

SiCl₄のSi KLL オージェ過程における様々な特異的挙動(高工研 PF¹・愛媛大理²・東北大多元研³・JASRI⁴・広島大理⁵)鈴木 功¹・河野優太郎²・坂井健太郎³・木村美紅³・上田潔³・為則雄祐⁴・高橋修⁵・長岡伸一²A Variety of Characteristic Behavior of Resonant Si *KLL* Auger decays of SiCl₄(PF¹, Ehime Univ.², Tohoku Univ.³, Spring-8⁴, Hiroshima Univ.⁵)I.H. Suzuki¹, Y. Kono², K. Sakai³, M. Kimura³, K. Ueda³, Y. Tamenori⁴, O. Takahashi⁵, S. Nagaoka²

1. はじめに

内殻電子を励起、イオン化すると、通常生じた正孔を外側軌道の電子が埋めるオージェ電子放出が起こる。放出されるオージェ電子は、関与する軌道の特性を反映しており、それを詳細に調べると、それぞれの軌道の空間分布や対称性の知見が得られる。我々は、Si 含有分子の Si KLL 共鳴オージェ電子を計測することによって、1s 励起状態の性質を明確化してきた[1-3]。SiCl₄分子の Si 1s 励起領域の光吸収スペクトルには、1つの大きなピークといくつかの小さなピークが見いだされているので、KLL 共鳴（およびノーマル）オージェ電子の測定を行い、SiCl₄の Si 1s 励起状態の帰属の確定とオージェ過程の解明を試みた。

2. 実験

実験は放射光施設 SPring-8 の BL27SUc ブランチで行い、オージェ電子の検出には静電半球型電子エネルギー分析装置(SES-2002)を用いた。多くの場合、光子の分解能は 0.53 eV、電子分光器の分解能は、0.47 eV であり、全イオン収量スペクトルを電子分光器の上流で測定し、光吸収スペクトルの近似値とした。また、光吸収スペクトルを、密度汎関数法(DFT)を用いて計算した。

3. 結果と考察

図1に気相 SiCl₄分子の全イオン収量スペクトルの実験値を実線で、光吸収スペクトルの計算値を破線で示す（ハッチ付の縦線はイオン化閾値）。1846.2 eV の強い吸収は、1s 電子の非占有分子軌道 9t₂ への励起で生じ、イオン化閾値近傍の盛り上がりは、高リドベルグ軌道への遷移である。1857 eV 付近は 2 電子励起状態、1872 eV 付近は、形状共鳴と考えられる。

図2にオージェ電子エネルギーを横軸にし、光子エネルギーを縦軸にした 2 次元マップを示す。これに現れる強度の増大部（島：V など）は、光吸収、電子放出が多く生じていることを示している。V は、励起した 9t₂ 電子がオージェ過程には関与しない傍観型遷移で、V' は、励起した電子が、オージェ崩壊が生じた際にリドベルグ軌道 R に励起したものである。1601 eV 付近の縦長の島はノーマルオージェ(NA)で、イオン化閾値付近では、衝突後相互作用で、電子エネルギーが高い側に曲がっている。図では見にくいですが、電子エネルギー1607 eV (hν=1851 eV)の島は、低エネルギー光電子が、イオンに再結合してから生じた”共鳴”オージェ過程に起因している。これらをまとめると、以下のように表せる(KE は電子エネルギー)。

- 1) V (KE=1608 eV): $M + h\nu \rightarrow M^*(\text{Si } 1s^{-1} 9t_2) \rightarrow M^+(\text{Si } 2p^{-2}: {}^1D_2 9t_2) + e$; スペクテーター
- 2) V' (KE=1602 eV): $M + h\nu \rightarrow M^*(\text{Si } 1s^{-1} 9t_2) \rightarrow M^+(\text{Si } 2p^{-2}: {}^1D_2 R) + e$; シェイクアップ
- 3) NA (KE=1601 eV): $M + h\nu \rightarrow M^+(\text{Si } 1s^{-1}) + e \rightarrow M^{+2}(\text{Si } 2p^{-2}: {}^1D_2) + 2e$; ノーマルオージェ
- 4) SR1-re (KE=1607 eV): $M + h\nu \rightarrow M^+(\text{Si } 1s^{-1}) + e \rightarrow M^*(\text{Si } 1s^{-1} R) \rightarrow M^+(\text{Si } 2p^{-2}: {}^1D_2 R') + e$; 光電子再捕獲

