分子研 UVSOR とその利用

渡辺 誠*・小谷野猪之助**・関 一彦**

(昭和60年5月9日 受理)

The UVSOR Facility at IMS

Makoto WATANABE, Inosuke KOYANO and Kazuhiko SEKI

(Institute for Molecular Science, Okazaki, Aichi)

(Received May 9, 1985)

1. はじめに

分子科学研究所は昭和50年に設置され、今年でまる10年が経過した。文部省所轄の研究所で岡崎国立共同研究機構の一員である。所内に独自の研究組織を持つとともに、大学および官公庁の研究機関の研究者の研究にも利用されている。民間の研究者も受託研究等の形で受け入れられている。分子研は広い意味での分子および分子集合体の構造と機能および反応を分子レベルで物理化学的に研究している。研究組織の中心は5つの研究系で、それらは理論、分子構造、電子構造、分子集団および関連領域の研究系である。そこでは不安定分子、非晶質、生体高分子等の分子構造、半導体・導電性有機固体、錯体等の合成と物性、気体、液体の光化学反応、化学反応とその制御、触媒作用、エネルギー変換等の研究が行なわれている。これらの研究系を支援するために6つの研究施設があり、それらは電子計算機センター、極低温センター、機器センター、化学試料室、装置開発室および極端紫外光実験施設 (UVSOR) である。59年度には錯体の実験的研究を行う錯体化学実験施設が新たに設置された。現在分子研全体で専任教官69名、客員教官16名、技官42名である。管理局は機構全体で1本である。

シンクロトロン放射 (SR または SOR) は良く知られているように、高エネルギー (100 MeV 以上) の電子が円運動をする際に接線方向に放出する光のことで、赤外、可視、紫外、極端紫外にわたる波長連続の光である。電子エネルギーが高い (1.5 GeV 以上) 場合には更

に波長領域がX線領域まで広がる。このSORは指向性が良く、発光点が小さく、偏光性、パルス性、標準性等、他の光源にはない優れた特性を持っている。分子研では設立当初から極端紫外領域 (2,000~数Å) 専用のSOR光源を計画した。極端紫外光のまたの名は真空紫外光であり、この光を利用するには名前の示す通り光路を真空中にしなければならない。つまり光は空気を透過することができない。このことは言い換えると、分子や分子集合体と光の相互作用の最も大きい領域が極端紫外領域であることを示唆しており、極端紫外光はそれらの電子構造、イオン化、光化学反応等の研究に不可欠である。SOR光源として600 MeVの電子ストレージリングを設計した¹⁾。実際に建設を開始したのは観測システムが55年度からであり、光源本体は56年度からである。58年度に双方の建設を一応完了した。60年度から、東大物性研、電総研、高エ研について4番目のSOR施設として本格的利用が始まっている。UVSOR施設専任のスタッフは教官4名、技官6名である。分子集団研究系は所内の主な利用者であるとともに計画の推進者である。UVSORは分子研の中にあるので、分子科学の他の分野との交流が絶えず期待できる。また共同利用研究により関連分野との交流も盛んになることが期待される。本小文はUVSOR光源、観測システムおよびこれを用いての今後の研究を簡単に紹介する。またこれらに関する真空工学的な点についても少し触れたいと思う。

2. 光 源

表1にUVSOR光源のパラメータを示す。UVSORは600 MeVの電子ストレージリング (750 MeV まで増

* 分子科学研究所 極端紫外光実験施設 (愛知県岡崎市)

** 分子科学研究所 分子集団研究系 (愛知県岡崎市)。

強可)であり、その入射器は15 MeVの線型加速器を前段加速器とする600 MeVのシンクロトロンである。貯蔵電流の目標値は500 mAであるが、現在までの最高は330 mAである。図1にUVSOR施設の地下2階の平面図を示す。リングは周長が53.2 mで、1辺が35 mの正方形の部屋に置かれている。リングは8台の偏向電磁石

表1 UVSOR ストレージリングの設計パラメータ

Energy	600 MeV (max. 750 MeV)
Radius of Bending Magnet	2.2 m
Critical Wavelength	56.9 Å
Current	500 mA (330 mA, 85/5/1)
Lifetime	1 h (500 mA)
Circumference	53.2 m
RF Frequency	90.12 MHz
Harmonic Number	16
Radiation Loss	2.6 kW (500 mA)
Pressure (with beam)	1×10^{-9} Torr
Total Pumping Speed	2×10^4 l/s
Emittance	ϵ_x $8\pi \times 10^{-8}$ m·rad ϵ_z $8\pi \times 10^{-9}$ m·rad*
Beam Size at the Center of	$2\sigma_x$ 0.64 mm
Bending Section	$2\sigma_z$ 0.46 mm*
Injection Rate	1-3 Hz

*10% coupling is assumed.

