

有機分子膜の超構造形成における分子間結合と分子-基板間結合の競合

○塚原 規志^{1*}, 吉信 淳²

¹群馬高専, ²東大物性研

Competition between adsorbate-adsorbate coupling and adsorbate-substrate coupling in the superstructure formation of molecule layers

○Noriyuki Tsukahara^{1*} and Jun Yoshinobu²

¹National Institute of Technology, Gunma College, ²Institute for Solid State Physics (ISSP), the university of Tokyo

1. 背景

有機ハロゲン化合物が凝集して結晶や薄膜を形成する際、ハロゲン原子は他分子のH原子との水素結合、あるいは他分子のルイス塩基とのハロゲン結合によって凝集する。この水素結合やハロゲン結合は、分子内にてハロゲンと結合した部分に電子求引性がある場合、ハロゲン位置に σ ホールと呼ばれる正の静電ポテンシャルを持つ領域が局所的に生じることが起源で、結合に指向性が生じる[1]。

σ ホールの形成メカニズムと、それに伴って生じる水素結合やハロゲン結合は、ハロゲンの種類および分子の化学的環境に依存する。しかし、水素結合やハロゲン結合による分子の凝集について、分子の化学的環境が超構造形成にどのような影響を与えているのか、分子レベルでのボトムアップ的議論は未だ少ない。

2. 目的

本研究では、固体表面での有機ハロゲン分子の分子膜形成に着目する。基板の構造に応じて有機ハロゲン分子はどのような有機薄膜を形成するか、どのようなメカニズムで分子は凝集しているかを、STMによる単分子観測によって明らかにすることが目的である。具体的には、Si(111) ($\sqrt{3}\times\sqrt{3}$)-Ag および Ag 多層膜の表面にて、1,3,5-トリス(4-ブロモフェニル)ベンゼン(TBB)分子が基板表面の構造に応じてどのように凝集し始めるのか、さらにどのように超構造を形成するのかを研究した。

3. 結果

Fig. 1 は、Si(111) ($\sqrt{3}\times\sqrt{3}$)-Ag 表面、および Ag 多層膜表面に吸着させた TBB 分子の STM 像である。

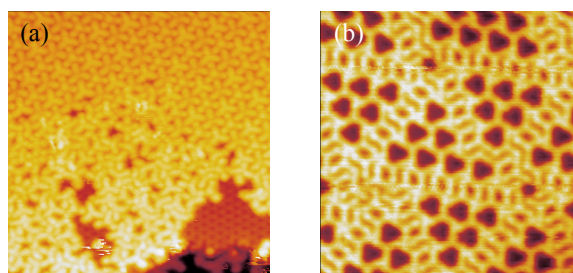


Fig. 1. Si(111) ($\sqrt{3}\times\sqrt{3}$)-Ag, および Ag 多層膜表面に吸着した TBB 分子の STM 像。(a) ($\sqrt{3}\times\sqrt{3}$)-Ag, 20 nm x 20 nm, (b) Ag 多層膜, 15 nm x 15 nm。

($\sqrt{3}\times\sqrt{3}$)-Ag 表面では 2 種類の分子配列が観測され、片方は基板と Commensurate ((a) 右上の領域)、もう片方はほぼランダム((a) 左下の領域)な構造が得られた。Ag 多層膜では、三角形のドメイン内に分子が規則正しく配列する構造をとる。

($\sqrt{3}\times\sqrt{3}$)-Ag 表面での Commensurate な配列は分子-基板間結合と分子間水素結合によって決まる構造である。ランダムな配列は、2 分子間の水素・ハロゲン結合が基板との結合より優先される構造である。Ag 多層膜では、ドメイン内で 3 分子の triple halogen bond で凝集し、ハロゲン結合が優勢となる。このように、基板に応じて分子間結合メカニズムが異なるが、薄膜の構造は水素結合、ハロゲン結合、および分子-基板間結合の 3 種の結合のバランスで決まることがわかった。講演では、それぞれの薄膜構造と分子間結合に関する詳細を紹介する。

文献

[1] P. Politzer et al., Phys. Chem. Chem. Phys., **15**, 11178 (2013).

*E-mail: ntsukahara@gunma-ct.ac.jp