

原子衝突研究協会誌 2005年第2巻第6号

しよとつ

Journal of Atomic Collision Research

原子衝突研究協会 2005年11月15日発行
<http://www.atomiccollision.jp/>

しょうとつ

第2巻 第6号

目次

解説「真空紫外光による分子超励起状態の生成と解離」(簗野嘉彦)	... 3
原子衝突研究協会第30回研究会報告(行事委員会)	... 16
国際会議発表奨励事業に関するお知らせ(庶務)	... 18
第7回原子衝突研究協会若手奨励賞について(庶務)	... 18
2005年度第3回運営委員会報告(庶務)	... 19
原子衝突研究協会役員選挙について(2005年選挙管理委員会)	... 19
入会申込がオンラインで出来るようになりました	... 19
「しょうとつ」原稿募集	... 20
今月のユーザー名とパスワード	... 20

原子衝突研究協会賛助会員

アイオーピー・パブリッシング・リミテッド (IOP 英国物理学会出版局)

<http://journals.iop.org/>

Institute *of* **Physics**

有限会社 オプティマ

<http://www.optimacorp.co.jp/>

Optima Corp.

真空光学株式会社

<http://www.shinku-kogaku.co.jp/>

真空光学株式会社 -Vacuum & Optical Instruments-

株式会社 タツオカ

<http://www.gas-tatsuoka.co.jp/>

株式会社 タツオカ

ツジ電子株式会社

<http://www.tsujicon.jp/>

TSUJICON

株式会社トヤマ

<http://www.toyama-jp.com/>



株式会社 フジクラ

http://www.fujikura.co.jp/index_j.html



株式会社 ラボラトリ・イクイップメント・コーポレーション

<http://www.labo-eq.co.jp/>

Labo:

解説「真空紫外光による分子超励起状態の生成と解離」

簗野 嘉彦

日本原子力研究開発機構先端基礎研究センター
佐賀大学シンクロトロン光応用研究センター
東京工業大学

Yoshihiko HATANO

hatano.yoshihiko@jaea.go.jp

Advanced Science Research Center, Japan Atomic Energy Agency
Synchrotron Light Application Research Center, Saga University
Tokyo Institute of Technology

平成 17 年 9 月 3 日原稿受付

概要

分子の真空紫外光励起による超励起状態の生成とその解離過程（解離性イオン化過程を含まず中性断片化過程のみを意味する）のダイナミクスについて最近の実験研究の成果について解説する。Platzman によって物質に対する放射線作用に関する理論的考察に基づいて提唱された「超励起状態」というアイデアは、それ以降の多くの実験・理論の研究の結果、特に最近の実験技術の進歩に基づいて実証された。新しく開発された実験技術は、シンクロトロン放射光を励起光とし、（1）生成する解離断片の状態を選別したコインシデンス分光および二次元分光と、（2）光吸収断面積（光学的振動子強度）、光イオン化断面積、光解離断面積、光イオン化量子収量の絶対計測である。これらを用いて観測された超励起状態は、その内のほとんど大部分は振動・回転励起、2電子励起、または内部コア励起した、多くのイオン状態に収束する高 Rydberg 状態である。Rydberg 状態でない場合も観測されている。このような高い励起状態にある分子の解離ダイナミクスと解離断片生成物は、イオン化しきい値より低い励起状態の場合に比べて著しく異なっており、予測に反して選択的な解離過程も観測されている。また、光イオン化量子収量絶対値の広い光子エネルギー領域における計測から、予測に反して、分子は著しくイオン化しにくく、代わって化学結合の切断が優先することが明らかにされた。以上の基礎的知見の応用として以下の二つについて概説する。分子超励起状態は、電子・イオンおよびイオン・イオン再結合、Penning イオン化、電子付着過程等の多くの衝突過程について、その衝突錯合体として考えられている。また、放射線化学、光化学、反応性プラズマ、核融合炉のエッジプラズマ、上層大気、宇宙空間、粒子検出器、放射線生物学・医学・治療等の基礎過程における重要な反応中間体としても考えられている。終わりに、凝縮相における分子超励起状態の振る舞いについて考察した結果を紹介する。

1. はじめに

Platzman[1,2]が物質に対する放射線作用の理論的な解析を行った結果として提唱した「超励起状態」というアイデアまたはコンセプトは、

1970 年頃以降の多くの実験・理論の研究者に多大な影響を与えた。これらのうち実験研究については、どのようにしてこの状態を生成させるかという手段によって、以下のように分類することができる[3-17].

- (I) 電子衝撃分光
- (II) 放電ランプ光衝撃分光
- (III) レーザー光衝撃分光
- (IV) シンクロトロン放射光衝撃分光
- (V) コインシデンス電子エネルギー損失分光

1960年代に筆者らによって放射線化学反応の生成物分析実験および光学近似に基づく理論計算から、分子超励起状態の重要性が初めて指摘された[18-21]。1970年代に入って、多くの研究者が(I)および(II)の手法で分子超励起状態の電子状態とその解離過程の観測を試みはじめた。分子超励起状態の電子状態とその解離ポテンシャルが大雑把であるけれども初めて明らかにされたのは、筆者らが行った(I)の手法に解離断片(水素原子)の発光スペクトルドブプラープロファイル測定を組み合わせた実験による[3,10,17,22,23]。これらの結果として、Platzmanによる興味深いアイデアまたはコンセプトとしての「超励起状態」は、そのより確実な実体化へ向けての実験研究、すなわち、高励起分子の解離ダイナミクスまたは電子・分子、光子・分子衝突による分子の解離励起過程の新しい研究課題として注目されることとなった。なお、(I)の手法は現在もこの課題に対して有効性を示している[24]。1980年代以降は、(I)および(II)の手法に加えて、(III)および(IV)の手法が新たに開発され、特に(IV)のシンクロトロン放射光の有用性が顕著に示されている[3-10,14-16]。(III)はエネルギー分解能が高く、特にイオン化しきい値近傍の回転励起したRydberg状態に対して有効であり[25,26]、また、分子の基底電子状態からFranck-Condon領域にない超励起状態に対しても有効性が示されている。しかし、(IV)に比べて、光子エネルギーの大きさの限界と調整幅の狭さが難点である。一方、(IV)のエネルギー分解能は、挿入光源の導入によって著しく改善されつつあるところである。このように、本解説の標題に掲げた課題に対して最適な(IV)の手法も、基底状態に対

して光学的に禁制な分子超励起状態に対しては不向きである。このような目的から創案・開発された手法が(V)であり、(IV)と組み合わせられて分子超励起状態の全貌が明らかにされつつある[11-13,27-31]。

これらの研究の成果は、実験研究を中心に(適宜、理論研究との比較を行いながら)多くのReview Articleにまとめられている[3-17]。また、基礎的な知見に基いた応用研究へのインパクト[32-39]、今後の課題等もまとめられている。本報においては、これらの内容をまとめて平易に解説するとともに、いくつかの研究例を紹介することにする。

