

2P047

有機ケイ素分子の内殻光電子、オーজে電子スペクトル における原子サイト依存性

(愛媛大院・理工¹, JASRI², 東北大・多元研³, KEK⁴)

○新田 晃子¹, 清水 亜由美¹, 長岡 伸一¹, 為則 雄祐², 福澤 宏宣³, 上田 潔³, 鈴木 功⁴

【序】

近年、光化学反応は様々な方面でその重要性を増してきており、最近では特に分子の内殻電子の励起とそれに続く解離過程が多くの実験及び理論研究者の興味を集めている¹⁾。内殻の化学シフトは分子内における原子の化学的環境の違いによって現れる。そのため、同じ原子番号を持つ原子でも周囲の環境が異なれば、異なる化学シフトを示す。更に、光イオン化による内殻正孔の形成は原子核の極近いところに局在化している。これらの性質から、注目する原子の内殻から選択的にイオン化を起こすことができれば、サイト周辺の結合だけが切れるサイト選択的解離が起こると考えられる。このサイト選択的解離を自在に起こすことができれば、ナノスケールでの原子分子操作反応や合成を提供する手法となりえる。

1-trifluorosilyl-2-trimethylsilylethane ($F_3SiCH_2CH_2Si(CH_3)_3$, 以降 FSMSE と略) は、一方の Si に電子供与基である CH_3 基、一方の Si には電子吸引基である F 原子が結合しており、各 Si の化学的環境の違いから束縛エネルギーが大きく異なるためサイト選択的解離の研究に適している²⁾。これまでの研究で、FSMSE は顕著なサイト選択性を示し、Si[F]サイトの 2p 電子励起により F^+ を生成し、また Si[Me]サイトの 2p 電子励起により $F_3SiC_2H_4^+$ を生成することが明らかになった。本研究では、FSMSE 気体の Si:1s 光電子、KLL 共鳴オージェ、KLV 共鳴オージェ、LVV 共鳴カスケードオージェ、Si:2p 光電子、LVV ノーマルオージェ、C:1s 光電子、KVV ノーマルオージェ、F:1s 光電子、KVV ノーマルオージェなどの各種の高分解能スペクトルを測定して、イオン分解に至るまでの電子励起状態の緩和過程について詳細に研究し、サイト選択的解離との関係を検討して分子ナイフを用いたナノ領域の物質創製や構造解析に結びつけることを目指した。本稿では、Si:1s 光電子放出に伴う電子緩和過程について述べる。

【実験】

実験は SPring-8 の軟 X 線光化学ビームライン BL27SU の c ブランチで行った。電子エネルギー分析器としてガスセル (Gammadata-Scienta, GC-50) を装着した半球型電子エネルギー分析器 (同, SES-2002) を用いて電子スペクトルを測定した。

【結果と考察】

まず、Si:1s 光電子放出の後に起こる KLL オージェ崩壊について述べる。図 1 と 2 に Si:1s 内殻光励起領域における FSMSE の電

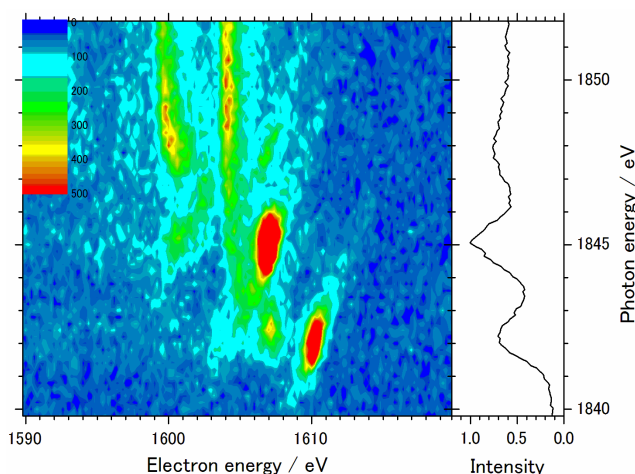


図 1 FSMSE 気体の TIY と電子スペクトルの光エネルギー ($h\nu$) 依存性 ($h\nu = 1840\text{--}1852$ eV, $KE = 1590\text{--}1620$ eV)

子スペクトルの光エネルギー($h\nu$)依存性を全イオン収量(TIY)スペクトルとともに示した。図 1 において、電子の運動エネルギー(KE)が 1600-1605 eV に現れた 2 本の縦の帯は Si:KL_{2,3}L_{2,3} ノーマルオージェによるピークであり、高エネルギー側を Si[Me]サイトによるピーク、低エネルギー側を Si[F]サイトによるピークと帰属した。下端に post collision interaction の効果が現れている。

