

解説

金属原子の多重光イオン化 —アルカリ, アルカリ土類, および希土類原子のd電子電離—

小泉 哲夫

立教大学理学部

Multiple Photoionization of Metal Atoms: d-Shell Photoionization of Alkali, Alkaline-Earth, and Rare-Earth Atoms

T. Koizumi

Faculty of Science, Rikkyo University, Nishi-Ikebukuro 3, Toshima-ku, Tokyo 171

Recent experimental studies on multiple photoionization in the nd ($n = 3$ and 4) ionization region ($60 - 280$ eV) of $M = \text{Rb, Sr, Xe, Cs, Ba, Sm, Eu, and Yb}$ atoms are reported. Partial photoion-yield spectra for M^{n+} ($n = 1 - 4$) ions have been measured by using synchrotron radiation as a light source. Main products in Rb, Sr, Xe, Cs, and Ba are M^{2+} and M^{3+} ions due to the creation of a d vacancy. In Sm and Eu a large fraction of M^+ ions are populated via $4d-4f$ resonant excitation and subsequent autoionization to $4f$ ionization continuum. In Yb, a large amount of M^+ ions are populated, but are due to largely to the direct $4f$ ionization. In all of the atoms studied, a considerable amount of M^{4+} ions are observed. This indicates the existence of photoelectron and/or Auger shake-off processes.

1. はじめに

原子が軟X線領域の光を吸収すると、内殻電子の励起またはイオン化が起こって、結果として多価のイオンが生成される。この内殻励起による多重電離は、原子物理の基本的な問題として興味深いだけでなく、高速粒子（光子を含む）と物質の相互作用の理解には欠かせない過程であり、放射線損傷や放射線検出器の基礎過程として重要である。多重電離を研究する目的をまとめると次のようになる。

まず、あるエネルギーの光子が吸収されたとき、どのような価数のイオンが、どの程度の確率でできるか知りたい。これが一番基本的な情報である。次には、そのような多価イオンがどのような機構でできるかを知りたい。光の吸収は一度には一個の電子によってしか起こらないので、一回の衝突では一個の電子が状態を変えるだけである。（光の強度が極端に強い場合はここでは取り上げない）。一度に2個以上の電子が放出される多重電離がなぜ起こるかが興味の対象となる。

多重電離は多数の電子が同時に関与する多電子過程の一種である。そのため電子相関などの多体効果が重要な役割を演じる。ここで問題となる電子相関には、標的原子内の電子がもともと持っている定常状態における相関の他に、放出される電子と残される電子、放出電子間の相関などがある。これらの電子相関の強弱により、生成されるイオンの価数分布は大きな影響を受ける。多重電離の研究により、電子相関効果について有力な情報が得られる。

内殻励起による多重電離過程の研究は、従来も電子線や高速イオンを用いてある程度は行われていたが、軟X線領域における連続光源としてシンクロトロン放射光が利用できるようになって飛躍的に発展した。多重電離の実験的研究には次のような手法がある。

- a) 生成イオンの価数分布測定,
- b) 放出電子のエネルギー測定, 角分布測定,
- c) 蛍光スペクトル測定,
- d) 電子-電子, 電子-イオンなどの各種放出粒子の同時測定。

a) の生成イオンの測定では光が吸収されたときどんな価数のイオンが、どの程度の確率でできるかという情報が直接に得られる。また生成イオンの収集効率を高くするのが容易なので、かなり感度良く測ることができる。しかし、生成イオンは多重電離過程の最終生成物なので、それだけ見ていたのでは途中で何が起こったかを詳細に知ることはできない。途中の過程を知るには、b) の放出電子スペクトルの測定が有力である。放出電子スペクトルを得るには、ある角度に出てきた、ある特定のエネルギーを持っている電子だけを検出することになるので、イオンの場合と比べてはるかに少ない信号を捕まえないと行かない。そのためには、強い強度の光源、大量かつ安定な標的が必要となる。また多重電離が起こると、電子相関効果によって連続的に分布する低エネルギーの電子がかなり生成される。このような低エネルギー

電子を定量的にきちんと測定することはかなり難しい。また当然ながら最終的な価数分布の情報を得ることができない。c) の蛍光測定は、重い原子の内殻でないとき蛍光収量は小さいので測定が困難である。

もちろん、a), b), c) の測定は相補的なもので、全部の測定を行うのが理想的である。さらに多価イオンの生成機構を一層詳細に研究するには、d) の様な同時計測実験を行う必要がある。今後の研究はこのような方向に進むだろう。現に、しきい電子と光イオンや、Auger電子と光イオンの同時計測測定が盛んに行われている¹⁾。しかしながら、全ての原子において系統だった測定が行われているわけではない。むしろ希ガス原子以外では余り系統だった研究は行われていないといつてよい²⁾。これはひとえに標的原子を大量かつ安定に作るのが困難なためである。

アルカリおよびアルカリ土類原子は希ガスの閉殻構造の外側に1個または2個のs電子がついた電子配置を持っている。多重電離の詳細は電子構造によって大きく変わる可能性があるため、これらの原子の多重電離を研究し、希ガス原子の場合と比較することによって、多重電離の機構を系統的に調べることができる。我々の研究グループでは、KEKのフォトンファクトリーの放射光を用いて、生成イオンを測定する方法でアルカリおよびアルカリ土類原子を中心に多重電離過程について研究してきた³⁻¹⁰⁾。ここでは特にd電子を光励起または光電離した場合の結果について紹介する。さらに4f殻を持つランタニド希土類原子についての結果についてもあわせて紹介する¹¹⁾。分子を軟X線励起した場合については佐藤らの解説があるので参照して頂きたい^{12, 13)}。

次章で我々の測定方法を簡単に述べ、§3でRb・Sr: 3d励起, Cs・Ba: 4d励起の実験結果の概略を紹介する。§4, 5では, Sm, Eu, Ybの4d励起の結果を述べ, Cs・Baの場合とあわせて、原子番号Zによって多重電離過程がどのように変化

するか述べる。

2. 実験方法

我々の実験には図1に示す飛行時間型(TOF)質量分析計を用いた^{3, 14)}。単色化した軟X線領域のシンクロトロン放射光をTOF質量分析計のイオン化室の中央に集光する。標的原子はヒーターで加熱した炉から原子ビームとして軟X線ビームと直角に導入する。生成したイオンは原子ビームと軟X線ビームに垂直な方向に加速して、マイクロチャンネルプレート(MCP)で検出する。

イオンの価数分布測定には、パルス状の加速電圧をイオンリペラーに印加してイオンを加速し、飛行時間を測定する方法を用いた。軟X線の波長を掃引して各価数のイオンのスペクトルを得た。炉の温度はたとえばCsで約185°C, Baで約800°Cで、これは約 5×10^{-2} torrの蒸気圧に相当する温度である。

