内殻励起後のサイト選択的解離の研究

長 岡 伸 一*

(受理2002年3月15日, 掲載予定2002年6月1日)

Site-Specific Fragmentation Caused by Core-Level Excitation

Shin-ichi NAGAOKA

Chemistry Group, Department of Fundamental Material Science,
Faculty of Science, Ehime University, Matsuyama 790-8577, Japan

(Received March 15, 2002, Accepted June 1, 2002)

1. はじめに

一辺が10 cmである正方形の紙において, 一つの頂点から一辺1 cmの正方形を切り取るには, はさみが使われる。一辺が1 cmである正方形の紙において, 一つの頂点から一辺1 mm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るようにするには, 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したり, そうした選択的励起の結果として生じる過程のみを切り出して観測したり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¹⁻⁷⁾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, 分子, 分子集団, ナノスケールのデバイスの構造と性質の分析が構成原子レベルで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。

一つの分子中の同じ元素の同じ内殻の準位でも, その原子周囲の結合などの環境によって内殻電子のエネルギーは変化する(例えば, CF_3CH_3)。励起光や電子エネルギー分析器のエネルギー分解能が十分に高ければ, こうした分子の内殻光電子スペクトルはサイトの数だけピークを示す。光電子放出の後にはノーマルオージェ過程が起き, 原子価軌道に二個の正孔を持った二価イオンが生じる。この原子価軌道は内殻励起された原子サイト上に大きな電子存在確率を持っている。つまり, オージェ過程は局在化しているのである。生成した正孔は, この原子価軌道に関係する結合を弱める。この原子価軌道は内殻励起された原子サイト上に大きな電子存在確率を持っているので, 弱められる結合は内殻励起された原子の周囲の結合である。そこで, サイト選択的解離は内殻励起された原子の周囲で起こるであろう。このように, 分子は最初にエネルギーが与えられたサイトを覚えていることができる。こうしたサイト選択的解離を切り出し

* 愛媛大学理学部物質理学科化学系 (〒790-8577 愛媛県松山市文京町2-5)

て観測するためには、内殻光電子スペクトルの一つのピークに対応する光電子放出によって生成されるイオンを選択的に観測する必要がある。

あるいは、分子に照射する光のエネルギーを厳密に選ぶことによって、分子を構成する原子の中で特定の原子のみの内殻電子を選択的に空軌道に励起することもできる。そうすると、同じように局在化した共鳴オージェ過程が起き、サイト選択的解離が観測されると予想される。この空軌道が励起された原子の周囲の結合に対して反結合性の場合には、さらにその結合が解離しやすくなる。

以上のような考えに基づいて、我々のグループは色々な分子のサイト選択的解離を表面上の凝縮状態^{6,8-12}と気相^{6,13-17}で研究してきた。この解説では、架橋したトリハロシリル-トリメチルシリル分子 [$X_3SiC_nH_mSi(CH_3)_3$ ($X=F, Cl; n=0-3, m=0-6$)、図1]でサイト選択的解離(図2)が起こる条件及び凝縮状態^{6,8-10}と気相^{6,13,14,16,17}でのサイト選択的解離の違いについて述べ

る。

2. 凝縮状態でのサイト選択的解離

2.1 $F_3SiCH_2CH_2Si(CH_3)_3$ のサイト選択的解離⁹⁾

図3に、金表面に凝縮した1-トリフルオロシリル-2-トリメチルシリルエタン [$F_3SiCH_2CH_2Si(CH_3)_3$, FSMSE] の光電子スペクトルを示す。挿入図は Si:2p 内殻領域の拡大図である。Si:2p のピークが2本に分裂していることがわかる。同じ条件でテトラフルオロシラン (SiF_4) の光電子スペクトルを測定すると Si:2p 内殻電子の結合エネルギーが高い方のピークのみが観測され、テトラメチルシリル [$Si(CH_3)_4$] の場合には結合エネルギーが低い方のピークのみが現れる。そこで、FSMSE 中のケイ素原子周囲の結合環境によって Si:2p 内殻電子の結合エネルギーが変化していること(化学シフト)がわかる。

