

放射光を利用した多価イオンの光電離実験*

川面 澄**

1. はじめに

1920年代半ば、実験室での真空放電により生成されたプラズマ中に、中性 Sn 原子から 20 個以上電子を剥ぎ取られた多価の Sn イオンが存在することが発見された[1]。その当時には、このような多価イオンは特殊な状態でのみ存在し、自然界には存在しないと考えられていた。その後、Edlén は実験的に得られた多価イオンの分光学データから、太陽コロナで観測されるスペクトル線中に、Ca, Fe, Ni の多価イオンの遷移が含まれていることを見出した[2]。この結果、自然界にも多価イオンが存在することが明らかになった。第2次世界大戦後、ロケットや宇宙衛星を利用した太陽系及び宇宙空間での、1~2000 Å の短波長スペクトル線観測が始まり、多価イオンの研究が急速に発展した。同時に、実験室での、プラズマ研究及びプラズマ源開発により、多価イオン源が開発され、現在では、Hイオンから U⁹²⁺イオンまで、多くのイオン種が生成され基礎並びに応用分野で科学・技術の道具として広く研究・開発に利用されている[3]。

宇宙空間の 90 %以上はプラズマ状態にあるといわれている。ここでいうプラズマ状態とは、電子、原子、正及び負イオン、分子からなる電離気体のことである。地球上、太陽、星、宇宙空間など、宇宙には極めて大量のイオンが存在する。ところで、イオンといっても、その多くは1価のイオンであり、ほとんどは水素イオンであるが、多価イオンの存在も無視できない。このように考えると、宇宙では、地球のような中性の存在はまれということになる。その地球を考えると、地球は約 5×10^{18} kg の大気によって覆われており、その成分は窒素 (78 %) と酸素 (21 %) とその他の成分

からなっている。窒素からキセノンまでの原子の成分比は上空 100 km までは一様である。上空 100 km まででは、雷などの放電現象や紫外線をはじめ宇宙線などにより大気のイオン化が起きる。さらに上空 100~350 km では、紫外線をはじめ宇宙線、太陽風などによりイオン化が引き起こされ、地磁気の影響などで濃度の低いプラズマ状態になっている。地球大気中でのイオンの分布は以下のとおりである。<70~80 km, hydrate ions (H₂O)_nH⁺, O₂⁺, NO₃⁻, HCO₃⁻; 85~200 km, NO⁺, O₂⁺, N₂⁺; >200 km, O⁺, N⁺, H⁺, He⁺, He²⁺, O²⁺; >600~1000 km, H⁺; 90~95 km, Mg⁺, Fe⁺, Si⁺, Na⁺, Ca⁺, Al⁺, Ni⁺。なお、90 km 付近の重い元素のイオンの存在は落下してきた隕石の溶融の結果生じたものと思われる。

地上でプラズマをつくるには、多くの場合には放電現象が利用される。この場合にはイオンは電場で加速された電子の衝突によって生成される。一方、宇宙空間におけるイオン生成には、光 (紫外線や X 線) の吸収によるものと、電子、イオン、原子などの粒子同士の衝突によるものの二通りの方法が存在する。多くの場合、宇宙におけるイオン生成は、紫外線や X 線などの光吸収に基づいている。多価イオン (例えば、O³⁺) が生成するには、イオン (この場合、O²⁺) の光電離が主要な役割を果たす。すなわち、イオンが光を吸収することで、束縛電子がはぎ取られる過程が重要である。

中性原子の光電離については昔から多くの研究が行われてきた。中性原子・分子の光吸収・光電離過程と同様に、イオンの光吸収・光電離過程も天体物理、宇宙物理、プラズマ物理、原子分子物理、放射線物理・化学の分野で重要な研究課題

