

機能性有機高分子の内殻励起による 選択的光分解反応

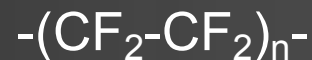
奥平 幸司

千葉大学

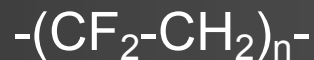
Fluoro carbon (polymer)

フッ素化有機高分子

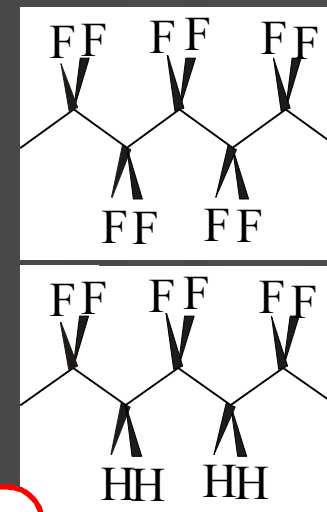
Poly(tetrafluoroethylene) (PTFE)



Poly(vinylidene fluoride) (PVDF)



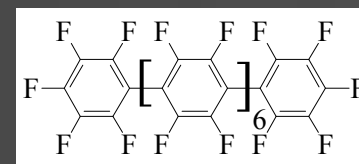
- 化学的、熱的に安定
- 生体系との親和性が良い
- ほとんどの溶媒に不溶だが、電子線や、光(紫外光、X線)、イオンにより容易に分解する



微細構造が構築できれば、バイオサイエンスや医療分野におけるマイクロマシンの材料へ応用が期待

フッ素化π共役系有機(平面)分子

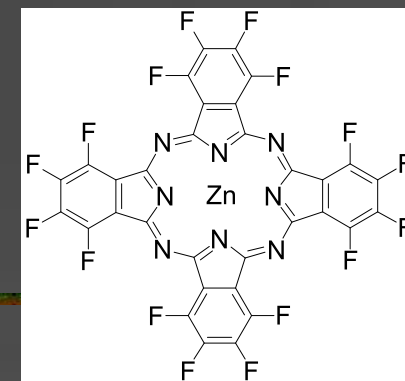
Perfluorinated oligo(*p*-phenylene) (PF8P)



Hexadecafluoro fluorinated zinc phthalocyanine (F_{16}ZnPc)

- 電子伝導性
- 大気中で安定

有機デバイスの電子輸送層の材料として重要



フッ素→水素置換でホール伝導性 光ドーピング

Analysis of Photon-stimulated Ion Desorption by Inner Shell Excitation

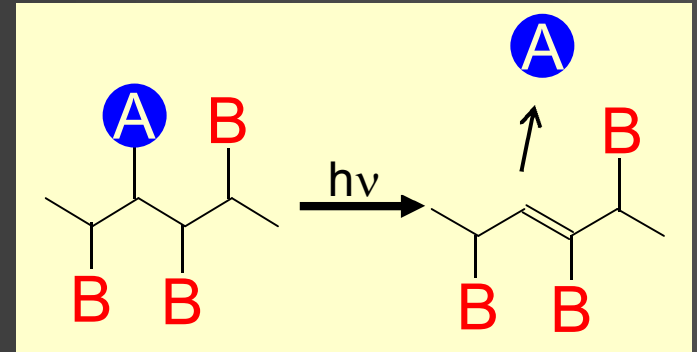
内殻励起による化学結合の選択的切断 (分子メス)

