

REVIEW

基礎から学ぶマスペクトロメトリー／質量分析の源流

第5回 内殻励起反応

Fundamentals of Mass Spectrometry —Chemical Reaction by Core Electron Excitation—

和田真一^{1*}・田中健一郎²Shin-ichi WADA^{1*} and Kenichiro TANAKA²

¹ 広島大学大学院理学研究科物理科学専攻 *Department of Physical Science, Graduate School of Science, Hiroshima University, Higashi-Hiroshima, HIROSHIMA, JAPAN*

² 理化学研究所播磨研究所放射光科学総合研究センター *RIKEN SPring-8, Sayo, Sayo-gun, HYOGO, JAPAN*

Core electron excitation possesses an attractive potential of inducing selective chemical bond breaking. Compared to valence excitation, core excitation takes place within a small area because of its spatial localization and atomic selectivity. Therefore, a specific atom in a molecule can be excited selectively. The core-excited state is quite unstable with an extremely high energy, so consecutive decay processes—Auger decay and ionic dissociation—can occur in the vicinity of the excited atom. From this concept, site-selective ionic fragmentation has been widely and successfully investigated in various core-excited molecular systems. This paper briefly describes the characteristics of core excitation and experimental methods, and then reviews representative recent studies about site-selective chemical bond breaking induced by core excitation.

(Received May 25, 2009; Accepted May 25, 2009)

1. はじめに

内殻電子 (core electron または inner shell electron) は非常に高いエネルギーで原子核に束縛されているため、特定の原子に局在して存在する。したがって内殻電子は価電子とは異なり、化学結合には関与していないと考えられている。では、与えるエネルギーを一段と高め、そのような内殻電子を励起またはイオン化した場合どのような現象が起こるのであろうか？ 化学結合の変化、すなわち物質の構造変化や結合解離をもたらさないのだろうか？

今日のシンクロトロン放射光技術のめざましい発展は、このような深いエネルギーの電子励起を実現するとともに、原子・分子の基礎科学から物質科学、バイオ科学、環境科学へと幅広く応用されるに至っている。なかでも材料分析や構造解析分野では強力な威力を発揮している。本稿では、内殻励起・イオン化の特徴を概説しながら、内殻励起の最大の特徴である元素選択性に着目した解離反応の研究例を紹介する。

2. 内殻電子励起・イオン化の特徴

内殻電子の特徴^{1)~3)}として、まず以下の点を挙げることができる。

- ①内殻軌道は特定の原子に局在しており、直接化学結合には関与しない
- ②内殻電子の束縛エネルギーは元素によって大きく異なる。同種原子の場合でも取り巻く化学的環境の違いによってわずかに (数 eV) 異なる [このエネルギーの違いは NMR (nuclear magnetic resonance) と同様に化学シフト (chemical shift) と呼ばれている]
- ③内殻軌道の局所性ゆえに、内殻電子遷移では原子選択則と同じ $\Delta l = \pm 1$ (l : 軌道角運動量) が近似的に成立し、非占有軌道や準束縛軌道への双極子遷移が可能となる
- ④励起で生成した内殻正孔は直ちに失活する。特に軽元素化合物ではオージェ崩壊が支配的に起こり、イオン状態に至る

軽元素分子の内殻吸収スペクトルの例を Fig. 1 に示す。Fig. 1(a) は炭素、窒素、酸素原子を一つずつもつ有機化合物であるホルムアミド薄膜の例である。各 1 s (K 殻) 電子の束縛エネルギーは炭素の場合 ~290 eV、窒素で ~410 eV、酸素では ~540 eV と大きく異なるため、スペクトル

* Correspondence to: Shin-ichi WADA, *Department of Physical Science, Graduate School of Science, Hiroshima University, 1-3-1 Kagamiyama, Higashi-Hiroshima, Hiroshima 739-8526, JAPAN*, e-mail: swada@sci.hiroshima-u.ac.jp
和田真一, 広島大学大学院理学研究科物理科学専攻, 〒739-8526 広島県東広島市鏡山 1-3-1

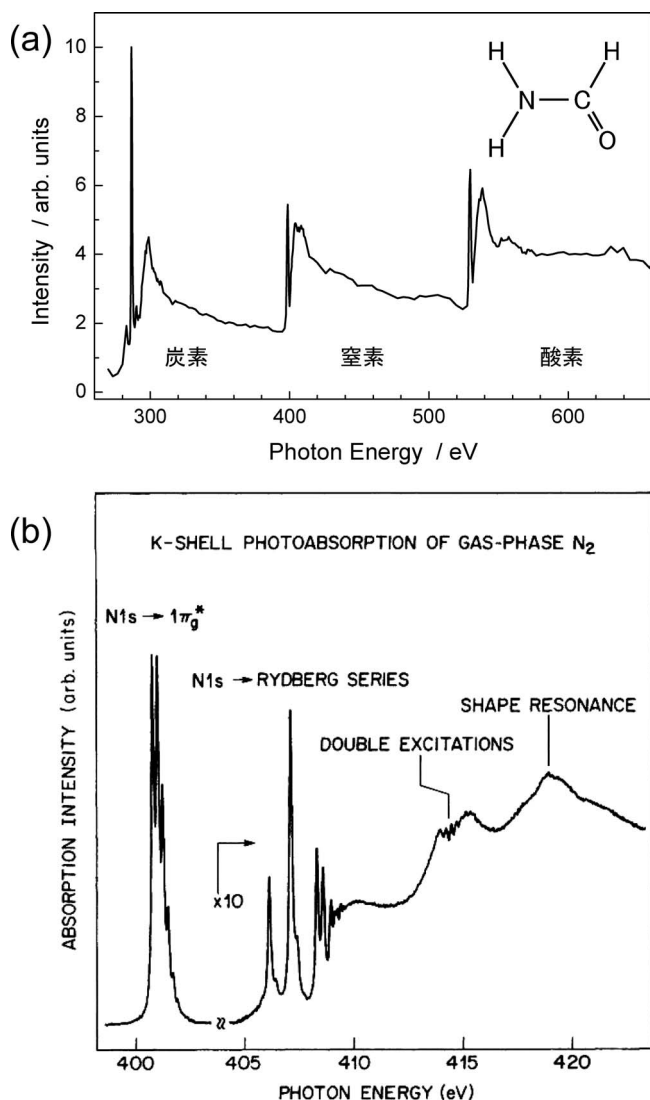


Fig. 1. (a) 炭素, 窒素, 酸素原子をそれぞれ一つずつ含むホルムアミド薄膜の内殻吸収スペクトル. 励起エネルギーの違いから, 各元素を選択して励起することができる. (b) 気相窒素分子の高分解能吸収スペクトル ($E/\Delta E=10,000$)⁴⁾. 各種共鳴励起や振動構造によるさまざまな微細構造が観測されている. (American Physical Society の許可を得て, 文献 4 より転載.)

では各元素を分離して測定することができる. 各内殻領域では共鳴励起に由来するいくつかの微細構造とともに鋭い吸収の立ち上がりを示し, エネルギーの増加とともに緩やかに減衰している. この立ち上がり連続的な減衰による成分は内殻電子の直接イオン化に起因しており, 通常は減衰型のステップ関数(階段関数)で近似できる. そしてこのイオン化しきい値で始まる鋭い吸収の立ち上がりを内殻吸収端と呼んでいる. このように, 元素選択的な共鳴励起およびイオン化を行うことができるのが内殻励起の一番大きな特徴といえる.

Fig. 1(b) には気相窒素分子の N1s 吸収端近傍における高分解能スペクトルを示している⁴⁾. π^* や Rydberg 状態への共鳴励起で大きな遷移確率をもち, 吸収スペクトルの微細構造として現れていることがわかる. また二電子励起

状態や形状共鳴状態といった特殊な励起過程や, π^* 共鳴励起では内殻励起状態の振動構造も観測されていることが見て取れる. 直接イオン化成分は, N_2 の場合には Rydberg 状態が収斂している 410 eV 以降にステップ関数の形でスペクトル中に埋もれて存在していることになる.

ここで名称の定義から内殻吸収スペクトルを概説しておきたい. 内殻吸収端近傍ではこのように吸収の微細構造が見いだされることから, X 線吸収端微細構造 (NEXAFS; near-edge X-ray absorption fine structure)³⁾ または X 線吸収端構造 (XANES; X-ray absorption near-edge structure) と呼ばれており, 吸収端付近 50 eV の範囲で観測される. この NEXAFS や XANES という名称は, 対象試料の研究分野によって慣例的に使い分けられているだけである. 一方, 吸収端から 500 eV 程度の広領域にわたっても波打ち構造が観測される. これは内殻イオン化で放出される光電子が近隣原子と散乱を起こすために現れる現象で, 広域 X 線吸収端微細構造 (EXAFS; extended X-ray absorption fine structure) と呼ばれている. 非晶質であっても局所原子構造を高精度に決定することができるため, 強力な構造解析手法として広く利用されている^{1), 2)}. これら吸収の微細構造を総称して X 線吸収微細構造 (XAFS; X-ray absorption fine structure) と呼んでいる. なお, 本章では有機分子に代表される第 2 周期元素の内殻 (K 殻) に焦点を置いているが, 第 3 周期以降の元素の場合では L 殻なども内殻として扱われる.

