

解説

コインシデンス計測法による原子の光イオン分光

早石 達司

筑波大学物理工学系

Photoion spectroscopy of atoms using coincidence techniques

Tatsuji Hayaishi

Institute of applied Physics, University of Tsukuba

Interaction of atoms or molecules with photons causes many effects which are often obscured because of many decay paths from the event. To pick up an effect in the mixed-up ones, it is necessary to observe the decay path arising the effect alone. There is a coincidence technique in one of experimental means for the purpose of observing the decay path. In this article, two coincidence measurements are presented; a photoelectron-photoion coincidence technique and a threshold photoelectron-photoion coincidence technique. Furthermore, experimental facts of rare gases atoms obtained by the techniques are reviewed.

1. はじめに

放射光を光源とする原子分子の研究は、加速器にとってやっかいのものであった放射光を学際的研究に利用できることを見事に示して以来^{1, 2)}、今日まで数多くの成果を挙げてきている。その間、光源を含めて測定技術の進歩と発展に伴い、光過程の全体的な描写からより詳しい個々の内部現象の研究への的が絞られてきている。原子分子による光吸収では、その吸収エネルギーの緩和を通して種々の現象があらわれている。それらの現象は、単独で出現することは希であって、種々のエネルギー緩和経路によっていろいろな現象が折り重なってあらわれている。したがって、一つの現象に注目するためには、その緩和経路を限定する測

定を必要とする。このような計測に適する実験手段としてコインシデンス計測法がある。この計測法は、原子核や高エネルギー物理学では以前から用いられていた技術であるが、原子分子では技術的發展を持たなければならなかった。遅れた原因としては、光源の高輝度や低エネルギー粒子の高速検出の問題等があった。最近の技術進歩により、原子分子でもコインシデンス計測が可能になってきた。

本稿では、そのコインシデンス計測の有用性とその計測から得られる希ガス原子の光過程による現象について、光イオン分光の立場から、紹介する。第2章では、コインシデンス計測法の概要について簡潔に述べる。第3, 4章では、2つのコイ

ンシデンス計測から得られる特徴的な現象について述べる。したがって、ここで取り上げるのは、測定結果のすべての羅列とは異なる。

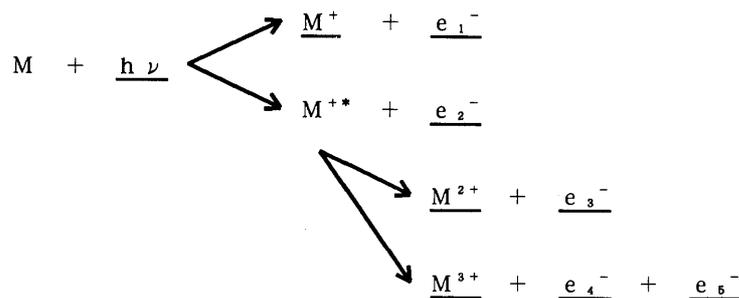
尚、放射光利用の歴史的経過³⁾や放射光による原子分子の総合的研究^{4, 5)}に関しては優れた解説があるので、そちらを参照されたい。本誌においても、東北大・上田 潔、佐藤幸紀著による内殻励起分子の解離⁶⁾、立教大・小泉哲夫著による金属の多重電離⁷⁾の解説がある。

2. コインシデンス計測法

コインシデンスとは、同一事象から生じた2つの信号の時間的相関を意味する。2つの単なる同時計測とは異なる。むしろ、2つの信号の時間的一致計測とする方が近い。例えば、原子の光電離の場合、その電離から生じている光電子と光イオンの信号は同一事象（今の場合、光電離）に端を発しているから、2つの信号の間のコインシデンスは成り立つ。一方、同一でない事象に原因をもつ信号の場合にはコインシデンスは成り立たない。例えば、光電離の事象が同時に多数発生するとき、信号検出器におけるいわゆるdarkパルスが発生

しているとき。この場合、コインシデンスは統計的な性格を持たざるをえない。すなわち、別な事象によるコインシデンスは統計的にランダムな時間相関を示す。このコインシデンスをrandomコインシデンスまたはfalseコインシデンスという。上記の同一の事象による強い時間相関を示すコインシデンスはtrueコインシデンスという。したがって、コインシデンス計測では、時間相関を強く示すtrueなコインシデンスと時間的に一様に分布するrandomなコインシデンスとがあらわれる。縦軸に時間相関のイベントの起きた数、横軸に時間相関を示す量をとると、強い相関を示す信号は相当する所にピークをなし、ランダムな相関を示す信号は構造を持たずにバックグラウンドとなり、それぞれ分離されて観測されることになる。

実際のコインシデンス計測では、光電離に引き続く緩和経路を限定するため、光電子や光イオンの状態を選定する必要がある。多価イオンを生じる多重電離を例として、もう少し詳しく見てみよう。内殻光電離からの緩和過程の典型的な例を図1に示す。その光過程から、1価から3価イオンが生成されている。M⁺⁺は内殻空孔を所有してい



Examples of coincidence measurements

- ① photon $h\nu$: all photoelectrons and photoions
- ② all photoelectrons : M^+ , M^{2+} , M^{3+}
- ③ e_3^- : M^{2+}

Fig. 1. Decays channels following interaction of an atom M and a photon $h\nu$. Notation of underlines indicates objects in coincidence measurements. Some examples in the coincidence measurements are expressed in the lower part <see text>.

ることを表し、この状態は寿命 (10^{-15} 秒程度) が非常に短く、即座に2価と3価イオンに緩和している。アンダーラインの印のある粒子がコインシデンスの対象となるものである。この光電離過程におけるコインシデンスの例を幾つか挙げよう。①光 $h\nu$ とコインシデンスするのは、全ての光電子と全ての光イオンである。②全ての光電子とコインシデンスするのは、1価から3価イオンである。③オージェ電子 e_{s^-} とコインシデンスするのは、2価イオンである。この様に、光電子や光イオンの状態を指定することによって何れかの緩和経路を選定することが可能になる。

次章から、運動エネルギーの弁別をしていない光電子と光イオンのコインシデンス計測と運動エネルギーがほとんど零のしきい光電子と光イオンのコインシデンス計測について述べる。

3. 全光電子-光イオン・コインシデンス

ここでいう全光電子とは、光電離から生じた全ての電子のことを意味する。したがって、その電子の運動エネルギーは何んら選別されていない。光イオンは下記に示す飛行時間法によってイオン種の分離が行われている。この全光電子-光イオン・コインシデンス計測から得られる知見は、光電離から生じる光イオンの種類とその生成量である。それらは、光電離からの各イオンへの緩和分岐を表している。

3.1. 実験装置

我々の用いている全光電子-光イオン・コインシデンス計測装置の概略を図2に示す⁸⁾。原理的には、この装置はWileyとMcLarenによる飛行時間型質量分析器⁹⁾を基本形としている。上部中央が電離領域で、紙面下からノズルを通して気体が吹き出されている。上方からの単色化された放射光とその気体との反応によって光電子と光イオンが生じる。それぞれの荷電粒子は電離領域にかけられた静電場によって左右方向に分離される。左

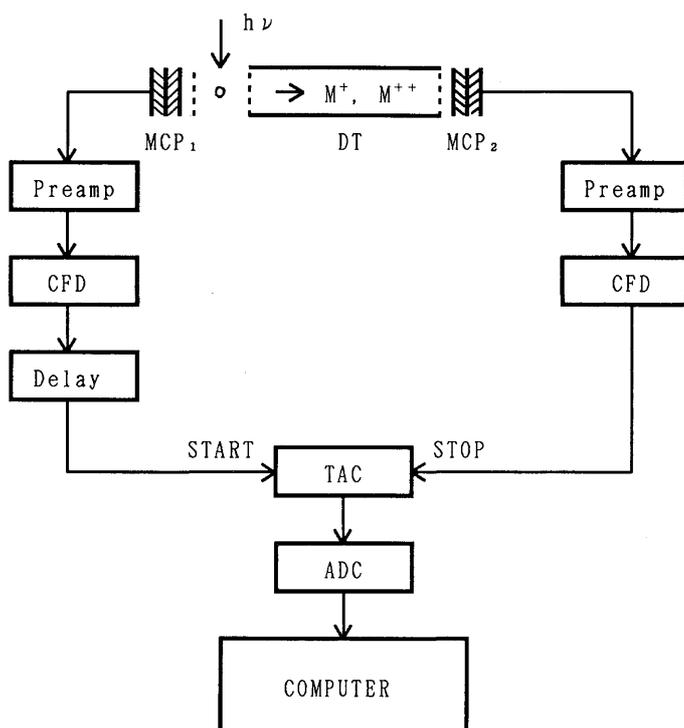


Fig. 2. Schematic diagram of the time-of-flight mass spectrometer using the photoelectron-photoion coincidence technique. MCP, microchannel plate; DT, drift tube; TAC, time-to-amplitude converter; CFD, constant-fraction discriminator; ADC, analog-to-digital converter. <Ref. 8>

