

同時計数法を用いた凝縮有機ケイ素分子の Si 2p 内殻イオン化に由来する サイト選択的オージェ崩壊過程とイオン脱離

(愛媛大・理¹, KEK・物構研², JST/さきがけ³, 井上財団⁴, 広大・理⁵)
○垣内 拓大¹, 間瀬 一彦^{2,3}, 小林 英一^{2,4}, 南部 英², 高橋 修⁵, 長岡 伸一¹

【序】 内殻準位の電子は、特定の原子サイトに局在化し、化学結合に関与していない。放射光は、波長可変、高い指向性、高い偏光特性の特長を持っており、特定の内殻電子を選択的にイオン化でき、1) 内殻電子イオン化に伴う光電子放出、2) オージェ崩壊に伴うオージェ電子放出、3) 結合性軌道上での電子欠損および2正孔のクーロン反発によるイオン脱離、の3段階で起こるオージェ刺激イオン脱離 (Auger stimulated ion desorption, ASID) を誘発する。この ASID 機構において、内殻イオン化された分子が、イオン脱離に至るまでその光エネルギーの選択性を維持していれば、特定の原子サイト近傍でイオン脱離 (サイト選択的イオン脱離) が起こると予想される。

サイト選択的イオン脱離の研究には、個々の素過程の相互関係を観測できる同時計数法が最も適している。1) 光電子-光イオン同時計数法 (PEPICO): 特定サイトの内殻イオン化後の光電子と脱離イオンの相互関係を観測でき、イオン脱離のサイト選択性を議論できる分光法。2) オージェ電子-光電子同時計数法 (APECS): 同一過程で放出される光電子とオージェ電子の相互関係を観測でき、オージェ崩壊のサイト選択性を議論できる分光法。3) オージェ電子-光イオン同時計数法 (AEPICO): オージェ崩壊後の放出オージェ電子と脱離イオンの相互関係を観測でき、イオン脱離のオージェ終状態依存性を議論できる分光法。以上、3つの分光法を用いると ASID 機構を詳しく解明できる。

また、 $\text{SiF}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{Si}(\text{CH}_3)_3$ (以下、FSMSE と記述) のような分子は、化学環境の異なる2つの Si サイトを持ち、各 Si 2p イオン化後のイオン脱離をサイト選択的に議論できる。同時計数法を用いた FSMSE のサイト選択的イオン脱離の研究は、ASID 機構に関する基礎的知見が多く得られるという視点からも興味深く、現代化学の注目を集める分子メスの発展に貢献できる重要な結果となるだろう。

【実験・計算】 実験は放射光施設 Photon Factory BL8A, BL12A にて行った。図1は、(a)測定に使用した APECS 分光装置の断面図と(b)飛行時間型質量分析器である。凝縮 FSMSE は、80K に冷却した金薄膜基板表面上に FSMSE ガス 100 L ($1 \text{ L} = 1 \times 10^{-6} \text{ Torr} \cdot \text{s}$) を曝露して作製した。長時間測定により試料表面が劣化した場合は、各測定のはじめに5Lの再曝露を行った。試料の膜厚およびチャージアップによる影響は、光電子分光で確認したところ無視できる程度であった。超高真空チェンバーの到達真空度は $< 1 \times 10^{-9} \text{ Torr}$ 、軟X線放射光は、表面法線方向から 84° で入射し、p偏光であった。併せて、*ab initio* 計算の結果を用いて、Si[F] LVV、Si[Me] LVV スペクトルを算出した。

【結果・考察】

I. 光電子分光: 図2に凝縮 FSMSE の光電子スペクトルを示す。このスペクトルより次のことが言える。1) Si 原子周囲の化学環境が異なることで2つに分裂した光電子ピーク Si[F] 2p と Si[Me] 2p が確認できる。2) 35–90 eV に Si[F] LVV と Si[Me] LVV が重複した Si LVV オージェ電子スペクトルが現れる。つまり、FSMSE は、Si[F] と Si[Me] の2つのサイトを持っていることが確認できた。

II. PEPICO 分光: 図3は、凝縮 FSMSE の F⁺ PEPICO(○)、H⁺ PEPICO(●) スペクトルである。

同図上の、光電子スペクトルと比較すると、Si[F] 2p がイオン化されると F⁺ の優先的脱離、および若干量の H⁺ の脱離がみられる。一方、Si[Me] 2p がイオン化されると F⁺ の脱離が抑えられ、H⁺ の脱離が若干増加する程度で優先的な脱離は見られない。つまり、PEPICO 測定により F⁺ の脱離は、Si[F] 2p イオン化

