

高分解能電子エネルギー損失分光法によるヘテロ分子間相互作用

(千葉大院融合*、分子科学研究所**)

○岩澤 和明*、西村 孝宏*、佐藤 一至*、上野 信雄*、解良 聡**

Intermolecular interaction among hetero molecules by means of high resolution electron energy loss spectroscopy

(Graduate School of Advanced Integration Science, Chiba Univ.* , Institute for Molecular Science**)

○Kazuaki Iwasawa*, Takahiro Nishimura*, Kazushi Sato*, Nobuo Ueno*, Satoshi Kera**

【序論】p 型有機半導体分子と n 型有機半導体分子、特に CH 系 π 共役分子(p 型)と CF 系 π 共役分子(n 型)との組み合わせにより形成されるヘテロ単分子層膜では、超格子構造が自己組織化されることが知られている。図 1 に示す DIP(diindenoperylene, p 型)分子と PFP(perfluoropentacene, n 型)分子を用いて、DIP 分子と PFP 分子の分子数比率を 1:1 にした場合、基板面内で分子長軸方向に並んだ DIP 分子の間で PFP が僅かに面内回転した配向を示し、異方的な分子配列をとることが STM の結果から報告されている[1]。このような超格子構造の成長起源は明らかにされていないが、隣接するヘテロ分子間に働く水素結合(C-H \cdots F-C)による安定化が大きな寄与を持つと考えられている[2]、がその弱い相互作用は不明な点が多い。

そこで、本研究では、高分解能電子エネルギー損失分光法(HREELS:High-Resolution Electron Energy Loss Spectroscopy)を用い、分子振動の観点から分子間相互作用を考察し、超格子構造の安定化への水素結合の寄与について検証を試みた。異方的な分子配列・配向を取り、DIP 分子末端の C-H 結合と PFP 分子末端の C-F 結合の間での水素結合により超格子が形成される場合、HREELS では DIP 分子末端の C-H 結合、PFP 分子末端の C-F 結合として、水素結合の有無による複数の振動モードが検出されると考えられる。

【実験】HREELS 測定および試料作製は全て超高真空下で行った。大気中で劈開した高配向性熱分解グラファイト(HOPG)基板を大気中で劈開後、超高真空中に導入し加熱クリーニングを実施した。HREELS により清浄性を確認した HOPG 基板に、まず DIP の submonolayer 膜(膜厚 2 Å)を成膜した。その上に DIP と PFP の分子数比が 1:1 となるように PFP を真空蒸着し、DIP-PFP ヘテロ単分子層膜を作製した。蒸着順序に関わらず、分子は層内を相互拡散し、互いに混ざり合うような超格子膜が平衡構造として得られる[1]。上述の試料作製の各段階において、HREELS 測定を実施した。入射電子の入射角は 60°で固定とし、鏡面反射条件での測定を主体に、非鏡面反射条件での測定も行った。入射電子エネルギーは 5eV を用いた。

【結果および考察】図 2 に(a)鏡面反射条件、および(b)非鏡面反射条件での、HOPG 基板、DIP submonolayer 膜、DIP-PFP ヘテロ単分子層膜の HREELS スペクトルを示す。

HOPG 基板に DIP 分子を 2 Å 蒸着すると、鏡面反射条件ではピーク 1、2、非鏡面反射条件ではピーク 1、2 に加え、ピーク 3、4 が検出される。ピーク 1、2 は面外 C-H 変角振動に帰属できる。特にピーク 1 はインデノ基、ピーク 2 はペリレン部位の C-H だと考えられる。そして、ピーク 3、4 は、それぞれ面内 C-H 変角振動、面内 C-H 伸縮振動に帰属できる。鏡面反射条件では面外の振動モード 1、2 のみが検出され、面内の振動モード 3、4 が検出されていない。ここで、表面垂直双極子選択則により鏡面反射条件では試料表面に垂直な振動モードのみが検出されることから、DIP 分子は基板に対して分子平面を平行に配向していると考えられる。

DIP-PFP ヘテロ単分子層膜を作製すると、上述の DIP 分子に由来の構造に加え、PFP 分子に由来する構造が検出された。鏡面反射条件ではピーク A、非鏡面反射条件ではピーク A、B および C が検出されている。ピーク A は面外 C-F 変角振動、ピーク B、C は面内 C-C 伸縮振動に帰属される。ここで面内の振動モードである B、C は鏡面反射条件では非常に強度が弱い。一方、非鏡面反射条件では顕著に検出されており、PFP

分子は基板に対して分子平面をほぼ平行に配向していると考えられる。また、DIP 分子由来のピーク1~4については、DIP submonolayer 膜のときと同様に検出されており、基板に対し平行に配向していると考えられる。以上より得られた DIP-PFP ヘテロ単分子層膜における DIP 分子と PFP 分子の配向は報告されている STM の結果と一致している[1]。

