

BL27SU 軟X線光化学

1. はじめに

軟X線光化学ビームライン（BL27SU）は、気相・固相・固体表面さらには固相-気相界面にいたるまで、軟X線励起により引き起こされる様々な光化学反応の基礎的理解とその応用を目指して研究が行われている。[1] 庄として、軟X線CVD実験ステーションと軟X線光化学実験ステーションにおいて活発なユーザー利用実験が行われている。軟X線CVD実験ステーションでは、Figure-8アンジュレータからの高強度軟X線の照射実験が可能であり、軟X線励起の光CVD法やアブレーション法による薄膜作成やエッチングなど新しい機能性材料の作成や反応の探索が行われている。一方軟X線光化学実験ステーションは、世界でもトップクラスの超高分解能軟X線ビームを高強度（ $> 10^{11}$ photon/s）で利用できる実験ステーションである。この特徴を最大限に活用して、内殻電子を励起した原子・分子あるいは表面吸着種の高分解能分光測定実験を行い、世界に注目される成果を発表し続けている。また、高強度・高分解能という特徴以外にも、2.7keVの高エネルギー領域までを一台の回折格子型分光器でカバーしている、アンジュレータのギャップ値を変更するだけで、水平・垂直の両直線偏光を同一の実験装置（実験配置）で利用できる、10ミクロン（縦方向）程度にまでビームがフォーカスされている、といったユニークな特徴を有している。このような特徴を活用することにより、さまざまな先駆的な研究が行われている。

2001年度には、気体試料用高分解能光電子エネルギー分析器の試料導入部の改造を行った。気体試料の測定では、試料が室温で行っている熱運動に起因するドップラー幅が測定の分解能を低下させる要因となる。今回の改造では、試料を分子ビームとして導入するシステムに改造することにより、ドップラー幅を低減させ分解能をさらに飛躍的に向上させることに成功した。

2. ドップラーフリー共鳴オージェ電子分光

本ビームラインの特徴の一つは、超高分解能軟X線分光器を利用して、内殻正孔の寿命幅よりも狭いエネルギー幅にて原子・分子の内殻励起ダイナミクスを観測できることである。例えば、光エネルギー500eVにおいて10000以上（50meV）の分解能を有することにより、分子の共鳴励起状態における振動状態を明確に分離することができる。高分解能軟X線分光器と、光電子分析器としては世界最高分解能を有するSES-2002（Gammadata-Scienta社製）を組み合わせて利用することにより、従来とは比較にならないほど高分解能測定が可能となり、スペクトル上で単に電子

状態や振動状態を分離するのみならず、内殻励起状態における分子の動的挙動に至るまで明らかになってきている。[2]

分光器の分解能は内殻励起状態の自然幅をも遙かに上回る性能を実現し、また、光電子分析器の最高分解能は2meV以下に到達したことにより、スペクトルの分解能を制限している最大の原因は、分光器やアナライザーの分解能ではなく、気体試料が熱運動していることにより生ずるドップラー幅（数10meV）となった。特に、軽元素から構成される小さな2原子・3原子分子が研究対象の中心となる同実験ステーションでは、これは深刻な問題であった。ドップラー幅によるスペクトル広がりを解決する手法として、試料を分子ビームにして導入する方法が有効であり、そのための改造が2001年夏より進められた。

試料を分子ビームとして導入することにより、スペクトルからドップラー幅を取り除くことができる原理は以下の通りである。（図1）気体試料は、室温での熱運動によりランダムな方向に飛んでいる。その速度分布の中で、光電子エネルギー分析器の取り込み方向成分がスペクトルの分解能の低下の要因となる（ドップラー幅）。そこで、気体試料を光電子エネルギー分析器と直交する方向からコリメートした状態で導入する。これにより、気体試料の速度分布成分中の分析器の取り込み方向成分を減少させ、スペクトル上に現れるドップラー幅を低減させることができる。分子ビーム発生部は、厚さ1mmのマイクロチャンネルプレート（チャンネル径：10ミクロン）から構成されている。試料ガスをマイクロチャンネルプレート中のキャピラリーを通して、真空チェンバに導入することにより試料ガスをコリメートしている。

