

# 用語解説(37)

## 『有機薄膜の評価法』

### L 膜の第二高調波発生 [SHG (Second Harmonic Generation) from L Film]

気液界面に形成された単分子膜 (L 膜) は対称中心を持たないので 2 次の非線形光学効果を示す。このため第二高調波発生 (SHG) は L 膜の構造や非線形性を評価する感度のよい手段となり得る。実験方法は基本光をある角度で水面上の L 膜に入射し、反射方向から第二高調波光を観測する。この際、いくつかの偏光の組み合わせで測定することによって、巨視的非線形分極率テンソルの 2 つの成分の比が求められる。ここで、分子の配向角に関して、傾き角 (極角; 水面法線方向からの傾き角) の分布は  $\delta$  関数的で方位角の分布は一様であると仮定すると、分子の傾き角が得られる。更に、得られた SH 光強度を石英などの標準試料の SH 光強度と比較し、得られた傾き角を用い、局所場の補正項を無視すると、非線形分子分極率 (molecular hyperpolarizability) が得られる。この方法は最初カリフォルニア大学バークレー校の Y. R. Shen のグループによって提案されたもので、有機非線形分子の分子分極率の評価ばかりではなく、非線形性の大きな色素分子と、脂肪酸分子との混合比、水温、pH など LB 膜化条件の最適化が簡便に行われる。更に、分子の凝集状態の表面圧 (表面分子密度) 依存性を研究する有力な手段ともなる。 (東工大・竹添秀男)

1) Y. R. Shen; "The Principles of Nonlinear Optics" (John Wiley & Sons, 1984).

### L 膜の表面回折 (Surface Diffraction of L Films)

平面状の試料の表面すれすれに X 線が入射すると全反射される。このとき、X 線が試料中に侵入する距離は数十 Å 程度となるので、X 線の散乱・回折に寄与するのは表面のごく近傍に存在する原子のみとなる。表面近傍の 2 次元構造に規則性があると、表面内の原子 (分子) 列により X 線はブラッグ反射され、入射面 (入射 X 線と表面法線を含む面) からはずれて試料表面すれすれに出射していく (図 1 参照)。このようにして起きる X 線の回折を、特に表面回折 (surface diffraction), あるいは

Grazing Incidence (Surface) Diffraction

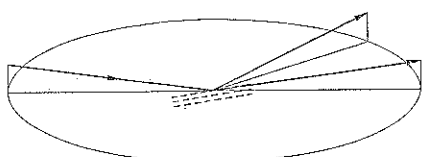


図 1

grazing incidence diffraction と呼んでいる。

気液界面上に展開された単分子膜 (L 膜) の原子レベルでの 2 次元構造も、最近表面回折法により研究されている。 $\pi$ -A 曲線上の各点において回折強度曲線の測定が行なわれ、いわゆる固相では L 膜は微小な 2 次元結晶粒子が様々な方向をもって集合していることが分かった。回折強度曲線の角度位置から格子間距離、半値巾から 2 次元粒子の大きさが求められる。さらに、モデル構造に基づいて計算された積分強度を実験値と比較することにより、より詳細な構造を決定することが行なわれている。 (高エネ研・松下 正)

### 誘導電流測定法 (Induced Current Measurement)

誘導電流測定法とは、一對の電極を用いてその一方は空气中に他方は水中に置き、両電極を高感度な電流計を通して短絡し、気液界面に形成された単分子膜の状態の変化に応じて流れる誘導電流を測定するものである。一般に、気液界面単分子膜を形成する両親媒性分子は、電気的な双極子を有している。そして、気液界面単分子膜の圧縮や膨張等に伴って、分子の配向や密度が変化するとき、分子の気水界面に垂直な双極子モーメントが変化し、また、密度が変化する。この時、空气中の電極に電荷が誘起され、両電極間に電流が流れる。この電流を誘導電流測定法では測定するものである。

