



HOKKAIDO UNIVERSITY

Title	ライナック電子線パルスによって励起したキセノンの近赤外発光バンドに関する研究
Author(s)	田中, 正子; Tanaka, Masako; 佐々木, 晋 他
Citation	北海道大學工学部研究報告, 126, 91-99
Issue Date	1985-05-31
Doc URL	https://hdl.handle.net/2115/41930
Type	departmental bulletin paper
File Information	126_91-100.pdf



ライナック電子線パルスによって励起した キセノンの近赤外発光バンドに関する研究

田中正子* 佐々木 晋** 片山明石
(昭和59年12月27日受理)

Near-Infrared Emission Band Observed in Xe Excited by Electron Pulses from Linac

Masako TANAKA, Susumu SASAKI, and Meiseki KATAYAMA
(Received December 27, 1985)

Abstract

In order to study the deexcitation process of highly excited Xe atoms, the near infrared emission spectra were observed in the Xe irradiated by the electron pulses generated from 45 MeV linac by means of the pulse radiolysis technique with an infrared detection system. A new emission band was detected at around 1260 nm among the previously known atomic lines. The band was characteristic of molecular transition because of the broadness of the band and the quadratic pressure dependence of the emission intensity. The band was also observed in the irradiated Xe diluted with Ar but not with Ne and Kr. The results showed that the band can be attributed to the excited molecules which were produced from the atoms excited above the level of Xe_2^+ ion.

1. 結 言

電子線照射または放電によって高圧希ガス中に希ガスイオンが生成するが、それらは電子との再結合によって高い励起状態の原子を生成し、さらにそれらは3体衝突と前期解離の繰り返しによって、あるいは2体衝突によってカスケード的に脱励起し、最終的に 3P_1 状態(最低共鳴準位)にたどりつき、エキシマー状態(励起2原子分子)を経て基底状態に戻る。^{1,2)}キセノンの場合、エキシマー状態から反発型基底状態への発光は2nd Continuum (170 nm) とよばれ、エキシマーレーザーに応用されている。^{2,4,5)}レーザーの発光効率を上げるためには、高圧、高電流密度のもとでの衝突現象の解明が必要である。キセノンについては、他の希ガスに比して豊富な分光学的、速度論的実験結果があるが、それらのほとんどは低い励起状態である6sおよび6pからエキシマーを経る脱励起過程に集中しており、高いRydberg状態からの脱励起過程に関する研究は少ない。その理由の一つはそれらの実験が真空紫外領域で行われるため、LiF窓の吸収端が、調べようとする

原子工学科放射体応用学講座

* 東京工業大学資源化学研究所

** 三菱レーヨン株式会社中央研究所

エネルギー状態の上限となるからである。これに対して励起状態間のエネルギー差は近赤外から赤外領域に対応し、Mulliken によって得られたエキシマー状態のポテンシャル曲線からもエキシマー状態間のエネルギー差は赤外領域に対応する。本論文ではこのことに着目し、赤外分光法とライナックからの電子線パルスを利用したパルスラジオリンスの手法を組み合わせることにより、キセノンについて、近赤外領域の発光バンドを観測した。その結果、 Xe_2^+ イオンのイオン化ポテンシャルよりも高い励起状態にあるエキシマーの脱励起過程に帰因すると思われる分子性の発光バンドを見出した。ここではすでに発表した結果^{7,8)}を含めて、これまでに得られた知見を総括して、このバンドの帰属を行った結果について述べる。

2. 実 験

実験体系のブロックダイアグラムを図1に示す。励起源としては北大工学部の45 MeV ライナックよりの電子線パルス(パルス幅 $3 \mu s$)を用いた。1パルス当り吸収線量は1気圧の N_2O ガスの放射線分解を利用して求めた結果、100 Gy であった。照射用のガスセルは直径60 mm、長さ350 mmで電子線入射口にはアルミニウム箔が貼ってあり、セルの中にはビーム軸に対し 45° の角度で薄板ミラーが固定されている。これは電子線の通過にともなってキセノンガス中に発生するチェレンコフ光の検出を避け、励起による発光のみを検出するために、発光を電子線ビームの進行方向と逆の方向から見るようにするためである。分光器としてはボシュロムの強力モノクロメータ近赤外用を、検出器としては浜松テレビ P791PbSe 検出器を用いた。検出器の前置増幅器としては LM310H 1個からなるボルテージホロウ (Slew rate $30V/\mu s$) を製作し、その出力信号は Keithley 105 パルス増幅器で10倍に増幅され、岩通 DM901 デジタルメモリーでサンプリングされ、X-Y レコーダに出力されるか、またはデジタル出力としてソード M223 MarkIII のディスクに貯えられた。

