

【序論】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ている。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、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するなどしている[1]。また、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。昨年には、アルゴンと希ガス、および窒素分子との混合系について高分解能固相 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 性励起状態の詳細を明らかにした[2]。孤立系から凝縮系へと周囲環境が変化すると、分子/原子は周囲環境からの摂動を受ける。その主要因として、分極によるイオン化エネルギーの安定化と、周囲分子の電子による交換反発が挙げられる。これまで長距離力である分極に関する研究はなされているが、短距離力の量子力学的効果である交換反発に注目して議論した研究例は非常に限られている。本発表では、これら周囲分子による摂動、特に短距離力の交換反発の理解を深めるため、OCS 分子の低温凝縮系および希ガスを用いたマトリックス(偽孤立分子混合)系について固相 S 2p 吸収スペクトルを測定し、希ガスの種類および OCS 混合比の違いによる内殻励起準位のシフトを観測した。

【実験】実験は全て分子科学研究所極端紫外光実験施設(UVSOR)の不等刻線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-100 V の阻止電場をかけた。試料測定の前後に、試料真空槽の下流に接続したガスセルとシリコンダイオードを用いて6フッ化イオウ気体の透過光測定(S 2p<sub>3/2</sub> 4s 遷移:177.42 eV)を行い、入射光のエネルギー補正を行った。エネルギー分解能(E/ E)は 3000 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 x 10<sup>-8</sup> 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】OCS 凝縮相、および Xe マトリックス中の異なる混合比の OCS 分子に対して、S 2p 軟 X 線吸収スペクトル測定を行った(図1)。OCS が希薄な状態(1:7/3)、等比(1:1)の状態、そして OCS 凝縮相の、全てのスペクトルにおいてバンド1~6が主な構造として観測された。これらバンドの帰属は、気相 OCS の軟 X 線吸収スペクトルと理論計算[3]により以下のように帰属される。バンド1, 2は、それぞれ S 2p<sub>3/2</sub> および S 2p<sub>1/2</sub> から 4<sup>\*</sup>準位への遷移に基づくバンドである。バンド3, 4は、S 2p<sub>3/2</sub> および S 2p<sub>1/2</sub> から 4s Rydberg 性準位への遷移に基づくバンドに、バンド5, 6は、S 2p<sub>3/2</sub> および S 2p<sub>1/2</sub> から 3d を主に含む d タイプ Rydberg 性準位への遷移に基づくバンドに帰属される。なお、165.8eV および 167eV 付近に見られる肩構造は、S 2p 10<sup>\*</sup>への遷移由来である可能性が高い。OCS が希薄な状態(1:7/3)から OCS 濃度を増加させていくと、バンド1~6のエネルギーシフトが観測される。そのエネルギーシフト量はバンドの性格によって異なる。バンド1, 2では、OCS 濃度を増加させてもエネルギー位置の

シフトは観測されなかったが、バンド3, 4 (S 2p から 4s Rydberg 性状態への遷移) ではレッドシフトが観測された。このレッドシフトは、隣接分子であった Xe が、分極しやすい OCS 分子に置き換わったことによってイオン化エネルギーの安定化が増したものと説明できる。4s 励起は中性励起状態ではあるがイオンコアと1電子という描像が成り立つため分極効果を得るが、短距離力である交換反発を受けるほどには広がっていないことがわかった。また一方で、バンド5, 6 (S 2p から“d” Rydberg 性への遷移) ではブルーシフトが観測された。空間的広がり大きな“d” Rydberg 性励起状態が、周囲環境からの摂動として、交換反発を受けているものと考えられる。この結果は、Xe マトリックス中 OCS 分子の高 Rydberg 性励起状態において、分極よりも交換反発効果が重要であるということを示した実験結果であると言える。

図2に Kr マトリックス中の異なる混合比の OCS 分子の S2p 軟 X 線吸収スペクトルを示す。Xe マトリックス内での結果と同様、バンド1~6が観測された。また、OCSと Kr の混合比を変化させることにより、Xe マトリックスの場合と同様のシフトがそれぞれのバンドで観測された。しかし、“d”タイプ Rydberg 状態に由来するバンド5, 6のシフト量は、Xe マトリックスでの場合に比べて少なかった。一方、Ar マトリックス中 OCS の場合(図3)では、OCS 濃度の増加によって、バンド5, 6のレッドシフトが観測されているので、Kr は Xe と Ar の中間に位置する。分子間相互作用は距離に依存することから、距離の近い Ar では OCS 分子より少し大きい交換反発を与えており、Kr, Xe となるにしたがって反発が小さくなっているものと考えると観測された挙動と矛盾が無い。

[1] E. Shigemasa, *et al.*, Phys. Rev. A **66**, (2002) 022508

[2] T. Hatsui, *et al.*, J. Electron Spectrosc. Relat. Phenom. **137-140** (2004) 435

[3] V. Brems, *et al.*, Chem. Phys. Lett. **287** (1998) 255

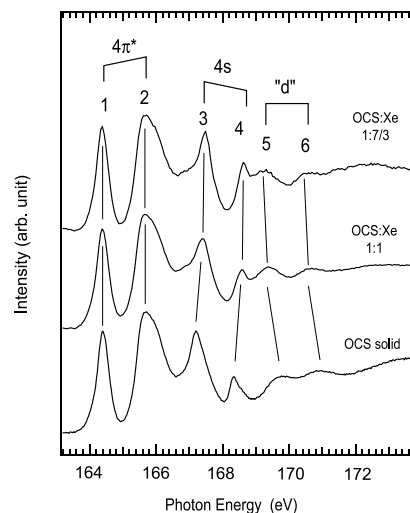


図1. OCS 凝縮相および Xe マトリックス中の OCS S2p 吸収スペクトル

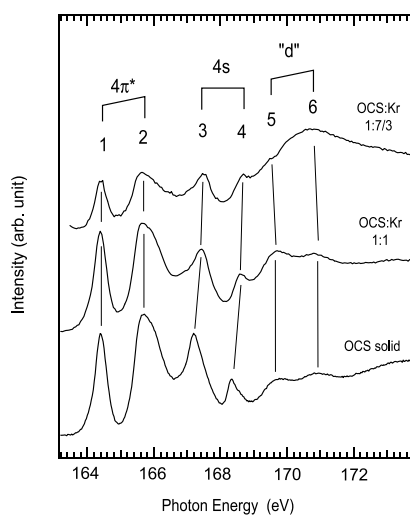


図2. OCS 凝縮相および Kr マトリックス中の OCS S2p 吸収スペクトル

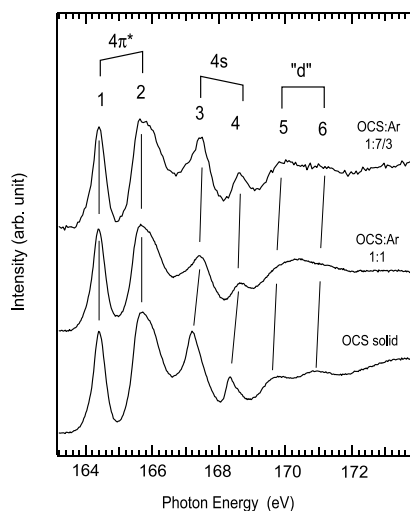


図3. OCS 凝縮相および Ar マトリックス中の OCS S 2p 吸収スペクトル