

解説

# 電子-イオン・コインシデンス分光法を用いた 表面分子の内殻電子励起に由来する イオン脱離の研究

間瀬 一彦\*, 永園 充\*  
田中 慎一郎\*, 長岡 伸一\*\*

\*分子科学研究所, \*\*愛媛大学理学部

## Study of Ion Desorption Induced by Core-Electron Excitations of Molecules on Surface by Using Electron Ion Coincidence Spectroscopy

Kazuhiko MASE\*, Mitsuru NAGASONO\*,  
Shin-ichiro TANAKA\* and Shin-ichi NAGAOKA\*\*

\*Institute for Molecular Science,

\*\*Department of Chemistry, Faculty of Science, Ehime University

Study of ion desorption induced by core-electron excitations of molecules on surface by using energy-selected electron ion coincidence (EICO) spectroscopy combined with synchrotron radiation is reviewed. The significance and the historical backgrounds of desorption induced by electronic transitions are introduced. The photoelectron photoion coincidence (PEPICO) and the Auger-electron photoion coincidence (AEPICO) spectroscopies for the investigations of the ion desorption induced by core-electron excitations of molecules on surface are described. The PEPICO results for condensed Si (CH<sub>3</sub>)<sub>4</sub> and Si(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>SiF<sub>3</sub> provided direct evidences of site-specific ion fragmentation induced by core-electron excitations. AEPICO results for condensed H<sub>2</sub>O and NH<sub>3</sub>, on the other hand, show that the character of the orbitals where holes are created, as well as the effective hole-hole Coulomb repulsion are important factors in the ion desorption induced by Auger processes of covalent molecules. AEPICO study of H<sub>2</sub>O chemisorbed on a Si(100) surface demonstrated the validity of the EICO spectroscopy for the quantitative investigations of photostimulated ion desorption from well-defined surfaces. Finally, prospects of ion desorption study by using EICO spectroscopy are described.

### 1. 序

表面分子の電子遷移誘起脱離 (Desorption Induced by Electronic Transitions, DIET) 研究は、

放射光科学, 分子動力学, 表面科学の境界領域において世界的規模で発展している将来性豊かな研究分野である<sup>1-6)</sup>。また, 気相分子の内殻電子励

\* 分子科学研究所 〒444 岡崎市明大寺町字西郷中38  
TEL 0564-55-7442 FAX 0564-53-7327 e-mail mase@ims.ac.jp

起に由来するダイナミックス<sup>7-10</sup>)や超励起状態に由来するダイナミックス<sup>11</sup>)とも密接に関連している。さらに、

- 1) 宇宙塵表面における宇宙線誘起反応,
- 2) 高エネルギー粒子衝撃に由来する加速器や核融合炉内壁における損傷,
- 3) 原子分子の放射化学<sup>12</sup>),
- 4) 放射線照射による生体分子の損傷<sup>13</sup>),
- 5) 成層圏におけるフロンの真空紫外光による分解反応,
- 6) X線光学素子, X線検出素子, 窓材などのX線による損傷,
- 7) 放射光や電子ビームを用いた表面加工<sup>14</sup>),
- 8) 脱離イオン検出による表面元素分析,

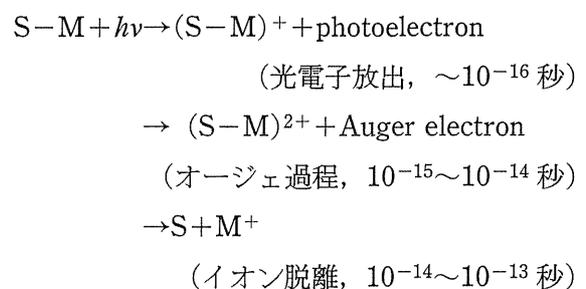
などの研究にも大きく貢献するものと期待されている。これらの分野においては電子遷移が大きな役割を果たしていると考えられているものの、現象の報告にとどまる研究が多く、電子励起から電子的緩和を経てダイナミックスにいたる過程の詳細が明らかにされた例は少ない。このため、これらの現象の素過程の解明に貢献するものとしてDIET研究に対して期待が寄せられている。

内殻電子励起に由来するイオン脱離は、実験が容易であるためにDIETの中でも特に研究が進んでいる。それでも脱離機構、競合する脱励起過程、脱離確率を左右する因子など詳しいことはほとんどわかっていないため、新しい研究法によるブレイクスルーが待ち望まれていた。我々は最近、表面研究用電子-イオン・コインシデンス (Electron ion coincidence, EICO) 分光装置の開発に成功した。その結果、光電子-光イオン・コインシデンス (Photoelectron photoion coincidence, PEPICO) 分光法は、異なる原子サイトの内殻電子励起を選別してイオン収量を測定できるために、サイト選択的なイオン脱離研究<sup>6</sup>)において強力な手法であることが明らかになった。また、オージェ電子-光イオン・コインシデンス (Auger-electron photoion coincidence, AEPICO)

分光法は、オージェ終状態を選別してイオン収量を測定できるために、オージェ過程を経由するイオン脱離機構に関する詳細な情報をもたらすことがわかった。本稿の2章では、イオン脱離とEICO分光法の歴史的背景を紹介し、3章ではEICO分光装置の詳細を述べる。4章と5章ではPEPICO分光法によるサイト選択的なイオン脱離研究例を解説し、6, 7, 8章ではAEPICO分光法によるオージェ終状態を選別したイオン脱離研究例を詳述する。最後に、9章においてEICO分光法によるイオン脱離研究の将来の展望を記してまとめとする。

## 2. 研究の背景—オージェ刺激イオン脱離と電子-イオン・コインシデンス分光法—

電子遷移誘起脱離(DIET)に対しては、MGR機構、Antoniewicz機構、Pooley-Hersh機構など多数の機構が提案されている。これらのモデルについては、すでに桜井らによる放射光学会誌の総説において詳しく述べられている<sup>5</sup>)ので省略し、ここでは内殻電子励起に由来するイオン脱離の一般的モデルとして提唱されているオージェ刺激イオン脱離 (Auger stimulated ion desorption, ASID) 機構を紹介する。ASID機構では、表面(S)と結合した分子(M)からイオン(M<sup>+</sup>)が脱離する機構を次式の3段階で説明する。



ASID機構は1978年にKnotekとFeibelmanによって、イオン結合性表面からのイオン脱離を説明するために初めて提案された<sup>15</sup>)。その後、

ASID 機構は共有結合性表面分子からのイオン脱離にも拡張され<sup>16)</sup>, 理論的裏付けも進み<sup>17)</sup>, 内殻電子励起に由来するイオン脱離における最も有力な脱離機構とみなされるにいたった<sup>18)</sup>。

従来の ASID 研究はイオン収量の励起エネルギー依存性の測定によって調べられることが多く, イオン収量のしきい値や特徴的なピークに基づいて脱離機構を議論していた<sup>5,6)</sup>。しかしながら, このような手法では内殻電子遷移に直接由来する脱離と2次電子による間接的な脱離とを識別するための解析が必要であるし<sup>19)</sup>, ASID 機構において重要な役割を果たすオージェ過程に関する情報も得ることができない。これに対し, PEPICO, AEPICO 分光法を用いると, ASID 機構を直接検証できるばかりでなく, イオン脱離を誘起する内殻電子放出終状態とオージェ終状態に関する詳しい情報を得ることができる。実際, 放射光を用いた EICO 分光法は, 気相分子のイオン解離ダイナミクス研究における強力な手法として発展しており,  $N_2$ <sup>20-22)</sup>,  $CO$ <sup>21,23)</sup>,  $N_2O$ <sup>24-26)</sup>,  $SF_6$ <sup>27)</sup>,  $BF_3$ <sup>28)</sup>,  $SiF_4$ <sup>29)</sup>,  $CF_3Cl$ <sup>30)</sup> といった分子に応用されてきた。この分野における日本からの貢献については, 繁政らによる放射光学会誌の解説において詳しく述べられている<sup>8)</sup>。また, 電子ビームを用いた気相分子の EICO 分光法も, 実験室内で簡便に行なえる研究法として  $N_2$ <sup>31)</sup>,  $NO$ <sup>32)</sup>, といった分子に応用されている。

表面研究のための EICO 分光装置の開発は10年以上前から世界的規模で進められてきた。1985年に Knotek と Rabalais は電子ビームを用いた表面研究用の EICO 分光装置を初めて報告した<sup>33)</sup>。しかしながら, 二次電子が多い, 二次電子に由来する脱離イオンが多い, イオンの中性化確率と再吸着確率が大きい, 電子とイオンを効率よく捕集することが難しい, といった表面ダイナミクス特有の問題のため, その後 EICO 分光法は表面研究に応用されることはなかった。最近我々は, 電子ビームを用いた表面研究用

EICO 分光装置の開発に成功し, チタン酸ストロンチウム単結晶(100)表面上に吸着したフッ素( $SrTiO_3(100)-F$ )を試料として, F:KLL オージェ電子領域において EICO 測定を行なった。その結果, 1) F:1s 内殻励起, 2) F:KLL オージェ過程, 3)  $Ti^{4+}$  と  $F^+$  とのクーロン反発による  $F^+$  の脱離, という ASID 機構によって  $F^+$  脱離が起きることを明らかにした<sup>34)</sup>。また, 凝縮  $H_2O$  表面を試料として, O:KVV オージェ電子領域において EICO 測定を行ない, ASID 機構によって  $H^+$  が脱離することを確認した<sup>35)</sup>。さらに, 分子科学研究所の軌道放射光施設 UVSOR の BL-2B1 において放射光と組合わした EICO 分光装置を開発して<sup>36)</sup>, PEPICO, AEPICO 分光法を用いた内殻電子励起に由来するイオン脱離研究を進めてきた。このようにして得られた我々の研究の最近の成果を3章以降に紹介する。

