



分子メスの可能性を探る：内殻電子励起による PMMA の局所結合切断

上野 信雄*, 田中健一郎**

* 千葉大学工学部, ** 広島大学理学部

A Possibility of Synchrotron Radiation as a Scalpel for Molecular Systems : Site Specific Chemical-bond Scission in PMMA by Inner Shell Excitation

Nobuo UENO*, Kenichiro TANAKA**

* Faculty of Engineering, Chiba University, ** Faculty of Science, Hiroshima University

The photon stimulated ion desorption from thin films of poly(methyl methacrylate)(PMMA) was studied using monochromatic synchrotron radiation. The CH_3^+ ion desorption by oxygen 1s electron excitation was carefully studied for thin solid films of poly(methyl acrylate)(PMA) and poly(methacrylic acid) (PMAA) in order to specify the chemical site responsible to the CH_3^+ ion desorption in PMMA. From the comparison of the photon energy dependencies of CH_3^+ ion yields from these three polymers, a clear evidence of site specific photochemical reaction was observed depending on the nature and site of the core electron excitation, that is the excitation of oxygen 1s electron at OCH_3 to σ^* state localized at COCH_3 in PMMA results in the effective emission of CH_3^+ ions by the fragmentation at the side chain and not at the main chain. The results demonstrate that there is a strong correlation between the sites of the excitation and the chemical-bond scission, and give a possibility that monochromatic synchrotron radiation can be used as a scalpel for molecular systems.

1. 序

分子中の特定の化学結合を切断することを分子メスと呼ぶことにする。Fig. 1は、メスの代わりにハサミを用いて、分子メスの概念を示している。分子中の特定の化学結合を選択的に切断する分子メスの実現は、分子デバイスの実現や新たな物質加工や物質創製への利用等、広い応用が期待され

る。走査トンネル顕微鏡 (STM) による固体表面原子のマニピュレーションは、STM を分子メスとして利用できる一例であるが、数多くの同種分子を処理するには効率の点で問題がある。一方、分子の光励起により引き起こされる分子分解などの光化学反応を分子中の局所領域で実現できると、光を分子メスとして利用できることになり、多く

* 千葉大学 工学部 機能材料工学科 〒263 千葉市稲毛区弥生町 1-33
TEL 043-290-3447 FAX 043-290-3449
e-mail ueno@tcom.tech.chiba-u.ac.jp

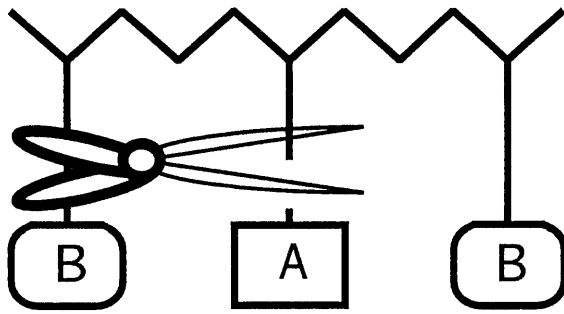


Figure 1. Schematic drawing of the idea of 'scalpel of molecule', where a scissor is used instead of a scalpel.

の分子を一度に処理できるので極めて興味深い。

高エネルギーの光を用いて物質の内殻電子を励起したとき、励起状態の緩和過程の一つとして特徴的な化学結合の切断が生じることは古くから知られている^{1,2)}。特にオージェ効果により生じる多価イオン(多ホール)状態を原因として、これらのホール間のクーロン反発により分子がバラバラに分解する現象は分子のクーロン爆発とよばれている¹⁾。しかし、これらの研究では光源(X線源)の問題から励起光エネルギーを連続的に変えることができなかったこともあり、電子励起状態と分子分解との関連や反応の局所性についての情報は限られていた。

1983年、Eberhardt等³⁾が簡単な構造のアセトン分子の気体に対して内殻吸収端近傍で励起光エネルギーに依存した分子分解を報告してから、エネルギー選択的光化学反応あるいは位置選択的光化学反応と言われる現象が注目を集めるようになった⁴⁾。

一方、光(軟X線)照射により固体表面から表面原子・イオンや吸着種・イオンが飛び出す光刺激脱離(PSD)反応と呼ばれる現象は、古くから知られ広く研究されてきた⁵⁾。特にイオンが放出される現象は、光刺激イオン脱離(PSID)反応と呼ばれ、物質のイオン化が可能な光による光化学反応の特徴を反映するため、基礎、応用の両面から多くの研究が行われている⁵⁻¹⁴⁾。これらの研究の多くは金属や半導体表面に吸着した、構造の単純な分子に対するもので、励起エネルギーに依存した

放出イオン量の測定結果は数多く報告されているが、位置選択的な反応を直接検出した例はほとんどないと言って良い。また、高分子などの分子薄膜に対する実験も行われてきたが、内殻吸収端微細構造と、PSDあるいはPSIDとの詳細な関係は得られていない¹⁵⁻¹⁸⁾。

内殻電子励起光化学反応によって複雑な分子固体中の分子の特定の化学結合が選択的に切断されるかという問題を実験的に明らかにすることは、「分子メス」の可能性を調べる上で基本的に重要であり、現在真空紫外光(VUV)や軟X線を用いてその基礎研究が行なわれている。

光励起反応を分子メスとして利用するには、電子の光励起により分子内の特定の化学結合が切断される必要があるが、これには以下の3点を実現する必要がある。

- (1) 特定の波長の光により分子中の特定の領域に局在した電子状態を励起する。
- (2) その近傍の化学結合を選択的に効率よく切断する(エネルギー選択的あるいは位置選択的光化学反応)。
- (3) 結合切断後、二次的な化学反応による非局所的な反応を押さえる。

(1)に関する問題は、軟X線を用いて分子(固体)を構成する原子の内殻電子を励起することにより実現される。例えばFig. 1では、Aの内殻電子を励起することに対応する。内殻電子励起を用いる理由は、(2)と関連し、①局所結合切断には反結合性軌道への電子励起と、同時に局在励起状態を得るために内殻ホールの局在性を利用する必要があるという点と、②物質に導入された単位(結合)体積あたりのエネルギーが大きい方が反応効率が良いであろう、という多分に直感的な考えにもとづいている。しかし、内殻電子励起により(1)+(2)の位置選択的な光励起化学反応が実際に生じるかどうかは極めて大きな問題である。

すなわち、内殻ホールがオージェ効果により極めて短時間に価電子領域に遷移する結果、非局在性のホールを占有分子軌道中に形成し、これが非局所性の結合切断を加速したり、固体薄膜試料中で生成された2次電子がその非弾性散乱過程で試料薄膜中の分子の価電子を励起し結合切断を引き起こすため、分子の結合切断が非局所的になってしまう可能性がある。特に2次電子の影響により、固体系では気体系に比べて非局所反応が支配的になることが考えられる。このため内殻電子励起領域の光によるエネルギー選択的光化学反応が位置選択的の反応として局所的に生じうることを実験的に検証することが、この反応の分子メスとしての可能性を探る上で最も重要な課題である。このような実験的研究では、第一に分子の特定の励起状態だけを選択的に励起する必要があるため、広範囲の波長連続性を持つ光源と高分解能分光器の使用が不可欠である。放射光の必要性はこの点から生じている。

本稿では、分光した放射光パルスを用いて、ポリメチルメタクリレート (PMMA) (Fig. 2) 薄膜に対して観測された内殻電子励起による局所化学結合切断の実験結果を中心に紹介し、吸収スペ

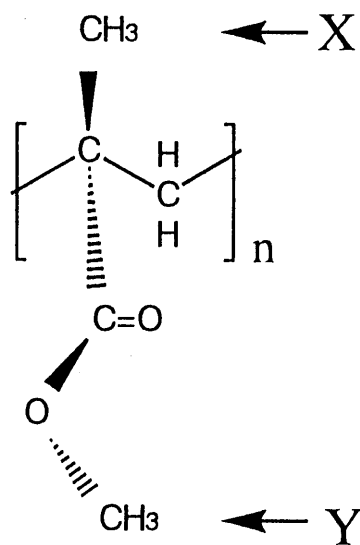


Figure 2. Molecular structure of poly (methylmethacrylate) [PMMA].

