

科学研究費助成事業（科学研究費補助金）研究成果報告書

平成 24 年 5 月 14 日現在

機関番号：15401

研究種目：基盤研究（B）

研究期間：2009 ～ 2011

課題番号：21350014

研究課題名（和文） 自己組織化単分子膜を反応場とした選択的結合切断反応の機構解明

研究課題名（英文） Elucidation of reaction mechanism of site-specific chemical bond scission on self-assembled monolayers as a reaction platform

研究代表者

田中 健一郎（TANAKA KENICHIRO）

広島大学・大学院理学研究科・名誉教授

研究者番号：90106162

研究成果の概要（和文）：

化学者の夢の一つとして、内殻電子励起によるサイト選択的化学結合切断反応の研究を行い、その選択性が自己組織化単分子膜（SAM）上において格段に向上することを見出した。本研究の主目的はこの反応の選択性が何故SAM膜上でうまく制御できるかという問いに答えることである。その選択性とSAM膜の主鎖の種類と長さとの関連性を精密に調べることにより、選択性はSAM膜上に生じた反応前駆体の寿命に大きく左右されることが判明し、主鎖の長さを短くして寿命を短くすると、反応性は減少するが、選択性は向上することが判明した。

研究成果の概要（英文）：

As one of dreams of chemists, we have studied site-selective chemical bond scission by core electron excitation, and found that the selectivity of this reaction is much improved when the reaction takes place on the self-assembled monolayer (SAM) surface. The main purpose of this study is to answer the question why chemical bond scission can be controlled well on SAM surface. From systematic studies of the relevance of the selectivity of chemical bond scission and the kind and length of the main chain of SAM, it was found that the selectivity is much influenced by the lifetime of the reaction precursor. The reaction probability decreases with decreasing the lifetime by shortening the main chain of SAM, but the selectivity increases.

交付決定額

（金額単位：円）

	直接経費	間接経費	合計
2009年度	5,500,000	1,650,000	7,150,000
2010年度	4,700,000	1,410,000	6,110,000
2011年度	4,600,000	1,380,000	5,980,000
年度			
年度			
総計	14,800,000	4,440,000	19,240,000

研究分野：物理化学・軟X線光化学

科研費の分科・細目：基礎化学・物理化学

キーワード：サイト選択的反応・内殻電子励起・軟X線光化学・光刺激イオン脱離・反応制御
自己組織化単分子膜・オージェ崩壊過程

1. 研究開始当初の背景

サイト選択性を示す最初の実験は、

1983年米国の Eberhardt らにより気相アセトン分子で行われ、CO基の炭素の1s電

子を CO 基に局在する非占有 π^* 軌道に共鳴励起すると、この励起においてのみ C^+ と O^+ が選択的に生成することを報告した。彼らは論文中で、この研究を進めると『軟 X 線の励起波長を選ぶことにより、あたかも医療メスのように大きな有機分子を自在に切り裂くことができる』と予言した。しかしながら、その後の追試実験の結果から、このアセトンの実験は、試料中に微量含まれた不純物（おそらく CO 分子）による錯誤実験であったことが確認され、その後の多くの研究にもかかわらず気相分子では、顕著な選択性は観測されていない。

一方、申請者らは、表面分子系での内殻励起反応の特異性に着目した研究を進める過程で、1994 年に PMMA 高分子薄膜が顕著なサイト選択的イオン脱離を示すことを見出した。また、選択性の向上を目指して行った様々な分子系の探索の結果、自己組織化単分子膜 (SAM) に巡り合い、Fig.1 に示すように反応部位である官能基 (本研究では $-COOCH_3$ 基) を最表面に規則正しく配列する自己組織化単分子膜 (SAM) において、 $COOCH_3$ 基内の炭素・酸素原子の内殻共鳴励起により $O-CH_3$ 結合や $(CO)-OCH_3$ 結合の切断が 90 % 以上の高選択性で起こることを発見した。さらに、内殻励起における興味深い原子位置依存性や SAM の配向性を活用した偏光依存性についての重要な知見を見出した。しかしながら、何故 SAM 膜が選択性を向上させる反応場としてうまく機能しているのかが依然未解決であり本研究の進展が望まれた。

