

# しきい光電子源を用いた $N_2O$ の 超低エネルギー電子衝突全断面積の測定

## The measurements of the total cross sections for ultra low energy electron scattering from $N_2O$ employing the threshold photoelectron source

佐山 篤<sup>1)</sup>、小林 尚正<sup>1)</sup>、森 湧真<sup>1)</sup>、奥村 拓馬<sup>1)</sup>、北島 昌史<sup>1)</sup>、  
穂坂 綱一<sup>1)</sup>、小田切 丈<sup>2)</sup>、星野 正光<sup>2)</sup>、田中 大<sup>2)</sup>

1) 東工大院理工、2) 上智大理工

**【序論】** 当研究グループでは放射光を利用した二次ビーム生成手法として、しきい光電子源を開発した。これを利用し、従来のフィラメントからの熱電子では困難な衝突エネルギーが 100 meV を下回るような超低エネルギー領域で電子衝突実験を行ってきた[1,2]。衝突エネルギーが 100 meV を下回るような超低エネルギーでの電子衝突実験は大気科学・星間科学において重要であるほか、量子力学的な効果が顕著になるため基礎的・応用的な研究の両方で興味がある。本研究では代表的な直線三原子分子で、永久双極子モーメントを持つ  $N_2O$  を標的として超低エネルギー領域での電子衝突全断面積を測定した。

**【実験】** 実験はしきい光電子源を用いた独自の装置を開発し、KEK-PF BL20A で行った。Ar 原子にその第一イオン化ポテンシャル近傍のエネルギー (15.76 eV、波長換算で 78.67 nm) に単色化した放射光を照射し、生成されたしきい光電子をしみ出し電場を用いて捕集し、超低エネルギー電子ビームを生成した。しみ出し電場法を用いることで全立体角にわたって放出されるしきい光電子を選択的かつ好収率で捕集できる。電子衝突全断面積は標的ガスを充填した衝突セルを透過した電子ビーム強度を標的ガスの数密度の関数として測定し、透過減衰法を用いて算出した。

**【結果】** 過去、低エネルギーでの  $N_2O$  の電子衝突全断面積は衝突エネルギー 200 meV までしか値が報告されていなかった。本研究では新たに衝突エネルギー 33 meV まで全断面積を測定できた。さらに  $N_2O$  の対称伸縮振動、非対称伸縮振動のしきいエネルギーはそれぞれ 159.3 meV、275.7 meV であるが、本研究で得られた全断面積曲線上でそれぞれのしきいエネルギー近傍に構造が確認できた。解析の結果、しきいエネルギーと構造が現れる位置が一致した。そのため振動励起に由来する構造が全断面積上で確認できたと考えられる。全断面積上で振動励起に由来する構造が確認できたのは本研究が初めてである。

[1] M. Kurokawa *et al.*, *Phys. Rev. A*, **84**, 062717 (2011)

[2] K. Shigemura *et al.*, *Phys. Rev. A*, **89**, 0022709 (2014)

# 変角振動励起された CO<sub>2</sub> 分子の光電子分光実験

## Photoelectron spectroscopy of hot-CO<sub>2</sub>

菱山直樹<sup>1</sup>、石塚雅典<sup>1</sup>、小田切丈<sup>1</sup>、足立純一<sup>2</sup>、星野正光<sup>1</sup>  
1 上智大理工、2 KEK-PF

代表的な直線三原子分子である CO<sub>2</sub> は、ボルツマン分布において、室温では約 92% が振動基底状態になるのに対し、800 K 程度の高温下では、その割合は約 50% まで減少し、それ以外の大部分が変角振動励起状態となる。この変角振動励起された分子の電子状態は、その対称性が崩れたことによる強い振電相互作用のため変化し、光電子スペクトルにも温度効果として観測されることが期待される。そこで本研究では、真空紫外線領域において、加熱により変角振動励起された CO<sub>2</sub> 分子の光電子スペクトルの測定を目的とした。

