

Title	シンクロトロン放射光による有機分子異性体の光学的振動子強度分布に関する研究
Author(s)	小泉, 均
Citation	Tokyo Institute of Technology. 博士(理学)
Issue Date	1988-06-30
Doc URL	http://hdl.handle.net/2115/32897
Туре	theses (doctoral)
File Information	thesis.pdf



シンクロトロン放射光による

有機分子異性体の

光学的振動子強度分布に関する研究

小泉 均 北海道大学工学部

目次

第	1	章		序	論	•···																										
	第	1	節		緒	言		-			_				-	_		-			-		-		-			-	-	-	-	·
	第	2	節		光	学	的	振	動	子	強	度	分	布	(定	義	と	そ	Ø	特	徴)		_	-		-			-	··· 3
	第	3	節		光	学	的	振	動	子	強	度	分	布	(研	究	Ø	現	状)				-		-				_	10
	第	4	節		シ	ン	ク		٢		ン	放	射	光				-			_			-		-		-	. — ,		-	17
	第	5	節		本	研	究	Ø	日	的			-				_	_			-		_			-		—	-		-	24
	参	考	文	献		-	` 1111 1	_		·	·		-		_	_	_				-	_		-			· 	·	-	-	_	25
第	2	章	•	実	験																											
	笛	1	銌		Ph	n †	0 n	F	ac	tn	rv	R	ī	12	٨	_		_	-				_	_	_	_						30
	~~	י י	ᇭ		ייי ג		、,	+	u U _	~,	- J 15						_	_		_	_	_		_	_		_	_	_	_		. 38
	勿	2	다 산산		±₽	き	/	, 	_ل	_			· · · · ·			•		1		1			5 - 14 		-		-		¥ 3			41
	郑	い ギ	문H 문부	445	矾	1 ++																										4.7
	多	与	Х	闱人								_		_				-						_						_		42
															10-4																	
第	3	章		亻	オ	ン	チ	I	ン	バ	· •••••	に	よ	る	測	定																
第	3 第	章 1	節	ተ	才光	ン 吸	チ 収	エ 断	ン 面	バ 積	·	にイ	よオ	るン	測化	定劾	率	お	よ	び	光	量	<i>о</i>	測	定	原	理					43
第	3 第 第	章 1 2	節節	1	オ 光 イ	ン 吸す	チ収ン	エ 断 電	ン 面 流	バ 積の	<u></u> 〔	に イ 圧	よ オ 依	る ン 存	測化性	定効	率 -	おー	よ -	び -	光 一	量	の -	測	定 一	原 -	理 -					43 46
第	3 第 第 第	章 1 2 3	節節節	1	オ 光 イ 光	ン 吸 オ 量	チ 収ンの	エ 断 電 測	ン 面 流 定	バ 積の		に イ 圧 ー	よオ依一	る ン 存 -	測 化性 -	定 効 –	率 	おーー	よ	び -	光 - -	量 -	の - -	測	定 – –	原	理					43 46 48
第	3 第 第 第 第	章 1 2 3 4	節節節節	イ	オ 光イ光光	ン 吸 オ 量 吸	チ 収ンの収	エ断電測断	ン 面 流 定 面	バ 積 の 積	_ 電 - と	に イ 圧 ー イ	よオ依ーオ	る ン 存 ー ン	測 化 性 - 化	定 効 – 効	<u>城</u> <u></u>	おーーの	よ ー ー 測	び ー ー 定	光 	量 	の - -	測 – – –	定	原 – – –	理					43 46 48 51
第	3 第 第 第 第 第 第	章 12345	節節節節節	イ	オ 光イ光光光	ン 吸 オ 量 吸 吸	チ 収ンの収収	エ断電測断断	ン 面 流 定 面 面	バ 積の 積積	 一 電 ー と と 	に イ 圧 ー イ イ	よオ依ーオオ	る ン 存 ー ン ン	測 化性一化化	定 効 – 効 効	率 率 率	おーーのの	よ ー ー 測 測	び ー ー 定 定	光 ー ー に	量 ー ー ー お	のーーーけ	測 ー ー ー る	定 一 一 一 問	原---題	理 ー ー ー 点	_	-			43 46 48 51 61
第	3 第 第 第 第 第 第 第 第 第	章 12345考	節節節節節文	イ 献	オ 光イ光光光	ン吸オ量吸吸ー	チ 収ンの収収ー	工断電測断断一	ン 面流定面面 -	バ 積の 積積 -	一 電 - と と -	に イ圧 – イイ –	よ オ依-オオ-	る ン存 ーンン -	測 化性一化化一	定 効 – 効 効 –	- 率 卒 率 卒 -	おーーののー	よ ー ー 測 測 ー	び ー ー 定 定 ー	光 – – に –	量 ー ー - お ー	の---け-	測 ー ー - る ー	定 一 一 同 一	原 ー ー ー 題 ー	理 – – – 点 –					43 46 48 51 61 64
第	3 第 第 第 第 第 参	章 12345考	節節節節節節文	イ 献	オ 光イ光光光	ン 吸 オ 量 吸 吸 ー	チ 収ンの収収 -	ェ 断 電 測 断 断 ー	ン 面 流 定 面 面 –	バ 積の 積積 –	ー 電 ー と と ー	に イ圧 – イイ –	よオ依-オオ-	る ン存 ニンン -	測 化性一化化一	定 効 – 効 効 –	~~~~~~	おーーののー	よ ー ー 測 測 ー	び ー ー 定 定 ー	光 – – に –	量 ー ー - お ー	の---け-	測 ー ー - る ー	定 一 一 問 一	原 一 一 . 題 -	理 – – – 点 –					43 46 48 51 61 64
第 第	3 第第第第第条 4	章 12345考 章	節節節節節文	イ献・光	オ 光イ光光光 吸	ン 吸 オ 量 吸 吸 ー の収	チ 収ンの収収ー 断	エ 断 電 測 断 断 ー ののの の 面 しゅうしゅ しゅうしゅ しゅうしゅ しゅうしゅ しゅうしゅ しゅうしゅ しゅうしゅ しゅうしゅ しゅうしょ しゅうしょう しゅうしょう しゅうしょう しょうしょう しゅうしょう しゅうしょう しゅうしょう しょうしょう しょうしょう しゅうしょう しょうしょう しょう しょうしょう しゅうしょう しゅう しゅうしょう しゅう しゅう しゅう しゅう しょう しゅう しゅう よう しゅう しゅう しゅう しゅう しゅう しゅう ひょう ひょう しゅうしょう しゅう ひょう ひょう ひょう ひょう ひょう ひょう ひょう ひょう ひょう ひょ	ン 面 流 定 面 面 ー 積	バ 積の 積積 –	一 電 - と と -	に イ 圧 ー イ イ ー	よオ依-オオ-	る ン存 ーンン -	測 化性一化化一	定 効 効 効	平 率 平 -	おーーののー	よ ー ー 測 測 ー	び ー ー 定 定 ー	光 ー ー に ー	量 ー ー - お ー	の – – - け –	測 ー ー る ー	定 一 一 問 一	原 題 _	理 – – – 点 –					43 46 48 51 61 64
第第第	3 第第第第第条 4	章 12345考 章	節節節節節文	イ 献 光	オ 光イ光光光 吸	ン 吸オ量吸吸 - 収	チ 収ンの収収 – 断	エ 断 電 測 断 断 ー ののの の 面 しゅうしゅう しゅうしゅう しゅうしゅう	ン 面 流 定 面 面 ー 積	バ 積 の 積 積 -	一 電 - と と -	に イ圧 – イイ –	よオ依-オオ-	る ン存 – ンン –	測 化性一化化 –	定 効 効 効	率 率 率 -	お ー ー の の ー	よ ー ー 測 測 ー	び ー ー 定 定 ー	光 – – に –		の---け-	測 ー ー - る ー	定 一 一 問 一	原 題 _	理 – – – 点 –					43 46 48 51 61 64
第第	3 第第第第第条 4 第	章 12345考 章 1	節節節節節文節	イ 献 光	オ 光イ光光光 吸 異	ン 吸才量吸吸 ー 収 性	チ 収ンの収収ー 断体	エ 断 電 測 断 断 ー 善 面の	ン 面流定面面 - 積光	バ 積の 積積 – 学	電 と と 的	に イ 圧 ー イ イ ー 振	よ オ 依 ー オ オ ー りいりょう む す 依 ー オ オ ー りいりょう しゅうしょう しゅうしょう しゅうしょう しょうしょう しょうしょうしょう しょうしょう ようしょう しょうしょう しょうしょう しょうしょう しょうしょう しょうしょう むいしょう ひょうしょう むいしょう ひょうしょう ひょうしょう しょうしょう しょうしょう しょうしょう しょうしょう しょうしょう しょうしょう ひょうしょう しょうしょう しょう	る ン 存 ー ン ン ー 子	測 化性一化化一 强	定 効 効 効 度	率 率 率 - 分	お – 一のの – 布	よ ー ー 測 測 ー	び ー 一 定 定 ー ・ ・ ー	光 – ー に – –		の – – - け – –	測 – – – る – – – – – – – – – – – – – – –	定 一 一 問 一 一	原 題	理 – – 点 – – –					43 46 48 51 61 64
第第二	3 第第第第第条 4 第第	章 12345考 章 12	節節節節節文 節節	イ 献 光	才 光イ光光光 吸 異デ	ン 吸才量吸吸 ー 収 性 ー	チ 収ンの収収ー 断 体タ	エ 断電 測断断 ー 一面の解	ン 面流定面面 – 積 光析	バ 積 の 積 積 一 学 と	ー 電 - と と - 的 誤	に イ圧-イイ- 振差	よ オ 依 ー オ オ ー りいりょう む す 依 ー オ オ ー りいしゅうしょう	る ン存 ニンン ニ チ -	测 化性一化化一 強一	定 効 効 効 度	率 率 率 - 分 -	お – 一のの – 布 –	よー – 測 測 – – – – – – – – – – – – – – – –	び ー 一 定 定 ー ・ ー ー	光 – ー に – – – – – – – – – – – – – – – – –		の – – – け – – – –	測 ー ー る ー ・ ー ー	定 — — 一 問 — — — — — — — — — — — — — — — —	原 一 一 題 一 一 一	理 — — 点 — — — — — — — — — — — — — — — —					43 46 48 51 61 64 66

	第	4	節		С ₄	H 8	異	性	体									****	-									-	-				78
	第	5	節		- 6	H 1	2 ^星	具 1	生存	4			-			-						****		-	-			_			-		90
	第	6	節		с ₂	н Н	- 0身	具个	生仁	4		-		-		-						-				_	-	_	-		_		9 9: C
	第	7	節		с_ З	н 8	0星	具 个	生存	4	_			-		-			-		-	.						-				1	105
	第	8	節		ŧ	ષ્ટ	め			_					-	-				_		-	_			-	-			_	_]	115
	参	考	文	献		-							_	_		-						<u> </u>	_					-	_]	116
第	5	章		1	オ	ン	化	効	率																								
	第	1	節		イ	オ	ン	化	効	率					-	-		_			-	-	 .		terran		_	-		_	-]	117
	第	2	節		デ	-	タ	解	析		_	_	-	_					_	-	-				*****				-	-]	118
	第	3	節		結	果	ષ્ટ	考	察					_		-			-	_		-	_			-			_	-			120
	参	考	文	献			-		-		-	-				-												,			 1 -	. 1	141
第	6	章		光	学	近	似	に	よ	る	放	射	線	分	解	初	期	収	率	Ø	計	算											
	第	1	節		光	学	近	似			_			_													_	-		-	· <u></u> ·		143
	第	2	節		超	励	起	状	態	か	6	の	中	性	フ	ラ	グ	メ	ン	٢	の	生	成			_		_		-	-		146
	参	考	文	献			-		-				-	_	-	-	-	-		_	-	, ,	- <u></u>		-			_		- 27			162
第	7	章		総	括						<u></u>			-			. <u> </u>	-	(-	 ,				164
結	語						_						_						_				_	_	-					_		•	166

第1章 序論

第1節 緒言

光と物質の相互作用は、それ自身が科学における非常に基本的な課題であると 同時に、それがいろいろな分野で利用されていることは言うまでもない、現代化 学の研究手段の多くもこれを利用している、赤外光による分子振動スペクトル、 可視紫外光による電子スペクトル、X線による結晶構造の解析など、いろいろな 波長の光を使って非常に多くの分子の構造などが調べられている。 しかし、近紫 外とX線の間にある真空紫外と呼ばれる領域(200nm-0.2nm)の測定は余り行われて いない. また、各領域のスペクトル同志の関連性、全体の領域としての性質は余 り意識されていない.¹⁾

全エネルギー領域にわたる光吸収断面積あるいはそれから求められる光学的振動子強度分布はそれ自体興味深い研究対象であるだけでなく、van der Waals力, 放射線と物質との相互作用など、いろいろな物理量と関係があり重要である。特に、放射線化学、放射線物理の分野ではPlatzmanらにより、その重要性が指摘され、これらのデータの収集が行われてきた.²⁾

光を全波長領域で眺めたとき最も吸収の強いのは、真空紫外領域である.よっ て吸収スペクトルを全エネルギー領域で眺めた場合、最も重要なのはこの領域と いうことになる.しかし、データの最も不足しているのも、この領域である.こ の領域のデータが不足しているのは、この領域では全ての物質の光吸収が非常に 強く、空気の吸収も強いため名前の通り真空中で実験しなければならないため実 験が難しいことが一つの原因である.さらに、適当な光源がなかったことが大き な原因となっている.近年、真空技術の発達、光源としてのシンクロトロン放射 光の利用、電子のエネルギー損失スペクトルの利用などにより、データは蓄積さ れつつあるが、まだ十分とはいえない.

本研究では、特にデータの不足している炭化水素などの真空紫外領域における 振動子強度分布をシンクロトロン放射光を光源として測定した.そして、その分 子による違いを調べ、求めたデータを放射線化学の問題に応用することを試みた.

次に、光学的振動子強度の基本的性質についてまとめる(第2節)と共に、その測定法、データなどの現状についてまとめ(第3節)、さらに、その測定にお

-1-

ける有力な光源であるシンクロトロン放射光について述べる(第4節). これら をふまえた上で、本研究の意義について考えてみたい. 第2節 光学的振動子強度分布(定義とその特徴) a)定義および光吸収断面積との関係 ³⁻⁵⁾

振動子強度の概念は、19世紀の終わりごろ、物質の電気的、光学的性質を説明 するために提出された古典論によるモデルから始まる. このモデルでは、電子を ω_s の角周波数を持つ調和振動子であると考える. すなわち、時間tの関数として の変位x(t)に対し、その電子は他の電子や核により $-\omega_s^2 x(t)$ の力を受けるとする. また、電子の動きによるエネルギーの損失はdx(t)/dtに比例し-mg_sdx(t)/dtで表 せるとする. ここでmは電子の質量であり、g_sは摩擦力による減衰のパラメーター である. さらに、光による単位電場E(t)は、E(t) = exp(-i ω t)で表され、E(t)は、 位置によらないとする.^{*)} ω は光の角振動数である. このとき、ニュートンの運動 方程式は次のようになる. eは電子の電荷である.

$$m \frac{d^2 x(t)}{dt^2} = -m\omega_s^2 \frac{x(t)}{s} - mg_s \frac{dx(t)}{dt} - e \cdot exp(-i\omega t)$$
(1-1)

上の式を解き, 分極率α(ω)を求めると次の式のようになる. ここで, 分極率は 単位電場により誘起される双極子モーメントと定義される.

$$\alpha(\omega) = \frac{e^2/m}{\omega_s^2 - \omega^2 - ig_s\omega}$$
(1-2)

(1-2)式は、1振動子について成り立つが、原子はいろいろな波長の光を吸収す るので、f_s個の振動子がω_sの振動数で独立に振動し、α(ω)はその重ね合わせで 表せるとすると次のようになる.

$$\alpha(\omega) = \frac{e^2}{m} \cdot \sum_{s} \frac{f_s}{\omega_s^2 - \omega^2 - ig_s \omega}$$
(1-3)

*)この近似は、電磁波の波長が電子の軌道の大きさに比べ十分大きいということで、双極子近似と同等である。

ここで、 f_sを振動子強度と呼ぶ. このモデルでは、 f_s, ω_s, g_sは, 経験的に求め るパラメーターに過ぎないが、 量子力学的にα(ω)を求め, (1-3)式に対応するよ うに f_sを決めると次のような表式が得られる.

$$f_{s} = \frac{2 \pi \omega}{h} |\langle s | \Sigma x_{j} | 0 \rangle|^{2}$$
(1-4)

ここで $|\langle s | \Sigma_{j} x_{j} | 0 \rangle |^{2}$ は, 基底状態0と励起状態sの間での双極子行列要素の平方である. x_{j} は原子内の電子jの座標の成分であり, 原子内の全ての電子について和をとる. また, ω_{s} は, 励起状態sと基底状態0のエネルギー差 E_{s} と次の関係がある.

$$\omega_{z} = E_{z} / \hbar \qquad (1-5)$$

ここで簡単のため, f_sを次のように書くことにする.

$$f_{s} = (E_{s}/R) \cdot M_{s}^{2}$$
(1-6)

RはRydbergエネルギー,

$$R = me^{4}/2h^{2} = 13.605804 eV$$
 (1-7)

M²は原子単位で測った双極子行列要素の平方である。

$$M_{s}^{2} = |\langle s | \sum_{j} x_{j} | 0 \rangle |^{2} / a_{0}^{2}$$
(1-8)

ここでa₀はボーア半径である.

$$a_0 = \hbar^2/me^2 = 0.5292 \times 10^{-8} \text{ cm}$$
 (1-9)

(1-3)、(1-4)式中の和は離散スペクトルでない連続的な状態も含めて考える。この

場合、単位励起エネルギーあたりの振動子強度の密度df/dE(これを振動子強度分 布と言う)を次のように定義できる.

$$df/dE = E/R \cdot dM^2/dE$$
 (1-10)

ここで,

$$\frac{dM^2}{dE} = \frac{1}{a_0^2} \int d\Omega |\langle E\Omega | \Sigma x_j | 0 \rangle|^2$$
(1-11)

と定義する、連続状態のエネルギーをΕとし、その量子数の組をΩと表した。

 $\langle E \Omega | E' \Omega' \rangle = \delta (E - E') \delta (\Omega - \Omega')$ (1-12)

と規格化されているとする.そして、(1-3)式の和は上のような連続状態も含むと する.

この和に対する寄与は連続状態からの方が圧倒的に多い. そこでdf(ω')/dω' (=h・df/dE)を使って次のように書き換える.

$$\alpha(\omega) = e^{2}/m \int \frac{df(\omega')/d\omega'}{\omega'^{2} - \omega'^{2} - ig(\omega')\omega} d\omega' \qquad (1-13)$$

以下,振動子強度分布を簡単に表現するためこのように記述するが,厳密には次のように記述されなければならない.

$$df/dE \rightarrow df/dE + \Sigma f_{s} \delta (E-E_{s})$$
(1-14)

gは,非常に小さいと考えられるのでg→0+と近似すると(1-13)式は,次のようになる. Pは主値である.

$$\alpha(\omega) = \frac{e^2}{m} \frac{\infty}{\omega}, \frac{df(\omega')/d\omega'}{\omega'^2 - \omega^2} + i\pi \frac{e^2}{m} \frac{1}{2\omega} \frac{df(\omega)}{d\omega}$$
(1-15)

電磁気学によれば、誘電率 εは複素屈折率(n + ik)の平方となる。

$$\varepsilon = (n + ik)^2 \tag{1-16}$$

また, 誘電率 ε と分極率 $\alpha(\omega)$ の関係は, 分子の密度をNとすると次のようになる.

$$\varepsilon = 1 + 4\pi \operatorname{N}\alpha(\omega) \tag{1-17}$$

複素屈折率の虚数部分は光の吸収を表し、吸収断面積σ_tとは次の関係がある. こ こでcは光の速さであり、Im()は虚数部分を表す.

$$\sigma_{t} = 2(\omega/c) \cdot k/N$$

= 2(\u03c6/c) \cdot Im(\u03c6^{1/2})/N
= 4\u03c7 (\u03c6/c) \cdot Im(\u03c7 (\u03c6)) (1-18)

ここで、 ε~1より、

$$\varepsilon^{1/2} = (1 + 4\pi \alpha (\omega)N)^{1/2}$$

$$\Rightarrow 1 + 2\pi \alpha (\omega)N \qquad (1-19)$$

とした.よって(1-18)式に(1-15)式を代入すると振動子強度と吸収断面積の関係 が求められる.

$$\sigma_{t} = 2\pi^{2}e^{2}/mc \cdot df/d\omega$$

= $\pi e^{2}h/mc \cdot df/dE$ (1-20)

数値を代入すると次のようになる.

$$\sigma_{t}(Mb) = df/dE(eV^{-1}) \times 1.097618 \times 10^{2}$$
 (1-20')

ただし、1Mb = 10⁻¹⁸ cm²である. 以上は原子について述べているが、分子についても同様に成り立つ.

b)性質および他の物理量との関係³⁻⁵⁾

光学的振動子強度分布(f分布)の持っている一般的性質の中で,最もよく知られているものは次のThomas-Kuhn-Reicheの総和則である.

$$\int df/dE \cdot dE = Z$$
(1-21)
$$E_{1}$$

つまり, 第一励起エネルギー(E₁)から励起エネルギー∞までの振動子強度分布 の和はその分子の総電子数(Z)に等しくなる.

