解 説

ジアセチレンが描く秩序構造の SPM 観察

髙城 大輔 a, 須藤 孝一 b

(受取日: 2020年10月22日, 受理日: 2020年12月18日)

SPM Observation of Nano-Patterns Drawn by Diacetylenes

Daisuke Takajo^a and Koichi Sudoh^b

^a Research Center for Thermal and Entropic Science, Osaka University, Japan ^b The Institute of Scientific and Industrial Research, Osaka University, Japan

(Received Oct. 22, 2020; Accepted Dec. 18, 2020)

We provide an analysis of "on-surface polymerization" for a diacetylene (DA) compound 10,12-pentacosadiyn-1-ol (PCDYol) by scanning probe microscopy. For monomolecular layers of the PCDYol on graphite, it is known that two different two-dimensional polymorphic forms—herringbone (H) and parallel (P) arrangements—are observable at room temperature. The chain polymerization of the PCDYol forms the conjugated polydiacetylene (PDA), which is expected to work as the nanowire for the molecular devices. Here, we study the thermodynamic stability of these polymorphs. As a result, we find that the P arrangement is the stable structure while the H arrangement is the quasi-stable one. We also show that the melting point of the P arrangement is 20 °C higher than that of the bulk crystal probably due to the epitaxial alignment of the PCDYol to the graphite lattice. Furthermore, we statistically analyze the polymerization degree of the PDA chains formed by UV irradiation at different temperatures in air. The distributions of the polymerization degree agree well with the prediction from a simple probabilistic model, allowing for addition reaction and deactivation at both the ends of the chain as stochastic events. The estimated activation energies of the addition reaction and deactivation are noticeably different from those of the conventional solid-state polymerization in the bulk crystals of the DA. Thus, we conclude that the graphite surface and O₂ gas in air atmosphere drastically affect on the photo-induced chain polymerization of the PCDYol.

Keywords: conductive polymer, STM, AFM, diacetylene, oxygen.

1. はじめに

導電性高分子は、電気特性と柔軟性に優れた材料である。有機溶媒に対して高い溶解度を示すものについては、スピンコーティング、ディッピング、インクジェット法といった溶液プロセスによる薄膜形成が可能となる。 ¹⁻³⁾ これらの実用化に向け、高分子そのものに機能性を付与する合成法の開発が行われている。 ⁴⁻⁹⁾ その一方で、高分子薄膜の結晶組織についての知見が強く求められている。 ¹⁰⁻¹²⁾ さらに、固体表面上に導電性高分子ネットワークを構築する手法として「表面重合反応」が精力的に研究されている。あらかじめ合成した導電性ポリマーを固体表面上に塗布する従来法に比べ、はるかに精巧な重合体構造を得られる例が報告されている。最も洗練された例の1つとして、Fasel およびMüllen らによる原子レベルで制御されたグラフェンナノリボンの生成が挙げられる。 ¹³⁾

本稿では、グラファイト基板上で起こるジアセチレン (DA) モノマーである PCDYol (Fig.1) の表面重合反応について解説する。PCDYol はグラファイト表面の六角格子に対して整合した自己集合単分子膜を形成し、その結晶構

造を保って反応が進行するため(トポケミカル重合反応), 容易かつ高度な構造制御が可能となる。また, π共役系を もつポリジアセチレン (PDA) の主鎖は高い導電性を示す ため, 分子デバイスの配線材料としての応用が期待されて いる。14-17) しかし、その実用化に向けて最も重要となるモ ノマー配列の安定性や重合における付加反応および停止反 応の活性化エネルギーについての知見はほとんど得られて いなかった。その1つの原因として、基板の熱容量に対し て単分子膜からの発熱および吸熱が極めて小さいため、通 常の熱測定法では検出することができないことがと挙げら れる。筆者らは、これらの熱力学量の分析を目的として、 Scanning Probe Microscope (SPM) を用いて固体表面に吸着 させた PCDYol 分子を画像化し、その単分子膜の秩序構造 や大気中の UV 照射により誘起される表面重合反応の温度 依存性を調査した。その結果、本稿第2節に示したように、 PCDYol 単分子膜における分子配列の準安定構造から安定 構造へ変化する多形現象を観察することに成功した。また, グラファイト格子に対する PCDYol の整合により、単分子 膜の安定構造の融点はバルクのものより 20 ℃高いことが 明らかとなった。18) さらに, 第3節に示したように, モノ

マーの熱振動の振幅を反映する PDA の数密度および重合度分布の温度依存性から、重合反応の活性化エネルギーが見積もられ、グラファイト表面および大気中の酸素分子が重合反応に著しい影響を及ぼすことを見出した。¹⁵⁾



Fig.1 10,12-Pentacosadiynol (PCDYol).