側の検出は光電子であり、右側の検出は光イオンである。光電子は電離の後瞬間的に検出器に到達する。一方、光イオンは飛行管 (DT) を経由して検出器に到達する。それぞれの信号は前置増幅器と波形整形 (CFD: 信号波形の立ち上がりの違いによらず、信号の到達時間を指定することができる) を通して、時間-波高変換器 (TAC) のスタートとストップ信号とする。スタートは時間遅延した光電子信号、ストップは光イオン信号である。TACによって、その時間差はパルス波高に変換され、その波高はアナログ-デジタル変換器 (ADC) でデジタル化されコンピュータに蓄積される。光電子はその質量が軽いため、電離の後瞬間的に検出される。一方、光イオンはその質量が重いため比較的ゆっくりと飛行する。このため光電子と光イオンの飛行時間の差は、ほぼ光

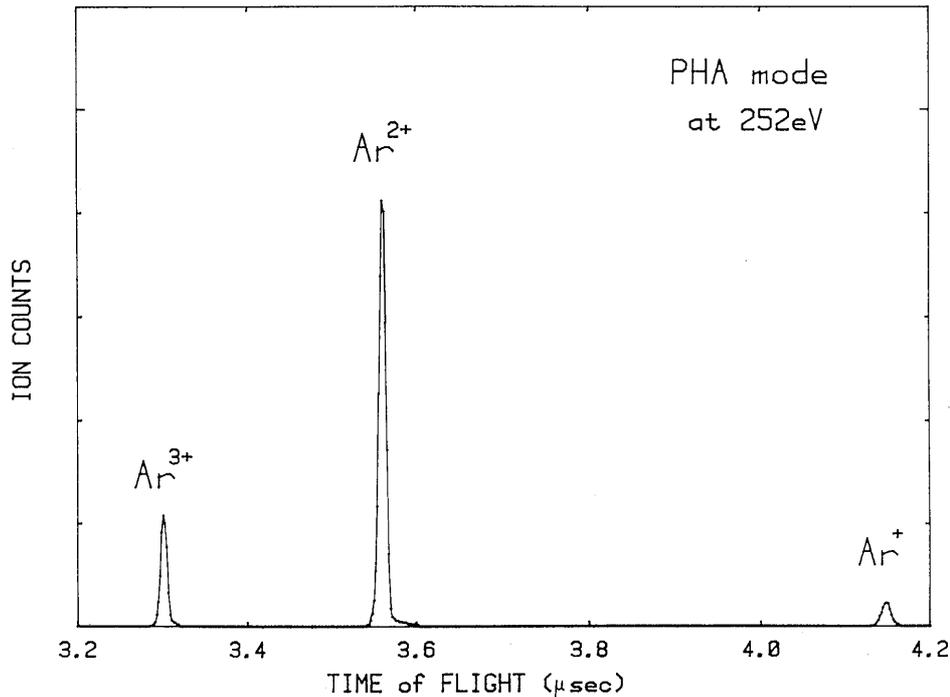


Fig. 3. Time-of-flight spectrum of Ar taken at 252 eV photon energy using the photoelectron-photoion coincidence technique.

イオンの飛行時間に相当する。その飛行時間 $\sqrt{\text{質量}/\text{価数}}$ に比例することから、光イオンの種類は時間的に分離して観測される。横軸を波高(飛行時間)、縦軸をその度数として表示すると光イオンの飛行時間スペクトルが得られる。

この測定で得られたArの飛行時間スペクトルを図3に示す。光エネルギー252eVの照射によって3種のイオンが生じている。右側のピークは飛行時間の遅い1価イオン、中央のピークは2価イオン、左側のピークは飛行時間の早い3価イオンを示している。

照射光の波長を変化させると、イオン種のスペクトル分布も波長とともに変化することが予想される。そのイオン種の波長依存性は、測定波長の掃引とともに飛行時間スペクトルの各イオンの度数を測定すれば得られる。その計測方法に関する解説は他書にゆずる¹⁰⁾。

3.2. 内殻励起近傍

図4, 5, 6はその波長掃引によって得られたArの2p, Krの3d, Xeの4d内殻励起近傍のイオンのスペクトルである⁸⁾。これらのスペクトルは田無のSOR-RING(東大物性研究所)で得られたものである。それぞれ1価から3価イオンのスペクトルが得られている。それぞれの図の一番上のスペクトルは全電離断面積のスペクトルを示す。そのスペクトルは各価数イオンの断面積の和から得られたもので、我々のよく見慣れた吸収スペクトルに相当する。したがって、各価数イオンスペクトルはその吸収スペクトルの緩和分岐成分を表していることになる。それらのイオンスペクトルは、吸収スペクトルすなわち全電離断面積のスペクトルと比べて、異なったスペクトル分布を示している。それは緩和経路の違いを表しているためである。

このイオンスペクトルで特徴的なことは、電離極限の上だけでなく電離極限の下の共鳴状態の所でも、2価や3価イオンが生成されていることで

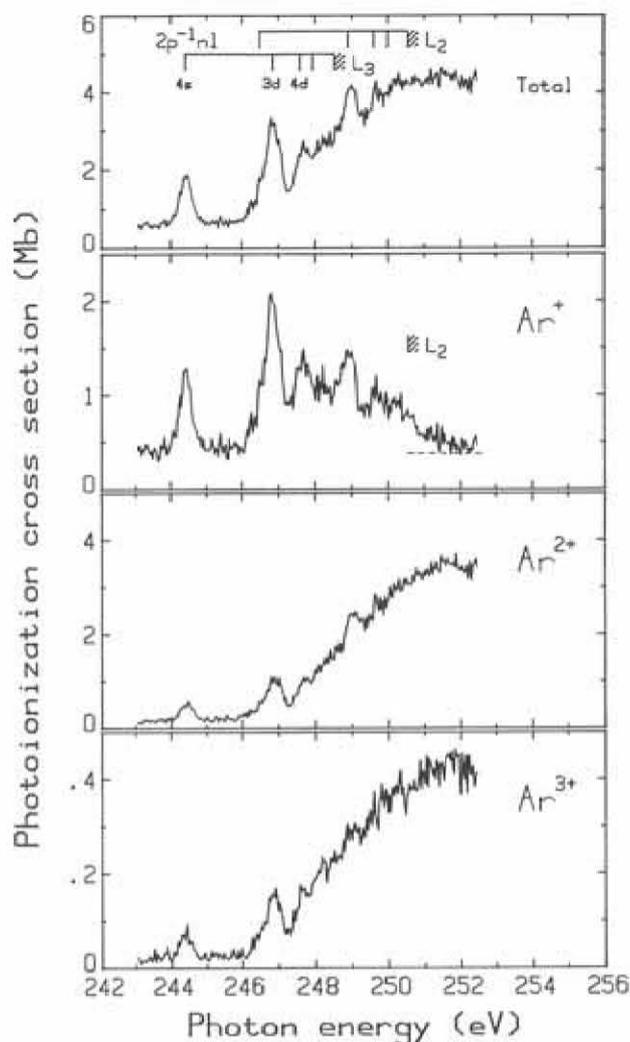


Fig. 4. Photoionization cross sections of multiply charged ions taken in coincidence with photoelectrons near the Ar 2p ionization limits. <Ref. 8>

