

グラファイト表面上の多形が共存する 10,12-pentacosadiyn-1-ol 単分子層の安定化にともなう構造置換過程の STM による直視

有機分子 2 次元凝集系の多形現象についての報告例は、学術的および応用的観点から急務とされているにもかかわらず、バルクのものとは比べ圧倒的に少ないです。この現状を踏まえ、筆者らは、実空間の局所的な知見が得られる STM により観察可能な 10,12-pentacosadiyn-1-ol (PCDYol, Fig. 1) 2 次元吸着層の多形である herringbone 配列と parallel 配列を創出し (Fig. 2), それらの熱力学的安定性についてすでに報告しました (No. 33 研究紹介 8)。ここでは、大阪大学産業科学研究所の須藤孝一准教授と共同で、その安定化メカニズムのより詳細な知見を得ることとしました。

以前と同様に、PCDYol のクロロホルム溶液を水上に展開し、クロロホルムを蒸発させた後、グラファイト (0001) 表面を水上の PCDYol に接触させました。このサンプルを STM ステージにセットし、室温大気中で気固界面観察を行いました。ドメインサイズが数十 nm の場合、たとえ安定である parallel 構造であっても、そのドメインが小さければ飲み込まれる Ostwald Ripening が観察されました (No. 33 研究紹介 8)。ところが、ともに 100 nm を超える大きなドメインの場合、準安定の herringbone 配列から安定な parallel 配列へと優先的に置き換わることが明らかとなりました。実際に、Fig. 3 に示したように、左の parallel 配列をもつドメインが、隣接する右の herringbone 配列のものへと侵食していく様子がとらえられています。これは、以下のようにドメイン界線エネルギーの差および内部エネルギーの差によって説明できます。ドメインサイズが小さい場合、ドメイン界線エネルギーの差が支配的となるので、準安定構造 (herringbone) をもつドメインが、安定構造 (parallel) をもつより小さなドメインを飲み込むことがあります。ところが、ともにサイズが大きくなると、この界線エネルギーの差は、ドメイン内部の構造の違いに帰属されるエネルギー差に対して小さくなり、安定構造である parallel 配列が優先的に生成すると考えられます。さらに、Fig. 3 を詳細にみると、白矢印で示したように、parallel 配列の herringbone 配列への侵食が、herringbone 配列におけるダイマー長 (Fig. 2 (b)における単位胞の長軸 6.2 nm) に相当する幅をもつ分子列単位で進んでいることがわかります。これは、herringbone のドメイン内において PCDYol 分子がグラファイト表面から脱離する際、分子末端の水酸基が形成している水素結合を保持している証拠です。同様な脱離挙動は、同じく末端に水酸基をもつ 1-octadecanol においても観察され、No. 29 研究紹介 24 ですでに報告しました。

このように、STM を用いて、巨視的な性質の背後にある個々の分子の挙動を直視することで、その単分子層の安定化にともなう構造変化の詳細な知見を得ることに成功しました。
(高城大輔, 須藤孝一)

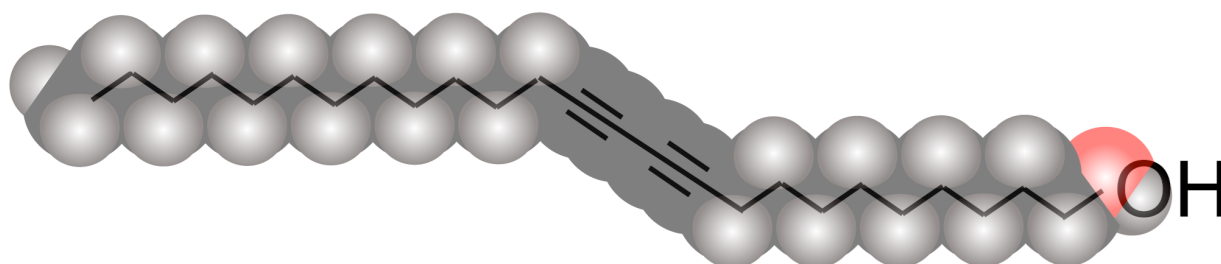


Fig. 1. Molecular structure of PCDYol.