クトルと個々のイオン収量スペクトルとの関係、PMMA 分子中のX部とY部 (Fig. 2) に存在するCH₃に着目し、どちらのCH₃が切断されるか、また励起状態とCH₃切断の関連を実験的に決定した例について述べる。紙面の都合で、主としてOK吸収端近傍のエネルギー領域のCH₃⁺イオン放出の励起光エネルギー依存性について述べる。

2. 実験法

2.1 放射光パルス励起イオン飛行時間法

真空紫外光や軟X線励起による光化学的結合切断の初期過程 {上記(1)+(2)の過程} を測定するために、高エネルギー物理学研究所PF陽電子蓄積リングの単バンチ運転で放射される放射光パルス(パルス幅 $\cong 100$ ps, パルス間隔=624ns)を用いたイオン飛行時間(TOF)法により、光分解後放出されたイオン種を検出し、その質量の分析と同時にその放出量の励起光エネルギー依存性を測定している。この測定法を用いる理由は、後で詳しく述べるが、①中性の反応生成物を質量分析法でとらえる実験法では、試料内部で生成した生成物の表面への拡散速度や表面からの脱離速度が生成物の種類に依存して異なること、さらにこの拡散過程で2次的な反応生成物が生じることにより、質量スペクトルが照射時間に大きく依存す^{19,20)}、②反応イオン種の直接検出でも、一般的な質量分析法を用いると、励起光との時間相関がない二次的な反応生成イオン種も検出してしまうため、反応初期過程の情報が得られないからである。パルス放射光励起イオンTOF法では、励起光と時間相関のある光分解イオン種のみが信号として観測されるので、光励起と時間相関のある光化学反応初期過程を反映した分解生成イオン種が測定される。Fig. 3に実験法の概略を示す。分光された放射光(軟X線)パルスはAuを蒸着したメッシュ(真空フォトダイオード)を通過し、試料にマジックアングルで入射する。試料表面で生成された正イオンは飛行管と試料間の電位差で

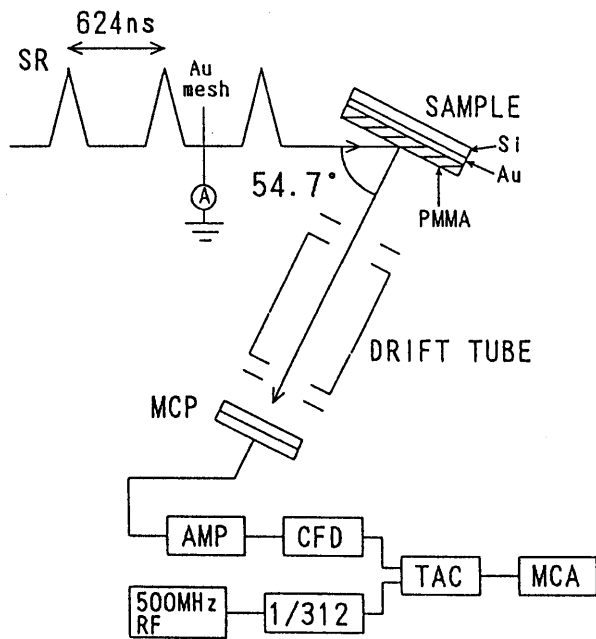


Figure 3. Schematic drawing of ion time-of-flight method using monochromatic synchrotron radiation (SR) pulse.

加速され、等速度で飛行管を通過しマイクロチャンネルプレート(MCP)で検出される。放射光パルスの入射(蓄積リングの加速用高周波信号を分周して放射光パルスと同期した信号を利用)を時間の基準とし、イオンが検出器に到着するまでの時間を時間-波高変換器で電気パルス波高に変換し、このパルスを波高分析することにより、イオンTOFスペクトルを得ることができる。試料に入射する軟X線強度は常にAuメッシュ(一部の実験ではCuメッシュ)の光電子収量でモニターされており、得られたイオン強度はこれによって規格化され、入射軟X線強度の波長依存性を補正している。

イオンTOF実験に使用した分光器は、初期の実験ではBL12Cの平面回折格子分光器²¹⁾、その後の実験では、BL13Cのドラゴン分光器²²⁾を用いた。

試料は、Auを蒸着したSi(100)基板の上に高分子薄膜をおよそ100Å程度以下の膜厚にスピコートしたものである。Auを基板表面に用いた理由は、Auの4p, 4d電子による吸収が我々の掃引波長範囲に存在するため、試料膜の穴あきの

問題や、下地基板表面から放出された2次電子による試料膜中でのイオン生成の影響を調べることができるためである。

2.2 放射光パルス励起イオン飛行時間法の必要性

電子が励起された後に引きおこされる分子分解では、電荷を持った分解生成物の他に電荷を持たない中性の分解生成物が生成される。光励起分解反応を調べる場合には、この中性の生成物を検出しその生成量の励起光エネルギー依存性を調べることも必要である。しかし、PMMAのような固体分子薄膜の場合には、試料内部で生成した中性の分解生成物が試料表面から真空中に離脱する前に2次的な化学反応を引き起こし、新たな化学種を生成することや、光励起による一次生成物でも試料表面への拡散速度や表面からの脱離速度が化学種に大きく依存したりするため、実際に真空中で観測されるフラグメントの種類やその放出量が照射時間や試料温度に大きく依存する^{19, 20)}。Fig. 4は、放射光を用いる前に行った実験例で、PMMAにHeI共鳴線($h\nu=21.2\text{eV}$)を照射したとき、試料から放出される中性のフラグメントの質量スペクトルの時間依存性を示したものである¹⁹⁾。また、Fig. 5は $h\nu=600\text{eV}$ の放射光を用いて同様な実験を行った結果である²⁰⁾。いずれの実験でも、フラグメント種によって放出量の時間依存性が異なることがわかる。また、この時間変化は、その原因から容易に予想できるように試料膜厚にも大きく依存する^{20, 23)}。このような結果は、光分解中性種の質量スペクトルパターンが、照射時間や試料膜厚に依存して変化することを示しており、その励起波長依存性を調べるとき、スペクトルパターンの変化が、励起エネルギーに起因しているのか、2次的な反応や、拡散・脱離速度の化学種依存性によるものなのか容易に区別できないという問題が生じる。すなわち有機分子多層膜や高分子薄膜などの光励起分解が生じやすい薄

