

氏名 廣 瀬 サユミ

学位（専攻分野） 博士（理学）

学位記番号 総研大甲第80号

学位授与の日付 平成6年3月24日

学位授与の要件 数物科学研究科 構造分子科学専攻

学位規則第4条第1項該当

学位論文題目 Photon-Stimulated Desorption of Excited-state
Alkali Atoms from Alkali Halides Irradiated with
Synchrotron Radiation

論文審査委員 主査教授 宇理須 恆 雄
教授 薬師 久 彌
助教授 鎌 田 雅 夫
助教授 松 本 吉 泰
助教授 谷 村 克 己（名古屋大学）

論文内容の要旨

1. はじめに

物質にイオンビーム、電子線、光等を照射すると、表面から構成原子やイオンの脱離が生じる。この脱離現象に関わる過程は複雑であり、アルカリハライドの様な簡単な物質においても、脱離機構はいまだによく分かっていない。例えば、基底原子の脱離モデルでは、電子励起にともない自己束縛励起子(STE)やF-H中心対が生成され、ハロゲン原子の放出を導く。その後、試料表面がアルカリ過剰になり、その過剰なアルカリ原子が熱エネルギーをもらって蒸発する。ところが、最近Tolkらは電子線や光照射によるアルカリハライドからの励起アルカリ原子の脱離を観測した。これは、アルカリ原子の脱離が熱エネルギーによると考える、従来のモデルでは説明できない。また、ハロゲン原子の脱離についても、既存のモデルの再検討を要する角度依存性の実験結果が、Szymonskiらによって報告されている。

そこで本研究では、励起アルカリ原子の脱離機構を明らかにすることを目的とした。論文では、まず、アルカリハライド結晶表面からの構成原子の脱離についての従来の研究を概観し、ついで、本研究で行った、シンクロトロン放射光(SR光)を用いた励起アルカリ原子の脱離についての、実験方法と結果を報告する。最後に、本研究の結果の考察を通じて、励起アルカリ原子の脱離の新しいモデルを提唱する。

2. 実験方法

実験は、分子科学研究所極端紫外光実験施設の750MeV電子蓄積リングからのSR光を用いて行った。試料としては、Na及びKハライドの単結晶を真空中でへき開したものをを用いた。アルカリハライド結晶表面からの励起アルカリ原子の脱離は、発光分光法により検出し、光脱離の物質依存性、照射光強度依存性、温度依存性、励起光エネルギー依存性などを測定した。また、単バンチ運転を利用して、単一光子計数法により、光脱離の時間応答性をナノ秒領域で測定した。さらに、比較のために、基底アルカリ原子やハロゲン原子の脱離を質量分析法で測定した。

3. 実験結果

主な実験結果は次のとおりである。

(1)物質依存性：SR光照射したアルカリハライドからの励起アルカリ原子と基底アルカリ原子の脱離効率は、物質依存性を示しており、しかも両者で逆の傾向にあることが分かった。この結果は、基底及び励起アルカリ原子の脱離機構が違っていることを示している。また、励起アルカリ原子の脱離効率の物質依存性は、格子欠陥の生成効率や励起子の緩和と良く対応していることから、励起アルカリ原子の脱離は表面層での電子励起に伴う格子の不安定性に関係していると思われる。

(2)照射光強度依存性：励起アルカリ原子の脱離は、照射光強度に対して直線的ではなく高強度では頭打ちになる。これは、表面層における格子欠陥の生成・消滅が密接に関与していることを示している。

(3)温度依存性：基底アルカリ原子は温度と共に脱離効率が增加するのに対し、励起アル

カリ原子の脱離効率は室温近くにピークを示すことが明らかになった。したがって、基底及び励起アルカリ原子の脱離は、それぞれ異なった欠陥の熱的不安定性によると思われる。(4)照射光エネルギー依存性：励起光エネルギーを変えて、内殻準位や価電子帯を励起した結果、両方の場合とも励起アルカリ原子の脱離が確かめられた。この結果から、励起アルカリ原子の脱離は、内殻準位を励起した際に起こるオージェ過程に特有の現象ではないことが分かった。

