

新博士紹介

1. 氏名 吉井 裕 (現:物質構造科学研究所 COE 研究員)
2. 論文提出大学 筑波大学大学院
3. 学位種類 博士 (理学)
4. 取得年月 1999年 3月
5. 題目 「Vibrationally Resolved TPEPICO Spectra of KrXe And The Predissociation of the C_2 1/2 States of Kr_2^+ and Xe_2^+ 」

6. 要旨

〈序論〉 KrXe は、希ガス原子が弱いファンデルワールス力によって結びついた希ガスクラスタと呼ばれるものの一つである。ファンデルワールス分子の振る舞いが分かるという物理学的興味から希ガスクラスタの研究は古くからなされてきたが、とくに近年希ガスダイマーの研究が飛躍的な進歩を遂げている。希ガスダイマーのうち、希ガス等核ダイマーの実験的、理論的研究はこれまでに数多くなされているが、希ガス異核ダイマーの研究は希ガス等核ダイマーほどには進んでいない。しかし、対称性が崩れるために希ガス異核ダイマーは希ガス等核ダイマーとは異なる振る舞いを示すことが予測され、それがポテンシャルカーブなどにどのような影響を及ぼすのかとすることは非常に興味深い問題である。比較的少ない希ガス異核ダイマーの研究の中でも、KrXe⁺ についての研究は非常に少なく、光イオン化断面積の測定から基底電子状態のイオン化ポテンシャルが求まり^{1,2)}、また emission スペクトルの測定によって2つの振動状態について振動構造が研究されている³⁾ほか、目立った研究成果はあがっていない。今回我々は、Kr や Xe のイオン化エネルギー領域にある6つの電子状態すべてについて、振動スペクトルを初めて観測し、それを解析して振動定数を求め、さらに Morse 関数を用いてこれらの電子状態のポテンシャルカーブを描いた。

〈KrXe⁺ の性質〉 KrXe⁺ に限らず、希ガス異核ダイマーイオンは原子のイオン化エネルギー領域に6つの電子状態を持つことが量子力学的に予測されている。重い方の原子を X、軽い方の原子を Y と置くと、第一解離極限は原子 X のイオンの基底状態と原子 Y の基底状態の組み合わせであり、 $X^+(^2P_{3/2}) + Y(^1S_0)$ と表される。この第一解離極限に関連して、二つの電子状態があることが予測され、X 1/2 state, A₁ 3/2 state と名付けられている。ここで、X はそれが基底電子状態であることを示し、励起電子状態はそれぞれ A, B, C, … と名付けられる。また、1/2 や 3/2 という数字は、全角運動量 J を表している。同様に、第二解離極限 $X^+(^2P_{1/2}) + Y(^1S_0)$ に関連して A₂ 1/2 state が、第三解離極限 $Y^+(^2P_{3/2}) + X(^1S_0)$ に関連して B 1/2 state と C₁ 3/2 state が、さらに第四解離極限に関連して C₂ 1/2 state が存在することが予測されている。本研究では、これら6つの電子状態すべてについて振動プログレッションを観測し、理論計算による平衡核間距離の情報⁴⁾を利用してポテンシャルカーブを描いた。

〈実験〉 実験は、KEK-PF の BL-20A において、3 m 直入射型分光器で単色化された VUV (真空紫外光) を用い

て行った。実験方法は、しきい光電子—光イオンコインシデンス法 (Threshold PhotoElectron PhotoIon Coincidence: TPEPICO) である。実験装置の概観を Fig. 1 に示す。しきい光電子分光法とは、当てる光のエネルギーをスキャンしていき、エネルギー準位が存在するところのみ出てくる、運動エネルギーが零の電子だけを捕獲してスペクトルを得る方法である。通常の光電子分光と比べ、低エネルギー電子を分析することや、生成されたすべてのしきい電子を捕獲できることなどによって格段に分解能が優れている。しきい光電子分析器としては、我々のグループでこれまで活用し、様々な成果を上げてきた浸みだし電場型しきい光電子分析器を用いた。これは、アースされた screening electrode の中心の小さな穴から、extractor にかけての電圧によって弱い電場が浸みだしてきて、これによってしきい光電子だけを捕獲するというものである。この分析器の分解能は現存するあらゆるしきい光電子分析器の中で最も優秀である。TPEPICO では飛行時間分析されたイオンが必要であるため、本研究では screening electrode に電位を与え、イオン化領域に 2 V/cm ほどの電場を与えている。こうして、光イオンは飛行時間 (TOF) 型イオン質量分析器によって分析され、得られたしきい光電子とイオンの信号をそれぞれ TAC のスタートおよびストップ信号として、しきい光電子と光イオンの同時性を取ることによって、ある分子種—今回では KrXe—から放出されたしきい光電子のみによるスペクトルを得ている。

