

解説

固体表面の軟 X 線光化学

関口 哲弘, 馬場 祐治

日本原子力研究所放射光利用研究部*

Soft X-ray Photochemistry in Solid Surfaces

Tetsuhiro SEKIGUCHI and Yuji BABA

Department of Synchrotron Radiation Research, Japan Atomic Energy Research Institute

Recent studies on photochemistry using synchrotron soft x-rays in solid surfaces are reviewed. A type of site-selective chemical reaction induced by inner-shell excitation is classified into two model systems that are referred to as "Element-specific fragmentation" and "Bonding-site-specific dissociation." The former system uses difference of core-binding-energies in different elements and the latter is based on the existence of plural unoccupied molecular orbitals with different antibonding character. The selectivity of the reaction in respective systems is discussed in terms of mass-patterns of desorbed fragment-ions and photon-energy dependence of the ion yields. Also discussed are the fragmentation and desorption mechanisms which include intrinsic direct photofragmentation and indirect channels induced by secondary electrons. The latter process reduces the selectivity of the reaction. Furthermore, two experimental approaches, which have recently been performed to estimate the relative magnitude of contribution in the direct and indirect processes to the total yields, are described: (1) the layer-thickness dependence and (2) polarization-angle dependence in the photofragmentation.

1. はじめに

本稿では、真空紫外領域を含む軟 X 線 (0.2 keV から 3 keV) を固体表面に照射した時の化学反応について解説する。X 線は光子であるから、この反応は光化学反応の一種といえる。したがって、ここで取り扱う反応を本稿では軟 X 線光化学反応と呼ぶことにする。さて、固体表面における軟 X 線光化学の周辺分野としては、古くから放射線化学と光化学がある。放射線化学では、主に硬 X 線から γ 線領域の光子を物質に照射したときの化学変化を取り扱う。そして放射線分解、ラジカル生成、架橋反応などについて議論する。一方、光化学では、主に可視光や紫外線領域の光を照射した時の反応を取り扱う。この中には光触媒、光エネルギー変換、光 CVD、光合成など、基礎科学から応用に至るまで広汎な研究領域がある。軟 X 線光化学は、光子のエネルギーから見ると、これらの中間を埋める領域と言える (Fig. 1)。放射線の普及にともない、この分野の研究は近年大きく進展した。そこで本稿では、まず軟 X 線光化学の特徴について触れた後、吸着系、凝縮系などを中心とした固体表面における軟 X 線光化学に関する最近の研究例を紹介する。

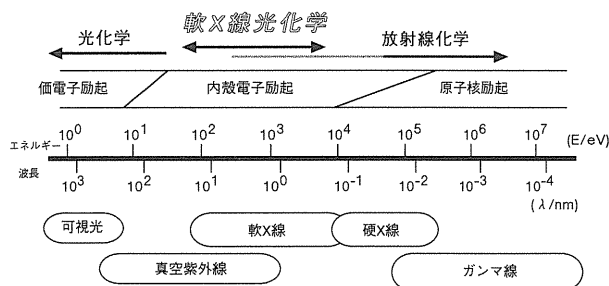


Figure 1. Fields and phenomena which cover the soft X-ray photochemistry.

2. 軟 X 線光化学の特徴

軟 X 線光化学の最大の特徴は、内殻軌道電子の励起によって反応 (主に分子の解離, 分解, 表面からの脱離) が起こる点にある。特にエネルギー可変の放射光照射では、内殻軌道電子を価電子帯領域の特定の空いた軌道へ共鳴的に励起できるので、特定の元素や結合部分に局在した励起状態を作ることができる。また、放射線の偏光性を利用すると、特定の方向の分子だけを励起することも可能である。このような内殻電子励起の局在性をうまく利用して、

* 日本原子力研究所放射光利用研究部表面化学研究グループ 〒319-1195 茨城県那珂郡東海村白方白根 2-4
TEL/FAX: 029-282-6823 E-mail: sekiguch@popsur.tokai.jaeri.go.jp

分子内の特定の結合部分を選択的に切断することは分子メス（あるいは分子ハサミ）と呼ばれている¹⁾。この現象は当初は気相の孤立分子系において見いだされた²⁾。固体表面や吸着分子においても、特定のフラグメントを表面から選択的に脱離させることができる可能性があるため（実際にいくつかの例が見つかっている）近年盛んに研究が行われている³⁻⁸⁾。特に我が国においてこの分野の研究は活発であり、既にいくつかの優れた総説もある^{1,9-11)}。

ところで、内殻電子励起の選択性といっても様々な例がある。ここでは初期電子励起に関してこれらを整理して **Fig. 2** のように3つに分類してみた。Aは複数の元素から成り立つ分子において特定の元素の内殻軌道電子を選択的に励起する場合である。これは、元素間の光吸収断面積が大きく異なる場合に顕著に起こる。固体表面の反応に利用すれば、特定の元素を選択的に脱離させることができる可能性がある。BとCは、同種の元素周辺の特定の化学結合を選択的に切断する場合である。これは“結合を指定した解離”（Site-specific fragmentation）と呼ばれており多くの研究があるが、細かく見ると2つのケースがある。Bは化学結合状態の違いによる内殻電子の束縛エネルギーの違いに起因する励起エネルギーの相違を利用するものである。一方Cのケースは、同一の元素の内殻軌道電子を、異なる非占有軌道へ励起することにより、特定の結合部を切断する例である。これは、切ろうとする結合部に局在した反結合性軌道への共鳴励起により顕著に起こる（後述）。非占有軌道は色々とバラエティーがあるため、特に有機分

子に関する Site-specific fragmentation の研究の多くはCのケースである。もちろん実際には、A~Cの過程が常に明瞭に区別できるわけではなく、複数の過程が混在する場合も多い。

3. 固体表面における軟 X 線光化学の特徴

前述のように軟 X 線光化学に関する研究は、気相の孤立分子系と固体表面（吸着系、凝縮系など）の双方の系において並行して進められてきた。気相分子と比較した場合、固体表面における軟 X 線光化学反応の大きな特徴は以下の様である。

局在した内殻励起状態が直接引き起こす単分子反応（一次過程）と、内殻励起後に発生する光電子、オージェ電子、散乱電子、蛍光 X 線などにより誘起される副次的な反応（二次過程）が混在する可能性がある点である。更に励起分子と周囲分子との電荷移動やイオン分子反応などが起こる可能性もある。ここではこれも後者に含め二次過程と呼ぶ。前者が主であれば、局在励起を利用した分子メスが実現する可能性があるが、後者が主になると、励起状態が非局在化してから反応が起こるため初期励起の選択性がなくなってしまう。従って、反応機構を明らかにするためには個々の系について両者の比を知ることが重要である。例えば吸着系や凝縮系の場合、吸着層が十分に薄ければ吸着分子自身から発生する電子による二次過程の効果は避けられるが、厚い層では当然二次過程による反応が主となると予想される。このような発想から我々は物理吸着系において、吸着分子の厚みを正確に決定した上で軟 X 線光化学反応の解析を行い、一次過程と二次過程の効果を調べた。詳細は8章に示す。

