

固相におけるスペクテータ・オージェ遷移

佐々木 貞吉

日本原子力研究所 先端基礎研究センター*

Spectator Auger Transition in Solid Phase

Teikichi A. SASAKI

Advanced Science Research Center, Japan Atomic Energy Research Institute

Resonant excitation of the deep core orbitals (over ~ 1 keV in binding energy) of the insulating solid by monochromatized synchrotron radiation gives rise to remarkable sharpening of the Auger electron spectrum, via the spectator Auger transition. Detailed examinations of the spectrum showed that the Auger line shifts to higher kinetic energy with increase in the photon energy and the peak narrowing occurs under the on-resonant condition. These phenomena are discussed in relation with the localized unoccupied states having a band-like structure and are interpreted in terms of a new type of the Auger resonant Raman scattering. An importance of the spectator Auger transition in the surface photochemical reactions is also indicated.

1. はじめに

軟 X 線領域の放射光による共鳴光電子分光研究が盛んになりつつある。固体化合物の深い内殻軌道を単色軟 X 線で共鳴励起すると、電子分光スペクトルに鋭いオージェ電子ピークが観測される。イオン化しきい値の近傍で励起光エネルギー ($h\nu$) をチューニングすると、このオージェ電子ピークはスペクテータ・オージェ、ノーマル・オージェの 2 本に分裂する。また、前者は $h\nu$ に連動したエネルギーシフト (エネルギー分散) を起こす。

固体における上記の現象は、1993年、絶縁性

無機化合物についての電子分光実験で初めて観測された¹⁻⁴⁾。その後、類似の現象は、金属、半導体、吸着有機分子などでも確認された。スペクトル解析が進むにつれ、共鳴励起領域におけるオージェ電子は、X 線共鳴ラマン散乱における散乱 X 線の振る舞いに類似するとともに、非占軌道の分布に関する詳細な情報を担っていることがわかってきた。

本稿では現象の一端を紹介するとともに、オージェ電子がなぜエネルギー分散を起こすかを共鳴ラマン散乱との関連で議論する。また、スペクテータ・オージェ遷移が表面化学反応に及ぼす効果

* 日本原子力研究所 先端基礎研究センター 〒319-11 茨城県東海村白方
TEL 029-282-5520 FAX 029-282-5927
e-mail sasakita@popsvr.tokai.jaeri.go.jp

の一例として吸着有機分子の解離を取り上げ、元素選択的脱離について述べる。

2. 深い内殻の共鳴励起

電子の軌道は、化学結合に関与しない内殻軌道、化学結合を構成する価電子帯 (VB), 反結合性の非占軌道に大別される。共鳴励起では、内殻軌道エネルギーと同じエネルギーの放射光により、内殻軌道電子を非占軌道へ励起する。

共鳴励起と関連するオージェ遷移には、図1に示す3種類のタイプがある。1s軌道電子の励起を考える。イオン化しきい値以上の $h\nu$ を照射したとき起こるノーマル・オージェ遷移では、図1(a)の1s光電子及び KL_3L_3 オージェ電子は連続帯に励起されて、真空中に放出されるか固体内を遍歴する。一連のプロセスは、 $\sim 10^{-14}$ 秒以内に終了する。これに対し、イオン化しきい値以下の $h\nu$ の照射でもオージェ電子が放出されることがある。図1(b), 図1(c)のように、非占軌道へ共鳴励起される場合である。共鳴励起では励起電子が非占軌道に十分長く (10^{-14} 秒以上) 局在化し

て、その間にオージェ遷移が終了する。このことから、励起電子をスペクテータ電子、図1(b)のプロセスをスペクテータ・オージェ遷移と呼ぶ。一方、図1(c)では、共鳴励起→再結合→電子放出により $2p_{3/2}$ 光電子と全く同じ運動エネルギーの KL_3 オージェ電子が放出される。励起と再結合に関与する電子をパーティシペータ電子、一連のプロセスをパーティシペータ・オージェ遷移と呼ぶ。この遷移では、オージェ電子ピークと光電子ピークが重なり、 $2p_{3/2}$ 光電子のピーク強度が変動する。いわゆるFano-共鳴である⁵⁾。

通常、原子から放出されるオージェ電子は、 $h\nu$ に依らず運動エネルギーが一定とされる。 KL_3L_3 オージェ遷移の場合、オージェ電子エネルギー $E_k(KL_3L_3)$ は次の近似式で与えられる⁶⁾。

$$E_k(KL_3L_3) = E_b(1s) - E_b(2p_{3/2}) - E_b(2p_{3/2}) - U_{\text{eff}}(2p_{3/2}, 2p_{3/2}) + R(2p_{3/2}, 2p_{3/2}) + E(\text{PCI}) \quad (1)$$

ここで、 E_b は軌道電子の結合エネルギーであ

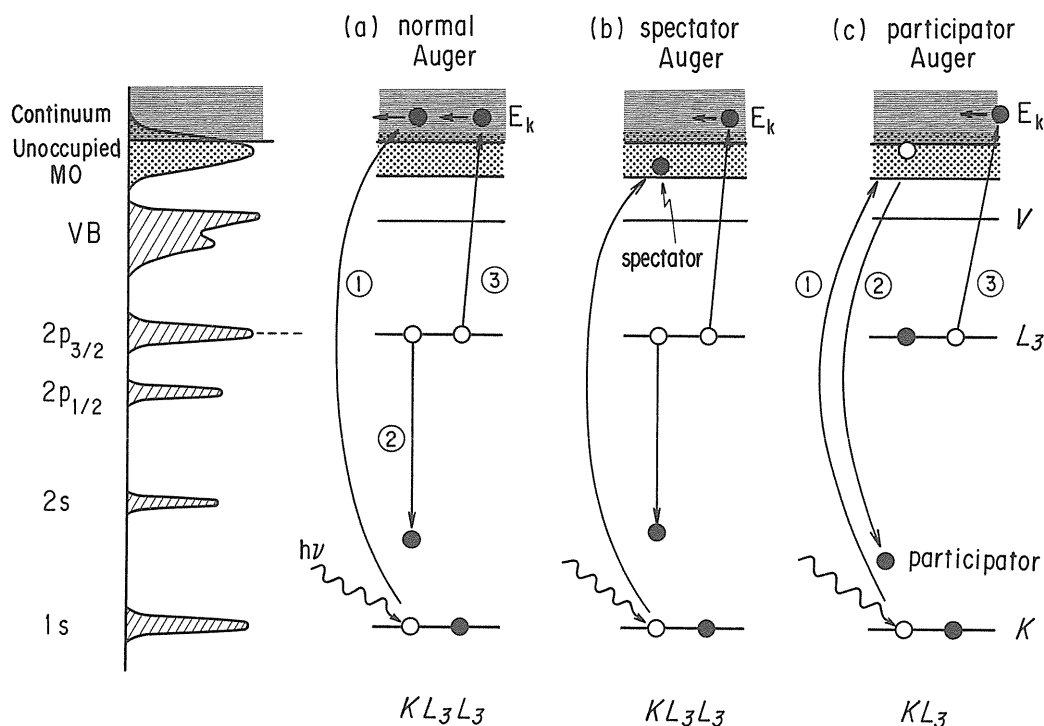


Figure 1. Schematics of Auger transitions near the 1s(K) edge.

