

令和元年6月27日現在

機関番号：12605

研究種目：基盤研究(C) (一般)

研究期間：2015～2018

課題番号：15K05380

研究課題名(和文) 物理吸着系単分子層を利用するナノケーブルの創成と構造制御

研究課題名(英文) Creation and Structural Control of Nanocables Using Physisorbed Monolayers

研究代表者

尾崎 弘行(OZAKI, Hiroyuki)

東京農工大学・工学(系)研究科(研究院)・准教授

研究者番号：40204185

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 3,900,000円

研究成果の概要(和文)：分子エレクトロニクスの配線材料として期待される共役ポリマーの特性は化学式のみならず一般的には制御困難な立体構造や凝集構造にも依存する。本課題では、アルキル鎖で周期的に架橋され等間隔に保持されたall-trans共役鎖の配列であるナノケーブルの概念を提案し、電子分光、STM観察、第1原理計算により化学・幾何・電子構造の相関と精密制御の可能性を検討した。超高真空下で冷却したグラファイトの劈開面に物理吸着させたアルカテトラインの単分子層を重合すると、ポリジアセチレンとポリアセチレンが交互に並ぶナノケーブルを構築でき、その周期性に基づく特異な電子構造が発現することを明らかにした。

研究成果の学術的意義や社会的意義

物理吸着系単分子層において鎖状分子の運動性を冷却によって調整しながら重合反応を誘起すると、立体構造と配列を精密に制御した共役ポリマーから成るナノケーブルを構築でき、その周期性に基づく特異な電子構造が発現することを明らかにした。さらに、共役鎖の種類とアルキル鎖の長さの選択により交差する異種鎖の軌道混合と隣接する同種鎖の分子間軌道混合の度合を調整してナノケーブルの電子構造を制御する可能性を示した本研究は、微視的構造の規定されたナノエレクトロニクス用ワイヤリングポリマーを開拓するボトムアップ的な研究の第一歩である。

研究成果の概要(英文)：Though conjugated polymers are considered as wiring materials in molecular electronics, their characteristics depend not only on the chemical formulae but on the steric structures and aggregations difficult to control precisely. We presented the concept of "nanocable", i.e., an array of all-trans -conjugated chains periodically bridged with and maintained at regular intervals by alkyl chains. Using the first-principles calculations, ultraviolet photoelectron spectroscopy, metastable atom electron spectroscopy, and scanning tunneling microscopy, we examined intercorrelations among the chemical, geometric, and electronic structures, and sought for means to control them. We fabricated a prototype NC containing polydiacetylenes and polyacetylenes arranged alternately by polymerizing alkatetrayne molecules laid flat and physisorbed on a cooled graphite surface, and demonstrated the peculiar electronic structures.

研究分野：物理化学

キーワード：共役ポリマー 紫外光電子分光 準安定励起原子電子分光 第1原理計算 走査トンネル顕微鏡観察 化学・幾何・電子構造相関

様式 C - 19、F - 19 - 1、Z - 19、CK - 19 (共通)

1. 研究開始当初の背景

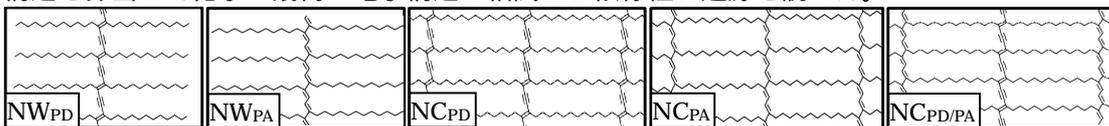
分子エレクトロニクス配線材料として期待される共役ポリマーの特性は化学式のみでは決まらず立体配置・配座(立体構造)や凝集構造にも依存するが、この点を追求する研究は見当たらなかった。共役ポリマーの物性理解の基礎となる電子構造の研究では、薄膜の光電子分光の報告が多数あるものの、下地の荒さや不純物の影響を避け難く、立体構造が揃っていない試料に対して実験が行われてきた。さらに理論的な検討が過度に単純化されたモデル系を用いて行われた問題もある。この状況下で、立体構造が規定・固定された共役鎖の配列であるナノケーブル(NC)が得られれば、電子構造を実験と理論の両面から検討し、結果を直接比較できる系として貴重であると考えた。NC設計の出発点は、超高真空(UHV)下でグラファイト表面に物理吸着させた共役アルカジインの単分子層重合により得た、アルキル(R)鎖を側鎖とするポリジアセチレン(PD)ナノワイヤNW_{PD}である。NW_{PD}の欠点である異性化を抑制し電子構造の制御因子を増やすために、共役鎖の並びをR鎖で架橋してNC化することを計画した。

