

解説

24-m球面回折格子分光器を用いた原子分子の研究

繁政 英治, 柳下 明

高エネルギー物理学研究所 放射光実験施設

Studies on Atomic and Molecular Physics with the Use of a 24-m Spherical Grating Monochromator

Eiji SHIGEMASA and Akira YAGISHITA

Photon Factory, National Laboratory for High Energy Physics

Design and performance of a 24-m spherical grating monochromator (24-m SGM) at the Photon Factory are described. This monochromator can provide XUV radiation ranging from 10 to 300eV with three in situ interchangeable gratings. The beamline optical system is composed of a 1:1 prefocussing toroidal mirror, a spherical grating monochromator with a movable exit slit, and two refocussing mirrors. The photon flux, resolving power, and higher-order contributions are evaluated. Recent experimental results on atomic and molecular physics using the 24-m SGM are also reported.

1. はじめに

ここ数年来、放射光科学の発展には目覚ましいものがある。それに伴い、より良質の光源すなわち高輝度ストレージ・リングの建設を望む声が後を断たない。より高度な研究を展開するためには、高輝度ストレージ・リングは必要不可欠なものであろう。しかしながら、ここで忘れてならないのは、ストレージ・リングから放出される放射光の有効利用である。ビームライン・分光光学系の開発は、放射光を有効利用するうえで、高輝度ストレージ・リングの建設と同じくらい重要なことである。当然のことながら、ビームライン・分光光学系には、より分解能の良い・より光子数の多い放射光を供給することが要求される。

著者らは、近年高エネルギー物理学研究所放射光実験施設にXUVの新しいビームライン¹⁾を建設する機会を得た。ビームライン建設にあたっては、上に述べた要求を可能な限り満たすように充分配慮して設計を行った。本稿では、新VUVビームラインの設計概要と性能評価実験の結果を示す。また、いくつかの共同利用実験も行っているため、それらの中から、興味ある成果が得られた数件を紹介することにする。

2. 24-m球面回折格子分光器¹⁾ (24-m SGM)

2.1 建設の経緯

新しいビームラインに設置する分光器の設計が始まったのは、1987年冬の事であった。当時、世

界の放射光施設では、大強度で中程度の分解能の光を供給するトロイダル回折格子分光器 (Troidal Grating Monochromator) が広く普及していた。この分光器は、大強度であるとともに、回折格子の入射角と回折角の和が一定である定偏角型の分光器なので、波長掃引のメカニズムが極めて簡単である。これも、広く普及した一つの要因であろう。著者らの専門である放射光を用いた原子・分子の内殻分光の研究においては、イオン分光と電子分光が実験手段の主流であった。これらは、相補的な情報を与えるので、両方とも行うのが望ましいことは言うまでもない。ところが、放射光実験施設 (Photon Factory) には、気体の内殻光電子分光実験を行うのに十分な強度の光を供給する TGM のような分光器が存在しなかった。そのため、飛行時間型質量分析器を用いた光イオン分光が、実験研究の主力になっていた。この状況を打破することが、新しいビームライン分光器建設の第一の目的であった。

設計は TGM デザインでスタートした。偏向電磁石からの放射光を光源とする TGM の基本コンセプトは、大強度の光を得るために、水平方向のアクセプタンスを広くし、反射ロスを少なくするために、光学素子の数を少なくするというものである。ただし、TGM は、本質的に収差が大きくなり、高分解能化に適さない欠点がある。TGM の分解能を改善する試みは幾つかあったが、高精度のトロイダル形状を得るのは容易ではなく、回折格子の形状誤差による分解能の低下は避けられない状況にあった。設計が始まった 1987 年、高分解能と高スループットという相反する要請に答える新しい分光器が C. T. Chen により提案された²⁾。いわゆる”ドラゴン”分光器である。この分光器の特徴は、水平、垂直方向の集光を別々の光学素子で行うことと、曲率半径の大きな回折格子を用いて波長分散を大きくしている所にある。また、出射スリットの位置を可変とすることにより、回折光の集光条件を満足させて、デIFOー

カスによる分解能の低下を抑えている。この発想を基に、TGM から球面回折格子分光器 (Spherical Grating Monochromator) へと設計を変更する事になった。スループットが同程度なら、分解能が高い方が良いのは自明だからである。

分光器の設計時に留意した点は以下の通りである。

- 1) 大強度の光を得るため、水平方向のアクセプタンスは、可能な限り広くする。
- 2) 光学素子の数はなるべく少なくする。
- 3) 波長掃引のメカニズムはできるだけ単純にする。
- 4) 既製の回折格子は用いず、光学系の設計から回折格子のパラメータを決める。
- 5) ラミナー型回折格子を用いることにより、高次光を抑える。

これらのポイントを考慮にいれて最終的に設計したのが、曲率半径 23.8m の球面回折格子を用いた 24-mSGM である。ビームライン真空、インターロック等の準備が整い、放射光を用いた光焼出しを行ったのが、設計開始から丸 2 年経った 1989 年 12 月 10 日であった。その後、可視光を用いて光学系のアライメントを行い、1989 年 12 月 25 日クリスマスの早朝に分光器の最初の波長スキャンを行ったことは忘れることが出来ない。

2.2 レイアウト

図 1 に、24-mSGM の光学系の概念図を示す。この分光器は、球面回折格子を用いた定偏角型で、中程度の分解能と大強度を両立することを目指して設計された。偏角は 165° で、200l/mm、600l/mm、1800l/mm の回折格子により、10eV から 300eV までのエネルギー領域をカバーする。これら 3 種類の回折格子は、真空を破らずに直線導入で交換することが出来る。大強度の光を得るために、水平方向、及び垂直方向の取り込み角は、それぞれ 10mrad、2mrad とした。これは、PF の他の分光器に比べてかなり広いものである。光源

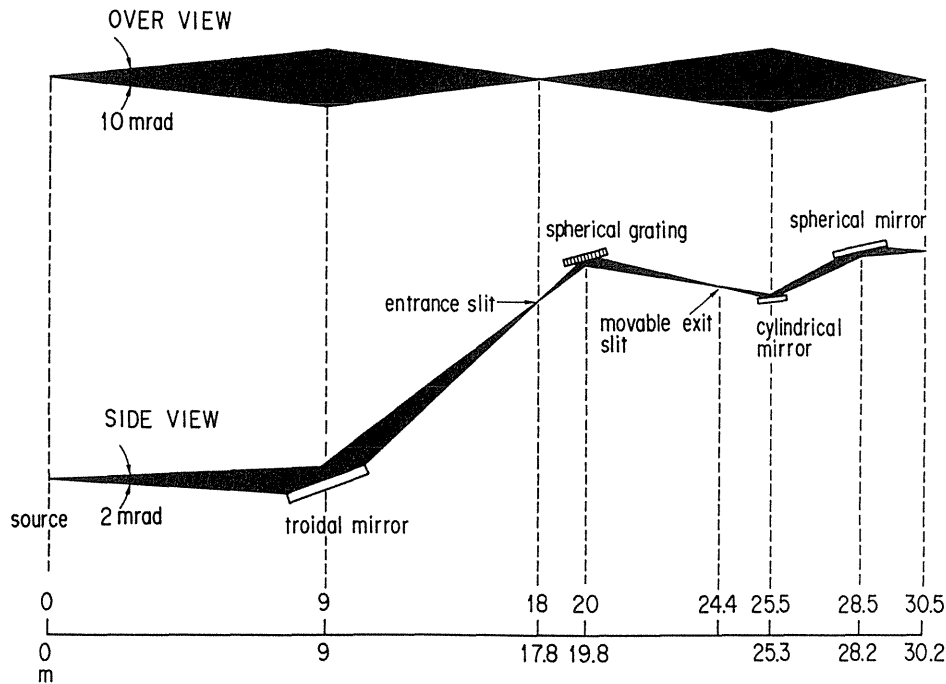


Fig.1 Schematic layout of the 24-m SGM.