また、f分布のr次モーメントS(r)を次のように定義する.

$$S(r) = \int_{E_{1}}^{\infty} (E/R)^{r} df/dE \cdot dE$$
(1-22)

S(r)は,

S(0) = Z (1-21')

のほかに,

$$S(-2) = \alpha (0)/4a_0^3$$
 (1-23)

の関係がある. α (0)は静的分極率($\omega \rightarrow 0$)である. また, 光の屈折率n(ω)は(1-15、16、17)をつかってdf/dEから求めることができるが, h ω 《 E_1 の条件ではS(-2 ℓ)で展開できて次のようになる.

$$n(\omega)^{2} = 1 + 4\pi \operatorname{Na}_{0}^{3} \frac{\Sigma}{\ell} \left(\frac{\hbar \omega}{R}\right)^{2(\ell-1)} S(-2\ell) \qquad (1-24)$$

 $n(\omega)^2$ の実験データにこの式をあてはめることによってS(-2ℓ)を求めることができる. さらに、 $n(\omega)^2$ をωで微分したものは磁場によって引き起こされる旋光性(ファラデー効果)を表すVerdet定数V(ω)を決める. 球対称な原子についてはV(ω)は次式で与えられる. N_LはLoschmidt数である.

$$V(\omega) = 16\pi^{2} \left(\frac{e}{R}\right) \left(\frac{a_{0}\omega}{c}\right)^{2} \cdot N_{L} a_{0}^{3} \frac{\Sigma}{\ell} (\ell-1) \left(\frac{h\omega}{R}\right)^{2} (\ell-1) S(-2\ell) \quad (1-25)$$

また,

$$S(-1) = M \frac{2}{tot}$$
 (1-26)

という関係がある. M_{tot}²は全ての励起(イオン化を含む)についての双極子行列 要素の平方である. また, ある励起sに対応する行列要素の平方M_s²は, その励起 確率を φ_s(E)とすれば, 次の式で与えられる.

$$S_{s}(-1) = M_{s}^{2} = \int_{E_{1}}^{\infty} R/E \cdot \phi_{s}(E) df/dE \cdot dE \qquad (1-27)$$

特に, ø_s(E)としてイオン化効率 ヮ(E)を入れると全イオン化の双極子行列要素の 平方 M_i²が求められる.

$$S_{i}(-1) = M_{i}^{2}$$
 (1-28)

これらは、放射線による初期励起の収量が、M²sに比例するとする光学近似などにおいて重要である.²⁾このことについては5章で述べる.

また, 分子AとBの双極子-双極子相互作用のエネルギー, -C₆R(a₀/r)⁶の係数 C₆は次の式で求められる.

$$C_{6} = 24 \int_{B_{0}}^{\infty} \int_{B}^{\infty} \frac{df/dE(A) \cdot df/dE(B)}{E(A) \cdot E(B) \cdot (E(A) + E(B))} \cdot dE(A) dE(B)$$
(1-29)

さらに、S(r)のほかにも次のような量が他の物理量と関わってくる。

$$\ln I_{-1} = \Sigma E_{s}^{-1} (\ln E_{s}) f_{s}^{/S(-1)}$$
(1-30)

$$\ln I = \Sigma (\ln E_s) f_s / N \qquad (1-31)$$

$$\ln I_{1} = \Sigma E_{s} (\ln E_{s}) f_{s} / S(1)$$
(1-32)

$$\ln I_{2} = \Sigma E_{s}^{2} (\ln E_{s}) f_{s} / S(2)$$
 (1-33)

(1-30、31、32)は高速荷電粒子によるgrazing collisonsに関係する量である。また、
 (1-33)は原子のエネルギー準位のLamb shiftに関する量である。

以上光学的振動子強度の基本的性質,他の物理量との関係について述べてきた. これらの関係を使い,実際に光学的振動子強度分布から,van der Waals力⁶⁻¹¹⁾, 高速荷電粒子の阻止能^{12,13)}などの計算が行われている. 第3節 光学的振動子強度分布(研究の現状)

前節で述べたように, 光学的振動子強度分布は光と物質の相互作用に関する基本的な量として重要であるばかりでなく, 他の基本的物理量と密接に関連していることから, それらの物理量の見積りまたは評価などいろいろな面で重要である. しかし, 光学的振動子強度のデータ自体は, 必ずしも十分あるとは言えない. ここでは, 光学的振動子強度分布の測定法, データの集積, 理論研究の現状などについてまとめる.

a) 測 定 法

光学的振動子強度分布の測定法のうち主要なものは、大きく分けて、実際に光の吸収測定を行う方法と、電子のエネルギー損失スペクトルから求める方法があ 14,15)

i) 光を使う方法

光学的振動子強度分布を求めるもっとも普通の方法は, 試料気体に光を入射させ, (1-34)式のLambert-Beerの法則により吸収断面積をもとめ, それから(1-20) 式により振動子強度を計算する方法である.

$$I = I_{o} exp(-\sigma_{+}NL)$$
 (1-34)

I₀とIはそれぞれ試料入射時, 通過後の光の強度である. σ_tは光吸収断面積, Nは 試料の密度, Lは光路長である. このような測定の場合, (1-34)式の関係を実際に どのように計るかと言う問題, 光源として何を使うかと言う問題がある. 前者に ついては, 通常の吸収セルを使う測定法とダブルイオンチェンバーを使う方法が 多い.¹⁶⁾

吸収セルによる測定の概念図を図1-1に示す. セルに試料気体を詰め, その前後 での光の強度を光電子増倍管などで測定する. このような測定法で問題となるの は、光路長を正しく決められるかということである. 光の入射する窓として光学 結晶の使える105nm以上の波長では問題ないが, それ以下の波長では, 窓なしで実 験しなければならない.¹⁷⁾この場合, 光の入口となるセルの穴と入射光強度の測定 モニターの位置との間に間隔があると, 穴から吹き出た試料によって生ずるその 間での吸収が誤差の原因になる. この場合, 吹き出た試料の量を見積るのは, か

-10-



図1-1 吸収セルによる測定の概念図.



図1-2 イオンチェンバーの概念図¹⁷⁾

なり難しい. 窓として金属薄膜を使うことも可能だが, 光の強度がかなり落ちる. ダブルイオンチェンバーによる測定の概念図を図1-2に示す. Samsonによって始 められた方法で,^{17,18)}測定はイオン化の起こる範囲に限られる. 図で, 下の電極 に正の電圧をかけ, 上の電極で正イオンを集める. 光イオン化したイオンが過不 足なく1対1で集めることができるような電圧に設定すると, 1番目と2番目の イオン収集電極に流れる電流i₁, i₂は次のように書くことができる.

$$i_1 = e \cdot (I_0 exp(-\sigma_t NL_1) - I_0 exp(-\sigma_t N(L_1+d)))$$
 (1-35)

$$i_2 = e \cdot (I_0 exp(-\sigma_t NL_2) - I_0 exp(-\sigma_t N(L_2+d)))$$
 (1-36)

これから,吸収断面積 σ₊は次のように求められる.

$$\sigma_{t} = \frac{\ln(i_{1}/i_{2})}{N(L_{2}-L_{1})}$$
(1-37)

さらに、イオンチェンバーによる測定では、光量やイオン化効率も測定することができる. このことについては第3章でさらに詳しく述べる.

この方法は、窓なしの状態で穴から吹き出す試料気体があっても、その量を見 積る必要もなくの_tを求めることができる。また、イオン化ポテンシャル以下のエ ネルギーの迷光が入ってきても影響がない。しかし、測定はイオン化ポテンシャ ル以上のエネルギーの波長領域に限られること、測定はかなり微少な電流測定に なることなどの欠点がある.¹⁷⁾

光源として問題となるのは真空紫外部である. 重水素ランプ,希ガスの連続光, スパーク放電による多線スペクトルなどの通常光源と,本研究で使ったシンクロ トロン放射光がある.シンクロトロン放射光は広い範囲の波長にわたる純粋な連 続光源であり,他の長所も合わせ持つ最も有力な光源であると思われる.^{19,20)}一 方,他の通常光源は,使える波長範囲が限られる,純粋な連続光でないなどの欠 点がある.¹⁷⁾しかし,波長範囲が狭いことにより,あるいは多線スペクトルではそ の波長がわかっていることにより、2次光の影響が除けるなどの長所もある.シ ンクロトロン放射光については次節で詳しく述べる.

ii)電子のエネルギー損失スペクトルから求める方法^{14,15)}

光学的振動子強度を電子エネルギー損失スペクトルから求める方法がある. こ の方法は以下のような原理による.

電子散乱の理論では、一般化振動子強度という光学的振動子強度に似た量がよく使われる.²³⁾電子状態0からsへの遷移に相当する一般化振動子強度f_s(K)は次式で表される.

$$f_{s}(\underline{K}) = (\underline{E}_{s}/\underline{R}) | \underline{K}a_{0} |^{-2} | \varepsilon_{s}(\underline{K}) |^{2}$$
(1-38)

ここで、Kは入射電子から標的分子へ移った運動量であり、E_sは励起状態sの励起 エネルギー、Rはリドベルグエネルギー、a₀はボーア半径である。 ε_s(K)は次式で 表される量である。

$$\varepsilon_{s}(\underline{K}) = \langle s | \Sigma \exp(i\underline{K} \cdot \underline{r}_{j}) | 0 \rangle \qquad (1-39)$$

ここで, _{rj}は標的分子の電子の座標である. また, 連続状態への遷移を考える場合は, 単位励起エネルギーあたりの振動子強度密度df(<u>K</u>)/dEを次のように定義する.

$$\frac{df(\underline{K})}{dE} = \frac{E}{R} \frac{1}{(\underline{K}a_0)^2} \sum_{\Omega} |\varepsilon_{E,\Omega}(\underline{K})|^2 \qquad (1-40)$$

ここで連続状態は、エネルギーEと、他の量子数の組 Ω で指定され、(1-11)式で規格化されているとする. また、 $\epsilon_{E,\Omega}$ (K)は、次式で表される量である.

$$\varepsilon_{\mathbf{E}, \Omega} (\mathbf{K}) = \langle \mathbf{E}, \Omega | \sum_{j=1}^{Z} \exp(i\mathbf{K} \cdot \mathbf{r}_{j}) | 0 \rangle \qquad (1-41)$$

Born近似の成り立つ範囲では一般化振動子強度を使うと電子の微分衝突断面積 (do_{al}/dE)は次式で表すことができる.

$$\frac{d\sigma_{el}(\theta_{s}, \phi_{s}, E, E_{0})}{dE} = \frac{4R |k_{f}| 1}{E |k_{i}| |K|^{2} dE}$$
(1-42)

ここで、 $d\sigma_{el}/dE dE \sim E + dE の間の励起状態に励起される断面積を意味する. <math>\theta_{el}$ ø_sは入射電子に対する散乱電子の角度であり、k_i, k_fは入射および散乱電子の運 動量, 些は電子から分子への移行運動量である. 一般化振動子強度は, 些→0で光学 的振動子強度に一致するので、 Born近似の成立するような条件で σ_{el}を測定し, K→0の時の値を見積ることができれば光学的振動子強度分布df/dEを求めることが できる. このことは1930年にBetheによって示された.24)しかし, Lassettreが原子 の離散準位間の遷移について,この方法を適用するまで忘れ去られていた.25) Lassettreらは300-500eVのエネルギーの電子を使いdf(\underline{K})/dEを θ を変て | \underline{K} | ²を 変化させて測定し、 | K| 2を0まで外挿することにより光学的振動子強度について 非常に正確な値を得ている.^{26,27)}HertelとRossは,入射電子のエネルギーを変え ることにより | <u>K</u> | ²を変えてアルカリ原子につき同様の測定をしている.^{28,29)}し かし、これらの方法は測定がかなり大変であり、広くいろいろなものに適用する には面倒である。特に、連続状態の測定には困難が伴う。BoerschとGeigerは33k eVの高いエネルギーで $\theta \Rightarrow 0$ 。の電子エネルギー損失スペクトルを測定し光学的許 容遷移が主であることを示した.30)しかし,光学的振動子強度分布のルーチン測定 には発展しなかった。光学的振動子強度分布の測定にこの方法を広く適用したの はvan der Wiel, Brionらである.³¹⁻³³⁾van der Wielらはこの方法を"poor man's synchrotron"と呼び光学的振動子強度を求める方法として確立させた。彼らは、 散乱電子をθ ≑0°方向で測定することにより光吸収に対応する光学的振動子強度 分布を求める方法 (dipole(e,e)spectroscopy) だけでなく, 散乱電子とイオンの コインシデンス測定により光イオン化に相当する部分振動子強度分布を求める方 法 (dipole (e, e+ion) spectroscopy), ^{32,34)}イオン化で出てくる電子と散乱電子 とのコインシデンス測定を行うことによりいろいろな分子軌道からのイオン化の 分岐比を求める方法 (dipole (e, 2e) spectroscopy) も開発した.35, 36)現在も

これらの方法によりBrionらはいろいろな分子について測定を行っている.

van der Wiel, Brionらの方法は、断面積の正確な相対値を決め、Thomas-Kuhn-Reicheの総和則を使って絶対値化するものである。絶対値化に際して、いく つかの仮定を行っているが、この方法で求めた値は、光により求めたものと良い 一致を示しているものが多い.³⁷⁾電子エネルギー損失スペクトルと実際の光吸収測 定という全く違うふたつの方法による測定の比較はそれぞれの方法で生ずる測定 誤差などをチェックする上でも重要である。

b) データの集積と理論的研究の現状

光学的振動子強度分布のデータはシンクロトロン放射光の利用,電子エネルギー損失スペクトルの利用により増えつつある.³⁸⁻⁴⁰⁾しかし,これらについて調べてみると,次のようなことがわかる.

- 1)希ガス,2,3原子分子などの簡単な分子についてはデータが割合揃ってきた. しかし、C₃以上の炭化水素、アルコール、エーテル、ケトンなどの含酸素化 合物、含窒素化合物、含硫黄化合物など比較的複雑なものについてはデータ が非常に少ない.
- 2)ただし, 波長が105nm以上の窓の使える領域では複雑な分子でも測定されてい 40) るものがある.
- 3)いろいろな分子について振動子強度分布がどのように変わるかについて系統 的に調べられているとは言えない.

また、振動子強度分布に関する理論的計算も行われている. 特に、希ガスとい くつかの原子については電子相関を取り入れた計算が行われ、かなりの精度で実 験データを再現できるようになってきた.⁴¹⁾しかし、分子についてみるとほとんど 1 電子近似に基づく計算に限られている.¹⁴⁾また、扱っている分子もほとんど2 原 子分子が中心である. H₂⁺の楕円座標による正確な1 電子関数をもとに連続状態の 波動関数を求める方法,⁴²⁻⁴⁵⁾や分子の波動関数を分子の重心について展開し、原 子のように扱う方法⁴⁶⁻⁴⁹⁾が行われている. また、連続状態に拡張した多重散乱 法(multiple-scattering X a method)による計算も行われている.⁵⁰⁻⁵⁷⁾この方法 による結果は実験データに絶対値レベルでも近付いているものもある. また、エ チレンについての計算もおこなわれている.⁵⁴⁾そしてstatic-exchange 近似を使っ たモーメント理論による計算 (Stieltjes-Tchebycheff moment-theory technique)が最近行われ, かなり良い結果を得ている.

実験や理論から得られるデータを集め,それらのデータから総和則を満たすよう に振動子強度分布を決定する事は、Platzmanらによって行われたが,²⁾最近では Meathらのグループにより行われている.^{9,65,66)}実験データの無い領域で彼らはそ の代わりとして振動子強度に原子や結合の加成性が成り立つとして振動子強度分 布を求めており、この方法が適用できる領域についても検討している。今後も実 験データの蓄積は行われていくだろうが必要とするすべての分子について全ての エネルギー領域でデータが揃うとは思えない. このような振動子強度分布の構築 と評価法は重要であり、その方法について研究を進める必要があるだろう. また、 Dillonと Inokutiは、光学的振動子強度分布を解析的に表示するにはどのような式 で表せばよいかという問題について報告している.⁶⁷⁾1電子連続状態についてはイ オン化で出ていく電子のエネルギーを*ε*、イオン化ポテンシャルをIとすれば、*g* = $\varepsilon / (\varepsilon + I)$ を変数として表せば良いことを見いだしている. 解析的に表せればデ ータの無い部分の外挿や内挿に便利である. 第4節 シンクロトロン放射光

本研究では光源として、シンクロトロン放射光(SRあるいはSOR)を用いた。シンクロトロン放射光は真空紫外、X線などの領域の光源として近年注目を集め、いろいろな分野での利用が期待されている。ここでは、シンクロトロン放射光についてその性質、長所、短所などについてまとめる。

a) シンクロトロン放射光の利用^{19,21)}

シンクロトロン放射光は高エネルギー荷電粒子が速度と直交する加速度のもと で運動する時放出する電磁波である.¹⁹⁾シンクロトロン加速器においては, この電 磁波はエネルギーの損失となり邪魔者とされた. しかし, この電磁波は他の光源 では得られない特長を持っていたためこれに注目した研究者達が1960年代から高 エネルギー物理実験用のシンクロトロン加速器に寄生することでこれを利用する 実験を始めた. しかし, 高エネルギー物理用の加速器は加速を行うため時間と共 に波長分布が変ったり, 高エネルギー物理の実験の都合の良いように電子の軌道 が変えられてしまうなど光源としては不便な点が多かった. そのため1970年代の はじめには専用のシンクロトロン光源の建設が始められた. その最初は, 東大物 性研のSOR-RINGである. 1980年代初めまでに既存の加速器の転用を含め多くの専 用光源が誕生した. 1970年代は, 大型加速器の利用により, 今までの真空紫外部 だけでなくX線領域へも波長領域が拡張され, 研究分野が大きく拡大された時期 でもある.

わが国におけるシンクロトロン放射光の利用は1963年から東大核研の電子シン クロトロンを利用した分光学研究グループINS-SORに始まり, 光源専用蓄積リング SOR-RING(1975年, 0.38GeV)の完成. そして電総研のTERAS(1981年, 0.66GeV), 高エネルギー物理学研究所のPhoton Factory(1982年, 2.5GeV), 分子科学研究 所のUV-SOR(1984年, 0.70GeV)と現在稼働中の専用リングだけでも4基ある. ま た, 現在建設計画の上がっているものもいくつかあり, 研究も盛んになってきて いる.

このようにシンクロトロン放射光の利用が盛んになってきたのはこの光源が他の光源では得られない多くの利点を持っていることによるわけである. 次にその特長についてまとめてみる.

-17-

b)シンクロトロン放射光の特長^{19,68)}

シンクロトロン放射光は、運動する荷電粒子が曲げられるとき放射する電磁波 である. 粒子の速さvが光速cに比べ小さいとき出る電磁波は図1-3aのように広が るが,⁶⁸⁾vがcに近づくと相対論的効果により電磁波は接線方向(1-β)^{1/2}(β=v/c) 程度の狭い空間に集中する. シンクロトロン放射光は、図1-3bのように接線方向 に向かう指向性の極めて高い光源となる.⁶⁹⁾その広がりは2.5GeVで0.2mrad程度で ある. ただし、実際のシンクロトロン加速器では360°回転して1周し、その際に 接線は360°方向を変えるので電子の軌道面についてはシンクロトロン放射光は発 散光源ということになる.

