

4P061 グラファイト(0001)面上のアルカテトライン極薄単分子層と重合生成物の構造評価

(東京農工大¹, 北里大理²) ○菊地 健太¹, 山崎 俊弥¹, 仲本 真虎¹, 奥田 昌平¹, 池田 祥子¹, 中村 淳一郎¹, 尾崎 弘行¹, 遠藤 理¹, 尾池 秀章¹, 真崎 康博²

Characterization of extrathin alkatetrayne monolayers on graphite (0001) and the polymerization products

(Fac. Engin., Tokyo Univ. Agric. & Technol.¹, Fac. Sci., Kitasato Univ.²)

○Kenta Kikuchi¹, Shunya Yamazaki¹, Matora Nakamoto¹, Shohei Okuda¹, Shoko Ikeda¹, Junichiro Nakamura¹, Hiroyuki Ozaki¹, Osamu Endo¹, Hideaki Oike¹, and Yasuhiro Mazaki²

中央にジアセチレン (D)、両末端にアセチレン (A) を有する 1,15,17,31-dotriacontatetrayne (DTTY) を冷却したグラファイトの (0001) 面に蒸着すると、all-trans の分子が炭素骨格を下地に平行にした flat-on 配向で並んだ単分子層が得られ (図 1(a))、これは紫外線照射により織物状ポリマー単一層 *atomic cloth* (AC) に変換される (図 1(b)) [1,2]。アルキル鎖の並びをポリジアセチレン (PD) とポリアセチレン (PA) で交互に架橋した構造の AC は、高度規則性を有する 1次元 π 共役系の配列として重要である。大気に曝した AC に対して周期構造が決定されたが [3]、扱

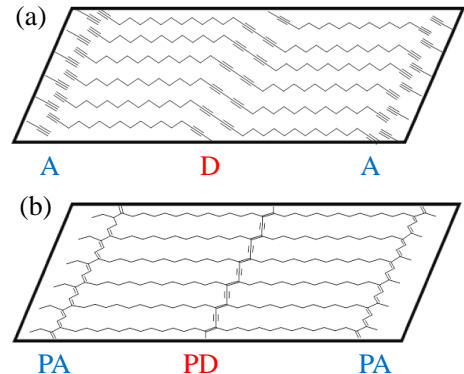


図 1 (a) DTTY 単分子層と (b) *atomic cloth* (AC)。

いが難しいモノマーの単分子層の詳細な構造や反応素過程には不明な点が多い。新たに注意深く合成した DTTY を用いて、電子構造・幾何構造の変化の検討を再開した。

劈開した高配向熱分解グラファイト (HOPG) を電子分光器の試料室で加熱清浄化後 210 K に冷却し、蒸着単分子層を形成した。重水素ランプの紫外線を石英窓から単分子層に照射し、 He^* (2^3S , 19.82 eV) 準安定励起原子電子スペクトル (MAES) と He I (21.22 eV) 紫外光電子スペクトル (UPS) の変化を追った。また、走査トンネル顕微鏡 (STM) の試料室で同様に形成した単分子層に対し、定電流モードで STM 像を得た。

図 2 に基板 (i)、照射前 (ii) および照射後 (iii, iv) の DTTY 単分子層に対する UPS (a) と MAES (b) を示す。未照射膜の UPS にはアルキルバンド R が細かい構造を伴って現れ、高 E_k 領域には D と A の $\pi^\perp \cdot \pi^\parallel$ MO に基づくバンド $D_{a,b}^{\perp,\parallel}$ 、 $A_{a,b}^{\perp,\parallel}$ 、 $D_b^{\perp,\parallel}$ がみられる。

