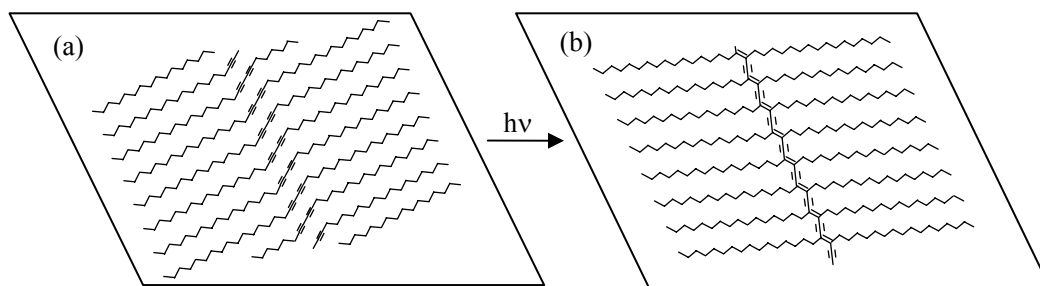


Au(111)面上の 17,19-hexatriacontadiyne 単分子層の構造

(東京農工大工・名大院工¹・北里大理²)○古田太郎・福島祐紀・遠藤 理・尾崎弘行・園山正史¹・真崎康博²

【序】

グラファイトの(0001)面に共役アルカジン 17,19-hexatriacontadiyne (HTDY) をごくわずかに蒸着すると、分子が flat-on 配向で充填したカラム構造を有する単分子層(厚さ 4 Å)が形成される(図 1(a))。この HTDY 単分子層は、紫外線の照射により flat-on 配向を保持したまま帯状巨大分子(*atomic sash*)の単分子層に変換される(図 1(b))。このような系の微視的構造は主に電子分光¹や走査トンネル顕微鏡観察(STM)²で調べられてきたが、分子の立体配座・配向を詳しく検討するために振動分光も併用することが望ましい。しかし、結晶学的表面上の極薄膜に有効な赤外反射吸収分光(IRAS)は反射率の高い基板を要するため、グラファイト上の *atomic sash* に対して IRAS による解析はなされていない。本研究では IRAS が適用可能な Au(111)面上に、グラファイト上の場合とよく似た、*atomic sash* に変換可能な HTDY 単分子層を作成することを目指した。

図 1 グラファイト上の HTDY 単分子層(a)と *atomic sash* 単分子層(b)

【実験】

超高真空チャンバー内で加熱清浄化した雲母(0001)面に Au を 4 h かけて 1000 Å 蒸着し、Au(111)面の形成を RHEED パターンにより確認した。これに HTDY を室温で 300 s かけて 1 MLE (基板全体に図 1(a)の単分子層を形成するのに要する量)蒸着し、チャンバーから取り出した。また同様に作成した Au 基板をバーナーでアニールしたのち純アセトンで急冷した。その直後、基板を HTDY の 0.2 mM アセトン溶液に 2 s 曝して 2 つの吸着膜を作成し、一方はそのまま吸着膜 I として用い、他方は純アセトンでリンスして吸着膜 II とした。こうして作成した計 3 種類の HTDY 極薄膜の IRA スペクトルを大気中で測定した。また蒸着膜と吸着膜 II について超高真空中・室温で STM 観察を行った。

【結果と考察】

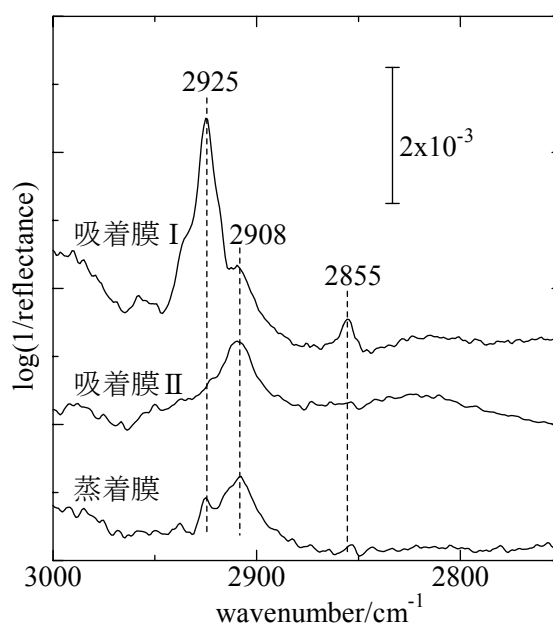


図 2 HTDY 極薄膜の IRA スペクトル

HTDY 極薄膜の IRA スペクトルのメチレン伸縮振動領域を図 1 に示す。蒸着膜のスペクトルでは、 2908 cm^{-1} のバンドが最も強く観測される。これは、分子が *flat-on* 配向で直接下地と接するため decouple した、メチレンの伸縮振動のうち上向き CH 結合の伸縮に基づく³⁾。しかし *gauche* 配座の存在を示すバンドも 2925 cm^{-1} (逆対称伸縮)と 2855 cm^{-1} (対称伸縮)に観測される。このことに対応して STM でもグラファイト上の蒸着膜で見られたような周期構造は観測されなかった。

