

研究種目：若手研究(B)

研究期間：2008～2009

課題番号：20710070

研究課題名（和文） 走査トンネル顕微鏡の探針による単一高分子ワイヤーの操作

研究課題名（英文） Manipulation of Polydiacetylene Wire by STM Tip

研究代表者

高城 大輔 (TAKAJO DAISUKE)

大阪大学・大学院理学研究科・助教

研究者番号：50456993

研究成果の概要（和文）：末端に水酸基を持つジアセチレンモノマー10,12-pentacosadiyn-1-olを含む溶液をグラファイト基板上に滴下し、このモノマーの吸着層を自発的に形成させた後、紫外線照射または STM 探針を用いたパルス電圧印加により連鎖重合反応を誘起し、グラファイト基板上にそのポリジアセチレンワイヤーを得ようと試みた。その結果、溶媒効果により、10,12-pentacosadiyn-1-ol 吸着層の重合反応性の制御が可能であることを明らかにした。

研究成果の概要（英文）：The self-assembled layers of a diacetylene (DA) compound 10,12-pentacosadiyn-1-ol (PCDYol) physisorbed on a graphite substrate were investigated by Scanning Tunneling Microscopy (STM). We demonstrated that the polymerization was tuned by the solvent effect so that the polydiacetylene (PDA) wire could be created efficiently by the pulse voltage or radiating the UV light.

交付決定額

(金額単位：円)

	直接経費	間接経費	合計
2008年度	3,100,000	930,000	4,030,000
2009年度	400,000	120,000	520,000
総計	3,500,000	1,050,000	4,550,000

研究分野：表面科学

科研費の分科・細目：ナノ・マイクロ科学・ナノ構造科学 A

キーワード：STM、界面、ポリジアセチレン

## 1. 研究開始当初の背景

(1)現在のシリコンベースの情報デバイスは、微細化により性能を向上させてきたが、近い将来に限界に達すると言われている。そこで、新しいナノデバイスとして有望視されているものの一つが単分子デバイスである。

(2)単分子デバイスを集積化し、実用的な回路を作成するための今後の課題の一つは、個々の単分子デバイス間を配線する分子サイズの幅の導線（ワイヤー）を作成する手法の確立である。

## 2. 研究の目的

実用的な集積回路を構築していくためには、方位を自由に制御して、効率的に高分子ワイヤーの回路を作成する手法を開発する必要がある。そこで、高分子ワイヤーの方位の制御に重点的な目的をおいて研究を行なった。

## 3. 研究の方法

基板上にあらかじめ、緩衝層として鎖状低分子層を形成し、その上に導電性高分子ワイヤーを吸着させる。これにより、高分子ワイヤーに適度な吸着安定性を与えた上で、STM 探針を用いた伸張及び方位の制御を試みた。

#### 4. 研究成果

導電性ポリジアセチレンワイヤーの原料として、末端に水酸基を持つジアセチレンモノマー10,12-pentacosadiyn-1-ol (図1)を含む溶液をグラファイト基板上に滴下し、このモノマーの吸着層を自発的に形成させた。

STM 観察により、溶媒として 1-hexanol、1-nonanol、1-octanol 2-heptanol、または 1-phenyloctane を用いた場合、ヘリングボーン配列した 10,12-pentacosadiyn-1-ol 分子層が得られる一方で(図2)、溶媒として 1-heptanol を用いた場合、平行配列した分子層が得られることを明らかにした(図3)。10,12-pentacosadiyn-1-ol の吸着膜では、水酸基間で形成される水素結合とアルキル鎖間で形成されるファンデルワールス相互作用が均衡しているために、溶媒に依存した異なる構造が出現したものと考えられる。

