

最近の研究から

多電子同時計測による希ガス原子の多重イオン化過程に関する研究

彦坂泰正¹, 青戸智浩², 金安達夫¹, Pascal Lablanquie³, Francis Penent³,
John Eland⁴, 繁政英治¹, 伊藤健二²

¹分子科学研究所, ²物質構造科学研究所, ³Laboratoire de Chimie Physique-Matière et Rayonnement,
⁴Physical and Theoretical Chemistry Laboratory

Multi-ionization of rare gases studied by a multi-coincidence method

Yasumasa HIKOSAKA¹, Tomohiro AOTO², Tatsuo KANEYASU¹, Pascal LABLANQUIE³, Francis PENENT³,
John ELAND⁴, Eiji SHIGEMASA¹, and Kenji ITO²

¹Institute for Molecular Science, ²Institute of Materials Structure Science, ³Laboratoire de Chimie Physique-Matière et Rayonnement,
⁴Physical and Theoretical Chemistry Laboratory

1. はじめに

我々は、磁気ボトル型電子エネルギー分析器を用いた原子・分子の多重イオン化の研究を、2004年秋よりPFやPF-ARの単バンチ運転を利用して行なっている。我々が製作した磁気ボトル型電子分析器は全長2.5mの飛行管を備えている。そのため、ビームラインに配置すると3m程も横方向に突き出してしまう (Fig. 1)。この不恰好な実験装置を見かけて、一体何のための装置なのかと疑問を持った方もいらっしゃるかもしれない。ここでは、この装置が同時計測において発揮する高い能力と、それを利用して行なっている希ガス原子の多重イオン化過程の研究について、紹介させて頂きたい。

2. 研究の背景

原子や分子の軟X線領域の光吸収は、内殻電子の励起やイオン化に特徴づけられる。軽元素に形成された内殻空孔はほとんど、オージェ電子を放出し崩壊する。ここで、エネルギー関係が許せば、複数のオージェ電子が放出されることがある。例えば、Xeの4p空孔状態からは、そのオージェ崩壊により4価イオンまでの生成が起こることが、質量分析等により分かっている [1]。では、そのような多価イオン生成は、どのような経路で進行しているのだろうか？中間状態や終状態が極端に限られていれば、通常のオージェ電子分光でも、得られたスペクトル上のピークエネルギーを詳細に検討することにより、その経路を決定できるかもしれない。しかし一般には、複数の経路が競合しており、それらのピークが重畳したオージェスペクトルからは多重オージェ崩壊のメカニズムを得ることは不可能に近い。そのため、特定の多重イオン化経路において放出される電子群について、その個々の運動エネルギーを定め、それがどのような崩壊経路に対応しているかを決定することが必要となる。ここで、単一の多重イオン化イベントからの電子群であることは、同時計測の手法によって保証する。

電子分光において広く用いられている半球型分析器によって、同時計測実験を行なうことを考察してみる。この

半球型分析器を4つ、イオン化領域を跨いで向かい合わせて、4重同時計測測定を行なうとする。もちろん、電子放出の異方性や角度相関が実際にはあるが、それらは無視して考える。半球型分析器の観測の立体角はせいぜい全立体角の1%しかない。そのため、4重同時計測されるイベントは、実際に起こったイベントの1%の4乗、すなわち0.000001%しかないことになる。もちろん、4重イオン化が起こる断面積自体が非常に小さいので、このような検出効率の低い電子分析器での多重同時計測は成功し得ない。ここに、我々が多重同時計測のために磁気ボトル型電子分析器を採用している理由がある。

3. 磁気ボトル型電子エネルギー分析器

磁気ボトル型電子エネルギー分析は、1983年にKruitとRead [2]により開発され、2003年にElandら [3]によって同時計測測定への有用性が証明された。Fig. 2に我々の製作した分析器の概念図を示す。磁気ボトル型電子分析器では、永久磁石とソレノイドコイルによって作った磁場勾配によって、放出された電子を全立体角にわたって捕集する。実際、0-200 eVの範囲の電子に対する検出効率は、ほぼ検出器MCPの検出効率 (50%程度) によって決定されており、磁場による捕集の取りこぼしは見られない。電子の検出器までの飛行時間により運動エネルギーを決定するため、エネルギー分解能を高くするためには飛行区間を単純に長くすれば良い。そのため、我々の装置には2.5mもの飛行管を設けることとなった。この長い飛行距離のおかげで、200 eV以下の電子に対して $E/\Delta E=50$ 以上の分解能が達成できている。

