

## 走査型時間分解軟X線ケイ光表面顕微鏡装置 ( $\mu$ -TRXSFS) 開発のためのクラスター蛍光寿命測定装置の開発

### The measurements of fluorescence lifetime of inert gas cluster for development of micro Time-Resolved Soft X-ray Fluorescence Spectroscopy technique

下條 竜夫<sup>a</sup>、伊勢田満弘<sup>a</sup>、國分美希<sup>a</sup>、本間 健二<sup>a</sup>、James Harries<sup>b</sup>、為則 雄祐<sup>b</sup>  
Tatsuo Gejo<sup>a</sup>, Mitsuhiro Iseda<sup>a</sup>, Miki Kuniwake<sup>a</sup>, Kenji Honma<sup>a</sup>, James Harries<sup>b</sup>, Yusuke Tamenori<sup>b</sup>

<sup>a</sup>兵庫県立大、<sup>b</sup>高輝度光科学研究センター  
<sup>a</sup> Univ. of Hyogo, <sup>b</sup>JASRI

ビームラインBL27SUにおいて軟X線領域の光を原子に吸収させると内殻電子が励起し、内殻正孔状態が形成され、その後にケイ光放出などの緩和過程が起こる。我々は軟X線時間分解蛍光スペクトル測定法による表面顕微測定法 ( $\mu$ -TRXSFS法) の開発を目的として、ケイ光寿命が原子とクラスターでどのように変化するか、また、その変化からどのようなクラスター中の緩和過程が考えられるかを明らかにするために Ar クラスターを用いて実験を行った。

We report here on a time-resolved VUV fluorescence study of Ar clusters to prove the versatility of  $\mu$ -TRXSFS technique. In time structure of fluorescence of Ar clusters, several components are observed. Very fast decay is attributed to Ar atom. The long lifetime component can be clearly seen in this time structure. This indicates that the fluorescence lifetime is affected by the environment of atoms, and that fluorescence lifetime measurements can provide a sensitive probe for the relaxation processes.

キーワード: 時間分解、軟X線ケイ光、走査型表面顕微鏡装置、クラスター

【背景と研究目的】表面測定装置として $\mu$ -XRFなど、光電子やX線ケイ光を測定しながら、表面を走査するという技術がある。これは照射された物質を観測しながら、表面走査を行い、それにより表面の標的原子または分子が表面にどのような分布しているかを二次元マップとして描く技術である。ただ、走査した場合は、大きな領域が測定できるが、同時に空間分解能が入射光のスポットの大きさによって制限されてしまう。そのため、 $\mu$ 以下の微小領域の測定はPEEMなど、走査することなく一度に画像として表面構造を観察する技術が主流である。

しかしながら、走査することにより様々な応用技術が考えられる。我々は $\mu$ -XRFの補完技術として「走査型時間分解軟X線ケイ光表面顕微鏡装置 ( $\mu$ -TRXSFS)」の開発を進めている。一般に、光照射、電子衝突などで原子や分子を励起状態へと励起した場合、電子放出、蛍光放出、内部緩和、交換交差などの緩和過程をへて再び基底状態に戻る。また、分子やクラスター

などの集合体である場合は解離などが起こり、その後、緩和過程をへて基底状態へと戻る場合もある。そして、一般にこの緩和過程は、励起状態からのケイ光寿命に大きく依存する。そこで、表面走査しながらケイ光を時間分解測定することにより、表面がどのような緩和過程をへているかを微小領域ごとに測定することが可能になる。

例えば、表面の標的原子または分子の含有物が直接観測できる $\mu$ -XRFに対して、我々の提案する方法では、ケイ光寿命を測定するため、その標的原子分子がまわりの原子分子と、どのような相互作用をしているかを区別することが可能である。まわりの原子と強い共有結合をしている場合、緩和は一般に早く、蛍光寿命は非常に短い。それに対して、結合がほとんどなく、あたかも「浮いている」ような状態の場合、緩和は電子移動やケイ光放出しかなく、かつこのケイ光もns以上と非常にながい。