シンクロトロン放射光から得られる全光束のスペクトルは、ビーム電流1mA、偏向角 = 1mrad、相対波長 $\Delta \lambda/\lambda = 10^{-3}$ について求めると次のようになる.¹⁹⁾

$$\left(\frac{d^{3}N}{dtd\lambda d\theta}\right) = 1.256 \times 10^{7} \gamma G_{1}(\lambda_{c}/\lambda) \qquad (1-43)$$



図1-3 軌道運動する電子から放出される電磁波の角度分布⁶⁹⁾ (a)非相対論的な場合, (b)相対論的な場合 ここで, λ_cは臨界波長で

$$\lambda_{\rm c} = 4\pi/3 \cdot \rho_{\rm c} \gamma^{-3} \qquad (1-44)$$

ただし,

$$\gamma = E/(m_0 c^2) \qquad (1-45)$$

である.m₀は電子の静止質量を表す.また,

$$G_1(u) = u \int_{u}^{\infty} K_{5/3}(u') du'$$
 (1-46)

K_{5/3}は変形ベッセル関数である.

光子密度をビーム電流1mA, 立体角(Ω)1mrad², 波長幅Δλ=10⁻³λあた り毎秒得られる光子数と定義する. 観測方向と軌道面の傾きをψとすると次のよ うに与えられる.

$$(\frac{d^{3}N}{dtd\lambda d\Omega}) \Delta \lambda = 10^{-3} \lambda^{2}$$

$$\times \{F_{\parallel}(\lambda_{c}/\lambda, \gamma \psi) + F_{\perp}(\lambda_{c}/\lambda, \gamma \psi)\} \qquad (1-47)$$

ここで,

$$F_{\parallel}(u,v) = u^{2}(1+v^{2})^{2} [K_{2/3} \{1/2 \cdot u(1+v^{2})^{3/2}\}]^{2}$$
(1-48)

$$F_{\perp}(u,v) = u^2 v^2 (1+v^2) [K_{1/3} \{1/2 \cdot u(1+v^2)^{3/2}\}]^2 \qquad (1-49)$$

F_∥, F_⊥はそれぞれ軌道面に平行, あるいは垂直な偏向成分に対応する. K_{2/3}, K_{1/3}は変形ベッセル関数である.

図 1-4 に ||, 上各成分の角度依存性を示す. $\psi = 0$ では上成分は0で水平方向に直線 偏光している. しかし, $\psi \rightarrow \pm \pi/2$ で両成分は等しくなり楕円偏光→円偏光になってくる.

光子密度スペクトルはψ=0について示すことが多い. 図1-5に光子密度スペクト ルの例を示す. 図では電子ビームの広がりに対する補正がしてある.



図1-4 シンクロトロン放射光の角度依存性.¹⁹⁾
 ψ;軌道面と観測方向のなす角,
 川;軌道面に平行な偏光成分,
 丄;軌道面に垂直な偏光成分.



図 1-5 シンクロトロン放射光のスペクトル強度.¹⁹⁾ …; 電子ビームの運動の方向の広がりを無視したとき, 一; 電子ビームの運動の方向の広がりを考慮したとき.

そのほかにシンクロトロン放射光の特長としてパルス特性があげられる.²⁰⁾シン クロトロン加速器はリングの中の荷電粒子に高周波によってエネルギーを与える ため、電子はリング内を連続的に分布するのではなく高周波の周波数に応じたか たまり(バンチ)を作って動いている。例えば、Photon Factoryの場合、500.10 5MHzの高周波で加速しているので500.105MHz, つまり約2nsecごとにバンチができ る. 1周187m,電子の速さはほとんど光速(2.99792×10⁸ms⁻¹)と同じと考えら れるから1周につき187m÷(2.99792×10⁸ms⁻¹)×5.00105×10⁸Hz=312バンチであ る. 1つのバンチの長さが100psec程度と短いので2nsecおきに光がくるパルス光 源として使える. さらに、1つのバンチのみに電子を入れるようにすれば624nse cごとにパルス光が来ることになる.

以上,シンクロトロン放射光の性質について述べたが,それを利用する立場か らその長所,短所についてまとめてみる.

シンクロトロン放射光の長所の主なものは次のようなことだろう. 70-74)

1)X線(真空紫外光)から赤外、ラジオ波におよぶ広い波長範囲の連続光であ

-21-

ること.

2)他の光源に比べ強度が強いこと.

3) 指向性が良いこと.

4) 偏光していること.

5) パルス光源として使えること.

6) 強度などの特性が計算可能であること.

7) 超高真空のリングから発するきれいな光源であること.

1)の広い波長範囲にわたる連続光源であるという性質と2)の他の光源に比べ強度が強いという性質がまず,重要である.真空紫外領域では60nm以下ではほかに使える連続光源がないし,X線領域ではX線管から得られる制動X線に比べ強度が桁違いに大きい.この性質に加え,3)-7)の性質も合わせ持っていることによりその有用性が増す.

とくに放射線化学や光化学の立場からは次の点が興味深いと思われる.74)

- a) 光化学と放射線化学の間に横たわる広い未知のエネルギー領域における実験が可能であること.
- a')電子・分子衝突がその本質である放射線化学と光吸収によって誘起される光 化学の比較, つまり電子の作用による反応と光の作用による反応の本質を比 較検討することができる.
- b)放射線化学では,原子,分子のイオン化,電子励起がいろいろなエネルギー 状態で起こるため,理論的取扱がしばしば困難になることがある.これに対 し放射光による実験では,上記の領域で一定エネルギーの光を選んでイオン 化,励起を起こすことが可能であること.
- c) パルス光が広い波長範囲にわたって得られるため,過渡的現象や短寿命反応 中間体の測定が可能であること.

一方, シンクロトロン放射光にも欠点がいくつかある.

1)連続光であるため高次光が問題になることがあること.

2)かならずしも実験に十分な光量が得られないこと.

3)大きな加速器が光源であること.

広い波長領域にわたる連続光源であることはシンクロトロン放射光の最も重要 な長所であるが、それが回折格子分光器などを使ったとき高次光の問題を引き起 こす. 適当なフィルターなどで高次光を除ければ良いが、波長領域によっては適 当なものがない場合もある. これは、本研究の測定においても問題となっている. そのことについては第3章で詳しく述べる.

また, とくに真空紫外領域では十分な光量とは言えない. 例えば, ある特定の 波長の光を照射したときにどのような最終生成物ができるかという問題は化学的 に重要であり, 共鳴ランプなどを使ってすでに測定が行われている.⁷⁵⁻⁷⁷⁾しかし, 共鳴ランプの光量に比べて, シンクロトロン放射光を分光して得られた単色光は まだまだ弱く, シンクロトロン放射光を使ったこのような研究はほとんど行われ ていない.

さらに、通常の光源と違い、大きな加速器から出る光を使うことも問題の1つ である、測定を行いたいと思ったら、まずそこまで行かなければならない、また、 自分たちの思いどおりの運転モードで運転してもらえるとは限らない、GeV級のス トレジリングだと運転効率の関係から昼夜連続運転を行っている施設も多いが、 利用者にとっては必ずしも効率が良いとは言えない、また、シンクロトロン放射 光の長所の一つとしてあげたパルス特性を有効に利用するには1バンチの運転が 望ましいが、1バンチの運転は通常の運転に比べかなり光量が落ちる、多くのユ ーザーは光量の多い方が都合がよいので特にビームライン数の多い大きな施設で は1バンチの運転はかなり時間的に限られることになる、

しかし、ここに上げた欠点もいろいろな改良により克服されて行くと思われる. 特に2)にあげた光量は、ストレジリングや光学系の改良、アンジュレーター、ウ イグラーなどの挿入型光源の利用などにより年々向上している. 第5節 本研究の目的

第2節, 第3節で述べたように光学的振動子強度分布は重要な物理量であるが, 現状ではそのデータは十分とは言えない. 特に, 炭化水素, アルコール, エーテ ルなどをはじめ化学的に興味深い多くの分子についてデータが不足している. ま た, いろいろな分子による振動子強度分布の違いについて系統的に調べた研究も ほとんどない. そこで, 本研究では, 次のことを目的として炭化水素などの異性 体の光学的振動子強度分布, イオン化効率を測定した.

- 1)化学的には重要だがデータが特に不足している炭化水素,アルコール,エー テルについて測定を行うこと.
- 2)構成原子は同じだが結合の仕方の違うところの異性体について測定を行い、 分子による違い、特に結合の仕方による違いについて調べること.
- 3)得られたデータを用いて放射線化学の問題への応用を試み、その問題点、さ らに必要になってくるデータなどについて考察すること.

また,第4節で述べたようにシンクロトロン放射光は今までの光源にない優れ た性質を持っており,将来いろいろな分野への利用が期待される.しかし,現在 の時点では,化学の分野での利用は必ずしも多くない.本研究では,シンクロト ロン放射光を使った光吸収断面積およびイオン化効率の測定系を確立するととも に,将来,シンクロトロン放射光を化学の分野で利用していく上での問題点など についても検討した. 第1章 参考文献

1) 井口道生, 分光研究, <u>30</u>(6), 393 (1981).

- 2) R. L. Platzman, "Radiation Research 1966. Proceedings of the 3rd International Congress of Radiation Research, Cortina d'Ampezzo 1966"
 G. Silini ed. (North-Holland, Amsterdam, 1967) p.20.
- U. Fano and J. W. Cooper, Rev. Mod. Phys. <u>40</u>, 441 (1968): <u>41</u>, 724 (1969).
- 4) M. Inokuti, Photochem. Photobiol. <u>44</u>, 279 (1986).
- 5) 井口道生, 日本物理学会誌, 22, 196 (1967).
- 6) G. D. Zeiss, W. J. Meath, J. C. F. MacDonald, and D. J. Dawson, Nol. Phys. <u>39</u>, 1055 (1980).
- 7) D. J. Margoliash and W. J. Meath, , J. Chem. Phys. <u>68</u>, 1426 (1978).
- 8) G. D. Zeiss and W. J. Meath, Mol. Phys. <u>33</u>, 1155 (1977).
- 9) G. F. Thomas and W. J. Meath, Mol. Phys. <u>34</u>, 113 (1977).
- 10) B. L. Jhanwar and W. J. Meath, Mol. Phys. <u>41</u>, 1061 (1980).
- 11) D. J. Margoliash, T. R. Proctor, G. D. Zeiss, and W. J. Meath, Mol. Phys. <u>35</u>, 747 (1978).
- 12) G. D. Zeiss, W. J. Meath, J. C. F. MacDonald, and D. J. Dawson, Radiat. Res. <u>70</u>, 284 (1977).
- 13) G. D. Zeiss, W. J. Meath, J. C. F. MacDonald, and D. J. Dawson, Radiat. Res. <u>63</u>, 64 (1975).
- 14) A. Hamnett and C. E. Brion, "The Excited States in Chemical Physics, Part 2", J. W. McGowan ed., Adv. Chem. Phys. <u>45</u>, (Wiley, New York, 1981) p.1.
- 15) C. E. Brion, Comments At. Mol. Phys. <u>16</u>, 249 (1985).
- 16) J. A. R. Samson, Handbuch der Physik, Vol.31, W. Mehlhorn ed. (Springer, Berlin, 1982) p.123.
- J. A. R. Samson, "Techniques of Vacuum Ultraviolet Spectroscopy", (Wiley, New York, 1967).
- 18) J. A. R. Samson, J. Opt. Soc. Am. <u>54</u>, 6 (1964).

- 19) "シンクロトロン放射", 日本物理学会編(培風館, 1981).
- 20)(a)"Proceedings of the meeting on pulsed structure of synchrotron radiation and its applications", 籏野嘉彦,太田俊明編, KEK report 81-16 (1982)(高エネルギー物理学研究所).

(b) 籏野嘉彦, 学術月報, <u>39</u>, 88 (1986).

- 21) 数理科学 No.243, 1983年9月号, "特集フォトン・ファクトリー".
- 22) "Synchrotron Radiation, Techniques and Applications", C. Kuntz, ed., (Springer, 1979).
- 23) M. Inokuti, Rev. Mod. Phys. <u>43</u>, 297 (1971).
- 24) H. Bethe, Ann. Phys. (Leipzig) 5, 325 (1930).
- 25) E. N. Lassettre, Radiat. Res. (Suppl.) 1, 530 (1959).
- 26) E. N. Lassettre and A. Sklerbele, Meth. Exp. Phys. <u>3B</u>, 868 (1974).
- 27) E. N. Lassettre, "Chemical Spectroscopy and Photochemistry in the Vacuum Ultraviolet", eds. C. Sandorfy, P. J. Ausloos, and M. B. Robin (Reidel, Boston, 1974).
- 28) I. V. Hertel and K. J. Ross, J. Phys. B 1, 697 (1968).
- 29) I. V. Hertel and K. J. Ross, J. Phys. B 2, 285 (1969).
- 30) H. Boersch, J. Geiger and H. J. Reich, Z. Phys. <u>161</u>, 296 (1961).
- 31) M. J. van der Wiel, Physica <u>49</u>, 411 (1970).
- 32) M. J. van der Wiel and G. Wiebes, Physica <u>53</u>, 225 (1971).
- 33) M. J. van der Wiel and G. Wiebes, Physica 54, 411 (1971).
- 34) C. Backx and M. J. van der Wiel, J. Phys. B 8, 3020 (1975).
- 35) A. Hamnett, W. Stoll, G. R. Branton, C. E. Brion, and M. J. van der Wiel, J. Phys. B 9, 945 (1976).
- 36) M. J. van der Wiel, W. Stoll, A. Hamnett, and C. E. Brion, Chem. Phys. Letters, <u>37</u>, 240 (1976).
- 37) T. Ibuki, H. Koizumi, T. Yoshimi, M. Morita, S. Arai, K. Hironaka, K. Shinsaka, Y. Hatano, A. Yagishita, K. Ito, Chem. Phys. Letters, <u>119</u>, 327 (1985).
- 38) J. Berkowitz, "Photoabsorption, Photoionization, and Photoelectron

Spectroscopy", (Academic Press, New York, 1979).

- 39) (a) 籏野嘉彦,物性データ調査研究報告(科学技術庁 振興局)<u>3</u>,44 (1977);
 - (b) 籏野嘉彦,物性データ調査研究報告(科学技術庁 振興局)4,22
 (1978);
 - (c) 籏野嘉彦,物性データ調査研究報告(科学技術庁 振興局)<u>5</u>,50
 (1979).
 - 40)(a)M. B. Robin, "Higher Excited States of Polyatomic Molecules", Vol.1, (Academic Press, New York, 1974).
 - (b)M. B. Robin, "Higher Excited States of Polyatomic Molecules", Vol.2, (Academic Press, New York, 1975).
 - (c)M. B. Robin, "Higher Excited States of Polyatomic Molecules", Vol.3,(Academic Press, New York, 1985).
 - 41) A. E. Starace, Handbuch der Physik, Vol.31, W. Mehlhorn ed. (Springer, Berlin, 1982) p.1. 1 (1982).
 - 42)(a) H. C. Tuckwell, Proc. Phys. Soc., <u>3</u>, 293 (1970).
 - (b) H. C. Tuckwell, J. Quant. Spectrosc. Radiat. Transf., <u>10</u>, 653 (1970).
 - 43) Y. Itikawa, J. Electron. Spectrosc., <u>2</u>, 125 (1973).
 - 44) G. B. Shaw and R. S. Berry, J. Chem. Phys., <u>56</u>, 5808 (1972).
 - 45) F. Hirota, J. Electron Spectrosc., <u>9</u>, 149 (1976).
 - 46) F. H. M. Faisal, J. Phys., B 3, 636 (1970).
 - 47) P. G. Burke and A. -L. Sinfailam, J. Phys., B 3, 641 (1970).
 - 48) P. G. Burke and N. Chandra, J. Phys., B 5, 1696 (1972).
 - 49) P. G. Burke, N. Chandra, and F. Gianturco, J. Phys. B 5, 2212(1972).
 - 50) D. Dill and J. L. Dehmer, J. Chem. Phys., <u>61</u>, 692 (1974).
 - 51) J. Siegel, D. Dill, and J. L. Dehmer, J. Chem. Phys., <u>64</u>, 3204 (1976).
 - 52) J. L. Dehmer and D. Dill, Phys. Rev. Lett., <u>35</u>, 213 (1976).
 - 53) J. W. Davenport, Phys. Rev. Lett., <u>36</u>, 945 (1976).

- 54) G. A. Grimm, Chem. Phys., <u>81</u>, 315 (1983).
- 55) T. A. Carlson, M. O. Krause, A. Fahlman, P. R. Keller, J. W. Taylor, T. Whitley, and F. A. Grimm, J. Chem. Phys., <u>79</u>, 2157 (1983).
- 56) T. A. Carlson, A. Fahlman, M. O. Krause, P. R. Keller, J. W. Taylor, T. A. Whitley, and F. A. Grimm, J. Chem. Phys., <u>80</u>, 3521 (1984).
- 57) T. A. Carlson, A. Fahlman, M. O. Krause, T. A. Whitley, and F. A. Grimm, J. Chem. Phys., 81, 5389 (1984).
- 58) T. N. Rescigno, C. F. Bender, B. V. McCoy, and P. W. Langhoff, J. Chem. Phys., <u>68</u>, 970 (1978).
- 59) N. Padial, G. Csanak, B. V. McCoy, and P. W. Langhoff, J. Chem. Phys., <u>69</u>, 2992 (1978).
- 60) T. N. Rescigno and P. W. Langhoff, Chem. Phys. Lett., <u>51</u>, 65 (1977).
- 61) M. R. Hermann, S. R. Langhoff, and P. W. Langhoff, Chem. Phys. Lett. <u>109</u>, 150 (1984).
- 62) M. R. Hermann, S. R. Langhoff, and P. W. Langhoff, Chem. Phys. Lett. <u>124</u>, 336 (1986).
- 63) G. F. F. Diercksen, M. R. Hermann, B. W. Fatyga, and P. W. Langhoff, Chem. Phys. Lett. <u>123</u>, 345 (1986).
- 64) M. R. Hermann, S. R. Langhoff, T. J. Gil, and P. W. Langhoff, Chem. Phys. Lett., <u>125</u>, 336 (1986).
- 65) B. L. Jhanwar, W. J. Meath, and J. C. F. MacDonald, Can. J. Phys., <u>59</u>, 185 (1981).
- 66) G. D. Zeiss, W. J. Meath, J. C. F. MacDonald, and D. J. Dawson, Can. J. Phys., <u>55</u>, 2080 (1977).
- 67) M. Dillon and M. Inokuti, J. Chem. Phys., <u>74</u>, 6271 (1981).
- 68) "軌道放射物性研究施設利用者ハンドブック", 東京大学物性研究所(1979).
- 69) D. H. Tomboulian and P. L. Hartman, Phys. Rev., <u>102</u>, 1423 (1956).
- 70) "Radiation Chemistry and Synchrotron Radiation", 籏野嘉彦, 今村昌, 太田俊明編, KEK report 80-13 (1981) (高エネルギー物理学研究所).
- 71) C. Kunz, "Synchrotron Radiation Techniques and Applications", C.

Kunz ed. (Springer-Verlag, Berlin, 1979) p.1.

72) 黒田晴雄, 化学の領域, <u>32</u>, 467 (1978).

- 73)(a) 簱野嘉彦, 化学の領域, <u>32</u>, 712 (1978).
 (b) 籏野嘉彦, 化学, 39, 302 (1984); 39, 394 (1984).
- 74) 今村昌, "Radiation Chemsitry and Synchrotron Radiation", 籏野嘉彦, 今村昌, 太田俊明編, KEK report 80-13, (1981)(高エネルギー物理学研究 所) p.1.
- 75) P. Ausloos and S. G. Lias, Raidat. Res. Rev. 1, 75 (1968).
- 76) J. R. McNesby and H. Okabe, Adv. Photochem., 3, 157 (1964). Declaration
- 77) H. Okabe, "Photochemistry of Small Molecules", (Wiley, New York, 1978).