2. 光と分子の相互作用

基底電子状態にある分子が1個の光子を吸収して、その電子状態が変化して励起状態またはイオン状態になる場合を考える。この遷移確率は以下の光学的振動子強度 f_j で表される[3-5]。

$$f_j(E_j) = (E_j/R) M_j^2, \quad (1)$$

ここで E_j は分子の基底電子状態から電子状態(イオン状態も含む) j への励起エネルギー、 R はRydberg定数、 M_j^2 は原子単位で表した状態 j への遷移の双極子行列要素の平方である。光学的振動子強度を励起エネルギーのすべての領域にわたって総和した値はその分子を構成する電子の総数 Z に等しく、以下のように表される。

$$\sum f_j(E_j) + \int (df/dE) dE = Z, \quad (2)$$

これをThomas-Kuhn-Reiche (TKR) 総和則という。ここで df/dE を光学的振動子強度分布と呼び、第1イオン化エネルギー I より上のエネルギーへの遷移を表す。光学的振動子強度または分布の値はその励起エネルギー(または光子

エネルギー)における光吸収断面積 σ_i に比例する。

高エネルギー粒子線(放射線)と物質の相互作用の物理的ならびに物理化学的な基礎過程は、広いエネルギー領域に分布する電子と分子の衝突過程によって良く説明される[39]。このような電子・分子衝突過程のうち衝突エネルギーが 10^2 eV を越える領域での分子のイオン化・励起過程は Born-Bethe 理論によって良く説明される[40]。また、この結果を利用して、後述するように実験で得ることが極めて難しかった光子・分子衝突断面積が、このような高エネルギー電子・分子衝突実験から得られている[41]。この方法は「Poor man's シンクロトロン放射光実験」と呼ばれている。真の光子・分子衝突実験の結果との詳細な比較が行われている[3,5,8,15,16]。放射線化学反応の基礎過程は電子・分子衝突に基いているが、その収率 G 値(放射線エネルギーの吸収 100 eV 当たり生成される状態 j の個数を G_j とする)は近似的に以下のように表わされ、実験結果との比較が行われている[1,3,18,19,32-35,38,39]。

$$G_j = (100 / W) (M_j^2 / M_i^2), \quad (3)$$

ここで W はイオン対 1 個を生成するのに要する放射線エネルギー (eV) の平均値である。また、 M_i^2 は原子単位で表したイオン化に関する双極子行列要素の平方で以下のように表される。

$$M_i^2 = \int_I^\infty \eta(E) \frac{R}{E} \frac{df}{dE} dE, \quad (4)$$

ここで $\eta(E)$ はエネルギー E におけるイオン化の量子収量であり、以下の式で与えられる[3,4]。

$$\eta(E) = \sigma_i(E) / \sigma_t(E), \quad (5)$$

ここで $\sigma_i(E)$ はイオン化断面積である。以上

のようにして、本来は電子・分子衝突過程がその本質である放射線化学収率が光子・分子衝突の断面積値等によって表され与えられることから、式(3)を光学近似と呼ぶ。この近似は、多原子分子の比較的広いエネルギー領域を対象とする場合によりよく成り立つことが知られている。したがって、光子・分子衝突データは本来は電子・分子衝突過程から構成される放射線、放電、プラズマ等の多くの電離現象の基礎過程を解明する上からも重要であると考えられている。しかし、この光学近似の適用性についてのより厳密な検討は、今後の課題である[38,39]。その理由は、従来は著しく不足していた光子・分子衝突過程の新しい知見が、以下に述べるようにようやく得られることになって、その検討が可能になり始めていることである。

光学的振動子強度の値は、永年にわたって、一般に多くの分子については近紫外部より長波長の領域に限られ、さらに、ごく限られた分子については、LiF 窓の光透過の短波長端である 105 nm (光子エネルギー 11.8 eV に相当し、大変大雑把に言えば、多くの分子の第 1 イオン化エネルギーにほぼ等しい)より長波長領域に対して様々な工夫に基いた放電ランプを光源としたデータが得られていたのみであった[3]。多くの分子について、あとで具体的に述べるように、光吸収長波長端からこのエネルギーまでの光学的振動子強度の総和を式(2)の総和側と比較すると、わずかに数%に過ぎないことが分かる。このような状況にあった主要な原因は、波長連続かつ短波長の有効な光源の欠如と短波長領域での適当な窓材質の欠如、ならびにこれらに関連する実験技術の未開発が挙げられていた。しかし、シンクロトロン放射光を光源として、さらに新しい窓材質、差動排気技術等の開発と、これらに関連する真空紫外・軟 X 線領域の分光技術の開発とによってこの状況が打開された[3-10,15,16]。以上の模様を図 1 に示す[3-5,32-35,38,39]。この図には、赤外光から硬 X 線、 γ 線に至る光の波長および光子エネルギーとともに、VUV(真空紫外光)、EUV

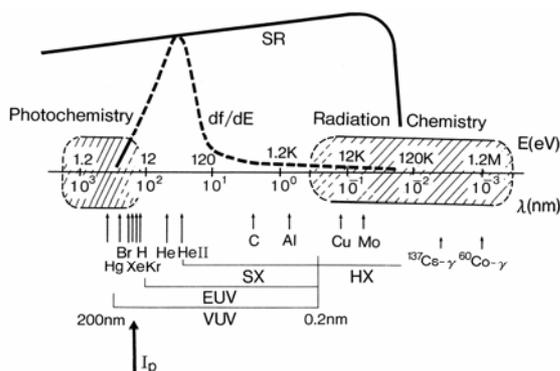
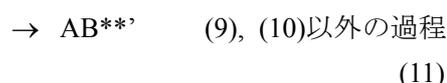
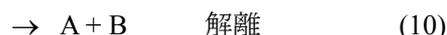


図1 光化学(光子・分子衝突誘起反応)と放射線化学(電子・分子衝突誘起反応)を橋渡す放射光化学[3-5,32-35,38,39]。図は式 $E \cdot \lambda = 1.24 \times 10^3$ (eV・nm) に基づいて書かれている。ここで、E は光子エネルギー(eV), λ はそれに対応する光の波長(nm)を表す。図中の矢印、VUV, EUV, SX, HX, SR, df/dE 等については、本文中の説明を参照。

(極端紫外光), SX (軟 X 線), HX (硬 X 線) の定義波長(光子エネルギー)域が Samson の定義に基づいて示されている。この中に、VUV ランプ, 特性 X 線, γ 線源等の波長(光子エネルギー)とともに、シンクロトロン放射光(SR)の波長分布と多くの分子の光学的振動子強度分布の相互関連性が大雑把に示されている(詳細については、引用文献[3-5,32-35,38,39]を参照)。典型的な(または狭義の)光化学および放射線化学の対象とする領域が斜線で示されているが、放射光化学が光化学(光吸収誘起反応)と放射線化学(電子・分子衝突誘起反応)を橋渡しをしていることが明らかである。このような観点に立った化学反応研究はまだほとんど行われていないので、今後の課題と考えられる。以上、この図から上に述べた「有効な光源の欠如」、「適当な窓材質の欠如」、「シンクロトロン放射光の有用性」、「光学的振動子強度分布の重要な部分が VUV 領域に集中している」などの様子が、大雑把ではあるけれども明らかに読み取れる。

