

小特集

負イオンを見直そう

2. 基礎過程

2.1 負イオン生成・消滅の素過程

嶋 森 洋

(福井工業大学)

(1996年9月2日受理)

Basic Processes

Formation and Decay Processes of Negative Ions

SHIMAMORI Hiroshi

Fukui Institute of Technology, Fukui 910, Japan

(Received 2 September 1996)

Abstract

Elementary processes for formation and decay of molecular negative ions in the gas phase have been discussed in relation to their importance in gaseous plasmas. The negative ion formation through (1) electron attachment, (2) ion pair formation, and (3) charge exchange has been described. Characteristics and mechanism of dissociative electron attachment as well as nondissociative electron attachment have been extensively discussed. Recent development has been reviewed on several specific processes associated with electron attachment, including electron attachment to vibrationally and electronically excited states, radicals, van der Waals molecules, and clusters. Also discussed are electron transfer from high-Rydberg atoms and alkali metal atoms to electron-attaching molecules. For processes responsible for decay of negative ions, the ion-molecule reactions including electron detachment and the ion-ion recombination (mutual neutralization) have been briefly discussed.

Keywords:

negative ion, electron attachment, cluster, van der Waals molecule, ion pair formation, high-Rydberg atom, electron transfer, ion-molecule reaction, collisional electron detachment, ion-ion neutralization

負イオンの生成と消滅に関する素過程は多岐にわたるが、以下ではそれぞれの基本的な特性に重点を置いて述べる。また最近明らかになってきた特異的な過程についてもふれる。

2.1.1 負イオン生成過程

負イオン生成の素過程は大きく分けると、(1)電子付着

(electron attachment)^{脚注)}、(2)イオン対生成 (ion pair formation)、(3)電荷交換 (移動) (charge exchange (transfer)) に分類される。なかでも電子付着はプラズマ中での主要な負イオン生成過程である。

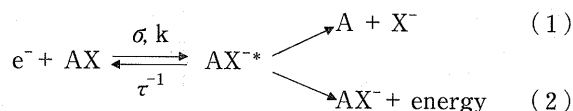
(1) 電子付着[1-6]

(A) 電子付着機構

一般にハロゲンや酸素などの電子親和力の大きい原子

脚注) 電子捕獲 (electron capture) ともいうが、最近では電子を主にした見方である「電子付着」が多く使われる。

を含む分子は電子を捕獲して負イオンを生成する。これを電子付着と総称する。原子の電子付着断面積は一般に非常に小さいので、通常のパラマ中ではその寄与は無視できる。そこで、分子種への電子付着が問題になる。電子付着の特性は、付着する電子のエネルギー、分子の構造と内部状態(振動励起、電子励起など)、媒体条件(温度、圧力)などによって大きく異なる。分子AXの電子付着の様式は次のような解離性電子付着(dissociative electron attachment, DEA)と非解離性電子付着(non-dissociative electron attachment, NDEA)の2つに分類される。



ここで、AならびにXは原子またはラジカルを意味する。断面積 σ (または速度定数 k)で不安定負イオン AX^{*-} を生成し、それが寿命 τ をもつ自動電子脱離(autodetachment)と競争して(1)のようにAと X^- に解離する(DEA)か、または(2)のように他の第三体分子Mによる衝突安定化を経て安定負イオン AX^- を生成する(NDEA)。(1)と(2)ではそれぞれXとAXの電子親和力が正である必要がある。いずれも電子エネルギーによって著しく反応速度(断面積)が変化するが、(2)は概して低エネルギー電子に対して起こる。(1)が起こるかどうかはA-X結合の解離エネルギーとXの電子親和力との兼ね合いで決まるが、一般には電子エネルギーが高くなると起きやすくなる。DEAの特徴は、Fig. 1に示すような中性分子と生成負イオンポテンシャルエネルギー曲線の相対的位置関係によって理解できる。図では簡単のためにA-X間距離の関数として表している。負イオン状態のエネルギーに等しい特定のエネルギー(共鳴エネルギー)をもった電子がAXに付着し、不安定負イオン AX^{*-} になる。この遷移は極めて速く起こるため、原子核の位置が変わらないとするBorn-Oppenheimer近似が適用でき、Franck-Condon原理による垂直遷移で考えることができる。DEAでは、 AX^{*-} のポテンシャル曲線がA-X間距離全体にわたって反発型である場合が多いが、図の低エネルギー部に示すように極小をもつ場合もある。しかし、いずれの場合も共鳴付着するエネルギーは必ず解離限界($A + X^-$)より大きい。反発型の場合、核間距離 R が交差点 R_c より小さいときは AX^{*-} が自動電子脱離によってAXと e^- に戻るが、 $R > R_c$ ではAと X^- に解離する。 $R = R_c$ でのエネ

