講 座

陽電子の科学と計測シリーズ

VII. 陽電子スペクトル——陽電子消滅誘起オージェ分光, 陽電子イオン化質量分析†

谷川庄一郎

筑波大学物質工学系

305 茨城県つくば市天王台 1-1-1

Key Words : positron, positron-matter interaction, positron annihilation induced Auger electron spectroscopy (PAES), positron ionization mass spectroscopy, positron induced secondary electrons

1. はじめに

陽電子と物質の相互作用のなかで、二次粒子の発生を利用した研究を紹介する。電子と同様に陽電子が物質表面に衝突すると、二次電子が多量に放出される。100 eV以上の陽電子の表面衝撃による二次電子の収率、エネルギー分布、角度分布は、電子の表面衝撃の結果と完全に一致することが確かめられた¹⁾。したがって、二次電子の発生については、陽電子と電子との間にはまったく差がないと結論された。その後、Friezeらは、二次電子のエネルギースペクトルをさらに詳細に測定した結果、オージェ電子の放出についても電子の場合と同様に起こることを見いだした²⁾。この実験では、3.0 keVの単色陽電子をNi試料に入射し、NiのL殻のイオン化により生ずるオージェ信号を観測した(図1)。使用された入射陽電子のエネルギーが3.0 keVで、電子衝撃オージェ電子分光(EAES)と同じような条件で実験されたため、この段階では、

単にEAESの陽電子版としてしか認識されていなかった。陽電子を用いたまったく新しい原理のオージェ電子放出過程は、20 eV程度の低エネルギー陽電子を用いたWeissらの実験により初めて発見された³⁾。この新しい原理のオージェ電子分光法は、陽電子消滅誘起オージェ電子分光(PAES)と呼ばれ、EAESと比較しきわめて優れている。

一方、原子分子科学の分野では、量子力学形成の初期から、光子、電子、原子、分子、イオン等の間の衝突現象を調べ、それらの相互作用が引き起こすダイナミックスが研究されてき

図1 Ni(100)面からの陽電子衝撃誘起オージェ電子の放出
入射陽電子は3.0 keVで、L殻のイオン化によるオージェ信号である²⁾

† Positron Science and Its Application to Physical Measurements. VII. Positron annihilation induced Auger electron spectroscopy, positron ionization mass spectroscopy. Shoichiro TANIGAWA: Institute of Materials Science, University of Tsukuba, 1-1-1, Tennodai, Tsukuba-shi, Ibaraki-Pref. 305, Japan.

た。電子衝突過程と陽電子衝突過程の比較研究は、電荷の符号による違い、交換相互作用の有無の効果が中心的な興味である。衝突過程を正しく理解するには、衝突後の二次粒子を計測することも必要である。高強度の単色陽電子パルスの利用により、陽電子イオン化質量分析が可能となった^{4), 5)}。

本稿では、陽電子と物質の相互作用の結果として放出される二次粒子、オージェ電子とイオンの計測の例を紹介し、その物理的な意義とその将来展望について述べる。

2. 陽電子消滅誘起オージェ電子分光 (PAES)

オージェ電子分光 (Auger electron spectroscopy: AES) は、試料に 3-5 keV の電子を照射したとき、オージェ過程を経て試料外に飛び出す二次電子のエネルギーを調べ、試料表面から深さ 10 nm 程度までの層の化学組成を求める表面分析法である。すなわち、図 2 に示すように、入射電子によって内殻準位にある電子を叩き出し、そこに空孔をつくると、その準位より高いエネルギーをもつ準位にある電子がその空孔を埋め、そのとき放出するエネルギーをさらに別の電子に与え、真空準位以上に励起して試料外に飛び出させる。

オージェ過程は、内殻電子準位に正孔を持つ原子が光子の放出を伴わずに、結合の弱い高準

位の電子がこの空孔に落ち込み、この準位間のエネルギー差に相当する余分のエネルギーを他の電子に与え、オージェ電子として試料外に放出する過程である。オージェ電子のエネルギー E_{xyz} は、第一近似において、つぎのエネルギー保存則

$$E_{xyz} = E_x - E_y - E_z^* \quad (1)$$

で与えられる。ここで、 E_x は正孔となる準位の電子の結合エネルギー、 E_y はその正孔に落ち込む電子の結合エネルギー、 E_z^* は試料外に飛び出す電子の結合エネルギーである。 E_z^* は、準位 z の結合エネルギー E_z そのものではなく、準位 y に正孔を持つ原子中の準位 z の結合エネルギーである。一般に、このような過程を経て真空中に放出されるオージェ電子は、各元素に固有な準位間のエネルギー差に対応するエネルギーを持っている。したがって、オージェ電子のエネルギースペクトルを測定すれば、元素の種類を決定できる。

