

## 導電性分子鎖をもつメチルエステル修飾 SAM の 内殻励起による選択的イオン脱離反応

(広島大院・理<sup>1</sup>, 広島大放射光センター<sup>2</sup>, JASRI<sup>3</sup>)

古賀亮介<sup>1</sup>, 和田真一<sup>1,2</sup>, 小川舞<sup>1</sup>, 梶川隼平<sup>1</sup>, 林下弘憲<sup>1</sup>,  
関谷徹司<sup>1,2</sup>, 田中健一郎<sup>3</sup>, 平谷篤也<sup>1,2</sup>

### Site-specific ion desorption of methyl-ester terminated conductive SAMs by resonant core excitation

(Department of Physical Science Hiroshima Univ.<sup>1</sup>, HSRC Hiroshima Univ.<sup>2</sup>, JASRI<sup>3</sup>)

Ryosuke Koga<sup>1</sup>, Shin-ichi Wada<sup>1,2</sup>, Mai Ogawa<sup>1</sup>, Junpei Kajikawa<sup>1</sup>, Hironori Hayashita<sup>1</sup>,  
Tetsuji Sekitani<sup>1,2</sup>, Kenichiro Tanaka<sup>3</sup>, Atsunari Hiraya<sup>1,2</sup>

【序】1983年に気相アセトンの内殻励起で、化学結合の選択的切断「分子メス」の可能性が示唆されて以来[1]、様々なサイト選択的イオン脱離反応の研究が軟 X 線を用いて行われてきた。しかし、他の気相分子において、内殻共鳴励起によるサイト選択的イオン脱離反応は、ほとんど観測することはできなかった。一方で、表面分子系においては、その反応は顕著に観測されている。これは、オーグジュ終状態後、特定の化学結合付近に局在化していた余剰エネルギーや電荷の緩和によって起こる非選択的イオン性解離が、表面分子系では気相分子系とは異なり、分子と基板の相互作用によって抑制されるためだと考えられている[2]。

そこで本研究は、このメカニズムをより明らかにするため、自己組織化単分子膜(SAM)の表面反応部位と基板を繋ぐ分子鎖(スペーサー)の役割に着目し、同じメチルエステル基を官能基として持つ、methyl 16-mercaptopentadecanoate (MHDA)と methyl 4'-mercapto-[1,1'-biphenyl]-4-carboxylate (M2P)のイオン脱離反応を計測した。以前の実験から、MHDA (Fig.1/右)ではメチルエステル基のメチル基が選択的に脱離することが分かっており、スペーサーとして長い絶縁性脂肪鎖(-CH<sub>2</sub>)<sub>15</sub>を持っている。これに対し、M2P (Fig.1/左)はベンゼン系特有のπ共役を持った導電性ビフェニルがスペーサーとして、末端官能基のメチルエステルと基板を繋いでいる。この導電性の違いから、表面分子系における選択的イオン脱離反応のメカニズムを議論する。

【実験】本実験は、KEK-PFのBL7A、およびHiSORのBL13の放射光源を用いて行った。これらのビームラインで得られた全電子収量(TEY)、全イオン収量(TIY)から、内殻励起スペクトルの帰属を行った。また、PFのシングルバンチ運転(パルス周期624ns)を利用した飛行時間型イオン質量分析を行い、そこから部分イオン収量(PIY)スペクトルを得た。

試料として、1cm×1cmのAu基板をMHDAおよびM2Pそれぞれの溶液に約1日浸し、基板上にSAMを形成させた。

【結果と考察】Fig.2に本実験で得られたM2PのTEYスペクトルと主なイオンのPIYスペクトルを示す。TEYスペクトルでは、ベンゼンのπ\*(C=C)、メチルエステル基のπ\*(C=O)やσ\*(O-CH<sub>3</sub>)励起などによるピークが確認できる。赤いTEYスペクトルと比較すると、CH<sub>3</sub><sup>+</sup>のイオン収量が、σ\*(O-CH<sub>3</sub>)励起エネルギー(289eV)で増大していることが分かる。M2PでもMHDA SAM同様に、メチルエステル特有のC1s→σ\*(O-CH<sub>3</sub>)励起により、メチル基が選択的に脱離していることが分かる。

