

希ガス固体および希ガスクラスタにおける 電子的励起および崩壊過程の実験的研究

平山孝人*

1 はじめに

私は以前からさまざまな様態の「希ガス」を対象とした研究を行ってきた。希ガス原子は「不活性ガス」と呼ばれることが示す通り、それ自身単体で安定に存在する単原子分子である。希ガス原子中の電子は許されている全ての軌道を占めていて、他の原子などと結合するための余っている手（結合手）を持たず、原子や固体といった全く違う様態でもその電子的性質はかなり似通っている事が知られている。そのため、原子数が最小の極限である孤立した原子、および最大の極限である固体、またその中間であるクラスターという3つの状態を「電子的励起過程」という一つのキーワードで統一的に理解することが可能であると考えている。

私の研究室では、クラスター・固体の二つの相について「電子的励起過程」がどのように起こるのか、また励起状態がどのように移り変わっていくのかを明らかにするための実験的研究を行っている。

2 希ガス原子

希ガス原子に電子や光などを衝突させることにより、電子的な状態を変化させることができる。例として、Ne の場合の電子的励起状態の生成スペクトルを図 1 に示す。スペクトル (A) と (B) は Ne 原子を標的とした場合である。例えば 2p 軌道の電子を 3s 軌道に励起して $2p^5 3s$ 状態の原子を作るのに必要なエネルギーは、約 16.8eV であることがこの結果から解る。また、ピークの高さがその励起状態の生成しやすさに対応する。光子で励起した場合 (A) と電子で励起した場合 (B) のスペクトルは良く似てはいるが、例えばスペクトル (B) で 18.6 – 19.0 eV に現れる $2p^5 3p$ 状態のピークは (A) には観測され

ていない。これは量子力学的な角運動量保存則である「選択規則」により、 $2p^5 3p$ 状態は光衝撃では生成できないためである。

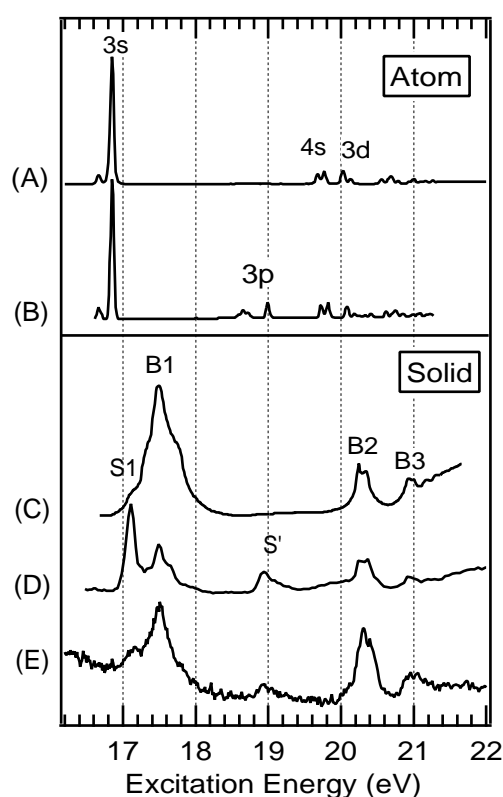


図 1: Ne を標的とした電子的励起状態の生成スペクトル。(A) Ne 原子の光励起。(B) Ne 原子の電子励起。(C) Ne 固体の光励起。(D) 光励起による Ne 固体表面からの励起原子脱離収率。(E) 光励起による Ne 固体表面からの全脱離収率。(D) と (E) の結果のみ私の研究結果である。

希ガス原子を標的とした実験は古くからいろいろな手法を用いて行われ、また理論的にも数多くの研究例があるため、原子の電子的励起状態はかなり良く解ってきている。後述する希ガス固体と希ガスク

*hirayama@rikkyo.ac.jp

ラスターの研究を行うにあたっては、原子で得られている情報が役に立つことが多い。

3 希ガス固体

前述した通り、希ガス原子は結合手を持たないために通常環境では他の原子と結合しない。しかし、温度を下げていくと他の元素と同様に固体（氷）を作ることが可能である。固体を作るために必要な温度は、Ne の場合では 7K 程度以下、また Xe の場合は 50K 程度である。Ne 固体を標的とした場合の電子的励起状態の生成スペクトルを図 1(C) に示す。原子を標的とした場合とはピークの位置・太さが大きく違っていることがわかる。しかし、その違いを詳しく調べてみると、原子の場合に観測されているピークが全て少しずつ高エネルギー側にずれ、かつ太さが太くなっていると考えるところまで説明ができることが知られている。希ガス原子は安定であり周囲の粒子と反応を起こさないため、原子の場合でも固体の場合でも（多少の違いはあるが）電子的励起に関してはほぼ同様の過程が起きていると考えて良く、このことは、さまざまな様態の希ガスを研究するうえでの利点の一つとなっている。