(5)時間応答性：SR光照射したアルカリハライドからの励起アルカリ原子の脱離の時間応答性は、ナノ秒領域の速い成分と 178ns-3msの間にある遅い成分とから成っていることが分かった。このことは、励起アルカリ原子の脱離には少なくとも2通りの機構があることを示している。さらに、速い成分と遅い成分の積分比の物質依存性は、励起子の緩和の物質依存性と対応していることが分かった。

4. 考察

以上の結果を、基底原子やイオンについて提唱されている既存の各種脱離モデルに基づき比較及び検討を行ったところ、オージェ過程に基づくKnotek-Feibelmanモデルや吸着原子の直接励起に基づくMenzel-Gomer-Redheadモデルは、いずれも励起アルカリ原子の光脱離を説明する上で十分ではないことが分かった。そこで、本論文では以下のような新しいモデルを提唱した。すねわち、励起アルカリ原子の速い脱離機構は、光照射後すぐにオフセンター型STEのような前駆状態が表面にでき、そこから数ナノ秒以内で励起アルカリ原子の脱離が起こると考えられる。一方、遅い脱離機構は、電子的励起状態が緩和した後に生成された格子欠陥が熱的に拡散することによって生じると考えられる。遅い脱離の時間スケールは、基底アルカリ原子の脱離の時間スケール(ミリ秒からマイクロ秒の範囲)と同じではあるが、物質依存性や温度依存性に極端な違いがみられるので、励起原子と基底原子の脱離に關与する格子欠陥が異なっていると考えられる。

5. まとめ

アルカリハライドからの励起アルカリ原子の脱離機構を調べる目的で、SR光を用いて光脱離の物質依存性、照射光強度依存性、温度依存性、励起光エネルギー依存性を調べた。それらの結果は、基底原子やイオンについての既存の脱離機構では説明できず、新しい脱離機構が必要であることが明らかになった。また、時間応答性の結果から、少なくとも2通りの脱離機構(ナノ秒領域の速い機構と178nsから3msの間にある遅い機構)が必要であることが示された。さらに本論文では、速い脱離は表面層の電子励起による格子の不安定性によるものであり、遅い脱離は表面欠陥の熱的不安定性による、とする新しいモデルを提唱した。

論文の審査結果の要旨

広瀬サユミの学位論文は、アルカリハライド結晶表面からの励起アルカリ原子の光脱離機構をシンクロトロン放射光を用いて、研究したものである。

従来、光脱離の研究は、イオンや基底状態の原子を測定するものがほとんどであったのに対して、本論文は、励起状態のアルカリ原子の光脱離を検出し、その脱離機構を究明した点に特徴がある。特に、ナトリウム塩とカリウム塩について系統的な研究を行ない、励起アルカリ原子の光脱離は、NaF、NaCl、KCl、KBr、KIにおいては観測出来るが、NaBrとNaIでは検出されないなどの明確な物質依存性が存在し、励起子の緩和機構や格子欠陥の生成機構などと良い対応関係があることを明らかにした。また、シンクロトロン放射光のパルス性を利用して励起アルカリ原子の光脱離の時間応答性を測定することに初めて成功し、ナノ秒の早い脱離機構とマイクロ秒からミリ秒の遅い脱離機構の2通りが考えられることを示した。さらに、光脱離の励起エネルギー依存性を測定し、励起アルカリ原子の光脱離は、内殻励起のみではなく、価電子励起でも生じることを明らかにした。また、温度依存性の測定を基底および励起アルカリ原子について測定し、両者が大きく異なっており、また熱刺激脱離とも対応しないことを明らかにした。これらは、励起アルカリ原子の脱離を説明するには、従来のMGRモデルやKFモデルでは充分ではなく、新しい機構が必要であることを示している。さらに、本論文では、新しい脱離機構として、表面層での電子励起に伴う格子不安定性や欠陥の熱的拡散が重要な役割を果たしているとの考えを提唱した。

以上、シンクロトロン放射光を用いた、実験的手法を駆使して、価電子励起および内殻励起による励起アルカリ原子の光脱離の実験結果を得ることに成功すると共に、それらを基にして、従来の脱離モデルとの比較検討を行ない、新しい脱離モデルを提唱した。それらの内容は、*J. Phys. Soc. Jpn*誌と*Phys. Rev. B*誌に論文として、各一報が掲載され、また続報二報が出版予定である。以上の事を総合的に判断して、本論文は学位授与の対象として、十分な学問的内容を含んだものであると判断する。