

解説

## 有機固体・薄膜の XAFS

関 一彦, 荒木 暢, 大内 幸雄

名古屋大学理学部化学科

## XAFS of Organic Solids and Thin Films

Kazuhiko SEKI, Tohru ARAKI, and Yukio OUCHI

Department of Chemistry, Faculty of Science, Nagoya University

A review is given on the studies of organic solids, thin films, and interfaces using XANES (X-ray Absorption Near-Edge Structures) spectroscopy, taking examples mainly from the work of authors' group. At first the outline and principles of XANES are described, and the details of its application are presented about (i) determination of molecular orientations in ultrathin films (both molecular and polymeric), (ii) studies of tautomerism and resonance in amides, thioamides, and salicylideneanilines, and (iii) effect of inner-core excitons in relation to the feasibility of probing unoccupied electronic structure of extended  $\pi$ -electron systems (e. g. fullerenes) by XANES spectroscopy.

## 1. はじめに

「放射光」の読者が有機化合物の研究と聞いてまず思い浮かべられるのは、硬X線による生体高分子のX線回折などではないだろうか。しかし、真空紫外から軟X線といった、放射光としては比較的 low エネルギーの光でも有機化合物の面白い研究が色々行える。我々はこのような領域で、X線吸収分光 (XAFS) と光電子分光 (UPS) を中心に構造、電子構造について種々の研究を行ってきた。ここでは基本的な有機化合物や機能性有機化合物のXAFSによる研究について、最近の我々の結果を中心に紹介する。なお、現東大の太田・横田チームと行ってきた少し前までの仕事については他の場所で報告しており<sup>1)</sup>、またUPSについては、分子研、千葉大との共同チームの仕事が最近の本誌に紹介されている<sup>2)</sup>。

## 2. 手法の概要

## 2.1 軟X線吸収の起源

有機化合物を構成する中心元素はC,N,Oなどの軽元素であり、物質によってはS,P,Clなどの第3周期元素、ハロゲンなどが含まれる。これらのX線吸収端は300-3000eV (波長4.5nm-0.45nm) 程度の軟X線領域にあり、長波長部は回折格子分光器、短波長部は結晶分光器を用いた実験を行うことになる。図1にスペクトルの一例を示す。吸収端付近約30eVの領域には、内殻準位から種々の空準位への遷移に伴う鋭い吸収が現れ、XANES (X-ray Absorption Near-Edge Structure) あるいはNEXAFS (Near-Edge X-ray Absorption Fine Structure) と呼ばれる。より高エネルギー部には、励起された電子が光電子波として放出される際に周囲原子で散乱され、もとの光電子波と

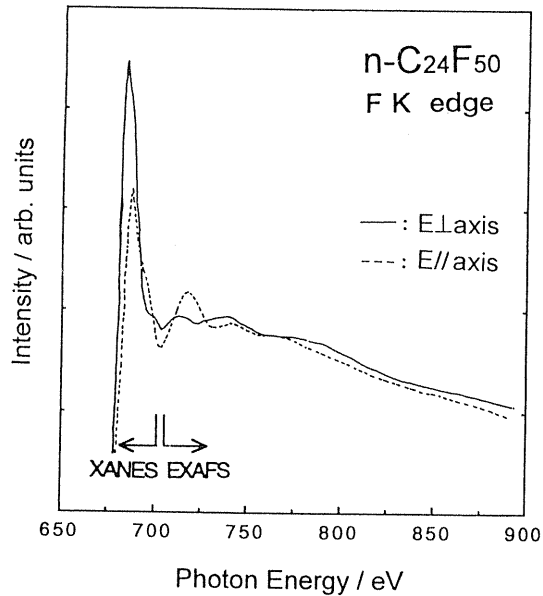


Fig. 1 XANES spectra of perfluorotetracosane  $n\text{-CF}_3(\text{CF}_2)_{22}\text{CF}_3$  oriented evaporated film at the F K-edge with the electric field of the light perpendicular and almost parallel to the molecular axis.

干渉する為に生ずる微細構造が現れる。これが EXAFS (Extended X-ray Absorption Fine Structure) である。軽元素の電子散乱状態は小さいので、一般には EXAFS は弱く、XANES の方が主な研究対象となる。ここで紹介する研究も、すべて XANES に関するものである。この手法に関しては最近パイオニアである IBM の Stöhr による教科書が出版され<sup>3)</sup>、また有機固体以外も含めて小杉による総説<sup>4)</sup>があるので、詳細はこれらを参照していただきたい。

図2に、XANESの舞台となる有機化合物の分子の電子構造と、そこにおける内殻励起を示す。内殻はC, N, O, Fでは1s準位(K殻), Si, P, S, Clでは1s準位(K殻)と2s, 2p準位(L殻)であり、電子の遷移先である空準位には $\pi^*$ 準位, Rydberg準位,  $\sigma^*$ 準位が、大体この順で低エネルギー側から並んでいる。このうち $\pi^*$ 準位は二重結合や三重結合のような不飽和結合に付随するもので、これらを持たない化合物には現れない。また $\sigma^*$ 準位は多くの場合真空準位よりも上に位置するので、波動関数は連続状態のものと混ざったも

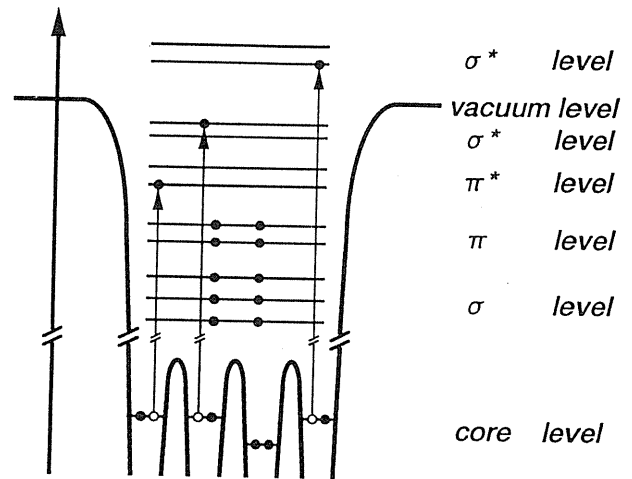


Fig. 2 Energy levels of a molecule (or a solid) in effective potential well and excitations of core electrons giving rise to XANES.

のになる。さらに、Rydberg準位は凝縮相中では周囲分子による影響で消えてしまう事が多い。スペクトルにはこれら諸準位間の遷移が現れるのが、元素の内殻エネルギーの違いが大きいため、元素ごとに決まった領域がある。これらを表1にまとめる。これらの光は空気中では吸収されてしまうので、光路は真空に保つのが普通である。

有機固体では、分子を凝集させている分子間力は通常弱く(ファンデルワールス力または水素結合)、固体の電子構造は分子のものと殆ど変わらない。このことと後述する励起の局在性を反映して、XAFSスペクトルも分子と固体で基本的にはほぼ同じものが得られる。

図2からもわかるように、XANESスペクトルの形は、第0近似では空準位の構造(状態密度)できまる。しかし実際には、この他に、以下に述べる強い選択律があり、また励起にともなって内殻にできた正孔が空準位構造に大きな影響を及ぼすことがあるので、もう少し複雑になる。このうち内殻正孔の効果については後述することとして(5.2), 選択律についてまず説明する。

## 2.2 選択律と分子配向<sup>3,4)</sup>

光吸収の強度は、問題とする系よりも長い波長

Table 1 Energies of Inner Shell Absorption Edges of Elements Contained in Organic Compounds.

Element	Edge	Energy/eV	Element	Edge	Energy/eV
C	K(1s)	284	P	K(1s)	2146
				L <sub>i</sub> (2s)	189
N	K(1s)	410	S	L <sub>ii,iii</sub> (2p)	136
				K(1s)	2472
O	K(1s)	543	S	L <sub>i</sub> (2s)	231
				L <sub>ii,iii</sub> (2p)	163
F	K(1s)	697	Cl	K(1s)	2822
				L <sub>i</sub> (2s)	270
				L <sub>ii,iii</sub> (2p)	201
Si	K(1s)	1839	Cl	K(1s)	2822
	L <sub>i</sub> (2s)	100		L <sub>i</sub> (2s)	270
	L <sub>ii,iii</sub> (2p)	150		L <sub>ii,iii</sub> (2p)	201

の光に対しては、始状態の波動関数 $\Psi_i$ 、終状態の波動関数を $\Psi_f$ とすると、遷移モーメント

$$\mu = \langle \Psi_f | e\mathbf{r} \cdot \mathbf{E} | \Psi_i \rangle$$

の2乗に比例する(双極子近似)。但し $e$ は単位電荷、 $r$ は励起される電子の位置ベクトル、 $E$ は光の電気ベクトルである。内殻準位である $\Psi_i$ の空間的広がり小さく、従って積分範囲も $\Psi_i$ の値の大きい所だけ考えれば良い。この空間的広がり光の波長(数nm)に比べて十分小さく、双極子近似が成り立つ。一方、空準位の内、低エネルギー部を作るのはC、N、Oなどの2s、2p準位であり、特に不飽和化合物で空準位の最低部にくる多重結合の $\pi^*$ 準位は2p準位のみから形成される。空準位は一般には被励起原子以外の原子軌道からの寄与も含むが、上述したように $\mu$ の被積分関数が大きいのは内殻軌道程度の空間だけであるから、内殻励起は実質的には被励起原子内での原子内遷移的な性格を強くもつことになる。いまの場合、これらは $1s \rightarrow 2s$ あるいは $1s \rightarrow 2p$ 原子内遷移に対応するが、これらの準位の波動関数の対称性を考えると、

$$\begin{cases} 1s \rightarrow 2s : \text{禁制,} \\ 1s \rightarrow 2p : 2p \text{ 軌道の軸方向の光電場成分のみで} \\ \text{許容} \end{cases} \quad -17-$$

となる。3s、3p、4s、4pなどのRydberg状態への遷移についても同様の選択律が成立する。また、上の議論から、XANESでは励起された原子近傍の局所的な化学結合や構造の情報が得られることが分かる。

