

気相中における低エネルギー電子付着過程の研究 — ハロゲン化ニトリルの電子付着過程 —

砂川 武義*

Low-energy electron attachment to molecule in gas phase — Electron attachment to haloacetonitriles — Takeyoshi Sunagawa

Using the pulse-radiolysis microwave-cavity method combined with microwave heating technique, the rate constants as a function of the mean electron energy have been measured for electron attachment to haloacetonitriles (ClCH_2CN , BrCH_2CN , ICH_2CN , Cl_2CHCN , Br_2CHCN). The data have been converted to electron attachment cross sections. In all compounds studied the cross section shows a peak at 0 eV. The effects of CN group in haloacetonitrile have been discussed by the difference in the absolute magnitude of the cross sections.

パルスラジオリシス・マイクロ波加熱空洞法を用いて、ハロゲン化アセトニトリル (ClCH_2CN , BrCH_2CN , ICH_2CN , Cl_2CHCN , Br_2CHCN) につ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。この結果を電子付着断面積に変換し、すでに報告しているハロゲン化メタン化合物、ハロゲン化エタン化合物の結果と比較し、電子付着反応における CN 基の働きを検討した。

1. 緒言

電子が分子に捕獲されて負イオンを生成する電子付着反応は、物質と放射線との相互作用の初期過程や気体電離現象における重要な素過程である。一般に電子を捕獲しやすい物質として、大きな電子親和性を持つハロゲン原子や CN ラジカルを含む化合物がよく知られている。しかし、CN ラジカルを含む化合物はハロゲン化合物に比べて報告例が少なく、その詳細は明らかではない。そこで、本研究では、パルスラジオリシス・マイクロ波加熱空洞法をハロゲン化アセトニトリル (ClCH_2CN , BrCH_2CN , ICH_2CN , Cl_2CHCN , Br_2CHCN) に適用し、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。得られた結果と既に報告したハロゲン化メタン化合物、ハロゲン化エタン化合物の結果と比較し、分子内での CN 基の寄与を検討した。

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。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 Klystron により、空洞共振器内に

*原子力技術応用工学科

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。電子付着反応は $e^- + \text{XCH}_2\text{CN} \rightarrow \text{CH}_2\text{CN} + \text{X}^\cdot$ もしくは $\text{XCH}_2 + \text{CN}^\cdot$ (X: ハロゲン原子) であるような二体反応と考え、その電子付着速度定数 k を求めた。 k は測定で得られる電子の寿命 τ との間に $k = 1/(\tau \cdot [\text{XCH}_2\text{CN}])$ の関係がある。ここで、 $[\text{XCH}_2\text{CN}]$ は、試料気体の濃度を表す。得られた速度定数の平均電子エネルギー依存の結果を電子付着断面積に変換した。

3. 電子付着断面積の導出

電子付着断面積の導出は Christophorou et al. により報告された unfolding 法¹⁾ を参考にして行った。この方法により従来その導出が困難であった低エネルギー領域 (1×10^{-3} eV \sim 2 eV) の断面積を求めることが可能になった。実験により得られる電子付着速度定数の平均電子エネルギー依存性の結果は、以下に示す手順でコンピュータ解析することにより、電子付着断面積の電子エネルギー依存性に変換される。速度定数 k は、平均電子エネルギー $\langle \varepsilon \rangle$ の関数として式 (1) のように表される。

$$k(\langle \varepsilon \rangle) = \int_0^\infty M(\varepsilon) f(\langle \varepsilon \rangle, \varepsilon) d\varepsilon \quad (1)$$

ここで、式(1) 中の M を、 $M(\varepsilon) = (2/m)^{1/2} \sigma(\varepsilon) \varepsilon^{1/2}$ で置き換える。ただし、 m は電子の質量、 $\sigma(\varepsilon)$ は電子エネルギー ε の関数である電子付着断面積、 $f(\langle \varepsilon \rangle, \varepsilon)$ は 式 (2) で表わされる Maxwell 分布関数である。

$$f(\langle \varepsilon \rangle, \varepsilon) = \frac{2}{\sqrt{2}} \left(\frac{2}{3} \langle \varepsilon \rangle \right)^{-\frac{3}{2}} \varepsilon^{\frac{1}{2}} e^{-\frac{3\varepsilon}{2\langle \varepsilon \rangle}} \quad (2)$$

ここで $M(\varepsilon)$ は速度定数の次元を持つ。まず式(1) に初期値として適当な $M(\varepsilon)$ を代入することにより、計算値 $k_{cal}(\langle \varepsilon \rangle)$ を求める。次に同じ $\langle \varepsilon \rangle$ における測定値 $k_{exp}(\langle \varepsilon \rangle)$ との比より得られる重みを $M(\varepsilon)$ に乗じ、再び式(1) に代入して計算を行う。計算の繰り返しは $\sum [k_{exp}(\langle \varepsilon \rangle) - k_{cal}(\langle \varepsilon \rangle)]^2$ が最小に近づくまで行う。最終的に得られた $M(\varepsilon)$ から、電子エネルギー ε に対する電子付着断面積を得る。

