

3P062 電子-イオン・コインシデンス法によるメチルエステル修飾した自己組織化単分子膜の内殻励起イオン脱離反応機構に関する研究 (広大院理) ○土江弘晃、南部佑介、和田真一、関谷徹司、田中健一郎

【序】

波長可変の放射光を用いることにより、分子内の特定原子の内殻電子を選択的に励起することができる。励起した原子近傍での結合切断によりサイト選択的イオン脱離反応が起こることが見出されており、化学反応の制御の観点から非常に興味深い。表面分子系においては、オージェ刺激イオン脱離反応(ASID)機構 [内殻電子遷移後のオージェ崩壊により生成される2正孔クーロン反発によって結合が切断される機構] が知られている。この反応機構ではオージェ終状態がイオン脱離の直接的な前駆状態であるので、反応過程を詳細に検討するためにはオージェ終状態とイオン脱離の関係を知ることが不可欠になってくる。

【実験】

本研究は、広島大学放射光科学研究センターの放射光源 HiSOR の BL-13 において、円筒鏡型電子エネルギー分析器(CMA)の内部に飛行時間型イオン質量分析器(TOF-MS)を組み込んだ、電子-イオン・コインシデンス装置を用いて行なった。この装置を用いてエネルギー選別したオージェ電子と質量選別したイオンを同時に調べることで、オージェ終状態と相関のあるイオン脱離に関する情報を直接的に得ることができる。本研究では、これまでにサイト選択的イオン脱離反応が顕著に見出された、メチルエステルで修飾した自己組織化単分子膜($\text{CH}_3\text{OCO}(\text{CH}_2)_{15}\text{S}/\text{Au}$, MHDA-SAM)を試料としてオージェ電子-イオン・コインシデンス(AEPICO)測定により、イオン脱離反応機構について調べた。

【結果と考察】

MHDA-SAM は炭素内殻励起領域で $\sigma^*(\text{O}-\text{CH}_3)$ 軌道へ共鳴励起したときにイオン脱離効率が顕著に増大している。この共鳴励起位置での AEPICO スペクトルを図 1 に示す。オージェ電子エネルギー235.5~274.5 eV の範囲で測定を行なった。最上部には各電子エネルギーで測定した AEPICO スペクトルを足し合わせたスペクトルを total AEPICO スペクトルとして示している。total スペクトルにおいて、375ns, 1326ns, 1377ns, 1425ns の飛行時間位置にピークが観測された。これらのピークは MHDA-SAM の部分イオン収量スペクトル、及び三次元軌道計算プログラム「SIMION 3D」によるシミュレーションの結果

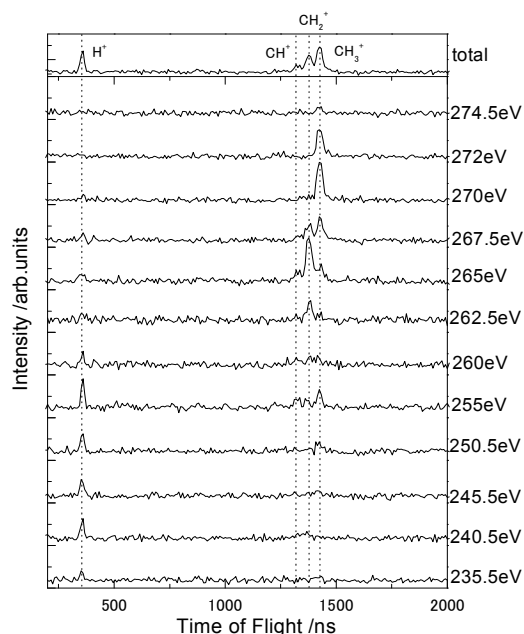


図 1 $\sigma^*(\text{O}-\text{CH}_3)$ 共鳴励起における AEPICO スペクトル

から、それぞれ H^+ , CH^+ , CH_2^+ , CH_3^+ イオンと帰属した。オージェ電子エネルギーによって各イオンの収量に変化しているのがわかる。これらの収量変化をよりわかりやすくするために、各イオン収量を AEPICO 収量スペクトルとして図 2 に示す。横軸は励起エネルギーとオージェ電子エネルギーから換算したオージェ終状態のエネルギーで表している。

