

ナノケーブルの電子構造・幾何構造の第1原理計算による検討

(東京農工大院工¹・東京農工大工²・北里大理³)○猪野貴士¹、奥田昌平¹、秋田哲平²、尾崎弘行¹、長谷川真士³

Electronic & geometric structures of various nanocables studied by the first-principles calculations

(¹Grad. Sch. Engin., Tokyo Univ. Agric. & Technol., ²Fac. Engin., Tokyo Univ. Agric. & Technol., ³Sch. Sci., Kitasato Univ.) ○Takashi Ino¹, Shohei Okuda¹, Teppei Akita², Hiroyuki Ozaki¹, and Masashi Hasegawa³

積層型デバイスの構成ユニットや配線材料への利用が検討される共役ポリマーの特性は、化学式はもとより立体配置・配座に依存するが、その基礎研究は複雑な側鎖を持ち主鎖の立体配置・配座が揃っていない試料あるいは不純物や下地の荒さの影響を避け難い薄膜試料に対して行われてきた。われわれは、単純化と共役鎖の高度秩序化が可能な系として、立体構造が規定された共役鎖の配列であるナノケーブル (NC) を構築し、化学・幾何・電子構造の相関とその制御要因の解明を目指している。

NC 設計の出発点は、共役アルカジインの単分子層重合で生成する、アルキル (R) 鎖の並びをポリジアセチレン (PD) 鎖で架橋したタイプのナノワイヤ NW_{PD} である [1,2]。 NW_{PD} の欠点である異性化を抑制し電子構造の制御因子を増やすために R 鎖を複数の共役鎖で架橋して NC 化を行う。共役鎖が PD の NC_{PD} 、ポリアセチレン (PA) の NC_{PA} 、PA と PD を交互に配列した $NC_{PA/PD}$ を実験的に比較することを計画しているが、 NC_{PA} と NC_{PD} はモノマーの合成途上であり、計算による検討を先に行った。共役鎖を繋ぐ $R = C_nH_{2n}$ の n を変えた各種 $NC(n)$ およびその部分構造と見なせる $NW_{PD}(n)$ と $NW_{PA}(n)$ に対して、C 原子を同一平面に保持して 2 次元または 1 次元の周期的境界条件を課し、構造最適化を BLYP/6-31G レベルで、電子構造の算出を B3LYP/6-31G レベルで行った。

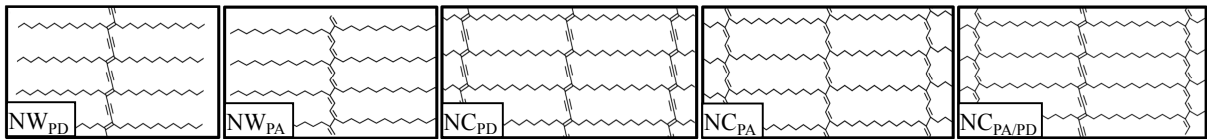


図 1 に NW の共役鎖方向の周期 b および共役鎖と R 鎖との交差角 θ を示す。 $NW_{PD}(12)$ の $b = 4.97 \text{ \AA}$ 、 $\theta = 99.3^\circ$ は $NW_{PD}(16)$ オリゴマーの STM 像 [2] と矛盾しない。全体的傾向として n 増大により両 NW の θ が著しく減少して直角に近づき b も微増して R 鎖同士が離れることを示すため、これらの変形は伸張する R 鎖同士間に蓄積する立体反発を減じているように思われる。 n の小さなときは特に b が NW_{PA} と NW_{PD} で正反対の変化を示す。 PA に Me、 Et が導入されると b が増大し、 C-C 結合がかなり伸び ($1.417 \text{ \AA} \rightarrow 1.465 \text{ \AA} \rightarrow 1.501 \text{ \AA}$)、 C=C はほぼ変化せず、 $\angle CCC$ が減少する ($124.7^\circ \rightarrow 120.5^\circ \rightarrow 118.9^\circ$)。 $NW_{PA}(1)$ の $\alpha\text{-H}_2$ と PA-H 間、 $NW_{PA}(2)$ の $\beta\text{-H}_2$ と PA-H 間の立体反発が同程度であるため、 $n = 2$ まで似たような変形を受ける。 PD の Me 化では b が減少するが、 Me を Et に変えてもあまり変化しない。 C=C は Me 化で幾分増大するが、 C-C と C=C はほとんど変わらず、 $\angle CCC$ も Me 化時のみ 4° 以上減少する。