と4つの長直線部と4つの短直線部からなるいわゆる低エミッタンス(ビームの幅と角度広がり積が小さい)リングであり²⁾、長直線部にはウィグラーやアンジュレータを設置することができる。長直線部 S_1 にはインフレクターがあり、ここにシンクロトロンからの600 MeVの電子を入射する。高周波加速空洞は長直線部 S_7 に設置した。リングおよび入射器を地下に配したのは放射線防護のためである。リングへ電子を入射する際実験者はリング室から退出しなければならないが、入射完了後は入室して実験が行える。

図2にUVSORからのSORの強度分布を示す。強度の単位は貯蔵電流が1 mAのとき、水平方向の開き角1 mradの中に1秒間に放出されるバンド幅0.1%の光子数ととてある。鉛直方向の角度広がりについては積分してある。偏向電磁石の軌道半径は2.2 mであり、強度分布を特徴づける臨界波長は電子エネルギーが600 MeVのとき56.9 Åである。図2のような単位で強度分布を表わすと、臨界波長の約4倍の波長で強度が最大となる。臨界波長付近の鉛直方向の角度広がり半値全幅で1.5 mradと小さい。2,000~10 Åの極端紫外光が利用できる。UVSORの電子エネルギーの選択にあたっては、多くの分子に含まれる炭素、窒素のK殻の電子が励起できることを考慮した。

近年よく話題になっているウィグラーやアンジュレータは、直線部に設置され偏向部からのSORにはない特

図1 UVSOR 施設平面図(地下2階)。

図2 UVSOR 偏向部からのSORの強度分布.

図3 直線部S₃に設置したアンジュレータからの光の強度分布. 北村氏(高工研)のプログラムを利用.

性をもった光を得るためのものである。これらは磁場の向きが電子の進行方向に沿って交互に変わる磁石の列である。電子ビームはそこを通過する際蛇行あるいは螺旋運動をする。蛇行の大きい場合をウィグラー、小さい場合をアンジュレータと呼ぶ。長直線部S₃にウィグラーを設置した。これは超伝導磁石を用いた3極構造のもので、中央の極は最大40 kgaussの磁場を発生する。全長は70 cmである。電子エネルギーが750 MeVのときこのウィグラーを用いると、図2に示したように波長領域を2~3 Åまで広げることができる。このように利用するウィグラーを波長シフターと呼ぶことがある。長直線部S₃にアンジュレータを設置した。これは周期長6 cm、周期数35、全長約2 mのもので、電子ビームは水平面内を蛇行する。磁極にはサマリウム・コバルト系の永久磁石を用いている。これを用いると輝度の高い準準

色光の列(波長は基本波の整数分の1)が得られる。水平、鉛直方向とも角度広がり小さく、600 MeVで0.3 mrad×0.3 mrad(半値全幅)となる。基本波の波長は500~200 Åで可変であり(750 MeVでは320~140 Å)、そのバンド幅(半値全幅)は約3%である。蛇行の大きさを表わすパラメータKが1のとき、600 MeVでの基本波の波長は326 Åであり、基本波の放射強度が強い。この時の1 mrad²に放出される光子数を種々の仮定のもとに計算すると図3のようになる。図3と図2の強度を直接比較することはできないが、4.3で述べるようにアンジュレータ光を用いると、偏向部からのSORを用いるより1桁以上大きい強度が得られる。

電子ビームの断面は小さければ小さい程よい。通常反射鏡を用いてSORを分光器の入射スリット上に集光する。従って多量の光を分光器に導入するには、小さい断

面が有利なことはいうまでもない。設計では偏向部中央での電子ビームの高さは0.46 mm (半値全幅)、横幅は0.64 mm とかなり小さい。実際にはイオントラッピングと呼ばれるビーム断面を増大させる現象がある。これは電子ビームが残留気体分子を電離してイオンを電子ビーム内に取り込むために起こる。これを防ぐためにドーナツに数 m おきに電極を分布させこれらに直流電圧や高周波を印加して、イオンを電子ビーム内から追い出している³⁾。その結果、ほぼ設計通りのビーム断面が得られている。

加速高周波の周波数は約 90 MHz であり、電子は16のかたまり (パンチ) となって周回している。この場合パルス間隔 11 ns のパルス光として利用できる。単一パンチ運転を行えばパルス間隔は約 180 ns となる。パルス幅は設計では 0.2 ns であるが、実際は少し伸びているかもしれない。まだ信頼できるデータが得られていないのははっきりしたことが言える段階ではない。

安定な光を得るために重要なのは電子ビームの寿命である。貯蔵された電子はドーナツ内の残留分子と衝突したり、あるいはパンチ内電子同志の散乱 (Touschek 効果) によって徐々に失われていく。まず前者について述べる。UVSOR の場合 1 日程度の長い寿命を得るためには、 1×10^{-9} Torr の真空度が必要である。この値はビーム貯蔵時に実現されていなければならない。ドーナツ壁面からのガス放出は熱脱離および SOR による光脱離 (実際には SOR によって放出された光電子が吸着分子に衝突して脱離させると考えられる) による。ガス放出の量はドーナツの材質および履歴によって異なる。UVSOR のドーナツはステンレス鋼製である。ただし、高周波加速空洞の内面は銅であり、一部セラミックスを用いている部分もある。計算によれば SOR による光脱離の寄与が熱脱離の寄与に比べて 1 桁程度大きい。ただし、壁面が室温と仮定した場合である。(SOR による発

