講座

シンクロトロン放射分光学

第5講 原子分子の分光

前 沢 秀 樹

高エネルギー物理学研究所放射光実験施設
茨城県筑波郡大穂町上原 1-1 (〒305)

(1986年9月24日受理)

Synchrotron Radiation Spectroscopy
V. Atomic and Molecular Spectroscopy

Hideki MAEZAWA

Photon Factory, National Laboratory for High Energy Physics,
Oho-machi, Tsukuba-gun, Ibaraki-ken, 305 JAPAN

(Received September 24, 1986)

1. はじめに

極紫外から軟X線に至る、光子エネルギーが数 eV から数百 eV の領域は、最外殻電子の電離に引き続いて内殻電離や2電子励起のチャンネルが次々と開いて行くエネルギー領域であり、そこでの吸収スペクトルの構造は、いわゆる鋸歯型の水素様モデルが成り立たないことはもとより、吸収端近傍の様々な構造や、連続スペクトル内の自動電離単位による共鳴構造など、極めて変化に富んだものになる。従って、定量的な議論に耐えるスペクトルを得るためには、この領域での連続光源の存在は不可欠のものである。1960年代から始まったシンクロトロン放射光の利用は、このような原子を構成要素とする原子、分子及び固体の分光学の分野からの、強力な連続光源に対する強い要請が原動力になっていた。

このように、原子分子の分光は、放射光利用の歴史とともに広く深く追求されて来た分野であり、反射光の利用とともに飛躍的に前進した回折格子、放射鏡及び検出器を含む分光技術と、原子衝突の分野で開発されて来た

電子分光技術、質量分析や様々なコインシデンス技術との組合せによって、研究の前線は既に詳細多岐にわたっている。それらは伝統的な吸収、或は光電離断面積の測定、副殻からの光電離部分断面積の測定や角度分布の測定をはじめとして、内殻空孔の decay に伴うイオンの価数分布測定や、光電子及びオージェ電子サテライトに注目した共鳴現象の測定など、また分子ではゼロエネルギーフィルターを用いた振動構造や結合エネルギーの詳細測定、解離に伴うイオンフラグメントの測定などにわたっている。また、対象も希ガスのような簡単な閉殻原子から金属蒸気のような開殻原子へ、簡単な2原子分子から複雑な分子へと広がっている。これらはいずれも、放射光を利用する他の分野に対して基礎となるデータを提供するとともに、それ自身としては、例えば自動電離や共鳴光電子放出などのように、状態間、或は電子間相互作用に伴う共鳴現象に代表されるような、原子という多電子系に於る多体効果の一つ一つを汲み尽して行く作業に相当するわけである。

しかしながら、このように詳細多岐にわたる研究の前

線のすべてを網羅することはもとより不可能であり、またこの稿の目的にもそわないと思われるので、ここでは話を原子に限ることにしよう。また、原子に限っても、網羅的な記述は避けて、研究の前線に素早く参加して行く上での基礎となるような、放射光利用の歴史の中で深く研究され続けてきた事柄に限ることにした。それらは、放射光の連続光源としての性質を使っではじめて詳細な理解に到達することのできた光電離スペクトルの一般的な特徴や共鳴現象、また、放射光のもつもう一つの優れた特長である電子軌道面内での直線偏光性を利用した光電子の角度分布測定に関する事柄の概説である。ここで展開される議論の道筋は、多少の飛躍は伴うものの、現在、前線で行われている研究を理解する上での基礎になるとと思われるからである。

第2節では、光電離断面積の一般的性質を、中心対称場中の一電子近似の場合について概観し、有名な Cooper minimum やポテンシャル障壁効果について触れる。第3節では多電子効果の一つである自動電離準位近傍での共鳴現象と、有名な Fano プロファイルについて概観し、これに関連して最近の話題である共鳴光電子放出について簡単に触れる。第4節では光電子の角度分布を表わす非対称パラメーターに対する表式について概観し、s殻からの光電子や自動電離領域での光電子の角度分布について簡単に触れる。本稿はもとより概説であって、詳しい議論については優れた解説¹⁻⁸⁾が数多くあるので、是非とも参照されるようお願いする。

2. 光電離断面積の一般的性質

2-1. 光電離断面積

次式のような光電離過程

$$A + h\nu \rightarrow A^+ + e^- \quad (1)$$

を考える。始状態を $|i\rangle$ 、終状態を $|f\rangle$ または $|j, \epsilon\rangle$ で表わす。ここで j はイオンの量子数のセットとしよう。 ϵ は光電子の運動エネルギーである。エネルギー保存則から

$$h\nu = I_{ij} + \epsilon \quad (2)$$

が成り立つ。ここで I_{ij} は始状態における注目する電子の結合エネルギーである。このとき、光電離断面積 $\sigma_{if}(\epsilon)$ は次式で与えられる。

$$\sigma_{if}(\epsilon) = \frac{4\pi^2 \alpha a_0^2 h\nu}{3g_i} |M_{if}|^2. \quad (2)$$