3. 真空紫外光による分子のイオン化・励起・解離

一般に、基底電子状態にある分子 AB のイオン化・励起・解離の初期過程は以下のように表される[3-10,14-16]。



分子 AB がそのイオン化しきい値 I を超えるエネルギーを受け取ると、直接イオン化されるかまたは Platzman[1,2]によって超励起状態 superexcited states と名付けられた状態 AB^{**} へ励起(これを超励起という)される。超励起状態 AB^{**} は自動イオン化または中性断片(フリーラジカル等)への解離を行う。分子が受け取るエネルギーが光吸収(光子・分子衝突)の場合には、光イオン化量子収量 η は Eq. (5)によって与えられるので、 $1-\eta$ が解離過程(10)の重要性を表す。なお、過程(11)としてはイオン対生成過程 $AB^{**} \rightarrow A^+ + B^-$ 等についての研究が行われている[42]。その分岐比は過程(9)(10)に比べて著しく小さい。したがって、イオン化しきい値 I を越えるエネルギー領域においては、 η の値は 1 を下回り、この領域では分子は必ずしもイオン化するのではなく、そのエネルギーがイオン化以外の過程である中性断片への解離過程に用いられることになる。実験上は、光吸収断面積 σ_t は過程(6), (7), (8)の和、光イオン化断面積 σ_i は過程(6), (9)の和に対応し、過程(10)の断面積は近似的に $\sigma_t - \sigma_i$ ($=\sigma_d$) で与えられる。

4. 簡単な分子の超励起状態とその解離過程

VUV-SX 領域における分子の光吸収・イオン

化・励起・解離の初期過程はその分子の超励起状態の存在に大きく影響され、特に、分子の超励起状態を特徴づける自動イオン化と競争する解離過程が重要であることが予測された。しかし、この状況を実証すること、すなわち、中性断片への解離過程の観測と光イオン化量子収量の絶対計測（または、光吸収断面積、光イオン化断面積の絶対計測）は実験上著しく困難とされてきた。このエネルギー領域での大部分の実験は分子のイオン化に基いた電子、イオンの観測と単純な光吸収スペクトルの測定に留まり、さらにそれらの多くは断面積が相対値または複雑な装置関数を含んだ値であった。

このような実験においては、直接イオン化により生じた大きなシグナルに埋もれて超励起状態および解離過程の実証は2原子分子であっても極めて困難であった。

具体的には、 H_2 , D_2 , N_2 , O_2 , CO 等の2原子分子について、これまで報告されている光子、電子衝突過程ならびに分光に関する実験の多くの成果を注意深く収集・評価・解析した結果に

基づいて、ごく限られた分子の限られたエネルギー領域を例外として、上記のような簡単な分子であっても超励起状態の本質的な電子状態に関する知見、さらにその解離過程のダイナミクスに関する知見が極めて乏しいことが明らかにされた[43]。

2原子分子、3原子分子等のいわゆる簡単な分子のうち、特に H_2 , D_2 は理論研究との比較という意味でも重要であることから、冒頭で述べたすべての実験手法による結果も含めて Topical Review[10] としてまとめられている。ここでは、その他の簡単な分子を中心に述べることにする。

中性断片化への解離過程の観測は、中性断片として発光可能なフリーラジカルに着目して、その生成収量スペクトルを放射光を励起光として測定し、光吸収スペクトルおよび光イオン化量子収量スペクトル（いずれも絶対値）と比較することにより行われ、超励起状態の存在、その電子状態、解離過程との対応の状況が観測された[44]。この方法に基いて、本解説の標題

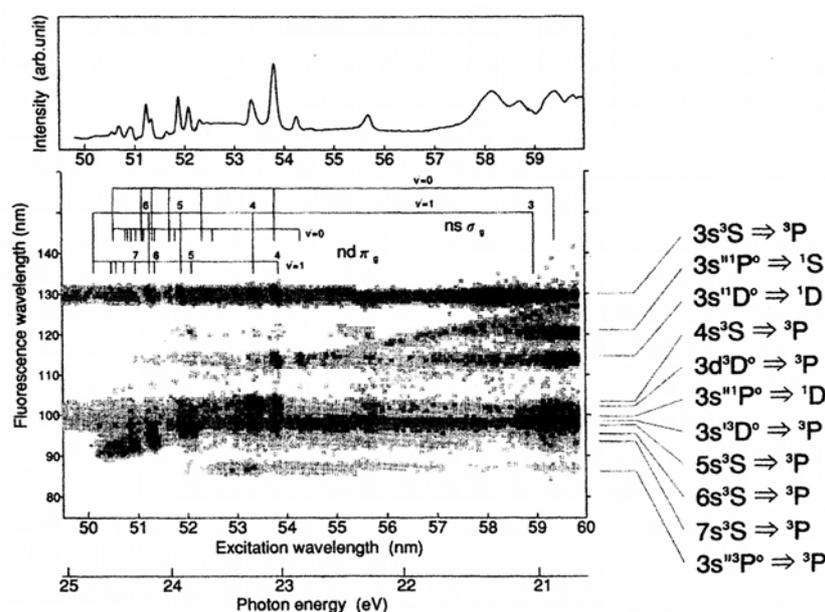
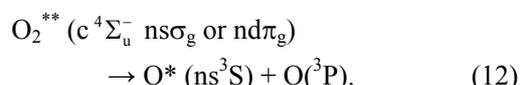


図 2 酸素分子超励起状態の中性断片（励起酸素原子）への光解離過程の2次元発光スペクトル[45]。図の横軸は、励起放射光の波長または光子エネルギーを示し、縦軸は中性断片である励起酸素原子の発光スペクトルの波長を示す。図の右端は観測された発光に対応する各励起酸素原子の状態の遷移を示す。上端の図は、励起波長に対する発光の全収量を示す。

に掲げた課題を解明する上から、より一般性があり極めて有効な以下の実験手法が創案された。

放射光の特徴を生かして、極めて広い励起エネルギー（波長）領域において解離過程によって生成する状態選別された中性断片からの発光スペクトルを観測し、その結果を励起エネルギー（波長）と発光波長を両軸にとって2次元表示するという方法である[45,46]. 新しいこの実験手法によって、実験に要する時間が大幅に縮小された。さらに、より本質的には、上記のような励起エネルギーを固定して逐一、発光励起収量スペクトルを測定する手法[44]に比べて、状態選別された超励起状態解離過程のダイナミクスをより直接的に明確に観測することが可能になった[45,46]. 図2に例としてO₂ についての結果の一部を示す[45]. 図2において、O₂ は励起放射光の波長 $50 \leq \lambda_{\text{ex}} \leq 60$ nm (対応する光子エネルギーは 24.8-20.6 eV) の領域で超励起状態（振動状態選別されたRydberg 状態）が生成され、これが解離して中性断片（励起酸素原子）を生成し、それに基い

