

1D12

グラファイト基板上ポリジアセチレンナノワイヤーのリフトアップ構造

(物材機構¹, JST ICORP², 阪大院理³)

○大川祐司^{1,2}、高城大輔^{1,2,3}、塚本茂^{1,2}、長谷川剛^{1,2}、青野正和^{1,2}

【序】 10,12-ペンタコサジン酸 ($\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{11}\text{C}\equiv\text{CC}\equiv\text{C}(\text{CH}_2)_8\text{COOH}$) などのジアセチレン化合物の分子膜をグラファイト基板上に作成し、紫外線照射や、走査トンネル顕微鏡 (STM) 探針でのパルス電圧印加などを行うと、連鎖重合反応が誘起されてポリジアセチレンナノワイヤーが生成することをこれまで報告してきた^{1,2}。この方法によると、直線性の良い長い単一の導電性高分子を任意位置に作成できるので、導電性高分子の基礎研究の試料として、また、将来のナノデバイスの配線材料としての利用が期待される。

ポリマーを STM で観察すると図 1(a) のような像が得られるが、この像からアルキル側鎖の向きは未反応のモノマー分子のものと変わっていないことがわかる。この事実は、全ての炭素原子が同一平面内にあるとする「平面型」構造モデル (図 1(c)) では説明できない。そのため、アルキル側鎖の付け根で C-C 単結合を軸に回転させた「リフトアップ」構造モデル (図 1(d)) を提唱してきた²。このモデルでは、ポリジアセチレン主鎖部分がアルキル側鎖よりも高い位置に保持される。しかし、リフトアップ構造を支持する実験事実はこれまでアルキル側鎖の向きだけであり、また、なぜリフトアップ構造をとるのかの検討もほとんど行われてこなかった。そこで本研究では、原子間力顕微鏡 (AFM) によりポリマーが高くなっていることを確かめるとともに、第一原理計算を用いてリフトアップ構造をとる理由についての検討を行った。

【実験】 水面上に作成した分子膜を劈開したグラファイト基板に移しとることで、10,12-ペンタコサジン酸分子膜を作成した。紫外光 (波長 254 nm、1 mW/cm²) を 10 分間照射して、一部の分子のみを重合させた。AFM 観察は、Agilent 5500 AFM を使い、室温、大気中にて、Acoustic AC モードで行った。

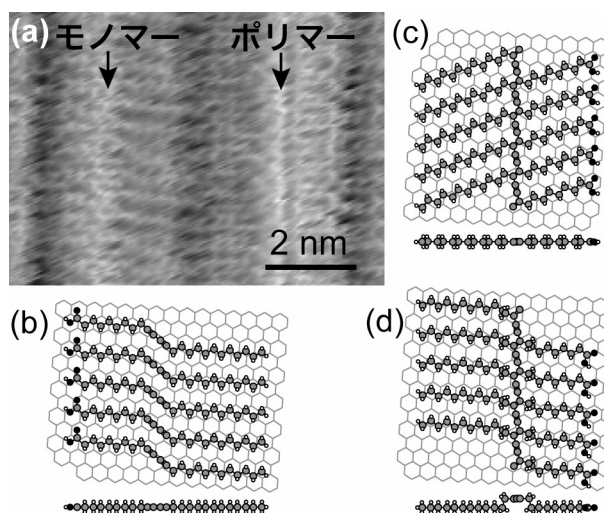


図1 (a) グラファイト基板上の 10,12-ペンタコサジン酸モノマー分子列およびポリジアセチレンの STM 像。(b) モノマー分子列、(c) 平面型ポリマー、(d) リフトアップ型ポリマーのモデル (上面図および側面図)。

