

内殻共鳴励起による有機薄膜の脱離反応 -直接過程と間接過程の考察- Desorption Reactions of Organic Thin Films Induced by Resonant Core Excitations - Direct and Indirect Processes -

和田真一*, 田中健一郎
Shin-ichi Wada* and Kenichiro Tanaka

Hiroshima University, Kagamiyama, Higashi-Hiroshima 739-8526, Japan.

*e-mail: swada@sci.hiroshima-u.ac.jp

内殻励起は、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できる。したがって Auger 崩壊後のイオン性解離反応を経ることで、選択的な化学結合の切断、すなわち化学反応制御の可能性が示唆されている。

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現れやすいことを見出し、特にエステル化合物でその反応機構の解明を目指してきた[1]。これら一連の研究は高エネルギー加速器研究機構 PF でのシングルバンチ運転の恩恵にあずかることが大きく、このシングルバンチを利用した飛行時間型イオン質量分析 (TOF) 計測をベースに、広島大学放射光科学研究センター HiSOR (BL13) での Auger 電子-イオン同時計測[2]やレーザーイオン化法を利用した脱離中性種検出[3]など、多角的な実験研究を現在展開

している。本発表では PF での実験結果を中心に、有機薄膜の表面脱離反応について考察していきたい。

エステル化合物では、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。このサイト選択的なイオン脱離の典型例として、Fig.1 に PMMA ($[-\text{CH}_2(\text{CH}_3)\text{CCOOCH}_3]_n-$) 高分子薄膜と、末端をエステル修飾した自己組織化単分子膜 (MHDA SAM: $\text{CH}_3\text{OCO}-(\text{CH}_2)_{15}\text{S}/\text{Au}$) の結果を示す。すなわち、 $\sigma^*(\text{COO}-\text{CH}_3) \leftarrow \text{O}1s(\text{OCH}_3)$ 共鳴励起で対応する $\text{COO}-\text{CH}_3$ 結合が選択的に解離し、 $\sigma^*(\text{CO}-\text{OCH}_3) \leftarrow \text{O}1s(\text{OCH}_3)$ 共鳴励起では $\text{CO}-\text{OCH}_3$ 切断が引き起こされている。このことから、内殻励起後の Auger 崩壊およびイオン性解離/表面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る反応プロセスであることが分かる。

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は異なり、低温凝縮で得た分子薄膜 (例えば PMMA のモノマーに対応する $(\text{CH}_3)_2\text{CHCOO}-\text{CH}_3$) 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。とりわけ表面反応に付随する間接的な反応は、この内殻

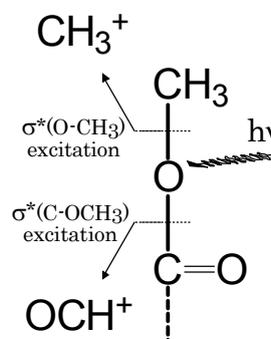
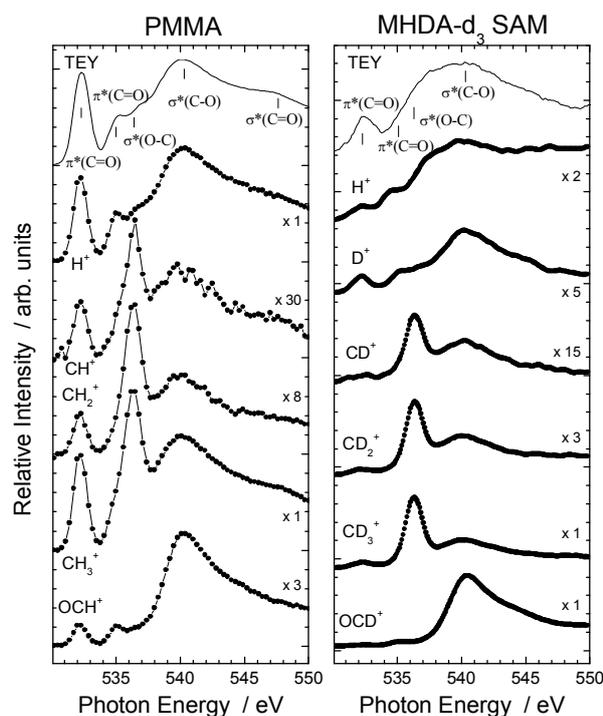


Fig. 1 Representative ion yield spectra measured for O1s core-excited PMMA and MHDA SAM.

