1C07

内殻励起反応ダイナミクスに現れる表面電荷移動効果

(広大院・理¹,広大・放射光センター²)

○和田真一^{1,2},細田隼輝¹,古賀亮介¹,林下弘憲¹,梶川隼平¹,平谷篤也^{1,2}

Surface charge-transfer effect in core-excitation dynamics

(¹Graduate School of Science, ²HSRC, Hiroshima Univ.) OS. Wada^{1,2}, S. Hosoda¹, R. Koga¹, H. Hayashita¹, J. Kajikawa¹, A. Hiraya^{1,2}

【序】 有機界面における電荷移動のナノレベルでの理解は、有機分子デバイスの基盤・応用研究 において重要である。我々は内殻電子励起による反応ダイナミクス計測という、従来の計測手法とは 異なる非接触な手法で、有機単分子の高速電荷移動評価を試みたいと考えている。

本研究で着目する軟 X 線を用いた内殻励起の最大の特徴は、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できる点にある。そのためオージェ崩壊後のイオン性解離を経ることで、選択的な化学結合の切断が可能

よくのイオントビ府福を起ることで、医状的な化子相日のの時から能 になる。我々は、内殻共鳴励起によるサイト選択的化学結合切断が、 反応場となる末端官能基を最表面に規則正しく配列した自己組織化 単分子膜(SAM)において顕著に観測されることを見出すとともに、そ の選択性が周辺分子環境に依存した電荷およびエネルギーの失活 のしやすさに大きく影響されることを見出した[1]。一方、オージェ崩壊 過程も電荷移動の起こりやすさによって影響を受ける。内殻電子を非 占有軌道に共鳴励起すると、オージェ崩壊によって通常は共鳴オー ジェ電子が放出される。もし、この励起電子が基板と強く相互作用し

て内殻正孔寿命よりも速く基板に失活するような場合は、 結果的には内殻電子を直接イオン化したことと同じになる ため、正常オージェ電子が放出されることになる。したがっ て共鳴オージェ/正常オージェ収量比を計測することで、 このような速い電子移動速度を、内殻正孔寿命(酸素の 場合で4 fs)を基準に決定することができる(core-hole clock (CHC)法)[2,3]。

本研究では、選択的イオン脱離反応が顕著に起きるエ ステル官能基修飾した種々の SAM を対象試料に、構成 分子中の反応部位から金属基板へ非局在化する電子の 高速移動を、CHC 法および選択的結合切断反応におけ る選択性の違いを定量評価することで議論した(図1)。

【実験】本研究では図1に示す末端をメチルエステル修飾した種々のSAMを用いた。高エネルギー加速器研究機構 PF BL-7A でのシングルバンチ運転を利用した飛行時間型イオン質量測定により各脱離イオンの収量スペクトルを得た。また広島大学放射光科学研究センターHiSOR BL13 で共鳴オージェスペクトルを計測し、Spectator(傍観)型オージェ成分比の変化から電荷移動ダイナミクスについて考察した。





図 1.(上)本研究で用いたメチルエステル 修飾SAMと、(下)内殻共鳴励起によるサ イト選択的イオン脱離と励起電子の電荷 移動の概念図。(左)観測されているサイト 選択的イオン脱離反応の例。O-CH3 結合 の選択的切断による CH3⁺イオンと C-OCH3 結合切断による OCH⁺イオンの検 出。(右)共鳴オージェ電子分光に反映さ れる内殻共鳴励起電子の高速失活。観測 される電荷移動は内殻正孔寿命(酸素 1s では4 fs)と競争する程度の速さ。



図 2. MP0 および M2P SAM での酸素領域にお ける傍観型共鳴オージェ成分比の CHC 解析。

【結果と考察】電荷移動ダイナミクスは共鳴オージェ 電子スペクトルの違いから評価することができる。図2 は2つの芳香族 SAM について傍観型成分のみを抽 出し、全オージェ収量との比としてプロットしたもので ある。図が示す傍観型成分の失活度合いから、いず れの芳香鎖 SAMも内殻正孔寿命よりも速い速度で電 子移動失活を起こしており、鎖がより短い MP0 の方が より速く失活していることが分かる。

一方、CH_n+イオン(n=0-3)の選択的な脱離は C1s→σ*(O-CH3)共鳴励起で起こる。各 SAM におけ るこの CH_+イオン収量比(フラグメンテーション比)を 図3に示す。絶縁性が高い脂肪鎖 MHDA SAM に比 べて、導電性が高い芳香鎖 SAM の方がフラグメンテ ーションを激しく起こして脱離していることが分かる。 内殻共鳴励起により選択的に解離する比較的速い過 程と、付随するエネルギーの散逸による非選択的な 間接解離過程によってイオンの脱離が引き起こされて おり[1]、両者のバランスによってフラグメンテーション パターンが決まっていると考えられる。すなわち、導電 性が高い芳香鎖 SAM では、後者の比較的遅い間接 過程が基板への速い電子失活によって抑制されたと 考えられる。これは分子鎖長にしたがって M2P, MP1, MP0 の順にフラグメンテーションが激しくなっているこ とからも分かる。この選択的過程と間接的過程それぞ



図3. (a) C1s→σ*(O-CH₃)共鳴励起と(b)イオン化し きい値以上で脱離した CH_n+イオンの収量比。



図4. C1s→σ*(O-CH₃)共鳴励起(選択的過程) での(a) MP0と(b) MHDA、(c) イオン化しきい 値以上(間接的過程)での MHDA で観測され た CHn+収量比の再現。

れで脱離の際の余剰エネルギーを想定し(19eV と 8eV)、統計的エネルギー分配によるフラグメンテ ーション比を見積った。図4に示すようにいずれの脱離過程でも CH_n+イオン収量比はうまく再現され ており、内殻励起反応ダイナミクスは上記のように電荷移動速度をよく反映していると考えられる。

【引用文献】[1] S. Wada et al., J. Phys: Condens. Matter 18, S1629 (2006). [2] J. Schnadt et al., Nature 418, 620 (2002). [3] A. Fohlisch et al., Nature 436, 373 (2005).