

大環状アルカン超薄膜の電子分光—凝集構造の基板表面依存性—

(東京農工大院工¹・東京農工大工²・東京農工大院 BASE³・理研⁴) ○中川真輝人¹、池田祥子¹、数馬杏子²、猪野貴士¹、関川諒¹、柳澤響²、尾崎弘行¹、遠藤理¹、荻野賢司³、土屋康佑⁴

Electron spectroscopy of ultrathin films comprising large cycloalkane molecules.

Aggregation dependent on the substrate surface

(¹Grad. Sch. Engin., Tokyo Univ. Agric. & Technol. (TUAT); ²Fac. Engin., TUAT; ³Grad. Sch. Bio-Appl. & Syst. Engin., TUAT; ⁴RIKEN) ○Makito Nakagawa¹, Shoko Ikeda¹, Kyoko Kazuma², Takashi Ino¹, Ryo Sekikawa¹, Hibiki Yanagisawa², Hiroyuki Ozaki¹, Osamu Endo¹, Kenji Ogino³, Kousuke Tsuchiya⁴

30 前後の偶数炭素から成るシクロアルカンは結晶中で (CH₂)₄ を短辺とする長方形 (R4) 配座をとる [1]。炭素数がより大きくなると、孤立分子の王冠形・R5・正方形配座に対するエネルギーにほとんど差がなくなるが、グラファイト (0001) 面における C₄₈H₉₆ (COTC) 分子は R4 配座・flat-on 配向で配列し、このとき R4 の“長辺”は下地に平行でその zigzag 面が垂直な edged-on 配向を示す [2]。成膜分子が同じでも別の基板を用いれば異なる配座・配向が現れ、有機表面解析の標準試料やナノマテリアル創成のための素構造として利用できる可能性がある。本研究では、結晶学的表面を持たないステンレス (SUS) 基板 (S_I)、グラファイト (0001) 面に形成した 1,3,5-benzenetricarboxamide の異方性水素結合ネットワーク Warren truss (WT) [3] の単分子層 (S_{II}) および n-C₄₄H₉₀ (TTC) を flat-on 配向させた単分子層 (S_{III})、SUS 基板に TTC を直立させた結晶膜 (S_{IV}) を COTC の成膜基板として用い、超薄膜 I-IV の凝集構造を 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。表 1 に各膜の蒸着量 δ と成膜時の基板温度 T_p を示す。 δ の単位は、R4 配座・長辺が edged-on (分子全体が flat-on) 配向の単分子層の形成に要する量 flat-on monolayer (FML) である。

film	I	II	III	IV
δ /FML	15	2	4	10
T_p /K	120	300	145	120

図 1 に膜 I-IV の MAES・UPS の基板温度 T 依存性を示す。膜 I の $T = 120$ K の両スペクトルには基板が検出されず、基板が COTC で覆われていることが分かる。MAES では、R4 配座の分子全体が flat-on 配向、長辺が edged-on 配向の COTC 膜 V (170 K; 青) [3] の場合と同様、 σ_{2p} MO と pseudo- π ($p\pi$) MO に基づくバンド A・B、 $p\pi$ MO のみに基づくバンド C、 σ_{2s} MO に基づくバンド D が強調されるが、膜 V の MAES よりバンド A に対するバンド C の相対強度 I_C/I_A が大きいため、分子全体も長辺も tilted-on 配向 (下地に長辺が平行で長方形・zigzag が傾く) を取ると考えられる。一方、膜 I の 120-210 K の UPS は膜 V の UPS との対応が良くない。これは、2 次電子がつくる空準位のバンド X_i が弱く観測され、被占軌道に基づくバンドに重なるためであり、さらに分子が R4 とは若干異なる配座をとる可能性がある。後述のようにバンド X_i は基板 S_{IV} のような n-アルカン結晶膜の UPS (・MAES) で特異的に観測され [4]、また、膜 I の MAES でもバンド X_i が明瞭にみられることから、膜 I では高秩序を有する長い (CH₂)_m が充填しているはずである。ところが 300 K になると、両スペクトルのバンド X_i が消え、MAES ではバンド B が消失するとともに I_C/I_A が増大し、UPS では 120 K の MAES および膜 V の UPS のバンド A-C に対応する構造が出現する。これらの変化は、分子全体が edged-on 配向、長辺が flat-on 配向に向かい、(低温で別の配座であったとしても) R4 配座となったことを示唆する。320 K に昇温すると I_C/I_A が幾分増大し膜 V を 310 K に昇温した場合 (赤) [3] と同程度になるので、長辺は平行、短辺は垂直に近いと考えられる。しかし長辺が edged-on 配向へ向かうと He* は σ_{2p} MO と相互作用しにくく、 $p\pi$ MO と相互作用しやす

くなるので、両タイプの MO が寄与するバンド A・B の強度は変化しないと予測されるにもかかわらず、バンド B はピークを失う。膜 I を 300 K に戻せば I_C/I_A は元に戻り、120 K に冷却すると I_C/I_A はさらに減少して長辺の配向は edged-on へ向かうが、バンド B は甦らない。

