

Si:1sイオン化によって引き起こされるナノスケールでの 有機ケイ素分子の原子分子操作の研究

長岡 伸一^a, 田村 飛鳥^a, 藤井亜紀子^a, 岡田 和正^b, 伊吹 紀男^c,
佐守 真悟^c, 鈴木 功^d, 大橋 治彦^e, 為則 雄祐^e
^a愛媛大学・理学部, ^b広島大学・大学院理学研究科
^c京都教育大学, ^d産業技術総合研究所, ^e高輝度光科学研究センター

背景

一辺が10cmである正方形の紙において、一つの頂点から一辺1cmの正方形を切り取るには、はさみが使われる。一辺が1cmである正方形の紙において、一つの頂点から一辺1mmの正方形を切り取るには、ナイフを使うと便利である。それでは、さらに対象が小さくなって、分子から原子もしくは原子団を切り取ろうとするには、どうすればよいであろうか？現在は切り取られる原子や原子団の性質に基づいた化学反応によって、こうした切り取りが行われているが、分子用のナイフに相当する便利な手法は未だ開発されていない。

我々のグループは、内殻電子の性質を分子用のナイフに用いることができるのではないかと考えている。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。そこで、内殻電子を励起すると元々属していた原子付近にエネルギーを集中的に与えることができ、分子が解離に至るまでそのことを記憶していれば、その原子の周囲で結合は解離すると予想される。もし分子を構成する原子のうち特定の原子のみの内殻電子を選択的に励起することができれば、その原子周囲の結合だけが選択的に切れるようなサイト選択的解離が見いだされるであろう。逆に、こうしたサイト選択的解離を用いれば、周囲の結合を切りたい原子の内殻電子を励起して選択的にその原子の周囲に結合解離を引き起こすことが可能になる。つまり、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・創製が可能になるであろう。こうした可能性の扉を開くためには、どのようにすれば内殻励起によってサイト選択的解離を制御できるのかを知る必要がある。

以上のような考えに基づいて、我々のグループは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, 以後FSMSEと略す) のSi:1s励起によって引き起こされるサイト選択的解離を気相で研究した。FSMSEは1分子中にメチル基が結合したSiサイト (Si[Me]) とフッ素原子が結合したSiサイト (Si[F]) という周囲の環境が異なる2個のケイ素原子を含み、サイト選択的解離の研究に適している。

実験： 実験は、BL27SUのcブランチのリフレクトロン型飛行時間型質量分析器を用いて行った。Si:1sイオン化数値の光エネルギー (約1850eV) は、従来の斜入射回折格子分光器と二結晶分光器の光エネルギー領域のちょうど谷間にあるため、これまではサイト選択的解離の研究が困難であったが、BL27SUで高輝度高分解能の軟X線が得られるようになり、初めて研究が可能になった。

結果と考察

図1の最上段にFSMSEのSi:1s内殻イオン化領域での全光イオン化効率曲線 ($I_{\text{tot-ion}} / I_{\text{photon}}$ 、