本稿で述べる実験は、KEKフォトンファクトリーのシンクロトロン放射光をグラスホッパー分光器で単色化するBL-11Aで行った。

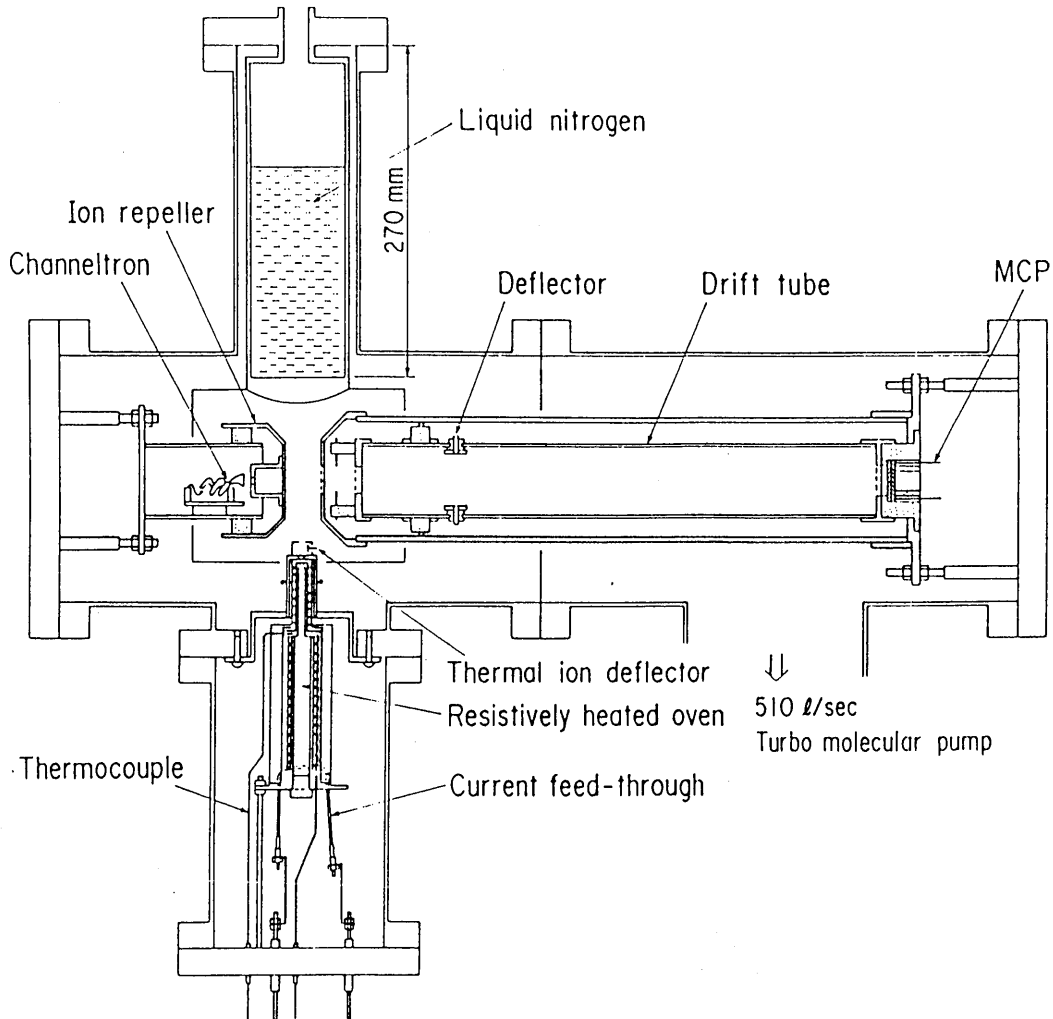
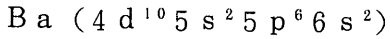
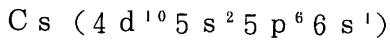
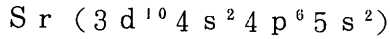
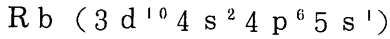


Fig. 1 Schematic drawing of the TOF mass spectrometer and the atomic beam source.

3. アルカリ, アルカリ土類原子の d 電子励起

3-1. 全イオン収量スペクトル

Rb, Sr, Cs, Baはそれぞれ次のような電子配置を持っている。



今この3dまたは4d電子を光で励起する。d電

子を励起した場合に生成されるイオンの総数を測定すれば全イオン収量スペクトルが得られる。全イオン収量スペクトルは、光の吸収スペクトルに対応するものである。まず始めに全イオン収量スペクトルを示し、d電子励起の特徴を見てみよう。図2にRb, Sr: 3d励起¹⁰⁾, 図3にCs, Ba: 4d

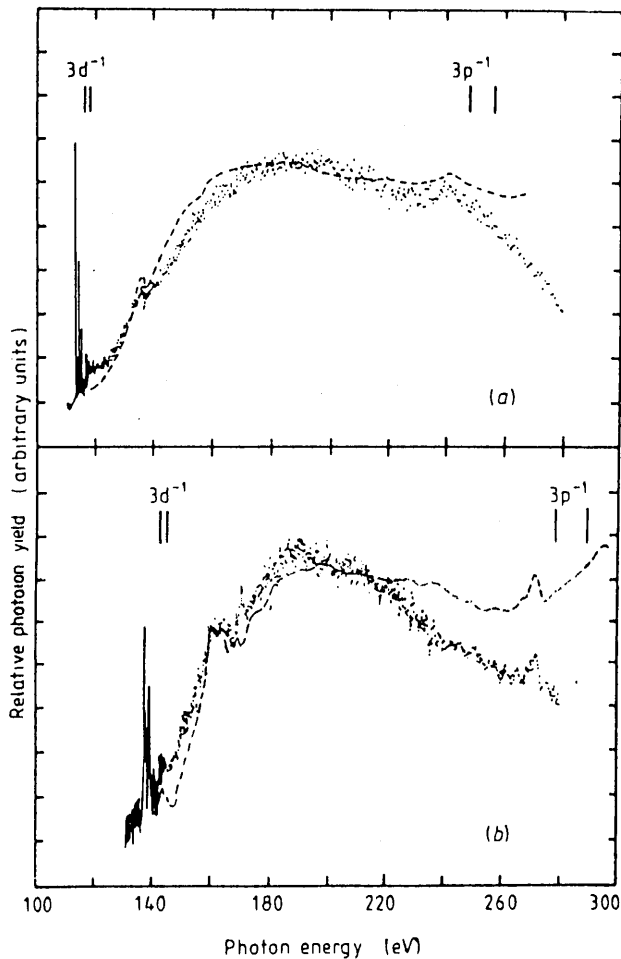


Fig. 2 Comparison of the total photoion yield spectrum with the photoabsorption spectrum (broken curve) a)The Rb spectrum compared with the absorption spectrum (Ref. 15). b)The Sr spectrum compared with the absorption spectrum (Ref.16). (Ref.10)

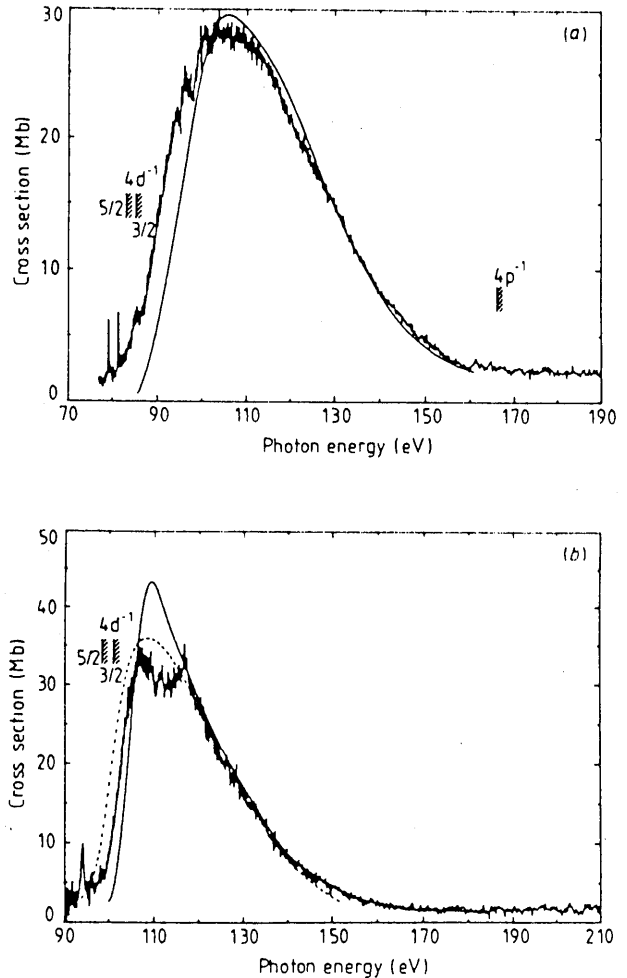


Fig. 3 Comparison of the total photoion yield spectrum with the absorption spectra. a) The Cs spectrum compared with the 4d absorption spectrum(full curve) calculated by Amusia et al. (Ref.17). b)The Ba spectrum compared with the 4d absorption spectrum(full curve) calculated by Amusia et al. (Ref.17) and the total absorption spectrum (broken line) calculated by Zangwill and Soven(Ref.18). (Ref. 9).

