



HOKKAIDO UNIVERSITY

Title	凝縮相中における光イオン化量子収率
Author(s)	小泉, 均
Citation	放射光, 7(4), 328-344
Issue Date	1994-11
Doc URL	https://hdl.handle.net/2115/72567
Type	journal article
File Information	328-1.pdf, 本文



解説

凝縮相中における光イオン化量子収率

小泉 均

北海道大学大学院工学研究科

Photoionization Quantum Yield in Condensed Phase

Hitoshi KOIZUMI

Graduate School of Engineering, Hokkaido University

Photoionization quantum yield is determined by the branching ratios of direct ionization and superexcitation, and of autoionization and neutral dissociation of superexcited states. Effects of the medium on these processes and the implication of the yield to early events in radiation effects in condensed phase are discussed. Experimental methods to determine the yield in condensed phase and reported data are summarized. Photoionization and superexcitation processes in organic liquids are discussed on the basis of photoelectron emission yields measured by the authors. This indicates that non-ionizing processes from superexcited states exist even in the liquid phase.

1. はじめに

近年、イオン化ポテンシャル以上の高いエネルギー状態に励起された分子の挙動に対する関心が高まっており、光源や測定技術の進歩によりいろいろなデータが蓄積されつつある¹⁾。気相での研究に比べ凝縮相に関する研究は桁違いに少ない。それは主に実験の困難さからくと思われる。しかし、凝縮相での研究は気相と違ったおもしろい課題や意義を含んでおり、基礎的研究としてだけでなく応用的にも重要である。

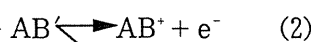
イオン化ポテンシャル以上のエネルギーで励起したときの分子の挙動を知る上で光イオン化量子収率は最も基本的な測定データの一つである。気相ではイオンチェンバーを使って測定する方法が確立している²⁾。気相中では電極間にかかる電場をうまく選ぶことにより、光イオン化で生じたイオ

ンをすべて集めることが可能だからである。しかし、凝縮相ではイオン化によって生じた電子が親イオンの近くでエネルギーを失い、親イオンに引き戻されて再結合する過程(ジェミネート再結合)がかなりおこるため、そのような条件をつくることは不可能である^{3,4)}。凝縮相で光イオン化の量子収率を求めるためにはジェミネート再結合による影響を何らかの方法で見積もる工夫が必要となる。ここでは、主に有機液体について、凝縮相での高励起状態の挙動と光イオン化量子収率の研究の意義、その測定法と現状について述べた後、筆者らの行った光電子放出による研究例を紹介する。

2. 凝縮相での光イオン化量子収率の測定の意義

2.1 高励起状態に対する気相と凝縮相の違い

イオン化ポテンシャル以上のエネルギーの光を気体分子 (AB) が吸収した場合、主に次のような現象が起こる⁵⁾：



直接イオン化(1)する過程の他に、イオン化ポテンシャル以上のエネルギーを持った離散状態、すなわち超励起状態 (AB^*) に励起する過程がある。超励起状態は自動イオン化(2)するだけでなく、中性フラグメントに解離する過程(3)があるため光イオン化の量子収率はかならずしも1とはならない。

ところで凝縮相中にある分子を光励起した場合は上記の過程は気相の場合とどこが変わるであろうか？

違いの一つはイオン化のエネルギーが変わることである。凝縮相中の光イオン化に必要なエネルギーは気相でのイオン化ポテンシャルを IP とすれば次のように表される⁶⁾：

$$E_{th}(pe) = IP + P_+ \quad (4)$$

$$E_{th}(pc) = IP + P_+ + V_0 \quad (5)$$

$E_{th}(pe)$ は光電子放出 (光電子放射) すなわちイオン化により生じた光電子が凝縮相中から真空中に飛び出す場合のしきい値であり、 $E_{th}(pc)$ は光伝導すなわち光電子が凝縮相中に残る場合のしきい値である。 P_+ は正イオンによる分極のエネルギーであり、負の値を持つ。 -1 から -3eV 程度である。 V_0 は凝縮相中の電子の伝導帯のエネルギーであり、 $+0.2$ から -1eV 程度の値をとる。

超励起状態も凝縮相中ではまわりの分子の影響を受け変化するはずである。超励起状態は、第1イオン化ポテンシャルに収束するリドベルグ状態が回転や振動励起されてイオン化ポテンシャル以上のエネルギーをもったもの、イオンの励起状態に収束するリドベルグ状態などである¹⁾。高リドベ

ルグ状態の軌道は大きく広がっており、凝縮相中ではその軌道の中に何個もの他の分子が入るような大きさである。気相と凝縮相では大きく違うはずである。リドベルグ状態が凝縮相中でどのように存在しているかについては大きな関心が持たれている^{7,8)}。リドベルグ電子の散乱が少ないような媒体 (電子移動度の大きな溶媒)、すなわち希ガスなどの液体や固体中の溶質のリドベルグ状態は溶媒の伝導帯に収束する Wannier 状態になることが報告されている⁹⁻¹¹⁾。一方、リドベルグ電子が大きな頻度で散乱されるような媒体 (電子移動度の小さな溶媒) 中の場合、リドベルグ状態はすぐに壊れてもっと低い励起状態に緩和するか、電子がイオンから少し離れたところに捕まって局在化したような電子・イオン対になると考えられているが¹²⁾、まだ良くわかっていない。

光励起により直接、励起電子が他の分子の軌道に入る機構 (光誘起電子移動)、



あるいは光励起により電荷移動錯体へ励起してそれがイオン対に解離する過程、



などが凝縮相でのイオン生成の機構として提案されている^{13,14)}。これらは液体の水のイオン化のしきい値が異常に低いこと (6.5eV)¹⁵⁾ を説明するために考えられた。リドベルグ状態へ励起した電子がまわりの水に捕捉された状態に変わり、親イオンと捕捉電子が上記のイオン対あるいは電荷移動錯体に相当するものになる。次に続くプロトン移動過程により HO^- と H_3O^+ になるという説である¹³⁾。

超励起状態から中性フラグメントへの解離過程についても、凝縮相中であることの効果が現れる可能性がある。ヨウ素分子¹⁶⁾ や臭素分子¹⁷⁾、アゾ化合物¹⁸⁾ などの光解離量子収率が気相と溶液中で著しく違うことが知られている。いわゆる“かご効果”として知られている現象である¹⁹⁻²¹⁾。これ

らの分子の気相での光解離の量子収率はほぼ1であるが、溶液中では0~0.25となる。量子収率の減少は溶媒のかごの中で解離したフラグメント同志がかごから抜け出せず再結合する効果と、かごの中で解離する初期の収率自体がまわりの分子による緩和やポテンシャル障壁により減少する効果による²⁰⁾。このような効果が超励起状態の解離過程に効いてくればイオン化量子収率の増加を引き起こすはずである。

このように凝縮相での光イオン化は気相での光イオン化といろいろな違いが起こる可能性がある。どのような過程が実際に光イオン化量子収率の違いとして現れるのか興味深い。光イオン化量子収率の測定は凝縮相での高い励起状態の挙動を知る上で重要である。

2.2 凝縮相での放射線作用

光イオン化の量子収率や光励起断面積のデータは、光吸収にともなって起こる基礎的過程に関する興味からだけでなく、ガンマ線や電子線など電離放射線の物質への作用を理解する上でも重要なデータである²²⁾。これがNBSにおいて放射光による原子分子のスペクトルに関する研究が推進された大きな目的の一つであったことは覚えておく必要がある²³⁾。電離放射線による励起の大部分は広いエネルギーにわたる電子と分子の衝突による。光励起の断面積が重要なのはこの電子による分子の励起断面積を光励起のデータから見積もることができるからである。電子衝突による励起と光励起の関係については次のように説明される^{5, 22, 24)}。荷電粒子が分子の側を通り抜けると分子は通り抜けた瞬間、パルス的な電場にさらされることになる。フーリエ解析によればパルス電場は一樣な強度の広い範囲にわたる周波数の振動電場の和で表すことができる。これはその周波数分布に対応した光があたるのとはほぼ同じである。Platzmannらにより光吸収の断面積などの測定データを収集・評価し、必要な電子・分子衝突の断面積を見積り、

放射線による初期励起を計算する方法が提案されている。そして、幾つかの簡単な分子についてそれが実行されている²³⁾。

もっと簡単な光学近似という方法でも随分と役に立つ⁵⁾。電子によるパルス電場の周波数分布は光のエネルギー強度について一定となるから、相当する光の光子数分布 $n(h\nu)$ は次のように表せる。

$$n(h\nu) = \text{const.}/h\nu \quad (10)$$

電離放射線によりある励起状態 s にどの位励起されるかを見積りたかったら、 s 状態への光励起断面積(σ_s)を広い波長範囲にわたるデータを手に入れ、次のような積分を行えば良い。

$$\begin{aligned} N_s &\approx \text{const.} \int_0^{\nu_m} \sigma_s \cdot n(\nu) d\nu \\ &\approx \text{const.} \int \frac{R}{E} \cdot \eta_s \cdot \frac{df}{dE} dE \end{aligned} \quad (11)$$