この内殻電子遷移によって内殻軌道上に正孔ができた状態は非常に高エネルギーな不安定状態であるため, 外殻軌道上の電子が遷移することによって 10 fs 以下の短時間のうちに埋められてしまう. このとき, 余剰エネルギーを光として放出する過程が蛍光 X 線発光 (輻射遷移) である. 一方, 余剰エネルギーが外殻軌道上の別の電子の放出に使われる無輻射遷移をオージェ (Auger) 崩壊と呼ぶ. 両者は競争過程であり, その比率は元素に大きく依存している. 有機分子を構成する軽元素ではオージェ崩壊が支配的に起こるが, 原子番号が 30 程度では K 殻での両者の確率はほぼ等しくなり, それ以上の重い元素では逆に発光過程が優先する.

オージェ崩壊過程とは, 内殻励起によって生じた不安定な内殻正孔に外殻電子が直ちに遷移するとともに, それによって発生した余剰エネルギーを相殺するために別の外殻電子が放出される, といった 2 段階モデルで考えるとイメージがしやすい. このオージェ崩壊は Fig. 2 に示すように大別して 3 種類に分けることができる. 直接イオン化の場合は正常オージェ (normal Auger) 崩壊が起こり, 外殻軌道に正孔を二つもつ 2 正孔状態が生成する. 共鳴励起の場合では共鳴オージェ (resonant Auger) 崩壊が起こり, 励起された電子がその後のオージェ崩壊に関与する場合としない場合とで区別できる. 前者の場合は 1 正孔状態が生成する参与型オージェ (participator Auger), 後者の場合は 2 正孔 1 電子状態が生成する傍観型オージェ (spectator Auger) 崩壊と呼ぶ. 正常オージェ崩壊の終状態は 2 価

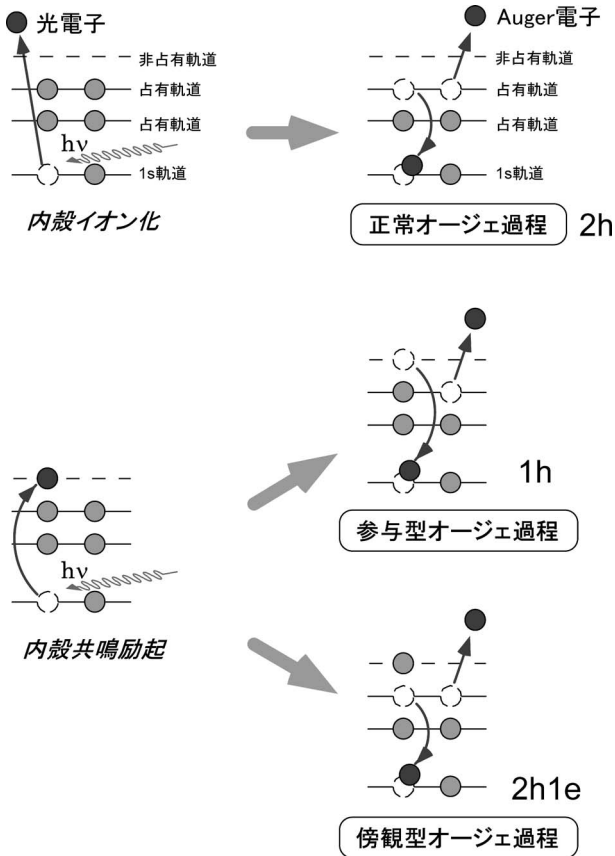


Fig. 2. 内殻電子励起後のオージェ崩壊過程. 大別して3種類の崩壊過程に分類できる.

のイオン状態であり、共鳴オージェ崩壊では1価のイオン状態が生成されることになる。すなわち内殻電子遷移では共鳴励起であっても、結果的には外殻軌道に一つ以上の正孔をもつイオン状態が生成されることになる。

放出されたオージェ電子の運動エネルギーは、オージェ崩壊で排除された二つの電子の軌道エネルギーで決まる。正常オージェ崩壊の場合では、オージェ電子のエネルギーは最高被占軌道 (HOMO; highest occupied molecular orbital) の2個の電子がオージェ崩壊にかかわるときに最大となる。より大きな束縛エネルギーをもつ深い軌道の電子がかかわるにつれて、オージェ電子のエネルギーは減少する。したがって、オージェ電子の運動エネルギーを計測すれば、除かれた電子の軌道 (オージェ終状態) がわかることになる。正常オージェ崩壊と同じ組合せの価電子軌道から2個の電子が関与する傍観型オージェ崩壊の場合 (Fig. 2の場合) には、オージェ電子の運動エネルギーは正常オージェ崩壊に比べて高エネルギー側にシフトする。これは、非占有軌道に電子が1個余分にとどまっていることによる電荷の遮蔽効果に起因しているが、傍観型および正常オージェ終状態がそれぞれ1価イオンの励起状態および2価イオン状態であることを考えればわかりやすい。同様に考えると、各オージェ電子はスペクトルの高運動エネルギー側から参与型、傍観型、正常オージェの順に大別して観測されることがわかる。また、前述したように参与型オージェ崩壊では終状態は1正孔状態になるが、このオー

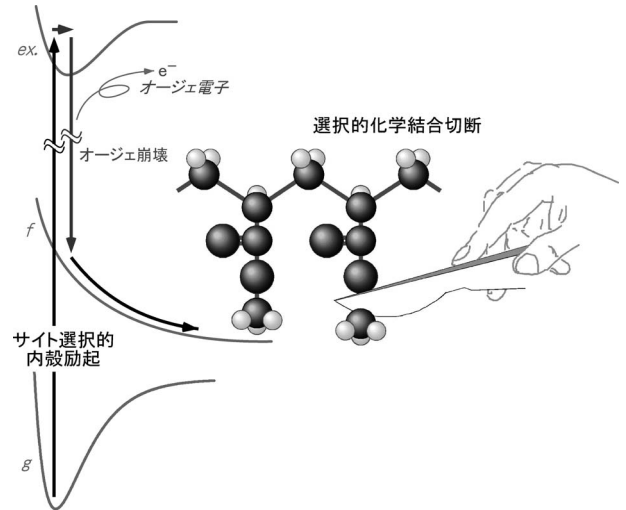


Fig. 3. 分子メスの概念図. 内殻共鳴励起のサイト選択性を利用することで、特定の化学結合に対して、反結合性軌道への内殻電子励起による結合力の低下とその結合性軌道に生成した2正孔間のクーロン反発により、選択的に化学結合を切断することが可能になる。

ジェ電子として放出される価電子を直接光イオン化しても、結果的には同じ1正孔状態を生成することになる。したがって同じエネルギーの光による内殻共鳴励起・参与型オージェ崩壊で放出されるオージェ電子と直接イオン化で放出される光電子とは、スペクトル上は同じ位置に観測されることになる。両者の区別は通常難しいが、この光エネルギー前後での電子収量の変化 (共鳴状態の有無) を調べることで区別することができる。

以上3種類のオージェ崩壊過程について述べたが、この後に紹介する特異な内殻励起反応の多くはいわゆる2正孔1電子状態を終状態とする傍観型共鳴オージェ崩壊過程が重要な役割を担うことを強調しておく必要がある。またこのほか、shake-upやshake-offイオン化といった外殻軌道の電子遷移を伴う2電子遷移状態からのオージェ崩壊や、深い内殻電子励起の場合では多段階で起こるカスケードオージェ崩壊など、より複雑な失活過程を経る現象も存在する。なお、同様の無輻射遷移が主量子数が同じ副殻間で起こった場合はCoster-Kronig遷移と呼び、オージェ崩壊とは別に定義されている。

このような内殻励起過程において、特に①~④の特徴により、分子内の特定の原子に局在した内殻電子を選択的に励起することができる。これは価電子励起とは異なる局所的な電子遷移を引き起こすことになる。前述したように内殻共鳴励起で生成した正孔は、励起原子近傍で起こるオージェ崩壊により短時間 ($< 10^{-14}$ s) のうちに崩壊し、多くの場合価電子軌道に2個の正孔 (通常1価イオンの励起状態または2価イオン状態) を生じる。このオージェ終状態もまた不安定であり、これらの正孔が結合性分子軌道に生じ、しかも特定の化学結合に局在した場合には、励起原子近傍で短時間 ($10^{-14} \sim 10^{-13}$ s) のうちにクーロン反発が引き金となるイオン性解離の分解過程へと続くことにな