二次過程では分子が等方的に励起されるのに対し、直線偏光による電子励起では、双極子遷移の選択則により励起分子の向きに方向性が現れる場合が多い。本研究においてはこの方向選択性を積極的に表面光反応の解析に応用した。凝縮系、特に表面、では分子配向や吸着角度の違いなど表面のもつ非対称性のため、反応場に異方性を持つ場合が多い。従って、一次過程により起こる化学反応では偏光角度（励起分子の方向）に依存して反応が異なる可能性が高い。我々は超高真空槽内で回転可能でイオンを高効率に測定することのできる飛行時間質量分析装置（TOF-MS）を設計・製作し、直線偏光角に依存した解離（イオン）断片を検出する実験を行った¹²⁾。この詳細は7章に示す。

4. 実験手法

脱離イオン種の質量分析には飛行時間質量分析（TOF-MS）法と四重極質量分析法を用いた。TOF-MS法は検出感度が高いため単分子吸着の様な薄い系まで対象とすることができる^{7,13-17)}。一方、四重極質量分析は大きな質量数の分子を研究対象とすることができ、凝集系を系統的に調べるのに適している。**Figure 3(a)**に回転架台付 TOF-

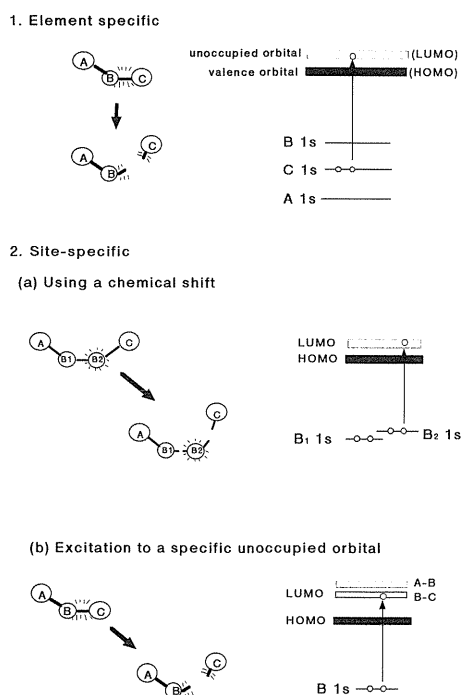


Figure 2. Schematics of specific chemical reaction induced by inner-shell electron excitation using synchrotron soft X-rays.

MS 装置を示す¹²⁾。TOF-MS はイオン捕集電極、飛行管、フォーカス電極、マイクロチャンネルプレート (MCP) イオン検出器からなる。**Figure 3** (b) に平面配置図を示す。試料ホルダー Z 軸を回転することにより直線偏光角 θ を変え、試料の回転に合わせて TOF-MS を回転させる。TOF 測定は単バンチ運転によるパルス放射光を利用した^{9,13)}。四重極質量分析器はイオン透過効率を上げるため分析管 [ULVAC MSQ-1000] の前段部を改良し、分析管電位を調整した。

液体窒素又はヘリウムにより冷却した基板上に吸着試料を凝縮させる。本研究を進めるにあたり、単分子から数十分子層の範囲で吸着層数の絶対値を正確に知る必要がある。キャピラリドーズーを使って基板上へ気体試料を導く場合、通常算出方法 ([吸着中の圧力] × [吸着時間]) により被覆量を見積ると不正確になる (低被覆量では試料吸着中でも圧力が変わらない)。そこで以下の様な方法により吸着層数を正確に決定した¹⁸⁾。まず圧力一定の二次試料ガスラインからドーズーを通して低温基板上に一定時間、分子ビームを吹き付け吸着させる。次に基板を等速昇温し、昇温脱離 (TDS) 曲線を測定する。CCl₄/Cu(100)系における TDS 曲線の一部を **Fig. 4** に示す。低温側 142 K のピークは 2 層目以上の多層分子吸着の脱離によるもの、高温側 180 K のピークは表面第一層の脱離によるものである。従って、予めいくつかの [二次試料ライン圧力]

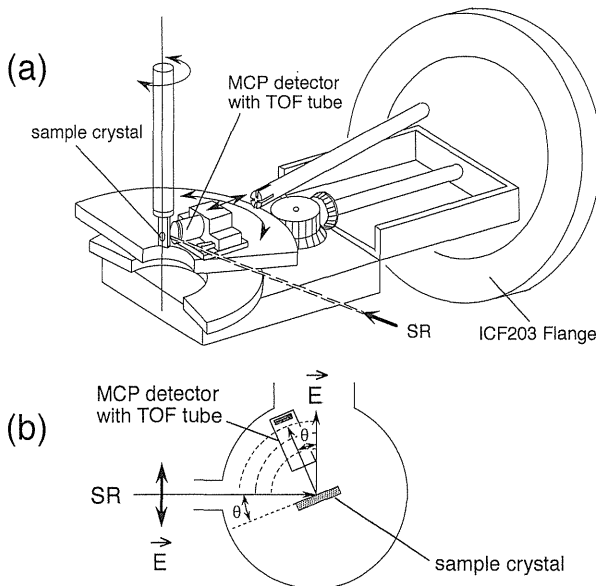


Figure 3. (a) Schematic drawing of a newly developed rotatable time-of-flight (TOF) mass-spectrometer for measuring polarization-angle-dependence of ion desorption. The direction of the TOF drift-tube can be changed by moving a turntable attached to an ICF-203 flange.

(b) Top view of geometry in the experimental system. ϕ is the angle between surface normal and electric vector E , or the angle of SR incidence axis relative to the surface.

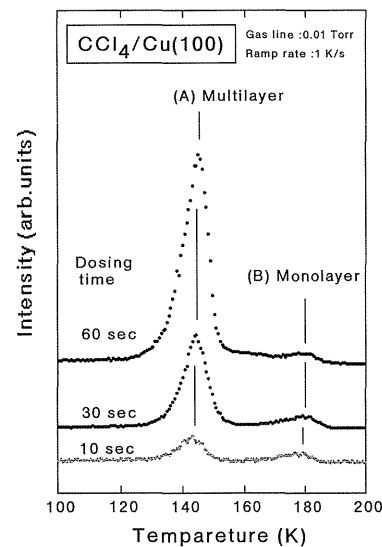


Figure 4. TDS spectra for CCl₄/Cu(100). The pressure of the gas-dosing vacuum line was kept at 0.01 Torr, and the surface was dosed for the time indicated by each spectrum.

