

(東京農工大工<sup>1</sup>、北里大理<sup>2</sup>)

○遠藤 理<sup>1</sup>、大坪 宏彰<sup>1</sup>、古田 太郎<sup>1</sup>、世良 貴史<sup>1</sup>、尾崎 弘行<sup>1</sup>、真崎 康博<sup>2</sup>

**[序]** 不活性な固体清浄表面において、多くの鎖状有機分子は自己組織化してラメラ構造からなる単分子層を形成することが知られているが、基板表面の種類を変えると、分子-基板間相互作用が変化し異なる凝集構造が発現すると期待される。われわれはこれまで 17,19-hexatriacontadiyne (HTDY) をグラファイト(0001)面に蒸着して得られるラメラ構造からなる単分子層に紫外線を照射することにより、各ラメラを帯状ポリジアセチレン(PD) (*atomic sash* (AS))に変換することに成功した。バルクの PD と同様に異なる 2 種類の構造を持つ AS は、ナノワイヤーや極小メモリとしての可能性を秘めた低次元物質であり、AS の構造、電子状態、生成反応の基板依存性を明らかにすることが望まれる。本研究では Au(111)面、MoS<sub>2</sub>(0001)面における HTDY 単分子層の成長と重合反応を STM 観察により調べ、グラファイト(0001)面上の膜の場合と比較した。

**[実験]** 各基板に以下の方法で単分子層を作成した。(1)高配向熱分解グラファイト(HOPG)：空气中で劈開、超高真空中で加熱清浄化したのち室温に戻し、HTDY を蒸着した；(2) MoS<sub>2</sub>：(1)と同様にして得た室温の清浄表面に HTDY を蒸着し、一日放置したのち 350 K で数時間アニールした；(3)Au(111)面(マイカの劈開面上に Au を蒸着して形成もしくは単結晶を利用)：大気中で水素バーナーによりアニールしたのち HTDY アセトン溶液に浸して HTDY を吸着させ、純アセトンでリンスした。HOPG(0001)面上および Au(111)面上の単分子層は 220 K もしくは室温に保持して紫外線を数分から数時間照射した。STM 観察はすべて超高真空下で行った。

**[結果と考察]** 図 1 に 3 種の基板に形成した HTDY 単分子層の STM 像を示す。図 1a、c、e からわかるように、どの基板でも比較的広範囲にわたり輝線が約 5 nm の間隔で平行に並んでいる。この輝線は HTDY の共役三重結合部の連なりに基づき、間隔は all trans 配座の HTDY の分子長 4.8 nm に対応している。グラファイト(0001)面では大きな(像のサイズ 140 x 140 nm<sup>2</sup> 以上の)ドメインが得られるが、Au(111)面では同一テラス上でも異なる方向のドメインが生じることがある。

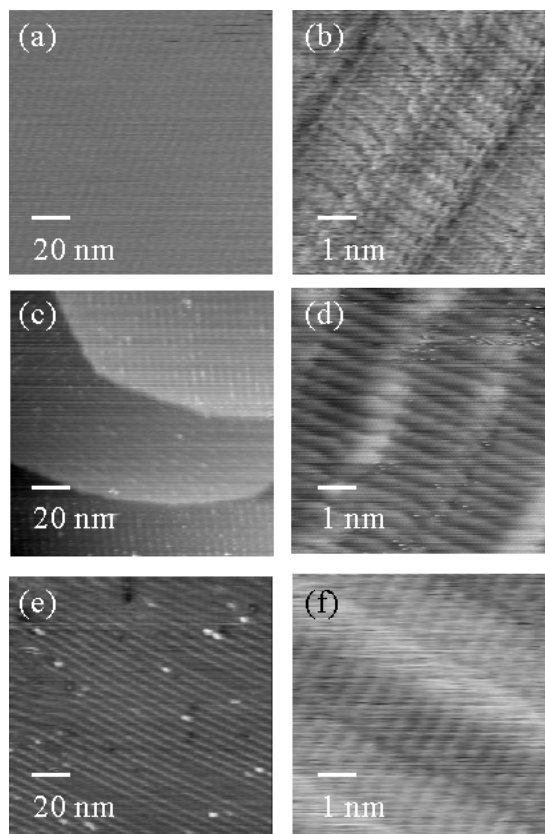


図 1 グラファイト(0001)面上(a、b)、Au(111)面上(c、d)、MoS<sub>2</sub>(0001)面上(e、f)の HTDY 単分子層の STM 像。すべて室温で観察。像のサイズは 140 x 140 nm<sup>2</sup> (a、c、e)；7 x 7 nm<sup>2</sup> (b、d、f)。サンプルバイアス電圧  $V$  とトンネル電流  $I$  は、2.00 V、80 pA (a)；1.00 V、80 pA (b)；-1.00 V、20 pA (c)；2.00 V、100 pA (d)；-2.00 V、45 pA (e)；-2.00 V、65 pA (f)。