しかしながら以上のことは、可視光領域ではすでに生物試料を中心として実験検証が行われてきているが、軟X線領域で実現した例は皆無である。そこで、我々は以上の技術の可能性、実現性を模索するために、現在軟X線による蛍光寿命測定装置およびその解析装置を開発して実験を行っている。

【実験】実験はSpring-8、BL27SUで行った。背圧3気圧程度のアルゴンを液体窒素で冷却しながら真空内に噴出させ、サイズ10以上の比較的大きなクラスターを生成する。実験装置は、真空チャンバー、ノズル部、検出部から構成される。ノズルから真空チャンバーに噴射したクラスター分子線は、スキマーで中心部のみが選択され、その後単色化された軟X線の照射により速やかに高励起内殻正孔状態に励起される。その後、クラスターから放出されるケイ光は検出器に飛び込み、上部のMCPで検出される。また、放射光の偏光方向に対して水平と垂直の2つの検出器をおくことで、偏光依存性の測定も可能である。また、その他の生成したイオンおよび電子は、検出部入り口の2つのメッシュにそれぞれ正負の高電圧をかけることで除去される。

【結果と考察】室温のノズルを用い1 atmの背圧で246.95eVの光を照射した時に放出されるケイ光強度の時間変化をfig.1(a)に示す。この条件ではビーム中にほとんどクラスターは存在していないと考えられ、このケイ光はAr原子のケイ光であると考えられる。ノズルを液体窒素で-100℃程度まで冷却しノズル背圧を2atmにあげて同じ励起エネルギーで観測したケイ光強度の時間変化をfig.1(b)に示す。この条件では、「実験」で述べたように平均50個程度のAr原子からなるクラスターが生成していると期待される。その結果を図1と比較するとAr原子だけが存在するビーム条件では観測されなかった長寿命の成分が見られ、これはクラスターに起因すると考えられる。

以上より、軟X線ケイ光でも標的原子分子がまわりの原子分子と、どのような相互作用をしているかを区別することが可能であることが証明された。

【今後の課題】今後はさらに、BL27SUにある飛行時間型質量分析器と我々のケイ光検出器を組み合わせ、コインシデンススペクトルを測定することにより、どのケイ光寿命成分からどのようなイオンが生成しているかを調べる実験も行う。

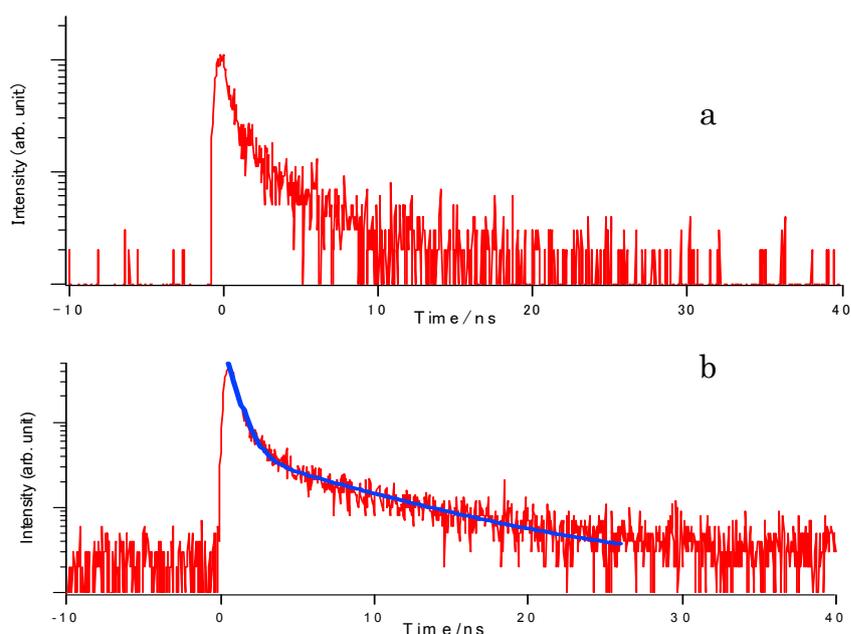


Fig. 1: Time-resolved fluorescence from (a) Ar and (b) Ar cluster excited at a photon energy of 246.95eV.