

論文内容の要旨

Structural Studies of Molecular Adsorbates on Noble Metal Surfaces with the X-ray Photoelectron Diffraction Method

(X 線光電子回折法を用いた固体表面吸着分子の構造研究)

島田 透

[序]

固体表面に吸着した分子の物理的、化学的相互作用の理解には、構造に関する情報は必要不可欠なものである。固体表面の構造を決める手法として、低速電子回折 (LEED) 法、表面広域 X 線吸収微細構造 (SEXAFS) 法などがあるが、近年、X 線光電子回折 (XPD) 法が注目を集めている。この手法は、X 線によって励起された内殻電子が、周囲の原子によって弾性散乱された電子と干渉して生じる回折現象を、エネルギーを固定して空間的な電子の角度分布で調べたり、放出角を固定して励起エネルギー依存性から調べるものである。内殻光電子スペクトルの強度変化であるから、LEED と異なり元素選択性があること、表面 XAFS と異なり化学種選択性がある。このように XPD 法は情報量が多い優れた手法であるが、これまであまり多くの報告例が無かった。その理由は、幅広い軟 X 線領域の光を供給する放射光ビームラインが無かったことによる。我々の研究室では 2001 年にスペクトル化学研究センターの軟 X 線ビームライン BL-7A を再構築した。そこで、私は博士課程において、固体表面構造解析のための XPD 法を確立し、この手法を論争となっているいくつかの系に適用することを目的として研究を行った。

[測定手法の確立]

全ての実験は高エネルギー加速器研究機構 放射光科学研究施設(KEK-PF)の軟 X 線ビームライン BL-7A において行なった。XPD は光電子分光(XPS)法の特異な使用法であり、膨大な数の光電子スペクトルをできるだけ短時間で得ることが要請される。XPD では、角度掃引法とエネルギー掃引法の2つの手法の確立が必要であるが、角度掃引に関しては試料マニピュレータにおいて、極角及び方位角を自動制御するシステムを開発した。また、エネルギー掃引法に関しては、ビームラインの分光器制御用、光電子分光器制御用、試料マニピュレータ制御用の3台のコンピューターを連動させることで光電子スペクトルの自動測定に成功した。プログラムの作成には LabVIEW を用いた。これにより測定時間が大幅に短縮され、X 線照射による試料への影響も軽減された。

[XPD の適用]

CH₃SH 及び C₆H₁₃SH/Au(111)

アルカンチオールは金基板上に自己組織化膜を形成することが知られている。1980 年代にこの膜が初めて見出されて以来、膜構造を制御することによって様々な機能を持たせることを目的とした研究が数多くなされてきた。しかし、分子と基板の界面の構造に関しては様々なモデルが提案され論争となっている。そこで、この系に XPD を適用することで、Au(111) 表面上におけるアルカンチオール、とくにメタンチオール(CH₃SH)及びヘキサンチオール(C₆H₁₃SH)の構造に関する研究を行った。

試料は Au(111)単結晶清浄表面にメタンチオールまたはヘキサンチオールを室温で吸着させることで作成した。作成した試料はメタンチオールでは飽和相、ヘキサンチオールでは飽和相及びストライプ相である。ヘキサンチオールの自己組織化膜を真空中で作成すると、多段階成長様式をとることが知られており、ストライプ相は飽和相作成の途中で現れる分子軸を表面に横たえ、ある決まった結晶軸方向にヘキサンチオールが配列している相である。XPD の測定は S 2p XPS ピーク強度の X 線エネルギー掃引によって行った。得られた XPS ピーク強度変化は回折成分のみを抽出し 関数とし、モデル構造に対する多重散乱計算と比較した。多重散乱計算には MSCD(Multiple Scattering Calculation of Diffraction)コードを用いた。実験によって得られた 関数を最もよく再現する構造モデルを R-factor 解析により決定した。

S 2p XPS の測定結果から、メタンチオール及びヘキサンチオールは共に S-H が切れたチオレートとして表面に存在していることが分かった。また、C-K NEXAFS の結果から、ヘキサンチオールストライプ相では、分子面が基板と平行の side-on 型で吸着していることが分かった。メタンチオール及びヘキサンチオールストライプ相の各サイトモデルについて、S-Au 距離を変えながら R-factor

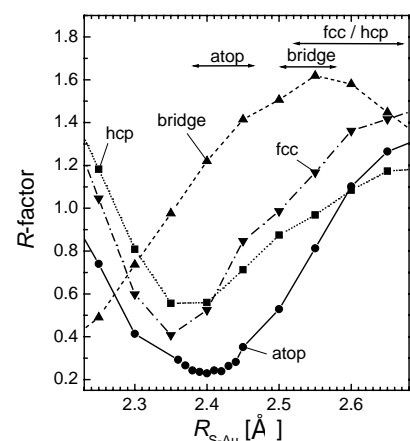


図1 ヘキサンチオール「ストライプ相」の各サイトに対して、S-Au 間距離をパラメータにして行ったときの R-factor.

