

新博士紹介

1. 氏名 下山 巖 (現: 日本原子力研究所)
2. 論文提出大学 神戸大学
3. 学位の種類 博士 (理学)
4. 取得年月 1999年 3月
5. 題目 Study of Inner Shell Excitation Effect on C-H Dissociation in Aromatic Hydrocarbon Solids
6. アブストラクト

結合切断における内殻励起効果のメカニズムの解明は基礎科学・応用両面から極めて興味深い。近年、光刺激イオン脱離 (PSID) の研究により内殻共鳴励起による脱離効率が励起先の空軌道の性質に大きく依存することがわかってきた。しかし、表面や固体での反応には常に光と物質との相互作用 (1次効果) と共に2次電子が引き起こす影響 (2次効果) が混在するため、1次効果である内殻共鳴励起効果を調べるためには2次効果の影響がどの程度含まれているのかを考慮する必要がある。また、内殻励起効果が表面とバルクでどのように異なるかという問題も半導体プロセスへの応用などから重要な問題である。しかし、表面とバルクにおける反応を系統的に調べた研究はまだその例を見ない。そこで本研究では典型的な分子性固体である芳香族炭化水素固体を用い、ベンゼン凝縮相のPSIDにより表面での、アントラセン単結晶中の色中心生成効率によりバルクでの内殻励起効果についてそれぞれ調べた。

PSIDの実験は分子研UVSOR BL-2B1で行った。約100 Lのベンゼン凝縮層に軟X線を照射し、放出されたオージェ電子と脱離したイオン種をそれぞれCMAとTOF-MSで検出した。**Fig. 1**にオージェ電子収率 (AEY) スペクトルと全イオン収率 (TIY) スペクトル、そしてTIYをAEYで割ったスペクトルを示す。ベンゼン凝縮層からの脱離イオン種は95%以上が H^+ なので、TIYは入射光強度あたりの H^+ 脱離収率を表す。また、TIY/AEYは内殻励起あたりの H^+ 脱離収率を表す。 $\pi^*(e_{2u}) \leftarrow 1s$ に帰属される $h\nu=285$ eVのピークはAEYにおいて最も強い内殻共鳴吸収を示した。ところがTIY/AEYではむしろ抑制される結果を得た。一方、 $h\nu=287$ eV付近においてTIY/AEYは大きな脱離効率を示した。この構造はMenzelら¹⁾によって強い σ_{CH}^* への帰属が提案された X_D ピークとよばれる構造である。このように脱離効率は内殻共鳴励起の違いによって大きく異なった。内殻励起から脱離に至る過程にはオージェ緩和確率や散乱確率、表面ポテンシャル透過確率等の様々な要因が関わってくる。しかしこの実験では装置の分解能の問題などからほとんどのパラメータが入射エネルギー $h\nu$ にあまり依存しないため、 H^+ 脱離効率 $\propto H^0$ (中性) 脱離効率と仮定すると H^+ 脱離効率はC-H解離効率 $\eta_d(h\nu)$ を直接反映すると考えてよい。従ってTIY/AEYにおけるC-H解離効率は $\eta_d(287 \text{ eV})/\eta_d(285 \text{ eV}) \approx 4$ 倍ほどの内殻共鳴励起効果を

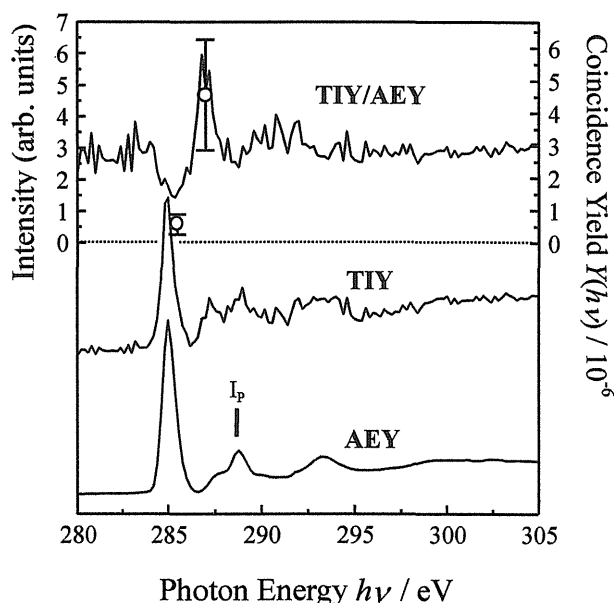


Figure 1. Auger electron yield (AEY) spectrum; total ion yield (TIY) spectrum; TIY/AEY spectrum of condensed benzene. \circ shows coincidence yield $Y(h\nu)$ (\equiv [coincidence counts]/[Auger electron counts]). AEY spectrum was measured detecting Auger electron of which kinetic energy was 260 eV. The dash shows ionization potential I_p .