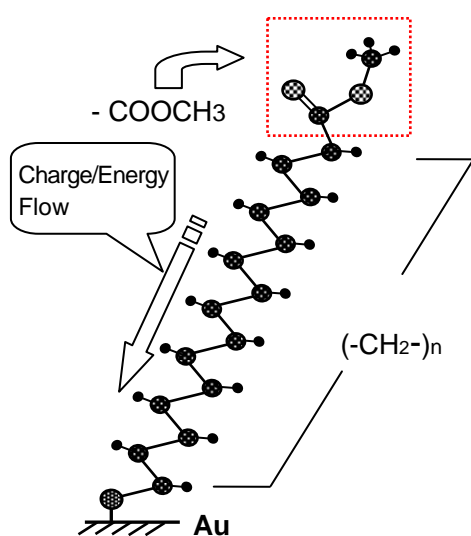


Fig.1. Schematic representation of charge and energy flow through methylene chain.

2. 研究の目的

何故 SAM 膜が選択性を向上させる反応場として有効に機能するかという問いに対して申請者らが提案した『気相孤立分子系で選択性を喪失させている 2 次的な単分子分解反応が、SAM 膜上では有効に失活して選択的な速い反応だけが観測できる』という仮説には未解明な重要な問題が含まれていた。

そこで、本研究では、次の 3 課題を遂行することによりこの仮説で最大の問題となっている「反応部位から基板への電荷や励起エネルギーの有効な散逸による 2 次的反応の抑制」の検証に挑戦し、内殻励起によるサイト選択的結合切断の反応機構の解明を目指す。

1. 自己組織化単分子膜 (SAM) の主鎖の種類や長さを変えた試料 (Fig.1 中の $n = 1-21$) について $-COOCH_3$ 基での内殻励起イオン脱離反応を系統的に調べ、サイト選択性と反応効率の主鎖長依存性を調べる。
2. STM/AFM 法を用いて上記 SAM 膜の電気伝導度を測定し、その主鎖の種類と長さ依存性と (1) で得られた反応性を比較することにより電荷や励起エネルギーの散逸度を電気伝導性の観点から考察する。
3. $n \leq 10$ の SAM では、反応部位が金基板から 10\AA 以内に近づくため、基板からの電子移動によるイオンの中性化が無視できなくなる。そこで、申請者らが開発したレーザーイオン化による中性脱離種の検出も合わせて行い、サイト選択的結合切断過程を包括的に解明する。

3. 研究の方法

申請者がこれまでの研究で使用した 16-メルカプトヘキサデカン酸メチルの D 置換体 ($HS-(CH_2)_{15}-COOCD_3$) から作成した自己組織化単分子膜 (MHDA-SAM, $n=15$) を標準試料として、MHDA-SAM 同様に最表面に反応部位である $COOCD_3$ 基をもつ主鎖の種類と長さが異なる SAM 膜を用いて C1s, O1s $\rightarrow \sigma^*(O-CD_3)$ 及び O1s $\rightarrow \sigma^*(C-OCD_3)$ 内殻共鳴励起により、それぞれ $O-CD_3$ 結合、 $C-OCD_3$ 結合の切断反応の選択性と反応性を調べた。

主要な実験は、広島大学放射光科学研究センター HiSOR-BL13 及び 物質構造科学研究所の PF-BL7A の軟 X 線ビームラインに設置した表面光化学実験装置を使用して行った。また、種々の SAM 膜試料の電気伝導度の測定には、新たに購入した簡易型の走査型プローブ顕微鏡 (STM) を用いて行った。