る。 U_{eff} , R は、それぞれ、終状態における正孔どうしの反発エネルギー、原子外緩和エネルギーである。また、 $E(\text{PCI})$ は post collision interaction に伴う項である。イオン化しきい値よりもはるかに大きいエネルギーの励起光で観測されるノーマル・オージェ電子に対しては、 $E(\text{PCI})=0$ が適用される。

従来の浅い内殻軌道(結合エネルギーで ~ 300 eV以下)の共鳴励起では、パーティシペータ・オージェ遷移の寄与が大部分である。また多くの場合、パーティシペータ・オージェ電子ピークはVBと重なるため、スペクトル解析に曖昧さが残る。これに対し、深い内殻軌道(結合エネルギーで ~ 1 keV以上)の共鳴励起では、(1)式から予想されるように、VBから大きく離れた位置にオージェ電子ピークが出現する。また、オージェ崩壊全体の95%以上がスペクテータ・オージェ遷移を経由するとともに、シグナルの相対強度は、浅い内殻軌道の共鳴励起や非共鳴の場合に比べ、5~50倍にもなる。このため、スペクトル解析から得られる電子構造についての精度が格段に向上する。

3. 無機化合物におけるスペクテータ・オージェ遷移

MoS₂にS 1s吸収端近傍の軟X線を照射したとき得られる広帯域の電子分光スペクトルを図2に示す⁷⁾。 $h\nu$ を2472.1 eVにすると、S 1s \rightarrow 3p* (3p*はe', e''などの対称性を持つ非占分子軌道を表わす⁸⁾)共鳴が強く起こり、S-KL_{2,3}L_{2,3}, S-KL₁L_{2,3}などのオージェ電子ピークが強められる。これらはいずれもスペクテータ・オージェ遷移によるものである。一方、パーティシペータ・オージェ遷移によるS-KL_{2,3}(S 2p), VBなどの強度変化は小さい。これらのピーク強度について $h\nu$ 依存性を調べると、励起状態1s⁻¹3p*¹(3p*¹は3p*軌道にあるスペクテータ電子)のオージェ崩壊分岐率が求まる⁹⁾。主なオージェ電子ピーク

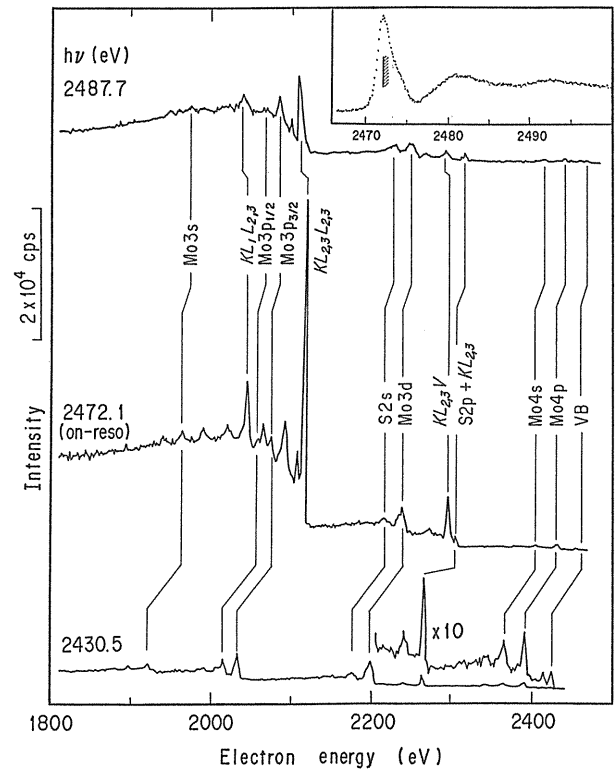


Figure 2. Photoemission wide-scan spectra for MoS₂ under on-resonance (2472.1 eV) and off-resonance conditions (2430.5 and 2487.7 eV)⁷⁾. An inset shows XANES spectrum at the S 1s edge and the shaded line indicates threshold for the normal Auger transition.

の強度を $h\nu$ に対してプロットした結果から分岐率を求めると、約98%はKL_{2,3}L_{2,3}, KL_{2,3}Vなどのスペクテータ・オージェ遷移を経由し、残りの約2%はパーティシペータ・オージェ遷移となる。このように、スペクテータ・オージェ遷移の寄与がパーティシペータ・オージェ遷移のそれに比べ著しく大きくなるのが、深い内殻軌道の共鳴励起の特徴である。

MoS₂及びLi₂SO₄におけるS-KL_{2,3}L_{2,3}オージェ電子スペクトルの $h\nu$ 依存性を図3に示す¹⁰⁾。スペクトル強度は $h\nu$ とともに徐々に増加し、共鳴励起で最大になる。共鳴励起領域を越すとピーク分裂が起こる。新たに出現したピークは、ノーマル・オージェ遷移に帰属される。半金属的な導電性を有するMoS₂と、絶縁体であるLi₂SO₄の場合の大きな違いはピーク分裂の大きさであり、その詳細は4.で議論する。MoS₂におけるスペク

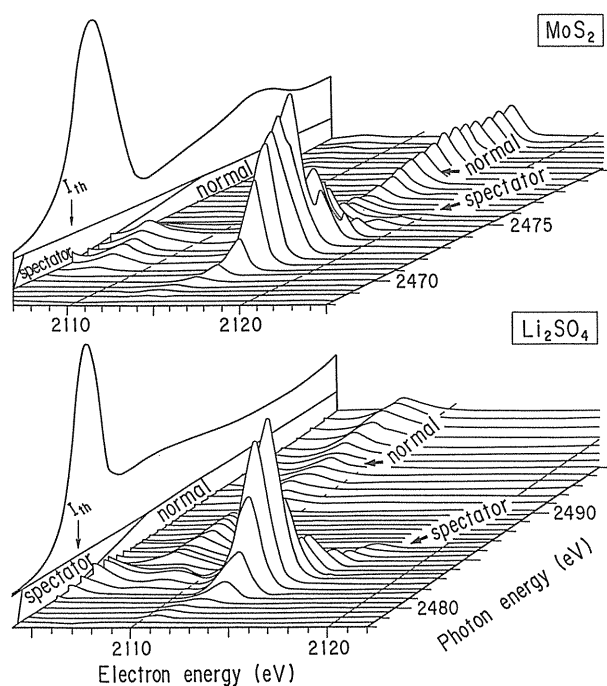


Figure 3. Evolutions of the $S-KL_{2,3}L_{2,3}$ Auger electron spectra for MoS_2 and Li_2SO_4 ¹⁰⁾.