ここで df/dE は光学的振動子強度分布である。光吸収断面積 σ_a とは電子の質量と電荷をそれぞれ m_e と e 、光速を c 、プランク定数を h とすれば次のような関係にある。

$$\frac{df}{dE} = \frac{m_e c}{\pi e^2 h} \sigma_a \quad (12)$$

η_s は s への励起の量子収率であり、 $\sigma_s = \eta_s \cdot \sigma_a$ である。放射線による初期のイオン化がどの位あるかを見積りたかったら η_s として光イオン化の量子収率が必要になる。

電離放射線の化学作用という点からみると、気相も重要であるが、凝縮相のデータも重要である。基礎・応用とも多くの化学者は凝縮相での反応に興味を持っているし、最も重要な課題の一つである電離放射線の生体への影響を解明しようとすれば液体の水のデータが必要になる。

放射線化学反応における気相と凝縮相の違いの問題として、たとえば、水の初期生成物の収率の違いがある²⁵⁾。気体の水の W 値(一つのイオンをつくるのに必要な平均エネルギー)は30eV、これからイオン化の初期収率 G 値(放射線の吸収エネ

ルギー 100eVあたりできる生成物の分子数)は3.3となる。それに対し、液体の水に放射線を照射した時のイオン化の初期収率は $G \geq 4.5^{26)}$ であり、かなり大きい。一方、水の分解により生成する水素原子の初期収率は気体では中性の励起状態からできるものが $G = 3.5^{27)}$ 、解離性のイオン化によるものが $G = 0.57^{27)}$ であるのに対し、液体では合計で $G = 0.6^{25)}$ である。気相にあれば中性のフラグメントに解離するべき分が、液相ではイオン化にまわったように見える。Bednarは、これを気相では前期解離によって水素原子が生成する分が、液体中では自動イオン化する分にまわったためであると説明している²⁸⁾。気相と凝縮相の放射線作用の違いについての理論的な計算が幾つかある²⁹⁻³¹⁾。計算には実験や理論的に求めた断面積のデータをもちているが、結果に大きな影響をおよぼすのは気相と凝縮相の光イオン化断面積あるいは光イオン化量子収率のデータである。水の気相における光吸収断面積^{32, 33)}と光イオン化量子収率³²⁾、液相の光吸収に関するデータ³⁴⁾は報告されているが、液相における光イオン化の量子収率については7-9eVのレーザーによる2光子イオン化による溶媒和電子の量子収率¹⁵⁾が報告されているのみである。上記の問題について答えをだすにはまだデータが不十分である。

凝縮相での光イオン化量子収率はこのように、電離放射線による化学作用がイオン化をとおして起こるのか、中性の励起状態を経て起こるかを推定するのに必要であり、放射線作用の初期過程の解明のために重要である。

3. 凝縮相での光イオン化量子収率の測定

凝縮相での光イオン化の研究は、光照射により誘起される電流の測定、イオン・電子再結合による発光の測定、溶媒和電子の吸収や光照射による反応生成物からの推定などにより行われている。しかし、主に関心事はイオン化のしきい値⁶⁾やスペクトルの構造^{7, 8)}などにあり、光イオン化の量子

収率まで求めているものは非常に少ない。凝縮相での光イオン化の収率の測定が少ない原因の一つは測定が難しいことである。それは(1)凝縮相では試料の密度が高く光は試料の非常に浅いところで吸収されてしまうこと、(2)イオン化しても飛びでた光電子が親イオンに引き戻され再結合する過程があるため(ジェミネート再結合, 対再結合)、光イオン化で生成したイオンをすべて集めることが難しいこと、(3)特に液体では蒸気圧の高いものが多く、液体蒸気が測定を妨害すること、などが原因である。

特に凝縮相での本質的問題は(2)のジェミネート再結合である^{2, 35, 36)}。凝縮相中でイオン化が起こったとすると飛び出した電子はまわりの分子との衝突によりエネルギーを失い、親イオンのかなり近くで熱平衡化する。電離放射線でイオン化した場合、その平均距離は水などの極性溶媒では2nm程度、液体炭化水素などでは5-20nm程度である³⁶⁾。熱平衡化距離は主に電子のエネルギーが1eV以下になってから動く距離で決まる³⁷⁾ので光でイオン化した場合も同じ程度の値をとるものと考えられる。熱平衡化した電子はかなりの確率で親イオンに引き戻され再結合する。Onsagerの理論によれば、電子が親イオンから r の距離にある時、親イオンから逃れて自由イオンになる確率、逃散確率 P_{esc} は次の式で表される³⁸⁾：

$$P_{\text{esc}} = e^{-r_c/r} \quad (13)$$

ここで r_c はOnsager距離であり、

$$r_c = \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0\epsilon_r kT} \quad (14)$$

で与えられる。 e は電子の電荷、 ϵ_0 と ϵ_r は真空の誘電率と試料の比誘電率である。Onsager距離は電子とイオン間のポテンシャルエネルギーが熱エネルギー kT になる距離に相当する。300Kの水で0.7nm, アルコールなどで2-3nm, 炭化水素など

では 30nm 程度である³⁶⁾。よって、 P_{esc} は水で数 10 % 程度、アルコールで 20-30 %，炭化水素では 0.2%~20% となる。凝縮相中で光イオン化量子収率を求めるにはこの P_{esc} を見積もることが必要になる。

3.1 光伝導度

光伝導度測定は電極間に試料を置き、光照射により誘起される電流を測定するものである。図 1(a) に測定系の概念図を示す。イオンも光電子も凝縮相中に残り、イオン化のしきい値は式 (5) のように表せる。この場合、光伝導度として観測される自由イオンの量子収率 (ϕ_{fi}) は次のように表せる²⁾。

$$\phi_{\text{fi}} = \eta \int_0^{\infty} P_{\text{esc}}(r, E, T) F(b, r) dr \quad (15)$$

ここで、 η は光イオン化の量子収率、 $P_{\text{esc}}(r, E, T)$ は電場 E ，温度 T の時の逃散確率で次のように表される³⁸⁾。

$$P_{\text{esc}}(r, E, T) = \exp\left(-\frac{r_c}{r}\right) \left(1 + \frac{er_c E}{2kT}\right) \quad (16)$$

$F(b, r)$ は熱平衡化したときの光電子の分布関数で、指数関数やガウス型などが良く用いられる。 b は熱平衡化距離である。

式 (15) で、未知の量は η と $F(b, r)$ である。そこで、 η を求めるためには光伝導度電流の温度あるいは電場依存性を測定し、それを再現するように $F(b, r)$ を決め、 η を求めることが行われる。光伝導電流の温度依存性から求める方法⁴⁾，電場依存性から求める方法⁵⁵⁾，ジェミニートイオン対の再結合によって生ずる励起状態の発光強度の電場依存性と光伝導度測定の両方を使って求める方法がある³⁹⁻⁴¹⁾。また、パルス光照射後の光伝導度の時間変化を再現するように $F(b, r)$ を決める方法⁴²⁾ も行われている。これらは主にイオン化ポテンシャルの低い溶質を溶かした溶液について行

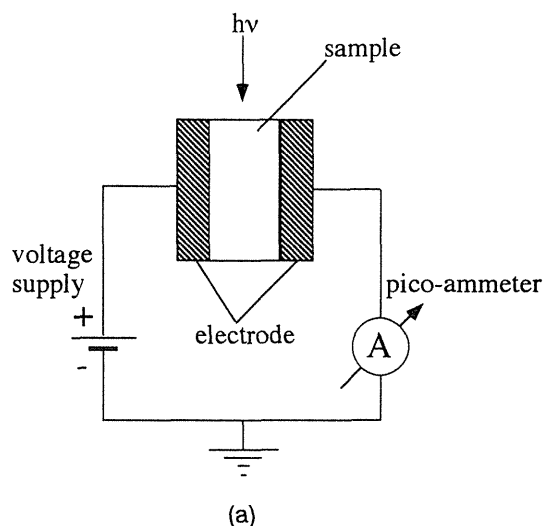
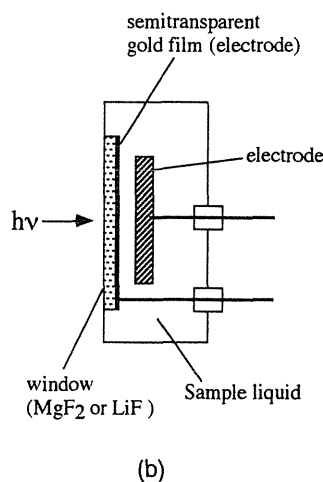
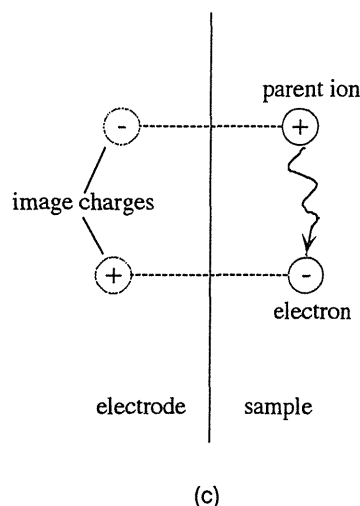


Fig. 1 (a) schematic illustration of experimental setup for photoconductivity measurements. (b) photoconductivity cell for liquid sample. (c) and image charges for a geminate ion pair in the gold film electrode.

