

芳香族自己組織化単分子膜で見られる内殻励起反応の特異性

(広大院・理¹, 広大・放射光センター², JASRI/XFEL³)○和田真一^{1,2}, 油布圭¹, 平野敦士¹, 石田敬樹¹, 田中健一郎^{1,3}

【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終端修飾した脂肪鎖自己組織化単分子膜(SAM)でその反応機構の解明を行ってきた^[1]。

この脂肪鎖(-CH₂-_n)SAM は絶縁性であるのに対し、芳香環を骨格にもつ SAM はその分子軌道が非局在化したπ共役系である。そのため芳香族 SAM は、導電性有機分子デバイスとしての期待やナノファブリケーションの観点から近年大変興味を持たれている分子系でもある。そこで本研究では、軟X線照射によってもたらされる選択的反応が芳香族 SAM ではどのような形で反映されるのか、イオン脱離反応計測から探った。

【実験】実験は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 (PIY) スペクトルを得た。TOF は SR 光パルス周期の 624 ns 内に全てのイオンが記録されている。

試料としてベンゼン (Ph)、トルエン (MePh)、アニソール (MeOPh)、*p*-フルオロベンゼン (*p*FPh) のチオール誘導体を用い、その 0.1mM エタノール溶液中に Au 基板を 2 晩浸すことで Au(111) 表面上に形成した各 SAM を得た。なお *p*FPh では、Z+1 近似下では C-F 結合は強い反結合性になることから F 1s 励起によるイオン脱離の特異性も予想される。

【結果と考察】本研究で使用した SAM 試料ではベンゼン環を持っているためにその吸収 (TEY) スペクトルはいずれもベンゼン環の特徴で帰属できる似たようなスペクトル形状を示す (図 2(a) や図 3 の最上部のスペクトル参照)。一方イオン脱離反応では、どの試料の場合も最も強く脱離するのは H⁺ イオンで共通するが、末端修飾基に由来する CH_n⁺ イオンや F⁺ イオンでは様相が異なってくる。本要旨では以下 2 点の特徴について記す。

図 2(b) に示すようにエステル修飾した脂肪鎖 SAM (MHDA-d₃: Au-S(CH₂)₁₅COOCD₃) では、特定の共鳴励起によって選択的な化学結合切断が引き起こされることが脱離イオンの励起状態依存性から分かる。すなわち、σ*(COO-CD₃) ← O1s(OCD₃) 共鳴励起で対応する COO-CD₃ 結合が選択的に切断されることが CD_n⁺ イオン収量の増大で観測されている。同様の選択的脱離が MeOPh の CH_n⁺ イオン脱離でも σ*(O-CH₃) 共鳴励起で観測されるが (図 2(a))、イオン種による選択性の違い (スペクトル形状) は異なっている。比較のため図 2(c),(d) に CH_n⁺ (以下 CD_n⁺ も含めて表記する) の PIY スペク

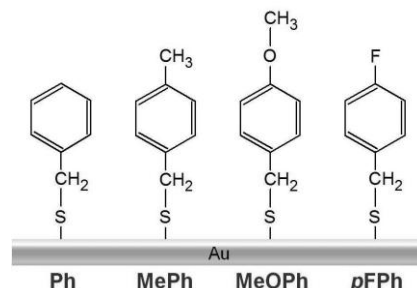


図 1. 本研究で用いた各種芳香族 SAM。

トルを規格化して表示する。脂肪鎖 SAM MHDA (図 2(d)) では脱離イオンの水素数である n が小さくなるほど選択性が極めて高くなっている。このような現象は選択的な脱離を引き起こす直接過程と非選択的な間接過程との競争で説明できる^[1]。選択的な直接過程から生じるイオンと間接的な経路 (特に Au 基板に失活しきれなかった内部エネルギーの再分配による解離) から生成する同種イオンとの成分比を反映しており、H 原子が脱離の際に剥離するほどの高内部エネルギーを保持して解離が起こるプロセスは、 n が小さくなるほど直接過程で顕著になっている。一方 MeOPh (図 2(c)) では n に依存することなくどの CH_n^+ イオンでも選択性は非常に高い (すなわち $\sigma^*(\text{O}-\text{CH}_3)$ 励起でのみ脱離)。芳香環骨格の π 共役によって Au 基板への電荷やエネルギーの失活が脂肪鎖の場合よりも容易になり、そのため間接過程の寄与がより一層低下したためと考えられる。

