

銅アセチリドナノワイヤーの自己組織的成長機構

(分子研) ○十代 健、西 信之

【序】

ナノ構造物を構築する方法論として、光や電子によるエッチングやリソグラフィーによる極小化は、限界に達しつつある。そのため、原子や分子が自己集合する能力を利用した「自己組織化」が、ナノテクノロジーの分野で脚光を浴びている。原子や分子が集合していく際の特徴を解き明かすのは、物理化学およびクラスター科学の一つの研究課題であり、理学的研究がナノ工学における方法論の開拓に直接繋がっている例である。

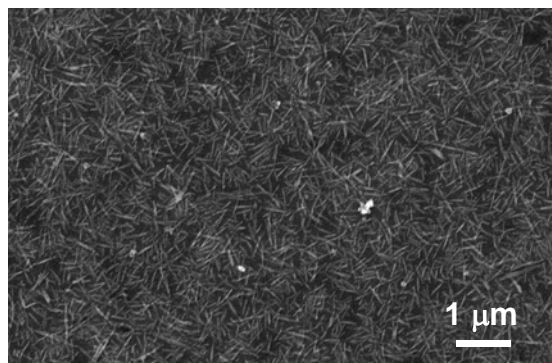
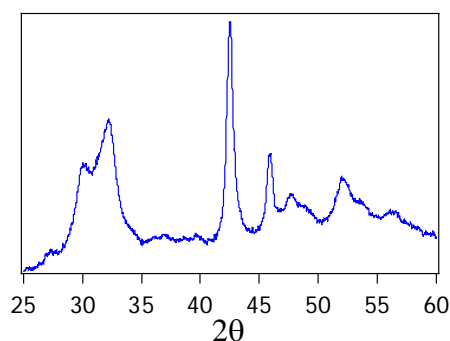
我々は、銅アセチリド分子を水溶液中、室温で合成することにより、ナノワイヤー形状へと自己組織的に分子が集合することを見出した。銅アセチリド(C_2Cu_2)は、アセチレン銅、炭化銅とも呼ばれる古くから知られる分子であり、また、4原子からなる非常に単純な分子である。このような単純な分子が自己組織的にナノワイヤーへと結晶成長することは、「自己組織化」のモデル化合物としても成長機構に興味もたれる。本研究では、 C_2Cu_2 クラスタおよび C_2Cu_2 結晶を密度汎関数法(DFT)による計算を行ない、実験と比較することにより、自己組織化ナノワイヤーの成長機構の解明を目指した。

【合成実験】

塩化銅(I) $CuCl$ を 5%アンモニア水溶液中に溶解し、Ar で希釈したアセチレン分子 C_2H_2 (1%)をゆっくりと(5ml/min)反応させた。得られた銅アセチリド C_2Cu_2 の沈殿物を直接 SEM で観測した結果を図 1 に示す。フラスコ内で大量に C_2Cu_2 分子を合成したにもかかわらず、ナノサイズの針状結晶が得られた。このことは、 C_2Cu_2 が自己組織的にナノワイヤーへと成長していることを意味する。粉末 X 線回折を測定すると、 C_2Cu_2 結晶由来の回折ピークが観測できた (図 2)。 C_2Cu_2 は古くから知られているが、これまで、結晶構造の報告例がない。通常的合成方法では、アモルファス状の生成物が得られるためであり、 C_2H_2 の導入速度を制御することにより、初めて、 C_2Cu_2 の結晶化に成功した。また、その結晶形状がナノワイヤー状であるため、自己組織化を利用した非常に簡便なナノワイヤー合成法としても着目できる。

【クラスタの理論計算】

まず、銅アセチリドクラスタ ($C_{2N}Cu_{2N}$, $N=1,2,3$) の DFT 計算を行なうことで、少数系での集合様式を調べた。 C_2Cu_2 単量体では、アセチレン型分子の直線構造に近い構造が最も安定と

図 1 C_2Cu_2 ナノワイヤーの SEM 像図 2 C_2Cu_2 の粉末 X 線回折

なった (図3)。しかし、サイズが大きくなると、銅イオン Cu^+ と C_2^{2-} 分子が、イオン結合的に交互に集合をするほうが安定となった (図4)。クラスターの計算結果から C_2Cu_2 が集合するとイオン結合の特徴が大きくなるといえる。

【銅アセチリド結晶の理論計算】

イオン結晶の構造を基に、具体的には、結晶構造が既知であるアルカリ金属アセチリドを初期構造として、銅アセチリド結晶の構造最適化を行なった。最安定構造は、 C_2Li_2 を初期構造として仮定した結晶で、斜方晶系 (*Immm*, No.71, Z=2) の体心格子である (図5)。Bader による電荷分布は、C2 分子に -1.2、Cu 原子に +0.6 となり、イオン結合的な特徴が強く表れている。

