

(東京農工大工)○遠藤 理、大坪 宏彰、尾崎 弘行

【序】 超高真空下でグラファイト (0001)面に蒸着した17,19-hexatriacontadiyne (HTDY)は炭素骨格平面が下地に平行な *flat-on* 配向で密に充填したラメラ構造からなる単分子層を形成する。われわれはこの単分子層に低温で紫外線を照射すると帯状ポリジアセチレン *atomic sash* の単分子層が形成されることを、主に電子分光を用いて示してきた¹⁾。近年、アルカジインモノカルボン酸の単分子層を大気中や溶液中で作成し STM 探針を用いて重合反応を引き起こすことが報告されているが²⁾、重合体の構造に関する詳しい検討はなされていない。一般にポリジアセチレンは温度によって構造相転移を起こすものが多い。そこで今回われわれは超高真空 STM により室温以下の様々な温度で重合体単分子層の観察を行った。

【実験】 空气中で劈開し真空中で加熱清浄化した高配向熱分解グラファイト (HOPG) に HTDY を室温で蒸着して単分子層を作成した。STM 観察によって均一なモノマー層の形成を確認した後、試料を約 200 K に保ち重水素ランプで紫外線を約 15 時間照射して重合させた。さまざまな基板温度で重合体単分子層の観察を行った。

【結果と考察】 図1に重合体の STM 像および対応する構造モデルを示す。(a)~(c)のように異なる構造が観察された。(a)では中心部が高く観察されており、側鎖の方向はポリマー鎖にほぼ直交している。対応するモデル図を(d)に示す。中心部は側鎖の β 位- γ 位間で *gauche* となることにより持ち上がっており、種々のポリジアセチレン低温相で報告されている結果と一致する³⁾。*gauche* 配座による不安定化はアルキル鎖がグラファイトの格子と平行になって得られる側鎖-下地間の安定化によって補われると考えられる。STM 探針による単一カラムの重合ではこの構造の重合体を得られている²⁾。一方、(b)ではカラム中心部は暗く観察され、側鎖の方向はポリマー鎖と約 70° をなしている。これはアルキル鎖が *flat-on* 配向を保持したままトポケミカルに重合すると考えた

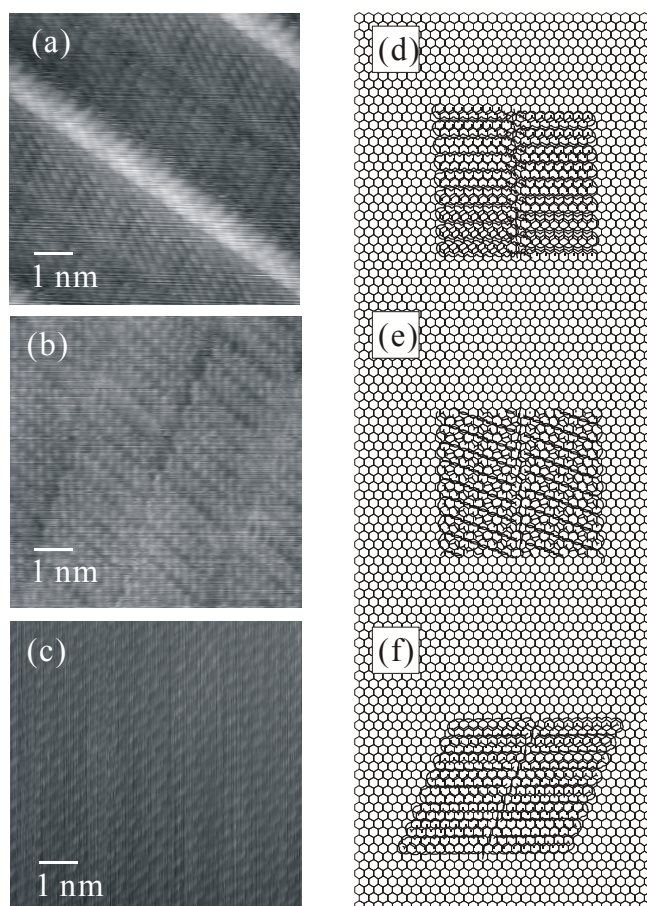


図1 グラファイト(0001)面の *atomic sash* の STM 像 (7.5 nm×7.5 nm)、および構造モデル図。(a) 低温相。観察温度 : 130 K、サンプルバイアス電圧 : 2.00 V、トンネル電流 : 0.08 nA。(b)高温相 I。 150 K、2.00 V、0.13 nA。(c)高温相 II。 80 K、2.00 V、0.13 nA。(d)、(e)、(f) 各々左の像に対応する構造モデル。

