

高分子化合物の C K 殻吸収端における共鳴光電子分光

菊 間 淳

旭化成工業 (株) 基盤技術センター解析技術室 ☎ 416 静岡県富士市鯨島 2-1

(1997 年 1 月 16 日受理)

Resonant Photoemission in Organic Polymers at the C K-edge

Jun KIKUMA

Asahi Chemical Industry Co., Ltd., Analytical Research Laboratory
2-1 Samejima, Fuji, Shizuoka 416

(Received January 16, 1997)

Resonant photoemission is a valence band photoemission process following the excitation of inner shell electron to a particular unoccupied state. This reveals information on both occupied and unoccupied states involved in the decay process, and correlation between the two. Although resonant photoemission in metals and their compounds have been studied quite extensively, few studies have been done for organic polymers. In this paper, resonant photoemission in poly (α -methylstyrene) is described, as an example of the results for organic polymers, as well as reviewing earlier works. The results showed that the resonant enhancement is clearly observed for the decay following the excitation to the lowest π^* band. Especially, the photoemission from the highest occupied band is largely enhanced. In addition, the energy shift of a valence peak was observed, suggesting the very fast relaxation within the lowest π^* band, which is peculiar to solids.

1. は じ め に

X 線光電子分光 (XPS), 紫外線光電子分光 (UPS) は、ともに光イオン化により放出された電子の運動エネルギーを測定するものであり、これらは、内殻準位や価電子帯、すなわち占有準位の研究に広く用いられる。一方、共鳴光電子分光は、ある準位の電子を非占有準位に選択的に光励起し、その後の緩和過程で放出される電子の運動エネルギーを測定するものであり、これには、占有準位と非占有準位の両方の情報が含まれる。

共鳴励起に続く無輻射緩和過程には、Fig. 1 に示すように、最初に励起された電子が関与する「パティシペータ型」緩和過程と、関与せずに「傍観者」のように振る舞う「スペクテータ型」緩和過程の 2 種がある。

パティシペータ型緩和過程は非占有準位に励起された電子と占有準位にある一つの電子が緩和に関与するもので、一方が内殻の空孔を埋め、もう一方がその際の過剰なエネルギーを受け取って放出される、という過程である。この過程では、終状態が通常の価電子帯光電子放出

と同一になることから、放出される電子の持つ運動エネルギーは価電子帯光電子放出の場合に等しい。

一方、スペクテータ型緩和過程は励起された電子がそのまま非占有準位に残り、他の 2 つの電子 (一般的には価電子帯の電子) が緩和に関与するものである。すなわち、価電子帯の電子の 1 つが内殻の空孔を埋め、もう 1 つがその過剰エネルギーを受け取って放出される。この過程は非占有準位に電子が存在することを除けば通常のオージェ過程と同じであり、放出される電子はスペクテータオージェ電子と呼ばれる。スペクテータオージェ電子の運動エネルギーは通常のオージェ電子よりもやや大きい。これは、非占有準位に存在する電子によるスクリーン効果によるもので、両者の運動エネルギーの差は「スペクテータシフト」と呼ばれる。通常のオージェ過程においては、内殻電子をイオン化するとその原子は正の電荷を持つことになるため、価電子帯の電子は、核により引きつけられ、結合エネルギーが増大する。しかし、スペクテータ型緩和過程において、励起された内殻電子が原子核の近傍に留まっていれば、トータルの電荷はゼロ