オージェ過程の発現は、数 keV の電子衝突による内殻電子の叩き出しにある。

電子の代りに陽電子を用いた実験は、Frieze ら²⁾ により行われ、陽電子でも電子と同様な過程が起こることが示された。しかし、内殻電子を叩き出す手段として、電子の代りに陽電子を用いた以上の意味はなかった。3 keV の陽電子を実験に使ったためであり、電子と陽電子の違いを明確にすることができなかった。

最近、数 10 eV の陽電子を利用することにより、まったく新しい原理によるオージェ電子放出機構が発見された³⁾。これは、陽電子と内殻電子との対消滅により、内殻準位に正孔を作ること引き金とするもので、陽電子消滅誘起オージェ電子分光 (PAES) と呼ばれ、電子衝撃オージェ電子分光法 (EAES) に比べ格段の優位性の実証されつつある。優位性は、①EAES では、二次電子の高いバックグラウンドの中にオージェ信号が覆い隠され、微分等の操作が必要とされるのに対し、PAES では原理的に二次電子の発生を伴わない、②EAES では、表面感度がオージェ電子の脱出距離により決定されるのに対して、PAES では、表面第一層の原子の内

図 2 従来の電子衝突オージェ電子分光 (EAES) の原理

図3 陽電子消滅誘起オージェ電子分光(PAES)の原理

殻電子との陽電子消滅によるので、表面第一層のみの元素分析が可能となる、の2点に集約される。残念ながら、この画期的発見と、それに引き続くPAESの特徴の実験的検証は、すべて米国のテキサス大学およびブルックヘブン国立研究所の先駆的研究によるものであり、わが国の研究者の寄与はまったくのゼロであった。

図3は、PAESの機構を示している。PAESの過程は以下の順序で起こる。①低エネルギーの陽電子を試料に入射させる、②陽電子仕事関数が負の物質では、陽電子は再び表面に拡散して戻ってくる、③表面に戻ってきた陽電子の一部は表面直上の鏡像力ポテンシャル井戸中に捕獲され、表面状態陽電子となる、④そのうちの2-3%が表面直上の原子中の内殻電子と消滅し、内殻準位に正孔を持つ励起状態の原子を残す、⑤空孔となった準位よりも高い準位の電子がこの空孔を埋め、そのエネルギー収支としてオージェ電子を放出する。

内殻準位の正孔は、電子衝突によってではなく、対消滅により生成されるので、オージェ電子エネルギーよりも低いエネルギーの陽電子を使えば、二次電子バックグラウンドの大部分は抑えられる。陽電子との衝突過程で生成する二次電子のエネルギーは、次式で与えられる E_k が上限となる³⁾。

$$E_k = E_p - \phi^- + \phi^+ \quad (2)$$

ここで、 E_p は入射陽電子のエネルギー、 ϕ^- と ϕ^+ は電子仕事関数および陽電子仕事関数である。Weissらは、この E_k を kinematic edge と名付けている。 ϕ^- は 5 eV 程度、 ϕ^+ は ± 1 eV 程

度であるので、入射陽電子エネルギーから 5 eV 程度低いところに E_k が存在することになる。したがって、オージェ電子エネルギーがこの E_k よりも高いエネルギーを持って放出されるかぎり、二次電子のバックグラウンドと重なることはない。PAESの実験では、オージェ電子エネルギーと E_k の大小の考慮が重要となる。

PAESの重要な利点の一つは、著しく高い表面感度である。PAESのきわめて高い表面感度は、低エネルギーの陽電子が表面に拡散して戻ってきて、表面第一層の原子中の電子と対消滅する事実による。EAESや他のイオンやX線等により励起されるオージェ過程は、これらの粒子、光子が侵入しうる試料表面からかなり深い領域でも起こっている。これら従来のオージェ過程は試料表面からかなり深い領域で起こっているにもかかわらず、表面分析法の一つとして類別されてきた理由は、オージェ電子の脱出距離が短く、数 nm の程度である事実である。逆に、この関係を利用して、入射電子エネルギーの関数として浸透深さが決定されている。これに対して、PAES過程は本質的に試料表面第一層でのみ起こる。

