

解説

# 内殻励起分子の解離のダイナミクス —SiH<sub>4</sub>とSn(CH<sub>3</sub>)<sub>4</sub>の場合—

上田 潔、佐藤幸紀

東北大学科学計測研究所

## IONIC FRAGMENTATION FOLLOWING CORE-EXCITATION OF POLYATOMIC MOLECULES: SiH<sub>4</sub> and Sn(CH<sub>3</sub>)<sub>4</sub>

K. Ueda and Y. Sato

Research Institute for Scientific Measurements, Tohoku University,  
Katahira, Sendai 980, Japan

Recent experimental studies on ionic fragmentation following core-excitation of polyatomic molecules, performed at photon-factory in Tsukuba, are reviewed.

Si: K-core excitation of SiH<sub>4</sub> is followed by the vacancy cascade (successive Auger and/or Coster-Kronig transitions) and produces a multiply-charged (mainly +4 or +5) ion. The ion thus produced is decomposed almost completely into Si<sup>+</sup> or Si<sup>2+</sup> and some H<sup>+</sup> via Coulomb recoil of valence holes (Coulomb explosion).

Sn: 4d, 4p, 3d or C: 1s excitation of Sn(CH<sub>3</sub>)<sub>4</sub> leads to ionic fragmentation which is characteristic to the excited core. The Sn: 4d excitation produces a doubly-charged ion which dissociates into two singly-charged ions and some neutral fragments in various ways; the ions thus produced are CH<sub>3</sub><sup>+</sup>, C<sub>2</sub>H<sub>3</sub><sup>+</sup>, C<sub>2</sub>H<sub>5</sub><sup>+</sup>, SnCH<sub>m</sub><sup>+</sup>, and Sn<sup>+</sup>. The Sn:4p or 3d excitation produces a multiply-charged parent-ion and enhances the production of H<sup>+</sup> significantly, suggesting successive decomposition of the methyl fragment ion. The C:1s excitation produces a doubly-charged parent ion via KVV Auger transition; the main ionic fragments are CH<sub>3</sub><sup>+</sup> and SnCH<sub>m</sub><sup>+</sup>.

### 1. 序

分子が軟X線領域の光を吸収すると、内殻電子の励起またはイオン化が起こり速やかに解離する。この内殻励起分子の解離は分子物理あるいは物理化学の基本的な問題として興味深いばかりでなく、放射線損傷とのつながりや、半導体プロセスの光CVDに代表されるような軟X線による化学反応の制御の可能性等の為に、近年とみに注目を集めている<sup>1-14)</sup>。

内殻励起分子の解離の特に興味深い問題に、多原子分子の内殻励起による選択的な化学結合の切断の可能性がある<sup>1-4)</sup>。つまり、分子中の特定の原子の内殻を励起すれば、その原子に最も近い化学結合が選択的に切断されることが期待される。

軟X線により化学反応を制御しようとする試みは主にこの化学結合の切断の選択性に依存している。しかしながら、この選択性は必ずしも期待されるほど強いとは限らない。励起された原子から離れた化学結合が切断されることも往々にしてある<sup>4)</sup>。

さて、この様な内殻励起分子の解離あるいは化学結合の切断の選択性・非選択性は何に支配されているのだろうか。光励起または光イオン化により分子の内殻に正孔ができると、オージェ過程等の電子緩和過程により電子の再配列が起こり、多くの場合、その終状態は価電子軌道に2つまたはそれ以上の正孔を持った多価イオンになる。この多価イオンは一般に極めて不安定な状態にあり、速やかに解離する。従って、内殻励起分子の解離

は主に内殻正孔の電子緩和過程によって支配されていると言うこともできる。

多価の多原子分子イオンの解離のメカニズムとしては、最も直感的には正孔間のクーロン反発のためにバラバラになり、比較的大きな運動エネルギーをもつ小さなイオン片(フラグメントイオン)を放出する、いわゆる“クーロン爆発”が考えられる<sup>15)</sup>。一方、化学結合の切断の選択性について考えるには、価電子軌道の正孔のでき方、つまり、価電子軌道正孔間の相互作用(正孔の局在性、非局在性)<sup>16, 17)</sup>について、もう少し吟味する必要がある。大ざっぱに言って、化学結合の切断に選択性が現れるのは、特定の化学結合に寄与している特定の価電子が電子緩和過程で取り除かれることを意味している。従って、内殻励起分子の解離について調べることは、電子相関あるいは正孔間相互作用といった基本的な問題について知見を得ることにもつながる。

本稿では、われわれがK E Kのフォトンファクトリーの放射光を用いて行っているシラン分子( $\text{SiH}_4$ )や各種の有機金属分子( $\text{Ga}(\text{CH}_3)_3$ ,  $\text{Sn}(\text{CH}_3)_4$ ,  $\text{Pb}(\text{CH}_3)_4$ 等)の軟X線励起に伴うイオン性解離の研究<sup>18-20)</sup>の最近のトピックスを紹介させて頂く。内殻励起分子の解離に関するもっと一般的なレビューとしては参考文献8-13等があるので参照して頂きたい。われわれのターゲットの分子の共通点は中心に重い金属・半金属原子が存在し、まわりに水素原子やメチル基( $\text{CH}_3$ )等の軽元素が配置する点であり、また、いわゆる半導体原料ガスである点である。われわれの主な関心は、中心にある重い原子の様々な内殻軌道、あるいはメチル基内のC原子のK殻に正孔ができたとき、どの様な電子緩和過程を経てどの様な解離を起こすのかという点にある。また、こういった研究を通して、正孔間相互作用に関する知見や軟X線を用いた次世代の化学反応制御・光CVDを模

