

光励起脱離法の原理

光励起脱離は3つの過程(①光励起、②結合切断、③脱離)を経て起こります。

①光励起

σ 軌道(結合性軌道)にある電子は、 σ 軌道- σ^* 軌道のエネルギー差に相当する波長の光を吸収すると、 σ^* 軌道(反結合性軌道)に励起されます。

光束密度の高い真空紫外線を用いることで、光路長の短い薄膜試料でも、効率よく試料を励起します。

②結合切断

σ 軌道と σ^* 軌道に一つずつ電子が入った場合、その結合エネルギーは両軌道準位を足したものになります。結合エネルギーが負であるとき、 σ 結合に開裂が起こります。

③脱離

σ 結合の開裂によって、様々なフラグメントが生成します。一部の分子は、表面で再結合が起こります。生成したフラグメントが試料中に束縛されていない場合には、脱離が起こります。つぎに、これをポテンシャル曲線(図1)にて説明します。

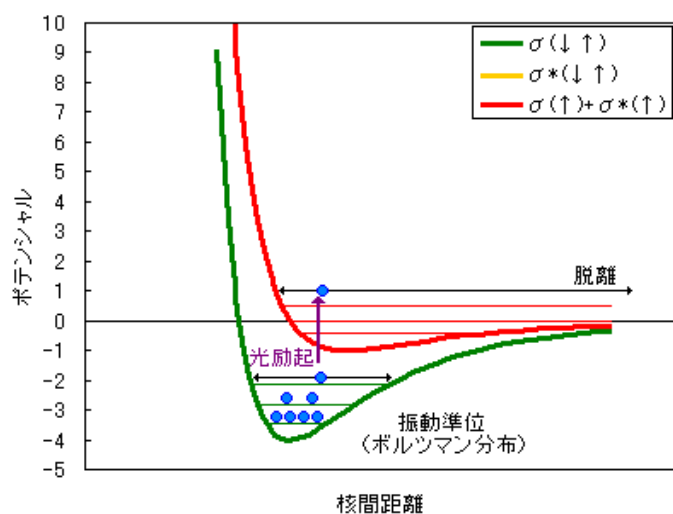


図1 ポテンシャル曲線

2個の電子が結合性軌道にある状態(図1緑のポテンシャル曲線)では、各振動準位にボルツマン分布しています。この結合に電子遷移を起こす波長の真空紫外光が当たると、結合性軌道と反結合性軌道に1個ずつ電子がある状態(図1赤のポテンシャル曲線)になります。

ゼロ以上のポテンシャルエネルギーにある分子は、結合が開裂を起こします。

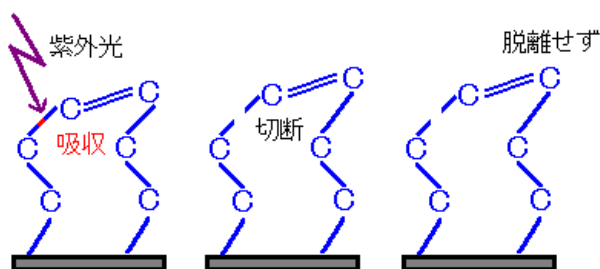


図2 真空紫外による切断

一方、多重結合やフラグメントが束縛されている場合、結合が完全に切断できなかつたり、切断されても脱離できなかつたりします

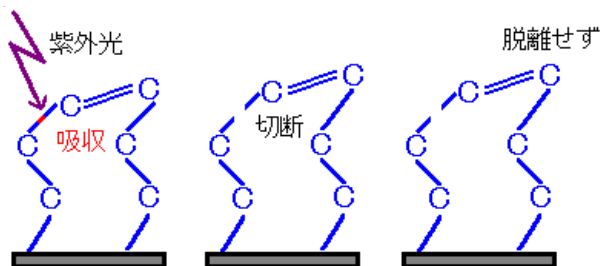


図3 切断されるが脱離不成立の場合

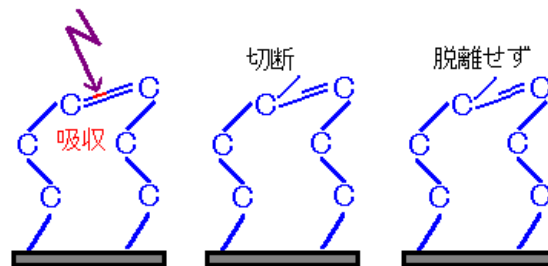


図4 切断されるが脱離不成立の場合