励起⁹⁾の場合の全イオン収量スペクトルを示す。図2にはRb, Srの吸収スペクトルを比較のためにいれてある^{15, 16)}。図3ではCs, Baの4d吸収の計算値^{17, 18)}も示した。我々の測定は絶対測定ではないので、図3の断面積の絶対値は我々のデータを計算値に規格化して得たものである。

4つの試料に共通して現れるd電子励起の特徴は次のようなものである。

a) d電子の電離しきい値より下に $nd - n'p$ 遷移による鋭い共鳴ピークが存在する。

b) 電離しきい値より高いエネルギー領域に幅の広い大きな“共鳴”ピークがある。

この他にも、電離しきい値より10-20eVエネルギーの高いところに2電子励起による構造、3p, 4p電子の励起による構造なども観測される。

b)の様なピークはnd準位からf対称性を持つ連

続状態への励起($nd \rightarrow \epsilon f$)に起因するシェイプ・レゾナンスによるものである¹⁹⁾。f対称性を持つ電子は角運動量が大きいため、原子核との相互作用ポテンシャルに遠心力障壁が存在する。そのため ϵf 電子の波動関数は電子のエネルギーが遠心力障壁を越えるぐらいにならないと原子核の近くまで入り込めず、d電子の波動関数と重ならないので $nd \rightarrow \epsilon f$ の遷移は起こらない。 $nd \rightarrow \epsilon f$ 励起の極大値が電離しきい値のかなり上になるのはこの遠心力障壁のためである。このようなシェイプ・レゾナンスピークを持っているのが、d電子励起の大きな特徴である。

3-2. イオンの価数分布

図4, 5にそれぞれのイオンのスペクトルを示す^{9, 10)}。4つの原子とも1価イオンは収量も少

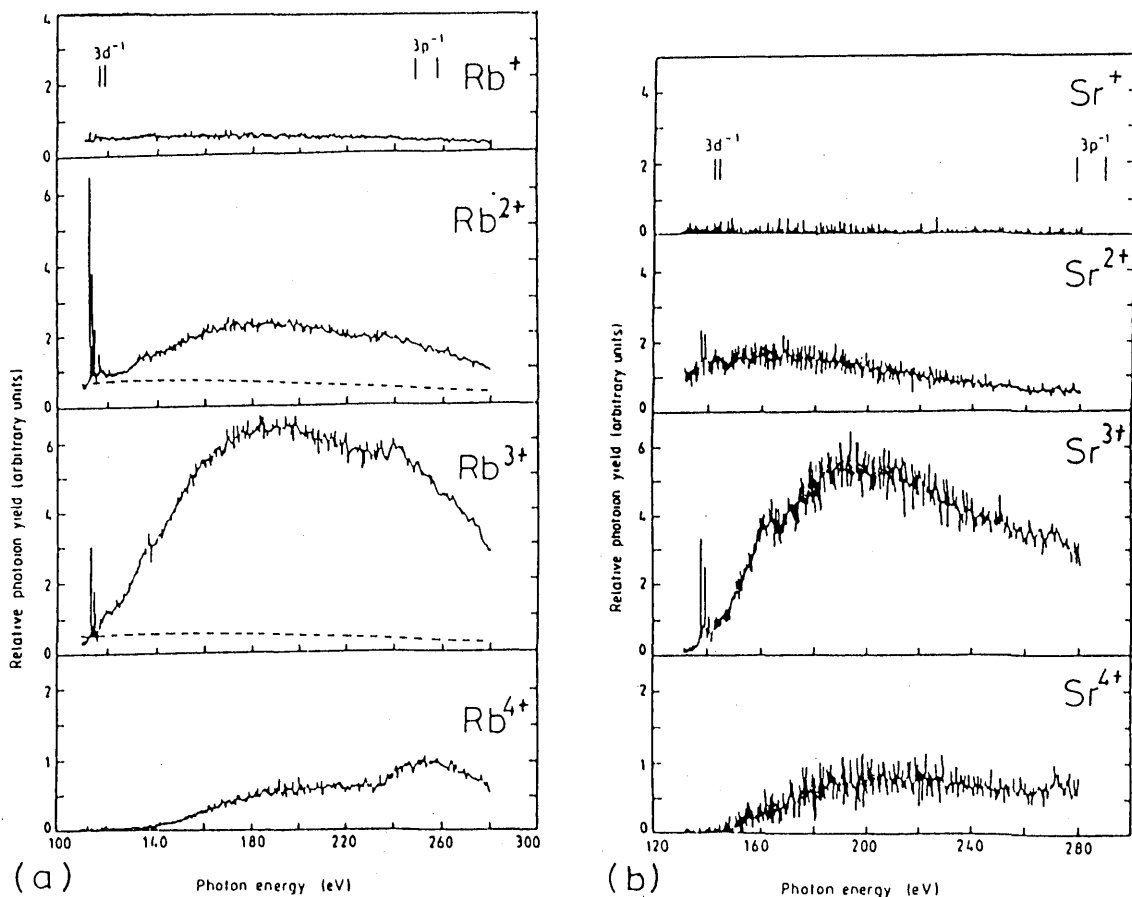


Fig. 4 Partial photoion yields for (a)Rb and (b)Sr. (Ref.10)

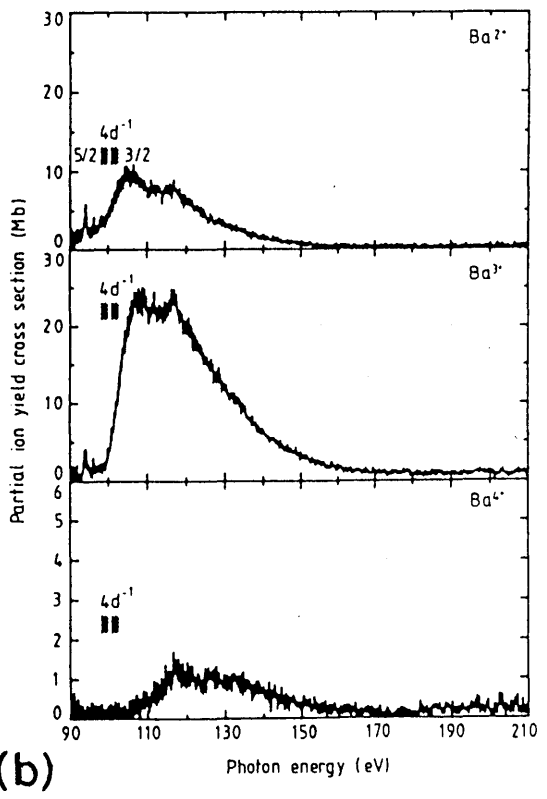
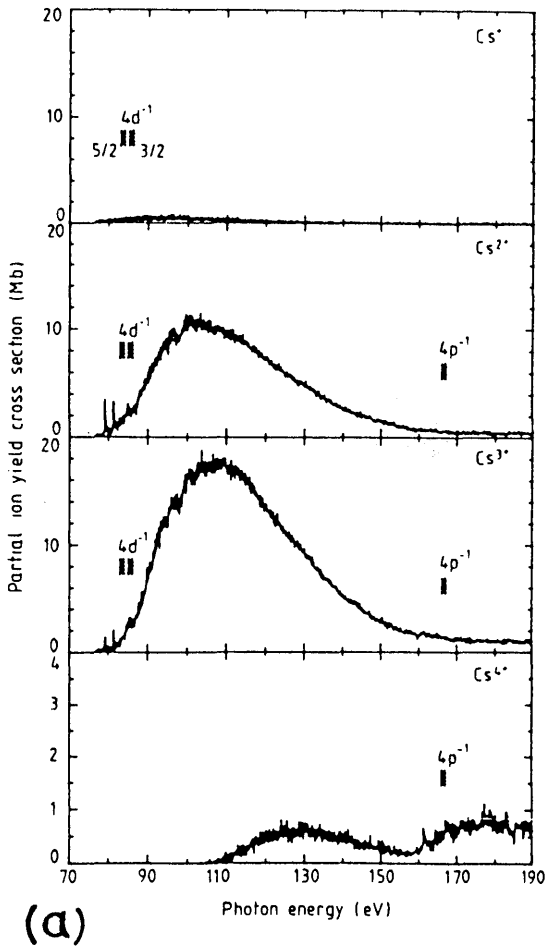
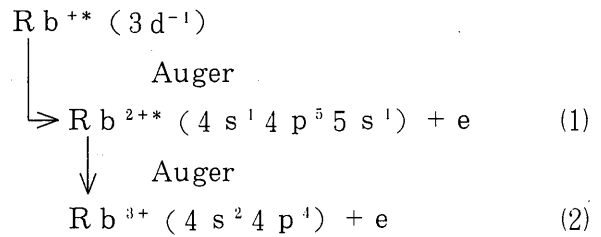


