

1P179

## 走査型トンネル顕微鏡を用いた 10,12-ノナコサジン酸の 局所重合反応に及ぼすヨウ素の効果

(東北大院理\*, 立命館大院理工\*\*) ○松田 浩\*, 吉留 雅仁\*, 西尾 悟\*\*, 福村 裕史\*

【序】走査型トンネル顕微鏡(STM)は高い空間分解能を有し、分子や原子を直接画像化して観測することができる。これまでに、我々は自己凝集単分子膜を用いた常温、常圧下において固液界面での分子を観測し、吸着分子系の電子状態についての議論を行ってきた<sup>[1]</sup>。

近年、大川らは固気界面において STM により 10,12-ペンタコサジン酸、10,12-ノナコサジン酸(NCDA)の重合反応を誘起できることを示した<sup>[2-3]</sup>。我々は固液界面においても STM により NCDA の重合が誘起されることを確認した<sup>[4]</sup>。さらに、溶液中にイオンを添加することで NCDA の重合が促進されることを明らかにした<sup>[4]</sup>。このことから、固液界面においては溶液中に種々の化合物を添加することにより反応を制御することができると考えられる。NCDA は固相中でラジカル機構により重合することが知られている<sup>[5]</sup>。そこで、本研究では NCDA 溶液にラジカル捕捉剤となりうるヨウ素を添加し反応の抑制を試み、ヨウ素濃度に対する平均の重合鎖長と重合確率の関係を調べた。

【実験】試料として NCDA(東京化成)の n-オクチルシクロヘキサン溶液(東京化成)、添加剤としてヨウ素(和光純薬)を用いた。これらの試薬類は購入後そのまま使用した。(1)NCDA の n-オクチルシクロヘキサン溶液を飽和濃度で作成した。(2)添加剤としてヨウ素の n-オクチルシクロヘキサン溶液を 0~50 mM の濃度で数種類作成した。(1)の上澄みと(2)をそれぞれ等量ずつ混合し、試料溶液とした。基板として劈開した高配向熱分解グラファイト(NT-MDT 社製 グレード ZYB)を用いた。基板上に試料溶液を滴下し、STM 探針を浸漬して固液界面、常温常圧において観測を行った。STM 探針は Pt/Ir 合金線(8:2)を劈開して先鋭化したものを用いた。STM 装置として NT-MDT 社製 SOLVER P-47 を使用した。

観測は  $V_{\text{bias}} = -0.9 \sim -1.3 \text{ V}$  (試料側負)、 $I_{\text{set}} = 0.05 \sim 0.11 \text{ nA}$ 、定電流モードで行った。重合反応を誘起する際には、探針の高さを固定し線状に走査しながら  $-3.5 \text{ V}$ ,  $1 \text{ ms}$  の矩形波パルス電圧を  $25 \pm 2$  回印加した。パルス電圧を印加後直ちに観測を行い、重合の有無、重合鎖の長さを調べた。

【結果と考察】Fig. 1a に NCDA の自己凝集単分子膜の STM 像を示す。STM 像中の明るい線はジアセチレン部位を表す。ヨウ素を添加しても単分子膜の構造に変化は認められなかった。パルス電圧を印加すると、ヨウ素濃度に応じて様々な鎖長のワイヤー状ポリマーが得られた(Fig. 1b, c)。STM 像から重合鎖長を計測し、ヨウ素濃度別に平均重合鎖長を求めた。また、パルス電圧を印加しても重合が認められない場合があったので、重合確率を見積もった。Fig. 2 にその結果を示す。ヨウ素濃度が上がるに従って重合確率は低下し、平均重合鎖長は短くなるという傾向が認められた。