PAESのもう一つの利点は、陽電子消滅と同時に 511 keV の γ 線が放出されることである。この γ 線とオージェ電子との同時計数をとることにより、二次電子の混入やその他のノイズ源の混入を除去できる。また、この γ 線をスタート信号として、オージェ電子のエネルギースペクトルを飛行時間法 (タイム・オブ・フライト: TOF) により測定し、エネルギー分解能を飛躍的に向上させることができる。

これまでのPAESは磁場集束型の低速陽電子ビーム (図4) を利用して測定された^{6), 7)}。磁

図4 PAESの測定システム⁶⁾

場集束型ビームは、それ自身設計が簡単なことと同時に、ビーム集束用磁場中に平行平板電極を設置するだけで、 $E \times B$ エネルギー分析も可能となる。図4中の左側の $E \times B$ フィルタは、陽電子消滅誘起オージェ電子のエネルギー分析に使われ、右側の $E \times B$ フィルタは、オージェ電子分光用フィルタによる入射陽電子軌道の変化を相殺する目的で使われている。このシステムを使って、PAESの現象が初めて観測されたが、PAESの創始者であるWeiss自身が述べているように⁷⁾、静電集束型ビームの方がはるかに利点が多いし、はるかにエネルギー分解能も高い。テキサス大学グループは、すでに円筒鏡型アナライザ(CMA)を利用した分解能の高い実験を開始している⁸⁾。

図4において、単色の陽電子(本講座のシリーズですでに各所で紹介されているように、多くの物質は陽電子に対して負の仕事関数を示す。そのような物質に高エネルギーの白色陽電子線を入射させると、この仕事関数に等しい低エネルギーでかつ単色の陽電子ビームが得られる。これを望みのエネルギーへ静電加速することにより、望みのエネルギーの単色陽電子ビームが得られる)を右側から入射させ、軸方向に平行なソレノイド磁場を印加することにより、ビームを集束させつつ試料に導く。入射陽電子は、まず右側の $E \times B$ 平行電極板により偏向され、オージェ電子のエネルギー分析に用いられる左側の $E \times B$ 平行電極板の効果を相殺する。試料から放出され、 $E \times B$ フィルタでエネルギー選別されたオージェ電子のみがスリットを通して、マイクロチャネル・プレート検出器(MCP)で検出された。オージェ電子のエネルギーは図4中でのスリット位置での縦軸方向の変位 D が

$$D \propto (|E|/|B|)(1/\sqrt{E_0}) \quad (3)$$

の関係で与えられることから決定された。ここで、 $|E|$ および $|B|$ は左側の $E \times B$ フィルタの電場および磁場の値であり、 $E_0 (=mv_0^2/2)$ は放出されたオージェ電子のソレノイド軸方向への速度成分 v_0 により決定される。断熱近似によれば、試料表面から放出されたオージェ電子の E_0

図5 PAESとEAESのデータの比較⁷⁾

のエネルギー拡がり、 ΔE_0 は次式により計算される。

$$\Delta E_0 = (|B_a|/|B_s|)E_{tot} \quad (4)$$

ここで、 $|B_a|$ はエネルギー分析器位置での磁場強度、 $|B_s|$ は試料位置での磁場強度、 E_{tot} は電子のエネルギーである。

$$|B_a|/|B_s| \ll 1 \quad (5)$$

の条件が満たされれば、式(4)によるエネルギー分解能の低下を避けることができる。この目的で、試料の背後に強力なサマリウム-コバルト永久磁石を配した。この配慮により、 $E \times B$ フィルタの簡便な方法により E_{tot} 自身の測定が可能となる⁹⁾。陽電子と電子の対消滅時に放出される γ 線の検出は、試料の近傍に置かれたNaI(Tl)検出器によってなされた。この γ 線の信号とオージェ電子を同時計測することにより、陽電子の入射やその他の原因から発生する検出器暗電流の効果によるバックグラウンドが低減できた。PAESの画期的な結果の数例⁶⁾⁻¹⁵⁾を紹介しよう。

