

エステル化合物で見られる内殻遷移特有のサイト選択的結合切断

和田真一、隅井良平、木崎寛之、松本吉弘、関谷徹司、田中健一郎
広島大学理学研究科物理科学専攻

Site-Selective Bond Breaking of Core-Electron Excitation Measured in Ester Compounds on Surface

Shin-ichi WADA, Ryohei SUMII, Hiroyuki KIZAKI,
Yoshihiro MATSUMOTO, Tetsuji SEKITANI, Kenichiro TANAKA

Department of Physical Science, Graduate School of Science, Hiroshima University

1. はじめに

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これまで数多くなされている。なかでも軟X線吸収分光 (XAS, NEXAFS) や光電子分光 (XPS)、オージェ電子分光 (AES) 等といったエネルギードメインでの分光法は、分析手法としてはもはやスタンダードなものとして定着した。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吸着分子、凝縮分子、高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ように思われる。

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、その束縛エネルギーは化学結合環境を含めた原子種固有のものである。このため内殻励起によって分子内の特定の原子を選択的に励起することができる。この内殻励起は高エネルギーでの遷移過程であるため、非常に早い時間領域 ($< 10^{-14}$ s) での失活過程が起こる。特に第2周期に代表される軽元素では無輻射失活である Auger 崩壊 (2 電子遷移) が励起原子近傍で支配的に起こり、多くの場合 2 正孔状態を生成する。この Auger 終状態自身もまた不安定であり、2 正孔間のクーロン反発が引き金となるイオン性解離もしくは脱離の分解過程へと続く。この内殻励起に起因したイオン性解離は、初期共鳴励起の情報一すなわちどの原子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し得ることを示しており、内殻共鳴励起を利用したサイト選択的な化学結合切断の可能性を示唆している。これは化学反応の制御、分子内の特定の化学結合を光で自在に切断する「分子メス」を目指した観点からも、非常に興味深い現象であると言える。

これまで我々はこの内殻電子遷移の局所性、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。特にポリメチルメタクリレート ($[-CH_2C(CH_3)COOCH_3]_n-$, PMMA) 高分子薄膜では、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、側鎖官能基でのイオン脱離は大きく促進することが分かり [1]、我々は PMMA を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 [2-6]。また、この結果をふまえて PMMA の側鎖と同じエステル基を末端官能基にもつ自己組織化単分子膜 (SAM) を作成し、その内殻励起イオン脱離反応における励起状態依存性を調べた [7,8]。本稿では最近の結果及び考察をふまえて紹介したい。

2. 実験手法

実験は PF BL-7A に飛行時間型イオン質量分析器 (TOF-MS) を装備した真空チャンバーを搬入して行った。実験装置の概略図を Fig. 1 に示しているが、一般的な TOF 計測システムを採用している [9]。全電子収量 (TEY) スペクトルは放射光照射中の試料電流を測定することによって得ており、ここでは吸収スペクトルと等価であるとして扱っている。全イオン収量 (TIY) スペクトル及び各脱

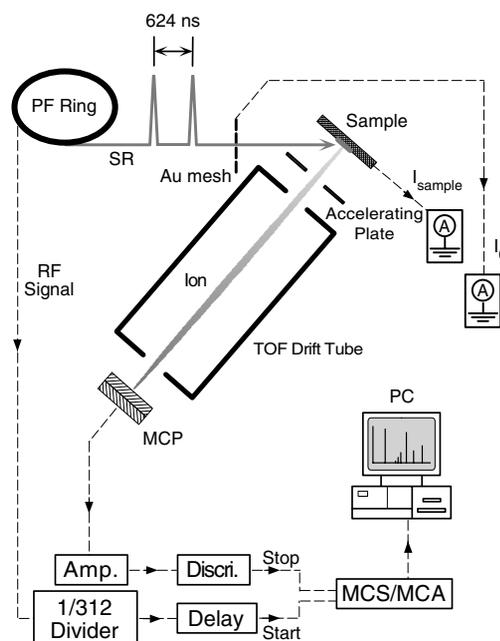


Figure 1 Schematic drawing of experimental setup for detection of total electrons and desorbing ions, which mainly consists of pulsed SR light (624 ns interval), time-of-flight mass spectrometer (TOF-MS), and data acquisition system. Incidence angle of SR is 25° from a sample surface. A: ammeter, Amp.: fast-preamplifier, Discr.: discriminator, MCS/MCA: multi channel scaler and multi channel analyzer.

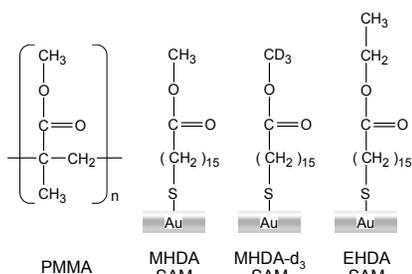


Figure 2
Schematic molecular structures of ester compounds used in this experiment.

離イオンについての部分イオン収量 (PIY) スペクトルは、TOF-MS 検出器を用いて脱離イオンを検出することによって得ているが、TIY の場合はイオンを質量選別することなく検出し、PIY スペクトルは種々の励起エネルギーで質量選別した TOF スペクトルから得た。この TOF スペクトルを得るためには、光もしくはそれに同期した信号をトリガーにとる必要があるとともに、光照射 (イオンの脱離) から検出まで数百から数千 ns のインターバルを必要とする。そのため、TOF 測定実験ではシングルバンチ運転によるパルス放射光を利用しており、RF シグナルの 1/312 分周信号 (624 ns 間隔) をトリガーとして測定している。

