

原子分子の光多重電離ダイナミクス研究の新展開

彦坂泰正 分子科学研究所極端紫外光研究施設 〒444-8585 愛知県岡崎市明大寺町西郷中38
 伊藤健二 物質構造科学研究所放射光科学研究施設 〒305-0801 茨城県つくば市大穂 1-1

要旨 原子分子科学において、平均場近似の綻びに相当する電子相関の理解は、最も大きな関心事の一つである。我々は、電子相関を直接的に反映して起こる光多重電離に着目し、この過程を高度に観測することが可能な多電子同時計測を展開している。この多電子同時計測の成功により、これまでは断片的な知見のみで議論されていた光多重電離ダイナミクスについて、飛躍的に理解が深まりつつある。我々の多電子同時計測法とそれを用いた光多重電離研究のハイライトについて紹介する。

1. はじめに

物質の電子構造は、その多体の相互作用を厳密に扱うことが不可能であるため、一般に平均場近似に基づいて解釈される。平均場近似では、着目する電子に対する他の電子からの多体的な相互作用を平均化し、一体問題に帰着させる。しかしながら、この平均場近似に基づいた簡潔な描像は、物性を詳細に理解していくときに、綻びが目立ってくる。この綻びは、物質中の電子がそれぞれ全く独立に運動している訳ではないことに起因しており、電子相関として解釈される。この電子相関は、電子・磁気デバイス開発において重要な超伝導や巨大磁気抵抗等の発現機構にも関連しており、その理解には大きな関心が寄せられている。

有限個の構成粒子からなる原子や分子は、この電子相関の理解を深めるための格好の量子多体系である。これは、原子や分子では、無限系での周期性から生じる簡略化が除かれた状態で、局在状態の電子群についての電子相関の本質を詳らかにすることができるためである (Fig. 1)。原子や分子が短波長の光と相互作用する際に、電子相関は頻繁に顕在化する。その最もあからさまな過程は、一つの光子の吸収によって原子や分子から複数の電子が同時に放出される光多重電離である。そのため、光多重電離の研究は、ここ数十年に亘って原子分子科学においてホットなトピックであり続けている。

原子や分子の光多重電離の詳細を理解するためには、放出される全ての電子の運動エネルギーを分析し、それらの間のエネルギー相関を観測することが有効である。これまでに、静電半球型等の電子エネルギー分析器を複数台用いる同時計測手法が開発・利用されてきた。ここで、2台の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 (Fig. 2(a))。イオン化領域を跨いで半球型分析器を向かい合わせて配置し、二重電離で放出された2つ

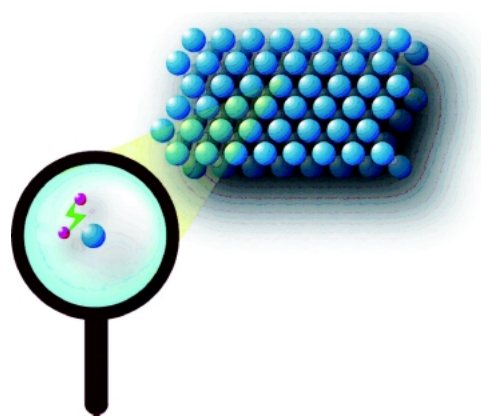


Fig. 1 Sketch of the study on electron correlation in atoms and molecules, which can be a prototype of electron correlation in matter.

の電子のそれぞれを別の分析器で運動エネルギー分析して観測することにする。半球型分析器が捕集する立体角は、せいぜい全立体角の1%しかない。実際には電子放出の異方性や角度相関があるが、それらは無視して考えると、2つの電子が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%の自乗、すなわち0.01%しかないことになる。このように、これまでの同時計測手法では高い同時係数率を得ることは難しく、光多重電離の理解を発展させるためには、高効率の同時計測手法の開発が鍵となっていた。これに対し我々は、磁気ボトル型電子エネルギー分析の技術を利用した超高効率の多電子同時計測を実現した。本稿では、我々の同時計測手法とそれを用いた、主に希ガス原子の光多重電離の研究について紹介させて頂きたい。

