

フェバトロン電子線加速器を用いたパルスラジオリシス法による気相原子分子反応素過程の研究 (東工大理) 篠野嘉彦・高尾 哲・山崎 洋・上野 巧・横山 淳・君塚雄一

1. はじめに フェバトロン加速器からの電子線パルスを用いた気相パルスラジオリシスの研究を行なっている。この方法を、従来他の方法では研究不可能あるいは困難であった気相原子分子反応素過程における種々の問題に適用し、解明することを試みている。従来のパルスラジオリシス法のほとんど大部分はバンデグラフあるいはリアックを用いた、しかも凝縮相に関するものである。一方、フェバトロンはさきに述べるように、これらの加速器に比べて電子電流値が極端に大きいという特徴があり、気相の実験にも適している。したがって、本研究の特色は、このフェバトロンの特徴を生かした気相についての研究であることと、原子分子反応あるいは衝突素過程論における問題に適用していることであるといえよう。

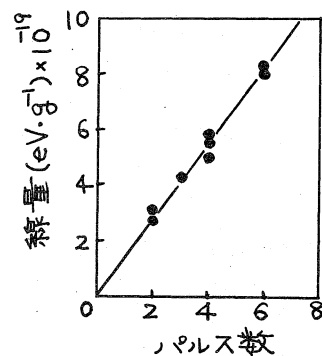


図1 フェバトロン電子線の線量測定

2. フェバトロンについて Febetron (Field Emission社)は高出力Marx回路とフォールドエミッション管とを組み合わせた大電流パルス電子線源で、本研究で用いている706型はそのうちの小型のものでつぎのような特性をもっている。電子エネルギー; 0.6 MeV, 電子電流値; 7000 A, パルス幅(FWHM); 3 nsec (30KV Charging Voltage)。N₂O線量計による電子線パルス強度およびその再現性を示した結果が図1である。図の直線の勾配から線量およびその再現性は $(1.45 \pm 0.07) \times 10^{19} \text{ eV.g}^{-1} \cdot \text{pulse}^{-1}$ と求められる。したがって線量率は $10^{27} \text{ eV.g}^{-1} \cdot \text{sec}^{-1}$ となり、放射線化学の研究によく用いられる通常の⁶⁰Co線源(東工大6000Ci)の中心部の線量率の約10¹⁰倍であり、他の電子線加速器にくらべても線量率が極端に大きい。

3. ベンゼン最低励起三重項状態の寿命²⁾ ベンゼンの電子的励起状態についての研究例は非常に多い。しかしそのほとんど大部分は凝縮相についてのものである。気相についての研究もあるが大部分が一重項状態についてであって、三重項状態についてのものは少ない。装置の概略を図2に示す。80μAl箔電子線入射窓を接着したガラス製円筒型セルにベンゼンと少量のピアセチルを採取し、電子線パルス照射後のピアセチルからの発光を分光し、光电測定して、シロスコープ上で発光強度(510nm)の時間減衰を観測した。(図3)この発光の機構を反応式で表わすとつぎのようになる。ここで

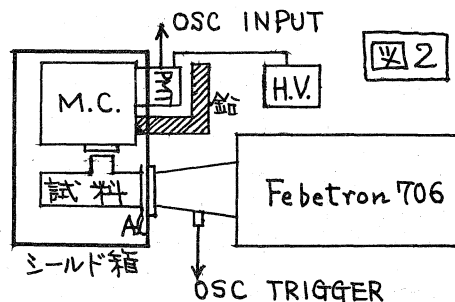
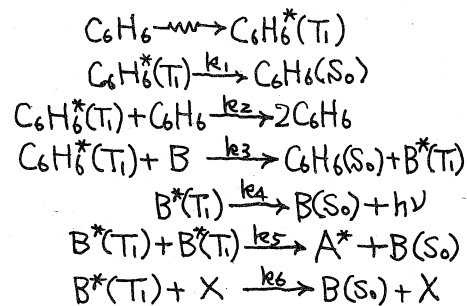