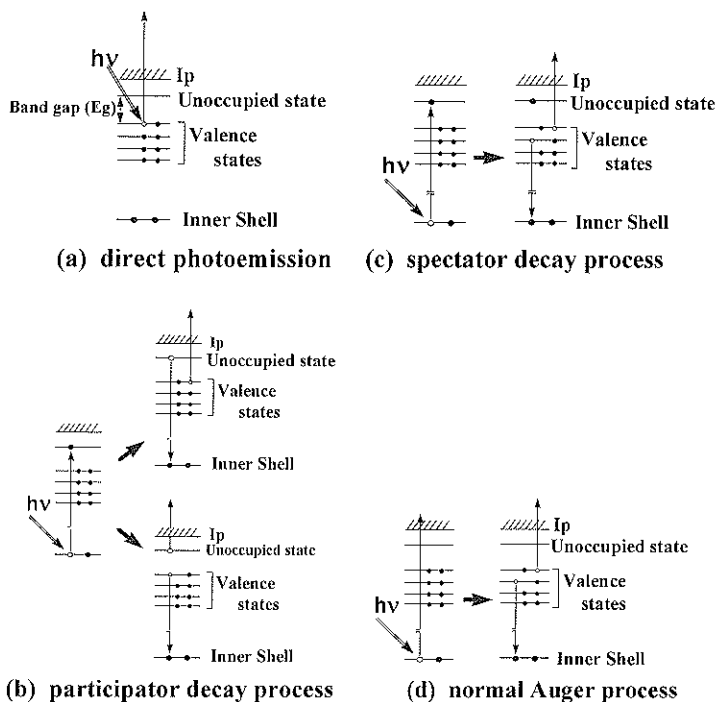


Fig. 1 Schematic diagram of normal photoemission, normal Auger decay, participator decay and spectator decay.

のままであり価電子帯の電子の結合エネルギーは通常のオージェ過程に比べて小さい。これをスペクテータ電子のスクリーニング効果と言い、これによって生じるシフトがスペクテータシフトである。

これらの現象を実験的に調べるには、共鳴励起波長のX線を照射して価電子帯光電子スペクトルを測定する必要があるため、波長選択性のある光源、すなわちシンクロトロン放射光の利用が不可欠になる。

2. 金属およびその化合物における共鳴光電子分光

共鳴光電子放出現象は、金属Niにおいて最初に発見されて以来¹⁾、さまざまな金属およびその化合物において研究されてきた。遷移金属、希土類金属、アクチノイドにおいては、各々 $3p \rightarrow 3d$, $4d \rightarrow 4f$, $5d \rightarrow 5f$ の共鳴励起によって価電子帯の光電子強度の著しい増大が観測されており、これは通常の光電子放出過程と共鳴光電子放出過程の干渉によるものと解釈されている^{2, 3)}。

共鳴光電子放出は、 $nl \rightarrow n'l'$ ($n < n'$) の励起によっても観測されている。例えば、遷移金属における $2p \rightarrow 3d$ 励起⁴⁻⁷⁾、希土類における $3d \rightarrow 4f$ 励起⁸⁾ などがそれにあたる。しかしこの場合、通常の価電子帯光電子放出

過程の断面積が共鳴光電子放出過程の断面積に比べてはるかに小さいために、干渉効果は無視できるという考え方が一般的になりつつある^{6, 9, 10)}。また、最近では無機化合物の共鳴光電子分光から共鳴励起後に非常に速いバンド内遷移が起こることが報告されている¹¹⁾。

3. 低分子化合物の共鳴光電子分光

共鳴電子放出過程は、近年のシンクロトロン放射光施設の充実と相まって、ますます盛んに研究されるようになり、最近では金属や無機化合物ばかりでなく、軽元素から構成される単純な分子¹⁰⁻¹⁸⁾や希ガス^{19, 20)}などでも行われている。また、低分子量の有機化合物についても研究がなされ、共鳴光電子スペクトルはパティシペータ型緩和過程とスペクテータ型緩和過程および通常の光電子放出の寄与の重ね合わせでうまく説明できることが示されている^{9, 21-24)}。これらの物質の電子構造は、バンドよりもむしろ分子軌道の概念で表され、かつ、占有準位と非占有準位が明確に区別されるため、Fig. 1 に示すような概念が、よりよく当てはまる系といえる。

パティシペータ型緩和過程が起こるには、非占有準位に励起された電子が、緩和が起こる間、内殻空孔の近くに留まっている必要がある。言い換えれば、非占有準位

が空間的に局在化している必要がある。一般に π^* 対称性を持つ非占有単位は、エネルギー的に低い位置に存在する傾向があり、エネルギーがイオン化しきい値よりも低い場合には、核に束縛されて空間的に局在化するため、 π^* 状態への励起において、パティシペータ型緩和過程が強く観測される。

