

エチルエステルで修飾した自己組織化単分子膜における炭素内殻励起イオン脱離反応の偏光特性

(広大院理¹ 名大物質国際研²)

○松本吉弘¹ 和田真一¹ 木崎寛之¹ 隅井良平² 田中健一郎¹

【序】 内殻電子は一般に化学結合には関与せず、分子内の特定の原子に固有の束縛エネルギーを持って局在している。従って内殻励起は価電子励起とは異なり非常に局所的な電子遷移過程である。内殻励起により引き起こされる表面分子からの脱離反応では、特定の反結合性軌道への共鳴励起が引き金となり化学結合の選択的解離が促進され、結果として脱離イオンの収量が増大する現象が観測されている。この現象はサイト選択的イオン脱離反応と呼ばれ、内殻励起特有の反応として様々な研究が行われてきている。

我々は内殻励起による化学結合切断制御の可能性を探る上で、サイト選択的イオン脱離反応に関する研究を進めてきた^[1]。これまでの研究からメチルエステル基を分子最表面にもつ自己組織化単分子膜(MHDA-SAM)では脱離イオンが顕著なサイト選択性を示すと共に、放射光の偏光に対して強い依存性を示すことが確認されている^[2]。本研究では末端官能基をエチルエステル基で修飾した自己組織化単分子膜(Au-S(CH₂)₁₅COOC₂H₅, EHDA-SAM)を用いて、炭素内殻励起領域でのイオン脱離反応の偏光依存性を調べた。末端がメチルエステル基からエチルエステル基に変わることによりイオン脱離反応がどのような影響を受けるか、偏光依存性を通して考察を行った。

【実験】 実験は高エネルギー加速器研究機構内の放射光施設 PF の軟 X 線ビームライン 7A で、直線偏光した放射光を用いて行った。図 1 に実験装置の概略図を示す。放射光の電場ベクトル E に対して 20°と 60°に飛行時間型質量分析器(TOF-MS)が、試料ホルダーの左右両面に電極がそれぞれ設置されている。一般的に放射光の入射角度(θ)を変化させるためには試料を回転させる必要があるが、TOF-MS の検出軸中心から外れるほど脱離イオンの検出は困難になる。そこで我々は補正電極を用いて脱離イオンの飛行軌道を変化させることにより $\theta=10^\circ\sim 80^\circ$ の入射角度で効率的なイオン検出を可能にしている^[2]。吸収スペクトルに相当する全電子収量(TEY)スペクトルは試料ドレイン電流から測定した。また実験で得られた全てのスペクトルはビームライン内に設置してある金メッシュのドレイン電流を用いて放射光強度の規格化を行っている。

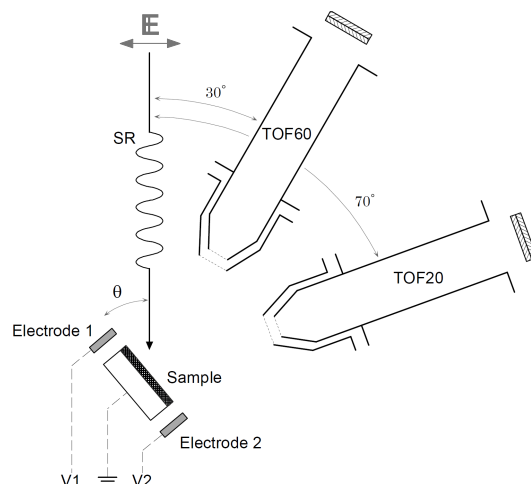


図1 偏光依存イオン脱離測定用装置の概略図

【結果・考察】 図2(a)にEHDA-SAMから得られた炭素内殻励起領域でのTEYスペクトルと代表的な脱離イオンの収量スペクトルを表す。 $\sigma^*(0-C_2H_5) \leftarrow C1s$ 共鳴励起において $C_2H_n^+$ ($n=2-5$)の収量が増大しており、サイト選択的な脱離反応が確認できる。これら内殻励起後の直接的な結合解離によって生成される脱離イオンは、いずれも図2(b)の $C_2H_2^+$ 収量スペクトルで観測されるように入射光が斜入射になるほど収量を増加させる顕著な偏光依存性を示している。一方 H^+ , CH_3^+ , $OC_2H_3^+$ 収量スペクトルの形状はTEY

スペクトルと似ており、これらの脱離イオンがX線誘起電子刺激脱離 (XESD) 過程やAuger終状態エネルギーの統計的再分配の様な間接的な過程を経由して生成されるものと考えられる。このような非選択的な脱離イオンは偏光依存性をほとんど示さない(図2(c))。以上の結果から、内殻励起後の直接過程と間接過程との競争が、初期励起メモリーの一つである偏光依存性を保持し得るかどうかを左右するものと考えられる。