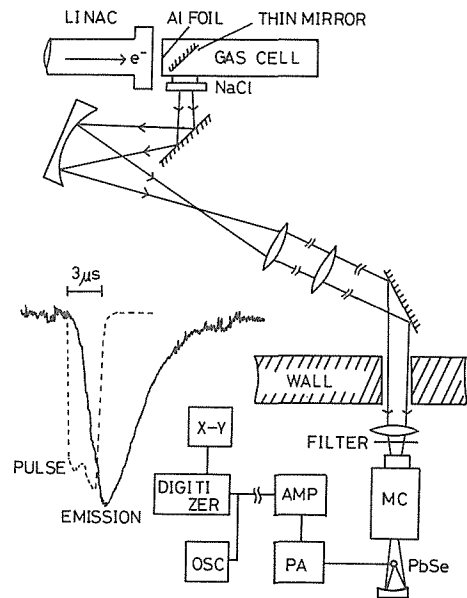


図1 実験体系図。左下の波形は、電子線パルス(点線)および検出された発光(実線)のオシロスコープトレースである。

光検出系全体の時定数は、その中で最も応答時間の長い PbSe 検出素子で決り、 $2.5 \mu s$ であった。したがって、PbSe 検出器で測定される発光の出力波形は真の時間変化を示さない。 $3 \mu s$ 幅の電子線パルス波形(発光の時間応答はこれに近い)とその時観測される発光の波形を図1に示す。発光スペクトルを得るには光波形のピーク値の電圧を波長に対してプロットした。測定波長範囲は通常の実験では $700 \sim 1600 \text{ nm}$ 、Xe および Xe-Ar 混合ガスの場合のみ $700 \sim 3200 \text{ nm}$ である。

波長分解能は 20 nm (1.5 mm スリット使用)であったが、微細構造の有無を調べる実験では 0.7 mm スリットを用いて 10 nm 分解能で測定を行った。後者の場合、S/N 比を上げるため、出力波形の積算平均化を行った。

発光スペクトルの電子線エネルギー依存性を調べるために、通常3段加速 39 MeV で運転され

ている加速器を、電子銃のエミッション電流を変えずに初段加速に切りかえ、6 MeV の電子線エネルギーで実験を行い 39 MeV の結果と比較した。

用いた試料ガスは次の通りである。Xe (99.995%), Kr (99.995%) および Ar (99.999%) はいずれも日本酸素から、Ne (99.5%) は高千穂化学工業から、SF₆ (99.9%) は Matheson からのものをそのまま用いた。

3. 結果と考察

3.1 純 Xe 中の赤外発光スペクトル

3.1.1 スペクトル

635 Torr (1 Torr=133.2 Pa) の Xe を照射したときの発光スペクトルを図 2 に示す。830, 890~910, 990 および 1080 nm に見られる発光バンドは 6p-6s 遷移にもとづく既知の発光線である。これらのバンドに主として寄与する遷移を表 1 に示す。今回の実験ではこれらの他に 1100 から 1350 nm にかけて 1260 nm に極大を持つ連続バンドが観測された。このバンドについてはこれまで報告がなく、今回初めて観測されたものである。図 2 の挿入図に示すように、10 nm の分解能では微細構造は観測されなかった。1260 nm の比較的鋭いピークは後述のように、連続バンドが観

