



# Study of Inner Shell Excitation Effect on C-H Dissociation in Aromatic Hydrocarbon Solids

Shimoyama, Iwao

---

(Degree)

博士 (理学)

(Date of Degree)

1999-03-31

(Date of Publication)

2014-12-10

(Resource Type)

doctoral thesis

(Report Number)

甲1914

(JaLCD0I)

<https://doi.org/10.11501/3156315>

(URL)

<https://hdl.handle.net/20.500.14094/D1001914>

※ 当コンテンツは神戸大学の学術成果です。無断複製・不正使用等を禁じます。著作権法で認められている範囲内で、適切にご利用ください。



氏名・（本籍）	した やま いわお 下山 巖	（東京都）
博士の専攻分野の名称	博士（理学）	
学位記番号	博い第111号	
学位授与の要件	学位規則第4条第1項該当	
学位授与の日付	平成11年3月31日	
学位論文題目	Study of Inner Shell Excitation Effect on C-H Dissociation in Aromatic Hydrocarbon Solids (芳香族炭化水素固体における C-H 解離に対する内殻励起効果の研究)	
審査委員	主査 教授 中川 和道 教授 難波 孝夫 教授 福田 行男 助教授 木村 真一	

### 論文内容の要旨

固体内の元素の内殻を励起すると、引き続いて生じるオージェ緩和過程により系に多正孔状態が生じる。この多正孔間の反発ポテンシャルエネルギーが爆発的な結合破壊を引き起こすというクーロン爆発モデルが Carlson らによって提唱されて以来、結合破壊における内殻励起効果は価電子励起とは異なった特異な反応を引き起こすことが期待され、基礎科学的にも、また表面プロセッシングなど応用的に非常に興味深いテーマである。特に、近年のシンクロトロン放射光（SR）の発展は軟 X 線による選択的な内殻励起を可能としたため、内殻電子がどのような性質の空軌道に励起されたときにどのような反応が生じるかという「内殻共鳴励起効果」の研究が SR を用いて精力的に行われているしかし従来の研究方法にはひとつの大きな問題点があった。固体の結合に関する内殻励起効果には光を吸収した分子そのものが引き起こす 1 次効果と、2 次電子と分子との相互作用による 2 次効果が存在する。内殻共鳴励起効果は本質的に 1 次効果に帰結されるため、その真の大きさを調べるためには 1 次効果と 2 次効果を分離することが必要であるが、その試みはこれまで例をみない。しかし近年、固体表面における光刺激イオン脱離 (Photon-stimulated desorption ; PSD) においては Auger Electron Photoion Coincidence (AEPICO) 分光法を用いて 1 次効果のみを抽出することが可能となってきた。さらにその結果を用いて表面とバルクの内殻励起効果を比較することにより、両者の違いについても調べることも可能となってきた。そこで本研究ではベンゼン凝縮層の PSD の研究を行い、AEPICO 分光法を用いて 1 次効果と 2 次効果の分離を試みた。またベンゼン凝縮層における C-H 解離効率とアントラセン単結晶中における色中心生成効率の比較を行い、結合破壊における内殻励起効果が表面とバルクでどのように異なるかについて考慮した。

#### 1. ベンゼン凝縮相からの光刺激 H<sup>+</sup>イオン脱離

実際は分子研 UVSOR, BL-2B1 で行った。約 100 層吸着させたベンゼン凝縮相に単色化した軟 X 線を照射し、放出されたオージェ電子と光イオンをそれぞれ円筒鏡型電子エネルギー分析器 (Cylindrical Mirror Analyzer ; CMA) と飛行時間型イオン質量分析器 (Time of Flight Mass Spectrometer ; TOF-MS) で検出することによりオージェ電子収率スペクトル (Auger Electron Yield ; AEY) と全イ