から9mの位置にある M_0 ミラーは、トロイダル形状で、光源像を1:1の倍率で入射スリット上に集光する。トロイダル鏡は、1:1配置で用いた場合に、収差が最小になる。入射スリットから2mの位置に、曲率半径23.8mの球面回折格子がある。これにより回折光は、出射スリット上に垂直方向に関して集光される。回折光の集光条件を満足させるために、回折格子から出射スリットまでの距離は、 $4.4 \pm 0.2\text{m}$ の範囲で可変となっている。出射スリットを通った光は、水平方向に関しては円筒鏡 M_1 、垂直方向に関しては球面鏡 M_2 により、サンプル位置に $2\text{mm}\phi$ 以下のスポットに集光される。

この分光器は、デイフォーカスがゼロになる事を最優先した設計であり、他の収差による寄与を低減するような光学系ではない。しかしながら、曲率半径の大きい回折格子を用いて、分散を大きくすることにより分解能を高めている。回折格子の形状誤差が十分に小さい場合、この分光器の分解能限界は、回折格子の溝に垂直な方向に関係するコマ収差、及び溝に平行な方向に関係する非点

収差の曲がりの大きさによって決まる。

2.3 光線追跡

分光器の設計段階において、光軸に沿った種々の断面での像の形状をシュミレートすることは、スループットや分解能等の分光器の性能を調べる上で非常に重要である。ここでは、24-mSGMの特性を理解するために、放射光用に開発された光線追跡プログラム³⁾を用いた光線追跡の結果を簡単に紹介する。図2a, b, cは、順に、入射スリット上、出射スリット上、及びサンプル位置でのスポットダイアグラムである。ここで、回折格子は18001/mmとし、回折光の波長は、 70\AA を選んだ。図2aから分かるように、入射スリット上には光源像がそのまま無収差で結像されている。これは、先述した通り、前置トロイダル鏡を1:1配置で用いているためである。また、像の垂直方向の大きさから、入射スリット幅を $500\mu\text{m}$ にすれば、入射光は完全にスリットを通過することが分かる。図2bを見ると、出射スリット上の像は、収差のためごく僅かに曲がっているものの、入射ス

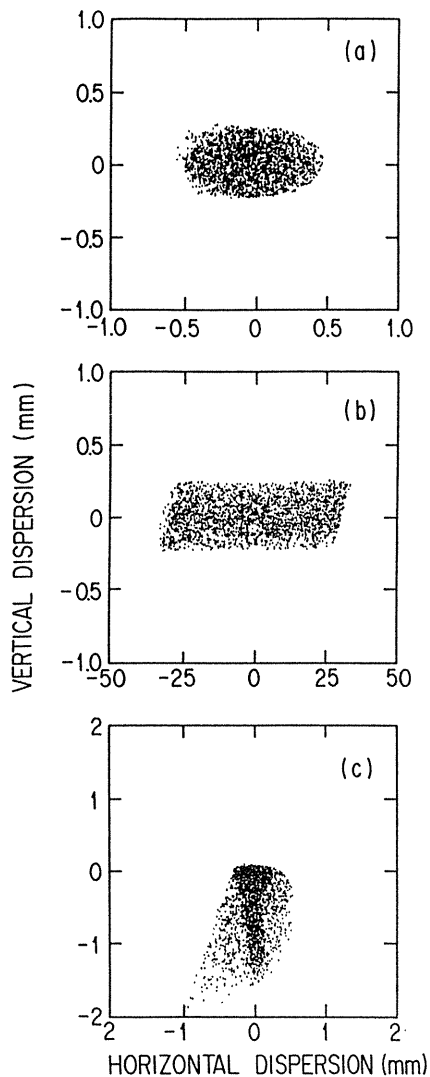


Fig.2 Image patterns of the 24-m SGM beamline at (a) entrance slit, (b) exit slit, and (c) sample position.

リット上の像の幅とほぼ同じ幅で結像しているのがわかる。つまり、光学素子の反射率を100%とすれば、入射、出射スリット幅が $500\ \mu\text{m}$ の時には、サンプル位置まで光のロスはないことになる。また、入射および出射スリット上での像を見れば明らかのように、サンプル位置での光強度は、ほぼスリット幅に比例する事が予想される。

光線追跡による出射スリット上の像の幅には、像の倍率や収差の情報が含まれているので、これを用いれば、分解能に関する性能を評価することができる。図3に、光線追跡により得られた分解

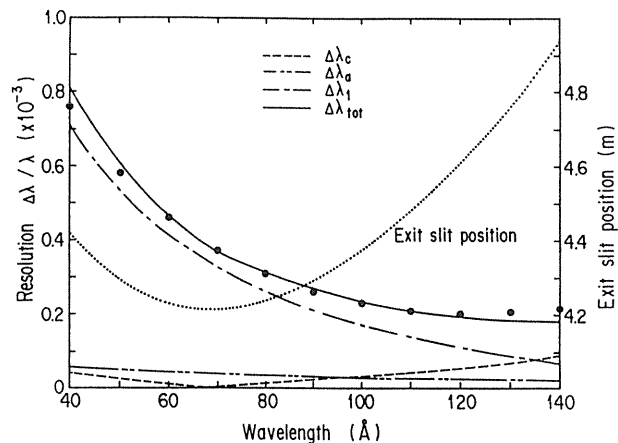


Fig.3 Various resolution limits and exit slit position as a function of wavelength. ●: ray tracing results.

