

【1】放射光を用いた原子分子のZEKE分光

1. 1 ZEKEとは

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。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が作る電界によって、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)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も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。そのため、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 シンクロトロン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。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。

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。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。100 ボルト程度かけた DC 電場がイオン化領域に浸み出し、PF1-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、PF1-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。PF1-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624n秒で、Dark Gapは124n秒である。パルス電場は60から100n秒の幅で電圧は0.6から1V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 エネルギー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。

1. 4 N₂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、N_g等がO₂, COおよびH₂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、N₂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. N₂⁺の基底状態

N₂の基底状態から、イオンの基底状態への回転励起はH₂の場合と同じように¹Σ_gから²Σ_gへの遷移なので、角運動量は偶数だけジャンプできる。よって、M, Q, S およびUブランチが主なものである。図1の下段に我々が観測したN₂のZEKE スペクトルを示す。この状態についてはMerktとSoftleyがレーザー光を用いて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。

N₂イオンの基底状態のHe584A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。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による回転分布の解析と、高い分解能によるものとがある。どちらの論文でも、N₂⁺X²Σ_g⁺(v⁺=0)←N₂X¹Σ_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0ブランチがかなりの割合出現し、また、Sブランチの方が0ブランチよりわずかに強いと述べている。我々が観測したZEKE スペクトルは、これらのHe584A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。0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。図1の下方にBOS理論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。図1の上段は、通

