

# 気体中における電子の熱平衡化過程の研究

砂 川 武 義\*

## Electron thermalization processes in molecular gases

Takeyoshi Sunagawa

Electron energy relaxation processes in mixture gas (molecule ( $\text{H}_2$ ,  $\text{D}_2$ ,  $\text{N}_2$ ,  $\text{CO}$ ,  $\text{CH}_4$ ,  $\text{C}_2\text{H}_6$ , and  $\text{C}_3\text{H}_8$ ) -Xe) have been observed by pulse radiolysis microwave cavity method. The signal amplitude showing a peak due to Ramsauer minimum has been correlated with the amplitude involving the effective collision frequency calculated from the imaginary component of the microwave conductivity. The electron energy-loss rate coefficients for molecule and Xe have been derived as a function of the mean electron energy. The data have been converted to the thermalization times required for 1 eV electrons to reach 10% above thermal energy.

パルスラジオリシス・マイクロ波空洞法を用い、希ガス(Xe)に微量の化合物 ( $\text{H}_2$ ,  $\text{D}_2$ ,  $\text{N}_2$ ,  $\text{CO}$ ,  $\text{CH}_4$ ,  $\text{C}_2\text{H}_6$ ,  $\text{C}_3\text{H}_8$ )を加えた混合気体系で測定を行い、得られたマイクロ波電気伝導度信号を解析し、混合気体中の電子のエネルギー損失速度係数の平均電子エネルギー依存性とその熱平衡化時間を決定した。

### 1. 緒言

気体中の電子のエネルギー緩和は、媒体気体との衝突による電子のエネルギー損失過程を反映するが、そのエネルギー損失の速度が各平均電子エネルギーにおいてどのように変化するかについてはほとんど知られていない。特に、媒体気体が多原子分子の場合非弾性衝突の効果を考慮しなければならないため、取り扱いを複雑にしている。このエネルギー損失速度の解明は、いわゆる電子の熱平衡化時間<sup>1,2)</sup>を正確に見積もる上でも重要である。

尚、平均電子エネルギー $\langle\epsilon\rangle$ の電子群が気体分子との衝突により熱エネルギー $\langle\epsilon_{th}\rangle$ にまでなる際の平均電子エネルギーの減衰速度を $d\langle\epsilon\rangle/dt = -k(\langle\epsilon\rangle - \langle\epsilon_{th}\rangle) N$ と定義する。ここで、 $k$ は電子のエネルギー損失速度係数、 $N$ は気体の数密度である。以前、本研究においてパルスラジオリシス・マイクロ波空洞法を用いた実験で、希ガス(Ar)系での電子のエネルギー損失速度係数を求めた。<sup>3)</sup> 本研究では、Xe 中に微量の多原子分子を含む混合気体中で測定を行い多原子分子との衝突による電子のエネルギー損失速度係数を求め、他の研究者のデータと比較する為に熱平衡化時間に変換し検討した。

### 2. 実験<sup>3)</sup>

微量( $10^{-4}$  -  $10^{-2}$  Torr)の多原子分子( $\text{H}_2$ ,  $\text{D}_2$ ,  $\text{N}_2$ ,  $\text{CO}$ ,  $\text{CH}_4$ ,  $\text{C}_2\text{H}_6$ ,  $\text{C}_3\text{H}_8$ )を含む Xe (70 Torr) をマイクロ波空洞内に導入し、Fexitron からの 25ns パルス X 線を照射し、高エネルギー2次電子を発生させ、電子のエネルギー緩和に対応するマイクロ波電気伝導度の虚数部の変化を観測し、解析する。

\* 原子力技術応用工学科

### 3. 結果と考察

#### マイクロ波電気伝導度信号

純 Xe へのパルス X 線照射後、イオン化により生成される高いエネルギーを持つ二次電子  $e^-_H$  は、下記のように Xe 原子との弾性衝突によりエネルギーを失い最終的に熱エネルギー  $e^-_{Th}$  となる。