ルギー値が温度変化の際の速度定数の活性化エネルギーに相当する。電子付着断面積は、AXの基底状態の振動の状態密度分布を負イオンポテンシャルに投影した形で表され则认为られる。Fig. 1の左側に二種類の負イオンポテンシャルに対応した断面積の概略を示してある。基本的には、DEAの断面積 σ_{dea} は次の式で与えられる。

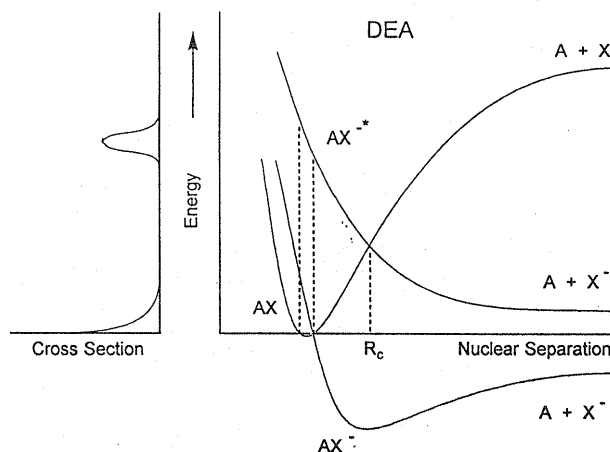


Fig. 1 Schematic potential energy curves illustrating dissociative electron attachment (right) and the resulting profiles of attachment cross sections (left).

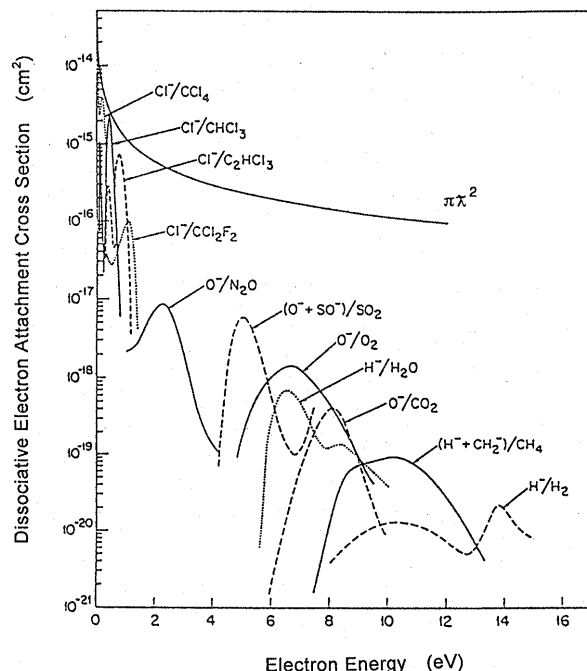


Fig. 2 Absolute cross sections for dissociative electron attachment to small molecules (ref. [7]). $\pi\lambda^2$ represents the de Broglie s-wave cross section.

