

固体表面上の有機極薄膜

遠藤 理、尾崎 弘行
東京農工大学工学部

[序] 不活性な固体清浄表面上に、超高真空蒸着や溶液吸着により作成した平面性または鎖状の有機化合物が、その炭素骨格面を下地に平行にして(flat-on 配向で)配列した単～数分子層 有機極薄膜 は、個々の分子の電子状態を調べるために有用であるばかりでなく、表面上に特異な凝集状態を実現する場として利用できる。また有機分子と無機固体との界面を研究する対象としても興味深い。最近我々は、graphite (0001)面、MoS₂(0001)面、Au(111)面上の 17,19-hexatriacontadiyne (HTDY、図 1)からなる極薄膜における分子の凝集状態、紫外線照射や探針からのバイアス電圧による重合反応を、走査トンネル顕微鏡法(STM)、赤外反射吸収分光法(IRAS)、C-K 端 X 線吸収微細構造分光法(C K-NEXAFS)を用いて観察した。

[実験] 北里大学の真崎研究室より提供を受けた HTDY を、graphite (0001) および MoS₂(0001)の場合は超高真空下で加熱清浄化した後、室温または 200 K 以下の低温に保持した表面に蒸着した。Au(111)に対しては大気中で水素アニールにより清浄化した表面に溶液から吸着した。STM 観察は PtIr 探針を用いて超高真空中、80 K～室温で行った。Au(111)面上の試料に対しては大気中の IRAS および超高真空中の部分電子収量法による C K-NEXAFS 測定を行った。

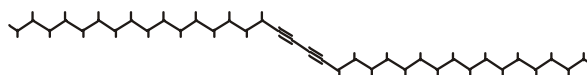


図 1 HTDY。

[結果と考察] 図 2 に各表面における HTDY 単分子層の STM 像を示す。MoS₂ではやや崩れているが、どの表面でも分子はカラム構造を形成している

ことが分かる。図 2b に示すように、カラム内で分子は flat-on 配向をとっている。この分子配向は Au(111)面では IRAS および NEXAFS の結果からも支持された。図 3 はそれぞれに紫外線を照射した後得られた STM 像である。graphite および MoS₂ではカラム構造が保たれたまま、中心部が明るい像に変換されているが、Au(111)面ではカラムの破壊が見られる。前者は重合体である帯状ポリジアセチレン(PD)(atomic sash, AS)であり、明るい中心部は、側鎖の配座が変化して PD 鎖が持ち上がった構造になっていることを反映している(AS-I 構造、図 4)。一般に、固体表面上に flat-on で吸着したアルキル鎖は、その長軸の方向が下地の格子に平行になった時に安定となる。このため、重合の際に要求される分子の 2 回対称軸周りの回転が一部抑制され、側鎖がねじれることで AS-I 構造となるものと考えられる。Au(111)面では、この抑制が大きいため重合が進みにくく、カラムの破壊が生じたものと解釈している。重合体の構造は主に立体配座の安定性と基板上的安定性のバランスにより決定される。graphite (0001)面で初めに生成した AS-I は、側鎖に含まれる gauche 配座により不安定である。そのため、AS-I は側鎖が all-trans である AS-III(図 5)に一旦変化する。低温では AS-III は STM 探針からのバイアス電圧($V > 2.8$ V)で AS-I へ戻ることができる。非経験的分子軌道計算によれば孤立分子では AS-III が最安定であることが分かった。アルキル鎖と PD 鎖の炭素骨格面が同一平面にある構造(AS-II)は、位メチレンと PD 鎖との電子的な相互作用により、共役系の HOMO バンドが押し上げられ、バンドギャップがやや小さくなり、AS-III と比較すると不安定である。しかしながら下地との接触面積が一番大きいため、基板上的安定性は AS-II の方が大きく、室温では AS-III は AS-II に変化する。アルキル鎖の方向を下地の格子に揃えるためには、カラム全体(PD 鎖)の方向を回転する必要があるが、分子量が大きいためこの変化には時間がかかり、STM ではカラムが見えにくくなる(図 3a の淡い色の部分)。