例として、Krの $h\nu=60$ eVでの2重イオン化についての測定結果をFig. 3(a)に示す。ここでは、同時計測された2つの電子の運動エネルギーについて、その相関を2次元図として表してある。個々の Kr^{2+} 状態の終生成に対応する同時計測収量は、図に示したように2つの電子の運動エネルギーを足したものが一定となる斜めの線上に観測される。Fig. 3(b)のスペクトルは、 $Kr^{2+}(^3P_2)$ 生成についての

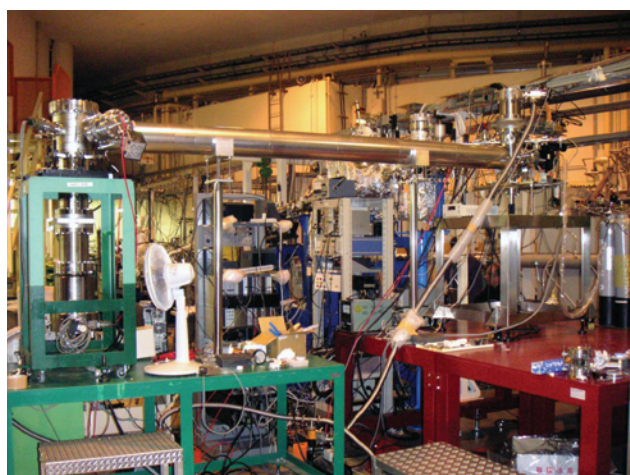


Figure 1 Photo of the magnetic bottle electron analyzer placed at BL-1C of the Photon Factory. The horizontal long pipe is a 2.5-m flight tube.

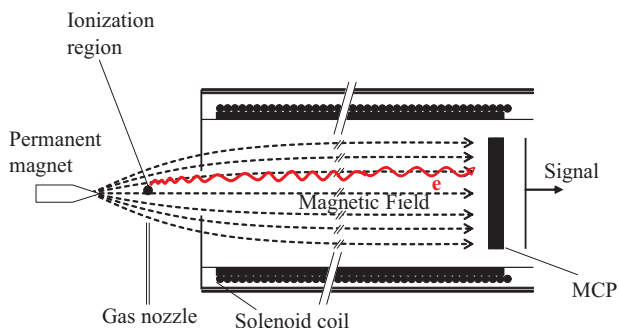


Figure 2 Schematic view of the magnetic bottle electron energy analyzer.

同時計測量を、対応する斜めの線に沿って抜き出したものである。このスペクトルの 2 eV 以下には、シャープなピーク群が観測される。これらは、 $Kr^{2+} (^1D)$ に収斂する Kr^+ の Rydberg 状態を経た段階的 2 重イオン化に起因する。これらのピーク幅は、ほぼ装置分解能を反映しており、高い主量子数まで分離できている。高分解能の電子エネルギー分析器を利用している方にとっては、このエネルギー分解能は物足りないものと感じるかもしれない。しかし、このスペクトルが 2 つの電子の同時計測によって得られていることを考慮すれば、これはむしろ驚くべき高分解能なのである。もちろんこの分解能は、もっと多重の同時計測に対しても、そのまま発揮される。

4. Xe の 4 p 空孔状態を経た 4 重イオン化過程

2 章で述べたように、Xe の 4p 空孔状態からは、そのオージェ崩壊により 4 価イオンまでの生成が起こる。Fig. 4(a) は、 $h\nu=230$ eV で測定した光電子スペクトルであり、85 eV あたりに $4p^{-1}$ 状態のピークが見られる。まずは、この 4p 空孔状態が 2 つのオージェ電子を放出し、 Xe^{3+} となる過程に注目する。4p 光電子が含まれている同時計測イベントから、4p 光電子を除く 2 つの電子の運動エネルギー相関を抽出したものが、Fig. 4(b) である。このエネルギー相関図上には、多くのスポットが見られる。ここで、速