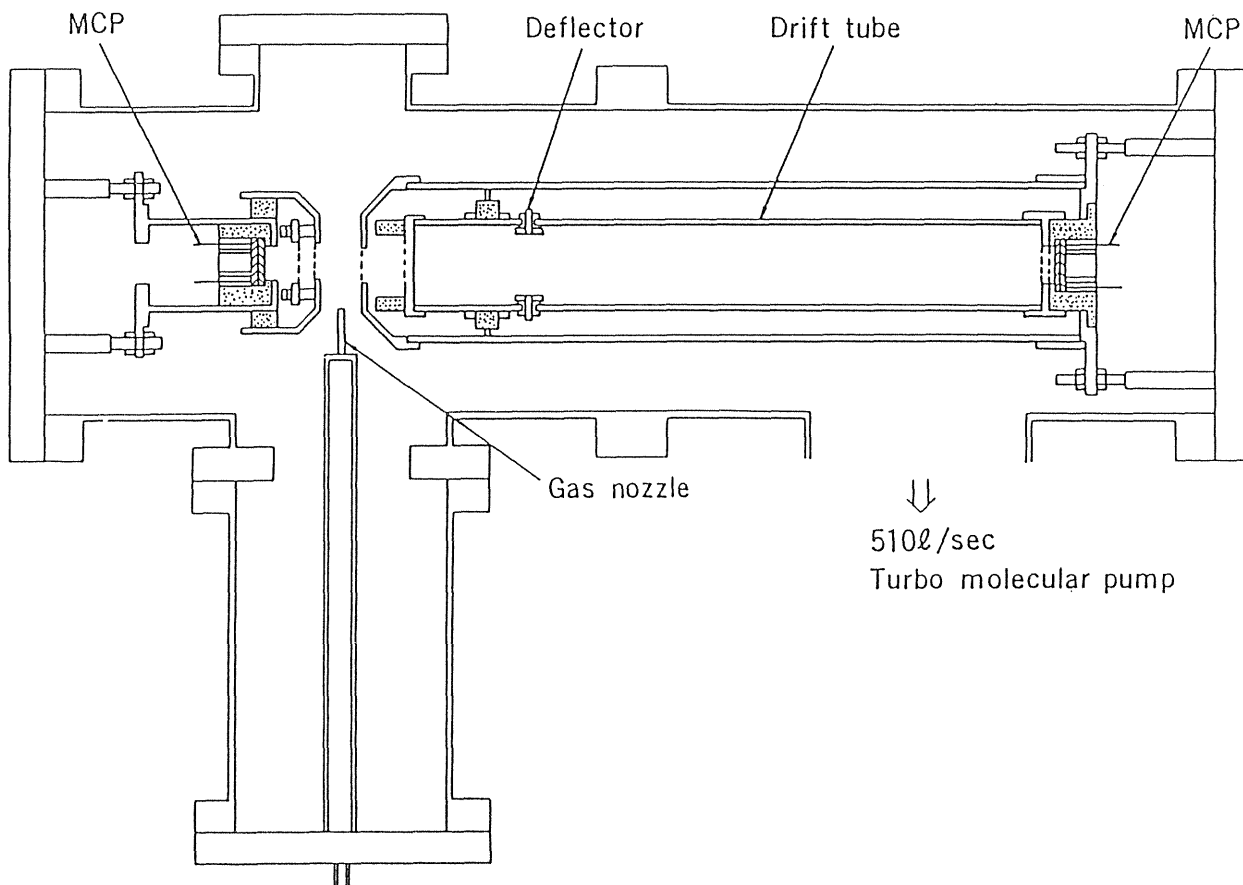


Fig 1 Time-of-Flight (TOF) mass spectrometer

索する為の基礎データが得られることが期待される。

次章でわれわれの実験方法を簡単に述べ、第三章・第四章で最近の  $\text{SiH}_4$  の Si : K 殻励起,  $\text{Sn}(\text{CH}_3)_4$  の Sn : 4d, 4p, 3d および C : K 殻励起の実験結果の概略を紹介する。 $\text{SiH}_4$  の K 殻励起後の解離はまさに典型的なクーロン爆発の様相を示す。 $\text{Sn}(\text{CH}_3)_4$  の実験例も基本的にはクーロン反発による解離であるが、より複雑な正孔間相互作用と分子内反応を反映した解離のパターンがみられる。

## 2. 実験方法

われわれの実験には図1の様な飛行時間型 (TOF) の質量分析計<sup>21, 22)</sup>を用いる。単色化したX線領域のシンクロトロン放射光をTOF質量分析計のイオン化室の中央に集光する。サンプルガスは内径0.8mmのノズルを通して分子ビームとして軟X線ビームに直角に導入する。生成したフラグメントイオンは分子ビームと軟X線ビームに直交する方向に加速して、マイクロチャンネルプレート (MCP) で検出する。同時に生成した電子はイオンと逆方向に加速し、もう一つのMCPで検出する。

フラグメントイオンのTOF質量分析には電子の検出信号を時間の原点としてイオンの飛行時間を測定する光電子-光イオン同時計数 (PEPICO) 法と、パルス状の加速電圧を印加して飛行時間を測定する方法とがある。TOF質量分析計はかなり高い電場でイオンを加速することと、異なるイオンを並列に検出できることとにより、四重極質量分析計 (Qマス) その他の分析計に較べて非常に高い効率で生成イオンを検出することができる。また、同一の装置を用いて、同時生成したフラグメントイオンの飛行時間差を測定することにより光イオン-光イオン同時計数 (PIPICO) スペクトルを検出することができる。

第三章の  $\text{SiH}_4$  の K 殻励起の実験は KEK フォトンファクトリーのアンジュレータ放射光を In-

Sb (111) 二結晶分光器で単色化する BL-2A ビームラインにおいて行った。第四章の  $\text{Sn}(\text{CH}_3)_4$  の実験はガラスホッパー分光器が挿入された BL-11A で行った。

## 3. $\text{SiH}_4$ の Si : K 殻励起の場合

Si 原子の基底状態の電子配置は  $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^2$  であるが、 $\text{SiH}_4$  中では 3s 電子と 3p 電子は  $sp^3$  混成軌道を形成し、4つの水素原子の 1s 電子とともに Si-H 結合を構成する価電子となる。従って、 $\text{SiH}_4$  分子の内殻には Si の L 殻 ( $2s^2$  と  $2p^6$ ) と K 殻 ( $1s^2$ ) がある。図2にK殻イオン化領域のエネルギー ( $E=1865\text{eV}$ ) の光で  $\text{SiH}_4$  を解離させたときのフラグメントイオンの質量分析スペクトルを、価電子励起<sup>22)</sup>・L殻励起<sup>5)</sup>の際のフラグメントイオンの質量分析スペクトルと比較して示す。価電子を励起した場合 ( $E=16\text{eV}$ ) の主なフラグメントイオンは  $\text{SiH}_2^+$ ,  $\text{SiH}_3^+$  であるが、L殻電子をイオン化した場合 ( $E=115\text{eV}$ ) には  $\text{Si}^+$ ,  $\text{SiH}^+$ ,  $\text{H}^+$ 、さらにK殻イオン化の場合には  $\text{Si}^+$ ,  $\text{Si}^{2+}$ ,  $\text{H}^+$  が主なイオンであって、明らかにイオン化される電子が内殻になるほど激しく解離していることがわかる。

K殻励起の場合の質量分析スペクトルの  $\text{H}^+$  のピークを注意深くみると、ふたつに分裂しているのがわかる。これはイオン検出器側に飛び出した  $\text{H}^+$  イオンと電子検出器側に飛び出した後に電場により追い返された  $\text{H}^+$  イオンとの飛行時間に差ができることによる。そこで、運動エネルギーをもつイオンに関するTOFスペクトルのシミュレーションを行って、この分裂構造を解析すると、 $\text{H}^+$  の運動エネルギーは平均値で約  $14\text{eV}$ 、最大値は  $20\text{eV}$  以上であることがわかる。

さて、K殻電子をイオン化された  $\text{SiH}_4$  がどのような過程を経て上に述べたような激しい解離をするのか考えてみよう。 $\text{SiH}_4$  中の Si の K 殻正孔は主にオージェ過程により緩和する。オージェ過程の主なものは、2p 電子が K 殻正孔を埋め、他の

