

有機ケイ素分子のサイト選択的解離へのサイト間結合距離依存性

(東北大・多元研¹, JASRI², 広大・院工³, 愛媛大・理⁴)○福澤 宏宣¹, Prümper Georg¹, Liu XiaoJing¹, Lischke Toralf¹, 上田 潔¹
Harries James², 為則 雄介², 大下 浄治³, 長岡 伸一⁴

光解離反応の詳細を明らかにするために、サイト選択的に内殻イオン化した後に引き起こされる、サイト選択的なイオン化解離断片の生成を観測することが有効な研究手段となる[1-3]。最近我々は、分子内の異なる環境下に配置した二つの Si 原子を含む分子、 $F_3SiCH_2CH_2Si(CH_3)_3$ 分子の、Si 2p 光イオン化によるサイト選択的な解離反応を、光電子-イオン(-イオン)同時計測法により観測し、いくつかのイオンやイオン対が、F 原子に結合している Si 原子 (Si[F]) あるいはメチル基に結合している Si 原子 (Si[Me]) のイオン化において選択的に生成することを見出した[1]。本研究では $F_3SiCH_2Si(CH_3)_3$, $Cl_3SiSi(CH_3)_3$ 分子について同様の測定を行い、 $F_3SiCH_2CH_2Si(CH_3)_3$ 分子と比較した。

実験は SPring-8 の BL27SU で行った。実験装置は半球型電子分光器と飛行時間型イオン質量分析器から構成される。測定装置、および解析方法の詳細については文献[4,5]を参照されたい。

図 1 に $F_3SiCH_2Si(CH_3)_3$ の Si:2p 光イオン化によるイオン質量スペクトルを示す。入射光子エネルギーは 400 eV である。上側は Si[F]:2p と同時計測されたイオンの質量スペクトル、下側は Si[Me]:2p と同時計測されたイオンの質量スペクトルである。縦軸は、それぞれの全同時計数で規格化してある。図 1 から、 $F_3SiCH_2Si(CH_3)_3$ の Si:2p 光イオン化において、いくつかのイオンがサイト選択的に生成していることが分かる。特に、 F^+ と $F_3SiCH_2Si(CH_2)_2^+$ がほぼ 100% のサイト選択性で生成することが分かった。 $F_3SiCH_2CH_2Si(CH_3)_3$ の Si:2p 光イオン化では、 F^+ と $F_3SiCH_2CH_2^+$ が、ほぼ 100% のサイト選択性で生成する[1]。これらに対して、 $Cl_3SiSi(CH_3)_3$ では、強い選択性を示すイオン化生成物は観測されなかった。

サイト選択性の強さについて定量的に評価するために、イオン生成の asymmetry を下式のように定義する。

$$\text{asymmetry} = \frac{a-b}{a+b}, \quad a = \frac{A_i}{A_e}, \quad b = \frac{B_i}{B_e}$$

ここで A_i および B_i はそれぞれ、Si[F]:2p (あるいは Si[Cl]:2p) 光電子および Si[Me]:2p 光電子と同時計測された、質量選別されたイオンの数、 A_e は Si[F]:2p (あるいは Si[Cl]:2p) 光電子の計数、 B_e は Si[Me]:2p の計数である。図 1 にいくつかのイオン生成の asymmetry を示す。この比較から、イオン生成のサイト選択性は $F_3SiCH_2CH_2Si(CH_3)_3 > F_3SiCH_2Si(CH_3)_3 \gg Cl_3SiSi(CH_3)_3$ のようになっていることが分かった。このサイト選択性の分子依存性には、Si 原子間距離が大きな役割を果たしている可能性がある。

イオン対生成については、 $F_3SiCH_2CH_2Si(CH_3)_3$ では、 SiF^+ を含むいくつかのイオン対と、 $F_3SiCH_2CH_2^+-Si(CH_3)_3^+$ イオン対が高いサイト選択性で生成される[1]。 $F_3SiCH_2Si(CH_3)_3$ の場合にも、いくつかの SiF^+ を含むイオン対と $F_3SiCH_2Si(CH_3)_2^+-CH_3^+$, $F_3Si^+-CH_2Si(CH_3)_2^+$, $F_2SiCH_2^+-Si(CH_3)_2F^+$ が高いサイト選択性で生成されることが分かった。