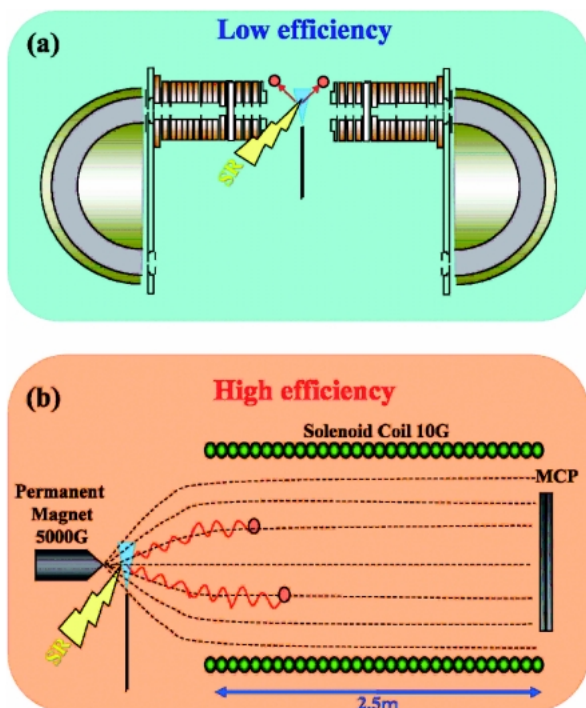


Fig. 2 (a) Schematic view of a conventional coincidence setup with two hemispherical electron energy analyzers. (b) Schematic view of the magnetic bottle electron energy analyzer which enables us high-efficiency coincidence observations of electrons from multiple photoionization.

2. 磁気ボトル型電子エネルギー分析

磁気ボトル型電子エネルギー分析は、1983年に Kruit と Read¹⁾により開発され、2003年に Elandら²⁾によってその同時計測測定における有用性が証明された。Fig. 2(b)に我々の製作した分析器の概念図を示す。磁気ボトル型分析器では、永久磁石とソレノイドコイルによって形成した磁場勾配によって、光電離で放出された全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、検出器マイクロチャンネルプレート（MCP）の検出感度（50–60%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。これは、通常の静電半球型分析器と比べて、実に数十倍もの検出効率の向上である。これを利用して、二重同時計測を行なう場合には、その自乗、つまり3桁以上の同時計測効率の向上が得られることになる。

磁気ボトル型電子エネルギー分析では、電子の運動エネルギーを検出器までの飛行時間から換算する。これには、放射光のパルス性を利用して、放射光パルスと電子検出の時間差から、飛行時間を決定する。従って、エネルギー分解能を高くするためには飛行区間を長くすれば良い。一方、電子の飛行時間に比べて放射光パルスの間隔が十分長くない場合には、光電離イベントを起こした放射光パルスを判別できなくなる。そのため、軽慮に飛行区間を長大に

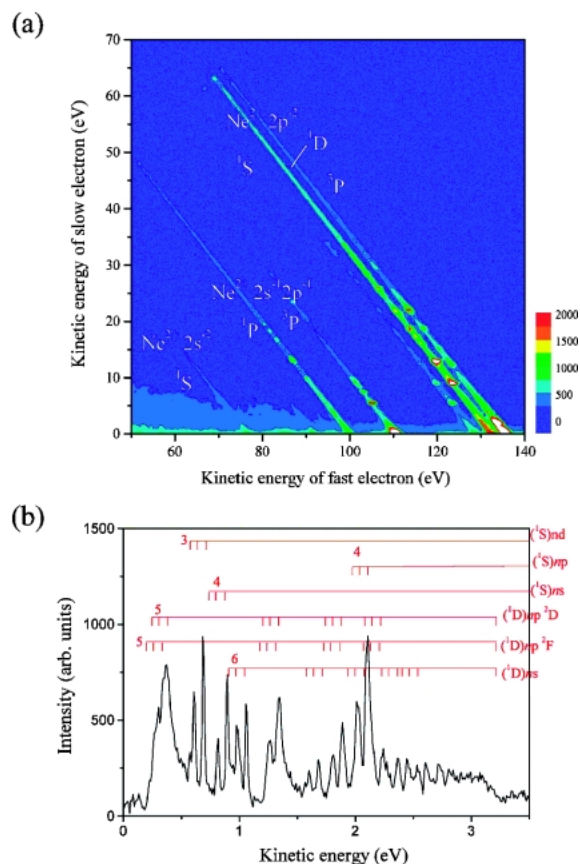


Fig. 3 (a) Two-dimensional map for kinetic energy correlation of electron pairs emitted in double photoionization of Ne at a photon energy of 200.4 eV. (b) Electron energy distribution for the formation of $\text{Ne}^{2+} ({}^3\text{P})$, extracted from (a) along the corresponding diagonal line.