能と解析的に得られた分解能を示す。光線追跡による結果は黒丸で、解析的に得られた結果は数種の線で示されている。この際、回折格子は 1800l/mm とし、入射スリット幅は $100\ \mu\text{m}$ とした。24-mSGMの分解能限界 $\Delta\lambda_{\text{tot}}$ は、入射スリット幅による $\Delta\lambda_1$ 、非点収差の曲がりによる $\Delta\lambda_a$ 、及びコマ収差による $\Delta\lambda_c$ の各分解能限界の寄与で決まるのだが、ここでは結果だけに注目することにしよう。図3から、実線で示した全ての寄与を含む分解能限界 $\Delta\lambda_{\text{tot}}$ は、光線追跡による結果と極めて良く一致しているのが分かる。 $100\ \mu\text{m}$ スリット幅に対しては、 $40\ \text{\AA}$ から $140\ \text{\AA}$ の波長範囲内で、分解能 $\lambda/\Delta\lambda$ は $1200\sim 5000$ 程度になることが期待される。大部分の波長領域で、入射スリット幅が分解能限界を決めており、収差が分解能限界を支配している領域は、ごく僅かである。このことは、ほとんどの波長領域において、 $100\ \mu\text{m}$ 以下にスリット幅を狭めて行けば、それに応じた分解能の向上が期待できる事を意味している。図3中の点線は、集光条件を満たすための回折格子から出射スリットまでの距離である。先述したように、出射スリットの位置は、回折格子から $4.4\pm 0.2\text{m}$ の範囲で可変である。それで、長波長限界に近い領域では、集光条件を満足させることはでき

なくなり、したがってその波長領域では、実線で示した分解能よりも些か分解能は劣化する。しかし、もともとこの波長領域では分解能が高い上に、デイフォーカスによる像の広がり程度もさほど大きくないので、 $\lambda/\Delta\lambda \sim 3000$ 程度の分解能ならば、特に問題なく達成することができる。

2.4 分光器の性能評価⁴⁾

a. 光強度

光強度は、分光器の性能に関する重要な指標の一つである。図4a, b, cに、3種類の回折格子に対する陽電子の蓄積電流値100mAあたりの光子数を示した。この時のスリット幅は、入射、出射スリットともに500 μm である。光強度測定は、NISTの Al_2O_3 標準フォトダイオードを用いて行った。このフォトダイオードは、量子効率が校正されているので、これにより光電流を測定すれば、直ちに光子数に換算できる。

図4から明らかなように、3種類の回折格子を500 μm スリット幅で用いれば、10eVから280eVまでの光エネルギー範囲内で、 10^{11} 個/秒以上の光を供給することが出来る。これは、気体の内殻光電子分光を行うのに十分な光強度である。1800l/mmの回折格子は、主として80eVから300eVまでをカバーするためのもので、そのエネルギー範囲では、ほぼ 10^{11} 個/秒の光を供給することが出来る。600l/mmの回折格子は、30eVから100eVまでの範囲を、200l/mmの回折格子は、10eVから30eVまでの範囲をカバーする。そして、各々最大 10^{12} 個/秒のオーダーの単色光を供給できる。600l/mmおよび200l/mmの光強度曲線が、各々2ないし4周期構造になっているのは、ラミナー型回折格子の回折効率の周期性のためである。

b. 分解能

分解能は、光強度と共に分光器の性能として最も重要な要素である。24-mSGMの分解能を評価

するために、希ガスの全イオン収量スペクトルを測定した。入射、出射スリット幅は、ともに50 μm で測定した。例として、200, 600, 及び1800l/mmの回折格子を用いて得られた典型的なスペクトルを図5a, b, cに示す。測定されたスペクトル中に見られる共鳴線の形状は、分光器の装置関数と励起状態の寿命で決まる自然幅とのコンボリューションである。したがって、分解能を正しく評価するためには、測定されたスペクトルをディコンボリューションして、分光器の装置関数を抽出する

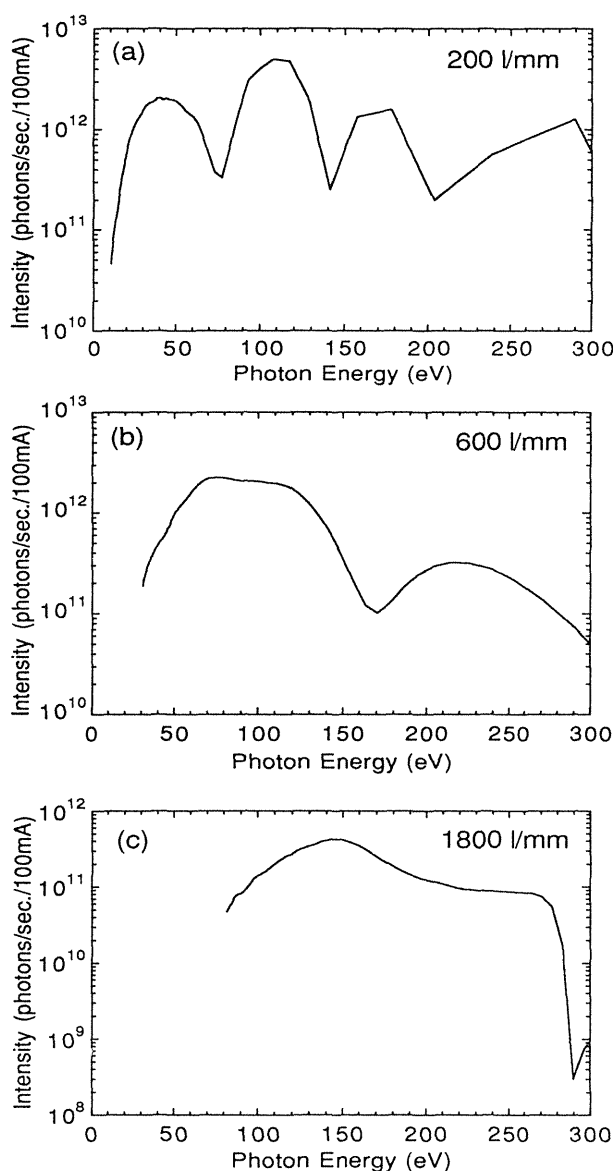


Fig.4 Photon flux at the sample position for (a) 200l/mm, (b) 600l/mm, and (c) 1800l/mm grating with entrance/exit slits 500 μm widths.

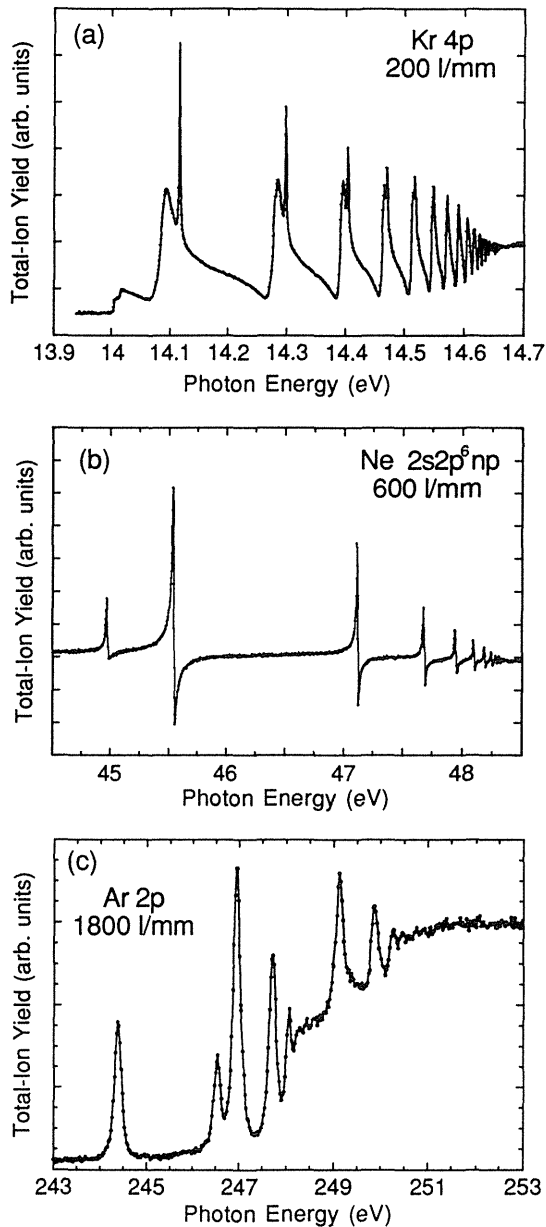


Fig.5 Photoabsorption spectra in (a) Kr 4p, (b) Ne 2s, and (c) Ar 2p excitation regions.

