

He(I)光源を用いた真空紫外光電子イメージング分光

理研¹、台湾交通大²、京大・理³) S. Y. Liu^{1,2}、○水野智也¹、鈴木俊法^{1,2,3}

【序】紫外光電子分光は1960年代のTurnerらのパイオニア的研究以来、分子の電子構造の研究に広く用いられてきた[1]。1980年代にUC BerkeleyのShirleyらが、半球型電子エネルギー分析器を用いて、He(I)光電子分光と超音速分子ビームを組み合わせる実験を行ったが、イオン化光のフラックスと光電子捕集効率の両方が低く実験的困難が大きかった[2]。最近、我々は高輝度の電子サイクロトロン共鳴(ECR) He(I)光源と半球型エネルギー分析器を利用した超音速ジェット光電子分光を本討論会でも報告した[3]。分解能は6meV程度と十分高く、中性状態の電子振動状態の解析やイオンの基底電子状態の分子構造の解析などに非常に有力であるが、光電子の捕集効率が低く信号積算時間は非常に長かった。ピラジンのD0, D1領域の測定だけで7時間程度を必要とした。一方、多原子分子イオンのD2以上の励起状態には単寿命の状態も多く、もともと光電子スペクトルに殆ど振動構造の期待されない場合が多い。このようなバンドに関しては、光電子分光のスペクトル分解能を落としても失われる情報は少なく、その一方で光電子角度分布は各々の電子状態の性格を区別する上で非常に有力である。そこで、分解能をある程度犠牲にしても、広いエネルギー範囲を高効率に観測し、光電子角度分布の迅速かつ高精度な測定が可能になれば実験手段として、光電子イメージング法が有力と考えられる。さらに、VUV光電子イメージングは、He(I)光源のみならず、自由電子レーザー(FEL)や高強度短パルスレーザーの高調波を用いた実験にも応用が期待される。今回我々は、実験室ベースでのHe(I)光電子イメージングとVUV-FEL施設を用いた実験の両方を目標として研究を行った。

【実験】光電子イメージング法は、パルス、CWの両方の光源に対応可能であり、本研究ではCWのHe(I)光源($h\nu=21.22$ eV)を用いている。今回は実験の都合上、ECR光源よりも1桁程度フラックスの劣る通常の放電型He(I)光源を用いた。光源のエネルギー幅は1.2 meV以下であり、フラックスは 5×10^{12} photons/secである。スキマーを通した超音速ビーム(2mm ϕ)をイオン化し、光電子を加速してフォスファースクリーン付きのMCPとCCDカメラにて位置検出する。このときエネルギー分解能はCCDカメラの位置分解能から $\Delta E/E=0.7\%$ と期待される。信号のカウントレートが高いため超解像処理による分解能増強は困難であった。そこで、Delay line detector (DLD)を用いた実験をも行った。

【結果】真空紫外光、特にインコヒーレントなHe(I)光源を用いると散乱光によってチェンバー壁や電極などから光電子が生成され大きな背景雑音が生じる。そこで、電極形状などを設計変更し雑音を低減した[4]。その結果、コヒーレントな光源については雑音の無いデータが得られるようになった[5]。He(I)光源については、まだ雑音の除去は完全ではない。図1にベンゼンの超音速ビームを標的に用いた場合の光電子画像の断層像を示すが、画面中央を縦に走っているぼんやりした帯が背景雑音である。しかし、実用上はほぼ問題のないレベルになっている。光電子画像の半径は電子の速度に比例しており、画像解析から光電子運動エネルギー分布が得られる。また、光電子の異方性を

