

3P060 エステル基で修飾した自己組織化単分子膜での炭素、酸素内殻励起に伴うイオン脱離反応過程の定量的解析

(広大院理)○木崎寛之、和田真一、隅井良平、松本吉弘、飯塚陽一、関谷徹司、田中健一郎

【序】 近年、放射光を用いて分子内の特定の原子の内殻電子を励起することにより分子内の結合を選択的に切断できることが見出されている。本研究では、Au(111)表面に吸着させた自己組織化有機単分子膜(SAM)について、炭素、酸素領域の NEXAFS、イオン TOF スペクトルを測定し、イオンの脱離効率について調べた。SAM は、吸着の際に分子同士の相互作用により規則正しく配向して表面に並び、最表面に官能基が配置される。そのため、低温凝縮分子や高分子薄膜に比べて着目する官能基の反応をより直接的に調べることができる。本実験ではより詳細なイオン脱離メカニズムを明らかにする為に、サイト選択性を示すポリメチルメタクリレート(PMMA)高分子薄膜と SAM の比較実験を行い、定量的な解析を行った。

【実験】 実験は高エネルギー加速器研究機構(PF)の BL-7A,11A で行なった。チャンバーの真空度は 1×10^{-9} Torr 程度で行い、NEXAFS スペクトルは、全電子収量(TEY)から測定し、イオン TOF(time-of-flight)スペクトル、部分イオン収量(PIY)、全イオン収量(TIY)スペクトルは単バンチ運転による放射光を用いて測定した。SAM 試料は石英ガラスに金を 1000 Å 蒸着したものを HS-(CH₂)₁₅-COOCD₃ (MHDA-d₃)の 1mM エタノール溶液に 3 日間浸すことにより作成した。ポリメチルメタクリレート(PMMA)高分子薄膜はスピコートによって、~400 Å の薄膜を作成した。

【結果と考察】 Fig.1 に MHDA-d₃ のイオン TOF スペクトルを示す。イオン TOF スペクトルでは単バンチ運転を利用した TOF 測定のため、前の放射光パルスによるイオンが周期的に重なって観測されるが、直鎖や末端の官能基由来による種々のイオンの脱離を確認できた。これらのイオン種についての PIY では、励起状態によってイオンの選択的な脱離が観測された。Fig.2 に MHDA-d₃ の TEY スペクトル、代表的なイオンである CH₃⁺、OCH⁺ の PIY スペクトルを示す。TEY によって、エステル基やメチレン鎖由来のピークが観測され、偏光依存測定により SAM が一定の配向を持って表面に吸着していることを確認した。PIY では、CH₃⁺、OCH⁺イオンそれぞれにおいて、σ*(O-CH₃)、σ*(C-OCH₃)で収量の増大が見られた。これらは、O-CH₃ と C-OCH₃ 結合が選択的に切断されたことを示している。その選択的反応について、生