必要がある。図5cに示したAr $2p_{1/2,3/2}$ イオン化領域における全イオン生成スペクトルにおいて、244.39eVのAr $2p_{3/2}^{-1}4s$ 共鳴線に注目して、Kosarevによって開発されたディコンボリューションプログラム⁵⁾を用いて分光器の装置関数を求めた。その結果、分光器の装置関数の半値幅は、およそ80meVであった。この際、共鳴線の自然幅には、電子エネルギー損失法を用いてKingらにより決定された値である0.121eV⁶⁾を用いた。50 μ mスリ

ット幅の時のこのエネルギーにおける理論分解能は、75meVであり、ディコンボリューションにより得られた値は、理論分解能に極めて近いことがわかる。同様の評価を他のエネルギー領域でも行ったところ、この24-mSGMは、全エネルギー領域でほぼ理論分解能を達成していることが確認された。

c. 高次光

回折格子分光器では、特別な場合を除いて、1次回折光を用いる。この1次回折光を用いる際には、1次光に混入する高次光の量が問題となることがある。通常は光学フィルターを用いて高次光を抑える方法が採られるが、光学フィルターも限られた条件下でしか威力を発揮しない。光学フィルターを用いる以外に、回折格子の形状により積極的に高次光を抑える方法を採用する場合もある。24-mSGMの回折格子に用いたラミネー型回折格子は、溝の深さを適当に選べば、1次回折光に対する2次回折光の割合を抑えることが出来る。いずれにしても、実際の利用実験では、自分が必要としている1次光に対して、どの程度高次光が混入しているかを押さえておく必要がある。それには、希ガスを標的とした光電子分光法がよく用いられる。希ガスについては、種々の副殻について部分断面積が高い精度で決定されており、2次回折光の寄与を精度よく見積もることが出来る。図6a, bに、600l/mm及び1800l/mmの回折格子について、Ne $2p$ 光電子の強度測定から決定した2次回折光の強度を、1次回折光の強度と比較して示した。600l/mmの回折格子は、全体に2次回折光の割合が高く、特に70eV以下では2次回折光の割合が30%以上になっている。しかし、90eVから160eVでは、2次回折光の割合は11%以下に抑えられている。一方、1800l/mmの回折格子は、2次回折光の寄与はさほど大きくない。低エネルギー限界付近を除けば、1次光に対する2次光の割合は、10%程度以下に抑えられている。しか

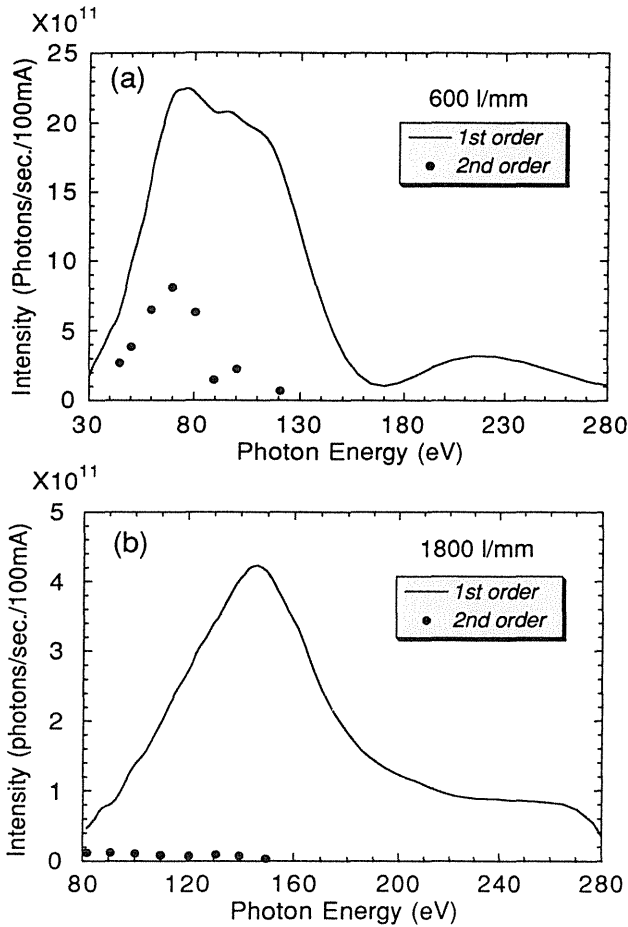


Fig.6 Photon flux and second-order contribution for (a) 600 l/mm and (b) 1800l/mm gratings.

し、低エネルギー側では、1次回折光の強度の減少のために、2次回折光の割合は増加する。低エネルギー限界付近では、その割合はおおよそ30%に達する。逆に、150eV以上のエネルギー領域では、2次回折光の寄与は殆ど無視できる。

3. 実験例

3.1 光電子分光

光電子のスペクトルは、通常 main lines と satellite lines とから形成される。satellite lines は、その生成メカニズムの違いによって、configuration interaction(CI) satellite と shake-up satellite に分類されよう。ここでは、図7に示したCsおよびBaの4d光電子スペクトルを例にとり、そのsatellite構造について説明する⁷⁾。multiconfiguration Dirac-

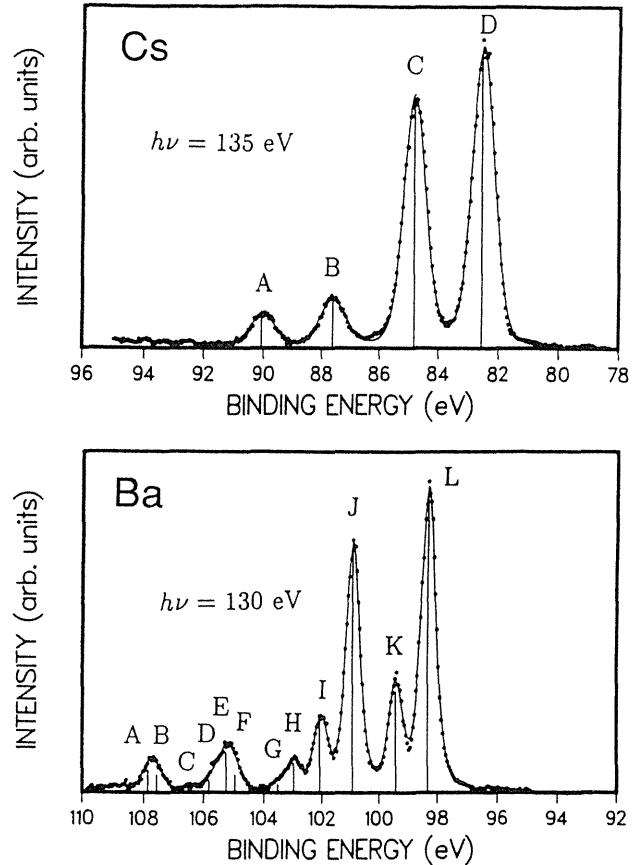


Fig.7 4d photoelectron spectra of Cs and Ba. The points represent the experimental results and full curves the sum of the line components shown by vertical bars obtained with the fitting procedure.