-29-

第2章 実験

第1節 Photon Factory BL-12A

測定はすべて高エネルギー物理学研究所の放射光実験施設(Photon Factory、 PF)の極紫外気体分光用実験ステーションBL-12Aで行った.

a)ストレジリング

Photon Factoryの全体図及びストレジリングと実験ホールの図を図1-1,2に示 4⁽⁾ストレジリング中の電子のエネルギーは2.5GeVであり、この電子は2.5GeV線 型加速器によって打ち込まれる、ストレジリングの主なパラメータは表2-1のとお りである.¹⁻⁴⁾



図 2-1 Photon Factoryの概略図³⁾



図 2-2 ストレジリングと実験ホール4)

表2-1 PFストレジリングの主なパラメータ

エネルギー	2.5	GeV
平均半径	29.77	m
一周	187	m :
	623.87	nsec
	1.60290	MHz
曲率半径	8.66	m
臨界波長	0.298	nm
RF周波数	500.105	MHz

b)ビームライン

実験を行ったBL-12Aはビームライン12から分岐した3つのビームラインのうち の一つである. ビームラインの概略図を図2-3,4に示す.⁵⁾図2-3は, ストレジリン グから放射線防護壁まで, 図2-4は, 防護壁から実験ホール側である. 偏光電磁石 の部分から出るシンクロトロン放射光(SR)のうち水平方向30mradの範囲内のもの を取り出している. そして, BL-12Aでは, そのうちの3mradを取り出している. (BL-12B, Cはそれぞれ5および1mrad)^{1,6)}途中には, 実験ステーションで真空漏れ を起こした時, それがリングまで行かないように音響遅延管(Acoustic Delay Li ne)と速断バルブ(FastClosing Valve)(-40msecで閉まる)がついている. 図2-3 はビームライン11の図で音響遅延管は1mとなっているが, ビームライン12では気 体を扱うため倍の2mとなっている. 大気圧の空気が入った時, 反対側が1×10⁻³ torrになるまでに-160msecの時間かかるようになっている.


図2-3 ビームライン(ストレシリングから放射線防護壁まで)5)



図2-4 ビームライン(放射線防護壁から実験ホール側)⁵⁾

c)光学系

BL-12Aの光学系および分光器を図2-5,6に示す.^{1,6)}水平方向に直線偏光した放 射光の性質を生かすために縦分散型になっている.M1ミラーはSiCの平面鏡(198 5年11月より曲率半径1850mmの円筒鏡.SRビームを横方向に収束する.)でこれに より短波長の光(約10nm以下)を除く.そのあとのM2ミラーは曲率半径6250mm のPt蒸着の凹面鏡で分光器のスリット上に集光される.分光器は1mの瀬谷・波岡 型分光器で出射光は2枚のAu蒸着の平面鏡とAu蒸着のトロイダル鏡(R_h=340mm, R_y=2020mm)からなる後置鏡により集光される.¹⁻⁴⁾



図 2-5 BL-12Aの光学系¹⁾



図 2-6 気体分光用 1 m 瀬谷・波岡型分光器⁶⁾

瀬谷波岡型分光器では, 表 2-2 のような Baush & Lomb社の回折格 子を使った. 1200 & /mmの回折格 子を使った場合およそ 30 nmから 2 00 nmの範囲で使える. 回折格子は 図 2-7のような方向で, -1 次光 を用いた.

図2-7 回折格子に対する入射方 向. 下の矢印はBaush & Lomb社の回折格子に付い ている印.



表 2-2 凹面回折格子

曲率半径	998 .8 mm		
刻線数	1200 ¢/m	m 2400 L/mm	600 ¢/mm
表面コーティン	グ Au	Au	A L -MgF
ブレーズ角($\theta_{\rm b}$) 2° 15 $$	4° 16 ´	2°4
ブレーズ波長($\lambda_b^{(*)}$ 65.4 nm	62.0 nm	120.0 nm
($\lambda_b^{(*)}$ 53.5 nm	50.7 nm	98.3 nm
カタログ N o.	35-52-20-41	0 35-52-20-720	35-52-05-830

*) λ_b はカタログに記載されているブレーズ波長で入射光と出射光のなす角(2 γ)が0°のときの値であり、 λ_b , は実際に瀬谷波岡型分光器にマウントした時(2 γ =70°15')の実効ブレーズ波長である、 λ_b 、 λ_b 、 θ_b の関係は次のようである. ただし、dは格子間隔である.

$\lambda_{\rm b}$ =2dsin $\theta_{\rm b}$	(2-1)
$\lambda_{\rm b}' = \lambda_{\rm b} \cos \gamma$	(2-2)

第2節 イオンチェンバー

測定に用いたイオンチェンバーを図2-8,10に示す.⁷⁻⁹⁾C₃H₆とC₄H₈の測定および C₆H₁₂の窓無し領域の測定は図2-8のイオンチェンバー,そのほかは図2-10のイオ ンチェンバーを用いた.図2-8のイオンチェンバーはステンレスとテフロンからな り、4枚のイオン収集電極を持っている.極板はAu蒸着してある.シンクロトロ ン放射光の入口は1mmの穴またはLiF窓(日本結晶光学製)である.後部には、パ イレックス製のライトトラップがコバールシールでつけてある.このイオンチェ ンバーを図2-9のように大きな真空チェンバーに収めて用いた.イオンチェンバー 内の試料圧はバラトロンで校正したピラニ真空計(ダン科学,Model 82-2131)で 測定した.¹⁰⁾シンクロトロン放射光の強度モニターは電気的に浮かせてあるAuメッ キされたメッシュをイオンチェンバーの前に置きAuの光電子放出によってメッシ ュ上に残る正電荷を測定することにより行った.







図2-9 測定系



図 2-10 イオンチェンバー

図2-10のイオンチェンバーではステンレス製極板がテフロンで絶縁されて真空 容器内に収まっている. チェンバーは差動排気系を介して後置鏡のチェンバーに つなげる. イオン収集電極は5枚あり, 極板は光電子の反射を防ぐため炭素をコ ーティングしてある. 試料圧は, イオンチェンバーに取り付けてあるバラトロン により測定した. 強度モニターは差動排気系の部分に取り付けてあり, 上と同様 なAuメッシュの物を用いた.

イオンチェンバーからのイオン電流, 強度モニターからの電流はピコアンメー ター(タケダ理研, TR-8641またはTR-8651)により測定し, レコーダー出力をVF コンバーターを介してカウンター(Ortec社、874)およびマルチチャネルアナライ ザー(Tracor-Northen社, TN-1750)に入れた. カウンター, マルチチャネルアナ ライザーおよび分光器の波長掃引はパーソナルコンピューター(NEC、PC-8001)に より制御され, 測定データはコンピューターのフロッピーディスクに保存される.

第3節 試料

測定に用いた試料は、シクロプロパン(純度99.0%)、プロピレン(99.7%)、1-ブテン(99.0%)、イソブテン(99.5%)、シス-2-ブテン(99.0%)、トランス-2-ブテン(99.0%)、NO(99.0%)(以上は高千穂商事KKより入手)、1-ヘキセン(97%)、テトラメチルエチレン(98%)、ジメチルエーテル(99%)、n-プロピルアルコール (99.5%)、イソプロピルアルコール(99.5%)、エチルメチルエーテル(99%)(以上は 東京化成KKより入手)、そして、甘糟化学産業製エチルアルコール(99.5%)および フィリップス社製シクロヘキサン(99.99%)を用いた.

エチルアルコール, n-プロピルアルコール, イソプロピルアルコールは, 真空 系で脱気した後に, 真空中200℃で乾燥させたモレキュラーシーブ3A(西尾工業製) をいれ不純物を除いた. シクロヘキサン, 1ーヘキセン, テトラメチルエチレン は真空中で脱気して用いた. そのほかはボンベから直接用いた. 第2章 参考文献

- 1) Photon Factory Activity Report 1982/1983 (1984).
- 2) Photon Factory Activity Report 1983/1984 (1985).
- 3) Photon Factory Activity Report 1984/1985 (1986).
- 4) Photon Factory Activity Report 1986 (1987).
- 5) S. Sato, T. Koide, Y. Morioka, T. Ishii, H. Sugawara, and
- I. Nagakura, Nucl. Instrum. Meth., <u>208</u>, 31 (1983).
- 6) 太田俊明, 佐々木泰三, "Proceedings of the Meeting on Pulsed Structure of Synchrotron Radiation and its Applications", 籏野嘉彦, 太田俊明編, KEK report 81-16, (1982) (高エネルギー物理学研究所) p.70.
- 7) H. Koizumí, T. Yoshimi, K. Shinsaka, M. Ukai, M. Morita, Y. Hatano,
 A. Yagishita, and K. Ito, J. Chem. Phys., <u>82</u>, 4856 (1985).
- 8) 広中克行, 東京工業大学修士論文 (1986).
- 9) H. Koizumi, K. Hironaka, K. Shinsaka, S. Arai, H. Nakazawa,
 A. Kimura, Y. Hatano, Y. Ito, Y. Zhang, A. Yagishita, K. Ito, and
 K. Tanaka, J. Chem. Phys., <u>85</u>, 4276 (1986).
- 10) 奥野和彦, "原子衝突ハンドブック 技術篇", 昭和56年度文部省科研費補助 金特定研究「原子過程科学の基礎」総括班, (1982) p.35.

第3章 イオンチェンバーによる測定

第1節 光吸収断面積,イオン化効率および光量の測定原理

本研究で用いたイオンチェンバーは、イオン収集電極が4枚あるいは5枚あるが、 基本的には、Samsonのダブルイオンチェンバーと同じ原理によるものである.¹⁾

図 3-1にその概念図を示す. 片方の電極にプラスの電圧をかけ, その電極で光電 子を,反対側の電極に正イオンを集める. イオンチェンバーに入射する光の強度 が入口で I₀であるとする. イオンチェンバー内の試料によって光は吸収され Lambert-Beer則により各々のイオン収集電極の端では光の強度 I_jは次のようにな る.

$$I_{i} = I_{0} \exp(-\mu L_{i})$$
(3-1)

ここで, μは吸収係数, L_iはイオンチェンバーからj番目のイオン収集電極の端ま



図 3-1 イオンチェンバーの概念図

での距離である. 光イオン化によって生ずるイオンが, その位置のイオン収集電極に, 増減なく集まるような条件で測定を行えば, 各々の電極に流れるイオン電流 i j は次のようになる. ヵは試料のイオン化効率, eは単位電荷, Lは極板の長さである.

$$i_{j} = (I_{j} - I_{j+1}) \eta e$$

= $I_{0} \eta e \cdot exp(-\mu L_{j})(1 - exp(-\mu L))$ (3-2)

よって, 吸収係数μは次式で求められる.

$$\mu = \frac{\ln(i_1/i_2)}{L_2 - L_1}$$
(3-3)

$$\mu = \frac{\ln(i_2/i_3)}{L_3 - L_2}$$
(3-3')

$$\mu = \frac{\ln(i_3/i_4)}{L_4 - L_3}$$
(3-3")

 μ が3組(5枚のイオン収集電極を持つ場合は4組)得られる. これらは等しく なるはずであるが, 試料気体に圧力の勾配などがあると必ずしも等しくならない. これらを比べることにより, このような原因による誤差をチェックできる.²⁻⁵⁾ 吸収係数 μ (cm⁻¹)からは, これを気体の圧力N(cm⁻³)で割ることにより光吸収断 面積 σ_+ (cm²)が得られる.

$$\sigma_{t} = \mu / N \qquad (3-4)$$

また, 光量とイオン化効率の積 I ₀ ッを次式で求めることができる.¹⁾

$$I_{0} \eta = \frac{i_{1}/e}{exp(-\mu L_{1})(1-exp(-\mu L))}$$

$$= \frac{\frac{i_{2}}{e_{xp}(-\mu L_{2})(1 - e_{xp}(-\mu L))}}{\frac{i_{3}}{e_{xp}(-\mu L_{2})(1 - e_{xp}(-\mu L))}}$$
(3-5)

ッが既知の気体をイオンチェンバーに入れ、測定を行えばI₀を求めることができる、通常、原子はイオン化ポテンシャル以上のエネルギーの光に対して nが 1 なので,^{*)}希ガスを用いて測定を行えばI₀を求めることができる。また、NDは nの信頼できる測定値があるので,⁶⁾それを用いて計算できる。

逆に、 I₀が求められていれば っを測定することができる. この場合, 強度モニ ターが必要である. 測定は、まず、イオンチェンバーに希ガス、 NOなどを入れて I₀を測定し、モニターの効率を求める. 次に、 試料気体を入れて測定する. その ときのI₀はモニターの信号から求める. モニター効率測定時のモニター電流を i_{0m}, 光量をI_{0m}, 試料気体測定時のモニター電流をi_mとすればその時の光量I₀は 次の式で求められる.

$$I_0 = i_m \cdot I_{0m} / i_{0m}$$

(3-6)

これから求めたI₀で(3-5)式を割ることにより *n* を求めることができる.

*)イオン化ポテンシャル以上のエネルギーの光を原子が吸収して超励起状態(イ オン化ポテンシャル以上のエネルギーを持つ離散状態)に励起された場合,そこ からの発光に比べて自動イオン化の速度が遅い場合は,原子でもヵが1より小さ くなる場合もあることが報告されている.^{7,8)} 第2節 イオン電流の電圧依存性

上で述べたようにイオンチェン バーでは、 光イオン化で1個のイ オンが生じたなら、増えたり減っ たりせずに1個分の電流がイオン 収集電極に流れるような条件で測 定を行う必要がある. そのような 条件を見つけるために, 電極にか ける電圧を変えて得られるイオン 電流を測定した. その例を図3-2, 3に示す. イオン電流は最初, 急激 に立ち上がり、次にしばらく一定 となる.更に電圧を上げて行くと 再び増加し始める. 最初立ち上が るのは、低い電圧ではイオン収集 電極方向に飛び出した電子が集め られず、イオン収集電極に入るが、 電圧を上げてゆくにつれ正電極側 に集められるようになるからであ る. 一定となるプラトー領域では, できたイオンは増減なく集められ ていると考えられる. 更に電圧を 上げて行くと電流が増加し始める. これは電場で光電子が加速され. それによるイオン化が起こるため と考えられる. 測定は, プラトー 領域の電圧で行った。本研究で設 定した電圧は15から20Vの範囲だっ た.

イオン電流の電圧依存性は、試



図 3-2 イオン電流の電圧依存性の例. (図 2-8のイオンチェンバー, 試料アルゴン)

料気体の種類,圧力, 光の波長に より変わる. 特に, 波長が短くな ってきてそのエネルギーがイオン 化ポテンシャルの2倍を越える領 域では、出てくる光電子の中には, その気体のイオン化ポテンシャル を越えるエネルギーを持つものが ある. そのため, それによるイオ ン化が起こることがあり、プラト ーがきれいに出ず, できるイオン を1対1で集められないことがあ この領域では、このことに注 る. 意する必要がある. ただし, イオ ンの増幅率(αとする)は電流の 強さには依存しないと考えられる ので, 光吸収断面積を求める場合 は次式のようになり問題はない.9)

$$\mu = \frac{\ln((\alpha i_1)/(\alpha i_2))}{L_2 - L_1}$$
$$= \frac{\ln(i_1/i_2)}{L_2 - L_1}$$
(3-7)



図 3-3 イオン電流の電圧依存性の例. (図 2-8のイオンチェンバー, 試料プロピレン)

第3節 光量の測定

Ar, Xe, Ne, NOを用いて光量を測定した. 測定した値を図 3-4、5に示す. 図 3-4は, 表 2-2に示した 1200 & /mmの回折格子(ブレーズ 波長 53.5 nm)を使ったときの出射光 の強度分布である. バンド幅はおよそ 0.8 nmである. 実線が Xeを使って測定した出 射光の全光量であり, 点線が Neを使いそのイオン化ポテンシャル以上の波長まで 掃引することによりもとめた 2 次光の強度分布である. 全光量は, およそブレー ズ波長で最大になっている. 2 次光の強度は 60 nmで全光量の 5%以下だが, 80 nmで 10%程度, 100 nmで 30% 位になっている. ただし, 2 次光強度は測定するイオン電流 が小さくなるため誤差が大きいと思われる.



図 3-4 イオンチェンバーで測定したPF BL-12A 瀬谷波岡型分光器からの出射光量. (Baush & Lomb社製1200 & /mm, Auコーティング回折格子使用時)

図3-5は、600 & /mmの回折格子(ブレーズ波長98.3nm)を使ったときの、出射光 の強度分布である. バンド幅は、1-3がおよそ0.8nm、4がおよそ0.4nmである. 1、 2は窓なしで、3、4はLiFを窓として用いている. 1はXeを使った全光量の測定であ り、2はArを用いてイオン化ポテンシャル以上の波長まで掃引することにより求め た2次光以上の強度分布である. 3、4はLiF窓を付け、NOを使ってもとめた1次光 のみの強度である. イオン化効率としてWatanabeらの値を用いた.⁶⁾2と3を比べる と、かなり2次光が多いことがわかる. ただし、LiFの透過率、表面反射、傷、歪 による光の散乱などの影響もあり、そのまま比べるわけにはいかない. 1200 &/ mmおよび600 & /mmの4以外と600 & /mmの4とでは、前置鏡のM1ミラーがSiCの平面鏡 から円筒鏡に変わっている. 4は3に比べ約4倍の強度になっている. バンド幅を 考えるとミラーを変えたことにより約1桁強度が増している.



図 3-5 イオンチェンバーで測定したPF BL-12A 瀬谷波岡型分光器からの出射光量. (Baush & Lomb社製600 @ /mm, A & -MgF コーティング回折格子使用時)

強度分布はブレーズより鏡などの反射率によって決まってくるようである. 12 00ℓ/mmの方はブレーズ波長の付近でブレーズ波長付近で最大になっているが,低 波長側,高波長側で強度の落ちていき方がブレーズによるものよりはやいようで ある. 600ℓ/mmの方は,1次光のピークが70nm付近にありブレーズによるのでは なく前置鏡,後置鏡などの反射率が大きく効いているものと思われる. 回折格子 が4ℓ-MgF₂コーティングのため低波長側の反射率が悪く,Auコーティングの1200 ℓ/mmの回折格子に比べ低波長側の強度がかなり落ちている. ただし, コーティン グの違いの他に刻線数の違いにより回折格子に対する入射角度が違い,その影響 もあると考えられる. 第4節 光吸収断面積とイオン化効率の測定

測定系のチェックのため、比較的データのあるAr、Xe、CH₄について測定を行い、 他のデータと比較した. 図3-6にAr, 図3-7にXeの光吸収断面積の値をプロットした. 本研究の値は、Samsonの値¹⁰⁾WestとMarrの値¹¹⁾とよく一致している. また、 イオン化しきい値付近の²P_{1/2}に収束するリドベルグ状態¹²⁻¹⁴⁾および内殻励起の リドベルグ状態^{15,16)}の自動イオン化による構造も測定してみた. 図3-8から11に 示す.



図3-6 アルゴンの光吸収断面積;本研究(●), Samson¹⁰⁾(×), West and Marr¹¹⁾(▲).



図 3-7 キセノンの光吸収断面積;本研究(●), Samson(×)¹⁰⁾



図 3-8 アルゴンのイオン化ポテンシャル付近の光吸収断面積. Ar⁺(²P_{1/2})に収束するリドベルグ状態.



図 3-9 アルゴンのwindow type resonance付近の光吸収断面積. Ar⁺(²S)に収束するリドベルグ状態.



図 3-10 キセノンのイオン化ポテンシャル付近の光吸収断面積. Xe⁺(²P_{1/2})に収束するリドベルグ状態.



図 3-11 キセノンのwindow type resonance付近の光吸収断面積. Xe⁺(²S)に収束するリドベルグ状態.

以上,希ガスの光吸収断面積の測定から測定系は確立したと考えられる.しか し、これらを測定した時点では試料圧を十分高くできないなどの問題点があった. 以下に,種々の実験上の条件がデータに及ぼす影響(誤差の原因)について述べ る.メタンの光吸収断面積を図3-12に示す.本研究のデータと他の測定値の間に 違いが見られる.¹⁷⁻²¹⁾90nmから100nmの食い違いは,前節で述べたように2次光に よると考えられる.それ以外の部分はイオンチェンバー内の試料の圧力勾配があ ったことや試料圧が低かったこと,そしてシンクロトロン放射光の光量が少なか



図 3-12 メタンの光吸収断面積;本研究(●), Lee et al¹⁷⁾(+), Lee et al¹⁸⁾(×), Rustgi¹⁹⁾(□), Backx et al²⁰⁾(○), Metzger and Cook²¹⁾(▽).

ったことなどによると思われる. 特に, 65nm付近の構造は, 電流計の誤差による ものである. 第4章の誤差の議論で述べるが, 試料圧が低く, 各イオン収集電極 のイオン電流の間の差が少ないと電流計の誤差が効いてくる. 次章以下のデータ では, イオンチェンバーのシンクロトロン放射光の入射窓の改良などにより, 圧 力勾配と試料圧の問題は改善され, また光量も増えたためにデータの質はずっと 向上している.

