

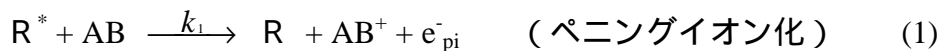
準安定励起ヘリウム原子 - 電子親和性分子衝突における イオン化効率の決定

(福井工大) 砂川武義、佐藤吉宏、原 道寛

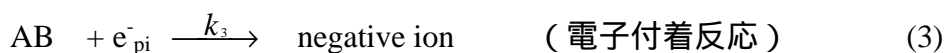
【はじめに】励起希ガス原子と他の原子、分子との衝突過程の研究は古くから行われている。対象が分子種の場合、解離を伴うため脱励起の反応パラメーターは得られるが直接ペニングイオン化の速度定数を得ることは困難であった。近年本研究室において、パルスラジオリシス・マイクロ波空洞法を用いて、ペニングイオン化過程で生じた電子を直接観測することにより、準安定励起希ガス原子と多原子分子との衝突における脱励起反応過程を調べ、脱励起過程におけるペニングイオン化過程の占める割合で定義されるイオン化効率を精度良く決定する手法を考案した。¹⁾今回、本手法を用いて、一般に分子の構造に依存せず、ほぼ 100% ペニングイオン化過程へ進むと予想されている準安定ヘリウム原子 He^* を対象とし、電子親和性分子 (O_2)、二原子分子 (H_2 , N_2 , CO)、炭化水素化合物 (CH_4 , C_2H_2 , C_2H_4 , C_2H_6 , C_3H_8) との衝突におけるイオン化効率の決定を行った。また、C-Cl 結合の解離が期待できる電子親和性分子 (CH_3Cl) のイオン化効率の決定を試みた。

【実験方法】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、その時に空洞内で生じた電子の濃度変化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解析した。測定には、He (90 Torr) を媒体気体とし、試料気体を少量 (0.03 Torr ~ 0.07 Torr) 添加した系で行った。

【結果と考察】一般に分子 AB による励起希ガス原子 (R^*) の脱励起過程は



と表される。 He^* は本実験条件下ではほとんどが最低励起三重項状態 (3S_1) であると考えられる。また、AB が電子親和性分子の場合、



その寄与も考慮して解析をおこなう。

以上の反応(1)~(2)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

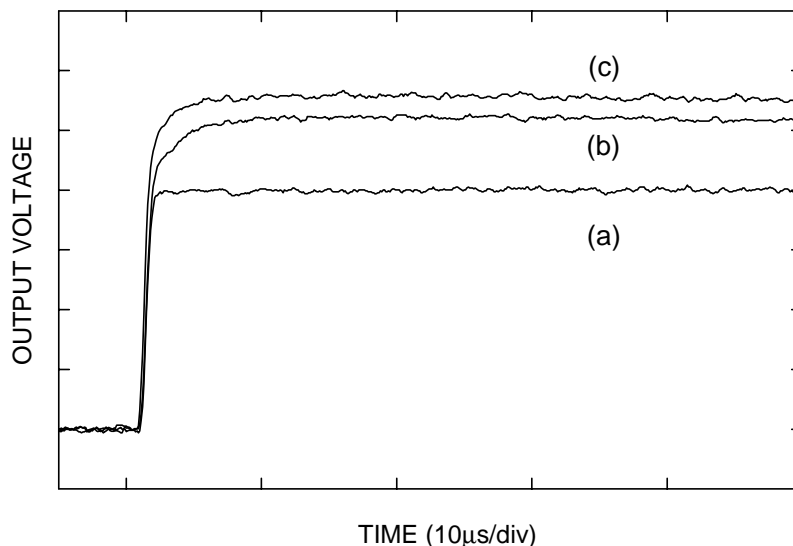
$$[e^-_{pi}] = \frac{k_1 [He^*]_0}{k_1 + k_2} (1 - e^{-(k_1 + k_2)[AB]t}) \quad (A)$$

である。ここで、 $[He^*]_0$ は励起ヘリウム原子の初期濃度である。下図に、純 He 系、He-CH₄ 系、He-Xe 系の検出信号を示す。信号(a)は純 He 系のパルス X 線照射により生成した二次電子濃度の時間変化を示す。信号(b)、(c)はそれぞれ CH₄、Xe からペニングイオン化で生成する電子濃度と(a)の和である。Xe の場合、100%イオン化すると考えられるので、検出信号の振幅の差 (b-a), (c-a) の比から CH₄ の場合のイオン化効率が決定できる。尚、信号解析には、脱励起過程が終了している時間領域の振幅(信号振幅が一定)を用いた。その結果 $k_1/(k_1+k_2) = 0.89$ であった。次に、反応(3)を含む場合、微分方程式の解は

$$[e^-_{pi}] = \frac{k_1[He^*]_0}{k_3 - (k_1 + k_2)} \left(e^{-(k_1+k_2)[AB]t} - e^{-k_3[AB]t} \right) \quad (B)$$

となる。ここで、AB を CH₃Cl とした場合、 $k_1+k_2 = 8.2 \times 10^{-10} \text{ cm}^3 \text{ s}^{-1(2)}$ 、 $k_3 = <1.9 \times 10^{-15} \text{ cm}^3 \text{ s}^{-1(3)}$ であり、本測定時間においては、CH₃Cl の影響が無視できる。しかし、実際の測定においては信号が減衰し、解析を困難とした。この理由として、CH₃Cl に含まれる不純物による電子付着過程の影響であると予想される。下表に本測定で得られた、He*によるイオン化効率の結果を示す。O₂を除く全ての化合物の値がほぼ 1~0.9 の値を示した。O₂は 0.78 と他の化合物に比べ減少している。これらの詳細は講演時に報告する。

(a) pure He (90 Torr)
 (b) He (90 Torr) + CH₄ (0.038 Torr)
 (c) He (90 Torr) + Xe (0.060 Torr)



	this work
H ₂	0.96 ± 0.03
N ₂	0.94 ± 0.03
O ₂	0.78 ± 0.04
CO	0.94 ± 0.04
CH ₄	0.88 ± 0.05
C ₂ H ₂	0.89 ± 0.06
C ₂ H ₄	0.89 ± 0.04
C ₂ H ₆	0.92 ± 0.07
C ₃ H ₈	0.92 ± 0.06

References:

- 1) H.Shimamori and T. Sunagawa., J. Phys. Chem., **100**, 18033 (1996).
- 2) Y.Hatano et.al. Chem.Phys.,**45**, 261 (1980).
- 3) K.M.Bansal and R.W.Fessenden, Chem. Phys.Lett.,**15**,21 (1972).