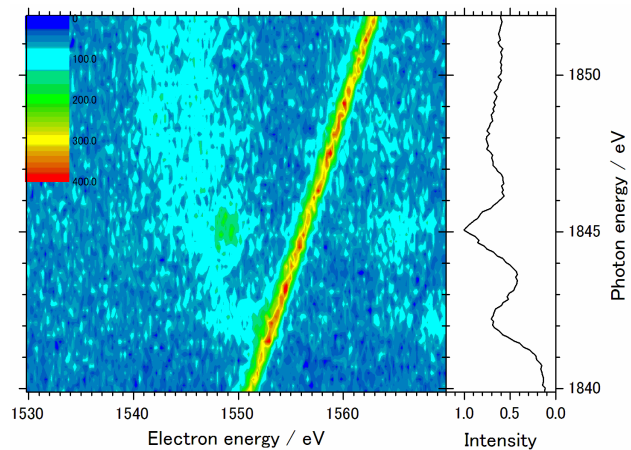


図 2 ditto. $h\nu = 1840-1852$ eV, KE = 1530-1570 eV .

KE = 1605-1610 eV に現れた 2 個の高い斜めの帯は Si:KL_{2,3}L_{2,3} 共鳴オージェによるピークであり、ノーマルオージェと同様にサイトが帰属され、TIY のピークの同定³⁾を裏付けている。図 2 の KE = 1540-1550 eV 付近には Si:KL₁L_{2,3} ノーマルオージェによる 2 本のピークもかすかに見える。KE = 1550 eV 付近に Si:KL₁L_{2,3} 共鳴オージェによるピークも見えるが、斜めの強度の高い帯は C:1s 光電子によるピークを示す。

次に、Si:1s 光電子放出後の KLL オージェ崩壊で生じた L 殻の 2 つの正孔に由来して起こる、LVV オージェ崩壊について述べる。図 3 の(a), (b), (c)にカスケードオージェスペクトル、(d)にノーマルオージェスペクトルを示した。(a)のカスケードオージェではノーマルオージェより約 20eV 高い KE に別のピークが観測された。これらについての詳細な考察は当日報告する。

【参考文献】

- 1) A. P. Hitchcock and J. J. Neville, in *Chemical Applications of Synchrotron Radiation, Part I*, edited by T.-K. Sham (World Scientific, Singapore, 2002), Chap. 4.
- 2) S. Nagaoka, G. Prümper, H. Fukuzawa, M. Takemoto, Y. Tamenori, J. Harries, I. H. Suzuki, O. Takahashi, K. Okada, K. Tabayashi, X.-J. Liu, T. Lischke, and K. Ueda, *Phys. Rev. A* **75** (2007) 020502(R).
- 3) S. Nagaoka, A. Tamura, A. Fujii, J. Ohshita, K. Okada, T. Ibuki, I. H. Suzuki, H. Ohashi, and Y. Tamenori, *Int. J. Mass Spectrom.* **247** (2005) 101.

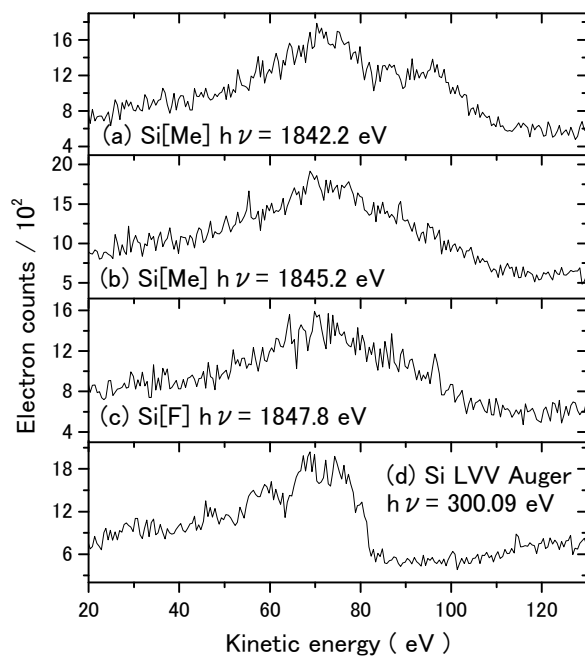


図 3 Si:LVV カスケードオージェスペクトル(KE = 20-130eV, (a) $h\nu = 1842.2$, (b) 1845.2, (c) 1847.8 eV) と (d) Si:LVV ノーマルオージェスペクトル ($h\nu = 300.09$ eV)