

## VII-4 気体物性グループ

教授 森岡弓男

大学院生(4名)

### 【1】放射光を用いた原子分子の分光

#### (1) $\text{Kr}_2^+$ $\text{C}_2$ 状態の解離過程

我々の研究グループでは、これまでに様々な希ガスダイマーイオン( $\text{Ar}_2^+$ ,  $\text{Kr}_2^+$ ,  $\text{Xe}_2^+$ ,  $\text{KrXe}^+$ など)の振動スペクトルを、しきい光電子分光法やしきい光電子-光イオン-コインシデンス法、PFI-ZEKE 法などによって観測してきた<sup>1-4</sup>。希ガス等核ダイマーイオンは、第一、第二解離極限に関連する6つの電子状態の存在が理論的研究によって明らかにされているが、これまでの我々の研究によって、そのうち第二解離極限に関連する $\text{C}_2$ 状態が解離している可能性を指摘されるようになった。そこで、我々はtime-of-flight (TOF)イオン質量分析器を用いて、しきい光電子-光イオンコインシデンス(TPEPICO)スペクトルを取ることによって、 $\text{Kr}_2^+$ と $\text{Xe}_2^+$ の $\text{C}_2$ 状態が解離していることを確認した。この解離は、 $\text{B}_2$ 状態のポテンシャルカーブと解離寿命をパラメータとした粗いシミュレーションによって、解離性の $\text{B}_2$ 状態への光学的遷移に伴うものであることが示され、 $\text{B}_2$ 状態のポテンシャルカーブに関して初めて実験的な情報が得られた。ここまでの結果は、日本物理学会第12回年会、および第13回年会において発表している<sup>5,6</sup>。

しかし、シミュレーションに用いたTOFスペクトルは、しきい光電子分析器の調整や信号の整形、測定時間などの問題から非常に粗い物であり、それによって得られた $\text{B}_2$ 状態のポテンシャルカーブを理論計算の値と比較することは困難であった。今回は、十分な時間をかけてしきい光電子分析器の調整を行い、また十分な測定時間を確保することができたため、大変精度の良いTOFスペクトルを観測することに成功した(図1)。得られたスペクトルに対して前回と同様のシミュレーションを施した結果、前回のシミュレーションには多くの問題があったことが明らかになった。今回の新たなシミュレーションによって、 $\text{B}_2$ 状態のポテンシャルカーブが十分確かな精度で求められた。

$\text{Kr}_2^+$ のポテンシャルカーブに対する理論計算は1978年に2本発表されているのみであるが<sup>7,8</sup>、これらと比較すると、これらの理論計算が大変古いものであることを考慮すれば十分一致していると言って良いだろう(図2)。

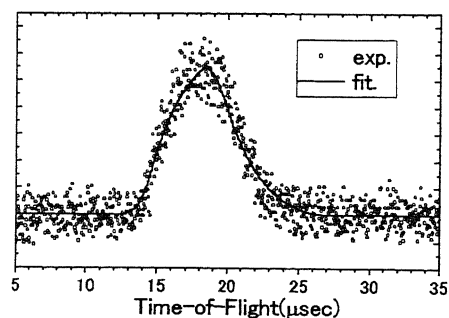


図1 TOF スペクトルとシミュレーション

#### REFERENCES

- 1) Lu et al., J. Chem. Phys. **102** 1553 (1995)
- 2) Hall et al. J. Phys. B **28** 2435 (1995)
- 3) Onuma et al. J. Mol. Spectrosc. **198** 209 (1999)
- 4) Yoshii et al. J. Chem. Phys. **111** 10595 (1999)
- 5) 日本放射光学会第12回年会予稿集 85 (1999)
- 6) 日本放射光学会第13回年会予稿集 136 (2000)
- 7) Wadt, J. Chem. Phys. **68** 402 (1978)