る。この内殻励起に起因した速いイオン性解離反応は、初期共鳴励起の情報、すなわちどの原子からどの反結合性軌道へ励起したかということとその局所性、を保持しうることを意味しており、内殻共鳴励起を利用したサイト選択的な化学結合切断の可能性を示唆する。これは化学反応の制御—分子内の特定の化学結合を光で自在に切断する「分子メス」(Fig. 3)—を目指した観点からも非常に興味深い現象であるといえる。

3. 内殻励起反応の研究手法

化学反応を調べるには、反応生成物をできるだけそのままの状態を検出することが重要であり、そこから反応過程をさかのぼって推測することができる。したがって内殻励起反応の場合は、電子やイオンをありのままに検出することが研究手法の軸になっており、そのほか中性種検出やコインシデンス計測など高度な測定手法も今日では広く活用されている。

3.1 電子検出

内殻励起領域では内殻イオン化による光電子やオージェ崩壊によって放出されるオージェ電子、固体表面から放出される場合にはその非弾性散乱による二次電子が存在する。また例えば同じ光電子でもどの元素のどの内殻準位から放出されたかによって、さらにはどのような化学的な環境下から放出されたかによって検出される電子の運動エネルギーは異なる。言い換えると放出された電子の運動エネルギーを計測することで、その電子がもともと束縛されていた所在地を決定することができることになる。光電子測定の場合はX線光電子分光(XPS; X-ray photoelectron spectroscopy)と呼ばれており、静電半球型電子分析器(CHA; concentric hemispherical analyzer)がエネルギー検出器として広く利用されている。特に化学シフトの変化量から同一元素でも原子価状態の違いを区別した検出を行うことができるため、XPSはESCA(electron spectroscopy for chemical analysis)とも呼ばれている。最近では放射光分光器とCHAの高分解能化に伴い、内殻領域でも分子振動を分別した電子分光も報告されている。同様にオージェ電子分光(AES; Auger electron spectroscopy)も有力な電子分光法で、XPSよりも固体試料表面に敏感であることから表面分析に広く利用されている。

一方、照射光のエネルギーを変えながら電子を検出することでNEXAFSスペクトルを計測することができる。全放出電子を検出する全電子収量(TEY; total electron yield)法や、検出器の直前に阻止電場を設けることで高エネルギー電子であるオージェ電子を検出するようにした部分電子収量(PEY; partial electron yield)法などがあり、測定試料の形態や実験装置に応じて使い分けられている^{5),6)}。内殻励起後は吸収強度に応じた電子放出が必ず起こるため、いずれの場合も吸収スペクトルと等価と見なしている。

3.2 イオン検出

照射光エネルギーを変えながらイオンを検出すること

で、電子の場合と同様、NEXAFSスペクトルを計測することができる。イオン種選別することなく単純にすべてのイオンを検出することで得る全イオン収量(TIY; total ion yield)法や、イオン種選別した各イオンについての部分イオン収量(PIY; partial ion yield)法、いわゆるアクションスペクトルが挙げられる。気相試料の場合では、後に述べる内殻励起特有の選択的解離反応があまり観測されないことから、TIYは吸収スペクトルと等価と見なされることが多い。

イオン種の同定には飛行時間型質量分析(TOF-MS; time-of-flight mass spectrometry)が広く利用されている。気相試料の場合、同時に放出される電子を対向する電子検出器で瞬時に検出することで飛行時間の原点を定義することができる。その後イオンは加速電極と飛行管およびMCP(micro-channel plate)型二次電子増倍管からなるイオン分析器で検出される^{7),8)}。各イオンの飛行時間比 $TOF \sim (m/z)^{1/2}$ (m/z は質量電荷比)の関係式からそのイオン種を同定するとともに収量が測定できる。

一方、固体表面を試料とした場合では電子とイオンを同時に検出することは実験的な制約から非常に困難である(3.4項参照)。この場合、放射光リングの単バンチ運転によるパルス放射光(高エネルギー加速器研究機構の放射光実験施設PF(Photon Factory)の場合、パルス幅約100 ps, パルス間隔624 ns)を利用することで、高感度のTOF測定が可能となる^{9),10)}。放射光リングの周回電子加速用高周波の分周信号をトリガーとすることで、実際の放射光パルスと同期した時間原点を設定し、TOFを測定することができる。また、TOF信号を選別して励起光エネルギーの関数として表示することで、特定のイオン種の収量(PIY)スペクトルが得られる。

反応生成物の検出に最も広く使われている四重極質量分析計(QMS; quadrupole mass spectrometer)をイオン種の同定に用いることもできる。超高真空化することで、生成したイオンのみならず中性種の検出も可能である(次項3.3項参照)。しかしながらQMSは原理上、質量を走査して測定するものであるため、異なる m/z のイオンを同時に検出することはできない。あらかじめ設定したいくつかの m/z のイオンを短時間ずつ測定して見かけ上同時に測定しているようプログラム化しているものもあるが、前述したTOF-MSに比べて検出効率が低い(時間のロスがある)こと、生成物の見落としが起こりうることを念頭にに入れておく必要がある。

3.3 中性種検出

上記荷電粒子検出に比べて中性の生成物をモニターした研究は内殻励起反応では少ないが、さまざまな検出手法が試みられており、従来の荷電粒子検出だけでは解明されなかった中性フラグメントが深くかかわる内殻励起反応が明らかになりつつある。代表的な中性種検出手法として、QMSが挙げられる。電子衝撃イオン化部を液体ヘリウム温度の壁で覆うことで超高真空を実現し、高感度な中性反応生成物の検出を可能にしている^{11)~13)}。また近年、高

強度フェムト秒レーザーを用いた高感度レーザーイオン化と TOF-MS を組み合わせた手法も開発されている^{14), 15)}. 超短パルス光を集光することによって得られる強光子場中のイオン化・クーロン爆発過程自体が新しい光と物質の相互作用として近年活発に研究されているが¹⁶⁾, 10^{14} W cm^{-2} 程度までの近赤外パルス強度では解離性イオン化を引き起こすことなく親分子をソフトにイオン化することが期待でき, 新しいイオン化質量分析法 (FLMS; femto-second laser mass spectroscopy) として注目されている手法である^{17), 18)}. このほか, 可視・紫外発光分光による励起中性種の検出^{19), 20)}や, 印加した MCP 検出器での自動イオン化検出を利用したメタステーブル (高 Rydberg 励起) 状態の解離中性種の検出^{21), 22)} も報告されている.

3.4 コインシデンス分光法

一つの現象から発生する二つの荷電粒子を同時 (コインシデンス) に計測することで, その相関を調べることができる. 気相試料の場合, 同時に発生する電子をまず検出し, その後イオンを TOF 検出する電子-イオン・コインシデンス分光法が, 解離生成イオンの質量選別法として通常用いられている. 同時に生じる電子とイオンのみがコインシデンス信号として観測され, 時間相関のない信号はランダムなバックグラウンドを形成することになる. この場合, 光電子とオージェ電子を選別することで, 内殻イオン化状態またはその後のオージェ終状態と相関した解離過程をそれぞれ特定して調べることができる. 同種荷電粒子間のコインシデンスを計測することも可能で, 例えば電子-電子・コインシデンス法で, 内殻イオン化とその後のオージェ崩壊過程の相関や多重電離過程の相関を調べることができる. またイオン-イオン・コインシデンス法では多価イオン状態の解離ダイナミクスを調べることができる. 近年では二次元位置検出器を用いた電子-イオン-イオンといった多重コインシデンスを計測することで, 解離イオン種間の運動量相関をも詳細に解明した研究が活発に行われている^{7), 8)}.

一方, 固体表面を試料とした研究では実験的な制約からコインシデンス計測に困難さを伴っていたが, 近年 TOF と円筒鏡型電子分析器 (CMA; cylindrical mirror analyzer) を同軸に組み合わせた高精度な実験装置が考案されたことで, 表面反応ダイナミクスや表面状態分析の分野でも研究が急速に進展している^{1), 23)~25)}.

4. 内殻励起反応の研究例

内殻電子励起は非局在した価電子励起とは異なり, 励起サイトの選択性を本能的にもっている. この内殻励起特有の選択性を示す最初の実験は, 米国の研究者により気相アセトン分子で行われた²⁶⁾. アセトンにはカルボニル基と二つのメチル基があるが, カルボニル基に局在する非占有 π^* 軌道への共鳴励起ではカルボニル基の炭素の $1s$ 電子が優先的に遷移し, 共鳴オージェ崩壊を経てカルボニル基近傍で選択的な断片化反応が起こる. その結果, この共鳴励起においてのみ C^+ と O^+ が選択的に生成することが報告

された. 著者らはその論文中で, この研究を進めると『軟 X 線の励起波長を選ぶことにより, あたかも医療メスのように大きな有機分子を自在に切断することができる』と予言している. この論文に刺激されて数多くの分子において同様の実験が行われたが, アセトンで見られたような顕著な選択性は気相では観測されていない. 現在ではこのアセトンの実験自体が不純物によるものと追行実験からも疑問視されているが, この論文が新分野を切りひらく原動力となったことは評価に値する.

