

パルスラジオリシス・マイクロ波空洞法における
電子エネルギー可変性の試み
— マイクロ波加熱法の適用 —

中 谷 佳 次 ・ 嶋 森 洋

Variation of Electron Energy in the Pulse Radiolysis
Microwave Cavity Method.
— Application of Microwave Heating Technique —

Yoshitsugu NAKATANI and Hiroshi SHIMAMORI

The pulse-radiolysis microwave-cavity method has been used to study electron attachment processes in the gas phase. Since the method has been restricted only to thermal electrons, very little information has been obtained for electron-energy dependence of the attachment reactions. In this study we have made an attempt to elevate electron energy by feeding another high-power microwave into the cavity. A new method is presented for the determination of the mean electron energy for a given power of heating microwaves in xenon as a medium gas. The result of the application to the electron attachment to CHCl_3 is described.

1. はじめに

放射線と物質との相互作用、超高層大気あるいは宇宙空間において生じる現象などの気体電離現象においては、低エネルギー電子と原子分子との相互作用を含む反応素過程が重要な役割を果たしていることが古くから指摘されており¹⁾、原子分子のイオン化による正イオン生成、ならびにそれに関連するイオン分子反応の反応素過程の研究は数多く成されている。それに対し、電子付着過程すなわち電子が原子分子に捕獲されて消滅し、負イオンを生成する過程についての研究は著しく遅れている。電子付着過程は気体電離現象解明のための基礎的知見を与えるためだけでなく、物理化学反応論、電子原子分子衝突論などの理学的な立場や負イオンの利用にともなう工学的立場からも興味ある問題であり、電子付着過程及び生成した負イオンの挙動についてのより詳しい解明が望まれている。

電子付着過程の研究²⁾は、これまで主に電子ビーム法、電子スウォーム法及びマイクロ波法によって行われてきた。電子ビーム法は、共鳴的電子付着過程の性格及び生成負イオンの電子状態等について直接的な知見を与える。しかし、電子エネルギーがおよそ 1eV 以下から熱エネルギーに至る低エネルギー領域への適用が技術的に困難であり、また、電子付着断面積の絶対値決

定も容易ではない。これに対して、電子スウォーム法は、電子ビーム法の欠点を補う方法として発展してきた方法であり、通常の電子スウォーム法は、対象分子を媒体気体中に希釈し、その中を直流電場を利用して電子の群れ(スウォーム)を走らせ、直流電場の強さを変化させることにより電子の実効的エネルギーを変化させて電子付着過程の電子エネルギー依存性を調べるものである。しかし、この方法は、通常複雑なデータ解析を必要とし、電子の拡散過程と付着過程の区別が難しいなどの困難が指摘されており、また、直流電場を必要とすることから熱エネルギー付近の低エネルギー領域においては実験データを電子エネルギーに対して外挿することにより得るだけで、直接データの解析から得ることができない。マイクロ波法は、高周波電場と希薄プラズマ中の電子との相互作用を利用して電子付着による電子密度の減衰を検出する方法である。検出方法により自由空間法・マイクロ波干渉法・マイクロ波空洞法などがあるが、高感度かつ解析の容易さからマイクロ波空洞法が良く用いられている。

我々は、プラズマ生成源にパルスラジオリシス法を利用したパルスラジオリシス・マイクロ波空洞法を用いて電子付着反応の研究³⁾を行ってきた。この方法の最大の特徴は、測定の対象となる電子が熱平衡化した電子であり、前述した電子ビーム法や電子スウォーム法では容易に研究できない領域を解明できること、したがってまた、Maxwell速度分布をもつ熱電子に対する付着速度定数が測定できることである。しかしその反面、この方法では電子ビーム法や電子スウォーム法で行われている電子付着速度の電子エネルギー依存性を測定することが困難であった。そこで我々は、測定に用いるマイクロ波とは別の高電力のマイクロ波を用いて電子エネルギーを増大させ、電子付着速度の電子エネルギー依存性の測定を試みた。この高電力のマイクロ波を用いて平均電子エネルギーの可変化を行う試みはこれまでにS-バンド(2.45GHz)マイクロ波を用い低圧下でのパルス放電によるイオン化を利用して電子-イオン再結合過程の電子温度依存性の研究⁴⁾に適用されている。今回我々は初めてX-バンドマイクロ波を用いてより高圧下でのマイクロ波加熱を可能にし、しかも速い測定時間を対象とするパルスラジオリシス法と結合する試みを行った。