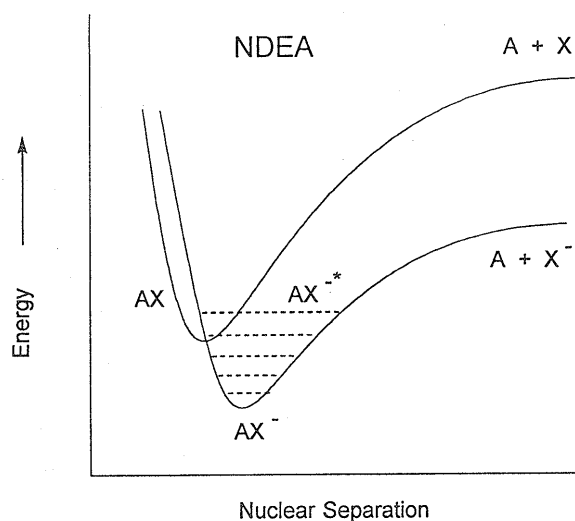


Fig. 3 Schematic potential energy curves illustrating non-dissociative electron attachment.

$$\sigma_{\text{dea}} = \sigma_0 \exp(-\rho)$$

ここで、 σ_0 は初期電子付着断面積で、共鳴散乱理論によって与えられる。 $\exp(-\rho)$ は survival probability と呼ばれ、 $\rho = \tau_d/\tau_a$ であり、 τ_d は生成した AX^{*-} の R が R_c になるまでの時間、 τ_a は自動電子脱離の寿命である。一般に DEA の断面積の大きさは survival probability に大きく依存する。いくつかの代表的な分子種について DEA 断面積の電子エネルギー依存の例[7]を示したのが Fig. 2 である。低電子エネルギー領域では、電子の波動関数を部分波に展開したときの s 波 ($l = 0$) の寄与が大きいため、その場合の de Broglie 波長に対応する断面積 $\pi\lambda^2$ が最大値を与えるとされる。したがって、Fig. 2 から、高い共鳴エネルギーになるにつれて survival probability が小さくなるのがわかる。電子エネルギーが非常にゼロに近いところでは、電子の接近時の分極ポテンシャルの効果を考慮した断面積[8]がより現実に近い断面積として与えられ、実測値との一致も良い。

Fig. 3 に NDEA の場合のポテンシャルの典型的な例 (O_2 の場合に類似) を示す。最初に生成した AX^{*-} (通常は振動励起している) のエネルギーが $A-X^-$ の解離限界より低い場合に相当し、 AX^{*-} の自動イオン化と競争して第三体分子 M による衝突安定化で AX^{*-} の過剰エネルギーが AX の最低エネルギーより低くなったときに安定負イオンになる。このような事情のため、NDEA は基本的には二段階三体反応になるが、見かけ上 $e^- + AX + M \rightarrow AX^- + M$ のように一段階で起こるように表すこともある。熱エネルギー付近の電子に対し通常圧

力下でこの三体付着反応を示すのは、 O_2 , NO , N_2O , NO_2 , SO_2 , O_3 などである (もちろん、電子エネルギーが高くなるといずれも DEA を起こすようになる)。また、三体のみではなく、四体反応 (O_2 , N_2O), 五体反応 (NO) の存在も示されている[2,5]。負イオン AX^{*-} の寿命が μs 程度以上と長くなると、通常の放電プラズマで用いられる圧力下でも二体非解離性付着を示すようになる。その代表的なものが SF_6 であり、その他比較的複雑な有機化合物の多くも同様の性質を示す。イオンの衝突安定化はほとんどが負イオンの振動緩和に相当する反応であり、中性分子の振動緩和に比べて著しく速く、その速度定数がいわゆる Langevin の速度定数に近くなる場合もある。NDEA では衝突安定化の過程が必要なため通常の断面積は定義できない。バルク系で定義される速度定数を用いて評価されることが多い。

分子軌道法の考えに基づき、電子付着では電子は中性分子の非占有軌道内に入ると近似される。その軌道のエネルギー値が電子付着の共鳴エネルギーに相当する。分子が構造的に複雑になると、負イオンの電子状態も多数存在しうる。したがって、負イオンが Fig. 1 に示したような単純な反発型ポテンシャルをもたず、むしろ交差または近接する電子状態への前期解離や構造の転位により反発型ポテンシャルに移って解離する場合がある。Fig. 4 はそのような場合を例示したものである。複数の負イオン状態が関与すればそれに応じて多様な解離生成物に導くことになる。このような場合でも、負イオン生成の共鳴エネルギーおよび断面積の電子エネルギー依存の幅は、最初の付着の際の Franck-Condon 領域を反映したものになる。