熱は 600 MeV, 500 mA のときリング全体で 2.6 kW であり、偏向部ドーナツは冷却水が流せる構造になっている。) ドーナツの排気のため直線部に 400 l/s のイオンポンプを合計13台、1,000 l/s 程度のチタゲッターポンプを合計19台配置し、さらに各偏向部に組込ポンプを設置した。組込ポンプは分布ポンプとも呼ばれ、偏向電磁石の磁場のうち電子ビームの通過に邪魔にならない部分を利用したイオンポンプであり、直接偏向部ドーナツに組み込まれている。1 偏向部あたり 250 l/s 程度の排気速度を期待している。粗排気には 4 台のターボ分子ポンプを用いている。ドーナツの大半の部分の焼出は、直接 1 kA 以上の電流をドーナツに流し抵抗加熱で行い、ポンプやバルブ等はシースヒーター、テープヒーター、マントルヒーターで加熱している。焼出中に偏向部のみアルゴン放電洗浄が行える。シンクロトロンからの電子の輸送路の真空とリングの真空とは、入射部のポリイミド膜で仕切っている。観測システムは 3. で述べる SOR 出射部を介して接続する。現在リングのビーム無負荷時の真空度は平均 5×10^{-10} Torr であるが、100 mA 時には 10^{-9} Torr 台の半ば近くになる。Touschek 効果による寿命は設計では 100 mA で 5 時間 (500 mA で 1 時間と同等) であるが、現在のところ 100 mA での実際の寿命は 2 時間程度である。これはまだドーナツ表面からの光脱離が多く系が十分に枯れていないためで、残留気体による寿命がまだ短いことを物語っている。

3. SOR 出射部

各偏向部には 2 本の SOR 取出口があり、その各々に SOR 出射部が連結している。これは光源と観測システムを接続する部分の総称で、光源側と観測システム側の真空を接続・遮断し真空破壊事故を防止する真空遮断部と、SOR を導くための SOR 転送部からなる。図 4 に SOR 出射部の概念図を示す。真空遮断部は手動バルブ

(V_0), ビームシャッター (BS_1), ニューマチックバルブ(1)(V_1), 速断バルブ (V_F) からなる。真空遮断部の SOR 取込角 (水平) は 80 mrad である。ニューマチックバルブ(1)(V_1)の遮断時間は 1~2 秒で、弁のシールはバイトン O-リングである。ヌードゲージ (S_1) の信号が開閉の条件を設定する。設計では 3×10^{-9} Torr 以下の圧力にならなければ開くことはできない。この圧力はリングの真空を悪化させないために必要であると同時に、残留気体中の炭化水素が SOR 照射で遊離炭素となり、光学系を汚染することを防ぐためにも必要である。速断バルブ (V_F) は 150 mm $\times$ 15 mm の開口をもつ全金属製のバルブで、遮断時間は 10 ms, 開状態でのシール面からのもれ量は 1 Torr $\cdot$ l/s, 使用回数は 1,000 回である。この速断バルブを動作させるセンサー (S_F) はビームパイプに取り付けたペニングゲージである。 1×10^{-4} Torr の真空の悪化をすばやく検知して速断バルブを動作させる。速断バルブが閉じるとニューマチックバルブ (1) も閉じる。

SOR 転送部は前置鏡室、ビームパイプ、ニューマチックバルブ(2)(V_2)等からなる。前置鏡の前にはビームシャッター (BS_2) がある。ニューマチックバルブ(2) (V_2)は前置鏡室側と分光器側の真空を遮断する。このバルブの開閉の条件を与えるセンサー (S_2) はアペンデージゲージであり、これが 1×10^{-6} Torr 以下を示せば開くことができる。前置鏡室と分光器の間のビームパイプのうちの 1 m 程度の部分は遅延管⁴⁾と呼ばれる構造になっている。UVSOR ではこれはパイプの中に SOR が通過する開口を持つダイヤフラムを約 10 cm 間隔で 10 枚程度ならべた構造のもので、空気のもれの通過時間を 10 ms 以上に遅らすことができる。しかしながら遮断時間が 10 ms の速断バルブを用いても、これが大気を完全に遮断できない場合 (UVSOR の場合) には、この節の最後で述べるように遅延管を用いる意味はない。

真空遮断部の性能を調べるために、ニューマチックバルブ(2)(V_2)と分光器入口のバルブの間に大気を入れ、ニューマチックバルブ(2)を突然開いて空気をリングにもらす実験を行った。このとき速断バルブとニューマチックバルブ(1)が閉じ、リングのイオンポンプのうち実験を行った SOR 出射部に 1 番近いもの 1 台が停止し、その場所の真空度は 1×10^{-3} Torr まで悪化した。しかし、真空度の回復は速く、数分以内で 10^{-8} Torr 台になった。大気をもらした場所の反射側は 10^{-8} Torr 台まで悪化したのが、すぐに 10^{-9} Torr 台に回復した。同様の実験を速断バルブを動作させないで行ったら、リング内の圧力は 20 Torr 程度までになった。速断バルブは閉止後ニューマチックバルブ(1)が閉じるまでの間、空気がリ

