

ノート

AESによるSiO₂/Si試料表面の電子線照射損傷評価¹⁾へのコメント

連続反応の速度式における解の例

アルバック・ファイ株式会社 〒253-0084 神奈川県茅ヶ崎市円蔵 370

田中 彰博

(2002年3月25日受理; 2002年6月4日掲載決定)

不可逆過程の連鎖によって反応が進行する系は、表面分析などにおける試料損傷を表現する方法として、良い近似と考えられる。そこで、物理化学で古典的に用いられている反応速度式を解く方法を適用して、微分方程式を解いた。その方法と結果を二つの例に適用した結果を示す。

Comments to Quantitative Evaluation of Electron Irradiation Damage on SiO₂/Si with AES: Example Solutions of Kinetics for Irreversible Step Reactions

Akihiro TANAKA

ULVAC-PHI, Incorporated, 370 Enzo Chigasaki Kanagawa 253-0084, Japan

(Received: March 25, 2002; Accepted: June 4, 2002)

When considering the kinetics of surface deterioration during measurements, cascade of irreversible reactions is a good model for analyses. This report shows the solutions of the differential equations and some examples of applying the method.

はじめに

表面の計測を行うとき、表面を構成している物質が変質せずに測定されているか否かという問題は、きわめて重要である。しかしながら、化合物に対して電子やX線を照射してこれに対する応答を測定している限り、多かれ少なかれ変質の問題を避けることはできない。そこで、変質がどのような発生の仕方をして、どのように計測されるものであるかという変化の様子を知ることができるならば、適切な測定条件を共通化して適切な測定結果を得る場合の「条件記述」の方法を与えることができるようになる。

表面の変質反応を考える場合に、非可逆連続過程は最も基本的に考慮すべき反応である。そこで、非可逆連続過程とはどのような変化の様子(kinetics)を示すものであるかという点について、反応速度方程式を解くことによって示そうと考えた。

系の設定

出発試料を M_0 反応時間が t の時の密度を $C_0(t)$ とする。これが励起の結果損傷を受けて M_1 になり、 M_1 が損傷を受けて M_2 になり、以下 M_j が損傷を受けて M_{j+1} になることを繰り返す ($j = 0, 1, \dots$)。簡単のために、一つのものが二つの同じ化合物を作り出すような反応は起こらないものとする。(つまり、二つに分かれる場合には、その二つをまとめて一つと見なして議論を行う。)



Fig. 1 Schematic model of deteriorating cascade by materials started from M_0 , and followed by M_1 , M_2 , \dots . Concentrations are described by $C_0(t)$, $C_1(t)$, $C_2(t)$, \dots .

成分 M_j の濃度は $C_j(t)$ と表す。

この系は Fig. 1 の様に模式化して表せる。 k_0, k_1, k_2, \dots は各反応の速度定数である。

木村等の報告[1]では、中間状態を SiO と仮定している。大気中の通常状態では不安定でほとんど存在できない化学種であるが、酸素の脱離過程の中で一時的な中間体としてならば存在できる可能性はある。それでも、これだけが可能な唯一の中間体であると述べるのが困難だと思われるので、ここでは「中間体」という表現に止める。

微分方程式

このとき、各反応を表す速度式は次のように表される。(不可逆過程の連鎖を考えているので、一方向だけを考える。)出発物質がこの反応過程で作り出されることはないので、濃度(密度)に比例して減少するだけである。従って、方程式(0)が得られる。

$$\frac{dC_0}{dt} = -k_0 C_0 \quad (0)$$

物質 M_1 は M_0 によって作り出され、 M_2 に変質することによって減少する。従って方程式(1)が得られる。

$$\frac{dC_1}{dt} = k_0 C_0 - k_1 C_1 \quad (1)$$

以下同様にして

$$\frac{dC_{j+1}}{dt} = k_j C_j - k_{j+1} C_{j+1} \quad (j=0, 1, 2, \dots) \quad (2)$$