図 2 から、オージェ終状態エネルギーが高くなるにつれて、イオンの断片化が進行していることが分かる。この断片化を説明するために、モデル分子として酢酸メチル(CH_3COOCH_3)の気相データを用いて、各断片化イオンの出現エネルギーを求めた。得られた結果は表 1 にまとめ、図 2 中に点線で示した。AEPICO 収量スペクトルと出現エネルギーの比較により、まず CH_3^+ イオンの出現エネルギーを超えたエネルギー位置で CH_3^+ イオン収量が増大する。そして CH_2^+ , CH^+ の出現エネルギーを超えると CH_2^+ , CH^+ イオン収量が増大する。このとき CH_3^+ イオン収量は減少している。さらに H^+ の出現エネルギーに注目すると、これを超えて H^+ イオン収量が増大し、 CH_2^+ , CH^+ イオン収量が減少していた。このように、酢酸メチルから導出した出現エネルギーの大きさと AEPICO 収量スペクトルによる相関があることがわかる。これらの結果より、 $\sigma^*(O-CH_3)$ 反結合性軌道への共鳴励起によって引き起こされる $O-CH_3$ 結合切断で CH_3^+ イオンが生じ、その後さらにそのイオンの断片化により CH_2^+ , CH^+ , H^+ が生じていると考えられる。

酸素内殻励起領域の場合も同じ $\sigma^*(O-CH_3)$ 軌道への励起で測定を行い、図 3 に示した。図 2 と同様に、図 3 中の点線は表 1 の値に対応している。炭素領域の励起と比べて CH_3^+ イオン収量はより高エネルギー側で減少し、 CH_2^+ などのフラグメントイオンの生成は抑えられている。このように、同じ軌道への励起でも励起する原子が異なることによってイオン脱離反応が異なり、酸素側の励起は炭素側の励起よりもイオンの断片化が起こりにくいことがわかった。

発表ではその他の内殻共鳴励起での結果も合わせて報告する。

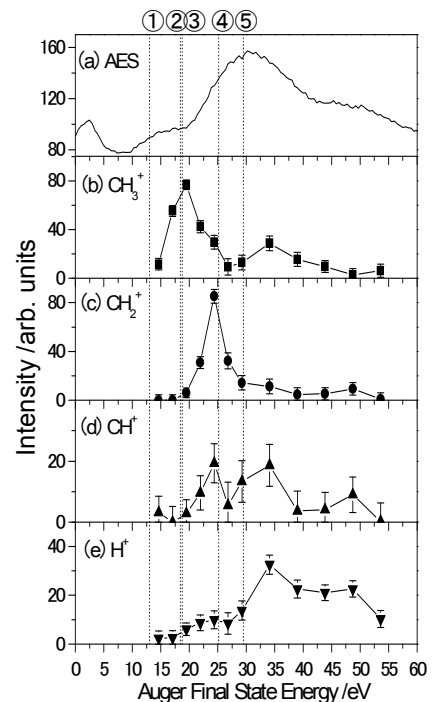


図 2 $C_{1s} \rightarrow \sigma^*(O-CH_3)$ 共鳴励起でのオージェ電子スペクトルと各種イオンの AEPICO 収量スペクトル

	Fragments	Appearance Energy / eV
①	CH_3^+	13.1 ± 0.1
②	$CH_2^+ + H$	18.5 ± 0.3
③	$CH^+ + H_2$	18.8 ± 0.2
④	$H^+ + CH_2$	25.2 ± 0.3
⑤	$H^+ + CH + H$	29.5 ± 0.3

表 1 断片化イオンの出現エネルギー

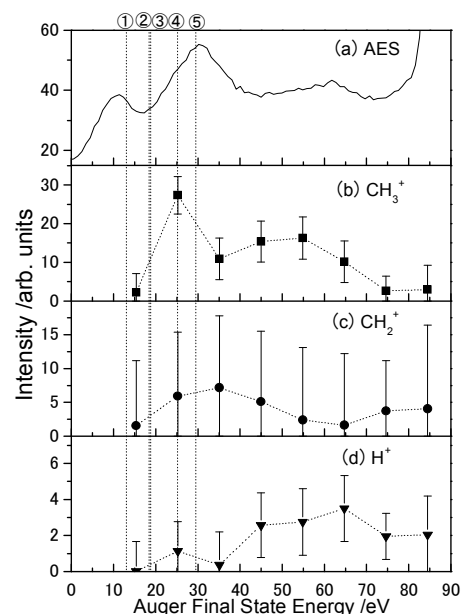


図 3 $O_{1s} \rightarrow \sigma^*(O-CH_3)$ 共鳴励起でのオージェ電子スペクトルと各種イオンの AEPICO 収量スペクトル