

内殻電子励起によるエステル化合物の選択的結合切断

(広大院・理¹, 広大・放射光センター², 名大・物質国際研³)○和田真一^{1,2}, 木崎寛之¹, 松本吉弘¹, 隅井良平³, 田中健一郎^{1,2}

【序】 軟X線領域の放射光を用いた研究は、内殻電子遷移の特徴を利用して数多くなされている。なかでも軟X線吸収分光(XAS, XAFS)や光電子分光(XPS)、Auger 電子分光(AES)といったエネルギードメインでの分光法は、分析手法としてはスタンダードなものとして定着している。一方で分子分光をベースとした内殻励起分子の解離や脱離反応も、気相や表面分子等で幅広く研究されているが、その内殻遷移の特異性がその後の反応ダイナミクスにどのように反映しているかはいまだ未整理のままである。

そもそも内殻電子励起は、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、分子内の特定の原子を選択的に励起することが可能である。しかしながらその励起状態の寿命は非常に短く、有機物のような軽元素分子ではほとんどが Auger 崩壊により、価電子軌道に2個以上の正孔をもつイオン状態へ失活する。もしこれら正孔が励起原子近傍の結合性軌道に局在して生じた場合には、結合間に大きなクーロン反発力が働くことになり、反結合性非占有軌道への共鳴励起による結合力の低下と相まって選択的な化学結合の切断—化学結合切断の制御—が可能になると考えられる。

これまで我々は、この内殻励起に特有なサイト選択的結合切断が表面分子系のイオン脱離反応で顕著に起こることを見出し、その実例の探索と反応機構の解明を様々な分子系・実験手法を駆使して行ってきた。ここでは図1に示した一連のエステル化合物、(a) PMMA 高分子薄膜、(b)メチルエステル修飾した自己組織化単分子膜(MHDA SAM)、(c)エチルエステル修飾 SAM (EHDA SAM) および (d) PMMA の単量体にあたるメチルイソブチレート(MIB)の低温凝縮膜で見出された代表的な結果の概要を示す^[1]。

【選択的イオン脱離反応】 PMMA および MHDA SAM、EHDA SAMでは、特定の共鳴励起によって選択的な化学結合切断が引き起こされることが、脱離イオンの励起状態依存性から分かる。図2にPMMAとMHDA SAMの酸素領域の代表的な結果を示す。すなわち、 $\sigma^*(\text{COO-R}) \leftarrow \text{C1s}$, O1s(OR) 共鳴励起によって対応する COO-R 結合が選択的に解離し、 $\sigma^*(\text{CO-OR}) \leftarrow \text{O1s(OR)}$ 共鳴励起では選択的な CO-OR 切断が引き起こされる(ここで $\text{R} = \text{CH}_3$ または C_2H_5)。重水素ラベルした MHDA-d₃ SAM では、官能基由来の D⁺イオンは選択的に脱離するのに対して側鎖由来の H⁺は選択性を示さない。これらのことから、内

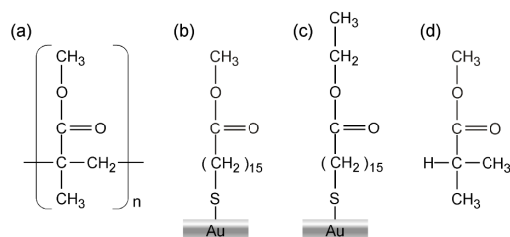


図1. (a) PMMA、(b) MHDA SAM、(c) EHDA SAM および (d) MIB の構造式。

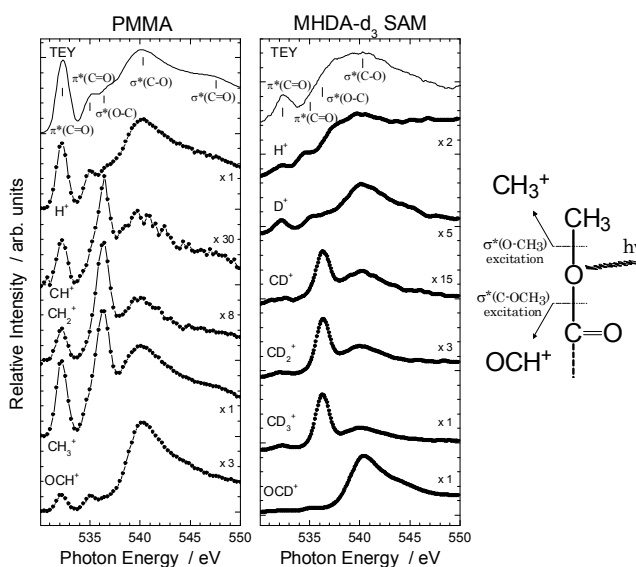


図2. PMMA 高分子薄膜および MHDA SAM の酸素内殻励起における代表的なイオンの脱離スペクトル。

殻励起後の Auger 崩壊およびイオン性解離/脱離といった反応ダイナミクスを経た後でも、初期内殻励起による局所性が保持されていることが分かる。しかしながらこのような選択性の有無は、同じエステル化合物であっても試料形態によって異なっており、特に低温凝縮 MIB では選択的なイオン脱離は全く観測されない。これは、分子内および分子間環境が初期励起の情報を保持し続けるのに重要な要因であることを示している。これら選択的イオン脱離反応の特性は、脱離イオンの偏光依存測定からも確認することができる^[2]。