この選択律から分かるように、XANESスペクトルは光の偏光方向に大きく存在する。これを具体的な化学結合に応用するために、図3(a)に示したPt(111)面上に平に吸着したベンゼン( $C_6H_6$ )<sup>5)</sup>を例にとって説明しよう。得られるスペクトルは、図3(b)に示すように、試料基板に光をすれすれ入射(斜入射)したときと垂直入射した時で大きく異なり、最低エネルギーのピークA(285.2eV)は斜入射で強くなる。ここで図3(c)に示した空準位の性格と上の選択律を考えると、最低空準位の $\pi^*$ ( $e_{\pi}$ )軌道は分子面に垂直な2p軌道から成っており、この軌道への遷移は光の電気ベクトル $E$ が分子面に垂直な場合、すなわち斜入射の場合には許容となると期待される。またCC結合やCH結合における反結合性の $\sigma^*$ 軌道( $\sigma^*(CC)$ 、 $\sigma^*(CH)$ )は分子軸を含む方向に伸びた2p軌道からできており、結合軸に平行な $E$ によって遷移が起こるはずである。分子面内には色々な方向のCC結合やCH結合があるので、基板表面に $E$ が平行のと

き遷移が許容となると考えられる。このような考察から、斜入射で強く観測される最低エネルギーのピーク A は  $1s \rightarrow \pi^*$  遷移に、またブロードなピーク B は  $1s \rightarrow \sigma^*$  (CC) 遷移に対応すると帰属される ( $\sigma^*$  (CH) 状態への遷移は 287 eV 付近に弱く現れる)。改めて書くと、

$$\begin{cases} 1s \rightarrow \pi^* : E // (\pi^* \text{軌道を作る } 2p \text{ 軌道の軸}) \\ 1s \rightarrow \sigma^* : E // (\text{分子面内の結合軸}) \end{cases}$$

となる。多くの電子機能性化合物はこのような平面分子であり、2重結合と1重結合が交互に並んで広がった  $\pi$  電子系を形成しているが、このときはより簡単に

$$\begin{cases} 1s \rightarrow \pi^* : E \perp (\text{分子面}) & (\text{平面分子}) \\ 1s \rightarrow \sigma^* : E // (\text{分子面内の結合軸}) \end{cases}$$

とあらわすことができる。

図3の例では、特定方向に分子の向き揃った配向試料を用いて遷移の性格を明らかにするという話をした。帰属にはこのほか理論計算との比較や、類似化合物のスペクトルとの比較などが用いられる。一方、いったんピークの帰属ができると、スペクトルの偏光依存性から分子配向を決める事ができる。実は後で示すように、有機固体や薄膜ではこれが XANES の最も有効な利用法と思われる。

以上をまとめると、XANES から得られる情報としては

1. 分子配向
  2. 空準位の電子構造
- (但し、解釈に注意を要する)

が主であり、これらは共に有機固体、薄膜の研究にとって重要な事項である。さらに後述する内殻励起子効果など、XANES スペクトルがなぜ観測されるようなものになるかということ自身が分光学の興味深い対象であることは言うまでもない。この他、スペクトルの吸着による変化から吸着部位の特定をするなどの応用もあるが、これらについては具体例で示す事にする。

### 3. 実験法

有機化合物の XAFS 測定には、大きく分けてシンクロトロン放射光を用いる方法と、単色高速電子のエネルギー損失分光 (Electron Energy Loss Spectroscopy, EELS) の2つの手法がある。後者は気相で特に役立ち<sup>6)</sup>、多くの分子が測定されている (カナダのマクマスター大学の Hitchcock による XANES を含めた文献表<sup>7)</sup>がある)。固相では上述したような偏光依存性測定が行えるなどの点から放射光を用いる方が有利である。

放射光を用いる場合、有機固体や薄膜の XAFS 測定法としては、大別して

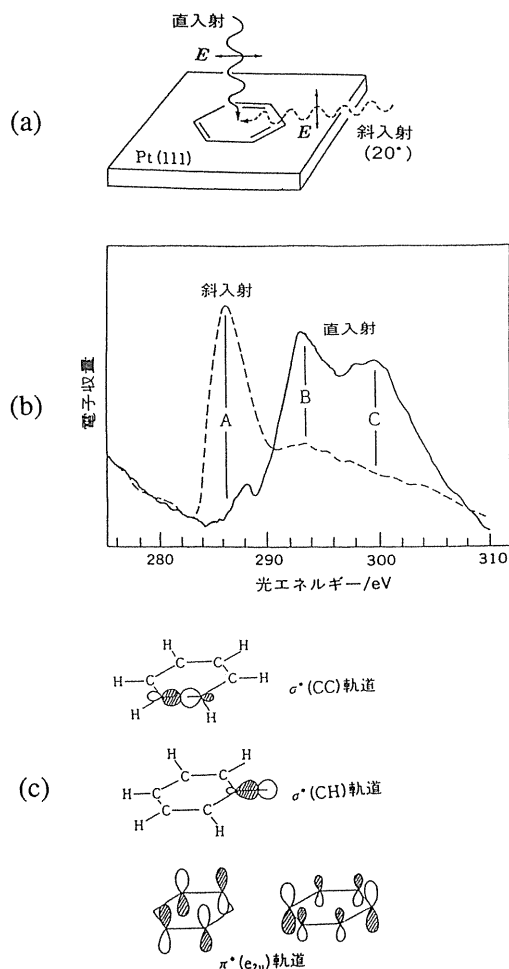


Fig. 3 XANES spectra of benzene adsorbed on Pt(111) surface. (a) Adsorption geometry of benzene, (b) C K-edge XANES spectra of benzene at grazing ( $15^\circ$ ) and normal incidence of photons<sup>5)</sup>, and (c) orbital characters of unoccupied states.

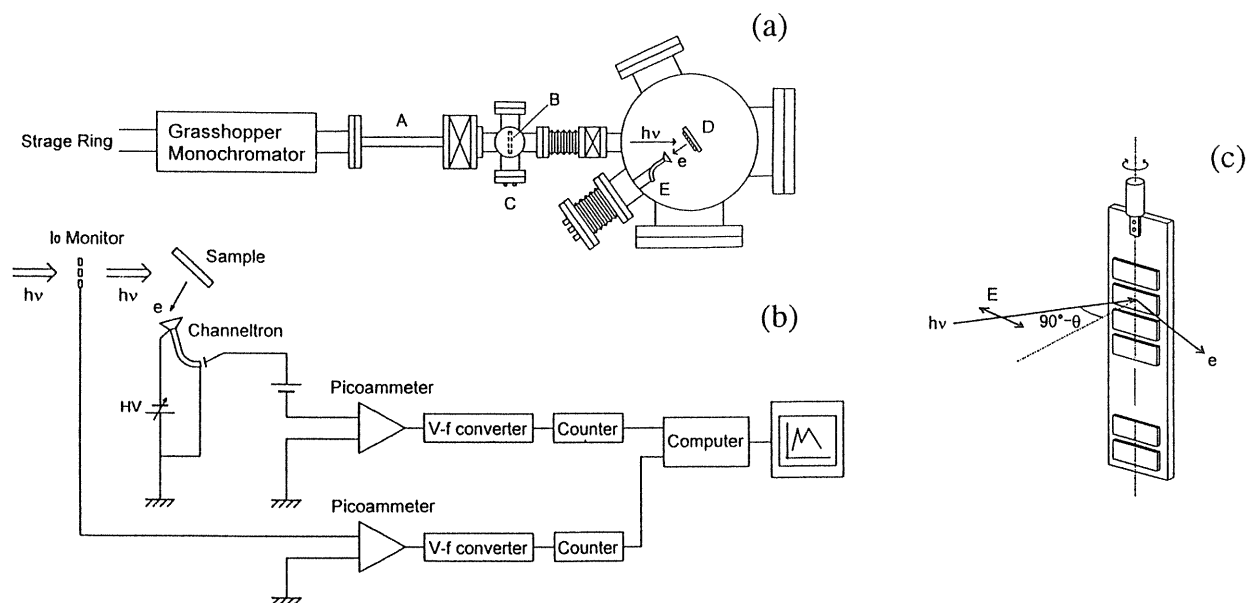


Fig. 4 Setup of XANES experiment at Photon Factory BL11A. (a) top view of the whole system, (b) electrical circuit of detection system, and (c) sample holder.

- (1) 透過法
- (2) 電子収量法
- (3) 蛍光収量法

がある。まずこれらの特徴と長所、短所について説明する<sup>9)</sup>。

(1)の透過法は試料に光を入射して透過光強度を測る方法で、原理的には単純であり、気相での測定は多いが、固相では適当な厚さを持った自立膜を要するので多くの場合困難であり、また基板上の膜などの測定は行えないので測定例は少ない。われわれは高分子試料で何度か用いたことがある<sup>8,9)</sup>。この方法の長所は、吸収係数の絶対値が決められる事である。

(2)は入射光強度で規格化した光電子放出強度(収量)を光エネルギーの関数として測定する方法である。光電子の脱出深度が浅く(数nm以下)、深くまで浸透する入射光のうちで表面近くで吸収されたものだけ光電子放出に寄与するので、吸収スペクトルと類似のスペクトルが得られる。この方法は光電子を全部集めるか、特定の種類の電子だけを検出するかにより、全電子収量法、部分電子収量法、オージェ電子収量法などに分けられる。

この方法は、表面付近から放出される電子を集めるので、表面敏感な検出法である。電子の検出にはチャンネルトロンやチャンネルプレートで行うか、試料とアースの間に電流計をつないで、試料に残された正孔を漏れ電流として測定する。

(3)の蛍光収量法では、基板上的の吸着系や極薄膜、または高度に希釈した試料などを用いて、入射光の一部だけが試料に吸着されるようにする。吸収強度の大きい光エネルギーでは蛍光強度も強くなるので、やはり吸収スペクトルと類似のスペクトルが得られる。蛍光は比例係数管などで検出する。軽元素では蛍光放出効率が低く、重元素の方が用いやすい。われわれは現在東大グループの開発された超高真空対応係数管<sup>10)</sup>を借用して、S, SiなどのK吸収測定を行っている。

