

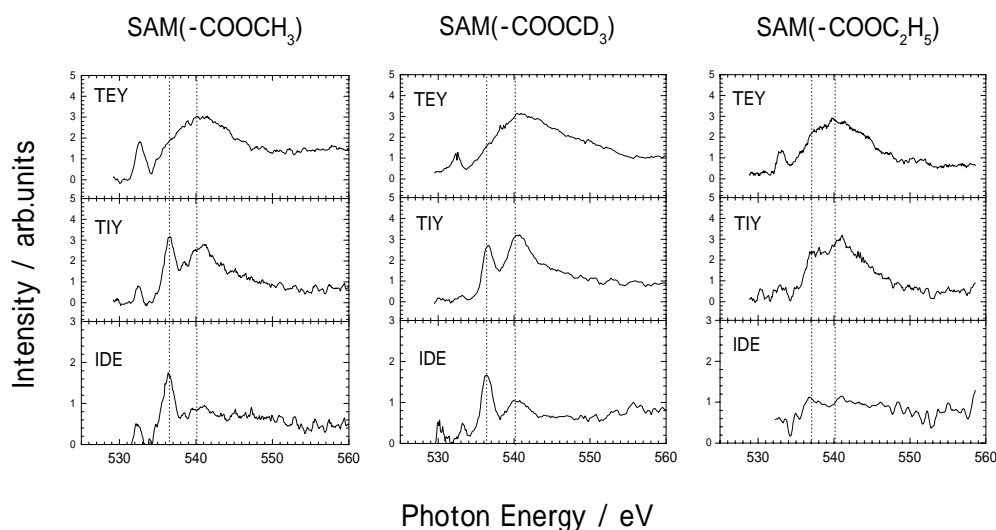
3D02 エステル基をもつ自己組織化単分子膜の酸素内殻励起によるイオン脱離反応

(広大院理) 隅井 良平, 木崎 寛之, 松本 吉弘, 飯塚 陽一
和田 真一, 関谷 徹司, 田中 健一郎

【序】本研究では軟X線を用いた内殻励起により引き起こされるイオン脱離の研究を行った。内殻励起によるイオン脱離は以下の特徴を持っている。まず、内殻電子は特定の電子に局在しており、元素固有の結合エネルギーを持つ。さらに周囲の環境で結合エネルギーがシフトするため、特定のエネルギーの光を照射により分子内の特定の原子を励起することができる。その際に反結合性軌道に電子が励起され、その後の Auger 終状態で荷電子帯に2個以上のホールを生じ、高い確率で分子結合の切断が引き起こされる。このように特定の内殻電子を励起することによりサイト選択的な分子結合切断が起こることがポリメチルメタクリレート(PMMA)薄膜の炭素、酸素内殻励起の実験で明らかになっている。今回、選択性の向上とイオン脱離プロセスの解明を目指して高い配向性を持ち官能基を最表面に配置する自己組織化単分子膜(SAM)を用いた研究を行った。本研究では末端官能基にメチルエステル基をもつ SAM($-\text{COOCH}_3$)、重水素置換したメチルエステル基をもつ SAM($-\text{COOCD}_3$)、エチルエステル基を持つ SAM(COOC_2H_5)、3つのサンプルに関して実験を行った。これらのサンプルについて酸素内殻電子の励起によるサイト選択的なイオン脱離のプロセスについて考察した。

【実験】実験は高エネルギー加速器研究機構(PF)のBL-7Aにおいて単バンチ運転によるパルス放射光でおこなった。チャンバーの真空度は 1×10^{-9} Torr程度、全電子収量(TEY)はサンプルの試料電流(drain current)から測定し、全イオン収量(TIY)、部分イオン収量(PIY)はTOF-MSで測定した。SAM試料は石英ガラス上にAu(111)を作成したものをHS-(CH_2)₁₅-COOCH₃、HS-(CH_2)₁₅-COOCD₃、HS-(CH_2)₁₅-COOC₂H₅の1mMエタノール溶液に浸すことにより作成した。

【結果と考察】Fig.1にSAM($-\text{COOCH}_3$)、SAM($-\text{COOCD}_3$)、SAM($-\text{COOC}_2\text{H}_5$)のTEYスペクトル、TIYスペクトル、イオン脱離効率(IDE)スペクトルを示す。IDEスペクトルはTIYをTEYで割ることで得られる。SAM($-\text{COOCH}_3$)、SAM($-\text{COOCD}_3$)はTIYスペクトル、TEYスペクトルで、ともに、の励起エネルギーで同じ強度のピークを持ち類似の傾向を示す。また、IDEスペクトルも、のエネ



ルギーで増大を示し、 のエネルギーで特に高い効率でイオンが脱離していることがわかる。SAM(-COOC₂H₅)のTEYはSAM(-COOCH₃), SAM(-COOCD₃)と同様の傾向を持つ。TIYでも同様に、 の2つの励起エネルギーでピークを持つが SAM(-COOC₂H₅)では強度が弱まっており、IDEでも の励起エネルギーでのイオン脱離の効率が明らかに低くなっている。

次にそれぞれのSAMのPIYスペクトルをFig.2に示す。SAM(-COOCH₃)ではIDEでピークが見られた のエネルギーでCH_n⁺、 のエネルギーでOCH⁺が高い効率で選択的に脱離し、それぞれ O_{1s} ^{*}(O-CH₃)、 O_{1s} ^{*}(C-OCH₃)への励起と帰属される。このようにそれぞれの励起エネルギーで選択的な励起によるイオン脱離が明瞭に観測された。さらに SAM(-COOCD₃)では O_{1s} ^{*}(O-CD₃)励起で CD_n⁺、 O_{1s} ^{*}(C-OCD₃)励起で OCD⁺、 D⁺、 が選択的に脱離し、CH_n⁺、OCH⁺が殆ど観測されなかったことから、選択的なイオン脱離が最表面に配置された官能基によるものと明らかになった。また D⁺の挙動から末端エステル基由来の水素イオンの挙動が明らかになった。SAM(-COOC₂H₅)では O_{1s} ^{*}(O-C₂H₅)励起で C₂H_m⁺、 O_{1s} ^{*}(C-OC₂H₅)励起でOCH⁺、CH₃⁺、OC₂H₃⁺などの選択的な脱離を確認した。IDEの場合と同様に、 の励起エネルギーで C₂H_m⁺は SAM(-COOCH₃)、 SAM(-COOCD₃)に比べて選択的なイオン脱離の強度が減少している。これは、末端官能基がメチルエステルからエチルエステルに代わったことで脱離イオンの質量が増加し、イオンとして脱離するのに十分な速度を得ることが出来ないために再中性化の確率が増加したものと考えられる。さらに、これら官能基の違いによる観測されたイオン種の違いから、エステル官能基を持つ SAM における励起エネルギーに依存した内殻励起によるサイト選択的な結合切断と、その後のフラグメンテーションの過程が明らかになった。