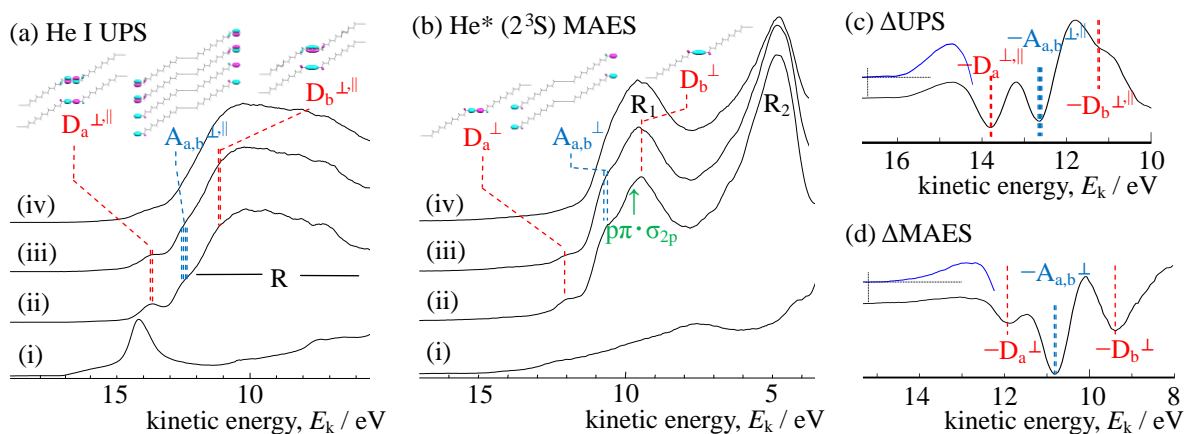


図 2 (a)・(b) 210 K に保持したグラファイト基板に形成した DTTY 単分子層の紫外線照射に伴う He I (21.22 eV) UPS (a) と He^* (2^3S , 19.82 eV) MAES (b) の変化; (i) グラファイト基板、(ii) 未照射膜、(iii) 照射時間 $t = 2$ h、(iv) $t = 12$ h。 (c)・(d) (iv) から (ii) を引いた差分スペクトル (Δ UPS (c)、 Δ MAES (d))。

一方、MAES では、炭素骨格に垂直な方向に大きな広がりを持つアルキル鎖の擬 π ($p\pi$) $\cdot\sigma_{2p}$ MO に基づくバンド $R_1\cdot R_2$ が flat-on 配向に特徴的な強度分布を示し、高 E_k 側には π^\perp MO のみに基づくバンド $D_a^\perp\cdot A_{a,b}^\perp\cdot D_b^\perp$ がみられる。UPS \cdot MAES とともに grafoil 上の単分子層の場合 [1,2,4] と比べ、 π バンドが明瞭に現れ、より高い凝集構造の規則性が示唆される。照射後は π バンドが潰れ、共役系の伸張とともに軌道エネルギーが分裂していくことを示すが、MAES のバンド $R_1\cdot R_2$ が強調されたままであり、flat-on 配向が保たれて重合が進行することが分かる。図 2 (c) \cdot (d) は、(iv) から (ii) を引いて得た Δ UPS と Δ MAES である。 Δ MAES におけるマイナスバンド ($-D_a^\perp\cdot -A_{a,b}^\perp\cdot -D_b^\perp$) の強度比は概ね MO 数に対応し、D と A の重合が同時に進行していると考えられる (Δ UPS では PD の C=C 結合に局在化した π^\parallel MO に基づくプラスバンドが $-A_{a,b}^\perp$ に重なる)。 Δ UPS の高 E_k 側の立ち上がり $E_k^{\text{th}} = 16.7$ eV より得られるイオン化ポテンシャルの閾値 $I_p^{\text{th}} = 4.5$ eV は、17,19-hexatriacontadiyne (HTDY) から得られる帯状ポリマー (atomic sash) 単分子層の $I_p^{\text{th}} = 5.0$ eV [5] よりも小さい。計算によれば PA は PD より小さな I_p を与えるため [6]、 Δ MAES \cdot Δ UPS の最高 E_k 部の構造は、A の π^\perp MO 由来のバンドの頂上に基づくと考えられる。ただし AC の I_p^{th} は PA に対する実測値 $I_p^{\text{th}} = 5.24$ eV [7] よりも著しく小さく、これが AC の特異な構造に由来する可能性がある。差分スペクトルの詳細な帰属を行うべく、周期的境界条件を課した計算を試みている。

