

シングルバンチ利用, 「蛍光寿命弁別分光」によるヘリウム 2 電子光励起実験

ハリーズ・ジェームズ
物質構造科学研究所

Helium double photo-excitation studies with the "Lifetime Resolved Fluorescence" method using single-bunch synchrotron radiation

James HARRIES
Institute of Materials Structure Science

1. はじめに

放射光の時間構造を使い, 蛍光と準安定原子を検出・解析する新しい方法によって最近行われた原子分光実験をいくつか紹介する。これらの実験法は色々な原子・分子系の様々な光過程を対象として使えるが, ここではヘリウム原子の VUV 光励起及び励起後の崩壊過程の蛍光検出による研究について解説する。

Fig. 1 はヘリウム原子の電子構造のエネルギー順位表を, 基底状態を 0 eV として示したものである [1]。したがって縦軸は光励起エネルギーに相当する。第 1 イオン化閾値 I_1 の下には 1 電子励起リユドベリ状態の列が収束している。これらの状態は蛍光を発生して基底状態にもどるか, 又は $1s2s\ ^1S$ 準安定状態に落ち着く。励起光エネルギーが第 1 イオン化閾値 I_1 を超えると光イオン化がおこるようになるが, 電子が飛び出たあとに残るのは基底状態の光イオンである。そしてさらに光エネルギーが第 2 イオン化閾値 I_2 に近づく領域においては, 2 電子光励起共鳴が出現する。これら 2 電子光励起共鳴は, 1960 年代に放射光を用いた最初の実験によって測定され, 以来吸収測定, 光イオン測定, 光電子測定等によって研究されてきた。そして, 2 電子励起状態は光イオン化連続状態と干渉して Fano profile を形成し, 自動電離によって崩壊するというモデルが長年

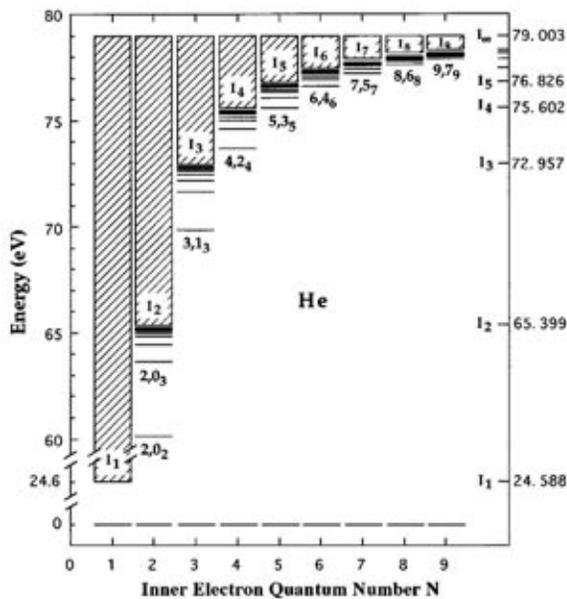
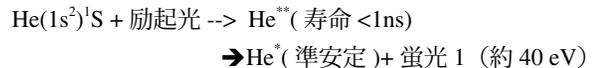


Figure 1 Doubly-excited states in helium. (Domke et al. [1])

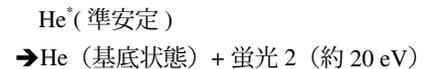
あたりまえのように受け入れられてきた。ところが, 最近になって 2 電子光励起状態からの蛍光が検出され, 蛍光崩壊の branching ratio は, 特に微弱な共鳴については, むしろ主要な脱励起メカニズムになっていることが明らかになってきた [4, 5, 6, 7]。そして, 蛍光を発生した後のヘリウム原子は, 基底状態または準安定状態に落ち着くことになるが, 後者は, MCP (マイクロチャンネルプレート) によって検出可能である。実験的には, これらの新しい検出チャンネルがひらけたことによって, 蛍光寿命の測定, 終状態を指定した分光など, 多くの新しく興味深い研究の可能性が開けてきたといえる。本稿においては $2lnl\ ^2$ 電子光励起状態の (イオン化に至らない) 中性崩壊の研究, 蛍光寿命 ($2lnl\ ^2$ (2pnd) 状態) の測定, それから $3lnl'$ 及びの $4lnl'$ 共鳴領域における終イオン状態別の光イオン化部分断面積の測定 (蛍光寿命弁別分光) について紹介する。

