

クラスター内分子間相互作用による内殻励起シフト

(分子研*, Wuerzburg 大**) ○小杉信博*, Ioana BRADEANU**, Eckart RUEHL**

最近、軟X線分光の分解能が向上しており、1meVの議論が可能になってきている。高分解能な放射光が利用できると分子の内殻励起状態の周辺の場合による微妙なエネルギー変化が研究可能になる。すでに分子の内殻イオン化ポテンシャルの変化については研究されており、周辺の場合の分極相互作用を考えることで説明できることがわかっている。一方、内殻励起エネルギーについてはまだ説明が確立されているとは言い難い。また、実験データも乏しい。これまで我々のグループでは分子固体、凝縮分子（希ガスマトリックスを含む）、分子クラスター等で内殻励起状態の研究を行ってきて、ある程度のデータが蓄積されてきた。今回、実験で観測された現象の理解を深めるために、量子化学計算から検討してみた。

1. Rydberg 励起状態

Rydberg 状態は Rydberg 電子がイオン化状態に弱く束縛された状態である。イオン化状態は周辺の場合によって安定化されるのに対し、中性の基底状態にはそのような効果がないため、周辺の場合によってイオン化エネルギーは赤方シフトすることになる。Rydberg 状態も単純にはイオン化状態に追従して赤方シフトするように考えられるが、Rydberg 電子は広がっているために周辺の場合と直接、交換相互作用を持つ。この交換反発は青方シフトとなる。そのバランスで赤方か青方かが決まる。図1に固体アルゴンでの Ar 2p-4s Rydberg 励起状態の波動関数を示した。交換反発は波動関数の直交性より出てくるため、分極相互作用とは違って距離だけに依存するわけではない。固体アルゴンの場合、16K から 8K に低温にして格子を 0.004 Å 縮めると 3s Rydberg 励起状態が 4meV 青方シフトすることが実験的に見つかっている（昨年の発表 3P070）。Ar₁₃ クラスター(固体アルゴンの第1近接、第2近接相当を含んだクラスター)の中心 Ar に対する量子化学計算は 2.7meV の励起エネルギー青方シフトを示した。なお、イオン化エネルギーは 1.1meV 赤方シフト。また、窒素分子の窒素 1s-3s Rydberg 励起状態の励起エネルギーは小さなクラスターでは青方シフトするのが見つかっているが、固体窒素のバルクになると消滅する。これは図2にあるように 3s Rydberg 軌道が第一近接の窒素と直交し、原子から 4Å あたりの距離のところを余分にひとつ持つようになるために、1eV ほど上にある 4s 軌道的な状態が最低状態になってしまうためである。

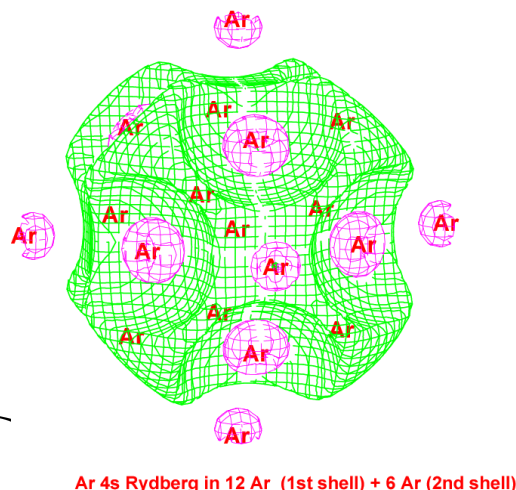


図1 Ar₁₃ クラスターの中心にあるArの2p内殻励起子の最低状態(4s Rydberg)

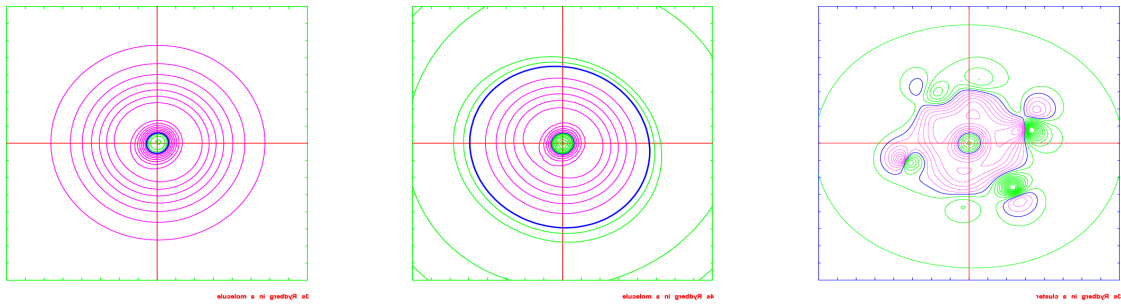


図 2 $(N_2)_{13}$ クラスタ（中心窒素分子の周りに窒素分子が12個配位した正二十面体構造を基本としたもの）における中心窒素1s内殻の励起先軌道図（ $\pm 8 \text{ \AA}$ の枠）。左、真ん中は周りに何も無いときの3sと4sのRydberg軌道。右はクラスタを形成したときの最低Rydberg状態で4s軌道的。

2. π^* 励起状態

図3に示したように内殻から π^* 軌道への中性励起状態では、 π^* 電子は 1.5 \AA 以内で分子に強く束縛されており、Rydberg状態のように広がっておらず、周囲の分子との交換反発はほとんどないと考えられる。また、中性励起状態はイオン化状態ほど周囲に静電的な影響を与えないが、基底状態に比べて分極すれば周囲の分子の分極も変化し安定化する。事実、窒素分子クラスタで丁寧な実験が行われ、窒素1s電子の π^* 軌道への励起の光吸収ピークはクラスタを形成したときに6meVの赤方シフトがあり、非極性分子ではあっても内殻励起にもなって分極効果があると考えられている。ベンゼンクラスタでも同様の変化が観測され、量子化学計算でほぼ再現できている。ここで重要なのは、極性分子、非極性分子に関わらず、基底状態から内殻励起によって分極が変化するかどうかである。さらに、内殻励起による分極の変化に対して、安定化させるように周囲の分子が分極できるかどうかである。この場合、周囲が最初から極性をもっている場合、周囲の場が内殻励起状態の安定化に寄与するように配向しているかどうかはわからない。そのため分子の配向によって赤方、青方の両方の可能性がある。積極的にその性質を利用すれば、 π^* 軌道への励起エネルギーのシフトの方向から配向の情報を得ることもできると考えられる。発表時はピリジンやフルオロベンゼンのクラスタでの炭素、窒素、フッ素内殻励起の実験結果と量子化学計算結果について詳細を報告する。

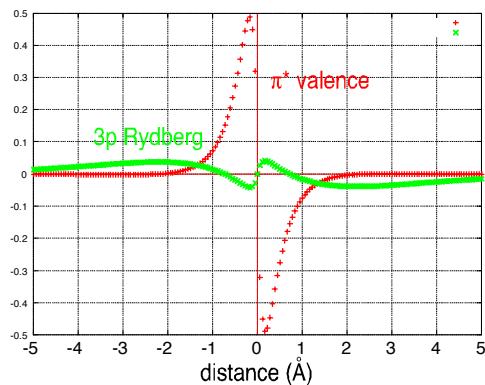


図 3 N_2 分子の π^* 軌道と3p Rydberg軌道。内殻ホールを持つ窒素原子を中心として軸外方向への分布を示した。