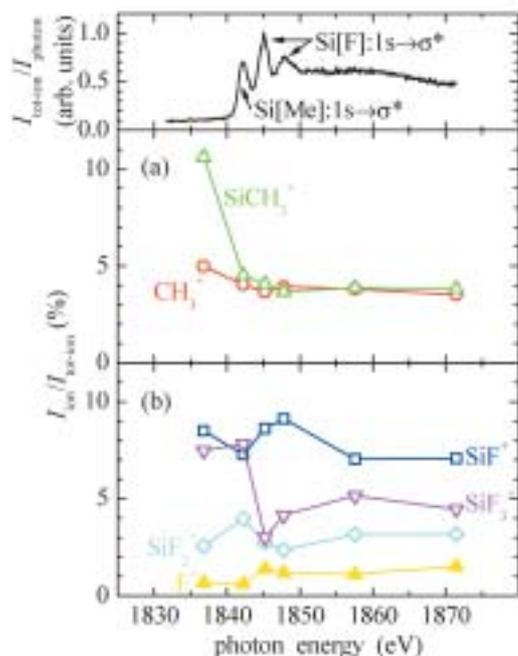


図1 FSMSE気体のSi: 1s内殻イオン化領域における全光イオン化効率曲線(最上段)とイオン生成比の光エネルギー依存性(下二段)。

吸収スペクトルに相当)を示す。メチル基が結合したケイ素の1s電子が反結合性 σ 軌道に励起されるピーク(Si[Me]:1s \rightarrow σ^*)が1個、フッ素原子が結合したケイ素の1s電子が反結合性 σ 軌道に励起されるピーク(Si[F]:1s \rightarrow σ^*)が2個、shape resonanceと呼ばれる幅広いピークが1個観測された。

一例として、Si[F]:1s \rightarrow σ^* ピークに光エネルギーを合わせて測定した時のイオン生成量を示す光イオン化質量スペクトルを図2に示す。色々なイオンが観測されるが、これらを(a) Si[Me]サイトのまわりで解離が起きたときに生成されるイオン(SiCH₃⁺など)、(b) Si[F]サイトのまわりで解離が起きたときに生成されるイオン(SiF⁺など)、(c) (a)でも(b)でも生成されるイオン(H⁺など)に分類する。

図1aは(a)のイオン、図1bは(b)のイオンの生成比($I_{ion}/I_{tot-ion}$)の光エネルギー依存性のグラフである。Si[F]:1s \rightarrow σ^* 励起によって、F⁺とSiF⁺の生成比が増加するので、Si:1s励起によってサイト選択的解離が励起サ

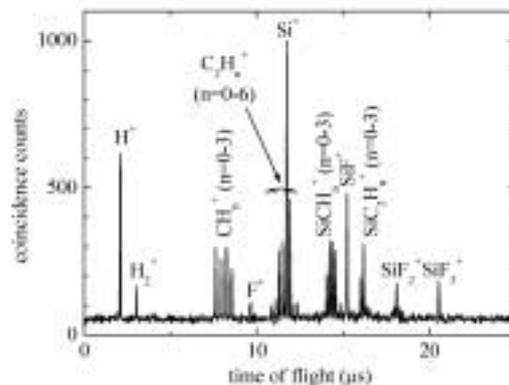


図2 FSMSE気体のSi[F]: 1s \rightarrow σ^* 励起による光イオン化質量スペクトル

イト付近で起こっていることがわかる。さらに、Si[F]:1s \rightarrow σ^* 励起によって、SiF₂⁺とSiF₃⁺の生成比が減少し、F⁺とSiF⁺の生成比が増加している。Si:1s励起によって励起サイト付近での解離の度合いが増加して、より小さいイオンが生成することがわかる。Si[Me]:1s \rightarrow σ^* 励起では、CH₃⁺とSiCH₃⁺の生成比が減少しているが、これはSi:1s励起によって励起サイト付近での解離の度合いが増加して、CH₃⁺やSiCH₃⁺よりも小さい(c)のイオンが生成しているためである。Si[F]:1s \rightarrow σ^* 励起ではF⁺とSiF⁺が生成するのに、Si[Me]:1s \rightarrow σ^* 励起ではF⁺とSiF⁺に対応するCH₃⁺やSiCH₃⁺ではなく、それよりも小さい(c)のイオンが生成する理由は、Si-F結合エネルギーがSi-CやC-H結合エネルギーよりも大きいためであると考えられる。

今後の課題

今後は、エネルギー選別した光電子やオーグメント電子と光イオンの同時計数測定を行い、サイト選択的解離の機構をより明白にすることを計画している。こうした実験結果は、非常に局在化した化学反応の制御が重要になる未来のナノスケールでの分子素子の設計において一つの重要な指導原理になりうるであろう。