

グラファイト上の *atomic sash* 単分子層の電子分光

(東京農工大¹、北里大理²) ○ 栖原 正典¹、勝亦 伸之¹、佐々木 良祐¹、山崎 俊弥¹、
坂本 健太¹、尾崎 弘行¹、遠藤 理¹、真崎 康博²

【序】グラファイトの劈開面に 17,19-hexatriacontadiyne (HTDY) を横たえて並べたカラム構造からなる単分子層を低温に保持して紫外線を照射すると、各カラムで重合反応が起こり、带状ポリジアセチレン(PD)単層 (*atomic sash* (AS)) が生成する[1]。STM 観察によれば、図 1 (b) のような all trans 配座のアルキル鎖の炭素と PD 鎖が同一平面に保持された“有機単原子層”(AS-II) が生ずる前に、PD 鎖の sp^2 炭素 (C_2) とアルキル鎖の α 位メチレン炭素 (C_α) の間および C_β - C_γ 間が捻れ、基板と接する β 位以遠のアルキル鎖の zigzag 面よりも PD 鎖と C_α が高い位置に保持された構造 AS-I (図 1(a)) が生成し、これを室温にすると AS-II に変換される[2]。AS は立体配置・配座と空間配列が規定された PD 鎖の電子構造・物性を実験的に検討できるユニークな系であるが、AS-I・AS-II 間の相転移現象の発見後は系統的な電子分光実験が行われていなかった。本研究では、各異性体に特有な、PD 鎖由来の電子構造の検出を目指して、ペニングイオン化電子スペクトル(PIES)と紫外光電子スペクトル(UPS)を測定し、非経験的バンド計算と比較検討した。

【実験】大気中で劈開後、超高真空電子分光器中で加熱清浄化 (670 K, 24 h) した高配向熱分解グラファイトを基板として用いた。この基板を 220 K に冷却し、all trans の分子が zigzag 面を基板に平行にした flat-on 配向で並んだ場合の 1 層分の HTDY を蒸着した。重合は重水素ランプの紫外線を石英窓から 220 K に保持した試料膜に導入して行った。照射時間と基板温度を変えながら He^* (2^3S , 19.82 eV) PIES と $He\ I$ (21.22 eV) UPS の変化を追跡した。

【計算】モノマーと無限鎖の AS-I・AS-II に対し BLYP/6-31G レベルで構造最適化し、無限鎖の最適化構造に基づき 2・3 量体の構造を組んだ。電子構造は B3LYP/6-31G レベルで求めた。

【結果と考察】図 2 にモノマー、オリゴマー、無限鎖に対する状態密度(DOS)の計算結果を示す。差分 DOS 図(g)が示すように、モノマーの $\pi_{2(m)}$ 軌道(HOMO)由来の π_2 バンドの底 (π_{2b}) の DOS は AS-I よりも AS-II において、PD 鎖の孤立 3 重結合に局在する面内 $\pi_{||}$ 軌道の DOS は AS-II よりも AS-I において高いことを示す。

図 3 に PIES と UPS の変化を示す。光照射前(b)の PIES はグラファイト(a)の PIES とは全く異なり、基板を覆った HTDY 分子が選択的に検出されていることを示す。さらに炭素骨格面に垂直な方向に大きく広がった $\pi_{2(m)}$ 、 $p\pi + \sigma_{2p}$ 、 $p\pi$ 、 σ_{2s} 軌道