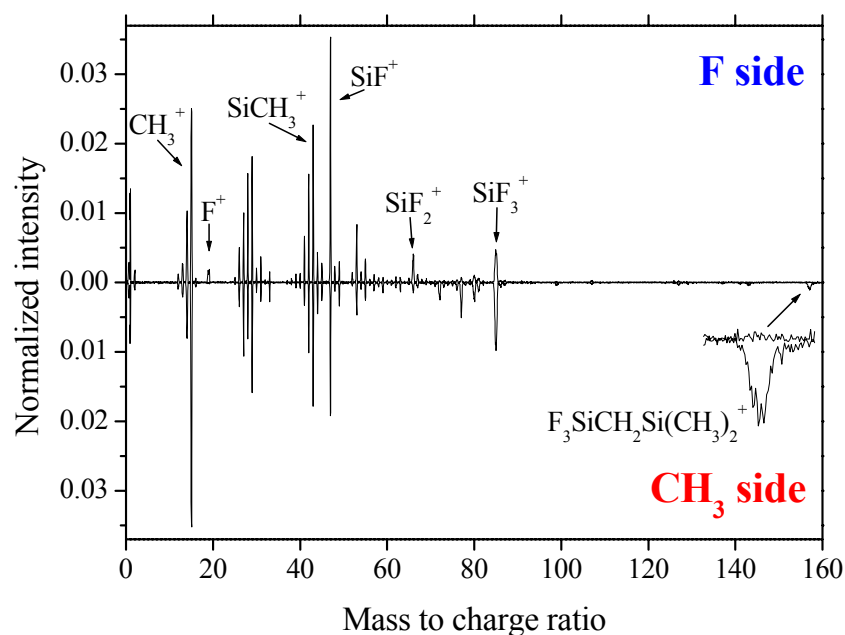


図 1. $F_3SiCH_2Si(CH_3)_3$ の Si:2p 光イオン化によるイオン質量スペクトル。上側は Si[F]:2p 光電子と同時計測されたスペクトル。下側は Si[Me]:2p 光電子と同時計測されたスペクトル。

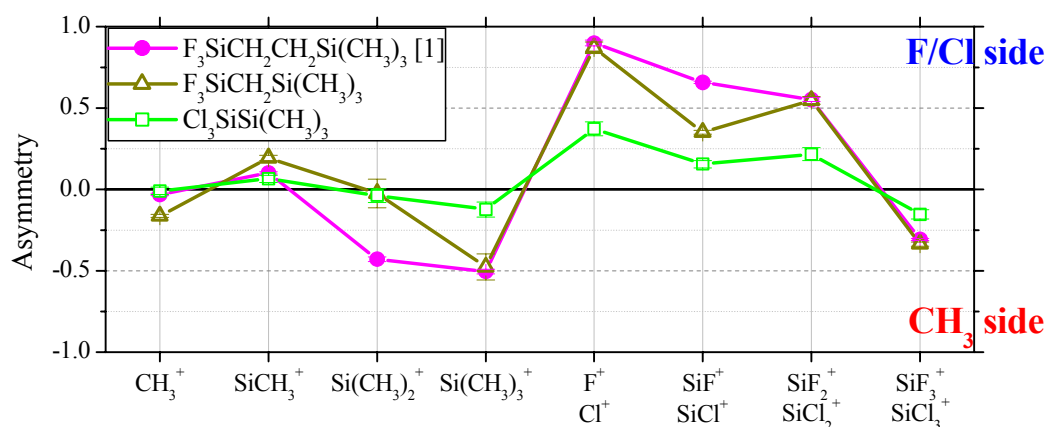


図 2. いくつかのイオン生成の asymmetry の比較

参考文献

- [1] S. Nagaoka *et al.*, Phys. Rev. A **75**, 020502(R) (2007).
- [2] H. Fukuzawa *et al.*, Chem. Phys. Lett. **431**, 253 (2006).
- [3] H. Fukuzawa *et al.*, Chem. Phys. Lett. **436**, 51 (2007).
- [4] G. Prümper *et al.*, J. Phys. B **38**, 1 (2005); J. Electron Spectrosc. Relat. Phenom. **144-147**, 227 (2005).
- [5] G. Prümper and K. Ueda, Nucl. Instrum. Methods Phys. Res. A **574**, 350 (2007).