

解説

## 放射光を用いた原子分子の ZEKE 分光

森岡 弓男

筑波大学物理学系\*

## ZEKE (Zero Electron Kinetic Energy) Spectroscopy of Atoms and Molecules using Synchrotron Radiation

Yumio MORIOKA

Institute of Physics, University of Tsukuba

Zero electron kinetic energy (ZEKE) threshold photoelectron spectroscopy using Photon Factory multi-bunch VUV synchrotron radiation and a penetrating field threshold electron energy analyzer is explained here. The rotationally resolved photoelectron spectra of the ground and excited states of  $N_2^+$  are demonstrated as an example.

## 1. はじめに

## 1.1 ZEKE とは

ZEKE とは ZERo Kinetic Energy<sup>1)</sup> 又は Zero Electron Kinetic Energy<sup>2)</sup> の略でゼロ運動エネルギー電子を指している。電子の運動エネルギーがゼロということは測定において色々特徴がある。この運動エネルギーゼロ電子は電界の中で電気力線に沿って運動し、電気力線を設計することによって容易に誘導される。平行平板電極間に直流電場を印加すればその中では電極に向かって直進する。平板に電子集団の持つ断面と同じ大きさの穴を開けておけば、理想的には全ての電子を穴から通すことができる。また平行平板電極の一方の電極の穴から電場を浸み出させると、その浸み出した電場を作る電界によって、たやすくその穴に電子を誘導することができる。これらの性質は単一のエネルギーの電子を大量に収集し検出できることを意味する。また、この電子は電界がなければ、あまり動かないという特徴もあり、このことも利用されている。全立体角に放出する電子を収集するので、一部の立体角しか検出しない他の光電子分光法より非常に捕集効率がよいわけである。また、エネルギーが小さいということは飛行時間がかかるので、多少違ったエネルギーを持つ電子との識別が飛行時間差として顕著に現れ易く、高分解能の飛行時間電子エネルギー測定が可能である。これはエネルギー分解能の点で他の光電子分光法より有利な特徴である。すなわち、エネルギー

分解能が得やすい上に大量に収集できるわけである。

光のエネルギーとイオン化エネルギーが一致したとき、ゼロエネルギーの電子が放出される。光のエネルギーを変えながら、ゼロのエネルギーの電子が出てくるのを見張っていれば、イオン化のエネルギーが測定される。そういうことから、ZEKE はイオンのエネルギーおよびイオンの振動回転エネルギーの測定を通してイオンの構造解析と関連している。

## 1.2 しきい光電子分光と ZEKE 分光

しきい光電子 (Threshold Photo Electron: TPE)<sup>3-7)</sup> 分光は前に述べたゼロ運動エネルギー電子を検出しイオンのエネルギーや構造を解析する学問であるが、これは ZEKE 分光または ZEKE 光電子分光と呼ばれたときもある。しかし、現在は多少意味合いが違っている。しきい光電子分光 (TPE) では、極めてゼロに近いエネルギーの電子をそのまま実際に検出する。そのため、イオン化エネルギーより多少高いエネルギーのところにスペクトルのピークができる。現在呼ばれている ZEKE 分光という言葉は、はじめは TPE と区別がなく混同して用いられていたが、高い主量子数の Rydberg 状態をパルス電場でイオン化 (Pulse Field Ionization: PFI) して検出する方が高分解能を得ることができると判り、パルス電場による Rydberg 電子の検出による方法を意味するようになった<sup>8,9)</sup>。その

\* 筑波大学物理学系 〒305-0006 茨城県つくば市天王台 1-1-1  
TEL 0298-53-4337 FAX 0298-53-4337 E-mail yumi@sakura.cc.tsukuba.ac.jp

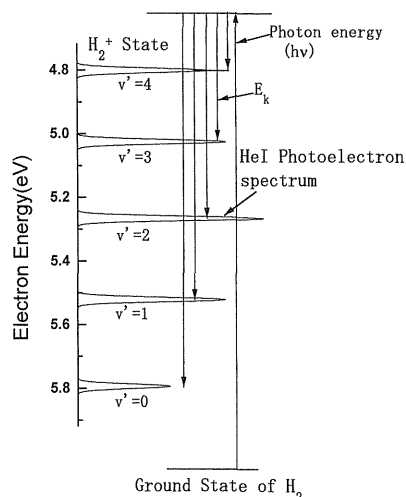


Figure 1. Photoelectron spectroscopy, typically employing a sharp He I resonance lamp fixed at 21.218 eV.

ため、PFI-ZEKE 分光と呼ばれることもあるが、単に ZEKE 分光とも呼ばれる。ZEKE 分光ではそのスペクトルのピークは Rydberg 状態の位置なので、多少エネルギーがイオン化準位より低いところに現れる。

### 1.3 ZEKE 分光に至るまで

30年近く前、ヘリウムの584 Å 共鳴線を用いて、気体の光電子が測定されたとき、その分解能は20 meV 程度であった<sup>10-12</sup>。その後、立体角型のしきい光電子分光が始まって<sup>3-7</sup>、10 meV の分解能で分子の振動スペクトルが測定できるようになり、それまで分解できなかった希ガス分子などの振動構造が観測できるようになった<sup>13-15</sup>。もちろん回転定数の大きい分子の回転スペクトルも見えてきた。その後、しきい光電子分光も、浸み出し電場型が登場し<sup>16-18</sup>、分解能と電子の捕集効率において飛躍的発展がなされた。分解能はほとんど分光器の性能で決まるところまでになり、しきい光電子の強度も、いろいろな理由から立体角型より10倍程度増加した。分解能も分光器の性能の向上と共に1 meV 程度まで改良された。また、今まではフランク-コンドン因子に支配されていたため強度が弱くて観測されなかった非常に振動数が高い状態まで観測されている<sup>18</sup>。この浸み出し電場型のしきい光電子分光も、立体角型より、エネルギーの純度はよいが、後で述べる hot 電子に対する除去率はまだ不十分だと言えた。

しきい光電子分光は、光源として真空紫外の連続光を必要とし、専らシンクロトロン放射が用いられているが、エネルギーが低い光源で測定できる対象に限ってレーザーが用いられている。レーザー光の発展と共に、当然であるが、レーザー分光の分解能は非常に良いので、しきい光電子分光の分解能も著しく良くなり、しばらくすると、もっと短波長の真空紫外光も得られるようになって、広いエネルギー領域で研究されている。レーザー光を用いた実験者

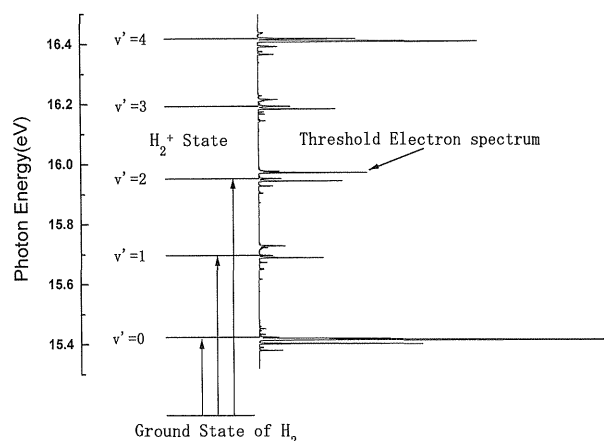


Figure 2. A schematic representation of threshold electron spectroscopy.