Table 1 観測された発光バンドの帰属

Transitions		$\lambda(\text{nm})$	$\lambda_{\text{obs}}(\text{nm})$
R-S	Paschen		
6p[1/2] ₀ -6p[3/2] ₁	2p ₅ -1s ₄	823	825
6p[3/2] ₂ -6s[3/2] ₂	2p ₆ -1s ₅	828	
6p[5/2] ₃ -6s[3/2] ₂	2p ₈ -1s ₄	882	880-910
6p[5/2] ₂ -6s[3/2] ₂	2p ₅ -1s ₅	905	
6p[3/2] ₁ -6s[3/2] ₁	2p ₇ -1s ₄	916	990
6p[1/2] ₁ -6s[3/2] ₂	2p ₁₀ -1s ₅	980	
6p[5/2] ₂ -6s[3/2] ₁	2p ₅ -1s ₄	992	
6p[1/2] ₁ -6s[3/2] ₁	2p ₁₀ -1s ₄	1,080	1,080

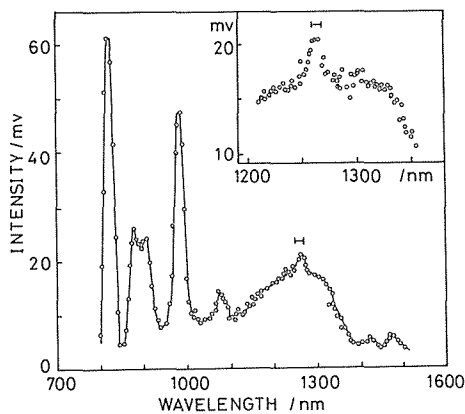


図 2 純粋キセノンの発光スペクトル, 圧力 630 Torr, 波長分解能 20 nm, 挿入図は波長分解能 10 nm で測定

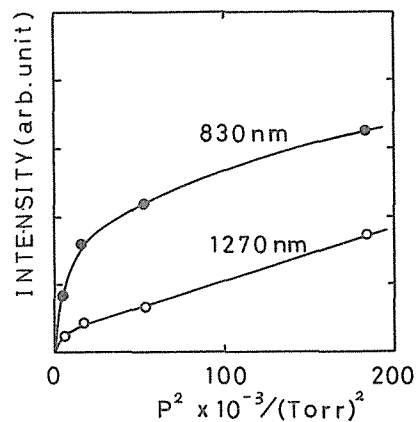


図 3 発光強度の圧二乗プロット

測されない条件でも検出されることから励起原子の発光 $7s[3/2]_2-6s[1/2]_1$ と帰属された。

3. 1. 2 圧力依存性

図2の連続バンドはXe圧150 Torr以上で観測され、発光極大の強度は圧力の二乗に対して直線性がある。図3に結果を示す。このことはこの連続バンドが励起2原子分子の遷移にもとづくものであることを示唆している。

3. 1. 3 SF₆の添加効果

SF₆は熱電子捕捉の断面積が大きいので、その微量を添加することによって、イオン電子再結合反応を妨げると同時に、電子との衝突によって起る励起状態間のエネルギー交換(state mixing)を妨げることが知られている。⁹⁻¹¹⁾ 図2の連続バンドに関与している励起種の生成がイオン再結合反応を含んでいるかどうかを調べるため、SF₆の添加によるスペクトルの変化を調べた。

結果を図4に示す。1100~1350 nmの連続バンドと800~1000 nmの原子の発光は全く異なった挙動を示すことがわかる。すなわち、0.05 TorrのSF₆の添加で、原子の発光は大きく減少するが、連続バンドは変化しない。10 TorrのSF₆添加後のスペクトルを挿入図に示した。このことは、励起原子の生成過程はすでに明らかにされているようにイオン再結合反応を含む次の(1)~(3)式を経由するのに対して、連続バンドに関与している励起種の生成は(1)~(4)式を経由していないことを意味する。