PAESにおいては、電子や光子励起によるEAESの悩みの種であった二次電子の高いバックグラウンドは除去される。図5は、如実にこの事実を語っている。図5の(a)と(b)はCu(100)面の3 keVの電子によるEAESと、25 eVの陽電子によるPAESの結果である¹⁵⁾。EAESとPAESのデータは、それぞれ、二次電子のピーク値が1となるように規格化されている。Cuの $M_{2,3}VV$ に対応するEAES信号が大きな二

図6 (a) 清浄 Cu(100) 表面, (b) Cs 表面被覆率が 0.3 の Cu(100) 表面, の PAES データ⁷⁾

次電子バックグラウンドの上にわずかに乗っているように見えるのに対して, PAES 信号は, はっきりと分離して観測できる。(c)と(d)は, EAES, PAESをそれぞれ 14.7 倍拡大して示した。(d)の PAES のデータでは, 式(2)で議論されたとおり, $E_k \sim 25$ eV 付近から二次電子の励起が始まっている。二次電子のバックグラウンドが Cu の $M_{2,3}VV$ オージェ・ピークまで広がっていないことを確かめるために, Cu 表面に Cs を蒸着した試料での実験がなされた^{10), 15)}。Cu 上の Cs は, 表面状態陽電子の存在を不安定にし, 室温においても, ポジトロニウム (Ps) としての真空中への脱離を促進することが知られている。図6に示すように, Cs の表面被覆率を 0.3 とすると, PAES の信号は完全に消失する。二次電子のバックグラウンドは E_k 以上ではほとんど存在せず, Cu のオージェ・ピーク領域では皆無に近い。

Weiss らは, E_k よりも高いエネルギー領域でのバックグラウンドへの寄与として次の三つの項を考えた。① R_A' : 結合エネルギーの大きな準位が関与する別のオージェ電子の非弾性散乱によるもの, ② R_T : γ 線により発生した二次電子, ③ R_{dark} : 検出器の暗電流によるもの, の三

図7 バックグラウンド補正後の EAES データ (実線) と PAES データの比較⁷⁾

つである。①の R_A' については, PAES は EAES よりも影響が小さい。EAES では, 励起される領域が表面下の数百原子層に及ぶので深い位置で発生したオージェ電子の非弾性散乱が起こり易いのに対して, PAES ではオージェ電子の発生は表面第一層でのみ起こるので, 非弾性散乱の影響はきわめて小さい。また, PAES では, 結合エネルギーの大きな深い準位の電子との陽電子消滅は起こりにくいことも, この影響が小さいことの原因である¹¹⁾。 R_T , R_{dark} の効果は, 図6(b)のスペクトルのバックグラウンドから非常に小さいことがわかる。Cu-Cs 試料での $M_{2,3}VV$ オージェピーク領域の値をバックグラウンドとすると, 清浄 Cu 表面でのオージェピーク強度の約 1 % である。

PAES の測定結果の重要性は, 従来の EAES におけるバックグラウンドの差し引きに誤りがあることを指摘できた点にもある。EAES におけるバックグラウンドの差し引きは, ピークの高エネルギー側と低エネルギー側が対称的になるような, ガウス関数のパラメータ・フィッティングにより行われてきた。図7は, 文献16に発表されているバックグラウンド補正後の EAES ピーク (実線) と PAES の生データとの比較を示している⁷⁾。注目すべきは, PAES スペクトルの低エネルギー側がゼロとならないことである。低エネルギー側は, 前述した R_A' の

ような他のオージェ電子からの寄与ではなく、オージェピークそれ自身に含まれる内因性のものであると断定できる。これは、オージェ過程の終状態のシェイクアップおよびシェイクオフ効果によるものと断定できる。したがって、PAESでバックグラウンドを低減したことにより、従来のEAESでのバックグラウンドの取扱いが修正されるのみならず、原子のシェイクアップおよびシェイクオフ効果の格好の研究手段となることが示された。