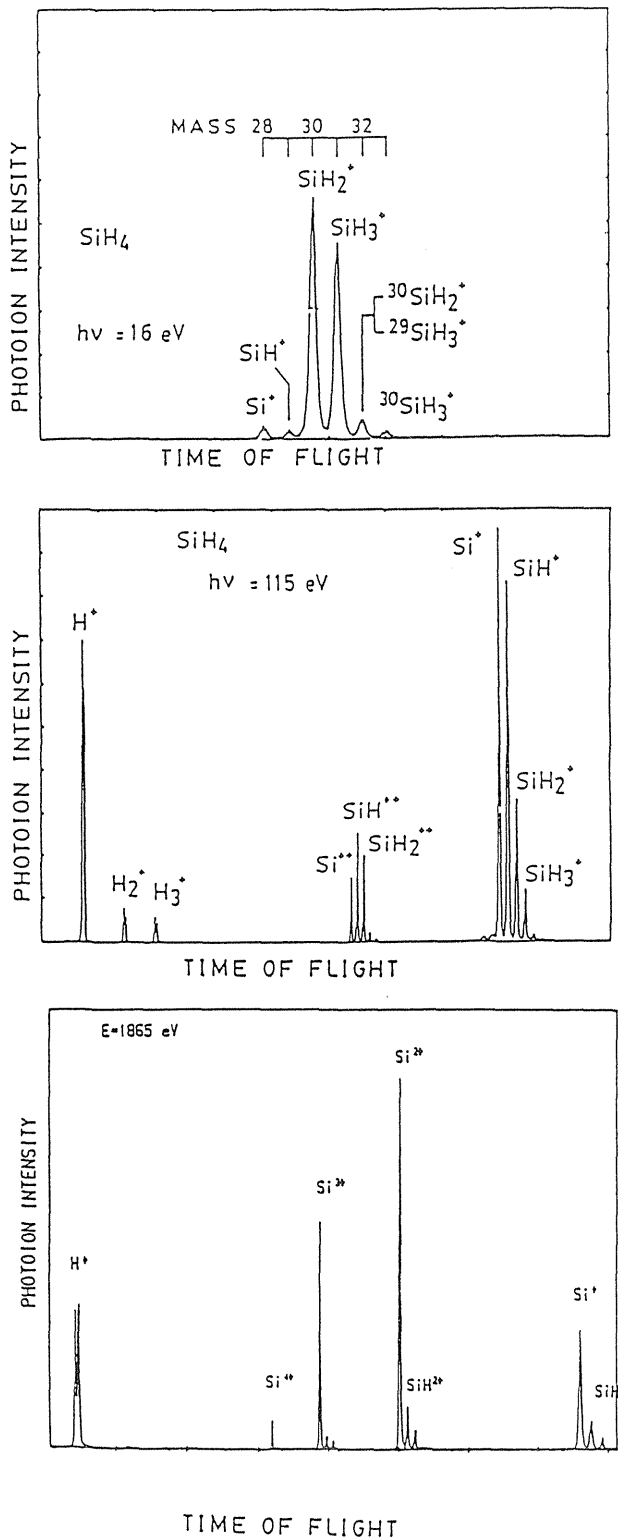


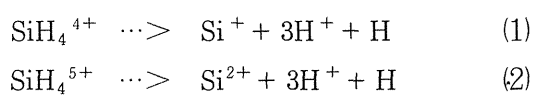
Fig.2 TOF mass spectra of ionic fragments produced by the photoionization of SiH<sub>4</sub> at the photon energies of valence excitation (16 eV), L-core excitation (115 eV), and K-core excitation (1865 eV). The degree of fragmentation becomes higher with the increase in the photon energy. These spectra were obtained by the photoelectron-photoion coincidence (PEPICO) mode.

Table 1 Ratios of vacancy relaxation processes starting from the Si:1s (K shell) hole in SiH<sub>4</sub> estimated from theoretical data on Si atom<sup>(23-25)</sup>

vacancy cascade processes	(%)	Number of electrons ejected
<b>Radiative</b>		
K-V	0.4	1
K-L <sub>2,3</sub> - L <sub>2,3</sub> VV	4.6	2
<b>Auger</b>		
KVV	0.7	2
KL <sub>2,3</sub> V - L <sub>2,3</sub> VV	1.0	3
KL <sub>1</sub> V - L <sub>1</sub> VV	0.3	3
- L <sub>1</sub> L <sub>2,3</sub> V - L <sub>2,3</sub> VV	6.8	4
KL <sub>2,3</sub> L <sub>2,3</sub> - 2(L <sub>2,3</sub> VV)	22.1	4
KL <sub>1</sub> L <sub>2,3</sub> - L <sub>1</sub> VV L <sub>2,3</sub> VV	1.5	4
- L <sub>1</sub> L <sub>2,3</sub> V L <sub>2,3</sub> VV - L <sub>2,3</sub> VV	35.4	5
KL <sub>1</sub> L <sub>1</sub> - 2(L <sub>1</sub> VV)	0.0	4
- L <sub>1</sub> L <sub>2,3</sub> VV L <sub>1</sub> VV - L <sub>2,3</sub> VV	1.4	5
- 2(L <sub>2,3</sub> L <sub>2,3</sub> V) - 2(L <sub>2,3</sub> VV)	16.8	6

2p 電子が放出される KL<sub>2,3</sub>L<sub>2,3</sub> オージェ や、2s 電子がK殻正孔を埋め、2p 電子が放出される KL<sub>1</sub>L<sub>2,3</sub> オージェ であろう。さて、KL<sub>2,3</sub>L<sub>2,3</sub> オージェ で 2p 軌道にできた 2つの正孔は、続いて起こる 2つの L<sub>2,3</sub>VV オージェ によって、合計 4つの価電子軌道の正孔に置き変わる。一方、KL<sub>1</sub>L<sub>2,3</sub> オージェ がはじめに起こった場合、2p 電子が 2s 軌道正孔を埋め、価電子が飛び出す L<sub>1</sub>L<sub>2,3</sub>V Coster-Kronig 過程が起こり、さらに続いて 2つの L<sub>2,3</sub>VV オージェ が起こるため、電子緩和の終状態は価電子軌道に 5つ正孔をもつ 5価イオンとなる。この様な正孔のカスケードには他にも様々な分岐の可能性はあるが、その分岐比をSi原子の計算データ<sup>(23-25)</sup>を用いて見積った結果を表1に示す。K殻正孔の電子緩和により生成されるイオンは主に 4価・5価で、その生成過程は主に上記のような経路であることが確かめられる。

4価あるいは5価になったイオンはどのように分離するのだろうか。観測された主なフラグメントイオンが Si<sup>+</sup>, H<sup>+</sup> であることから、次式のような 2つの代表的な解離過程が想像される：