試料としては PMMA 高分子薄膜 (~500Å) と、メチルエステル修飾した自己組織化単分子膜 (CH₃OCO(CH₂)₁₅S/Au, MHDA SAM)、その重水素置換体 (CD₃OCO(CH₂)₁₅S/Au, MHDA-d₃ SAM)、エチルエステル修飾 SAM (CH₃CH₂OCO(CH₂)₁₅S/Au, EHDA SAM) を用いた。SAM の作成は、各チオールのエタノール溶液に Au(111) 表面を浸すことによる湿式法で行った。Fig. 2 に今回用いた試料の分子構造を示す。図では簡略した形で構造を示しているが、PMMA 薄膜の場合は立体配位がランダムなアタクティックポリマーをスピコートすることで作成しており、薄膜中ではランダムな分子配向をしている。一方、SAM ではメチレン鎖が 40° 程傾き、最上表面で配向して単分子膜が形成されている。これらのことは NEXAFS の偏光依存性から容易に確認することができる。

3. 結果と考察

3-1. 炭素内殻励起で見られる選択的イオン脱離

Fig. 3 に (a) PMMA 薄膜、(b) MHDA SAM、(c) EHDA SAM の炭素 1s 領域で測定された TEY スペクトル及び TIY スペクトルと、TIY を TEY で割ることによって得られるイオン脱離効率 (IDE) スペクトルを示す。TEY での各遷移は図中に示すように帰属されており、PMMA では主に側鎖官能基によるピークで、SAM では末端官能基によるピークに加えて Rydberg 遷移や 293 eV 周辺でのブロードな σ* 共鳴といったメチレン長鎖に由来する構造 [10] で構成されていることが分かる。一方 TIY スペクトルは TEY と異なり、約 289 eV に鋭いピークを示すのが大きな特徴である。PMMA のこのピークは、吸収スペクトルでははっきりとしない側鎖メトキシ部での反結合性軌道である σ*

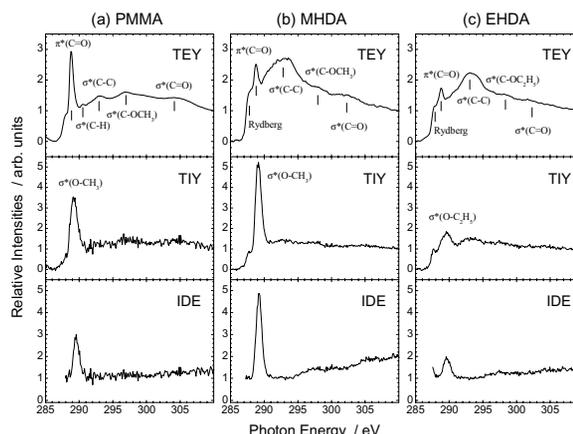


Figure 3
Total electron yield (TEY), total ion yield (TIY) and ion desorption efficiency (IDE) spectra of (a) PMMA thin film, (b) MHDA SAM and (c) EHDA SAM in C K-edge region. Assignments are indicated in each spectrum. Spectra were measured at the SR incidence angle of 25° from the surface.

(O-CH₃) への遷移 (σ*(O-CH₃) ← C1s(OCH₃)) に対応することが分かっており、この遷移でイオン脱離が効率よく起きていることが分かる。この炭素領域での特徴的なピークは SAM でも顕著に現れており、同じ σ* 共鳴遷移と帰属することができる。これは後の TOF 測定の結果からも検証することができる。

各試料で比較してみると、MHDA SAM の脱離効率は PMMA に比べておよそ 2 倍増大していることが分かる。無配向な PMMA 薄膜に比べて膜最表面にメチルエステル基を配向させている MHDA SAM では、その効率が大きくなっていることを示している。一方 EHDA SAM は MHDA に比べおよそ 1/4 に効率は減少している。これは末端官能基がメチルエステルからエチルエステルに変わったことで脱離するイオン種が重くなり (後の TOF 測定参照)、そのため脱離途中で再中性化反応が起こりやすくなったためと考えられる。なお、どの試料も高エネルギーになるにつれて IDE が増加するのは、多正孔状態を経由することによってイオン脱離が促進されているためと考えられる。

この脱離イオン種を調べるために TOF 測定を行い、各種脱離イオン収量の励起エネルギー依存性 (PIY スペクトル) を得た。各試料で得られた代表的なイオン種の PIY スペクトルを Fig. 4 に示す。PMMA、MHDA SAM 共に O-CH₃ 間の反結合性軌道である σ*(O-CH₃) への共鳴励起 (289.4 eV) で CH_n⁺ (n=1-3) イオンが特異的に脱離していることが分かる。一方 PMMA での OCH⁺ や MHDA SAM の C₂H₃⁺ や C₂H₅⁺ (または OCH⁺) といった、励起先と直接関わりがない部位から脱離したイオンの形状はほぼ TEY スペクトルと一致しており、吸収量に比例した脱離しか起こっていない。このような脱離イオン種の実験的選択性は、反結合性軌道に内殻電子を供与することでその結合性が弱められイオン性解離を促進するという、内殻共鳴励起による選択的結合切断の特徴を如実に示している。また、脱離量が多い H⁺ イオンでもこの σ*(O-CH₃) 遷移で収量の増大