われている。

溶液でなく、純液体について測定を行おうとすると、また違う問題が起こる。純液体の場合、光は10-100nm程度のところで吸収されてしまう。純液体の光伝導度を測定しているグループはいずれも図1(b)のようなセルを使っている⁴³⁻⁴⁶⁾。電極用の金薄膜の蒸着された窓から光が導入されるため、イオン化は電極から非常に近いところで起こることになる。導体の側に電荷を置いた場合、電磁気学の教科書に載っているように鏡像力を受ける(図1(c))。つまり、導体の表面を鏡として電荷と反対側に逆の符号の電荷を置いたのと同じ力を受けることになる。光イオン化によって生じた電子とイオンはジェミネートイオン対同志の再結合反応と鏡像との再結合反応を起こす。その両方から逃れたものが電流として観測されることになる。よって、(15)式にさらに電極の鏡像力から逃れる確率がかかる。電極からイオン化の起こる場所までの距離の分布は光吸収係数によって決まるから、この場合は光電子の熱平衡化距離 b 、光吸収係数 μ 、光イオン化量子収率 η が未知数となる。電場依存性をうまく再現するようにこの3つのパラメータを決めることになる^{43, 44)}。

3.2 光電子放出

光電子放出(光電子放射)の測定は光照射により真空中に飛び出す光電子の電流を測るものである。しかし、光電子放出量子収率の値からイオン化量子収率を求めようとした例は筆者の知る限り無かった。そこで筆者らは光電子放出量子収率と光イオン化量子収率を結びつける式を導き、データ解析を試みた^{47, 48)}。光伝導度測定では自由イオンの量子収率は式(15)で表せる。光電子放出も似たような過程と考え式を導いた。

光イオン化によって生成した光電子のあるものは試料内で熱平衡化し、ジェミネート再結合するか、あるいはそれから逃れて自由イオンになる。しかし、熱平衡化する前に試料表面に辿りつき、

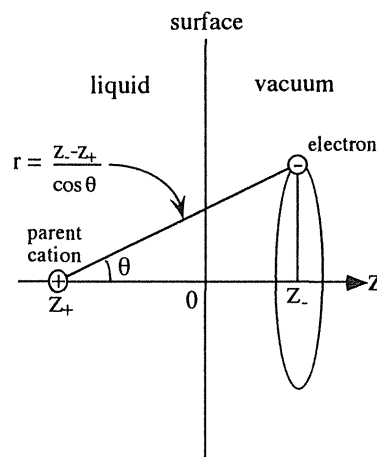


Fig. 2 Coordinates denoting the positions of a photoelectron and a parent cation.

その時十分なエネルギーを持っていれば試料中から空中へ飛び出した光電子放出電流として観測される。つまり、熱平衡化する前に真空中に飛び出したものの収率を光電子放出の量子収率と考える。図2に、それを計算するための座標系を示す。光の強度は凝縮相の表面からの距離 x とともに指数関数で減少する。よって、 x と $x+dx$ の間で起こるイオン化の数は μ を光吸収係数とすれば $\eta \times \mu \cdot \exp(-\mu x)dx$ である。真空中まで凝縮相があったとしたとき、真空中にあたる部分($Z > 0$)で熱平衡化する電子の数を計算すると光電子放出量子収率は次のように表せる⁴⁹⁾。

$$Y = \frac{1}{2} \eta \int_{-\infty}^0 \int_0^{\pi} F(b, \frac{z_- - z_+}{\cos \theta}) \times \mu \exp(\mu z_+) \tan \theta d\theta dz_- dz_+ \quad (17)$$

$F(b, r)$ として指数分布やガウス分布を使った時は Y は次のようになる。

$$\begin{aligned} & \text{i) 指数分布} \\ & F(b_E, r) = \frac{1}{b_E} \exp\left(-\frac{r}{b_E}\right) \\ & Y = \frac{\eta}{2} \cdot \left\{ 1 - \frac{1}{\mu b_E} \cdot \ln(1 + \mu b_E) \right\} \end{aligned} \quad (18)$$

ii) ガウス分布

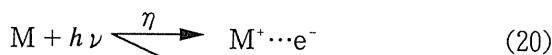
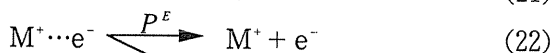
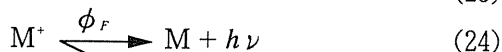
$$F(b_G, r) = \frac{4r^2}{\sqrt{\pi}b_G} \exp\left(-\frac{r^2}{b_G}\right)$$

$$Y = \frac{\eta}{2} \cdot \left\{ 1 - \frac{1}{\sqrt{\pi}} \cdot \exp\left(\frac{\mu^2 b_G^2}{4}\right) \left(1 - \int_0^{\frac{\mu b_G}{2}} e^{-t^2} dt\right) \right\} \quad (19)$$

光イオン化量子収率を求めるためには、光電子の熱平衡化距離 b と光吸収係数 μ の値を他の方法で求めておく必要がある。また、光電子放出では蒸気圧の高い試料は使えないなどの制約がある。しかし、光伝導度では数 kV/cm - 数 10kV/cm の電圧をかける必要があるのに対し、光電子放出の測定では数 10V/cm 程度でも十分である⁴⁸⁾。そのため実験が容易であること、電気伝導を示すような試料でも測定可能なことなどの利点がある。また、光伝導度測定では電子は凝縮相内に電子あるいはアニオンとして残るのに対し、光電子放出では電子として真空中へ飛び出すもののみを測っている。両者の比較研究も凝縮相中での光イオン化過程を解明する上で役立つと思われる。

3.3 その他の方法

光イオン化によって生じた電子・イオンのジェミネート再結合により励起状態が生成し、そこからけい光が観測される。このけい光の電場依存性から光イオン化の量子収率を求めることが行われている。けい光の強度を決めるのは次のような過程である^{41, 50)}。



η , ϕ_F は光イオン化の量子収率、けい光の量子収率である。 P^E は電場 E の時のジェミネートイオン

対が自由イオンになる逃散確率で (15) 式と同様に次のように表せる。

$$P^E = \int_0^\infty P_{\text{esc}}(r, E, T) F(b, r) dr \quad (26)$$

電場ゼロの時のけい光量子収率を ϕ_F^0 、電場 E の時のけい光量子収率を ϕ_F^E とすれば次のような関係がある⁴¹⁾。

$$\frac{\phi_F^0 - \phi_F^E}{\phi_F^0} = \frac{\eta(P^E - P^0)}{1 - \eta P^0} \quad (27)$$

測定から求めたけい光量子収率から (27) 式の左辺を計算し、これを再現するよう $F(b, r)$ と η を決める。テトラメチルシラン中の N, N', N'' -テトラメチル-p-フェニレンジアミン (TMPD) についてこの方法により光イオン化量子収率が求められている⁵⁰⁾。この取り扱いでは、けい光を発する状態 (S_1 状態, M^*) 以外へ行く非イオン化過程を無視している。これが無視できるほど小さいかどうか検討が必要に思える。

光イオン化のしきい値を挟んで発光の量子収率を測定すると励起状態への励起による発光に加え、イオン化のしきい値からジェミネート再結合にともなう発光による量子収率の増加が観測される。この増加分から光イオン化の量子収率を見積もることが行われている^{51, 52)}。イオン化により生じたジェミネートイオン対がすべて再結合して試料の第1励起状態になるとすれば、光イオン化量子収率の下限值を見積もることができる。

また、光イオン化によって生成するイオンと選択的に反応するような添加物を加えることにより光イオン化の量子収率を見積もることも行われている。Ausloos らはシクロペンタンのイオンが重水素化シクロプロパンと反応して特徴的な生成物 $\text{CD}_2\text{HCD}_2\text{CD}_2\text{H}$ を与えることを利用して、この生成物の量子収率から光イオン化の量子収率を見積もっている⁵³⁾。

3.4 研究の現状

表1に光イオン化量子収率について報告されているものを筆者の知る限りあげた。今のところ非常に限られたデータが報告されているだけである。また、報告されているものも、測定した波長のうち1, 2点のみ量子収率として報告しているものも多い。

イオン化ポテンシャルの低いN, N, N', N'-テトラメチル-p-フェニレンジアミン (TMPD) を溶質とした溶液についての測定データは比較的多く、いろいろな溶媒について報告されている。測定者によって値自体はばらつくものの、5.5-6eV付近と7eV付近に極大を示す点などは一致している。飽和炭化水素についてのデータも比較的報告がある。値としては、イオン化しきい値から1-2eV位のところではどれもおよそ0.3-0.4位で、エネルギーとともに単調に増加しているものが多い。これは気相における飽和炭化水素の光イオン化量子収率^{64, 65)}と良く似ている。