図2は、水（ H_2O ）分子の酸素のK吸収端において測定

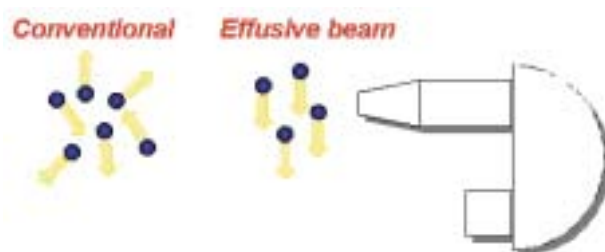


図1 ドップラーフリー光電子スペクトルの原理図

気体試料は、室温での熱運動によりランダムな方向に飛んでいる。その速度分布の中で、光電子エネルギー分析器の取り込み方向成分がスペクトルの分解能の低下の要因となる（ドップラー幅）。そこで、気体試料を光電子エネルギー分析器と直交する方向よりコリメートした状態で導入することにより、気体試料の速度分布成分中の分析器の取り込み方向成分を減少させることができる。これにより、スペクトル上に現れるドップラー幅を低減させることができる。

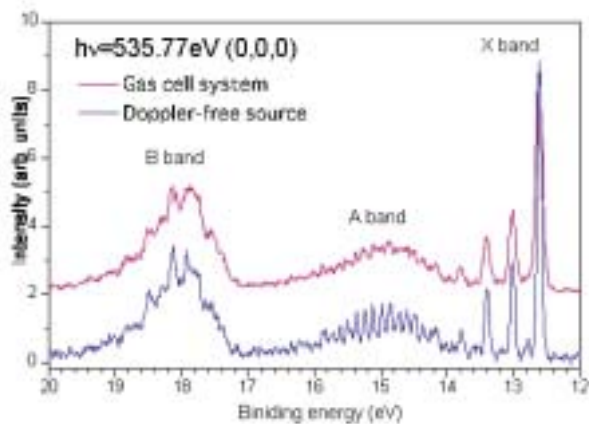


図2 H₂Oのドップラーフリー共鳴オージェスペクトル

従来のセルシステム（赤）と分子ビームシステム（青）で測定されたH₂Oの共鳴オージェ電子スペクトルの比較。測定は励起エネルギー535.77eVにて行われた。分子ビームシステムで測定したスペクトルでは、セルシステムでは分離されていないAバンドの振動構造が明確に分離されている。気体試料を分子ビームとして導入することにより、ドップラー成分（約70meV）が無くなり、スペクトル分解能が格段に向上していることが分かる。

された共鳴オージェ電子スペクトルである。従来のセル方式で測定されたスペクトル（赤色）と今回改造された分子ビーム方式によるスペクトル（青）を比較すると、分子ビーム方式ではAバンドにおける振動構造が明瞭に分離されていることが分かる。このことは、上記の分子ビーム方式によりH₂Oのドップラー幅（約70meV）が取り除かれ、分解能が格段に向上したことを示している。分子ビーム方式の導入により実現された、ドップラーフリー共鳴オージェ電子分光システムは、今後、内殻励起分子の緩和過程や解離過程の解明のための強力な実験ツールとして活躍するものと期待される。

参考文献

- [1] H .Ohashi , E .Ishiguro , Y .Tamenori , H .Kishimoto , et al . Nucl . Instr . Methods A467-468 (2001) 287
- [2] 例えば、 Y .Shimizu , H .Ohashi , Y .Tamenori , Y . Muramatsu , et al . J . Electr . Spectrosc . Relat . Phenom . 61-63 (2001) 114

利用研究促進部門
 分光物性 グループ・軟X線チーム
 為則 雄祐