

励起希ガス原子-分子衝突におけるイオン化と解離

砂川 武 義*

Penning ionization and molecular dissociation in collisions of excited He atoms with molecules

Takeyoshi Sunagawa

The yield of excited states relative to ions produced in X-ray irradiated He and Ne have been determined using a pulse-radiolysis microwave-cavity (PRMC) technique by comparing the electron densities for pure He or Ne with those for admixtures with Ar, Kr, and Xe. The W values of He and Ne have been discussed. The electrons produced by Penning ionization of diatomic molecules and hydrocarbons by excited Ar, Ne, and He atoms have been observed by PRMC technique. The ionization efficiency has been determined from analysis of the relative magnitudes of signal amplitude. The comparison of the ionization efficiency from the Jesse effect and the photoionization quantum yield is shown.

パルスラジオリシス・マイクロ波空洞法を用いてペニングイオン化過程で生成する電子濃度の時間分解測定を行った。希ガス (He, Ne, Ar) にパルスX線を照射したときの励起とイオン化の割合や励起希ガス原子と多原子分子衝突における脱励起の際のペニングイオン化と分子解離との相対的寄与(イオン化効率)について、純系とそれらの最低励起エネルギーよりもイオン化ポテンシャルの低い他の希ガス(Ar, Kr, Xe)もしくは多原子分子混合系とでの生成電子濃度を比較する手法を適用して決定した。その結果を希ガスのW値、光イオン化量子収率と関連させて議論した。

1. 緒言

物質に放射線が作用したときの初期過程において、イオン化と励起がどの程度の割合で起こるかは放射線作用を解明する上で非常に重要な問題である¹⁾。一般に、このような問題は放射線によってイオン対1組を作るのに消費されるエネルギーであるW値が、さまざまな気体分子種でイオン化ポテンシャルのおよそ2倍程度になることから、イオン化と励起がおおよそ同程度起こるとするのが一般的な解釈である。しかし、実際それがどうであるかを実験的に示した例は He を除いてほとんどないといってよい。また、励起希ガスとそのエネルギーよりイオン化ポテンシャルの低い原子との衝突はペニングイオン化過程として有名である。しかし、対象が励起希ガス-分子衝突過程ではペニングイオン化だけでなく分子解離を含むことが知られているが、この割合を正確に測定することは非常に困難であった。最近我々はパルスラジオリシス・マイクロ波空洞法を用いて、パルスX線照射時の生成電子濃度を純 He、Ne、Ar 系、およびそれぞれ他の希ガス(Ar, Kr, Xe)、炭化水素 (neo-C₅H₁₂, n-C₆H₁₄, c-C₆H₁₂, C₆H₆, c-C₃H₆, CH₄, C₂H₆, C₂H₄, C₂H₂, C₃H₈)、二原子分子 (H₂, D₂, N₂, O₂, CO, NO)を混合した系で観測し、希ガスの初期の電離と励起の割合や励起ネオン、励起アルゴン原子の脱励起の際のペニングイオン化と分子解離の相対的寄与の決定を行った。

* 原子力技術応用工学科

2. 実験

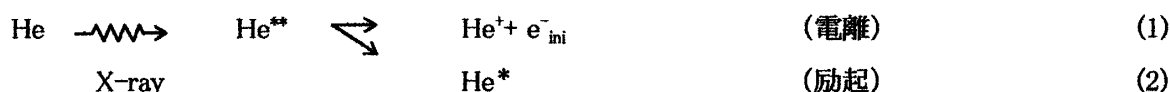
パルスラジオリシス・マイクロ波空洞法により、電子濃度の時間分解測定を行った。Fexitron パルス X 線発生装置からの 25ns のパルス X 線を試料気体に照射し、空洞内で生じる電子の濃度に相当するマイクロ波信号をストレージオシロスコープに記憶させ、コンピュータに転送して解析した。測定には、He (150 Torr)、Ne (100 Torr)、Ar (50 Torr) にそれぞれ試料気体を少量 (0.4 Torr ~ 3 Torr) 添加したものをを用いた。TLD 素子を用いてモニターしたパルス X 線の線量は、He、Ne、Ar 系それぞれ約 5 mSv から 1 mSv であり、いずれも電子濃度はおよそ $1 \sim 2 \times 10^7 \text{ cm}^{-3}$ と見積もられた。