本論文では、この手法の原理ならびに、本手法で得られる検出信号から平均電子エネルギーと加熱マイクロ波電力の関係をいかにして導出するかを詳述する。また、電子付着速度定数の平均電子エネルギー依存性が既に報告されているクロロホルム(CHCl_3)に適用した結果について述べ、本手法の妥当性について考察する。

2. 実験装置と平均電子エネルギーの導出

2.1 実験装置

実験は、パルスラジオリシス・マイクロ波空洞法⁵⁾により電子濃度の測定を行った。実験装置の概略図を図1に示す。電子線加速器Febetron 706(Field Emission社製、現在Hewlett Packard社に合併)からの3 nsec電子線パルスをつなぐステン板によりX線パルスに変換し、空洞共振器内に組み入れた石英製セル内の気体試料に照射する。そのとき生じた電子濃度に比例する空洞の

共振周波数のシフト量を検出し増幅した後、トランジェントメモリ(M-50E型, 川崎エレクトロニカ社製)に記憶させマイコン(PC-9801F, 日本電気製)に転送し解析する。使用したマイクロ波回路は, X-バンドのものであり, 空洞共振器は TE_{101} モードの円筒形のものである。また, クライストロンから発信された高電力マイクロ波を測定用のマイクロ波とは別の方向から空洞共振器内に入射させ, 電子エネルギーの可変化に用いた。

真空装置はパイレックスガラス製で, O-リングで真空をシールしたテフロンコックを用いた。圧力は, Baratron 202B-100と222B-1圧力計(MK S製)により測定した。

試料は, $CHCl_3$ (和光純薬製)で, 使用する前に液体窒素で脱空気して用いた。また, 媒体気体および平均電子エネルギーの測定に, Xe(高千穂商事製)を用いた。

