

軟X線内殻分光を用いた有機単分子膜ナノ構造解析

近藤 寛

東京大学大学院理学系研究科

1. はじめに

固体基板上的有機単分子膜の構造を理解するためには、分子の位置と配向に関する構造情報を知る必要がある。分子の位置は、さらに、分子の xy 位置（基板上的吸着サイト）と z 位置（高さ）に分けられる。我々は、軟X線内殻分光の特長を活かして、有機単分子膜に関する次の3種類の構造研究を行ってきた。X線光電子回折による吸着サイトの解析[1,2]、X線吸収微細構造(XAFS)による界面構造と分子配向の解析[3-5]、

光電子収量極端軟X線定在波法による高さ情報の研究[6]などである。本講演では、表面XAFSと光電子収量定在波法を組み合わせ、有機単分子膜の配向と高さに関する構造解析を行った研究について紹介する。

2. 実験

特定の原子の基板からの高さを調べる方法としてX線定在波法が知られている。X線定在波は、結晶格子によって入射X線と散乱X線がBragg条件下で干渉するときに、格子面間隔の周期をもって発生する定在波である。Bragg条件付近で角度や波長をふると、定在波の節と腹の位置が格子面直方向(z 軸方向)にシフトすることを利用して、注目する原子が面間隔の中のどの z 位置にあるかを調べる方法である。基板にのった分子に適用する場合、通常、単結晶基板によって発生する定在波を用いるため、定在波の周期は結晶の面間隔程度、すなわちせいぜい 5 \AA 程度になる。有機分子は 5 \AA 以上の大きさを持つものが多いが、この方法ではそのような分子の z 位置情報を得るのは困難である。

そこで我々は基板に 30 \AA 以上の周期を持つ超格子を用いることにした。このような長周期の定在波を発生させるためには、エネルギーが 1000 eV 以下(波長が 12.5 \AA 以上)の極端軟X線を斜入射で照射すればよい。 1000 eV 以下の極端軟X線は、有機分子を構成するC, N, O, Sなどの軽元素に対する光電子放出の衝突断面積が大きくなるので、定在波に対する有機分子の応答をみるには光電子収量法が高感度であり、ケミカルシフトによる化学状態の違いも見分けることができる。定在波プロファイルを得るのに入射角度掃引がよく用いられるが、それには正確なゴニオメーターを必要とする。光電子収量法は真空を必要とするので、真空対応のゴニオメーターを真空槽の外部から制御する機構を作る代わりにエネルギー掃引を行うことにした。そうすることで、通常の試料マニピュレーターで測定可能になるので、NEXAFSやLEEDなど他の手法との組み合わせが容易になる。このようなことを考え、図1に模式的に示すような光電子収量エネルギー掃引型極端軟X線定在波法の開発を行った。超格子基板にはWとCの交互積層膜($d=30.9 \text{ \AA}$, 80周期)を用い、その上に、アゾベンゼンを含む長さ約 30 \AA の有機分子 $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_7\text{AzO}-(\text{CH}_2)_5\text{COOH}$ (Az: $\text{C}_6\text{H}_5\text{N}=\text{NC}_6\text{H}_5$) (略称8Az6)の単分子膜をLB法により作成して試料とした。膜作成時に Cd^{2+} イオンをスタビライザーとして加えたので、8Az6はCdカルボキシレートとして基板にのっていると考えられる。定在波発生はX線エネルギー 775 eV 、入射角 15° というBragg条件を用い、入射角固定でX線のエネルギーを掃