### 3. 実験装置—EICO 分光装置, 分光器, 超高真空槽—<sup>36)</sup>

放射光と組合わした EICO 装置は電子銃, 鏡面円筒型電子エネルギー分析器 (CMA), 飛行時間型イオン質量分析器 (TOF-MS), マルチチャンネルスケーラー (MCS) などから構成されており, ICF203フランジ上に一体で組み立てられている (図1, 2)<sup>36)</sup>。CMA は磁気シールド<sup>37)</sup>, 内円筒, 外円筒, 補正電極, スリット, マイクロチャンネルプレート (MCP) などから構成され, 立体角は0.24 sr, 分解能は  $E/\Delta E=80$  である<sup>38)</sup>。CMA の材料としては焼鈍処理により非磁性化した SUS316L を用いた<sup>39)</sup>。TOF-MS は電場シールド, イオン加速電極, ドリフトチューブ, 偏極板, MCP などから構成される。イオンは偏極板によって散乱光から分離され, MCP によって検出される。電場シールドとイオン加速電極の先端の半円錐形状部はイオンを収束するレンズとして機能しており, 全立体角に放出されるイオンを捕集できる<sup>40)</sup>。イオン捕集効率は40%である。

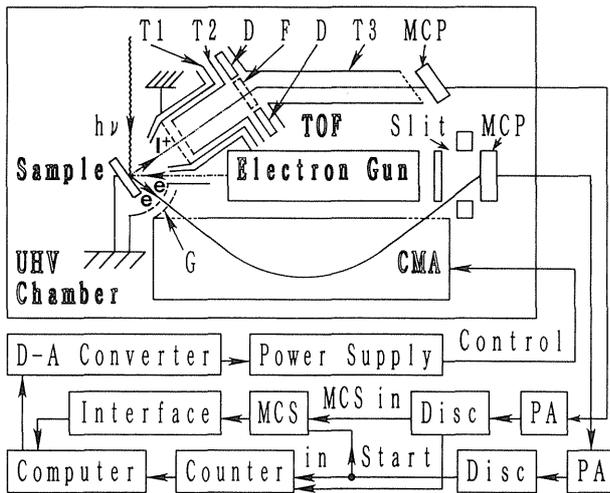


Figure 1. Schematic diagram of the apparatus for energy-selected electron ion coincidence spectroscopy combined with synchrotron radiation. The abbreviations used are as follows: PA, preamplifier; Disc, discriminator; T1, drift tube with an extraction grid; T2 and T3, 95-mm-drift tube; F, focusing system; D, deflector; G, retarding grids; MCP, microchannel plates; MCS, multichannel scaler. (Ref. 36).

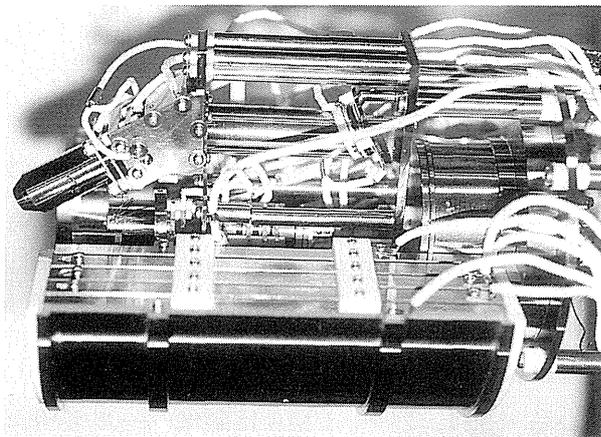


Figure 2. Photograph of the electron ion coincidence spectrometer without magnetic shield.

サンプルに放射光を照射し、放出される電子とイオンをCMAとTOF-MSによってそれぞれ検出する。電子のシグナルによってMCSにトリガーをかけ、イオンのシグナルを入力することによってイオンの計数を電子とイオンの飛行時間差の関数として記録する(図3)。シングルバンチの放射光によるTOF質量スペクトルが全脱離チャンネルに由来するイオン収量を与えるのに対し<sup>6)</sup>,

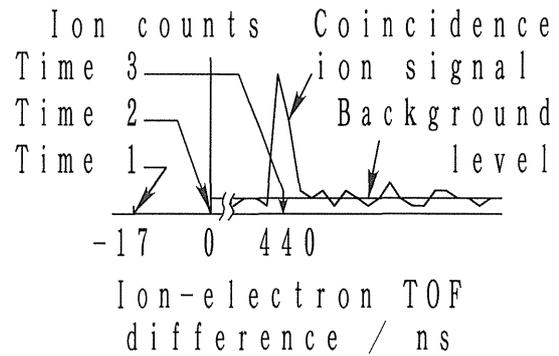


Figure 3. Principle of electron ion coincidence spectroscopy. An electron and an ion are emitted by a reaction from the surface coincidentally at time 1. The electron is detected by the microchannel plates of the CMA at time 2. The difference between time 1 and 2 corresponds to the TOF of the electron (typically, 17 ns). The multichannel scaler is triggered by the electron signal also at time 2. The ion is detected by the microchannel plates of the TOF ion mass spectrometer at time 3. The difference between time 1 and 3 corresponds to the TOF of the ion (typically, 400–500 ns for  $H^+$ ). The ion signal is stored as a function of the ion-electron TOF difference in the multichannel scaler. Therefore, the ion desorbed at the same reaction that has emitted the electron gives a coincidence signal at a specific TOF difference. The ion irrelevant to the electron, on the other hand, increases the background level. As the data accumulation time ( $T_a$ ) increases, the ratio of the coincidence signal to the background level is improved in proportion to  $\sqrt{T_a}$ , because the error due to the background is derived from the statistical fluctuations.<sup>34)</sup>

EICO スペクトルは特定の運動エネルギーを持つ電子を放出する電子励起過程に由来するイオン収量を選別して測定することができる。このため、光電子-光イオン・コインシデンス (PEPICO) 分光法によって内殻電子放出終状態を選別した光イオン収量の測定ができる。また、オージェ電子-光イオン・コインシデンス (AEPICO) 分光法によってオージェ終状態を選別した光イオン収量の測定ができる。本装置の特長は、1) 感度、電子エネルギー分解能、イオン質量分解能が高い、2) 操作性が高く安価である、3) 光電子スペクトル、オージェ電子スペクトルも測定できる、4) オージェ電子収量スペクトルと全イオン収量スペクトルを同時に測定できる、などである。

EICO 分光器は UVSOR, BL-2B1 の超高真空

槽 (到達真空度:  $7 \times 10^{-11}$  Torr) に取り付けられた<sup>41)</sup>。BL-2B1には2 m グラスホッパー型分光器が設置されており, エネルギー範囲は90~800 eVである。分解能  $E/\Delta E=500$ , ビーム径2 mmにおいて光子数は $10^8 \sim 10^9$  個/秒である。放射光入射方向とTOF-MS, CMAの軸は $60^\circ, 90^\circ$ にそれぞれ固定し, 表面法線方向がTOF-MSの軸に合致するように試料基盤を設置した。放射光は直線偏光しており, p偏向で表面に入射する。試料基盤を液体窒素で80 Kに冷却して, 試料ガスをバリアブルリークバルブで超高真空槽内に導入することによって試料表面を作成した。凝縮分子の表面最上層での密度は $1 \times 10^{15}$  個/cm<sup>2</sup>であり, 気相の場合 ( $1 \times 10^{-6}$  Torrにおいて $3.5 \times 10^{10}$  個/cm<sup>3</sup>) より数桁大きいため, 輝度の弱い光でも短時間で質の良いスペクトルを得ることができる。また, 表面ではイオン化領域が深さ1 nm以下でありイオン化領域での電場勾配が無視できるため, イオン加速電場を印加しても電子エネルギー分解能は劣化しないという利点もある。

#### 4. 内殻イオン化終状態を選別したイオン脱離研究 I— $\text{Si}(\text{CH}_3)_4$ <sup>42)</sup>

イオン脱離がオージェ刺激イオン脱離機構に由来しているならば, 光電子と光イオンは同時に放出されるので ( $\sim 10^{-13}$  秒以内), 光電子と光イオンとのコインシデンス (PEPICO) 分光法によって, 内殻励起終状態を選別したイオン脱離収量を測定することができる。したがって, PEPICO 分光法は, 分子を構成する原子のうち特定のサイトのみを選択的に励起したとき, 特定の結合の切断に由来するイオン脱離 (サイト選択的イオン脱離) を研究するための手法として優れている。本章では PEPICO 分光法を用いて行なった金箔表面上に凝縮した $\text{Si}(\text{CH}_3)_4$ の光刺激イオン脱離の研究<sup>42)</sup>を紹介する。 $\text{Si}(\text{CH}_3)_4$ はSiとCの2種類の原子を含んでおり, 凝縮相<sup>43)</sup>と気相<sup>44)</sup>において詳しい光脱離 (解離) 研究が報告

されているので研究対象として適している。

$h\nu=270$  eVにおけるシングルバンチの放射光を用いて測定した脱離イオンのTOF質量スペクトルにおいては $\text{H}^+$ のみが観測された。気相における光解離研究<sup>44)</sup>において観測されている $\text{CH}_3^+$ ,  $\text{SiCH}_3^+$ ,  $\text{Si}(\text{CH}_3)_2^+$ ,  $\text{Si}(\text{CH}_3)_3^+$ のピークが観測されなかった理由は, 表面での多原子分子イオンの中性化確率, 再吸着確率が $\text{H}^+$ と比較してはるかに大きいと考えられる。 $h\nu=449, 270$  eVにおけるマルチバンチの放射光を用いて測定した光電子スペクトルを図4に示す。C:1sとSi:2pに由来する光電子ピークが結合エネルギー287, 102.5 eVにそれぞれ観測された。それぞれの光でC:1s, Si:2p光電子とコインシデンスをとって測定したPEPICOスペクトルを図5に示す。 $\text{H}^+$ のコインシデンスピークのみが観測された。価電子励起, Si:2p励起, 二次電子による励起などに由来するイオンが高いバックグラウンドを形成している。コインシデンスシグナルの積分値は $1942 \pm 309$ と見積もられた。光電子の計数とイオンの捕集効率を考慮すると, C:1s, Si:2p内殻電子を励起した場合の $\text{H}^+$ 脱離確率はそれぞれ $2.5 \times 10^{-4}, 8.3 \times 10^{-5}$ と見積もられた。

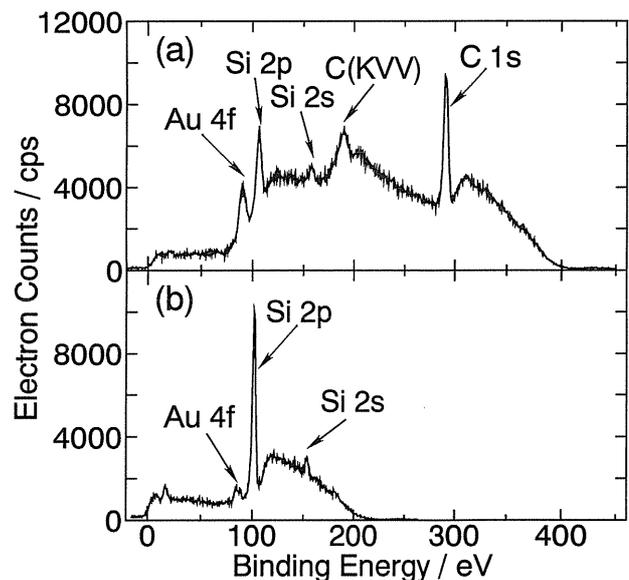


Figure 4. Photoelectron spectra of condensed  $\text{Si}(\text{CH}_3)_4$  at (a)  $h\nu=449$  and (b) 270 eV. (Ref. 42).

