

かった。この2つの結果から、色素中心のコバルトイオンとルチル基板表面までの距離は0.980~0.985 nm と求められた。

【考察】以上の結果より、試料色素分子の吸着構造について以下のようなモデルが提案される。

(1) ルチル単結晶(110)面において試料色素分子は単分子層を形成している。

(2) 分子平面は基板表面に対してほぼ直立しており、基板と色素分子との間に低密度層が存在することが仮定される。

(3) FT-IR 測定の結果から、基板表面は水素で終端されていることがわかった。従って、低密度層を介して、色素のカルボキシル基は基板表面のOH基と結合している。

新博士紹介

1. 氏名 清水雄一郎 (東北大学科学計測研究所)
2. 提出論文大学 東北大学
3. 学位の種類 博士 (理学)
4. 所得年月日 1999年3月
5. 提出題目 シンクロトロン放射光を用いた内殻励起分子ダイナミクスの探索

6. 要旨

分子が数十から数千 eV の光を吸収すると分子の内殻電子は励起または電離する。内殻励起された分子は自動電離による電子放出と解離によって緩和する。一般に、はじめにオージェ過程を中心とする電子緩和が起き、その後、イオン性解離が起こる。内殻励起分子の複雑な緩和の動力学を理解するためには、オージェ電子と解離生成イオンのエネルギー分布と励起光直線偏光軸 (E ベクトル) に対する角分布、オージェ電子とイオンとのエネルギー相関を知ることが重要である。本研究は、孤立分子を対象とし、内殻励起分子が解離に至る諸過程を解離生成イオンの角分布測定やオージェ電子とイオンとの同時計測などの手法を用いて観測し、内殻励起分子の電子緩和と解離ダイナミクスを明らかにすることを目的とする。

三塩化ホウ素分子 BCl_3 は基底状態で D_{3h} 対称性をもつ平面分子である。B 1s 軌道に空孔が生じると約10 fs 程度でオージェ電子緩和が起きる。この内殻空孔の寿命の間に分子が変形することが可能である。 BCl_3 分子の内殻空孔状態においてどのような分子変形が起こるか、分子変形が電子緩和に続いて起こる解離過程にどのような影響を及ぼしているかを探究するために解離生成イオンの角分布測定、共鳴オージェ電子とイオンとの同時計測を行った。イオンの角分布測定は電場阻止型のイオン分析器を用いた。この分析器は E ベクトルに対し平行と垂直方向に装着し、運動エネルギーが5 eV 以上の解離生成イオンを検出した。オージェ電子-イオン同時計測は回転可能なエネルギー

参考文献

- 1) O'Regan, M. Gratzel: Nature **357**, 737 (1991).
- 2) J. Zegenhagen: Surface Science Report **18**, 199 (1993).
- 3) L. G. Parrat: Phys. Rev. **95**, 359 (1954).
- 4) 宇佐美, 鈴木: 日本応用磁気学会誌 **18**, 38 (1994).
- 5) 桜井: 応用物理学会「薄膜・界面分科会基礎講座」講義資料, 1996.
- 6) N. Awaji: Jpn. J. Appl. Phys. **34**, L1013 (1995).
- 7) N. Awaji: Jpn. J. Appl. Phys. **35**, L67 (1996).
- 8) A. Iida: Adv. in X-Ray Anal. **35**, 795 (1992).
- 9) A. Iida: Adv. in X-Ray Anal. **34**, 22 (1991).
- 10) 菊田: 応用物理 **55**, 697 (1986).
- 11) N. Koto: Acta. Cryst. **A54**, 203 (1998).

(受付番号00048)

分析器でオージェ電子を検出し、 E ベクトルに対し垂直方向に固定した、同じ型のエネルギー分析器でイオンを検出することによって行った。

B 1s 電子励起領域におけるイオン収量スペクトルにはイオン化しきい値よりも下に $2a_2''$ への遷移と $4e'$ への遷移に対応する吸収が強く観測される (図1)。 $2a_2''$ は非結合性軌道で、 $4e'$ は反結合性軌道である。B 1s 内殻は a_1' 対称性の分子軌道である。B 1s 軌道から $4e'$ への遷移は遷移双極子モーメントが分子平面に対して平行で、 $2a_2''$ への遷移は遷移双極子モーメントが分子平面に対して垂直である。 $2a_2''$ 励起における解離生成イオンの角分布測定では E ベクトルに対し90度方向に強く観測された (図2)。解離のモーメントは分子結合軸に沿って発生するので、平面分子が解離すると分子平面内にイオンが放出される。 $2a_2''$ 励起は垂直遷移であるので、 E ベクトルに対して解離生成イオンは90度方向に強く現われ、0度方向には観測されないはずである。しかし、0度方向にもイオンが観測され、イオンが分子面外にも放出されることを示している。すなわち、分子が $2a_2''$ 内殻励起状態で平面構造からピラミッド構造に変形することを示唆する。等核近似を用いて BCl_3 分子の B 1s 電子を $2a_2''$ に励起した状態を CCl_3 分子の基底状