することはできず、設定できる最長は放射光パルスの間隔に制約される。我々は、主に Photon Factory のシングルバンチ運転を利用して測定を行なっているが、そのパルス間隔は624 nsである。これを勘案し、我々の装置では2.5 mの飛行区間を設けている。

3. 同時計測測定

最初に、我々の同時計測装置のエネルギー分解能を示す。Fig. 3(a)は、ネオン原子の価電子軌道からの二重電離によって放出された2つの光電子の運動エネルギーの相関図である。二重電離で放出される2つの光電子は余剰エネルギー（光エネルギーと二価イオン状態のエネルギーレベルとの差）を適当に配分する。従って、二重電離による特定の二価イオン状態の生成は、2つの電子の運動エネルギー和が一定となる斜めの構造として相関図上に観測されている。Fig. 3(b)のスペクトルは、 $\text{Ne}^{2+} ({}^3\text{P})$ 状態の終生成についての同時計測取量を、対応する斜めの構造に沿って抜き出したものである。このスペクトル上のシャープなピーク群は、一価イオン状態が中間生成する段階的な二重

電離に起因するものである。これらのピークの幅から、装置分解能が $E/\Delta E = 80$ 程度であると見積もることができる。同時計測の結果であることを考慮すれば、これは驚くべき高分解能と言える。この分解能は、より多重の同時計測においても、そのまま発揮される。

我々の同時計測装置の高い検出効率によって、四重や五重の同時計測が実現されている。Fig. 4(a)は、四重同時計測で得られた、キセノン原子の四価イオン状態のスペクトルである。このような多価イオン状態のエネルギーレベルについて、その相対値はプラズマ中での発光ライン等から得られているが、その絶対値を与える直接観測を精度よく行なうことは、これまでは難しかった。さらに、同時計測された4つの電子の運動エネルギー相関を吟味することにより、この四価イオン生成のメカニズムを決定できる。実際には、直接的に4つの電子が放出される過程は認識できず、段階的な電子放出によって四価イオンが生成している^{3,4)}。Fig. 4(b)は、この主要な段階的四重電離経路における、三段階目と四段階目に放出された電子の運動エネルギーの相関図である。相関図上には多くのスポットが見られるが、これらの個々は特定の三価イオン状態から四価イ

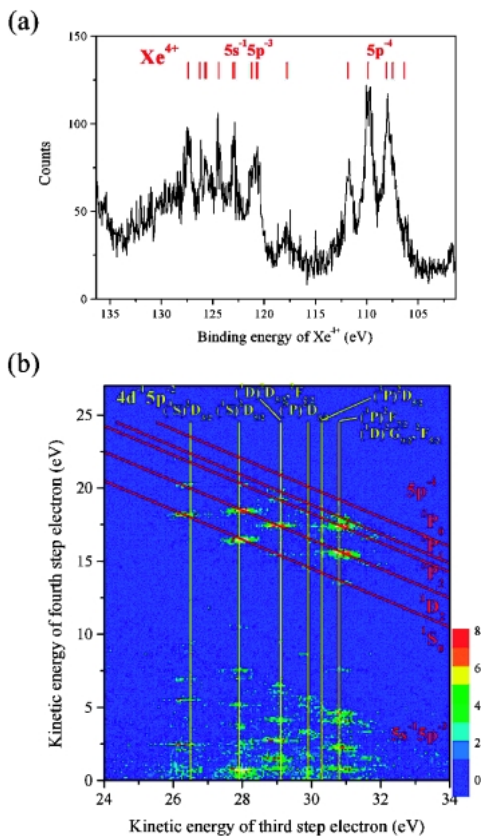


Fig. 4 (a) Spectrum obtained by summing the kinetic energies of four electrons emitted from Xe at a photon energy of 301.6 eV. (b) Energy correlation between the third- and fourth-step electrons emitted in the main channel for the formation of Xe^{4+} . The vertical and diagonal lines on the map represent the energy levels of Xe^{3+} and Xe^{4+} , respectively.