2. ジアセチレン PCDYol 単分子膜が形成する 多形構造の安定性

PCDYol (Fig.1) は、DA 基の両側に導入されたアルキル 基のうち一方の端にヒドロキシ基をもつため、両親媒性の 分子である。 したがって、このモノマーを含む溶液を水上 に展開すると、水/空気界面で安定化し、ラングミュア膜を 形成する。グラファイト表面を大気側から接触させて膜を 転写すると、PCDYol モノマーは、アルキル基のジグザグ骨 格をグラファイト表面の六角格子に対して整合させながら, 重合反応に適した DA 基の 1 次元配列をもつ単分子膜を形 成する。Fig.2 に、PCDYol クロロホルム溶液を用いて、こ のラングミュア膜を転写する方法で形成させた PCDYol 自 己集合単分子膜の室温大気中観察で得られた Scanning Tunneling Microscope (STM) 像を示す。ここでは、白金イ リジウム探針を試料表面に対してバイアス電圧 Vbias をかけ ながら近づけた。つづいて、トンネル効果によって探針-表 面間を流れる電流 Iset が一定になるように表面凹凸に沿っ て探針を走査した。高分解能像では、DA 基が探針のフェ ルミレベル付近で高い電子状態密度をもつため明るいロッ ドとして観察される。両側のアルキル基は伸張し、末端の ヒドロキシ基により水素結合を介したダイマーを形成して いる。Fig.2(a)では、V字型のダイマーが並んで、幅 6.2 nm の分子配列を形成していることがわかる。一方, Fig.2(b)で は、直線型のダイマーが分子軸に垂直に並んで幅 6.8 nm の 分子配列を形成していることがわかる。ここでは、これら の多形構造をそれぞれ H 配列および P 配列と呼ぶ。どちら の分子配列においても, DA 基が 1 次元配列を形成し, 明 るい線として見えている。Fig.2(c)の広域像に示したように, Pおよび H 配列をもつドメインでは、それぞれの分子配列 の幅に帰属される 6.8 nm および 6.2 nm ピッチの縞模様が

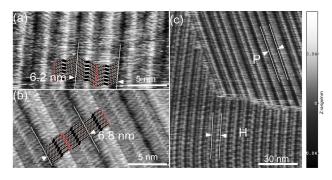


Fig.2 STM height images of a PCDYol monomolecular film formed on a graphite surface by transferring Langmuir film. The dimer lengths are suggested by pairs of white lines. High-resolution images of (a) H arrangement ($I_{\text{set}} = 20 \text{ pA}$, $V_{\text{bias}} = -800 \text{ mV}$, 7.5 Hz) and (b) P arrangement ($I_{\text{set}} = 10 \text{ pA}$, $V_{\text{bias}} = 800 \text{ mV}$, 8.1 Hz). The adsorption models are superimposed at the bottoms. (c) A large-area image showing the coexistence of H and P domains ($I_{\text{set}} = 10 \text{ pA}$, $V_{\text{bias}} = -100 \text{ mV}$, 3.9 Hz). The Z range is presented on the right side.

観察される。 $^{15,18-20)}$ 室温で2週間保持したのちの観察においても同様の構造が観察された。このことから、室温では、P およびH 配列が共存する単分子膜の構造は凍結することが示された。 $^{18)}$

これらの多形構造の安定性を調べるために、上述のサンプルを 40-70 $\mathbb C$ で 60 分間加熱したのち、再び室温で STM 観察を行なった。その結果、 $\mathbf{Fig.3}$ に示したように、 \mathbf{P} 配列のドメインがさらに成長し、 \mathbf{H} 配列がほとんど見られなくなった。また、 $\mathbf{Fig.4}$ に STM チップの影響による \mathbf{H} 配列から \mathbf{P} 配列への構造変化を示す。詳細なメカニズムは不明であるが、室温における連続スキャンにより分子配列の組み替えがとらえられている。さらに、 $\mathbf{Fig.5}$ では、 \mathbf{P} 配列ドメインが隣接する \mathbf{H} ドメインを侵食する過程を観察した連続 STM 像を示す。ここでは、 \mathbf{P} 配列の $\mathbf{3}$ つの分子カラムの右

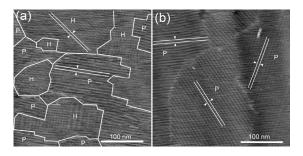


Fig.3 Morphological changes due to annealing at 50 °C. (a) Typical STM image showing coexistence of H and P arrangements in the PCDYol film ($I_{\text{set}} = 6 \text{ pA}$, $V_{\text{bias}} = 800 \text{ mV}$, 3.6 Hz). Domain boundaries are indicated by white lines. The stripe intervals of H and P arrangements are suggested by pairs of white lines. (b) STM image of the film after annealing at 50 °C for 60 min ($I_{\text{set}} = 10 \text{ pA}$, $V_{\text{bias}} = -500 \text{ mV}$, 3.6 Hz).