- 局在した励起状態
- 内殻結合エネルギーの差が大きい 元素選択性

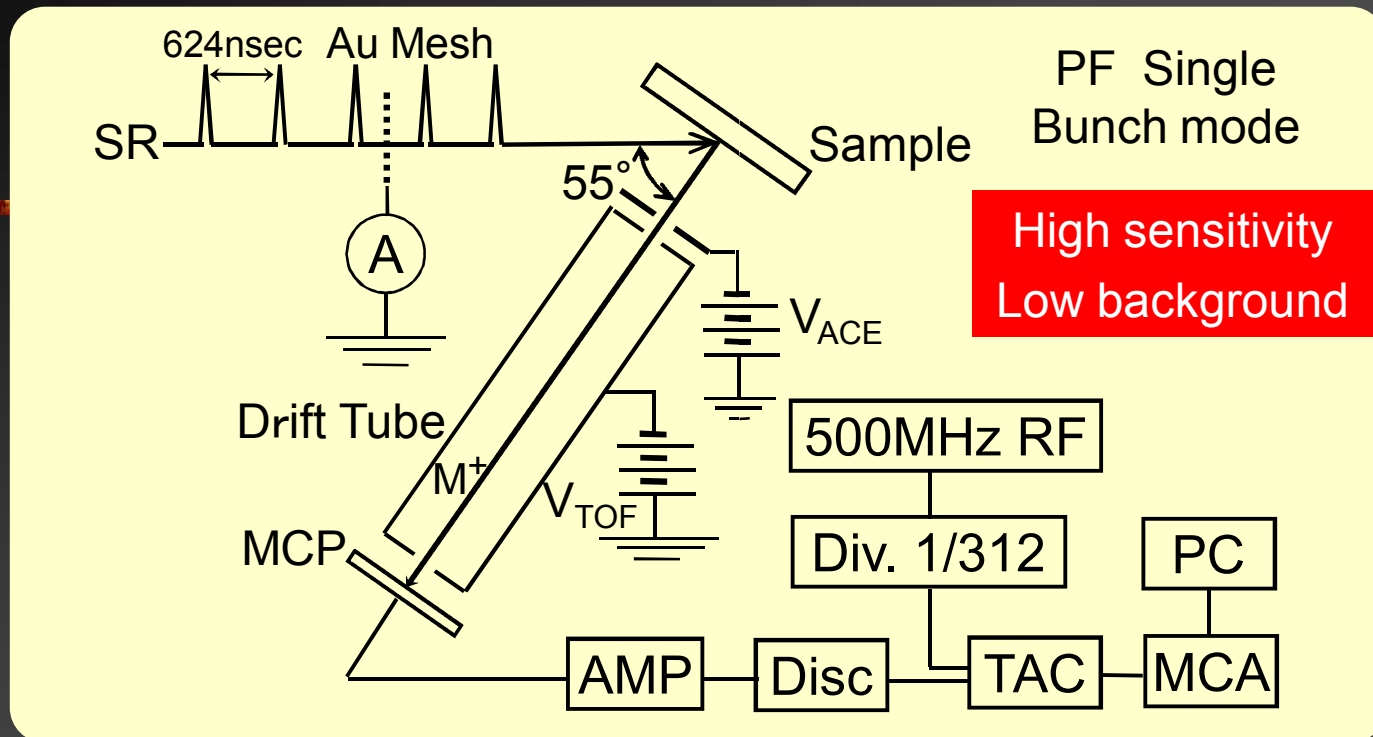
- ? 結合切断のメカニズム
- ? 励起状態の関与

放出イオン種、励起波長依存性↓
励起状態に関する知見

NEXAFSのピークアサイメント



Ion Time-of-flight (TOF) Mass Spectrometry



Near edge X-ray absorption Fine Structure (NEXAFS) spectroscopy

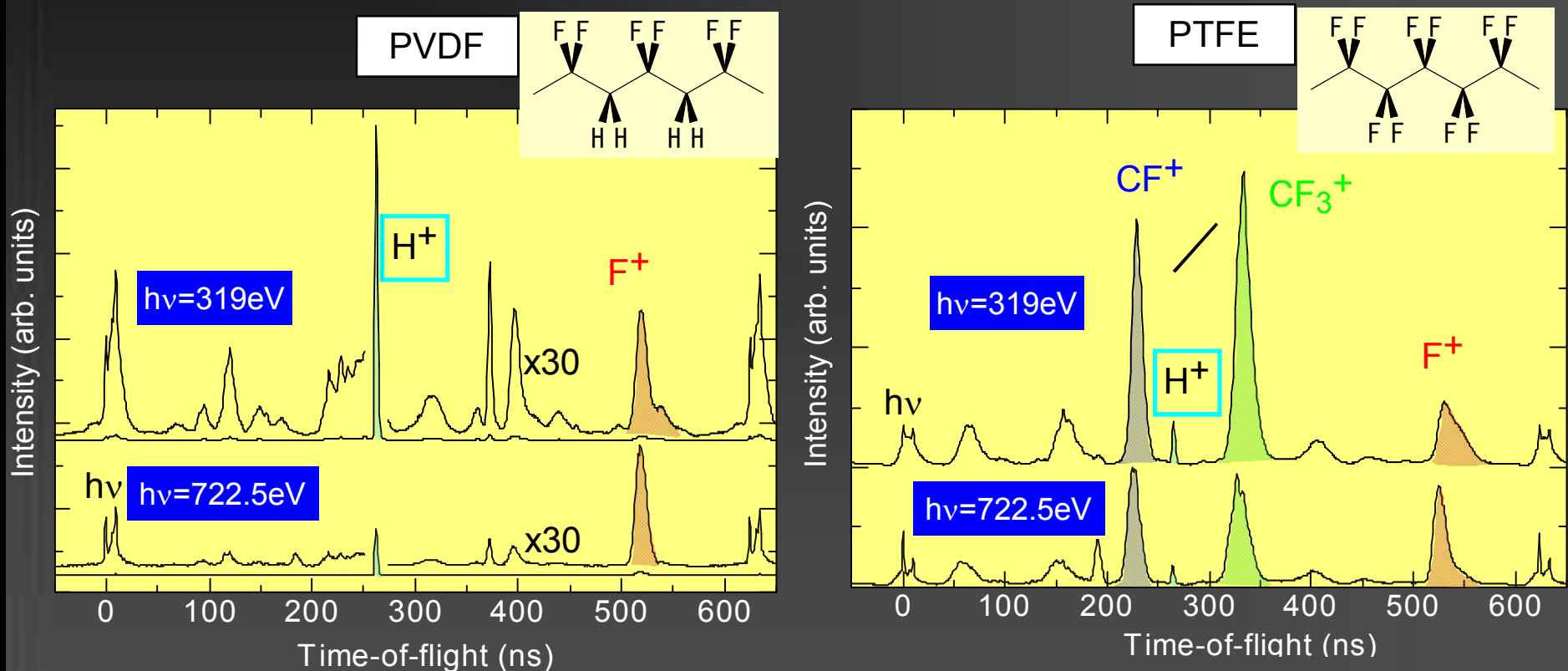
