

平面性トリアミドの特異なサブナノネットワーク — グラファイト (0001) 面上の Warren truss 構造 —

(東京農工大院工・横浜市大院生命ナノシステム科学^A) ○山崎俊弥、末吉祐介、松本圭司、坪井基起、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。系の安定化の観点からは分子を規則的に共有結合で結ぶことが望ましいが、単分子層重合は鎖状分子以外には適用しがたい。平面性分子からなる単分子層の組織化には、水素結合 (HB) の導入が現実的であろう。本研究では、グラファイト (0001) 面に形成した 1,3,5-ベンゼントリカルボキサミド (BTCA) の蒸着単分子層において、HB ネットワークの生成に伴う分子の凝集構造と電子構造の変化を He* (2³S, 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) により検討した。また、バンドの帰属のため、STM 観察で得た分子配列に対して周期的境界条件を課して BLYP/6-31++G レベルで第一原理計算を行った。

図 1 に室温で観察した BTCA 単分子層の STM 像を示す。各明部が BTCA 1 分子に相当し、破線間に並ぶ 2 本の分子列は、HB で会合した BTCA 分子が構成する正三角形ユニットをその 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、各破線の両側の分子は部分的に重なり WT が基板に対して短軸をわずかに傾けている可能性がある。

図 2(a) に 120 K の基板に形成した BTCA 単分子層の昇温と追加蒸着による MAES の変化を示す。表面最上層が選択的に検出される MAES の構造の大部分は 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 MO だけでなく、分子面に沿って分布する n_0 MO や CH・CO 性の σ MO (図 2(b)、表参照) に基づくバンド a-c が現れるため、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

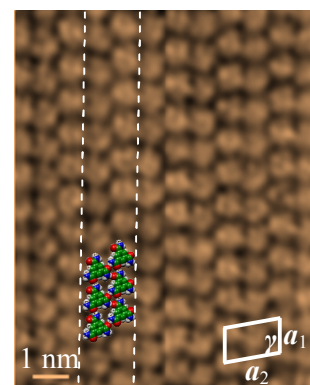


図 1 グラファイト (0001) 面に形成した BTCA 単分子層の STM 像 (室温)。 $a_1 = 0.98$ nm、 $a_2 = 1.6$ nm、 $\gamma \approx 100^\circ$ 。

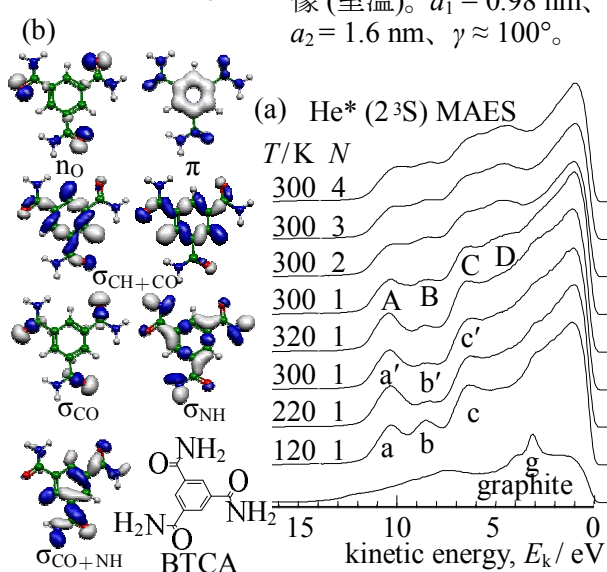


図 2 (a) グラファイト (0001) 面に形成した BTCA 単・多分子層の MAES の基板温度 T 依存性と層数 N 依存性。(b) 孤立分子の代表的な MO。

表 MAES (図 2(a)) と UPS (図 3(a)) の各バンドに寄与する MO

band	a	a'	A	b	b'	B	c	c'	C	d	D
MO	π n_0	π n_0	π n_0	π $\sigma_{\text{CH+CO}}$	π	π $\sigma_{\text{CH+CO+NH}}, \sigma_{\text{CH+CO}}$	π σ_{CO}	π	π $\sigma_{\text{CO}}, \sigma_{\text{CO+NH}}$	$\sigma_{\text{NH}}, \sigma_{\text{CO+NH}}$	$\sigma_{\text{NH}}, \sigma_{\text{CO+NH}}, \sigma_{\text{CO}}$

により σ 性 MO の寄与が次第に減少し、300 K では π MO によるバンド a'-c' が現れるとともにバンド 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 に昇温後 300 K に戻すとバンド g が消失し、再度強度分布が変わったバンド A-C と新たなバンド D が出現する。この変化は、わずかに傾いた WT が生成し基板を覆い尽くしたと考えると説明できる。この場合、孤立分子の CO 性や NH₂ 性 σ MO が激しく混合し、WT 側面に分布するようになったものが検出されやすくなる。この結果は、STM 像と分子の形状に基づく考察と矛盾しない。アニールした単分子層に追加蒸着を行うとさらに MAES が変化するため、多分子層の凝集構造は単分子層の場合と同一ではない。

