

パルスラジオリシス・マイクロ波空洞法

嶋 森 洋・堀 田 寛

The Pulse Radiolysis-Microwave Cavity Method

Hiroshi SHIMAMORI and Hiroshi HOTTA

The pulse radiolysis-microwave cavity method has been described comprehensively. The method involves the measurement of the change in either Q-value or resonant frequency of a microwave cavity caused by a change in the complex conductivity due to variation of the concentration of electrons produced pulse-radiolytically. The potential of the method for the study of behavior of electrons in gaseous media as well as the criteria for the applicability of this technique are discussed in light of the experimental details employed in our current studies.

1. 序

放射線の作用，放電現象，超高層大気あるいは宇宙空間で起る諸現象などにおいては，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極めて重要な役割を果たしている。これはまた，いわゆる気体プラズマ現象の基礎部分をなしており，電気工学やプラズマ化学とも密接に関連しているのみならず，原子分子レベルで見た物理化学反応論あるいは原子分子衝突論的立場からも非常に興味深い。

これまでこのような反応素過程の研究は，主として電子スウォーム法，電子ビーム法，そしてマイクロ波法により行なわれてきた。特に前二者は，電子エネルギーが比較的高い($\geq 1\text{eV}$)領域での現象の解明に貢献したが，逆にまた，それらは共に電場で電子を加速する必要のあることから，極めてエネルギーの低い電子に関する知見を与えることは困難であった。マイクロ波法はそれを補うものとして古くから試みられ，特に，電子のエネルギーが媒体のそれと等しい，いわゆる熱平衡化電子(thermalized electrons, thermal electrons)の関与する現象の研究には最適とされてきた。マイクロ波法の発端はBiondi¹⁾らによる電子濃度測定であるが，その手法はプラズマ生成源，時間分解能，そして非能率的測定法などによって極めて狭い範囲への適用に限られていた。ところが近年，電子濃度変化を非常に高速な過渡現象として直接追跡できる方法が適用されてからは，一躍この方法の有用性が注目を浴びてきた。これは主としてプラズマ生成にパルスラジオリシス法を適用したことと，マイクロ波回路の改善により電子濃度変化の連続測定が可能になった

ことに基づいている。パルスラジオリシス法とは、非常に短い放射線パルスを試料に照射し、瞬間的に電子、イオン、励起種などを生成させ、その後のそれらの濃度変化を光吸収法や電気伝導度法などにより時間分解測定する手法の総称である²⁾。このパルスラジオリシス法とマイクロ波法とを組合わせた新しい手法(我々はこれをパルスラジオリシス・マイクロ波空洞法と呼ぶ)による電子を含む原子分子反応素過程の研究は最近とくに目ざましく発展し、電子と分子との反応³⁻⁵⁾、電子・正イオン再結合⁶⁾、電子の熱平衡化過程^{7,8)}、ペニングイオン化など幅広い分野で研究が行なわれてきている⁹⁾。

今回、本学においてもこの方法を用いた実験を開始したが、ここでは我々の用いている実験装置、測定方法を具体的に述べるとともに、この方法全体にわたり、その特徴、利点、問題点などについてまとめ、他の興味ある研究者への便宜をはかることとした。

2. マイクロ波空洞法の原理

(1) 希薄プラズマ中の電気伝導度

希薄プラズマにマイクロ波が作用すると電気伝導度 $\sigma = \mathbf{J}/\mathbf{E}$ を生ずる。ここで \mathbf{J} は電流密度、 $\mathbf{E} = \mathbf{E}_0 e^{j\omega t}$ は高周波電場ベクトルを表わす。真空中の電子に対して高周波電場が生み出す電気伝導度は、その運動方程式を解くことにより、純虚数 $\sigma = j\sigma_i$ となることがわかる。そのとき、電場は平均として電子にエネルギーを与えない。しかし気体分子が存在する場合には、電子は分子と衝突してその速度成分を絶えず変化させるため、その位相が電場と合わないときが常に存在する。したがってこの場合、 σ は一般に複素数となる。

$$\sigma = \sigma_r + j\sigma_i \quad (1)$$

実数部 σ_r は電場エネルギーが電子を媒介として消費されることに関係している。

式(1)で表わされる σ と電子の濃度(または密度) n との関係を知るためには、 σ と電子の速度分布関数との関係を知る必要がある。いま電子の空間分布は一様であると仮定する。時間 t にも依存している電子の速度分布関数 $f(\mathbf{V}, t)$ は、近似的に、速度空間に関して等方的な部分 $f_0(v, t)$ と電場の影響や拡散に基づく非等方的な部分 $f_1(\mathbf{V}, t)$ との和として考えることができる。

$$f(\mathbf{V}, t) \simeq f_0(v, t) + f_1(\mathbf{V}, t) \quad (2)$$

電子濃度は $f_0(v, t)$ と次のような関係にある。

$$n(t) = \int_0^\infty f_0(v, t) 4\pi v^2 dv \quad (3)$$

一方、電流密度は $f_1(\mathbf{V}, t)$ によって生じてくる。そこで $f_1(\mathbf{V}, t)$ の満たすべき Boltzmann の輸送方程式を解くことから電気伝導度に対する重要な表式が得られる¹⁰⁾。

$$\sigma = -\frac{4\pi}{3} \frac{e^2}{m\omega} \int_0^\infty \frac{(\nu/\omega) - j}{1 + (\nu/\omega)^2} v^2 \frac{\partial f_0}{\partial v} dv \quad (4)$$

ここで m と e は電子の質量と電荷を表わし、 ω はマイクロ波の角周波数である。 ν は厳密には運動量移行衝突周波数 (momentum transfer collision frequency) と考えねばならないが、一般に媒体気体が多原子分子の場合には、分子と電子との非弾性衝突を含めた全体の衝突頻度として考える場合が多い。

式(4)からわかるように、衝突周波数 ν が電子の速度 v のどのような関数であるかによって σ の表式が異なってくる。しかし重要なことは、いずれの場合にも電子濃度 n が σ に直接比例しているということである。たとえば、 ν が v に依らない場合には

$$\sigma(t) = \frac{e^2}{m\omega} \cdot \frac{(\nu/\omega) - j}{1 + (\nu/\omega)^2} n(t) \quad (5)$$