α は微細構造定数、 a_0 は原子のボーア半径、 g_i は始状態の縮退度である。また $h\nu$ は Rydberg 単位での光子エ

ネルギーである。1 Ry = 27.2 eV。

極紫外軟X線領域では1%以下の精度で常に成り立つ電気双極子近似の場合には、遷移行列要素の2乗 $|M_{if}|^2$ は

$$|M_{if}|^2 = \sum_{i,f,\eta} |\langle f | \sum_{\mu} \mathbf{r}_{\mu} \cdot \mathbf{e}_{\eta} | i \rangle|^2 \quad (4)$$

で与えられる。 μ は μ 番目の電子を指定するパラメーター、 η は偏光方向を表わすパラメーターで $\mathbf{e}_{\eta}$ はその方向の単位ベクトルである。 $\mathbf{r}_{\mu}$ は a_0 単位での長さである。(3) 式の比例係数 $4\pi^2 \alpha a_0^2 / 3$ の値は $2.69 \times 10^{-18} \text{ cm}^2 = 2.69 \text{ Mb}$ (メガバーン) となり、これが光電離断面積の大きさの目安を与えている。

2-2. 中心対称場中の一電子近似

次に、光電離断面積の大局的な性質をみるために、始状態及び終状態を、原子核及び他の電子のつくる平均的な中心対称場中の一電子波動関数で近似すると、これらの波動関数はともにそれぞれ $r^{-1} P_{nl}(r) Y_{lm}(\theta, \phi)$ 及び $r^{-1} P_{il}(r) Y_{lm}(\theta, \phi)$ なる形に表わされ、光電離断面積は LS カブリングを仮定し、双極子遷移の選択則 $\Delta l = \pm 1$ を考慮すれば結局

$$\sigma_{nl}(\epsilon) = \frac{4\pi^2 \alpha a_0^2}{3} \cdot \frac{N_{nl} \cdot h\nu}{2l+1} [l | R_{i,l-1} |^2 + (l+1) | R_{i,l+1} |^2] \quad (5)$$

で与えられる。ここで N_{nl} は基底状態での (n, l) 副殻の占有電子数である。 $R_{i,l}$ は動径遷移行列要素で

$$R_{i,l\pm 1} = \int_0^{\infty} P_{n,l}(r) r P_{i,l\pm 1}(r) dr. \quad (6)$$

$P_{n,l}$ 及び $P_{i,l}$ はともに実効的な中心対称ポテンシャル

$$V_{\text{eff}}(r) = U(r) + \frac{l(l+1)}{2r^2} \quad (7)$$

の中での一次元シュレージンガー方程式の解である。 $U(r)$ は原子核と残りの電子からつくられる平均的な中心対称場で $r \rightarrow 0$ のとき $U(r) \rightarrow -Z/r$ 、 $r \rightarrow \infty$ のとき $U(r) \rightarrow -1/r$ なる漸近形をもつ。また $l(l+1)/2r^2$ は遠心力ポテンシャルである。 Z は原子番号である。ここで動径遷移行列要素 $R_{i,l\pm 1}$ は、部分波 $P_{i,l\pm 1}(r)$ の $r \rightarrow \infty$ での漸近形に現われる位相因子 $\exp(-i\delta_{l\pm 1})$ を含んでいるものとしよう。これは後に角度分布の議論に際して重要な因子となるからである。

次に、光電離断面積の光子エネルギー依存性の大局的な性質をみるために、例として Fig. 1 に希ガス原子について得られている光電離断面積のグラフをまとめて示す。このグラフから2つのことが観とれる。第一には、He, Ne 以外の Ar, Kr, Xe のスペクトルは、吸収端の

Fig. 1 極紫外領域での希ガスの光電離断面積。
〔文献 6), 8)〕

上数 10 eV の付近にいずれも極小をもっていることである。第二には、Xe の $4d \rightarrow \epsilon f$ 電離に対応する 100 eV 付近が、鋭い吸収端をもたない大きな共鳴構造になっていることである。前者の特徴を Cooper minimum, 後者を delayed maximum, または delayed onset と呼んでいる。これらはそれぞれ (7) 式で表わされるポテンシャルによって決まる波動関数の形から説明できる、光電離領域でのスペクトルの最も一般的特徴である。以下これらについて簡単にみて行くことにしよう。

2-3. Cooper minimum

Fig. 1 に示された希ガスの光電離スペクトルのうち、最初の吸収端からはじまる吸収領域はそれぞれ主として次の遷移に対応するものである。He: $1s \rightarrow \epsilon p$, Ne: $2p \rightarrow \epsilon d$, Ar: $3p \rightarrow \epsilon d$, Kr: $4p \rightarrow \epsilon d$, Xe: $5p \rightarrow \epsilon d$ 。一般に主量子数 n に対して軌道角運動量 l のとり得る値の最大値は $n-1$ である。上記の各遷移についてみると、Cooper minimum をもつ遷移に対応する電子の基底状態はいずれも $l < n-1$ であることがわかる。Fano と Cooper¹⁾ は光電離断面積に極小が存在する場合の規則 (Fano-Cooper rule) を与えているが、それはこうである。即ち、遷移 $n'l \rightarrow n'l'$ (ここで n' は $n' \geq n$ で連続領域 ϵ まで含むものとする) に対応する遷移行列要素 $R_{n'l, n'l'}$ (または $R_{n'l, n'l'}$) は、もし $n'=n$ なる殻 (即ち同じ殻) の中に $l' (\neq l)$ なる状態が存在し、かつそれらの l' 状態が完全に満たされていないならば、 n' の関数として (または ϵ の関数として) 符号を変える、つまりどこかで 0 になるということである。このような条件を満たす基底状態の波動関数 $P_{nl}(r)$ はかならず節をもっており、 r の増大に伴って一旦負になり、それから $r \rightarrow \infty$ とともに 0 に