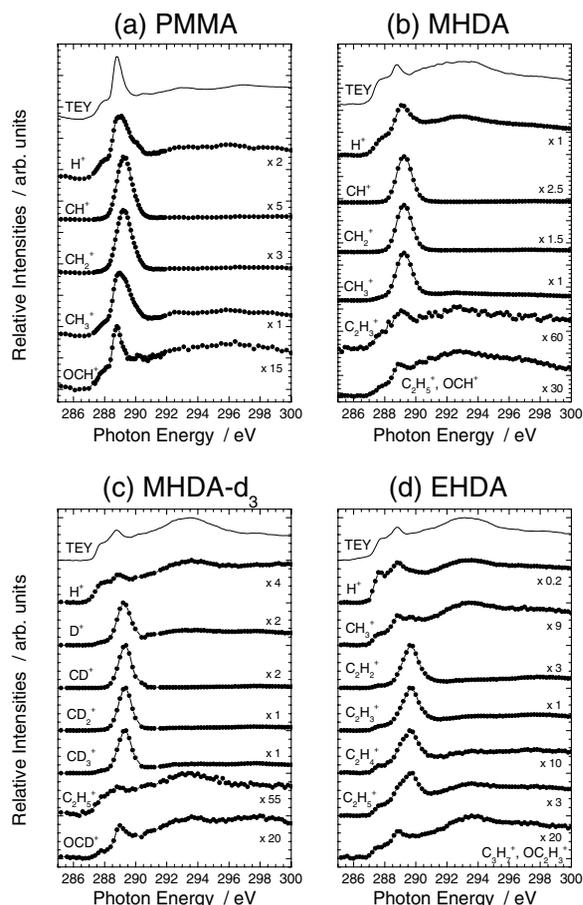


Figure 4
Typical PIY spectra of (a) PMMA thin film, (b) MHDA SAM, (c) MHDA- d_3 SAM and (d) EHDA SAM in C K-edge region. The TEY spectra are also shown at tops. Spectra were measured at the SR incidence angle of 25° from the surface. Intensities of spectra are multiplied approximately by numeral values given in right sides.

があることが、TEY スペクトルに比べて高エネルギー側にシフトした H^+ PIY スペクトルのピークとして見るができる。Fig. 4(c) に示す末端メトキシ基の重水素置換体 (MHDA- d_3 SAM) での結果から明らかのように、メトキシ基由来の D^+ イオンは CD_n^+ イオン同様 $\sigma^*(O-CD_3)$ 励起で効率よく脱離しているのに対して、メチレン鎖から生じる H^+ イオンの脱離は TEY スペクトルと同様の振る舞いを示す。これは、メトキシ基の炭素からその隣の O-C 間反結合性軌道への共鳴励起が内殻励起ゆえに非常に局所的に起こっており、その後の Auger 崩壊、イオン性解離・脱離を経ても、励起サイト及びその局所性といった初期メモリーが保持されたまま反応が進んでいることを示している。内殻共鳴遷移の特異性が反応ダイナミクスにストレートに反映した端的な例といえる。

選択的な脱離を示す一連の CH_n^+ イオンを見た場合に、PMMA、MHDA SAM 及び重水素体いずれの場合も n が小さくなるほど、即ち水素原子が剥離したもののほど $\sigma^*(O-CH_3)$ の選択性が高くなっていることが分かる。次節で詳しく考察するが、内殻励起後に誘起されるイオン脱離には内殻励起反応過程に直接的に由来している直接過程（この場合 $\sigma^*(O-CH_3)$ 共鳴励起の大部分）とそうでない間接過程

の2種類に分類することができ、選択性の善し悪しはこの2成分の比率で言い表すことができる。この $\sigma^*(O-CH_3) \leftarrow C1s(OCH_3)$ 励起では励起もとの炭素原子を含んだイオンが選択的に脱離しており、このような局所性が保たれている反応では脱離するイオン側に高エネルギーが保持されるため、フラグメンテーションが起こりやすくなると考えられる。一方間接過程で水素の剥離を伴ったイオン脱離を引き起こすには更なるエネルギーを要するため、 n が小さいほどその確率は下がる。これらが要因となって、 n が小さい CH_n^+ イオンほど選択性が高く現れていると考えられる。EHDA (Fig. 4(d)) でも同様に一連の $C_2H_m^+$ ($m=2-5$) イオンが $\sigma^*(O-C_2H_5) \leftarrow C1s(OC_2H_5)$ 共鳴励起で選択的に脱離しているが、やはり m が小さいものほど選択性は高くなっている。本稿では詳述しないが、酸素領域で選択的に CH_n^+ イオンを脱離させる $\sigma^*(O-CH_3) \leftarrow O1s(OCH_3)$ 共鳴励起の場合ではそのような傾向を示さず、上記とは逆の解釈をあてはめることができ非常に興味深い現象である。

3-2. 選択的イオン脱離過程の定量的評価

これまで述べてきた内殻共鳴励起の特徴であるサイト選択性は、しかしながら必ずしもイオン脱離反応に反映されるとは限らない。この主な要因として2つ挙げることができる。軟X線の照射によって生成された内殻励起状態は、直ちに崩壊して Auger 終状態に至るが、この Auger 状態も高励起状態（通常の共鳴励起では1価イオンの励起状態）であるため、エネルギーの緩和が容易に起こると予想される。この統計的なエネルギーの再分配によって引き起こされたイオン性の解離過程では、どの脱離イオンも励起状態の性質に左右されることなく単に吸収強度に比例した収量をもつことになる。2つ目の要因として、いわゆるX線誘起電子刺激脱離 (XESD) が挙げられる [6,11]。例えば凝縮試料に軟X線を照射すると電子が放出されるが、それは表面分子においてのみ起こる現象ではなく、当然その深部でも吸収が起こり Auger 電子や2次電子は放出される。そういったバルク中で生成した高エネルギー電子は他の分子に衝突し、化学結合の切断を引き起こすことができる。特に最表面で生成した解離イオンは容易にイオンのままで脱離することになる。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 (TEY) スペクトルを単に模倣したものになる。この間接過程によるイオン脱離は実際には非常に優勢な過程で、直接過程によるイオン量を遙かに凌駕することがあり [12]、内殻励起特有の直接的イオン脱離現象に関する情報を曖昧にしてしまう。しかしながら顕著な選択性を示すイオン脱離反応でこれまでそういった議論はあまりなされておらず、この間接過程の寄与を踏まえた定量的な議論が、表面分子系では顕著に見られる内殻励起特有のサイト選択性を考察していく上で今後必要である。スペクトルに見られる直接過程と間接過程の成分比には、脱離過程まで含めての内殻遷移の