となり、また $\nu \propto v$ かつ f_0 がMaxwell分布である場合には、 $\nu^2 \ll \omega^2$ のとき

$$\sigma(t) = \frac{e^2}{m\omega} \left[\frac{4}{3} \frac{\nu}{\omega} \left\{ 1 - \frac{3\pi}{4} \left(\frac{\nu}{\omega} \right)^2 \right\} - j \left\{ 1 - \frac{5\pi}{8} \left(\frac{\nu}{\omega} \right)^2 \right\} \right] n(t) \quad (6)$$

などのようである。一方、気体圧が極めて低く $\nu/\omega \ll 1$ のような場合には

$$\sigma(t) \approx j\sigma_i(t) = -j \frac{e^2}{m\omega} n(t) \quad (7)$$

となり、真空中の電子の場合と一致する。このような σ と n との比例関係がマイクロ波法による電子濃度測定の出発点となっている。

(2) マイクロ波空洞法

マイクロ波法はマイクロ波とプラズマとの相互作用を利用しているが、プラズマをどのような場所に発生させて測定を行なうかによって、空洞法、導波管法、自由空間法などに分けられている。その中でも空洞法は極めて感度が良いためこれまでしばしば用いられており、気体プラズマ現象の研究のみではなく、たとえばESR測定においてはそれが重要な役割を担っている。

マイクロ波空洞は周囲を金属導体壁で囲まれた空間であり、集中定数回路におけるLCR共振回路のような働きをする。形状は普通円筒形または直方体である。マイクロ波空洞内の電磁場の状態は、与えられた空洞の形状によって定まる境界条件に基づいてMaxwellの方程式を解くことによって知ることができる。その結果、空洞はある特定の周波数のマイクロ波とのみ共振し、特定の電磁波分布を持つ共振モードを示すことがわかる。したがってこのような空洞は空洞共振器(resonant cavity)と呼ばれる。この特定のマイクロ波周波数は共振周波数または共鳴周波数(resonant frequency)と呼ばれる。一方、共振の大きさあるいは鋭さを示すものが Q 値(quality-value)であり、次のように定義される。

$$Q = \frac{\omega \times (\text{空洞内の全エネルギー})}{\text{空洞内で単位時間当たり消費されるエネルギー}} \quad (8)$$

空洞に固有な Q 値は空洞内壁が不完全導体であるために生ずるもので、これを無負荷 Q (unloaded Q)という。さらに空洞と導波管との結合に基づくエネルギー損失からくる Q 値を外部 Q (external Q)という。それぞれを Q_0 , Q_1 , で表わすと、 $1/Q_L = 1/Q_0 + 1/Q_1$ の関係から得られる Q_L は負荷 Q (loaded Q)と呼ばれ、空洞全体の Q 値を示す。

電離気体中にマイクロ波がはいると、マイクロ波の減衰ならびに位相のずれが起こるが、空洞共振器を用いた場合、それらが空洞の Q 値の減少と共振周波数のシフトとして現われる。Slater¹²⁾は、複素電気伝導度 σ を持つ媒質が空洞共振器の諸性質に及ぼす影響を詳しく解析し、その媒質による影響がかなり小さくて摂動と考えられる場合の第一近似として次のような式を得た。

$$\Delta\left(\frac{1}{Q}\right) - j\frac{2\Delta\omega}{\omega_0} = \frac{4\pi}{\omega_0} \frac{\int \sigma \mathbf{E}^2 dV}{\int \mathbf{E}^2 dV} \quad (9)$$

ここで $\Delta\left(\frac{1}{Q}\right)$ は電子が存在する場合と存在しない場合との Q 値の逆数の変化量、 $\Delta\omega$ は電子の存在により生じた共振角周波数のシフト量、 ω_0 は電子が存在しないときの空洞の共振角周波数(= $2\pi f_0$, f_0 は共振周波数)、 \mathbf{E} はマイクロ波電場の振幅、そして dV は空洞の体積要素である。

電子が空洞内に均一に分布している場合には、(9)式が次のように簡単になる。

$$\Delta\left(\frac{1}{Q}\right) - j\frac{2\Delta\omega}{\omega_0^2} = \frac{4\pi}{\omega_0} \sigma = \frac{4\pi}{\omega_0} (\sigma_r + j\sigma_i) \quad (10)$$

したがって、実部、虚部それぞれから

$$\Delta\left(\frac{1}{Q}\right) = \frac{4\pi}{\omega_0} \sigma_r \quad (11)$$

$$\frac{2\Delta\omega}{\omega_0} = -\frac{4\pi}{\omega_0} \sigma_i \quad (12)$$

が得られる。すなわちこれは、 Q 値の変化または共振周波数のずれを測定することにより、 σ_r または σ_i を決定できるということ、したがってまた電子濃度を測定できることを意味している。

3. 実験装置および測定方法

本研究で用いられる実験装置の主なものは、パルス電子線(X線)発生装置としてのFebetron 706、マイクロ波回路、信号記憶および記録系、そして気体試料調製用の真空系である。それら全体の概略を図-1に示す。以下いくつかの項目において装置および測定方法について述べる。

