

内殻共鳴励起を利用した化学結合切断の制御： 「分子メス」を目指して

和田真一 広島大学大学院理学研究科 〒739-8526 広島県東広島市鏡山 1-3-1
 田中健一郎 広島大学大学院理学研究科 〒739-8526 広島県東広島市鏡山 1-3-1

要旨 軟 X 線放射光による内殻共鳴励起は、その局在性ゆえに選択的な化学結合切断の可能性を秘めている。我々は特定の化学結合を自在に切断することができる「分子メス」の実現を目指して、これまで様々な分子系で内殻励起イオン脱離反応の研究を行ってきた。特にエステル基を持つ有機分子、ポリメチルメタクリレート薄膜や自己組織化単分子膜は、C1s, O1s 両領域で顕著なサイト選択的脱離反応を引き起こすことを見出した。その励起状態依存性を中心に、内殻励起脱離反応の特徴やサイト選択性発現のメカニズムについて検討する。

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。なかでも吸収分光 (XAS, XAFS) 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、その内殻励起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、その結合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、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」(Fig. 1) —

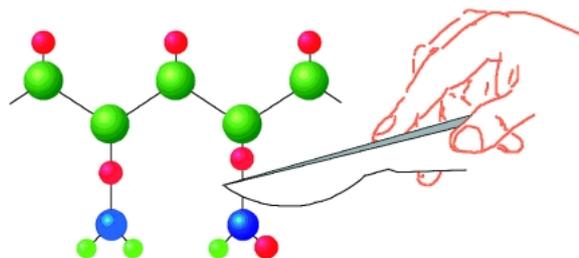


Fig. 1 Illustration of the concept of “Molecular Scalpel” where a tunable soft X-ray is used as a scalpel.

を目指した観点からも非常に興味深い現象であるといえる。

これまで我々はこの内殻電子遷移の局所性と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 (PMMA) 薄膜では、側鎖官能基の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、イオン脱離は大きく促進することがわかり¹⁾、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²⁻⁸⁾。又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⁹⁻¹²⁾。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。

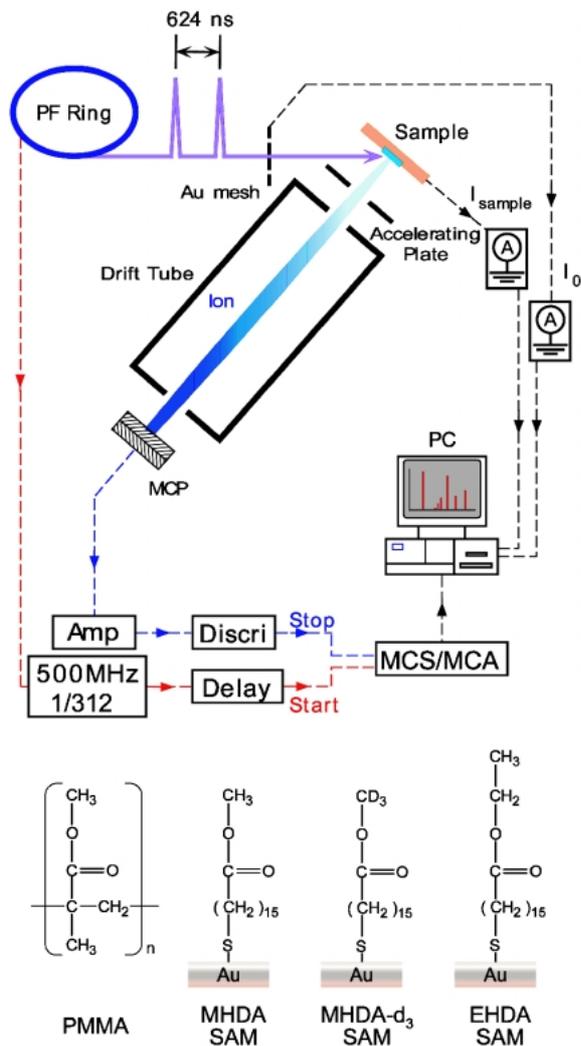


Fig. 2 Schematic drawing of experimental setup for detection of total electrons and desorbing ions, which mainly consists of pulsed SR light (624 ns interval), time-of-flight mass spectrometer (TOF-MS) and data acquisition system. A: ammeter, Amp: fast-preamplifier, Discri: discriminator, MCS/MCA: multichannel scaler and multichannel analyzer. (Bottom) Schematic molecular structures of ester compounds used in this experiment.