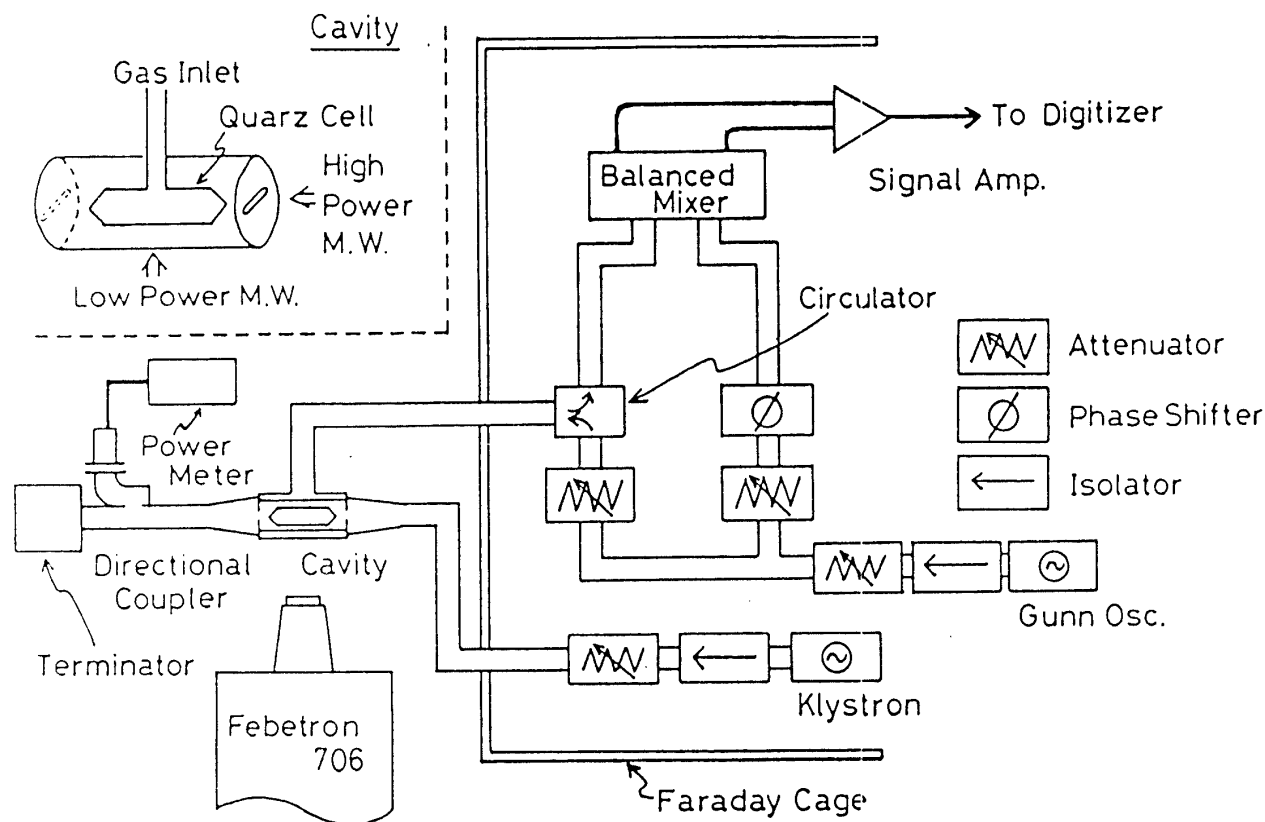


図1 実験装置の概略図

2.2 平均電子エネルギーの導出方法

高電力の加熱マイクロ波を用いて電子エネルギーの可変化を行い, 電子付着速度定数の平均電子エネルギー依存性を測定するためには, まず加熱マイクロ波電力と平均電子エネルギーの関係を得なければならない。この関係を得る方法として, マイクロ波電場におかれた電子の速度分布関数を知り, それを解析することにより理論的に導く方法が考えられる。そこでまず, 理論的に加熱マイクロ波電力と平均電子エネルギーの関係を得ることを考えてみた。H.Margenau⁶⁾ は,

弾性衝突が優勢で平均自由行程が一定と仮定することにより、マイクロ波加熱場における電子の速度分布関数 f_0 を(1)式のように示した。

$$f_0 = \exp \left\{ - \int_0^{v^2} \frac{(m/2) d(v^2)}{kT + \left[\frac{1}{6} M \gamma^2 \ell^2 / (v^2 + \omega^2 \ell^2) \right]} \right\}, \quad \gamma = \frac{eE_m}{m} \quad (1)$$

ここで、 m 、 M は電子及び中性原子・分子の質量、 e は電荷、 E_m は電場の強さ、 ℓ は電子の平均自由行程、 ω はマイクロ波角周波数、 v は電子の速度、 k はBoltzmann定数、 T は温度である。この(1)式を解析することにより電子の平均エネルギー $\bar{\varepsilon}$ が、(2)式のように導かれる。

$$\bar{\varepsilon} = \frac{3}{2} kT + \frac{M}{4\omega^2} \gamma^2 F(z), \quad z = \left(\frac{3m}{M} \right)^{1/2} \frac{\ell \omega^2}{\gamma} \quad (2)$$

$$F(z) = z U(2, z) / U(1, z)$$

ここで、 $U(n, z)$ はWeber関数である。弾性衝突が優勢で平均自由行程が一定と見なされるNeにおいては、この(2)式がかなりよく成立すると考えて良い。しかしながら、媒体気体としてNeを用いた場合、本手法で観測される信号が極端に小さく解析不能であることが明かとなった。そこで当面はX線照射により高密度の電子が得られるXeを媒体気体として用いることにした。しかし、Xeは電子の運動量移行衝突断面積にRamsauer極小を持つため平均自由行程が一定でなくなるので(2)式を用いて加熱マイクロ波電力と平均電子エネルギーの関係を得ることができない。そこで、我々は新しく、このXe中の電子の運動量移行衝突断面積にRamsauer極小が現れることを逆に利用する手法を開発した。