一方, 内殻共鳴励起特有のサイト選択性は表面分子系のイオン脱離反応において明快な形で見いだすことができる. これまでのさまざまな研究から表面分子のほうが気相孤立分子よりも内殻共鳴励起によるサイト選択性は発現しやすいと考えられる^{2), 15), 27)}. 以下ではこの選択的結合切断が顕著に観測された代表的な研究例を紹介する.

4.1 エステル化合物における選択的結合切断

表面分子系において最初に選択的結合切断が確認されたのは PMMA [poly(methyl methacrylate)] 高分子薄膜 ($[-\text{CH}_2\text{C}(\text{CH}_3)\text{COOCH}_3]_n-$) である²⁸⁾. PMMA のモノマーユニットは, 水素を除く 5 個の炭素原子と 2 個の酸素原子がすべて化学的環境の異なる原子で構成されており, 励起サイトを選択した反応性を研究するのに適した分子系といえる. この選択的反応が PMMA の側鎖部 ($-\text{COOCH}_3$) で起こっていることから, エステル官能基を最表面にもつ自己組織化単分子膜 (SAM; self-assembled monolayer, ここでは $\text{Au-S}(\text{CH}_2)_{15}\text{COOR}$ $\text{R}=\text{CH}_3, \text{C}_2\text{H}_5$) でも同様の実験が行われ, 反応機構の解明や選択性の向上が図られた^{15), 29)~31)}.

Fig. 4 に (a) PMMA 薄膜, (b) メチルエステル修飾 SAM (MHDA; methyl 16-mercaptohexadecanoate), (c) エチルエステル修飾 SAM (EHDA; ethyl 16-mercaptohexadecanoate) の炭素 $1s$ 領域で測定された TEY スペクトルおよび TIY スペクトルと, TIY を TEY で割ることによって得られるイオン脱離効率を示す. TEY での各遷移は図中に示すように帰属できる. PMMA では主に側鎖官能基によるピークでスペクトルは形成されており, SAM では同様の末端官能基によるピークに加えて, Rydberg 遷移や 293 eV 周辺でのブロードな σ^* 共鳴といったメチレン鎖に由来する構造で構成されていることがわかる. 一方 TIY スペクトルは TEY と異なり, 約 289 eV に鋭いピークを示すのが大きな特徴である. このピークは, 吸収スペクトルでは埋もれてははっきりと確認できないが, 末端メトキシ基の炭素原子の内殻軌道から同メトキシ基の反結合性軌道である $\sigma^*(\text{O}-\text{CH}_3)$ への遷移 ($\sigma^*(\text{O}-\text{CH}_3) \leftarrow \text{C}1s(\text{OCH}_3)$) に対応しており, この励起でイオン脱離が効率よく起こっていることを示している.

脱離効率を各試料で比較してみると, $\sigma^*(\text{O}-\text{CH}_3)$ で MHDA SAM は PMMA に比べておよそ 2 倍増大していることがわかる. 無配向 (アタクチック) な PMMA 薄膜に比べて膜最表面にメチルエステル基を配向させている SAM では, その効率が大きくなることを示している. 一

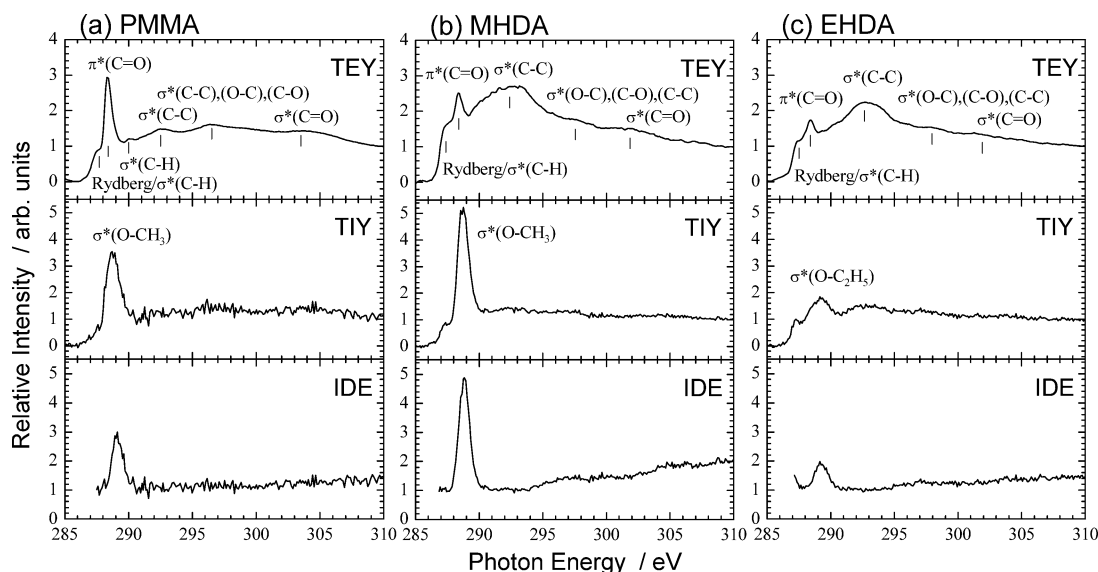


Fig. 4. 炭素内殻領域における (a) PMMA 薄膜, (b) メチルエステルおよび (c) エチルエステル修飾した自己組織化単分子膜の全電子収量 (TEY) スペクトル, 全イオン収量 (TIY) スペクトルと, TIY を TEY で割ることによって得られたイオン脱離効率 (IDE; ion desorption efficiency)¹⁵⁾. (Institute of Physics の許可を得て, 文献 15 より転載.)

方 EHDA SAM は MHDA に比べて約 1/4 に効率は減少している。これは末端官能基がメチルエステルからエチルエステルが変わったことで, 自由度が増すとともに脱離するイオン種が重くなった (TOF 測定で確認) ことで脱離速度が低くなり, 再結合や再中性化が起こりやすくなったためと考えられる。なお, どの試料も高エネルギーになるにつれて脱離効率が増加するのは, shake-up や shake-off 過程といった多電子遷移が起こること^{32), 33)} や, イオン化しきい値 (~290 eV) を超えるほど光電子の運動エネルギーが高まり, 後に述べる間接過程の寄与が大きくなることで, イオン性解離が引き起こされやすくなっているためと考えられる。

TOF 測定を行うことで, 脱離イオン種を調べるとともに各イオン収量の励起エネルギー依存性 (PIY スペクトル) が得られている。PMMA と MHDA SAM (重水素置換体) で得られた PIY スペクトルを Fig. 5 に示す。PMMA, SAM 共に O-CH₃ 間の反結合性軌道である $\sigma^*(\text{O}-\text{CH}_3)$ への共鳴励起で CH_n^+ ($n=1-3$) イオンが特異的に脱離していることがわかる。一方, PMMA での OCH^+ や SAM の C_2H_5^+ や OCD^+ といった, 励起先と直接かかわりのない部位から脱離したイオンの形状はほぼ TEY スペクトルと一致しており, 吸収量に比例した脱離しか起こっていない。また末端メトキシ基を重水素置換した MHDA の測定から, メトキシ基由来の D^+ イオンは CD_n^+ イオン同様 $\sigma^*(\text{O}-\text{CD}_3)$ 励起で効率よく脱離しているのに対し, メチレン鎖から生じる H^+ イオンの脱離は TEY スペクトルと同様の振舞いを示すことがわかった。これらのことは, メトキシ基の炭素からその隣の O-C 間反結合性軌道への共鳴励起が内殻励起ゆえに非常に局所的に起こっており, その後のオーギュメント崩壊, イオン性解離・脱離を経ても, 励起サイトおよびその局所性といった初期メモリーが保持されたまま反応が進んでいることを示している。内殻遷移の

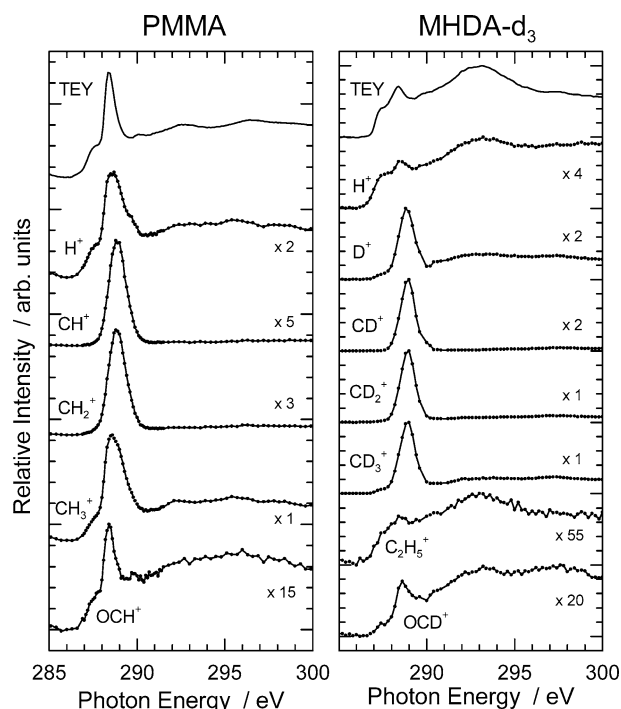


Fig. 5. 炭素内殻領域における PMMA 薄膜とメチルエステル修飾した自己組織化単分子膜 (重水素置換体) の部分イオン収量 (PIY) スペクトル。各試料の上段には全電子収量 (TEY) スペクトルを示している¹⁵⁾. (Institute of Physics の許可を得て, 文献 15 より転載.)

