

3P070 Ar 固体の Ar $2p_{3/2}$ 4s 内殻励起状態の温度依存性

(分子研^A・総研大^B) 初井宇記^{A,B}, 瀬戸山寛之^A, 小杉信博^{A,B}

【序】孤立系では真空中に広がっている Rydberg 状態は、固体の場合、周りの他の原子と大きな相互作用をする。Rydberg 性の励起状態の励起エネルギーは一般に、周りの原子の分極によってイオン化しきい値が安定化しレッドシフトを与える分極効果と、励起電子が周囲の原子の価電子によって交換反発を受け不安定化しブルーシフトを与える交換反発の2つによって理解できる。前回の本討論会では、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。特に、隣接原子の種類を変えることで、分極効果と交換反発を変化させたときの励起エネルギーの変化から、分極効果よりも交換反発が、特に d 性の広がった Rydberg 性励起状態で重要であることを見出した。また、交換反発の強さが隣接原子との原子間距離によって定性的に理解できることを示した[1]。隣接原子との原子間距離は、試料の温度を変えることで制御できる。そこで今回は、Ar $2p_{3/2}$ 4s 内殻励起状態に注目し、励起エネルギーの温度依存性の測定を行った。得られた結果を解釈するため、分子軌道法により理論解析を行った。

【方法】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。部分電子収量測定を用い、-160 V の阻止電場をかけた。エネルギー分解能 ($E/\Delta E$) は 3000 であった。金コートした試料ホルダー (8 K 以下) 上に約 30 L アルゴンガスを噴きつけ、さらに 18K でアニールし試料を調製した。8K と 16K で吸収スペクトルの測定を行った。試料真空槽の真空度は 1×10^{-8} Pa 以下に保った。理論計算は GSCF3 を用いて、Improved Virtual Orbital (IVO)法によって、最近接および次最近接までを考慮した Ar₁₉ クラスタについて行った。

【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。 $2p_{3/2}$ 4s 励起状態は、バルク由来のバンド B と表面アルゴン原子由来の低エネルギー側に肩構造 S が観測される [1]。この $2p_{3/2}$ 4s 励起状態について、8K と 16K のスペクトルを交互に測定した。得られたスペクトルについて、Voigt 関数によってフィッティングしてバルクバンド B のピーク位置を求めた。その結果、ビームライン分光器のエネルギーに不安定性があり、7meV/hour 程度の割合で低エネルギー側にシフトしていることが分かった。そこで、ビームライン分光器の不安定性を指数関数で近似し、補正した。このエネルギー補正を行ったときの、

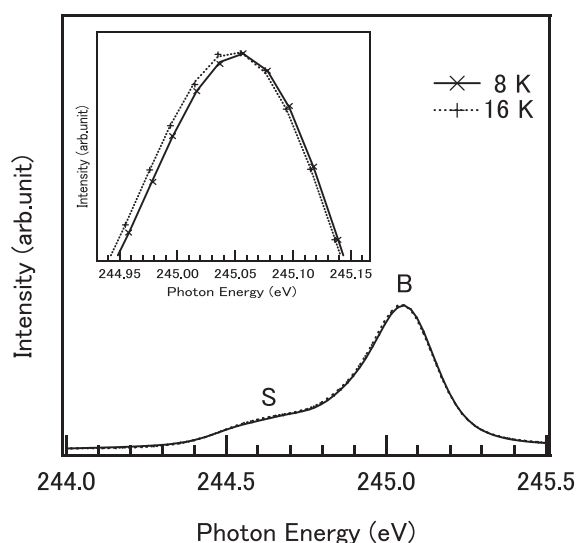


図 1 Ar $2p_{3/2}$ -4s バンドの温度依存性。バルクバンド B 近傍を拡大したものを挿入図に示す。

8K と 16 K のスペクトルの例を図 1 に示す。バルクバンド B は 8K から 16K に昇温するとレッドシフトすることが分かる(図 1-挿入図)。このレッドシフト量を定量的に見積もったところ、 4.2 ± 0.9 meV であることが分かった(図 2)。

