



HOKKAIDO UNIVERSITY

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
Degree Grantor	Tokyo Institute of Technology
Degree Name	博士(理学)
Issue Date	1988-06-30
Doc URL	https://hdl.handle.net/2115/32897
Type	doctoral thesis
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	1
第2節 光学的振動子強度分布（定義とその特徴）	3
第3節 光学的振動子強度分布（研究の現状）	10
第4節 シンクロトロン放射光	17
第5節 本研究の目的	24
参考文献	25

第2章 実験

第1節 Photon Factory BL-12A	30
第2節 イオンチェンバー	38
第3節 試料	41
参考文献	42

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	43
第2節 イオン電流の電圧依存性	46
第3節 光量の測定	48
第4節 光吸収断面積とイオン化効率の測定	51
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	61
参考文献	64

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	66
第2節 データ解析と誤差	67
第3節 C_3H_6 異性体	70

第4節	C_4H_8 異性体	-----	78
第5節	C_6H_{12} 異性体	-----	90
第6節	C_2H_6O 異性体	-----	99
第7節	C_3H_8O 異性体	-----	105
第8節	まとめ	-----	115
参考文献	-----	-----	116

第5章 イオン化効率

第1節	イオン化効率	-----	117
第2節	データ解析	-----	118
第3節	結果と考察	-----	120
参考文献	-----	-----	141

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	-----	143
第2節	超励起状態からの中性フラグメントの生成	-----	146
参考文献	-----	-----	162

第7章 総括

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

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、物質の電氣的、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、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 $-mg_s dx(t)/dt$ 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、 $E(t) = \exp(-i\omega t)$ 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。

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

上の式を解き、分極率 $\alpha(\omega)$ を求めると次の式のようなになる。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。

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

(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、 $\alpha(\omega)$ はその重ね合わせで表せるとすると次のようになる。

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

*)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 $\alpha(\omega)$ 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。

$$f_s = \frac{2m\omega_s}{\hbar} \left| \langle s | \sum_j x_j | 0 \rangle \right|^2 \quad (1-4)$$

ここで $\left| \langle s | \sum_j x_j | 0 \rangle \right|^2$ 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。

$$\omega_s = E_s / \hbar \quad (1-5)$$

ここで簡単のため、 f_s を次のように書くことにする。

$$f_s = (E_s/R) \cdot M_s^2 \quad (1-6)$$

RはRydbergエネルギー、

$$R = me^4/2\hbar^2 = 13.605804 \text{ eV} \quad (1-7)$$

M_s^2 は原子単位で測った双極子行列要素の平方である。

$$M_s^2 = \left| \langle s | \sum_j x_j | 0 \rangle \right|^2 / a_0^2 \quad (1-8)$$

ここで a_0 はボーア半径である。

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

(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。

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

ここで、

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

と定義する。連続状態のエネルギーを E とし、その量子数の組を Ω と表した。

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

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 $df(\omega')/d\omega'$ ($=\hbar \cdot df/dE$) を使って次のように書き換える。

$$\alpha(\omega) = e^2/m \cdot \int_0^\infty \frac{df(\omega')/d\omega'}{\omega'^2 - \omega^2 - ig(\omega')\omega} d\omega' \quad (1-13)$$

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。

$$df/dE \rightarrow df/dE + \sum_s f_s \delta(E-E_s) \quad (1-14)$$

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

$$\alpha(\omega) = \frac{e^2}{m} P \int_0^{\infty} d\omega' \frac{df(\omega')/d\omega'}{\omega'^2 - \omega^2} + i\pi \frac{e^2}{m} \frac{1}{2\omega} \frac{df(\omega)}{d\omega} \quad (1-15)$$

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。

$$\varepsilon = (n + ik)^2 \quad (1-16)$$

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。

$$\varepsilon = 1 + 4\pi N \alpha(\omega) \quad (1-17)$$

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、 $\text{Im}(\quad)$ は虚数部分を表す。

$$\begin{aligned} \sigma_t &= 2(\omega/c) \cdot k/N \\ &= 2(\omega/c) \cdot \text{Im}(\varepsilon^{1/2})/N \\ &= 4\pi(\omega/c) \cdot \text{Im}(\alpha(\omega)) \end{aligned} \quad (1-18)$$

ここで、 $\varepsilon \sim 1$ より、

$$\begin{aligned} \varepsilon^{1/2} &= (1 + 4\pi \alpha(\omega) N)^{1/2} \\ &\doteq 1 + 2\pi \alpha(\omega) N \end{aligned} \quad (1-19)$$

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。

$$\begin{aligned} \sigma_t &= 2\pi^2 e^2 / mc \cdot df/d\omega \\ &= \pi e^2 h / mc \cdot df/dE \end{aligned} \quad (1-20)$$

数値を代入すると次のようになる。

$$\sigma_t(\text{Mb}) = df/dE(\text{eV}^{-1}) \times 1.097618 \times 10^2 \quad (1-20')$$

ただし, $1\text{Mb} = 10^{-18} \text{cm}^2$ 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。

$$\int_{E_1}^{\infty} df/dE \cdot dE = Z \quad (1-21)$$

つまり, 第一励起エネルギー (E_1) 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。

$$S(r) = \int_{E_1}^{\infty} (E/R)^r df/dE \cdot dE \quad (1-22)$$

$S(r)$ は,

$$S(0) = Z \quad (1-21')$$

のほかに,

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

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

$$n(\omega)^2 = 1 + 4\pi N a_0^3 \sum_{\ell=1}^{\infty} \left(\frac{\hbar \omega}{R} \right)^{2(\ell-1)} S(-2\ell) \quad (1-24)$$

$n(\omega)^2$ の実験データにこの式をあてはめることによって $S(-2\ell)$ 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 $V(\omega)$ を決める。球対称な原子については $V(\omega)$ は次式で与えられる。 N_L はLoschmidt数である。

$$V(\omega) = 16\pi^2 \left(\frac{e}{R} \right) \left(\frac{a_0 \omega}{c} \right)^2 \cdot N_L a_0^3 \sum_{\ell=2}^{\infty} (\ell-1) \left(\frac{\hbar \omega}{R} \right)^{2(\ell-1)} S(-2\ell) \quad (1-25)$$

また、

$$S(-1) = M_{\text{tot}}^2 \quad (1-26)$$

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_s^2 は、その励起確率を $\phi_s(E)$ とすれば、次の式で与えられる。

$$S_s(-1) = M_s^2 = \int_{E_1}^{\infty} R/E \cdot \phi_s(E) df/dE \cdot dE \quad (1-27)$$

特に、 $\phi_s(E)$ としてイオン化効率 $\eta(E)$ を入れると全イオン化の双極子行列要素の平方 M_i^2 が求められる。

$$S_i(-1) = M_i^2 \quad (1-28)$$

これらは、放射線による初期励起の収量が、 M_s^2 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、 $-C_6 R(a_0/r)^6$ の係数 C_6 は次の式で求められる。

$$C_6 = 24 \int_{E_0(A)}^{\infty} \int_{E_0(B)}^{\infty} R^3 \frac{df/dE(A) \cdot df/dE(B)}{E(A) \cdot E(B) \cdot (E(A)+E(B))} \cdot dE(A)dE(B) \quad (1-29)$$

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。

$$\ln I_{-1} = \sum E_s^{-1} (\ln E_s) f_s / S(-1) \quad (1-30)$$

$$\ln I = \sum (\ln E_s) f_s / N \quad (1-31)$$

$$\ln I_1 = \sum E_s (\ln E_s) f_s / S(1) \quad (1-32)$$

$$\ln I_2 = \sum E_s^2 (\ln E_s) f_s / S(2) \quad (1-33)$$

(1-30, 31, 32) は高速荷電粒子による grazing collisions に関する量である。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る。^{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。

$$I = I_0 \exp(-\sigma_t NL) \quad (1-34)$$

I_0 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)式の実際どのような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

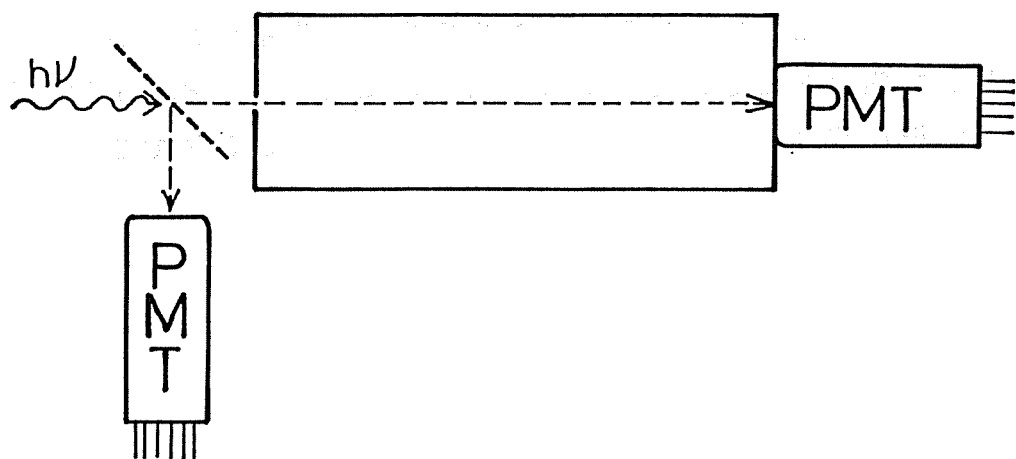


図1-1 吸収セルによる測定の場合の概念図。

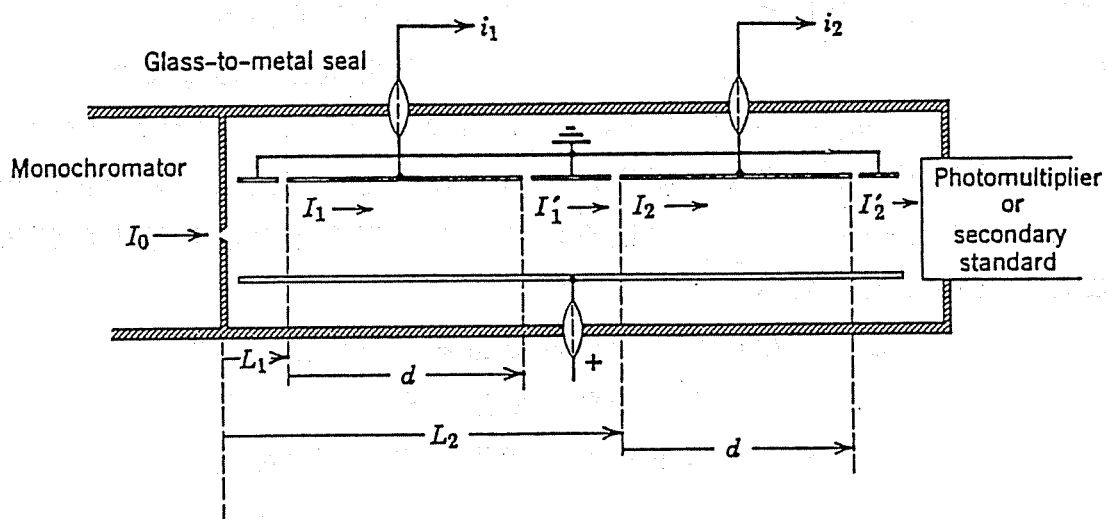


図1-2 イオンチェンバーの概念図¹⁷⁾

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 i_1 、 i_2 は次のように書くことができる。

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

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

これから、吸収断面積 σ_t は次のように求められる。

$$\sigma_t = \frac{\ln(i_1/i_2)}{N(L_2 - L_1)} \quad (1-37)$$

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、窓なしの状態ですら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 σ_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、使える波長範囲に限られる、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。

$$f_s(K) = (E_s/R) |Ka_0|^{-2} |\epsilon_s(K)|^2 \quad (1-38)$$

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、 a_0 はボーア半径である。 $\epsilon_s(K)$ は次式で表される量である。

$$\epsilon_s(K) = \langle s | \sum_{j=1}^Z \exp(iK \cdot r_j) | 0 \rangle \quad (1-39)$$

ここで、 r_j 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 $df(K)/dE$ を次のように定義する。

$$\frac{df(K)}{dE} = \frac{E}{R} \frac{1}{(Ka_0)^2} \sum_{\Omega} |\epsilon_{E,\Omega}(K)|^2 \quad (1-40)$$

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。

$$\epsilon_{E,\Omega}(K) = \langle E, \Omega | \sum_{j=1}^Z \exp(iK \cdot r_j) | 0 \rangle \quad (1-41)$$

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 ($d\sigma_{el}/dE$) は次式で表すことができる。

$$\frac{d\sigma_{el}(\theta_s, \phi_s, E, E_0)}{dE} = \frac{4R}{E} \frac{|k_f|}{|k_i|} \frac{1}{|K|^2} \frac{df(K)}{dE} \quad (1-42)$$

ここで、 $d\sigma_{el}/dE$ は $E \sim E+dE$ の間の励起状態に励起される断面積を意味する。 θ_s, ϕ_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、 K 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、 $K \rightarrow 0$ 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、 $K \rightarrow 0$ 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 $df(K)/dE$ を θ を変えて $|K|^2$ 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 $|K|^2$ 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33keVの高いエネルギーで $\theta \div 0^\circ$ 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 $\theta \div 0^\circ$ 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、 C_3 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るものがある。⁴⁰⁾
- 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。 H_2^+ 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 α 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。⁵⁸⁻⁶⁴⁾

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わったり、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。

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 $(1-\beta)^{1/2}$ ($\beta=v/c$) 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 $\Delta\lambda$ 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 $\theta = 1\text{mrad}$ 、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⁾

$$\left(\frac{d^3 N}{dt d\lambda d\theta} \right)_{\Delta\lambda = 10^{-3} \lambda} = 1.256 \times 10^7 \gamma G_1(\lambda_c/\lambda) \quad (1-43)$$

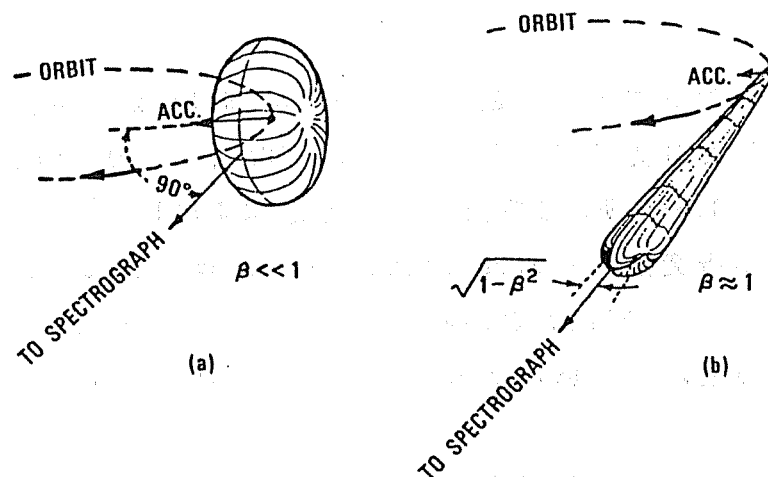


図1-3 軌道運動する電子から放出される電磁波の角度分布⁶⁹⁾

(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

$$\lambda_c = 4\pi/3 \cdot \rho \gamma^{-3} \quad (1-44)$$

ただし,

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

である. m_0 は電子の静止質量を表す. また,

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

$K_{5/3}$ は変形ベッセル関数である.

光子密度をビーム電流 1 mA, 立体角 (Ω) 1 mrad², 波長幅 $\Delta\lambda = 10^{-3}\lambda$ 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.

$$\begin{aligned} \left(\frac{d^3 N}{dt d\lambda d\Omega} \right)_{\Delta\lambda = 10^{-3}\lambda} &= 3.46 \times 10^3 \gamma^2 \\ &\times \{ F_{\parallel}(\lambda_c/\lambda, \gamma\psi) + F_{\perp}(\lambda_c/\lambda, \gamma\psi) \} \end{aligned} \quad (1-47)$$

ここで,

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

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

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

図1-4 に $\parallel$, $\perp$ 各成分の角度依存性を示す. $\psi=0$ では $\perp$ 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 $\rightarrow$ 円偏光になってくる.

光子密度スペクトルは $\psi=0$ 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.

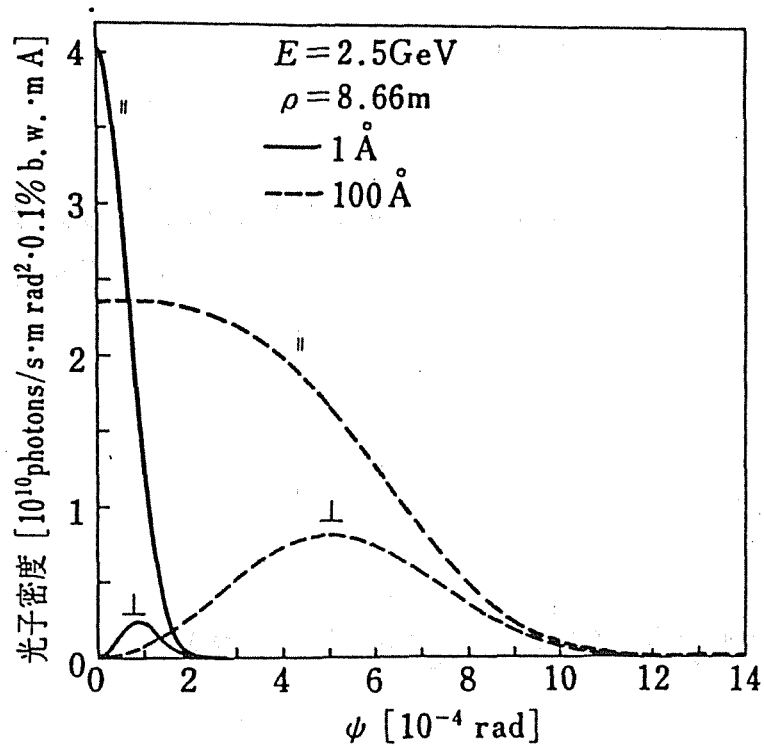


図1-4 シンクロトロン放射光の角度依存性.¹⁹⁾

ψ ; 軌道面と観測方向のなす角,

$\parallel$; 軌道面に平行な偏光成分,

$\perp$; 軌道面に垂直な偏光成分.

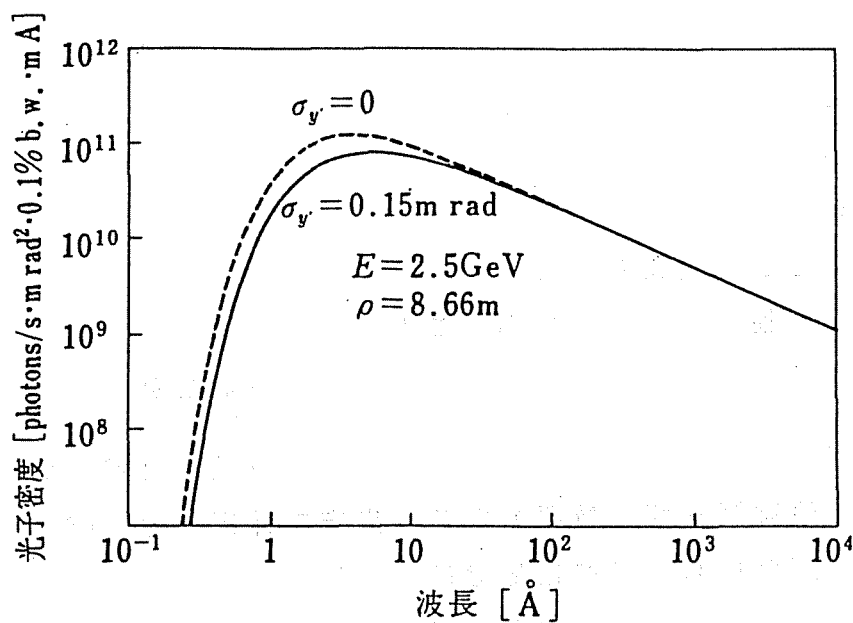


図 1-5 シンクロトロン放射光のスペクトル強度.¹⁹⁾

- ; 電子ビームの運動の方向の広がりを無視したとき,
 —; 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、500.105 MHzの高周波で加速しているので500.105 MHz、つまり約2 nsecごとにバンチができる。1周187 m、電子の速さはほとんど光速 ($2.99792 \times 10^8 \text{ ms}^{-1}$) と同じと考えられるから1周につき $187 \text{ m} \div (2.99792 \times 10^8 \text{ ms}^{-1}) \times 5.00105 \times 10^8 \text{ Hz} = 312$ バンチである。1つのバンチの長さが100 psec程度と短いので2 nsec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624 nsec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

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, 30(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.
- 3) U. Fano and J. W. Cooper, Rev. Mod. Phys. 40, 441 (1968): 41, 724 (1969).
- 4) M. Inokuti, Photochem. Photobiol. 44, 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, Mol. Phys. 39, 1055 (1980).
- 7) D. J. Margoliash and W. J. Meath, J. Chem. Phys. 68, 1426 (1978).
- 8) G. D. Zeiss and W. J. Meath, Mol. Phys. 33, 1155 (1977).
- 9) G. F. Thomas and W. J. Meath, Mol. Phys. 34, 113 (1977).
- 10) B. L. Jhanwar and W. J. Meath, Mol. Phys. 41, 1061 (1980).
- 11) D. J. Margoliash, T. R. Proctor, G. D. Zeiss, and W. J. Meath, Mol. Phys. 35, 747 (1978).
- 12) G. D. Zeiss, W. J. Meath, J. C. F. MacDonald, and D. J. Dawson, Radiat. Res. 70, 284 (1977).
- 13) G. D. Zeiss, W. J. Meath, J. C. F. MacDonald, and D. J. Dawson, Radiat. Res. 63, 64 (1975).
- 14) A. Hamnett and C. E. Brion, "The Excited States in Chemical Physics, Part 2", J. W. McGowan ed., Adv. Chem. Phys. 45, (Wiley, New York, 1981) p.1.
- 15) C. E. Brion, Comments At. Mol. Phys. 16, 249 (1985).
- 16) J. A. R. Samson, Handbuch der Physik, Vol.31, W. Mehlhorn ed. (Springer, Berlin, 1982) p.123.
- 17) J. A. R. Samson, "Techniques of Vacuum Ultraviolet Spectroscopy", (Wiley, New York, 1967).
- 18) J. A. R. Samson, J. Opt. Soc. Am. 54, 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", 旗野嘉彦, 太田俊明編, KEK report 81-16 (1982) (高エネルギー物理学研究所) .
 (b) 旗野嘉彦, 学術月報, 39, 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. 43, 297 (1971).
- 24) H. Bethe, Ann. Phys. (Leipzig) 5, 325 (1930).
- 25) E. N. Lassetre, Radiat. Res. (Suppl.) 1, 530 (1959).
- 26) E. N. Lassetre and A. Sklerbele, Meth. Exp. Phys. 3B, 868 (1974).
- 27) E. N. Lassetre, "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. 161, 296 (1961).
- 31) M. J. van der Wiel, Physica 49, 411 (1970).
- 32) M. J. van der Wiel and G. Wiebes, Physica 53, 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, 37, 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, 119, 327 (1985).
- 38) J. Berkowitz, "Photoabsorption, Photoionization, and Photoelectron

- Spectroscopy", (Academic Press, New York, 1979).
- 39)(a) 旗野嘉彦, 物性データ調査研究報告 (科学技術庁 振興局) 3, 44 (1977);
- (b) 旗野嘉彦, 物性データ調査研究報告 (科学技術庁 振興局) 4, 22 (1978);
- (c) 旗野嘉彦, 物性データ調査研究報告 (科学技術庁 振興局) 5, 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., 3, 293 (1970).
- (b) H. C. Tuckwell, J. Quant. Spectrosc. Radiat. Transf., 10, 653 (1970).
- 43) Y. Itikawa, J. Electron. Spectrosc., 2, 125 (1973).
- 44) G. B. Shaw and R. S. Berry, J. Chem. Phys., 56, 5808 (1972).
- 45) F. Hirota, J. Electron Spectrosc., 9, 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., 61, 692 (1974).
- 51) J. Siegel, D. Dill, and J. L. Dehmer, J. Chem. Phys., 64, 3204 (1976).
- 52) J. L. Dehmer and D. Dill, Phys. Rev. Lett., 35, 213 (1976).
- 53) J. W. Davenport, Phys. Rev. Lett., 36, 945 (1976).

- 54) G. A. Grimm, Chem. Phys., 81, 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., 79, 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., 80, 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., 68, 970 (1978).
- 59) N. Padial, G. Csanak, B. V. McCoy, and P. W. Langhoff, J. Chem. Phys., 69, 2992 (1978).
- 60) T. N. Rescigno and P. W. Langhoff, Chem. Phys. Lett., 51, 65 (1977).
- 61) M. R. Hermann, S. R. Langhoff, and P. W. Langhoff, Chem. Phys. Lett. 109, 150 (1984).
- 62) M. R. Hermann, S. R. Langhoff, and P. W. Langhoff, Chem. Phys. Lett. 124, 336 (1986).
- 63) G. F. F. Diercksen, M. R. Hermann, B. W. Fatyga, and P. W. Langhoff, Chem. Phys. Lett. 123, 345 (1986).
- 64) M. R. Hermann, S. R. Langhoff, T. J. Gil, and P. W. Langhoff, Chem. Phys. Lett., 125, 336 (1986).
- 65) B. L. Jhanwar, W. J. Meath, and J. C. F. MacDonald, Can. J. Phys., 59, 185 (1981).
- 66) G. D. Zeiss, W. J. Meath, J. C. F. MacDonald, and D. J. Dawson, Can. J. Phys., 55, 2080 (1977).
- 67) M. Dillon and M. Inokuti, J. Chem. Phys., 74, 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. Tomboulion and P. L. Hartman, Phys. Rev., 102, 1423 (1956).
- 70) "Radiation Chemistry and Synchrotron Radiation", 旗野嘉彦, 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, 32, 467 (1978).

73)(a) 旗野嘉彦, 化学の領域, 32, 712 (1978).

(b) 旗野嘉彦, 化学, 39, 302 (1984); 39, 394 (1984).

74) 今村昌, "Radiation Chemistry and Synchrotron Radiation", 旗野嘉彦, 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, Radiat. Res. Rev. 1, 75 (1968).

76) J. R. McNesby and H. Okabe, Adv. Photochem., 3, 157 (1964).

77) H. Okabe, "Photochemistry of Small Molecules", (Wiley, New York, 1978).

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 に示す。⁴⁾ ストレジリング中の電子のエネルギーは 2.5 GeV であり, この電子は 2.5 GeV 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⁾

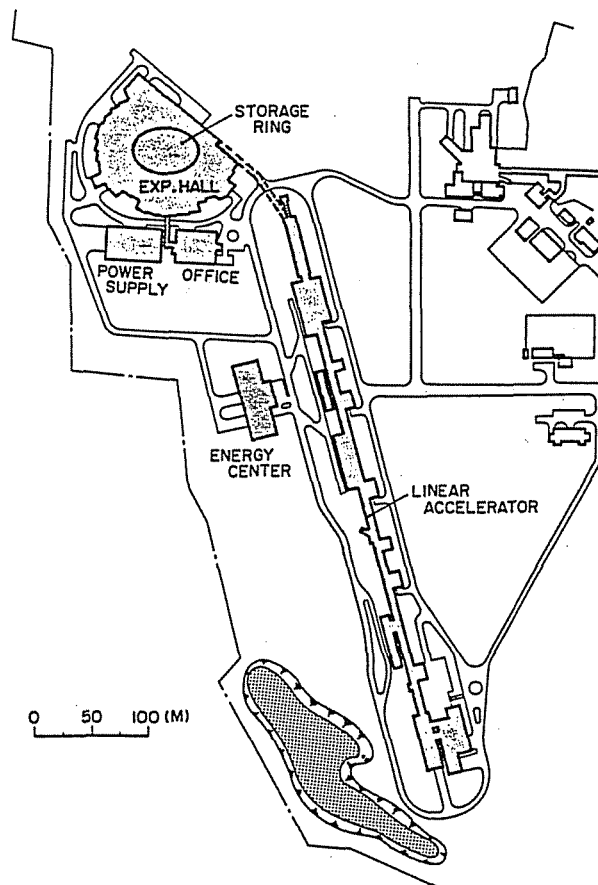


図 2-1 Photon Factory の概略図³⁾

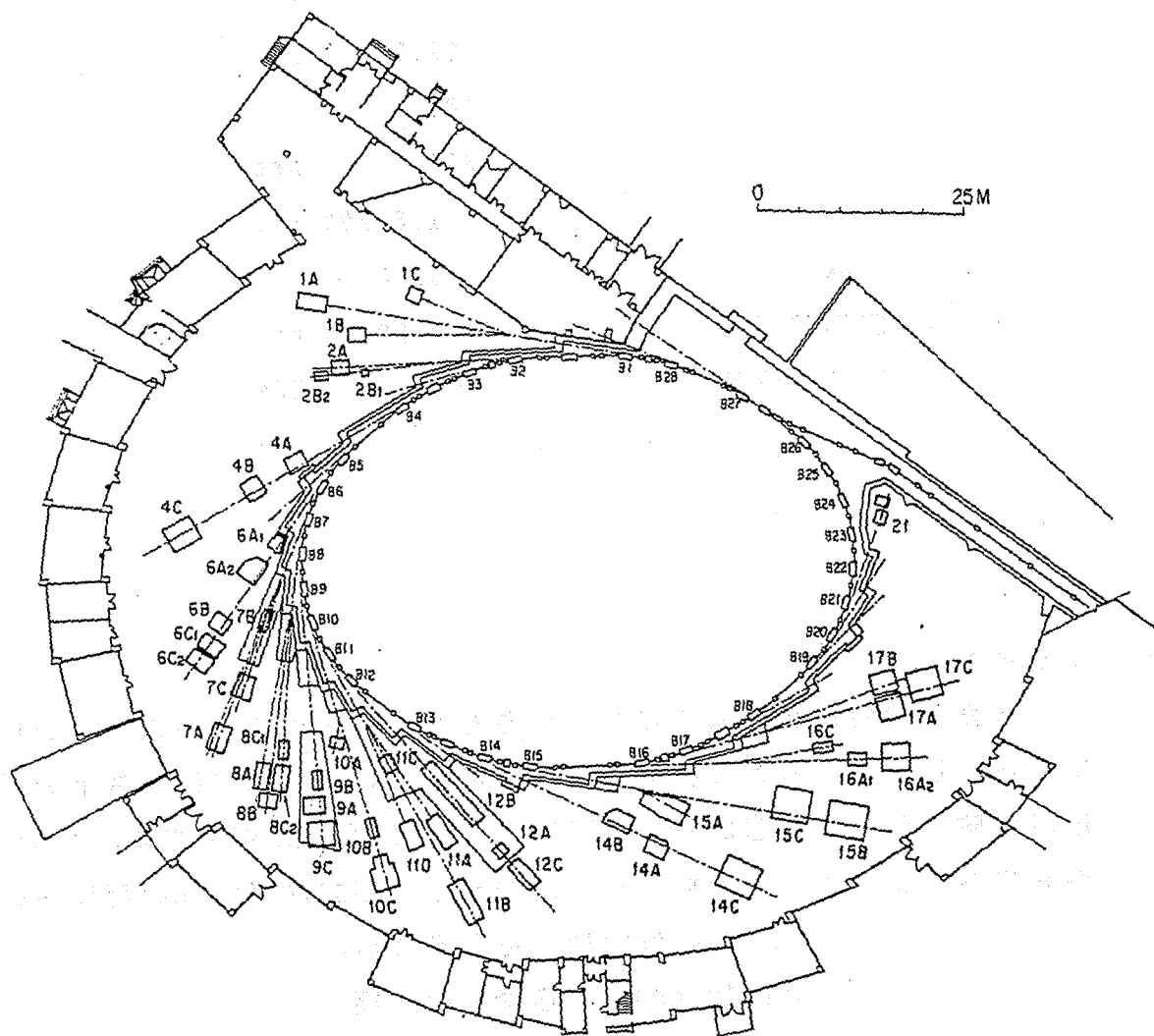


図2-2 ストレジリングと実験ホール⁴⁾

表2-1 P F 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
R F 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ひとつである。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 Line)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。

FRONT END OF BEAM LINE II

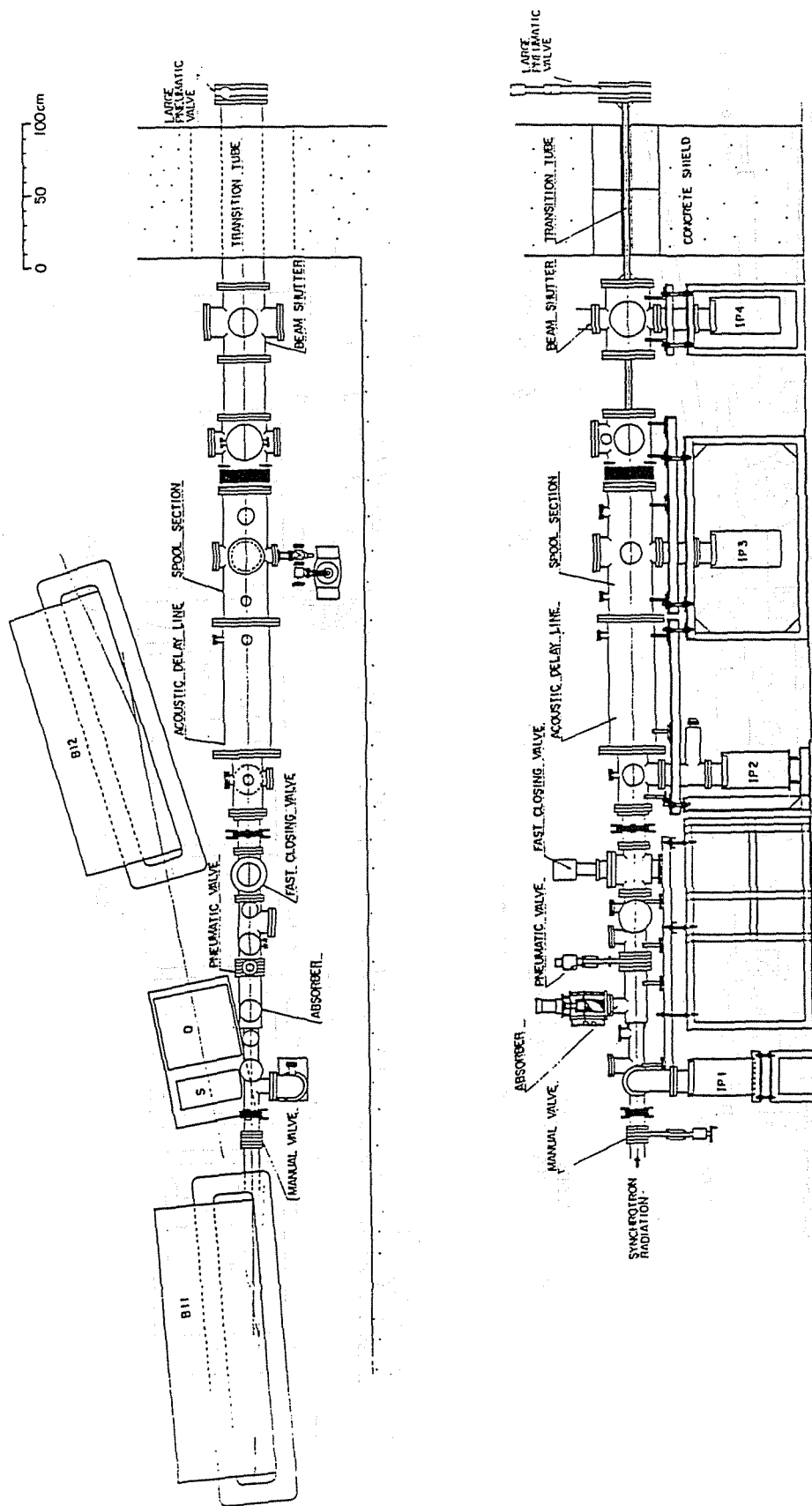


図 2-3 ビームライン (ストレージングから放射線防護壁まで)⁵⁾

BEAM LINE II ASSEMBLY

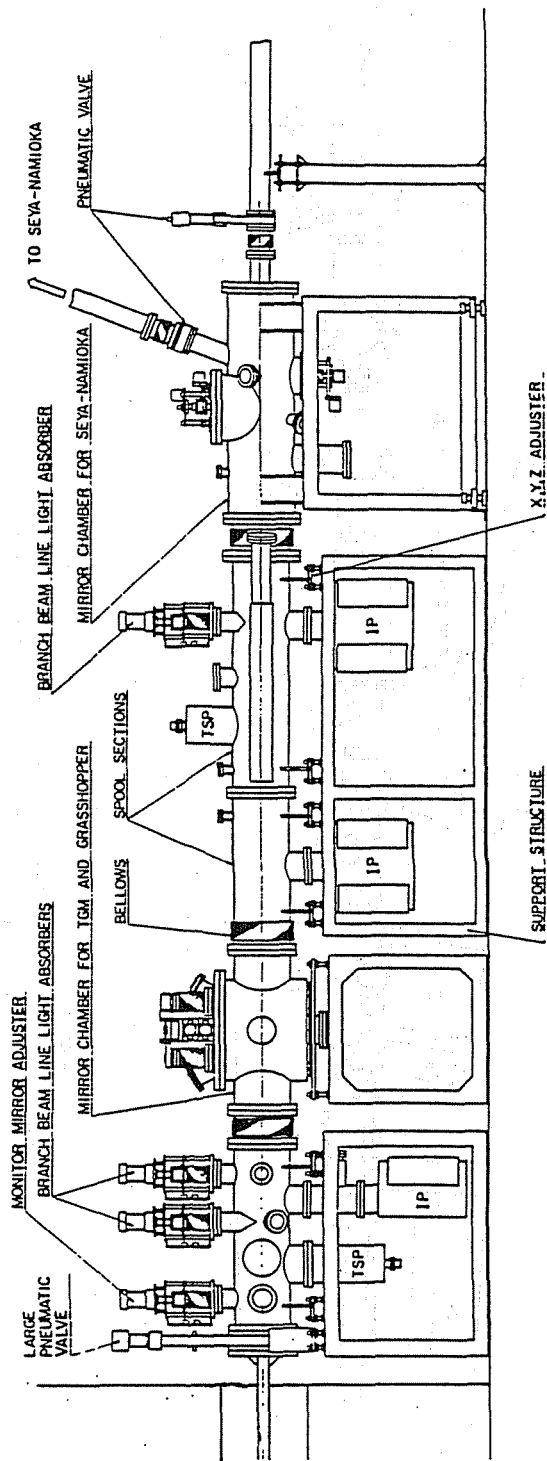
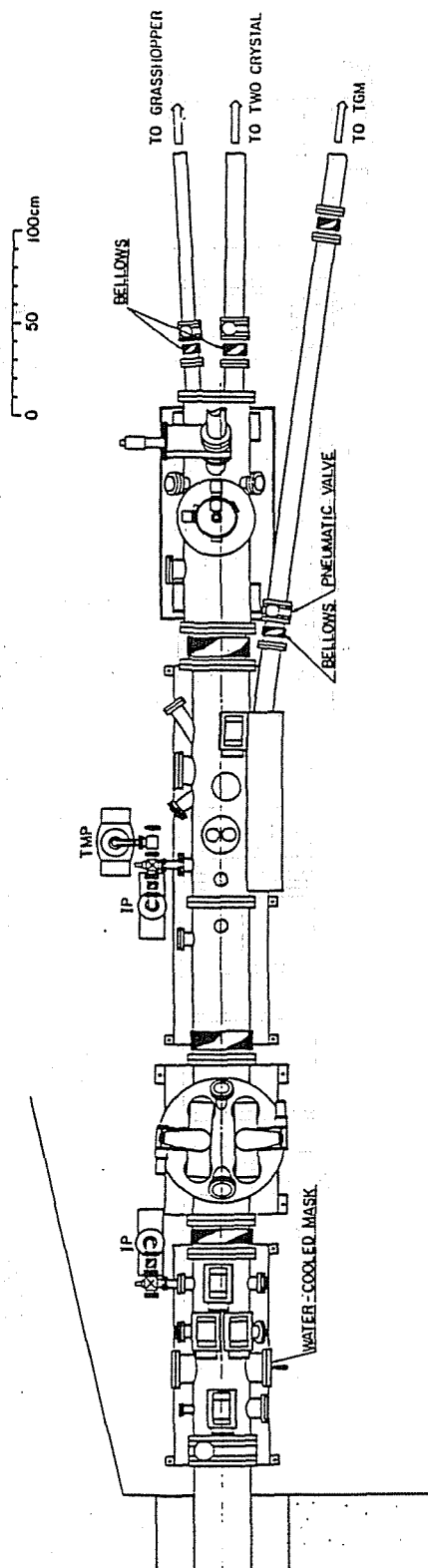


図2-4 ビームライン（放射線防護壁から実験ホール側）⁵⁾

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 (1985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 ($R_h = 340\text{mm}$, $R_v = 2020\text{mm}$) からなる後置鏡により集光される.¹⁻⁴⁾

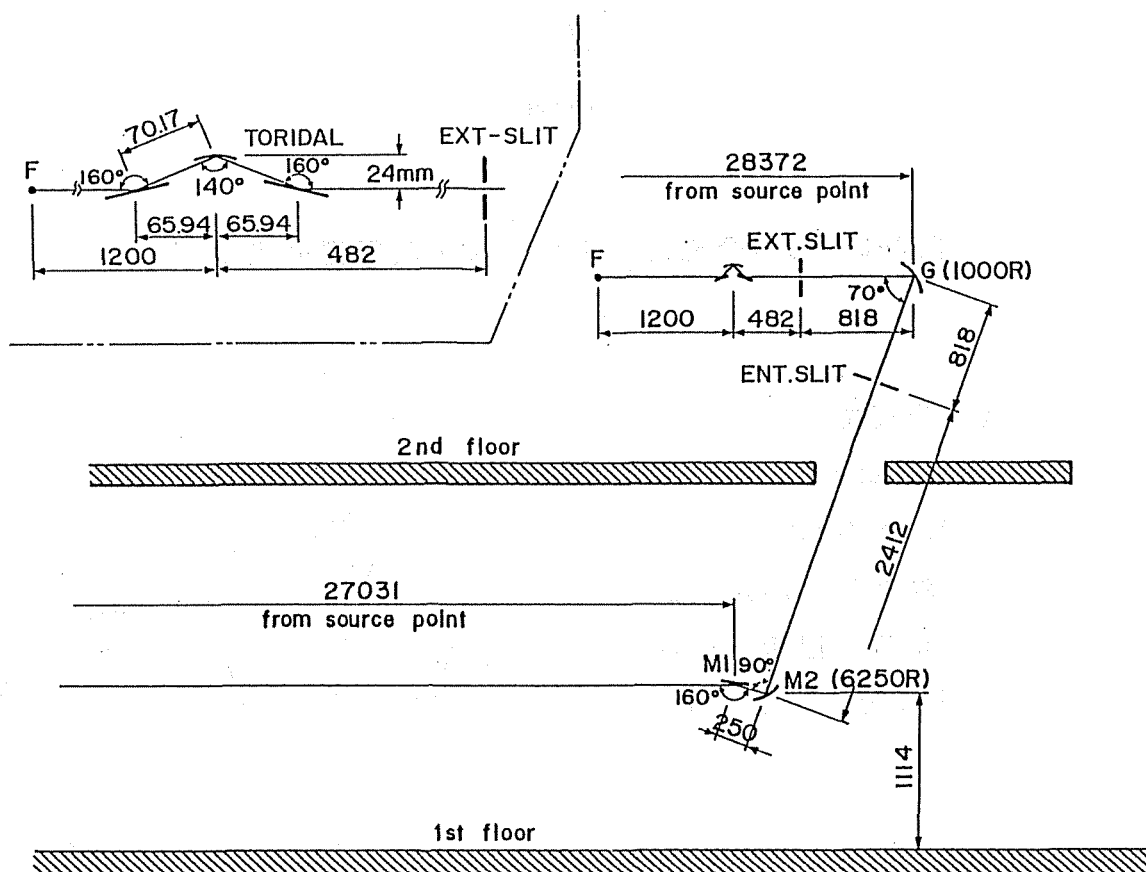


図2-5 BL-12Aの光学系¹⁾

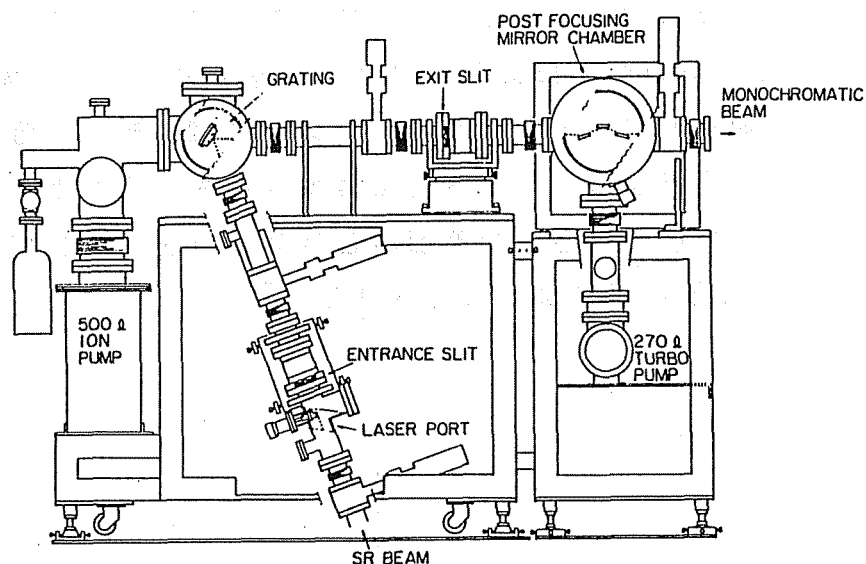


図2-6 気体分光用 1 m瀬谷・波岡型分光器⁶⁾

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 Å/mmの回折格子を使った場合およそ30nmから200nm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。

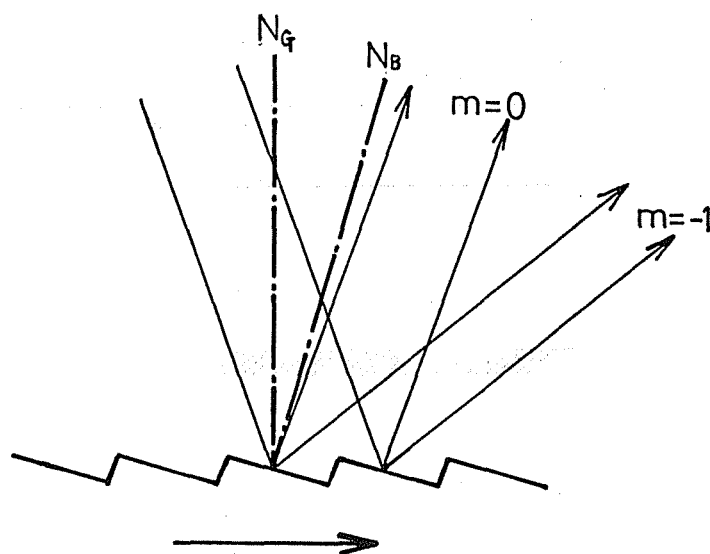


図2-7 回折格子に対する入射方向。下の矢印はBaush & Lomb社の回折格子に付いている印。

表 2-2 凹面回折格子

曲率半径	998.8 mm		
刻線数	1200 ℓ /mm	2400 ℓ /mm	600 ℓ /mm
表面コーティング	Au	Au	Al-MgF ₂
ブレイズ角 (θ_b)	2° 15'	4° 16'	2° 4'
ブレイズ波長 (λ_b)*)	65.4 nm	62.0 nm	120.0 nm
(λ_b')*)	53.5 nm	50.7 nm	98.3 nm
カタログ No.	35-52-20-410	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イズ波長で入射光と出射光のなす角 (2γ) 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 ($2\gamma = 70^\circ 15'$) の実効ブレイズ波長である. 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.

$$\lambda_b = 2d \sin \theta_b \quad (2-1)$$

$$\lambda_b' = \lambda_b \cos \gamma \quad (2-2)$$

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⁾ C_3H_6 と C_4H_8 の測定および C_6H_{12} 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パ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氣的に浮かせてある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.