本手法で得られる電子濃度に比例するマイクロ波検出信号は、(3)式のように示される⁵⁾。

$$\frac{\Delta \omega}{\omega} = - \frac{2\pi}{3\varepsilon_0 \omega^2} \cdot \frac{e^2}{m} \int_0^\infty \frac{\omega}{\nu_m^2 + \omega^2} \cdot \nu^3 \cdot \frac{\partial f_0}{\partial \nu} \cdot d\nu \quad (3)$$

ここで、 $\Delta \omega$ は共振周波数の変化量、 n は電子濃度、 ν_m は運動量移行衝突周波数、 ε_0 は真空中の誘電率である。 ν_m は、電子の運動量移行衝突断面積 σ_m と $\nu_m = \sigma_m N v$ (N は中性原子・分子の濃度)という関係があるので、マイクロ波出力信号にRamsauer極小に起因する極大が現れることが予想される。実際に、Ramsauer極小に起因する極大が現れることがこれまでに報告されており⁷⁾、本実験においてもRamsauer極小に起因する極大が得られている(図2)。すなわち、パルスX線照射により生成した高エネルギー電子が、Ramsauer極小に対応した信号を描きながら徐々にエネルギーを失っていき、熱平衡化するという過程を示し、電子が熱平衡化すると同時に信号が一定値を示す。そこで、実験から得られるマイクロ波検出信号に基づき(3)式を定量的に解

析し、加熱マイクロ波電力と平均電子エネルギーの関係を求めることを考えた。そのためには(3)式に f_0 や ν_m の未知量が存在するため、まず f_0 や ν_m を求める必要がある。しかし、 f_0 は電子の速度 v と時間 t の関数でもあるので f_0 と ν_m を同時に決めることはできない。そこで、取扱を簡単にするため f_0 と ν_m をまとめて考え、以下のような平均の運動量移行衝突周波数 $\langle\langle \nu_m \rangle\rangle$ というものをおく。⁸⁾

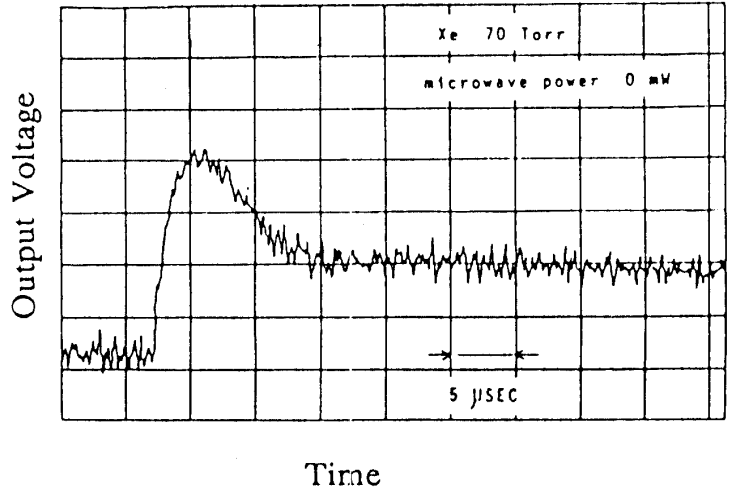


図2 純Xe中(70Torr)における検出信号

$$\langle\langle \frac{1}{\nu_m^2 + \omega^2} \rangle\rangle \cdot n = \frac{1}{3} \int_0^\infty \frac{1}{\nu_m^2 + \omega^2} \cdot v \cdot \frac{\partial f_0}{\partial v} \cdot 4\pi v^2 dv \quad (4)$$

$$\langle\langle \nu_m \rangle\rangle = \sqrt{\langle\langle \frac{n}{\nu_m^2 + \omega^2} \rangle\rangle^{-1} - \omega^2} \quad (5)$$