2. 蛍光, 準安定原子検出による中性崩壊過程の測定

まず, 蛍光と準安定原子を各々の時間依存性によって弁別することを考えよう。ヘリウムの 2 電子励起状態の中性崩壊 (イオン化しない径路) をみてみよう。



そして



このように崩壊過程で生じる VUV 光子, および準安定終状態のヘリウム原子は, MCP 検出器によって検出できる。実験装置自体は, 極めて簡単なものである。ヘリウムガスビームを放射光ビームと交差させ, そのヘリウムビームはさらに下流で MCP にぶつかるといふものである。イオンや電子は, MCP 前面電位およびメッシュ等によって排除される。そして基底状態原子は検出されないの, 蛍光と準安定原子のみが, MCP においてパルス信号を発生する。

ヘリウム 2 電子励起状態の蛍光寿命は数 ps から数百 ps しかなく, また蛍光は光速で検出器に至るので放射光バンチに同期して, ほぼ瞬時に検出される。一方, 準安定状態の原子はビームに乗って, 約数百 m/s で動かし, その縦方向速度分布の FWHM も 100 m/s 程度はあるので, 放射光バンチ周期にあたる約 600 ns 程度の時間スケールでみる

とランダムな時間分布で検出される。

Fig. 2 はマルチバンチ運転でヘリウムの 2lnl' 光励起状態の光エネルギー領域で得た VUV 光子+準安定状態原子の時間分解スペクトルの例を示す。Fig. 2 の「t=0」は、PF リングの RF パルスを使って、リングにある電子が一周する毎に TAC (time-amplitude converter) をリセットさせた時点である。Fig. 2 にみえる 2ns 間隔のピークは蛍光によるものである。一方、準安定状態原子の信号はランダムなバックグラウンドとして現れている。このデータは PF のマルチ・バンチ・モードで得られたものであるので、64 ns のいわゆるダーク・ギャップがみられる。さらに、Fig. 3 には、Fig. 2 の時間スペクトルを波長帰引した 2 次元スペクトルを示す。櫛で引いたような線が蛍光をあらわし、グレーのバックグラウンドが準安定原子シグナルを表している。

そしてシングルバンチ運転のときに放射光を波長帰しながらステップごとに時間分解スペクトルをためることによって、Fig. 4 および表紙のデザインの 3 次元図表にしめされるようなスペクトルを得ることができる。

Fig. 4 に含まれている時間領域のスケールは本来のバンチ間隔 600 ns からは相当ズーム・インして、励起パルスから数 ns までである。このタイムスケールにおいては、蛍光は単に弁別可能だけでなく、寿命プロファイルも明らかになっている。2snp+ns2p, 2pnd など、大小の共鳴が連なる山々のごとく現れているが、それぞれの山の時間方向へのすそのひきかたが蛍光寿命を現している。これら 2lnl' 状態の寿命は 1ps- 数百 ps である。さらに、第 2 イ

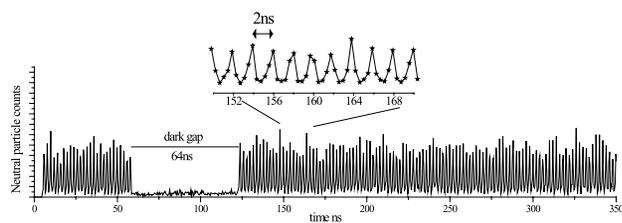


Figure 2 Timing structure in multi-bunch mode.