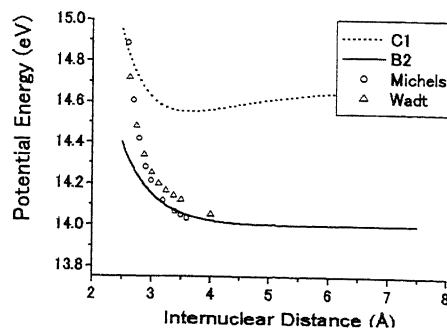


図2  $\text{B}_2$  状態のポテンシャルカーブ

(2) N<sub>2</sub> の VUV 蛍光と寿命測定

N<sub>2</sub> は大気中の大部分を占める二原子分子であり、あらゆる分野で研究の対象とされてきた。分子には振動構造とさらに細かい回転構造があり、注目した VUV 領域にある  $c' \ ^4\Sigma_u^+(v' = 0)$  状態については吸収実験により回転構造が明らかにされている。本研究ではシンクロトロン放射光を光源とし、VUV 蛍光と回転準位ごとの寿命測定を行った。これまで振動状態についての寿命は観測されているが、回転状態における寿命は報告されていない。

実験は KEK-PF の BL20A において、シンクロトロン放射光を光源として用いた。BL20A には、3m 直入射型分光器が備え付けられており光源からの光は単色化して用いている。単色化された光は試料チャンバー内でジェットノズルにより供給される N<sub>2</sub> ガスを光励起し、そこからの蛍光を MCP (Micro Channel Plates) と PMT (Photo Multiplier Tubes)

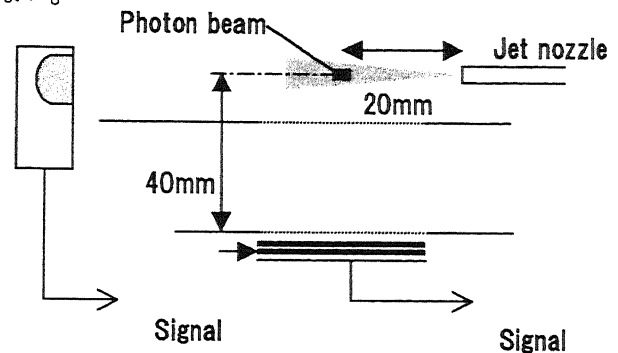


図 1 実験チャンバー内の装置概観図

により検出する。この 2 つの検出器は波長感度が異なりそれぞれ約 200~1,300 Å と 1,150~3,200 Å の蛍光を捕らえている。このことから、MCP は基底状態  $X^1\Sigma_g^+$  への緩和、PMT では準安定状態  $a^1\Pi_g$  への緩和を観測していると考えられる。

