

## 科学研究費助成事業 研究成果報告書

平成 30 年 5 月 17 日現在

機関番号：15401

研究種目：挑戦的萌芽研究

研究期間：2016～2017

課題番号：16K13937

研究課題名(和文)光電子エネルギー分布を利用する分光スペクトル測定素子の開発

研究課題名(英文) Development of a device for observing dispersed emission spectra through the use of the energies of photoelectrons

研究代表者

山崎 勝義 (Yamasaki, Katsuyoshi)

広島大学・理学研究科・教授

研究者番号：90210385

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 2,900,000円

研究成果の概要(和文)：光電効果により光電面から放出される電子のエネルギー分布を利用するコンパクトな分光素子製作に向けた基礎データの取得を目指した。光電子増倍管を改造し、多段電極(ダイノード)への種々の印可電圧配分での光電子エネルギーの波長依存性の観測を試みた結果、第1ダイノードへの電圧印可なしでも光電子の検出が可能であることを見出した。また、最大のノイズ源と予想していた印可電圧のゆらぎ(0.05 V)よりも光電面からの熱電子放出による信号ゆらぎ(1 V)の方が大きいことが判明し、分光素子製作を実現するためには、熱電子パルスと光電子パルスの分離を行う必要があることが明らかになった。

研究成果の概要(英文)：The goal of this project is to construct a compact device for observing dispersed emission spectra. The device measures the wavelengths of the incident photons through the energies of photoelectrons emitted from a photocathode. We have remodeled a commercial photomultiplier and tried to measure the dependence of the energies of photoelectrons on the wavelength of the incident light, finding that photoelectrons can be detected without applying voltage to the first dynode. The cause of the fluctuation of the signal originates from the thermal electrons (1 V) instead of the ripple of the high voltage power supply (0.05 V). Separation of the pulses of thermal electrons and photoelectrons is necessary to fabricate a device for observing dispersed emission spectra.

研究分野：反応物理化学

キーワード：分光デバイス 分光スペクトル 光電効果 光電子エネルギー

### 1. 研究開始当初の背景

分光装置は、回折格子(あるいはプリズム)と光検出器で構成されている。回折格子やプリズムは異なる波長の光を空間的に分離する原理にもとづいているため、分光装置をコンパクトにすることは困難である。また、光検出器の代表例である光電子増倍管は、光電面から放出された電子を多段の電極で計測可能な大きさの電流に変換しているが、入射光と光電子エネルギーの間に成り立つ定量的関係を利用していない。そこで、光電効果におけるエネルギー保存則により、入射光と光電子のエネルギーを対応づければ、光電子のエネルギー分布の情報から入射光のエネルギー分布つまり分光スペクトルを得ることができ、コンパクトな分光素子を製作することができると着想した。

### 2. 研究の目的

光の波長分布(分光スペクトル)を測定する方法として、従来型のプリズムや回折格子による空間的な光の分離ではなく、光電効果におけるエネルギー保存則を利用する分光スペクトル測定を実現するための基礎データを取得することが主目的である。光電子増倍管の光電面および電流増幅電極(ダイノード)への種々の印可電圧配分での光電子エネルギー分布を測定し、入射光と光電子のエネルギーの間の対応関係を利用して(原理は図1に示す)入射光の分光スペクトルを得ることができるコンパクトな光検出器の製作を目指す。

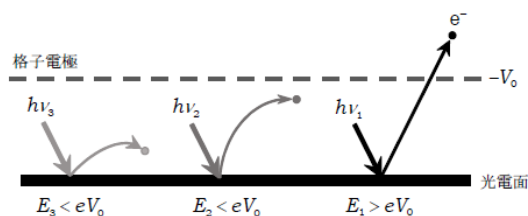


図1. 光電効果分光素子の動作原理

### 3. 研究の方法

光電効果分光素子の試作、素子への光照射部、および素子からの出力シグナル処理回路の製作を行った。当初、分光素子の基本構造を、光電子増倍管の光電面と第1電極の間に負電位をかけるための格子電極を設置した形(図2)とする予定であったが、設計に必要な基本情報を取得するために、光電面材料としてSb-CsおよびSb-Rb-Cs等を有する市販の光電子増倍管を改造し、印加電圧の配分を変化させる動作試験を行った。試作した分光素子に既知の波長分布をもつ光(低圧水銀灯、レーザポインタ(500 nm, 650 nm))を入射し、光電子増倍管用高圧直流電源(自作)を利用して種々の印加電圧配分を設定し、光電子エネルギーの積分スペクトルを測定した。