× [吸着時間] の条件で TDS 曲線を測定し両者の比を求めておけば、放射光実験の際の吸着層数を正確に見積ることができる。

5. 反応の元素選択性

まず最初に **Fig. 2** の A で示した内殻励起の元素選択性について考えてみる。これは“複数の元素から成り立つ物質 (分子, 固体) において、異なる元素の内殻軌道電子を励起した時に起こる物質変化が同じかどうか”という内殻励起の局在性に関する最も基本的な問題であるが、意外に研究例は少ない。Rosenberg らは低温で凝縮した CO, NO など周期律表の第二周期元素から成り立つ 2 原子分子固体に、C, N, O の K-殻吸収端領域の放射光を照射した時の脱離イオンを測定した¹⁹⁾。彼等の結果によれば、例えば固体 CO の C K-吸収端励起では 30% ほどの C⁺/O⁺ 強度比の増強が認められるが、励起された元素がどの程度選択的に脱離するかどうかは必ずしも明瞭でない。多原子分子の吸着系や凝縮系において、ある特定元素の内殻電子を励起した時、その元素が選択的に脱離するかどうかは、まずその元素の光イオン化断面積 (σ_i) と全元素の光イオン化断面積 (σ_{Total}) の比に依存する。ある光子エネルギーにおける二元素間の σ_i の比は、原子番号が離れている元素同士ほど大きくなる傾向にある。そこで、原子番号が大きく異なる元素から成り立つ分子について、それぞれの元素の内殻励起による脱離挙動の違いを調べた。

Figure 5 はシリコンアルコキッド凝縮系に軟 X 線を照射した時の脱離イオンの質量分布である²⁰⁾。この分子は Si, C, O, H から成り立つ。Si 1s, C 1s, O 1s のエネルギーはそれぞれ 1840 eV, 285 eV, 530 eV と大きく離れており、それぞれのエネルギーにおける光イオン化断面積は大きく

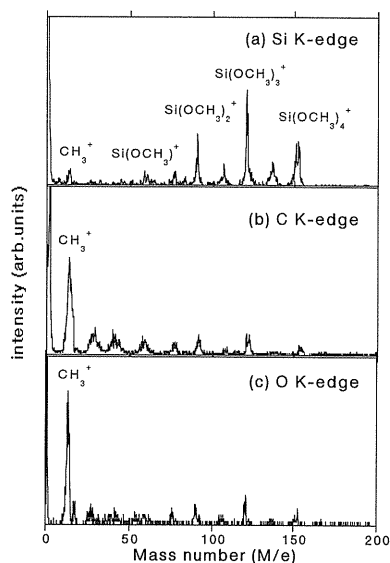


Figure 5. Mass spectra for desorbed ions from condensed $\text{Si}(\text{OCH}_3)_4$ following (a) silicon K-edge, (b) carbon K-edge, and (c) oxygen K-edge excitations. The photon energy of each spectrum is tuned at the $1s \rightarrow \sigma^*$ resonance maximum of the respective absorption edge.

異なる。Si K-吸収端励起(a)ではSiを含むフラグメントイオンが多いが、C K-吸収端励起(b)およびO K-吸収端励起(c)では脱離イオンのほとんどが CH_3^+ である。高分解能測定の結果、 OCH_3^+ や O^+ は全く認められず、この結果CおよびO K-吸収端励起ではC-O結合が選択的に切断されるが、Si-O結合等、他の結合部は切断されないことが明らかとなった。一般に凝縮系では、分子内部から発生する二次電子による非局所的な脱離も起こると考えられるが(後述)、ここでは吸着層の厚さが300層と十分厚いにもかかわらず明瞭な元素選択性が現れている。同様な例は、 SiCl_4 [21, 22], PCl_3 [22, 23], S_2Cl_2 [22, 23]などの凝縮系でも観測された。

6. 結合サイト選択的反応

次にFig. 2のCのケースである同一元素の内殻軌道から局在した反結合性軌道への共鳴励起により起こる結合切断について考える。 H_2O [24], CH_4 , NH_3 [25], ベンゼン [12, 26] といった簡単な吸着分子でX-H (X=C, N, O) 反結合性軌道への内殻励起により H^+ 脱離収量が増加することが見出されている。ここでは励起原子サイトと結合切断サイトの関係を調べる目的で、C, N, O原子を一つずつ持つ分子であるホルムアミド(HCONH_2)を用い、その凝集層についてC 1s, N 1s, O 1s励起準位におけるイオン脱離を測定した^{27,28)}。

Figure 6(a)にC-K吸収端におけるXANES(光吸収スペクトル)を示す。低エネルギー側に観測されるピークは $10a'' \cdot \pi_{\text{C}=\text{O}}^*$ と $11a' \cdot \sigma_{\text{C-H/N-H}}^*$ 非占有軌道への遷移と帰属される²⁹⁾。C-K-及びN-K-吸収端において HCONH_2 では

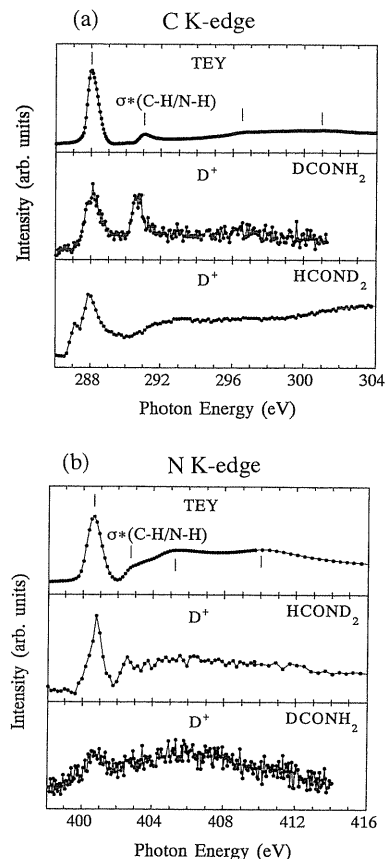


Figure 6. (a) Total electron yields and D^+ ion yields from condensed deuterated formamides of DCONH_2 and HCOND_2 , at grazing incidence angle to the surface as a function of photon energy near the C K-edge.

(b) Total electron yields and D^+ ion yields from condensed deuterated formamides of DCONH_2 and HCOND_2 , at grazing incidence angle to the surface as a function of photon energy near the N K-edge.