た多くの発光が図の右端に示すように励起酸素原子の電子状態ごとに観測された. この結果から、超励起状態の解離ダイナミクスについて興味深い以下の二つの知見が得られた. その内の一つは、次式に示すように、酸素分子高Rydberg 状態の主量子数が解離生成した励起酸素原子 Rydberg 状態の主量子数と等しく保存されていること、他の一つは、酸素分子高Rydberg 状態の振動状態 $v' = 1$ の状態がそれ以外の状態である $v' = 0, v' \geq 2$ に比べて解離過程が著しく強く観測されていることである（図2から、これらの結果を読み取りにくい場合には、引用文献[45]を参照）。



これは振動状態選別された高 Rydberg 状態に見られたトンネル前期解離過程の初めての例として説明されている. この2次元分光法はCO 分子に対しても適用されている[47-49]. この分子についても、多くの新しい振動励起高

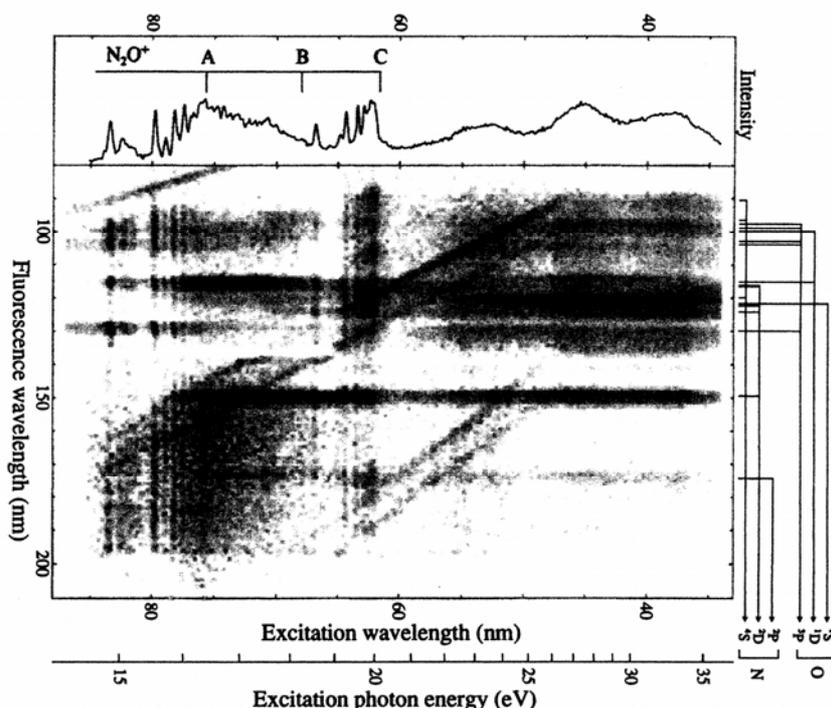


図3 N₂O 分子超励起状態の中性断片（励起窒素原子、励起酸素原子）への光解離過程の2次元発光スペクトル[46].

Rydberg 状態の生成が観測されたほか、これらの解離過程においては励起炭素原子からの発光のみが観測され、エネルギー的には生成可能な酸素原子からの発光は観測されないという興味深い結果が得られているが、その理由はまだ不明である。

この2次元分光法の手法は、本来は2原子分子にのみその有効性が示されると考えられたが、予期に反して、3原子分子 (N_2O) に対しても適用され興味深い知見が得られている[46]. 図3にその結果の一部を示す. 図の横軸, 縦軸, 上端の図に関する説明は図2と同様である. 解離の結果生成する励起窒素原子および酸素原子の電子状態は図の右端に示されている. 図の2次元スペクトルから, N_2O 超励起状態の解離過程は, 光子エネルギー 20 eV 以下の領域に見られるイオン状態 $N_2O^+(C^2\Sigma^+)$ に収束する Rydberg 状態の右端に示す励起窒素, 酸素原子への解離が強く観測されている. 特に, $nd\pi$ Rydberg 状態の $N^*(5d^2D) + NO(X^2\Pi)$ への解離が優先していると結論される. また, 図の左下部分に見られる広がったスペクトルは Rydberg 状態の $N_2(a^1\Pi_g) + O$ への解離を示している. 光子エネルギー20 eV 以上の領域で見られる強い励起原子の発光は2電子励起 N_2O の解離に基づくものと考えられる.

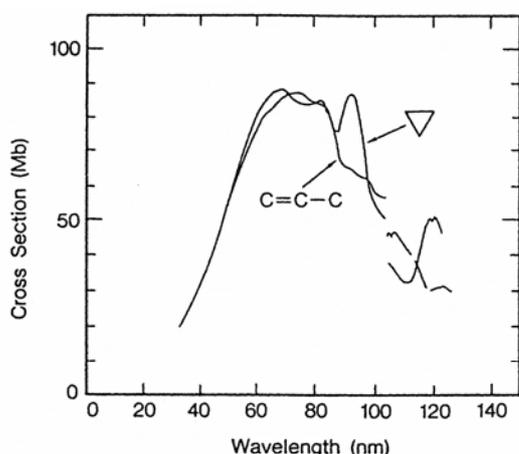


図4 C_3H_6 異性体分子 (シクロプロパン, プロピレン) の光吸収断面積[50].

5. VUV 領域における多原子分子の光学的振動子強度分布と光イオン化量子収量

複雑な多原子分子等から成る一般の多くの分子について, 超励起状態の生成とその解離ダイナミクスを明らかにするためには, すでに述べたように, 光吸収断面積, 光イオン化断面積, 光イオン化量子収量の絶対計測と状態選別された中性解離断片の収量スペクトルの測定が必要である. このような測定は, ごく一部の例外を除いて, 正確なものが極めて乏しく, 正確な測定の多くは LiF 窓の光透過端である 105 nm より長波長 (光子エネルギー 11.8 eV 以下) の領域に限られていた. この値は大変大雑把に言って多くの分子のイオン化のしきい値にほぼ対応する. このような状況が, 光源としての放射光の適用と窓材質としての金属箔の採用, 関連する VUV 分光技術, 真空技術等の新しい開発に基いて解決された.

まず, 以上に述べた状況を図4の C_3H_6 異性体であるシクロプロパン, プロピレンについて説明する[50]. 図4は, これらの分子について VUV 領域における光吸収断面積を測定した結果を示している. その最大値は両分子について, ほぼ 70 nm (18 eV) にあり, それより短波長 (高エネルギー) 側では両分子間でほぼ等しい断面積値を示し, 互いに大きく異なる分子構造を反映していない. しかし, それより長波長 (低エネルギー) 側では, 両分子間で断面積値の様相は大きく異なり, 分子構造の相違を大きく反映している. ちなみに両分子のイオン化のしきい

表1 C_3H_6 異性体分子の光学的振動子強度分布と総和則との比較[50].

