

放射光による X 線分光 (4)

光 刺 激 脱 離 (PSD)

伊 佐 公 男

福井大学教育学部化学教室 〒910 福井市文京3丁目9の1

(1986年1月22日 受理)

Photon Stimulated Desorption (PSD)

Kimio ISA

Department of Chemistry, Faculty of Education, Fukui University
Bunkyo 3-9-1, Fukui-shi 910

(Received January 22, 1986)

In electron-and photon-stimulated desorption (ESD/PSD), beams of energetic electrons or photons incident on a surface containing terminal bulk atoms or an adsorbed monolayer of molecules or atoms will cause electronic excitations at the surface. In the present paper we review mechanisms of ESD/PSD, as well as examples of the benefits of electron- and photon-stimulated desorption to study molecules at surfaces. Moreover, ESD ion angular distribution (ESDIAD) and angular resolved PSD (ARPSD) are also surveyed for characterizing the geometry of surface molecules. A schematic bonding model of adsorbed H_2O molecules interacting with electronegative adsorbate (oxygen) and electropositive adsorbate (sodium) and the experimental results of ESDIAD are discussed. The ESD/PSD of polyatomic molecules are also included. The provable resulting explosion of ESD/PSD containing desorption of neutrals and negative ions is discussed.

1. はじめに

光を分子の吸着している表面に照射した時、表面に吸着している分子の一部や、表面を構成している原子の一部が脱離してくる現象を光刺激脱離 (photon stimulated desorption, PSD) という。最近この PSD の研究や、電子刺激脱離 (electron stimulated desorption, ESD) の研究が拡がりをみせ、ワークショップの報告 (Desorption Induced by Electronic Transition, DIET I と II, 1983 と 1985) が発表されている。この急速な発展の根底には、従来の表面分析機器の電子線や光と表面との相互作用の研究が必要になってきたこと、これには脱離種を調べる必要があること、さらに脱離してくるイオン・中性粒子・励起粒子への直接的興味を持たれる様になってきた事等が考えられる。さらに 1960 年代からのレーザー科学の急速な進歩による各種レーザーが開展された事、さらに 1970 年代からのシンクロトロン軌道放射光 (SOR) 施設の建設に伴うより状態の規定された強い光源が得られ、希望する単色光を PSD に使用可能にな

ってきたこと等の実験条件の向上が考えられる。その上、最近の材料科学の急速な発展にともない、この分野で PSD を用いた応用研究の可能性がでてきたことも考えられる。ところで光を用いて固体表面からの脱離現象を研究する方法には、PSD 以外に、レーザー脱離質量分析 (LDMS) 法²⁾がある。この方法は、1970 年代に研究が軌道にのった、“高マス・難揮発性・熱的不安定”物質のための質量分析法の一種で、この場合、アルカリ付加擬分子イオンが主として検出される。このようなイオンの生成メカニズムとしては、レーザーの熱的な現象で、表面近傍の気相でのイオン・分子反応であるという考えが広く受け入れられている³⁾。まず表面・気体を対象とする質量分析法を Table 1 の様に分類した。しかしこの表はかなり便宜的なものであり、それぞれのイオン化のメカニズムが解明されるか、広い応用分野がひらかれると、区分も変わらざるを得ないだろう。又、従来の PSD 等の研究に関して、小林⁴⁾や並木⁵⁾の解説があり、あわせて読んでいただきたい。

この報告では、脱離粒子を A (正負イオンを $A^{\pm}$, 中

Table 1 Mass Spectrometry of gas phase and surface

Excitation source \ Target	Gas	Adsorbate and condensed phase
Electron	Electron ionization mass spectrometry (EIMS)	Electron-stimulated desorption (ESD)
Photon	Photo ionization mass spectrometry (PIMS)	Photon-stimulated desorption (PSD) Laser desorption mass spectrometry (LDMS)*
Ion	Chemical ionization mass spectrometry (CIMS)	Secondary ion mass spectrometry (SIMS)
Fast neutral	—	Fast atom bombardment mass spectrometry (FABMS)

* LDMS includes LAMMA (Laser microprobe mass analysis)

性粒子を A^0 , 励起粒子を A^* , 吸着質を S (必要に応じて被覆率等を示す), さらに吸着媒を B であらわすと

$$A^+ // S(1L) / B(abc) \quad (1)$$

という方法で, 測定系を表わした。これは吸着媒 B の (abc) 面に, $1L$ (L は 1×10^{-6} Torr $\cdot$ s で Langmuir の略) の吸着質 S を吸着後, PSD により, A^+ イオンが脱離することを示している。次いで, ESD/PSD の実験結果から, 一般的にみとめられた特徴を以下にまとめておく。

1) 励起電子エネルギーや光エネルギーは, 約 10 eV から 1000 eV までで, その時, 脱離してくる粒子は, 基底状態の原子あるいは分子のフラグメント, 正・負イオン, さらにメタステーブル粒子等である。検出の容易さもあるが, ことわらない限り, ESD/PSD の場合, イオンを検出していることにする。