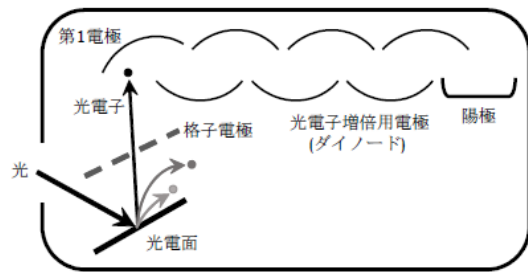


図2. 光電子エネルギー分光素子の構造

### 4. 研究成果

初年度に観測したスペクトルは予想以上にブロードであり、水銀原子の複数の発光線を分離して観測できるレベルには至らなかった。光電子エネルギーの積分スペクトルを観測するためには、印加電圧の大きさおよびダイノードへの印可電圧配分の組み合わせ方を試行錯誤により調整する必要があることが判明し、次年度の課題として取り組むこととした。

初年度に実施した光電面と第1ダイノード間の印可電圧制御では、光電子の加速が大きすぎるということが判明したため、2年目は第1ダイノードへの電圧印可なしで観測を行った。第1ダイノードに電圧印可しない場合、光電子を観測できない事態も予想されたが、十分な感度で光電子を検出できることが明らかになった。さらに、観測光源を2種の発光ダイオード(緑色(500 nm)、赤色(650 nm))に変更し、可視域での光電子エネルギー差の観測を試みたところ、波長の短い緑色ビームの光電子量の方がやや多い傾向は見られたものの、出力信号のゆらぎが大きく( $\pm 0.5$  V)、光電子エネルギー差を十分な精度で観測することはできなかった。電圧印可に利用している電源電圧のゆらぎ(0.05 V)は500 nmと650 nmの光子のV単位換算のエネルギー差0.6 Vに比べて十分小さいが、光電面からの熱電子放出による信号ゆらぎが $\pm 0.5$  V程度あることがノイズの最大の原因である。以上の観測から、具体的な対策として、光電面の冷却による熱電子発生抑制、および熱電子パルスと光電子パルスの分離による改良が必要であることが明らかになった。

本研究により、分光素子製作までは実現できなかったが、萌芽的な取組として光電子増倍管の前例のない改造を行い、素子製作に向けて改良すべき点を見出すことができた意義は大きい。

### 5. 主な発表論文等

(研究代表者、研究分担者及び連携研究者には下線)

[雑誌論文](計3件)

1. 谷本遥, 天道尚吾, 折見健一, 後藤寛貴, 高口博志, 山崎勝義, Direct Detection of  $S(^3P)$  and  $S(^1D)$  Generated in the  $O(^1D) + OCS$  Reaction: Mechanism of the Formation of

$S_2(X^3_g^- \text{ and } a^1_g)$ , Journal of Physical Chemistry A, Vol. 122, pp. 1948-1953, 2018年, 査読有, DOI: 10.1021/acs.jpca.7b11375

2. 天道尚吾, 谷本遥, 内山大, 後藤寛貴, 原彩乃, 藤原圭吾, 高口博志, 山崎勝義, Vibrational Relaxation of  $S_2(a^1_g)$  by Collisions with  $SF_6$  and  $CF_4$ , Chemical Physics Letters, Vol. 684, pp. 171-176, 2017年, 査読有, DOI: 10.1016/j.cplett.2017.06.030

3. 住田聖太, 益本修, 加藤光枝, 山崎勝義, 高口博志, Internal and Translational Energy Partitioning of the NO Product in the  $S_2$  Photodissociation of Methyl Nitrite, Chemical Physics Letters, Vol. 674, pp. 58-63, 2017年, 査読有, DOI: 10.1016/j.cplett.2017.02.044

[学会発表](計 34 件)

1. 鬼塚侑樹, 門脇悠稀, 山崎勝義, 高口博志, Photodissociation and electronic relaxation in  $S_2$  and  $S_1$  excited states of trimethylamine, 34th Symposium on Chemical Kinetics and Dynamics, 2018年(決定)

2. 西村綾華, 天道尚吾, 吉木敦美, 高口博志, 山崎勝義, Detection of  $Cl(^2P)$  and  $Br(^2P)$  with vacuum ultraviolet emission subsequent to two-photon absorption, 34th Symposium on Chemical Kinetics and Dynamics, 2018年(決定)

3. 吉木敦美, 深水凜太郎, 天道尚吾, 高口博志, 山崎勝義, Rate coefficients and mechanisms of  $CH + CHX_3$  ( $X = Cl, Br$ ) reactions, 34th Symposium on Chemical Kinetics and Dynamics, 2018年(決定)

4. 天道尚吾, 谷本遥, 高口博志, 山崎勝義, Nascent vibrational distributions and relaxation of  $S_2(X^3_g^-)$  generated in the  $S(^1D) + OCS$  reaction, 34th Symposium on Chemical Kinetics and Dynamics 2018年(決定)