波長 (nm)	シクロプロパン	プロピレン
$\leq I_p$	0.746	0.507
$I_p - 105$	0.715	0.666
105 - 35	11.744	12.176
35 \geq		10.251
Total	23.46	23.60
Z		24

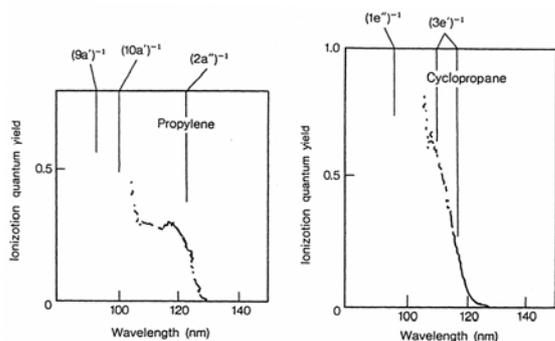


図5 イオン化しきい値近傍における C_3H_6 異性体分子の光イオン化量子収量[52].

値は図の右端近傍である(図5を参照). 表1は, この図をもとにして, 両分子についての光学的振動子強度を波長(光子エネルギー)の領域ごとにまとめ, さらにこれらの実測値を式(2)の総和則と比較したものである. 実測された光学的振動子強度の総和は総和則の値であるこれら異性体分子の電子の数とよく一致している. 多くの実験が行われてきた波長105 nmより長波長領域の光学的振動子強度は全体の数%に過ぎないことが分かる. これは, 一般に, 光と分子の相互作用(イオン化・励起・解離等)の極めて多くの部分が解明されていなかったこと, 超励起分子の生成と解離過程等がほとんど未解明であったことを示している.

同様にして, この他に多くの異性体分子(C_4H_8 , C_6H_{12} , C_2H_6O , C_3H_8O 等)に関する実験が行われ[51-53], 光と分子の相互作用, 超励起状態生成・緩和過程について重要な知見が得られるとともに新しい量子科学へのインパクト

(たとえば, 光学的振動子強度分布を説明する新しい理論[54])が与えられた. また, 応用面では, 放射線と物質の相互作用における放射線エネルギーの物質への付与スペクトルに関する知見が与えられ, さらにこれに基づいて, 放射線生物・医学・治療の分野へ新しいインパクトが与えられた[32-39].

これらの異性体分子については, 光イオン化量子収量の測定も行われた. その例を再び C_3H_6 異性体分子について図5に示す[52]. 両分子ともに, 光イオン化量子収量はイオン化しきい値から立ち上がり, 光電子スペクトルから得られる各イオン状態しきい値と良い相関を示しながら上昇している. しかし, 両分子間でその様相は互いに大きく異なっている. その他の分子について, さらに短波長(高エネルギー)領域に至る測定値をまとめると図6のようになる. この図から, 光イオン化量子収量はイオン化しきい値よりはるかに短波長(高エネルギー)の領域に至るまで1を下回った値を示し, しきいエネルギー領域のほぼ2倍のエネルギー領域でやっと1に到達している. 光イオン化量子収量は, 分子が1個の光子を吸収したときに何個の電子を放出するかという効率または確率を表しているので, 図6の結果は, 「分子は予想外にイオン化しにくく, その代わりとして, 化学結合の切断が起こる」という興味深い結果を示している[3,4].

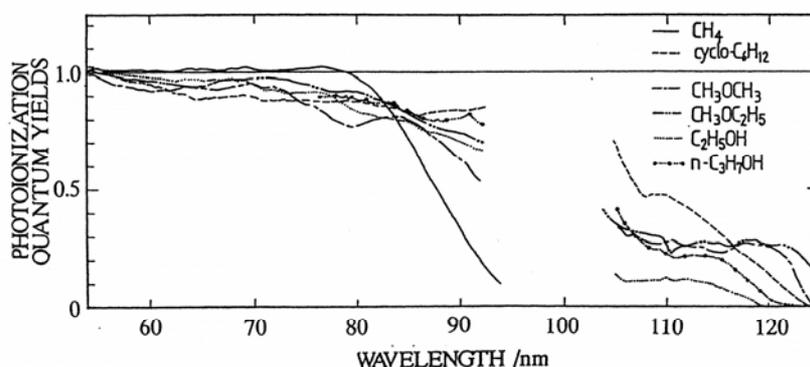


図6 多原子分子の光イオン化量子収量スペクトル[3,4].

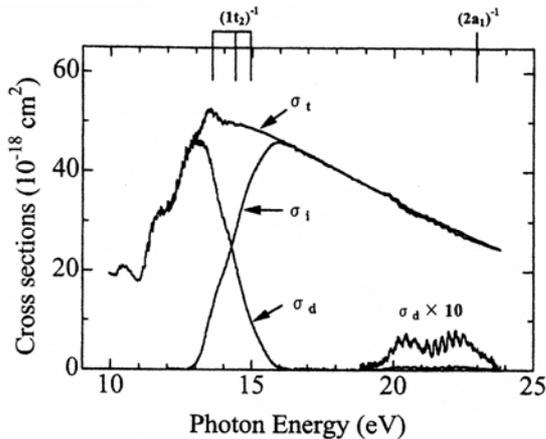


図 7 メタン分子の光吸収断面積, 光イオン化断面積, および光解離断面積[56].

6. 複雑な分子の超励起状態の生成とその解離ダイナミクス

すでに2で述べた光と分子の相互作用(イオン化・励起・解離)の初期過程(式(6)-(11))において明らかなように, 超励起状態はイオン化しきい値を越えるエネルギー領域において生成される. このエネルギーの値と化学結合エネルギーの値ならびに予測される解離ポテンシャルへ電子基底状態から垂直遷移する際に要するエネルギーの値を比較すると, 超励起状態の解離によって生成される中性断片は電子状態または並進運動の形で余分なエネルギーを持っている可能性が大きいことが予想される. 事実, すでに述べたように多くの簡単な分子についてはこの予測は実証されている. このような考えに基づいて, 炭化水素等の多くの複雑な分子についても実験が行われた. ここでは, 例としてアセチレン[55]とメタン[56]についての結果を紹介する.

アセチレン分子について, イオン化しきい値近傍からそのほぼ2倍のエネルギーの領域に至る波長100-50 nmの領域で, 光吸収断面積, 光イオン化断面積, 光イオン化量子収量, 励起中性解離断片 C_2 , CH , H 等からの発光収量スペクトルの測定が行われ, これら相互の比較から以下に示すような解離過程とその前駆体としての超励起状態の電子状態(Rydberg状態,

内部コア励起状態等)に関する知見が得られた[55]. 式(15)の解離過程は, 3重結合から成るCC結合の切断が明確に観測されたもので化学的に興味深い.