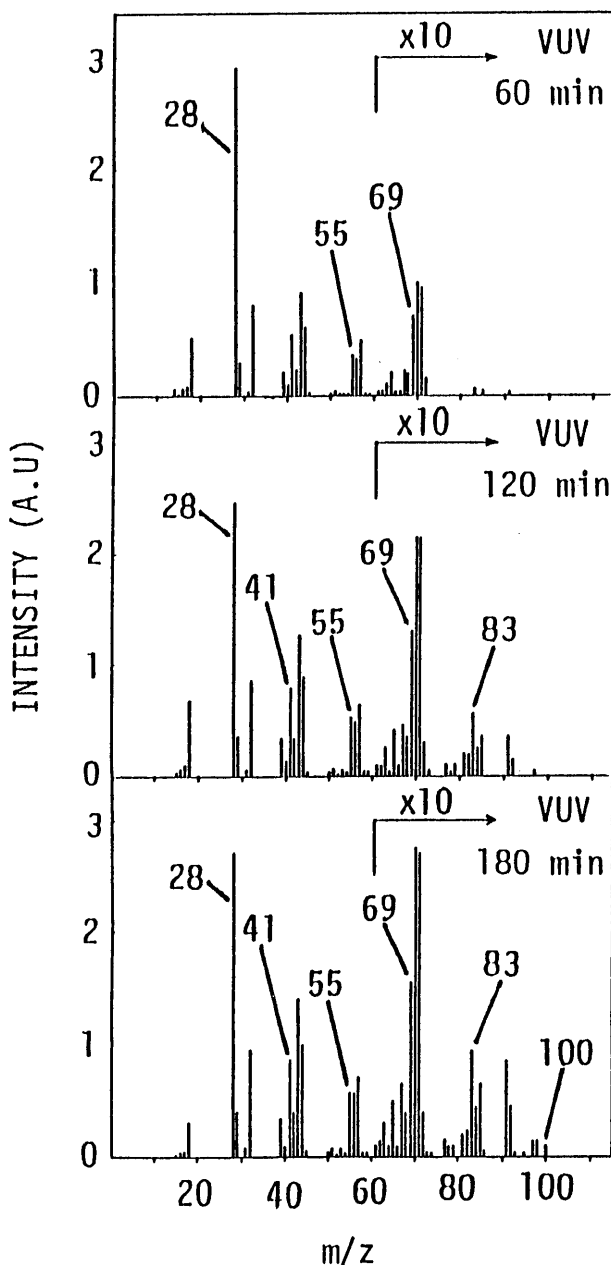


Figure 4. Time dependence of mass spectra of vaporized products during VUV (He I) irradiation to PMMA. The time after the switch-on of the irradiation is indicated in the figure. The intensity is 10 times enlarged above m/z (m/e) = 60.

膜系では、光励起により直接生成される中性の光分解生成物を観測することが極めて困難であるということを示している。

一方、光励起により生成されたイオン種を観測する場合、試料内部で生成されたイオンは一般的に試料固体内での衝突により中性化されやすいため、前述のような二次的な反応の影響は受けにくいと考えられる。しかし、イオン種を観測すれば、

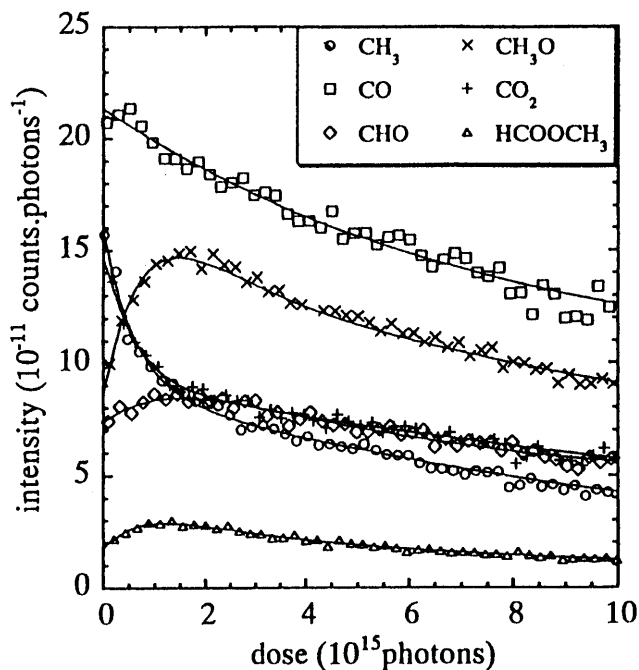


Figure 5. Photon dose dependence of photodecomposition products yields for PMMA film of $1.0 \mu\text{m}$ thickness using 600 eV photon. The dose corresponds to the irradiation time of the synchrotron radiation.

光励起の初期過程に関連した分解反応を確実に検出できるかという点、必ずしもそうではなく、特に分子性固体薄膜などではイオン種が試料中で中性化される寿命の間に新たな分解反応が生じるため、異なったイオン種を生成する可能性等を考える必要がある。一般的な四重極質量分析管や電位パルスを用いたイオン飛行時間法によるイオン測定と、放射光パルスを用いたイオン飛行時間法によるイオン測定の違いは、後者では、励起光と決まった時間相関のある生成イオンが決まった飛行時間のところに観測され、励起光と時間相関のない統計的な時間分布を示す二次的に生成された生成物イオンはスペクトルのバックグラウンドになるため光励起初期過程で生成したイオン種を観測できる点にある。ただし、二次的に生成されたイオンでも、光パルス照射後極めて短時間内に生成されるものはパルス放射光励起イオン TOF 法でも検出される点に注意を要す。これらの具体例として、 $h\nu = 400\text{eV}$ で励起した PMMA 薄膜から放出されたイオンを、四重極質量分析管で直接観測した質量スペクトルと、放射光パルスを用いた

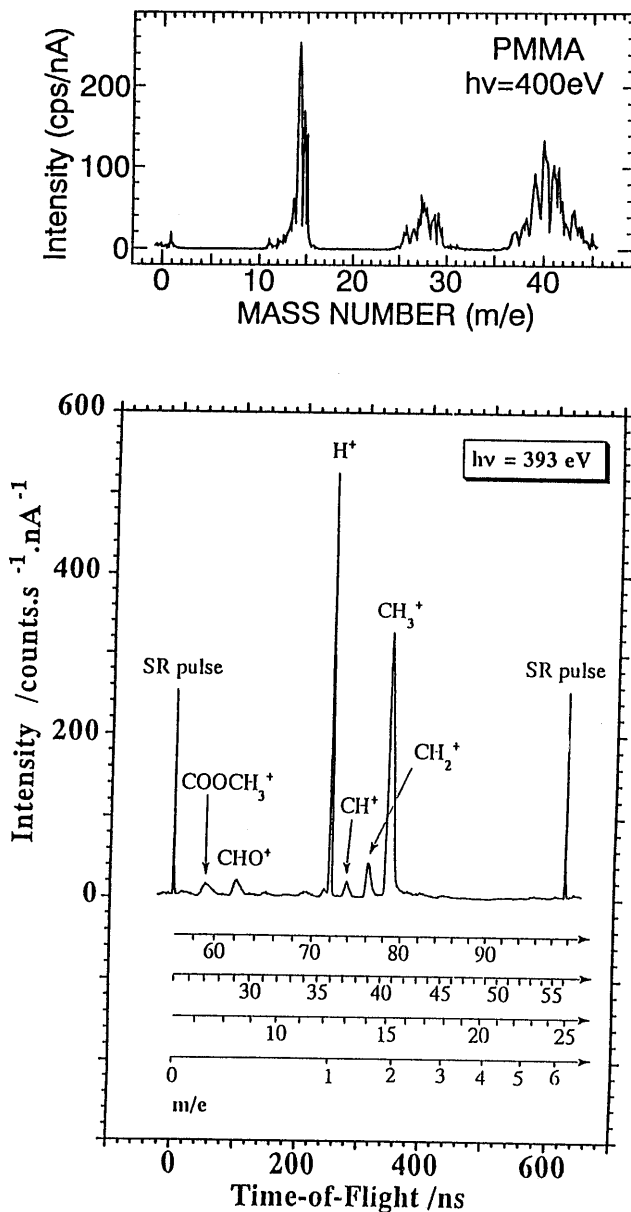


Figure 6. Comparison of the mass spectra of ionic products measured with a quadrupole mass filter (upper panel, $h\nu=400\text{eV}$) and the ion TOF method with synchrotron radiation pulse (lower panel, $h\nu=393\text{eV}$).