図 3 (a) に図 2 (a) に対応する UPS を、孤立分子と WT に対する状態密度 (DOS) (b) とともに示す。(c) は WT と孤立分子の DOS の差分、(d) はアニール後と 120 K で測定した UPS の差分であり、両者はよく対応する。MAES の変化と STM 像も考慮すれば、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。

以上の結果は、2 次元ネットワークが生成するシアヌル酸 [1] やトリメシン酸の場合 [2] と著しい対照をなす。STM 像と矛盾しない隣接 WT の相対配置のモデル (図 3 (i)-(iii)) に対して WT 間 HB の可能性を調べた。O 同士が相対する (i) に比べて NH と O が近づく (ii) は $44 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ 、(ii) のアミド基をベンゼン環との CC 結合のまわりに捻って WT 間 HB をより効果的にした (iii) はさらに $56 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ 安定であり、WT 間に働く HB 1 本あたりの安定化は WT 内に働く HB に対する安定化と同じ $22 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ となった。この結果は、アミド基と環の π 電子系の共役を多少犠牲にしても、隣接 WT 間の HB によって系が安定化することを示唆しており、2 量体が側面方向にも HB で鎖状に連なるベンズアミド結晶の場合 [3] と似ているところがある。

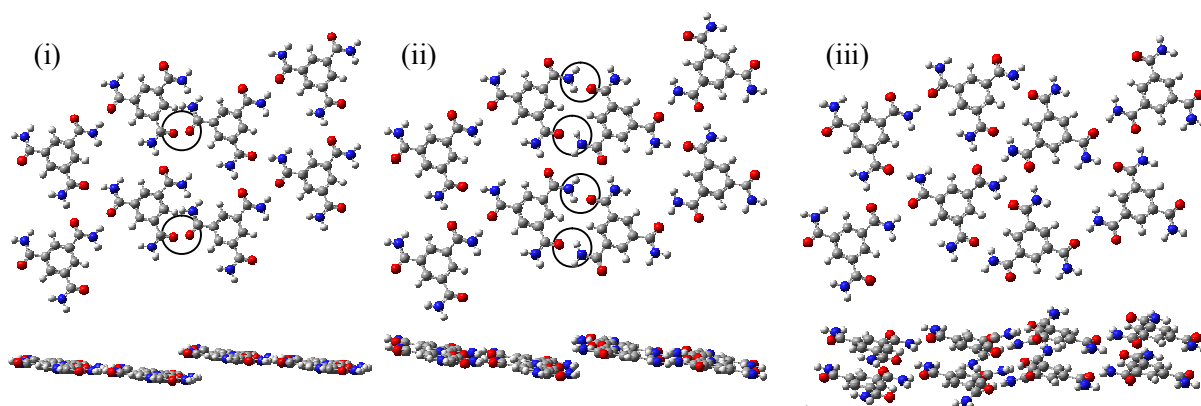


図 3 隣接 WT の相対配置のモデル。

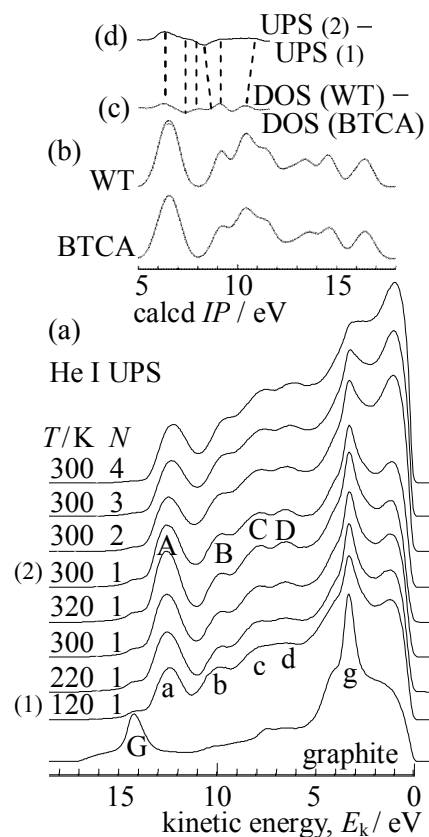


図 3 (a) グラファイト (0001) 面に形成した BTCA 単・多分子層の UPS の基板温度 T 依存性と層数 N 依存性。(b) 孤立分子と WT に対して算出した DOS。(c) 差分 DOS。(d) 差分 UPS。

[1] K. Kannappan, T. L. Werblowsky, K. T. Rim, B. J. Berne, and G. W. Flynn, *J. Phys. Chem.*, B111, 6634 (2007). [2] M. Lackinger, S. Griessl, W. M. Heckl, M. Hietschold, and G. W. Flynn, *Langmuir*, 21, 4984 (2005). [3] C. C. F. Blake and R. W. H. Small, *Acta Cryst.*, B28, 2201 (1972).