

深さ分解法による C K-NEXAFS スペクトル分離:
アルカン単分子層と単層グラフェン
Separation of C K-NEXAFS Spectra for N-alkane monolayer and Monolayer
Graphene

遠藤 理^{1*}、中村 将志²、雨宮 健太³

¹東京農工工、〒184-8588 小金井市中町 2-24-16

²千葉大工、〒263-8522 千葉市稲毛区弥生町 1-33

³KEK-PF、〒305-0801 つくば市大穂 1-1

Osamu Endo^{1*}, Masashi Nakamura², Kenta Amemiya³

¹Department of Organic and Polymer Materials Chemistry, Faculty of Engineering, Tokyo University of Agriculture and Technology, Koganei, Tokyo 184-8588, Japan

²Department of Applied Chemistry and Biotechnology, Faculty of Engineering, Chiba University, Inage-ku, Chiba 263-8522, Japan

³Photon Factory, IMSS, KEK, Tsukuba, Ibaraki 305-0801, Japan

1 序

X 線吸収端近傍微細構造分光法(NEXAFS)は、放射光からの連続光を物質に照射し、内殻励起過程を利用して空軌道のエネルギーや空間分布を解析することにより、化学状態や分子配向を明らかにする手法である。NEXAFS を有機材料に適用する場合、酸素や窒素などのヘテロ原子をターゲットとすると、各元素種に特有の内殻準位を励起エネルギーで区別することにより、特定の官能基の周りの局所状態を解析することができるが、遍在する炭素原子をターゲットとする場合には、励起エネルギーによる識別は困難である。そこで我々は、位置による識別法として、吸収に比例して放出されるオージェ電子の放出角分布を解析する深さ分解 C K-NEXAFS 法を発展させた。本研究では深さ分解法によってスペクトルの分離が適切に行われることを確認するため、白金(111)面において単層グラフェン(MG)上に *n*-C₃₆H₇₄(*n*-ヘキサトリアコンタン、HTC)単分子層を形成し、別個に測定した MG のスペクトルおよび差スペクトルを参照スペクトルとして比較を行った。

2 実験

深さ分解 C K-NEXAFS 測定は PF の軟 X 線分光ステーション BL-7A で行った。超高真空中で酸素アニール、真空アニールにより清浄化した白金(111)面に炭素源として *n*-C₁₂H₂₆ を導入し、1000 K で一時間加熱することにより MG を生成させた。室温で MG 上に HTC を蒸着し、多層膜を形成した後昇温脱離に

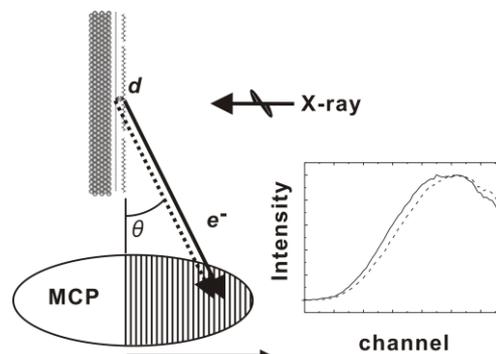


図 1. 深さ分解 C K-NEXAFS 測定セットアップ(左)、および電子強度の放出角分布曲線(右)。

より単層とした。直線偏光した X 線を試料法線方向 (NI) および斜め方向から (GI) 入射し偏光依存測定を行った。X 線吸収に比例して放出される電子のうち 200 eV 以下の運動エネルギーのものを阻止電位によりカットし、信号は背面に蛍光スクリーンを備えた円形のマイクロチャンネルプレートで検出した。二次元の像を CCD カメラでモニターして PC に取り込み、表面に平行にスライスしたチャンネルごとに積算することにより、表面からの放出角 θ に応じた電子強度を得た。図 1 に測定のセットアップを示す。測定は 120、300、400 K で行った。

3 結果および考察

図2に120 KにおけるHTC/MGのC K-NEXAFSスペクトルを示す。MGの π^*_{CC} 軌道への遷移は主に面直方向を検出するGIで顕著であり、 σ^*_{CC} 軌道への遷移は主に面内方向を検出するNIで顕著であることから、MGシートが基板表面に平行であることを示している。一方、両遷移の間のエネルギー領域には、HTC分子の $\sigma^*_{CH/R}$ (RはRydberg状態)軌道への遷移が観測されている。スペクトル分離のため、各励起エネルギーにおいて図1右のような電子強度の放出角分布曲線を描き、GIでMGにのみ現れる π^*_{CC} 軌道への遷移に対応するエネルギーの曲線、NIでHTC層にのみ現れる $\sigma^*_{CH/R}$ 軌道への遷移に対応するエネルギーの曲線をそれぞれの層を表す曲線とする。他方の層は、深さの差 Δd から算出される $\exp(-\Delta d/\lambda \sin \theta)$ を乗じることにより得る。これらの二種の曲線で他のすべての励起エネルギーにおける曲線をフィットすることにより、係数からそれぞれの層に対応するスペクトルを得た。結果を図3に示す。主要な遷移のエネルギーが差スペクトルおよびMGの元スペクトルと一致しており、分離が適切に行われたことを示している。

HTC層に対応する分離スペクトルあるいは差スペクトルにおいて、 σ^*_{CC} 軌道への遷移がNIで顕著であることから、分子軸がMGシートに平行に寝かせていることが分かった。また、 $\sigma^*_{CH/R}$ 軌道への遷移を詳細に解析することにより、炭素骨格面が基板に平行なflat-on配向と、垂直なedge-on配向の二種類の分子が存在していることが分かった。分子配向は温度によってHTCの120 Kの結晶相から300 Kの液晶相を経て400 Kの液相へ転移する際に変化し、液晶相ではflat-on配向の分子の方が多くなった。

4 まとめ

深さ分解法によりC K-NEXAFSスペクトルを上下層に分離する手法を発展させた。白金(111)面に形成したMGにHTC単分子層を作成し、深さ分解法で分離したスペクトルと差スペクトルを比較することにより、分離が適切に行われていることを確認した。

参考文献

- [1] Endo, O.; Nakamura, M.; Amemiya, K. *J. Electron Spectrosc. Relat. Phenom.* **2013**, *accepted*.

* oendo@cc.tuat.ac.jp

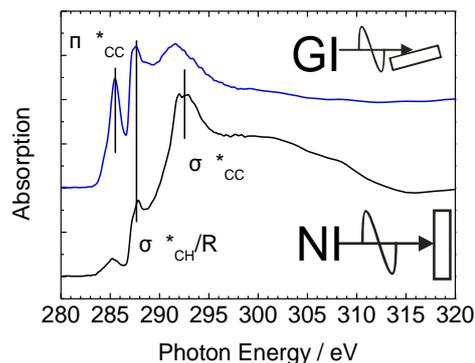


図2. HTC/グラフェンのC K-NEXAFS スペクトル。

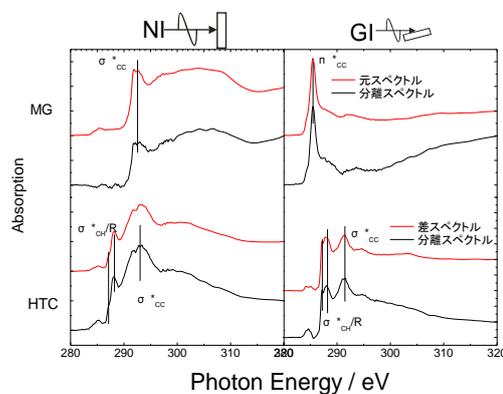


図3. HTC/グラフェンの深さ分解法により分離したC K-NEXAFS スペクトル。