Total electron yield

PF BL13C

Coincidence spectroscopy

Auger electron Photo-ion coincidence (AEPICO) PF BL8A13C

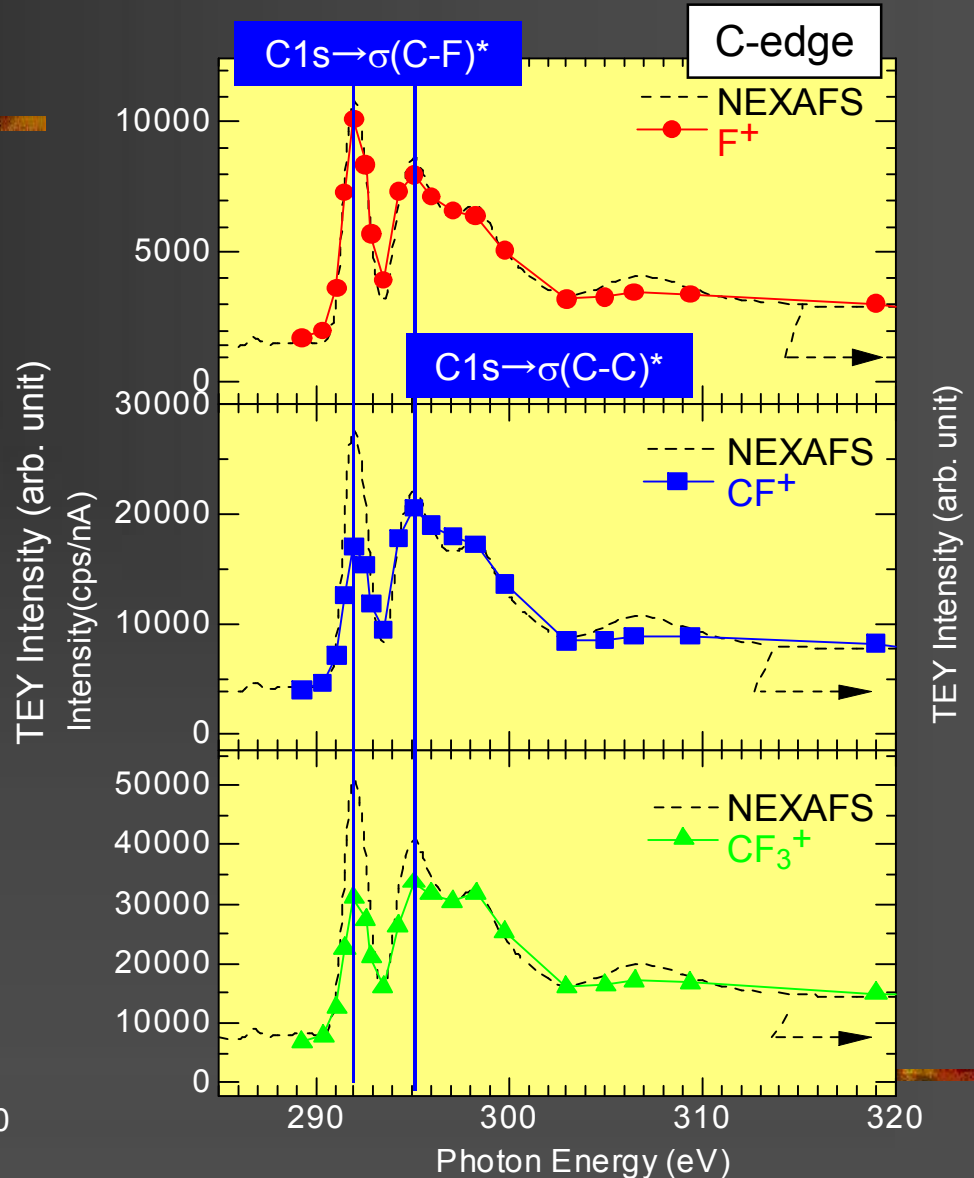
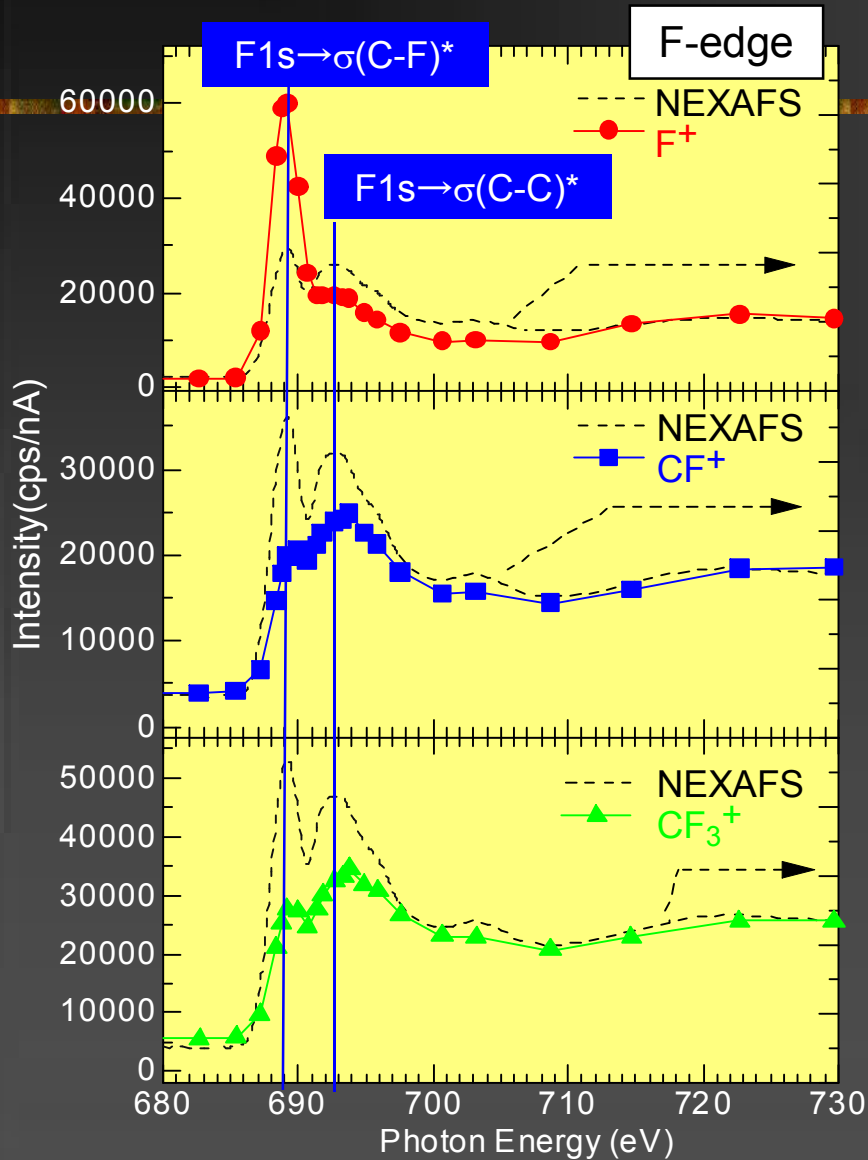
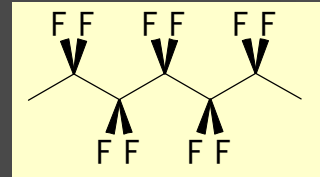
Ion TOF Mass Spectra of PVDF and PTFE above Fluorine and Carbon K-edges



