

2P074

グラファイト(0001)面上の平面性トリアミド分子から成る水素結合ネットワークの電子分光・走査トンネル顕微鏡観察

(東京農工大工・横浜市大院生命ナノシステム^A) ○山崎俊弥、佐々木良祐、坂本健太、末吉祐介、松本圭司、尾崎弘行、遠藤理、塚田秀行^A

不活性な固体清浄表面に物理吸着した有機物の単分子層は、高度に組織化・安定化されたサブナノマテリアル創成のために有用な素構造である。系の安定化という観点からは、分子間への新たな共有結合の導入が理想であるが、鎖状分子に特異な反応を誘起する必要がある。これに対して、水素結合(HB)の導入には分子の形状に関する制約が少なく、HBは平面分子の組織化にも手軽に利用できる。本研究では、蒸着法によりグラファイト(0001)面に形成した benzene-1,3,5-tricarboxamide (BTCA) の単分子層において、HBによるネットワーク化に伴う分子の凝集構造と電子構造の変化を He* (2^3S , 19.82 eV) 準安定励起原子電子スペクトル(MAES)と He I (21.22 eV) 紫外光電子スペクトル(UPS)により追跡し、スペクトルを STM 観察で得た分子配列に周期的境界条件を課して行った第一原理計算(BLYP/6-31++G)と比較した。

図1(a)、(b)に室温で観察した BTCA 単分子層の STM 像を示す。高速フーリエ変換解析によると、格子定数は $a_1 = 0.98$ nm、 $a_2 = 1.6$ nm、 $\gamma \approx 100^\circ$ であり、単位格子には 2 分子が含まれる。破線で示した 2 本の分子列に対するモデル構造を図1(c)に示す。これは、HBで会合した BTCA 分子によって構成される正三角形の 2 辺を共有させて直線的に伸ばした Warren truss (WT) 配列である。WT の幅 1.6 nm は $\sqrt{3} a_1$ よりも小さく、隣接 WT 同士が部分的に重なり合っている可能性が高い。したがって、WT 内の左右の列の分子は 3 分子間の HB で縫い合わされているのに対し、WT 側面には、少なくともこれと同じ様式の HB は存在せず、2 次元的なネットワークにはなっていない。隣接 WT 同士の相対的位置関係と WT 間の副次的な HB の有無を検討中である。

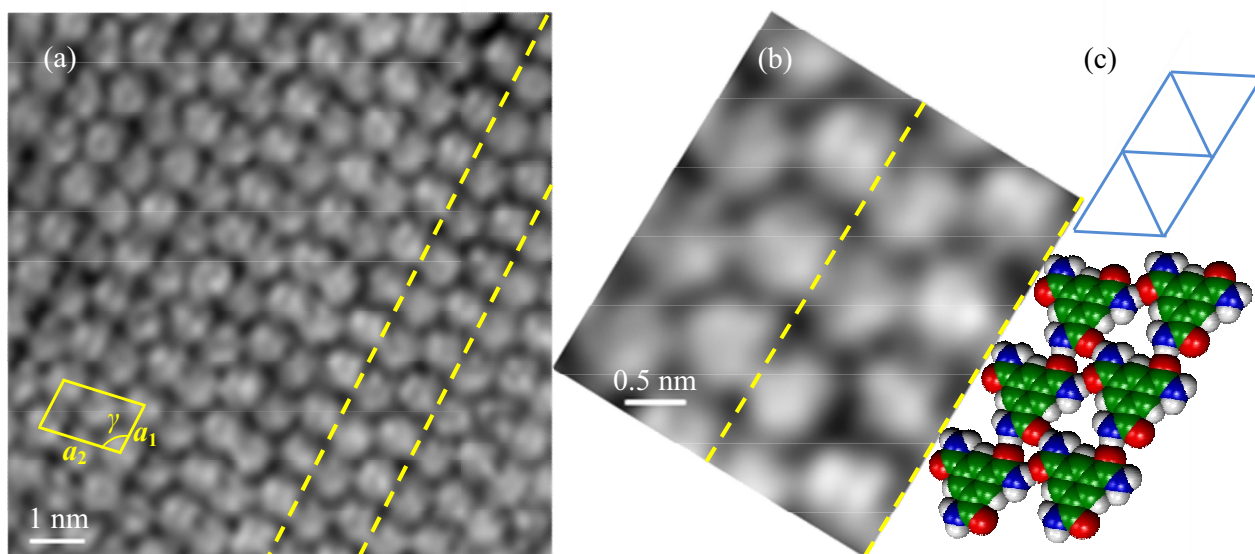


図1 (a) グラファイト(0001)面上の BTCA 単分子層(室温)の STM 像 ($V = 1.00$ V、 $I = 13$ pA、 10 nm \times 10 nm)。 $a_1 = 0.98$ nm、 $a_2 = 1.6$ nm、 $\gamma \approx 100^\circ$ 。(b) (a) の一部領域の拡大図。(c) BTCA 分子の Warren truss (WT) 配列。