エネルギー分解した光電子-光イオン同時計数装置¹⁸⁾を用いると、メチル基が結合したサイト ($Si[Me]$) から 2p 光電子 ($Si[Me]:2p$) が放出された時に脱離するイオンとフッ素原子が結合したサイト ($Si[F]$) から 2p 光電子 ($Si[F]:2p$) が放出された時に脱離するイオンを選別して測定することができる。その結果(同時計数スペクトル)を図4に示す。顕著なサイト選択的解離が観測され、 $Si[Me]:2p$ 電子が放出された時には H^+ イオンが脱離し、 $Si[F]:2p$ 電子が放出された時には主として F^+ イオンが脱離している。つまり、Si:2p 内殻電子が放出されたサイトの周囲でサイト選択的解離が起こっている。 $Si[F]:2p$ 電子が放出された時に脱離する少量

図1 架橋したトリハロシリル-トリメチルシリル分子の構造

図2 $F_3SiCH_2CH_2Si(CH_3)_3$ (FSMSE) のサイト選択的解離

図3 金表面に凝縮した FSMSE の光電子スペクトル。挿入図は Si:2p 内殻領域の拡大図。光エネルギーは270 eVで測定した。

図4 金表面に凝縮したFSMSEのエネルギー分解したSi:2p内殻光電子—光イオン同時計数スペクトル．光エネルギーは270 eVで測定した．(a) Si[Me]:2p. (b) Si[F]:2p.

のH⁺イオンは、Si[F]サイトに結合したメチレン基(—CH₂—)から脱離すると推測される．このことを確認するためには、メチレン基もしくはメチル基を重水素化したFSMSEの実験を行えばよいのだが、この分子の合成は容易ではない．

以上から、表面上に凝縮したFSMSEのSi:2p内殻イオン化後の主なサイト選択的解離過程は、次のようにまとめられる(図2)．

Si[Me]:2p 光イオン化

Si[F]:2p 光イオン化

つまり、光イオン化とノーマルオージェ過程の後、FSMSEは二価イオンとなる．二個の正孔のクーロン反発により、イオン対が生じる．イオン対間のクーロン反発のために一個のイオン(Si[Me]:2p 光イオン化ではH⁺、Si[F]:2p 光イオン化ではF⁺)が真空中に脱離すると、もう一つのイオンは基板に押し付けられて中性化する．

2.2 サイト間距離の影響¹⁰⁾

図5cには、Si(111)上に凝縮したFSMSEのSi:2p内殻光電子—光イオン同時計数ピークの積分強度がSi:2p内殻からの光電子の結合エネルギーに対してどのように

図5 Si(111)上に凝縮した架橋トリハロシリ—トリメチルシリル分子のSi:2p内殻光電子—光イオン同時計数収量スペクトルとSi:2p内殻光電子スペクトル．(a) MCDS. 光エネルギーは196.2 eVで測定した．(b) FSMSM. 206.6 eV. (c) FSMSE. 206.6 eV.

変化するかを示す折れ線グラフ(同時計数収量スペクトル)が描かれている．曲線はSi:2p内殻光電子スペクトルである．H⁺イオンの同時計数収量はSi[Me]:2p光電子ピークで最大となり、F⁺イオンの同時計数収量はSi[F]:2p光電子ピークで最大となっているので、この結果も式1と2に示されている解離過程を支持している．

それでは、サイト間距離を短くしていくと、サイト選択性に影響が出るであろうか？ トリフルオロシリル—トリメチルシリルメタン[F₃SiCH₂Si(CH₃)₃, FSMSM]の結果を図5bに、1,1,1-トリメチルトリクロロジシラン[Cl₃SiSi(CH₃)₃, MCDs]の結果を図5aに示す．1,1,1-トリメチルトリフルオロジシラン[F₃SiSi(CH₃)₃]は容易にメチル基とフッ素原子が交換するので実験に用いることができない．図5からわかるように、FSMSMのサイト選択的解離はFSMSEよりも曖昧である．また、MCDSではSi:2p光電子ピークのサイトによる分裂が装置分解能以下であり、Si:2pイオン化によってH⁺イオンのみが脱離して、サイト選択性が現れない．このように、サイト選択的解離はサイト間距離が短くなると現れにくくなるのがわかる．こうしたサイト選択的解離のサイト間距離依存性の原因の一つは、サイト間距離が