Fig. 2 の概略図に示しているように、実験手法として一般的な TOF-MS 計測システムを採用している¹³⁾。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離イオンの部分イオン収量 (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 (もしくはイオンの脱離) 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 PF のシングルバンチ運転によるパルス放射光を利用して、図に示すように 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 **Fig. 2** に示した PMMA 高分子薄膜 ($-\text{[CH}_2\text{C(CH}_3\text{)COOCH}_3\text{]}_n-$, $\sim 500 \text{ \AA}$), メチルエステル修飾した自己組織化単分子膜 ($\text{CH}_3\text{OCO(CH}_2\text{)}_{15}\text{S/Au}$, MHDA SAM), その重水素置換体 ($\text{CD}_3\text{OCO(CH}_2\text{)}_{15}\text{S/Au}$, MHDA-d₃ SAM), エチルエステル修飾 SAM ($\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OCO(CH}_2\text{)}_{15}\text{S/Au}$, 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。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 $30\sim 40^\circ$ 傾き、末端官能基を最上表面で配向させた形で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でき、PMMA では主に側鎖官能基によるピークでスペクトルは形成されており、SAM では同様の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¹⁴⁾ で構成されていることがわかる。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 $\sigma^*(\text{O-CH}_3)$ への遷移 ($\sigma^*(\text{O-CH}_3) \leftarrow \text{C1s}(\text{OCH}_3)$) に対応することがわかっており、この励起でイオン脱離が効率よく起きていることがわかる。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^* 共鳴励起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 $\sigma^*(\text{O-CH}_3)$ における IDE は PMMA に比べておよそ 2 倍増大していることがわかる。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