局所性や分子内及び分子間の環境など様々な要因が複雑に寄与していると考えられるが、ここでは上記炭素領域でのPIY測定 (Fig. 4) の結果をもとに考察する。

間接過程を経て脱離するイオンは、先に述べたように吸収強度に比例すると考えると、そのスペクトルはTEYと同一と見なすことができる。一方直接過程によるサイト選択的成分は、例えば Fig. 4 の CH^+ または CD^+ イオンで見られるような特定の共鳴遷移でのみピークをもつと考えられる。従って測定された各脱離イオンのPIYスペクトルをTEYスペクトルと CH^+ (CD^+) イオンのPIYスペクトルとの合成で再現することにより、そのイオン脱離をもたらす直接過程と間接過程を評価することができる。その際、間接過程をもたらす σ^* 共鳴遷移成分はピークフィッティングから評価している。Fig. 5(a) にMHDA SAMの炭素領域でのTEYスペクトルのフィッティング例を示す。斜線成分がサイト選択性を示す σ^* 遷移成分になる。

Fig. 5(b) と (c) にPMMA とMHDA SAMで測定した CH_3^+ のPIYスペクトルでの解析例を示す。○でプロットしたものがPIYスペクトルで、実線がそのPIYスペクトルを再現するようにTEYと CH^+ のPIYとの合成で再現したスペクトルである。Fig. 5(b) のPMMAでは、○プロットと実線が非常に良い一致を示しており、この手法の有効性が分かる。実線のスペクトルの再現に用いた CH^+ のPIY成分は灰色のスペクトルで、灰色で塗りつぶした部分が $\sigma^*(\text{O}-\text{CH}_3)$ 成分に相当している。TEY成分は点線で示し

ており、斜線で塗りつぶした部分がそのうちの $\sigma^*(\text{O}-\text{CH}_3)$ 成分になる。従って $\sigma^*(\text{O}-\text{CH}_3)$ 遷移における直接的なサイト選択的イオン脱離は灰色部分に相当し、間接的に生成されたイオン脱離は斜線部分に相当することになる。このPMMAの CH_3^+ イオン脱離の場合では $\sigma^*(\text{O}-\text{CH}_3)$ 遷移での直接過程は65%で、間接過程の寄与は35%と見積もれる。また○プロットと実線との良い一致から、直接イオン化も含めた他の全ての遷移では、間接過程を経てイオン脱離が引き起こされていると考えられる。一方MHDA SAM (Fig. 5(c)) では同様にして $\sigma^*(\text{O}-\text{CH}_3)$ 遷移での直接過程が90-95%、間接過程が5-10%と求まり、数字の上からもSAMでは選択性が大きく向上していることが分かる。ここでSAMの場合、高エネルギー側では合成スペクトル(実線)がPIY(○)とずれてきている。これはイオン化しきい値 (~290eV) を超えるほど光電子の運動エネルギーが高まることや、shake-upやshake-off過程といった多電子遷移が起こることにより、イオン性解離が引き起こされやすくなるためと考えられる。Fig. 3のIDEスペクトルが高エネルギーになるにつれて上昇することに対応している。他の脱離イオンやSAMでも同様に評価できるが、代表してFig. 5(d)にMHDA- d_3 SAMでの D^+ イオン脱離を示す。この図の場合では間接成分を過大評価して再現しているが、それでも $\sigma^*(\text{O}-\text{CD}_3)$ 遷移での直接成分は約90%と求まり、MHDA SAMでの CH_3^+ と同程度の選択性を有していることを意味している。解離ダイナミクスを検討する上で非常

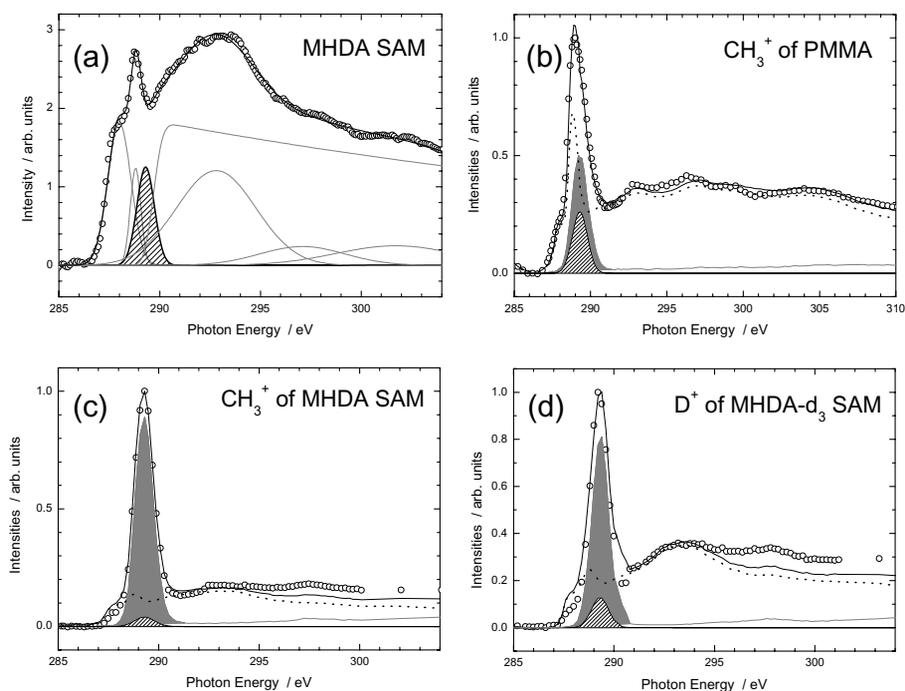


Figure 5 (a) An example of peak-fitting analysis for TEY spectrum of MHDA SAM in C K-edge region. Slash-marked peak corresponds to the component of $\sigma^*(\text{O}-\text{CH}_3)$ excitation. (b) - (d) Typical examples of quantitative estimation for PIY spectra (○) of (b) CH_3^+ of PMMA, (c) CH_3^+ of MHDA SAM and (d) D^+ of MHDA- d_3 SAM. Shaded peaks are intensity-modified PIY spectra of each CH^+ (CD^+ for (d)), which correspond to the components from direct dissociation processes at $\sigma^*(\text{O}-\text{CH}_3)$ ($\sigma^*(\text{O}-\text{CD}_3)$ for (d)) excitations. Dotted lines are modified TEY spectra for each sample and slash-marked peaks are $\sigma^*(\text{O}-\text{CH}_3/\text{O}-\text{CD}_3)$ components of the TEY spectra, which correspond to the components from indirect dissociation. Solid lines are reproduced PIY spectra by composition of the modified PIY and TEY spectra.

