

帯状ポリジアセチレン単一分子内の構造変化

(東京農工大¹、北里大理²) 遠藤 理¹、栖原 正典¹、尾崎 弘行¹、真崎 康博²

[序] 超高真空下で不活性な固体清浄表面に蒸着した 17,19-hexatriacontadiyne (HTDY) は、炭素骨格面を下地に平行にした flat-on 配向で密に充填したカラム構造からなる単分子層を形成する。各カラムは紫外線照射により帯状ポリジアセチレン(PD)-*atomic sash* (AS)-に変換される。¹ 一方、横たわったアルカジンモノカルボン酸からなる LB 膜において、走査トンネル顕微鏡(STM)探針のパルス電圧により単一カラムを重合した例も報告されている。² われわれはこれまで、紫外線照射で得られる AS には、重合直後に生じる、位と位のメチレンがねじれ PD 鎖が以遠のアルキル鎖の zigzag 面から持ち上がって STM で明るく観測される構造(AS-I; 図 1a)と、AS-I が転移して生じる、PD 鎖とアルキル鎖の炭素骨格平面が同一面内にあり STM で暗く観測される構造(AS-II; 図 1b)とがあることを明らかにしてきた。³ 本研究では、STMを用いて AS を探針誘起によっても作成可能であることを示すとともに、この AS が紫外線重合で作成した AS と同様の構造変化を起こすかを検討した。

[実験] 大気中で劈開した後、 8×10^{-10} Torr で加熱清浄化した高配向熱分解グラファイト (HOPG) を室温にして HTDY を蒸着し単分子層を形成した。STM 観察は室温、 1×10^{-11} Torr で PtIr 探針を用いて行った。

[結果と考察] 図 2 にモノマーカラム上をバイアス電圧 $V = 2.8$ V、トンネル電流 $I = 30$ pA で掃引して作成した AS の STM 像を示す。明るい線は AS-I、やや暗い線はモノマーのカラムに対応している。重合後数時間観察を続け、途中数回やや高めのバイアス電圧($V > 2.0$ V)での掃引を繰り返した後、図 2a-c の AS-I 内に矢印で示したように周囲よりも暗く観測される部分が現われた。コントラストからこの部分は AS-II に似た平らな構造を有するか、アルキル鎖の配向が変化することによりトンネル電流が流れにくい状態になっていると考えられるので AS-II 部と呼ぶ。この構造変化は、重合後数分で高バイアス電圧による刺激なしでも起こることがあった。さらに経時変化を追跡すると、図 2b、c のように AS-II 部が見かけ上分子内を移動した。周囲の分子との相対的位置関係から分子全体は移動していないことがわかるので、この AS-II 部の移動は AS-I 部と AS-II 部との間で可逆的に構造変化が繰り返されることにより生じていると考えられる。また、明るい AS-I の部分は PD 鎖が真直ぐであるのに対し、暗い AS-II 部は PD 鎖が蛇行していることから、前者が有効共役長の長いバルク PD の青相と、後者が有効共役長の短いバルク PD の赤相と対応するのではないかと考えられる。図 1 から分かるように AS-I ではアルキル鎖が PD 鎖とほぼ垂直に伸びるのに対し、AS-II ではアルキル鎖は PD 鎖に対して斜交しているので、AS-II 部が図 1b と同じ構造であれば、アルキル鎖をグラファイトの格子に平行な方向に揃えるためには PD 鎖が方向を変える必要がある。このことが AS-I と II の境界で PD 鎖が曲がっている原因である可能性がある。図 2d-f にはより少ない AS の構造変化の様子を示した。

図 2a-c と同様に暗い AS-II 部では PD 鎖が蛇行している箇所があり、AS-I と II 部の境界で PD 鎖の方向が変化している。さらにこの方向変化により隣接するモノマーカラムを再配列させることで AS とモノマーが位置を交換し AS 同士の間隔が変化していく様子が観測されている。