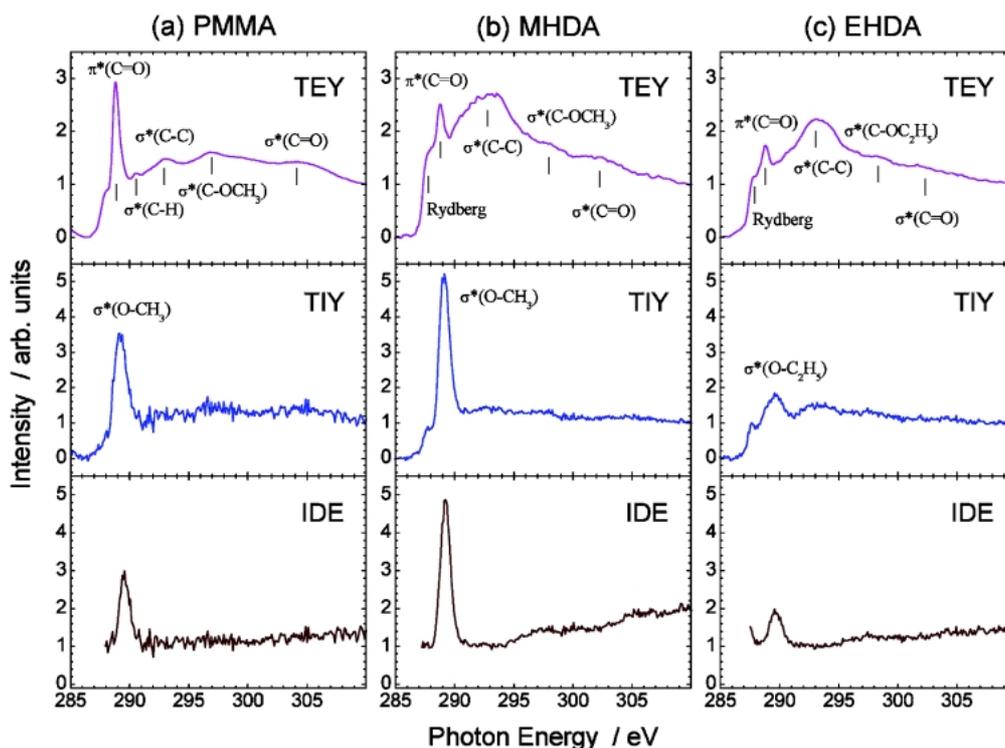


Fig. 3 Total electron yield (TEY), total ion yield (TIY) and ion desorption efficiency (IDE) spectra of (a) PMMA thin film, (b) MHDA SAM and (c) EHDA SAM in C1s region. Assignments for typical transitions are indicated in each spectrum.

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（288.9 eV）で CH_n⁺（n=1-3）イオンが特異的に脱離していることがわかる。一方 PMMA での OCH₃⁺ や MHDA SAM の C₂H₃⁺ や C₂H₅⁺（又は OCH₃⁺）といった，励起先と直接関わりの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。このようなイオン脱離の選択性は，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。又，脱離量が多い H⁺ イオンでもこの σ*(O-CH₃) 励起で収量の増大があることが，ブルーシフトしたピークとして見ることができる。**Fig. 4(c)** に示す末端メトキシ基の重水素置換体（MHDA-d₃ SAM）での結果から明らかなように，

メトキシ基由来の D⁺ イオンは CD_n⁺ イオン同様 σ*(O-CD₃) 励起で効率よく脱離しているのに対し，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。

3.2 酸素内殻励起で見られる選択的イオン脱離

酸素領域では内殻共鳴励起特有のサイト選択性がより明瞭に観測されている¹²⁾。**Fig. 5** 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 CH₃⁺ イオンの，下段が OCH₃⁺ 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 CH₃⁺ が選択的に脱離しており，ピーク B では OCH₃⁺ の脱離が増大する。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（σ*(O-CH₃)←O1s(OCH₃)）と帰属でき，この共鳴励起によってメチル基のイオン性解離が促進されている。又，

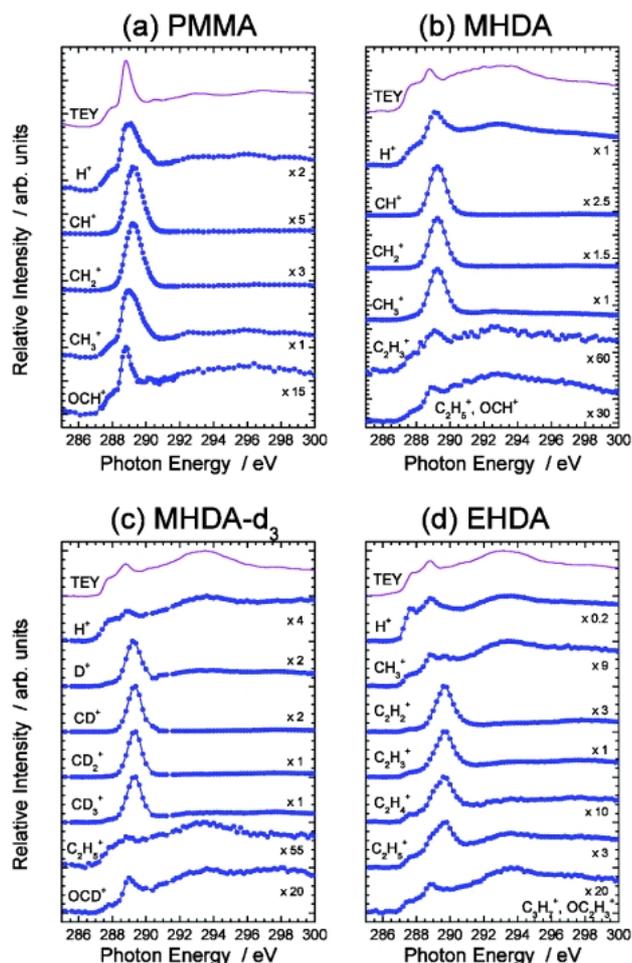


Fig. 4 Typical PIY spectra of (a) PMMA, (b) MHDA SAM, (c) MHDA-d₃ SAM and (d) EHDA SAM in C1s region. The TEY spectra are also shown at tops. Spectra were measured at the SR incidence angle of 20° from the surface. Intensities of spectra are multiplied approximately by numeral values given in right sides.