Fock(MCDF)の計算に基づいて、CsおよびBaの4d光電子ピークを同定した結果が表1である。Csの場合、 $4d_{3/2,5/2}$ の空孔準位は殆どひとつの configuration state $4d^9 5s^2 5p^6 6s$ で表される。その結果、 $4d_{3/2}$ および $4d_{5/2}$ 軌道の光電離に対応するピークCおよびDが強く現われている。弱いピークAおよびBは、それぞれピークCおよびDに付随した shake-up satellite である。すなわち、4d電子が放出される際に、6s軌道の電子が7s軌道に“振り上げられる”ことによって、ピークAおよびBが生じる。一方、Baの4d光電子スペクトルは大変に賑やかである。ピークJ及びLは、おもな configuration stateが $4d^9 5s^2 5p^6 6s^2$ である $4d_{3/2}$ および $4d_{5/2}$ 空孔準位に対応する main lines である。ピーク

Table 1 Binding energies and relative intensities for 4d ionizations of Cs and Ba.

	Line	Binding energy (eV)		Relative intensity			Dominant Configuration	Contribution of 6s ² (%)	
		Experiment	Theory	Experiment	Theory	J			
Cs 4d	A	90.0	89.0	14	12	1,2	4d ⁹ 5s ² 5p ⁶ 7s		
	B	87.6	86.7	20	18	2,3	4d ⁹ 5s ² 5p ⁶ 7s		
	C	84.8	84.2	84	67	1,2	4d ⁹ 5s ² 5p ⁶ 6s		
	D	82.5	82.0	100	100	2,3	4d ⁹ 5s ² 5s ⁴ 6s		
Ba 4d	A	107.9	109.0	7	2	3/2	4d ⁹ 5s ² 5p ⁶ 6p ² ;4f ²	1.96	
	B	107.6	108.8	6	2	3/2	4d ⁹ 5s ² 5p ⁶ 6s7s	2.78	
	C	106.5	107.4	2	7	3/2	4d ⁹ 5s ² 5p ⁶ 6s7s		
	D	105.8	106.8	4	7	3/2	4d ⁹ 5s ² 5p ⁶ 6s7s		
	E	105.3	106.4	13	3	5/2	4d ⁹ 5s ² 5p ⁶ 4f ²	1.51	
	F	105.0	106.3	6	3	5/2	4d ⁹ 5s ² 5p ⁶ 6p ² ;4f ²	2.50	
	G	103.5	104.9	3	10	5/2	4d ⁹ 5s ² 5p ⁶ 6s7s		
	H	103.0	104.4	10	11	5/2	4d ⁹ 5s ² 5p ⁶ 6s7s		
	I	102.0	102.1	23	9	3/2	4d ⁹ 5s ² 5p ⁶ 5d ²	10.79	
	J		100.9	100.8	82	11	3/2	4d ⁹ 5s ² 5p ⁶ 5d6s	13.30
				100.5		57	3/2	4d ⁹ 5s ² 5p ⁶ 6s ²	67.29
	K		99.4	99.3;99.6	34	17	5/2	4d ⁹ 5s ² 5p ⁶ 5d ²	8,42;2.82
				98.2;98.6		10	5/2	4d ⁹ 5s ² 5p ⁶ 5d ² ;5d6s	4.74;2.84
L		98.3	98.0	100	89	5/2	4d ⁹ 5s ² 5p ⁶ 6s ²	69.82	
			97.8		2	5/2	4d ⁹ 5s ² 5p ⁶ 5d ²	1.38	

ク A, B および I は, 4d_{3/2} 空孔準位に属する CI satellite で, ピーク E, F および K は, 4d_{5/2} 空孔準位に属する CI satellite である。それぞれの satellite lines の主な configuration states は表 1 に書かれている。ピーク C と D は, main line J に付随した shake-up satellite として, ピーク G と H は, main line L に付随した shake-up satellite として理解される。

ここで示したように, Cs と Ba の 4d 光電子スペクトルの違いは著しい。MCDF の計算結果によれば, Ba の 4d 空孔準位の主な configuration state 4d⁹5s²5p⁶6s² のエネルギー固有値に近接して, いくつかの configuration states があることになる。そのために, これらの状態間で混合が起こる。それで, Ba の光電子スペクトルの中で, CI satellite

が強く現われるのだと理解される。

光電子のピーク強度を光子エネルギーの関数として測定すれば, 光電離部分断面積の光子エネルギー依存性を決定することができる。XUV の領域では, 光電離過程は双極子近似でほぼ厳密に記述できる。しかしながら, 光電離部分断面積を計算する場合, 始状態 (中性原子) および終状態 (イオン + 光電子) の波動関数を如何に表現するかによって, その計算結果に大きな違いが生じる。その違いは, 主にダイナミックな過程すなわちイオンの電子状態および連続準位にある光電子の記述方法に違いに起因する。図 8 に, Kr の 3d 光電離部分断面積の実験結果と計算結果を示す⁸⁾。希ガス原子に関しては, 光吸収断面積の絶対値が数% の精度で決められているので, この値に規格化すれ

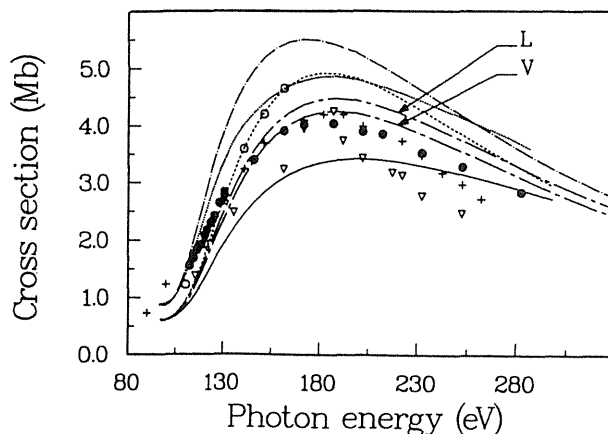


Fig.8 3d partial cross section of Kr. The cross section is a sum of fine-structure components corresponding to the $3d_{3/2}$ and $3d_{5/2}$ hole states.