微分方程式の解

微分方程式(0)は最もよく知られているものの一つで、その解は

$$\int \frac{dC_0(t)}{C_0(t)} = -\int k_0 dt$$

各辺の不定積分を実行すれば、

$$\ln|C_0(t)| = K_0 - k_0 t$$

K_0 は積分定数。開始時($t=0$)には M_0 の濃度は $C_0(0)$ なので、この式を変形した方程式(S0)は M_0 の反応時間 t における濃度である。

$$C_0(t) = C_0(0) \exp(-k_0 t) \quad (S0)$$

解(S0)を方程式(1)に代入して、一階の線型微分方程式(次式)が得られる。

$$\frac{dC_1(t)}{dt} = k_0 C_0(0) \exp(-k_0 t) - k_1 C_1(t)$$

$k_1 C_1(t)$ を移項して

$$\frac{dC_1(t)}{dt} + k_1 C_1(t) = k_0 C_0(0) \exp(-k_0 t)$$

左辺を $A'B+AB'=(AB)'$ によってまとめるために、辺々 $\exp(k_1 t)$ をかける。

$$\begin{aligned} \exp(k_1 t) \frac{dC_1(t)}{dt} + k_1 \exp(k_1 t) C_1(t) \\ = k_0 C_0(0) \exp[(k_1 - k_0)t] \end{aligned}$$

従って

$$\frac{d}{dt} [\exp(k_1 t) \cdot C_1(t)] = k_0 C_0(0) \exp[(k_1 - k_0)t] \quad (1-M)$$

まず、 $k_0=k_1$ のとき、これをまとめて k と表すことにするならば、この方程式(1-M)は次式(1-Me)となる。

$$\frac{d}{dt} [\exp(kt) \cdot C_1(t)] = k \cdot C_0(0) \quad (1-Me)$$

各辺を積分して

$$\exp(kt) \cdot C_1(t) = k \cdot C_0(0) \cdot t + K_{1Me}$$

K_{1Me} は積分定数。 $t=0$ では M_1 はまだ生成されていないので、 $C_1(0)=0$ 。従って、 $K_{1Me}=0$ 。これを満足できる解は(1Se)で与えられる。

$$C_1(t) = k \cdot C_0(0) \cdot t \cdot \exp(-kt) \quad (1Se)$$

これに対して、 $k_0 \neq k_1$ の場合には、(1-M)を辺々積分すると、

$$\exp(k_1 t) \cdot C_1(t) = k_0 C_0(0) \cdot \frac{\exp[(k_1 - k_0)t]}{k_1 - k_0} + K_{1Mn} \quad (1-Mn)$$

K_{1Mn} は積分定数。 $t=0$ では M_1 はまだ生成されて

いないので、 $C_1(0) = 0$ 。従って、

$$K_{1Mn} = -\frac{k_0 C_0(0)}{k_1 - k_2}$$

これを(1-Mn)に代入し、辺々 $\exp(-k_1 t)$ を掛ければ、 M_1 の濃度に関する解(1Sn)が得られる。

$$C_1(t) = \frac{k_0 C_0(0)}{k_1 - k_0} [\exp(-k_0 t) - \exp(-k_1 t)] \quad (1Sn)$$

方程式(1Sn)と(1Se)とからは、 M_2 以下の成分を求めるための一階線型微分方程式を解くことは、すべて可能であることが分かる。ここでは、それを解かずに、 M_2, M_3, \dots という成分の和について考える。これは、反応が M_2 で止まる場合の M_2 の濃度と一致する。その濃度を $C(t)$ と表せば、