ピーク B では $\sigma^*(\text{C}-\text{OCH}_3) \leftarrow \text{O}1s(\text{OCH}_3)$ 遷移が起こることによって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である OCH⁺ が検出されている ($\text{OCH}_3^+ \rightarrow \text{OCH}^+ + \text{H}_2$)。このように照射する軟 X 線エネルギーをわずか数 eV 変えるだけで、異なる化学結合を選択的に効率よく切断できることがわかる。又、炭素領域と同様に MHDA SAM では PMMA に比べ選択性ははるかに向上していることが、特に CH₃⁺ イオンの比較から明らかである。

3.3 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、必ずしもどのイオン脱離反応にも反映されるとは限らない。この選択性を妨げる主な要因として 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

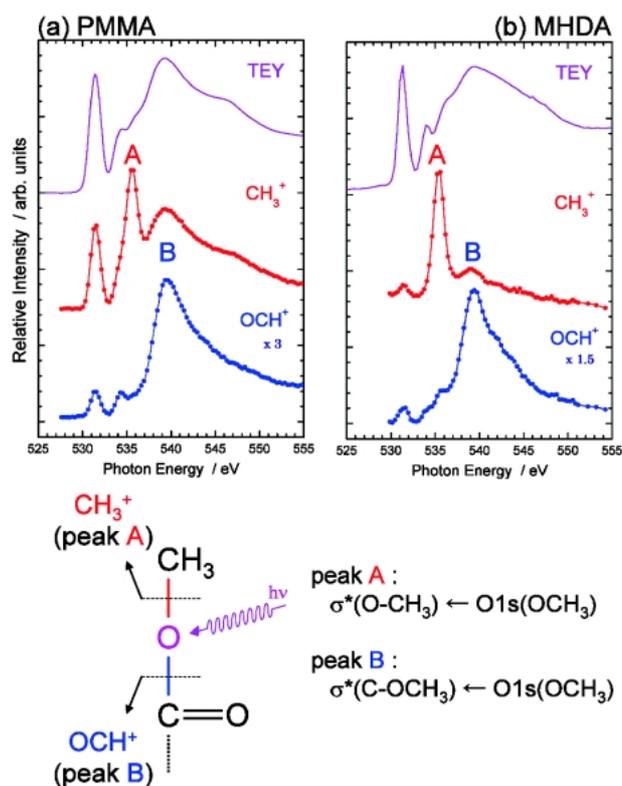


Fig. 5 TEY spectra and representative PIY spectra of CH₃⁺ and OCH⁺ for (a) PMMA and (b) MHDA SAM in O1s region. Spectra were measured at the SR incidence angle of 20° from the surface. Intensities of spectra are multiplied approximately by numeral values given in right sides. (Bottom) Schematic drawing of site-selective bond breaking in methyl-ester group induced by resonant core excitations.

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、速いエネルギーの緩和 (非局在化) が容易に起こると予想される。この緩和、すなわち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、表面分子系ではいわゆる X 線誘起電子刺激脱離 (XESD) が挙げられる^{7,15)}。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 電子やその 2 次電子が放出される。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て電子遷移を引き起こし、結合解離に至ることができる。特に最表面で生成したイオンフラグメント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スペクトルを単に模倣したものになる。このような間接過程によるイオン脱

