

(東京農工大院工・東京農工大院BASE\*・東大院総合文化\*\*)

○松本圭司、山崎俊弥、末吉祐介、中村淳一郎、坪井基起、平本憲由、尾崎弘行、遠藤理、土屋康佑\*、荻野賢司\*、青木優\*\*、増田茂\*\*

### 【はじめに】

all-trans の長いアルキル鎖が zigzag 面を下地に平行にした flat-on 配向で並んだ極薄 (4 Å) 単分子層はサブナノマテリアル創成のための素構造であるが [1]、高度組織化や累積に際して意図しない立体配座や配向が出現する場合があります、主要な表面解析法が特徴的な分子内構造と凝集構造に対していかなるデータを与えるか把握しておくことは重要である。以前われわれは、直交する平面環とアルキル鎖からなる分子を用いて特別な配向を示す“標準試料”膜を得た [2]。本研究では異なるアプローチとして、立体配座の特異性が原因で高度規則性を保持した多様な配向・配列の膜が得られる可能性がある大環状アルカンをとりあげ、気相および極薄膜の電子分光を行った。

### 【実験】

$WCl_6$  と  $AlEtCl_2$  を触媒として用い、cyclododecene ( $C_{12}H_{22}$ ) を重合させてオリゴマーを得た。GPC により分取した 2 量体および 4 量体に *p*-toluenesulfonylhydrazide で水素添加を行い、cyclotetracosane ( $C_{24}H_{48}$ ; CTC) と cyclooctatetracontane ( $C_{48}H_{96}$ ; COTC) を得た。CTC に対しては気相で He I (21.22 eV) 紫外光電子スペクトル (UPS) と He\* ( $2^3S$ , 19.82 eV) 準安定励起原子電子スペクトル (MAES) を測定した。一方、事前にガラス管への蒸着により精製した COTC を、超高真空下で加熱清浄化後 110 K に冷却した高配向熱分解グラファイトの (0001) 面に蒸着して極薄膜を形成し、基板温度を変えて He I UPS と He\* ( $2^3S$ ) MAES の変化を調べた。

### 【結果と考察】

気相 CTC の UPS と MAES を図 1 (a), (b) に、結晶における立体配座である“長方形” ( $D_2$ ) [3,4] と孤立分子の立体配座の候補である“円形” ( $D_{12d}$ ) ならびに“正方形” ( $D_{2d}$ ) に対する状態密度 (DOS) の計算結果を図 1(c)-(e) に示す。DOS 図のバンド A, B には配座に依存して様々な MO の寄与があるが、バンド C と D はそれぞれ擬  $\pi$  ( $p\pi$ ) MO と  $\sigma_{2s}$  MO に基づく。UPS の C2p 性バンド A-C の形状はいずれの DOS とも対応させ得るが、

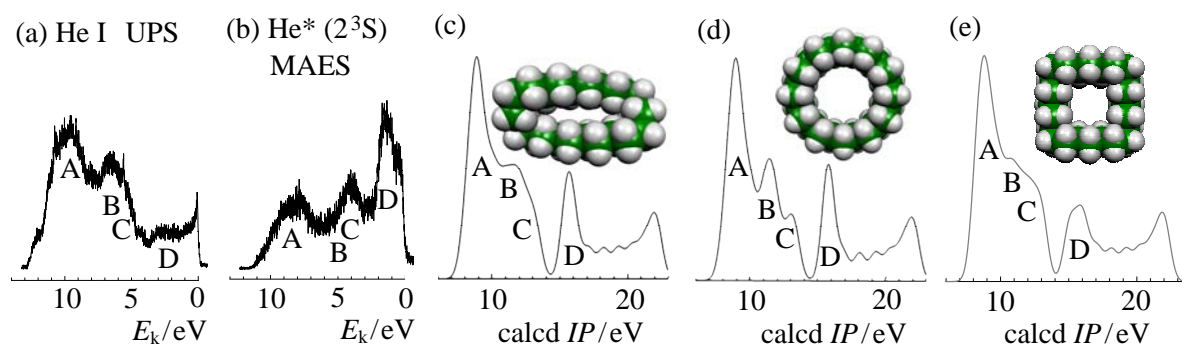


図 1 気相 CTC の UPS (a)、MAES (b) と“長方形”(c)、“円形”(d)および“正方形”(e)配座に対して B3LYP/6-311G レベルで構造最適化して算出した状態密度。