を求めて最適構造を求めたところ、atop サイトモデルで R-factor が下がり、実験結果をよく再現することが分かった。ヘキサチオール飽和相では、X 線の照射により膜の一部が損傷を受けてしまうが、atop サイトモデルに近い結果を与えていた。また、これまで提案されているいくつかのモデルに対しても多重散乱シミュレーションから、誤りであることを明らかにし、atop モデルの妥当性を確認した。本研究により、これまでの論争に決着をつけることができた。

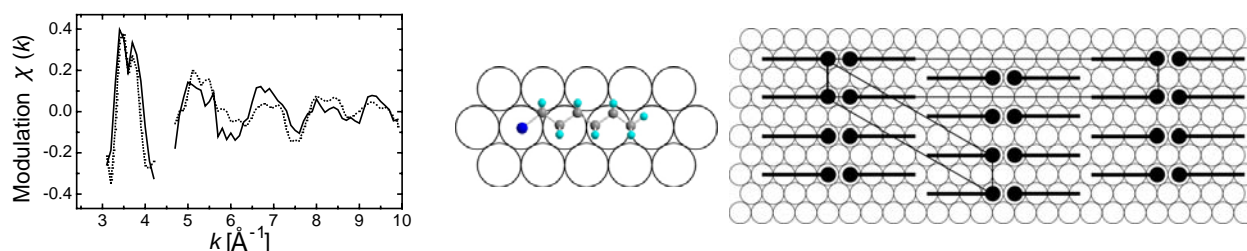


図2 (左)ヘキサチオール‘ストライプ相’の実験結果(実線)と S-Au 間距離 2.40 Å、atop モデルのシミュレーション結果(点線)。 (右)このときのヘキサチオールの吸着モデル。c(15×3)及び p(3×5)R30°ユニットセルも示す。

NO/Pt(110)

Pt(110)表面は $[\bar{1}10]$ 方向の原子列欠損を伴った(2×1)再構成することが知られている。この表面に飽和吸着した NO は、原子列上の atop サイトに吸着することが赤外反射吸収分光法 (IRAS) により報告されている。Ge らは密度汎関数理論 (DFT) 計算により、NO が表面垂直から約 25° $[110]$ 方向に傾くことによって隣の NO との間に軌道の重なりを生じ、一種のポリマーを生成するというモデルを提案している。しかし、最近 Orita らは DFT 計算によって、原子列上の atop サイトに互い違いに約 50° 傾いて存在する NO だけでなく、原子列間の long-bridge サイトに垂直に吸着した NO 分子が存在するモデルを提案した。そこで、この系について XPD による実験を行った。

試料は 180 K で NO ガスを Pt(110)表面に飽和させることで作成した。XPD は、N 1s XPS について放出電子の極角を基板原子列に平行 ($[110]$) 方向と垂直 ($[001]$) 方向に沿って掃引することで得た。光電子回折強度は N 1s XPS 強度を O 1s XPS 強度と X 線の強度で割って規格化して得た。実験で得られた XPD カーブと、モデル構造に対するシミュレーションによるカーブを比較することで吸着構造を決定した。シミュレーションに MSCD コードを用いた。

XPS から NO の吸着量を見積もったところ、NO が原子列上だけでなく原子列間にも存在することが示唆された。モデル構造に対するシミュレーションでも、原子列間に NO を入れないときには実験結果の再現が悪かった。これは、Orita らの DFT を用いた計算で提案されているように、IRAS では観測されない NO が原子列の間に存在することを示している。詳細な解析の結果、NO は atop サイトに吸着し、分子軸を基板原子列 $[110]$ 方向から約 50° の方向に、表面垂直から約 50° 傾くことが分かった。Pt(110)表面に吸着した NO の構造は、これら 2 つのモデルのうち、Orita らの DFT を用いた計算によるモデルに近い構造を取っていることを実験的に明らかにした。

