

# 放射線研究に関する雑談，あるいは略して放談

## —第 15 回：余剰電子—

アルゴンヌ国立研究所 井口道生

Besides all the electrons that form the normal electronic structure of a piece of condensed matter, extra electrons may be present in it at least temporarily. Such electrons are called excess electrons, and are an object of extensive studies not only in radiation chemistry but also in connection with other topics such as photoconduction and photoelectrons. Basic properties of excess electrons include the work function, or the conduction-band energy. It is the difference in the minimum electron energy between condensed matter and vacuum, and its magnitude is governed by electron interactions with molecules and by electrostatic polarization of condensed matter by an external charge. The behavior of an excess electron crucially depends on the sign of the difference. Parallel considerations apply to other phenomena including positron emission from metals and alpha-particle emission from heavy nuclei.

**Key words:** excess electrons, work function, conduction-band energy, positrons, alpha particles, thermal equilibrium, thermalization

この連載の 11 回から 14 回までながながと、物質のなかでの電子の減速と熱化を論じてきた。どんな電離性放射線がどんな物質に入射したときでも熱エネルギーよりもずっと高い運動エネルギーをもつ電子が多数発生するので、放射線作用を考えるとときに、原則として無視できない話題だからである。

電子の運動エネルギーが、物質の電子的励起の閾値  $E_1$  に比べてはるかに高いときには、減速の様子は比較的簡単に理解できる。普通の物質では閾値  $E_1$  は数 eV

から十数 eV の程度であるから、電子の運動エネルギーが数百 eV よりも高いときには、電子が衝突ごとに運動エネルギーの一部を物質に与える様子の概要は物質内の個々の原子によって決まる。もっとおおざっぱには個々の原子のなかの電子の総数、すなわち原子番号  $Z$  によると見てよい、という意味で比較的簡単な物理でかたがつく。(この限りでない、特殊な問題もある。例えば特定の原子の特定の内核の電離から始まる現象である。) 電子の運動エネルギーが閾値  $E_1$  を超えていても、その数倍程度以下になると、電子の励起や電離の断面積はその大きさもエネルギー依存性も一般に複雑になり、衝突する相手の分子にもよることになる。すなわちここからの話が化学の領域に属する。そして閾値  $E_1$  以下の運動エネルギーをもつ電子、すなわち亜励起電子の振舞いは媒質の分子に強く依存する。そして媒質の分子と熱平衡に達した電子、すなわち熱化した電子の振舞いは媒質に支配されるといってよい。

余談になるけれども、「分子」という語について注釈を加えておこう。「原子」の意味は既知であろうが、強いて言うと、単体の元素の構成要素を取り出したもので、抽象的なあるいは理想化された概念に使われることが多い。例えば、石墨は炭素原子からできているといっても、そのときの電子状態は孤立した炭素原子の場合とは違うので、詳しく論じれば厄介な話である。「分子」とは物質の中で独立に行動すると考えられる、原子の集まりであると、理化学辞典などの辞書に書いてある。ここで言う「集まり」のうちには、ただ 1 個の原子の場合も含む。希ガスでは、He, Ne, Ar などの原子が分子になっている。ナトリウムや水銀の蒸気でも、それぞれ Na と Hg の原子が分子になっているわけで、単原子気体 (monatomic gases) という。しかし 2 個以上の、同じ原子あるいは異なる原子からなる集まりが、分子としては普通である。さらに「独立に行動する」というときの「独立」にも程度の差がある。希ガスでも厳密には理想

Miscellanea in Radiation Research —15. Excess Electrons—  
Mitio INOKUTI: (Physics Division, Argonne National  
Laboratory, 9700 South Cass Avenue, Argonne, Illinois  
60439-4843, U.S.A.)  
TEL: 1-630-252-4186  
FAX: 1-630-252-3903  
E-mail: inokuti@anl.gov

気体ではなくて、必ず分子間力が働いている。その結果二量体 (dimers) もできていることがあり、熱平衡のもとでの、その数は温度と圧力による。極端な例としては、プラズマがあり、その構成要素は電氣的に中性のものもイオンも入れていろいろな化学種を含む。というわけで「分子」という語にはわかりにくいところもある。私は「原子」、「分子」という語を気をつけて使っている。例えば、上の段落の終わり近くで「分子」というとき、単原子気体も含めている。