実験は、フォトンファクトリー BL-20A で行われた。分子の加熱には、当研究室で新たに開発された分子線加熱用ガスセルを用いた。ガスセルの周囲には、シース線ヒーターが密に巻き付けられ、抵抗加熱によりガスセルの温度を制御する。温度は、設置された熱電対により常時測定されている。光電子スペクトルの測定には、高分解能光電子分光器 SCIENTA R4000 を用いた。入射光子エネルギーは 27-31 eV の範囲で行われ、測定温度は 300-800 K であった。

まず、室温における CO<sub>2</sub> 分子の光電子スペクトルを測定し、過去の結果[1]と比較することにより装置の動作確認を行った。次に、ガスセルを加熱し、高温における CO<sub>2</sub> 分子の光電子スペクトルを測定した。加熱により変角振動励起された CO<sub>2</sub> 分子からの光電子スペクトルは、CO<sub>2</sub><sup>+</sup>イオン基底状態(X 状態)、第一励起状態(A 状態)では温度効果により室温のスペクトルからの差として観測された(図 1)。しかし、第三励起状態(C 状態)では高温時のスペクトルと、室温のスペクトルに差が見られなかった。当日は、これらの温度効果について議論する。

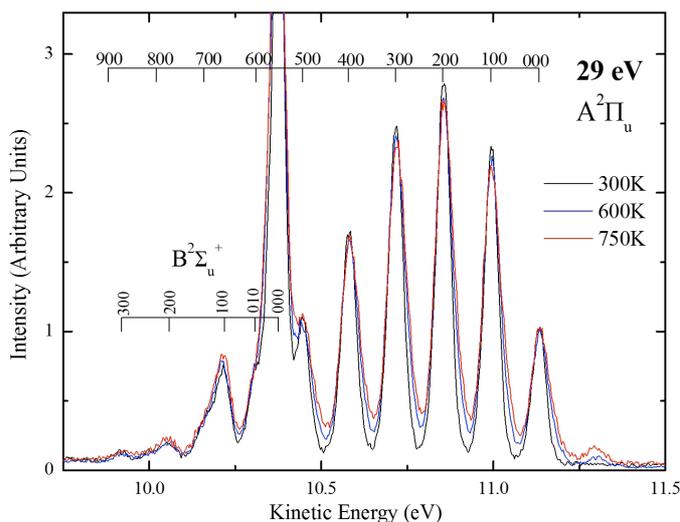


図1 A 状態における CO<sub>2</sub> 分子の光電子スペクトル

文献

[1] Lai-Sheng Wang et al., J. Electron Spectrosc. Relat. Phenom. **47**, 167 (1988).

## H<sub>2</sub>の光解離で生成する 2p-3p 原子ペアの観測

### The observation of the pair of H(2p) and H(3p) atoms produced in the photodissociation of H<sub>2</sub>

穂坂綱一<sup>1</sup>, 鳥塚祐太郎<sup>1</sup>, Schmidt Philipp<sup>2</sup>, 小田切 丈<sup>3</sup>, Knie Andre<sup>2</sup>,  
Jänkälä Kari<sup>4</sup>, Ehresmann Arno<sup>2</sup>, 北島昌史<sup>1</sup>, 河内 宣之<sup>1</sup>  
東工大・理<sup>1</sup>, カッセル大<sup>2</sup>, 上智大<sup>3</sup>, オウル大<sup>4</sup>

励起原子から放出される蛍光光子の観測は、光イオン化の影響を排除し多電子励起分子の中性解離過程のみを抽出する手法である。我々はこの方法を進化させ、水素分子から放出される2つの Lyman- $\alpha$ 光子(2p $\rightarrow$ 1s)を同時計測することで、密集した多電子励起状態の中から Q<sub>2</sub><sup>1</sup> $\Pi_u$ (1) 状態のみを抜き出し、その解離ダイナミクス[1,2]や量子もつれを研究してきた[3]。