に興味深い結果である。

このようにサイト選択的な直接解離過程と非選択的な間接解離過程の2つの解離プロセスの分岐比を評価することができたが、ここで重要なことはSAMの場合は単分子膜であることから、その間接解離過程は主にエネルギー再分配による非局在化によっているであろうということである。特に今着目した $\sigma^*(\text{O}-\text{CH}_3)$ 共鳴遷移はSAMの最上表面に位置する末端官能基で局所的に起こっているため、 CH_3^+ や D^+ イオン脱離に見られるわずかな間接過程成分はほぼこの統計的緩和過程によっており、この分子系自身もつ本質的な性質であると考えられることができる。

3-3. 酸素内殻励起で見られる選択的イオン脱離

酸素領域でも内殻共鳴励起特有のサイト選択的イオン脱離が観測されている。Fig. 6には(a) PMMAと(b) MHDA SAMの代表的なスペクトルを示している。最上段のスペクトルが両試料でのTEYスペクトルで、酸素領域では当然のことながら非常に似通ったスペクトル構造を示している。中段が CH_3^+ イオンの、下段が OCH^+ のPIYスペクトルである。スペクトルから明らかなように、ピークAで CH_3^+ が選択的に脱離しており、ピークBでは OCH^+ の脱離が増大している。ピークAはエーテル結合部位の酸素1sからメトキシ基の反結合性軌道への遷移($\sigma^*(\text{O}-\text{CH}_3) \leftarrow \text{O}1s(\text{OCH}_3)$)と帰属でき、この共鳴遷移によってメチル基のイオン性解離が促進されている。また、ピークBで

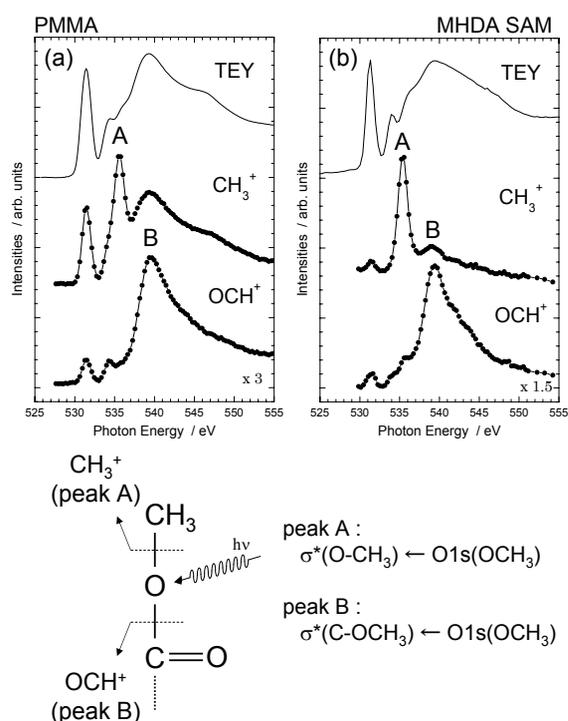


Figure 6 TEY spectra and representative PIY spectra of CH_3^+ and OCH^+ for (a) PMMA thin film and (b) MHDA SAM in O K-edge region. Spectra were measured at the SR incidence angle of 25° from the surface. Intensities of spectra are multiplied approximately by numeral values given in right sides. (Lower part) Schematic drawing of site-selective bond breaking in methyl-ester group induced by resonant core excitations.

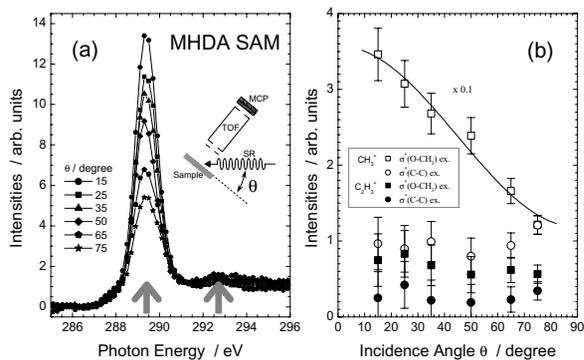
は $\sigma^*(\text{C}-\text{OCH}_3) \leftarrow \text{O}1s(\text{OCH}_3)$ 遷移が起こることでメトキシ基のイオン性解離を引き起こしており、エネルギーの安定性からそのフラグメントイオンとして OCH^+ が検出されている。このようにわずか数eVのエネルギー差しかもたない2つの共鳴遷移でサイト選択的な脱離現象が酸素領域では観測されている。又、炭素領域と同様にMHDA SAMではPMMAに比べ選択性が向上していることが、特に CH_3^+ イオンの比較から分かる。

3-4. PIY スペクトルにおける偏光依存性

SAM構成チオール分子はメチレン鎖間の分子間力を介して基板上にほぼ立った状態で吸着しており、そのため、末端官能基は高密度・高配向で最上表面に並んでいることになる。したがってSAMの内殻共鳴遷移は偏光依存性を有し、TEYスペクトルは顕著な偏光角度(入射光角度)依存性を示す。ここではその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、MHDA SAMの内殻励起イオン脱離反応における偏光依存性を調べた[7,8]。