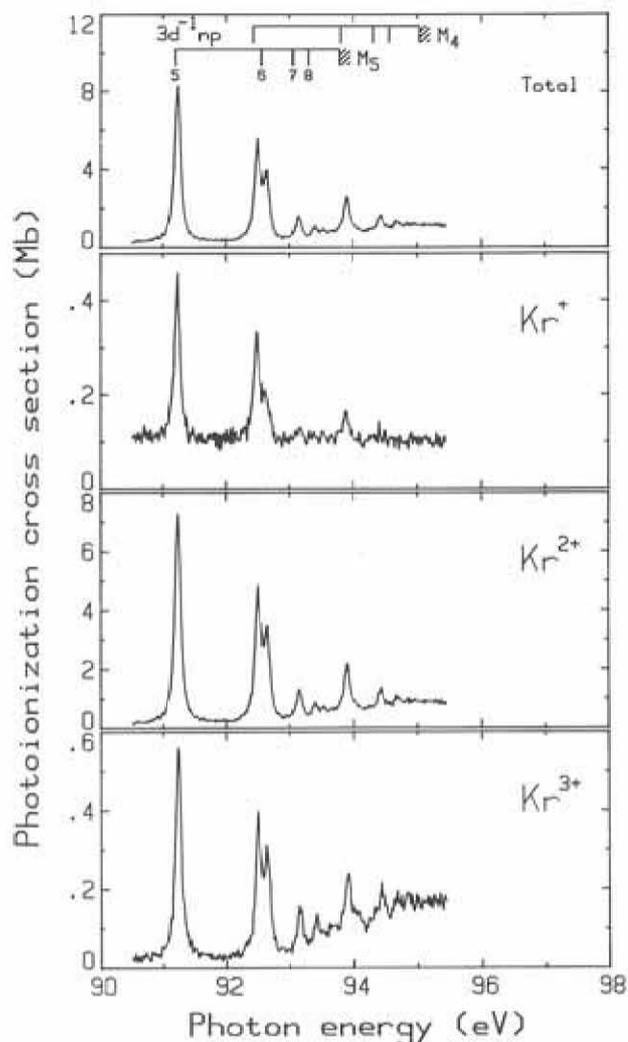


Fig. 5. Photoionization cross sections of multiply charged ions taken in coincidence with photoelectrons near the Kr 3d ionization limits. <Ref. 8>

Table 1. Yield ratios of charged ions for the first member of the Rydberg series in Ar, Kr and Xe.

charged ion	Ar $2p^{-1}4s$	Kr $3d^{-1}5p$	Xe $4d^{-1}6p$
single (+)	65	5	16
double(2+)	30	88	83
triple(3+)	5	7	1

ある。特に、KrやXeでは2価イオンの生成がたいへん顕著になっている。表1に各原子のRydbergシリーズの初めの共鳴状態での各イオンの生成比を示す。これを見ると、KrとXeでは、2価イオンの生成がその緩和に支配的であること

が分かる。この結果が発表された当時は、多価イオンが電離の下の共鳴状態で観測されることはたいへん奇妙なことと考えられた。その後、光電子分光の知見¹¹⁾から、その生成は内殻空孔を埋めるオージェや2重オージェ過程¹²⁾を通して2価

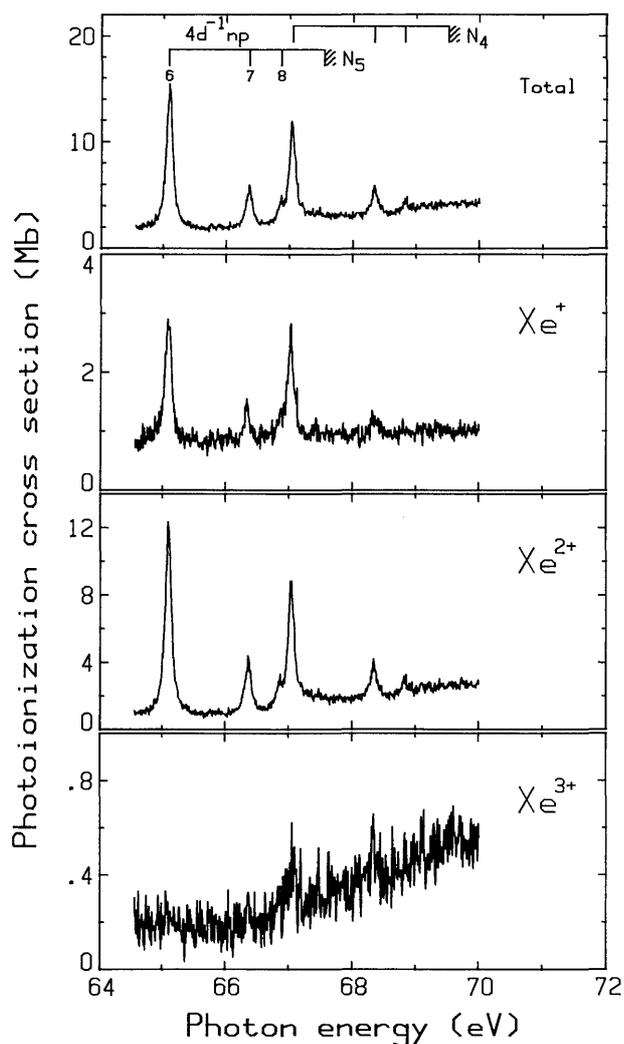


Fig. 6. Photoionization cross sections of multiply charged ions taken in coincidence with photoelectrons near the Xe 4d ionization limits. <Ref. 8>

や3価イオンが生成されていると説明することができた。その考え方によると、ArではRydbergシリーズの初めの方の共鳴状態はエネルギー的に2価より1価イオンへの緩和が支配的になる。このことから、Arでは1価イオンの生成が顕著になり、KrとXeでは2価イオンの生成が顕著になることが理解できる。ここでは、このことについてこれ以上深入りすることを控えよう。

次に電離極限の上に目を向けると、Arの1価イオンのスペクトルでは、 L_2 ($2p_{1/2}$) 電離極限の上で1価イオンの生成が減少せずに残ってい

ることが見られる(図4で点線で示す)。一般に、内殻電離極限の上では、1価イオンの生成は外殻電子の電離によるものであろう。その理由は、内殻電離ではオージェを主とする緩和から2価ないし3価イオンが生じている。それ故、その外殻電子による電離断面積は2p電離近傍では構造を示さずほとんど平になるであろう。しかるに、Arの1価スペクトルでは、その電離極限から徐々に減少している。この1価イオンの生成は何に起因しているのだろうか。結論から述べれば、その成因は衝突後相互作用(PCI)効果の一つのあらわれである低速光電子の捕獲である。PCI¹³⁾とは、内殻電離に引き続いて起こるオージェ過程において、光電離から放出された低速光電子を高速のオージェ電子が追い越すときの相互作用である。その際、追い越す時にオージェ電子が感じるクーロン電場は低速光電子による遮蔽によって急に減少する。このためオージェ電子は加速され、逆に低速光電子は減速される。このPCI効果は、初めオージェ電子分光によって見いだされた現象である¹⁴⁾。この現象が電離しきい近傍で起きる場合には、低速光電子はそのエネルギー減少により原子の束縛状態に捕獲される。したがって、この場合、オージェ過程で生じた2価イオンはこの低速光電子の捕獲によって1価イオンとなる。以上、定性的に説明を与えたが、最近、Eberhardt等の測定¹⁵⁾とTulkki等の量子論的計算¹⁶⁾により、Arのその1価イオンの生成がPCI効果による低速光電子の捕獲であることが明確に検証された。一方、KrとXeでは、そのPCI効果による構造を1価イオンのスペクトルに見ることはできない。

3.3. 内殻電離領域

全光電子-光イオン・コインシデンス計測の例をもう一つ示そう。図7,8はKrの3dとXeの4d内殻電離領域での光イオンのスペクトルである^{17), 18)}。これらのスペクトルは筑波のPF(高エネルギー物理学研究所)で得られたものである。