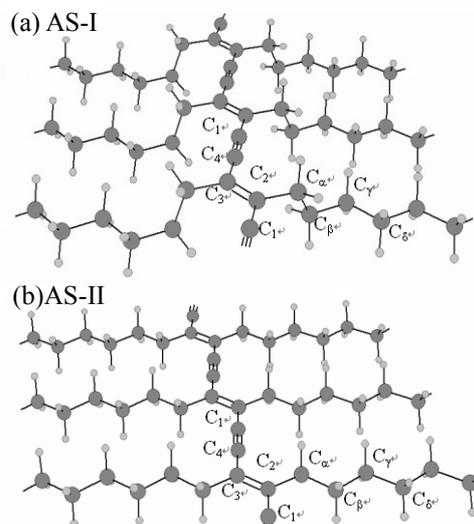


図1 *atomic sash* (AS) - I (a) と AS - II (b)。

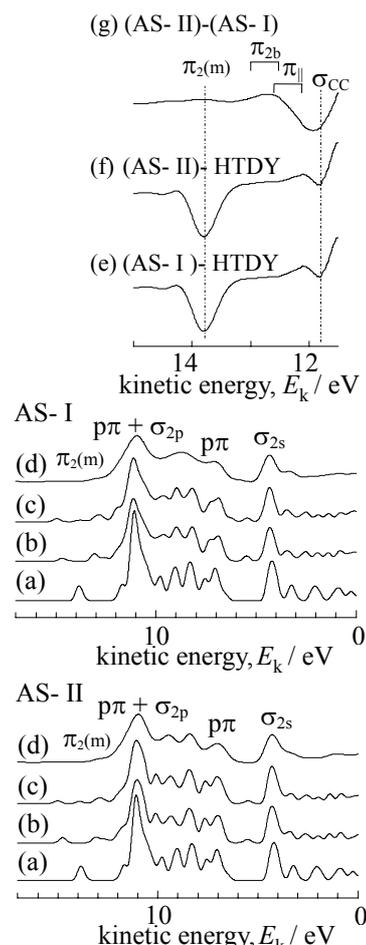


図 2 モノマー、オリゴマー、AS-I・AS-II の DOS。(a) HTDY、(b) 2 量体、(c) 3 量体、(d) AS 無限鎖。(e)-(g) は差分 DOS。

に基づくバンド①-④が著しく強調されているので、flat-on 配向の単分子層が形成されたことが分かる [3]。対応する UPS では、基板のバンド g が強く現れるほか、バンド G がほぼ縮重する $\pi_{2(m)}$ 軌道と面内 $\pi_{2||}$ 軌道に基づくバンド①の高 E_k 側に寄与する。紫外線を照射すると (c-e)、PIES ではバンド②と③が相対強度を変えずにバンド①が潰れて両側に裾を引いていく。この変化は、分子が flat-on 配向を保持したまま重合することにより $\pi_{2(m)}$ 軌道が分裂し、長い共役系が生成したことを示す。照射を止めて膜を室温にしても (f)、アルキル鎖よりも本数の少ない PD 鎖の電子系の変化はこの図では分かりにくい。UPS でもバンド①に同様な変化がみられるが、13 eV 付近に新しい構造が現れる。

図 3 の (c-f) から (b) を差し引いた PIES・UPS の高 E_k 部を拡大して図 4 に示す。いずれも減衰したモノマーの $\pi_{2(m)}$ バンドの低 E_k 側の強度が増大していることがわかる。図 2 を参照して低温 ((c)-(b) から (e)-(b)) におけるこの領域の PIES は π_{2b} および $\pi_{||}$ の高い DOS に、UPS はこれらに加えてアルキル鎖の σ_{CC} 軌道 (鎖の方向の C2p 性) の DOS に帰属した。室温 ((f)-(b)) の PIES では $\pi_{||}$ バンドが著しく減衰する。この変化は昇温前後の PIES の差 (図 5 (f)-(e)) でも確認でき、低温での AS-I 構造が昇温により AS-II 構造に変換されたことに基づく。すなわち、AS-I では高い位置に保持された PD 鎖の側面から $\pi_{||}$ 軌道が大きく滲み出すため He^* の攻撃を受けやすいが、PD 鎖がアルキルの zigzag 面に埋もれた AS-II では $\pi_{||}$ 軌道は He^* と相互作用し難いからである。 π_{2b} 軌道は AS-II 構造においても He^* の接近が容易であるため、図 2 (g) における DOS の増大が示すように、AS-II への転移により PIES の π_{2b} バンドが強くなることが予想される。実際には図 5 (f)-(e) でこの変化がはっきりしないのは、 π_{2b} 軌道の位相の関係で He^* によるイオン化確率が大きくなるためと考えられる。また、UPS では、AS-I ((c)-(b) から (e)-(b)) と比べ AS-II ((f)-(b)) で π_{2b} バンドが強調されることは、計算結果と一致する。

