

(早大理工¹, 東京農工大工², 名大院工³, 北里大理⁴)○細井宜伸¹, 古川行夫¹, 遠藤 理², 尾崎弘行², 園山正史³, 真崎康博⁴

【序】 17,19-hexatriacontadiyne (HTDY, $C_{16}H_{33}-C\equiv C-C\equiv C-C_{16}H_{33}$) は両側にアルキル鎖を有するジアセチレンである。HTDY を高配向熱分解グラファイト(HOPG)上に真空蒸着して作製したラメラ構造の単層膜は、トポケミカル光重合により帯状ポリジアセチレン(Atomic Sash, AS)に変換されることが知られている[1]。遠藤らの走査トンネル顕微鏡による研究から、AS 単層膜は重合条件および重合後の環境により、図1に示すようなAS-IからAS-IIへ変換することがわかっている[2]。そこで本研究ではAS 単層膜及び二層膜の構造を詳細に調べるために、顕微ラマン分光による測定を行った。

【実験】 HTDY 超薄膜は、HOPG 基板を大気中で劈開、超高真空中で加熱清浄化したのちに室温に戻し、HTDY を真空蒸着することで作製した。この超薄膜を220 Kに保持し、紫外線を数時間照射後して重合を行った。その後、試料を大気中に取り出し、顕微ラマン分光測定を行った。また参照スペクトルとしてHTDY バルク結晶試料に紫外光照射し、ラマンスペクトルを測定した。

【結果と考察】 はじめにHTDY バルク結晶の紫外光照射試料のラマンスペクトルを図2に示す。励起波長532 nmのスペクトルでは、 1516 cm^{-1} 及び 2117 cm^{-1} にポリジアセチレンのCC

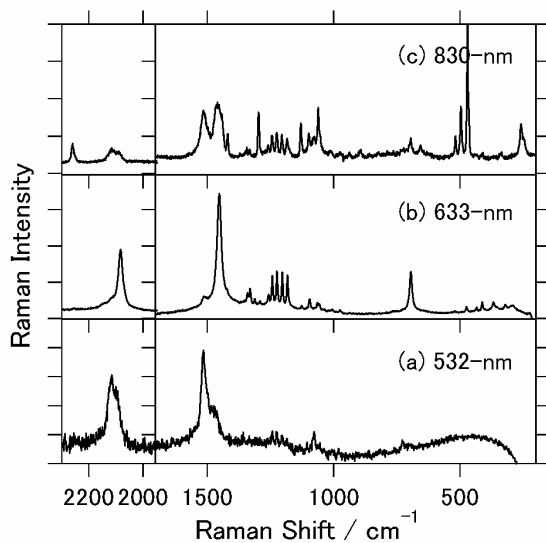


図2 HTDYバルク結晶に紫外光照射した試料のラマンスペクトル

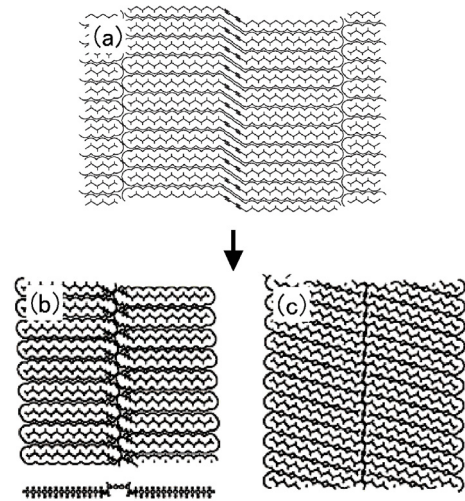


図1 (a)重合前のHTDY単層膜、及び(a)の光重合により生成する(b)AS-I、(c)AS-II。

二重結合の伸縮振動 $\nu(C=C)$ 、及び三重結合の伸縮振動 $\nu(C\equiv C)$ がそれぞれ観測された。これは有効共役長の短いレッド相のポリジアセチレンに対応する。一方、励起波長633 nmのスペクトルでは、 $\nu(C=C)$ が 1454 cm^{-1} 、 $\nu(C\equiv C)$ が 2084 cm^{-1} に観測され、有効共役長の長いブルー相も存在していることがわかる。このようにポリジアセチレンのラマンスペクトルでは、各相の光学吸収と励起の波長を合わせることで、共鳴効果によりそれぞれの相を選択的に観測することができる。レッド及びブルー相の光学吸収のない長波長の830 nmで励起したラマンスペクトルではレッド相、ブルー相由来のバンドと合わせて、HTDY モノマーの $\nu(C\equiv C)$ が 2261