は、最初は、パルス電場で、実際のしきい光電子を引き込んで測定していたが、しばらくして、高い主量子数の Rydberg 状態の電子を、パルス電場でイオン化することによる光電子分光を新しく発見した<sup>19-24</sup>。1.1 で述べたように、このことにより、今ではこの方法を Pulse Field Ionization-Zero-Kinetic-Energy (PFI-ZEKE) 分光、又は単に ZEKE 分光と呼んでいる。最近のこのしきい光電子分光や ZEKE 光電子分光の進歩は、波長可変で高分解能高強度のシンクロトロンやレーザー光<sup>25-28</sup>の使用や光電子検出技術の発達に負うところが多い。シンクロトロンもレーザーも元々パルスではあるが、真空紫外レーザー光源は100 Hz 以下で使われることが多く、マルチバンチのシンクロトロンが100 MHz 以上であることから、周波数の違いによりお互いの実験方法は違っている。

通常の光電子分光 (PES) では、電子が高エネルギーの光の照射によって分子から放出される。放出された光電子の運動エネルギー ( $E_k$ ) は **Fig. 1** に見られるように、入射光子のエネルギー ( $h\nu$ ) よりイオン化エネルギー ( $I$ ) の分だけ小さい。すなわち、

$$E_k = h\nu - I.$$

光電子の運動エネルギーと光のエネルギーを測定することによってイオン化エネルギー、すなわち、イオンの固有状態が決定される。

通常のしきい光電子 (TPE) 分光は光子のエネルギーの関数としてのゼロエネルギー光電子の個数の測定である。**Figure 2** に水素分子の場合を例に取り、しきい光電子の出る仕組みを示す。全光子エネルギーが丁度イオン状態への遷移で吸収された場合放出された電子はゼロの運動エネルギーを持って放出される。イオン化しきい値を越えて光子エネルギーが増加するにつれて、ノンゼロの運動エネルギーを持った電子が生成される。つまり、イオン状態

への遷移エネルギーより大きい光子エネルギーでは、その値が違っても関わらず固有状態への遷移が起こり、残ったエネルギーは放出電子に運動エネルギーとして分配される。最も普通に使われるしきい光電子分析器は立体角型 (steradiancy type) と呼ばれ、例えば、直径  $d$  と長さ  $l$  のパイプ構造<sup>3-6)</sup>をしている。光イオン化領域に弱い電場を印加するとゼロエネルギー電子は1.1で述べたように、パイプの中を直進するので高い透過率をもつが、ある程度エネルギーを持った電子はパイプの壁に当たって取り除かれる。その透過率はパイプの直径と長さの比の2乗、 $(d/l)^2$  で表現される。しきい光電子ピークの半値幅は電場と  $d/l$  と光の分解能に依存する。どのようなエネルギーを持った電子でも  $(d/l)^2$  の割合は検出器に入ってくる。これは hot 電子の tail と呼ばれ、この分析器の弱点である。吸収強度が大きい自動電離状態の近くにイオンのエネルギー準位があるとその tail の性質がエネルギー分解能を劣化させると同時に光電子の同定の邪魔をする。この tail を除去するために、しきい光電子分析器の後ろに電子エネルギー分析器を付けたり、または光がパルスであれば、飛行時間法等を用いて hot 電子を除去する。電子エネルギー分析器をつける方法は、透過率が良くないことからシングルバンチ運転のシンクロトロン放射を用いた飛行時間法が優れている。

Hall 等はしきい光電子分光に、浸み出し電場型を用いたシンクロトロン放射を光源として素晴らしい成果を得た<sup>17)</sup>。彼らは、1.1で述べた浸み出し電場でゼロエネルギー電子を誘導し、そのすぐ後ろに置かれた2個のレンズ系の色収差と半球型電子エネルギー分析器により hot 電子を除去した。この一連の実験で、立体角型より浸み出し電場の方が高分解能高収集のスペクトルを得ることが判明した。更なる hot 電子の除去率を望むときは、シンクロトロンのシングルバンチ運転の時飛行時間法を併用する。これにより 1 meV の分解能が達成されている<sup>18)</sup>。

レーザー光を用いたしきい光電子分光は、hot 電子の除去のため、パルス光照射の後、適当な時間遅らせてイオン化領域にパルス電場を印加する。最初イオン化領域は電場がないので、しきい光電子はあまり動かないが、hot 電子は四方八方に分散して行き、たとえ検出器に向かってきたとしても、パルス電場により誘導されたしきい光電子とは到達時間が違うので、時間的に選別される。しかし stray 電場がない状態を実現することは、一般に表面電位を考慮だけでも難しいし、それに伴って、しきい光電子をイオン化領域に長い時間局在させておくことも難しくなる。その結果、しきい光電子の捕集効率は、減少する。レーザー光を用いたしきい光電子の研究者は<sup>19-21)</sup>、偶然、高主量子数  $n$  の Rydberg 電子の寿命が非常に長いことを発見し、この事実をイオン状態の観測に利用した。この高主量子数 Rydberg 電子は、stray 電場の影響を受けにくいので、光との衝突領域での局在時間が長い。stray 電場が小さい

と、しきい光電子はあまり動かないので、パルスイオン化により出てきた高主量子数 Rydberg 電子と区別されずに検出されるが、電場を極微量印加することによりしきい光電子を振るい落とすことにより、高主量子数 Rydberg 電子のみからの信号を選択することができ、エネルギー分解能が格段に改良される。実際は、電子を検出してもイオンを検出しても同じようなスペクトルが得られるが、しきい光電子の振るい落としが簡単か、イオンの振るい落としが簡単かの問題である。これらの実験で、分解能は  $1 \text{ cm}^{-1}$  以下となり、分子イオンの回転構造が簡単に見られるようになった。

上で述べた ZEKE 分光は、レーザーのパルス特性を利用して、そのパルス間隔は数マイクロ秒要求される。しかし波長領域が限られるレーザー光よりもシンクロトロン放射の方が広いエネルギー領域を使用できる。そこで、シンクロトロンのパルス特性を利用した、ZEKE 分光が始められた。最初は Bessey シンクロトロンを用いたもので<sup>29,30)</sup>、その後、ALS シンクロトロンのアンジュレーター光を用いて、Ng 等のグループが 6 m 直入射分光器と立体角型しきい光電子分析器を用いて  $1 \text{ cm}^{-1}$  の分解能のスペクトルを得た<sup>31-36)</sup>。我々のグループでは、シンクロトロン放射と、しみ出し電場型しきい光電子分析器を用いて、彼らと同等の分解能を得ている<sup>37)</sup>。