(1) パルスラジオリシスによる電子生成

マイクロ波空洞法を用いる際には希薄プラズマの生成源がまず問題となる。研究の対象となる

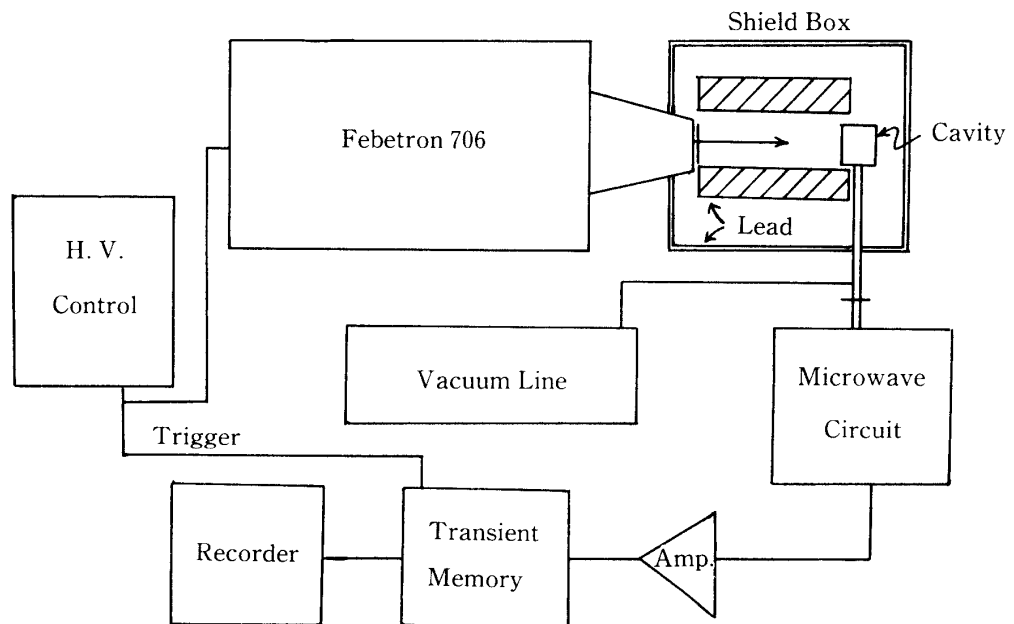


図-1 実験装置の概略図

電子の関与する素過程は一般に高速過渡現象であるので、電子生成は瞬時に、すなわちパルスの
に行なう必要がある。このために従来用いられた方法としては、高電力マイクロ波放電¹⁾、一酸化
窒素 (NO) のUV照射による光イオン化¹³⁾、そしてパルスラジオリシス (パルス放射線分解)³⁾⁻⁵⁾
法である。マイクロ波放電の手法は初期に用いられたものであるが、高電力マイクロ波パルスを周
期的に繰り返して用いるため、電子とイオン以外に他のいろいろな励起種、ラジカルを大量に生
成してしまい、それが反応系に重大な影響を及ぼすことが指摘されている¹⁴⁾。一方、光イオン化の
場合NOのようにイオン化エネルギーが小さくしかも光イオン化断面積の大きな物質を余分に系
に混入する必要がある、目的とする反応への影響が常に問題となる。それに対してパルスラジオ
リシス法では、単発でしかも外部から照射することからそれらの問題はなく、また電子を空洞内に
均一に生成させることが可能で、照射線量を調節することにより生成電子濃度を大きく変化させ
ることができるなど、いくつかの長所がある。

本研究で用いられるパルス放射線発生装置はField Emission Corp. (現在はHewlett-Pac-
kard社に併合) 製のFebetron 706電子線加速器である。これは最大エネルギー約600keV (平均
約480keV)、半値幅3 nsecの単発パルス電子線を発生することができ、また装置全体がコンパク
トであるにもかかわらず電子電流値が約7000 Aにも達するため、従来van de GraaffやLinacな
どの加速器では困難であった気相放射線分解の研究に適することで注目を浴びている。しかしな
がら本研究では、金属壁で囲まれた空洞を外部から照射するという特殊事情から、透過力の弱い
電子線の代わりに、厚さ0.1mmのタングステン板を電子線管の窓に密着させることによりパル
スX線 (平均エネルギー約30keVと推定) に変換させ、それを照射している。このX線は比較的
大きな広がりを持って照射されるため、空洞内に生成する電子の空間分布はかなり均一である。
それにより電気伝導度の様な空間分布が保証されるため測定原理上の厳密さが損われない。van
de GraaffやLinacを照射線源として用いる場合には^{3,5,6,8)}、2 MeV程度の電子線が容易に得られる
ので直接空洞に照射しても透過力の点では問題はないが、その際には電子ビームをより広く拡大
して均一な空洞照射を行なうよう配慮する必要がある。

本研究ではX線を用いていることから安全対策上の意味で照射部全体はまず厚さ数mmの鉛
製遮蔽箱で囲まれ、またさらに必要部以外の照射を避けることも含めて厚さ50 mmの鉛ブロック
で照射領域を限定させている。空洞内へのX線照射量は、特別な場合を除いては10mRから20mR
程度である。Febetron706は照射時かなりの高周波ノイズを発生するのでその対策が肝要である。
遮蔽箱、タングステン板、マイクロ波空洞等あらゆる金属類をよくアースすることでこれが改善
される。また遮蔽箱が金属的によく密閉されていて、内部と外部とを通じさせる大きな穴などが
ないようにすることも大切である。

(2) マイクロ波回路

マイクロ波空洞を用いた電子濃度変化の測定は、すでに述べたことから明らかなように、 $1/Q$
の変化量または共振周波数のシフトの測定に帰着する。ここで注意すべきことは、 $\Delta(1/Q)$ と
 $2\Delta\omega/\omega_0$ とでは、気体の圧力条件により、その変化量が異なることである。このことは厳密には

σ と n との関係を詳細に調べる必要があるが、大体のことは(5)式を参照すると理解できる。すなわち、それと式(11), (12)とから次の二つの式を得る。

$$\Delta\left(\frac{1}{Q}\right) = \frac{4\pi e^2}{m\omega_0^2} \frac{(\nu/\omega)}{1+(\nu/\omega)^2} n(t) \tag{13}$$

$$\frac{2\Delta\omega}{\omega_0} = \frac{4\pi e^2}{m\omega_0^2} \frac{1}{1+(\nu/\omega)^2} n(t) \tag{14}$$

衝突周波数 ν は気体の圧力と共に増大すると考えられるので、(13)と(14)とを比較した場合、低圧下 ($\nu/\omega < 1$) では(14)の寄与の方が大きく、逆に高圧下 ($\nu/\omega > 1$) では(13)の寄与が大きくなる。その境界となる圧力は気体の種類によって異なる (ν が異なるため) が、常温ではおよそ数十から数百 Torr の領域である¹⁵⁾。このような事情から、対象とする系の圧力条件にしたがって Q の変化(以下 σ_r 測定と呼ぶ) か共鳴周波数シフトの測定 (以下 σ_i 測定と呼ぶ) かのいずれかを選択し、それに対応したマイクロ波回路を設計して用いなければならない。

まず、図-2 に Q の変化の測定 (σ_r 測定) に適したマイクロ波回路の略図が示されている。マイクロ波発振器 (本研究ではエコー電子製のガンオシレーター EGM-10 BX 型を用いている) からの X-band マイクロ波は単向管 (Isolator), 周波数計 (Frequency meter), 減衰器 (Attenuator) を経てマジックティー (Magic Tee) に入り、腕 1 と 2 とに分かれる。腕 1 には減衰器と移相器 (Phase shifter) があり、腕 2 には空洞共振器がある。空洞から戻るマイクロ波はマジックティーで腕 3 と 4 とに分かれ、腕 4 にあるダイオード (1N23-WE 型) で検波される。一方腕 1 からの反射波は同様に腕 3 と 4 に分かれるが、その際腕 4 にゆくマイクロ波が空洞からきたマイクロ波に対して同位相のバイアスとなるよう腕 1 の減衰器ならびに移相器を調節する。