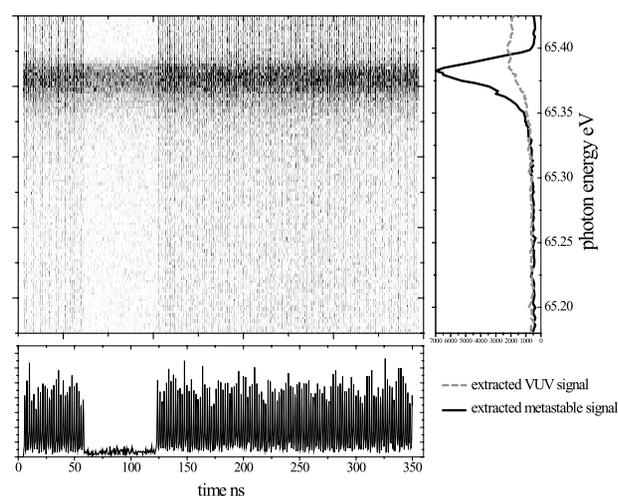


Figure 3 Extraction of photon and metastable signal in multi-bunch mode.

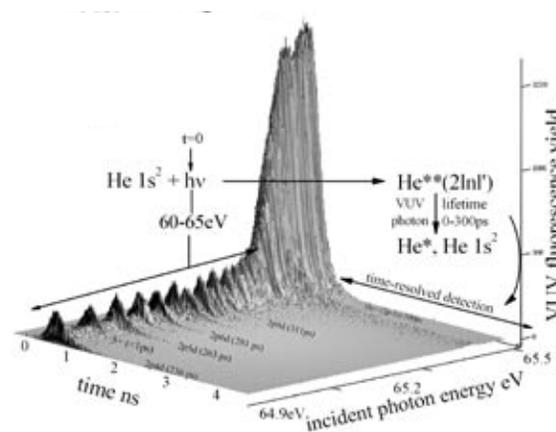


Figure 4 A 3-dimensional representation of the neutral signal arising from the decay of the 2lnl' doubly-excited states of helium as a function of incident photon energy and time after the exciting pulse.

オン化敷居値を越えると、急にシグナルが大きくなっている。これは、終状態に N=2 励起状態イオンが生成されるようになってそれらが蛍光 (40.8 eV) を発するからである。また、第二イオン化閾値 I_2 の周辺に準安定状態原子の信号が蛍光ピークの山脈と直交する帯のごとくあらわれていることに注目されたい。Fig. 4 の帯は、さほど目立たないが、時間積分をしたスペクトルには、(Fig. 3 右側のように) きわめて顕著に現れる。これは長寿命の高リユドベリ 2 電子励起状態 (準安定) が直接検出されているのではないかと考えられている。同様に 2 電子励起状態からの蛍光崩壊によって生成した準安定原子のピークもバックグラウンドを積分すると明らかになる。詳しくは [4, 5, 6] に紹介されている。

Fig. 4 に示された領域から、もっと光励起エネルギーを上げてゆくと、第 N イオン化閾値 I_N を超えるごとに、主量子数 N 以下の多数の励起状態イオンへのイオン化が可能になる。そして各 I_N の下には各々 Nlnl' リユドベリ列が収束している。これらの崩壊ルートにおいては自動イオン化と蛍光のルートが競合していて、そのダイナミクスは二つの電子の相関と密着しているので大変興味深い。第 3 イオン化閾値 I_3 以上の 2 電子励起状態には自動イオン化ルートが二つ以上開いている (つまりイオンの基底状態だけではなく、励起状態のイオンへのルートもある)。第 5 閾値 I_5 を超えると、 I_N の下にある共鳴は I_{N-1} 下の共鳴とオーバーラップし始めて、スペクトルが非常に複雑になってゆき、 I_∞ に近づくとカオス現象も現れる [8, 9] 領域にたちいたる。

このような、第 2 イオン化閾値 I_2 以上の自動イオン化過程についても蛍光・準安定原子検出を用いた実験法が有効であろう。光エネルギー I_2 を超えると、N=1 の基底状態イオンだけではなく、N=2 の $2s^2S$ 及び $2p^2P$ 励起状態へのイオン化ルートも開く。 $2p^2P$ 状態の蛍光寿命は 100 ps [10] に対して、 $2s^2S$ 状態は準安定といっても良いほど長く (2 ms[11]), 弁別することができる。