図 3 に DTTY 単分子層の STM 像を示す。広範囲像 (a) では、2 nm 間隔で明線が走り、配向の揃った (ドメインサイズの大きな) カラム構造の生成が分かる。狭い領域の像 (b) では、模様異なる 2 種の明線が交互に並び、これらにほぼ直交する細線がみられる。高速フーリエ変換による格子定数 $a = 4.1$ nm、 $b = 0.47$ nm、 $\gamma = 95^\circ$ からモデル分子配列 (c) を得た。HTDY 単分子層の STM 像 [8] の明線に似ている青矢印の線が D の並びに対応し、黄矢印の線が A の並びに対応すると思われる。 b の値は HTDY 単分子層の場合と同じであるため、D の充填様式も同様であると考えられる。一方、(c) のモデルでは、左右のカラムに属する分子の A 末端がかみ合って交互に並んでいるものの、2 個ずつが対をなしており、PA が PD と同時に“トポケミカル”に生成する描像を描くことは容易でない。

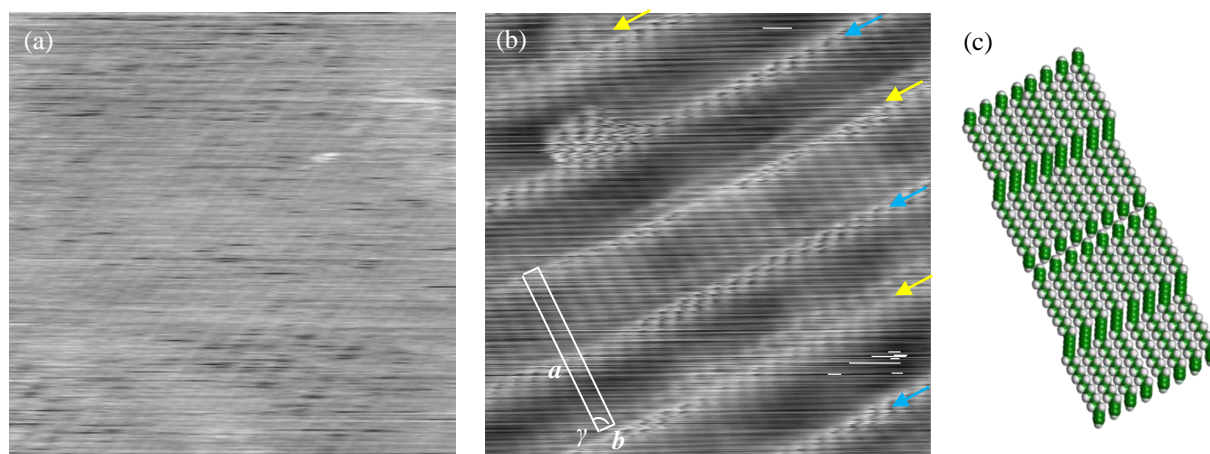


図 3 (a) \cdot (b) グラファイト基板に形成した DTTY 単分子層の STM 像。(a) 83 nm \times 83 nm、バイアス電圧 $V = -2.00$ V、トンネル電流 $I = 20$ pA、基板温度 $T = 215$ K; (b) 13 nm \times 13 nm、 $V = 1.96$ V、 $I = 20$ pA、 $T = 80$ K; $a = 4.1$ nm、 $b = 0.47$ nm、 $\gamma = 95^\circ$ 。(c) モデル分子配列。

[1] H. Ozaki, *J. Electron Spectrosc. Relat. Phenom.*, **76**, 377 (1995). [2] H. Ozaki et al., *J. Chem. Phys.*, **103**, 1226 (1995). [3] T. Takami et al., *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, **36**, 2755 (1997). [4] 尾崎ら, 分子構造総合討論会 (1993). [5] S. Yamazaki et al., *J. Phys. Chem. C*, **117**, 2121 (2013). [6] J. L. Brédas et al., *J. Chem. Phys.*, **76**, 3673 (1982). [7] J. Tanaka et al., *J. Phys.*, C3, 279 (1983). [8] O. Endo et al., *Surf. Sci.*, **545**, 41 (2003).