1C12

物理吸着系単分子層を利用するナノケーブルの構築(1)

ポリジアセチレン―ポリアセチレン交互系

(東京農工大院工¹,東京農工大工²,北里大理³) ○奥田 昌平¹, Elian Permatasari²,山崎 俊弥¹, 猪野 貴士¹, 菊地 健太¹,尾崎 弘行¹,遠藤 理¹,尾池 秀章¹,長谷川 真士³,真崎 康博³

Construction of nanocables using physisorbed monolayers. (1) An alternate system of polydiacetylene and polyacetylene (Grad. Sch. Engin., Tokyo Univ. Agric. & Technol.¹, Fac. Engin., Tokyo Univ. Agric. & Technol.², Sch. Sci., Kitasato Univ.³) °Shohei Okuda¹, Elian Permatasari², Shunya Yamazaki¹, Takashi Ino¹, Kenta Kikuchi¹, Hiroyuki Ozaki¹, Osamu Endo¹, Hideaki Oike¹, Masashi Hasegawa³, and Yasuhiro Mazaki³

共役ポリマーは様々なデバイスに用いられ、配線材料としても検討されているが、ポリマーナノワ イヤの特性は化学式のみでは決まらず立体構造(立体配置・配座)にも依存する。薄膜の光電子分光に よるポリマーの電子構造の検討例は多数あるものの、下地の荒さや不純物の影響を避け難く、多くの 場合立体構造が揃っていない試料に対してスペクトルが得られてきた。また、実際の置換基を有する ポリマーに対する第一原理計算は極めて少なかった[1]。われわれは、立体構造が規定された共役鎖[2] とそのような共役鎖の配列である"ナノケーブル(NC)"の構築と微視的構造の解明を目指している。

NC 構築法は、UHV 下・低温のグラファイト (0001) 面に物理吸着させた 17,19-hexatriacontadiyne (HTDY) の単分子層 (図 1a₁) において、アルキル (R) 鎖の並びをポリジアセチレン (PD) で架橋し、帯 状の炭素ネットワーク(a₂) に変換する反応 [3,4] と関連がある。a₂ は高度規則性を有するが配座異性が 存在し [2,5]、室温では異性化が進行する [6]。異性化を抑制するとともに電子構造の制御因子を増やす には、R 鎖を複数の共役鎖で架橋すればよい。共役鎖が PD の場合 (b; NC_{PD})、ポリアセチレン (PA) の 場合 (c; NC_{PA}) に加え、PD と PA を交互に配列した場合 (d₂; NC_{PD/PA}) を比較し、電子構造の共役鎖の種 類・本数・間隔 (= R 鎖長) 依存性を検討したい。化学構造が比較的単純な NC_{PD} と NC_{PA} の構築には厄 介な単分子層反応が必要であり、現在モノマーの合成を進めている。NC_{PD/PA}の方は過去に準安定励起 原子電子分光と大気に曝した後の STM 観察で生成を確認しており [7,8]、"分子を共有結合で結んだ最 初の 2 次元ポリマー単一層" とされるが [9]、成膜分子 1,15,17,31-dotriacontatetrayne (DTTY) (d₁) の反応 性が原因で生成反応とその前後の構造には多くの謎が残されている。この NC_{PD/PA}を用いて 3 種の鎖が もたらす周期構造と PD・PA に強制される特異な上部価電子構造の検討を行った。

図 2 に 210 K のグラファイト基板に形成した DTTY 単分子層の He* (2³S, 19.82 eV) 準安定励起原子 電子スペクトル (MAES) とその UV 照射による変化を示す。図 3 に周期的境界条件を課して BLYP / 6-31G レベルで構造最適化し、B3LYP / 6-31G レベルで算出した NC_{PD/PA} のバンド構造、NC_{PD/PA} と DTTY の状態密度 (DOS) と両者の差分 ΔDOS、26 h 照射後と照射前の UPS の差分 ΔUPS を示す。UV 照射前



図1 HTDY 単分子層 (a₁)、帯状ネットワーク (a₂)、(b) NCPD、(c) NCPA、(d₁) DTTY 単分子層、(d₂) NCPD/PA。

の MAES は炭素骨格に垂直な方向に大きく広がる R 鎖の擬 π ($p\pi$)・ σ_{2p} 軌道に基づくバンド $\mathbf{R}_1 \cdot \mathbf{R}_2$ が flat-on 配向に特有の強度分布 [2] を示 し、高 E_k 領域にはジアセチレン (D)・アセチレン (A) の π^{\perp} 軌道に基 づくバンド $\mathbf{D}_a^{\perp} \cdot \mathbf{A}_{a,b}^{\perp}$ とバンド \mathbf{R}_1 に重なったバンド \mathbf{D}_b^{\perp} がみられる。 UV 照射により π^{\perp} バンドが次第に潰れ、共役鎖の形成に伴う軌道エ ネルギーの分裂を示すが、バンド $\mathbf{R}_1 \cdot \mathbf{R}_2$ が強調されたままであり、 flat-on 配向が保たれたまま重合が進行することを示す。