4. 高分子化合物における共鳴光電子分光

さまざまな物質において共鳴光電子放出過程の研究がされてきたが、有機高分子化合物に関しては、まだ研究例がほとんどない。筆者らは有機高分子化合物の電子構造に興味を持ち、価電子帯の光電子スペクトルや、CK殻吸収端におけるX線吸収端近傍微細構造(NEXAFS)スペクトルの測定を行ってきた²⁵⁾。本報では、有機高分子化合物における共鳴光電子分光の例として、ポリ α -メチルスチレンの結果について述べる。

4.1 実験

ポリ α -メチルスチレンのトルエン溶液を清浄なSiウエハ上にスピッキヤストして、約200Åの薄膜試料を作製し、測定に供した。測定はAdvanced Light Source(ALS)のビームライン7.0において行った。共鳴光電子スペクトルの測定を行うには、まず、試料の非占有単位のエネルギー位置を正確に求めることが必要である。そこで、CK殻吸収端において、試料電流測定法を用いてNEXAFSスペクトルの測定を行った。次に半球型アナライザを用いて、NEXAFS領域の $h\nu$ において0.2 eVの $h\nu$ ステップで、価電子帯領域(結合エネルギー40~0 eV)の光電子スペクトルの測定を行った。

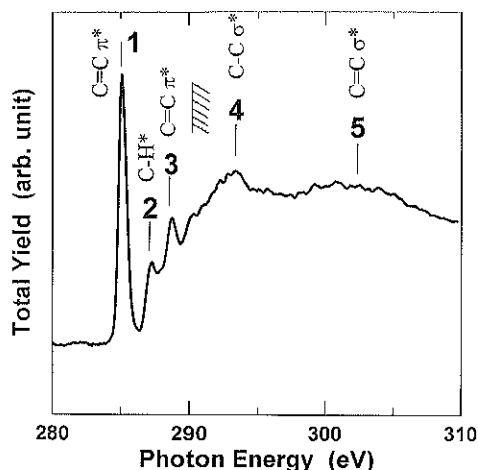


Fig. 2 A XANES spectrum at the C K-edge, obtained by total electron yield detection. Intensity is normalized to the incident photon flux.

4.2 内殻励起スペクトル(NEXAFS)

Fig. 2にNEXAFSスペクトルおよびピークの帰属を示す。図中斜線で示した位置はイオン化のしきい値を表す。最低 π^* 準位をはじめ、いくつかのピークが観測される。

4.3 共鳴光電子スペクトル

まず、比較のために非共鳴状態での価電子帯光電子スペクトルをFig. 3に示す。価電子帯にはA~Fの6つのピークが観測される。

次にNEXAFS領域の一連の $h\nu$ において得られた価電子帯光電子スペクトルを3次元表示にしてFig. 4に示す。通常の価電子帯光電子放出過程(Fig. 4(a)), オージェ過程(Fig. 4(b))の他に、共鳴光電子放出の寄与による光電子強度の増大が観測される。これは、NEXAFSピーク1に対応する $h\nu$ で得られたスペクトル(以後、共鳴スペクトル1と呼ぶ)において、最も顕著であり(Fig. 4(c, d)), 共鳴光電子放出過程に関与する非占有単位の局在化の程度を反映しているものと考えられる。すなわち、NEXAFSピーク1に対応する非占有単位($C=C \pi^*$)は、空間的にその核近傍に局在化しており、光励起によってこの準位に入ってきた電子が他の価電子帯の電子と相互作用(エネルギーのやりとり)するのに十分な時間だけそこにとどまっていられるために、この強度の増大が生じたものと考えられる。

共鳴スペクトル1は、通常的光電子放出過程と2種の共鳴光電子放出過程の重ね合わせと考えられる。したがって、観測されたスペクトルから各々の成分を分離し、

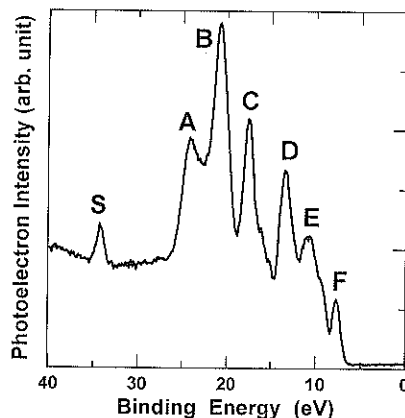


Fig. 3 A valence band spectrum obtained at the photon energy below the C K-edge (250 eV). Six features (labeled A to F) are clearly resolved. The binding energy scale is calibrated in the way that the position of peak F becomes 7.6 eV. The vacuum level is referred as $E=0$. Peak "S" stands for C 1s peak excited by the second order light.