Fig. 5 Partial photoion yields for (a)Cs and (b) Ba. (Ref.9)

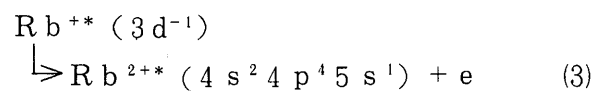
なく、d電子励起による構造を示さない。(Ba⁺はほとんど生成されないので図に示していない)。このことは、1価イオンは外殻電子の直接電離によってのみ生成され、d電子を励起した場合には、多重電離が起こることを示している。どの場合も電離しきい値より上ではM³⁺イオンの収量が最も多く、M²⁺イオンがそれに次ぐ。4価イオンも観測され特徴ある構造を示している。

ではこれらの多価イオンはどのような機構で生成されるのだろうか。これを考えるには多価イオンのエネルギー準位が大変役に立つ。電子衝撃または光電離でd電子を電離したときのオージェ電子の測定から、2価イオンの励起状態の準位が解る²⁰⁾。Rb, Srの例を図6(a),(b)に示す。この図に基づいて多価イオンの生成過程について考えてみる。Cs, Baも同様の議論ができる。

まず光電離でM⁺(3d⁻¹)ができる(図中のA₁)。このM⁺イオンはオージェ過程でM²⁺イオンになる(B₁)。これらオージェ過程で作られたM²⁺イオンは通常励起状態にある。もしこの励起状態が、3重電離(M→M³⁺)のしきい値より高いエネルギーをもっていれば、さらにオージェ崩壊をして3価イオンが生成される(C₁)。たとえばRbでは



というように、オージェ過程が2回起こることによって3価イオンが生成される。最初のオージェ過程で(1)のかわりに



が起こると, Rb^{2+*} ($4s^2 4p^4 5s^1$) は Rb^{3+} の基底状態よりエネルギー的に下にあるので3価イオンはできずに2価イオンで止まってしまう。このようにオージェ過程による電子放出の途中の道筋によって3価イオンができたりできなかつたりするが, その道筋は原子の電子構造に敏感に依

存する。

図4, 5を見ると, 3価イオンの2価イオンに対する比 M^{3+}/M^{2+} は Rb より Sr のほうが, また Cs より Ba のほうが大きくなっている。一番外殻の s 電子が一つ余分についているだけで大きな差が現れる。これは上述のオージェ過程の道筋の違い

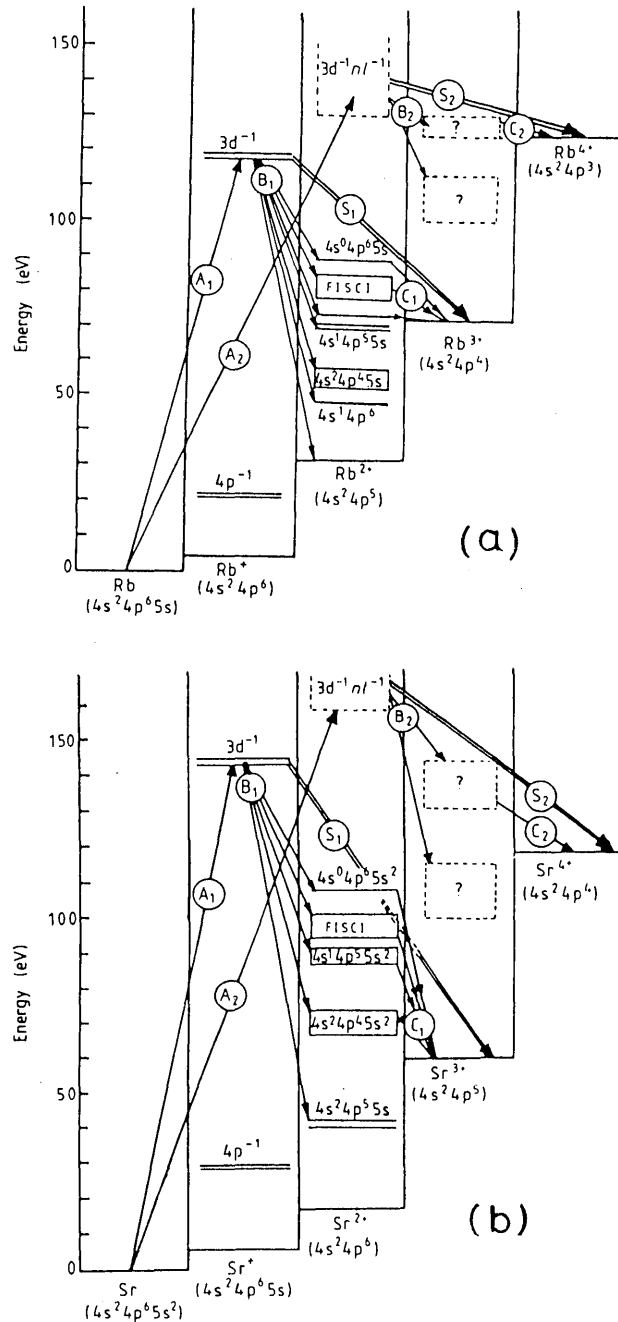


Fig. 6 The energy level diagrams of atom and its ions relevant to the analysis of multiple ionization; (a) Rb, (b) Sr. The main decay processed are indicate in the figures.