〈結果と考察〉 測定は、解離極限の間隔ごとに行った。第一解離極限より低エネルギーの領域における KrXe の TPEPICO スペクトル中に二つの振動プログレッションを観測した。一つは33本ものピークが観測されたことと、より低エネルギー側に存在していることから、基底状態である X 1/2 state に同定し振動定数を求めた。また、同時に求められたイオン化ポテンシャル (IP) の値はこれまでに求められていた値^{1,2)}によく一致した。X 1/2 state の振動定数は今回の研究によって初めて決定することができた。また、もう一つ振動プログレッションを呈している7本のピークを A₁ 3/2 state に同定し、振動定数と IP を決定した。求めた振動定数は Tsuji et al.³⁾の結果と非常によく一致していた。しかし、Tsuji らは emission スペク

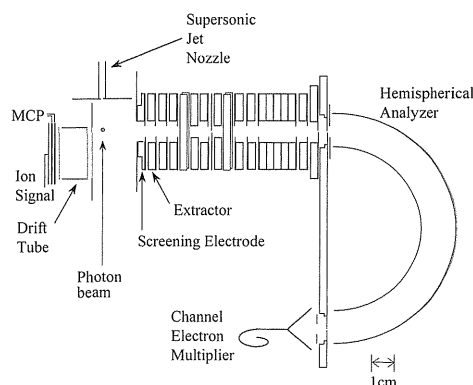


Figure 1. The experimental setup of the penetration field threshold photoelectron analyzer and TOF ion mass analyzer.

トルによる研究なので、IPは求められておらず、得られたIPは今回の研究で初めて決定されたことになる。

第一、第二解離極限の間の領域におけるKrXeのTPEPICOスペクトル中に、一つの振動プログレッションを観測した。我々はこれを $A_2 1/2$ stateに同定し、振動定数とIPを決定した。測定したTPEPICOスペクトルをFig. 2に示す。このスペクトルは今回初めて観測されたので、振動定数もIPも今回初めて決定されたことになる。この領域を測定している際、KrXeと同時に観測していた Xe_2 のTPEPICOスペクトルの中に、かつて我々が(コインシデンスを取らない)しきい光電子分光法で観測した Xe_2^+ の $C_2 1/2$ stateのスペクトルが現れていないことを見出した。むしろXeのTPEPICOスペクトルの中に Xe_2^+ の $C_2 1/2$ stateらしいピークが観測されたことから、 Xe_2^+ の $C_2 1/2$ stateが前期解離を起こして、その解離生成物がXeのTPEPICOスペクトル中に混ざってきた可能性があるとしてこの件に関し独立して実験を行うことにした。

第二、第三解離極限の間の領域におけるKrXeのTPEPICOスペクトル中に二つの振動プログレッションを観測した。このうち、低エネルギー側に位置する振動プログレッションの9本の振動準位間隔がTsujiら³⁾の得た $C_1 3/2$ stateの振動準位間隔と非常によく一致したのでこちらを $C_1 3/2$ stateに同定し、振動定数とIPを決定した。 $C_1 3/2$ stateも $A_1 3/2$ stateと同様に、emissionスペクトル

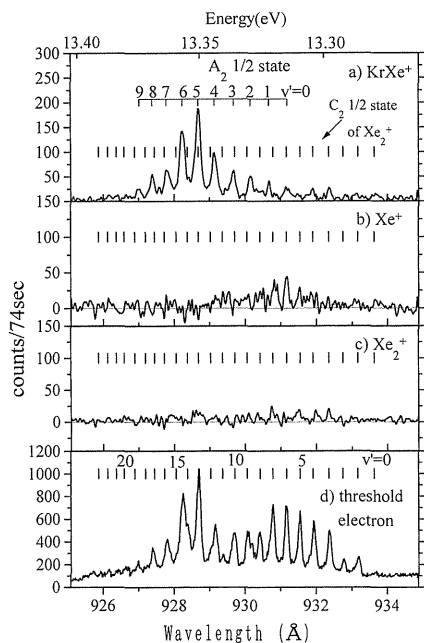


Figure 2. The TPEPICO spectra of Xe, Xe_2 and KrXe and the entire threshold electron spectrum. The bars pointed the Xe_2^+ $C_2 1/2$ state in the all figures. (a) The TPEPICO spectra of KrXe with the dissociation products of the Xe_2^+ $C_2 1/2$ state. The bars pointed the peaks of the observed KrXe $^+$ $A_2 1/2$ state. (b), (c) The TPEPICO spectra of Xe and Xe_2 . The Xe^+ is the dissociation products of the Xe_2 $C_2 1/2$ state. (d) The threshold photoelectron spectrum. It is shown that the $A_2 1/2$ state of KrXe $^+$ overlap with the Xe_2^+ $C_2 1/2$ state.