特異性が反応ダイナミクスにストレートに反映した端的な例といえる。

一方, 酸素領域ではサイト選択性がより明瞭に観測されている。Fig. 6 には PMMA と MHDA SAM の代表的なスペクトルを示している。最上段のスペクトルが両試料での TEY スペクトルで, 酸素領域では当然のことながら非常に似通ったスペクトル構造を示している。中段が CH_3^+ イ

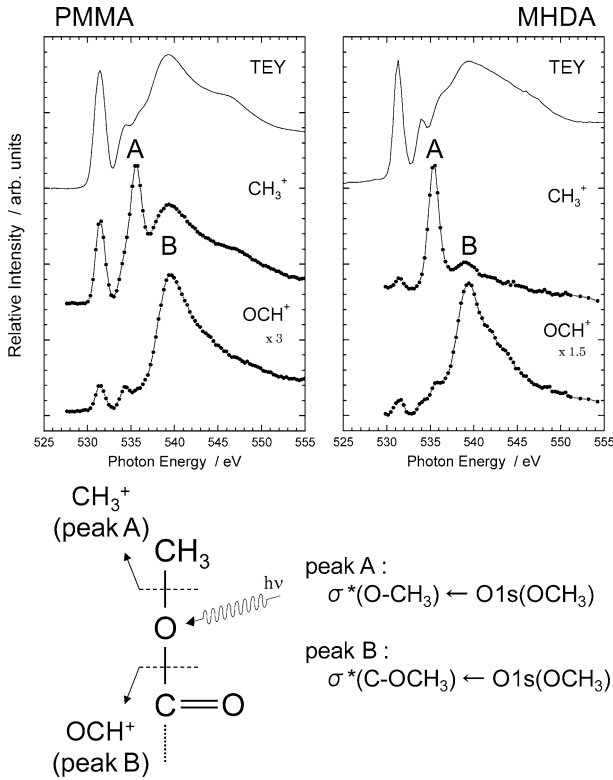


Fig. 6. 酸素内殻領域における PMMA 薄膜とメチルエステル修飾した自己組織化単分子膜の全電子収量 (TEY) スペクトルと代表的な CH_3^+ と OCH^+ の部分イオン収量 (PIY) スペクトル。図中の模式図はスペクトルで観測された選択的な脱離過程を示している³¹⁾。(日本放射光学会の許可を得て、文献 31 より転載。)

オンの、下段が OCH^+ の PIY スペクトルである。スペクトルから明らかなように、ピーク A で CH_3^+ が選択的に脱離しており、ピーク B では OCH^+ の脱離が増大している。ピーク A はエーテル結合部位の酸素 1s からメトキシ基の反結合性軌道への遷移 ($\sigma^*(\text{O}-\text{CH}_3) \leftarrow \text{O}1s(\text{OCH}_3)$) と帰属でき、この共鳴励起によってメチル基のイオン性解離が促進されている。またピーク B では $\sigma^*(\text{C}-\text{OCH}_3) \leftarrow \text{O}1s(\text{OCH}_3)$ 遷移が起こることでメトキシ基のイオン性解離を引き起こしており、エネルギーの安定性からそのフラグメントである OCH^+ が検出されている ($\text{OCH}_3^+ \rightarrow \text{OCH}^+ + \text{H}_2$)。このように照射する軟 X 線エネルギーをわずか 1% 程度変えるだけで、異なる化学結合を選択的に効率よく切断できることはたいへん興味深い。なお、炭素領域と同様に PMMA に比べて SAM では選択性ははるかに向上していることが PIY スペクトルの比較から確認できる。

ここまで内殻共鳴励起の特徴であるサイト選択性について代表的な例を示してきたが、選択性はイオン脱離反応にストレートに反映されているわけではない。この選択性を妨げる主な要因として二つ挙げることができる。軟 X 線の照射によって生成された内殻励起状態は直ちに崩壊してオーグメント状態に至るが、この終状態も高励起状態であるため、速い電荷およびエネルギーの緩和 (非局在化) が容易に起こると予想される。この緩和、すなわち統計的なエネルギーの再分配によって引き起こされたイオン性の解離

過程では、どの脱離イオンも励起状態の性質に左右されることなく単に吸収強度に比例した収量をもつことになる。二つ目の要因として、表面分子系では X 線誘起電子刺激脱離 (XESD; X ray-induced electron-stimulated desorption) が挙げられる^{15), 34)~36)}。例えば凝縮試料に軟 X 線を照射すると電子が放出されるが、それは表面分子においてのみ起こる現象ではなく、当然その深部でも吸収が起こりオーグメント電子やその二次電子が放出される。そういったバルク中で生成した電子は他の分子に衝突して結合解離を引き起こす。特に最表面で生成したイオンフラグメントは容易にイオンのままで脱離することになる。以上のような緩和過程や XESD 過程は、内殻共鳴励起による原子や結合の選択性といった初期メモリーを消失させるとともにランダムな解離過程を引き起こすことになり、結果としてイオンの収量スペクトルは吸収スペクトルと同じ形状になってしまう。この間接過程によるイオン脱離は実際には非常に優勢な過程で、直接過程によるイオン量をはるかに凌駕することがあり^{34), 35)}、直接的イオン脱離現象に関する情報を曖昧にしてしまう。

以上のことを踏まえて、イオン脱離をもたらすサイト選択的な直接解離過程と非選択的な間接解離過程の二つの解離プロセスを定量的に評価することに成功している¹⁵⁾。PMMA の CH_3^+ イオン脱離の場合では炭素の $\sigma^*(\text{O}-\text{CH}_3)$ 励起で直接過程は 65%、間接過程の寄与は 35% と見積られる。また直接イオン化も含めたほかのすべての遷移で、大半が間接過程を経てイオン脱離が引き起こされていると考えられる。一方、MHDA SAM では同じ $\sigma^*(\text{O}-\text{CH}_3)$ 励起での直接過程が 90~95% と求まり、SAM での選択性は大きく向上している。

ここで重要なことは、着目している $\sigma^*(\text{O}-\text{CH}_3)$ 共鳴励起はエステル基で局所的に起こっており、その反応部位は PMMA の場合では高分子鎖を通してバルク中に三次元的に存在するのに対して、配向単分子膜である SAM では最表面にしか存在しないということである。そのため PMMA では優勢であった XESD が SAM では大きく減少し、結果的に選択性の向上として現れていると考えられる。言い換えると、SAM に見られるわずかな間接解離過程の大半は電荷およびエネルギーの非局在化に起因しているであろうと考えられる。

このように、エステル官能基を最表面に配列させた SAM では顕著なサイト選択的結合切断が内殻共鳴励起によって見いだされているが、さらに興味深い結果として次の 3 点がこれまでの研究から確認されている。

- (i) 励起原子位置依存性: $\text{O}-\text{CH}_3$ 結合を切断するには、両端の原子、炭素と酸素のいずれからでも $\sigma^*(\text{O}-\text{CH}_3)$ に共鳴励起して引き起こすことができる。この場合、脱離イオンに含まれる炭素からの励起では脱離した CH_3^+ イオンの断片化が激しく進行するのに対して、脱離イオンに含まれない酸素励起では CH_3^+ イオンの断片化が抑制される。この興味深い現象に対して前者は“Hard-Cut”，後者は“Soft-Cut”と名づけられ、化

学反応制御のツールとしての活用が期待されている^{15), 37)}.

- (ii) 入射角度依存性: 最表面に官能基を配向配列する SAM では, 吸収の偏光依存性を有する. 一般に放射光は直線偏光しているため, 試料基板を回転させる簡単な操作だけで試料に対する放射光の電気ベクトルの方向を変化させることができ, その結果として結合切断の割合を制御することができる^{29), 30), 38), 39)}.
- (iii) メチレン鎖長依存性: メチレン基(-CH₂-)を一つもつエステル化合物(HSCH₂COOCH₃)の単分子吸着系における実験が行われ, メチルエステル部位からのサイト選択的なイオン脱離が観測された⁴⁰⁾. しかしながらメチレン基を15個もつMHDA SAMに比べると, H⁺イオンを除くイオン強度が20分の1程度まで減少する. 一般に単分子吸着系におけるイオン脱離反応では, 質量の大きな生成イオンは金属基板との強い相互作用を受けて失活や再中性化の影響を強く受けるため, 質量の小さいイオンが主に観測されることになる. MHDA SAMでは反応部位が基板から適度に離れている(~20Å)のためにこれらの影響が小さい. なお, このような外部との相互作用が全くない気相孤立分子系では, 後述するように電荷や内部エネルギーの再分配による統計的な反応のためにサイト選択性が隠れてしまうことになる.