2) ESD/PSD の断面積は, 気相分子の電子や光による解離やイオン化に比べて小さい。100 eV の電子で気体の解離イオン化の断面積は 10^{-16} cm 2 のオーダーである。一方, ESD の断面積は $10^{-18} \sim 10^{-22}$ cm 2 のオーダーで, 中性種の脱離はイオンのそれに比べて 10~100 倍大きい。さらに ESD においてイオンのイールド η は 10^{-6} イオン/電子である。

3) たいいてい ESD/PSD において, H^+ , O^+ , F^+ , Cl^+ が高いイールドで観測されている。負イオンも検出されているが, 正イオンに比べて一般には少ない。いろいろな吸着単分子層からの顕著な分子イオンは CO^+ , OH^+ などである。多層吸着した凝縮相に似たものからは大きな複雑なイオンも得られる。(すなわち C_6H_{12} からの $C_xH_y^+$ や N_2 からの N_3^+ のようなイオンを得る。)

さらに, CO , Li , Na のメタステーブルも報告されている。

4) W からの CO の中性脱離の ESD のしきい値エネルギーは 5 eV で, 一方, イオンの脱離の場合, それより大きい。すなわち W からの ESD/PSD による CO^+ と凝縮 CH_3OH からの H^+ とのしきい値エネルギーは 15~20 eV で, 吸着 CO からの O^+ は 25~30 eV である。金属酸化物からの O^+ 脱離のしきい値エネルギーは 3d 遷移金属酸化物に対して, 金属の正イオンの内殻空孔イオン化に関係し約 25~40 eV である。又, 新しい脱離のチャンネルとして, CO や NO からの O^+ 脱離の場合, $O(1s)$ の 530 eV が観測されている。

5) ESD/PSD の断面積は, 表面と吸着質の結合モードに敏感である。 CO は C と表面で結合し, O^+ が出現し, H_2O は O と表面で結合し, H^+ が出現している。このように, それぞれの結合様式から出現イオンが決定される。 O^+ がステップや欠陥から脱離する場合の方が, 原子的になめらかな表面からのものより ESD の断面積は大きい。

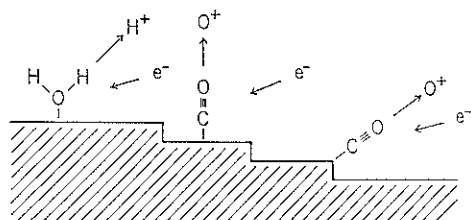


Fig. 1 Schematic bonding configuration showing relationship between surface bond angle and ion desorption angle in ESDIAD¹⁶⁾.

6) ESD/PSD の脱離イオンは等方的に脱離しない。Fig.1 の様に吸着した H_2O の ESD からの H^+ は OH ボンド間の角度によって決定される方向脱離する。又、Fig.1 の CO ように、C が金属側で、分子軸が表面に垂直に立っている場合と、CO が面の端に斜めに立っている場合のそれぞれの O^+ の脱離する方向には違いがある。その結果 ESD ion angular distribution (ESDIAD) パターンは吸着単子分子層中の表面分子の幾何学的構造を直接示す。

この報告では、まず PSD の典型的な実験装置、次いで、イオン脱離の理論の現状、さらに過去数年で発展した応用例、最後にまとめと今後の展望の順で述べたい。なお必要に応じて ESD の装置や結果も併記する。

2. ESD/PSD の実験装置

PSD 装置は、一般に光源、試料、検出器の三部よりなり、試料を清浄表面に保ったり、状態を “well defined” である事を確認するために、超高真空および表面分析機器が必要である⁶⁾。

まず光源としては初期には、水銀蒸気ランプを使用し^{7,8,9)}、2000~6000 Å や 1850~3650 Å の光をモノクロメータで単色化している。次いで N_2 レーザや、KrF エキシマレーザの様なパルスレーザが用いられるようになってきたが^{2,9)}、今回はこれらの結果にはふれない。さらに近年、シンクロトロン放射光 (SOR) が光源として用いられ、多数の PSD の研究が報告されている。

1971年に Lichtman 等¹⁰⁾ は、Wisconsin 大の 0.24 GeV 電子ストレージリングからの放射光を用いて W からの CO_2 , CO , H_2 の PSD をはじめて測定した。放射光のエネルギーは 5.2 eV から 62 eV にわたり、光強度は $4.7 \mu\text{Wcm}^{-2}$ であった。

ESD/PSD の装置の一例を Fig.2 に示す¹¹⁾。Fig.2 (a) は ESDIAD の角度分布まで測定できる装置で、吸着質が表面と結合している結合の方向を知ることができ、吸着の様式や固体の表面近傍のポテンシャルを決定できる手段として注目されている。グリッド後方、マイクロチャンネルプレート (MCP) を用い、蛍光スクリーンに像を描く直視型で脱離イオンの角度分布を観察する装置である。Fig.2(b) は PSD 測定のための TOFMS である。90% 透過率のメッシュが用いられ、飛行距離 L を飛ぶイオンの飛行時間で質量数 m/z を決定している。Fig.3 に Eastman 等¹²⁾ によって作られた ESDIAD およびエネルギー解析さらに angular resolved PSD (ARPSD) が測定できる ellipsoidal mirror をもつ、MCP 検出器がとりつけてある。

