

F₃SiCH₂CH₂Si(CH₃)₃ における Si:1s 電子の選択的イオン化による反応性の変動

(愛媛大・理¹、 広島大・工²、 広島大・院理³、 京都教育大⁴、 産総研⁵、 JASRI⁶)

- 日野めぐみ¹、 竹本真唯¹、 垣内拓大¹、 長岡伸一¹、 大下浄治²、 岡田和正³、 伊吹紀男⁴、 鈴木功⁵、 為則雄祐⁶

【序論】現代化学において、光化学は合成・分析の両面においてますますその重要性を増してきており、最近特に分子の内殻励起の励起とそれに続く解離過程は多くの研究者の興味を集めている。分子全体に非局在化している価電子とは異なり、内殻電子は元々属していた原子付近に局在化している。そのため内殻電子の励起は分子全体に対して極めて局所的に行われる。それに引き続いて起こるオーギュメント過程で生じる正孔が原子まわりに局在しているならば、解離も同様に分子の励起サイトのまわりのみで起こるはずである（サイト選択的解離）。このように、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・創製が可能になるだろう。内殻励起によってサイト選択的解離を制御できる方法を知る事はこれらの可能性を広げることに繋がる。

本研究では軟X線による1-トリフルオロシリル-2-トリメチルシリルエタン(F₃SiCH₂CH₂Si(CH₃)₃、以降 FSMSE と略) 気体の Si:1s 電子の選択的励起による反応性の変動についての研究を行った。FSMSE の2つの Si 原子は周囲の化学的環境が異なるため、サイト選択的解離の研究に適している。これまで分光された充分の強度の放射光を得るのが容易でないため、Si:1s の内殻電子の選択的イオン化によるサイト選択的解離の研究はあまり行われてこなかったが、最近第三代放射光施設の建設と分光系の改良により、こうした研究が可能になった。そこで今回 FSMSE の Si:1s 電子を励起し、それに続く解離過程について、エネルギーを分解した光電子と光イオンとの同時計数スペクトル(PEPICO, 図 1)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 SPring 8 の軟 X 線光化学ビームライン BL27SU の c ブランチで行った。光励起によって放出された電子の検出には円筒鏡型電子エネルギー分析器(CMA)を、解離イオンの検出には飛行時間型質量分析器(TOF)を用いて、PEPICO を測定した。

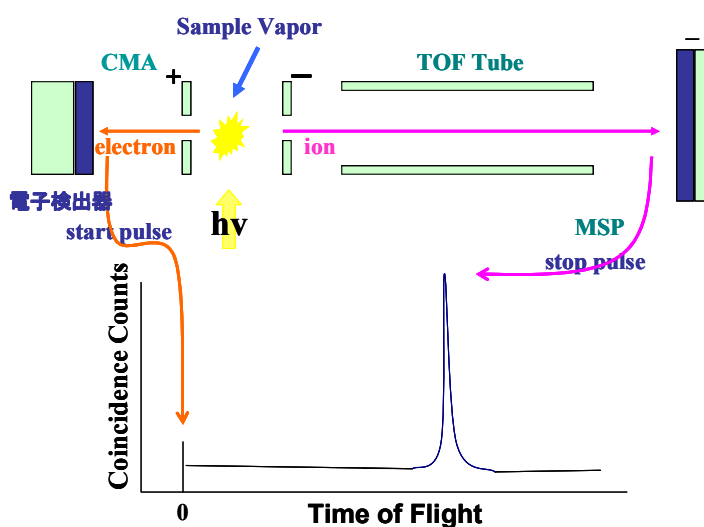


図 1 コインシデンス測定 of 概略図

【結果・考察】 Si[Me]サイトには電子供与性基の CH₃、Si[F]サイトには電子吸引性基の F が結合し、サイト付近の価電子密度に差が出るため、Si:1s 光電子スペクトルには Si[Me], Si[F]サイトに対応する2個のピークが現れている (図 2)。イオン化領域に静電場を印加して、同時計数測定と同じ実験条件で測定すると放出された光電子の運動エネルギーが乱れるためピーク幅は広がる (図 3a)。

