

自己組織化膜でエステル修飾した表面における 内殻励起イオン脱離反応の偏光特性

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

【序】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解離(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励起の局所性、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。特にメチルエステル基を末端にもつ自己組織化単分子膜(SAM)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、末端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。本発表では、SAM のような表面配向した分子系では内殻共鳴励起の偏光特性を有し、吸収スペクトルは明瞭な偏光依存性を示すことから、内殻励起後の反応ダイナミクスを経たイオン脱離現象でも偏光依存性が保持されるのかどうか、またどのような情報がそこから得られるのかを調べる目的で、補正電極を利用した偏光依存測定用飛行時間型イオン質量分析(TOF-MS)を行い、考察した。

【実験】実験は高エネルギー加速器研究機構の放射光施設 PF の軟X線ビームライン BL7A で行った。実験装置の概略を図 1 に示す。放射光の入射角度を変えるには試料を回転させるで行うが、通常 TOF 装置は実験チャンバーに取り付けているため、試料を回転させることで TOF 装置が試料表面垂直からずれると極端にイオン信号は減少してしまう。このためイオン検出による広い入射角変化の測定は困難であったが、我々は試料の左右両側に補正電極板を設け、脱離イオンの飛行を変化させることで TOF 検出器へイオンが取り込まれやすいようにし、既存の実験チャンバーでも脱離イオンの入射角依存性を調べられるようにしている。ただこの手法でも可変角度範囲に限りがあるため、放射光から試料を見て 30° と 70° の 2 つの位置に同一の TOF 装置(TOF60 と TOF20)を配置し、広角度($10^\circ - 80^\circ$)の入射角測定を可能にしている。また偏光角度が 40° のスペクトルは、TOF60 と TOF20 両方の TOF 装置を用いて測定しており、スペクトルの良い一致から本測定手法の定量性を評価している。

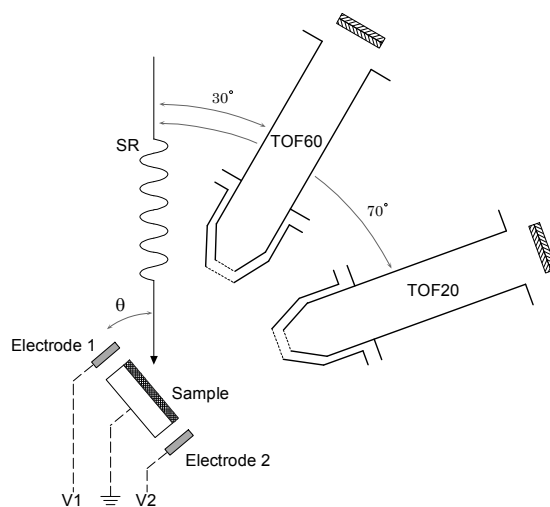


図 1 偏光依存イオン脱離測定用 TOF 装置の概略図.

【結果と考察】図 2(a)にメチルエステル修飾 SAM($\text{Au-S}(\text{CH}_2)_{15}\text{COOCD}_3$)で得られた代表的な脱離イオンの収量スペクトルを、吸収スペクトル(TEY)と共に示す。メチレン鎖から脱離した H^+ や C_2H_5^+ イ

オンは吸収スペクトルと同一のプロファイルを示すのに対し、末端基由来の D^+ や CD_n^+ イオンでは、 $\sigma^*(O-CD_3)$ 共鳴励起 (288.9 eV) において選択的に脱離していることがわかる。例えば図 2(b) の H^+ イオンのように選択的に脱離しないイオンは、どの励起でも偏光依存性を全く示さないのに対し、選択的な脱離を示す図 2(c) の D^+ や (d) の CD_3^+ イオンは、 $\sigma^*(O-CD_3)$ 励起でのみ偏光依存性を示すことがわかった。このようにイオン脱離反応では、サイト選択性を示す共鳴励起で特定のイオンのみが顕著な偏光依存性を示し、非選択的な脱離イオンは角度依存性を示さない。内殻励起由来の局所的な反応と、非選択的な脱離を引き起こす間接過程との競争が、内殻励起時の初期メモリーの一つである偏光性を保持し得るかどうかを決めているといえる。