オン収率スペクトル (Total Ion Yield; TEY) を測定した。AEYはこのエネルギー領域で吸収スペクトルに対応する。また光イオンの大部分は  $H^+$  であり TIY は  $H^+$  イオン収率スペクトルとみなせる。TIY は基本的に AEY と似た構造を示すが、TIY を AEY で除した TIY/AEY スペクトルにおいて2つの顕著な構造が観測された。ひとつは  $h\nu=285\text{eV}$  における落ち込みであり、もうひとつは  $h\nu=287\text{eV}$  におけるピークである。このうち  $h\nu=285\text{eV}$  の落ち込みは AEY において最も吸収の強いピークに対応し、 $\pi^*(e_{2u}) \leftarrow 1s$  遷移に帰属される。 $h\nu=287\text{eV}$  のピークは Menzel らによって最初に報告された  $X_D$  ピークに対応し、 $\sigma^*(C-H)$  に帰属されると考えられる。この TIY/AEY スペクトルは1内殻吸収あたり何個の  $H^+$  イオンが放出されるかという  $H^+$  イオン脱離収率スペクトルに対応し、各エネルギーにおける TIY/AEY 強度  $\eta_{\text{TIY/AEY}}(h\nu)$  の比は  $\eta_{\text{TIY/AEY}}(h\nu)(285\text{eV}) / \eta_{\text{TIY/AEY}}(285\text{eV}) \doteq 1/4$  であった。よって、 $\pi^*(e_{2u}) \leftarrow 1s$  遷移においては非常に大きな吸収をもちながらあまり脱離せず、 $X_D \leftarrow 1s$  遷移においてはさほど吸収は大きくないのによく脱離することを示す。この結果は間瀬らのモデルを参考にして次のように説明できる。内殻電子が C-H 非結合性分子軌道に励起されたときは、この励起された電子がスペクター型オージェ緩和過程によって生成された2正孔間の反発ポテンシャルを緩和するため C-H は抑制され、脱離があまり生じない。一方、内殻電子が C-H 反結合性分子軌道に励起されたときは、C-H 解離を促進するように働くため脱離効率が大きくなる。また、 $h\nu=300\text{eV}$  と  $430\text{eV}$  ではどちらもノーマルオージェ過程によって脱離率が進行するにもかかわらず  $\eta_{\text{TIY/AEY}}(300\text{eV}) / \eta_{\text{TIY/AEY}}(430\text{eV}) \doteq 1/2$  の強度差が表れた理由は、 $h\nu=430\text{eV}$  では K 光電子による2次効果の寄与が大きいためと解釈した。このように TIY/AEY スペクトルは光吸収によって脱離した1次効果によるイオンと2次電子による励起・電離によって脱離した2次効果によるイオンどちらも含むため、真の内殻共鳴励起効果の大きさは評価できない。よって AEPICO 法を用いて光による1次効果のみによる脱離イオンのみを検出した。AEPICO 法は CMA によって検出されたオージェ電子をトリガーにしてオージェ電子と光イオンとの TOF スペクトルを測定する方法である。オージェ電子を放出した同じ分子から脱離した光イオンは、このオージェ電子との飛行時間差が一定であるため TOF スペクトルにおいてピーク (コインシデンスピーク) となる。しかし、その他の光イオンはこのオージェ電子と時間相関を持たないためランダムなバックグラウンドになる。よってこの方法によりベンゼン凝縮相の1次的な C-H 脱離効率を抽出することが可能である。私は間瀬らによって開発された AEPICO 装置を用いて実験を行った。私は上記の2つの励起状態  $\pi^*(e_{2u}), \sigma^*(C-H)$  とイオン化を引き起こす  $h\nu=430\text{eV}$  おいて AEPICO スペクトルを測定した。 $\sigma^*(C-H) \leftarrow 1s$  遷移 ( $h\nu=287\text{eV}$ ) においてもコインシデンスピークが観測された。一方、 $\pi^*(e_{2u}) \leftarrow 1s$  遷移 ( $h\nu=285\text{eV}$ ) においてはコインシデンスピークは観測されなかった。その結果 Ionization  $\leftarrow 1s$ ,  $\sigma^*(C-H) \leftarrow 1s$  においては  $E=255\text{eV}$  付近でコインシデンスシグナルがピークを持つことがわかった。 $\pi^*(e_{2u}) \leftarrow 1s$  におけるコインシデンスシグナルは全く異なった  $E_{\text{Auger}}$  依存性を示したが、コインシデンスピークが観測されなかったことからこの  $E_{\text{Auger}}$  依存性は信頼できないものと結論した。よってコインシデンス収率  $Y(h\nu)$  ( $\equiv$  [コインシデンスシグナル強度] / [オージェ電子数]) を、Ionization  $\leftarrow 1s, \sigma^*(C-H) \leftarrow 1s$  については  $E_{\text{Auger}}=255\text{eV}$  について求め、 $\sigma^*(C-H) \leftarrow 1s$  においては全コインシデンスシグナル数の平均値から求めた。その結果  $Y(430\text{eV}) \doteq (287\text{eV})$  ではあったが (285eV) は前のふたつに対して  $1/10$  程度の値となった。 $Y(h\nu)$  は内殻吸収あたりの1次的な脱離効率を反映する。よって  $Y(h\nu)$  の内殻共鳴励起効果において観測された  $1:10$  の違いが TIY/AEY において  $1:4$  に減少したのは2次効果によるものであると結論した。

