

放射光による超臨界流体の 光イオン化機構

中川 和道

神戸大学教育学部物理学

**Ionization mechanisms of doped supercritical fluids
studied by Synchrotron Radiation**

Kazumichi NAKAGAWA

Physics, Faculty of Education, Kobe University

Supercritical fluid can offer a decided advantage to study an evolution of optical and electronic properties of gases to those of solids, owing to easiness of changing its density over a wide range. In this paper, we summarize experimental results of ionization threshold measurements in super-critical fluids doped with low-ionization-potential molecules, and discuss the ionization mechanisms suggested in an attempt to interpret the results.

1. 序

物性研究の現状を対象物質の密度という点から概観したとき、固体の光物性・電子物性の研究成果が固体物理学として、気体のそれが原子（分子）物理学として物理学の中でも重要な二大分野を形成してきたのに対し、それらの中間の密度における物性研究はまだ遅れた状態にあることが分かる。近年この中間密度領域に物性研究の関心が向けられはじめ、原子物理学と固体物理学とを結ぶことを目指した研究がマイクロクラスター・希薄金属などを用いて急速に発展しつつある。我々

はここで、超臨界流体もまたこの目的に適した素材であることを述べ、超臨界流体を用いた物性研究の可能性を探る一助としたい。

ある物質の臨界温度を T_c 、臨界圧力を P_c とするとき、 $T > T_c$ かつ $P > P_c$ である熱力学状態を（狭義の）超臨界状態と言い、この状態にある当該物質を超臨界ガスあるいは超臨界流体と呼ぶ。超臨界流体（例えば300K, 100気圧のキセノン）はその密度が液体なみに高いので、互いに親和性をもつ物質でさえあれば相手がたとえ室温で固体である物質（例えばアントラセン、融点 \sim 490K）であっ

でもそれを容易に溶解する^{1), 2)}。キセノン流体中に、分子量~4000のpolypropylene glycoleを溶解させてスペクトルを測った例がNatureに報告されている¹⁾。また、318K, 156気圧の超臨界キセノン中にナフタレンは~10%も溶解する³⁾。この性質を利用して超臨界流体に比較的大きなゲスト分子(原子)をドープしておき、その光吸収・光イオン化スペクトルなどを測定しながら宿主(超臨界流体)の密度を広い範囲で変化させると、原子(分子)物理学が扱う諸現象(原子分子のイオン化、リドベルグ遷移等)がどのくらいの密度で固体物理学が扱う現象(バンドーバンド遷移、ワニア励起子など)へと移行するかを調べることができるはずである。この種の研究における興味のひとつは、着目する物性がある密度で突然現れるモット転移のような振舞いをするか、あるいは固体極限と気体極限との間をゆるやかに移行するか、といった点であろう。近年このような研究がシンクロトロン放射光を用いて我々²⁾および DESY・HASYLABのグループ⁴⁾によって展開されつつある。それらの研究の中からここでは、ゲストのイオン化ポテンシャル I_c の宿主密度依存性について紹介する。分子のリドベルグ状態が液相中でも生き残るかどうかにについても研究がなされつつあるが、それについては文献^{2), 4)}を参照されたい。

原子・分子の孤立系(気相)では、光吸収スペ

クトル中のリドベルグ遷移系列が収れんする極限 (I_{gr})や、光電流励起スペクトルのしきい値 (I_{gc})などを求めれば気相でのイオン化ポテンシャルが分かる。原子ではこれら2つのイオン化ポテンシャルは同じ値となるが、分子の場合には I_{gr} は基底状態から励起状態へのフランク・コンドン遷移(垂直遷移)に対応する垂直イオン化ポテンシャルを与えるのに対し、 I_{gc} は分子内原子緩和を伴ういわゆる断熱イオン化ポテンシャルを与えるので I_{gr} より少し低い値となることがよく知られている。光電子スペクトルでは I_{gr} はピークに、 I_{gc} は立ち上がりに対応する。アントラセンでは $I_{gr}=7.47\text{eV}$, $I_{gc}=7.40\text{eV}$ ⁵⁾である。一方、液相・固相中のゲストのイオン化ポテンシャル I_c は TMPD(tetramethylphenylenediamine)やアントラセン等をゲストとして、主に無極性液相・固相の宿主中で測られてきた^{6), 7)}。1960年代以来の研究成果のうち重要なことは、 I_c は、気相でのイオン化ポテンシャル I_g よりも準自由電子状態エネルギー V_0 。(固体物理学の言葉で言えば伝導帯の底のエネルギーを真空準位から測った値)とゲストの正イオン(捕獲正孔)が引き起こすホストの分極エネルギー P との和だけ低い値となることである。すなわちボルン・ハーバーのサイクルから導かれる $I_c = I_g + V_0 + P$ (式1) という関係式から求めた I_c が実験値をよく再現する^{6), 7)}。 I_c は電流の立ち上がりから求めるので、液相・固相中での I_{gc} に相当するにもかかわらず式1の I_g は

Table 1. Photoionization parameters (unit in eV) of anthracene in non-polar liquids; I_c is calculated by Eq. 1 with $I_g=7.47\text{eV}$ and $R=0.325\text{nm}$ (see text).

host	$V_0(\text{ob})$	$P(\text{cal})$	$I_c(\text{cal})$	$I_c(\text{ob})$	Reference
2, 2, 4-trimethylpentane	-0.24	-1.07	6.16	6.14	6
2, 2, 4, 4-tetramethylpentane	-0.36	-1.10	6.01	6.07	6
tetramethylsilane	-0.55	-1.02	5.90	5.87	6
neopentane	-0.40	-0.99	6.08	6.19	21
2, 2-dimethylbutane	-0.20	-1.03	6.24	6.14	2
supercritical xenon ($N=8 \times 10^{21} \text{ cm}^{-3}$)	-0.60	-0.70	6.17	6.15	2