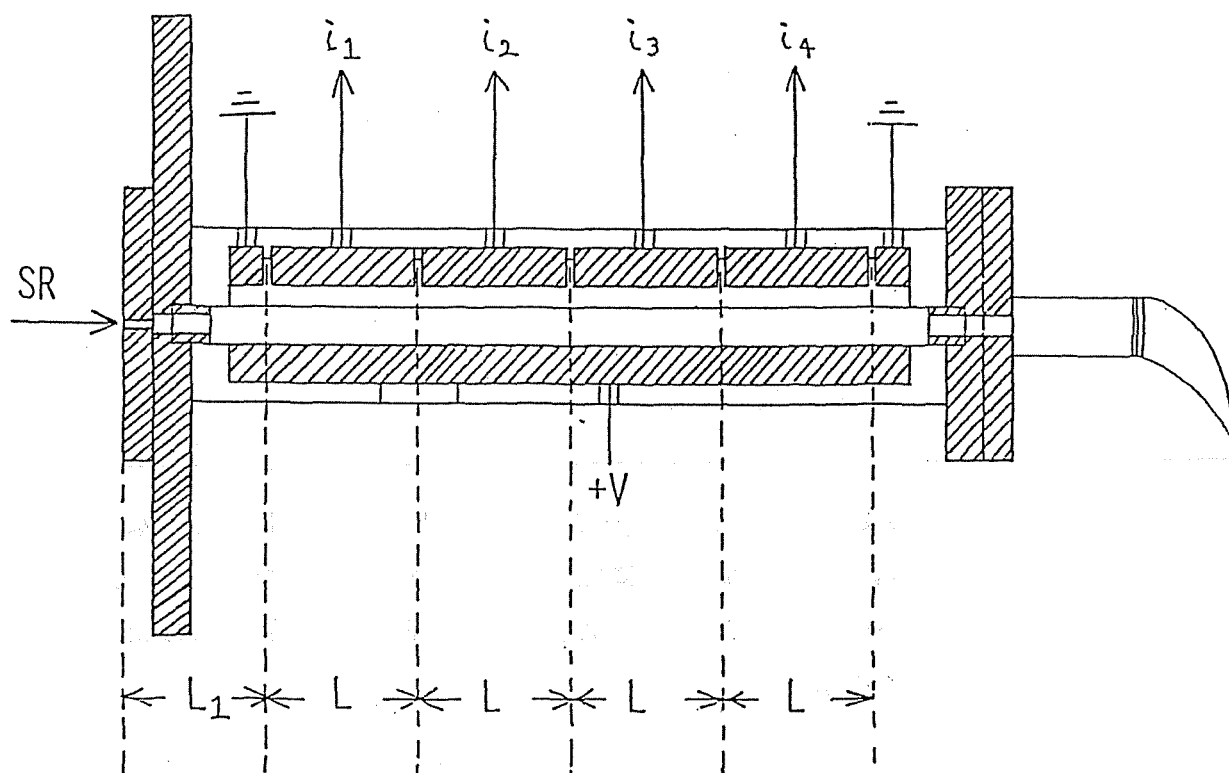


図2-8 イオンチェンバー

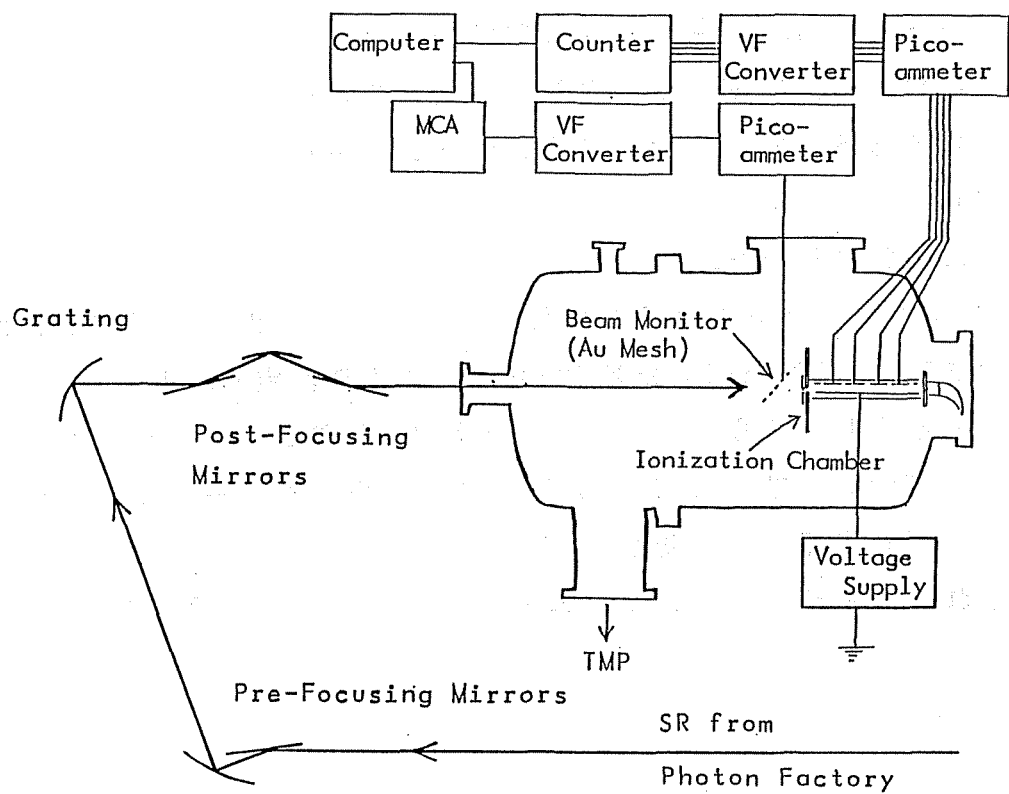


図 2-9 測定系

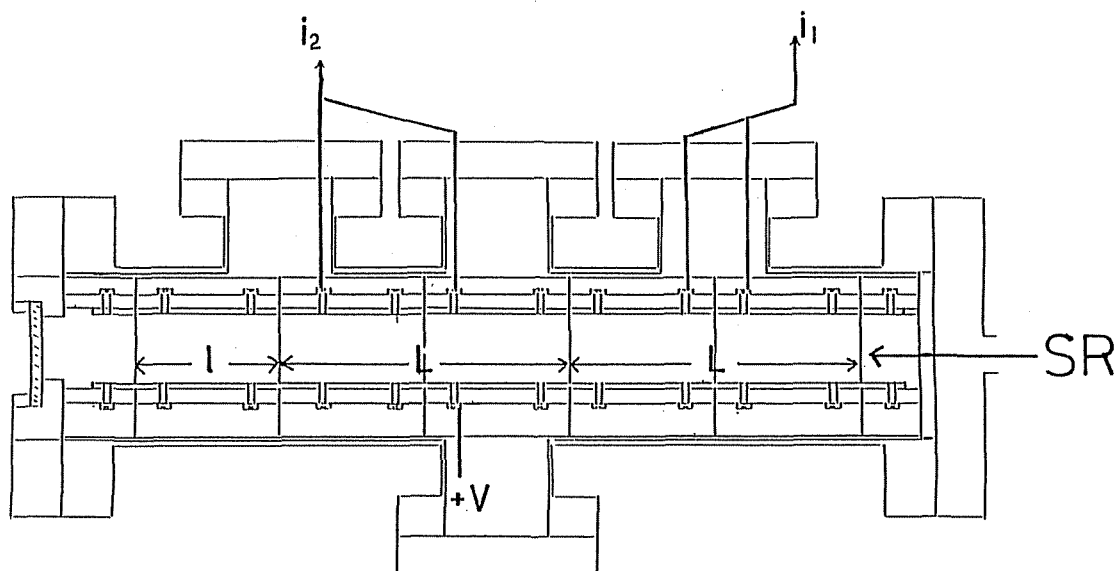


図 2-10 イオンチェンバー

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-Northern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-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., 208, 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", 簗野嘉彦, 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. Koizumi, T. Yoshimi, K. Shinsaka, M. Ukai, M. Morita, Y. Hatano, A. Yagishita, and K. Ito, J. Chem. Phys., 82, 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., 85, 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 I_0 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。

$$I_j = I_0 \exp(-\mu L_j) \quad (3-1)$$

ここで、 μ は吸収係数、 L_j 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

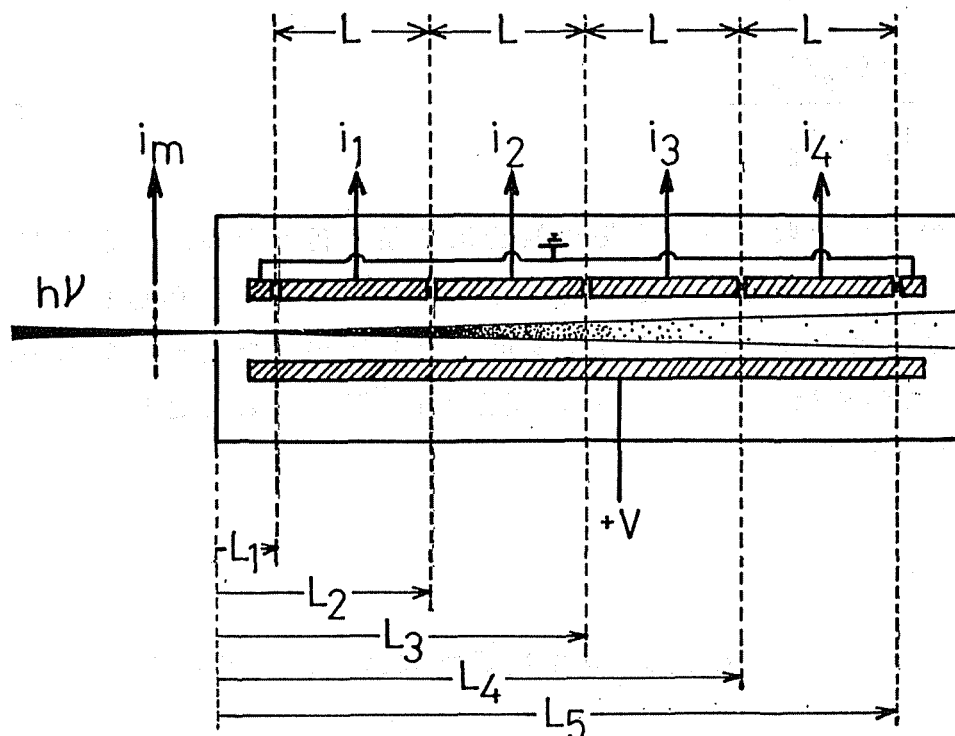


図3-1 イオンチェンバーの概念図

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。 η 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。

$$\begin{aligned} i_j &= (I_j - I_{j+1}) \eta e \\ &= I_0 \eta e \cdot \exp(-\mu L_j) (1 - \exp(-\mu L)) \end{aligned} \quad (3-2)$$

よって、吸収係数 μ は次式で求められる。

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

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

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

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。これら进行比较することにより、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、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_t (cm^2) が得られる。

$$\sigma_t = \mu / N \quad (3-4)$$

また、光量とイオン化効率の積 $I_0 \eta$ を次式で求めることができる。¹⁾

$$I_0 \eta = \frac{i_1/e}{\exp(-\mu L_1) (1 - \exp(-\mu L))}$$

$$\begin{aligned}
&= \frac{i_2/e}{\exp(-\mu L_2)(1-\exp(-\mu L))} \\
&= \frac{i_3/e}{\exp(-\mu L_3)(1-\exp(-\mu L))} \quad (3-5)
\end{aligned}$$

η が既知の気体をイオンチェンバーに入れ、測定を行えば I_0 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 η が1なので、^{*)}希ガスを用いて測定を行えば I_0 を求めることができる。また、NOは η 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、 I_0 が求められていれば η 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 I_0 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 I_0 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 I_0 は次の式で求められる。

$$I_0 = i_m \cdot I_{0m} / i_{0m} \quad (3-6)$$

これから求めた I_0 で(3-5)式を割ることにより η 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 η 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

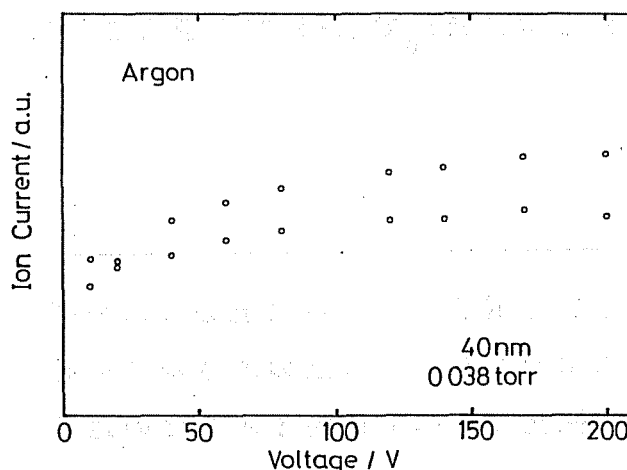
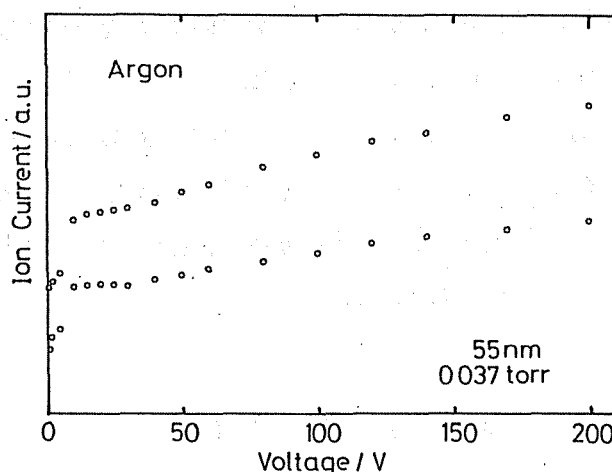
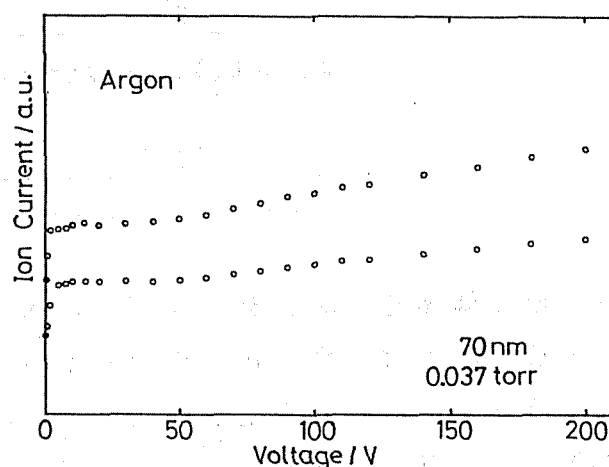


図3-2 イオン電流の電圧依存性の例．

(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せず，できるイオンを1対1で集められないことがある．この領域では，このことに注意する必要がある．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⁾

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

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

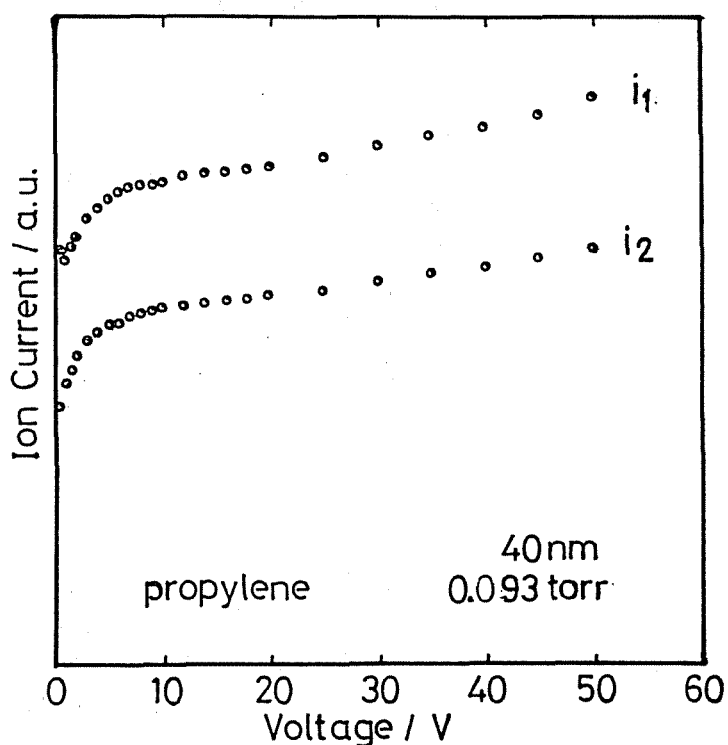
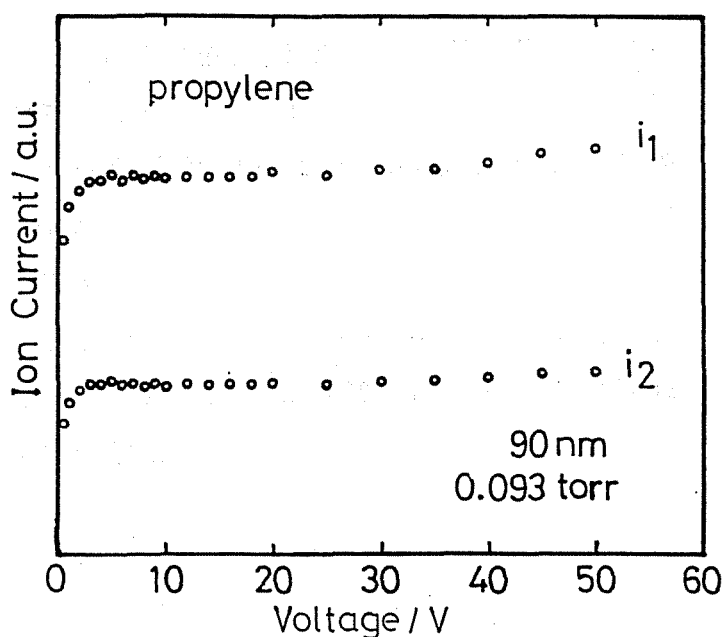


図3-3 イオン電流の電圧依存性の例。
(図2-8のイオンチェンバー，試料プロピレン)

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 ℓ /mmの回折格子（ブレイズ波長53.5nm）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0.8nm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、およそブレイズ波長で最大になっている。2次光の強度は60nmで全光量の5%以下だが、80nmで10%程度、100nm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。

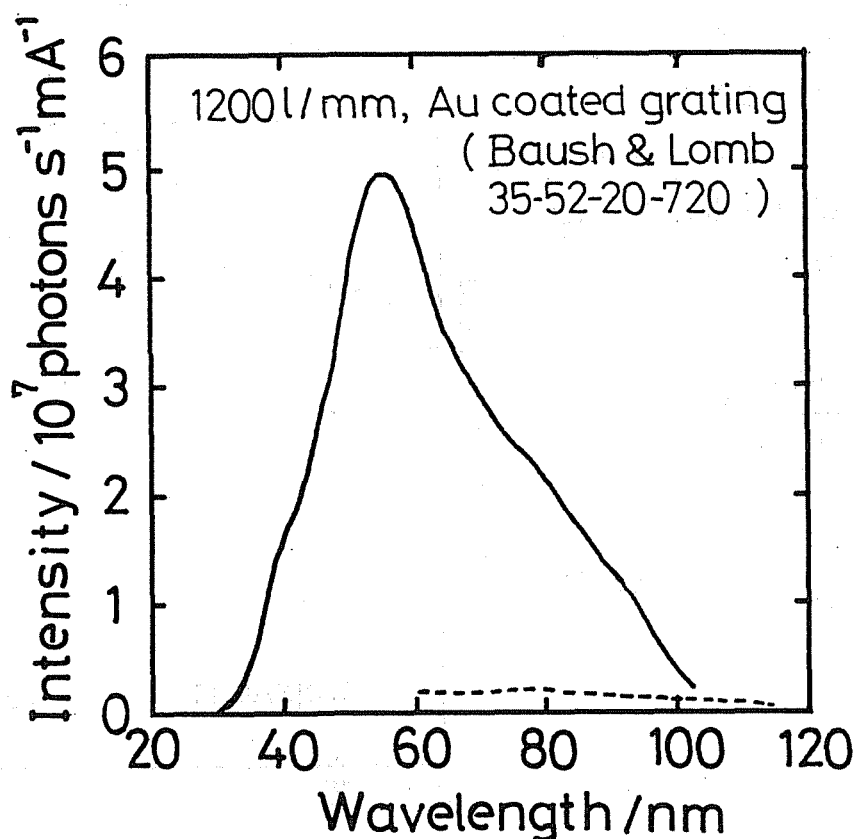


図3-4 イオンチェンバーで測定したPF BL-12A瀬谷波岡型分光器からの出射光量。
(Baush & Lomb社製1200 ℓ /mm, Auコーティング回折格子使用時)

図3-5は、600 $\text{\AA}/\text{mm}$ の回折格子（ブレース波長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、N0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 $\text{\AA}/\text{mm}$ および600 $\text{\AA}/\text{mm}$ の4以外と600 $\text{\AA}/\text{mm}$ 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。

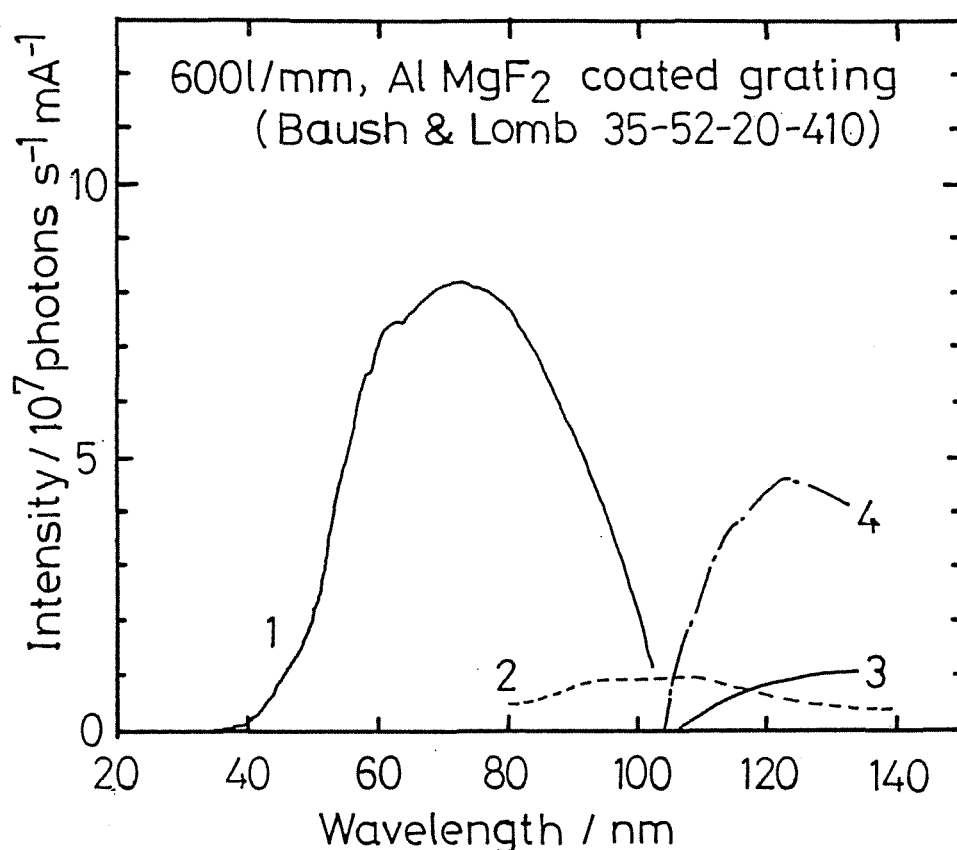


図3-5 イオンチェンバーで測定したPF BL-12A瀬谷波岡型分光器からの出射光量。
(Baush & Lomb社製600 $\text{\AA}/\text{mm}$, Al-MgF コーティング回折格子使用時)

強度分布はブレースより鏡などの反射率によって決まってくるようである。1200 ℓ /mmの方はブレース波長の付近でブレース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スによるものよりはよいようである。600 ℓ /mmの方は、1次光のピークが70nm付近にありブレース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Al-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。

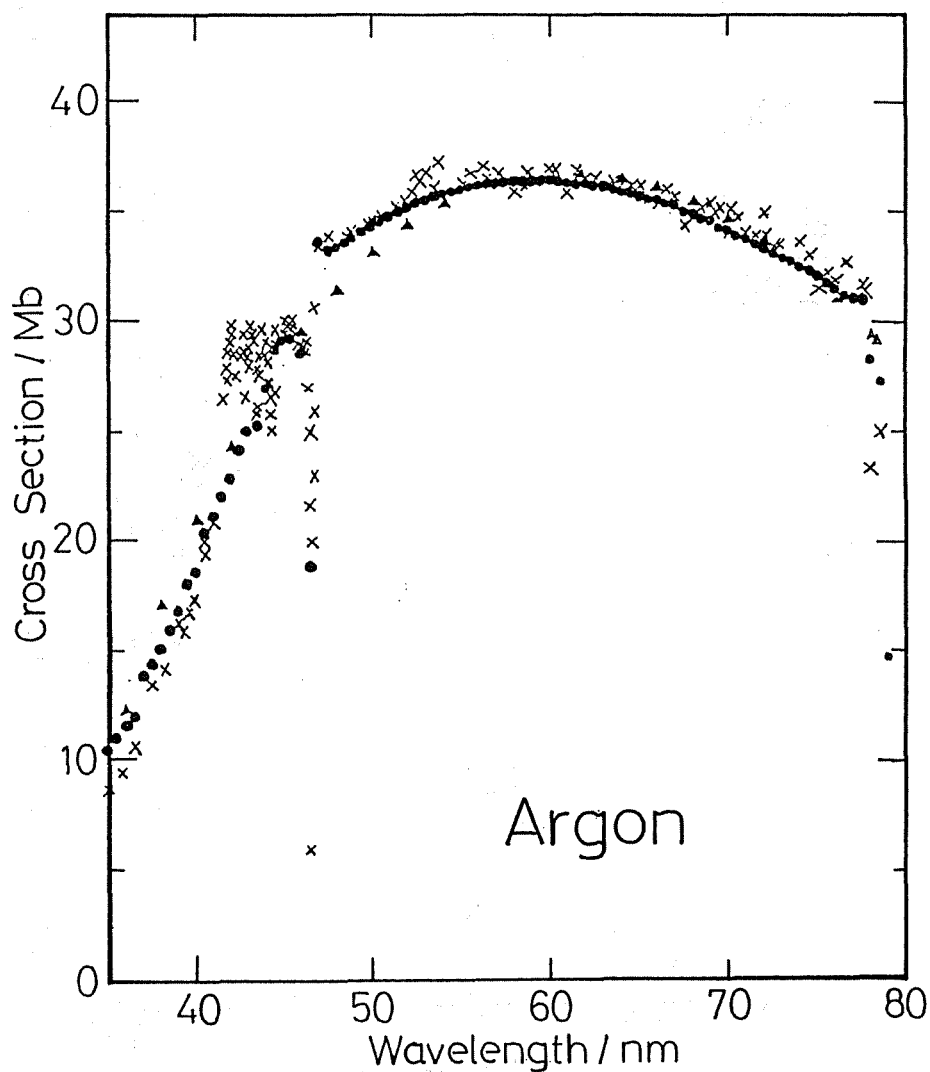


図3-6 アルゴンの光吸収断面積；本研究（●），Samson¹⁰⁾（×），
West and Marr¹¹⁾（▲）。

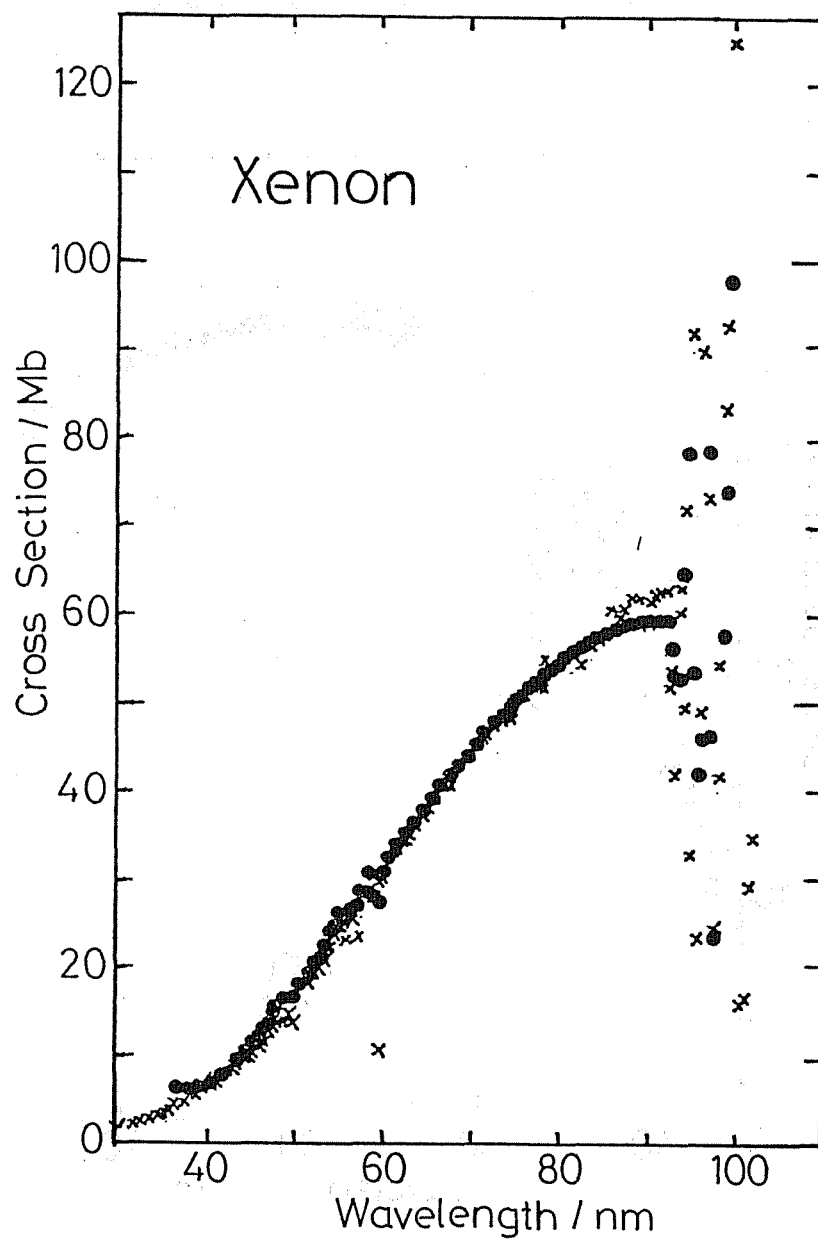


図 3-7 キセノンの光吸収断面積；本研究（●），Samson（×）¹⁰⁾

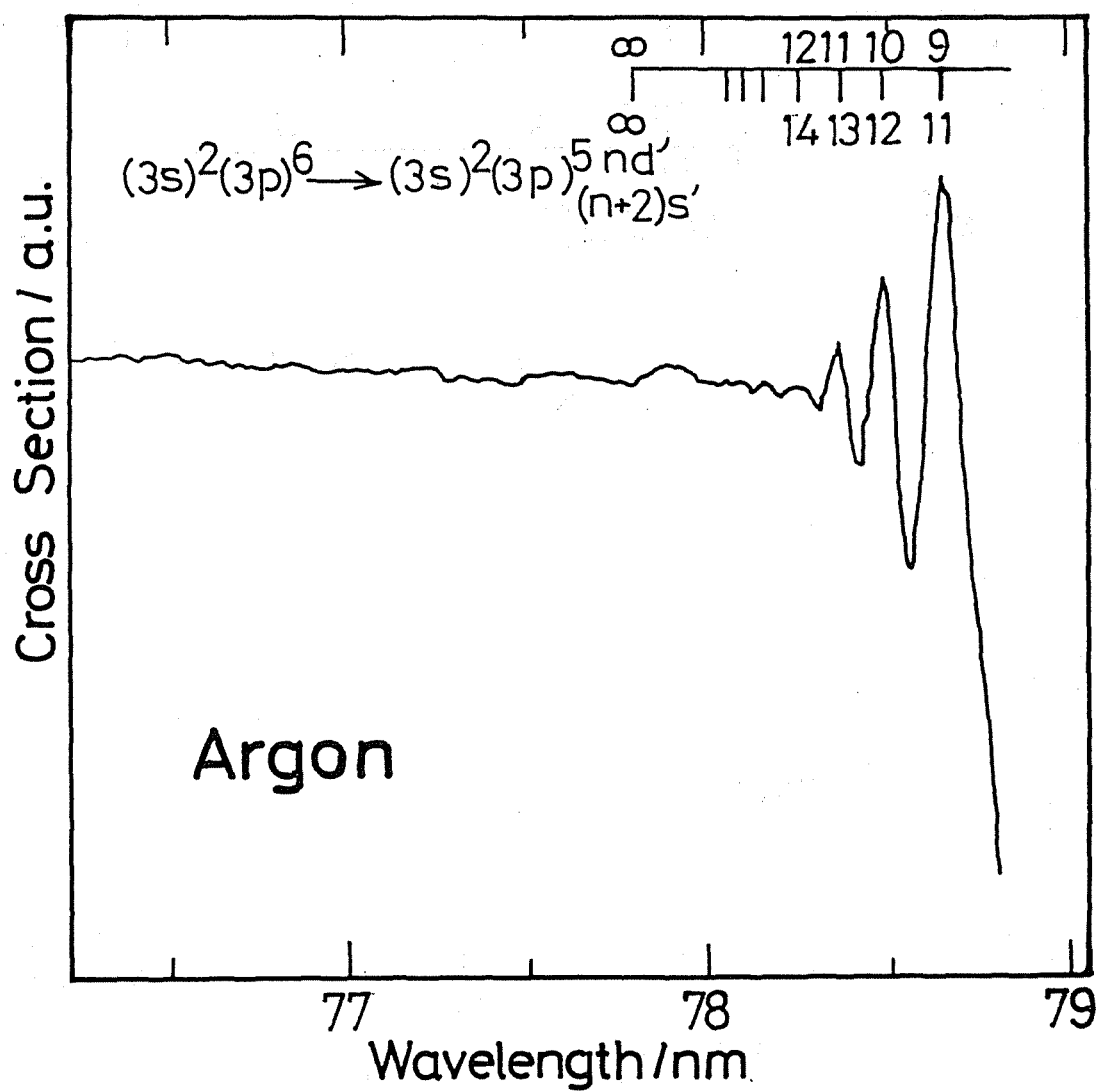


図 3-8 アルゴンのイオン化ポテンシャル付近の光吸収断面積。
 $Ar^+(^2P_{1/2})$ に収束するリドベルグ状態.

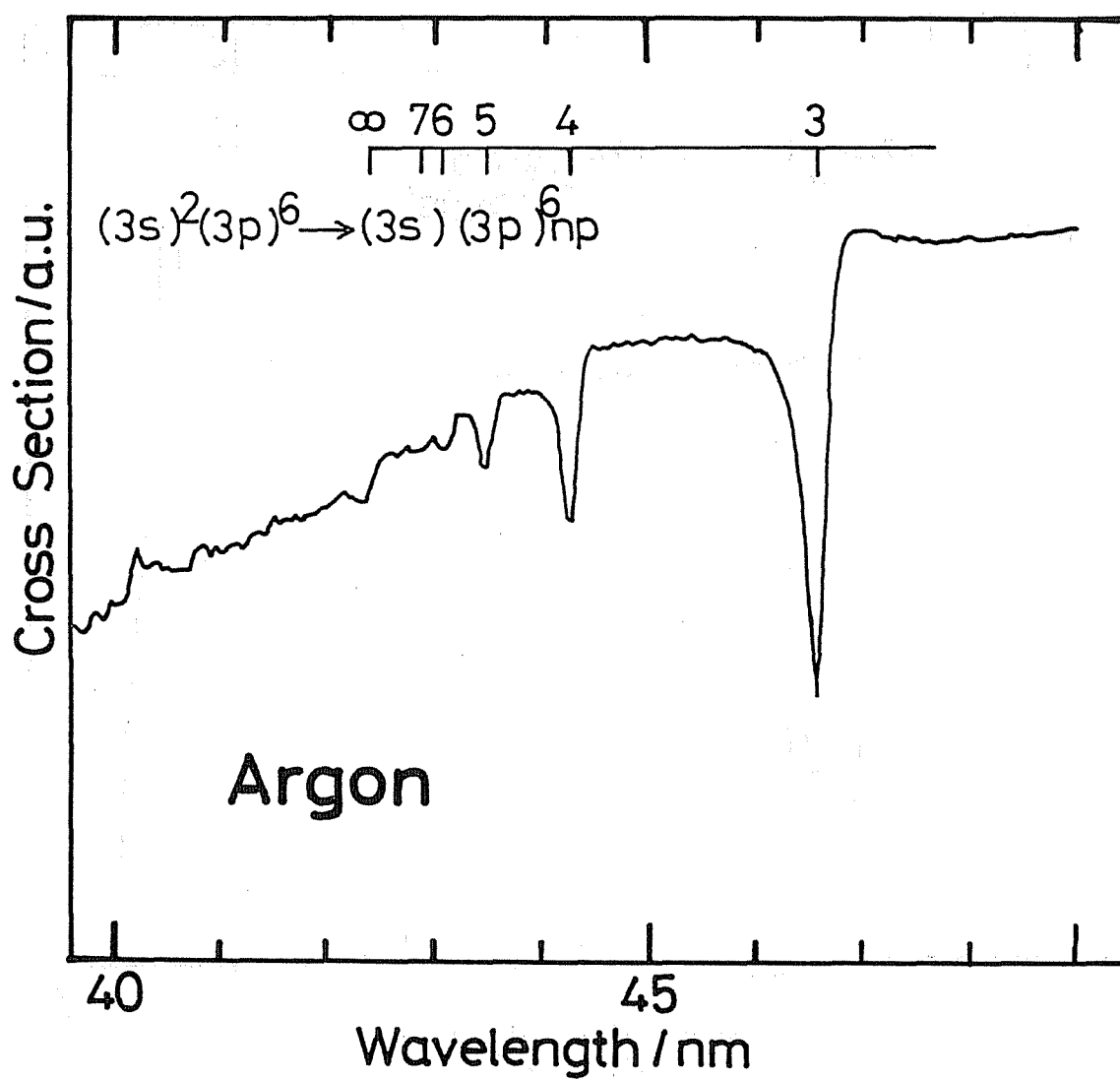


図 3-9 アルゴンの window type resonance 付近の光吸収断面積.
 $\text{Ar}^+(^2S)$ に収束するリドベルグ状態.