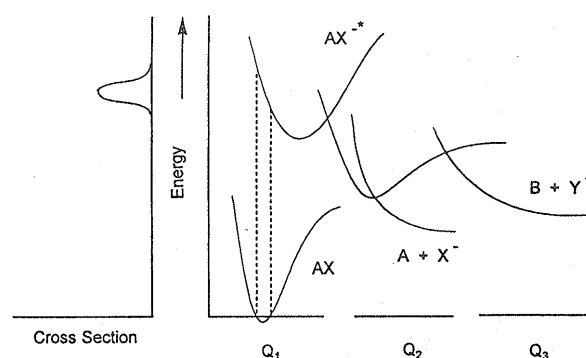


Fig. 4 Schematic potential energy curves illustrating dissociative electron attachment via vibrational predissociation or rearrangement of a transient polyatomic ion (right) and the resulting profiles of attachment cross section (left). Q_1 , Q_2 , and Q_3 represent different motions in the ion or the reaction coordinate.

(B) 特異的な電子付着過程とその特性

a) 振動励起状態分子の電子付着

一般に、気体温度を上昇させると電子付着速度定数は増大する。これは、振動励起に伴い、(i) Franck-Condon 領域の増大による付着電子の threshold energy の低下、(ii) 負イオンへの遷移確率の増大、(iii) 生じた負イオンの解離の確率が相対的に増大する（自動電子脱離の確率の減少）、などの理由による。O₂ の解離性付着において、温度を 300K から 2100K に増すと断面積および共鳴幅が増大し、かつ最大共鳴を示す電子エネルギー値が 6.5eV から 5.3eV に低下する[9]ことは、これによりよく説明できる。また、N₂O の解離性付着では、O⁻生成断面積は室温では 2.2eV にピークを示すが、温度の上昇とともに 1eV 以下の低エネルギー部での断面積が著しく増大し、800K 以上では 2.2eV のピーク値よりも大きくさえなる[10]。これは N₂O の屈曲構造をもつ振動励起状態が増加するとして説明できる。一方、最近非解離性付着を示す C₆F₆ [11]および c-C₄F₆ [12]において、温度上昇とともに広い電子エネルギー領域にわたって電子付着速度が異常に減少することが見出され、自動電子脱離の速度が温度とともに著しく増大することに起因するとされている。このようなことが起こる条件についてはまだ明らかではない。

b) 電子的励起状態の電子付着

通常の基底状態ではあまり電子付着を起こさないが、電子的励起状態になると付着確率が増大する場合がいくつか報告されてきている。多光子レーザー励起で生じた NO の超励起状態 (superexcited state) の電子付着が基底状態より数桁も大きな速度定数を与える[13]。また、単一光子励起による SO₂ 励起状態 SO₂* (¹B₁ or ¹A₂) の電子付着でも、基底状態では見られないゼロエネルギー電子の電子付着が観測されている[14]。これら以外には放電プラズマ関連の化合物に関して実験例は見あたらないが、このような過程は極めて一般に起こりうるので、今後ともその可能性を調べることは重要である。

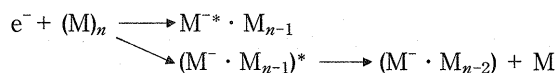
c) ラジカルの電子付着

安定な分子種ではないフリーラジカルの電子付着に関してはほとんど調べられてはいない。唯一、CCl₄ および CCl₃Br の解離性電子付着で生じたラジカル CCl₃、CCl₂Br の電子付着速度定数が求められ、元の親分子種の速度定数に匹敵する値が報告されている[6]。したがって、ラジカル種の密度が高い場合にはその寄与が重要となる。

d) ファンデルワールス分子・クラスターの電子付着

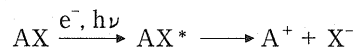
二分子あるいはそれ以上の分子が分子間力によって結合してできるファンデルワールス (van der Waals, vdW と略記) 分子の電子付着は、単一分子の場合と比べていくつかの点で特徴的な振る舞いを示すようになる。