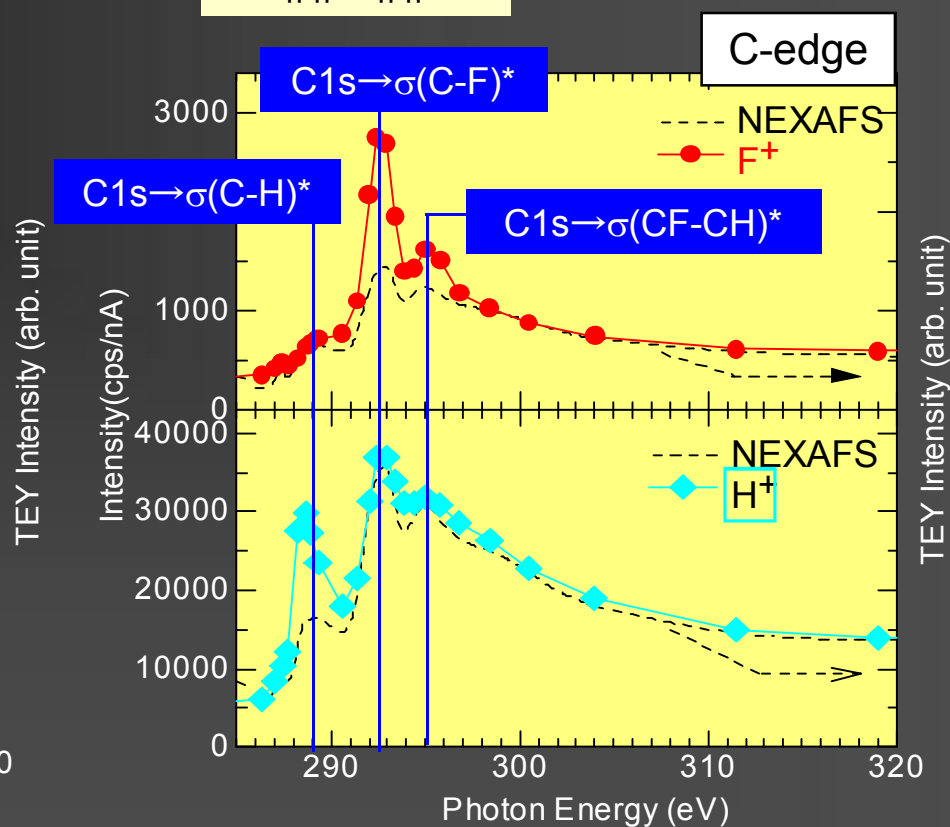
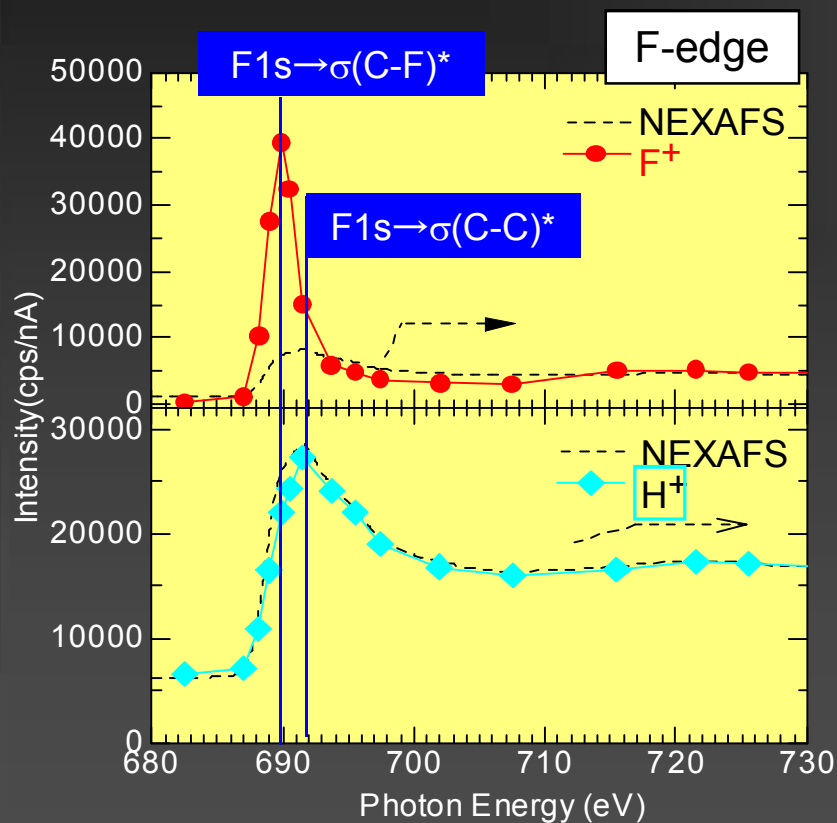
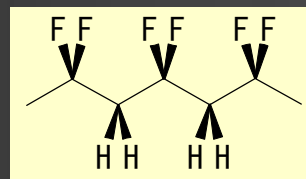
- PTFE 側鎖C-F結合だけでなく，主鎖であるC-C結合の切断も起きている
- PVDF 側鎖C-FおよびC-H結合の切断が主に起こり，主鎖であるC-Cの切断はあまり起きない。

