

3B08 電子 - 極角分解イオンコインシデンス分光法を用いた凝縮 H₂O の内殻電子励起脱離の研究

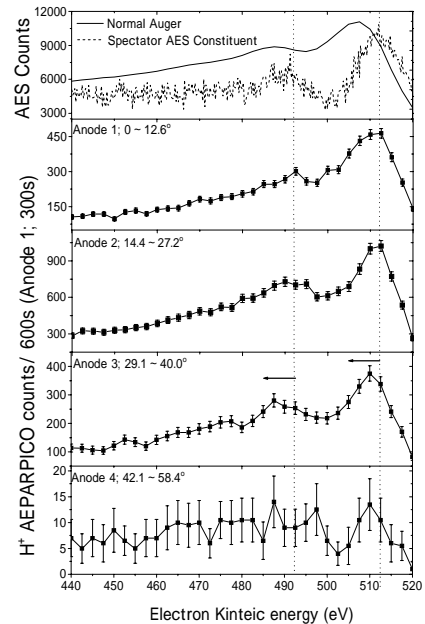
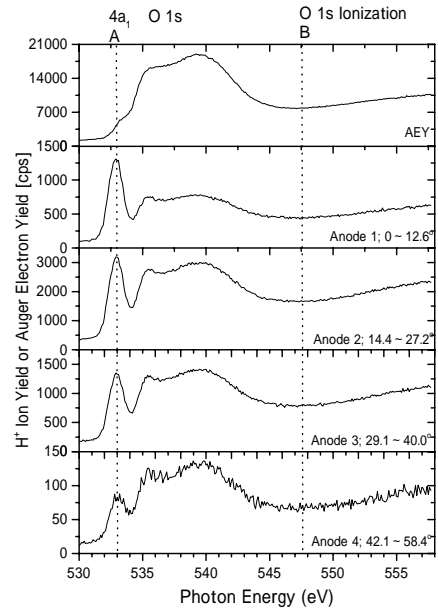
(高エネ研¹・井上財団²・広島大ナノデバイスセンター³・千葉大工⁴) 南部 英¹, 小林英一^{1,2}, 漁 剛志³, 森 正信⁴, 奥平幸司⁴, 上野信雄⁴, 間瀬一彦¹

【序】X線内殻励起に伴って固体表面から分子やイオンが脱離する現象は、いわゆる電子遷移誘起脱離(DIET)の一種として理解され、固体表面化学反応を考える上でも興味深い。我々は特定のオージェ過程に由来する脱離イオンの運動エネルギーと脱離極角を選別して検出できるオージェ電子 極角分解光イオンコインシデンス(Auger electron - polar-angle-resolved-photoion coincidence; AEPARPICO)分光法を用いて、凝縮 H₂O の 4a₁ 0 1s 共鳴励起に由来する H⁺の収量と運動エネルギー分布の脱離極角分布を測定し、オージェ電子エネルギーの相関から脱離過程の詳細を考察したので報告する。

【実験】実験は物構研の放射光施設 PF-8A にて行った。AEPARPICO 分光装置は、同軸対称鏡電子エネルギー分析器とそれに内蔵された4つの同心円状アノードをもつ極角分解飛行時間(TOF)型質量分析器から構成され、超高真空チェンバー(P_{base}=1×10⁻¹⁰ Torr)に設置されている。同心円状アノードは内側からそれぞれアノード 1、2、3、4と名づけており、運動エネルギー(E_i)が3.5eVのイオンの場合、表面法線方向から0°~17°、19°~37°、39°~57°、59°~90°の脱離極角を持つイオンをそれぞれ検出する。放射光の入射角は表面法線方向から84°であり、p偏光であった。

【結果と考察】図1に酸素K吸収端付近において各アノードで測定された角度分解イオン(H⁺)収量スペクトル(Polar-angle-resolved-ion yield, PIY)と電子分光器で測定したオージェ電子収量(AEY)スペクトル(電子エネルギー(KE)=505 eV)を示す。いずれのPIYでも532.9 eVに明確なピークAが現れるのに対し、AEYでははっきりとしたピークが現れない。これは、AEYが凝集水分子膜のバルク成分の吸収をより強く反映するのに対し、PIYは最表面の分子の吸収を反映するためと考えられる。よって、このピークAは表面のH₂O分子の4a₁ 01s共鳴に帰属される。PIYにおいてアノード毎のピークAの相対強度は明らかに異なり、イオン脱離角が表面法線方向に近いほど強い。ピークAと位置B(hν=547.6eV、H₂Oの01sイオン化に対応)でのPIYの強度比はアノード1:2:3:4で9.1:5.7:5.0:3.2である。表面からの光励起イオン脱離においては、イオンの脱離極角が大きいくほど表面によるイオンの再捕獲・中性化確率が大きくなる。また、この傾向は脱離イオンの運動エネルギーが小さいほど顕著となる。すなわち、この結果は運動エネルギーの小さなイオンの脱離収量がアノード1>アノード2>アノード3>アノード4の順であることを示唆している。