著者により I_{gr} や I_{gc} が混在して用いられ、この現状が媒質中での光イオン化過程が必ずしも詳細には分かっていないことを示している。 V_0 は光電効果の実験等により求められ⁸⁾、 P は第一近似としてはBornの式 $P = -e^2 (1 - 1/\epsilon) / 2R$ で計算される (ϵ ;ホストの誘電率, R ;イオン半径)^{6), 8)}。表1に式1によって計算した I_c と実測値との比較を示す。表から計算値と実験値とは前述のようにかなりよく一致すること、その一致は炭化水素から超臨界キセノンにわたって物質に依存せずに見いだされ、式1は幅広い一般性をもつことが分かる。近年 V_0 がホスト密度 N の関数 $V_0(N)$ としてガスから固体にいたる広い密度範囲で測定され始めた^{8), 9)}ので、 $I_c(N)$ を広い密度範囲で測定し、式1が予告する I_c の密度依存性と比較することが可能となってきた。我々²⁾ およびDESYのグループ⁴⁾の研究はこのようなバックグラウンドを持っている。

2. 実験

実験には、我々²⁾は分子研UVSORのBL7Bビームライン (1 m瀬谷・波岡分光器) を、HASYLABグループはHONORMIシステム

(3 m直入射分光器) を用いている。両グループとも石英, MgF_2 , LiF を窓材とする約100気圧の高耐圧光学セルを用い、我々はアントラセンやTMAE(tetrakis-dimethylaminoethylene) を、HASYLABグループ⁴⁾はヨウ化メチルや一酸化窒素、ベンゼンなどをゲストにして、ホストの希ガスを圧力と温度とを制御しつつ導入し、所定のホスト密度のもとで光電流・光吸収スペクトルを同時測定してコンピューターで信号を処理している。希ガスのP-V-T関係はよく調べられハンドブックもつくられているので、ある温度のもとで圧力を制御しさえすれば目的の密度を直ちに得ることができる。我々は温度を300 Kで一定に保持して100気圧まで圧力を上げ、キセノンの数密度にして $8 \times 10^{21} \text{ cm}^{-3}$ まで到達した。これは融点における固体の1/3程度の密度である。HASYLABでは低温にして固体まで密度を上げている。HASYLABグループはHONORMIシステムが誇る高分解能 (2 meV) でゲストの気相での I_{gr} と I_{gc} とをまず求め、そののちにホストガスを導入してホスト中での I_{gr} (これを I_r と呼ぶ) と I_c とを測っているが我々は光強度と分解能不足のため I_c のみを測っている。図1に我々²⁾が測定した

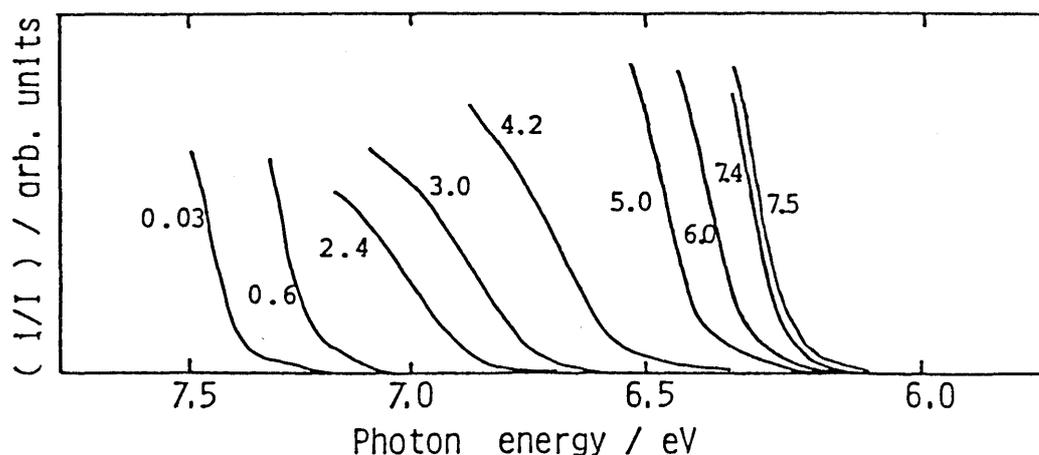


Fig. 1 Photocurrent spectra of xenon supercritical fluids at 298K doped with anthracene nor-normalized by incident light intensity I near the threshold at each density. I is the photocurrent, and the number near each curve designates the fluid density. Ref. 2.

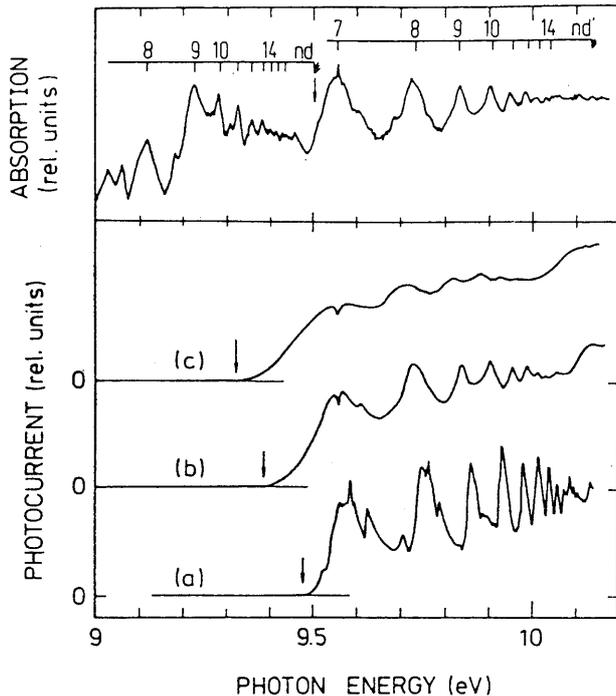


Fig. 2 Spectra of CH_3I vapor and $\text{CH}_3\text{I}/\text{Ar}$ reported by Köhler et. al.⁴⁾ Bottom: Photoionization spectra of CH_3I in Ar: (a) pure CH_3I vapor at $p=0.1$ mmHg; (b), (c) the Ar number density is $5.7 \times 10^{20} \text{ cm}^{-3}$ and $11.3 \times 10^{20} \text{ cm}^{-3}$, respectively; the CH_3I concentration is less than 10ppm. The arrows indicate the onset of the photocurrent. Top: Absorption spectra recorded simultaneously with the photoionization spectrum in (b). The assignment of the shifted nd and nd' Rydberg series is given. The arrows indicate the positions of the limit of the series converging to the first ionization limit.