図2



Bはピアセチル、XはB*(T₁)を消光し得る放射線分解生成物、A*はT-T消滅過程による生成物である。発光が極大になるま

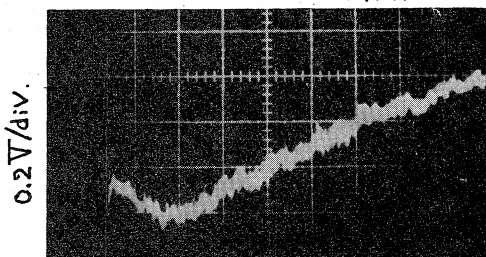


図3

この時間 $t_{max} = [\ln(C \cdot T_0')]/[C - T_0']$ (I), $C = T^{-1} + k_3[B]$ (II), $T^{-1} = k_1 + k_2[C_6H_6]$ (III), $T_0'^{-1} = k_4 + k_5[B^*(T_1)] + k_6[X]$ (IV) と表わされる。
 T_0' を t_{max} 後の発光の減衰から求め、式(I)から C を算出し、式(II)に従ってプロットから T^{-1} を求める。式(III)に従って、この T^{-1} を $[C_6H_6]$ に対してプロットしたものが図4である。図より $k_1 = (5.2 \pm 3.0) \times 10^3 \text{ sec}^{-1}$, $k_2 = (1.1 \pm 0.1) \times 10^{13} \text{ cm}^3 \text{ molecule}^{-1} \text{ sec}^{-1}$ となる。したがって、反応に依存しない $C_6H_6^*(T_1)$ の寿命は 10^{-4} sec という結果を得る。

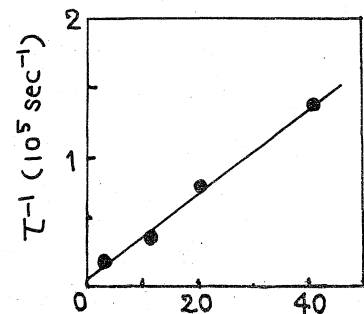
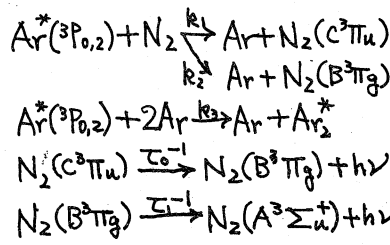


図4 $[C_6H_6]$ Torr

4. Ar* から N_2 , H_2 へのエネルギー移動³⁾ 希ガス原子の関与する励起エネルギー移動過程の研究はその重要性が指摘されているにもかかわらず、特にその速度論的データが意外に少ない。従来の研究のほとんど大部分は flowing afterglow 法によるものであることもあって、この問題にパルスラジオオリシス法の適用を試みた。図2と同様の装置を用いた。Ar- N_2 系 ($[N_2]/[Ar]$: $1.4 \times 10^3 \sim 0.02$) について $N_2(C^3\Pi_u \rightarrow B^3\Pi_g)$ (0,0) バンド 337 nm の発光と $N_2(B^3\Pi_g \rightarrow A^3\Sigma_u^+)$ (5,2) バンド 670 nm の発光を観測した。その機構はつぎのように表わされる。 $N_2(C^3\Pi_u)$, $N_2(B^3\Pi_g)$



の濃度の時間的变化は $[N_2(C^3\Pi_u)] = \alpha(e^{-T_0 t} - e^{-T_0' t})$, $[N_2(B^3\Pi_g)] = \beta(e^{-T t} - e^{-T_0' t})$, $T = (k_1 + k_2)[N_2] + k_3[Ar]^2$ (α, β は定数) となる。上の最初の二つの式において、第2項