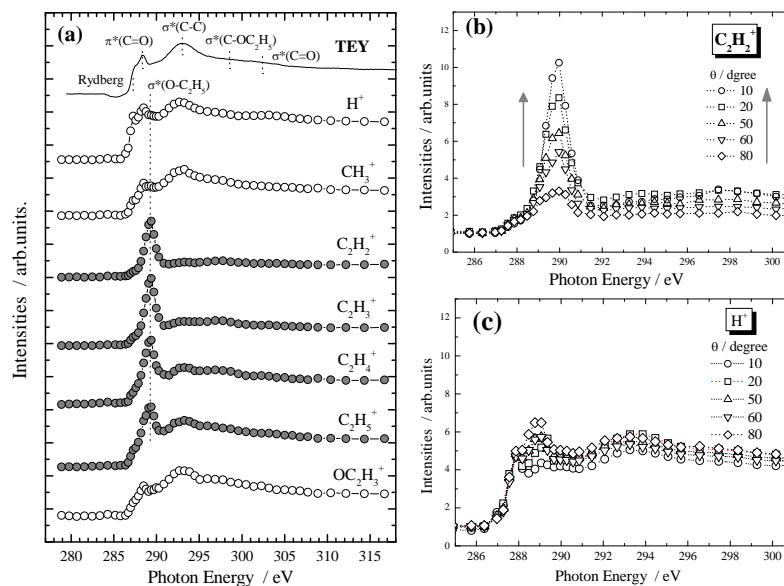


図 2 EHDA-SAM の炭素内殻励起における(a)TEY と脱離イオン収量スペクトル、および代表的な(b) $C_2H_2^+$ と(c) H^+ の偏光依存収量スペクトル

次に偏光依存イオン収量スペクトルに対してピークフィットを行うことでスペクトルを構成する各成分の積分強度を算出し(図3(a))、 θ の関数としてプロットした。このプロットを単分子吸着系での内殻吸収スペクトルに適用されている入射角(θ)と遷移モーメントとの関係式^[3]を用いて再現し、遷移モーメントが表面垂直方向となす角度 α を見積もった。偏光依存性が弱まるにつれて α の値はマジックアングル(54.7°)に近づくものと考えられる。 $\sigma^*(O-C_2H_5)$ での結果を図3(b)に示す。 α の値がそれぞれ $\alpha=35$ ($C_2H_2^+$)、 39 ($C_2H_3^+$)、 38 ($C_2H_4^+$)、 44 ($C_2H_5^+$)の時に最も良い一致を示した。今回EHDA-SAMで得られた α の値は、以前MHDA-SAMの偏光依存の研究で得られた $\sigma^*(O-CH_3)$ での値($\alpha=23$ (CH^+)、 32 (CH_2^+)、 40 (CH_3^+))よりも大きな値を示している^[4]。 α の値が大きくなる理由としては間接過程によって生じる脱離イオンの寄与が大きくなることが挙げられる。従ってSAMの末端がメチルエステル基から重いエチルエステル基に変化することにより直接過程により生成されるイオンが分子表面で再中性化を受けやすくなり、イオンとしての収量が見かけ上減少する。結果として間接成分の寄与が大きくなるものと考えられる。また単純に間接過程により生成される脱離イオンの量が増加するためとも考えられる。

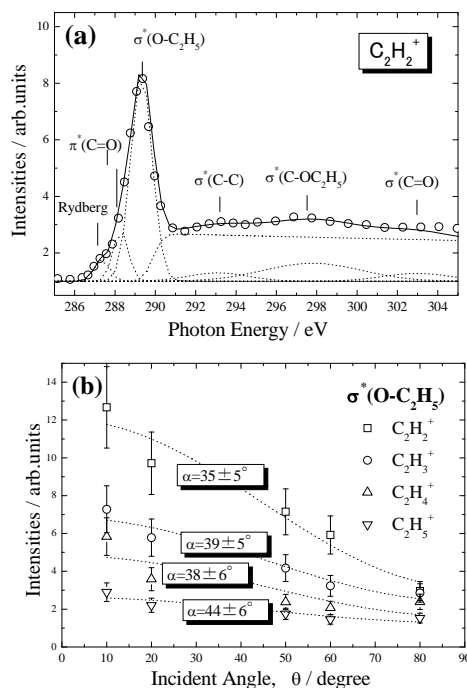


図3 (a) $\theta=20^\circ$ でのEHDA-SAMからの $C_2H_2^+$ 収量スペクトルとGaussianによるピークフィットの結果、および(b) $\sigma^*(O-C_2H_5)$ における積分強度のプロット

[1] S. Wada et al., *J. Phys.: Condense. Matter*, **18** (2006) S1629.

[2] S. Wada et al., *Surf. Sci.*, **593** (2005) 283.

[3] J. Stöhr, *NEXAFS Spectroscopy*, Surface Sciences, vol. 25, Springer, Berlin, 1992.

[4] H. Kizaki et al., *J. Electron Spectrosc. Relat. Phenom.*, **144-147** (2005) 447.