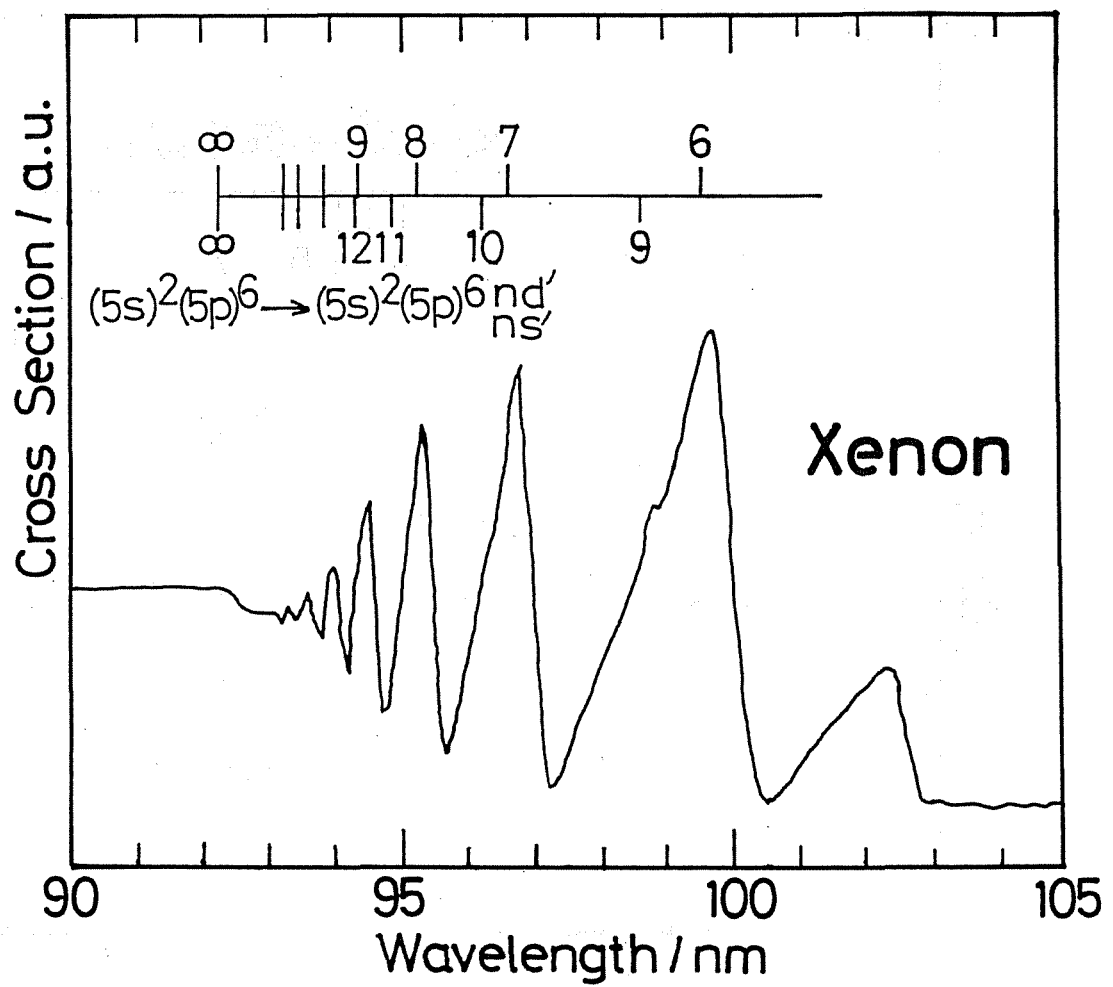


図 3-10 キセノンのイオン化ポテンシャル付近の光吸収断面積.
 $Xe^+(^2P_{1/2})$ に収束するリドベルグ状態.

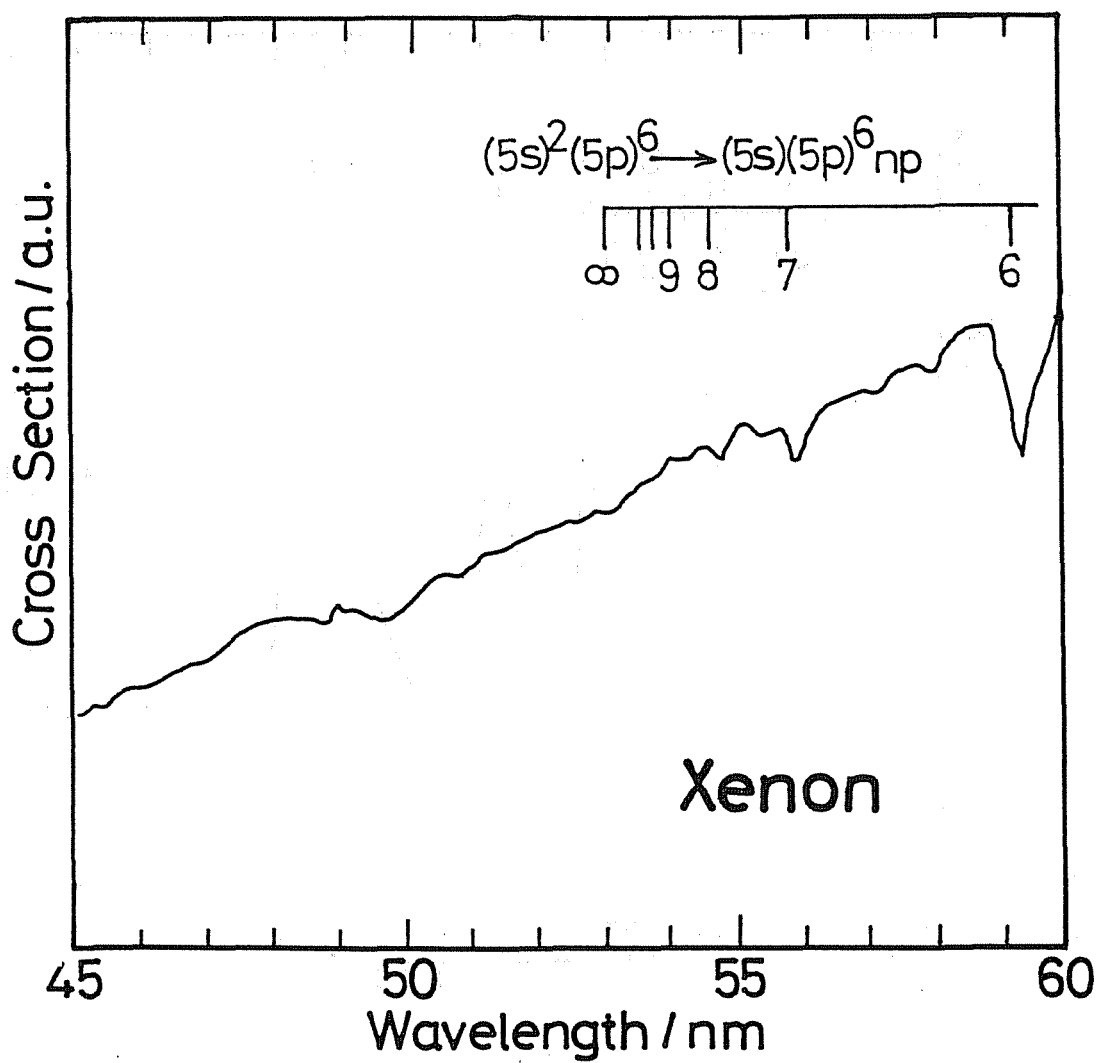


図 3-11 キセノンの window type resonance 付近の光吸収断面積.
 $\text{Xe}^+(^2\text{S})$ に収束するリドベルグ状態.

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、そしてシンクロトン放射光の光量が少な

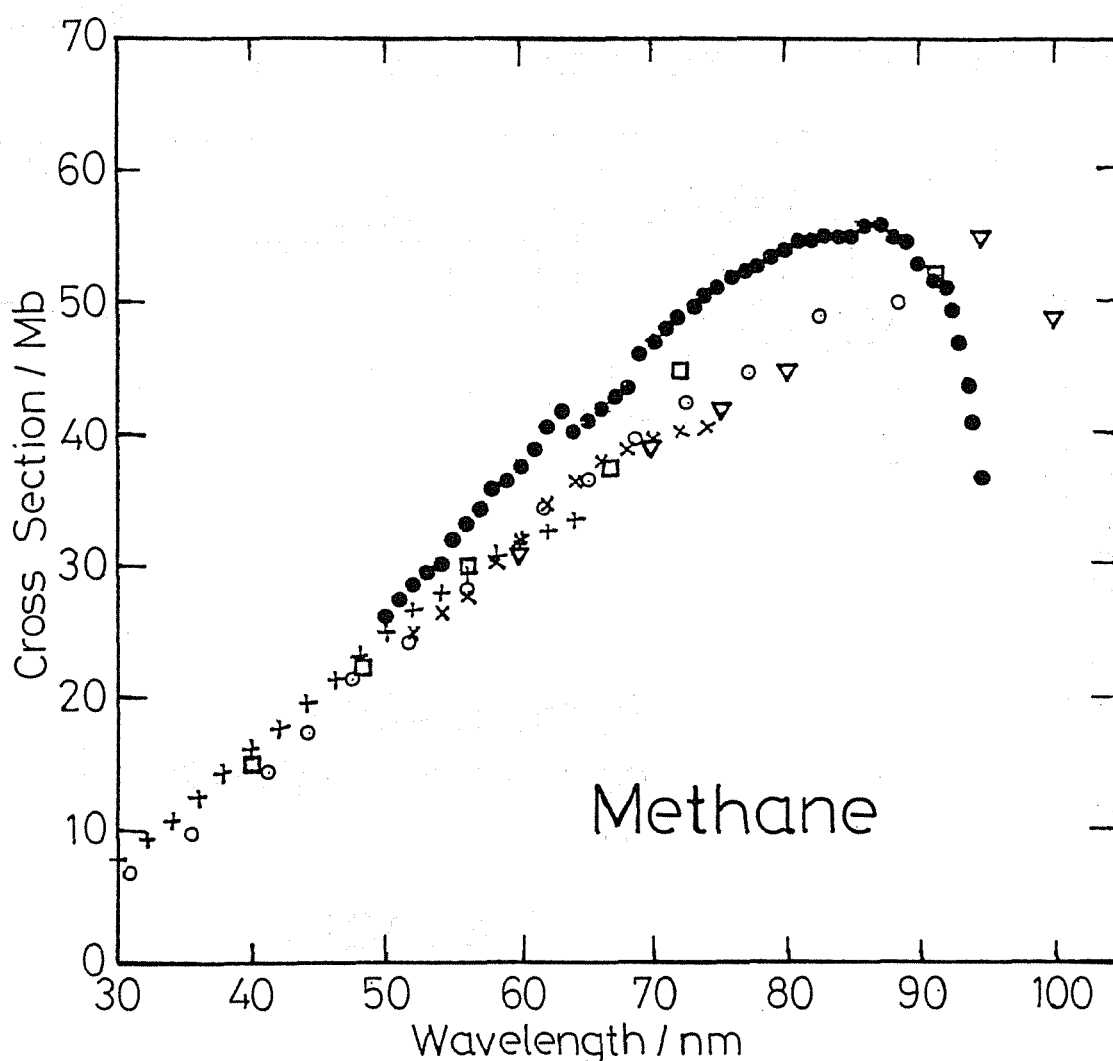


図3-12 メタンの光吸収断面積；本研究（●），Lee et al.¹⁷⁾（+），Lee et al.¹⁸⁾（×），Rustgi¹⁹⁾（□），Backx et al.²⁰⁾（○），Metzger and Cook²¹⁾（▽）。

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 $(2a_1)^{-1}$ 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。

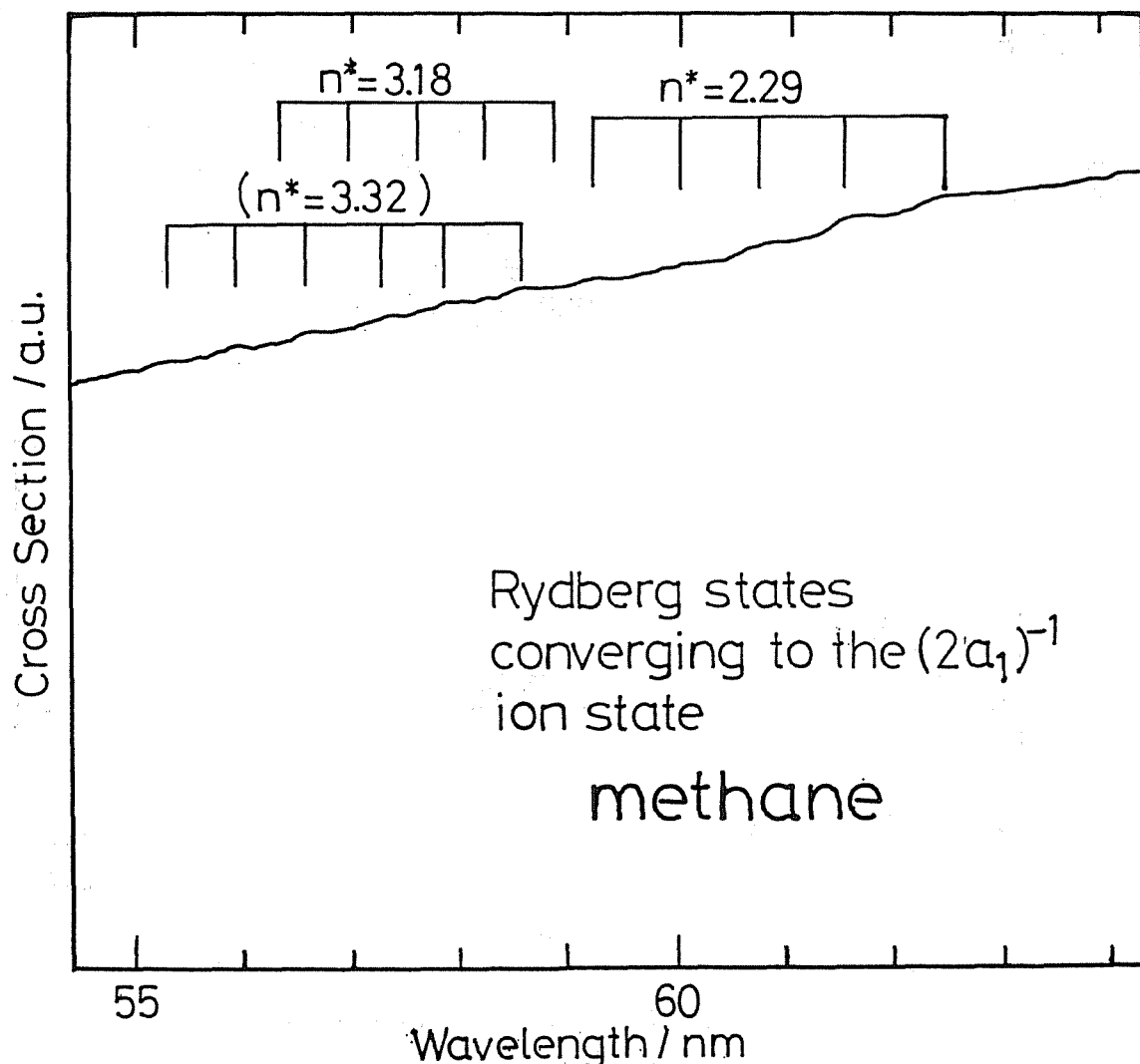


図3-13 メタンの60nm付近の構造。 $(2a_1)^{-1}$ に収束するリドベルグ状態。

図3-14にメタンのイオン化効率の測定値を示す。 I_0 はXe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、 $\sim 20\text{eV}$ 以上のエネルギー（波長 $\sim 60\text{nm}$ 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

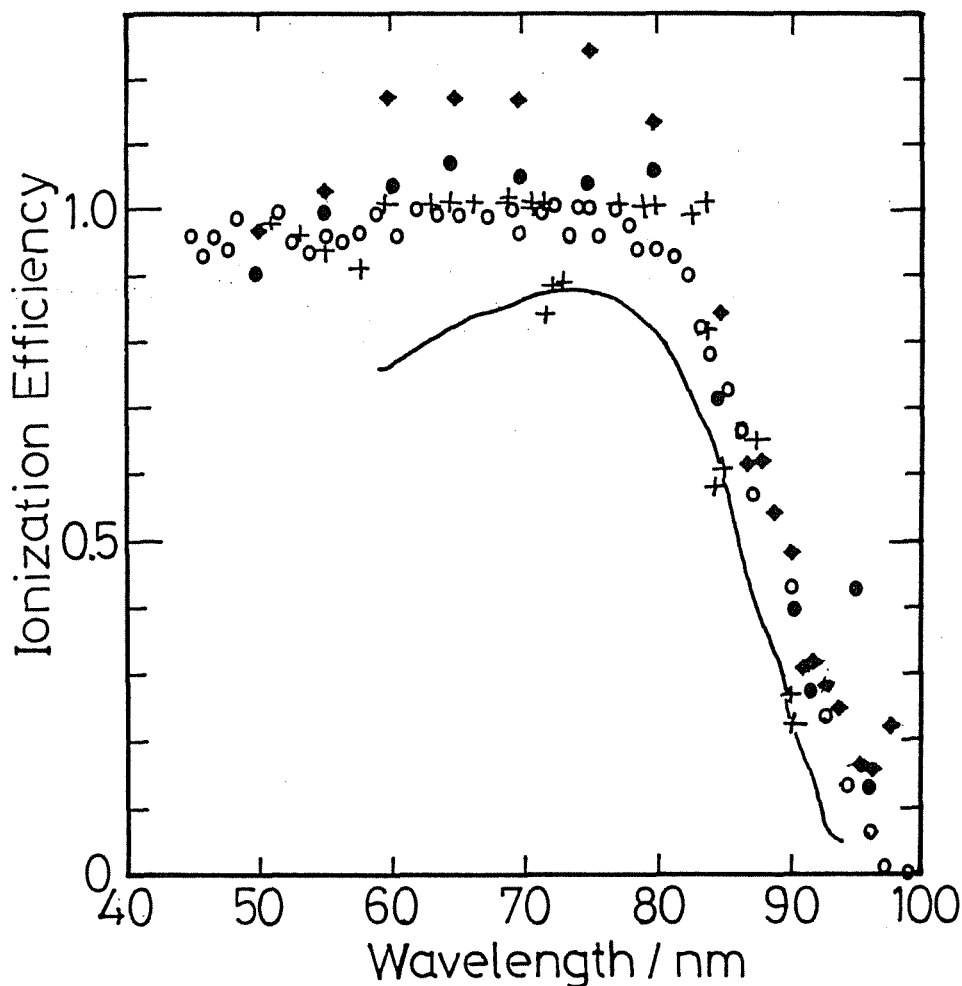


図3-14 メタンのイオン化効率; 本研究 (●, ◆), Backx et al.²⁰⁾ (○), Metzger and Cook²¹⁾ (—), Wainfan et al.²²⁾ (+).

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。105nm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、かなりの量となる。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75-100nm, 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 I_0 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 μ_0 ，そのときのイオンチェンバー入口での光量を I_{00} 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。

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

$C(\lambda)$ 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_t 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 i_m ，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。

$$I_0 = C(\lambda) \cdot i_m \cdot \exp(\mu L_t) \quad (3-9)$$

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に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

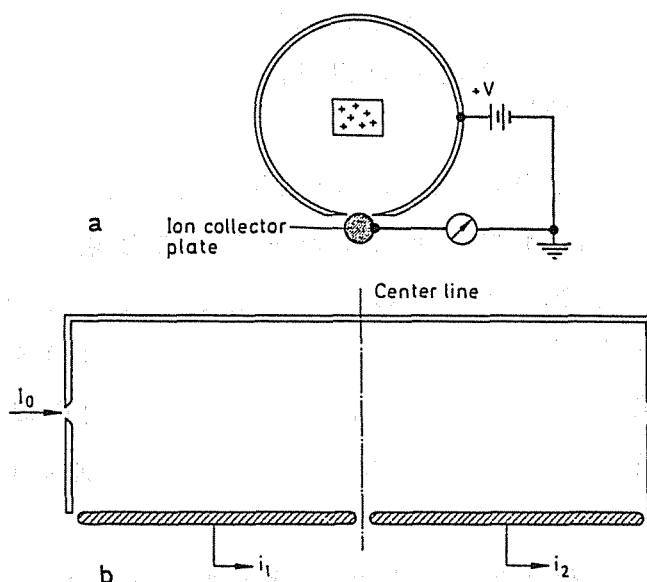


図3-15 円筒型電極のイオンチェンバー²⁶⁾

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 I_0 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 inser す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

- 1) 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. 82, 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. 39, 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. 33, 349 (1980).
- 6) K. Watanabe, F. M. Matsunaga, and H. Sakai, Appl. Opt., 6, 391 (1967).
- 7) P. M. Dehmer, J. Berkowitz, and W. A. Chupka, J. Chem. Phys. 59, 5777 (1973).
- 8) J. A. R. Samson and V. E. Petrosky, J. Electron Spectrosc. Relat. Phenom., 3, 461 (1974).
- 9) J. A. R. Samson and G. N. Haddad, J. Opt. Soc. Am., 64, 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, 349, 397 (1976).
- 12) R. E. Huffman, Y. Tanaka, and J. C. Larrabee, J. Chem. Phys., 39, 902 (1963).
- 13) R. D. Hudson and V. L. Carter, J. Opt. Soc. Am., 58, 227 (1968).
- 14) P. H. Metzger and G. R. Cook, J. Opt. Soc. Am., 55, 516 (1965).
- 15) R. P. Madden, D. L. Ederer, and K. Codling, Phys. Rev., 177, 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, 13, 1023 (1973).

- 18) L. C. Lee, E. Phillips, and D. L. Judge, J. Chem. Phys., 67, 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 8, 3007 (1975).
- 21) P. H. Metzger and G. R. Cook, J. Chem. Phys., 41, 642 (1964).
- 22) N. Wainfan, W. C. Walker, and G. L. Weissler, Phys. Rev., 99, 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., 110, 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、 C_3H_6 、 C_4H_8 、 C_6H_{12} 、 C_2H_6O 、 C_3H_8O 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⁾

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

光吸収断面積(σ_t)は、

$$\sigma_t = \mu / N \quad (4-2)$$

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⁾

$$\frac{\delta \sigma_t}{\sigma_t} = \frac{1}{\ln(i_1/i_2)} \left(\frac{\delta i_1}{i_1} + \frac{\delta i_2}{i_2} \right) + \frac{\delta N}{N} + \frac{\delta L}{L} \quad (4-3)$$

$\delta i_1/i_1$ と $\delta i_2/i_2$ は5-6%以下、 $\delta N/N$ は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 $\delta \sigma_t/\sigma_t$ は、波長50nm-80nm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、100nm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⁾

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

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

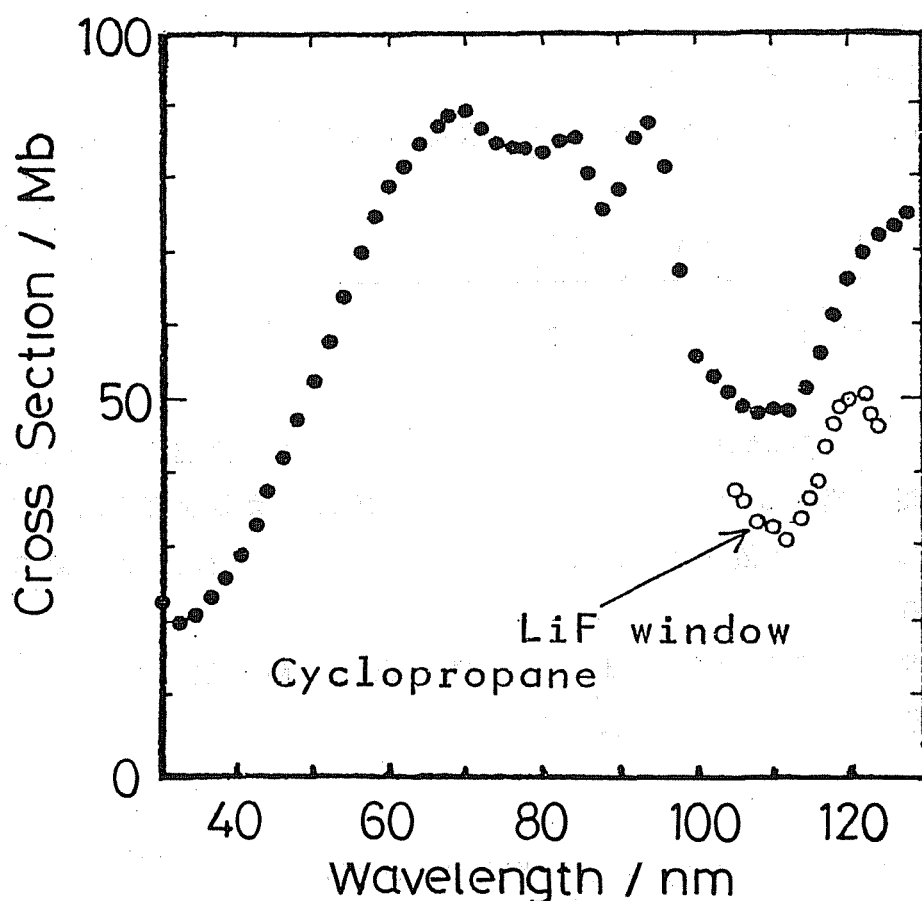


図4-1 高次光の影響（シクロプロパンの光吸収断面積）；
窓なし（●），LiF窓使用（○）。

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。

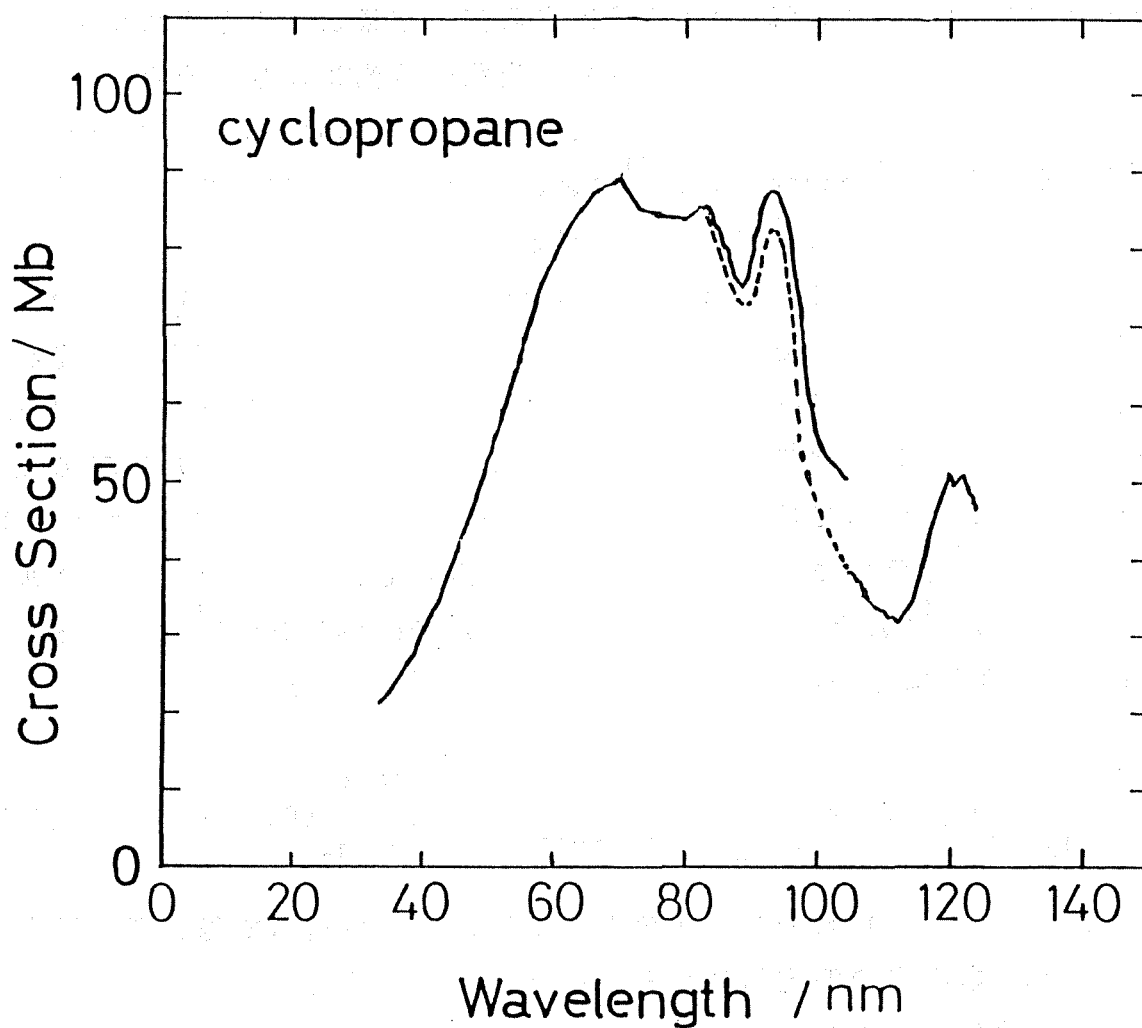


図4-2 真の吸収断面積（シクロプロパンの光吸収断面積）；
測定値（—），真の断面積（・・・）。

第3節 C_3H_6 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 C_4H_{10} とThomasとMeath¹⁰⁾ によって求められた CH_4 の光学的振動子強度分布から次式により計算した。

$$\int_E^{\infty} \frac{df}{dE} (C_n H_{2n}) dE = \int_E^{\infty} \frac{df}{dE} (C_{n+1} H_{2n+4}) dE - \int_E^{\infty} \frac{df}{dE} (CH_4) dE \quad (4-5)$$

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。

C_3H_6 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くる。その様子をもっとはつ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 C_3H_6 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. C_3H_6 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.P.-105	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 $df/dE(C_4H_{10}) - df/dE(CH_4)$ により計算
(本文参照)。

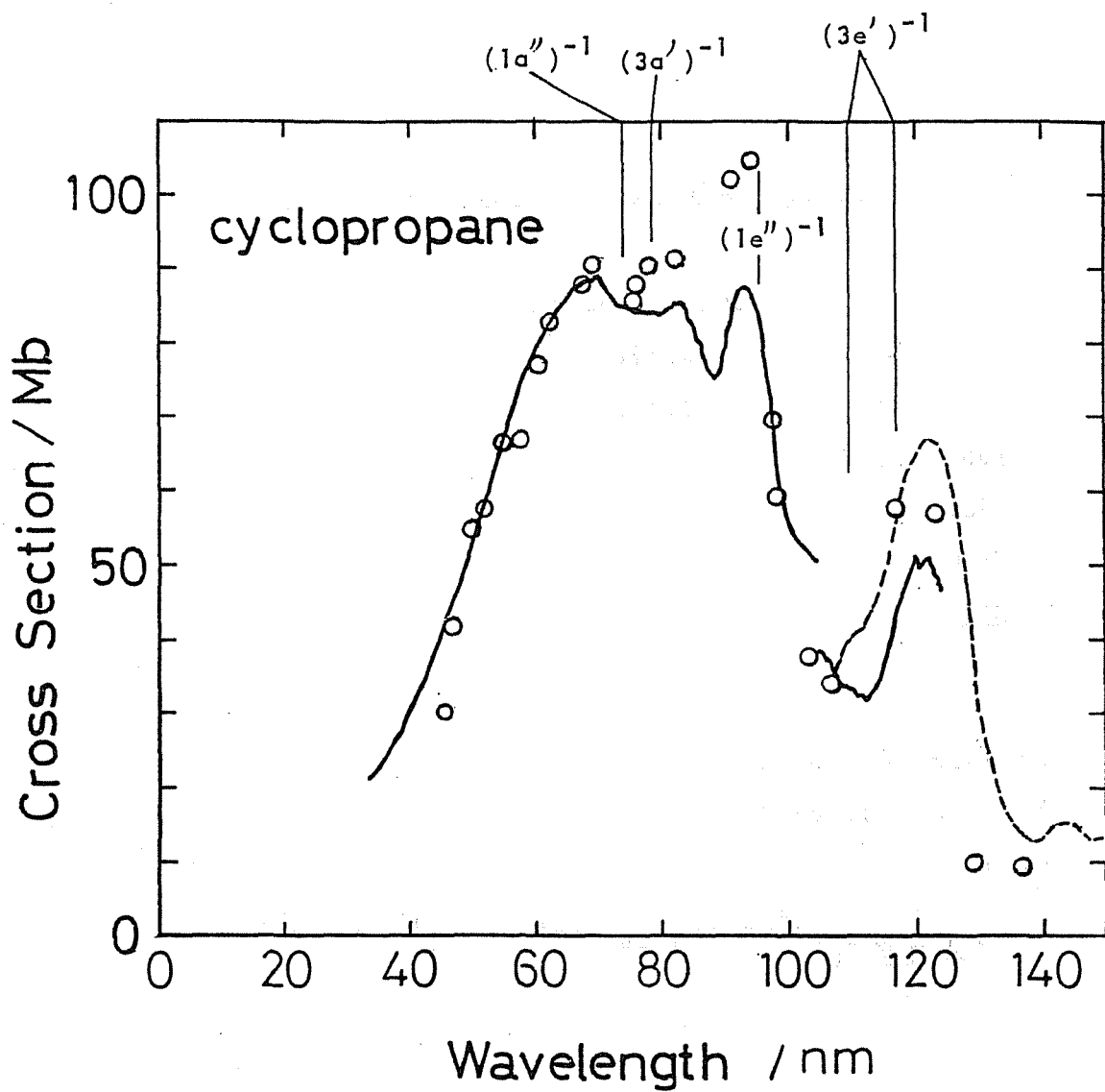


図4-3 シクロプロパンの光吸収断面積；本研究（—），Schoen⁶⁾（○），Raymonda and Simpson⁷⁾（…）。各イオンの状態に対応するイオン化ポテンシャルの位置も示した。⁵⁾

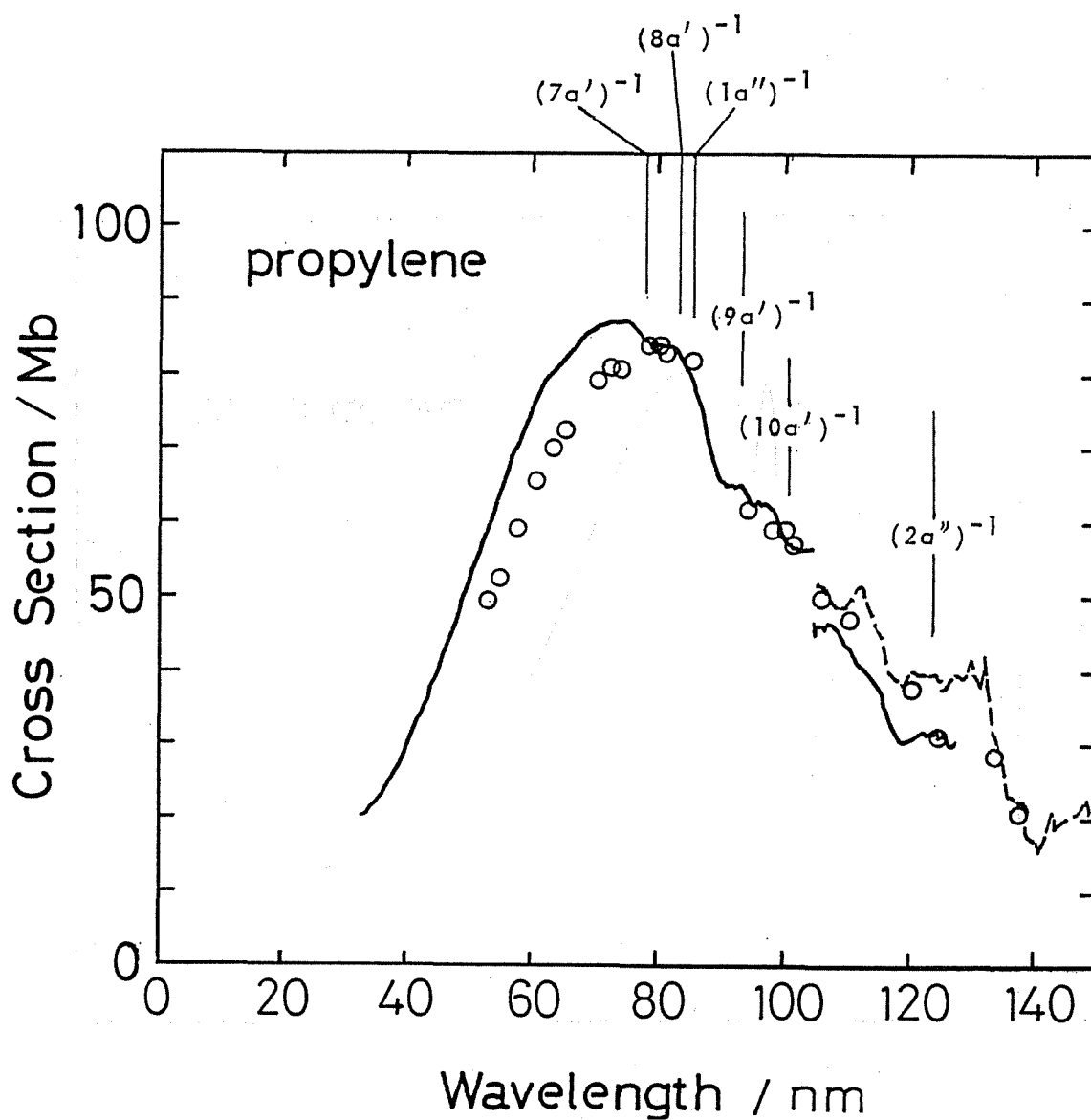


図4-4 プロピレンの光吸収断面積；本研究（—），Schoen⁶⁾（○），
Samson et al.⁸⁾（…）。各イオンの状態に対応するイオン化ポ
テンシャルの位置も示した。⁵⁾

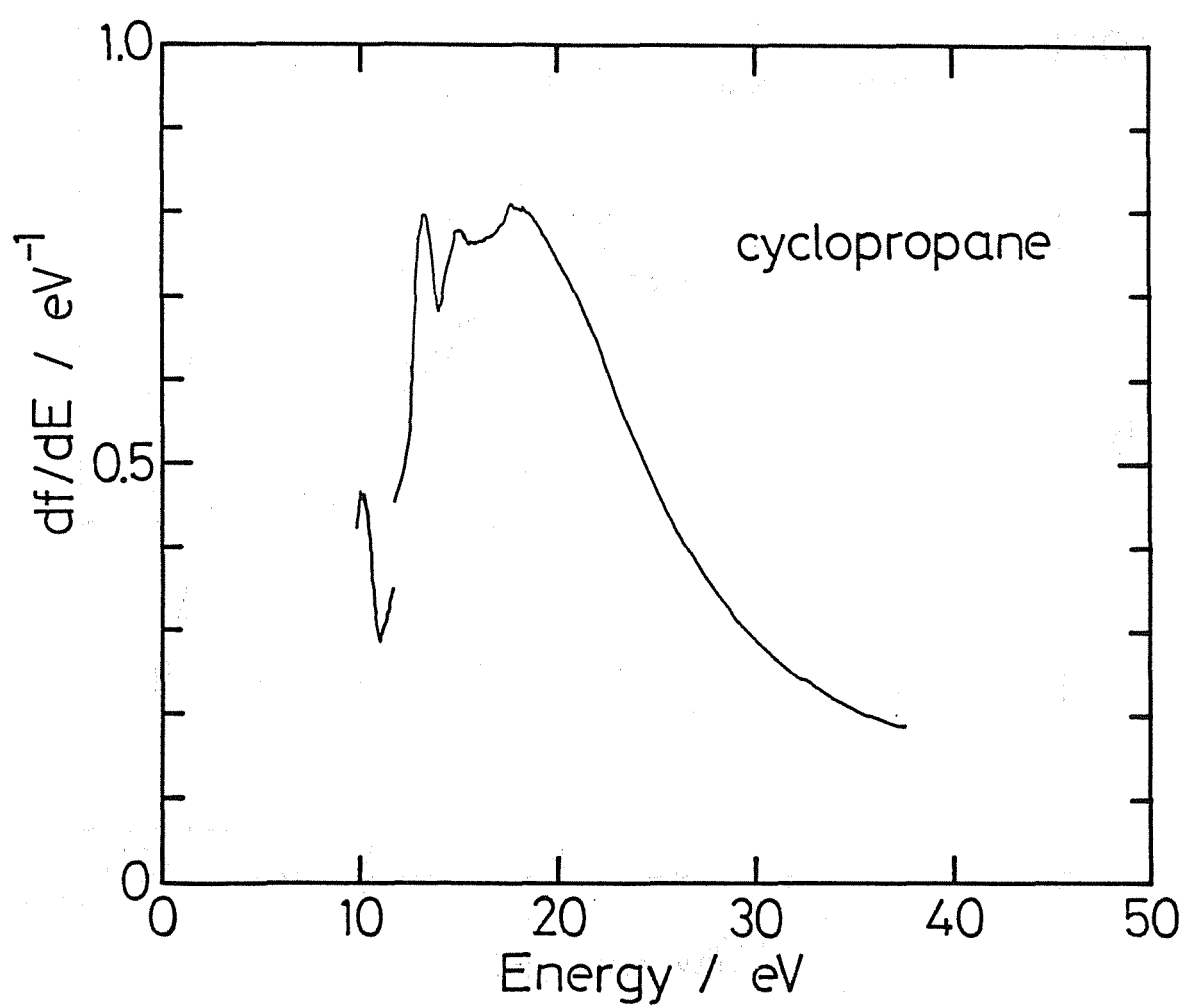


図4-5 シクロプロパンの光学的振動子強度分布.