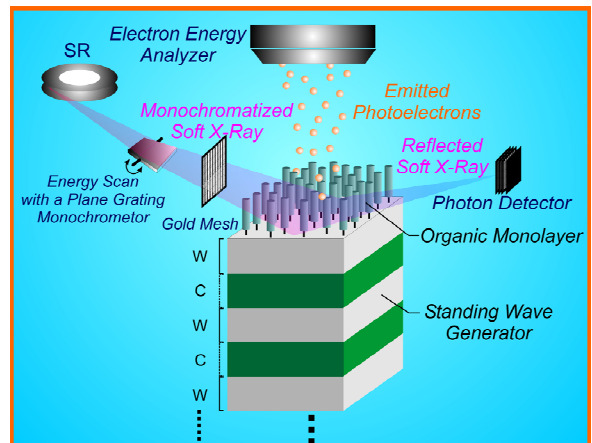


図1: 光電子収量エネルギー掃引型極端軟X線定在波法の実験セットアップの模式図。

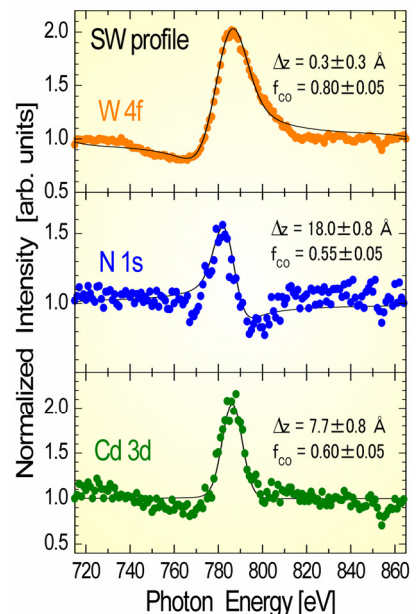


図2: XPSによる定在波プロファイル。

引して定在波プロファイルを測定した。

3. 結果と考察

図2に測定結果を示す。X線のエネルギーを715 eVから865 eVまで変えながらW4f, N1s, Cd3dのXPSを測定し、そのピーク強度をプロットした。これを見ると、明らかに元素によってプロファイルが異なっている。注目する原子の超格子の散乱面からの高さ Δz とその秩序性を示すコヒーレント因子 f_{co} をパラメータとして含む理論式でフィットすることによってこれら二つのパラメータを得ることができる。基板のW層(厚さ12.0 Å)の中心は散乱面から $\Delta z = -0.3 \pm 0.3$ Åしかずれていないので、誤差の範囲で両者は一致しているとしてよい。アゾベンゼンに含まれるN原子の高さは散乱面から 18.0 ± 0.8 Åになり、かなり高い位置にある。それに対して Cd^{2+} イオンの高さは 7.7 ± 0.8 Åであり中間に位置していることとなるが、W層の厚みを考慮して、これらの結果を模式図にしてみると図3のようになる。 Cd^{2+} はW基板表面から2.0 Åの高さにあり、基板表面に直接接しているとみなしてよい。これは、このLB膜の作成条件からして妥当な結果である。8Az6分子は末端にあるカルボキシレートで Cd^{2+} に結合していると考えられるが、NEXAFSによって分子軸が表面垂直から $50 \pm 5^\circ$ 傾いているという結果が得られたことを考慮すると、分子長から推測される Cd^{2+} からのN原子の高さは 9.4 ± 1.0 Åと見積もられる。定在波法によって得られた Cd^{2+} からのN原子の高さは 10.3 ± 1.6 Åであり、誤差の範囲で分子長と配向角からの見積もりと一致している。このように、W層、Cdイオン、N原子の高さについて、相矛盾しない結果が得られたことから、このアプローチが有機単分子膜の高さ情報を得る方法として妥当なものであると結論することができる⁶⁾。

さらに、このLB膜に375 nmの紫外光を照射してアゾベンゼンをtrans-cis転移させたときの膜構造変化を調べた。NEXAFSと定在波法を組み合わせることで得られた結果を図4に模式的に示す。N原子の高さは 18.5 ± 1.0 Åとなり、誤差の範囲でUV照射前と変化がないことが分かった。一方、NEXAFSではアルキル鎖の立ち上がりが観測された。N原子の高さに変化がないことから、このアルキル鎖の立ち上がりはアゾベンゼンのcis転移に伴う上部アルキル鎖の立ち上がりによるものと解釈される。このように、両手法を組み合わせることによって位置と配向という相補的な構造情報が得られ、膜構造解析に有用なアプローチになると考えられる。

参考文献：

- [1] H. Kondoh, M. Iwasaki, T. Shimada, K. Amemiya, T. Yokoyama, T. Ohta, M. Shimomura, and S. Kono, *Phys. Rev. Lett.* **90**, 066102 (2003).
- [2] T. Shimada, H. Kondoh, I. Nakai, M. Nagasaka, R. Yokota, K. Amemiya, and T. Ohta, *Chem. Phys. Lett.* **406**, 232 (2005).
- [3] H. Kondoh, H. Tsukabayashi, T. Yokoyama, and T. Ohta, *Surf. Sci.* **489**, 20 (2001).
- [4] H. Kondoh, N. Saito, F. Matsui, T. Yokoyama, T. Ohta and H. Kuroda, *J. Phys. Chem. B* **105**, 12870 (2001).
- [5] H. Kondoh, A. Nambu, Y. Ehara, F. Matsui, T. Yokoyama, and T. Ohta, *J. Phys. Chem. B* **108**, 12946 (2004).
- [6] H. Kondoh, R. Yokota, K. Amemiya, T. Shimada, I. Nakai, M. Nagasaka, T. Ohta, T. Nakamura, and H. Takenaka, *Appl. Phys. Lett.* **87**, 031911 (2005).

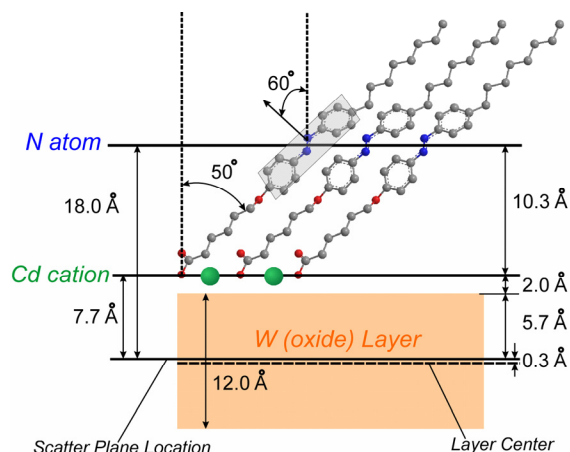


図3：X線定在波プロファイルの解析から得られた高さ情報の模式図。NEXAFSから得られた配向情報も表示してある。

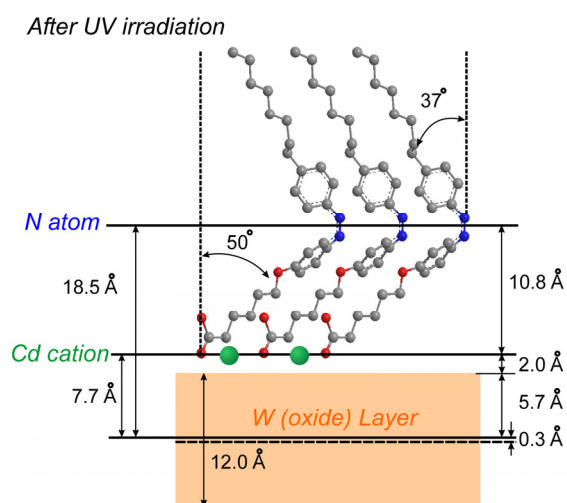


図4：UV(375 nm)照射後の構造の模式図。