

内殻励起から何がわかるか。その特徴と課題

(分子研・総研大) 小杉信博

内殻電子を励起させるには高エネルギーの粒子を衝突させる必要があるが、その中でも放射光（シンクロトロン光）がここ30年ほどの間に励起源の主流になった。さらに、最近ではレーザーの高次高調波や広義の放射光源である自由電子レーザー（FEL）を使う研究も増えてきている。ここでは放射光を利用した内殻励起研究の特徴と課題について講演する。

[放射光源の発展と今後の見通し]

30年ほど前から第2世代と言われる専用加速器からの放射光が利用できるようになった。UVSOR 施設もそのようなときに建設された。当時はそれまで手に入れることが難しかったエネルギー領域をカバーする光源を放射光によって手に入れることが主目的であった。分光学では波長スキャンを前提として内殻励起のX線吸収分光が発展した。ただし、当時の放射光源は偏向部からの放射光が中心であり、光の広がりも今より大きく、軟X線のエネルギー分解能 ($E/\Delta E$) は1000以下が普通であった ($h\nu = 300\sim 500\text{eV}$ で1eVを切れば十分であった)。そのため、電子エネルギー損失法の方が分解能的に優れている場合が多々あった。また、波長のスキャンを必要としない光電子分光でも、通常光源の方が分解能も強度も勝っていたため、敢えて放射光を利用する研究者は少なかった（特に国内では）。ただし、一部の研究者によって、波長スキャンが前提の放射光のメリットを活かす立場から、内殻励起状態に共鳴させた光電子分光の先駆的研究が行われた。

20年ほど前、分光器技術の革新により光エネルギー分解能が向上し、さらに準単色光が出せる直線部分のアンジュレータと同期する分光システムも確立し、光のエネルギー分解能5000前後 ($h\nu = 300\sim 500\text{eV}$ で100meVを切る)の内殻分光研究が普通になり、分子振動も分解可能となった。さらにアンジュレータを中心にし、光の広がり（エミッタンス）も2桁近く小さくできるようになった第3世代と言われる専用加速器が建設され、励起光のみならず、光電子、発光のすべてのエネルギー分解能が5000前後で振動分光が可能になった。寿命幅より狭い分光も可能となり、内殻励起状態の時間依存現象を見つけることもできるようになった。UVSORは2003年にUVSOR-IIに第3世代化し、世界最高水準の施設となった。

光のエネルギー分解能や強度は実用的にはほぼ究極のものになってきており、現在、さらにナノメートルオーダーの空間分解能を達成すべく集光技術・検出技術が向上しつつある。極限までエミッタンスを下げた加速器も建設が始まっている。完成すれば、実用レベルで放射光の空間分解能は回折限界まで到達する。一方、放射光にはレーザー光のような十分なコヒーレンスはなく、また、リング状加速器を安定に周回させるためには光パルス特性は犠牲にせざるを得ない。究極の時間分解能を目指すには、放射光パルスを発する電子の塊は周回させず一度で使い捨てる必要があり、直線型FELが基本となる。放射光源として直線型はリング型と目指すものが異なり、研究内容もかなり違ったものにならざるを得ない。

[連続状態]

内殻励起状態はイオン化しきいエネルギー以下では束縛状態（脱励起はあるものの）であり、しきいエネルギー以上では連続状態となる。非結合性の内殻電子がイオン化した状態（脱

励起はあるものの) はポテンシャル面的にも基底状態とあまり変わらない束縛状態となるが、内殻にホールができた状態は価数が局所的に+1 増えた状態なので、空準位がクーロン力で安定化される。 π^* 軌道への励起の多くは束縛状態となり、高分解能で測定すればするほど、励起状態の詳細がわかってくる。一方、 σ^* 軌道への励起は、反結合性が強く連続状態化するため、分解能を上げてても詳細がわかるわけではない。しかし、連続状態域では π^* 軌道への内殻励起を含む多電子励起が可能であり、窒素分子などで詳細な研究が可能である。また、近接したイオン化しきいが複数ある場合には、一見、連続状態がひとつしかないように見えても成分比がエネルギー依存する様子が共鳴分光で観測可能である。

[ポテンシャル交差]

イオン化しきい近くにはイオン化状態のポテンシャル面とほぼ同じ形状の Rydberg 状態が多数ある。 σ^* 軌道への励起のように反結合性状態は Rydberg 状態のポテンシャル面と σ 結合の長くなったところでポテンシャル交差する。酸素では σ^* 励起状態がイオン化しきい以下に来るため、交差の影響がはっきり観測される。さらに、 σ^* 軌道への励起状態は π^* 軌道への励起状態と円錐交差することもある。アセチレンでは C-H 間の σ^* 反結合性軌道への励起準位は π^* 軌道準位にかなり近くなって C-H の結合軸方向への解離は途中で曲がってしまう。

[励起電子の交換相互作用]

内殻励起された電子は内殻電子と弱いながらも交換相互作用を持ち、一重項と三重項の分裂幅はゼロではない。また、内殻励起電子と励起電子の対称性が同じか異なるかで交換相互作用の大きさも大きく変わる。2p 内殻電子のように内殻が3つの異なる方向を向いている場合、2p 軌道が励起軌道と直交しているか、平行かで交換相互作用が大きく変わる。通常の光吸収では三重項状態は暗状態で観測できないが、スピン軌道相互作用があると一重項状態は三重項状態と混合していくつかの状態に分離する機構がはっきり観測できる。また、励起電子は固体中で周辺と交換相互作用を持つ。圧力や温度変化で交換相互作用を変化させることができる。

[スピン禁制励起状態・イオン化状態]

内殻励起状態で一重項と三重項が混ざっていると、共鳴光電子分光で三重項励起状態からの光電子を観測できる。つまり、イオン化状態として二重項に加えて四重項状態を観測することが可能となる。四重項状態では最低3つの開殻軌道を持つが、3つの開殻軌道の電子スピンの平行になる shake-up 状態が観測できる。同様に共鳴発光を測定すると三重項 (価電子) 励起状態が終状態として観測できる。

[水溶液・液体の内殻励起]

大気に吸収されない (されにくい) 4 keV 以上の X 線 (硬 X 線) なら大気中での測定も可能であるが、1 keV 以下の軟 X 線は大気に簡単に吸収されてしまうので、これまで軟 X 線を利用した内殻励起研究は、気体、バルク固体、固体表面、クラスター等を対象に真空中で行われてきた。硬 X 線のような in situ、in vivo の研究は不可能とされてきた。しかし、最近、薄膜で仕切った $1\mu\text{m}$ 以下の厚みのセルに液体を流して内殻吸収スペクトルを測定する技術や差動排気を工夫し水溶液など液体の光電子分光を測定する技術が進んでおり、内殻分光のその場観測への新展開が期待されている。なお、現状ではエネルギー分解能的に若干、難のある軟 X 線発光分光でも、内殻吸収相当、光電子分光相当の分光研究が可能となっている。