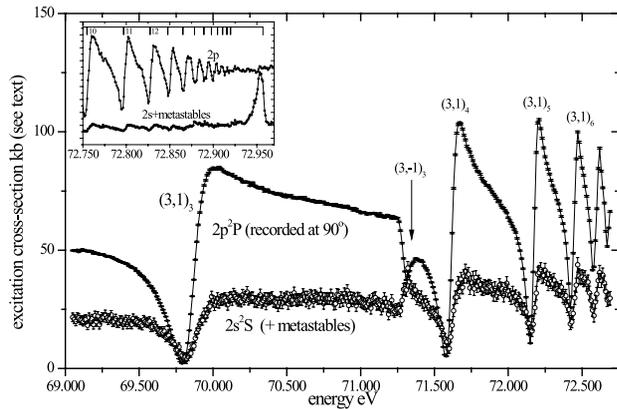


Figure 5 Separation of 2s (²S) and 2p (²P) auto-ionisation routes.

- He(1s²)¹S + 励起光 → He⁺ (寿命 << 1ns)
- He⁺(2s)²S (寿命 2 ms)
 - He(1s) + 蛍光 (40.1 eV)
- または
- He⁺(2p)²P (寿命 100 ps)
 - He(1s) + 蛍光 (40.1 eV)

Fig. 5 に I₂ と I₃ 間の 3nl' 状態領域での 2s²S と 2p²P へのイオン化測定を示す。この場合は 3nl' の直接の蛍光は見られないが、閾値のすぐ下に準安定状態がたくさん生じる。詳しくは [12] で説明されている。

3. 原子の蛍光寿命の測定

表紙と Fig. 4 に示されているように PF のシングルバンチモードを使って ps ~ ns 程度の励起状態の寿命の正確な測定ができる。BL-16B でヘリウムの第 2 イオン化閾値 I₂ の下にあってもっとも寿命の長いいわゆる 2pnd シリーズの寿命を n=10 まで測定した [2]。このシリーズの状態は二つの電子の相関が非常に強く、理論的にも非常に興味深い [3, 13]。

時間幅 0 の励起光パルスを使った理想的な実験においては、測定する蛍光信号は単なる exponential decay として I(t)=e^{-t/τ} の形で表されるが、実際には励起光パルスの時間幅、それから検出器、CFD,TAC などの電子部品のレスポンス関数も考慮する必要がある。実験で得るデータは式 (1) で示されるゲール関数 (もしくは複数のゲール関数の組み合わせ) を使ってフィッティングできる。

$$I(t) = \frac{1}{2} \left\{ 1 + \operatorname{erf} \left(\frac{2t\sqrt{\ln(2)}}{\sigma} - \frac{\sigma}{4\sqrt{t\ln(2)}} \right) \right\} \cdot \exp \left(-\frac{\sigma^2}{16(\ln 2)t^2} - \frac{1}{\tau} t \right) \quad (1)$$

この Gale 関数 [14,2] では σ が励起パルスの FWHM 幅、τ が蛍光の寿命を表す。

Fig. 6 は 2p3d 状態の蛍光の時間スペクトルを示す。180 ps の寿命を使ったフィットは直線でプロットされ、点線は寿命なしのいわゆる装置関数である。今回使った装置ではこの関数の幅はおよそ 200 ps (FWHM) である。これは、PF リングの励起パルスの幅はに検出器及び信号管理

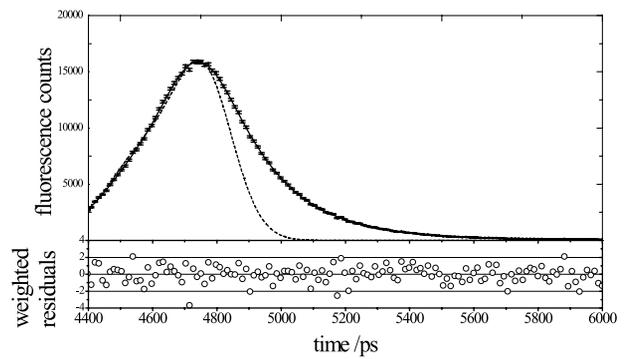


Figure 6 Fit to the decay curve for the 2p3d state.