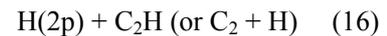
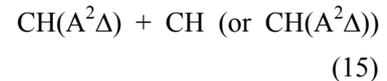
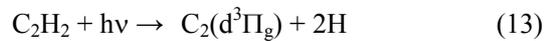


図7は, メタンについて, 光吸収断面積, 光イオン化断面積, 光解離断面積の結果を示している[56]. ここで, 光子エネルギー13-16 eV, 19-24 eVの二つの領域で明らかに超励起状態の生成がみとめられる.

これらの電子状態はそれぞれイオン状態 $(1t_2)^{-1}$, $(2a_1)^{-1}$ に収束するRydberg状態であると結論される.

7. おわりに

7.1 基礎から応用へ

光と分子の相互作用(イオン化・励起・解離)の全貌とその主要な部分がVUV領域にあること, 超励起状態の電子状態とその解離過程のダイナミクスが初めて明らかにされた[3-10]. このような新しい知見に基づいて, 多くの関連分野とのインターフェイスが構築されつつあるところである. これらは以下の二つに分けることができる.

分子超励起状態は, すでに述べたような, 光子・分子衝突, 電子・分子衝突の両過程のみでなく, 電子・イオンまたはイオン・イオン再結合, Penningイオン化, 電子付着等の諸過程においても重要な衝突錯合体として考えられている. したがって, これらの諸過程の詳細なダイナミクスを解明する上で, 本研究で得られた基礎的知見は直接的な情報を与えるものと期待されている[3,4]. 例えば, Penningイオン化については, 希ガス励起状態を準安定状態と

共鳴状態に分けて分子との衝突過程の研究が行われてきているが[57], そのうち共鳴状態衝突過程のメカニズムに関する理論が本研究で得られた基礎的知見に基いて見直されつつあるところである[58,59].

最初に述べたように, 分子超励起状態というコンセプト, ならびにその実際上の重要な役割は分子(物質)に対する放射線作用の理論的, 実験的な解析から生まれている. 物質に対する放射線作用の基礎過程は, 物理的初期過程から始まって, 物理化学的過程, 化学的過程, さらに生物学的な過程に繋がっている. 本研究で得られた基礎的知見は, これらのうち初期過程のみでなく他の諸過程の新しい解明に寄与し, 放射線に関する物理学, 化学, 工学, 生物学, 医学, 治療学等の新展開を促している[39]. 同様にして, 光化学, 反応性プラズマ, 核融合炉のエッジプラズマ, 上層大気, 宇宙空間, 粒子検出器, 新型レーザー開発, 新物質・材料創成などの分野との具体的な接点が構築されはじめている[32-39].

7.2 凝縮相への展開

本研究で得られた知見を, 同じ分子の液体, 固体, さらに界面・表面に拡張して考えるとどのようなになるか. この問題は, このような系におけるイオン化とはなにかという問題と切り離すことができない[3,4,34,38]. 凝縮相におけるイオン化・励起を, いわば固体論ではなく気体論的にアプローチすることになる. すでに多くの興味深い試みが為されているが, 本格的な解明はこれからである. 以下にこれらについて簡単に紹介する. 下記の各引用文献にそれぞれの詳細が記述されている.

まず最も基本的な問題の一つが, 凝縮相におけるイオン化しきい値の測定と得られた結果の解釈(理論)である. イオン化で生じた電子の凝縮相媒体中での電子親和力(V_0)と正イオンの分極エネルギーを考慮した Born 理論との比較が試みられている. 炭化水素等の非極性液体に対してはほぼ満足な結果を得ている[60].

しかし, いろいろな意味で重要な水に対しては実験, 理論ともにこの問題は未解明である.

次に, 凝縮相におけるイオン化を少しダイナミックに考えてみることにする. 気体分子のイオン化に基づいて考えると, イオン化で生じた電子は近傍にある分子とすぐに衝突してそのエネルギーを失い, 同時に生じた相手の正イオンのかなり近いところで周囲の凝縮相媒体と熱平衡化するので, そのクーロン場の影響を強く受けるに違いない. このような考えに基いて, Onsager 理論と実験で得られた電子移動度(凝縮相媒体中での電子の散乱過程を反映する Cohen-Lekner 理論を介して), V_0 値, 電子・イオン再結合速度定数, 電子付着速度定数等との比較が行われている[61]. より気体論的なアプローチとしては, 孤立分子のイオン化に対して分子間ポテンシャルがどのように影響するかという考えからクラスターを対象とした実験も行われている[62].

最近の X 線非弾性散乱計測に基いた水, 炭化水素等の液体における光学的振動子強度分布の測定は大変興味深い[63,64]. しかし, 凝縮相におけるイオン化の本質を解明するためには, 光イオン化量子収量の絶対計測がぜひ必要であると考えられる[65,66].

7.3 結論および今後の課題

今後の課題については, 本文の随所において具体的に指摘したが, ここで結論とともに簡潔にまとめることにする.

「結論」

- (1) 光と分子の相互作用(イオン化・励起・解離)の主要な部分は VUV 領域にある.
- (2) 超励起分子とは, 多くの場合, 振動・回転励起, 2 電子励起, または内部コア励起した, 各イオン状態へ収束する高 Rydberg 状態である. 非 Rydberg 状態の場合も観測されている.
- (3) 分子超励起状態の解離過程および解離断片生成物は, 同じ分子のイオン化しきい値

- より低い励起状態の場合と著しく異なる。
- (4) 分子は、予測に反してイオン化しにくく、代わって化学結合の切断が起こる。
 - (5) 以上の知見は、VUV 領域における光吸収断面積、光イオン化断面積、光イオン化量子収量の絶対計測と状態選別された解離断片の収量スペクトルの測定から得られた。

「今後の課題」

- (1) 各断面積値、解離断片収量スペクトル等を得る際の励起光（放射光）のエネルギー分解能の現状は、多くの場合、振動状態の識別に留まっている。これを回転状態の識別にまで向上させることによって、超励起状態の緩和のダイナミクス、解離寿命等に関するより詳細な知見が得られることが予想される[67].
- (2) 非発光性の中性断片への解離過程の分岐比は、本研究で測定した発光性の場合に比べてかなり大きいことが予測される。超励起状態緩和過程の全貌を明らかにする上からも、その測定（できれば絶対値の）が望まれる。
- (3) VUV 領域等の広い波長領域における光吸収断面積、光イオン化断面積、光解離断面積、光イオン化量子収量の絶対値は、本研究の目的であった超励起状態の電子状態およびその解離ダイナミクスの研究のために重要であるのみでなく、それ自身が分子の基礎的な性質として普遍的に重要である[15]。しかし、本研究の方法で対象となった分子に、いわゆる「Poor man's シンクロトロン放射光」の方法で対象となったものを加えても、その数はたかだか 50 に留まっている[15]。分子の種類はこれに比べてはるかに多様で奥が深い。多くの複雑なまたは大きな分子について、さらに高分子化合物などについても拡張することが必要である。このような拡張は、単に今までと同様なデータを他の多くの分子に