ば、部分断面積の絶対値を求めることができる。精度よく決定された、部分断面積の絶対値は、種々の計算結果の妥当性を判定する基準になる。図8の中での黒丸は、現在もっとも信頼性の高い測定値である。一点鎖線は、イオンの電子状態を中性原子のそれで記述した場合の計算結果である。この記述は正しくないで、当然のことながら実験結果との違いが著しい。破線とL (length form という意味)・V (velocity form という意味) でラベルされた鎖線は、イオンの電子状態をイオンのハミルトニアン固有関数で正しく記述した場合の計算結果である。このような計算を、relaxationを含んだ計算という。破線と鎖線の違いは、連続状態(光電子)の波動関数の違いによる。前者では、3d空孔状態の平均電場の中での波動関数を用いている。後者では、3d空孔状態のjごとに決まる波動関数を用いている。このように、鎖線では終状態(イオン+光電子)の波動関数をかなり正しく記述しているために、実験値との一致が良い。実線は、鎖線の計算をさらに改良したもの、すなわち3d軌道と4d、4sおよび3p軌道間のinterchannel interactionsをも考慮に入れた計算結果で、最も信頼性が高いと思われる。それにもかかわらず、この計算結果は実験値との一致が悪い。

この不一致の原因は、現在のところ明らかではない。良い実験結果と良い計算結果に不一致が生じた場合、問題はかなり深刻である。実験と理論、両面でのさらなる研究が、この問題に対する答えを出すことになるであろうか。

3.2 共鳴オージェ電子分光

オージェ電子分光は、価電粒子あるいは光子衝突によって、オージェ過程の始状態である内殻電離状態を形成することによって行われてきた。波長可変である放射光を使うと、内殻励起状態からのオージェ電子分光(これを特に共鳴オージェ電子分光と言う。)も可能になる。共鳴オージェ電子スペクトルからは、電子相関に関する知見や分子の内殻励起状態の構造やダイナミクスに関する情報が得られるので、これは重要な実験手段になっている。ここでは、HClの共鳴オージェ電子スペクトルを紹介する⁹⁾。図9aの黒丸で表わされたスペクトルは、光子エネルギーを $2p_{3/2} \rightarrow 4s\sigma$ 共鳴に合わせて測定したものである。実線のスペクトルは、 $2p_{3/2}$ 内殻励起が起こらない195.8eVの光子エネルギーで測定した光電子スペクトルである。従って、両者の差分スペクトルである図9bは、 $2p_{3/2} \rightarrow 4s\sigma$ 共鳴準位からの共鳴オージェ電子スペクトルのみの寄与となる。共鳴オージェ線は、図9bに書き込まれているように同定される。これを見ると明らかなように、共鳴オージェ電子スペクトルは、HCl分子のオージェ線とCl原子のオージェ線とから構成されている。分子のオージェ線には、 $4s\sigma$ 励起電子が $5s\sigma$ に“振り上げられる”shake-up satelliteも現われている。H原子とCl原子の核間距離が大きくなると、 $4s\sigma$ 分子軌道はCl原子の4s軌道にかなり近いものになる。その結果、核間距離が大きなところでオージェ崩壊が起こると、 $Cl^* 2p_{3/2}^{-1} 3s^2 3p^5 4s \rightarrow 3s 3p^5, 3p^4$ といった原子様の共鳴オージェ線が観測される。つまり、HClの $2p_{3/2} \rightarrow 4s\sigma$ 共鳴状態のオージェ崩壊と中性解離($HCl^* \rightarrow H + Cl^*$)は、競争過程であると言うこ

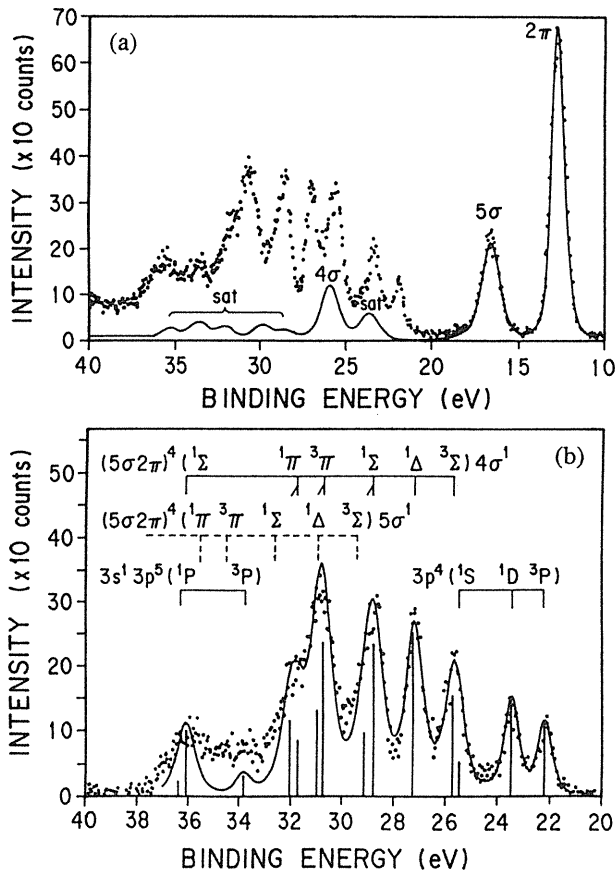


Fig.9 (a) Electron spectrum of HCl measured at the Cl $2p_{3/2} \rightarrow 4s\sigma$ resonance (points) depicted with a fit of the photoelectron spectrum measured at $h\nu=198.5\text{eV}$ (solid line). (b) Electron spectrum after the subtraction of the photoelectron spectrum and linear background.

とができる。オージェ崩壊の寿命に比べて、中性解離のスピードが速くなれば、原子様の共鳴オージェ線の強度が増加するであろうことは、容易に予想できる。

3.3 ゼロ・エネルギー光電子分光

運動エネルギー・ゼロ (Zero Kinetic Energy) 近くの電子は、非常に弱い電場で効率よく検出することができる。また、そのエネルギー分解能を数 meV 程度にすることは、さほど難しいことではない。従って、しきい光電離によって生成される光電子を検出するのに、ZEKE法は有力な技術となっている。図10に、Xeの4d shake-up satellite 領

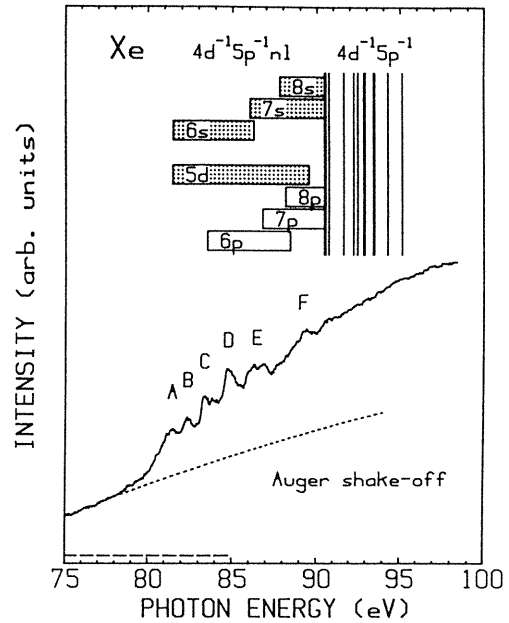


Fig.10 ZEKE spectrum in the Xe 4d shake-up region.