によるわけである。特に今の場合、図6から解るようにSrはs電子が一つ増えたため3重電離のしきい値がRbに比べてかなり下がっていることが主な原因のようである(CsとBaでも同様)。

オージェ電子のスペクトル測定から、 M^{2+} (nd^{-1}) 状態からオージェ過程を経て M^{2+*} のどの状態がどのくらいの確率でできるかが解っている²⁰⁾。いま3重電離しきい値よりエネルギー的に上にある M^{2+*} はすべて3価イオンになると仮定すれば、 M^{3+}/M^{2+} の値を予想できる。このようにして予想した M^{3+}/M^{2+} の値を今回得られた実験値と比較してみると、4つの原子とも実験値の方が大きい。この予想値は上述のような仮定をしているので、 M^{3+}/M^{2+} の上限値を与えると考えられるのに、実験値はそれより大きくである。これを説明するのに、電子相関によるシェイク過程が考えられる²¹⁾。シェイク過程には大きく分けて次の二つがある。

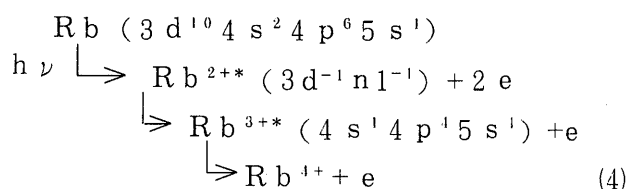
1) d電子が光電離するときに、他の外殻電子も同時に励起(シェイク・アップ)または電離(シェイク・オフ: 図6の A_2)する光電子シェイク過程。

2) オージェ電子が放出される際にもう1個の電子を引き連れてでるオージェ・シェイク・オフ過程(図6の S_1, S_2)。

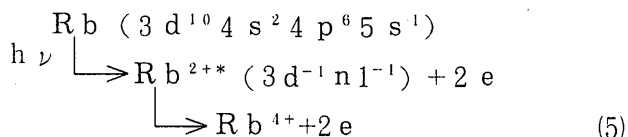
これらのシェイク過程があると3価イオンができやすくなる。

d電子しきい値のすぐ上のエネルギーでは、まだ光電子シェイク過程はエネルギー的に不可能だから、オージェ・シェイク・オフ過程のみ考えればよい。詳しい説明は省くが、 M^{3+}/M^{2+} の実験値と予想値のずれから、 d^{-1} 状態の崩壊過程のうちオージェ・シェイク・オフ過程が起こる確率を見積ることができる。このようにして見積ったオージェ・シェイク・オフの確率は、Rbで0.4-0.5, Csで0.2-0.4となった(Sr, Baでは他の不確定要素が大きくてこのような解析はまだできていない)。

次に光電子シェイク過程について考えてみる。光電子シェイク過程が起こると、3価、4価の高電離イオンができやすくなる。図4, 5のスペクトルから M^{3+}/M^{2+} の測定値は光のエネルギーが高くなると大きくなる傾向にあることが解る。これはエネルギーが高くなると光電子シェイクオフ過程が関与してくるためであろう。特にRb, Cs(おそらくBaも)の場合、4価イオンは、単純な d^{-1} 状態は4重電離しきい値よりエネルギー的に下にあるので、光電子シェイクオフ過程を経なければ生成されない(図6の $A_2 \rightarrow B_2 \rightarrow C_2$ または $A_2 \rightarrow S_2$)。Rbの場合を例にとれば、2段階オージェ過程



または、オージェ・シェイク・オフ過程



で4価イオンは生成される。(4)のような2段階オージェ過程が起こるには中間状態の Rb^{3+*} のエネルギー準位が問題となってくる。しかし現在のところ、多価イオンの励起状態についての情報はほとんどない。Cs, Baについては4重電離しきい値さえ信頼すべきデータはない²²⁾。4価イオン生成の詳細な解析は今後の研究を待たなくてはならない。

さていままでに述べたことを簡単にまとめると次のようになる。

- (1) 2価イオンは主に $M^+(nd^{-1})$ 状態からのオージェ過程で生成される。
- (2) 4価イオンは光電子シェイクオフ状態 M^{2+}

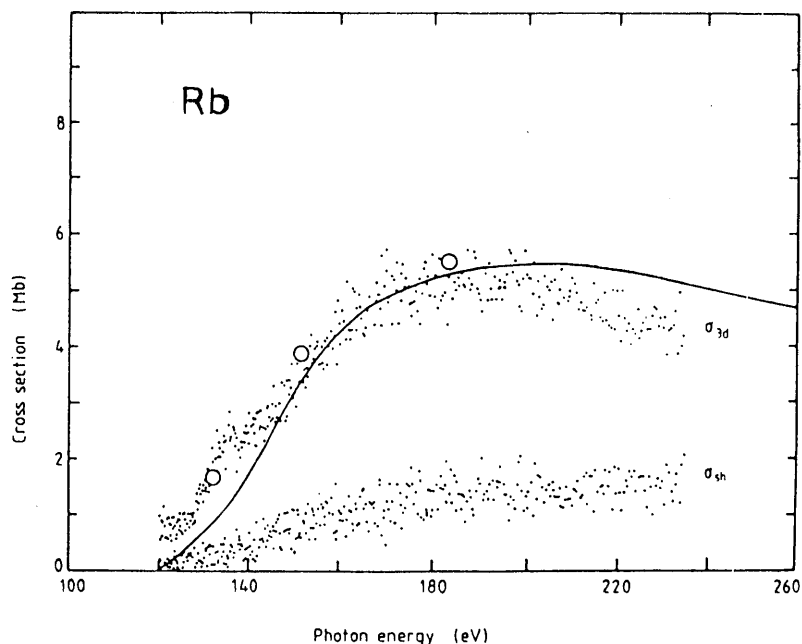


Fig. 7 The partial cross sections for Rb determined in this experiment : σ_{3d} the cross section for the simple 3d photoionization; σ_{sh} the cross section for the shake-off process associated with the 3d photoionization. (Ref. 10)

($nd^{-1}nl^{-1}$) から生成される。

(3) 3価イオンは、 d^{-1} 状態からの2段階オージェ過程またはオージェ・シェイク・オフ過程、および $nd^{-1}nl^{-1}$ 状態からのオージェ過程で生成される。

多価イオンの生成過程を(1), (2), (3)に述べた過程だけに単純化すれば、我々の生成イオンのデータから、 nd 電子のみが光電離される断面積 σ_{nd} と光電子シェイクオフが起きる断面積 σ_{sh} の比を求めることができる。このようにして得られた σ_{sh} の値をRb, Csの場合について図7, 8に示す。絶対値は nd 吸収の計算値^{23, 17)}に規格化して求めた。いままで述べてきたことから、オージェ・シェイク・オフ過程や光電子シェイクオフ過程はかなりの確率で起こっていることが解る。

4. Sm, Eu, Ybの多重光イオン化

Sm, Eu, Ybのランタナイド希土類原子の電子構造はXeの電子配置の外に4f電子と6s電

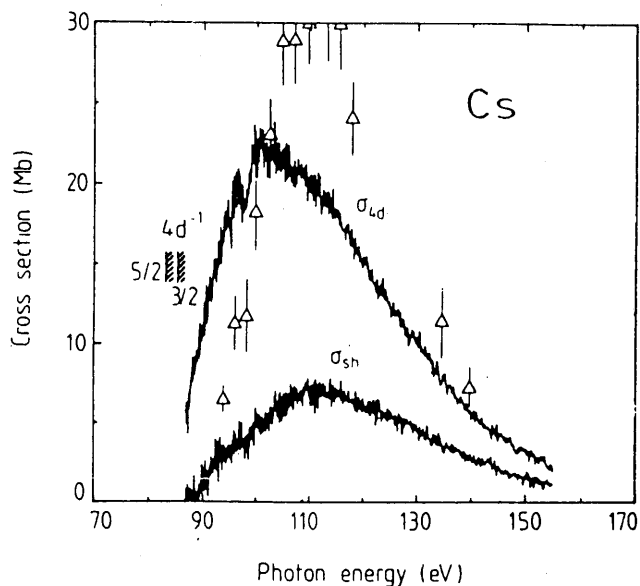
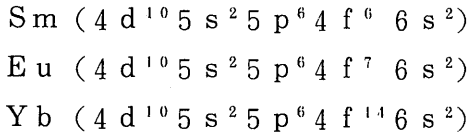


Fig. 8 The partial cross sections for Cs determined in this experiment: σ_{4d} the cross section for the simple 4d photoionization; σ_{sh} the cross section for the shake-off process associated with the 4d photoionization. (Ref. 9)

