

解説

放射光実験施設における 原子分子の高分解能分光施設

伊藤 健二

高エネルギー物理学研究所放射光実験施設

High-resolution atomic and molecular spectroscopic facility at Photon Factory

Kenji Ito

Photon Factory, National Laboratory for High Energy Physics

A high resolution spectroscopic facility, consisting of a 6.65-m vertical off-plane Eagle spectrograph/monochromator and a unique zero-dispersion tandem concave grating pre-disperser system, has been operated for 5 years since its installation at BL-12B of Photon Factory. A description is given of design principle, optical system, and performance. The resolving powers are $> 2.5 \times 10^5$ and 1.5×10^5 , respectively, for the spectrograph mode and the focal plane scanning mode, which are the highest resolving powers ever demonstrated in the photoionization threshold region of simple atoms and molecules. Some examples of absorption spectra are presented to show the capability of the high-resolution facility.

1. 序論

物質の構造を解明する方法の一つとして、光吸収スペクトル測定を挙げることができる。光吸収スペクトルは物質の電子構造のみならず、物質を構成する原子の相対的位置及び運動に大きく依存する。例えば、酸素分子と窒素分子は双方共に軽元素の2原子分子であるが、全く異なる光吸収スペクトルを示す。ところで、物質の光吸収を原子或いは分子の立場から研究を行おうとする原子・

分子分光学は、原子分子物理の基礎理論である量子力学の登場は言うまでもなく、今世紀半ばに始まる高分解能分光技術の進歩によっても大きな発展を遂げた。一般に電子遷移が伴う光吸収の大部分は波長200nm以下の真空紫外(Vacuum Ultra-Violet: VUV)領域に存在することが多く、従って原子・分子の電子状態を研究する場合には、この波長領域の光が必要となる。分光研究においては、どのような波長領域においても高分解

能の分光器を用いることのメリットはあるが、主として波長領域200–50nmを対象にした高分解能分光の研究が行われて来ている。この要因としては、光イオン化のしきい値付近では原子・分子は非常に複雑な光吸収スペクトルを示すこと、及びシンクロトロン放射光(SR)登場以前は真空紫外・軟X線領域の光源としては希ガス放電による連続光源がもっぱら用いられていたことが挙げられる。勿論、SR登場後は、光源からの波長領域の制約はなくなり、各国の放射光施設においてあらゆる波長領域で高分解能分光を実験する装置が製作されていることをここで改めて言及する必要もないであろう。

さて、原子・分子の光イオン化のしきい値付近の波長領域での分光器は波長掃引の問題を除いて分解能を主眼に置くと直入射型の適当である。現在、原子分子分光学に使用されている高分解能(分解能 $\geq 1 \times 10^4$)の直入射型分光器は、10.7m或は6.65mの回折格子を有するもので約10台程度存在する。NRC(カナダ)及びMeudon天文台(フランス)の10.7mを除けばほとんどが米国にある。ところで、これらの分光器はフォーカス面に写真乾板をセットして吸収スペクトルをその乾板上に記録するいわゆる写真法を目的として製作されていることで共通している。かくして、高分解能分光の研究は、もっぱら写真法により行われてきており、吸収波長すなわちエネルギー準位の詳細な情報を得ることを目的としてきた。しかしながら、特に1970年代後半から、高分解能での吸収強度すなわち吸収断面積の測定の必要性が強く指摘されてきている¹⁾。Harvard大の吉野は、既製の分光器に改造を加え、光電測光法により比較的長波長領域の酸素分子のSchumann-Rungeバンドの吸収断面積の測定を試みている²⁾。しかしながら、吉野の用いた分光器を含めて上記の分光器には、放電を利用した実験室光源がもちいられており、光電測光を更に短波長まで行うには十分な強度が得られなかった。更に、放電では一

種類の光源では必要な波長領域全てをカバーすることは非常に困難であった。

1980年頃、日米協力のともに、40–200nmの広い波長領域において15万以上の分解能で光電測光モードによる原子分子分光の研究を目指して、それぞれSURF II(NBS)、放射光実験施設(Photon Factory:PF)において、6.65mの分光器の建設作業が開始された³⁾。これら2つの分光施設は、光源として従来の実験室光源ではなく、(陽)電子蓄積リングから発生するSRを用いている。SRの効用は言うまでもなく、大きな光強度と均一な波長分布である。この2つの特徴は光電測光を行う際、欠くことのできないものである。「何故高分解能で光電測光を行わなければならないのか?」という問いに対する具体的な答えは最後まで待って戴くとして、とりあえずは、人間とはより緻密でより正確な知識を得たがるものであるということにして置きたい。

ここでは、世界の高分解能分光研究というような広い立場ではなく、私の関係してきた高エネルギー物理学研究所(KEK)放射光実験施設(PF)に建設された高分解能VUV分光装置に話を限り、設計の基本思想、光学系、性能、そして、本装置を用いて得られた吸収スペクトルの例を紹介することにしたい。

2. 6 VOPE分光装置

高分解能VUV分光装置をPFに建設するために東北大学の波岡先生、そして当時のPFの佐々木先生を中心とした作業グループが1980年に結成された。作業グループに課された使命は、波長領域50–200nmにおいて分解能20万以上を有し、且つ吸収スペクトルの測定手段として写真法及び光電測法を持つ高分解能分光器を設計することであった。

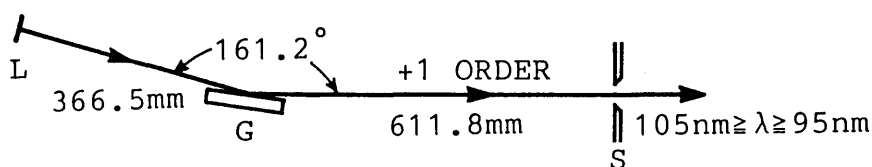
さて、球面回折格子を用いた分光器の分解能は、理論的にはローランド円弧上の単位長(dl)当りの波長分布($d\lambda$)を表す線分散により決めら

れる。回折格子の曲率を $R(m)$, スペクトルの次数を m , 出射主光軸と回折格子の中心での法線とのなす角度を β とすると, 線分散(A/mm)は,

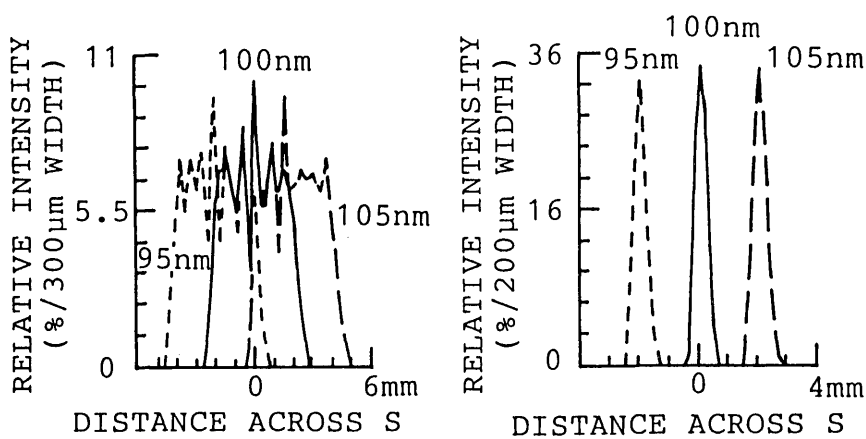
$$\frac{d\lambda}{d\lambda} = \frac{\cos\beta}{mR(1/d)} \times 10^4$$