トル変化では、 $h\nu$ が 2774 eV 付近でピーク分裂を生じ、スペクテータ・オージェ電子ピークは $h\nu$ とともに高エネルギー側へシフトする。この

様子は、Wong 等¹¹⁾による化合物半導体、InP の $P\ 1s \rightarrow 3p^*$ 共鳴における $P-KL_{2,3}L_{2,3}$ オージェ電子スペクトルの場合とよく似ている。いずれの場合も、 $3p^*$ 軌道が連続帯の中にあつて局在化しているためと考えられる。一方、 Li_2SO_4 におけるスペクトル変化では、スペクテータ・オージェ電子ピークに明瞭なエネルギー分散が認められる。

図 4 には、 MoS_2 及び Li_2SO_4 における $S-KL_{2,3}L_{2,3}$ オージェ電子エネルギーの $h\nu$ 依存性を示す¹⁰⁾。ノーマル・オージェ遷移では、 $h\nu$ が十分大きい領域でピークエネルギーが一定になる。これに対し、共鳴励起領域ではピークエネルギーが幾分大きくなる傾向を示す。これは(1)式の $E(PCI)$ に起因するもので、光電子が緩く束縛されている共鳴励起領域では、 $KL_{2,3}L_{2,3}$ オージェ電子がこの電子に対しクーロン反発を感じるためである。スペクテータ・オージェ遷移の場合では、 $h\nu$ とともにピークエネルギーが高エネルギー側へ大きくシフトしている。 $h\nu$ に対する傾きは 45° で、オージェ電子ピークでありながら光

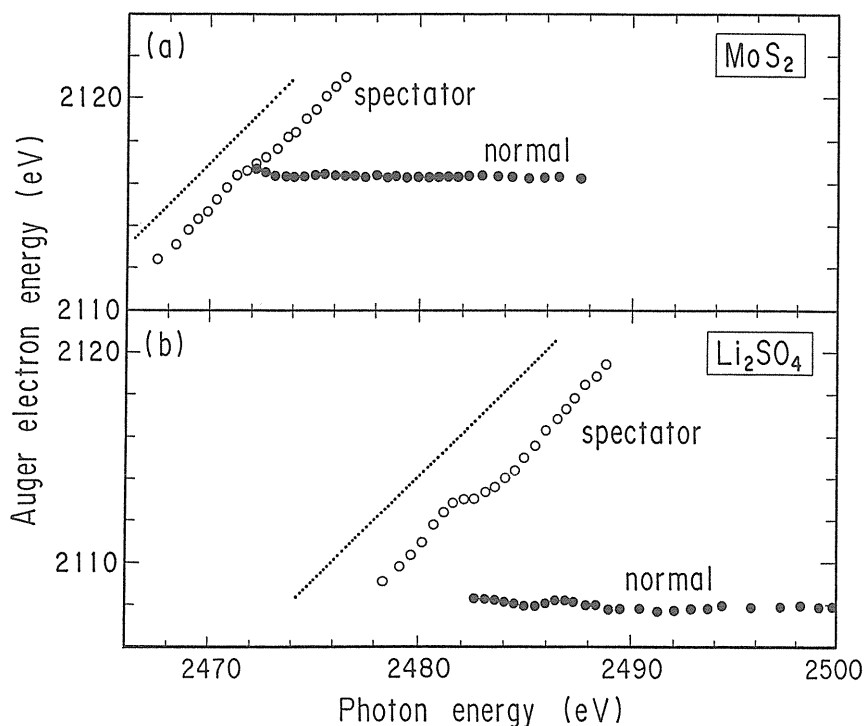


Figure 4. $S-KL_{2,3}L_{2,3}$ Auger energy as a function of the photon energy in MoS_2 (a) and Li_2SO_4 (b)¹⁰⁾. The dotted lines show a slope of 45° expected from the resonant Raman scattering.

電子ピークに似た奇妙な振る舞いを示す。また、 Li_2SO_4 では導電性物質の場合に比べ、より広いエネルギー範囲にわたってエネルギー分散を起こす様子が認められる。

固体において上記のようなスペクテータ・オージェ電子のエネルギー分散が観測されたのは、1993年のことである。Elango 等¹⁾は、 NaCl 、 KCl などの $\text{Cl(K)}2p \rightarrow 3d^*$ 共鳴で放出される $\text{Cl(K)}-L_{2,3}M_{2,3}M_{2,3}$ オージェ電子エネルギー($\text{Cl}-L_{2,3}M_{2,3}M_{2,3}$ オージェ電子で ~ 176 eV, $\text{K}-L_{2,3}M_{2,3}M_{2,3}$ オージェ電子で ~ 246 eV)が、 $h\nu$ とともに2-4.5 eV シフトする現象を見出した。ほぼ同時期に、 MoO_3 の $\text{Mo } 2p_{3/2} \rightarrow 4d^*$ 共鳴で放出される $\text{Mo}-L_3M_{4,5}M_{4,5}$ スペクテータ・オージェ電子(~ 2030 eV)についても、約8 eVのエネルギー分散が観測された²⁾。後者でエネルギー分散が大きくなるのは、深い内殻軌道の共鳴励起だからである。その後、 Rh 、 Pd 、 Ag 、 Nb 、 Mo などの単体金属からの $L_3M_{4,5}M_{4,5}$ スペクテータ・オージェ電子について、小さいながらもエネルギー分散が報告された¹²⁻¹⁶⁾。表1は、これまでに報告されたスペクテータ・オージェ遷移におけるエネルギー分散のリストである。表中の値は、共鳴オージェ電子スペクトルの $h\nu$ 依存性において、スペクテータ・オージェ電子ピークが現れ消費するまでの、エネルギー分散を識別され得る範囲のことで、定性的な値であることを断っておく。深い内殻軌道の場合に限ってこの値を比較すると、次の傾向を認めることができる。

- (i) エネルギー分散の大きさは、同一元素であっても化合物によって異なる。
- (ii) 絶縁体ではエネルギー分散が大きくなる。
- (iii) ピーク分裂は絶縁体で大きく、導電性物質では起こらないか、起こっても小さい。

(1)式で示したように、オージェ電子は励起光の $h\nu$ に依らず運動エネルギーが一定とされてきた。この意味で、ピーク分裂やエネルギー分散

Table 1. Energy width of the dispersion of the spectator Auger lines for inorganic substances.