4. 研究成果

本研究の主目的は、これまでに提案してきた下記に記す仮説 (1-3) に基づいて、内殻励起による選択的結合切断反応の反応場として

何故自己組織化単分子膜上が適しているかを考察し、この仮説の検証を試みることにある。

仮説 1: サイト選択的反應は、特定のオーギュメント終状態を経て非統計的に進む速い反應である。

仮説 2: 電荷や余剰エネルギーの逃場のない気相分子ではエネルギーの再分配による統計的な反應が大勢を占めるために、非統計的なサイト選択的反應が隠される。

仮説 3: 隣接分子や基板との相互作用をもつ表面分子系では、電荷や余剰エネルギーが隣接分子や基板側へ効果的に流出し、その結果、統計的な反應が抑制され、サイト選択性を示す速い反應のみが観測される

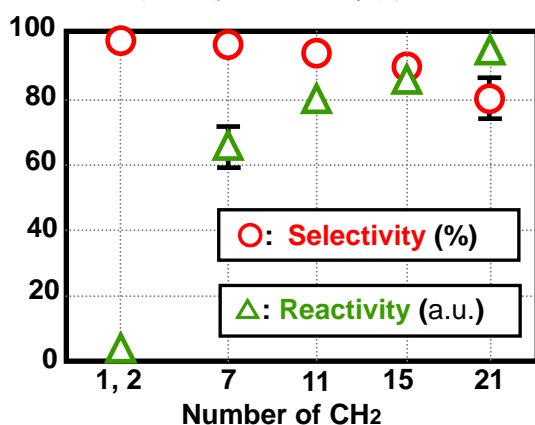


Fig.2. Selectivity and reactivity of site-specific chemical bond scission as a function of number of CH₂ chain.

そこで、CH₂-鎖長が異なる各種 SAM 膜 (CH₂-基数、n=1~21) について、炭素内殻領域におけるサイト選択的結合切断反應を調べた。得られた選択性 (○; %) と反應効率 (△; CH₃⁺イオンの相対強度) の CH₂-基数依存性を Fig.2 に示す。選択性は鎖長の減少とともに徐々に向上し 100% に近づくが、反應効率は急激に減少する。自己組織化単分子膜を反應場とした場合には、Fig.1 に示すように反應部位 (-COOCH₃) での電荷やエネルギーは CH₂-鎖を通じて基板に流れると考えられる。鎖長が減少すると電荷やエネルギーの散逸 (失活) が効果的に起こり、選択性が増大する。一方、選択的反應そのものの失活も始まるため反應効率が急激に減少する。選択性と反應効率の両面を考慮すると CH₂-基数 15 の SAM 膜 (MHDA-SAM) が最も適した反應場を与えていることが判明した。

つぎに反應部位において内殻共鳴励起後のオーギュメント崩壊で瞬時 (~フェム fs) に生成した励起イオン (反應前駆体) の寿命の考察からこの興味深い結果を説明した。気相孤立分子系では、電荷が保存されてあらゆる単分子分解反應が競争的に起こり

得る (仮説 2) のに対して、SAM 膜上では電荷の寿命が短く、その寿命内の速い反應だけしか観測できないと考えられる (仮説 3)。選択性が鮮明に観測された MHDA-SAM 膜では、反應部位が 15 個の CH₂-基を通して金基板に繋がっており、-(CH₂)₁₅-鎖一本の電気抵抗が判れば、電荷の減衰寿命を求めることができる。STM による研究から各種鎖長の SAM 膜のトンネル電流は鎖長の増加とともに指数関数的に減少することが分り、-(CH₂)₁₅-鎖一本の電気抵抗は ~2x10¹¹ Ω である。この値から MHDA-SAM 膜上での電荷の減衰寿命は ~100 ps と見積もられた。典型的な励起イオンの単分子分解反應の寿命 (速度の逆数) は 10⁻⁶~10⁻¹⁰ sec の範囲にあり、MHDA-SAM 膜上では統計的な単分子分解反應の大部分は起こり得ないこと (仮説 3) が説明できた。

さらに、SAM 膜の主鎖中に芳香環を挿入した SAM 膜試料の実験も並行して行い、内殻励起による結合切断の選択性が格段に向上することを確認した。主鎖中に芳香環を挿入したことにより反應部位と基板間の伝導性が増し、反應前駆状態の寿命が短くなったために、選択的な速い反應以外の 2 次的反應が抑制されたことにより選択性が向上したと結論した。