域のZEKEスペクトルを示す¹⁰⁾。ZEKEスペクトル中のピークは、 $4d^{-1}5p^{-1}$ shake-up satellite 状態に対応する。shake-up satellite には、“振り上げられる” 5p 電子の軌道角運動量の変化が Δl が、1 のものと (conjugate shake-up) と 0 のもの (normal shake-up) がある。光電子分光では発見されなかった conjugate shake-up satellite が、ZEKE スペクトルでは、ピーク A および B としてはっきりと現われている。normal shake-up satellite の強度は、sudden 近似で計算できる。そして、両者の一致はそれほど悪くない。ところが、conjugate shake-up satellite の強度は、 $\Delta l = \pm 1$ なので sudden 近似では、ゼロになってしまうことは自明である。Ishihara et al. の研究によれば¹¹⁾、conjugate shake-up satellite は、内部非弾性散乱によるものとして解釈される。すなわち、この satellite には、次の二つの過程が主に寄与している。それらは、内殻光電子が放出される際に、外殻電子を励起する過程、および内殻光電子が励起状態に捕獲され、外殻電子が放出される過程である。そして、後者の過程は強いエネルギー依存性を示し、

satelliteのしきい値あたりで最大強度になることが理論的に明らかにされている。conjugate shake-up satelliteは、ZEKEスペクトル中で顕著に観測されているので、Ishihara et al.の理論結果¹¹⁾の正当性を認めることができる。

3.4 オージェ電子・光イオン同時計測法

放射光による分子の内殻励起・電離過程を研究する手段としては、オージェ電子分光法及び光イオン分光法が広く用いられている。前者は、2価あるいは1価の分子イオンの電子状態のエネルギーを知るのに有効であり、後者は、オージェ崩壊によって生ずる2価あるいは1価の分子イオンの解離過程を知るのに有効である。しかしながら、これらを独立に行っていたのでは、分子イオンの電子状態と解離過程を関連づける直接な情報を得ることはできない。それを可能とするのが、オージェ電子・光イオン同時計測法である。ここでは、BF₃分子のB: KVVオージェ電子と解離生成イオンとのコインシデンス測定の結果を紹介する¹²⁾。

図11に、オージェ電子、光電子、及び共鳴オージェ電子とコインシデンス計測された生成イオンの質量分析スペクトルを示した。図中の右側に、コインシデンスをとった電子状態が示してある。V_iはF2s軌道、V₀は価電子軌道、a₂^{''}は2pπの性質を持つ反結合性の非占有軌道を意味している。ここで、白丸は正孔を表わし、黒丸は電子を表わしている。A1とA2は、B1s電子を電離後の所謂ノーマル・オージェ電子とのコインシデンスを意味する。A1のスペクトルは、異なったF原子近傍の価電子軌道に2正孔を持つオージェ終状態からの解離に相当し、A2は、同じF原子近傍に局在した価電子軌道に2正孔を持つオージェ終状態からの解離を示す。P1およびP2で示されたスペクトルは、価電子軌道およびF2s軌道の光電子とのコインシデンススペクトルである。A1'とA2'は、B1s電子をa₂^{''}共鳴に励起した後に起こる共鳴オー

ジェ過程のうち、励起された電子が電子緩和に参加しない所謂スペクテーター・オージェ過程を意味する。A1'とA2'はそれぞれA1とA2のオージェ終状態にa₂^{''}励起電子を付け加えた共鳴オージェ終状態からの解離に相当する。A3'は、価電子軌道とF2s軌道に正孔を持ち、a₂^{''}軌道に励起電子を持つ共鳴オージェ終状態からの解離である。

P1及びP2と記されたスペクトルから、価電子を電離した場合にはBF₂⁺のみが生成され、F2s電子を電離した場合にはB⁺、F⁺、BF₂⁺の3種類のイオンが生成されることがわかる。F2s軌道の束縛エネルギーは、予想される二重電離しきい値よりも

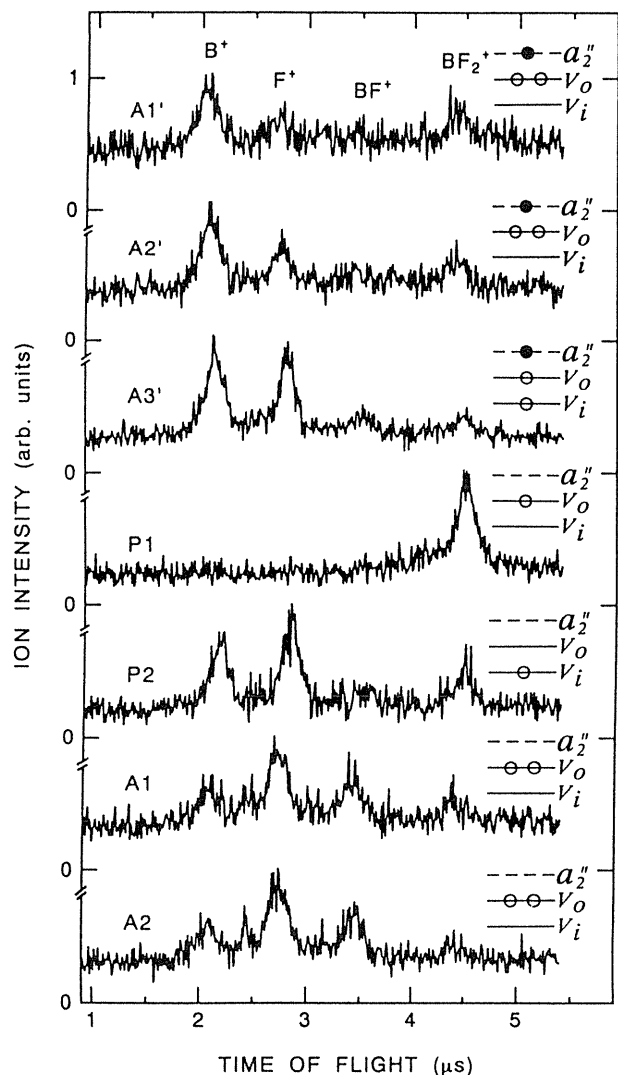


Fig.11 Electron-photoion coincidence spectra of BF₃.