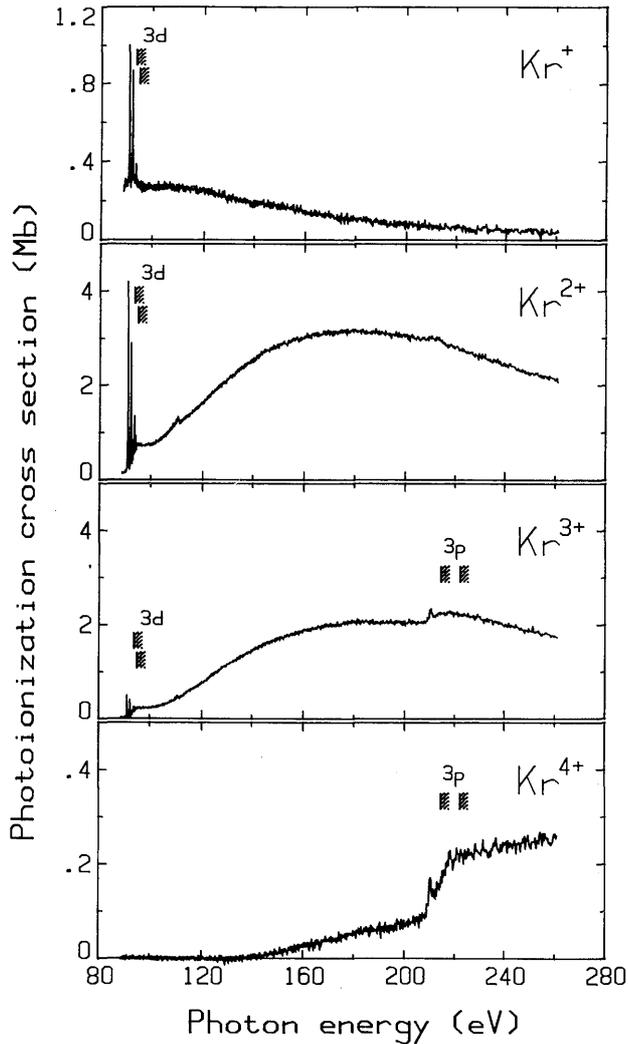


Fig. 7. Multiple photoionization cross sections of Kr in the photon energy region of 90–260 eV. <Ref. 17>

これ以降に示されるスペクトルも同様である。各価数のイオンスペクトルは内殻電離に引き続く緩和経路を反映して異なるスペクトル形状を示している。ここでは、励起による構造を除外して、連続電離による構造に着目しよう。一般に、1価イオンのスペクトルは外殻電子の電離によるものであるから、光エネルギーの増加とともにその生成量は減少するであろう。しかし、Kr, Xe共に、1価イオンのスペクトルに内殻電離の少し上のエネルギー領域で構造が見られる。Xeでは比較的顕著である。これは、Amusia^{19), 20)}によれば軌道間電子相関によるもので、その電子相関によ

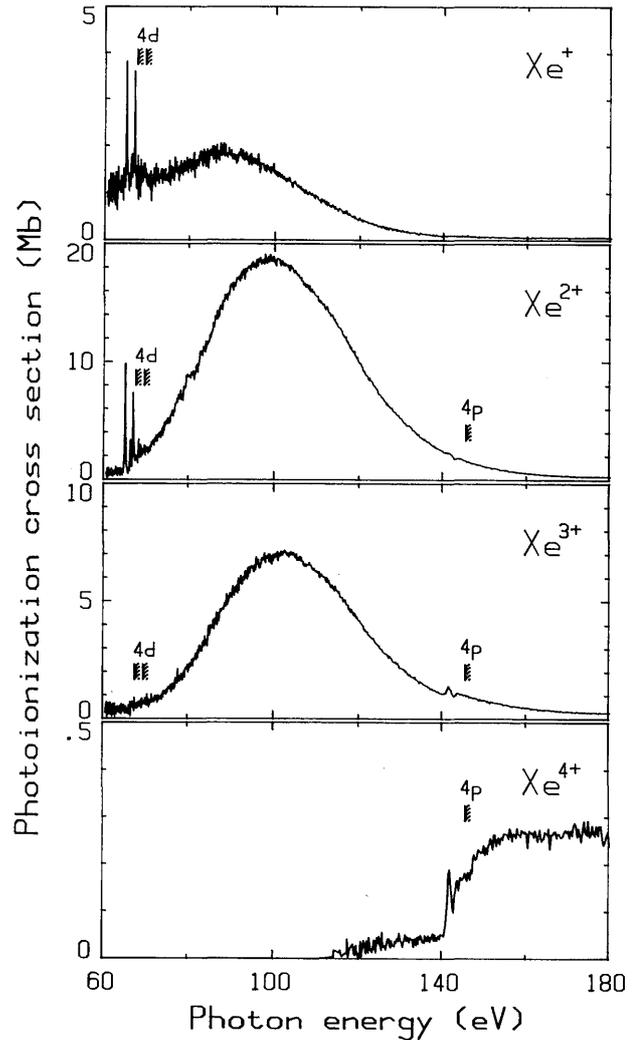


Fig. 8. Multiple photoionization cross sections of Xe in the photon energy region of 60–180 eV. <Ref. 18>

り内殻d電子の代わりに外殻電子が電離されるものである。私見であるが、この現象はイメージとして、あたかも電子同士の玉突として考えることができよう。光電離によって放出されようとしている内殻電子が原子の内側から外側に飛行する間に外殻電子と衝突(相互作用)し、放出されようとしている内殻電子は元の軌道に戻り、代わりに衝突された外殻電子が放出される。したがって、この衝突確率はたいへん小さいことが予想される。この現象は吸収スペクトルで観測することはほとんど不可能である。その理由は、d電子の電離断面積がたいへん大きいため吸収スペクトルのよう

な全断面積の測定ではその現象は覆い隠されてしまう。イオン種に分離する測定によって、その現象を見逃さずに捕らえることが可能になる。このことは、この種の実験の長所の一つに挙げられよう。

2価と3価イオンのスペクトルでは、 $d \rightarrow \epsilon f$ 遷移に特徴的な巨大共鳴²¹⁾を見ることができる。これは、f電子のポテンシャル障壁に起因するもので、d電子の電離の極大が高エネルギー側にシフトしてあらわれる現象である。この巨大共鳴の出現から、d電離に引き続くオージェ過程から2価イオンが、2重オージェ過程から3価イオンが生じていることが分かる。又、2価と3価イオンのスペクトルでは、その巨大共鳴の極大の位置が異なっている。この原因は、次の様に考えられる。d電離しきいを越えるとその電離とともに外殻電子の電離が可能になる。この2電子電離を(光電離による) shake-off²²⁾という。この電離過程からは、内殻空孔を埋めるオージェと2重オージェ過程を経由して3価と4価イオンが生成される。したがって、3価イオンのスペクトルはd電

離と2電子電離とが重なってあらわれている。この2電子電離の帰与によって3価イオンの電離の極大が高エネルギーにシフトしている。尚、Krの3pとXeの4dの電離過程については、ここでは割愛する。

これらのイオンスペクトルの形状から、各軌道電子の電離による部分電離断面積を導き出すことができる。詳しいことは省略するが^{17), 18)}, その結果を図9, 10に示す。それらの図には光電子分光から得られた部分電離断面積が比較のために示されている。外殻電子による電離はvalenceと記してある。内殻d電子が、Kr, Xeともに、もっとも大きな電離断面積を示している。2電子電離による断面積はKrでは3d電離断面積の約25%, Xeでは4d電離断面積の約16%である。予想される2電子電離の遷移確率と比べて、かなりの確率を有していることが分かる。

一般に、部分電離断面積は、光電子分光から導きだされているが、光イオン分光からもそれが可能である。しかも、光電子分光からは得難い2電子電離による断面積がこの光イオン分光から導き

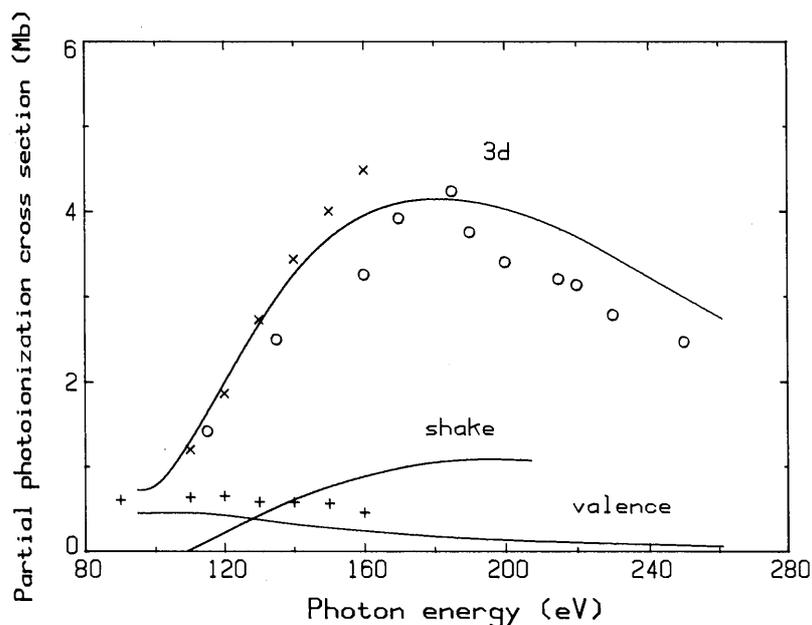


Fig. 9. Partial photoionization cross sections for valence, 3d and 3d shake ionization of Kr. For comparison, cross sections derived from photoelectron spectroscopy are shown by O, x, +. <Ref. 17>

