

## 軟X線発光分光法による酸素分子 1s-σ\*励起状態中のバンド構造の解明

(兵庫県立大<sup>1</sup>、理研<sup>2</sup>、分子研<sup>3</sup>)

○下條竜夫<sup>1,2</sup>、大浦正樹<sup>2</sup>、國分美希<sup>1,2</sup>、本間健二<sup>1</sup>、  
徳島高<sup>2</sup>、堀川裕加<sup>2</sup>、新井秀実<sup>2</sup>、辛埴<sup>2</sup>、小杉信博<sup>3</sup>

【序論】酸素は基底状態が三重項状態であるため、1s電子が励起されイオン化した場合、二重項状態( $^2\Sigma^-$ )と四重項状態( $^4\Sigma^-$ )をつくる。二重項のイオン化エネルギーは544.5 eV、四重項のイオン化エネルギーは543.3 eVである。またイオン化しきい値付近では1s→σ\*遷移によるブロードな吸収ピークも観測されるが、同様な多重項の影響で539.5 eV付近(A)と542 eV付近(B)の2つのピークに分かれる。図1には酸素のK-edge付近での吸収スペクトルを示した。この帰属はAが $^2\Sigma^-$ に収斂する1s-σ\*、Bが $^4\Sigma^-$ に収斂する1s-σ\*であるとされてきた。二重項と四重項のエネルギーが逆転しているが、これは交換相互作用が強いためである。また図1の吸収スペクトルには多くの細かいピークも見られる。これらはリュードベリ状態である。リュードベリ状態は1s-σ\*励起状態とRydberg-valence混合を起こすため、バンド構造は複雑である。

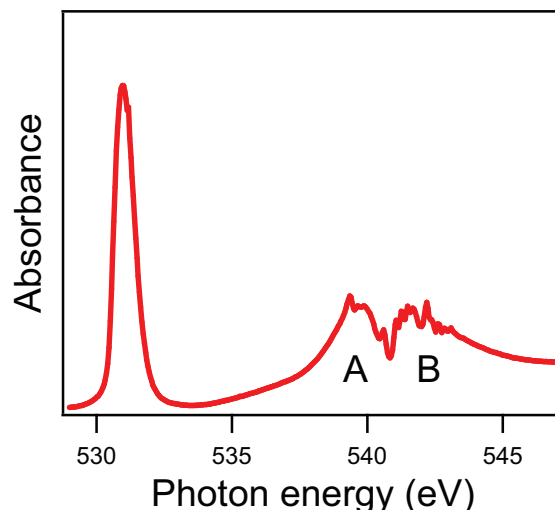


図1: 酸素の吸収スペクトル

さて、最近、SCF計算により、この2つのブロードなピークは、上記の解釈のような2つの1s-σ\*励起状態ではなく、1つの大きな1s-σ\*のピークであり、540.5 eV付近の凹みは、3pσ状態がσ\*状態とRydberg-valence混合を起こしたできたものだという結果が得られた【1】。これは、遷移モーメントの小さいリュードベリ状態が混ざることによって、1s-σ\*状態の遷移強度が減少して凹みが生じたということを示唆する。これが事実であれば、酸素の1s-σ\*励起状態では幅の広いピークの中でも、混合具合に応じて様々な電子状態が変化していると予想される。

実験的に電子状態を調べる方法としては、角度分解イオン収量法(ΣとΠの電子状態の分離)、オージェ電子分光法などがある。今回我々は、軟X線発光分光法を気相の電子状態を調べるために適応した。発光はg-u選択性があるため、例えば、g性の3sσとu性のσ\*では違う2つの発光スペクトルが期待できる。また交換相互作用の違いから、二重項と四重項とを分けることも可能である。

我々は励起エネルギーを変化させ、振電バンドごとに軟X線発光分光測定を行うことで、この複雑なバンド構造を解明し、さらにRydberg-valence混合による強度の低下の解釈が

事実であるかを検討したので報告する。

**【実験】**実験は SPring-8、BL17SUで行った。実験装置は、照射用の軟X線ビームライン、試料部、発光分光器から構成される【2】。試料部には液体サンプルの測定に使用されている薄膜(SiC 150 nm)セルを使用した。ここに一気圧の酸素を流し、単色化された軟X線を照射し、そこからの発光を発光分光器で分光した。軟X線ビームラインの分解能が約8000、発光分光器の分解能が約1500で測定した。

