

## 2B17

### 共鳴オージェ電子分光法によるクリプトンクラスターの励起状態の研究

(分子研<sup>1</sup>, 総研大<sup>2</sup>, JST<sup>3</sup>) ○長坂将成<sup>1,2</sup>, 初井宇記<sup>1,2,3</sup>, 小杉信博<sup>1,2</sup>

**【序】** 数個の原子の集合体であるクラスターは、原子間相互作用を調べる上でモデルとなる系である。クラスターにイオン化エネルギー(IP)を超える X 線を照射すると、内殻電子が放出され、1 価のイオンとなる(図 1a)。このとき周りの原子が分極されるため、1 価イオンの準位は安定化される。一方、励起光のエネルギーを Rydberg 準位の遷移に合わせて、1 価イオンとなることによる周辺原子の誘起分極の効果とは別に、Rydberg 準位の電子と周りの原子との間に交換相互作用が働き(図 1b)、その準位は不安定化される。また励起後に起こる共鳴オージェ過程の終状態は 2 価イオンとなるため(図 1c)、誘起分極効果の増大と共に、Rydberg 準位の変化により、その交換相互作用が 1 価とは異なる値を示すことが期待される。

最近の X 線光電子分光法(XPS)において、小さなサイズのクリプトンクラスター( $N = 15$ )の表面サイト(図 2)を区別することが可能となった[1]。また X 線吸収分光法(XAS)により、5p Rydberg 準位のエネルギーシフトが表面サイトごとに得られている[2]。本研究では、共鳴オージェ電子分光法(RAS)により、小さなクリプトンクラスターの交換相互作用を表面サイトごとに求め、1 価から 2 価イオンに変わることによる変化を調べることを目的とする。

**【実験】** 実験は分子研 UVSOR の軟 X 線アンジュレータビームライン BL3U において行った。クリプトンクラスターは 50  $\mu\text{m}$  のノズルからガスを真空中に放出することにより作成した。クラスターの平均サイズは他の実験との比較から  $\langle N \rangle \sim 15$  と見積もった。XPS と RAS は半球型電子分光器(Scienta SES200 + A-1 system)を用いて測定した。XAS については、自作した飛行時間型質量分析器を用いて、X 線エネルギーを変えながら、 $\text{Kr}_2^+$ ダイマーを収量ことにより測定した。

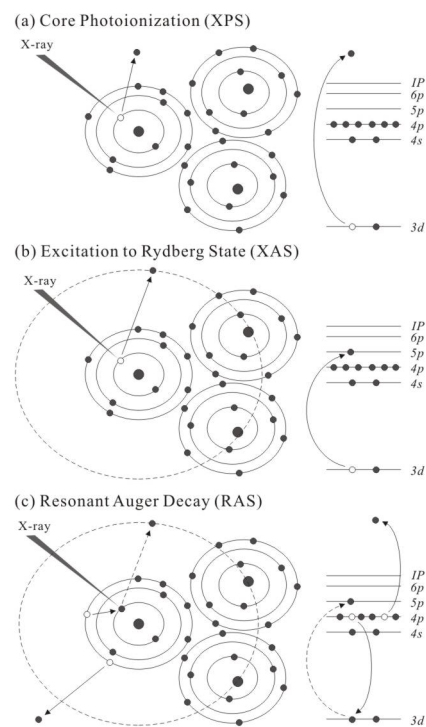


図 1. クラスターへの X 線照射による過程の模式図。(a) 内殻イオン化、(b) Rydberg 準位への遷移、(c) 共鳴オージェ遷移。

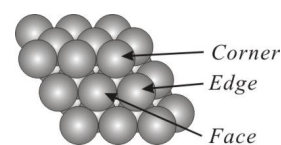


図 2. クリプトンクラスターの表面サイトの模式図。

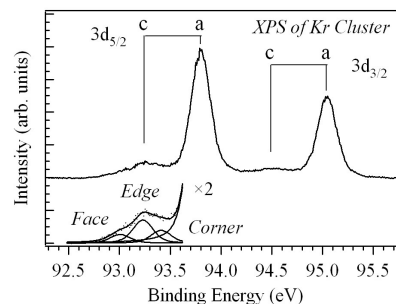


図 3. クリプトンクラスターの XPS スペクトル。

**【結果と考察】** 図 3 にクリプトンクラスターの XPS スペクトルを載せる。クラスターの表面サイト(Corner, Edge, Face)のピークが確認されるが、これは 1 価イオンに起因する周りの原子の誘起分極(PL)により起こる。