$\sigma_{\text{C-H/N-H}}^*$ 励起で H^+ 脱離収量が大きく増加した²⁷⁾。そこで水素原子と結合しているどの結合が切れたのかが分かるように重水素置換体(DCONH_2 , HCOND_2 , DCOND_2)を用いた²⁸⁾。Figure 6(a)にC-K-吸収端の D^+ 脱離収量曲線を示す。 DCONH_2 では $\text{C } 1s \rightarrow \sigma_{\text{C-D/N-H}}^*$ で D^+ 収量が増加する。ところが HCOND_2 では $\sigma_{\text{C-H/N-D}}^*$ で D^+ 収量は増加しない。このことから $\text{C } 1s \rightarrow \sigma_{\text{C-H/N-H}}^*$ 励起によりホルミル基($\text{H}-\text{C}=\text{O}-$)のC-H結合が選択的に切断されることが明らかとなった。これは共鳴オーージェ過程後の $v^{-2} \cdot \sigma_{\text{C-H/N-H}}^*$ 状態(v^{-2} は2個の価電子ホールを示す)における σ^* 軌道がC-H結合軸上に強い反結合性を持つためである。同様の実験をN 1s領域についても行った(Fig. 6(b))。 HCOND_2 は $\text{N } 1s \rightarrow \sigma_{\text{C-H/N-D}}^*$ においても D^+ 収量増加を示した。そして DCONH_2 では $\text{N } 1s \rightarrow \sigma_{\text{C-D/N-H}}^*$ で D^+ 収量は増加しない。

以上のことは内殻励起された原子近傍の結合切断は共鳴励起でよりいっそう促進されることを示している。また同位体標識した試料を用いC 1s励起とN 1s励起を比較す

ることにより $\sigma_{\text{C-H/N-H}}^*$ の反結合性は C-H 結合の方が N-H 結合より大きいことなどが明らかとなった。

7. 偏光励起による分子の選択的解離と脱離

偏光を利用した放射光励起による化学反応研究は気相ではかなり進められているが凝縮系では皆無といってよい。3章でも述べたとおり、直線偏光を利用すると、光化学反応における一次過程と二次過程の寄与を見積ることができると期待される。ここでは新しく製作した回転型 TOF-MS 装置¹²⁾を用いて最近得られたギ酸 (HCOOH) 凝集層の例を紹介する。

Figure 7(a) に各偏光角で測定された C K-吸収端の XANES を示す。また Fig. 7(b) には同一条件で測定された全 (H^+) 脱離イオン収量曲線を示す。イオン収量を XANES (光吸収断面積) で割ることにより相対脱離確率を求めた (Fig. 8)。292.5 eV のピークは分子面内遷移 $\text{C } 1s \sigma \rightarrow \sigma_{\text{C-H}}^*$ である³⁰⁾。C 1s 内殻軌道は球対称形であり、 $\sigma_{\text{C-H}}^*$ 軌道の波動関数は C-H 結合軸上に反結合性の分布をもつ³¹⁾。従って $\sigma_{\text{C-H}}^*$ 励起では近似的に光入射角と垂直方向 (光電気ベクトル) に C-H 結合軸をもつ分子が ($\cos^2 \phi$ 分布をもって) 励起される。Figure 9 に示すように H^+ 脱離確率は偏光角度に顕著に依存した。斜入射で $\sigma_{\text{C-H}}^*$ のピーク面積が顕著に増加したことから、表面平行方向に比べ垂直方向に C-H 結合軸を持つ分子からの解離イオン脱離確率の方が高いことが明らかとなった。Figure 9 において偏光角度に依存する成分は光励起による直接解離に起因する。直入射条件で生じたイオンが全て二次電子励起によるものと仮定すると、一次過程と二次過程の寄与は約

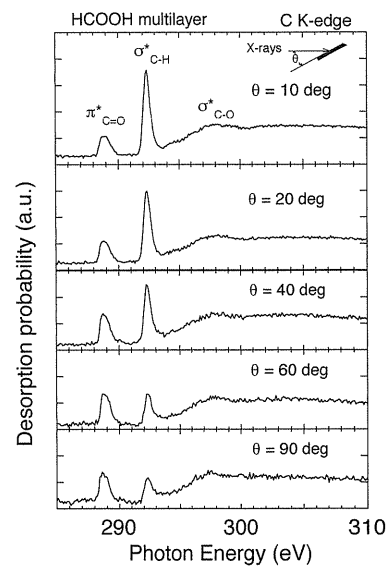


Figure 8. Relative desorption probabilities (TIY/TEY) spectra of condensed formic acid near the C K-edge with various incidence angles of soft X-rays.

2 : 1 と見積られる。

直線偏光を利用することにより、凝集表面の軟 X 線光化学反応の機構に関して詳細な知見が得られることが確認された。同様の実験はベンゼン固体などその他いくつかの系についても行われ、多くの新現象が見出されている¹²⁾。

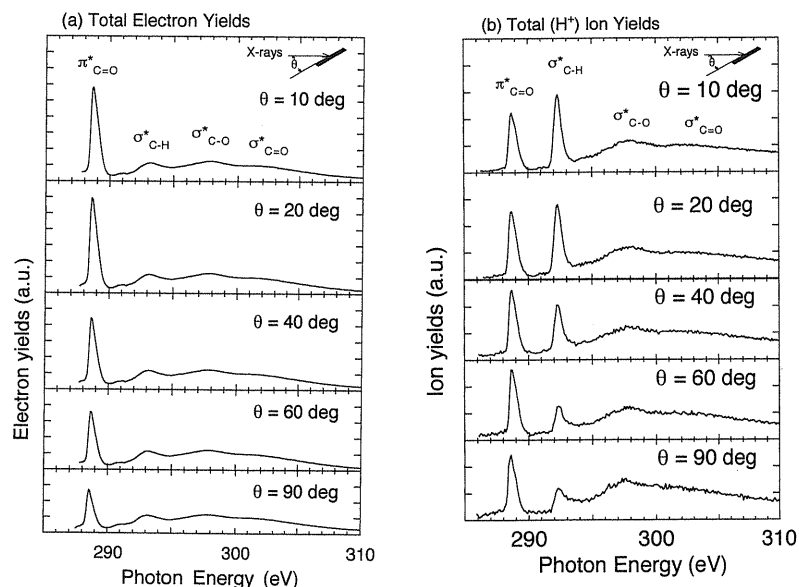


Figure 7. (a) Total electron yields (TEY) spectra of condensed formic acid near the C K-edge with various incidence angles of soft X-rays.

(b) Total (H^+) ion yield (TIY) spectra from condensed formic acid near the C K-edge with various incidence angles of soft X-rays.

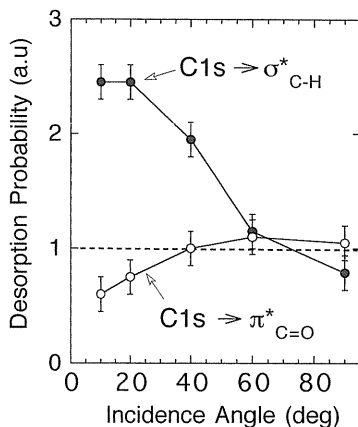


Figure 9. Relative desorption probabilities (TIY/TEY) for σ^* (C-H) and π^* (C=O) as a function of the incidence angle of soft X-rays in condensed formic acid.

