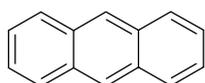


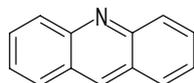
## 高配向性熱分解グラファイトに吸着した 三環式芳香族化合物の STM 観測

(東北大院理) 赤澤徳俊、岸本直樹、大野公一

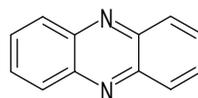
【序】数ナノメートルの厚さを持つ有機薄膜は、秩序構造を持った有機分子集合体として新たな機能発現が期待されるため、近年盛んに研究されている。特に、薄膜中の有機分子の配列や配向、凝集の仕方は薄膜の機能と密接に関係しているため、有機分子の集積方法と薄膜の構造の関係を明らかにすることは重要である。本研究では、走査型トンネル顕微鏡(STM)を用いて、三環式芳香族化合物であるアントラセンやフェナジン、アクリジン、1,10-フェナントロリンの基板上への吸着ならびに薄膜形成の初期過程について調べた。これらの分子では、以下に示した構造の違いに起因する分子間相互作用の相違や基板との相互作用の異方性が吸着構造や薄膜構造の違いとして観測されることが期待される。



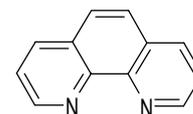
アントラセン



アクリジン



フェナジン



1,10-フェナントロリン

【実験と計算方法】大気中で劈開した高配向性熱分解グラファイト(HOPG)に、それぞれの三環式芳香族化合物を真空蒸着させた。その後、超高真空中において STM を用いて表面の画像を観測した。

吸着分子同士の相互作用を求めるために、非経験的分子軌道法(MP2)を用いて、それぞれの分子のダイマーの構造を検討した。また、基板-吸着分子間の相互作用を求めるために、半経験的分子軌道法(PM3)を用いて、吸着分子と炭素 78 個からなる一層の仮想グラファイトの相互作用を検討した。

【結果と考察】アントラセンでは、sub-monolayer 相当量を蒸着させたときは、直径約 2 nm の多数の核が観測され、few-layer 相当量を蒸着させたときには、三次元的に会合してできた島状構造が観測された。そこでダイマーの構造を MP2 で計算すると、 $\pi$ - $\pi$  相互作用により、分子面外方向に結合した構造(crossed 構造[1])が最安定となった。アントラセン-基板の相互作用を計算すると、 $\pi$ - $\pi$  相互作用により、アントラセン分子は仮想グラファイトに対して分子面が平行のときに最安定となった。したがって、アントラセンの場合は、分子面内方向の分子間相互作用が弱く、基板に対して分子面が平行になりやすいため、sub-monolayer 相当量では小さな核が多数形成される。一方、蒸着量が多い場合は、分子面外方向の分子間相互作用が大きいため、三次元的に会合した構造になると考えられる。

フェナジンでは、sub-monolayer 相当量を蒸着させたときは、二次元的に会合してできた構造が観測され、few-layer 相当量を蒸着させたときには、広範囲で平坦な層状構造が観測された。また、few-layer 相当量のとき図 1 に示すように、テラスで規則的に配列した円形状の輝点や、ステップエッジで間隔と大きさが一定な楕円状の輝点が、特異的なナノ構造体として観測された。そ

ここで、フェナジンのダイマーの構造を MP2 で計算すると、水素結合により、分子面内方向に結合した構造が最安定となった。また、フェナジン-基板の相互作用を計算すると、 $\pi$ -相互作用により、フェナジン分子は仮想グラファイトに対して分子面が平行のときに最安定となった。フェナジンの場合は、分子面内方向の分子間相互作用が大きいため、同一面上で分子同士が会合し、次第に層状構造に成長すると考えられる。また、ステップエッジ上の分子は、ファセット内の分子と相互作用が異なっているため、図 1 に示したような特異的ナノ構造体として観測されたと考えられる。