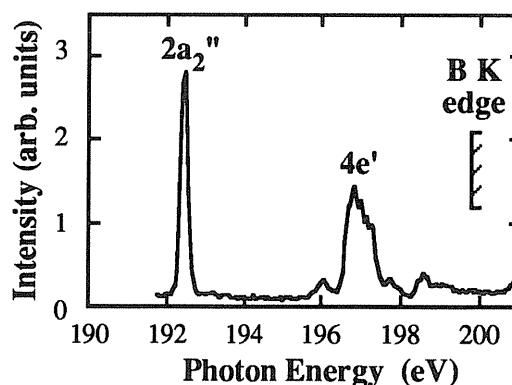


図1 B 1s 電子励起領域におけるイオン収量スペクトル

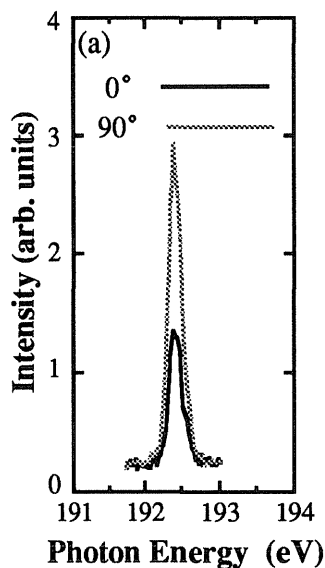


図2 B 1s→2a₂' 角度分解イオン収量スペクトル

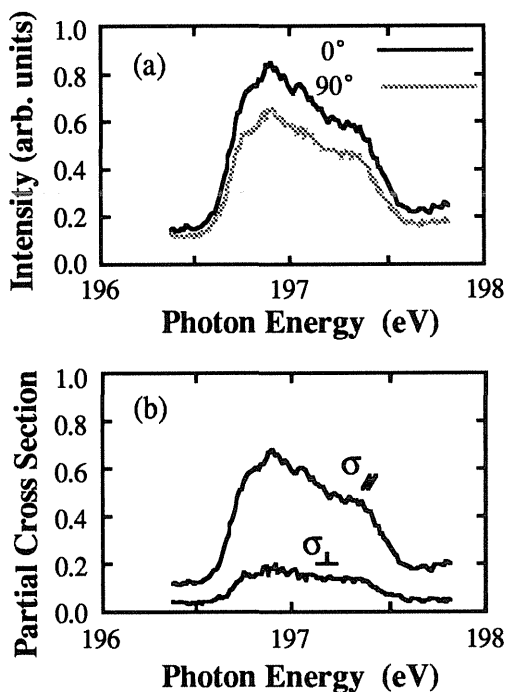


図3 (a) B 1s→4e' 角度分解イオン収量スペクトル, (b) 対称性分解イオン生成スペクトル

態で近似し, Hartree-Fock 近似による SCF 計算でエネルギーが最小になる CCl₃ 分子の構造を予測すると, この構造は B 原子が分子面外へ押し出された立体構造である。以上のことから, B 1s 電子を 2a₂' に励起した BCl₃ 分子は内殻励起状態でピラミッド構造に変形した後, あるいは変形しながらオーシェ電子緩和を起すために, オーシェ電子放出に続いて面外にイオンが放出されたと考えられる。4e' 励起における解離生成イオンの角分布測定においても, イオンは 0 度方向と 90 度方向のどちらにも観測された (図 3(a))。この励起においては, たとえ分子平面内で解離が起こるとしてもイオンは E ベクトルに対してあらゆる角

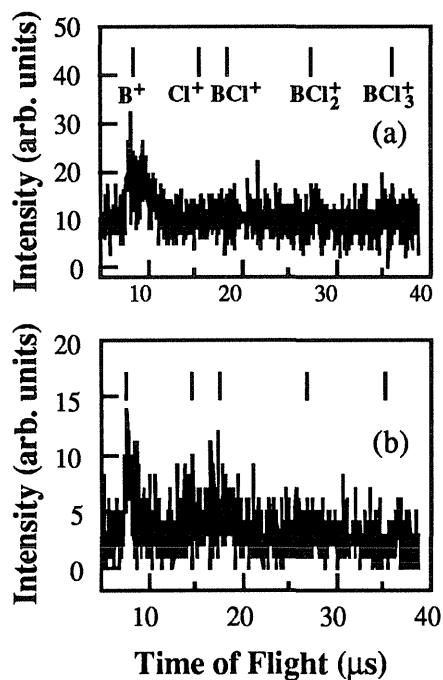


図4 同時計測スペクトル(a) B 1s→2a₂', (b) B 1s→4e'

度に放出されるはずである。そこでイオンが面外方向にも放出されているかどうかを確認するために, まずイオンの角分布測定から非等方性パラメーター β を決定した。次に 4e' 励起においては分子が分子平面内で解離すると仮定し, 得られた β パラメーターの値から平行遷移成分と垂直遷移成分とに形式的に分けた (図 3(b))。4e' 励起では平行遷移成分が強くみられ, 主に分子平面内で解離することがわかった。

2a₂' への励起で放出される傍観型共鳴オーシェ電子と解離生成イオンとの同時計測の結果, 生成イオン種は B⁺ であった (図 4(a))。一方, 4e' への励起では, 生成イオン種が B⁺, Cl⁺, BCl⁺ であった。イオンの角分布測定からわかったように, 2a₂' 励起では分子は C_{3v} 対称性のピラミッド構造に変形し, B 原子が面外に押し出される。そのため, 共鳴オーシェ電子緩和の後に B⁺ が飛び出す際には Cl 原子の妨げはなく, B⁺ は高い運動エネルギーをもって面外に放出される。4e' 励起では, 主な分子変形は面内で起こり, この場合は Cl⁺ が面内に高い運動エネルギーをもって飛び出すはずである。実際, エネルギーをもった Cl⁺ や BCl⁺ が観測された (図 4(b))。

このように内殻励起状態の違いがもたらすオーシェ終状態の違いが解離サイトにいかなる選択性をもたらすか, そして分子変形が電子緩和に続いて起こる解離過程にどのような影響を及ぼしているかを明らかにすることができた。

参考文献

K. Ueda *et al.*: J. Electron Spectrosc. Relat. Phenom. **79**, 411 (1996).

Y. Shimizu *et al.*: J. Chem. Phys. **107**, 2419 (1997).

(受付番号00049)