ング内にもれるのを不完全ながら抑えていることが分かる。上記のような事故が起こっても速断バルブが動作すれば、貯蔵ビームは失われるが時を待たずして再入射が可能と思われる。

最後にビームパイプが遅延管構造である場合とそうでない場合についての真空度の悪化の程度を比較した。しかしながら、有意な差は現れなかった。このことはリングの真空の悪化は速断バルブ遮断後の速断バルブからのもれに依存していることを示している。遅延管はもれの進行速度を遅らすのに有効であるが、仮にもれの先端がくるまでに速断バルブが閉じても、ニューマチックバルブ(1)が閉じるまでに速断バルブから空気がもれてしまえば、遅延管を用いる意味はない。しかし速断バルブとして閉状態でもれ量の非常に少ないもの (例えば弁のシールに O-リングを用いたもの) と遅延管を組み合わせれば、上記のような事故が起こっても、リングの真空はほとんど影響を受けないと考えられ、UVSOR の現遮断部より有効なものとなるであろう。

4. 観測システムの概要

現在稼動中および 60 年度中に完成予定の観測システムを表 2 に示す。観測システムは SOR 出射部および SOR 出射部以降の分光器、試料室、検出器、計測器、データ処理装置等の総称である。以下では SOR 出射部から分光器までをビームラインと呼ぶことにする。ビームラインの番号付けは図 1 に示したとおりである。ビームラインには気体用と固体用とがあり、それらには所内用 (分子集団研究系が管理、所外からも協力研究として利用できる) と所外用 (UVSOR 施設が管理、所内も申請して利用する) とがある。所外用のビームラインは標準的な測定なら、試料を持参すれば行えるように試料室や計測系を準備する予定である。

極端紫外分光器は結晶分光器をのぞいて、すべて反射型回折格子を用いている。縦分散で、入射スリット、出射スリットおよび回折格子の作る面は、電子ビームのまわる軌道面に対して垂直である。これは電子ビームの断面が横長であり、スリットが水平である方が光量がかせげるためと SOR の軌道面内の偏光性を回折格子や鏡で損なわないためである。分光器は超高真空下での精密な機械動作が必要であり、解決すべき問題が多い。

観測システムの運転に必要な建物に付属する設備として、分電盤、ロータリーポンプ用排気口、ドラフトチェンバー、圧縮空気、冷却水、ヘリウム回収管等がある。各ビームライン毎にピットがあり、ピット中を配線、配管することになる。

4.1 気体用ビームライン

表2 分光器のリスト

Beam Line	Monochromator, Spectrometer	Wavelength Region	Horizontal Acceptance Angle (mrad)	Experiment
BL1B*	1 m Seya-Namioka	2000-300 Å	60	Gas
BL2A	1 m Seya-Namioka	4000-300 Å	40	Gas
BL2B1*	2.2 m Rowland Circle Grazing Incidence	220-20 Å	10	Gas
BL2B2	1 m Seya-Namioka	2000-300 Å	20	Gas
BL3A1*	None (Filter, Mirror)		U 0.3	Gas & Solid
BL3A2*	2 m Constant Deviation Grazing Incidence	1000-100 Å	10 U 0.3	Gas & Solid
BL3B	3 m Normal Incidence	4000-300 Å	20	Gas
BL6A1*	Martin-Puplett	5 mm-50 μm	80	Solid
BL6A2	Plane Grating	6500-80 Å	10	Solid
BL7A	Double Crystal	15-8 Å 15-2 Å	2 W 1	Solid
BL7B	1 m Seya-Namioka	6500-300 Å	50	Solid
BL8A	None		25	Irradiation, User's Instrum.
BL8B1*	2.2 m Rowland Circle Grazing Incidence	220-20 Å	10	Solid
BL8B2	Plane Grating	6500-80 Å	10	Solid

*: under construction. U: with an undulator. W: with a wiggler.

所内用ビームラインは BL2A (1 m 瀬谷一波岡型分光器, 気体光化学蛍光分光装置), BL2B2 (1 m 瀬谷一波岡型分光器, 分子線光イオン化分光・光電子分光装置) および BL3B (3 m 直入射分光器, 気体化学反応素過程実験装置) である。ビームラインの真空の基準では乾いた真空を用いることになっているが, 分子線発生装置の部分のみ条件付で油拡散ポンプの使用が認められている。所外用のビームラインは現在製作中であり, それらは BL1B (1 m 瀬谷一波岡型分光器), BL2B1 (ローランド円型斜入射分光器) および 4.3 で述べるアンジュレータ光を利用する BL3A1 と BL3A2 である。気体試料, 特に爆発性あるいは有毒なものの取扱および廃棄は十分慎重に行う必要があり, リング室内に持ち込む量を制限し, ドラフトを利用する。リング室は通常換気を行っている。非常時には壁にある緊急排気ボタンを押して, 換気量を大幅に増加させることができる。

4.2 固体用ビームライン

所内用ビームラインは BL8B2 (平面回折格子分光器, 固体光電子分光装置) である。所外用ビームラインは 60 年度前期から公開するものが BL6A2 (平面回折格子分光器, 固体吸収測定装置), BL7A (2 結晶分光器, 固体吸収測定装置) および BL7B (1 m 瀬谷一波岡型分光器, 固体分光測定装置) である。BL7A では現在偏向部

