

## BL-13A における軟X線内殻分光実験の展開

慶應義塾大学 近藤 寛

## 1. はじめに

私たちのグループでは、内殻分光を使って、有機単分子膜の構造および基板との相互作用を調べる研究や触媒反応を追跡する研究を行っている。BL-13A では、低エネルギー軟X線領域の高輝度アンジュレーター光と高分解能電子エネルギー分光器の組み合わせによる高分解能内殻分光に期待をして実験をスタートした。その後、軟X線の波長を掃引しながら光電子分光スペクトルを測定する内殻空孔緩和分光を使って、酸化物表面に吸着した有機分子から基板への電荷移動を調べる実験に取り組んだ。昨年からは、主に、装置を持ち込むことができる第3エンドステーションの位置に準大気圧光電子分光の装置を接続して実験を行っている。この記事では、高分解能光電子分光と内殻空孔緩和分光の実験について実際のデータを示しながら、その様子を紹介したいと思う。

## 2. 高分解能光電子分光

Au(111) 上のチオレート系自己組織化膜の構造は長年の間議論を呼んだトピックであるが、ようやく決着がつつある。コンセンサスが得られつつあるのは、メチルチオレート ( $\text{CH}_3\text{S}$ ) に対する詳細な STM 観測によって提案されたモデルで、2分子のチオレートが金のアトムと共に表面コンプレックス ( $\text{H}_3\text{CS-Au-SCH}_3$ ) を作り、吸着するというものである [1] (図1参照)。ところが、放射光による高分解能光電子分光を用いた最近の研究では、チオレート1分子が金アトムとモノマーコンプレックスを作る方が Au 4f XPS の成分比と矛盾しないという報告がなされており [2], 最終的な結論が宙に浮いたままになっている感がある。そこで、本実験では全く同じ系に対して高分解能光電子分光スペクトルを測定してこれらのモデルの検証を行った。電子エネルギー分析器として、第2ステーションの Phoibos100 を用いた。検出器がチャンネルトロンであるため、スペクトル波形の信頼性が非常に高い。UHV 環

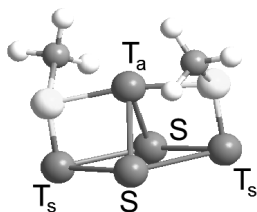


図1 表面コンプレックス ( $\text{H}_3\text{CS-Au-SCH}_3$ ) が吸着した模式図。チオレートが結合した金 (T) と表面第1層でチオレートが結合していない金 (S) がある。

境で清浄化した Au(111) 表面とその上にジメチルジスルフィドを室温で導入して作成したメチルチオレート単分子膜に対して、できるだけ分解能を上げて Au 4f XPS スペクトルを測定した。光は Au 4f 光電子が最も表面敏感になる 135 eV を用い、出射スリット幅は 30  $\mu\text{m}$  で分解能 5000 以上で測定した。Phoibos100 のパスエネルギーは 1 eV に設定し、最高分解能でスペクトルを取得した。

図2に清浄表面とメチルチオレートが飽和吸着した表面の Au 4f<sub>7/2</sub> XPS スペクトルを示す。スペクトル全体の波形は文献 [2] の対応する波形によく一致したが、肩構造との分離の度合いを比較すると、13A での測定の方が分解能が良いように見える。定量的な比較をするために、Doniach-Sunjić 関数をガウス関数でコンボリュートした波形でフィットした。フィティングプログラムは文献 [2] で使われている FITXPS2 を用いた。フィッティング結果を見ると、清浄表面に2成分、チオレート吸着表面で3成分のピークが含まれ、その数とエネルギー位置は文献 [2] とよく一致した。清浄表面の2成分はバルクの金と表面第1層の金である。チオレート吸着表面の3成分は、図1に示すように、異なる3種類の金が生じるためである。これらの強度比は、定性的には文献 [2] と大きな違いは無いが、定量的には違いがある。すなわち、強度比  $T_s/S$  が文献 [2] では 0.32 であったが、今回の結果は 0.25 となり、やや小さくなった。