凝縮相での高励起状態の挙動を知る上で、ネオペンタン (2, 2-ジメチルメタン) のような電子移動度の大きい液体中とn-アルカンのような電子移動度の小さい液体中で光イオン化量子収率がどのような違いがでるかということは興味ある問題である。現在報告されている光イオン化量子収率を見る限り、液体の電子移動度が違っててもそれほど光イオン化量子収率に変化は無いように見える。

また、測定の多くは光伝導度やけい光強度の電場依存性をとるもので、数kV/cm以上の電場をかけている。もし、凝縮相中でリドベルグ状態のようなものがあれば電場の影響を受ける可能性がある。電場がジェミネートイオン対の逃散確率だけに効いているとして良いのか検討する必要がある。

4. 光電子放出による液体中での光イオン化過程の研究

光電子放出は固体中の電子状態などの知見を得る有力な測定手段として数多くの測定がある⁶⁶⁾。

また、液体を試料とした測定についても Delahay や渡辺らによる研究⁶⁷⁻⁶⁹⁾がある。しかし、これらの研究の関心は主にイオン化しきい値のエネルギーにあり、光イオン化の収率についてはほとんど議論されていない。よって光イオン化量子収率に関する情報を得ようとする試みもほとんど無かった。Birkhoffらは有機液体の光電子放出量子収率の絶対値を測定し、光電子の脱出距離を求めている^{70, 71)}。しかし、彼らは光イオン化量子収率は考慮しておらず、光を吸収したら必ずイオン化するとして解析している。そこで、筆者らは幾つかの液体について光電子放出の量子収率を測定し、光イオン化量子収率に関する知見が得られないかどうか解析を試みた^{47, 48)}。前節で述べたように光イオン化量子収率は光伝導度測定などイオン化した電子が凝縮相内に残る場合についてのみ測定されている。光電子が真空中にでて行く光電子放出との比較から新しい知見が得られる可能性もある。

測定に使った測定系は図3に示すように比較的簡単なものである^{48, 72)}。カソードの上に薄く試料の液体を載せ、重水素ランプからの真空紫外光を分光器で分光し、試料に照射する。光電子放出により観測される電流をピコアンメータで測定した。液体の場合、蒸気圧の高いものも多く、蒸気による光の吸収が測定の支障になる場合が多いが、我々は蒸気圧が低い液体試料を選びだし測定を行った。入射光の強度は、サリチル酸ソーダの発光²⁾から光強度の波長依存性の相対値を測定し、金薄膜からの光電子放出電流およびイオンチェンバーを使い気体NOの光イオン化電流の値との比較から絶対値化した。金薄膜からの光電子放出量子収率^{73, 74)}とNOの光イオン化量子収率⁷⁵⁾はその絶対値が報告されている。

図4にスクワラン (2, 6, 10, 15, 19, 23-ヘキサメチルテトラコサン) とスクワレン (2, 6, 10, 15, 19, 23-ヘキサメチル-2, 6, 10, 14, 18, 22-テトラコサヘキサエン) の光電子放出の量子収率曲線を示す。しきい値付近の収率曲線は光電子放出量子収率を

Table 1 Measurements of photoionization quantum yields in condensed phase

Molecule ^{a)}	Solvent	Energy/eV	Method ^{b)}	Ref.
TMPD	tetramethylsilane	5.6	PC(TD)	(4)
TMPD	n-hexane	5.7	PC(TD)	(4)
TMPD	2, 2, 4-trimethylpentane	5.90	PC+FI(FD)	(39)
TMPD	tetramethylsilane	5.90, 5.17, 4.96	PC+FI(FD)	(39)
TMPD	tetramethylsilane	4.9 – 6.2	PC+FI(FD)	(41), (54)
TMPD	n-hexane	5.9 – 7.5	PC(FD)	(55)
TMPD	2, 2, 4-trimethylpentane	5.2 – 7.1	PC(FD)	(55)
TMPD	tetramethylsilane	4.8 – 6.2	PC(FD)	(55)
TMPD	tetramethylsilane	5.4 – 7.5	FI(FD)	(50)
anthracene	n-hexane	8.05(two photon exc.)	PC(TP)	(42)
anthracene	cyclohexane	8.05(two photon exc.)	PC(TP)	(42)
anthracene	2, 2, 4-trimethylpentane	8.05(two photon exc.)	PC(TP)	(42)
pyrene	n-hexane	9.32, 7.03(two photon exc.)		(56)
pyrene	methanol	9.32, 7.03(two photon exc.)		(56)
pyrene	2-propanol	9.32, 7.03(two photon exc.)		(56)
TMAE	Xe(super critical liq.)	4 – 6	PC	(12)
ethylene	Ar	9.7	PC	(59)
allene	Ar	9.7	PC	(59)
trimethylamine	Ar	9.7	PC	(60)
triethylamine	Ar	9.7	PC	(60)
trimethylamine	Xe	7.2	PC	(61)
triethylamine	Xe	7.2	PC	(61)
n-pentane	—	10.03	PC(FD)	(44)
n-hexane	—	10.03	PC(FD)	(44)
cyclopentane	—	10.03	PC(FD)	(44)
cyclohexane	—	10.03	PC(FD)	(44)
2, 2-dimethylbutane	—	9.5	PC(FD)	(44)
tetramethylsilane	—	8.98, 9.12, 9.25, 9.5	PC(FD)	(44)
2, 2, 4-trimethylpentane	—	10.03	PC(FD)	(46)
2, 2, 4-trimethylpentane (+0.1M CCl ₄)	—	10.03	PC(FD)	(46)
2, 2-dimethylbutane	—	8.8 – 10.4	PC(FD)	(46)
2, 2-dimethylbutane (+0.1M C ₇ F ₁₄)	—	8.8 – 10.4	PC(FD)	(46)
2, 2-dimethylbutane (+0.1M CCl ₄)	—	8.8 – 10.4	PC(FD)	(46)
n-pentane	—	10.33	PC(FD)	(43)
cyclohexane (+bPBD)	—	10.16	FI(FD)+PC	(57)

Molecule ^{a)}	Solvent	Energy/eV	Method ^{b)}	Ref.
squalane	—	8.5 – 10.6	PE	(47)
squalene	—	7 – 10.6	PE	(47)
cyclohexane	—	8 – 10.3	FI	(10)
methylcyclohexane	—	8 – 10.3	FI	(10)
3-methylpentane	—	8 – 10.3	FI	(10)
2, 3-dimethylbutane	—	8 – 10.3	FI	(10)
2, 3, 4-trimethylpentane	—	8 – 10.3	FI	(10)
n-decane	—	8 – 10.3	FI	(10)
n-dodecane	—	8 – 10.3	FI	(10)
n-pentadecane	—	8 – 10.3	FI	(10)
cyclopentane	—	10.0, 11.6	PDA	(53)
cyclohexane	—	11.6	FI	(51)
2, 2-dimethylbutane	—	10.0	FI	(51)
water ^{c)}	—	7.8 – 9.3(two photon exc.)	PC+Abs	(15)
anthracene(crystal)	—	5.1, 6.1(two photon exc.)	PC(FD)	(63)

a) TMPD; N, N, N', N' - tetramethyl- p - phenylenediamine, TMAE; tetrakis- dimethylaminoethylene, bPBD; butyl- 4 - phenyl- 2 - biphenyl- 5 - oxadiazol- 1, 3, 4. The samples are liquids except for the last one.

b) PC; photoconductivity, TD; temperature dependence, FD; electric field dependence, PE; photoelectron emission, FI; fluorescence, TP; time profile, PDA; product analysis, Abs; absorption of hydrated electron.

c) photoionization quantum yield of hydrated electron.

Y, 光電子放出のしきい値を E_{th} として次のような式で表せる場合が多い^{76, 77)}。

$$Y = A(h\nu - E_{th})^n \quad (28)$$

光電子放出収率の場合は $n = 3$ になる。この式を当てはめることによりスクワランのしきい値は 8.4eV, スクワレンのしきい値は 6.9eV と求められた。このしきい値の違いは気体のアルカンとアルケンのイオン化ポテンシャルと同様に考えられる。すなわち、スクワランのしきい値は C-H や C-C 結合にある σ 電子のイオン化によるもので、スクワレンの方は C = C 結合の π 電子のイオン化に相当する。また、スクワレンの σ 電子のイオン化もスクワランのイオン化のしきい値付近から始まるはずであり、実際それに対応する増加が収率曲線からわかる。

上で述べたように光電子放出量子収率から光イ

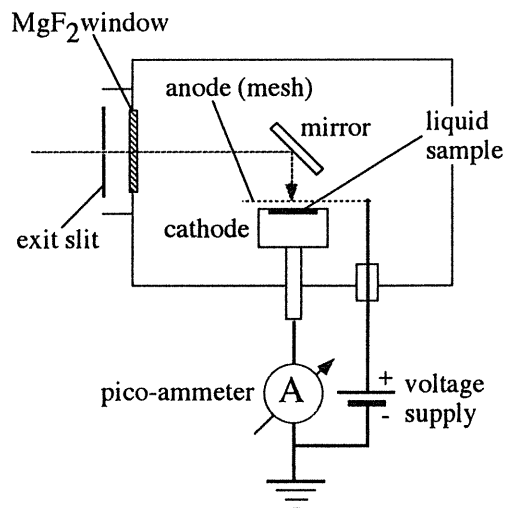


Fig. 3 Experimental setup for the measurements of photoelectron emission from liquid surface.