図4に、全電子収量法による実験配置の例(高エ研フォトンファクトリーBL11A)を示した。図4(a)は上面図である。グラスホッパー分光器で分光した100-1000eV領域の単色光を試料Dに入射し、放出される光電子はチャンネルトロンEで検出する。検出回路は図4(b)のようになっており、信号をV-Fコンバーターでパルスになおしてカウ

ンターで積算し、S/N比を上げられるようになっている。分光器-試料間には金や銅を蒸着源Cから蒸着したメッシュBが入れてあり、これからの光電子放出による洩れ電流で光強度をモニターする。われわれは分子研UVSORのBL2B1でも実験を行っているが、直接漏れ電流を測定する以外はほぼ同様である。試料保持部では、図4(c)のように、縦長のステージに $10 \times 30\text{mm}^2$ 程度の試料の乗った金属基板が10個程度乗せられるようになっており、上下に動かして光の当たる試料を変えることで一度の真空排気で多くの試料が測定できる。上述のように偏光依存性測定が有効であるので、ステージは垂直な回転軸の上に乗っており、光の入射角 $\theta$  (通常基板表面を基準にとる)を変えられる。特に斜入射(表面すれすれの入射)の場合には試料面上でのスポットが長くなるので、試料の光照射面が回転軸の上に来るよう、ステージの面を試料基板の厚みだけ回転軸からずらしてある。角度依存性が重要でない試料の場合はステージの裏側にも張り付けられるので、最大20個程度の試料を一時に仕込むことができる。

われわれの測定対象は、有機固体、薄膜、吸着系である。測定はほとんどの場合、全電子収量法か蛍光収量法で行っている。全電子収量法の試料としては、磨いた銅などの金属基板に、真空蒸着やスピコーティング(揮発性溶媒に溶かした溶液を、回転する基板に滴下して溶媒が蒸発すると膜が残る)によって膜を作成することが多い。また、金属基板に傷をつけて粉末をこすり付けるやり方でも何とか測定できる。蛍光収量法では、少量の試料を窒化ホウ素(BN)、テフロン、KBrなどの粉末で希釈して測定する。このとき濃度が大きすぎると比例係数管が飽和してしまうので注意を要する。吸着系としては、塩化銀粉末に吸着した色素などの測定を行っている。

現在、試料の大半は外部で試料を作製して一度空気にさらした後、 $10^{-8}$ Torr台という、金属や半導体の表面研究者からみればお話にならない低真

空で実験しているが、これが可能なのは、有機化合物は分子内で結合の手が閉じており、表面が不活性なためである。現在このような真空槽を用いているのは有機試料の測定に適した超高真空装置がこれまで無かった事情によるが、これは一方では試料の装着や測定を簡便にしてくれ、かなり「汚い」、しかし化学的に興味ある試料の測定も許される利点がある。今後もこのような測定が行える環境を確保して行きたいと願っている。幸い図4(a)のAの部分分光器との間での差動排気の役を果たしてくれ、分光器への影響は小さい。また、現在でもフッ化フラーレンなど、空気に触れては困る試料の場合は、真空槽内で真空蒸着してそのまま測定したり、グローブバッグを用いて不活性ガス(Arなど)の雰囲気下で試料をセットしたりすることを行っている。

さらに清浄金属表面への有機化合物の吸着や堆積などの研究ではもちろん超高真空が必要である。現在小分子では高エ研や分子研でもこのような研究が行われているが、これを「有機物らしい」大分子でも行えるよう、高エ研のご理解とご支援を得て現在超高真空のシステムを東大、千葉大などのグループと共同して製作中である。

最後にX線による損傷の問題に触れておく。損傷の有無はスペクトルの経時変化をチェックすることができ、これまで百種類近くの試料についての測定を行ってきたが損傷によると思われる変化はわずか2例で、そのうち1例(ハロゲン化銀上の色素:4・4参照)も、液体窒素温度までの冷却で抑ええることができた。従って少なくとも現在用いている程度の光強度では損傷の問題は殆ど無視して良い。また、光電子分光で深刻な問題となる帯電も、XANESの電子収量法においては、エネルギー分布を余り問題にしないので殆ど問題にならない。

#### 4. 薄膜における分子配向

数nmから数十nm厚の有機超薄膜は、有機化合

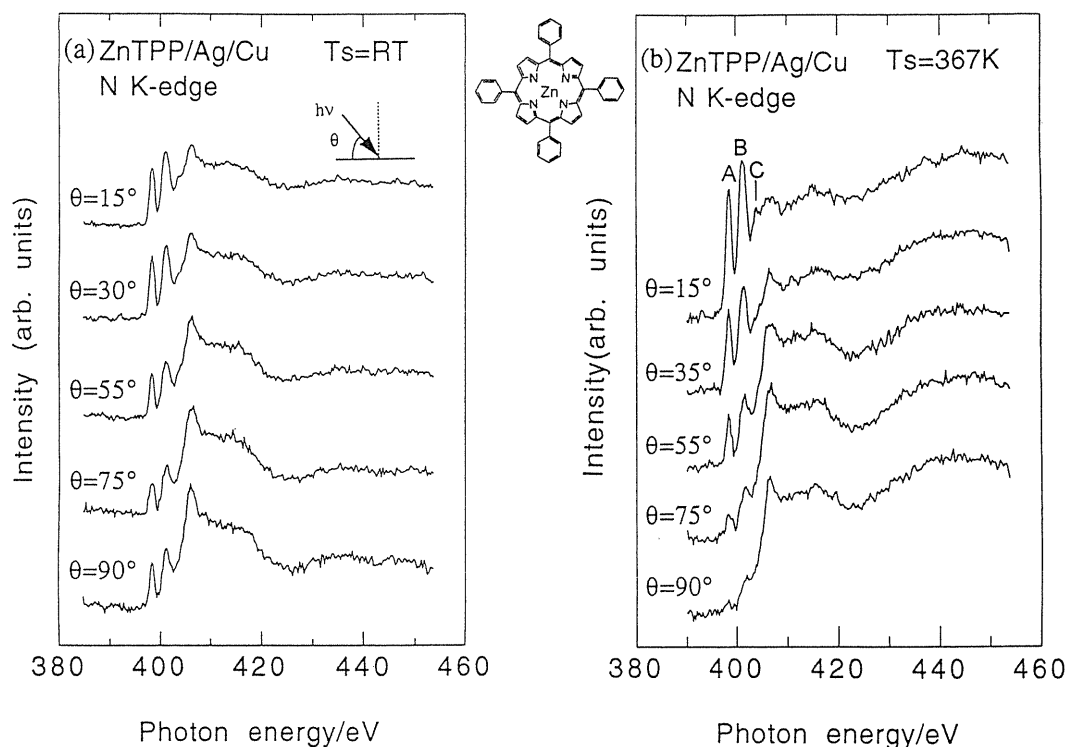


Fig. 5 Dependence of C K-edge XANES spectra of ZnTPP (Zn tetraphenylporphyrin) on the incidence angle of light  $\theta$  for films evaporated on Ag substrate at (a) room temperature and (b) 363 K<sup>12)</sup>.

物のナノテクノロジー、あるいはシリコンデバイスに代わる「分子素子」の可能性に関連して注目されている<sup>9)</sup>。このような超薄膜の機能を制御するには、膜の中の分子や高分子の構造を調べたり、さらには制御したりすることが重要である。XANESはこのような配向や吸着姿勢を研究する有力な手段となる。以下、このような研究の例を紹介する。

#### 4.1 ポルフィリン配向膜<sup>12)</sup>

広がった不飽和結合系 ( $\pi$ 共役系) を持つ分子、高分子は最高被占軌道 (HOMO) と最低空準位 (LUMO) のエネルギー差 (固体物理でいうバンドギャップ) が小さく、可視部に吸収をもったり比較的大きな電気伝導度を示すなど、電子的・電気的に興味深い。この一つとして、図5に示す亜鉛テトラフェニルポルフィリン (ZnTPP) がある。この分子は中心のポルフィン骨格に4つのフェニル基 (ベンゼン環) がついた物質で、有機太陽電

池などへの応用が期待されている<sup>13)</sup>。

この物質を銀基板の上に蒸着した膜について、中心環に含まれる窒素 (N) の 1s 吸収端での XANES を種々の光入射角  $\theta$  で測定すると、室温基板に蒸着した場合には図5(a)のように殆ど  $\theta$  依存性がないが、90°C に加熱した基板の上に蒸着すると、図5(b)のように大きな  $\theta$  依存性を示し、良く配向の揃った膜が得られたことが分かる。このように高温基板で配向度が良くなるのは、勝手な方向を向いて基板の上に堆積した分子が熱運動で再配列しておさまりの良い状態になるための熱エネルギーが供給されたことによると思われる。

図5(b)のスペクトルの  $\theta$  依存性を詳しく見ると、低エネルギー部の3本のピーク A-C と、より高エネルギーのピークは逆の  $\theta$  依存性を示し、異なったタイプの遷移によることが分かる。図4のベンゼンの場合と同様に A-C は  $\pi^*$  軌道への遷移と考えられるが、実際理論計算を行ってみると、N の 1s 軌道から4つの  $\pi^*$  空軌道への遷移に帰属で

きる。さらに定量的に配向を決めるには、ピークAの強度の $\theta$ 依存性を調べて、基板表面と中心のポリフィン環の平面のなす角 $\alpha$ をいろいろに変えて計算した曲線を比べる。これから $\alpha = 25$ 度という結果が得られ、中心環は基板表面にほぼ平行であることが分かった。同様の研究は多くの $\pi$ 共役系分子で行われ、場合によっては定量的に配向が議論されている<sup>14)</sup>。