3. 結果と考察

(1) 希ガス(He, Ne) のパルス X 線照射における励起とイオン化の割合

Fig. 1 に、純 He 系ならびに He に Ar, Kr, Xe をそれぞれ微量添加した系に同一線量のパルス X 線を照射したときに観測される信号を比較したものを示す。縦軸は電子濃度に比例する。

He に放射線が作用したときの初期過程は



と表される。ここで、 He^{**} は He の超励起状態を表す。純 He 系での振幅はその電離によって生じた電子の量 $[e_{\text{ini}}^{-}]$ を示し、Ar, Kr, Xe をそれぞれ添加した系では、さらに He の励起状態 (He^{*}) による Ar, Kr, Xe それぞれのペニングイオン化で生じた電子の量 $[e_{\text{pi}}^{-}]$ が加わっていることを示す。

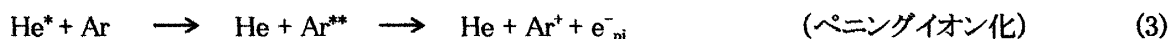


Fig. 1 では明確ではないが、多数のデータの平均値を比較すると、Ar, Kr, Xe の順に僅かながら生成電子量が増大していることがわかった。これは、 α 粒子によるイオン化について得られた Jesse & Sadauskis²⁾ の実験結果と一致し、Platzmann³⁾ が指摘したように最低励起状態 He^{*} (19.82 eV) より低いエネルギーを有する亜励起電子 (subexcitation electrons) によるイオン化の相違に帰せられる。一方、Ne に Ar, Kr, Xe をそれぞれ添加した系で観測される信号は He の場合ほどの相違は明確ではなかった。(Fig. 2)。 Ne^{*} のエネルギー (16.6 eV) 以下の亜励起電子によるイオン化は Ar, Kr, Xe でほとんど差がないことを示している。希ガスの W 値とイオン化ポテンシャル I の関係はエネルギーバランスから得られる次の式で議論されてきた。

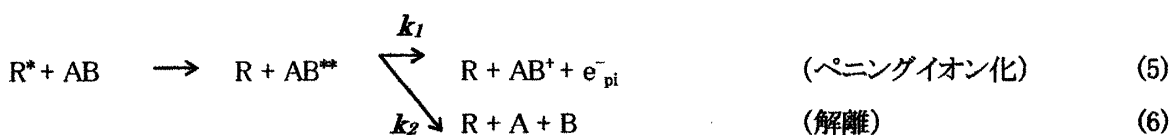
$$W/I = (E_i/D) + (E_{ex}/D) \cdot (N_{ex}/N_i) + (\epsilon/D) \quad (4)$$

ここで E_i 、 E_{ex} はイオンおよび励起状態生成に消費される平均のエネルギー、 N_i 、 N_{ex} は生成するイオンと励起状態原子の数、 ϵ は亜励起電子の平均エネルギーである。Platzman は He の場合に式 (4) の両辺

の数値は $1.72 \approx 1.06 + 0.85 \cdot 0.40 + 0.31$ であるとした。右辺の数値は他の希ガスでもほぼ同じであると予想している。とくに (N_{ex}/N_f) は 0.40 であるが、本研究の結果では、He の場合、最も励起電子の効果が小さい Ar を添加した系で得られた 0.42 から考えると妥当である。一方、Ne については、Ar、Kr、Xe いずれを添加した系でも $(N_{ex}/N_f) = 0.55$ を与えており、Platzman の予想よりかなり大きい。この値はむしろ、Okazaki らによって二体衝突理論を適用して二重イオン化も含めて減速スペクトルを計算して得られた値 0.57 に近い。 $(N_{ex}/N_f) = 0.55$ とすると、とくに(1)式の (E_{ex}/I) あるいは (ϵ/I) の値の再検討が必要であろう。

(2) 励起 He, Ne, Ar 原子-分子衝突におけるペニングイオン化と分子解離

一般に多原子分子 AB による準安定励起希ガス原子 R^* の脱励起過程は



と表される。ここで、 AB^{**} は多原子分子の超励起状態を表す。 Ne^* は本実験条件下ではほとんどが最低励起三重項状態 (3P_2) であり、本測定条件下において Ne 圧を変えた実験により、 Ne^* が基底状態 Ne との衝突で電子を生成せずに消光する過程の存在が明らかになったため⁵⁾、その寄与も考慮して解析をおこなう。



以上の反応 (5)~(7) から得られる電子濃度の時間変化に相当する微分方程式の解は

$$[e^-_{pi}] = (k_1[AB]/((k_1+k_2)[AB]+k_3[Ne]^2)) \times [Ne^*]_0 (1 - \exp(-((k_1+k_2)[AB]+k_3[Ne]^2)t))$$

