

【序】放射光軟 X 線の光源・分光技術、検出技術の進歩により、内殻励起した分子の脱励起過程や解離ダイナミクスで、分子の個性を反映した興味深い現象が次々と見つかった。UVSOR では高分解能軟 X 線ビームライン BL4B を建設して新しい展開の研究を行っており、本討論会でも 2 年前より成果を発表をしてきた。例えば、窒素分子で 1s 励起を含む 3 電子励起状態の観測に成功した[1]。また、硫黄 2p 内殻励起共鳴光電子分光により、スピン禁制 4 重項イオン化状態の検出に成功した。

我々は孤立系では真空中に広がっている Rydberg 状態のような状態がクラスターや固体のように周りに相互作用する他の原子がある場合にどうなるか、についても興味を持っている。内殻励起では内殻ホールが局在しているため、内殻ホールを作る原子が選択できるという他にない特異的な条件が得られる。そのことを最大限利用して、まず、不活性ガスマトリックス中の原子や小さな分子の内殻励起状態を詳しく調べることから始めている。昨年は N₂-希ガスマトリックスの結果について発表した。今年は、アルゴンと希ガス、および窒素分子との混合系の固相について高分解能 Ar 2p 吸収スペクトルを測定し、凝縮層および表面層における Rydberg 性励起状態の詳細について検討した結果を発表する。なお、このような気相と固相でのスペクトル構造の違いは、放射光が利用可能になった初期より興味をもたれ研究されていたが[2]、現象論以上に踏み込んだ議論はなかった。近年になって、希ガスクラスターの吸収スペクトル・光電子分光の研究が進展し[3-5]、さらに共鳴光電子分光法も適用可能になるなど[6]の実験技術の進歩によって、希ガス凝縮相における内殻励起の詳細が徐々に明らかとなっているという研究背景がある。

【実験】実験は全て分子科学研究所極端紫外光実験施設(UVSOR)の不等間隔平面回折格子ビームライン BL4B にて行った。吸収スペクトルは、阻止電場をかけた MCP 検出器によって測定した。部分電子収量測定では-160 V、全蛍光収量では-400 V の阻止電場をかけた。試料測定の前後に、アルゴン気体の Ar 2p_{3/2} → 4s 遷移(244.39 eV)を試料真空槽の下流に接続したガスセルによって測定し、入射光のエネルギーを補正した。相対エネルギーは ±0.01 eV 以下で補正した。エネルギー分解能(E/ΔE)は 3500 であった。金コートした試料ホルダー(9 K 以下)上に約 30 L 混合ガスを噴きつけ試料を調製した。試料真空槽の真空度は 1 × 10⁻⁸ Pa 以下に保って吸収スペクトルを測定した。

【結果および考察】Ar 原子(気相)の Ar 2p 励起スペクトルには、2p_{3/2} 2p_{1/2} イオン化閾値に収斂する Rydberg 系列が観測される(図 1)。気相中では双極子許容な s および d 対称性の Rydberg 系列が観測される。それぞれの吸収バンドは内殻ホールのスピン軌道相互作用によって 2.2 eV 程度分裂している(2p_{3/2}、2p_{1/2})。固相では 2p_{3/2} → 4s 遷移に関しては対応関係が認められるものの、スペクトル構造は著しく異なる。これは Rydberg 励起状態が広がった励起電子を持つため、周囲の原子による摂動を強く受けているためである。気相と比べ固相で

