

## 多環芳香族炭化水素ジアルキル誘導体極～超薄膜の凝集構造

<sup>1</sup>東京農工大院工, <sup>2</sup>東京農工大院BASE, <sup>3</sup>ウシオケミックス(株)  
○柳澤響<sup>1</sup>, 中川真輝人<sup>1</sup>, 真田隼登<sup>1</sup>, 尾崎弘行<sup>1</sup>, 遠藤理<sup>1</sup>, 荻野賢司<sup>2</sup>, 大槻裕之<sup>3</sup>, 岡本一男<sup>3</sup>

### Molecular aggregation in extra- and ultrathin films of dialkylated polycyclic aromatic hydrocarbons

○Hibiki Yanagisawa<sup>1</sup>, Makito Nakagawa<sup>1</sup>, Hayato Sanada<sup>1</sup>, Hiroyuki Ozaki<sup>1</sup>, Osamu Endo<sup>1</sup>, Kenji Ogino<sup>2</sup>, Hiroyuki Otsuki<sup>3</sup>, Kazuo Okamoto<sup>3</sup>

<sup>1</sup> Graduate School of Engineering, Tokyo University of Agriculture and Technology (TUAT), Japan

<sup>2</sup> Graduate School of Bio-Applications and Systems Engineering, TUAT, Japan

<sup>3</sup> Ushio Chemix Co., Ltd

#### 【Abstract】

Extrathin films of lying chain or ring molecules can be obtained by vapor-deposition onto a graphite (0001) surface. However, compounds with both alkyl chains and an aromatic ring may afford peculiar aggregation. Scanning tunneling microscopy reveals that 6,12-dioctylchrysene (DOC) and 2,8-DOC molecules form linear aggregates with paired chains and the aggregates are packed with floating rings, while 2,9-dihexylpentacene molecules are densely arranged with chains alone. There exist larger openings in a 6,12-DOC monolayer than in a 2,8-DOC monolayer, which results in different temperature and deposition-amount dependences of metastable atom electron spectra and ultraviolet electron spectra; subtle changes in the orientation of the ring and chains are disclosed. Both DOC form multilayers of lying molecules on a cooled rough metal surface as well, but they are converted into those comprising or containing standing alkyl chains upon warming.

#### 【序】

超高真空 (UHV) 下で不活性な固体清浄表面に鎖状や平面環状の化合物をごくわずかに蒸着すると、炭素骨格面を下地に平行にした flat-on 配向で分子が並んだ極薄 (0.3 ~ 0.4 nm) 単分子層が形成される場合が多いが、鎖と環を併せ持つ分子を用いれば、鎖・環・下地の間の相互作用の兼ね合いで分子構造と成膜条件に依存した特異な凝集構造が発現する可能性があり、これは、(サブ) ナノマテリアル創成の素構造として有用である。6,12-ジオクチルクリセン (DOC)、2,8-DOC、2,9-ジヘキシルペンタセン (DHP) の極～超薄 (数 nm) 膜に対して、走査トンネル顕微鏡 (STM) 観察、準安定励起原子電子分光 (MAES)、紫外光電子分光 (UPS) による構造評価を行った。

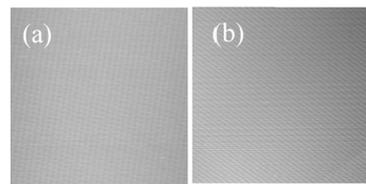
#### 【実験】

UHV 下 670 K で加熱清浄化した高配向熱分解グラファイト基板を 120 K に冷却し、6,12-DOC、2,8-DOC、DHP を 1 ~ 4 ML =  $\delta$  蒸着した極薄膜 I<sup>6C</sup>( $\delta$ )、I<sup>2C</sup>( $\delta$ )、I<sup>P</sup>( $\delta$ ) を形成した。対照試料として、120 K のステンレス基板に 6,12-DOC、2,8-DOC を 10 ML 蒸着し、膜 II<sup>6C</sup>、II<sup>2C</sup> を形成した。各膜を昇温しながら He\* (2<sup>3</sup>S, 19.82 eV) 原子、He I (21.22 eV) 共鳴線を励起源とする電子スペクトル MAES、UPS の変化を追った。また、別途形成した膜 I<sup>6C</sup>(1)、I<sup>2C</sup>(1) に対して PtIr 探針を用い定電流モードで STM 観察を行った。

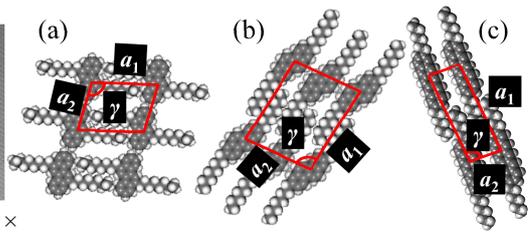
#### 【結果・考察】

Fig.1 に室温で観測した I<sup>6C</sup>(1)、I<sup>2C</sup>(1) 膜の STM 像を示す。観測される周期 ( $a_1$ 、 $a_2$ 、 $\gamma$ ) = (1.6±0.1 nm、1.3±0.1 nm、101±5°)、(2.4±0.2 nm、2.0±0.2 nm、100±6°) に対応する分子充填モデルを、膜 I<sup>P</sup>(1) の場合とともに Fig. 2 に示す。DOC の両異性体は、all-trans・flat-on のオクチル鎖が側面で接触して  $a_1$  方向に連なった鎖状会合体をつくり、これが