前節では、PAESはオージェ電子分光のバックグラウンドに関する諸問題の解決の糸口となることを述べたが、PAESの重要な点は、S/N比が高いのでEAESに比べて、約千分の一の電荷量で測定が可能なことである。すなわち、電流を同じとすると、測定時間は千分の一、測定時間を同じとすると、電流は千分の一で充分である。EAESが数keVの電子を利用し、PAESでは数10eVの陽電子を利用することを合わせ考えると、PAESの測定で対象試料に付加する粒子照射効果は、EAESに比べて5桁も小さくて済む。測定に必要な電荷量およびエネルギーの低減の効果により、PAESでは本質的に非破壊測定が可能となり、EAESでは不可能であった緩く表面に結合した吸着原子の分析や、帯電に敏感な絶縁物質試料表面の分析が可能となる。現在利用されている研究室レベルでの低速/単色陽電子ビームの電流量は、数フェムトアンペア程度であるが、高強度の陽電子線の発生および高効率の低速/単色陽電子変換法の開発が同時進行しているので¹⁷⁾⁻²¹⁾、きわめて近い時期に数ピコアンペアを乗り越えて数ナノアンペアの陽電子ビームの利用が予想される。今後、PAESがオージェ電子分光による元素分析の主流となると著者は考えている。

PAESにより表面第一層のみの元素分析が可能であることは、Mehlら¹⁰⁾により報告された一連の実験から明らかである。図8には、CuのPAES強度を硫黄の表面被覆率の関数として示している⁷⁾。硫黄の表面被覆率の増加とともに、硫黄のオージェ強度が増加し、Cuの強度が減少している。注目すべきことは、硫黄の被覆率

図8 PAESスペクトルの硫黄表面被覆率依存性⁷⁾

図9 (a) 清浄 Cu 表面と0.5原子層の硫黄を被覆した Cu 表面での陽電子波動関数の<001>方向への変化, (b) 陽電子密度の空間分布¹¹⁾

が0.5程度であっても、CuのPAES強度が4分の1以下に低減していることである。EAESでは、Cuからのオージェ電子の77%が、第一層の硫黄原子からなんらの散乱も受けずに表面から飛び出すことが知られている。

このCuからのオージェ電子の異常な減少は、表面での硫黄の存在が陽電子の波動関数を表面から外に押し出し、表面のCu原子と陽電子の

重なりが減少することによるものと考えられた¹⁰⁾。この考えは、図9に示す陽電子波動関数の理論計算¹¹⁾によっても支持されている。図9には、清浄 Cu 表面と 0.5 原子層の硫黄被覆された Cu 表面での陽電子波動関数の $\langle 001 \rangle$ 方向への変化(a)およびその空間分布の等高線図(b)が示されている。硫黄が表面を被覆すると、陽電子の波動関数が表面から外へ押し出され、Cu の内殻電子との重なりが減少することが、理論的に予測される。この実験と理論の対応は、PAES が表面第一層にきわめて限定的な情報を与えると同時に、表面第一層での陽電子の挙動を調べる有効な手段となり得ることを保証している。PAES 強度の温度依存性を調べることで、固体表面でのポジトロニウム (Ps) 形成率の変化が調べられつつある^{7), 22)}。PAES の測定結果が蓄積されるに伴い、これが表面第一層の元素分析のみならず、従来の EAES のデータのみから構築されてきたオージェ電子放出過程の基本的な理解にインパクトを与えるものであることが、認識されつつある。

3. 陽電子イオン化質量分析

陽電子と物質の相互作用は、放射線化学の観点からも、さまざまに研究が進められてきている²³⁾⁻²⁵⁾。陽電子と物質の相互作用の完全な理解のためには、その基礎となる陽電子と分子との相互作用の理解が出発点の一つとなるが、未解明の問題が多く残っている。とくに、陽電子と相互作用した分子の終状態、もっと限定すれば陽電子が分子中の電子と消滅した後生成されるイオンについての研究は、まったくなされていない。

陽電子と気相の原子・分子との相互作用は、これまで、気体中の陽電子寿命測定と陽電子の全吸収断面積測定の二つの手段によって研究されてきた。前者では消滅 γ 線を、後者では散乱過程を逃れた陽電子を検出している。前者は 10^5 Pa 程度、後者は 1 Pa 以下の気体を対象としてきた。この二つの実験条件の大きな違いにもかかわらず、こ