4. 結果と考察

Fig.1, Fig.2 に、ハロゲン化アセトニトリル化合物の電子付着速度定数の平均電子エネルギー依存の結果および電子付着断面積の電子エネルギー依存の結果をそれぞれ示す。まず、Fig.1 の速度定数ではいずれも熱エネルギー付近に極大を持ち、平均電子エネルギーの増大と共に減少している。この熱電子付着速度定数を他のハロゲン化メタン化合物の熱電子付着速度定数と比較すると、 CH_2Cl_2 (4.7×10^{-12})³⁾ \ll CH_2BrCl (7.1×10^{-9})²⁾ $<$ ClCH_2CN (1.4×10^{-8}) $<$ BrCH_2CN (7.1×10^{-8}) $<$ CH_2Br_2 (9.0×10^{-8})²⁾ の順に大きくなっている。括弧内は熱電子付着速度定数 (cm^3s^{-1}) である。この結果、CN 基は Br 基と非常によく似た働きを示していることがわかる。このことは CH_3Cl ($< 1.9 \times 10^{-15}$)⁴⁾ \ll CH_3Br (7.0×10^{-12})⁴⁾ $<$ CH_3CN (7.2×10^{-12})⁵⁾ の結果からも支持される。Fig.2 の断面積において、全ての化合物が 0 eV 付近に極大を示し、それ以上のエネルギー領域においては別の極大は見られない。

次に、Fig.3 に Br_2CHCN , Cl_2CHCN 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。 Br_2CHCN の結果は低エネルギー部に極大を示し、平均電子エネルギーの増大とともに減少する結果を示す。しかし、 Cl_2CHCN の結果は約 0.1eV 付近に極大を示す。ハロゲン化メタン化合物の熱電子付着速度定数と比較すると、 CH_2Cl_2 (5.4×10^{-13}) \ll CHCl_3 (2.0×10^{-9}) $<$ Cl_2CHCN (1.7×10^{-7}), CHBr_3 (4.3×10^{-8}) $<$ Br_2CHCN (6.0×10^{-8}) $<$ CH_2Br_2 (9.0×10^{-8}) である。CN を H に換えた場合、 CH_2Cl_2 に比べて Cl_2CHCN は非常に大きくなるが、 CH_2Br_2 に比べて Br_2CHCN は変わらない。CN を Cl に換えた場合 CHCl_3 に比べ、 Cl_2CHCN は大きくなることわかる。CN を Br に換えた場合 CHBr_3 に比べ、 Br_2CHCN は変わらない。

次に、Fig. 4 に断面積の値を示す。 Br_2CHCN は、約 0eV に最大を持ち、電子エネルギーの増大とともに減少する傾向を示す。 Cl_2CHCN は、約 0eV と約 0.1eV に極大を示す。

Table1 に示すように、関連する原子、分子、ラジカル種の熱力学的データ（電子親和力、結合解離エネルギー等）を用いて検討したところ、 ClCH_2CN , BrCH_2CN , ICH_2CN の場合、 CN^- 生成は吸熱的であり 0 eV 付近の極大はそれぞれ、 Cl^- , Br^- , I^- 生成に対応すると結論される。電子付着断面積の絶対値を比較すると、 $\text{BrCH}_2\text{CN} > \text{ClCH}_2\text{CN} > \text{ICH}_2\text{CN}$ であり、最も発熱的である I^- 生成過程を含む ICH_2CN が最小である。このことは、ハロゲン置換基の違いからハロゲン化アセトニトリルの電子付着反応を説明することを難しくしている。

Br_2CHCN の場合、 Br^- , CN^- 生成はともに発熱的である。 Cl_2CHCN の場合、 Cl^- 生成は発熱的であるが、 CN^- 生成は吸熱的である。このことから、 Br_2CHCN の断面積の極大は Br^- , CN^- 生成両方に相当し、 Cl_2CHCN の極大は Cl^- 生成、約 0.1eV の極大は CN^- 生成に相当すると考えられる。

Table 1. Resonance attachment energies E_v , the exothermicities [EA-BD(X-CH₂CN)] and [EA-BD(XCH₂CN)], and the activation energies E_{ac} for the reaction $e^- + \text{XCH}_2\text{CN} \rightarrow \text{negative ion}$, where XCH₂CN and X₂CHCN denote a halogenated acetonitrile.

Compound	BD (eV) X-CH ₂ CN	EA -BD (eV)	BD (eV) XCH ₂ CN	EA-BD (eV)	E_v (eV)	E_{ac} (meV)	product ion
ClCH_2CN	3.2	0.4	5.2	-1.4	~0	50 ^a	Cl^- ^a
BrCH_2CN	2.6	0.8	5.3	-1.5	~0	--	Br^- ^a
ICH_2CN	2.1	1.0	5.3	-1.5	~0	--	--
	X-CXHCN		X ₂ CH-CN				
Cl_2CHCN	2.7	0.9	4.1	-0.3	~0	--	--
Br_2CHCN	2.1	1.3	3.2	0.6	~0	--	--

The dissociation energy is obtained from values of the heat of formation using the relation $\text{BD}(\text{R-X}) = H_f(\text{R}) + H_f(\text{X}) - H_f(\text{RX})$. EA(Cl) = 3.62 eV, EA(Br) = 3.36 eV, EA(I) = 3.06 eV and EA(CN) = 3.82 eV.