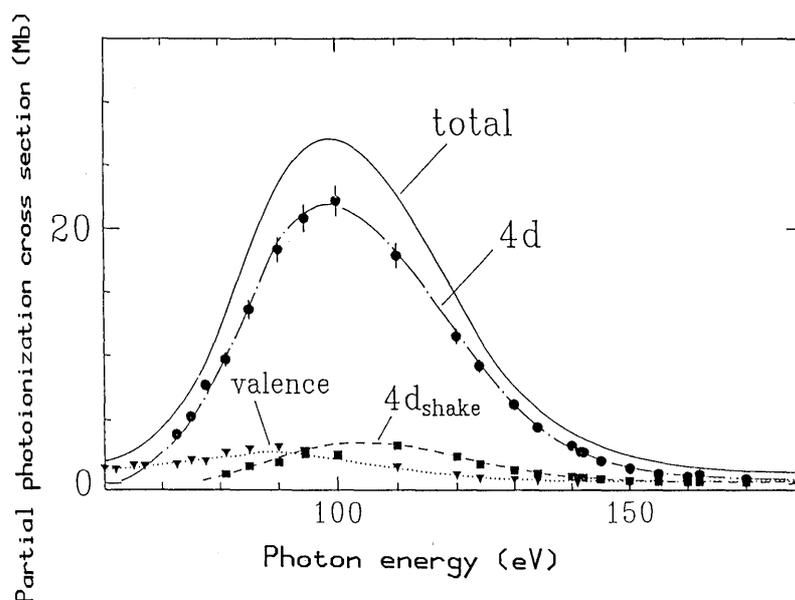


Fig.10. Partial photoionization cross sections for valence, 4d and 4d shake ionization of Xe. For comparison, cross sections derived from photoelectron spectroscopy are shown by ▼, ●, ■. <Ref. 18>

出すことができる。この点が光イオン分光の大きな特徴となる。光電子分光では、2電子電離による電子の運動エネルギー分布は連続的になり、その見積がたいへんむずかしい。図10のXeの場合には、光電子分光と光イオン分光とではたいへん良い一致を示している。これは、双方の知見を補う協調によって得られたもので、光電子分光、光イオン分光の共同実験の成果である¹⁸⁾。

4. しきい光電子-光イオン・コインシデンス

一般に、光電離では、たとえ単色光の照射でも、その波長でエネルギー的に到達可能なあらゆる状態の光電子が生じる(図11aを参照)。それらの中である特定の状態からの電離を知るためには、放出された光電子の運動エネルギーを指定する必要がある。ここでは、運動エネルギーがほとんど零のしきい光電子を検出する(図11bを参照)。運動エネルギーが零ということは、照射光エネルギーが光電離に全て使われたことを意味する。この電離をしきい電離という。このしきい光電子の観測は、光電離の始状態を指定できる点が大きな

特徴となる。

ところが、しきい光電子の放出はそのしきい電離だけでなく、同時に2つ以上の電子が放出される場合も有り得る(図11cを参照)。この場合、放出される電子の運動エネルギーはその電離によって得るエネルギーをそれぞれの電子に分配する。2つの放出電子の場合、その分布は可能な最大の運動エネルギーとほとんど零の運動エネルギーとにピークを持つ分配になる^{23, 24)}(図11cを参照)。したがって、同時に多数の電子を放出する多重電離過程からも、零の運動エネルギーを持つ電子が放出される可能性がある。以上のことから、しきい光電子-光イオン・コインシデンス計測からは、しきい電離と多重電離による知見が得られる。

4.1. 実験装置

我々の用いているしきい光電子-光イオン・コインシデンス計測装置を図12に示す²⁵⁾。左側の部分がしきい光電子検出部であり、右側の部分が光イオン検出器である。右側の光イオンの検出部

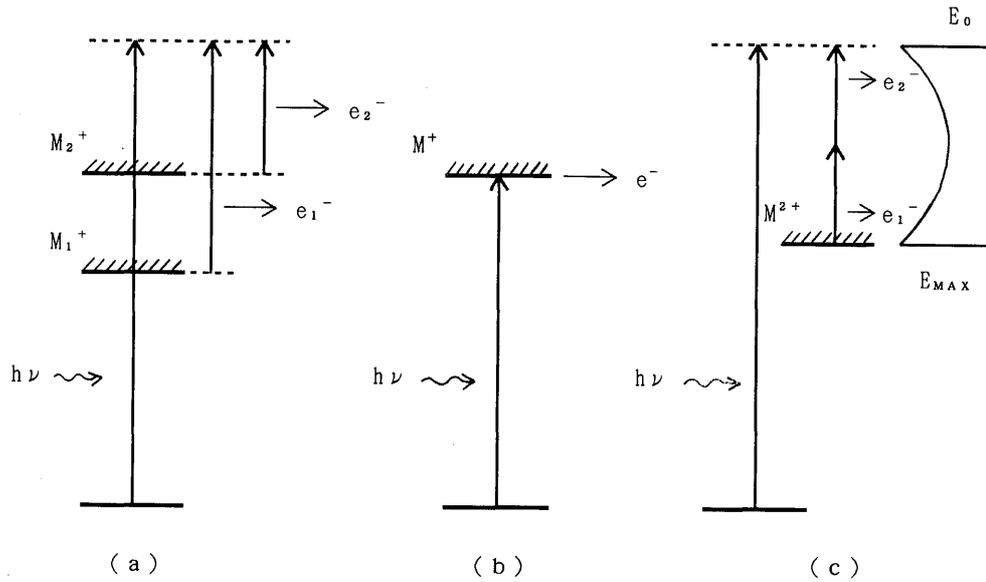


Fig.11. Emission of electrons from <a> photoionization, threshold ionization, <c> two-electron ionization. An energy distribution of electrons ejected in two-electron ionization is illustrated in the right hand side of <c>.

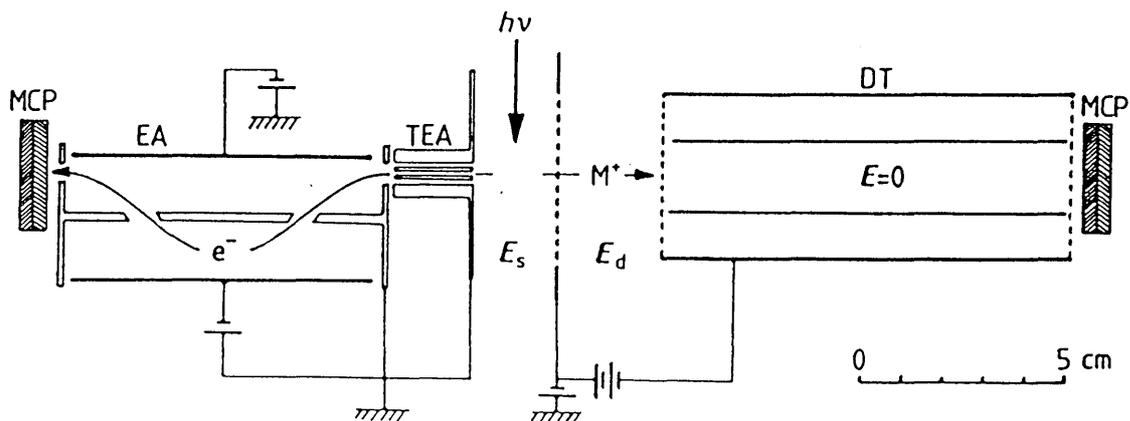


Fig.12. Schematic diagram of the time-of-flight mass spectrometer using the threshold photoelectron-photoion coincidence technique. MCP, microchannel plate; DT, drift tube; E_s and E_d , acceleration fields; TEA, threshold electron analyzer; EA, electron energy analyzer. <Ref. 25>

