

サイト選択内殻励起を用いた希ガス・クラスターの
荷電ダイナミクスの研究

**Study on the charge dynamics in rare-gas clusters by using
site-selective inner-shell excitation**

八尾誠、永谷清信、村上仁、西守裕也、石野光昭、梶川宏明、大政義典
M.Yao, K.Nagaya, H.Murakami, Y.Nishimori, M.Ishino, H.Kajikawa, Y.Ohmasa

京都大学大学院理学研究科
Graduate School of Science, Kyoto University

クリプトンを含む希ガス混合自由クラスター中のクリプトンを選択的に内殻励起し、脱励起の結果生成する子イオン収量を PEPICO(PhotoElectron PhotoIon COincidence) を用いて測定した。試料はバルク液体で相分離傾向の強い系(Ne-Kr) と、弱い系(Ar-Kr) のクラスターを用いた。PEPICO スペクトルには、Kr 原子からの電荷移動によって生成した子イオンのピーク(Ne⁺, Ar⁺)が観測された。また、Ar-Kr 系と Ne-Kr では、子イオン収量のサイズおよび組成依存性が異なり、自由クラスターでの混和性の違いを反映した結果を得た。さらに、Ne⁺ や Ar⁺ イオンピークで見られた広い幅から、クーロン爆発を経て生成される子イオンが大きな運動エネルギーを持つことから、希ガスクラスターにおける強い電荷局在性が示唆された。本研究の結果から、脱励起過程を調べることで、クラスター内の電子ダイナミクス研究が可能となると期待される。

The de-excitation processes of x-ray absorption on free mixed rare-gas clusters containing krypton have been studied by utilizing the PhotoElectron PhotoIon COincidence (PEPICO) technique.

The element selectivity of inner-core excitation enables us to study the charge transfer from krypton ion to surrounding atoms. The neutral mixed rare-gas clusters have been photoionized with monochromatized synchrotron radiation in the energy regime near the krypton K absorption edge. The daughter ions resulting from the charge transfer have been observed in the PEPICO spectra of mixed cluster. The yields of these ions depend clearly on both the cluster size and the composition of clusters. The charge localization in the rare-gas clusters is suggested by the analysis of PEPICO peak width. It is expected that the information of the charge dynamics in the free cluster could be deduced from the precise study on the de-excitation processes of cluster.

緒言

原子数が数個から数千個程度からなるクラスターでは、サイズ変化によって特異な物性を発現する事が知られている。特に基板などのマトリックスから完全に解放された、自由クラスターの研究を行うことは、ナノ・マテリアル固有の物性発現機構を理解する上で不可欠である。本研究では、これまで実験的に研究する事が困難であったクラスターの荷電ダイナミクスについて明らかにすることを目指す。我々は、内殻空孔がX線吸収原子に局在することに着目した。プローブとなる元素を内殻励起し、クラスター中に生成した多価イオンからの荷電移動を調べることで、クラスターの荷電ダイナミクスを明らかにするための新しい手法を提案する。硬X線によって内殻励起されたクラスターは、多段のオージェ過程などを経て、非常に多価のイオンとなり、クラスター内での電荷の再分配を経て、様々な電荷質量比を持つ解離子イオンを生成する[1, 2]。1s 軌道などの深い内殻電子を励起した場合、オージェ過程等の電子緩和による多価イオン形成は、 10^{-15} s 程度の非常に短い時間で起こると考えられるため、脱励起の結果得られる子イオンの分布や運動エネルギー等を調べることで、クラスター中の電荷移動や、クラスター解離時のダイナミクスに関する情報が得られると期待される。

これまでに我々のグループは、平均クラスターサイズの異なるクリプトン・クラスタービームの光電子-光イオン同期計測(PhotoElectron-PhotoIon Coincidence :PEPICO)を行い[3]、子イオン分布のサイズ依存性等を導出し、クリプトン・クラスターにおける電荷移動について議論してきた。その結果、子イオン分

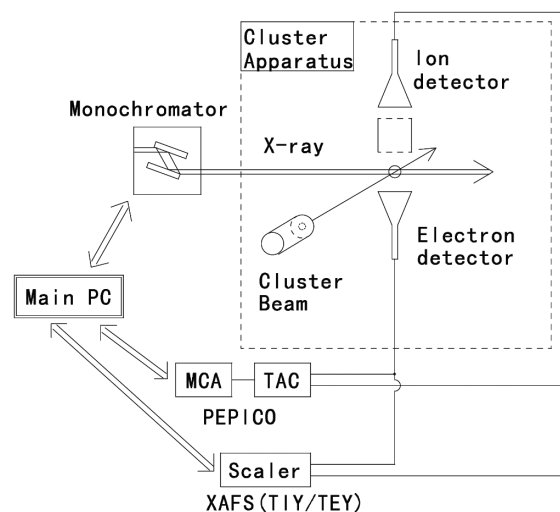


Fig.1 Schematic drawing of experimental setup. The cluster beam is produced by a supersonic expansion of sample gas. The cluster beam is irradiated by a monochromatized x-ray, and resulting electrons and ions are detected by a channeltron and time-of-flight mass spectrometer, respectively.