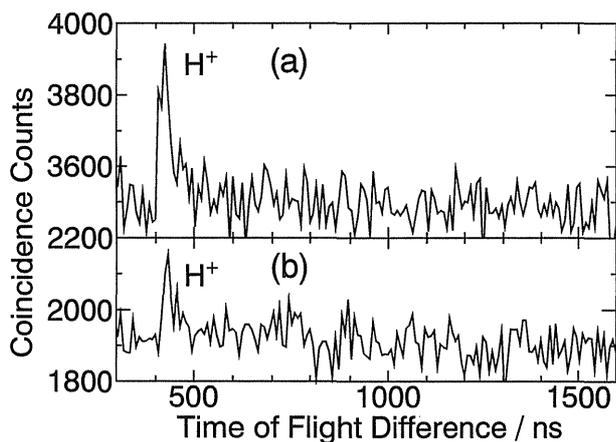


Figure 5. PEPICO spectra of condensed  $\text{Si}(\text{CH}_3)_4$  obtained with (a) C:1s photoelectron at  $h\nu=449$  eV, and (b) Si:2p photoelectron at  $h\nu=270$  eV. (Ref. 42).

凝縮した  $\text{Si}(\text{CH}_3)_4$  からの  $\text{H}^+$  脱離機構として最も有力なモデルは2章で述べたオージェ刺激イオン脱離 (Auger stimulated ion desorption, ASID) 機構である (図6)。最初に C:1s あるいは Si:2p の電子励起が起き、次いで C:KVV あるいは Si:LVV オージェ過程により2正孔状態が生成し、最後に C-H 結合性軌道に生じた正孔と2正孔間のクーロン反発によって  $\text{H}^+$  の脱離が起きる。図5の PEPICO スペクトルは C:1s あるいは Si:2p の光電子放出と  $\text{H}^+$  の脱離が  $10^{-8}$  秒以内で同時に起きていることを示しており、ASID 機構を支持している。Si:2p 軌道は Si 原子に局在しているため、Si:2p 電子をイオン化

したときに  $\text{H}^+$  が脱離する結果は一見奇妙に見える。しかし、Si:2p 正孔のオージェ崩壊によって生じる2正孔状態はもはや Si に局在していないので C-H 結合の切断に寄与できるわけであり、この結果も ASID 機構によって説明できる。また、C-H 結合性軌道に正孔が生じる確率は C:KVV オージェ過程の方が Si:LVV オージェ過程より大きいと期待されるので、C:1s 内殻電子を励起した場合の  $\text{H}^+$  脱離確率の方が、Si:2p 内殻電子を励起した場合よりも3倍大きいという結果も説明できる。

## 5. 内殻イオン化終状態を選別したイオン脱離研究 2— $\text{Si}(\text{CH}_3)_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{SiF}_3$ —<sup>45)</sup>

内殻電子の局在性のため、同じ元素の同じ内殻の準位でも、その原子の周囲の化学結合などの環境によって、内殻の励起エネルギーはシフトする。こうしたシフトの理由は、内殻電子と価電子のクーロン相互作用に差が生じるためである<sup>46,47)</sup>。例えば、内殻電子を持つ原子 (原子 X) が大きな電気陰性度を持つ原子 (原子 Y) と結合している場合を考えよう。その場合、元々原子 X に属していた価電子は、原子 Y の方に部分的に移動する。図7のように単純に考えると、移動した電荷が  $-\delta e$  の時、原子 X の内殻電子のポテンシャルエネルギー即ちイオン化ポテンシャルは、

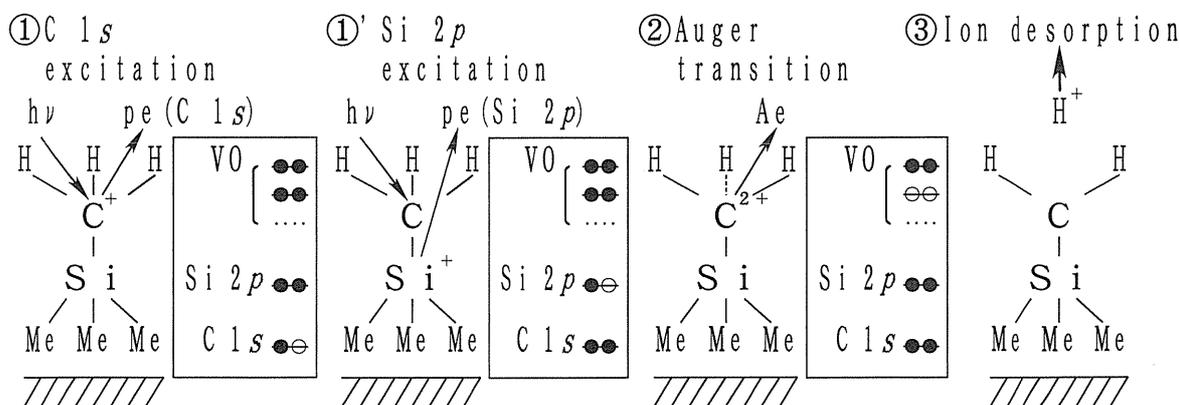


Figure 6. Auger stimulated ion desorption mechanism for  $\text{H}^+$  desorption from condensed  $\text{Si}(\text{CH}_3)_4$ .

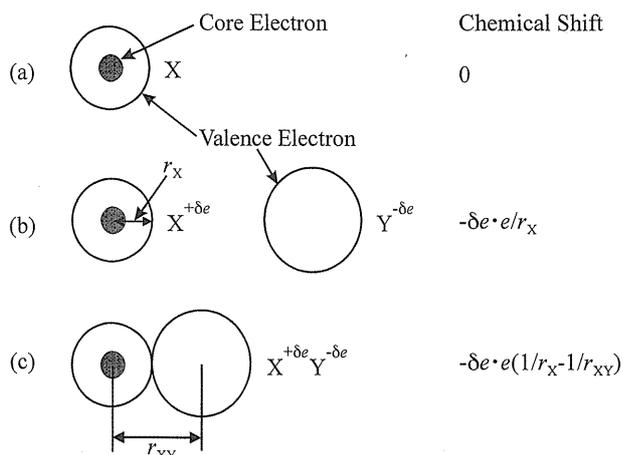


Figure 7. Chemical shift of core level. (a) Neutral atom X. The small closed circle and the large open circle denote the orbitals of the core and valence electrons, respectively. (b) A part of valence electrons of atom X is transferred toward atom Y. The transferred charge is  $-\delta e$ . (c)  $X^{+\delta e}$  and  $Y^{-\delta e}$  approach each other to form a chemical bond.

$|-\delta e \cdot e (1/r_X - 1/r_{XY})|$ だけ変化する。ここで、 $r_X$ は原子Xの価電子軌道の半径、 $r_{XY}$ は原子XとYの間の結合距離である。電気陰性度が増加するにつれて $\delta e$ も増加するので、原子の周囲の化学結合などの環境によって、内殻の励起エネルギーがシフトする。その結果、軟X線のエネルギーを厳密に選ぶことによって、分子を構成する原子のうち特定のサイトのみを選択的に励起し、特定の結合の解離のみを起こすことが可能と考えられる<sup>6)</sup>。励起後、エネルギーの分子全体への非局在化が起こる前に速いイオン性解離が起これば、局在化したサイト選択的な解離が観測されやすい。また、この場合の表面反応では、エネルギーを持ったイオンが生じるので、イオン脱離が観測されやすいであろう<sup>48)</sup>。エネルギーの非局在化が起ってしまうと、サイト選択的な解離は観測されにくくなり、表面反応では、励起種が失活したり、イオンが中性に戻ったりする<sup>48)</sup>。

本章では、PEPICO分光法を用いて行なった、 $\text{Si}(\text{CH}_3)_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{SiF}_3$ のSi:2*p*内殻励起終状態を選別したイオン脱離を観測して、原子サイトに特有な解離を研究した結果<sup>45)</sup>について述べる。

気体分子における内殻励起終状態を選別した原子サイトに特有な解離の観測については報告があるが<sup>24,25,49,50)</sup>、筆者が知る限りにおいて、表面光反応における研究は、これが初めてである。こうした結果は、非常に局在化した反応のコントロールが重要である将来の分子素子の創成<sup>6,51)</sup>に直接応用することができるであろう。

$\text{Si}(\text{CH}_3)_4$ や $\text{SiF}_4$ の光電子スペクトルはSi:2*p*の領域に1個しかピークを示さないにも関わらず、 $\text{Si}(\text{CH}_3)_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{SiF}_3$ の光電子スペクトル(図8)には2個のピークが観測された。 $\text{Si}(\text{CH}_3)_4$ や $\text{SiF}_4$ の光電子スペクトルとの比較から、低エネルギー側のピークはメチル基が結合したケイ素(Si[Me])の2*p*内殻電子の放出によるピークであり、高エネルギー側のピークはフッ素原子が結合したケイ素(Si[F])のピークであると同定された。