吸着膜 I では、 2908 cm^{-1} のバンドに加え、基板に接したメチレンの CH 伸縮振動に帰属される 2810 cm^{-1} 付近のブロードなバンド³⁾も観測される。しかし 2925 cm^{-1} のバンドが圧倒的に強く、この膜は *gauche* 配座をふんだんに含むアルキル鎖からなる多層膜であると考えられる。一方、吸着膜 II では、 2925 cm^{-1} のバンドがほぼ消失し、 2908 cm^{-1} のバンドが蒸着膜の場合と同程度の強さで、また 2810 cm^{-1} 付近のバンドが弱く現れている。これらは、リンスによって、分子の配向が良く揃った単分子層が残り、その上に載っていた配座の乱れた分子が洗い流されたことを示唆している。

吸着膜 II の STM 像を図 3 に示す。アルキル鎖の軸とカラムの方向はほぼ 90° を成しており、アルキル鎖の間隔はグラファイト上で観察される *flat-on* 配向したアルキル鎖の最密充填間隔にほぼ等しい $4.7 \pm 0.4\text{ \AA}$ である。

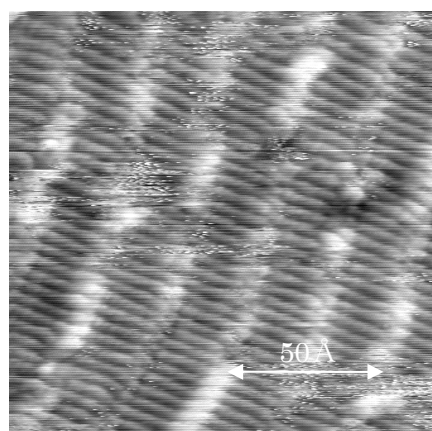


図 3 HTDY 単分子層の STM 像
サンプルバイアス電圧: 2.0 V 、
トンネル電流: 0.10 nA 、スケール:
 $140\text{ \AA} \times 140\text{ \AA}$

これとは別に、HTDY カラムのコントラストに $\text{Au}(111)\sqrt{3} \times \sim 23$ 再構成面のコントラストが重なって観測され、両者の縞模様が平行な領域と 60° を成す領域とが現れる STM 像が観測された。これらの結果から $\text{Au}(111)$ 面上の HTDY のパッキングモデルを図 4 のように示すことができる。この図では Au 表面が下方で $[10\bar{1}]$ 方向に、上方で $\bar{1}01$ 方向に縮んで波打っており、その上に分子がアルキル鎖を $[10\bar{1}]$ 方向に向けて、 $[\bar{1}21]$ 方向に $4.7\text{ \AA}$ 間隔に充填してカラムを形成していることを示す。上方の Au 再構成面において、この図に示されている HTDY カラムの方向である $[\bar{1}21]$ 方向の第二近接 Au 原子列の間隔は $4.7\text{ \AA}$ で、STM で観察された分子間隔にほぼ等しい。

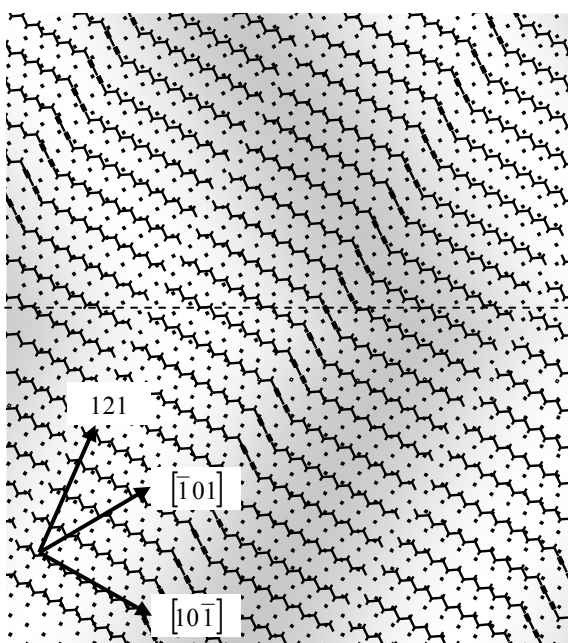


図 4 $\text{Au}(111)$ 面の HTDY 単分子層のパッキングモデル

この構造モデルでは、分子間距離およびカラムの方向とジアセチレン基の方向がなす角度により決まるトポケミカル重合の条件は満たされている⁴⁾。しかし、大気中で紫外線を照射して IRAS で追跡したところ、照射時間の経過とともにバンドの位置が *gauche* 配座の位置へシフトするなど、グラファイト上で確認されている配向を保持したままの *atomic sash* への変換は起こらなかった。現在、超高真空中・低温での紫外線照射による反応を STM にて観察中である。

1) H. Ozaki, T. Funaki, Y. Mazaki, S. Masuda, and Y. Harada, *J. Am. Chem. Soc.*, **117**, 5596 (1995).

2) S. Irie, S. Isoda, T. Kobayashi, H. Ozaki, and Y. Mazaki, *Probe Microsc.*, **2**, 1 (2000).

3) M. Yamamoto, Y. Sakurai, Y. Hosoi, H. Ishii, K. Kajikawa, Y. Ouchi, and K. Seki, *J. Phys. Chem.*, **B104**, 7376 (2000).

4) J. D. Wright, *Molecular Crystals*, Cambridge Univ. Press (1987)