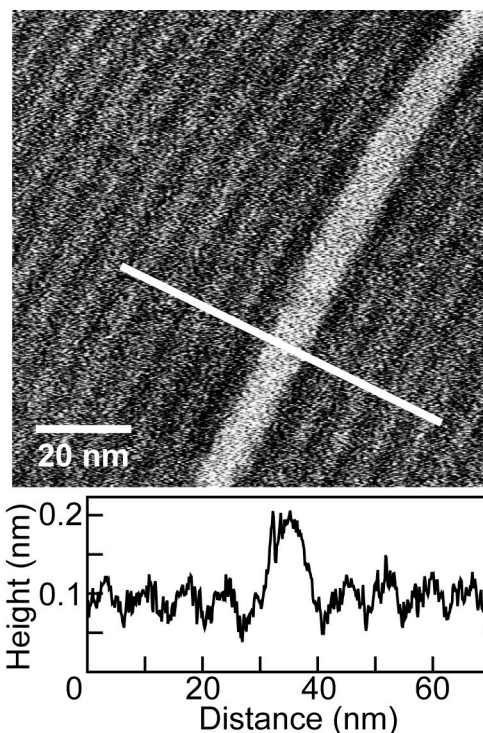


図2 10,12-ペンタコサジン酸モノマー分子列中のポリジアセチレンの AC モード AFM 像と、高さプロファイル。

【結果と考察】図2に観察したAFM像の一例を示す。一本の輝線が重合したポリジアセチレン、周囲のやや暗い平行線が未反応のモノマー分子列に帰属される。モノマー分子は、水素結合でペアを作った2分子列が1本の線として観察されている。分子列に垂直な方向の高さプロファイルを図2下に示すが、このような測定から、ポリマーはモノマーよりも0.05~0.10 nm 高く観察されることがわかった。このように、AFMでもポリマーが高く観察されることが確かめられ、リフトアップ構造モデルを支持する結果が得られた。

リフトアップ構造になる理由を考えるため、まず、平面型、リフトアップ型それぞれの無限長のポリマーについて第一原理計算による構造最適化³を行い、全エネルギーを求めた。その結果、平面型、リフトアップ型ともに、エネルギー極小の状態として存在することが確かめられたが、平面型の方がユニット当たり約0.1 eV 安定であるという結果が得られた。したがって、この結果からリフトアップ構造をとる理由を説明することはできない。

そこで次に、無限長の最終生成物ではなく、反応途中のオリゴマーの安定性を考えた。計算を簡単にするため、側鎖として炭素数 n ($n = 5 \sim 9$) のアルキル鎖がついた、 $C_nH_{2n+1}C \equiv CC \equiv CC_nH_{2n+1}$ 分子について計算を行った。三量体の両側に未反応のモノマー分子がある構造を考え、両側のモノマー分子を固定して、平面型、リフトアップ型それぞれについて三量体分子の構造最適化を行った。図3(a), (b)には、 $n = 9$ の場合の構造モデルを示す。平面型とリフトアップ型とのエネルギー差 $\Delta E = E(\text{liftup}) - E(\text{inplane})$ を求め、アルキル側鎖の長さに対してプロットした結果が図3(c)である。アルキル鎖が長くなるにつれて、 ΔE は n の偶奇により振動しながら急速に減少し、 $n \geq 8$ ではリフトアップ構造の方が平面型よりも安定になることがわかる。この理由は、平面型ではオリゴマーとモノマーとでアルキル鎖が平行でないため、アルキル鎖が長くなると両者が衝突してしまう(図3(a)の破線円内) ことによると考えられる。

【謝辞】本研究は科研費(19510121)の助成を受けたものである。

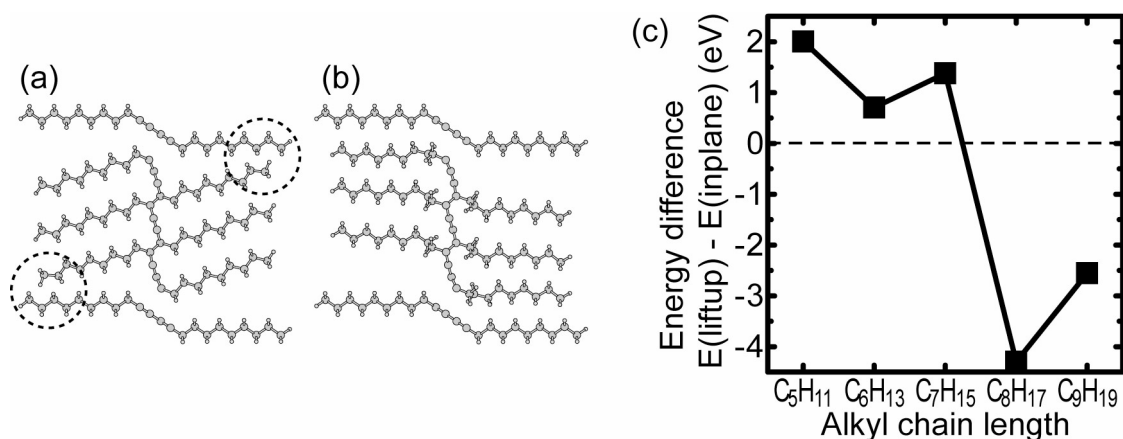


図3 (a), (b) アルキル側鎖が C_9H_{19} の場合のジアセチレン三量体の構造モデル。三量体が未反応のモノマー分子に挟まれている。(a) 平面型、(b) リフトアップ型。(a) の破線円内でアルキル鎖同士が接近している。(c) 第一原理計算により求めた、平面型とリフトアップ型とのエネルギー差のアルキル鎖長に対するプロット。

【文献】

1. Y. Okawa and M. Aono, *Nature* **409** (2001) 683.
2. Y. Okawa and M. Aono, *J. Chem. Phys.* **115** (2001) 2317.
3. T. Ono and K. Hirose, *Phys. Rev. B* **72** (2005) 085115.