オン状態への崩壊に対応して出現している。この崩壊の経路とその確率は、各イオン状態の電子配置や対称性についての情報を与える。このキセノンの測定のような、ごく最近まで想像だにできなかった高次の多重同時計測実験が、磁気ボトル型電子エネルギー分析の利用により可能となっている。

4. ネオン原子の内殻軌道と価電子軌道からの二重電離

Fig. 5に示すように、原子や分子の内殻軌道から電子を光電離するとき、その電離に追従して価電子も電離されることがある。このような二重電離は、瞬間近似に基づいて一般に説明され、shake-off と称されている⁵⁾。瞬間近似では、内殻電離時に価電子の感じる有効電荷が瞬間的に変化するとみなす。この変化のため、内殻電離前の価電子軌道は内殻電離後には安定ではなくなり、価電子は電離連続状態に或る確率で遷移する。Fig. 6(a)は、978.8 eVのイオン化光によるネオン原子の内殻光電子スペクトルである。スペクトルには、1s内殻電子の光電離によるピークに加え、低運動エネルギー部に弱い構造が見られる。この弱い構造のうち連続的な強度の盛り上がりは、内殻軌道と価電子軌道からの二重電離に相当する。平坦な二重電離の構造と重なって見られる弱いピーク構造は、内殻電離時に価電子が電離しきらず、束縛軌道に励起したもの (shake-up と呼ばれる) である。二重電離の存在自体は、このように通常の内殻光電子スペクトルでも認識できる。しかし、光電子スペクトルでは、どのような二価イオン状態が生成しているのかを判別することさえも難しく、さらに踏み込んで二重電離のダイナミクスにアプローチすることは不可能に近い。

Fig. 6(b)は、同時計測によって得られた、この二重電離で放出された2つの光電子の運動エネルギー相関図である⁶⁾。相関図には、二重電離による斜めの構造が見られる

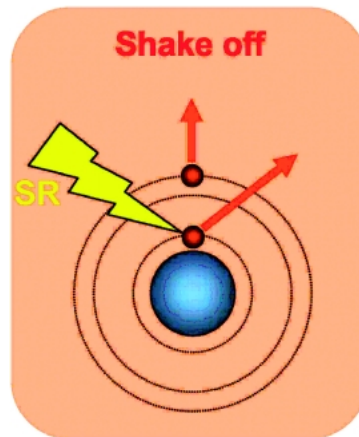


Fig. 5 Pictorial representation of shake off process.

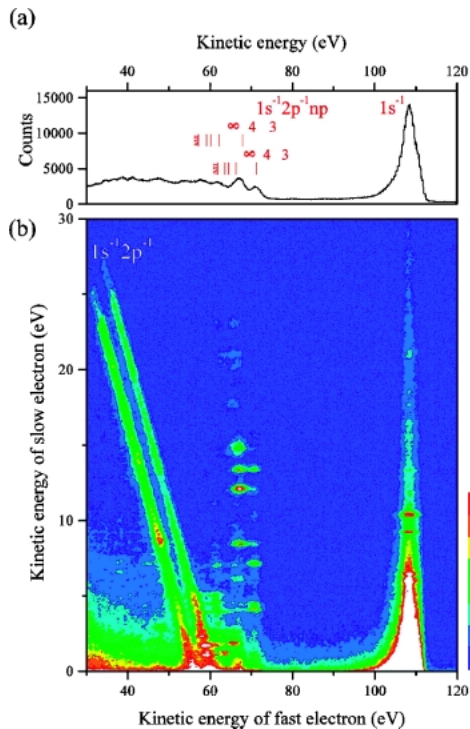


Fig. 6 (a) Photoelectron spectrum of Ne obtained at a photon energy of 978.8 eV. (b) Two dimensional map of all coincidence pairs, represented as a function of the kinetic energies of fast and slow electrons.