この $\langle\langle \nu_m \rangle\rangle$ を使い、(3)式を書きなおすと、

$$\frac{\Delta \omega}{\omega} = - \frac{e^2}{2m} \cdot \frac{n}{\langle\langle \nu_m \rangle\rangle^2 + \omega^2} \quad (6)$$

となり、電子のエネルギーによる影響が $\langle\langle \nu_m \rangle\rangle$ に押し込められた形となる。また、こうすることによりマイクロ波出力信号から $\langle\langle \nu_m \rangle\rangle$ の時間変化を求めることができる。すなわち、Ramsauer極小に起因する検出信号の極大値の振幅の大きさを V_1 、時間 t における検出信号の振幅の大きさを V_t とすると、(6)式からそれぞれ、

$$V_1 = A \cdot \langle\langle \frac{1}{\nu_{m1}^2 + \omega^2} \rangle\rangle \cdot n \quad (7)$$

$$V_t = A \cdot \langle\langle \frac{1}{\nu_{mt}^2 + \omega^2} \rangle\rangle \cdot n \quad (8)$$

となる。ここで、 ν_{m1} はRamsauer極小に起因する検出信号の極大値での運動量移行衝突周波数、 ν_{mt} はある時間における運動量移行衝突周波数、 A は時間によらない定数である。測定時間領域では、電子の濃度は変化せず一定と考えられるので、(7)、(8)式の両辺の比をとることにより

$$\frac{V_1}{V_t} = \frac{\{\langle\langle \nu_m \rangle\rangle_t\}^2 + \omega^2}{\{\langle\langle \nu_m \rangle\rangle_1\}^2 + \omega^2} \quad (9)$$

が得られる。ここで、 $\langle\langle \nu_m \rangle\rangle_1$ はRamsauer極小に起因する検出信号の極大値での平均の運動量移行衝突周波数、 $\langle\langle \nu_m \rangle\rangle_t$ はある時間における平均の運動量移行衝突周波数である。これを変形す

ることにより、ある時間での平均の運動量移行衝突周波数 $\langle\langle\nu_m\rangle\rangle_t$ が

$$\langle\langle\nu_m\rangle\rangle_t = \sqrt{\frac{V_1}{V_t} [\{\langle\langle\nu_m\rangle\rangle_1\}^2 + \omega^2] - \omega^2} \quad (10)$$

と表される。この(10)式に基づいて、検出信号を解析することにより $\langle\langle\nu_m\rangle\rangle_t$ の時間変化が求められる。実際に図2に示される検出信号を解析した結果を図3に示す。

前述したように、運動量移行衝突周波数 ν_m は、電子の運動量移行衝突断面積 σ_m と $\nu_m = \sigma_m N v$ という関係がある。 σ_m の値は、実験によりかなり広い範囲の電子エネルギー領域にわたって測定⁹⁾されているので、実験により求められた σ_m を用いて ν_m と

平均電子エネルギーの関係を計算により求めることにした。しかし、電子の速度 v はある速度分布を持っているため、その分布が分からない限り計算を行うことはできない。そこで我々は、電子の速度分布がMaxwell分布であると仮定して、計算を行った。異なった三つの圧力条件で計算した結果得られた平均の運動量移行衝突周波数と電子の平均電子エネルギーの関係を図4に示す。この結果と図3との対比により平均電子エネルギーの時間変化が得られることになる。それを図5に示す。