#### 1.4 イオンのエネルギー準位が中性のものより決め難い理由

イオン原子やイオン分子の構造やスペクトルは、その中性のものとは著しく違う場合が多い。さらに重要なことは1つの分子から1電子を取り去るとその反応性が著しく変化し、時には不安定状態になり解離してしまったり、逆に安定になったりする。そういう意味で、イオンの研究は中性のものと同様重要である。中性の分子のスペクトルは、基底状態はもとより励起状態の場合も  $10^{-4} \text{ cm}^{-1}$  程度の分解能で測定されている場合<sup>38)</sup>もあるが、イオンの分光はいろいろな理由で非常に難しいのでそのような分解能は得られない。困難の元は中性原子分子に比べて、イオン状態への遷移エネルギーの不確かさにある。この困難を説明するために中性分子内で起こる遷移と中性からイオンへの遷移を比較してみる。ここでは、遷移を摂動による、ある系のある状態から他の状態への変化と単に定義する。中性分子におけるそのような遷移は2つの定常状態間のエネルギーに等しい離散的エネルギーを吸収したときに起こる。光吸収実験の場合、適当な周波数の光が、2つのエネルギー準位間の遷移を、選択則とフランク-コンドン因子に従って起こす。このエネルギー準位は量子化されていて厳密に決まっている。原子や分子の遷移エネルギーに光のエネルギーが一致しなければ、何の遷移も起きない。この状況は中性からイオンへの遷移を起こすときと重大な違いがある。すなわち、イオンのエネルギー状態も量子化され

ているが、イオン化の過程は過剰なエネルギーを放出電子のエネルギーとして出すことができる。2つの定常状態準位間のエネルギー差を越えて連続的に、吸収されたエネルギーが遷移を起こすことができる。そのため、電子またはイオン信号は最低イオン化エネルギーの上なら連続的にどこでも発生し、すべての遷移に対して累積するし、しかも一般的に構造がない。このバックグラウンド信号を取り除きイオンの固有状態からの信号を見つけるには上に述べた、ゼロ運動エネルギー電子のみの検出が必要である。

新しいテクニックである ZEKE 分光は以前の光電子分光で気がつかなかった特徴を利用して、中性原子分子分光と同じ分解能でイオンエネルギースペクトルを再現する。

### 1.5 ZEKE 分光の基礎

ZEKE 分光を理解するためには Rydberg 状態についての基礎的な概念が必要である。Rydberg 状態は原子のバレンスシェル (valence shell) のかなり外側のシェルに属する原子軌道への電子の励起によって作られる。束縛電子状態の Rydberg 準位はエネルギーの増加とともにお互いに接近し、ついにイオン化連続状態に合流する。Figure 3 に水素原子の Rydberg 状態が示される。分子の場合、普通のイオン化ポテンシャルにつながる系列の他に、各々の分子イオンの電子、振動および回転状態はそれ自身の Rydberg 状態を持っている。

Rydberg 状態は電場によりイオン化する。これは、古典論で考えると、イオン核と電子との間のクーロンポテンシャル ( $-e^2/r$ ) と電場 ( $E$ (V/cm)) によるポテンシャル ( $eEr$ ) が重なりポテンシャルに極大値が出来て、そこから電子が漏れるためである。この極大点はイオン化レベルから  $6\sqrt{E}$  cm<sup>-1</sup> 低いので、この値より高い Rydberg 状態はイオン化する。

新しく発見された驚くべき効果は高量子数  $n$  Rydberg 状態が予想を超える安定性を持ち、イオン化連続状

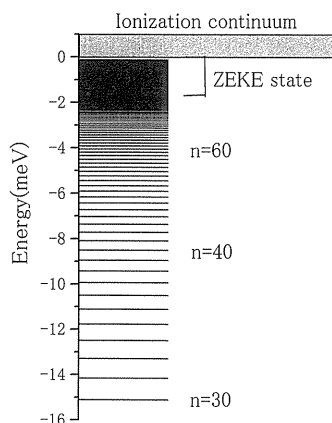


Figure 3. A schematic representation of a Rydberg progression converging toward an ionization threshold and extending into the ionization continuum.

態に続く安定領域 (Islands of stability)<sup>39,40</sup>として考えることができるということである。これらの高  $n$  Rydberg 状態は非常に接近して存在するので、特に、安定化された Rydberg 状態と呼ばれることもあり、これをここでは ZEKE 状態と呼ぶ。ZEKE 技術を可能にしているこれらの高  $n$  Rydberg ZEKE 状態には2つの特異な性質がある。1つ目は、光による遷移が、バレンス状態に残っている電子よりもイオン核から数千倍遠いところにある ZEKE 状態の電子を生成すること。それ故、電子とイオン核との相互作用は非常に小さい。イオン核はそれ自身イオン固有状態にあり、電子は単にゆっくり回る観測者の様にはたらく。この電子は高  $n$  Rydberg 軌道からゼロエネルギーを持って逃げ出すことが出来るぎりぎりのしきいにいる。完全なイオンの状態とこれらの状態の区別は、イオン核と軌道電子が中性種として一緒にいるか、いないかである。

2番目は、高  $n$  Rydberg 状態は大変安定であり、それで非常に長い時間生き残る。1988年に Reiser 等<sup>19</sup>)によって発見された高  $n$  Rydberg 状態の長寿命は予期されないものであった。と言うのも、それは普通低量子数  $n$  Rydberg 状態の寿命から期待する  $n$  の3乗則から2桁ほどずれていて、新しい何らかの効果が有るらしい事がわかった。これらの状態の安定性は高  $n$  Rydberg 状態、すなわち、イオン化しきい値に極端に近くにある状態にのみ作用する外部摂動によるものと分かった。この狭い幅の状態を選択することが ZEKE 分光の高分解能を達成しているものである。

高  $n$  Rydberg 状態が  $n$  の約5乗に比例するという点に関しては、いろいろ研究されている<sup>2)</sup>。Rydberg 状態は一般に  $n$  の約3乗に比例すると言われている。たとえば水素原子の  $np$  状態の放射寿命は約  $4.0 \times 10^{-10} n^3$  と計算されている<sup>2)</sup>。この計算では、 $n=200$ で1m秒以上となる。次に、Rydberg 状態の崩壊の主なものである、前期解離や自動電離を考える。これらの崩壊による寿命が  $n$  の約3乗に比例するという事は次のように理解される。前期解離や自動電離は、それが起こる領域はイオン核の中であり、Rydberg 電子がそのイオン核にきたときある確率で起こると考える。さらに、Rydberg 電子がイオン核に接近できるのは Bohr 周波数  $6.6 \times 10^{15} n^{-3} \text{s}^{-1}$  と考える<sup>2)</sup>。イオン核に近づいた時の前期解離や自動電離をする確率が  $n$  に依存しないと仮定すると、寿命は Bohr 周波数の逆数すなわち  $n$  の3乗に比例する。Rydberg 電子のうちイオン核に接近できるのは低い方位量子数  $l$  を持つもので、 $l=3$  以上は考える必要はない。次に、寿命が延びる理由がいろいろ考えられているが、1つはシュタルク効果によって説明される。微少な印加電圧によって生じるシュタルク効果により高  $n$  Rydberg 状態は方位量子数  $l$  の混合が起きる。例えば、水素原子の場合、縮退していた  $n$  個の状態が電場により縮退が解け、シュタルク状態の1つは次の式のような波動関数に変化すると考えられる<sup>2)</sup>。

$$\Psi_{\text{stark}} = (1/\sqrt{n}) (\Psi(s) + \Psi(p) + \Psi(d) + \Psi(f) + \Psi(l) \dots)$$