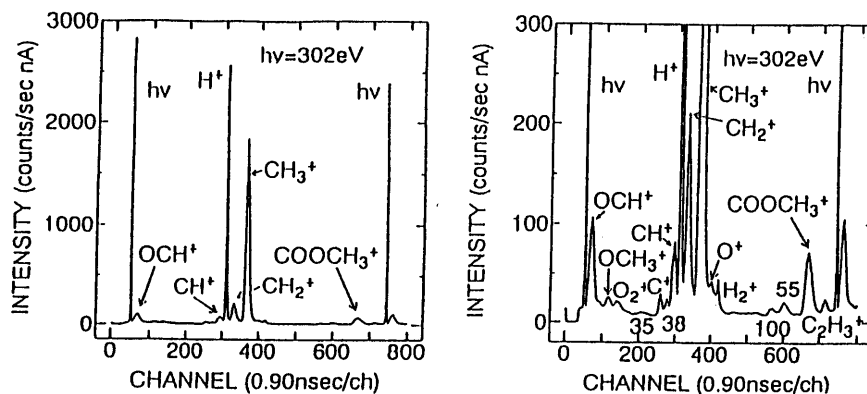


Figure 7 Typical ion TOF spectra of thin films of PMMA at $h\nu=302\text{eV}$. The right panel is after the expansion of intensity scale of the left.

イオン飛行時間法で測定した質量スペクトルを Fig. 6 に比較した²⁴⁾。イオン検出感度の質量数依存性が両者の方法によって異なるため、質量数の大きく異なるスペクトル強度 (例えば $m/e=1$ と $m/e=15$) の詳細な比較をすることは危険であるが、例えば $m/e=15$ 付近の質量数の接近した一群のイオン種 ($m/e=13, 14, 15$) の強度を比較すると、その相対強度が測定法に大きく依存することがわかる。この結果は、励起光と時間相関したイオン種と時間相関のない二次的に生成したイオン種が存在していることを明瞭に示している。

以上の結果から、電子の光励起による速い緩和過程で生ずる光分解、すなわち光分解初期過程を調べるためには放射光パルス同期イオン飛行時間法が有力な方法であることがわかる。

3. 結果

3.1 PMMA の放射光パルス励起 TOF スペクトル測定例

Fig. 7 に、CK 吸収端エネルギー以上の $h\nu$ の放射光パルス ($h\nu=302\text{eV}$) を照射したとき PMMA 薄膜から放出される光分解生成イオンの TOF スペクトル例を示す²⁵⁾。横軸はイオン飛行時間に対応したチャンネル数を表し、縦軸は励起光強度とデータ蓄積時間で規格化したイオン収量を表している。スペクトル中の両端のピークは試料により散乱された放射光が検出器に入り検出さ

れたもので、その時間間隔は放射光パルスの周期(624ns)に一致している。イオンTOF法により検出されたPMMAの軟X線励起分解生成イオンは、主に H^+ 、 CH_3^+ をはじめ CH^+ 、 CH_2^+ 、 OCH^+ 、 $COOCH_3^+$ 、等であることがわかる。また、縦軸を拡大した結果から分かるように、 $m/e=100$ のモノマーイオンも検出されていることがわかり極めて興味深い。これらのイオンの時間軸上の位置はイオン加速のための試料と飛行管の電位差に依存し、かつその依存性がイオンの質量数によって異なるので、図中で左端の光パルスより前の光パルスにより生成されたイオン(質量数の大きいイオン)はイオン加速電位を変化させて測定することにより、容易に区別することができる。

PMMAの光電子放出(イオン化)の閾値は、8.5eVであるが、イオン放出の閾値は10.5eVである²⁶⁾。このイオン放出の閾値付近での真空紫外光による放出イオンのTOFスペクトルと同一の飛行管条件で測定した $h\nu=400\text{eV}$ でのTOFスペクトルをFig. 8に示す。閾値付近の真空紫外光による結果は、分光器の0次光をLiF単結晶フィルターを通して得たものであるため、イオン放出の励起光閾値エネルギーを考慮すると、 $10.5\text{eV} \lesssim h\nu \lesssim 11.8\text{eV}$ の真空紫外光により励起

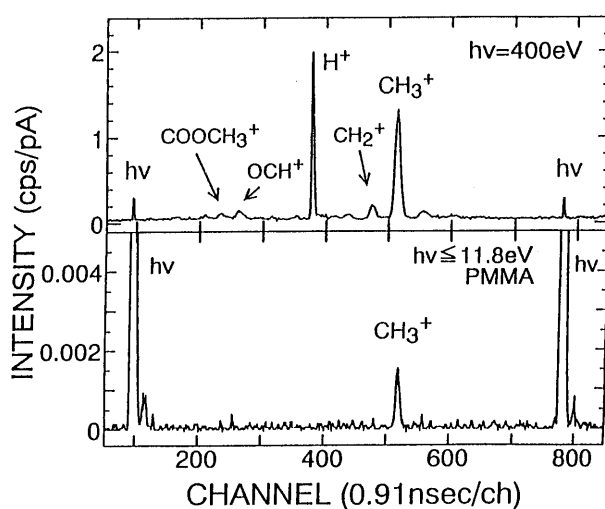


Figure 8. Comparison of ion TOF spectra of PMMA thin films excited with synchrotron radiation pulse of $h\nu=400\text{eV}$ (upper panel) and $h\nu \lesssim 11.8\text{eV}$ (lower panel).

されたものであることがわかる。価電子励起領域のイオンTOFスペクトルの詳細な励起光エネルギー依存性はまだ測定していないが、イオン放出の閾値付近での価電子励起では CH_3^+ だけが観測され、軟X線領域とは大きく異なっていることがわかる。一方、この結果は、軟X線吸収に伴う光電子・オーグジュ電子の低エネルギー2次電子の非弾性散乱過程での分子励起では、主として CH_3^+ イオンが生成されることを示している。このような CH_3^+ イオンの他に局所励起による CH_3^+ イオンが観測されるかどうかはひとつの重要なポイントである。

3.2 イオン収量の励起光エネルギー依存性

3.2.1 広領域スペクトル

Fig. 9の左の図はPMMA固体薄膜から光分解放出された数種(H^+ 、 CH_2^+ 、 CH_3^+ 、 OCH^+ 、 $COOCH_3^+$)のイオン収量の $h\nu=150\sim 700\text{eV}$ 領域での励起光エネルギー依存性(個別イオン収量スペクトル; PIY)を初めて測定することに成功した結果である²⁶⁾。図には、吸収スペクトルに対応した全電子収量スペクトル(TEY)と全イオン収量(TIY)も比較してある。これらは、高エネルギー物理学研究所のPFリングがシングルパンチ運転を開始した初期の頃の初めての測定例である。BL12Cの平面回折格子分光器を用いた測定であるために波長分解能は十分ではない($\Delta E/E \sim 1/100$)、またTEYでは短波長領域でかなりバックグラウンドが存在する、などの問題点があるが、PMMA分子の光分解放出イオンが、CK、OK吸収端領域で励起光エネルギーに大きく依存して変化することがわかる。Fig. 9の右の図は、BL13Cで測定した高分解能測定($\Delta E/E \sim 1/1000$)の結果である²⁷⁾。イオン種に依存してPIYスペクトルの吸収端微細構造が変化し、またこれらがTEYスペクトルの吸収端微細構造と大きく異なることがよくわかる。

一方、先に述べたように、固体を試料とした場

合には光励起化学結合切断は、光励起後光電子やオージェ電子の散乱により生成した2次電子による場合が考えられるが、2次電子領域の電子エネルギー分布が数十 eV 以下に大きくブロードなピークを持ち、かつ低エネルギー領域のエネルギー分

布が $h\nu$ にあまり依存しないこと、さらに PMMA のイオン放出に必要な最小励起エネルギーが 10.5eV であること²⁶⁾、などを考慮すると、共鳴遷移に引き続くオージェ電子の非弾性衝突によるイオン生成の $h\nu$ 依存性は、TEY スペクトルと同様であると考えられる。測定された TEY スペクトルとそれぞれのイオンの PIY スペクトルの吸収端微細構造が大きく異なっている結果から、顕著な励起光依存性を示すイオン放出(化学結合切断)は、このような2次電子による分子励起に支配されたものではないと判断される。