Fig. 2 (a) Ne の $2p$ と ϵd の動径波動関数。 $\epsilon=0.0$ 。
(b) Ar の $3p$ と ϵd の動径波動関数。 $\epsilon=0.0$ 。
〔文献 9)〕

収束して行く。このような関数を一方にもつ遷移行列要素は ϵ の関数としてかならずどこかで 0 になるはずであり、これが Cooper minimum を生ずる所以になっている。ところで電離断面積が完全に 0 にならないわけは、もちろん $l \rightarrow l-1$ なる遷移も同時に起っていて、かつ 0 点が $l \rightarrow l+1$ の場合とずれていることによる。この辺の様子は Ne と Ar の場合について Cooper⁹⁾ が与えた Fig. 2 によって良く理解される。

2-4. 遅延極大 (Delayed maximum)

次に Xe の $4d \rightarrow \epsilon f$ 遷移にみられる遅延極大 (delayed maximum) と呼ばれる構造についてみる。原子の実効的な中心対称ポテンシャルは、(7) 式のように、平均的なクーロンポテンシャルと遠心力ポテンシャルとの和の形になっている。これは Z と l の関数として様々な形を取りうるが、これが例えば Fig. 3 のような形になったとする。このときポテンシャルは原子内部に深い井戸 (I) をもち、その外側にポテンシャル障壁 (II), さらにその外側に浅い井戸 (III) をもった形になっている。このようなことは $l=2$ (d 軌道) では Z が 20~30 のあたりで、 $l=3$ (f 軌道) では Z が 50~80 のあたりで起こる。このようなポテンシャルの形によって遷移行列要素の値が大きく影響を受ける現象を一般にポテンシャル障壁効果と呼んでいる。Xe の $4d$ 殻からの電離はまさにそのような場合に相当している。Xe ($Z=54$) では $4d$ 軌道が内部井戸の領域に大きな確率で分布している一方、 ϵf 軌道は、運動エネルギー ϵ が障壁の高さに較べて小さい場合には障壁の外におしやられてしまい、 ϵ が障壁の高さと同程度になってはじめて障壁をこえて原子内部に入ってくることができる。このことは、 $4d \rightarrow \epsilon f$ 遷

Fig. 3 中心対称場の実効ポテンシャル V_{eff} の形. ポテンシャル障壁がある場合.

移の行列要素 $R_{4d,ef}$ が, 吸収端近傍では, 2つの軌道の重なりが小さいことから小さな値をとり, ϵ の増大とともに重なりが大きくなることで, 大きな値をとるようになるということを意味している. こうして光電離断面積は吸収端をこえてしばらくしてから極大に達することになる. これが遅延極大と呼ばれる所以である. 更に ϵ が増大すると, ef 軌道が全体として広がることによって遷移行行列要素は再び小さくなる. こうして Xe の $4d \rightarrow ef$ 遷移は大局的には一種の共鳴構造 (giant resonance) を示すことになるわけである.

ところで, このあたりの議論は, 分子の内殻吸収領域にみられる, 形状共鳴¹⁰⁻¹²⁾ (shape resonance) と呼ぶ現象の議論に通じるものである. 良く知られているように, 分子は結合に関与しない内殻軌道, 結合にあずかる価電子軌道や, Fig. 3 の III に示されるような領域に Rydberg 軌道をもっているわけであるが, その他に, 上述の ef 軌道のように, そのエネルギーに依っては分子内部に深く浸入してくるような軌道をもっている. このような軌道は分子の形状に依ることから形状共鳴軌道 (shape resonance orbital) などと呼ばれている.

2-5. ポテンシャル障壁と吸収端近傍の構造

通常, 双極子遷移では $l \rightarrow l+1$ の遷移の方が $l \rightarrow l-1$ の遷移に較べて1ケタ程大きい. しかし前述のように吸

収端近傍で $l \rightarrow l+1$ 型の遷移に対してポテンシャル障壁による遅延効果がある場合には, 逆に $l \rightarrow l-1$ 型遷移が優勢になる.

一方, このように $l \rightarrow l+1$ 型遷移をおさえるポテンシャル障壁がある場合でも, Z の増大とともに大きくなる核のクーロンポテンシャルが, 遂には $(\epsilon, l+1)$ 軌道を内部井戸領域に引っ張り込み, ここに $(n, l+1)$ なる束縛準位をつくるようになる. このような状況は $np \rightarrow sd$ ($n \leq 3$) 型遷移の場合 $Z=19, 20$ (K, Ca) のあたりで起こり, $nd \rightarrow ef$ ($n \leq 4$) 型遷移の場合には $Z=56, 57$ (Ba, La) のあたりで起こる. 従って例えば $3d$ 遷移金属や $4f$ 希土類金属の内殻電離領域での吸収端には, このような離散束縛準位への $l \rightarrow l+1$ 型遷移に対応する構造がスピン-軌道相互作用による分裂を伴って現われるようになる. このような, 核のクーロンポテンシャルによる波動関数の引っ張り込みの様子は, Fig. 4 に示すような, Manson¹²⁾ による連続準位波動関数の部分波の phase shift についてのグラフから読みとることができる. 急激な phase shift が d -波及び f -波について顕著に現われる様子が解るであろう.

