

氏 名 永 園 充

学位（専攻分野） 博士(理学)

学位記番号 総研大乙第45号

学位授与の日付 平成9年9月30日

学位授与の要件 学位規則第4条第2項該当

学位論文題目 Mechanisms of ion desorption induced by
electronic transitions from core level of
condensed molecules using electron ion
coincidence spectroscopy

論文審査委員 主 査 教 授 小杉 信博
教 授 宇理須 恆雄
助 教 授 見附 孝一郎
助 教 授 鈴木 俊法
教 授 正嶋 宏祐（名古屋大学）

論文内容の要旨

固体表面での内殻電子遷移は、電子やX線の放出、原子、分子そしてイオンの脱離、さらに、表面上での吸着した分子の解離や化学反応などが起きる。その研究は、分子科学、表面科学、放射光科学の境界領域において、活発に発展している研究分野である。特に、内殻電子遷移に由来するイオン脱離は、測定が容易であるために、その研究分野の中で数多くの研究が行われている。それでも脱離機構、競合する脱励起過程、脱離確率を左右する因子など詳しいことは、ほとんど明らかになっていない。

内殻電子遷移に直接由来するイオン脱離モデルとして、オージェ刺激イオン脱離(ASID)機構が提案されている。そのASID機構では、3段階によって説明される。最初に電子または光によって内殻電子遷移が起き($\sim 10^{-16}$ s)、次にオージェ過程($10^{-15} \sim 10^{-14}$ s)が、最後にイオン脱離が生じる($10^{-14} \sim 10^{-13}$ s)。

一方、内殻電子遷移に由来するイオン脱離の実験研究は、脱離イオンの励起波長依存性の測定により調べられ、イオン収量の閾値や特徴的なピークに基づいて脱離機構を推測している。しかしながら、このような手法では、内殻電子遷移に直接由来するイオン脱離と2次電子による間接的なイオン脱離とを識別するための解析が必要であり、またASID機構で重要な役割を果たすオージェ遷移に関する情報も得ることができないでいた。そこで彼は、イオン脱離機構を研究するための新たな測定手法の開発を行い、そしてこの測定手法を用いて、実際に凝縮した分子系の内殻電子遷移に直接由来するイオン脱離の詳細な解明を行った。

新たに開発した測定手法とは、エネルギー選別した電子と質量選別されたイオンの同時計測法(電子-イオン・コインシデンス分光法:EICO)である。この分光法によって得られるEICOスペクトルは、特定の運動エネルギーを持つ電子を放出する電子遷移過程に由来するイオン収量を質量選別して記録されている。すなわち、EICO測定は、オージェ終状態と選別したイオン収量について調べることができる(AEICO分光法)。ただし、この表面研究用EICO測定装置は、1985年にKnotekとRabalaisによって、1度報告されている。しかしながら、ASID機構の解明へ応用できるまでのレベルには達していなかった。この研究によって開発した表面研究用EICO測定装置は、電子とイオンの検出効率を高くするなどして、イオン脱離機構の詳細な解明が行える実用レベルのものである。このEICO測定装置を用いて、電子照射および放射光照射下での、凝縮した H_2O および NH_3 の内殻電子遷移によるイオン脱離のAEICO分光研究を進め、ASID機構の詳細な解明を行った。

電子照射による内殻電子遷移誘起イオン脱離現象を凝縮 H_2O に対して行った。その結果は、 H^+ の脱離がASID機構によって生じている直接的な証拠を初めて示し、さらにO-Hの非結合性分子軌道から2電子抜けるオージェ過程($KV_{NB}V_{NB}$)から生じるイオン脱離効率が、結合性分子軌道から1電子抜ける(KV_BV_{NB})または2電子抜ける(KV_BV_B)過程よりも、低いことを初めて示した。

放射光照射による内殻電子遷移誘起イオン脱離現象を凝縮 H_2O および NH_3 に対して行った。放射光を用いた場合、電子照射に比べて2次電子が非常に少なくなり、また単色した放射光を用いることにより、内殻電子をイオン化した場合と共鳴励起した場合について分けて行えるので、電子照射で得られる結果よりも、さらに詳細なASID機構の解明を行える。

