

3P127

F₃SiCH₂CH₂Si(CH₃)₃ 気体のサイト選択的解離の内殻準位依存性

(愛媛大・理¹、東北大・多元研²、JASRI³、産総研⁴、広島大・院理⁵)

○ 竹本 真唯¹、長岡 伸一¹、日野 めぐみ¹、Georg Prümper²、為則 雄祐³、James Harries³、鈴木 功⁴、岡田 和正⁵、田林 清彦⁵、Liu Xjao-Jing²、Toralf Lischke²、上田 潔²

【序論】

分子の内殻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。内殻電子は、分子全体に非局在化している価電子とは異なり、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うことができ、それに続いて起こるオージェ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）。目的にあったサイト選択的解離を自在に起こすことができれば、化学結合の選択的切断(分子ナイフ)が可能となる。この分子ナイフが実現すれば、ナノスケールでの原子分子操作や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。

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) 気体の2個のケイ素サイトの1s電子、2p電子を選択的にイオン化し、サイト選択的解離の内殻準位依存性について検討した。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、分光された十分な強度の放射光を得るのが容易ではなかったため、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、最近第三世代放射光施設の建設と分光系、検出系の改良により、こうした研究が可能になった。そこで、今回FSMSEのSi:1sとSi:2p電子を選択的にイオン化し、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を測定することにより、それぞれの結果を比較、検討した。

【実験】

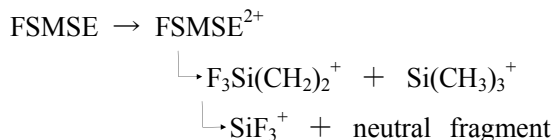
実験はSPring8の軟X線光化学ビームラインBL27SUのcブランチで行った。電子エネルギー分析器としてScienta (Gammadata, SES-2002)を使い、イオン化によって放出された電子の検出には二次元位置検出器(PSD)を用いて測定時間を短縮し、解離イオンの検出には飛行時間型質量分析器(TOF)を用いて、光電子光イオン同時計数(PEPICO)スペクトルを測定した。(測定装置の詳細は文献[1]参照)

【結果・考察】

図1(a)、図2(a)はそれぞれSi:2p、Si:1sイオン化による光電子スペクトル(PES)を示しており、それぞれのPES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。この2つのPESから、Si:2pではSi[F]とSi[Me]の間に3.5eV、Si:1sでは4.3eVの化学シフトの差が確認できる。この化学シフト差はSi[Me]サイトに電子供与性基であるCH₃、Si[F]サイトには電子吸引性基であるFを結合させることによって、サイト付近の価電子密度に差が生じているために現れる。それぞれのPESを見ると、Si:2p(3.5eV)に比べ、Si:1sでは4.3eVと化学シフト差が大きく、Si:1sの方が容易にサイトを識別できる。こうした内殻準位依存性

は終状態効果によると考えられる。

図 1(b)(c)には Si[Me]:2p、Si[F]:2p 電子をそれぞれ選択的にイオン化したときの PEPICO スペクトル、図 2(b)(c)には Si[Me]:1s、Si[F]:1s をそれぞれ選択的にイオン化したときの PEPICO スペクトルを示した。Si:2p 領域(図 1(b)(c))の PEPICO スペクトルでは、Si[F]:2p 光電子放出と共に F^+ 、Si[Me]:2p 光電子放出と共に $F_3Si(CH_2)_2^+$ の生成が最も特徴的であり、ほぼ 100% のサイト選択性が見られた。さらに、Si[F]側では SiF^+ 、 SiF_2^+ 、Si[Me]側では $Si(CH_3)_3^+$ 、 $Si(CH_3)_2^+$ 、 SiF_3^+ の生成の増加が確認できる。 SiF_3^+ の生成は次のようなメカニズムによると考えられる。