二重結合の導入，クロスリンクの発生 化学反応

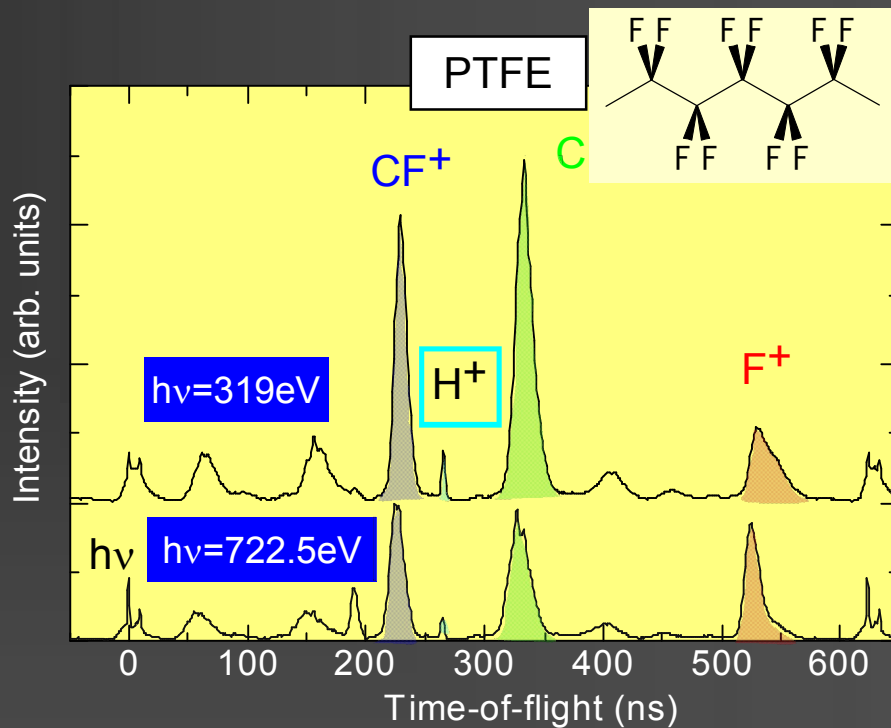
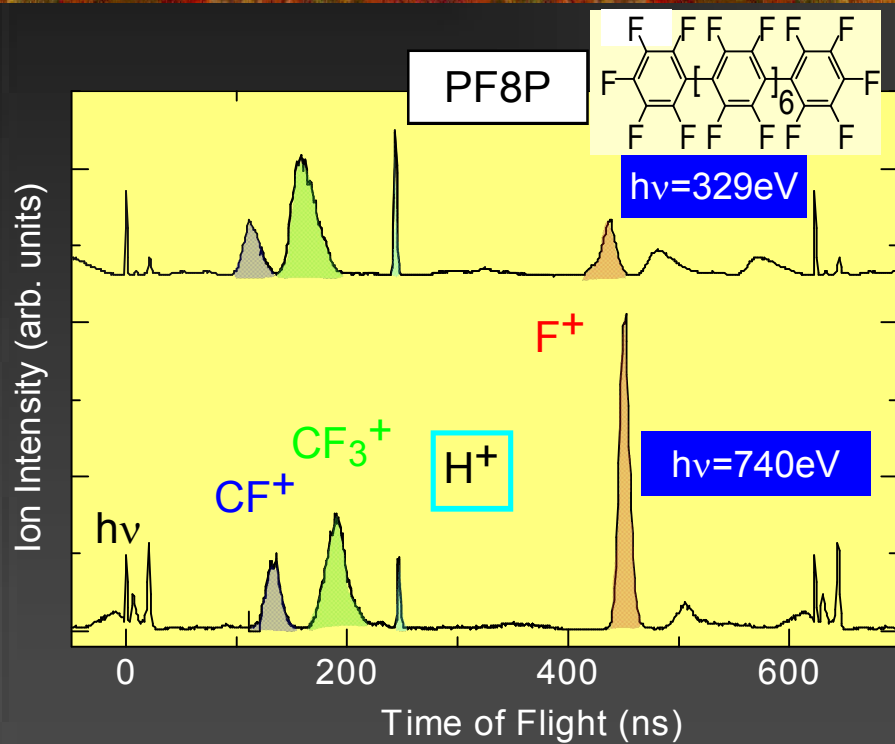
Partial Ion Yield (PIY) Spectra and NEXAFS of PTFE near Fluorine and Carbon K-edges



