

グラファイト表面上に吸着した 10,12-pentacosadiyn-1-ol 単分子層の AFM による相挙動観察

本研究では、グラファイト表面上に対して 10,12-pentacosadiyn-1-ol (PCDYol; Fig. 1) が flat-on 吸着した単分子層の相挙動について、原子間力顕微鏡 (AFM) 構造解析に基づき明らかにすることとしました。

PCDYol クロロホルム溶液 (濃度 0.1 mM) をグラファイト基板上にスピンコートすることにより、ピッチが 6.2 nm の準安定構造である herringbone 配列 (Fig. 2 (a)) を優先的に生成させることができます。その配列に帰属されるストライプ模様が、Fig. 3 において白線で示したように、大気中 AFM 観察により確認できます。このことは、No. 36 研究紹介 8 においても述べました。

ところが、このサンプルをホットプレート上で 38 °C に加熱したのち、室温まで急冷し、AFM 観察をしたところ、2 次元結晶の融解および冷結晶化が分子レベルで視覚的にとらえられました。つまり、herringbone 配列をもつ単分子層が融解し、ピッチが 6.8 nm の安定構造である parallel 配列 (Fig. 2 (b)) が生成したのです (Fig. 4)。これらの配列の間の熱力学的安定性の違いについては、No. 36 研究紹介 7 において報告しました。

さらに、ここでは、Fig. 5 に示したように、PCDYol 2 次元液体の AFM 観察にも成功しました。冷結晶化後のサンプルを 73 °C に加熱したのち急冷したところ、その 2 次元結晶が部分的に融解しガラス化しました。その結果、ストライプ模様をもつ秩序相および模様をもたない無秩序相の共存が、Fig. 5 において確認できます。これらは、ともに 1 分子の厚み (約 0.5 nm) をもち、それぞれ parallel 配列をもつ 2 次元結晶および 2 次元液体 (ガラス) に帰属されます。その境界が明瞭なことから、PCDYol 2 次元結晶の融解は、1 次転移であることが示唆されました。また、73 °C より高い温度での加熱したのち急冷した場合では、2 次元液体 (ガラス) のみが観察されたことから、その融点は 73 °C であることが推察されました。PCDYol 3 次元結晶の融点は 59 °C ですから、その 2 次元結晶の融点は 3 次元のものより 10 °C 以上も高いことになります。

以上に述べた PCDYol 単分子層の相挙動を Fig. 6 にまとめました。このように、AFM は 2 次元結晶の相挙動を分子レベルで観察するための強力な手法の一つといえます。

(高城大輔, 須藤孝一)

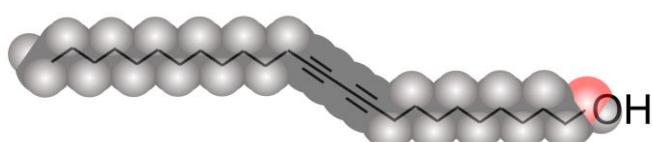


Fig. 1. Molecular structure of PCDYol.