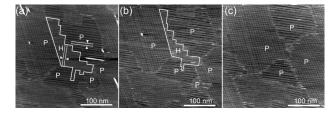


Fig.4 Morphological evolution of a PCDYol film by continuous STM scanning at room temperature ($I_{\text{set}} = 10 \text{ pA}$, $V_{\text{bias}} = -800 \text{ mV}$, 3.6 Hz). These images were obtained at the same surface region from the (a) first, (b) 8th, and (c) 16th STM scans. The dimer lengths of H and P arrangement are indicated by pairs of white lines. The H domain indicated by white line in (a) shrinks and eventually disappears during the continuous STM scanning.

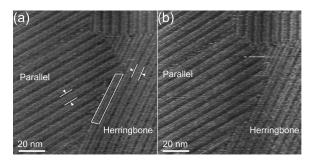


Fig.5 Successive STM images showing detailed features of the movement of the P/H interface by STM scanning ($I_{\text{set}} = 10 \text{ pA}$, $V_{\text{bias}} = -800 \text{ mV}$, 3.5 Hz). (a) The boundary between P and H domains is seen at the center of the image. (b) The part of the H domain surrounded by the white line in (a) becomes incorporated into the P domain on the left side.

上方向への成長に伴い、白線で囲まれたH配列の単一カラムの一部がP配列に変化したことがわかる。これらの実験結果は、室温でP配列が安定構造であることを強く示す。

筆者らは、80 ℃での加熱が PCDYol 単分子膜の構造に劇 的な変化を及ぼすことを明らかにした。Fig.6(a)において、 PCDYol クロロホルム溶液をグラファイト表面上にスピン コートすることで得られた自己集合単分子膜の Atomic Force Microscope (AFM) 像を示す。ラングミュア膜を転写 する方法の場合とは異なり, スピンコート法では準安定構 造の H 配列が優先的に形成される。このサンプルを 40-70 ℃の温度範囲で 10 分間加熱したところ, Fig.6(b)に示し たように、P配列に帰属される 6.8 nm 間隔の縞模様が観察 された。このことから、加熱により、H配列からP配列へ の構造変化が起きたことがわかる。ところが、80℃で加熱 すると, 広い範囲で縞模様が観察される秩序構造が消失し た (Fig.6(c))。このような無秩序領域では,80 °Cの加熱に より PCDYol 単分子膜は融解し、室温への急冷過程でガラ ス状態となったと考えられる。Fig.6(c)の挿入図に示した AFM 像の高さプロファイルから, 秩序領域の表面はガラス 領域のものより高いことがわかる。これは、ガラス領域は より柔らかいために、AFM チップから力を受けて変形する ためであると考えらえる。このことは, Fig.6(d)に示したよ うに, 位相像において, ガラス領域がより暗いコントラス トを与えることからも支持される。P配列構造をもつ島は、 液体の冷却過程で起こる核形成を経て形成されたか、ある いは昇温過程でH配列から構造変化して形成されたと予想 される。このように、AFM 観察によって PCDYol 単分子膜 の安定構造であるP配列は80 ℃で融解することが明らか となった。この単分子膜の融点は、バルク結晶のもの(59℃) よりも20 ℃高い。このような融点の著しい上昇は、グラ ファイト表面に吸着した直鎖アルカノールにおいても観察 されている。したがって、アルキル鎖のジグザグ骨格のグ

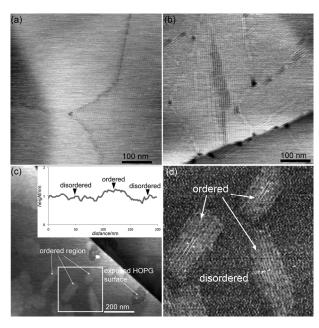


Fig.6 (a) AFM height image of a PCDYol monomolecular film prepared by spin-coating. Three H arrangement domains cover the entire scan area. (b) AFM height image of the P domains observed after annealing at 70 °C for 10 min. (c) AFM height image of the film obtained after annealing at 80 °C for 10 min. In the inset, a cross section profile along the line scan in the horizontal direction is shown. (d) The AFM phase image of the square region indicated in (c). On the island surface, the lamellar structure of P arrangement is observed. No regular pattern is seen over the surrounding sea in glass state.