で表される。ここで $(1/d)$ は回折格子の 1 mm 当りの溝本数である。従って, 分解能を上げるためには, 曲率が大きく及び高密度刻線の回折格子を高いスペクトル次数で用いることが必要となる。しかしながら, 現実の問題として分解能は用

いる回折格子の性能, 即ち各々の刻線の完全性に大きく依存する。作業グループでは, 実績のある回折格子としてボッシュロム曲率 6.65 m 凹面回折格子(ボッシュロムから 10.7 m の回折格子を得ることもできるが, 6.65 m のものが性能的に勝るとのことである)を高次で用い高分解能を達成することになった。その理由として, 1980年当時刻線密度の高い回折格子が開発されていなかったことが挙げられる(現在では, 曲率 6.65 m , 刻線密度 2400 及び 4800 本/ mm の回折格子が開発されている)。波長分布が連続のSRを光源として用いて



(a)



(b)

(c)

Fig. 1 Predisperser of grazing incidence type and its expected performance. (a) schematic of the predisperser: L, light source; G, concave grating with 135 grooves/mm, 3-m radius of curvature, and a ruled area of $30(H) \times 60(W)\text{ mm}^2$; S, entrance slit of the main spectragraph; (b) (c) computed line profiles 95-, 100-, and 105-nm radiation in the plane of the slit S, respectively for a $4 \times 4\text{-mm}^2$ source and a $0.4 \times 0.4\text{-mm}^2$ source.

高次分光を行う場合、異なる次数スペクトルの重なりが大きな問題となる。このため、主分光器の前に異次数の波長の光を取り除く装置を設置しなければならない。図1 aには、約25年前に実験室光源に前置分散系を適用した例を示す⁴⁾。光源が放電ランプのように縦横共に同じ広がりを持つ場合(図1 b)には、低効率ながら主分光器の入口にスリットに異なる波長の光を集光できるが、SRのように入射スリットに平行方向に細長い光源の場合(図1 c)には、図1に示すような1枚の回折格子を用いた前置分散系はもはや役立たない。作業グループは2年間に渡る検討の結果、2枚の回折格子を組み合わせた零分散型前置分散系⁵⁾を採用することを決めた。後述のように本前置分散系は40-200nmのSRを任意のバンドパスで主分光器の入射スリットに効率よく集光するものである。作業グループでは更に主分光器として、SRの偏光特性及び波長掃引機構を考慮した結果、6.65m垂

直分散オフ・プレーン・イーグル型分光器⁶⁾を採用することになった。尚、この分光器の通称6V OPEは、6.65m Off-Plane Eagle spectrograph monochromatorの略に由来する。

図2には、6VOPEで採用された光学系の概略を示す⁷⁾。放射光蓄積リングからのSRは前段マスクによって5 mrad(h)×3.6mrad(v)が切り取られ、光源発光点(P)から13000mmに設置されている水冷SiC平面ミラー(M)により、20°跳ね下げられる。Mは、SRの硬X線成分を除去し、後続の光学素子を防御する役割を持っている。既に述べた零分散型前置分散系は2つの分光器から成っている。P,第1回折格子(G1),中間スリット(S1)は70°のバンドパス・フィルター型の定偏光角分光器を形成している。S1,第2回折格子(G2),主スリット(S2)は90°の定偏角分光器で、第1分光器の分散を中和する働きを持つ。G1及びG2は非等間隔機械切り直線溝

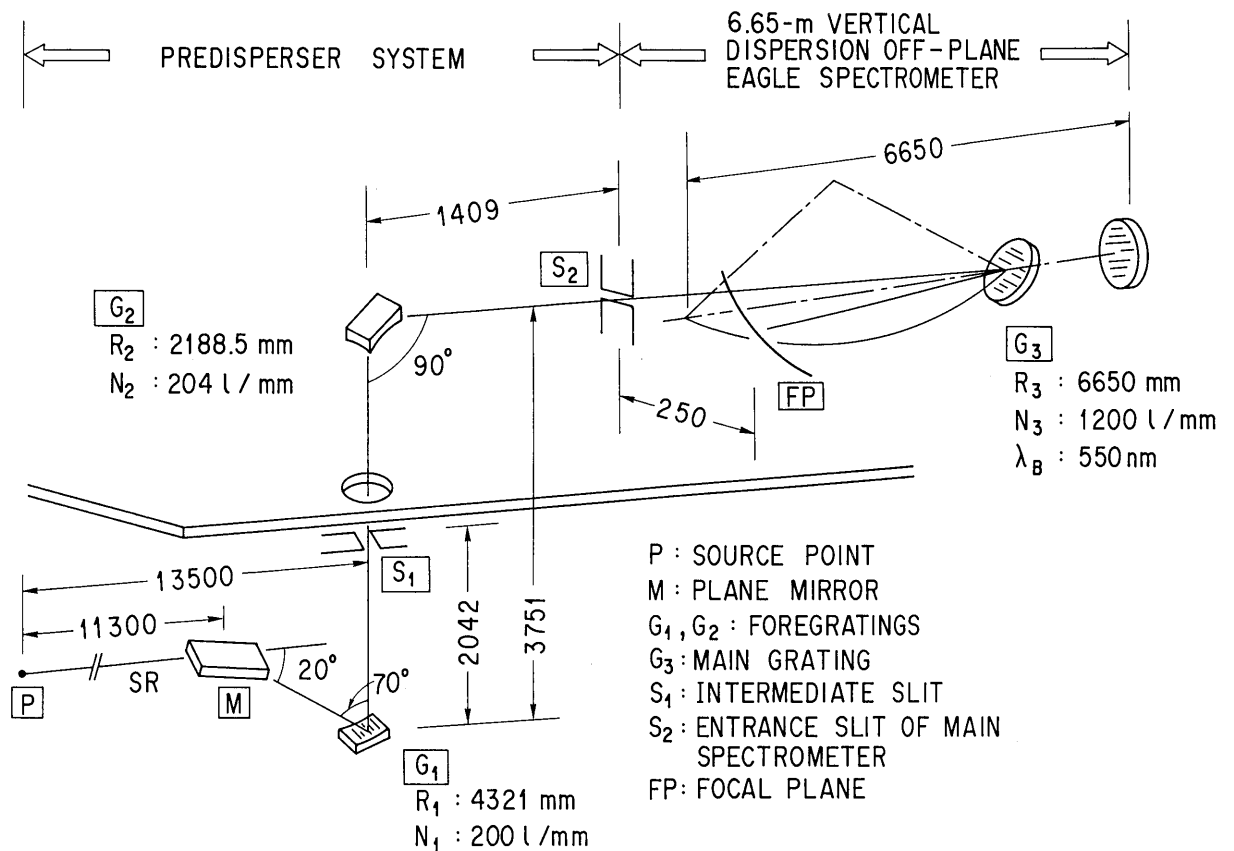


Fig. 2 Optical system of the 6VOPE facility.