マイクロ波回路の動作において最も重要な役割を果たすのがマジックティーである。それを図-3 に示す。 $Y_1 \sim Y_4$ は腕 1 ~ 4 に付けられた負荷の規格化アドミッタンスを表わす。さて、これを実際の測定回路に対応させ、

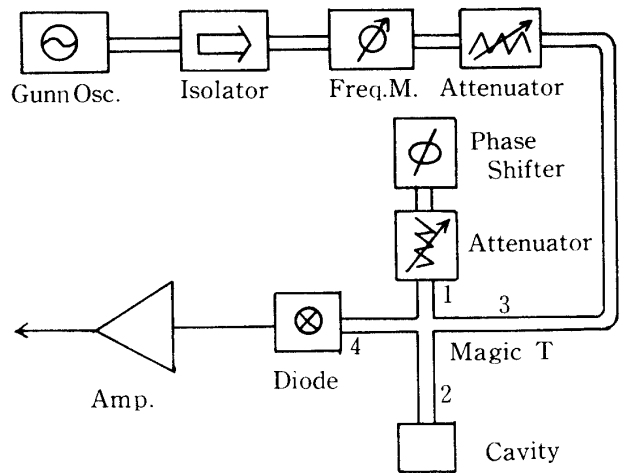


図-2 Q 値の変化の測定 (σ_r 測定) に用いるマイクロ波回路

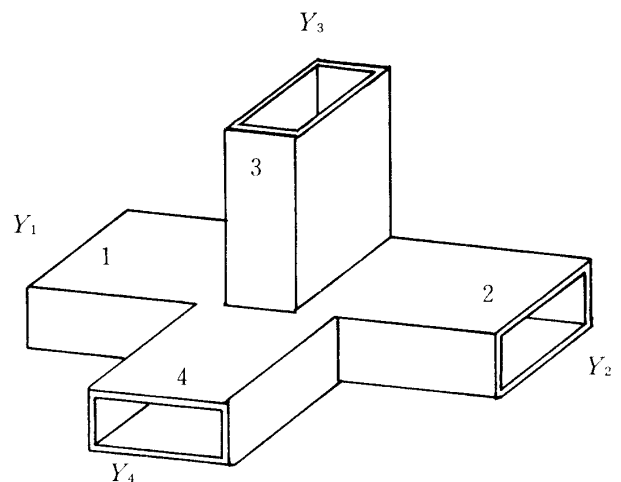


図-3 Magic Tee

を計算すると次の式が得られる。¹⁶⁾

$$P_4 = 4P_0 g_3 g_4 \left| \frac{Y_1 - Y_2}{(1 + Y_1 Y_4)(1 + Y_2 Y_3) + (1 + Y_1 Y_3)(1 + Y_2 Y_4)} \right|^2 \quad (15)$$

ここで P_0 は腕3からの入力電力、 g_3, g_4 は Y_3, Y_4 のコンダクタンス部分である。空洞は1の腕にあるが、その等価アドミッタンスは共振周波数付近では次式でよく近似できる。¹⁶⁾

$$Y_1 = \frac{Q_1}{Q_0} + j \frac{2\Delta\omega}{\omega} Q_1 \quad (16)$$

ここで $\Delta\omega$ は微少な共振角周波数シフト量である。3および4の腕の負荷は通常整合されているので $Y_3 = Y_4 = 1$ とおける。 $Y_2 = g_2 + jb_2$ (g_2, b_2 はそれぞれコンダクタンスとサセプタンス)であるが、腕2からのマイクロ波の位相は腕1のものと同位相に設定されるので $b_2 = 0$ とおける。一方、空洞内に電子が生ずると共振周波数だけではなく Q 値(Q_0)も変化するので $1/Q_0 \rightarrow 1/Q_0 + \Delta(1/Q)$ とおくと、結局式(15)は次のようになる。

$$P_4 = P_0 \frac{\left(\frac{1}{Q_0} - \frac{g}{Q_1}\right)^2 + 2\left(\frac{1}{Q_0} - \frac{g_2}{Q_1}\right)\Delta\left(\frac{1}{Q}\right) + \Delta\left(\frac{1}{Q}\right)^2 + \left(\frac{2\Delta\omega}{\omega}\right)^2}{(1 + g_2)^2 \left\{ \left(\frac{1}{Q_0} + \frac{1}{Q_1}\right)^2 + 2\left(\frac{1}{Q_0} + \frac{1}{Q_1}\right)\Delta\left(\frac{1}{Q}\right) + \Delta\left(\frac{1}{Q}\right)^2 + \left(\frac{2\Delta\omega}{\omega}\right)^2 \right\}} \quad (17)$$

そこで、 P_4 の変化が $\Delta\left(\frac{1}{Q}\right)$ に比例するためには次の条件が満たされねばならない。

$$\Delta\left(\frac{1}{Q}\right) \text{ および } \frac{2\Delta\omega}{\omega} \ll \left(\frac{1}{Q_0} - \frac{g_2}{Q_1}\right) \quad (18)$$

この場合には式(17)は

$$P_4 \simeq P_0 \frac{2}{(1 + g_2)^2} Q_0^2 \left(\frac{1}{Q_0} - \frac{g_2}{Q_1}\right) \Delta\left(\frac{1}{Q}\right) + \text{const.} \quad (19)$$

となり、検出器(ダイオード)の出力電圧とマイクロ波電圧との間に比例関係があれば(電力の変化は微小なので常にこれはなりたつ)、出力電圧の変化分が $\Delta\left(\frac{1}{Q}\right)$ に対応し、したがって電子濃度に比例していることになる。条件(18)については後の節でまたふれる。

図-4 a)はノコギリ波電圧をガンオシレータ用電源に加えて発振周波数を変調するときを得られる検波出力を示している(シンクロスコープで観測)。横軸がマイクロ波周波数に対応しているので、この場合共振周波数 f_0 付近で鋭い吸収のあることがわかる。電子が生成すると Q 値が減少して吸収曲線が点線のようになる。その極小点の出力差が電子濃度に比例することになる。実際の測定は、発振周波数を f_0 に合わせ、変調をかけずに行なう。パルス照射後の電子濃度に比例する信号は、広帯域増幅器(DC~70MHz, 100倍)で増幅され、トランジエントメモリに送られる。