物質のなかに、もともとの電子構造には関与しない電子、すなわち余分の電子を導入することは、電離性放射線の照射以外の方法でも可能である。このような電子を余剰電子 (excess electrons) という。例えば、分子性物質のなかに適当な金属の板を置き、可視光または紫外線を当てて光電子を放出させてもよい。固体か液体の表面あるいは内部に二つの電極を置いてその間に電位差を与えるという、ありふれた電気伝導の実験でも、物質のなかに余剰電子が生じる。一般に余剰電子の性質と振舞いは媒質の相、すなわち気体であるか、液体であるか、固体であるかにも、媒質の化学種にもよる。この話題は古くから注目されており、放射線化学の概説<sup>1), 2)</sup>ではこれに一章を当てるのが例になっている。今回はこのような概説<sup>1), 2)</sup>に書かれていることの要点は既知と見なして、余剰電子に関する、とりとめない雑談を試みよう。

余剰電子が古くから調べられているのは、金属や半導体の結晶である。結晶のなかの電子の化学ポテンシャルと表面の近くの真空での電子のエネルギーの差  $\phi$  を仕事関数 (work function) と呼ぶ。金属では、結晶の電子親和力 (electron affinity) や光電子放出の閾値 (threshold for photoelectron emission) と一致する。半導体と絶縁体では、最も緩く束縛された電子のエネルギー準位と真空準位の差である。いずれにしても数 eV の大きさであり、一般に表面の電子密度、したがって表面の原子配列によって異なる。以上が一般の物性物理の話であるが、放射線化学では、仕事関数の符号を変えたものに相当する量を「伝導帯エネルギー」と呼んで、記号  $V_0$  で表すのが例である。記号  $V_0$  を使うのは、おそらく光化学や分子分光で  $\phi$  を電子あるいはイオンの生成の量子収率を表すのに用いるので混乱を避けたいからであろう。

例えば、アルゴン Ar の液体では、 $V_0 = -0.33$  eV である<sup>1)</sup>。これはこの液体の中で熱平衡に達した電子は、真空中よりも 0.33 eV だけ低いエネルギーをもっていることを表す。言い換えれば、この電子を真空中に取り出すためには、0.33 eV のエネルギーを費やさなければなら

ない。逆に真空中で運動エネルギーがゼロの電子がこの液体の表面にすれば、液体のなかに引きずり込まれて、液体は 0.33 eV に相当して加熱される。どうして、こんなことになるのだろうか。

原因は大きく分けて二つある。一つは、静電気学でお馴染みの、導体なら鏡像力、絶縁体なら分極力であり、いずれも引力である。したがって、 $V_0$  に負の寄与を与える。もう一つは電子と分子の微視的な相互作用である。アルゴンの例では、原子衝突の研究からよく知られているように、遅い電子と Ar 原子の間に引力が働くので、やはり負の  $V_0$  への寄与が生じ、実はこれが全体として負の  $V_0$  が実現する主要な原因である。

このようにして、液体の Kr, Xe, CH<sub>4</sub> などの、 $V_0$  の負の値が理解できる。ここで、本連載 14 回の図 3 を引き合いに出したい。この図は電子散乱における運動量移行断面積を電子の運動エネルギーの関数として示している。Ar, Kr, Xe と CH<sub>4</sub> に対するグラフはいずれも Ramsauer-Townsend minimum と呼ばれる極小をもっているが、これもまた運動エネルギーがゼロの電子がそれぞれ分子から引力を受けることから生じている。

同じ図に見られる He と Ne に対するグラフは運動エネルギーに強くは依存しない断面積を示している。これは遅い電子これらの原子との相互作用が斥力であることから生じている。そして、今回の主題に返ってみると、液体ヘリウムでは  $V_0 = 1.0$  eV、液体ネオンでは  $V_0 = 0.67$  eV である<sup>1)</sup>。すなわち、このような液体の中で熱平衡に達した電子は、真空中における運動エネルギーがゼロの電子よりも高いエネルギーをもっている。この電子はやがては真空にしみ出してくることがある。あるいは液体の中で熱的な揺らぎによって生じた空洞、すなわち原子密度が低い領域に入ると、その電子構造と原子配置の安定化が起こり、準安定状態ができる。こうして液体ヘリウムのなかにできた、cavity state の電子は分光学的に研究されている。さらにもう一つの一般的な可能性としては、電子が表面に付着した状態がある。付着の原因は鏡像力または分極力である。

負の  $V_0$  が起こる場合で著名なのは水和電子、さらにアルコールなどの液体のなかの溶媒和電子がある。この話題は周知だから、改めて論じない。その代わり、媒質のなかで熱平衡に達した電子以外の粒子の例を指摘しよう。

陽電子が物質の中で減速する様子は、運動エネルギーが物質の電子的励起の閾値  $E_1$  に比べてはるかに高いときには、電子の場合と似ている。主な違いとしては、電離によって発生する二次電子が、入射した陽電子とは別