岐比のサイズ依存性が、X線吸収原子のクラスター内のサイトに応じて、生成する子イオンの種類が異なるとするモデル計算とよく一致する事を見だし、その解析から、クリプトン・クラスターにおける強い電荷局在を示唆する結果を得た。

本研究では Kr を含む二成分希ガスクラスターで Kr を選択的に励起し、Kr からクラスター中の他の原子への電荷拡散を、PEPICO 測定を用いて明らかにする。試料には Kr-Ne および Kr-Ar 混合クラスターを用いた。バルクの希ガス混合系では、元素の組み合わせによって混和性が著しく異なり、Kr-Ar 系は均一相となるが、Kr-Ne 系は二相分離を起こす事が知られている。クラスターにおける二相分離では、卵の黄身と白身のように相分離したコア-シェル構造を取り、Kr-Ne では Kr が内側、Ne が外側になると報告されている[4]。これを利用して、希ガスクラスター中の Kr のサイトや、Kr-Kr 間距離を制御した実験を行う。

実験方法

実験は SPring-8 のアンジュレータビームライン BL37XU にクラスター作製装置を持ち込んで行った[5]。図 1 が実験装置の模式図である。二成分混合クラスターは、組成を調整した混合ガスを直径 $60\text{ }\mu\text{m}$ のノズルから噴出させる、超音速ジェット法を用いて生成した。クラスター源の温度・圧力を調整することでクラスターサイズを制御した。実験では Ne-Kr 系でクラスターサイズが最大数百、Kr 組成は 0.5~10%、Ar-Kr 系でクラスターサイズが最大数千、Kr 組成は 1~30%まで変化させた。X 線吸収によって生成した電子とイオンを電場によって分離し、それぞれチャンネルトロンと飛行時間型質量分析器で検出した。電子の飛行時間が小さいため、PEPICO 測定を行うことで X 線吸収により生成する子イオンの質量電荷比を得る。入射 X 線エネルギーには Kr の K 吸収近傍の 14.33keV および 14.08keV 、 14.50keV を用いた。

結果と議論

(1) Ne-Kr クラスタ

図 2 に Kr 組成が 1%の Ne-Kr 混合クラスターで、異なるクラスターサイズで得られた PEPICO スペクトルを示す。クラスターサイズの増大と共に Ne^+ イオンのピーク強度が増加する振る舞いが見られる。 Ne^+ イオンは原子状の混合ガスの PEPICO には見られず、このイオンは X 線吸収によって生成した Kr 多価イオンから周囲の Ne 原子へ電荷移動が起こった結果生成されていると考えられる。この系で混合クラスターを作製した場合、中心に Kr 原子を持つコア-シェル構造を取ると報告されている。我々の実験結果は、平均クラスターサイズ $\langle N \rangle$ が 50 程度までサイズが増加すると、Kr クラスタを含

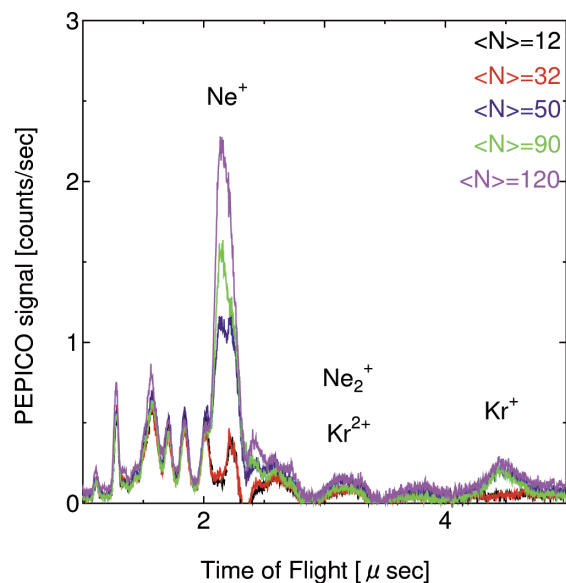


Fig.2 The PEPICO spectra of Ne-Kr(1%) cluster beam recorded at 14.5 keV are plotted as a function of ion flight time. $\langle N \rangle$ is average cluster size.