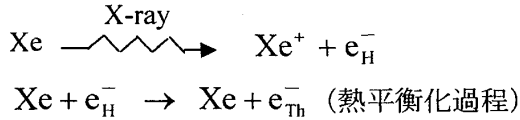


Fig. 1 に純 Xe 70Torr に対してパルスラジオリシス・マイクロ波空洞法により測定されたマイクロ波信号を示す。縦軸の出力電圧  $V$  は、マイクロ波電気伝導度  $\sigma = \sigma_r + \sigma_j$  の虚数成分 ( $\sigma_i$ ) に比例する。ここで、 $J^2 = -1$ 、 $\sigma_i$  は式 (1) のように記される。

$$\sigma_i = \frac{1}{3} \frac{e^2 \omega}{m} \int \frac{1}{v_m^2 + \omega^2} v \frac{\partial f_0}{\partial v} 4\pi v^2 dv \quad (1)$$

ここで、 $v$  は電子の速度、 $m$  は電子の質量、 $e$  は電荷、 $\omega$  はマイクロ波角周波数、 $v_m$  は運動量移行衝突周波数であり、 $v_m = nv\sigma_m$  の関係がある ( $n$  = 電子濃度、 $\sigma_m$  = 運動量移行断面積)。  $f_0$  は  $n = \int f_0 4\pi v^2 dv$  により電子濃度と関係づけられる。 $\sigma_i$  は、式 (1) に示すように積分中の分母に電子の衝突周波数  $v_m$  を含んでいる。

次に、平均電子エネルギーの値と伝導度信号の振幅  $V(t)$  とを関係づけるために次の量を考える。

$$\left\langle \frac{1}{v_m^2 + \omega^2} \right\rangle = -\frac{1}{n} \frac{1}{3} \frac{e^2 \omega}{m} \int \frac{1}{v_m^2 + \omega^2} v \frac{\partial f_0}{\partial v} 4\pi v^2 dv \quad (2)$$

ここで、この値は  $\frac{1}{v_m^2 + \omega^2}$  の平均値に類似するものであると考えられる。実際、 $v_m$  が  $v$  に依存しない時、式 (2) は真の平均値となる。 $\langle v_m \rangle$  が

$$\langle v_m \rangle = \sqrt{\left\langle \frac{1}{v_m^2 + \omega^2} \right\rangle^{-1} - \omega^2} \quad (3)$$

から計算されるならば、測定で得られた時間  $t$  での検出の振幅  $V(t)$  は

$$V(t) = A \left\langle \frac{1}{v^2 + \omega^2} \right\rangle n = A \frac{1}{\langle v_m \rangle^2 + \omega^2} n \quad (4)$$

のようになる。ここで  $A$  は定数である。特定の時間  $t_m$  における検出信号の振幅  $V(t_m)$  と他の時間  $t$  における振幅  $V(t)$  との比をとると、

$$\frac{V(t)}{V(t_m)} = \frac{\langle v_m \rangle_{t_m}^2 + \omega^2}{\langle v_m \rangle_t^2 + \omega^2} \quad (5)$$

を得る。尚、式 (4) の  $n$  は計算上打ち消される。検出信号の振幅  $V(t)$ 、 $V(t_m)$  そして  $\langle v_m \rangle_{t_m}$  を用いて式 (5) から

$$\langle v_m \rangle_t = \sqrt{\frac{V(t_m)}{V(t)} \{ \langle v_m \rangle_{t_m}^2 + \omega^2 \} - \omega^2} \quad (6)$$

