

edge-on 配向した鎖状分子から成る単分子層の赤外反射吸収分光

(東京農工大工・名大院工¹・横浜市大院総合理²)○福嶋祐紀・遠藤理・尾崎弘行・園山正史¹・塚田秀行²

【緒言】

固体表面に有機物を蒸着すると、バルクとは異なる凝集構造を持つ極薄膜が形成される場合がある。このような系の解析を行うには、構造の異なる良く規定された標準試料膜を作成し、それらが種々の表面解析法においてどのようなデータを与えるか明らかにしておくことが望ましい。鎖状化合物に対しては、これまで flat-on 配向 (zigzag 面が基板に平行) や end-on 配向 (鎖の方向が基板に垂直) の膜が検討されてきたが、edge-on 配向 (zigzag 面が基板に垂直、鎖の方向が平行) については報告例が極めて少ない。われわれは結晶学的表面において edge-on 配向膜を得るため、成膜分子 9,9-dioctadecylfluorene (DOF) を開発した。DOF は $n\text{-C}_{37}\text{H}_{76}$ の中央のメチレンユニットをフルオレン環の $\text{C}_{8a}\text{C}_9\text{C}_{9a}$ に置き換えた構造を持ち (図 1)、原子レベルで平滑な基板に充填させた場合、図 2 のように edge-on 配向で配列した単分子層が得られる可能性がある。本研究では、Au(111)面およびその上のハロゲン吸着層に DOF を蒸着して得られる単・多分子層の構造を赤外反射吸収分光により検討した。

【実験】

超高真空中で加熱清浄化した雲母(0001)面に Au を $1\text{ k}\text{\AA}$ 蒸着後、反射高速電子回折で Au(111)面の形成を確認した。これを大気中に取り出し、水素バーナーでアニールした後 10 mM の KI 超純水溶液に浸し、図 3 のサイクリックボルタモグラムの 0.42 V (矢印) で基板を引き上げた。この電位では Au(111)面に $\text{I}(\text{c}(p \times \sqrt{3}R \cdot 30^\circ))$ 構造が形成されることが知られている¹⁾。実際、大気中での STM 観察により図 4 のような $\text{I}(\text{c}(p \times \sqrt{3}R \cdot 30^\circ))$ 構造を反映する像を得た。基板を乾燥させた後再び超高真空中に排気し、DOF を蒸着した。蒸着量は、図 1 の単分子層の形成に要する量(monolayer equivalence (MLE))を単位として制御した。成膜後、大気中・室温にて赤外反射吸収スペクトル(IRAS)を測定し、Au(111)面に DOF を直接蒸着した場合と比較した。

【結果・考察】

図 5 に Au(111)面に成膜した DOF 膜の IRAS の蒸着量依存性を、図 6 には Au(111)面上の 1 MLE 膜の IRAS の成膜温度依存性を示す。両図において 2854 cm^{-1} のバンドはメチレンの対称伸縮振動($\nu_s(\text{CH}_2)$)に、 $2918\sim 2927\text{ cm}^{-1}$ のバンドはメチレンの逆対称伸縮振動($\nu_{as}(\text{CH}_2)$)に基づく。後者

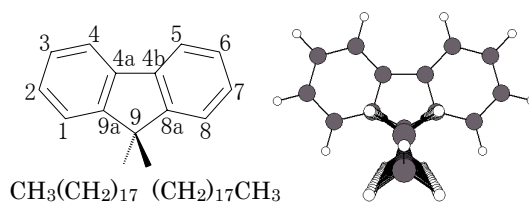


図 1 DOF の構造。

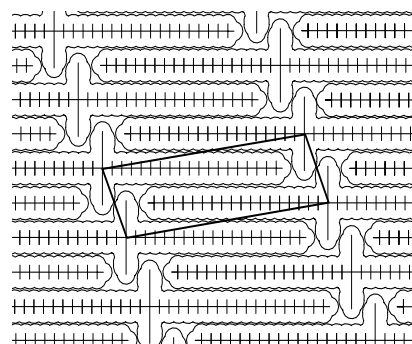


図 2 edge-on 配向の単分子層における DOF の最密充填。

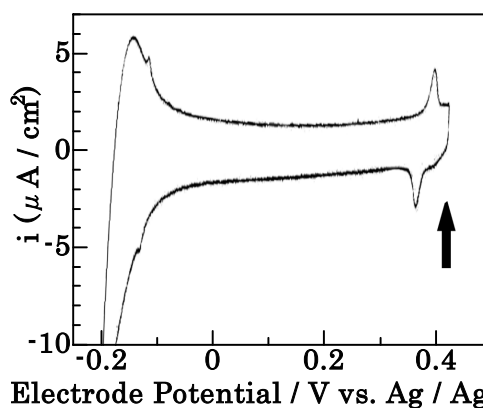


図 3 KI 溶液中、Au(111)面のサイクリックボルタモグラム。

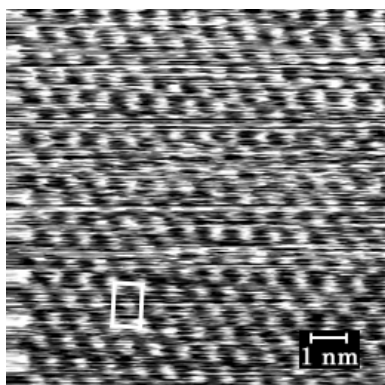


図4 I(c(p x $\sqrt{3}R-30^\circ$))/Au(111)のSTM像(7 nm x 7 nm)。大気中・室温で観測、サンプルバイアス電圧-1.20V、トンネル電流 2.00 nA。