このことはさらに、連続バンドに関与しているエキシマーの生成過程が、高エネルギー電子または亜励起電子による直接励起過程を含んでいることを示唆している。

3. 1. 4 連続バンドの電子線エネルギー依存性

連続バンドの相対的発光強度の電子線エネルギー依存性を36 MeVと6 MeVの電子線を用いて

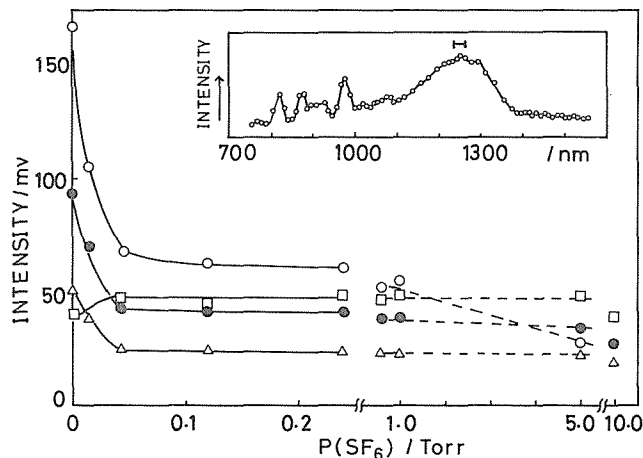


図4 発光強度に対するSF₆添加効果, ○; 830 nm, ●; 970 nm,
△; 890 nm, □; 1270 nm, キセノン圧力 420 Torr.
挿入図; Xe 400 Torr + SF₆ 10 Torr.

調べた。結果を図5に示す。6 MeV では発光強度が非常に小さくなるので、スリット幅最大で測定し、36 MeV の場合も同じ光学系を用いた。電子線のエネルギーが低い方が、連続バンドの発光強度が相対的に大きくなっていることがわかる。さらに4 MeV 直線加速器の1 μ s 幅の電子線パルスを用いて行った結果も比較のために示す。連続バンドの相対強度は原子発光に比して非常に大きいことがわかる。

3.2 Ne, Ar または Kr 中の Xe の発光スペクトルおよび連続バンドの帰属

これまでのべて来たように、今回新たに検出された近赤外領域の Xe の連続バンドはエキシマー

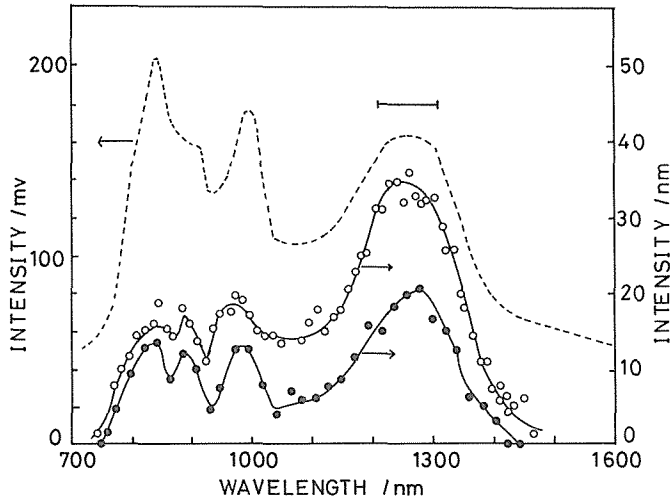


図5 電子線エネルギーに対する発光スペクトルの変化, 波長分解能 70 nm, Xe 圧力 600 Torr, (-----) : 36 MeV, (—●—) : 6 MeV, (—○—) : 4 MeV ライナック 1 μ s 幅電子線パルスを用いた実験で得られたスペクトル。

によるものであると思われるので、そのエネルギー準位を推定するために、Ne, Ar, および Kr からの励起移動による発光の有無を調べた。数 100 Torr の各希ガスの中に種々の分圧の Xe を混合し、電子線照射したときの発光スペクトルの結果を図6に示す。いずれの場合もホストガスの発光は完全に消失し、Xe 原子にもとづく発光のみが観測された。さらに図から明らかのように、連続バンドは Ar 中においてのみ観測された。Xe-Ne 系では、126 nm に鋭い発光線が見られるが、これは3.1.1でのべたように7s-6pの原子遷移による発光である。

図6から各希ガスからXeへのエネルギー移動が効率よく起っていることがわかったが、ここではまず、本実験条件下での各希ガスからXeへのエネルギー移動のチャンネルについて、これまでに発表されている希ガス励起移動のkineticsデータにもとづいて推定し、さらにAr中で生成する励起Xeのエネルギー準位を推定した。以下にその考察をのべる。

Xe-Ne系では、全てのNe励起準位(エキシマー状態を含む)はXeのイオン化ポテンシャル(12.127 eV)より上にあるので、励起NeからXeへのエネルギー移動は(5)式で示すペニングイオン化を引き起す。(5)式で生成したXe⁺イオンは(6)、(7)式にしたがって励起Xe*を生成する。