試料温度が上昇すると、格子定数が増大し原子間距離が大きくなる。したがって、周囲原子による励起電子の交換反発は減少し、励起エネルギーはレッドシフトする。一方、格子定数が増大するとイオン化しきい値は、周囲原子の分極による安定化効果が弱くなりブルーシフトする。実験により、励起エネルギーがレッドシフトしていることから、交換反発による寄与が支配的であることが分かる。

理論計算によって得られた、Ar 2s 4s 励起エネルギー、および Ar 2s イオン化しきい値の格子定数依存性を図 3 に示す。8K から 16 K に温度が上昇すると、励起エネルギーは 2.7 meV レッドシフト、イオン化しきい値は 1.1 meV ブルーシフトすると予測された。実験結果と比べると、励起エネルギーがやや低めに予測されているが、よい一致と言える。励起エネルギーの格子定数依存性は、励起状態の波動関数の大きさに特に依存すると考えられる。実験結果とよい一致が得られたことは、理論計算で得られた励起 4s 軌道の大きさが信頼できることを示唆している。そこで、4s 軌道の平均半径の格子定数依存性を求めた(図 3)。その結果、平均半径は約 5.8 Å であることが分かった。アルゴン原子間距離は 3.74 Å であるので、4s 電子は原子間距離よりも大きな軌道半径を持っており、隣接原子との交換反発が大きいことが、励起エネルギーの温度依存性の由来であることが分かった。また、平均半径が格子定数と同程度であり、Ar 2p_{3/2} 4s 励起状態は、フレンケル励起子とワニエ・モット励起子の間に位置することが分かった。

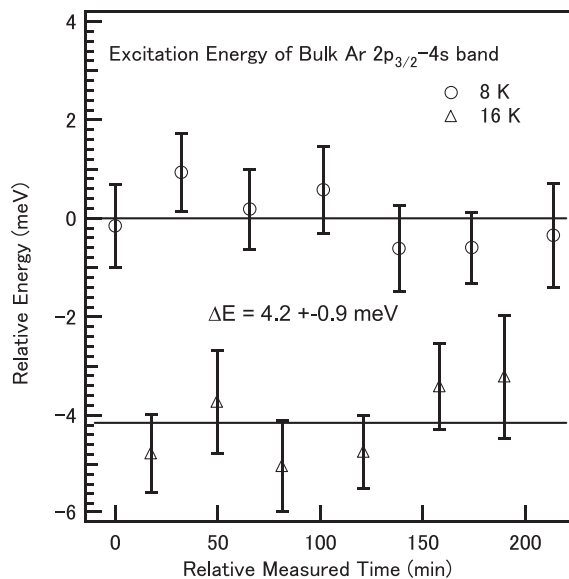


図 2 . スペクトルのフィッティングによって求めた Ar 2p_{3/2} 4s バルクバンド B のエネルギー位置。ビームライン分光器のエネルギー不安定性を補正してある。標準偏差は、エラーバー(4σ)によって示した。

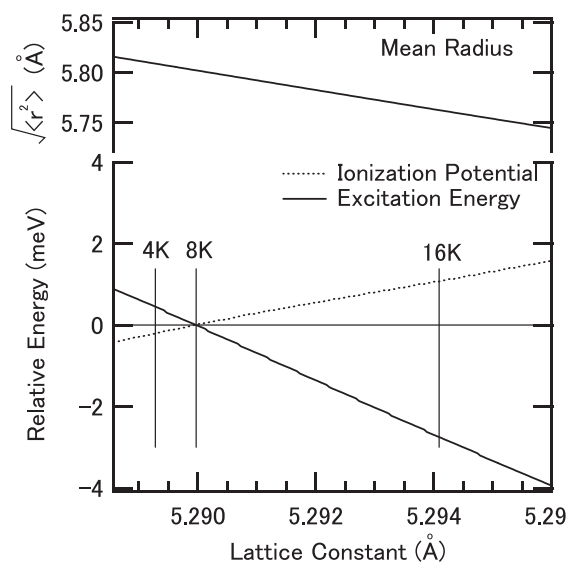


図 3 . 理論計算によって得られた励起エネルギーとイオン化しきい値、4s 軌道の平均半径の格子定数依存性。4K, 8K, 16K での格子定数も参考のために示してある[2]。