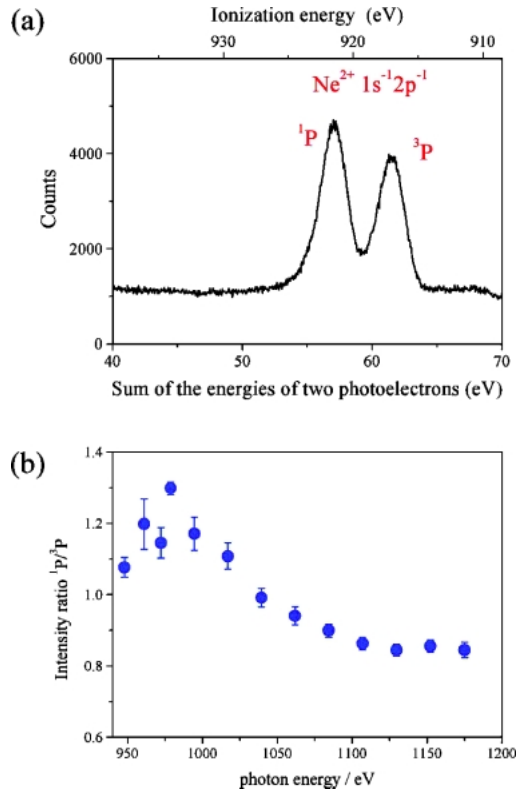


Fig. 7 (a) Histogram of the kinetic energy sum for two electrons detected in coincidence, as deduced from Fig. 6(b) by integrating the yields along the direction for (fast electron energy) + (slow electron energy) = constant. The top axis gives the binding energies of the Ne^{2+} states with respect to the $\text{Ne}^+ 1s^{-1}$ state, where it is assumed that the kinetic energy shifts due to the post collision interaction are negligible. (b) Intensity ratios between the two components of $\text{Ne}^{2+} 1s^{-1}2p^{-1}$, measured in the double photoionization of Ne at thirteen photon energies in 950–1200 eV.

が、これらは $1s^{-1}2p^{-1}$ の電子配置を持つ二価イオン状態の生成に対応する。この電子配置からは、2つの不對電子のスピンの並行か反並行かに応じて 3P と 1P の電子状態が生じるため、斜めの構造は2本見られる。**Fig. 7(a)**は、2つの電子の運動エネルギー和が一定の同時計測取量を積分（相関図を斜めに積分）したものである。 3P と 1P の生成に対応した2つのピークが明瞭に見られる。この2つの二価イオン状態の生成比を、イオン化光のエネルギーを変えて測定したものを **Fig. 7(b)** にプロットした。生成比は明らかにイオン化光のエネルギーと共に変化し、高エネルギー（1100 eV 以上）で一定値に収斂して行くように見える。瞬間近似では、 3P と 1P の生成比は光エネルギーによらず一定であると期待される。これは、初期の内殻電子の電離に関わる光エネルギーは、価電子軌道の感じる有効電荷の瞬間的な変化には無関係であると仮定しているからである。すなわち、今回の観測は、瞬間近似が低エネルギー領域で破綻しており、放出電子のスピンの関わる何らかの機構が重要となっていることを示している。理論計算は、**Fig. 8** に示したように、内殻電子が衝突することによって価電子がはじき飛ばされる、あたかもビリヤード球の衝突のようなモデルで近似される機構が、低エネルギー領域では無視できないことを予想している⁷⁾。我々の観測では、 1P の生成が低エネルギー領域では優勢となる。すなわち、この擬似的な衝突で2つの電子が放出されるとき、

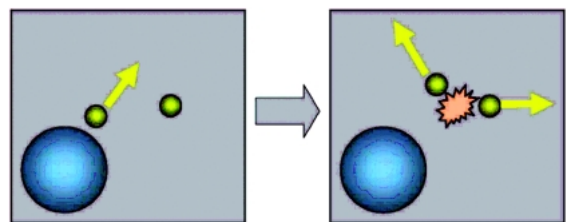


Fig. 8 Pictorial representation of an intra atomic electron collision process.