の相補的な方法は、陽電子と原子・分子の相互作用の理解を推進し、さまざまな原子・分子のイオン化機構が提案されてきた。最近、米国のオークリッジ国立研究所のグループは、電子ライナックからの高強度陽電子パルスの利用により、陽電子と分子の終状態であるイオン種そのものを分析することに成功し^{4), 5), 26), 27)}、相互作用の終状態の検出も可能になってきた。

オークリッジ国立研究所の低速陽電子施設は、中性子の発生用に設計されたオークリッジ電子線形加速器 (ORELA) を利用している。中性子発生と同時に発生した制動放射 γ 線が中性子発生用のタンタル・ターゲットを通過して、10 MeV 以下のエネルギーの γ 線が前方に散乱されるとき、この γ 線に対向して十分に焼鈍されたタングステンを配置すると高強度低速陽電子線が得られる。タングステンは陽電子-電子対の生成と陽電子の減速の役割をする。ライナックは 400 Hz でパルス運転されるので、発生した陽電子もパルスとなる。陽電子の発生中は、タングステン減速材およびその周辺の真空チューブを -3 kV に保持しておき、発生後の数 ns 後にこれを接地電位に戻す。この操作により、3 keV の単色陽電子線が得られる。これを図9の陽電子-気体分子反応チャンバーに導いた。反応チャンバーの陽電子入射部には、 $0.1 \mu\text{m}$ のタングステン単結晶薄膜²⁸⁾ からなる透過型陽電子減速材が配置され、 $0-3$ eV の低速陽電子が反応系に供給されるようになってい

図10 陽電子イオン化質量分析に用いられた TOF 装置²⁶⁾

表1 陽電子と分子との間の相互作用の分類

陽電子エネルギー (E)	起こりうるイオン化機構
$E \leq \text{熱エネルギー} (kT)$	直接消滅, 陽電子捕獲
$kT < E < \text{Ore ギャップ}$	陽電子捕獲, 分子解離を伴う陽電子捕獲
$\text{Ore ギャップ} < E < \text{イオン化ポテンシャル}$	Ps 形成, 分子解離を伴う陽電子捕獲
$\text{イオン化ポテンシャル} \leq E$	衝撃イオン化

る。3 keV の単色陽電子は、1 パルスあたり 10^4 個供給され、0–3 eV の低速陽電子は100–200 個供給される。低速陽電子の1秒あたりの個数は 10^5 個のオーダーである。図10の陽電子–気体分子反応チャンバーは、磁場と電場によるペニング・トラップ²⁹⁾を構成し、1 ms 以上の蓄積寿命を有している。この間に気体分子と相互作用して生じたイオン種を、図9のイオングリッド1および2にパルス電圧を与え、これをスタート信号とし、チャンネルプレート検出器2でのイオンの検出信号をストップ信号とする、飛行時間計測を行うことにより質量分析した。飛行時間は1チャンネルあたり 50 ns の分解能で 500 チャンネルに分割して計測された。

陽電子と分子との間で起こるであろうイオン化機構は、表1にまとめられているように、陽電子エネルギーとの関連で種々の過程が起こりうる。つぎにそれぞれの過程を列挙し、実験との比較を紹介する。

(1) 衝撃イオン化：この機構は、次式で表される。

この過程は、陽電子の運動エネルギーが数十 eV 以上で起こり、叩き出された電子の運動エネルギーは数 eV 以上となる。電子による衝撃イオン化³⁰⁾とまったく同じ機構であり、高速の陽電子の通過により分子の周りの電場が急変し、電子励起の結果として Franck-Condon 遷移により電子が叩き出される。

(2) ポジトロニウム (Ps) 形成を経由するイオン化：この過程は、中間状態として Ps が形成され、最終的にイオンと γ 線が放出され、次式で表される。

Ps がイオンに付着するかどうかは、Ps 形成による結合エネルギーの利得と Ps–イオン間の親和力の釣合いで決まる。

(3) 陽電子捕獲機構 (a) 結合状態形成：電子捕獲と類似した機構で、次式で表される。

図11 (a) 70 keV の電子, (b) 2.7 keV の電子, (c) 3 keV の陽電子によるトルエン中でのイオン化質量分析⁵⁾

この反応は Ps 形成のしきい値以下のエネルギーで起こりうる。Schrader らは、分子によっては陽電子との親和力が正のものがあることを予測した³¹⁾。(b) 陽電子共鳴：分子の親和力が陽

