

## 2D08

グラファイト(0001)面における直鎖アルカン単分子層の相転移

(東京農工大・工<sup>1</sup>, KEK-PF<sup>2</sup>, 千葉大工<sup>3</sup>, 分子研<sup>4</sup>)

○遠藤 理<sup>1</sup>, 隅井 良平<sup>2</sup>, 雨宮 健太<sup>2</sup>, 中村 将志<sup>3</sup>, 堀越 桐子<sup>1</sup>, 尾崎 弘行<sup>1</sup>, 小杉 信博<sup>4</sup>

**[序]** 固体表面における鎖状分子の吸着構造の解明は、自己組織化過程や潤滑作用の分子レベルでの理解に重要である。グラファイト表面において直鎖アルカンは長軸を表面に平行に吸着し、ラメラ構造からなる単分子層を形成する。この単分子層は真空中で結晶相—液晶（スメクチック）相—液相間で転移することが報告されている[1]。液晶相から液相への転移の際には、分子間距離の拡大と分子内の配座の乱れが同時に起こるが、結晶相から液晶相への転移ではアルキル鎖長軸にそった方向の運動が横方向の運動に優先して起こると考えられており[2]、この転移に含まれると考えられている炭素骨格面の配向変化過程の詳細はまだ明らかになっていない。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の低温における走査トンネル顕微鏡(STM)により、液晶相からの冷却過程で生じる構造の観察を行った。また分子配向を明らかにするため、炭素の K 吸収端 X 線吸収端近傍微細構造(C K-NEXAFS)を測定した。

**[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 において 120、300 K で行った。

**[結果と考察]** 図 1 に 80 K で観察した  $n\text{-C}_{36}\text{H}_{74}$ /グラファイト (0001)面の STM 像を示す。図 1a の像ではアルキル鎖方向の分子長にほぼ等しい幅(約 5 nm)のラメラ構造が観察され、ラメラ内には約 2 nm 間隔で”はしご”状の周期構造が見られる。図 1b の拡大像から、はしご様構造中には種々の幅の異なる分子が混在していることが分かる。分子幅は炭素骨格面の配向と関連付けられ、幅約 0.46 nm の分子は平行 (flat-on) 配向、幅約 0.43 nm の分子は垂直(edge-on)配向に対応すると考えられる。はしごの空隙に相当する暗いコントラストの部分では、掃引中に分子配向が変化している様子が見られた。これらの配向を確認するために測定した C K-NEXAFS スペクトルを図 2 に記載する。本試料では基板であるグラファイトも炭素吸収スペクトルを示すため、直入射条件の  $1s \rightarrow \sigma_{\text{CH}}^*$  遷移領域のみを用いて配向を議論する。この領域は基板の信号が少なく、信号が単分子層のものであることを、光電子の深さ分布計測により別途確認している。室温のスペクトルで見られる 287.2 eV のバンドが低温では減少し、288.3 eV に新たなバンドが現れている。ブタンをモデル分子として行った *ab-initio* 理論計算(GSCF3 code)から、前者は flat-on 配向で吸着したことによる対称性の変化により CH 結合方向を向いた  $\sigma_{\text{CH}}^*$  軌道への遷移に、後者は edge-on 配向した分子において、隣接分子の波動関数との直交条件によって高エネルギーシフトした炭素骨格面に垂直な方向の  $\sigma_{\text{CH}}^*$ 軌道への遷移に帰

属される。これらの帰属から、分子は室温では flat-on 配向であるのに対し、低温では半数以上が edge-on 配向に変化していると考えられ、先の STM 像から推測した配向と一致する。この相は分子のアルキル鎖長軸周りの回転の秩序がないことから、アルカン結晶において固相と液相の中間に存在する回転相と類似したものであると考えられる。結晶相への転移の中間にこの状態が存在することは、結晶から液晶相への転移に際して、アルキル鎖長軸方向の運動が激しくなる前に、分子配向と横方向の距離が変化し、分子間の摩擦を軽減する必要があることを示唆している。また逆に、液晶相から結晶相への転移では、軸方向の運動が停止した後、一部の分子が分子配向を変化させ、徐々に分子間距離を結晶中における値に近づけるように縮める過程を経ることが推測される。この際、グラファイト基板において比較的安定な、一部のメチレン水素がグラファイト六員環のほぼ中心に位置する配置の分子に比べ、それ以外の位置に存在する分子がより早く配向を変化させ始めると考えられる。図3に示したように、このような配置はおよそ5~6本ごと、約2 nm 間隔で出現するため、図1aのようなはしご様のパターンが観察されるものと考えられる。