8. 吸着系における一次効果, 二次効果

8.1 $\text{Si}(\text{CH}_3)_3\text{F}$ の場合

3章で述べたように凝集系では光電子やオージェ電子(二次電子)などにより誘起される反応が混在する可能性がある。Jaeger と Stöhr³²⁾は Ni(110)表面上のアンモニア吸着系からの解離イオン脱離でこの効果(X-ray induced Electron Stimulated Desorption: XESD)を発見した。反応機構を明らかにするためには吸着分子の厚みを正確に決定した上で軟X線光化学反応の解析を行い, 一次過程と二次過程の効果を調べる必要がある。現在までこの効果が系統的に研究されたのは $\text{H}_2\text{O}/\text{Ru}(001)$ ²⁴⁾, $\text{NH}_3/\text{Ni}(110)$ ³²⁾ といった極めて簡単な分子に限られている。本稿では種々の層数の $\text{Si}(\text{CH}_3)_3\text{F}$ 分子の吸着試料を作成し, 放射光による Si 内殻励起で引き起こされる解離イオン種を測定した実験³³⁾を紹介する。この系では Si-C 結合と Si-F 結合に由来する共鳴励起に起因した分解パターンの変化が期待できる³⁴⁾。

Figure 10に Cu(111)基板上に種々の吸着層数をもつ試料からの Si K-吸収端励起における脱離イオンの質量分布を示す。単分子吸着では CH_3^+ , F^+ など小さいイオンのみが脱離するのに対し, 吸着層数の増加に伴い SiX_3^+ ($\text{X} = \text{CH}_3, \text{F}$) など大きなイオンが顕著に脱離する。即ち分解パターンは吸着層が厚くなると大きく変化する。この変化は基板による脱離イオンの電荷中性化による効果と凝集による2次過程の効果が混在したことによる。重いイオンは表面における滞在時間が長い基板による電荷中性化を顕著に受ける。そのため単分子層では大きなイオンの収量は小さくなる。**Figure 11(a)**に単分子吸着層における Si K-吸収端での XANES 及び脱離収量曲線を示す。 F^+ 収量は $\sigma_{\text{Si-F}}^*$ 励起で増加し, $\sigma_{\text{Si-C}}^*/\text{Ryd.}$ や他の励起ではほとんど生じない。これは $(v-4 \cdot \sigma_{\text{Si-F}}^*)$ 状態における $\sigma_{\text{Si-F}}^*$ 軌道が Si-F 結合に強い反結合性をもつ³⁴⁾ため Si-F 結合が選択的に切断されたことを示す。そして $\sigma_{\text{Si-F}}^*$ 励起以外は

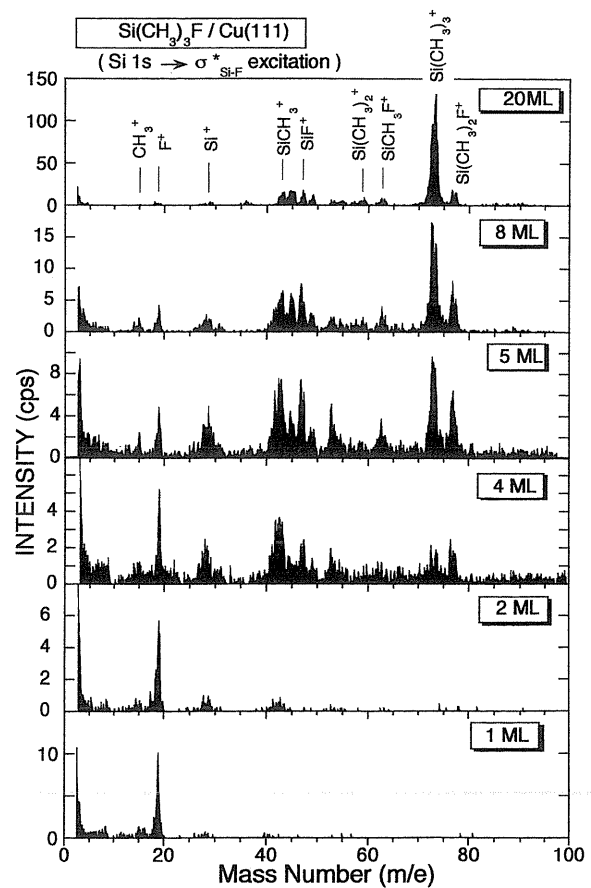


Figure 10. Mass spectra of desorbed ions from $\text{Si}(\text{CH}_3)_3\text{F}/\text{Cu}(111)$ with various coverages in the Si K-edge. The layer thicknesses (dose) are (a) ~ 1 ML (0.01 Torr, 5 sec), (b) ~ 3 ML (0.01 Torr, 10 sec), (c) ~ 15 ML (0.01 Torr, 15 sec). The X-ray excitation energy was tuned at 1842.1 eV corresponding to the Si 1s $\rightarrow \sigma^*$ (Si-F) resonance.

基板による電荷中性化により脱離しないことを示す。次に **Fig. 11(b)**に多分子層(18層)の結果を示す。厚い吸着層では, 殆どのイオン種において脱離収量曲線は XANES と相似形となった。この結果は厚い層では周囲分子による二次過程が圧倒的になり, 光励起によるサイト選択反応が埋れて相対的に小さくなることを示している。また **Fig. 12**に脱離収量の吸着層数依存性を示す。 F^+ と CH_3^+ の収量は分子層数に依存しないが, SiX_3^+ 収量は吸着量とともに増加する。 F^+ や CH_3^+ は一次過程による直接解離により生じ, SiX_3^+ は二分子以上が関与した二次過程によることを示す。即ち吸着層数依存性測定により凝集系では二種類の分解反応が関与することが明らかとなった。

結論として, 結合サイト選択性は薄い吸着層で最も顕著に現れる。吸着分子が凝集すると二次過程の寄与が大きくなり選択性が失われる傾向にある。ただし大きな選択光分解反応が起こる例は, SiCl_4 [21, 22, 35, 36], PCl_3 [23], CCl_4 [36], C_6D_6 [12, 26], DCOOD [30], DCOOCH_3 [37],

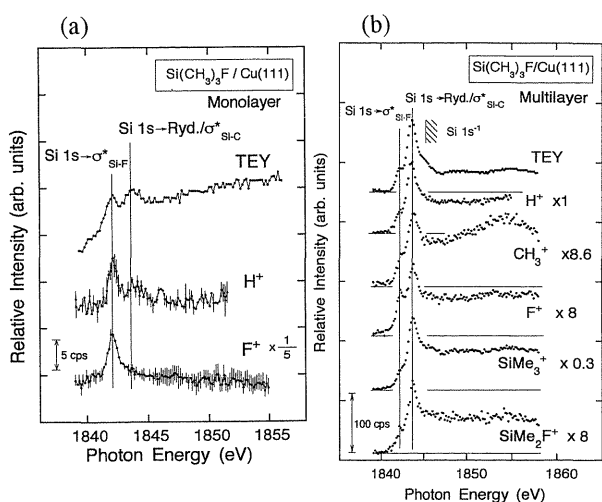


Figure 11. (a) A comparison between the photon-energy dependence of the total electron yields (XANES) and the desorption-ion yields from a monolayer $\text{Si}(\text{CH}_3)_3\text{F}/\text{Cu}(111)$ in the Si 1s absorption edge. The spectral intensities were multiplied by factors indicated at the right side of the spectra.