短いとサイト間で電子移動が起こるけれども、サイト間距離が長いと起こりにくいためと考えられる^{10,17)}。

前節で「サイト選択的解離は分子用のナイフになりうる」と書いたが、そのためにはサイト間距離が充分離れていなければならないことがわかる。この実験条件では、離れていなければならない距離はメチレン基二個分(約5 Å)である。サイト間距離がそれ以下だとサイト選択性が曖昧となり、さらにサイト間距離が短いと電子供与性基(メチル基)が結合したサイトからのみイオンが脱離してしまう。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分子素子¹⁹⁾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。

3. 気相におけるサイト選択的解離

3.1 $\text{F}_3\text{SiCH}_2\text{CH}_2\text{Si}(\text{CH}_3)_3$ のサイト選択的解離¹⁶⁾

式1と2に示したように凝縮状態のFSMSEでは、 $\text{Si}[\text{Me}]_2\text{p}$ 内殻イオン化後のサイト選択的解離の結果として H^+ が、 $\text{Si}[\text{F}]_2\text{p}$ の場合には F^+ が脱離するが、気相でも同じ結果が得られるであろうか？ 残念ながら技術的な問題のため、凝縮状態で用いたエネルギー分解した光電子—光イオン同時計数法を気相に適用することは容易ではない⁹⁾。そこで気相では、全電子—光イオン同時計数法⁶⁾を用いて、光イオン化質量スペクトル(図6)を測定した。凝縮状態とは異なり、色々なイオンが生成することが図6からわかる。これらの一つ一つのイオンの収量が光エネルギーにどのように依存するかを測定すると、 SiCH_3^+ イオンと SiF^+ イオンがサイト選択的な振る舞いをする事がわかる¹⁶⁾。

図7cの折れ線グラフは、光イオン化質量スペクトル

図6 全電子—光イオン同時計数法を用いて測定した気相におけるFSMSEの光イオン化質量スペクトル。光エネルギーは106 eVで測定した。

における SiCH_3^+ と SiF^+ の強度比 $[I(\text{SiCH}_3^+)/I(\text{SiF}^+)]$ が光エネルギーとともにどのように変化するかを示す。

図7cの曲線は、全生成イオン数対光子数の比と光エネルギーの関係のグラフ(全光イオン化効率率曲線、 $I_{\text{tot-ion}}/I_{\text{photon}}$)である。 $\text{Si}[\text{Me}]_2\text{p}$ 内殻電子が反結合性軌道に励起される光エネルギー領域($\text{Si}[\text{Me}]_2\text{p} \rightarrow \sigma^*$)では SiCH_3^+ の収量が大きく、逆に $\text{Si}[\text{F}]_2\text{p}$ 電子が反結合性軌道に励起される光エネルギー領域($\text{Si}[\text{F}]_2\text{p} \rightarrow \sigma^*$)では SiF^+ の収量が多くなっていることがわかる。つまり気相でも、 Si_2p 内殻電子が放出されたサイトの周囲でサイト選択的解離が起こっている。

以上から気相におけるFSMSEの Si_2p 内殻励起後のサイト選択的解離過程は、次のようにまとめられる(図2)。

$\text{Si}[\text{Me}]_2\text{p} \rightarrow \sigma^*$ 励起

(光励起と傍観型共鳴オージェ過程)

$\text{Si}[\text{F}]_2\text{p} \rightarrow \sigma^*$ 励起

(光励起と傍観型共鳴オージェ過程)

図7 気相における架橋したトリハロシリル—トリメチルシリル分子の $I(\text{SiCH}_3^+)/I(\text{SiF}^+)$ と光エネルギーの関係(折れ線グラフ)と全光イオン化効率率曲線($I_{\text{tot-ion}}/I_{\text{photon}}$, 曲線)。(a) MCDS. (b) FSMSM. (c) FSMSE.

