

# 極端紫外レーザー光電子分光による気液界面における物質の電子構造と電気二重層の形成の研究

山 本 遥 一\*

## Extreme Ultraviolet Laser Photoelectron Spectroscopy Study of the Electronic Structure of Materials at the Gas-liquid Interface and the Formation of the Electric Double Layer

Yo-ichi YAMAMOTO\*

Photoelectron spectroscopy of liquids is a promising tool to investigate electronic structures of materials at gas-liquid interfaces. One of the problems is weak signal intensity due to a mismatch of typical laser spot size ( $100\ \mu\text{m}$  phi.) and size of a liquid microjet ( $10\text{--}20\ \mu\text{m}$ ) introduced into vacuum as a liquid sample. In this study, we have developed a new microfluidics device producing a stable liquid sheet jet. The signal intensity increased by about 10 times at maximum owing to increase of cross-sectional area of laser light and liquid sample. We also examined gas-dynamic nozzle making liquid sheet jet, which turned out to be less effective for photoelectron spectroscopy due to significant inelastic scattering of photoelectrons by high-density gas molecules around the sheet.

### 1. 液膜ジェット発生デバイスの開発

液体のレーザー光電子分光は、気液界面の電子構造を研究する有効な手法である[1]。直径わずか  $10\text{--}20\ \mu\text{m}$  の液体ジェットとして真空中に導入した試料にレーザーを集光し、放出される光電子を分析する。液体ジェットはレーザーの集光径 ( $>100\ \mu\text{m}$ ) と比較すると小さいために、微弱な極端紫外レーザー光を完全に活用できない問題があった。本研究では、二つの液体ジェットを真空中で衝突させる（液液衝突）ことで発生する液膜ジェットを開発し、この問題の解決を試みた。また、別の方法として液体ジェットに、対向する二か所から高圧のガスを吹き付けることで液体流を押しつぶして液膜を発生させる方法（気液衝突）も試した。図1(a)は開発した液膜ジェット発生デバイスの図面である。Si 基盤にエッチングすることで  $20\text{--}100\ \mu\text{m}$  の溝を彫り、平坦な Si 基盤と張り合わせることでマイクロ流路を作製した。従来の独立した2本の液体ジェットを衝突させる方法では、真空中で液体ジェットの相対位置がわずかにずれると液膜が崩壊する欠点があったが、本デバイスは一つのデバイス内に

2本の左右対称な流路を作製し、相対的な位置を固定することで、安定に液膜ジェットを発生できる設計とした。作成したデバイスは図1(b)のような外観であり、上部にある小さな孔から溶液を注入することで、下部から液膜ジェットを生成する。この装置を使って発生させた液膜ジェットが図1(c)である。液膜ジェットの概形はCCDカメラによる観察、厚さは干渉法[2]・吸光法によってそれぞれ評価し、縦  $1.5\ \text{mm}$ 、横  $0.5\ \text{mm}$ 、厚さ  $0.7\ \mu\text{m}$  であった。これはレーザーの集光径よりも十分に大きい。図1(d)は液膜中央部の厚さの位置による変化を測定したもので、液体ジェットが衝突した地点 ( $0\ \text{mm}$ ) から液膜が広がるにつれて徐々に薄くなっていき、再び二つの液体ジェットが合流し始める  $2\ \text{mm}$  付近に向けてまた厚くなる様子が観測され、二つの分光法による評価結果は互いによく一致した。また、干渉法については、3つの異なる個体A, B, Cについて測定した結果であるが、互いによく重なっており、デバイスの個体差は小さいことがわかる。また、発生させた液膜ジェットは真空中で8時間以上安定に持続することが確認できた。