で表わされ、 $\langle v_m \rangle_t$  を計算することができる。

平均電子エネルギーと  $\langle v_m \rangle$  の関係は式 (2) の右辺の数値積分と、式 (3) から求められる。この計算は、他の研究者の報告している Xe の運動量移行断面積  $\sigma_m$  のデータを用いて行った。ここで、 $\sigma_m$  の値はいくつかのグループにより報告されており、これらのデータ<sup>4,6)</sup> はすべて Ramsauer 極小付近を除けばほとんど等しい値を示している。Fig.2 に、S. R. Hunter. et. al. の報告した  $\sigma_m$  の電子エネルギー依存性の結果を基に Maxwell 分布関数を仮定して計算された  $\langle v_m \rangle$  の平均電子エネルギー依存性の結果を示す。本研究においては、Fig.2 に示す  $\langle v_m \rangle$  の結果を平均電子エネルギー導出に用いた。Fig.1 の検出信号の極大の位置は  $\langle v_m \rangle$  の極小値より決められる  $V(t_m)$  の値として選ばれる。そして  $V(t)$  の値は式(9)より計算される。ここで、Fig.1 における振幅の平らな部分は電子のエネルギーが熱エネルギー達したことに相当する。

次に Fig.3 に Xe-CH<sub>4</sub> 系のマイクロ波電気伝導度信号を示す。CH<sub>4</sub> の圧力を変化させた各信号は純 Xe の平らな部分の信号振幅で規格化している。CH<sub>4</sub>  $1.1 \times 10^{-3}$  Torr  $\sim 1.0 \times 10^{-2}$  Torr において、極大の信号振幅は純 Xe の振幅と同じであるが、 $3.6 \times 10^{-2}$  Torr において、減少している。これは式(4)より信号振幅が  $\langle v \rangle$  に依存して変化するため、CH<sub>4</sub>  $1.1 \times 10^{-3}$  Torr  $\sim 1.0 \times 10^{-2}$  Torr における  $\langle v \rangle_{CH_4}$  と Xe 70 Torr の  $\langle v \rangle_{Xe}$  が  $\langle v \rangle_{Xe} \doteq \langle v \rangle_{Xe} + \langle v \rangle_{CH_4}$  の関係であると考えられ、CH<sub>4</sub>  $3.6 \times 10^{-2}$  Torr においてはこの関係が成り立たないことを示唆している。本研究は  $\langle v \rangle_{Xe} \doteq \langle v \rangle_{Xe} + \langle v \rangle_{molecule}$  が成り立つ測定条件で行っている。

Fig.4 に式(6)を用いて Fig.3 の信号振幅を  $\langle v \rangle$  に変換した結果を示す。ここで、 $\langle v_m \rangle_{th}$  は Fig.2 の値を用いた。次に、Fig.5 に Fig.2 と Fig.4 の  $\langle v \rangle$  を時間に対応づけて得た各気体圧力における平均電子エネルギーの時間依存性を示す。

#### エネルギー損失速度係数の導出

平均電子エネルギー  $\langle \varepsilon \rangle$  の電子群が気体分子との衝突により熱エネルギー  $\langle \varepsilon_{th} \rangle$  にまでなる際の平均電子エネルギーの減衰速度を

$$\frac{d\langle \varepsilon \rangle}{dt} = -kN(\langle \varepsilon \rangle - \langle \varepsilon_{th} \rangle) \quad (7)$$

と定義する。ここで  $k$  はエネルギー損失速度係数、 $N$  は気体の数密度である。式 (7) を次のように変形する。

$$\frac{d[\ln(\langle \varepsilon \rangle - \langle \varepsilon_{th} \rangle)]}{dt} = -kN \quad (8)$$

Fig.6 に 縦軸に  $\ln(\langle \varepsilon \rangle - \langle \varepsilon_{th} \rangle)$  横軸に時間  $t$  でプロットした結果を示す。Fig.7 に、これら結果を関数フィッティングし、微分関数を行い、各時間における  $kN$  の結果を示す。Fig.7 を基に、 $kN = k_{CH_4}N_{CH_4} + k_{Xe}N_{Xe}$   $N \doteq N_{Xe}$  の関係を仮定し、Fig.8 に示すように、 $k$  と  $N_{CH_4}/N_{Xe}$  のプロットを行い傾きから  $k_{CH_4}$ 、切片から  $k_{Xe}$  を求めた。Fig.9 に各試料気体における、エネルギー損失速度係数  $k$  の平均電子エネルギー依存の結果を示す。