以上のように、主要異性体 AS-I・AS-II における PD 鎖由来の π 電子構造の差を検出できた。

- [1] H. Ozaki, T. Funaki, Y. Mazaki, S. Masuda, and Y. Harada, *J. Am. Chem. Soc.*, **117**, 5596 (1995).
 [2] O. Endo, H. Ootsubo, N. Toda, M. Suhara, H. Ozaki, and Y. Mazaki, *J. Am. Chem. Soc.*, **126**, 9894 (2004).
 [3] M. Suhara and H. Ozaki, *J. Electron Spectrosc. Relat. Phenom.*, **137-140**, 199 (2004).

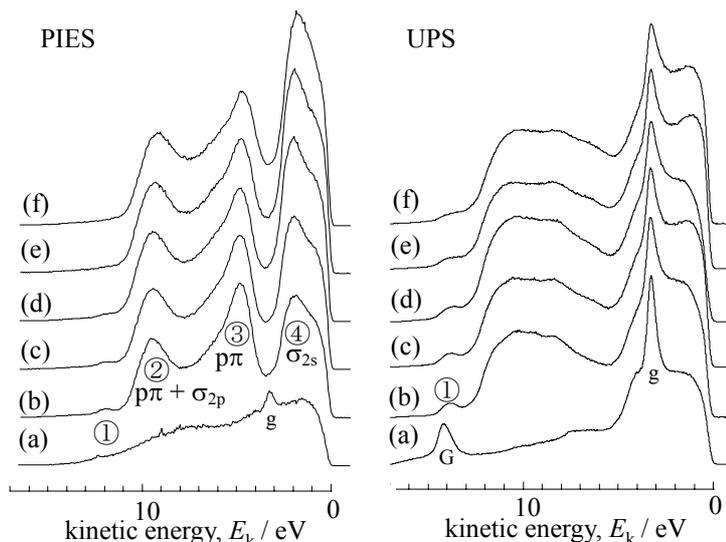


図 3 グラファイト上の HTDY 単分子層と AS 単分子層の PIES と UPS。(a) 基板(220 K)、(b) HTDY 単分子層(220 K) ; (c)-(e) (b) を 220 K に保持して紫外線照射: 照射時間 (c) 2 h、(d) 8 h、(e) 20 h ; (f) (d) を室温まで昇温後。

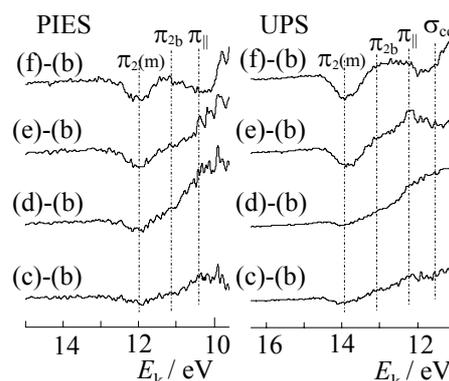


図 4 AS の HTDY モノマーとの差スペクトル。

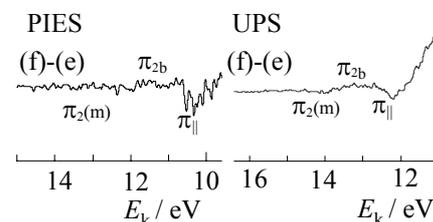


図 5 昇温前後の差スペクトル。