PF では 2 つの運転モードがあり、マルチバンチモードでは蛍光測定、624nsec 周期で光が来るシングルバンチモードでは寿命測定を行った。

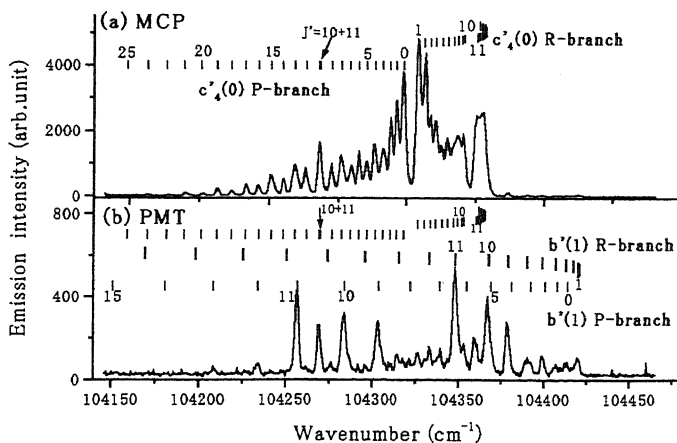


図 2 蛍光スペクトル

図 2 の蛍光スペクトルを見ると、MCP と PMT で観測したものは強度分布が異なる。 $c' \ ^4\Sigma_u^+(v' = 0)$  状態は、エネルギー準位が  $b' \ ^1\Sigma_u^+(1)$  状態と接近しているため同種摂動を起こしている。この影響により、回転準位がシフトしている。また、図 2 - (b) のスペクトルでは相互作用の強い付近で、蛍光強度が大きくなっていることが確認された。寿命測定においては、過去に行われた研究において  $c' \ ^4\Sigma_u^+(v' = 0)$  状態の  $0.9(\pm 0.2)$  nsec に対して、量子数  $J'$  の増加に伴い減少する傾向にあった。

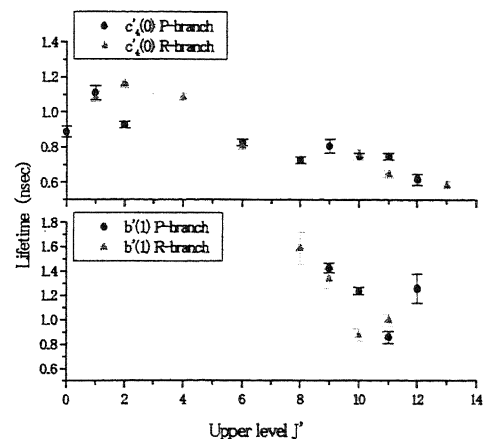


図 3 回転状態における寿命

## 【2】シュタルク量子ビートを利用した高分解能分光

### (1) He 原子の Stark 量子ビート

He 原子は宇宙の中でH原子について多量に存在し、その物理的性質は多方面で重要である。この研究では、He 原子と電場との相互作用を主に研究する。Stark 効果は電場の摂動によって磁気量子数(M)の縮退が解け、 $M=0$  と  $M=\pm 1$  (希ガスの共鳴励起状態のように角運動量  $J=1$  の場合)の準位間どうしの量子力学的な干渉によって生じる。 $M=0$  と  $M=\pm 1$  の分裂幅は非常に狭いので、これまでのような分光器や普通の強度の電場では分裂を測定することができない。しかしながら、2つの準位による干渉が引き起こされるならば分裂幅がかなり小さくても、ビートの周期を変換することによって、エネルギー分裂幅を測定することができ、さらに、分裂幅からシフトも予想することもできる。

本研究では、シンクロトロン放射光を光源として希ガス原子 He について Stark 量子ビートの観測を行い、 $M=\pm 1$  と 0 の間の分裂幅を測定し、理論計算によって得られる値との照合を行った。

実験は文部科学省高エネルギー加速器研究機構 (KEK) の放射光実験施設 (PF) のビームライン 20A においてシンクロトロン放射光を光源として He の蛍光励起スペクトル、崩壊曲線を測定した。光源からの光は分光器によって単色化され、ミラーを用いて試料チャンバー内で焦点を結ぶ。図 1 に見られるようにチャンバー内では超音速ジェットノズルによって供給された He ガスが光励起され、それからの蛍光を MCP (Micro Channel Plate) により検出した。発生するイオンや電子が MCP に到達しないように  $G5$ 、 $MCP_{in}$ 、 $MCP_{out}$  には電圧を印加した。He の基底状態は  $M=0$  なので、光の電気ベクトルに対して垂直な電場中であれば  $M=\pm 1$ 、平行な電場であれば  $M=0$  に遷移する。両方がうまく混合する状態に励起するように光の電気ベクトルに対して  $45^\circ$  の方向に電場を加えた。