アントラセンをドーピングしたキセノン（アントラセン/Xe系）での光電流スペクトルの立ち上がり付近を、図2に $\text{CH}_3\text{I}/\text{Ar}$ 系でHASLABグループが得た光電流・光吸収同時測定スペクトル⁴⁾を示す。

3. 実験結果

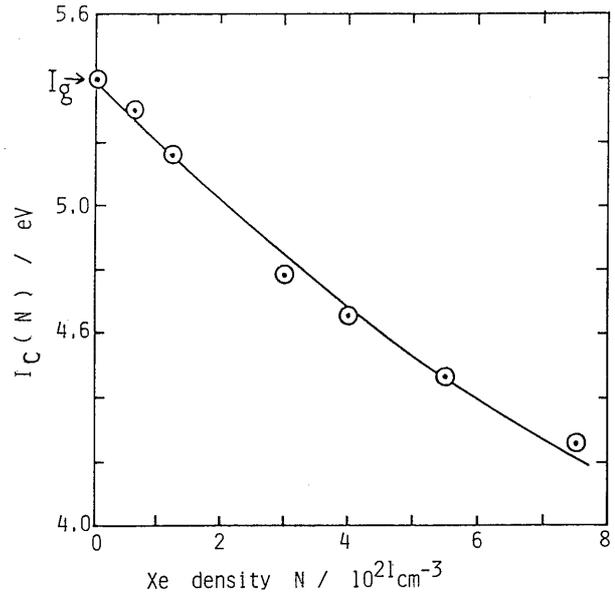


Fig. 3 Experimental values of photoionization threshold energy $I_c(N)$ versus xenon fluid density N ²⁾. I_0 shows the gas phase ionization potential measured for vapor TMAE. The solid curve shows the result calculated with the continuum model (see text).

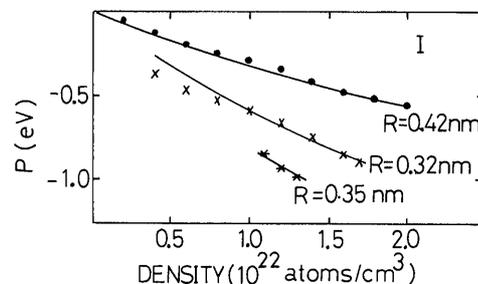


Fig. 4 Polarization energy P of hole trapped at a benzene impurity in various rare gas hosts as a function of density. (●) argon, (x) krypton, (*) xenon. Reproduced from Ref.²⁾ by Reininger et. al..

これまでの実験結果から、 $I_c(N)$ の挙動には大きく3つの場合が報告されている。

第一の場合は、Bornの式を用いた式1が予告する $I_c(N)$ が実験値をよく再現するもので、TMAE/

Xe系²⁾(図3), Benzene/Ar系⁴⁾(図4)がそれである。ただし後者についてはHASYLABグループは最近, 以下に述べる断熱分極モデルでも説明している⁴⁾。図4の縦軸は式1によって p に直してあるが, 本質は図3と同じである。我々が測定したTMAE/Xe系の場合, $I_c(N)$ は光電流励起スペクトルの立ち上がり付近を半経験的な $5/2$ 乗則^{6), 7)} ($i=B(E-I_c)^{5/2}$; i ; 光電流収率, E ; 入射光子のエネルギー, B ; 定数)を用いて解析して求めた。式1で $I_p(=5.36\text{eV})$ ¹⁰⁾と $V_0(N)$ ¹¹⁾とは実測値を文献から引用して用い, P はBornの式でイオン半径 $R=0.321\text{nm}$ を用いて計算した。 R の値はNakatoら¹⁰⁾の無極性液相での測定結果による。Bornの式で用いたキセノン流体のバルクの誘電率 ϵ はClausius-Mossottiの関係から算出した。Bornの式はもともと媒質が誘電率 ϵ の連続体であると仮定するものなので, 第一の場合の系とは「連続体モデル」が成り立つ系ということになる。気相・超臨界流体は密度が不均一に揺らいでいる系であるからそもそも連続体モデルでは一見うまくいくはずはない。にも拘らず実験結果が連続体モデルで説明できるのは奇妙であるが, この点について後に考察する。

第二の場合は, アントラセン/Xe系²⁾(図5)とBenzene/Kr系⁴⁾(図4)で, 比較的高密度ではBornの式を用いた連続体モデルがよくあうが, 低密度では連続体モデルの予告より低い I_c が観測される。ただし後者についてはHASYLABグループは最近, 以下に述べる断熱分極モデルでも説明をしている⁴⁾。我々のアントラセン/Xe系ではBornの式の R に, Holroydらが無極性液相中で得た値($=0.325\text{nm}$)⁶⁾を用いたが, 図から明らかなように式1による計算結果は特に低密度で実験値を再現出来ない。

第三の場合は I_r と I_c とのシフトが異なるもので, $\text{CH}_3\text{I}/\text{Ar}$ 系⁴⁾(図2), $\text{CH}_3\text{I}/\text{Kr}$ 系⁴⁾である。図2のスペクトルから得られた I_r と I_c の代わりに図6では以下に述べる $\Delta_{p,0}$ と P_+ とがプロッ

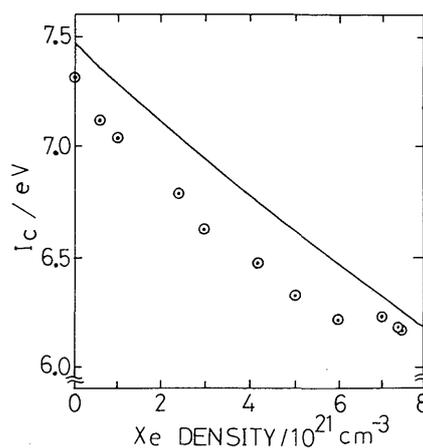


Fig. 5 Photoionization threshold energy I_c versus xenon density for anthracene/Xe system by Nakagawa et. al.¹²⁾. (O) Experimental values. Solid curve shows the result calculated by the continuum model with $R=0.325 \text{ nm}$.