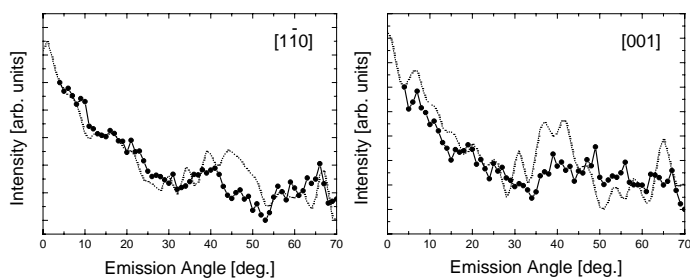


図3 角度掃引 XPD の実験結果(実験結果)。R-factor 解析から求めた最適構造に対するシミュレーション結果(点線)。

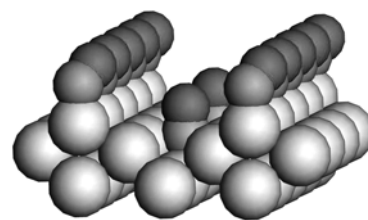


図4 角度掃引 XPD の R-factor 解析から求めた NO/Pt(110)モデル。

[CO/Co/Pd(111)]

近年、磁性薄膜の容易磁化軸が面内 面直へ転移する、いわゆるスピン再配列相転移が分子吸着によって誘起される現象がいくつかの系で観測されている。その中で、3.5~6.5 ML Co/Pd(111)では、200 KでCOが吸着すると面内から面直へのスピン再配列が起こるが、300 Kでは起こらないという不思議な現象が我々の研究室で見いだされた。同時に測定した C 1s XPS スペクトルから、300K では単一ピーク、200K では、高エネルギー側に肩構造が観測される。そして、肩構造の出現がスピン再配列相転移と密接な相関があることが明らかになった。そこで、XPD を用いて 300 K と 200K での CO 吸着構造を調べた。

試料はCoが5 MLのCo/Pd(111)表面を300及び200 KでCOガスに曝し、飽和吸着状態にしたものを用いた。XPDの測定はC 1s XPS ピーク強度のX線エネルギー掃引によって行った。得られたXPSピーク強度変化は回折成分のみを抽出し、関数とし、モデル構造に対する多重散乱計算と比較した。多重散乱計算にはMSCDコードを用いた。解析には投影法(projection method)を用いた。

300 Kの結果から、COはatopサイトにCo-C間距離1.80 Åで吸着していることが分かった。200 Kの結果から、COはatopサイト以外にbridgeサイトにも吸着していることが明らかとなった。これらの結果から、atopサイトへの吸着は磁気異方性に影響を与えず、bridgeサイトへの吸着が磁性薄膜のスピン再配列を誘起することが明らかになった。

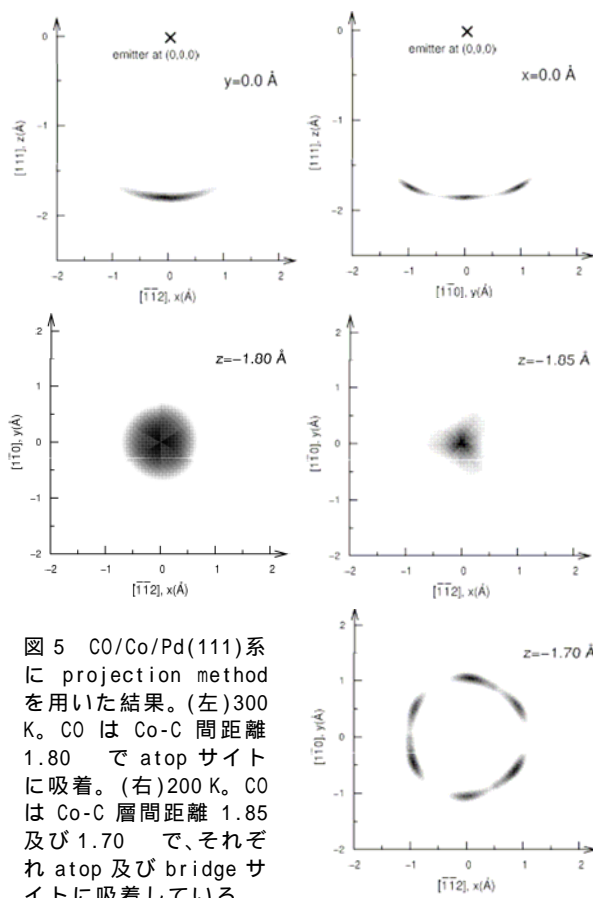


図5 CO/Co/Pd(111)系に projection method を用いた結果。(左)300 K。COはCo-C間距離1.80 Åでatopサイトに吸着。(右)200 K。COはCo-C層間距離1.85 Å及び1.70 Åで、それぞれatop及びbridgeサイトに吸着している。