これらのスピンは反並行を好むことを示している。剛体であるビリヤード球では、その自転が衝突断面積に影響することはないが、この原子内での擬似的な衝突では電子のスピンの頭わらに参与している。この詳細について理解するためには、電子スピンに起因する交換相互作用を考慮した多体理論計算が必要であり、そのような理論的枠組みの確立が待たれる。

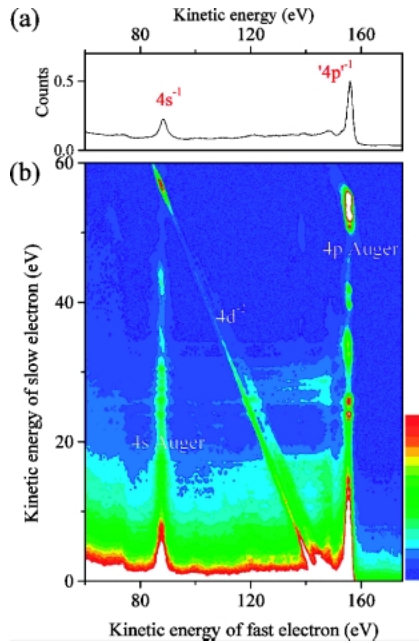


Fig. 9 (a) Photoelectron spectrum of Xe obtained at a photon energy of 301.6 eV. (b) Two dimensional map of all coincidence pairs, represented as a function of the kinetic energies of fast and slow electrons.

5. キセノン原子の内殻軌道からの二重電離

原子や分子の光電子スペクトルに見られるピーク構造は、平均場近似に基づいて得られる原子軌道や分子軌道の概念によって説明される。しかし、原子番号が54付近の原子、またはそれを含む分子の4p光電子スペクトルは、例外的にこの概念に基づいて解釈できないことが古くから知られている。Fig. 9(a)は、原子番号54のキセノン原子の4p電子の電離に対応したエネルギー領域の光電子スペクトルである。4p光電子構造は、スピン軌道相互作用により分裂した2本のピークとして出現することが期待される。しかし、Fig. 9(a)に示すように非対称な形状の1本のピークしか観測されない。より高分解能の光電子分光によって、この1本に見えるピークは複雑な微細構造を伴っていることが分かっている⁸⁾。多体理論計算は既に30年程前に、この4p光電子構造の異常な振る舞いについて基本的な解釈を与えている⁹⁾。それによると、この特異な構造は、スピン軌道相互作用による一成分である $4p_{3/2}$ 状態が強い摂動を受けたものであり、片割れの $4p_{1/2}$ 状態は仮想的な電子的緩和過程を介して $4d^{-2}$ 状態に強度を譲渡している、とされている。しかしながら、今日までこのキセノンの4p軌道の平均場近似が破綻するメカニズムを確認づける実験的知見は得られていなかった。

この破綻のメカニズムによれば、4d内殻軌道からの二重電離という稀有な現象が、4p電離強度を譲渡されることにより、極端に増大されることが期待される。Fig. 9(b)

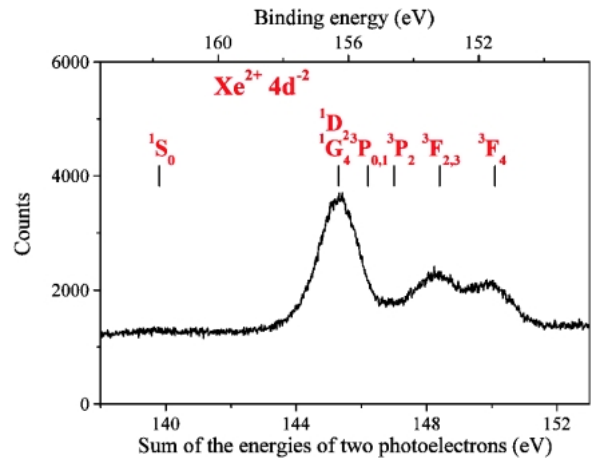


Fig. 10 Distributions of the kinetic energy sum for two electrons detected in coincidence, deduced from Fig. 9(b) by integrating the counts along the direction for (fast electron energy) + (slow electron energy) = constant. The top axis gives the binding energies of Xe^{2+} with respect to the neutral ground state.