トされているが, 重要なことは I_c がホスト密度 $< 10 \times 10^{20} \text{ cm}^{-3}$ で殆どシフトしないのに対し, I_c はその10倍も大きなシフトを示すことである。

4. 討論

4-1. クラスタモデル

第2の場合に低密度で I_c がBornの式を用いた連続体モデルの予告より低い理由として我々は, アントラセンが超臨界キセノンに溶解するさいアントラセンの周囲にキセノンのクラスターが形成され, クラスタ内の高い密度がイオン化のさい強い分極(より負の P)となって I_c がより低くなるものと提案した(クラスタモデル)。このモデルは, 超臨界流体中への物質の溶解の理論(Cluster-assisted dissolution mechanism)¹³⁾⁻¹⁵⁾に立脚するものなので, それに関連する溶解度の実験とその理論を紹介する。

Diepenら¹²⁾は300K付近で数百気圧の超臨界エチレンをホストとしてその密度を変化させつつナフタリンなどの溶解度をホスト密度の関数とし

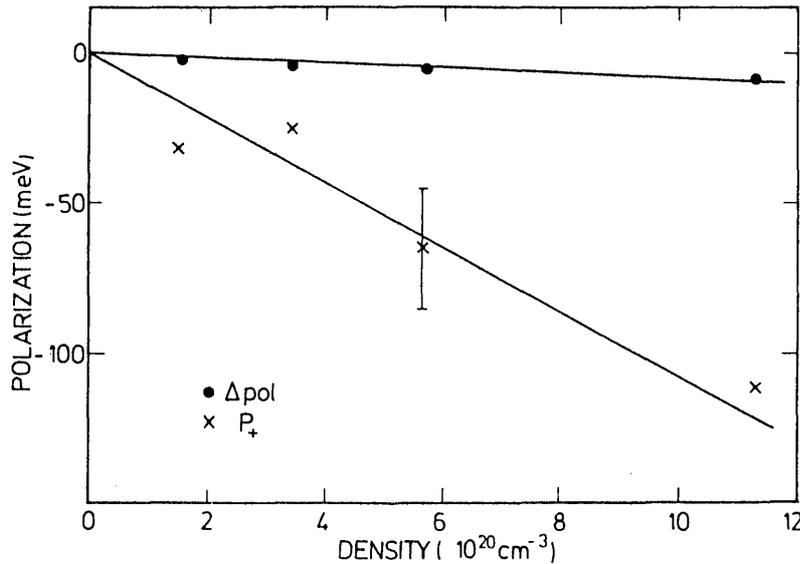


Fig. 6 Sudden and Adiabatic polarization energies of the methyl iodide as a function of Ar density reported by Köhler et. al⁴⁾. Circles, experimental values of Δ_{pol} . (The experimental error is shown for one point.) The lines represent, in both case, the calculated polarization energies.

て測定したが, Franck¹³⁾ は彼らの実験結果を以下の溶解度理論によってよく記述することに成功した。さらに Rößlingら¹⁴⁾ はアントラセンをアルゴン, CO_2 , CHF_3 , NH_3 などに溶解させた系(340K, 1950気圧のアルゴン中で溶解度 ~ 10 ppm)でも同様の実験を行ってビリアル係数や溶解エネルギーの値を求めた。また, Kajimoto¹⁵⁾らは Franckらの理論と Langmuirの吸着平衡のモデルとを考え合わせることによって超臨界 CHF_3 中にドーブしたDMABN((p-N,N-dimethylamino) benzo-nitrile)の光吸収帯のシフトの CHF_3 密度依存性を説明した。

Franckらの溶解度の理論では, ゲストGの周囲にn個の宿主Hが会合してクラスターを形成しこれが溶解の原動力となるとして, $G+nH \rightleftharpoons GH_n$ という平衡を考える。そうしてnはその上限m以下のいろいろな値をとり得る, すなわちいろいろな大きさのクラスターが形成される, とする。nに上限があることは極めて重要で, クラス

ターのサイズには系のエントロピーから来る制限があり, かつ室温付近の超臨界流体中のこれらのクラスターはジェット法によって作られる低温の「凍結クラスター」とは異なって, 形成と分解とが競合する平衡のもとで存在する“Dynamic Cluster”であることを示す。さらに溶解しているゲストの量は宿主の量に比べて圧倒的に小さいとし, 最終的なゲストの溶解度 X_G を $X_G = \sum_{n=0}^m x_{GH_n}$ と表す。会合に関する統計熱力学によってこのG/H系内の各成分iの化学ポテンシャル μ_i をビリアル係数を用いて表すと,

$$\frac{\mu_i}{RT} = -\ell_n \phi_i + \ell_n \frac{x_i}{V} + \sum_j x_j \frac{2B_{ij}}{V} + \sum_j \sum_k x_j x_k \frac{3}{2} \frac{C_{ijk}}{V^2}$$

となる。ここに X_i, X_j, X_k は各成分のモル分率, ϕ_i は体積に依存しない状態和, B_{ij} と C_{ijk} は第

2, 第3ビリアル係数である。Gとn個のHとの会合の際, $\mu_G + \mu_H = \mu_{GHn}$ が成り立つなどとしてさらに計算を進めた結果, 彼らは超臨界流体中のゲスト飽和濃度 C_0 とホスト流体が無いときのゲストの蒸気密度 C_{G0} との間に以下の関係を導いた。

$$\ln\left(\frac{C_0}{C_{G0}}\right) = (V_{GS} - 2B_{GH})N_m + DN_m^2 \quad (\text{式2})$$

