

UVSOR における軟 X 線分子分光の新展開

極端紫外光実験施設 繁 政 英 治

1. はじめに

UVSOR の存在自体は学生時代から知ってはいたが、それは化学専用マシンの謳った共同利用の小さな放射光施設が西の方にもあるらしい程度の認識であった。前任地である物構研 PF (Photon Factory : 放射光研究施設) では、大学院以来、挿入光源と呼ばれる高輝度光源を専ら利用していたので、偏向電磁石からの通常の放射光を主に利用する小さな施設そのものにも、また、そこで行われている研究にも殆ど感心が無かった。ところが、転機は突然訪れた。97 年暮れから 1 年 3 ヶ月間、UVSOR と同規模であるフランスの放射光施設 LURE に滞在する機会を得たのである。小型放射光施設の、しかも偏向電磁石からの放射光を使ってこれまで PF でやっていたような研究が出来るのか、不安を抱えたままの渡仏だった。しかし程なくして不安は一掃されることになる。まともな分光器を用意して、実験装置の方で少し工夫さえすれば、かなりの事がやれると。ちょうどそんな時、縁あって UVSOR に来ることが決まり、帰国後バタバタと単身で着任したのが 99 年 5 月。もう 4 年半も前になる。振り返れば着任当初、極端紫外光科学研究系と極端紫外光実験施設、専用ビームラインと施設ビームライン等、外から見ていると分からない内部構造？ に少なからず驚いた事を思い出す。

着任当時の UVSOR には、軽元素の内殻励起領域で高分解能実験を可能にする高性能斜入射分光器が存在しなかった。そこで、先ず 100 eV を越える領域での振動分光を実現し、UVSOR における軟 X 線分子分光の新展開を目指して、新しい斜入射分光器

の設計・建設を行う所内グループを組織した。茅所長には金銭面で、また小杉施設長には総合的なご支援を頂いた。宇理須教授には建設用地確保のためのビームライン (BL4B) の立ち退き要求を快くお引き受け頂き、更には、UVSOR 施設の全面的な協力をと、多くの方々に支えられ、設計から利用開始まで約 1 年半という短期間で専用ビームライン (小杉グループと共同出資と共同管理) を建設する事が出来た。しかし、自分に甘い性格と浮気性が災いして、ビームライン建設と並行してひとりで進めていた独自の実験装置の開発・整備が遅れ気味なのが反省点である。以下に新型斜入射分光器の開発とそれを利用してこれまでに得られた研究成果をごく簡単に紹介する。

2. 新型斜入射分光器の開発

BL4B 建設グループでの議論を経て、新型の斜入射分光器には、不等刻線間隔平面回折格子分光器を採用するに至った。この分光器の特長は、回折格子の偏角 (入射角 + 回折角) が一定な定偏角型の分光器であり、出射光の方向や集光位置が一定である、集光素子と分散素子が分離しており、調整が容易である、回折格子の回転のみで波長操作が可能であり、波長再現性などの信頼性が高い、回折格子の刻線密度をパラメータとして収差補正を行っており、高分解能が達成できる、等があげられる。2 種類 (800 l/mm 及び 267 l/mm) の回折格子を真空中で切り替えることによって、目的のエネルギー範囲 (90 eV ~ 900 eV) 全域で高分解能の光が得られる仕組みとなっている。図 1 に BL4B の光学配置

図1 新BL4Bにおける光学配置の概念図。

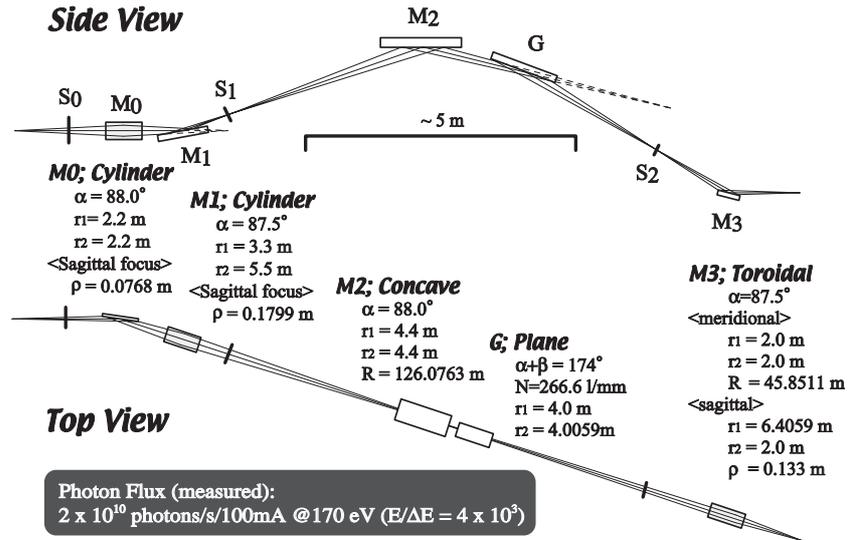
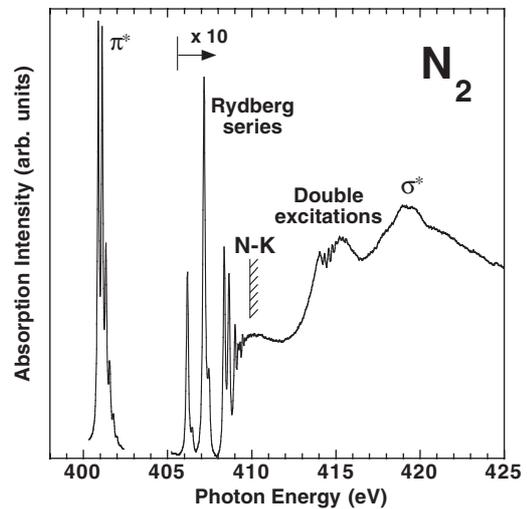