cm^{-1} に観測されており、この試料にはレッド相及びブルー相のポリマーと未反応のモノマーが混在していることがわかる。

HOPG 上の AS 単層膜の顕微ラマンスペクトルを図 3 に示す。この単層膜はポリマー鎖及びその両側のアルキル鎖の炭素骨格面が基板に対して平行に吸着しているため、膜厚は約 0.4 nm である。このように非常に薄い薄膜にもかかわらず、明瞭なラマンバンドが観測された。633-nm 励起のスペクトルでは、 $\nu(\text{C}=\text{C})$ が 1453 cm^{-1} に、 $\nu(\text{C}\equiv\text{C})$ が 2084 cm^{-1} に強く観測された。バルク結晶試料の測定からこれらの波数はブルー相に対応する。532-nm 励起のスペクトルでも、ブルー相由来の $\nu(\text{C}=\text{C})$ と $\nu(\text{C}\equiv\text{C})$ が観測されたが、その強度は弱い。レッド相由来の $\nu(\text{C}=\text{C})$ が 1515 cm^{-1} に観測されることがあるが、その強度はブルー相の $\nu(\text{C}=\text{C})$ よりもさらに弱い。一般にブルー相は 600-700 nm に吸収を持つため、励起波長 532 nm よりも 633 nm の方が共鳴効果が大きい。よって 633-nm 励起で強いラマンバンドが観測される単層膜は、主にブルー相で構成されていることがわかった。

図 4 に AS 二層膜の顕微ラマンスペクトルを示す。633-nm 励起のスペクトルでは、単層膜と同じブルー相由来のピークが観測された。一方、532-nm 励起のスペクトルでは、単層膜と異なり、 $\nu(\text{C}=\text{C})$ が 1515 cm^{-1} に、 $\nu(\text{C}\equiv\text{C})$ が 2121 cm^{-1} に強く観測され、これはバルク結晶試料のレッド相のスペクトルと一致する。レッド相の吸収は 400-600 nm であり、532-nm 励起ではレッド相由来のバンドが強く観測される。この結果から、一層目の上に形成された二層目の AS がレッド相を含んでいることを示している。

以上、AS 単層膜及び二層膜のラマンスペクトルを示したが、これらのスペクトルでは 1200 cm^{-1} 付近及び $800\text{-}1000 \text{ cm}^{-1}$ に興味深いプログレッションが観測された。このプログレッションの波数領域からアルキル鎖由来のバンドであると考えられる。詳細についてはアルキル鎖のコンフォメーションと合わせて、現在検討中であり、発表当日に報告する。

【参考文献】

- [1] H. Ozaki et al., J. Am. Chem. Soc., 1995, 117, 5596.
- [2] O. Endo et al., J. Am. Chem. Soc., 2004, 126, 9894.

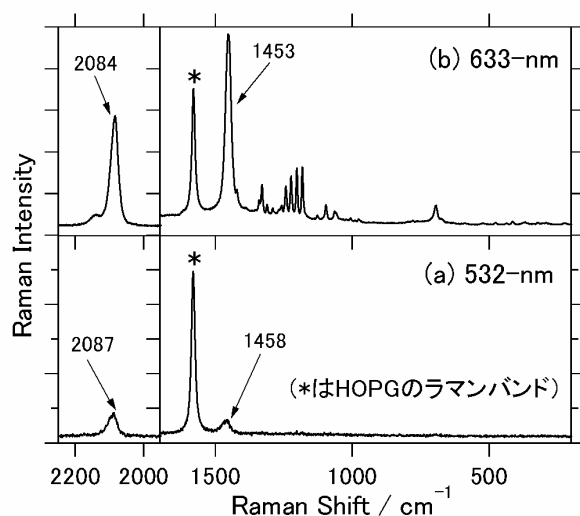


図3 HOPG上のAS単層膜のラマンスペクトル

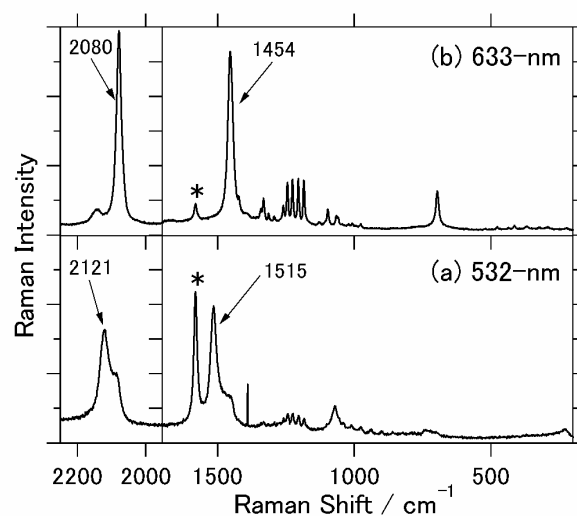


図4 HOPG上のAS二層膜のラマンスペクトル