ルによる研究しかされていないので、IPは今回初めて決定されたことになる。もう一つの振動プログレッションは $B 1/2$ stateに同定し、振動定数とIPを求めた。 $B 1/2$ stateのスペクトルは今回初めて観測されたものであり、このため振動定数とIPは今回初めて決定されたことになる。

第三、第四解離極限の間の領域におけるKrXeのTPEPICOスペクトル中に一つの振動プログレッションを観測した。我々はこれを $C_2 1/2$ stateに同定し、振動定数とIPを決定した。このスペクトルは今回初めて観測されたものなので、振動定数とIPは初めて決定されたことになる。このように、観測したKrXeのTPEPICOスペクトルの解析から、KrやXeのイオン化エネルギー領域にある6つの電子状態すべてについて、振動定数とIPを求め、さらに、Morse関数を用いてこれらの電子状態のポテンシャルカーブをFig. 3のように描いた。

一連のKrXeのTPEPICOスペクトルの測定が終わった後に、 Xe_2^+ の $C_2 1/2$ stateが前期解離を起こしていることを確認するために、試料ガスを純粋なXeガスに変えて、TOFスペクトルを測定した。 Xe^+ の $^2P_{3/2}$ 状態や Xe_2^+ の $C_1 3/2$ stateに対応するTOFスペクトルはシャープなピークを呈しているのに比べ、 Xe_2^+ の $C_2 1/2$ stateに対応するTOFスペクトルは広くなだらかなピークを呈していた。このことは、 Xe_2^+ の $C_2 1/2$ stateが何らかの経路で前期解離を起こしたことによってイオン化領域で初速度を持っていたためであると考えられる。今回の実験から経路を特定することはできないが、 Xe_2^+ は $B_2 1/2$ stateという非結合性の電子状態を持つので、この状態を介して前期解離を起こしたのではないかと予想される。同様の現象はKr $_2^+$ の $C_2 1/2$ stateでも確認されたが、Ar $_2^+$ については確認されなかった。

今回の研究によってKrXe $^+$ の6つの電子状態について

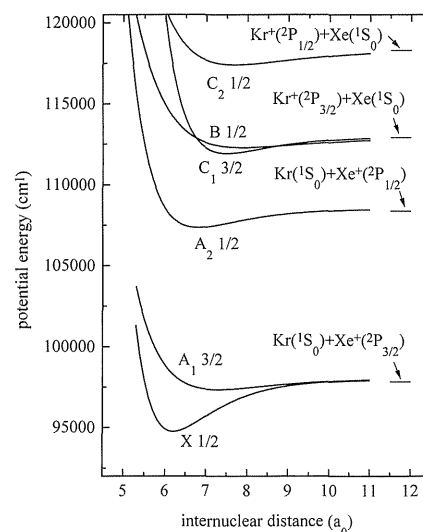


Figure 3. The potential curves of the observed states obtained using the Morse function. The equilibrium internuclear distances are the values obtained by Hausamann and Morgner⁴⁾.

分子定数が求められたことになり、他の希ガス等核ダイマーや異核ダイマーとの比較から、ファンデルワールス分子に関する詳細な物理学的な研究を進めていくことができると考えられる。

なお、本研究の内容は1999年に The Journal of Chemical Physics において発表した⁵⁾。

参考文献

1) C. Y. Ng, P. W. Tiedemann, B. H. Mahan and Y. T. Lee: J.

Chem. Phys. **66**, 5737 (1977).

2) P. M. Dehmer and S. T. Pratt: J. Chem. Phys. **77**, 4804 (1982).

3) M. Tsuji, M. Tanaka and Y. Nishimura: Chem. Phys. Lett. **262**, 349 (1996).

4) D. Hausamann and H. Morgner: Mol. Phys. **54**, 1085 (1985).

5) H. Yoshii, T. Tanaka, Y. Morioka, T. Hayaishi and K. Ito: J. Chem. Phys. **111**, 10595 (1999).

