

第5章 入射分子線

5.1 入射分子

本実験では、入射分子として CH_4 と C_2H_6 分子を用いた。 CH_4 は、質量数が16amuであり、アルカン分子の中で最も基本的で構造が簡単である。その構造は、炭素原子を中心とした四面体型の球対称であり、C-Hのみの結合をもつ。 C_2H_6 は、質量数が30amuで CH_4 の次に簡単な構造である。その構造は、直線分子構造であり、C-H及びC-Cの結合をもつ。また、 CH_4 と C_2H_6 の大きな違いは、振動回転などの内部エネルギーモードの数である。(電子励起もあるがその励起エネルギーは非常に大きいため本実験では考慮しない。) CH_4 では、3個の回転モード(励起エネルギー0.6meV)と9個の振動モードがあり、 C_2H_6 では、3個の回転モードと18個の振動モードがある。それぞれの分子の振動励起エネルギーは数100meVのオーダーであり、伸縮振動、変角振動、ねじれ振動などに分類される。それに対し、回転モードの励起エネルギーは、0.1meVオーダーである。これらのモードの存在確率は、その系の温度に依存する。それぞれの分子の振動モード、励起エネルギー及び励起確率を表5.1.1、表5.1.2及び表5.1.3に示す。

表5.1.1 CH_4 分子の振動モード

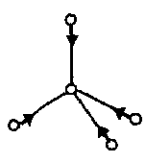
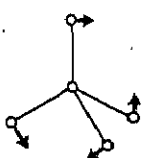

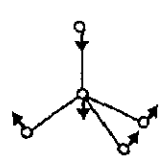
振動概念図				
振動の種類	伸縮振動	変角振動	伸縮振動	変角振動
	ν_1	ν_2	ν_3	ν_4
縮退数	1	2	3	3
振動エネルギー [meV]	361.7	190.2	374.4	161.9

表5.1.2 C₂H₆分子の振動モード

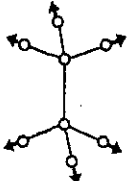
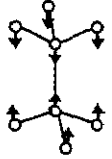
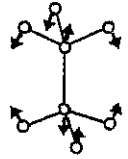
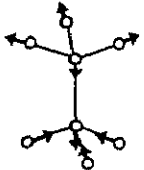
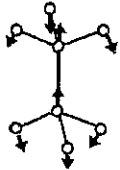

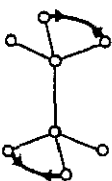
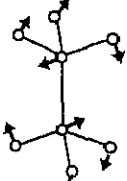

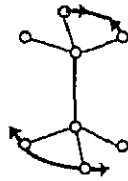
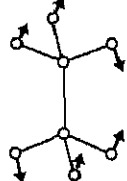
振動概念図						
振動の種類	伸縮振動 ν ₁	伸縮振動 ν ₂	変角振動 ν ₃	伸縮振動 ν ₅	伸縮振動 ν ₆	
縮退数	1	1	1	1	2	
振動エネルギー [meV]	408.1	123.1	170.5	361.5	171.0	
振動概念図						
振動の種類	伸縮振動 ν ₇	変角振動 ν ₈	変角振動 ν ₉	伸縮振動 ν ₁₀	変角振動 ν ₁₁	変角振動 ν ₁₂
縮退数	2	2	2	2	2	2
振動 エネルギー [meV]	366.4	366.4	147.6	371.5	182.5	101.9

表5.1.3 i番目のノーマルモードからj番目レベルへの振動励起確率のノズル温度依存性
 上段はCH₄, 下段はC₂H₆, giは縮体度を表す.