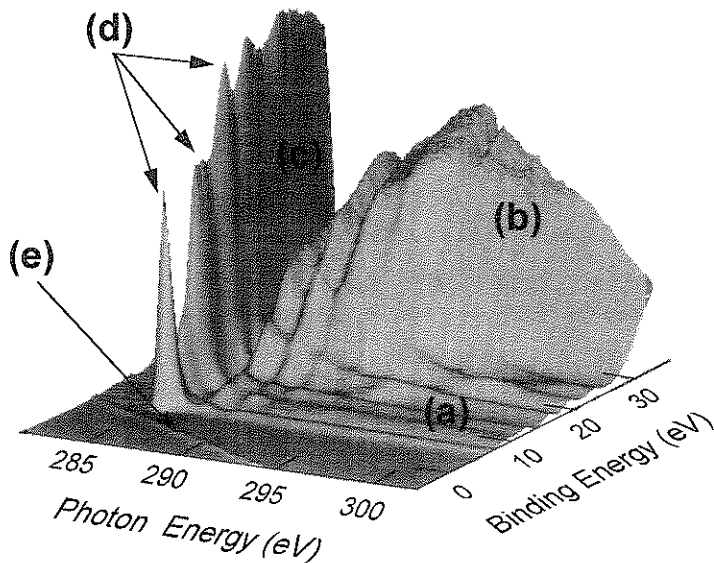


Fig. 4 A surface plot of photoemission spectra as a function of binding energy and photon energy. The plot consists of (a) normal photoemission, (b) normal Auger decay, (c) spectator decay and (d) participator decay (see text). C 1s photoemission excited by second order light is also observed in this plot (e).

その強度、形状を議論することは大変興味深い。すでに述べたように、パティシペータ型緩和過程では、通常の光電子ピークと同じ結合エネルギー位置にピークが観測され、スペクテータ型緩和過程は、通常のオージェ過程のものと同じのスペクトル形状で、それがスペクテータシフトによって高運動エネルギー側にシフトしたものと考えられる。共鳴スペクトル1においてはパティシペータ型緩和過程が明らかに観測される。そこで、以下にこのスペクトルの解析を詳細に行った²¹⁾。その結果を Fig. 5 に示す。

まず、共鳴スペクトル1 (Fig. 5 (a)) から通常の光電子放出の寄与を除くために、非共鳴状態 (283.2 eV) で得られた価電子帯の光電子スペクトルを差し引く (Fig. 5 (b))。この場合、通常の光電子放出の共鳴スペクトルへの寄与は小さく、Fig. 5 (b) の形状はもとの共鳴スペクトル1 とほとんど変わっていない。

次に、スペクテータ型緩和過程の寄与を分離する。スペクテータ型緩和過程によって放出される光電子のなすピーク形状は、通常のオージェ過程によるものと同一であると考えられる。そこでまず、他の過程の寄与が加わらない「純粋な」オージェスペクトルを得るために、共鳴領域よりも十分高いエネルギーのX線 (418.7 eV) を用いてオージェスペクトルの測定を行い、この純オージェスペクトルと共鳴スペクトル1の両者に共通に観測さ

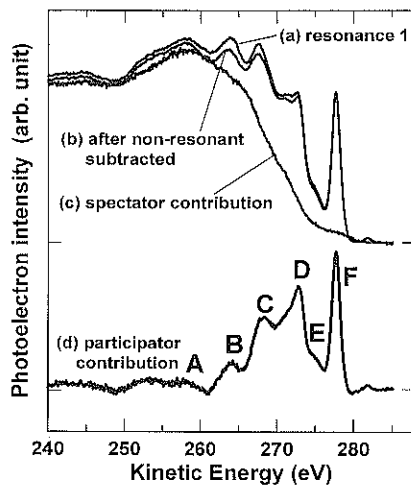


Fig. 5 Comparison of (a) valence band photoemission spectrum obtained at the resonance 1, (b) after subtraction of non-resonant photoemission contribution, and (c) spectator contribution. Spectator shift is 2.3 eV. Spectrum (d) is the difference of spectrum (b) and (c), which demonstrates the participator contribution of this decay process.