子がついたもので次のようになっている。



Cs, Baと比べると4f電子を持っている点に特徴がある。これらの原子の4d電子を励起した場合はどのようなイオンが生成されるだろうか。

図9にXe(Z=54)からYb(Z=70)の全イオン

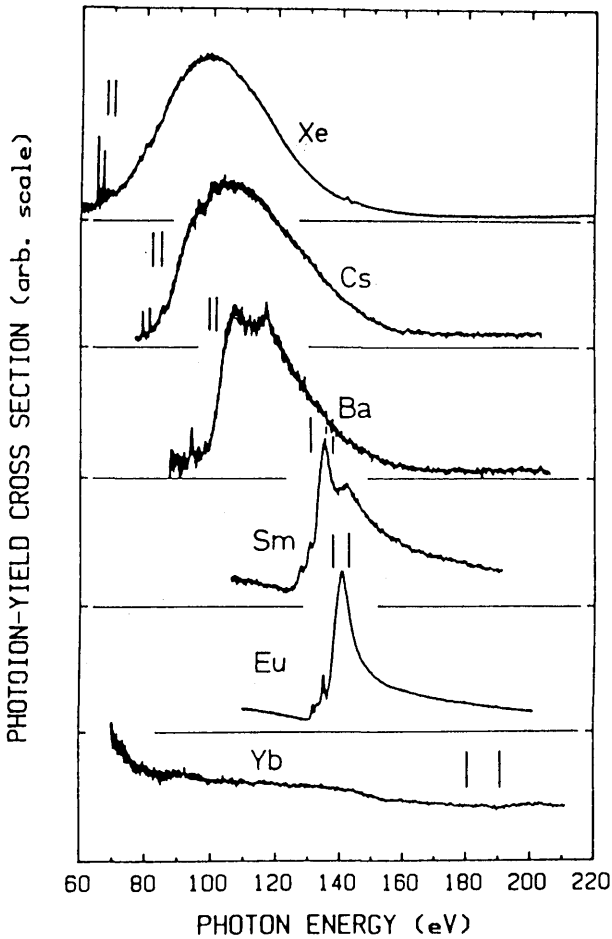
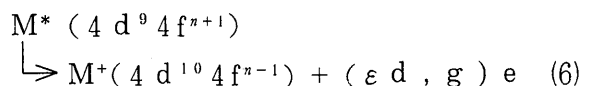


Fig. 9 Total photoion-yield spectra in the 4d ionization region. Each spectrum is the sum of its partial photoion-yield spectra. The vertical scale is arbitrary, and not the same for different elements. The vertical lines in each spectrum indicate the 4d ionization thresholds. (Ref. 11)

収量スペクトルを示す¹¹⁾。Ybを除いて、これらのスペクトルは、4d電離しきい値の下での4d→nl励起による鋭いピークと、それより高いエネルギーに存在する幅の広いピークで特徴づけられる。この巨大なピークの形状と電離しきい値から測ったピークの位置は、明らかに原子番号によって変化している。この変化はf電子の有効ポテンシャルの変化を反映したものである。Xe-Baでは4d-εf遷移によるシェイプ・レゾナンスの特徴を持っているが、希土類原子になると4f電子の束縛状態が作られるようになってくるので、ピークは4d→4f共鳴の特徴を持つようになってくる。Ybでは、4f殻はすべて電子で埋まっているので、このような4d→4f遷移による巨大共鳴ピークは観測されない。

各イオンのスペクトルを見てみよう。図10にXe, Sm, Eu, Ybの各イオンのスペクトルを示す¹¹⁾。1価から4価までのイオンが観測されているが、希土類原子の大きな特徴はM⁺イオンの生成比が非常に大きいことである。これはXeやCs, Baでは4d電子励起は1価イオンの生成にはほとんど寄与せず、主に2価、3価のイオンを生成していたのとは対照的である。4d電子のような内殻を励起して1価イオンしかできないというのは、考えてみれば不思議なことである。この理由はMeyerら²⁴⁾、やBecker²⁵⁾によって次のように説明されている。

原子番号Zが56より大きいランタニド希土類では、4f電子の波動関数はf電子の有効ポテンシャルの内側の谷の部分で大きな値を持つ。このため4d電子の波動関数との重なりが大きい。そこで4d¹⁰4fⁿ→4d⁹4fⁿ⁺¹という遷移が4d電離エネルギー付近で高い確率で起こる。4f電子と4d殻の相互作用は強いので、4d⁹4fⁿ⁺¹という励起状態は、ひとつの4f電子が4d殻を埋めてもうひとつの4f電子が原子から飛び出す



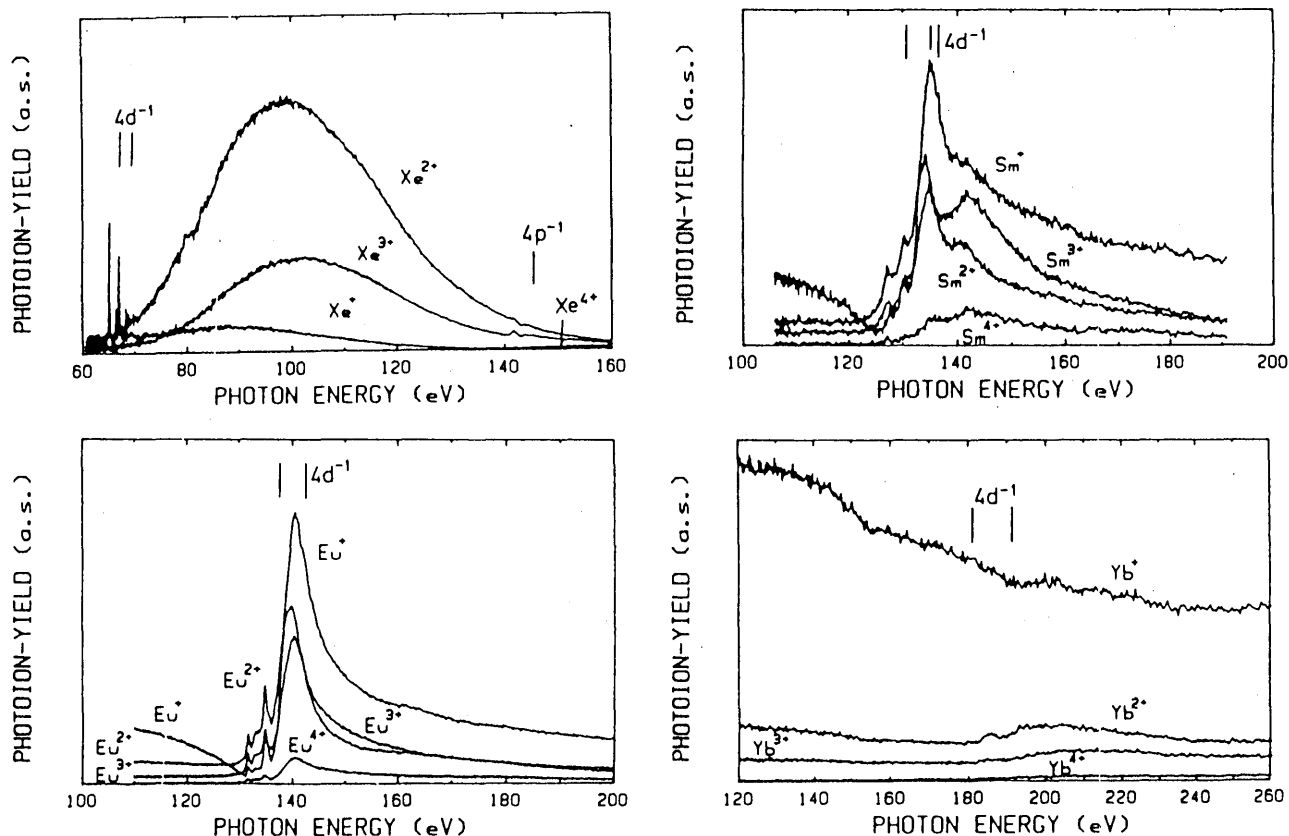
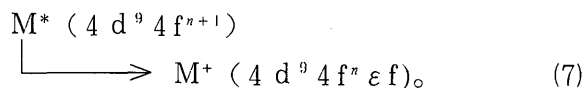