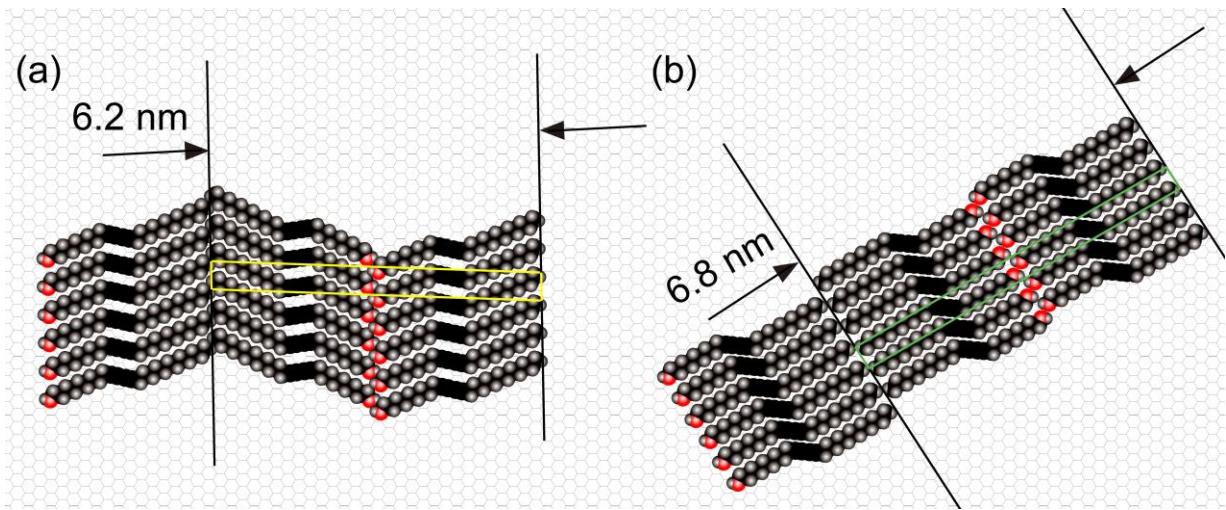


Fig. 2. Molecular adsorption models on the graphite surface for (a) the herringbone and (b) the parallel arrangements.

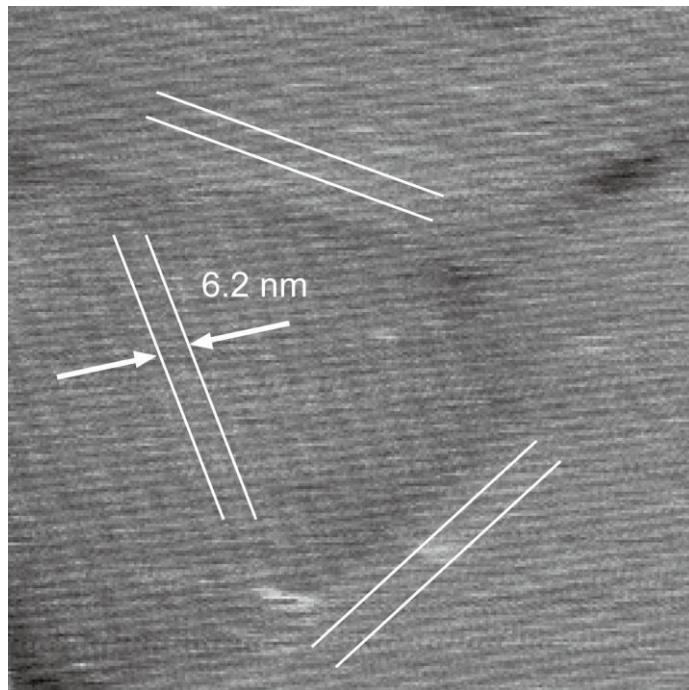


Fig. 3. AFM height image of the monomolecular layer adsorbed on graphite surface obtained by spin-coating of the solution at 0.1 mM. The stripe spacing 6.2 nm of the herringbone arrangement is observed as suggested by white lines.

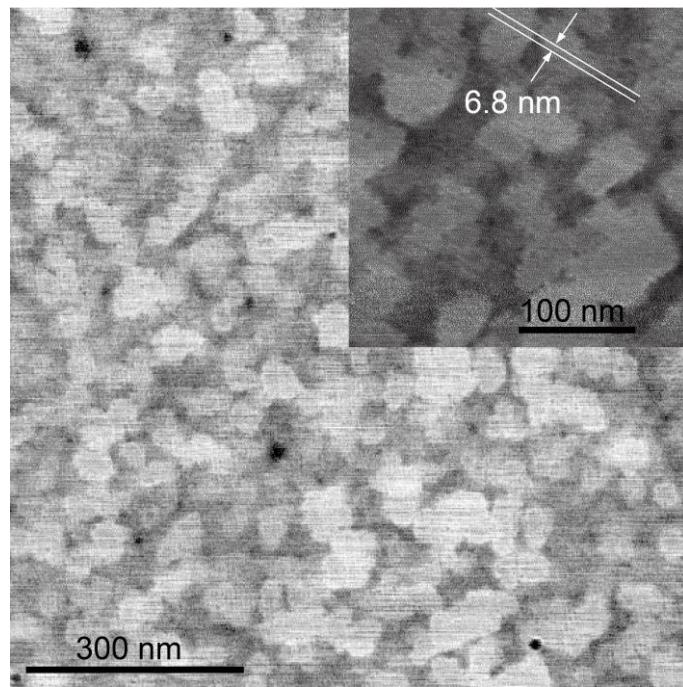


Fig. 4. AFM phase image of the monomolecular layer obtained after heating of the sample at 38 °C. The stripe spacing 6.8 nm of the parallel arrangement is observed as suggested by white lines in the inset.