図 3-13にメタンの60 nm付近に出る構造を示す. これは(2a₁)⁻¹のイオン化状態 に収束するリドベルグ状態である.²⁰⁾このような波長範囲で, このようなわずかな 変化を測定できるのは純粋で安定な光源であるシンクロトロン放射光の利点と言 える.



図 3-13 メタンの 60nm付近の構造. $(2a_1)^{-1}$ に収束するリドベルグ状態.

図3-14にメタンのイオン化効率の測定値を示す. I₀はKeを使って求めた. Backx らの測定値は電子エネルギー損失スペクトルによるものであり, 絶対値測定では なく、~20eV以上のエネルギー(波長~60nm以下)でイオン化効率が1となると 仮定して求めたものである.²⁰⁾MetzgerとCook,²¹⁾Wainfanら²²⁾の測定はHe連続光源 および多線光源を使って測定したものである. 他の測定値と違いは最大30%程度に なっている. イオン化効率は, 光吸収断面積に比べ誤差が大きくなりやすいと考 えられるが, このような波長領域では窓なしで測定を行うため, 特に誤差が入り やすく, 研究者間のばらつきが大きいものと思われる. すなわち, イオンチェン



図3-14 メタンのイオン化効率;本研究(●, ◆), Backx et al²⁰⁾(○), Metzger and Cook²¹⁾(-), Wainfan et al²²⁾(+).

バーの入口と強度モニターの間に吹き出す試料気体の影響があることと短波長側 では光電子のエネルギーが大きくなるため正電極側に集めきれなかったり、光電 子によるイオン化などが起こる可能性もあるためである.¹⁾この領域のイオン化効 率の測定法については、次節で述べるような方法などにより、今後も改良を重ね る必要があるだろう.このため、本研究第5章のイオン化効率の測定では、窓材 の使える波長領域についてのみ行った. 第5節 光吸収断面積とイオン化効率の測定における問題点.

シンクロトロン放射光を光源とした、イオンチェンバーによる光吸収断面積と イオン化効率の測定について測定法と測定例について述べてきた. この方法は多 くの長所を持っているが、いくつかの問題点も出てきた. 次に、この測定法の問 題点についてまとめてみる.

まず、高次光の影響がある. 第1章でも述べたようにシンクロトロン放射光は 広い波長範囲にわたる連続光源であるため、回折格子を用いた場合、高次光の影 響がある. 図3-4,5でもわかるように、80nm以上では10%以上の2次光がある. 10 5nm以上では、LiF結晶の窓を使うことにより2次光の影響は除けるが、それ以下 の波長では問題となる. 特に、100nm近くでは2次光は、かなりな量となる. 金属 薄膜を使うことも考えられるが、使える範囲は透過率10%以上の範囲とするとInで およそ75-100m, Snでおよそ52-80nmであり範囲が狭い.^{23,24)}また、光の強度も かなり落ちると考えられる. Heなどの希ガス気体をフィルターとして使うことも 考えられる.²⁴⁾Heを使った場合、そのイオン化ポテンシャル(50.4nm)以下の波長 の光をカットする. 分子科学研究所のUV-SORなどでは、実際使われており有用な 方法であると思われる. ただし、これを使う場合Heをいれるセルを取り付ける必 要がありそのための差動排気の装置などがさらに必要となる、また、高次光と1 次光の強度がわかっていればそれを使って補正が可能である. LeeとSutoはN₂の発 光と吸収から2次光の相対的強度を決め、光吸収断面積や発光断面積の補正を行 っている.²⁵⁾

イオン化効率で、105nm以下の窓なしの領域における測定は問題点がいくつかあ る.まず、イオンチェンバーの入口と強度モニターの間の吹き出した試料気体の 影響である.メタンの場合I₀を求めるのにXeを用いた.メタンとXeは、吸収断面 積などが似ていたため吹き出した気体の影響は相殺され上のような比較的良い値 が得られたものと思われる.しかし、次章以下で出てくる試料についてはよい値 は得られなかったので、第5章ではLiF窓を使った領域のみについて測定値を示し た.

試料の吹き出しの影響を除く対策としては, 強度モニターをイオンチェンバー の入口の所のすぐ近くに取り付ける, あるいはイオンチェンバーの後ろにサリチ ル酸ナトリウムなどを内側に塗った窓をつけ、光電子増倍管でチェンバーを通っ てきた光量をモニターすることなどが考えられる.1)後者の方法で光量を求めるに は次のように行う.まず、希ガスなどで光量を測定する.そのとき流れた光電子 増倍管の電流をi_{0m}、希ガスの吸収係数を μ₀、そのときのイオンチェンバー入口 での光量をI₀₀とする. イオンチェンバーの入口から後ろの窓までの長さをL_tとす ると次のような式が成り立つ.

$$I_{00} = C(\lambda) \cdot i_{0m} \cdot \exp(\mu_0 L_+)$$
(3-8)

 $C(\lambda)$ はモニターの効率で波長 λ に依存する.式(3-8)において, I_{00} , μ_0 , i_{0m} は 測定から求められる. また, L_{+} は既知の値だから, $C(\lambda)は(3-8)式から求められ$ ることになる. 測定にあたっては, 光電子増倍管に流れた電流をin, 試料気体の 吸収係数をμとすると、 試料測定時のイオンチェンバー入口の光量は次式で求め ることができる.

$$I_0 = C(\lambda) \cdot i_m \cdot exp(\mu L_t)$$

もう一つの問題点は、短波長 側では光電子のエネルギーが高 くなるため光電子を全部集めき れなかったり, 光電子による試 料気体のイオン化などが起こる 場合があることである. この点 を改良するためには、 電極にか ける電圧をうまく選ぶことと, イオンチェンバーの形をこれら がなるべく少なくなるように作 ることである. 負電極に向かう 光電子にできるだけ大きいretarding potentialをかけ, 正



(3-9)

電極に向かう光電子にできるだけ小さい加速度しか与えないようにする、そのた めには光はできるだけ正電極のそばを通す.¹⁾ Samsonによる図 3-15のようなイオン チェンバーも有効なようである.^{9,26)}また、イオン電流の試料圧依存性を測定する ことにより、光電子によるイオン化のおこるような波長領域のI₀を見積る方法も 報告されている.⁹⁾

光の強度がまだ十分強くないということも問題である.本研究の測定でいちば ん光量の小さいところでは数PAのイオン電流を測定しなければならなかった.も っと大きな電流で測定できることが望ましい.特に,もっと良い分解能で測定す るために,そして薄膜のフィルターなどを使えるためには,もっと光量が欲しい. しかし,光量の問題はストレジリングの改良,光学系の改良などにより解決され ていくだろう.本研究の途中においてもリング電流の増加やM1ミラーの改良によ りかなり光量は増えた.また,本研究の測定範囲に限れば,フォトンファクトリ ーのような大きなリングより,SOR-RING(東京大学物性研究所),UV-SOR(分子科 学研究所)のような低エネルギーの小さなリングの方が途中にいれるミラーの数 を少なくできることやリングからの距離を短くできることなど強度的には有利で あると思われる. 第3章 参考文献

- J. A. R. Samson, "Techniques of Vacuum Ultraviolet Spectroscopy", (Wiley, 1967) chap. 8.2.
- 2)a)H. Koizumi, T. Yoshimi, K. Shinsaka, M. Ukai, M. Morita, and Y. Hatano, J. Chem. Phys. <u>82</u>, 4856 (1985).
 - b)Y. Hatano, K. Shinsaka, H. Koizumi, T. Yoshimi, M. Toriumi, M. Ukai, S. Arai, E. Suzuki, Y. Tanaka, M. Morita, A. Yagishita, and K. Ito, Photon Factory Activity Report 1982/83 (1984), p.VI-87.
- 3) H. H. Kim, Shardanand, A. J. Caruso, and A. E. Barrington, Rev. Sci. Instrum. <u>39</u>, 503 (1968).
- 4) T. Masuoka and T. Oshio, Jpn. J. Appl. Phys. 15, 65 (1976).
- 5) A. L. Di Domenico, C. Graetzel, and J. L. Franklin, Int. J. Mass Spectrosc. Ion Phys. <u>33</u>, 349 (1980).
- 6) K. Watanabe, F. M. Matsunaga, and H. Sakai, Appl. Opt., <u>6</u>, 391(1967).
- 7) P. M. Dehmer, J. Berkowitz, and W. A. Chupka, J. Chem. Phys. <u>59</u>, 5777 (1973).
- J. A. R. Samson and V. E. Petrosky, J. Electron Spectrosc. Relat. Phenom., <u>3</u>, 461 (1974).
- 9) J. A. R. Samson and G. N. Haddad, J. Opt. Soc. Am., <u>64</u>, 47 (1974).
- 10) J. A. R. Samson, Adv. Atom. Mol. Phys., 2, 203 (1966).
- 11) J. B. West and G. V. Marr, Proc. Roy. Soc. Lond. A, <u>349</u>, 397 (1976).
- 12) R. E. Huffman, Y. Tanaka, and J. C. Larrabee, J. Chem. Phys., <u>39</u>, 902 (1963).
- 13) R. D. Hudson and V. L. Carter, J. Opt. Soc. Am., <u>58</u>, 227 (1968).
- 14) P. H. Metzger and G. R. Cook, J. Opt. Soc. Am., <u>55</u>, 516 (1965).
- 15) R. P. Madden, D. L. Ederer, and K. Codling, Phys. Rev., <u>177</u>, 136 (1969).
- 16) K. Codling and R. P. Madden, Phys. Rev. A, 4, 2261 (1971).
- 17) L. C. Lee, R. W. Carlson, D. L. Judge, and M. Ogawa, J. Quant. Spectrosc. Radiat. Transfer, <u>13</u>, 1023 (1973).

- 18) L. C. Lee, E. Phillips, and D. L. Judge, J. Chem. Phys., <u>67</u>, 1237 (1977).
- 19) O. P. Rustgi, J. Opt. Soc. Am., 54, 464 (1964).
- 20) C. Backx, G. R. Wight, R. R. Tol, and M. J. van der Wiel, J. Phys. B <u>8</u>, 3007 (1975).
- 21) P. H. Metzger and G. R. Cook, J. Chem. Phys., <u>41</u>, 642 (1964).
- 22) N. Wainfan, W. C. Walker, and G. L. Weissler, Phys. Rev., <u>99</u>, 542 (1955).
- 23) J. R. McNesby, W. Braun, and J. Ball, "Creation and Detection of the Excited States", (Dekker, New York, 1971) chap.11.
- 24) J. A. R. Samson, "Techniques of Vacuum Ultraviolet Spectroscopy", (Wiley, New York, 1967) chap. 6.
- 25) L. C. Lee and M. Suto, Chem. Phys., <u>110</u>, 161 (1986).
- 26) J. A. R. Samson, Handbuch der Physik, vol.31, W. Mehlhorn ed., (Springer, Berlin, 1982) p.123.

第4章 光吸収断面積

第1節 異性体の光学的振動子強度分布

本研究では、 C₃H₆ C₄H₈ C₆H₁₂ C₂H₆O, C₃H₈Oの異性体について約30nmから各 分子のイオン化ポテンシャル (110nm-150nm)の範囲で光吸収断面積を測定した. 異 性体を試料として選んだのは、構成原子は同じだが結合の仕方のみ違う異性体同 志を比べることにより、光吸収断面積あるいはそれから計算される光学的振動子 強度分布の分子構造による違いを調べるためである. 特に、異性体の振動子強度 分布は次のような性質を持つ.

1) 全エネルギーにわたる和が等しい

Thomas-Kuhn-Reicheの総和則(第1章 第1節)により、 全エネルギーにわた る光学的振動子強度分布の和は電子の数となり異性体同志等しくなる.

2)高いエネルギー領域では等しい

結合にあまり関与していない、より内側の分子軌道に属する電子の励起が主 となるようなエネルギーの高い領域では、光学的振動子強度分布は構成原子 の振動子強度分布でほぼ決まり、異性体同志等しくなると考えられる.

全エネルギーにわたる和が等しいことにより異性体同志の光学的振動子強度の 違いは、結合の仕方により振動子強度がどのエネルギーに配分されるかという問 題になる.また、本研究で測定したエネルギー範囲は限られているが、測定した 領域よりずっと高エネルギーの領域では異性体同志はdf/dEが等しくなり、本研究 の測定範囲が最も結合の仕方による違いが出てくると考えられる. 第2節 データ解析と誤差 測定は第2章で述べたようにイオンチェンバーにより行った、測定したイオン 電流から次式により吸収係数を求めた¹⁾

$$\mu = \frac{\ln(i_1/i_2)}{L} = \frac{\ln(i_2/i_3)}{L}$$
(4-1)

光吸収断面積(σ_{t})は,

$$\sigma_{t} = \mu / N \tag{4-2}$$

ただし、Nは試料の濃度である.

この場合,断面積の相対誤差は次式で求められる.2)

$$\frac{\delta \sigma_{t}}{\sigma_{t}} = \frac{1}{\ln(i_{1}/i_{2})} \left(\frac{\delta i_{1}}{i_{1}} + \frac{\delta i_{2}}{i_{2}} \right) + \frac{\delta N}{N} + \frac{\delta L}{L}$$
(4-3)

 $\delta i_1 / i_1 \delta \delta i_2 / i_2 d 5 - 6% 以下, \delta N/N d 5 - 10% 以下、 \delta L/L は 無視できると考えられる. よって, 相対誤差 <math>\delta \sigma_t / \sigma_t d$, 波長 50 nm - 80 nm ではおよそ 15% 以下, それ以外ではおよそ 25% 以下と見積られる. ただし、 100 nm 付近は 2 次光の影響による誤差が大きいと考えられる.

また, 光学的振動子強度分布(df/dE)は第1章第2節で述べたように, 求めた光吸収断面積から次式により求まる.²⁻⁴⁾

$$\frac{df}{dE} (eV^{-1}) = \frac{mc}{\pi e^2 h} \sigma_t = \sigma_t (Mb) \times 9.110638 \times 10^{-3}$$
(4-4)

ここで、mとeは電子の質量および電荷、cは光速、hはPlanck定数である. 図4-1にシクロプロパンについて求めた断面積を示す. 窓なしで測定したもの, LiF窓を使って測定したものでくい違いがみられる. これは、第2章でも示したように2次光の影響によると考えられる. よって以下、LiF窓を使える波長領域ではこれを使って測定した値を示した. 窓なしでの測定データは, 特に2次光の影響を除くための補正は行わなかった. 補正を行うためには, 1次光と2次光の強度 比, 補正を行う領域の試料のイオン化効率がわかっている必要がある. しかし, 前章で示した2次光の強度には誤差が多く, 窓なし領域のイオン化効率は求めら れなかったためである. 2次光の影響は100nm付近が大きく, 90nm以下では小さい だろう. 以下の図では図4-2の実線のように示され, LiF窓の透過限界の105nmで切 れ目ができるが, 実際には点線のようになっていると想像される. ただし, この



図 4-1 高次光の影響(シクロプロパンの光吸収断面積); 窓なし(●), LiF窓使用(O).
部分は, 光学的振動子強度分布全体からみると小さな面積に過ぎず, 総和則など によるチェックのために和をとるときは, この差はほとんど効いてこないと考え られる.



図 4-2 真の吸収断面積(シクロプロパンの光吸収断面積); 測定値(一), 真の断面積(・・・).

第3節 C₃H₆異性体

図4-3にシクロプロパンの測定結果を示す. 光電子分光により測定され, ab initio 分子軌道計算により帰属された各分子軌道のイオン化ポテンシャルの位 置も示した.⁵⁾ (3e')⁻¹および(1e")⁻¹付近に特徴的な大きなピークが出ている.

Schoen(1962),⁶⁾ Raymonda と Simpson(1967)⁷⁾によって測定されている値もいっ しょにプロットした. 多線スペクトル光源をもちいたSchoenの値は(1e")⁻¹付近の 2点を除いて本研究の結果とだいたい一致する. Lyman spark光源を用い写真乾板 で測定されたRaymondaとSimpsonの値は本研究の結果より大きめに出ている.

図4-4にプロピレンの測定結果を示す. 光電子分光により測定され, ab initio 分子軌道計算により帰属された各イオンの状態に対応するのイオン化ポテンシャ ルの位置も示した.⁵⁾Schoen(1962)⁶⁾およびSamsonら(1962)⁸⁾の結果も示した. 全 体としてみると, だいたい本研究の結果と一致する.

(4-4)式により光吸収断面積から計算されたシクロプロパンおよびプロピレンの 光学的振動子強度分布をそれぞれ図4-5および4-6に示す.計算された光学的振動 子強度分布はThomas-Kuhn-Reicheの総和則によりチェックした.表4-1に光学的振 動子強度の和を示し,電子数24と比べた.イオン化ポテンシャル以下の領域では, シクロプロパンについてはRaymondaとSimpsonの値,⁷⁾プロピレンについては Samsonらの値⁸⁾を用いた.一方,本研究で測定していない,より高エネルギー側 では,Jhanwarら⁹⁾によって求められたC₄H₁₀とThomasとMeath¹⁰⁾によって求めら れたCH₄の光学的振動子強度分布から次式により計算した.

 $\begin{array}{cccc} & & & & & \\ \infty & & & & \\ f & & & \\ & & & \\ f & & & \\ E & & & \\ E & & & \\ E & & \\ \end{array} \right) \begin{array}{cccc} & & & & \\ \infty & & & \\ df & \\ & & \\ \hline \end{array} \\ (1 - 5) \\ \hline \end{array} \\ (2 - 5) \\ \hline \end{array}$

シクロプロパン,プロピレンの両者とも2%程度のくい違いで総和則を満たしている.よって,本研究の測定値に大きな誤りは無いと言える.

C₃H₆の異性体であるシクロプロパンとプロピレンの光学的振動子強度分布を図 4-7に一緒に示した.およそ23eVから高エネルギーでは両者はよく一致しているが それより低エネルギー側ではそれぞれ分子の構造の違いによるピークや肩がでて いる.その様子をもっとはっきりと示すために図4-8のようなプロットを試みた. 光学的振動子強度のC₃H₆異性体の平均の値(ここではシクロプロパンとプロピレ ンの平均の値)とdf/dEの差をプロットしたものである. 上で述べたことがよりは っきりわかる.

表4-1. C₃H₆異性体の光学的振動子強度分布

波長/nm	シクロプロパン	プロピレン
I.P.以下	0.746 ^{a)}	0.507 ^{b)}
I.P105	0.715	0.666
105- 35.6	11.744	12.176
35.4 >	10.251 ^{c)}	10.251 ^{c)}
合計	23.46	23.60
電子数	24	24

- a) Raymonda and Simpson (1967)⁷⁾
- b) Samson et al.(1962)⁸⁾
- c) Jhanwar et al.(1981)⁹⁾とThomas and Meath (1977)¹⁰⁾ のdf/dEからdf/dE(C₄H₁₀)-df/dE(CH₄)により計算 (本文参照).



図4-3 シクロプロパンの光吸収断面積;本研究(一),Schoen⁶⁾(〇), Raymonda and Simpson⁷⁾(…). 各イオンの状態に対応するイオン 化ポテンシャルの位置も示した.⁵⁾



図4-4 プロピレンの光吸収断面積;本研究(一), Schoen⁶⁾(O), Samson et al⁸⁾(…). 各イオンの状態に対応するイオン化ポ テンシャルの位置も示した.⁵⁾



図4-5 シクロプロパンの光学的振動子強度分布.



図4-6 プロピレンの光学的振動子強度分布.

-75-



図 4-7 C₃^H6異性体の光学的振動子強度分布.



図 4-8 異性体の平均光学的振動子強度分布からのずれ; C₃H₆異性体.

第4節 C₄H₈異性体

図4-9から図4-12に1ーブテン、イソブテン、シス-2-ブテン、トランス-2 -ブテンの測定結果をそれぞれ示す. 他の研究者による測定がある場合にはそれ も示した. 1ーブテン以外については、光電子分光により測定され、ab initio 分子軌道計算により帰属された各イオンの状態に対応するイオン化ポテンシャル の位置も示した.⁵⁾ Samsonらによる1ーブテンの値は、⁸⁾本研究の105nm以下の窓な しの測定領域の値となめらかにつながっている. しかし、LiF窓を使った測定の値 より少し大きめに出ている. ただし、相対的な形はよく似ている. Schoenによる シス-2-ブテンの値は、⁶⁾本研究の値よりかなり小さい. 後で示すように、光学 的振動子強度分布の総和と総電子数との比較などから考えるとSchoenの値は小さ 過ぎるようである.