単原子である Xe に比べ多原子分子 (CH<sub>4</sub>, C<sub>2</sub>H<sub>6</sub>, C<sub>3</sub>H<sub>8</sub>) の値は約  $10^4$  倍大きな値を示している。多原子分子の比較において CH<sub>4</sub> < C<sub>2</sub>H<sub>6</sub> < C<sub>3</sub>H<sub>8</sub> の順になるが差は非常に小さい。CH<sub>4</sub>, C<sub>2</sub>H<sub>6</sub> の  $k$  は本測定領域において、ほぼ、一定の値を示している。C<sub>3</sub>H<sub>8</sub> は熱エネルギー付近において一定値を示すが、約 0.5 eV 付近に緩やかな極大を持つことがわかる。Xe は約 0.3 eV 以下の領域において一定であるが、それ以上

のエネルギー領域において急激に増大している。二原子分子( $H_2$ ,  $D_2$ ,  $N_2$ ,  $CO$ )に関しては全ての化合物が約  $0.2 \text{ eV}$  以下のエネルギーにおいて一定の値を示している。このことは低エネルギー領域における電子のエネルギーが指数関数的に減衰していることを示唆している。 $H_2$  と  $D_2$  の結果の比較において、低エネルギー部はほぼ同等な値を示しているが、 $0.5 \text{ eV}$  以上において  $H_2$  は急激に増大している。また、同一の分子量を持つ  $N_2$  と  $CO$  の比較において、極性分子である  $CO$  が  $N_2$  に比べ約 20 倍大きな値を示していることがわかる。

次に、下式から初期エネルギー  $\langle \varepsilon_0 \rangle = 1 \text{ eV}$  の電子が  $1.1\langle \varepsilon_{th} \rangle$  になるまでの時間として定義される電子の熱平衡化時間  $\tau_{th}$  を決定した。

$$\tau_{th} N = - \int_{\langle \varepsilon_0 \rangle}^{1.1\langle \varepsilon_{th} \rangle} \frac{d\langle \varepsilon \rangle}{k(\langle \varepsilon \rangle - \langle \varepsilon_{th} \rangle)}$$

Table 1 に他の研究者の報告した結果と共に示す。 $CH_4$ ,  $C_2H_6$  は他の研究者の値と、良い一致を示した。 $C_3H_8$  は他に研究者の値に比べて短い値を与えている。この違いは他の研究者の値が  $k$  を一定に仮定しているのに対し、 $C_3H_8$  は約  $0.5 \text{ eV}$  に極大を持つためであると考ええる。 $N_2$  はほぼ良い一致を示すが、 $H_2$ ,  $D_2$  は共に短い値を与えている。この違いは他の研究者の値が  $k$  を一定に仮定しているのに対し、 $H_2$ ,  $D_2$  共に高エネルギー部で増加している為であると考ええる。しかし、 $CO$  に関しは  $H_2$ ,  $D_2$  と同様に高エネルギー部で増加しているが、他の実験値とほぼ等しい値を与えている。また、理論値との比較において、全てのデータが本研究の値と異なっている。 $Xe$  の値は実験、理論値の中で最も長い熱平衡化時間を与えている。