の電子部品のレスポンスの影響を加えたものにあたる。

4. 蛍光寿命弁別分光 (Lifetime-resolved Fluorescence Spectroscopy)

上記のように、正確で効率的な蛍光寿命のフィッティングが可能になったことを利用して、新しい分光法を考えることができる。励起光のエネルギーがヘリウムの第 3 イオン化閾値 I₃ を超えると N=1, 2, 3 の各励起状態イオンへのイオン化が可能になる。そしてそれらの励起イオン状態からはさらに蛍光を発生して基底状態に落ちることになる。このときの蛍光寿命は、励起イオン状態によって 2s²S (2 ms), 2p²P (100 ps), 3s²S (10 ns), 3p²P (300 ps), 3d²D (970 ps) となる。このうち 2s²S, 2p²P, および 3p²P 状態から基底状態への崩壊蛍光は直接 MCP で検出されるが、3s²S と 3d²D の状態は殆ど 2p²P 経由で崩壊する。N=3 → N=2 の蛍光の光子はエネルギーが低く、直接検出されない。

第 3 閾値 I₃ を超えた励起光エネルギーで蓄積したデータは Fig. 7 の様になる。破線はそれぞれの終状態の寿命別のフィットで、実線が全体のフィットである。フィットで得られる四つの成分の大きさは、それぞれの終状態に相当する部分断面積にほぼ比例する (rate equation を解くことによって正確な依存性がわかる)。このようなデータを光エネルギーステップ毎に貯めて、フィットし、プロットすることによって Fig. 8 のように、4nl' 励起エネルギー領域

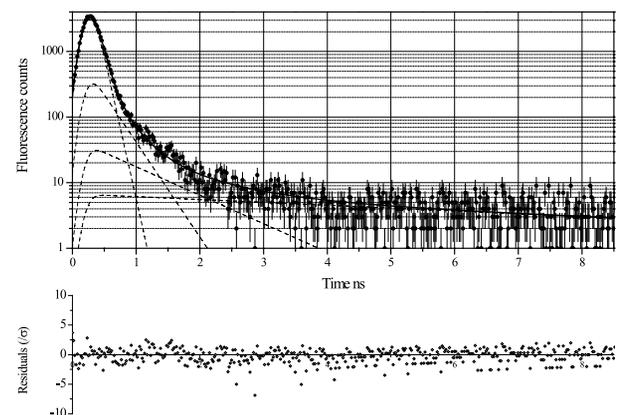


Figure 7 Fit to the decay curve with 4 components, corresponding to fluorescence decay of He⁺ (2p²P, 3p²P, 3d²D, 3s²S).

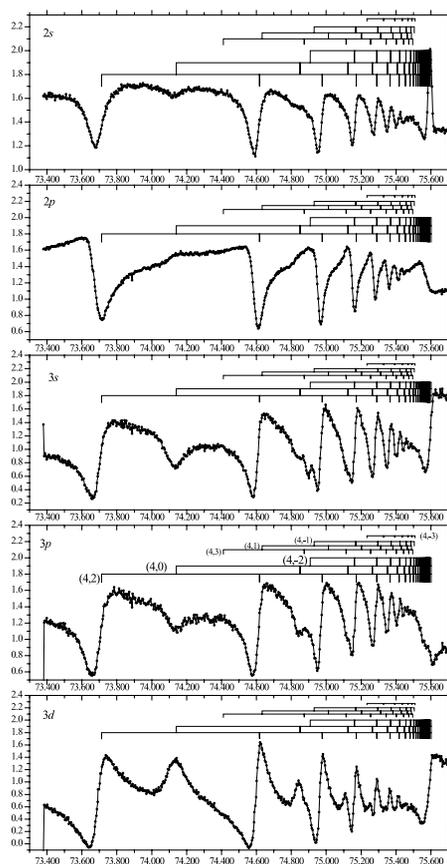


Figure 8 Results of the lifetime-resolved fitting procedure in the 4lnl' region. ∞

