CCl_4 をパルス放電させた場合に観測された CCl ラジカルの LIF (A,v'=0 ← X,v"=0) スペクトルである。回転線の帰属は Coxon のデータ[4]に基づいて行った。Ar ($^3P_{2,0}$) ／ CCl_4 放電フロー系で観測された CCl (A ← X) LIF スペクトルに比べてポピュレートされている回転準位の範囲は小さく，P_1 枝は J=3.5～10.5，R_1 枝は J=0.5～7.5 である。P_1 枝及び R_1 枝から求めた CCl (X) ラジカルの回転温度はいずれも約 30 K である。超音速ジェット中における中性安定分子の回転温度（4～5 K）より高いが，放電フロー法で生成するラジカルの回転温度 (300K) より極度に冷却されている。

Fig. 6 はアルゴンをキャリアガス（Ar 圧：1.5atm）

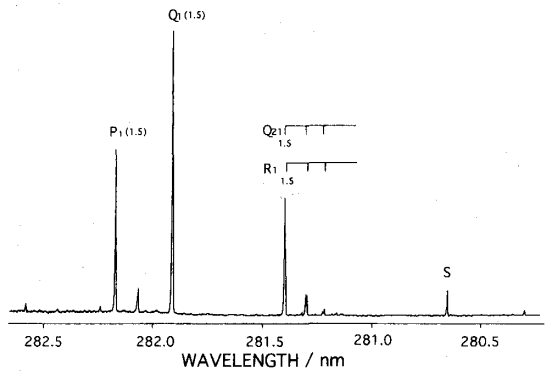

Fig. 8　OH (A←X) LIF spectrum observed from a pulsed dischage oh H_2O in argon.

としてCH_3CNのパルス放電により観測されたCNラジカルのＬＩＦ（B,v'＝0←X,v'＝0）スペクトルである。スペクトルの帰属は，Englemas, Jr. の帰属にしたがって行った[3]。回転温度300Kのスペクトル（Fig. 7）との比較から明らかなように，P枝及びR枝共に低い回転準位からの遷移のみが観測されている。ボルツマン分布を仮定して求めた回転温度は30Kであり，放電フロー法より回転温度の低いCNラジカルが生成している。Fig. 8にはH_2O／Arパルス放電系におけるOHラジカルの(A,v'＝1←X,v"＝0) ＬＩＦスペクトルを示した。スペクトルの帰属はVermaとMullikenのデータ[4]に基づいて行った。R_1枝及びQ_{21}枝ではJ＝3.5の準位からのＬＩＦ信号が観測されているが，相対強度は非常に小さい。Q_1枝におけるJ＝1.5とJ＝2.5との強度比は～0.08である。この値は放電フロー中の$Ar(^3P_{2,0})$とH_2Oとの反応における値，～0.67（回転温度：300K）より著しく小さい。

さらに，注目されることは，放電フロー法を用いた$He(2^3S)$／CH_3CN反応によって生成するCNラジカルの（B←X）ＬＩＦ強度に比べて，パルス放電ビーム法により観測されるＬＩＦ信号の強度は約一桁大きいことである。すなわち，パルス放電ビーム法においては，光電子増倍管への印加電圧－400Vで200mVの信号強度が得られたのに対して，放電フロー法における相当する値は，それぞれ，－800V，60mVである。光電子増倍管からの信号は印加する負電圧とともに著しく増大することが知られている。したがって，これらの結果は，パルス放電法が極めて効率よく回転励起されたラジカルを生成させる有用な方法であることを示している。

キャリアガスをヘリウムとした場合も同様に，CH_3CN，H_2O及びCCl_4のパルス放電により，それぞれ，CN，OH及びClラジカルのＬＩＦスペクトルが観測された。ＬＩＦ強度及び放電の安定性は，アルゴンをキャリアガスとした場合と大差はみられなかった。しかしながら，アルゴンをキャリアガスとした場合には，$Ar(^3P_{2,0})$のＬＩＦスペクトルが観測されるのに対して，ヘリウムをキャリアガスとした場合には，$He(2^3S)$のＬＩＦスペクトルが観測されなかった。このことは，ヘリウムのパルス放電によるラジカルの生成に$He(2^3S)$が関与していないことの可能性を示唆している。