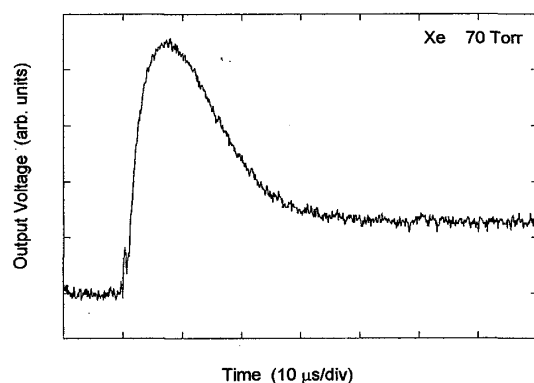


Fig.1 Xe マイクロ波電気伝導度信号

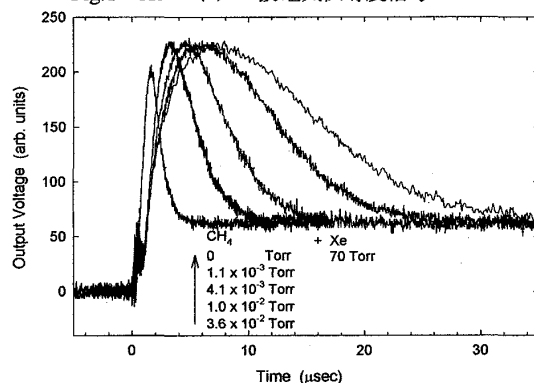
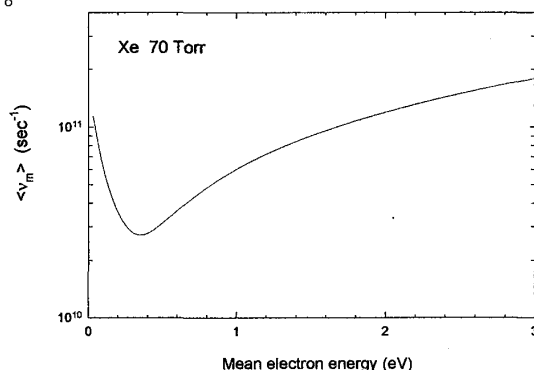
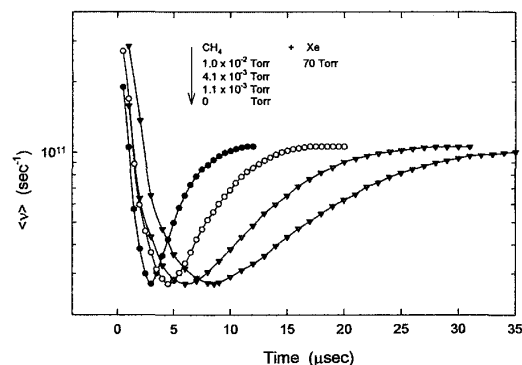

 Fig.3 Xe- $CH_4$  系マイクロ波電気伝導度信号


Fig.2 Xe 70Torr における平均化された衝突周波数の平均電子エネルギー依存性


 Fig.4 Xe- $CH_4$  系における平均化された衝突周波数の平均電子エネルギー依存性

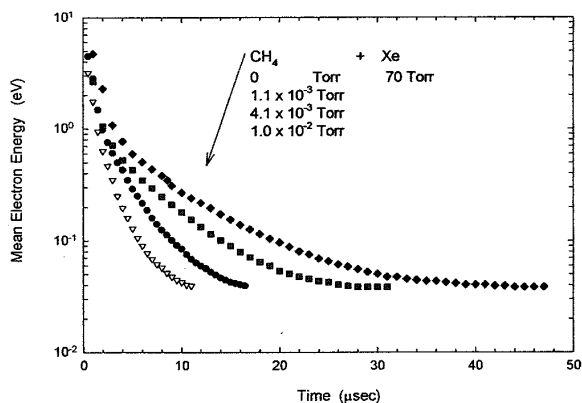


Fig. 5 Xe-CH<sub>4</sub>系における平均化電子エネルギーの時間依存性

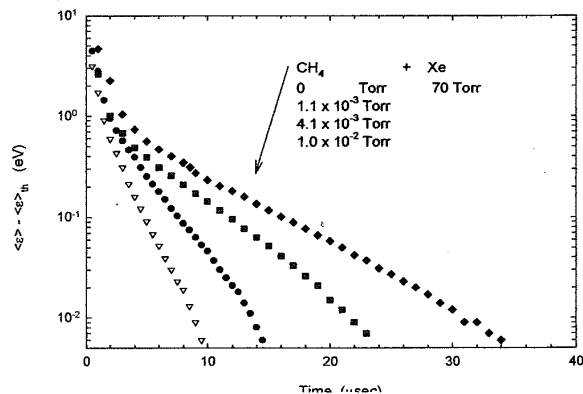


Fig. 6  $\ln(\langle \varepsilon \rangle - \langle \varepsilon \rangle_{th})$  の時間依存性