紙面の都合上ここでは紹介できなかったが, オージェ電子・イオン・コインシデンス分光法による研究も進展しており, 初期電子励起からオージェ崩壊, イオン脱離と続く内殻励起イオン脱離反応の一連の過程が詳細に検討されている. PMMAやMHDA SAMの内殻励起反応については, 傍観型共鳴オージェ崩壊による特定のオージェ終状態を経て選択的な結合切断反応が促進されていることが, 理論計算も踏まえて明らかになっている^{41)~44)}. また, フェムト秒レーザーイオン化法による脱離中性種の検出からは, 例えばPMMAではすべての脱離中性種が選択性を示さないという結果が得られている^{14), 15)}. このことは, 内殻励起のサイト選択性をダイレクトに顕現するにはイオン性解離過程が重要な役割を担っていることを示している.

4.2 N₂/Ru(001)における選択的結合切断

サイト選択的結合切断を示す実験研究をもう1例紹介したい. N₂分子はRuやNi表面上に直立して化学吸着することが知られており, 金属表面と直接結合した下部のN原子と上部のN原子では明らかな化学シフト(Ru(001)上の場合約0.7 eV)を示す. この場合二つの化学結合(N-NとN-Metal)が存在するが, 上部または下部いずれかのN原子を選んで内殻励起することにより選択的な化学結合切断がどのように起こるのかは非常に興味深い課題である. このような吸着系としてN₂/Ru(001)のπ*(N-N)←N1s共鳴励起で観測された, 中性N原子(N⁰)およびN₂分子(N₂⁰)の脱離収量スペクトルを吸収スペクトル(PEY)とともにFig. 7に示す. 脱離中性種は3.3項に示したQMS装置を用いて検出されている. PEYスペクトルは図中に示

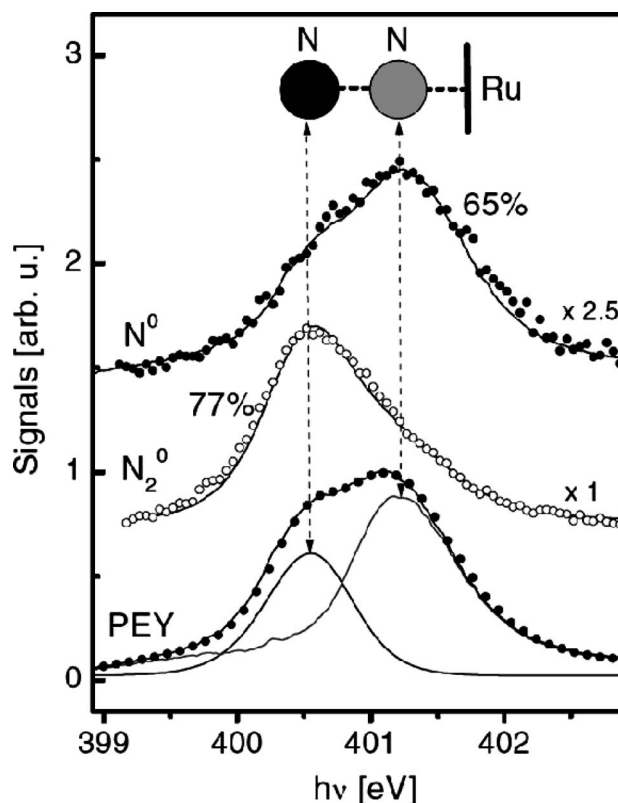


Fig. 7. 窒素内殻領域におけるRu(001)表面に吸着したN₂の部分電子収量(PEY)スペクトルと, N⁰およびN₂⁰の中性脱離収量スペクトル¹³⁾. (Institute of Physicsの許可を得て, 文献13より転載.)

されているように2成分からなっており, 高エネルギー側は下部N原子から, 低エネルギー側は上部N原子からの共鳴励起によるものである. 観測されたN⁰およびN₂⁰の脱離収量の初期励起依存性は明らかに異なっており, 上部または下部N原子の励起によりそれぞれN₂⁰(77%)とN⁰(65%)が優先的に生成している¹²⁾. おそらくこの結果は直感的な推測とは真逆に感じると思われるが, 中性脱離反応でも選択性を示す興味深い例である.

内殻励起状態のオージェ崩壊後に生成される2正孔の配置が初期励起のN原子位置で異なることが調べられており, 今回の結果は以下のように説明されている. 下部N原子の励起では2正孔が主に[1π²]や[1π4σ]に生成し, 上部N原子の励起では主に[5σ²]や[4σ²], [4σ2π]に生成する. 1π軌道はN-N結合に対して強い結合性であるので, この軌道に正孔を生成する下部N原子の励起では選択的にN-N結合が切断されてN⁰原子が観測されることになる. 一方, 非結合性である4σや5σ軌道に生じる正孔はN-N結合を弱める作用はそれほどなく, ある種の緩和によってむしろN-Ru間の結合を弱めていると解釈されている. 図には示されていないがN⁺イオンも測定されており, その収量スペクトルの形状はN₂⁰と同様の結果が得られている. すなわちN⁺イオンは上部N原子の励起で優先的(78%)に生成しており, こちらは推測どおりの結果といえる.

その後, Ni(111)表面上や等電子系のCO分子において

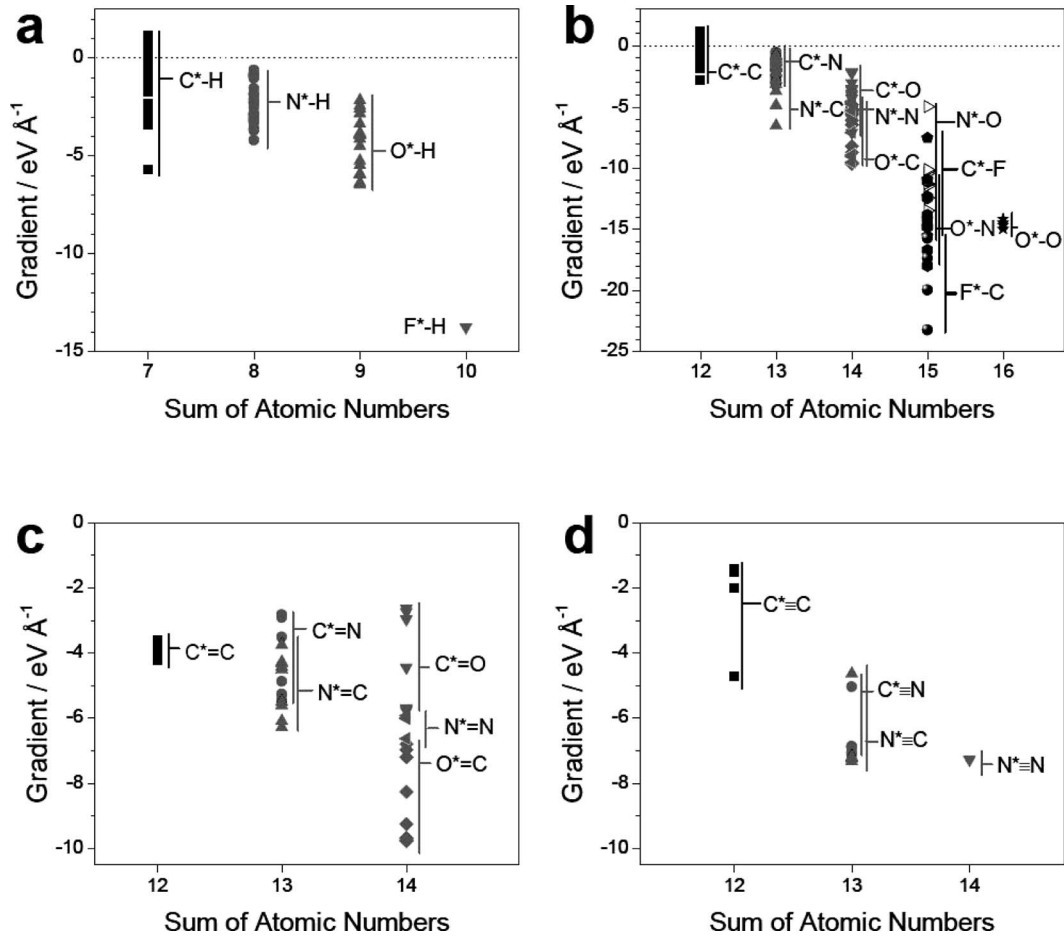


Fig. 8. DFT 計算による軽元素化合物の内殻共鳴励起状態における反発性勾配値. (a) X-H 結合, (b) 一重結合, (c) 二重結合, (d) 三重結合の結合間に分類して表示されている. 横軸は結合間原子の原子番号の和 ΣZ . アスタリスク記号は励起された元素を示す⁴⁶⁾. (Rightslink Service [Elsevier] の許可を得て, 文献 46 より転載.)