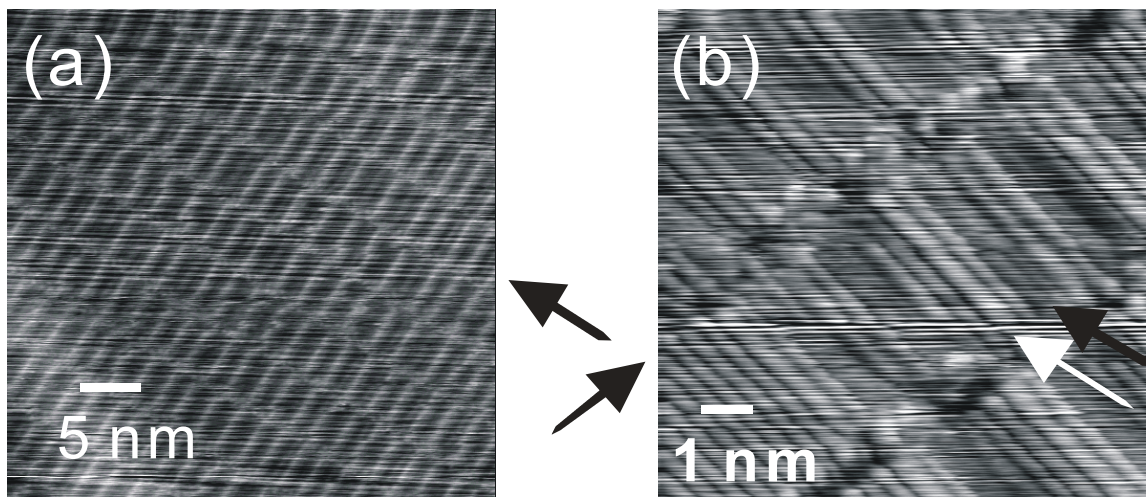


図1。80 Kにおける  $n\text{-C}_{36}\text{H}_{74}$ /グラファイト (0001)面のSTM像。(a) 40 nm x 40 nm。  $V = -2.0$  V、  $I = 60$  pA。(b) 10 nm x 10 nm。  $V = 2.0$  V、  $I = 30$  pA。

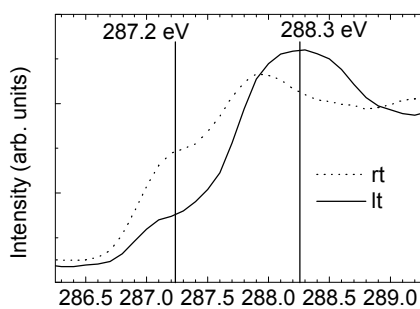


図2。  $n\text{-C}_{36}\text{H}_{74}$ /グラファイト (0001)面の直入射 C K-NEXAFS スペクトル。

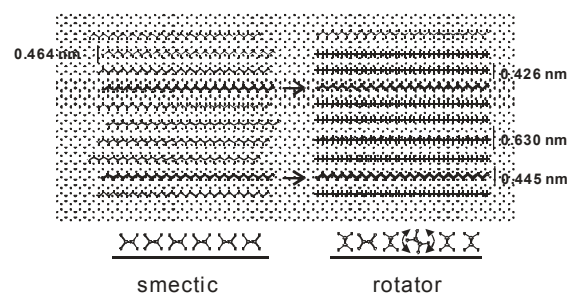


図3。  $n\text{-C}_{36}\text{H}_{74}$ /グラファイト (0001)面の構造モデル。

#### [参考文献]

1. A. Diama, et al., *J. Chem. Phys.* **2009**, *131*, 084707.
2. Bucher, et al., *Surf. Sci.* **1993**, *289*, 370.