

# 酸素分子への共鳴付着による電子速度分布の Hole Burning

古浦 勝久\*

(1982年1月6日受理)

## Hole Burning into Velocity Distribution of Thermal Electrons due to Resonance Attachment to O<sub>2</sub>

By

Katsuhisa KOURA

**Abstract:** The hole burning into the velocity distribution of thermal electrons due to the resonance attachment to O<sub>2</sub> ( $e + O_2 \rightarrow O_2^*$ ) is studied using the Monte Carlo simulation. The thermal molecular motion is found to play an important role in the hole burning process: The attachment hole is not burned at room temperature and appears at the lower temperature  $T \lesssim 100^\circ\text{K}$  owing to the decrease in the thermal molecular motion. Therefore, the attachment rate constant measured by Shimamori and Hatano at room temperature does not suffer the attachment cooling effect indicated by Crompton et al.

### 概 要

酸素分子への共鳴付着( $e + O_2 \rightarrow O_2^*$ )による電子速度分布の Hole Burning をモンテカルロシミュレーションにより調べた。Hole は常温では分子熱運動のため現れず、分子熱運動が減少する低温 ( $T \lesssim 100^\circ\text{K}$ ) で出現する。従って、Shimamori and Hatano によって常温で測定された付着速度定数は、Crompton 等の指摘した付着冷却効果を受けていない。

### 1. ま え が き

酸素分子中の熱電子は酸素分子に共鳴的に付着し、付着電子は自動離脱するか分子間衝突

---

\* 航空宇宙技術研究所

突により安定化される (Bloch - Bradbury 機構) [1,2]. 最近, 酸素分子の混合気体において, 酸素分子を含むファンデアワールス分子への付着が見出されているが, 熱電子の付着機構は上述のそれと類似している (non - Bloch - Bradbury 機構) [3-5]. Shimamori and Hatano [2] は低圧常温の混合気体において, 共鳴付着  $e + O_2 \rightarrow O_2^*$  及び自動離脱  $O_2^* \rightarrow e + O_2$  に対する速度定数をパルスラジオリシス・マイクロ波空洞法を用いて実験的に決定した. 熱電子は付着過程においてマックスウェル速度分布を保持すると仮定し, 共鳴電子エネルギー巾  $\Gamma \approx 6.6 \times 10^{-6}$  eV 及び共鳴電子エネルギー [6]  $\epsilon_a \approx 0.091$  eV における付着断面積  $\sigma_a(\epsilon_a) \approx 7 \text{ \AA}^2$  を得た.

Crompton 等 [7] は低圧常温の純  $O_2$  及び  $O_2-N_2$  混合気体における付着速度をパルスラジオリシス・Cavalleri 密度測定 [8] により求め,  $N_2$  の混合比 10% 以下において,  $N_2$  の混合比の減少とともに付着速度が減少することを指摘した. 彼等はボルツマン方程式を微少擾乱法及び変分法により解き, 付着速度の減少は "Attachment Cooling Effect" (付着冷却効果: 電子速度分布の選択的減少: Hole Burning) によって説明できることを示した. 電子-分子衝突による分子回転遷移断面積は Gerjuoy - Stein の式 [9], 付着断面積の形は Fiquet - Fayard 型 [10] 及び大きさは  $N_2$  の混合比が十分大きい場合の付着速度の実験値から決定した値を用いた.

共鳴付着における電子エネルギーは, 厳密には,  $\epsilon' = mv^2/2$  ではなく, 相対電子エネルギー  $\epsilon = \mu g^2/2$  である. ここに,  $\mu = mm_M/(m + m_M)$ ,  $g = |\mathbf{v} - \mathbf{v}_M|$ ,  $m$  と  $m_M$  は電子及び分子質量,  $\mathbf{v}$  と  $\mathbf{v}_M$  は電子及び分子速度である. 付着可能な  $\epsilon$  の上限 ( $\epsilon_2$ ) 及び下限 ( $\epsilon_1$ ) を  $\epsilon_2 \approx \epsilon_a + \Gamma/2$  及び  $\epsilon_1 \approx \epsilon_a - \Gamma/2$  で近似すると ( $\Gamma \ll \epsilon_a$ ), 付着可能な  $g$  の領域  $g_1 [= (2\epsilon_1/\mu)^{1/2}] \leq g \leq g_2 [= (2\epsilon_2/\mu)^{1/2}]$  の中は  $\Delta g = g_2 - g_1 \approx v_a(\Gamma/2\epsilon_a)$  となる. ここに,  $v_a = (2\epsilon_a/m)^{1/2}$  は共鳴電子速度,  $v_a(\Gamma/2\epsilon_a)$  は共鳴電子速度巾である.  $g - v_M \leq v \leq g + v_M$  であるから, 付着可能な電子速度領域  $A[v_1 (= g_1 - v_M) \leq v \leq v_2 (= g_2 + v_M)]$  の中は  $\Delta v_A = v_2 - v_1 = \Delta g + 2v_M$  となる. 温度  $T$  (°K) における分子熱速度は  $v_M \sim (2kT/m_M)^{1/2}$  であるから,  $\Delta v_A/\Delta g \sim 1 + 4(m/m_M)^{1/2}(kT/\epsilon_a)^{1/2}/(\Gamma/\epsilon_a) \approx 1 + (50T)^{1/2}$  となり, 分子熱運動が付着可能な電子速度巾を決定する. 従って, 分子熱運動は電子付着過程において重要な役割を演ずると思われる. 分子熱運動の影響は Crompton 等 [7] の解析では考慮されていない.