#### 4.2 テフロン配向膜<sup>15)</sup>

高分子膜の配向、特に表面処理を施したときの配向も、実用に結びつく重要な主題であり、偏光を用いたXANESが威力を発揮できる分野である。

まずテフロンの商品名でなじみ深いポリ(テトラフルオロエチレン)(PTFE)( $\text{CF}_2$ )<sub>n</sub>を取り上げよう。この高分子は炭素がつながって鎖を作っており、それに2つつフッ素がついて図6のような構造をしている。低重合度のPTFEは真空蒸着できるが、このような膜の中にはさまざまな長さのPTFE鎖が存在している。一方さらに低重合度の方に行くと、炭素数20個、24個などの化合物では鎖の長さの揃った純品が得られ、これらもやはり真空蒸着できる。

これらの膜での分子配向を炭素の1s吸収端

XANESで調べると、短くて長さの揃った $n\text{-C}_{24}\text{F}_{50}$ ( $n$ は直鎖を示す)では図7(a)のような光入射角依存性を示す<sup>15)</sup>。またFの1s吸収端スペクトルの偏光依存性は図1で既に示している。X線回折からこのような膜では分子は基板に垂直に立っていることが分かっている<sup>16)</sup>。したがって図7(a)において、CF結合に光の電場ベクトル $E$ がほぼ平行になる垂直入射で強いピークAは $\sigma^*$ (CF)準位への遷移、鎖を作るCC結合方向にほぼ $E$ が平行にな

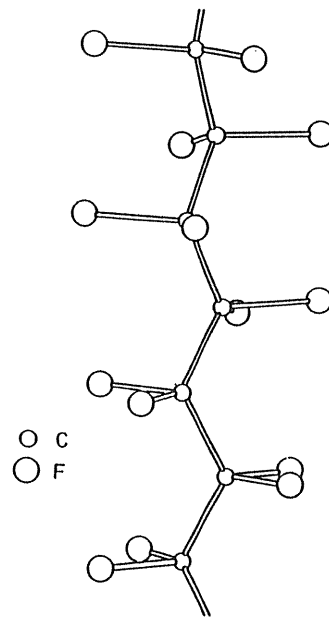


Fig. 6 Structure of a perfluoroalkane chain.

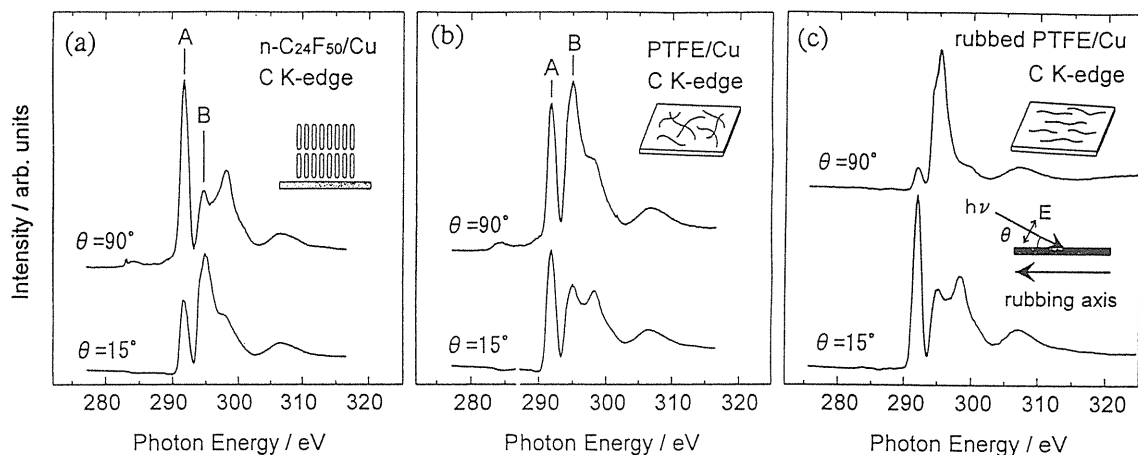


Fig. 7 Dependence of the C K-edge XANES spectra of perfluorinated alkanes on the incidence angle  $\theta$  of light<sup>15)</sup>. (a)  $n\text{-C}_{24}\text{F}_{50}$  film evaporated on Cu substrate, (b) PTFE film evaporated on Cu, and (c) PTFE film rubbed after evaporation on Cu.



る斜入射で強いピークBは $\sigma^*$  (CC) 準位への遷移に帰属できる。

一方、鎖が長く、長さの揃わないPTFE蒸着膜では、図7(b)のようなスペクトルが得られる。これを $n-C_{24}F_{50}$ の場合と比べると反対の偏光依存性を示しており、この場合は高分子鎖が基板表面にほぼ平行に寝ていることが分かる。

さらに興味ふかり結果が、膜に適当な荷重をかけて柔らかい布で擦る(ラビング操作)ことで得られる。既に熱した基板にPTFE棒を圧着して滑らせることで高配向度の膜ができることが知られているが<sup>17)</sup>、他の高分子ではラビング操作でも配向膜が得られると報告されているので<sup>18, 19)</sup>、PTFEではどうなるか興味深い。この種の配向研究には、当然ながら表面選択性の高い分析手段が求められる。ラビング操作は高分子膜に「ずり変形」を与えるが、その変形が及ぶ厚さは高々数nmと思われる。数百nm内外の高分子膜から表面数nmの情報を選択的に得て分子配列を知るには、上述のように電子収量法を用いたXANES測定が有効と考えられ、擦り着け法による膜では既に研究が行われている<sup>20)</sup>。

図7(c)にラビング処理した膜のXANESスペク

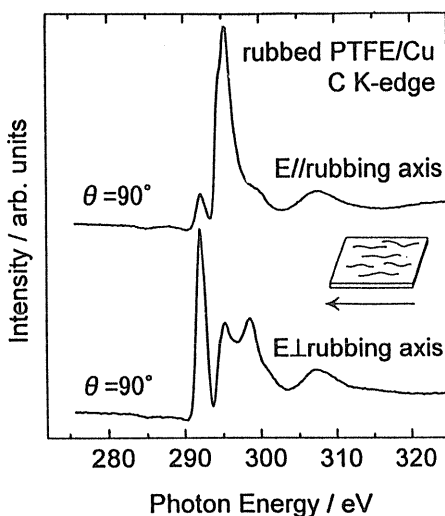


Fig. 8 C K-edge XANES spectra of rubbed PTFE film at normal incidence ( $\theta = 90^\circ$ ) with electric vector of light E parallel and perpendicular to the rubbing direction<sup>15)</sup>.

トルの光入射角依存性を示す。図7(b)よりも異方向性が大きくなっており、基板への平行性が増していることが分かる。また、同じ垂直入射でも、こすった方向とEが平行のときと垂直のときでは図8のように大きな偏光依存性が現れ、これから高分子鎖がこすった方向に良く揃っていることが分かる。また、この上に、単独で蒸着すると基板に垂直に立っていた $n-C_{24}F_{50}$ を蒸着すると、分子軸が基板に平行に、しかもラビング方向に配向することが分かった。これは蒸着膜の分子配向を基板の表面処理で制御できたことを示す興味深い結果である。

#### 4.3 ポリイミド配向膜<sup>21)</sup>

高分子を擦ることによる高分子鎖の配向や、その上に乗った分子の配向制御に関連し、より応用に直結した主題がこのポリイミド配向膜である。ポリイミドは有機電子材料として広範に使われているが、そのフィルムが殆どの液晶ディスプレイに液晶分子配向制御材として使われているのは余り知られていない。透明電極つきガラス基板上に印刷もしくはスピんキャストでポリイミド薄膜を作製し、テフロン膜の所で述べた、布で擦るラビング操作をほどこすと、これに接した液晶分子は擦られた方向に一軸配向する。さらに図9のように表面処理した基板で液晶を挟むと、液晶分子は擦った方向に揃うだけではなく、基板表面にわずかな傾き角(プレティルト角)をもって配向する。このような液晶分子の配向姿勢は液晶ディスプレイの特性を大きく左右するので、配向メカニズムの解明が工業的に強く要請されている。また比較的大きな有機分子同士がどのような相互作用を経て一軸配向に至るのか学問的にも不明な点が多く、数多くの研究が進められている。従って、ラビング操作を施したポリイミド膜のXANESからの表面構造を決定し、液晶分子の配向姿勢との相関を調べるのは興味深い。

図10に、用いたポリイミドの構造式を示す。

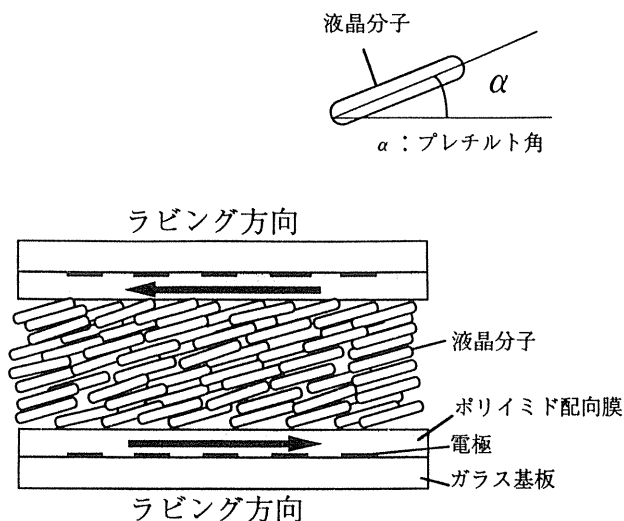
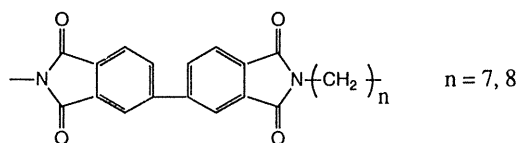


Fig. 9 Schematic drawing of a homogeneously aligned liquid crystal panel device. The definition of the pretilt angle is also shown.

