

【序】近年の放射光光源並びに分光技術の進歩により軟X線領域の分光学が大きく進展し、内殻励起による新しい軟X線光化学の領域が拓けている。軟X線領域では元素選択的な内殻電子励起が可能となり、化学反応の立場からの研究においても、従来の価電子励起による光化学とは異なった特異な新しい軟X線光化学への発展が期待されている。また、表面分子系の内殻励起反応では隣接分子や表面基板との相互作用による再中性化や失活過程の影響を受けて、気相分子系での反応とは異なった特異な反応が期待できる。本講演では、内殻励起反応の特徴とその研究の背景を紹介し、その特徴を活用したサイト選択的な化学結合切断（分子メス）に関する研究を紹介する。

【内殻電子励起の特徴】内殻励起の最大の特徴は、内殻電子軌道の局在性と元素固有の結合エネルギーを利用して、分子内の特定の原子を選択的に励起できることである。炭素、窒素、酸素原子など軽元素の場合には、内殻電子励起で生成した内殻正孔は、オージェ過程を経て短時間（ \sim fs）に崩壊し、価電子軌道に2個の正孔を生じる。これらの正孔が結合性分子軌道に生じ、しかも特定の化学結合に局在した場合には、大きなクーロン反発力が働き短時間（ $<$ ps）にその結合切断が起こる。このような速い結合切断は内殻励起状態の性質とオージェ崩壊により生成した終状態の性質を反映しており、特徴的な内殻励起固有の反応である。さらに、この反応は励起した原子の近傍でのみ起こることが期待できる。そのため、この反応は、（分子内）サイトを選択した化学反応と呼ばれ、様々な分子系での探索とその反応機構の詳細を解明する研究が進められている。

【気相反応と表面反応】気相分子では内殻励起反応が詳しく調べられているが、表面分子系では、基板や周辺分子との相互作用による失活や再中性化過程が起こり、イオン解離反応は大きな修正を受けるため反応機構の解明を難しくしている。図1に気相 H_2O 分子(左)と $\text{Si}(100)$ 清浄表面上に解離吸着した H_2O 分子(右)の内殻励起イオン収量スペクトルを示す¹⁾。気相分子では、 H^+ (図には示していないが概ね O^+ と同形)、 O^+ 、 O^{2+} 、 O^{3+} が内殻閾

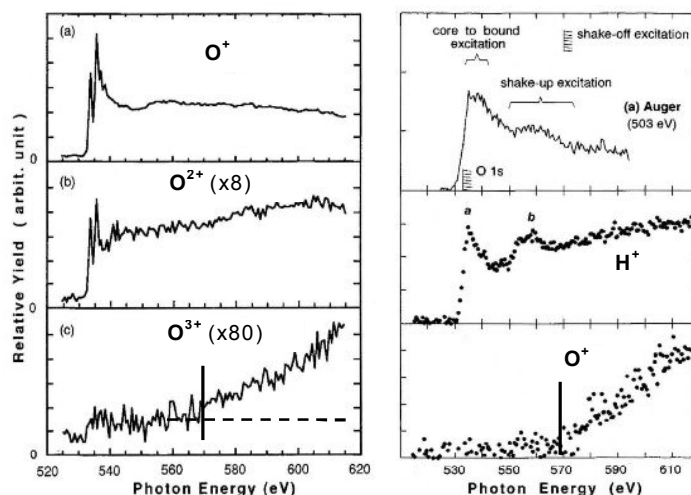


図1. 気相 H_2O と $\text{H}_2\text{O}/\text{Si}(100)$ のイオン収量スペクトル

値近辺（ $\sim 530\text{eV}$ ）から観測され、 $>570\text{eV}$ では shake-off イオン化と 2 重オージェ過程により生成した 4 価のイオン対 ($\text{O}^{3+} + \text{H}^+$) からの O^{3+} の増大が見られる。一方、表面分子では H^+ と O^+ だけが観測される。 O^+ の出現は、内殻閾値より $\sim 40\text{eV}$ 高いところから始まり、気相の O^{3+} の増大と酷似している。この現象を説明するために、光イオン・光イオン・コインシデンス (PIPICO) 法を適用し、初期生成した 4 価のイオン対 ($\text{O}^{3+} + \text{H}^+$) が Si 表面による失活・再中性化過程を経て +2 の電荷を失ったイオン対 ($\text{O}^+ + \text{H}^+$) として脱離することにより、 O^+ が $>570\text{eV}$ で観測されると結論した¹⁾。

【**サイト選択的結合切断**】1983年に米国の Eberhardt (現ドイツ) らが気相アセトン分子において内殻励起によるサイト選択的なイオン解離反応²⁾を報告して以来、同様の研究が様々な気相分子で行われたが、アセトンのように顕著な選択性を示す例は観測されていない。さらに、その後の追試実験の結果からアセトンの実験は不純物によるものとして疑問視されている。

