

原子分子分光の現状と将来展望

繁政英治（分子研 UVSOR）

我が国における放射光を用いた原子分子の分光学的な研究、中でも軽元素の内殻電子が関与する極端紫外から軟 X 線にかけての光エネルギー領域における研究は、放射光利用の黎明期からその有用性を広く世に認知させる研究成果を数多く生み出してきた。一方、このエネルギー領域では斜入射型の分光器の利用が必須であるため、収差を抑えるローランド配置を採ると複雑な駆動機構になることが避けられず、また関連する種々の技術的な問題のために、分光学の真髄とも言える高分解能化が滞った時期があった。1980 年代後半、新しい設計概念に基づく高分解能分光器が相次いで成功を収めると、光の強度を失わずに分解能を如何に高めるかが次なる課題となった。アンジュレーター放射を利用することでこれが克服されたことは周知の通りである。SPring-8 の BL27SU に代表される第三世代放射光施設の軟 X 線アンジュレータービームラインでは、内殻正孔状態の寿命幅を大幅に下回る分解能の軟 X 線が、 10^{11} photons/sec 台の光強度で極めて安定的に供給されている。UVSOR の偏向電磁石部からの放射光を利用するビームラインと比較すると、同程度の高分解能を実現した際の光強度は、実に 3 桁も高い。また、アンジュレーターの利用により、サンプル位置でミクロンオーダーの集光も実現されているようである。

強度と分解能が高いレベルで両立できるようになると、電子や正イオンなどの内殻光励起や光イオン化後の主生成物以外に、これまで観測対象と成り得なかったマイナーな生成物、例えば軟 X 線発光をプローブとして、相補的な情報の収集や別の側面から現象を捉えようとする試みが活発になってきた。特に、発光分光は、観測されるスペクトルが基本的に双極子遷移に基づくので、オージェ電子スペクトルに比べると簡単な構造を示すため、その帰属が容易だという優れた点がある。また、その測定対象は電子分光と同様の気体や固体のみならず、液体にも適用可能なので、最近特に注目されている。しかし、軽元素の内殻正孔状態の場合、軟 X 線発光の量子収量は 1% 以下と非常に小さい。しかも、斜入射光学系なので、高効率かつ高分解能な分光器の開発が難しいという大きな問題もある。UVSOR では、2003 年の蓄積リングの高度化に併せて、軟 X 線領域のアンジュレータービームライン、BL3U を整備し、そのエンドステーションの一つとして、透過型回折格子を用いた独自の高性能軟 X 線発光分光器の開発を進めている。従来型の発光分光器に比べて、検出効率として約 2 桁の性能向上が期待される新型分光器は、軟 X 線領域で振動構造が分離できる程度の分解能、 $E/\Delta E \sim 5000$ を実現することを当面の目標として鋭意開発中である。

原子分子のような孤立系における最も重要な研究テーマの一つは、やはり電子相関の問題であって、独立粒子モデルでは説明できない現象の観測とその物理的な解釈を与えることが最大の関心事であろう。中でも、一つの光子の吸収により複数の電子が励起される多電子励起状態の研究は、He 原子の吸収スペクトル中に観測されるボイトラー・ファノプロファイルの発見以来の長い歴史を持つテーマであるが、分子に関しては、簡単な二原子分子でさえも未解明な部分が多い。この多電子励起は、分子場中を運動する電子間の相関に基づくものであり、多電子励起状態の理解は我々が“分子”というものを正しく描写するために必要な基礎的情報の一つとして重要である。内殻電子の励起では、価電子に対する核電荷の遮蔽の変化が大きいので、価電子励起に比べると多電子励起がより顕著に観測されることが知られており、その詳細を解明するには、軟 X 線領域における高純度な単色光が必須である。

一般に分子の多電子励起状態は、圧倒的に大きな断面積をもつ内殻イオン化連続状態に埋もれており、観測は容易でない。しかし、多電子励起状態の崩壊で特徴的に生成されるもの、例えば中性励起フラグメントやEUV発光、或いは負イオンフラグメントを積極的に検出することにより、多電子励起状態を高感度に検出できる可能性がある。実際に、米国の研究グループは、ALSの高輝度軟X線を利用して、偏向磁場型イオン質量分析器による負イオンフラグメントの観測、及びその光エネルギー依存性を測定することにより、内殻イオン化連続状態に埋もれた多電子励起状態を見出している。負イオンの収量は正イオンの約1/1000と低いため、得られたスペクトルの統計精度は低く、エネルギー分解能も十分とは言えないが、正イオン生成スペクトルとは明らかに異なる構造を示しており、多電子励起状態のプロブとして使える可能性を示唆している。サンプル位置での光強度が2～3桁増大すれば、負イオン放出の偏光依存を使うことで、多電子励起状態の対称性に関する情報を引き出す新しい分光法として実用化できるものと期待される。

同様に中性励起フラグメントの検出も、多電子励起状態の対称性を検知する候補として有力であることが我々の最近の研究で明らかになって来た。しかし、やはり圧倒的にマイナーなプロダクトであることに違いはない。軟X線領域で世界最高性能を発揮する前述のBL27SUを持ってしても、十分な統計精度での測定が難しいのが現状である。勿論、測定範囲を限定すれば、統計精度の良い高分解能スペクトルを数時間で計測可能である。図1に窒素のK殻励起領域における中性励起解離種生成スペクトルの偏光依存を示した。このスペクトルは、分解能 $E/\Delta E \sim 2000$ に設定して測定されたものである。中性種の検出の難しさは、電荷が無いことに尽きる。荷電粒子の場合に極めて有効な、角度分布情報を保ったまま格段に検出効率を高めることが出来る二次元画像検出法が使えないので、現状を打破するためにはサンプル位置での光強度の増大以外に術がない。

負イオンにしても中性励起フラグメントにしても、単に多電子励起状態のプロブとして使うのではなく、一步踏み込んでその生成メカニズムを調べるのが次の課題となる。そのためには、同時計測の手法を用いることになる。その際、放射光の時間構造が上手く利用できれば相当な高効率化とSNの向上が期待できる。大強度かつ高純度のパルス軟X線が安定して利用できる環境が実現されれば、これ以外にも面白い原子分子の研究が展開できるに違いない。

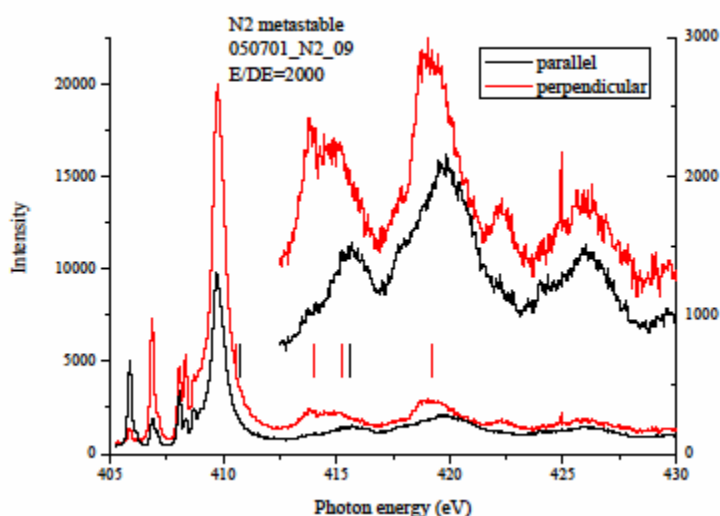


図1．N₂分子のN-K殻励起領域における中性励起フラグメント生成スペクトルの偏光依存性