^a J.M.V. Doren et al., Int. J. Mass Spectrum. Ion Proc. 149/150, 423 (1955).

4. 結論

ハロゲン化アセトニトリルの電子付着は低エネルギー領域で CN^- 生成を起こしにくいにもかかわらず、分子内に含まれる CN が電子付着過程においてハロゲンと同程度もしくはそれ以上のはたらきをすることを本研究において見出した。

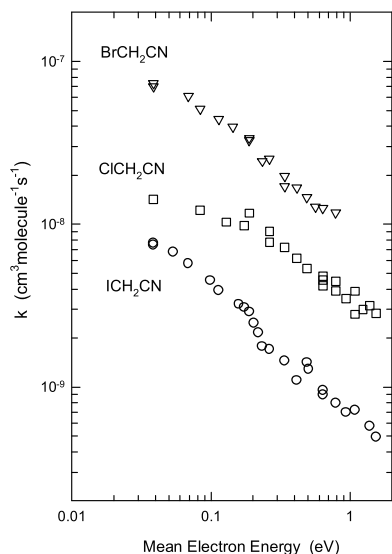


Figure 1. Rate constants for electron attachment to ClCH_2CN , BrCH_2CN , and ICH_2CN as a function of the mean electron energy

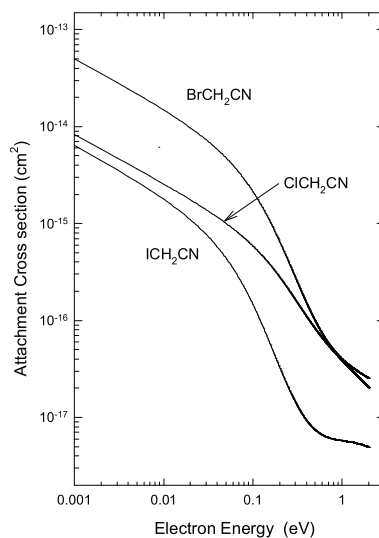


Figure 2. Cross sections for electron attachment to ClCH_2CN , BrCH_2CN , and ICH_2CN as a function of the electron energy, derived by unfolding the rate constant data shown in Fig. 1.

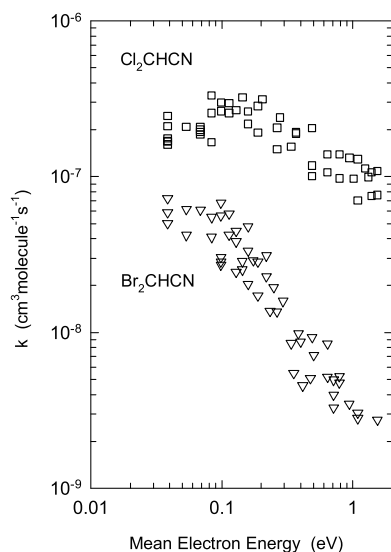


Figure 3. Rate constants for electron attachment to Cl_2CHCN and Br_2CHCN as a function of the mean electron energy.

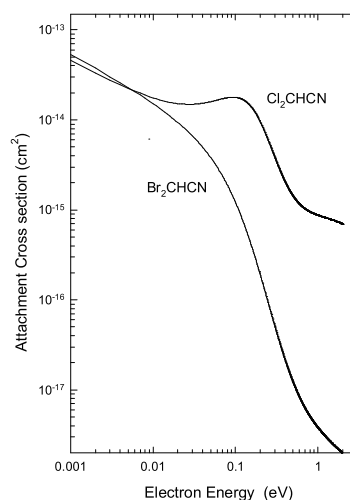


Figure 4. Cross sections for electron attachment to Cl_2CHCN and Br_2CHCN as a function of the electron energy, derived by unfolding the rate constant data shown in Fig. 3.

Reference:

- 1) L.G.Christophorou, D.L.McCorkle, and V.E.Anderson, J.Phys.B. 4, 1163 (1971)..
- 2) T. Sunagawa and H. Shimamori, J. Chem. Phys. 107, 7876 (1997).
- 3) R.W.Fessensen and K.M.Bansal, J. Chem. Phys. 53, 3468 (1970).
- 4) K.M.Bansal and R.W.Fessensen, Chem.Phys.Lett.,15 21 (1972).
- 5) K.G.Mothes et al., J. Phys. Chem., 76, 3758 (1972).
- 6) J.M.VanDoren et al., Int. J. Mass Spectrom. Ion Proc.149/150, 423 (1995).

(平成 21 年 3 月 31 日受理)