* 第 142 回京都化学者クラブ例会 (2002 年 4 月 6 日) 講演

** 京都工芸繊維大学工学部

である[3-7]。しかしながら、原子イオンの光電離を実験的に調べることは極めて難しい。その結果、原子イオン、特に高電離した多価イオンに関する情報が中性原子に比べて極端に少ない。原子イオンの実験にはイオンを集めて光を照射して、イオンの価数の変化を調べればよい。しかしながら、通常ではイオンを実験できる程度の密度に集めることは、クーロン斥力で飛び散ってしまうので、できないことである。それでは、イオンをビーム状にして、そこに光を照射すれば良いのだが、これでも原子イオンの標的密度は、中性原子の場合の6-7桁も低い密度しか得られない。そこで、実効的に、標的の数を増やすために、光のビームとイオンビームの向きを揃えて重ね合わせて、ある距離走らせ、その間に衝突させる「合流ビーム法」が開発された。光吸収・光電離の研究では、光の波長による変化が興味の対象であり、連続的に波長を変化させられるシンクロトロン放射光は光源として最適である。このような放射光とイオンビームを用いた合流ビーム法によるイオンの光電離の実験は1986年に初めて成功した[8]。

原子・分子による光吸収過程は、1個の電子の遷移とみなし、他の電子の寄与は小さいとする、1電子近似で取り扱われる。多電子原子の場合には、電子間に働く相互作用を1電子に対する平均場として取り扱う(Hartree-Fock近似)。一般には、原子の光吸収過程は、この1電子近似で理解できる場合が多い。しかしながら、1電子近似で説明出来ない現象も少なくない。特に、真空紫外領域や軟X線領域では、対象となる電子は外殻か、または、比較的浅い内殻に存在している。このため、原子核からのクーロン相互作用に比べて、電子間相互作用の効果が大きくなるためである。電子を数十個もつ重い原子系では、このような電子間相互作用を平均場として取り扱うことが、はたして可能であるのか。あるいは、このような場合でも、光による電子の遷移を、1電子の遷移過程として近似できるのか。原子による光吸収過程の

研究はこのような、1電子近似の妥当性、電子相関や核電相関の役割を理論的、実験的に明らかにすることである。

従来の、中性原子を標的とした光吸収スペクトル測定実験では、原子番号Zによる原子構造の変化しか研究できない。この場合には、研究対象が、核電荷と軌道電子の数が等しい系に限定される。その標的の数は元素の数に対応し、ほぼ100以下である。これに対して、イオンを標的にすることができると、標的の数は4000以上に増加する。このため、実験上のパラメーターが多くなり、より定量的な、より正確な情報を得ることになる。例えば、電子数を一定にして、核電荷を変化させる場合(等電子系列)や、核電荷を一定にして、電子数を変化させる場合(等核系列)など系統的な研究が可能になる。このような一連の研究をとおして、原子構造について新たな知見を得ることが期待できる。

このように、イオンの光電離過程の研究は多電子原子の電子構造を解明するのに非常に有力な手段である。いま、原子内の1電子についてのポテンシャルエネルギーを書くと次のようになる。

$$V = -\sum Ze^2/r_i + \sum e^2/r_{ij}$$

右辺の第1項目が核と電子とのクーロン力を表し、第2項目が電子間相互作用を表す。He, Li⁺, Be²⁺, B³⁺, ..., O⁶⁺, ..., Ar¹⁶⁺,, といった等電子系列では、電子間相互作用を一定にして、核と電子の相互作用の変化による電子エネルギー準位等の変化を研究することができる。また、Fe⁺, Fe²⁺,, Fe⁸⁺,, Fe²⁴⁺のような等核系列では、核と電子の相互作用が一定の場合に、電子間相互作用の効果の変化を知ることができる。このような系統的な測定から、電子間相互作用に関する新しい情報を得ることができる。

2. 実験方法と実験装置

このように、イオンの光電離研究は興味深いものである。しかしながら、実験的研究は中性原子

の光電離に比べて大きく遅れている。中性原子を標的とした場合には、標的密度として、圧力に換算して 10^{-1} ~ 10^{-2} Pa が得られる。一方、イオンを標的とする場合には、一般的に得られる標的密度は、 $\sim 10^{-8}$ Pa である。このように、標的密度が 6~7 桁も低く、測定に必要な密度のイオン標的を得ることが困難なために、今まで実験的研究がほとんどなされなかった。最近、理論的な研究もいくつか報告されているが、実験値とは比較出来ないのが現状である。しかし、最近の実験技術の進歩とともに、イオンの光電離実験の研究が徐々に拡大してきた[3-7]。

