

2P131

エステル基とペプチド基で修飾した自己組織化単分子膜の 内殻励起中性脱離反応の研究

(広島大院・理¹, 広島大・放射光²)

○谷川 泰崇¹, 松本 吉弘¹, 森下 健太¹, 和田 真一^{1,2}, 田中 健一郎^{1,2}

【序】

内殻電子は分子内の特定原子に局在し、その束縛エネルギーは周辺の化学環境に依存した形で固有の値をもつため、エネルギーを選ぶことで特定の原子を励起することができる。炭素や窒素などの軽元素では、内殻電子励起後の反応過程として Auger 崩壊過程が支配的に起こり、価電子軌道に 2 つの正孔をもつ Auger 終状態が形成される。この 2 正孔が特定の化学結合に局在した場合には、2 正孔間のクーロン反発による分子サイトを選択した脱離反応が起こる。これまでの研究では、イオン性脱離に関してはこの反応が観察された [1]。一方で中性脱離反応については、PMMA 薄膜を用いた研究から、内殻励起による直接的な反応よりも、Auger 終状態のエネルギー再分配や Auger 電子や二次電子による電子刺激脱離(XESD)過程などの間接的な過程によって引き起こされることが示された[2]。本研究では、各種の自己組織化単分子膜(SAM)で内殻励起中性脱離反応の研究を行った。SAM はメチレン鎖間のファンデルワールス相互作用により分子最表面に末端官能基を 2 次元的に配列させた高配向分子である。このため、ランダムな配向性の PMMA 薄膜で支配的だと考えられるバルク成分による XESD により生成される中性種の収量が大いに抑えられると期待できる。

【実験】

実験は広島大学放射光科学研究センター (HiSOR) 内の軟 X 線ビームライン BL-13 に設置された真空チャンバーで行った。実験を通して真空度は 1.0×10^{-9} Torr 以下で、すべて室温で行った。吸収スペクトルは電子放出を補うために試料に流れ込む漏れ電流法により測定した。脱離した中性種はフェムト秒レーザーイオン化法を用いてイオン化した後、飛行型質量分析装置(TOF-MS)を用いて質量分析して検出した。中性種と同時に脱離するイオン種はレーザーパルストリガーにすることでバックグラウンドとして処理される。試料は PMMA 薄膜と同じメチルエステル官能基を持つ MHDA SAM($\text{CH}_3\text{OCO}(\text{CH}_2)_{15}\text{S/Au}$)、エチルエステルで修飾した EHDA SAM($\text{C}_2\text{H}_5\text{OCO}(\text{CH}_2)_{15}\text{S/Au}$)、ペプチド基で修飾した NMHDA SAM($\text{CH}_3\text{NHCO}(\text{CH}_2)_{15}\text{S/Au}$)を用いた。

【結果と考察】

図 1 には炭素内殻励起領域における MHDA SAM 末端基からの代表的な脱離中性種である CH_3 、 CH_3OCO 、 $\text{CH}_3\text{OCOCH}_3$ の中性種収量スペクトルを吸収スペクトルと共に示した。MHDA SAM におけるイオン脱離種の収量測定では $\sigma^*(\text{O}-\text{CH}_3) \leftarrow \text{C}1s$ 遷移において CH_3^+ イオン収量の増大が観察されたが[3]、図 1 で示した中性種収量スペクトルはどれも吸収スペクトルに沿った形状をしており、図 1 には示していない他の中性脱離種においても同様の結果が得られた。このことは SAM からの中性種が主に内殻励起後の間接的な過程において生成されたことを示している。このような間接過程には、先に挙げた XESD 過程や Auger 終状態のエネルギー再分配が考えられる。図 2 に、炭素内殻励起領域での PMMA 薄膜と SAM からの脱離した中性種の質量ス

ペクトルを示す。このように PMMA 薄膜と SAM では脱離種にかなりの違いがあることがわかる。PMMA 薄膜では CH_nO の収量をもっとも高く、 CH_3OH 、 CH_3OCOH といった水素の引き抜きを伴った励起カルボニル基の両端の結合切断、Norrish II 型の反応が多く起こっている。一方、SAM では、 C_2H_m ($m=2\sim6$)、 C_3H_k ($k=3\sim8$) などメチレン鎖由来の中性種がどの試料からも同様に観測された。また、MHDA SAM、EHDA SAM ではもっとも弱い結合エネルギーの結合切断による CH_3 や C_2H_5 の脱離が支配的であり、MHDA SAM では PMMA とは異なり CH_3O 、 CH_3OCO のように水素引き抜きを起こさない脱離種が観察されている。NMHDA SAM に関しては CH_3 の脱離収量は低いが、これは $\text{N}\cdot\text{CH}_3$ の結合切断よりも低いエネルギーで起こる $\text{C}=\text{O}$ の脱離が支配的に起こるためである。また、 $\text{C}=\text{O}$ の脱離に起因