「亀の甲」のベンゼン環の横についた-CO-N-CO-部分がイミド基である。このイミドを含む環がベンゼンを挟むPMDA (Pyromellitic dianhydride) 系列と、ベンゼン環2つのビフェニル基を挟むBPDA (Biphenyl dianhydride) の2種類を用意した。いずれも環の部分は剛直で、これを柔らかく曲がるアルキル鎖(CH<sub>2</sub>)<sub>n</sub>がつないでいる。アルキル鎖部の長さnは自由に変えられ、nの偶奇で液晶のプレチルト角に変化が起こり得ることが知られているので<sup>22)</sup>、ここではn=7,8のポリマーを用いた。以下鎖の炭素数をポリイミド名の後に付け、BPDA-C8のように呼ぶ。

図11に、ラビング処理を施したBPDA-C8膜についてのC K吸収端のXANESスペクトルの光入射角依存性を示した。最も低エネルギーのピークAはビフェニル部のπ\*準位への遷移に由来する<sup>23)</sup>。この入射角依存性を測定する事で、ポルフィリンの場合と同じように、剛直な(イミド+ビフェニル)環部の平均傾き角が推定できる。図12にこのπ\*ピーク強度のX線入射角依存性を他のポリマーのものと共に示す。いずれの場合も強度が最小になるのがほぼ垂直入射であることから、環部は平均的には基板表面に平行に近くなっていることがわかる。興味深い点は、アルキル鎖長の偶奇

BPDA-Cn Biphenyl-3,3',4,4'-tetracarboxylic dianhydride



PMDA-Cn Pyromellitic dianhydride

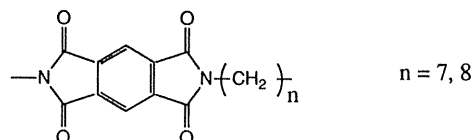


Fig. 10 Structures of polyimides.

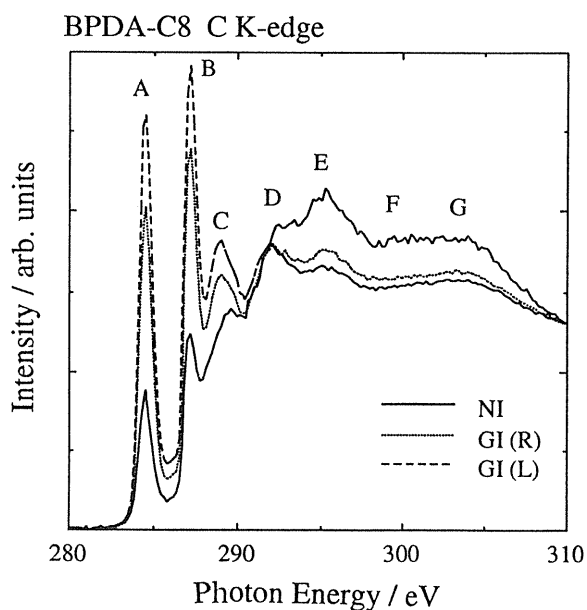


Fig. 11 C K-edge XANES spectra of BPDA-C8 for various incidence angle of photon  $\theta$ . Note the asymmetry for the grazing incidences of photons from the left GI(L) and from the right GI(R)<sup>21)</sup>.

に応じて角度依存性が異なり、特に図12(a)のBPDA-C8では強度の最小が矢印で示したように90度からずれていることで、ラビング操作の始点終点の区別が意味をもつ非対称構造ができていくことがわかる。BPDA-C7やPMDA系列ではこのような非対称性は見いだされない。

分子力場計算によるモデリングを考察するとこれらのポリマーは図13のような表面構造を取ることが推定される。図中楕円で囲んだ部分は剛直な環部を横から見たものである。ポリマーによって

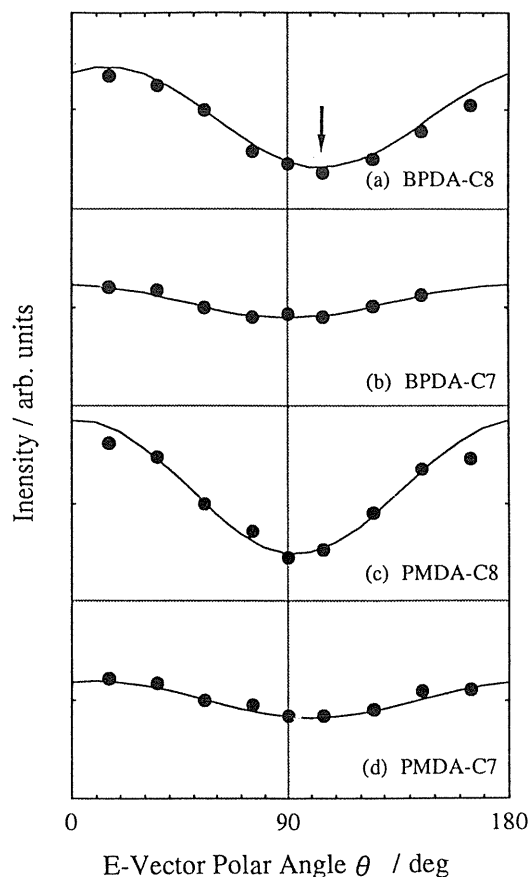


Fig. 12  $\theta$  dependence of the intensity of peak A for polyimides<sup>21)</sup>.

構造が異なり、炭素数が奇数のものでは左右両方に傾いているので偏光依存性が小さいであろうこと、BPDA-C8が確かに非対称構造をとることなど、XANESの結果を説明できることが分かる。ただし、なぜポリマーによってこのように構造が変わるのか、ラビング処理方向によって非対称構造がどうしてこの方向に揃うのかといったことは今後の問題である。

このようなポリイミドの表面構造は、図9で定義したプレテイルト角（観測されるのは基板表面から離れた沖合いのもの）の傾向と良く対応している。例えば液晶分子がポリイミドの環部と相互作用して並ぶとすると、PMDA-C8では全ての環が同方向に液晶分子を並べようとして沖合いでも大きな傾き角が期待される。これに対し $n$ が奇数のポリマーでは右に傾いた環と左に傾いた環の効果が打ち消し合い、沖合いでは傾き角は小さくな

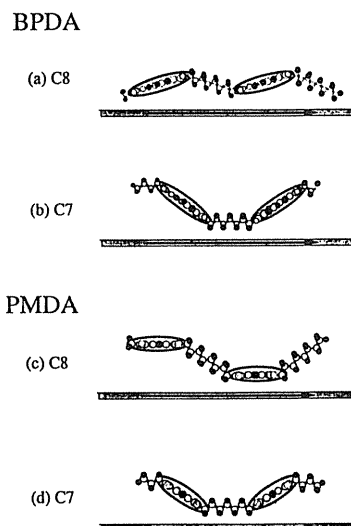


Fig. 13 Estimated conformations of polyimides.

るだろう。実測値は正にこのような傾向を示しており、ポリイミドの表面構造は液晶分子の配向と良く対応している。

#### 4.4 写真関連系：塩化銀表面上の色素分子の吸着姿勢<sup>24, 25)</sup>

写真では臭化銀や塩化銀などのハロゲン化銀の感光を利用しており、写真フィルム中には、これらの $\mu\text{m}$ オーダーの微粒子が入っている。しかしハロゲン化銀を感光させるには、価電子帯から伝導帯への励起を起こせる、青、紫より短波長の光が必要である。従って赤や黄色の光では感光が起こらず、白黒写真すらできない。これを解決するために、単分子層以下の少量の色素をハロゲン化銀微粒子表面に吸着させる手法が用いられている。これにより色素が光を吸収する波長域に感度が拡大でき、この現象を分光増感という。これにより種々の色素を用いることで可視部全域をカバーできる。また狭い吸収帯を持つ色素の組み合わせにより3原色分解もできるので、この手法はカラー写真の基本ともなる重要なものである。

この現象は界面現象であり、その解明には色素/ハロゲン化銀界面の構造や電子構造の理解が大切である。我々はこれらの界面の種々の手法による研究の一環としてメロシアン色素が塩化銀微粒

子に吸着したときの吸着構造についてXANESで調べた。試料の構造は図14, 15のスペクトルに付してある。これらの色素は分子内に含まれるイオウ原子の内、2重結合で突きだしたチオケトン部(C=S)のイオウでハロゲン化銀のAg<sup>+</sup>イオンに吸着しているのではないかとされているが<sup>26)</sup>、間接的な証拠しか得られていなかった。

まず種々の色素粉末についてイオウのK吸収端で測定したXANESスペクトルを図14に示す。このうち上端の(A)(B)2化合物は1種のイオウ原子しか含まないのでピーク帰属に用いられる。チオケトン部(C=S)のみを含む上から2番目の(B)の化合物では、最低エネルギーにS1s準位から2重結合の $\pi^*$ 準位への遷移によるピークAが、より高エネルギーにはCS結合の $\sigma^*$ 準位への遷移に対応するピークBが現れる。一方上端の化合物(A)ではSは左側のベンゼン環に隣合う5員環に取込まれている。この構造式ではイオウは-S-

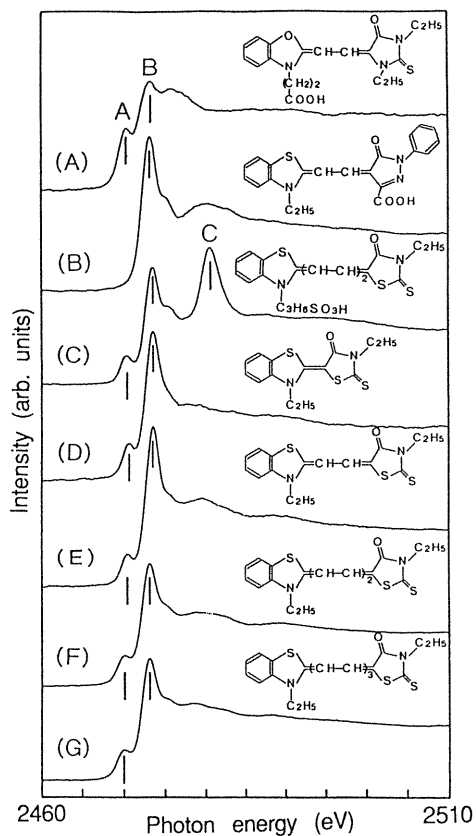


Fig. 14 S K-edge XANES spectra of merocyanine dye powders<sup>24, 25)</sup>.