2. 研究の目的

R鎖で周期的に架橋され等間隔に保持された all-trans 共役鎖の配列である NC について、化学・幾何・電子構造相関と構造制御要因を実験と計算の両面から明らかにすることを目的とした。われわれは過去にPDとポリアセチレン(PA)を縦糸、R鎖を横糸とする織物状炭素ネットワークの単一層を得たが、モノマー試料や基板に由来する実験上の諸問題および複雑な周期系に対する計算環境の制約のため、微視的構造(特に電子構造)の詳細を明らかにするには至らなかった。本研究では、織物状ネットワークをNCとして捉え直してその構築に再挑戦し、新たに検討する共役鎖の種類と間隔が異なるNCの場合と幾何・電子構造を比較することを目指した。

3. 研究の方法

(1) 共役鎖がPD、PA、交互に並んだPDとPA、共役鎖がR = C_nH_{2n}の場合のNC(それぞれ、NC_{PD}(n)、NC_{PA}(n)、NC_{PD/PA}(n))およびNCの部分構造であるナノワイヤ(NW_{PD}(n)とNW_{PA}(n))に対して2次元または1次元周期的計算を課した第1原理計算を行い、最適化構造とその電子構造を算出して化学・幾何・電子構造の相関とn依存性の起源を調べた。



(2) 新しい合成・精製法により異常に高い反応性を示さないアルカテトラインを得て、清浄化・冷却したグラファイト基板に慎重に蒸着することで物理吸着系極薄(0.4 nm)単分子層を形成した。走査トンネル顕微鏡(STM)観察で分子配列を捉え、紫外光電子スペクトル(UPS)と準安定励起原子電子スペクトル(MAES)に微細なバンドが得られることを確認した。モノマー単分子層を重合させてNC_{PD/PA}への変換をスペクトルで追い、NC化前後の電子構造の詳細を解析した。また、STMでNCの周期構造を観察した。

(3) NC_{PA}用モノマーの合成ルートを開拓し、NC_{PA}構築を目指した。

4. 研究成果

(1) 第1原理計算によるNCとNWの幾何構造・電子構造

BLYP/6-31Gレベルで得たNCとNWの最適化構造を図1に示す。nとともにNCの共役鎖の周期aは増大し、共役鎖・R鎖の交差角θは直角に近づき、R鎖同士の立体反発が低減される。NC_{PD/PA}(12)の構造定数a = 5.02 Å, b = 36.3 Å, θ = 104.1°とSTM観測による値a = 5.1 ± 0.1 Å, b = 36.2 ± 0.4 Å, θ = 104.3 ± 0.8°の一致は良好である。B3LYP/6-31Gレベルで算出した各NC(NC_{PD/PA}の場合はPD・PA性ごと)・NWのHOMO・LUMOのエネルギーε_H・ε_Lを図2に、E_g = ε_L - ε_Hを図3に示す。NCのE_gは母体NWの値に依存し、NWのε_H・ε_Lはπ電子系とR鎖の擬π電子系の混合により激変する。その効果は波動関数の解析から確かめられた。E_gを下げるにはε_Lが低いNW_{PD}を組み込むとよいが、E_gが最小のNC_{PD}(2)やNC_{PD/PA}(2)は形成が難しい。しかしNC_{PD/PA}ならnを構築可能な10程度にしてもE_gの増大は抑制される。図2でε_Hが最高のNW_{PA}(0)のイオン化エネルギーIは5.24 eVと報告されたが、NW_{PA}(0)よりε_Hが低いNC_{PD/PA}(12)に対してI = 3.6 eVを得た(次節参照)。