一方、質量分析計としては四重極マス (QMS) か飛行時間型マス (TOFMS) のどちらかを使用していて、高分解能測定可能な、セクター MS や、フーリエ変換 MS (FTMS) は現在までのところ用いられていない。ESD にくらべて入射電子の影響を考えなくて良いため PSD のグリッド類はより簡単になる。ESD/PSD では気相からの直接のイオンを表面からのイオンと区別しなければ

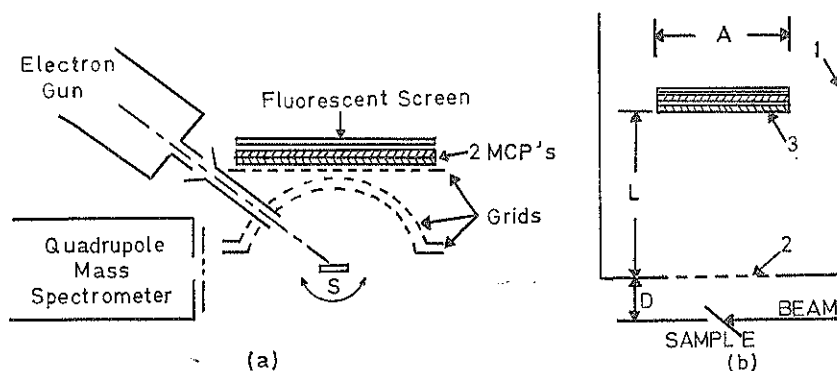


Fig. 2 (a) Drawing of apparatus used for measurements of electron stimulated desorption ion angular distributions (ESDIAD)¹¹⁾. ESDIAD patterns are displayed on the fluorescent screening using the grid-microchannel plate fluorescent screen detector array. The mass spectrometer is used for mass analysis of desorbing ion beams. S represents a rotatable target.

(b) Time-of-Flight mass analyzer used for the photon stimulated desorption (PSD). The synchrotron light pulse provides the “start” pulse for the ion flight times. 1. Stainless steel cylindrical tube; 2. 90% transmission mesh; 3. Double microchannel-plate assembly; A. Diameter of double microchannel-plate assembly; D. Accelerating region of ion; L. Time-of flight length of ion

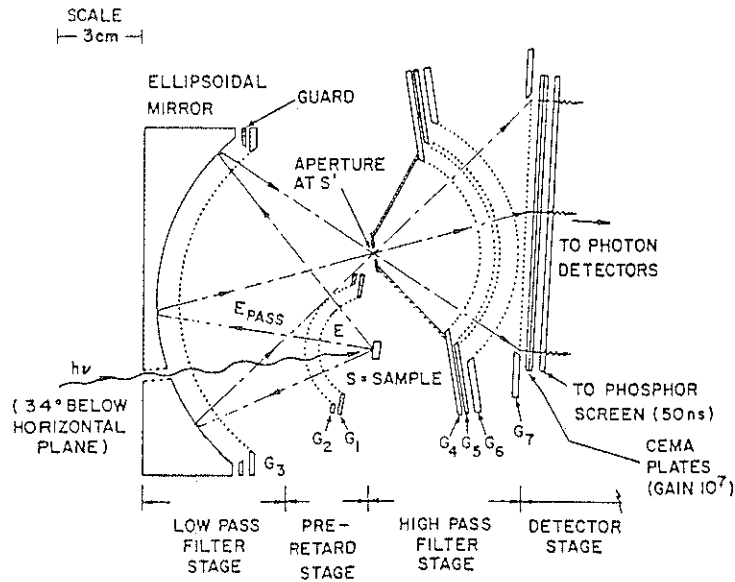


Fig. 3 Ellipsoidal mirror display analyzer designed by Eastman et al for angle resolved PSD, ESD, and photoemission¹²⁾. Specifications for display type analyzer. E_{PASS} represents electron path of photoemission.

ならない。

試料等表面に関しては、一例として Madey 等¹³⁾の例を示す。Wの清浄表面を出発物質として、被覆率 $\theta=0.5 \sim 1$ 、さらに酸化物を準備し、AES 等で表面および吸着質を同定し¹⁴⁾、ARPSD を観察している。

3. ESD/PSD のイオン脱離の理論の現状

PSD のイオン脱離のモデルの検討がかなり長い年月行なわれてきたが、現象が ESD と同一であることが判明し¹⁵⁾、ESD/PSD がともに、熱脱離でないモデルが考えられた。さらに分子イオンでなくフラグメントイオンが主として検出されることにより、電子励起脱離が主なるイオン脱離のメカニズムと考える方向でまとまってきた^{1,16)}。

ESD の脱離のメカニズムに関し、まず提案されたのが、Menzel と Gomer¹⁷⁾ そして Redhead¹⁸⁾ によるもので MGR モデルと呼ばれ、Fig. 4 にそのポテンシャルを示した¹⁹⁾。吸着状態にある原子 (又は分子) は入射電子により遷移時間 10^{-16} s 程度の Franck-Condon 遷移により直接励起状態 (含イオン状態) へ励起される。この間、吸着原子位置には変化が起これないと考えられる。ポテンシャル曲線から明らかな様に、励起状態は斥力部分にあり、粒子はイオンや励起中性粒子として表面より脱離する。脱離するかどうかは、Fig. 4 中の b と a の大きさで決まり、 $b > a$ なら吸着の基底状態にもどり、