ΔUPS より得られるイオン化ポテンシャルの閾値 $I_p^{\text{th}} = 4.3 \text{ eV}$ は、 共役鎖が膜面に露出しているにもかかわらず、未ドープの無置換 PA (バルク)の $I_p^{\text{th}} = 5.24 \text{ eV}$ [10] より著しく小さく、図 1 の a_2 に対する 5.0 eV [2] よりも小さい。DTTY では D の反結合性 $\pi^{\perp}(\pi_a^{\perp})$ 軌道が A の π_a^{\perp} 軌道より不安定であり、 NC_{PD/PA} における D π_a^{\perp} バンドの幅は A π_a^{\perp} バンドの幅より大きいにもかかわらず、前者の頂上のエネルギ $-\varepsilon^{\text{T}}$ (PD) は後者のそれ ε^{T} (PA) よりも低く、NC_{PD/PA} の HOMO が PA 性であることは注目に値する。NC_{PD} · NC_{PA}に対する計算から ε^{T} (PD) < ε^{T} (NC_{PD}) < ε^{T} (NC_{PA}) < ε^{T} (PA) が得られ、PA 単独でも NC 構造をとれ ば PA 性バンドのエネルギーが不安定化すること、PD · PA の両者の 共存によりそれぞれさらに安定化・不安定化することを示す。

図4にDTTY単分子層(i)、蒸着時に熱的に(生じた活性種から)生成したNC_{PD/PA}(ii)、UV照射で生成したNC_{PD/PA}(iii)のSTM像を、表に各像のFFTから得たDTTY単分子層の格子とNC_{PD/PA}の周期、構造最適化計算によるNC_{PD/PA}の周期を示す。(i)の明線のうちHTDY単分子層のSTM像[5]の明線に似ている方(赤)がD、他方(青)がAの並びに対応すると思われ、|a|の値は[5]の場合と同じであるため、DはHTDY様の充填を示すと考えられる。NC_{PD/PA}の周期に対する実験結果は計算結果と矛盾しない。熱重合体(ii)では平行に走る明線のコントラストが4本ごとに変わり、その解析からNC_{PD/PA}の周期a, bとグラファイトの格子 a_g, b_g との間の特殊な整合関係、 $5a = 9.09 a_g + 2 b_g, 2b = -13.9 a_g + 33 b_g$ を得たが、これはUV重合体に対して観測した関係[8]と同一ではない。



図 2 グラファイト (0001) 面上 の DTTY 単分子層 (210 K)の MAES の UV 照射時間 t 依存性。



図3NC_{PD/PA}のバンド構造、NC_{PD/PA} とDTTYのDOSおよびその差分 ADOS、26hのUV照射前後のUPS の差分 AUPS。

表 STM 像の FFT から得た DTTY 単 分子層の格子と NC_{PD/PA} の周期、構造 最適化計算による NC_{PD/PA}の周期。

		a /nm	b /nm	
DTTY	(i)	0.47	4.2	$\gamma = 95^{\circ}$
NC _{PD/PA}	(ii)	0.50	3.5	$\theta = 105^{\circ}$
	(iii)	0.50	3.7	-104°
	calcd	0.50	3.6	104°



図 4 DTTY 単分子層 (i) と熱的に生成した NC_{PD/PA} (ii) および UV 照 射で生成した NC_{PD/PA} (iii) の STM 像。

M. Suhara et al., J. Phys. Chem. C, 115, 9518 (2011). [2] S. Yamazaki et al., J. Phys. Chem. C, 117, 2121 (2013). [3] H. Ozaki, J. Electron Spectrosc. Relat. Phenom., 76, 377 (1995). [4] H. Ozaki et al., J. Am. Chem. Soc., 117, 5596 (1995). [5] O. Endo et al., J. Am. Chem. Soc., 126, 9894 (2004). [6] O. Endo et al., e-J. Surf. Sci. Nanotech., 3, 407 (2005). [7] H. Ozaki et al., J. Chem. Phys., 103, 1226 (1995). [8] T. Takami et al., Angew. Chem. Int. Ed. Engl., 36, 2755 (1997). [9] J. W. Colson et al., Nature Chem., 5, 453 (2013). [10] J. Tanaka et al., J. Phys. (Paris) Collog., 44, C3-279 (1983).