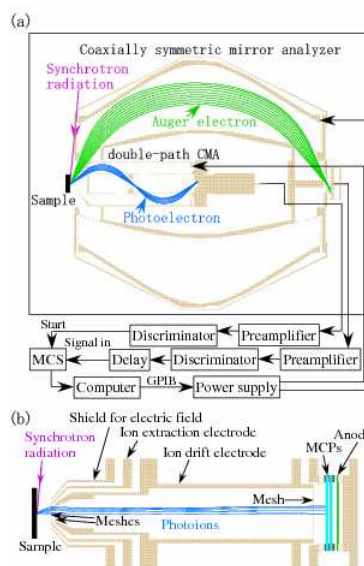


図1. (a) coASMA と DPCMA で構成された APECS 装置の断面図。(b)飛行時間型質量分析器の断面図。

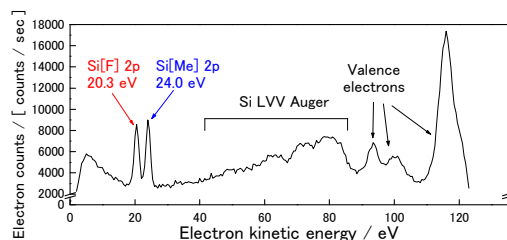


図2. $h\nu = 135 \text{ eV}$ の放射光を用いて coASMA で測定した凝縮 FSMSE の光電子・オージェ電子スペクトル。

のみによって誘発されるサイト選択性を示すことがわかった。

III. APECS 分光: 図 4 は、Si[F] 2p - Si LVV APECS (○), Si[Me] 2p - Si LVV APECS (●) スペクトルである。各スペクトルは、次の2点で大きく異なっている。1) Si[Me] LVV の強度が、オージェ電子運動エネルギー (AeKE) 70 eV を境に Si[F] LVV よりも強く出ている。これは、Si[Me] 周囲の価電子密度が置換基 CH₃ により高くなるのに対し、Si[F] 周囲の価電子密度は、置換基 F の影響で低くなるためである。2) Si[Me] LVV の方が、Si[F] LVV よりも約 4 eV 高運動エネルギー側まで構造を持っている。これは、次に示す式と仮定により説明できる。

$$\text{AeKE}(\text{Si}[\text{F}] \text{ LVV}) = \text{BE}(\text{Si}[\text{F}] 2\text{p}) - \text{BE}(\text{Si}[\text{F}] V_1) - \text{BE}(\text{Si}[\text{F}] V_2) - H + R$$

$$\text{AeKE}(\text{Si}[\text{Me}] \text{ LVV}) = \text{BE}(\text{Si}[\text{Me}] 2\text{p}) - \text{BE}(\text{Si}[\text{Me}] V_1) - \text{BE}(\text{Si}[\text{Me}] V_2) - H + R$$

仮定 1) オージェ崩壊は、内殻正孔近傍の価電子軌道 V₁, V₂ より起こる。仮定 2) 内殻正孔近傍の価電子軌道も内殻電子同様、約 3.7eV 程度の化学シフトを起こす。これらの仮定を基に、上式を計算すると、Si[Me] LVV は、Si[F] LVV よりも約 3.7eV 高い運動エネルギーを持つ。この予想値は実測値とよく一致する。以上より、Si[F]-Si LVV APECS, Si[Me]-Si LVV APECS スペクトルの違いから、オージェ崩壊は、イオン化の起こった Si 近傍でサイト選択的に起こることがわかった。

IV. *ab initio* 計算: 図 5 は、*ab initio* 計算により求められた Si[F] 2p - Si LVV APECS, Si[Me] 2p - Si LVV APECS スペクトルである。これを、実測の図 4 と比較してみると、両図中に帰属した点で次の一致を示している。1) α [Me] が、α [F] よりも高運動エネルギー側に現れ、その強度も前者の方が強い。2) β [F] が、β [Me] よりも高運動エネルギー側に現れ、強度は同程度である。この計算結果と実測の一致は、測定結果と上述の定性的考察を支持している。