Materials	Energy width (eV)	Transition processes	Ref.
Si	~ 2	Si $1s \rightarrow 3p^*$ ($\rightarrow KL_{2,3}L_{2,3}$)	4)
Si	8		17)
SiC	~ 2		4)
SiO ₂	6		3)
SiO ₂	~ 12		3)
InP	5.5	P $1s \rightarrow 3p^*$ ($\rightarrow KL_{2,3}L_{2,3}$)	11)
MoS ₂	~ 9	S $1s \rightarrow 3p^*$ ($\rightarrow KL_{2,3}L_{2,3}$)	10)
Li ₂ SO ₄	~ 12		10)
NaCl	~ 2	Cl $2p_{1/2,3/2} \rightarrow 3d^*$ ($\rightarrow L_{2,3}VV$)	1)
KCl	~ 3.5	K $2p_{1/2,3/2} \rightarrow 3d^*$ ($\rightarrow L_{2,3}M_{2,3}M_{2,3}$)	18)
CaF ₂	~ 4.5	Ca $2p_{1/2,3/2} \rightarrow 3d^*$ ($\rightarrow L_{2,3}M_{2,3}M_{2,3}$)	1)
CaCl ₂	~ 4.5		1)
Sc ₂ O ₃	~ 4.5	Sc $2p_{1/2,3/2} \rightarrow 3d^*$ ($\rightarrow L_{2,3}M_{2,3}M_{2,3}$)	1)
KMnF ₃	~ 5	Mn $2p_{3/2} \rightarrow 3d^*$ ($\rightarrow L_{2,3}M_{2,3}M_{2,3}$)	19)
NiO	$\sim 5?$	Ni $2p_{3/2} \rightarrow 3d^*$ ($\rightarrow L_3M_{2,3}M_{2,3}$)	20)
SrSi ₂	9	Sr $2p_{3/2} \rightarrow 4d^*$ ($\rightarrow L_3M_{4,5}M_{4,5}$)	21)
SrAg	8.5		21)
SrO	12		21)
SrF ₂	13		21)
SrTiO ₃	12		21)
Y	~ 6		Y $2p_{3/2} \rightarrow 4d^*$ ($\rightarrow L_3M_{4,5}M_{4,5}$)
Y ₂ O ₃	10	23)	
YF ₂	~ 14	22)	
ZrO ₂	14.5	Zr $2p_{3/2} \rightarrow 4d^*$ ($\rightarrow L_3M_{4,5}M_{4,5}$)	23)
Nb	11.5	Nb $2p_{3/2} \rightarrow 4d^*$ ($\rightarrow L_3M_{4,5}M_{4,5}$)	23)
Nb ₂ O ₅	10		23)
Mo	4.5	Mo $2p_{3/2} \rightarrow 4d^*$ ($\rightarrow L_3M_{4,5}M_{4,5}$)	14)
MoS ₂	4.5		24)
MoO ₂	5		23)
Li ₂ MoO ₄	14		24)
MoO ₃	~ 8		2)
Ag	~ 5	Ag $2p_{3/2} \rightarrow 4d^*$ ($\rightarrow L_3M_{4,5}M_{4,5}$)	15-16)

は、オージェ電子に対する通念を打ち破る珍しい現象といえる。

4. オーシェ電子はなぜエネルギー分散を起こすか?

光が物質によって散乱されるとき、入射光の電場振動が分子の電子分布に影響を及ぼすことによって、入射光とは異なる振動数の散乱光が出てくることがある。ラマン散乱である。入射光のエネルギーを分子の励起エネルギーに一致させると、共鳴ラマン散乱のため強いラマン線が観測される。

X線領域の共鳴ラマン散乱は、1974年、Eisenberger等²⁵⁾により初めて観測された。彼等は金属銅に ~ 8980 eVの放射光を照射し、Cu 1s軌道を共鳴励起した。高分解能X線分光器で散乱X線スペクトルを測定したところ、Cu- KL_3 X線(~ 8050 eV)が $h\nu$ とともに高エネルギー側へ約7 eVシフトする現象が観測された。エネルギー分散の様子は、図4(a)のスペクテータ・オーシェ遷移の場合とよく似ている。これについては、Cu 1s正孔状態の寿命が短いため準位巾に広がりが生じ、Cu- KL_3 X線に共鳴性のラマンシフトが起こったと解釈された²⁵⁾(X線共鳴ラマン散乱)。最近では軟X線領域での高分解能分光が可能となり、遷移金属酸化物、半導体などを対象に軟X線共鳴ラマン散乱も観測され、非占軌道の特徴を反映したと考えられる発光スペクトルが報告されている^{17,22,27-29)}。エキシトンレベルを持つ半導体では、 $h\nu$ のチューニングにより共鳴ラマン散乱から蛍光発光へ移行する様子が明らかにされた²⁸⁾。

事情は多少異なるが、スペクテータ・オーシェ電子が放出されるときもX線共鳴ラマン散乱と似たプロセスが起こっていると考えられる。1980年、Xe $2p_{3/2} \rightarrow 5d^*(6d^*)$ 共鳴において、Brown等³⁰⁾はXe- $L_3M_4M_5$ オーシェ電子ピーク(~ 3370 eV)がエネルギー分散を起こす現象を発見した。しかし、励起に用いた放射光の単色性に問題があったため、1985年に再実験が行われた。3370 eVにおいて ~ 0.6 eV巾の放射光を用

いたこの実験で、 $2p_{3/2}$ 軌道電子がXe $5d^*(6d^*)$ へ共鳴励起され、そのときのスペクテータ・オーシェ電子が高エネルギー側へ3-12 eVシフトする様子が明瞭に示された³¹⁾。 $h\nu$ の一部がオーシェ電子に付与されたもので、オーシェ共鳴ラマン散乱である。希ガス原子についての類似の結果は、その後、Kr $3d \rightarrow 5p^*$, Xe $4d \rightarrow 6p^*$ などの浅い内殻軌道の共鳴励起でも確認された³²⁾。

固体の場合では3.で記したようにエネルギー分散が化合物によって異なる他、絶縁体の場合、より大きくなる傾向を示し物質の電子構造に強く依存している。このため、内殻正孔状態の準位巾の広がりだけでは理解できない。定性的ではあるが、次のように解釈される。絶縁体では、図1の非占軌道が巾の広いバンドを形成し局在化する。このため、図1(b)のスペクテータ電子は、バンド内遷移により直ちに($\sim 10^{-18}$ 秒)バンドの底(conduction band minimum)に落ち込むと考えられる。このときの緩和エネルギーがスペクテータ・オーシェ電子に付与され、運動エネルギーが高エネルギー側へシフトする。結局、スペクテータ電子が非占軌道から形成されるバンドの天井(conduction band maximum)に達するまでエネルギー分散が続くと予想される。一般に、固体では絶縁体が大きいほどギャップ・エネルギーが大きくなるとともに、バンドの巾も広がる。表1に見られるように、同じ元素における同じタイプの共鳴励起では、導電性が大きい物質ほどエネルギー分散の値が小さくなる傾向にあり、上記の理解が正しいことを示唆する。最近、 Li_2MoO_4 におけるMo- $L_3M_{4,5}M_{4,5}$ ¹⁴⁾やKClにおけるK- $L_3M_{2,3}M_{2,3}$ ¹⁹⁾などのスペクテータ・オーシェ電子について、1 eV以下の極く狭い $h\nu$ の範囲でピーク分裂の起こることが見いだされた。これは非占軌道が結晶場分裂していることに起因するもので、これらの観測結果も上述の理解を支持する。

上記のモデルに立てば、非占軌道のバンドが連続帯の中へ浸入している電子状態のとき、スペク

テータ・オージェとノーマル・オージェへのピーク分裂が起こることになる。これまでの測定で、金属以外のほとんどの物質においてピーク分裂が観測されている。従って、これらの物質の準位構造においては、程度の差はあるものの、非占軌道のバンドの一部が連続帯の中へ潜り込んで局在化するという描像が得られる。以上のことから、エネルギー分散及びピーク分裂は、内殻正孔状態、非占軌道双方における準位巾の効果が重畳されることによって起こると考えられる。

