

エステル修飾した自己組織化単分子膜における内殻遷移特有の
選択的脱離反応

(広島大院理¹・広大放射光セ²) ○和田真一^{1,2}, 隅井良平¹, 木崎寛之¹, 松本吉弘¹,
飯塚陽一¹, 関谷徹司^{1,2}, 田中健一郎^{1,2}

【序】 軟X線領域の放射光を用いた研究は、内殻電子遷移の特徴を利用してこれまで数多くなされている。なかでも軟X線吸収分光(XAS, XAFS)や光電子分光(XPS)、オージェ電子分光(AES)等といったエネルギードメインでの分光法は、分析手法としてはもはやスタンダードなものとして定着した。一方で分子分光をベースとした内殻励起分子の解離や脱離反応も気相や表面吸着分子、凝縮分子、高分子等で幅広く研究されているが、その内殻遷移の特異性がその後の反応ダイナミクスにどのように反映しているかはいまだ未整理のままであるように思われる。そもそも内殻電子励起は、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、その後の非常に速い失活過程を経たイオン性分解(脱離)は、初期共鳴励起の情報、すなわちどの原子の内殻軌道からどの反結合性軌道へ励起したかということとその局所性、を保持することができる。このことは内殻共鳴励起を利用した選択的な化学結合切断の可能性を示唆している。

これまで我々はこの内殻電子遷移の局所性、励起サイト選択性に着目して、種々の表面分子系で内殻励起イオン脱離反応の研究を進めてきた。特にポリメチルメタクリレート(PMMA、 $-\text{[CH}_2\text{C}(\text{CH}_3)\text{COOCH}_3\text{]}_n-$)薄膜では、内殻電子を選択的に特定の反結合性軌道へ共鳴励起すると、側鎖官能基でのイオン脱離は大きく促進することが分かり、我々はPMMAを顕著なサイト選択的イオン脱離反応を示すプロトタイプとしてこれまで一連の研究を進めてきた[1]。本発表では、この結果をふまえてPMMAの側鎖と同じエステル基を末端官能基にもつ自己組織化単分子膜(SAM)を作成し、その内殻励起イオン脱離反応における励起状態依存性を調べたので報告する。

【実験】 高エネルギー加速器研究機構 PF BL-7A と広島大学放射光科学研究センターHiSORのBL13の放射光光源を用い、全電子収量(TEY)および全イオン収量(TIY)スペクトル、TOF測定による部分イオン収量(PIY)スペクトルの測定を行った。試料としてはPMMA高分子薄膜と、その単量体に相当するメチルイソブチレート($(\text{CH}_3)_2\text{CHCOOCH}_3$, MIB)の低温凝縮膜、メチルエステル修飾した自己組織化単分子膜($\text{CH}_3\text{OCO}(\text{CH}_2)_{15}\text{S/Au}$, MHDA-SAM)、エチルエステル修飾SAM($\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OCO}(\text{CH}_2)_{15}\text{S/Au}$, EHDA-SAM)を用いた。

【結果と考察】 各試料における炭素内殻領域でのTEY(内殻吸収スペクトルに相当)およびTIYスペクトルと、TIYをTEYで割ることによって得られるイオン脱離効率スペクトルを図1に示す。PMMAの脱離効率は289.4eVにのみピークを示しており、これはメキシ基の炭素から $\sigma^*(\text{O}-\text{CH}_3)$ 反結合性軌道へ励起したことによって、 CH_n^+ ($n=1-3$)イオンが選択的に脱離したことによる。同様の現象がMHDA-SAMでも見られており、その効率はおよそ2倍増大している。PMMA薄膜はアタクティックポリマーを金基板上でスピコートすることによって作成しているが、この場合、側鎖のエステル基はランダムに配向していることになる。一方MHDA-SAMは末端官能基を表面に向けて配向した単分子膜であり、表面敏感なイオン脱離はSAMの方がより有利になるためだと考えられる。同じSAMでもEHDAでは選択的な脱離量が小さくなっているのは、脱離するイオン種が C_2H_m^+ ($m=2-5$)と重くなるために脱離の際に再中性化を起こすためと考えられる。一方低温凝縮したMIBでは脱離効率はほぼ一定であり、選択的なイオン脱離は観測されない。これは凝縮下では分子間相互作用が強く働くために初期励起サイトのメモリーが消失してしまうためと考えられる。この様に分子環境が変わることでサイト選択的なイオン脱離現象は大きく影響されることが分かる。