Mode	gi	Temperature(K)			
		300	610	780	993
C-H s-str (ν_1)	1	8×10^{-7}	0.0001	0.01	0.01
Deg deform (ν_2)	2	0.001	0.05	0.11	0.19
C-H d-str (ν_3)	3	2×10^{-6}	0.002	0.01	0.04
Deg deform (ν_4)	3	0.01	0.13	0.25	0.38

Mode	gi	Temperature(K)			
		300	610	780	950
CH ₃ s-str (ν_1)	1	7×10^{-7}	0.001	0.004	0.01
CH ₃ s-def (ν_2)	1	0.001	0.04	0.07	0.11
CC str (ν_3)	1	0.01	0.09	0.13	0.17
Torsion (ν_4)	1	0.19	0.25	0.24	0.23
2 ν_4		0.05	0.13	0.14	0.15
3 ν_4		0.01	0.06	0.08	0.10
CH ₃ s-str (ν_5)	1	9×10^{-7}	0.001	0.01	0.01
CH ₃ s-def (ν_6)	1	0.001	0.04	0.07	0.11
CH ₃ d-str (ν_7)	2	1×10^{-6}	0.002	0.01	0.02
CH ₃ d-def (ν_8)	2	0.002	0.06	0.13	0.19
CH ₃ rock (ν_9)	2	0.01	0.11	0.20	0.28
CH ₃ d-str (ν_{10})	2	1×10^{-6}	0.002	0.01	0.02
CH ₃ d-def (ν_{11})	2	0.002	0.06	0.12	0.19
CH ₃ rock (ν_{12})	2	0.04	0.25	0.34	0.41
2 ν_{12}		0.001	0.04	0.08	0.12

5.2 入射分子線特性評価

5.2.1 実験方法

本研究では、入射分子線の並進エネルギーを制御するためにHe原子との希釈とノズル加熱によって行った。それぞれの希釈率、 $\text{CH}_4:\text{He}=10:90$ 及び $\text{C}_2\text{H}_6:\text{He}=10:90$ のガス（高千穂化学工業株式会社製）を用い、ノズル温度は、300K~900Kまで変化させた。ノズル加熱によって入射流量が変化するためにノズルにかける背圧の調整を行い、流量が一定になるようにした。サンプル上での流量は、 CH_4 では、 1.0×10^{15} 、 C_2H_6 では 1.3×10^{15} molecules/($\text{cm}^2 \cdot \text{s}$)である。

それぞれの入射並進エネルギー及びそのビームの特性を評価するために、飛行時間法にて速度分布測定を行った。実験構成図を図5.2.1に示す。入射分子のTOF計測には、全段変調室に設置してある単スリットチョッパーディスクを用いて、新たにビームライン上に検出器(MSQ200)を設置して行った。この時のディスクの回転数は600Hzで、スリットの開き時間は $13.3 \mu\text{s}$ であり、飛行距離は、0.40mである。また検出器のアパーチャー径よりも分子線が広がらないようにするためと、入射流量を削減するためにチョッパーディスクから163mmの位置に $\phi 0.6\text{mm}$ のcollimatingアパーチャーを設置した。従って、検出器から見たビームの開き角は約 0.2° 、検出位置におけるビーム径は1.3 mmである。