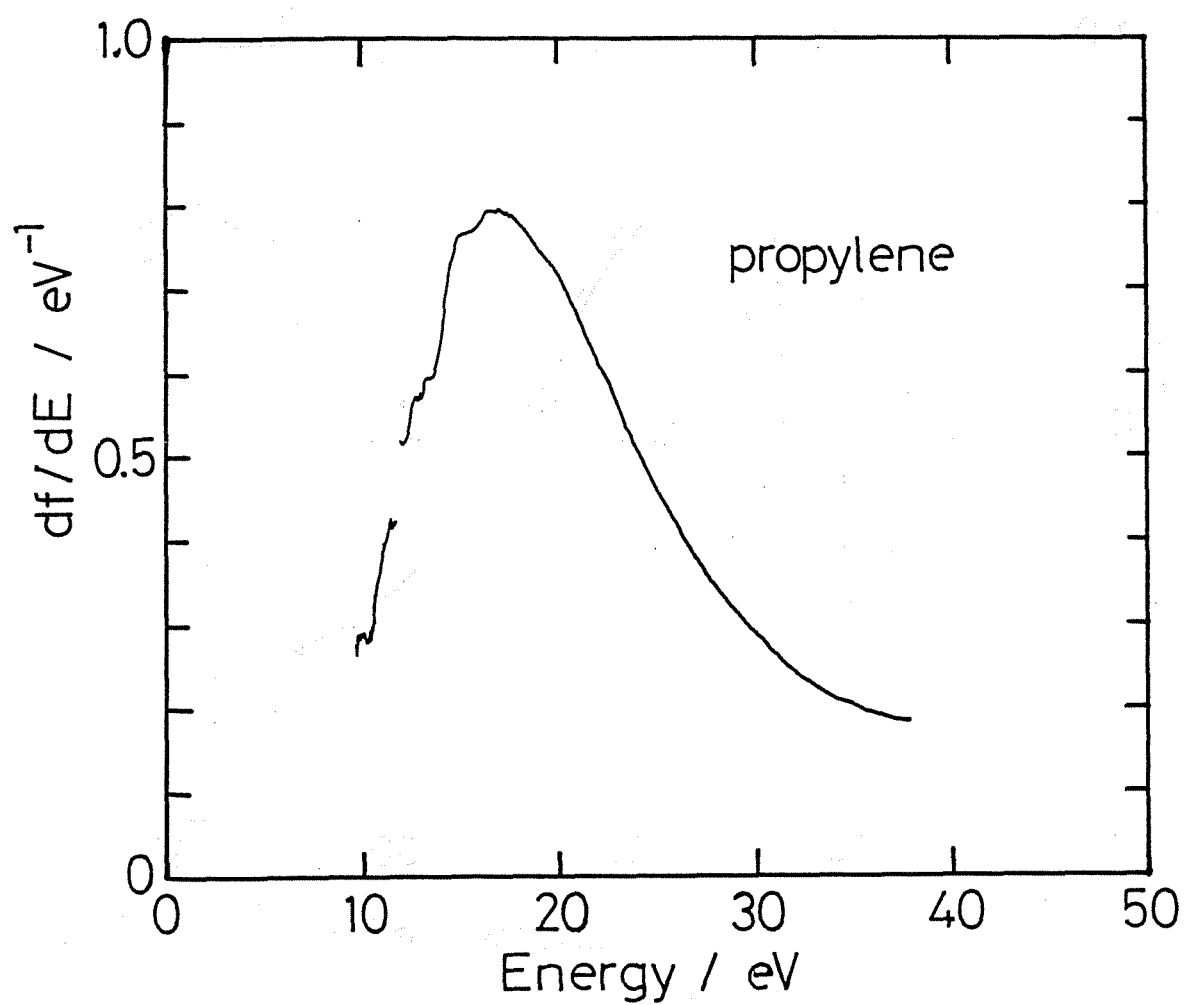


図4-6 プロピレンの光学的振動子強度分布.

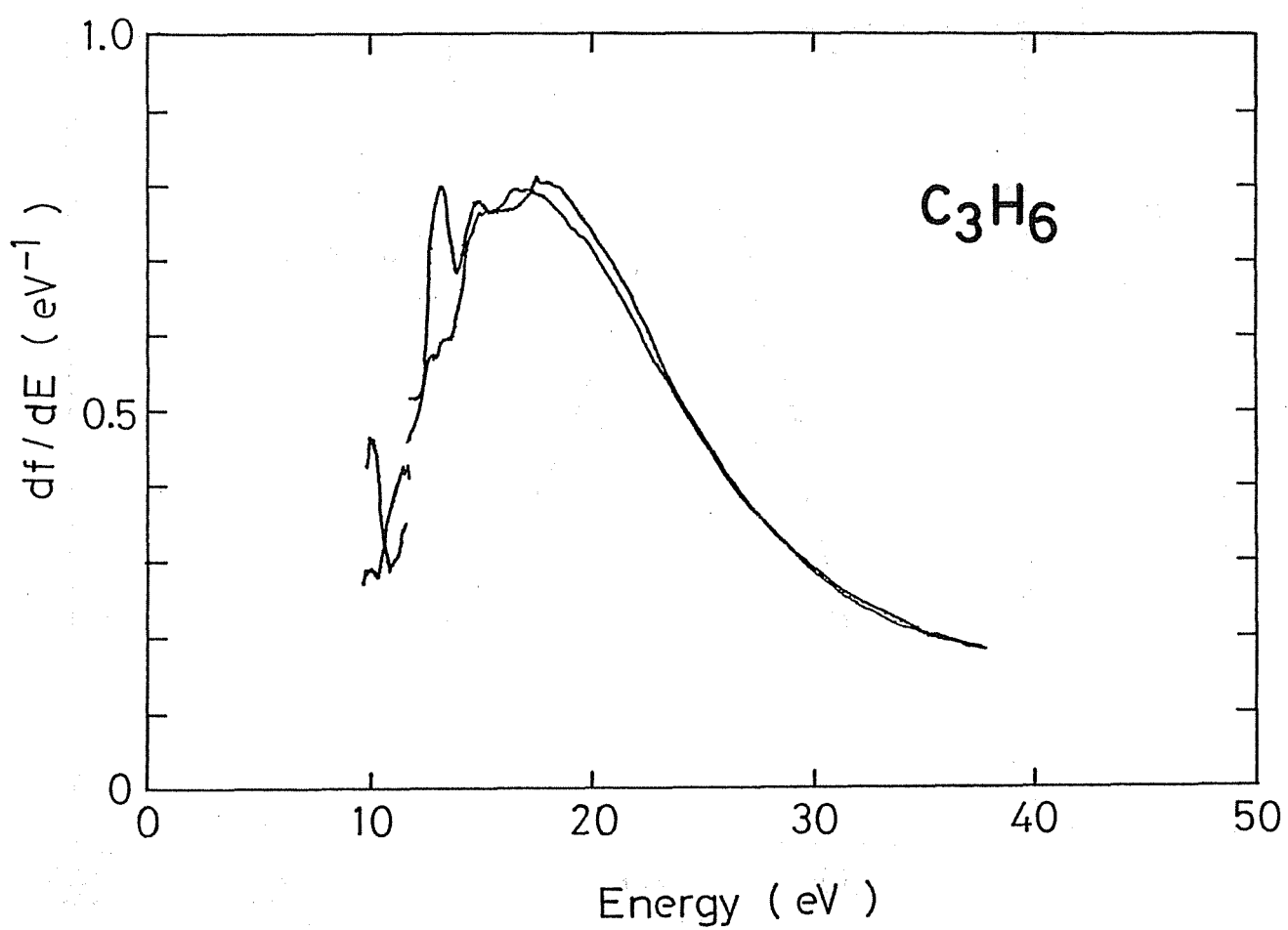


図4-7 C_3H_6 異性体の光学的振動子強度分布.

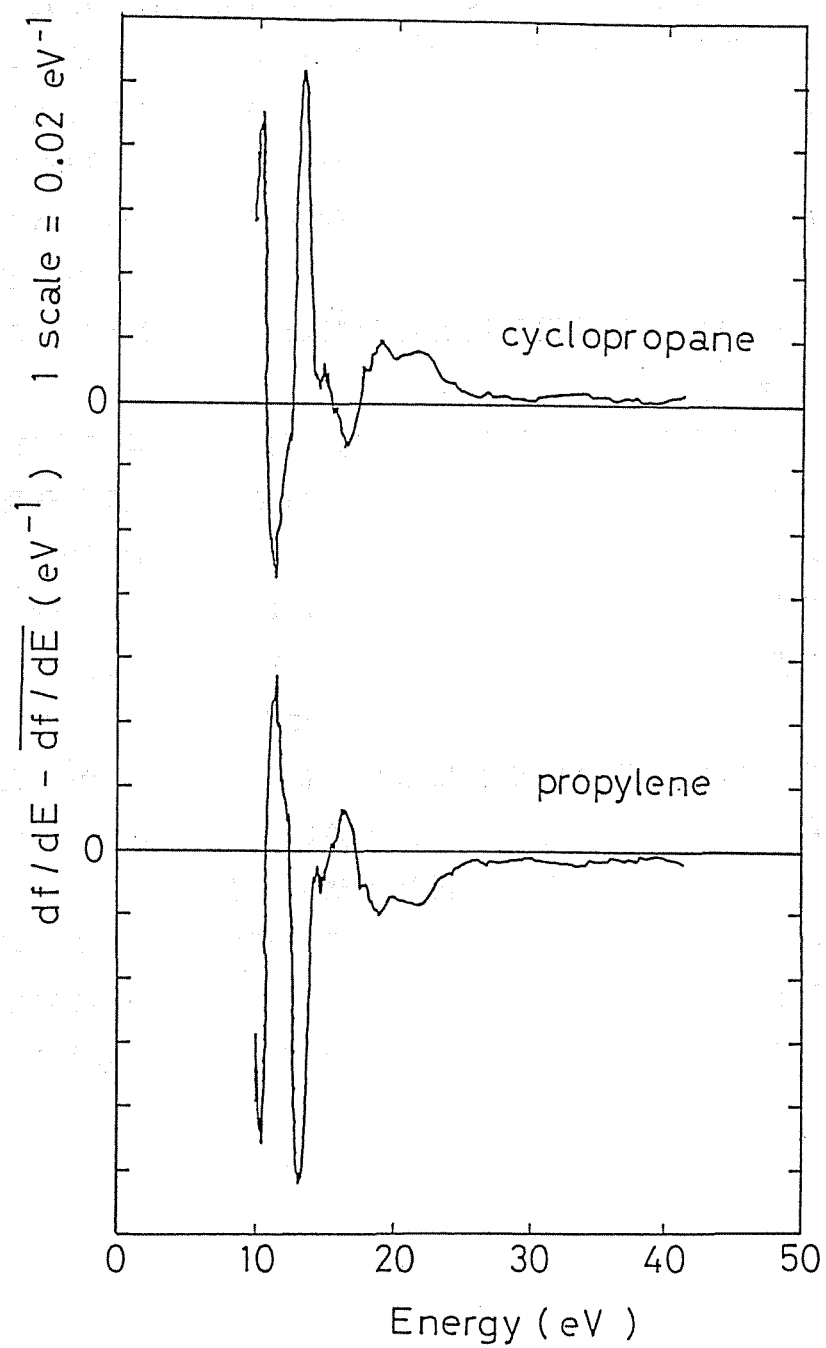


図4-8 異性体の平均光学的振動子強度分布からのずれ； C_3H_6 異性体.

第4節 C_4H_8 異性体

図4-9から図4-12に1-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-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-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_3H_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_5H_{10} とThomasとMeath¹⁰⁾によ
って求められた CH_4 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-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-ブテン
の値を使って計算を試みた. C_3H_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 C_4H_8 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.
 C_3H_6 に比べ一致は悪いが, やはり23eV位から高エネルギー側では異性体同志よく
一致する. C_3H_6 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. C_4H_8 異性体の光学的振動子強度分布

波長/nm	1-ブテン	イソブテン	シス-2-ブテン	トランス-2-ブテン
I.P.以下	0.707 ^{a)}			
I.P.-105	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
 $df/dE(C_5H_{12}) - df/dE(CH_4)$ 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.

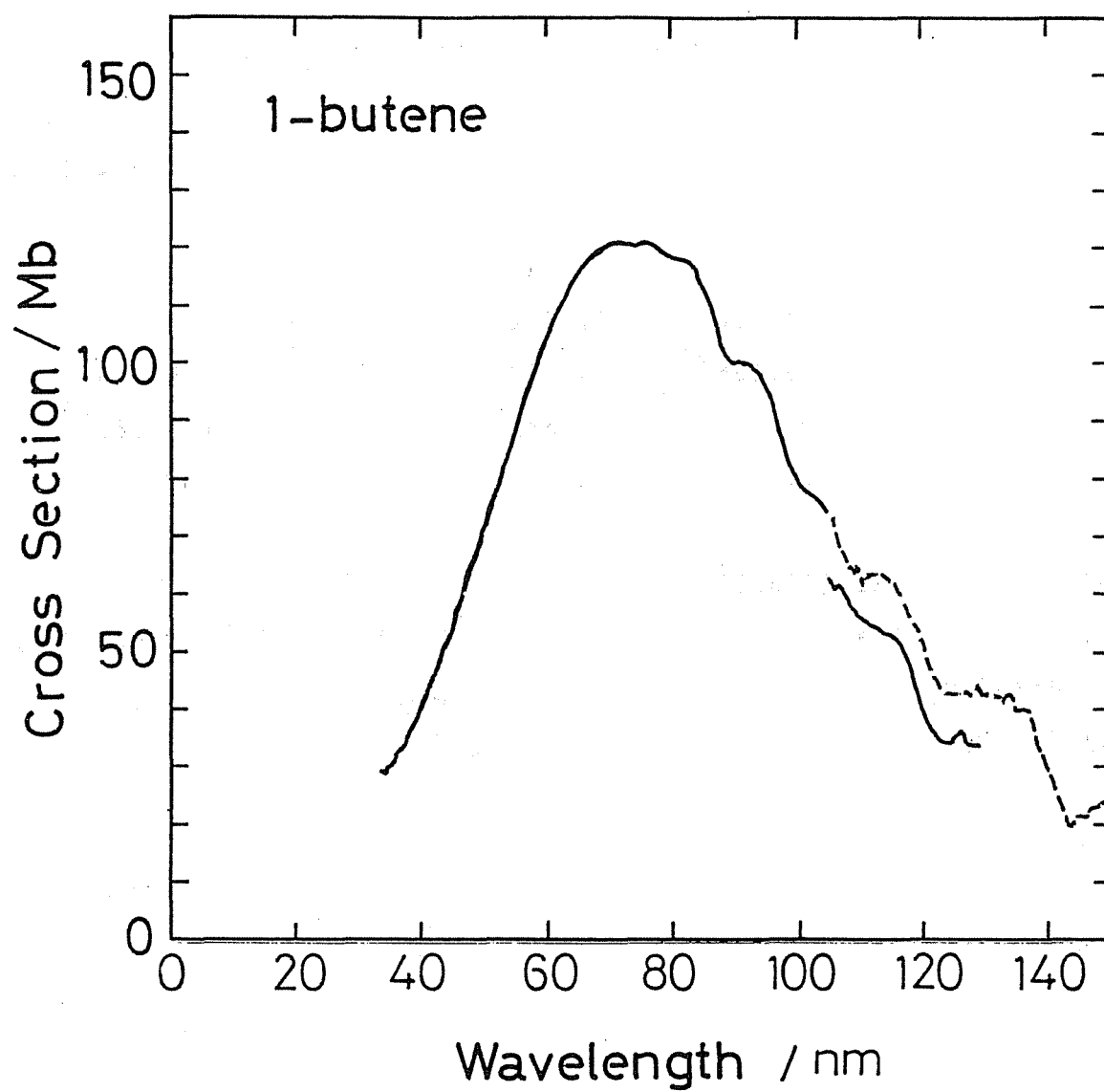


図4-9 1-ブテンの光吸収断面積；本研究（—），Samson⁸⁾（...）。

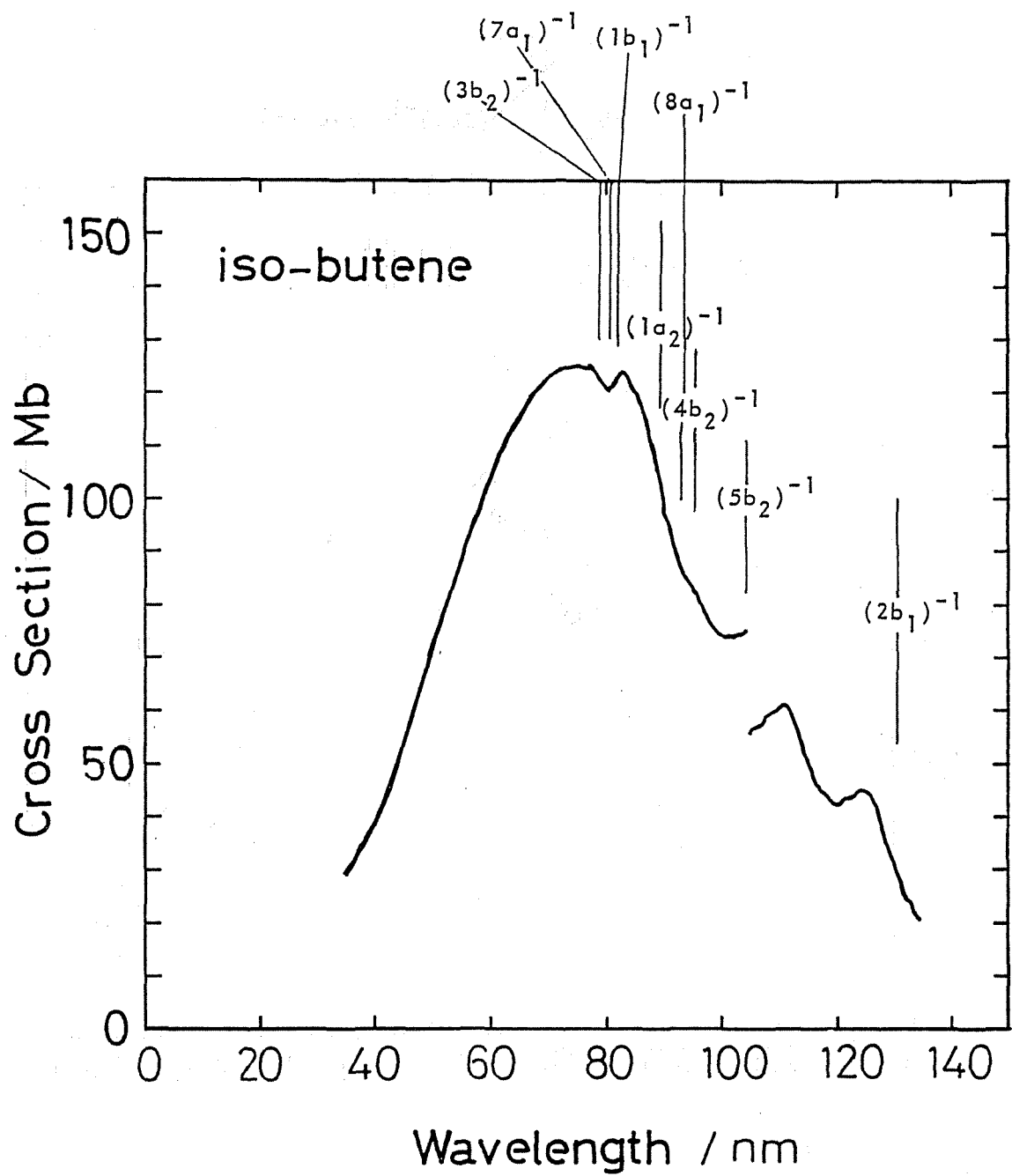


図4-10 イソブテンの光吸収断面積. 各イオンの状態に対応するイオン化ポテンシャルの位置も示した.⁵⁾

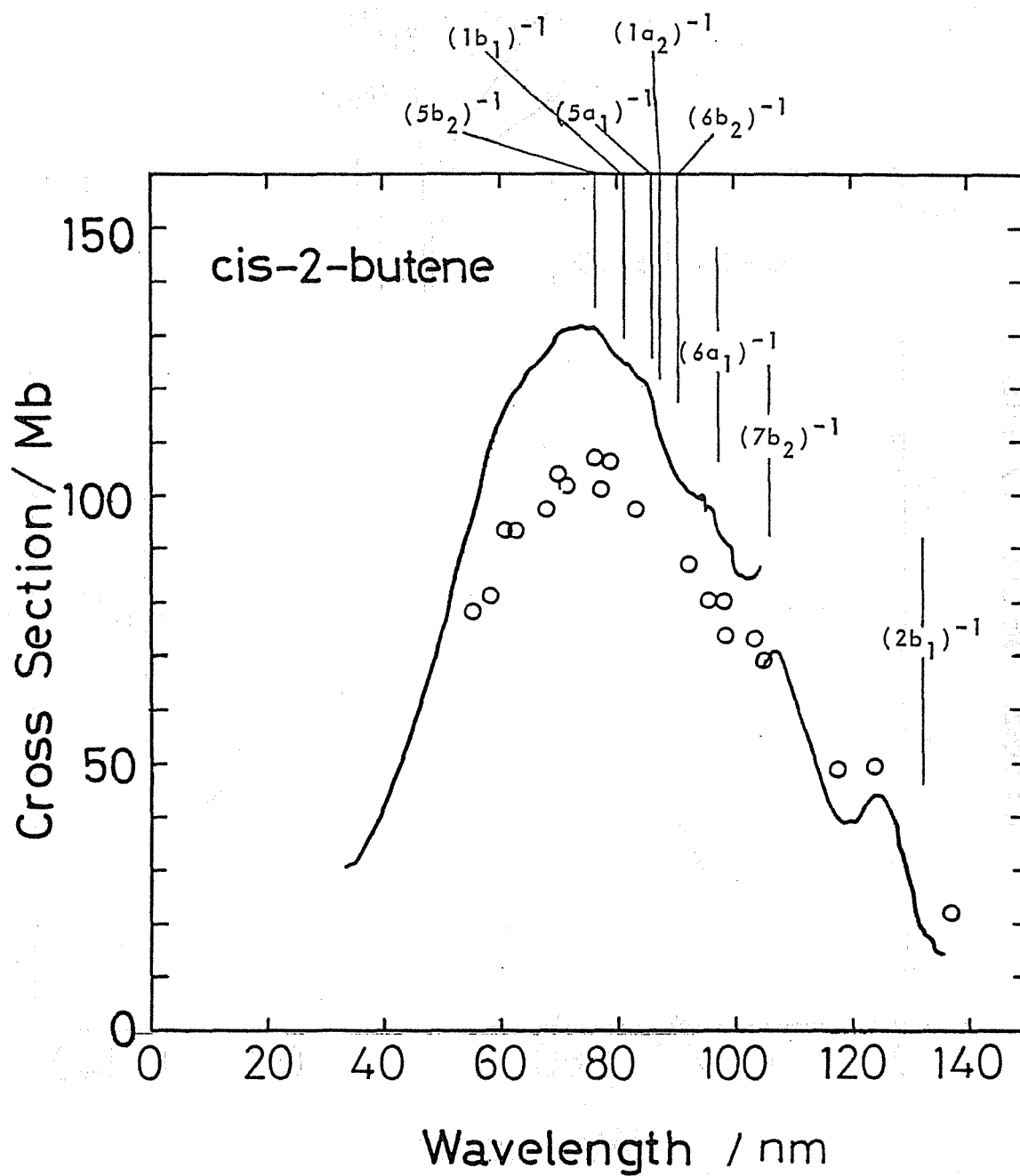


図4-11 シス-2-ブテンの光吸収断面積；本研究（—），Schoen⁶⁾（○）。
各イオンの状態に対応するイオン化ポテンシャルの位置も示した。⁵⁾

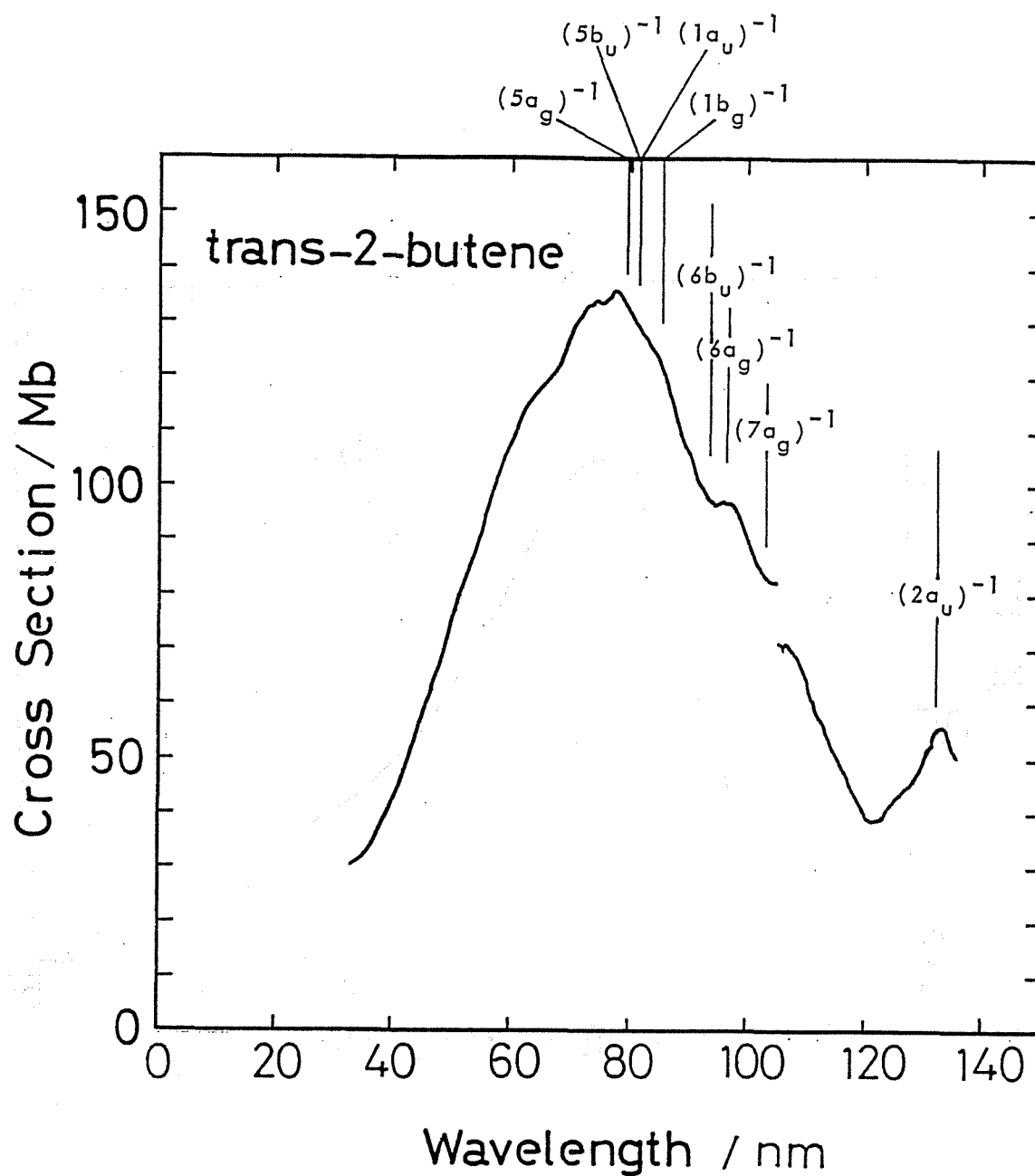


図4-12 トランス-2-ブテンの光吸収断面積。各イオンの状態に対応するイオン化ポテンシャルの位置も示した。⁵⁾

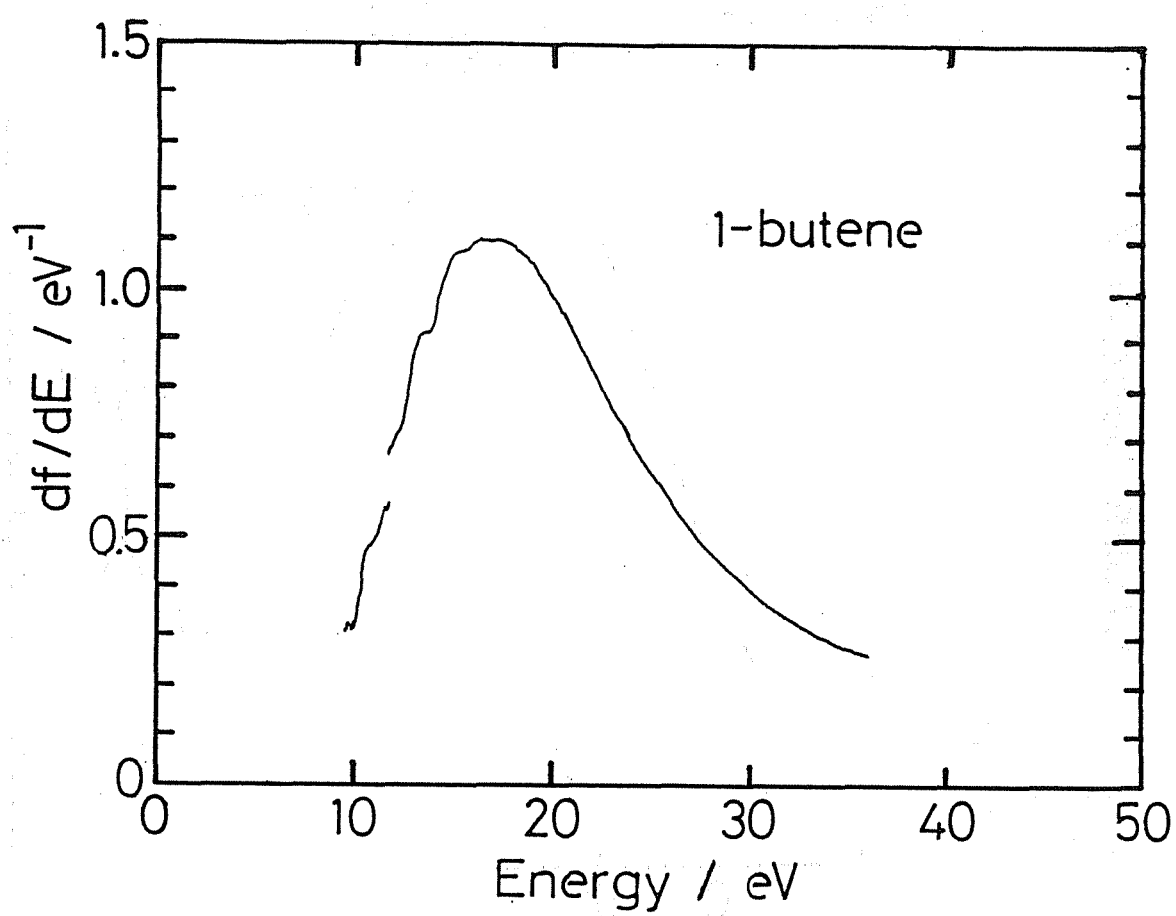


図4-13 1-ブテンの光学的振動子強度分布.

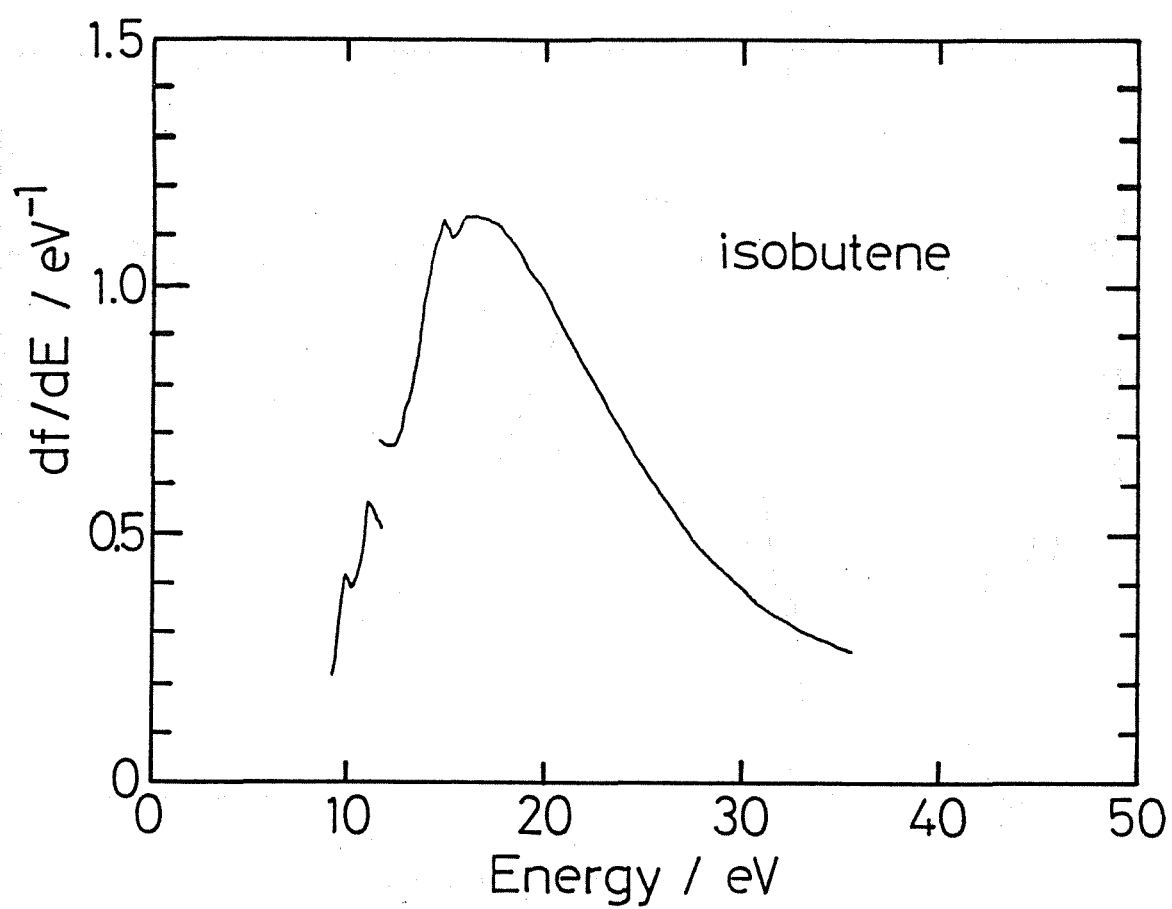


図4-14 イソブテンの光学的振動子強度分布.

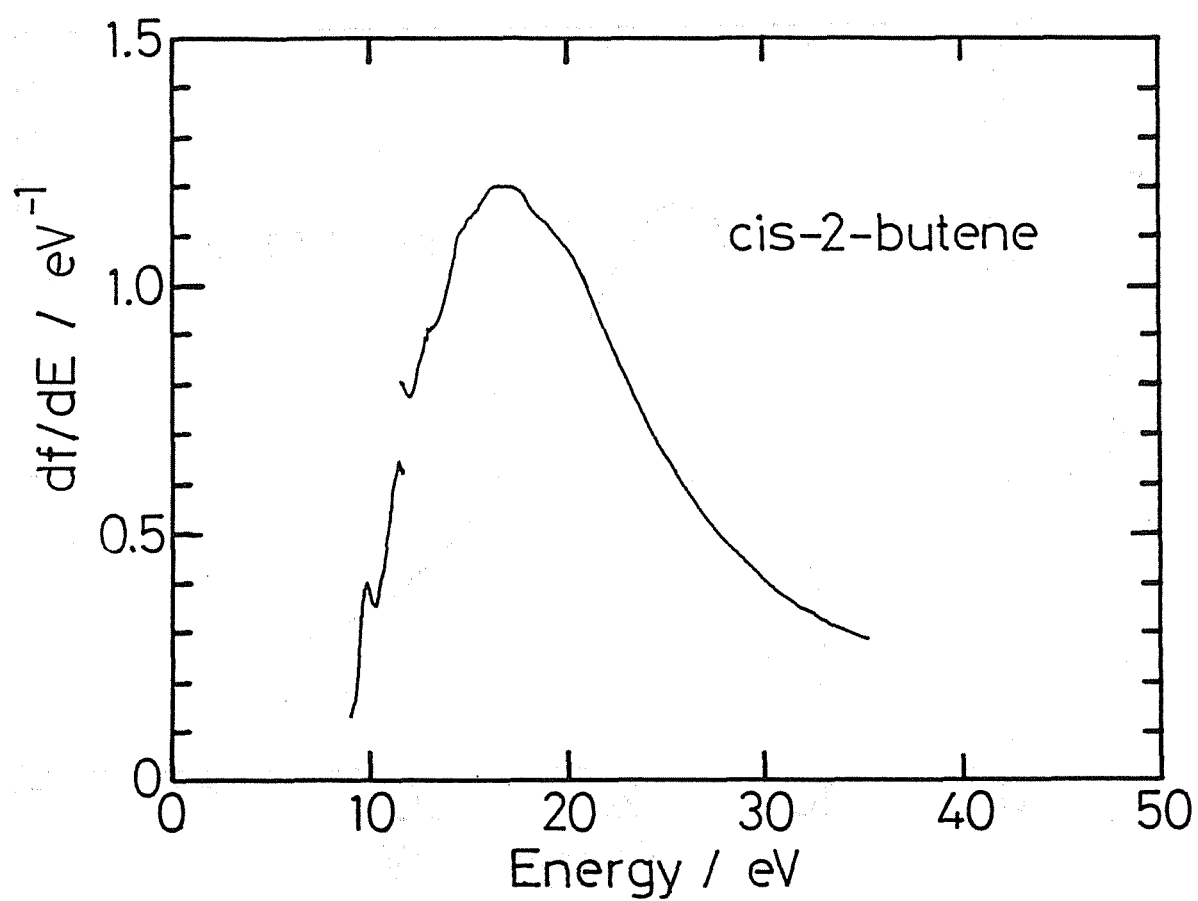


図4-15 シス-2-ブテンの光学的振動子強度分布.

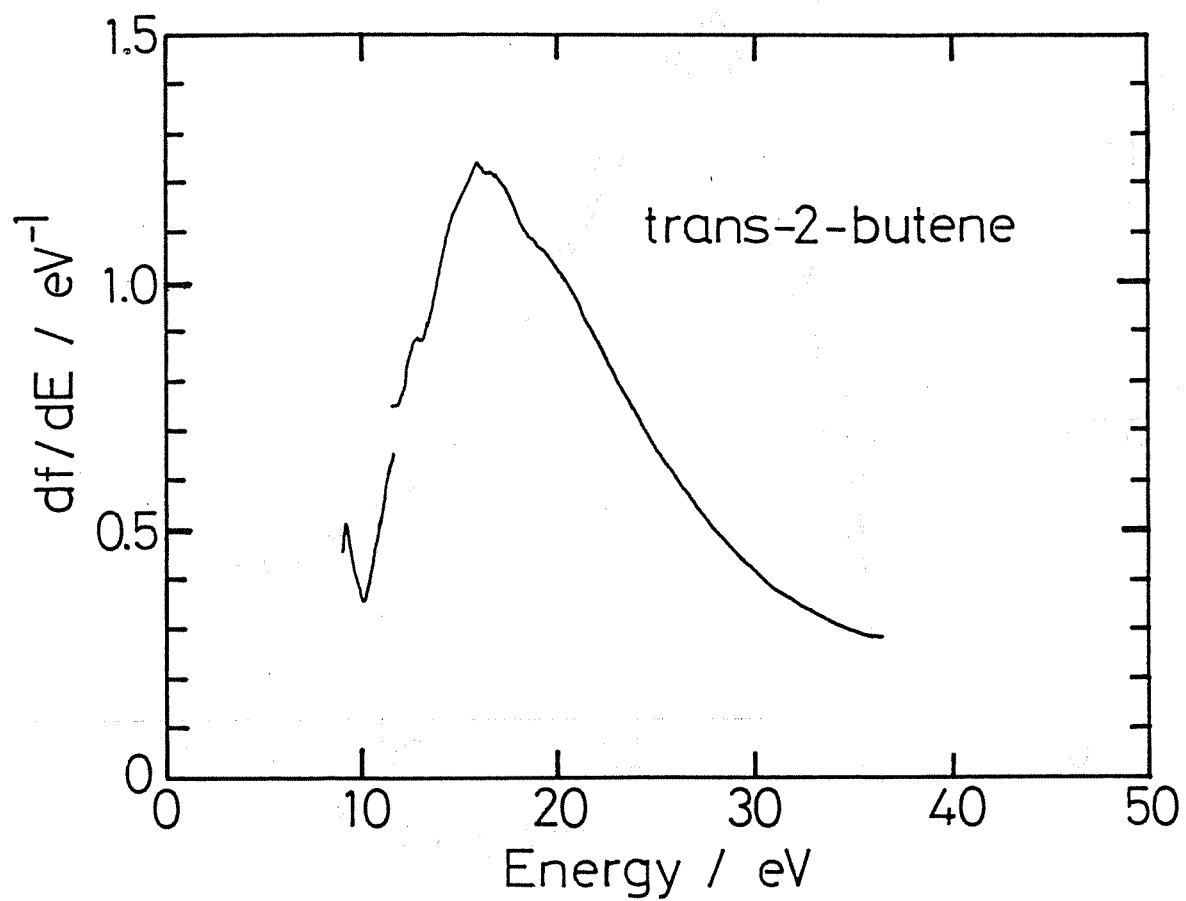


図4-16 トランス-2-ブテンの光学的振動子強度分布.