このような状態が  $n$  個あるので、吸収の量は変化しないが、それぞれのシュタルク状態は、前期解離や自動電離を起こすものが  $\Psi(p)$  の部分だけだと考えると確率は  $1/n$  となる<sup>2)</sup>。その結果寿命は  $n$  倍となる。水素原子以外の場合の  $s$  や  $p$  状態は、量子欠損が大きいので、 $d$  やその他の状態とエネルギーが縮退しているわけではないが、一般に ZEKE 分光で扱う Rydberg 状態は  $n$  が 200 程度なので、他の  $n$  の状態と混合する。 $s$  状態で量子欠損が 1 の場合は、 $n$  が 1 だけ違った状態と混合する。

我々が、電極に印加する電場は普通一様なので、磁気量子数  $m$  が違う状態は混合しない。しかし近くに多量のイオンが存在するときは、電場は一様とは言えないので、 $m$  による混合が起こる。イオンの密度による寿命の変化は確認されている<sup>39)</sup>。この  $m$  混合により寿命がさらに  $n$  倍になるといわれる。

## 2. 実験と実験装置

### 2.1 ZEKE 分光の仕組み

ZEKE 分光はそれが 2 段階技術である点で他の光電子分光と違っている。この 2 段階の始めは、狭いエネルギー幅の長寿命高  $n$  Rydberg 中性種をバックグラウンドの hot 電子と短寿命の低  $n$  Rydberg 状態から分離し、つぎに、高  $n$  Rydberg 中性種のパルスイオン化を行う。多くの場合 ZEKE 電子の分離と検出は ZEKE 電子の放出を通して生成されるイオンの分離と検出と等価ある。後者の技術は質量選択の有利さが加わるが、普通低分解能である。

よく使われるイオン検出に重きを置く ZEKE 実験装置<sup>40)</sup>では、中性分子ビームがイオン化領域に入ってきて、そこで、光の照射を受ける。レーザー光の場合、励起は 2 光子以上で行われることが多く、ベンゼンなどの場合は 1 光子で選択された中間状態に励起され、2 光子目で Rydberg 状態を通して波長掃引される。その時同じ波長の 2 光子の吸収でイオンができることもある。長い寿命の Rydberg 中性種から直接イオンの分離は弱い電場が印加された 2 枚の電極の間で始まる。その電場はイオンを取り除くが中性種はそのまま電極板の中央に開いた穴をキャリアガスのスピードで通過する。次の 2 枚の電極に早い立ち上がりの高い正電場パルスが印加される。この電場は中性種をイオン化しさらに質量分析器へ導く。観測されるイオン信号は長い漂流時間を生き残った Rydberg 状態の電場イオン化により出てきたものである、すなわち ZEKE 状態から来たものである。

### 2.2 シンクロトロン の Dark Gap を利用した ZEKE 分光

シンクロトロン放射は、シングルバンチ運転で概ね 1 マイクロ秒間隔、マルチバンチ運転で数ナノ秒間隔のパル

ス光である。レーザー光がミリ秒間隔で hot 電子を拡散させることができるのと比較して、このシンクロトロン放射光は、ZEKE 分光にはあまり向かないように見えた。しかし、Ng 等は次のように考えた<sup>41)</sup>。電子シンクロトロンでは、電子軌道の安定のために、Dark Gap と呼ばれる電子が入っていないバンチ領域を設けている。この Gap の所にパルス電場を印加する。そのパルス電場の印加の前にできた電子は充分拡散して光と衝突した場所から外れたところにいるので、パルス電場を印加されると、パルスイオン化されて出てきた Rydberg 電子と場所のずれの分だけ違ったポテンシャルエネルギーを受ける。そのため、お互いに違ったエネルギーとなりエネルギー分析器で分別される。彼らは、立体角型しきい光電子分析器と半球型電子エネルギー分析器をつなげて、様々な気体について ZEKE 分光を行っている<sup>31-36)</sup>。

我々は、自動電離状態からの hot 電子を極力押さえる目的と電子の捕集効率を上げるため、立体角型の代わりに浸み出し電場型しきい光電子分析器と半球型電子エネルギー分析器をつなげて、同じような実験を行った。Figure 4 に我々が用いている ZEKE 分光の装置図<sup>42)</sup>を、Fig. 5 に PF 放射光施設のシンクロトロン の時間構造<sup>37)</sup>を示す。30 ミクロンの径をもつノズルから噴射された試料ガスと光が衝突して Rydberg 状態が生成される。この原子また分子は、Dark Gap に印加されたパルス電場によりイオン化する。VO かけられた 100 ボルト程度の DC 電場がイオン化領域に浸み出し、PFI-ZEKE 電子を 2 段のレンズ系に引き込む。このレンズ系は色収差があるので、PFI-ZEKE 電子だけ収束し小さいスリットを通過できるように設計されている。レンズ系を通過した電子はさらに半球型電子エネルギー分析器で、エネルギー選別される。PFI-ZEKE 電子はパルス電場と同期していて、光照射の瞬間にイオン化して出てきた電子とは飛行時間によっても相当選別される。但し、電子のエネルギーが低い時は、あまり拡散されずパルス電場で引き込まれ ZEKE 電子と近い時間に到達する。我々の実験では、浸み出し電場とは別

#### Penetrating field electrostatic analyzer

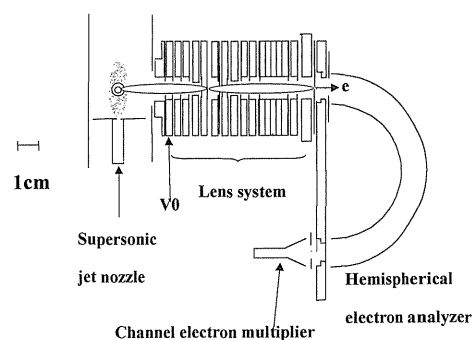


Figure 4. A schematic diagram of the penetrating-type ZEKE spectrometer. Electric pulse is applied to the VO plate.

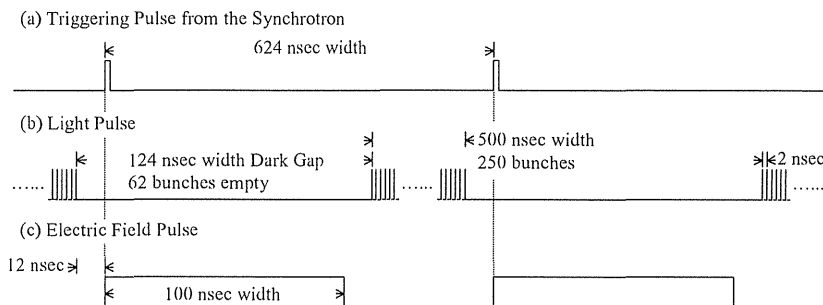


Figure 5. A schematic diagram of the timing structure. (a) The synchrotron storage ring triggering pulses act as a timer. (b) The V.U.V. light bunches in the multi bunch mode. (c) The electric field pulses.