Fig.10 Partial photoion-yield spectra in the 4d ionization region. The vertical scale is arbitrary and is different for different elements, but is the same for ions with different charge of the same element. (Ref. 11)

という自動電離過程が高い確率で起こる。この遷移は結果として1価イオンを生成する。 $4d^9 4f^{n+1}$ 励起状態が崩壊するもう一つのチャンネルは、4d電子の連続状態への放出である。



この過程では4d殻に一つの空孔が残されるので、引き続いて起こる遷移によって多価イオンが生成されると考えられる。

もう一つ希土類原子で特徴的なことは、1価イオンの巨大ピークが非対称なポイトラー・ファノプロファイル²⁶⁾を示すことである(図10の

Sm^+, Eu^+)。このポイトラー・ファノプロファイルは、 $4d^9 4f^{n+1} \rightarrow 4d^{10} 4f^{n-1} (\epsilon d, g)$ という自動電離の過程と、 $4f^n \rightarrow 4f^{n-1} (\epsilon d, g)$ という4f電子の連続状態への直接電離の過程の間に、量子力学的干渉が起こって生じるものである。1価イオンが大量に生成されることと、1価イオンのピークがポイトラー・ファノプロファイルを示すということは、希土類では、 $4d^{10} 4f^n \rightarrow 4d^9 4f^{n+1} \rightarrow 4d^{10} 4f^{n-1} (\epsilon d, g)$ という過程が主に起こっていることを示している。

Ybになると4f殻はすべて埋まっているので、このような4d \rightarrow 4fの遷移は起こらない。それで Yb^{n+} のスペクトルは、4d電離しきい値付近でも顕著なピークを作らない。 Yb^+ イオンはほとんど外殻電子(4f, 5p, 6s)の直接電離で作られる。

5. 価数分布のZ依存性

今まで、アルカリ、アルカリ土類、希土類原子について光電離による多価イオン生成について概説してきた。ここでは、生成イオンの価数分布が原子番号Zによってどの様に変化するか見てみよう。

図11にXe(Z=54)からYb(Z=70)までの価数分布を示す。この価数分布は4d電離しきい値の上20eVのところから得られたものである。またLa, Nd, Dyに関してはDzionkら²⁷⁾の測定値を入れてある。この図から以下の様なこと解る。

- (a) Laより重い原子では、原子番号Zの増加と共に1価イオンの割合が増えてきて、Euでは50%に達する。
- (b) Xe, Cs, BaおよびZの小さい希土類では2価イオンと3価イオンが主な成分である。
- (c) 4価イオンの割合は、XeからLaまではZの

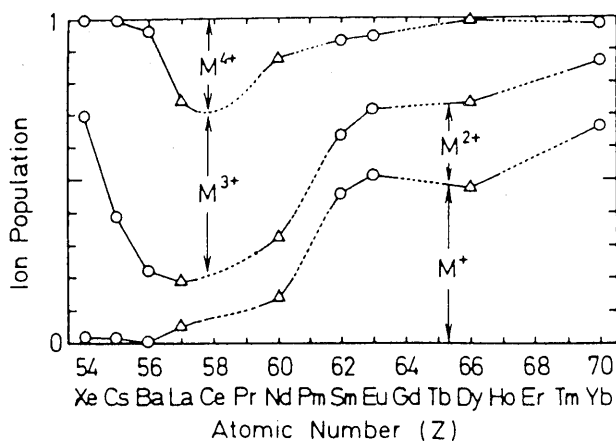


Fig.11 The ion population (charge stated distribution) at about 20 eV above the 4d ionization thresholds as a function of the atomic number Z. The entire area is divided into four "bands", and the widths of them at given energy are proportional to their population; ○: the points determine from the present measurement, △: the point from the measurement of Dzionk et al. (Ref. 27) (Ref. 11).

増加と共に増えるが、Nd以上では減少する。以上のような傾向を前章までの議論を基に概説してみる。

XeからBaでは1価イオンは5p, 6s電子の直接電離で生成される。4d電離しきい値付近ではこの直接電離の断面積は小さいので、1価イオンはほとんど生成されない。Z>56となると4f準位が束縛状態となるので4d→4f遷移が起こり、前章で述べた4dⁿ4fⁿ⁺¹→4dⁿ⁺¹4fⁿ⁻¹(εd, g)という自動電離の寄与で1価イオンが大量に生成されるようになる。Z>66となると、4f殻を占めている電子数が多くなるので、4d→4f共鳴が起こりにくくなる。1価イオン生成には再び外殻電子(4f, 5p, 6s)の直接電離の寄与が大きくなる。4d→4f共鳴の寄与が最も大きいのは、4f殻が半分程埋まっているSm-Dyのあたりである。

2価イオン、3価イオンは主としてM⁺(4d⁻¹)状態から何回かのオージェ過程またはシェイク・オフ過程で作られる。Xe-LaではM³⁺/M²⁺はZによって大きく変化するが、重い希土類になるとこの比は余りZに依存しなくなる。4d⁻¹状態が最終的に2価イオンになるか3価イオンになるかは、§3.に述べたように最初のオージェ過程でできたM²⁺の励起エネルギーが3重電離しきい値より高いか低いかで決まる。最も強いオージェ遷移は、Xe, Cs, Baで4d⁻¹→5p⁻²であり、希土類で4d⁻¹→5p⁻¹4f⁻¹である。M²⁺* (5p⁻²)の励起エネルギーはZと共に増え、Xeで33-40eV, Laで58-72eVとなる。これに対し、3重電離しきい値はXeの65eVからZが増えるにつれ減少し、Laで35eVとなる。励起エネルギーと電離しきい値の逆転はCsとBaの間で起こる。これがM³⁺の割合がXeからLaにかけて急に増加する理由である。

希土類になると、M²⁺* (5p⁻¹4f⁻¹) または M²⁺* (5p⁻²)のエネルギー準位は、3重電離しきい値と4重電離しきい値の間になる。この関

係は Z が大きくなっても変わらない。そこで希土類では M^{3+}/M^{2+} は Z に余り依存しないことになる。しかし重い希土類では、2重電離しきい値がかなり低いので、 $4d^{-1}$ 状態からだけでなく外殻電子の直接電離状態からも2価イオンが生成される。これは $4d$ 励起のしきい値以下でもかなりの多価イオンが生成されていることから解る。この直接電離の寄与があるので、 M^{3+}/M^{2+} に多少の Z 依存性がみられる。

4価イオンの生成には §3. で述べたようにシェイクオフ過程が大きく寄与する。Sm, Euでは、最も低い $M^*(4d^9 4f^{n+1})$ 状態から4価イオンの生成がみられる。この $4d^{-1}$ 状態から3回のオージェが起これば4価イオンになるが、これが起こる確率はそう大きくはないだろう。やはり4価イオンの生成にはオージェ・シェイク・オフ過程の寄与が大きいと思われる。LaとCeで4価の生成比が急に増加している。LaとCeは他の原子と違い $6s$ 電子の他に $5d$ 電子を持っている。この4価イオンの急増はおそらく最外殻の電子構造の違いを反映していると考えられる。