は図2と同じ構成で飛行時間型である。しきい光電子の検出部は立体角型しきいエネルギー分析器 (TEA) とその後方に置かれた電子エネルギー分析器 (EA) で構成されている。運動エネルギーをほとんど持たない光電子は、弱い静電場による引き込みによって細いパイプ(1.5φ×20mm)

で構成されている立体角型のしきいエネルギー分析器^{2,6)}を通過する。一方、運動エネルギーを持った光電子は、ある角度分布をもって四方八方に飛び出す、このため細いパイプを通して検出される量はその小さな立体角成分のみである。その運動エネルギーをもった少量の光電子は後方に配置さ

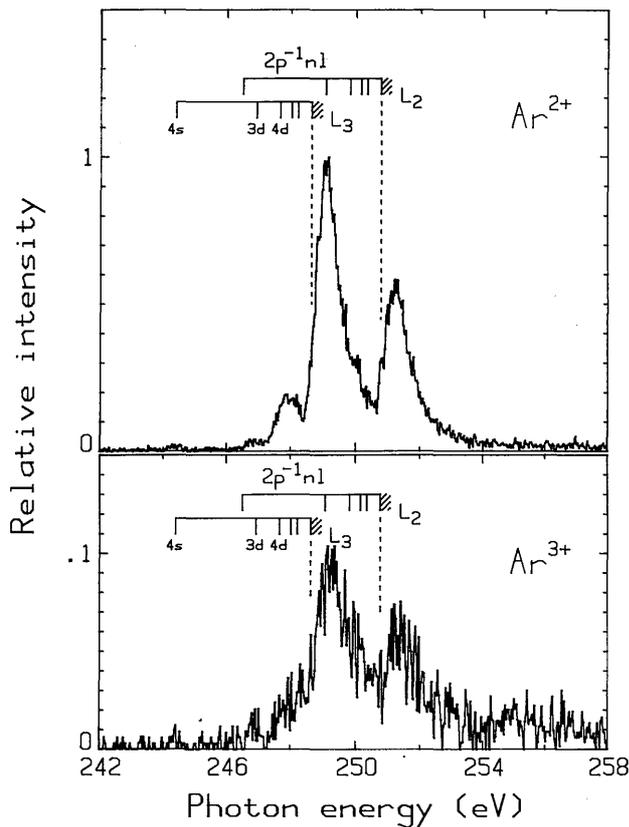


Fig.13. Relative yield spectra of Ar^{2+} and Ar^{3+} ions obtained in coincidence with threshold photoelectrons near the Ar 2p ionization limits. <Ref. 27>

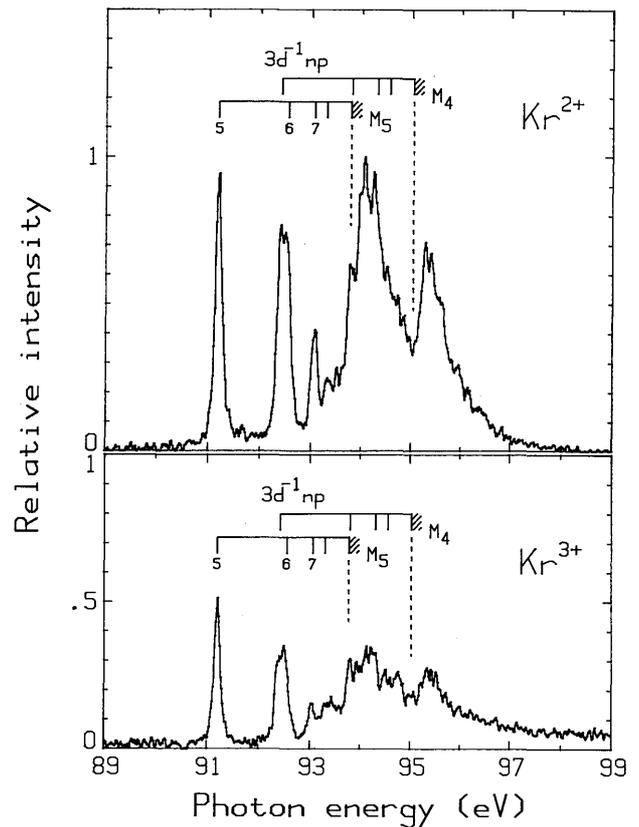


Fig.14. Relative yield spectra of Kr^{2+} and Kr^{3+} ions obtained in coincidence with threshold photoelectrons near the Kr 3d ionization limits. <Ref. 28>

れた電子エネルギー分析器で振り分けられている。この立体角型と電子エネルギー分析器の構成で、0.03eVのしきいエネルギー分解能が得られている。

4.2. 内殻励起近傍

このしきい光電子-光イオン・コインシデンス計測で得られたArの2p, Krの3d, Xeの4d電離近傍のスペクトルを図13²⁷⁾, 14²⁸⁾, 15²⁹⁾に示す。それぞれの2価と3価イオンのスペクトルが得られている。1価イオンはこのしきい光電子とのコインシデンス計測からは得られていない。全光電子-光イオン・コインシデンス計測で得られた図4, 5, 6とはスペクトル形状がそれぞれたいへん異なっている。特に、しきい光電子とのコインシデンスでは、電離極限の少し上で2価, 3

価イオン共に2つの大きなピークが見られる。これらのピークはしきい電離に起因することは明らかであろう。それらのピーク形状は、極大が高エネルギー側にシフトし、かつ非対称になっている。これはPCI効果の典型的な例である^{13, 14)}。前にも記したが、PCI効果ではオーজে電子の運動エネルギーが高エネルギー側にシフトする分だけ光電子は低エネルギー側にシフトする。このことから、見かけのしきいが高エネルギー側にシフトすることになる。そのピーク形状はNiehausによる半古典的なPCIモデル¹³⁾による計算結果とたいへん良く一致することがHeimann等³⁰⁾によって確認された。彼等はしきい光電子のスペクトルを測定してその事を明らかにした。

PCI効果はオージェ過程に起因していることから、2価イオンのスペクトルにその効果があら

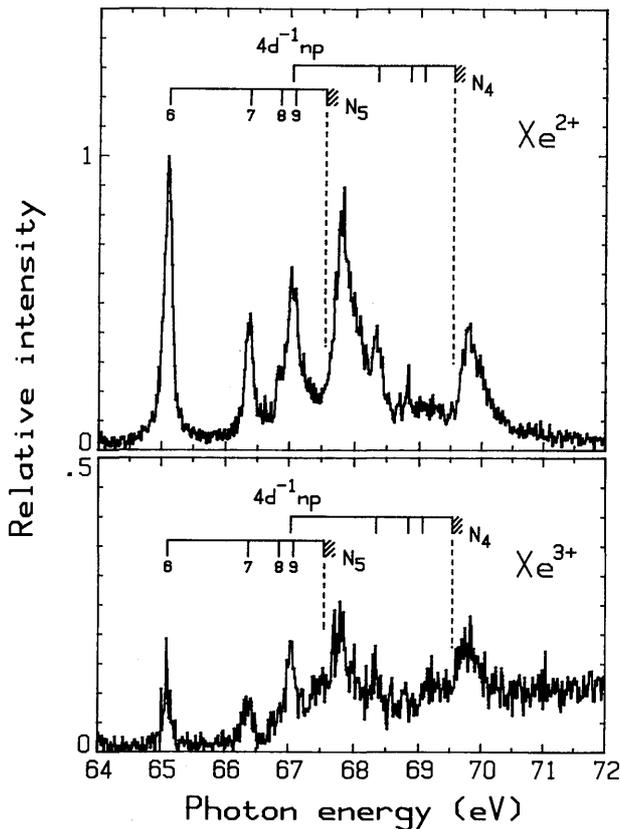


Fig. 15. Relative yield spectra of Xe^{2+} and Xe^{3+} ions obtained in coincidence with threshold photoelectrons near the Xe 4d ionization limits. <Ref. 29>

われることは予想できる。しかし、3価イオンのスペクトルにもその効果が見られている。このことから、PCI効果はオーজেだけでなく2重オーজে過程からも出現することが分かる。図13、14、15のスペクトルを眺めると、2価と3価イオンのピークシフトがほとんど同じ程度である。2価イオンでのPCI効果に参与する電子は光電子とオーজে電子の2つであるが、一方、3価イオンでのその参与する電子は光電子と2つのオーজে電子の計3つになる。したがって、3価イオンにあらわれるPCI効果は、2価イオンのそれと異なることが予想される。しかしながら、実験結果はほぼ同程度である。このことは、2重オーজে過程からは低速と高速のオーজে電子のペアが放出されると仮定すれば理解できる。この仮定は2つの電子のエネルギー分布^{23, 24)}から妥当であ

