

研究種目：若手研究（スタートアップ）

研究期間：2007 ～ 2008

課題番号：19850029

研究課題名（和文） 共鳴 X 線光電子分光法による分子クラスターの電子状態の解明

研究課題名（英文） Electronic Structures of Molecular Clusters Studied by Resonant X-ray Photoelectron Spectroscopy

研究代表者

長坂 将成 (NAGASAKA MASANARI)

分子科学研究所・光分子科学研究領域・助教

研究者番号：90455212

研究成果の概要：クリプトンクラスターの X 線吸収分光測定を行い、X 線照射により内殻電子が Rydberg 軌道に遷移されて一価イオンと Rydberg 電子となったのちに、Rydberg 電子と最近接原子の間の交換相互作用によって、エネルギー準位が不安定化されることを見出した。また共鳴オージェ電子分光の結果、二価イオンにおける Rydberg 軌道の交換相互作用が増大することを確認した。これは二価イオンにより Rydberg 軌道が収縮されて、最近接原子との重なりが増えたためであり、交換相互作用がクラスターの内殻励起過程に重要な役割を果たすことを明らかにした。

交付額

(金額単位：円)

	直接経費	間接経費	合計
2007 年度	1,360,000	0	1,360,000
2008 年度	1,350,000	405,000	1,755,000
年度			
年度			
年度			
総計	2,710,000	405,000	3,115,000

研究分野：化学

科研費の分科・細目：基礎化学・物理化学

キーワード：クラスター・X 線吸収分光・共鳴オージェ電子分光

1. 研究開始当初の背景

数個の原子の集合体であるクラスターの内殻励起過程は、クラスター内の原子間相互作用により、単独原子には見られない特徴的な現象を示す。これまで大きなサイズの希ガスクラスターにおいて、様々な X 線励起分光測定が行われており、クラスターに由来するピークが原子のピークから遷移することが確認されている。X 線照射により内殻電子を光電子放出する X 線光電子分光法では、生成する一価イオンによる周りの原子の分極に

より、赤方シフトすることが分かっている。一方、内殻電子を非占有軌道である Rydberg 軌道に遷移する X 線吸収分光法では、青方シフトすることが分かっている。しかしこの遷移の原因については明らかになっておらず、また大きなサイズのクラスターではクラスターの表面部分とバルク部分の単純分離しかできず、原子間相互作用によるクラスターのエネルギーシフトを理解することは難しかった。

一方、サイズが 15 個程度の小さなクラス

ターにおいてはクラスターの表面サイトを見分けることができることが、過去のクリプトンクラスターのX線光電子分光の実験から分かっている。表面サイトごとに異なる最近接原子数を持つので、それぞれの表面サイトのエネルギーシフトの比較から原子間相互作用の影響を詳細に調べることができる。しかし小さなサイズのクラスターのX線励起過程を見るには高強度のX線、高分解能の測定装置を用いる必要があり、測定することが難しいのが現状であった。

2. 研究の目的

本研究では平均サイズ 15 個程度の小さいサイズのクリプトンクラスターの内殻励起過程におけるエネルギーシフトの原因を調べることを目的とした。X線吸収分光の終状態は一価イオンと Rydberg 電子となるが、一価イオンに起因する分極により赤方シフトする効果と共に、Rydberg 電子に由来する青方シフト効果があるはずであるが、Rydberg 電子と一価イオンの最近接原子との交換相互作用が考えられる。一価イオンから二価イオンとなると Rydberg 軌道は収縮されて、Rydberg 電子と最近接原子との交換相互作用が変化することが考えられる。そこで終状態が二価イオンと Rydberg 電子となる共鳴オージェ電子分光法を行うことにより、得られる交換相互作用が Rydberg 軌道と最近接原子の重なりに対応しているか明らかにする。これにより Rydberg 電子の交換相互作用がクラスターの内殻励起過程に果たす役割について明らかにすることを目的とする。

