

CF₃X (X = Br, I) の低エネルギー電子付着過程の研究

砂 川 武 義*

Low energy electron attachment to CF₃X (X=Br, I)

Takeyoshi Sunagawa

The microwave-cavity technique has been developed to enable variation of both the mean electron energy and the ambient temperature to study low-energy electron attachment to molecules. The rate constants as a function of the mean electron energy have been measured for electron attachment to CF₃Br and CF₃I at ambient temperatures between 173 and 600K. The electron attachment cross sections all show maximum at <0.01 eV with no noticeable peak at higher electron energies.

パルスラジオリシス・マイクロ波加熱空洞法を用いて、気体温度を 173 ～600K の領域で変化させた条件下で CF₃Br, CF₃I の電子付着速度定数の平均電子エネルギー依存の測定を行った。その結果を基に unfolding 法により電子断面積へ変換した。断面積は全ての温度領域で<0.01 eV に極大を示し、電子エネルギーの増大とともに減少する傾向を示した。また、約 0.1 eV 以上の電子エネルギー領域では、気体温度の低下とともに各気体温度での断面積の差が減少した。これらの結果を基にハロゲン化合物の電子付着過程における振動励起分子の及ぼす影響を検討した。

1. 緒言

電子が分子に捕獲され負イオンを生成する電子付着反応は、放射線と物質との相互作用の初期過程や気体電離現象の基礎過程における自由電子の主要な消滅過程と考えられている¹⁾。また、電子付着反応を起こしやすい物質としてハロゲン原子を含むハロゲン化合物が知られている。近年、ハロゲン化合物を対象とした低エネルギー電子付着反応の研究において振動励起分子の電子付着過程に注目が集まっている。

電子付着反応の実験・理論的研究は古くから行なわれているが、まだ理論的な解明は、まだされていない。その理由として、振動励起分子の電子付着過程が明らかでないためである。本研究室では、CHCl₃の電子付着反応の実験において、170 K~300 K の低温領域においても、振動励起分子の影響があることを明らかにした²⁾。しかし、気体温度を変化させた条件下での研究結果が非常に少ないため、より詳細な振動励起分子の影響を検討することができなかった。そこで、本研究において、170 K~600 K の広い温度領域をカバーするマイクロ波共振器を開発し、パルスラジオリシス・マイクロ波加熱空洞法により、常温・常圧において気体であり、分子の構造が似ているが、熱電子付着速度定数が一桁違うことが知られている、CF₃I と CF₃Br の二種類のハロゲン化合物を対象に、電子付着速度定数の平均電子エネルギー依存を測定した。その結果から、より直接的に電子付着過程を検討するために、Unfolding 法を用いて電子付着断面積に変換した。得られた結果

* 原子力技術応用工学科

と振動励起分子の分布の割合のデータを基に、各温度領域において、振動励起準位の違いが電子付着過程及ぼす影響を検討した。さらに、他の研究者による実験値と理論値との比較を行い現在の振動励起分子を対象とした電子付着過程の研究の現状を示した。

2. 実験

パルスラジオリシス・マイクロ波加熱空洞法により、電子濃度の時間分解測定を行った。実験装置の概略図を Fig.1 に示す。

Febetron706 から半値幅 3 nsec のパルス X 線を空洞共振器内の試料気体に照射し、電子濃度の変化に比例した電気伝導度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。平均電子エネルギーは測定とは別の高電力マイクロ波を

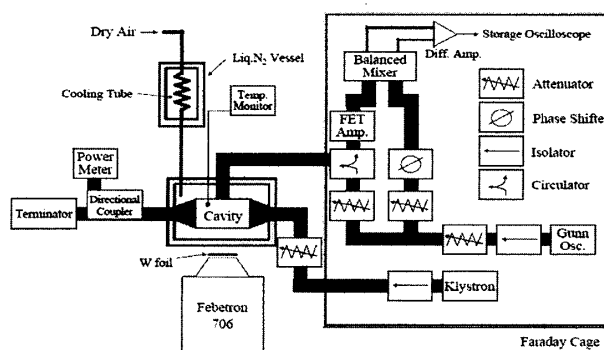


Fig.1 Scheme of the microwave apparatus

Klystron により、空洞共振器内に入射させ、電子の加熱を行なうことにより、熱エネルギーから約 2 eV の範囲で変化させた。気体の温度は、Fig.2 に示すように 2 モード式マイクロ波空洞共振器を断熱加工された箱に入れ、170 K から 300 K までの温度領域においては液体窒素により冷却された乾燥気体を直接、空洞共振器内の石英セルに吹き付けることにより変化させた。