## 2. C-H 解離効率と 3 Step Model

次にH<sup>+</sup>イオン離脱効率がC-H解離効率をどのように反映するかを調べるために脱離過程に3 Step Modelを構築し、C-H解離効率の内殻共鳴励起効果を調べた。

TIY/AEY, 及びY(hν)を求める際に必要となるオージェ電子数は次のような3段階①光吸収およびオージェ電子放出②表面まで到達③表面から真空へ脱出, の過程を経て検出されると仮定した。またH<sup>+</sup>イオン数においても同様に①光吸収とC-H解離及びH<sup>+</sup>イオン放出②H<sup>+</sup>イオン表面まで到達③H<sup>+</sup>イオン表面から真空へ脱出, の過程を経て検出されると仮定した。この3 Step Modelを用いてTIY/AEYとY(hν)はそれぞれTIY/AEY(hν)≐C・η<sub>i</sub>(hν), Y(hν)≐C'・η<sub>d</sub>(hν)のように簡略化できることを示した。ここで, C, C'は定数, η<sub>i</sub>(hν)は1次効果と2次効果を含んだC-H解離効率, η<sub>d</sub>(hν)は一次効果のみによるC-H解離効率を表す。従ってベンゼンのC-H解離における内殻共鳴励起効果はη<sub>d</sub>(285eV)/η<sub>d</sub>(287eV)≐1/10であり, これは表面での2次効果によってη<sub>d</sub>(285eV)/η<sub>d</sub>(287eV)≐1/4に抑制されることがわかった。

ところでベンゼン同様, 代表的な芳香族炭水素固体であるアントラセン単結晶中における色中心生成量効率η<sub>c</sub>(hν)における内殻共鳴励起効果を調べたところ, η<sub>c</sub>(hν)はπ\*←1s遷移(hν=288.6eV)において落ち込みを示さず, 内殻共鳴励起効果が観測されなかった。η(hν)はバルクでのC-H解離効率を反映する。よってこの結果はバルクにおける芳香族炭水素固体のC-H解離は2次効果が支配的であることを示唆すると考えられる。これはバルクと表面の反応の違いを示しており, 両者の関連を探る上で興味深い結果であると考えられる。

## 論文審査の結果の要旨

放射光を用いて物質の表面第1層あるいは表面数層の部分に新規な修飾を施して新しい機能を有する新物質表面を創製したり, 放射光照射によって物質のバルクとしての改質あるいは加工を行う試みが近年活発に行われている。これらの実用技術の根底をなす基礎科学は表面放射光化学と放射光照射科学である。これらの2つは現状では別個の研究分野として発展しているが, 両者を関連づけることによりきわめて有意義な発展が期待できる。この視点にたった研究を実行するため, 学位申請者下山巖は, 近年急速に発展してきた内殻励起効果という方向からのアプローチを行った。内殻励起効果の研究においては, 近年, ノーマルオージェ過程に加えて, 参加型オージェ過程, 傍観者型オージェ過程といった共鳴オージェ過程に対する新しい解明がなされ, それに伴う表面からの原子・分子脱離機構に関する情報が蓄積されてきている。とくに傍観者オージェ過程においては, 放射光で励起された内殻電子が反結合性軌道に入ると分子解離は促進されるが, 非結合性軌道に入ると多正孔間の反発ポテンシャルを弱めて分子解離の能率を下げることに寄与するのではないかという仮説が提案され, 多くの研究者によって精力的な研究が急速に展開されている。本論文は, この内殻励起効果という観点から, 表面でおきるC-H解離反応とバルクで起きるC-H解離反応との関連づけを試みたものである。

第1章の序論につづいて第2章では背景となる基礎概念が提示され, 放射光がきわめて有力な実験手段となることが述べられている。また, 放射光を吸収した分子自身が解離反応をおこす「1次効果」と, 放射光を吸収した分子から放出された光電子やオージェ電子が周囲の他の分子を励起し, 解離にいたらしめる「2次効果」とを区別して研究を行う重要性が特に強調して指摘されている。