で刻線密度は約200本/mmである。この前置分散系では、G1及びG2の回転角によりバンドパスの中心波長、そしてS1の幅によってバンドパス幅を決めることができる。SRはG1によりS1上に分散される。

通常数mmのS1を通過したSRは、G2により分散が取り除かれ（零分散の達成）主分光器に導かれる。分解能を追求する場合には入口スリット、出口スリット（或はフォーカル・プレーン（FP）上）及び回折格子の中心が回折格子の曲率を半径とするローランド円に位置するローランド・マウントが用いられる。6 VOPEの主分光器では入口スリットと出口スリット（或はFP上）が主回折格子（G3）のローランド円に関して対称の位置（ローランド円筒上）に設置される。オフ・プレーンの名は、スリットがローランド円から離れて（OFF）いることに起因する。従って、主分光器での波長掃引は二つのスリットを固定したまま回折格子の回転及び並進のみによって行われる。回折格子はS2、G3及び出口スリットによって規定される角の二等分線上を前後することになる。オフ・プレーンに対してイン・プレーンの直入射分光器を存在するが、波長掃引の際出口スリットを移動する必要があり、分光器としては好ましくない。又、縦分散を採用しているため入口スリットの上方に出口スリットがくることになり、設計上も困難が伴うと考えられる。これらを考へて6 VOPEではオフ・プレーンを採用している。

さて、前置分散系により任意のバンド幅を切り出されたSRはS2を通過した後、G3により分散され、異次数のスペクトルの重なりのない高次のスペクトルをFP上に形成する。G3の刻線密度は1200本/mmである。又、ブレイズ波長は550nmであり、実際の測光では測定するVUV光の波長と次数の積が550nmに近いように次数を選択することが得策である。

実際の光学系設計においては、1) 分光器の設

置される実験ホールの幾何学的条件 2) fナンバーのマッチングを考慮したG1、G2、及びG3に関する集光条件、 3) G1とG2のコマ収差除去及び零分散の条件、等を満足させる設計パラメータを求めた。これらのパラメータには、光学素子間の距離、光学素子の入出射角、G1とG2の半径及びルーリング・パラメータ等が含まれる。これらのパラメータは光線追跡法と非線形最適化法を組み合わせた数値的方法を用いて適正化を計り、最終的に図2に示す光学系を採用した。

分解能を左右するものとして、分光器の光学設計の他に設置を含む機械設計を挙げることができる。6 VOPEを最高分解能で使用する場合入口スリットは10 μ mであり、 μ m単位の振動ですら出射光の揺動につながる。6 VOPEが設置されている鉄筋コンクリートの中2階デッキは光源棟建設段階で既に考慮されており、振動測定によれば平均振幅1 μ m以下で、1階と床面との相対振動の振幅も非常に小さい。更に、分解能に重大な影響を及ぼす主分光器内の振動については、中2階デッキの上に更に建設したコンクリートパイル上に主分光器を設置した。尚、M及びG1は、放射光蓄積リングと同レベル（1階フロア）に設置され、S1は中2階の床下に取り付けられ、G2は主分光器と同様に中2階のコンクリートパイル上に設置されている。

真空紫外分光を行う場合、光源（蓄積リング）と分光器の間の真真空的仕切りはないため、蓄積リングに近い前置分散系は超高真空仕様となっており、通常10⁻⁹Torr台に保たれている。主分光器は写真乾板或は試料ガスを導入するためいわゆる高真空仕様となっているが、両者を仕切る真空タイトの入口スリットS2により、主分光器に1m Torrのガスを導入してもG1の真空チェンバーは以前10⁻⁹Torrに保たれる。

6 VOPEの波長掃引は合計10個のパルス・モータによって行われる。これらのコントロールはコンピュータによって行われる。

3. 写真測光モードでの性能⁷⁾

従来の高分解能吸収スペクトルの研究は、6 m 或は10mクラスの分光器と実験室規模の光源を組合せ、もっぱら写真分光法によって進められてきたといっても過言ではない。写真法では、FP上に写真乾板(250mm×50mm)を設置し、試料ガスの吸収を写真乾板上に記録するものである。6 VOPEでは、主分光器チェンバーあるいは吸収セル(G 2 と S 2 間に設置可能)に試料ガスを導入し、吸収スペクトルの測定を行うことができる。

写真法による6 VOPEの調整は1984年夏季マシントイムより始められた。調整の第1段階として、前置分散系のG 1 及びG 2 の代わりにそれぞれ同じ曲率を持つ凹面ミラーM 1 及びM 2 を設置し、アライメント、集光或は全系のf ナンバーのマッチングなどをチェックした。さらに、主回折格子としてブレース波長150nm、刻線密度1200本/mmを用い、アルゴン原子の光イオン化しきい値近辺(~79nm)の吸収スペクトル測定を試みた。入口スリット幅10 μmで~0.0015nmの接近している2本のスペクトル線を分解することができ、これは理論値0.00125nmに匹敵するものであった。

第2段階として、前置分散系のテストを行った。6 VOPEでの高分解能分光は、前置分散系の性能、則ち異次数スペクトルの分離能に依存する。前置分散系にはG 1 及びG 2 を、主分光器には高次スペクトル測定用のブレース波長550nm、刻線密度1200本/mmの回折格子を設置した。分光器を大気圧下で調整できるということで、酸素分子のSchumann-Runge吸収の(0, 0), (1, 0), (2, 0) 及び(3, 0) バンドを選び、G 3 を1次、2次及び3次で用いそれぞれSWR写真乾板上に撮影を行った。前置分散系の中心波長は200nm、バンド幅は10nmに設定して得られたスペクトルを図3に示す。図3から明かなように、任意の波長成分が低バックグラウンドで見事に切り出されている。即ち、ここで考案された零分散型前置分

散系は、設計段階で期待したように、G 1 と G 2 の回転及びS 1 の幅の調整により任意の波長領域が選択できることを実験的に示すことができた。又、当然のことながら、吸収スペクトルは、次数の増大に伴い波長分散が大きくなることが観測され、高分解能分光の可能性を示している。

写真分光のテストでの最終段階は、分解能を評価することである。このため、G 3 を高次で用いて、アルゴン原子の光イオン化しきい値近辺の吸収スペクトルを測定した。主分光器の入口スリット幅を10 μmに設定し、G 3 を7次で用い、SWRプレート上に吸収スペクトルの撮影を行った。図4はそのデンシトメータ・トレースを示す。主分光器内のAr圧は 1.5×10^{-4} Torr、前置分散系の中心波長及びバンド幅とそれぞれ79nm, 5 nmであった。露光時間は8分であった。二対の接近した吸収線対、13d (3/2)_iと15s (3/2)_i、及び20d (3/2)_iと22s (3/2)_iの分離から、6 VOPEの写真分光での分解能は、80nm近辺で 2.5×10^5 以上であると評価された。この6 VOPEの分解能は、現在でもこの波長領域での世界記録となっている。その他の次数においても、吸収スペクトルの測定による分解能の評価を行った。G 3 のブレース効果は比較的大きく、測定波長と次数の積が550nm近辺になる条件で写真撮影を行ったが、SWR乾板上に十分なS/Nを得る為には、入口スリット幅を10 μmとしてG 3 を5次-10次で用いた場合、数分から1時間の露光が必要であった。

4. 光電測光モードでの性能⁸⁾

写真法は上述のように静止測定であるが、光電測光を行う場合には波長掃引を伴う。通常の分光器での波長掃引は回折格子の回転ある或は並進により行われるが、6 VOPEではフォーカル・プレーン・スキャンニング法を採用している。この方法では出口スリット・光検出器ユニット(SDユニット)がG 3 のFP上を走査する。従って、測定に際しては前置分散系及びG 3 の波長走査を行