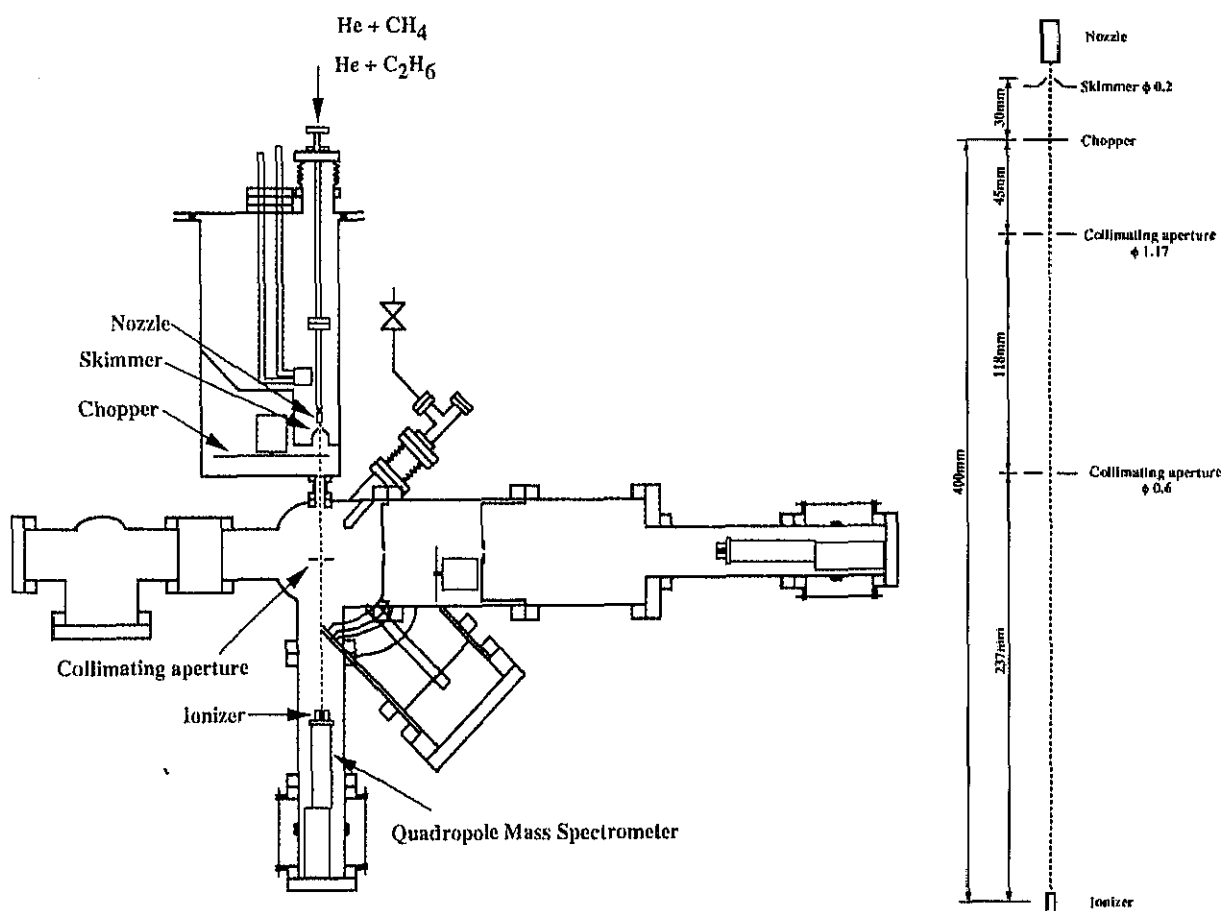


図5.2.1 アルカン分子の飛行時間測定の実験構成図

5.2.2 解析方法

超音速分子線の速度分布は、第3章に示した通り、Shifted Maxwell-Boltzmann分布に良く一致する。従って、得られた実験結果は、この分布関数をフィッティング関数として解析を行った。フィッティング関数は、この分布関数を $v=L/t$ の関係を用いて時間変数に変換することによって得られる。

$$f(t) = At^{-4} \exp\left[-\frac{m(L/t - u_{di})}{2kT_{gi}}\right] \quad (5.2.1)$$

ここで、 m は入射粒子の質量、 L は飛行距離、 T_{gi} はビーム温度、 u_{di} はドリフト速度である。フィッティングのパラメーターはビーム温度 T_{gi} とドリフト速度 u_{di} である。