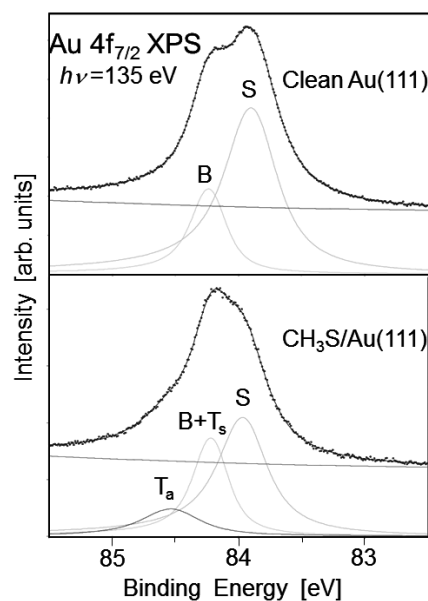


図2 Au(111) 清浄表面とメチルチオレートが飽和吸着した表面の Au 4f<sub>7/2</sub> XPS スペクトル。

この差は、スペクトルそのものの違いもあるかもしれないが、フィッティングに際するバックグラウンドの取り方とピーク波形の非対称因子の違いによるものと考えられる。詳細な考察はここでは省略するが、図1のようなコンプレックスができているとすれば、強度比  $T_{\pi}/S$  は 0.25 になると考えられるので、私たちのフィッティング結果で説明することができる。一方、モノマーコンプレックス ( $H_3CS-Au$ ) モデルでは  $T_{\pi}/S$  は 0.33 になるので今回の結果には矛盾する。このように、Au(111) 上のメチルチオレート単分子膜の高分解能 XPS を測定・解析することで、ダイマーコンプレックス ( $H_3CS-Au-SCH_3$ ) モデル [1] を支持する結果を得ることができた。BL-13A では SES200 はもちろん、Phoibos100 でも非常に良質な高分解能光電子分光スペクトルを得ることができる。

### 3. 内殻空孔緩和分光

次に行った実験は、色素増感太陽電池のモデル系として研究が行われている二酸化チタン上に有機分子を吸着させた系において、電荷移動速度を調べる実験である。有機分子に生じた励起電子がどのくらい速く基板の伝導帯に移動するかは、分子と基板の相互作用を理解するうえで重要な指標である。この相互作用を決めるのは分子と基板の界面であるが、これまで分子を二酸化チタン基板につなぐ官能基としてカルボキシル基が広く用いられてきた。ここでは、それとは異なるものとして、ヘテロ芳香環の孤立電子対で Ti に配位するピリジン ( $C_5H_5N$ ) とルチル型  $TiO_2(110)$  単結晶の界面を取り上げた。炭素や窒素の K 吸収端の内殻吸収によって、ピリジンの LUMO や LUMO+1 などに励起電子が生じると、それが緩和する際に、 $TiO_2$  の伝導帯に励起電子が移動して Auger 電子が放出される非局在終状態と、励起電子が分子に留まり、内殻空孔へ緩和するのに共鳴して価電子が放出される局在終状態がありえる。これら二つの緩和チャンネルへの分岐比が、内殻空孔への緩和時間と  $TiO_2$  伝導帯への電荷移動時間の比によって決まることを利用して、電荷移動時間が見積もられる [3]。