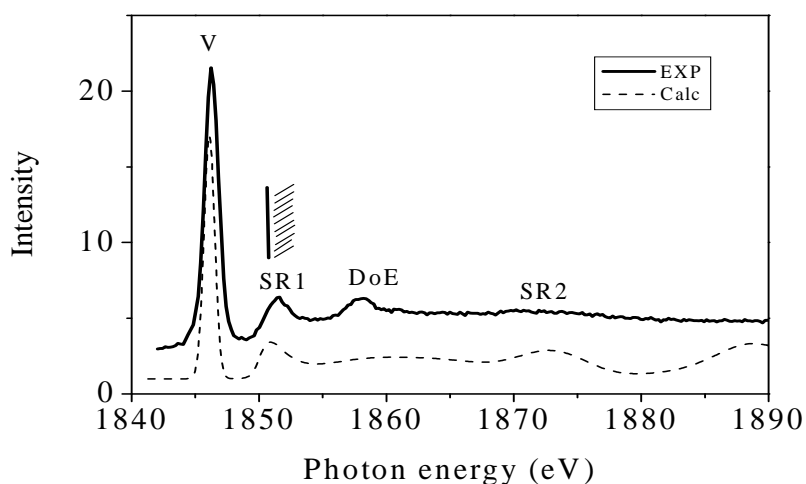


図1：Si1s 励起領域での全イオン収量スペクトル（実線）と光吸収スペクトル（破線）。ハッチ付縦線は、イオン化閾値。

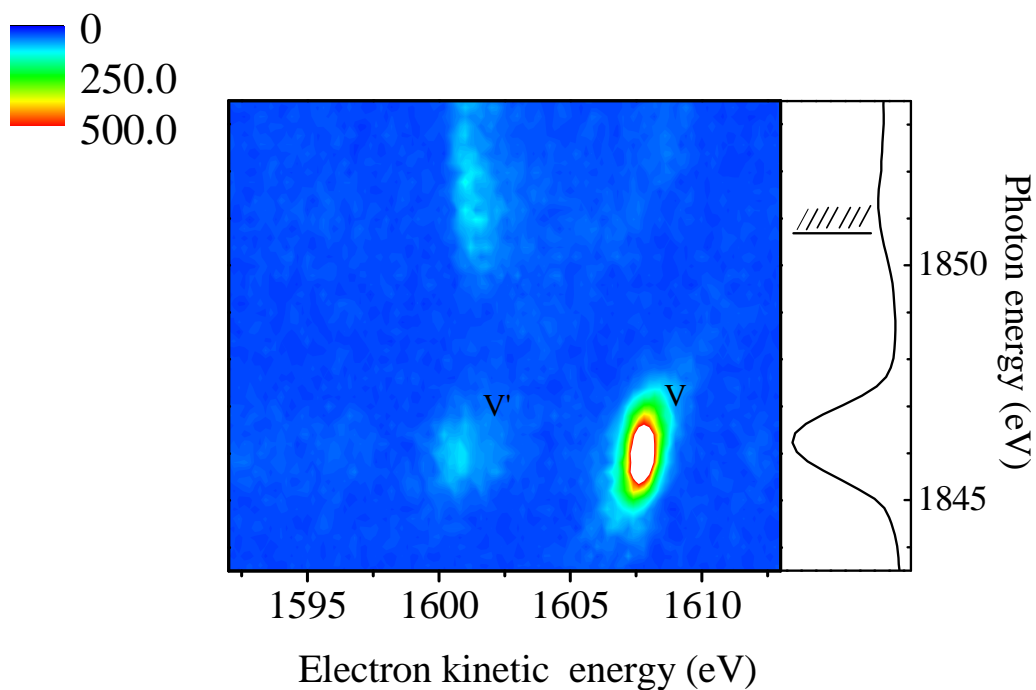


図2：横軸に放出電子エネルギー、縦軸に励起光子エネルギーを示した2次元マップ。Vは、 $9t_2$ 電子の傍観型共鳴オージェ、V'は、リドベルグ軌道に上がったシェイクアップ型オージェ過程を示す。

- [1] I.H. Suzuki, A. Nitta, H. Fukuzawa, K. Ueda, O. Takahashi, Y. Tamenori and S. Nagaoka, *J.Chem.Phys.*, **131**, 164309 (2009). [2] I.H. Suzuki, Y. Kono, A. Ikeda, T. Ouchi, K. Ueda, O. Takahashi, I. Higuchi, Y. Tamenori, and S. Nagaoka, *Phys. Rev. A*, **82**, 045401 (2010). [3] I.H. Suzuki, Y. Kono, A. Ikeda, T. Ouchi, K. Ueda, O. Takahashi, I. Higuchi, Y. Tamenori, and S. Nagaoka, *J. Chem. Phys.*, **134**, 085312 (2011).