入射粒子の並進エネルギー E_i は、次式となる。

$$E_i = \frac{1}{2}mu_{di}^2. \quad (5.2.2)$$

また、ビームの速度比 S は、

$$S = u_{di} / \left(2kT_{gi}/m\right)^{1/2} \quad (5.2.3)$$

である。ビームの単色性は、計測した飛行時間分布を速度に変数変換を行って得た速度分布の半値幅 Δv と最確速度 v_m を用いて

$$\Delta v/v_m \quad (5.2.4)$$

と表すことができる。

5.2.3 実験結果及び考察

CH_4 及び C_2H_6 分子線のTOP分布計測結果を図5.2.2及び図5.2.3に示す。計測時のノズル温度及び背圧も共に示す。図中の点は、計測結果、実線はFitting結果を示す。Fitting結果の値をまとめたものを表5.2.1及び表5.2.2に示す。計測結果は、SMBによく一致しており、ノズル温度の上昇とともにエネルギーが増加するのが分かる。断熱膨張することによって、ビーム温度が低い値になるのが分かる。また、ノズル温度の上昇と共に分布幅（ビーム温度）が増加する。これは、ノズル内の温度が高くなることによって、分子の並進運動が増加し、断熱膨張によってもその運動がすべて変換されなかったために分布幅が広がったと考えられる。また、本研究では、ノズル加熱によって並進エネルギーを加速しているが、その効果によってノズル内でアルカン分子が直接解離することはないと考えられる。本研究では、ノズル内での C_2H_6 の分解（ C_2H_6 or CH_4 ）について特に調べていないが、Madixらの報告によれば、本研究で用いた温度範囲（ $\sim 900\text{K}$ ）では、ノズル内で C_2H_6 の分解は非常に小さいと考えることができる。

熱平衡論的に考えれば、低いノズル温度で水素分圧が高いとき C_2H_6 は水素化して CH_4 になる。



このプロセスでは、水素の分圧に依存して、水素分圧が少なくなるに従ってこの反応も減少

する。従って本実験では、アルカンをHeで希釈しているでこの反応は少ないと考えられる。次に高いノズル温度で水素分圧が少ないときでは、 C_2H_6 は、脱水素化して C_2H_4 と H_2 になる。



そして、水素分圧が増えるため C_2H_6 の水素化が起こり CH_4 ができる。

最終的な平衡条件（非常に極端な条件）では、



となり C_2H_6 は、 C_2H_4 と CH_4 になりその割合は、2%と40%である。

Madixらの測定によれば、 C_2H_6 から CH_4 への変化の割合は、10%以下であることから C_2H_4 はもっと少ないと考えられる。

本実験では、飛行時間法を用いて分子の持つ並進速度のみを測定しているため、入射分子の初期の内部励起状態については、分からない。統計力学的に考えると、超音速ビームを用いた場合では、回転モードは、エネルギー準位幅が小さいために断熱膨張する際に並進エネルギーへ変換されるが、振動モードは、エネルギー幅が大きいために並進エネルギーへ変換されずに、表5.1.3に示すノズル温度に依存した励起確率でそのまま存在していると考えられる。