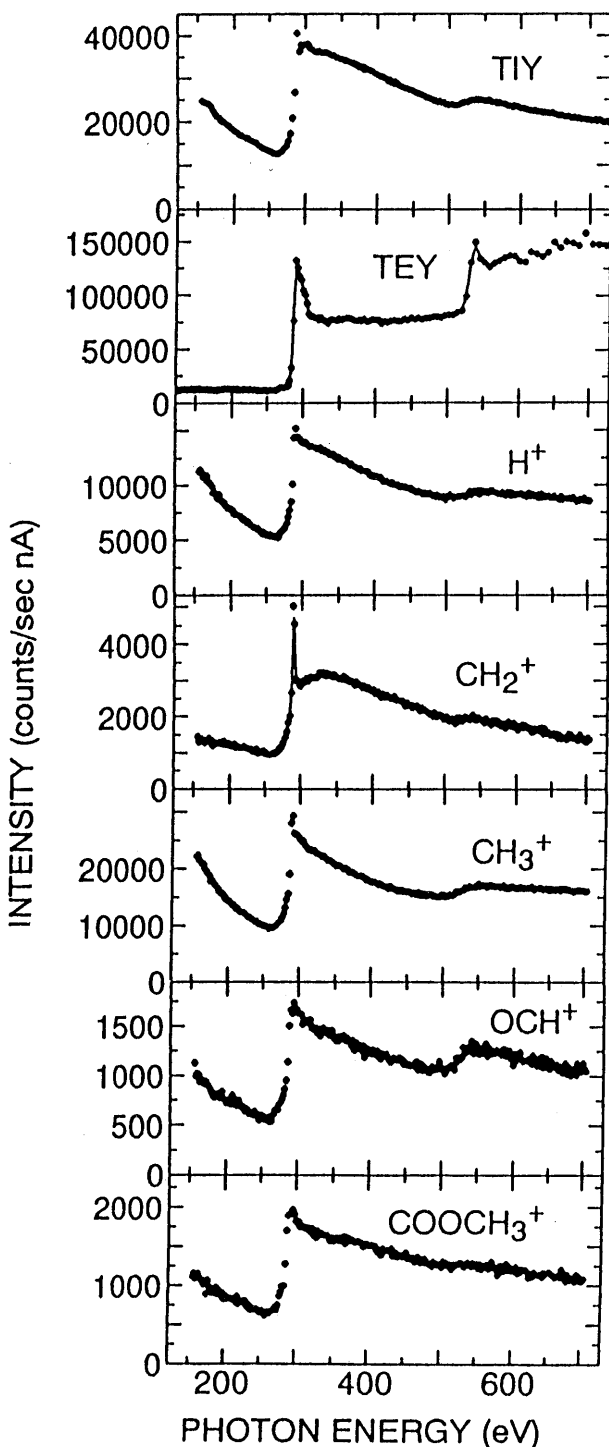
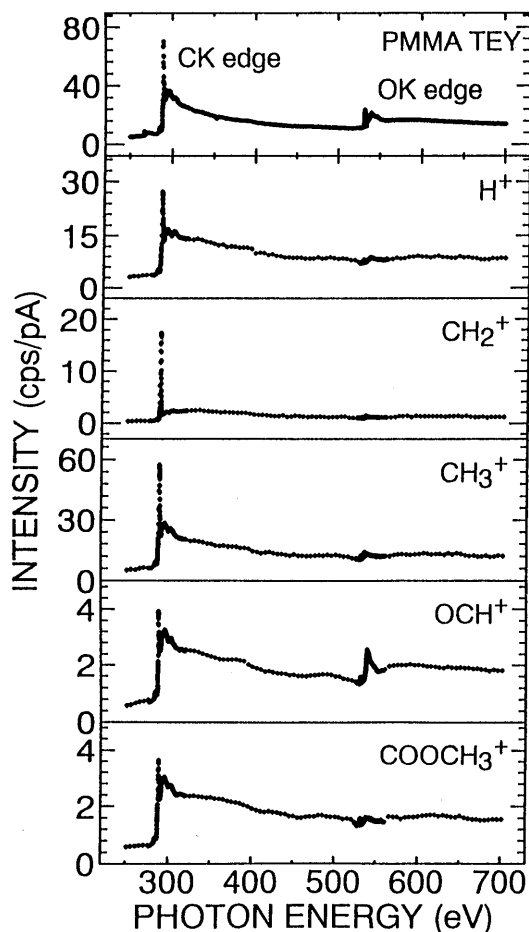


Figure 9. Wide-scan photon energy dependencies of total electron yield(TEY) and partial ion yields (PIY's) of H^+ , CH_2^+ , CH_3^+ , OCH^+ , $COOCH_3^+$ for thin films of PMMA in the photon energy range of 150~700 eV. Left panel; the first results including total ion yield (TIY). Right panel; results of high-resolution measurements.

3.2.2 OK 吸収端微細構造のイオン種依存性

Fig. 10 に OK 吸収端近傍の TEY と H^+ , CH_2^+ , CH_3^+ , OCH^+ , $COOCH_3^+$ の PIY を示す²⁷⁻²⁹⁾。



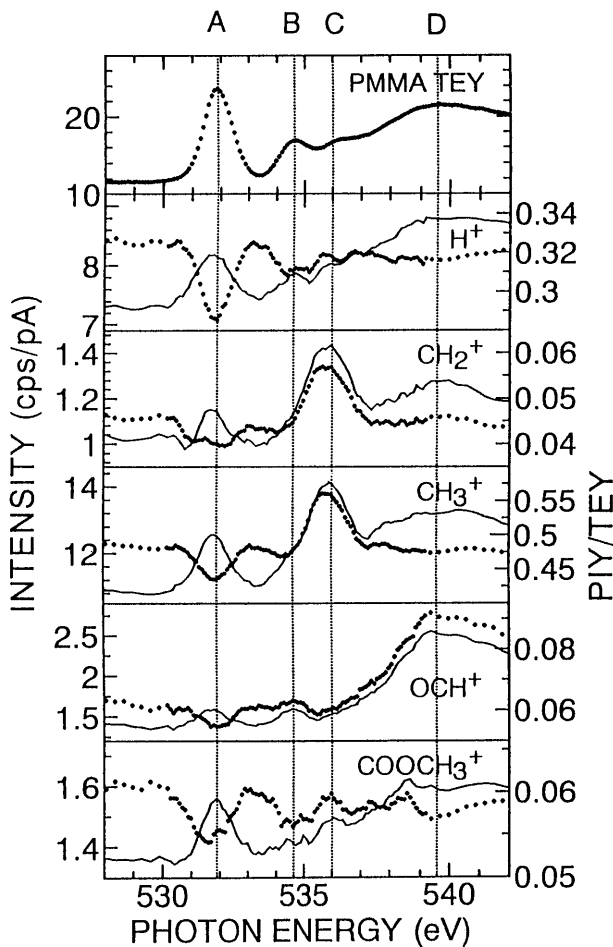


Figure 10. High-resolution photon energy dependencies of total electron yield (TEY) (dotted curve, upper most panel) and partial ion yields (PIY's) (solid curves) of H^+ , CH_2^+ , CH_3^+ , OCH^+ , $COOCH_3^+$ for thin films of PMMA near OK absorption edge. PIY/TEY curves are also shown by dotted curves.