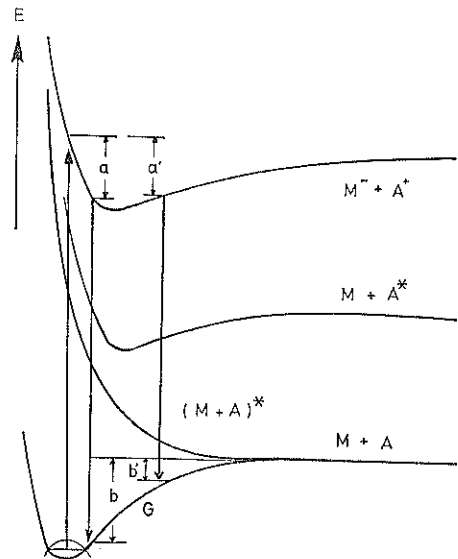


Fig. 4 Potential energy curves for adsorbate levels relevant for ESD¹⁹⁾

Abscissa: distance between adsorbate and substrate; G: adsorbate ground state; $(M+A)^*$: antibonding adsorbate state; $M+A^*$: excited adsorbate state; M^++A^+ : ionized adsorbate state

Transitions are shown for ionic desorption only depending on the distance at which retunneling occurs, it leads to recapture in the ground state ($b > a$) or to desorption as a neutral particle ($b' < a'$).

$b' < a'$ なら脱離過程になると考えられる。

ところが遷移金属表面から、 O^+ , OH^+ , F^+ イオンが ESD で発見され、表面において負イオンになっているであろう原子や原子団が、どのようにして正イオンとして脱離するかの疑問が生じた。この現象を説明するため、1978 年 Knotek と Feibelman²⁰⁾ が以下の KF モデルを提案した。Fig. 5 に KF モデルの模式図を示す。 $O^+ // O_2/Ti$ (0001) 系で、入射電子は表面原子中に空孔 (h) を作成し、吸着酸素原子から空孔へ分子間 (原子間) の Auger 遷移をおこすため、吸着により、陰イオンになっていた原子より電子が取り去られ、中性又は正イオンとして脱離する。 $O^+(OH^+) // H_2O/TiO_2$ (001), $F^+ // HF/TiO_2$ (001), さらに吸着媒を TiO_2 から V_2O_5 や WO_3 に変えても KF モデルで説明可能であった²¹⁾。

PSD と ESD の類似性の実験も行なわれ、イールドスペクトルのみが、PSD において高エネルギー側で小さくなることが判明した²²⁾。さらに、 $O^+ // O_2/W$ の系で

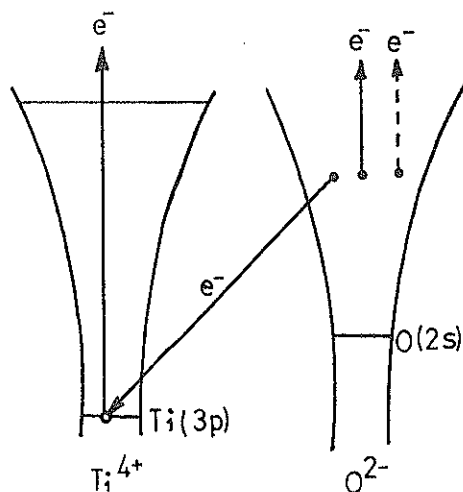


Fig. 5 Illustration of mechanism of ESD and PSD. ¹⁶⁾ Knotek-Feibelman Mechanism.

は、吸着媒 W に生じた空孔のエネルギー準位と関係した KF モデルが適用できたのに対し、 $F^+ // HF/W$ (100) や $Cl^+ // Cl_2/W$ (100) の様な系では、吸着質内 Auger 遷移^{22,4)}を考えた方が実験結果を良く説明できた。 F^+ の場合、吸着原子内励起-緩和過程であるのに対し、 O^+ の場合、吸着原子・表面原子間励起-緩和過程と考えた方がよい (Table 2)。

次いで Madey 等¹²⁾ は ESDIAD と ARPSD を同一の装置で調べたところ、 $O^+ // O_2/W$ (111) 系、 $O^+ // WO_3$ の両系とも ESDIAD, ARPSD の結果は同一であった。これらから励起第一段階の異なるにもかかわらず、KF モデルが適用されることが判明した。

以上よりイオン結合している系では空孔の生成と、それに続く原子間遷移による反発力を受けてイオンが脱離するものと考えて正しい。しかし、共有結合をしている系でもこの考えは成り立つのだろうか。 $O^+ // CO/Rh$ (001) 系の ARPSD の研究によると²³⁾、脱離イオンの主成分は O^+ で表面垂直に脱離した。2次電子イールドや O^+ イールドで詳細に検討した結果、CO 内励起が Rh の空孔励起より大きい役割をしていることがわかった。

酸化セリウムから PSD による H^+ , H_2^+ , OH^+ と光吸収の結果から、PSD には光吸収の過程と、それに続く緩和過程についての情報が含まれていることが示された²⁴⁾。又、 $H^+ // H_2/Pd$ (100) の系の PSD と表面垂直方向への二次電子イールドの結果より、この系では、ある特定の状態からの単一電子励起が PSD と関連があることが示された。すなわち KF モデルの機構とは異なる結合レベルでの直接励起によって H^+ が脱離するとみなされた²⁵⁾。この様な KF モデル又はそれに準ずるモデルによる脱離機構とは異なる MGR モデル流の考え方が Antoniewicz により提案された²⁶⁾。これを Antoniewicz-bounce モデル (AB モデル) とよんでいる。酸化物表面ではイオン化された酸素が斥力ポテンシャルとし