は、301.6 eVのイオン化光により放出された2つの電子の運動エネルギー相関図である。図上には顕著な斜めの構造見られる。これらは、4d内殻軌道からの二重電離に帰属でき、理論計算の予測する強度増大と対応する。生成している二価イオン状態を識別するため、相関図を斜めに積分することにより得たスペクトルを、Fig. 10に示す。異なる $4d^{-2}$ 状態のうち全軌道角運動量が2以上の状態のみが顕著に生成している。これは、仮想的な $4p^{-1}$ 状態の電子的緩和過程によって強度を得ているという理論予測と整合する。すなわち、 $4p^{-1}$ 状態(全軌道角運動量=1)からの電子的緩和では、放出電子の角運動量は3となると期待されるので⁹⁾、生成する $4d^{-2}$ 状態のうち全軌道角運動量が2以上の状態のみが許容となるためである。この研究によって初めて、30年程の多体理論計算の枠組み⁹⁾の正当性が実証された。

6. おわりに

本稿では、磁気ボトル型電子分析器を用いた同時計測について、希ガス原子の光多重電離過程の研究への適用例を挙げた。本手法の適用範囲はそれだけに留まらず、内殻空孔状態の崩壊メカニズムやイオン状態の分光研究等を含めた原子や分子の光多重電離過程全般に及ぶ¹⁰⁻¹⁴⁾。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電離ダイナミクスについての研究を展開すべく、我々の装置に希ガスクラスタ源を組み込むことを計画している^{15,16)}。

他方、磁気ボトル型電子分析器を利用した同時計測を固体表面の分析法として応用することを目指し、固体試料を測定対象とした実験も試みている。固体表面に吸着した原

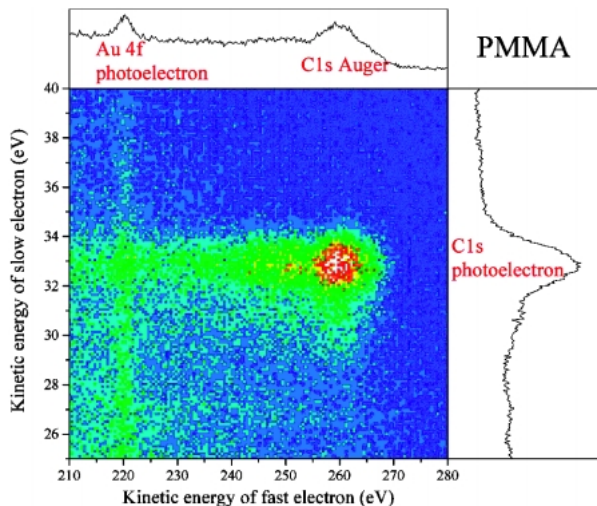


Fig. 11 Two dimensional map of all coincidence pairs emitted from polymethylmethacrylate adsorbed on a Au wire, represented as a function of the kinetic energies of fast and slow electrons. The photon energy was set to 312.8 eV.

子や分子の内殻電子の結合エネルギーは、その化学的環境に応じた化学シフトを示す。したがって、この化学シフトを利用することにより、内殻空孔が生じた原子の置かれているサイトを決定できる。その内殻光電子と同時計測されるオージェ電子のみにフィルターを掛ければ、特定の原子サイト近傍の価電子構造を調査することが可能であろう。

Fig. 11は、金細線の表面に吸着したメタクリル酸メチル重合体を試料とした同時計測結果である。この放出電子の運動エネルギー相関図には、メタクリル酸メチル重合体から放出された炭素 1s 光電子とオージェ電子との同時計測信号が見て取れる。ただし、この同時計測測定では種々の条件の最適化を試みなかったため、運動エネルギー分解能が不十分であり、光電子の化学シフトやオージェ電子構造を十分に識別できていない。いずれにせよ、原理的には固体表面に対しても本同時計測手法が適用可能であることは立証できた。今後、固体表面に対する分析法としての有用性も探りたい。

謝辞

本稿で紹介した、原子分子の多重電離に関する多電子同時計測実験は、Pascal Lablanquie 博士（仏国 CNRS）、Francis Penent 博士（仏国 CNRS）、繁政英治准教授（分子研）、金安達夫博士（分子研）、John Eland 教授（英国 Oxford 大）、青戸智浩博士（物構研）との共同研究によるものです。