6. おわりに

我々の最近の研究から金属原子の d 電子励起による多重電離に関する研究を紹介した。多重電離にはいろいろな電子相関効果が大きな寄与をしていることを見てきた。しかし多重電離の研究はまだ始まったばかりで、解らないことが多い。例えば、CsやBaでは4重電離しきい値の正確な値もよく解っていない。多価イオンの励起状態に関しては、2価イオンを除いてはまるで解っていないといつてよい。多重電離機構の詳細を理解するにはこれらの情報が不可欠である。これらの情報を得るには、放出電子の測定や、放出電子と光イオンの同時計測実験などを進めていく必要がある。理論的にも電子相関を取り入れた計算は充分になされてはいない。理論的研究も今後の課題であろう。

これらの研究は、早石達司、市川行和、伊藤陽、松尾崇、長田哲夫、佐藤幸紀、繁政英治、滝沢雄介、柳下明、吉野益弘の諸氏と共にフotonファクトリーにおける共同利用実験(Nos.85-090, 87-107)として行われたものである。実験の遂行に当たってスタッフの方々にお世話になったことを感謝する。

文献

- 1) 最近の実験については, *Physica Scripta*. 41 (1990) を参照されたい。
- 2) たとえばXeに関しては, U. Becker, D. Szostak, H. G. Kerkhoff, M. Kupsch, B. Langer, R. Wehlitz, A. Yagishita and T. Hayaishi, *Phys. Rev. A* 39, 3902 (1989).
- 3) Y. Sato, T. Hayaishi, Y. Itikawa, Y. Itoh, J. Murakami, T. Nagata, T. Sasaki, B. Sonntag, A. Yagishita and M. Yoshino, *J. Phys. B* 18, 225 (1985).
- 4) T. Nagata, J.B. West, T. Hayaishi, Y. Itikawa, Y. Itoh, T. Koizumi, J. Murakami, Y. Sato, H. Shibata, A. Yagishita and M. Yoshino, *J. Phys. B* 19, 1281 (1986).
- 5) M. Yoshino, T. Hayaishi, Y. Itikawa, Y. Itoh, T. Koizumi, T. Nagata, Y. Sato, H. Shibata and A. Yagishita, *J. Phys. B* 19, L849 (1986).
- 6) Y. Itoh, T. Hayaishi, Y. Itikawa, T. Koizumi, T. Nagata, Y. Sato, H. Shibata, A. Yagishita and M. Yoshino, *J. Phys. B* 21, L727 (1988).
- 7) T. Matsuo, T. Hayaishi, Y. Itikawa, Y. Itoh, T. Koizumi, T. Nagata, Y. Sato, E. Shigemasa, A. Yagishita and M. Yoshino, *Photon Factory Activity Report* No.5 p 269.
- 8) T. Koizumi, T. Hayaishi, Y. Itikawa, T. Nagata, Y. Sato and A. Yagishita, *J. Phys. B* 20, 5393 (1987).

- 9) T. Nagata, Y. Itoh, T. Hayaishi, Y. Itikawa, T. Koizumi, T. Matsuo, Y. Sato, E. Shigemasa, A. Yagishita and M. Yoshino, *J. Phys. B* **22**, 3965 (1989).
- 10) T. Koizumi, T. Hayaishi, Y. Itikawa, Y. Itoh, T. Matsuo, T. Nagata, Y. Sato, E. Shigemasa, A. Yagishita and M. Yoshino, *J. Phys. B* **23**, 403 (1990).
- 11) T. Nagata, M. Yoshino, T. Hayaishi, Y. Itikawa, Y. Itoh, T. Koizumi, T. Matsuo, Y. Sato, E. Shigemasa, Y. Takizawa and A. Yagishita, *Physica Scripta*. **41**, 47 (1990).
- 12) 佐藤幸紀, 日本物理学会誌, **42**, 896 (1987).
- 13) 上田潔, 佐藤幸紀, 放射光, **1**, No.2, 1 (1988).
- 14) A. Yagishita, T. Hayaishi, Y. Itoh, T. Koizumi, T. Matsuo, J. Murakami, T. Nagata, Y. Sato, H. Shibata, M. Yoshino and Y. Itikawa, *KEK Report* No86-6 (1986).
- 15) J. P. Connerade and M. W. D. Mansfield, *Proc. R. Soc. A* **348**, 539 (1976).
- 16) M. W. D. Mansfield and J. P. Connerade, *Proc. R. Soc. A* **344**, 303 (1975).
- 17) Y. M. Amusia, V. K. Inanov and L. V. Chernysheva, *Phys. Lett.* **59A**, 191 (1976).
- 18) A. Zangwill and P. Soven, *Phys. Rev. Lett.* **45**, 204 (1980).
- 19) S. T. Manson and J. W. Cooper, *Phys. Rev.* **165**, 126 (1968).
- 20) たとえばRbでは, H. Aksela, R. Lakanen, S. Aksela, O. P. Sairanen, A. Yagishita, M. Meyer, Th. Preshner, E. von Raven, M. Richter and B. Sonntag, *Phys. Rev. A* **38**, 3395 (1988).
- 21) シェイク過程のレビューとしては, V. I. Matveev and E. S. Parilis, *Sov. Phys. Usp.* **25**, 881 (1982).
- 22) 電離しきい値のデータに関しては, C. E. Moore, *Ionization Potentials and Ionization Limits Derived from the Analyses of Optical Spectra*, Nat. Bur. Stand. Ref. Data Ser. (Washington, DC: US Govt Printing Office) p.34.
- 23) J. J. Yeh and I. Lindau, *At. Data Nucl. Data Tables* **32**, 1 (1985).
- 24) M. Mayer, Th. Preshner, E. von Raven, M. Richter, E. Schmidt, E. Sonntag, and H. E. Wetzel, *Z. Phys. D* **2**, 47 (1986).
- 25) U. Becker, *Giant Resonance in Atoms, Molecules and Solids* (ed. by J. P. Connerade, J. M. Esteve and R. C. Karnatak), NATO ASI Series, Series B, Physics Vol. 151, p. 251 (Plenum Publishing Corp., 1987).
- 26) U. Fano, *Phys. Rev.* **124**, 1866 (1961).
- 27) Ch. Dzionk, W. Fielder, M. V. Lucke and P. Zimmermann, *Phys. Rev. A* **39**, 1780 (1989).

きいわーど

シェイク効果

内殻電離やオージェ電子放出が起こると、原子に束縛されている電子の感じるポテンシャルは急激に変化する。このとき変化前の電子の軌道は安定でなくなり、電子はある確率で新しい軌道に移る。つまり電子はポテンシャルの変化に揺さぶられて、励起軌道に移ったり、電離されたりする。励起されるのをシェイクアップ、電離されるのをシェイクオフという。

ポイトラー・ファノ効果

原子が光を吸収して電離が起こる場合を考える。NeやArで第一イオン化 ($^2P_{1/2}$ のイオンができる) エネルギーと第二イオン化 ($^2P_{1/2}$ のイオンができる) エネルギーの間のエネルギーをもつ波長の吸収スペクトルに際だった構造がみられる。これは $^2P_{1/2}$ 状態の上の連続エネルギー域の中に、 $^2P_{1/2}$ に収束する不連続な励起状態が存在するための効果として説明される。いま考えているような励起状態は安定ではなく、有限な寿命で電子を放出して電離 (自動電離) する準束縛状態である。この準束縛状態と連続状態の間に量子力学的干渉が起こり、吸収スペクトルに構造が現れる。このような効果をポイトラー・ファノ効果、この効果による共鳴吸収をポイトラー・ファノ共鳴という。また準束縛状態を励起することに対応するスペクトルは、通常の束縛・束縛遷移による形状とは異なり、電離状態との干渉のため条件に応じて様々な非対称な形をとる。このスペクトルの形状をポイトラー・ファノプロフィールという。