励起に直接的に由来するイオン性解離と競走し、その選択性を阻害する大きな要因となる。Fig.2 に、PMMA と MHDA SAMでの $\sigma^*(\text{O-CH}_3) \leftarrow \text{Cl}s(\text{OCH}_3)$ 共鳴励起における CH_3^+ イオンの収量スペクトルを示す。ともにこの $\sigma^*(\text{O-CH}_3)$ 遷移(288.9 eV)で脱離の増大を示しているが、先に述べたように試料形態が異なることで選択性の良し悪しが異なっている。すなわちSAMのイオン脱離はPMMAに比べて選択性が非常に高く、間接過程の寄与が極めて小さいことが分かる。

この間接過程として、Auger崩壊後の内部電子エネルギーの統計的な非局在化による脱離反応と、表面反応固有の二次電子による脱離(X線誘起電子刺激脱離、XESD) [4]が挙げられる。こういった緩和過程やXESD過程は、内殻共鳴励起による原子や結合の選択性といった初期メモリーを消失させるとともに、ランダムな解離過程を引き起こすことになり、結果としてイオンスペクトルは吸収スペクトルを単に模倣したものになる。このことから、吸収強度(TEY)で近似できる間接過程と、特定の共鳴励起でのみピークをもつ直接過程によるサイト選択的成分を、スペクトルから見積もった結果がFig.2の塗りつぶした成分に対応している。炭素内殻励起による選択的なO-CH₃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、反応部位が2次元に揃った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過程が極端に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は10%程度寄与していることを意味している。

この他、イオン脱離の偏光角依存測定やSAM構成チオール分子のメチレン鎖長(鎖種)依存性についてもPFシングルバンチで測定を行っているが、ここでは上記間接過程を考察する上で重要な知見を与える中性脱離反応について若干記しておきたい。

イオン脱離に比べて中性脱離反応では多くの種類の中性種が脱離するが、その全ての収量スペクトルは吸収スペクトルと同様の形状を示し、脱離イオンのような特定の励起状態で収量の増大を示さない。このことから中性脱離反応は直接的な光刺激脱離ではなく、間接的な過程を

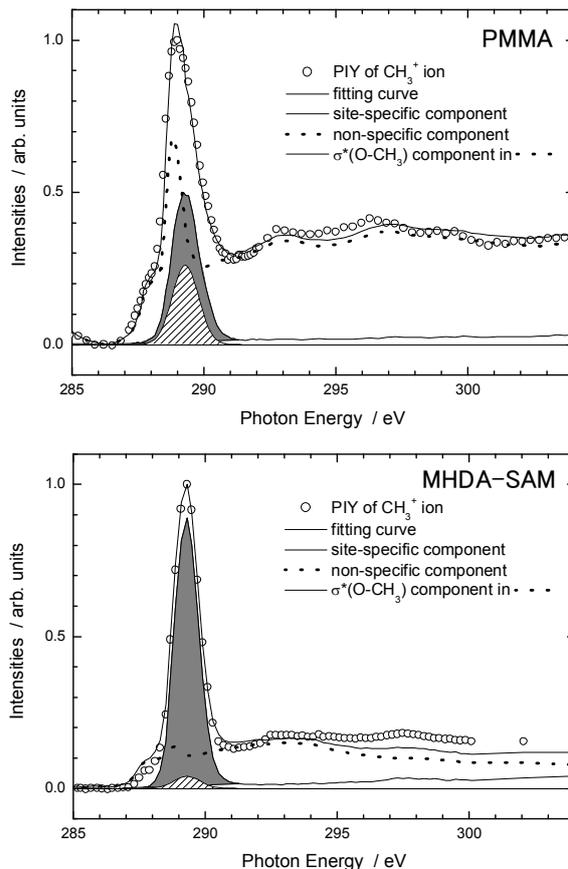


Fig. 2 PIY spectra of CH_3^+ desorbed from Cl1s core-excited PMMA and MHDA SAM. Grey shaded peaks correspond to the components from direct dissociation processes at $\sigma^*(\text{O-CH}_3)$ excitation, and slash-marked areas correspond to those from indirect dissociation.

経ていることが分かる。またPMMAとSAMのTOFスペクトルでは反応部位(エステル基)由来の脱離種に違いが見られる。PMMAでは水素引き抜きを伴ったカルボニル基の両端での結合切断、Norrish II型の反応が多く起こっており、この結果はXESD過程を直接的に検証している。一方SAMでは水素引き抜きを起こさない脱離種が観測され、統計的な解離に支配されていることが伺える。すなわちイオン脱離で推測したように、中性脱離反応でもSAMではXESD過程が極度に抑制されていることを示す結果である。

References (参考文献)

- [1] S. Wada et al.: *J. Phys.: Condens. Matter* **18**, S1629 (2006).
- [2] T. Sekitani, et al.: *Surf. Sci.* **532-535**, 267 (2003).
- [3] S. Wada et al.: *J. Electron Spectrosc. Relat. Phenom.* **137-140**, 211 (2004).
- [4] 例えば D. Coulman et al.: *J. Chem. Phys.* **93**, 58 (1990).