も実験が行われた¹³⁾. いずれの分子系も $N_2/Ru(001)$ と同様のオーギュメントが観測されている. つまり同じオーギュメントを経由して脱離反応が起こっているにもかかわらず, 例えば吸着エネルギーが低い N_2/Ni では選択性が悪くなるなど異なる結果を示した. このことから, 選択性をもたらすためのさらに重要な要因として金属表面との相互作用の強さが指摘されている. 金属表面との相互作用が強い吸着分子では, オーギュメント終状態の失活が起こりやすくなる. そのため, 選択的な脱離をもたらす速い反応のみがそれに打ち勝つことができる. 一方, 相互作用が弱い系では競合する他の非選択的プロセスも残存できるため, 選択的反応はそこに埋没してしまうことになる⁴⁵⁾. N_2 や CO 分子の内殻励起状態 (NN^* と C^*O) が $Z+1$ 近似 (後述) では NO 分子と同じ扱いができることから, NO 分子が Ru 表面に対しては解離吸着, Ni 表面に対しては分子吸着するという反応性の違いもこの現象の解明に役立つものと思われる.

4.3 理論計算による解離反応の元素選択性

軟 X 線実験技術の高度化とともに, 理論計算からのアプローチも今日では飛躍的な進展を見せている. 内殻共鳴励起・イオン化過程についてさまざまな計算手法が提唱され, その有用性が検討されている. ここではその一例とし

て, 内殻励起状態ダイナミクスの元素選択性に関する興味深い結果を紹介する.

内殻励起状態は経験的に $Z+1$ 近似 (equivalent core model) で近似することができる. 原子番号 Z の原子を内殻励起した場合, 内殻に正孔が一つ生成されることから見かけ上 $Z+1$ 番目の原子に置き換わったと見なし, 内殻励起による化学的・物理的性質の変化を定性的に評価する方法である. 例えばハロゲン化物のハロゲン原子を励起した場合, $Z+1$ 近似では励起ハロゲン原子は希ガス原子に置き換わることになるため, ハロゲンの内殻励起は結合力が完全に失われた反結合性状態になると推測できる.

このような内殻励起状態の反応性を百種類ほどの軽元素化合物を対象に計算し, 内殻励起状態の元素選択性の特徴を系統的にまとめた研究が報告されている⁴⁶⁾. Fig. 8 にその結果の一例を示す. 内殻共鳴励起状態は束縛電子数を制限した密度汎関数法 (DFT; density functional theory) を用いて計算し, 励起原子を含む特定の化学結合について, その結合軸座標における励起状態ポテンシャルの勾配を基底状態からのフランク・コンドン領域で求めている. 図は結合間原子の原子番号の和 ΣZ を横軸にポテンシャルの勾配をプロットしており, 図中の各点は一つの分子で計算した第一励起状態以上の五つの共鳴状態のうち最も反発性勾

配が急なものが描かれている。化学的環境の違いのため幅をもった分布にはなっているが、どの場合も基本的には右下がりの傾向、すなわち ΣZ が大きくなるにつれて励起状態は反発性を示すことがわかる。また同じ ΣZ の場合では、原子番号が大きな元素を励起したほうがより反発性の勾配になっている。

この一連の計算結果から内殻共鳴励起による化学結合切断の傾向性として、反結合性軌道への共鳴励起による効果のほかに以下の特徴が挙げられている。(i) 励起原子が直接かかわる化学結合が最も解離性をもつ。(ii) 結合ペア原子の ΣZ が大きくなるほどその結合はより解離性となる。(iii) より大きな原子番号の原子を励起するほうが解離性を示す。(iv) 結合次数が高いほど解離性は増す。最後の (iv) は一見不思議に思える現象ではあるが、結合次数が高いほど原子間距離も短くなるため、内殻正孔による電荷反発が強まるためと考えられる。

内殻励起状態の寿命は分子振動と比べても非常に速いため、HBr や H₂O などでは報告されている超高速解離反応^{47), 48)} といった特殊なケースを除くと、実際のイオン性解離反応は内殻励起・オージェ崩壊後のイオン状態から起こることになる。そのため解離反応過程はオージェ終状態のポテンシャルに強く依存することになるが、そこでは内殻励起状態のポテンシャルで初期加速された解離運動も大きく働くことになる。メチルエステル部位の O-CH₃ 結合に関して、両端の炭素および酸素 1s から $\sigma^*(\text{O}-\text{CH}_3)$ への共鳴励起が選択的な結合切断 (CH₃⁺ の脱離) をもたらすことは 4.1 項で述べたが、内殻励起状態の分子動力学計算でもこれら共鳴励起状態は強い反発性ポテンシャルを有し、O-CH₃ 間の結合伸長を加速することが示されている⁴⁹⁾。寿命が非常に短いとはいえ、内殻励起状態のポテンシャルが解離反応に大きく寄与していることを示唆している。オージェ電子-イオン・コインシデンス分光から特定の傍観型オージェ終状態を経て反応が促進されることと併せて考えると、選択的な結合切断は両者の相乗効果によってと考えられる。すなわち、特定の化学結合に対する反結合性軌道への内殻共鳴励起と、オージェ崩壊によってその結合性軌道に正孔が生成する二つのステップによって、選択的な結合切断はもたらされていると考えられる。そのような意味では今後、内殻共鳴励起-オージェ崩壊-イオン性解離と続く一連の反応プロセスにおける時間発展を含めた波束ダイナミクス計算が、内殻励起解離ダイナミクスのより詳細な描像を解明していくことになる。

5. おわりに

これまで示した研究例のほかにも、表面吸着分子や高分子薄膜など表面分子系での内殻励起反応においては、多くの分子でサイト選択性が観測されている (文献 15 の引用文献参照)。一方、気相分子の内殻励起の場合では、選択的な結合切断が観測された例は極めて少ない。その理由として、次のような仮説が提唱されている^{2), 15), 27)} (Fig. 9 参照)。

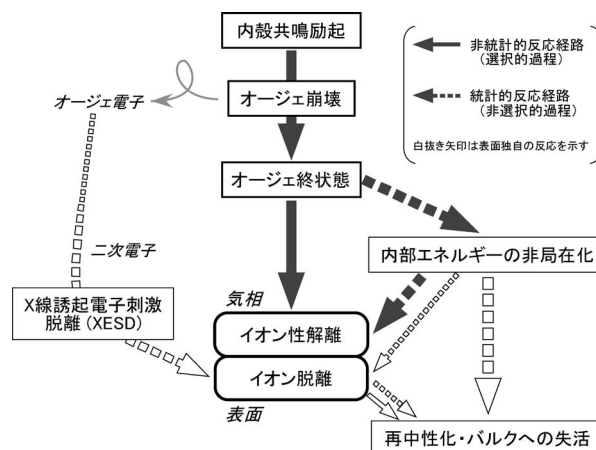


Fig. 9. 内殻励起反応経路の概念図。矢印の太さは相対的な多寡を表している。

『初期の内殻励起からオージェ終状態に至るまでの時間はおよそ 10^{-14} s 程度と考えられているので、気相、表面系で大きな差異はない。問題はオージェ終状態からイオン分解反応に進む過程にあると考えられる。オージェ終状態がもつ電荷や余剰エネルギーは、分子内エネルギー移動のために分子内のさまざまなモードに分散する (非局在化)。統計的なエネルギー再分配の結果としてイオン性解離反応が起こった場合には、結合切断の場所は内殻励起した原子の位置 (サイト) とは無関係となる。それに対してサイト選択的な結合切断は、分子内エネルギー移動と競争的に進む非統計的な速い反応であると考えられる。気相孤立分子の場合には、エネルギーの分子内再分配による統計的な反応が大半を占めるために、サイト選択的な反応が隠されてしまう。一方、表面分子系の場合では、隣接分子や下地基板原子との相互作用による失活過程が高效率で進み、統計的な反応が抑制され、失活過程に打ち勝ったサイト選択性を示す励起直後の (非統計的) 反応だけが観測される。』

現段階では SAM の研究例で示されたように、エネルギーの非局在化による間接的な反応が少ないながらも依然妨げにはなっているものの、原理的には Fig. 3 に描いた「分子メス」という概念は軟 X 線光を用いることで実現可能と考えられ、原子レベルでの表面の加工や改質につながる技術になりうると期待できる。今後、さまざまな分子系での検討が必要であるとともに多角的な検証が期待される。

また、現在開発・研究が進んでいる自由電子レーザー (FEL; free electron laser) やレーザー高次高調波 (HHG; high harmonic generation) による新しい軟 X 線光源によって、今後その高強度・高コヒーレンスを利用した新しい内殻共鳴励起・イオン化のダイナミクスが解明されていくことにも期待したい。

