

有機薄膜の内殻励起反応で見られる直接過程と間接過程

(広大院・理¹, 広大・放射光センター², 原研・先端基礎研³)○和田真一^{1,2}, 松本吉弘³, 森下健太¹, 谷川泰崇¹, 木崎寛之¹, 田中健一郎^{1,2}

【序】 内殻励起は、内殻電子自身が分子内で非常に局在していることから、価電子励起とは異なる局所的な電子遷移であり、分子内の特定の原子を選択的に励起することが可能である。したがって Auger 崩壊後のイオン性解離反応を経ることで、選択的な化学結合の切断—化学反応制御—が可能になる。これまで我々は、この内殻励起に特有なサイト選択的結合切断が表面分子系のイオン脱離反応で現れやすいことを見出し、特にエステル化合物でその反応機構の解明を行ってきた[1]。

この内殻励起の特徴である選択的イオン性解離は、しかしながら表面反応で付随する間接的な反応と競走し阻害されてしまう。そこで本研究では、エステル基を持つ有機薄膜の内殻励起イオン脱離反応で観測される直接過程と間接過程の定量的評価を行った。またフェムト秒レーザーを併用した中性脱離種測定から、この間接過程の内訳を区別して観測することに成功し、そのメカニズムについて検討した。

【実験】 高エネルギー加速器研究機構 PF の BL-7A および広島大学放射光科学研究センター HiSOR BL13 の放射光光源を用いて実験を行った。全電子収量 (TEY) および全イオン収量 (TIY) から内殻励起スペクトルの帰属を行い、PF のシングルバンチ運転を利用した TOF 測定により各脱離イオンの収量スペクトルを得た。一方 HiSOR における中性脱離種の収量測定は、フェムト秒レーザーイオン化法によって高感度にイオン化・検出することで得ている[2]。

試料としては PMMA ($-\text{[CH}_2(\text{CH}_3)\text{CCOOCH}_3\text{]}_n-$) 薄膜とエステル修飾した自己組織化単分子膜 (SAM) (MHDA: $\text{CH}_3\text{OCO}(\text{CH}_2)_{15}\text{S/Au}$, EHDA: $\text{C}_2\text{H}_5\text{OCO}(\text{CH}_2)_{15}\text{S/Au}$) に加えて、ペプチド修飾 SAM (NMHDA: $\text{CH}_3\text{NHCO}(\text{CH}_2)_{15}\text{S/Au}$) を用いた。

【結果と考察】 図 1 に、サイト選択的なイオン脱離の典型例である PMMA と MHDA SAM での $\sigma^*(\text{O}-\text{CH}_3) \leftarrow \text{C}1s(\text{OCH}_3)$ 共鳴励起における CH_3^+ イオンの収量スペクトルを示す。ともにこの $\sigma^*(\text{O}-\text{CH}_3)$ 遷移 (288.9 eV) で脱離の増大を示しているが、同じエステル化合物であっても試料形態によってその選択性の良し悪しが異なっている。これは、分子内および分子間環境が初期励起の情報を保持し続けるのに重要な要因となっているためである。なかでも内殻励起反応に付随する間接的な脱離反応は選択性を阻害する大きな要因であり、同じエステル基をもつ PMMA 高分子薄膜に比べて、SAM のイオン脱離は選択性が非常に高く、間接過程の寄与が極めて小さいことが分かる。この間接過程として、Auger 崩壊後の内部エネルギーの統計的な非局在化による脱離反応と、表面反応固有の二次電子による脱離 (X 線誘起電子刺激脱離、XESD) [3] が挙げられる。こういった緩和過程や XESD 過程は、内殻共鳴励起による原子や結合の選択性といった初期メモリーを消失させるとともに、ランダムな解離過程を引き起こすことになり、結果としてイオンスペクトルは吸収スペクトルを単に模倣したものになる。このことから、TEY (吸収強度) で近似できる間接過程と、特定の共鳴励起でのみピークをもつ直接過程によるサイト選択的的成分を、スペクトルから見積もった結果が図 1 の塗りつぶした成分に対応している。

炭素内殻励起による選択的な $\text{O}-\text{CH}_3$ 結合切断の寄与は PMMA の場合 65% であるのに対し、MHDA SAM では 90% 以上である。本研究で用いた PMMA 薄膜 (200-500 Å) ではエステル官能基が多層に存在しているのに対して、反応部位が 2 次元に揃った SAM では最表面にしか存在していない。したがって

