STM による基板上でのスメクチック 液晶の配向観察[†]

高橋三男・小野 勇・大山昌憲*・長谷川和也**・近藤昇一**

東京工業高等専門学校工業化学科 ☎193 八王子市栢田町 1220-2
* 東京工業高等専門学校電気工学科 ☎193 八王子市栢田町 1220-2
** 東京理科大学理学部化学科 ☎162 東京都新宿区神楽坂 1-3

(1994 年 2 月 24 日受付, 1994 年 6 月 17 日掲載決定)

STM Observation of Molecular Arrangement for Smectic Liquid Crystal on Substrate

Mitsuo TAKAHASHI, Isamu ONO, Masanori OHYAMA*,
Kazuya HASEGAWA** and Shoichi KONDO**

Department of Industrial Chemistry and *Department of Electrical Engineering,
Tokyo National College of Technology
1220-2, Kunugida, Hachioji, Tokyo 193
**Department of Chemistry, Faculty of Science, Science University of Tokyo
1-3, Kagurazaka, Shinjuku, Tokyo 162

(Received February 24, 1994: Accepted June 17, 1994)

Molecular arrangement of smectic B liquid crystal, 1-(4'-cyanocyclohexyl)-*trans*-4(1-penten-5-yl)-cyclohexane, on a highly oriented pyrolytic graphite (HOPG) substrate was first observed by using a scanning tunneling microscope (STM). The end-on oriented molecules of hexagonal-like packing were observed. The observed structure is discussed in terms of the balance of molecule-molecule and molecule-substrate interactions.

1. 緒 言

近年, 走査型トンネル顕微鏡 (STM) を用いた液晶分子の基板界面近傍における構造 (アンカリング構造) の検討は, 材料研究の中で最も注目されている研究分野のひとつとなっている。それは, STM が分子レベルで直接観察でき, 基板界面上での吸着構造, 分子-分子間および分子-基板間の相互作用のバランスを系統的に議論できるだけでなく, 液晶分子自身, 熱的な揺らぎによりさまざまな秩序構造を自発的に形成する機能を備えており非常に興味ある有機分子系といえるからである。

われわれは, 基板界面で液晶分子が配列する際の配向

機構の主因として, 分子-分子間相互作用と分子-基板間相互作用の関係を考え, side-on 型配列か end-on 型配列かの点に絞って検討を試みた。つまり, 分子の配向挙動には, 分子-分子間が分子-基板間相互作用より弱ければ, 分子が基板面に対して横たわった, side-on 型配列になり, 分子-分子間が分子-基板間相互作用より強ければ分子の末端を基板面に向けた end-on 型配列構造を形成するであろうと考えている。その配向の概略図を Fig. 1 に示す。

液晶相の中で, スメクチック相はさまざまな層状構造を形成するため, いろいろな相に分類されている。その中で, スメクチック A 相を示す液晶化合物 4-*n*-octyl-4'-cyanobiphenyl (略号 8CB) については, 多くの研究者によって研究されてきた¹⁻⁸⁾。この化合物は, 分子骨格

[†] 第 13 回表面科学講演大会 (1993 年 11 月 30 日~12 月 2 日) にて発表

Fig. 1 Schematic representation of molecular orientation on a substrate for the classes of molecules discussed in this paper.

(I) The end-on and (II) the side-on arrangement images.

にビフェニル基を有するため、グラファイト基板上では、分子—基板間相互作用は強く作用すると考えられる。さらに、バルク中では層内の分子が無秩序に配列するスメクチック A 相を示すことから、分子—分子間相互作用は弱く外部場の影響を受けやすい相と予想される。実際、8CB はグラファイトの影響を受けて、side-on 型配列構造を形成するものと考えられる。一方、これまでの液晶 STM の研究において、分子—分子間相互作用が分子—基板間相互作用より強く、end-on 型配列構造を示す報告例はまだ見当たらないのが現状である。

そこで、本研究では、分子—分子間の相互作用が強い系としてスメクチック B 相を示す分子を、さらに分子—基板間の弱い相互作用として、ビシクロヘキサン骨格を有する分子系およびグラファイト基板を分子配向機構のモデルとした。その理由として、スメクチック B 相は、スメクチック A 相が層内秩序をもつようになったもので、層内の各分子がヘキサゴナル状に配列し、高い秩序構造を形成することが特徴であり、分子—分子間相互作用が強いからである。また、基板面と吸着分子の相互作用を分子構造から検討してみると、ビフェニルよりビシクロヘキサン骨格を有するほうが、グラファイト基板に対する分子—基板間相互作用が弱いと考えられるからである。対象物質として、Schadt^{9,10)}らが報告している液晶 1-(4'-cyanocyclohexyl)-*trans*-4-(1-penten-5-yl)-cyclohexane (略号 0 d₄CC) を選んだ。これは、中央にはビシクロヘキサン骨格とその両末端には、シアノ基とペンテニル基を有し、室温でスメクチック B 相を示す化合物である。STM 観察から、0 d₄CC 分子が基板上で end-on 型配列構造を形成するかどうか検討を行った。

Crystal 20.1°C Smectic B 37°C Nematic 54.7°C Isotropic

Fig. 2 Molecular structure and transition temperatures.