Table 2 Summary of proposed models for desorption¹⁶⁾

Model	Excitation Level	Final state	Applicability
Menzel-Gomer-Redhead	valence	1 h or 1 h 1 e*	see below**
Antoniewicz	valence	1 h or 1 h 1 e	physisorbed inert gases
Knotek-Feibelman	core	2 h	ionic, maximal valency systems
Auger stimulated desorption	core	2 h, 2 h 1 e	covalent systems, adsorbates
Many particle CI*** excitations	valence	2 h 1 e, 2 h	covalent systems, adsorbate

* The resultant intermediate excited state can be categorized by the number of particles, such as one-hole (1 h), two hole (2 h), or two-hole one electron (2 h 1 e) type states.

** As narrowly defined in the present text, this model may be applicable to some situations involving ESD/PSD of neutral species; as broadly defined, it includes all the other models and is applicable anywhere.

*** CI represents configuration interaction.

てマードリングポテンシャルを見出すのは容易であろうが、金属表面では、このポテンシャルがシールドされ、KF モデルには疑問があるとした。そこで MGR モデルでの励起状態のポテンシャルを詳細に検討し、中性粒子・正イオン・負イオンそれぞれの脱離を検討し、Yu²⁷⁾の実験結果を説明した。

さらに最近、金属の内殻レベルの誘起の結果、Ti, Cr, Cu からの OH の解離において、分子吸着質からの直接脱離を説明するモデルが示された²⁸⁾が、文献のみあげておく。今後さらに種々の吸着質・吸着媒の組み合わせの実験結果の集積がすすみ、脱離のモデルの再検討が行なわれるはずである。

4. 過去数年で発展した応用例

以下に ESD/PSD の最近の興味深い例について説明する。

1) まず van der Waals 力と水素結合よりなる系のそれぞれの ESD/PSD について述べる²⁹⁾。van der Waals 力としてシクロヘキサン、水素結合として H₂O と CH₃OH を選び、H⁺ // C₆H₆/Cu (100), H⁺ // CH₃OH/Cu (100), H⁺ // H₂O/Cu (100) のそれぞれについて測定された。吸着層が 2.5 L より小さい C₆H₁₂ の場合に、H⁺ のみが脱離し、運動エネルギーが 4 eV、さらに 4 L と厚くしたら 1 eV まで小さくなった。さらに厚くしていくと C₆H_n⁺, ..., C₆H_n⁺ の様な大きなフラグメントイオンが増大し、気相での MS の結果と類似

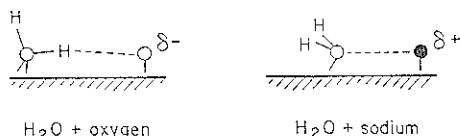


Fig. 6 Schematic bonding models (side views) of adsorbed H₂O molecules interacting with electronegative adsorbate (oxygen) and electropositive adsorbate (sodium)³⁰⁾.

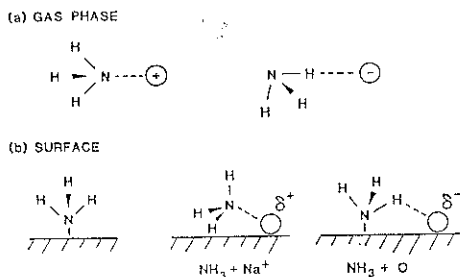


Fig. 7 Proposed models of the interaction between NH₃ and ions, in the gas phase and on the surface.¹⁾

した。一方、水素結合力の H₂O, CH₃OH の場合、H⁺ のみで高マス側は H⁺ の 2% 以下、クラスターイオン (H₂O)_nH⁺ はほとんど生成しなかった。運動エネルギーが小さく、比較的大きなフラグメントイオンが表面近傍で留っていると再中性化が起こるというモデルで説明できる。さらに CH₃OH 系で ESD の H⁺ の脱離が、重水素等を用いた実験より、C-H 結合からの切断であることが判明した。一方気相では、C-H, O-H の両結合の寄与があり、表面を用いると、切断する結合を制御できる。水素結合より H₂O や CH₃OH の系で大きなフラグメントが出現しないのは、結合の近傍で分子との強いカップリングから有効な脱励起のメカニズムが存在するためであろう。

2) 電気陰性度の違う物質の共存下でのモデルを Fig. 6 に示す³⁰⁾。H₂O-O (電気陰性度の大きい O が共存) および H₂O-Na (電気陰性度の小さい Na が共存) のそれぞれにおいて、O は H₂O の H と Na は H₂O の O とそれぞれ近づくモデルを用いて ESD/PSD の角度分布の実験が説明できた。又、これは Kistenmacher

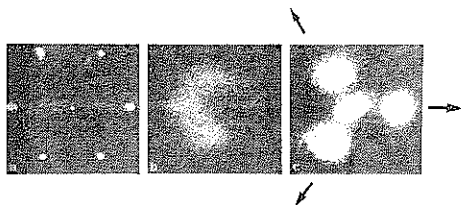


Fig. 8 LEED and ESDIAD patterns for H₂O adsorbed on clean and oxygen-dosed Ni(111) at 80 K³⁰⁾.