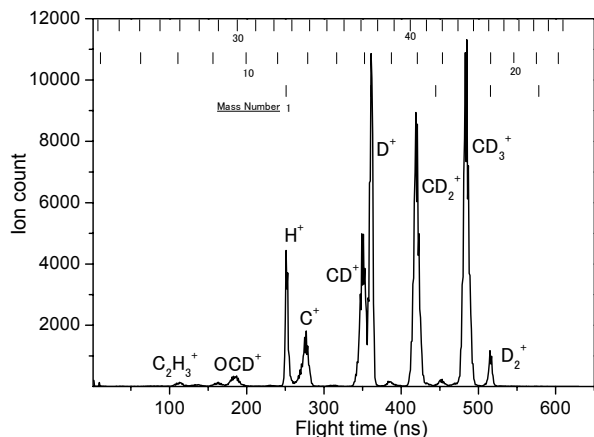


Fig.1 288eVの励起エネルギーにおけるMHDA-d₃の脱離イオンTOFスペクトル

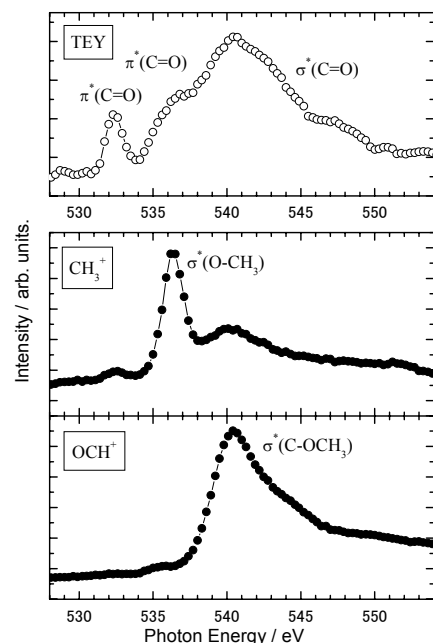


Fig.2 MHDA-d₃の全電子収量(TEY)スペクトルと各種イオンの部分イオン収量(PIY)スペクトル

成イオン比を示したのが Fig.3 である。 $\sigma^*(\text{O-CX}_3)$ (X:H or D) と $\sigma^*(\text{C-OCX}_3)$ (X:H or D)の生成イオン比が TOF スペクトルから得られた。これらの比較をサイト選択性を示す PMMA と MHDA_{d3} について行った。 $\sigma^*(\text{O-CX}_3)$ (X:H or D)の励起における CH_n^+ , CD_n^+ イオンの選択性は PMMA, MHDA_{d3} において良い選択性を示していることがわかる。これに対して、PMMA では、 OCH^+ イオンの生成比は、MHDA_{d3} に比べて、選択性が悪く、SAM サンプルを用いたことによって、選択性が向上したことが示された。このように、同じメチルエステルを官能基に持つ PMMA と MHDA_{d3} において、このような反応性の違いがどのようにして生じたのかを調べるために、PMMA と MHDA_{d3} におけるイオン脱離反応過程の選択的成分の分離を行った。それを示したグラフが Fig.4 である。表面吸着系におけるイオン脱離反応には、内殻電子の局在的性質を反映したサイト選択的反応のほか、間接過程として、高速緩和過程を経たイオン脱離反応や X 線によって生じた電子による電子刺激イオン脱離反応(XESD)が知られている。一般に、それらの過程の励起エネルギー依存性は、TEY と同様のスペクトル形状を示すことが知られている。今回は、そのことを利用し、各種のイオンに対して、TEY を規格化して重ねることで、PIY に含まれる間接的反応を見積もることに成功した。スペクトルの Fitting の方法として、IP 以下の領域に対してガウス関数を、IP 付近には一つの step 関数を、IP 以上の領域には非対称なガウス関数を用いることによって、Fitting を行った。TEY の規格化は、Auger 電子-光イオンコインシデンス法によるイオン測定において、イオンの観測されなかった $\pi^*(\text{C=O})$ において、一致するように行った。Fig.4 に示した PMMA の CH_3^+ イオンと MHDA_{d3} の CD_3^+ イオンの結果から、 $\sigma^*(\text{O-CX}_3)$ (X:H or D)励起においてはサイト選択的成分が PMMA で~80%、MHDA_{d3} で~90%、 $\sigma^*(\text{C-OCX}_3)$ (X:H or D)励起では、PMMA で~45%、MHDA_{d3} で~72%とわかり PMMA におけるイオン脱離反応の特徴は、MHDA_{d3} と比較して間接的な二次反応が多いことである。この手法を他のイオン種に対しても適用し、炭素、酸素内殻励起領域におけるイオン脱離メカニズムの解明を行った。

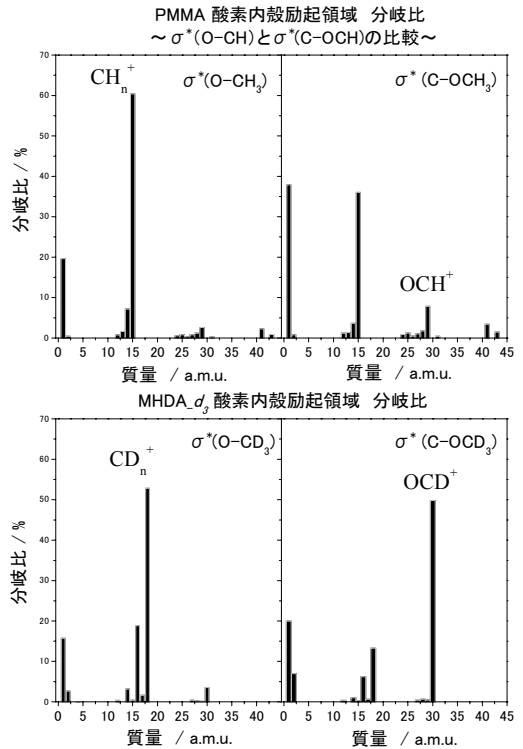


Fig.3 PMMAとMHDA_{d3}のTOFから得た $\sigma^*(\text{O-CX}_3)$ と $\sigma^*(\text{C-OCX}_3)$ (X:H or D)の分岐比

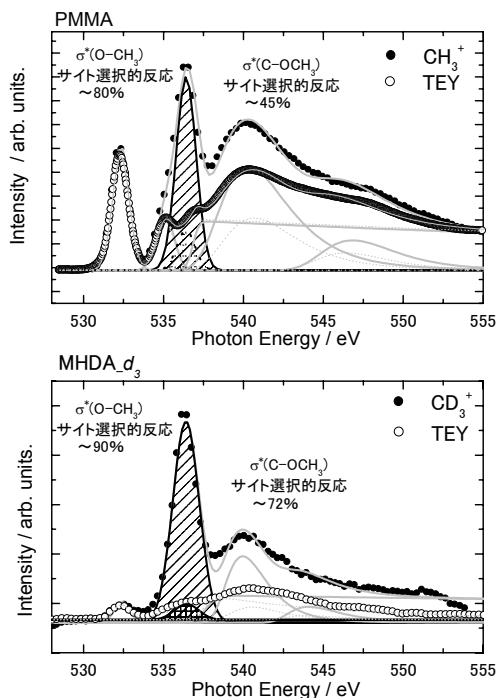


Fig.4 PMMAとMHDA_{d3}のサイト選択的反應成分の見積もり