ここに V_{GS} はゲストの固相モル体積, B_{GH} はゲスト-ホスト間の第2ビリアル係数, N_m はG/H系全体の密度でこれはホスト密度にほぼ等しい。

式2によれば, いろいろなキセノン密度Nでのアントラセンの溶解度すなわち飽和濃度 $C_A(N)$ を測定し, それがNに対して1次の傾きを持てば, その傾きから B_{GH} が求められる。統計熱力学によればG-H間のポテンシャルを $V(r)$ として

$$B_{GH} = - \frac{4\pi N_A}{2} \int_0^\infty (\exp(-V(r)/kT) - 1) r^2 dr$$

であるから, 溶解度を密度の関数として測定すれ

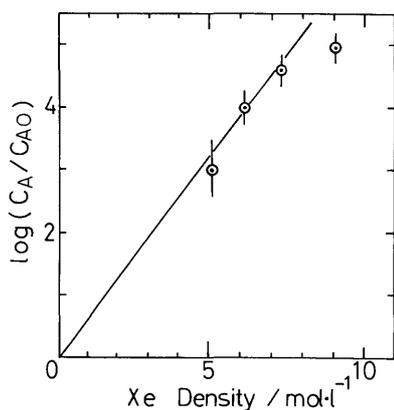


Fig. 7 Saturated concentration C_A of anthracene at 300K in xenon fluids measured as a function of xenon density. Data are normalized by density C_{A0} of anthracene vapor.

ば $V(r)$ に関する情報が得られる。すなわち $V(r)$ をSutherland型, あるいはLennard-Jones型などと仮定したうえでその係数を定めることができる。そこで我々はアントラセン/Xe系での300Kでの光吸収スペクトルから, アントラセンの溶解度を求めた(図7)。上述の解析から B_{GH} は $-370 \text{ cm}^3/\text{mol}$ となり, $V(r)$ をSutherland型 $V(r) = -C_6/r^6$ と仮定するとアントラセン分子半径 0.4 nm に対し, その係数 C_6 は $3.2 \times 10^{-4} \text{ eV}(\text{nm})^6$ となった。この場合の最低相互作用エネルギーは $r=0.4 \text{ nm}$ で -0.09 eV である。

我々は次にアントラセン-キセノン間の相互作用に関する情報を得るため, 図8のようにアントラセンの周囲に複数のキセノンを配置し, それらを動かしながら相互作用エネルギー曲面の計算に最近着手した。計算に用いた手法はJortnerら¹⁶⁾が開発した原子-原子対ポテンシャルの方法で, これは芳香族炭化水素分子と希ガスと間のポテンシャルを, 分子を構成する個々の原子と希ガス原子間の原子-原子ポテンシャルの総和で近似するものである。彼らは個々の原子-原子ポテンシャルをLennard-Jones型と仮定し, その係数はグラファイト上への希ガスの吸着エネルギーの実験値を再現するように選び, テトラセン-アルゴンクラスターなどの配位エネルギーや固有振動数などの情報を得ることに成功した。この方法による我々の計算結果の一部を報告する。図8においてまず1個目のキセノンを動かしつつポテンシャル

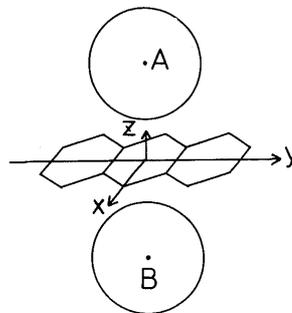


Fig. 8 A schematic representation of anthracene-(Xe)₂ cluster.

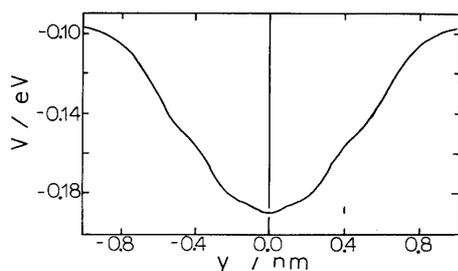


Fig. 9 Values of anthracene-Xe interaction potential versus y (see text).

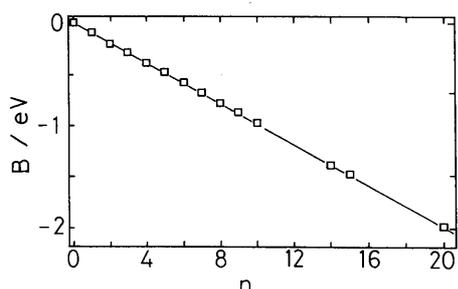


Fig. 10 Lowest values of association energy of anthracene(Xe)_n cluster versus the number n of associating xenon atoms.

エネルギーを計算したところ図のAの位置で最安定配位となり、このときの配位エネルギーBは -0.09eV と上述の溶解度測定から推測されたSutherland型ポテンシャルの最低値とよく一致した。次に2個目のキセノンを図のようにBの位置から y 軸(長軸)方向に動かしてポテンシャルエネルギーを計算した(図9)。図のBの位置はあらかじめX、Z方向のエネルギー最低位置にとってあるので、図9から2個目のキセノンは1個目と対称位置に最安定配位し、そのときのBは -0.19eV であることが分かる。キセノンの配位数 n を順次増やしてその都度可能な異性体の中でもっとも低いBを計算したところ、図10のようにBは n の増加とともに下がり続けるという結果となった。ここで n が $8 \rightarrow 9$ の増加の際にはBの低下のうちアントラセン-キセノン相互作用が占める割合は50%で残りはキセノン-キセノン相互作用

が寄与しているが、 $14 \rightarrow 15$ ではアントラセン-キセノンの寄与は25%に低下し、 $n=20$ でアントラセンはキセノンに完全に被覆されて以後はキセノン-キセノン相互作用のみとなる。このようにエネルギーBのみから検討した限りでは最大配位数 m は8から20の間にありそうである。今後は、Kajimotoら¹⁵⁾がやったようにクラスターの形成と分解との平衡をLangmuirのモデルなどを用いて具体的に検討することが必要な課題として残されている。