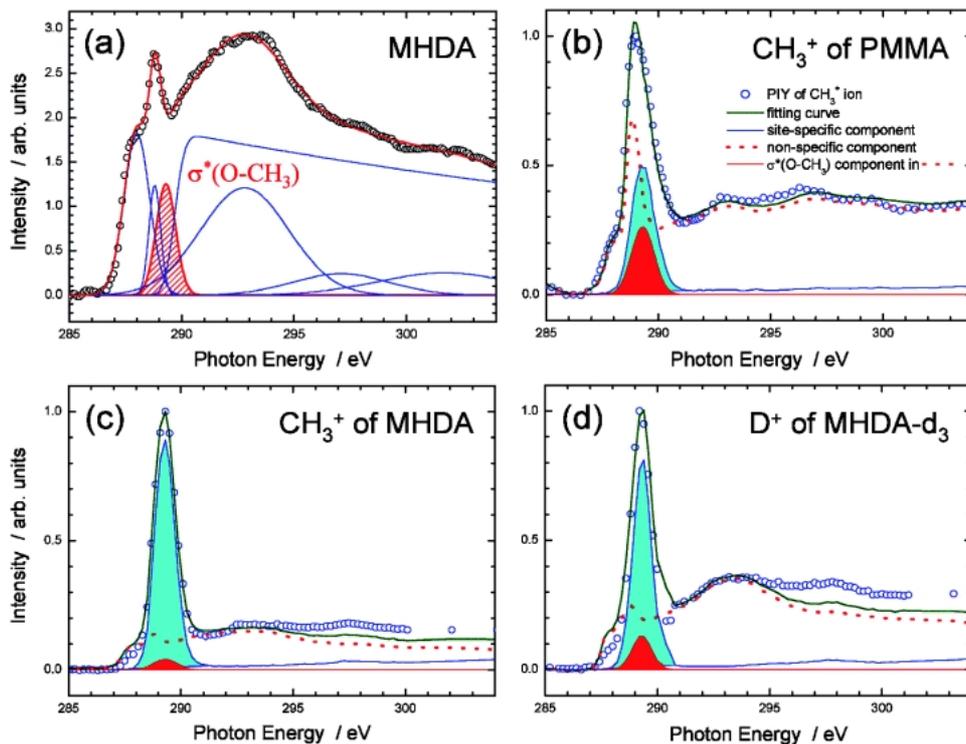


Fig. 6 (a) An example of peak-fitting analysis for TEY spectrum of MHDA SAM in C1s region. Slash-marked red peak corresponds to the component of $\sigma^*(\text{O}-\text{CH}_3)$ excitation. (b)–(c) Typical examples of quantitative estimation for PIY spectra (\circ) of (b) CH_3^+ of PMMA, (c) CH_3^+ of MHDA SAM and (d) D^+ of MHDA- d_3 SAM. Shaded sky-blue 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 red lines are modified TEY spectra for each sample and shaded red 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. Green lines are reproduced PIY spectra by composition of the modified PIY and TEY spectra.

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¹⁶⁾、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。しかしながらこれまで顕著な選択性を示すイオン脱離反応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、今後サイト選択性を考察していく上で必要である。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の他、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¹¹⁾。

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と同形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^+ 又は CD^+ イオンで見られるような特定の共鳴励起でのみピークをもつことになる。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。Fig. 6(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^* 励起成分になる。

Fig. 6(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。 \circ でプロットしたものがPIYスペクトルで、緑色の実線がそのPIYスペクトルを再現するようにTEYと CH^+ のPIYとの合成で得たスペクトルである。Fig. 6(b)のPMMAでは、 \circ 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わかる。実線のスペクトルの再現に用いた CH^+ のPIY成分は青色のスペクトルで、水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成分は赤い点線で示しており、赤色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 $\sigma^*(\text{O}-\text{CH}_3)$ 励起における直接的なサイト選択的イオンの脱離は水色部分に相当し、間接的に生成されたイオン脱離は赤色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 $\sigma^*(\text{O}-\text{CH}_3)$ 励起での直接過程は65%で、間接過程の寄与は35%と見積もれる。又 \circ 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、大半が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. 6(c)) では同様にして $\sigma^*(\text{O}$