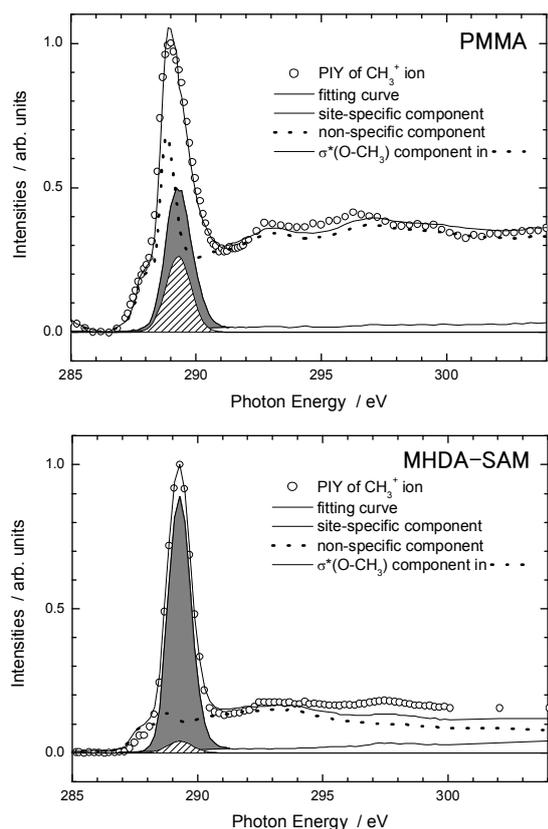


図 1. PMMA と MHDA SAM の炭素内殻励起によって脱離した CH_3^+ の収量スペクトル。図中の灰色領域が選択的に脱離した直接脱離成分、斜線部分が間接的な過程によって脱離した成分を示す。

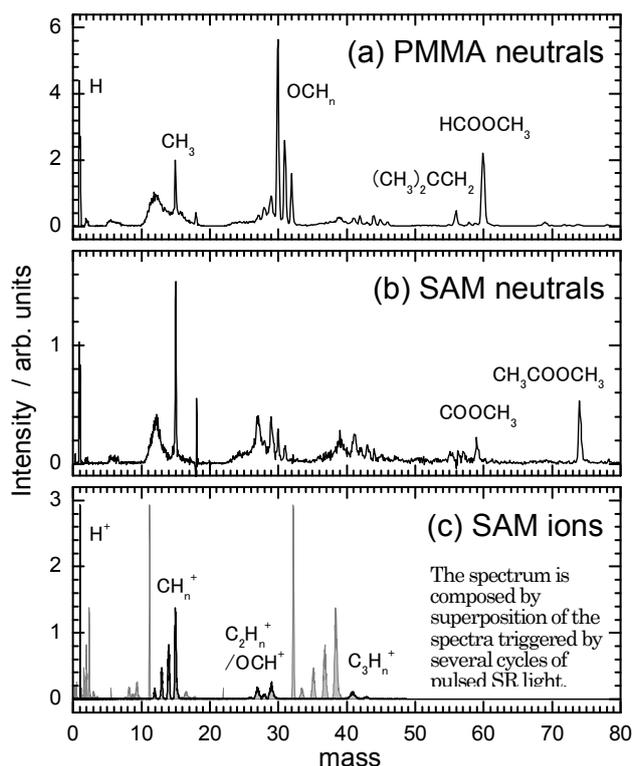


図 2. (a)PMMA と (b)MHDA SAM で得られた脱離中性種の TOF スペクトルと、(c)MHDA SAM での脱離イオンの TOF スペクトル。

SAM で見られる間接過程成分の減少は XESD 過程が極端に抑制されたためであると考えられる。

図 2 に炭素内殻領域の放射光 (~ 290 eV) を照射した時に得られた、脱離中性種の TOF スペクトルを脱離イオンと共に示す。イオン脱離に比べて中性脱離反応では、多くの種類の中性種が脱離していることが分かる。イオン化による脱離種の断片化は、例えば CH_2 がほとんど検出されていないことからあまり問題になっておらず、フェムト秒レーザーイオン化法が中性種検出に有効な手法であることが分かる。これら脱離種の収量を照射軟X線エネルギーに対してプロットした収量スペクトルは、吸収スペクトルと同様の形状を示し、脱離イオンのような特定の励起状態で収量の増大を示さない。このことから中性脱離反応は直接的な光刺激脱離ではなく、間接的な過程を経ていることが分かる。また PMMA と SAM の TOF スペクトルを比較すると、脱離種のパターンに違いがあり、反応部位(エステル基)の環境が異なることでその間接過程の現れ方が異なっていることが分かる。PMMA では OCH_n の収量が高く、 CH_3OH や HCOOCH_3 といった水素引き抜きを伴ったカルボニル基の両端での結合切断、Norrish II 型の反応が多く起こっていることが分かる。一方 SAM では解離エネルギーが一番低い CH_3 の収量が一番高く、 COOCH_3 のように水素引き抜きを起こさない脱離種が観測されている。これは、イオン脱離で推測したように、中性脱離反応でも SAM では XESD 過程が極度に抑制されていることを示す結果である。

参考文献

- [1] S. Wada et al., J. Phys.: Condens. Matter 18, S1629 (2006).
- [2] S. Wada et al., J. Electron Spectrosc. Relat. Phenom. 137–140, 211 (2004).
- [3] 例えば D. Coulman et al., J. Chem. Phys. 93, 58 (1990).