この4a₁ 0 1s共鳴励起(hν=532.9 eV)での脱離過程を詳しく検討するため、励起エネルギーでのAEPARPICOと共鳴オージェ電子スペクトル(AES)を測定した。4a₁ 0 1s共鳴励起後の状態(0 1s)⁻¹(4a₁)¹は主に傍観型オージェ過程によって崩壊し、2価電子正孔1電子状態(valence)⁻²(4a₁)¹を生成する。この4a₁電子が2正孔間のクーロン反発を遮蔽して終状態が安定化するため、傍観型オージェでは通常のオージェ電子よりも運動エネルギーが高エネルギー側にシフトする。しかし、0 1s正孔の寿命(約6 fs)内に4a₁電子が隣接分子にトンネリングして非局在化する過程が競合するために、通常のオージェ遷移も起きる



ので、図2には傍観型 AES から通常のオージェと価電子光電子成分を差し引いたものを示している。また、各アノードで測定した AEPARPICO スペクトルも図2に併せて示す。全アノードのスペクトルにおいて 510 eV 付近と 485 eV 付近にピークが観測された。この AEPARPICO のピーク位置は傍観型 AES のピーク位置とよく一致しており、傍観型 AES では、510 eV のピークが $(0\ 2p)^{-2}(4a_1)^1$ に 485 eV のピークが $(2a_1)^{-1}(0\ 2p)^{-1}(4a_1)^1$ の終状態にそれぞれ対応する。傍観型 AES は 2 正孔 $(4a_1)^1$ 状態の生成確率を反映するのに対し、 H^+ AEPICICO 収量は傍観型オージェ確率と個々のオージェに由来するイオン脱離確率の積を反映する。さらに、傍観型 AES と AEPARPICO のスペクトル形状が良く一致していることは脱離確率が 2 正孔 1 電子状態の終状態には余り依存しないことを示している。アノードごとの AEPARPICO スペクトルを比較すると 510 eV のピークと 485eV のピーク強度比はアノード 1 : 2 : 3 : 4 で 1.5 : 1.4 : 1.3 : 0.96 である。これは PIY スペクトルと同じ傾向であり、脱離極角が大きくなるときの吸収スペクトルの減少は、この 510 eV の成分の減少に対応していること、510eV の成分は低エネルギー H^+ に対応していること、などを示唆している。また、脱離極角が大きくなるに従いこれらのピークは低エネルギー側にシフトしている。オージェの低運動エネルギー側は高振動励起状態に対応しているため、この結果は脱離極角が大きくなると、高振動励起状態の寄与が大きくなることを示唆している。

さらに詳しく検討するため、各アノードで検出された H^+ について運動エネルギーと傍観型オージェ過程の相関を調べた。これは、各アノードの各オージェ運動エネルギーでの AEPICICO を測定し (図 3(a))、そのガウシアンフィットから TOF の中心値を求め、シミュレーション (Simion3D Ver.7.0) から求められた値により、TOF 中心値を H^+ 運動エネルギーに変換したものである (図 3(b))。アノード 4 についてはイオンカウントが少なく、解析できるだけのデータが得られていない。全般的な傾向として、オージェ電子の運動エネルギーが小さくなるとイオンの運動エネルギーは大きくなっている。すなわち、2 正孔が深い準位に生成した場合ほど、イオン脱離に寄与するポテンシャルエネルギー曲面の勾配が急であることを意味する (図 4)。これは PIY、AEPICICO での議論と整合している。更に低エネルギーイオン成分がもともと少ないアノード 3 でははっきりしないが、低速イオン成分の比較的多いアノード 1,2 については 500 eV を境にイオン運動エネルギー変化の傾向に違いが見られる。この 500 eV 以上の共鳴オージェ終状態の 2 正孔は、 $(3a_1)^{-1}(1b_1)^{-1}(4a_1)^1 \cdot (1b_1)^{-2} \cdot (3a_1)^{-2}(4a_1)^1 \cdot (1b_2)^{-1}(1b_1)^{-1}(4a_1)^1 \cdot (1b_1)^{-2}(4a_1)^1$ 等であり、500 eV 以下では $(2a_1)^{-1}(3a_1)^{-1}(4a_1)^1 \cdot (2a_1)^{-1}(1b_1)^{-1}(4a_1)^1 \cdot (2a_1)^{-1}(1b_2)^{-1}(4a_1)^1$ 等である。 $(1b_1)$ 、 $(3a_1)$ は O-H 非結合性軌道、 $(2a_1)$ 、 $(1b_2)$ は O-H 結合性軌道である。したがって、図 3(b) の結果は、1) O-H 非結合性軌道に 2 正孔が生じた場合のポテンシャルの反発性は弱い、2) O-H 結合性軌道に正孔が生じた場合でも $(1b_2)$ だけに正孔が生じた場合よりも $(2a_1)$ に正孔が生じた場合のほうがポテンシャルの反発性は強くなる、などを示唆している。以上の結果は図 4 に示した 4 段階の H^+ 脱離機構を支持している。

以上のように、AEPARPICO 分光法の開発により、個々のオージェ終状態を選別してイオンの脱離極角と運動エネルギー分布を測定できるようになり、イオン脱離機構に関する理解が一層深まった。