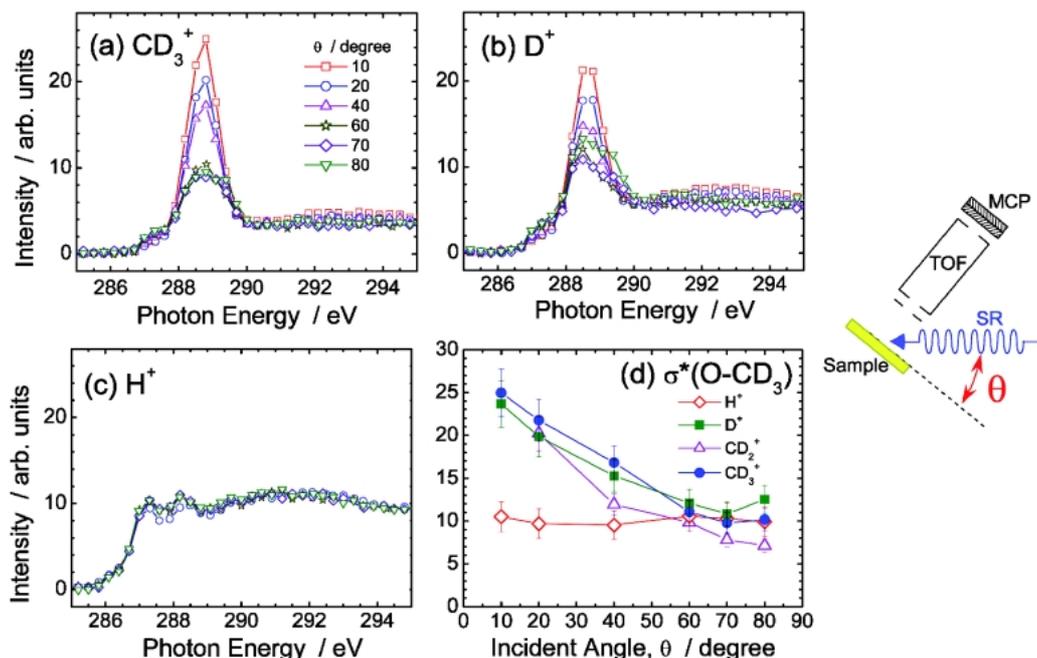


Fig. 7 Normalized PIY spectra of (a) CD_3^+ , (b) D^+ and (c) H^+ ions measured for MHTA- d_3 SAM in the C1s region at different incident angles of SR. (d) Incident angle dependence of integrated PIY intensities of H^+ , D^+ , CD_2^+ and CD_3^+ ions for the net $\sigma^*(O-CD_3)$ excitation.

$-CH_3$) 励起での直接過程が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わかる。ここでSAMの場合, 高エネルギー側では合成スペクトル(緑色実線)がPIY(○)とずれてきている。これはイオン化しきい値(~290 eV)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, イオン性解離を引き起こされやすくなるためと考えられる。これは 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. 6(d) に MHTA- d_3 SAM での D^+ イオン脱離を示す。この図では直接成分を過小評価して再現しているが, それでも $\sigma^*(O-CD_3)$ 励起での直接成分は約85%と求まり, MHTA SAM での CH_3^+ と同程度の選択性を有していることを示している。解離ダイナミクスを検討する上で非常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 $\sigma^*(O-CH_3)$ 共鳴励起は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ので, 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

がもつ本質的な性質であると考えられる。

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には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 スペクトルは明瞭な偏光角度(光入射角度)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, 又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, エステル修飾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^{9,10,17,18}。実験手法の詳細に関しては参考文献を参照願いたい。

一例として Fig. 7 に MHTA- d_3 SAM の炭素領域で得られた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。10°から80°まで測定を行った結果, 図のように(a) CD_3^+ や(b) D^+ イオンは選択的な脱離を引き起こす特定の励起($\sigma^*(O-CD_3) \leftarrow C1s(OCD_3)$)で大きな角度依存性を示し, 他の励起やイオン化では依存性をほとんど示していない。一方, 選択的な脱離を起こさない(c)の H^+ では角度依存性を全く示さないことがわかる。このような傾向は他の試料や酸素領域でも同様で, イオン脱離反応ではサイト選択性を示す共鳴励起で特定のイオンのみが顕著な偏光依存性を示し, 非選