本研究 [11] では, すでに開発したモンテカルロシミュレーション [12] を用いて, 付着冷却効果が最大であると思われる [7] 純  $O_2$  における電子速度分布の Hole Burning を分子熱運動を考慮して調べ, Shimamori and Hatano [2] によって測定された付着速度定数が付着冷却効果を受けているかどうか [13] を吟味する.

## 2. モ デ ル

共鳴付着断面積  $\sigma_a(\epsilon)$  は Breit - Wigner 型 [14] の簡単な矩形モデル

$$\begin{aligned} \sigma_a(\epsilon) &= \sigma_a, & \epsilon_1 \leq \epsilon \leq \epsilon_2, \\ &= 0, & \text{elsewhere} \end{aligned}$$

を用いる ( $\sigma_a \approx 7 \text{ \AA}^2$ ) [2]. 電子-分子弾性・回転衝突は等方性散乱を仮定する. (電子-電子衝突効果は電子密度が小さい [2,7] として省略する. 電子-電子衝突は電子速度分布を

マックスウェル分布に保持する効果がある。) 電子の付着速度領域  $A$  は分子熱運動を考慮しても狭い範囲に限られること, 及び  $m/m_M \ll 1$ ,  $v_M/v \ll 1$  を考慮して,  $v_a$  及び  $\epsilon_a$  近傍で弱い変化を示す関数  $f(g \text{ or } v)$  及び  $f(\epsilon \text{ or } \epsilon')$  を  $f(v_a)$  及び  $f(\epsilon_a)$  で近似する.  $[\sigma_a(\epsilon)$  及び電子速度分布  $P(v)$  を除く.] 弾性衝突断面積 [15,16] は  $\sigma_e(\epsilon_a) \approx 4 \text{ \AA}^2$ , 回転遷移 ( $J \rightarrow J'$ ) 断面積  $\sigma_{JJ'}(\epsilon_a)$  は Gerjuoy - Stein の式 ( $J' = J \pm 2$ ) [9]

$$\sigma_{J,J+2}(\epsilon_a) = \{[(J+2)(J+1)] / [(2J+3)(2J+1)]\} \sigma_0 [1 - B_0(4J+6)/\epsilon_a]^{1/2},$$

$$\sigma_{J,J-2}(\epsilon_a) = \{[J(J-1)] / [(2J-1)(2J+1)]\} \sigma_0 [1 + B_0(4J-2)/\epsilon_a]^{1/2}$$

を用いる. ここに,  $\sigma_0 = 8\pi Q^2 a_0^2 / 15$ ,  $Q$  は四重極モーメント ( $\approx 0.3 ea_0^2$ ) [7,16],  $a_0$  はボーア半径,  $B_0$  は回転定数 ( $\approx 1.438 \text{ cm}^{-1}$ ) [17] である.

初期電子速度分布はマックスウェル分布とし, 共鳴付着による Hole Burning と電子-分子弾性・回転衝突 (及び自動離脱) による Hole Filling とのつり合いにより電子速度分布の定常 Hole が得られるまで, 多数のシミュレーション電子 ( $N \sim 10000$ ) をモンテカルロシミュレーション [11,12] により追跡する.

### 3. 結果と検討

共鳴電子速度  $v_a$  近傍における電子速度分布  $P(v)$  のマックスウェル分布  $P_{MD}(v)$  に対する比を図1に示す. 自動離脱による Hole Filling を省略してあるから, Hole の大きさの上限を示している. 常温  $T = 300^\circ\text{K}$  では, 分子熱運動のため Hole Burning は起らない. 低温 ( $T \leq 100^\circ\text{K}$ ) で分子熱運動は減少し, 分子熱運動巾 ( $2v_M$ ) 程度の Hole が出現する. 温度  $T$  の減少とともに分子熱運動は減少し, Hole は深く狭くなる. 実際, 分子熱運動を省略すると  $[\sigma_a(\epsilon')]$ , 常温でも共鳴電子速度巾  $v_a(\Gamma/2\epsilon_a)$  程度の深い Hole が現れるから, 分子