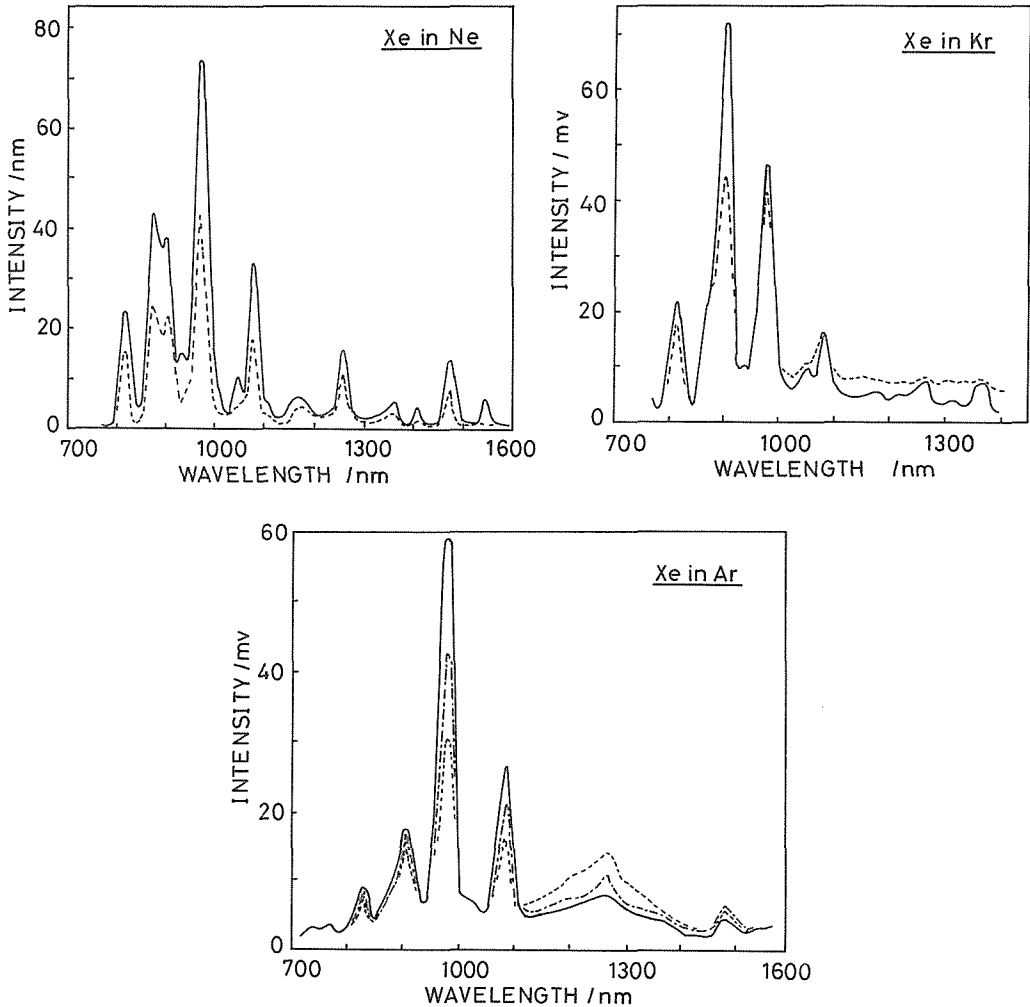


図 6 a) ネオン中のキセノンの発光スペクトル, Ne 圧力 510 Torr, Xe 圧力, (—): 50 Torr, (-----): 80 Torr. b) クリプトン中のキセノンの発光スペクトル, Kr 圧力 510 Torr, Xe 圧力, (—): 20 Torr, (-----): 50 Torr. c) アルゴン中のキセノンの発光スペクトル, Xe 圧力 (—): 20 Torr, (- - - -): 50 Torr, (-----): 80 Torr, 全圧力 640 Torr 一定。



Xe^* のエネルギー $E(\text{Xe}^*)$ は次のように見積られる。¹⁰⁾

$$E(\text{Xe}^*) = \text{IP}(\text{Xe}) - D(\text{Xe}_2^+) - E_{\text{KD}} + T \quad (8)$$