 $C_{3}H_{6}$ 異性体の時と同様に(4-4)式により光学的振動子強度分布を計算した. その結果を図4-13から図4-16に示す. この値を用いて光学的振動子強度の和を計算し,総電子数36と比べた. その結果を表4-2に示す. 本研究で測定していない,より高エネルギー側ではJhanwarら⁹⁾によって求められた $C_{5}H_{10}$ とThomasとMeath¹⁰⁾によって求められたCH₄の光学的振動子強度分布から(4-5)式に従い計算した. また,イオン化ポテンシャル以下のエネルギー領域において, 1ーブテンについてはSamsonらの値を用いた.⁸⁾他のブテンについては測定値がなかったので1ーブテンの値を使って計算を試みた. $C_{3}H_{6}$ の場合と同様に, 2%程度のくい違いで総和則を満たした. これらについても大きな誤りは無いと言える.

測定した C₄ H₈異性体について図4-17に光学的振動子強度を一緒にプロットした. C₃ H₆に比べ一致は悪いが、やはり23 eV位から高エネルギー側では異性体同志よく 一致する、 C₃ H₆の場合の図4-8と同様のプロットも図4-18に示す. 表 4-2. C₄ H₈ 異性体の光学的振動子強度分布

波長/nm	1-フ゛テン	イソフ・テン	シスー2ーフ゛テン	トランスー2ーフ゛テン
I.P.以下	0.707 ^{a)}			
I.P105	0.965	1.110	1.109	1.288
105- 41.6	14.656	14.684	15.605	15.580
41.3 >	15.186 ^{b)}	15.186 ^{b)}	15.186 ^{b)}	15.186 ^{b)}
合計	31.51	(31,69) ^{C)}	(32.61) ^{C)}	(32.76) ^{C)}
電子数	32	32	32	32

- a) Samson et al. $(1962)^{8}$
- b) Jhanwar et al.(1981)⁹⁾とThomas and Meath (1977)¹⁰⁾のdf/dEから df/dE(C₅H₁₂)-df/dE(CH₄)により計算(本文参照).
- c) I.P.以下を1-ブテンのdf/dEを使って計算.



図4-9 1-ブテンの光吸収断面積;本研究(-), Samson⁸⁾(…).



図4-10 イソブテンの光吸収断面積. 各イオンの状態に対応するイオン化 ポテンシャルの位置も示した.⁵⁾



図4-11 シス-2-ブテンの光吸収断面積;本研究(-), Schoen⁶⁾(O). 各イオンの状態に対応するイオン化ポテンシャルの位置も示した.⁵⁾



図4-12 トランス-2-ブテンの光吸収断面積. 各イオンの状態に対応する イオン化ポテンシャルの位置も示した.⁵⁾



図4-13 1-ブテンの光学的振動子強度分布.



図4-14 イソブテンの光学的振動子強度分布.



図4-15 シス-2-ブテンの光学的振動子強度分布.



図 4-16 トランス - 2 - ブテンの光学的振動子強度分布.



図 4-17 C₄H₈異性体の光学的振動子強度分布.



図 4-18 異性体の平均光学的振動子強度分布からのずれ; C₄H₈異性体.

第5節 C₆H₁₂異性体

図4-19にシクロヘキサンの結果を示す. 光電子分光により測定され, ab initio分子軌道計算により帰属された各イオンの状態に対応するイオン化ポテ ンシャルの位置も示した.⁵⁾ RaymondaとSimpsonによる測定結果も示した.⁷⁾本研究の 値は, RaymondaとSimpsonの値に比べてかなり小さい. また,図4-20および図4-21 に1ーヘキセンとテトラメチルエチレンの結果を示す. C₃H₆やC₄H₈の異性体の場 合に比べて、全体として各々のピークや肩の現れ方の分子による違いが明確でな いように見える。図4-22から24に光学的振動子強度分布に直したものを示した。 また,図4-25にこれらをひとつの図にまとめて示した. C₃H₆やC₄H₈の場合に比べ て, それほどはっきりとはしないが, やはり25eV位より高エネルギー側で異性体 同志一致しているようである。一致が悪い原因は主に実験上の誤差によると思わ れる. 表4-3に振動子強度分布の総和と総電子数との比較を示した. 測定していな い高エネルギー側は, Jhanwarら⁹⁾によって求められた C_4H_{10} とThomasとMeath¹⁰⁾に よって求められたCH₄の光学的振動子強度分布から計算した第3節のC₃H₆の2倍の 値を使った.また、イオン化ポテンシャル以下の値としてシクロヘキサンは、 RaymondaとSimpsonの値を用い,⁷⁾他の分子についてはシクロヘキサンの値と同じと して計算した.結果は3%以内の誤差で総和則を満たしている.この誤差の値は, C₃H₆やC₄H₈に比べてやや大きい. 実験誤差の原因としては, C₃H₆やC₄H₈の試料が 常温で気体でありガスボンベから試料を導入したのに対し、 C₆H₁₂の試料は常温で 液体であり液体の蒸気(常温で蒸気圧100-200mHg)を使ったことが考えられる. このため, 圧力の制御が少し難しくなる. また, これらは吸収断面積が C₃H₆や C₄H₈に比べて大きいので試料圧をC₃H₆やC₄H₈に比べ低くする必要があったことも 圧力の誤差の原因として効いてきたのではないかと思われる.

表 4-3 C₆ H₁₂ 異性体の光学的振動子強度分布

波長/nm	シクロヘキサン	1ーヘキセン	テトラメチルエチレン
I.P.以下	0.862 ^{a)}		
I.P105	1.637	1.873	2.218
105- 35.5	23.668	24.614	22.923
35.5 >	20.502 ^{b)}	20.502 ^{b)}	20.502 ^{b)}
合計	46.67 ^{c)}	(47.85) ^{c)}	(46.51)
電子数	48	48	48

- a) Raymonda and Simpson(1967)⁷⁾
- b) Jhanwar et al.(1981)⁹⁾とThomas and Meath (1977)¹⁰⁾ のdf/dEから {df/dE(C_4H_{10})-df/dE(CH_4)} × 2 により 計算(本文参照).
- c) I.P.以下をシクロヘキサンのdf/dEを使って計算.



図4-19 シクロヘキサンの光吸収断面積;本研究(―), Raymonda and Simpson⁷⁾(…). 各イオンの状態に対応するイオン化ポテンシャ ルの位置も示した⁵⁾



図4-20 1-ヘキセンの光吸収断面積.



図4-21 テトラメチルエチレンの光吸収断面積.



図4-22 シクロヘキサンの光学的振動子強度分布.



図 4-23 1 - ヘキセンの光学的振動子強度分布.



図 4-24 テトラメチルエチレンの光学的振動子強度分布.



図 4-25 C₆H₁₂異性体の光学的振動子強度分布.

第6節 C₂H₆0異性体

図4-26と図4-27にエチルアルコールおよびジメチルエーテルの結果を示す. 光 電子分光により測定され, ab initio 分子軌道計算により帰属された各イオンの 状態に対応するイオン化ポテンシャルの位置も示した.⁵⁾Platzmanによって実験デ ータや総和則を使って見積られたエチルアルコールの値も示した.¹¹⁾全体的な形は 本研究のものと似ているが. 本測定では現れていない5つの大きなピークがある ことと, 60nm以下では値が大きいことが違う. 図4-27のジメチルエーテルで70nm から100nmに細かい構造が見られるが, これはその後の実験により試料に含まれて いた微量のN₂および0₂によるものであることが確認された.¹²⁾式(4-4)により, 光 学的振動子強度分布を計算した結果をエチルアルコール, ジメチルエーテルそれ ぞれ図4-28と図4-29に示す. また, 同じ図の中にこれらをまとめてプロットした ものを図4-30に示す.



図4-26 エチルアルコールの光吸収断面積;本研究(一), Platzman¹¹⁾(…). 各イオンの状態に対応するイオン化ポテンシャルの位置も示した.⁵⁾



図4-27 ジメチルエーテルの光吸収断面積. 各イオンの状態に対応するイオン化 ポテンシャルの位置も示した.⁵⁾70nmから100nmに見られる構造は不純物に よるものである. (本文参照)



図4-28 エチルアルコールの光学的振動子強度分布.



図4-29 ジメチルエーテルの光学的振動子強度分布.



図4-30 C₂H₆0異性体の光学的振動子強度分布.
第7節 C_aH_a0異性体

図4-31から図4-33にn-プロピルアルコール、イソプロピルアルコール、エチル メチルエーテルの結果をそれぞれ示す。光電子分光により測定され、ab initio 分子軌道計算により帰属された各イオンの状態に対応するイオン化ポテンシャル の位置も示した.⁵⁾図4-33のエチルメチルエーテルに見られる70nmから100nmにおけ る細かい構造はジメチルエーテルと同様に不純物によるものである. 式(4-4)から 計算した光学的振動子強度分布を図4-34から図4-36にそれぞれ示した. また、同 じ図の中にこれらをまとめてプロットしたものを図4-37に示す。光学的振動子強 度分布の相対的なエネルギー依存性は、およそ20eV以上のエネルギーではほとん ど同じになっている. これは今まで示してきた他の異性体と似ているが、それら に比べて絶対的な値はよい一致を示していない.表4-4に測定した範囲における光 学的振動子強度の和を示した。
nープロピルアルコールとイソプロピルアルコー ルの値は、エチルメチルエーテルより1.6から1.7も大きい。光学的振動子強度は 全てのエネルギー領域について和をとればThomas-Kuhn-Reicheの総和則により、 異性体同志同じになるはずであるから、エチルメチルエーテルの光学的振動子強 度の和はイオン化ポテンシャル以下と40eV以上で他の異性体より1.6から1.7大き くなければならない. しかし、1.6から1.7という値の違いはこのエネルギー領域 としては大き過ぎる. 他の分子からの類推で行けば, イオン化ポテンシャル以下 の光学的振動子強度の和は1以下と考えられる.3)このことからイオン化ポテンシ ャル以下の違いでこの違いを埋めるのは難しいと考えられる. Jhanwarらはn-アル カンについて,⁹⁾ ZeissらはH₂, N₂, O₂, NO, N₂O, NH₃, H₂Oについて,¹³⁾分子の光 学的振動子強度分布を構成原子の光学的振動子強度分布の和で表した場合につい て比べている。彼らの結果を考慮するならば、光学的振動子強度の和は40eV以上 で1.6から1.7も違うことはないと考えられる.よってこの違いは、測定誤差によ ると考えられる、この違いは、10%以下であり見積った誤差の範囲内である。 そこ で、測定した範囲内で光学的振動子強度の和が異性体同志等しいとして補正を行 ってみた. その結果を図4-38に示す. n-プロピルアルコールに等しくなるよう に定数倍した.これらは、25eV以上でほぼ等しくなり、他の異性体の結果と同様 になった. このことにより上で述べたことが正しいことが判る.

表 3-3. C₃H₈0異性体の光学的振動子強度分布

波長/nm	n-プロピルアルコール	イソフ・ロヒ。ルアルコール	エチルメチルエーテル
I.P105	0.79	0.85	0.98
105- 30	17.46	17.50	15.68
合計	18.25	18.35	16.66



図4-31 n-プロピルアルコールの光吸収断面積. 各イオンの状態に対応するイオン化ポテンシャル の位置も示した.⁵⁾この分子はC₁対称なので全ての分子 軌道はa.



図4-32 イソプロピルアルコールの光吸収断面積. 各イオンの状態に対応するイ オン化ポテンシャル の位置も示した.⁵⁾この分子はC₁ 対称なので全ての 分子軌道はa.



図4-33 エチルメチルエーテルの光吸収断面積. 各イオンの状態に対応するイオ ン化ポテンシャル の位置も示した.⁵⁾70nmから100nmに見られる構造は不 純物によるものである. (本文参照).



図 4-34 n-プロピルアルコールの光学的振動子強度分布.



図4-35 イソプロピルアルコールの光学的振動子強度分布.



図4-36 エチルメチルエーテルの光学的振動子強度分布.



図 4-37 C₃H₈0異性体の光学的振動子強度分布.



図4-38 補正したC₃H₈0の光学的振動子強度分布(本文参照).

第8節 まとめ

本研究で測定したC₃H₆, C₄H₈, C₆H₁₂, C₂H₆O, C₃H₈O異性体の14の分子全体について光吸収断面積を概観すると次のような共通点がある.

1)全体としてのピークは、70-80nmにある.

2) そのピークより短波長側は、ほとんど構造がなく皆よく似ている.

3) そのピークより長波長側は、各々の分子特有のピークや肩が出ている。

4)およそ50nmから短波長側は,異性体同志よく一致する。

本研究で調べたような分子については、50nmより短波長側では、ほとんど構成 原子の性質によって光吸収断面積あるいは光学的振動子強度分布は決まり、結合 の仕方の違いはあまり現れないといえる。結合の仕方による違いは、それより長 波長側に現れると考えられる。また、このことはC₃H₆、C₄H₈、C₆H₁₂異性体のそれ ぞれの断面積の値が異性体同志一致する領域において、その断面積の値をこれら の間で比べると、3:4:6と原子数の比になっていることからも支持される。

上のような異性体間の関係は、C,H、O以外の原子を含むものについても見つけ られるだろうが、その波長領域は原子により変わるはずである。特に、周期表上 で違う周期に属する元素を含むものについては、かなり変わってくるはずである。 今後、C,H、O以外の元素、特に第3周期およびそれ以上大きい原子番号の元素を 含む分子の異性体についても本研究のような観点からの測定を行ってゆくことは 非常に興味深く思われる。

また、この章で示した105nmより短波長側のデータは2次光の影響を含んでいる. 2次光の全光量に対する割合とイオン化効率がわかれば原理的には補正が可能で ある.しかし、本研究ではこの領域でのイオン化効率が求められなかったため補 正を行えなかった.求められていない部分のイオン化効率を適当に変化させ、10 5nm以上の波長領域での値とうまくつながるように決めようと試みたがうまく行か なかった.これは、求めた2次光の強度に誤差の多いことが一つの原因であると 思われる.2次光の強度を求めるときはイオンチェンバー以外の方法も併用する など補正の方法を検討して行く必要がある.

-115-

第4章 参考文献

- J. A. R. Samson, "Techniques of Vacuum Ultraviolet Spectroscopy" (Wiley, New York, 1967).
- 2) J. A. R. Samson, Handbuch der Physik, Vol.31,, W. Mehlhorn ed. (Springer, Berlin, 1982) p.123.
- 3) J. Berkowitz, "Photoabsorption, Photoionization, and Photoelectron Spectroscopy" (Academic Press, New York, 1979).
- 4) U. Fano and J. W. Cooper, Rev. Mod. Phys. <u>40</u>,441 (1968).
- 5) K. Kimura, S. Katsumata, Y. Achiba, T. Yamazaki, and S. Iwata, "Handbook of HeI Photoelectron Spectra of Fundamental Organic Molecules" (Japan Scientific Societies, Tokyo, 1980).
- 6) R. I. Schoen, J. Chem. Phys. <u>37</u>, 2032 (1962).
- 7) J. W. Raymonda and W. T. Simpson, J. Chem. Phys. <u>47</u>, 430 (1967).
- J. A. R. Samson, F. F. Marmo, and K. Watanabe, J. Chem. Phys. <u>36</u>, 783 (1962).
- 9) B. L. Jhanwar, W. J. Meath, and J. C. F. MacDonald, Can. J. Phys. <u>59</u> , 185 (1981).
- 10) G. F. Thomas and W. J. Meath, Mol. Phys. <u>34</u>, 113 (1977).
- R. L. Platzman, "Radiation Research 1966, Proceedings of the 3rd International Congress of Radiation Research Cortina d'Ampezzo, 1966", edited by G. Silini (North-Holland, Amsterdam, 1967) p.20.
- 12) 鴨崎 徹, 鵜飼正敏, 新坂恭士, 私信.
- 13) G. D. Zeiss, W. J. Meath, J. C. F. MacDonald, and D. J. Dawson, Mol. Phys. <u>39</u>, 1055 (1980).

第5章 イオン化効率

第1節 イオン化効率

イオン化ポテンシャル以上のエネルギーの光を分子が吸収した場合, 100%イオ ン化するとは限らない. それは, 単原子分子を除いて,^{*)}イオン化せずに中性のフ ラグメントに分解する過程があるからである. イオン化ポテンシャル以上のエネ ルギーを持つ離散的状態を超励起状態と呼ぶ. この状態に励起された分子は自動 イオン化(前期イオン化)するが, それと競争して解離し, 中性のフラグメント になる. このような過程で生ずる中性のフラグメントは, 放射線化学反応などで 重要である.¹⁻³⁾このような過程を調べる上で, イオン化効率は, 最も基本的な量 の一つである. ここで, イオン化効率ヵは次のような量を言う. つまりイオン化 の量子収率である.

生じたイオンの数

(5-1)

吸収した光子数

イオン化効率の測定は、いくつかのグループで測定が行われているが,⁴⁻¹¹⁾測定 されている分子の種類は十分とは言えない、また、分子によってイオン化効率が どのように変わるかなどについてはほとんど議論されていない.

本研究では、化学的に重要だが測定データの少ない14の分子について、イオン 化効率を105nmからイオン化ポテンシャルの範囲で測定し、データを拡充するとと もに分子による違いについて調べた.

*)前に述べたように,単原子分子でも100%イオン化しない場合がある. p.45.脚注参照.

-117-

第2節 データ解析

イオンチェンバーによる測定からイオン化効率(ヵ)は次の式で求められる.12)

$$\eta = \frac{\frac{i_{1}}{e}}{I_{0} \exp(-\mu L_{1})(1 - \exp(-\mu L))}$$
(5-2)

ここで、i₁は1番目のイオン収集電極からのイオン電流、 eは電子の電荷、I₀はイ オンチャンバーに入射した光の強度、L₁はイオンチャンバーの入口から1番目の 電極の先端までの距離、Lは1番目の電極の先端から2番目の電極の先端までの距 離である. μは吸収係数で次の式で表される.

 $\mu = (1/L) \ln(i_1/i_2)$ (5-3)

i₂は2番目のイオン収集電極からのイオン電流である. I₀はイオンチェンバーに イオン化効率がイオン化ポテンシャル以上で1となる希ガス原子, あるいは信頼 できるとされる測定値のあるNO^{8b)}を入れて測定し, 次の式で求める.

$$I_{0} = \frac{i_{1}/e}{\eta \cdot \exp(-\mu L_{1})(1 - \exp(-\mu L))}$$
(5-2')

このとき強度モニターからの電流(in)を同時に測定し、イオン化モニターの効率(k(λ))を求め、試料測定時のInは次の式で求める.

$$I_0 = k(\lambda) \cdot I_m$$
 (5-4)

測定は光吸収断面積と同様, 窓なしとLiF窓で行った. しかし, 窓なしの領域で は信頼性あるデータは得られなかったので, LiF窓を使って測定したデータのみを 以下示す. 窓なしで測定した場合良いデータが得られなかった原因としては第3 章で述べたように次のようなことが考えられる. すなわち, 1)イオンチェンバー の入口とモニターの間に吹き出る試料ガスの量を見積ることが難しいこと; 2)短 波長側では光イオン化で放出される電子のエネルギーが大きいため電極に十分捕 集仕切れなかったり,放出電子によるイオン化などがおこったりすることである. しかし,この領域のデータは将来ぜひ測定されるべきであり,今後,第3章で述 べた方法などにより測定ができるようにして行く必要がある. 第3節 結果と考察

得られたイオン化効率を図5-1から図5-14に示す. 他の研究者による測定のある 場合は一緒に載せた. また, 光電子分光により測定され, ab initio 分子軌道計 算により帰属された各分子軌道のイオン化ポテンシャルの位置も示した.¹³⁾

図 5-1と図 5-2にシクロプロパンおよびプロピレンの結果をそれぞれ示す. シク ロプロパンのイオン化効率は単調に増加している. 一方, プロピレンのイオン化 効率は120nm付近で極大をとり, 120nmから105nmにかけて少し減少し, そして再び 増加する. Schoen⁵⁾によるシクロプロパンのイオン化効率は本研究の結果より増 加が緩やかである. PersonとNicole^{9c)}によるプロピレンのイオン化効率は本研究 の結果とよく一致する. しかし, Samsonら^{6a)}による値は本研究の値より大きく出 ている.