さて、Eisenberger等のX線共鳴ラマン散乱実験²⁵⁾では、Cu-KL₃X線のピーク・ナローイング(ピーク巾が狭くなる現象)も観測された。最近、オージェ電子ピークについてもナローイングが見い出された。図5は、S-KL_{2,3}L_{2,3}オージェ電子ピークの半値巾の変化を示す³³⁾。スペクテータ・オージェ遷移でピーク・ナローイングが起こり、ピーク巾は25~40%減少する。明らかに共鳴ラマン散乱である。

ピークナローイングは、スペクテータ・オージェ遷移が単一の量子プロセスで起こること起因する²⁶⁾。ピーク巾は、ノーマル・オージェ遷移の場合、図1(a)における中間状態 $1s^{-1}$ と終状態 $3p_{3/2}^{-2}$ の寿命の和で決まるため、比較的ブロー

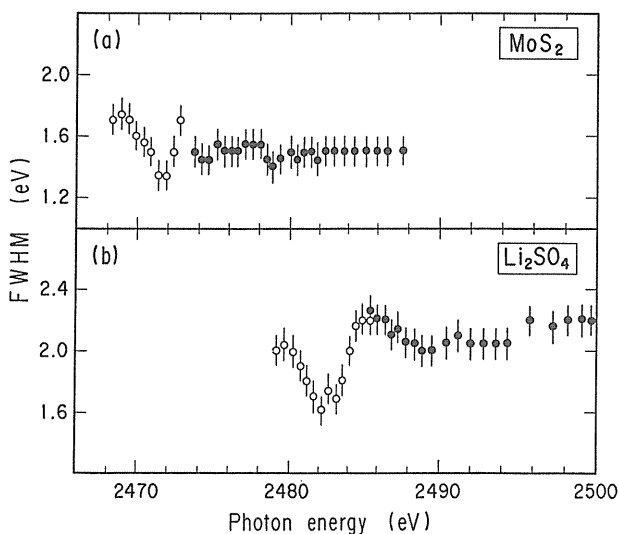


Figure 5. FWHM value of S-KL_{2,3}L_{2,3} Auger line as a function of the photon energy in MoS₂ (a) and Li₂SO₄ (b)³³⁾.

ドになる。一方、スペクテータ・オージェ遷移では、図1(b)における終状態 $2p_{3/2}^{-2}3p^{*1}$ の寿命のみで決まる。中間状態 $1s^{-1}3p^{*1}$ は仮想状態として取り扱えるということが共鳴励起の特徴で、このことがスペクトルに反映されたと考えられる。

5. 固相有機分子におけるオージェ共鳴ラマン散乱

金属表面に凝結させた有機分子についての共鳴励起を例に、オージェ共鳴ラマン散乱をもう少し詳しく紹介する。CS₂(二硫化炭素)分子は、

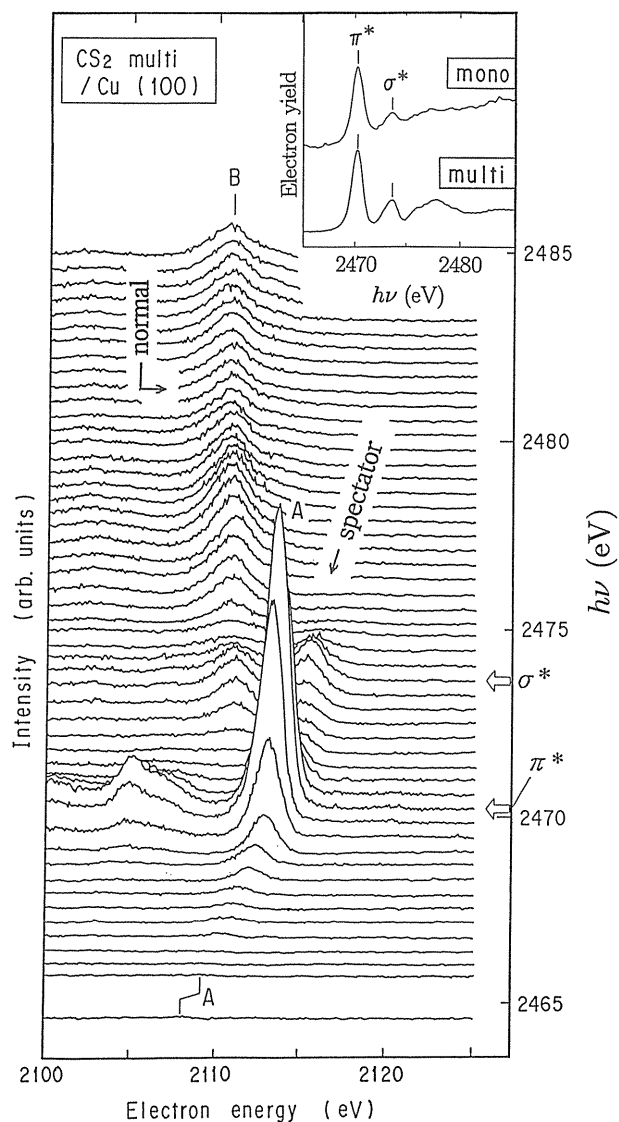


Figure 6. Evolution of the S-KL_{2,3}L_{2,3} Auger electron spectra for CS₂ multilayers at 80 K^{34,35)}. An inset shows XANES spectra for CS₂ monolayer and multilayers on Cu(100) at 80 K.

$\pi^*(S-C)$ 軌道と $\sigma^*(S-C)$ 軌道の2種類の反結合性非占軌道を有する。図6は、低温固相 CS_2 の $S-KL_{2,3}L_{2,3}$ オージェ電子スペクトル変化である^{34,35}。

ピーク強度の変化を眺めると、スペクテータ・オージェ電子ピークは ~ 2470 eV の $h\nu$ で最大に達した後、一度減衰する。その後、 2473 eV 付近で再び増加するが、 2475 eV では完全に消える。右上に示す XANES スペクトルと対比させると、 $\pi^*(S-C)$ 軌道は局在性の分子軌道であることがわかる。これに対し、 $\sigma^*(S-C)$ 軌道は遍歴性が混じっていることから、連続帯に侵入した局在性

の高い分子軌道であることが示唆される。

図7(a)には単層吸着、図7(b)には多層吸着における $S-KL_{2,3}L_{2,3}$ オージェ電子エネルギーの $h\nu$ 依存性を示す。無機化合物の場合と同じく、スペクテータ・オージェ遷移ではエネルギー分散の傾きがほぼ 45° である。多層吸着では、絶縁性を反映して図4(b)の Li_2SO_4 と類似した傾向を示す。一方、単層吸着の場合にはピーク分裂が起こらない。これは励起された電子がX線吸収と同時に銅基板へ遍歴してしまい、金属の場合と類似のエネルギー分散を示すことによる。