ここで, IP はイオン化ポテンシャル, D は解離エネルギー, E_{KD} は(7)式の Xe の運動エネルギー, T は電子のエネルギーである。IP(Xe) = 12.127 eV, $D(\text{Xe}_2^+) \approx 1.1$ eV, $E_{\text{KD}} \approx 1$ eV, $T \approx 0$ eV とすると, $E(\text{Xe}^*)$ は 10.0 eV となる。したがって, Xe^* のエネルギー状態は大まかに 6 p 状態に分布していると考えられる。図 6 (a) の原子発光の大部分は(7)式によって生成したと考えられ, Ne 中で連続バンドが観測されなかったことは, 6 p 状態の Xe 原子がそのようなエキシマー生成に関与していないことを示す。

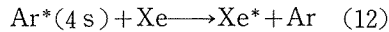
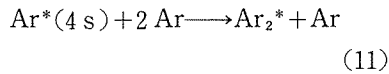
次に Xe-Kr 系について考えてみる。電子線の照射後, Xe について(1)~(3)式で示したと同様の

反応によって励起 Kr 原子が生成し、最終的にそれらは最低励起状態である $\text{Kr}^*(5s)$ となる。Xe-Kr 系での $\text{Kr}^*(5s)$ の反応は次の2つの反応の競争となる。



ここで $k_9 = 2.56 \times 10^{-32} \text{cm}^6 \text{s}^{-1}$, $^{12)} k_{10} = 1.6 \times 10^{-10} \text{cm}^3 \text{s}^{-1}$ であるので、今回の実験のように Xe 分圧が高い場合には(10)式が優先する。すなわち、励起 Kr から Xe へのエネルギー移動は Kr_2^* を通してではなく $\text{Kr}^*(5s)$ を通して行われる。 $\text{Kr}^*(5s)$ のエネルギーに対応する Xe のエネルギー準位を図7に示す。図からわかるように Xe の $7s(3/2)_2$, $5d(7/2)_3$, および $5d(1/2)_1$ へは双極子-双極子相互作用による早いエネルギー移動が可能である。図6(b)の原子発光は以上のようにして生成した $7s$ および $5d$ からの脱励起によって生成した $6p$ からの発光である。しかし、連続バンドが Kr 中で見られなかったことは、これら $7s$ または $5d$ の原子からは連続バンドに関与するエキシマーは生成しないことを意味する。

次に Xe-Ar 系について考えてみる。Kr 中の $\text{Kr}^*(5s)$ と同様、Ar 中で生成する最低励起状態の Ar 原子は $\text{Ar}^*(4s)$ である。Xe-Ar 中での $\text{Ar}^*(4s)$ の反応は次の2つの反応の競争となる。



ここで、 $k_{11} = 6 \times 10^{-33} \text{cm}^6 \text{s}^{-1}$, $^{13)} k_{12} = 2.0 \times 10^{-10} \text{cm}^3 \text{s}^{-1}$ と知られており、今回の実験での Xe 分圧の範囲では(12)式が優先する。すなわち、励起 Ar から Xe へのエネルギー移動は Ar_2^* を通してではなく $\text{Ar}^*(4s)$ を通して行われる。 $\text{Ar}^*(4s)$ のエネルギー準位とそれらに対応する Xe のエネルギー準位を図8に示した。King, Piper, および Setser らは準安定 $\text{Ar}^*(4s)$ (3P_2 および 3P_0) から Xe の各準位への励起移動の速度を測定している。 $^{14)}$ 図8および彼等の結果を総合すると、 $\text{Ar}^*(4s)$ からのエネルギー移動によって Xe_2^+ イオンの準位より上にある Xe $7d$ から $9d$ に至る数多くの高 Rydberg 状態が生成していると考えられる。問題にしている 1260nm の連続バンドが Ar 中でのみ観測されたことから、このバンドの出現にはこれら高励起状態の原子から生成するエキシマーが関与していると考えられる。このような高い励起状態のエキシマーの生成が可能であるかどうかを判