V. AEPICO 分光: 図 6 は、凝縮 FSMSE の AEPICO 分光により得られた、Si LVV - F⁺, Si LVV - H⁺ AEPICO スペクトルである。図 4 の Si 2p - Si LVV APECS スペクトルとの比較により各イオン脱離のオージェ終状態依存性について次のことが言える。(a) の F⁺ 脱離では、AeKE = 43 eV, 50 eV, 63 eV 付近で APECS と AEPICO のピークがよい一致を示し、Si[F] LVV オージェ電子放出後に優先的に F⁺ が脱離していると言える。また、高運動エネルギー側で F⁺ 脱離が見られないのは、高運動エネルギー側のオージェ崩壊が F の孤立電子対から起こっているためと予想される。(b) の H⁺ では、AeKE = 73 eV でピーク的一致が見られるものの APECS とのよい一致が見られない。これは、オージェ終状態を迎えた後、何らかの電子緩和が起こっていることを示している。質量の軽い H⁺ が、重い F⁺ よりも脱離量が少ないのもその事実を表している。

まとめ: I. ~ V. の結果と考察より、F⁺ 脱離については 1) Si[F] 2p イオン化、2) サイト選択的 Si[F] LVV ノーマルオージェ過程による Si[F] 近傍の価電子軌道による 2 正孔の生成、3) オージェ終状態を反映した Si-F 結合性軌道上での電子欠損および 2 正孔のクーロン反発による F⁺ のサイト選択的脱離。H⁺ 脱離については 1) Si[Me] 2p イオン化、2) サイト選択的 Si[Me] LVV ノーマルオージェ過程による Si[Me] 近傍の価電子軌道による 2 正孔の生成、3) 緩和過程による C-H 結合性軌道上での 2 正孔の生成、4) C-H 結合性軌道上における電子欠損及び 2 正孔のクーロン反発による H⁺ の脱離。以上 2 つの脱離機構を提案する。本研究により、サイト選択的イオン脱離の機構が明らかにされた。

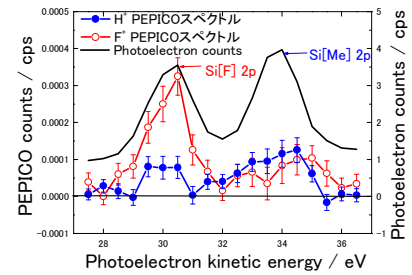


図 3. 凝縮 FSMAE の F⁺ PEPICO、H⁺ PEPICO スペクトル

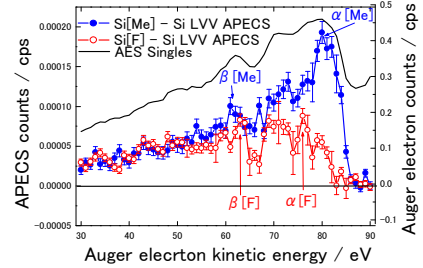


図 4 凝縮 FSMSE の Si[F] 2p - Si LVV APECS, Si[Me] 2p - Si LVV APECS スペクトル

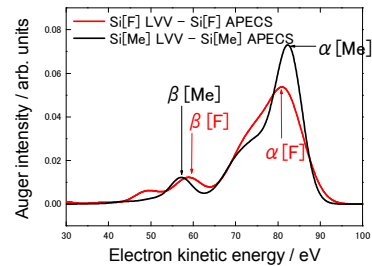


図 5 *ab initio* 計算による Si[F] 2p-Si LVV APECS, Si[Me] 2p - Si LVV APECS スペクトル

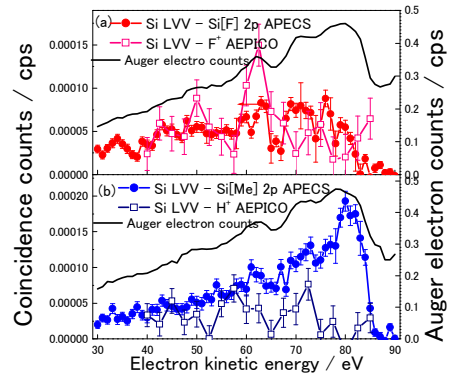


図 6 凝縮 FSMSE の (a) Si LVV - F⁺ AEPICO, (b) Si LVV - H⁺ AEPICO スペクトル。