もつことがわかった²⁾。しかしTIYは1次+2次効果両方の寄与を含むため、真の内殻共鳴励起効果を見積もってはいない。そこで次にオージェ電子光イオンコインシデンス (AEPICO) 法により、この二つを直接分離することを試みた。装置は分子研の間瀬ら³⁾によって開発されたものを用いた。AEPICO法はオージェ電子と光イオンの飛行時間差スペクトルを測定する方法である。1次効果によって脱離したイオンはオージェ電子と時間相関を持つため、その飛行時間差スペクトルにおいてピークを形成する。よって1次効果のみを取り出すことが可能である。上記の二つの内殻共鳴励起状態におけるAEPICOスペクトルを測定し、1次効果のみの解離効率を決定した。**Fig. 1**の \circ に示すように1次効果のみの内殻共鳴励起効果は $\eta_d(287 \text{ eV})/\eta_d(285 \text{ eV}) \approx 10$ 倍となった。以上の結果は次のように解釈できる。2次電子は価電子イオン化によるV光電子、内殻電子イオン化によるK光電子、そしてオージェ電子の3つに大別される。このうちV光電子の寄与は内殻吸収端で著しく減少する。また、K光電子の寄与は内殻イオン化ポテンシャル以降問題となるので、この実験においてはオージェ電子の寄与が支配的であると考えられる。本実験ではオージェ電子スペクトルが励起エネルギーにあまり依存しなかったので $\pi^*(e_{2u})$ と X_D のどちらにおいても2次効果の寄与は一定であると考えてよい。従って1次効果は一定の2次効果バックグラウンドの上のっていることになり、AEPICO法で見たときのC-H解離効率の内殻共鳴励起効果はTIY/AEYにおいて抑制され

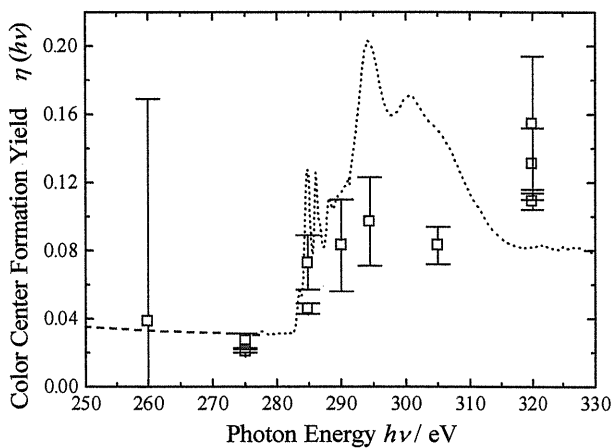


Figure 2. Color center formation quantum yield $\eta_c(h\nu)$ (\square) and near edge X-ray absorption fine structure (NEXAFS, ---) of anthracene single crystal. Two sharp peaks near $h\nu=285$ eV are assigned to $\pi^* \leftarrow 1s$.

る。この仮定の下にざっと見積もると $\pi^*(e_{2u}) \leftarrow 1s$ のときの1次効果 : 2次効果 = 1 : 2, $X_D \leftarrow 1s$ のときの1次効果 : 2次効果 = 5 : 1 であることが明らかにされた。

一方、バルクにおいて解離したHは他の分子と結合し、ラジカル(色中心)として観測される。芳香族炭化水素固体では、Hが付加した水素付加型色中心が主な照射生成物であることが明らかにされているので、色中心生成量子効率 $\eta_c(h\nu)$ がC-H解離効率を反映すると考えられる。そこでアントラセン単結晶を用い、内殻励起領域の η_c

($h\nu$) を S_1 発光減衰法 (FQT法)⁴⁾を用いて求めた。実験はKEK-PF BL-7Aで行った。FQT法は色中心による S_1 励起子のクエンチングを利用した方法である。 S_1 励起子は約10 nsの寿命の間に 3.2×10^3 以上のアントラセン分子上を動いた後発光緩和するが、色中心があると消光されるため色中心生成とともに S_1 発光強度は減衰する。 S_1 発光減衰スペクトルに対しあるモデル関数をフィッティングすることによって $\eta_c(h\nu)$ を Fig. 2の \square に、アントラセン単結晶のNEXAFSを点線に示す。吸収端を超えたエネルギー領域において $\eta_c(h\nu)$ はわずかに増加した。このことから、バルクにおいてもC-H解離効率の内殻励起効果はあると結論した。しかし、 $\pi^* \leftarrow 1\sigma$ においてベンゼンのPSIDで見られたような抑制効果は見出されなかった。このことよりバルクでは表面よりも2次効果が支配的であると結論した。

参考文献

- 1) D. Menzel, G. Røcker, H.-P. Steinrück, D. Coulman, P. A. Heinmann, W. Huber, P. Zebisch and D. R. Lloyd: *J. Chem. Phys.* **96**, 1724 (1992).
- 2) I. Shimoyama, T. Mochida, Y. Otsuki, H. Horiuchi, S. Saijyo, K. Nakagawa, M. Nagasono, S. Tanaka and K. Mase: *J. Electron Spectrosc. Relat. Phenom.* **88-91**, 793 (1998).
- 3) K. Mase, M. Nagasono, S. Tanaka, T. Urisu and Y. Murata: *Rev. Sci. Instr.* **68**, 1703 (1997).
- 4) A. Kimura, K. Nakagawa, K. Tanaka, M. Kotani and R. Katoh: *Nucl. Instr. and Meth. in Phys. Res.* **B91**, 67 (1994).

(受付番号 99044)