図2 窒素分子の高分解能K殻光吸収スペクトル。

を示す。UVSORでは最長尺のビームラインが建設可能な場所であるが、分解能と強度とのバランスを重視して、なるべくコンパクトな前置光学系を導入する事で、比較的長い入出射アーム長(約4.4 m)を確保することが可能となった。

2000年12月までにはビームラインの建設を終了し、2001年1月から3月にかけて性能評価実験を行った。評価実験結果の一例として、図2に窒素分子の高分解能光吸収スペクトルを示す。光強度の測定は、IRD社製シリコンフォトダイオードを用い、量子収率を考慮して蓄積電流100 mA当たりの光子数に換算した。入出射スリット幅を25 μm - 10 μm に設定(800 l/mmの回折格子の場合、400 eVにおいて理論分解能10000程度に相当)して測定した結果、90 eVから1000 eVの光エネルギー領域において、 $10^8 \sim 10^{10} \text{ photons/sec}$ の光強度が達成されている事が確認された。分解能に関して、綿密に光学素子の調整を行った結果、スリット開度に依存して望みの高分解能が得られることが確認された。図2に示したように、振動構造が明瞭に分離された窒素分子のK殻吸収スペクトルが観測され、文献等との比較から、400 eV付近での最高到達分解



能($E/\Delta E$)は設計段階での目安の5000を十分に上回っていることが明らかになった。¹⁾この性能は、偏向電磁石部を光源とする斜入射分光器としては世界でもトップクラスである。

3. 高分解能対称性分離分光実験

直線偏光を用いて分子を励起・電離すると、分子軸の配向や、光電子、オージェ電子、或いは発光(偏光度)に異方性が観測される。軽元素から成る分子の内殻励起では、通常、内殻正孔の電子緩和から分子解離(結合切断)へと通ずる過程は非常に速く、数fsと言われており、分子の回転(周期~ps)

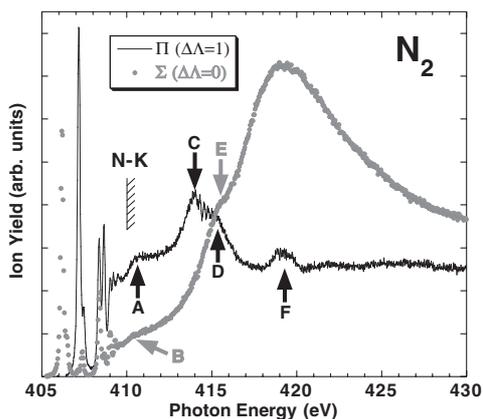


図3 窒素分子の対称性を分離した高分解能K殻光吸収スペクトル。

に比べて十分に速い。このような状況を Axial-recoil 近似が成り立つと言う。これは、分子回転や変角振動（多原子分子の場合）の影響を無視できるほど十分に大きな運動エネルギーを持った解離イオンを検出することでほぼ達成される。二原子分子の場合、Axial-recoil 近似が成立する条件下での解離イオンの放出方向は、分子が光吸収した瞬間の分子軸の方向とみなす事が出来る。直線分子のK殻励起では、遷移モーメントが分子軸に平行な平行遷移、又は垂直な垂直遷移に限られるので、偏光方向に対して平行と垂直方向に解離イオン検出器を設置し、光のエネルギーをスキャンしながらそれらの信号強度を測定すれば、平行遷移と垂直遷移を分離して観測することが出来る。この方法を対称性分離分光法（一般的には角度分解イオン収量法）と呼んでいる。²⁾

BL4Bでの利用研究として、高分解能な対称性分離スペクトルの観測及びその理論的な解釈による内殻励起分子の電子構造の解明を目指した研究を開始した。UVSORで展開して行くべき実験テーマの一つに内殻励起分子の解離ダイナミクスの解明があるが、ダイナミクスを詳細に議論するには、先ず後続過程の引き金となる内殻励起分子の電子構造を正しく理解する必要があると考えるからである。図3に、窒素分子のK殻電離しきい値近傍における対称性分離スペクトルを示す。この時の入出射スリット幅はそれぞれ25 μm-15 μmであり、分解能は約7000と見積もられた。しきい値以下のRydberg励起