オン化量子収率 η を求めるためには、光吸収係数 μ , 光電子の熱平衡化距離 b の値が必要である。これらのデータが報告されているものは少ないが、幸いスクワランとスクワレンについては Painter らによって複素屈折率 $(n + ik)$ が報告され

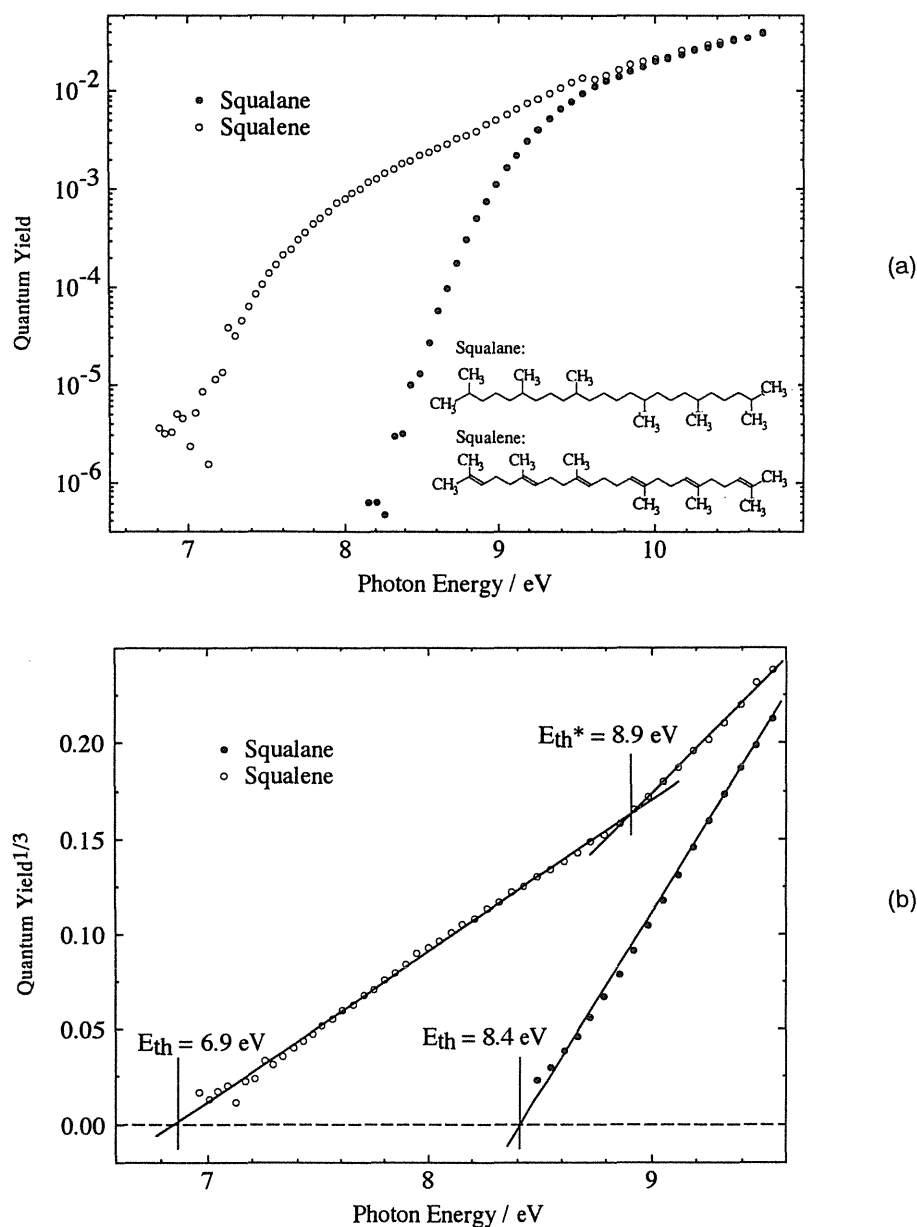


Fig. 4 (a) Quantum yield of photoelectron emission for squalane and squalene. (b) Quantum yield plotted as a power function.

ている⁷⁸⁾。虚数部 k から μ を計算することができる。しかし、それでも η と b の2つの量が未知である。そこで、まず $\eta = 1$ として b を求めてみたらどうなるか調べてみた。

図5に $\eta = 1$ として求めたスクワランとスクワレンの b を光子エネルギー($h\nu$)および光子エネルギーとしきい値のエネルギー差($h\nu - E_{th}$)に対しプロットしてみた。この b の値はいくつかの点からおかしい。 b の値は同じ試料中なら光電子のエネルギーにのみ依存するはずである。スクワレン

では6.9eVのしきい値付近から π 電子のイオン化が8.9eVから σ 電子のイオン化が始まるから各しきい値から同じエネルギーだけ高い $h\nu$ のところでは同じ位の b の値になるはずである。しかし、8.5eV付近と10.5eV付近を比べると後者が3-4倍大きい。後者には2eV大きなエネルギーを持つ π 電子からの寄与もあるが、それが b の大きな原因とするとなぜ σ 電子のしきい値付近から b の値が増加するのか、10eV以上ではスクワランとスクワレンで同じくらいの値になるのかを説明できない。

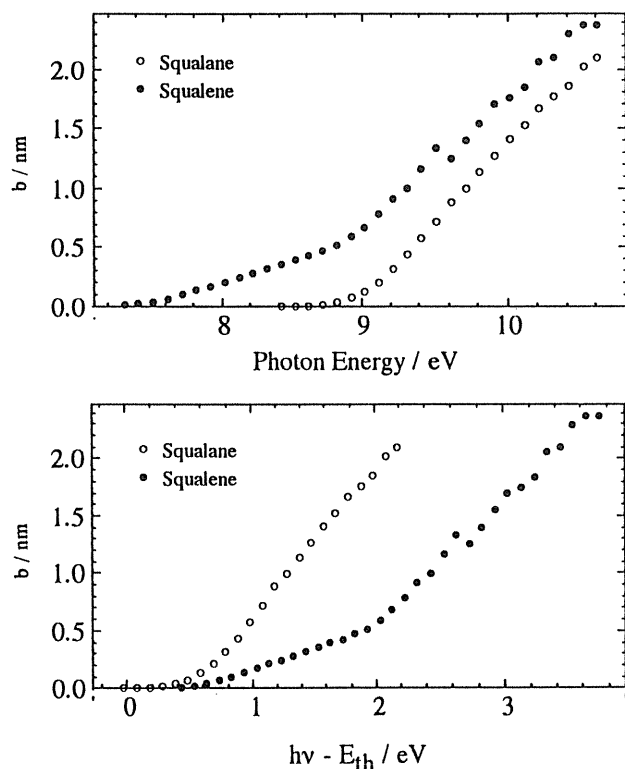


Fig. 5 Average thermalization distances (b) in squalane and in squalene as a function of photon energy (upper) and as a function of energy difference between photon energy and threshold energy ($h\nu - E_{th}$). The distances were calculated with the assumption that initial photoionization quantum yield (η) is unity.

また、 $h\nu - E_{th}$ に対しプロットしたとき、スクワランの方がスクワレンより値が3倍位大きい。これも化学構造の違いにしては差が大きすぎる。 $\eta = 1$ とした仮定はおかしいことがわかる。光電子についての b の値のデータはないが、スクワランの X 線照射によって生成する電子については、 b の値が 6.7 nm と報告されている⁷⁹⁾。光電子の場合もそれほど変わらない値であると推定される³⁷⁾。そこで、 b がこの値に近い一定の値をとるとして、 η を計算してみた。図 6 に結果を示す。スクワランではほぼ単調に増加するのに対し、スクワレンでは σ 電子のしきい値付近で η が増加し始める。気相でのアルカンやアルケンの光イオン化量子収率のデータはいくつか報告されている^{64, 65)}。気相のデータでもアルカンの η はしきい値から単調に増加するのに対し、アルケンではしきい値か

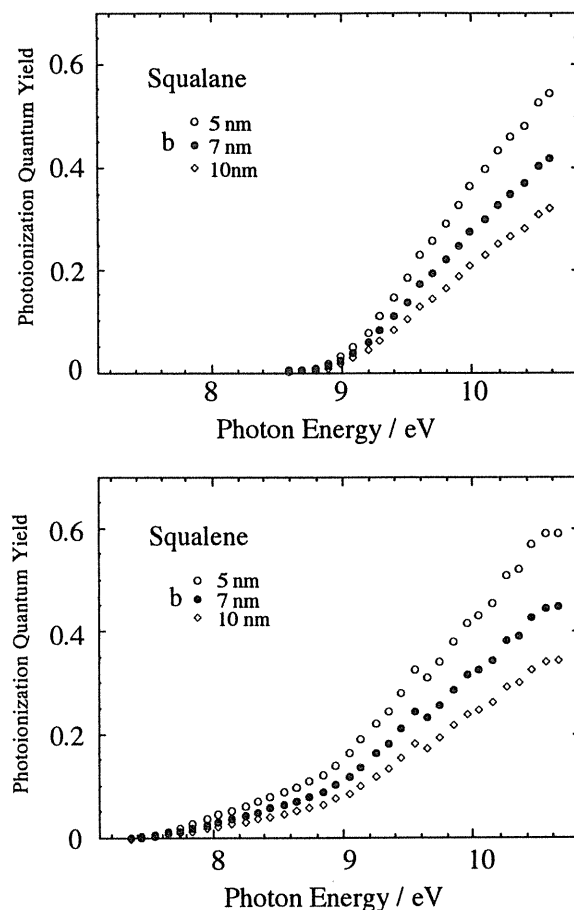


Fig. 6 Photoionization quantum yield for squalane and squalene calculated from the data in figure 4. Constant average thermalization distances (b) are assumed.