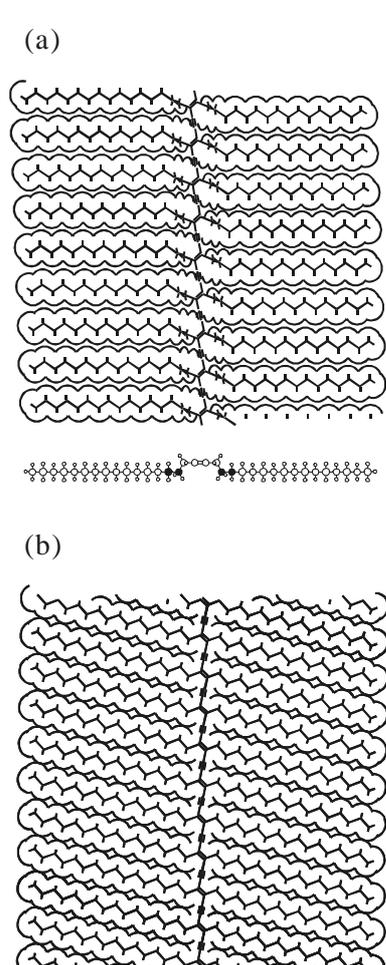


図 1 (a) AS-I、(b) AS-II の構造モデル。

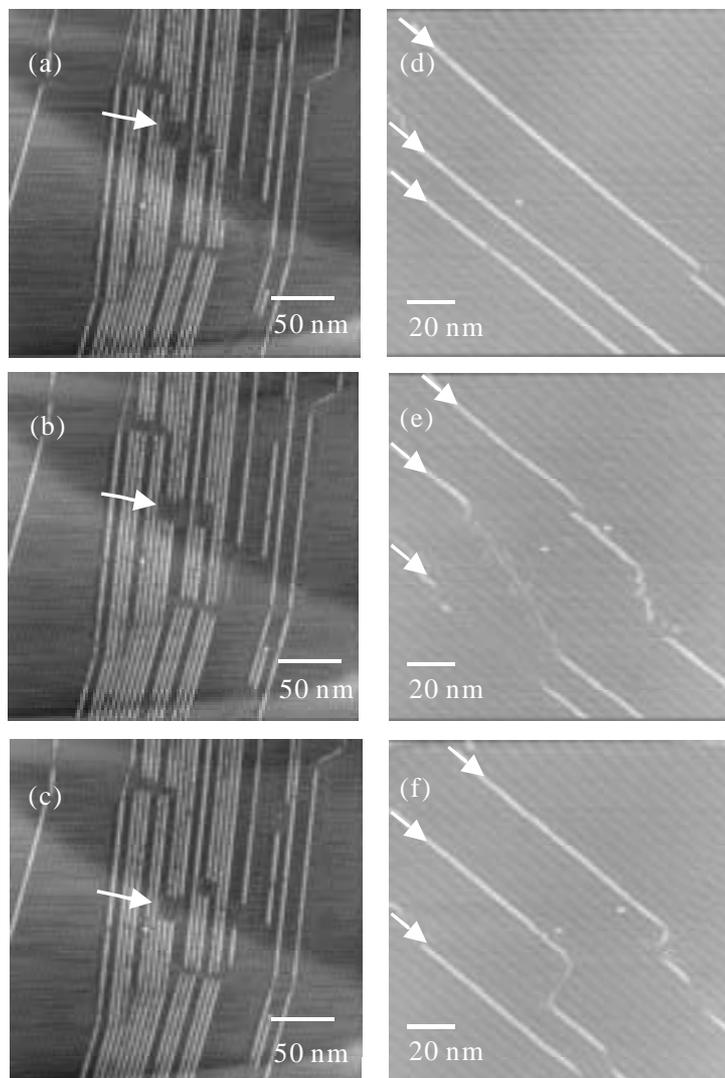


図 2 グラファイトの(0001)面に作成した HTDY 単分子層のモノマーカラム上をバイアス電圧 $V = 2.8$ V、トンネル電流 $I = 30$ pA で掃引することにより得た AS の構造変化過程の室温観察 STM 像; $V = -1.00$ V、 $I = 30$ pA。(a)-(c) 280×280 nm²、約 2 分間隔。(d)-(f) 145×145 nm²、約 10 分間隔。

文献

1. Ozaki, H.; Funaki, T.; Mazaki, Y.; Masuda, S.; Harada, Y., *J. Am. Chem. Soc.* **1995**, *117*, 5596-5597.
2. Okawa, Y.; Aono, M., *Nature*, **2001**, *409*, 683-684.
3. Endo, O.; Ootsubo, H.; Toda, N.; Suhara, M.; Ozaki, H.; Mazaki, Y., *J. Am. Chem. Soc.* **2004**, *126*, 9894-9895.