Si[Me]:2*p*光電子とコインシデンスを取って測定したPEPICOスペクトルを図9(a)に、Si[F]:2*p*光電子とのPEPICOスペクトルを図9(b)に示す。Si[Me]:2*p*電子の放出とともに $\text{H}^+$ が表面から脱離し、Si[F]:2*p*の場合には $\text{F}^+$ が

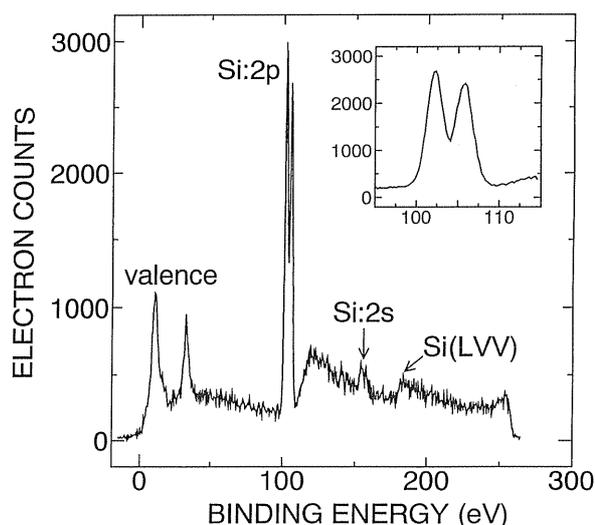


Figure 8. Photoelectron spectrum of  $\text{Si}(\text{CH}_3)_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{SiF}_3$  taken at photon energy of 270 eV. The spectrum in the region of Si:2*p* electron emission in which the horizontal scale is enlarged is shown in the upper right-hand corner. (Ref. 45).

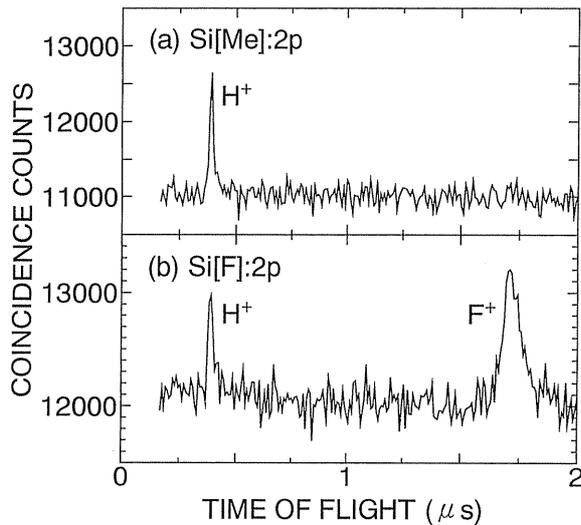


Figure 9. EICO spectra of  $\text{Si}(\text{CH}_3)_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{SiF}_3$  taken at photon energy of 270 eV. (a)  $\text{Si}[\text{Me}]:2p$  electron emission. (b)  $\text{Si}[\text{F}]:2p$  electron emission. (Ref. 45).

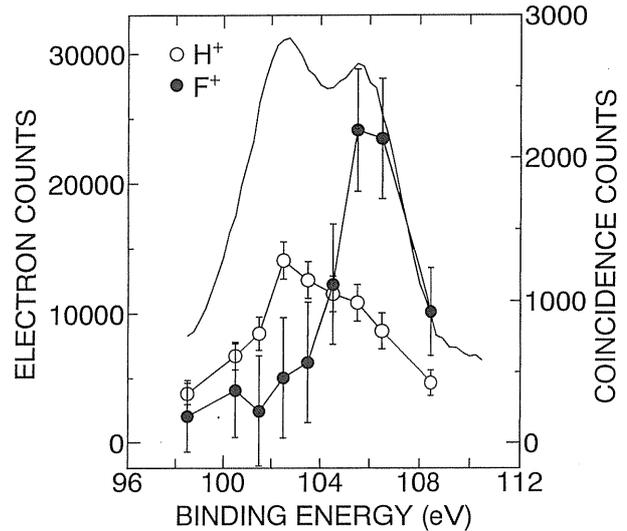


Figure 10. EICO yield spectra for  $\text{H}^+$  and  $\text{F}^+$  in  $\text{Si}(\text{CH}_3)_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{SiF}_3$  and the photoelectron spectrum as a function of electron binding energy in the region of  $\text{Si}:2p$  electron emission. (Ref. 45).

脱離している。このことは、 $\text{H}^+$  と  $\text{F}^+$  イオンのコインシデンス収量と電子のエネルギーの関係のグラフ（電子・イオン・コインシデンス収量スペクトル，図10）からもわかる。このように，EICO 分光法を用いることによって， $\text{Si}(\text{CH}_3)_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{SiF}_3$  のサイト選択的な解離が観測された。

こうしたサイト選択的な解離は， $\text{Si}[\text{Me}]:2p \rightarrow \text{H}^+$ ， $\text{Si}[\text{F}]:2p \rightarrow \text{F}^+$  というように，光励起が起こったサイト付近で選択的に起こっている。このような凝縮固体表面上のサイト選択的な解離のパターンは，気相の場合<sup>52)</sup>と大きく異なっている。本研究から，内殻励起終状態を選別して表面から脱離してくるイオンを質量分析して測定することは，サイト選択的な解離などの内殻励起後の動的過程の研究にとって大変有用であることが示された。また，内殻励起を分子中の局在化した反応を引き起こすために用いることができることがわかった。

## 6. オーজে終状態を選別したイオン脱離研究 1— $\text{H}_2\text{O}$ —<sup>53)</sup>

第2章で述べたように，ASID 機構によってイ

オンが脱離しているならば，オージェ電子と光イオンは同時に放出されるので（ $\sim 10^{-13}$  秒以内），オージェ電子と光イオンとのコインシデンス（AEPICO）分光法によって，ASID 機構を直接検証することができる。また，オージェ電子スペクトルは各々のオージェ終状態へのオージェ遷移確率を反映するのに対し，AEPICO 収量スペクトルはオージェ遷移確率と各々のオージェ終状態からのイオン脱離確率の積を反映する。したがって，AEPICO 収量スペクトルとオージェ電子スペクトルの微細構造を比較すると，イオン脱離確率がオージェ終状態にどのように依存するかを明らかにすることができる。本章では，AEPICO 分光法を用いた凝縮  $\text{H}_2\text{O}$  の  $\text{O}:1s$  イオン化に由来する  $\text{H}^+$  イオン脱離研究<sup>53)</sup>を紹介する。

図11に80 Kにおいて金箔上に凝縮した  $\text{H}_2\text{O}$  のオージェ電子スペクトルと  $\text{H}^+$  イオンの AEPICO 収量スペクトルを示す。 $\text{O}:KVV$  オージェ領域において， $\text{H}^+$  イオンの AEPICO 収量が増大していることから，ASID 機構によって， $\text{H}^+$  イオンが脱離していることがわかる。図11に示すように， $KVV$  オージェ過程は， $\text{O}-\text{H}$  結合性軌道

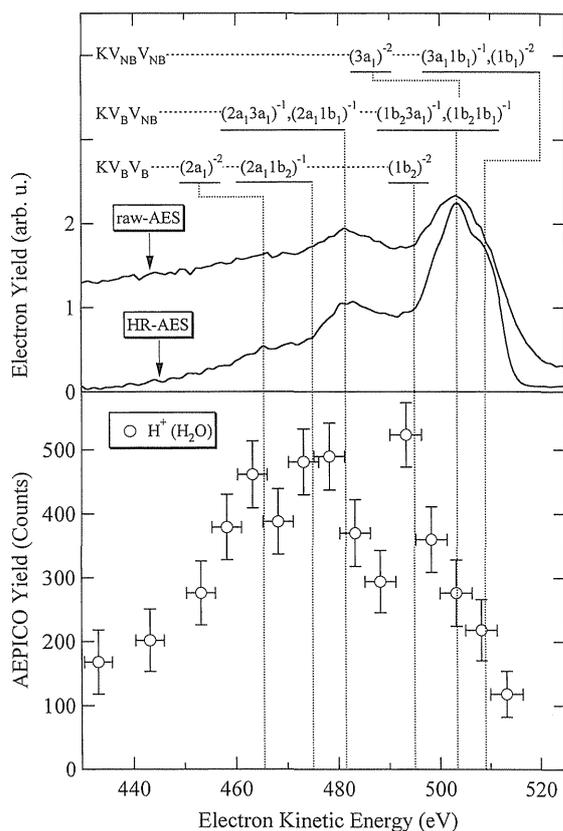


Figure 11. The upper panel displays O:KVV Auger electron spectra of condensed  $\text{H}_2\text{O}$  measured by the electron-ion coincidence analyzer (raw-AES) and by a high-resolution double path CMA (HR-AES). The corresponding Auger-final-states are shown with dotted lines. The background of the HR-AES was subtracted. The open circles with error bars in the lower panel show intensities of the  $\text{H}^+$  signal in the AEPICO spectra of condensed  $\text{H}_2\text{O}$ .