図 3 に pFPh の C1s 励起における TEY、TIY と各 PIY スペクトルを示す。H⁺ やベンゼン環開裂を示す C_nH_m^+ イオンの脱離が π_2^* 共鳴励起で増大している。これはベンゼン化合物特有の脱離反応である。一方 F⁺ イオンは上記イオンとは異なる複雑な励起状態依存性を示す。低エネルギー側 2 つのピークは LUMO へのケミカルシフト成分である $\pi_1^*:\text{C}-\text{H}$ と $\pi_1^*:\text{C}-\text{F}$ 励起に対応しており、3 つ目以降のピークはいずれも $\sigma^*(\text{C}-\text{F})$ 励起に依っている。すなわち H⁺ や C_nH_m^+ で観測された π_2^* への共鳴励起では F⁺ の解離は促進されないことを示している。この要因について詳細はまだ検討中であるが、F⁺ 脱離はこのように励起状態の性質に強く依存しており、このことからフッ素ラベル化は π 共役系化合物の性質を調べる良いモニターになり得ると考えられる。

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

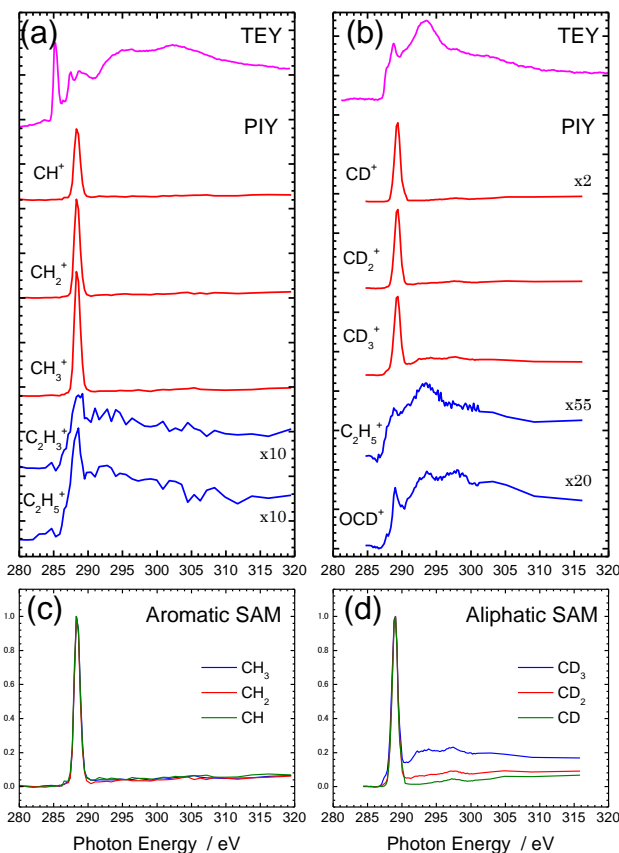


図 2. (a) 芳香族 MeOPh SAM および (b) 脂肪鎖 MHDA-d₃ SAM の C1s NEXAFS スペクトル。(c), (d) 両試料で選択的脱離を示す CH_n^+ (CD_n^+) の規格化スペクトル。

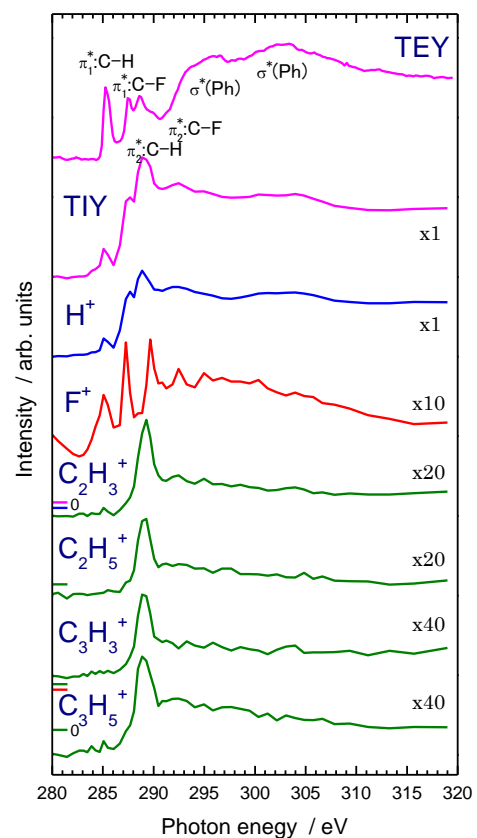


図 3. pFPh SAM の C1s NEXAFS スペクトル。