ついてとるとか応用への接点を作るのみでなく、光と分子の相互作用、超励起分子の研究においてさらに新しい知見を得ることに繋がる可能性も考えられる。本研究で得られた知見のうち、各種断面積値に見られた対象分子の構成元素に基づく加成性を用いて、まだ実験が行われていない分子等についての断面積値の推算が行われているが、やはり実測されるべきである。例えば、放射線生物・医学・治療学の目的から言えば、核酸塩基、糖、DNA 等についての実測が望まれる。

- (4) 本研究の凝縮相分子への拡張について、その研究の現状を概観したが、ぜひ新しいアイデアに基いたアプローチが望まれる。最初に述べた 5 つの実験手法の立場からいえば、この問題について、励起源としての放射光はまだそれほど用いられていない状況にある。
- (5) 光学的振動子強度分布を説明する理論、2 電子励起、内部コア励起等の電子状態ならびに解離ダイナミクスに関する理論等は分子の量子科学として解明が遅れている興味深い課題と考えられる[3-5,10,14,68].

謝辞

本研究の初期の段階から多くの助言、コメントをいただいた井口道生、F. J. de Heer、C. E. Brion 各博士に感謝いたします。東工大在任中の共同研究者である多くの職員、学生、博士研究員の方々の永年にわたる研究の成果を中心にここにまとめて紹介しました。これらの方々はほぼ引用文献に示しましたが、特に、河内宣之、鶴飼正敏、亀田幸成、小田切 丈、北島昌史、Arno Ehresmann、町田俊太郎、小泉 均、新井 真の各博士に感謝いたします。本研究のうち放射光を用いたもののほとんどすべてはフォトンファクトリーで行われたもので、その際の協力者として、特に、伊藤健二、田中健一郎、早石達司、柳下 明の各博士に感謝いたします。本研究は、科研費による援助を中心とし

て、その他に河上, 仁科, 三菱等諸財団の援助のもとに行われましたが, 特に最近の科研費特別推進研究, Humboldt 財団の援助に感謝いたします。

参考文献

- [1] R. L. Platzman, *Radiat. Res.*, **17**, 419 (1962).
- [2] R. L. Platzman, *Vortex*, **23**, 372 (1962).
- [3] Y. Hatano, *Phys.Rep.*, **313**, 109 (1999).
- [4] Y. Hatano, *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, **76**, 853 (2003).
- [5] Y. Hatano, *J. Electron Spectrosc. Rel. Phenom.*, **119**, 107 (2001).
- [6] Y. Hatano, "Chemical Applications of Synchrotron Radiation", ed., T. K. Sham, World Scientific, Singapore (2002), Chapter 2.
- [7] Y. Hatano, "Dynamics of Excited Molecules", ed., K. Kuchitsu, Elsevier, Amsterdam (1994), Chapter 6.
- [8] Y. Hatano, "The Physics of Electronic and Atomic Collisions", eds., L. J. Dube, J. B. A. Mitchell, J. W. McConkey, and C. E. Brion, AIP Press, New York (1995), p.67.
- [9] M. Ukai, *J. Electron Spectrosc. Rel. Phenom.*, **79**, 423 (1996).
- [10] N. Kouchi, M. Ukai, and Y. Hatano, *J. Phys. B: At. Mol. Opt. Phys.*, **30**, 2319 (1997).
- [11] N. Kouchi, "Photonic, Electronic, and Atomic Collisions", ed., F. Aumayr and H. Winter, World Scientific, Singapore (1998), p.301.
- [12] T. Odagiri, H. Fukuzawa, K. Takahashi, N. Kouchi, and Y. Hatano, *Nukleonika*, **48**, 95 (2003).
- [13] T. Odagiri and N. Kouchi, *Phys. Scripta*, **T110**, 183 (2004).
- [14] N. Kouchi, "Atomic and Molecular Data and Their Applications", eds., T. Kato, H. Funaba, and D. Kato, AIP Conf. Proc. 771, AIP, New York (2005), p.199.
- [15] K. Kameta, N. Kouchi, and Y. Hatano, "Landolt Boernstein", New Series Vol. I/17C, ed by Y. Itikawa, Springer-Verlag, Berlin (2003), p.4-1.
- [16] N. Kouchi and Y. Hatano, "Charged Particle and Photon Interactions with Matter", eds., A. Mozumder and Y. Hatano, Marcel Dekker, New York (2004), Chapter 5.
- [17] Y. Hatano, *Comm. At. Mol. Phys.*, **13**, 259 (1983).
- [18] Y. Hatano, S. Shida, and S. Sato, *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, **41**, 1120 (1968).
- [19] Y. Hatano, *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, **41**, 1126 (1968).
- [20] Y. Hatano, S. Shida, and M. Inokuti, *J. Chem. Phys.*, **48**, 940 (1968).
- [21] S. Shida and Y. Hatano, *Int. J. Radiat. Phys. Chem.*, **8**, 171 (1976).
- [22] K.Ito, N.Oda, Y.Hatano, T.Tsuboi, *Chem.Phys.*, **17**, 358 (1976).
- [23] R.S.Freund, J.A.Shiavone, D.F.Brader, *J. Chem. Phys.*, **64**,1122 (1976).
- [24] K.Furuya, Y.Shimoida, K.Matsuo, and Y. Hatano, *Chem. Phys.*, **295**, 229 (2003).
- [25] A. Fujii and N. Morita, *Chem. Phys. Lett.*, **182**, 304 (1991).
- [26] A. Fujii and N. Morita, *J. Chem. Phys.*, **97**, 327 (1992).
- [27] T. Odagiri, N. Uemura, K. Koyama, M. Ukai, N. Kouchi, and Y. Hatano, *J. Phys. B: At. Mol. Opt. Phys.*, **28**, L465 (1995).
- [28] T. Odagiri, N. Uemura, K. Koyama, M. Ukai, N. Kouchi, and Y. Hatano, *J. Phys. B: At. Mol. Opt. Phys.*, **29**, 1829 (1996).
- [29] N. Uemura, T. Odagiri, Y. Hirano, Y. Makino, N. Kouchi, and Y. Hatano, *J. Phys. B: At. Mol. Opt. Phys.*, **31**, 5183 (1998).
- [30] T. Odagiri, K. Koyama, N. Uemura, N. Kouchi, and Y. Hatano, *J. Phys. B: At. Mol. Opt. Phys.*, **32**, 1335 (1999).
- [31] T. Odagiri, K. Takahashi, K. Yoshikawa, N. Kouchi, and Y. Hatano, *J. Phys. B: At. Mol. Opt. Phys.*, **34**, 4889 (2001).
- [32] Y. Hatano, "Radiation Research", eds., E. M. Fielden, J. F. Fowler, J. H. Hendry, and D. Scott, Taylor & Francis, London (1987), Vol. 2, p. 35.
- [33] Y. Hatano, "Radiation Research 1895-1995", eds., U. Hagen, D. Harder, H. Jung, and C. Streffer, Univ. Wurzburg Press, Wurzburg (1995), Vol. 2, p.86.
- [34] Y. Hatano and M. Inokuti, "Atomic and Molecular Data for Radiotherapy and Radiation Research", ed., M. Inokuti, IAEA, Vienna (1995), Chapter 5.
- [35] Y. Hatano, *Radiat. Environ. Biophys.*, **38**, 239 (1999).
- [36] Y. Hatano, *Adv. At. Mol. Opt. Phys.*, **43**, 231 (2000).
- [37] Y. Hatano, "Technique and Application of Xenon