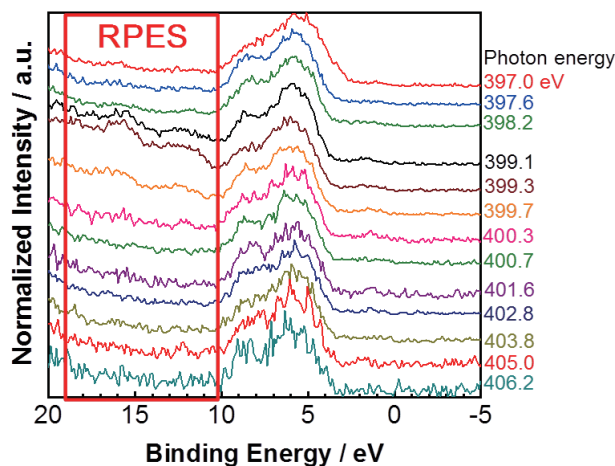


図3  $TiO_2(110)$  表面にピリジンが吸着した表面の N-K 吸収端近傍の光による共鳴光電子スペクトル。

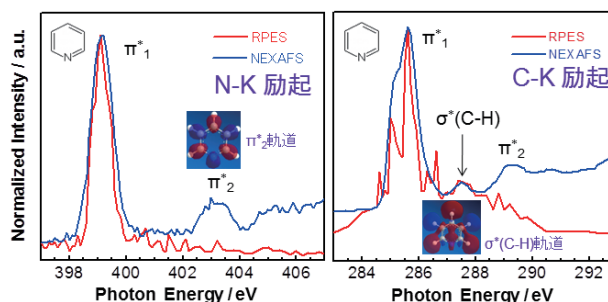


図4  $TiO_2(110)$  表面にピリジンが吸着した表面の N-K 吸収端(左)と C-K 吸収端(右)の NEXAFS と共鳴光電子収量スペクトル。挿入図はピリジンの分子軌道の模式図。

図3に窒素 K 吸収端付近の光エネルギーを変えながら、原子価レベルの光電子分光を測定した結果を示す。光のエネルギーが  $N\ 1s \rightarrow \pi^*_1$  励起に共鳴したとき (399 eV 付近) に、10-18 eV にピリジンの共鳴光電子が観測される。 $\pi^*_1$  に励起した電子は局在化していることが分かる。これを幅広い光エネルギー範囲で測定し、共鳴光電子の積分強度を光エネルギーに対してプロットしたものが図4(左)である。同じ光エネルギー領域で測定した NEXAFS スペクトルも一緒に示す。 $\pi^*_1$  は  $TiO_2$  の伝導帯より低いエネルギーレベルであるため、電荷移動は起こらないとみなしてよい。したがって、共鳴光電子収量スペクトルの  $\pi^*_1$  は NEXAFS に一致するものとして規格化している。これを見ると、 $\pi^*_2$  は共鳴光電子収量スペクトルにはピークが見られない。これは、 $\pi^*_2$  に励起した電子が非局在化していることを示している。同じことは炭素 K 吸収端から見た共鳴光電子収量スペクトル図4(右)にも見られる。S/Nが悪いが、 $\pi^*_2$  ピークの強度は弱い。興味深いのは  $\sigma^*(C-H)$  は共鳴光電子収量でも NEXAFS と同じように観測されることである。これは  $\sigma^*(C-H)$  に励起した電子が局在することを示している。 $\pi^*_2$  に比べて  $\sigma^*(C-H)$  に励起した電子が局在するのは、図4右に示すように  $\sigma^*(C-H)$  軌道の方が窒素に結合した Ti の 3d 軌道との重なりが小さくなるためと考えられる。この実験では、光のエネルギーをマニュアルで動かしたが、分光器、アンジュレーター、Phoibos が連動して自動で測定が行えるようになると、電荷移動を調べる実験も気軽にできるようになる。

最後になりましたが、Phoibos100 を使った実験は、東大物性研の吉信先生のグループとの共同研究として行ったものです。この場を借りてお礼を申し上げます

### 引用文献

- [1] P. Maksymovych et al, *Phys. Rev. Lett.* **97**, 146103 (2006).
- [2] A. Chaudhuri et al. *Phys. Rev. Lett.* **102**, 126101 (2009).
- [3] J. Schnadt et al. *Nature* **418**, 620 (2002).