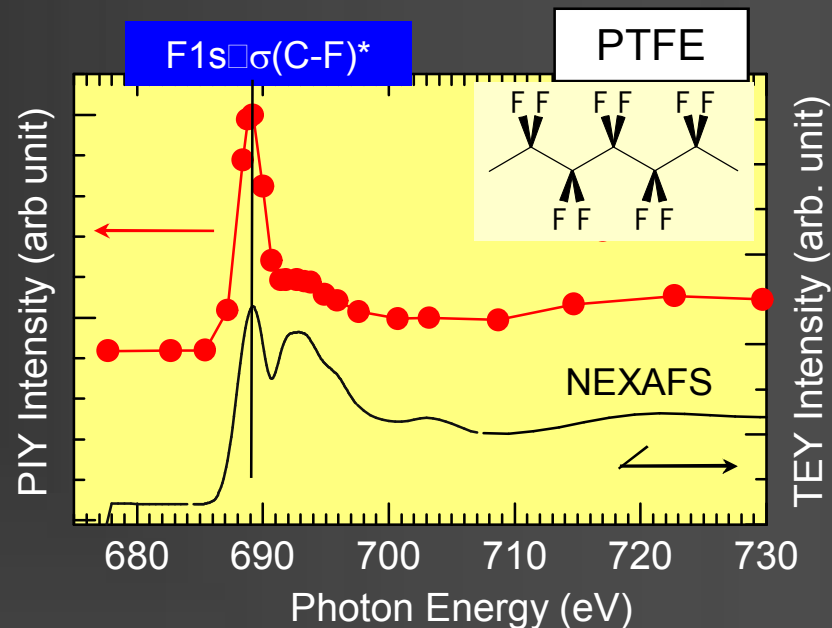
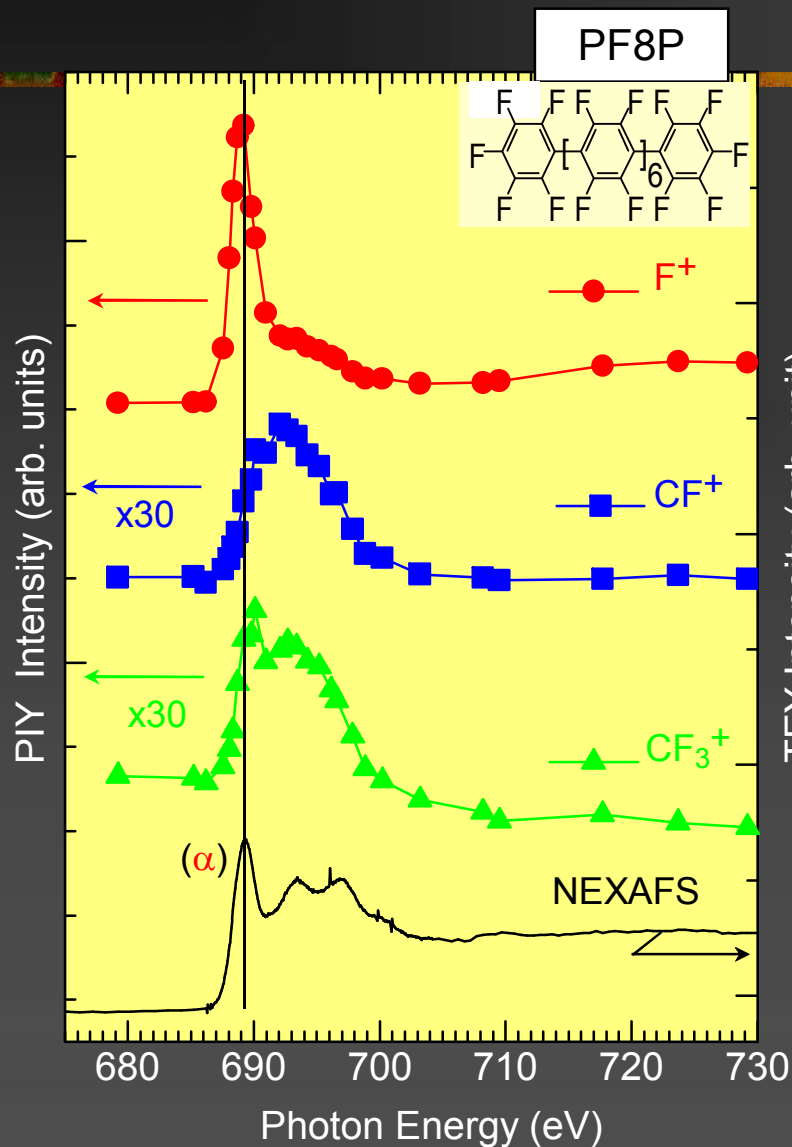
Partial Ion Yield (PIY) Spectra and NEXAFS of PVDF near Fluorine and Carbon K-edges



Ion TOF Mass Spectra of PF8P and PTFE above Fluorine and Carbon K-edges



Partial Ion Yield (PIY) Spectra of PF8P and PTFE near Fluorine K-edges



F^+ intense peak

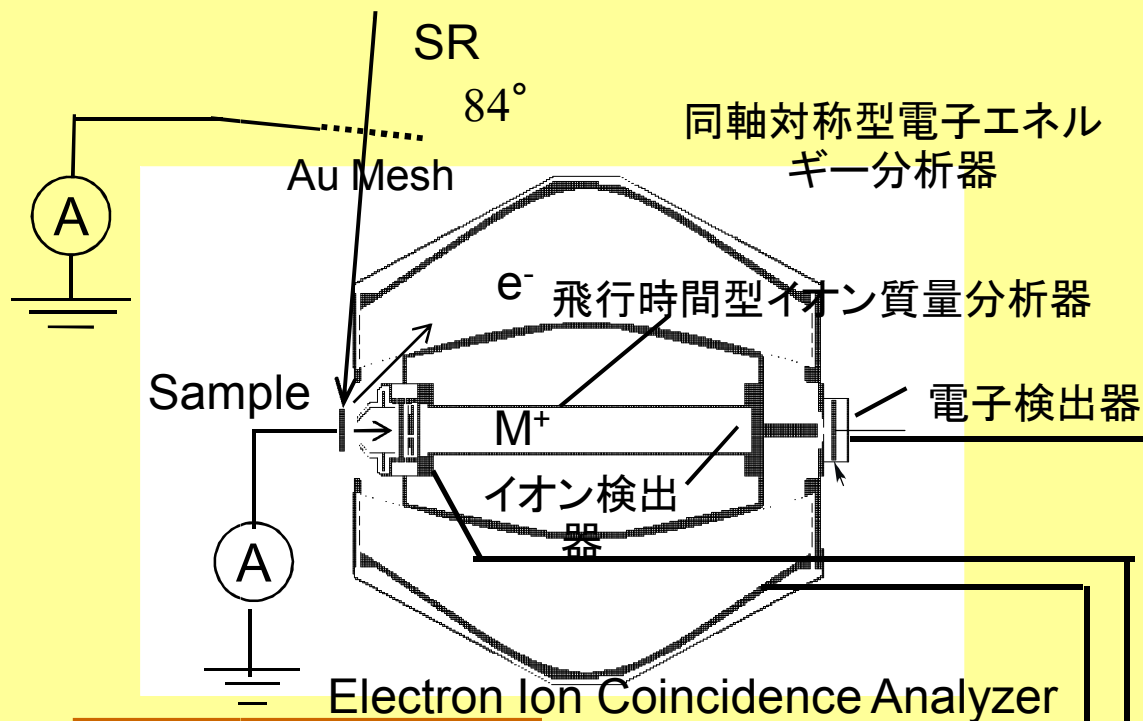
at (α) (PF8P)

at ($\sigma(C-F)^*$) (PTFE)