に多少弱い直流電場を印加しておき常時不必要な電子を観測点から追い払うようにしている。ガスがノズルからの噴射であるので、観測点は実は光の照射位置より先方になっている。PFの放射光の周期は624 n秒で、Dark Gapは124 n秒である。パルス電場は60から100 n秒の幅で電圧は0.6から1 Vの間である。パルス電場の時間幅は、電子がイオン化領域を通過できれば十分なので、この程度で十分である。この電場の時間が長いと、すぐ前の時間にできた電子が多量に入ってくる。パルス電圧は高いほど、ZEKE領域が広くなり収量が増える原理であるが実際には、しきい光電子分析器の性能が落ちてむしろ収量は減少する。Figure 6に、Ar原子の $2P_{3/2}$ 近傍の条件が違ふ場合の3つスペクトルがイオンの収量スペクトルと同時に示される。下段の図は通常のしきい光電子スペクトルである。786.6 Åにある11 s'の自動電離状態のピークがかなり残っていることが判る。中段の図はZEKEスペクトルであるが、パルス電場の印加するタイミングが悪いときのものである。このときは、出来た電子があまりエネルギーに関係なく検出器に入ってくる。上段の図はパルス電場のタイミングが合ったときで、すなはちdark-gapに丁度パルスがはまったときで、非常に純度がよいスペクトルとなっている。スペクトルの幅は約 $2 \text{ cm}^{-1}$ で、ほぼ分光器の分解能と同じである。また、11 s'の自動電離状態からのhot電子も、しきい光電子と比較して1000分の1に減少している。

Figure 7の上段にアルゴン分子のPFI-ZEKEスペクトル<sup>37)</sup>を示す。希ガス分子の実験では、そのZEKE強度は小さいので、分光器のスリットを多少広げて観測している。そのため、Fig. 6のAr原子のスペクトルほどは分解能は良くない、またS/N比も良くない。図の下段は通常のしきい光電子スペクトルとイオンの同時計測を行ったものである。振動数 $\nu=10$ のバンドでPFI-ZEKEの方が純度よいことがはっきりわかる。

アルゴン分子については、Signorell等<sup>43)</sup>がレーザーを用いてもっとよい分解能で回転構造まで測定を行っている。

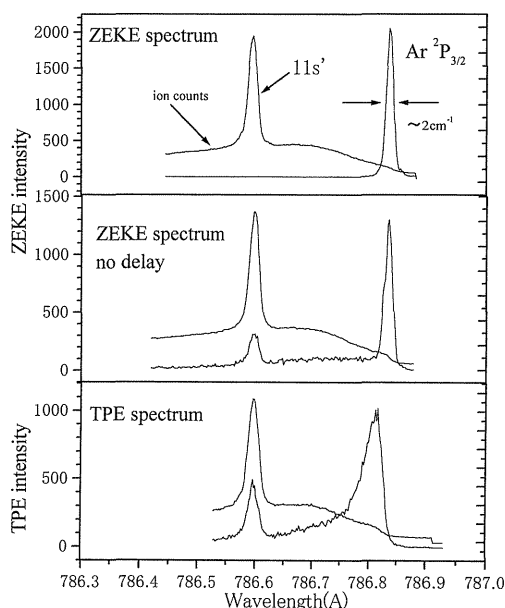


Figure 6. Spectra of  $\text{Ar}^+$  of three different types. (upper) ZEKE spectrum of  $\text{Ar}^+$ . (middle) ZEKE spectrum without delay. (bottom) Threshold electron spectrum.

### 3. $\text{N}_2$ 分子について

簡単な2原子分子は、分子計算の最も簡単な標準であり、エネルギー、および吸収断面積の計算が数多くなされている。実験では、Ng等が $\text{O}_2$ 、 $\text{CO}$ および $\text{H}_2$ <sup>31-36)</sup>について、回転分解ZEKEスペクトルを測定して、詳細な解析を行っている。我々は、最近、 $\text{N}_2$ について回転分解ZEKEスペクトルを測定したので、これについて少し詳しく解説したい。

#### 3.1 $\text{N}_2^+$ の基底状態

$\text{N}_2$ の基底状態から、イオンの基底状態への回転励起は $\text{H}_2$ の場合と同じように $1\Sigma_g$ から $2\Sigma_g$ への遷移なので、角運動量は偶数だけジャンプできる<sup>44,45)</sup>。よって、M、O、Q、SおよびUブランチが主なものである。Figure 8の下段に我々が観測した $\text{N}_2$ のZEKEスペクトルを示す。この状態についてはMerktとSoftley<sup>46)</sup>がレーザー光を用いて

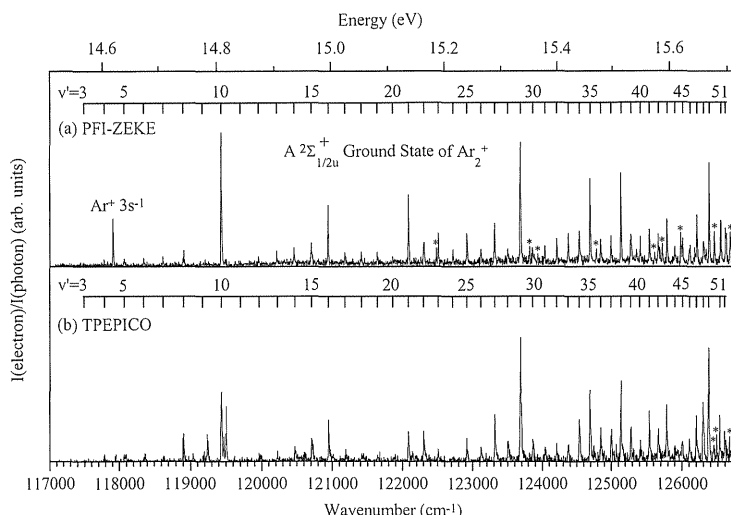


Figure 7. (a) The PFI-ZEKE spectrum of the  $A\ 2\Sigma_{1/2u}^+$  ground state of  $Ar_2^+$ . (b) The TPEPICO spectrum of the  $A\ 2\Sigma_{1/2u}^+$  ground state of  $Ar_2^+$ . (\*) The two-body associative ionization structure.

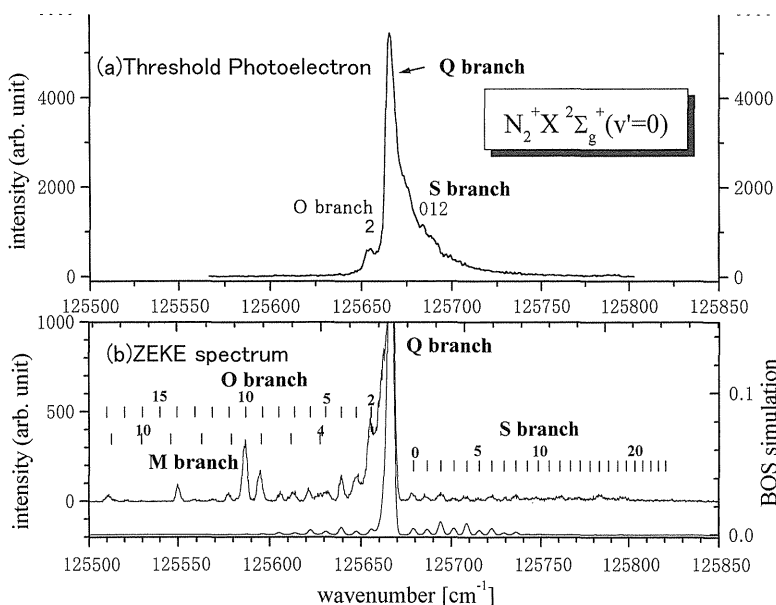


Figure 8. (Upper) Threshold electron spectrum of nitrogen ( $N_2^+ X\ 2\Sigma_g^+(v^+=0) \leftarrow N_2 X\ 1\Sigma_g^+(v^+=0)$ ). (Lower) PFI-ZEKE photoelectron spectrum recorded with an extraction field of 0.8 V/cm between the dark gap of PF synchrotron.