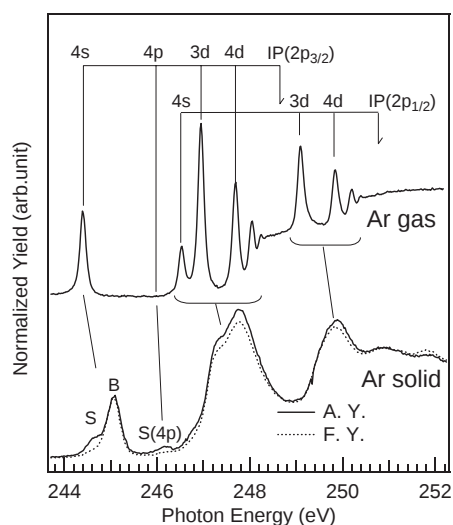


図 1 アルゴン(気相：上図、固相：下図)の Ar 2p 吸収スペクトル。固相試料については部分電子収量(A.Y.)と全蛍光収量スペクトル(F.Y.)を示す。

は全体的にスペクトルがブルーシフトしている[2]。固相中では内殻ホールが周りの原子の分極に寄って安定化され、イオン化閾値がレッドシフトすると考えられるが、励起電子は周りの原子との交換反発により反結合性を帯びブルーシフトする。交換反発の効果が大きいときには、結果として Ar $2p_{3/2} \rightarrow 4s$ バンドがブルーシフトすることになる。また、Ar $2p_{3/2} \rightarrow 4s$ 励起では低エネルギー側に肩構造が観測される。表面原子からの寄与を判別するためにバルク敏感な全蛍光収量(図 1 下、点線)を測定したところ、表面からの信号が強調される部分電子収量スペクトル(図 1 下、実線)よりも肩構造が著しく弱くなった。したがって、この肩構造は表面アルゴン原子によるものと帰属できる。アルゴンクラスターでも同様の肩構造が観測されており、スペクトル構造のサイズ依存性から肩構造は表面アルゴン原子に帰属されている[3]。今回の結果はこのクラスターについての結果を支持するものである。さらに高エネルギー側には、245.14 eV に弱い構造があるが、全蛍光収量スペクトルでは著しく弱い。したがってこの構造も表面アルゴン原子に由来するものと結論できる。気相のアルゴンの場合、Electron energy loss 分光法によって双極子禁制 $2p_{3/2} \rightarrow 4p$ 遷移が 245.96 eV に現れることが知られている[7]。従って、245.14 eV の弱い構造は、 $2p_{3/2} \rightarrow 4p$ 遷移と解釈できる。表面アルゴン原子の局所構造は対称性が低いため、s/d 対称性の軌道が 4p 軌道に混成して遷移強度を持つようになったと理解できる。

クリプトン、キセノン、窒素分子との混合系について、スペクトル構造の濃度依存性を詳細に測定した。その結果、キセノンより分極率の小さなクリプトンの方が、Rydberg 励起に与える摂動が大きいことが判った。原子間距離が小さいので交換相互作用が大きくなるためと考えられる。窒素分子による摂動はクリプトンよりさらに強くスペクトル構造が著しく変化する。これらの系統的な結果から、励起先軌道が広がっている d 系列はバンド的な性格を持つため、上述の分極・交換反発の考え方だけでは説明できないこともわかった。また窒素混合系に特徴的な幅広なスペクトル構造(~248 eV)は、Ar 4p 軌道が窒素分子の π^* 軌道と混成したために遷移強度を持つようになったためと解釈できる。

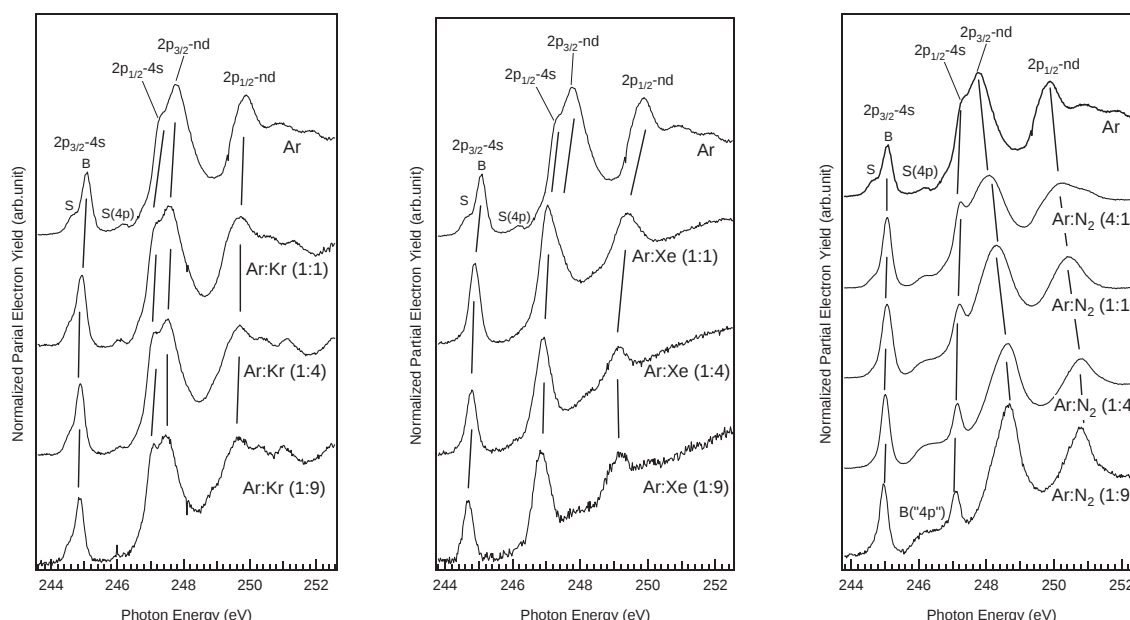


図 2 . Ar:Kr, Ar:Xe, Ar:N₂ 混合系の Ar 2p 吸収スペクトル

(Ref.) [1] E. Shigemasa, et.al, Phys. Rev. **A66**, (2002) 022508 [2] R. Haensel, et.al., Physical Review **B7** (1973) 1577. [3] O. Björneholm, et.al., Phys. Rev. Lett., **74** (1995) 3017. [4] W. Würth, et.al., Physical Review **B47** (1993) 6697. [5] E. Rühl, et.al., J. Chem. Phys., **98** (1993) 2653. [6] M. Tchapyguine, et.al., Chem. Phys., **289** (2003) 3. [7] G.C. King, et.al., J. Phys. B: At., Mol. Opt. Phys., **10** (1977) 2479.