からの SOR を用いているが, 後期にはウィグラー光を用いて 2~3 Å 付近まで測定できるようにする予定である。61 年度前期公開にむけて BL8B1 のローランド円型斜入射分光器を準備中である。BL8A は持込ビームラインで 59 年度後期から公開した。利用者の分光装置を接続したり, リソグラフィのような照射の実験を行う。最近 SOR が極端紫外領域のみならず遠赤外領域でも有用であることが確められた⁵⁾。この領域のための BL6A1 (遠赤外フーリエ分光器, 固体吸収測定装置) を 60 年度後期から公開する予定である。

4.3 アンジュレータ光で利用できる光子数

長直線部 S₃ に設置したアンジュレータからの光を, BL3A1 では基本波を分光せずに, BL3A2 では定偏角斜入射分光器を用いて利用する。図 3 によれば基本波の放射強度はおよそ 2×10^{14} photons/s/mrad²/1% band width/mA である。立体角 0.3 mrad × 0.3 mrad に放出される光子数は 1.8×10^{13} photons/s/1% band width/mA となる。BL3A1 で利用できる光子数を計算するにはバンド幅 3% を掛ければよく, 貯蔵電流 1 mA あたり 1 秒間に 5.4×10^{13} となる。アンジュレータ光を分光せずに利用するとかなり大きな強度が得られることが分かる。ここで偏向部からの SOR を短波長領域 (200 Å 付近) で用いる場合の光子数と, アンジュレータ光で得られる

光子数を比較する。短波長領域で利用できる SOR の水平方向の開き角は、UVSOR の場合 10 mrad 程度である。図 2 の値に 10 mrad を掛けバンド幅を 1 % にすると、 10^{12} photons/s/1 % band width/mA の値が得られる。どちらの場合も光はすべて分光器に入射したとすると、アンジュレータ光を用いる場合の方が、偏向部からの SOR を用いるより約 20 倍大きい強度を得ることができる。BL3A2 では定偏角斜入射分光器で得られる光子数を比較する予定である。

5. 気体の研究

すべての物質で光吸収強度の最も強い領域は、1. でも述べたように極端紫外領域（光のエネルギーにして 5～1,000 eV）であることはよく知られている。気相における孤立分子 AB（ファンデルワールス分子、クラスター等を含む）にこの領域の光 ($h\nu$) が当たると次のような諸過程が起る。光のエネルギーが小さい場合には価電子

は励起されるが分子外へ飛び出すことはない。分子は励起状態となり、蛍光を発して基底状態に戻る。光エネルギーを少し大きくすると価電子が分子から飛び出してイオン化が起こる。簡単な分子の第 1 イオン化エネルギーは多くの場合 10 eV 前後である。これより上の 10～25 eV の領域では、上記のいろいろなイオン化過程と中性の解離過程などが競争して起こる。光のエネルギーが 25 eV を超えるとイオン化が圧倒的部分を占めるようになり、解離や励起を伴ったイオン化、多重イオン化、内殻イオン化等が次第に多く起こるようになる。

気体の研究には大別して 2 つの立場がある。その第一は光の照射で起こる過程そのもの、すなわち、光の吸収とそれによって生じた変化の緩和過程を研究するものである。吸収スペクトル、光イオン化スペクトル、光電子スペクトル、蛍光励起スペクトル等の研究はこれに属する。これらの研究により分子内の電子の軌道、エネルギー準位、分子の結合状態等を調べることができる。第二は光を目的の活性種（原子、フリーラジカル、イオン、励起分子等）を作る手段として用い、これら活性種が 2

次的に起こす動的過程を研究しエネルギー移動、化学反応等を調べるものである。本節でははじめに前者を概観し、ついで後者の例として現在準備中の状態を選択したイオン—分子反応の研究について述べる。

第一の立場の最も基本的な研究手段は吸収スペクトル（断面積）の測定である。吸収のほとんどがイオン化に寄与する場合には、全イオン化断面積のスペクトルで代用することもできる。これらのスペクトルでは一般に、連続帯の上に複雑な構造が重なったものが観測され、これが多彩な過程の情報源になっている。連続帯の部分は直接イオン化に、構造に相当する部分は超励起状態と呼ばれる擬離散状態への遷移にそれぞれ対応すると考えられている。後者の状態は多くの場合、イオンの種々の励起状態へ収斂するリードベルグ状態に帰属される。この擬離散状態は多数の連続状態と混じり合っており、混じり合いの強さがスペクトル線の幅を決めている。幅は 10^{-4} ～ 数 eV にわたる。

さらに詳細な情報を得るためには、上記の個々の過程について、さらには個々の過程の中での特定の状態（電子、振動、回転）に至るものについての部分断面積を求める必要がある。波長可変の光電子分光、その角度分布の測定、しきい光電子分光、蛍光励起スペクトル、蛍光の偏光度の測定等がそのための手段である。一例として、フランスの ACO を用いて得られた N_2O 分子の 4 種類のスペクトル⁶⁾を図 5 に示す。この 4 つを併せ解析することによってこの分子についての理解は一段と深まったが、同時に、たかだか 3 原子の系でも極端紫外光との相互作用は極めて複雑であることが改めて示された。

