

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をArクラスターを用いて実験を行っている。今回は世界で初めて時間分解したケイ光と生成イオンのコインシデンス(同期)スペクトルの測定に成功した。

We report here on a study of Ar clusters to prove the versatility of  $\mu$ -TRXSFS technique. In time structure of fluorescence of Ar clusters, several components are observed. 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. We report also TFPICO (time-resolved fluorescence photo-ion coincidence spectroscopy) for the first time.

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。

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。

前回の実験では、1) クラスター条件と単原子の条件では蛍光寿命に大きな変化があること。2) その変化はArの2p電子のイオン化しきい値付近で特に顕著であることの2つを報告した。

今回は、ケイ光とイオンの飛行時間を同時測定することにより、初めて時間分解ケイ光-イオンコインシデンススペクトルの測定に成功したので報告する。

【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、下部のMCPで検出される。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。上部には飛行時間型質量分析器があり、これにより生成したイオンの質量を分別できる。今回はケイ光信号をスタート信号、バンチ信号とイオン検出信号をストップ信号としてコインシデンス（同期）スペクトルを測定が可能となる。これにより、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た。

【結果と考察】Ar<sup>3+</sup>とAr<sup>2+</sup>が生成したときの蛍光を時間分解で測定を行った。このようなコインシデンススペクトルの測定は我々のしるべき、世界ではじめてである。寿命を計算してみると、主にAr<sup>2+</sup>が生成するとき生成し、その寿命が21 ns、またAr<sup>3+</sup>が生成するときの蛍光寿命が8.5 nsであることがわかった。ここから、クラスターから生成する長寿命のケイ光は特にAr<sup>2+</sup>と同時に生成していることがわかった。

これらから上記のことを考え合わせると、アルゴンクラスター内でおきている原子間クーロン相互作用とは

- 1) Arの内殻励起およびその内殻励起された原子の2価イオン化
- 2) イオン化されたArの2価イオンが励起状態にあり、まわりの中性原子とクーロン相互作用を行う。
- 3) 中性原子が励起状態に励起され解離する。その後ケイ光を放出する。

という過程でおこっていることが予想される。

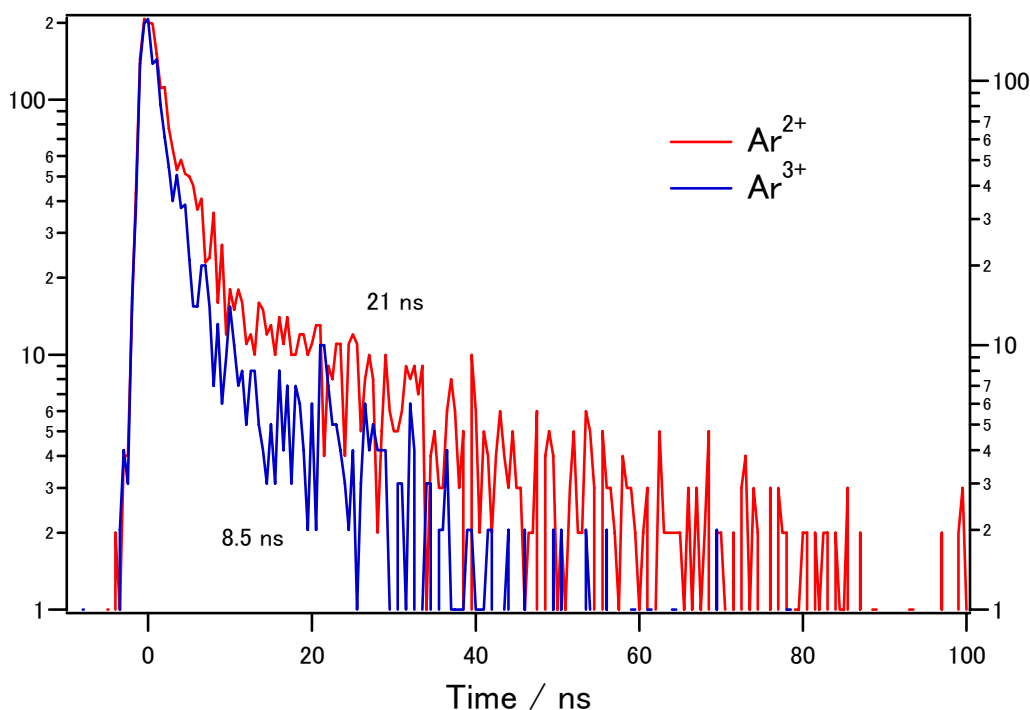


Fig. 1 : Time-resolved fluorescence in coincidence with Ar<sup>2+</sup> and Ar<sup>3+</sup> produced from the cluster excited at a photon energy of 246.95eV.