(b) A comparison between the photon-stimulated ion-desorption yields and the total electron yields (XANES) obtained from a multilayer $\text{Si}(\text{CH}_3)_3\text{F}/\text{Cu}(111)$ at the Si K-edge. The thickness corresponds to ~ 18 ML. The intensities were multiplied by factors indicated at the right side of the spectra to normalize the all intensities to that in the Rydberg resonance at 1843.5 eV.

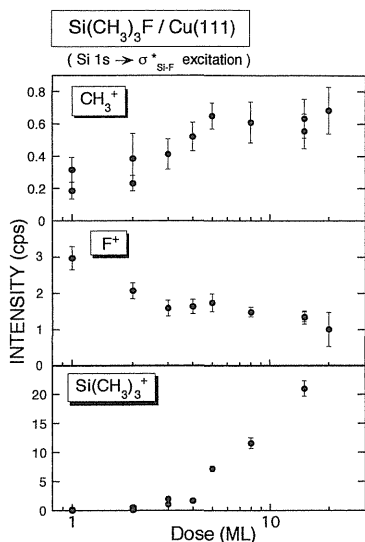


Figure 12. Coverage dependence of fragment-ion yields desorbed from $\text{Si}(\text{CH}_3)_3\text{F}/\text{Cu}(111)$ in the Si $1s \rightarrow \sigma^*$ (Si-F) resonance.

$(\text{CH}_3)_2$ [38], $\text{Si}(\text{CH}_3)_2\text{Cl}_2$ [39]などの凝縮固体においても観測されている。サイト選択性は分子の性質(非占有軌道の反結合性やオージェ過程後のホール局在性)に左右されるが、一般的に末端の原子団が切断される場合高い選択性が現れ易い。

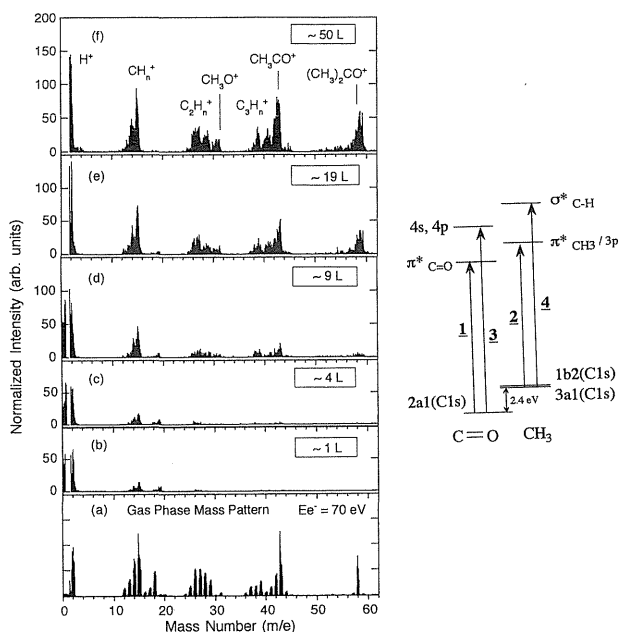


Figure 13. (Light) The energy level diagram showing the origin of the various core-excitations in acetone. (Left) (a) Cracking pattern of acetone in the gas phase by electron impact at 70 eV. Mass spectra of desorbed ions from adsorbed acetone with dose of (b) 1 L, (c) 4 L, (d) 9 L, (e) 19 L, (f) 50 L. The photon energy was tuned to ~ 293.5 eV that corresponds to the C $1s \rightarrow \sigma^*$ (C-H) shape resonance.

8.2 アセトンの場合

アセトン ($(\text{CH}_3)_2\text{C}=\text{O}$) は光励起エネルギーを変えることにより、カルボニル基炭素 ($>\text{C}=\text{O}$) とメチル基炭素 ($-\text{CH}_3$) の $1s$ 軌道を区別して内殻励起することができる⁴⁰⁾ (Fig. 13右)。気相においてこれら二種類の炭素を区別して励起することにより顕著なサイト選択光分解が見出された²⁾。(これほど顕著な選択反応が起こるかどうかは今なお論争中である⁴¹⁾。)凝集系では基板や周囲分子との相互作用により励起緩和が異なるだけでなく二次過程の寄与があるため、このような選択性がなお生じるかどうかは興味深い課題である。Si(100)基板上に種々の厚みをもつアセトン吸着層を作成し内殻励起で引き起こされる解離イオン種を測定した⁴²⁾。

Figure 13にC K-吸収端励起におけるいくつかの吸着層数をもつ試料からの脱離イオンの質量分布を示す。薄い吸着層では小さな断片のみが生じるのに対し吸着層数の増加に伴い大きいイオン(親イオンまでも)が顕著に脱離する。この点は $\text{Si}(\text{CH}_3)_3\text{F}$ 系と類似性があり、吸着層数により分解パターンが大きく変化する現象は普遍的である。Figure 14(a)に低吸着量(1 L)におけるXANESと脱離イオン収量曲線を示す。これは気相における結果^{2,41)}とはかなり異なり、凝集相互作用が大きく関与することを示す。特に CH_n^+ ($n=0-3$) がピーク“2”の励起($\text{C}1s(\text{CH}_3) \rightarrow \pi_{\text{CH}_3}^*/3p$ Ryd.)⁴⁰⁾において顕著に脱離する。これはこの内殻励起によりC-C結合が顕著に切断されることを示す。

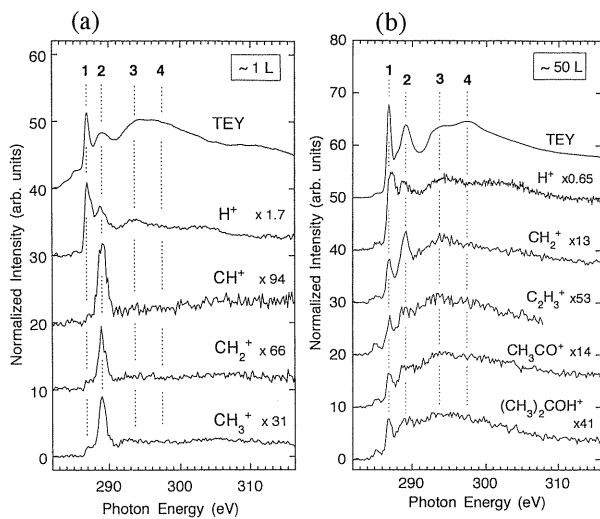


Figure 14. (a) H^+ , CH^+ , CH_2^+ and CH_3^+ ion-yield spectra along with the TEY spectrum obtained from the surface exposed to approximately 1 L dose of acetone in the C K-edge NEXAFS region. Intensities of the ion-yields were multiplied by factors indicated at the right of the spectra.