我々は1994年にPMMA高分子膜が表面分子系として初めて、サイト選択的イオン脱離反応を示すことを見出した³⁾。図2(左)に示すPMMAの脱離イオン収量スペクトルでは、吸収スペクトル(TEY)と明らかに異なり、 CH_3^+ イオンはBの励起位置で、 OCH^+ イオンはCの位置で顕著な増大を示している。そこで、この表面分子系での結果を説明するために、次のような仮説を提案した⁴⁾。

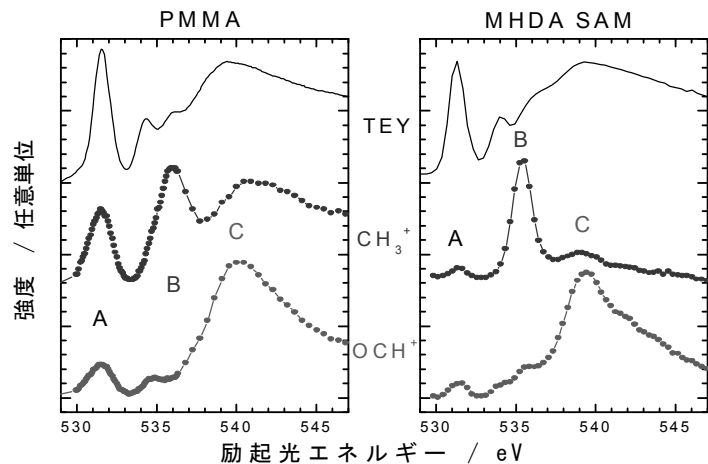


図2. MHDA-SAMとPMMAにおけるサイト選択的イオン脱離収量の比較.

仮説 1: サイト選択的反応は、特定のオーজে終状態を経て非統計的に進む速い反応である。

仮説 2: 余剰エネルギーの逃げのない気相分子ではエネルギーの再分配による統計的な反応が大勢を占めるために、非統計的なサイト選択的反応が隠される。

仮説 3: 隣接分子や基板との相互作用をもつ表面分子系では、余剰エネルギーが隣接分子系へ流出し、その結果、統計的な反応が抑制され、サイト選択性を示す反応のみが観測できる。

この仮説(余剰エネルギーの効果的な流出)に基づいて、多様な表面分子系においてサイト選択性をより鮮明に示す分子系を探索した結果、PMMAと同じ COOCH_3 基を反応部位として最表面上に配列する自己組織化単分子膜(MHDA SAM)を採用するに至った。その結果、MHDA SAM膜では、図2(右)に示すように選択性が格段に向上した⁵⁾(独自の定量的評価から90-95%と決定)。また、SAM膜の特徴を活用して、さらに興味深い結果として次の3点がこれまでの研究から確認できている。

- (i) 入射角度依存性: 直線偏光した放射光の照射角度を選ぶ(試料基板の回転操作だけ)と、共鳴励起の遷移強度が変化し、結合切断効率を自在に制御できる⁶⁾。
- (ii) 励起原子位置依存性: 脱離イオン側に含まれる原子の励起では脱離イオンの断片化が激しく進行し、脱離イオンに含まれず基板側に留まる原子の励起では脱離イオンの断片化が抑制される。前者を“Hard-Cut”、後者を“Soft-Cut”と命名した⁷⁾。
- (iii) メチレン鎖長依存性: メチレン鎖長 $(-(\text{CH}_2)_n-)$ が $n=15$ のMHDA SAMでは、余剰エネルギーの効果的な流出により、サイト選択的イオン脱離反応が顕著に観測されるが、 $n=1, 2$ と短くなると、金属基板との強い相互作用による失活・再中性化の影響を強く受けて、選択性は保持されるものの、反応が極端に減少する⁸⁾。

参考文献

- (1) Sekiguchi et al. *J. Chem. Phys.* **102**, 1422 (1995). (2) Eberhardt et al. *Phys. Rev. Lett.* **50**, 1038 (1983). (3) Tinone et al. *J. Chem. Phys.* **100**, 5988 (1994). (4) Tanaka et al. *J. Electron Spectrosc. Relat. Phenom.* **119**, 255 (2001). (5) Wada et al. *J. Phys. Condens. Matter* **18**, S1629 (2006). (6) Wada et al. *Surf. Sci.* **593**, 283 (2005). (7) Tanaka et al. *Radiat. Phys. Chem.* **75**, 2076 (2006). (8) Kizaki et al. *Surf. Sci.* **601**, 3956 (2007).