れるスペクトル形状の特徴的な点 (リファレンスポイント) において強度とエネルギー位置が一致するように、純オージェスペクトルの縦軸を拡大し、横軸をシフトさ

せる。ここではリファレンスポイントとして、運動エネルギー 250 eV 付近にある“dip”を用いた。こうして得られたスペクトルが Fig. 5 (c) であり、これがスペクテータ型緩和過程の寄与を表す。

ここで、両スペクトルのリファレンスポイントを合わせるためには純オージェスペクトルを高運動エネルギー側にシフトさせる必要がある。このシフトの量がスペクテータシフトであり、この共鳴に関しては 2.3 eV であった。

スペクテータシフトは、通常のオージェ過程とスペクテータ型緩和過程におけるスクリーン効果の差を表わすものであり、これは内殻に空孔が生じたときに、それをカバーする電子が周囲にどれだけ存在するかによって決まるため、分子の大きさの違いによって変化する可能性がある。

一方、C=C 二重結合を持つ有機分子の $C1s \rightarrow \pi^*$ 遷移についてのスペクテータシフトの文献値はエチレンで 6 eV²¹⁾、ベンゼンで 3.5 eV²²⁾、フラン (C_4H_4O) で 4.0 eV、4.6 eV²⁴⁾、ピロール (C_4H_5NH) で 2.5 eV²⁴⁾ と報告されている。しかし、エチレン以外の測定値はいずれもリファレンスポイントを用いていないため、値を 1~2 eV 過大評価している可能性が高い。このことを考えると、今回ポリ α -メチルスチレンについて得られた 2.3 eV という値は、低分子量化合物の値と大きな差はなく、分子の大きさとスペクテータシフトの大きさと相関は見出されない。ただし、エチレンだけは他の化合物に比べて大きな値になっている。これは、エチレンにおいて、 $C1s$ に空孔ができた場合に、周囲に他の C が 1 つしか存在しないため、通常のオージェ過程でのスクリーニングが小さいためと思われる。

パティシペータ型緩和の寄与は、Fig. 5 (b) から (c) を差し引いた残り (d) ということになる。価電子帯の光電子スペクトルにおいて観測された 6 つのピークが明瞭に観測されている。中でもピーク F は他のピークに比べて選択的に強度が増大している。この選択性は、緩和に関与する分子軌道の空間的な分布によって定性的に説明することができる。ポリ α -メチルスチレンの価電子帯の電子構造はベンゼンの分子軌道とよく対応している^{26~29)}。また、ベンゼンの分子軌道の空間的な分布は、半経験的分子軌道計算手法を用いて求められている³⁰⁾。計算によれば、ベンゼンの最も低い 2 つの空準位 (エネルギー的に縮退している) は C 原子に強く局在化していることがわかる。Fig. 1 の概念図から考えると、パティシペータ型緩和過程が起こるためには緩和過程に関与する占有準位 (価電子帯) と空準位の両方が内殻準位と空間的な重なりを多く持つ必要があり、このことからピ

ーク F の強度が選択的に増大したものと考えられる。

また、この波長領域での光電子スペクトルを詳細に解析すると、共鳴波長よりもやや高い $h\nu$ で、ピーク F の結合エネルギーがわずかに高エネルギー側にシフトしていることがわかる (Fig. 6)。これは、内殻電子が π^* バンドの上方に一旦励起された後、非常に速い緩和過程によりバンド中央に落ち込み、そこからパティシペータ型の緩和が起こったためと考えられ、無機化合物で見られたバンド内遷移に相当する、固体特有の現象と考えられる^{11, 31)}。