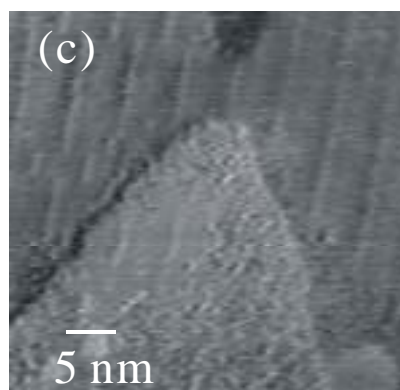
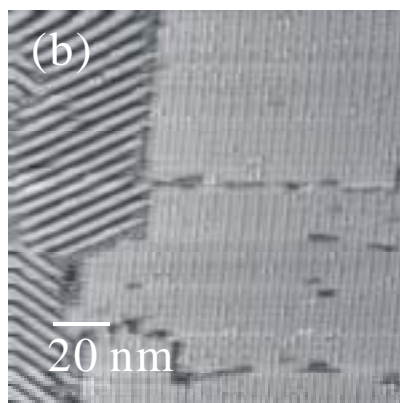
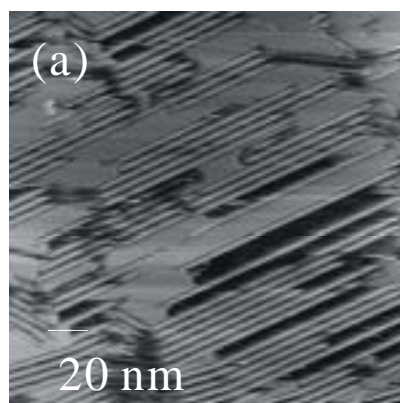
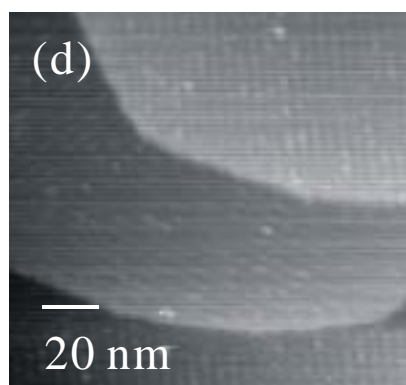
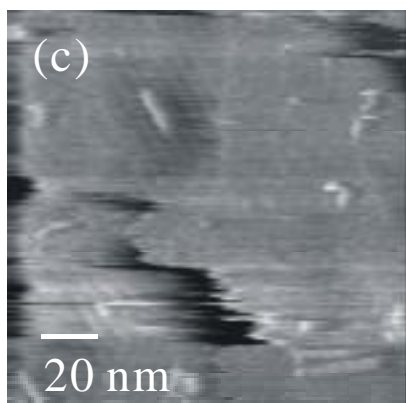
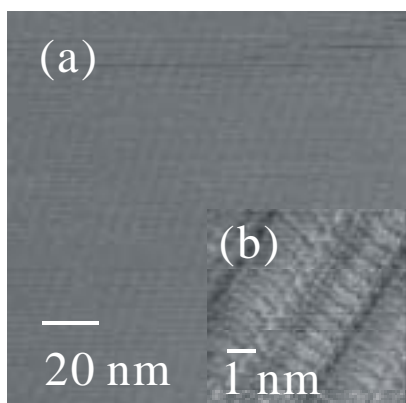


図 2 HTDY 単分子層の STM 像。
 (a) graphite (0001)面。サンプルバイアス電圧 $V = 2.00$ V、トンネル電流 $I = 80$ pA。観測温度 $T = 300$ K。
 (b) 拡大像。 $V = -1.00$ V、 $I = 20$ pA。
 (c) MoS₂(0001)面。 $V = -2.00$ V、 $I = 30$ pA。 $T = 240$ K。
 (d) Au(111)面 $V = 2.00$ V、 $I = 100$ pA。 $T = 300$ K。

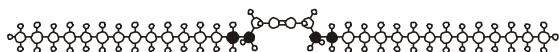


図 4 AS-I 構造モデルの断面図。

図 3 紫外線照射後の HTDY 単分子層の STM 像。

(a) graphite (0001)面。 $V = -1.00$ V、 $I = 20$ pA。
 (b) MoS₂(0001)面。 $V = -2.00$ V、 $I = 100$ pA。
 (c) Au(111)面 $V = 1.00$ V、 $I = 50$ pA。

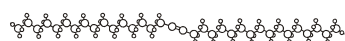
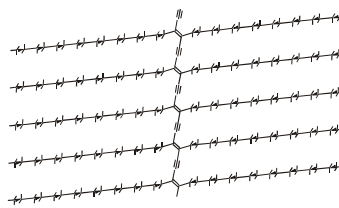


図 5 AS-III 構造モデル。