以上のように、これまでに提案してきた仮説を支持する有力な知見を数多く見出すことに成功した。

5. 主な発表論文等

[雑誌論文] (計 7 件)

- 1) P. Salen, P. van der Meulen, H.T. Schmidt, R.D. Thomas, M. Larsson, R. Feifel, M.N. Piancastelli, L. Fang, B. Murphy, T. Osipov, N. Berrah, E. Kukk, K. Ueda, J.D. Bozek, C. Bostedt, S. Wada, R. Richter, V. Feyer, K.C. Prince, "Experimental verification of the chemical sensitivity of two-site double core-hole states formed by an x-ray FEL", *Phys. Rev. Lett.*, 査読有, **108**, (2012) 153003(1-5).
- 2) M. Meyer, P. Radcliffe, T. Tschentscher, J. T. Costello, A. L. Cavalieri, I. Grguras, A. R. Maier, R. Kienberger, J. Bozek, C. Bostedt, S. Schorb, R. Coffee, M. Messerschmidt, C. Roedig, E. Sistrunk, L. F. Di Mauro, G. Doumy, K. Ueda, S. Wada, S. Dusterer, A. K. Kazansky, and N. M. Kabachnik, "Angle-resolved electron spectroscopy of laser-assisted Auger decay induced by a few-femtosecond X-ray pulse" *Phys. Rev. Lett.*, 査読有 **108**, (2012) 063007(1-5).
- 3) T. Yamanaka, K. Tabayashi, O. Takahashi, K. Tanaka, H. Namatame, M.

Taniguchi, “Core-to-Rydberg band shift and broadening of hydrogen bonded ammonia clusters studied with nitrogen K-edge excitation spectroscopy”, *J. Chem. Phys.* 査読有, **136** (1), (2012) 014308(1-11).

- 4) N. Berrah, L. Fang, B. Murphy, T. Osipov, K. Ueda, E. Kukk, R. Feifel, P. van der Meulen, P. Salen, H. T. Schmidt, R. D. Thomas, M. Larsson, R. Richter, K. C. Prince, J. D. Bozek, C. Bostedt, S. Wada, M. N. Piancastelli, M. Tashiro, and M. Ehara, “Double-core-hole spectroscopy for chemical analysis with an intense X-ray femtosecond laser”, *PNAS (Proc. Nat. Acad. Sci.)*, 査読有 **108**(41), (2011) 16912-16915.
- 5) 田中健一郎, 小谷野猪之助, “基礎から学ぶマクスベクトロメトリー/質量分析の源流, 第4回 光イオン化法の特徴” 質量分析, 査読有, **58** (1), (2010) 13-16.
- 6) 和田真一, 田中健一郎, “基礎から学ぶマクスベクトロメトリー/質量分析の源流, 第5回 内殻励起反応” 質量分析, 査読有, **58** (1), (2010) 17-27.
- 7) E. Kobayashi, A. Nambu, K. Mase, K. Isari, K. Tanaka, M. Mori, K. K. Okudaira, N. Ueno, “Development of a compact electron ion coincidence analyzer using a coaxially symmetric mirror electron energy analyzer and a miniature polar-angle-resolved time-of-flight ion mass spectrometer with four concentric anodes”, *Rev. Sci. Instr.* 査読有 **80** (4), (2009), 043303(1-6).

[学会発表] (計 23 件)

- 1) S. Wada, “Structural change of photosensitive organic nano-crystals: Toward UV pump - X-ray probe measurements”, Dis. Meeting on FEL experi. Elect./molec. Dynamics (2012年3月29日) 京都市.
- 2) M. Ogawa, S. Wada, R. Koga, J. Kajikawa, H. Hayashita, T. Sekitani, K. Tanaka, A. Hiraya, “Molecular chain effect in soft X-ray photostimulated ion desorption from self-assembled monolayers of benzene derivatives” 第16回広島放射光国際シンポジウム (2012年3月1日) 東広島市.
- 3) R. Koga, S. Wada, M. Ogawa, J. Kajikawa, H. Hayashita, T. Sekitani, K. Tanaka, A. Hiraya, “Ion desorption by core-excitation of methyl-ester

terminated biphenyl SAM” 第16回広島放射光国際シンポジウム (2012年3月1日) 東広島市.