以上で原子の光電離断面積の大局的な性質について概観したわけであるが, これらはいずれも定性的な議論であって, 理論と実験との一致はしばしば完全ではない.

Fig. 4 $\epsilon=0$ での $l=0, 1, 2, 3$ 部分波の位相シフト。
横軸は原子番号。〔文献 12)〕

特に Cooper minimum の位置や遅延極大の位置は波動関数のセットのとり方に極めて敏感であり、これらの位置や大きさは、遷移行列要素をいわゆる速度型で表わした場合と長さ型で表わした場合との違いなどとともに、理論の正確さをチェックする役割を果たして来た。しかし、より定量的な一致をみるためには、配置間相互作用 (configuration interaction) と呼ばれる電子相関 (electron correlation) を考慮しなければならない。このような相互作用には大きく分けて始状態相互作用と終状態相互作用とがあるが、ここでは前者の線に沿って行われた McIlrathら^{13,14)}の極めて挑戦的な Ba の実験を例に挙げよう (Fig. 5)。これはレーザープラズマを用いた Ba の中性、1価、及び2価イオンの $4d$ 吸収端近傍の吸収スペクトルである。ここでは最外殻の $6s$ 電子が抜けることによって、連続単位から離散束縛単位への振動子強度の劇的な移動がみとれる。この実験は放射光を用いて行われたものではないが、やがては放射光を用いた金属蒸気やイオンビームの光電離実験がその予想される技術的困難をこえて、盛んに行われるようになるだろう。

3. 自動電離共鳴と Fano プロファイル

3-1. 自動電離過程

Fig. 6 に、Madden と Codling¹⁵⁾ によって放射光を

Fig. 5 Ba, Ba⁺, Ba⁺⁺ の $4d$ 吸収スペクトル。
〔文献 13), 14)〕

使って初めて得られた、連続スペクトル領域内に鋭い共鳴構造をもつ He の吸収スペクトルを示す。これは He の連続単位内に、2 電子励起による離散束縛単位が存在することによって現われる共鳴現象であり、多電子効果のうちでも終状態相互作用の典型的な例である。これを図示すると Fig. 7 のようになる。図の2つの異なる励起チャンネル $2s2p$, $1s\epsilon p$ の間に相互作用があれば、即ち、ハミルトンマンがこれら2つの終状態の間に有限の行列要素をもつならば、この相互作用によって束縛状態にある $2p$ 電子は連続状態へ移り、 $2s$ 電子は $1s$ 軌道にもどって基底状態の1価イオンと ϵp 型光電子の系に移行する。これを自動電離と呼び、自動電離を起こす連続スペクトル内の離散束縛単位を自動電離単位と呼ぶ。またこのように、2つの異なる遷移のチャンネルの間に生ずる相互作用をチャンネル間相互作用 (interchannel interaction) と呼ぶ。この過程を Fig. 8 のように表わすと、以上述べたことは、始状態(a)から最終的な終状態(c)への遷移には直接過程(a)→(c)の他に、エネルギー的に極めて接近した別のチャンネル(b)を経て行く間接過程(a)→(b)→(c)があるということである。

3-2. 自動電離共鳴と Fano プロファイル

さてこのようなチャンネル間相互作用がある場合のスペクトル形状がどのようになるかを、パラメーターを使って表わしたものが、有名な Fano プロファイル¹⁶⁾である。今、終状態の波動関数を、連続状態の波動関数と離散束縛状態のそれとの重ね合わせで表わそう。

Fig. 6 He の $h\nu=60$ eV 付近での吸収スペクトル. [文献 15)]

Fig. 7 He の自動電離共鳴の模式図.

Fig. 8 He の自動電離過程の模式図.

$$\Psi_E = a(E)\phi_i + \int b_{E'}(E)\phi_{E'} dE' \quad (8)$$

ここで ϕ_i は離散束縛状態を $\phi_{E'}$ は連続状態を表わす.
系のハミルトニアンを H として

$$\langle \phi_i | H | \phi_i \rangle = E_i \quad (9-1)$$

$$\langle \phi_E | H | \phi_i \rangle = V_E \quad (9-2)$$

$$\langle \phi_{E'} | H | \phi_E \rangle = E\delta(E-E') \quad (9-3)$$

とおくと

$$a(E)E_i + \int b_{E'}(E)V_{E'}^* dE' = Ea(E) \quad (10-1)$$

$$a(E)V_{E'} + E'b_{E'}(E) = Eb_{E'}(E) \quad (10-2)$$

が得られる. 係数 $a(E)$, $b_{E'}(E)$ を求めると, 終状態の波動関数 Ψ_E が決まる. ここで $E=E'$ で正則な解を求めると,

$$E_i(E) = E_i + C. P. \int \frac{|V_{E'}|^2}{E-E'} dE' \quad (11-1)$$

$$\phi_i = \phi_i + C. P. \int \frac{\phi_{E'} V_{E'}}{E-E'} dE' \quad (11-2)$$

なる置き換えによって Ψ_E は次のようになる.