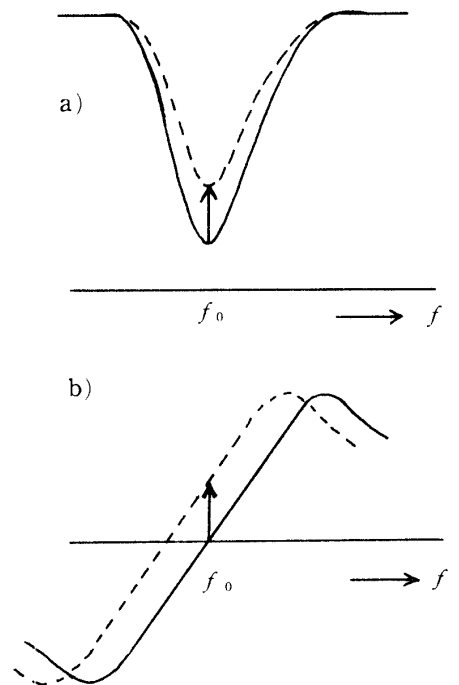


図-4 マイクロ波回路からの出力電圧の変化

a) σ_r 測定 b) σ_i 測定

次に、図-5に共振周波数シフト測定 (σ_i 測定) 用のマイクロ波回路を示す。これはいわゆる Pound 型周波数弁別回路¹⁶⁾と呼ばれるものである。マジックティーAについて考えると、腕3ならびに4からの反射波は共に腕1と2に流出するが、そのとき腕4からの波は同位相だが、腕3からの波は位相が互いに π だけずれて腕1と2とに流出する。このときまた、腕4にある移相器(チューナーまたは可変短絡板)を調節して、腕3と4との位相が丁度 $\pi/2$ だけずれるようにする。腕2に流出した合成波

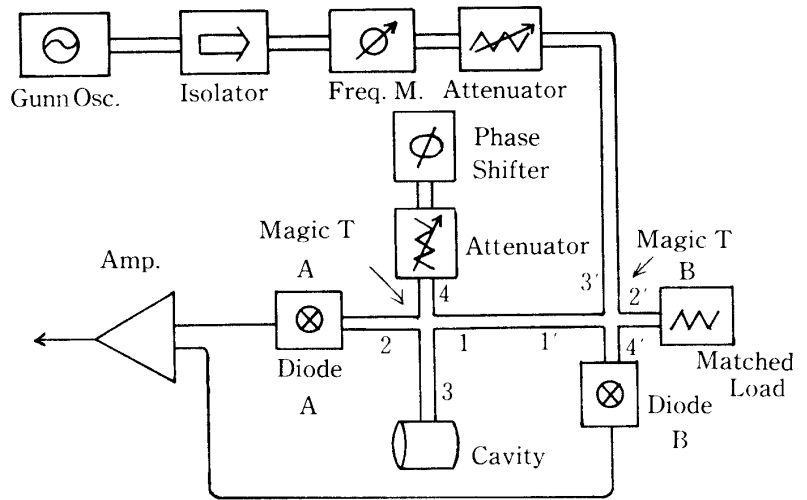


図-5 共振周波数のシフトの測定 (σ_i 測定) に用いるマイクロ波回路

はダイオードAで検出され、腕1に戻った合成波はマジックティーBで二分された後、ダイオードBで検出される。そこでダイオードBの出力を適当に増幅してダイオードAの出力と同じにしてからそれらの差をとると、周波数シフトの大きさに比例したシグナルを得ることができるようになる。これらの事情を式を用いて定量化すると次のようになる。ダイオードAに流入する電力は、式(15)において $Y_3 = Y_4 = 1$, $Y_2 = -j$ とし、また Y_1 は式(16)を用い、 $1/Q_0 \rightarrow 1/Q_0 + \Delta(1/Q)$ とすれば得られる。(この場合マジックティーAの腕の番号と式(15)の番号とは一致しないことに注意すべきである。)一方、ダイオードBに流入する電力はダイオードAの場合の半分程度で、しかも $2\Delta\omega/\omega$ の符号を変えたものとなる。両者の出力を同じにして差 V_{diff} をとると目的の式を得る。

$$V_{diff} = D \cdot P_0 \cdot \frac{1}{Q_l} \cdot \frac{2\Delta\omega}{\omega} \cdot \frac{1}{\left\{ \frac{1}{Q_l} + \Delta\left(\frac{1}{Q}\right) \right\}^2 + \left(\frac{2\Delta\omega}{\omega}\right)^2} \quad (20)$$

ここで D は検出器の感度によって異なる比例定数である。そこで

$$\Delta\left(\frac{1}{Q}\right) \text{ および } \frac{2\Delta\omega}{\omega} \ll \frac{1}{Q_l} \quad (21)$$

であれば、出力電圧が周波数シフトに比例することになる。

実際の測定においては、二つの出力の差を取るために直流差動増幅器 ($DC \sim 1\text{MHz}$) を用いている。発振周波数を変調して、増幅器からの出力をシンクロスコープで観測すると図-4b)のような分散曲線を得る。測定時は共振周波数が直線部分の中心部に位置するようにする。電子の生成により空洞の共振周波数が増加するが、それはこの曲線全体が横に平行移動することに対応

するので、直線部の傾きに応じた出力が観測される。

ここで、用いられている空洞共振器について簡単に述べる。円筒形、直方体の二種があり、それらを図-6に示してある。円筒形のもの寸法が内径41.5mm、高さ41.5mm、共振周波数9507MHz(1気圧下)、共振モード H_{011} (または TE_{011})、負荷 Q 約5000、結合度(Q_0/Q_1)は0.5~0.9である。一方、直方体形のは $10.2 \times 22.9 \times 42.7$ mmで、 $f_0 = 9500$ MHz、 H_{102} モード、 $Q_L \approx 1500$ 、そしてovercouplingにしてある。両者共に真鍮製であり、結合部はすべて熔接されている。また真空排気に耐えるよう導波管の一部が石英の窓で仕切られている。

(3) データ記録系

マイクロ波回路で検出され、増幅器で適当に増幅された信号はトランジェントメモリ(Kawasaki製、M-50E型)に送られ、記憶される。そして必要に応じてシクロスコープに写し出すか、ペンレコーダー上に描かせた後、解析を行なう。