次の式を用いて解析した。

$$I(\theta) = (\sigma / 4\pi) \{1 + (\beta / 2)[3/2 \sin^2 \theta - 1]\}$$

ここで σ は全断面積、 θ は光の進行方向と光電子の速度ベクトルのなす角、 β は非対称性パラメーターである。光電子スペクトルと非対称性パラメーター β を図 2 に示す。先行研究で測られている β と良く一致している事が分る。また 9~10 eV の間にあるピークは β が 1 近くあり大きな異方性を示している。このバンドは光電子画像の一番外側にある非常に強度の薄い輪に対応する。他のバンドでは β は 0 程度で殆ど等方的である。1978 年の論文では実験時間が一角度当たり 7 時間程度で角度毎に検出器をスキャンする必要があったが、本研究では全角度同時に 1.6 時間程度と大幅に時間を短縮することができた。このため本手法では標的密度の低い分子に対しても光電子角度分布を測定する事が可能となる。多原子分子の場合、光電子のエネルギーを高分解能で測定しても電子状態を同定する事が難しい場合が多いが、光電子角度分布は電子状態の性質を反映するため電子状態の同定に大きな助けとなるはずであり本手法は非常に有用である。

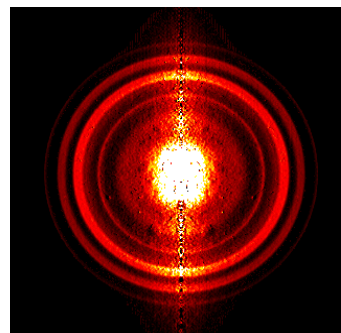


図 1 C₆H₆ の光電子スライス像

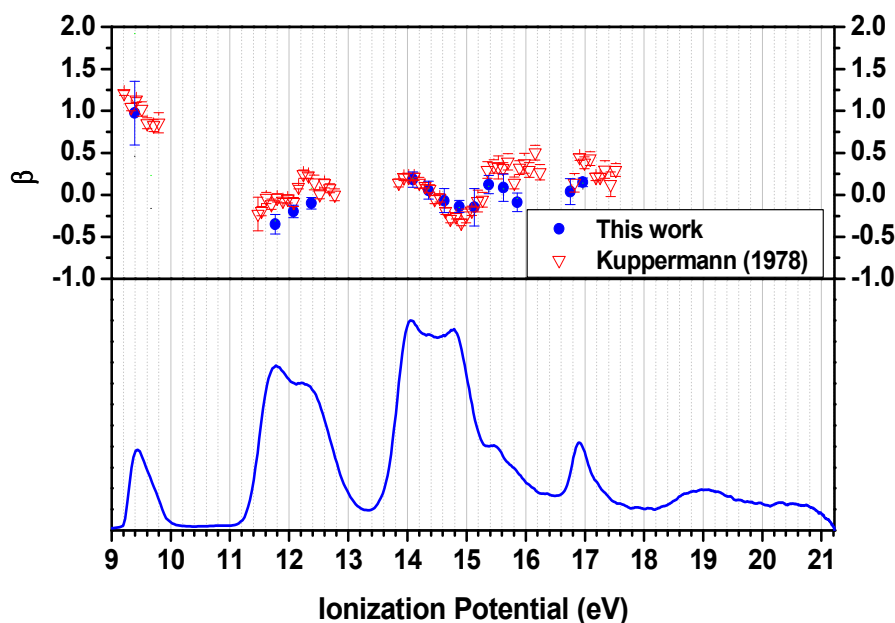


図 2 上 β (非対称性パラメーター)、下 光電子スペクトル

参考文献

- [1] D. W. Turner et. al. J. Chem. Phys. 37, 3007 (1962)
- [2] J. E. Pollard et. al. Rev. Sci. Instrum. 52, 1837 (1981)
- [3] M. Oku et. al. J. Phys. Chem. A 112, 2293 (2008)
- [4] S. Y. Liu et. al. 化学反応討論会 2009 講演要旨集
- [5] S. Y. Liu et. al. Phys. Rev. A 81, 031403(R) (2010)
- [6] J. A. Sell and A. Kuppermann Chem. Phys. 33, 367 (1978)