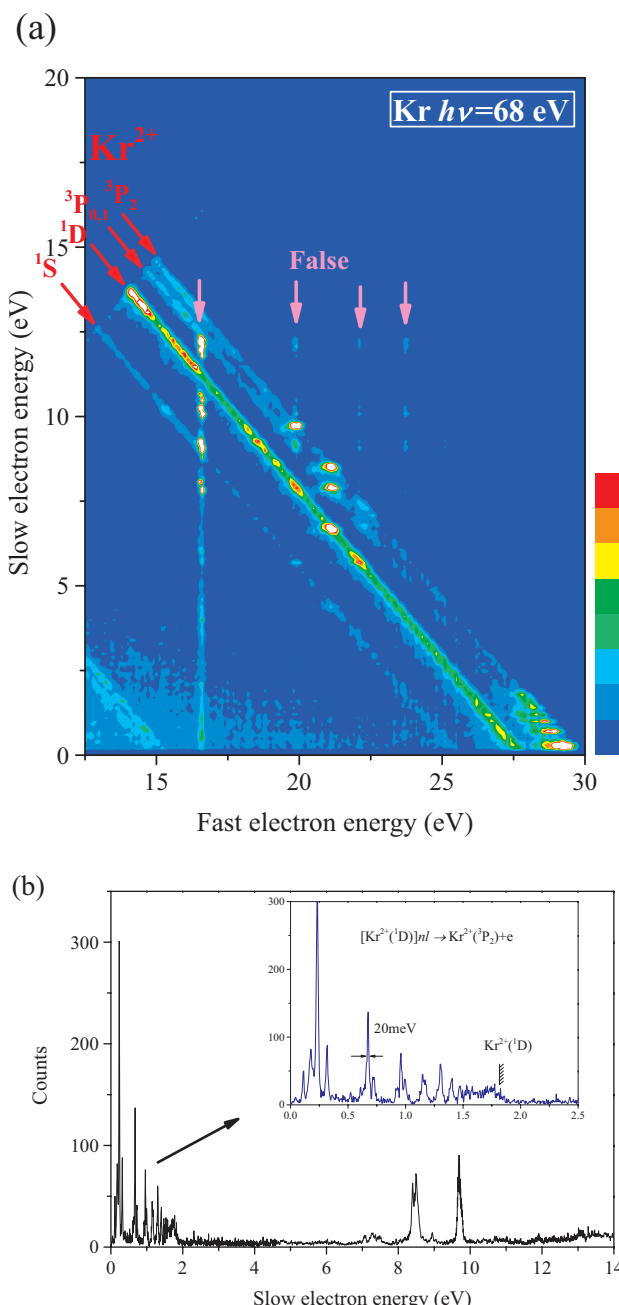


Figure 3 (a) Energy correlation map of two photoelectrons from valence double ionization of Kr at $h\nu=68$ eV. (b) Electron energy distribution for the formation of $Kr^{2+} (^1P_2)$, extracted from (a) along the corresponding diagonal line.

い電子は一段目のオージェ過程で放出されたオージェ電子である。同時計測量を縦方向へ積分することによって、中間生成した Xe^{2+} 状態を観測することができる (Fig.4(b) の上のパネル)。それらの Xe^{2+} 状態は、さらに 2 段階目のオージェ崩壊を起こす。それにより終生成する Xe^{3+} 状態に応じて異なった運動エネルギーのオージェ電子が遅いオージェ電子として放出されている。すなわち、エネルギー相関図の個々のスポットは、それぞれ個別の段階的 2 重オージェ過程に対応して出現している。この 4p 空孔状態の段階的 2 重オージェ過程について、Fig. 5 のエネルギー図に赤矢印で示した。