高い。このため、F2s電子の電離に続いて自動電離がおこり、価電子2正孔状態が形成される。この状態からの解離チャンネルが開くため、 B^+ 、 F^+ といった小さなフラグメントを生ずると考えられる。A1とA2を比較すると、2正孔が同じF原子のサイトに局在しているか、または非局在かによって、解離パターンが変わることはなさそうである。 a_2'' 軌道に励起電子を持つ共鳴オージェ終状態(A1', A2'及びA3')と、励起電子を持たない2正孔(A1とA2)あるいは1正孔状態(P1とP2)とを比較してみよう。A1'及びA2'とP1を比較すると、価電子軌道に正孔を持つ BF_3^+ イオンの価電子を、反結合軌道である a_2'' 軌道に励起することによって、 B^+ 、 F^+ 、 BF_2^+ を生ずる解離チャンネルが開けることがわかる。また、A3'とP2との比較から、F2s軌道に正孔を持つ BF_3^+ イオンの価電子を、 a_2'' 軌道に励起すると、 B^+ の生成が増すことがわかる。一方、A2'とA3'をA1及びA2と比較して見ると、 a_2'' 軌道の励起電子の存在が、 B^+ の生成を促進しているようである。これは、共鳴オージェ終状態の BF^+ は、二重電離しきい値よりも高いエネルギー状態にもかかわらず、自動電離せずに B^+ を生ずる解離チャンネルが存在することを示唆している。つまり、 BF_3 分子の $B1s \rightarrow a_2''$ 共鳴の場合、スペクテーター共鳴オージェ崩壊に引き続いて起こるのは、自動電離と解離との競争過程であると解釈することができる。

4. おわりに

ここでは、24-mSGMの設計概念および性能と、この分光器を用いた原子分子に関する共同利用実験の中から幾つかの研究成果について紹介し

た。24-mSGMの性能は、設計段階で掲げた目標をほぼ達成していることが理解して頂けたと思う。この分光器の性能を活かした優れた研究成果が、XUVの光を利用する様々な研究分野から数多く生まれることを切に希望する次第である。

文献

- 1) A. Yagishita, T. Hayaishi, T. Kikuchi, and E. Shigemasa, Nucl. Instr. and Meth. **A306**, 578 (1991).
- 2) C. T. Chen, Nucl. Instr. and Meth. **A256**, 595 (1987).
- 3) Y. Muramatsu, Y. Ohishi, and H. Maezawa, KEK internal 87-10 (National Laboratory for High Energy Physics, 1988).
- 4) S. Masui, E. Shigemasa, and A. Yagishita, Rev. Sci. Instrum. **63**, 1330 (1992).
- 5) E. L. Kosarev, Maximum Entropy and Bayesian Methods, ed. by J. Skitling (Kluwer, The Netherlands, 1989) p.475.
- 6) G. C. King, M. Tronc, F. H. Read and R. C. Bradfold, J. Phys. **B10**, 2479 (1977).
- 7) A. Mäntykenttä, H. Aksela, S. Aksela, A. Yagishita, and E. Shigemasa, J. Phys. **B25**, 5315 (1992).
- 8) J. Tulkki, S. Aksela, H. Aksela, E. Shigemasa, A. Yagishita, and Y. Furusawa, Phys. Rev. **A45**, 4640 (1992).
- 9) A. Kivimäki, H. Askela, S. Askela, A. Yagishita, and E. Shigemasa, to be published.
- 10) T. Hayaishi, e. Murakami, Y. Morioka, H. Aksela, S. Aksela, E. Shigemasa, and A. Yagishita, Phys. Rev. **A44**, R2771, (1991).
- 11) T. Ishihara, J. Mizuno, and T. Watanabe, Phys. Rev. **A22**, 1552 (1980).
- 12) K. Ueda, H. Chiba, Y. Sato, T. Hayaishi, E. Shigemasa, and A. Yagishita, Phys. Rev. **A46**, R5 (1992).

本文中では紹介することが出来なかった研究成果を以下に示す。

共鳴オージェ電子分光

“Decay channels of resonantly excited $2p^{-1}ns, md$ states of Ar and $3d^{-1}np$ states of Kr”, H. Aksela, S. Aksela, A. Mäntykenttä, J. Tulkki, E. Sigemasa, A. Yagishita, and Y. Furusawa, Phys. Scr. T41, 113 (1992).

“Auger electron emission around 4d-ionization threshold in atomic Cs”, H. Aksela, S. Aksela, A. Mäntykenttä, A. Kivimäki, A. Yagishita, and E. Shigemasa, to be published.

ZEKE分光

“Ar 2p shake-up structures studied by threshold electron spectroscopy”, T. Hayaishi, E. Murakami, Y. Morioka, H. Aksela, S. Aksela, E. Shigemasa, and A. Yagishita, J. Phys. B25, 4119 (1992).

オージェ電子・光イオン同時計測

“Auger-electron-photoion and photoion-photoion coincidence studies on ionic fragmentation of SF_6 following the S L-shell excitation”, Y. Sato, K. Ueda, H. Chiba, E. Shigemasa, and A. Yagishita, Chem. Phys. Lett. 196, 475 (1992).

“Auger-electron-photoion coincidence studies of ionic fragmentation following the silicon 2p-shell photoionization of SiF_4 ”, E. Shigemasa, K. Ueda, Y. Sato, T. Hayaishi, K. Okuno, a. Danjyo, T. Sasaki, and A. Yagishita, in preparation for publication.

光イオン分光

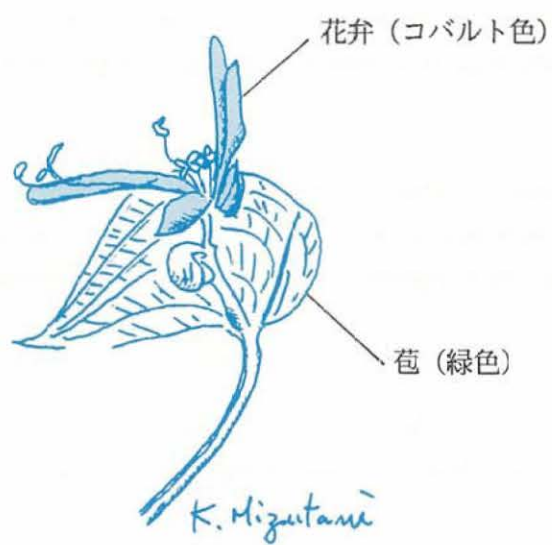
“Decay channels of core-excited and ionized HCl studied by time-of-flight mass spectroscopy”, H. Aksela, S. Aksela, M. Hottokka, A. Yagishita, and E. Shigemasa, J. Phys. B25, 3357 (1992).

一口メモ

ツユクサ／ツユクサ科 (*Commelina communis* L.)

ツユクサは、畑や道ばたによく見かけるごく普通の1年草です。朝露とともに開き、露とともにしぼんでしまうところに和名の由来があるようですが、初夏から秋にかけて、鮮やかなコバルト色の花を楽しませてくれます。野草＝ともすれば雑草となるのですが、これは人がその植物の名前を知らないからであり、ちょっとの関心を持たれば、意外と親しみ易いものとなります。ツユクサの花には、興味深いものがあります。苞(ほう)と呼ばれる二つ折りになった緑色の苞葉が、花を半分ほど包んでいて、花がしぼんだあとも残って、果実を包むようになっています。この苞の中を覗いてみると、植物の巧みな営みを垣間みるような気がします。(H₂O)





苞に包まれたツユクサの花弁