(a) LEED pattern from clean Ni(111) surface, electron energy $V_e = 120$ eV; (b) H⁺ ESDIAD pattern for a fractional monolayer of H₂O on clean Ni(111), $V_e = 300$ eV (the darker region around 4 o'clock is due to a low-gain region of the detector); (c) H⁺ ESDIAD pattern from H₂O adsorbed on oxygen-predosed Ni(111), $V_e = 300$ eV

The arrows point in the direction of $[1\bar{1}2]$ azimuths.

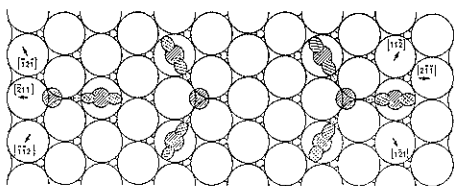


Fig. 9 Schematic bonding model for O+H₂O on Ni(111); Single O atoms are shown influencing the ordering of one, two or three H₂O molecules³²⁾.

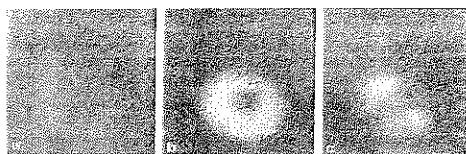


Fig. 10 H^+ ESDIAD patterns for H_2O adsorbed clean and Na-dosed Ru (001) surface³²⁾. (a) H^+ ESDIAD for a fractional monolayer of H_2O adsorbed on clean Ru (001) at 80 K; (b) H^+ ESDIAD for H_2O adsorbed with a low coverage of Na ($\theta(Na) < 0.1$) at 80 K; (c) after annealing surface of (b) to 210 K.

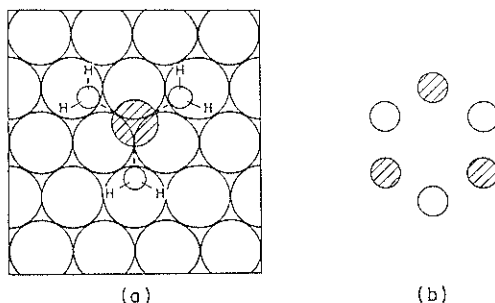


Fig. 11 (a) Schematic bonding model for $H_2O + Na$ on Ru(001); a single adsorbed Na atom is shown influencing three H_2O molecules. (b) Schematic hexagonal H^+ ESDIAD pattern. Three beams are due to H^+ emission from H_2O molecules as shown in (a); three beams are due to a second domain of $H_2O + Na$, rotated 60° .

等³¹⁾のHartree-Fock計算からも明らかになった。 H_2O と正負イオン(Na^+ , Cl^-)との分子錯体 $[Na^+(OH_2)_n, Cl^-(H_2O)_n]$ を作るときにも、電気陰性度が異なるところで結合が形成されるというモデルとも一致している。

Fig. 7に、 NH_3 とOやNaとの共吸着の結果のみ示す¹⁶⁾。さらに、**Fig. 8, 9**にNi(110)面でのOと H_2O の共吸着($\theta \leq 0.1$)の時のLEEDと H^+ のESDIADおよび結合モデルの模式図を示した³²⁾。**Fig. 10, 11**にNaと H_2O の共吸着時の H^+ のESDIADと吸着モデルを示した³⁰⁾。

3) **Fig. 12**には、 NH_3 にOを共吸着させた $H^+ // NH_3 \cdot O / Ni(111)$ および $H^+ // NH_3 \cdot O / Ru(001)$ の系のESDIADの結果およびその模式図を示した¹⁶⁾。

4) アルカリハライド表面からのESD/PSDにおいて、ESDの結果は、 Na^+ , Cl^+ , $Na_2Cl^+ // NaCl$ 等が検出され、クラスターイオン Na_2Cl^+ が観察された³³⁾のは興味深い。PSDでは、 $Li^+ // LiF$, $Na^+ // NaCl$ で Li_2F^+ , Na_2Cl^+ が観察されていないが、感度の点の再検討が必要であろう。

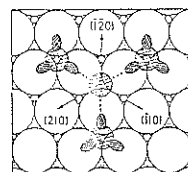
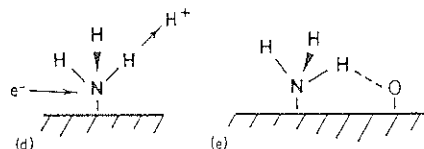
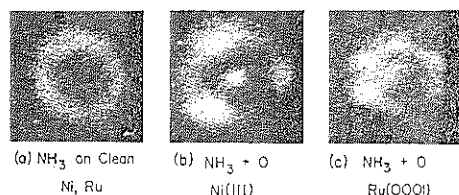


Fig. 12 The structure of adsorbed NH_3 as determined using ESDIAD¹⁶⁾.