Lyman- $\alpha$ 光子(波長 121.6nm)の選択的検出は、200nm よりも短波長に感度を持つ MCP 検出器と、110nm より長波長光のみを透過させる MgF<sub>2</sub> 結晶(1mm 厚で Lyman- $\alpha$ 光を 60%透過)の組み合わせにより実現されている。しかし、主量子数  $n \geq 3$  の励起水素原子を検出するためには、波長 102.6 nm (Lyman- $\beta$ , 3p $\rightarrow$ 1s), 及び、より短波長光を透過させるフィルターが必要である。我々は酸化インジウム(InO)薄膜[4]を厚さ 100nm まで薄くすることで、Lyman- $\beta$ 光子に対し透過率 8%程度の薄膜フィルターを得た。

今回、従来型の Lyman- $\alpha$ 光子検出器と新たに開発した Lyman- $\beta$ 光子検出器を用いて、検出時間差  $T$  の頻度分布(同時計数時間スペクトル)の測定を試みた。 $T=0$  付近では宇宙線ミュオン[3]に由来する時間幅 500ps 程度の鋭いピークが支配的である。ミュオンの影響を受けない  $T > 1$ ns の領域を指数関数でフィットしたところ、統計が十分ではないものの、減衰時定数 8ns 程度の成分を得た。この時定数は H(2p)状態の寿命 1.6ns よりも H(3p)状態の寿命 5.4ns に近く、2p-3p 原子ペア由来の Lyman- $\alpha$  - Lyman- $\beta$ 光子ペアの検出を示唆している。

[1] T. Odagiri, M. Murata, M. Kato, and N. Kouchi, *J. Phys. B* **37**, 3909 (2004).

[2] K. Hosaka et.al., *Phys. Rev. A* **93** 0634231 (2016).

[3] Y. Nakanishi et. al., *Phys. Rev. A* **90** 043405 (2014).

[4] The center for X ray optics ([http://henke.lbl.gov/optical\\_constants/filter2.html](http://henke.lbl.gov/optical_constants/filter2.html)).

## **N<sub>2</sub> 分子の 1s 励起に伴う共鳴 2 重 Auger 過程** **Resonant double Auger decay from 1s excited states** **of N<sub>2</sub> molecule**

谷口卓郎<sup>1</sup>, 金安達夫<sup>2</sup>, 小田切丈<sup>1</sup>,  
田中宏和<sup>3</sup>, 足立純一<sup>3</sup>, Pascal LABLANQUIE<sup>4</sup>, 彦坂泰正<sup>5</sup>  
<sup>1</sup>上智大理工, <sup>2</sup>SAGA-LS, <sup>3</sup>KEK-PF,  
<sup>4</sup>Pierre and Marie Curie University, <sup>5</sup>富山大

内殻電子の励起に伴う共鳴 Auger 過程では励起電子が緩和過程に参加する参与型と、参与せずに傍観者のように振る舞う傍観型があり、一般に後者の方が起こりやすいことが知られている。しかし、多電子の放出による多重 Auger 過程において、励起電子がどう振る舞うかはまだ十分な知見が得られていない。特に分子では、解離過程も競合し、ダイナミクスはより複雑であると予想される。本研究では、N<sub>2</sub> 分子の 1s 励起に伴う共鳴 2 重 Auger 過程について、ダイナミクスの詳細を明らかにすることを目的に、放出 2 電子のエネルギー相関を測定した。

実験は、多電子同時計数に対して計数効率の高い磁気ボトル型エネルギー分析器を用いた。このエネルギー分析器は飛行時間により電子のエネルギーを分析する。そのため、PF リングのハイブリッドモード運転における孤立バンチをパルスセレクター[1]により切り出し、励起光として用いた。励起光の繰り返しは 146 kHz である。励起光のエネルギーを N1s→π\* 励起または Rydberg 励起に合わせ、それぞれの励起に伴う共鳴 2 重 Auger 過程における 2 電子のエネルギー相関を測定した。

本研究の結果から、電子的な緩和が完結する前に分子解離し、解離フラグメントとして超励起窒素原子 N\*\* を生成するような段階的 2 重オージェ過程が起こることが明らかとなった。特に 1s→Rydberg 軌道(3s, 3p)に伴う過程では、N\*\* の自動イオン化により放出される電子のエネルギーとして、2~12 eV が観測され、π\* 励起の場合よりも高い内部エネルギーの N\*\* が生成していることが明らかになった。