図8(a)及び図8(b)は、固相 $SiCl_4$ (テトラクロロシラン) の $Cl-KL_{2,3}L_{2,3}$ オージェ電子エネルギーの $h\nu$ 依存性である¹⁰。単層吸着の場合は金属的な、また、多層吸着の場合は絶縁体に特有

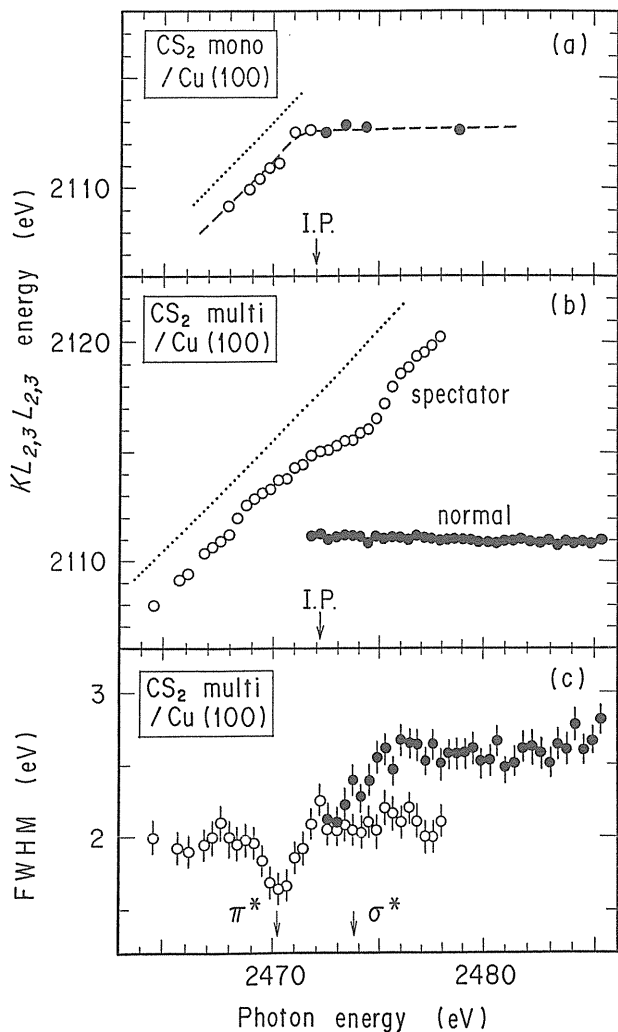


Figure 7. $S-KL_{2,3}L_{2,3}$ Auger energy as a function of the photon energy in CS_2 monolayer (a) and CS_2 multilayers on $Cu(100)$ at 80 K^{34,35}. Peak narrowing in the multilayers is visible in (c).

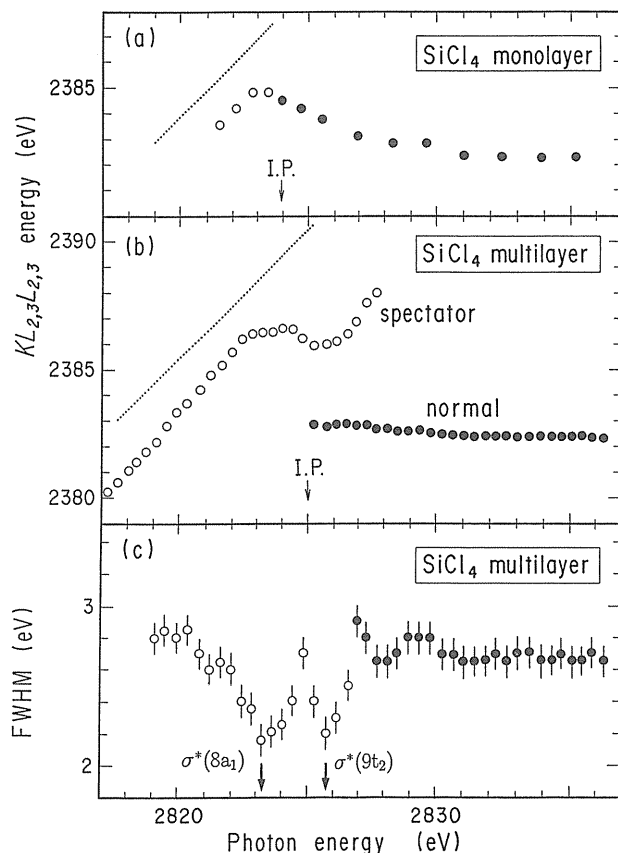


Figure 8. $Cl-KL_{2,3}L_{2,3}$ Auger energy as a function of the photon energy in $SiCl_4$ monolayer (a) and $SiCl_4$ multilayers (b) on $Cu(100)$ at 80 K¹⁰. Peak narrowing occurs at both of the $Cl\ 1s \rightarrow \sigma^*(8a_1)$ and $Cl\ 1s \rightarrow \sigma^*(9t_2)$ excitations (c).

の $h\nu$ 依存性となる。なお、多層吸着の場合、on-resonance 近傍で多少奇妙な $h\nu$ 依存性を示す。

図 8(c) のピーク巾の変化と対比させると、共鳴励起領域で 2 種類のスペクテータ・オージェ電子ピークがエネルギー分散を起こすためであることがわかる。これらは、それぞれ、 $\text{Cl } 1s \rightarrow \sigma^*(8a_1)$ 共鳴、及び $\text{Cl } 1s \rightarrow \sigma^*(9t_2)$ 共鳴に帰属される。

CS_2 , SiCl_4 の他にも、これまでに $\text{Si } 1s \rightarrow 3p^*$, $\text{S } 1s \rightarrow 3p^*$, $\text{Cl } 1s \rightarrow 3p^*$ などの共鳴励起を利用することにより、 $\text{Si}(\text{CH}_3)_4$ (テトラメチルシラン), C_4H_4 (チオフェン), $\text{SC}_6\text{H}_5\text{SH}$ (チオフェノール), SiCH_3Cl_3 (トリクロロメチルシラン) などの低温固相分子についてオージェ共鳴ラマン散乱が調べられ、非占軌道の性格や準位構造が明らかにされつつある³⁶⁾。

6. 吸着分子の元素選択的脱離

非占軌道は反結合性の性質を有し、化学反応で重要な役割を演じる。分子の場合、この軌道に電子が入ると化学結合が弱められ解離反応に至ることはよく知られる。一方、X 線による内殻励起においても双極子遷移の選択則 (すなわち、 $\Delta l = \pm 1$) が成り立つ。また、内殻軌道エネルギーは元素に固有であるから、任意の元素について、始状態と終状態を特定した共鳴励起が可能となる。そこで、スペクテータ・オージェ遷移を利用することによって、元素を指定した解離反応を実現できるのではないかという期待が生じる。