$$\Psi_E = [(E-E_i(E))^2 + \pi^2 |V_E|^4]^{-1/2} [V_E^* \phi_i + (E-E_i(E))\phi_E]. \quad (12)$$

従って ϕ_0 を始状態の波動関数とすれば, 遷移行行列要素の 2 乗は次のように表わされることになる. 即ち,

$$|\langle \phi_0 | r | \Psi_E \rangle|^2 = |\langle \phi_0 | r | \phi_E \rangle|^2 \cdot \frac{(q+\epsilon)^2}{1+\epsilon}. \quad (13)$$

但し, ここで

Fig. 9 いくつかの q の値に対する共鳴形状 (Fano プロファイル). [文献 16)]

$$\varepsilon = \frac{E - E_i(E)}{\pi |V_E|^2} \quad (14)$$

$$q = \frac{\langle \psi_0 | r | \psi_i \rangle}{\pi V_E \langle \psi_0 | r | \psi_E \rangle} \quad (15)$$

なる置き替えを行った。

さて、これらの式を検討しよう。(11-1)式はチャンネル間の相互作用 V_E によって離散束縛準位のエネルギーがシフトすることを示し、(11-2)式はそれに合せてこの状態の波動関数に変化することを表わしている。(13)式は、この相互作用によって、離散準位がない場合に較べてスペクトル形状が変化することを表わしている。このときの形状因子 $(q+\varepsilon)^2/(1+\varepsilon^2)$ が有名な Fano プロファイルを与えることになる。(14)式の ε はエネルギーを $\pi |V_E|^2$ で規格化したパラメーターで $\pi |V_E|^2$ が共鳴の中に対応する。(15)式が有名な Fano パラメーターを与える式である。Fig. 9 に、 q をパラメーターとしたときの Fano プロファイルを示す。ここで q は正負いずれの符号をもとり得ることを付記しておこう。結局、(13)式から、自動電離領域での全断面積 σ は、共鳴準位がない場合の断面積 σ_a を用いて

$$\sigma = \sigma_a \frac{(q+\varepsilon)^2}{1+\varepsilon^2} \quad (16)$$

のように表わされることになるわけである。

3-3. 共鳴しないチャンネルが存在する場合

ところで、連続準位への直接遷移のチャンネルは1つではなく、自動電離準位と共鳴しないチャンネルもまた存在する。このチャンネルへの電離の部分断面積を σ_b で

Fig. 10 一般の場合の Fano プロファイル.

表わすと、全断面積 σ は、

$$\sigma = \sigma_a \frac{(q+\varepsilon)^2}{1+\varepsilon^2} + \sigma_b \quad (17)$$

のようになる。Fig. 10 にこのような場合のスペクトル形状を模式的に示しておく。

次に、チャンネル a, b の相関係数と呼ばれる量 ρ^2 を

$$\rho^2 = \frac{\sigma_a + \sigma_b}{\sigma_a} \quad (18)$$

で定義し、これを使って (17) 式を次のように書き替えてみる。

$$\sigma = (\sigma_a + \sigma_b) \left[1 + \frac{q^2 \rho^2}{1+\varepsilon^2} - \frac{\rho^2}{1+\varepsilon^2} + \frac{2q\rho^2\varepsilon}{1+\varepsilon^2} \right] \quad (19)$$

[] 内第2項はローレンツ型形状を与え、第3項は断面積をへこませる項である。第4項はこれら2つの干渉項であって、 ε に関して奇である。このために、このような干渉によってスペクトル形状がでこぼこするわけである。 $q \sim 0$ なら、第3項のみが効いて来て、スペクトルは鋭いへこみになり、いわゆるウィンドウ型の形状になる。Fig. 11 には、4種類の希ガスについて得られている、自動電離領域でのスペクトルの形をまとめて示しておく。

3-4. 共鳴光電子放出

ここで最近話題になっている共鳴光電子放出について触れておこう。これは、内殻電子の一つを吸収端近傍の非占有束縛準位に上げてやった場合に、占有束縛準位の電子の一つがこの内殻空孔をうめることによって出てくるオージェ電子のサテライトにみられる現象である。Fig. 12 にこの過程を模式的に示そう。始状態は(a)、終状態は(c)である。終状態(c)は結局は吸収端近傍の占有準位から2個の電子が同時にそれぞれ電離と励起をしたものであるが、図ではこの終状態に至る別の過程として(a)→(b)→

Fig. 11 He, Ne, Ar, Xe について観測されている自動電離共鳴線の形状の例. [文献 4), 8)]
a: He 2s2p (¹P), b: Ar 3s3p⁴p (¹P), c: Ne 2p⁴ (³P) 3s3p (¹P), d: Xe 4d⁹5s⁵5p⁶p (¹P)

Fig. 12 共鳴光電子放出過程の模式図.