現在の所、手持ちのトランジェントメモリは帯域が10MHz、最低読み取り時間が50nsec/wordであるため、 $1 \mu\text{sec}$ より短い時間領域の観測は困難である。したがって今後さらに高速応答が可能な記憶装置の整備を考慮している。トランジェントメモリのようなデジタル量記憶装置の代わりにシクロスコープを用いたポラロイド撮影によりデータを取ることも可能である。

4. 測定上の諸問題

この方法により実際に測定を行なう際に、信頼性ある結果を得るために考慮すべきいくつかの条件、制限が測定原理ならびに測定対象により生じてくる。ここではそれらについて考察する。

(1) いろいろな電子消滅過程

マイクロ波空洞内に生じた電子は、大きく分けて次の三つの過程により消滅していく。¹¹⁾

- i 両極性拡散 (ambipolar diffusion) — 電子と正イオンとが空間電荷によってお互いに結合した形で器壁方向に拡散し、最終的に器壁で再結合して消滅する。
- ii 電子—正イオン再結合 (electron-ion recombination) — 電子と正イオンとが結合して中性原子または分子となる過程で、空洞空間内で起るものをいう。
- iii 電子付着 (electron attachment) — 電子と反応しやすい分子に電子が捕獲されて消滅する。

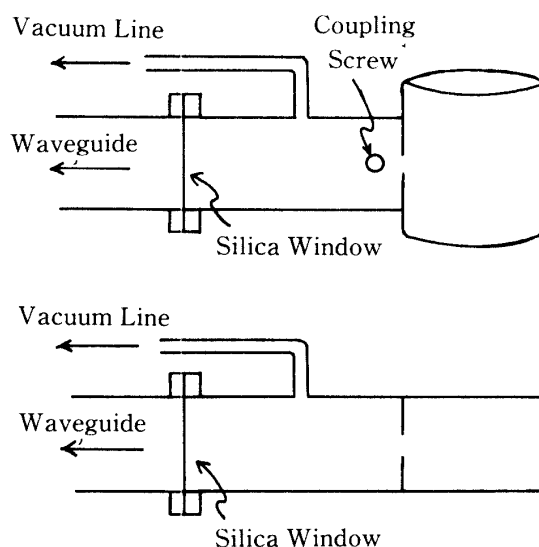


図-6 二つのマイクロ波空洞の概略図
(上は円筒形、下は直方体形)

これらのうち、両極性拡散と分子への電子付着の二つの過程は、電子濃度の時間変化に着目したとき一次減衰となるが、電子・正イオン再結合では二次減衰となる。これらの減衰の二つあるいは三つが同時に起っている場合にはその取扱いが複雑になり、また得られる結果の信頼度が薄い¹¹⁾ことが指摘されている。したがってそのようなことを避けるために、実験条件の方で予め目的とする一つの過程のみが重要であるように設定するのが最適である。それには各過程によって電子が消滅するときの平均寿命の大きさを比べるとよい。一般的には、気体の圧力を低くすると両極性拡散の寄与が増し、また電子と正イオンの初期濃度を高くするとそれらの再結合による減衰が速くなる。電子付着では電子を捕獲する分子の濃度が高くなる程その減衰が速くなる。拡散による電子の消滅速度は D_a/Λ^2 (D_a は両極性拡散係数、 Λ は特性拡散長と呼ばれ、空洞の形状および拡散モードにより決まる¹¹⁾)で特徴づけられる。この場合の電子の平均寿命は $\tau_d = \Lambda^2/D_a$ となる。 D_a の値が気体によって異なるため τ_d も異なるが、普通100 Torrの気体に対しては $\tau_d = 100 \sim 500$ msecと考えると十分である。電子・正イオン再結合については、再結合係数 α_r が一般に常温で $10^{-6} \sim 10^{-7} \text{ cm}^3/\text{sec}$ 程度¹⁷⁾であるとされることから、たとえば電子濃度が $n \approx 10^7 \text{ cm}^{-3}$ の場合には $\tau_r = (\alpha_r \cdot n)^{-1}$ と考えると $\tau_r \approx 100 \sim 1000 \text{ msec}$ 、また $n \approx 10^{11} \text{ cm}^{-3}$ という高濃度では $\tau_r \approx 10 \sim 100 \mu\text{sec}$ となる。分子への電子付着については、その反応速度定数が分子によって著しく異なり、また分子濃度(気体圧)を変えることにより大幅に電子の寿命を変えることができるため、この過程の研究が実験条件設定の上で最も制御しやすい。

電子消滅過程の速度パラメーターを決定するという場合に特に注意しなければならないのは再結合係数 α_r の場合である。この場合電子は二次減衰を示すことから、 α_r の決定には通常 $n_0/n = 1 + \alpha_r n_0 t$ の関係が利用される。したがって初期電子濃度 n_0 の絶対値を知ることなしには α_r が決まらない。この n_0 の決定には普通さらに何らかの特別な手法が要求される。いわゆる線量測定法を併用することがまず考えられる。また周波数シフトの測定の場合に適用できる特別な方法として、いろいろな周波数シフト量に対応して得られる出力電圧を予め測定しておき、実際の測定の際には、得られる出力電圧値から $\Delta\omega$ 値を逆算し、式(14)に基づいて n_0 を決定するという方法もある⁶⁾。いずれにしても手続きは面倒であり、誤差を生じやすい。それに対して両極性拡散および電子付着では電子が一次減衰を示すため、 $\ln n$ vs t のプロットにより n_0 値とは無関係に速度パラメーターが決定される。

(2) 電子濃度に関する制約

測定できる電子濃度の下限は測定系の精度すなわちS/N比で決まり、原理上の特別な限界はない。現在の装置(増幅器も含めて)では $10^4 \sim 10^5 \text{ cm}^{-3}$ 程度であろうが、今後の改良次第ではさらに低濃度まで測定できるであろう。