状態に注目すると、ΣとΠ対称性が見事に分離されている様子が見て取れる。以前の研究により、イオン化しきい値以下の構造に関する帰属については、既にほぼ決着をみていたが、²⁾イオン化しきい値以上の連続状態に埋もれた多電子励起状態については、窒素のような簡単な分子でもあまり研究が進んでいなかった。図3のK殻イオン化領域に注目すると、Σ及びΠ対称性どちらについても、通常の吸収スペクトルでは同定が困難な多電子励起状態に関係した構造(A-F)が観測されていることが分かる。特に、419 eV付近のΠ対称性スペクトルに新たに見いだされた構造Fは、ちょうどΣ対称性スペクトル中の形状共鳴による断面積の増大と重なっており、対称性分離分光法以外での観測は不可能であった。A-Eの構造は、一光子の吸収により、K殻電子と価電子がπ*軌道へ同時に励起される、いわゆる二電子励起状態に対応する。一方、今回初めて観測された構造Fは、一光子の吸収により、K殻電子と二つの価電子がπ*軌道へ同時に励起される、三電子励起状態に帰属されることが量子化学計算より明らかになった。³⁾この研究がきっかけとなり、現在、いろいろなグループが世界各地の放射光施設で三電子励起状態の脱励起の研究を始めている。また、高分解能対称性分離分光法は、ここで紹介した二原子分子の窒素以外に、屈曲三原子分子であるSO₂やNO₂の酸素及び窒素のK殻励起領域にも適用され、従来曖昧に解釈されていたこれらの分子の内殻吸収スペクトル構造について、明確な帰属を行うことが出来た。¹⁾同様の研究は、BL4Bでカバーできるエネルギー領域に存在する元素のL殻励起領域、例えばHCl及



びCl₂分子のCl2*p*励起領域やSO₂分子のS2*p*励起領域などに於いても行われ、分子場、交換相互作用、及びスピン・軌道相互作用のために極めて複雑な構造を示すこれら分子のスペクトルの本質を理解することが可能になった。現在、これらは投稿準備中である。

4. おわりに

以上、これまで得られた成果の内、UVSORで実施された研究の一部について簡単に報告した。ここで紹介した研究は、私のグループ（とは言っても最近まで一人だけであったが）だけでは不可能であり、特に施設の下僚助手の助けと小杉グループのメンバーの助けが不可欠であった。また、先述した通り、多くの方のご協力によって、ビームライン建設という一大プロジェクトを恙無く終了させることができ、また、それを利用した研究成果も徐々に上がり始めている。UVSORの現、旧スタッフを始め、関係者の方々にこの場を借りて感謝の意を表したい。所期の目標である内殻励起分子の解離ダイナミクスの解明を目指して、継続的に成果を上げて行くためにも、実験装置の整備を急がねばならない。幸い、平成15年10月より、私の研究グループの最初の助手として彦坂泰正氏を迎えることが出来た。氏の加入により、道具立ての整備が着実に進展し、独創的な研究成果が得られることを大いに期待している。

昨年度予算化されたUVSOR高度化計画により、挿入光源を利用する新しいビームラインBL3Uの立上作業が小杉グループを中心に現在進行している。このビームラインは、私が中心となって立ち上げた

BL4Bの経験を発展させたものである。間もなく分光器への最初の光導入テストが始まり、その後、分光器の性能評価が開始される。限られたスペースに設置するため、かなりコンパクトな分光器にせざるを得なかったため、世界の最新鋭（高輝度光源）の放射光施設で達成されているような世界最高の分解能には負けざるを得ない。しかし、BL4Bと同程度の高分解能の単色光を、2桁以上高い光強度で、しかも十分の一以下のスポットサイズで得られるという、非常に魅力的な性能を発揮するはずである。高度化され生まれ変わったUVSOR-IIの性能を活かした本格的な利用実験が開始され、自分たちが実際に利用できるようになるのは、未だ数ヶ月先である。BL3Uでの素晴らしい実験結果を肴にシャンパンで乾杯できる日を楽しみにしつつ（ちょっと気が早いかな）、BL4Bの分光器と独自の実験装置の整備・調整に没頭する今日この頃である。

参考文献

- 1) T. Gejo, Y. Takata, T. Hatsui, M. Nagasono, H. Oji, N. Kosugi and E. Shigemasa, *Chem. Phys.* **289**, 15–29 (2003).
- 2) E. Shigemasa, K. Ueda, Y. Sato, T. Sasaki and A. Yagishita, *Phys. Rev. A* **45**, 2915–2921 (1992).
- 3) E. Shigemasa, T. Gejo, M. Nagasono, T. Hatsui and N. Kosugi, *Phys. Rev. A* **66**, 022508 (4 pages) (2002).