He のような希ガスの場合、基底状態  $J$  (全角運動量)  $=0$  からの励起が許されているのは  $J=1$  だけ

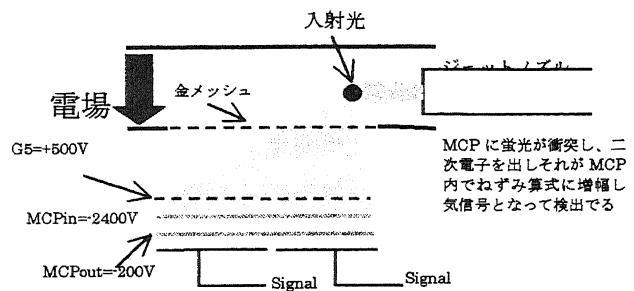
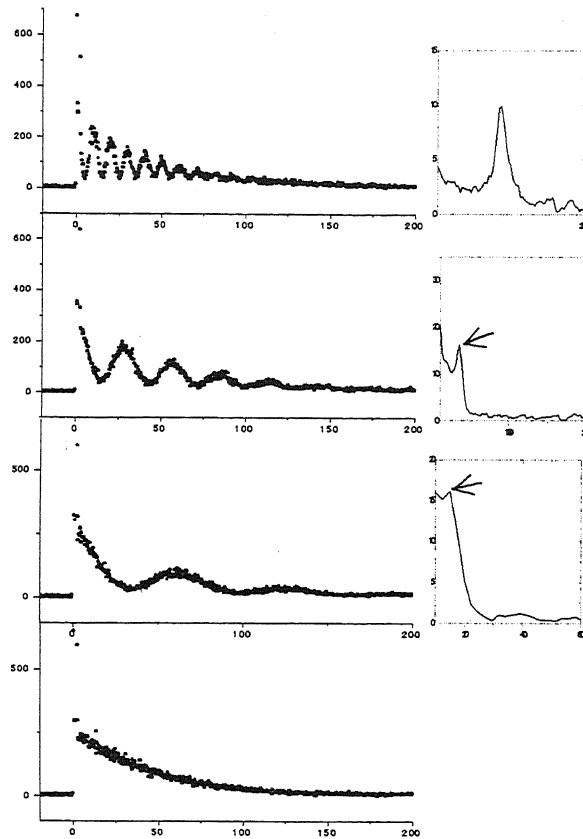


図 1 検出器の概観



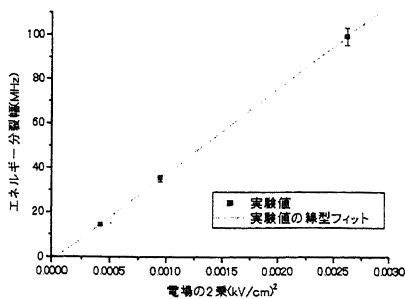
であるので量子ビートは  $M=0$  と  $M=\pm 1$  との間で生じる。蛍光強度 ( $I$ ) は  $I \propto [A + B \cos \omega t] e^{-\frac{t}{\tau}}$  と時間変化することが分かっている。 $M=0$  と  $M=\pm 1$  との間のエネルギー差は崩壊曲線の振動となって現れ、その周波数は

$$\omega = \frac{E_a - E_b}{\hbar}$$

である。このことから、ビートの周期を求めることで Stark 効果による磁気量子数  $M$  の分裂幅を求めることができる。また、摂動論によると磁気量子数  $M=0$  と  $M=\pm 1$  のエネルギーシフトは

$$\Delta E_j = A - \sum_i \frac{\varepsilon^2 M^2 |\langle \psi_i | Z | \psi_j \rangle|^2}{E_j - E_i} \quad (1)$$

のようにあらわせることが分かっている<sup>(1)</sup>。ここで  $\varepsilon$  は電場の大きさである。 $|\langle \psi_i | Z | \psi_j \rangle|$  の部分は、L-S coupling によると、



$$\langle \psi_i | Z | \psi_j \rangle = -\frac{3}{2} n q a_0 \sqrt{\frac{n^2 - L^2}{4L^2 - 1}} \quad (2)$$

のように表せることが分かっている<sup>(1)</sup>。ここで、 $q$  は素電荷、 $a_0$  はボーア半径である。式(1)の  $M=0$  と  $M=\pm 1$  の