# 回転状態を制御した水素分子二電子励起状態の 光解離断面積

## Photodissociation cross sections of rotationally controlled doubly excited states of H<sub>2</sub>

阿部悠太<sup>1</sup>, 小田切丈<sup>1</sup>, 大類卓<sup>1</sup>, 白鳥貴久<sup>1</sup>, 海田正司<sup>1</sup>, 谷口卓郎<sup>1</sup>,  
谷内一史<sup>2</sup>, 熊谷嘉晃<sup>2</sup>, 穂坂綱一<sup>2</sup>, 北島昌史<sup>2</sup>, 河内宣之<sup>2</sup>

1 上智大理工, 2 東工大院理工

分子多電子励起状態は電子連続状態に埋もれた状態であり、その生成と崩壊のダイナミクスは衝突物理において興味深い研究対象である。最近、水素分子の $Q_2^1\Pi_u$ 二電子励起状態状態の中性解離における非断熱遷移の可能性が指摘された[1,2]。本研究では、この非断熱遷移のより詳細な知見を得ることを目的に、始状態の回転準位をゼロ回転準位( $J'' = 0$ )に制御した水素分子に対して、二電子励起状態を経た H(2p)原子生成断面積を測定した。水素分子の始状態回転準位を制御することで、選択則に基づき光励起後の二電子励起状態の電子状態対称性を制限できる。その結果、非断熱遷移に関与する電子状態に変化を与えることができ、断面積に始状態の回転状態依存性が現れる可能性がある。

実験は、KEK-PF の BL-20A で行った。極低温環境と磁性体触媒を利用したオルソ-パラ変換器にノルマル水素ガスを通すことでパラ水素ガスを生成させ、これを液体窒素によりガスセル内で冷却することで、ゼロ回転準位( $J'' = 0$ )のみの水素ガスとした。生成した水素ガスに対してイオン収量スペクトルを測定、分析することで、ガス中の水素分子の回転状態の同定を行った(図 1)。ガスセルに導入された水素ガスに BL-20A からの真空紫外光を照射し、生成する Lyman- $\alpha$  光子を検出した。Lyman- $\alpha$  光子収量から入射光子エネルギーの関数として、始状態の回転準位 $J'' = 0$ の水素分子に対する H(2p)原子生成断面積 $\sigma_{J''=0}$ を求めた。また、ノルマル水素に対する測定を合わせることで、 $\sigma_{J''=1}$ も求めた。

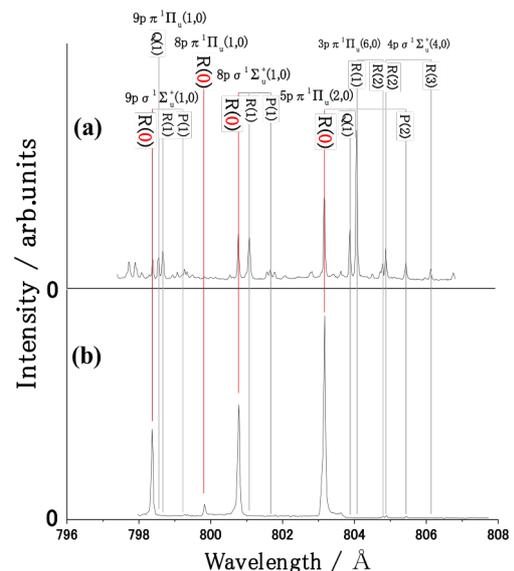


図1.室温のノルマル水素ガス(a)と低温のパラ水素ガス(b)のイオン収量スペクトル

[1] T. Odagiri *et al.*, Phys. Rev. A **84**, 053401 (2011)

[2] K. Hosaka *et al.*, Phys. Rev. A **93**, 063423 (2016)

## **O<sub>2</sub> 内殻イオン化サテライト状態の多重 Auger 崩壊** **Single, double and triple Auger decays from 1s** **shake-up states of O<sub>2</sub> molecule**