5. 中田裕之, 長森啓悟, 山崎勝義, 高口博志, Probing the effective reaction coordinates of ligand elimination in photodissociation of the  $Co(CO)_3NO$  complex, 34th Symposium on Chemical Kinetics and Dynamics, 2018年(決定)

6. 川端大悟, 天道尚吾, 谷本遥, 高口博志, 山崎勝義, Radiative lifetime and the rate coefficient for quenching of electronically excited state  $S(4p^3P)$ , 34th Symposium on Chemical Kinetics and Dynamics, 2018年(決定)

7. 長森啓悟, 中田裕之, 山崎勝義, 高口博志, Photochemical reaction dynamics of transition-metal carbonyls in the gas phase, 34th Symposium on Chemical Kinetics and Dynamics, 2018年(決定)

8. 吉木敦美, 杉野佑太, 天道尚吾, 高口博志, 山崎勝義, Generation of  $CH(X^2)$  and H in the UV two-photon dissociation of  $CHX_3$  ( $X = Cl, Br$ ), 33rd Symposium on Chemical Kinetics and Dynamics, 2017年

9. 谷本遥, 後藤寛貴, 天道尚吾, 高口博志, 山崎勝義, Mechanism of the generation of  $S_2(a^1_g)$  in the  $O(^1D) + OCS$  reaction system, 33rd Symposium on Chemical Kinetics and Dynamics, 2017年

10. 天道尚吾, 谷本遥, 後藤寛貴, 高口博志, 山崎勝義, Kinetic study on the vibrational relaxation of  $S_2(a^1_g)$  by collisions with  $CF_4$ , 33rd Symposium on Chemical Kinetics and Dynamics, 2017年

11. 中田裕之, 山崎勝義, 高口博志, Probing photochemical reaction of pentacarbonyliron(0) in the MLCT state by using REMPI spectroscopy and ion imaging, 33rd Symposium on Chemical Kinetics and Dynamics, 2017年

12. 吉木敦美, 杉野佑太, 天道尚吾, 高口博志, 山崎勝義, Generation of  $CH(X^2)$  and H in the UV two-photon dissociation of  $CHX_3$  ( $X = Cl, Br$ ), International Symposium on "Diversity of Chemical Reaction Dynamics", 2017年

13. 谷本遥, 後藤寛貴, 天道尚吾, 高口博志, 山崎勝義, Mechanism of the generation of  $S_2(a^1_g)$  in the  $O(^1D) + OCS$  reaction system, International Symposium on "Diversity of Chemical Reaction Dynamics", 2017年

14. 天道尚吾, 谷本遥, 後藤寛貴, 高口博志, 山崎勝義, Kinetic study on the vibrational relaxation of  $S_2(a^1_g)$  by collisions with  $CF_4$ , International Symposium on "Diversity of Chemical Reaction Dynamics", 2017年

15. 中田裕之, 山崎勝義, 高口博志, Structural dynamics of photoexcited transition metal carbonyls - Approach from the motion of photoeliminated ligands -, International Symposium on "Diversity of Chemical Reaction Dynamics", 2017年

16. 鬼塚侑樹, 山崎勝義, 高口博志, Detection of the excited state  $NH_2(A^2A_1)$  in the ultraviolet photodissociation of