300 K から 600 K までの温度領域においては空洞共振器内の石英セルに白金ヒーターを焼結させ、白金ヒーターへの入力電圧を変化させて温度制御した。試料気体の精製及び調製は自作した真空装置を用いて行なった。いずれの測定も Xe 70 Torr を媒体気体として用い、試料気体を極微量添加した系

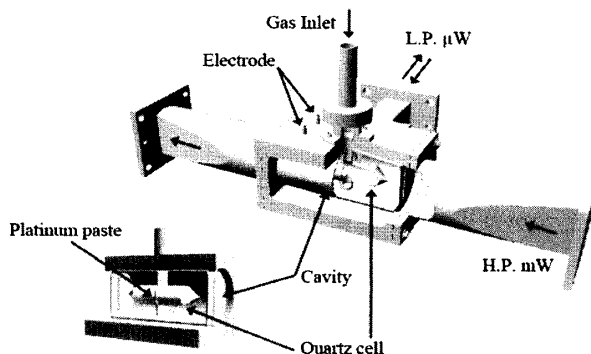


Fig.2 Scheme of the two way mode resonant cavity

で測定を行った。対象とした試料気体の電

子付着過程は $\text{CF}_3\text{X} + \text{e}^- \rightarrow \text{CF}_3 + \text{X}^-$ のような解離性電子付着反応であることが知られている。ここで、 $\text{X} = \text{I}, \text{Br}$ である。この解離性電子付着反応の速度定数 k は測定で得られる電子の減衰寿命 τ との関係 $k = 1/(\tau[\text{CF}_3\text{X}])$ から求めることができる。ここで $[\text{CF}_3\text{X}]$ は試料気体の濃度である。

3. 結果と考察

Fig.3 に CF_3I の電子付着速度定数の平均電子エネルギー依存の結果を示す。各温度領域において熱エネルギー付近に極大を示し、平均電子エネルギーの増大と共に減少する傾向を示している。200 K ~ 300 K のデータの比較において、熱エネルギー付近では気体温度の増大と共に速度定数が増大する傾向が見られるが、約 0.1 eV より高いエネルギー領域においては気体温度に依存しない

傾向を示す。450 K と 600 K の結果は他の気体温度の結果に比べて全てのエネルギー領域で速度定数が増大している。また、その絶対値は、電子付着速度定数の理論的な最大値 ($\pi\lambda^2$) に近接している。次に CF₃Br の電子付着速度定数の平均電子エネルギー依存の結果を Fig.4 に示す。全ての温度領域において、熱エネルギー付近に極大が見られ、平均電子エネルギーの増大と共に減少する傾向が見られる。次にこれら二つの結果を Unfolding 法で電子付着断面積に変換した結果を Fig.5 と Fig.6 に示す。Fig.5 の CF₃I の電子付着断面積は、0.01 eV 付近に極大が見られ、0.04 eV 以上の電子エネルギー領域において急激に減少していることがわかる。450 K と 600 K で電子付着断面積の理論的最大値 $\pi\lambda^2$ に近接した。Fig.6 の CF₃Br の電子付着断面積は、全ての温度領域において 0.01 eV 付近に極大を持ち、電子エネルギーの増大と共に減少する傾向を示す。