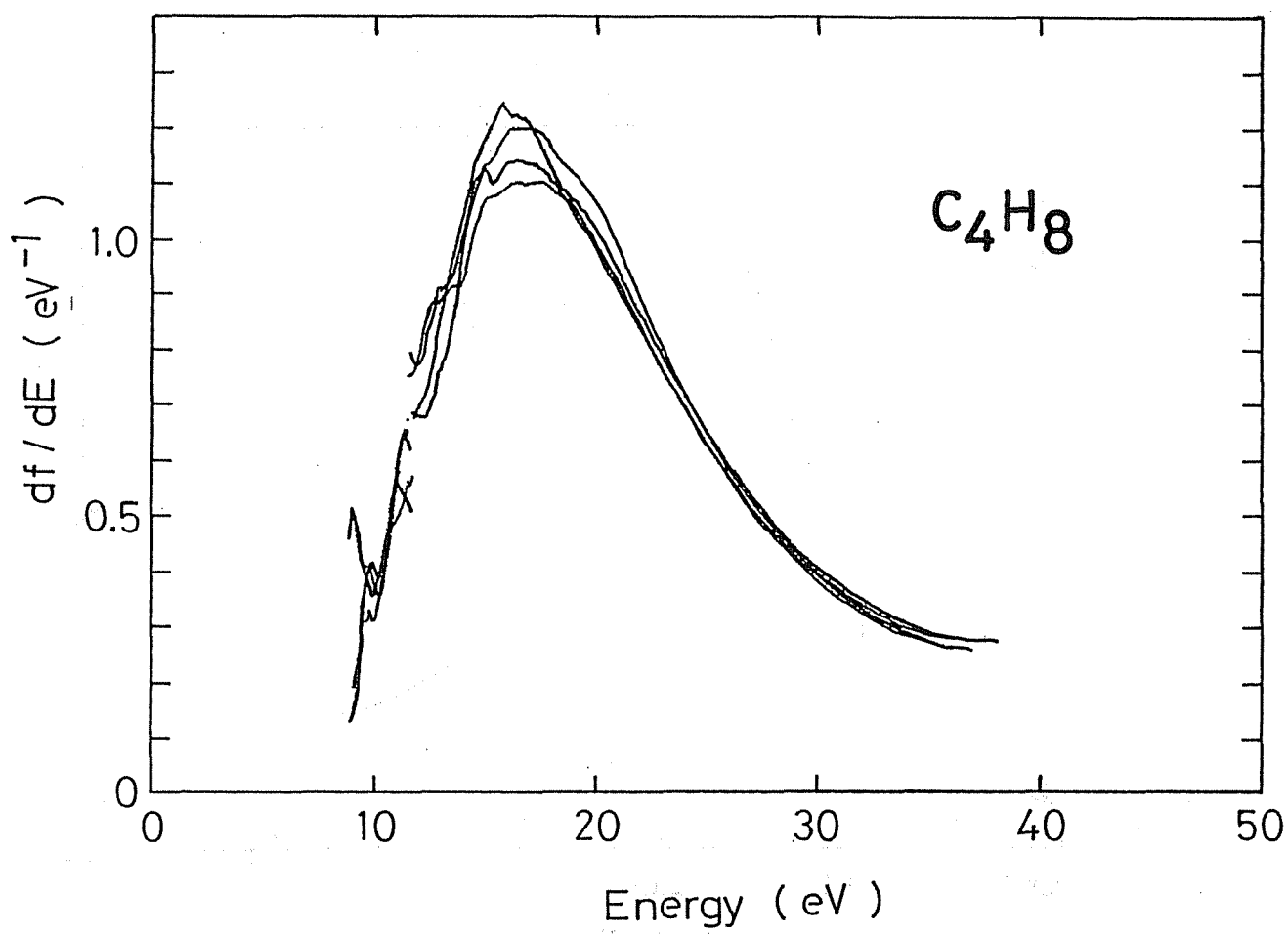


図4-17 C_4H_8 異性体の光学的振動子強度分布.

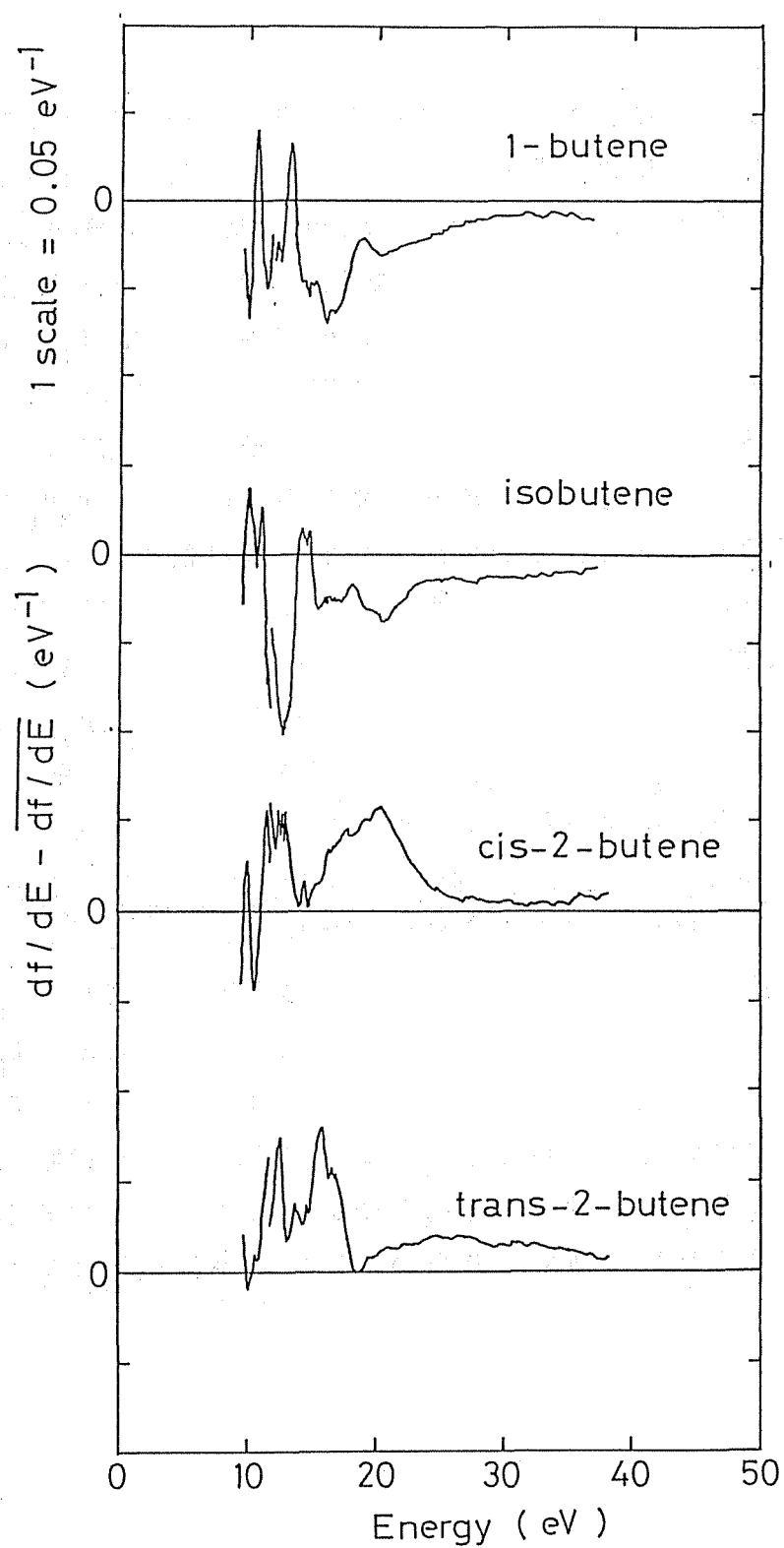


図4-18 異性体の平均光学的振動子強度分布からのずれ；C₄H₈異性体.

第5節 C_6H_{12} 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-ヘキセンとテトラメチルエチレンの結果を示す。 C_3H_6 や C_4H_8 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。 C_3H_6 や C_4H_8 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 CH_4 の光学的振動子強度分布から計算した第3節の C_3H_6 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、 C_3H_6 や C_4H_8 に比べてやや大きい。実験誤差の原因としては、 C_3H_6 や C_4H_8 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、 C_6H_{12} の試料は常温で液体であり液体の蒸気（常温で蒸気圧100-200mmHg）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 C_3H_6 や C_4H_8 に比べて大きいので試料圧を C_3H_6 や C_4H_8 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と思われる。

表4-3 C_6H_{12} 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-ヘキセン	テトラメチルエチレン
I.P.以下	0.862 ^{a)}		
I.P.-105	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 $\{df/dE(C_4H_{10}) - df/dE(CH_4)\} \times 2$ 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。

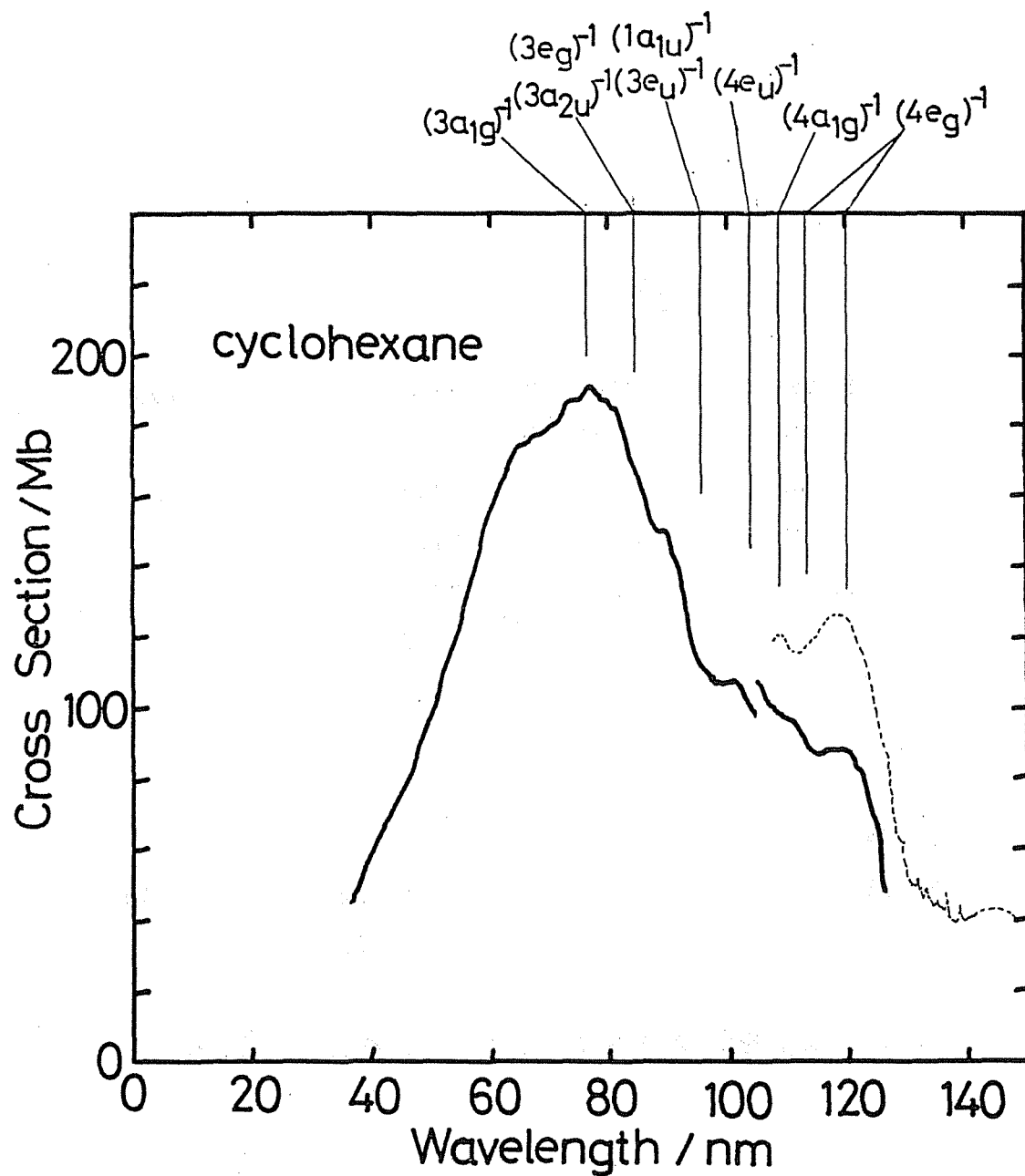


図4-19 シクロヘキサンの光吸収断面積；本研究（—），Raymonda and Simpson⁷⁾（…）。各イオンの状態に対応するイオン化ポテンシャルの位置も示した。⁵⁾

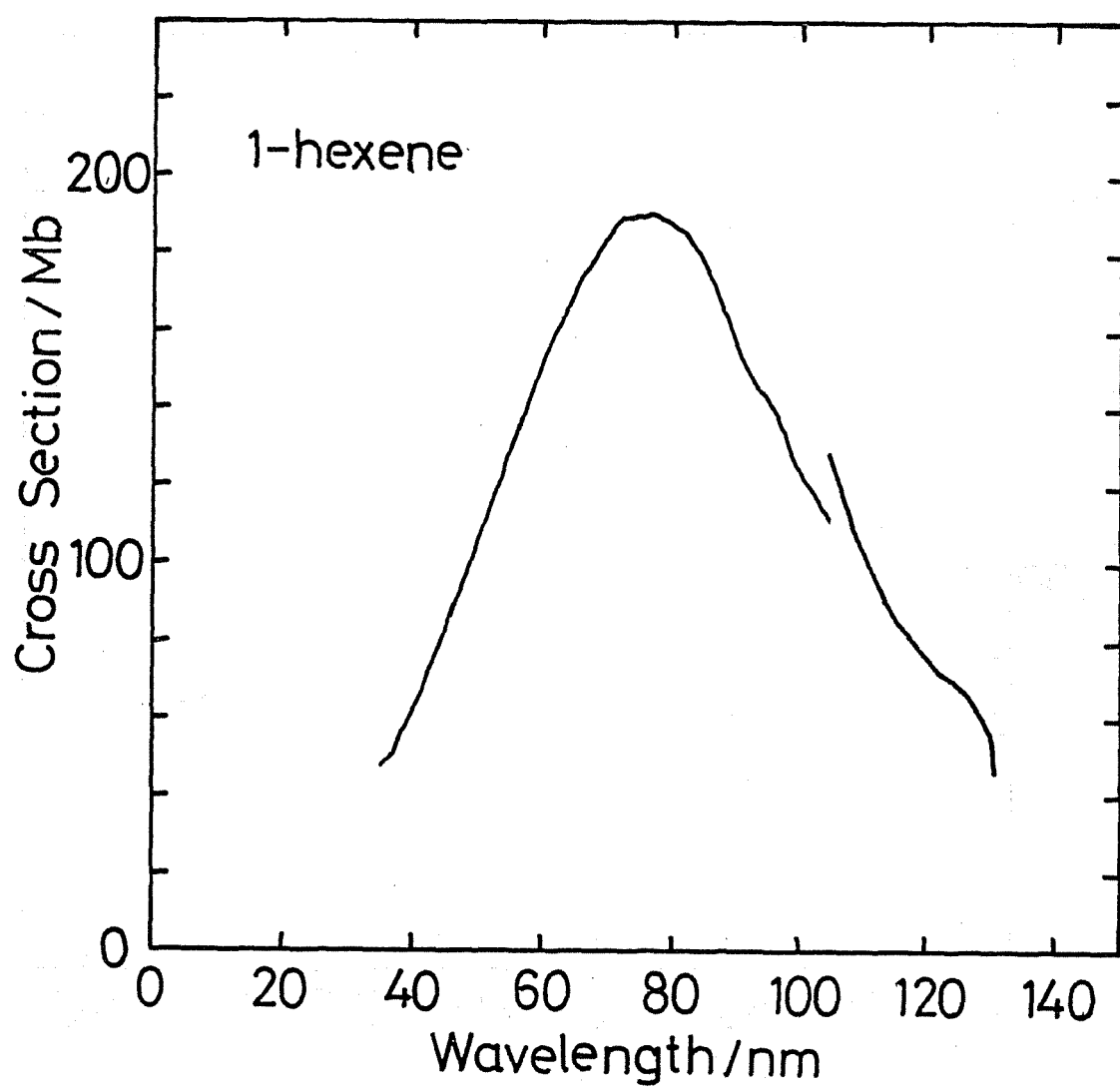


図4-20 1-ヘキセンの光吸収断面積。

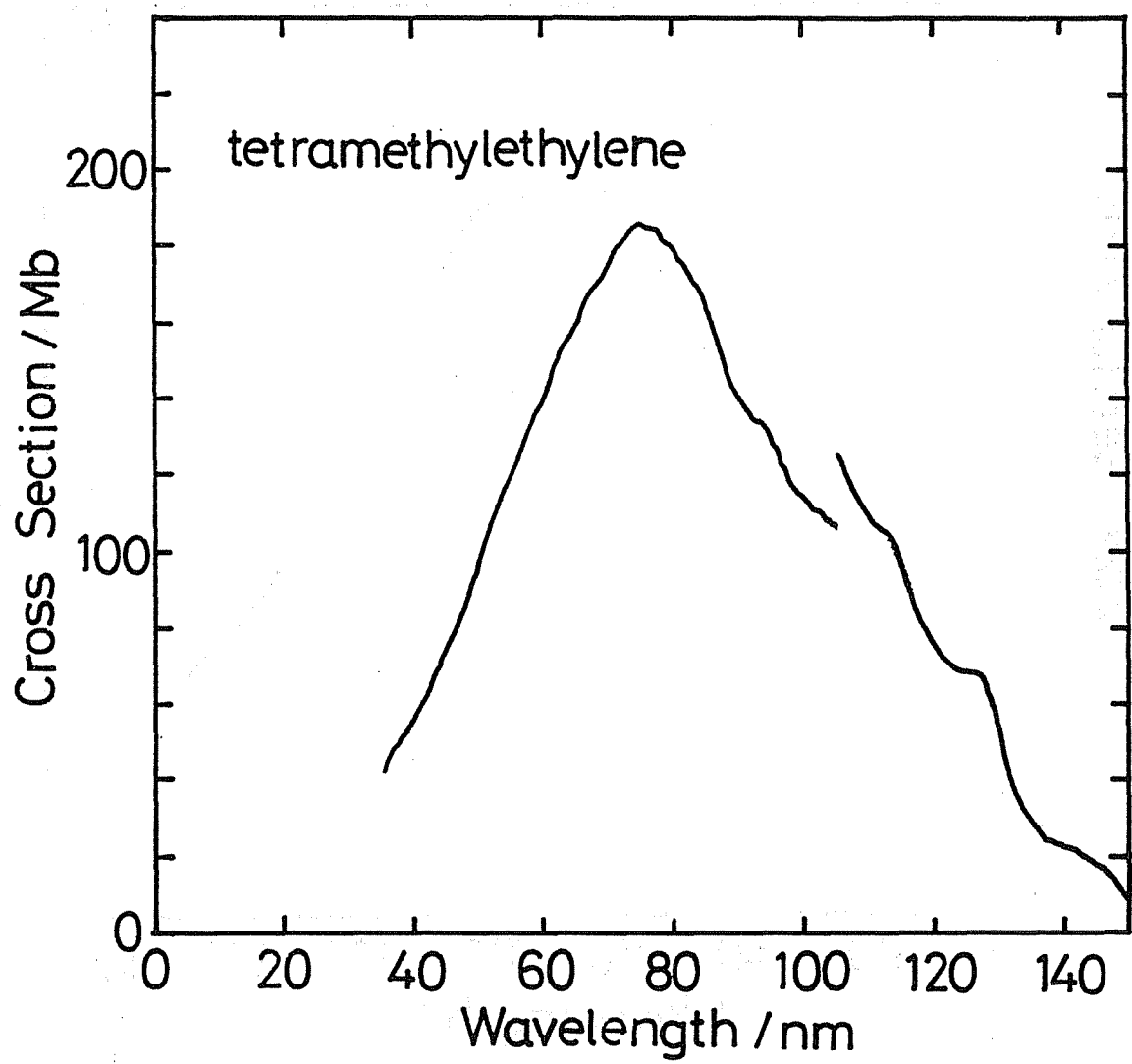


図4-21 テトラメチルエチレンの光吸収断面積.

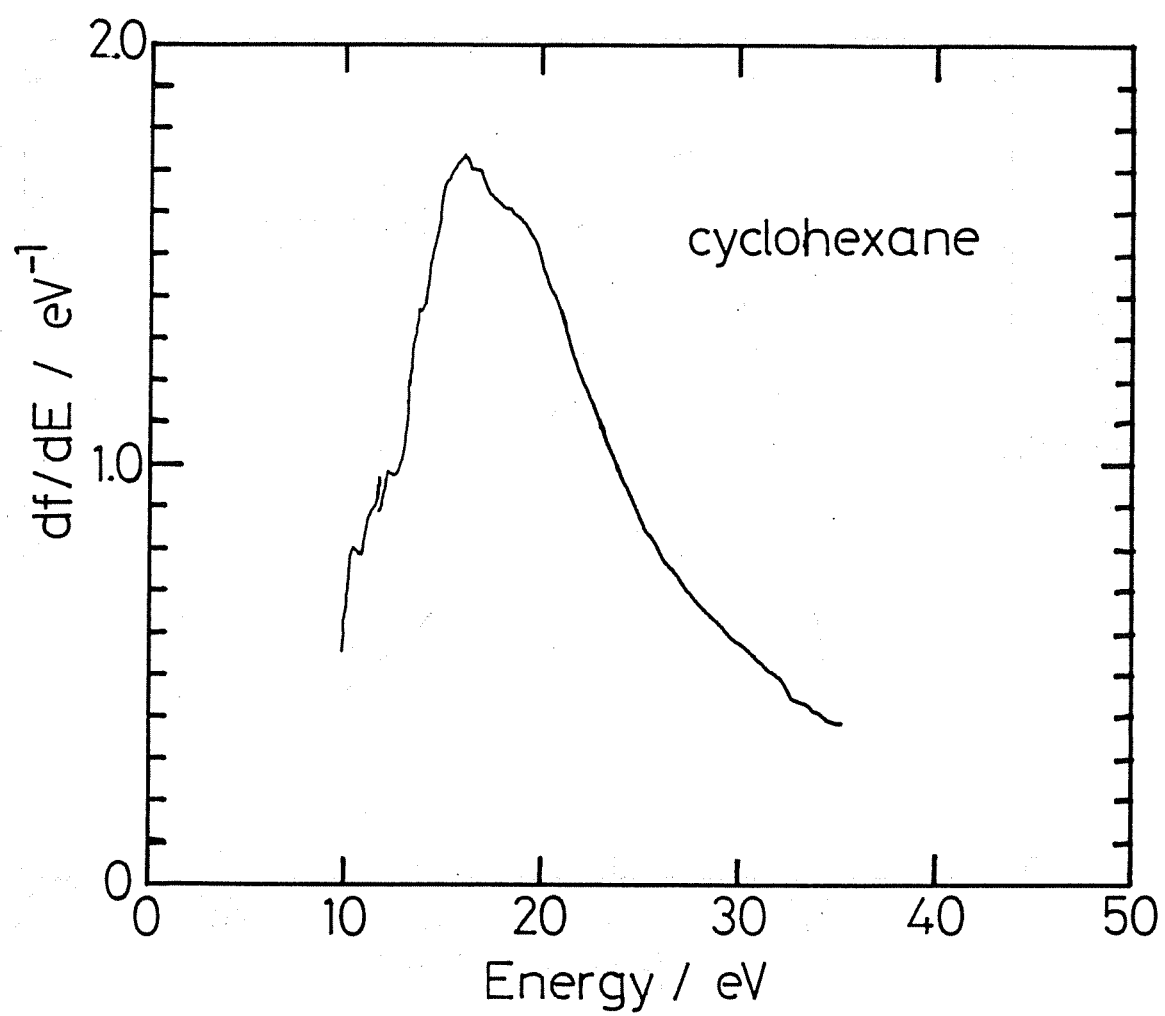


図4-22 シクロヘキサンの光学的振動子強度分布.

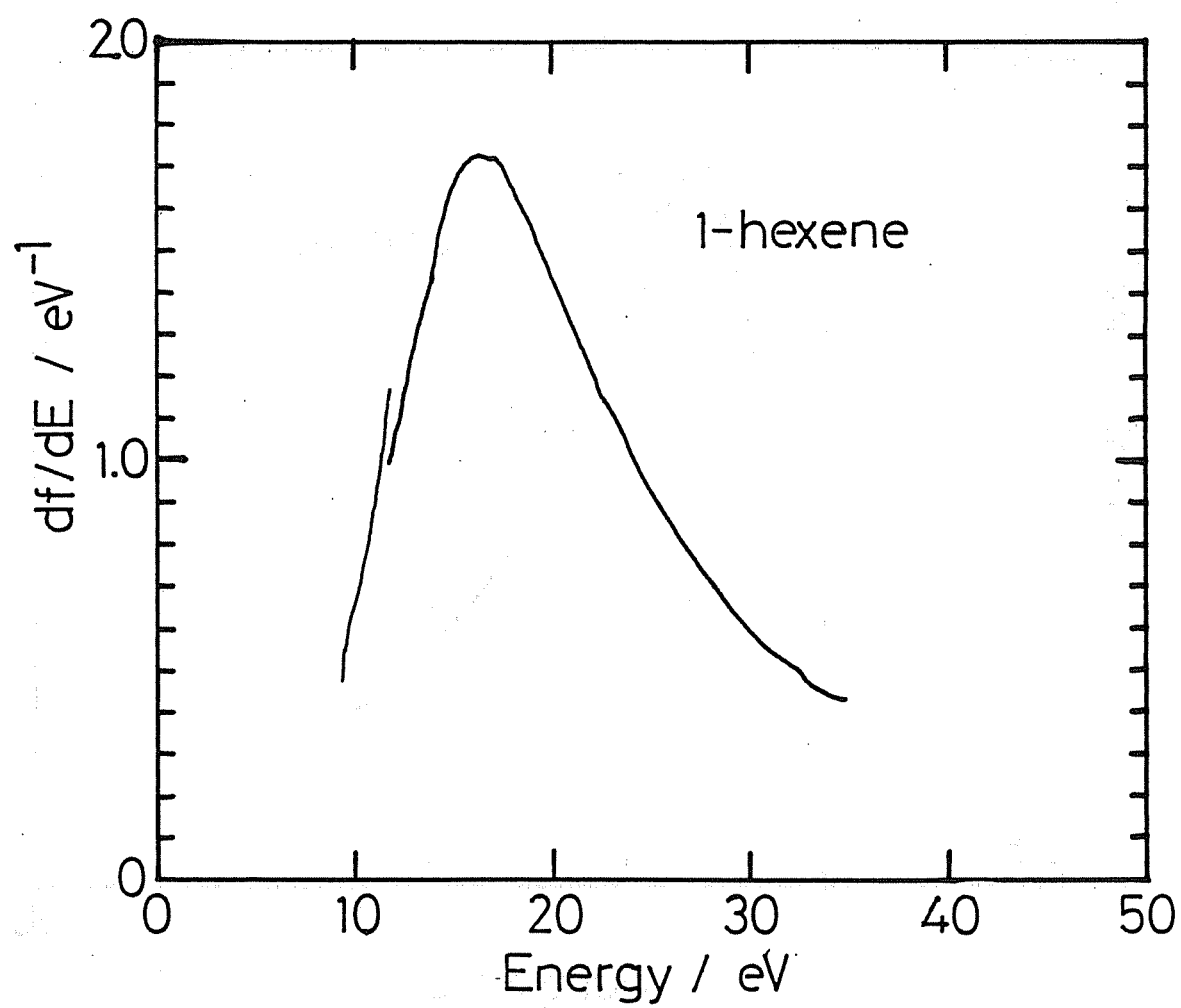


図4-23 1 - ヘキセンの光学的振動子強度分布.

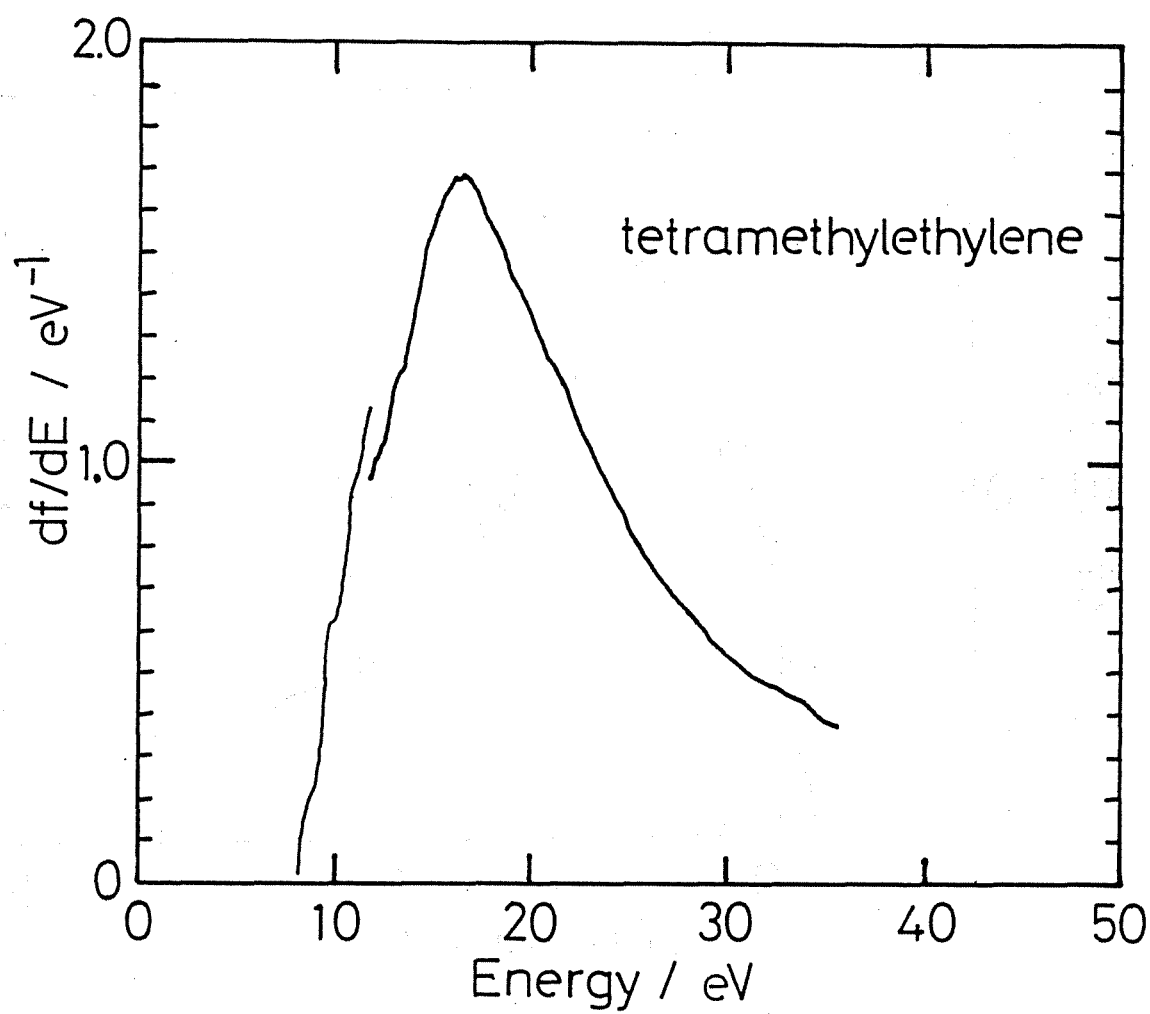


図 4-24 テトラメチルエチレンの光学的振動子強度分布.

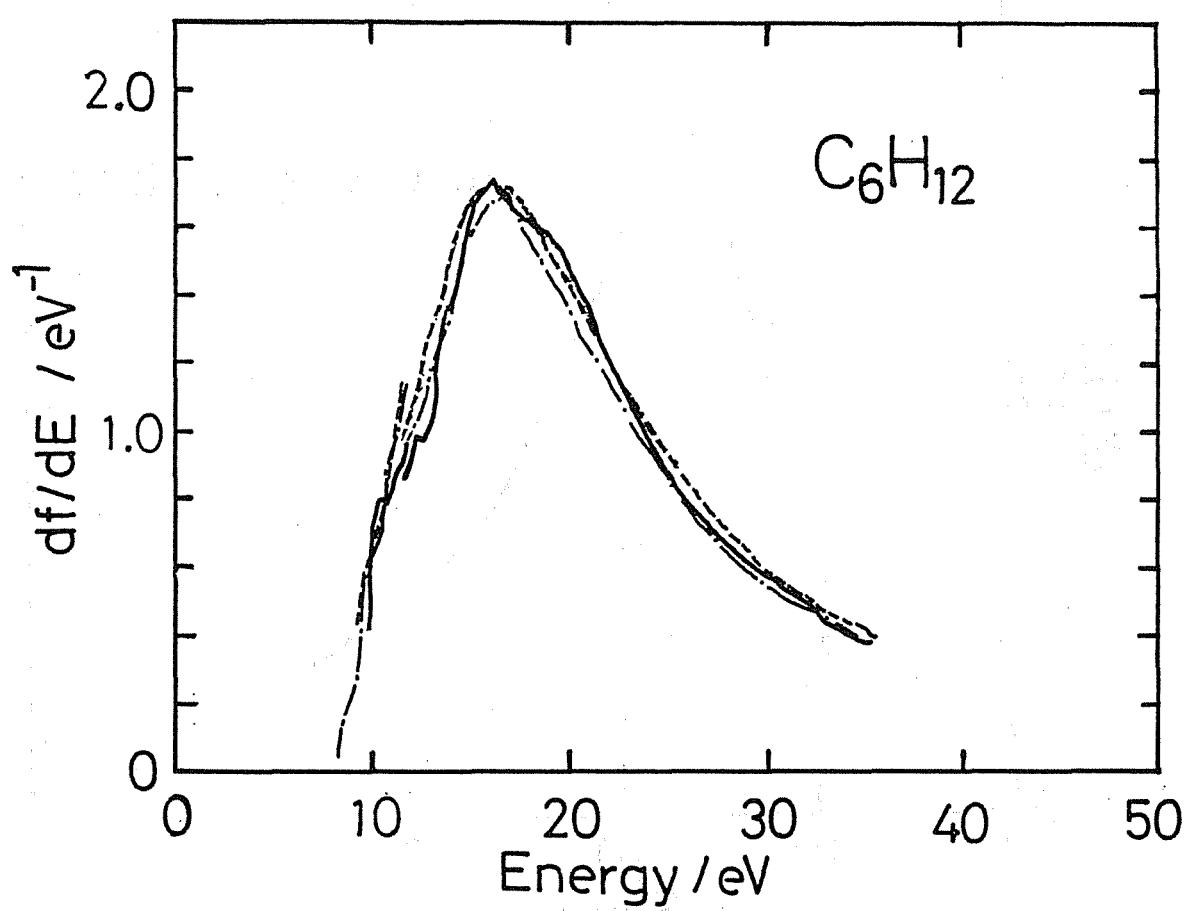


図4-25 C_6H_{12} 異性体の光学的振動子強度分布.

第6節 C_2H_6O 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 N_2 および O_2 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。

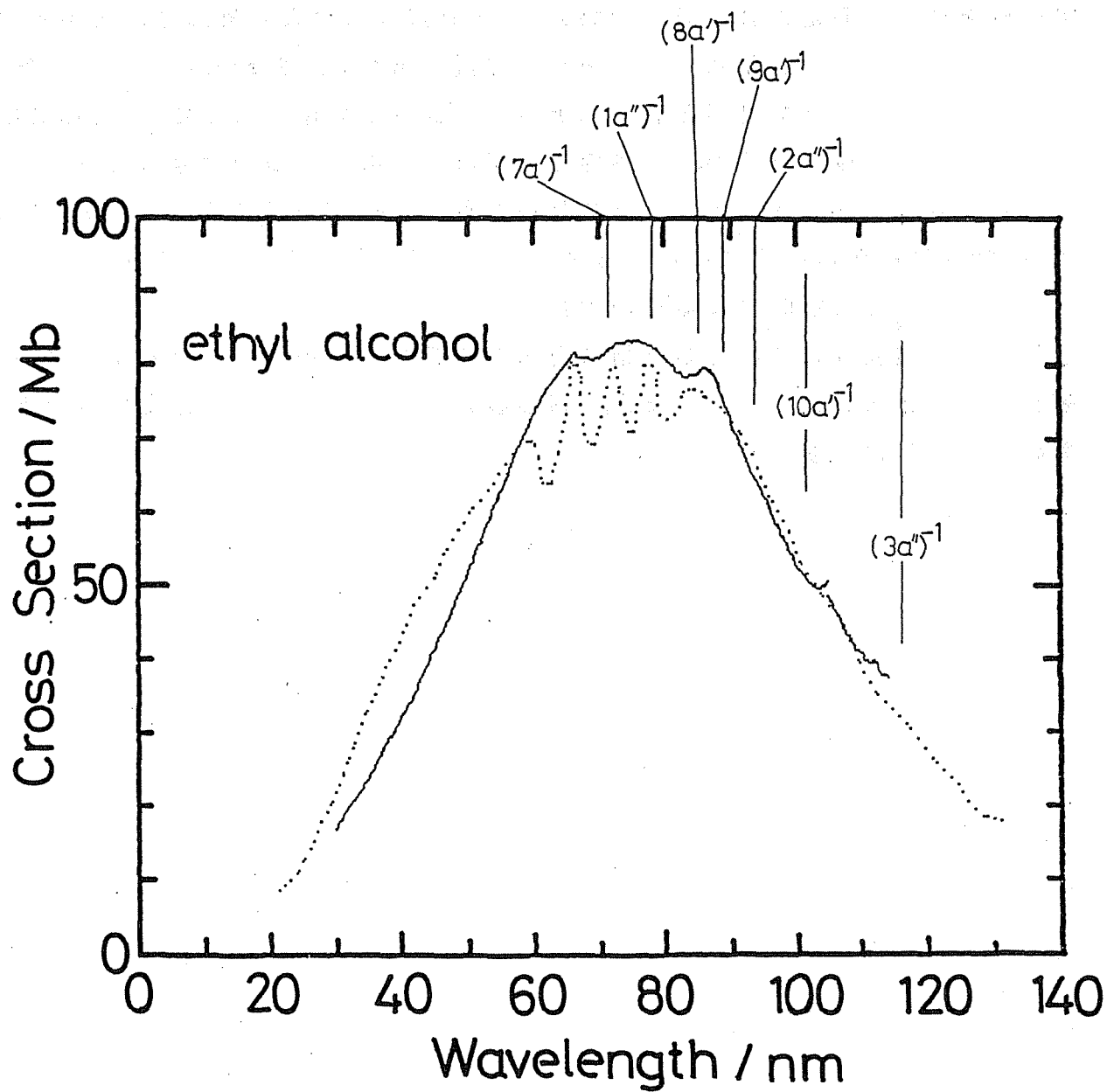


図4-26 エチルアルコールの光吸収断面積；本研究（—），Platzman¹¹⁾（...）。
各イオンの状態に対応するイオン化ポテンシャルの位置も示した。⁵⁾

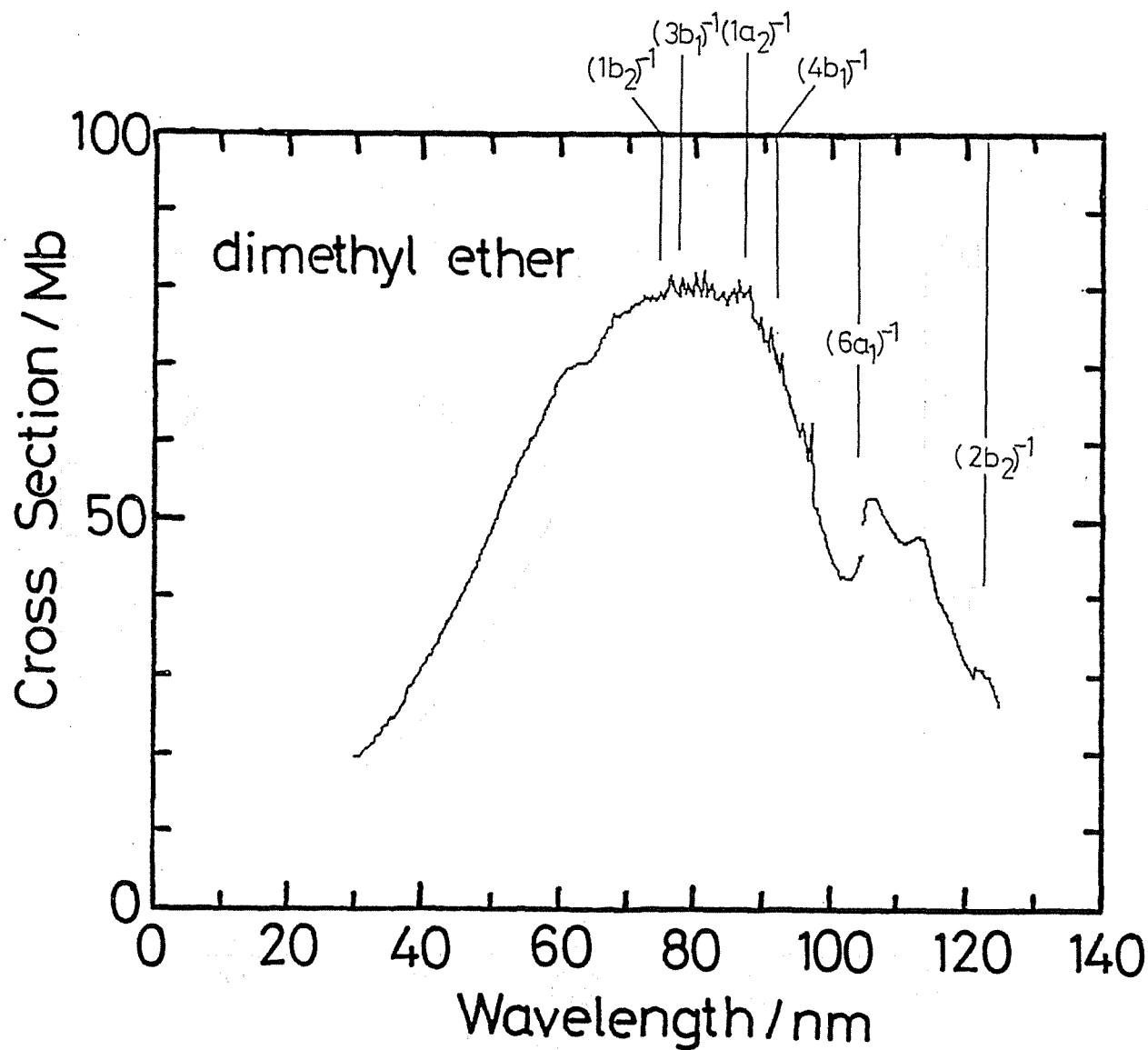


図4-27 ジメチルエーテルの光吸収断面積. 各イオンの状態に対応するイオン化ポテンシャルの位置も示した.⁵⁾ 70nmから100nmに見られる構造は不純物によるものである. (本文参照)

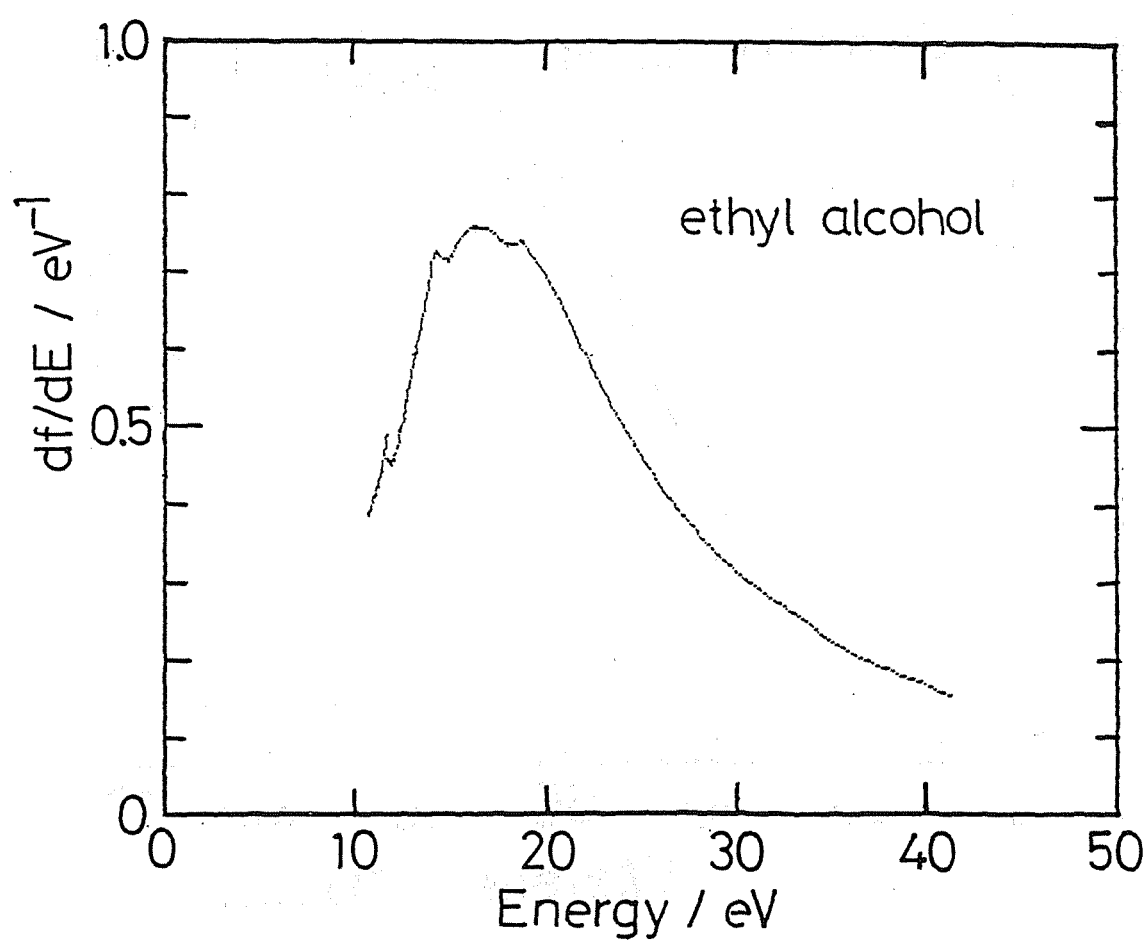


図4-28 エチルアルコールの光学的振動子強度分布.