その他の共鳴スペクトルで同様なデータ処理をしてパティシペータ型緩和過程を抽出したが、NEXAFS ピーク 2~4 に対応する共鳴スペクトルにおいてはパティシペータ型緩和過程の寄与がほとんど観測されないことがわかった。これは NEXAFS ピーク 2~4 に対応する空準位が内殻空孔の近くに局在化していないことを示している。また、共鳴スペクトル 2, 3, 4 に関するスペクテータシフトは各々 2.1 eV, 1.5 eV, 0.6 eV であった。空準位の位置がイオン化しきい値に近づき (共鳴スペクトル 2)、さらにそれを越える (共鳴スペクトル 3) ことによってスペクテータシフトの値が小さくなるのは、励起された電子の局在化によるスクリーニング効果が小さくな

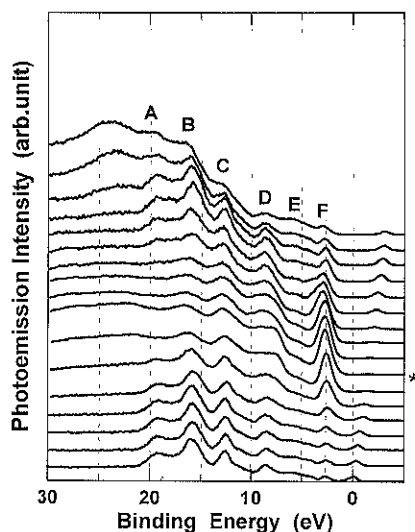


Fig. 6 A series of valence band photoemission spectra in the vicinity of the lowest π^* resonance. From bottom to top spectra, the photon energy increases from 283.6 to 286.8 eV by 0.2 eV step. The spectrum obtained at the photon energy corresponding to the absorption peak top (285.0 eV) is indicated by an asterisk. Charging is corrected by adjusting the position of $C1s$ peaks excited by second order radiation.

ることを反映しており、極めてリーズナブルな結果といえる。

このように、パティシペータ型緩和過程の大小やスペクテータシフトの大小により、それに関与する非占有準位と占有準位のペアの空間的分布の類似性や相互作用の起こし易さなどに関する情報を得ることができる。

5. ま と め

共鳴光電子分光は、占有準位と非占有準位の相互作用の起こし易さ、空間的分布の類似性に関する情報を与えるという意味で非常に興味深い。有機高分子化合物は、電気的にも興味深い物質が多いにも関わらず、真空中でのハンドリングの難しさなどから敬遠されがちな試料であった。これまでのわれわれの知見では、有機高分子化合物の共鳴光電子放出過程は、概してモノマーユニット分子のそれによく類似したものであるが、バンド内遷移のような固体特有の現象も見いだされている。今後、電子構造的に特徴のある高分子化合物についてこのような測定を行い、占有準位と非占有準位の相関を明らかにしていきたいと考えている。

謝 辞

本研究の共同研究者である、ウィスコンシン大学の B. Tonner 教授、ALS の J. Denlinger 博士、E. Rotenberg 博士に深く感謝いたします。