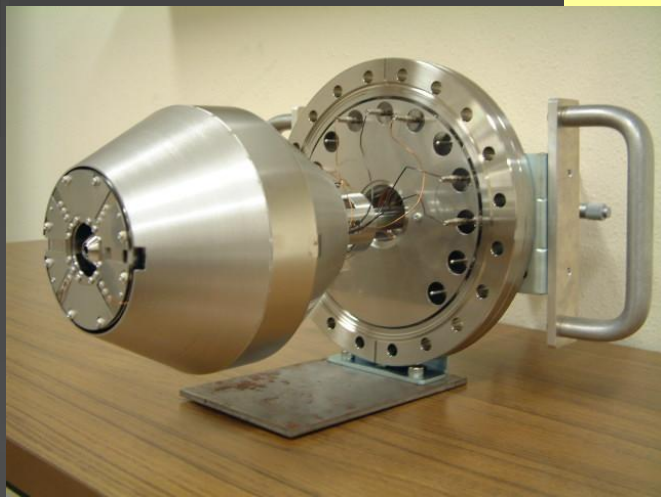
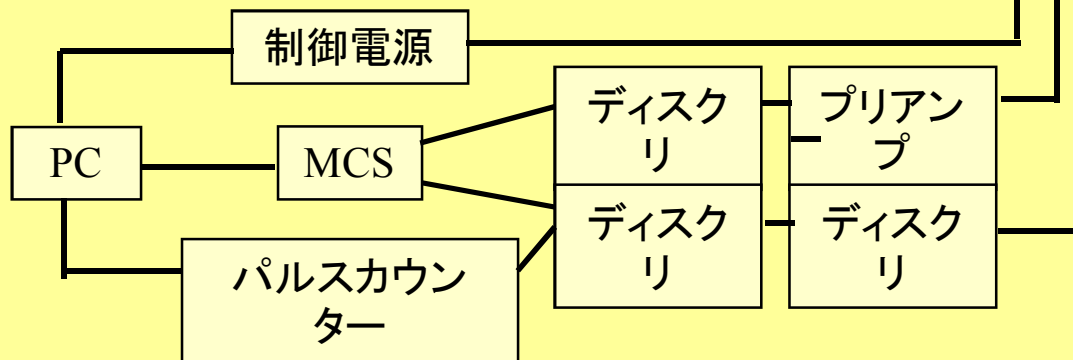
Lowest peak (α) $F1s \rightarrow \sigma(C-F)^*$
not π^*

Measurement System for Coincidence Spectroscopy

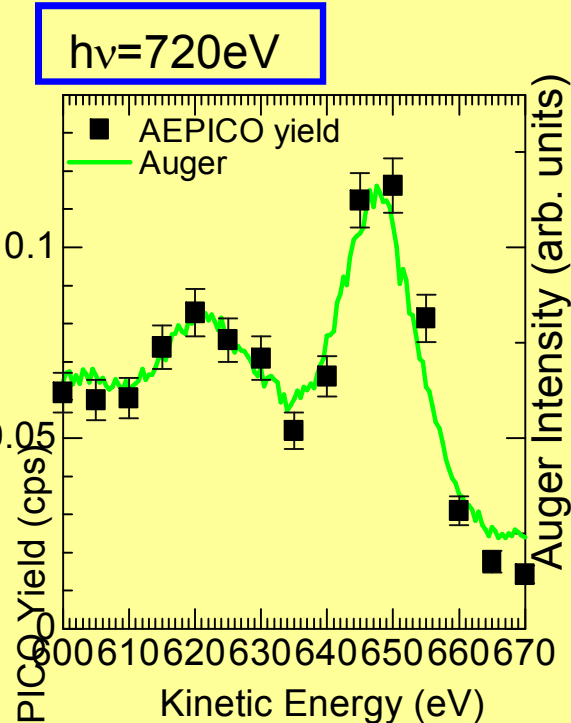
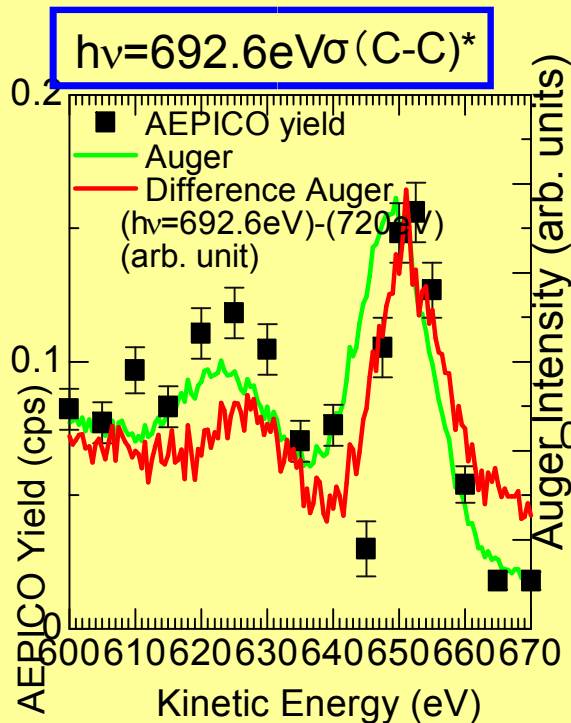
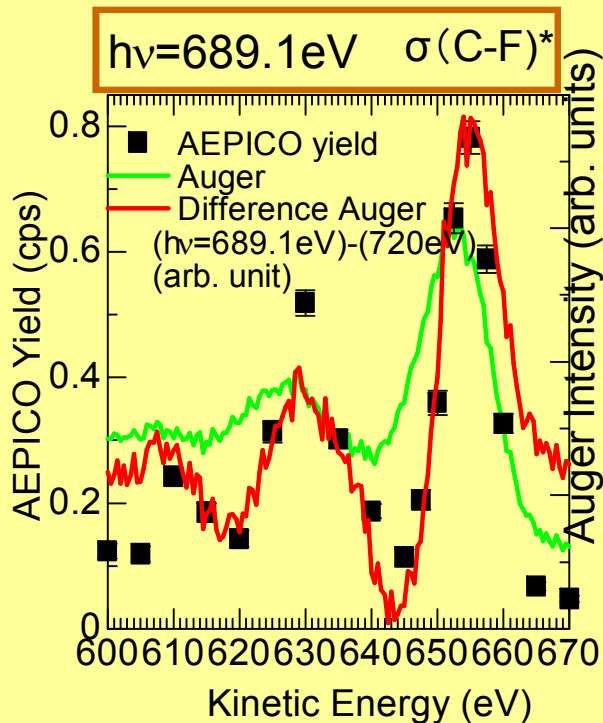
TEY, TIY, Auger,
AEPICO
measurement