で終状態別の部分断面積の波長帰引スペクトルが得られる。

Fig. 8 は BL-16B (エネルギー分解能 $E/\Delta E$ およそ 10,000) で得た断面積である。スペクトルの上に理論で計算されている [15]4lnl'² 電子光励起共鳴の位置が示されている。この実験については、最近米国バークレーの ALS で測定した更に分解能の高いデータとともに詳しく [16] に説明してある。

従来、原子・分子の光イオン化部分断面積測定は、主として光電子エネルギー分光、場合によっては光イオン反跳分光、蛍光エネルギー分光などが行われてきた。今回開発された蛍光寿命弁別分光法は、通常の蛍光エネルギー分光に比べてはるかに効率が低いのみならず、上記の色々な方法と異なって、エネルギー分解能が実質的に「無限に良い」という際立った特徴を持つ。なぜならば、主量子数の等しい角運動量状態など、エネルギー的にほとんど縮退していて resolve できない状態でも、蛍光寿命が異なればはっきり弁別することができるからである。

この新しい実験法は、今回行われたヘリウムの光イオン化研究だけでなく、今後色々な原子・分子の光過程を対象とすることができよう。特に興味深いシステムは水素原子を含む様々な分子のイオン化及び解離である。水素分子 [17] と HCL [18] のように、光励起と解離によって励起状態の水素原子が発生するとその励起状態から基底状態への蛍光を検出することによって励起プロセスの終状態分布がわかる。水素原子の場合、励起状態の寿命がヘリウムイオ

ンの 16 倍長く、シングルバンチ放射光をつかった実験がさらに効果的になる。これから色々な水素原子を含む分子の実験の展開が期待できるが、その他の原子についても検討の価値はあろう。

5. PF シングルバンチ運転における光パルスの時間幅

このような我々の実験に不可欠なのは、シングルバンチ運転における質の高い光パルスである。パルスの時間幅は当然短いほうが有利であるが、さらに時間幅の安定性、リング RF に対する時間位置、それからいわゆるバンチ純度 (シングルバンチ近辺のマルチバンチバケツへの電子のこぼれの少なさ) も得られるフィットの精度に大きな影響を及ぼす。この点について PF のシングルバンチモードは世界的にも優れているが、更に向上することも可能であろう。

Fig. 9 に示されているのは、スペクトルのフィッティング過程で得た励起パルスの時間幅のデータである。これは、三つのデータセットの組み合わせで、式 (1) の σ を y -軸、BL-16B のミラーで測定したカレントを x -軸にプロットしたものである。これによると、励起パルスの時間幅は、リング蓄積電流に対してほぼニアな依存性を持つことがわかる。つまり、現状ではリング蓄積電流が少ないほど、励起パルスの幅が狭く時間的な安定性も良くなり、時間分解能と Fig. 7 に示される様なフィッティングの精度が良くなる。PF ニュース本号において光源系の三橋氏により、PF の Top-up モード運転の可能性が議論されているが、カレントの安定等による恩恵はシングルバンチ運転において特に大きいと予想される。

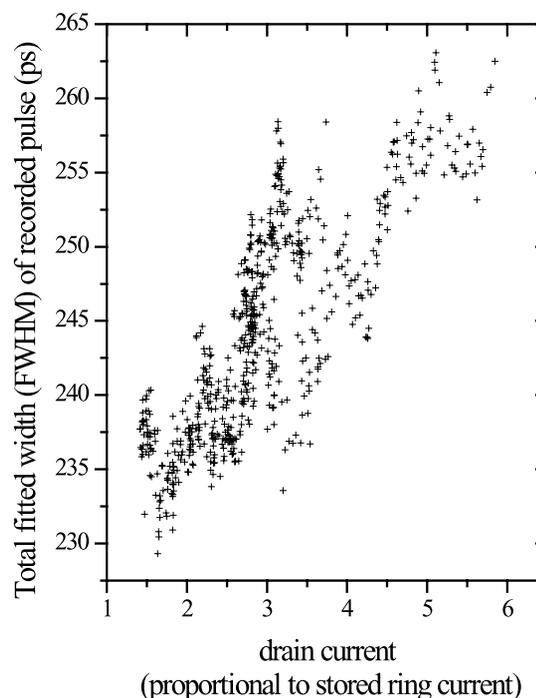


Figure 9 Fitted total photon pulse width (FWHM) as a function of the current measured at the final mirror of BL-16B (roughly proportional to the instantaneous stored electron current in the PF ring).

