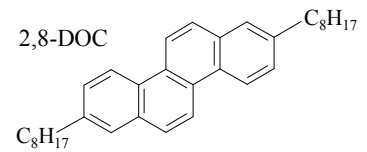


ジオクチルクリセン超薄膜の電子分光・STM 観察

(東京農工大工¹・東京農工大院工²・東京農工大院 BASE³・ウシオケミックス(株)⁴)○Elian Permatasari¹、中川真輝人¹、関川諒²、奥田昌平²、池田祥子²、山崎俊弥²、仲本真虎²、尾崎弘行²、遠藤理²、荻野賢司³、大槻裕之⁴、岡本一男⁴Electron spectroscopy and scanning tunneling microscopy of ultrathin dioctylchrysene films
(Fac. Engin., Tokyo Univ. Agric. & Technol.¹, Grad. Sch. Engin., Tokyo Univ. Agric. & Technol.²,
Grad. Sch. Bio-Appl. & Syst. Engin., Tokyo Univ. Agric. & Technol.³, Ushio Chemix Co., Ltd.⁴)○Elian Permatasari¹, Makito Nakagawa¹, Ryo Sekikawa², Shohei Okuda², Shoko Ikeda²,
Shunya Yamazaki², Matora Nakamoto², Hiroyuki Ozaki², Osamu Endo², Kenji Ogino³,
Hiroyuki Otsuki⁴, Kazuo Okamoto⁴

不活性な固体清浄表面に鎖状または平面環状の化合物をごくわずかに蒸着すると、分子が炭素骨格面を下地に平行にした flat-on 配向で並んだ極薄 (0.3–0.4 nm) 単分子層が形成されるが、鎖と環を併せ持つ分子の場合は、炭素骨格面と下地の距離や相対的位置関係が鎖



や環が単独の場合と異なり、また鎖・環・基板間の多様な相互作用の兼ね合いで、層数や基板温度の制御により特異な凝集構造が発現する可能性がある。このような薄膜は、(サブ)ナノマテリアル創成用の素構造として有用である。本研究では、2,8-ジオクチルクリセン (DOC) 極~超薄膜に対して、He* (2^3S , 19.82 eV) 準安定励起原子電子スペクトル (MAES)、He I (21.22 eV) 紫外光電子スペクトル (UPS)、走査トンネル顕微鏡 (STM) 観察を併用して、分子配向・配列の解明を目指した。

670 K 48 h の加熱により清浄化した高配向熱分解グラファイト (HOPG) の劈開面基板を 120 K に冷却し、DOC 極薄膜 I を形成した。蒸着量 δ は flat-on 配向の単分子層の形成に要する量 1 ML から 4 ML の範囲で変化させた。また、同様に加熱後 120 K に冷却したステンレス基板に 10 ML 蒸着して膜 II を得た。各膜を昇温しながら MAES・UPS の変化を追うとともに、別途 STM の試料室でグラファイト基板に同じ手順で形成した 1 ML 膜に対し、基板温度 $T = 200 - 290$ K で PtIr 探針を用いて定電流モードによる STM 観察を行った。

図 1 に膜 I の MAES の $T \cdot \delta$ 依存性を示す。励起源 He* は固体内部に侵入せず表面最上層を選択的にプローブするため、いずれの MAES でもグラファイトのバンドが検出されないことは、DOC が基板表面を覆い尽くしていることを示す。1 ML、120–290 K で強調されるバンド A–E は主にオクチル鎖がつくる構造で、特に zigzag 面に垂直な方向に大きな分布を有する pseudo- π ($p\pi$) MO に基づくバンド E が著しく強いため、鎖の配向が flat-on であることが分かる [1]。一方、バンド $P_9 - P_5$ は環の π MO に基づき、特に 290 K での相対強度は、同温のグラファイト基板にクリセンが flat-on で配向した場合と同傾向を示すため、290 K における環の配向も flat-on である。120 K での π バンドの相対強度は 290 K のときと似ているが、220 K ではバンド $P_8 \cdot P_6$ の相対強度が幾分増大する。これらのバンドを与える $\pi_8 \cdot \pi_6$ MO は $\pi_9 \cdot \pi_7 \cdot \pi_5$ MO とは異なり

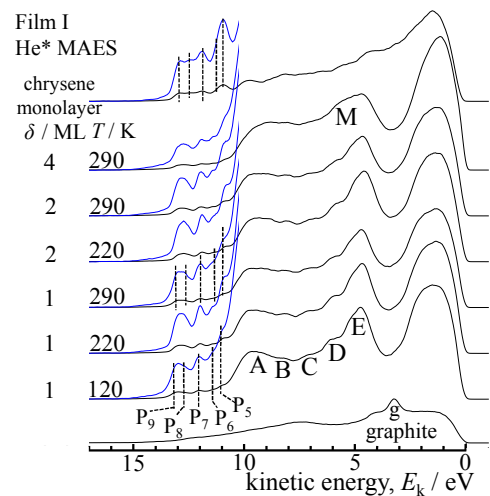


図 1 膜 I の MAES の $T \cdot \delta$ の依存性。上部に flat-on 配向したクリセンの単分子層の MAES を示す。

環の置換位置に大きな分布を持つため、220 Kでは配座(鎖の延びる方向)が異なる可能性がある。

2 MLの220・290 Kでは1 MLの各MAESと似た強度分布がみられ、最上層分子の配向がflat-onであることが分かる。4 MLの290 Kではバ

ンドEが弱くなり、メチル末端のCH結合に分布する $\sigma_{\text{CH}}(\text{oct})^{\text{ter}}$ MOに基づくバンドMが強調される一方、バンド P_9-P_5 が弱くなる。これは、He*の一部が折れ曲がった鎖のメチル末端と相互作用し、環への接近が妨げられていることを意味する。