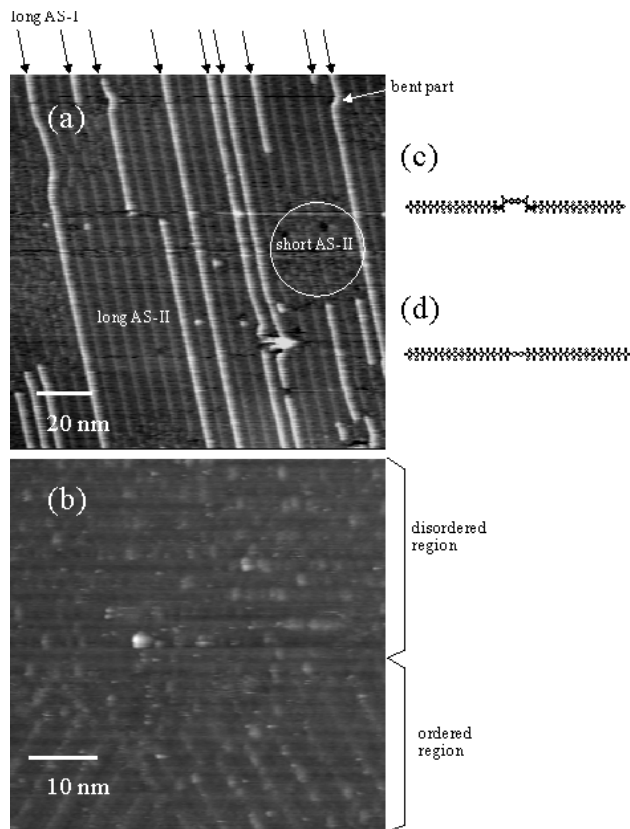


図 2 グラファイト (0001) 面上(a) および Au(111)面上(b) の HTDY 単分子層に紫外線を照射した後の STM 像。  
 (a)  $140 \times 140 \text{ nm}^2$ ,  $V = -2.00 \text{ V}$ ,  $I = 20 \text{ pA}$ ,  $140 \text{ K}$  で観察。  
 (b)  $56 \times 56 \text{ nm}^2$ ,  $V = -1.00 \text{ V}$ ,  $I = 15 \text{ pA}$ , 室温で観察。  
 (c), (d) AS-I, AS-II の構造モデル (側面図)。

異なることから、分子-基板間相互作用と基板上的分子の mobility が異なると考えられる。

図 2a, 2b に、グラファイト (0001) 面と Au(111) 面の HTDY 単分子層に紫外線を照射した後の STM 像を示す。グラファイト (0001) 面では HTDY は各ラメラ内で重合反応を起こし、まず共役鎖長が長く、PD 鎖が持ち上がって高く観測される AS-I になる(図 2a の矢印部分; 図 2c 参照)。およそ 180 K 以上で放置するか更に紫外線を照射すると、AS-I の一部は図 2a の右上に見られるように曲がり、また一部は長さがほぼそのまま PD 鎖が炭素骨格平面内に保持された AS-II に変換される(図 2a の左下; 図 2d 参照)。AS-II は最終的には共役鎖が切れて短い AS-II へと変わってしまう(図 2a の円内)。短い AS-II は温度を十分に下げると STM 観察中にサンプルバイアス電圧を十分に高くすると、短いが白く観測される AS-I に再変換されることがある。AS-I, II はそれぞれバルク PD の青色相、赤色相に対応すると考えられるが、共役鎖長との対応を含めた詳細は現在検討中である。一方、Au(111) 面では室温における数分の紫外線照射によって図 2b 上部のようにラメラ構造がくずれて disorder 相となり、分子が丸まったような形状のものが観測される。Au(111) 面ではグラファイト (0001) 面と異なり分子の mobility が十分でないため、重合して長い分子にはなりにくく、2, 3 分子重合してグラファイト (0001) 面における短い AS のような状態になっているのではないかと推測される。MoS<sub>2</sub> (0001) 面における重合反応は現在実験中である。

Au(111) 面に HTDY を蒸着しても図 1c のような構造は観測されなかった。MoS<sub>2</sub> (0001) 面では、蒸着直後には分子像は得られないが、蒸着後の加熱処理により図 1e のようなカラム構造が見られる。基板のテラスが広いと、グラファイト (0001) 面よりも大きなドメインが得られることがある。図 1e に見られる黒い点は下地の欠陥、白い点は熱重合体と考えられる。各基板におけるラメラ構造を拡大した STM 像をそれぞれ図 1b, d, f に示す。図 1b では各アルキル鎖内のメチレン水素原子が三角格子をつくっており、分子が flat-on 配向していることを示している。他の 2 つの基板においては同等の分解能の像を得ることは今のところできていないが、分子の形状を想起させる像から flat-on 配向が示唆される。実際、Au(111) 面上の単分子層については、赤外反射吸収分光により flat-on 配向を確認した。いずれの基板上でもラメラ内の分子間隔は約 0.5 nm であり、分子はファン・デル・ワールス包絡面で接し密に充填している。基板によってラメラ構造形成の条件が異なることから、分子-基板間相互作用と基板上的分子の mobility が異なると考えられる。