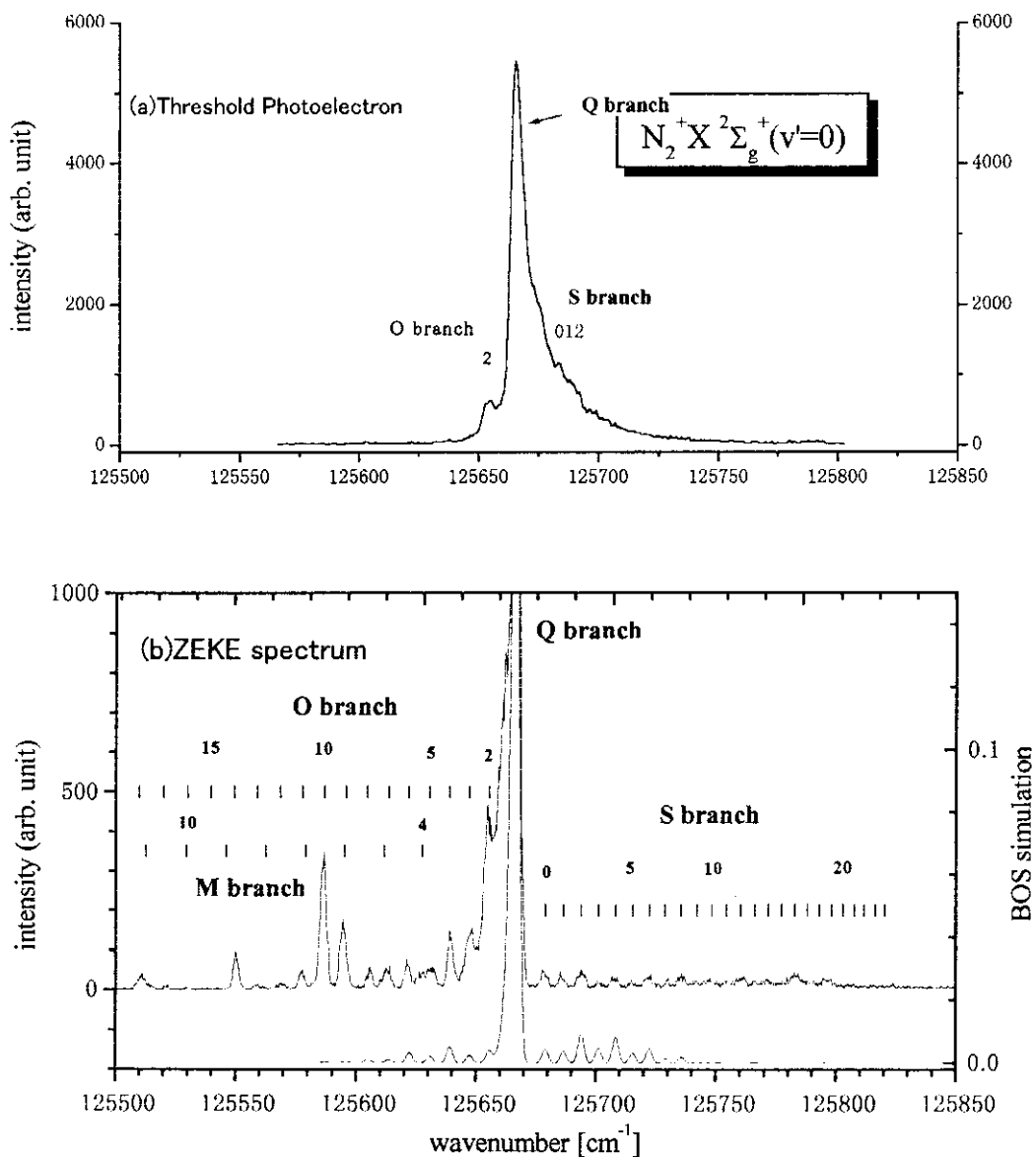


図1 N_2^+ の基底状態の振動状態 $v'=0$ の ZEKE スペクトル

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。これは図2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、通常の 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ないので、実験事実の解析は回転準位の同定すなはち、回転定数又は原子核間距離の同定以上は進まない。

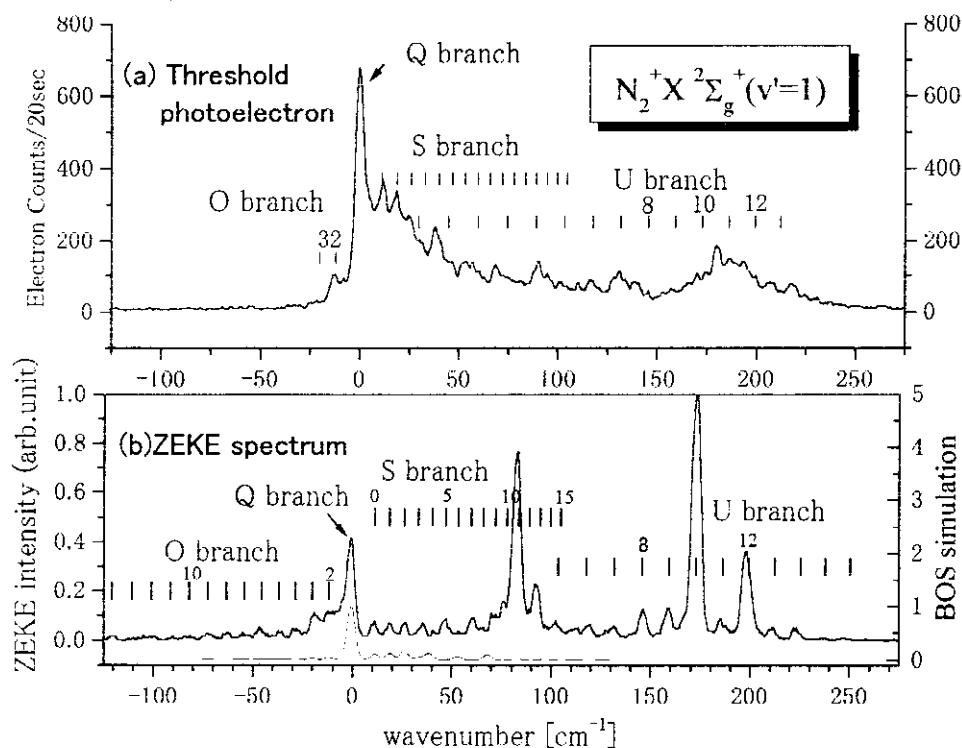


図2 N_2^+ の基底状態の振動準位 $v'=1$ の ZEKE スペクトル

1. 5 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。B状態は $^2\Sigma_u^+$ なので、すなはち基底状態 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。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2.2%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。