アクリジンでは sub-monolayer 相当量を蒸着させたとき、局所的に凹凸のある島が観測された。さらに few-layer 相当量を蒸着させたときには、三次元に会合した大きな島が観測された。アクリジンダイマーの構造は、AM1 法によると互いの分子の向きが同じである head-to-tail 構造が最安定になる[2]が、MP2 法では互いの窒素原子が向き合い、2 つの水素結合がある head-to-head 構造が最安定であった。アクリジン-基板の相互作用を計算すると、 $\pi$ -相互作用により、仮想グラファイトに対して分子面が垂直に立っているときに最安定となった。アクリジンの場合は、主に  $\pi$ -相互作用による安定構造も存在し、吸着分子同士の面内方向の相互作用と基板-吸着分子間の面外方向の相互作用の双方の影響から三次元的な島状構造に形成すると考えられる。

1,10-フェナントロリンでは、図 2 に示すように幅が約 1.0 nm の鎖状構造が幾つも観測された。DFT 計算によると、ダイマーの構造は水素結合により head-to-head 構造が最安定になることが知られている[3]。吸着分子-基板の相互作用を計算すると、 $\pi$ -相互作用により、仮想グラファイトに対して分子面が垂直に立っているときに最安定となった。1,10-フェナントロリンの場合は、基板-吸着分子間の相互作用が吸着分子間の相互作用より大きいため、分子面が基板に対して垂直のときに安定となり、金属基板に吸着した場合[4,5]と同様に鎖状構造になると考えられる。

以上から、三環式芳香族化合物では分子構造、特に分子内の窒素原子の位置や数などによって、吸着分子同士の相互作用や基板-吸着分子間の相互作用の異方性の違いが大きいため、その差異がナノ構造体の形状に密接に関係していると考えられる。

#### 参考文献

- [1] C. Gonzalez, E. C. Lim, J. Phys. Chem. A 104 (2000) 2953.
- [2] J. Prochorow, I. Deperasinska, O. Morawski, Chem. Phys. Lett. 316 (2000) 24.
- [3] K. H. Lee, Y. Shu, C. Lee, Y. G. Hwang, H.-J. Koo, M.-H. Whangbo, J. Phys. Chem. B 109 (2005) 15322.
- [4] F. Cunha, Q. Jin, N. J. Tao, C. Z. Li, Surf. Sci. 389 (1997) 19.
- [5] M. Sugimasa, J. Inukai, K. Itaya, J. Electrochem. Soc. 150 (2003) E266.

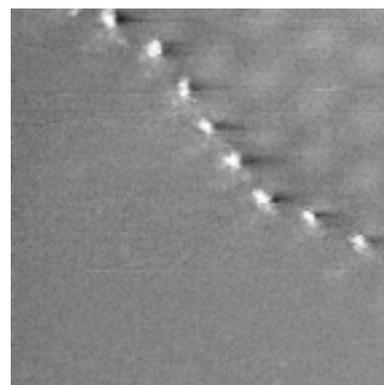


図 1. HOPG 上に吸着したフェナジンの STM 像(約 80 K、 $V_s=1.20$  V、 $I=0.50$  nA、Scan size=22 nm  $\times$  22 nm)

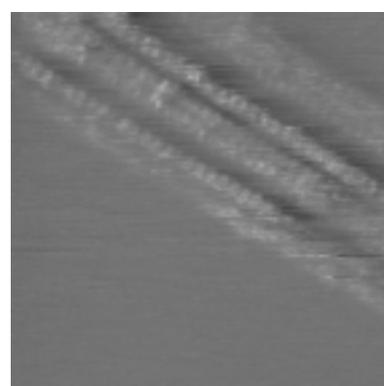


図 2. HOPG 上に吸着した 1,10-フェナントロリンの STM 像(約 300K、 $V_s=1.40$  V、 $I=0.35$  nA、Scan size=30 nm  $\times$  30 nm)