この様に化学結合を構成する価電子を多く失った

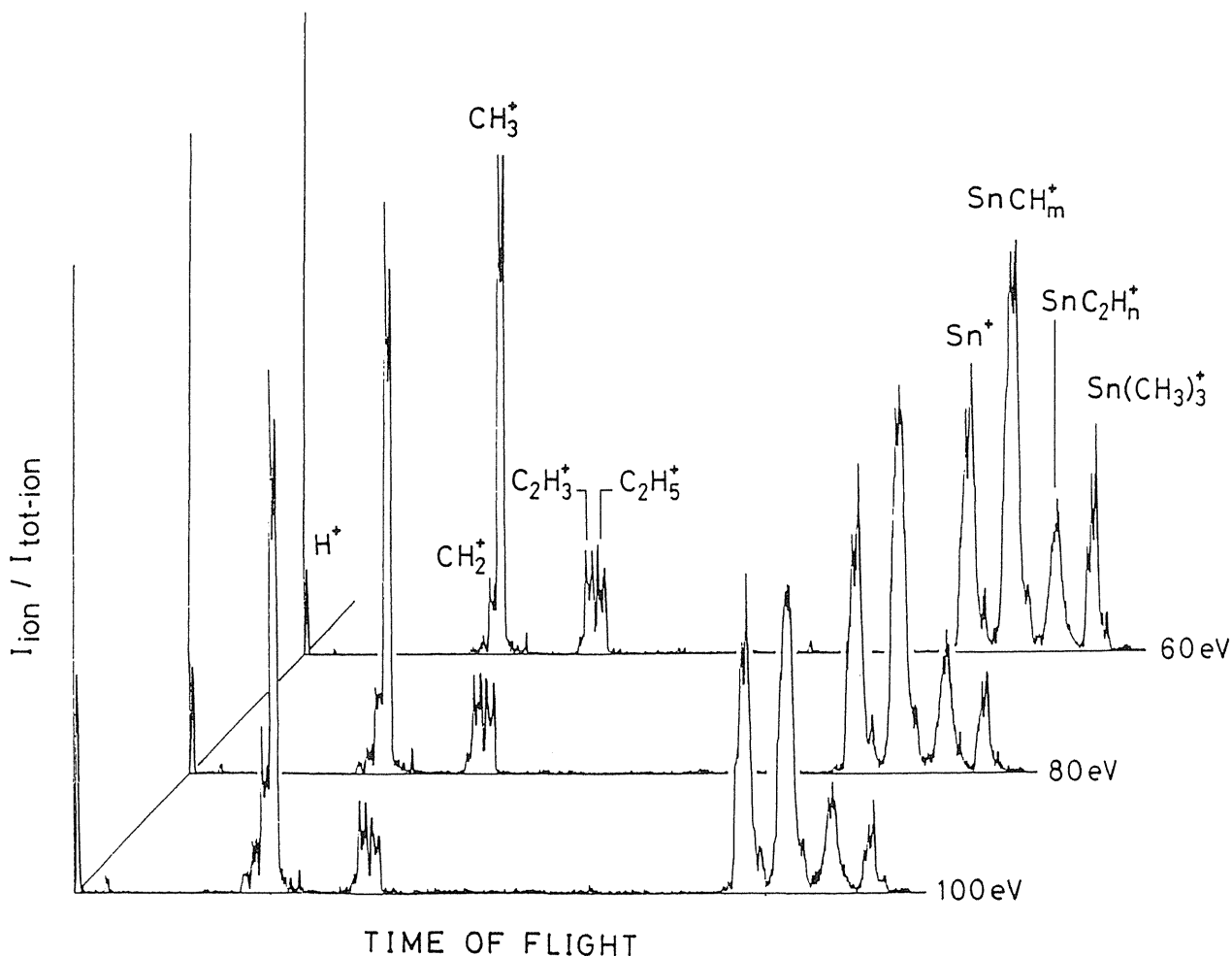


Fig 3(a) TOF mass spectra of ionic fragments produced by the photo-ionization of  $\text{Sn}(\text{CH}_3)_4$  at several photon energies between 60 and 550 eV. Binding energies of the core electrons concerned are 80, 290, and 500 eV for  $\text{Sn}:4p$ ,  $\text{C}:1s$ , and  $\text{Sn}:3d$ , respectively. The fragment pattern varies when one goes through each threshold. These spectra were obtained by the PEPICO mode.

多原子分子が小さな価数の原子イオンになってバラバラに飛び出していく様はまさに序章で述べたクーロン爆発といった描像がふさわしいように思われる。実際、 $\text{H}^+$  イオンのもつ約 14 eV の平均運動エネルギーは結合長 (2.8 a.u.) だけ離れて中心にある Si イオンからのクーロン反発で得られたものであると仮定して、Si イオンの有効価数を求めると、約 1.4 となり、1 価・2 価の Si イオンが多く (定量的な測定によると約 40% ずつ) 観測されているという事実とつじつまが合う。

#### 4. $\text{Sn}(\text{CH}_3)_4$ の場合

$\text{Sn}(\text{CH}_3)_4$  中の Sn 原子は 5s 電子 2 つと 5p 電子

2 つから  $sp^3$  混成軌道をつくり 4 つのメチル基 ( $\text{CH}_3$ ) と結合する。 $\text{Sn}(\text{CH}_3)_4$  の内殻には  $\text{Sn}:4d$  ( $N_{4,5}$ ),  $4p$  ( $N_{2,3}$ ),  $3d$  ( $M_{4,5}$ ) 等および  $\text{C}:1s$  (K) がある。それぞれのイオン化エネルギーは約 30 eV, 80 eV, 500 eV, および 290 eV である。この豊富な内殻の構造に加えて、Sn のまわりには構造をもったメチル基 ( $\text{CH}_3$ ) がついているために、軟 X 線励起の際の解離のパターンは  $\text{SiH}_4$  に比べてはるかに複雑な様相を示す。

図 3 は 60–550 eV の軟 X 線領域のいくつかの光エネルギーで励起した場合に観測されるフラグメントイオンの質量分析スペクトルで、図 4 は同じ光子エネルギーで励起した場合の PIPICO スペク