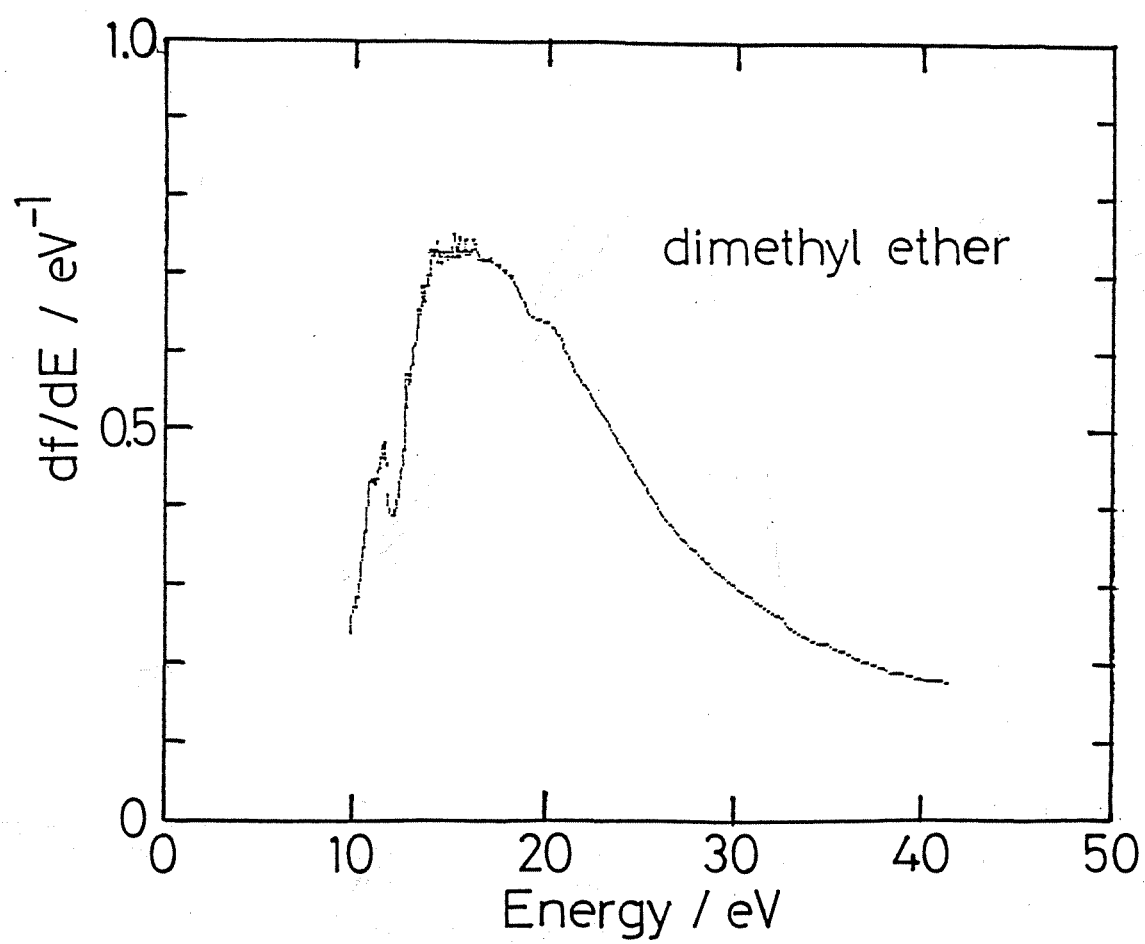


図4-29 ジメチルエーテルの光学的振動子強度分布.

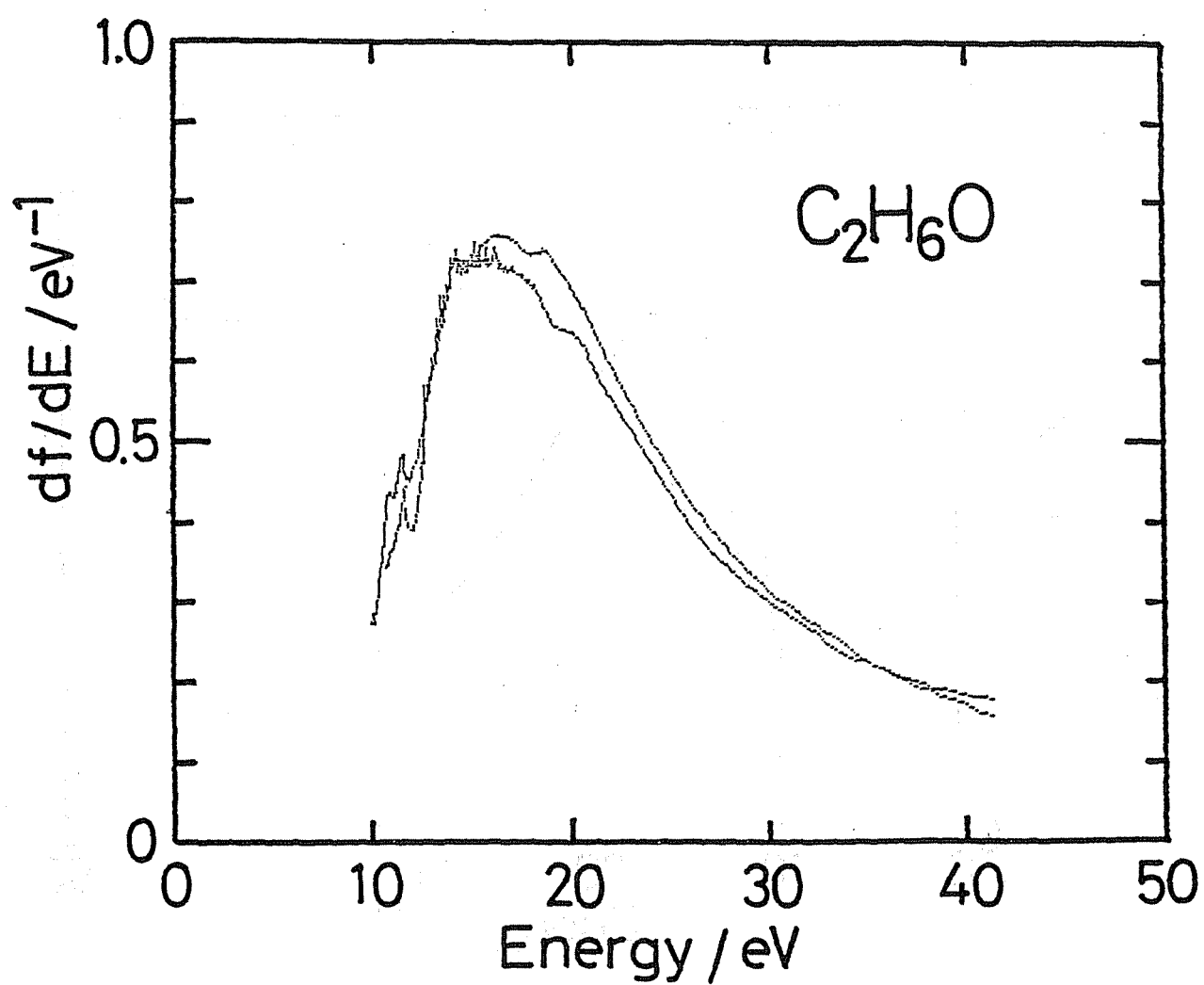


図4-30 C_2H_6O 異性体の光学的振動子強度分布.

第7節 C_3H_8O 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-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 H_2 , N_2 , O_2 , NO, N_2O , NH_3 , H_2O 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. C_3H_8O 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	イソプロピルアルコール	エチルメチルエーテル
I.P.-105	0.79	0.85	0.98
105-30	17.46	17.50	15.68
合計	18.25	18.35	16.66

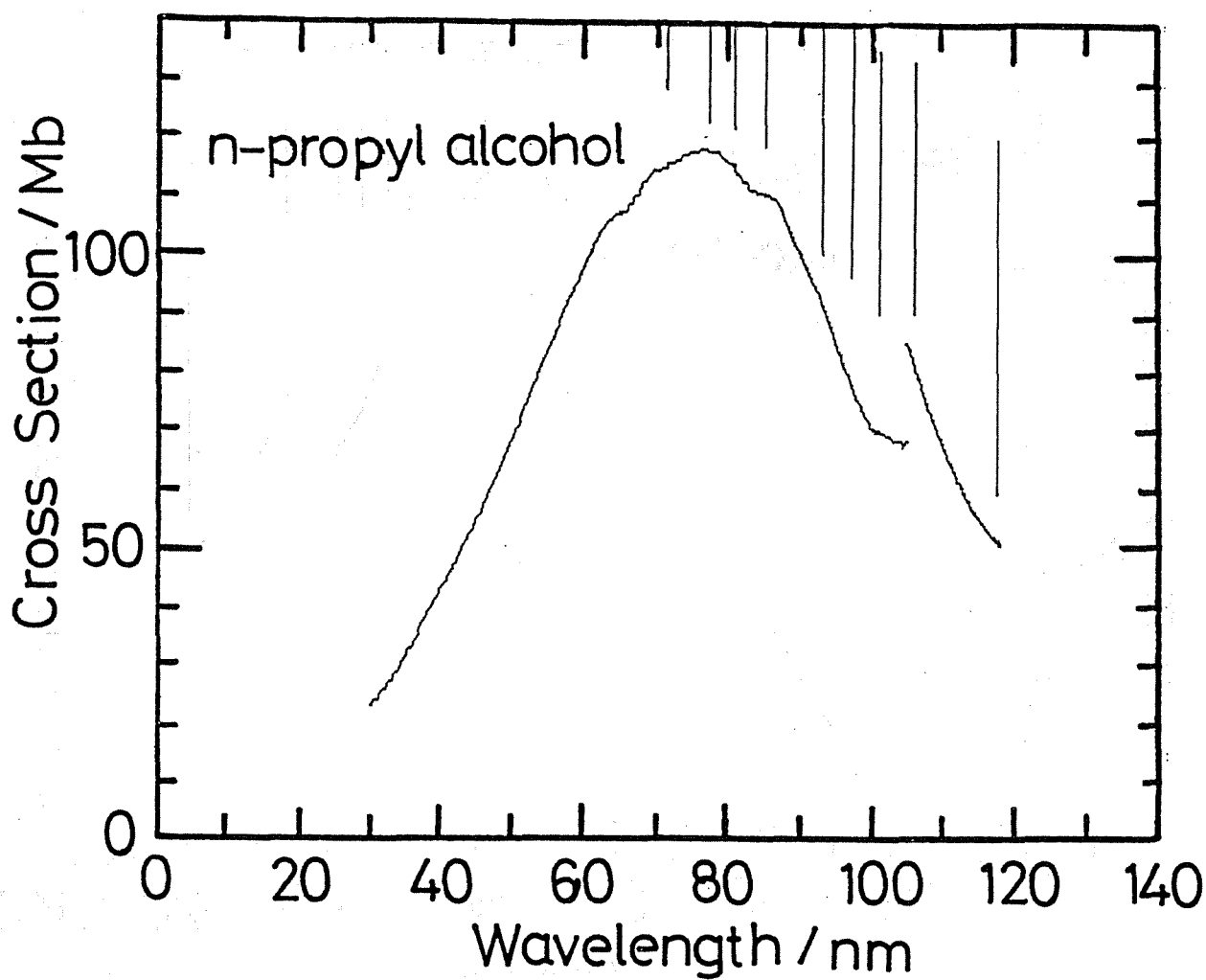


図4-31 n-プロピルアルコールの光吸収断面積. 各イオンの状態に対応するイオン化ポテンシャルの位置も示した.⁵⁾ この分子は C_1 対称なので全ての分子軌道はa.

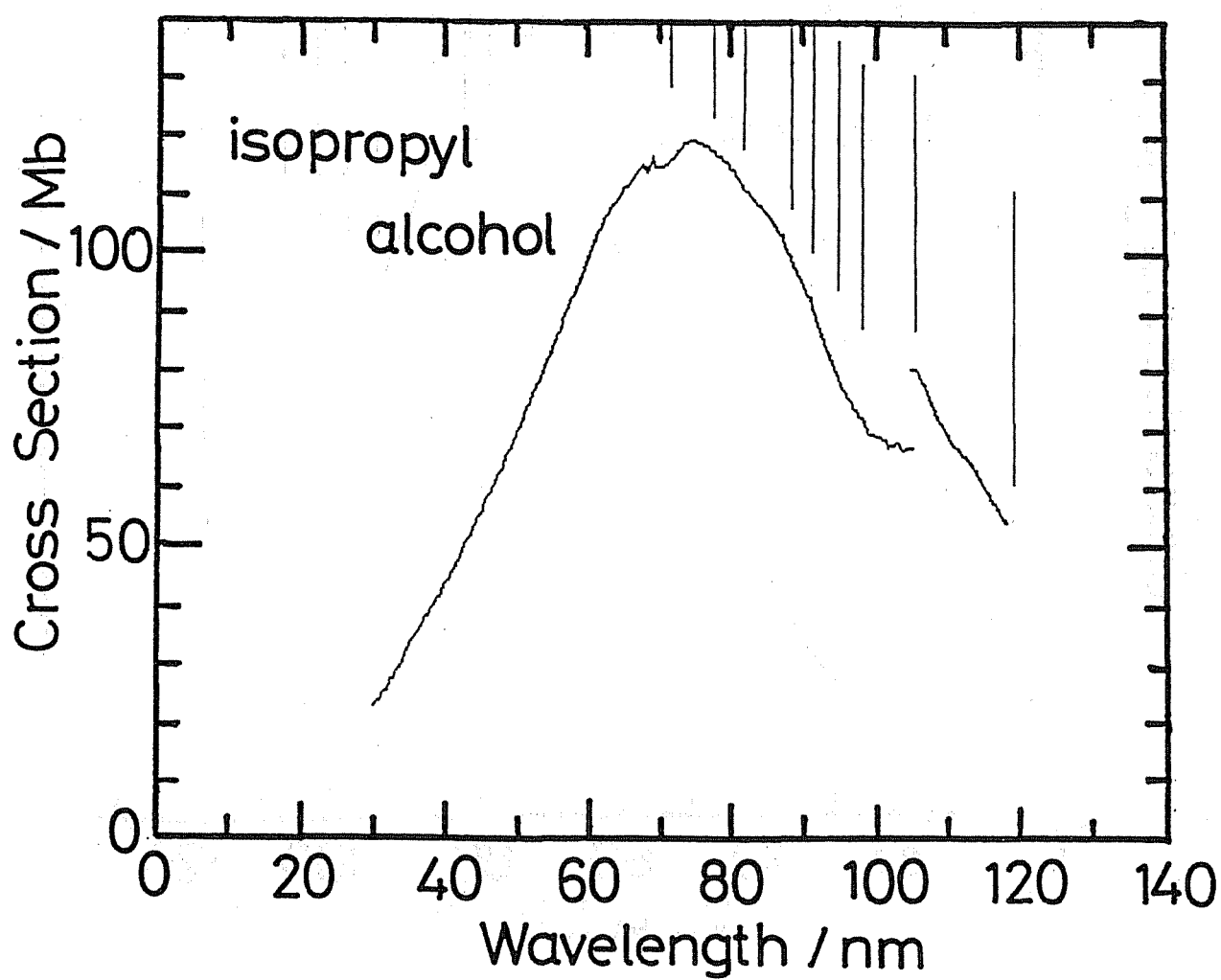


図4-32 イソプロピルアルコールの光吸収断面積。各イオンの状態に対応するイオン化ポテンシャルの位置も示した。⁵⁾ この分子は C_1 対称なので全ての分子軌道はa.

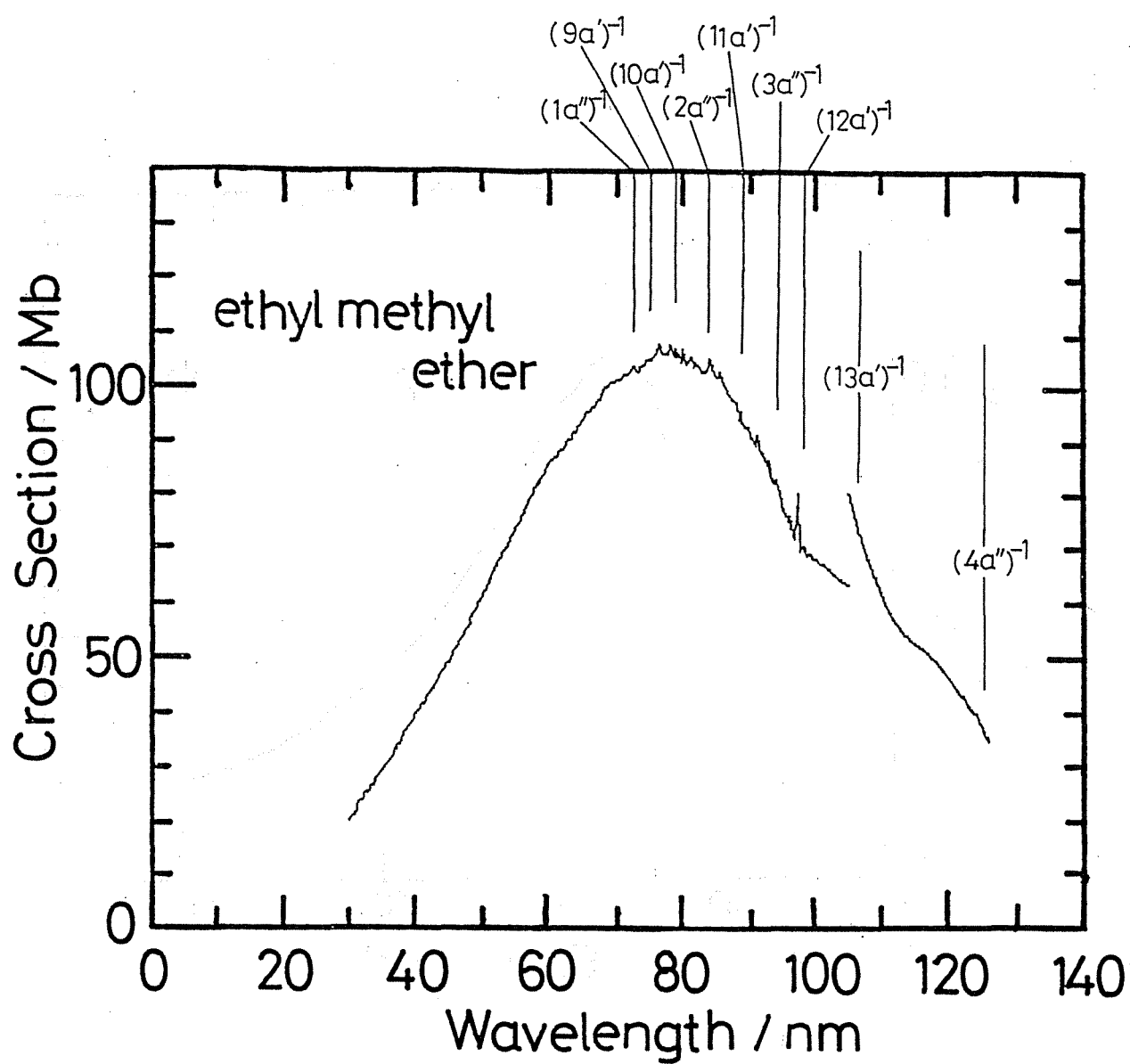


図4-33 エチルメチルエーテルの光吸収断面積. 各イオンの状態に対応するイオン化ポテンシャル⁵⁾の位置も示した. 70nmから100nmに見られる構造は不純物によるものである. (本文参照).

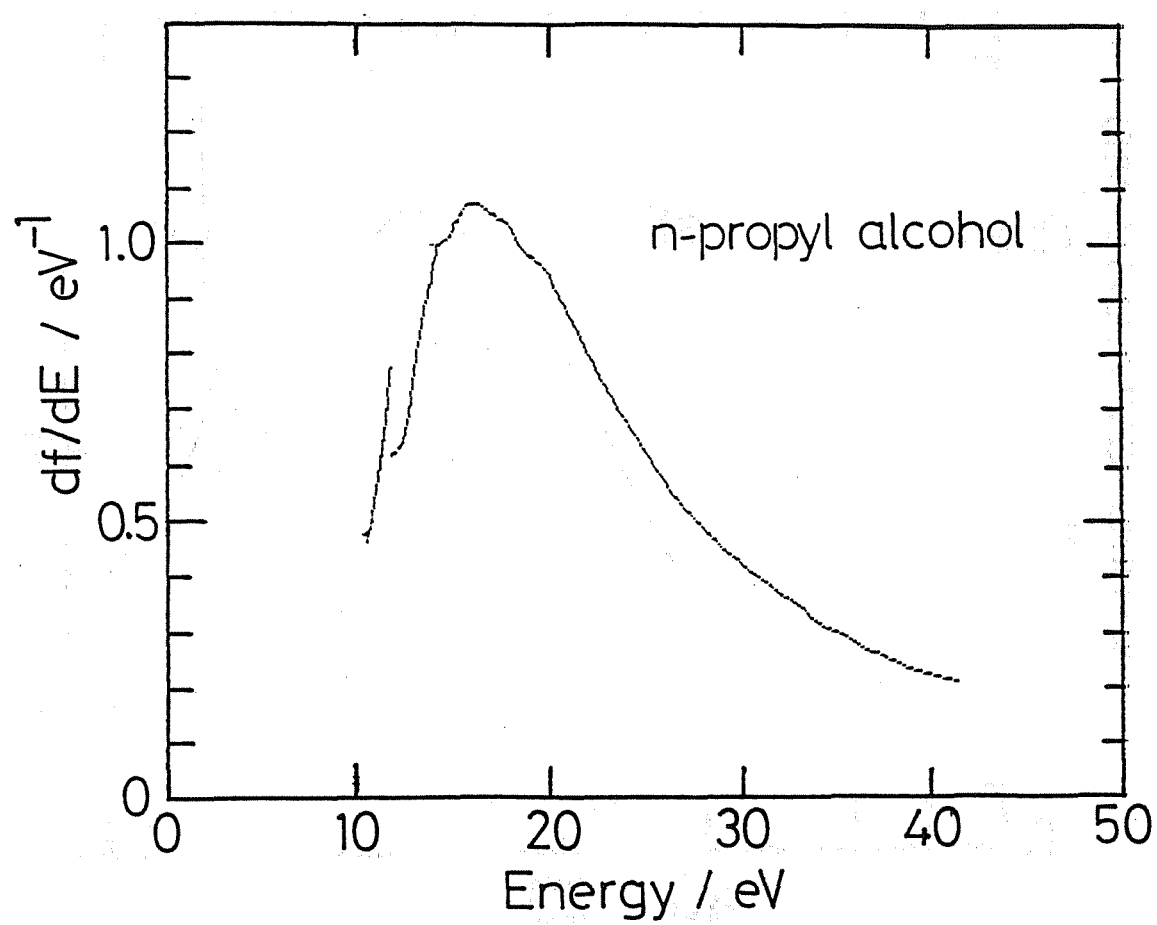


図 4-34 n-プロピルアルコールの光学的振動子強度分布.

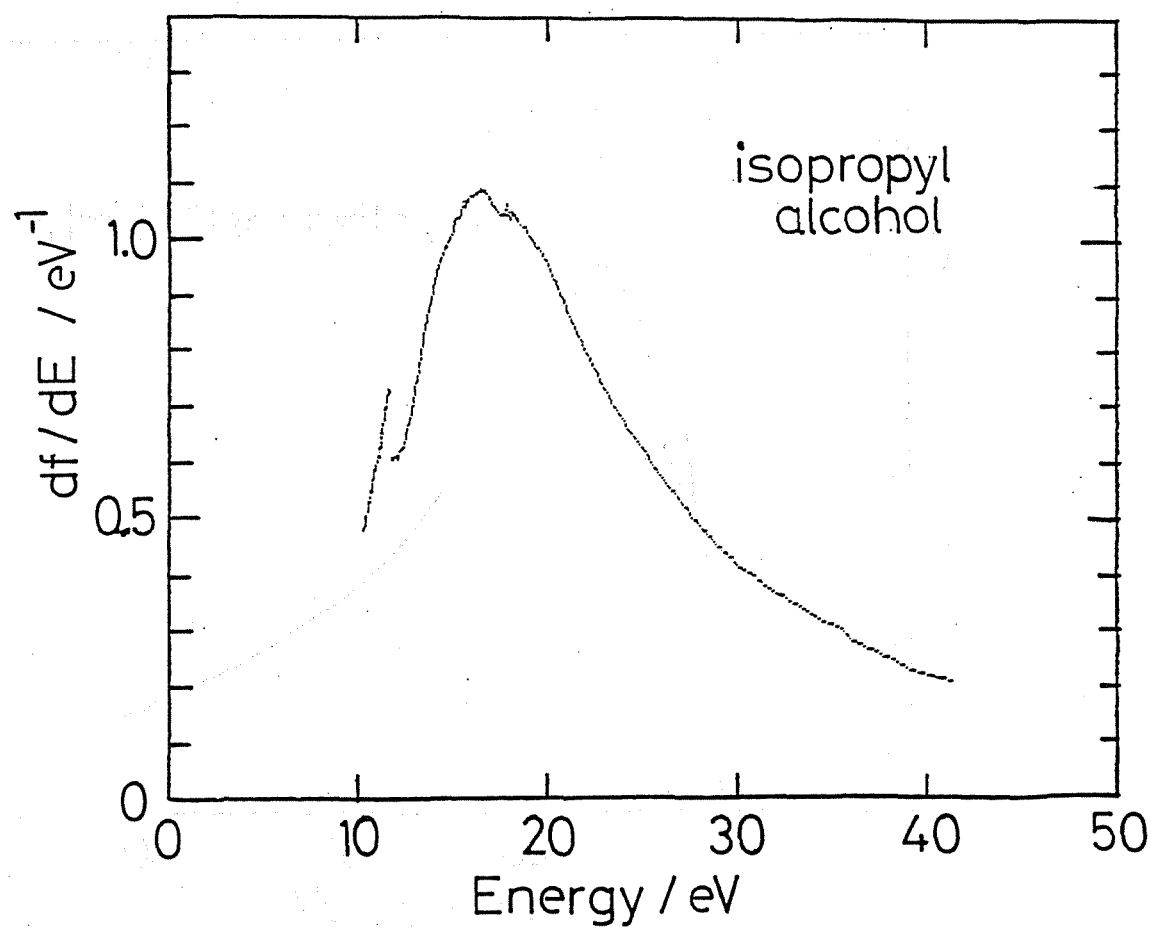


図4-35 イソプロピルアルコールの光学的振動子強度分布.

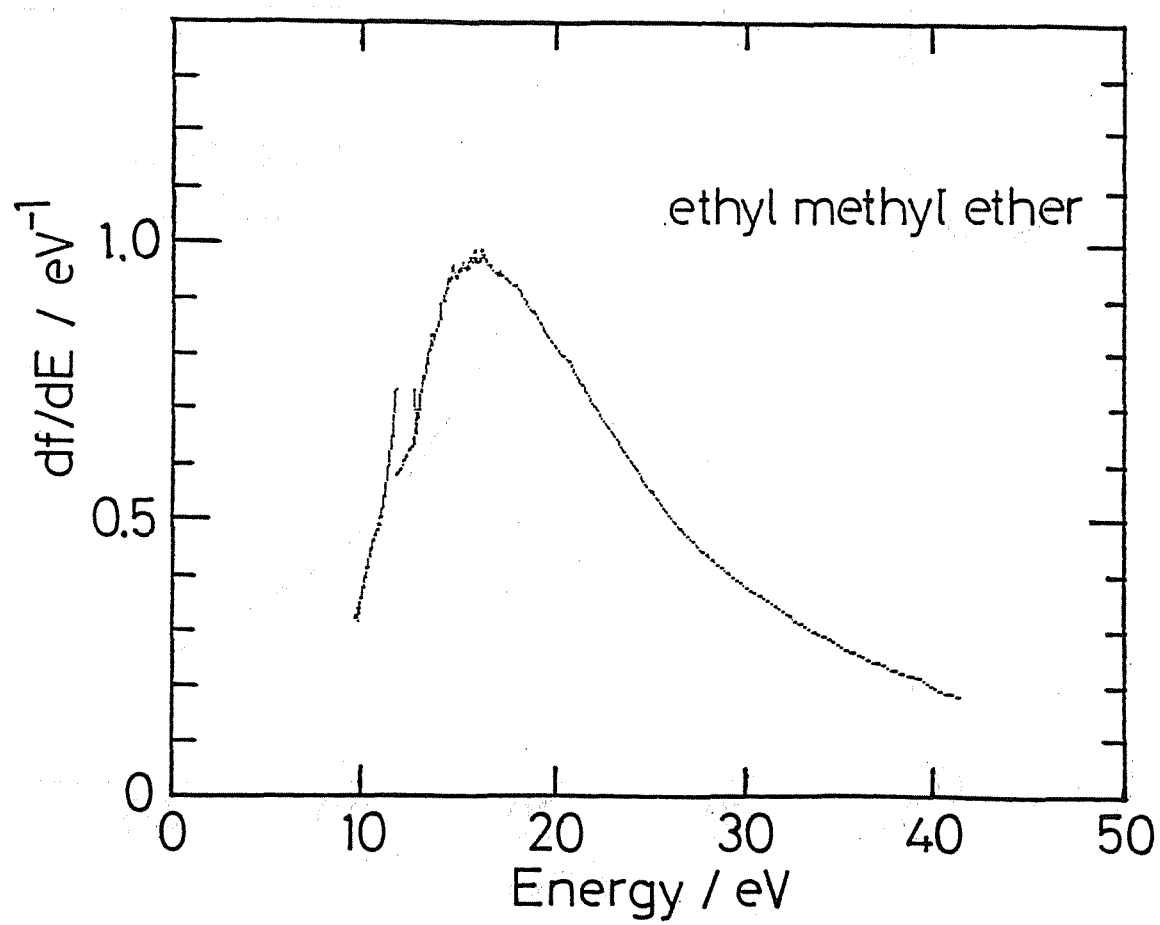


図 4-36 エチルメチルエーテルの光学的振動子強度分布.

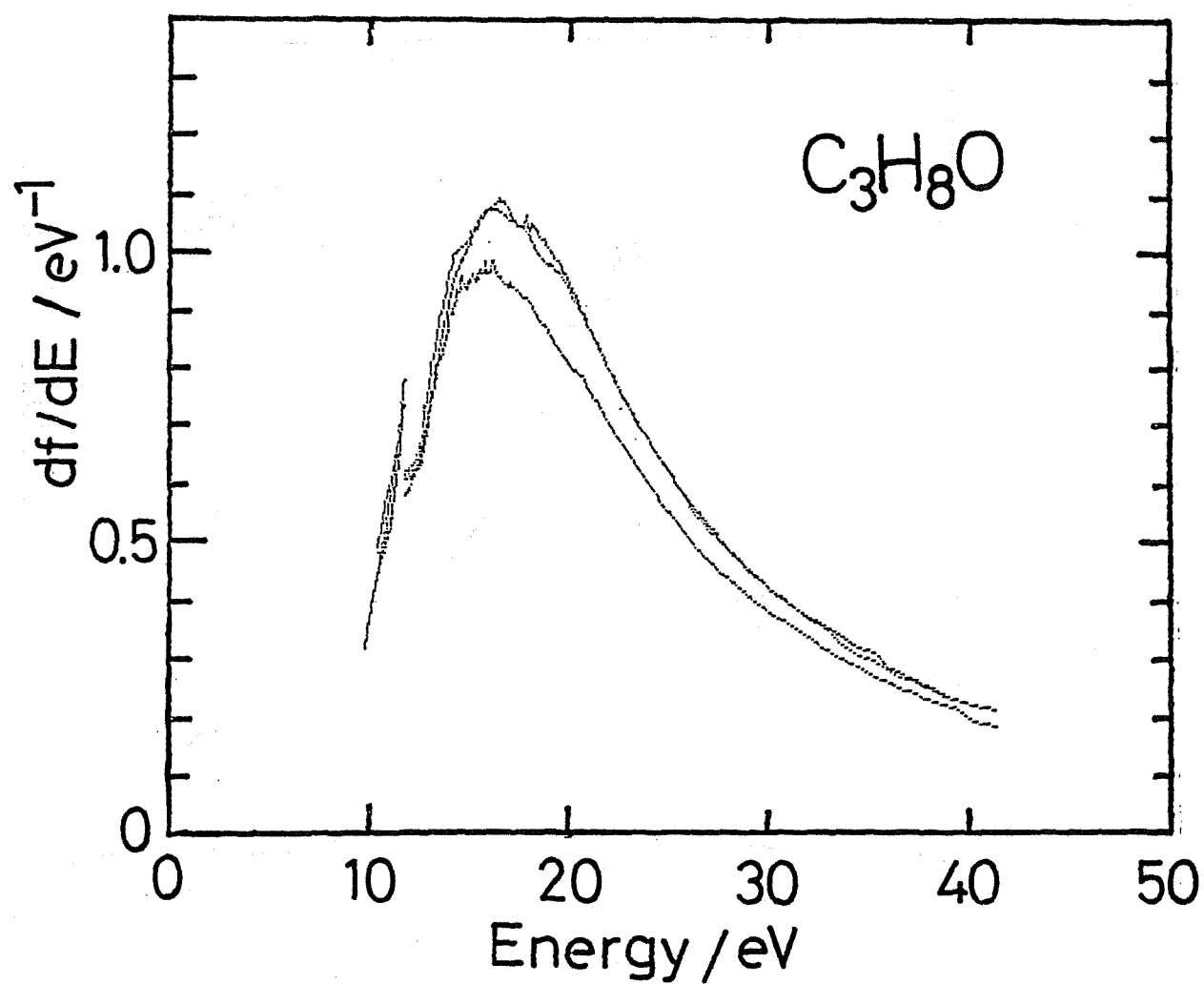


図4-37 C_3H_8O 異性体の光学的振動子強度分布.

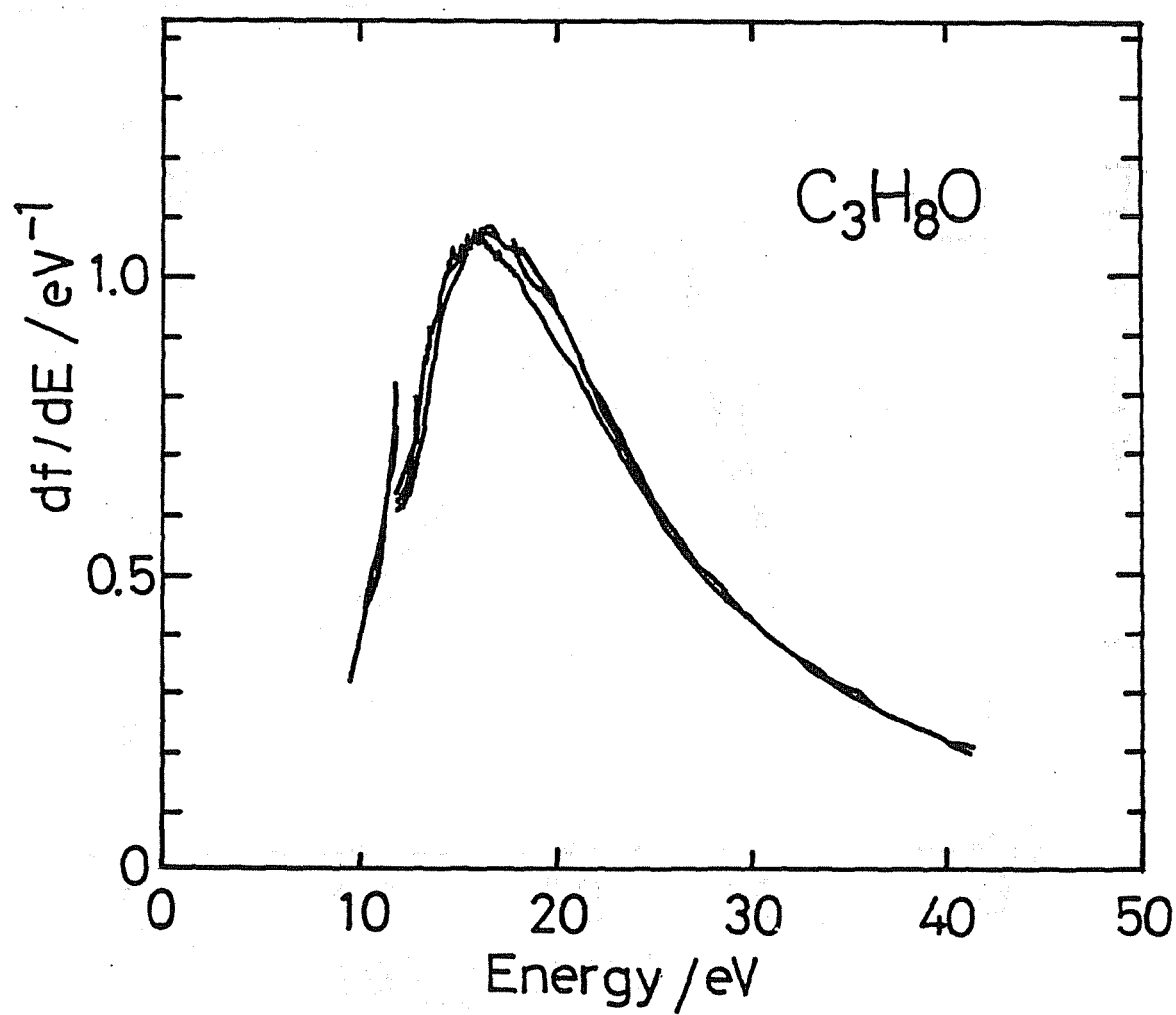


図4-38 補正した C_3H_8O の光学的振動子強度分布（本文参照）。

第8節 まとめ

本研究で測定した C_3H_6 , C_4H_8 , C_6H_{12} , C_2H_6O , C_3H_8O 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 C_3H_6 , C_4H_8 , C_6H_{12} 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かるだろうが、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、105nm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。

第4章 参考文献

- 1) 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. 40, 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. 37, 2032 (1962).
- 7) J. W. Raymonda and W. T. Simpson, J. Chem. Phys. 47, 430 (1967).
- 8) J. A. R. Samson, F. F. Marmo, and K. Watanabe, J. Chem. Phys. 36, 783 (1962).
- 9) B. L. Jhanwar, W. J. Meath, and J. C. F. MacDonald, Can. J. Phys. 59, 185 (1981).
- 10) G. F. Thomas and W. J. Meath, Mol. Phys. 34, 113 (1977).
- 11) 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. 39, 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态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 η 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。

$$\eta = \frac{\text{生じたイオンの数}}{\text{吸収した光子数}} \quad (5-1)$$

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。

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(η)は次の式で求められる。¹²⁾

$$\eta = \frac{i_1/e}{I_0 \exp(-\mu L_1)(1-\exp(-\mu L))} \quad (5-2)$$

ここで, i_1 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, I_0 はイオンチャンバーに入射した光の強度, L_1 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.