次に、相互作用の有無、水素結合に寄与する結合と寄与しない結合の存在について考察を行なった。図3(a)に示すように、DIP-PFP ヘテロ単分子層膜では、DIP 分子と PFP 分子との分子間相互作用により、ピーク1、2が高損失エネルギー側にシフトしていることがわかる。しかし、DIP submonolayer 膜、DIP-PFP ヘテロ単分子層膜ともに単一ピークでフィッティングできていることから、異方的な分子配列・配向を取っているにも関わらず DIP 分子内の C-H 結合はインデノ基、ペリレン部位のそれぞれの箇所等で等価であると考えられる。一方、PFP 分子の C-F 面外変角振動については、DIP-PFP ヘテロ単分子層膜と、さらにその上に厚く PFP 分子を蒸着し PFP-PFP 分子間相互作用を支配的にしたときの結果を比較すると、半値幅に大きな差はなくピーク位置のみが僅かに異なることがわかる。また、ここでも単一ピークによりフィッティングすることができ、PFP 分子内の C-F 結合も等価であると考えられる。以上より、DIP と PFP との分子間相互作用は、水素結合 (C-H...F-C) の寄与というよりは、むしろ等方的な相互作用であり、分子間のファンデルワールス相互作用と基板を介した π 電子相互作用の寄与が大きいと考えられる。

【参考文献】[1]米澤 et al., 第 61 回応用物理学会春季学術講演会 講演予稿集 (2014), No.21-095

[2]Y. Wakayama et al., ACS Nano 5, 581(2011)

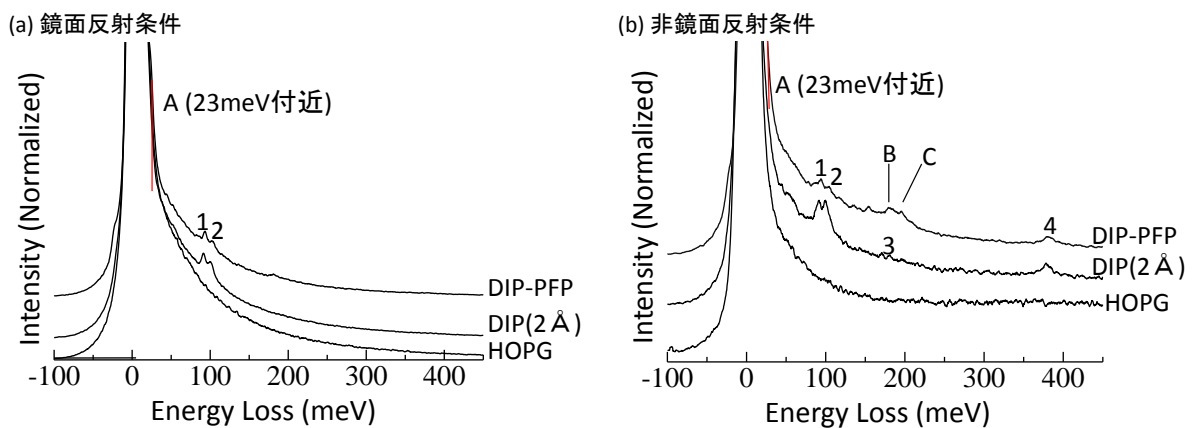


図2 HOPG 上の DIP submonolayer 膜と DIP-PFP 単分子層膜の HREELS スペクトル

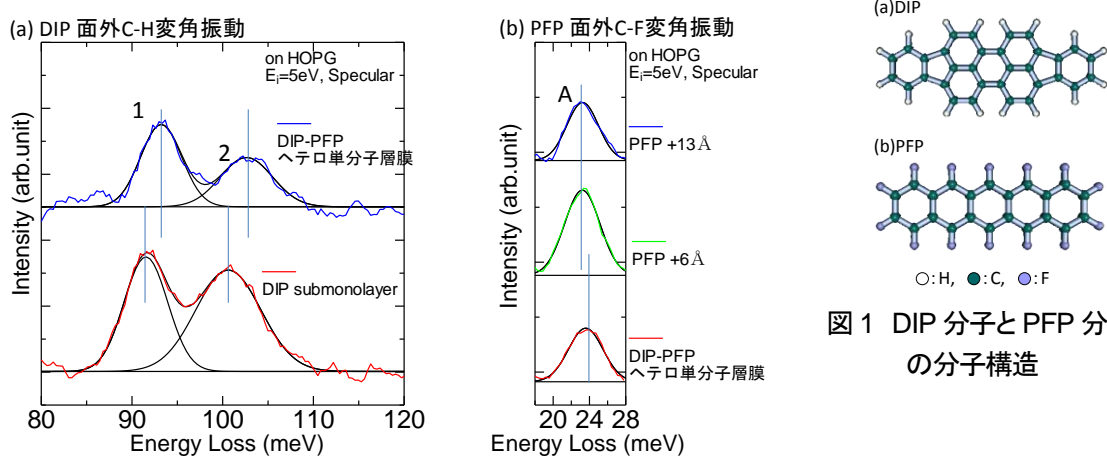


図1 DIP 分子と PFP 分子の分子構造

図3 HREELS スペクトル拡大図 (a)DIP 面外 C-H 変角振動ピーク、(b)PFP 面外 C-F 振動ピーク

(a)の DIP submonolayer 膜でピーク2の半値幅が大きいのが、これは装置のエネルギー分解能に起因するものと考えられる。