図 4 にクラスターの XAS スペクトルを示す。準位は分極による赤方シフト効果に、Rydberg 電子と周りの電子の交換相互作用(EX)による青方シフト効果が加わる。5p 準位では Rydberg 電子の平均半径(3.4 Å)が原子間距離(3.3 Å)と近いとため、交換反発が優勢となる。一方、6p 準位は広がっているため(8 Å)、交換相互作用が弱くなり、赤方シフト効果の方が優勢になる。表面サイトごとの誘起分極相互作用と交換相互作用を表 1 に示すが、5p 準位では相互作用が大きく、最近接原子数に応じて増大することが分かった。

次に励起エネルギーを Edge サイトの  $3d_{5/2}^{-1}5p$  準位(91.37 eV)に合わせて RAS 測定を行った。図 5(a)に  $4s^{-1}4p^{-1}$  の 2 価イオンにおける 5p 準位の領域を示すが、Edge と Face サイトの準位が確認できる。2 価イオンの分極は 1 価と比較して 4 倍となることを考慮して交換相互作用を求めた結果、5p 準位の交換相互作用が 1 価の時と比較して増大することが分かった(表 1)。また図 5(b)に  $4p^{-2}6p$  準位の領域を示すが、Edge サイトの交換相互作用は変化しないことが分かった。これは 1 価のイオン核に束縛されていた Rydberg 電子の軌道が 2 価のイオン核への変化で収縮し、周辺原子との交換相互作用が変化するためであるが、もともと広がっていた 6p 軌道には効果がないことになる。以上のように、クラスター内の異なる価数による Rydberg 電子の周辺原子から受ける交換相互作用のサイト依存性を明らかにした。

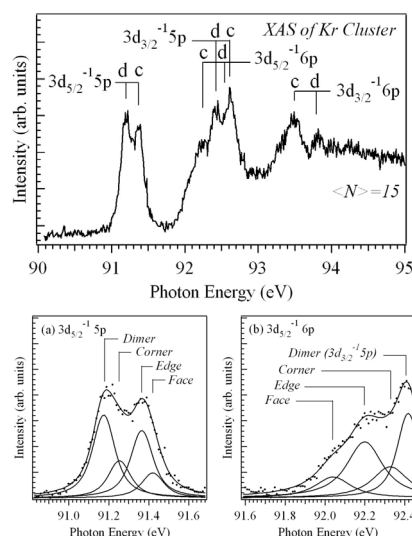


図 4. クリプトンクラスターの XAS スペクトル。(a)  $3d_{5/2}^{-1}5p$  準位、(b)  $3d_{5/2}^{-1}6p$  準位。

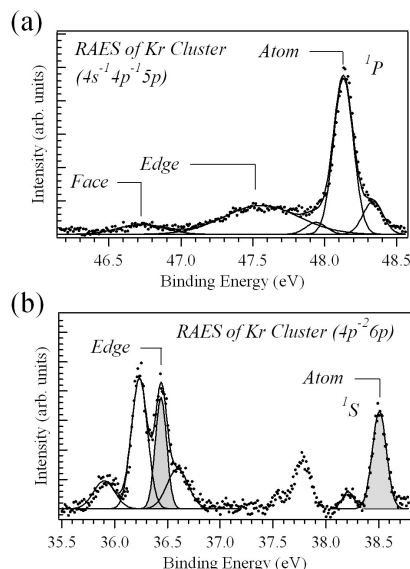


図 5. クリプトンクラスターの RAS スペクトル。(a)  $4s^{-1}4p^{-1}5p$  準位、(b)  $4p^{-2}6p$  準位。

[1] T. Hatsui *et al.*, J. Chem. Phys. **123**, 154304 (2005).

[2] A. Knop, B. Wassermann, and E. Rühl, Phys. Rev. Lett. **80**, 2302 (1998).

eV	$3d_{5/2}^{-1}5p$			$3d_{5/2}^{-1}6p$			$4s^{-1}4p^{-1}5p$		$4p^{-2}6p$
	Corner	Edge	Face	Corner	Edge	Face	Edge	Face	Edge
$\Delta E$	0.05	0.17	0.22	-0.22	-0.35	-0.51	-0.57	-1.41	-2.06
PL	-0.39	-0.57	-0.79	-0.39	-0.57	-0.79	-2.28	-3.16	-2.28
EX	0.44	0.74	1.01	0.17	0.22	0.28	1.71	1.75	0.22

表 1. 1 価と 2 価イオンにおける Rydberg 準位の分極(PL)と交換相互作用(EX)。