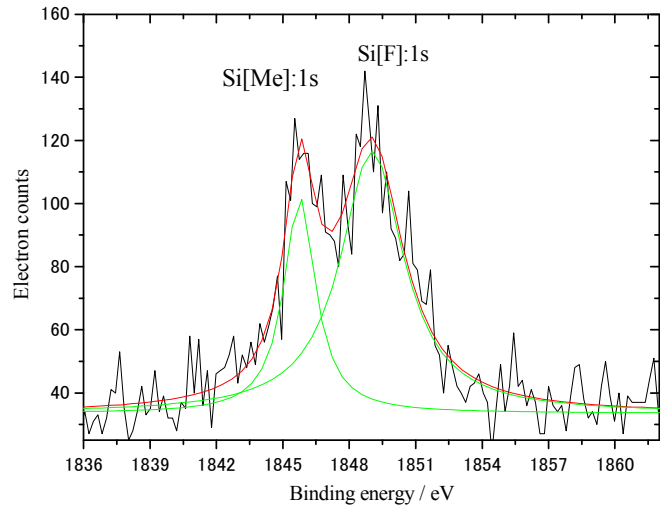


図 2 FESME Si:1s 光電子スペクトル

図 3b~g は図 3a のスペクトル上の矢印 (位置 b~g) における結合エネルギーを持つ光電子を用いて測定した PEPICO スペクトルである。Si[F]側(図 3 c)を励起させると Si[Me]側(図 3 f)と比較し、SiF₃⁺などの重いイオンの生成が減少している。これは[F]側を励起することによって、F 近傍で解離して SF₃⁺が破壊されるためと考えられる。

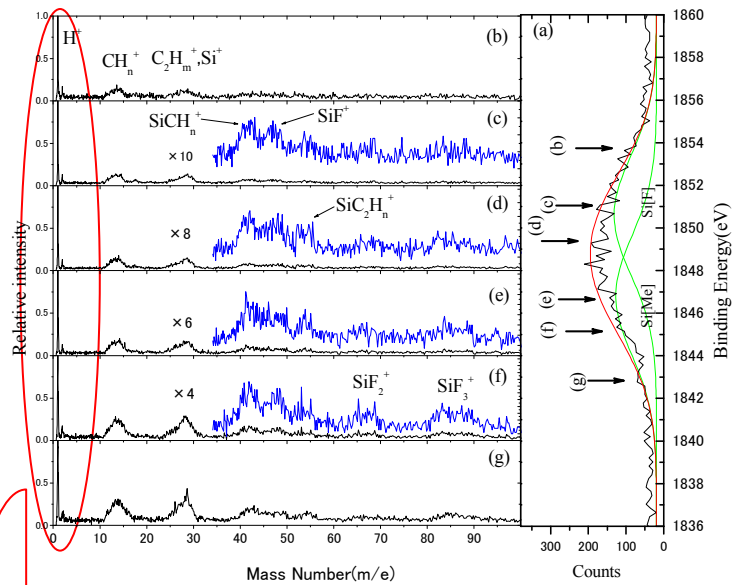


図 3 FESME Si:1s 光電子スペクトル(a)と FESME Si:1s PEPICO スペクトル(b)-(g)

また Si[Me]:1s 側の光電子放出によって H⁺イオンピーク幅が増大し、大きな運動エネルギーを持つ H⁺イオンの生成が増大することがわかった(図 4 下図)。これは、Si[Me]側は、Si[F]側に比べて水素原子が近くに存在し、内殻イオンで与えられたエネルギーは遠くの原子よりも近くの原子に与えられやすいため、H⁺原子は Si[F]2p イオン化よりも Si[Me]2p イオン化によってより多くの運動エネルギーを受け取るためと考えられる。

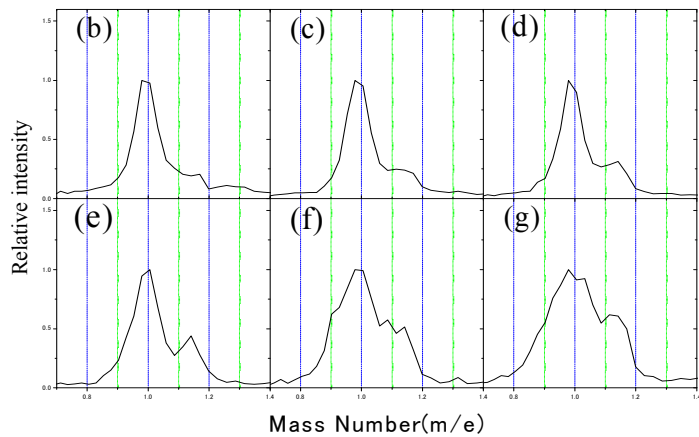


図 4 H⁺領域の拡大図

このように FSMSE の Si:1s 内殻イオン化において SiF₃⁺の収量と H⁺の運動エネルギーにサイト選択的解離が観測された。