ろう(図11cを参照)。又、最近のPCI効果に関する理論計算^{31, 32, 33)}によると、速度差のない電子同士によるPCI効果は検出されないことが明らかにされている。これらの事から、低速光電子と低速オーজে電子の間ではPCI効果は出てこない。結果として、3価イオンにあらわれるPCI効果は2価イオンにあらわれる低速光電子と高速オーজে電子とのPCI効果と同じ程度となる。

PCI効果が、全光電子とのコインシデンス計測では、Arの1価イオンに観測されたが、しきい光電子とのコインシデンス計測では、Ar, Kr, Xeともに観測されている。この点も、しきい光電子とのコインシデンス計測の利点である。

4.3. 内殻電離領域

このコインシデンス計測をKrの3dとXeの4dの電離エネルギー領域に展開すると、それぞれ図16、17のスペクトルが得られる³⁴⁾。全光電子とのコインシデンスで得られた図7、8と比較すると、たいへん異なったスペクトル分布を示していることが分かる。全光電子との測定では、2価と3価イオンとのコインシデンスが主であるが、このしきい光電子との測定では、3価イオンとのコインシデンスが主である。これは、内殻d電離による2価イオンの生成がオーজে過程に起因するため、この過程からはしきい光電子が放出されないことによる。オーজে電子は運動エネルギーをもって放出されている。一方、3価イオンの生成には2重オーজে過程が参与しており、放出される2つのオーজে電子の内運動エネルギーが零の電子が存在する(図11c)。また、2価イオンのスペクトルはこのコインシデンスでは特徴のある構造を示している。Kr, Xe共に、内殻d電離の構造に加えてその上の領域にブロードな構造が見られる。内殻電離を越えて可能なしきい電離には(光電離による)shake-upがある。これは、内殻電子の電離と同時に外殻電子が非占有軌道に

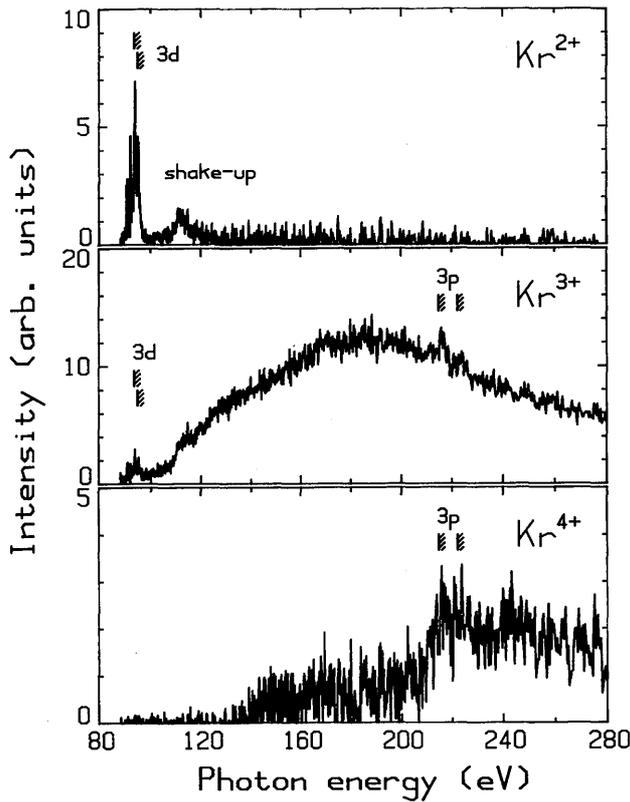


Fig.16. Photoion spectra in coincidence with threshold photoelectrons in the Kr 3d ionization region. <Reg. 34>

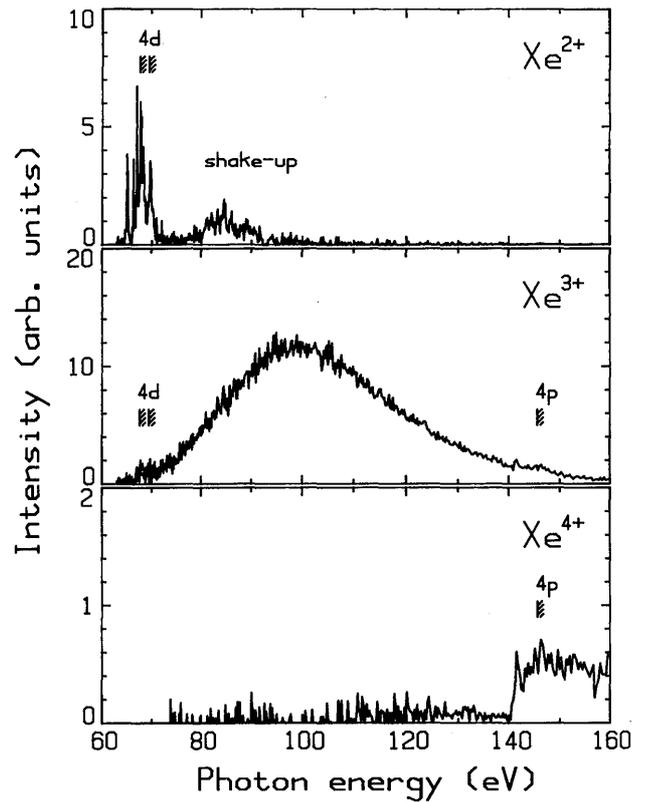


Fig.17. Photoion spectra in coincidence with threshold photoelectrons in the Xe 4d ionization region. <Ref. 34>

励起される過程である。その遷移は、

$$\text{Krでは、} 3d^{-1}4p^{-1}n1,$$

$$\text{Xeでは、} 4d^{-1}5p^{-1}n1$$

である。ここで、 -1 の上添え字は電子軌道の空孔を示す。これらのshake-up状態は、内殻空孔を埋めるオージェと2重オージェ過程を経由して2価と3価イオンに緩和する。3価イオンのスペクトルではこのshake-up過程による構造とd電離ないし2電子電離による連続的な構造とが重なって見られる。2価イオンのスペクトルではshake-upのみによる構造を分離して見ることができる。このことも、このコインシデンス計測の特徴の一つに挙げられる。

5. まとめ

以上、コインシデンスの対象の取り方によって、現象のあらわれ方が異なることをみてきた。PCI

効果では、全光電子による測定からは低速光電子の捕獲が、一方、しきい光電子による測定からはその効果による特徴的なスペクトル形状（ピークシフト、非対称）が見いだされている。更に、2価だけでなく3価イオンにもその形状があらわれている。同じ現象でも、コインシデンスによって異なる知見が得られることはたいへん注目される。部分電離断面積の導出には、全光電子によるコインシデンス計測がたいへん有効である。しかも、光電子分光から導き難い2電子電離の断面積を得ることができる。shake-upの構造では、しきい光電子による測定から2価イオンのスペクトルにその構造を明白に見ることができる。この他にも、内殻励起からの緩和過程についての知見が得られているが、ここでは割愛した。別な機会に紹介したい。コインシデンスの対象を代えることによって、更にいろいろな現象を抽出することができよ

う。他のコインシデンスとして、光電子-光電子³⁵⁾, 光イオン-光イオン^{35, 36)}, オージェ電子-光イオン³⁷⁾, 蛍光-光イオン, 光パルス-光電子³⁸⁾, 光パルス-光イオン等が考えられる。これらのコインシデンス計測は、高輝度光源によって可能となる技術であり、分光器や周辺技術の発展により益々注目される技術となってきた。

ここでは、コインシデンス計測法による希ガス原子の現象について述べたが、この計測方法は原子だけでなく分子やクラスターの研究にも有用な手段であろう。その構成が複雑になれば益々現象が複雑になる。したがって、コインシデンス計測法は原子よりむしろ分子やクラスターの方がより有効となろう。

分子については、ここではふれなかったが、筑波のPFでは、光電子-光イオン, 光イオン-光イオンのコインシデンス計測が東北大・佐藤幸紀等によって、しきい光電子-光イオンコインシデンス計測が筑波大・森岡弓男等によって勢力的に行われている。

謝辞

ここには、SOR-RING (東大物性研究所), PF (高エネルギー物理学研究所)における共同利用実験の結果を多く引用させて頂いた。これらの共同利用研究者、森岡弓男, 柳下 明, 繁政英治, 村上栄五郎, 佐々木泰三, 中村正年, 鈴木 功, 小池文博, 磯山悟朗, 三国 晃, 浅岡聖二の諸氏に感謝を申し上げる。

文献

- 1) R.P.Madden and K.Codling, Phys. Rev. Lett., **10**, 516 (1963).
- 2) M.Nakamura, M.Sasanuma, S.Sato, M.Watanabe, H.Yamashita, Y.Iguchi, A.Ejiri, S.Nakai, S.