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

i_2 は2番目のイオン収集電極からのイオン電流である. I_0 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 $\text{NO}^{8b)}$ を入れて測定し, 次の式で求める.

$$I_0 = \frac{i_1/e}{\eta \cdot \exp(-\mu L_1)(1-\exp(-\mu L))} \quad (5-2')$$

このとき強度モニターからの電流(i_m)を同時に測定し, イオン化モニターの効率($k(\lambda)$)を求め, 試料測定時の I_0 は次の式で求める.

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

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N0よりイオン化ポテンシャルが低いので、イオン化効率はN0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.

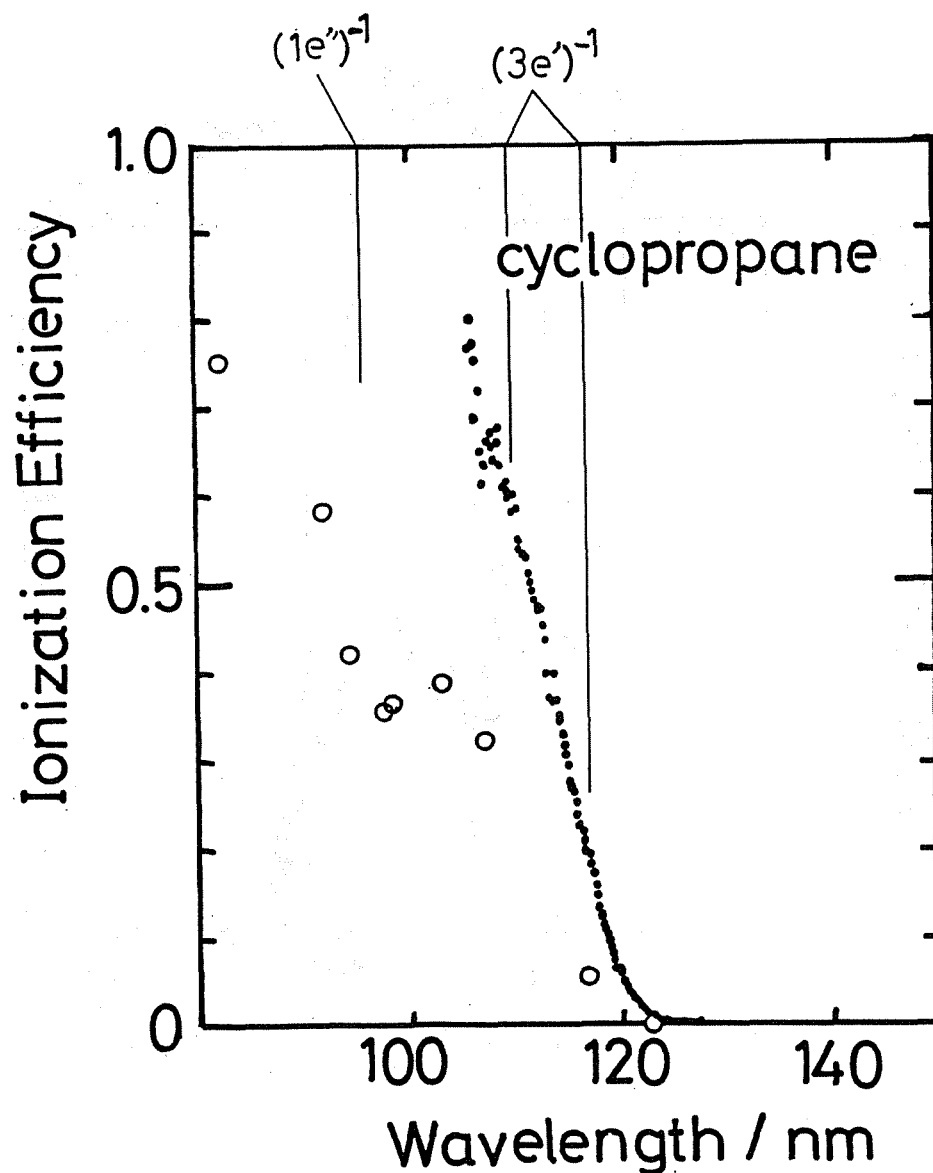


図5-1 シクロプロパンのイオン化効率; 本研究 (●), Schoen⁵⁾ (○).
各イオンの状態に対応するイオン化ポテンシャルの位置も示した.¹³⁾

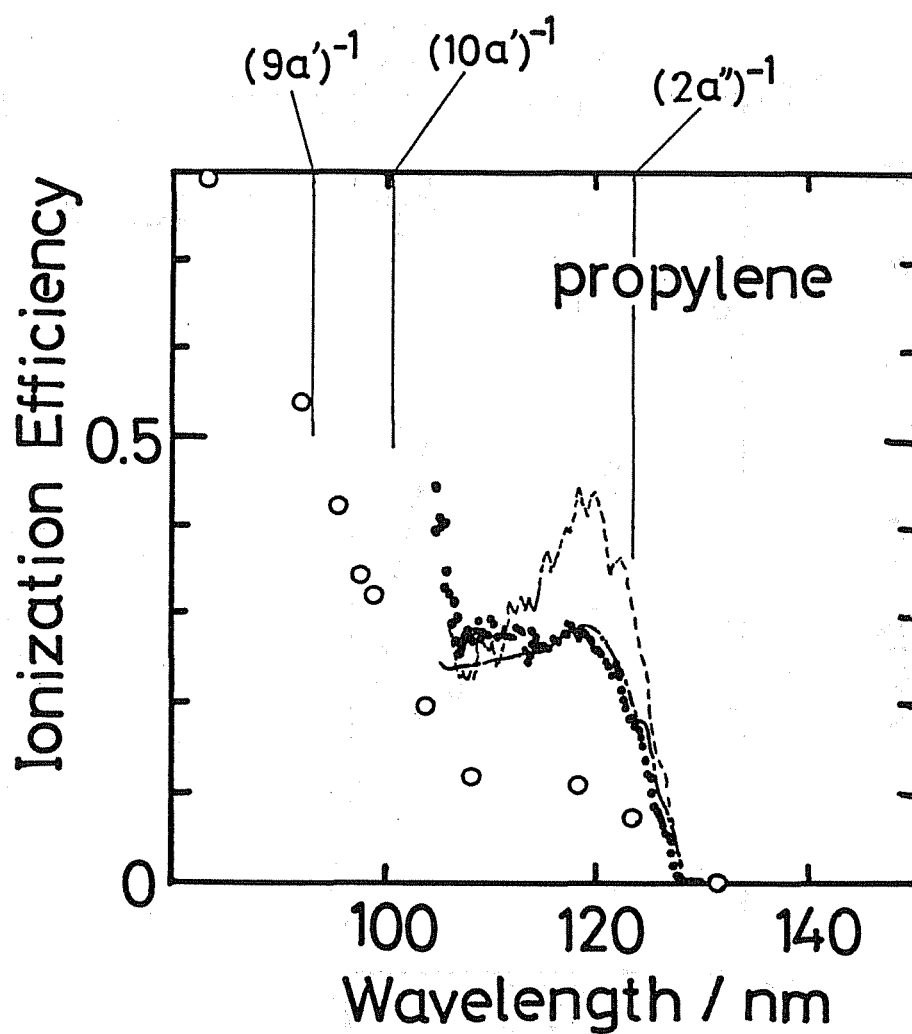


図5-2 プロピレンのイオン化効率; 本研究 (●), Schoen⁵⁾ (○), Person and Nicole^{9c)} (---), Samson et al.^{6a)} (...). 各イオンの状態に対応するイオン化ポテンシャルの位置も示した.¹³⁾

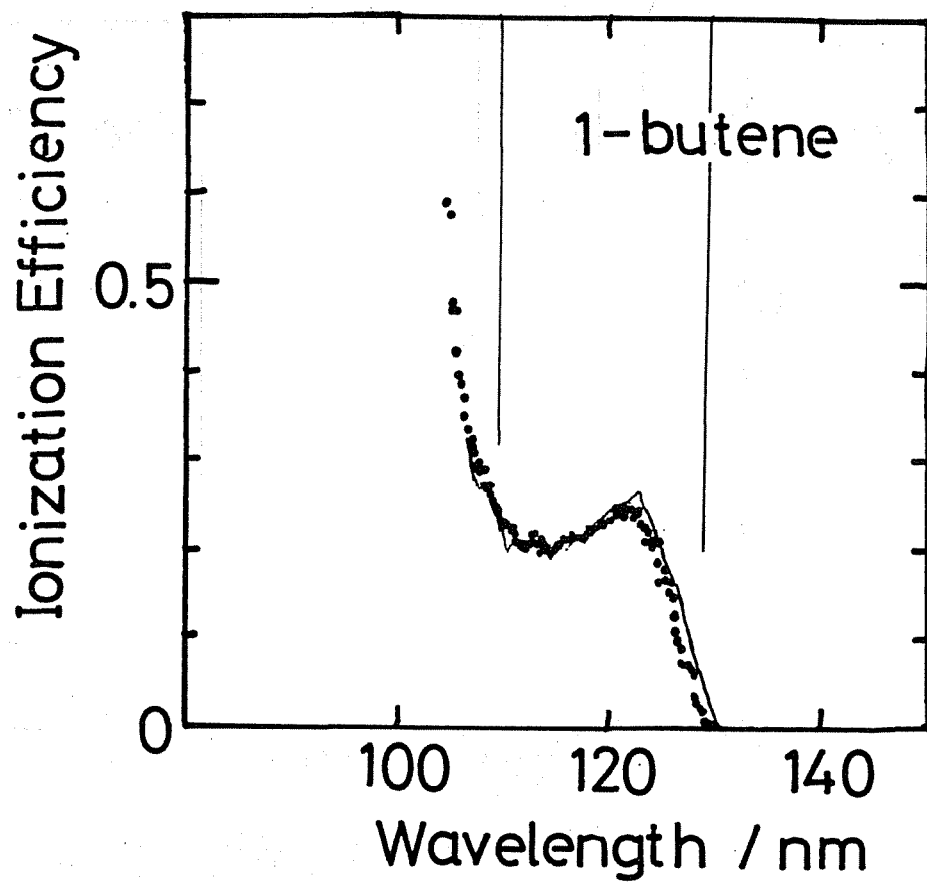


図5-3 1-ブテンのイオン化効率; 本研究 (●), Samson et al.^{6a)} (—)

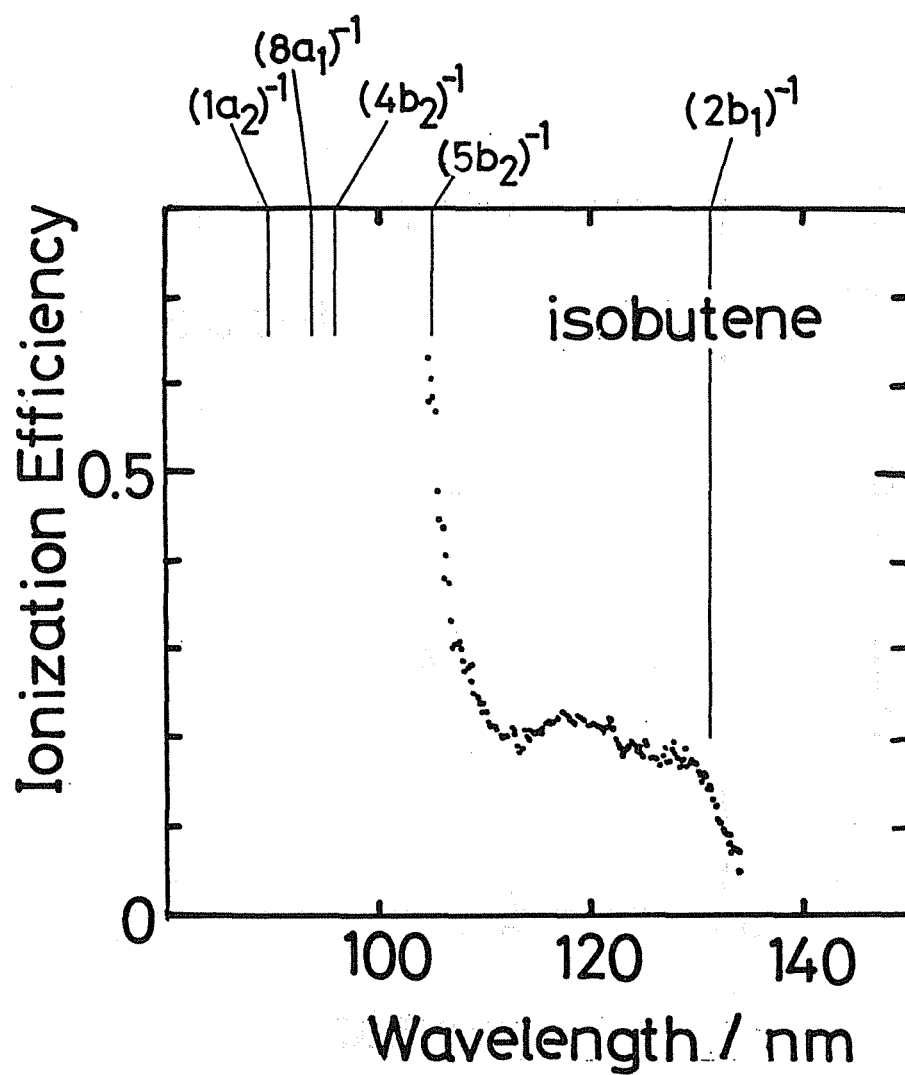


図5-4 イソブテンのイオン化効率。各イオンの状態に対応するイオン化ポテンシャルの位置も示した。¹³⁾

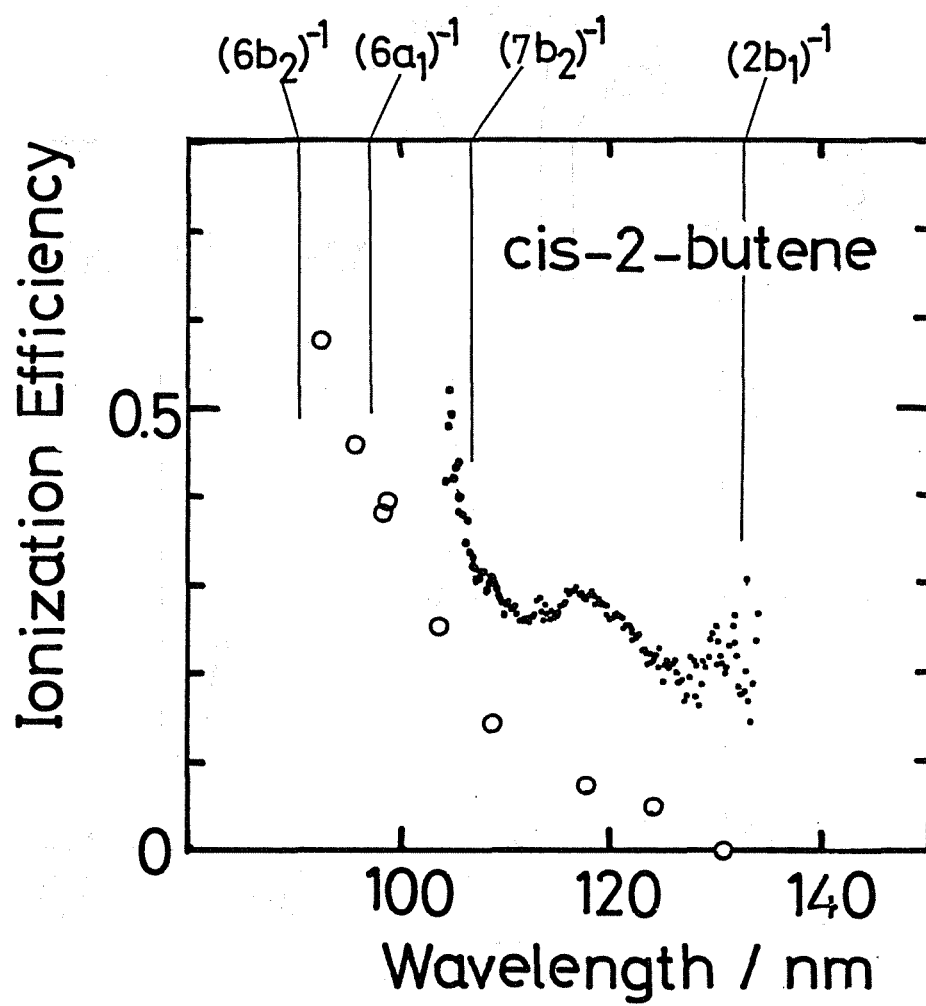


図5-5 シス-2-ブテンのイオン化効率；本研究（●），Schoen⁵⁾（○）．
各イオンの状態に対応するイオン化ポテンシャルの位置も示した．¹³⁾

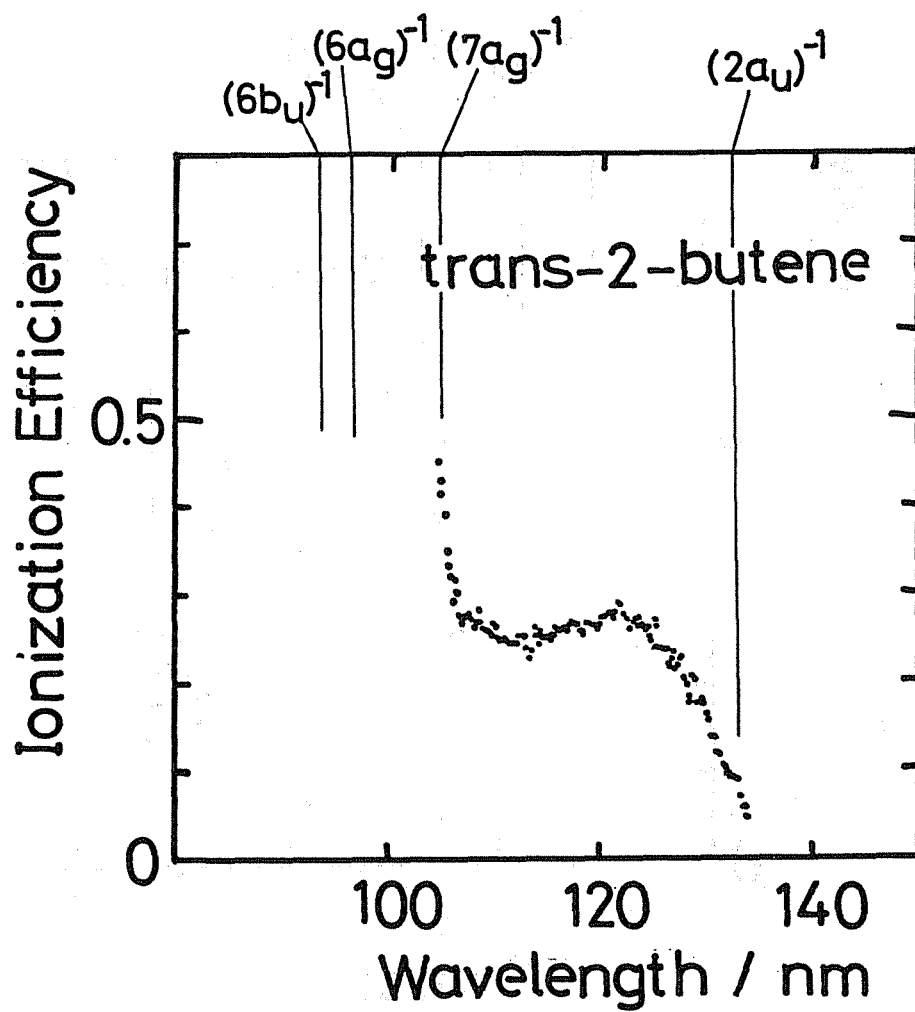


図5-6 トランス-2-ブテンのイオン化効率. 各イオンの状態に対応するイオン化ポテンシャルの位置も示した.¹³⁾

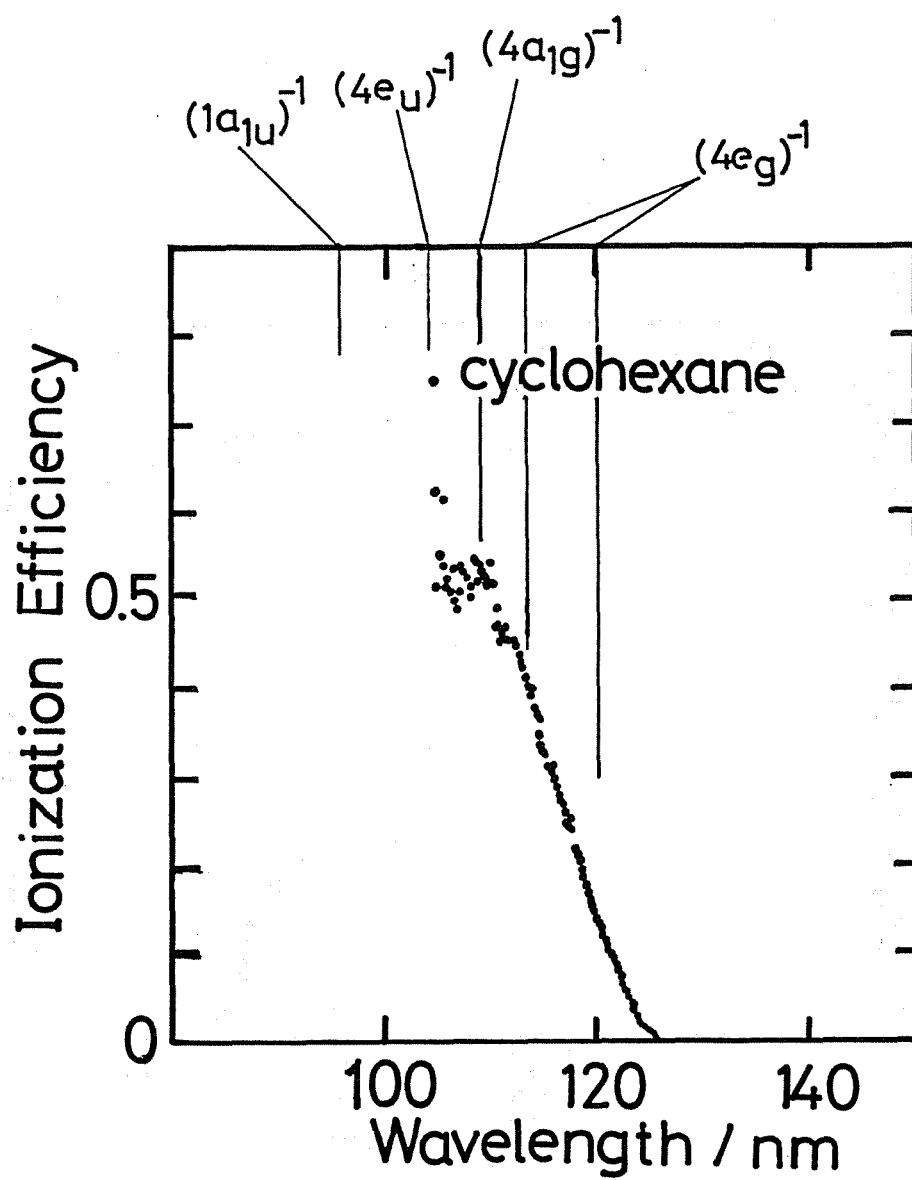


図5-7 シクロヘキサンのイオン化効率。各イオンの状態に対応するイオン化ポテンシャルの位置も示した。¹³⁾

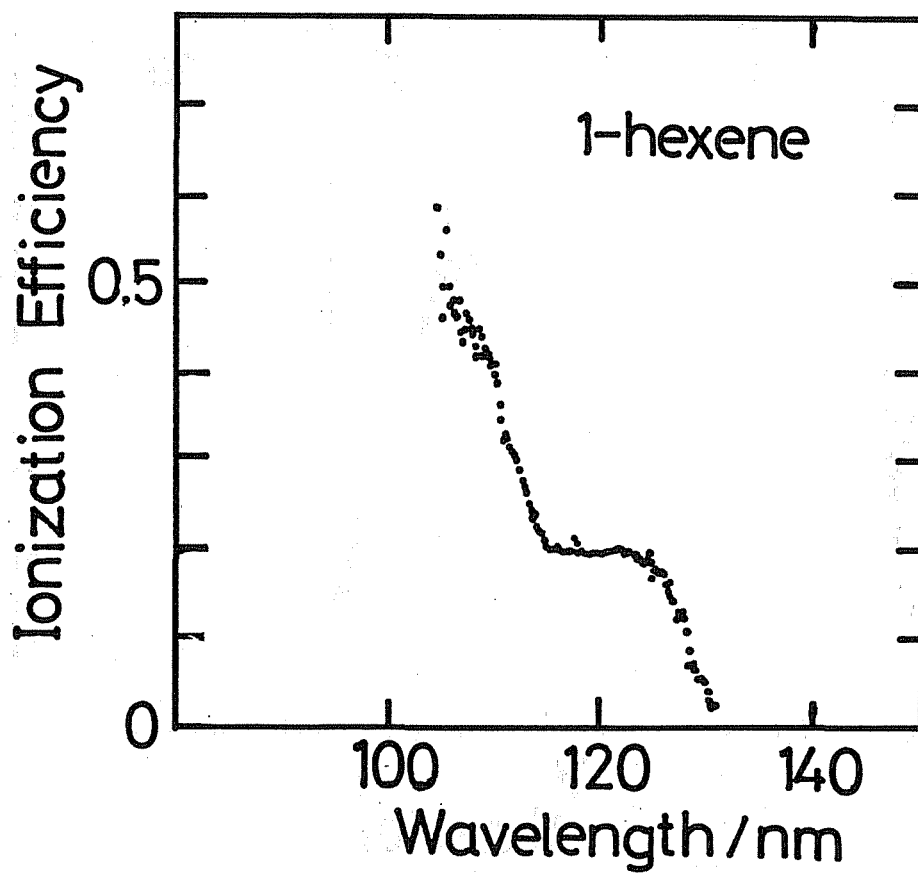


図 5-8 1 - ヘキセンのイオン化効率.

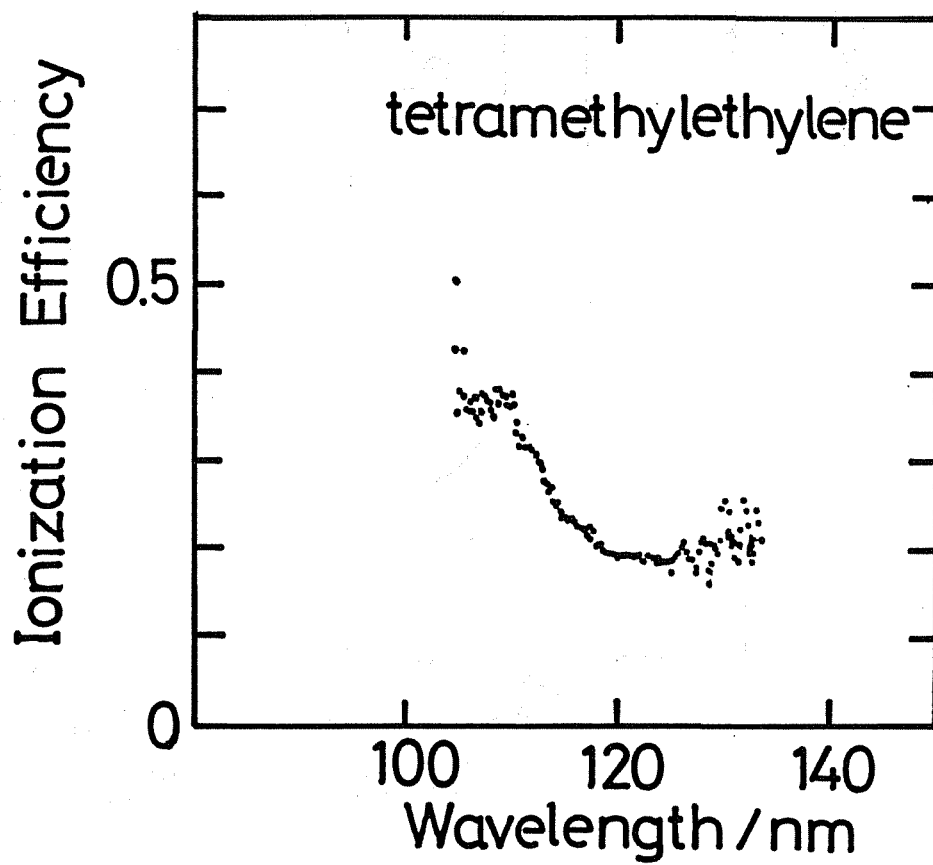


図 5-9 テトラメチルエチレンのイオン化効率.

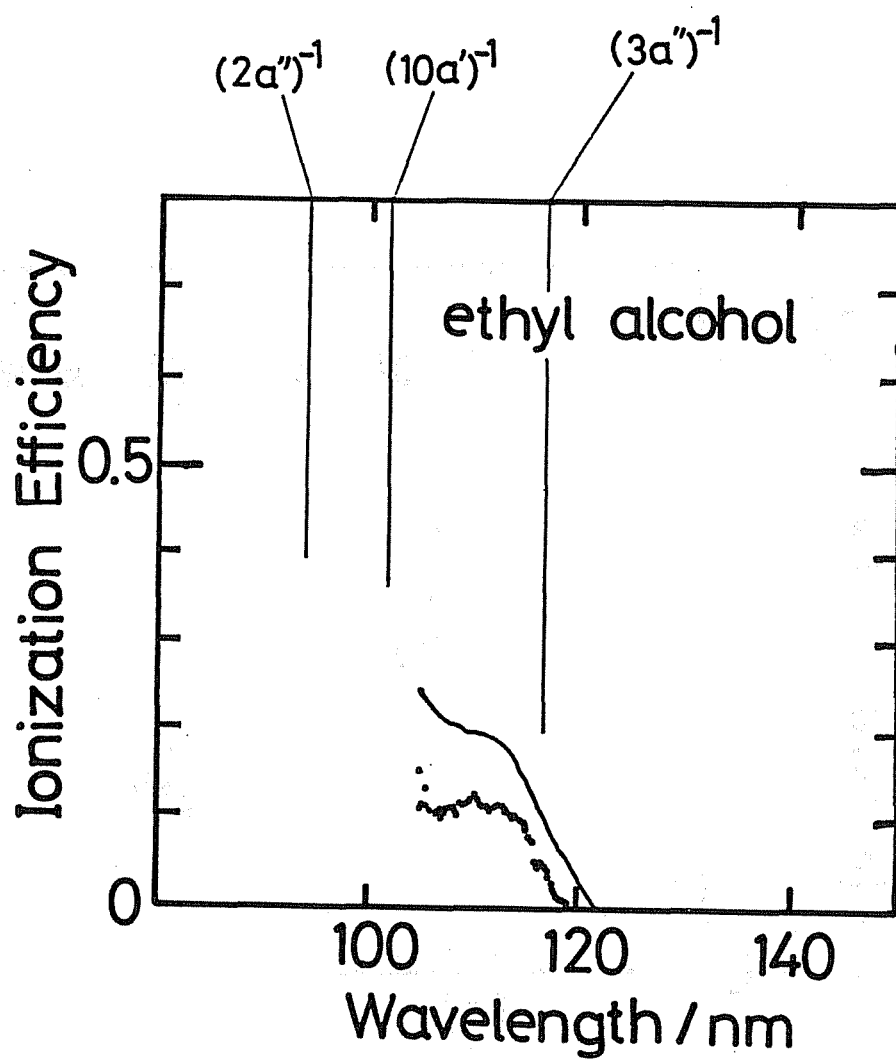


図5-10 エチルアルコールのイオン化効率; 本研究 (●), Person and Nicole^{9d)} (—). 各イオンの状態に対応するイオン化ポテンシャルの位置も示した.¹³⁾

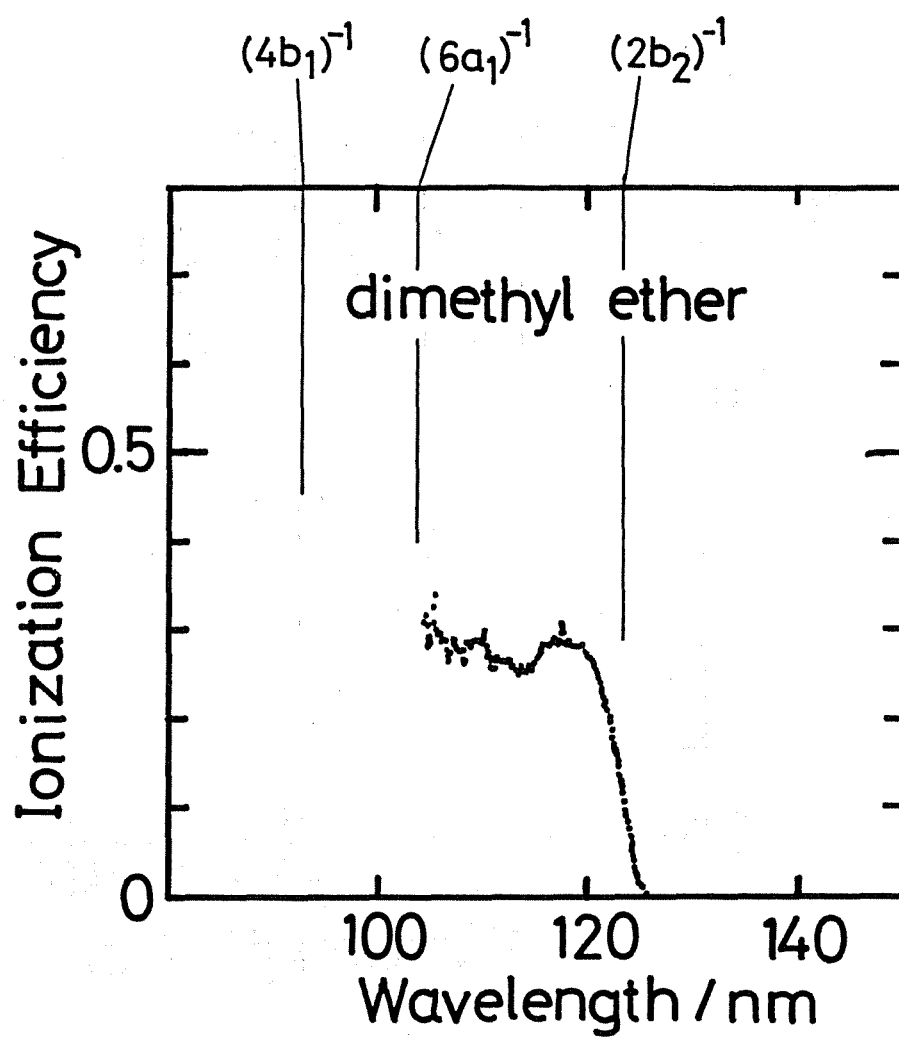


図5-11 ジメチルエーテルのイオン化効率。各イオンの状態に対応するイオン化ポテンシャルの位置も示した。¹³⁾

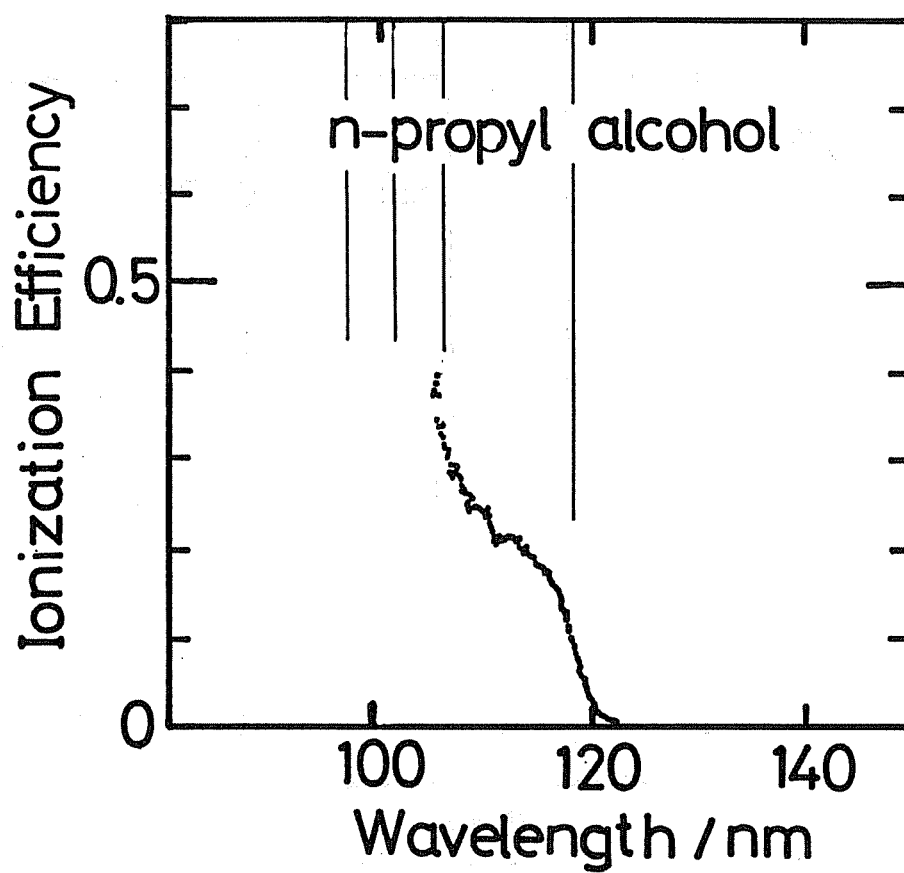


図5-12 n-プロピルアルコールのイオン化効率. 各イオンの状態に対応するイオン化ポテンシャルの位置も示した.¹³⁾ この分子は C_1 対称なので, 全ての分子軌道はa.

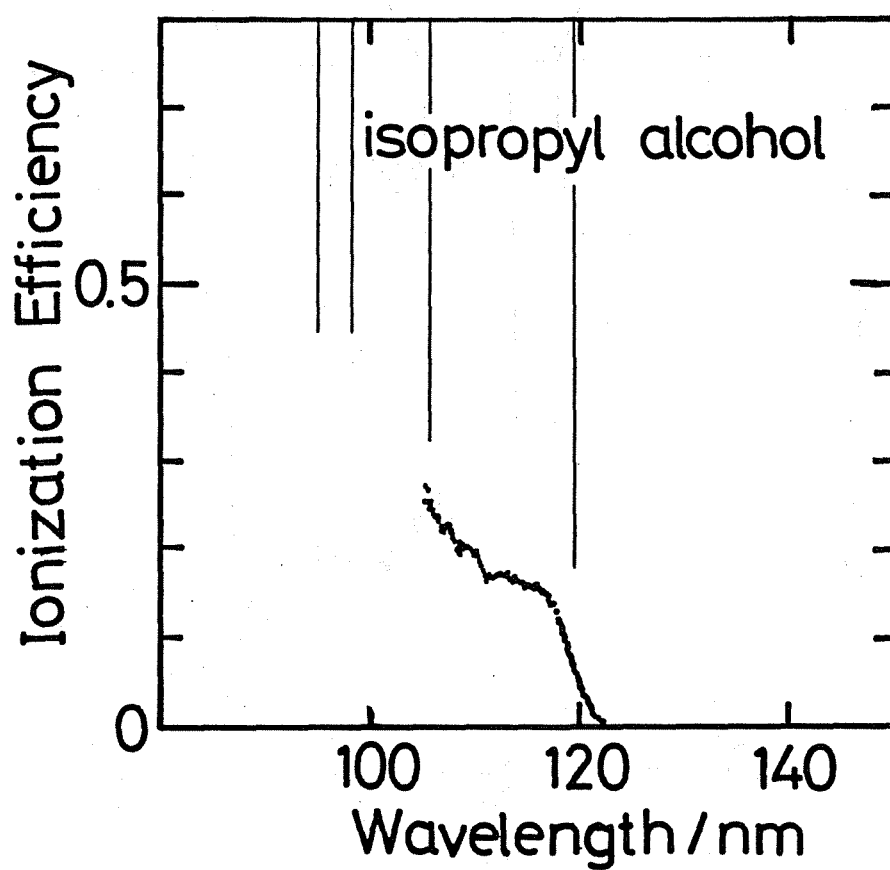


図5-13 イソプロピルアルコールのイオン化効率. 各イオンの状態に対応するイオン化ポテンシャルの位置も示した.¹³⁾ この分子は C_1 対称なので, 全ての分子軌道はa.