2. 実 験

0 d₄CC 化合物の分子構造と転移温度を Fig. 2 に示す。試料は、ロディック (株) より提供いただいた。基板として高配向性熱分解グラファイト (HOPG) を使用した。STM 観察試料は、HOPG 基板の表面を新しく劈開し、新しい清掃表面上に液晶を少量滴下し、真空デシケータに試料を移し、外部から赤外線ランプにより等方相になるまで表面を加熱し、試料が基板上に十分拡散するのを確認してから室温までゆっくりと徐冷した。STM 測定には、機械研磨した白金探針を使った。探針を試料内に挿入し、定電流モードで大気圧中、室温 (約 23°C) 状態で観測を行った。

3. 結果と考察

HOPG 基板界面近傍に吸着した 0 d₄CC 分子の STM 像を Fig. 3(I) に示す。ヘキサゴナル状の変形パターンが得られ、予想していた end-on 型配列構造と思われる STM 像を観察した。この分子に関しては類似の STM 像が何度か得られており再現性についても確認した。また、探針を基板面に接近させると HOPG 表面も観察することができた。しかし、はじめから表面構造を観察すると、後から吸着分子を観察しようと試みても STM 像を得ることは難しかった。それは、スメクチック B 相の粘性が大きいため、探針が HOPG 表面を走査した場合、吸着分子を脱着してしまい、一度取り除かれるとその走査面は分子が脱着した状態のままになると考えられる。したがって、最初に探針を走査する際の設定条件 (トンネル電流やトンネル電圧など) が重要と思われる。STM 像より得られた最近接スポット間距離は、 0.42 ± 0.03 nm と 0.55 ± 0.2 nm で $75 \pm 4^\circ$ の角度をもった周期構造を示した。液晶 STM を研究するうえで Fig. 3(II) に示すような side-on 型配列は分子サイズで吸着構造が観察されるため解析可能であるが、end-on 型配列の場合、分子の末端がどちら側に基板面に向いているのか、また、スポット間の距離が実際の分子間の距離に対応するのかどうか STM 像だけで判断することは、非常に難しい。そこで STM 像の結果を

I

II

Fig. 3 (I) STM image of 0 d₄ CC on HOPG (5nm×5nm), $V_b=0.65$ V and $I_t=0.1$ nA.
(II) STM images of 8 CB on HOPG (12nm×11nm), $V_b=-1.05$ V and $I_t=0.1$ nA.

もとに、分子力学法計算を行い、end-on 型配列の可能性を検討した。

モデル分子計算は Allinger 力場に基づき、分子-分子間相互作用 E_M と、分子-基板間相互作用 E_S をそれぞれ下式で計算した。

$$E_M = \sum \left(\frac{Q_i Q_j}{D r_{ij}} + A_{ij} \exp(-B_{ij} r_{ij}) - \frac{C_{ij}}{r_{ij}^6} \right)$$

$$E_S = \sum \left(A_{ik} \exp(-B_{ik} r_{ik}) - \frac{C_{ik}}{r_{ik}^6} \right)$$

ただし、 r_{ij} は原子 i と原子 j の距離である。ポテンシャルパラメータ A , B , C および D は MM2 の値をそのまま使用した。原子の電荷 Q は孤立分子に対する、半経験的分子軌道法 PM3 の計算値を用いた。グラファイトは 1 層のみに近似した。STM 像からは分子の末端基であるシアノ基とペンテニル基のどちらが HOPG に向いているのが判別できない。また、基板面に対し、どのような立体配座をとるのか配座解析できないため、計算では、分子構造のパラメータに Schadt¹⁰⁾らが解析した 0 d₄CC 結晶の X 線回折の結果を用いた。まず、分子 1 個について、その慣性主軸がグラファイト面に垂直になる場合に限って行った。Fig. 4(I) に示したように、シアノ基の場合、 $E_M = -11.3$ kJmol⁻¹ となり、そのときの窒素 N とグラファイト面距離間に距離は 0.29 nm であった。ペンテニル側の場合は $E_S = -17.9$ kJmol⁻¹ (末端 C-グラファイト面間距離 0.38 nm) であり、ペンテニル基側がグラファイト面に向くほうが安定になる結果が得られた。

この結果をもとに、グラファイト面にペンテニル側を向け、慣性主軸を垂直にした 0 d₄CC 分子 7 個を STM 像に基づいて配向させ、同様にモデル計算を行った。ただし、周期境界条件は考慮していない。約 1 kJmol⁻¹ 以内で多数の安定配置が得られるが、STM 像に分子間距

Fig. 4 (I) Calculated energies and distances between the nitrogen (carbon) and the graphite plane. (II) A stable configuration of seven 0 d₄ CC molecules oriented the pentenyl chains to the graphite plane.