- Detectors”, eds., Y. Suzuki, M. Nakahata, Y. Koshio, and S. Moriyama, World Scientific, Singapore (2002), p.93.
- [38] Y. Hatano, *Radiat. Phys. Chem.*, **67**, 187 (2003).
- [39] A. Mozumder and Y. Hatano (eds.), “Charged Particle and Photon Interactions with Matter”, Marcel Dekker, New York (2004).
- [40] M. Inokuti, *Rev. Mod. Phys.*, **43**, 297 (1971).
- [41] W. F. Chen, G. Cooper, and C. E. Brion, *Chem. Phys.*, **178**, 387 (1993) and references therein.
- [42] K. Mitsuke, H. Yoshida, and H. Hattori, *Z. Phys. D.*, **27**, 267 (1993) and references therein.
- [43] Y. Itikawa, A. Ichimura, K. Onda, K. Sakimoto, K. Takayanagi, Y. Hatano, M. Hayashi, H. Nishimura, and S. Tsurubuchi, *J. Phys. Chem. Ref. Data*, **18**, 23 (1989).
- [44] M. Ukai, N. Kouchi, K. Kameta, N. Terazawa, Y. Chikahiro, Y. Hatano, and K. Tanaka, *Chem. Phys. Lett.*, **195**, 298 (1992).
- [45] M. Ukai, S. Machida, K. Kameta, M. Kitajima, N. Kouchi, Y. Hatano, K. Ito, *Phys. Rev. Lett.*, **74**, 239 (1995).
- [46] S. Machida, M. Ukai, M. Kitajima, K. Kameta, N. Kouchi, Y. Hatano, T. Hayaishi, and K. Ito, *J. Phys. Chem. A*, **101**, 656 (1997).
- [47] A. Ehresmann, S. Machida, M. Ukai, K. Kameta, M. Kitajima, N. Kouchi, Y. Hatano, K. Ito, and T. Hayaishi, *J. Phys. B: At. Mol. Opt. Phys.*, **28**, 5283 (1995).
- [48] A. Ehresmann, S. Machida, M. Ukai, K. Kameta, M. Kitajima, N. Kouchi, Y. Hatano, K. Ito, and T. Hayaishi, *J. Phys. B: At. Mol. Opt. Phys.*, **29**, 3629 (1996).
- [49] A. Ehresmann, S. Machida, M. Ukai, K. Kameta, M. Kitajima, N. Kouchi, Y. Hatano, K. Ito, and T. Hayaishi, *J. Phys. B: At. Mol. Opt. Phys.*, **30**, 1907 (1997).
- [50] H. Koizumi, T. Yoshimi, K. Shinsaka, M. Ukai, M. Morita, Y. Hatano, A. Yagishita, and K. Ito, *J. Chem. Phys.*, **82**, 4856 (1985).
- [51] H. Koizumi, K. Hironaka, K. Shinsaka, S. Arai, H. Nakazawa, A. Kimura, Y. Hatano, Y. Ito, Y. W. Zhang, A. Yagishita, K. Ito, and K. Tanaka, *J. Chem. Phys.*, **85**, 4276 (1986).
- [52] H. Koizumi, K. Shinsaka, T. Yoshimi, K. Hironaka, S. Arai, M. Ukai, M. Morita, H. Nakazawa, A. Kimura, Y. Hatano, Y. Ito, Y. W. Zhang, A. Yagishita, K. Ito, and K. Tanaka, *Radiat. Phys. Chem.*, **32**, 111 (1988).
- [53] H. Koizumi, K. Shinsaka, and Y. Hatano, *Radiat. Phys. Chem.*, **34**, 87 (1989).
- [54] T. Nakatsukasa and K. Yabana, *J. Chem. Phys.*, **114**, 2550 (2001).
- [55] M. Ukai, K. Kameta, R. Chiba, K. Nagano, N. Kouchi, K. Shinsaka, Y. Hatano, H. Umemoto, Y. Ito, and K. Tanaka, *J. Chem. Phys.*, **95**, 4142 (1991).
- [56] K. Kameta, N. Kouchi, M. Ukai, and Y. Hatano, *J. Electron Spectrosc. Rel. Phenom.*, **123**, 225 (2002).
- [57] M. Ukai and Y. Hatano, “Charged Particle and Photon Interactions with Matter”, eds., A. Mozumder and Y. Hatano, Marcel Dekker, New York (2004), Chapter 6.
- [58] H. Fukuzawa, M. Murata, N. Kiyoto, T. Mukai, Y. Fukuchi, D. B. Khadka, M. Ukai, T. Odagiri, K. Kameta, N. Kouchi, and Y. Hatano, *J. Chem. Phys.*, **118**, 70 (2003).
- [59] T. Watanabe and M. Stener, *J. Chem. Phys.*, **121**, 9948 (2004).
- [60] R. A. Holroyd and W. F. Schmidt, *Ann. Rev. Phys. Chem.*, **40**, 439 (1989).
- [61] M. Wojcik, M. Tachiya, S. Tagawa, and Y. Hatano, “Charged Particle and Photon Interactions with Matter”, eds., A. Mozumder and Y. Hatano, Marcel Dekker, New York (2004), Chapter 10.
- [62] M. Ukai, K. Kameta, K. Shinsaka, Y. Hatano, T. Hirayama, S. Nagaoka, and K. Kimura, *Chem. Phys. Lett.*, **167**, 334 (1990).
- [63] H. Hayashi, N. Watanabe, Y. Udagawa, and C. -C. Kao, *J. Chem. Phys.*, **108**, 823 (1998).
- [64] N. Watanabe, H. Hayashi, and Y. Udagawa, *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, **70**, 719 (1997).
- [65] H. Koizumi, K. Lacman, and W. F. Schmidt, *J. Electron Spectrosc. Rel. Phenom.*, **67**, 417 (1994).
- [66] H. Koizumi, *Chem. Phys. Lett.*, **219**, 137 (1994).
- [67] M. Ukai, K. Kameta, N. Kouchi, K. Nagano, Y. Hatano, and K. Tanaka, *J. Chem. Phys.*, **97**, 2835 (1992).
- [68] M. Kato, T. Odagiri, K. Kodama, M. Murata, K. Kameta, and N. Kouchi, *J. Phys. B: At. Mol. Opt. Phys.*, **37**, 3127 (2004).