である。 $[Ne^*]_0$ は励起希ガス原子の初期濃度である。上式に基づけば、 $t \rightarrow \infty$ の条件下で、 $(k_1+k_2)[Ne][AB] \gg k_3[Ne]^2$ を満たす高濃度の AB の存在下では、電子濃度は一般に $[e^-_{pi}]_{AB} = \{k_1/(k_1+k_2)\}[Ne^*]_0$ 、希ガス原子に対しては解離がないので、 $k_2 = 0$ から $[e^-_{pi}]_R = [Ne^*]_0$ となる。これらの関係を基に $[e^-_{pi}]_{AB} / [e^-_{pi}]_R$ の比を取り脱励起過程 (5)、(6) でのイオン化効率 $(k_1/(k_1+k_2))$ を決定した。例として、(A) 純 Ne 系、(B) Ne-C₂H₂系、(C) Ne-Ar 系の検出信号を Fig.3 に示す。信号 (A) の振幅 (a) は純 Ne 系のパルスX線照射により生成した二次電子濃度 $[e^-_{ini}]$ に相当する。信号 (B)、(C) の振幅 (b)、(c) は振幅 (a) とそれぞれペニングイオン化で生成する電子濃度 $[e^-_{pi}]_{AB}$ と $[e^-_{pi}]_R$ の和に相当する。それ故、検出信号の振幅の比 (b)-(a)/(c)-(a) からイオン化効率を決定することができる。結果は 0.89 であった。同様に、励起アルゴン系についてもおこなった。しかし、励起アルゴンによりイオン化可能な希ガスが存在しないため、Ar 系でのイオン化効率を決定することができない。そこで Ar における初期の電離と励起の割合 (N_{ex}/N_f) が Ne の場合と同じであると仮定することで Ne 系と同

様にイオン化効率を決定することが可能となる。Ne における初期の電離と励起の割合 (N_{ex}/N_i) は0.55 なので、この値を用いると Ar - C₂H₂ 系でのイオン化効率は 0.67 となった。これは Ne 系での場合と比べて小さい値である。他の研究者の値 (0.61)⁶⁾ と良く一致している。He の場合、イオン化効率は全ての試料気体に対してほぼ 1 となる。

次に、光イオン化断面積と光吸収断面積の比で定義されるイオン化効率 (η_p)²⁻⁷⁾ との比較をおこない、分子の光吸収においても超励起状態を経由してイオン化と分子解離過程へ進む Platzman 予想⁷⁾ の検証をおこなった。Table に本研究で得られたイオン化効率 (η_c) と η_p を示す。ここで、 E^* は励起希ガス原子のエネルギー、 λ は E^* のエネルギーに相当する波長である。その結果 η_c と η_p との比較において、 $\eta_c \approx \eta_p$ の関係が見出される。このことは光吸収におけるイオン化および分子解離においても、次のように、超励起状態 (AB**) を経由して起こることを支持しており、