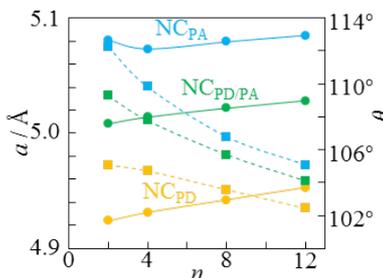


図1 構造最適化したNCのb(実線)とθ(破線)のn依存性。

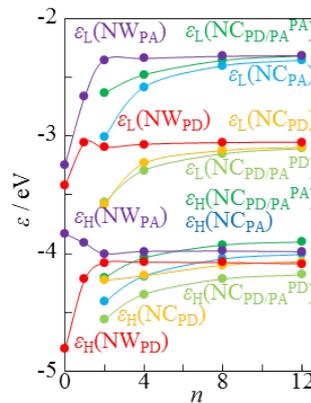


図2 NC・NWにおけるPD性・PA性HOMO・LUMOのエネルギーε_H・ε_Lのn依存性。

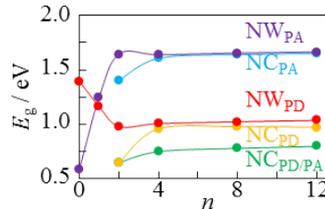


図3 NC・NWのE_gのn依存性。NC_{PD/PA}に対してはPD性ε_LとPA性ε_Hの差。

(2) NC_{PD/PA}の構築・観察・解析

モノマーの1,15,17,31-ドトリアコンタテトリン (DTTY) は1,13-ヘキサデカジンのEglintonカップリングにより合成し、カラムクロマトグラフィーで精製した。このDTTYは過去の試料とは異なり、室内光で直ちに青変するような激しい反応性を示さなかった。当時の試料の特異性は極微量含まれていた活性種によると推定される。大気中で劈開し、UHV電子分光器の試料室で加熱浄化後210 Kに冷却した高配向熱分解グラファイトを基板としてDTTYを蒸着した。蒸着量は図4(a)の配向・配列の単分子層の形成に要する1 MLEである。重合は基板温度を210 Kに保持したまま、紫外線を石英製覗き窓から照射することで行った。成膜前の基板および紫外線照射前後の試料膜に対して、He I (21.22 eV) 共鳴線によるUPSとHe* (2³S, 19.82 eV) 準安定励起原子によるMAESを測定した。

基本的に同じ手順によりUHV-STM中でDTTY単分子層の形成と重合を行った。紫外線未照射の単分子層は図4(a)の分子配列を示すSTM像を与えた。照射後はNCとグラファイトの間の特殊な整合関係に基づくコントラストの変調パターンを示すSTM像から図4(b)の周期性を確認した。

図5にDTTY (i) とNC (ii) のRHF/6-31G計算による状態密度(DOS)、それらの差分(Δ DOS) (iii) (= (ii) - (i))、およびNCの共役鎖方向に対するバンド分散(iv)を、図6と図7にDTTY単分子層(i)と紫外線照射膜(ii)のUPS・MAESおよびそれらの変化(Δ UPS・ Δ MAES) (iii)を示す。DTTY単分子層の両スペクトルには微細な構造が見られ、3重結合の π ・ σ MOおよびR鎖の擬 π ($p\pi$)・ σ MOに起因するDOS (i)の構造との対応に基づいて詳細な帰属を行った。これらのスペクトルは過去の単分子層のスペクトルよりも明瞭な構造を示し、分子配列の高度規則性により緩和シフトの分散が抑制されたことを示す。

個々のMOの波動関数を子細に調べると、 $p\pi$ MOの分布とMAESへの寄与の軌道エネルギー ϵ 依存性が明らかになった。C-C結合を切る節面を0~2個しか持たない4つの最安定な $p\pi$ MOは、C-C間のvan der Waals包絡面の窪みから著しく滲み出した局所電子分布(LED)を示し、MAESに非常に強調されたバンドkを与える。 ϵ と節面の増加につれて $p\pi$ MOのLEDがC-Cの窪みでは急速にすぼむが、逆に α -CH₂の“断崖”ではジアセチレンカラムとアセチレンカラムの“盆地”側にLEDが滲み出し、バンドj-fへの寄与が増大する。また、MAESバンドの帰属を検証するために、関連する鎖状化合物について単分子層のMAESの測定とDOSの算出を行い、両者のバンドにみられる相関を参照することで、C2p性・C2s性MO領域間の“エネルギーギャップ”にアセチレン由来のMOが存在し、MAESで検出されていることを見出した。