3. 研究の方法

(1) 小さなサイズのクリプトンクラスターの作成はクリプトンの高圧ガス(0.5 MPa)を直径 35 μm のノズルより真空中に放出することにより作成した。このときのノズルは室温である。これにより平均サイズ 15 個のクリプトンクラスターとクリプトンガスが混ざった分子ビームが形成される。

(2) クリプトンクラスターの内殻励起の実験は分子科学研究所極端紫外光研究施設(UVSOR-II)の軟X線アンジュレータビームラインBL3Uで行った。クラスタービームに軟X線を交差させることにより内殻励起過程を起こす。X線光電子分光と共鳴オージェ電子分光は励起により生じた電子の運動エネルギーを半球型電子分光器(SCIENTA SES200 + MBS A-1 System)により測定することにより得た。X線吸収分光法については、X線照射により生じるクリプトンのダイマーイオンの総量を自作した飛行時間型質量分

析計を用いた測定を、励起X線エネルギーを変えながら行うことにより得た。

4. 研究成果

(1) X線光電子分光法

図1にクリプトンクラスターのX線光電子分光の結果を示す。クラスターの表面サイトごとにピークが観測され、それぞれが原子のピークより低結合エネルギー側に存在することが分かる。これは光電子放出により生成した一価イオンによる周りの分極効果により、全体のエネルギーが安定化されたためである。このときの表面サイトのシフト量は最近接原子数にほぼ比例しており、最近接原子からの分極の効果が大きいことが分かる。

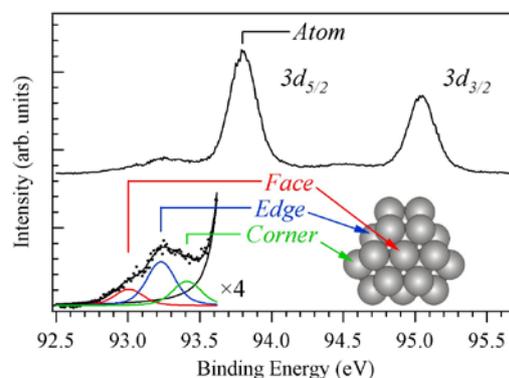


図1. クリプトンクラスターのX線光電子分光スペクトル。

(2) X線吸収分光法

図2にクリプトンクラスターのX線吸収分光の結果を示す。X線照射によりクリプトンの $3d_{5/2}$ 電子を $5p$, $6p$ 軌道に遷移させている。 $5p$ 軌道ではクラスターのピークが青方シフトしているのに対して、 $6p$ 軌道では赤方シフトすることが確認された。このときの終状態は一価イオンと Rydberg 電子となる。一価イオンの分極による効果はX線光電子分光法で求められたのと同じ値であると考えられ、赤方シフトの効果を持つ。これと共に Rydberg 電子と周りの原子との交換相互作用が予想されるが、この相互作用により全体のエネルギーが不安定化され、クラスターピークは青方シフトすると考えられる。そのためX線光電子分光で得られた分極による赤方シフトの効果とX線吸収分光法で得られたクラスターピークのエネルギーシフトから差し引くことにより、一価イオンの交換相互作用を求めることができる。

得られた交換相互作用は $5p$, $6p$ 軌道共に表面サイトの最近接原子数に比例すること

が分かり、このことから交換相互作用は主に一価イオンの最近接原子と Rydberg 電子の重なりから来ることが予想される。そして 5p 軌道の方が 6p 軌道より交換相互作用の値が大きくなり、5p 軌道の方が最近接原子との重なりが大きいと考えられる。

以上のように、一価イオンにおける交換相互作用が得られたので、次に共鳴オージェ電子分光を行い、二価イオンにおける交換相互作用を調べる。これにより Rydberg 軌道と最近接原子との重なりを変えた状況を交換相互作用が反映するかを調べる。