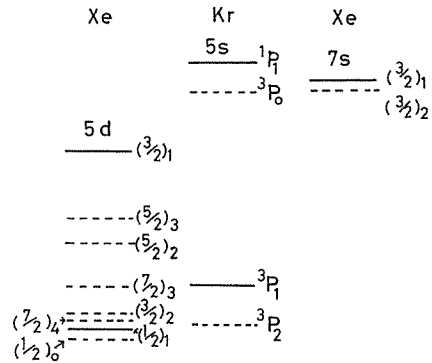


図7 Kr(5s)と励起Xe原子のエネルギー準位の比較

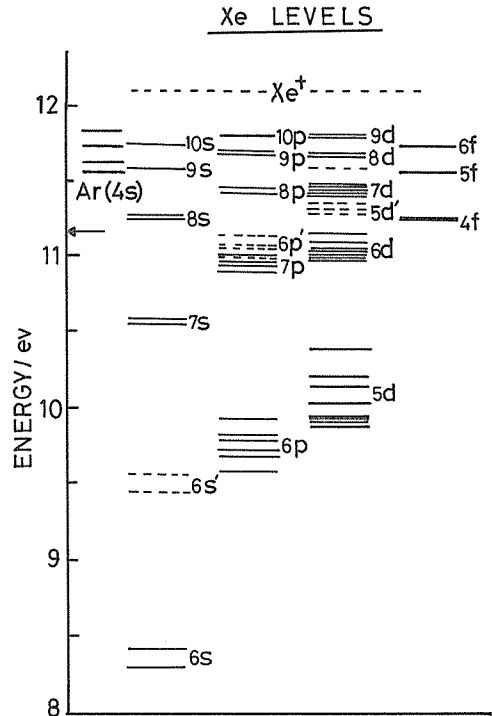


図8 Ar(4s)と励起Xe原子のエネルギー準位の比較

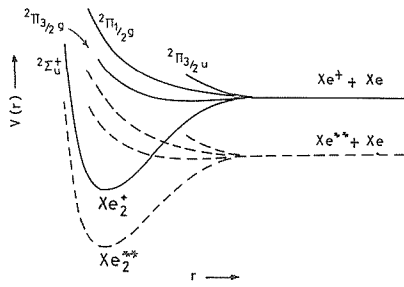


図9 Xe_2^+ より高い準位にある励起Xe原子(Xe^{**})の反応過程

断するためには、それらのポテンシャル曲線が明らかにされねばならないが、現在のところ、 Xe_2^+ イオンに関する Mulliken の定性的な計算があるだけである。⁶⁾しかし、高 Rydberg 状態の原子 Xe^{**} の電子状態は Xe^+ のそれに近似できるので、 $Xe^+ + Xe \rightarrow Xe_2^+$ のポテンシャル曲線とは Xe^+ と Xe^{**} のエネルギー準位の差だけ異なる同様のポテンシャル曲線が $Xe^{**} + Xe \rightarrow Xe_2^{**}$ についても考えられる。⁷⁾この関係を Mulliken のポテンシャル曲線を用いて示したのが図9である。 Xe_2^+ の解離エネルギーは Lorents によれば約 1 eV である。¹⁵⁾ Xe_2^{**} のそれも同様とすると、 Ar^* (4 s) の低い方の共鳴準位 (3P_1) からの励起移動によって生成した Xe 9 s 原子 ($9s[3/2]_1 = 11.583$ eV) の場合、そのエキシマーの基底状態は 10.58 eV となる。連続バンドの極大波長から求めた遷移エネルギーは 0.98 eV なので、このことから Xe_2^{**} は発光によって 6 p の関与する反発型ポテンシャルに脱励起するものと考えられる。発光バンドが非常に広がっていることもこれを支持する。

Xe_2^+ イオンの基底状態よりも高い準位にある励起原子の反応としては従来 Jesse 効果などから、(13) 式で示す Hornbeck-Molnar 反応のみが知られている。



図9のポテンシャル曲線を用いて説明するならば、この反応は ($Xe^{**} + Xe$) の反発型ポテンシャルが、($Xe^+ + Xe$) のポテンシャル曲線と交わるために起る反応であることがわかる。したがって、H-M 過程の起る条件では Xe_2^{**} の生成は充分可能であると考えられる。

純粋 Xe の場合、このような高励起状態のエキシマーの生成は、高エネルギー電子または重励起電子と Xe 原子の相互作用によってまず高励起状態の原子が生成し、それらと基底状態原子との三体衝突によって起ると考えられる。室温で 0.6% 存在するファンデールス分子 Xe_2 の直接励起によって生成する可能性も考えられる。図5で示したように連続バンドの発光の相対強度が電子線のエネルギーが低くなると共に増大することは、電子による励起の断面積がこの発光を支配していることを示唆している。