文 献

- 1) 太田俊明編, “X 線吸収分光法—XAFS とその応用”, アイピーシー, 東京 (2002).
- 2) 太田俊明, 横山利彦編, “内殻分光—元素選択性を持つ X 線内殻分光の歴史・理論・実験法・応用”, アイピーシー, 東

- 京 (2007).
- 3) J. Stöhr, "NEXAFS Spectroscopy," Springer, Berlin (1992).
 - 4) C. T. Chen, Y. Ma, and F. Sette, *Phys. Rev. A*, **40**, 6737 (1989).
 - 5) 小笠原寛人, 山本 達, "第5版実験化学講座 第24巻 表面・界面", 日本化学会編, 丸善, 東京 (2007), 3.5.2 項, p. 164.
 - 6) 雨宮健太, 分光研究, **57**, 205 (2008).
 - 7) K. Ueda, *J. Phys. B: At. Mol. Opt. Phys.*, **36**, R1 (2003).
 - 8) 足立純一, 彦坂泰正, 放射光, **22**, 30 (2009).
 - 9) 田中健一郎, 放射光, **4**, 29 (1991).
 - 10) K. Tanaka, M. C. K. Tinone, H. Ikeura, T. Sekiguchi, and T. Sekitani, *Rev. Sci. Instrum.*, **66**, 1474 (1995).
 - 11) R. Romberg, S. P. Frigo, A. Ogurtsov, P. Feulner, and D. Menzel, *Surf. Sci.*, **451**, 116 (2000).
 - 12) R. Romberg, N. Heckmair, S. P. Frigo, A. Ogurtsov, D. Menzel, and P. Feulner, *Phys. Rev. Lett.*, **84**, 374 (2000).
 - 13) D. Menzel and P. Feulner, *J. Phys.: Condens. Matter*, **13**, 11249 (2001).
 - 14) S. Wada, Y. Matsumoto, M. Kohno, T. Sekitani, and K. Tanaka, *J. Electron Spectrosc. Relat. Phenom.*, **137–140**, 211 (2004).
 - 15) S. Wada, H. Kizaki, Y. Matsumoto, R. Sumii, and K. Tanaka, *J. Phys.: Condens. Matter*, **18**, S1629 (2006).
 - 16) K. Yamanouchi, *Science*, **295**, 1659 (2002).
 - 17) D. J. Smith, K. W. D. Ledingham, R. P. Singhal, H. S. Kilic, T. McCanny, A. J. Langley, P. F. Taday, and C. Kosmidis, *Rapid Commun. Mass Spectrom.*, **12**, 813 (1998).
 - 18) H. Harada, S. Shimizu, T. Yatsuhashi, S. Sakabe, Y. Izawa, and N. Nakashima, *Chem. Phys. Lett.*, **342**, 563 (2001).
 - 19) R. A. Rosenberg, C.-R. Wen, K. Tan, and J.-M. Chen, *J. Chem. Phys.*, **92**, 5196 (1990).
 - 20) A. Marquette, M. Gisselbrecht, W. Bente, and M. Meyer, *Phys. Rev. A*, **62**, 022513 (2000).
 - 21) Y. Hikosaka, P. Lablanquie, and E. Shigemasa, *J. Phys. B: At. Mol. Opt. Phys.*, **38**, 3597 (2005).
 - 22) Y. Hikosaka, T. Gejo, T. Tamura, K. Honma, Y. Tamenori, and E. Shigemasa, *J. Phys. B: At. Mol. Opt. Phys.*, **40**, 2091 (2007).
 - 23) K. Mase, M. Nagasono, S. Tanaka, M. Kamada, T. Urisu, and Y. Murata, *Rev. Sci. Instrum.*, **68**, 1703 (1997).
 - 24) K. Mase, M. Nagasono, S. Tanaka, T. Sekitani, and S. Nagaoka, *Low Temp. Phys.*, **29**, 243 (2003).
 - 25) E. Kobayashi, K. Mase, A. Nambu, J. Seo, S. Tanaka, T. Kakiuchi, K. K. Okudaira, S. Nagaoka, and M. Tanaka, *J. Phys.: Condens. Matter*, **18**, S1389 (2006).
 - 26) W. Eberhardt, T. K. Sham, R. Carr, S. Krummacher, M. Strongin, S. L. Weng, and D. Wesner, *Phys. Rev. Lett.*, **50**, 1038 (1983).
 - 27) K. Tanaka, E. O. Sako, E. Ikenaga, K. Isari, S. A. Sardar, S. Wada, T. Sekitani, K. Mase, and N. Ueno, *J. Electron Spectrosc. Relat. Phenom.*, **119**, 255 (2001).
 - 28) M. C. K. Tinone, K. Tanaka, J. Maruyama, N. Ueno, M. Imamura, and N. Matsubayashi, *J. Chem. Phys.*, **100**, 5988 (1994).
 - 29) S. Wada, E. O. Sako, R. Sumii, S. Waki, K. Isari, T. Sekiguchi, T. Sekitani, and K. Tanaka, *Nucl. Instr. and Meth. B*, **199**, 361 (2003).
 - 30) S. Wada, R. Sumii, K. Isari, S. Waki, E. O. Sako, T. Sekiguchi, T. Sekitani, and K. Tanaka, *Surf. Sci.*, **528**, 242 (2003).
 - 31) 和田真一, 田中健一郎, 放射光, **18**, 148 (2005).
 - 32) R. Treichler, W. Riedl, W. Wurth, P. Feulner, and D. Menzel, *Phys. Rev. Lett.*, **54**, 462 (1985).
 - 33) R. Treichler, W. Riedl, P. Feulner, and D. Menzel, *Surf. Sci.*, **243**, 239 (1991).
 - 34) R. Jaeger, J. Stöhr, and J. Kendelewicz, *Phys. Rev. B*, **28**, 1145 (1983).
 - 35) R. Jaeger, J. Stöhr, and J. Kendelewicz, *Surf. Sci.*, **134**, 547 (1983).
 - 36) D. Coulman, A. Puschnann, U. Höfer, H.-P. Steinrück, W. Wurth, P. Feulner, and D. Menzel, *J. Chem. Phys.*, **93**, 58 (1990).
 - 37) K. Tanaka, H. Kizaki, R. Sumii, Y. Matsumoto, and S. Wada, *Radiat. Phys. Chem.*, **75**, 2076 (2006).
 - 38) H. Kizaki, S. Wada, E. O. Sako, R. Sumii, S. Waki, K. Isari, T. Sekitani, T. Sekiguchi, and K. Tanaka, *J. Electron Spectrosc. Relat. Phenom.*, **144–147**, 447 (2005).
 - 39) S. Wada, R. Sumii, H. Kizaki, Y. Iizuka, Y. Matsumoto, T. Sekitani, and K. Tanaka, *Surf. Sci.*, **593**, 283 (2005).
 - 40) H. Kizaki, Y. Matsumoto, H. Ban, K. Morishita, S. Wada, and K. Tanaka, *Surf. Sci.*, **601**, 3956 (2007).
 - 41) E. Ikenaga, K. Isari, K. Kudara, Y. Yasui, S. A. Sardar, S. Wada, T. Sekitani, K. Tanaka, K. Mase, and S. Tanaka, *J. Chem. Phys.*, **114**, 2751 (2001).
 - 42) E. Ikenaga, K. Kudara, K. Kusaba, K. Isari, S. A. Sardar, S. Wada, K. Mase, T. Sekitani, and K. Tanaka, *J. Electron Spectrosc. Relat. Phenom.*, **114–116**, 585 (2001).
 - 43) E. O. Sako, Y. Kanameda, E. Ikenaga, M. Mitani, O. Takahashi, K. Saito, S. Iwata, S. Wada, T. Sekitani, and K. Tanaka, *J. Electron Spectrosc. Relat. Phenom.*, **114–116**, 591 (2001).
 - 44) T. Sekitani, K. Kusaba, K. Morita, Y. Nanbu, K. Isari, E. Ikenaga, S. Wada, and K. Tanaka, *Surf. Sci.*, **532–535**, 267 (2003).
 - 45) D. Menzel, *Surf. Interface Anal.*, **38**, 1702 (2006).
 - 46) O. Takahashi, T. Matsui, A. Kawano, K. Tabayashi, and K. Yamasaki, *J. Mol. Struct.*, **808**, 35 (2007).
 - 47) P. Morin and I. Nenner, *Phys. Rev. Lett.*, **56**, 1913 (1986).
 - 48) O. Björneholm, *J. Chem. Phys.*, **115**, 4139 (2001). およびその引用文献
 - 49) O. Takahashi, K. Tabayashi, S. Wada, R. Sumii, K. Tanaka, M. Odelius, and L. G. M. Pettersson, *J. Chem. Phys.*, **124**, 124901 (2006).

Keywords: Core electron excitation, Site-selective excitation, Site-selective chemical bond breaking, Self-assembled monolayer (SAM), Time-of-flight mass spectrometry (TOF-MS)