図 9 及び図 10 は多層吸着 SiCl_4 の $\text{Si } 1s$ 吸収端、 $\text{Cl } 1s$ 吸収端におけるフラグメントイオンの質量スペクトルである³⁷⁾。右上に示す XANES スペクトルと対比させると、 $\text{Si } 1s \rightarrow \sigma^*(9t_2)$ 共鳴では Si^+ , Cl^+ , SiCl_3^+ , SiCl^+ などがいづれも高い収率で脱離する。これに対し、 $\text{Cl } 1s \rightarrow \sigma^*(8a_1)$ 共鳴では Cl^+ の脱離収率が圧倒的に大きく、元素選択的脱離の印象を与える。より明瞭な元素選択性は、 PCl_3 や S_2Cl_2 などの多層吸着分子における P

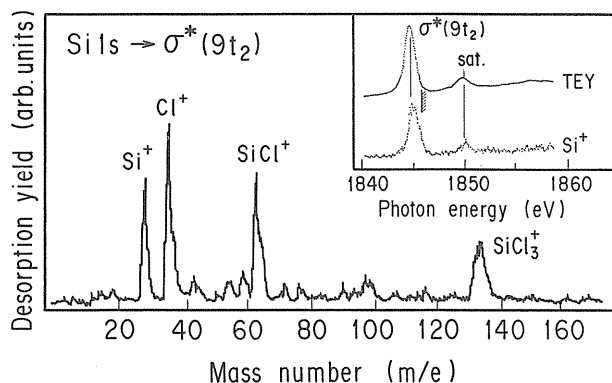


Figure 9. Mass spectrum of desorbed ions by the $\text{Si } 1s \rightarrow \sigma^*(9t_2)$ excitation in SiCl_4 multilayers on $\text{Cu}(100)$ at 80 K ³⁷⁾. An inset shows total electron yield and Si^+ ion yield at the $\text{Si } 1s$ edge. "sat." stands for a shake-up satellite of the XANES spectra.

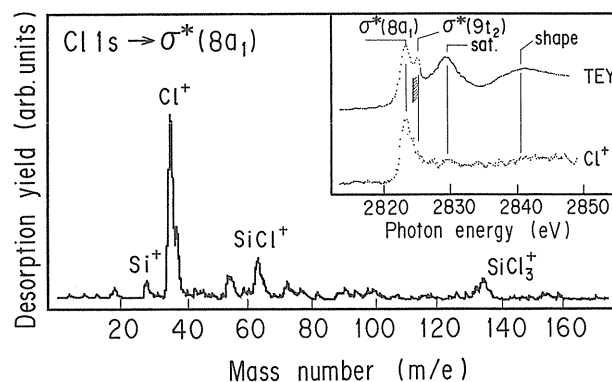
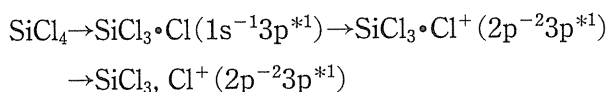


Figure 10. Mass spectrum of desorbed ions by the $\text{Cl } 1s \rightarrow \sigma^*(8a_1)$ excitation in SiCl_4 multilayers on $\text{Cu}(100)$ at 80 K ³⁷⁾. An inset shows total electron yield and Cl^+ ion yield at the $\text{Cl } 1s$ edge. "shape" stands for the shape resonance region in the XANES spectra.

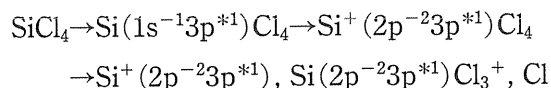
$1s \rightarrow s^*$, $\text{S } 1s \rightarrow s^*$, $\text{Cl } 1s \rightarrow s^*$ 共鳴などの場合に観測された³⁸⁾。すなわち、共鳴励起された元素自身の脱離収率が、他のフラグメントイオンに比べ圧倒的に大きくなる。

上記の実験結果は、内殻励起が誘起する脱離のメカニズムとして、オージェカスケードの重要性を指摘した Knotek-Feibelman (KF) 機構³⁹⁾では理解できない。スペクテータ・オージェ遷移が起こるときにのみ認められることから、非占軌道に局在するスペクテータ電子が解離反応に深く関わっていることは明らかである。また、解離反応が終了するまで内殻正孔状態が一方の元素に局在す

ることも示唆している。従って、 $\text{Cl } 1s \rightarrow \sigma^*(8a_1)$ 共鳴では、



のようなプロセスを経て、主に Cl^+ の脱離が起こると考えられる。ここで $3p^{*1}$ はスペクテータ電子、 $\text{Cl}^+ (2p^{-2}3p^{*1})$ はスペクテータ・オージェ遷移を終了しなおかつ Si 原子と結合している内殻励起状態の Cl イオンを表す。この Cl イオンは $2p$ 正孔を2個有するから、引き続きオージェカスケードが起こる。一方、 $\text{Si } 1s \rightarrow \sigma^*(9t_2)$ 共鳴では、



のようなプロセスが起こるであろう。 $\text{Si} (2p^{-2}3p^{*1}) \text{Cl}_3^+$ などは引き続きオージェカスケードにより価電子帯電子を放出して多価イオンになるか、KF 機構によりさらに小さなフラグメントに解離する。キーポイントは、オージェカスケードが起こるよりも先にまず解離が起こる点である。オージェカスケードに要する時間が $\sim 10^{-14}$ 秒、Frank-Condon 過程が分子振動周期と同程度の 10^{-13} – 10^{-14} 秒である。これらを考慮に入れると、共鳴励起に伴う上記の反応は、 10^{-14} – 10^{-15} 秒で起こる非常に速いプロセスであると想像される。

7. おわりに

深い内殻の共鳴光電子分光における最大の特徴は、スペクテータ・オージェ遷移を経由する崩壊分岐率が90–98%に達するとともに、シャープなオージェ電子スペクトル構造を与えることである。スペクテータ・オージェ電子はエネルギー分散やピークナローイングを起こし、共鳴ラマン散

乱のプロセスで放出される（オージェ共鳴ラマン散乱）。固体についてこの現象を詳細に追跡すると、非占軌道の分布や軌道の性格に関する情報が得られることを示した。オージェ共鳴ラマン散乱は、 $\sim 1 \text{ keV}$ 以上の深い内殻軌道電子を共鳴励起したとき認められるが、この現象をより明瞭に観測するためには、絶縁体試料を対象とする必要がある。従って、電子分光スペクトルに及ぼす表面帯電の影響を低減させることが、測定上の重要なポイントとなる。

深い内殻軌道の共鳴励起は、また、化学的効果においても重要である。反結合性の非占軌道にはスペクテータ電子が捕捉され、解離反応の機会を窺うからである。6.に記した元素選択的脱離⁴⁰⁾などとは異なる新しいタイプの選択性である。スペクテータ電子の名称は、本来、オージェ遷移に直接には関与せず、非占軌道に留まりながらこの遷移を傍観するというイメージに由来する。しかし、この励起電子は傍観者ではない。化学的効果の観点からは極めて重要な役割を演じており、詳細な検討は今後の課題である。

謝辞

本稿で紹介した実験データの多くは、原研 先端基礎研究センターの馬場祐治、吉井賢資、山本博之の諸氏との協力で、高エネルギー物理学研究所 放射光実験施設の BL-27A において得た成果である (PF-PAC No. 91-276, No. 93G-316)。実験を通じてお世話になった高エネ研 PF の先生方には、心より感謝いたします。また、本研究の初期の段階で議論頂いた阪大・基礎工 菅 滋正教授に厚く感謝します。

文献

- 1) M. Elango, A. Ausmees, A. Kikas, E. Nõmmiste, R. Ruus, A. Saar, J. F. van Acker, J. N. Andersen, R. Nyholm and I. Martinson: Phys. Rev. B47, 11736 (1993).