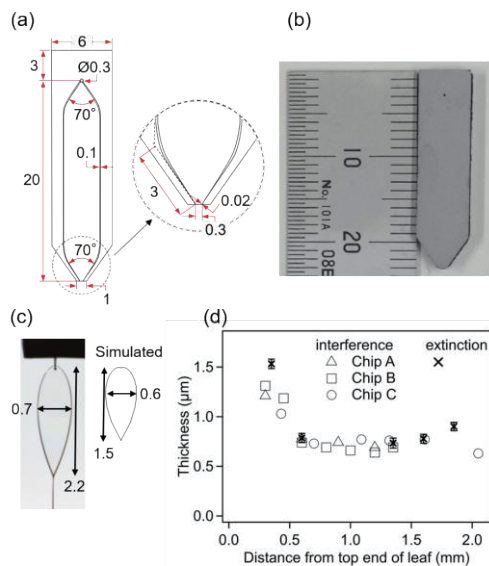


図1 開発した液膜ジェット発生デバイスと得られた液膜。  
図(a)–(c)の数値の単位はmm。

## 2. 液膜ジェットの光電子分光

開発したデバイスを用いて液体水の光電子分光を行った結果が図2である。測定の幾何配置は図2(a)に示す通りである。レーザー光の進行方向と電子の検出方向は直交しており、液膜を回転させることで、液膜に対するレーザー光入射角を変えて測定した。図2(b)は得られた水の光電子スペクトルである。横軸は上に観測された電子の運動エネルギー(eKE)、下に観測に用いた光子エネルギーと eKE の差として定義される電子束縛エネルギー(eBE)を示してある。黒で示した液体ジェットの結果と同様に、主に3つの電子バンド( $1b_1$ ,  $3a_1$ ,  $1b_2$ )が観測された。液膜ジェットでは真空中に導入する液体の量が従来の2倍以上になるため、液体試料から蒸発した水分子と、光電子の間で起こる非弾性散乱の影響が大きい可能性があったが、実際はその影響は大きくなかった。信号強度は入射角に依存し、30度付近で最大となった。このとき、得られる信号強度は黒で示した液体ジェットの場合と比較して、10倍程度になった。この変化の大きさは、液体ジェットを液膜ジェットに変えたことで期待されるレーザー光との幾何的相互作用断面積の変化とよく対応している。

また、シリコン製のデバイスでは化学的・物理的な耐性に問題が見受けられたため、その後の実験は、より耐性の高いホウケイ酸ガラスを材料として作製したデバイスを利用した。液膜ジェットの品質はデバイスの材質によらなかった。

次に、市販のガラスチップ(図3(a))を用いて気液衝突法で得られる液膜ジェットをテストした。このチップは液液衝突のものによく似ているが、中央に流路がある。中央の流路から液体を射出し、左右の流路から気体を噴射する形で液体ジェットを押しつぶし、液膜を生成する。気液衝突では、試料の周辺に多量の気体分子が存在し、発生した光電子を散乱してしまうため、光電子分光には不利であることが予想される。衝突ガスはHeとCO<sub>2</sub>の2種類のガスを試した。何れの場合にも液膜の大きさは液液衝突よりも小さいものの、レーザー集光径よりも十分に大きな液膜が得られた。図3(b)にそれぞれの衝突ガスを用いた場合の光電子スペクトルを示した。測定時のレーザー入射角は45度であった。Heでは黒で示した液膜ジェットの2倍程度の信号量が得られた一方で、CO<sub>2</sub>では1/10以下に信号量が低下した。いずれの場合も信号増加量は液液衝突の場合よりも小さく、CO<sub>2</sub>に至ってはむしろ減少している。これは、液体試料とレーザー光の幾何的相互作用断面積の増加と気体分子による非弾性散乱による信号減少で説明できる。10 eVの電子に対する全散乱断面積[3, 4]を考えると、Heでは $4 \times 10^{-16} \text{ cm}^2$ と小さいため比較的散乱の影響が抑制されたのに対し、CO<sub>2</sub>では $13 \times 10^{-16} \text{ cm}^2$ と大きい非弾性散乱によって増加分以上の電子が失われたのである。以上より、光電子分光では液液衝突によって液膜を生成する方法を採用すれば、10倍程度信号強度を高めることが可能であることが実証できた。

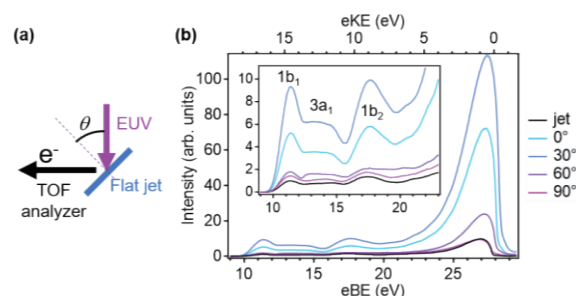


図2 液膜ジェットおよび液体ジェットで測定した光電子スペクトルの比較.

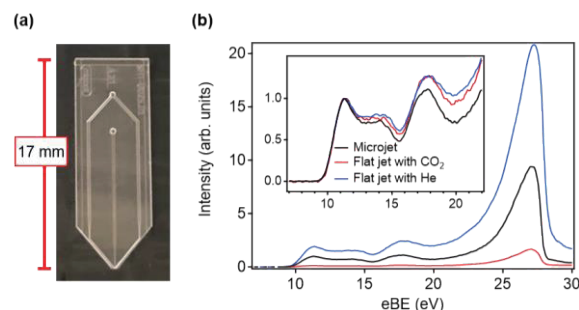


図3 気液衝突で生成した液膜ジェットの光電分光.

## 3. 液膜ジェットの光電子分光の応用

現在、開発した液膜ジェットの光電子分光を用いて、溶質濃度や、溶液に溶解させる無機塩濃度変化に伴って、気液界面近傍における光電子スペクトルがどのように変化するかについてデータ収集を進め、理論研究者と協力しながら気液界面における物質の電子構造と電気二重層の形成を議論する論文の作成を進めている。さらに、レーザー光源の利点を生かし、ポンプ・プローブ法と組み合わせ、時間分解光電子分光に発展させる計画である。

## REFERENCES

- 1) Y. Yamamoto, *et al.*, *J. Phys. Chem. B*, **125** (2021) 10514-10526.
- 2) M. Kondoh, *et al.*, *Opt. Express*, **22** (2014) 14135.
- 3) D. E. Golden, *et al.*, *Phys. Rev. A*, **138** (1965) 14.
- 4) Y. Itikawa, *J. Phys. Chem. Ref. Data*, **31** (2002) 749.