差がエネルギー分裂幅になる。さらにエネルギー分裂幅は電場の2乗に比例していることが分かる。図3にHe10<sup>1</sup>P<sub>1</sub>における量子ビートスペクトルを示した。図3の右図は左図をフーリエ変換したスペクトルである。これから、それぞれの電場におけるエネルギー分裂幅を求めた。これによって求めた、電場の2乗とエネルギー分裂幅の関係を図4に示した。この図から分裂幅が電場の2乗に比例していることが分かる。また、直線の傾きから電場1kV/cmにおける分裂幅を求めた。

4<sup>1</sup>P<sub>1</sub>から18<sup>1</sup>P<sub>1</sub>まで量子ビートスペクトルを測定した。これらの場合も分裂幅が電場の2乗に比例することが確かめられた。また、直線の傾きから分裂幅(1kV/cm)を求めた。また、(1)式を用いて理論的な分裂幅(1kV/cm)を計算した。その結果を表1に示した。

実験による誤差を4%と考慮すると実験値と理論値はほぼ一致しているといつて良い。これからは、さらに実験値と合う理論計算を考えていく予定である。

#### References

- (1) E. U. Condon and G. H. Shortley, The Theory of Atomic Spectra, Cambridge University Press (1963)
- (2) Ito, K., Yoshino, K., Morioka, Y., Namioka, Y., Phys. Scri. Vol36, 88-92, 89 (1987)

#### (2) Kr の V. U. V 蛍光における Stark 量子ビート

Kr の場合、基底状態 J=0 から励起が許されるのは全角運動量 J=1 であるので、量子ビートは磁気量子数 |M|=0, 1 の間で起こる干渉効果によって生ずる。ωを二つの状態間のエネルギー差とすると、蛍光強度は次式のように時間変化することが分かっている

$$I \approx (A + B \cos \omega t) e^{-t/\tau}$$

ビートの周期を求めることで Stark 効果による磁気量子数 M の分離の大きさを知ることができる。

観測された量子ビートスペクトルを図1に示す。電場の増加に伴いビートの周期が短くなっているのが分かる。またこの周波数は電場の2乗に比例している事も確認された。また励起光の偏光面を電場に対して回転させながらビートの振幅を調べたところ、図2のような結果が得られた。

主量子数 (n)	実験値 (MHz)	理論値 (MHz)	理論値/実験値
4	5.25E+01	5.25E+01	100.0%
5	2.76E+02	2.67E+02	96.8%
6	9.94E+02	9.87E+02	99.3%
7	3.11E+03	2.95E+03	94.8%
8	7.67E+03	7.74E+03	100.9%
9	1.90E+04	1.70E+04	89.8%
10	3.84E+04	3.57E+04	93.0%
11	7.67E+04	6.91E+04	90.1%
12	1.42E+05	1.26E+05	88.4%
13	2.43E+05	2.07E+05	85.0%
14	3.94E+05	3.81E+05	96.7%
15	6.65E+05	5.82E+05	87.5%
16	1.06E+06	9.09E+05	85.6%
17	1.54E+06	1.37E+06	89.3%
18	2.35E+06	2.03E+06	86.1%