(b) H^+ , CH_2^+ , $C_2H_3^+$, CH_3CO^+ , and $(CH_3)_2COH^+$ ion-yield spectra along with the TEY spectrum obtained from the surface which was exposed to approximately 50 L dose of acetone in the C K-edge. Shown are the intensities multiplied by factors which are indicated at the right of the spectra.

内殻イオン化後、オーシェ過程を経てメチル基に局在した価電子正孔が複数生じたためである。また Fig. 14(b) に多層分子吸着 (50 L) におけるイオン脱離収量曲線を示す。全てのイオン種において脱離収量曲線は XANES と相似形となった。凝集により二次過程の寄与が増加し、サイト選択性が小さくなる。

このような凝集効果は前節で述べた $Si(CH_3)_3F$ 吸着系のみならず $Cl\ 1s$ 励起による $CCl_4/Si(100)$, $Cu(100)$ からのイオン脱離¹⁸⁾ においても同様の挙動が観測された。おそらく分子の性質によらず起こる現象と結論できる。

8.3 吸着分子励起 vs. 基板励起

基板を励起することにより生じる二次電子により吸着種が電子励起される可能性があり、これも光分解におけるサイト選択性を失わせる。吸着分子励起の寄与 (一次過程) に対する基板励起による寄与 (二次過程) を見積る目的で、 $Si(100)$ 基板上にジメチルジスルフィド ($(CH_3)_2S_2$) を吸着した試料についてイオン脱離実験を行った。この系では、励起エネルギーを $S\ 1s$ 内殻準位に合わせることでより吸着分子が励起され、一方、エネルギーを $Si\ 1s$ 準位に合わせることでより基板原子を励起できる。 CH_3SSCH_3 は凝縮層において $S-S$ 結合に由来した σ_{S-S}^* 共鳴励起⁴³⁾ により S^+ 脱離収量が増加し、 $S-C$ 結合に由来した σ_{S-C}^* 励起⁴³⁾ では CH_3^+ 収量が増加するという結合選択性が見出されている³⁸⁾。

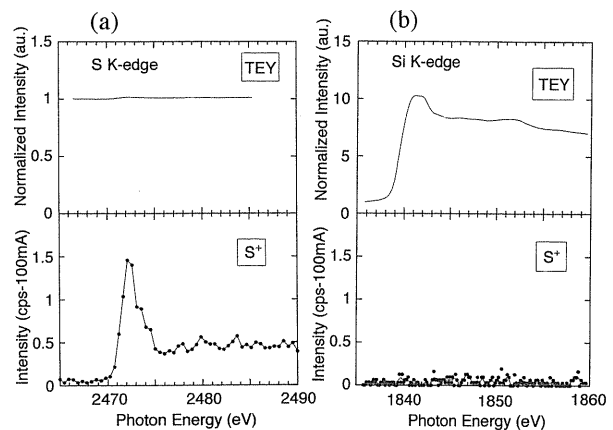


Figure 15. (a) Photon-energy dependence of S^+ desorption yields and TEY in the adsorbate excitation (S K-edge).

(b) Photon-energy dependence of S^+ desorption yields and TEY in the substrate excitation (Si K-edge).

単分子吸着層では $S\ 1s$ 励起により主に解離 S^+ イオンが脱離する。Figure 15(a) に S K-吸収端 XANES 及び S^+ 収量曲線を示す。 S^+ 脱離収量は $S\ 1s \rightarrow \sigma_{S-S}^*$ 励起で大きく増加する。また Fig. 15(b) に Si K-吸収端の XANES 及び S^+ 収量曲線を示す。Si K-吸収端で基板から発生する多数の二次電子により電子衝突励起される表面分子数の方が S K-吸収端で直接的に光励起される表面分子の数より数百倍以上多い。にもかかわらず S K-吸収端でのみ分解イオン (S^+) が観測される。それぞれの吸収端における信号増加から相対脱離確率 (ϕ) (即ち、光吸収量に対する脱離収量の比) を見積った。吸着分子励起では ϕ_{ads} ($=\Delta PSD_{ads}/\Delta TEY_{ads}$) は約 2×10^3 であり、基板励起の ϕ_{sub} ($=\Delta PSD_{sub}/\Delta TEY_{sub}$) 値 (0.01) に比べ、単純計算で 2×10^5 倍大きい。最表面層からと基板深部からとで二次電子生成効率が異なるのでこの値は大きな誤差を含んでいるが、基板励起 (二次過程) に比較して、表面分子の直接励起 (一次過程) の方がはるかに効率がよく、元素選択的光分解が起こることが確認された。

9. おわりに

以上、固体表面における軟 X 線光化学に関して、实例を交えながら解説した。ただし本稿に取りあげた例は、軟 X 線を照射することにより脱離したイオン種の話が中心であり、これらは軟 X 線光化学のごく一部である。イオン脱離機構の研究として脱離イオン同士のコインシデンス測定^{13,15,37)} が行われている他、近年間瀬らにより脱離イオンとオーシェ電子のコインシデンス法を利用した研究^{6,10,11)} が勢力的に行われている。また中性粒子の脱離が重要であるのはもちろんであるが、軟 X 線照射効果の全貌を理解する上で最も基本的な問題としては、反応後に残った生成物の分析がある。照射によって壊れやすい生体分子などの有機分子に関しては放射線生物学の分野で種々の

分光分析を用いたデータが出始めている⁴⁴⁾。また固体表面や固体そのものの照射効果に関する研究もFT-IR法^{45,46)}やX線回折法⁴⁷⁾などを駆使することにより行われ始めているが、研究例はまだ少なく今後の課題といえる。

謝辞

本報告は高エネルギー加速器研究機構物質構造科学研究所放射光研究施設 (PF) のBL-11A, 13C, 16B, 27Aにおけるいくつかの共同利用実験の結果をまとめたものであり、小林克己、伊藤健二、北島義典、繁政英治 (現: 分子研)、宇佐美徳子、佐野睦 (現: SPring8) の諸氏およびお世話になったPFスタッフの方々に感謝致します。またBL-13Cの実験では物質工学工業技術研究所の島田広道、^{*}松林信行、今村元泰の諸氏に感謝いたします。またBL-27Aの実験では原研スタッフの方々にお世話になりました。また共同研究者の関口広美氏 (電総研) に感謝致します。