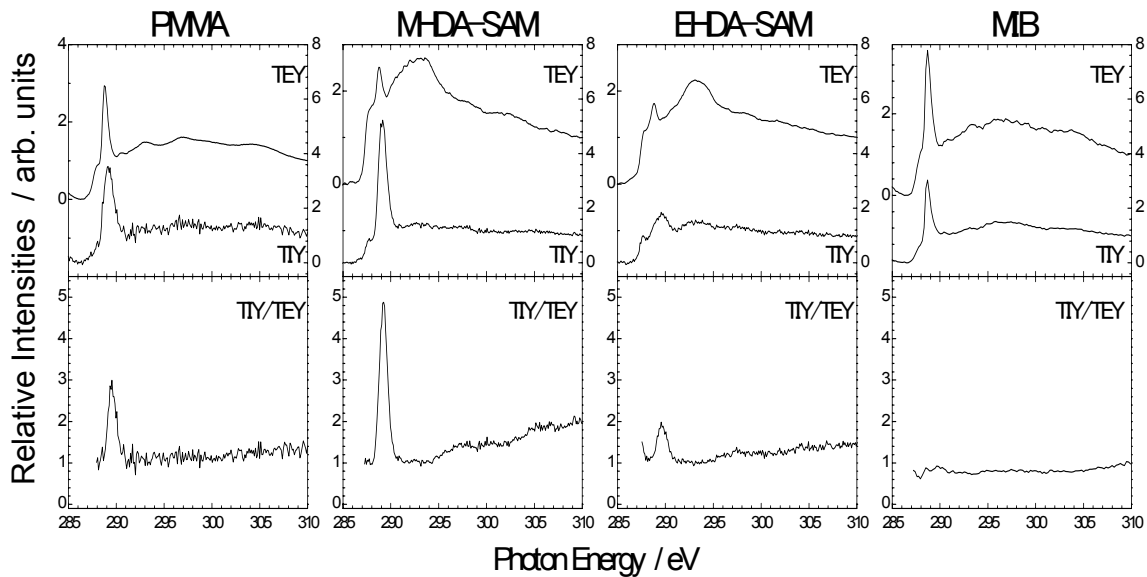


図 1 PMMA、MHDA-SAM、EHDA-SAM、MIB における炭素吸収端近傍での全電子収量(TEY)、全イオン収量(TIY)、およびイオン脱離効率(TIY/TEY)スペクトル

図 2 に PMMA と MHDA-SAM の炭素内殻励起で測定された CH_3^+ 脱離イオンの収量スペクトル (○印) を示す。 $\sigma^*(\text{O}-\text{CH}_3)$ 励起で CH_3^+ イオンが選択的に脱離していることが分かるが、これらスペクトルは、近似的に TEY スペクトルと $\sigma^*(\text{O}-\text{CH}_3)$ 励起成分の 2 つを合成することで再現することができる (図中の実線)。内殻励起状態は直ちに崩壊して Auger 終状態に至るが、高励起状態であるために速いエネルギーの緩和が容易に起こり、脱離が引き起こされる。また、X線誘起電子刺激脱離 (XESD) と呼ばれる、放出電子による二次的な解離過程もこのような高エネルギー光による反応では非常に優勢な過程である。これら間接的な過程によって引き起こされたイオン脱離は、励起状態の性質に左右されることなく単に吸収強度に比例した収量をもつことになる。すなわち、図中の灰色成分は内殻励起の直接過程によって選択的に脱離したイオン収量であり、斜線部分は間接的な過程によって引き起こされた脱離のうちの $\sigma^*(\text{O}-\text{CH}_3)$ 励起による収量を示している。図から明らかなように選択的な脱離成分は単分子膜にすることによって格段に増えている。SAM の場合は単分子膜であることから、その間接的解離過程は主にエネルギー再分配による非局在化によっていると考えられる。特に今着目した $\sigma^*(\text{O}-\text{CH}_3)$ 共鳴励起は SAM の最上表面に位置する末端官能基で局所的に起こっているため、SAM に見られるわずかな間接過程成分はほぼこの統計的緩和過程によっており、この分子系自身がもつ本質的な性質であると考えられる。

[1] K. Tanaka et al., J. Electron Spectrosc. Relat. Phenom. 119, 255 (2001).

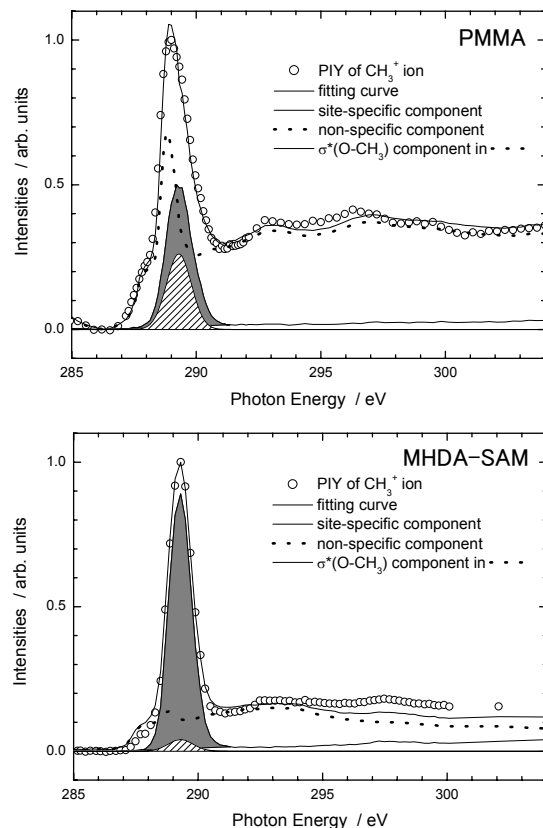


図 2 PMMA と MHDA-SAM の炭素内殻励起によって脱離した CH_3^+ の収量スペクトル。図中の灰色領域が選択的に脱離した直接脱離成分、斜線部分が間接的な過程によって脱離した成分を示す。