DFT 計算で得られた最安定構造から、粉末X線回折の実験結果を説明できるか試みた。回折ピーク

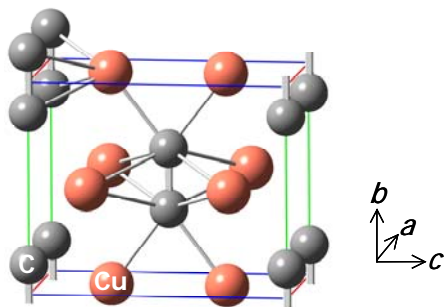


図5 C_2Cu_2 結晶の最安定構造

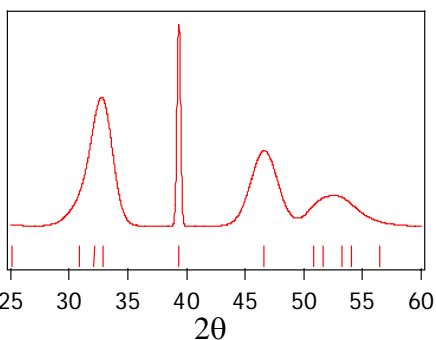


図6 計算構造からの回折パターン

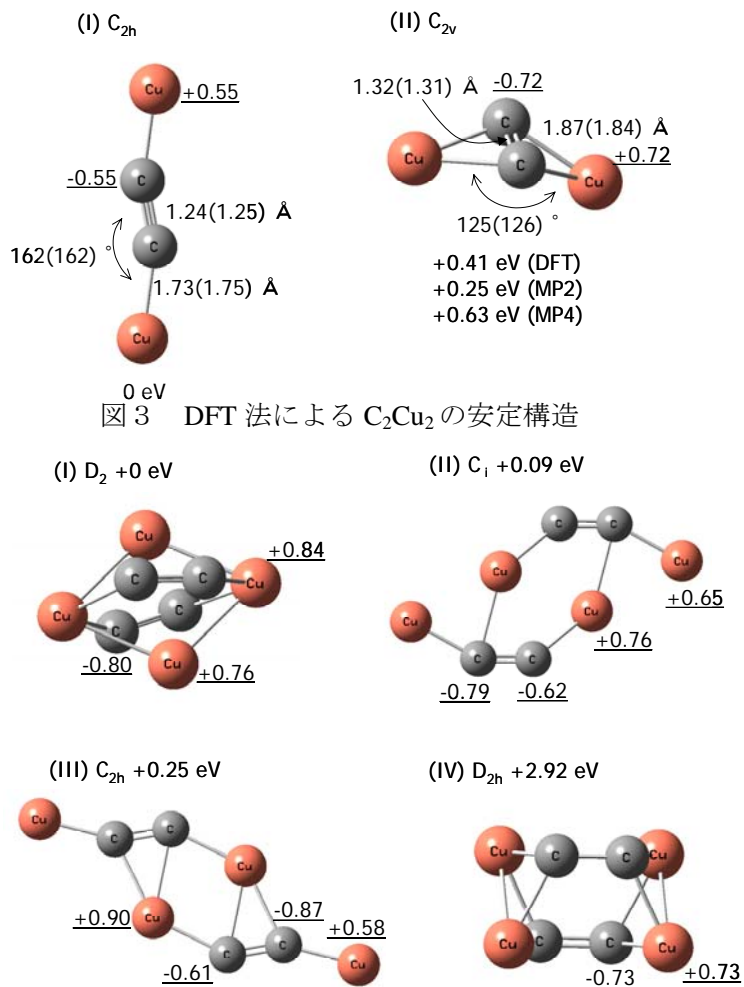


図4 $(\text{C}_2\text{Cu}_2)_2$ の最適化構造と

Natural Population Analysis 法による形式電荷解析

の幅は、ナノ結晶の大きさに依存する。b 軸方向に 40nm、a 軸 c 軸方向に 5nm の結晶サイズを仮定すると、図6のように実験結果を再現するスペクトルが得られた。このことは、 C_2Cu_2 結晶が、b 軸方向に長いことを意味し、C2 分子軸 (b 軸) 方向に結晶成長しやすいと考えられる。

【まとめ】

銅アセチリド分子を水溶液中で非常にゆっくりと合成することで、結晶化に成功した。また、得られた結晶は、ナノサイズの針状結晶であり、自己組織化により、ナノワイヤーに結晶成長すると捉えることもできる。Cu 原子と C2 分子はイオン結合的に結合しており、粉末X線回折と DFT 計算の結果から、C2 分子軸方向に異方的に結晶成長しやすいと結論できた。