

3D05

低温におけるグラファイト(0001)面上の直鎖アルカン単分子層の構造

(東京農工大¹、KEK-PF²、分子研³)

○遠藤 理¹、隅井 良平²、雨宮 健太²、小杉 信博³、堀越 桐子¹、尾崎弘行¹

[序] 直鎖アルカンはグラファイト(0001)面において、アルキル鎖の長軸を基板に平行にして凝集したカラム構造からなる単分子層を形成することが、液相との界面や真空中室温における走査トンネル顕微鏡観察(STM)、中性子線、X線回折により明らかにされている[1,2]。単分子層中では、各分子が配向を揃えた秩序構造を形成しているため、アルキル鎖と他の分子との相互作用を研究する基板試料として有用であると期待されるが、分子吸着を行うためには、吸着条件の一つである低温超高真空下での構造を明らかにする必要がある。そこで本研究では、炭素数 36 の直鎖アルカン ($n\text{-C}_{36}\text{H}_{74}$) のグラファイト (0001) 面における蒸着単分子層を低温超高真空 STM で観察した。また分子配向に関する情報を得るため、炭素の K 吸収端 X 線吸収端近傍微細構造(C K-NEXAFS)測定を行った。

[実験] 大気中で劈開し超高真空中、600 K 以上で約半日加熱清浄化した高配向熱分解グラファイトを基板として用いた。清浄基板に室温で $n\text{-C}_{36}\text{H}_{74}$ を蒸着し多層膜を作成した後、400 K に昇温することにより、単分子層を得た。STM は PtIr 探針を用いて 80 K~室温で行った。C K-NEXAFS 測定は高エネルギー加速器研究機構・物質構造科学研究所・放射光科学研究施設(KEK-PF)の、軟 X 線分光ステーション BL-7A で行った。

[結果と考察] 図 1 は 80 K(a)と 150 K(b)で観察した $n\text{-C}_{36}\text{H}_{74}$ /グラファイト (0001)面の STM 像である。どちらの温度でも幅約 5 nm のカラムが存在しており、この幅はアルキル鎖方向の分子長にほぼ等しい。80 K ではカラム内に約 2 nm 間隔のブロック状の周期構造が見られるが、150 K の像ではこの構造が見られない。150 K 以上ではほぼ同様に内部構造のないカラムが観察された。図 2 に直入射条件での C K-NEXAFS スペクトルの $1s \rightarrow \sigma_{\text{CH}}^*$ 遷移の領域を示す。全スペクトルにはグラファイト基板の信号が重なるが、この領域には基板の吸収がないため、 $n\text{-C}_{36}\text{H}_{74}$ からの信号を表す。炭素数 8 のアルカンをモデル分子として GSCF3 理論計算を行ったところ、孤立分子では炭素骨格面に平行な方向な $1s \rightarrow \sigma_{\text{CH}}^*$ が 288.0 eV に、垂直な方向の $1s \rightarrow \sigma_{\text{CH}\perp}^*$ が 288.4 eV に現れた。基板のモデル分子として 13~14 員環の環状分子を置いて計算すると、両ピークが 0.2~0.4 eV 低エネルギーシフトした。図 2 の 287.1 eV のピークは $1s \rightarrow \sigma_{\text{CH}\parallel}^*$ 遷移に帰属でき、直入射では基板に平行な方向にモーメントを持つ遷移が観測されることから、分子は炭素骨格面が基板に平行な flat-on 配向をしていると考えられる。150 K と 300 K のスペクトルを比較すると、ピーク位置は変わらないが、低温の方がよりシャープになっている。基板上の配置を変えて計算したところ、該当するピークが 0.3 eV 程度変動する結果となった。低温でピークがよりシャープになったことは、基板との関係が一定に近づいていることに対応していると考えられる。

図 3 に $n\text{-C}_{36}\text{H}_{74}$ /グラファイト (0001)面の構造モデルを示した。一般に長いアルキル鎖は炭

素鎖の伸びる方向を基板の炭素鎖方向に揃えて並べた配置が最安定である。またカラム幅から、分子とカラムの方向のなす角はほぼ垂直であると考えられる。van der Waals 半径から見積もられる flat-on 配向の分子の最近接距離は 0.464 nm であるが、基板のグラファイトには炭素鎖に垂直な方向に 0.426 nm の周期が存在するため、これによる変調を受ける。ポテンシャルエネルギー計算で求めた最安定構造では、分子間距離は約 0.461 ~ 0.467 nm の範囲になった。この配置では矢印で示したように、5~6 本ごと、約 2 nm 間隔で基板との整合関係が比較的良い分子が出現する。この分子は一部のメチレンの水素がグラファイト六員環のほぼ中心に位置することで相対的に低くなるため、図 1a のようなコントラストが生じると考えられる。150 K 以上では、熱エネルギーで基板の周期ポテンシャルの凹凸を超えることでこの構造が消失するものと考えられる。