ら増加したあとプラトーあるいはピークを示した後、 σ 電子のしきい値から増加し始める。液相ではいろいろな緩和過程が速くなることや液体内ではまわりの分子の配置が様々なためエネルギー準位が広がっている。また、 b の値は光電子のエネルギーが小さくなればやや減少していく⁵⁵⁾。これらを考慮すると、 η は液相と気相でエネルギー依存性もその値自体も良く似ていることがわかる。気相での η のこのようなエネルギー依存性は、直接イオン化以外の励起によって生ずる状態すなわち超励起状態が主に σ 電子のイオン化に収束するリドベルグ状態であり、この状態から中性のフラグメントに解離する割合が大きいことで説明されている⁸⁰⁾。気相に対し、液相の η が大きくなるのか小さくなるのかを議論することはまだ難しい

が、少なくとも液相中でも η の値は1より小さいことは確かであり、気相での超励起状態への励起に対応する部分は液相になってもイオン化はあまり起こさないことがわかる。

液体については光吸収係数 μ や光電子の熱平衡化距離（あるいは脱出距離） b についてのデータが少ないので、光電子放出の量子収率から η を見積もるのは容易ではない。しかし、いろいろな試料について系統的な測定を行うことにより、イオン化と非イオン化過程についてある程度推測するこ

とができる。

図7、8に幾つかの液体についての光電子放出量子収率を示す。試料はアミン、フタル酸エステルで、それぞれのグループについてアルキル基の大きさあるいは数のちがう2-3種類の液体を用いた。

図7はビス-2-エチルヘキシルアミンとトリオクチルアミンの光電子放出量子収率を示す。しきい値はそれぞれ6.4eVと6.1eVであり、8.7eVと8.6eVから違う成分の増加が見られる。気相のアミンで一番イオン化エネルギーの小さい電子は窒

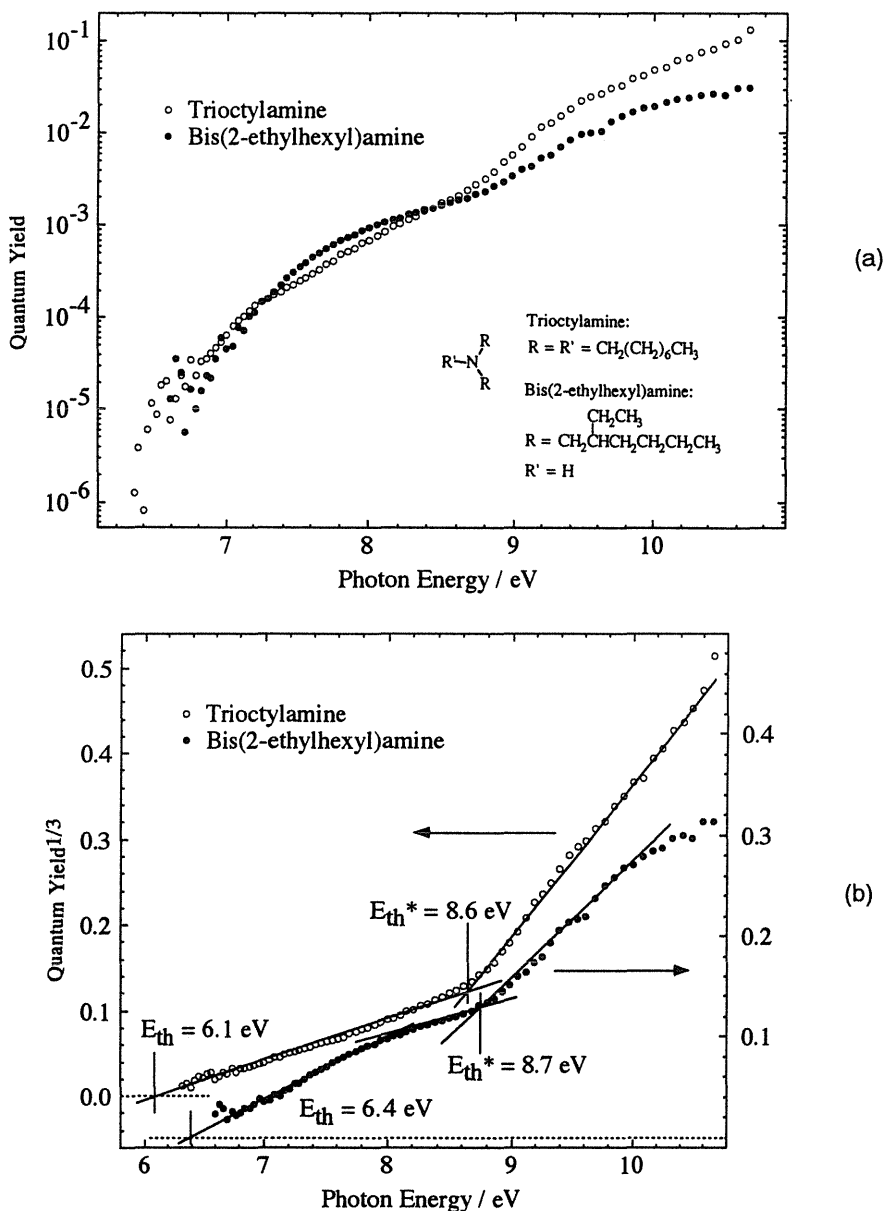


Fig. 7 (a) Quantum yield of photoelectron emission for trioctylamine and bis-(2-ethylhexyl) amine. (b) Quantum yield plotted as a power function.

素の孤立電子対のものであり、それより 2–3 eV 高いところから N–C, C–C, C–H などの結合性軌道にある σ 電子のイオン化が始まる。また、 σ 電子のイオン化しきい値はアルカンやアルケンの σ 電子と同じ位のエネルギーである。同様に液体のアミンの光電子放出の最初のしきい値は窒素の孤立電子のイオン化、2 番目のしきい値は σ 電子のイオン化と考えられる。ここで注目すべきなのは、孤立電子のイオン化が主な領域ではアルキル

基の部分が少ないものの方 (ビス-2-エチルヘキシルアミン) が量子収率が大きいのにに対し、 σ 電子のイオン化が加わるとアルキル基の部分が多いものの方 (トリオクチルアミン) の方が大きくなり逆転することである。フタル酸エステルについても図 8 に示すよう同様に最初のしきい値から σ 電子のイオン化が始まるまではアルキル基の部分の小さいほど量子収率が大きく、2 番目のしきい値付近から逆転が見られる。これらはスクワレンや