表1 電場1kV/cmにおけるエネルギー分裂幅の実験値と理論値の

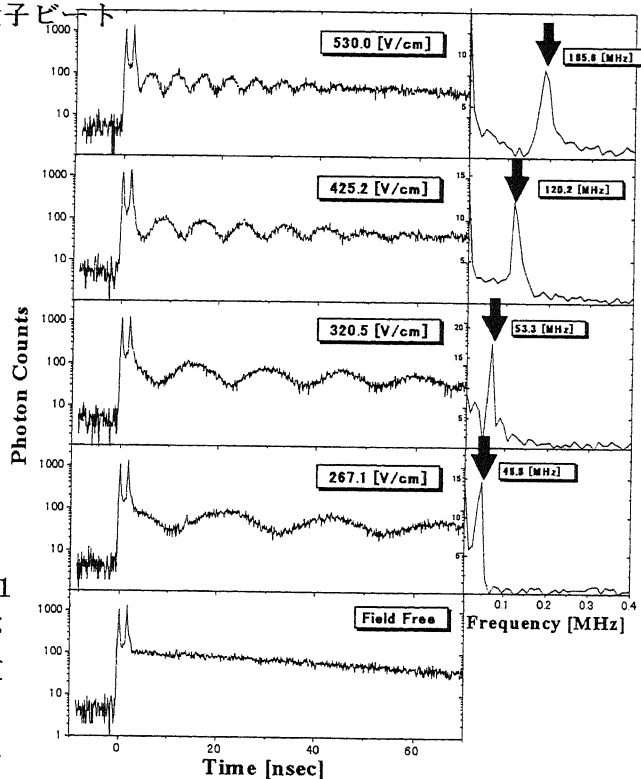
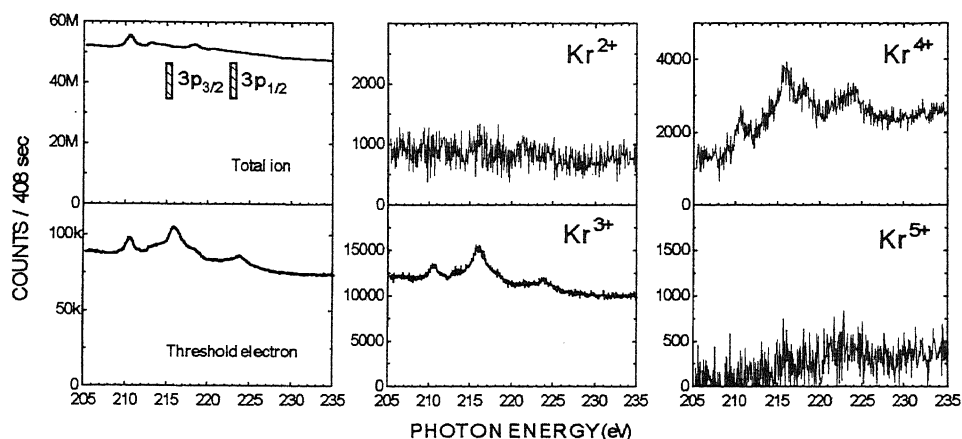


図2 ビート振幅の角度分布電場に対する励起光の偏光面を変化させた。

### 【3】衝突後相互作用の研究

#### (1) CASCADE PROCESSES AFTER 3p-SHELL THRESHOLD PHOTOIONIZATION OF Kr

Inner-shell photoionization of atoms induces sequential vacancy transfer, such as cascades of Auger and Coster-Kronig decays. Multiply charged ions are consequently produced according to steps of the cascades. The branching ratio for channels of the decays can be estimated from yields of the multiply charged ions. In threshold ionization, particularly the branching ratio can be well decided by small disturbances



from ionization of other shells.

Multiply charged ions were measured in coincidence with threshold electrons near the 3p-shell ionization limits of Kr. Figure 1 shows yield spectra of total ions, threshold electrons and the multiply charged ions ( $\text{Kr}^{2+}$ ,  $\text{Kr}^{3+}$ ,  $\text{Kr}^{4+}$  and  $\text{Kr}^{5+}$ ). Peaks at 216 and 223 eV in the yield spectra of the multiply charged ions are due to threshold ionization, in which post-collision interaction effects appear; the profile is asymmetric and broadened [1, 2, 3].