1. 6 N_2^+ のC状態

図3 1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状態の振動準位が高いもの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

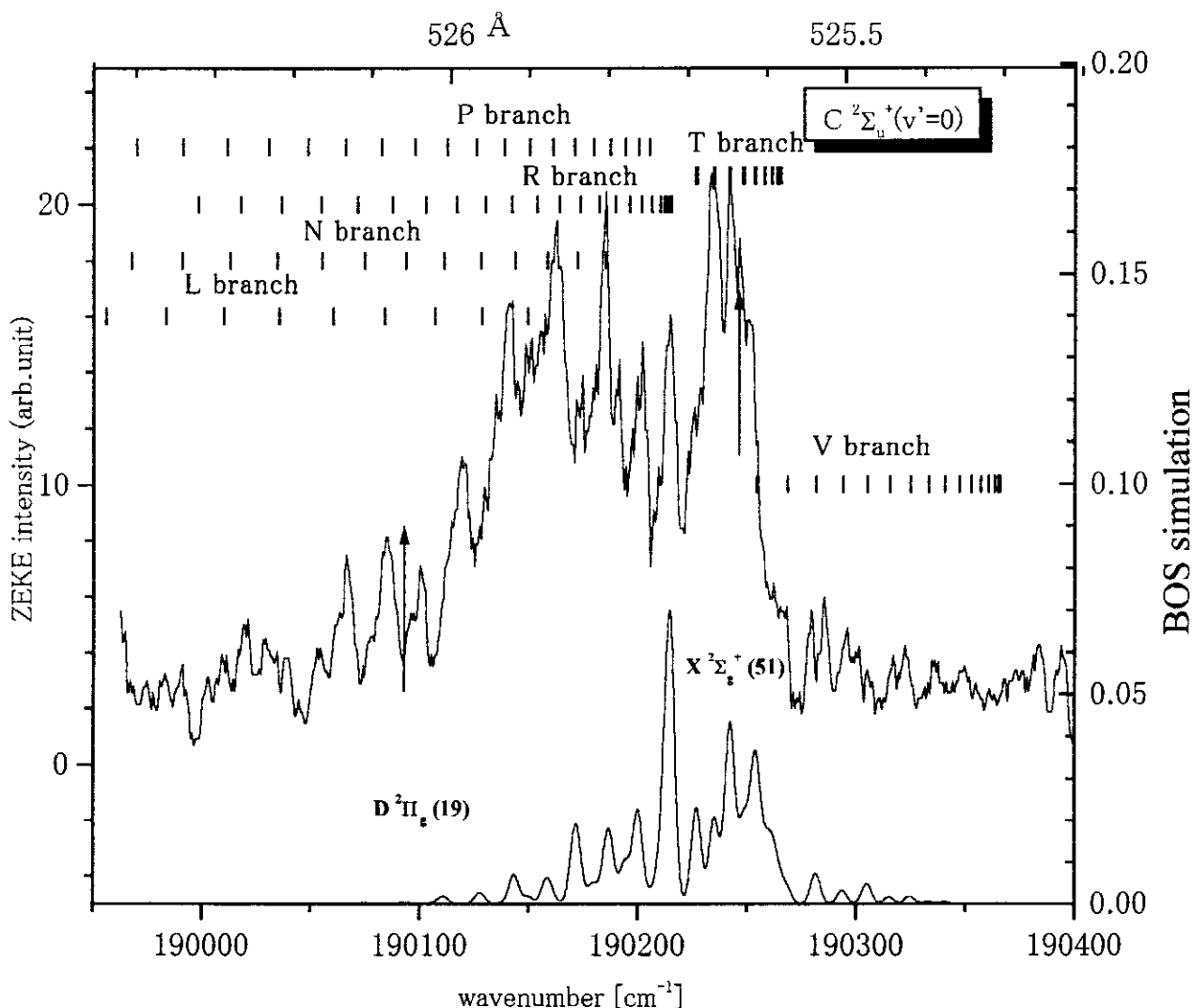


図3 N₂⁺のC状態のZEKEスペクトル

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。

<論文>

- 1) Post-collision interaction effects of threshold photoelectrons in Kr L3-shell photoionization, *J. Phys.* B32(1999)1507-1513; T. Hayaishi, T. Tanaka, H. Yoshii, E. Murakami, E. Shigemasa, A. Yagishita, F. Koike and Y. Morioka
- 2) Pulsed-Field Ionization Zero-Kinetic-Energy Photoionization Spectra of Ar₂, *J. Mol. Spectros.* 198(1999)209-217; T. Onuma, H. Yoshii, H. Ishijima, Y. Itou, T. Hayaishi and Y. Morioka
- 3) Vibrationally resolved threshold photoelectron-photoion coincidence

- spectra of KrXe, *J. Chem. Phys.* 111 (1999) 10595–10601; H. Yoshii, T. Tanaka, Y. Morioka, T. Hayaishi and K. Ito
- 4) Post-collision interaction effects induced by Auger cascades following Xe L1-shell photoionization, *J. Electron Spec.* 101 (1999) 167–171; E. Murakami, T. Hayaishi, Y. Lu, Y. Morioka, F. Koike, E. Shigemasa, and A. Yagishita