イオン化効率 η は超励起状態の生成過程に関係なく、超励起状態からイオン化過程へ移る固有の確率に等しいということが結論される。

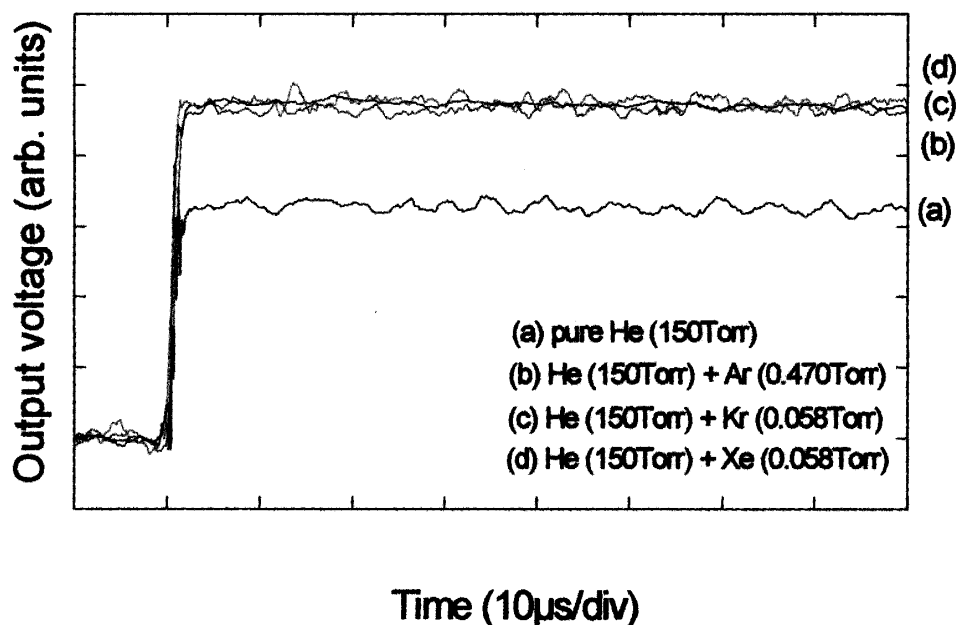


Fig. 1 Signal amplitudes (proportional to electron concentrations) observed in X-ray-pulse irradiated He and its admixtures with Ar, Kr, and Xe.

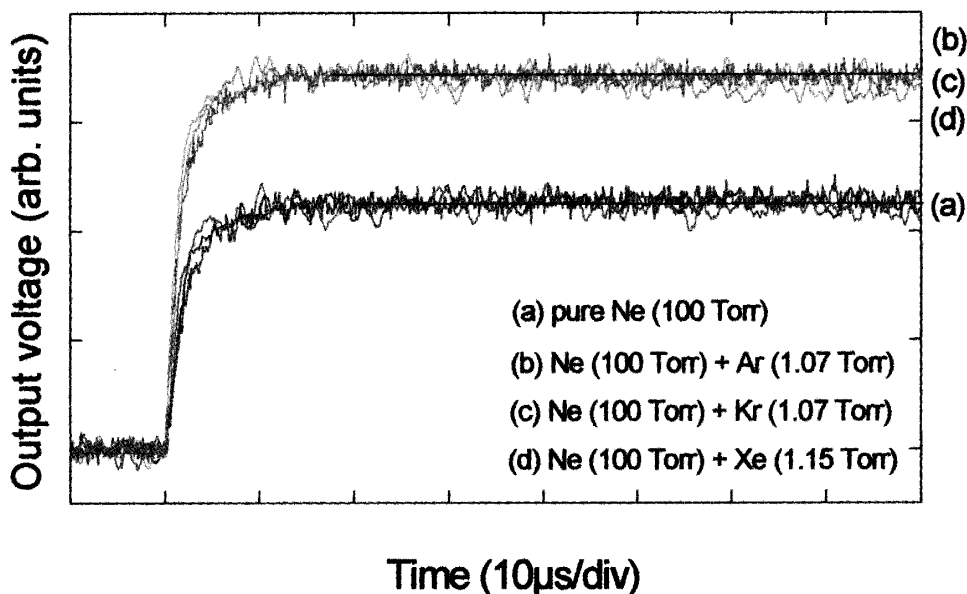


Fig. 2 Signal amplitudes (proportional to electron concentrations) observed in X-ray-pulse irradiated Ne and its admixtures with Ar, Kr, and Xe.