一方、測定可能な電子濃度の上限の方はマイクロ波空洞法の原理的条件によって決められてくる。マイクロ波空洞法の基礎である式(9)を導く際の基本仮定は「電子の存在による影響が小さく摂動とみなせる」ということである。これは電子による電流($\sigma \mathbf{E}$)が電磁場の変位電流($\omega_0 \mathbf{E}/4\pi$)よりかなり小さければよいことを意味し、

$$|\sigma| = (\sigma_r^2 + \sigma_i^2)^{1/2} \ll \omega_0/4\pi \quad (22)$$

ここで仮に σ として式(5)を考えると

$$n \ll (m\omega_0^2/4\pi e^2)\sqrt{1+(\nu/\omega_0)^2} \quad (23)$$

したがって $\omega_0 = 6 \times 10^{10} \text{ sec}^{-1}$ で、通常の気体圧領域では (1気圧以下では $\sqrt{1+(\nu/\omega_0)^2}$ の値は 1¹⁵⁾ に近いため)。

$$n \ll 10^{12} \text{ cm}^{-3} \quad (24)$$

と考えてよいであろう。これと同じ条件が、プラズマによってマイクロ波が反射されてしまわないための条件 $\omega_0 > \omega_p = (4\pi e^2 n/m)^{1/2}$ (ここで ω_p はプラズマ振動数) からもでてくる。

さて、(24)は極めて一般的な原理的制約から導かれたものであるが、実際にはさらに厳しい条件がマイクロ波空洞法の測定方法自体から課せられてくる。前節(2)のマイクロ波回路のところで述べたように、 σ_r 測定および σ_i 測定においてはそれぞれ条件(18)と(21)とを満たさなければ電子濃度と検出シグナルとの比例関係が成り立たない。これらの条件はいずれも空洞パラメーターの変化分が小さいこと、すなわち存在電子濃度がある一定の値より小さくしなければならないことを意味している。そこで式(11)、(12)を用いてそれらの条件を電子濃度に関するものに変えると次のように書き表わされる。

$$n \ll (m\omega_0^2/4\pi e^2)F_c \cdot F_Q \quad (25)$$

ここで、 F_c は $\Delta(1/Q)$ に関する場合に $\{1+(\nu/\omega_0)^2\}/(\nu/\omega_0)$ ととり、 $2\Delta\omega/\omega_0$ に関する場合に $1+(\nu/\omega_0)^2$ ととる因子であり、また F_Q は σ_r 測定の際に $(1/Q_0 - g_2/Q_1)$ を、 σ_i 測定の際には $1/Q_i$ を意味するものと考えればよい。 F_c の値は、常に1以上(もちろん気体によって異なる)であり、 F_Q は $\sim 10^{-4}$ 程度であるので、典型的条件としては

$$n \ll 10^8 \sim 10^9 \text{ cm}^{-3} \quad (26)$$

であると考えられる。これは前に示した条件(24)よりはかなり厳しいものである。生成する電子の初期濃度は放射線の照射線量と気体の種類および圧力によって決まる。30mR程度の照射線量で通常の気体100Torrに照射すると $n \approx 10^7 \text{ cm}^{-3}$ 程度の電子生成を起こすのでなるべく30mR以下の線量を用いる方がよいことになる。

(3) 測定系の応答時間

測定系の時間分解能は過渡現象測定の際に考慮すべき最も重要な要素の一つである。それによって測定できる現象が制限されるからである。本研究のように3nsecパルスX線により電子生成を行なう場合には、最大限そのパルス以後に起る現象を観測できるが、最終的な観測可能時間領域は実際に用いる装置のおのおのによって規定されてくる。具体的にはトランジェントメモリ、増幅器などの帯域、立ち上がり時間がまず応答時間を決定する。しかしそれら以外にマイクロ波空洞法に固有の因子がある。マイクロ波回路においてマイクロ波の伝達は光速であり、また検出器であるダイオードも一般にnsec程度のものが用いられ、共に極めて速い。それに対してマイクロ波空洞共振器はLCR共振回路のようにRCに相当した応答時間を持つ。そのRCは空洞の負荷¹⁸⁾ Q値と次の関係にある。

$$RC = Q_L/\omega_0 \quad (27)$$

たとえば $\omega_0 = 6 \times 10^{10} \text{ sec}^{-1}$, $Q_L = 5000$ の場合 $RC \approx 83 \text{ nsec}$, $Q_L = 1000$ では $RC \approx 17 \text{ nsec}$ となる。(いわゆる立ち上がり時間はこの約2.2倍と考えればよい。) したがって Q 値の大きな空洞を用いた場合, それが全測定系の応答時間に決定的役割を果たす。応答時間を速めるには Q を小さくすればよいが, そうすると空洞の感度が低下して S/N 比が悪くなり, またより高い増幅度が要求されてくる。一般に円筒形空洞は直方体のものよりも高い Q を持ち得る。内壁に金メッキなどがなされている場合は Q がかなり高くなる。逆に真鍮のまま, あるいは内面が腐蝕しているような場合には Q が低下する。導波管との結合度を調節することによっても Q をかなり変化させることができる。目的に応じていろいろな Q 値の空洞を使い分けると非常に便利である。本研究で二種類の空洞を用いているのはそのためである。

(4) 電子の熱平衡化および加熱の問題

普通パルスラジオリシス・マイクロ波空洞法で対象とするのは熱平衡化電子であり, 速度分布は Maxwell 分布であると仮定している。これは高エネルギー放射線によって生成した二次電子が極めて短時間内にエネルギーを失って熱平衡化するとの仮定に基づいている。しかしながら, この電子の熱平衡化に要する時間は媒体気体の種類によって大きく異なり, また気体圧と共に変わる(逆比例する)ので, 必ずしも測定時間領域以前に熱平衡化が完了しているという保証はない。

電子の熱平衡化は電子が気体原子分子と衝突してそのエネルギーを失うことによって起こる。したがって一回衝突当りのエネルギー損失の大きい方が有効であり, 当然希ガスの場合にはそれが非常に長くなることが予想される。これまで信頼できる電子の熱平衡化時間を測定した例はほとんどない。しかし, 電子エネルギーが 1 eV から熱エネルギーの 1.1 倍にまで緩和するのに要する時間 τ_{th} についてはいくつかの測定値がある。それによると, 同じ気体圧で比べるとやはり希ガスの場合に τ_{th} が長く, 分子が複雑になるにつれて短くなってゆく。たとえば 1 Torr では, Ar で 1.3 msec , He で $26 \mu\text{sec}$, N_2 $7.6 \mu\text{sec}$, CH_4 200 nsec , CO_2 29 nsec , アセトン 10 nsec などである。これらの値は厳密とはいえないが, やはり実際の測定の際には参考にする必要がある。特に希ガスを扱う場合には注意すべきである。