次に、振動励起分子の分布が電子付着過程に影響するかを検討する。F₃C-I と F₃C-Br の振動モードは共に ν_3 である。また、F₃C-I の振動励起準位差のエネルギーは 35.5 meV³⁾、F₃C-Br の振動励起準位差のエネルギーは 43.4 meV⁴⁾ である。これらの数値を基に、振動励起分子の割合を計算した結果 CF₃I の場合、振動の量子数 $\nu=0,1,2,3$ に分布する割合は 200 K のとき、(87.2 %, 11.1 %, 1.4 %, 0.2 %)、300 K のとき、(74.6 %, 18.9 %, 4.8 %, 1.2 %)、600 K のとき (49.6 %, 25.0 %, 12.6 %, 6.3 %) であった。また、CF₃Br おいては、223 K のとき (89.5 %, 9.3 %, 1.0 %, 0.1 %)、300 K のとき (81.3 %, 15.2 %, 2.8 %, 0.5 %)、600 K のとき (56.7 %, 24.5 %, 10.6 %, 4.6 %) である。CF₃I と CF₃Br の振動励起分子の割合と断面積の結果を比較する。CF₃I の場合、300 K 以下の気体温度領域において、0.1 eV 以上の電子エネルギー領域の電子を付着しないが、CF₃Br の場合は、0.1 eV 以上においても付着することがわかる。このことは、300 K 以下の温度領域において、CF₃Br の $\nu=1$ 以上の振動励起分子が、CF₃I の振動励起分子に比べて高エネルギー電子を捕獲しやすいことを示唆している。

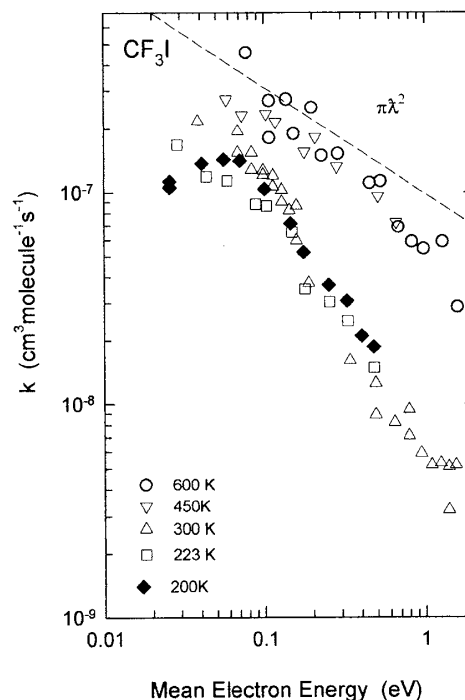


Fig. 3. Rate constants for electron attachment to CF₃I as a function of the mean electron energy at different ambient temperature.

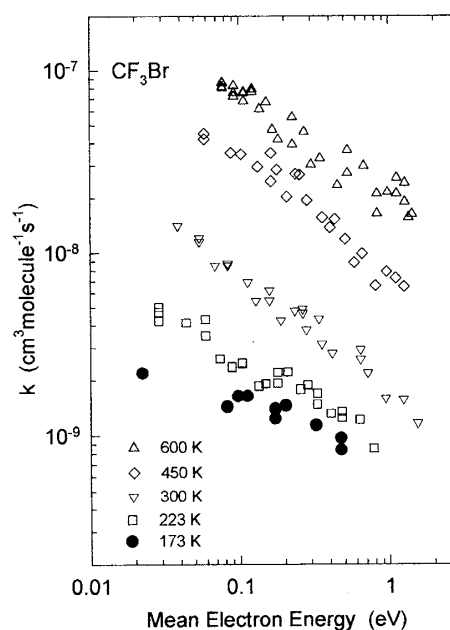


Fig. 4. Rate constants for electron attachment to CF₃Br as a function of the mean electron energy at different ambient temperature.