#### References

- [1] T. Hayaishi, E. Murakami, Y. Morioka, E. Shigemasa, A. Yagishita and F. Koike, *Journal of Physics B*, **27**, L115 (1994).
- [2] T. Hayaishi, E. Murakami, Y. Lu, E. Shigemasa, A. Yagishita, F. Koike and Y. Morioka, *Physical Review A*, **54**, 4064 (1996).
- [3] T. Hayaishi, Y. Fujita, M. Izumisawa, T. Tanaka, E. Murakami, E. Shigemasa, A. Yagishita and Y. Morioka, *Journal of Physics B*, **33**, 37 (2000).

#### (2) POST-COLLISION INTERACTION EFFECTS FOLLOWING 4p-SHELL IONIZATION OF Xe

Multi-step post-collision interaction (PCI) often occurs in Auger cascades following inner-shell threshold ionization [1, 2, 3]. In the cascades, an initially ejected threshold photoelectron is overtaken sequentially by faster Auger electrons ejected in every step of the cascades. Sudden changes of the Coulomb field due to the overtaking cause the multi-step PCI effect. As a result, the PCI energy distribution for the photoelectron obtains a characteristic profile; the profile is asymmetric and broadened, and its maximum is shifted in energy. Measurements of multiply charged ions in

coincidence with threshold electrons enable one to acquire PCI effects divided into the cascades, because multiply charged ions are produced from the cascades following the threshold ionization.

Figure 1 shows yield spectra of  $\text{Xe}^{3+}$  and  $\text{Xe}^{4+}$  ions in coincidence with threshold electrons near the 4p-shell ionization limit of Xe. A peak above the ionization limit exhibits the PCI profile.

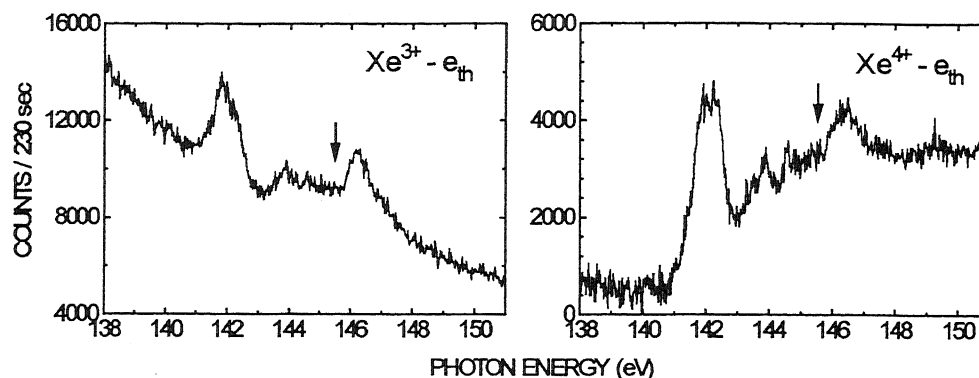


Figure 1: Yields spectra of  $\text{Xe}^{3+}$  and  $\text{Xe}^{4+}$  ions in coincidence with threshold electrons near the Xe 4p-shell ionization limit. Arrows indicate the 4p-shell threshold ionization limit.

#### References

- [1] T. Hayaishi, E. Murakami, Y. Morioka, E. Shigemasa, A. Yagishita and F. Koike, *Journal of Physics B*, **27**, L115 (1994).
- [2] T. Hayaishi, E. Murakami, Y. Lu, E. Shigemasa, A. Yagishita, F. Koike and Y. Morioka, *Physical Review A*, **54**, 4064 (1996).
- [3] T. Hayaishi, Y. Fujita, M. Izumisawa, T. Tanaka, E. Murakami, E. Shigemasa, A. Yagishita and Y. Morioka, *Journal of Physics B*, **33**, 37 (2000).