- 4) S. Arae, J. Kajikawa, H. Hayashita, M. Ogawa, S. Ohno, S. Wada, T. Sekitani, Y. Sato, S. Hanaoka, T. Kakiuchi, K. Mase, M. Okusawa, M. Tanaka, “Surface-site-selective study of valence electronic states of Si(111)-7x7 adsorbed with water using Si-L23VV Auger electron Si-2p photoelectron coincidence measurements” 第16回広島放射光国際シンポジウム (2012年3月1日) 東広島市.
- 5) T. Kakiuchi, Y. Sato, S. Hanaoka, J. Kajikawa, H. Hayashita, M. Ogawa, S. Arae, S. Wada, T. Sekitani, S. Nagaoka, M. Tanaka, K. Mase, “Construction and evaluation of Auger-photoelectron coincidence apparatus at BL13 of HiSOR”, 第16回広島放射光国際シンポジウム (2012年3月1日) 東広島市.
- 6) T. Tsuru, S. Wada, H. Hayashita, H. Yoshida, A. Hiraya, “NEXAFS spectroscopy of excited triplet state of anthraquinone by UV pump-X-ray probe technique”, 第16回広島放射光国際シンポジウム (2012年3月1日) 東広島市.
- 7) 小川舞, 和田真一, 由布圭, 平野敦士, 石田敬樹, 平谷篤也, 田中健一郎, “フッ素置換したベンゼンチオール自己組織化単分子膜の内殻励起イオン脱離反応”, 第25回日本放射光学会年会, (2012年1月8日) 鳥栖市.
- 8) 和田真一, “LCLS で始まった XFEL 利用研究” 日本分光学会中国四国支部年次講演会「X線領域の自由電子レーザー(XFEL)の最前線」 (2011年12月2日) 東広島市.
- 9) 和田真一, 油布圭, 平野敦士, 石田敬樹, 田中健一郎, “芳香族自己組織化単分子膜で見られる内殻励起反応の特異性”, 第5回分子科学討論会 (2011年9月23日) 札幌.
- 10) B. Erk, A. Rudenko, D. Rolles, B. Rudek, L. Foucar, S. Epp, M. Cryle, I. Schlichting, C. Bostedt, S. Schorb, J. Bozek, A. Rouzee, A. Hundertmark, T. Marchenko, M. Simon, F. Filsinger, L. Christensen, S. de, S. Trippel, S. Wada, K. Ueda, C. D. Schroeter, J. Ullrich, “Coulomb explosion imaging of small organic molecules at LCLS” 27th Int. Conf. on Photonic, Electronic and Atomic Collisions (XXVII ICPEAC), (2011年8月2日) Belfast, UK.
- 11) P. Salen, P. van der Meulen, R. D. Thomas, H. T. Schmidt, M. Larsson, R. Feifel, M. Piancastelli, L. Fang, T. Osipov, B. Murphy, P. Juranic, N. Berrah, E. Kukk, K. Ueda, R. Richter, K. C. Prince, J.

