

エネルギー分解した Si:1s 光電子－光イオン同時計数法を用いた 原子分子操作の研究

長岡 伸一^a, 藤井 亜紀子^a, 鈴木 功^b, 町田雅武^c, 大橋 治彦^d, 為則 雄祐^d

^a愛媛大学・理学部, ^b産業技術総合研究所, ^c姫路工業大学・理学部, ^d高輝度光科学研究センター

背景： 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。このような分子用のナイフを用いれば、ナノスケールでの原子分子操作やそれを用いた分子集団の原子レベルでの構造解析や改造・創製が可能になるであろう。こうした可能性の扉を開くためには、どのようにすれば内殻励起によってサイト選択的解離を制御できるのかを知る必要がある。

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 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 (Si[Me]) とフッ素原子が結合した Si サイト (Si[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。

以前我々のグループは、光励起によって放出されたエネルギー分解しない電子と光イオンとの同時計数を用いて、FSMSE のサイト選択的解離を研究したが、この方法では、第一イオン化エネルギーよりも上に存在し、照射光のエネルギーよりも下に存在する全ての状態からの解離イオンが検出されてしまい、特定の原子サイトの特定の内殻電子を励起したときに生じるサイト選択的な解離イオンを明瞭に見分けることが困難である。そこで、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を測定することによって、サイト選択的解離をより明瞭に明らかにしようとした。

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った。Si:1s イオン化数居値の光エネルギー (約 1850eV) 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 の右側に FSMSE の Si:1s 内殻イオン化領域での全光イオン化効率曲線 ($I_{\text{total-ion}}/I_{\text{photon}}$ 、吸収スペクトルに相当) を示す。メチル基が結合したケイ素の 1s 電子が反結合性 σ 軌道に励起されるピーク (Si[Me]:1s $\rightarrow \sigma^*$) が 1 個(d)、フッ素原子が結合したケイ素の 1s 電子が反結合性 σ 軌道に励起されるピーク (Si[F]:1s $\rightarrow \sigma^*$) が 2 個(b,c)、形状共鳴と

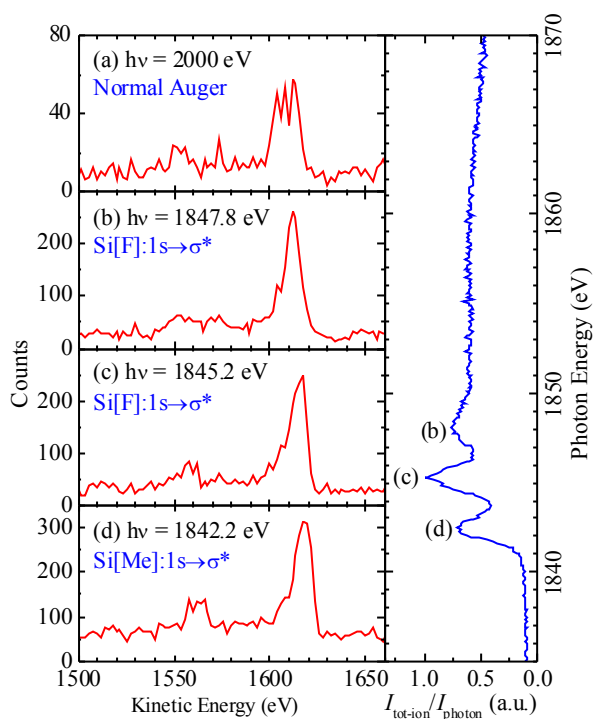


図1 Si:1s 領域における FSMSE の全光イオン化効率曲線とオージェスペクトル

呼ばれる幅広いピークが1個観測された。

図1右側の全光イオン化効率曲線における(b)-(d)のピークに光エネルギーを合わせて測定した時に得られるSi:KVV σ^* 共鳴オージェスペクトル(b-d)をSi:KVV ノーマルオージェスペクトル(a)とともに図1の左側に示す。図2に、全光イオン化効率曲線(a)とともに図1(b)-(d)の高エネルギー側のピークの共鳴オージェ電子と光イオンとの同時計数スペクトル(b)-(d)を示す。これらの同時計数スペクトルは、全光イオン化効率曲線の(b)-(d)ピークに対応するサイト選択的励起によって放出された共鳴オージェ電子と同時に生成されたイオンの生成量を表す。

図2をSi:2p 光電子と同時に生成されたイオンの生成比と比べると、 H^+ や H_2^+ などの比が増大しており、Si:1s 励起の場合は、より深い内殻からの電子励起によって解離が激しく起きていることがわかる。以前にリフレクトロンを用いて、放出される電子のエネルギー分解をせずに同時計数スペクトルを観測

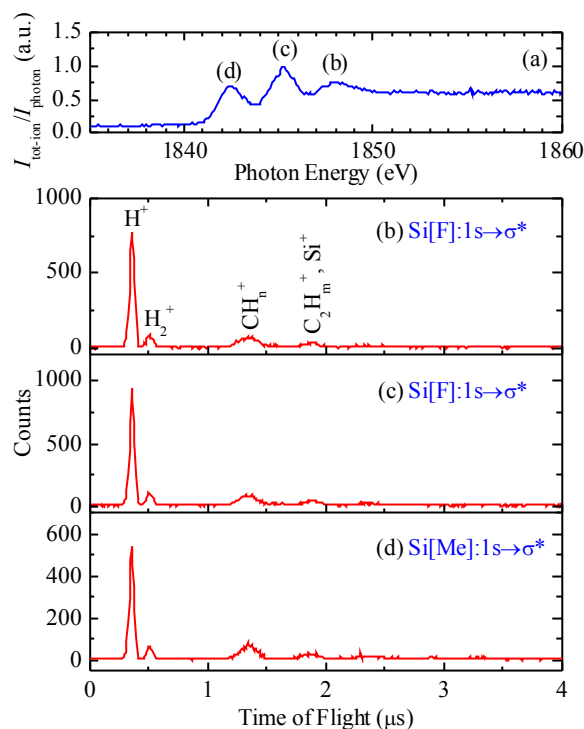


図2 Si:1s 領域における FSMSE の全光イオン化効率曲線と共鳴オージェ電子-光イオン同時計数スペクトル

した場合に比べて、軽いイオンの生成比が大きいが、これはリフレクトロンが軽いイオンを相当量取り逃しているためと推測している。

解離イオンの生成比はサイトによって大きく異ならないように見える。これは、たとえ内殻励起によって励起サイト付近でサイト選択的解離が起こったとしても、Si[F]サイト付近にもSi[Me]サイト付近にもHが存在するために、どちらのサイトの励起によっても激しく解離が起こって H^+ が大量に生成し、サイト依存性が見かけ上は無くなっているためかもしれないが、今後さらに検討を必要とする。

今後の課題： 今後は、Si[F]側の水素を重水素化した分子を合成したり、 H^+ の検出効率を変える実験条件を探したりして、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。