択的な脱離イオンは角度依存性を示さないといえる。内殻励起の局所性と3.2節で述べた間接過程との競争が、内殻励起時の初期メモリーの一つである偏光性を保持し得るかどうかを決めているといえる。

これら PIY スペクトルに対してピークフィッティングで抽出した $\sigma^*(\text{O-CD}_3)$ 励起における各脱離イオン収量の入射角プロットを Fig. 7(d) にまとめている。H⁺ イオンはほとんど角度依存性を示さず、末端メトキシ基由来の D⁺, CD₂⁺, CD₃⁺ イオンは、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脱離が増大している。このことから $\sigma^*(\text{O-CD}_3)$ 励起での遷移双極子モーメントの方向は表面垂直に近いことがわかり¹⁷⁾、励起光をより斜入射にするほどサイト選択的脱離を促進させることができる。また各イオンの角度依存性には違いがあり、CD⁺ が最も高い依存性を示し、CD₂⁺, CD₃⁺, D⁺ の順に依存性は悪くなっている。この傾向性は Fig. 4 に示した脱離イオンスペクトルの選択性の良さの順と一致しており、詳細は省くが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励起反応に関する明かな情報を引き出すことができる¹⁸⁾。

4. おわりに

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明かな形で見出すことができる。これまでの様々な研究から表面分子系の方が気相孤立分子よりも内殻共鳴励起によるサイト選択性は発現しやすいと考えられる¹⁹⁾。高エネルギー状態を経由することによる間接的な反応過程が妨げになるものの、原理的には Fig. 1 に描いた「分子メス」という概念は軟 X 線光を用いることで実現可能と考えられ、原子レベルでの表面加工や改質につながる技術になりうると期待できる。今後様々な分子系での検証が必要であるとともに、更に多角的な検討が必要である。

例えば我々がこの他に取り組んでいる研究を以下に挙げる。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、初期電子励起、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 MHDA SAM²⁰⁾ では、内殻共鳴励起に依存した特定の 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わかった。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は促進されていることが明らかになった。又、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フェムト秒レーザー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ささないという結果を得ている⁸⁾。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。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岩田末廣教授や高橋修助手、ストックホルム大学の Pettersson 教授らとの共同研究で進めている。

謝辞

本研究を遂行するにあたり、広島大学大学院理学研究科の隅井良平博士、松本吉弘氏、木崎寛之氏の協力に負うところが大きかったことに感謝します。又本研究は PF 共同利用実験課題 (2001G125, 2002G273, 2004G314), ならびに日本学術振興会未来開拓学術研究推進事業「光科学」プロジェクト (JSPS-RFTF-98P-01202), 科学研究費若手研究(B) (15750011) および基盤研究(A) (16205002) の支援を受けて行われたものであり、ここに感謝します。

参考文献

- 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) 田中健一郎:「新しい放射光の科学」菅野 暁, 藤森 淳, 吉田 博編(講談社サイエンティフィック, 2000年)第6章, p. 135.
- 7) 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).
- 8) S. Wada, Y. Matsumoto, M. Kohno, T. Sekitani and K. Tanaka: *J. Electron Spectrosc. Relat. Phenom.* **137-140**, 211 (2005).