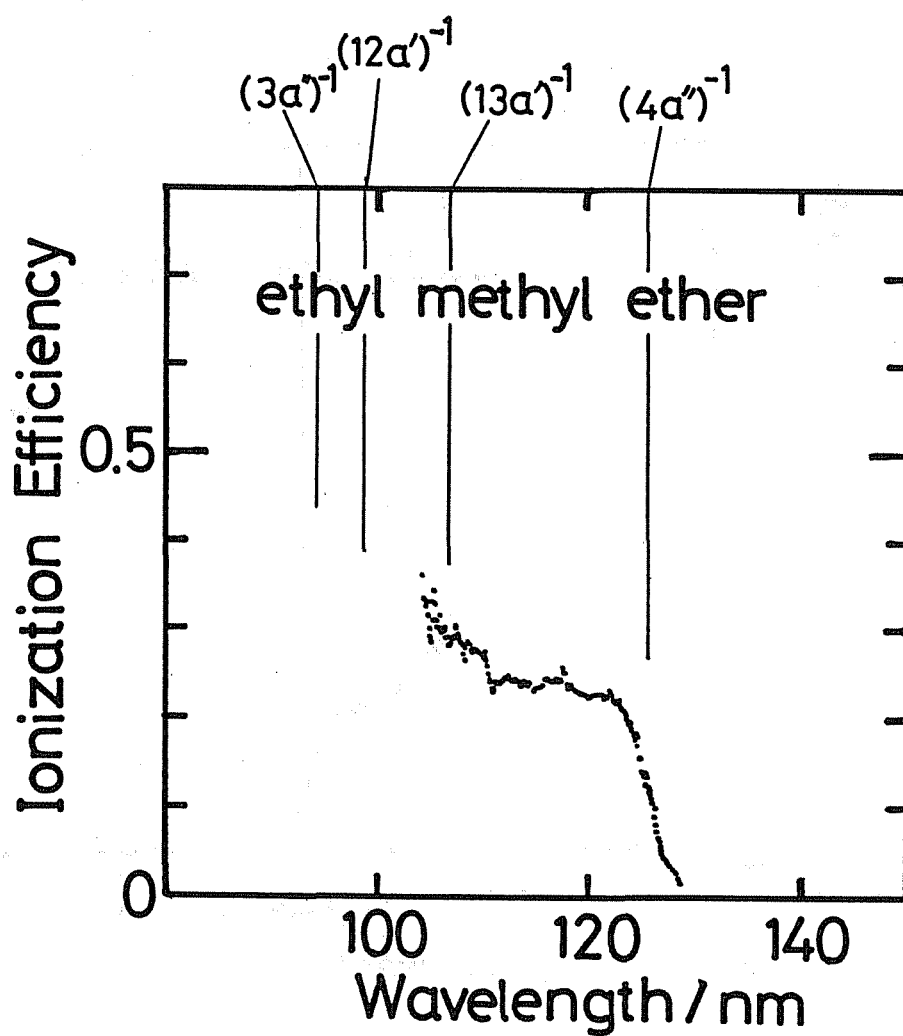


図5-14 エチルメチルエーテルのイオン化効率. 各イオンの状態に対応するイオン化ポテンシャルの位置も示した.¹³⁾

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
イソブテン	9.45	11.81	2.36
トランス-2-ブテン	9.37	11.96	2.59
シス-2-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⁾



(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^{**})はイオン化する

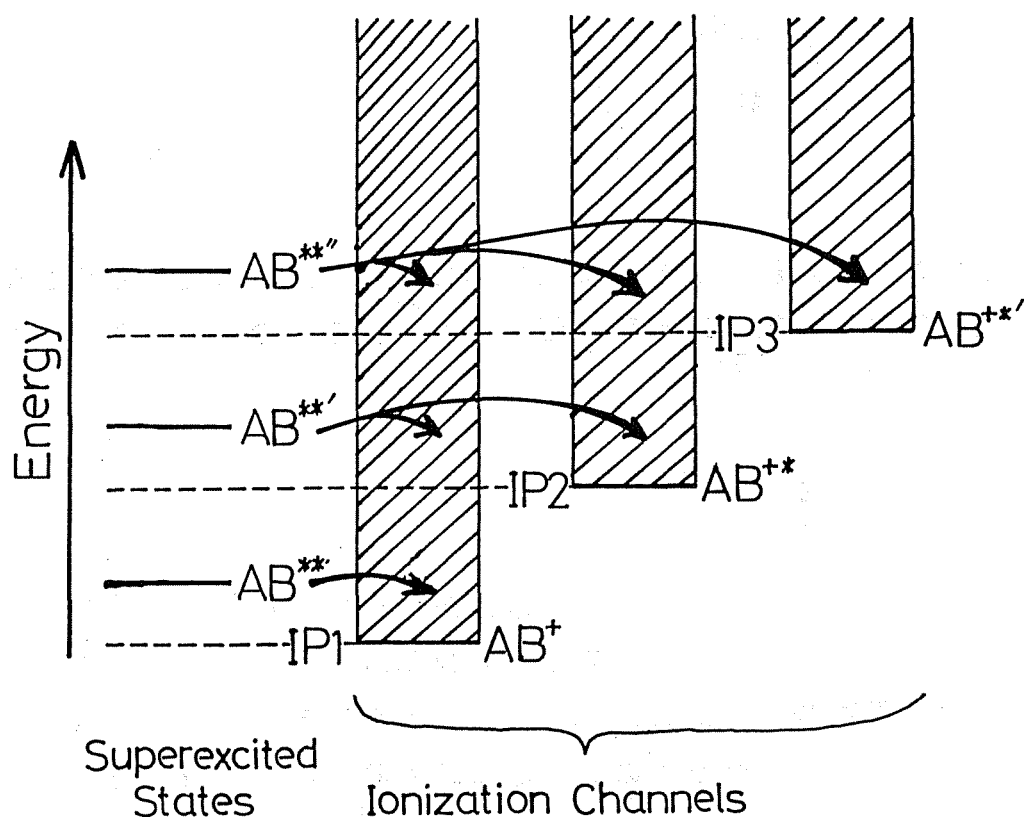


図5-15 超励起状態からのイオン化過程

るチャンネルとして1個のチャンネルのみを持つ。



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。



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。



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⁾

$$\Gamma = \sum \Gamma_i \quad (5-14)$$

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

*) $\Gamma / \hbar$ 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、 ΔE 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。 ΔE 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 ΔE 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づくほど密になってくることが、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づくほど)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必要があるだろう。

第5章 参考文献

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

- 11) D. H. Katayama, R. E. Huffman, and C. L. O'Bryan, J. Chem. Phys. 59, 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 Societies, Tokyo, 1980).
- 14) Y. Hatano, Comments At. Mol. Phys. 13, 259 (1983).
- 15) U. Fano, Phys. Rev. 124, 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 T_0 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_s 個の分子が励起されるとすると、 N_s は次式で求められる。¹⁾

$$N_s = N \int_{E_s}^{T_0} Q_s(T) y(T) dT \quad (6-1)$$

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 $T \sim T + dT$ 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⁾

$$Q_s = \frac{4\pi a_0^2 z^2 f_s}{T/R} \cdot \frac{1}{E_s/R} \cdot \ln(4c_s T/R) \quad (6-2)$$

ここで、 a_0 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、 $T = (\text{荷電粒子の運動エネルギー}) \times (m/M)$ 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)}

$$N_s = \text{const.} \times f_s/E_s \quad (6-3)$$

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。

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

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_s^* とすると

$$g_s = C \times M_s^2 \quad (6-4)$$

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_s 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。

$$G_i = 100/W \quad (6-5)$$

*)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。

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

ここで、 M_i^2 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ずる。



(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。

$$g_s = \frac{100}{W} \cdot \frac{M_s^2}{M_i^2} \quad (6-10)$$

ここで、 M_s^2 は次のような式で表される。

$$M_s^2 = \int_{E_s}^{\infty} \phi_s(E) \frac{R}{E} \frac{df}{dE} dE \quad (6-11)$$

$\phi_s(E)$ 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^2 は同様に次式で求めることができる。 $\eta(E)$ はイオン化効率である。

$$M_i^2 = \int_{IP}^{\infty} \eta(E) \frac{R}{E} \frac{df}{dE} dE \quad (6-12)$$

旗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、 $\phi_s(E)$ は次のようにおく。

$$\phi_s(E) = 1 - \eta(E) \quad (6-13)$$

(6-9)の収量を g_d とすると、次のようになる。

$$g_d = \frac{100}{W} \cdot \frac{M_d^2}{M_i^2} \quad (6-14)$$

M_d^2 は次式のようなのである。

$$M_d^2 = \int_{IP}^{\infty} (1 - \eta(E)) \frac{R}{E} \frac{df}{dE} dE \quad (6-15)$$

本研究で求めた df/dE 、 $\eta(E)$ を使って上と同様の計算を試みた。旗野らは、 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 $\eta(E)$ が必要となる。 $\eta(E)$ については図6-1のように直線で外挿して $\eta(E)=1$ となったところより上では $\eta(E)=1$ とした。ただし、テトラメチルエチレン、 C_2H_6O 、 C_3H_8O 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-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⁾ Jhanwarら⁸⁾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。

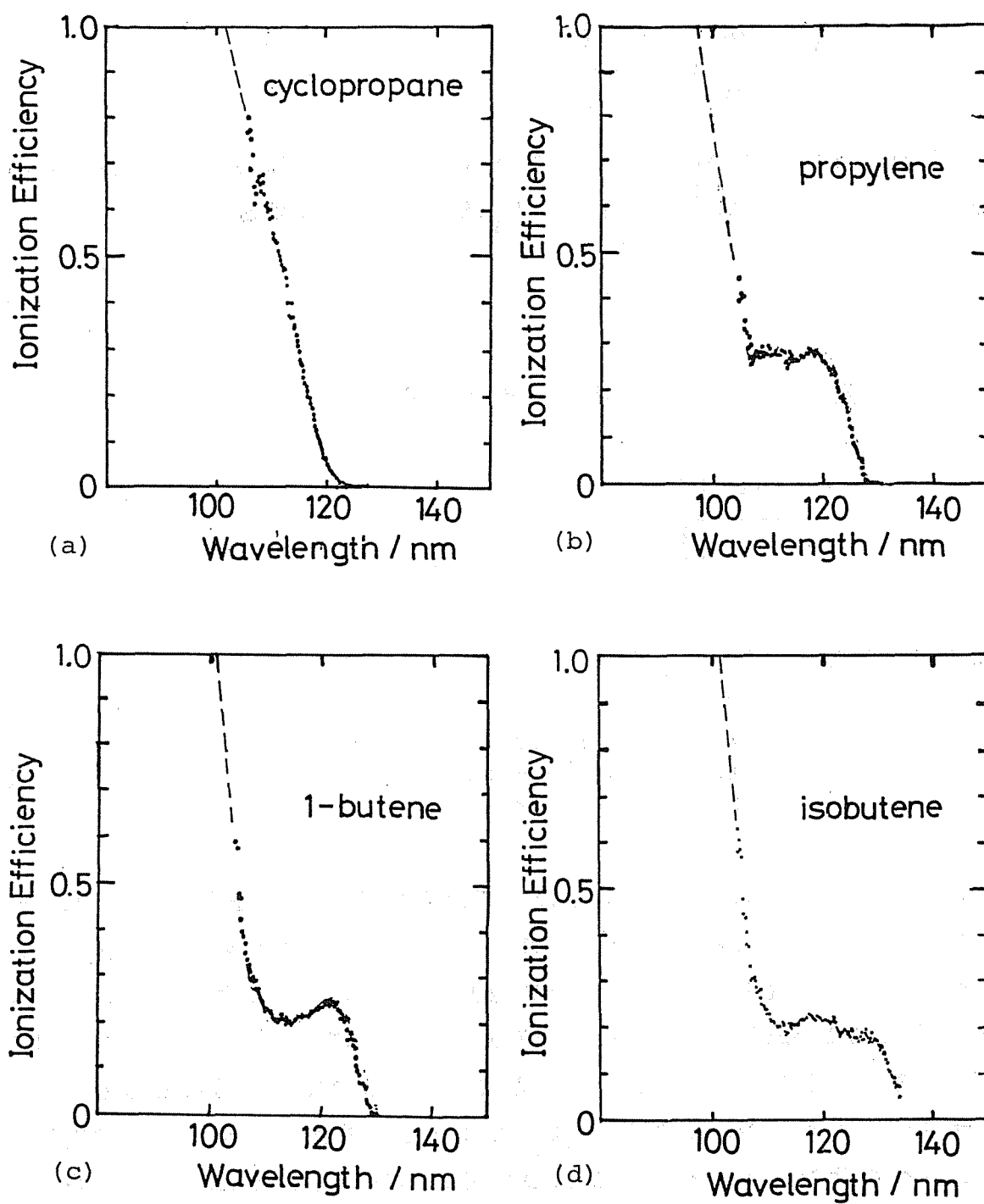


図 6-1 イオン化効率の外挿. 点線が外挿した部分. (a)シクロプロパン, (b)プロピレン, (c)1-ブテン, (d)イソブテン.

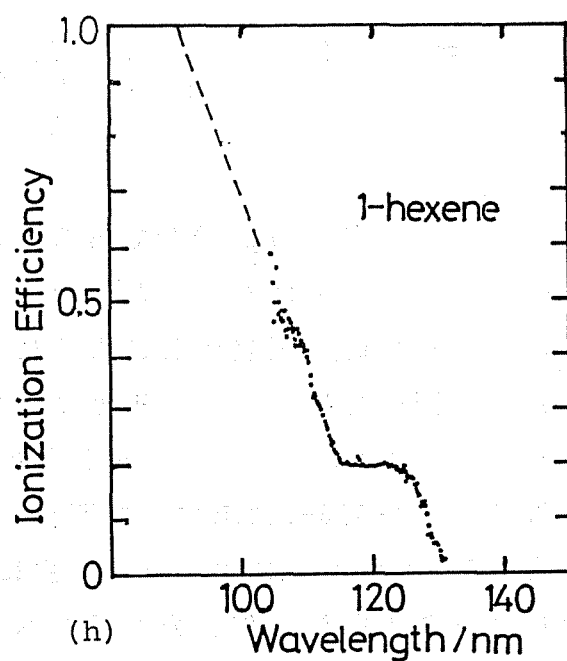
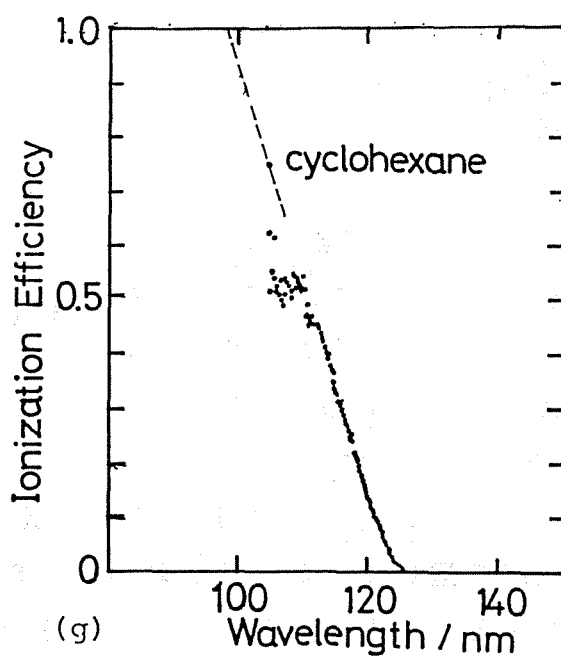
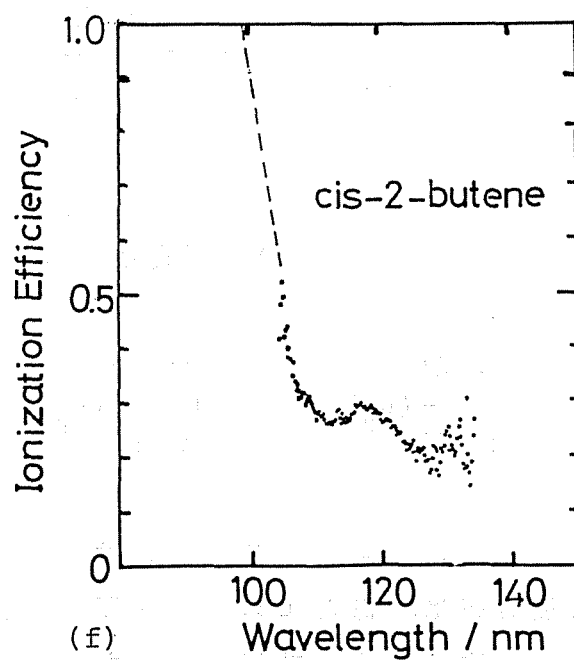
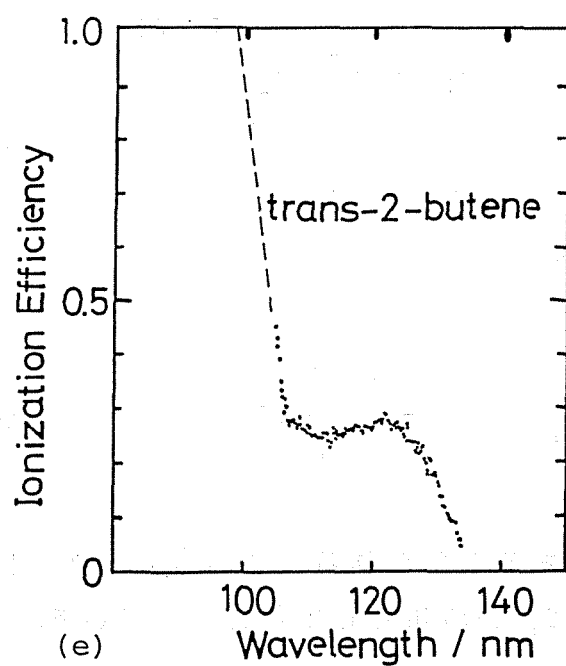


図 6-1 イオン化効率の外挿。点線が外挿した部分。(e)トランス-2-ブテン、(f)シス-2-ブテン、(g)シクロヘキサン、(h)1-ヘキサン。

$$\int_E^{\infty} \frac{R}{E} \frac{df}{dE} (C_n H_{2n}) dE = \int_E^{\infty} \frac{R}{E} \frac{df}{dE} (C_{n+1} H_{2n+4}) dE - \int_E^{\infty} \frac{R}{E} \frac{df}{dE} (CH_4) dE \quad (6-16)$$

この式は、次の(4-4)式が成り立つとすれば成立する。

$$\int_E^{\infty} \frac{df}{dE} (C_n H_{2n}) dE = \int_E^{\infty} \frac{df}{dE} (C_{n+1} H_{2n+4}) dE - \int_E^{\infty} \frac{df}{dE} (CH_4) dE \quad (4-4)$$

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。

$$\int_E^{\infty} \frac{R}{E} \frac{df}{dE} dE = \sum_i \frac{R}{\langle E \rangle} \int_{E_i}^{E_{i+1}} \frac{df}{dE} dE \quad (6-17)$$

ここで、 $\langle E \rangle = (E_i + E_{i+1})/2$ である。また、 $E > 10^4$ 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⁾ $\langle E \rangle$ と $\Delta (= E_{i+1} - E_i)$ 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、 $E > 10^4$ 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 M_d^2 、 g_d は、簗野らの値に比べ約1/2から1/3と小さい。この違いは、主に $\eta(E)$ 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、簗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 $((1-\eta) \cdot R/E \cdot df/dE)$ が本研究のものに比べ簗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、 η 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 η 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、簗

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_i^2	M_d^2	W	g_d			
		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 M_i^2 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.

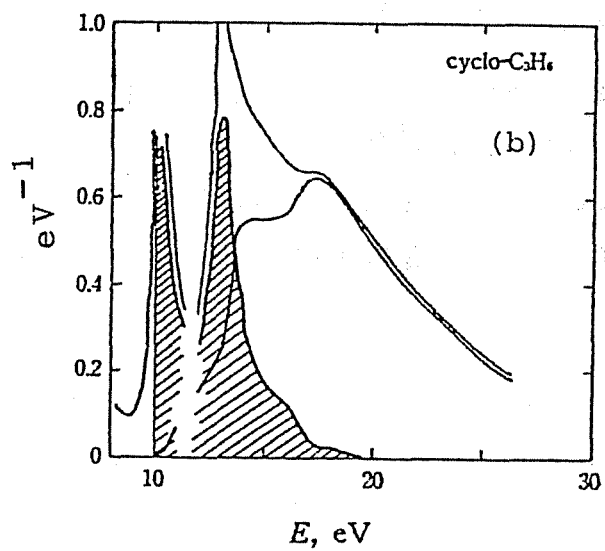
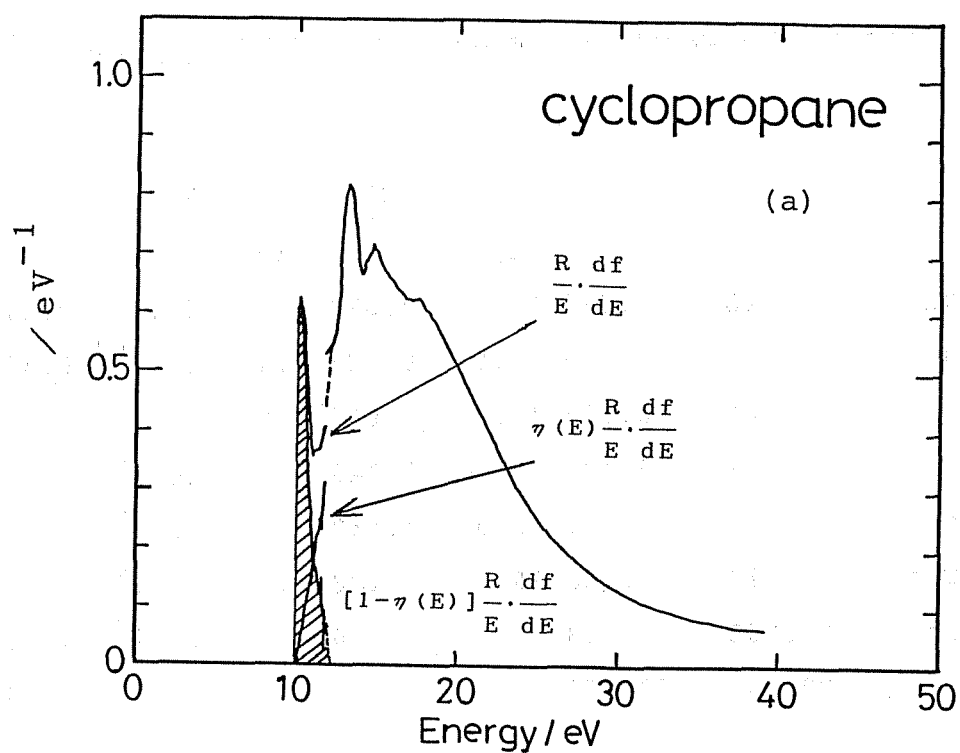


図6-2 シクロプロパンの励起スペクトル; (a)本研究, (b)旗野ら.⁵⁾

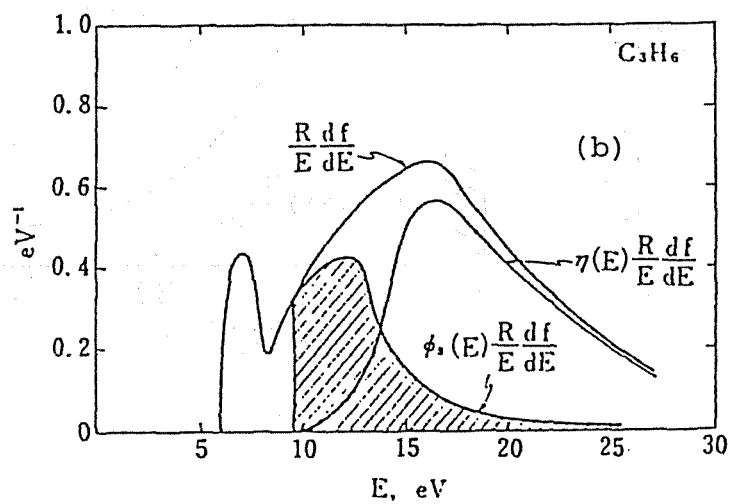
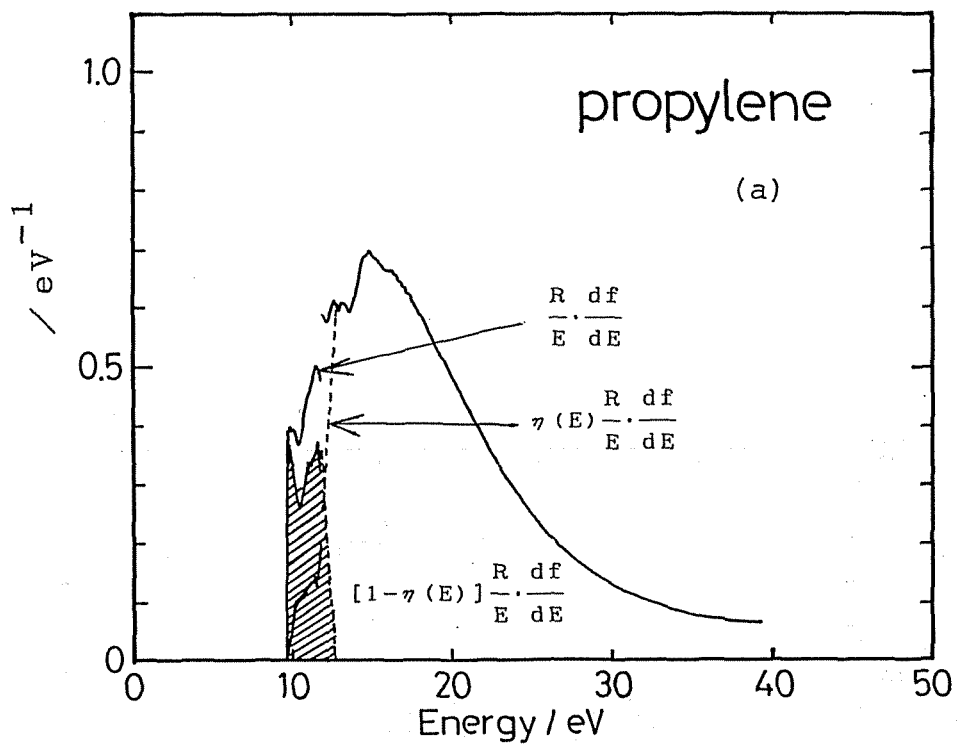


図 6-3 プロピレンの励起スペクトル; (a)本研究, (b)旗野ら.⁵⁾

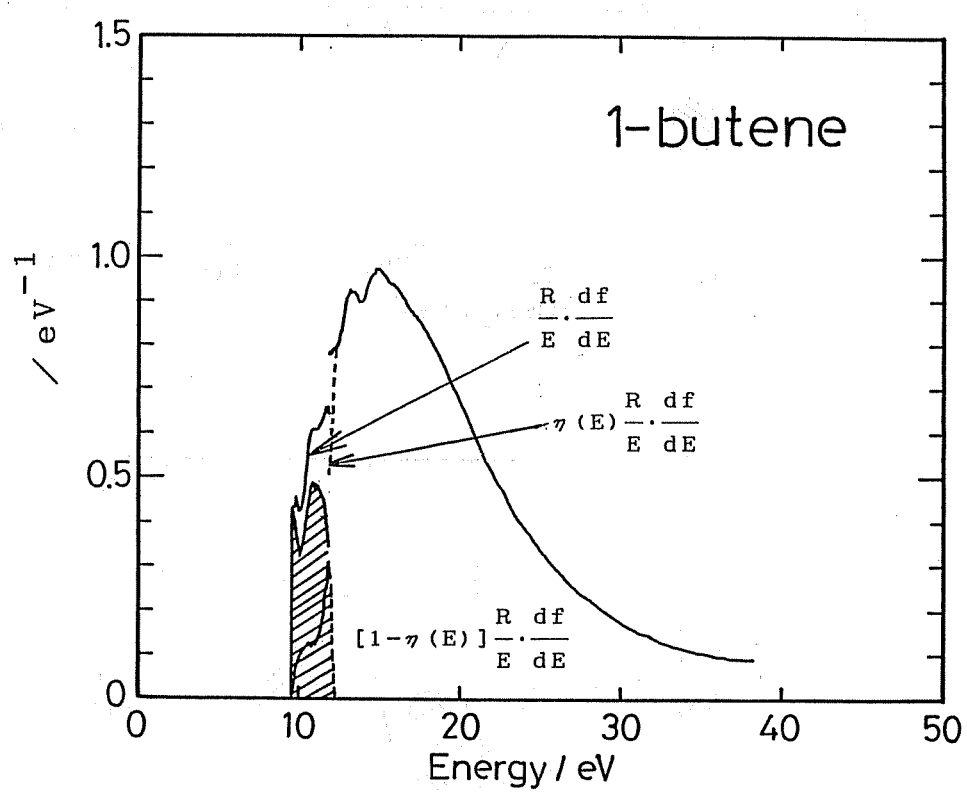


図 6-4 1-ブテンの励起スペクトル.

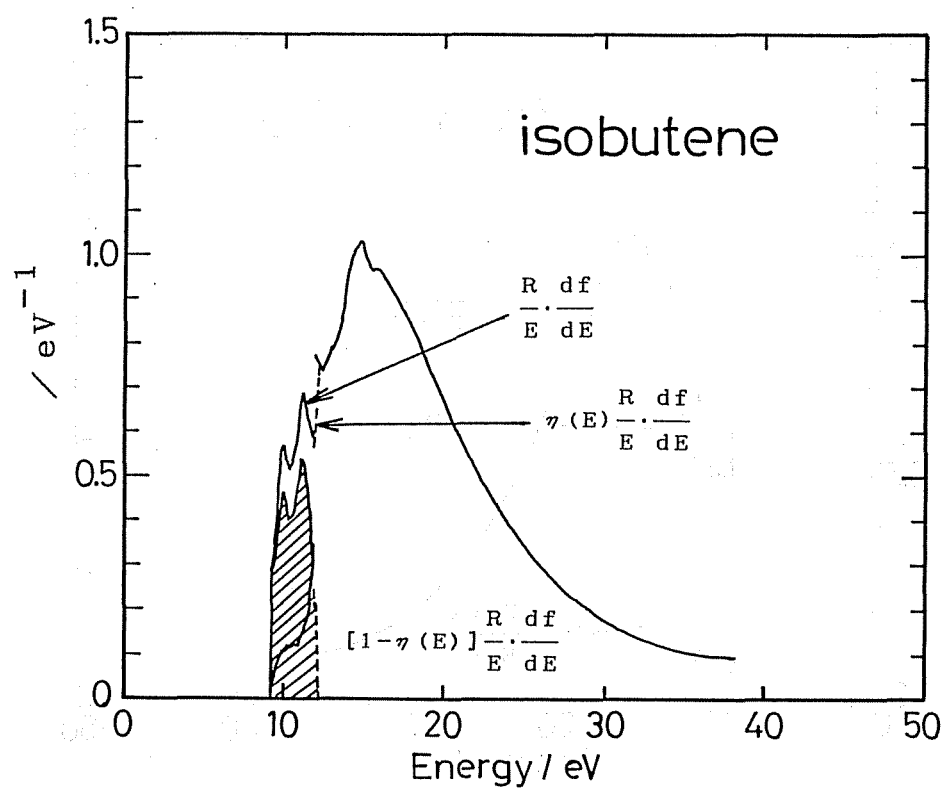


図 6-5 イソブテンの励起スペクトル.

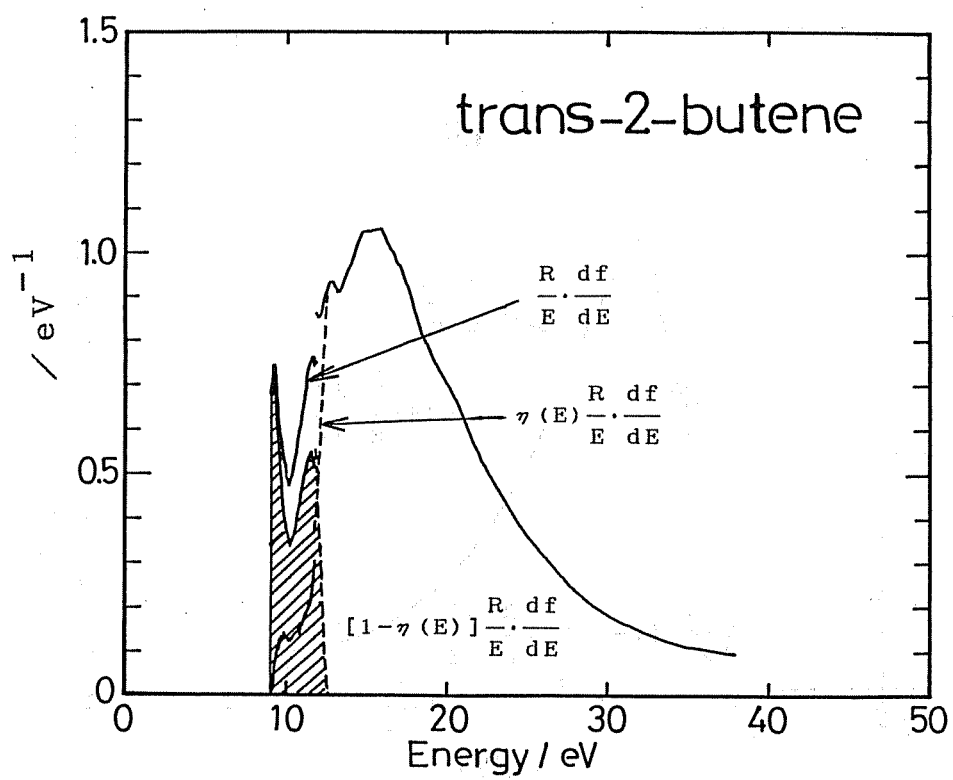


図 6-6 トランス-2-ブテンの励起スペクトル.

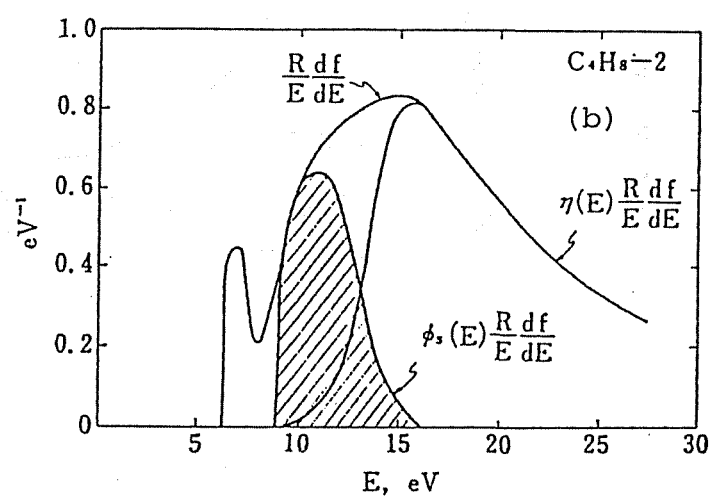
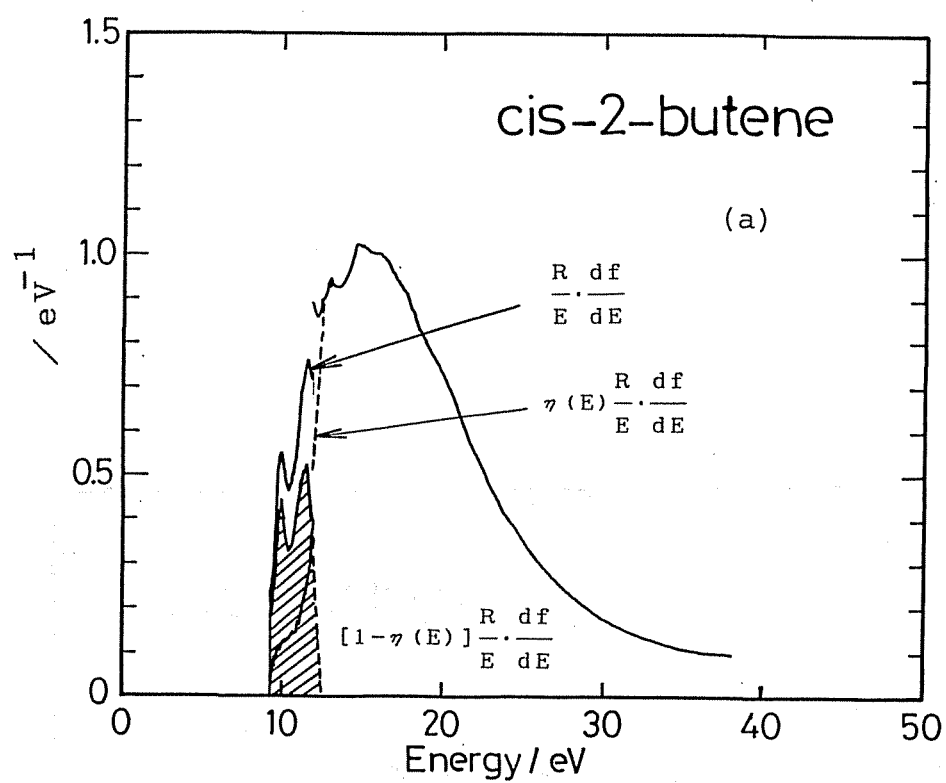


図6-7 シス-2-ブテンの励起スペクトル; (a)本研究, (b)旗野ら.⁵⁾

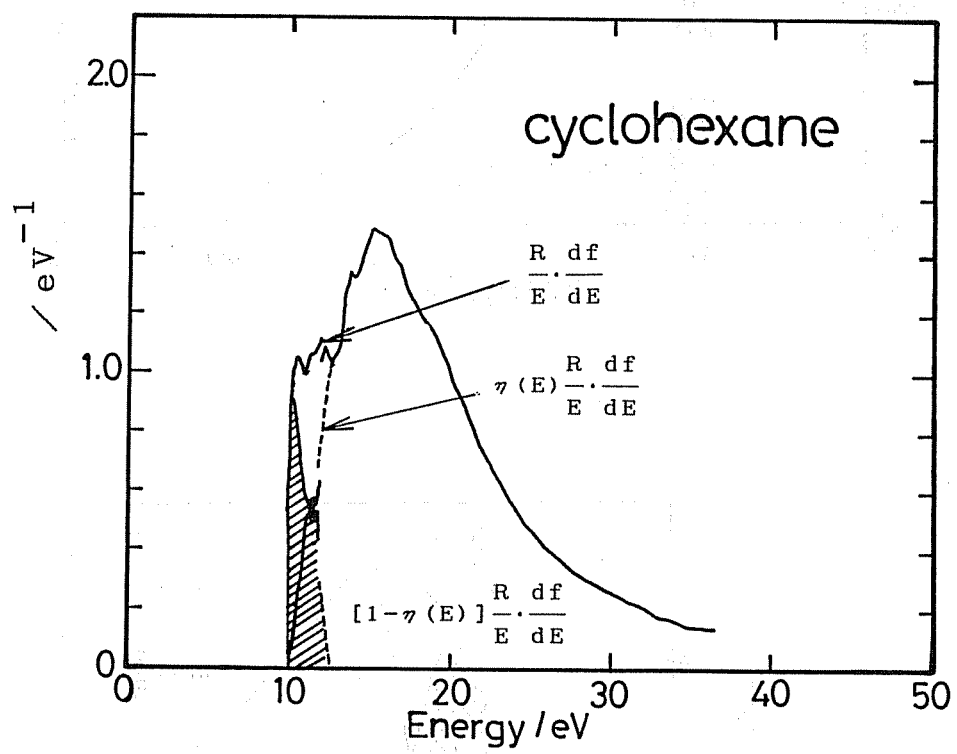


図6-8 シクロヘキサンの励起スペクトル.

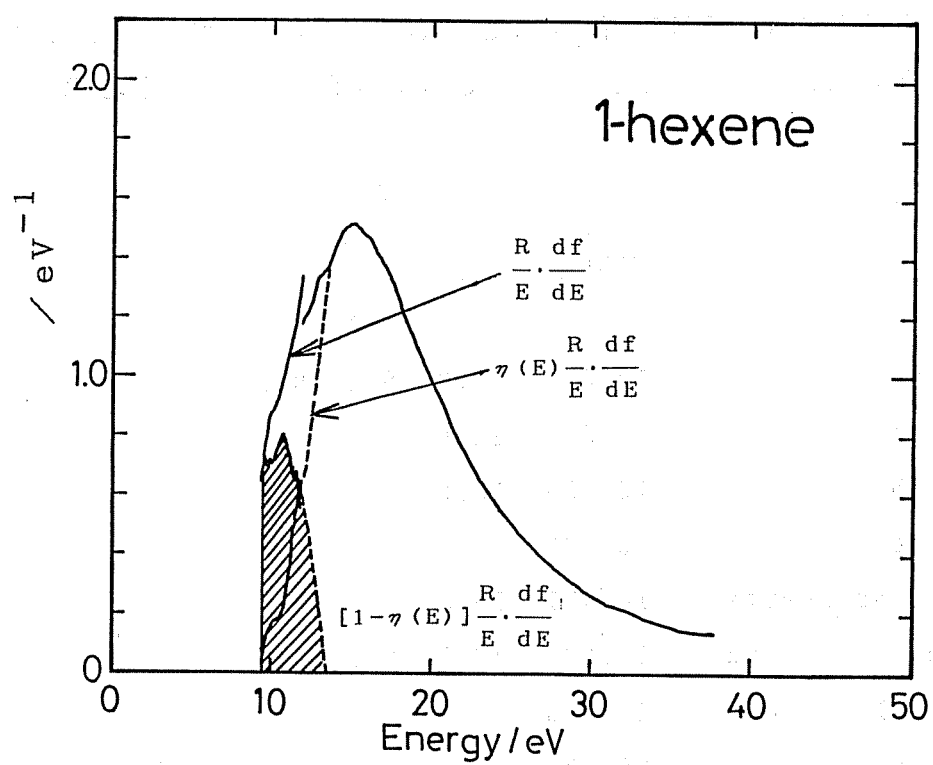


図6-9 1-ヘキセンの励起スペクトル.

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 、簇野らの用いた df/dE と κ 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Schramらの値⁶⁾とよく一致している。プロピレンはSchramらの値⁶⁾が我々のものより25%程度大きい。1-ブテン、トランス-2-ブテン、シス-2-ブテンはSchramらの値⁶⁾が10-15%大きめになっている。一方、簇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べシクロプロパンは10%程度小さいだけだが、プロピレン、シス-2-ブテンは40-50%小さい。シス-2-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 κ 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
1-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			
1-hexene	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 M_i^2 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 M_i^2 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 M_i^2 は、高速電子線から求めた M_i^2 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 γ 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、 $Q_s(T)$ 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。¹⁵⁻¹⁷⁾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良い一致をみせている。断面積の実験値がある H_2 でこの近似で計算した値との比較がされているが、それほどよい一致は見られない。¹⁷⁾こ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

- 1) 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., 93, 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., 48, 940 (1968).
- (b) Y. Hatano, S. Shida, and S. Sato, Bull. Chem. Soc. Japan, 41, 1120 (1968).
- (c) Y. Hatano, Bull. Chem. Soc. Japan, 41, 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., 44, 49, (1966).
- 7) G. F. Thomas and W. J. Meath, Mol. Phys., 34, 113 (1977).
- 8) B. L. Jhanwar, W. J. Meath, and J. C. F. MacDonald, Can. J. Phys., 59, 185 (1981).
- 9) I. Santar and J. Dednar, Radiat. Phys. Chem., 15, 667 (1980).
- 10) R. I. Schoen, J. Chem. Phys., 37, 2032 (1962).
- 11) J. Berkowitz, "Photoabsorption, Photoionization, and Photoelectron Spectroscopy" (Academic, New York, 1979).
- 12) R. M. LeBlanc and J. A. Herman, J. Chim. Phys., 63, 1055 (1966).
- 13) G. G. Meisels, J. Chem. Phys., 41, 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., 50, 1409 (1977), and references cited therein.

17) K. Okazaki and S. Sato, Bull. Chem. Soc. Jpn., 48, 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) C_3H_6 異性体（シクロプロパン、プロピレン）、 C_4H_8 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）、 C_6H_{12} 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）、 C_2H_6O 異性体（エチルアルコール、ジメチルエーテル）、 C_3H_8O 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

収断面面積は、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(ΔE)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、 ΔE が大きいほどピークがはっきり現れることがわかった。 ΔE 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 ΔE 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、簗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、測定が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旗野嘉彦教授に深く感謝します。

新坂恭士博士には、ほとんどのマシント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は深く感謝します。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旗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）、鶴飼正敏博士（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旗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は感謝します。

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

小泉 均