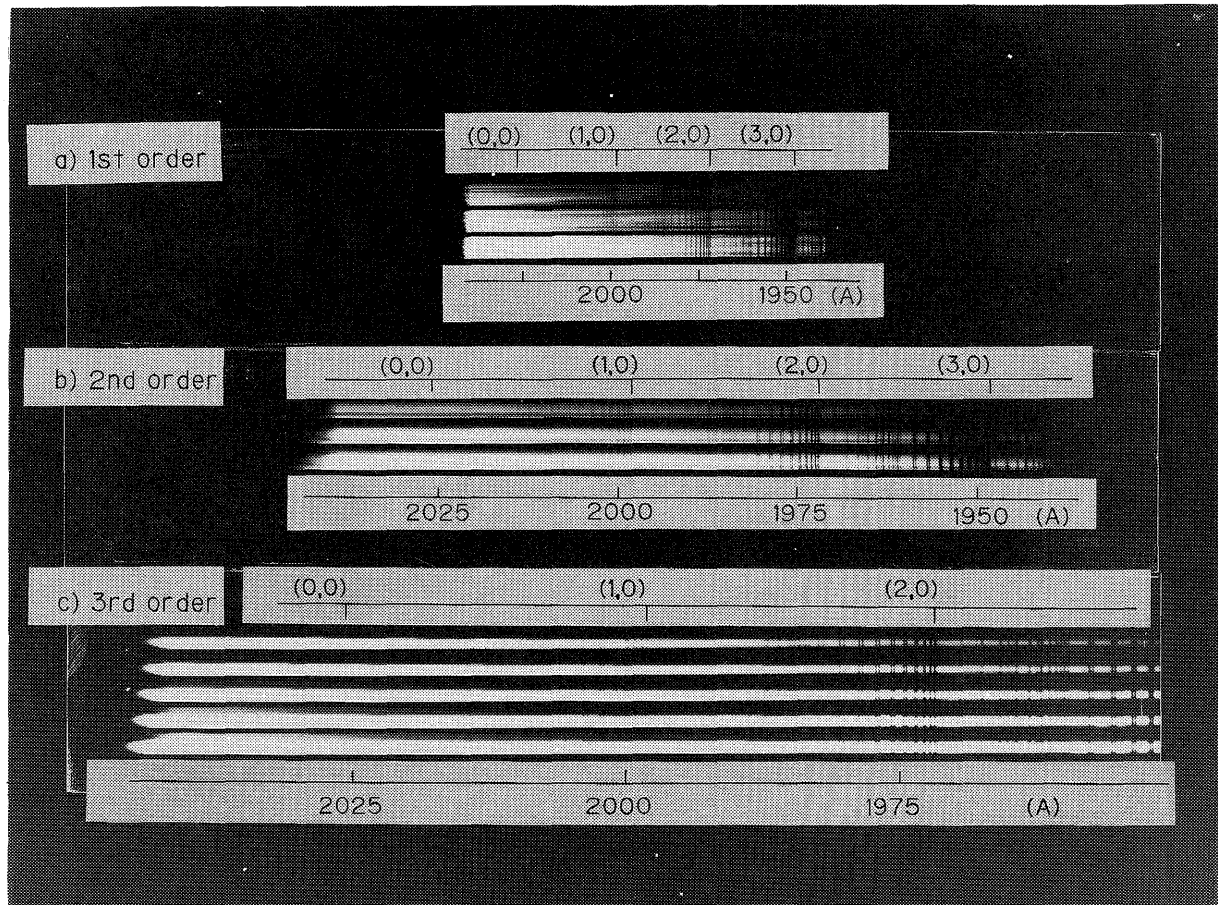


Fig. 3 Absorption spectra of the (0,0),(1,0),(2,0),and (3,0)bands of the Schumann-Runge system in the first, second, and third orders of G3. These spectra show clearly that only the desired portion of SR is delivered into 6VOPE.

う必要がない。又、前置分散系、G3及びFPは写真法を用い予め調整しておくことができる。実際にはFPに沿ったガイドレールはなく、独立した直線運動機構と回転機構のコンピュータ制御によりSDユニットは250mmのFP上を走査する。光検出器としては、電子増倍管(R515, 浜松フォトニクス)の第1カソード面にCsIをコートしたものをを用いることによって、検出感度の向上を図っている。又、主分光器内の試料ガス圧は1mTorr近く迄上げることが可能である。電子増倍管からのシグナルはプリンアンプを経由し通常のカウンティング・システムに導かれる。入口スリット及び出口スリット幅 $10\mu\text{m}$ 、放射光蓄積リング電流

300mA、G3を6次で用いた場合(従ってSRの波長は約86nm近辺である)の計数率は約10Kcpsである。尚、FP両端に置かれたガラス板にコートされたサリチル酸ソーダからの蛍光強度を光電子増倍管で測定することにより、主分光器に導かれたSRの強度をモニターしている。

さて、光電測光により気体試料の光吸収断面積を正確に測定しようとする場合には、1) 安定な波長連続光源、2) カラム・デンシティの正確な値、3) FP上に届く散乱光に関する正しい情報、等が必要になる。

SRはよく知られているように、波長連続で且

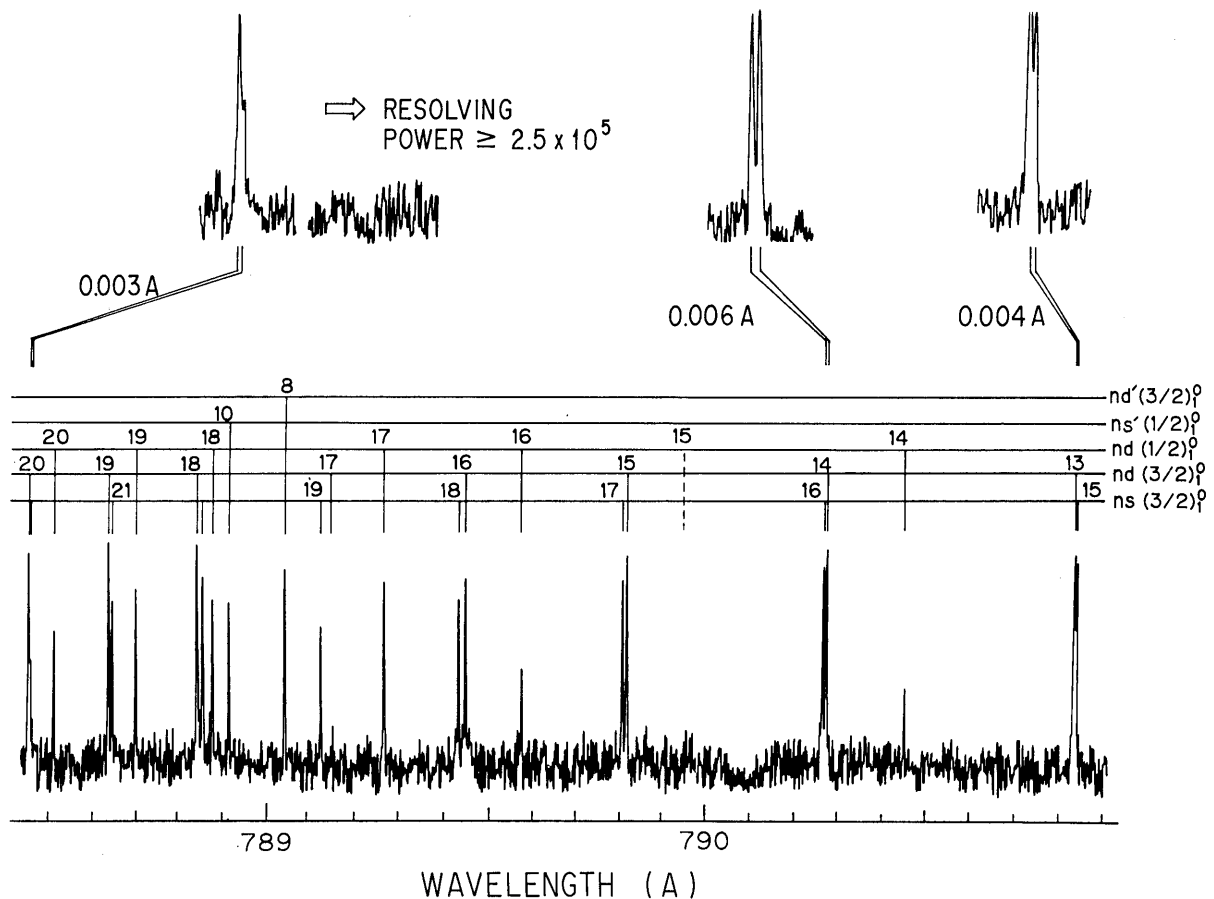


Fig. 4 Densitometer trace of the absorption spectrum of Ar I in the 78.84 - 79.09 nm region taken in the seventh order of G3 with an argon pressure of 1.5×10^{-4} Torr in the main tank, 8-min exposure, and a slit width of $10\text{-}\mu\text{m}$. The center wavelength of the predisperser system was 79 nm, and its bandpass was about ± 2.5 nm.