誘導電流測定法の特徴としては、次の 3 点が挙げられる。(1) 気水界面単分子膜の圧縮に伴って流れる誘導電流を測定し、これを時間的に積分して電荷量にすることによって、気水界面の分子の双極子モーメントを測定することができる。(2) 誘導電流は、分子の状態が変化している時のみ流れるので、分子の動的な変化に敏感で高感度な測定ができる。(3) 気水界面単分子膜に非接触であるため、表面圧測定や光学測定などと同時測定が可能である。このように、誘導電流測定法は、気水界面の分子の動的な挙動を電気的手段により感度よく観察することが可能である。 (東工大・岩本光正)

- 1) M. Iwamoto and Y. Majima; Jpn. J. Appl. Phys. 27, 721 (1988).
- 2) M. Iwamoto and Y. Majima; Jpn. J. Appl. Phys. 28, 1922 (1989).

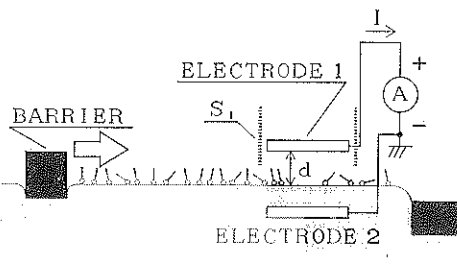


図 2 誘導電流測定の側面図。

### 水晶振動子法 (Piezoelectric Quartz Crystal Method)

水晶振動子とは、薄い水晶板の両面に電極を蒸着したもので、電極に交流電圧を印加すると水晶板が規則正し

## TECHNICAL TERMS (37)

く振動する。水晶板上に物質が附着すると、その重量に比例して振動数が低下することから、マイクロバランスとして分析化学の分野でガスセンサーなどとして利用されてきた。9 MHz, AT カットの振動子では 1 ng の物質が附着すると約 1 Hz 振動数が低下するので微量な質量変化の検出が可能である。例えば、LB 膜の累積基板として用いると、累積比が簡単に正確に求められる。また、LB 膜を累積する時に水面からどれだけ水を取り込むか、その空気中での蒸発速度などが振動数変化から求められる。一般に良い LB 膜が累積される時には少量の水が取り込まれ、その蒸発速度が遅いことから、LB 膜の累積状態を知るセンサーとしても有用である<sup>1)</sup>。LB 膜を累積した振動子を気水界面を通過させたり、水中に放置した時の振動数変化から、膜の剝離や膨潤についての情報も得られる<sup>2)</sup>。

最近では、LB 膜、液晶薄膜の相転移に基づく粘弾性の変化についても、感度良く検出できることも明らかにされ<sup>3)</sup>、有機薄膜のキャラクタリゼーション法としても有用である。(東工大・岡畑恵雄)

- 1) Y. Okahata and K. Ariga: J. Chem. Soc., Chem. Commun. 1535 (1987).
- 2) Y. Okahata and K. Ariga: Langmuir 5, 1261 (1989).
- 3) Y. Okahata, K. Kimura and K. Ariga: J. Am. Chem. Soc. 111, 9190 (1989).

## X 線定在波法 (X-ray Standing Wave Method)

完全に近い結晶に、X線をブラッグ角近傍の角度で入射させると、入射波と回折波の干渉により定在波が生ずる。これがX線定在波であり、定在波の腹面と節面は回折面に平行であり、その周期は回折面の格子定数に等しく光の定在波と大きく異なる特長を有している。X線の入射角がブラッグ角の僅かに低角側のときには、腹面は回折面間の中間に存在し、入射角をブラッグ角の僅かに高角側に変化させていくと腹面は回折面上に移動する。X線定在波と原子の内殻電子との相互作用により放出される蛍光X線や2次電子線の収量は、腹面が回折面と一致したときに最大となり、節面が回折面上に一致したときに最小となる。従って、放出される蛍光X線は半導体検出器で、2次電子線は電子エネルギー分析器でそれぞれ測定し、その強度のX線入射角依存性を求めることにより、結晶中の不純物原子の位置や表面に吸着した原子の位置などを知ることができる。この方法により表面、界面の研究が多くなされている。