日本でも、小泉、伊藤らのグループが光-イオン合流実験装置を開発した[9,10]。さらに、この装置を用いて、高エネルギー加速器研究機構の Photon Factory (つくば市) で、真空紫外領域の光を用いて、比較的価数の低いイオンの光電離収量を測定した[11-14]。これらの経験を活かして、兵庫県播磨科学公園都市にある大型放射光施設 (SPring-8) において、より広い光エネルギー範囲で、多様な種類の多価イオンの構造を研究する

ため、我々のグループは、新しい光-イオン合流ビーム実験装置を設計・製作した[15,16]。この装置は高輝度の軟X線~硬X線の広い光エネルギー範囲で、等電子系列、等核系列、等イオン化系列での実験的研究を可能にするものである。我々はこの装置を SMAP (SPring-8 Merged-beam Apparatus for Photoabsorption) と密かに呼んでいる。次に、設計・製作された多価イオン-光吸収実験装置の概要を説明する。本装置は多価イオンの光吸収過程を系統的に調べ、多価イオンの基底状態及び励起状態の電子構造や高励起多価イオンの脱励起過程等の知見を得るための装置として開発されたもので、前述の光-イオン合流ビーム法を用いたが、さらに、より多角的な研究が行えるように、イオン源には電子サイクロトロン共鳴型イオン源 (Electron Cyclotron Resonance Ion Source, ECRIS 又は ECR イオン源) を採用した。この結果、気体原子・分子の多価イオンが簡単に得られるばかりでなく、金属原子の多価イオンも容易に得られるようになった。装置の主な構成要素は図 1 に示されているとおりである。本装置は、主に 4

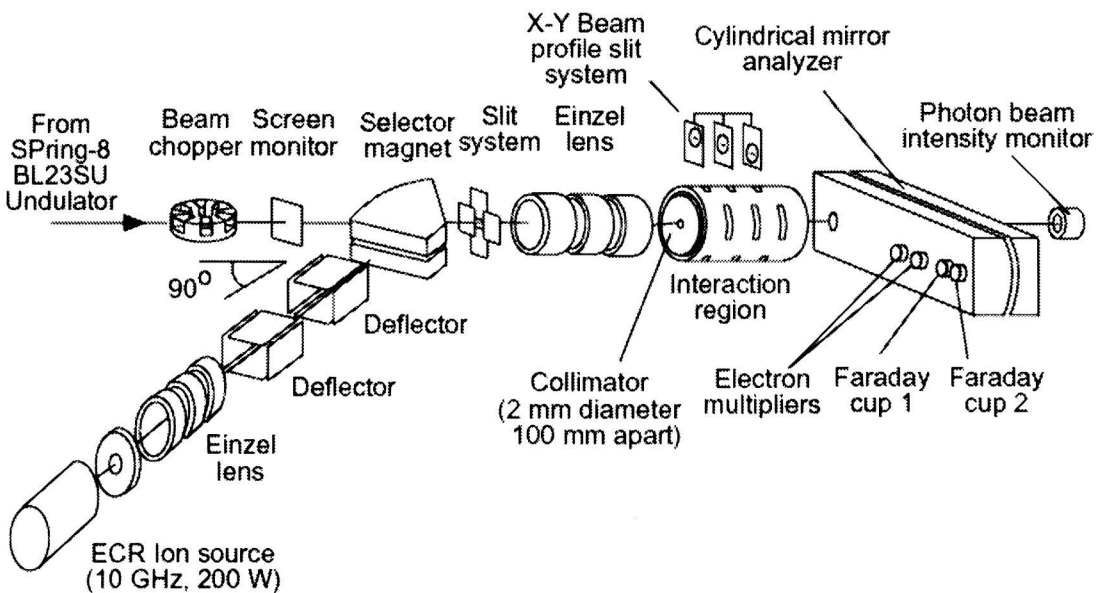


図 1 光-イオン合流ビーム実験装置。本装置は ECR イオン源、セクター電磁石、相互作用領域、静電分析器からなる。本実験は SPring-8 のアンジュレータービームライン BL23SU で実施された。