つ構造のない優れた光源で、光吸収断面積測定には非常に都合がよい。PFの陽電子蓄積リングから得られるSRは更に6 VOPEをよる高分解能光電測光を行う十分な安定性を有している。

カラム・デンシティーは試料ガスの密度と吸収セル内の光路との積である。ここでは、主分光器タンクを吸収セルとして用いとり、光路長はおよび12m程度で1%以下の誤差での測定が可能である。種々の体積のガス溜と絶対圧ゲージを用いることにより、主分光器内のガス圧は2%以下の誤差で求めることができる。測定中、主分光器は排

気系から切り離され、試料ガスは入口スリット（幅 $10\mu\text{m}$ ×高15mm）からのみリークする。従って、このリークを補償するため微調節バルブを介して試料ガスを導入する必要がある。この方法により、測定中は試料ガス圧を一定に保つことができる。しかしながら、主分光器の内壁からの脱ガスのため、測定継続時間は60分が限度と考えられる。

散乱光の性質を調べるため、図5に示すようにクリプトン原子による光透過をガス圧を変化させて測定した。測定は前置分散系のバンド幅7.5nm,

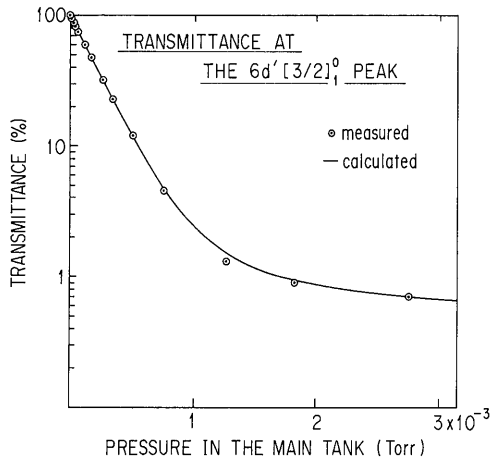


Fig. 5 Transmittance of light of 88.08 nm and a stray light through Kr gas vs Kr pressure in the main tank. The wavelength of 88.08 nm corresponds to the absorption peak of the $6d'(3/2)_1$ line. The pre-disperser was set to deliver light into the main tank grating with a pass-band of 7.5 nm centered at 86.5 nm. The measured and calculated transmittance are shown by open circles and a solid curve, respectively.

中心波長86.5nmに設定し、SDユニットを88.08nmの位置で行った。この波長はKrの $6d'(3/2)_1$ の吸収ピークに対応しており、装置分解能よりはるかに広い幅を有する。Krの圧増加に伴い、透過率は指数関数的に減少し1%以下になる。これより、6 VOPEの散乱光レベルは非常に小さいことが直観できる。更に、前置分散系の通過波長成分を種々に変化させバンド内外での透過率を測定した結果、以下の様な結論を得た。

- 1) 6 VOPEによる高次測定での散乱光は主として主回折格子の刻線溝の不完全性に基づく。
- 2) 散乱光の波長成分は前置分散系で選択されたもので、VUV光である。
- 3) 散乱光レベルは前置分散系のバンド幅に比例

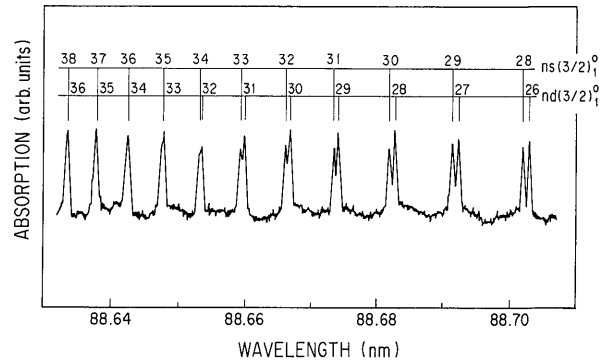


Fig. 6 Portion of absorption spectrum of Kr 1 measured photoelectrically. From the separation between the $33s(3/2)_1$ and $31d(3/2)_1$ lines, the resolving power of the 6VOPE facility in the photoelectric detection mode was estimated to be $\geq 1.5 \times 10^5$.

し、図5に示す場合で約3%である。

- 4) 前置分散系の中心波長が120nmで、2次光(60nm)は約5%含まれるが、110nm以下では無視できる。

光電測光モードでの分解能は、図6に示すKrのイオン化しきい値近辺の吸収スペクトルから求めた。 $33s(3/2)_1$ と $31d(3/2)_1$ の吸収線対の分離は6 VOPEの写真法により0.0005nmであり、従って、光電測光での分解は 1.5×10^5 以上であると結論できる。これは、写真法での分解能の60%程度に当たる³⁾。尚、図6はG3を6次で用いて得られたスペクトルである。

5. 6 VOPEで測定された吸収スペクトル例

既に示してきたように、6 VOPEは主として気体原子・分子の吸収スペクトルを測定することを目的として設計製作されている。以下には、高分解能達成後、現在に至る迄に得られた光吸収スペクトルの実例を示す。

写真法による目的分解能達成後、希ガス原子の吸収スペクトルの測定を行った。従来の高分解能

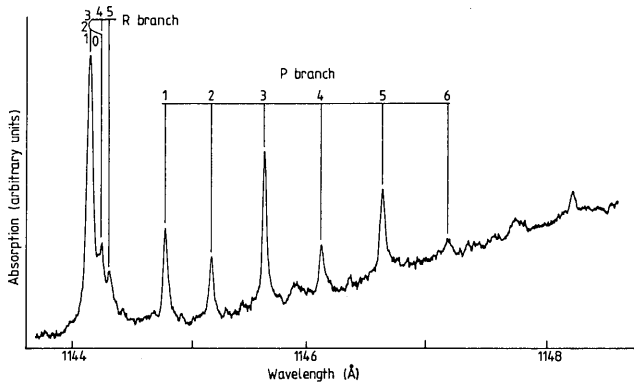


Fig. 7 Rotational spectrum of H_2O in the 114 nm region.

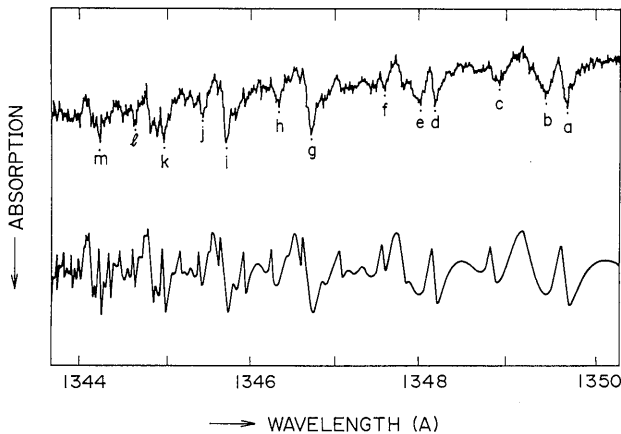


Fig. 8 Absorption spectrum of atomic Ca in the wavelength range of 134.4 - 135.0 nm¹²⁾. The upper spectrum is a desitometer trace of the observed spectrogram. The lower spectrum is calculated from the ab-initio MQDT parameters¹³⁾.