4-2. Adiabatic Polarization Model(断熱分極モデル)

3で述べた第3の場合に I_{gr} と I_{gc} のシフトが異なる理由をKöhlerら⁴⁾は以下のように考えた。図11を用いて彼らのモデルを紹介する。

光学遷移によってリドベルグ状態が生成する時間($\sim 10^{-16}$ 秒、図11a)内には電子分極(Sudden polarization)は起こり得るが、ホスト原子は停止しているとみなし得るのでホスト原子の空間分布は基底状態のヨウ化メチルの周囲のホスト原子分布のままである。次数 $n=8$ のS型リドベルグ状態を例として考えてみるとその電子はイオンコアから 3.4nm 離れた軌道を回っており、イオンコアとリドベルグ電子の間には200個以上のホスト原子が存在する。

これらのホスト原子のうち、Weisskopf半径¹⁷⁾(Ar密度 $11.7 \times 10^{20}\text{cm}^{-3}$ に対し 1.9nm 。この半径内のホストガス原子はイオンコアのエネルギーの幅を与え、この半径外の原子はシフトに寄与する。Wigner-Seitz半径より大きい値をもつ。)より外側のものがコアのエネルギーシフト Δ_{poi} に寄与する。 I_{gr} のシフト Δ は電子のエネルギーシフト Δ_{sc} とコアのエネルギーシフト Δ_{poi} との和($\Delta = \Delta_{sc} + \Delta_{poi}$)で表わされる。彼らは Δ_{sc} にFermi¹⁸⁾による衝突論の表式を用いた。図11bにはリドベルグ状態の寿命($\sim 10^{-12}$ 秒、光吸収スペクトルの幅から見積られた。)内に起きるホス

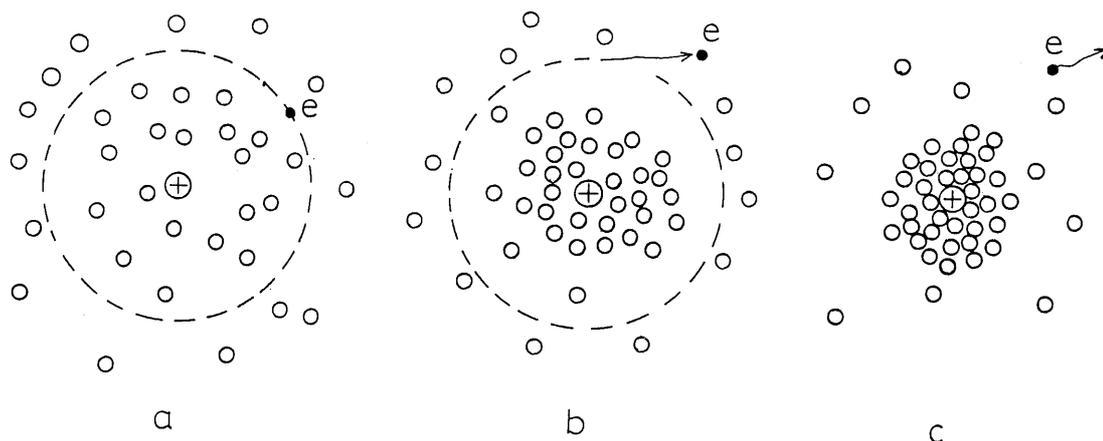


Fig.11 A schematic illustration of the adiabatic polarization process.
 (a) Just after the optical transition ($\sim 10^{-6}$ sec.). (b) After $\sim 10^{-12}$ sec. (c) At the time longer than (b).

トの緩和を示す。イオンコアの周囲にはホスト原子が集合してきて、その高い密度がもたらす大きな分極エネルギーがイオン化のしきい値を時間経過とともに下げ、イオン化のしきい値がリドベルグ状態のエネルギーと等しくなった時点でリドベルグ状態はついに自動イオン化する運命をたどる(図11b)。すなわちリドベルグ状態はホスト原子群の緩和によって崩壊し、イオン化するので電流として観測される。光学遷移の時間内に起き得る電子分極よりは遅いが、熱浴との熱平衡は達成され得ない短い時間内に起きる上記の緩和によって大きな分極がもたらされる過程を彼らはAdiabatic Polarization(定訳はまだ無いが、ここでは断熱分極と訳す)と呼んだ。図11b~cの過程で形成されるイオンクラスターの成長は図bに示す自動イオン化の後も進行し、そのサイズは系のエントロピーによって許される上限まで増加を続けると考えられる。彼らは I_{gc} のシフト ΔI_{ad} が電子のエネルギーシフト $\Delta \epsilon_c$ (先の場合と同じくFermi¹⁸⁾の表式を用いた)と、断熱分極によるイオンコアのエネルギーシフト P_+ との和であるとし($\Delta I_{ad} = \Delta \epsilon_c + P_+$)、 P_+ の計算には中性ゲスト・ホスト間のポテンシャル $V(r)$ とゲストイオ

ンコア・ホスト間のポテンシャル $V_+(r)$ とを厳密に考慮すべきだとして、 P_+ を以下のように表した。

$$P_+ = 4\pi N \int_0^{\infty} (V(r) - V_+(r)) W(r) r^2 dr$$

ここに $W(r)$ はホストガスの空間分布(r ; ゲスト・ホスト間の距離)を表す。彼らは $V(r)$ にバッキングラムポテンシャルを、 $V_+(r)$ にモースポテンシャルを用い、 $W(r) = \exp(-V(r)/kT)$ という古典的な表現を用いた。夫々のポテンシャルのパラメータは CH_3I をキセノンでおきかえ、 $\text{Xe}-\text{Ar}$ 間の値で代用したがバッキングラムポテンシャルのパラメータは若干変えたという。 P_+ の計算で最も重要な点は、図11のaからbへの断熱緩和過程を計算に取り入れるため、 V によって決まる $W(r)$ の分布をそのまま $V_+(r)$ の極小を与える距離 R_m まで平行移動させて計算を実行したことである。