実験は原研・関口哲弘博士との共同研究として、同氏が開発した偏光角依存測定用TOF装置[13,14]を備えた実験チャンバーを用いてBL-11Aで行った。Fig. 7(a)にMHDA SAMでの炭素領域における CH_3^+ イオンの入射角依存性を示す。入射角度は図中の差込絵のように試料表面からの角度 θ で表しており、この角度は表面垂直からの偏光ベクトルの角度に一致する。 15° から 75° まで測定を行った結果、図のように $\sigma^*(\text{O}-\text{CH}_3)$ 遷移では大きな角度依存性を示すのに対して他の遷移やイオン化では依存性をあまり示していない様子が分かる。これらPIYスペクトルにおいて、矢印で示した2カ所の遷移に対してピークフィッティングで抽出した CH_3^+ イオンの収量、 $\sigma^*(\text{O}-\text{CH}_3)$ 成分(\square)と $\sigma^*(\text{C}-\text{C})$ 成分(\circ)のプロットをFig. 7(b)に示す。選択的な脱離を示した $\sigma^*(\text{O}-\text{CH}_3)$ 遷移では角度依存性を示すのに対し、非選択的な脱離、すなわち内殻励起後の間接的な過程によって脱離を起こす $\sigma^*(\text{C}-\text{C})$ 遷移では角度依存性を示していない。サイト選択性を全く示さなかったメチレン鎖由来の C_2H_3^+ イオンにおいても、同様に $\sigma^*(\text{O}-\text{CH}_3)$ 成分(\blacksquare)と $\sigma^*(\text{C}-\text{C})$ 成分(\bullet)をFig. 7(b)に示している。この場合は $\sigma^*(\text{O}-\text{CH}_3)$ 遷移においても偏光依存性を示さないことが分かる。即ち3-2節で前提としたイオン性解離における2つの間接過程、エネルギー緩和とXESD過程が、サイト選択的な内殻共鳴遷移のメモリーを失わせ、ランダムな解離・脱離を引き起こしていることを裏付けている。

Fig. 4(b)でサイト選択的なイオン脱離を示した CH_n^+ イオン($n=1-3$)の $\sigma^*(\text{O}-\text{CH}_3)$ 遷移成分はいずれも偏光依存性を示す。また、酸素領域でも同様にサイト選択性を示す特定のイオンの特定の共鳴遷移成分だけが角度依存性を示す。ここではFig. 7(b)に示した CH_3^+ の $\sigma^*(\text{O}-\text{CH}_3)$ 遷移成分の偏光依存性について考察する。放射光が斜入射、すなわち電場ベクトルが表面垂直方向に近いほど $\sigma^*(\text{O}-\text{CH}_3)$



$$I = A \left[P \left(\cos^2 \theta \cos^2 \alpha + \frac{1}{2} \sin^2 \theta \sin^2 \alpha \right) + (1-P) \frac{1}{2} \sin^2 \alpha \right]$$

Figure 7

(a) PIY spectra of CH_3^+ in carbon core-excitation of MHDA SAM at the different incidence angles of SR from the surface. (b) Incidence angle dependences of integrated PIY intensities of CH_3^+ and C_2H_3^+ ions for the net $\sigma^*(\text{O-CH}_3)$ and $\sigma^*(\text{C-C})$ excitations of MHDA. Intensities of CH_3^+ ion are multiplied by 0.1. Inserted curve indicates the fitting result by the formula [15] at the angle α of 35° . A: normalization factor, P: degree of linear polarization (0.9 in this experiment), θ : angle of electric field vector (incidence angle), α : angle of transition dipole moment from the surface normal.

遷移で CH_3^+ イオンの脱離が増大していることから、この $\sigma^*(\text{O-CH}_3)$ 遷移での双極子モーメント方向は表面垂直方向に近いことが分かる。ここで脱離する際の CH_3^+ イオンの再中性化は、配向した最上表面では入射角度に依存しないと考えると、単分子吸着系での内殻吸収スペクトルで通常適用されている、入射角と遷移双極子モーメントの配向角との関係式 (Fig. 7 参照) [15] をイオン収量に適用することができ、遷移モーメントが表面垂直からなす角 α が $35 \pm 5^\circ$ の時、図の曲線のように実験結果をよく再現した。MHDA SAM の場合、赤外分光によりメチレン長鎖の傾斜角は垂直方向から 38° 、 O-CH_3 結合の場合は約 14° と報告されている [16]。ここで見積もられた遷移モーメントは、近似的にはメトキシ部炭素 1s 軌道から見た $\sigma^*(\text{O-CH}_3)$ 軌道の電子分布であり、この σ^* 軌道の性質ゆえに遷移モーメントは結合軸よりもより傾いた方向にあると考えられる。入射角を変えた TEY スペクトルのピークフィッティング解析からも当然遷移モーメントの配向角度を見積もることはできる。しかしながらここで取り上げた $\sigma^*(\text{O-CH}_3)$ 遷移は TEY スペクトル中ではクリアなピークとして現れていないため、このような手法ではフィッティングの仕方によってはかなりの曖昧さを出してしまうことになり、注意が必要である。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であれば内殻共鳴遷移に関する明快な情報を引き出すことが可能と考えられる。

このように個々の脱離イオン収量の偏光依存性を調べることで、イオン脱離のダイナミクスに関する情報を得ることができるとともに、サイト選択的脱離を示す共鳴遷移の情報も得ることができ、非常に有用な測定手法であると考えられる。そこで我々が通常用いている TOF 測定装置でも様々な入射角角度で測定ができるよう現在装置の改良を行い、調整・評価を進めている。ここでは現段階で得られ

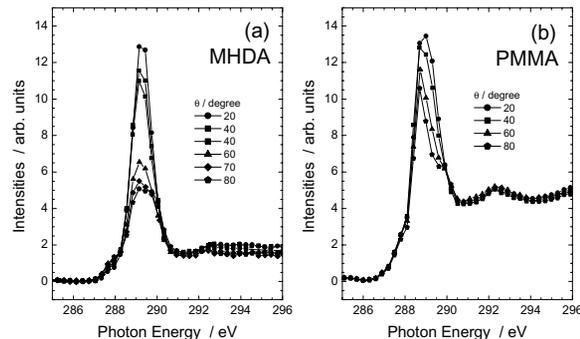


Figure 8

Typical examples of incidence angle dependences of PIY spectra of CH_3^+ measured for (a) MHDA SAM and (b) PMMA by using correction electrodes equipped on both sides of samples and the usual TOF-MS.