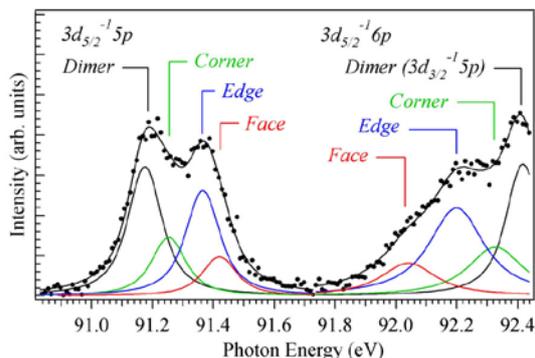


図 2. クリプトンクラスターの X 線吸収分光スペクトル。

(3) 共鳴オージェ電子分光法

図 3 にクリプトンクラスターの共鳴オージェ電子分光の結果を示す。この測定は $3d_{5/2}$ 内殻電子を 5p 軌道に内殻励起した後起こる共鳴オージェ過程により放出される電子を測定する。そのため終状態は 4s 軌道に 2 つホールがある二価イオンと Rydberg 電子となる。励起 X 線エネルギーは 5p 軌道の Edge サイトに合わせる (91.37 eV)。6p 軌道は Rydberg 電子のシェイクアップにより観測される。

ここで二価イオンによる分極の効果は一価イオンのときの 4 倍となるため、それによる赤方シフトの効果を、クラスターピークのエネルギーシフトから差し引くことにより、二価イオンにおける Rydberg 軌道の交換相互作用を求めた。

得られた交換相互作用は二価イオンにおいても最近接原子数に比例することが分かった。このことから一価イオンの時と同じく最近接原子からの寄与が主であることが分かる。また 5p 軌道においては、一価イオンのときの 2.3 倍の交換相互作用となり、6p 軌道は一価イオンの 5p 軌道に近い値となることが分かった。これらの値の変化は Rydberg 軌道が二価イオンにより収縮されたことによると考えられる。そこで次に一価イオンと二価イオンにおける Rydberg 軌道の平均距離

を求めて、交換相互作用と比較する。

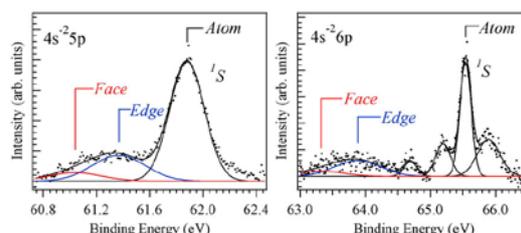


図 3. クリプトンクラスターの共鳴オージェ電子分光スペクトル。

(4) Rydberg 軌道の考察

一価イオンと二価イオンにおける Rydberg 軌道の平均距離を原子スペクトルから得られる有効量子数を用いて求めた。その模式図を図 4 に示すが、一価イオンにおいて 5p 軌道の平均距離が最近接原子に近いことが分かる。一方、6p 軌道は広がっていて、最近接原子との重なりが少ないことが分かる。これにより一価イオンにおいて 5p 軌道の交換相互作用が 6p 軌道よりも大きいことが説明できた。次に中心イオンの価数が一価から二価に変わると Rydberg 軌道が収縮されることが確認できる。このときの 5p 軌道はより中心に来るが、軌道の広がりも小さくなるため、結果的に最近接原子との重なりが大きくなる。6p 軌道については、収縮により一価イオンの 5p 軌道に近い分布となることが分かる。以上のことから、Rydberg 電子の交換相互作用が Rydberg 軌道と最近接原子との重なりを反映していることを、一価イオンと二価イオンにおいて明らかにした。