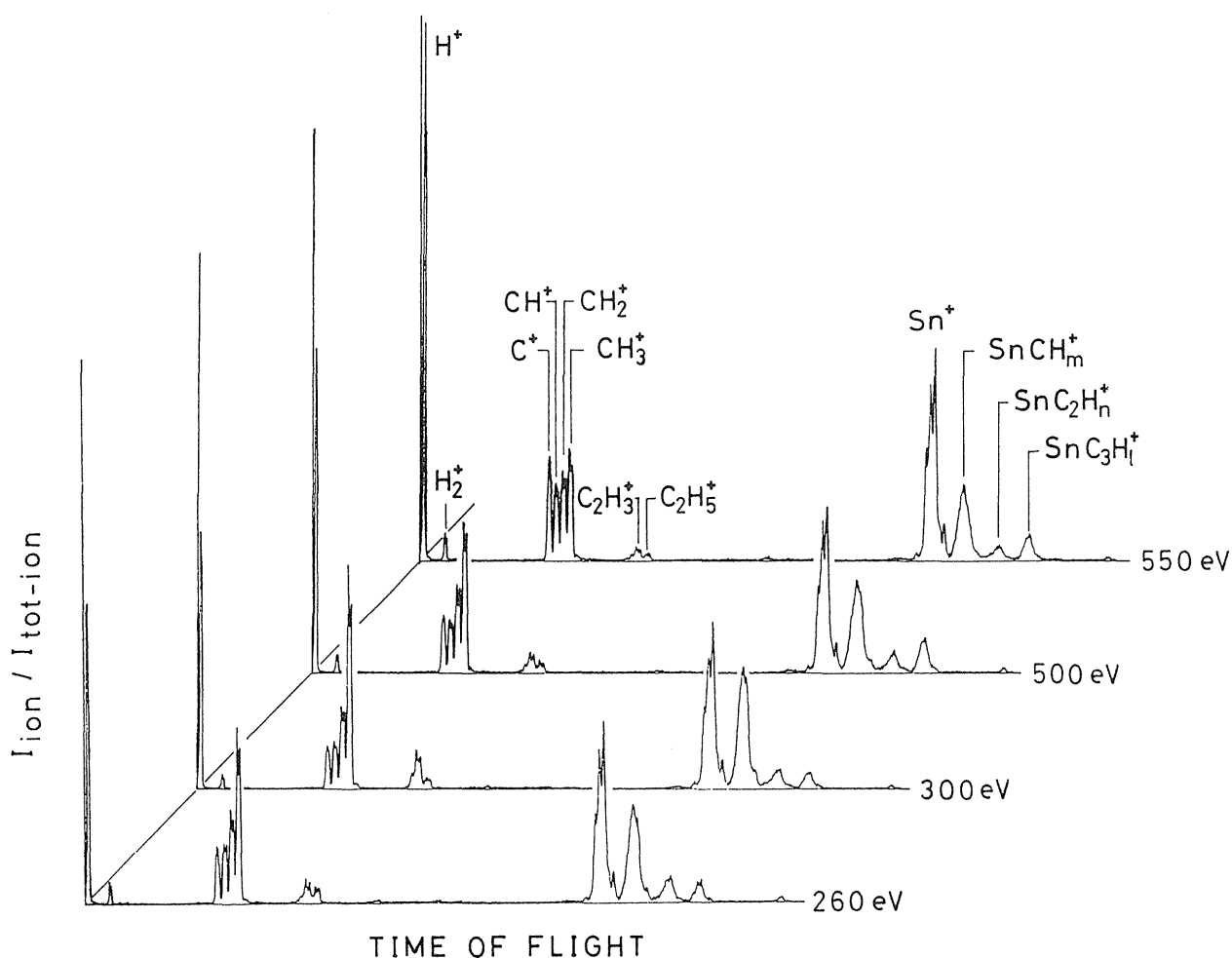


Fig.3(b)

トルである。PIPICO スペクトルでは1つの分子からどのようなフラグメントイオンが同時生成しているかがわかる。図3の質量分析スペクトルでは考えられるほとんどすべての1価フラグメントイオンが広範なエネルギー領域全般で観測されている。Sn原子を含む4種の重いフラグメントイオンに注目して生成比の変化の様子を示したものが図5である。図6・図7にはSn:3dイオン化しきい値近傍での各種のフラグメントイオンのイオン化効率曲線とPIPICO効率曲線を示す。こういったデータを詳細にながめると、各々の内殻励起後に起こる解離過程について様々なことがわかってくる。

#### (a) Sn:4d励起について

Sn(CH<sub>3</sub>)<sub>4</sub>のSn:4d電子の光イオン化断面積<sup>26)</sup>,

<sup>27)</sup>はしきい値からゆっくり立ち上がり、70 eV付近で極大値を示した後、150 eV付近で極小値(Cooper Minimum)をもつ。一方、価電子軌道からの光イオン化断面積は単調に減少し、60 eV以上では4d軌道からのイオン化がはるかに優勢である<sup>28)</sup>。従って、Sn:4dイオン化で生成される主なフラグメントイオンは、図3の60 eVでの質量分析スペクトルにみられる様に、CH<sub>3</sub><sup>+</sup>、Sn<sup>+</sup>、SnCH<sub>m</sub><sup>+</sup>(*m*は3以下)である。またこれらのイオンは図4の60 eVでのPIPICOスペクトルにみられる様なイオン対として同時対生成していると思われる。おそらくSn:4dイオン化に続く自動電離の為に2価の親イオンが生成され、2つの1価フラグメントに解離しているのであろう。最も多い解離のパターンはPIPICOスペクトルから

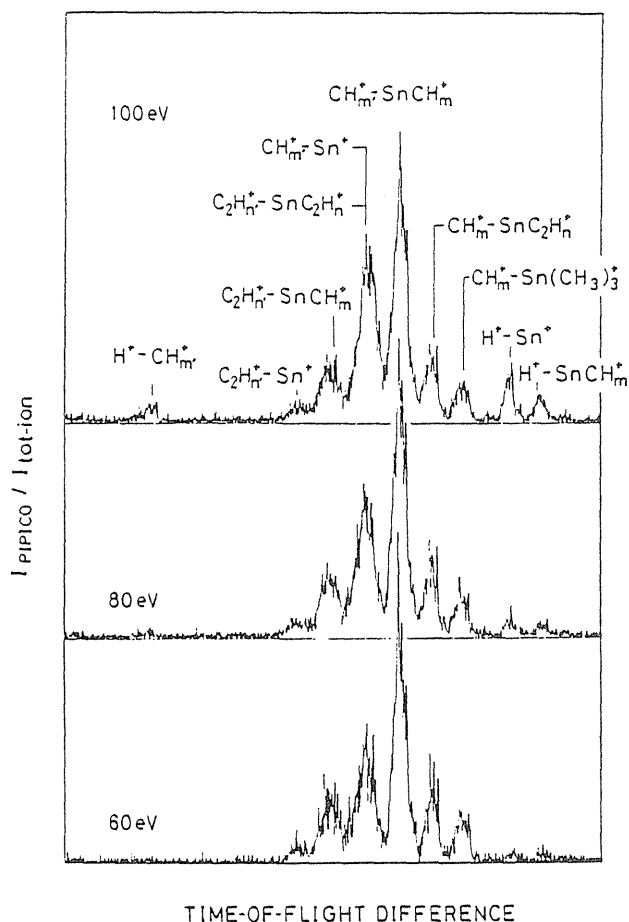
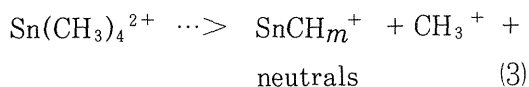
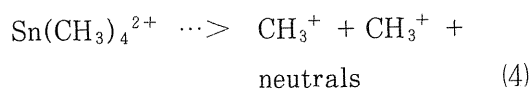


Fig.4 Photoion-photoion coincidence (PIPICO) spectra produced by the photoionization of  $\text{Sn}(\text{CH}_3)_4$  at several photon energies between 60 and 550 eV. The PIPICO pattern varies when one goes through each of the inner-core thresholds. See also Fig.3.