次に光により活性種を作りこれを動的過程の研究に用いる例として、BL3B で行う予定のイオン—分子反応の研究について述べる。図 6 に前置光学系、分光器を含めた観測システム全体の側面図を示す。この実験は光イオン化で反応イオン A^+ を作りその内部状態を選択して、中性分子 B との反応 $A^+ + B \rightarrow C^+ + D$ を調べようというものであり、用いる単色光はバンド幅が小さく (0.1 Å 以下) かつ強度がある程度高いことが要求される。この条件を満たす分光器として 3 m 直入射分光器を製作した。SOR（水平方向 20 mrad、鉛直方向 6 mrad）は、3 枚の鏡 ($M_1 \sim M_3$) からなる前置光学系によって入射スリット (S_1) 上に集光される。入射スリット (S_1) を通った光は、凹面回折格子 (G) によって軌道面に垂直に分散され水平に進んで出射スリット (S_2) に一たん集光された後、後置鏡 (M_4) によって鉛直方向にはね上げられ、試料照射の位置に再び集光される。

イオン—分子反応の実験は以下に行う。反応の

図5 N_2O 分子の750~850Åにおける4種類のスペクトル⁶⁾。①吸収断面積, ②全イオン化断面積, ③蛍光励起スペクトル (3,300~6,000Åに現れる全蛍光), ④しきい光電子。

1次イオン A^+ は図6の中のイオン化領域 (M_4 の上方の集光点) で親分子 A の光イオン化で作られる。 A はノズルからの噴出によりフリージェットとしてここに導入される。生じたイオンと光電子は、この領域にかけられた弱い電場によって互いに反対方向 (単色光に垂直の方向) に引き出され、光電子はしきい電子分析器によってしきい電子 (運動エネルギーが零の電子) だけがより分けられ、チャンネルロン (C_e) で検出される。一方、イオンはレンズ系で並進エネルギーを調整されたのち、12ポール (イオンがこの領域から検出方向に垂直な方向へ逃れるのを防ぐ) で囲まれた反応領域に導かれ、そこを満している中性分子 B と反応する。反応生成物のイオン C^+ と未反応の1次イオン A^+ はこの領域から1次イオンの入射方向と同じ方向に引き出され、4極質量分析計 (Q pole) で質量分析されてもう1つのチャンネルロン (C_i) で検出される。この質量分析された各イオンの信号を、しきい光電子のパルスとの時間相関を調べながら計数する (コインシデンス測定法)。

この方法で明らかにされた化学反応の振動単位依存性の一例として、反応系

についての結果⁷⁾を図7に示す。これはヘリウムのホップフィールド連続帯 (600~1000 Å) を光源として実験室で測定されたものである。電荷移行反応(2)の断面積 σ_2 は $v=2$ で共鳴的に大きくなるが、これは化学反応

図6 BL3Bの観測システム。3 m 直入射分光器および気体化学反応素過程実験装置。

(1)の断面積 σ_1 には何ら影響しないことが分かる。反応分子が無遠慮に離れたときのエネルギー準位を比較すると、 $H_2^+(v=2)+Ar$ の系のエネルギーと $A^+(^2P_{1/2})+$

図7 $H_2^+(v)+Ar \rightarrow ArH^++H, Ar^++H_2$ の反応断面積(σ_1, σ_2)の振動エネルギー(v)依存性。

H_2 の系のエネルギーがほぼ等しく、このことが電荷移行反応(2)に反映されていると考えられる。無遠慮での特性が反応に反映されるということは、この過程がかなり遠距離で起こっていることを意味している。図8はこの反応に関係する2枚のポテンシャルエネルギー曲面(直線状配置 $Ar-H-H$ に対するもの。DIM法の計算による⁸⁾)の2つの断面を、直方体の2つの側面上に表わしたものである(底面に下の曲面の等高線図も示してある)。反応(1)は下の曲面(点線)の $R(Ar-H)=\infty$ (Ar と H の原子間距離が無遠慮)における谷間(R 印)から入って同曲面の $R(H-H)=\infty$ の谷間(P_1 印)へ抜ける過程として、反応(2)は同じく R 印から入って上の曲面(実線)の $R(Ar-H)=\infty$ の谷間(P_2 印)へ抜ける過程として記述される。すなわち、反応(2)が起こるためにはどこかで2枚の曲面の間の乗り移りが起こることが必要である。上の実験結果は、この乗り移りは $R(Ar-H)$ のかかなり大きい領域で起こり、その確率は $v=2$ で特に大きくなることを示している。このような実験から化学反応の素過程に関する重要な情報が得られる。ここに述べた方法は、強度の強い連続光さえあれば任意の分子の任意の状態に適用することができ、SORが最も威力を発揮する分野の1つである。