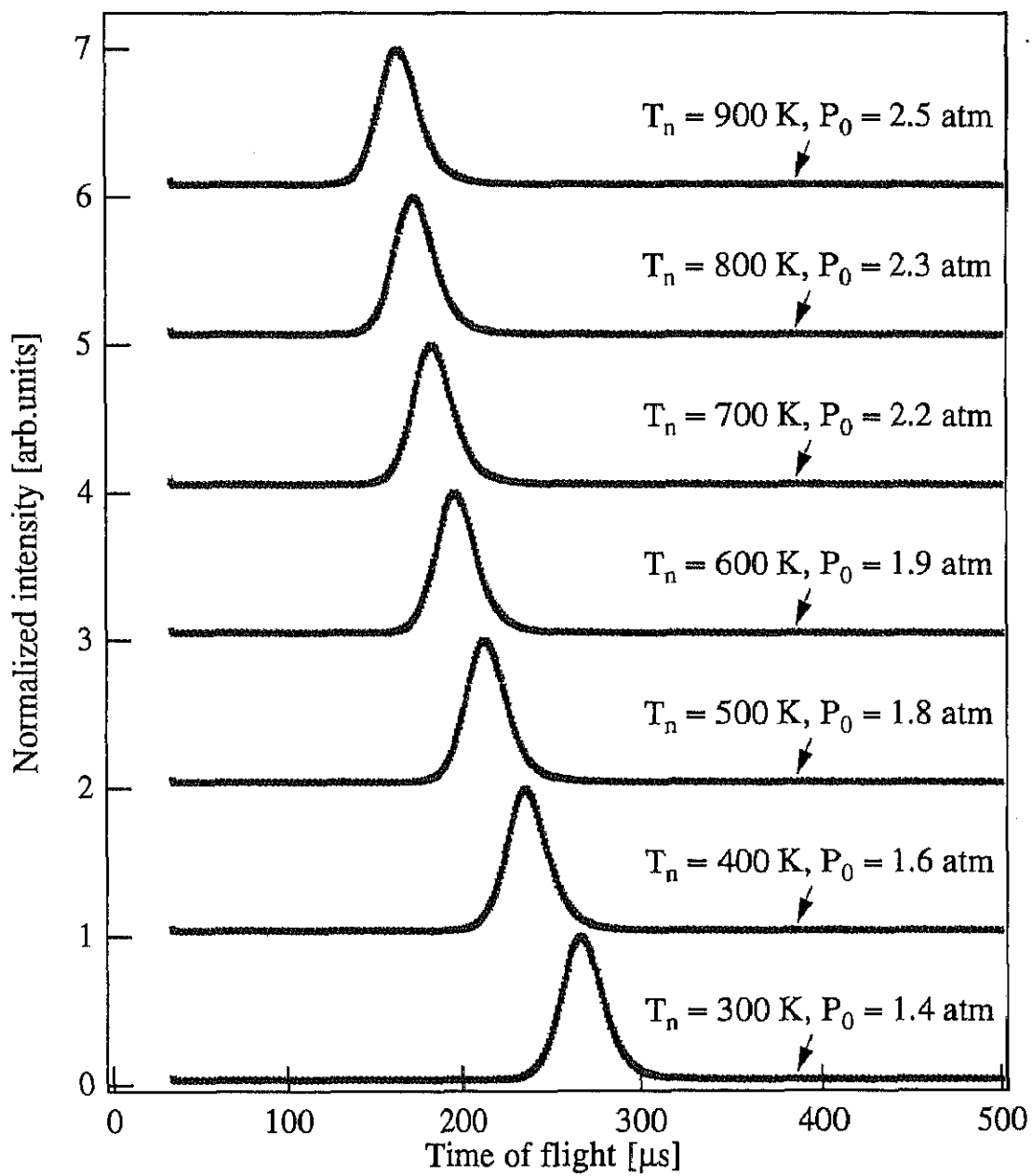


図5.2.2 入射 CH_4 ビームの飛行時間分布

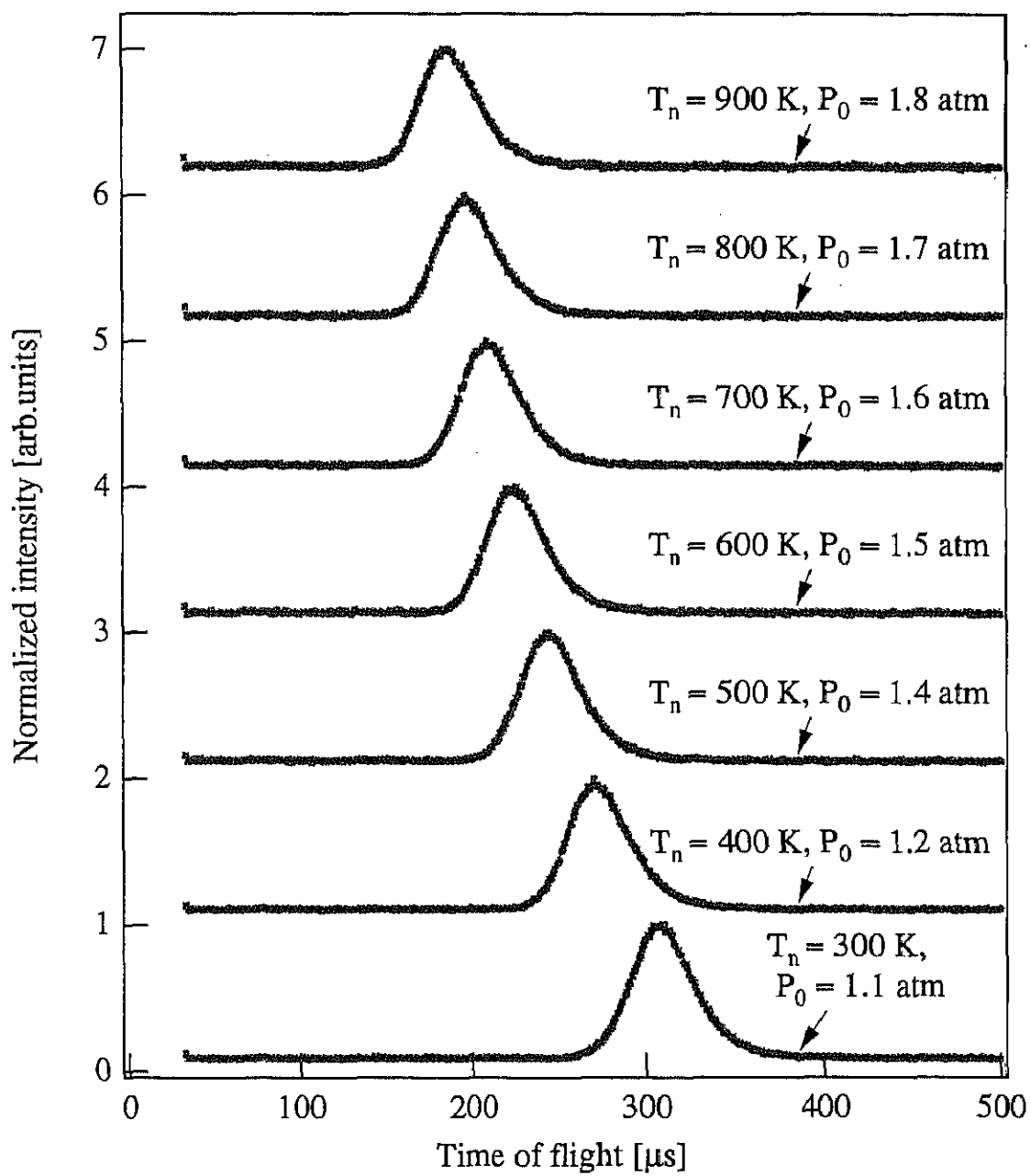


図5.2.3 入射 C_2H_6 ビームの飛行時間分布

表5.2.1 入射CH₄分子線の特徴

T_nはノズル温度, E_iは入射エネルギー,
V_{di}はドリフト速度, T_{gi}はビーム温度.

T _n [K]	E _i [meV]	V _{di} [m/s]	T _{gi} [K]
300	190	1500	8
400	240	1700	14
500	300	1880	22
600	350	2040	30
700	400	2200	40
800	450	2300	50
900	500	2400	61

表5.2.2 入射C₂H₆分子線の特徴

T_nはノズル温度, E_iは入射エネルギー,
V_{di}はドリフト速度, T_{gi}はビーム温度.

T _n [K]	E _i [meV]	V _{di} [m/s]	T _{gi} [K]
300	260	1300	20
400	330	1460	32
500	410	1620	55
600	490	1760	75
700	560	1890	100
800	630	2000	130
900	700	2120	152