図5-3から図5-6にブテンのイオン化効率を示す. これらはプロピレンのイオン 化効率とよく似た波長依存性を示すが再び増加し始める位置はプロピレンより長 波長側である. Samsonら^{6a)}による1-ブテンのイオン化効率は本研究の結果とよ い一致を示す. シス-2-ブテンのイオン化しきい値付近にみられる構造は、イ オン電流が小さかったために出たノイズによると思われる. Schoenら⁵⁾によるシ ス-2-ブテンのイオン化効率は本研究の結果より小さく、単調に増加している. 図5-7から図5-9にシクロヘキサン、1-ヘキセン、テトラメチルエチレンのイ

オン化効率をそれぞれ示す.シクロヘキサンのイオン化効率はシクロプロパンの それとよく似ているが、増加はシクロプロパンより緩やかである.1-ヘキセン のイオン化効率はプロピレンやブテンと同様な波長依存性を示すが再び増加し始 める位置はこれらより長波長側である.テトラメチルエチレンは、基準として使 ったNOよりイオン化ポテンシャルが低いので、イオン化効率はNOのイオン化ポテ ンシャルである134nmまでしか求めることができなかった.しかし、134nmより長 波長側では他のアルケンと同様の依存性を示した.

図 5-10と図 5-11にエチルアルコールとジメチルエーテルのイオン化効率をそれ ぞれ示す. エチルアルコールのイオン化効率はアルケンのイオン化効率と良くに ているが値自体はそれらより小さい. PersonとNicole^{9d)}の値は本研究の結果と似 たような波長依存性を示すが, 値は大きい. ジメチルエーテルはアルケンと似た ような波長依存性を示す. 図 5-12から図 5-14に n - およびイソプロピルアルコール, エチルメチルエーテルのイオン化効率の結果を示す. これらは, やはりアルケンと同じ様な波長依存性を示すが, アルコールの場合は極大と言うより肩が出るだけである.



図 5-1 シクロプロパンのイオン化効率;本研究(●), Schoen⁵⁾(O). 各イオンの状態に対応するイオン化ポテンシャルの位置も示した.¹³⁾



図5-2 プロピレンのイオン化効率;本研究(●), Schoen⁵⁾(O), Person and Nicole^{9c)}(-・-), Samson et al^{6a)}(…)・ 各イオンの状態に対応 するイオン化ポテンシャルの位置も示した.¹³⁾



図5-3 1ーブテンのイオン化効率;本研究(●), Samson et al.^{6a)}(-)



図5-4 イソブテンのイオン化効率. 各イオンの状態に対応するイオン化ポテンシャルの位置も示した.¹³⁾



図 5-5 シス-2-ブテンのイオン化効率;本研究(●), Schoen ⁵⁾(O). 各イオンの状態に対応するイオン化ポテンシャルの位置も示した.¹³⁾



図 5-6 トランス-2-ブテンのイオン化効率. 各イオンの状態に対応するイオン 化ポテンシャルの位置も示した.¹³⁾



図5-7 シクロヘキサンのイオン化効率. 各イオンの状態に対応するイオン化ポテ ンシャルの位置も示した.¹³⁾



図5-8 1-ヘキセンのイオン化効率.



図5-9 テトラメチルエチレンのイオン化効率.



図5-10 エチルアルコールのイオン化効率;本研究(●), Person and Nicole^{9d)}(一)・各イオンの状態に対応するイオン化ポテンシャルの位 置も示した¹³⁾



図5-11 ジメチルエーテルのイオン化効率. 各イオンの状態に対応するイオン化 ポテンシャルの位置も示した.¹³⁾



図5-12 n-プロピルアルコールのイオン化効率. 各イオンの状態に対応するイオ ン化ポテンシャルの位置も示した.¹³⁾この分子はC₁対称なので, 全ての分 子軌道はa.



図 5-13 イソプロピルアルコールのイオン化効率. 各イオンの状態に対応するイ オン化ポテンシャルの位置も示した.¹³⁾この分子はC₁対称なので,全ての 分子軌道はa.



図 5-14 エチルメチルエーテルのイオン化効率. 各イオンの状態に対応するイオ ン化ポテンシャルの位置も示した.¹³⁾

本研究で測定したほとんどの分子は、図5-1から図5-14で明らかなようにその測 定範囲内でピークあるいは肩が観測された。そして、図に示した各イオンの状態 に対応するイオン化ポテンシャルの位置とイオン化効率の波長依存性を比べてみ ると、2番目のイオン化ポテンシャルの近くでイオン化効率が再び増加し始めて いることがわかる。さらに、1番目のイオン化ポテンシャルと2番目のイオン化 ポテンシャルの間のエネルギー差に着目してみると、そのエネルギー差によりイ オン化効率の波長依存性が違っていることに気付く。表5-1に1番目と2番目のイ オン化のしきい値のエネルギー差を示す。これと図5-1から図5-14のイオン化効率 を比べてみると、1番目と2番目のイオン化ポテンシャルのエネルギー差が大

表 5-1 第1イオン化ポテンシャル(IP1)と第2イオン化ポテン シャル(IP2)のエネルギー差(ΔE)¹³⁾

	IP1	IP2	ΔE
シクロプロパン	10.60	11.30	0.70
プロピレン	10.03	12.31	2.28
イソプテン	9.45	11.81	2.36
トランスー 2 ーブテン	9.37	11.96	2.59
シスー2ーブテン	9.36	11.65	2.29
シクロヘキサン	10.32	10.93	0.61
エチルアルコール	10.64	12.18	1.54
ジメチルエーテル	10.04	11.91	1.87
n-プロピルアルコール	10.49	11.70	1.21
イソプロピルアルコール	10.42	11.71	1.29
エチルメチルエーテル	9.86	11.60	1.74

きいほど、ピークの存在がはっきりしてくる事がわかる. アルケンやエーテルの エネルギー差は大きくそれぞれ2.28eVから2.59eV、1.74eVから1.87eVである. こ の場合、はっきりとしたピークが出る. 一方、シクロプロパンとシクロヘキサン のエネルギー差はそれぞれ0.71eVと0.61eVと小さい. これらははっきりしたピー クや肩が見えず、単調に増加している. n-およびイソプロピルアルコールは上の 場合の中間で肩のみがでている. Berkowitzの総説に15種類の分子のイオン化効率 が載っているが、このような観点から見直してみるとほとんどの分子について同 様の傾向が見られる.⁴⁾では、このようなイオン化効率の波長依存性は、なぜ生ず るのであろうか.

イオン化効率はイオン化と中性フラグメントへの解離の競争で決まる. イオン 化ポテンシャル以上のエネルギーの光を吸収した分子(AB)は, 次のような過程で 減衰する.¹⁾

$$AB + h\nu \rightarrow AB^{+} + e^{-}$$
(5-5)

$$\rightarrow AB^{**} \rightarrow AB^{+} + e^{-} \qquad (5-6)$$

 $\rightarrow A + B \qquad (5-7)$

(5-5)の過程は、直接イオン化であり、他はイオン化ポテンシャル以上のエネルギ ーを持つ離散状態(AB^{**}; 超励起状態)への励起過程である. 超励起状態は、振 動励起、2電子励起、内殻励起などの形態でイオン化ポテンシャル以上の内部エ ネルギーを持っている.¹⁴⁾この状態からは、イオン化する過程((5-6); 自動イオ ン化、前期イオン化)と中性のフラグメントに分解する過程(5-7)がある. イオン 化効率は(5-5)と(5-6)の過程の起こる量子収率の和である. イオン化効率につい て詳しく議論するためには、超励起状態への励起の断面積、超励起状態のポテン シャル面、およびそこからの自動イオン化の速度などについて知る必要がある. しかし、これらについてはほとんどわかっていない. また、イオン化効率の分子 の違いについてはこれまでほとんど議論されていない. 本研究の結果について詳 しく議論するのは難しいが、ここで得られたイオン化効率の特徴について少し考 えてみる.

本研究で得られたイオン化効率では先に述べたように次のような特徴があった.

1) 測定した領域でほとんどの分子がピークあるいは肩を示し、再び増加し始める位置は2番目のイオン化ポテンシャルの近くである。

2)1番目のイオン化ポテンシャルと2番目のイオン化ポテンシャルのエネル ギー差が大きいほどピークがはっきり現れる.

このことは、イオン化しないで中性のフラグメントのできる過程(5-7)は、1番目と2番目のイオン化ポテンシャルの間で寄与が大きく、2番目のイオン化ポテンシャル以上のエネルギーでは(5-7)の過程に対し、他のイオン化の過程の寄与の方が大きくなるということを意味する.

図 5-15にいろいろなエネルギーにある超励起状態とイオン化のチャンネルについて示した.図 5-15を見てわかるように 1 番目のイオン化ポテンシャルと 2 番目のイオン化ポテンシャルの間の超励起状態に励起された分子 (AB**)はイオン化す



図 5-15 超励起状態からのイオン化過程

るチャンネルとして1個のチャンネルのみを持つ.

$$AB^{**} \rightarrow AB^{\dagger} + e^{-}$$
 (5-8)

しかし、2番目のイオン化ポテンシャル以上では次の2個のチャンネルがある。

$$AB^{**} \rightarrow AB^{+} + e^{-} \qquad (5-9)$$

$$\rightarrow AB^{*+} + e^{-} \qquad (5-10)$$

さらに、3番目のイオン化ポテンシャル以上なら次の3個のチャンネルがある。

$$AB^{**'} \rightarrow AB^{\dagger} + e^{-} \qquad (5-11)$$

$$\rightarrow AB^{*+} + e^{-} \qquad (5-12)$$

$$AB^{*'+} = - \qquad (5-12)$$

$$\rightarrow AB + e$$
 (5-13)

複数のイオン化の連続状態の中に埋もれた離散状態から自動イオン化が起こる場合,離散状態から連続状態へ移る幅(Γ)^{*)}は各々のイオン化の連続状態へ移る幅(Γ_i)の和になる.¹⁵⁾

 $\Gamma = \Sigma \Gamma$ (5-14)

このことから、イオン化のチャンネルが多いほど自動イオン化の速度が早くな ることがわかる.よって、1番目のイオン化ポテンシャルと2番目のイオン化ポ テンシャルの間にある離散状態(AB^{**})に比べ2番目のイオン化ポテンシャルと3 番目のイオン化ポテンシャルの間にある離散状態(AB^{**'})の方が、さらに3番目の イオン化ポテンシャル以上にある離散状態(AB^{**'}etc.)の方が、自動イオン化の

*) Γ / h が 自動 イオン化の速度になる.

速度は大きいと考えられる. 中性のフラグメントに分解する過程の速度が変わら ないとすれば、イオン化効率はイオン化ポテンシャルの位置で変化すると考えら れる.

ここで述べてきたことを使って、イオン化効率の波長依存性について見出され た2つの傾向について考えてみる.まず、ほとんどの分子のイオン化効率におい て2番目のイオン化ポテンシャルの位置の近くで立ち上がることは、2番目のイ オン化ポテンシャル以上では、(5-6)の自動イオン化の過程の速度が速くなるため と解釈できる.つまり、1番目と2番目のイオン化ポテンシャルの間の超励起状 態の場合、イオン化と中性フラグメントへの解離が同程度の速度となりイオン化 効率が1以下となるが、2番目のイオン化ポテンシャル以上ではイオン化の速度 が速くなり、ほとんどイオン化するようになるため2番目のイオン化ポテンシャ ルの位置の近くで立ち上がりそれ以降ではイオン化効率がほとんど1になると考 えられる.

さらに, 1 番目と2 番目のイオン化ポテンシャルの間のエネルギー差(ΔE) によって波長依存性が違うのは、1番目と2番目のイオン化ポテンシャルの間の エネルギーへ励起された時、1番目のイオン化ポテンシャルよりエネルギーが高 いほど、(5-7)の過程へ行く確率が大きくなるとすると説明できる。もしそうであ るならば,1番目のイオン化ポテンシャルから高いエネルギーに行くにつれ,イ オン化効率は小さくなる.しかし,2番目のイオン化ポテンシャルまで来ると, 上で述べたように自動イオン化の速度が速くなるため、イオン化効率は急に増加 する. これは, Δ E の大きい分子のイオン化効率の波長依存性であり, イオン化 効率のピークがはっきり出る場合である. ΔΕが小さくなってくると,イオン化 効率がエネルギーの増加と共に下がる前に,2番目のイオン化ポテンシャルにな ってしまい肩が出るだけか,もっとΔΕが小さいと単調に増加するのみとなる. 1 番目のイオン化ポテンシャルからエネルギーが大きいほど, (5-7)の過程へ行く 確率が大きくなるかどうかは明らかではない. しかし, 2番目のイオン化ポテン シャルに 収 束 す る Rydberg seriesは 2 番 目 の イ オ ン 化 ポ テ ン シ ャ ル に 近 付 く ほど 密になってくること, そのRydberg seriesのうち, 主量子数が大きい Rydberg stateほど(2 番目のイオン化ポテンシャルに近付くほど)自動イオン化の速度が 遅くなることが予想されることなどから、これらの状態に励起する過程が効いて

くるならば、ありえない事ではないと思われる。

以上、イオン化効率の波長依存性について議論したが、上で述べた事はまだ推 測に過ぎない. もっと確かな議論をするためには、より多くの分子について系統 的にデータを集めることと測定波長領域を広げることが重要である. そして、イ オン化効率だけでなく中性フラグメントを測定するなど、他の測定や理論的研究 なども参考にして行く事が必要であろう.
第5章 参考文献

- 1) R. L. Platzman, Vortex, <u>23</u>, 372 (1962).
- 2) S. Shida and Y. Hatano, Int. J. Radiat. Phys. Chem., <u>8</u>, 171 (1976) およびその引用文献.
- S. Leach, "Photophysics and Photochemistry in the Vacuum Ultraviolet"
 S. P. McGlynn et al. eds. (D. Reidel, Dordrecht, 1985) p.297.
- J. Berkowitz, "Photoabsorption, Photoionization, and Photoelectron Spectroscopy" (Academic, New York, 1979).
- 5) R. I. Schoen, J. Chem. Phys. <u>37</u>, 2032 (1962).
- 6) (a) J. A. R. Samson, F. F. Marmo, and K. Watanabe, J. Chem. Phys. <u>36</u> , 783 (1962).
 - (b) G. N. Haddad and J. A. R. Samson, J. Chem. Phys. <u>84</u>,6623 (1986).
- 7) (a) G. R. Cook and P. H. Metzger, J. Opt. Soc. Am. <u>54</u>, 968 (1964).
 - (b) P. H. Metzger and G. R. Cook, J. Chem. Phys. <u>41</u>, 642 (1964).
 - (c) G. R. Cook, P. H. Metzger, and M. Ogawa, J. Opt. Soc. Am. <u>58</u>,129 (1968).
 - (d) P. H. Metzger, G. R. Cook, and M. Ogawa, Can. J. Phys. <u>45</u>, 203 (1967).
- 8) (a) K. Watanabe, J. Chem. Phys. <u>22</u>, 1564 (1954).
 - (b) K. Watanabe, F. M. Matsunaga, and H. Sakai, Appl. Opt. <u>6</u>, 391 (1967).
 - (c) T. Nakayama and K. Watanabe, J. Chem. Phys. <u>40</u>, 558 (1964).
 - (d) K. Watanabe and A. S. Jursa, J. Chem. Phys. <u>41</u>, 1650 (1964).
- 9) (a) J. C. Person, J. Chem. Phys. <u>43</u>, 2553 (1965).
 - (b) J. C. Person and P. P. Nicole, J. Chem. Phys. <u>49</u>, 5421 (1968).
 - (c) J. C. Person and P. P. Nicole, J. Chem. Phys. <u>53</u>, 1767 (1970).
 - (d) J. C. Person and P. P. Nicole, j. Chem. Phys. <u>55</u>, 3390 (1971).
 - (e) J. C. Person, Radiat. Res. <u>52</u>, 1 (1972).
- N. Wainfan, W. C. Walker, and G. L. Weissler, Phys. Rev. <u>99</u>, 542 (1955).

- 11) D. H. Katayama, R. E. Huffman, and C. L. O'Bryan, J. Chem. Phys. <u>59</u>, 4309 (1973).
- 12) J. A. R. Samson, "Techniques of Vacuum Ultraviolet Spectroscopy" (Wiley, New York, 1967).
- 13) K. Kimura, S. Katsumata, Y. Achiba, T. Yamazaki, and S. Iwata, "Handbook of HeI Photoelectron Spectra of Fundamental Organic Molecules" (Japan Scientific Societires, Tokyo, 1980).
- 14) Y. Hatano, Comments At. Mol. Phys. <u>13</u>, 259 (1983).
- 15) U. Fano, Phys. Rev. <u>124</u>, 1866 (1961).

第6章 光学近似による放射線分解 初期収率の計算

第1節 光学近似

光吸収断面積あるいはそれから求められる光学的振動子強度分布は,光と物質の相互作用に関する基本的な量としてだけでなく,放射線によって引き起こされる1次的,2次的過程を理解していく上でも重要なことは,序論でも述べた.ここでは本研究で求めた光学的振動子強度を用いて,このような問題への応用を試みる.すなわち,光学近似と呼ばれる方法を用いて,放射線分解の初期収率の見積りを行い,その問題点などについて考える.

放射線によって引き起こされる化学反応は、放射線によって生ずる2次電子、 それとの衝突によるイオン化によって生ずる3次電子、さらに4次電子など広い エネルギー範囲にわたる電子との衝突による「励起」(イオン化も含む)によっ て始まる.このような過程は、光による励起に比べかなり複雑である.このよう な、電子によって生ずる最初の「励起」をprimary activationと呼ぶ.今、エネル ギーT₀の放射線が、単位体積あたり分子N個の密度である物質に入射したとする. その時,励起状態sにN_g個の分子が励起されるとすると、N_gは次式で求められる.¹⁾

$$N_{s} = N \int_{E_{s}}^{T_{0}} Q_{s}(T) y(T) dT$$
(6-1)

ここで、 E_s はs状態の励起エネルギー、 Q_s (T)はエネルギーTの電子によるs状態への励起断面積である、y(T)は減速スペクトルと呼ばれる関数で、エネルギーT~T+dTの電子が通過する飛跡の長さの和を表す.²⁾N_sを求めてゆく上で問題となるのは、 $Q_s(T)$ の値である、 $Q_s(T)$ が解っていればy(T)はいろいろな方法で求められる.³⁾

Betheの理論によると、十分速い荷電粒子によって分子が光学的に許容された励起状態sに励起される全断面積は次の式で書ける.¹⁾

$$Q_{s} = \frac{4\pi a_{0}^{2} z^{2}}{T/R} \cdot \frac{f_{s}}{E_{s}/R} \cdot \ln(4c_{s}T/R)$$
(6-2)

ここで、 a₀はBohr半径、 zは入射粒子の荷電数、 Tは荷電粒子と同じ速さで運動 する電子の運動エネルギーで、 T=(荷電粒子の運動エネルギー)× (m/M) である. ここで、 mは電子、 Mは入射粒子の質量である. また、 E_sは励起エネルギー、 c_sは 散乱の角分布に関係する量であり、 RはRydbergエネルギーである.

この式は、導くのにBorn近似を使っているため、高いエネルギーでしか成り立たない.しかし、この式を低エネルギーまで成り立つとして(6-1)式にいれると、 N_sがf_s/E_sにだいたい比例することがわかる、そこでN_sを次のような式で近似して 放射線による初期励起の収率を求めることができる.これを光学近似と呼ぶ.^{1,4)}

$$N_s = const. \times f_s / E_s$$
 (6-3)

const.は定数である. 第1章(1-6)式を使えば, 基底状態から励起状態sへの双極 子行列要素の平方 M_s^2 を使って次式のように書き換えることもできる.

$$N_s = const. \times M_s^2$$
 (6-3')

s状態の初期G値(吸収エネルギー100eVあたり生ずる個数)をg^{*)}とすると g_s = C x M²_s (6-4)

となる. ここで、 Cは定数である. Cは、 W値(放射線によりイオン1個を生ずるの に必要な平均のエネルギー)を用いて決めることができ、 これを用いて g を絶対 値化することができる.

イオン化のG値, G_iとW値の関係は次式で表せる.

$$G_{i} = 100/W$$
 (6-5)

*)理論的に求めたG値を小文字のgで表すことにする.