以下のような事情から、計算した 3 配座の中では正方形が MAES の解釈には好ましい: (1) 長方形では He\* が環の内側と相互作用しにくいいため、 $p\pi$  MO が MAES でみられるほど強調されたバンド C を与えないと考えられる; (2) 円形であれば、(d) のバンド A に寄与する MO の性格から MAES においても圧倒的に強調されたバンド A が観測されるはずである; (3) 正方形では、円形の場合と比べると、広がり大きな MO がバンド C の領域に集中し、A の領域にはそれほど集中せず、B の領域には少ない (これを反映した強度分布を MAES は示す)。この考察は、全エネルギーの計算値が正方形で最も低く、長方形と円形は正方形よりもそれぞれ 36、113  $\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$  高い値を示すこととも矛盾しない。

図 2 に COTC 極薄膜の UPS と MAES を示す。蒸着量は正方形配座の分子を flat-on (各辺の zigzag 面は下地に垂直な edge-on) で配向させて基板を覆いつくすのに要する量である。いずれの UPS においてもグラファイトのバンド G、g が強く現れるのに対して、表面最上層が選択的に検出される MAES ではバンド g が非常に弱く、基板表面がほぼ COTC で覆われていることを示す。両スペクトルの COTC に基づくバンドは、110 K のときを除き、 $n\text{-C}_m\text{H}_{2m+2}$  ( $m = 26, 36, 44$ ) の単分子層のスペクトル [5] のバンドとよく対応するため、かなり長い trans メチレンシーケンス  $(\text{CH}_2)_k$  が存在すると考えられる。これは、グラファイト表面との効果的な接触と分子同士の密な 2 次元充填を実現するべく COTC が長方形配座をとった結果であると推定される。ただし、昇温とともに MAES では  $p\pi$  バンド C の相対強度の著しい増大がみられ、分子配向の変化が示される。様々な配向で並べた  $n\text{-C}_{44}\text{H}_{90}$  の単分子層の、真空側に露出した分子表面から滲み出た各 MO の電子密度を算出して描いた MAES [6] を参照すると、 $(\text{CH}_2)_k$  の配向は、低温で edge-on に 320 K では flat-on に近いと考えられる。したがって分子としての配向は、低温では長方形が基板に平行で 320 K では長辺を平行に保ったまま短辺がかなり傾いていると思われる。ただし UPS の形状は 110 K とより高温とでは異なるので、少なくとも 110 K では異なる配座に対する DOS が検出されている可能性がある。現在、STM 観察も併用して、立体配座と分子配列の検討を進めている。

#### 【文献】

- [1] H. Ozaki, *J. Electron Spectrosc. Relat. Phenom.*, **76**, 377 (1995).
- [2] O. Endo, Y. Fukushima, H. Ozaki, M. Sonoyama, H. Tukada, *Surf. Sci.*, **569**, 99 (2004).
- [3] P. Groth, *Acta. Chem. Scand.*, **A33**, 199 (1979).
- [4] T. Trzebiatowski, M. Dräger, G. R. Strobl, *Makromol. Chem.*, **183**, 731 (1982).
- [5] H. Ozaki, Y. Harada, *J. Am. Chem. Soc.*, **112**, 5735 (1990).
- [6] M. Suhara, H. Ozaki, *J. Electron Spectrosc. Relat. Phenom.*, **137-140**, 199 (2004).

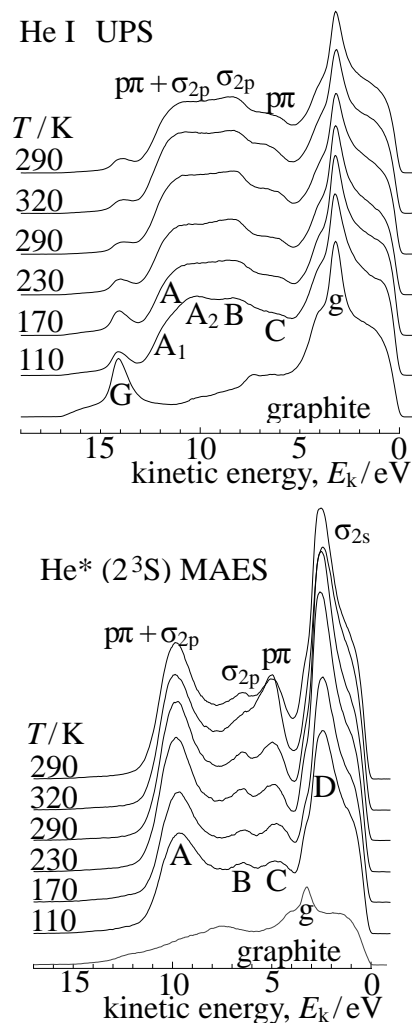


図 2 110 K のグラファイト (0001) 面基板に形成した COTC 単分子層の UPS と MAES の昇温による変化。