- 2) 佐々木貞吉 : Isotope News, no. 473, 8 (1993).
- 3) Y. Baba, T. A. Sasaki and H. Yamamoto: Phys. Rev. **B49**, 709 (1994).
- 4) Y. Baba, H. Yamamoto and T. A. Sasaki: Surf. Sci. **307-309**, 896 (1994).
- 5) L. C. Davis: J. Appl. Phys. **59**, R25 (1986).
- 6) F. P. Larkins: Chem. Phys. Lett. **455**, 335 (1978).
- 7) T. A. Sasaki, Y. Baba, K. Yoshii and H. Yamamoto: J. Phys. Cond. Matter **7**, 4385 (1995).
- 8) J. R. Lince, S. V. Didziulis and J. A. Yarmoff: Phys. Rev. **B43**, 4641 (1991).
- 9) オージェ崩壊の他に、蛍光放射により崩壊する過程がある。オージェ崩壊の割合は全体の92.2%と見積もられる。M. O. Krause: J. Chem. Ref. Data **8**, 307 (1979).
- 10) T. A. Sasaki, Y. Baba, K. Yoshii and H. Yamamoto: J. Electron Spectrosc. Relat. Phenom. **76**, 411 (1995).
- 11) H. Wong, J. C. Woicik, T. Åberg, M. H. Chen, A. H-Gomez, T. Kendelewicz, A. Manttykentta, K. E. Miyano, S. Southworth and B. Crasemann: Phys. Rev. **B50**, 1359 (1994).
- 12) W. Drube, A. Lessmann and G. Materlik: *Resonant Anomalous X-ray Scattering: Theory and Applications*, (ed. by G. Materlik, G. J. Sparks and K. Fischer, North-Holland, 1994) p. 473.
- 13) 吉井賢資, 馬場祐治, 佐々木貞吉 : 表面科学 **15**, 295 (1994).
- 14) T. A. Sasaki, Y. Baba, K. Yoshii and H. Yamamoto: J. Phys. Cond. Matter **7**, 463 (1995).
- 15) W. Drube, R. Treusch and G. Materlik: Phys. Rev. Lett. **74**, 42 (1995).
- 16) W. Drube, R. Treusch, R. Dahn, M. Griebenow, M. Grehk and G. Materlik: J. Electron Spectrosc. Relat. Phenom. (1996) in press.
- 17) T. Kashiwakura, H. Arai, N. Kozuka, K. Odagawa, T. Yokoyama, A. Kamata and S. Nakai: J. Electron Spectrosc. Relat. Phenom. (1996) in press.
- 18) M. Elango, A. Ausmees, A. Kikas, A. Maiste, E. Nõmmiste and A. Saar: J. Electron Spectrosc. Relat. Phenom. **72**, 127 (1995).
- 19) A. Kikas, A. Maiste, A. Saar and M. Elango: J. Electron Spectrosc. Relat. Phenom. **72**, 113 (1995).
- 20) 中村元彦, 高田恭高, 小杉信博 : 第9回日本放射光学会年会②-54 (1996, 岡崎).
- 21) T. A. Sasaki, Y. Baba, K. Yoshii and H. Yamamoto: J. Electron Spectrosc. Relat. Phenom. (1996) in press.
- 22) H. Tezuka, H. Arai, T. Kashiwakura, T. Yokoyama, A. Kamata, S. Nakai and Y. Kitajima: J. Electron Spectrosc. Relat. Phenom. (1996) in press.
- 23) K. Yoshii, Y. Baba and T. A. Sasaki: J. Electron Spectrosc. Relat. Phenom. **72**, 107 (1995).
- 24) T. A. Sasaki, Y. Baba, K. Yoshii, H. Yamamoto and T. Nakatani: Phys. Rev. **B50**, 15519 (1994).
- 25) P. Eisenberger, P. M. Platzman and H. Winick: Phys. Rev. Lett. **36**, 623 (1976).
- 26) T. Åberg and B. Crasemann: *Resonant Anomalous X-ray Scattering: Theory and Applications*, (ed. by G. Materlik, C. J. Sparks and K. Fischer, North-Holland, 1994) p.431.
- 27) J. A. Carlisle, E. L. Shirley, E. A. Hudson, L. J. Terminello, T. A. Callcott, J. J. Jia, D. L. Ederer, R. C. C. Perera and F. J. Himpsel: Phys. Rev. Lett. **74**, 1234 (1995).
- 28) 辛 埴 : 放射光 **8**, 470 (1995).
- 29) S. Shin, A. Agui, M. Watanabe, M. Fujisawa, Y. Tezuka and T. Ishi: J. Electron Spectrosc. Relat. Phenom. (1996) in press.
- 30) G. S. Brown, M. H. Chen, B. Crasemann and G. E. Ice: Phys. Rev. Lett. **45**, 1937 (1980).
- 31) G. B. Armen, T. Åberg, J. C. Levin, B. Crasemann, M. H. Chen, G. E. Ice and G. S. Brown: Phys. Rev. Lett. **54**, 1142 (1985).
- 32) A. Kivimäki, A. N. de Bristo, S. Aksela, H. Aksela, O.-P. Sairanen, A. Ausmees, S. J. Osborne, L. B. Dantas and S. Svensson: Phys. Rev. Lett. **71**, 4307 (1993).
- 33) T. A. Sasaki, Y. Baba, K. Yoshii and H. Yamamoto: unpublished.
- 34) 吉井賢資, 馬場祐治, 佐々木貞吉 : 表面科学 **16**, 453 (1995).
- 35) K. Yoshii, Y. Baba and T. A. Sasaki: J. Electron Spectrosc. Relat. Phenom. (1996) in press.
- 36) K. Yoshii, Y. Baba and T. A. Sasaki: to be published.
- 37) Y. Baba, K. Yoshii and T. A. Sasaki: Surf. Sci. **341**, 190 (1995).
- 38) 馬場祐治, 吉井賢資, 山本博之, 佐々木貞吉, W. Wurth : 第9回日本放射光学会年会①-26 (1996, 岡崎) : Int. Symp. Material Chemistry in Nuclear Environment (1996, Tsukuba).
- 39) M. L. Knotek and P. J. Feibelman: Phys. Rev. Lett. **40**, 964 (1978).
- 40) M. C. K. Tinone, K. Tanaka, J. Maruyama, N. Ueno, M. Imamura and N. Matsubayashi: J. Chem. Phys. **100**, 5988 (1994).