さらに、紫外線照射または STM 探針を用いたパルス電圧印加によりラジカルを誘起したところ、ヘリングボーン配列では、反応部位であるジアセチレン部位間の距離  $R$  (図4)が離れてしまい、そのポリジアセチレンワイヤーは得られなかった。一方、平行配列では、ジアセチレン部位間の距離  $R$  が十分小さいため、そのポリジアセチレンワイヤーが得られ、溶媒効果によって、10,12-pentacosadiyn-1-ol の反応性の制御が可能であることが明らかとなった(図5)。これは、本研究の当初の課題であった、高分子ワイヤーの方位の制御とは異なる内容であるが、今後、溶媒効果を用いた、有機分子吸着層の新規機能の発現を推進する成果となると期待される。この成果について、現在投稿準備中である。

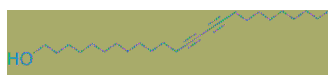


図 1 Molecular structure of 10,12-pentacosadiyn-1-ol.

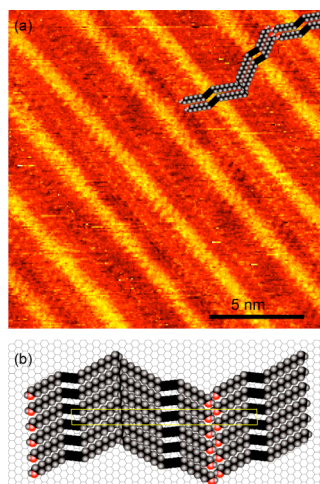


図 2 (a) STM image of the 10,12-pentacosadiyn-1-ol herringbone molecular arrangement on HOPG from the solution prepared with 1-phenyloctane. (b) A model of the molecular arrangement of (a).

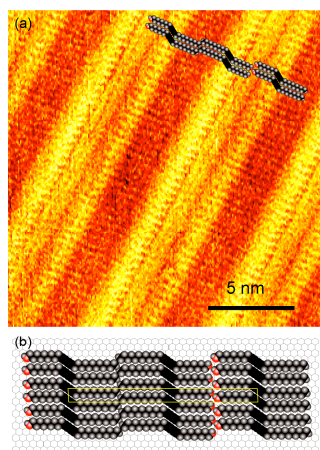


図 3 (a) STM image of the 10,12-pentacosadiyn-1-ol parallel molecular arrangement on HOPG from the solution prepared with 1-heptanol. (b) A model of the molecular arrangement of (a).

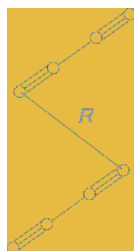


図 4 Schematic representation of the distance  $R$  between possibly reacting acetylenic carbon atoms in the molecular arrangements.

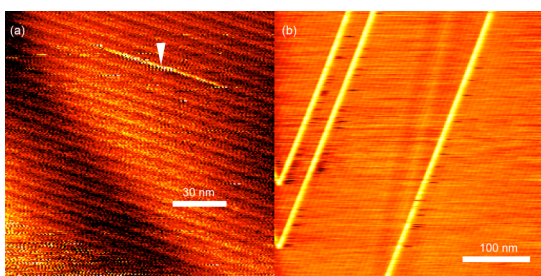


図 5 (a) The STM image obtained after applying a pulsed sample bias (5 V in height, 5  $\mu$ s in width) at the array of the DA moieties indicated by the white arrowhead. The very bright line is a PDA nanowire. (b) The STM image obtained after irradiating the UV light (wavelength 254 nm) for 30-40 min. The PDA wires were randomly generated.