しかしながら、Fig. 5 のエネルギー図で明らかのように、

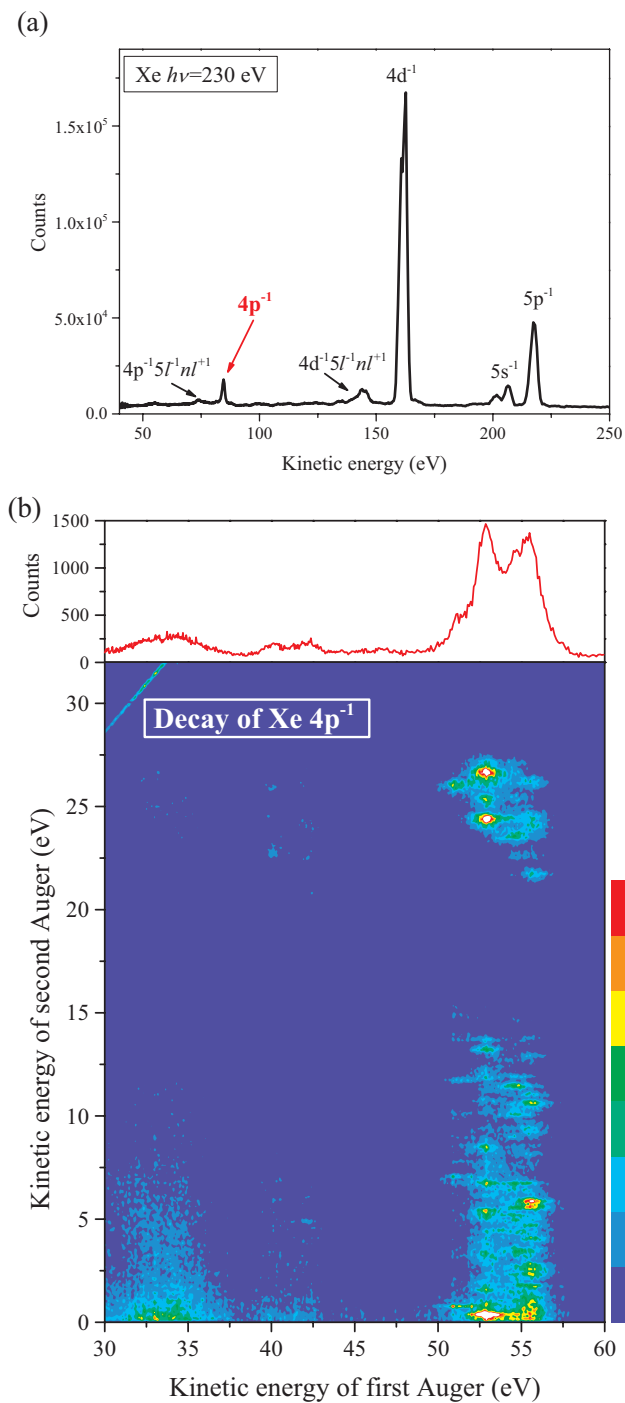


Figure 4 (a) Photoelectron spectrum of Xe measured at $h\nu=230$ eV. (b) Energy correlation map of two Auger electrons emitted on the decay of Xe $4p^{-1}$. The integrations of the coincidence yields along the vertical axis, shown in the upper panel, exhibits the Xe^{2+} states formed intermediately after the first Auger decay.

この段階的2重オージェ過程で終生成する Xe^{3+} 状態からは、エネルギー的に Xe^{4+} を生成し得ない。実際に、 $4p$ 光電子が含まれている同時計測イベントのうち、他に3つの電子が含まれているイベントのみを取り出し、それらの運動エネルギーを調べてみると、全く別の経路で Xe^{4+} に至っているのが分かった。すなわち、第一段階で2つのオージェ電子を一度に放出して、いきなり Xe^{3+} の高い励起状態を生成し、これがさらに3つ目のオージェ電子を放出し

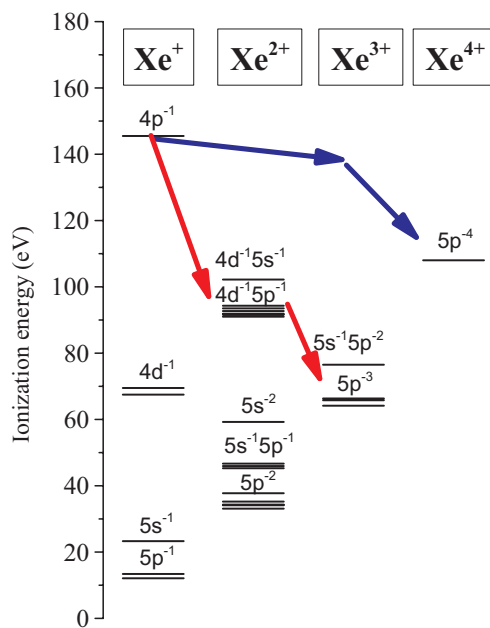


Figure 5 Scheme for the decay of Xe $4p^{-1}$. Cascade emission of two Auger electrons (shown in red) is the main decay process for the formations of Xe^{3+} , while the double Auger forming highly-excited Xe^{3+} and the subsequent decay of the Xe^{3+} result Xe^{4+} formation (blue).