バルク系内に AX と他の気体 M が共存する場合、平衡で微量存在している vdW 分子 (AX · M) に電子が付着する[15]。AX のみの系でも (AX)₂ への電子付着が起こりうる。O₂ ならびに NO に関してこの型の電子付着の重要な役割が示された。微量に存在するこのような分子種の寄与が重要となる理由は、その付着速度定数（断面積）が孤立分子 AX の場合よりも著しく大きくなっていることによる。これは、vdW 分子生成によって、(1) 電子親和力の増大、(2) 共鳴付着エネルギーの低下、(3) 衝突相手の近傍存在、(4) 負イオン電子状態の対称性の制限の緩和などの効果によると考えられる。このような効果は、さらに多数の分子が結合したクラスターの電子付着において顕著に現れる。ノズルビームのクラスターへの電子衝撃[16]と、次節でふれる高励起リユードベリ (high-Rydberg) 原子衝突[17]での電子移動によって詳しく調べられ、次のような過程が起こるとされる。



正の電子親和力をもつ分子 (SF₆, CCl₄, O₂ など) はもとより、負の電子親和力をもつ分子 (H₂O, NH₃, CO₂, CF₄ など) についても、それぞれ特定のクラスターサイズ (たとえば H₂O では $n = 11$, CO₂ では $n = 3$) をしきい値とした負イオンが観測されるようになる。CCl₄⁻ は通常の電子付着では生成しないが、クラスター負イオンからは生成する。また、(N₂O)_n からの O⁻(N₂O)_{n-1} 生成のように、クラスター内反応の結果多くの種類の非化学量論的クラスターイオンも生じる。

(2) 電子または光子衝突によるイオン対生成[18]



これは、分子内原子のイオン化と分子解離を伴うので、一般に 10eV 以上のエネルギーでの電子衝撃または光子照射に対して起こる。X⁻ 生成のしきいエネルギー AP(X) は、結合エネルギー D(A-X), A のイオン化電位 IP(A), X の電子親和力 EA(X), フラグメントの内部エネルギーと運動エネルギーの総和 $\sum E^*(A^+, X^-)$ を用いて、次式で与えられる。

$$AP(X^-) = D(A-X) + IP(A) - EA(X) + \sum E^*(A^+, X^-)$$

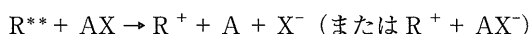
イオンの生成効率曲線は、電子衝撃では電子エネルギーに対して階段関数、光照射では光子エネルギー値でδ関数的になるのが特徴である。

(3) 電荷交換 (電子移動)

この過程には、(1)高リユードベリ状態にある原子 (または分子)、(2)低いイオン化電圧をもつ金属原子の衝突による電子移動がある。

(1)高リユードベリ原子衝突による電子移動[19]

主量子数 n が非常に大きい (例えば数十の) 高リユードベリ (high-Rydberg) 状態に励起された原子では、その最外殻電子が原子核から非常に離れた軌道に存在するため、実質的な原子の大きさは極めて大きく ($n = 100$ で $1\mu\text{m}$ 程度)、電子は R/n^2 (R : Rydberg 定数 = 13.6eV) で与えられる非常に小さな束縛エネルギーにより原子核と結合している。したがって、エネルギーの非常に低い自由電子のように振る舞うと見なされ、電子付着に類似した反応が起こるようになる。すなわち、



希ガスやアルカリ金属の高リユードベリ原子を用いた実験がなされ、 $AX = \text{SF}_6, \text{CCl}_4, \text{CFCl}_3, \text{C}_7\text{F}_{14}, 1,1,1\text{-C}_2\text{Cl}_3\text{F}_3, \text{C}_2\text{Cl}_4, \text{CF}_3\text{I}, \text{CF}_3\text{Br}, \text{CF}_2\text{Br}_2$ 等について電子付着 (電子移動) 断面積が求められている[19,20]。この反応の断面積は極めて大きく、 n の値が大きいときには上記 s 波断面積に匹敵するようになる。したがって、このような高リユードベリ原子の密度が高い場合には、低エネルギー電子付着と同様の過程が効率よく起こると期待される。しかし、実際のプラズマ中の場合のように適当なガス圧および電場存在下では衝突脱励起や電場による電子放出の効果が大きいと、その寄与は大きくないと考えられる。また、 n が数十以下と小さくなると、やはりコア原子核の存在が無視できず、自由電子の振る舞いからずれてくることが明らかとなっている。最近では極低エネルギー電子付着の研究[21]や上述したクラスター負イオンの効率的な生成の目的に主に用いられている。