$C(t) = \int_0^t k_1 C_1(t) dt$ によって与えることができる。

従って、 $k=k_0=k_1$ の時には、(2-Se)となり、 $k_0 \neq k_1$ の時には(2-Sn)となる。

$$C(t) = \int_0^t C_0(0) k t \exp(-k t) dt = C_0(0) [1 - \exp(-k t) - k t \exp(-k t)] \quad (2-Se)$$

$$C(t) = \int_0^t k_1 \frac{k_0 C_0(0)}{k_1 - k_0} [\exp(-k_0 t) - \exp(-k_1 t)] dt = \frac{k_0 k_1 C_0(0)}{k_1 - k_0} \left[-\frac{\exp(-k_0 t)}{k_0} + \frac{\exp(-k_1 t)}{k_1} \right]_0^t = \frac{k_0 k_1 C_0(0)}{k_1 - k_0} \left[\frac{1 - \exp(-k_0 t)}{k_0} - \frac{1 - \exp(-k_1 t)}{k_1} \right] \quad (2-Sn)$$

k-パラメータの意味に対する考察

(1) 木村等のレポート[1]への適用

このレポートで用いている k 値は反応速度定数であるが、木村他のレポート[1]においてはこの値に電子の照射速度 ϕ と反応に預かる効率を断面積で表した σ の積を用いている。すなわち、 $k_0 = \sigma_1 \phi$ であり、 $k_1 = \sigma_2 \phi$ である。ここで、 $k_0 \neq k_1$ の場合について検討しているので、方程式の解としては、(S0)、(1-Sn)、(2-Sn)が使われている。 ϕ で規格化し

て考えるならば、これらの方程式では木村等による σ_1 の値をこのレポートにおける k_0 の値として利用して良く、 σ_2 の値を k_1 に利用して良い。このとき、変化の様子は Fig. 2 によって示すことができる。Fig. 2(a)は時間軸を直線的にとった場合で、Fig. 2(b)は時間軸を対数でとった場合である。

木村等によるフィッティングの結果は、この図における Final Product のそれに良く一致しているが Si LMM オージェ電子スペクトルからは、中間生成物のスペクトルが観察されている様にはほとんど見えない[1]。そこで、中間生成物について考えてみる。

中間生成物(反応中間体)の存在可能性

各原子の化学状態を考える。もし「中間生成物が出発物質に戻ることはない」しかも「出発物質がビームと反応する確率(断面積)が物質で決まってい密度によらず一定である」と仮定できるなら、出発物質の量は電子ビームの照射時間に対して指数関数的な減衰をする。この推論結果は木村等の測定結果とは整合性が悪い。

従って、上記二つの仮定が妥当であるならば、SiOであるか否かは別として、何らかの中間生成物が

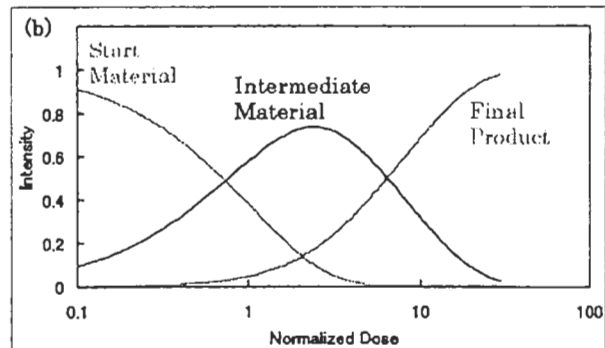
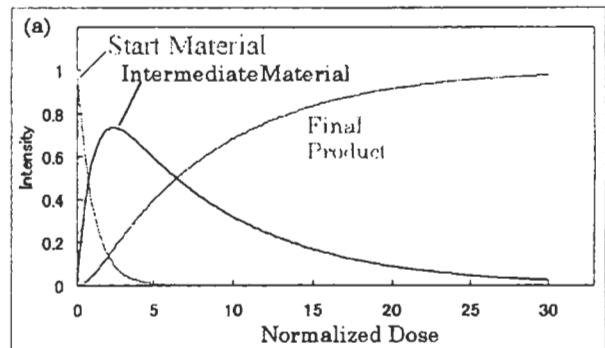
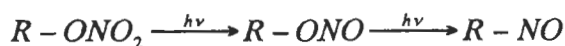