吸収スペクトルに対応する TEY には、この波長領域で A, B, C, D の 4 つの構造が観測される。これらは PMMA と構造の類似した一連の分子に対する電子エネルギー損失スペクトル³⁰⁾と分子積み木モデル^{30,31)}から、Table 1 に示すように帰属される²⁷⁾。すなわち、A は PMMA 側鎖の C=O の O1s 電子が C=O に起因する π^* (C=O) へ励起されたものと帰属され、B は O-CH₃ の O1s 電子の π^* (C=O) への遷移と C=O の O1s 電子の σ^* (C-OCH₃) への遷移、C は O-CH₃ の O1s 電子の σ^* (C-OCH₃) への遷移に帰属されると考えられる。また、D は種々の遷移の混ざったものと考えられる。この結果、A は主として C=O 部に局在し、B は COOCH₃ 部に広がっていると

考えられ、C は OCH₃ 部に局在していると考えられる。

さて Fig. 10 において、イオン種によって PIY スペクトルが大きく異なることがわかるが、吸収(電子遷移)あたりのイオン生成の効率をより具体的に示すために PIY/TEY 比の $h\nu$ 依存性を Fig. 10 にあわせて示す。以下では CH₃⁺ イオンに焦点を合わせることにする。吸収スペクトルを反映した TEY と CH₃⁺ イオンの PIY とを比較すると、A と B の吸収の結果生成される CH₃⁺ イオンは少なく、C の弱い吸収では、相対的に多量の CH₃⁺ イオンが生成されていることが理解される。CH₃⁺ イオンに対する PIY/TEY 比の $h\nu$ 依存性から、CH₃⁺ イオンが A の吸収では生成がかなり押さえられ、C の吸収に対応して極めて効率よく生成されることがよくわかる。すなわち、 π^* への励起よりも σ^* への励起の方が結合切断の効率が高いというこれまでの結果²⁵⁾が確認される。この点は、Fig. 10 の他のイオン種に対する結果からも理解される(A の吸収ピークで、PIY/TEY は極小となる)。

C の吸収ピークを与える励起状態の局在性 (Table 1) と PMMA の分子構造 (Fig. 2) を比較して考えると、PMMA 中の 2 箇所 CH₃ の内、吸収ピーク C に対する $h\nu$ では電子励起位置近傍にある側鎖の CH₃ が選択的に分解放出されると予想される。しかし、このような予想は多分に励起状態の波動関数の局在性(広がり)の信頼性に依存する。このため、実験的に上記のような推定を検証する必要がある。以下では、C の吸収に対応して効率よく生成された CH₃⁺ イオンが PMMA の 2 箇所に存在する CH₃ のどちらに起因するかを実験的に特定した結果について述べる。

3.2.3 CH₃ 結合切断位置の決定と分子メスの可能性

有機固体系を試料とする大きな利点の一つは、

Table I Origin of main TEY features near oxygen K edge for poly (methyl methacrylate) (PMMA), poly (methyl acrylate) (PMA) and poly(methacrylic acid) (PMAA)³²⁾.

| features | energy position (eV) | | | assignments ^a | |
|----------|-------------------------------|--------|-------|---|----------------------------------|
| | PMMA | PMA | PMAA | position of the initial oxygen 1s state | |
| | | | | O-CH ₃ (PMMA, PMA) O-H (PMAA) | C=O |
| | | | | final states and their main sites | |
| A | 531.9 531.5 ^a | 531.7 | 531.9 | | π^* (C=O) |
| B | 534.6 534.3 ^a | 534.5 | | π^* (C=O) | σ^* (C-OCH ₃) |
| | | | | | 534.1 |
| C | 536.0 535.6 ^a | 535.9 | | σ^* (C-OCH ₃) | |
| | | | | | (536.0) |
| D | ~539.6 ~539.3 ^a | ~539.4 | | σ^* (C-OCH ₃) and others | |
| | | | | | ~539.0 |

^a Cited from ref. 27.

分子の構造をパラメータにして実験を行うことにより、分子中のどこで何が生じているかを実験的に調べることができる点にある。内殻吸収スペクトル構造に対応した励起状態の波動関数の空間分布や励起状態のポテンシャルの結合距離依存性などを正確に計算できない現在、試料の分子構造を変えて実験的に種々の原因を研究する方法（分子積み木法）は極めて有力である。Fig. 11に、PMMA中の2カ所のCH₃基のどちらが切れて放出されるかを調べる目的で使用した2種の試料〔ポリメチルアクリレート（PMA）とポリメタクリル酸（PMAA）〕の構造をPMMAと比較して示す。PMMAでは、X部（主鎖）とY部（側鎖）にCH₃が結合しているが、PMAではX部のCH₃がHに置換されており、PMAAではY部のCH₃がHに置換されている。これら3種の試料に対する結果を比較することで、PMMAの場合のCH₃⁺イオン放出がX部あるいはY部のどちらに原因しているか実験的に特定することができる。

始めに、Fig. 12にPMAとPMAAのOK吸収端近傍のTEYスペクトルをPMMAのものと比較して示す³²⁾。これらの3種の高分子の吸収スペクトル構造はほぼ同じであることがわかる。構造の帰属は、Table 1にあわせてまとめた^{28, 29, 32)}。Fig. 13にPMMA, PMA, PMAAに対するOK吸収端近傍のCH₃⁺イオンのPIYスペクトルのh ν 依存性を比較した^{29, 32)}。Fig. 13には参考のためPMMAのTEYも比較してある。吸収ピークCに対応してPMMAとPMAではCH₃⁺イオンの大きなピークがほぼ同様に観測されるが、PMAAではほとんど観測されていないことがわかる。これら3種の試料のCH₃の位置(Fig. 12)から、吸収Cに対応したh ν では、側鎖端のCH₃が選択的に結合切断して生成したものであることが結論される。これらの結果は、結合切断位置を初めて区別した結果であり、電子励起の局在位置と結合切断位置との直接的な相関を初めて実験的にとらえたものである。

どのような機構によって、このような位置選択的

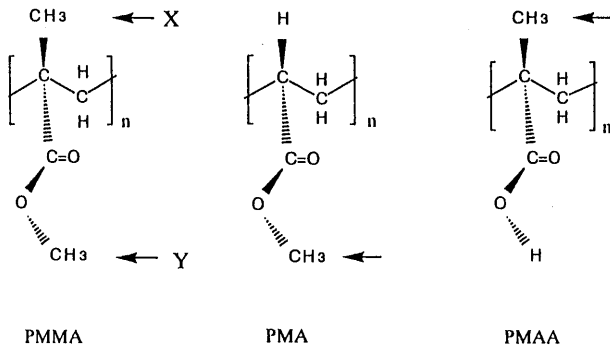


Figure 11. Comparison of molecular structures of poly (methyl methacrylate) [PMMA], poly (methyl acrylate) [PMA] and poly (methacrylic acid) [PMAA].

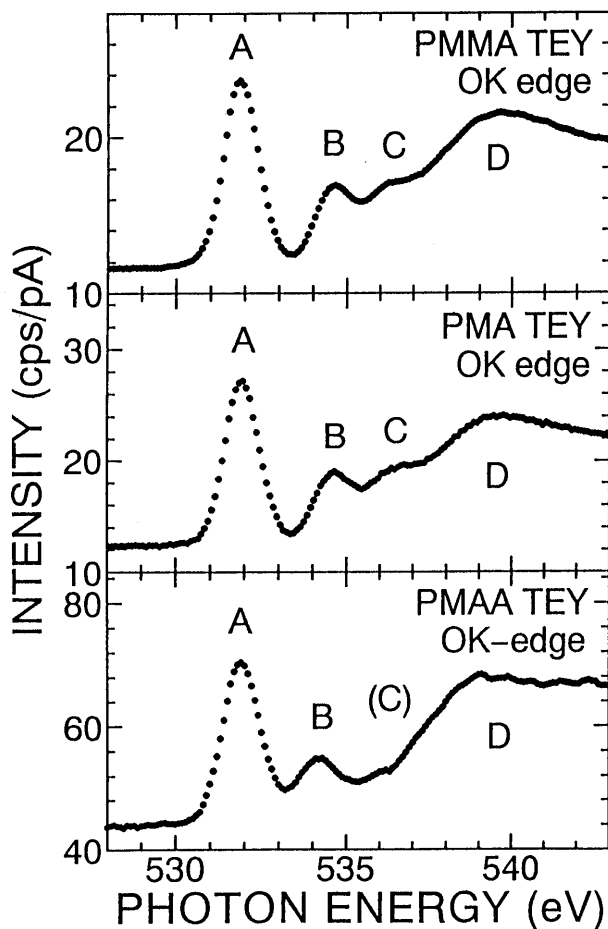


Figure 12 Photon energy dependencies of total electron yield (TEY) near OK absorption edge for thin films of PMMA, PMA and PMAA.