図2に膜IIのMAES・UPSのT依存性を示す。120 KのMAESではバンドE・ P_9-P_5 が強調されているが膜Iの場合と比べその程度が小さく、最上層の鎖・環が平均的には横たわっているものの、配座・配向が乱れた状態であると考えられる。T \geq 220 Kでは、バンドA、C、D、Eおよび P_9-P_5 が消失する一方、バンドMが明瞭に現れ、直立したアルカンから成る結晶膜のMAESとよく似た強度分布を示す[2]。UPSのバンド P_9-P_5 に注目すれば、昇温に伴い高 E_k 側にシフトして分子充填の密度・規則性の増大を示すとともに、強度が弱くなり膜面から深いところに埋もれた環のMOから放出された電子が上方のアルキル鎖の林で非弾性散乱を受けやすくなり、表面から脱出しにくくなったことを示す[3]。これらの事実から、膜IIがメチル末端を膜面に露出して林立した鎖とその下に配置された環の層(とさらに下の鎖の層)から成るLB膜様構造を有すると考えられる。

図3(a)にグラファイト上の1 ML膜のSTM像を示す。 a_2 方向の明るい楕円部の連なりがクリセン環の並びに基づくが、各楕円が1つの環に対応するわけではない。高速フーリエ変換により格子定数 $a_1 = 2.3 \pm 0.1$ nm, $a_2 = 1.9 \pm 0.1$ nm, $\gamma = 101 \pm 6^\circ$ を得た。これらの定数は(b)の分子配列で説明できる($a_1 = 2.3$ nm, $a_2 = 1.9$ nm, $\gamma = 98^\circ$)。 a_1 方向に隣接分子がオクチル鎖を側面で密着させて鎖状配列を形成し、この無限鎖が2つずつのペアをつくり2次元的に充填する。DOCのパーツごとに見れば、オクチル鎖は2つのペアがやや緩く接し4本ずつの会合体をつくり、隣の会合体との間が空く。また、クリセン環は a_2 方向に密に1次元配列するが、同一ペア内の2環(青と緑)の関係と異なるペアに属する隣接環(青と赤)の関係は同一ではない。DOC分子がflat-on配向で並ぶと環は下地から浮いた状態になるが、鎖がその充填を幾分犠牲にして、環同士の密な充填を優先させているかのように見え、鎖-基板・環-基板・鎖間・環間相互作用のバランスまたは“綱引”による特異な凝集構造の発現例として興味深い。

[1] S. Yamazaki et al., *J. Phys. Chem. C*, **117**, 2121–2128 (2013). [2] H. Ozaki et al., *J. Am. Chem. Soc.*, **112**, 5735–5740 (1990). [3] S. Yamazaki et al., *Chem. Lett.*, **44**, 73–75 (2015).

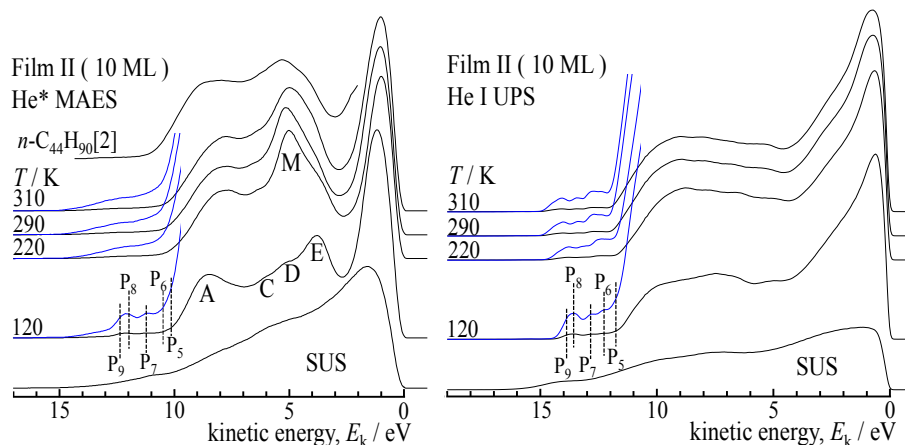


図2 膜IIのMAES・UPSのT依存性。n-C₄₄H₉₀結晶膜のMAESも左上部に示す。

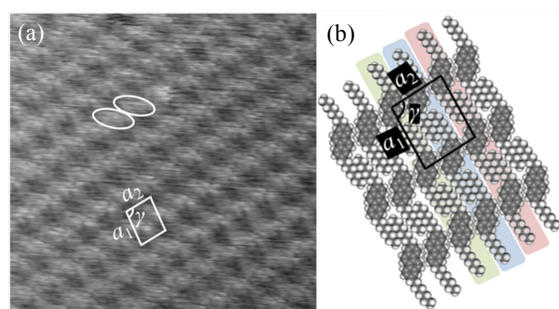


図3 (a) DOCの1 ML膜のSTM像(20 nm×20 nm)。観測温度280 K、バイアス電圧1.50 V、トンネル電流0.10 nA。(b) DOC単分子層のモデル分子配列。