(2)低いイオン化電圧をもつ金属原子の衝突による電子移動

イオン化電圧の低いアルカリ金属やアルカリ土類金属が分子と一定以上の相対速度で衝突すると金属から分子への電子移動が起き、負イオンが生成する。金属のイオン化エネルギーと負イオン生成時の余剰エネルギーとの差を衝突エネルギーで供給する。上記(1)の高リユードベ

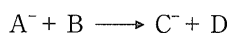
リ原子に対し、低リユードベリ原子衝突ともいえる。

興味深い例は、アルカリ金属の Na, K, Cs と CO_2 の衝突で、Na は CO_2^- を生成しないが、K, Cs では生成すること[22]、および、Cs と N_2O の衝突で、イオン-分子反応でないと生成しない N_2O^- が生成する[23] (電子付着では N_2 と O^-) などである。いずれも、イオン化電圧の低い金属ほどソフトな衝突になることを示す。

2.1.2 負イオンの反応と消滅過程

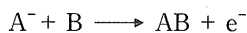
(1) イオン-分子反応

負イオンのイオン-分子反応は正イオンに比べてデータは少ない[24]。正イオンのイオン-分子反応の多くが活性化エネルギーをもたないのに対し、負イオン-分子反応、

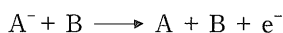


では、分子 A の電子親和力と C の電子親和力および組み替えの起こる結合の結合エネルギーによって、大きな活性化エネルギーをもったり著しい吸熱反応になったりする。熱エネルギー領域での負イオン-分子反応では、複合的な負イオンの生成が多く起こる。そのほとんどが三体反応であり、多くの実験結果は比較的長寿命の不安定負イオンを経由した二段階過程であることを示している。

負イオンに特有の反応である衝突電子脱離は、生成分子種が安定化合物の場合はほとんどが結合性衝突電子脱離



であり、単純な衝突電子脱離、



は、原子イオン-原子衝突か、高温での反応など、限られた場合のデータしかない。エネルギー的に発熱である場合にはほとんどが速度定数 10^{-10} – $10^{-9}\text{cm}^3/\text{s}$ の速い反応であるが、吸熱になるとこれはかなり遅くなる。後者の場合、イオンの運動エネルギーが増大すると効率よく起こるようになる。結合性衝突電子脱離の実験データがない場合、逆反応の解離性電子付着のデータから詳細釣り合いの原理を用いて推定できる。

(2) 再結合による負イオンの消滅[25]

電子は正イオンと再結合して消滅するが、同様に負イオンも効率よく正イオンとの再結合で消滅する。中和の際の過剰エネルギーは解離フラグメントの運動エネルギーとして持ち去られることが多い。反応は一般に速く

起こり、ほとんどが 10^{-8} – 10^{-7} cm³/s のオーダーの再結合係数で進むと考えてよく、原子イオンと分子イオンの違いによって再結合速度に際だった相違は見られない。ただし、希ガス正イオン (Ar^+ , Kr^+ , Xe^+) とハロゲン負イオン (F^- , Cl^-) との再結合では例外的に $\leq 5 \times 10^{-9}$ cm³/s と比較的遅い反応になる。気体圧の増大とともに第三体による衝突安定化の寄与が増大する。常圧付近以上の気体圧では 10^{-26} – 10^{-25} cm⁶/s の係数を持つ三体再結合は、実効的に 10^{-6} cm³/s のオーダーの再結合係数に相当するようになる。