純Xe系に加熱マイクロ波電力を加えて行くと、図2に示される熱平衡化したときの信号の振幅の一定値を示している部分が、加熱マイクロ波電力により電子が獲得するエネルギーに対応して上昇する。また、加熱マイクロ波電力を加え電子のエネルギーを増大させるほど、エネルギー平衡に速く達するので、異なった加熱マイクロ波電力での検出信号を解析し、図5を利用して加熱マイクロ波電力と平均電子エネルギーの関係を得た。その結果を図6に示す。この図6を用いることにより、Xe圧一定という条件であるが、任意の加熱マイクロ波電力を加えたときに電子が獲得する平均電子エネルギーを知ることができることになる。

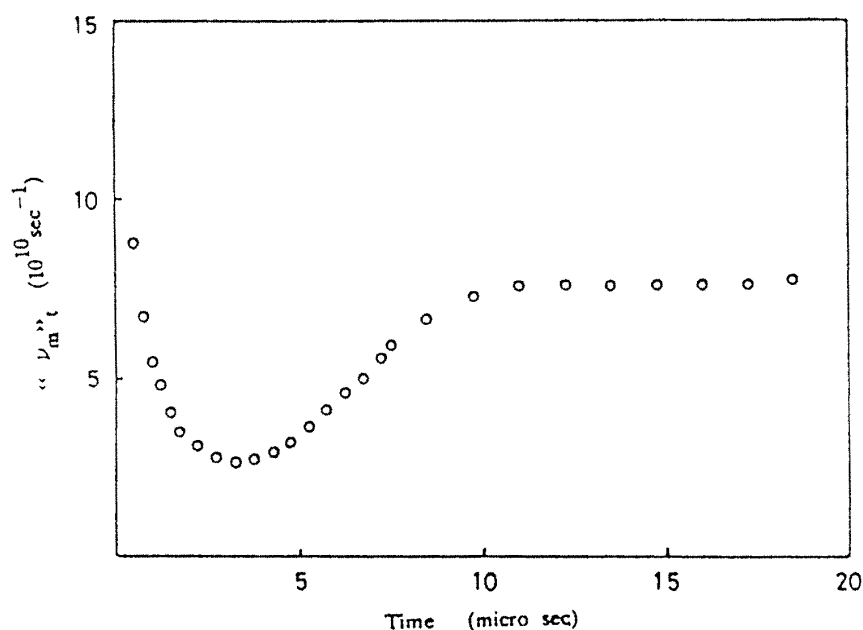


図3 平均の運動量移行衝突周波数の時間変化

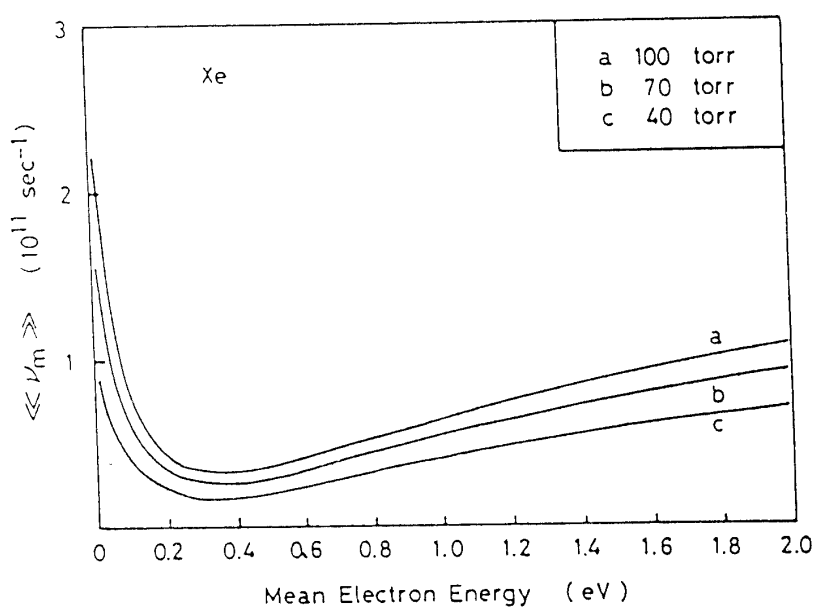


図4 平均の運動量移行衝突周波数と電子の平均電子エネルギーの関係