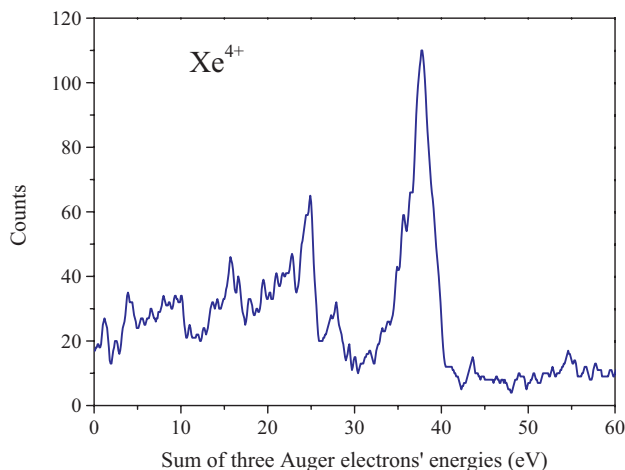


Figure 6 Sum of the kinetic energies of three Auger electrons emitted from Xe $4p^{-1}$, which exhibits peaks for Xe^{4+} states.

て、 Xe^{4+} を生成するのが主過程である (Fig. 5 中の青矢印)。Fig. 6 には、放出された3つのオージェ電子の和をプロットした。この和は、 $4p^{-1}$ 状態と終生成した Xe^{4+} 状態のエネルギー差に相当する。従って、このスペクトル上のピークは個々の Xe^{4+} 状態に対応する。

多重同時計測から得られる第一の情報は、観測される崩壊過程に関わるイオン状態の分光情報である。この $Xe4p^{-1}$ の崩壊でも、 Xe^{2+} 、 Xe^{3+} 、 Xe^{4+} について多くの新しい電子状態を見出すことができた。さらにより興味深いのは、オージェ崩壊の経路とその確率であり、それらの経路を選択するメカニズムは、各イオン状態の電子配置や対称性と関連して理解される。

5. おわりに

本稿では、磁気ボトル型電子分析器を用いた多重同時計測について、希ガス原子の価電子イオン化と内殻空孔状態の崩壊過程への適用例を挙げた。もちろん、本手法の適用範囲はそれだけに留まらず、原子・分子の多重イオン化過程全般に及ぶ。これらの過程のメカニズムについての研究は、原子・分子のイオン状態とその安定性についての基礎的なデータとして重要である。その一方、我々の興味は、多重イオン化の動力学により強く向いている。特に、post-collision interaction として知られる、連続状態にある複数の電子とイオン核の間の多体的な相互作用の理解は、我々の大きな関心事である。本稿では触れなかったが、同時計測で得たスペクトルから、post-collision interaction のある側面については、既に精細な議論を行なうことができている [4]。さらに、通常の原子・分子だけでなく、分散力で弱く結びついた分子の多重イオン化動力学についての研究を展開すべく、この装置に希ガスクラスター源を組み込むことを計画している。まだ今後しばらくは、単バンチ運転時を中心に、この不恰好な実験装置を見かけて頂くことになると思う。

(原稿受付：2006年3月24日)

引用文献

- [1] N. Saito and I.H. Suzuki, *Int. J. Mass Spec. Ion Proc.* **115**, 157 (1992).
- [2] P. Kruit and F.H. Read, *J. Phys. E* **16**, 313 (1983).
- [3] J. H. D. Eland *et al.*, *Phys. Rev. Lett.* **90**, 053003 (2003).
- [4] S. Sheinerman *et al.*, *J. Phys. B* **39**, 1017 (2006).

著者紹介

彦坂泰正 (Yasumasa HIKOSAKA)



自然科学研究機構 分子科学研究所
助手
〒444-8585
愛知県岡崎市明大寺西郷中 38
TEL: 0564-55-7403
FAX: 0564-54-7079
e-mail: hikosaka@ims.ac.jp

伊藤健二 (Kenji ITO)

高エネルギー加速器研究機構 物質構造科学研究所
助教授
〒305-0801 茨城県つくば市大穂 1-1
TEL: 029-864-5644
FAX: 029-864-2801
e-mail: kenji.ito@kek.jp