6. 固体の研究

極端紫外光を固体(より広くは凝縮相の物質)に照射すると、5. で述べた気体の場合と同様に、固体内の価

図8 $(H_2-Ar)^+$ 系の直線状配置($Ar-H-H$)に対するポテンシャルエネルギー曲面⁸⁾。

電子や内殻電子を励起することができる。固体の場合、これを構成する原子や分子の距離が近く、その結果電子のエネルギー準位の構造が構成原子・分子の孤立状態のものとは異なる場合が多い。特に固体全体に広がる価電子帯や伝導帯は固体特有のもので、これらの構造（バンド構造）が固体の性質を担っていることが多い。電子構造を調べる上で光の吸収・反射、発光の測定や光電子分光、光伝導等の測定は有力な手段であり、既に無機固体（金属、半導体、イオン結晶等）について多くの研究がなされている。さらに最近では極端紫外光による表面の研究や固体内の光化学反応や光脱離の研究も進んでいる。ここではこれらについて簡単に触れ、一例として有機固体の光電子分光の実験について述べる。

光吸収スペクトルは価電子帯と伝導帯の構造を組み合わせた情報を与える。また内殻吸収は局所的な電子構造を反映し、内殻吸収にあずかる原子のまわりの分子構造を知る有力な手段（EXAFS, XANES）となり、生体関連物質等にも広く応用されている。光伝導の実験では伝導帯の底のエネルギー位置を調べることができ、励起子帯（光伝導にあずからない）と同定することができる。価電子の励起に伴う発光スペクトルによって格子緩和を調べることができる。特に SOR のパルス性を利用した時間分解分光は今後ますます盛んになるであろう。内殻励起に伴い、価電子帯から孔のあいた内殻への電子遷移に

よる発光（いわゆる X 線発光）は、次に述べる光電子放出と相補的に価電子帯のエネルギー構造についての情報を与える。また、このような発光は格子緩和よりも速く起こるので、格子緩和した状態からの発光の見られる価電子励起の場合と対比して興味を持たれている。

光電子分光では、光励起によって放出された光電子のエネルギー分布を測定する。この分布から価電子帯あるいは被占準位の状態密度を求めることができる。さらに角度分解光電子分光器を用い、SOR の偏光性を利用し、励起光エネルギーを掃引して測定を行うなどの方法により、結晶内での電子の重要な量子数である波数ベクトル k に対するエネルギー準位の依存性（分散関係）を実験的に求めることができる。最近スピンの向きまでも分解されるようになった。光電子は固体の表面近くから飛び出てくるので、光電子分光は表面の研究にもよく用いられている。

光化学反応、光脱離の研究は近年急速に進んできている。ことに同種原子の内殻励起吸収でも、これをとりまく分子内の環境によって吸収エネルギーが異なるいわゆる化学シフトがあり、特定原子を励起しそのまわりの化学結合を選択的に切断するといった site-selective photochemistry の試みがなされつつある。

次に BL8B2 の光電子分光装置と有機固体の研究を紹介する。図 9 に BL8B2 の観測システム全体の側面図を

UVSOR BL8B2

図 9 BL8B2 の観測システム。平面回折格子分光器および固体光電子分光装置。

示す。図には平面回折格子分光器と角度分解光電子分光器が描いてある。平面回折格子分光器は、波長領域が $6500 \sim 80 \text{ \AA}$ と長波長に伸びているのが特長である。これはこのビームラインでの研究対象として、主として有機固体の光電子分光、分光測定を考えているためで、可視、紫外領域の基礎吸収端から、イオン化のおこる $5 \sim 10 \text{ eV}$ の領域、さらには光電子分光によるバンド構造解析に必要な $10 \sim 100 \text{ eV}$ 領域を1台でカバーするためである。前置鏡 (M_0) (図9には図示していない) により BL8B2 に導びかれた SOR (水平方向 10 mrad , 鉛直方向 6 mrad) は、 M_0 ともう1枚の前置鏡 (M_1) によって平行光となり、真空中で交換可能な平面回折格子を照射する。分散された光は5つの収束鏡 ($M_2 \sim M_2'''$) のうち光路に入れられた1つによって出射スリット (S) 上に収束され、再び発散した光は後置鏡 (M_3) により光電子分光器中の試料上に直径 1 mm のスポットとして集光される。この分光器は59年秋に BL8B2 に設置し、現在までに光強度の測定、波長較正、分解能のチェック等を行った。図10に分光器からの出射光強度の波長依存性を示す⁹⁾。これはのぞき窓の内面にサリチル酸ソーダを塗付し、極端紫外光を可視光に変換後光電子増倍管で測定して得た、スリット幅 $500 \mu\text{m}$ での相対的光子数分布である。これとは別に測定したアルミニウム箔の光電子収量の実験結果から、図10の縦軸の単位はおよそ $2 \times 10^{11} \text{ photons/s}$ と推定される。この時の貯蔵電流は 27 mA であった。またバンド幅は $0.02 \sim 0.15 \text{ eV}$ (スリット幅 $200 \mu\text{m}$) で、設計時のねらいである中程度の分解能という点はほぼ満足されている。これはこの分光器の機械的、光学的精度が満足のいくものであることのほかに、電子ビームの断面が設計どおり小さいことを意味している。現在光強度の谷間になっている $1000 \sim 500 \text{ \AA}$ の領域を改善すべく検討を行っている。