紫外線照射後の両スペクトルで観測された構造を帰属するために、 Δ UPSと Δ MAESの山や谷を Δ DOSの山や谷と比較し、照射前の両スペクトルの帰属と矛盾しない合理的な対応を見出した。 Δ DOSの高 ϵ 端の山M₁・M₂に対応し、HOMO (PA π^+) バンド頂上およびHOMO-1 (PD π^+) バンド頂上に基づく構造が Δ UPSに明瞭に認められ、 $I=3.6$ eVを得た。共役鎖が膜面に露出しているにもかかわらず、このIは未ドーパの無置換PA(バルク)に対して報告された5.24 eVより著しく小さく、立体構造が揃ったNCを構築する意義を如実に示す。 Δ UPSの他の構造も Δ DOSの構造と良く対応し、NC生成前後の電子構造の変化をUPSで鋭敏に捉えたことが分かる。

一方、 Δ MAESは Δ DOSだけでは説明できない。主に共役鎖沿いに分布するNC軌道に基づくバンド1-4の構造は、DTTY単分子層における3重結合のカラムの盆地がNCの共役鎖の狭いV字谷に変化し、He*の接近が α -CH₂によって妨害されるためほぼ検出されない。より低エネルギー側の Δ DOSの山は、NC形成後の軌道混合が少なくとも一部のメチレンでLED増大をもたらすならば、 Δ MAESに対応

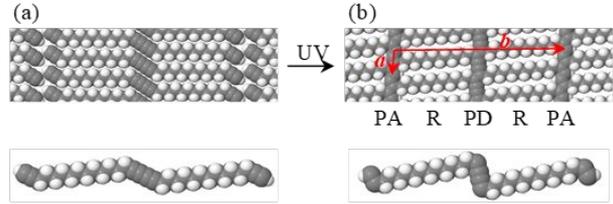


図4 (a) all-trans 配座で横たわって配列したDTTYの単分子層。(b) (a)のDTTY単分子層の重合によって生成するNC。下部にはDTTY 1分子とNCの単位格子を示す。

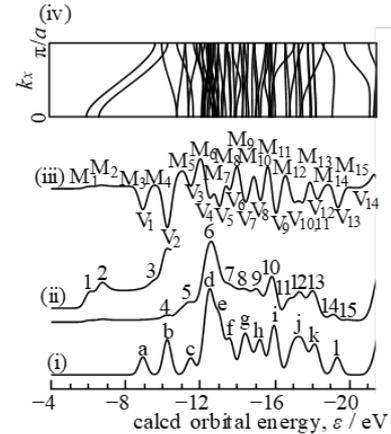


図5 DTTY分子(i)とNC_{PD/PA}(12)無限系(ii)のDOS、差分DOS(Δ DOS) (iii) (= (ii) - (i))、およびNCの共役鎖方向のバンド分散(iv)。

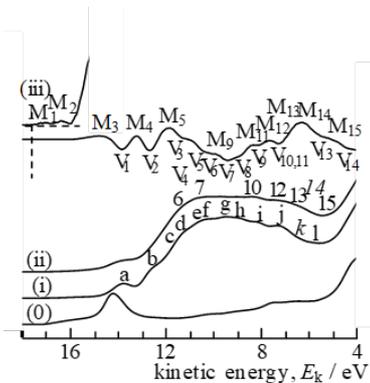


図6 グラファイト基板(0)に形成したDTTY単分子層(i)、UVを12 h照射した後の単分子層(ii)のHe I UPS、および差分UPS (Δ UPS) (iii) (= (ii) - (i))。

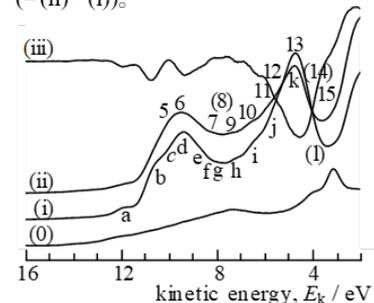


図7 グラファイト基板(0)に形成したDTTY単分子層(i)、紫外線を12 h照射した後の単分子層(ii)のHe* MAES、および差分MAES (Δ MAES) (iii) (= (ii) - (i))。