(2005年2月3日原稿受付)

引用文献

- [1] M. Domke, K. Schulz, G. Remmers, G. Kaindl and D. Wintgen, *Phys. Rev. A* **53**, 1424 (1996).
- [2] J. R. Harries, J. P. Sullivan and Y. Azuma, *J. Phys. B* **37**, L169, (2004).
- [3] M. Zitnik, K. Bucar, M. Stuhec, R. I. Hall and P. Lablanquie, *Phys. Rev. A* **65**, 032520 (2002).
- [4] M. K. Odling-Smee, E. Sokell, P. Hammond and M. A. Macdonald, *Phys. Rev. Letts.* **84**, 2598 (2000).
- [5] J. E. Rubensson, C. Sathe, S. Cramm, B. Kessler, S. Stranges, R. Richter, M. Alagia and M. Coreno, *Phys. Rev. Letts.* **83**, 947 (1999).
- [6] F. Penent, P. Lablanquie, R. I. Hall, M. Zitnik, K. Bucar, S. Stranges, R. Richter, M. Alagia, P. Hammond and J. G. Lambourne, *Phys. Rev. Letts.* **86**, 2758 (2001).
- [7] K. H. Schartner, B. Zimmermann, S. Kammer, S. Mickat, H. Schmoranzler, A. Ehresmann, H. Liebel, R. Follath and G. Reichardt, *Phys. Rev. A* **64**, 040501(R) (2001).
- [8] J. P. Connerade, *J. Phys. B* **30**, L31-L38 (1997).
- [9] R. Puttner, B. Gremaud, D. Delande, M. Domke, M. Marting, A. S. Schlacter and G. Kaindl, *Phys.Rev.Letts.* **86**, 3747 (2001).
- [10] G. W. F. Drake, J. Patel and A. van Wijngaarden, *Phys. Rev. A* **28**, 3340 (1982).
- [11] C. A. Kocher, J. E. Clendenin and R. Novick, *Phys. Rev. Letts.* **29**, 615 (1972).
- [12] J. R. Harries, J. P. Sullivan, S. Obara, Y. Azuma, J. G. Lambourne, F. Penent, R. I. Hall, P. Lablanquie, K. Bucar, M. Zitnik and P. Hammond, Submitted to *J.Phys.B* January 2005.
- [13] C. Liu, M-K Chen and C-D Lin, *Phys. Rev. A* **64**, 010501(R) (2001).
- [14] N. H. Gale, *Nuclear Physics* **38**, 252 (1962).
- [15] J. M. Rost, K. Schulz, M. Domke and G. Kaindl, *J. Phys. B* **30**, 4663 (1997).
- [16] J. R. Harries, J. P. Sullivan, S. Obara, P. Hammond and Y. Azuma, *J. Phys. B* **36**, L319 (2003).
- [17] N. Terazawa, M. Kouchi, M. Ukai, K. Kameta and Y. Hatano, *J.Chem.Phys* **100**, 7038 (1994).
- [18] M. Meyer, S. Aloise and A. N. Grum-Grzhimailo, *Phys. Rev. Letts.* **88**, 223001 (2002).

著者紹介

James HARRIES



物質構造科学研究所
放射光科学第一研究系
研究機関研究員（東グループ）
〒305-0801 茨城県つくば市大穂 1-1
TEL: 0298-64-5699
FAX: 0298-64-2801
e-mail: harries@post.kek.jp

略歴：1996 英国オックスフォード大学理学部物理学科卒業，1999 年英国マンチェスター大学大学院理学研究科原子分子物理学専攻博士課程終了，1999 年同大学院ポスドク，2000 年物構研，日本学術振興会外国人研究員，2002 年，英国ペルファスト大学，英国王立協会研究員，2003 年物構研研究機関研究員。理学博士。