( $V_B, 3a_1$  軌道,  $1b_2$  軌道) に 2 正孔を生成する  $\text{KV}_B\text{V}_B$ , O-H 非結合性軌道 ( $V_{NB}, 2a_1$  軌道,  $1b_1$  軌道) に 2 正孔を生成する  $\text{KV}_{NB}V_{NB}$ , O-H 結合性と非結合性にそれぞれ 1 正孔を生成する  $\text{KV}_B V_{NB}$  の 3 種類に大別することができる。この 3 つのオージェ遷移についてオージェ電子スペクトルと AEPICO 収量スペクトルを比較すると、1)  $\text{KV}_{NB}V_{NB}$  オージェ過程は、オージェ電子収量が多い (オージェ遷移確率が大きい) にもかかわらず、AEPICO 収量の顕著な増大はみられない、2)  $\text{KV}_B\text{V}_B$  オージェ過程では、オージェ電子収量が少ない (オージェ遷移確率が小さい) にもかかわらず、AEPICO 収量は増大している、3)  $\text{KV}_B V_B$  オージェ遷移確率の方が、 $\text{KV}_B V_{NB}$  オージェ

遷移よりオージェ収量が少なく (オージェ遷移確率が小さく)、AEPICO 収量が多い、などがわかる。以上の結果から、 $\text{H}^+$  イオンの脱離確率 (オージェ電子収量に対する AEPICO 収量) は、 $\text{KV}_B\text{V}_B > \text{KV}_B V_{NB} > \text{KV}_{NB}V_{NB}$  の順になること、すなわち、結合性軌道に多くの正孔を生じた場合の方が、イオン脱離確率が増大することがわかった。

## 7. オージェ終状態を選別したイオン脱離研究 2— $\text{NH}_3, \text{ND}_3$ —<sup>54)</sup>

イオン脱離過程は一般に、隣接分子からの電子移動に由来するイオンの再中性化過程と競合する。重水素イオン ( $\text{D}^+$ ) の脱離に要する時間は  $\text{H}^+$  の場合の  $\sqrt{2}$  倍になるので、再中性化の割合が増大すると期待される。そこで、ASID 機構における再中性化過程の寄与を明らかにするためには、AEPICO 収量スペクトルにおける同位体効果を測定することが有効である。本章では AEPICO 分光法を用いた凝縮したアンモニア ( $\text{NH}_3, \text{ND}_3$ ) の  $\text{N}:1s$  イオン化に由来するイオン脱離における同位体効果の研究<sup>54)</sup>を紹介する。

80 K において金箔上に凝縮した  $\text{NH}_3, \text{ND}_3$  のオージェ電子スペクトルと  $\text{H}^+, \text{D}^+$  イオンの AEPICO 収量スペクトルを図 12 に示す。 $\text{N}: \text{KVV}$  オージェ領域全体において  $\text{D}^+$  の AEPICO 収量は、 $\text{H}^+$  の場合の半分以下であること、AEPICO 収量スペクトルの形状はほとんど同じであること、などがわかった。この結果は、ASID 機構において、 $\text{D}^+$  の中性化確率が  $\text{H}^+$  よりも 2 倍以上大きいことを示しており、ASID 機構のイオン脱離過程において、再中性化過程が競合することを確証している。また、オージェ終状態の帰属から、1)  $\text{H}_2\text{O}$  と同じように  $\text{N}-\text{H}$  結合性軌道 ( $V_B, 2a_1$  軌道,  $1e$  軌道) に多くの正孔を生じた場合ほどイオン脱離確率が大きい、2) 同一の価電子軌道に 2 正孔が局在化した場合にはイオン脱離確率が増大する、なども明らかになった。

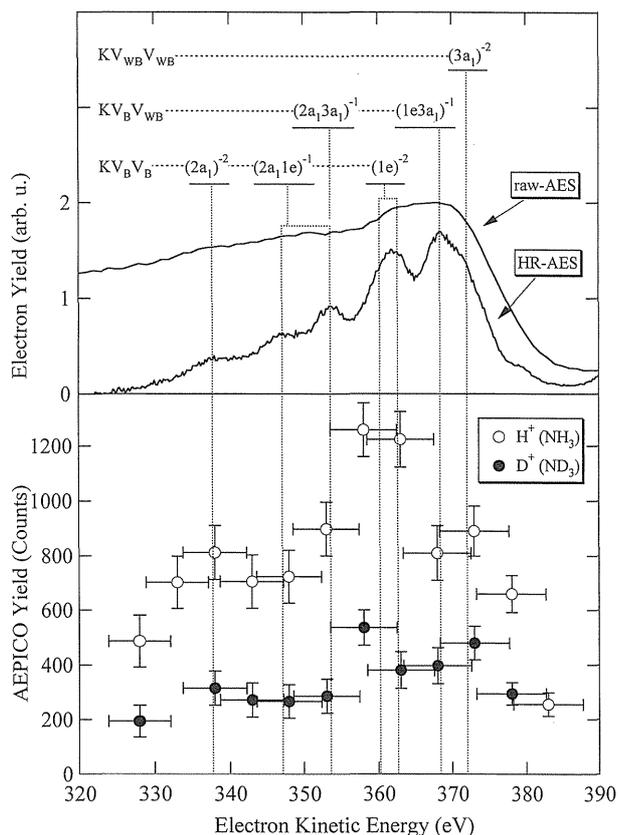


Figure 12. The upper panel displays N:KVV Auger electron spectra of condensed  $\text{NH}_3$  measured by the electron-ion coincidence analyzer (raw-AES) and by a high-resolution double path CMA (HR-AES). The corresponding Auger-final-states are shown with dotted lines. The background of the HR-AES was subtracted. The open and closed circles with error bars in the lower panel show intensities of the  $\text{H}^+$  and  $\text{D}^+$  signal in the AEPICO spectra of condensed  $\text{NH}_3$  and  $\text{ND}_3$ , respectively.

## 8. Si(100) 表面上に解離吸着した $\text{H}_2\text{O}$ からの水素イオン脱離研究<sup>55)</sup>

本章では、固体表面上に化学吸着した分子からのイオン脱離をコインシデンス分光法を用いて研究した例について述べる。他章で述べられているような、分子を低温で凝縮させてその表面からのイオン脱離を観測する場合に比べて、固体表面吸着系からのイオン脱離の研究は、1) 吸着分子を内殻励起しても、基盤の影響による脱励起の確率が高く、脱離の収量が少ない、2) 表面清浄化が必要であり、吸着量の制御が必要であるなど実験的に困難である、などの難点もあるが、他方、1) 表面での分子の結合状態や配向を規定しやす

いため、脱離にいたる過程についての詳細な議論が行ないやすい、2) シンクロトロン放射光を用いて、表面分子のみの内殻を励起することが比較的容易に行なえ、固体内部の励起による影響を抑えることができる、3) 吸着させる基盤や吸着量などを制御することで、脱離過程を制御することが原理的に可能である、などの長所があり、将来的にはこのような表面吸着系での実験がさらに行なわれるであろう。

ここで紹介するのは、室温で  $\text{Si}(100)-(2 \times 1)$  表面上に吸着した水分子の酸素 1s 軌道を励起し、水素イオンの脱離を観測したもの<sup>55)</sup>である(以降、この表面を  $\text{H}_2\text{O}/\text{Si}(100)$  表面と書く)。 $\text{H}_2\text{O}/\text{Si}(100)$  表面については多くの研究<sup>56)</sup>が行なわれている。高分解能電子エネルギー損失分光法<sup>57)</sup>および表面赤外分光法<sup>58)</sup>といった表面振動分光による研究によれば、室温で水分子は OH と H に解離し、それぞれがシリコン表面のダングリングボンドと結合している。光電子分光の結果<sup>59)</sup>は、当初分子状吸着と解釈されていたが、理論計算との比較<sup>60)</sup>などによって、スペクトルを解離吸着によっても解釈できることが示されており、実験手段の特徴を考えると、表面振動分光によって得られた解離吸着モデルが適当であると考えられる。吸着状態の簡単なモデル図を図13に示す。O:1s 励起による  $\text{H}_2\text{O}/\text{Si}(100)$  表面からの水素イオン脱離については、既に関口ら<sup>61)</sup>による、単バンチ運転のシンクロトロン放射光と飛行時間型質量分析器を用いた詳細な研究がある。これによれば、内殻励起による水素イオン脱離は 530 eV 付近の酸素 K 殻吸収の吸収端から観測さ

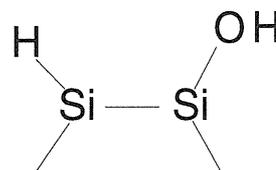


Figure 13. Schematic model of the  $\text{H}_2\text{O}/\text{Si}(100)$  surface.

れる一方、酸素イオンなどの脱離は570 eV以上の光照射によって起こることがわかっている。ここで我々は530 eV–570 eVの光を用い、水素イオン脱離について研究した。

530 eV以上の光をH<sub>2</sub>O/Si(100)表面に照射すると、表面のOH基のO:1s軌道に正孔が生じる。この内殻正孔がオージェ過程によって脱励起すると価電子帯に2正孔が生じ、この結果イオン脱離が起きるとというのがASIDモデルであるが、この時発生するO:KVVオージェ電子について、オージェ電子-光イオン・コインシデンス(AEPICO)スペクトルを測定し、オージェ電子の運動エネルギーごとに水素イオンの収量を空円でプロットしたものが図14である。図14(a)–(d)は異なった励起エネルギーで測定したものであり、(a)–(c)がそれぞれ533, 533.5, 535 eVとO:1s吸収端付近、(d)が558.5 eVとシェイクアップなどの多電子励起(O:1s電子が励起されるだけでなく、同時に価電子帯の電子も励起される)に対応している。このように、オージェ電子とコインシデンスした脱離イオンが観測されているということは、ASID機構が固体表面吸着系においても適応できることの明確な証拠であろう。な

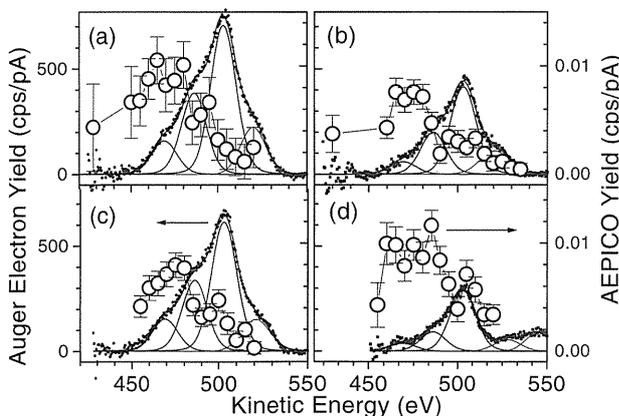


Figure 14. Intensities of H<sup>+</sup> signal in the AEPICO spectra (open circles with error bars) and O:KVV Auger electron spectra (dots) with results of peak-fitting calculation (solid lines) for H<sub>2</sub>O/Si(100) at  $h\nu$  = (a) 533, (b) 533.5, (c) 535, and (d) 558.5 eV. In the Auger electron spectra, backgrounds were subtracted.