の粒子であることに注意しなければならない。陽電子の運動エネルギーが  $E_1$  以下になれば、亜励起陽電子と呼ばれ、その振舞いは亜励起電子に似て物質の原子的な構造と電子構造による。そしてしまいには媒質との準平衡に達する。ただし減速あるいは熱化の過程のうちに、物質内の電子の1個といっしょになって対消滅し、2個あるいはそれ以上の光子を発生することがある。熱化に至った陽電子はいずれは対消滅するけれども、それまでは物質の中にいるわけで、そのエネルギーを真空中でのエネルギーと比べて、余剰電子のときと同じように仕事関数  $\phi$  あるいは  $V_0$  を考えることができる。注目に値するのは金属の場合で、例外的に電子密度が低くない限り、 $\phi$  は負  $V_0$  は正である。多くの金属に対して、2 eV の程度である<sup>3),4)</sup>。したがって、陽電子を金属のなかで減速、熱化させると、約2 eVの運動エネルギーをもって真空中へ出てくる。これはほぼ一定の運動エネルギーの陽電子の源として実験に利用されている。

$\alpha$  崩壊、すなわち原子核からの  $\alpha$  粒子の放出も、同じ考えで理解できる。すなわち、この現象を起こす重い原子核のなかには、核物質と準平衡にある  $\alpha$  粒子があると考える。そして、その原子核の表面の付近には障壁があって、 $\alpha$  粒子は閉じ込められている。しかし、原子核のなかでの  $\alpha$  粒子の最低エネルギーは、真空でのエネルギーより高い。すなわち、 $\phi$  は負、 $V_0$  は正で、多くの原子核に対して、2 MeV ないし 10 MeV である。したがって、 $\alpha$  粒子はいつかは障壁をトンネル効果によってくぐり抜けて原子核のそとに出てくる。原子核のなかでのエネルギーが高いほど、放出される  $\alpha$  粒子の運動エネルギーも高く、トンネルの透過率も大きい、すなわち  $\alpha$  崩壊の寿命が短い。これを Geiger-Nuttall の法則という。トンネル効果による解釈は、Gamow と Condon とが互いに独立に与えたことは、大抵の原子核物理の教科書に書いてあるとおりである。

念のために注釈を加えるよう。 $\alpha$  崩壊が観測される、Po, Rn, Th, U などの原子核のなかに「核物質と準平衡にある  $\alpha$  粒子がある」と上の段落で言ってしまったが、それはどんな意味であろうか。例えば「その  $\alpha$  粒子は

何時生成されたのか」と聞かれたら、どう答えるべきであろうか。原子核理論の専門家である同僚に尋ねてみると、次のような返事をしてくれた。このような原子核を、含まれるすべての核子の多体系と見て、準安定な状態の波動関数を十分な精度で得たとしよう。これとは別に、核物質と準平衡にある  $\alpha$  粒子があるという描像を記述する模型の波動関数を造ることができる。これは、前記の多体系の波動関数よりはずっと造りやすい。この二つの波動関数の重なり積分を計算すると、答えはかなり1に近いというのが、定量的な解釈であるという。

仕事関数が負の場合、すなわち  $V_0$  が正の場合の余剰電子あるいは陽電子が物質から放出される現象も  $\alpha$  崩壊と同じように解釈してよいであろう。ただし、電子あるいは陽電子の問題を厳密に論じるには、電子あるいは陽電子と媒質からなる系の熱力学、なにか自由エネルギーを考える必要がある。

## 文 献

- 1) Y. Tabata, Y. Ito, and S. Tagawa (Eds.), *CRC Handbook of Radiation Chemistry* (CRC Press, Boca Raton, Florida, 1991), Chapter VII, p. 395.
- 2) 日本放射線化学会編、「放射線化学のすすめ。電子・イオン・光のビームがくらしを変える、産業をつくる」(学会出版センター、東京、2006年)、10章、245ページ。
- 3) D. G. Costello, D. E. Groce, D. F. Herring, and J. Wm. McGowan, *Phys. Rev. B*, **5**, 1433 (1972).
- 4) B. Y. Tong, *Phys. Rev. B*, **5**, 1436 (1972).

〈著者の略歴〉1962年、東京大学大学院で工学博士(応用物理)。1962-3年、Northwestern Universityで短期研究員。1963年以来、Argonne National Laboratoryで研究員。1985年以来、International Commission on Radiation Units and Measurements (ICRU)の委員。1996年以来、Journal of Applied Physicsの副編集長。専門は原子、分子物理と放射線物理。