ている結果をもとに簡単に記す。

放射光の入射角度を変えるには試料を回転させることで行うが、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ほど極端にイオン信号は減少してしまい、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。そこで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 65° の 2 つの位置に同一の TOF 装置を配置し、広角度の入射角測定を可能にしている。現在、各角度での補正電場及び TOF 電場の最適条件出しを終了し、角度依存 TOF 測定を SAM や PMMA において進めている。一例として Fig. 8 に炭素領域で測定した (a) MHDA SAM 及び (b) PMMA での CH_3^+ イオンの PIY スペクトルを示す。Fig. 8(a) の MHDA SAM は Fig. 7(a) の結果と同様の角度依存性を示しており、本システムのような通常用いられるイオン TOF システムに簡易な変更を加えることで、脱離イオンの偏光依存性を調べられることが確認できる。Fig. 8(b) には PMMA の PIY スペクトルを示している。上述したように本実験で用いた PMMA 薄膜はアタクティックポリマーをスピコートすることで作成しているため、薄膜中で側鎖官能基はランダムに配向していることになる。しかしながらスペクトルから明らかのように選択性を示す $\sigma^*(\text{O-CH}_3)$ 遷移成分 (289eV のピークのうち右側成分) は入射角依存性を示しており、入射角度が浅いほど脱離強度が高くなるという MHDA SAM と同様の傾向を示していることが分かる。PMMA で無配向ながら入射角依存性を示すのは、側鎖官能基部位が表面上で比較的飛び出ているもののみが中性化や再結合をせずにイオンとしてそのまま脱離し易いという、イオン脱離現象の優位性によっていると考えられる。すなわち、選択性を示す脱離イオンはある程度表面上に飛び出た官能基部位からに限られていることになる。これは、比較的高い運動エネルギーをもったイオンの脱離ダイナミクスを調べるといった観点からも研

究を広げることができ、興味深い結果である。

4. 最後に

以上のように、内殻共鳴励起特有のサイト選択性は表面分子系のイオン脱離反応において顕著な形で見出すことができる [17]。しかしながらここで述べてきたことは初期内殻共鳴遷移と各種脱離イオンとの相関を調べただけに過ぎず、更に様々な角度から多角的に検討すべき課題がまだいくつもある。例えば我々が既に取り組んでいる研究を以下に挙げる。

①内殻励起イオン脱離反応の途中のプロセスとして非常に重要な役割を担う Auger 崩壊過程とイオンとの相関を調べる (Auger 電子-イオン・コインシデンス計測) を行うことによって、初期電子遷移・Auger 崩壊・イオン脱離と続く内殻励起イオン脱離反応の一連の過程を詳細に検討することができる。本稿で挙げた PMMA[3,4] や MHD SAM[18] では、内殻共鳴遷移に依存した特定の Auger 崩壊 (スペクテーター型 Auger 崩壊) を経て選択的なイオン脱離が促進されていることが分かった。特定の化学結合における反結合性軌道への内殻電子の励起による結合力の低下と、その結合性軌道における 2 正孔の生成に起因したクーロン反発により、サイト選択的なイオン脱離が促進されていることが明らかになった。②また、イオンとしての脱離過程ばかりこれまで述べてきたが、脱離するのはイオンよりも遙かに中性種の方が多いと考えられている。脱離中性種検出による考察は、電荷移動を伴わない直接的な解離過程やエネルギー緩和による間接的な解離過程、脱離の際のイオンの再中性化過程など、内殻励起脱離反応の全貌を解明する上で非常に重要な知見を与えうると考えられる。我々は超短パルスレーザーを用いたイオン化法により中性種を検出する手法を用いており、例えば PMMA ではどの中性種でも選択的な脱離を起こさないという結果を得ている [19]。これは内殻励起のサイト選択性を顕現するにはイオン性解離過程が重要な役割を担っていることを示唆している。これらの実験は広島大学の放射光施設 HiSOR の BL13 において現在進めている研究である。③更にこれらの実験結果を踏まえた理論的側面からのアプローチとして、*ab initio* 計算による内殻励起スペクトルの解析や、Auger スペクトルの解析 [5] を広島大学化学専攻の高橋修助手らとの共同研究で進めている。

最後に、筆者や共同研究者の関口哲弘博士以外にも多くの研究室の学生の協力があって、本研究を遂行することができたことを感謝します。また、本研究は学振未来開拓学術研究「光科学」(JSPS-RFTF-98P-01202) の一環として行われました。

引用文献

- [1] M. C. K. Tinone, K. Tanaka, J. Maruyama, N. Ueno, M. Imamura, and N. Matsubayashi, *J. Chem. Phys.* 100, 5988 (1994).
 [2] T. Sekitani, E. Ikenaga, K. Fujii, K. Mase, N. Ueno, and