図 2 に NC の b と θ を示す。 $NC_{PA/PD}(12)$ に対する値と 3 種の実験値 (表 1) との対応は良好である。 $b \cdot \theta$ の変化も NW の場合と似た傾向を示す。 $NC_{PA}(2) \rightarrow NC_{PA}(4)$ の例外的挙動は、 $NC_{PA}(2)$ での強い CH_2 間立体障害が大きめの b を与え、 $NC_{PA}(4)$ で立体障害が緩和されることで b が元に戻ることに基づく。 同じ n では $b \cdot \theta$ は大きい方から順に NC_{PA} 、 $NC_{PA/PD}$ 、 NC_{PD} であって $NC_{PA/PD}$ の値は NC_{PA} 、 NC_{PD} の値の中間より NC_{PA} 寄りであり、系の 2 次元化が PA 鎖より PD 鎖に大きな変形を強いていることになる。

各 NW・NC の HOMO・LUMO ($NC_{PA/PD}$ の場合は PA・PD 性 ($NC_{PA/PD}^{PA}$ 、 $NC_{PA/PD}^{PD}$) ごとに最高被占・最低未占のもの) のエネルギー $\varepsilon_H \cdot \varepsilon_L$ を図 3 に、 HOMO-LUMO エネルギーギャップ E_g を図 4 に示す。全ての n で $NW_{PA}(n)$ が $NW_{PD}(n)$ より高い HOMO を、 $NW_{PD}(n)$ が $NW_{PA}(n)$ より低い LUMO を持つこと、また、無置換 PA・PD でもこの大小関係は同じであるから、R 鎖の導入が高い PA 性 HOMO の原因ではないことには注意を要する。しかし HOMO・LUMO の相対位置は R 鎖導入により改変を受け、 $E_g(PA)$