形で2重結合はついていないが、このSも5員環の $\pi$ 電子系に取込まれていることが分かっており、 $\pi^*$ 準位への遷移が期待される。しかしこの遷移は分離したピークとしては現れず、 $\sigma^*$ (CS)準位への遷移と重なってピークBを形成していると考えられる。これはやはり5員環中のSをもつチオフェンについての高田らの詳細な研究<sup>27)</sup>からも支持される。他の化合物では上記2タイプのイオウが共に含まれており、(A)と(B)のスペクトルの重ね合わせとして解釈できる。化合物(C)では、この他に高エネルギーにピークCが現れているが、これは置換基の-SO<sub>2</sub>部に含まれるイオウによるものである。

この帰属をもとに、塩化銀に吸着した色素を検討する。図15に、イオウをチオケトン(C=S)の形でもつ色素Aと、環に取り込んだ(-S-)の形で持つ色素Bについて、色素の粉末と、塩化銀粉末に色素を吸着させた系のS K吸収端XANESスペクトルを示す。環にイオウをもつ色素では色素

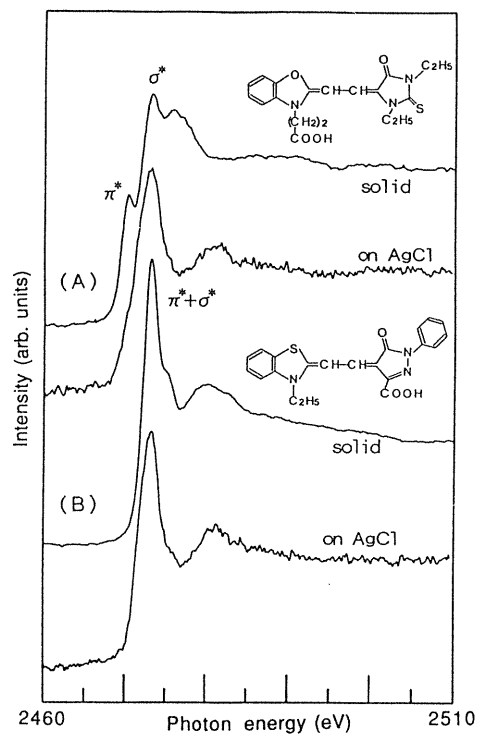


Fig. 15 S K-edge XANES spectra of merocyanine dyes as neat solid and in adsorbed state on AgCl powder<sup>24, 25)</sup>.

粉末と塩化銀吸着系のスペクトルが余り変わらないのに対し、チオケトン型イオウを含む色素では塩化銀に吸着すると大きくスペクトルが変化し、このイオウが塩化銀への吸着部位であることを示している。また、この吸着系では最低エネルギーの $\pi^*$ 軌道への遷移によるピークが消滅し、2重結合が無くなったことを示唆している。さらに色素の単分子層吸着量の測定から色素1分子の占有面積の情報得られ、図16のような吸着構造が推定された。ここでXANESの結果から2重結合が消失しているとすると、図のようにイオウは $\text{Ag}^+$ イオンに着く際に陰イオンとなって化学結合の組み替えが起こり、 $\text{S}^- - \text{C} = \text{N}^+$  (元は $\text{S} = \text{C} - \text{N}$ )となっている可能性が高い。

このような極性構造は、我々が最近、臭化銀や塩化銀の膜表面にマロシアニン色素を少量ずつ蒸着した試料について紫外光電子分光 (UPS) によって直接界面の電子構造を決定した<sup>24, 28)</sup> 際の、色素がハロゲン化銀に着いたときの真空準位のシフトとも良く対応する事が分かった。

## 5. 電子構造と化学結合

図2の所で述べたように、XANESスペクトルでは、始状態が単純な原子軌道なので、スペクトルの形は第0近似では空準位構造で決まる。空準位構造を決定する他の手法としては試料にエネルギーの揃った電子を打ち込んで種々の空準位への遷移に伴う発光を観測する逆光電子分光法 (IPES) がある<sup>29, 30)</sup>。IPESは最も直接的に空準位構造を与えてくれるが、試料に $\mu\text{A}$ オーダーの電子を打ち

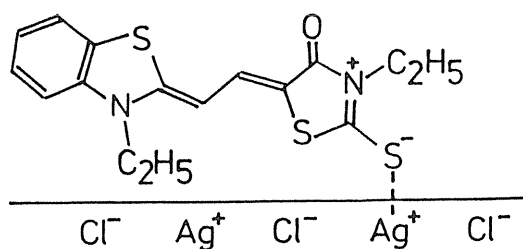


Fig. 16 Estimated adsorption geometry of a merocyanine dye on  $\text{AgCl}$ .

込むので、有機試料では損傷の問題が起こってしまい、測定例は損傷に強い化合物に限られている。これに対しXANESでは損傷の問題は殆どないので、もしスペクトルから空準位構造が求められれば魅力的な手法となる。

しかしXANESから空準位構造を求めようとする際には、内殻から電子が抜けることにより生成する正孔が空準位に影響してしまうとスペクトルは励起前の試料の空準位からずれたものになってしまう<sup>3, 30)</sup>。これは固体物理の言葉では内殻正孔と励起された電子の間の相互作用による内殻励起子効果ということになる。以下では、(1)このような詳しい議論を余り必要とせず、空準位の定性的特徴で議論のできる化学結合論的な問題についてのXANESの応用と、(2)内殻励起子効果そのものの検証を含んだフラールン関係物質の電子構造について紹介する。

### 5.1 水素を含む系での互変異性と共鳴：アミド類とサリチリデンアニリン類<sup>31, 32)</sup>

4.4で述べた「結合の組替え」と類似の問題は化学の色々な場面に現れ、化学結合論的に興味深い。発展途上の分光学であるXANESでこのような因子がどう現れるのか、水素の動きが問題になる2種の系での結合の問題を検討した。

アミド結合 $-\text{NH}-\text{CO}-$  (図17 (I) のIa) はアミノ酸が縮合してタンパク質を作る際に形成されるなど、化学的にも生化学的にも重要な結合であ

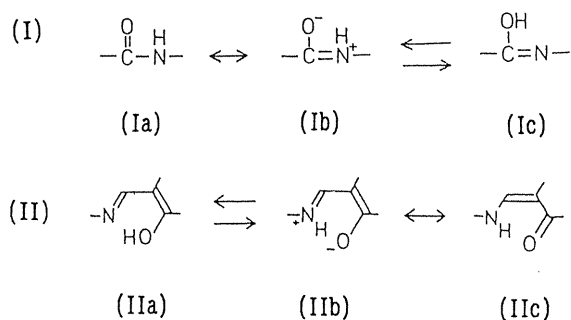


Fig. 17 Resonance and tautomerism in amides (I) and salicylidenanilines (II).

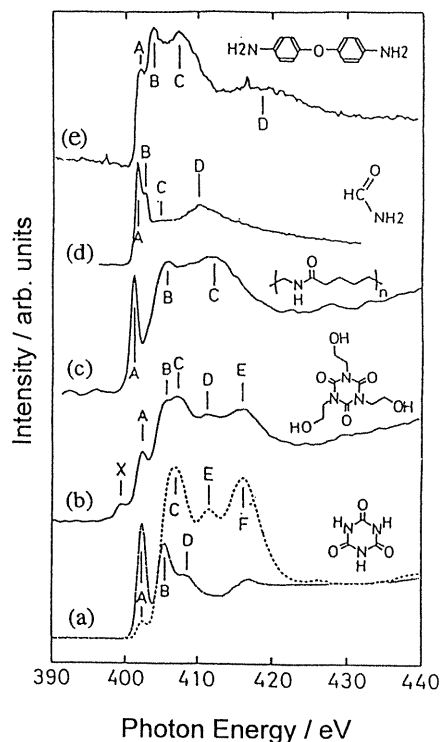


Fig. 18 N K-edge XANES spectra of amides<sup>31)</sup>.

るが、この結合には $-N^+H=CO^-$  (Ib; 双イオン構造) で表される共鳴構造の寄与が考えられる。また、水素原子がNからOに移動すると、 $-N=CHO-$  (Ic; ヒドロキシイミン型) という構造になる。他の手法による種々の化合物の研究から、(Ic) のような水素の移動は起こらないが、(Ib) の共鳴構造はかなり寄与していることが分かっている。さらに同様のことが、OをSでおきかえたチオアミド結合 $-NH-CS-$ でも分かっている。これらの系をXANESで見るとどうなるだろうか。

図18(a)-(c)に3種のアミドのN K吸収端XANESを示す<sup>31)</sup>。また(d)には気相ホルムアミド $HCONH_2$ のスペクトル<sup>33)</sup>も示した。これらには全て低エネルギー部に $N1s \rightarrow \pi^*$ 遷移によるピークが見られる。これはNが2重結合性を持つこと、すなわち(Ib)の双イオン構造の寄与を示している。(Ib)の構造の寄与は、水素をメチル基( $CH_3$ )で置換して(Ic)の構造の可能性を無くした化合物でも $N1s \rightarrow \pi^*$ 遷移によるピークが現れることで更に支持される。また、(e)に示したアニリン誘導体もこの構造式では $N1s \rightarrow \pi^*$ 遷移は期待されない

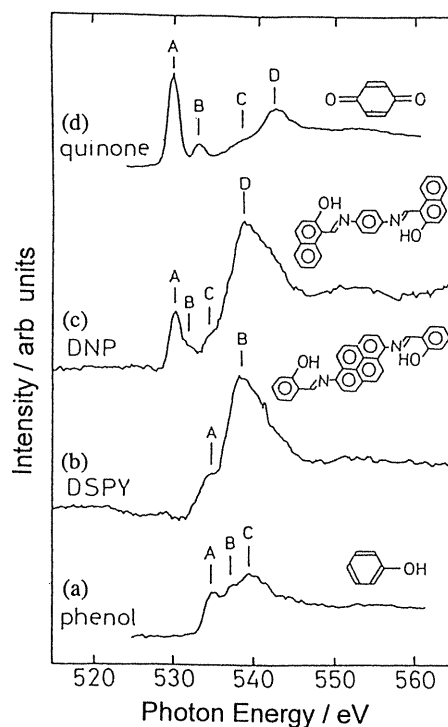


Fig. 19 O K-edge XANES spectra of two kinds of salicylidenanilines and related compounds<sup>31)</sup>.