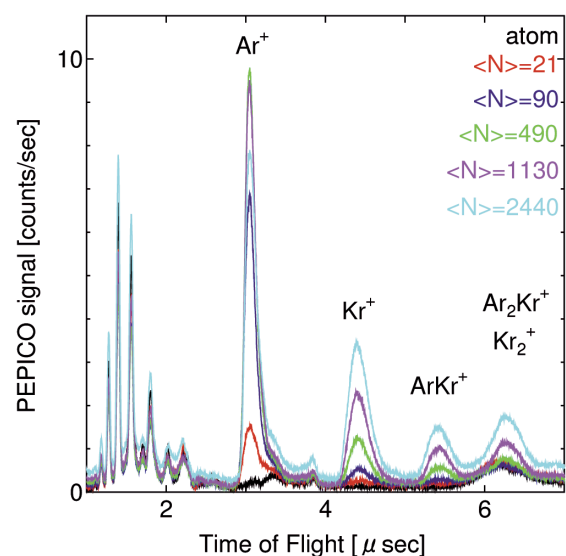


Fig.3 The PEPICO spectra of Ar-Kr(1%) cluster beam recorded at 14.5 keV .

むクラスターが生成し、Kr から周囲の Ne 原子への荷電移動が起こることを示しており、 Ne^+ イオンのみの増加は Kr 原子の周囲を Ne が完全に取り囲むコア-シェル構造と矛盾しない。また Ne^+ イオンの広いピークは、クーロン爆発を経て子イオンが生成される際に、大きな運動エネルギーを獲得していることを示している。この時のエネルギーはクーロン爆発時の電荷間距離に反比例するため、実験結果は Ne-Kr クラス

ターで電荷局在性が強いことを示していると考えられる。また、 Ne^+ イオンの生成と共に Kr^+ イオンピークが現れており、クラスター内で電荷を失った Kr 多価イオンが、最終的に Kr^+ イオンとなって検出されていることを示唆している。

(2) Ar-Kr クラスタ

図3 に Kr 組成が1%の Ar-Kr 混合クラスターで得られた PEPICO スペクトルを示す。Ne-Kr の場合と同様に、電荷移動によって得られる Ar^+ イオンはクラスターサイズによって強度が著しく変化し、クーロン爆発に伴う広いピーク巾を持つことが分かる。Ar-Kr クラスタからのスペクトルには ArKr^+ 、 Ar_2Kr^+ 、 Kr_2^+ に相当する位置にもピークが見られる。Kr-Ar クラスタでは均一相を形成してすると予想され、クラスター内で Kr 原子がランダムに分布していると考えられる。このときクリプトン単体クラスターで見られたように、複数個原子からなる子イオンはクラスター内の異なるサイトで吸収が起きた結果生成されているのではないかと予想される。

図 4 に Kr 組成を 10%とした時に得られる PEPICO スペクトルを示す。Kr 濃度が大きくなることで、Kr1%の場合と比較して Kr^+ イオンの割合が増加していることがわかる。この結果は、Kr 濃度の増加によってクラスター中の Kr-Kr 間距離が近くなり、Kr 多価イオンから他の Kr 原子への電荷移動が可能になっていることを示唆している。

まとめ

本研究において、混合希ガスクラスターの PEPICO 測定を、クラスターのサイズと組成を系統的に変化させた実験から、X 線吸収後の脱

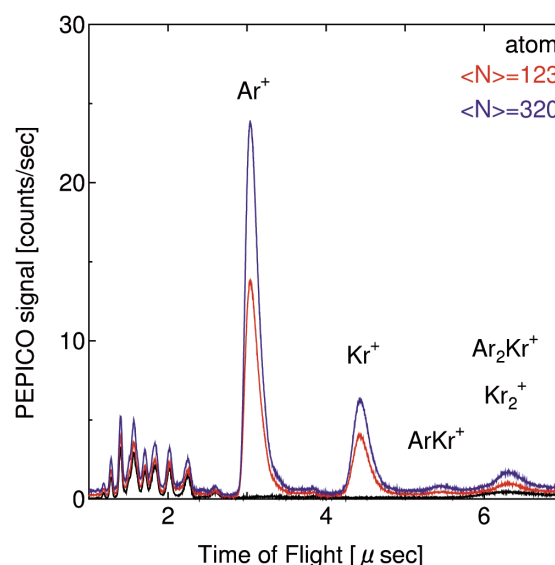


Fig.4 The PEPICO spectra of Ar-Kr(10%) cluster beam recorded at 14.5 keV.

励起過程から得られる子イオンの収量やエネルギーに、自由クラスターにおける電子ダイナミクスに関する情報が反映されていることが明らかにされた。今後、イオンの多重同期計測や、イオン・イメージングの手法などを用いて、クラスターの脱励起時におけるイオン-イオン相関や、解離時のイオンの持つエネルギーの詳細を明らかにすることで、自由クラスターの荷電ダイナミクスに関するより詳細な知見が得られる事が期待される。

参考文献

- [1] T.Hayakawa,et al., J. Phys. Soc. Jpn. **69**(2000) 2039.
- [2] T.Hayakawa,et al., J. Phys. Soc. Jpn. **69**(2000) 2850.
- [3] K.Nagaya,et al.,(Physica Scripta,in press).
- [4] T.Laarmann,et al., Phys. Rev. **B 66**(2002) 205407.
- [5] K.Nagaya, J. Phys. Soc. Jpn. **72** (2003)501