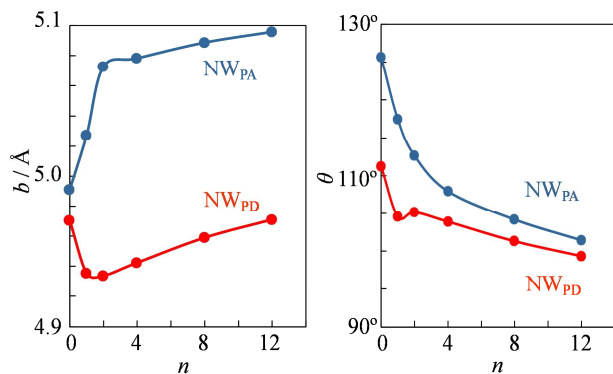


図1 NW_{PA}・NW_{PD}の最適化構造。b・θのn依存性。

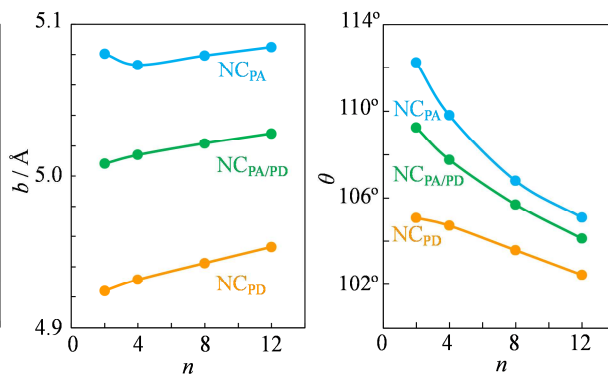


図2 NC_{PA}・NC_{PD}・NC_{PA/PD}の最適化構造。b・θのn依存性。

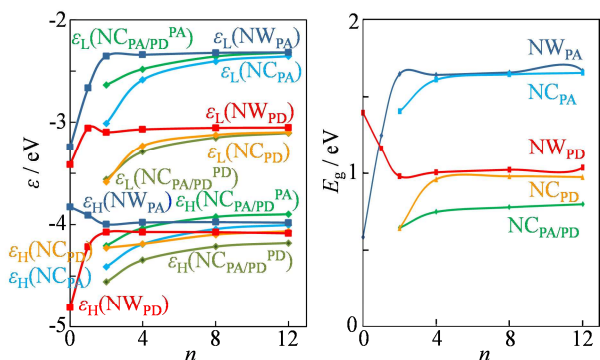


図3 各NW・NCにおけるPA性・PD性HOMO・LUMOのエネルギーε_H・ε_Lのn依存性。

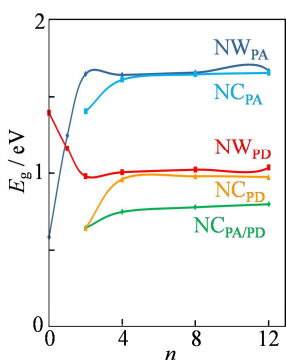


図4 各NW・NCのHOMO・LUMOエネルギーギャップE_gのn依存性。

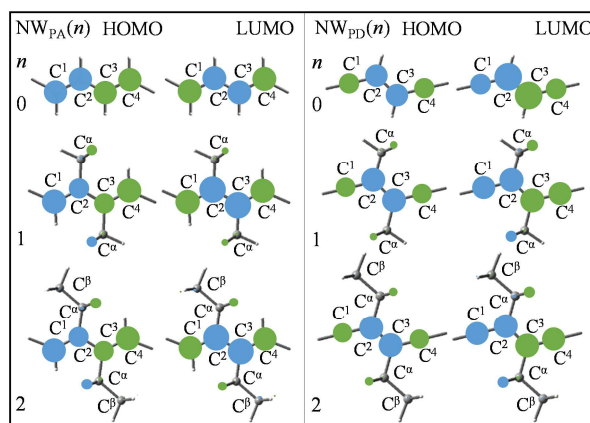


図5 NW_{PA}(n)・NW_{PD}(n) (n=0-2)のHOMO・LUMO。

$\ll E_g(\text{PD}) \rightarrow E_g(\text{NW}_{\text{PA}}(1)) > E_g(\text{NW}_{\text{PD}}(1))$ のような劇的な変化が生じる。この主な原因は主鎖のπ電子系とR鎖の擬π電子系の混合にあるはずで、その効果を波動関数(図5)にみることができる。NW_{PA}(0)→NW_{PA}(2)でのLUMOの著しい不安定化は、C²-C³距離増大によるC²-C³結合性の低下と∠C¹C²C³の減少によるC¹-C³反結合性の増大と関係があり、HOMOの安定化はC²-C³反結合性の緩和がC¹-C³反結合性の増大を上回ると考えればよい。また、NW_{PA}ほど結合交替が進まないNW_{PD}の場合は、NW_{PD}(0)→NW_{PD}(1)でのみ∠C¹C²C³が著しく減少することがLUMO・HOMOに対してC¹-C³反結合性を増大させε_H・ε_Lの上昇をもたらすこと、NW_{PD}(1)→NW_{PD}(2)では∠C¹C²C³が変わらず、C²=C³がわずかに伸びることがC²=C³間が反結合的なLUMOを弱く安定化し、結合的なHOMOを弱く不安定化すること、を矛盾なく説明できる。n≥4ではε_H、ε_L、E_gはそれほど変わらなくなる。

各NCのε_H、ε_Lはn=2→4でかなり不安定化する。その後の不安定化は緩やかでE_gはほぼ一定となる。NCのE_gは母体NWの値に依存し、n=1と2でε_Lが急上昇したNW_{PA}をNC_{PA}化してもE_gは小さくならず、E_gを下げるにはε_Lが低いNW_{PD}の利用が得策である。最小のE_gは意外にNC_{PD}(2)で得られるが、ほぼ同じE_gのNC_{PD/PA}(2)とともに実験的構築は容易でない。しかしNC_{PA/PD}の場合はnを(実験が可能な)10以上に設定してもE_gはあまり変わらない。図3でε_Hが最高のNW_{PA}(0)に対して未ドープのバルクで観測されたイオン化ポテンシャルI_pは5.24 eVであるのに対して[6]、PDを露出したNC_{PD/PA}(12)単分子層のI_pは4.3 eVであり[5]、立体構造が揃ったNCを構築する意義を如実に示す。

表1 NC_{PA/PD}(12)の格子定数の実験値と計算値。aはR鎖の周期。

手法	重合	a / Å	b / Å	θ
UHV-STM [3]	UV	36.2±0.4	5.1±0.1	104.3±0.8°
STM [4]	UV	35.4	4.99	108.3°
UHV-STM [5]	Δ	35	5.0	105°
calcd (this work)		36.3	5.02	104.1°

[1] H. Ozaki et al., *J. Am. Chem. Soc.*, **117**, 5596 (1995). [2] O. Endo et al., *J. Am. Chem. Soc.*, **126**, 9894 (2004). [3] S. Okuda et al, to be published. [4] T. Takami et al., *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, **36**, 2755 (1997). [5] 奥田ら, 第9回分子科学討論会, 1C12 (2015). [6] J. Tanaka et al., *J. Phys. (Paris) Colloq.*, **44**, C3-279 (1983).