**【結果と考察】**図2に、535-550 eVの光で励起したときの、酸素のケイ光スペクトルを示す。図から励起されたバンドごとで、ケイ光スペクトルが大きく変化していることがわかる。バンドごとに解析した結果、 $ns\sigma$  系列、 $np\sigma$  系列、 $\sigma^*$ でそれぞれ発光バンドが大きく異なることがわかった。

図3には  $3p\sigma$  の振動バンドを分けて励起した時の発光スペクトルを示す。図に示すように、振動が励起することで、1つのピークから複数のピークに変化しているのがわかる。これは、振動の基底状態では、リユードベリ性の強かった電子状態が、振動励起により、 $1s-\sigma^*$ 性を強くおびたため、その影響でケイ光スペクトルが変化すると解釈することが出来る。また、さらに同様に  $3s\sigma$  を振動バンドを分けて励起した時の発光スペクトルでも、振動を励起した場合は強い  $1s-\sigma^*$ 性を示すことがわかった。

現在、図2の発光スペクトルの各ピークの帰属を試みている。

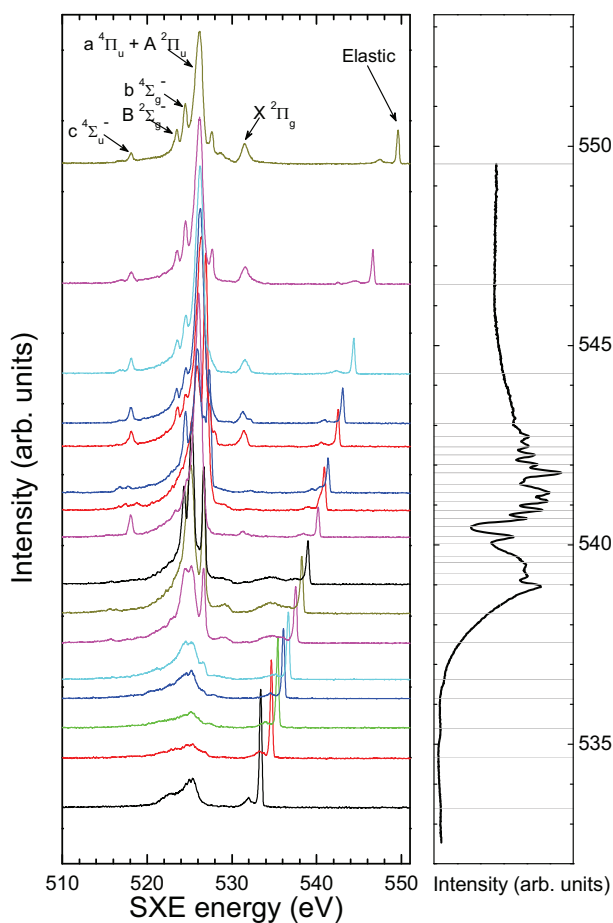


図2: 酸素の軟X線発光スペクトル

- 【参考文献】**1. Y. Velkov, V. Kimberg, N. Kosugi, P. Salek and F. Gel'mukhanov, *Chemical Physics Letters*, 476 (2009) 147-150.  
2. T. Tokushima, Y. Harada, H. Ohashi, Y. Senba, S. Shin, *Rev. Sci. Instruments* 77 (2006) 063107.

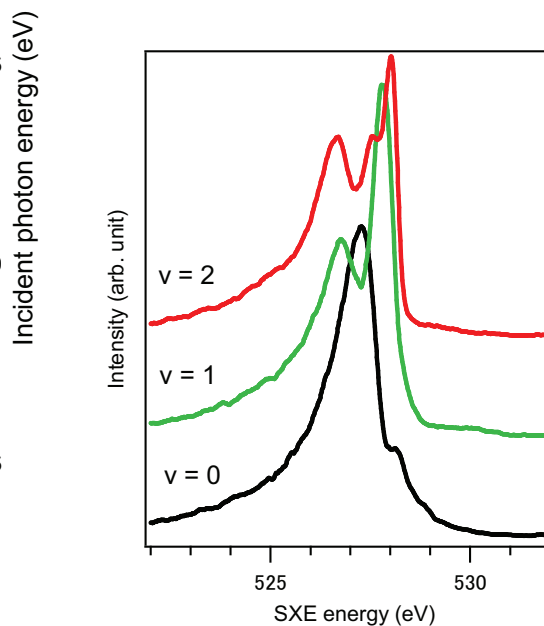


図3:  $3p\sigma$  の各振動バンドを励起したときの軟X線発光スペクトル