C1s, O1s(OR)から $\sigma^*(\text{COO-R})$ への共鳴励起は、同じ反結合性軌道への励起であるにもかかわらず、脱離する R^+ イオンの断片化パターンは異なる。励起原子が脱離するイオンに含まれる場合(この場合 C1s 励起)、Auger 終状態での余剰エネルギーは脱離イオンに集中するため断片化が促進される。逆に励起原子が脱離イオンに含まれない場合は、余剰エネルギーは残存分子内で拡散してしまい、断片化には寄与しない。このような励起原子の位置依存性は、化学結合切断の制御の観点からは興味深い結果であり、前者を“Hard-Cut”、後者を“Soft-Cut”と名付けている^[3]。

以上のような内殻励起に特有の選択的イオン性解離は、表面反応で付随する間接的な要因—統計的な余剰エネルギーの非局在化による脱離と、2次電子による脱離(X線誘起電子刺激脱離、XESD)—によって阻害されてしまう。図3に、この直接および間接過程の寄与を定量的に見積もった結果を示す。炭素内殻励起による COO-CH_3 結合切断の寄与は、PMMA の場合 65%であるのに対し、MHDA SAM では 90%以上である。本研究で用いた PMMA 薄膜(200–500 Å)ではエステル官能基が多層に存在しているのに対して、SAM では最表面にしか存在していない。したがって SAM で見られる間接過程成分の減少は XESD 過程が抑制されたためであり、統計的エネルギー緩和による間接的な脱離反応が 10%程度寄与していることを意味している。

【中性脱離反応】 これまで脱離イオンについて議論を進めてきたが、最後に中性脱離反応の結果を記す。実験的な困難さから内殻励起中性脱離反応の研究例はわずかであり、我々はフェムト秒レーザーイオン化法を用いることで中性種の検出に成功している^[4]。イオンよりも多くの種類の中性種が PMMA および MHDA SAM の内殻励起において検出されたが、その全ては吸収スペクトルと同様のスペクトル形状を示すことが明らかになった。中性脱離反応は主に上述した間接過程によって引き起こされており、脱離イオンの中性化よりも遙かに多いと考えられる。この結果は、選択的結合切断には Auger 終状態を経由したイオン性解離が重要であることを裏付けている。

参考文献

- [1] S. Wada et al., J. Phys.: Condens. Matter 18, S1629 (2006).
- [2] S. Wada et al., Surf. Sci. 593, 283 (2005); 松本吉弘他, 分子構造総合討論会 2006, 1P120.
- [3] K. Tanaka et al., Rad. Phys. Chem. (2006) in press.
- [4] S. Wada et al., J. Electron Spectrosc. Relat. Phenom. 137–140, 211 (2004); 森下健太他, 分子構造総合討論会 2006, 3P119.

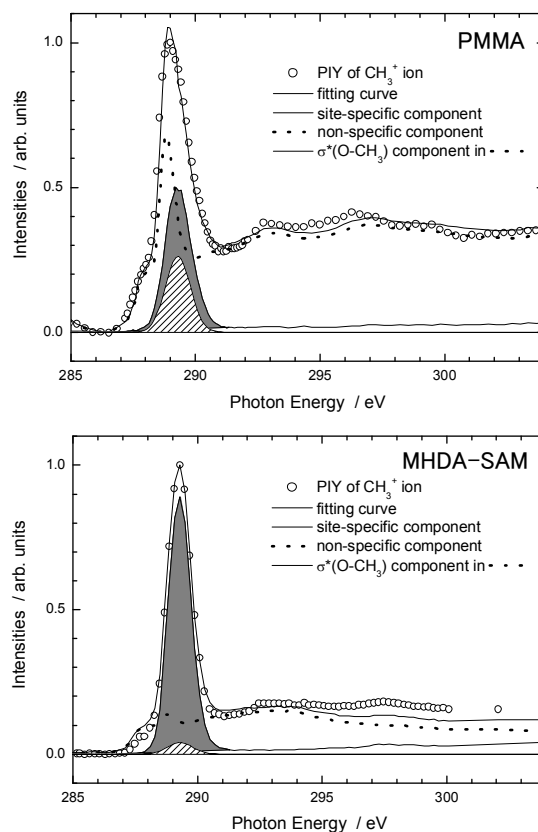


図3. PMMAとMHDA SAMの炭素内殻励起によって脱離した CH_3^+ の収量スペクトル。図中の灰色領域が選択的に脱離した直接脱離成分、斜線部分が間接的な過程によって脱離した成分を示す。