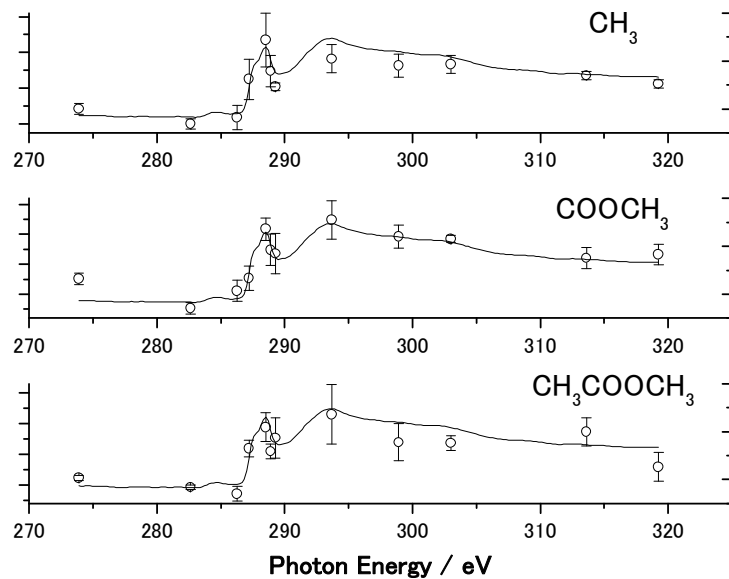


図1 炭素内殻励起領域におけるMHDA SAMの中性収量スペクトル(O)と吸収スペクトル(実線)

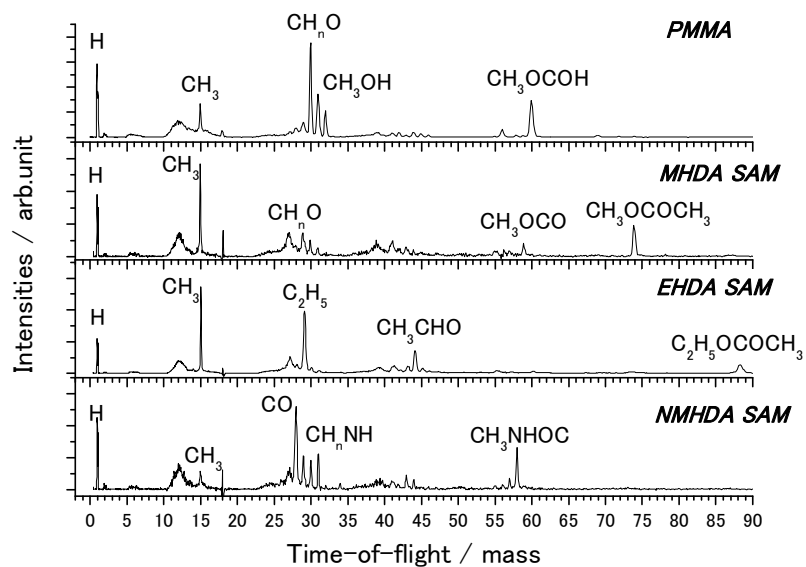


図2 炭素内殻励起領域でのPMMAとSAMからの脱離中性種の質量スペクトル

して生成したと考えられる CH_2NCH_3 や CH_2NHCH_3 の脱離も観察された。これらの結果は、SAM の内殻励起中性脱離が主に Auger 終状態のエネルギー再分配によって起こることを示している。また、SAM の高い配向性により PMMA 薄膜で支配的だった XESD の寄与が抑えられたことがわかる。

[1]S. Wada et al., J. Phys.: Condens. Matter 18 (2006) S1629-S1653.

[2]S. Wada et al., J. Electron Spectrosc. Phenom. 137-140 (2004) 211.

[3]S. Wada et al., Surf. Sci. 528 (2003) 242.