であることが解る。 $\text{CH}_3^+$ の生成量は $\text{Sn}^+$ ,  $\text{SnCH}_m^+$ の生成量の和よりかなり多い(図3の $\text{CH}_3^+$ の検出効率は $\text{Sn}^+$ ,  $\text{SnCH}_m^+$ の約1/4)ので, PIPICOスペクトルでは実験技術的に観測できなかった分離のパターン



もかなりあると思われる。 $\text{CH}_3^+$ に較べて量は少ないが, エチルイオン( $\text{C}_2\text{H}_3^+$ ,  $\text{C}_2\text{H}_5^+$ )の生成もまた, 分子内反応を反映して特徴的である。図3

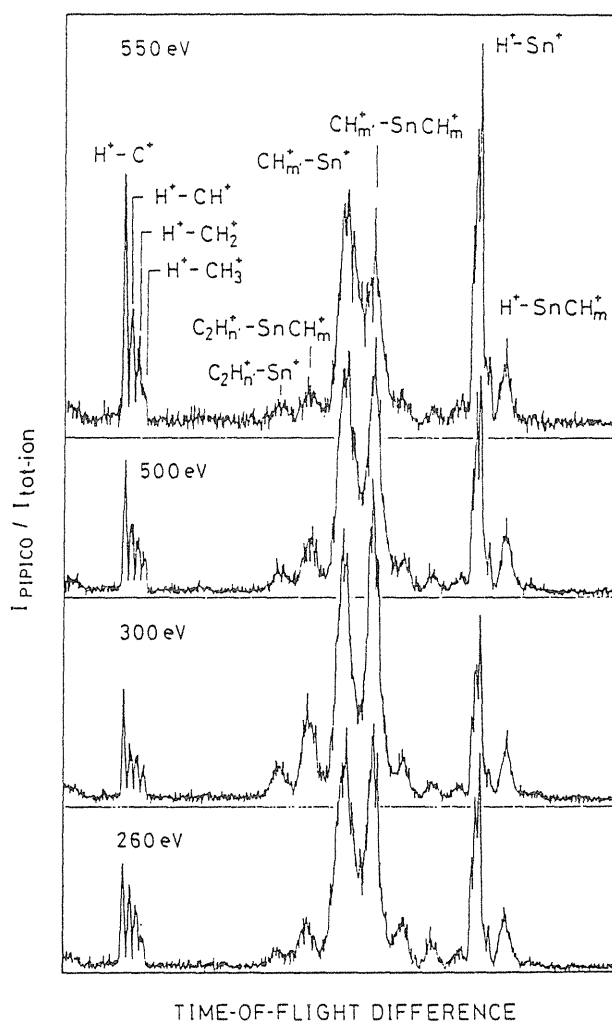


Fig.4(b)

の60 eVでの質量分析スペクトルの中にみられる $\text{H}^+$ や $\text{Sn}(\text{CH}_3)_3^+$ は, PIPICOスペクトルには僅かしか観測されず, 主に価電子イオン化によって生成したものである。図4の150 eV付近で $\text{Sn}(\text{CH}_3)_3^+$ の比が極大となるのは逆に $\text{Sn}:4d$ の光イオン化断面積が極小値をとるためであろう。

#### (b) Sn: 4p 励起について

$\text{Sn}:4p$ 電子の光イオン化はしきい値近傍では $4d$ 電子の光イオン化に比べて劣勢である。しかし, その影響は図4のPIPICOスペクトルに明らかに見られ,  $\text{H}^+-\text{CH}_m^+$  ( $m=0-3$ )や $\text{H}^+-\text{Sn}^+$ といった $\text{H}^+$ を含むイオン対が同時生成するチャンネルが $4p$ イオン化の開始とともに新しく開くのがわかる。 $\text{Sn}:4p$ 電子のイオン化でできた正孔は

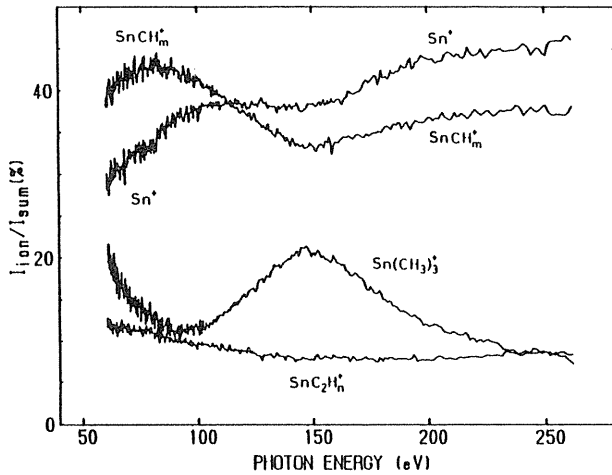
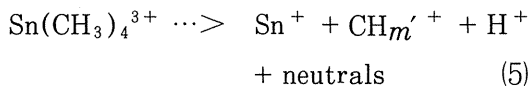
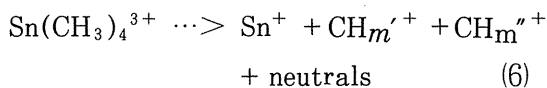


Fig. 5 Ratios for the yields of  $\text{Sn}^+$ ,  $\text{SnCH}_m^+$ ,  $\text{SnC}_2\text{H}_n^+$ , and  $\text{Sn}(\text{CH}_3)_3^+$ . The increase in  $\text{Sn}^+$  above 80 eV is due to  $\text{Sn}:4p$  ionization. The broad peak of  $\text{Sn}(\text{CH}_3)_3^+$  seen at 150 eV reflects the Cooper-minimum of the  $\text{Sn}:4d$  subshell ionization cross section. See text in detail.