測定はヘリウム放電による連続光源を用いているため、He及びNeの吸収スペクトルの現れる波長領域では十分な強度が得られなかった。SRを光源とする6 VOPEでは50nm近辺に存在するHeの(1s)(np)のリドベルグ系列については $n=50$ まで観測することができた⁹⁾。Ne原子は、2p軌道に6個の電子が存在するため光イオン化しきい値近辺には5個のリドベルグ系列が存在し、スペクトルは系列間の摂動も手伝って複雑な構造を

示す。得られた高分解能スペクトルの解析により多チャンネル量子欠損理論(MQDT)がNeのスペクトル系をうまく記述することがわかった¹⁰⁾。写真法では、他の希ガス原子、 H_2 、 N_2 、 O_2 等の二原子分子について測定を行っている。

写真法で得られたスペクトルで興味深いものとして114nm近辺の H_2O を図7に示す¹¹⁾。よく知られているように H_2O は基底状態においては非直線分子である。ところが、スペクトルは2原子分子に見られるようにP-ブランチとR-ブランチから或る簡単な構造を示す。これは、観測された光吸収によって生じる H_2O の励起状態が直線分子であることに起因すると考えられる。 D_2O について同様な吸収を観測することができ、直線分子の存在を強く示している。

希ガスを除けば常温で孤立系の原子の吸収スペクトルを測定することは一般的に困難である。6 VOPEではヒートパイプ・オープン内に金属原子蒸気を発生させその吸収スペクトルの測定を試みている。日米協力により製作されたこのヒートパイプ・オープンには、両端に CaF_2 窓が取り付けられており、真空的なトラブルなくG2真空槽と主分光器の入口スリットとの間に設置できる。 CaF_2 窓の内側にはHeガスをバッファーとして流し、窓への金属原子の蒸着を防いでいる。図8の上段には、G3の4次で撮影されたCa原子の吸収スペクトルのデンストメータ・トレースを示す¹²⁾。スペクトルには $4p^2P_{1/2}$ と $4p^2P_{3/2}$ に収束する5個のリドベルグ系列が現れている。図8の下段には、ab-initioの理論計算¹³⁾から得られたMQDTパラメータから再現されるスペクトルを示す。測定データのSN比は良くないが、理論スペクトルと驚くべきよい一致を示す。

6 VOPEの最大の魅力は高分解能光電測光による光吸収断面積の測定である。ここでは、光吸収断面積の測定例を2つ挙げてみる。

希ガス(Heを除く)の光イオン化しきい値近傍

の吸収スペクトルは上述のように5個のリドベルグ系から成る。今, Krを例にとると, 吸収スペクトルは $4p^5(^2P_{3/2})$ に収束する3リドベルグ系列と $4p^5(^2P_{1/2})$ に収束する2リドベルグ系列 ns' 及び nd' から成る。この ns' 及び nd' は, 第1イオン化極限 $^2P_{3/2}$ まではシャープな吸収を示すが, この極限を越えると自動イオン化のため典型的なFanoプロファイルを示す。これらのスペクトル・プロファイルは従来0.03-0.05nmのバンド幅を有する分光器を用いた測定が行われたことがあるが, 分解能不足で測定結果と理論との比較が容易ではなかった。図9には6 VOPE (波長分解能0.0006nm)によって測定されたKrの光吸収断面を示す¹⁴⁾。波長掃引の速さは0.006

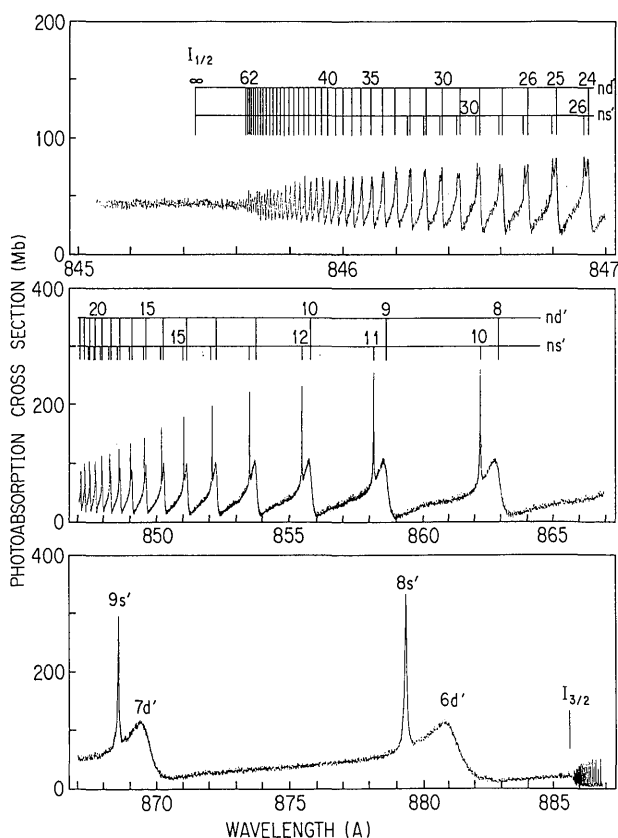


Fig. 9 Photoabsorption cross sections of the krypton atom in the photoionization threshold region measured with a resolving power of 1.5×10^5 .

nm/min, 主分光器のKr圧は 2×10^{-5} から 4×10^{-4} Torrの範囲で行った。ここで示す断面には5%の不確定性が含まれる。

さて, 希ガスの $^2P_{2/3}$ と $^2P_{1/2}$ の間での光吸収断面 σ を, Fanoの共鳴公式を基にしたMQDT書き直すと

$$\sigma = \sigma_{as} \frac{(\epsilon_s + q_s)}{1 + \epsilon_s^2} + \sigma_{ad} \frac{(\epsilon_d + q_d)}{1 + \epsilon_d^2} + \sigma_b \quad (1)$$

と表される。ここで ϵ は周期的なエネルギー・スケールで

$$\epsilon_l = \tan [\pi(\nu_l + \mu_l)] / W_l \quad \text{for } l=s \text{ and } d \quad (2)$$

と書ける。(1)式で, q_s と q_d は ns' 及び nd' の非対称性パラメータで, σ_{as} と σ_{ad} はそれぞれ, s 及び d チャンネルと相互作用する $^2P_{3/2}$ の連続状態への吸収断面で, σ_b は非共鳴断面を表す。(2)式で, ϵ_l , μ_l は量子欠損, W_l は幅に関するパラメータで,

$\nu_{1/2} = [Ry/(I_{1/2} - E)]^{1/2}$ である。ここで Ry はリドベルグ定数, $I_{1/2}$ は $P_{1/2}$ に対応するイオン化エネルギー, E は対象とするエネルギーである。図10には, Krの $6d' - 8s'$ 及び $7d' - 9s'$ の光吸収断面を示す。6 VOPEによる測定結果は○で, 又, (1)式で σ , q , W , μ をパラメータとして実験結果にフィッティングを試みたのが実線で示されている¹⁴⁾。フィッティングは見事で, その他十数個の吸収線対について, σ , q , W , μ のパラメータを求め, 理論的に導きだされたパラメータとの比較を行った。表1には μ と W の結果を示す。 Ws_n について n が14以上で急な増加を示すが, これは装置分解能不足に基づくと考えられる。 $n=8-13$ において実験値が理論値より小さいことも検討の余地がある。その他, Ar及びXeについても測定を行い同様の結果が得られている。