図2に120 Kの基板に形成したBTCA膜(蒸着量はflat-on配向の1層分)を昇温したときのMAESとUPSの変化を、孤立分子とWT配列に対する状態密度(DOS)の計算結果とともに示す。表面最上層が選択的に検出されるMAESの構造はほとんどBTCAに基づくが、120 Kではグラファイトのバンドgが残り、基板に露出部があることを示す。さらに分子面に垂直に広がる π 軌道に基づくバンドだけでなく、分子面に沿って分布する n_o 、 σ_{CH} 、 σ_{CO} 軌道に基づくバンドも強調されているため、基板に対して分子面を大きく傾けた分子が存在し、膜はアモルファス的であると思われる。昇温により π バンドの強度が増大するのに対して σ_{CH} 、 σ_{CO} バンドの強度が減少し、300 Kではバンドgが非常に弱くなるので、flat-on配向の分子が増えて基板をほぼ覆い、単分子層が得られたと考えられる。しかし、膜を320 Kで21 hアニールし300 Kに戻すと、バンドgが消失するにもかかわらず π バンドが弱く σ_{CH} バンドが強くなり、また σ_{CO+NH} 、 σ_{NH} バンドが新たに強調され、ごくわずかに傾いた分子が基板を覆い尽くしていることを示す。この結果は、STM像と分子の形状に基づく考察に矛盾しない。膜を120 Kに再冷却しても、昇温前のスペクトルに戻ることはない。

表面近傍層が検出されるUPSでは、いずれの温度においても明瞭なグラファイトのバンドg、Gが現れるが、他のバンドはBTCAに基づき、その形状を昇温・アニールにより変える。この変化の傾向は孤立分子とWTのDOSの違いに対応する。

STM像とMAESの変化も併せて考慮すると、WT型HBネットワークが形成されたことに基づくDOSの改変をUPSで捉えたと考えられる。

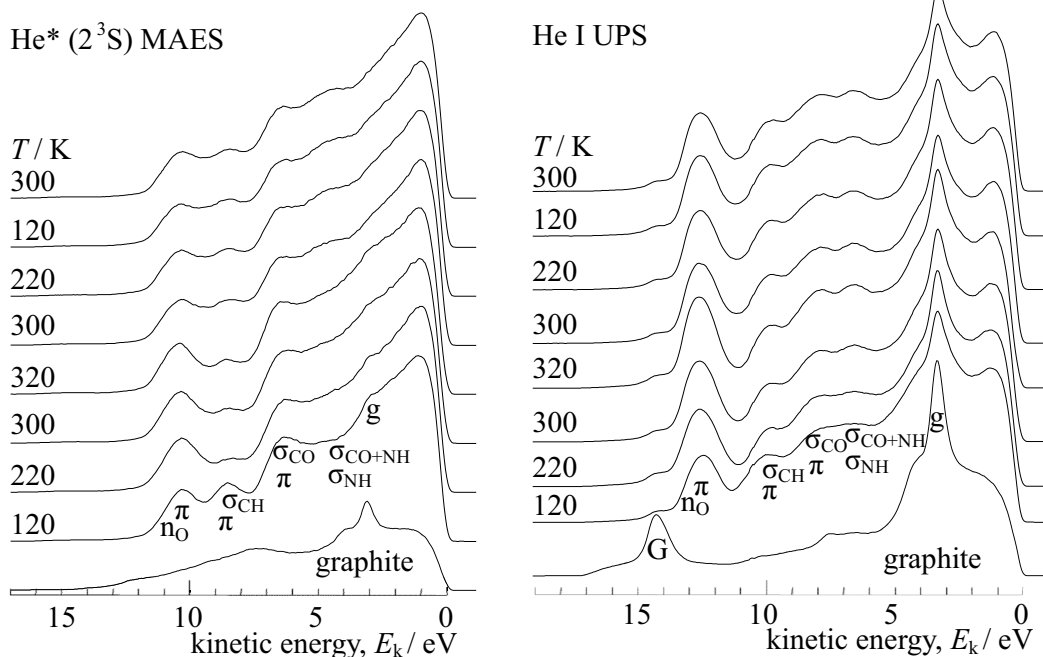
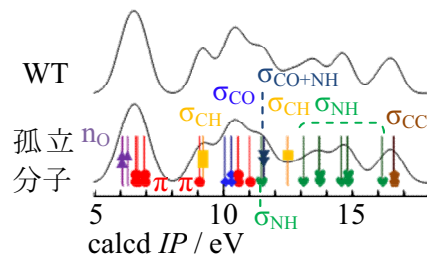


図2 120 Kのグラファイト(0001)面に形成したBTCA膜のHe* (2^3S , 19.82 eV) MAESとHe I (21.22 eV) UPSの基板温度 T 依存性。蒸着量はflat-on配向の1層分。UPSの上部は孤立分子と図1(c)のWT配列に対するDOS図。