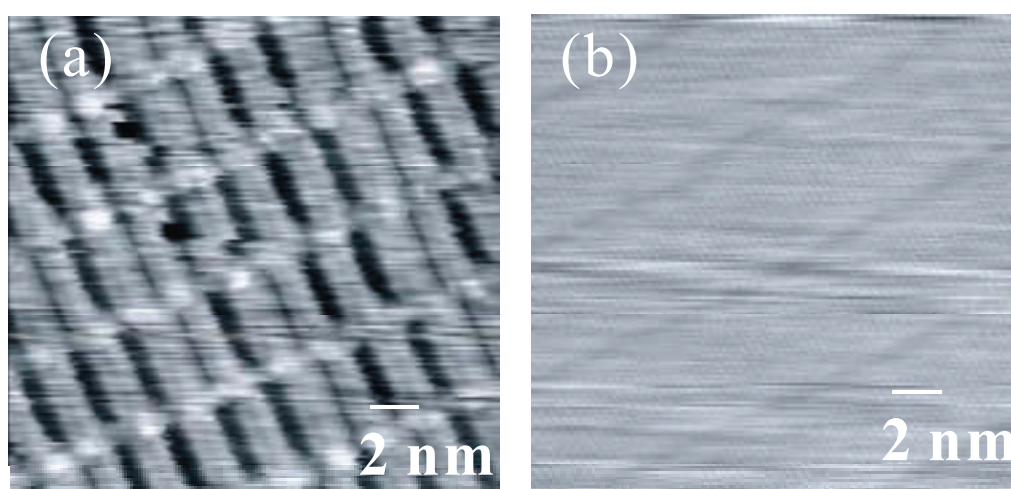


図 1. $n\text{-C}_{36}\text{H}_{74}$ /グラファイト (0001)面の STM 像。(a) 観測温度 $T = 80$ K、サンプルバイアス電圧 $V = -2.0$ V、トンネル電流 $I = 60$ pA。(b) $T = 150$ K、 $V = -2.0$ V、 $I = 60$ pA。

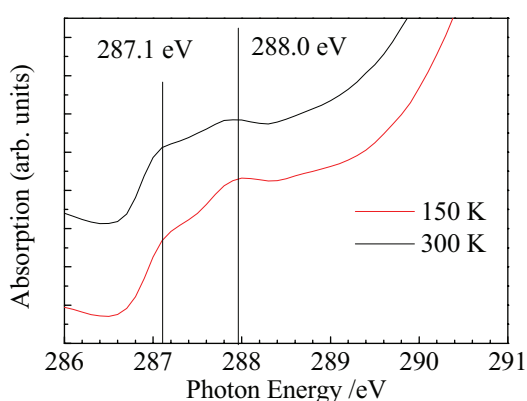


図 2. $n\text{-C}_{36}\text{H}_{74}$ /グラファイト (0001)面の直入射 C K-NEXAFS スペクトル。

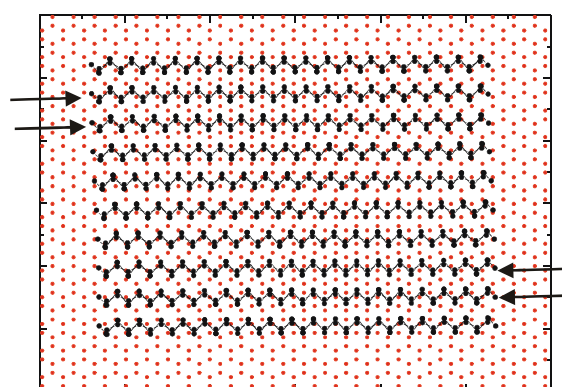


図 3. $n\text{-C}_{36}\text{H}_{74}$ /グラファイト (0001)面の構造モデル。

[参考文献]

1. J. P. Rabe, et al., *Science*, **253**(1991)424.
2. K. W. Herwig, et al., *Phys. Rev. Lett.*, **75**(1995)3154.