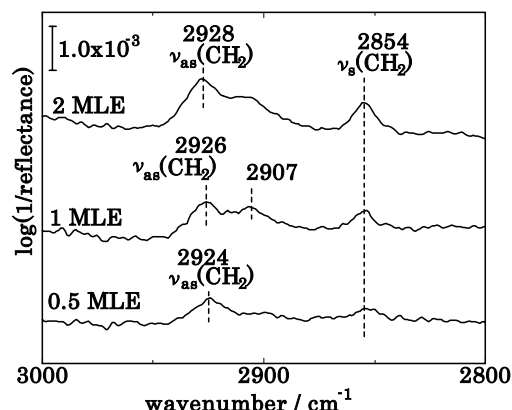


図5 DOF/Au(111)のIRASの蒸着量依存性。

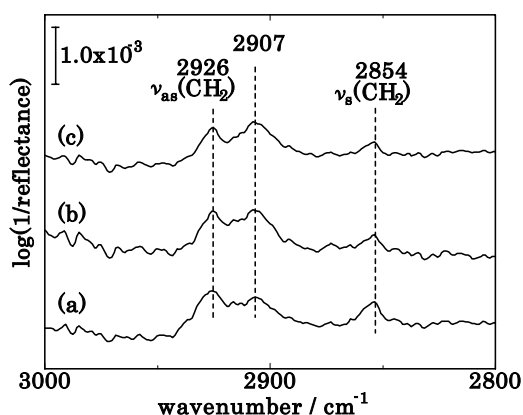


図6 DOF (1 MLE)/Au(111)のIRAS : (a)室温で蒸着、(b)室温で蒸着後 370 K で 1 h アニール、(c)170 K で蒸着 ; いずれも測定は室温。

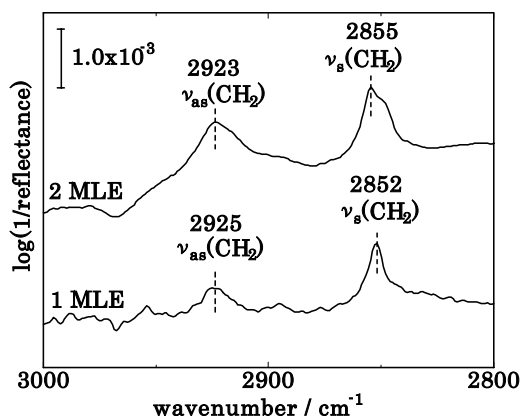


図7 DOF/I/Au(111)のIRAS。

のうち 2927 cm^{-1} 付近は *gauche* 配座のアルキル鎖、 2918 cm^{-1} 付近は *all trans* のアルキル鎖の存在を示す。 2907 cm^{-1} のバンドは、*flat-on* 配向で基板と接したメチレンの伸縮振動が decouple した、上へ伸びる CH 結合の伸縮に基づく²⁾。IRAS の表面選択律より *edge-on* 配向では $\nu_{\text{as}}(\text{CH}_2)$ バンドに比べて $\nu_{\text{s}}(\text{CH}_2)$ バンドが著しく強いはずであるが、図 5、6 のいずれのスペクトルもそのような強度分布を示さない。むしろ *gauche* 配座の $\nu_{\text{as}}(\text{CH}_2)$ が強く観測されるため、立体配座の乱れたアルキル鎖の割合が多いと思われる。また鎖が *all trans* であれば $\nu_{\text{s}}(\text{CH}_2)$ は 2854 cm^{-1} より低波数側に現れるはずなので、 $\nu_{\text{s}}(\text{CH}_2)$ は *edge-on* 配向したアルキル鎖よりも折れ曲がったアルキル鎖に由来する可能性が高い。しかし、 2907 cm^{-1} のバンドが検出されることから、折れ曲がった鎖の一部が *flat-on* 配向で基板と接していると考えられる。

図 7 に I(c(p x $\sqrt{3}R-30^\circ$))/Au(111) 上の 1 MLE 膜の IRAS を示す。 $\nu_{\text{as}}(\text{CH}_2)$ バンドの相対強度が減少し、 $\nu_{\text{s}}(\text{CH}_2)$ バンドが強く現れているため、Au(111) 上の 1 MLE 膜の場合と比べて *edge-on* 配向のアルキル鎖の割合が多いことが示唆される。恐らく Au(111) 面にヨウ素を吸着することにより単分子層内での DOF のモビリティが高まり、安定な構造を取れるようになったのではないと思われる。しかし、2 MLE では $\nu_{\text{as}}(\text{CH}_2)$ バンドの強度が増大し始め、 $\nu_{\text{s}}(\text{CH}_2)$ バンドも高波数側にずれるため、アルキル鎖は 2 層目以降では乱れた立体配座をとると考えられる。

【文献】

- 1) T. Yamada, N. Batina, and K. Itaya, *J. Phys. Chem.*, **99**, 8817 (1995).
- 2) M. Yamamoto, Y. Sakurai, Y. Hosoi, H. Ishii, K. Kajikawa, Y. Ouchi, and K. Seki, *J. Phys. Chem.* **B104**, 7363 (2000).