- Yamaguchi, T.Sagawa, Y.Nakai and T.Oshio, Phys. Rev. Lett., **21**, 1303 (1968).
- 3) 佐々木泰三, 固体物理, **22**, 1007 (1987); **23**, 142 (1987).
- 4) 中村正年, 日本物理学会誌, **38**, 273 (1983).
- 5) 柳下 明, 日本物理学会誌, **40**, 333 (1985).
- 6) 上田 潔, 佐藤幸紀, 放射光, **1**, No.2, 1 (1988).
- 7) 小泉哲夫, 放射光, **3**, 257 (1990).
- 8) T.Hayaishi, Y.Morioka, Y.Kageyama, M. Watanabe, I.H.Suzuki, A.Mikuni, G.Isoyama, S.Asaoka and M.Nakamura, J.Phys. B, **17**, 3511 (1984).
- 9) W.C.Wiley and I.H.McLaren, Rev. Sci. Instr., **26**, 1150 (1955).
- 10) 早石達司, 分光研究, **39**, 179 (1990).
- 11) U.Becker, T.Proscher, E.Schmidt, B.Sonntag and H.E.Wetzel, Phys. Rev. A, **33**, 3891(1986).
- 12) オージェ過程の際, 外殻電子をもう一つ放出する過程をいう。オージェshake-offとも呼ばれる。電離領域では観測されていたが, 内殻励起でも関与していることがこの実験から見いだされた。
- 13) A.Niehaus, J.Phys. B, **10**, 1845 (1977).
- 14) H.Hanashiro, Y.Suzuki, T.Sasaki, A.Mikuni, T.Takayanagi, K.Yakiya, H.Suzuki, A.Danjo, T.Hino and S.Ohtani, J. Phys. B, **12**, L775(1979).
- 15) W.Eberhardt, S.Bernstoff, H.W. Jochims, S.B. Whitfield and B.Crasemann, Phys. Rev. A, **38**, 3808 (1988).
- 16) J.Tulkki, T.Åberg, S.B.Whitfield and B. Crasemann, Phys. Rev. A, **41**, 181 (1990).
- 17) E.Murakami, T.Hayaishi, A.Yagishita and Y.Morioka, Physica Scripta, **41**, 468 (1990).
- 18) U.Becker, D.Szostak, H.G.Kerkhoff, M.Kupsch, B.Langer, R.Wehlitz, A.Yagishita and T. Hayaishi, Phys. Rev. A, **39**, 3902 (1989).
- 19) M.Ya. Amusia, L.V.Chernysheva and V.K. Ivanov, Phys. Lett., **43A**, 243 (1973).
- 20) M.Ya. Amusia, V.K. Ivanov, N.A.Cherepkov

- and L.V.Chernysheva, Sov. Phys. JETP, 39, 752 (1974).
- 21) V.Schmidt, Appl. Opt. , 19, 4080 (1980).
- 22) shake-off過程には, 内殻電離に引き続く緩和過程の際にも起きている。その過程はオージェshake-offと呼ばれる。その過程と直接光電離の際に起きるshake-offとを区別するためここでは括弧付きで表した。
- 23) G.H. Wannier, Phys. Rev. , 90, 817 (1953).
- 24) T.N. Chang and R.T.Poe, Phys. Rev. A, 12, 1432 (1975) .
- 25) Y.Morioka, A.Akahori, T.Hayaishi, T.Namioka, T.Sasaki and M.Nakamura, J.Phys. B, 19, 1075 (1986).
- 26) R.Sphor, P.M. Guyon, W.A.Chupka and J. Berkowitz, Rev. Sci, Instr. , 42, 1872 (1971).
- 27) T.Hayaishi, E.Murakami, A.Yagishita, F. Koike, Y.Morioka and J. E. Hansen, J. Phys. B, 21, 3203 (1988).
- 28) T. Hayaishi, A. Yagishita, E. Murakami, E. Shigemasa, Y. Morioka and T. Sasaki, J. Phys. B, 23, 1633 (1990).
- 29) T.Hayaishi, A.Yagishita, E.Shigemasa, E. Murakami and Y.Morioka, J.Phys. B (to be Published) .
- 30) P.A.Heimann, D.W.Lindle, T.A.Ferrett, S.H. Liu, L.J.Medhurst, M.N.Piancastelli, D.A. Shirley, U.Becker, H.G.Kerkhoff, B.Langer, D.Szostak and R.Wehlitz, J. Phys. B, 20, 5005 (1987).
- 31) G.N.Ogurtsov, J.Phys. B, 16, L745 (1983).
- 32) A.Russek and W.Mehlhorn, J.Phys. B, 19, 911 (1986).
- 33) Y.Iketaki, T.Takayanagi, K.Wakiya, H.Suzuki and F.Koike, J.Phys. Soc. Japan, 57, 391(1988).
- 34) T.Hayaishi, A.Yagishita, E.Shigemasa, E. Murakami and Y.Morioka, Physica Scripta, 41, 35 (1990).
- 35) J.H.D.Eland, F.S.Wort, P.Lablanquie and I.Nenner, Z.Phys. D, 4, 32 (1986).
- 36) K.Ueda, E.Shigemasa, Y.Sato, A.Yagishita, T.Sasaki and T.Hayaishi, Rev. Sci. Instr., 60, 2193 (1989).
- 37) J.C.Levin, C.Biedermann, N.Liljeby, C.-S. O, R.T.Short, I.A.Sellin and D.W.Lindle, Phys. Rev. Lett., 65, 988 (1990).
- 38) 森岡弓男, 小川雅弘, 早石達司, 伊藤健二, 日本物理学会1990年秋の分科会講演予稿集No.4, 58(1990).

きいわーど

衝突後相互作用(post-collision interaction)

内殻電離のしきいよりわずかに高いエネルギーの光を原子に照射して光電離を起こすと、電離された光電子はわずかな運動エネルギーしか持たないので、電離されても原子の近くにいる。この間に、オージェ過程が起きて高速のオージェ電子が放出される。後から放出された高速のオージェ電子が、先に放出された低速の光電子を追い越すときにあらわれる現象である。その作用はオージェ電子が追い越すときに感ずるポテンシャルの急激な変化による。両電子の速度差が大きいほど、大きな作用をうける。したがって、同程度の速度ではその作用はほとんどあらわれない。

電子相関(electron correlation)

光と原子の相互作用は電気双極子遷移で記述される。したがって、その選択則は、1光子の照射に対して1電子のみが遷移する1電子遷移が許される。しかしながら、軟X線領域では、2電子の遷移も観測されている。これは、個々の電子は独立でなく1電子が電離されるとそのことが他の周りの電子に影響を及ぼすという電子相関に起因している。この相関が強くあらわれる例としては、

電子の軌道相互作用, shake過程, PCI等がある。

巨大共鳴(giant resonance)

内殻 $d \rightarrow e f$ 遷移に特有な現象である。中程度の原子番号の原子では、原子核と電子とのクーロン引力と電子の角運動量による斥力との重なりによって、クーロンポテンシャルの深い谷の外側にポテンシャルの山(障壁)ができる。その障壁を越える光エネルギーで電離が極大になる。この様に、電離極限が見かけ上遅れてみえることから、この現象をdelayed onset, また、ポテンシャルの形状による現象であることから、形状共鳴(shape resonance)とも呼ばれている。

部分電離断面積(partial ionization cross section)

通常、電離断面積とは、ある波長の照射による電離から生じる全てのイオンまたは全ての電子の収量を表す。この場合、どのような状態の電子が電離されたかは不問に付している。各軌道電子による電離断面積を部分電離断面積という。この部分電離断面積から、照射光エネルギーがどの軌道とどの軌道の電離に費やされているかを知ることができる。