- D. Bozek, C. Bostedt, S. Wada, M. Tashiro, M. Ehara, F. Tarantelli, "X-ray FEL induced double core-hole formation in polyatomic molecules" 27th Int. Conf. on Photonic, Electronic and Atomic Collisions (XXVII ICPEAC), (2011年8月1日) Belfast, UK.
- 12) L. Fang, T. Osipov, B. Murphy, P. Juranic, N. Berrah, E. Kukk, K. Ueda, R. Feifel, P. van der Meulen, P. Salen, H. Schmidt, R. Thomas, M. Larsson, R. Richter, K. C. Prince, J. D. Bozek, C. Bostedt, S. Wada, M. Piancastelli, M. Tashiro, M. Ehara, F. Tarantelli, "Multiple ionization and double core-hole production in molecules using the LCLS X-ray FEL" 27th Int. Conf. on Photonic, Electronic and Atomic Collisions (XXVII ICPEAC), (2011年7月28日) Belfast, UK.
- 13) S. Wada, "Prospects of Nano-scale Material Science at SACLA" 1st Dis. Meeting on MAXIC @ SACLA (2011年6月9日) 佐用町光都.
- 14) K. Tanaka, M. Ogawa, S. Wada, T. Sekitani, H. Yoshida, A. Hiraya, "Why chemical bond scission can be controlled well on the self-Assembled monolayer surface?" 第27回化学反応討論会, (2011年6月10日) 東京.
- 15) 田中健一郎, 小川舞, 和田真一, 関谷徹司, 吉田啓晃, 平谷篤也, "自己組織化単分子膜上で何故内殻励起反応の選択性が向上するか?" 第24回日本放射光学会年会, (2011年1月8日) つくば市.
- 16) S. Wada, A. Hirano, K. Yufu, H. Ishida and K. Tanaka, "Anionic dissociation of methyl-ester thin films induced by inner-shell excitations" 37th Int. Conf. on Vacuum Ultra Violet and X-ray Phys. (VUVX2010) (2010年7月15日) Vancouver, Canada.
- 17) M. Ogawa, S. Wada, K. Yufu, A. Hirano, H. Ishida, A. Hiraya, K. Tanaka, "Soft X-ray photo-stimulated ion desorption from self-assembled monolayers of fluorinated benzene derivatives" 第26回化学反応討論会 (2010年6月2日) 東広島.
- 18) S. Wada, A. Hirano, K. Yufu, H. Ishida, A. Hiraya, K. Tanaka, "Desorption mechanism of anion fragments induced by inner-shell excitations of ester compounds" 第26回化学反応討論会 (2010年6月3日) 東広島.
- 19) K. Tanaka, "Why chemical bond scission can be controlled well on the self-Assembled monolayer surface?" 58th Conf. on Mass Spectrom. Allied Topics (ASMS 2010), (2010年5月24日) Salt Lake City, USA.
- 20) K. Tanaka, "Soft X-ray chemistry – Control of chemical bond scission" Topical Conference on Interaction of EM Radiation with Atoms, Molecules & Clusters (TC-2010), (2010年3月4日) Indore, India.
- 21) K. Tanaka, "Selective chemical bond scission of organic thin films by core electron excitation" 5th Sweden-Japan Joint Workshop on Advanced Spectroscopy of Organic Materials for Electronics Applications (ASOMEA-5), (2009年10月2日) Krusenberg Herrgård, Sweden.
- 22) S. Wada, "Core-excitation induced photochemical reactions of benzene derivative SAMs" 5th Sweden-Japan Joint Workshop on Advanced Spectroscopy of Organic Materials for Electronics Applications (ASOMEA-5), (2009年10月2日) Krusenberg Herrgård, Sweden.
- 23) K. Tanaka, "Control of chemical bond scission by site-specific core excitation of surface molecules" 26th European Conference on Surface Science (ECOSS 26), Parma, Italy (2009年9月3日).

[図書] (計 1 件)

- 1) 田中健一郎, 和田真一, 他7名, (株)国際文献印刷社, 平岡賢三編, 質量分析の源流, (2011年10月) 総頁243 (分担執筆, pp.61-66 第4章 光イオン化法の特徴, pp.67-88 第5章 内殻励起反応).

6. 研究組織

(1) 研究代表者

田中 健一郎 (TANAKA KENICHIRO)
広島大学・大学院理学研究科・名誉教授
研究者番号：90106162

(2) 研究分担者

和田 真一 (WADA SHIN-ICHI)
広島大学・大学院理学研究科・助教
研究者番号：60304391

関谷 徹司 (SEKITANI TETSUJI)
広島大学・大学院理学研究科・准教授
研究者番号：30259981

(3) 連携研究者

該当者なし