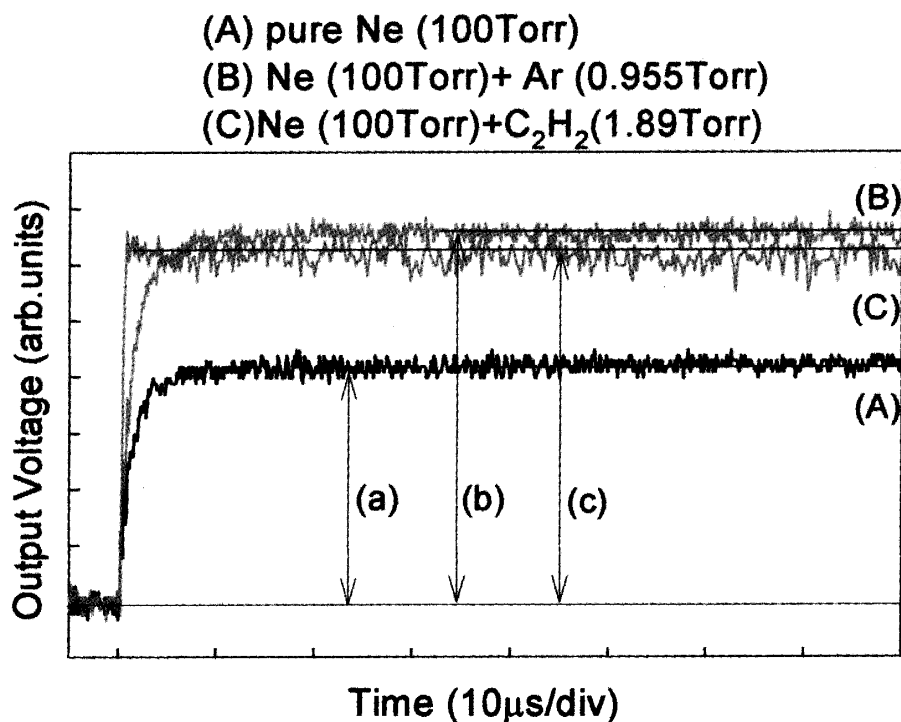


Fig.3 Signal amplitudes (proportional to electron concentrations) observed in X-ray-pulse irradiated Ne and its admixtures with Ar and C₂H₂

	He [*] $E^*=19.82\text{eV}$ $\lambda=62.56\text{nm}$		Ne [*] $E^*=16.62\text{eV}$ $\lambda=75.00\text{nm}$		Ar [*] $E^*=11.55\text{eV}$ $\lambda=107.35\text{nm}$	
	η_c ^{a)}	η_P	η_c ^{a)}	η_P	η_c ^{a)}	η_P
H ₂	0.96	—	0.74	0.85 ^{b)}	—	0 ^{b)}
D ₂	0.94	—	0.77	—	—	0 ^{b)}
N ₂	0.94	0.90 ^{b)}	0.97	0.75 ^{b)}	—	0 ^{b)}
O ₂	0.78	0.94-0.98 ^{c)}	0.89	0.75-0.83 ^{c)}	—	0 ^{b)}
CO	0.94	0.97 ^{d)}	0.97	—	—	0 ^{b)}
NO	0.73	—	0.78	—	0.36	—
CH ₄	0.88	0.92 ^{f)}	0.93	1.00 ^{f)}	—	0 ^{b)}
C ₂ H ₂	0.89	0.98-1.00 ^{c)}	0.89	0.79 ^{c)}	0.67	0.80 ^{b)}
C ₂ H ₄	0.89	—	0.85	0.85 ^{b)}	0.23	0.30 ^{b)}
C ₂ H ₆	0.92	0.90 ^{e)} ^{f)}	0.87	0.91 ^{e)} ^{f)}	0.21	0-0.18 ^{b)} ^{e)} ^{f)}
C ₃ H ₈	0.92	0.90 ^{f)}	—	0.91 ^{f)}	—	0.07 ^{f)}
c-C ₃ H ₆	0.92	—	—	—	0.4	0.74 ^{c)}
neo-C ₅ H ₁₂	—	—	0.93	—	—	—
n-C ₆ H ₁₄	—	—	0.80	—	0.35	—
c-C ₆ H ₁₂	—	—	0.91	—	0.35	—
C ₆ H ₆	—	—	0.80	—	—	—

a) this work; b) Ref. 7; d) Ref. 8; e) Ref. 9; f) Ref. 10; g) Ref. 11; h) Ref. 12

参考文献

- 1) D. Srdoč, M. Inokuti, and I. Krajcar-Bronić, IAEA-TECDO C-799 (1995), chap. 8.
- 2) W. P. Jesse and J. Sadauskis, Phys. Rev. **88**, 417 (1952); R. L. Platzman, Rad. Res. **2**, 1 (1955).
- 3) R. L. Platzman, Int. J. Appl. Radiat. Isotopes, **10**, 116 (1961).
- 4) K. Okazaki, S. Sato, and S. Ohno, Bull. Chem. Soc. Jap. **48**, 1411 (1975).
- 5) H. Shimamori and T. Sunagawa, J. Phys. Chem. **100**, 18033 (1996).
- 6) M. T. Jones, T. D. Dreiling, D. W. Setser, and R. N. McDonald, J. Phys. Chem. **89**, 4501 (1985).
- 7) R. L. Platzman, J. Phys. Rad. **21**, 853 (1960)
- 8) Y. Hatano, Physics Reports. **313**, 109-169 (1999)
- 9) J. C. Person, Radiation Research. **59**, 408-421 (1974)
- 10) K. Kamata et al, J. Electron Spectrosc. Relat. Phenom. **119**, 107 (2001)
- 11) K. Kamata et al, J. Electron Spectrosc. Relat. Phenom. **123**, 225-238 (2002)
- 12) J. W. Au et al, Chem. Phys. **173**, 209 (1993)

(平成17年12月7日受理)