3．3　Clラジカルの多光子イオン化の試み

アルゴンで希釈したCCl_4をパルス放電させてClラジカルを生成させ，(A,v'＝0←X,v"＝0)遷移の最も強い回転線（Q_1枝）に色素レーザの波長を合わせて，共鳴多光子イオン化（ＲＥＭＰＩ）によるCl^+イオンの検出を試みた。Clラジカルのイオン化電位は8.9±0.2eVと推定されている[6]。用いたレーザ波長，277.8 nm（4.46 eV）から（1＋1）ＲＥＭＰＩ過程によりCl^+イオンが生成するという予測の下に実験を行った。しかしながら，Clラジカルのの ＭＰＩスペクトルは観測されなかった。SharpeとJohnson[7,8]はCl (A,v'＝1←X,v"＝0) 遷移を経由する（1＋1）ＲＥＭＰＩによりCl^+イオンを検出したと報告している。著者らも同様の測定を試みたが，この場合にもCl^+のＭＰＩスペクトルは観測されなかった。これらの測定は，放電による電気的な雑音あるいは生成イオン種によるバックグラウンド信号（～ 20mV）を除去することなしに行った。そこで，Ｓ／Ｎ比を向上させるために，パルス放電ノズルの出口に一対のイオン捕集用メッシュグリッドを分子ビームに平行に設置し，イオン種による雑音を低下させることを試みた。しかし，バックグラウンド除去に対する顕著な効果は見られなかった。このことから，Cl^+の信号強度はデジタルストレージオシロスコープ上で数mV以下であると推定される。このような微弱な信号の増幅は現有装置では困難である。ＭＰＩスペクトルの観測のためには，パルス放電に起因する雑音の除去あるいは一桁以上減少させることが不可欠である。

一方，Sharpe と Johnson は パルス放電に25kVの電気パルスを用いており著者らの装置に比べて放電電圧が非常に大きい。このことは試作した装置に比べてラジカル濃度が高い可能性を示唆している。また，試

作したＭＰＩ検出装置を用いてベンゼン分子の(1+1)ＭＰＩスペクトルが観測された。これらの結果からラジカルのＭＰＩスペクトルを観測するには，試作した装置より２桁以上ラジカル濃度を高める必要があることを示唆している。すなわち，パルス放電ビーム装置では，放電部で生成した希ガス準安定原子がピンホールを通して反応部に導入される際著しく減衰される。この主たる原因は本研究で用いた油拡散ポンプの排気容量が小さいことにある。希ガス準安定原子の濃度は３㎜以上の直径を有するピンホールでは，通過の際の減衰を無視できる。この条件下で反応室を 10^{-3}Torr 以下に保つには，大排気容量のポンプの使用が不可欠である。

4．結　論

ラジカルを高濃度で生成させるためにパルス放電ビーム装置を試作した。ラジカル濃度はＬＩＦ法で検出するには十分であるが，多光子イオン化法による検出には二桁以上小さいことがわかった。今後，ラジカル濃度の減衰を抑制すること及び放電によるバックグラウンド雑音を除去すること等によりラジカルのＭＰＩ法による検出の展望が開けてくると考えている。

謝　辞

本研究は，文部省科学研究費補助金一般研究（Ｂ）の一部として行われた．厚く御礼申し上げます。

参考文献

1．M.N.R. Ashfold, S.G. Clement, J.D. Morve, C. W. Western, J. Chem. Soc. Faraday Trans., 89 (1993) 1153.
2．関谷博，尾場瀬宏，西村幸雄，日本化学会誌，1210 (1989).
3．R. Englemas, Jr., J. Mol. Spectrosc., 49 (1974) 106.
4．J.A. coxon, Can. J. Phys., 58 (1980) 933.
5．R.D. Verma, R.S. Mulliken, J. Mol. Spectrosc., 6 (1961) 419.
6．J.W. Hepburn, D.J. Trevor, J.E. Pollard, D.A. Shirley, Y.T. Lee, J. Chem. Phys., 76 (1982) 4287.
7．S. Sharpe, P. Johnson, Chem. Phys. Lett., 107 (1984) 35.
8．S. Sharpe, P. Johnson, J. Mol. Spectrosc., 116 (1986) 247.