## 研究発表

### <論文>

- 1) Stark beats of Ar Rydberg states, Y.Morioka, T. Aoto and H. Yoshii, Phys. Rev. A, 64, 53409-13(2001)
- 2) Rotationally Resolved ZEKE Spectra of the X, B and C states of  $N_2^+$ , T. Aoto, Y.Morioka and H. Yoshii, Physica Scripta, 64, 139(2001)
- 3) Post-collision interaction effects following 4p-shell ionization of Xe, T.Hayaishi, Y.Morioka et al, 35, 141-148 (2002)

### <報告>

- 1) Rotational Resolved Pulsed Field Ionization Photoelectron Study of  $O_2^+$ : Photon Factory Activity Report, 5, (2000) 2001年発行
- 2) Homogeneous Perturbation Between the  $c' \ 4^1\Sigma_u^+(v' = 0)$  and  $b' \ 1^1\Sigma_u^+(v' = 1)$  Rotational States of  $N_2$ : Photon Factory Activity Report, 10, (2000) 2001年発行
- 3) Threshold photoelectron photoion coincidence spectrum of  $Kr_3$ : Photon Factory Activity Report, 12, (2000) 2001年発行
- 4) Post-collision interaction effects induced by 1s2p double ionization of Ne: Photon Factory Activity Report, 12, (2000) 2001年発行
- 5) Development of a toroidal photoelectron spectrometer: Photon Factory Activity Report, 12, (2000) 2001年発行
- 6) Rotationally Resolved ZEKE spectra of  $N_2$  Using Synchrotron Dark Gap Photon Factory Activity Report (2001) Part A #18 p.p. 8

### <国際会議講演>

#### 第13回真空紫外国際会議

- 1) CASCADE PROCESSES AFTER 3p-SHELL THRESHOLD PHOTOIONIZATION OF Kr  
T. Matsui, I. Higurashi, E. Murakami, T. Aoto, T. Onuma, Y. Itoh, Y. Morioka, H. Yoshii, A. Yagishita and T. Hayaishi
- 2) POST-COLLISION INTERACTION EFFECTS FOLLOWING 4p-SHELL IONIZATION OF Xe  
T. Hayaishi, T. Matsui, I. Higurashi, E. Murakami, H. Yoshii, A. Yagishita, T. Aoto, T. Onuma, Y. Itoh and Y. Morioka

### <学会講演>

#### 日本物理学会

- 1) Ne の VUV 蛍光の Stark 量子ビート、青戸智浩、徳永肇、吉田英将、森岡弓男、2001、9月徳島文理大
- 2) Kr の VUV 蛍光の Stark 量子ビート、徳永肇、吉田英将、青戸智浩、森岡弓男、2001、9月徳島文理大
- 3)  $N_2$  の  $c'$  と  $b'$  の回転状態間の摂動、吉田英将、徳永肇、青戸智浩、森岡弓男、2001、9月徳島文理大
- 4) 希ガスの VUV 蛍光における Stark beat 測定、青戸智浩、徳永肇、吉田英将、吉井裕、早石達司、森岡弓男、2002、3月立命館大学



- 5) Kr<sup>2+</sup>と Kr<sup>3+</sup>の解離過程、吉井裕、徳本一徳、青戸智浩、徳永肇、吉田英将、森岡弓男、伊藤健二、早石達司、2002、3月立命館大学
- 6) NeK殻しきい電離における放射過程と非放射過程、徳本一徳、吉井裕、松井高史、早石達司、村上英五郎、森岡弓男、柳下明、2002、3月立命館大学

分子科学研究所研究会；原子分子の価電子素過程ダイナミクス

- 1) 価電子励起からの蛍光 Stark 量子ビート、青戸智浩、

第 15 回放射光学会年会・放射光科学合同シンポジウム、(東大物性研)、2002 年 1 月

- 1) Ne の Stark quantum beat、青戸智浩、徳永肇、吉田英将、森岡弓男、吉井裕、早石達司
- 2) Kr の Stark quantum beat、徳永肇、吉田英将、青戸智浩、森岡弓男、吉井裕、早石達司
- 3) N<sub>2</sub> の VUV 蛍光と寿命測定、吉田英将、徳永肇、青戸智浩、森岡弓男、吉井裕、早石達司