お、図14にはO:KVVオージェ電子スペクトルを実点で示し、voigt関数(幅17 eV)によるフィッティング計算の結果を実線で示してある。基盤Siからの光電子などによるバックグラウンドは差引いてある。469, 486そして503 eVのピークは運動エネルギーが光のエネルギーを変えても変化しておらず、オージェ電子によるピークであり、それより高エネルギー側のピークは価電子領域から直接光励起した光電子によるものであると考えられる。これら3つのオージェ電子ピークはそれぞれ、オージェ遷移の終状態が、O:2s軌道に2正孔 [(O:2s)<sup>-2</sup>], O:2sとO:2p軌道に1正孔ずつ [(O:2s)<sup>-1</sup>(O:2p)<sup>-1</sup>], O:2p軌道に2正孔 [(O:2p)<sup>-2</sup>] 生成した状態に対応していると定された(図15)。各オージェ電子スペクトルの強度は各オージェ遷移確率にほぼ比例しているものと考えられるが、明らかにAEPICO収量はこれと比例していない。これはすなわち、ASID機構において、イオン脱離の確率がオージェ遷移の終状態によって異なっているということを示している。ある程度定量的にこの違いを見積もるため、各オージェ遷移に対応したイオン脱離の収量を図14から求め、そのイオン脱離収量をオージェ電子スペクトルのピーク強度で正規化して、これをオージェ遷移あたりのイオン脱離の相対的な確率と考えた。結果を図示したのが図16である。図16(a)–(d)は図14(a)–(d)に対応

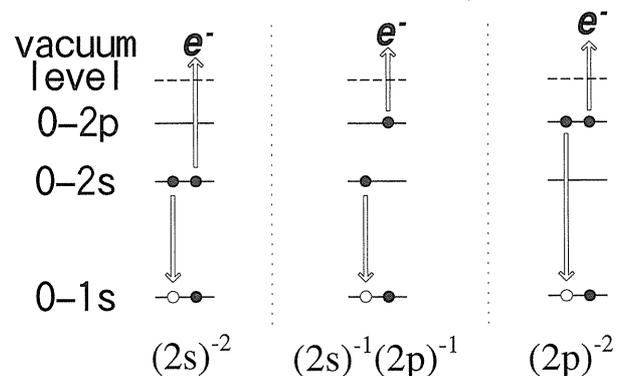


Figure 15. A schematic presentation of O:KVV Auger transitions.

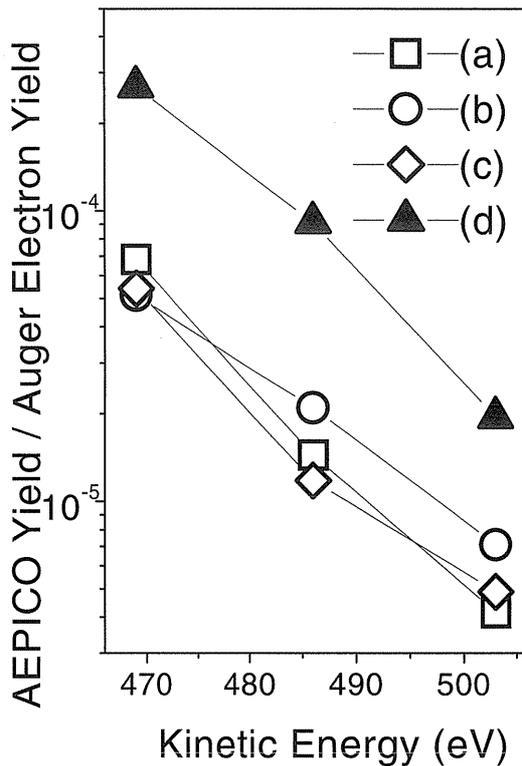


Figure 16. Ratios of the AEPICO yields to the Auger electron yields calculated for peaks at 469, 486, and 503 eV. The photon energies used for (a)–(d) were the same as (a)–(d) in Fig. 14, respectively.

しており、それぞれ3点(469, 486, 503 eV)のオージェ電子ピークについてプロットしてある。ここから、オージェ電子が低運動エネルギー側ほど対応するイオン脱離確率が大きいこと、そして、全てのオージェ遷移において、(a), (b), (c)と比べて(d)が5倍程度イオン脱離確率が大きいという結果がわかる。低い運動エネルギーを持つオージェ遷移ほどイオン脱離確率が大きいということは、すなわちオージェ終状態として  $(O:2s)^{-2} > (O:2s)^{-1}(O:2p)^{-1} > (O:2p)^{-2}$  の順でイオン脱離の確率が大きいということである。ASID 機構での脱離確率は、価電子帯の2正孔の寿命、2正孔のクーロン反発などによって決められるとされている<sup>62)</sup>が、この系についての理論計算はまだなく、詳細な解釈はこれからの課題である。なお、カスケードオージェ過程や、シェイクアップ(オフ)・オージェ過程によって終状態

の価電子帯に3正孔以上生成した結果としてイオン脱離が起っており、上の結果はそれを反映している可能性もある。ちなみに、凝縮 H<sub>2</sub>O で見られた、結合性軌道に正孔が生成した時に脱離確率が大きくなるという現象(6章参照)は H<sub>2</sub>O/Si(100)では観測されていない。さらに凝縮 H<sub>2</sub>O との違いとして、O:1s 励起しきい値付近の光で反結合性軌道へ励起した時の共鳴的なイオン脱離収量の増大<sup>63)</sup>が、H<sub>2</sub>O/Si(100)では観測されていないこともある。これは表面吸着系では、1正孔1励起電子状態の寿命が短く、イオン脱離の前に励起電子の非局在化が起っているためであろう。さらに、(a)–(c)より(d)のAEPICO収量が大きいことは、1正孔状態を初期状態とするオージェ遷移によるイオン脱離収量よりも、シェイクアップなどの多電子励起による2正孔状態を初期状態として起きるオージェ遷移によるその方が大きいということである。これはオージェ終状態に生成する正孔の数が後者の方が大きいことと関連していると考えられる。このように、オージェ電子-光イオン・コインシデンス分光法によって、固体表面吸着系からのイオン脱離について、オージェ状態を選別した相対的脱離確率をある程度定量的に求めることができた。このような研究はこれまでに例のないものであり、コインシデンス分光法の強力さを示している。

## 9. まとめと将来の展望

放射光と組み合わせた表面の電子-イオン・コインシデンス(EICO)分光法の開発によって、内殻イオン化終状態あるいはオージェ終状態を選別したイオン脱離研究という世界的にも類のない分野が開拓された。しかしながら、まだ研究は始まったばかりであり解決すべき課題も多い。そこで、現在進行中の研究テーマと将来実現可能な研究課題を紹介してまとめとしたい。

放射光の波長可変性という特性を活かした実験としては、内殻電子の共鳴励起に由来するイオン

脱離研究は将来性の大きいテーマである。これまで  $\text{H}_2\text{O}^{63}$ ,  $\text{NH}_3^{64}$ ,  $\text{CH}_3\text{CN}^{65}$ ,  $\text{C}_6\text{H}_6^{66}$ , といった試料に対して O, N, C の K 吸収端領域において共鳴 AEPICO 分光研究を進めてきた。その結果、スペクテーター型共鳴オージェ過程<sup>67)</sup>を経由してイオンが脱離するという機構を提案するとともに、励起先の非占有軌道の性質が脱離確率を大きく左右する要素であることなどを明らかにした。このテーマの研究に関しては紙数に限りがあるので、詳しい解説は次の機会に譲ることにしたい。

EICO 分光アナライザー 1 号機 (図 2) は電子の捕集効率が低く、組立が面倒で操作性が悪いという欠点を持っていた。そこで図 17 に示すような改良型アナライザーを開発した。電子捕集の立体角を 1.0 sr まで改善したため、コインシデンスのシグナル/バックグラウンド比は約 5 倍に改善された<sup>63)</sup>。8 章に述べた研究<sup>55)</sup>と内殻電子の共鳴励起に由来するイオン脱離研究<sup>63-66)</sup>は改良型アナライザーを用いて行なわれた。次の課題としては電子のエネルギー分解能を改善することである。AEPICO 分光法において分解能を高めると、イオン脱離に寄与するオージェ終状態に関する詳細な情報を得ることができると考えられる。また、高輝度光源により 10  $\mu\text{m}$  のビームが得られるならば、立体角 0.50 sr の CMA で  $E/\Delta E=500$  の分

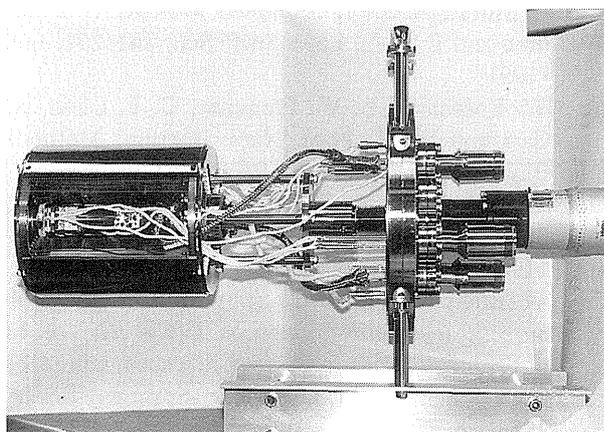


Figure 17. Photograph of the remodeled EICO spectrometer without magnetic shield.