な反応が生ずるかは非常に興味深い。上記の結果は、側鎖の OCH_3 の $\text{O}1s$ 電子の COCH_3 に局在する σ^* への遷移によるものと考えられ、この部分の CH_3 がイオンとして選択的に放出されることは一見妥当である。しかし、励起状態の寿命が

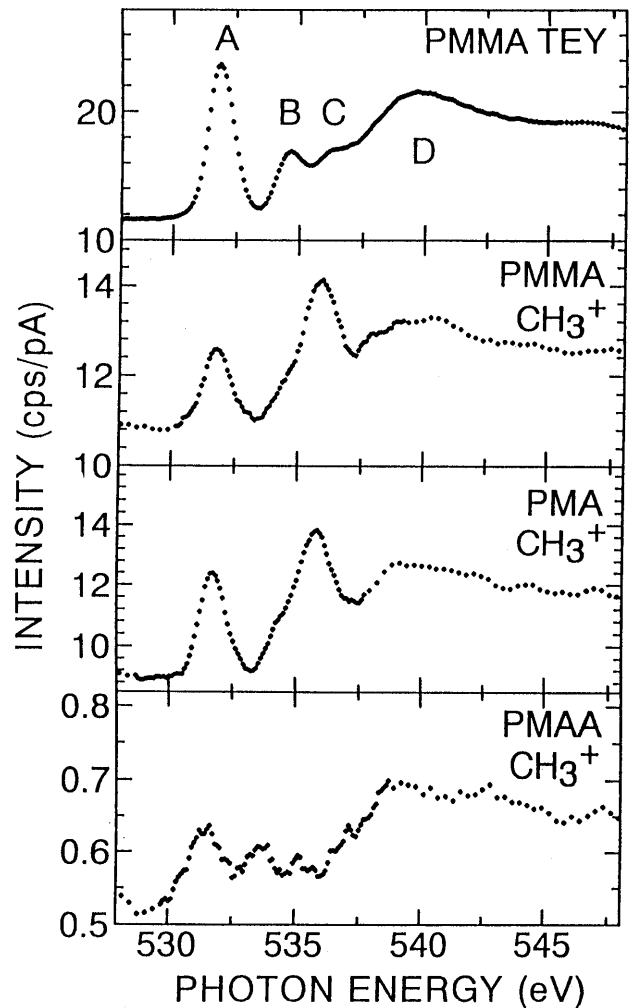


Figure 13. Photon energy dependencies of CH_3^+ ion yield near OK absorption edge for thin films of PMMA, PMA and PMAA.

一般的に極めて短いことを考えると、はじめの励起状態から直接分解するとは考えにくい。また、パーティシペーター (パーティシパント) オージェ効果が生じた後のホールは種々の分子 (価電子) 軌道に存在すると考えられるため、局所的な結合切断を説明することは困難である。これらのことから、スペクターオージェ効果のあと、 σ^* に電子が留まっている状態 (ホールは価電子軌道に遷移している) から局所結合切断が生じていると考えることが現在のところ妥当であると思われる。今後、このような位置選択的な反応が生じている系にたいして、スペクターオージェ効果の起こりやすさや、オージェ電子と CH_3^+ イオンとのコインシデンス測定など、そのメカニズムを調

べる研究を行う必要があろう。

4 まとめ

放射光の持つ多くの特徴の内、波長連続性とパルス特性を積極的に利用して、PMMAの薄膜状態の試料においてこの分子の特定の励起状態だけを選択的に励起することによりその励起状態の局在位置近傍の化学結合を選択的に切断できることを実験的に示した。今後、放射光の直線偏光特性と分子の配向を利用することにより、分子薄膜中の特定の結合をより高い選択性で切断できると考えられる。しかし、内殻電子励起による位置選択的な反応の測定例は、極めて少ないため、いろいろな系に対してこの反応の存在を調べる必要があると考えられる。

機能性分子薄膜を利用して、分子素子の構築を考えると、構成分子が外部からの刺激に対して必ずしも強靱ではないことを考えると、これまでの半導体微細加工技術を利用して機能性分子薄膜を微細加工することは困難であると考えられる。放射光を分子を切るための分子メスとして利用すると、分子の種類によってはその分子中で分子に機能性を発現させる役割をしている部分を切り放すことが可能である。このような分子薄膜に特別に選んだ波長の放射光を照射することで「物性パターン」を作製しうる。新しい分子操作法として今後の発展が期待される。

尚、本研究は、千葉大学工学部の原田義也、杉田和之、奥平幸司(旧姓; 神谷)、串田正人、丸山純矢、駒田実、広島大学理学部の関谷徹司、総研大のM.C.K. Tinone(現在NTT-LSI研究所)、および物質研の松林信行、今村元泰の各氏との共同研究として行ったものである。

文献

1) T. A. Carlson and R. M. White, *J. Chem. Phys.* **44**, 4510 (1966).

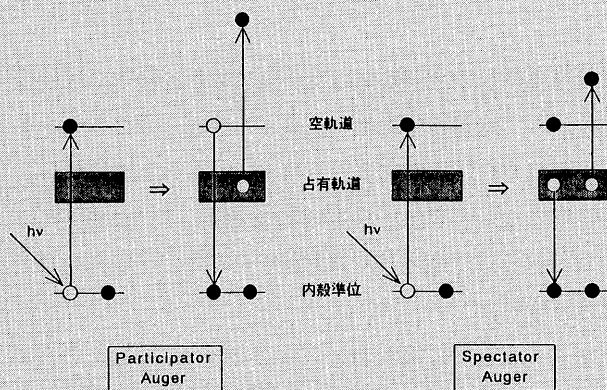
- 2) A. Halpern and G. Stöcklin, *Radiation Research* **58**, 329 (1974).
- 3) W. Eberhardt, T. K. Sham, R. Carr, S. Krummacher, M. Strongin, S. L. Weng and D. Wesner, *Phys. Rev. Lett.* **50**, 1038 (1983).
- 4) M. C. Nelson, J. Murakami, S. L. Anderson and D. M. Hanson, *J. Chem. Phys.* **86**, 4442 (1987).
- 5) *Desorption Induced by Electronic Transitions, DIET I~V*; (Springer, 1983-1993).
- 6) D. Menzel and R. Gomer, *J. Chem. Phys.* **41**, 3311 (1964).
- 7) P. A. Redhead, *Can. J. Phys.* **42**, 886 (1964).
- 8) P. Antoniewicz, *Phys. Rev.* **B21**, 3811 (1980).
- 9) M. L. Knotek and P. J. Feibelman, *Phys. Rev. Lett.* **40**, 964 (1978).
- 10) K. L. Knotek, *Rep. Prog. Phys.* **47**, 1499 (1984), and references therein.
- 11) D. E. Ramaker, C. T. White and J. S. Murday, *J. Vac. Sci. Technol.* **81**, 748 (1981).
- 12) K. Tanaka, H. Ikeura, N. Ueno, Y. Kobayashi, K. Obi, T. Sekiguchi and K. Honma, *Synchrotron Radiation and Dynamic Phenomena*, ed. A. Beswick (Amer. Inst. Phys., 1992) p.332.
- 13) T. Sekiguchi, H. Ikeura, K. Tanaka, K. Obi, N. Ueno and K. Honma, *J. Chem. Phys.* **102**, 1422 (1995).
- 14) 例えば、放射光, **8**(1), (1995) (放射光励起プロセス特集号)。
- 15) K. Mochiji, T. Kimura, H. Obayashi and M. Yanagishita, *Appl. Phys. Lett.* **45**, 251 (1984).
- 16) K. Mochiji, T. Kimura and H. Obayashi, *Appl. Phys. Lett.* **46**, 387 (1985).
- 17) D. M. Hanson, S. L. Anderson, M. C. Nelson, G. P. Williams and N. Lucas, *J. Phys. Chem.* **89**, 235 (1985).
- 18) D. M. Hanson, in *Advances in Chemical Physics*, Vol. 77 (Wiley, New York, 1990).
- 19) N. Ueno, T. Mituhata, K. Sugita and K. Tanaka, *ACS Symposium Series*, No. 412, *Polymers in Microlithography* (Amer. Chem. Soc. 1989), Chap. 26.
- 20) M. C. K. Tinone, K. Tanaka and N. Ueno, *J. Vac. Sci. & Tech.* **A13**, 1885 (1995).
- 21) PF Activity Rept. 1992 #10, I-18.
- 22) N. Matsubayashi, H. Shimada, K. Tanaka, T. Sato, Y. Yoshimura, and A. Nishima, *Rev. Sci. Instrum.* **63**, 1363 (1992).
- 23) N. Ueno and K. Sugita, *Jpn. J. Appl. Phys. Part 1* **25**, 1455 (1986).
- 24) N. Ueno et al. unpublished results.
- 25) N. Ueno, M. Komada, Y. Morimoto, M. C. K. Tinone, M. Kushida, K. Sugita, K. Honma and K. Tanaka, *Jpn. J. Appl. Phys.* **32**, Suppl. 32-2 229 (1993).
- 26) N. Ueno, Y. Kobayashi, T. Sekiguchi, H. Ikeura, K. Sugita, H. Honma, K. Tanaka, E. Orti and R. Viruela, *J. Appl. Phys.* **72**, 5423 (1992).
- 27) M. C. K. Tinone, K. Tanaka, J. Maruyama, N. Ueno, M. Imamura and N. Matsubayashi, *J. Chem.*