図12 Ps 形成条件下でのトルエン中の陽電子イオン化質量分析の結果
生成イオン種は1種類のみである

図13 n-ブチルベンゼン中の陽電子イオン化質量分析スペクトルの陽電子エネルギー依存性
(a)Ps形成しきい値以下, (b)Ps形成しきい値以上, のエネルギーの陽電子に対する結果

電子を捕獲するには小さすぎるが、共鳴状態の形成により、陽電子をある一定の時間捕獲する機構である。(c) 直接消滅、等が考えられている。

上に挙げた種々のイオン化過程のどれが実際に起こっているのかの判定は、消滅 γ 線の情報だけでは不可能で、生成イオンの情報が不可欠である。この目的で、陽電子イオン化質量分析の実験が開始された。3 keVの陽電子線を用いたイソブタン(C₄H₁₀)、ドデカン(C₁₂H₂₆)、ベンゼン(C₆H₆)、トルエン(C₇H₈)、SF₆の実験では、図11に典型的に示されるように、2.7 keVおよび70 eVの電子線による実験と良く一致する結果が得られ、衝撃イオン化過程では、陽電子と電子の間にまったく差異のないことがわかった^{5),26)}。図12は、5 eVの陽電子をトルエンに入射させた結果であり、図11の結果と比較すれば明らかなように、Ps 形成により、選択的にただ1種類のイオンのみが生成されていること

図14 陽電子付着反応の存在を示唆する陽電子イオン化質量分析データの一例

図15 陽電子誘起イオン分子反応の一例

がわかる。図13は、*n*-ブチルベンゼンの結果を示している。上図および下図は陽電子エネルギーが、2.7 eV, 7.7 eV に対応している。Ps 形成のしきい値以下のエネルギーでは、ほぼ1種類のイオンしか形成されない(図13の上図)のに対して、しきい値よりも高いエネルギーでは、陽電子衝撃による他のイオン種の形成が見られる。図14の上図および下図は、陽電子エネルギーが0-4.7 eV, 0.5 eV以下の結果であり、統計精度の点から結論は今後待つことになろうが、大きな差異が見られ、陽電子付着効果の詳細の解明の糸口となることを予想させる。陽電子ペニング・トラップ中での分子のイオン化の研究の過程で、イオン-分子間反応も観測されている。図15は、トルエンと*t*-ブチルアルコールの混合ガス中に8 eVの陽電子を入射させたときの結果である。 $(\text{CH}_3)_2\text{COH}^+$ イオンがトルエンと反応し、フェニルイオンを形成させたことが観測される。この他に、わずかの量の陽電子の照射によりプラスミドDNAの性質が変化することも観測されており、陽電子によるイオン化機構の研究は、緒に付いたばかりであるが、陽電子を利用した研究の新しい分野の創設を想起させる。

4. ま と め

陽電子を低速化かつ単色化することにより、陽電子と物質の相互作用の結果としての二次生成物(本稿では、陽電子消滅誘起オージェ電子、陽電子誘起イオンを取りあげた)を計測することにより、まったく新しいタイプの物質情報が得られつつあることを紹介した。従来の陽電子

利用は、消滅現象に由来する γ 線の計測が主流であったが、漸く、電子の利用と同等なまでの利用法に転じつつあることを強調しておきたい。今後2, 3年間に予想される飛躍的な発展に、是非注目していただきたい。