以上の考察より、1260 nm を中心とする Xe の連続バンドは Xe_2^+ イオンの基底状態よりも上の励起状態にある原子より生成した励起 2 原子からの発光に帰属される。

4. 結 言

Xe の励起原子の脱励起過程を明らかにする一つの手段として、励起状態間の遷移に着目して赤外分光パルスラジオリシスの方法を用い、ライナックからの電子線を励起源としたときに得られる近赤外領域の発光スペクトルを測定した。従来広く行われて来た真空紫外領域の発光スペクトルの研究は基底状態との間に光学的に許される遷移に限られるので、赤外発光スペクトルは真空紫外スペクトルと相補うことができると思われる。

この実験から、1 気圧程度の希ガスのもとで、検出可能な発光量が得られ、この種の気体反応の実験がライナックを用いて可能であることを示した。

3. 1 および 3. 2 に示した実験結果から、1200 nm 付近に幅広い分子性の発光バンドを新たに見出した。アルゴンからの励起移動の実験結果から、この発光は Xe_2^+ イオンの基底状態よりも高い

Rydberg 状態にある原子と基底状態原子との反応によって生成する高励起状態のエキシマー, Xe_2^{**} , にもとづく発光に帰属された。

希ガス中で起るイオン, 励起原子あるいはエキシマーの関与する反応および不純物へのエネルギー移動の機構を明らかにするためには高励起状態におけるポテンシャル曲線に関する知見が必要である。このような観点から, 上でのべた帰属をさらに確実にするために, 今後, 高感度高速の検出器を用いた発光バンドの微細構造の検出および発光寿命の測定などが望まれる。

謝 辞

45 MeV ライナックの運転に協力いただいた榎戸武揚助教授, 谷田弘明, 佐藤孝一両技官, および 4 MeV 直線加速器の運転に御協力いただいた北市雅敏技官に感謝いたします。

参 考 文 献

- 1) G. S. Hurst and C. E. Klots, in "Advances in Radiation Chemistry" vol. 5, ed. by M. Burton and J. L. Magee, Wiley, New York, 1976.
- 2) M. McCusker, "Excimer Laser", ed. by C. K. Rhodes, Chap. 1, Springer-Verlag, Berlin, Heidelberg, 1979.
- 3) 岡武文, 荒井重義, 放射線化学, **15**, No. 29, 7 (1980).
- 4) C. W. Werner, E. V. George, P. W. Hoff, and C. K. Rhodes, IEEE J. Quant. Electron., **QE-13**, 769 (1970).
- 5) M. H. R. Hutchinson, Appl. Phys., **21**, 95 (1980).
- 6) R. S. Mulliken, J. Chem. Phys., **52**, 5170 (1970).
- 7) M. Tanaka, S. Sasaki, and M. Katayama, Bull. Chem. Soc. Jpn., **56**, 1737 (1983).
- 8) M. Tanaka, S. Sasaki, and M. Katayama, Bull. Chem. Soc. Jpn., **58**, (1985).
- 9) J. LeCalvé, R. A. Gutchek, and O. Dutuit, Chem Phys. Letters, **47**, 470 (1977).
- 10) R. Cooper, F. Grieser, M. C. Sauer, Jr., and D. F. Sangster, J. Phys. Chem., **81**, 2215 (1977).
- 11) A. Yokoyama, S. Takao, T. Ueno, and Y. Hatano, Chem. Phys., **45**, 439 (1980).
- 12) a) A. Gedanken, J. Jortner, B. Raz, and A. Szöke, J. Chem. Phys., **57**, 3456 (1972).
b) Y. Salamero, A. Briot, H. Brunnet, H. Dijols, J. Galy, P. Millet, J. P. Montagne, J. Chem. Phys., **74**, 288 (1981).
- 13) J. LeCalvé and M. Bourene, J. Chem. Phys., **58**, 1446 (1973).
- 14) D. L. King, L. G. Piper and D. W. Setser, Trans. Faraday Soc., **72**, 177 (1976).
- 15) D. C. Lorents, R. E. Olsen, and G. M. Conklin, Chem. Phys. Letters, **20**, 589 (1973).