参考文献

- 1) 上野信雄, 田中健一郎: 放射光 **9**, 29 (1996).
- 2) W. Eberhardt, T. K. Sham, R. Carr, S. Krummacher, M. Strongin, S. L. Weng and D. Wesner: Phys. Rev. Lett. **50**, 1038 (1983).
- 3) M. L. Knotek: Nature **291**, 452 (1981).
- 4) M. L. Knotek: Physics Today **37**, 24 (1984).
- 5) T. E. Madey: Science **234**, 316 (1986).
- 6) S. Nagaoka, K. Mase, M. Nagasono, S. Tanaka, T. Urisu, J. Ohshita and U. Nagashima: Chem. Phys. **249**, 15 (1999).
- 7) H. Ikeura-Sekiguchi, T. Sekiguchi and K. Tanaka: Phys. Rev. **B53**, 12655 (1996).
- 8) M. C. K. Tinone, K. Tanaka, J. Maruyama, N. Ueno, M. Imamura and N. Matsubayashi: J. Chem. Phys. **100**, 5988 (1994).
- 9) 田中健一郎, 関谷徹司: J. Mass Spectrom. Soc. Jpn. **44**, 123ma (1996).
- 10) 間瀬一彦, 永園 充, 田中慎一郎, 長岡伸一: 放射光 **10**, 375 (1997).
- 11) 関谷徹司, 田中健一郎: Radioisotopes **47**, 572 (1998).
- 12) T. Sekiguchi, H. Ikeura-Sekiguchi, M. Imamura, N. Matsubayashi, H. Shimada and Y. Baba: Appl. Surf. Sci. (2000) in press.
- 13) T. Sekiguchi, H. Ikeura-Sekiguchi, K. Tanaka, K. Obi, N. Ueno and K. Honma: J. Chem. Phys. **102**, 1422 (1995).
- 14) T. Sekiguchi, H. Ikeura-Sekiguchi, K. Tanaka and K. Obi: J. Elect. Spect. Relat. Phenom. **80**, 65 (1996).
- 15) T. Sekiguchi, H. Ikeura-Sekiguchi and K. Tanaka: Surf. Sci. **390**, 199 (1997).
- 16) H. Ikeura-Sekiguchi, T. Sekiguchi and K. Tanaka: J. Elect. Spect. Relat. Phenom. **80**, 121 (1996).
- 17) H. Ikeura-Sekiguchi and T. Sekiguchi: Surf. Sci. **390**, 214 (1997).
- 18) Y. Baba and T. Sekiguchi: Surf. Sci. **433-435**, 843 (1999).
- 19) R. A. Rosenberg, P. J. Love, P. R. LaRoe, V. Rehn and C. C. Parks: Phys. Rev. **B31**, 2634 (1985).
- 20) Y. Baba and T. Sekiguchi: J. Vac. Sci. Technol., A. (2000) in press.
- 21) Y. Baba, K. Yoshii and T. A. Sasaki: Surf. Sci. **341**, 190 (1995).
- 22) Y. Baba, K. Yoshii, H. Yamamoto, T. A. Sasaki and W. Wurth: in Proc. Inter. Symp. Mater. Chem. Nucl. Environ., Tsukuba, Japan, p. 391 (1996).
- 23) Y. Baba, K. Yoshii, H. Yamamoto, T. A. Sasaki and W. Wurth: Surf. Sci. **377-379**, 699 (1997).
- 24) D. Coulman, A. Puschmann, U. Höfer, H.-P. Steinrück, W. Wurth, P. Feulner and D. Menzel: J. Chem. Phys. **93**, 58 (1990).
- 25) R. Scheuerer, P. Feulner, P. Wiethoff, W. Wurth and D. Menzel: J. Elect. Spect. Relat. Phenom. **75**, 161 (1995).
- 26) D. Menzel, G. Røcker, H.-P. Steinrück, D. Coulman, P. A. Heimann, W. Huber, P. Zebisch and D. R. Lloyd: J. Chem. Phys. **96**, 1724 (1992).
- 27) H. Ikeura-Sekiguchi, T. Sekiguchi, Y. Kitajima and Y. Baba: Appl. Surf. Sci. (2000) in press.
- 28) H. Ikeura-Sekiguchi, T. Sekiguchi, M. Imamura, N. Matsubayashi, H. Shimada and Y. Baba: Surf. Sci. (2000) in press.
- 29) I. Ishii and A. P. Hitchcock: J. Chem. Phys. **87**, 830 (1987).
- 30) H. Ikeura-Sekiguchi, T. Sekiguchi and K. Tanaka: J. Phys. IV, **7**, c2-499 (1997).
- 31) (a) D. A. Outka, J. Stöhr, R. J. Madix, H. H. Rotermund, B. Hermseier and J. Solomon: Surf. Sci. **185**, 53 (1987).
(b) M. J. S. Dewar and W. Thiel: J. Am. Chem. Soc. **99**, 4899 (1977).
- 32) R. Jaeger and J. Stöhr: Surf. Sci. **134**, 547 (1983).
- 33) T. Sekiguchi and Y. Baba: Surf. Sci. **433-435**, 849 (1999).
- 34) J. D. Bozek, K. H. Tan, G. M. Bancroft and K. J. Fungus: Chem. Phys. **158**, 171 (1991).
- 35) Y. Baba, K. Yoshii and T. A. Sasaki: Surf. Sci. **357-358**, 302 (1996).
- 36) Y. Baba, K. Yoshii and T. A. Sasaki: Surf. Sci. **376**, 330 (1997).
- 37) T. Sekiguchi, H. Ikeura-Sekiguchi, K. Obi and K. Tanaka: J. Phys. IV, **7**, C2-505 (1997).
- 38) Y. Baba, K. Yoshii and T. A. Sasaki: J. Chem. Phys. **105**, 8858 (1996).
- 39) J. M. Chen, K. T. Lu, R. G. Liu, J. W. Lay and Y. C. Liu: J. Chem. Phys. **106**, 9105 (1997).
- 40) A. P. Hitchcock and C. E. Brion: J. Elect. Spect. Relat. Phenom. **19**, 231 (1980).
- 41) I. H. Suzuki and N. Saito: Atomic Collision Research in Japan, No. 25, 80 (1999).
- 42) T. Sekiguchi, H. Ikeura-Sekiguchi and Y. Baba: Surf. Sci. (2000) in press.
- 43) A. P. Hitchcock, S. Bodeur and M. Tronc: Physica B **158**, 257 (1989).
- 44) 横谷明徳: 放射光 **10**, 392 (1997).
- 45) 平野真也, 野田英之, 吉越章隆, 宇理須恒雄: 表面科学 **20**, 875 (1999).
- 46) S. Sambasivan, P. A. Hintz, S. L. Anderson and D. M. Hanson: Nucl. Inst. Meth. Phys. Res. **A347**, 462 (1994).
- 47) F. Sato, N. Saito, J. Kusano, K. Takizawa, S. Kawado, T. Kato, H. Sugiyama, Y. Kagoshima and M. Ando: J. Electrochem. Soc. **145**, 3063 (1998).