Fig. 2 Concentrations of products by irreversible cascade reactions with different reaction rate constants

あると考えるべきことを意味する。しかしニトロセルロースがX線照射によって解離する例[2]とは異なり、スペクトル上で対応するピークなどの構造は明らかでなかった。これは、観察を行った表面損傷反応において、出発物質と中間生成物のスペクトルが似ているために区別できなかったことを意味すると考えられる。さらに、得られた係数から考えられることは、反応の途中においては、全体の70%近くが中間生成物になっている状態が存在したと思われる。この様な状況下であるが、最終生成物に関する成長曲線からそのターンオーバー値を考慮できる。報告があった例の場合、ターンオーバー値はほぼ中間生成物の量が最大になったところであり、そのときの最終生成物の量は約10%である。

(2) Nitrocellulose-Celluloseacetate系のXPSにおける硝酸基の変質の場合

木村等による報告は $k_0 \neq k_1$ と考えられる場合であった。これに対し、Nitrocellulose-Cellulose acetate系をXPSで測定した際に起こる硝酸基の変質の場合には、



という反応によるものと考えられる。二段階のいずれもが、ニトロ基を構成する窒素からの酸素の脱離であり、これら二つはきわめて近いもしくは等しい反応速度定数値を持っていると期待でき、測定結果も近い値を示している[2]。

結論

不可逆連続反応は表面における変質などを表現するのに適切な方法と考えられる。その不可逆過程について、反応速度論を用いたデータ解析の方法の一つを詳細に述べた。

連続反応で表現することが適当な系では、最終生成物の増加曲線から一定量から増加に転じるターンオーバー値を定義することができる。この値は、変質量の時間変化を考える上では物性値として取り扱えるので、共同実験を行う際には異なった測定条件で行われたものであっても、共通化して取り扱うことを可能にする。

初期物質が変質する速度と、中間生成物が変質する速度は、異なっている場合もあれば、等しい場合もある。それは、反応系によって決まるものなので、測定結果を元にして決定すべきである。

References

[1] 木村隆, 田沼繁夫, 井上雅彦, 鈴木峰晴, 橋本

哲, 三浦薫, *J. Surf. Anal.*, 9, 75 (2002).

[2] 田中彰博, 大岩烈, 吉原一紘, 表面科学, 20, 791 (1999).

査読者からのコメント・質疑応答

鈴木 昇(宇都宮大学)

「連鎖反応」という言葉を用いていたが、「逐次反応」の間違いである。

筆者回答

ご指摘の通りです。このレポートで考えている系は、連鎖反応(chain reaction)ではなく step reaction または continuous reaction なのですが、「つながり」を強調したいと考えましたので、今回の用語としては小生が学部学生だった時代に使われていた連続反応の方を使用しました。

査読者

微分方程式の解法については、文献を引用して誘導過程を省略し、教科書等の書籍に記載されたよりシンプルな表現を使うべきだと考える。

筆者

冗長な表現を用いている点は指摘頂いた通りです。反応速度式から一階の線型微分方程式を誘導して解くこの方法は、化学系を卒業した人間にとってはごく基本的なはずのものです。残念ながら物理系の方々では、教科書に戻るところから困難を感じる場合が多そうなので、このノートを書きました。そんなわけで、あえて冗長なままに止めたいと思います。

それとは別に、微分方程式を解くとき、特殊解や特異解が時として必要になります。今回の方程式も、 $k_0=k_1$ であるか否かで変わっています。この等号が成り立つ特殊解とその他の一般解の関係を考えるということも、できるだけ必要な他書の参照を減らそうとした冗長な表現の目的です。

城 昌利(産総研)

木村論文との比較で中間生成物について言及した箇所はSiOという単相があたかも存在しているような表現で、誤解を生じやすい。

筆者

SiOではないかもしれないが、何らかの中間生成物はあるだろうと考えますので、Fig. 1の説明英文に引き続いての文と「中間生成物(反応中間体)の存在可能性」部分前半の考察を書き加えました。