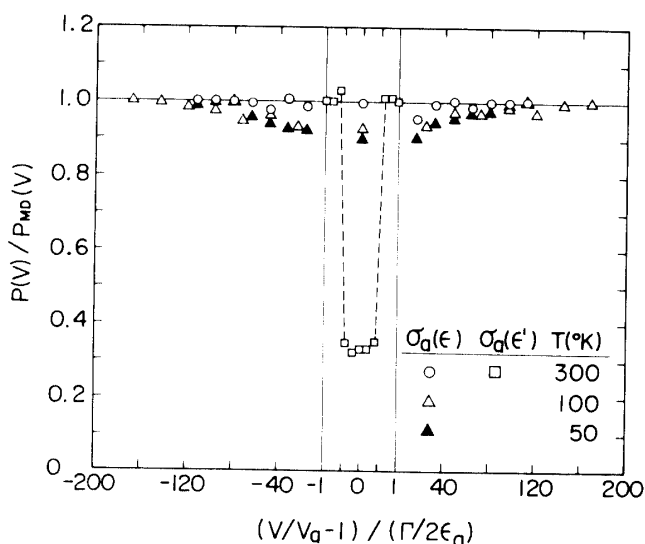


図1 電子速度分布の Hole Burning

熱運動は電子速度分布の Hole Burning 過程で重要な役割を演ずることは明らかである。Crompton 等 [7] の解析では、分子熱運動の影響を考慮していないため常温でも付着冷却効果が見られたと思われる。

混合気体における Hole は付着効率最大の純 $O_2$ におけるそれより小さいと考えられるから、Shimamori and Hatano [2] によって常温で測定された付着速度定数は付着冷却効果を受けていないと思われる。

なお、ファンデアワールス分子への付着速度定数は $O_2$ へのそれより 100 倍程度大きい [4]、この大きな付着定数は、共鳴エネルギーが小さいこと及び多くの共鳴エネルギーが存在することで説明できる [5]。ファンデアワールス分子が存在する場合でも、ファンデアワールス分子に対する付着断面積が $O_2$ に対するそれと同程度なら、 $O_2$ についての解析結果が適用できるから、常温では付着冷却効果はないと思われる。

### 謝 辞

小川教授（立教大学）には電子共鳴付着に関する有益な御教示を、籠野教授（東工大）には最新の情報を、また嶋森教授（福井工大）には多くの文献を頂きました。深く感謝致します。

### 参 考 文 献

- [1] F. Bloch and N. E. Bradbury, Phys. Rev. **48**, 689 (1935).
- [2] H. Shimamori and Y. Hatano, Chem. Phys. **21**, 187 (1977).
- [3] H. Shimamori and Y. Hatano, Chem. Phys. **12**, 439 (1976).
- [4] Y. Kokaku, Y. Hatano, H. Shimamori, and R. W. Fessenden, J. Chem. Phys. **71**, 4883 (1979); Y. Kokaku, M. Toriumi, and Y. Hatano, J. Chem. Phys. **73**, 6167 (1980).
- [5] H. Shimamori and R. W. Fessenden, J. Chem. Phys. **74**, 453 (1981).
- [6] G. Parlant and F. Fiquet-Fayard, J. Phys. **B9**, 1617 (1976).
- [7] R. W. Crompton, R. Hegerberg, and H. R. Skullerud, in *Swarm Experiments in Atomic Collision Research*, edited by I. Ogawa (Tokyo, 1979) p. 18.
- [8] G. Cavalleri, Phys. Rev. **179**, 186 (1969); D. K. Gibson, R. W. Crompton, and G. Cavalleri, J. Phys. **B6**, 1118 (1973).
- [9] E. Gerjuoy and S. Stein, Phys. Rev. **97**, 1671 (1955).
- [10] F. Fiquet-Fayard, J. Phys. **B8**, 2880 (1975).
- [11] K. Koura, J. Chem. Phys. **76**, 390 (1982).
- [12] 筆者のモンテカルロシミュレーションに関する 1981 年までの論文は、K. Nanbu への Comment on "Direct Simulation Scheme Derived from the Boltzmann Equation", J. Phys. Soc. Jpn. **50**, 3829 (1981), に記載されている。
- [13] この問題は 1980 年日本物理学会秋の分科会（福井）で小川教授によって提出された。
- [14] A. Herzenberg, J. Chem. Phys. **51**, 4942 (1969).
- [15] R. D. Hake, Jr. and A. V. Phelps, Phys. Rev. **158**, 70 (1967).
- [16] S. A. Lawton and A. V. Phelps, J. Chem. Phys. **69**, 1055 (1978).
- [17] G. Herzberg, *Molecular Spectra and Molecular Structure* (Van Nostrand, Princeton, 1950).