金安達夫<sup>1</sup>, 小田切丈<sup>2</sup>, 中川心陽<sup>2</sup>, 増子亮平<sup>3</sup>,  
田中宏和<sup>4</sup>, 足立純一<sup>4</sup>, 彦坂泰正<sup>5</sup>

<sup>1</sup>SAGA-LS, <sup>2</sup>上智大理工, <sup>3</sup>新潟大院, <sup>4</sup>KEK-PF, <sup>5</sup>富山大

軽元素からなる原子分子の内殻イオン化状態は主として Auger 電子放出によって脱励起が進行する. Auger 遷移については多重 Auger 過程における電子相関や内殻励起状態における超高速分子解離との競合など原子分子物理的な興味に基づく多くの研究のみならず, 汎用的な元素分析法としての応用も広く知られている. しかしながら簡単な原子や分子についても Auger 電子スペクトルに現れる構造を詳細に理解し, さらにには複数電子が放出される過程まで含めて Auger 遷移の全貌を把握することは難しい. これは Auger 遷移の始状態には単純な内殻空孔状態だけでなく, 外殻電子が同時に励起・イオン化(shake-up/off)された多様なサテライト状態が含まれ得ることと, 通常の電子分光法では多重 Auger 過程の寄与は連続的なエネルギー分布として電子スペクトルに重畳されることによる.

我々は簡単な分子の Auger 遷移の全貌を解明することを目的として多電子同時計測を用いた実験研究を進めている. 本発表では O<sub>2</sub> 分子の多重 Auger 過程に対する研究を報告する. 実験は KEK-PF の軟 X 線ビームライン BL16A で行った. 実験中 PF リングはハイブリッドモードと呼ばれるフィリングパターンで運転されている. 孤立バンチが生成する放射光を回転式のパルスセクターで選別し, 多電子計測のトリガーとなる繰り返し 146 kHz のパルス光を得た. 多電子同時計測は電子の捕集効率に優れる磁気ボトル型電子エネルギー分析器を用いて行った. 今回の測定では始状態を弁別した上で最大三つの Auger 電子が放出される過程までエネルギー情報を抽出することに成功した. N<sub>2</sub> 分子に対する測定[1]との比較から, O<sub>2</sub> 分子の shake-up 状態からの Auger 遷移の特徴は開殻構造を考慮した簡単なモデルで定性的に説明できることがわかった. また開殻構造の特性は shake-up 電子の励起軌道に応じた Auger 終状態の分布の変化や段階的 Auger 電子放出の強調の要因になることが見出された

[1] T. Kaneyasu et al., J. Phys. B **41** (2008) 135101.

# 放射光分光実験によるイオン液体の電子的構造の研究

## Electronic structure of ionic liquid studied by synchrotron radiation spectroscopy

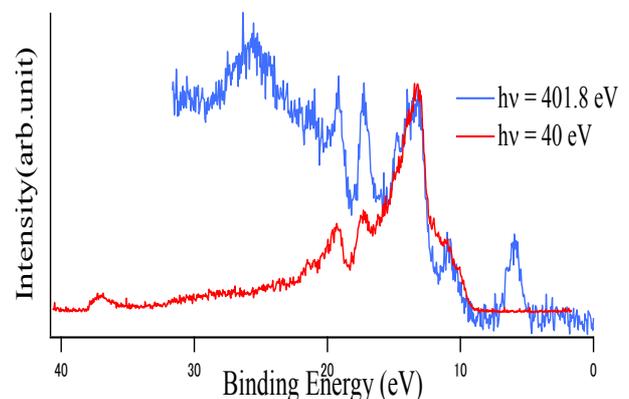
中川 心陽<sup>[1]</sup>, 小田切 文<sup>[1]</sup>, 長坂 将成<sup>[2]</sup>, 小杉 信博<sup>[2]</sup>  
金井 要<sup>[3]</sup>, 岩橋 崇<sup>[4]</sup>, 大内 幸雄<sup>[4]</sup>, 足立 純一<sup>[5]</sup>

