

新博士紹介

1. 氏名 池永英司
2. 論文提出大学 広島大学
3. 学位種類 博士 (理学)
4. 取得年月日 2000年3月
5. 題目 電子-イオン・コインシデンス分光法を用いた
固体表面における光刺激イオン脱離の研究

6. 要旨

[序] 分子内の特定原子を選択励起できる内殻共鳴励起を利用すると、部位 (サイト) 選択的な結合切断が起き、そのサイトに特異なイオン脱離が期待できる。このような結合切断に着目し、化学反応の制御を目指した研究が精力的に進められている¹⁻³⁾。一般に、内殻電子励起に由来するイオン脱離は、内殻正孔の生成、オージェ過程、イオン脱離という順序で進むと考えられている。オージェ遷移後の原子間クーロン反発による脱離過程を説明するオージェ刺激イオン脱離モデル⁴⁾では、イオン脱離とオージェ終状態が直接的に関連しており、このイオン脱離の研究をさらに理解するためには共鳴励起状態の正確な帰属や励起軌道に遷移した電子のオージェ過程における挙動を詳しく調べ、オージェ終状態と生成イオンとの相関を知ることが必要である。本研究では、これまでに物質構造科学研究所 (KEK・PF) の放射光の単バンチ運転によるパルス放射光を利用した光刺激イオン脱離反応の研究で、顕著なサイト選択的な結合切断が起きることが確かめられている PMMA (ポリメチルメタクリレート) 高分子薄膜¹⁻³⁾を対象とし、オージェ電子-イオン・コインシデンス分光法を用いて固体表面からのイオン脱離機構を明らかにすることを目的としている。

[実験] PMMA 高分子薄膜は、そのモノマーが5つの炭素と2つの酸素原子によって構成されている。それらの内殻電子束縛エネルギーは、同種原子の場合でも分子内の異なるサイトで化学シフト (数 eV) 分だけ異なるので、PMMA 高分子薄膜はサイトに特異な光刺激イオン脱離反応を研究するのに適した試料である。この PMMA 高分子薄膜は Si(100) に Au を蒸着させた基板上にスピン・コーティングし、膜厚を 150 Å 程度で形成している。また、感度を向上させた電子-イオン・コインシデンス分光装置を開発し、広島大学放射光科学研究センター・放射光施設に新たに設置した。全ての実験は同センターの BL-13 にいて行った。

[結果と考察] Fig. 1 に炭素の内殻励起領域における全電子収量 (a: Y_e), 全イオン収量 (b: Y_{ion}), イオン収量を電子収量で割ったイオン脱離効率スペクトル (c: Y_{ion}/Y_e) を示す。イオン脱離効率スペクトルと Tinone らによる X 線吸収微細構造 (NEXAFS) スペクトルの帰属⁵⁾ から側鎖の O-CH₃ 結合に局在した $\sigma^*(O-CH_3)$ 軌道への共鳴励起によってイオン脱離が顕著に増大することを新たに発見

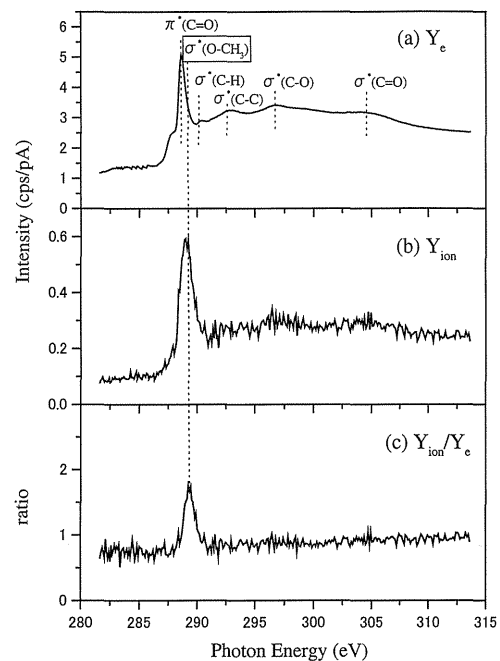


Figure 1. Total electron yield (Y_e) (a), total ion yield (Y_{ion}) (b) and Y_{ion} divided by Y_e (c) spectrum for PMMA thin film following carbon core excitation.