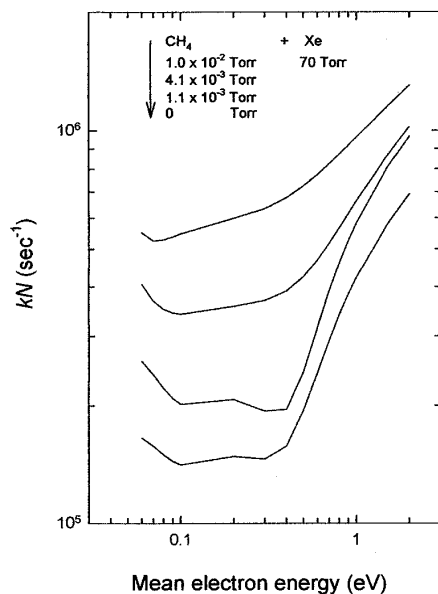


Fig. 7  $kN$  の平均電子エネルギー依存性

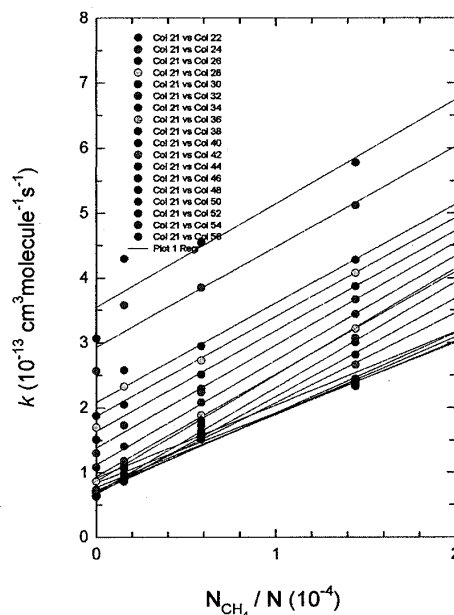


Fig. 8  $k$  vs  $N_{CH_4}/N$  プロット

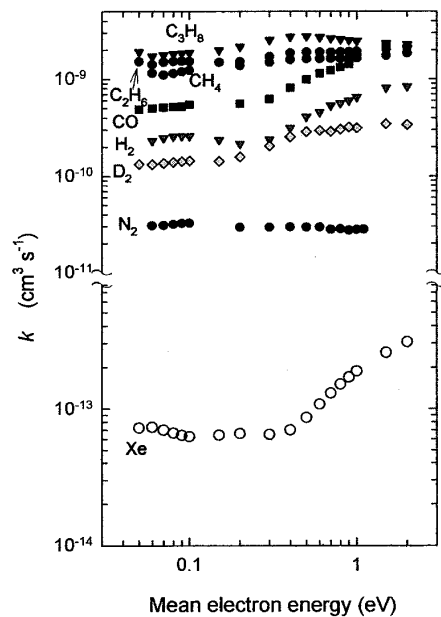


Fig. 9  $k$  の平均電子エネルギー依存性

Table 1 Thermalization Times  $\tau_{th}$  (at 1 Torr gas, from 1 eV to  $1.1\epsilon_{th}$ )