角度分解光電子分光器は、通常の超高真空系では嫌われる有機物を主な試料としている点に特徴がある。試料作成を蒸着等で行うので、光電子分光測定を行う主室の汚染を避けるため、蒸着、へき開等の行える試料作成室と、試料室から主室のマニピュレーターに試料を運ぶ移送装置を備えている。主室内では、試料と光電子エネルギー分析器 (静電半球型) は共に2軸回りの回転が可能で、SOR の偏光性を活かした測定が行えるようになっている。試料の清浄化のためのアルゴンイオン銃や LEED/Auger 電子光学系も取り付けしたが、有機固体に対して有効かどうか分からない。各室の排気はイオンポンプとターボ分子ポンプで行う。有機物試料による装置の汚染はいつも問題にされる点であるが、これまでの経験では、各測定後に焼出を十分行えば、液体窒素温度に

図10 平面回折格子分光器からの光子数の波長依存性 (スリット幅 $500 \mu\text{m}$, 貯蔵電流 27 mA)。

試料を冷却しても残留有機物の光電子スペクトルに対する影響は認められない。

この装置を用いて行う研究として、第一に有機分子性固体、高分子固体および有機分子の吸着した固体表面の電子構造の研究を、第二に有機固体中の電子の平均自由行程の研究を計画している。まず第一の例について述べる。小単位の規則正しい繰り返しでできている高分子鎖を考えると、これは1次元結晶とみなすことができる。このためその高分子の配向試料を用いて角度分解測定を行えば、無機固体で確立しているバンド構造決定の常法により、1本の分子鎖内でのエネルギー分散関係 $E=E(k)$ を決定することができる。1例として図11a), b)に西ドイツの DESY での実験で得たポリエチレンのモデル化合物 $n\text{-CH}_3(\text{CH}_2)_{34}\text{CH}_3$ の配向性蒸着膜についての光電子スペクトルとそれから決定したエネルギー分散関係を示す¹⁰⁾。図11 b)は価電子帯の構造を表わしている。丸印が実測値で、実線がポリエチレンに対する計算結果¹¹⁾のエネルギースケールを0.8倍に縮めたものである。両者の一致はかなり良い。このように角度分解光電子分光は近年合成の進んできた、導電性あるいは超伝導性を示す有機分子錯体、導電性高分子、黒鉛層間化合物、ラングミュアープロジェクト法による累積膜、種々の色素等、興味深い有機物質群の電子構造の解明にも大いに役立つと考えられる。

最後に第二について述べる。光子エネルギーが 40 eV 以上の領域では有機固体の光吸収は小さくなる。このため、適当な基板上につけた有機固体に光を照射し基板からの光電子放出の量の有機物膜厚依存性を測定すること

図11 ポリエチレンのモデル化合物 $n\text{-CH}_3(\text{CH}_2)_{34}\text{CH}_3$ の、a)光電子スペクトルと、b)それから得られた分子内エネルギー分散関係 $E=E(k)$ 。

により、有機固体中の電子の平均自由行程を、光子エネルギー依存性を含めて測定できる可能性が開ける。このような情報は放射線化学的にも興味深いものである。

7. む す び

分子研の共同研究には課題研究、協力研究、施設利用、研究会等の種類があり、年に2回公募が行われている。応募された申請は共同利用専門委員会等の審査を受ける。UVSORの利用に関してもおおむね同様である。UVSORはまだ立ち上ったばかりであり、まだまだ改良を加えていかなければならない。観測システムも60年

度製作、整備しなければならないものがある。UVSOR施設を建設するにあたって所内および所外の多数の方々に支持と協力を得たことについて、この紙面を借りて感謝の意を表するとともに、今後の改良、整備についても引き続き手助けをいただきたいと思います。さらに稼動状態に入ったものはどしどし利用して実験していただくことを希望する。

〔文 献〕

- 1) 渡辺 誠他：UVSOR-9 (1982). 渡辺誠他：第5回加速器科学シンポジウム講演集 (1984) p. 15.

- 2) 渡辺 誠, 北村英男, 木原元央: 月刊フィジックス **5** (1984) 711.
- 3) T. Kasuga et al.: IEEE Trans. Nucl. Sci. to be published.
- 4) P. M. Guyon, C. Depautex and G. Morel: Rev. Sci. Instrum. **47** (1976) 1347, 佐藤 繁: UVSOR-4 (1980) 37.
- 5) T. Shuttleworth et al.: Nature **312** (1984) 742.
- 6) P. M. Guyon, T. Baer and I. Nenner: J. Chem. Phys. **78** (1983) 3665.
- 7) K. Tanaka, T. Kato and I. Koyano: J. Chem. Phys. **75** (1981) 4941.
- 8) P. J. Kuntz and A. C. Roach: J. Chem. Soc. Faraday Trans. **II 68** (1972) 259.
- 9) 中川英之: UVSOR-12 (1985) 29.
- 10) K. Seki et al.: Chem. Phys. Letters **103** (1983) 343.
- 11) A. Karpfen: J. Chem. Phys. **75** (1981) 238.