文 献

- 1) C. Guillot, Y. Balu, J. Paigné, J. Lecante, K.P. Jain, P. Thirty, R. Pinchaux, Pétroff and L.M. Falicov: *Phys. Rev. Lett.* **39**, 1632 (1977).
- 2) J.W. Allen: "Synchrotron Radiation Research, vol. 1", ed. by R.Z. Bachrach (Plenum Press, New York, 1992) p. 253 and references therein.
- 3) U. Fano: *Phys. Rev.* **124**, 1866 (1961).
- 4) L.H. Tjeng, C.T. Chen, J. Ghijsen, P. Rudolf and F. Sette: *Phys. Rev. Lett.* **67**, 501 (1991).
- 5) G. van der Laan, M. Surman, M.A. Hoyland, C.F.J. Flipse, B.T. Thole, Y. Seino, H. Ogasawara and A. Kotani: *Phys. Rev. B* **46**, 9336 (1992).
- 6) G. van der Laan, B.T. Thole, H. Ogasawara, Y. Seino and A. Kotani: *Phys. Rev. B* **46**, 7221 (1992).
- 7) L.H. Tjeng, C.T. Chen, P. Rudolf, G. Meigs, G. van der Laan and B.T. Thole: *Phys. Rev. B* **48**, 13378 (1993).
- 8) U. Becker, H.G. Kerkhoff, D.W. Lindle, P.H. Kobrin, T. A. Ferrett, P.A. Heimann, C.M. Truesdale and D.A. Shirley: *Phys. Rev. A* **34**, 2858 (1986).
- 9) R. Dudde, M.L.M. Rocco, E.E. Koch, S. Bernstorff and W. Eberhardt: *J. Chem. Phys.* **91**, 20 (1989).
- 10) W. Eberhardt, E.W. Plummer, C.T. Chen and W.K. Ford: *Aust. J. Phys.* **39**, 853 (1986).
- 11) 佐々木貞吉: 放射光 **9**, 233 (1996), and references therein.
- 12) H.J. Freund and C.-M. Liegener: *Chem. Phys. Lett.* **134**, 70 (1987).
- 13) W. Eberhardt, J.-E. Rubensson, K.-J. Randall, J. Feldhaus, A.L.D. Kilcoyne, A.M. Bradshaw, Z. Xu, P.D. Johnson and Y. Ma: *Phys. Scr.* **T 41**, 143 (1992).
- 14) F.P. Larkins, W. Eberhardt, I.-W. Lyo, R. Murphy and E. W. Plummer: *J. Chem. Phys.* **88**, 2948 (1988).
- 15) D. Menzel, G. Rocker, D. Coulman, P. Feulner and W. Wurth: *Physica Scr.* **41**, 588 (1990); G. Rocker, D. Coulman, P. Feulner, R. Scheuerer, Z. Lin and D. Menzel: "Desorption Induced Electronic Transitions, DIET IV", ed. by G. Bets and P. Verga (Springer, Berlin, 1990) p. 261.
- 16) W.E. Moddemann, T.A. Carlson, M.O. Krause, B.P. Pullen, W.E. Bull and G.K. Schweitzer: *J. Chem. Phys.* **55**, 2317 (1971).
- 17) D. Lapiano-Smith, K. Lee, C.I. Ma, K. Wu and D.M. Hanson: *J. Electron Spectrosc. Relat. Phenom.* **51**, 221 (1990).
- 18) H. Sambe and D.E. Ramaker: *Chem. Phys.* **104**, 331 (1986).
- 19) D. Menzel: *Appl. Phys. A* **51**, 163 (1990). G. Rocker, P. Feulner, R. Scheuerer, L. Zhu and D. Menzel: *Physica Scr.* **41**, 1014 (1990).
- 20) D.W. Lindle, P.A. Heimann, T.A. Ferrett, M.N. Piancastelli and D.A. Shirley: *Phys. Rev. A* **35**, 4605 (1987).
- 21) W. Wurth and D. Menzel: *J. Electron Spectrosc. Relat. Phenom.* **62**, 23 (1993).
- 22) D. Menzel, G. Rocker, H.-P. Steinrück, D. Coulman, P.A. Heimann, W. Huber, P. Zebisch and D.R. Lloyd: *J. Chem. Phys.* **96**, 1724 (1992).
- 23) T. Porwol, G. Dömötör, H.-J. Freund, R. Dudde, C.-M. Liegener and W. von Niessen: *Physica Scr.* **T 41**, 197 (1992).
- 24) M. Maurer, P. Zebisch, M. Weinelt and H.-P. Steinrück: *J. Chem. Phys.* **99**, 3343 (1993).
- 25) J. Kikuma and B.P. Tonner: *J. Electron Spectrosc. Relat. Phenom.* **82**, 53 (1996).
- 26) E. Ortí, S. Stafström and J.L. Brédas: *Chem. Phys. Lett.* **164**, 240 (1989).
- 27) N. Ueno, W. Gädeke, E.E. Koch, R. Engelhardt and R. Dudde: *J. Electron Spectrosc. Relat. Phenom.* **36**, 143 (1985).
- 28) J.J. Pireaux, J. Riga, R. Caudano, J.J. Verbist, J. Delhalle, S. Delhalle, J.M. André and Y. Gobillon: *Physica Scr.* **16**, 329 (1977).
- 29) J.J. Ritsko and R.W. Bigelow: *J. Chem. Phys.* **69**, 4162 (1978).
- 30) W.L. Jorgensen and L. Salem: "The Organic Chemist's Book of Orbitals" (Academic Press, New York, 1974).
- 31) J. Kikuma, J. Denlinger, E. Rotenberg and B. Tonner: to be published.