(6-4)式でイオン化のG値が求められるとすると、Cは次式で求められる.

$$C = \frac{100}{M_i^2 \cdot W}$$
(6-6)

ここで、 M_i²は全てのイオン化に相当する双極子行列要素の平方である.

光学近似は、高エネルギーでしか成り立たない(6-2)式を、低エネルギーまで成 り立つとしたことが問題である.しかし、おもな生成物に関してはそれほど誤っ た値は与えないとされている. 第2節 超励起状態からの中性フラグメントの生成

多原子分子ABが放射線によりイオン化ポテンシャル以上のエネルギーを受け 取ったとする. そのとき, 次のような過程が生する.



(6-7)の直接イオン化の他に, 超励起状態(AB^{**})へ励起される過程がある. 超励起 状態へ励起した分子は(6-8)のように自動イオン化するほか, (6-9)のようにイオ ン化せず中性のフラグメントに分解するものがある. Platzmanは多原子分子にお いて直接イオン化の割合δは1に比べて小さく, (6-8)と(6-9)の競争過程が実在 するだろうと予言した.⁴⁾δを実際に見積るのは難しい. しかし, (6-7)と(6-8)の 和, すなわちイオン化効率(η)は本研究で測定したように求めることができる.

前節で述べたような光学近似を使い、上のような放射線分解の初期過程に関す る定量的な見積りを行ってみる。光学近似によってあるチャンネルsに分解する過 程の収量g_sは(6-4)、(6-6)式を使うと次のようになる。

$$g_{s} = \frac{100}{W} \cdot \frac{M_{s}^{2}}{M_{i}^{2}}$$
 (6-10)

ここで, M²は次のような式で表される.

$$M_{s}^{2} = \int \phi_{s}(E) - \frac{R}{r} dE \qquad (6-11)$$

$$E_{s}^{2} = \int e_{s}^{2} dE \qquad (6-11)$$

 ϕ (E)は分子がEのエネルギーを受け取ったとき、 sに分解する確率である. また、 M_i^s M $_i^2$ は同様に次式で求めることができる. η (E)はイオン化効率である.

$$M_{i}^{2} = \int \eta (E) - \frac{dF}{dE}$$

$$IP E dE$$
(6-12)

籏野らはいくつかの炭化水素について(6-9)の過程の収量を(6-10)~(6-11)式 を用い計算している.⁵⁾この場合, φ_c(E)は次のようにおく.

 $\phi_{\rm S}({\rm E}) = 1 - \eta_{\rm C}({\rm E})$ (6-13)

(6-9)の収量をg_dとすると, 次のようになる.

$$g_{d} = \frac{100}{W} \cdot \frac{M^{2}_{d}}{M^{2}_{i}}$$
 (6-14)

M²は次式のようである.

 $M_{d}^{2} = \int_{IP}^{\infty} \frac{R \, df}{E \, dE}$ (6-15)

本研究で求めたdf/dE、 η (E)を使って上と同様の計算を試みた. 籏野らは, M_i^2 としては他の測定による値⁶⁾を用いたが, ここでは M_i^2 についても計算した. 計算を行う上で,本研究で測定していない範囲のデータ,すなわち約30nm以下の波長のdf/dEおよび105nm以下の波長の η (E)が必要となる. η (E)については図6-1のように直線で外挿して η (E)=1となったところより上では η (E)=1とした. ただし,テトラメチルエチレン, $C_2H_6^0$, $C_3H_8^0$ については外挿し難かったので C_3H_6 , C_4H_8 , シクロヘキサン, 1 ーヘキセンについてのみ計算を行った. また,短波長側のdf/dEの測定していない範囲については, ThomasとMeath, ⁷⁾Jhanwar6⁸⁾によるメタンとn-アルカンのdf/dEから次式を用いて計算した.



図 6-1 イオン化効率の外挿. 点線が外挿した部分. (a)シクロプロパン, (b)プロピレン, (c) 1 - ブテン, (d)イソブテン.



図 6-1 イオン化効率の外挿, 点線が外挿した部分, (e)トランス-2-ブテン, (f)シス-2-ブテン, (g)シクロヘキサン, (h)1-ヘキサン.

この式は, 次の(4-4)式が成り立つとすれば成立する.

$$\begin{array}{cccc} \infty & df & \infty & df & \infty & df \\ \int & -(C_n H_{2n}) dE &= \int & -(C_{n+1} H_{2n+4}) & dE & -\int & -(CH_4) & dE \\ E & dE & E & dE & E & dE \end{array}$$
 (4-4)

第4章での議論からこの仮定は妥当であると思われる. これらの論文では振動子 強度分布は, あるエネルギー範囲(E_i、E_{i+1})の和として与えられている. そこで実 際には次のように計算を行った.

ここで、 <E>=(E_i + E_{i+1})/2である. また、 E>10⁴ eVは無視した. SantarとBednarは (6-15)のような近似を使うときの誤差を推算している.⁹ <E>とム (= E_{i+1}-E_i)の 比が変わった時、誤差がどのように変わるか調べている. 本研究の場合, このエ ネルギー間隔では(6-15)の近似にともなう誤差は他の誤差に比べ無視できると考 えられる. また, E > 10⁴ eVの寄与はほとんど無視できる.

計算結果を表6-1に示す、本研究で計算した M²_d g_dは、 簱野らの値に比べ約1/2 から1/3と小さい. この違いは、主に n (E)の違いによると思われる. 図6-2から6 -9にこれらの計算に使った励起スペクトルと、 籏野らのそれを比べてみた. 中性 フラグメントへの解離の励起((1-n)・R/E・df/dE)が本研究のものに比べ籏野らの 方がかなり高エネルギー側まで伸びていることがわかる. つまり、 n が高エネル ギー側まで、なかなか1にならない. この違いは、本研究では測定していない範 囲の n を直線で外挿してしまったことが一つの原因とも考えられる. しかし、 籏

表6-1 光学近似により求めた双極子行列要素と収率

	M ²	M ² _i		M ² d		Ŵ	gd	
		-	a)		b)	. :		b)
cyclopropane	10.648	10.075	10.2	0.573	2	23.7 ^{C)}	0.24	0.9
propylene	10.372	9.549	12.0	0.822	2.4	24.8 ^{d)}	0.35	0.8
1-butene	14.360	13.355	15.3	1.005	2.7	24.4 ^{d)}	0.31	0.7
isobutene	14.572	13.423		1.149		24.4 ^d)	0.35	
trans-2-butene	15.514	14.051	15.5	1.463		23.9 ^{d)}	0.44	
cis-2-butene	15.270	14.088	16.7	1.183	2.7	23.6 ^{c)}	0.36	0.7
cyclohexane	21.668	20.208		1.460		22.7 ^{e)}	0.32	
1-hexene	22.632	20.374		2.258		$(24)^{f}$	(0.46)	

a)B. L. Schram et al. (1966)により, 高速電子線による全イオン化断面積から 求めた値.⁶⁾ Hatanoらは M²_iとしてこの値を用いた.⁵⁾ b)Hatanoら.⁵⁾ c)R. M. LeBlanc and J. A. Herman (1966).¹²⁾ d)G. G. Meisels (1964).¹³⁾ e)P. Alder and H. K. Bothe (1965).¹⁴⁾ f)他の分子のW値から類推した値.





図 6-2 シクロプロパンの励起スペクトル; (a)本研究, (b) 籏野ら.5)



図 6-3 プロピレンの励起スペクトル; (a)本研究, (b)籏野ら.5)



図 6-4 1 - ブテンの励起スペクトル.



図 6-5 イソブテンの 励起スペクトル.



図6-6 トランス-2-ブテンの励起スペクトル.



図 6-7 シス-2-ブテンの励起スペクトル; (a)本研究, (b) 籏野ら.5)



図6-8 シクロヘキサンの励起スペクトル.



図 6-9 1-ヘキセンの励起スペクトル.

野らが1960年代に用いたデータ自体にもかなり問題があると思われる. 表 6-2に本 研究の値から計算した M_{i}^{2} , 籏野らの用いたdf/dEとっを使い, その範囲より高エネ ルギー側では本研究と同様にして求めた値, 高速電子線によって求めた値⁶⁾を示 した. 本研究で求めた M_{i}^{2} はシクロプロパンではSchranらの値⁶⁾とよく一致してい る. プロピレンはSchranのの値⁶⁾が我々のものより25%程度大きい. 1 ーブテン, トランスー2 ーブテン, シスー2 ーブテンはSchranらの値⁶⁾が10-15%大きめにな っている. 一方, 籏野らの用いたデータをつかった M_{i}^{2} は高速電子線から求めたも のに比ベシクロプロパンは10%程度小さいだけだが, プロピレン, シスー2 ーブテ ンは40-50%小さい. シスー2 ーブテンの値はSchoenの値を使っているが,¹⁰⁾第4章 でも述べたようにこのdf/dEの値は小さすぎると考えられる. このため, M_{i}^{2} も小さ くなったのだろう. 他のふたつは使っているヵが小さいためと思われる. 高速電

表 6-2 光学近似により求めたイオン化の

双極子行	列要素	(M_i^2)			
		a)	b)	c)	
cyclopropane	10.075	10.2	8.1	9.2	
propylene	9.549	12.0		7.4	
l-butene	13.355	15.3			
isobutene	13.423				
trans-2-butene	14.051	15.5			
cis-2-butene	14.088	16.7	9.5	10.4	
cyclohexane	20.208				
l – h e x e n e	20.374				

a)B. L. Schram et al. $(1966)^{6}$ が、高速電子線による全イオン化断面積から 求めた値.⁶⁾ Hatanoらは M_i^2 としてこの値を用いた.⁵⁾

b)B. L. Schram et al. (1966)⁶⁾が, R. I. Schoen (1962)¹⁰⁾のデータより計算 した値.

c)R. I. Schoen (1962)¹⁰⁾のデータから計算.

子線で求めた M²_iがどのくらい正しいか問題である.しかし, Berkowitzが計算して 比べている結果をみると,¹¹⁾高速電子線で求めた M²_iと比べることは意味があると思 われる.比較的信頼できると思われる値を使って計算した M²_iは,高速電子線から 求めた M²_iとおよそ10% 以内で一致している.しかも,本研究の値と同様に,高速 電子線から求めた値より小さめに出ている.このことから,高速電子線の実験か ら求められた値に近い本研究の値の方が正しい値に近いように思える.しかし, 比較したものが少なく,結論を出すことはできない.今後,いろいろな分子に関 して,特にヵに関する信頼できるデータの測定が必要であるということが,むし ろここにおける重要な結論である.

放射線分解の初期収率を計算するには、(6-1)式のQ_s(T)とy(T)が求められれば よいわけである. しかし、 Q₅(T)のデータが量的にも質的にも十分でないため、 そ のような計算ができる分子は限られている.3) そのため、ここでは近似的に初期収 率を見積る方法のひとつである光学近似を用いて計算を行ったわけである。光学 的振動子強度分布のデータは、このような光学近似による計算だけでなく、Q(T)などの見積りや評価などにも使われ、 序論でも述べたように放射線作用を理解し てゆくために不可欠なデータである。今後もこれらのデータの収集と評価が行わ れてゆく必要がある.データの収集と評価が行われてゆく上で,特に,岡崎,佐 藤, 大野らの研究について考えてみる必要がある. 彼らは, 電子による励起 断面積を二体衝突理論(Binary-Encounter-Collision-Theory)により求め、多くの 分子についてG値を計算してW値などと比較している。このような比較的簡単な 近似を使ったにも関わらず計算値と実験値は割合い良い一致をみせている。断面 積の実験値があるH₂でこの近似で計算した値との比較がされているが、それほど 4 17) よい一致は見られない. 2 のように余り良くない断面積のデータから, なぜ実験 値と合う結果が得られるのか興味深い。放射線作用を理解して行く上でどういう データのどういう部分(相対的な形が重要か、あるエネルギー領域の絶対値が重 要なのかなど)が効いてくるのか、検討してみることも必要だろう.

第6章 参考文献

- R. L. Platzman, "Radiation Research, Proc. 3rd International Congress of Radiation Research, Cortina d'Ampezzo, 1966", G. Silini ed., (North-Holland, Amsterdam, 1967) p.20.
- 2) L. V. Spencer and U. Fano, Phys. Rev., <u>93</u>, 1172 (1954).
- 3) D. A. Douthat, in "Radiation Research, Proceedings of 6th International Congress on Radiation Research", S. Okada et al. eds., Tokyo, 1979, p.89.
- 4) R. L. Platzman, Vortex, 23, 372 (1962).
- 5)(a) Y. Hatano, S. Shida, and M. Inokuti, J. Chem. Phys., <u>48</u>, 940 (1968).
 - (b) Y. Hatano, S. Shida, and S. Sato, Bull. Chem. Soc. Japan, <u>41</u>, 1120 (1968).
 - (c) Y. Hatano, Bull. Chem. Soc. Japan, <u>41</u>, 1126 (1968).
 - (d) S. Shida and Y. Hatano, Int. J. Radiat. Phys. Chem., 8, 171(1976).
- 6) B. L. Schram, M. J. van der Wiel, F. J. de Heer, and H. R. Moustafa, J. Chem. Phys., <u>44</u>, 49, (1966).
- 7) G. F. Thomas and W. J. Meath, Mol. Phys., <u>34</u>, 113 (1977).
- B. L. Jhanwar, W. J. Meath, and J. C. F. MacDonald, Can. J. Phys., <u>59</u>, 185 (1981).
- 9) I. Santar and J. Dednar, Radiat. Phys. Chem., <u>15</u>, 667 (1980).
- 10) R. I. Schoen, J. Chem. Phys., <u>37</u>, 2032 (1962).
- J. Berkowitz, "Photoabsorption, Photoionization, and Photoelectron Spectroscopy" (Academic, New York, 1979).
- 12) R. M. LeBlanc and J. A. Herman, J. Chim. Phys., <u>63</u>, 1055 (1966).
- 13) G. G. Meisels, J. Chem. Phys., <u>41</u>, 55 (1964).
- 14) P. Alder and H. K. Bothe, Z. Naturforsch, 20a, 1700 (1965).
- 15) 佐藤伸, 放射線化学, 27,2 (1979)およびその引用文献.
- 16) K. Okazaki, M. Yamabe, and S. Sato, Bull. Chem. Soc. Jpn., <u>50</u>, 1409 (1977), and references cited therein.

17) K. Okazaki and S. Sato, Bull. Chem. Soc. Jpn., <u>48</u>, 3523 (1975).

第7章 総括

本研究では、炭化水素、アルコール、エーテルなどの簡単な有機分子異性体の 真空紫外領域における光吸収断面積(それから求められる光学的振動子強度分布) およびイオン化効率を、シンクロトロン放射光を光源とし、イオンチェンバーに より以下の目的で測定を行った。

1)きわめて不足しているこれらのデータを測定すること.

2)得られた結果が分子によってどのように異なるかについて明らかにすること、 このような観点から、特に異性体について測定することを提起し、化学結合 の仕方の違いによる相違を調べること。

3)得られたデータを放射線化学の問題に適用し、その問題点を明らかにすること.

4)シンクロトロン放射光による光吸収断面積およびイオン化効率の測定系を確 立し、測定法の問題点を明らかにすること.

本研究で得られた結果をまとめると次のようになる.

- 1) C₃H₆異性体(シクロプロパン、プロピレン)、C₄H₈異性体(1-ブテン、イ ソブテン、シス-2-ブテン、トランス-2-ブテン)、C₆H₁₂異性体(シク ロヘキサン、1-ヘキセン、テトラメチルエチレン)、C₂H₆0異性体(エチル アルコール、ジメチルエーテル)、C₃H₈0異性体(n-プロピルアルコール、イ ソプロピルアルコール、エチルメチルエーテル)の14の分子について光吸収 断面積および光学的振動子強度分布(約30nmから各分子のイオン化ポテンシ ャル(120nm~150nm))、イオン化効率(105nmから各分子のイオン化ポテン シャル)をシンクロトロン放射光を光源とし、イオンチェンバーにより求め ることができた.これらのデータのほとんどは、本研究で初めて測定された もの、あるいは測定値があっても本研究の測定に比べ、限られた波長でしか 測定されていなかったものである.
- 2)得られた光吸収断面積(光学的振動子強度分布)を比べることにより,これ らの分子に共通する以下のような新しい特徴を見いだした.すなわち,光吸

-164-

収断面積は、およそ50nmより短波長側では異性体同志等しくなり、それより 長波長側ではそれぞれの分子特有のピークや肩が観測された。50nmより短波 長側では、光吸収断面積は構成原子の性質により決まり、結合の仕方による 違いは、それより長波長側で現れると考えられる。

- 3)得られたイオン化効率を比べることにより、イオン化効率の波長依存性と各分子の1番目と2番目のイオン化ポテンシャルのエネルギー差(△E)の間に強い関連があることを見いだした、すなわち、ほとんどの分子のイオン化効率はイオン化しきい値から立ち上がり、ピークを持った後少し減少し、再び増加するが、△Eが大きいほどピークがはっきり現れることがわかった、△Eが小さくなるにつれピークから肩のみ現れるようになり、シクロアルカンのように△Eが小さい場合は、ピークや肩は現れず単調に増加する、ピークから下がった後増加し始める位置は、2番目のイオン化ポテンシャルの近くであることもわかった。
- 4)得られた振動子強度分布とイオン化効率を用い、光学近似による超励起状態からの中性フラグメント生成の放射線分解初期収率の計算を行った、以前、 籏野らにより行われた計算などとの比較により、信頼性のあるデータの必要

性,特に信頼できるイオン化効率のデータが必要であることを示した.

5)シンクロトロン放射光を光源とし、イオンチェンバーを用いた光吸収断面積、 イオン化効率の測定系を確立し、測定上の問題点を指摘した。

以上,本研究において所期の目的は達成されたと考えられる.

今後、より多くの分子について、より広いエネルギー領域にわたる光学的振動 子強度分布およびイオン化効率のデータの蓄積が望まれる. そして、単に測定さ れるだけでなく、PlatzmanやMeathらの研究のような総和則によるデータの評価お よび補正の研究も行われるべきである. また、本研究のように系統的に分子を変 えて測定を行う研究、DillonとInokutiによる振動子強度分布の解析表示の研究な どは、測定が行われていない分子、測定の行われていない波長領域のデータなど を見積る方法として、より一層重要性を増すと思われる.

結 語

終りにあたり,卒業研究以来5年半,そして北海道大学に就職後もご指導いた だきました籏野嘉彦教授に深く感謝します.

新坂恭士博士には、ほとんどのマシンタイムに参加していただき、親切にご指導、ご協力いただきました。博士のご助言、ご協力がなかったら、本研究は行えなかったでしょう。

佐々木泰三前施設長,高良和武元施設長を初めとするKEK・PFのスタッフ の皆様,ユーザーグループの皆様に深く感謝します.特に,柳下明博士,伊藤健 二博士には,真空技術や測定技術などいろいろご指導,ご助言いただきました. また,田中健一郎助教授,PF滞在中実験にご協力いただいた中国科学技術大学 の張允武副教授にも感謝します.筑波大学の森岡弓男助教授,東京大学朽津研究 室の永田敬博士,植松真司博士(現在NTT厚木通研),福田芳男博士(現在花王栃 木研)には特に研究の初期の段階でご助言,ご協力いただきました.

また,実験を行うにあたりご協力いただきました東京工業大学籏野研究室の吉 見透氏(現在住友化学工業),広中克行氏(現在ソニー),鵜飼正敏博士(現在 学振特別研究員,KEK・PF),新井眞博士(現在日立中研),森田信氏(現 在NEC),中沢秀伸氏(現在旭化成),木村淳氏(現在住友電工),田中寧氏 (現在ソニー),吉田拓真氏(現在日立製作所),鴨崎徹氏,長岡技術科学大学 の伊藤義郎博士,京都大学化研の伊吹紀男博士に感謝します.

山崎秀郎博士をはじめ,実験に参加していただいた以外の東工大籏野研の皆様 にも有形無形のご協力をいただきました.

本論文には直接は結び付いていませんが東大物性研のSOR-RINGでも実験をする機会を得ました。そこでの経験は本研究を行う上で非常に役に立ちました。 磯山悟朗博士, 浅岡聖二博士, 西村弘志博士ほかSOR-RINGのスタッフの皆様に感謝します.

最後に、本研究を続けることをご承認いただき、またいろいろご助言いただき ました吉田宏教授、小笠原正明助教授、市川恒樹講師ほか北海道大学工学部工業 物理化学講座の職員、学生の皆様に心から感謝いたします。

1988年1月

小家均

-166-