上で述べたこととは別に, 空洞内のマイクロ波電力が高すぎると電子の加熱(heating)が起こり, 熱平衡化が不完全になる可能性がある。これが起こるのは, 電子が衝突と衝突との間に電場から得るエネルギーの方が一回の衝突で失うエネルギーより大きい場合である。したがってそれが起きないためにはマイクロ波電場の強さ E が次のような条件を満たす必要がある。¹⁹⁾

$$E^2 \ll E_{cr}^2 = \frac{2x_e mK}{e^2} (\omega^2 + \nu^2) \quad (28)$$

ここで E_{cr} は衝突によるエネルギー損失と加熱とが釣り合うときの電場の強さである。また x_e は一回衝突当りの電子のエネルギー損失の割合, K は電子の平均エネルギーである。気体が多原子分子の場合には非弾性衝突の寄与によって x_e が大きくなり, また高圧下では ν^2 の項がきいてく

るので、上の条件はいずれの場合も厳しくない。しかし、低圧下 ($\nu^2 \ll \omega^2$) でしかも x_e が非常に小さいような希ガスの場合 (すなわち $x_e = 2m/M$, M は希ガス分子の質量) には上の条件が比較的厳しくなる。空洞に流入するマイクロ波電力 P と空洞内の電場の強さとの間には次の関係¹⁹⁾がある。

$$P = \frac{\omega_0 Q_0 V}{16\pi(Q_0 - Q_L)Q_L} E^2 \quad (29)$$

ここで V は空洞の体積を示す。そこで $\omega_0 = 6 \times 10^{10} \text{sec}^{-1}$, $V = 56 \text{cm}^3$, $Q_L = 5000$ とし、 300°K における希ガス 100 Torr に対する E_{cr} から P_{cr} を計算してみると、He の場合 1.78 mW, Ne では 0.30 mW, Ar では 0.15 mW, Kr では 0.14 mW, そして Xe では 0.44 mW となる。(ここで Xe の場合に条件がゆるくなるのは ν^2 の寄与がかなり大きいからである。)

これらのことから、一般にどの気体に対しても数十 μW 程度の電力を用いれば加熱の影響は無視できると考えてよいであろう。

5. む す び

パルスラジオリシス・マイクロ波空洞法は最近にいたってようやくその測定方法の原理的基礎づけがなされたといえ、今後はさらにいろいろな電子の関与する反応素過程の研究に適用されることが期待される。分子への電子付着の問題はもちろんであるが、特にこれまで研究例の少ない電子・正イオン再結合の研究への適用が重要となろう。また新しい適用法として、Penning イオン化や chemi-ionization のような電子生成過程、そして電子の熱平衡化過程などを過渡現象として追跡する研究が期待できよう。

ここで述べた方法はもっぱら熱平衡化した電子に関するものである。そのためマイクロ波電力を低くおさえ、電子の加熱を防いでいる。この熱平衡化電子に関する知見は、もちろん他のスウォーム法やビーム法では容易に得られないために重要であるが、逆にそれだけに限られるとすれば、電子エネルギー依存性をもついろいろな興味深い現象の解明にはこの方法は無力となってしまう。ところが、マイクロ波による電子の加熱を意図的に行ない、電子エネルギーを高めてやるという方法がある。重要なことは、条件をうまく選ぶことにより電子の平均エネルギーが高くてその分布関数は Maxwell 分布を保ち得るようにできるため、結果の解釈に曖昧さがないとい²⁰⁾うことである。すでにいくつかのこのようなやり方が古典的測定法と併用されて適用されている。したがって新しくパルスラジオリシス法をこれと結合することにより、今後その有効性が飛躍的に増大すると期待できるであろう。

参 考 文 献

1. M. A. Biondi and S. C. Brown, Phys. Rev., 75, 1700 (1949); *ibid.*, 76, 1997 (1949). M. A. Biondi, Rev. Sci. Instr., 22, 500 (1951).
2. M. S. Matheson and L. M. Dorfman, "Pulse Radiolysis," The M. I. T. Press (1969).
3. R. W. Fessenden and J. M. Warman, Advan. Chem. Ser., 82, 222 (1968). J. M. Warman, R. W. Fessenden, and G. Bakale, J. Chem. Phys., 57, 2702 (1972).

4. H. Shimamori and Y. Hatano, Chem. Phys. Lett., 38, 242 (1976) ; Chem. Phys., 12, 439 (1976) ; *ibid.*, 21, 187 (1977). Y. Kokaku, Y. Hatano, H. Shimamori and R. W. Fessenden, J. Chem. Phys., 71, 4883 (1980).
5. H. Shimamori and R. W. Fessenden, J. Chem. Phys., 68, 1636 (1978); *ibid.*, 69, 4732 (1978); *ibid.*, 70, 1137(1979) ; *ibid.*, 71, 3009 (1979).
6. H. N. Mair and R. W. Fessenden, J. Chem. Phys., 62, 4790 (1975).
7. J. M. Warman and M. C. Sauer, Jr., J. Chem. Phys., 62, 1971 (1977).
8. J. M. Warman and M. P. de Haas, J. Chem. Phys., 63, 2094 (1975).
9. Y. Hatano, Y. Kimizuka and H. Shimamori, Rad. Phys. Chem., in press.
10. S. Chapman and T. G. Cowling, "The Mathematical Theory of Non-Uniform Gases," Cambridge Univ. Press (1960).
11. H. J. Oskam, Philips Res. Repts., 13, 335 (1958).
12. J. C. Slater, Rev. Mod. Phys., 18, 441 (1946).
13. B. H. Mahan and C. E. Young, J. Chem. Phys., 44, 2192 (1966). F. K. Truby, Phys. Rev., A6, 671 (1972).
14. M. A. Biondi, Advan. Elect. Electron Phys., 16, 67 (1963).
15. Y. Itikawa, Argonne Natl. Lab. Repts. No. ANL-7939 (1972) ; Phys. Fluids, 16, 831 (1973).
16. R. V. Pound, Proc. IRE, 35, 1405 (1947).
17. E. W. McDaniel "Collision Phenomena in Ionized Gases," John Wiley & Sons (1964).
18. 藤沢和男, "マイクロ波回路", コロナ社 (1972).
19. V. E. Golant, Sov. Phys.-Tech. Phys., 5, 1197 (1961).
20. L. Frommhold, M. A. Biondi and F. J. Mehr, Phys. Rev., 165, 44 (1968). F. J. Mehr and M. A. Biondi, Phys. Rev., 181, 264 (1969).