次に、Fig.7 に本測定値と R -matrix 法³⁾により求められた理論値を示す。 R -matrix 理論値では、低温部においては本研究結果と良い一致を示すが、室温以上の結果においては、本結果より低い値を示している。これは、 R -matrix 理論で求められた値は実験により求められた 300 K における値を基に計算されたため、高次の振動励起分子 ($v=1, 2, 3$) の分布が増え室温以上においては、その影響を考慮していない為に一致しなかったと考える。

4. 結論

CF_3I と CF_3Br は分子構造等非常に似た分子であるが、振動励起分子を対象とした電子付着過程においては、断面積の形状等大きな違いがあることを本研究において見出した。最後に、振動励起分子の電子付着過程を対象とした研究は始まったばかりであるが、高次の振動励起分子 ($v=1, 2, 3$) の影響を含めた新しいアプローチを現在必要としていると考える。

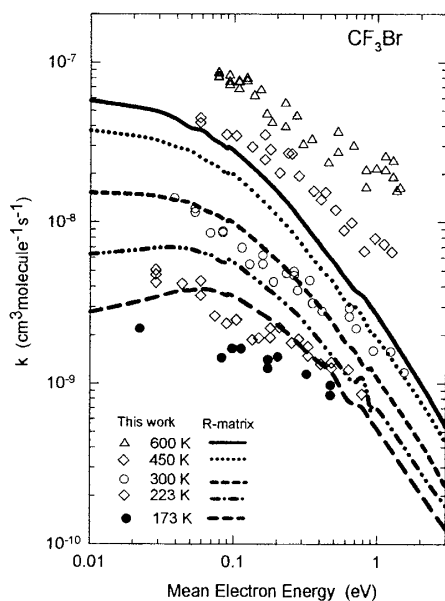


Fig. 7. Dependence of thermal rate constants on electron temperature for six gas temperatures.

References

1. Y. Hatano and H. Shimamori, "Electron Attachment in Dense Gases", in "Electron and Ion Swarms", ed. L.G. Christophorou, Pergamon, New York, p.103 (1981)
2. 一花利行 平成 18 年度福井工業大学大学院修士論文
3. S. Marienfeld, T. Sunagawa, I. I. Fabrikant, M. Braun, M.-W. Ruf, H. Hotop, J. Chem. Phys **124**.154316 (2006)
4. S. Marienfeld, I. I. Fabrikant, M. Braun, M.-W. Ruf, H. Hotop, J. Phys. B **39**.105 (2006)

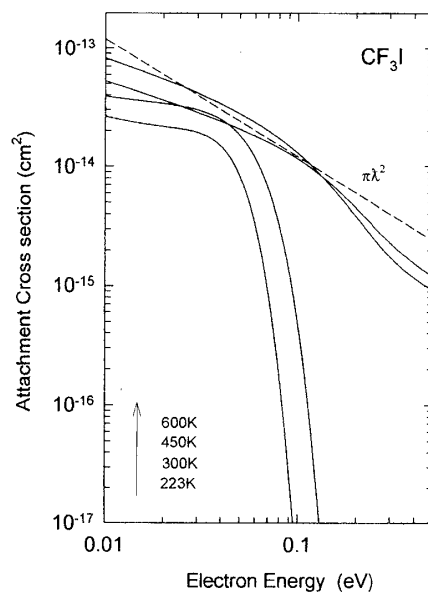


Fig. 5. Cross sections for electron attachment to CF_3I as a function of the electron energy at different ambient temperatures.

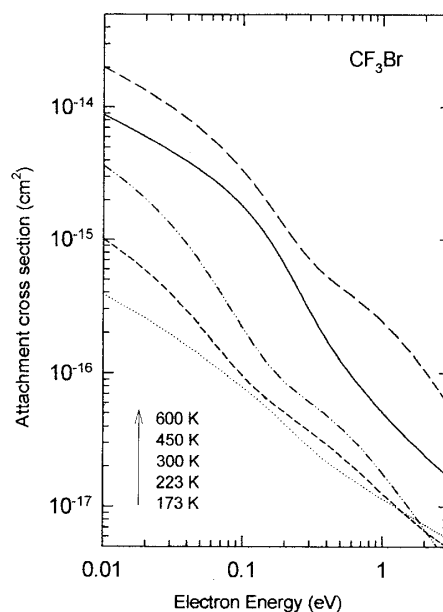


Fig. 6. Cross sections for electron attachment to CF_3Br as a function of the electron energy at different ambient temperatures

(平成 20 年 3 月 31 日受理)