- methylamine, International Symposium on "Diversity of Chemical Reaction Dynamics", 2017年
17. 鬼塚侑樹, 山崎勝義, 後藤寛貴, 高口博志, メチルアミンの紫外光解離における電子励起状態NH<sub>2</sub>の検出, 第11回分子科学討論会, 2017年
18. 中田裕之, 山崎勝義, 高口博志, Photodissociation study of transition metal carbonyls by analyzing the motion of ligands, 第11回分子科学討論会, 2017年
19. 門脇悠稀, 鬼塚侑樹, 山崎勝義, 高口博志, Examination of the photodissociation mechanism following the excited state dynamics of trimethylamine, 第11回分子科学討論会, 2017年
20. 鬼塚侑樹, 山崎勝義, 高口博志, Non-adiabatic dynamics around the conical intersection of ammonia-derivative species, 第13回若手研究者による先端的レーザー分光シンポジウム, 2017年
21. 天道尚吾, 高口博志, 山崎勝義, Detection of atomic oxygen O(<sup>3</sup>P) with vacuum ultraviolet emission subsequent to two-photon excitation, The 14th Nano Bio Info Chemistry Symposium, 2017年
22. 吉木敦美, 杉野佑太, 天道尚吾, 高口博志, 山崎勝義, Generation of CH and H as the photoproducts of trihalomethanes and chemical reactions of CH with the precursors, The 14th Nano Bio Info Chemistry Symposium, 2017年
23. 谷本遥, 天道尚吾, 折見健一, 後藤寛貴, 高口博志, 山崎勝義, Mechanism of generation of S<sub>2</sub>(X<sup>3</sup><sub>g</sub><sup>-</sup>, a<sup>1</sup><sub>g</sub>) in the O(<sup>1</sup>D) + OCS reaction system, The 14th Nano Bio Info Chemistry Symposium, 2017年
24. 鬼塚侑樹, 天道尚吾, 山崎勝義, 高口博志, Detection of electronically excited NH<sub>2</sub> product in the ultraviolet photodissociation of methylamine, The 14th Nano Bio Info Chemistry Symposium, 2017年
25. 中田裕之, 長森啓悟, 山崎勝義, 高口博志, Photoelimination dynamics study of tricarbonylnitrosylcobalt by analyzing the motion of eliminated ligands, The 14th Nano Bio Info Chemistry Symposium, 2017年
26. 住田聖太, 益本修, 加藤光枝, 山崎勝義, 高口博志, Internal and translational energy partitioning of the NO product in the S<sub>2</sub> photodissociation of methyl nitrite, 34th International Symposium on Free Radicals, 2017年
27. 鬼塚侑樹, 山崎勝義, 後藤寛貴, 高口博志, Detection of the Excited State NH<sub>2</sub>(A<sup>2</sup>A<sub>1</sub>) in the Ultraviolet Photodissociation of Methylamine, International Conference on Molecular Energy Transfer 2017, 2017年
28. 鬼塚侑樹, 山崎勝義, 高口博志, Identification of the Electronically Excited NH<sub>2</sub> Product in the Photodissociation of Methylamine, 32th Symposium on Chemical Kinetics and Dynamics, 2016年
29. 後藤寛貴, 谷本遥, 宮地信和, 高口博志, 山崎勝義, Detection of Sulfur Atoms (<sup>1</sup>D and <sup>3</sup>P) and Branching Ratio between Reaction and Quenching in the S(<sup>1</sup>D) + OCS System, 32th Symposium on Chemical Kinetics and Dynamics, 2016年
30. 原彩乃, 後藤寛貴, 内山太, 高口博志, 山崎勝義, Kinetic Study on the Vibrational Relaxation of S<sub>2</sub>(a<sup>1</sup><sub>g</sub>) by Collisions with SF<sub>6</sub>, 32th Symposium on Chemical Kinetics and Dynamics, 2016年
31. 原彩乃, 後藤寛貴, 内山太, 高口博志, 山崎勝義, Kinetic Study on the Relaxation of Vibrationally Excited S<sub>2</sub>(a<sup>1</sup><sub>g</sub>) by Collisions with SF<sub>6</sub>, 24th International Symposium on Gas Kinetics and Related Phenomena, 2016年
32. 住田聖太, 益本修, 加藤光枝, 山崎勝義, 高口博志, Dynamics Study of CH<sub>3</sub>ONO Characterized by the Internal State Anti-correlation of the Photofragments, 第10回分子科学討論会, 2016年
33. 鬼塚侑樹, 山崎勝義, 高口博志, 電子励起状態のNH<sub>2</sub>を生成するメチルアミンの光解離ダイナミクス, 第10回分子科学討論会, 2016年
34. 後藤寛貴, 谷本遥, 宮地信和, 高口博志, 山崎勝義, Detection of Sulfur Atoms (<sup>1</sup>D and <sup>3</sup>P) and Branching Ratio between Reaction and Quenching in the S(<sup>1</sup>D) + OCS System, The 13th Nano Bio Info Chemistry Symposium, 2016年
- 〔図書〕(計4件)
1. 山崎勝義, 広島大学出版会, 物理化学 Monograph シリーズ(上) 第1版 第5刷 2016

年，総ページ数 403

2. 山崎勝義，広島大学出版会，物理化学 Monograph シリーズ(下) 第2版 第1刷 2016 年，総ページ数 511

3. 山崎勝義，漁火書店，Einstein の A 係数 と B 係数，2016 年，総ページ数 31

4. 山崎勝義，漁火書店，連続固有値関数の規格化と Fourier 変換，2017 年，総ページ数 13

〔その他〕

ホームページ等

研究代表者 URL

<http://home.hiroshima-u.ac.jp/kyam/>

研究代表者研究グループ URL

<http://home.hiroshima-u.ac.jp/pchem/>

物理化学 Monograph シリーズ URL

<http://home.hiroshima-u.ac.jp/kyam/pages/results/monograph/>

物理化学の解説書として代表者の web サイト  
<http://home.hiroshima-u.ac.jp/kyam/pages/results/monograph/>

にて無料配布している「物理化学 Monograph シリーズ」(全 27 タイトル，総ページ数 896)のうち 10 タイトル(総ページ数 409 ページ)の改訂版を発行した。

## 6. 研究組織

### (1) 研究代表者

山崎 勝義 (YAMASAKI KATSUYOSHI)

広島大学・大学院理学研究科・教授

研究者番号：9 0 2 1 0 3 8 5