(受付番号00050)

新博士紹介

1. 氏名 井手 剛 (IBM 東京基礎研究所)
2. 論文提出大学 東京大学
3. 学位種類 博士 (理学)
4. 取得年月 2000年3月
5. 題目 Theoretical Study on Nonlocal Effects in Resonant X-Ray Emission Spectra of Strongly-Correlated Systems

6. 要旨

【はじめに】強相関電子系の面白さの多くは、局在性と遍歴性の競合がもたらす現象の多様性にあると言ってもよい。共鳴 X 線発光分光法 (RXES) は高輝度光源の進歩によって物性研究におけるその将来が非常に有望視される実験手法である。RXES には種々の特徴があるが、理論的な観点からは、そのスペクトル関数が、電子系の並進対称性と局所点群の対称性の両方を同時に反映する点が興味深い。上記の通りこの特徴は強相関系の研究に大きな意義を持つものと思われる。本論文は、 d 電子における遍歴-局在の二面性を、RXES の理論解析を通して表現することを主題として構成されている。この観点は、従来いわゆる不純物問題の枠内で議論されてきた高エネルギー分光理論の伝統を乗り越える試みであり、具体的には非局所効果——不純物模型では記述し得ない効果——に新たな知見を付け加えることが主たる目的である。本稿では、論文の中から2点に絞って主要結果を解説する。

【遷移金属酸化物における「蛍光的」共鳴散乱機構】1996年、手塚らは、 TiO_2 の $\text{Ti } 3d-2p$ RXES において、2 系統の異なる入射光エネルギー (Ω) 依存性を持つスペクトルの存在を報告した¹⁾。ひとつは、わずかに Ω にスペクトル形状が依存しつつ、 Ω が上がるにつれ、なめらかに非共鳴の X 線発光スペクトル (NXES) に移行する成分である。これを「蛍光成分」と名付ける。もうひとつは、 Ω に比例して射出 X 線のエネルギーが変化してゆく成分である。これを「ラマン成分」と名付ける。

このように Ω 依存性において2成分に分離したスペクトルが現れるという事実は、不純物模型による議論からは説明できないため、新しい理論模型による研究が必要とされていた。われわれは並進対称性と $d-d$ 相関を正しく取り入れた最小模型として1次元の周期アンダーソン模型

を採用し、蛍光と散乱の分離の由来を議論した。

図1に計算結果を示す。白い棒で示したラマン成分 (非結合軌道に由来) に加え、蛍光成分が再現されていることがわかる。黒い棒は反結合性軌道の寄与で、これは最近観測された RXES の偏光依存性の実験結果²⁾ と一貫している。なお、矢印は弾性散乱線の位置を示す。

ラマン成分の出現に関しわれわれが提案した機構³⁾ を図2にまとめる。強い内殻正孔ポテンシャルが存在するにもかかわらず、RXES の中間状態には遍歴的な励起状態が存在している。このモードを通して、内殻から励起された電子は、隣接サイトへ散逸しうる。この過程は、NXES と類似しており、それゆえスペクトルにおける対応、とりわけ Ω 依存性の小ささも理解される。

【高温超伝導体の $\text{Cu } 4p-1s$ RXES における非局所遮蔽効果の実証】上に述べた NXES 的共鳴散乱機構は、理論・実験ともわが国で確立された新種の非局所効果である。一方、X 線光電子スペクトル (XPS) の研究においては、すでに1993年に NiO および銅酸化物系に強い非局所遮蔽効果が見出されている⁴⁾。とりわけ後者においては、ドーブしていない母物質において Zhang-Rice 1 重項 (ZR) 形成に由来するピークがスペクトルに強く現れるという点で興味深い。すなわちある Cu サイトに作られた $2p$ 正孔

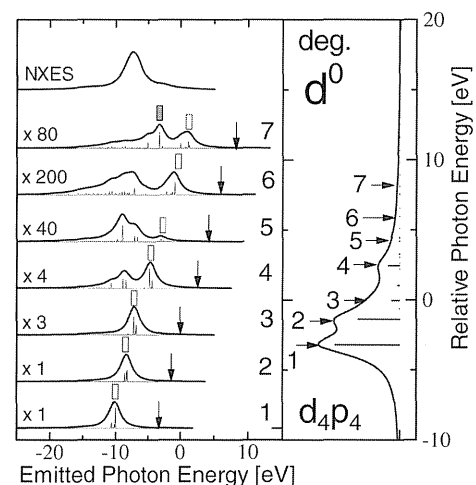


図1 2重縮退の周期アンダーソン模型により計算された TiO_2 の $\text{Ti } 3d-2p$ RXES (左; 右は XAS)。