観測し詳しい解説がある。我々のスペクトルも彼らとほとんど同じ分解能であるが、我々の方がジェットノズルを用いている分、回転温度が低くシンプルである。

$N_2$  イオンの基底状態の He 584 Å による光電子スペクトル (PES) は多くの研究者により測定されている<sup>44)</sup>。その中で、回転状態の情報を得る目的のものがいくつかある。低い分解能で得られたスペクトルの deconvolution<sup>47,48)</sup>による回転分布の解析と、高い分解能によるものがある<sup>49)</sup>。どちらの論文でも、 $N_2^+ X\ 2\Sigma_g^+(v^+=0) \leftarrow N_2 X\ 1\Sigma_g^+(v^+=0)$  のスペクトルにおいて Q ブランチが主であるが、S ブランチと O ブランチがかなりの割合出現し、また、S ブランチの方が O ブランチよりわずかに強いと

述べている<sup>48)</sup>。我々が観測した ZEKE スペクトルは、これらの He 584 Å による PES とはあまり似ていなくて、自動電離状態による影響をかなり受けていることがわかる。O ブランチが S ブランチより異常に強いが、これは field-induced 回転自動イオン化によるといわれている<sup>46)</sup>。図の下方に BOS 理論<sup>50)</sup>によるシミュレーションが示される。お互いの強度分布が一致しているとはいえない。Figure 8 の上段は、通常のしきい光電子スペクトルであるが、ZEKE スペクトルより低温で測定されているので、簡単には比較できないが、お互いに非常に違っている。しきい光電子スペクトルでは、どうしても高エネルギー側に tail を引くので S ブランチが隠れてしまうが、その点 ZEKE

スペクトルでははっきりと見えている。

振動準位  $v'=1$  ( $N_2^+ X^2\Sigma_g^+(v'=1) \leftarrow N_2 X^1\Sigma_g^+(v''=0)$ ) についても測定された。これは **Fig. 9** に見られる。この準位のスペクトルも  $v^+=0$  の場合と同じように、上段のしきい光電子スペクトルとはあまり似ていない。ZEKE スペクトルで、S ブランチの回転量子数  $J''=10$  のところと U ブランチの  $J''=10$  のところが異常に強度が強いが、この近傍に吸収が強い自動電離状態が存在するためである。しきい光電子スペクトルでは、hot 電子の tail が残っているので、自動イオン化状態の影響を強く受けて、自動イオン化状態の吸収のピークにスペクトルのピークが現れている。

しきい光電子スペクトルは、ZEKE スペクトルを含めて、通常 PES と似ていない。これは単一のエネルギーの光で行う PES と違って、しきい光電子スペクトルへの自動電離状態の影響が光のエネルギー毎に違うためである。どのように自動電離の影響を受けているかは、自動電離状態の同定が正確に行われなければわからないが、自動電離状態は連続状態の中に埋もれていて、観測されてもスペクトルの幅が広く、尚かつたくさんのピークが重なっている場合が多いので、同定は難しい。現在、どの状態が ZEKE スペクトルに影響し、また影響しないかというような選択則はあるが、自動電離状態の回転スペクトルが分解された観測があまりされていないので、実験事実の解析は回転準位の同定すなわち、回転定数又は原子核間距離の同定以上は進まない。

### 3.2 $N_2^+$ の B 状態

このエネルギー領域はレーザー光の不得意なところらしくこの状態の測定はまだない。**Figure 10** の下段に  $N_2^+$  の

B 状態の ZEKE スペクトルと BOS シミュレーションの結果が見られる。B 状態は  $^2\Sigma_u^+$  なので、すなわち基底状態 gerade と違って ungerade なので、回転遷移は奇数のジャンプが許される<sup>44,45</sup>。P と R ブランチが主で、N と T ブランチが弱いながら出現している。Baltzer 等<sup>49</sup> の HeI584 による PES を図の上段に同じエネルギースケール

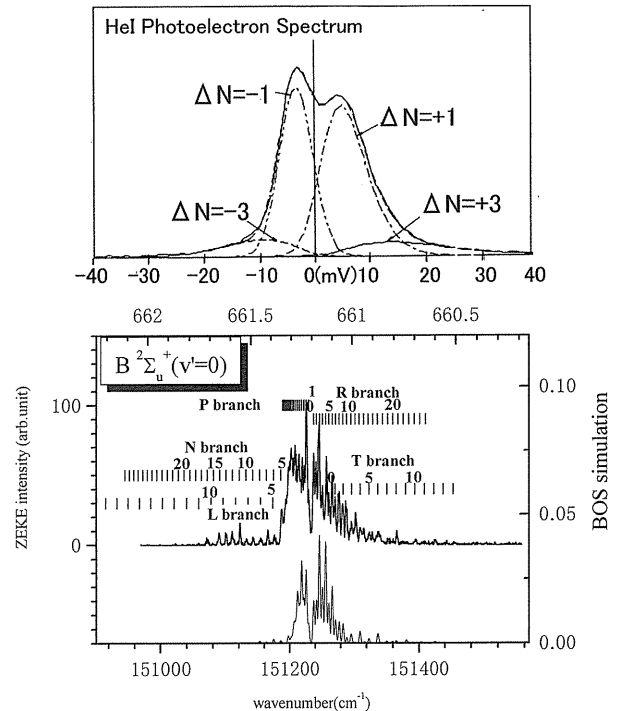


Figure 10. (Upper part) HeI 584 Å photoelectron spectrum of ( $N_2^+ B^2\Sigma_u^+(v^+=0) \leftarrow N_2 X^1\Sigma_g^+(v''=0)$ ) by Baltzer et al.<sup>49</sup>. (Lower part) PFI-ZEKE photoelectron spectra of nitrogen ( $N_2^+ B^2\Sigma_u^+(v^+=0) \leftarrow N_2 X^1\Sigma_g^+(v''=0)$ ) recorded with an extraction field of 0.8 V/cm between the dark gap of PF synchrotron.

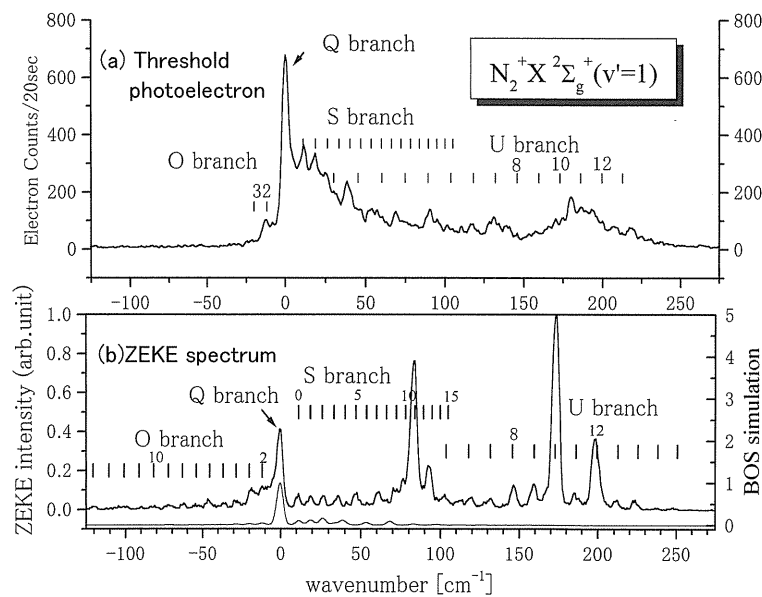


Figure 9. (Upper) Threshold electron spectrum of nitrogen ( $N_2^+ X^2\Sigma_g^+(v^+=0) \leftarrow N_2 X^1\Sigma_g^+(v''=0)$ ). (Lower part) PFI-ZEKE photoelectron spectrum recorded with an extraction field of 0.8 V/cm between the dark gap of PF synchrotron.