する山を与える。R鎖沿いに分布する軌道の寄与が共役鎖沿いに分布する軌道の寄与より優勢なバンド6-10の領域では、 Δ MAESは Δ DOSに良く対応する構造を示す。バンド11以降の領域では、共役鎖と共役鎖に近いCH₂の両方に分布する σ 軌道からなるバンドが大きな分散を示し、 Δ MAESの複数の構造に寄与する。この場合は、軌道のLEDの大きな部位、軌道混合の効果、DTTYのMOのエネルギーからの変化を精査することで Δ MAESの形状を説明できた。

紫外線照射膜のMAESにおいてバンド13を与えるNCの最低 $p\pi$ バンドは分散がほとんどなく、NCの通常の単位格子に対して算出した波動関数は未照射膜のMAESにおいてバンドkを与えるDTTYの波動関数と良く似ているにもかかわらず、バンド13の相対強度はバンドkの相対強度から著しく減少する。その理由を、NCの2倍単位格子とDTTY単分子層の2分子格子に対して2次元周期的境界条件を課して算出した波動関数の比較によって明らかにした。隣接した2本のR鎖間の蛇行した空隙から滲み出すLEDは、後者に比べ前者で著しく収縮しており、モノマー単分子層において結合せずに充填したアルキル鎖間の $p\pi$ - $p\pi$ 混合の重要性、ならびに、NC形成によるR鎖間距離の増大もたらす $p\pi$ - $p\pi$ 混合の減少を示している。これは、結合していない隣接分子の $p\pi$ 電子系間のthrough-space相互作用が、PA鎖またはPD鎖を介した $p\pi$ 電子系間のthrough-bond相互作用を凌駕することを明示した最初の観察例である。

(3) NC_{PA}用のモノマーの合成

NC_{PA}は両末端にモノインを有するアルカジインの単分子層重合で生成する可能性がある。NW_{PD}のモノマーの場合から単分子層に適度な安定性と運動性を付与し得るNC_{PA}用モノマーの炭素数を36と推定し、1,35-ヘキサトリアコンタジイン(図8の8)を合成する経路を新しく開拓した。一般に炭素鎖の伸長に伴い化合物の溶解度と反応性が著しく低下するため、既存の方法で目的の長鎖化合物を合成するのは困難である。また、炭素鎖の伸長に不可欠なsp³炭素間のカップリング反応については、Cu(I)触媒を用いる例がいくつか報告されているものの、再現性に欠ける。そこで、アセチレンおよびチオフェンが水素吸蔵合金(ラネーニッケル)により還元および脱硫してn-アルカン誘導体を与えることに着目し、菌頭カップリングで骨格を拡張することを計画した。

1,12-ドデカンジオールを原料として臭素化、テトラヒドロピラン(THP)による保護、モノインユニットの導入を行い、化合物3を合成した。これを菌頭カップリングによりチオフェンに導入し、ラネーニッケルを用いた還元的脱硫反応により化合物5を合成した。続いて脱保護と臭素化の後、リチウムアセチリドと反応させることで目的の8を合成した。現在難儀している収率改善と精製に成功すれば、蒸着による成膜性、分子配列の規則性、単分子層重合性、重合体の構造の検討を行う予定である。

