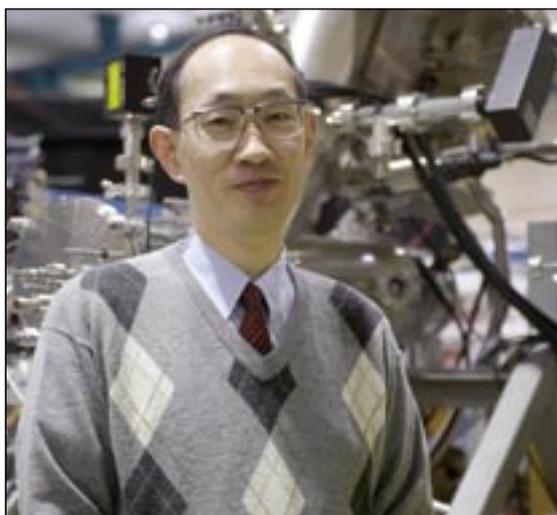


軟X線光物性・光化学：内殻励起のダイナミクス



小杉 信博（教授）

1976年京都大学卒 1981年東京大学大学院理学系研究科修了、理学博士 東京大学理学部助手・講師、京都大学助教授を経て1993年1月より現職 1994年4月よりUVSOR施設長併任 1996年カナダ・マックマスター大学客員教授
TEL: 0564-55-7390 FAX: 0564-54-7079
電子メール: kosugi@ims.ac.jp

私たちは、分子の内殻励起状態について長年理論・実験の両面から研究を進めてきました。内殻励起状態には、いくつか基礎的な観点から興味深い課題があります。内殻軌道から分子軌道への励起状態以外に、多電子励起状態のほか、イオン化しきい値よりエネルギー的に低いところにはリドベルグ性の励起状態、しきい値より高いところには連続状態への励起状態が観測されます。分子によってはイオン化しきい値が複数ある場合もあり、励起状態の理解には、理論・実験両面からの検討が欠かせません。以下では、最近の研究から一例を示します。

数個の原子の集合体であるクラスターの表面構造は、物性や化学反応性を理解する上で重要です。図1にクリプトン原子が15個程度集まったクラスターの内殻励起スペクトルを示しました。クリプトンでは1s～4s軌道、2p～4p軌道、3d軌道が完全に詰まっています。図1はクリプトンの3d内殻電子をリドベルグ軌道である5p、6p軌道に軟X線で励起する過程に相当します。クラスターの表面サイト（コーナー、エッジ、面）ごとに異なるシフトが確認でき、その比からクラスター構造に関する知見が得られます。

ここで、単原子に比べて5p軌道では励起エネルギーが増加（青方シフト、不安定化）するのに、6p軌道では減少（赤方シフト、安定化）するという違いに注目しましょう。リドベルグ電子は空間的に広がっていて、3d電子の抜けた一価のクリプトンイオンに束縛されています。クリプトンイオンはクラスターの中では周りの中性クリプトン原子の分極を誘起し、それにより自身が安定化（赤方シフト）されます。

それではなぜ5p軌道においては、青方シフトした

のでしょうか。この理由としてリドベルグ電子と周りの原子が持つ電子の間での量子力学的反発効果（交換相互作用）を考える必要があります。一価イオンでの5p軌道の平均サイズ（動径分布）は最隣接原子付近なので、電子間の重なりが大きく、6p軌道は最隣接原子周辺にはあまり存在せず、大きく広がっており、電子間の重なりはかなり小さくなります。電子間の重なりはパウリの排他原理で反発的な交換相互作用を生みます。一価イオンの誘起分極による赤方シフトと交換相互作用による青方シフトの大小関係で励起エネルギーのシフトが決まりますので、クリプトンクラスターにおいては丁度5p軌道から6p軌道に変わるところで、その大小関係が反転したことが実験からわかるわけです。

また、3d内殻電子を励起した状態は高エネルギー状態にあり、3d内殻が詰まって低いエネルギー状態に安定化するときに同時に価電子である4p電子や4s電子を放出します。5pリドベルグ状態での放出電子（共鳴オージェ電子）をとらえたスペクトルを図2に示します。この低エネルギー状態ではリドベルグ電子は二価イオンに束縛されていることとなります。一価イオンが突然、二価イオンとなるとリドベルグ軌道は収縮されて、最隣接領域での電子分布は増大し、交換相互作用が増大します。実験結果の解析によると、二価イオンに束縛された6p電子の交換相互作用は一価イオンに束縛された5p電子の交換相互作用に非常に近くなることが実験的にわかりました。

このように、クラスターの原子サイトを区別し、それぞれの相互作用や構造を解明するには非常に高強度で高分解能な励起光源が必要不可欠です。私たちはその条件を満たすUVSORの軟X線アンジュレータービームラインBL3Uにおいて、内殻励起状態を観測する高分解能装置を開発し、クラスターばかりでなく様々な分子物質の局所構造研究を国際協力の下、推進しています。

専
門
領
域

機能分子科学専攻

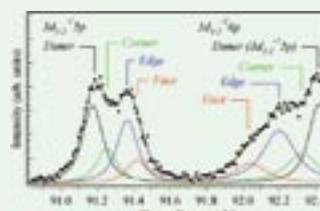


図1 クリプトンクラスターの内殻吸収スペクトル

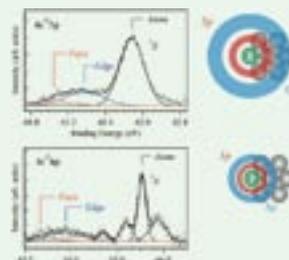


図2 クリプトンクラスターの共鳴オージェ電子スペクトル