気相における FSMSE の Si:2p 内殻励起後のサイト選択的解離過程 (式 3 と 4) は、凝縮状態 (式 1 と 2) と大きく異なっている。また、気相 (図 7c) では凝縮状態 (図 5c) ほど顕著にサイト選択的解離が観測されない。同様の結果は、C:1s 内殻励起後の 1,1,1-トリフルオロエタン (CF_3CH_3) のサイト選択的解離でも得られた^{12,20)}。これは、気相では再中性化がほとんど起こらず、ほとんど全ての生成イオンが検出されるため、スペクトルは全ての解離過程の平均にしかならないけれども、凝縮状態では高速で高いエネルギーを与えられて起こるサイト選択的過程が選択的に観測されるためと考えられる^{9,21,22)}。

3.2 サイト間距離の影響^{13,14,16,17)}

図 7a と 7b に気相における MCDS と FSMSM の実験結果を示す。FSMSE では (図 7c)、全イオン化効率曲線に明瞭な Si[Me]:2p $\rightarrow\sigma^*$ ピークと Si[F]:2p $\rightarrow\sigma^*$ ピークが現れ、光エネルギーを増加させて Si[Me]:2p $\rightarrow\sigma^*$ の領域から Si[F]:2p $\rightarrow\sigma^*$ の領域に入ると $I(\text{SiCH}_3^+)/I(\text{SiF}^+)$ が 0.6 減少する (図 7c の drop gap)。しかし FSMSM では、全光イオン化効率曲線に明瞭な Si[Me]:2p $\rightarrow\sigma^*$ ピークや Si[F]:2p $\rightarrow\sigma^*$ ピークが現れず、明瞭な drop gap も見いだせない (図 7b)。FSMSM のサイト選択的解離は FSMSE よりも曖昧である。MCDS でも、全光イオン化効率曲線に明瞭な Si[Me]:2p $\rightarrow\sigma^*$ ピークや Si[Cl]:2p $\rightarrow\sigma^*$ ピークが現れず、曲線の形状はテトラメチルシリラン $[\text{Si}(\text{CH}_3)_4]$ に似ている (図 7a)。さらに光イオン化質量スペクトルでは SiCl^+ イオンの強度は無視できる程度しかない¹³⁾。逆に、サイト間距離を伸ばして 1-トリフルオロシリル-2-トリメチルシリルプロパン $[\text{F}_3\text{SiCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{Si}(\text{CH}_3)_3]$, FSMSP] になると (図 8a)、全光イオン化効率曲線に明瞭なピークが現れ、drop gap は FSMSE よりも増加して 1.2 となる。このように、凝縮状態と同様に気相でもサイト選択的解離はサイト間距離が短くなると現れにくくなるのがわかる。

3.3 サイト間の結合次数の影響¹⁷⁾

FSMSE はケイ素サイト間が三個の一重結合 (Si[F]-C-C-Si[Me]) で結ばれているが、このうちの C-C 一重結合を C=C 二重結合や C $\equiv$ C 三重結合に置換するとサイト選択性に影響が現れるであろうか? 図 8b と 8c に気相における (E)-1-トリフルオロシリル-2-トリメチルシリルエチレン $[\text{F}_3\text{SiCH}=\text{CHSi}(\text{CH}_3)_3]$, FSMSEen] と 1-トリクロロシリル-2-トリメチルシリルアセチレン $[\text{Cl}_3\text{SiC}\equiv\text{CSi}(\text{CH}_3)_3]$, CSMSEyn] の実験結果を示す。我々は、1-トリフルオロシリル-2-トリ

図 8 気相における架橋したトリハロシリル-トリメチルシリル分子の $I(\text{SiCH}_3^+)/I(\text{SiX}^+)$ ($\text{X} = \text{F}, \text{Cl}$) と光エネルギーの関係 (折れ線グラフ) と全光イオン化効率曲線 ($I_{\text{tot-ion}}/I_{\text{photon}}$, 曲線). (a) FSMSP. (b) FSMSEen. (c) CSMSEyn.