1 上智大理工、2 自然科学研究機構分子科学研究所

3 東京理科大学理工、4 東京工業大学物質理工学院、5 高エネルギー加速器  
研究機構物質構造科学研究所

イオン液体とはアニオンとカチオンから構成される塩であるのにも拘わらず常温で液体状態の化合物のことで、多くの優れた特性を持っている。これらの特性を活かしたイオン液体の電気化学的な応用を考えると、電子的構造を理解することが必要不可欠である。イオン液体の電子的構造に関する放射光による知見は、吉村らの紫外光電子分光(UPS)による研究[1]などで得られている。しかし、軟 X 線照射後に放出されるオージェ電子に着目した実験の報告例は無い。また、空軌道準位に関する情報が得られる内殻吸収分光によるイオン液体の電子的構造も研究例が少なく理解が浅い現状である。本研究ではイオン液体 1-butyl-3-methylimidazolium tetrafluoroborate( $\text{bmim}^+ \text{BF}_4^-$ )の内殻電子をイオン化閾値以下の空軌道準位に励起させ、その緩和過程で放出されるオージェ電子に着目して測定を行う共鳴オージェ電子分光と軟 X 線吸収分光を行った。また、内殻吸収スペクトルの解釈には内殻のイオン化ポテンシャルが必要とされるが、過去の研究ではイオン液体の純度などの観点から質の高いスペクトルが得られていなかった。このような背景のもと、本研究では軟 X 線吸収分光に加えて軟 X 線光電子分光も行い  $\text{bmim}^+ \text{BF}_4^-$  の内殻イオン化ポテンシャルを決定した。

実験は、共鳴オージェ電子分光と軟 X 線光電子分光を BL-7A にて行い、軟 X 線吸収分光を BL-19B にて行った。共鳴オージェ電子分光の結果を右に示す。入射エネルギー401.8 eV のスペクトルでは入射エネルギー40 eV のスペクトルには見られないピークが  $\text{BE}=7$  eV に観測されている。ポスターでは共鳴オージェ電子分光の結果の詳細と軟 X 線吸収分光の結果を報告する。



図：共鳴オージェ電子分光と UPS の  
スペクトルの比較

[1]. D. Yoshimura et al., J. Electron.Spectrosc. Relat. Phenom. **144-147**, 319 (2005).

## 高分解能オージェ電子測定による光電子再捕獲の研究 Recapture of photoelectron studied by high resolution measurements of Auger electrons

小杉 聡<sup>1</sup>、鈴木 紀裕<sup>1</sup>、熊谷 尚樹<sup>1</sup>、岩山 洋士<sup>2</sup>、  
繁政 英治<sup>2</sup>、小池 文博<sup>1</sup>、東 善郎<sup>1</sup>

1 上智大理工、2 分子研 UVSOR

原子を閾値近くの光で内殻光電離させると、その緩和過程における衝突後相互作用(Post-Collision Interaction : PCI)によって電子スペクトルがエネルギーシフトと変形を起こすことが知られている。さらに閾値にきわめて近い単色光による測定では光電子が原子イオンの軌道に再捕獲されることが認識されている。光電子分光器の精度向上に伴いオージェ電子ピークに光電子再捕獲を示すリュードベリ列が観測可能になり存在自体は希ガス等の実験で示されている[1]。このようなリュードベリ構造はオージェ過程の寿命幅よりも細かく測定することができるため、寿命を超えた長時間相関について議論できる点も大変興味深い。

KEK-PF の BL-28B 及び UVSOR の BL6U において真空紫外光を用いた気相原子の角度分解オージェ電子分光を行った。具体的には Kr3d 内殻光イオン化を閾値近傍において行い、その際の光電子とオージェ電子の間に生ずる PCI によって起こる光電子再捕獲の精密な観測を高分解能電子アナライザーにより行った。測定されたリュードベリ構造により PCI 過程における光電子とオージェ電子の間の角運動量の交換について新たな知見を得た。

[1] S. Kosugi, et al., J. Phys. B **48**, 115003(2015)