$\text{N}_{2,3}\text{N}_{4,5}\text{N}_{4,5}$  Super-Coster-Kronig 過程で2つの  $\text{Sn}:4d$  正孔に置き変わり<sup>29)</sup>, さらに自動電離して3価の親イオンができると考えられるので, この新しい解離チャンネルは



と表わすことができる。もちろん



も同程度にあるだろう。

(c)  $\text{Sn}:3d$  励起について

図6のイオン化効率曲線が500 eV付近で急激に増加するのは  $\text{Sn}:3d$  イオン化の開始による。 $\text{Sn}:3d$  イオン化によって著しく増加するフラグメントイオンは図3・図6から明らかな様に,  $\text{H}^+$ ,  $\text{C}^+$ ,  $\text{Sn}^+$  といった解離度の高い小さなイオンである。また, 図4・図7からは  $\text{H}^+$  と  $\text{C}^+$ ,  $\text{Sn}^+$  等

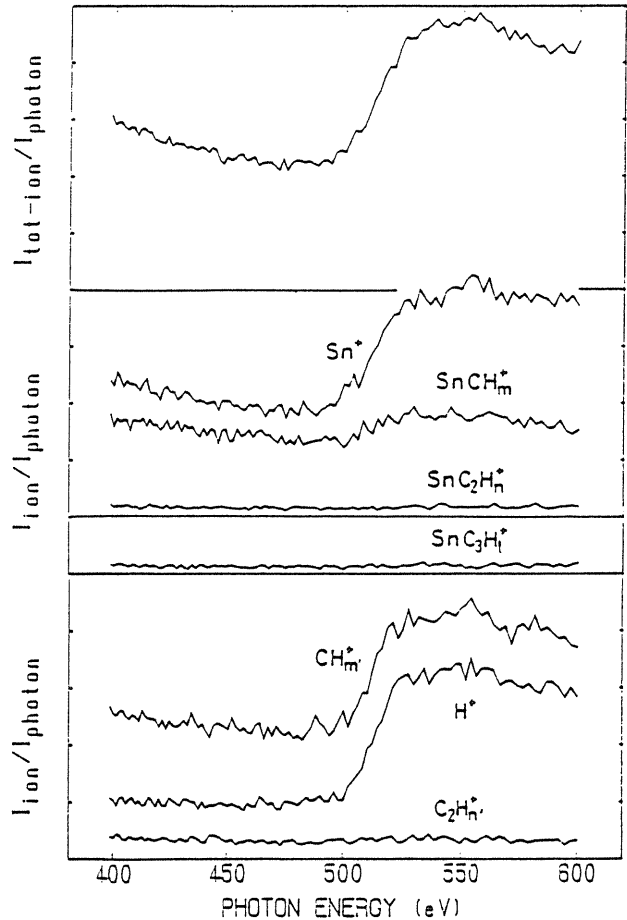
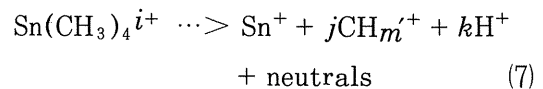


Fig. 6 Total photoionization efficiency curve  $I_{\text{tot-ion}}/I_{\text{photon}}$  and photoionization efficiency curves of ionic fragments  $I_{\text{ion}}/I_{\text{photon}}$  near the  $\text{Sn}:3d$  threshold. Clearly, the  $3d$  ionization enhances the production of  $\text{H}^+$ ,  $\text{CH}_m^+$ , and  $\text{Sn}^+$ .

の同時生成が急激に増加していることが解る。 $\text{Sn}:3d$  正孔の緩和は  $\text{SiH}_4$  の場合の様な正孔のカスケードとなり, 3価・4価・5価といった多価イオンの生成が予想される<sup>30)</sup>ので, 典型的な解離のパターンは



で表わされるだろう。ここで  $i \geq 3$ ,  $1+j+k=i$ ,  $m' = 0-2$  である。

さて,  $\text{Sn}:4p$  励起の時もそうであったが,  $\text{Sn}(\text{CH}_3)_4$  の真ん中にある  $\text{Sn}$  の内殻を励起したのにどうして遠く離れた  $\text{H}$  がイオン化して飛び出す



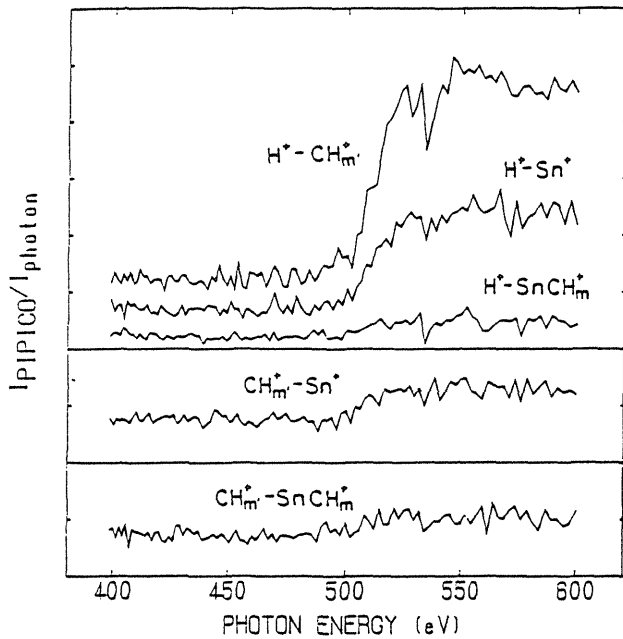


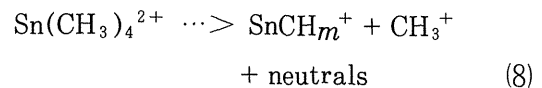
Fig.7 PIPICO efficiency curves near the Sn : 3d threshold. The 3d ionization enhances the  $H^+ - CH_m^+$  and  $H^+ - Sn^+$  significantly.

のだろうか。Snの内殻正孔の電子緩和過程にC-H結合に携わる価電子が直接関与するとは考えにくい。おそらく分子内反応(分子内エネルギー移動)が介在していると思われる。1つの可能性はメチルイオンが電子励起された状態あるいは2価の状態で飛び出しながら、さらに解離して $H^+$ を放出する場合であろう。実際、 $H^+$ の増加とともに、 $C^+$ 、 $CH^+$ 、 $CH_2^+$ といったメチル基がさらに解離したフラグメントイオンが増加し、 $H^+$ と同時生成している(図3・図4参照)。

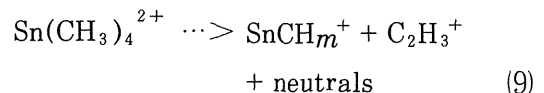
#### (d) C: 1s 励起について

図3を見ると、一般的にエネルギーの増加とともに解離度が高くなり、小さなフラグメントイオンの生成が多くなっている。しかしながら、よく見ると260 eVと300 eVの間でこういった一般的傾向とは逆に、 $CH_3^+$ 、 $C_2H_3^+$ 、 $SnCH_m^+$ といった比較的解離度の低いフラグメントイオンが増加しているのが解る。この解離度が抑制される現象は、実は290 eV付近から始まるC: 1sのイオン化による。Cの1s軌道にできた正孔の電子緩和にはSnの内殻電子は参加しないので、いきな

りKVVオーজেが起こり、親イオンは2価となる。つまりC: 1s励起はSn: 4p励起より高いエネルギーを必要とするが、ほとんどのエネルギーをオーজে電子がもって行くために、終状態は価数の低い、エネルギー的に低い状態のイオンとなり、解離度が抑制されるのである。図4のPIPICOスペクトルによると、260 eVから300 eVで $CH_3^+$ または $C_2H_3^+$ と $SnCH_m^+$ との同時生成が促進されているから、C: 1sイオン化後の正孔緩和で生じた2価の親イオンの典型的な解離のパターンは