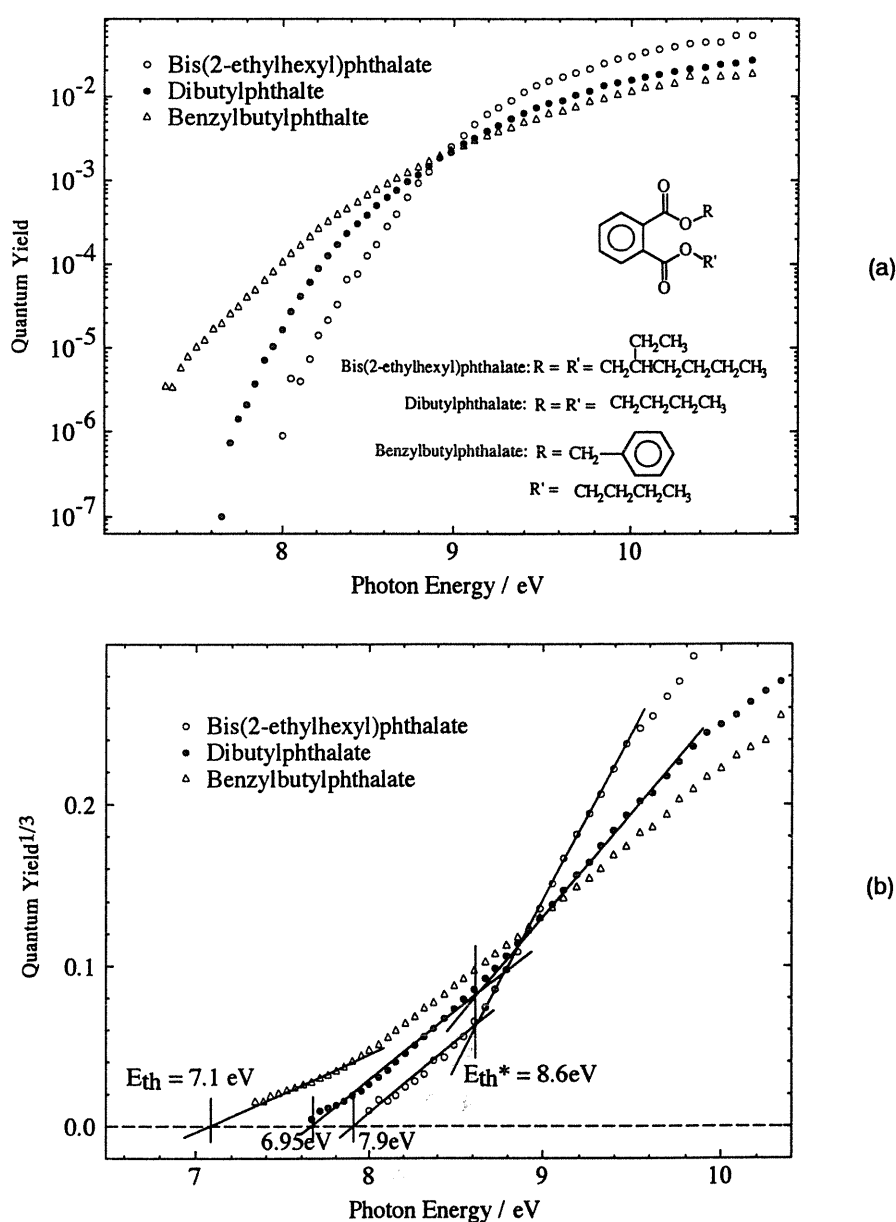


Fig. 8 (a) Quantum yield of photoelectron emission for bis- (2-ethylhexyl) phthalate, dibutylphthalate, and benzylbutylphthalate. (b) Quantum yield plotted as a power function.

スクワランのように、イオン化は直接イオン化が多く、超励起に対応する部分からのイオン化への寄与が少ないことを意味するように思える。気相でのアミンの光吸収係数とそのうちのイオン化に相当する部分はおおよそ図9のように描ける。価電子励起あるいはリドベルグ状態への励起が各電子のイオン化しきい値の数eV下から起こり、リドベルグ状態はイオン化の部分に収束して行く。孤立電子のイオン化のみの領域での吸収は孤立電子の直接イオン化の他、 σ 電子のイオン化に収束するリドベルグ状態への励起を引き起こす。後者からの自動イオン化はあまりないと考えられる⁸⁰⁾。 σ 電子の励起の割合は分子内の σ 電子の割合が多くなるほど、すなわちアルキル基が大きくなるほど大きくなるから、孤立電子の直接イオン化が起こる割合は逆に小さくなる。よって、アルキル基の部分が大きくなれば光イオン化量子収率は減少する。このような電子移動度の小さい液体中で気相同様リドベルグ状態が存在するのかどうかは不明だが、液相でも気相の超励起状態に対応する部分からのイオン化が少ないとすれば、光電子放出量

子収率の分子依存性は説明できる。

6. まとめ

凝縮相での光イオン化量子収率測定の意義と現状、そして筆者らによる光電子放出による研究について述べた。凝縮相中での光イオン化量子収率に関するデータは質および量ともまだまだ不十分であり、測定法自体がまだ十分確立しているとは言いがたい。しかし、その研究は凝縮相中での高励起状態の挙動を解明するために重要であり、今後の研究が期待される。

謝辞

ここで紹介した光電子放出の実験は筆者がベルリン Hahn-Meitner 研究所滞在中 Werner F. Schmidt 博士、Klaus Lacmann 博士との共同研究により行われたものである。

文献

- 1) Y. Hatano: *Dynamics of excited molecules*, edited by K. Kuchitsu (Elsevier, Amsterdam, 1992) ch. 6.
- 2) J. A. R. Samson: *Techniques of Vacuum Ultraviolet Spectroscopy* (Wiley, New York, 1967).
- 3) B. S. Yakovlev and L. V. Lukin: *Photodissociation and Photoionization*, edited by K. P. Lawley (John Wiley & Sons, Chichester, 1985) p.99.
- 4) R. A. Holroyd and R. L. Russell: *J. Phys. Chem.* **78**, 2128 (1974).
- 5) R. L. Platzman, *Vortex* **23**, 372 (1962).
- 6) W. F. Schmidt: *Excess electrons in dielectric media*, edited by C. Ferradini and J. -P. Jay-Gerin (CRC Press, Boca Raton, 1991) p. 127.
- 7) 中川和道: 放射光 **3**, 143 (1990).
- 8) R. A. Holroyd, J. M. Press, E. H. Bötcher and W. F. Schmidt: *J. Phys. Chem.* **88**, 744 (1984).
- 9) B. Katz, M. Brith, B. Sharf and J. Jortner: *J. Chem. Phys.* **50**, 5195 (1969).
- 10) J. Jortner and A. Gaathon: *Can. J. Chem.* **55**, 1801 (1977).
- 11) M. B. Robin: *Higher Excited States of Polyatomic Molecules, I* (Academic Press, New York, 1974) p.85.
- 12) G. R. Freeman: *Kinetics of Nonhomogeneous Processes*, edited by G. R. Freeman (Wiley, New York, 1987) p. 36.
- 13) M. U. Sander, K. Luther and J. Troe: *Ber. Bunsenges. Phys. Chem.* **97**, 953 (1994).
- 14) A. Bernas and D. Grand: *J. Phys. Chem.* **98**, 3440 (1994).

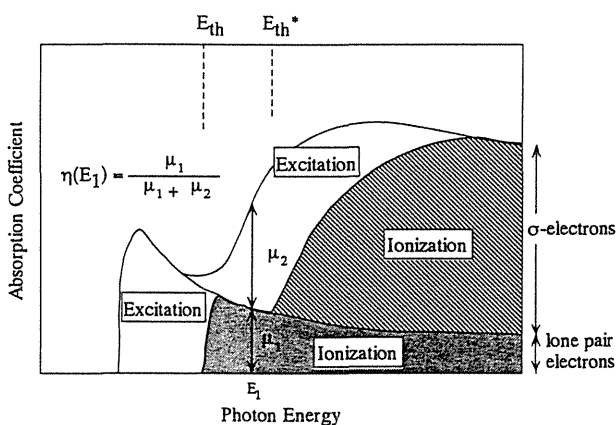


Fig. 9 Schematic illustration of absorption coefficient of amines. The coefficient consists of two component: a component due to lone-pair electrons of the nitrogen atom (μ_1) and one due to σ -electrons of C-H, C-C, and C-N bonds (μ_2). If the excitation of σ -electrons cause no ionization in the energy region lower than the threshold of the σ -electrons, photoionization quantum yield in this region is $\eta = \frac{\mu_1}{\mu_1 + \mu_2}$.