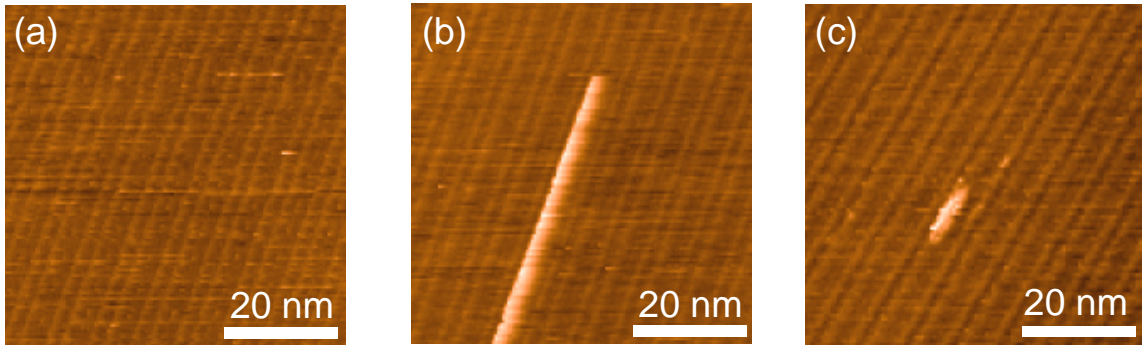


Fig. 1 STM images of self assembled monolayer of NCDA and polymerized wire. (a) Before the application of pulsed bias voltage. Without iodine,  $V_{\text{bias}} = -1.0$  V,  $I_{\text{set}} = 0.05$  nA (b) After the application of pulsed bias voltage upon (a). Without iodine,  $V_{\text{bias}} = -1.0$  V,  $I_{\text{set}} = 0.05$  nA (c) With iodine 12.5 mM,  $V_{\text{bias}} = -1.0$  V,  $I_{\text{set}} = 0.05$  nA. All images were obtained under a constant current mode.

ヨウ素によって重合が阻害される機構は明らかになっていないが、NCDAのようなジアセチレン誘導体のSTM誘起重合反応は固相と同様にラジカル機構で進むと考えられており<sup>[2]</sup>、ヨウ素はラジカル捕捉剤として作用としたと考えられる。以上のことからヨウ素濃度を変化させることで重合体の生長を制御できる可能性が示された。

今後、理論計算によるシミュレーションを行い、実験の結果とあわせてヨウ素によるNCDA重合阻害機構について議論していく予定である。

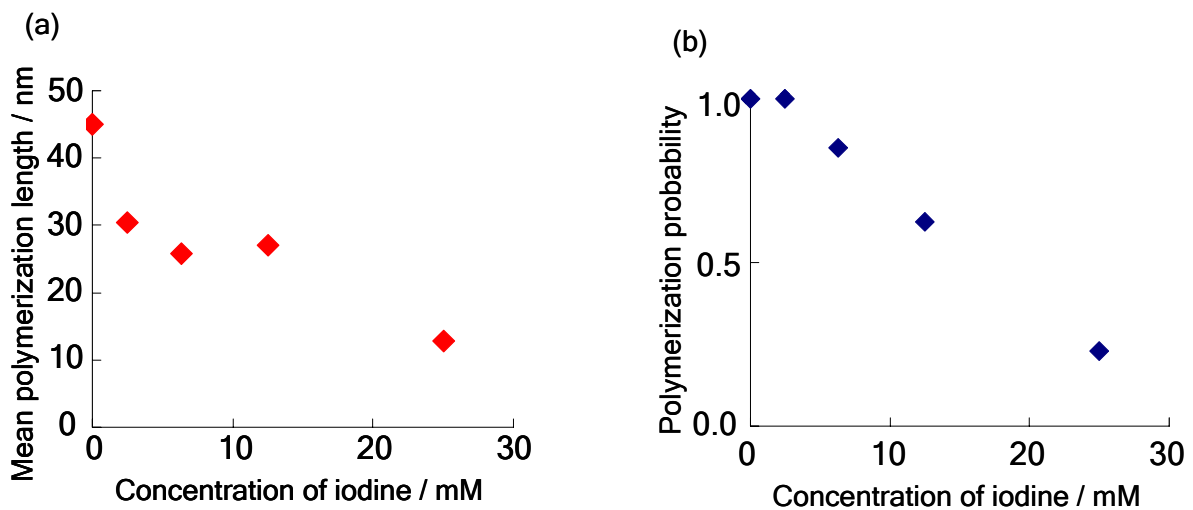


Fig. 2 (a) Mean polymerization length and (b) polymerization probability as functions of concentration of iodine.

- [1] H. Uji-i, S. Nishio, H. Fukumura, *Chem. Phys. Lett.* **408** (2005) 112-117.
- [2] Y. Okawa, M. Aono, *J. Chem. Phys.* **115**(5) (2001) 2317-2322.
- [3] Y. Okawa, M. Aono, *Nature* **409** (2001) 683-684.
- [4] S. Nishio et al, *Jpn. J. Appl. Phys.* **44**(7B) (2005) 5417-5420.
- [5] W. Neumann, H. Sixl, *Chem. Phys.* **58**(3) (1981) 303-312.