(a) H^+ ESDIAD pattern for < 0.15 monolayers of NH_3 on Ru (0001) and Ni (111); (b) H^+ ESDIAD pattern for $NH_3 + O$ on Ni (111); (c) H^+ ESDIAD pattern for $NH_3 + O$ on Ru (0001); (d), (e) Schematic NH_3 structure on clean and oxygen dosed surfaces; (f) bonding model for azimuthal stabilization of NH_3 by O on Ru(0001)

5) Soda-Silica ガラス表面からのESDのメカニズム³⁴⁾についての報告によると、 Na^+ , O^+ , $Si^+ // Na_2O-2SiO_2$ 系では、分子間および分子内 Auger 脱励起の両者が起きていることが判明した。脱離のメカニズムをあらわすポテンシャルを**Fig. 13**に示す。

6) 紙数の都合で詳述できないが、今後、種々の系への応用が考えられる多原子分子へのPSDの適用例を以下に示す。

- i) $CH_3^+F^+ // CH_3F + C_2H_6 / NaCl^{35)}$
 $noC_2H_6^+ // CH_3F + C_2H_6 / NaCl$
 $(C_2H_6^+ \text{ が検出されない})$
- ii) $C_6H_5N^+ // C_6H_5N / Ag(110) / SiO_2^{36)}$

5. 今後のPSD展望

今回のESD/PSDの解説では、ともに電子励起で脱離するイオンの場合のみ言及した。種々の吸着質/吸着媒の組合せにより異なる脱離のメカニズムが考えられ、数種のモデルが提案されている。

ESDIADやARPSD法では、脱離イオンが鏡像力や再中性化の力を受けているにもかかわらず表面分子の局所構造を調べる極めて有効な方法で、今後再現性の良い

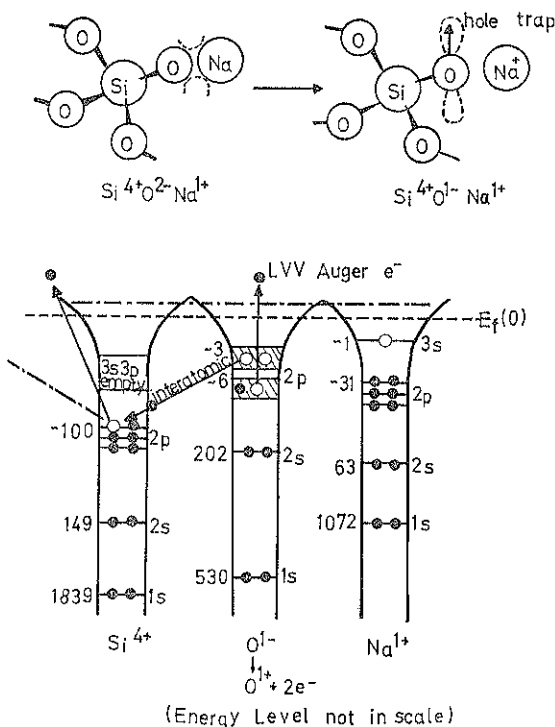
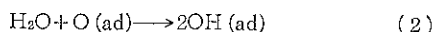


Fig. 12 Interatomic Auger deexcitation model for stimulated desorption of sodium or oxygen ions. After trapping a hole on the nonbonding oxygen 2p orbital, formation of a core hole in the 2p shell of Si is followed by an interatomic auger decay which results in two additional electron holes in the Si-O-Na bonding orbitals, Coulombic repulsion results in desorption of positive ions. Creation of an O 1s core hole results in a similar sequence of events³⁴⁾.

データを容易に得る装置の作製が待たれる。たとえば Ni(110) 面は 300 K では、 H_2O とほとんど反応しないが、被覆率が 0.5 以下の酸素原子 O があると、水 H_2O の吸着を助け分解する、すなわち水素のひきぬき反応がおこる。反応式は、



となる。ここで ad は吸着状態をあらわす。このような表面特有な反応の研究に両者の方法が広く応用できる。

又、最近、Menzel 等³⁷⁾は脱離してくる中性分子を ARPSD 法で測定した。中性粒子はイオン種と違い、鏡像力の影響をうけないと考えられる。すなわち粒子の軌道が変わらず、中性粒子の場合、イオン種より角度分布が脱離時の状況を反映するため、脱離のメカニズムをより正確に理解できると考えられる。したがって、今後、種々の吸着質/吸着媒の ARPSD 法での脱離中性粒子を研究することは大変興味深いと考えている。

さらに、正イオン・中性粒子の ESD/PSD にひきつづき、負イオンの研究も非常に興味深い。

光源のエネルギーの大きいところを用いれば吸着質/吸着媒のさらに深い内殻からの PSD のチャンネルが可能であり、この種の実験が待たれる。

6. おわりに

編集委員会から与えられたテーマ“PSD”について、十分な時間をいただいていたにもかかわらず、どこに焦点をあてるかに、かなり時間がかかり、紙数の制限、実際には、筆者の浅学のため、考えたことが十分に反映できなかった。PSD の脱離のメカニズムと、興味深い化学種の PSD の結果とに限って解説した。今後、我が国でも、この分野での研究が飛躍的に発展することを希望する。

文 献

- 1) a) “Desorption Induced by Electronic Transitions, DIET-P”, ed. M. M. Traum, N.H. Tolk, J.C. Tully and T.E. Madey: Springer Ser. Chem. Phys. 24, (Springer, Berlin, Heidelberg