膜 II と膜 III は下地が全く異なる (S_{II} : カルバモイル基が露出した微傾斜ステップ; S_{III} : flat-on TTC のカラム構造) にもかかわらず、膜 III の MAES・UPS にバンド X_1 がみられる他は、各スペクトルが膜 V の場合と対応するバンドと互いに似た T 依存性を示す。昇温前の I_C/I_A は膜 I よりも低温の膜 V の場合に近く、長辺の配向は edged-on (寄りの tilted-on) である。320 K への昇温で MAES のバンド B が消失し I_C/I_A が増大して長辺が flat-on に近づくが、300 K に戻すとバンド B が復活し I_C/I_A は元に戻る。

基板 S_{IV} の MAES はメチル末端が膜面に露出した表面に特有な著しく強調されたバンド M を [4]、UPS は明瞭な結晶性バンド X_1 - X_5 を有する。120 K に冷却した S_{IV} 上に形成した膜 IV の UPS には TTC とは強弱の異なるバンド X_2 - X_5 が現れ、COTC の長辺が TTC 結晶様の高秩序凝集構造をとることを示すが、MAES には膜 I と似た相対強度のバンド A-D が現れ、長辺が tilted-on で配向することを意味する。300 K に昇温すると MAES は一見メチル表面に似た強度分布に激変するが、6.4-5.2 eV に他膜では見られないバンド Q が出現する。これは短辺に大きな分布を持つ MO に基づき、COTC は分子面と長辺を下地に立てた standing 配向になったと考えられる。Q 以外の MAES の構造は S_{IV} のメチル表面の場合と似るが、UPS で明瞭化したバンド X_2 - X_5 の形状は下地のものとは異なる。さらに 310 K まで昇温して 300 K に戻すと、MAES が S_{IV} のものと似てくる。TTC の一部が膜面に現れ、メチル末端を露出した可能性を考えている。

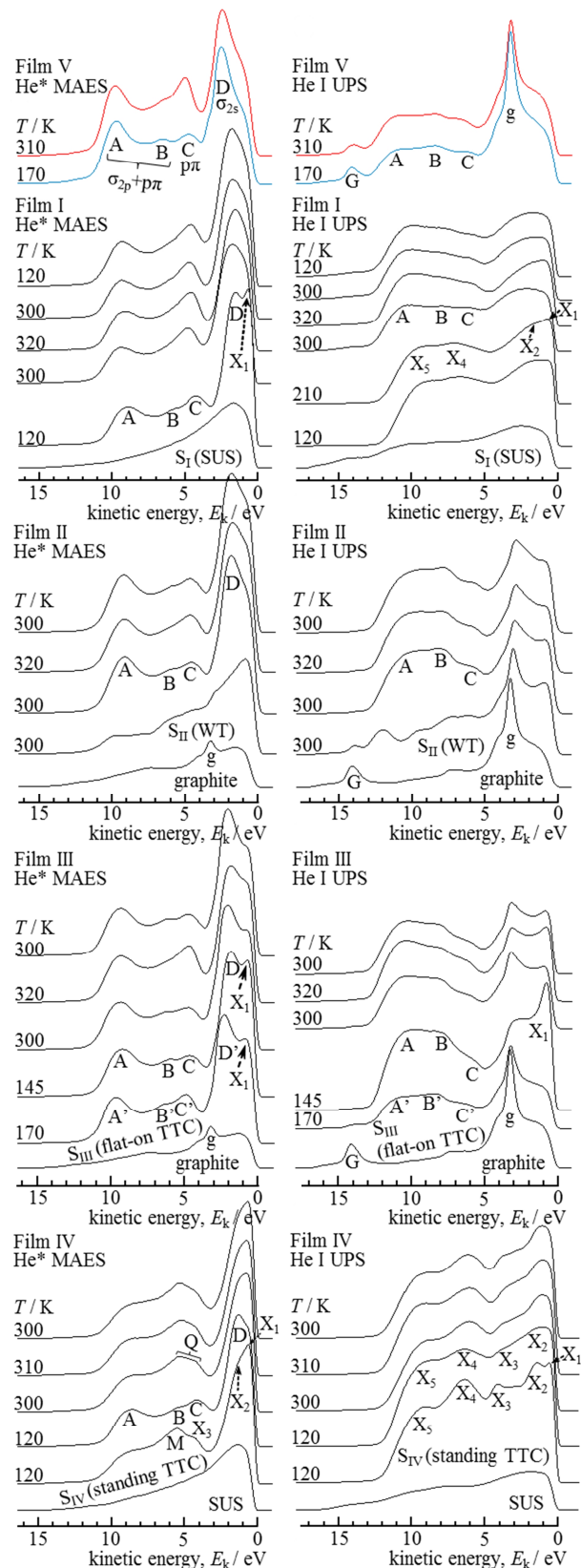


図1 膜 I-IV の He* (2^3S) MAES と He I UPS の基板温度 T 依存性。最上段はグラファイト上の COTC 膜 V のスペクトル [2]。

[1] P. Groth, *Acta Chem. Scand. A*, **33**, 199 (1979). [2] S. Yamazaki et al., *Chem. Lett.*, **42**, 1048 (2013). [3] S. Yamazaki et al., *J. Chem. Phys. C*, **117**, 9652 (2013). [4] H. Ozaki et al., *J. Am. Chem. Soc.*, **112**, 5735 (1990).