解能を達成することが期待できる<sup>68)</sup>。また、放射光ではなく軟 X 線銃を用いた PEPICO, AEPI-CO 分光も実現可能であるので、実験室内で簡便に行なえるイオン脱離研究法として将来の発展が期待される。

PEPICO 分光法を用いたサイト選択的イオン脱離研究においては、イオン脱離の選択性がサイト間距離にどのように依存するかを明らかにすることが課題の一つである。また、直線偏光している放射光を単結晶表面上で特定の方向を向いている吸着分子に照射することによって、原子サイトに特有な解離の選択性を向上させることを試みるのも興味深い。応用としては、有機金属分子のサイト選択的な解離が半導体プロセスの見地からも興味深い。また、サイト選択的な解離は、今後創成される分子素子の原材料となる可能性がある機能性薄膜の微細加工にも利用することができるであろう。いずれにしても、内殻励起によって起こる原子サイトに特有の解離は、今後も多くの研究者によって興味を持たれて研究されていくにちがいない。

稀ガスマトリックス上に分散した分子と様々な金属や半導体表面に吸着した分子を対象とした比較研究は、イオン脱離過程と競合する電子緩和過程が表面の電子状態にどのように依存するかを明らかにするうえで重要である。イオン性結晶表面や稀ガス凝縮固体表面のエキシトン生成に由来するイオン脱離の研究も将来の課題である。また、EICO 分光法は表面分子の結合状態を調べる新しい分析法としても将来性がある。表面の電子-イオン・コインシデンス分光法は、日本で開発されたオリジナルな研究手法として、放射光科学、分子動力学、表面科学およびその関連分野に世界的規模で貢献してゆくものと期待される。

## 謝辞

ここで引用した実験結果はすべて分子科学研究所 UVSOR において行ないました。研究全般に

わたり支援と助言をいただいた村田好正教授(電通大), 宇理須恒雄教授, 鎌田雅夫助教授(分子研)の各氏に感謝いたします。また, 様々な形で研究を支援して下さった小杉信博教授, 濱広幸助教授(分子研), 小谷野猪之助教授, 為則雄祐(姫工大), 田中健一郎教授, 関谷徹司助手, 池永英司(広大理), 中川和道教授, 下山巖(神戸大)の各氏と UVSOR スタッフ, 装置開発室スタッフの皆様感謝いたします。

### 参考文献

- 1) V. Rehn and R. A. Rosenberg, in: *Synchrotron Radiation Research: Advances in Surface and Interface Science, Vol. 1: Techniques*, edited by R. Z. Bachrach (Plenum Press, New York, 1992), p. 327; R. A. Rosenberg and V. Rehn, in: *Synchrotron Radiation Research: Advances in Surface and Interface Science, Vol. 2: Issues and Technology*, edited by R. Z. Bachrach (Plenum Press, New York, 1992), p. 267. 放射光科学の観点にたって書かれた総説。
- 2) *Desorption Induced by Electronic Transitions, DIET-I~VI* (Springer, Berlin, 1983-1995). DIET(Desorption Induced by Electronic Transitions, 電子遷移誘起脱離)は2年半おきに開催される国際的なワークショップであり, そのプロシーディングスとして上記の6冊が刊行された。DIET-7は1997年4月8-11日にイギリスにおいて開催された。プロシーディングスは Surf. Sci. の特別号として刊行される予定である。
- 3) T. E. Madey: Surf. Sci., **299/300**, 824 (1994). 表面科学における電子遷移誘起脱離研究の30年にわたる歴史を解説している。
- 4) R. D. Ramsier and J. T. Yates, Jr.: Surf. Sci. Rep., **12**, 243 (1991). 電子ビームを用いた電子遷移誘起脱離研究の総説で文献集が充実している。
- 5) 桜井 誠, 平山孝人, 荒川一郎: 放射光学会誌, **5**, 329 (1992). 稀ガス凝縮固体の電子遷移誘起脱離の解説。電子遷移誘起脱離の機構に関する詳しい説明が述べられている。
- 6) 上野信雄, 田中健一郎: 放射光学会誌, **9**, 29 (1996). サイト選択的脱離に関する解説。
- 7) A. P. Hitchcock and D. C. Mancini: J. Electron Spectrosc. Relat. Phenom., **67**, 1 (1994). 分子の内殻電子励起研究の文献集。
- 8) 繁政英治, 柳下 明: 放射光学会誌, **6**, 175 (1993); 繁政英治, 柳下 明, 日本物理学会誌, **50**, 27 (1995)。
- 9) 足立純一, 小杉信博: 放射光学会誌, **6**, 164 (1995); 足立純一, 小杉信博: 日本物理学会誌, **52**, 96 (1997)。
- 10) 上田 潔: Photon Factory News, **14**, 8 (1996)。
- 11) Y. Hatano, in: *Dynamics of Excited Molecules*, edited by K. Kuchitsu (Elsevier, Amsterdam, in press)。
- 12) *Atomic and Molecular Data for Radiotherapy and Radiation Research* (International Atomic Energy Agency, Vienna, 1995)。
- 13) 桧枝光太郎: 放射光学会誌, **6**, 49 (1993)。
- 14) 持地広造: 放射光学会誌, **8**, 16 (1995). 放射光学会誌第8巻 pp. 1-79は放射光励起プロセスの特集にあてられているが, 中でもこの解説は放射光励起プロセスにおける電子遷移誘起脱離の役割について詳しく述べている。
- 15) M. L. Knotek and P. J. Feibelman: Phys. Rev. Lett., **40**, 964 (1978); P. J. Feibelman and M. L. Knotek: Phys. Rev., **B18**, 6531 (1978); M. L. Knotek and P. J. Feibelman: Surf. Sci., **90**, 78 (1979); M. L. Knotek, V. O. Jones and V. Rehn: Phys. Rev. Lett., **43**, 300 (1979)。
- 16) R. Franchy and D. Menzel: Phys. Rev. Lett., **43**, 865 (1979)。
- 17) D. R. Jennison: J. Vac. Sci. Technol., **20**, 548 (1982), and references therein; P. J. Feibelman: Surf. Sci., **102**, L51 (1981); M. Cini: Phys. Rev., **B32**, 1945 (1985); D. E. Ramaker, C. T. White and J. S. Murday: Phys. Lett., **89A**, 211 (1982)。
- 18) D. E. Ramaker: in: *Desorption Induced by Electronic Transitions, DIET-II*, Vol. 4 of Springer Series in Surface Sciences, edited by W. Brenig and D. Menzel (Springer-Verlag, Berlin, 1985) p. 10, and references therein。
- 19) D. E. Ramaker, T. E. Madey, R. L. Kurtz and H. Sambe: Phys. Rev., **B38**, 2099 (1988); V. Rehn and R. A. Rosenberg: Phys. Rev., **B40**, 6436 (1989); R. Jaeger, J. Stöhr and T. Kendelewicz: Surf. Sci., **134**, 547 (1983); R. Jaeger, J. Stöhr and T. Kendelewicz: Phys. Rev., **B28**, 1145 (1983); I. W. Owen, N. B. Brookes, C. H. Richardson, D. R. Warburton, F. M. Quinn, D. Norman and G. Thornton: Surf. Sci., **178**, 897 (1986); J. Schmidt-May, F. Senf, J. Voss, C. Kunz, A. Flodström, R. Nyholm and R. Stockbauer: Surf. Sci., **163**, 303 (1985); D. Purdie, C. A. Muryn, N. S. Prakash, P. L. Wincott, G. Thornton and D. S.-L. Law: Surf. Sci., **251/252**, 546 (1991)。
- 20) W. Eberhardt, E. W. Plummer, C. T. Chen, R. Carr and W. K. Ford: Nucl. Instrum. Methods Phys. Res. Sect., **A246**, 825 (1986)。
- 21) W. Eberhardt, E. W. Plummer, I.-W. Lyo, R. Carr and W. K. Ford: Phys. Rev. Lett., **58**, 207 (1987)。
- 22) W. Eberhardt and R. Murphy: in: *Desorption Induced by Electronic Transitions, DIET-III*, Vol. 13 of Springer Series in Surface Sciences, edited by R. H. Stulen and M. L. Knotek (Springer, Berlin, 1988), p. 32。
- 23) W. Eberhardt: Phys. Scr., **T17**, 28 (1987)。
- 24) R. Murphy and W. Eberhardt: J. Chem. Phys., **89**,

