

## 超音速ジェット高分解能紫外光電子分光装置の開発

(理研) ○西澤 潔, 大下慶次郎, 鈴木俊法

### 【序】

紫外光電子分光法(UPS)は、分子の電子状態を直接的に観測できる手法であり、特に励起光としてHe(I $\alpha$ )共鳴線( $h\nu=21.218$  eV)などの真空紫外光を用いた場合、HOMOのみならず多数の価電子軌道に関する情報を一度に得ることができる。ZEKE や MATI に代表されるレーザーを用いた高分解能光電子分光測定では、経由する電子励起状態が良く知られた長寿命状態である必要がある上、ZEKE 状態からの失活過程の影響を受けるため、スペクトル強度が遷移強度に必ずしも一致しない等の問題がある。真空紫外光を用いた一光子イオン化による高分解能光電子分光測定の場合、これらの困難は存在せず、カチオンの電子状態や構造に関する議論を容易に進めることができる [1]。高分解能 UPS(分解能 10 meV 以下)の測定は、これまで二原子分子および小さな多原子分子に限られてきた。大きな分子では、準位密度が高くホットバンドの重なりによるスペクトル線構造の消失が顕著なため、高分解能 UPS を測定するためには超音速ジェットの利用が不可欠である。そこで、今回、我々は超音速ジェットと He 共鳴線 UPS を結合して、多原子分子の研究をターゲットとした高分解能 UPS 装置を開発した。また、液体の UPS 測定を実現するために、本装置では高性能な差動排気システムを採用した。

### 【装置概要】

装置の概略図を図1に示す。地磁気によるスペクトル線幅の広がりを抑えるため、ステンレス製の真空チャンバー内にはミュンヘン磁気シールドを施した。チャンバー内の磁場は、0.2  $\mu$ T 以下であった。真空紫外光としては、電子サイクロトロン共鳴を用いた電子衝撃により生成するHeプラズマ光を真空紫外分光器によって分光したHe(I $\alpha$ )光を用いた。真空紫外光のエネルギー幅は、1.2 meV以下、フラックスは $5 \times 10^{12}$  photons/secであり、希薄な超音速ジェット中の試料に対しても、十分に観測可能な光電子放出量が確保できた。Heガスと微量のN<sub>2</sub>またはArガスを混合したものをシードガスとして、試料ガスと混合させた後、直径50ミクロンのオリフィスから超音速ジェットとして真空中に噴出させ、これに垂直な方向から真空紫外光を照射した。シードガスのほとんどがHeであるのは、光照射点付近でのカチオン生成量を抑え、空間電荷に起因するスペクトル線の広がり(図2参照)を抑制するためである。真空紫外光および超音速ジェットの両方に対して垂直な方向に放出された光電

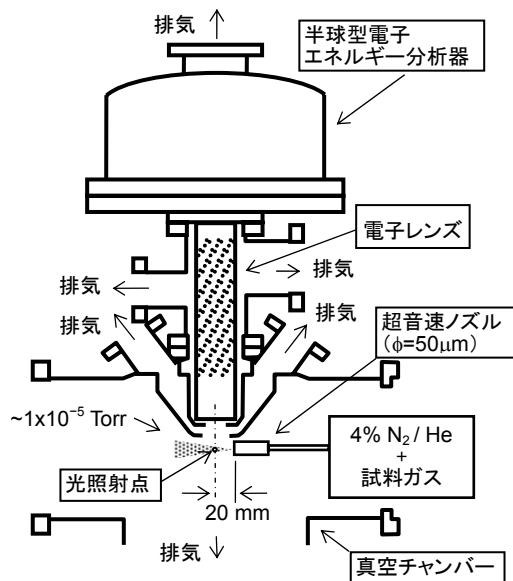


図1: 高分解能紫外光電子分光装置の概略。真空紫外光は紙面垂直方向。

子の運動エネルギーを、半球型電子エネルギー分析器(R=100 mm, 最高分解能3 meV)を用いて計測した. 光照射点から分析器の入射スリットまでは、電子レンズで光電子を導いているが、この部分には、光照射点付近で数Torrの圧力であっても分析器内は常に $10^{-6}$  Torr オーダーの真空度を保てるよう2段の差動排気系を設け、蒸気圧の高い液体に対してもUPS測定を可能にする工夫をした. エネルギー分別された光電子は、MCP・蛍光板・CCDカメラによりマルチチャンネル検出した. 試料からの光電子と、微量に混合させた $N_2$ またはArからの光電子を同時測定することにより、光電子スペクトルのエネルギー補正を行った. この補正によるエネルギーの決定精度は、約0.25 meVである.