Ne 固体中に Ne 原子の最外殻電子を一つ励起してできる $1s^2 2s^2 2p^5 3s$ 状態を生成した場合について考えてみる。この励起状態は約 10^{-8} 秒程度の寿命を持ち、その後光を放出して基底状態 ($1s^2 2s^2 2p^6$) に落ちる。孤立した原子の場合にはその時間内に他の原子と出会う確率は非常に低いが、固体のようにすぐそば（固体 Ne の場合は隣の原子との距離は 0.32nm）に原子が存在するような環境では、 10^{-8} 秒という時間でも相互作用を起こすには十分な時間である。 $1s^2 2s^2 2p^5 3s$ という励起状態は、 $1s^2 2s^2 2p^5$ という状態の正イオンの外側に電子が 1 個存在している状態であり、アルカリ金属である Na 原子（電子配置： $1s^2 2s^2 2p^6 3s$ ）と似た状態になる。また、電子を一つはぎ取った（電離した）場合（電子配置： $1s^2 2s^2 2p^5$ ）は、ハロゲン元素である F 原子と同じ電子配置である。アルカリ金属元素もハロゲン元素も非常に反応性が高いことが知られている。すなわち、基底状態では「おとなしい」希ガス原子も、励起状態やイオンになった途端に非常に反応性が高くなり、周囲の原子と様々な反応を起こす。孤立した原子を標的として実験を行った場合とは違い、固体

を標的とした場合にはこのような励起原子と周囲との相互作用を効率的に観測することが可能となる。

図 1 のスペクトル (D) と (E) は、それぞれ固体 Ne を光で励起した時に脱離する励起原子と全原子の脱離強度の入射光エネルギー依存性である。固体中に生成した励起原子の量はスペクトル (C) のピークの高さで知ることができるが、「励起後の脱離」という現象を通してみると、たくさん励起させたからと言ってたくさん脱離するとは限らないことが解る。また、同じ「脱離」という現象を見ても、脱離する原子の種類によってその様子が全く違うことが (D) と (E) の比較から明らかである。これらの結果を解析することにより、固体を構成する原子が励起後に周囲の原子とどのような相互作用を起こすのかなど、原子レベルでの詳細な情報を得ることができる。

2002 年度は、試料温度可変のクライオスタットを用いて、低エネルギー電子衝撃による固体 Ne からの脱離励起原子の脱離収率および運動エネルギー分布の試料温度依存性を測定した。試料温度が 4.5K から 7K まで上昇すると脱離励起原子の運動エネルギーが増加し検出信号強度が減少した。この結果は、温度上昇による熱エネルギーの効果では説明できない。試料温度が高くなると固体 Ne の格子振動の振幅が増加し、Ne 原子の励起位置の範囲が広がることにより、脱離運動エネルギーが増加し、また脱離角度分布が広がるために検出信号強度が減少したと考えている。2003 年度は、Ne 以外の希ガス固体に対して同様の実験を行い、脱離角度分布の測定を行う予定である。なお、この研究内容の詳細は、2003 年 3 月に卒業した後藤真人君の修士論文にまとめられている。

また、2001 年度にハイテクリサーチセンター整備事業により購入した電子サイクロトロン共鳴 (ECR) 型多価イオン源を使用して、多価イオン・希ガス固体相互作用に関する実験を開始した。図 2 に、 Ar^{3+} イオン衝撃による固体 Ne 表面から脱離したイオンの飛行時間スペクトルを示す。この結果からわかるように、主たる脱離種は Ne のクラスターイオン Ne_n^+ (n : クラスターサイズ) であり、 n は最大 100 程度まで観測されている。このような大きなクラスターイオンの脱離は Ar 固体を標的とした場合には観測されず、また低エネルギー電子衝撃の場合も観測されなかった。 $n = 14, 15$ と $n = 21, 22$ のピー