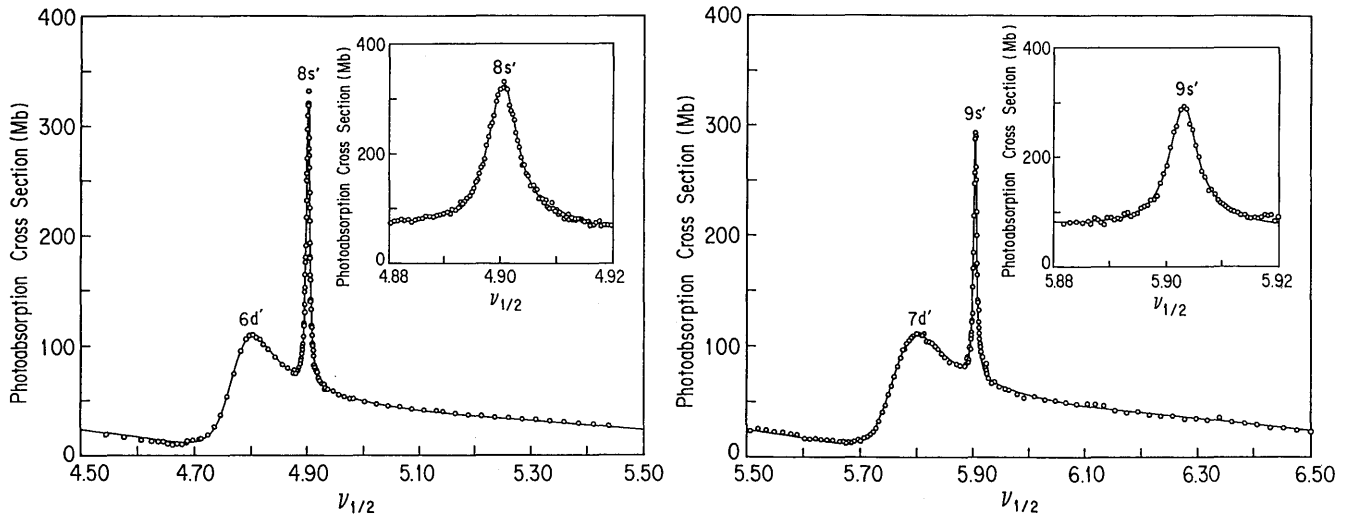


Fig.10 Photoabsorption cross sections of the ($8s'$ and $6d'$) and ($9s'$ and $7d'$) line pairs of Kr atom. The measured cross sections and the curve fitted with MODT parameters are indicated by open circles and solid lines.

Table 1. Quantum defects μl 's and width parameters WI's for the ns' and nd' resonances of the krypton atom.

		μs	μd	W_s	W_d
SE ^a at $l3/2$.		0. 0978	0. 2205	0. 014	0. 152
$8s'$	$6d'$	0. 0998	0. 2231	0. 0104	0. 155
$9s'$	$7d'$	0. 0971	0. 2313	0. 0102	0. 181
$10s'$	$8d'$	0. 0959	0. 2351	0. 0110	0. 176
$11s'$	$9d'$	0. 0946	0. 02402	0. 0108	0. 191
$12s'$	$10d'$	0. 0940	0. 2375	0. 0112	0. 191
$13s'$	$11d'$	0. 0934	0. 2413	0. 0111	0. 203
$14s'$	$12d'$	0. 0933	0. 2429	0. 0136	0. 205
$15s'$	$13d'$	0. 0933	0. 2396	0. 0152	0. 202
$16s'$	$14d'$	0. 0929	0. 2413	0. 0177	0. 206
$17s'$	$15d'$	0. 0988	0. 2420	0. 0180	0. 198
$18s'$	$16d'$	0. 0984	0. 2535	0. 0214	0. 215
$19s'$	$17d'$	0. 1008	0. 2552	0. 0250	0. 2111
$20s'$	$18d'$	0. 0988	0. 2550	0. 0236	0. 226
SE ^a at $l1/2$		0. 0866	0. 2187	0. 015	0. 170
AI ^b at $l1/2$		0. 0729	0. 2061	0. 014	0. 239

a)deduced from the semi-empirical (SE)calculation¹⁵⁾.

b)deduced from the ab-initio (AI)calculation¹⁶⁾.

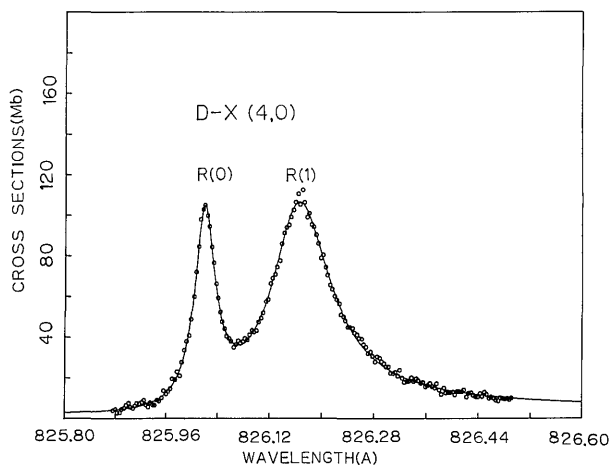


Fig.11 Absorption cross sections H_2 in the region around $D-X(4,0)$ band. The measured cross sections are presented by open circles. The curve fitted to the Fano's resonance formula is shown by solid curve. The spectral widths Γ are found to be 5.6 and 15.8 cm^{-1} for $R(0)$ and $R(1)$ lines.

吸収線幅の増加する原因として希ガスの例で示したように自動イオン化の他に、分子に特有な前期解離を挙げることができる。水素分子の $3p\pi D^1\Pi_u$ 状態は振動準位 $v' \geq 3$ で前期解離を引き起こすことがよく知られているが、従来の研究は定量的な扱いには分解能の点で困難な所があった。図11には、 $D^1\Pi_u$ 状態の $v'=4$ の $R(0)$ 及び $R(1)$ の光吸収断面積を示す¹⁷⁾。測定結果は○で、理論曲線の実験結果へのフィッティングは実線で示されている。理論式には、自動イオン化の場合と同様にFanoの共鳴公式を用いた。吸収線幅 Γ 及び q パラメータは $R(0)$ に対して 5.6 cm^{-1} 及び -21 、又、 $R(1)$ に関しては 15.8 cm^{-1} 及び -10 であった。 $v'=3$ と 5 についても Γ 及び q を求めたが、 v' 依存性は認められなかった。ここで求めた Γ は、理論値或は蛍光スペクトルによる実験値より少し大きく、検討を要する。光吸収断面積は今回初めて測定されたが、理論との対応も必要と考えられる。

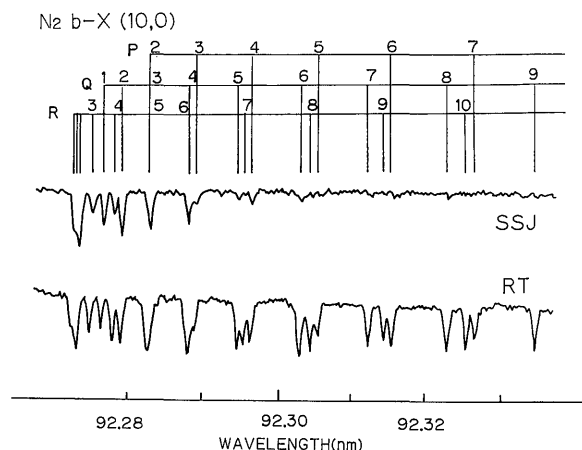


Fig.12 Absorption of N_2 in the region around $b-X(10,0)$ band. The upper spectrum was obtained using the supersonic nozzle jet of $100\ \mu\text{m}$, and the lower spectrum was measured at room temperature. The rotational temperature for the upper case is estimated to be $20-30\text{ K}$.

