

**Si:KVV 共鳴オージェ電子-光イオン同時計数法を用いた分子操作
の研究: エネルギー分解した Si:1s 光電子-光イオン同時計数スペク
トルに現れたサイト選択的解離**

**A Study on Photo-Manipulation for Molecules by Using
Si:KVV-Resonant-Auger-Electron Photoion Coincidence
Spectroscopy: Site-Specific Fragmentation Revealed in
Energy-Selected Si:1s-Photoelectron Photoion Coincidence Spectra**

長岡伸一^a、為則雄祐^b、日野めぐみ^a、垣内拓大^a、伊吹紀男^c、鈴木功^d
Shin-ichi Nagaoka,¹ Yusuke Tamenori,² Megumi Hino,¹ Takuhiro Kakiuchi,¹ Norio Ibuki,³
and Isao H. Suzuki⁴

^a愛媛大学、^bJASRI、^c京都教育大学、^d産業技術総合研究所
^aEhime University, ^bJASRI, ^cKyoto University of Education, and ^dAIST

大型放射光施設 SPring-8 の BL27SU に設置されているエネルギー分解した光電子-光イオン同時計数装置を用いて、 $\text{F}_3\text{SiCH}_2\text{CH}_2\text{Si}(\text{CH}_3)_3$ の Si:1s 光イオン化によって引き起こされるサイト選択的解離を研究した。3 個のメチル基が結合した Si 原子の Si:1s 光電子放出は重いイオン($m/e > 10$)と高い運動エネルギーを有する水素イオンの生成を増大させることがわかった。

Site-specific fragmentation caused by Si:1s photoionization of $\text{F}_3\text{SiCH}_2\text{CH}_2\text{Si}(\text{CH}_3)_3$ was investigated by means of the energy-resolved-photoelectron photoion coincidence spectrometer installed in the beamline 27SU at the SPring-8 facility. The Si:1s photoemission from the Si atom bonded to three methyl groups enhances the productions of H^+ ions with high kinetic energy and heavy ions ($m/e > 10$).

背景と研究目的

内殻電子は元々属していた原子付近に局在化しているので、内殻電子を励起すると元々属していた原子付近にエネルギーを集中的に与えることができ、分子が解離に至るまでそのことを記憶していれば、その原子の周囲で結合は解離すると予想される。もし分子

を構成する原子のうち特定の原子のみの内殻電子を選択的に励起することができれば、その原子周囲の結合だけが選択的に切れるようなサイト選択的解離が見いだされるであろう。逆に、こうしたサイト選択的解離を用いれば、周囲の結合を切りたい原子の内殻電子を励起して選択的にその原子の周囲に結合解離を引

き起こすことが可能になる。つまり、サイト選択的解離は分子用のナイフになりうる可能性を秘めている。

以上のような考えに基づいて、我々のグループは 1-トリフルオロシリル-2-トリメチルシリルエタン ($\text{F}_3\text{SiCH}_2\text{CH}_2\text{Si}(\text{CH}_3)_3$ 、以後 FSMSE と略す) の $\text{Si}:1s$ 励起によって引き起こされるサイト選択的解離を気相で研究してきた。FSMSE は 1 分子中にメチル基が結合した Si サイト($\text{Si}[\text{Me}]$)とフッ素原子が結合した Si サイト($\text{Si}[\text{F}]$)という周囲の環境が異なる 2 個のケイ素原子を含み、サイト選択的解離の研究に適している。今回我々は、光励起によって放出された電子をエネルギー分解して光イオンとの同時計数(PEPICO)を測定することによって、サイト選択的解離を明らかにした。

実験

実験は、BL27SU の c ブランチの円筒鏡電子エネルギー分析器と飛行時間型質量分析器を用いて行われた。 $\text{Si}:1s$ イオン化数値の光エネルギー (約 1850 eV) は、従来の斜入射回折格子分光器と二結晶分光器の光エネルギー領域のちょうど谷間にあるため、これまではサイト選択的解離の研究が困難であったが、BL27SU で高輝度高分解能の軟 X 線が得られるようになり、初めて研究が可能になった。