Compound	$\tau_{th}N$ (secTorr)			
	Experiment		Theory	
Xe	$2.3 \times 10^{-3}*$	$6.0 \times 10^{-4} b)$	$6.4 \times 10^{-4} c)$ $1.9 \times 10^{-3} h)$	$1.9 \times 10^{-3} d)$
H <sub>2</sub>	$6.9 \times 10^{-7}*$	$1.5 \times 10^{-6} a)$	$5.5 \times 10^{-6} c)$	$4.3 \times 10^{-6} d)$
D <sub>2</sub>	$1.1 \times 10^{-6}*$			$4.6 \times 10^{-6} d)$
CO	$5.7 \times 10^{-6}*$		$1.7 \times 10^{-6} c)$	
N <sub>2</sub>	$3.0 \times 10^{-7}*$	$7.6 \times 10^{-6} a)$	$4.0 \times 10^{-6} b)$	$1.3 \times 10^{-5} c)$ $1.9 \times 10^{-5} d)$
CH <sub>4</sub>	$1.7 \times 10^{-7}*$	$2.0 \times 10^{-7} a)$	$2.2 \times 10^{-7} b)$	$1.1 \times 10^{-4} g)$ $1.3-3.0 \times 10^{-4} i)$
C <sub>2</sub> H <sub>6</sub>	$1.1 \times 10^{-7}*$	$1.5 \times 10^{-7} a)$	$1.4 \times 10^{-7} b)$	
C <sub>3</sub> H <sub>8</sub>	$8.7 \times 10^{-8}*$		$1.2 \times 10^{-7} b)$	

\* Present work, a: Ref.1, b: Ref.2, c: Ref.7, d: Ref. 8, e: Ref. 9, f: Ref.10, g: Ref.11, h: Ref.12, i: Ref.13

#### 4. 結論

以上のことから、電子と原子、分子との衝突における電子のエネルギー緩和過程は、従来考えられてきたように、時間と共に平均電子エネルギーが指数関数的減少するのではないことを、実験的に示すことができた。今後、本研究データを基に理論的研究が発展する事を望む。

#### References

- 1) J. M. Warman and M. C. Sauer, Jr., J. Chem. Phys. **62**, 1971 (1975).
- 2) E. Suzuki and Y. Hatano, J. Chem. Phys. **84**, 4915 (1986); **85**, 5341 (1986);  
S. Okigaki, E. Suzuki, K. Hayashi, K. Kurasige and Y. Hatano, J. Chem. Phys. **96**, 8324 (1992).
- 3) H. Shimamori and T. Sunagawa, J. Chem. Phys. **106**, 4481 (1997).
- 4) S. Hunter, J. G. Carter, and L. G. Christophorou, Phys. Rev. A **38**, 5539 (1988).
- 5) Y. Nakamura. The data can be found in the Proc. Of the Joint Symp. On Electron and Ion Swarms and Low Energy Electron Scattering, (July 1820, Cold Coast, 1991).
- 6) M. Hayasi. Old recommended data that appeared in IPPJAM19 (Rept. Inst. Plasma Phys, Nagoya Univ, 1981) and also in J. Phys. D **16**, 581 (1983) have been revised.
- 7) A. Mozumder, J. Chem. Phys. **72**, 6289 (1980); B.L. Tembe and A. Mozumder, J. Chem. Phys. **78** 2030 (1983).
- 8) K. Koura, J. Chem. Phys. **82**, 2566 (1985); **80**, 5799 (1984); **81**, 303 (1984).
- 9) D. R. A. McMahon and B. Shizgal, Phys. Rev. **31**, 1894 (1985).
- 10) I. Krajcar-Bronic, M. Kimura, and M. Inokuti, J. Chem. Phys. **102**, 6552 (1995).
- 11) I. Krajcar-Bronic and M. Kimura, J. Chem. Phys. **103**, 7104 (1995).
- 12) I. Krajcar-Bronic and M. Kimura, J. Chem. Phys. **104**, 8973 (1996).
- 13) K. Kowari, L. Demeio, and B. Shizgal, J. Chem. Phys. **97**, 2061 (1992).

(平成19年4月4日受理)