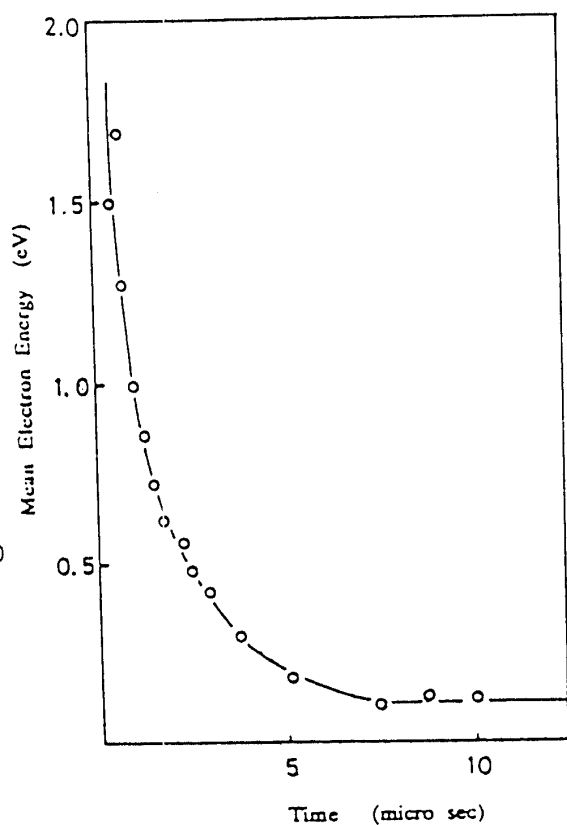


図5 平均電子エネルギーの時間変化

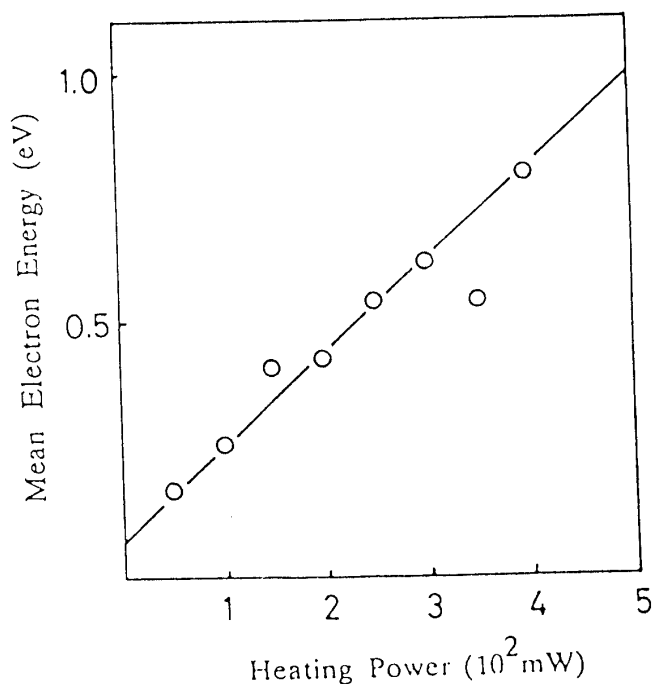
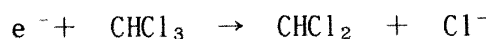


図6 加熱マイクロ波電力と平均電子エネルギーの関係

3. 電子付着過程への適用

2.2 によって得られた加熱マイクロ波電力と平均電子エネルギーとの関係に基づいて、電子付着速度定数の平均電子エネルギー依存性を調べた。 CHCl_3 などのハロゲン化合物のほとんどが、低エネルギー電子に対して解離性電子付着を起こすことが知られており、 CHCl_3 については次式のようにになると考えられる。



実験では、微量の CHCl_3 を70Torr Xeに添加したときの電子濃度の一次減衰の寿命を求め、電子付着速度定数を決定する。この測定を加熱マイクロ波電力を変化させて行った。