が、やはり共鳴によりピークAが現れている。一方、アミドのO K吸収端でも $O1s \rightarrow \pi^*$ 吸収によるピークが見られ、これは(Ia)の構造で説明できる。このようにXANESにより他の手法とつじつまの合う結果が得られ、XANESがこのような問題に適用できることが分かった。同様の結果がチオアミド類でも得られている<sup>32)</sup>。

これの応用問題とも言うべき系が、図17(II)に示した部分をもつサリチリデンアニリン関連系である<sup>31)</sup>。この系では水素原子がNに付く化合物とOに付く化合物があり、X線回折から一応水素の位置についての推定はされているものの、他の方法による検証が求められていた<sup>34)</sup>。図19(b)(c)にこれらの代表的化合物2種のO K吸収端のXANESスペクトルをフェノール、*p*-キノンのものと比較して示す。これらの対応から、水素は(b)のDSPYではOに付いていて $-OH$ 型、(c)のDNPではNに付いていて酸素は $=O$ 型となっていることが示唆される。

一方、N K吸収端のスペクトルもこれに対応した結果を与え、さらにアミドの場合と同様にDNP

では (Iib) の双イオン型共鳴構造の寄与もあることが分かった。これらの結果はX線回折からの推定<sup>34)</sup>と一致しており、XANESのこの種の問題への適用可能性を立証することができた。特に、超薄膜にもXANESは適用できるので、このような系での化学結合の研究に役立つことが期待される。

## 5.2 フラーレン： $\pi$ 電子系における内殻励起子効果とフッ化の影響<sup>35), 36)</sup>

近年、 $C_{60}$ を始めとする、「かご型」炭素化合物であるフラーレン類が注目を集めている<sup>37)</sup>。ここでは、フラーレンを例にとり、5.の始めで述べた「XANESから空準位構造の情報がどの程度得られるか」の検証と、フラーレンをフッ化したときの変化についてのXANESによる研究を紹介する。

我々は以前、導電性高分子のモデル物質で広がった $\pi$ 電子系をもつ、ベンゼン環が6つつながったセクシフェニル図20(a)について、XANESスペクトルが空準位構造と大きくずれてしまい、大きな内殻励起子効果が現れていることを報告した<sup>38)</sup>。これは以下のように説明される。励起前には対等な炭素原子の $2p_z$ 軌道が良く相互作用して分子全体に広がった $\pi^*$ 準位が形成されていたのが、ある炭素原子の $1s$ 電子が励起されるとその原子の $2p_z$ 準位は $1s$ 内殻電子による原子核の遮蔽が減るのでより深い準位になってしまう。従ってこの準位からの寄与は空準位の中でもエネルギーの低い最低空準位に集中するし、いわば仲間外れになったこの原子の $2p_z$ 軌道は他のC原子の軌道と効率よく混ざれなくなって局在化するので、通常 $\pi$ 電子系が大きくなるとともにエネルギーの下がる最低空準位のエネルギーが殆ど系の大きさによらなくなってしまうのである。

しかし一方で、ベンゼン環の亀の甲が無限につながったグラファイトではXANESスペクトルが空準位密度をかなり良く反映することが知られている<sup>39)</sup>。これはグラファイトでは内殻に正孔ができて、2次元的に広がった大きな $\pi$ 電子系がこ

れを遮蔽し、正孔の影響が薄まるためと考えられる。

では、この中間の系ではどうであろうか。我々はこの問題を、ベンゼン環10個程度までの芳香族炭化水素と、グラファイトを丸めたような形をしているフラーレン類で調べてみた<sup>35)</sup>。図20に上述したセクシフェニルの他、ベンゼン環4個のナフタセン<sup>38)</sup>、 $C_{60}$ グラファイトについてXANESスペクトルとIPESや理論計算による空準位密度を示す。(a)のセクシフェニルでは上述したように最低空準位に対応する低エネルギーの肩にXANESの遷移強度が集中しており、(b)のナフタセンでもXANESピークは1つではなくなっているものの、両者の対応は良くない。しかし(c)の $C_{60}$ では、IPESとの間に(d)のグラファイトと同程度のかかなり良い対応が見られる。このような対応はスウェーデンのグループによる $C_{60}$ のXANESスペクトルのシミュレーション計算でも得られている(ただし、著者らは両者の間のズレに力点を置いている)<sup>40)</sup>。同様の対応は $C_{70}$ においても見られる。これから、フラーレン程度に大きく、かつ2次元的につながった系では、XANESスペクトルが空準位構造をかなり反映しているらしいことが分かった。これに力を得て、最近都立大グループにより良い純度で単離された $C_{76}$ のXANES測定を行

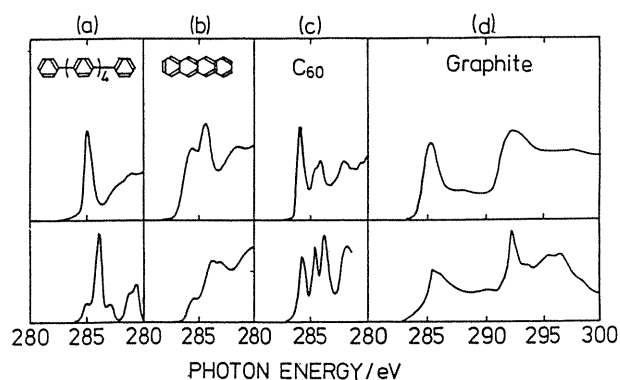


Fig. 20 Comparison of XANES spectra of various conjugated  $\pi$ -electron systems with the inverse photoemission (IPES) spectra. The lower half in (a) is calculated density of  $\pi^*$  states<sup>35)</sup>.

い、理論と比較して空準位構造を論じている<sup>35)</sup>。

$C_{60}$  をフッ素やフッ化水素と反応させると  $C_{60}F_x$  で表されるフッ化フラーレンが生成する。この炭素とフッ素のK吸収端におけるXANESスペクトルを図21に示す<sup>36)</sup>。図21(a)から分かるように、C K吸収端では低エネルギー部に現れる $\pi^*$ 準位への遷移は $C_{60}$ に比べて弱くなっており、炭素の結合が2重結合型の $sp^2$ 混成から、FがCに着くことにより $sp^3$ 混成に変わっていることを示している。また、図21(b)のFのK吸収端に現れるスペクトルは3節で扱ったポリ(テトラフルオロエチレン)のものと類似しており、CF結合の生成を示している。フッ化による電子構造変化について検討すると、図21(a)における $\pi^*$ 準位への遷移のエネルギーはフッ化によっても殆ど変わっていない。これは、(i)電子吸引性のフッ素が付くことにより $\pi^*$ 空準位の重心が低くなるのと、(ii)分子全体に広がっていた $\pi$ 共役系がFの付加により分断されたため、 $C_{60}$ では起こっていた共役による最低空準位の低下が起こらなくなる、という2つの因子が相殺したためと考えられる。この2つの因子は被占準位では協調的に働いて、最高被占準位は $C_{60}$ のものに比べて遙かに深くなるのが光電子分光実験で見いだされた<sup>36)</sup>。

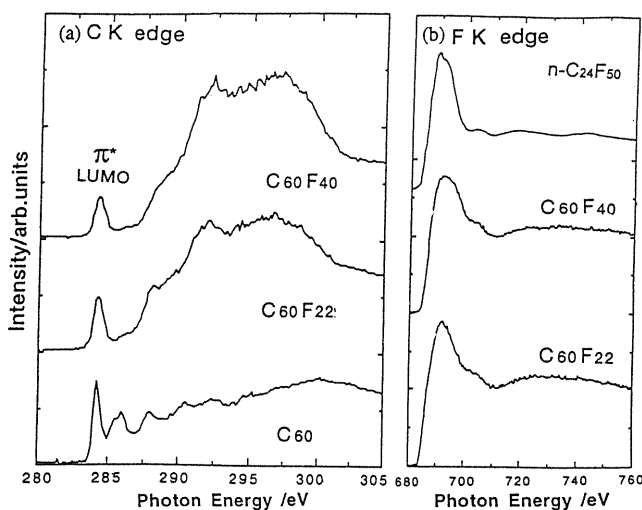


Fig. 21 XANES spectra of  $C_{60}$  and fluorinated  $C_{60}$  at (a) C K-edge and (b) F K-edge<sup>26)</sup>.