した。

様々な炭素の内殻共鳴励起位置で半球型電子エネルギー分析器を用いて測定した共鳴オージェ電子スペクトルを Fig. 2 に示す。X と示したピークは励起エネルギーの増加分だけ高エネルギー側へシフトしていることと PMMA の価電子軌道の情報⁶⁾、オージェ遷移は内殻正孔のサイトに依存することを考慮し、特に $\pi^*(C=O)$ への共鳴励起位置で C=O 基の O の lone pairs 価電子軌道に 1 つの正孔を生成する参与型オージェ遷移 (オージェ終状態: 1 正孔) が寄与していると考えた。また、continuum への励起で測定したものと $\pi^*(C=O)$ への励起位置で測定したオージェスペクトルを比較すると 2.2 eV 程度高エネルギーにシフトしている。イオン化しきい値を越えない共鳴励起では、特に傍観型オージェ遷移 (オージェ終状態: 2 正孔 1 電子) の寄与があると考えられ、このシフトは、オージェ遷移における内殻正孔の遮蔽効果の違いによるものである。

さらに、Fig. 3 に示した $\sigma^*(O-CH_3)$ 共鳴励起で測定したオージェ電子-イオン・コインシデンス (AEPICO) スペクトルから 420 ns 辺りに H⁺ イオン、1400-1700 ns 辺りに CH_n⁺ (n=1, 2, 3) イオンのピークをそれぞれ観測した。Fig. 4 に示すコインシデンス信号の積分強度を取った AEPICO 収量スペクトルからオージェ電子スペクトルの高エネルギー側で収量の増大を確認できる。特にオージェ電子エネルギーが 270 eV では CH₂⁺ イオンが、265 eV では CH₃⁺ イオンの収量が大きい。この結果は明らか

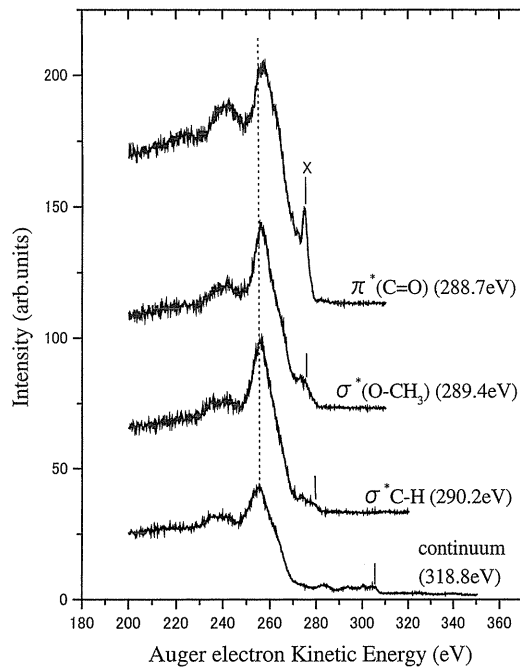


Figure 2. Resonant Auger spectra for PMMA thin film at several excitations. Photon energies and assignments of resonant excitations are shown on the right. Bars show emission of a valence electron corresponding to peak X.