これらことから、いずれも内殻イオン化したサイト付近で解離が起こっていることがわかる。

それに対し、Si:1s 領域の PEPICO スペクトル(図 2(b)(c))では、 $F_3Si(CH_2)_2^+$ 、 $Si(CH_3)_3^+$ 、 $Si(CH_3)_2^+$ のような比較的大きなフラグメントは確認されず、Si[F]:2p で特徴的であった F^+ にも 100% のサイト選択性は見られなかった。つまり、Si:1s ではほとんどサイト選択性は見られず、解離のサイト選択性は、Si:2p の方が高いという結果が得られた。これは Si:1s イオン化後の緩和過程において、サイトの周りの電子移動のため、解離におけるサイト選択性が減少すると推測される。

以上のように、分子ナイフにおいては、サイトの識別には 1s のような深い内殻が有利であるが、解離におけるサイト選択性では 2p のような浅い内殻が有利であると考えられる。

[1] G. Prümper et al., J. Electron Spectrosc. Relat. Phenom. 144-147 (2005) 227-230.

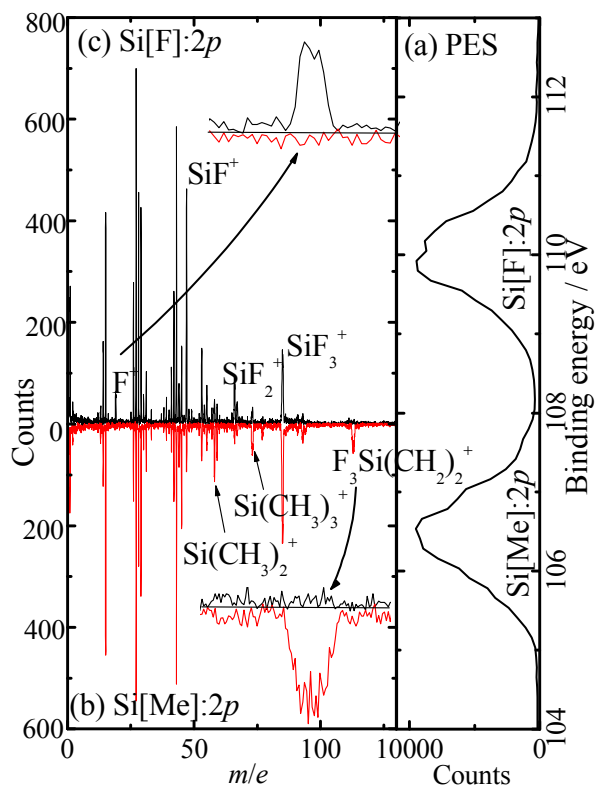


図 1 FSMSE Si:2p 光電子スペクトル(a)と PEPICO スペクトル(b) Si[Me]、(c) Si[F]

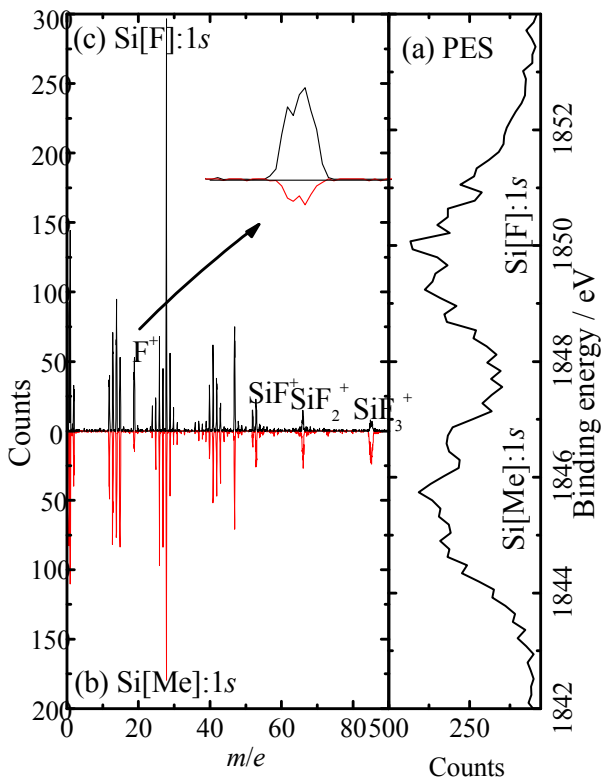


図 2 FSMSE Si:1s 光電子スペクトル(a)と PEPICO スペクトル(b) Si[Me]、(c) Si[F]