前述したように、末端水酸基で形成される水素結合が 10,12-pentacosadiyn-1-ol の吸着膜の構造に大きく影響を与えることを明らかにした。本研究では、さらに、固液界面における直鎖アルカノール吸着膜の脱離に与える末端水酸基の影響を STM により明らかにした。まず、STM 液中観察において、電導性がなくかつ基板に吸着しないフェニルオクタンを溶媒として、末端に水酸基をもつ直鎖アルカノール 1-octadecanol(図 6 (a))およびイソインドリンの誘導体 3-imino-4,5,6,7-tetrachloroisindolin-1-one; ITCII (図 6 (b))を溶解した。ITCII 分子を混合したのは、1-octadecanol 分子に比べると分子サイズが小さく、1-octadecanol 分子が脱離した後のグラファイト表面のサイトをほとんど隙間なく埋めていくことで、1-octadecanol 分子の脱離の様子を明確にとらえることができると考えられたからである。また、ITCII 分子は、STM 像において、1-octadecanol 分子よりもはるかに明るいコ

ントラストを与えるため、これらを容易に見分けることができる。次に、作成した混合溶液を数 $\mu$ L とり、グラファイト表面に滴下した後、STM 液中観察を開始した。

1-octadecanol 分子のモル濃度を ITCII 分子のその 100 倍以上にした場合、溶液滴下直後には、1-octadecanol 分子と ITCII 分子が別々にドメインを形成していることが分かった。時間の経過とともに、1-octadecanol 分子のドメインの縁から優先的に ITCII 分子に入れ替わっていくという現象が観察された。また、図 7 に示すように、1-octadecanol と ITCII のドメイン境界で、ステップ幅が 1-octadecanol の 2 分子の長さに相当する階段状のパターンが観察された。これは、1-octadecanol 分子がグラファイト表面から脱離する際、分子の末端で形成している水素結合を保持して、二量体のまま脱離しているためであると考えられる。この成果について、現在投稿中である。

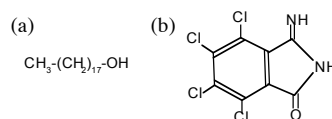


図 6 Molecular structures of (a) 1-octadecanol and (b) ITCII.

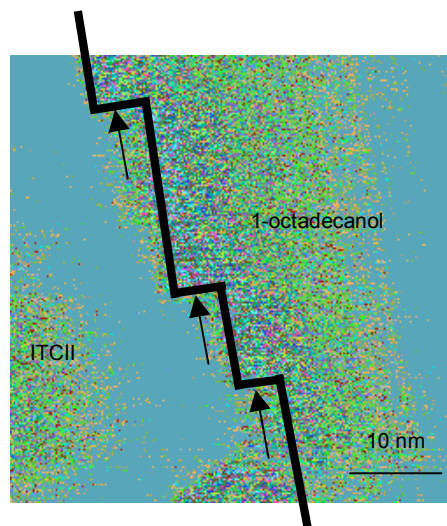


図 7 High resolution STM image at 1-octadecanol/ITCII interface. The bold line emphasizes the step-like pattern at the interface. The width of steps indicated by arrows corresponds to the 1-octadecanol dimer length.

5. 主な発表論文等

(研究代表者、研究分担者及び連携研究者には下線)

〔学会発表〕(計4件)

- ① 高城 大輔 「気固界面における1-octadecanol 単分子層のグラファイト表面からの脱離過程の走査型トンネル顕微鏡による観察」第62回コロイドおよび界面化学討論会、2009年9月17日、岡山理科大学
- ② 野田啓輔「ジアセチレン分子膜の構造と反応性に及ぼす溶媒の効果」第70回応用物理学会学術講演会、2009年9月8日、富山大学
- ③ Keisuke Noda “Different Level of Brightness on STM image: Self-Assembled Layers of 10,12-Pentacosadiyn-1-ol on Graphite” 20th Korea-Japan Joint Forum on Organic Materials for Electronics and Photonics, October 23-25 (2008), Chitose
- ④ 野田啓輔 「10,12-pentacosadiyn-1-ol の HOPG 基板への吸着相の構造」日本顕微鏡学会第64回学術講演会、2008年5月21日、京都

6. 研究組織

(1)研究代表者

高城 大輔 (TAKAJO DAISUKE)  
大阪大学・大学院理学研究科・助教  
研究者番号：50456993

(2)研究分担者

( )

研究者番号：

(3)連携研究者

( )

研究者番号：