で示してある。分解能に格段の差があることと、回転状態の分布が ZEKE で特に不規則であることがよくわかる。Baltzer 等<sup>49)</sup>のシミュレーションでは、 $\Delta N=+1$  (R ブランチ) が  $\Delta N=-1$  (P ブランチ) より20%程度強度が強く、 $\Delta N=3$  と  $\Delta N=-3$  (N と T ブランチ) の強度は  $\Delta N=-1$  の22%であった。このエネルギー領域は吸収強度に特に目立ったピークはないので、ZEKE スペクトルの不規則性は良く理解できない。隠された自動電離状態の影響であるとは判らない。

### 3.3 $N_2^+$ の C 状態

Figure 11に  $N_2^+$  の C 状態の ZEKE スペクトルが見られる。C 状態は B 状態と同じように  $^2\Sigma_u^+$  なので、回転遷移は奇数のジャンプが許される。このエネルギー領域は、 $N_2^+$  の解離極限近傍で、A, B, X 状態の高い振動準位が密集しているので、同定は困難であるが、T ブランチが非常に強いのが特徴である。図の下に BOS シミュレーションを示してあるが、あまり合っていない、というか殆ど合っていない。このスペクトルは1日かけて測定されたが、それでもまだ s/n 比は不十分である。このエネルギー領域は、A, B, X 状態の正確なポテンシャルエネルギーを描く上で、高い振動状態の回転準位の測定が待たれるところであるが、まだ現在の偏向シンクロトロン光では光の強度が不足していると言える。

## 4. おわりに

シンクロトロン放射を高分解能分光器と併用して実験を

しても、レーザー光の分解能にはかなわないので、これからの見通しは暗いと言われる。今のところエネルギー領域を自由に選択できる長所が残っているが、レーザーの発展次第では、この牙城も崩されるかもしれない。しかし、どちらにしろ、後世のために長い年月にたえる正確なデータを残さなければならないと考えている。特に大気中の成分である  $N_2$  や  $O_2$  また  $H_2O$  等のエネルギー値はイオンのものも含めて最も重要なデータである。

ZEKE 分光の分野の歴史は10年程度ではあるが、今や ZEKE 分光器は世界の研究室で見られる。ZEKE 高分解能技術はイオンや陰イオンの、また、間接的に原子分子の中性種や化学と生物学にとって興味があるクラスターの研究に使われている。なお、ZEKE 分光についての文献の目録は、ドイツのミュンヘン工科大学の Schlag 教授が作成したものがあり、インターネットで題目を含めて次のアドレスで見ることができる。<http://eos.phys.chemie.tu-muenchen.de/zeke/zekelist.html> です。

ここで示された実験結果は、PF の吉井裕君、筑波大学の尾沼猛儀君、伊藤洋輔君、石島博君、青戸智浩君および早石達司先生と共に測定したものである。この解説を書くに当たって、特に青戸智浩君には資料作成で手伝ってもらい感謝します。

## 参考文献

- 1) L. A. Chewter, K. Müller-Dethlefs and E. W. Schlag: Chem. Phys. Lett. **135**, 219 (1987).
- 2) W. A. Chupka: J. Chem. Phys. **98**, 4520 (1993).
- 3) D. Villarejo, R. R. Herm and M. G. Inghram: J. Chem. Phys.

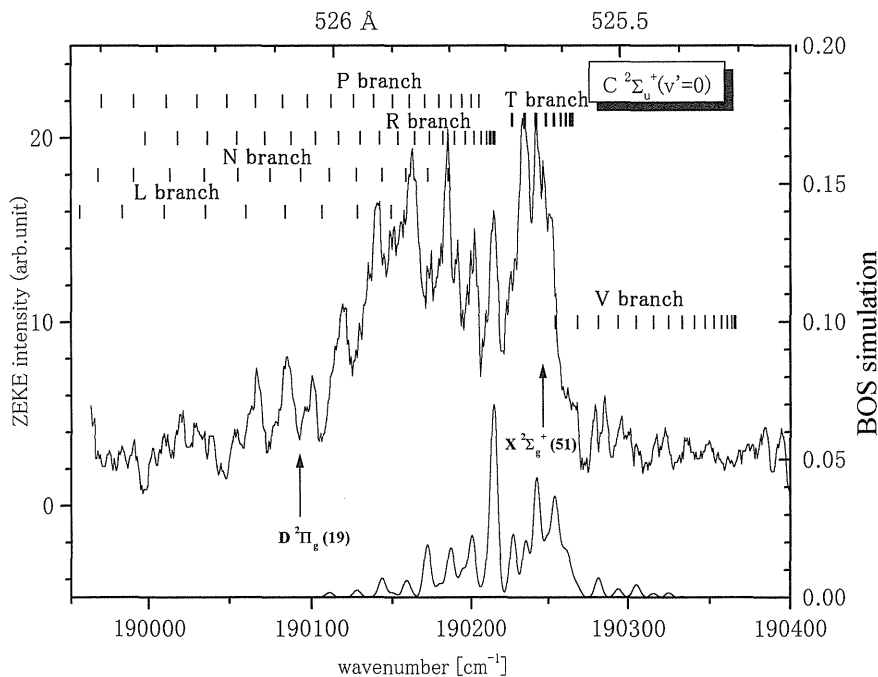


Figure 11. PFI-ZEKE photoelectron spectra of nitrogen ( $N_2^+ C^2\Sigma_u^+(v^+=0) \leftarrow N_2 X^1\Sigma_g^+(v^-=0)$ ) recorded with an extraction field of 0.8 V/cm between the dark gap of PF synchrotron.