- 4054 (1988).
- 25) D. M. Hanson, C. I. Ma, K. Lee, D. Lapiano-Smith and D. Y. Kim: *J. Chem. Phys.*, **93**, 9200 (1990).
  - 26) D. M. Hanson: in: *Desorption Induced by Electronic Transitions, DIET-V*, Vol. 31 of Springer Series in Surface Sciences, edited by A. R. Burns, E. B. Stechel and D. R. Jennison (Springer, Berlin, 1993), p. 110.
  - 27) Y. Sato, K. Ueda, H. Chiba, E. Shigemasa and A. Yagishita: *Chem. Phys. Lett.*, **196**, 475 (1992).
  - 28) K. Ueda, H. Chiba, Y. Sato, T. Hayaishi, E. Shigemasa and A. Yagishita: *Phys. Rev.*, **A46**, R5 (1992); K. Ueda, K. Ohmori, M. Okunishi, H. Chiba, Y. Shimizu, Y. Sato, T. Hayaishi, E. Shigemasa and A. Yagishita: *J. Electron Spectrosc. Relat. Phenom.*, **79**, 411 (1996).
  - 29) E. Shigemasa, T. Koizumi, Y. Itoh, T. Hayaishi, K. Okuno, A. Danjo, Y. Sato and A. Yagishita: *Rev. Sci. Instrum.*, **63**, 1505 (1992); E. Shigemasa, T. Hayaishi, K. Okuno, A. Danjo, K. Ueda, Y. Sato and A. Yagishita: *J. Electron Spectrosc. Relat. Phenom.*, **79**, 495 (1996).
  - 30) D. W. Lindle, W. L. Manner, L. Steinbeck, E. Vilalobos, J. C. Levin and I. A. Sellin: *J. Electron Spectrosc. Relat. Phenom.*, **67**, 373 (1994).
  - 31) E. Fainelli, F. Maracci and R. Platania: *J. Chem. Phys.*, **101**, 6565 (1994).
  - 32) E. Fainelli, F. Maracci, R. Platania and L. Avaldi: *J. Chem. Phys.*, **104**, 3227 (1996).
  - 33) M. L. Knotek and J. W. Rabalais: in: *Desorption Induced by Electronic Transitions, DIET-II*, Vol. 4 of Springer Series in Surface Sciences, edited by W. Brenig and D. Menzel (Springer-Verlag, Berlin, 1985) p. 77.
  - 34) K. Mase, M. Nagasono, T. Urisu and Y. Murata: *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, **69**, 1829 (1996).
  - 35) M. Nagasono, K. Mase and T. Urisu: *Surf. Sci.*, **363**, 342 (1996).
  - 36) K. Mase, M. Nagasono, S. Tanaka, M. Kamada, T. Urisu and Y. Murata: *Rev. Sci. Instrum.*, **68**, 1703 (1997).
  - 37) 佐々木勇三郎, 大塚泰一郎: *日本物理学会誌*, **26**, 792 (1971). 磁気シールドに関する解説.
  - 38) CMAに関する文献としては, H. Z. Sar-El: *Rev. Sci. Instrum.*, **38**, 1210 (1967); H. Z. Sar-El: *Rev. Sci. Instrum.*, **41**, 561 (1970); S. Aksela: *Rev. Sci. Instrum.*, **42**, 810 (1971); R. L. Gerlach: *J. Vac. Sci. Technol.*, **10**, 122 (1973) などがある. また, 電子エネルギー分析器に関する解説としては, 鈴木洋, 脇谷一義: *日本物理学会誌*, **28**, 705 (1973) が詳しい. EICO装置のCMAは(株)山本真空研究所の山本進一郎氏が設計製作した.
  - 39) 日本真空協会編, *超高真空実験マニュアル* (日本工業新聞社, 1991年) 第2章には超高真空内で使える材料に関する詳しい解説が述べられている. 近年では冷間加工後もほとんど磁化しないSUS310Sも容易に入手できるようになってきた.
  - 40) TOF-MSのイオン捕集効率を上げるためにMonash大のD. McGilveryとR. Morrisonによって開発されたMacSimion ver. 2を用いてイオンのトラジェクトリ計算を行なった. MacSimionは現在入手困難であるが, ウィンドウ上で動く同種類のソフトであるSIMION 3Dは現在も市販されている.
  - 41) UVSOR Activity Report, **24**, 14 (1997).
  - 42) K. Mase, M. Nagasono, S. Tanaka, T. Urisu and S. Nagaoka: *Surf. Sci.*, **377-379**, 376 (1997).
  - 43) C.-R. Wen and R. A. Rosenberg: *J. Vac. Sci. Technol.*, **A7**, 1851 (1989).
  - 44) P. Morin, G. G. B. de Souza, I. Nenner and P. Lablanquie: *Phys. Rev. Lett.*, **56**, 131 (1986); G. G. B. de Souza, P. Morin and I. Nenner: *J. Chem. Phys.*, **83**, 495 (1985).
  - 45) S. Nagaoka, K. Mase, M. Nagasono, S. Tanaka, T. Urisu and J. Ohshita: *J. Chem. Phys.*, submitted.
  - 46) K. Siegbahn, C. Nordling, G. Johansson, J. Hedman, P. F. Heden, K. Hamrin, U. Gelius, T. Bergmark, L. O. Werme, R. Manne and Y. Baer: *ESCA Applied to Free Molecules* (North-Holland, Amsterdam, 1969).
  - 47) S. Nagaoka, J. Ohshita, M. Ishikawa, K. Takano, U. Nagashima, T. Takeuchi and I. Koyano: *J. Chem. Phys.*, **102**, 6078 (1995).
  - 48) M. C. K. Tinone, K. Tanaka, J. Maruyama, N. Ueno, M. Imamura and N. Matsubayashi: *J. Chem. Phys.*, **100**, 5988 (1994).
  - 49) W. Habenicht, H. Baiter, K. Müller-Dethlefs and E. W. Schlag: *J. Phys. Chem.*, **95**, 6774 (1991).
  - 50) L. Ferrand-Tanaka, M. Simon, R. Thissen, M. Lavollee and P. Morin: *Rev. Sci. Instrum.*, **67**, 358 (1996).
  - 51) E. Sigmund, P. Gribi and G. Isenmann: *Appl. Surf. Sci.*, **65/66**, 342 (1993).
  - 52) S. Nagaoka, T. Fujibuchi, J. Ohshita, M. Ishikawa and I. Koyano: *Int. J. Mass Spectrom. Ion Processes*, submitted.
  - 53) M. Nagasono, K. Mase, S. Tanaka and T. Urisu: submitted to *J. Chem. Phys.*
  - 54) M. Nagasono, K. Mase, S. Tanaka and T. Urisu: *Surf. Sci.*, **377-379**, 380 (1997).
  - 55) S. Tanaka, K. Mase, M. Nagasono and M. Kamada: *Surf. Sci.*, in press.
  - 56) P. A. Thiel and T.E. Madey: *Surf. Sci. Rep.*, **7**, 211 (1987). 水分子と固体表面の相互作用についてのレビュー. シリコン表面だけではなく, 金属表面などについても網羅されている.
  - 57) H. Ibach, H. Wagner and D. Bruchmann: *Solid State Commun.*, **42**, 457 (1982).
  - 58) Y. J. Chabal and S. B. Christman: *Phys. Rev.*, **B29**, 6974 (1984).
  - 59) D. Schmeisser, F. J. Himpsel and G. Hollinger: *Phys. Rev.*, **B27**, 7813 (1983).
  - 60) S. Ciraci and H. Wagner: *Phys. Rev.*, **B27**, 5180 (1983).

- 61) T. Sekiguchi, H. Ikeura, K. Tanaka, K. Obi, N. Ueno and K. Honma: *J. Chem. Phys.*, **102**, 1422 (1995).
- 62) D. E. Ramaker: *J. Vac. Sci. Technol.*, **A1**, 1137 (1983).
- 63) K. Mase, E. Ikenaga, M. Nagasono, T. Sekitani, S. Tanaka, T. Urisu and K. Tanaka: *Surf. Sci.*, in press.
- 64) M. Nagasono, K. Mase, S. Tanaka and T. Urisu: *Surf. Sci.*, in press.
- 65) T. Sekitani, I. Ikenaga, K. Tanaka, M. Nagasono, K. Mase, S. Tanaka and T. Urisu: *Surf. Sci.*, in press.
- 66) I. Shimoyama, K. Nakagawa, M. Nagasono, K. Mase, S. Tanaka and T. Urisu: to be published.
- 67) 佐々木貞吉, 放射光学会誌, **9**, 41 (1996); 馬場祐一, *SR Science and Technology Information*, **5**, 2 (1995).
- 68) D. Briggs and M. P. Seah: *Practical Surface Analysis, 2nd edition, Vol. 1: Auger and X-ray Photoemission Spectroscopy* (Wiley, Chichester, 1990).

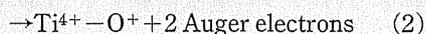
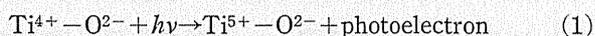
## キーワード

### コインシデンス分光法

同時計数法ともいう。本来は原子核や素粒子の実験用に開発された手法で、1回の核反応や素粒子反応で発生する複数の粒子を同時に検出する測定方法である。特長は様々な反応の中から特定の現象のみを選択的に測定できる点である。気相や表面の光反応にも応用されるようになったのは1980年代からである。電子とイオンの同時測定（電子-イオン・コインシデンス分光法）は電子放出によってイオン解離（表面では脱離）が誘起されるような現象を研究するには強力な手法である。そのほか、光電子とオージェ電子、電子と蛍光、イオンとイオンなどのコインシデンス分光測定も行なわれている。

### オージェ刺激イオン脱離機構

1987年に Knotek と Feibelman は、TiO<sub>2</sub> 表面からの O<sup>+</sup> 脱離収量が Ti:3p 吸収端において著しく増大する現象を説明するために、



という3段階のイオン脱離機構（KFモデル）を提唱した（M. L. Knotek and P. J. Feibelman: Phys. Rev. Lett., 40, 964 (1978); P. J. Feibelman and M. L. Knotek: Phys. Rev., B18, 6531 (1978)）。Ti:3p が光電子として放出されると（第1段階）、Ti<sup>4+</sup> は価電子を持っていないために Ti と O 間のオージェ過程が起きる。通常のオージェ過程では Ti<sup>4+</sup>-O<sup>0</sup> が生成するが、2個のオージェ電子を放出するダブルオージェ過程が起きると Ti<sup>4+</sup>-O<sup>+</sup> が生成する（第2段階）。最後に Ti<sup>4+</sup> と O<sup>+</sup> とのクーロン反発により O<sup>+</sup> が脱離する。最初の KF モデルは価電子を持たない金属イオンの酸化物などにおいて原子間ダブルオージェ過程を

中間反応とする特殊な機構を指していたが、のちには拡大解釈されて陽イオン（C<sup>+</sup>）と陰イオン（A<sup>-</sup>）からなるイオン結合性表面（C<sup>+</sup>-A<sup>-</sup>）での、1)内殻電子励起、2)イオン間のオージェ過程による C<sup>+</sup>-A<sup>+</sup> の生成、3)クーロン反発による A<sup>+</sup> の脱離という機構を広く KF モデルと呼ぶようになった。KF モデルを共有結合性表面分子の場合も含めて一般化したモデルがオージェ刺激イオン脱離機構であり、1)内殻電子放出（～10<sup>-16</sup>秒）、2)オージェ過程（10<sup>-15</sup>～10<sup>-14</sup>秒）、3)イオン脱離（10<sup>-14</sup>～10<sup>-13</sup>秒）、の3段階でイオン脱離を説明する。

### サイト選択的解離

分子全体に非局在化した価電子とは異なり、内殻電子は元々属していた原子に局在している。そこで、内殻電子励起後の解離過程は、価電子の場合と大きく異なっている。同じ元素の同じ内殻の準位でも、その原子の周囲の化学結合などの環境によって、内殻の励起エネルギーはシフトする。その理由は、電子吸引性置換基が周りにあるとその原子付近の価電子密度が減少し、電子供与性基があれば増加して、その原子の内殻電子が価電子から受けるクーロン相互作用に差が生じるためである。そこで、放射光のエネルギーを厳密に選ぶことによって、分子を構成する原子のうち特定のサイトのみを選択的に励起し、特定の結合の解離のみを起こすことが可能になる。内殻励起後には、オージェ過程が起こり、内殻の空孔（ホール）は価電子によって埋められ、価電子軌道に1個あるいはそれ以上の空孔があいた状態が生じるが、そうしたプロセスにおいてエネルギーの分子全体への非局在化が起こる前に速いイオン性解離が起これば、局在化したサイト選択的な解離が観測されやすい。一般に、解離は光励起が起こったサイト付近で選択的に起こるので、内殻励起を分子中の局在化した反応を引き起こすために用いることができる。