- 15) D. N. Nikogosyan, A. A. Oraevsky and V. I. Rupasov: *Chem. Phys.* **77**, 131 (1983).
- 16) F. W. Lampe and R. M. Noyes: *J. Am. Chem. Soc.* **76**, 2140 (1954).
- 17) R. L. Strong: *J. Am. Chem. Soc.* **87**, 3563 (1965).
- 18) S. Kodama: *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **39**, 1009 (1966).
- 19) T. Koenig and H. Fischer: *Free Radicals*, edited by J. K. Kochi (John Wiley & Sons, New York, 1973) p. 157.
- 20) C. A. Langhoff, B. Moore and M. Demeuse: *J. Am. Chem. Soc.* **104**, 3576 (1982).
- 21) E. I. Tarasova, A. M. Ratner, V. M. Stepanenko, I. Y. Fugol, M. Chergui, R. Schrieffer and N. Schwentner: *J. Chem. Phys.* **98**, 7786 (1993).
- 22) M. Inokuti, *Photochem. Photobiol.* **44**, 279 (1986).
- 23) U. Fano: *Radiat. Res.* **64**, 217 (1975).
- 24) E. Fermi: *Z. Physik* **29**, 315 (1924).
- 25) C. D. Jonah, D. M. Bartels and A. C. Chernovitz: *Radiat. Phys. Chem.* **34**, 145 (1989).
- 26) C. D. Jonah, M. S. Matheson, J. R. Miller and E. J. Hart: *J. Phys. Chem.* **80**, 1267 (1976).
- 27) C. Willis and A. W. Boyd: *Int. J. Radiat. Phys. Chem.* **8**, 71 (1976).
- 28) J. Bednar: *Radiochem. Radioanal. Lett.* **45**, 407 (1980).
- 29) S. M. Pimblott and A. Mozumder: *J. Phys. Chem.* **95**, 7291 (1991).
- 30) I. G. Kaplan, A. M. Miterev and V. Y. Sukhonosov: *Radiat. Phys. Chem.* **36**, 493 (1990).
- 31) J. E. Turner, H. G. Paretzke, R. N. Hamm, H. A. Wright and R. H. Ritchie: *Radiat. Res.* **92**, 47 (1982).
- 32) G. N. Haddad and J. A. R. Samson: *J. Chem. Phys.* **84**, 6623 (1986).
- 33) L. C. Lee and M. Suto: *Chem. Phys.* **110**, 161 (1986).
- 34) G. D. Kerr, R. N. Hamm, M. W. Williams, R. D. Birkhoff and L. R. Painter: *Phys. Rev. A* **5**, 2523 (1972).
- 35) G. R. Freeman: *Kinetics of Nonhomogeneous Processes*, edited by G. R. Freeman (Wiley, New York, 1987) p. 19.
- 36) R. A. Holroyd: *Radiation Chemistry: principles and Applications*, edited by Farhatziz and M. A. J. Rodgers (VCH publishers, New York, 1987) p. 201.
- 37) A. Mozumder and J. L. Magee: *J. Chem. Phys.* **47**, 939 (1967).
- 38) L. Onsager: *Phys. Rev.* **54**, 554 (1938).
- 39) J. Bullot, P. Cordier and M. Gauthier: *J. Chem. Phys.* **69**, 4908 (1978).
- 40) J. Bullot, P. Cordier and M. Gauthier: *J. Chem. Phys.* **69**, 1374 (1978).
- 41) J. Bullot, P. Cordier and M. Gauthier: *J. Chem. Phys.* **84**, 1253 (1980).
- 42) K. H. Schmidt, M. C. S. Jr., Y. Lu and A. Liu: *J. Phys. Chem.* **94**, 244 (1990).
- 43) E. H. Bötcher and W. F. Schmidt: *J. Chem. Phys.* **80**, 1353 (1984).
- 44) J. Casanovas, J. P. Guelfucci and M. Terrissol: *Radiat. Phys. Chem.* **32**, 361 (1988).
- 45) J. Casanovas, J. P. Guelfucci and O. Caselles: *IEEE Trans. Electr. Insul.* **26**, 603 (1991).
- 46) J. P. Guelfucci, J. Casanovas, M. L. Huertas and J. Salon: *J. Phys. Chem.* **97**, 10352 (1993).
- 47) H. Koizumi: *Chem. Phys. Lett.* **219**, 137 (1994).
- 48) H. Koizumi, K. Lacmann and W. F. Schmidt: *J. Electron Spectrosc. Rel. Phenom.* **67**, 417 (1994).
- 49) これは擬縮相表面を通して真空中へ電子が抜ける時の障壁を無視している。擬縮相内の伝導体のエネルギー (V_0) が真空レベルより小さい場合、熱平衡化距離 b を電子のエネルギーが真空レベルに達するまでの距離と置き換えるなど補正が必要である。
- 50) K. Lee and S. Lipsky: *J. Chem. Phys.* **82**, 3650 (1985).
- 51) F. P. Schwarz, D. Smith, S. G. Lias and P. Ausloos: *J. Chem. Phys.* **75**, 3800 (1981).
- 52) A. E. Ostafin and S. Lipsky: *J. Chem. Phys.* **98**, 5408 (1993).
- 53) P. Ausloos, S. G. Lias and R. E. Rebert: *J. Chem. Phys.* **85**, 2322 (1981).
- 54) J. Bullot, P. Cordier and M. Gauthier: *J. Phys. Chem.* **84**, 3516 (1980).
- 55) H. T. Choi, D. S. Sethi and C. L. Braun: *J. Chem. Phys.* **77**, 6027 (1982).
- 56) V. A. Borovkoza, Y. I. Kiryukhin, Z. A. Sinitsyna, L. V. Romashov and K. S. Bagdasar'yan: *High Energy Phys.* **15**, 192 (1981).
- 57) G. Klein: *Chem. Phys. Lett.* **124**, 147 (1986).
- 58) K. Nakagawa, K. Kimura and A. Ejiri: *Nucl. Instrum. Meth. A* **327**, 60 (1993).
- 59) A. Hitachi: *Nucl. Instrum. Meth. A* **327**, 11 (1993).
- 60) S. Suzuki, T. Doke, A. Hitachi, J. Kikuchi, A. Yunoki and K. Masuda: *Nucl. Instrum. Meth. A* **245**, 366 (1986).
- 61) S. Suzuki, T. Doke, A. Hitachi, A. Yunoki, K. Masuda and T. Takahashi: *Nucl. Instrum. Meth. A* **245**, 78 (1986).
- 62) Y. Hasegawa, H. Yuta, F. Suekane, T. Kondo, Y. Unno, H. Iwasaki, Y. Sakai, Y. Watanabe, T. Tanimori, L. Soso, T. Doke, A. Hitachi, T. Ito, K. Hasuike, K. Masuda, E. Shibamura and T. Takahashi: *Nucl. Instrum. Meth. A* **327**, 57 (1993).
- 63) R. Kato and M. Kotani: *Chem. Phys. Lett.* **186**, 210 (1991).
- 64) H. Koizumi, K. Shinsaka, T. Yoshimi, K. Hironaka, S. Arai, M. Ukai, M. Morita, H. Nakazawa, A. Kimura, Y. Hatano, Y. Ito, Y. Zhang, A. Yagishita, K. Ito and K. Tanaka: *Radiat. Phys. Chem.* **32**, 111 (1988).
- 65) J. C. Person and P. P. Nicole: *J. Chem. Phys.* **49**, 5421 (1968).
- 66) K. Seki: *Mol. Cryst. Liq. Cryst.* **171**, 255 (1989).
- 67) P. Delahay: *Electron Spectroscopy: Theory, Techniques and Applications*, edited by C. R. Brundle and A. D. Baker (Academic Press, London, 1984) p. 123.
- 68) I. Watanabe, J. B. Flanagan and P. Delahay: *J. Chem. Phys.* **73**, 2057 (1980).
- 69) I. Watanabe, K. Ono and S. Ikeda: *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **64**, 352 (1991).
- 70) R. D. Birkhoff, J. J. M. Heller, L. R. Painter, J. C. Ashley and J. H. H. Hubbell: *J. Chem. Phys.* **76**, 5208 (1982).
- 71) R. D. Birkhoff, J. H. H. Hubbell, J. C. Ashley and L. R. Painter: *J. Chem. Phys.* **77**, 4350 (1982).
- 72) H. Koizumi, K. Lacmann and W. F. Schmidt: *J. Phys. D: Appl. Phys.* **25**, 857 (1992).
- 73) R. B. Cairns and J. A. R. Samson: *J. Opt. Soc. Am.* **56**,

- 1568 (1966).
- 74) Krolikowski と Spiecer による金薄膜からの光電子放出収率の測定値 (W. F. Krolikowski and W. E. Spicer, *Phys. Rev. B* **1**, 478 (1970).) もあるが彼らの値は Cairns と Samson の値⁷³⁾ とかなり違う。我々は NO 気体を使ったイオンチェンバーによる測定との比較から Cairns と Samson の値の方を採用した。真空度などの違いによるものなのか、彼らの値自体に問題があるのかは不明。
- 75) K. Watanabe, F. M. Matsunaga and H. Sakai: *Appl. Opt.* **6**, 391 (1967).
- 76) M. Kochi, Y. Harada, T. Hirooka and H. Inokuchi: *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **43**, 2690 (1970).
- 77) A. I. Belkind, A. M. Brodskii and V. V. Grechov: *Phys. Status Solidi B* **85**, 465 (1978).
- 78) L. R. Painter, J. S. Attrey, H. H. Hubbell Jr. and D. Birkhoff: *J. Appl. Phys.* **55**, 756 (1984).
- 79) W. F. Schmidt and A. O. Allen: *J. Chem. Phys.* **52**, 2345 (1970).
- 80) H. Koizumi: *J. Chem. Phys.* **95**, 5846 (1991).
- 81) K. Kimura, S. Katsumata, Y. Achiba, T. Yamazaki and S. Iwata: *Handbook of HeI Photoelectron Spectra of Fundamental Organic Molecules* (Japan Scientific Societies Press, Tokyo, 1981).

きいわーど

Onsager の逃散確率

ある与えられた距離離れたイオン対がそれ同志の再結合を逃れて自由イオンになる確率。熱平衡化したイオン対同志がお互いのクーロン力場の中でランダムな拡散運動をすることで導かれる。電離放射線による自由イオン収率とその電場依存性、イオンの時間的減衰、捕捉剤によるイオンの捕捉などいろいろな実験事実をうまく説明できる。しかし、液体メタンや液体希ガスなど電子移動度の非常に大きな媒質中の自由イオン収率についてはこの理論ではうまく説明できないことが報告されている。

Wannier 励起子

固体結晶中で伝導帯に励起された電子が価電子帯にできた正孔のつくるクーロン場に束縛された状態。電子と正孔に働くクーロン力を媒質の誘導率で遮蔽されたものとし、換算質量を電子と正孔のそれに置き換えれば水素原子と同様な問題として扱える。主量子数の増加とともに伝導帯に収束するリドベルグ状態のようなエネルギー準位を持つ。分子を電子移動度の大きな媒質に溶かすとその高リドベルグ状態はこのような状態になると考えられている。