第3章では, まずベンゼンの100層程度の凝縮層(80K)を放射光励起したさいのイオン離脱を調べる実験に用いた装置, 手法について記述されている。主要な脱離イオンである水素イオンとともに

エネルギー選別したオージェ電子を検出し、両者の信号には明確な時間相関があることを利用して、オージェ電子—イオンコインシデンス分光 (AEPICO) を行って1次効果のみを抽出することを試みた点が本研究の最も大きな特色である。本研究では、オージェ電子との時間相関を無視して全ての水素イオンを検出した全イオン収量スペクトル (Total Ion Yield; TIY) をオージェ電子収量スペクトル (Auger Electron Yield; AEY) で除した TIY/AEY 値についても測定・検討している。TIY/AEY 値は、1 光学吸収あたり何個のイオンが放出されるかという水素イオン脱離収率に比例した値となるが、この値には1次効果と2次効果とがともに含まれている。本研究では TIY/AEY スペクトルを詳細に検討し、特徴ある3つの光学遷移を AEPICO 測定の標的として定めた。すなわち、強い吸収をもちながら TIY/AEY 値が小さい (すなわち C-H 解離が起きにくい)  $\pi^* \leftarrow 1s$  遷移、吸収ではさほど強くないにもかかわらず大きな TIY/AEY 値をとる (すなわち C-H 解離が起きやすい)  $X_D \leftarrow 1s$  遷移、標準的なノーマルオージェ遷移 (Ionization  $\leftarrow 1s$  遷移) の3つである。実験の結果、(1)  $X_D \leftarrow 1s$  遷移とノーマルオージェ遷移の TIY/AEY 値は同程度であるが、 $\pi^* \leftarrow 1s$  遷移の TIY/AEY 値はこれらの約 1/4 と小さいこと (2) AEPICO 収率に関しても  $\pi^* \leftarrow 1s$  遷移とノーマルオージェ遷移では同程度であるが、 $X_D \leftarrow 1s$  遷移の AEPICO 収率はこれからの値の約 1/10 とさらに小さいことが見出された。

第4章では、AEPICO 信号の物理的内容に吟味されている。まず、オージェ電子と水素イオンの固体外への放出過程について、その生成→表面までの移動→表面からの脱離という3段階モデルが検討された。その結果、AEPICO 収率は第一近似として分子の1次 C-H 解離効率に比例することが導き出された。このアイデアにしたがえば、AEPICO 収率が  $\pi^* \leftarrow 1s$  遷移と  $X_D \leftarrow 1s$  遷移とで 1:10 と大きく異なるのは、 $X_D \leftarrow 1s$  遷移では炭素 K 電子が C-H 反結合性軌道に励起されることにより、1次 C-H 解離効率が  $\pi^* \leftarrow 1s$  遷移より10倍大きい傍観者型オージェ過程が起きるためである。一方  $X_D \leftarrow 1s$  遷移では炭素 K 電子が非結合性軌道に励起されるため2正孔間の反発ポテンシャルを弱めて解離効率が低下する。このように本研究は、炭素内殻エネルギー領域で電子が遷移する先の電子状態の性質を反映した1次の内殻共鳴励起効果が存在することを示した。

次に本論文は、表面とバルクでの反応の関連について考慮している。まず、表面脱離における2次効果においては、2次効果によって生じた水素イオンは、オージェ電子と時間相関をもたない。TIY/AEY 値はこうした2次効果と1次効果とをともに含んだ水素イオン脱離収率を反映したものである。 $X_D \leftarrow 1s$  遷移の TIY/AEY 値が  $\pi^* \leftarrow 1s$  遷移の TIY/AEY 値の4倍にすぎないのは、こうした2次効果によって1次効果の共鳴的な性質がマスクされるためであることを本論文は明らかにした。

さらに本論文は固体内部での内殻励起効果のあらわれ方について考察し、1次の内殻励起効果は、バルクの反応ではその共鳴的な性質を著しく失うものと予測されることを若干の事例を引用して議論している。このように表面からのイオン脱離を詳細に調べることによってバルクでの照射効果における内殻励起効果が類推できることはきわめて興味深い。

以上のように本研究は、実用的にも基礎科学的にも興味深い内殻励起効果の実態について表面イオン脱離の手法を用いて研究したものであり、傍観者型オージェ過程の1次効果と2次効果の寄与、表面での放射光照射効果とバルクの照射効果との関連について重要な知見を得たものとして価値ある集積であると認める。

よって学位申請者 下山 巖は、博士 (理学) を得る資格があると認める。