結果と考察

図 1 は FSMSE の $\text{Si}:1s$ 領域における光電子スペクトルを示す。 $\text{Si}[\text{Me}]$ 、 $\text{Si}[\text{F}]$ サイトに対応する 2 個のピークが現れている。同時計数の測定のためにイオン化領域に静電場を掛けると光電子のエネルギーが乱されてピーク幅が広がる (図 2a)。参考のために、図 1 のピ

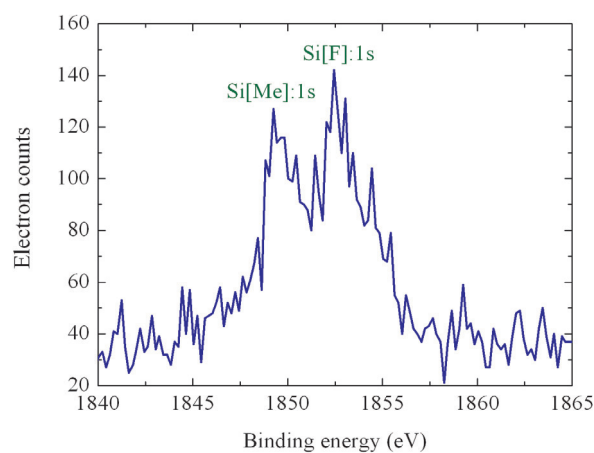


Fig. 1. Photoelectron spectrum in the region of $\text{Si}:1s$ photoemission of FSMSE.

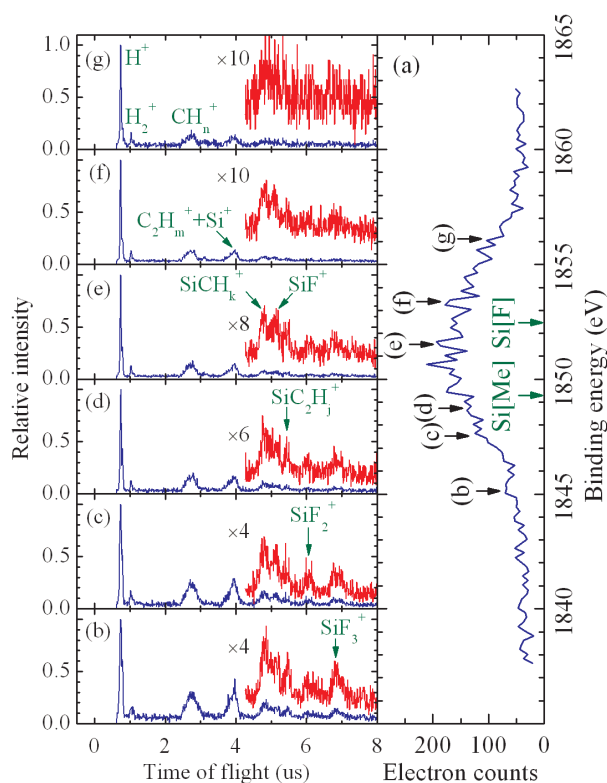


Fig. 2. Smearred $\text{Si}:1s$ -photoelectron spectrum (a) and corresponding $\text{Si}:1s$ -PEPICO spectra (b)-(g) of FSMSE.

ークの位置を図 2a の結合エネルギー軸上に矢印で示す。図 2a の状態で測定した $\text{Si}:1s$ -PEPICO スペクトルを図 2b-g に示す。図 2b-g はそれぞれ、図 2a のスペクトル上の矢印の位置 b-g における結合エネルギーを有する光電子を用いて測定された。

Si[Me]:1s 光電子放出によって $m/e > 10$ の重いイオンの生成が増大することがわかる。特に SiF_3^+ イオンの増大が顕著である。また H^+ ピークを拡大すると、大きな運動エネルギーを持つ H^+ イオンの生成が Si[Me]:1s 光電子放出によって増大していることがわかる。このように、FSMSE の Si:1s 内殻イオン化においてサイト選択的解離が明瞭に観測された。

今後の課題

今後は、Si[F]側のメチレン基の水素を重水素化した分子を合成してサイト選択的解離の機構をより明白にすることを計画している。こうした実験結果は、非常に局在化した化学反応の制御が重要になる未来のナノスケールでの分子素子の設計において一つの重要な指導原理になりうるであろう。