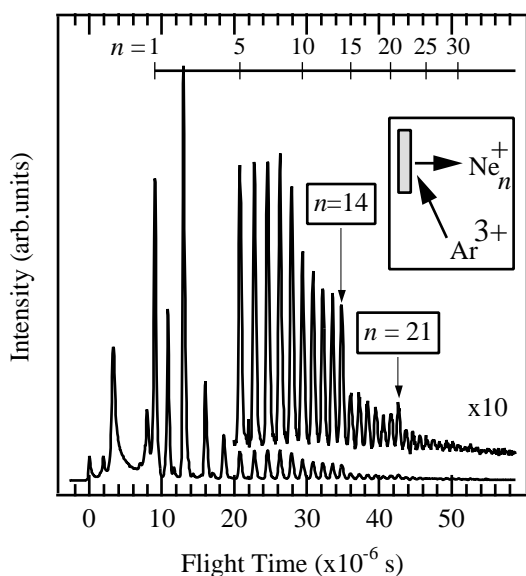


図 2: Ar^{3+} 入射により Ne 固体表面から脱離したイオンの飛行時間スペクトル。n は脱離した Ne クラスターイオンのサイズ。

ク強度を比べると、 $n = 14$ と $n = 21$ が特に安定な構造であることがわかる。希ガスクラスターは $n = 13$ で安定な構造をとることが知られている。この構造は中心に一つの原子があり、その周囲を 12 個の原子が取り囲んだ正二十面体構造である。Ne クラスターでみられる $n = 14$ の安定性は、中心の殻が Ne_2^+ となりその周囲を 12 個の原子が取り囲んだ構造であると考えている。2003 年度には、入射イオンの価数依存性、エネルギー依存性など、より詳細な実験を行う予定である。なお、この研究内容の詳細は 2003 年 3 月に卒業した半貫貴弘君の修士論文にまとめられている。

4 希ガスクラスター

クラスターとは原子が有限個集まったものである。実験的に生成可能なクラスターの大きさ（原子数）は、2 ~ 数百万個程度であるが、その大きさにより「物理」が変わってくる。原子数が 10 個程度以下では、「原子」としての性質を強く示すが、例えば 100 万個（直径が原子数約 100 個分）程度になるとそれはほぼ「固体」としての物性を示す。その中間の状態を観測すると、物質の性質が「原子」から「固体」へどう変化していくのかを知ることが

できる。

この研究では、断熱膨張法を用いてクラスタービームを作り、そこに低エネルギー電子を衝突させることにより励起状態原子を生成し、その生成エネルギーおよび生成確率のクラスターサイズ依存性を広い範囲のサイズ（原子数数十 ~ 数十万）で測定する計画である。特に、電子的励起過程という観点から、どれくらいの数の原子が集まったときに「固体」としての性質を持つのか、という点に興味を持っている。また、クラスターはほぼ球形をしているので、固体と比べると表面を構成する原子数の割合が高い。そのために固体を標的とした場合には観測が難しい表面第 1 層目のみで起こる励起（表面励起子）を感度良く測定することが可能である。現在、この研究のための電子エネルギー損失分光装置の設計・製作中である。

2003 年度メンバー

古橋 治（先端科学計測センター研究員）

矢作 渉（修士 2 年）

膳 崇訓（修士 2 年）

論文リスト（2000 年 ~ 2003 年）

1. Absolute measurements of the total PSD and ESD yields at the surface of solid krypton, T. Adachi, T. Hirayama, T. Miura, I. Arakawa and M. Sakurai, Surf. Sci., in press.
2. Absolute yields of the exciton induced desorption at the surface of solid rare gases, I. Arakawa, T. Adachi, T. Hirayama, and M. Sakurai, Fizika Nizkikh Temperatur (Low Temperature Physics), **29**, (2003) in press.
3. Desorption of excimers from the surface of solid Ne by low energy electron or photon impact, T. Hirayama, A. Hayama, T. Adachi, I. Arakawa and M. Sakurai, Phys. Rev. B **63**, (2001) 075407.
4. Absolute measurement of total photo desorption yield of solid Ne in vacuum ultraviolet range, I. Arakawa, T. Adachi, T. Hirayama, and M. Sakurai, Surf. Sci. **451**, (2000) 136-42.
5. Characteristics of the beam line at the Tokyo Electron Beam Ion Trap, H. Shimizu, F.J. Currell, S. Ohtani, E.J. Sokell, C. Yamada, T. Hirayama, and M. Sakurai, Rev. Sci. Instrum. **71**, (2000) 681-3.
6. High energy operation of the Tokyo-electron beam ion trap/ present status, H. Kuramoto et al., Rev. Sci. Instrum. **71**, (2000) 687-9.
7. Xe/Ag(111) の層成長における構造変化, 五十嵐慎一, 戸坂亜希, 平山孝人, 荒川一郎, 真空 **43**, (2000) 492-8.