- K. Tanaka, *J. Electron Spectrosc. Relat. Phenom.* 101-103, 135 (1999).
 [3] E. Ikenaga, K. Isari, K. Kudara, Y. Yasui, S.A. Sardar, S. Wada, T. Sekitani, K. Tanaka, K. Mase, and S. Tanaka, *J. Chem. Phys.* 114, 2751 (2001).
 [4] E. Ikenaga, K. Kudara, K. Kusaba, K. Isari, S.A. Sardar, S. Wada, K. Mase, T. Sekitani, and K. Tanaka, *J. Electron Spectrosc. Relat. Phenom.* 114-116, 585 (2001).
 [5] E. O. Sako, Y. Kanameda, E. Ikenaga, M. Mitani, O. Takahashi, K. Saito, S. Iwata, S. Wada, T. Sekitani, and K. Tanaka, *J. Electron Spectrosc. Relat. Phenom.* 114-116, 591 (2001).
 [6] K. Tanaka, E.O. Sako, E. Ikenaga, K. Isari, S. A. Sardar, S. Wada, T. Sekitani, K. Mase, and N. Ueno, *J. Electron Spectrosc. Relat. Phenom.* 119, 255 (2001).
 [7] S. Wada, E. O. Sako, R. Sumii, S. Waki, K. Isari, T. Sekiguchi, T. Sekitani, and K. Tanaka, *Nucl. Instr. Meth. Phys. Res. B* 199, 361-365 (2003).
 [8] S. Wada, R. Sumii, K. Isari, S. Waki, E. O. Sako, T. Sekiguchi, T. Sekitani, and K. Tanaka, *Surf. Sci.* 528, 242-248 (2003).
 [9] K. Tanaka, M. C. K. Tinone, H. Ikeura, T. Sekiguchi, and T. Sekitani, *Rev. Sci. Instrum.* 66, 1474 (1995).
 [10] P. S. Bagus, K. Weiss, A. Schertel, Ch. Woll, W. Braun, C. Hellwig, and C. Jung, *Chem. Phys. Lett.* 248, 129 (1996).
 [11] D. Coulman, A. Puschmann, U. Hofer, H. -P. Steinruck, W. Wurth, P. Feulner, and D. Menzel, *J. Chem. Phys.* 93, 58 (1990).
 [12] R. Jaeger, J. Sohr, and T. Kendelewicz, *Surf. Sci.* 134, 547 (1983).
 [13] T. Sekiguchi, Y. Baba, H. Ikeura-Sekiguchi, M. Imamura, M. Matsubayashi, and H. Shimada, *Appl. Surf. Sci.* 169-170, 287 (2001).
 [14] T. Sekiguchi, H. Ikeura-Sekiguchi, M. Imamura, M. Matsubayashi, H. Shimada, and Y. Baba, *Surf. Sci.* 482-485, 279 (2001).
 [15] J. Stohr, *NEXAFS Spectroscopy*, Surface Sciences vol.25 (Springer, Berlin, 1992) p.276.
 [16] R. G. Nuzzo, L. H. Dubois, and D. L. Allara, *J. Am. Chem. Soc.* 112, 558 (1990).
 [17] 例えば気相孤立分子よりも表面分子系の方が内殻共鳴励起によるサイト選択性は発現しやすい。本稿ではなぜ表面でのイオン脱離においてサイト選択性が反映されやすいのかは詳述していないので、Ref.1,2,6 を参照されたい。
 [18] T. Sekitani, K. Kusaba, K. Morita, Y. Nanbu, K. Isari, E. Ikenaga, S. Wada, and K. Tanaka, *Surf. Sci.* 532-535, 267 (2003).
 [19] S. Wada, Y. Matsumoto, M. Kohno, T. Sekitani, and K. Tanaka, *J. Electron Spectrosc. Relat. Phenom.* in press.

(原稿受付：2003年10月2日)

著者紹介

和田真一 Shin-ichi WADA

広島大学理学研究科 物理科学専攻 助手

〒739-8526 広島県東広島市鏡山 1-3-1

TEL: 0824-24-7401

FAX: 0824-24-7401

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

略歴：1997年東京工業大学理工学研究科化学専攻博士後期課程修了、通産省産業技術融合領域研究所博士研究員を経て、1998年より広島大学理学研究科助手。博士（理学）。最近の研究：光化学、分子分光学、簡単な分子系での化学反応動力学。

趣味：ドライブ、映画鑑賞、音楽鑑賞。

隅井良平 Ryohei SUMII

広島大学理学研究科 物理科学専攻 博士課程後期 在学 (D3)

〒739-8526 広島県東広島市鏡山 1-3-1

TEL: 0824-24-7396

FAX: 0824-24-7401

e-mail: sumii@hiroshima-u.ac.jp

木崎寛之 Hiroyuki KIZAKI

広島大学理学研究科 物理科学専攻 博士課程前期 在学 (M2)

〒739-8526 広島県東広島市鏡山 1-3-1

TEL: 0824-24-7396

FAX: 0824-24-7401

e-mail: kizaki@hiroshima-u.ac.jp

松本吉弘 Yoshihiro MATSUMOTO

広島大学理学研究科 物理科学専攻 博士課程前期 在学 (M2)

〒739-8526 広島県東広島市鏡山 1-3-1

TEL: 0824-24-7396

FAX: 0824-24-7401

e-mail: omachu@hiroshima-u.ac.jp

関谷徹司 Tetsuji SEKITANI

広島大学理学研究科 物理科学専攻 助教授

〒739-8526 広島県東広島市鏡山 1-3-1

TEL: 0824-24-7396

FAX: 0824-24-7401

e-mail: sekitani@sci.hiroshima-u.ac.jp

略歴：1993年京都大学理学研究科化学専攻博士後期課程修了、1993年高エネルギー物理学研究所助手、1995年広島大学理学研究科助手、1998年広島大学理学研究科助教授。博士（理学）。

最近の研究：表面科学、放射光科学。

田中健一郎 Kenichiro TANAKA

広島大学理学研究科 物理科学専攻 教授

〒739-8526 広島県東広島市鏡山 1-3-1

TEL: 0824-24-7396

FAX: 0824-24-7401

e-mail: tanaka@sci.hiroshima-u.ac.jp

略歴：1974年東京工業大学理工学研究科化学専攻博士後期課程修了、1974年ヨーク大学博士研究員、1976年分子科学研究所助手、1985年高エネルギー物理学研究所助教授、1995年広島大学理学研究科教授。理学博士。

最近の研究：表面光化学反応、光イオン化とその後続過程の研究、放射光化学。