ときのモデル(e)¹⁾に一致している。(e)ではポリマー鎖の方向がモノマー単分子層のカラム軸および(d)の場合と同じであるため側鎖の方向はグラファイトの格子軸と斜交しており、あまり安定ではない。これに対して(f)のようにアルキル鎖がグラファイト格子に対して平行に並ぶとより安定になると考えられる。これに対応すると考えられるSTM像が(c)である。この像では分子カラムの形状が明瞭ではなく、一方向に伸びたグラファイト格子のようなパターンが観察されている。STMで像が観察しづらいのは *atomic sash* のアルキル鎖とグラファイト格子との整合関係が非常に良いためであると考えられる。これら3相のうちバルクと同様(a)の状態が低温の安定相であり(b)(c)の状態が高温の安定相であると考えられるが、温度による転移は非常に遅い。低温相が観測された試料を昇温すると高温相IIになることが多いが、図1(c)のように80 Kで高温相IIが観察されることもある。転移温度はおよそ200 K付近と推測されるもののSTM観察のみからは正確に決めることは難しい。現在分光法を用いた検討を計画しているところである。

STMでは転移温度付近において高バイアス電圧をかけることにより高温相から低温相へ局所的に転移を引き起こすことができる。図2(a)(b)は170 Kで高温相IIから低温相へ転移させた様子である。図2(a)では下地のステップとテラス上の若干の濃淡があるのみでカラム構造は観察されておらず、高温相IIの特徴を示している。ここでサンプルバイアス電圧を-4.00 Vにして数回掃引すると、全体に白いカラムが現われ分子が激しく運動する様子が観察された。さらにこの運動がやや落ち着いてくると図2(b)のような状態になった。白い輝線が見られ低温相カラムが生じている様子が分かる。この転移はおよそ150 Kから190 Kの温度領域で引き起こすことが可能であった。転移はサンプルにおよそ-2.8 Vより大きな負電圧をかけたときのみ起こり、逆に正電圧での掃引を繰り返すと図2(b)の状態から(a)の状態へ戻ることも分かった。一方、準安定な高温相Iから低温相への転移はカラム方向が変わらないため高温相IIからの場合よりも容易に、分子鎖を識別して引き起こすことが可能である。図2(c)(d)にこの転移の様子を示す。平行に並んでいる暗いカラムの高温相Iが矢印の部分で掃引中に明るく変化した。転移のメカニズムについて現在考察中である。

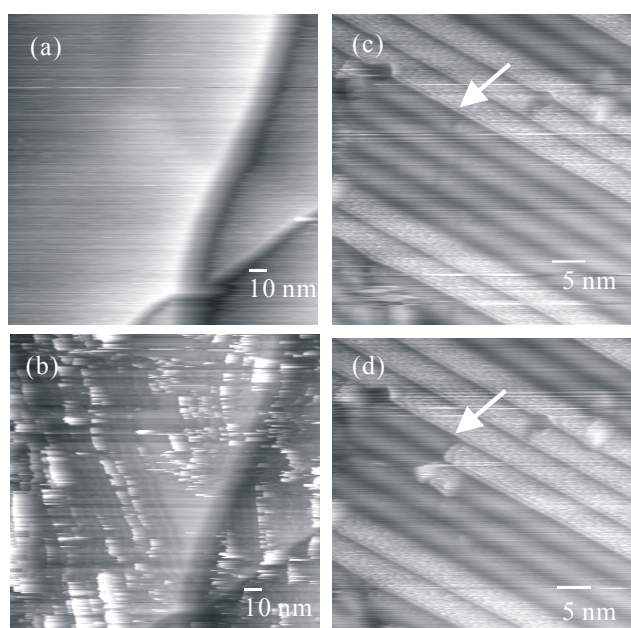


図3 STM探針による高温相から低温相への転移の様子。図左 高温相IIからの転移(180 nm×180 nm)、170 K。(a)誘起前。2.00 V、0.08 nA。(b)誘起後。-2.00 V、0.08 nA。図右 高温相Iからの転移(40 nm×40 nm)、160 K。(c)誘起前。-2.78 V、0.08 nA。(d)誘起後。-2.78 V、0.08 nA。

- 1) H. Ozaki, T. Funaki, Y. Mazaki, S. Masuda, Y. Harada, *J. Am. Chem. Soc.*, **117**, 5596 (1995).
- 2) Y. Okawa, M. Aono, *Nature* **409**, 683 (2001).
- 3) H. Tanaka, M. A. Gomez, A. E. Tonelli, M. Thakur, *Macromolecules* **22**, 1208 and 2427 (1989).