(c)なるチャンネルが存在し得ることを示している。ここで最初の非占有束縛準位に残っている電子をスペクテーターと呼び、これに対応して出てくるスペクトルのサテライトをスペクテーターサテライトと呼ぶ。ところで、この2つの異なるチャンネル間に相互作用が存在するならば、光子エネルギーをこの領域の近傍で変化させたと、前述したとちょうど同じ論理の道筋に従って、このスペクテーターサテライトの強度が共鳴的に変化し、Fano プロファイルと同様の形状を示すであろうことは容易に想像できる。このようにサテライトラインに注目した多電子効果の研究が、最近活発に行われるようになっていく。吸収端近傍の非占有束縛準位としては、第2節で述べたような、ポテンシャル障壁の内側に引きこまれた

3d 軌道や 4f 軌道が典型的なものである。Ni の 3p 軌道に空孔をつくった場合に起こる、3p→3d 遷移に続いて起こる過程と、3d→ef 遷移との間の共鳴について行われた Schmidt ら¹⁷⁾の実験はこの線に沿った研究の例である。また最近では Xe の 4d 吸収端近傍で 4d→np 遷移を起こし、この電子をスペクテーターとするサテライトの強度変化をみた Becker ら¹⁸⁾の実験が面白い。

4. 光電子の角度分布

4-1. 角度分布と非対称パラメーター β

双極子近似では、標的原子がランダムに配向している場合、光電離微分断面積は直線偏光に対して次のような形に表わされる。

$$\frac{d\sigma_{nl}}{d\Omega} = \frac{\sigma_{nl}}{4\pi} [1 + \beta P_2(\cos \theta)] \quad (20)$$

ここで $P_2(\cos \theta) = (3 \cos^2 \theta - 1)/2$ であって、 θ は入射光の偏光ベクトルの方向から測った角度であり、 σ_{nl} は (n, l) 副殻からの光電離部分断面積である。(20)式は様々な偏光度の光に対しても、また円偏光や楕円偏光に対しても容易に書き替えることができる。(20)式に現われる因子 β が光電子の角度依存を表す非対称パラメーターであって、普通 β パラメーターと呼んでいる。 β は、微分断面積が非負の量であるという条件から $-1 \leq \beta \leq 2$ である。この非対称パラメーターの光子エネルギー依存性は、波動函数のとり方や、多電子効果に対して極めて敏感であり、その精度よい測定は連続光源である放射光のもつ優れた偏光特性によって初めて可能となったものであり、放射光を用いた実験の中でも特筆すべきものであると言える。

4-2. Cooper-Zare の式

先づ、第2節での議論を引き継ぐ形で、中心対称場中での一電子近似と LS カブリリングを仮定すれば、 β は次式で与えられる。

$$\beta_{nl}(\epsilon) = \frac{L(L-1)|R_{e,l-1}|^2 + (L+1)(L+2)|R_{e,l+1}|^2 - 6L(L+1)R_{e,l-1}R_{e,l+1}}{(2L+1)[L|R_{e,l-1}|^2 + (L+1)|R_{e,l+1}|^2]} \quad (21)$$

これが有名な Cooper-Zare の式である。ここで式の分子に注目すると、 β パラメーターには、2つの電離チャンネル $l \rightarrow l \pm 1$ の重ね合わせの他に、第3項のような干渉項が含まれている。第2節で述べたように、遷移行列要素 $R_{e,l}$ は散乱波の位相因子 $\exp(-i\delta_l)$ を含んでいるので、 β は2つの部分波の位相差によって決まる振動項を含むことになる。このことから、 β パラメーターの光子エネルギー依存性は光電離断面積の値そのものに較べて

一層厳しい理論の検証になるわけである。(21)式から解かるように、 β は2つの波動関数の干渉による振動的な変動の他に、吸収端近傍や Cooper minimum のように、 $R_{n,l\pm 1}$ の値が大きく変化する領域で顕著な変動を示すことが予想されるわけである。

また(21)式からは、 β の値は LS カプリングのもとでは、どちらか一方の電離チャンネルだけが優勢な場合には、光子エネルギーに依らない一定の値をもつことが解る。例えば s 殻からの光電子の β パラメーターはエネルギーに依存せずに一定値2をとる。これは例えば He の $1s \rightarrow \epsilon p$ 電離については $h\nu = 400 \text{ eV}$ までの範囲で確かめられている。ところが重い原子でスピン-軌道相互作用がある場合には、これはなり立たない。 s 電子の場合、 $j-j$ カプリングでは j の値が $1/2 \rightarrow 1/2, 3/2$ の2つのチャンネルが現れて、

$$\beta_s = \frac{2|R_{\epsilon, 3/2}|^2 + 4R_{\epsilon, 1/2} \cdot R_{\epsilon, 3/2}^*}{|R_{\epsilon, 1/2}|^2 + 2|R_{\epsilon, 3/2}|^2} \quad (22)$$

になる。これは $R_{\epsilon, 1/2} = R_{\epsilon, 3/2}$ のときのみ2であるが、スピン-軌道相互作用がある場合には、これは一般には成り立たない。

4-3. 角運動量移行による定式化

このようにして、 s 殻光電子の角度分布は、スピン-軌道相互作用のみならず、始状態及び終状態の電子間相互作用による影響を強く受けて2からずれてくる。Cooper-Zare の定式化では、このような多電子効果を考察するのに不便であり、また開殻原子にまで考察を拡張して行く上ではなだ見通しが悪い。そこで最近では Dill と Fano⁽¹⁹⁻²¹⁾ によって定式化された方法が普通に用いられている。それは光電離に際して角運動量とパリティの保存則だけを使い、このとき原子とイオンとの間にやりとりされる角運動量 (angular momentum transfer) をパラメーターにした定式化である。