クリセン環で接触して  $a_2$  軸方向に充填する。膜  $I^{6C}(1)$  では隣接する会合体が等価であるのに対して、膜  $I^{2C}(1)$  では 2 量化した会合体が充填し、前者のオクチル鎖の配列には 2 本ごとに大きな隙間が、後者では 4 本ごとに小さな隙間が生じる。鎖状会合体形成と下地との接触による安定化を鎖が、会合体の充填を下地から浮いている環が分担している膜  $I^{6C}(1) \cdot I^{2C}(1)$  の状況は、隣接分子がヘキシル鎖で  $a_2$  方向に密に充填し、ペンタセン環が基板から浮いた状態であつ隣の環とも接触しない膜  $I^P(1)$  の場合と著しい対照をなす。



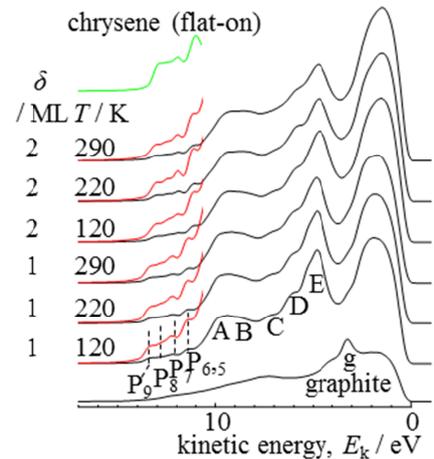
**Fig. 1.** STM images (100 nm × 100 nm) of film  $I^{6C}(1)$  (a) and film  $I^{2C}(1)$  (b), observed at 300 K.



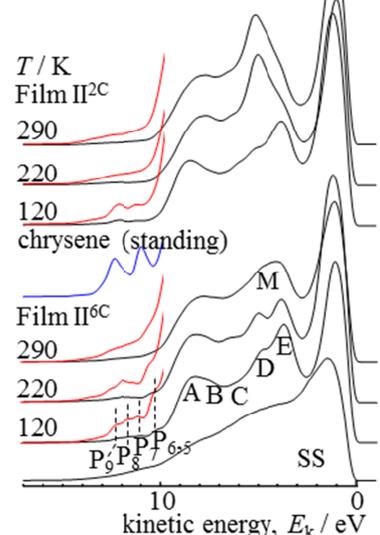
**Fig. 2.** Models arrangement of 6,12-DOC (a), 2,8-DOC (b) and DHP (c).

**Fig. 3** に膜  $I^{6C}(\delta)$  の基板温度  $T$  を上げたときの MAES の変化を示す。  $\delta = 1$  ML ではグラファイトのバンド  $g$  が痕跡程度しか検出されず、基板が分子でほぼ完全に覆われていることを示す。また、  $T$  に依らず環の  $\pi$  MO に基づくバンド  $P_9 \sim P_5$  がクリセンの flat-on 単分子層の場合 (緑) と同様の強度分布を示すため、DOC の環の配向は flat-on である。一方、  $T \leq 220$  K では鎖の最安定な擬  $\pi$  MO に基づくバンド E が著しく強調されるため、鎖の配向も flat-on であるが、 290 K ではその相対強度が幾分低下し、鎖はその伸びる方向を下地に平行に保持したまま zigzag 面を若干傾ける (tilted-on 化する)。バンド E のこの相対強度は 2 ML · 120 K でも維持されるが、昇温により減少し、鎖の zigzag 面はさらに傾く。  $\pi$  バンドの相対強度は膜  $I^{6C}(2)$  でも  $T$  に依存しないが、ピーク位置は  $I^{6C}(1)$  のときより 0.4 eV 低  $E_k$  側にシフトする。バンド E のシフトは 0.2 eV であるため、2 層目の充填密度の低下は、鎖より薄い環の方が著しいことがわかる。なお、  $I^{6C}(\delta)$  の UPS は  $\delta$  の増加に応じた基板のバンドの強度減少と、  $120 \text{ K} \leq T \leq 290 \text{ K}$  では分子が脱離しないことを示した。また膜  $I^{2C}(\delta)$  の MAES は、  $\delta$  増加 ·  $T$  上昇時の鎖の tilted-on 化が膜  $I^{6C}(\delta)$  の場合よりも抑制されること、 1 ML · 120 K では環が少し傾くことを示した。前者は鎖の面内充填の違い (Fig. 2) が関係していると思われる。

**Fig. 4** に膜  $II^{6C} \cdot II^{2C}$  の昇温時の MAES の変化を示す。 120 K の膜  $II^{6C}$  は Fig. 3 の 290 K の膜  $I^{6C}(1)$  と似た強度分布のバンド A~E を与えるので鎖の配向は tilted-on に近い。 220 K では、純  $\pi$  領域で  $C^2$  に大きな分布を持つ MO に基づくバンド  $P_8$  が、  $C^2-H$  を膜面から突き出した standing 配向のクリセンの MAES (青) の場合と同程度まで強調されるため、環の長軸が立っていること、また、メチル末端に分布する  $\sigma_{CH}(\text{Me})$  MO に基づくバンド M が表れるもののバンド E が強く残るため、横たわった鎖とメチル末端を露出させた鎖が共存することが分かる。 290 K ではさらにバンド M が強度を増す一方で全ての  $\pi$  バンドがほぼ消失することから、メチル末端を露出させた鎖が増え、  $\text{He}^*$  の環への接近を妨げていると考えられる。膜  $II^{2C}$  の場合は、 220 K 以上で直立したアルカンからなる結晶膜の場合と似た MAES を与え、 UPS でも  $\pi$  バンドが消失することから、ほとんどの分子が立っていると推定される。



**Fig. 3.** Thermally-induced changes in the MAES of films  $I^{6C}(1)$  and  $I^{6C}(2)$ .



**Fig. 4.** Thermally-induced changes in the MAES of films  $II^{6C}$  and  $II^{2C}$ .