あるいは



であろう。

C: 1sにできた正孔は2個の価電子軌道の正孔に置き替わる点で、Sn: 4d正孔緩和と類似しており、続いて起こる解離にも(3)式と(8)式のような類似性が見られる。しかし、Sn: 4dまたはC: 1s正孔の電子緩和に寄与する価電子の相違を反映したと思われる解離もあり、Sn: 4d励起からは2種類のエチルイオン $C_2H_3^+$ 、 $C_2H_5^+$ が生成しているが、C: 1s励起からは $C_2H_3^+$ が選択的に生成している。

## 5. 結言

われわれの最近の研究から $SiH_4$ のSi: K殻励起ならびに $Sn(CH_3)_4$ の様々な内殻の励起に続いて起こるイオン性解離に関する研究を紹介した。ここに紹介した研究は特定の分子の特定の内殻に関するものであるが、問題となるテーマは内殻励起分子に普遍的なものである。 $SiH_4$ のSi: K殻励起の例では、イオン化でできた正孔が、電子緩和

を経て多数の外殻価電子正孔に置き変わり、クーロン爆発的な解離が起こって分子がばらばらになる様子を見た。Sn(CH<sub>3</sub>)<sub>4</sub>の様々な内殻励起の例ではクーロン爆発的な簡単な描像だけでは説明がつかない、2個あるいは3個以上の正孔間の複雑な相互作用と分子内反応を反映した複雑な解離の様子をみた。この複雑な解離をより深く理解するためには、オージェ電子とフラグメントイオンの同時計数実験や ab initio 計算に基づく理論的解析がおおいに役立つであろう。

SiH<sub>4</sub>の Si : K 殻励起実験は佐々木泰三、繁政英治、柳下明、前沢秀樹、鶴飼正敏、早石達司の諸氏とともに、Sn(CH<sub>3</sub>)<sub>4</sub>の内殻励起実験は長岡伸一、小谷野猪之助、繁政英治、柳下明、長田哲夫、早石達司の諸氏とともに、フォトンファクトリーにおける共同利用実験 (Nos. , 68-105) として遂行した。実験の進行に際して、石川哲也氏や田中健一郎氏をはじめとするフォトンファクトリーの皆様にたいへんお世話になった。

## 文献

- 1) W. Eberhardt, T. K. Sham, R. Carr, S. Krummacher, M. Strongin, S. L. Weng, and D. Wesner, *Phys. Rev. Lett.* **50**, 1038 (1983).
- 2) K. Muller-Dethlefs, M. Sander, L. A. Chewter, and I. W. Schlag, *J. Phys. Chem.* **88**, 6098 (1984).
- 3) P. Morin, G. G. B. de Souza, I. Nenner, and P. Lablanquie, *Phys. Rev. Lett.* **56**, 131 (1986).
- 4) J. Murakami, M. C. Nelson, S. L. Anderson, and D. M. Hanson, *J. Chem. Phys.* **85**, 5755 (1986); M. C. Nelson, J. Murakami, S. L. Anderson, and D. M. Hanson, *J. Chem. Phys.* **86**, 4442 (1987).
- 5) Y. Sato, A. Yagishita, T. Nagata, T. Hayaishi, M. Yoshino, T. Koizumi, Y. Itoh, T. Sasaki, and A. A. Macdowell, *Photon Factory Activity Report* 1986, 228.
- 6) S. Nagaoka, S. Suzuki, and I. Koyano, *Phys. Rev. Lett.* **58**, 1524 (1987); *Nucl. Instrum. Methods A* **266**, 699 (1988).
- 7) N. Saito and I. H. Suzuki, *J. Phys. B* **20**, L785 (1987).
- 8) W. Eberhardt, *Phys. Scr. T* **17**, 28 (1987).
- 9) P. Morin and I. Nenner, *Phys. Scr. T* **17**, 171 (1987).
- 10) I. Nenner and A. Beswick, *Handbook on Synchrotron Radiation*, ed. G. V. Marr (North-Holland, Amsterdam, 1987), Vol. II. Chap. 6.
- 11) I. Nenner, *Electronic and Atomic Collisions*, ed. H. B. Gilbody, W. R. Newell, F. H. Read, and A. C. H. Smith (North-Holland, Amsterdam, 1988), 517.
- 12) 佐藤幸紀、*日本物理学会誌* **42**, 896 (1987).
- 13) 佐藤幸紀、*光技術コンタクト* **26**, 200; 373 (1988).
- 14) A. P. Hitchcock, P. Lablanquie, P. Morin, E. Lizon, A. Lugin, M. Simon, P. Thiry, and I. Nenner, *Phys. Rev. A* **37**, 2448 (1988).
- 15) T. A. Carlson and R. M. White, *J. Chem. Phys.* **44**, 4510 (1966).
- 16) M. L. Knotek, *Physics Today* (September 1984) 24.
- 17) R. R. Rye and J. E. Houston, *J. Chem. Phys.* **78**, 4321 (1983).
- 18) E. Shigemasa et al. to be submitted; K. Ueda, E. Shigemasa, Y. Sato, A. Yagishita, T. Sasaki, *Proceedings of SRI88*, Tsukuba, 1988, to be published.
- 19) K. Ueda, E. Shigemasa, Y. Sato, S. Nagaoka, I. Koyano, A. Yagishita, T. Nagata, T. Hayaishi, submitted to *Chem. Phys. Lett.*
- 20) S. Nagaoka, I. Koyano, K. Ueda, E. Shigemasa, Y. Sato, A. Yagishita, T. Nagata, T. Hayaishi, submitted to *Chem. Phys. Lett.*
- 21) Y. Sato, T. Hayaishi, Y. Itikawa, Y. Itoh, J. Murakami, T. Nagata, T. Sasaki, B. Sonntag, A. Yagishita, and M. Yoshino, *J. Phys. B* **18**, 225 (1985); see also ref. 18.
- 22) T. Hayaishi, T. Koizumi, T. Matsuo, T. Nagata, Y. Sato, H. Shibata, and A. Yagishita, *Chem. Phys.* **116**, 151 (1985).

- 23) J. H. Scofield, Phys. Rev. **179**, 9 (1969).
- 24) V. O. Kostroun, M. H. Chen, and B. Crasemann, Phys. Rev. **A 3**, 533 (1971).
- 25) M. O. Krause, J. Phys. Chem. Ref. Data **8**, 307 (1979).
- 26) J. J. Yeh and I. Lindau, At. Data Nucl. Data Tables **32**, 1 (1985).
- 27) P. Gerard, M. O. Krause, and T. A. Carlson, Z. Phys. **D 2**, 123 (1986).
- 28) I. Novak, J. M. Benson, A. Svensson, and A. W. Potts, Chem. Phys. Lett. **135**, 471 (1987).
- 29) E. J. McGuire, Phys. Rev. **A 9**, 1840 (1974).
- 30) E. J. McGuire, Phys. Rev. **A 5**, 1052 (1972).