光吸収スペクトルの研究は既に100年以上に及ぶことになるが、例えば光イオン化しきい値近辺の2原子分子の吸収スペクトルが全て解明し尽くされたわけではない。一番簡単な2原子分子である H_2 でさえ、 70 nm 近辺のスペクトルの正確な帰属は行われていない。これは O_2 の場合には、イオンの基底状態に収束するリトベルグ系列すら明らかになっていない。これは O_2 基底状態が三重項であることによるスペクトルの複雑さに起因すると考えられる。これらのスペクトルの帰属を困難にしている原因としては異なる電子状態間の摂動が挙げられるが、同時に分子の特有な回転構造が困難さを助長している。所で、気体分子を断熱膨張させることによって、この回転構造を非常に簡単なものに変えることができる。図12に上段には、 $100\ \mu\text{m}$ のノズルから噴出させた N_2 の状態 $b\ v'=8$ の吸収スペクトルを示す。ノズル内の圧力は2気圧でいわゆる超音速分子線の応用である。回転分布から N_2 の回転温度は $20-30\text{ K}$ であ

ると推定される。下段には、常温で測定したスペクトルを示す。超音速分子線を用いることにより、スペクトルは異常に簡単なものになる。このバンドは他のバンドから離れており、バンドヘッドもはっきりしているが、2-3のバンドが重なった場合の超音速分子線の効用は容易に想像できる。

6. まとめ

1980年の作業グループ結成され、分光器の設計製作が終了し、6 VOPEが島津製作所によってPFに設置されたのが1983年春であった。1983年6月にはSRを用いた最初の吸収スペクトルが得られ、1984年5月には日立製作所の原田さんによって前置分散系の回折格子が完成し、高次分光の調整が始まった。約1年後の1985年6月写真法により、世界最高分解能に到達することができた。1984年秋、ハーバード大の吉野さんの分光器を使用させていただいたのがこの直接の原動力となったように思う。図4に示したスペクトルをルーペを通して見た時の興奮は今も覚えている。やがて、6 VOPEの目標分解能到達と共にPF蓄積リングの安定度も増し、1986年秋には光電測光の調整に移ることができた。そして1987年春には散乱光の中味を理解することができ光電測光の完成、即ち、6 VOPEの当初の目標、写真法及び光電測光での高分解能分光を達成することができた。そして、特に光電測光では理論とも比較にも耐える興味深い結果を得ることが可能となってきた。

さて、高分解能という観点から将来を眺めた時、すぐ考えられるのがVUVレーザーである。実際に4波混合或は3倍高調波を用いて、ここで述べてきた波長領域のレーザー発振が行われ高分解能分光に応用されている^{18, 19)}。現在までの所、分解能は6 VOPEと同程度であるが、10-100倍の分解能での測定が登場する日も遠くないであろう。6 VOPEを用いて例えば図9の波長

域40ÅにわたるKrの吸収スペクトルを得るためには、吸収測定及び散乱光評価を含み正味1カ月必要である。同様の測定を分解能が100倍のレーザーで行えば、恐らく数年必要になる。すなわち、スペクトル領域を超高分解能で測定するのがレーザーであるならば、広い波長領域にわたってグローバルな測定を行うのが6 VOPEとなるであろう。特に、レーザーの長所は基本波として可視紫外域の光を用いるため、吸収線の波長を精度よく測定できることであり、VUV領域の波長標準には欠かせないものとなるであろう。

SRと高分解能分光器を組み合わせた例として最初に述べたように6 VOPEの他にSURF IIでの分光器が挙げられる。この分光器では曲率6.65 m、刻線密度4800本/mmの回折格子を用い高分解能を得ようとしている。さらに、前置分散系がなく、しかも水平方向に30mrad近くのSRを取り込んでおり²⁰⁾、光電子分光に用いることも計画されている。更に、最近では各国で自由電子レーザーの開発が行われているが、6 VOPEのような高分解能分光器と組み合わせることにより、吸収スペクトルの測定のみならず回転状態を分離した光電子スペクトルの測定を行うことも可能になるであろう。

最後にあたって、6 VOPE実現は、作業グループの責任者であった波岡先生をはじめとして、ここに記しきれない程の多くの方の作業が結集された結果であることを強調し、これらの方から感謝いたします。

参考文献

- 1) M. L. Ginter and C. M. Brown, *Appl. Opt.*, **19** 4015 (1980)
- 2) K. Yoshino, D. E. Freeman and W. H. Parkinson, *Appl. Opt.*, **19**, 66 (1980)
- 3) M. L. Ginter, D. S. Ginter and C. M. Brown, *Nucl. Instrum. Methods A*, **246**, 469 (1986) .
- 4) A. E. Douglas and G. Herzberg, *J. Opt. Soc. Am.*, **47**, 625 (1957) .
- 5) T. Namioka, H. Noda, K. Goto and K. Katayama, *Nucl. Instrum. Methods*, **208**, 215 (1983) .
- 6) T. Namioka, *J. Opt. Soc. Am.*, **49**, 961 (1959) .
- 7) K. Ito, T. Namioka, Y. Morioka, T. Sasaki, H. Noda, K. Goto, T. Katayama and M. Koike, *Appl. Opt.* **25**, 837 (1986) .
- 8) K. Ito, K. Maeda, Y. Morioka and T. Namioka, *Appl. Opt.* **28**, 1813 (1989) .
- 9) K. Ito, K. Yoshino, Y. Morioka and T. Namioka, *Phys. Scr.*, **36**, 88 (1987) .
- 10) K. Ito, K. Ueda, T. Namioka, K. Yoshino and Y. Morioka, *J. Opt. Soc. Am. B*, **5**, 2006 (1988) .
- 11) Y. Morioka, K. Maeda, K. Ito and T. Namioka, *J. Phys. B*, **21**, L121 (1988) .
- 12) K. Ueda, K. Ito, Y. Sato and T. Namioka, to be published, *Phys. Scr.*, (1990)
- 13) C. H. Green and L. Kim, *Phys. Rev. A*, **36**, 2706 (1987) ; L. Kim and C. H. Green, *Phys. Rev. A*, **36**, 4272 (1987) .
- 14) K. Ueda, K. Maeda, K. Ito and T. Namioka, *J. Phys. B*, **22**, L481 (1988) ; K. Maeda, K. Ueda, K. Ito and T. Namioka, to be published, *Phys. Scr.*, (1990)
- 15) M. Aymar, M. Robaux and C. Thomas, *J. Phys. B*, **14**, 4255 (1981) .
- 16) W. R. Johnson, K. T. Cheng, K.-N. Haung and M. Le Dourneuf, *Phys. Rev. A*, **22**, 989 (1980) .
- 17) K. Ito and T. Namioka, *Rev. Sci. Instrum.*, **60**, 1573 (1989) ; K. Ito and K. Ueda, 日本物理学会分科会 (1989年10月) 予稿集4, 31頁。
- 18) K. D. Bonin, T. J. McIlrath and K. Yoshino, *J. Opt. Soc. Am. B*, **2**, 1275 (1985) .
- 19) T. P. Softley, W. E. Ernst, L.M. Tashiro and R. N. Zare, *Chem. Phys.*, **116**, 299 (1987) ; W. E. Ernst, T. P. Softley and R. N. Zare, *Phys. Rev. A*, **37**, 4172 (1988) .