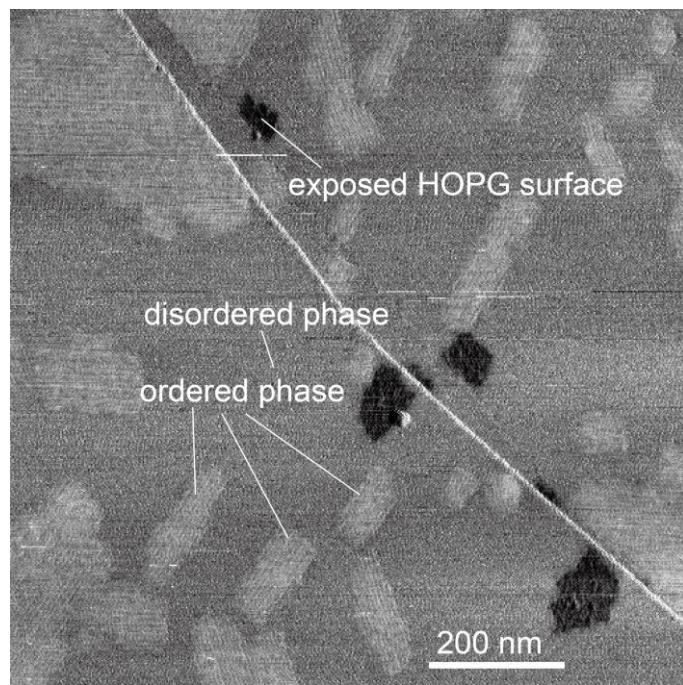


Fig. 5. AFM phase image of the ordered and disordered phases obtained after melting of the monomolecular layer at 73 °C.

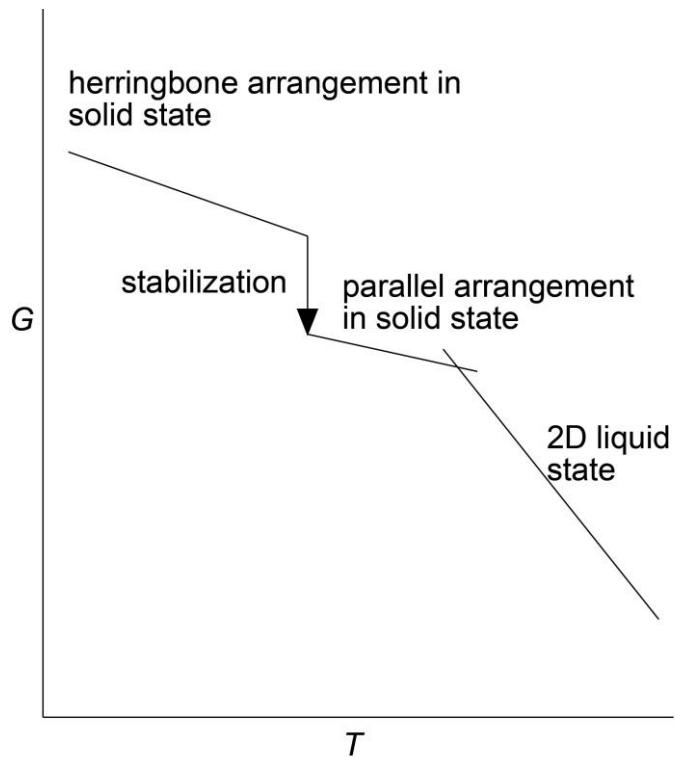


Fig. 6. Schematic diagram of Gibbs energy against temperature to understand the phase behavior for PCDYol monomolecular layers adsorbed on the graphite.