文 献

- 1) Weiss, A. H. and Canter, K. F.: "Postron Anihilation", (Coleman, P. G., Sharama, S. C. and Diana, L. M. eds.), p. 162, North-Holland Pub., Amsterdam (1982)
- 2) Frieze, W. E., Gidley, D. W. and Lynn, K. G.: *Phys. Rev.* **B 31**, 5628 (1985)
- 3) Weiss, A., Mayer, R., Jibaly, M., Lei, C., Mehl, D. and Lynn, K. G.: *Phys. Rev. Lett.*, **61**, 2245 (1988)
- 4) Donohue, D. L., Hulet, L. D. Jr., McLucky, S. A., Glish, G. L. and McKown, H. S.: *Int. J. Mass Spectrom. Ion Processes*, **97**, 227 (1990)
- 5) McLucky, S. A., Glish, G. L., Donohue, D. L. and Hulet, L. D. Jr.: *ibid.*, **97**, 237 (1990)
- 6) Lei, C., Mehl, D., Köymen, A. R., Gotwald, F., Jibaly, M. and Weiss, A.: *Rev. Sci. Instrum.*, **60**, 3656 (1989)
- 7) Weiss, A.: AIP Conference Proceedings, No. 218, 61 (1991)
- 8) Weiss, A.: 第5回低速陽電子ワークショップ(Jackson Hole, USA, 1992)での発表。Proc. SLOPOS-5 (American Institute of Physics)中に印刷中。
- 9) Gullikson, E. M., Mills, A. P. Jr., Crane, W. S. and Brown, B. L.: *Phys. Rev.*, **B 32**, 5484 (1985)
- 10) Mehl, D., Köymen, A. R., Jensen, K. O., Gotwald, F. and Weiss, A.: *ibid.*, **B 41**, 799 (1990)
- 11) Jensen, K. O. and Weiss, A.: *ibid.*, **B 41**, 3928 (1990)
- 12) Mayer, R., Schwab, A. and Weiss, A.: *ibid.*, **42**, 1881 (1990)
- 13) Weiss, A., Mehl, D., Köymen, A. R., Lee, K. H. and Lei, C.: *J. Vac. Sci. Technol.*, **A 8**, 2517 (1990)

- 14) Köymen, A. R., Lee, K. H., Mehl, D. and Weiss, A.: *Phys. Rev. Lett.*, **68**, 2378 (1992)
 - 15) Lee, K. H., Köymen, A. R., Mehl, D., Jensen, K. O. and Weiss, A.: *Surface Science*, **264**, 127 (1992)
 - 16) Madden, H. H., Zehner, D. M. and Noonan, J. R.: *Phys. Rev.*, **B17**, 3074 (1978)
 - 17) 谷川庄一郎: 数理科学, **320**, 68 (1990)
 - 18) 谷川庄一郎: 静電気学会誌, **15**, 252 (1991)
 - 19) 富増多喜夫, 田中隆一, 谷川庄一郎, 小無健司, 水本元治, 山崎鉄夫: 日本原子力学会誌, **33**, 1016 (1991)
 - 20) 谷川庄一郎: 分光研究, **41**, 229 (1992)
 - 21) 谷川庄一郎, 上殿明良, 鈴木良一: *Radioisotopes*, **41**, 536 (1992)
 - 22) Soininen, E., Schwab, A. and Lynn, K. G.: AIP Conference Proceedings, No. 218, 75 (1991)
 - 23) Schrader, D. M. and Jean, Y. C. (Eds.): "Positron and Positronium Chemistry", Elsevier Science Pub., Amsterdam (1988)
 - 24) Ache, H. J. (Ed.): "Positronium and Muonium Chemistry", ACS Advances in Chemistry Series No. 175, American Chemical Society, Washington (1979)
 - 25) Wade, A. P. Jr., Crane, W. S. and Canter, K. F. (Eds.): "Positron Studies of Solids, Surfaces and Atoms", World Scientific, Singapore (1986)
 - 26) Glish, G. L., Donohue, D. L., McLuckey, S. A., Eckenrode, B. A. and Hulet, L. D. Jr.: "Positron and Positronium Chemistry", (Jain, Y. C., ed.), p. 158, World Scientific, Singapore (1990)
 - 27) Hulet, L. D. Jr., Donohue, D. L. and Lewis, T. A.: *Rev. Sci. Instrum.*, **62**, 2131 (1991)
 - 28) Jacobsen, F. M., Charlton, M., Chevallier, J., Deutch, B. I., Laricchia, L. and Poulsen, M. R.: "Positron Annihilation", (Dorikens-Vanpraet, L., Dorikens, M. and Segers, D. eds.), p. 597, World Scientific, Singapore (1989)
 - 29) Akahane, T., Chiba, T., Shiotani, N., Tanigawa, S., Mikado, T., Suzuki, R., Chiwaki, M., Yamazaki, T. and Tomimasu, T.: *Appl. Phys.*, **A 51**, 146 (1990)
 - 30) Jackson, J. D.: "Classical Electrodynamics", John Wiley and Sons, New York (1975)
 - 31) Schrader, D. M. and Wang, C. M.: *J. Phys. Chem.*, **80**, 2507 (1976)
-