つの要素から構成されており、それぞれ、ECR イオン源、標的イオンの価数を定めるための 90 度セクター電磁石、光と標的イオンを合流させる相互作用領域、そして相互作用領域において光電離過程により生成した価数の大きくなったイオンを分析する 2 重収束型静電アナライザーからなっている。本装置は高真空に保たれており、特に、相互作用領域からアナライザーの設置された真空チャンバーまでは、 6×10^{-9} Pa 以下の真空度になっている。これは、多価イオンと残留ガスとの衝突によりイオンの価数が変化することを防ぐためである。SPRING-8 からの放射光がモノクロメーターにより単色化され、12 cm の長さをもつ相互作用領域において標的となる多価イオンと相互作用（光吸収・光電離）をする。入射光強度は、金蒸着した半導体検出器を用いてモニターされ、光電離した多価イオンの価数を円筒鏡型静電アナライザーにより分析し、もとの価数のイオンビームはファラデーカップでイオン化されたビームは二次電子増倍管により分析する。 $\text{Ne}^{(1-3)+}$ イオンと O^+ イオンを標的とした今回の実験は、SPRING-8 の軟 X 線用ビームライン BL23SU において実施された[17-20]。分光器のエネルギー校正のために、相互作用領域にネオンや酸素ガスを入れ、放射光からの単色光を導入して、得られたイオンを検出して、吸収スペクトルを測定した。図 2 は、 O_2 分子を相互作用

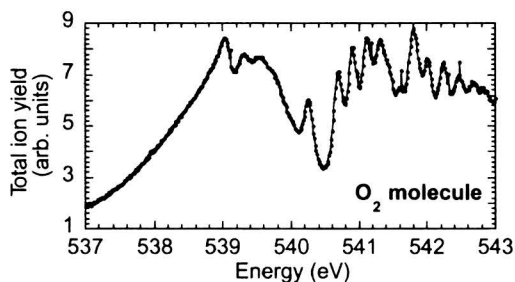


図 2 O_2 分子を標的として、放射光エネルギー 537~543 eV を用いて O イオン収量を測定した結果。539 eV 付近の最も強いピークは O_2 分子の K 殻吸収による $0\ 1s - \sigma^*$ の遷移であり、その他多くの Rydberg 遷移が現れている。

領域に入れ、放射光エネルギーを変化させて O イオンを検出して得られた光吸収スペクトルを示す。539 eV 付近の最も強いピークは O_2 分子の K 殻吸収による $\text{O}\ 1s - \sigma^*$ の遷移であり、さらに多くの Rydberg 系列の遷移が現れている。この結果から、エネルギー精度が 540 eV において ± 0.5 eV であることが示された。

3. 実験結果

Ne^+ , Ne^{2+} , Ne^{3+} イオン及び O^+ イオンの光電離を $1s \rightarrow 2p$ 共鳴吸収付近の放射光エネルギー範囲で測定し、実験結果を説明するために、MCDF 法による計算を行った[17-20]。最近、 Ar^{8+} イオンの $1s \rightarrow np$ ($n \geq 3$) 共鳴吸収による光電離測定も始めたが、十分な結果はまだ得ていない。図 3(a) は $1s \rightarrow 2p$ 共鳴吸収付近の光エネルギー 525~540 eV (分解能 $E/\delta E \sim 310$) を用いて、 $\text{O}^+ \rightarrow \text{O}^{2+}$ 光電離収量を 24 回測定した実験結果の積算を示す。基底状態 $\text{O}^+ 1s^2 2s^2 2p^3$ は光を共鳴的に吸収して励起状態 $\text{O}^+ 1s 2s^2 2p^4$ になる。このような励起状態から Auger 過程により緩和が起こり、基底状態 $\text{O}^{2+} 1s^2 2s^2 2p^2$