Ar ガスを用いた測定の結果、観測されたスペクトル線の半値全幅は、4.0 meVであった(図3). 真空紫外光のエネルギー幅、Arで期待されるドップラー幅から判断して、エネルギー分析器の性能3 meV が実現されていると判断する.

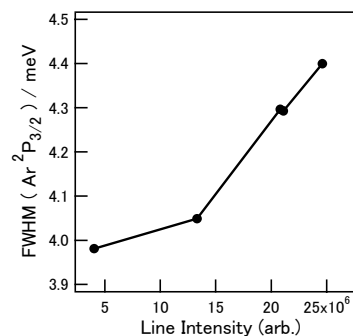


図2: スペクトル線強度と線幅の関係. 多量のカチオン生成により線幅が増大する.

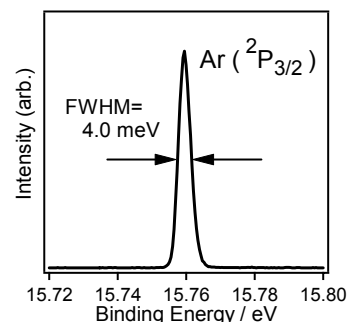


図3: 測定したAr( $2P_{3/2}$ )のスペクトル線

#### 【多原子分子への適用例】

ピリミジン分子を試料として観測したスペクトルを図4に示す.

超音速ジェットを用いた高分解能UPS測定の結果、カチオンの基底状態 ( $D_0(n^{-1})$ ) においては、振動構造を分離して観測することができた. 第一イオン化ポテンシャルの値は、9.332 eVと求められ、ZEKE [2]により得られた値と良い一致を示している.  $6a$ 振動モードの長い振動プログレッションが観測され、平衡構造が、電子基底状態に比べ、この座標方向に大きくずれていることが示唆される. 一方、 $D_1(\pi^{-1})$ 状態においては、明瞭な振動構造が確認されず、高い状態密度中での準位間相互作用が存在していることが推察される.

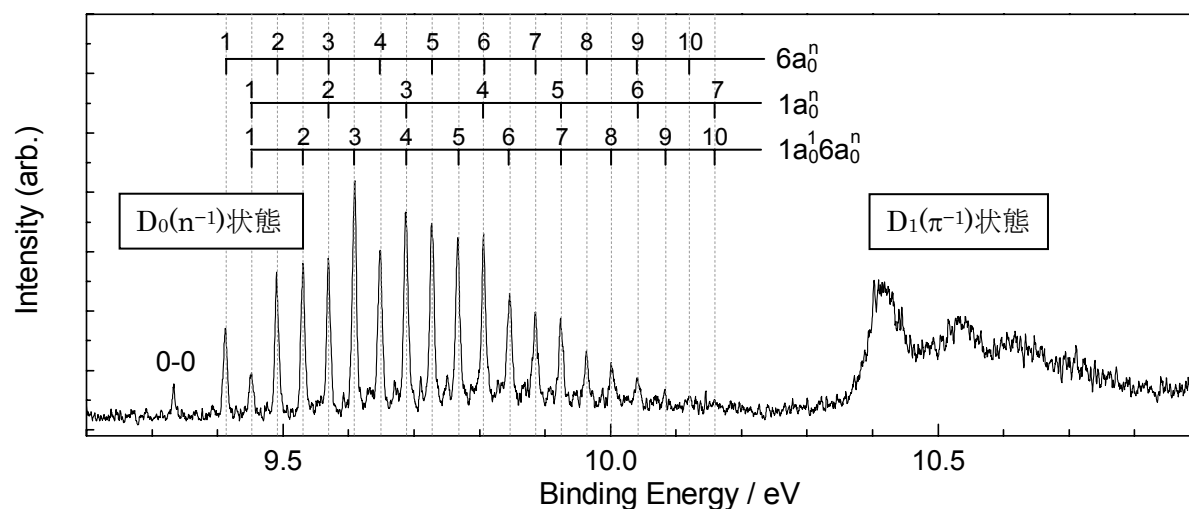


図4:ピリミジン分子の高分解能紫外光電子スペクトル

[1] 本講演要旨集 1P148

[2] S. Sato et. al., *J. Electron Spectrosc. Relat. Phenom.*, **97** 121 (1998)