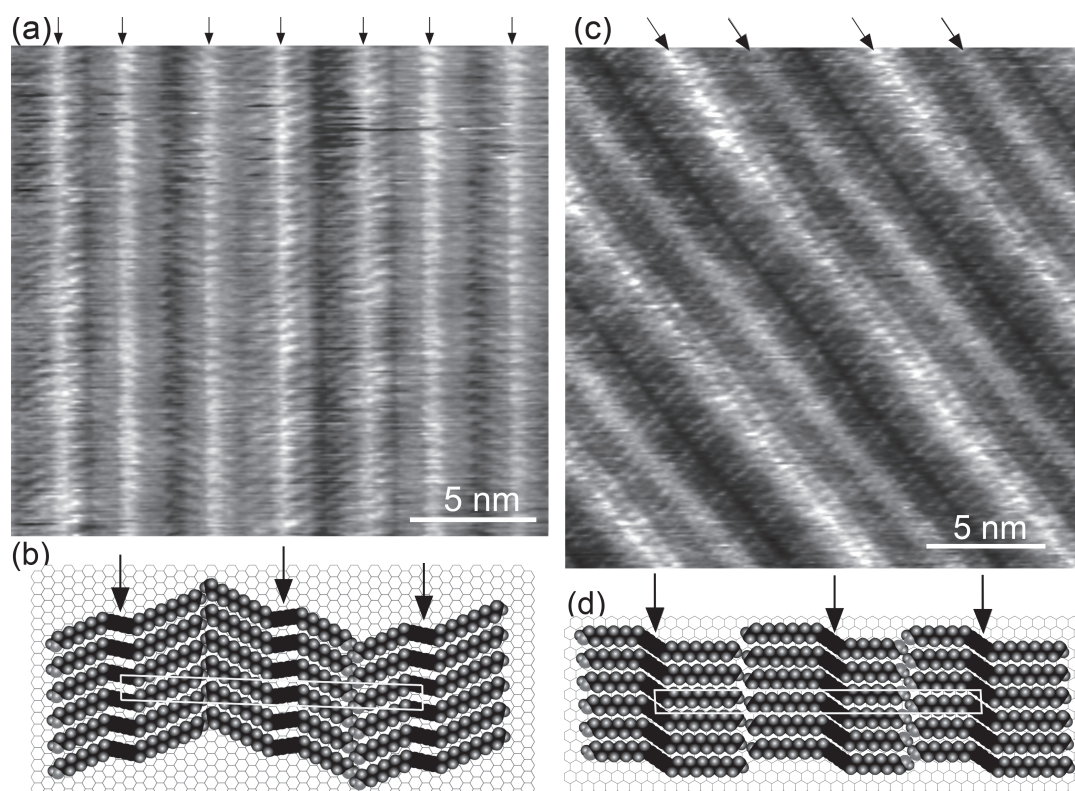


Fig. 2. (a) High-resolution STM height image of the herringbone arrangement. (b) Molecular adsorption model of the herringbone arrangement. The parallelogram represents a unit cell. The size of the long axis is 6.2 nm in the herringbone arrangement. (c) High-resolution STM height image of the parallel arrangement. (d) Molecular adsorption model of the parallel arrangement. The parallelogram represents a unit cell. Arrays of the DA moieties exhibiting brighter contrast than alkyl chains in STM images are suggested by arrows in both the high-resolution STM images and adsorption models.

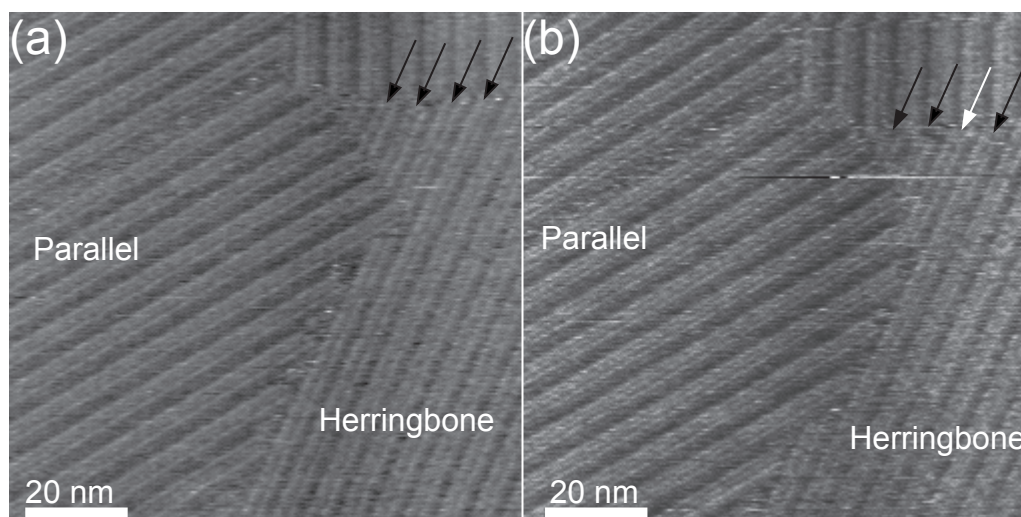


Fig. 3. Sequential STM images at a parallel (left) / herringbone (right) interface. (a) The stripe pattern is shown as suggested by black arrows in the herringbone arrangement. The pitch corresponds to the PCDYol dimer length for the herringbone arrangement (6.2 nm). (b) A part of the herringbone domain disappears in the unit of two columns (6.2 nm) as indicated by a white arrow since the hydrogen bonds between the two columns at hydroxyl pairs are maintained in the

desorption from the graphite.