- Phys. **100**, 5988 (1994).
- 28) 丸山純矢, M.C.K.Tinone, 関谷徹司, 神谷幸司, 原田義也, 田中健一郎, 上野信雄, 信学技報, OME94-41, 25 (1994).
- 29) M.C.K. Tinone, N. Ueno, J. Maruyama, K. Kamiya, Y. Harada, T. Sekitani and K. Tanaka, J. Electron Spectr. Relat. Phenom. in press.
- 30) I. Ishii and A. P. Hitchcock, J. Electron. Spectrosc. Relat. Phenom. **46**, 55 (1988).
- 31) J. Stöhr, *NEXAFS Spectroscopy*, (Springer, Berlin, 1992).
- 32) N. Ueno, K. Kamiya, Y. Harada, M.C.K.Tinone, T. Sekitani and K. Tanaka, Optoelectronics, in press.

キーワード

パーティシペーターオージェとスペクテーターオージェ

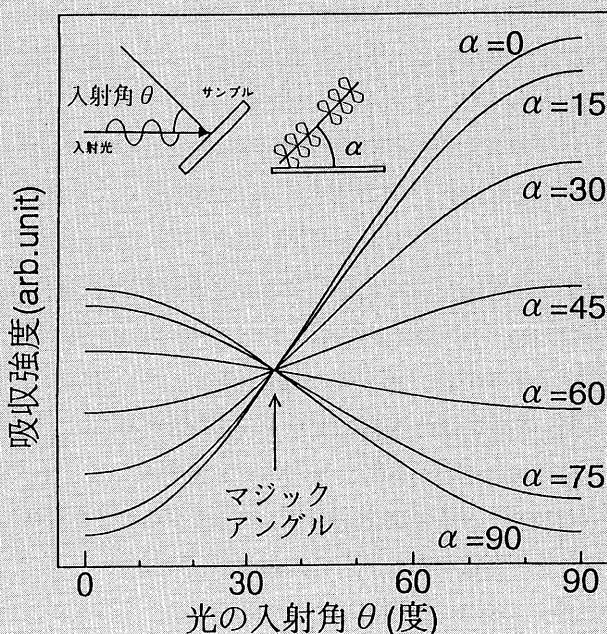
図に示したように内殻電子が空軌道に励起された後、その電子が内殻ホールに落ち、他の占有軌道(準位)の電子が放出される場合をパーティシペーターオージェと呼ぶ。一方、空軌道に励起された電子がその準位にとどまり、占有軌道(準位)の電子が内殻ホールに落ち、占有軌道(準位)の電子が放出される場合をスペクテーターオージェと読んでいます。いずれの場合も最終状態は一価の正イオン状態である。



マジックアングル

直線偏光の放射光を用いて配向した分子薄膜の内殻吸収スペクトルを測定すると、励起光の電場ベクトルと電子遷移の双極子モーメントの相対角すなわち分子の配向角および放射光の入射角に依存して吸収端近傍の微細構造の吸収強度が変化する。マジックアングル(入射角 35.3°)で放射光を入射すると分子配向角に吸収強度が依存しなくなる。図は、平面状の有機分子の

Cl_s 電子の π^* 軌道への電子遷移による吸収強度の光の入射角 (θ) 依存性を分子の配向角 (α) をパラメーターにして計算した結果である。マジックアングル ($\theta=35.3^\circ$) では、吸収強度が分子の配向角 (α) に依存していないことがわかる。このため、配向の不明な分子固体薄膜では、マジックアングルで実験を行わないと正確な吸収強度が得られない。一方、例えば基板に並行に配向した分子に垂直に光を入射させると、Cl_s \rightarrow π^* 励起による吸収は生じないことになる。また、この実験条件では、主として Cl_s \rightarrow σ^* 遷移を励起できる。



ちよつとひと息

モンペリエ 7 —バンケット—

バンケットの前の講話が終わって、一同は講堂から中庭に出た。建物の一隅に中世風の数本の旗が立っていて、そこに昔の番兵のような装束をした男が数人立っていた。私達は、彼等が向かい合って、槍を交互させているその下をくぐって、ホールに通ずる通路に入った。

壁も床も石造りのホールの中には、沢山のテーブルが用意されていて、人々は、三々五々好きなのところに座った。結果的には、アメリカ人はアメリカ人のテーブルに座り、ドイツ人はドイツ人の座に、という具合になった。美味しいものを食べる時くらい、自国語をしゃべれ、ということだったのか。

私は国際諮問委員会用の予約席に呼ばれた唯一人の日本人となった。一同が席について間もなく、入口の方で、わっ、というようなかけ声がして、中世風の装束をした男女がワインを手にかけて走りこんできた。宴の開始であった。出された食べ物は、非常に値の張る料理なのだそうである。御馳走を食しているかたわらで、曲芸のような素敵なショーが行われた。

おしゃべりの途中で、ワイスラー先生が、「石井の日本訛の英語があり、アラカワのカリフォルニア訛の英語があって、この席は面白いな」とやったのが、議論の始まりであった。

「ハワイには、よく帰るんですか」

と私が尋ねた。

「うん、あまり行かないけどね。この前、親に会いに行った。私はね、日本が好きなんだ。また行きたいね」私は、アラカワさんが戦後広島で原爆の影響の調査研究に関する仕事をしていたことを知っていた。仙台に来たとき、議論して、落語の手法を使って、やりこめたことがある。親しい間柄であった。

「うん、アラカワは日本びいきだからな」

とワイスラー先生が言った。アラカワ先生が気色ばんだ。

「日本びいきで何がいけないんですか。私は、子供の時から、両親の生まれた国がどんなところなのか、あこがれていたんですよ。それ、子供として当然のことじゃないですか。日本は私の想像していた通りだった。私はね、今でも、日本の祝日には、日の丸を揚げるんですよ」

アラカワさんの目が少しうるんでいた。私は、こういうアメリカ人がいることに驚き、かつ、自分の祖国に対する関心の薄さに恥じ入った。

「わしだってそうだ。ドイツには、いつも強い関心を持っている。両親の国だからね」

ワイスラー先生が始めた。ここにイタリア人がいたらどんな会話になっちゃうのかな、なんて不謹慎なことを思ってしまった。

(石井武比古)