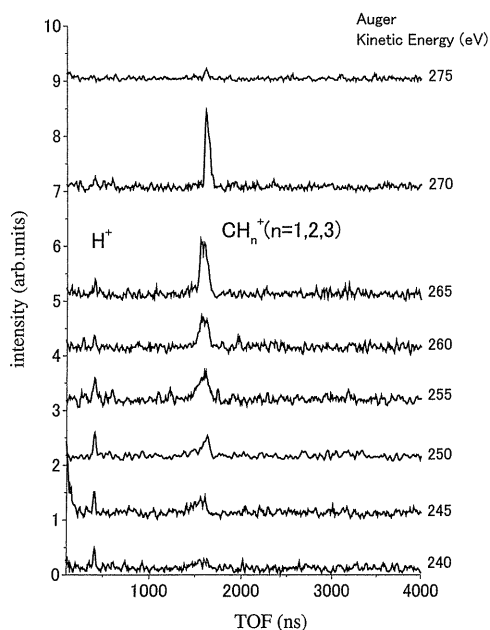


Figure 3. A series of AEPICO spectra of PMMA at $\sigma^*(\text{O-CH}_3)$ resonant excitation ($h\nu=289.7$ eV) for Auger electron kinetic energies of 240–275 eV in 5 eV step. The accumulation time is 1 hour, respectively.

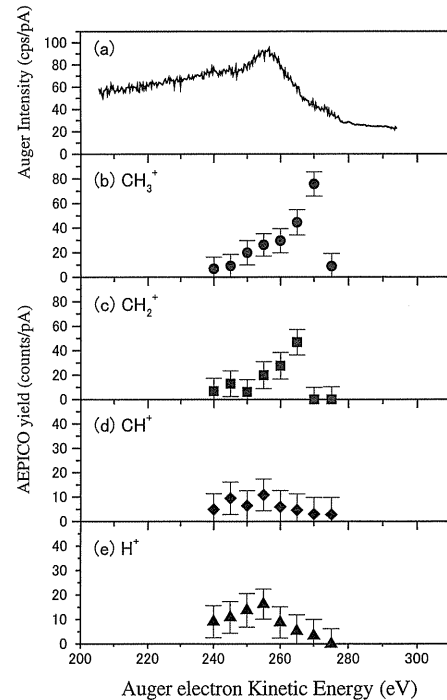


Figure 4. Non-derivative AES (solid line) (a) and AEPICO yield spectra (b-e) at $\sigma^*(\text{O-CH}_3)$ resonant excitation ($h\nu=289.7$ eV). AEPICO yield of CH_3^+ (b), CH_2^+ (c), CH^+ (d), H^+ (e), respectively.

にイオン収量がオーシェ終状態に依存していることを示している。また、continuum 励起で測定したコインシデンス結果では、 $\sigma^*(\text{O-CH}_3)$ 共鳴励起で見られたような特異なオーシェ終状態依存は見られておらず、AEPICO 収量も1桁程度小さい。これらの結果から、側鎖の O-CH_3 軌道に関し強い反結合性を示す $\sigma^*(\text{O-CH}_3)$ 軌道への共鳴励起によって CH_n^+ ($n=1, 2, 3$) イオンの脱離が促進し、**Fig. 1** で示したイオン脱離効率に顕著な増加をもたらしていると考えられる。また、 $\sigma^*(\text{O-CH}_3)$ 軌道に電子を残した傍観型オーシェ過程により CH_n^+ ($n=1, 2, 3$) イオンが効率良く脱離しており、特にオーシェ電子エネルギーが 270 eV では CH_3^+ イオンのみが観測されることから O-CH_3 結合性軌道に 2 正孔を生成するオーシェ終状態がこのエネルギーに対応していると考察した。このように、オーシェ電子と脱離イオンのコインシデンス測定を行うことにより、イオン脱離に大きな影響を与えるオーシェ終状態についての知見を得た。

参考文献

- 1) M. C. K. Tinone et al: J. Chem. Phys. **100**, 5988 (1994).
- 2) K. Tanaka et al: Rev. Sci. Instrum. **66**, 1474 (1995).
- 3) N. Ueno et al: Jpn. J. Appl. Phys. **36**, 7605 (1997).
- 4) D. E. Ramaker et al: Phys. Lett. **A84**, 211 (1982).
- 5) N. Ueno et al: J. Appl. Phys. **72**, 5423 (1992).

(受付番号00059)