LB 膜は基板面に垂直に分子が規則正しくならんだ構造をとっており、X線定在波の発生も確認されている。またヘテロ構造 LB 膜の解析もなされている<sup>1)</sup>。

(キヤノン中研・中桐孝志)

- 1) 岡田正和ら編: "分子設計技術" (サイエンスフォーラム, 1989) p. 144

## 銅デコレーション法 (Copper Decoration Method)

有機絶縁超薄膜の微小欠陥の位置を可視化する方法の1つである。すなわち、銅イオン溶液中 (CuSO<sub>4</sub> 等)

に、絶縁性超薄膜を着膜した電極と対向電極を入れ、両電極間に数ボルトの直流電圧を加え、いわゆる電解めっきにより銅を析出させ、絶縁性超薄膜の欠陥位置を可視化する方法である。

この方法の利点として、(1)装置が非常に簡単であること、(2)着膜した膜の欠陥密度を調べられること、等が挙げられる。

一方、欠点としては、(1)微小欠陥を可視化できる大きさまで銅を析出させる必要があり、分解能はあまり期待できないこと、(2)着膜した膜が絶縁性である時のみ有効な手段であること、(3)欠陥以外の所でも膜中に電荷の移動があれば銅が析出してしまふこと、(4)電解液による膜の膨潤、等が挙げられる。なお、電解液の膜に対する化学的な損傷の軽減には、電解液の中性化が工夫されている。

現在、有機超薄膜の着膜評価は、TEM, SEM, STM などによる手法が確立しつつあるが、銅デコレーション法は中でも最も簡単な評価方法である。

(東工大・岩本光正)

- 1) I. R. Peterson: J. Mol. Elec. 2, 95 (1986).
- 2) H. Matsuda, K. Sakai, H. Kawada, K. Eguchi and T. Nakagiri: J. Mol. Elec. 5, 107 (1989).

## クライオ電顕法 (Cryo-Electron Microscopy)

X線による構造解析では、大きな結晶を用いるので多数の分子について平均化した情報が得られる。一方、電子線はX線よりも散乱断面積が大きいため、LB膜のような超薄膜でも構造解析が可能であるが、試料損傷の問題が生ずる。電子線による損傷の機構は、非弾性散乱により励起された分子の結合の切断、ラジカル、分子鎖の移動、それに伴う分子構造の変化と考えられている。水素ラジカルは約 15K 以下の温度では動けなくなることが報告されていることから<sup>1)</sup>、極低温でラジカルさえ固定してしまえば、炭素や窒素原子、分子鎖等も移動は不可能となり、結合の切断が生じても問題となる構造変化は起こりにくい。藤吉らは、ヘリウムステージを備えた極低温高分解能電子顕微鏡 (クライオ電顕) を開発し、電顕内にガスを導入して、照射されている試料部分の温度と電子線損傷の相関について検討を行った。その結果、20K以下では損傷は 1/10、8K以下では 1/20 程度に軽減されると報告している<sup>2)</sup>。このクライオ電顕法を用いることによって、電子線損傷の甚だしい有機、生物材料の分子レベルでの観察が可能となった。また、生体試料を電子線に透明な非晶質氷に包埋することで、水中での生体高分子の構造を、染色などの2次処理を行うことなく、直接観察する等の試みも行なわれている。

(電総研・井上貴仁)

- 1) H. C. Box: "Physical Aspects of Electron Microscopy and Microbeam Analysis" (Jon Wiley & Sons, 1975) p. 279.
- 2) 藤吉好則: 第1回応用物理学会スクール "アトムを見る" 予稿集, p. 27 (1987).