<報告>

- 1) T. Hayaishi, Y. Morioka: POST-COLLISION INTERACTION EFFECTS INDUCED BY AUGER CASCADES IN INNER-SHELL IONIZATION: Photon Factory Activity Report, 14, (1997) 1998 年発行
- 2) H. Yoshii, Y. Morioka Y. Tanaka, : Vibrational Resolved TPEPICO Spectra of KrXe: Photon Factory Activity Report, 1, (1997) 1998 年発行
- 3) T. Onuma, Y. Morioka: Pulsed Field Ionization ZEKE Spectrum of Ar₂: Photon Factory Activity Report, 12, (1997) 1998 年発行

<学会講演>

日本物理学会

- 1) Kr₂⁺とXe₂⁺のC状態の解離過程; 吉井裕、石島博、尾沼猛儀、伊藤洋輔、青戸智浩、早石達司、森岡弓男、伊藤健二
- 2) ArとKrのVUV発光の測定; 尾沼猛儀、吉井裕、石島博、伊藤洋輔、青戸智浩、早石達司、伊藤健二、森岡弓男
- 3) N₂のVUV領域の発光スペクトル; 伊藤洋輔、石島博、尾沼猛儀、青戸智浩、早石達司、伊藤健二、吉井裕、森岡弓男
- 4) ZEKE分光によるN₂⁺の回転準位の測定; 青戸智浩、吉井裕、石島博、尾沼猛儀、伊藤洋輔、早石達司、伊藤健二、森岡弓男
- 5) ArXeのTPEPICOスペクトル; 吉井裕、石島博、尾沼猛儀、伊藤洋輔、青戸智浩、森岡弓男、早石達司、伊藤健二
- 6) N₂の励起状態の寿命測定; 伊藤洋輔、石島博、尾沼猛儀、青戸智浩、早石達司、伊藤健二、吉井裕、森岡弓男

日本放射光学会

- 1) N₂⁺の励起状態における振動構造解析; 青戸智浩、吉井裕、石島博、尾沼猛儀、伊藤洋輔、早石達司、伊藤健二、森岡弓男
- 2) N₂と希ガスのVUV発光の研究; 伊藤洋輔、石島博、尾沼猛儀、青戸智浩、早石達司、伊藤健二、吉井裕、森岡弓男
- 3) Kr₂⁺のC2状態の寿命とB2状態のポテンシャルカーブ; 吉井裕、石島博、尾沼猛儀、伊藤洋輔、青戸智浩、森岡弓男、早石達司、伊藤健二