(図12)。図6の実線は彼らによるadjustable parameter無し(定数)の計算結果で、図に示すように実験値は十分再現された。

4-3. 統一的解釈の試み

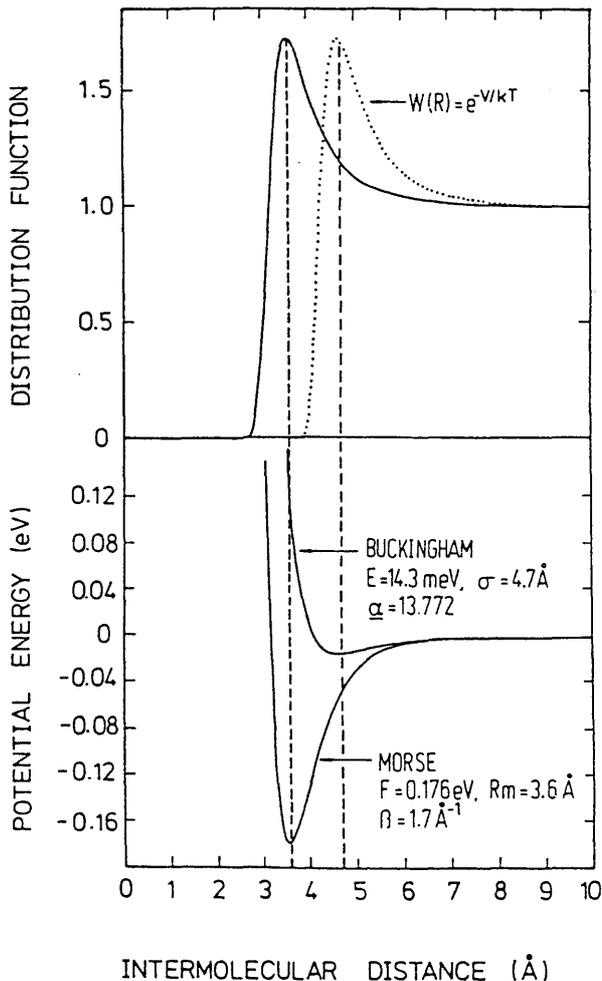


Fig.12 A illustration of potential curves used for the calculation of the polarization energy P_+ by Köhler et.al⁴⁾. Bottom: Model potential curves. Top: distribution function (dotted line), and shifted to $r=R_m$ (full line). For details on potential parameters, see Ref.4.

さてここでは以上の3つの場合を統一的に記述するため、以下の2つの条件を仮定する。まずクラスターモデルに関して、溶解のさい中性クラスターが形成されるには、ゲスト-ホスト相互作用 W_{GH} が熱エネルギー $3kT/2$ より大きいことがまず必要である(条件1)。また、断熱分極モデルについて、リドベルグ状態の生成後断熱分極過程が起きるためには、リドベルグ状態の寿命 τ_r が断熱分極の時間スケール τ_{ap} より長くなければならな

い(条件2)。条件1,2は特に新しい条件ではなく、両者のモデルの出発点としていわば暗黙のうちに了解されているものである。条件1,2にそって夫々の場合を検討すると、まず第3の場合の CH_3I/Ar 系では W_{GH} はKöhlerらが用いたバッキングムポテンシャルの深さ $0.014eV$ ⁴⁾ 程度であると考えられるので室温では $W_{GH} < 3kT/2$ となり、混合の時点で中性クラスターは形成されない。またヨウ化メチルのリドベルグ遷移は分子内遷移から十分孤立して大きな振動子強度をもっているため長い寿命が期待され、 $\tau_r > \tau_{ap}$ ならばKöhlerら⁴⁾の提案どおり断熱分極が起こり得ることが分かる。第2の場合のアントラセン/ Xe 系では W_{GH} はキセノンのグラファイトへの吸着エネルギー $0.179eV$ ¹⁹⁾ あるいは上述の配位エネルギー B ($\sim -0.09eV$) に近い値をとると考えられ、室温では $W_{GH} > 3kT/2$ となるが故に中性クラスターが形成されてこれが溶解の主な機動力となり、強い分極はこの中性クラスターに起因すると予測される。このように第2および第3の場合は上記の条件から自然に理解できるが、問題なのは第1の場合($TMAE/Xe$ 系)である。まず、この系の W_{GH} については、 $TMAE$ の蒸気圧が室温で $0.03mmHg$ ²⁰⁾ とかなり大きく、 $TMAE/Xe$ はアントラセン/ Xe の場合のように中性クラスターの助けによって固体が流体に溶解した系ではなく、明らかに気体と流体の混合系であること、 $TMAE$ の電子分布を検討すると、 $TMAE$ のエチレン部位の π 電子にキセノンが配位するには $TMAE$ のジメチル部位が立体障害となることから、 $TMAE-Xe$ 間のポテンシャルは π 電子に関するかぎり十分な深さを取り得ない ($W_{GH} < 3kT/2$) と考えられる。 $TMAE/Xe$ 系の W_{GH} について我々は、先に述べた原子-原子対ポテンシャルの方法を $TMAE/Xe$ 系に応用した計算に着手し、初期的な結果を得たところなので今後さらに検討を進める予定である。条件2については、 $TMAE$ のリドベルグ状態は分子の複雑さのために分子内遷移と十分孤立し

てはない¹⁰⁾ので、リドベルグが長い寿命をもつとは考えにくい ($\tau_r < \tau_{sp}$)。従ってTMAE/Xe系では結果として連続体モデルが成立しているものと推論される。TMAE/Xe系は、気相という不均一な系が一見連続体として扱える点が興味深い、条件1, 2はまだ仮説であり、今後詳しく検討していきたい。

謝辞

本研究成果の大部分は江尻有郷・西川勝(東大教養), 木村一字(理研)各氏との共同研究によります。各氏に深く感謝いたします。ポテンシャル計算、溶解度の解析は神戸大学教育学部卒研究生、横田浩之君、勝田奈美さん、岸田壮平君によってなされました。