内殻電子イオン化した時の、凝縮 H_2O からの H^+ 脱離について、オージェ電子-光イオン・コインシデンス (AEPICO)測定を行った。その結果は、イオン脱離効率が、 $KV_B V_B > KV_B V_{NB} > KV_{NB} V_{NB}$ になっていることを示した。さらに、ASID機構の一般性を確かめるために、凝縮 NH_3 と ND_3 に対して内殻電子イオン化に由来するイオン脱離過程について、実験を行った。これらの結果は、それぞれ H^+ と D^+ がASID機構によって脱離していることを示した。さらに、内殻電子をイオン化したときのASID機構の一般性のものとして、イオン脱離確率を決める因子が、(1)オージェ過程によって電子を放出する分子軌道の結合特性、(2)空孔間の有効クーロン反発力、(3)イオン脱離前の再中性化または再吸着、であることを示した。

内殻電子を非占有分子軌道へ共鳴励起によるAEPICO測定を、凝縮 H_2O について行った。その結果は、脱離する H^+ イオンが、スペクテター型共鳴ASID機構によって、脱離することを示した。さらにスペクテター型共鳴ASID機構の一般性を調べるために、凝縮 NH_3 に対して、共鳴AEPICO測定を行った。その結果は、 H^+ イオンがスペクテター型共鳴ASID機構によって、脱離することを示し、さらに、スペクテター型共鳴ASID機構の一般性のものとして、イオン脱離確率を決める因子が、(1)内殻電子の励起先の非占有分子軌道の結合特性、(2)励起電子の寿命であることを示した。

論文の審査結果の要旨

申請者の永園充氏は平成5年3月に横浜国大大学院の工学研究科前期博士課程終了後、分子科学研究所の技官として凝縮分子からの正イオン脱離を中心とした研究を4年間行ってきた。提出された博士論文は審査制度の確立した英文の学術雑誌に掲載された4編の原著論文の内容を含めて構成されている。

固体に放射光や電子線を照射した場合に内殻励起あるいは内殻イオン化を経て表面からイオンが脱離してくる現象は、定期的にそれに関する国際会議が開かれているほど広く興味を持たれている。メカニズムに関しては種々の説があり、はっきりとそれらを実験的に区別することは難しい。同氏は実験的にメカニズムを解明するために、世界的にもこれまで実用的な実験装置として成功していなかったエネルギー選別した電子と質量選別したイオンの同時計測装置を完成させ、本博士論文の研究に利用している。これによって脱離イオンに直接関わる電子状態を確定することができる。研究対象は電子状態を選別するためできるだけ単純な系とし、水分子とアンモニア分子を凝縮させた系を選び、脱離水素イオンに注目した。励起源として電子線を用いた場合、2次電子の寄与が大きくS/B比が悪く、これまで実験が困難であった理由を突き止めた。そして放射光を分光して得た軟X線を利用することの優位性を示した。

具体的な研究として、まず、内殻イオン化後にオージェ過程で二重イオン化状態に脱励起した際にどのオージェ終状態からイオンを放出しやすいか調べた。結合性軌道からの二重イオン化状態、結合性と非結合性から一つずつイオン化した状態、非結合性軌道からの二重イオン化状態の順で放出確率が減ることを実験的に初めて示すことに成功した。重水素化したアンモニア分子についても調べ、脱離速度が遅くなるなど、オージェ終状態からイオン脱離していることを支持する結果を得た。さらに内殻励起状態に励起電子が留まったまま、他の電子がオージェ過程に寄与するスペクテーター型共鳴オージェ過程を分離することに成功し、その終状態である一電子イオン化一電子励起状態からのイオン脱離が通常（非共鳴）のオージェ終状態からのイオン脱離よりも速いことも実験的に明らかにしている。

提出された論文の内容を慎重に審査した結果、永園氏はこれまで実験的に明らかでなかったオージェ刺激イオン脱離機構を独自の装置で初めて解明し、この分野の基礎研究として大きな貢献をしていると判断され、理学博士の学位論文として十分に値するものであると審査委員会全員が結論した。

また、学力結果においては、約4時間、口述試験を実施した。論文の説明及び質疑応答の中で博士論文に関する専門分野ならびに基礎的な知識に関する質問を行った。永園氏は、内殻励起・イオン化後の脱励起過程研究の背景をよく理解していると同時に、光電子分光・オージェ電子分光等の関連分野についての基礎知識も確かなものであり、博士の学位を取るのに十分な学力を有していると判断した。学位論文の英文から判断して、英語表現に関する能力も学位を取るのに十分であると判断された。

また、公開発表会による最終審査にも合格した。