Total Electron Yield



AEPICO Yields and Auger Spectra of PTFE



AEPICO \Leftrightarrow Auger 差スペクトル
 ピーク位置 よい一致
 AEPICO \neq Auger
 ピーク位置 約 2eV 異なる

AEPICO \Leftrightarrow Auger 差スペクトル
 スペクトル構造が似ている
 AEPICO \Leftrightarrow Auger
 ピーク位置が近い

AEPICO \Leftrightarrow Auger
 スペクトル構造が似
 ている

F⁺ 高効率放出 ($E_k \sim 650\text{eV}$)
 C-F結合 選択的切断

Spectator-Auger が関与
 励起状態が局在性が高い

F⁺ 高効率がみられない ($E_k \sim 650\text{eV}$)
 C-F結合 選択的切断

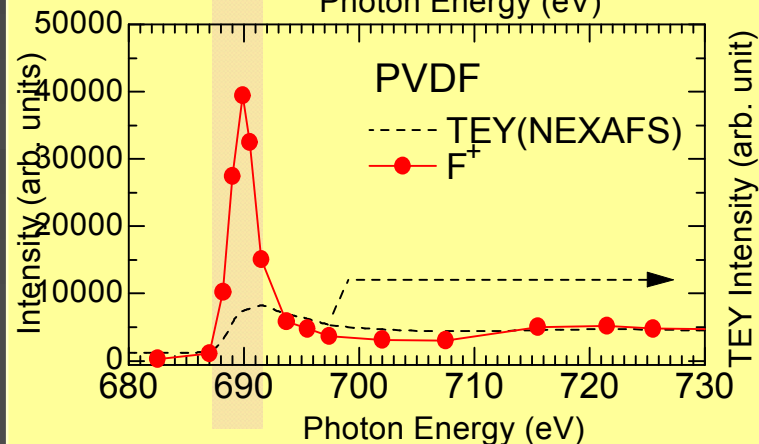
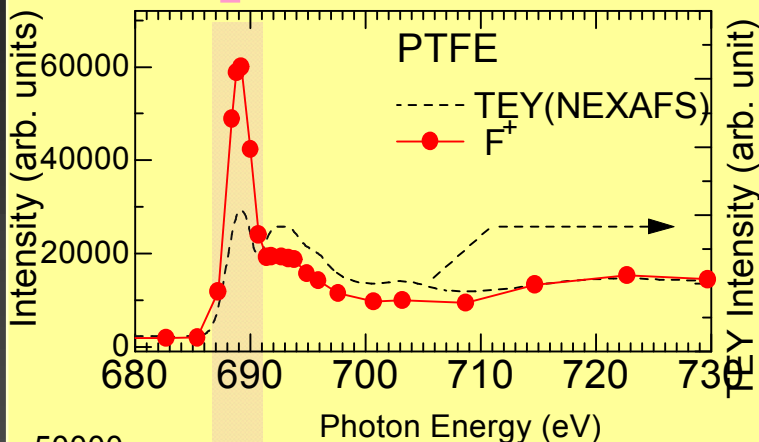
Spectator-Auger が関与
 励起状態が局在性が低い

イオン放出

Normal-Auger

Summary

PTFE, PVDF, PF8P
F1s \rightarrow $\sigma(\text{C-F})^*$ で F⁺ の高率な放出
C-F結合の選択的結合切断



Spectator-Auger-stimulated ion desorption

(1) F1s \rightarrow $\sigma(\text{C-F})^*$ 励起

(2) spectator-Auger 遷移

(3) F⁺ desorption

励起された電子とAuger電子の相互作用(励起状態の局在性)

\rightarrow Spectator shiftに反映

PF8P、F16ZnPc(C-F結合をもつ π 共役系平面有機分子)でも、F1s NEXAFSの第1吸収ピークで F⁺ の高率な放出ピーク

π^* ではなく F1s \rightarrow $\sigma(\text{C-F})^*$ に 帰属

内殻励起による選択的結合切断を利用した励起状態の帰属