メチルシリルアセチレン $[\text{F}_3\text{SiC}\equiv\text{CSi}(\text{CH}_3)_3]$ の合成を試みたが、残念ながら得ることができなかった。サイト間の C-C 一重結合を C=C 二重結合に置換しても、全光イオン化効率曲線に明瞭な Si[Me]:2p $\rightarrow\sigma^*$ ピークと Si[F]:2p $\rightarrow\sigma^*$ ピークが現れ、drop gap (0.6) は FSMSE と変わらない (図 8b)。しかし、C $\equiv$ C 三重結合に置換すると、全光イオン化効率曲線には明瞭なピークが現れるが、明瞭な drop gap は観測されなくなる (図 8c)。このように、サイト選択的解離は、サイト間の C-C 一重結合を C $\equiv$ C 三重結合に置換すると現れにくくなるのがわかる。こうしたサイト選択的解離の結合次数依存性の原因の一つは、サイト間の電子移動の影響と考えられる^{10,17)}。

最初の節で「サイト選択的解離は分子用のナイフになりうる」と書いたが、そのためにはサイト間に三重結合が無い方が好ましいことがわかる。こうした実験結果も未来の分子素子¹⁹⁾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。

4. まとめと今後の展望

我々のグループは、架橋したトリハロシリル-トリメ

チルシリル分子のサイト選択的解離を表面上の凝縮状態^{6,8-10)}と気相^{6,13,14,16,17)}で研究し、サイト選択的解離が起こる条件及び凝縮状態と気相でのサイト選択的解離の違いについて興味ある結果を得てきた。サイト選択性が現れるためには、サイト周囲の結合などの環境が充分異なっていなければならない¹⁵⁾。しかし、たとえ環境が充分異なっているとしても、サイト選択的解離はサイト間距離が短くなると現れにくくなり、サイト間に三重結合が入ると現れにくくなる。気相におけるサイト選択的解離は凝縮状態と大きく異なっていて、凝縮状態の方が気相よりも顕著にサイト選択的解離が観測される。表面上でのエネルギー分解した光電子—光イオン同時計数法は、内殻励起後のサイト選択的解離を研究するために大変有力な手段となりうる。

今後の興味深い研究としては、表面上に単層吸着した分子におけるサイト選択的解離の研究が挙げられる¹²⁾。単層吸着状態では、表面上での電子緩和とサイト選択的解離が競合するので興味深い。こうした研究のためには、表面上の単層吸着構造がはっきりとわかっていることが望ましい。また、ケイ素単結晶表面にハロゲン原子が吸着した系は応用上興味深い、一個のケイ素原子に何個のハロゲンが結合しているかによって解離生成物がどのように変化するかというような表面上のサイト選択性もおもしろい研究ターゲットである²³⁾。さらに、ケイ素単結晶表面に水素原子や水を吸着させた上にサイト選択性を示す分子を吸着させるというような、表面におけるサイト選択性に対する溶媒効果の研究も新たな局面を切り開く可能性がある。なお、この解説ではイオン性解離のみを取り扱ったが、表面上では基板などからの電子移動によって再中性化された生成物の脱離量がイオンよりも圧倒的に多い⁷⁾。こうした中性生成物の検出は容易ではないが、光電子と中性生成物の発光との同時計数の実験を行えば、サイト選択的な中性脱離過程が比較的容易に観測できるのではないかと期待される。しかし、そうした再中性化生成物も元々はイオンであったはずなので、中性化されずに生き残ったイオンの脱離の研究は内殻イオン化後の初期過程の研究として今後も重要である。