ここで、各イオン収量中に含まれる選択的脱離成分と非選択的脱離成分の見積もりを行う。選択的な脱離成分は特定の励起状態、こ

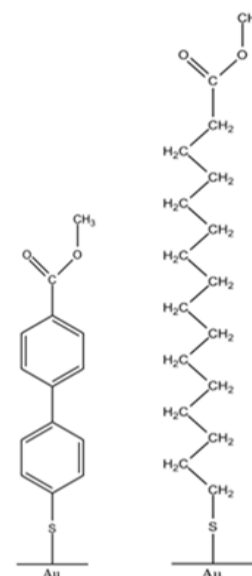


Fig. 1 : M2P(左)およびMHDA(右)SAMの構造図

の場合では  $\sigma^*(\text{O-CH}_3)$  のみ成分をもつことから、1つの Gauss 関数に置き換えることができる。一方、非選択的なイオン脱離成分は、吸収スペクトルに比例した形状となる。このことから、PIY に含まれる TEY に相似した成分を非選択的脱離成分とみなすことができる [2]。Fig.3(a) は、各励起ピークとイオン化ポテンシャルを Gauss 関数と step 関数として、TEY をフィッティングした結果である。このうちの  $\sigma^*(\text{O-CH}_3)$  成分が赤い面積強度になる。Fig.3(b) に、PIY をフィッティングした結果を示す。  $\sigma^*(\text{O-CH}_3)$  励起による選択的脱離成分が青、非選択的な成分が赤の Gauss 関数である。この2つの面積比から、M2P の選択的イオン脱離成分は 95% 以上と見積られ、MHDA 90% よりも選択的なイオン脱離が促進されていることが分かった。

オージェ終状態後、非選択的脱離が起こるような過程ではオージェ終状態のもつ電荷や余剰エネルギーが、分子内の様々なモードに分散する。今回得られた導電性分子の方が選択性が高いという結果から、導電性分子では基盤と分子間で電荷の移動が起こるため、このエネルギー緩和が基板にまでおよびやすくなり、絶縁性分子よりも非選択的脱離が抑制されたと考えられる。

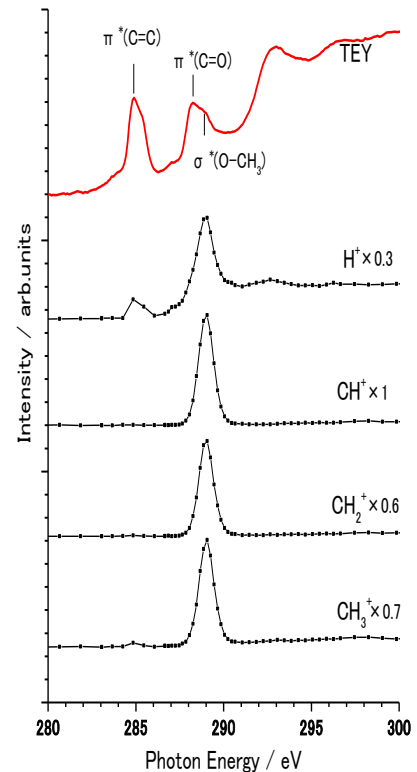


Fig. 2 : M2PのTEYスペクトルと主要イオンのPIYスペクトル。

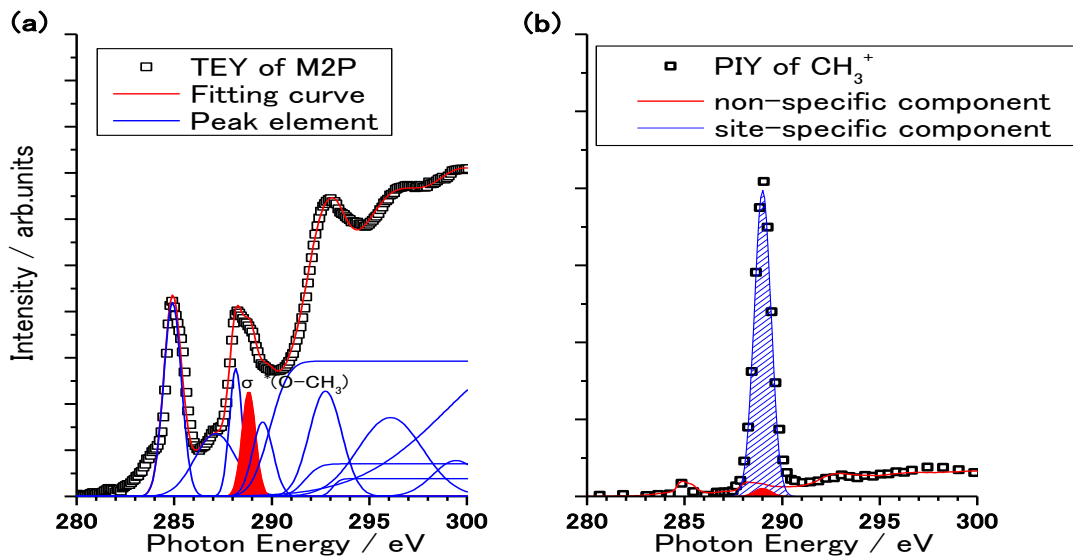


Fig. 3 : (a)M2P の各励起ピークを Gauss 関数として TEY をフィッティングした。メチル基の選択的脱離が観測された  $\sigma^*(\text{O-CH}_3)$  励起を赤塗りしている。(b)PIY のフィッティング結果。赤い Gauss 関数が  $\sigma^*(\text{O-CH}_3)$  励起における非選択的イオン脱離成分。

## References

- [1] W. Eberhardt, *et al.* Phys. Rev. Lett., 50, 1038 (1983).
- [2] S. Wada, *et al.* J. Phys.: Condens. Matter 18, S1629 (2006).