参考文献

- [1] 杉浦俊男：質量分析 **27**, 217 (1979); 応用物理 **49**, 52 (1980).
- [2] 嶋森 洋, 簗野嘉彦：放射線化学 **18**, No. 35, 2 (1983).
- [3] L. G. Christophorou, D. L. McCorkle and A. A. Christodoulides, in *Electron-Molecule Interactions and Their Applications*, L. G. Christophorou (ed.), Vol. 1, Chap. 6, Academic Press, New York (1984).
- [4] T. Oster, A. Kühn and E. Illenberger, Int. J. Mass Spectrom. Ion Processes **89**, 1 (1989).
- [5] H. Shimamori, in *CRC Handbook of Radiation Chemistry*, ed. Tabata, CRC Press, Boca Raton, p. 239 (1991).
- [6] D. Smith and P. Španěl, Adv. Atom. Mol. Opt. Phys. **32**, 307 (1994).
- [7] L. G. Christophorou, Environmental Health Perspectives **36**, 3 (1980).
- [8] C. E. Klots, Chem. Phys. Lett. **38**, 61 (1976).
- [9] W. R. Henderson, W. L. Fite, and R. T. Brackmann, Phys. Rev. **183**, 157 (1969).
- [10] P. J. Chantry, J. Chem. Phys. **51**, 3369 (1969).
- [11] N. G. Adams, D. Smith, E. Alge, and J. Burdon, Chem. Phys. Lett. **116**, 460 (1985); S. M. Spyrou and L. G. Christophorou, J. Chem. Phys. **82**, 1048 (1985); P. G. Datskos, L. G. Christophorou and J. G. Carter, Phys. **98**, 7875 (1993).
- [12] P. G. Datskos, L. G. Christophorou and J. G. Carter, J. Chem. Phys. **99**, 8607 (1993).
- [13] L. A. Pinnaduwaage and L. G. Christophorou, Chem. Phys. Lett. **186**, 4 (1991).
- [14] T. Jaffke, R. Hashemi, L. G. Christophorou, E. Illenberger, H. Baumgrtel and L. A. Pinnaduwaage, Chem. Phys. Lett. **203**, 21 (1993).
- [15] Y. Hatano and H. Shimamori, in *Electron and Ion Swarms*, L.G. Christophorou (ed.), Pergamon Press, New York, p. 103 (1981).
- [16] T. D. Märk, Int. J. Mass Spectrom. Ion Processes **107**, 143 (1991).
- [17] K. Kondow, J. Phys. Chem. **91**, 1307 (1987); 見附孝一郎, 近藤 保：放射線化学, No.47, 8 (1989).
- [18] K. Arakawa and T. Sugiura, Mass Spectrometry **20**, 51 (1972); W. A. Chupka, P. M. Dehmer and W. T. Jivory, J. Chem. Phys. **63**, 3829 (1975).
- [19] R. F. Stebbings and F. B. Dunning (eds.), *Rydberg states of atoms and molecules*, Cambridge Univ. Press, Cambridge, chap. 8 and 9 (1983).
- [20] F. B. Dunning, J. Phys. B: At. Mol. Opt. Phys. **28**, 1645 (1995).
- [21] K. Harth, M.-W. Ruf and H. Hotop, Z. Phys. D **14**, 149 (1989).
- [22] R. N. Compton, P. W. Reinhardt and C. D. Cooper, J. Chem. Phys. **63**, 3821 (1975).
- [23] S. J. Nalley, R. N. Compton, H. C. Schweinler and V. E. Anderson, J. Chem. Phys. **58**, 4125 (1973).
- [24] Y. Ikezoe, S. Matsuoka, M. Takebe and A. Viggiano, *Gas Phase Ion-Molecule Rate Constants Through 1986*, Maruzen (1987).
- [25] M. R. Flannery, in *Applied Atomic Collision Physics*, Vol. 3, E. W. McDaniel and W. L. Nighan (eds.), Academic Press, New York (1982), chap. 5; K. Shinsaka, in *CRC Handbook of Radiation Chemistry*, ed. Y. Tabata, CRC Press, Boca Raton, p. 244 and p. 248 (1991).