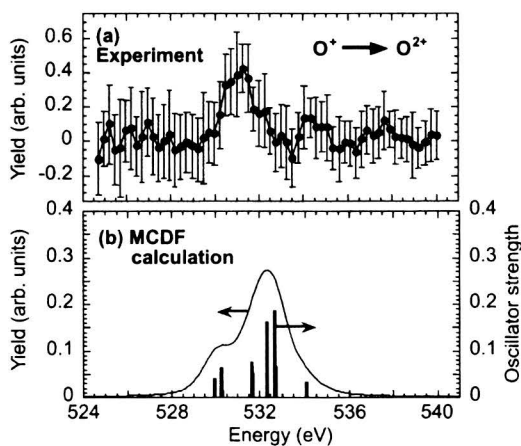


図 3(a) $1s \rightarrow 2p$ 共鳴吸収付近の光エネルギー 525~540 eV (分解能 $E/\delta E \sim 310$) を用いて、 $\text{O}^+ \rightarrow \text{O}^{2+}$ 光電離収量を 24 回測定した実験結果。図 3(b) MCDF 法による計算結果を分解能 $E/\delta E = 310$ と $\text{O}1s$ の自然幅 0.14 eV を用いて作成したスペクトル。

となると考えられる。図 3(a)の結果は 24 回測定を繰り返して得られた結果であり、中性原子で得られた 1 回測定だけの結果 (図 2) と比較すると、実に困難な実験であることがわかる。図 3(b)は MCDF 法による計算結果を分解能 $E/\delta E=310$ と O1s の自然幅 0.14 eV を用いて作成したスペクトルである。計算結果との比較から、図 3(a)に示した実験結果は、 $O^+ 1s^2 2s^2 2p^3$ の $^4S_{3/2}$, $^2D_{3/2}$, $^2D_{5/2}$, $^2P_{1/2}$, $^2P_{3/2}$ 配置からの遷移であることが示された [20]。さらに、等核系列 Ne^+ , Ne^{2+} , Ne^{3+} イオンの内殻励起光電離過程や等電子系列 Ne^{3+} , O^+ イオンの内殻励起光電離過程についても説明を行った [17~20]。実験結果及び計算結果の詳細な説明は原著論文をご覧ください。実験結果の詳細な説明は機会があれば述べることにして、ここでは簡単な説明だけに留めます。

参考文献

- [1] I.S. Bowen and R.A. Millikan, *Phys. Rev.*, **25** (1925) 195.
- [2] B. Edlén, *Z. Astrophys.*, **22** (1942) 30S.
- [3] H.F. Beyer and V.P. Shevelko, *Introduction to the Physics of Highly Charged Ions* (IOP, Bristol, 2003)
- [4] 佐野睦, 伊藤陽, 小泉哲夫, *日本物理学会誌*, **53** (1998) 278.
- [5] 市川行和, *パリテイ*, **14**(12) (1999) 74.
- [6] J.B. West, *J. Phys. B*, **34** (2001) R45.
- [7] 山岡人志, 大浦正樹, 北本俊二, *放射光*, **15** (4) (2002) 209.
- [8] I.C. Lyon *et al.*, *J. Phys. B*, **19** (1986) 4137.
- [9] M. Oura *et al.*, *Nucl. Instrum. Methods*, **B86** (1994) 190.
- [10] T. Koizumi *et al.*, *J. Phys. B*, **28** (1995) 609.
- [11] Y. Itoh *et al.*, *J. Phys. B*, **28** (1995) 4733.
- [12] M. Sano *et al.*, *J. Phys. B*, **29** (1996) 5305.
- [13] T. Koizumi *et al.*, *J. Electron Spectrosc. Relat. Phenom.*, **79** (1996) 289.
- [14] T. Koizumi *et al.*, *Phys. Scripta*, **T73** (1997) 131.
- [15] M. Oura *et al.*, *J. Synchrotron Rad.*, **5** (1998) 1058.
- [16] M. Oura *et al.*, *Rev. Sci. Instrum.*, **71** (2000) 1206.
- [17] M. Oura *et al.*, *Phys. Rev. A*, **63** (2001) 014704.
- [18] H. Yamaoka *et al.*, *Phys. Rev. A*, **65** (2002) 012709.
- [19] H. Yamaoka *et al.*, *Photonic, Electronic and Atomic Collisions*, *Proc. of ICPEAC 2001* (Rinton Press, Princeton, 2002) pp.141.
- [20] K. Kawatsura *et al.*, *J. Phys. B*, **35** (2002) 4147.