先づ光電離過程を次のように考える。即ち、

$$A(L_0, S_0, \pi_0) + h\nu(j_p, \pi_p) \rightarrow A^+(L, S, \pi) + e^-(l, s, \pi_e) \quad (23)$$

ここで L, S 及び π はそれぞれの軌道角運動量、スピン角運動量及びパリティであって $\pi_p = -1, s = 1/2, \pi_e = (-1)^l$ である。また j_p は光子の角運動量で $j_p = 1$ とする。このとき、角運動量とパリティの保存則はそれぞれ

$$L_0 + j_p = L + l \quad (24)$$

$$\pi_0 \cdot \pi_p = \pi \cdot \pi_e \quad \text{または} \quad \pi_0 \cdot \pi = -(-1)^l \quad (25)$$

で表わされる。角運動量移行 t を

$$t = L - L_0 = j_p - l \quad (26)$$

で定義すると、

$$t = l \pm 1 \quad \text{または} \quad t = 1 \quad (27)$$

となり、このときのパリティ保存則はそれぞれ

$$\pi_0 \cdot \pi = (-1)^l \quad \text{または} \quad \pi_0 \cdot \pi = -(-1)^l \quad (28)$$

で表わされることになる。前者のチャンネルを parity favored, 後者のチャンネルを parity unfavored と呼んでいる。これらをそれぞれ fav, unf なる添字で区別することにしよう。そこで、 $t = l, l \pm 1$ に対応する散乱振幅 $S_{0,t}, S_{\pm,t}$ を導入すると、それぞれのチャンネルに対応する非対称パラメーターとそのチャンネルの部分断面積が次のように与えられる。即ち、

$$\beta_{\text{fav}}(t) = \frac{(t+2)|S_{+,t}|^2 + (t-1)|S_{-,t}|^2 - 3\sqrt{t(t+1)}(S_{+,t}S_{-,t}^* + \text{C.C.})}{(2t+1)[|S_{+,t}|^2 + |S_{-,t}|^2]} \quad (29-1)$$

$$\beta_{\text{unf}}(t) = -1, \quad (29-2)$$

$$\sigma_{\text{fav}}(t) = \pi \cdot \frac{2t+1}{2L_0+1} [|S_{+,t}|^2 + |S_{-,t}|^2], \quad (29-3)$$

$$\sigma_{\text{unf}}(t) = \pi \cdot \frac{2t+1}{2L_0+1} |S_{0,t}|^2, \quad (29-4)$$

ここで C.C. は複素共役の意味である。

最後にこれらの表式を用い、副殻からの光電離部分断面積と非対称パラメーターが

$$\sigma = \sum_t^{\text{fav}} \sigma_{\text{fav},t} + \sum_t^{\text{unf}} \sigma_{\text{unf},t} \quad (30-1)$$

$$\beta = \frac{1}{\sigma} \left(\sum_t^{\text{fav}} \sigma_{\text{fav},t} \cdot \beta_{\text{fav},t} - \sum_t^{\text{unf}} \sigma_{\text{unf},t} \right) \quad (30-2)$$

によって与えられる。この定式化はカップリングの型によらない非常に一般的なものであり、複雑そうに見えるけれども実際には様々な多体効果の考察に際して大変見通しのよい枠組を与えてくれる。例えば s 殻電子の光電離の場合についても、散乱振幅 S をパラメトリックに扱い、 t に具体的な数値を入れてやると、parity unfavored な項が存在するために、 $\beta = 2$ からのずれの可能性が自然に導かれる。 s 殻電子の場合には、状況が比較的簡単になるために、 s 電子の角度分布の測定は電子間相互作用の効果を見る上で大変重要な仕事になる。この辺の事情は Manson と Starace⁽²³⁾ によって詳しく整理されており、実験を行う場合の良い指針になると思われる。

4-4. 自動電離領域での角度分布

前にみたように、非対称パラメーター β は、吸収端近傍や Cooper minimum の領域など、断面積が大きく変化したり、電離のチャンネルが開かれたりする領域で急

激な変動を起こす性質をもっている。このことは自動電離などの共鳴領域についても同様である。Kabachnikら²²⁾は、自動電離領域での β の形状を与える式を導いている。その式は、この領域での断面積の変動が(17)式のような Fano 形状で与えられる場合に、

$$\beta(\epsilon) = \beta_0 \left\{ \frac{\epsilon^2 + C_1\epsilon + C_2}{\epsilon^2 + 2q\rho^2\epsilon + \rho^2(q^2 - 1) + 1} \right\} \quad (31)$$

のようになる。ここで C_1, C_2 は新たなパラメーター、 β_0 は共鳴領域から離れた領域での β の値である。自動電離領域での β の測定としては、Samson と Gardner²⁴⁾ による Xe の $5p_{1/2}-5p_{3/2}$ 領域でのものが挙げられる。こ