引用文献

- 1) P. Kruit and F. H. Read: *J. Phys. E* **16**, 313–324 (1983).
- 2) J. H. D. Eland, O. Vieuxmaire, T. Kinugawa, P. Lablanquie, R. I. Hall and F. Penent: *Phys. Rev. Letters* **90**, 053003 (2003).
- 3) Y. Hikosaka, P. Lablanquie, F. Penent, T. Kaneyasu, E. Shigemasa, J. H. D. Eland, T. Aoto and K. Ito: *Phys. Rev. A* **76**, 032708 (2007).
- 4) Y. Hikosaka, T. Aoto, P. Lablanquie, F. Penent, E. Shigemasa and K. Ito: *Phys. Rev. Letters* **97**, 053003 (2006).
- 5) T. Åberg: *Phys. Rev.* **156**, 35–41 (1967).
- 6) T. Mukoyama and M. Uda: *Phys. Rev. A* **65** 052706 (2002).
- 7) S. Svensson, B. Eriksson, N. Mårtensson, G. Wendin and U. Gelius: *J. Electron Spectrosc. Relat. Phenom.* **47**, 327–384 (1988).
- 8) G. Wendin and M. Ohno: *Phys. Scr.* **14**, 148–161 (1976).
- 9) Y. Hikosaka, P. Lablanquie, F. Penent, T. Kaneyasu, E. Shigemasa, J. H. D. Eland, T. Aoto and K. Ito: *Phys. Rev. Letters* **98**, 183002 (2007).
- 10) Y. Hikosaka, T. Aoto, P. Lablanquie, F. Penent, E. Shigemasa and K. Ito: *J. Phys. B* **39**, 3457–3464 (2006).
- 11) S. Sheinerman, P. Lablanquie, F. Penent, J. Palaudoux, J. H. D. Eland, T. Aoto, Y. Hikosaka and K. Ito: *J. Phys. B*, **39**, 1017–1034 (2006).
- 12) Y. Hikosaka, T. Kaneyasu, E. Shigemasa, P. Lablanquie, F. Penent and K. Ito: *J. Chem. Phys.* **127**, 044305 (2007).
- 13) T. Kaneyasu, Y. Hikosaka, E. Shigemasa, F. Penent, P. Lablanquie, T. Aoto and K. Ito: *Phys. Rev. A* **76**, 012717 (2007).
- 14) T. Kaneyasu, Y. Hikosaka, E. Shigemasa, F. Penent, P. Lablanquie, T. Aoto and K. Ito: *J. Phys. B* **40**, 4047–4060 (2007).
- 15) T. Aoto, K. Ito, Y. Hikosaka, E. Shigemasa, F. Penent and P. Lablanquie: *Phys. Rev. Letters* **97**, 243401 (2006).
- 16) P. Lablanquie, T. Aoto, Y. Hikosaka, Y. Morioka, F. Penent and K. Ito: *J. Chem. Phys.* **127**, 154323 (2007).

● 著者紹介 ●

**彦坂泰正**

自然科学研究機構分子科学研究所極端紫外光研究施設・助教

E-mail: hikosaka@ims.ac.jp

専門：原子分子科学

【略歴】

1997年東京工業大学理工学研究科博士課程修了，博士(理学)。分子科学研究所，日本学術振興会，オックスフォード大学，物質構造科学研究所での博士研究員を経て，2003年より現職。

**伊藤健二**

高エネルギー加速器研究機構物質構造科学研究所放射光科学研究施設・教授

E-mail: kenji.ito@kek.jp

専門：原子分子科学

【略歴】

1977年東京工業大学理工学研究科博士課程修了，理学博士。

Multiple photoionization dynamics of atoms and molecules

Yasumasa HIKOSAKA

UVSOR Facility, Institute for Molecular Science,
38 Nishi-gonaka, Myodaiji, Okazaki, Aichi 444-8585 Japan

Kenji ITO

Photon Factory, Institute of Materials Structure Science,
1-1 Oho, Tsukuba, Ibaraki 305-0801 Japan

Abstract Understanding on the electron correlation resulting from the breakdown of the mean field approximation is one of the most attractive objectives in the field of atomic and molecular science. Multiple photoionization reflects directly the electron correlation effect. We have developed multi-electron coincidence spectroscopy which enables us to investigate closely multiple photoionization processes. Knowledge about the details of multiple photoionization processes has been recently developed by the use of this coincidence spectroscopy. This paper reviews the highlights of our multi-electron coincidence study on multiple photoionization processes.