- 9) 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).
- 10) S. Wada, R. Sumii, K. Isari, S. Waki, E. O. Sako, T. Sekiguchi, T. Sekitani and K. Tanaka: *Surf. Sci.* **528**, 242-248 (2003).
- 11) S. Wada, R. Sumii, H. Kizaki, Y. Matsumoto, T. Sekitani and K. Tanaka: to be published.
- 12) R. Sumii, S. Wada, H. Kizaki, Y. Matsumoto, T. Sekitani and K. Tanaka: to be published.
- 13) K. Tanaka, M. C. K. Tinone, H. Ikeura, T. Sekiguchi and T. Sekitani: *Rev. Sci. Instrum.* **66**, 1474 (1995).
- 14) P. S. Bagus, K. Weiss, A. Schertel, Ch. Woll, W. Braun, C. Hellwig and C. Jung: *Chem. Phys. Lett.* **248**, 129 (1996).
- 15) D. Coulman, A. Puschmann, U. Hofer, H.-P. Steinruck, W. Wurth, P. Feulner and D. Menzel: *J. Chem. Phys.* **93**, 58 (1990).
- 16) R. Jaeger, J. Stohr and T. Kendelewicz: *Surf. Sci.* **134**, 547 (1983).
- 17) H. Kizaki, S. Wada, E. O. Sako, R. Sumii, S. Waki, K. Isari, T. Sekitani, T. Sekiguchi and K. Tanaka: *J. Electron Spectrosc. Relat. Phenom.* (2005) in press.
- 18) S. Wada, R. Sumii, H. Kizaki, Y. Iizuka, Y. Matsumoto, T. Sekitani and K. Tanaka: *Surf. Sci.* **144-147**, 447 (2005).
- 19) 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. 6, 7を参照されたい。
- 20) T. Sekitani, K. Kusaba, K. Morita, Y. Nanbu, K. Isari, E. Ikenaga, S. Wada and K. Tanaka: *Surf. Sci.* **532-535**, 267 (2003).

● 著者紹介 ●



和田真一

広島大学大学院理学研究科 物理科学専攻・助手

E-mail: swada@sci.hiroshima-u.ac.jp
 専門: 光化学, 分子分光学, 簡単な分子系での化学反応動力学

【略歴】

1997年に東京工業大学大学院理工学研究科化学専攻で博士課程修了後, 通産省産業技術融合領域研究所博士研究員を経て1998年より現職。レーザーから放射光, 気相素反応からクラスター反応, 表面反応と視野を拡げながら, 分子分光をベースとした化学反応ダイナミクスの解明をテーマに研究に従事。現在は内殻励起と表面反応という組み合わせのユニークさに熱中しながら, 新奇なテーマを開拓中。



田中健一郎

広島大学大学院理学研究科 物理科学専攻・教授

E-mail: tanaka@sci.hiroshima-u.ac.jp
 専門: 物理化学, 軟X線光化学

【略歴】

1974年に東京工業大学で学位取得後, カナダ・ヨーク大学・実験宇宙科学研究センター博士研究員, 分子科学研究所助手, 高エネルギー物理学研究所助教授を経て1995年に広島大学理学部物性学科に入職し現在に到る。これまで真空紫外・軟X線領域の光によるイオン化・化学反応過程の研究を行ってきた。最近では, 多くの皆さんと「軟X線光化学」分野の構築を目指している。

Control of chemical bond breaking utilizing resonant core excitations: Toward the “Molecular Scalpel”

Shin-ichi WADA

Graduate School of Science, Hiroshima University
 1-3-1, Kagamiyama, Higashi-Hiroshima, 739-8526, Japan

Kenichiro TANAKA

Graduate School of Science, Hiroshima University
 1-3-1, Kagamiyama, Higashi-Hiroshima, 739-8526, Japan

Abstract Resonant core-electron excitation is possessed of an attractive potential to induce selective chemical bond breaking due to its special localization and selectivity. With a view to realizing the concept of “molecular scalpel”, control of chemical bond breaking was examined in photon stimulated ion desorption (PSID) of core-excited poly-methylmethacrylate (PMMA) thin film, methyl ester terminated self-assembled monolayer (MHDA SAM), its partial deuteride (MHDA-d₃) SAM and ethyl ester terminated (EHDA) SAM. Site-selective chemical bond breaking was observed for all molecular systems in the C1s $\sigma^*(\text{O-R})$ (R = CH₃, C₂H₅) excitations and the O1s $\sigma^*(\text{O-R})$ and $\sigma^*(\text{C-OR})$ excitations. Characteristic and mechanism of the desorption reaction induced by core excitations were discussed based on the experimental results.