- 1983).
- b) "Desorption Induced by Electronic Transitions, DIET-II", ed. by W. Breing and D. Menzel : Springer Ser. Surf. Sci. 4, (Springer, Berlin, Heidelberg 1985).
- 2) 伊佐公男, G.J. Q. van der Peyl, P.G. Kistemaker and J. Haverkamp : 質量分析, **30**, 205 (1982).
- 3) "Ion Formation from Organic Solids", ed. A. Benninghoven : Springer Ser. Chem. Phys. **25** (Springer, Berlin, Heidelberg, New York, Tokyo 1983).
- 4) 小林正典 : 真空, **27**, 255 (1984).
- 5) 並木章 : レーザー研究, **13**, 734 (1985).
- 6) T.E. Madey and R. Stockbauer : Methods of Experimental Physics **22**, 465 (1984).
- 7) R.O. Adams and E.E. Donaldson : J. Chem. Phys. **42**, 770 (1965).
- 8) G.W. Fabel, S. M. Cox and D. Lichtman : Surf. Sic. **40**, 571 (1973).
- 9) F.A. Matsen : "Technique of Organic Chemistry", ed. W. West, (Interscience Pub. Inc. 1956).
- 10) J. Peavey and D. Lichtman : Surf. Sic. **27**, 649 (1971).
- 11) R. Jaeger, J. Stohr, J. Feldhaus, S. Brennan and D. Menzel : Phys. Rev. **B 23**, 2102(1981).
- 12) D.E. Eastman, J.J. Donelon, N.C. Hien and F.J. Himpsel : J. Nucl. Instrum. Methods **172**, 327 (1980).
- 13) J.F. van der Veen, P.J. Heimann, F.J. Himpsel and D.E. Eastman : Solid State Commun. **36**, 99 (1980).
- 14) "表面分析", 染野 檀, 安盛岩雄編, (講談社 1976) ; "表面の科学", 田丸謙二編, (学会出版センター, 1985).
- 15) T.E. Madey, R. Stockbauer, J.F. van der Veen and D.E. Eastman : Phys. Rev. Lett. **45**, 187 (1980).
- 16) T.E. Madey, D.E. Ramaker and R. Stockbauer : Ann. Rev. Phys. Chem. **35**, 215 (1985).
- 17) D. Menzel and R. Gomer : J. Chem. Phys. **41**, 3311 (1964).
- 18) P.A. Redhead : Can. J. Phys. **42**, 886 (1964).
- 19) D. Menzel : Surf. Sci. **47**, 370 (1975).
- 20) M.L. Knotek and P.J. Feibelman : Phys. Rev. Lett. **40**, 964 (1978).
- 21) M.L. Knotek, V.O. Jones and V. Rehn : Phys. Rev. Lett. **43**, 300 (1979).
- 22) D.P. Woodruff, M.M. Traum, H.H. Farrell, N.V. Smith, P.D. Johnson, D.A. King, R.L. Bendow and Z. Hurych : Phys. Rev. **B21**, 5642 (1980).
- 23) T.E. Madey, R. Stockbauer, S.A. Flodstorm, J.F. van der Veen, F.J. Himpsel and D.E. Eastman : Phys. Rev. **B23**, 6847 (1981).
- 24) B.E. Koel, G.M. Loubriel, M.L. Knotek, R.H. Stulen, R.A. Rosenberg and C.C. Parks : Phys. Rev. **B25**, 5551 (1982).
- 25) R.H. Stulen, T.E. Felter, R.A. Rosenberg, M.L. Knotek, G. Loubriel and C.C. Parks : Phys. Rev. **B25**, 6530 (1982).
- 26) P.R. Antoniewicz : Phys. Rev. **B21**, 3811(1980)
- 27) M.L. Yu : Phys. Rev. **B 19**, 5995 (1979).
- 28) E. Bertel, D.E. Ramaker, R.L. Kurtz, R. Stockbauer and T.E. Madey : Phys. Rev. **B31**, 6840 (1985).
- 29) R. Stockbauer, E. Bertel and T.E. Madey : J. Vac. Sci. Technol. **A 1**, 1162 (1983).
- 30) T.E. Madey, D.L. Doering, E. Bertel and R. Stockbauer : Ultramicroscopy **11**, 187 (1983).
- 31) H. Kistenmacher, H. Popkie and E. Clementi : J. Chem. Phys. **61**, 799 (1974).
- 32) T.E. Madey and F.P. Netzer : Surf. Sic. **117**, 549 (1980).
- 33) T.R. Pian, M.M. Traum, J.S. Kraus, N.H. Tolk, N.G. Stoffel and G. Margaritondo : Surf. Sic. **128**, 13 (1983).
- 34) Y.X. Wang, F. Ohuchi and P.H. Holloway : J. Vac. Sci. Technol. **A 2**, 732 (1984).
- 35) J. Heidberg and I. Hussla : J. Electron Spectrosc. Relat. Phenom. **29**, 105 (1983).
- 36) T.J. Chuang : J. Electron Spectrosc. Relat. Phenom. **29**, 125 (1983).
- 37) P. Feulner, W. Riedl and D. Menzel : Phys. Rev. Lett. **50**, 586 (1983).