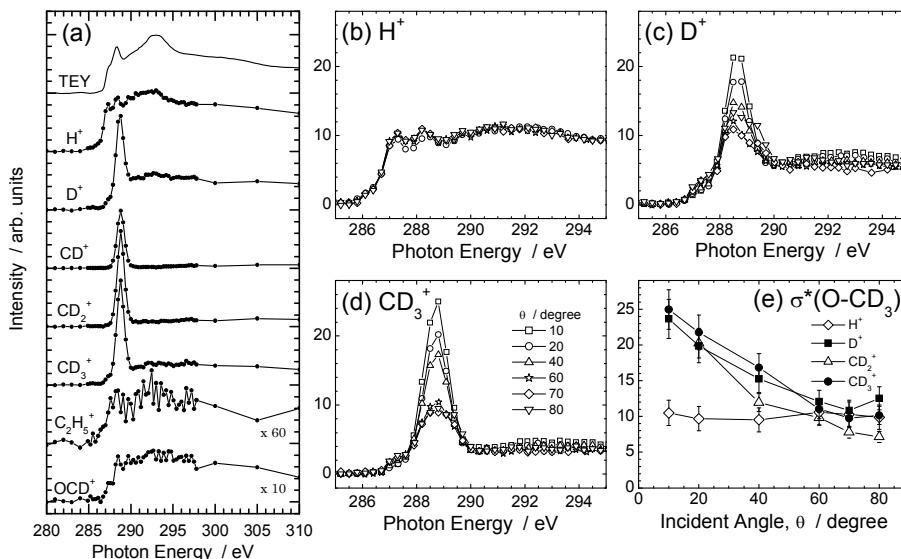


図2 メチルエステル修飾 SAM の炭素内殻領域における(a)脱離イオン収量スペクトルと、代表的な(b) H^+ 、(c) D^+ および(c) CD_3^+ イオンの偏光依存収量スペクトル. (e)に $\sigma^*(O-CD_3)$ 励起における依存性のまとめを示す.

このようにイオン脱離反応では、サイト選択性を示す共鳴励起で特定のイオンのみが顕著な偏光依存性を示し、非選択的な脱離イオンは角度依存性を示さない。内殻励起由来の局所的な反応と、非選択的な脱離を引き起こす間接過程との競争が、内殻励起時の初期メモリーの一つである偏光性を保持し得るかどうかを決めているといえる。

酸素領域では図 3(a)に示すように 2 つの励起状態で選択的な脱離反応が起こっており、 $O1s(COCD_3) \rightarrow \sigma^*(CO-CD_3)$ 励起で $O-CD_3$ の選択的結合解離が、 $O1s(COCD_3) \rightarrow \sigma^*(C-OCD_3)$ で $C-OCD_3$ の選択的解離が引き起こされている。そして図 3(b)-(d)に示すように、脱離イオンはこの 2 つの共鳴励起でのみ偏光依存性を示す。図 3(e)と(f)にそのまとめを示しているが、これら 2 つの励起における同種イオンの依存性は異なっていることが分かる。また図 2(e)と図 3(e)を比較すると、

$\sigma^*(O-CD_3)$ 励起での CD_n^+ イオンの偏光依存の傾向は $C1s$ と $O1s$ 励起とで異なる。これらは内殻励起特有のイオン脱離ダイナミクスに関する知見を与えており、様々なダイナミクスを経た後のイオン収量からでも、サイト選択性を示す成分は内殻励起反応に関する明快な情報を反映しているといえる。

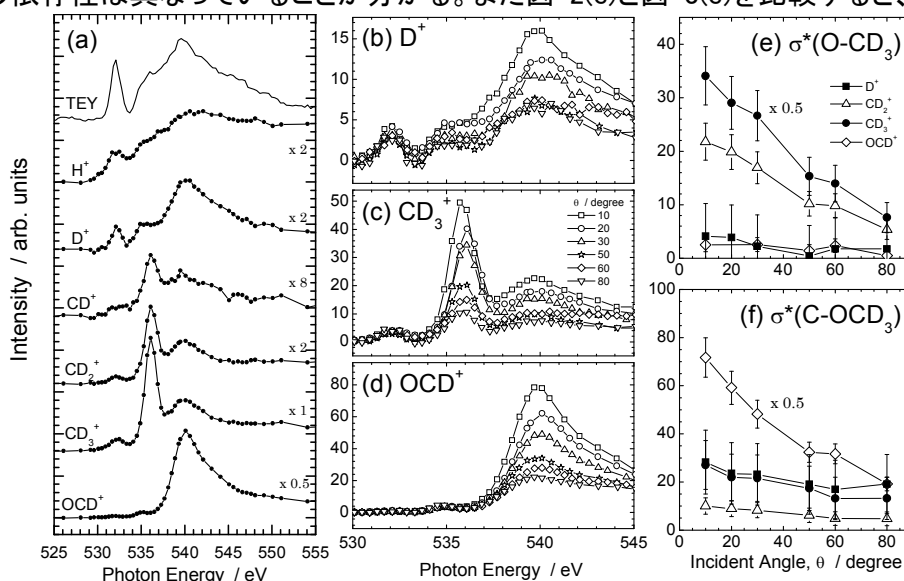


図3 メチルエステル修飾 SAM の酸素内殻領域における(a)脱離イオン収量スペクトルと、(b) D^+ 、(c) CD_3^+ および(d) OCD^+ イオンの偏光依存収量スペクトル. (e)と(f)に代表的なイオンの偏光依存性を示す.