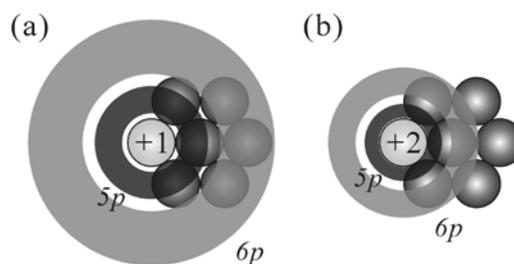


図 4. 内殻励起により生成した Rydberg 軌道の模式図。(a) 中心が一価イオンで X 線吸収分光により得られる。(b) 二価イオンで共鳴オージェ電子分光により得られる。

(5) 結論

クリプトンクラスターの内殻励起の結果生じる Rydberg 電子と最近接原子の間の交換相互作用が内殻励起過程に重要な役割を果たしていることを明らかにした。交換相互作用

用はクラスターの表面サイトごとに得られるので、それぞれの表面サイトごとにそのイオンの周りの原子配置などの情報を得ることができる。このように Rydberg 軌道の交換作用がクラスターの構造を調べる上で有用であることを明らかにした。

5. 主な発表論文等

(研究代表者、研究分担者及び連携研究者には下線)

[雑誌論文] (計 3 件)

- ① M. Nagasaka, T. Hatsui, N. Kosugi, “Exchange interaction in Kr 3d excitations of small krypton clusters”, J. Electron. Spectrosc. Relat. Phenom., 166 – 167 巻, 16 – 20 頁, 2008 年. (査読有)
- ② M. Nagasaka, T. Horigome, T. Hatsui, N. Kosugi, “X-ray Absorption Spectra of Small Kr Clusters: Mass-selected Ion Yields with a TOF Spectrometer”, UVSOR Activity Report 2007, 67 頁, 2008 年. (査読無)
- ③ M. Nagasaka, T. Hatsui, N. Kosugi, “Resonant Auger Electron Spectra of Small Kr Clusters near the Kr 3d Thresholds”, UVSOR Activity Report 2007, 68 頁, 2008 年. (査読無)

[学会発表] (計 6 件)

- ① M. Nagasaka, T. Hatsui, N. Kosugi, “Surface site dependence of Rydberg states converging to the single Kr 3d and double Kr 4p ionizations in small Kr clusters”, International Workshop on Photoionization 2008, 2008 年 6 月 17 日, Sätra Brunn (Sweden).
- ② M. Nagasaka, T. Hatsui, H. Setoyama, N. Kosugi, E. Rühl, “Surface Site Dependent Exchange Interaction of Rydberg Electrons in Core-Excited Small Krypton Clusters”, Symposium on Size Selected Clusters 2009, 2009 年 3 月 11 日, Brand (Austria).
- ③ 長坂将成, 初井宇記, 小杉信博, “共鳴オージェ電子分光法によるクリプトンクラスターの励起状態の研究”, 第 2 回分子科学討論会, 2008 年 9 月 25 日, 福岡国際会議場 (福岡)
- ④ 長坂将成, 初井宇記, 小杉信博, “クリプトンクラスター内の交換相互作用の表面サイト依存性の研究”, 第 28 回表面科学学術講演会, 2008 年 11 月 15 日, 早稲田大学国際会議場 (東京).
- ⑤ 長坂将成, 初井宇記, 小杉信博, “共鳴オージェ電子分光法によるクリプトンクラス

ター内の交換相互作用に関する研究”, 第 22 回日本放射光学会年会, 2009 年 1 月 11 日, 東京大学本郷キャンパス (東京).

⑥ 長坂将成, 初井宇記, 瀬戸山寛之, 小杉信博, Eckart Rühl, “表面サイトに依存した内殻準位シフト: クリプトンクラスターの軟 X 線共鳴オージェスペクトル”, 日本物理学会第 64 回年次大会, 2009 年 3 月 29 日, 立教大学 (東京).

6. 研究組織

(1) 研究代表者

長坂 将成 (NAGASAKA MASANARI)

分子科学研究所・光分子科学研究領域・助教
研究者番号: 90455212

(2) 研究分担者

(3) 連携研究者