れを Fig. 13 に示そう。この実験は、Dillらによる新しい定式化の威力を良く示したものと言えるだろう。

非対称パラメーターの測定は、時間のかかる困難な仕事であるが、前述したように、放射光の偏光特性を用いる実験として方法論的に重要であるばかりか、多電子効果に関連して物理的にも大変実り多い成果を生み出すことが出来る。充分なマシンタイムと強力な高輝度光源が必要とされる所以である。

また更に、分子のように中心対称でないものでは、放射光の偏光特性を用いて、ある特定のチャンネルへの選択的な電離が可能であり、分子からの光電子の角度分布

Fig. 13 Xe の $5p$ 副殻からの光電離における自動電離共鳴領域での非対称パラメーターの光子エネルギー依存性。a. 黒丸は β の実験値、点線は光電離断面積の実験値。〔文献 24)〕 b. 多チャンネル量子欠損理論による計算値で実線は β 、点線は光電離断面積の値。〔文献 21)〕

測定は、形状共鳴現象と関連して盛んに研究されはじめている。このような線に沿った最近の実験としては、Beckerら²⁵⁾によるCOのK殻領域での仕事がすばらしいものと言えるだろう。

5. お わ り に

以上で、放射光を用いた原子分子の分光研究の基礎となるような事柄を概観して来た。これらはあくまでも概観であって、基本的な事柄で触れておくべきことの一部にも満たない。また紙面の都合から具体的なデータや実験例を多く挙げられなかったのは残念であるが、この分野になじみの少ない読者の方には、多少なりともお役に立てたかも知れない。

最後に、本稿を草するにあたって、高エネルギー物理学研究所放射光実験施設の同僚、柳下明氏との議論は大変有意義であったことを記して感謝の意を表わしたい。また本稿の作成に費やした時間のために本務に多少の遅れを生じ、ユーザーの方々に迷惑をおかけしたことをお詫びする次第である。

文 献

- 1) U. Fano and J.W. Cooper: *Rev. Mod. Phys.* **40**, 441 (1968).
- 2) F. J. Wuilleumier: *Photoionization and Other Probes of Many Electron Interactions*, Plenum Press (1976).
- 3) S.T. Manson and D. Dill: in *Electron Spectroscopy, Theory, Techniques and Applications*, ed., C.R. Brundle and A.D. Baker, Academic Press, Vol. **2** (1978), p. 158.
- 4) K. Codling: in *Synchrotron Radiation, Techniques and Applications*, ed., C. Kunz, Springer-Verlag (1979), p. 231.
- 5) M.O. Krauze: in *Synchrotron Radiation Research*, ed., H. Winick and S. Doniach, Plenum Press (1980), p. 101.
- 6) J.A.R. Samson: in *Electron Spectroscopy, Theory, Techniques and Applications*, ed., C.R. Brundle and A.D. Baker, Academic Press, Vol. **4** (1981), p. 361.
- 7) A.F. Starace: *Handbuch der Physik*, Vol. XXXI (1982), p. 1.
- 8) J.A.R. Samson: *Handbuch der Physik*, Vol. XXXI (1982), p. 123.
- 9) J.W. Cooper: *Phys. Rev.* **128**, 681 (1962).
- 10) D. Dill, S. Wallace, J. Siegel and J. L. Dehmer: *Phys. Rev. Lett.* **41**, 1230 (1978).
- 11) D. Dill, S. Wallace, J. Siegel and J. L. Dehmer: *Phys. Rev. Lett.* **42**, 411 (1979).
- 12) S.T. Manson: *Phys. Rev.* **182**, 97 (1969).
- 13) T. J. McIlrath, S. B. Lucatorto and J. Sugar: in *Extended Abstracts of 6th International Conference on VUV Radiation Physics*, June (1980).
- 14) T. B. Lucatorto, T. J. McIlrath, J. Sugar and S. M. Younger: *Phys. Rev. Lett.* **47**, 1124 (1981).
- 15) R. P. Madden and K. Codling: *Astrophys. J.* **141**, 364 (1965).
- 16) U. Fano: *Phys. Rev.* **124**, 1866 (1961).
- 17) E. Schmidt, H. Schröder, B. Sonntag, H. Voss and H. E. Wetzel: *J. Phys.* **B16**, 2961 (1983).
- 18) U. Becker, T. Preshner, E. Schmidt, B. Sonntag and H. E. Wetzel: *Phys. Rev.* **A33**, 3891 (1986).
- 19) U. Fano and D. Dill: *Phys. Rev.* **A6**, 185 (1972).
- 20) D. Dill and U. Fano: *Phys. Rev. Lett.* **29**, 1203 (1972).
- 21) D. Dill: *Phys. Rev.* **A7**, 1976 (1973).
- 22) N. M. Kabachnik and I. P. Sazhina: *J. Phys.* **B9**, 1681 (1976).
- 23) S.T. Manson and A.F. Starace: *Rev. Mod. Phys.* **54**, 389 (1982).
- 24) J. A. R. Samson and J. L. Gardner: *Phys. Rev. Lett.* **31**, 1327 (1973).
- 25) U. Becker, R. Hölzel, H. G. Kerkhoff, B. Langer, D. Szostak and R. Wehlitz: *Phys. Rev. Lett.* **56**, 1455 (1986).