謝辞

本研究は、物質構造科学研究所の間瀬一彦助教授、姫路工業大学の小谷野猪之助名誉教授、広島大学の天下浄治助教授、名古屋大学の田中慎一郎助教授ほか多くの方との共同研究に基づいて筆者の見解をまとめたものである。共同研究者各位に心から感謝する。

〔文 献〕

- 1) W. Eberhardt, T. K. Sham, R. Carr, S. Krummacher, M. Strongin, S. L. Weng and D. Wesner: *Phys. Rev. Lett.*, **50** (1983) 1038.
- 2) K. Müller-Dethlefs, M. Sander, L. A. Chewter and E. W. Schlag: *J. Phys. Chem.*, **88** (1984) 6098.
- 3) D. M. Hanson: *Adv. Chem. Phys.*, **77** (1990) 1.
- 4) 上野信雄, 田中健一郎: *放射光*, **9** (1996) 29.
- 5) I. Nenner, C. Reynaud, H. C. Schmelz, L. Ferrand-Tanaka, M. Simon and P. Morin: *Z. Phys. Chem.*, **195** (1996) 43.
- 6) S. Nagaoka, K. Mase and I. Koyano: *Trends Chem. Phys.*, **6** (1997) 1.
- 7) R. Romberg, N. Heckmair, S. P. Frigo, A. Ogurtsov, D. Menzel and P. Feulner: *Phys. Rev. Lett.*, **84** (2000) 374.
- 8) 間瀬一彦, 永園 充, 田中慎一郎, 長岡伸一: *放射光*, **10** (1997) 375.
- 9) S. Nagaoka, K. Mase, M. Nagasono, S. Tanaka, T. Urisu and J. Ohshita: *J. Chem. Phys.*, **107** (1997) 10751.
- 10) S. Nagaoka, K. Mase, M. Nagasono, S. Tanaka, T. Urisu, J. Ohshita and U. Nagashima: *Chem. Phys.*, **249** (1999) 15.
- 11) K. Mase, S. Tanaka, S. Nagaoka and T. Urisu: *Surf. Sci.*, **451** (2000) 143.
- 12) S. Nagaoka, S. Tanaka and K. Mase: *J. Phys. Chem. B*, **105** (2001) 1554.
- 13) S. Nagaoka, J. Ohshita, M. Ishikawa, T. Masuoka and I. Koyano: *J. Phys. Chem.*, **97** (1993) 1488.
- 14) S. Nagaoka, J. Ohshita, M. Ishikawa, K. Takano, U. Nagashima, T. Takeuchi and I. Koyano: *J. Chem. Phys.*, **102** (1995) 6078.
- 15) S. Nagaoka, T. Fujibuchi, U. Nagashima, S. Kato, K. Takano and I. Koyano: *J. Electron Spectrosc. Relat. Phenom.*, **79** (1996) 499.
- 16) S. Nagaoka, T. Fujibuchi, J. Ohshita, M. Ishikawa and I. Koyano: *Int. J. Mass Spectrom. Ion Processes*, **171** (1997) 95.
- 17) S. Nagaoka, T. Fujibuchi, J. Ohshita, U. Nagashima and I. Koyano: *Chem. Phys.*, **276** (2002) 243.
- 18) 間瀬一彦, 永園 充, 田中慎一郎: *真空*, **42** (1999) 84で解説されている一号機を使用。
- 19) E. Sigmund, P. Gribo and G. Isenmann: *Appl. Surf. Sci.*, **65/66** (1993) 342.
- 20) W. Habenicht, H. Baiter, K. Müller-Dethlefs and E. W. Schlag: *J. Phys. Chem.*, **95** (1991) 6774.
- 21) M. C. K. Tinone, K. Tanaka, J. Maruyama, N. Ueno, M. Imamura and N. Matsubayashi: *J. Chem. Phys.*, **100** (1994) 5988.
- 22) 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** (2001) 255.
- 23) K. Mase and S. Tanaka: *Jpn. J. Appl. Phys. Suppl.*, **38-1** (1999) 233.