## 6. おわりに

以上の通り、XANES分光は配向や空準位構造について情報を与えるユニークな手法であり、特に超薄膜、表面、界面の問題に対して威力を発揮する。ただ現在まさに発展中の手法なので、得られるデータの解釈は、他の手法とのクロスチェック等により慎重に、物理的意味を確かめつつ行う必要がある。ここでは我々の最近の成果をご紹介したが、この手法が発展してきたホームグラウンドである表面科学の分野<sup>3, 41)</sup>ではもちろん、有機化合物に限っても他に多くの研究があり、日本でも研究が進んでいる<sup>42, 43)</sup>。また、関連分野として、内殻の選択励起による光化学の研究が、高エ研・千葉大チームにより推進されている<sup>44)</sup>。

さらに、我々の行っているような有機超薄膜・吸着系の研究を科学として根付かせるには、良く規定された清浄な金属や半導体表面での研究が不可欠である。今後このような清浄表面と実用に関連した表面の両方にわたる研究を進め、また非線形光学や振動分光など、他の手法とも連携して表面科学と有機物性科学の橋渡しをしたいというのが我々の願いである。この魅力ある分野に多くの方々に興味を持ち、参入して頂ければ幸いである。

なお、ここで紹介した我々の研究は、太田俊明、横山利彦(東大理)、山下和男、播磨裕(広大総科)、近藤克己(日立日立研)、谷忠昭、渡辺智子(富士フィルム足柄研)、稲辺保(北大理)、丸山有成(分子研)、岡島敏浩(三菱電機材研)、阿知波洋次、菊地耕一(都立大理)、東原秀和、沖野不二雄(信州大繊維)、並びに我々のグループの石井久夫、成岡覚、伊藤英輔、大市一芳、永山耕平、光本竜一、清雅樹、盛育子の諸氏との共同研究である。また、高エ研の柳下明、北島義典、松下正、分子研の鎌田雅夫、田中慎一郎、小杉信博、高田恭孝の諸氏には種々のご支援を戴いた。ここに記して感謝します。これらの研究は高エ研(課題番号90-127, 91-198, 93G-318, 93G-324)ならびに分子研(課題番号5



-B812, 6-B514) の共同利用研究として実施したものです。

## 文献

- 1) 関一彦, 横山利彦, 太田俊明, 固体物理, **26**, 14 (1991).
- 2) 長谷川真史, 上野信雄, 関一彦, 放射光, **7**, 23 (1994).
- 3) J. Stöhr: NEXAFS Spectroscopy (Springer, Berlin) (1992).
- 4) 小杉信博, 「シンクロトロン放射光-化学への応用」(市村禎二郎, 籾野嘉彦, 井口洋夫編(学会出版センター, 東京) p.153 (1993).
- 5) J. A. Horseley, J. Stöhr, A. P. Hitchcock, D. C. Newbury, A. L. Johnson, and F. Sette, J. Chem. Phys., **83**, 6099 (1985).
- 6) A. Hitchcock, Phys. Scripta T31, **159** (1990) and references therein.
- 7) A. P. Hitchcock and D. C. Mancini, J. Electron Spectrosc., **67**, 1 (1994).
- 8) K. Seki, K. Nakagawa, N. Sato, H. Inokuchi, S. Hashimoto, K. Inoue, S. Suga, H. Kanzaki, and K. Takagi, Chem. Phys. Lett., **70**, 220 (1980).
- 9) T. Ohta, K. Seki, T. Yokoyama, I. Morisada, and K. Edamatsu, Phys. Scripta, **41**, 150 (1990).
- 10) M. Funabashi, T. Ohta, T. Yokoyama, Y. Kitajima, and H. Kuroda, Rev. Sci. Instrum., **60**, 2505 (1989).
- 11) 例えば, 矢部明, 谷口彬雄, 増原宏, 松田宏雄, 「有機超薄膜」(培風館, 東京)(1989); 齊藤省吾, 雀部博之, 筒井哲夫, 「有機電子材料」(オーム社, 東京)(1990).
- 12) S. Narioka, M. Sei, H. Ishii, S. Hasegawa, Y. Ouchi, T. Ohta, and K. Seki, Proc. Int. Conf. Adv. Mat., Tokyo, in Press.
- 13) 山下和男, 木谷 皓「導電性有機薄膜の機能と設計」(共立出版)(1988)
- 14) 例えば, M. Bader, J. Hasse, K. H. Frank, A. Puschmann, and A. Otto, Phys. Rev. Lett., **56**, 1921 (1986); P. Yannoulis, R. Dudde, K. H. Frank, and E. E. Koch, Surf. Sci., **189/190**, 519 (1987).
- 15) 永山耕平, 伊藤英輔, 荒木暢, 石井久夫, 関一彦, 大内幸雄, 分子構造総合討論会(1994)発表予定。
- 16) T. Ohta, K. Seki, T. Yokoyama, I. Morisada, and K. Edamatsu, Phys. Scripta, **41**, 150 (1990).
- 17) J. C. Wittmann and P. Smith, Nature, **352**, 414 (1991).
- 18) T. Mitani, H. Mori, S. Suga, T. Koda, S. Shin, K. Inoue, I. Nakada, and H. Kanzaki, J. Phys. Soc. Jpn., **47**, 679 (1979).
- 19) T. Kanetake, K. Ishikawa, T. Koda, Y. Tokura, and K. Takeda, Appl. Phys. Lett., **51**, 1957 (1987).
- 20) D. G. Castner, K. B. Lewis, D. A. Fisher, B. D. Ratner, and J. L. Gland, Langmuir, **9**, 537 (1993).
- 21) 大内幸雄, 伊藤英輔, 荒木暢, 成岡覚, 石井久夫, 関一彦, 近藤克己, 分子構造総合討論会 3C05, 東京(1993).
- 22) H. Yokokura, M. Oh-e, K. Kondo, and S. Oh-hara, Mol. Cryst. Liq. Crst., **A225**, 253 (1994).
- 23) T. Siedel-Niedrig, M. Keil, H. Sotobayashi, T. Scilling, B. Tesche, and A. M. Bradshaw, Ber. Bunsenges. Phys. Chem., **95**, 1385 (1991).
- 24) T. Araki, K. Seki, S. Marioka, Y. Takata, T. Yokoyama, T. Ohta, S. Watanabe, and T. Tani, Jpn. J. Appl. Phys., Suppl. **32-2**, 434 (1993).
- 25) K. Seki, T. Araki, E. Ito, K. Oichi, S. Narioka, T. Yokoyama, T. Ohta, S. Watanabe, and T. Tani, J. Im. Sci. Tech, **37**, 589 (1993).
- 26) W. West, B. H. Carroll, and D. h. Whitcomb., J. Phys. Chem., **56**, 1054 (1952).
- 27) Y. Takata, Y. Kitajima, H. Aga, S. Yagi, T. Asahi, T. Yokoyama, K. Tanaka, and T. Ohta, Jpn. J. Appl. Phys., **32-2**, 350 (1992).
- 28) K. Seki, H. Yanagi, Y. Kobayashi, T. Ohta, and T. Tani, Phys. Rev. **B 49**, 2760 (1994).
- 29) 菅 滋正, 生天目博文, 小川晋, 木下豊彦, 分光研究 **39**, 2 (1990).
- 30) P. T. Andrews, I. R. Collins, and J. E. Inglesfield, in "Unoccupied Electronic States" (J. C. Fuggle and J. E. Inglesfield Eds., Springer, Berlin) (1992), p. 243.
- 31) K. Oichi, E. Ito, T. Araki, S. Narioka, H. Ishii, T. Okajima, T. Yokoyama, T. Ohta, T. Inabe, and Y. Maruyama, Jpn. J. Appl. Phys., Suppl. **818** (1993).
- 32) T. Araki, K. Seki, S. Narioka, Y. Takata, T. Yokoyama, T. Ohta, S. Watanabe, and T. Tani, Jpn. J. Appl. Phys., Suppl. **32-2**, 434 (1993).
- 33) I. Ishii, and A. P. Hitchcock, J. Chem. Phys., **87**, 830 (1987).
- 34) T. Inabe, New J. Chem., **15**, 129 (1991).
- 35) K. Seki, R. Mitsumoto, T. Araki, E. Ito, Y. Ouchi, K. Kikuchi, and Y. Acjiba, Syn. Metals, **64**, 353 (1994).
- 36) 光本竜一, 大内幸雄, 関一彦, 矢島住智, 沖野不二雄, 東原秀和, 阿知波洋二, 分子構造総合討論会 3P49, 東広島(1993).
- 37) 例えば: C<sub>60</sub>・フラーレンの化学(化学同人, 京都)(1993).
- 38) T. Yokoyama, K. Seki, I. Morisada, K. Edamatsu, and T. Ohta, Phys. Scripta, **41**, 189 (1990).
- 39) X. Weng, P. Rez, and H. Ma, Phys. Rev. **B40**, 4175 (1989).
- 40) B. Waestberg, S. Lunnell, C. Enkvist, P. A. Bruehwiler, A. J. Maxwell, and N. Martensen, private communication.
- 41) 例えば, Proc. 7th Int. Conf. X-ray absorption Fine Structure (Kobe, 1992) Eds. H. Kuroda, T. Ohta, T. Murara, Y. Udagawa, and M. Nomura (Jpn. J. Appl. Phys. Suppl. **32-2**).
- 42) M. Izumi, H. Ohnuki, H. Yamaguchi, H. Oyanagi, and P. Delhaes, Syn. Metals, **55-57**, 2560 (1993).
- 43) I. Ouchi, I. Nakai, M. Kamada, and S. Tanaka, Rep. Progr. Polym. Phys. Jpn., **36**, 413 (1993).
- 44) 例えば, M. C. K. Tinone, K. Tanaka, J. Maruyama, and N. Ueno, J. Chem. Phys., in press.

## キーワード

### 分子素子

有機固体を溶液にして分子がばらばらにしても、固体と類似の特定の波長の光を吸収する。これから分かるように分子は1個1個が電子的な機能を持っている。超微細加工の進展に伴うシリコンデバイスの限界を視野に置いて、このような電子機能をもつ有機分子をもとにデバイスを作ろうという考えがあり、これを分子素子という。このような考えは古くからあったが、特に米国のCarterが喧伝して諸分野から注目を浴び、有機超伝導などと並んで有機電気・電子物性研究推進の旗印の一つとなっている。

### 液晶ディスプレイ

広く電卓、時計、パソコンなどに用いられている液晶ディスプレイは、基本的には表面処理を施した透明電極間(1~10 $\mu$ m)に液晶分子を挟んでできている。

最も簡便に用いられるTN(ツイステッドネマティック)型の場合、両電極表面で配向方向が面内で90°異なるので、電圧オフの時、液晶分子は厚さ方向に90°ねじれる「らせん構造」をとっている。このパネルを例えば直交させた2枚の偏光子の間に、光の電気ベクトルが液晶分子の配列方向に揃うように挟みこむと、偏光面は液晶分子の配列に沿って変化し、他方の電極にある偏光子を通ることができる(明状態)。電圧をオンにすると液晶分子の誘電率の異方性のため、分子長軸が電極に垂直に再配向してらせん構造は消失する。偏光面はもはや回転できないので、光はもう一方の偏光子を通れなくなる(暗状態)。

このような電気光学特性には、液晶/電極界面での相互作用による分子配向が重要な役割をはたしている。