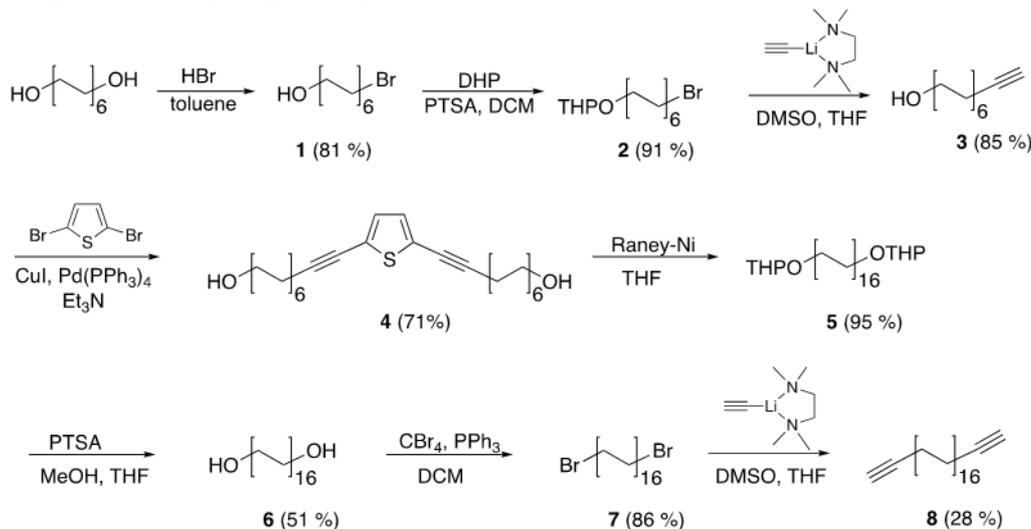


図8 NC_{PA}を構築するためモノマーの合成経路。

(4) 研究成果の位置づけと展望

グラファイト表面に物理吸着させた鎖状分子の運動性を冷却によって調整しながら単分子層重合を誘起することで立体構造と配列を精密に制御した共役ポリマーから成るNCを構築し、その周期性に基づく特異な電子構造を明らかにした。共役鎖の種類とアルキル鎖の長さの選択により交差する異種鎖の軌道混合と隣接する同種鎖の分子間軌道混合を調整してNCの電子構造を制御する可能性を示した本研究は、微視的構造が規定されたナノエレクトロニクス用ワイヤリングポリマーを開拓する、他に例をみないボトムアップ的な研究の第1歩である。今後4探針STM法などの研究者との共同でNCの電気伝導の異方性、共役鎖の種類・本数・間隔依存性を「その場」測定すれば、真に微視的かつ化学的な視点からNCの物性を議論できると期待され、ナノエレクトロニクスの研究に大きなインパクトを与える可能性がある。

5 . 主な発表論文等

〔雑誌論文〕(計 1 件)

Sanada, Hayato; Asoma, Yuichiro; Ozaki, Hiroyuki; Endo, Osamu; Oike, Hideaki; Hasegawa, Masashi; Mazaki, Yasuhiro, Transformation of Alkatetrayne Monolayers into Nanoflatcables Studied by Ultraviolet Photoelectron Spectroscopy and Metastable Atom Electron Spectroscopy, *J. Phys. Chem. C*, 査読有, doi: 10.1021/acs.jpcc.9b03195, 2019.

〔学会発表〕(計 4 件)

真田 隼登, 遊間 祐一郎, 柳澤 響, 尾崎 弘行, 遠藤 理, 尾池 秀章, 長谷川 真土, 真崎 康博, ナノケーブルの電子分光・第 1 原理計算, 第 12 回分子科学討論会, 2018.

田中 寿樹, 長谷川 真土, 渡邊 大輔, 真崎 康博, 尾崎 弘行, 末端アルキンを有する長鎖アルキル化合物の合成: sp 炭素のカップリングによる炭素鎖拡張の方法論, 第 10 回北里化学シンポジウム, 2017.

真田 隼登, 柳澤 響, 遊間 祐一郎, 尾崎 弘行, 遠藤 理, 尾池 秀章, 渡邊 大輔, 長谷川 真土, 真崎 康博, 物理吸着系単分子層に生成するナノケーブルの化学構造 - 幾何構造 - 電子構造 相関, 日本物理学会 2017 秋季大会, 2017.

猪野 貴士, 奥田 昌平, 秋田 哲平, 尾崎 弘行, 長谷川 真土, ナノケーブルの電子構造・幾何構造の第 1 原理計算による検討, 第 10 回分子科学討論会, 2016.

奥田 昌平, Elian Permatasari, 山崎 俊弥, 猪野 貴士, 菊地 健太, 尾崎 弘行, 遠藤 理, 尾池 秀章, 長谷川 真土, 真崎 康博, 物理吸着系単分子層を利用するナノケーブルの構築 (1) ポリアセチレン - ポリアセチレン交互系, 第 9 回分子科学討論会, 2015.

6 . 研究組織

(1)研究分担者

研究分担者氏名：長谷川 真土

ローマ字氏名： HASEGAWA, Masashi

所属研究機関名：北里大学

部局名：理学部

職名：講師

研究者番号 (8 桁): 20438120

科研費による研究は、研究者の自覚と責任において実施するものです。そのため、研究の実施や研究成果の公表等については、国の要請等に基づくものではなく、その研究成果に関する見解や責任は、研究者個人に帰属されます。