本研究の遂行にあたって援助をいただいた、井口洋夫分子研所長、関一彦広島大助教授、窪田信三立教大教授、R.A.Holroyd博士(BNL)、渡辺誠助教授・福井一俊助手・松戸修氏はじめUVSORのすべての方々、東大教養の工作室の方々に感謝いたします。本研究は分子研共同研究61-E914, 62-C920, 63-F524, 63-F833によって成されました。

文献

- 1) P.M.Rentzepis and D.C.Dougllass, *Nature* **293**, 165 (1981).
- 2) K.Nakagawa, A.Ejiri, K.Itoh and M.Nishikawa, *Chem.Phys.Lett.* **147**, 557 (1988); K.Nakagawa, A.Ejiri, M.Nishikawa and K.Kimura, *Chem.phys.Lett.* **155**, 278 (1989); K.Nakagawa, A.Ejiri, R.A.Holroyd, S.Kubota, K.Kimura and M.Nishikawa, *UVSOR Activity Report* 1988 p.88; K.Nakagawa, A.Ejiri, K.Kimura and M.Nishikawa, *Physica Scripta* **41**, 140 (1990).
- 3) V.J.Krukonis, M.A.McHugh and A.J.Seckner, *J.Phys. Chem.* **88**, 2687 (1984).
- 4) R.Reininger, V.Saile, P.Laporte and I.T.Stenberger, *Chem.Phys.* **89**, 473 (1984); A.M.Köhler, R.Reininger, V.Saile and G.L.Findley, *Phys. Rev. A* **35**, 79 (1987); A.M.Köhler, V.Saile, R.Reininger and G.L.Findley, *Phys.Rev.Lett.* **60**, 2727 (1988); R.Reininger, E.Morikawa and V.Saile, *Chem.Phys.Lett.* **159**, 276 (1989).
- 5) R.Bosci, J.W.Murrell and W.Schmidt, *Faraday Discussions Chem.Soc.* **54**, 116 (1972).
- 6) R.A.Holroyd, J.M.Preses and N.Zevos, *J.Chem. Phys.* **79**, 483 (1983).
- 7) B.S.Yakovlev and L.V.Lukin, in: *Advances in Chemical Physics Vol. 60, Photo-dissociation and photoionization*, ed.K.P.Lawley (Wiley, New York, 1985) p.99.
- 8) R.A.Holroyd, "The electron", in: "Radiation chemistry. Principles and applications", eds. Fahataziz and M.A.J.Rodgers (VCH Publishers, New York, 1987).
- 9) K.Nakagawa, K.Itoh and M.Nishikawa, *IEEE Transactions on Electrical Insulation* **23**, 509 (1988).
- 10) Y.Nakato, M.Ozaki and H.Tsubomura, *Bull. Chem.Soc.Jpn.* **45**, 1299 (1972) and Y.Nakato, T.Chiyoda, and H.Tsubomura, *Bull.Chem.Soc. Jpn.* **47**, 3001 (1974).
- 11) R.Reininger, A.Asaf, I.T.Steinberger and S.Basak, *Phys.Rev.* **B28**, 4426 (1988).
- 12) G.A.M.Diepen and F.E.C.Scheffer *J.Am.Chem. Soc.* **70**, 4085 (1948).
- 13) E.U.Franck, *Z.Phys.Chem.Neue Folge.* **6**, 345 (1956).
- 14) G.L.Röβling and E.U.Franck, *Ber.Bunsenges. Phys.Chem.* **87**, 882 (1981).
- 15) O.Kajimoto, M.Futakami, T.Kobayashi, and K.Yamasaki, *J.Phys. Chem.* **92**, 1347 (1988).

- 16) M.J.Ondrechen, Z.Berkovitch-Yellin, and J. Jortner, J.Am.Chem.Soc. **103**, 6586 (1981).
- 17) V.A.Alekseev and I.I.Sobel'man, Zh.Eksp.Teor. Fiz. **49**, 1274 (1965) [Sov. Phys. JETP **22**, 882 (1966)].
- 18) E.Fermi, Nuovo Cimento **11**, 157 (1934).
- 19) J.Piper and J.A.Morrisin, Chem. Phys. Lett. **103**, 323 (1984).
- 20) R.A.Holroyd (private communication).
- 21) R.A.Holroyd J.M.Preses, E.H.Böttcher and W.F.Schmidt, J.Phys.Chem. **88**, 744 (1984).

きいわーど

キセノンの超臨界状態

キセノンを密閉した耐圧容器中で加熱して臨界温度 $T_c=289.8\text{K}$ に達するとそれまで存在した液面が消失する。このときキセノンは圧力 $P_c=5.85 \times 10^6 \text{ Pa}$ 密度 $N_c=5.04 \times 10^{21} \text{ cm}^{-3}$ の臨界流体となる。臨界温度のごく近傍では密度ゆらぎが発散するため光散乱が激しく起き、キセノンの見かけの色は白色、灰色、茶色の濃い霧のように見えるが、 300K では完全に透明である。 T_c 以上の温度では実験室で可能な範囲の圧力ではキセノンを液化することは出来ない。

準自由電子状態エネルギー V_0

キセノン液体のように重い希ガスの液体の中では電子は大きな平均自由行程をもち(最大電子移動度 $\sim 6500 \text{ cm}^2 \text{ V}^{-1} \text{ sec}^{-1}$)、理論研究者が有効質量を計算している程自由電子の存在が信じられている。 V_0 は、液体中に注入された電子が自由電子として液体中を伝播するさいにもつエネルギーを、注入される前の電子準位すなわち真空準位から測った値に相当する。電子移動度がキセノンよりずっと小さい液相にたいして V_0 という概念がどこまで成り立つかは議論の的である。

ボルンの式

Na^+ など球形のイオンが水中において獲得する安定化エネルギー(水和エネルギー)を計算するのに M. Born が1920年に用いた式。半径 R の球を電荷 q で帯電させるのに必要なエネルギーの、真空中と媒質(誘電率 ϵ をもつ一様な連続体とみなす)中における値の差 $-q^2(1-1/\epsilon)/2R$ をもって水和エネルギーとした。