離が近い安定配置を Fig. 4(II) に示した。垂直な end-on 型配列を仮定した 7 分子系から、分子間同士がかなり密になった凝縮状態になっていることがわかった。一方、チルトした end-on 型配列を仮定すると、STM 像のスポット間距離はもっと長くなることを示唆している。また、バルク状態での 0 d₄CC 分子は層内の分子位置ならびに層間においても規則的な配置構造を形成していることから、スメクチック B 相は、基板界面近傍でもバルク構造を反映した配向を形成するものと思われる。これらのことから Fig. 3(I) の STM 像はほぼ垂直な

end-on 型配列と考えられ、この仮定をしたエネルギー計算結果も妥当と思われる。7分子系のエネルギーは $E_M = -231 \text{ kJmol}^{-1}$, $E_S = -98 \text{ kJmol}^{-1}$ となり、分子—分子間相互作用のほうが、分子—基板間相互作用よりおよそ2倍安定になった。これに対し、計算方法は異なるが、side-on 型になる8CB・グラファイト系では分子—基板間相互作用のほうが約 7 kJmol^{-1} ほど安定になる結果¹¹⁾が得られている。

液晶—基板界面近傍における両相互作用のバランスと配向挙動との相関を議論するうえで、今後の重要な要素と考えている。

4. ま と め

HOPG 上に滴下した 0 d₄CC 分子の STM 観察によって得られた結果を以下に要約する。

- 1) スメクチック B 相を示す液晶化合物の基板上での配向を初めて観測することができた。
- 2) HOPG 基板上で 0 d₄CC 分子は分子一端を基板面に向けて、層状配列を形成しているものと予想される。
- 3) モデル計算より、
 - 分子—分子間相互作用と分子—基板間相互作用の推定を行った。
 - 0 d₄CC 分子のビシクロヘキサン骨格とグラファイト基板間相互作用では弱く、逆に、ペンテニル末端の二重結合は、強いと推定された。
 - 0 d₄CC 分子のアンカリング構造は、スメクチック B 相のバルク構造を反映した層状配列を形成していることを示唆した。

以上のような基板上における分子配向がスメクチック B 液晶化合物の固有の性質であるのか、あるいは、置換基効果の依存性が大きいのかは現在のところ明確ではない。これを解明するために、他の液晶物質の STM 観察

とともに、各相互作用のより適切な評価方法の検討を行っている。

謝 辞

この研究は、東京応化科学技術振興財団の研究助成金によって行われたものであり、ここに謝意を表します。また、いろいろご協力いただいた大西博之氏、白倉小百合女史にお礼を申し上げます。

文 献

- 1) Y. Iwakabe, M. Hara, K. Kondo, K. Tochigi, A. Mukoh, A. Yamada, A. F. Garito and H. Sasabe: Jpn. J. Appl. Phys. **30**(10), 2542 (1991).
- 2) D. P. E. Smith, H. Horber, Ch. Gerber and G. Binnig: Science **245**, 43 (1989).
- 3) T. J. McMaster, H. Carr, M. J. Miles, P. Cairns and V. J. Morris: Liq. Cryst. **9**(1), 11 (1991).
- 4) D. P. E. Smith: J. Vac. Sci. Technol. **B9**(2), 1119 (1991).
- 5) M. Hara, Y. Iwakabe, K. Tochigi, H. Sasabe, A. F. Garito and A. Yamada: Nature **344**, 228 (1990).
- 6) Y. Iwakabe, M. Hara, K. Kondo, K. Tochigi, A. Mukoh, A. F. Garito, H. Sasabe and A. Yamada: Jpn. J. Appl. Phys. **29**, L2243 (1990).
- 7) W. Mizutani, M. Shigeno, M. Ono and K. Kajimura: Appl. Phys. Lett. **56**, 1974 (1990).
- 8) J. K. Spong, H. A. Mizes, L. J. LaComb Jr, M. M. Dovek, J. E. Frommer and J. S. Foster: Nature **338**, 137 (1989).
- 9) M. Schadt, R. Buchecker and K. Muller: Liq. Cryst. **5**(1), 293 (1989).
- 10) J. Siripitayananon, D. van der Helm and M. Schadt: Mol. Cryst. Liq. Cryst. **225**, 43 (1993).
- 11) 長谷川和也, 小野 勇, 高橋三男, 近藤昇一: 第18回液晶討論会 2D 102 (1992).