今回我々が得た CHCl_3 の電子付着速度定数の平均電子エネルギー依存性の結果を図7に示す。比較のために電子スォーム法によって得られた他の研究者のデータ¹⁰⁾を合わせて示す。速度定数の絶対値が若干低いながらも平均電子エネルギーのスケールリングにおいては一致はかなり良い。

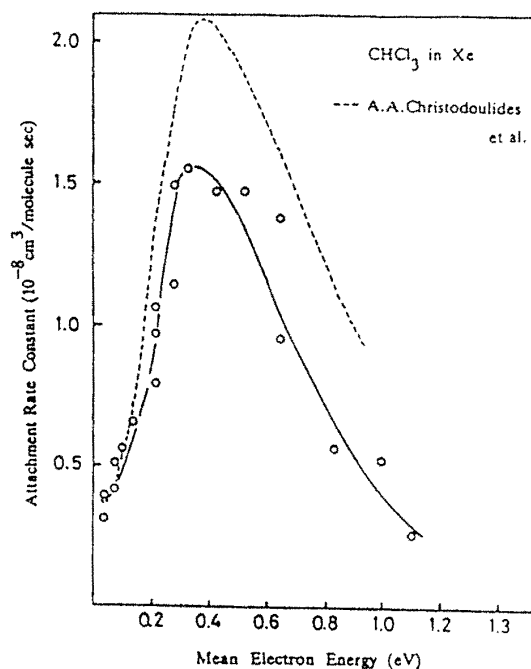


図7 CHCl_3 の電子付着速度定数の平均電子エネルギー依存性

4. む す び

本研究における高電力加熱マイクロ波による電子エネルギーの可変化は、他の研究者の場合と比較的良好一致を示すことから、本手法でもかなり精度良く行えることが示された。今後の課題としては、媒体気体としてXeのみが用いられるという制限を除去することがあげられる。最近、マイクロ波アンプの導入によりS/N比を大幅に改善できることが明らかになり、本研究では不可能であったNeを媒体気体とする測定を現在行いつつある。また、現在の装置では平均電子エネルギーが0.04~1.5 eVの範囲でしか平均電子エネルギーを可変化することができないことから、たとえばマイクロ波アンプを利用することなどによりさらに平均電子エネルギーを増大させ得るかどうかを検討する必要がある。

参 考 文 献

- 1) L.G.Christophorou, Atomic and Molecular Radiation Physics, Weiley—Interscience, New York (1971); H.S.W.Massey, Negative Ions, 3rd ed., Cambridge Univ. Press, Cambridge, (1976).
- 2) L.G.Christophorou et al. Electron—Molecule Interactions and Their Applications Vol.1, L.G.Christophorou ed. Academic Press, New York, (1984) Chap.6; 嶋森 洋・旗野嘉彦, 放射線化学, No.18, 2(1983).
- 3) H.Shimamori and Y.Nakatani, Chem.Phys.Lett., 150, 109, (1988); H.Shimamori and H.Hotta, J.Chem.Phys., 89, 2938, (1988); H.Shimamori, Y.Nakatani and H.Hotta J.Chem.Phys., 90, 232, (1989).
- 4) L.Frommhold, M.A.Biondi and F.J.Mehr, Phys.Rev., 165, 44, (1968).
- 5) 嶋森 洋・堀田 寛, 福井工業大学研究紀要, 11, 103, (1981)とその参考文献.
- 6) H.Margenau, Phys. Rev., 69, 508 (1946)
- 7) E.Suzuki and Y.Hatano, J.Chem.Phys., 84, 4915, (1986)
- 8) 小角雄一, 東京工業大学修士論文, (1980).
- 9) M.Hayashi, Report IPPJ-AM-9, (Institute of Plasma Physics, Nagoya University, (1981)
- 10) A.A.Christodoulides and L.G.Christophorou, J.Chem.Phys., 54, 4691, (1971).