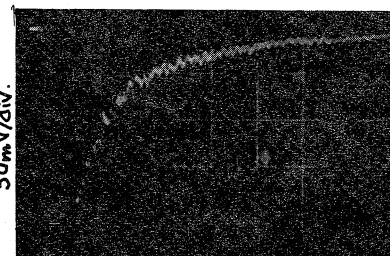
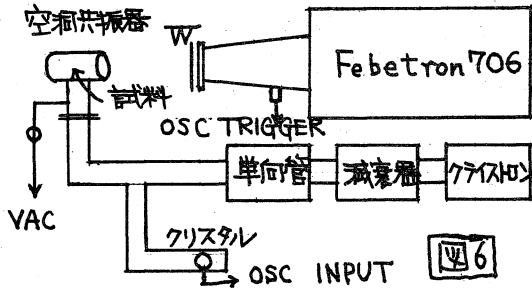


図5 Ar- H_2 系の発光(450nm)

は無視できるので、図5と同様の写真から T^{-1} が求められ、これを $[Ar]^2$ に対してプロットすると、よい直線関係が得られ、その直線の切片、勾配から 337nm 発光について $k_1 + k_2 = 3.4 \times 10^{11} \text{ cm}^3 \text{ molecule}^{-1} \text{ sec}^{-1}$, $k_3 = 8.1 \times 10^{23} \text{ cm}^6 \text{ molecule}^{-2} \text{ sec}^{-1}$ となり、670nm 発光測定の場合の結果もこれとよく一致した。Ar- H_2 系 ($[H_2]/[Ar]$: $4.6 \times 10^4 \sim 3.5 \times 10^3$) では $H_2(a^3\Sigma_g^+ \rightarrow b^3\Sigma_u^+)$ の発光を 450nm で観測した。Ar- N_2 系と同様のデータ解析から、Ar* から H_2 へのエネルギー移動速度定数は $9.2 \times 10^{11} \text{ cm}^3 \text{ molecule}^{-1} \text{ sec}^{-1}$ と得られるが、Ar* を上と同様に $^3P_{0,2}$ とすると $H_2(a^3\Sigma_g^+)$ にくらべて少くとも 0.1 ~ 0.3 eV 吸熱となるので、高励起状態の関与する可能性も考えられる。

5. O_2 による熱平衡化電子捕獲⁴⁾ マイクロ波空洞共鳴周波数が電子濃度に比例してシフトすることとパルスラジオオリシスとを組み合わせて、素過程として研究例の少ない熱平衡化電子捕獲過程を O_2 についてしらべた。装置の概略を図6に示す。 O_2 の電子捕獲機構は従来媒体に大きく依存すること知られており、つぎのような機構が考えられている。



観測される電子濃度の減衰の半減期を $T_{1/2}$ とすると、次式が成り立つ。
 $O_2^* + O_2 \xrightarrow{k_3} O_2^- + O_2$ ($T_{1/2} \cdot P_{O_2} / \ln 2 = (1/k_1)(1 + k_2/(k_3 P_{O_2} / P_M) + k_4) \cdot P_M$). $T_{1/2} \cdot P_{O_2}$ vs. $(1/P_M)$ のプロットの直線関係から、 $k_1 = (3 \pm 1) \times 10^{11} \text{ cm}^3 \text{ molecule}^{-1} \text{ sec}^{-1}$, $k_3/k_1 = (0.023 \sim 0.048) \times 10^{30} \text{ cm}^6 \text{ molecule}^{-2} \text{ sec}^{-1}$ ($M: He, Ne, Ar, Kr, Xe, H_2, D_2$) を得た。

6. 参考文献 1) 藤野, 高尾, 南波, 上野, 志田, B.C.S.J., 47, 741 (1974). 2) 藤野, 高尾, 上野, Chem. Phys. Lett., 30, 429 (1975). 3) 横山, 上野, 藤野, Chem. Phys., to be published. 4) 山崎, 森, 藤野, Chem. Phys. Lett. & Chem. Phys., to be published.