- 46, 4495 (1967).
- 4) W. B. Peatman, T. B. Borne and E. W. Schlag: Chem. Phys. Lett. **3**, 492 (1969).
  - 5) T. Baer, W. B. Peatman and E. W. Schlag: Chem. Phys. Lett. **4**, 243 (1969).
  - 6) R. Spohr, P. M. Guyon, W. A. Chupka and J. Berkowitz: Rev. Sci. Instrum. **42**, 1872 (1971).
  - 7) P. M. Guyon, R. Spohr, W. A. Chupka and J. Berkowitz: J. Chem. Phys. **65**, 1650 (1976).
  - 8) K. Müller-Dethlefs and E. W. Schlag: Annu. Rev. Phys. Chem. **42**, 100 (1991).
  - 9) W. Habenicht, G. Reiser and K. Müller-Dethlefs: J. Chem. Phys. **95**, 4809 (1991). and references therein.
  - 10) D. W. Turner, C. Baker, A. D. Baker and C. R. Brundle: Molecular Photoelectron Spectroscopy (Wiley, London, 1970).
  - 11) J. W. Rabalais: Principle of Ultraviolet Photoelectron Spectroscopy (Wiley, New York, 1977).
  - 12) K. Kimura, S. Katsumata, Y. Achibi, T. Yamazaki and S. Iwata: Hand-book of He I Photoelectron Spectra of Fundamental Organic Molecules (Halsted, New York, 1981).
  - 13) Y. Morioka, M. Ogawa, T. Motsumato, K. Ito, K. Tanaka and T. Hayaishi: J. Phys. **B24**, 791 (1991).
  - 14) Y. Lu, T. Matsui, K. Tanaka, K. Ito, T. Hayaishi and Y. Morioka: J. Phys. **B25**, 5101 (1992).
  - 15) Y. Morioka, H. Masuda, Y. Lu, K. Tanaka and T. Hayaishi: J. Phys. **B25**, 5343 (1992).
  - 16) G. C. King, M. Zubek, P. M. Rutter and F. H. Read: J. Phys. **E 20**, 440 (1987).
  - 17) R. I. Hall, A. McConkey, K. Ellis, G. Dawber, L. Avaldi, M. A. MacDonald and G. C. King: Meas. Sci. Technol. **3**, 316 (1992).
  - 18) Y. Morioka, Y. Lu, T. Tanaka, H. Yoshii and R. I. Hall: J. Chem. Phys. **104**, 9357 (1996).
  - 19) G. Reiser, W. Habenicht, K. Müller-Dethlefs and E. W. Schlag: Chem. Phys. Lett. **152**, I19 (1988).
  - 20) K. Müller-Dethlefs and E. W. Schlag: Annu. Rev. Phys. Chem. **42**, 109 (1991).
  - 21) K. Müller-Dethlefs, M. Sander and E. W. Schlag: Z. Naturforsch. Teil **A 39**, 1089 (1984).
  - 22) High Resolution Laser Photoionization and Photoelectron Studies, edited by I. Powis, T. Baer and C. Y. Ng: Wiley Series in Ion Chemistry and Physics, edited by T. Baer, C. Y. Ng and I. Powis (Wiley, Chichester, 1995).
  - 23) K. Müller-Dethlefs, E. W. Schlag, E. R. Grant, K. Wang and V. McKoy: Adv. Chem. Phys. **90**, I (1995).
  - 24) E. W. Schlag: ZEKE Spectroscopy (Cambridge University Press, Cambridge, 1996).
  - 25) Vacuum Ultraviolet Photoionization and Photodissociation of Molecules and Clusters, edited by C. Y. Ng (World Scientific, Singapore, 1991).
  - 26) J. W. Hepburn: in Ref. **25**, p. 435.
  - 27) A. H. Kung and Y. T. Lee: in Ref. **25**, p. 487.
  - 28) J. W. Hepburn, in Laser Techniques in Chemistry, edited by A. Meyers and T. R. Rizzo (Wiley, New York 1994).
  - 29) E. Waterstradt, R. Jung, H.-J. Dietrich and K. Müller-Dethlefs: Rev. Sci. Instrum. **64**, 3104 (1993).
  - 30) K.-M. Weitzel and F. Götthe: Chem. Phys. Lett. **251**, 295 (1996).
  - 31) C.-W. Hsu, K. T. Lu, M. Evans, Y. J. Chen, C. Y. Ng and P. Heimann: J. Chem. Phys. **105**, 3950 (1996).
  - 32) M. Evans, C. Y. Ng, C.-W. Hsu and P. Heimann: J. Chem. Phys. **106**, 978 (1997).
  - 33) C.-W. Hsu, K. T. Lu, M. Evans, Y. J. Chen, C. Y. Ng and P. Heimann: J. Chem. Phys. **105**, 3950 (1996).
  - 34) C.-W. Hsu, P. Heimann, M. Evans, S. Stimson, P. T. Fenn C and Y. Ng: J. Chem. Phys. **106**, 8931 (1997).
  - 35) C.-W. Hsu, M. Evans, S. Stimson and C. Y. Ng: J. Chem. Phys. **108**, 4704 (1998).
  - 36) M. Evans and C. Y. Ng: J. Chem. Phys. **111**, 8879 (1999).
  - 37) T. Onuma, H. Yoshii, H. Ishijima, Y. Itou, T. Hayaishi and Y. Morioka: J. Mol. Spectros. **198**, 209 (1999).
  - 38) W. A. Majewski, J. F. Pfansiel, P. F. Plusquellic and D. W. Pratt: Laser Techniques in Chemistry, Techniques of Chemistry Series, Vol. XXIII, Wiley, New York, 1995, pp101-147.
  - 39) A. Held and E. W. Schlag: Laser Chem. **18**, 13 (1998).
  - 40) A. Held and E. W. Schlag: Acc. Chem. Res. **31**, 469 (1998).
  - 41) C.-W. Hsu, M. Evans, C. Y. Ng and P. Heimann: Rev. Sci. Instrum. **68**, 1694 (1997).
  - 42) R. I. Hall, Y. Lu, Y. Morioka, T. Matsui, T. Tanaka, H. Yoshii, T. Hayaishi and K. Ito: J. Phys. B, **28**, 2435 (1995).
  - 43) R. Signorell and F. Merkt: J. Chem. Phys. **109**, 9762 (1998).
  - 44) R. N. Dixon, G. Duxbury, M. Morani and J. Rostas: Mol. Phys. **22**, 977 (1971).
  - 45) J. H. D. Eland: Molecular Photoelectron Spectroscopy (Butterworths, London, 1950).
  - 46) F. Merkt and T. P. Softley: Phys. Rev. A **46**, 302 (1992).
  - 47) Y. Morioka, H. Hanada, K. Kihara, S. Hara and M. Nakamura: J. Phys. B, **18**, 1369 (1985).
  - 48) J. D. Allen, Jr and F. A. Grim: Chem. Phys. Lett. **66**, 72 (1979).
  - 49) P. Baltzer, L. Karlsson and B. Wannberg: Phys. Rev. **A46**, 315 (1992).
  - 50) A. D. Buckingham, B. J. Orr and J. M. Sichel: Phil. Trans. Roy. Soc. Lond. **A268**, 147 (1970).

## きいワード

(ZEKE) ZEKE とは ZERo Kinetic Energy 又は Zero Electron Kinetic Energy の略でゼロ運動エネルギー電子を指している。光のエネルギーとイオン化エネルギーが一致したとき、ゼロエネルギーの電子が放出される。光のエネルギーを変えながら、ゼロのエネルギーの電子が出てくるのを見張っていれば、イオン化のエネルギーが測定される。そういうことから、ZEKE はイオンのエネルギーおよびイオンの振動回転エネルギーの測定を通してイオンの構造解析と関連している。

(Dark Gap) 電子シンクロトロンでは、陽電子シンクロトロンと違って、電子軌道の安定のために、Dark Gap と呼ばれる電子が入ってないバンチ領域を設けている。この Gap の所にパルス電場を印加する。そのパルス電場の印加の前には電子は充分拡散して光と衝突した場所から外れる。