ラファイト格子への整合が、PCDYol 単分子膜の安定性に 寄与していると考えられる。

3. ジアセチレン PCDYol 単分子膜の「表面重合反応」

筆者らは, グラファイト表面上の P および H 配列で導電 性 PDA ワイヤーを生成する表面重合反応について STM を 用いて調べた。ラングミュア膜を転写する方法により PCDYol 単分子膜を形成させたグラファイト表面に 8-28 ℃の範囲で温度を制御して大気中で UV を照射し(wave length 254 nm, 1.1 mW cm⁻²), 重合反応を誘起させた。¹⁵⁾ Fig.7(a)および(b)はそれぞれ 23 ℃における 20 分間および 50 分間の UV 照射ののち得られた PDA 分子ワイヤーの STM 像である。主鎖にπ共役系をもつために、コントラス トが著しく強調された線として画像化されている。また, Pおよび H配列に沿って PDA 分子ワイヤーが形成された ことがわかる。STM 観察中は UV 照射をしておらず、PDA ワイヤーの新たな生成は起こらなかった。このような PDA の STM 観察から得られた PDA 数密度 vs 照射時間プロッ トを Fig.8 に示す。照射時間に比例して PDA の数密度が増 加していることから、UV 照射により重合反応が開始され ることが明確に示された。また, H 配列における生成効率 が P 配列のものよりもはるかに小さいことがわかる。これ は、結合を形成する隣接した DA 基間の距離が P 配列にお いて 0.39 nm である一方, H 配列において 0.58 nm の大き なギャップをもつことが原因と考えられる。15,19)

STM 観察中に PDA ワイヤーの成長は起こらなかったので、観察された PDA ワイヤーの両端は失活していると考えられる。Fig.9 に、STM 観察により得られた PDA 重合度の頻度分布を示す。20 分間および 50 分間の UV 照射の結果得られた分布はほぼ一致することがわかる。このことから、

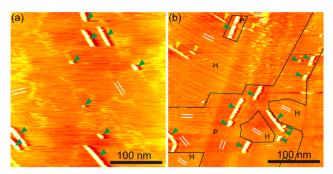


Fig.7 STM images of the PCDYol monolayer on graphite after UV irradiation at 23 °C for (a) 20 min ($I_{\text{set}} = 6$ pA and $V_{\text{bias}} = -800$ mV, 3.62 Hz) and (b) 50 min ($I_{\text{set}} = 10$ pA and $V_{\text{bias}} = -800$ mV, 4.07 Hz). The PDA chains are observed to form in both the P and H arrangements, as indicated by green and yellow arrowheads, respectively. The dimer lengths of the neighboring molecular rows are indicated by pairs of white lines.

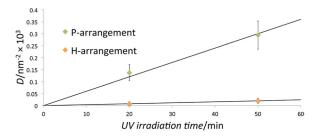


Fig.8 Plots of the number density *D* for the PDAs produced in the P and H arrangements against the irradiation time, as examined by STM. By UV irradiation at 23 °C, *D* increases in proportion to the irradiation time, as suggested by the black lines.

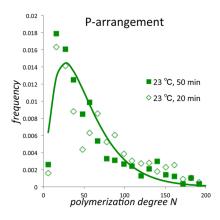


Fig.9 Frequency distribution of the polymerization degree N for PDA chains formed in the P arrangement extracted from the STM images. The values of frequency are normalized so that their sum is equal to unity. The plots of UV irradiation at 23 °C for 20 and 50 min approximately coincide with each other. The solid line represents the fitted curve with the formula $(N-1)p^{N-2}(1-p)^2(p;$ the probability that the addition reaction will occur).

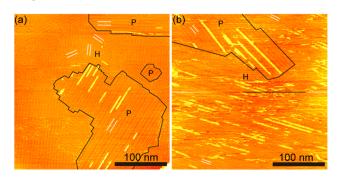


Fig.10 STM images of PDA chains obtained after UV irradiation of the PCDYol layers (**a**) at 20 °C for 50 min ($I_{\text{set}} = 10$ pA and $V_{\text{bias}} = -800$ mV, 2.00 Hz) and (**b**) at 26 °C for 50 min ($I_{\text{set}} = 6$ pA and $V_{\text{bias}} = -800$ mV, 1.00 Hz). The number density and average length of the PDA increase with temperature in both the P and H arrangements.

PDA 両端の失活は、UV 照射の時間スケールに対してかなり速く起きることが示された。

Fig.10 に、20 ℃および 26 ℃における 50 分間の UV 照射ののち得られた STM 像を示す。温度の上昇とともに、PDA 数密度および平均重合度が増加することがわかる。 Fig.11 に、PDA 数密度のアレニウスプロットを示す。黒い直線で示したように、P 配列についての活性化エネルギーは 8 ± 2 kcal mol⁻¹ と見積もられた。また、Fig.12 に示したように、平均重合度は温度に対して増加することがわかる。これらの温度依存性は熱活性プロセスが重合反応において重要な役割をもつことを示唆している。

DA 表面重合反応機構について詳細に理解するために、Fig.13 に示した DA 連鎖重合反応モデルを用いる。UV 照射により、1 次元配列を形成した DA 基の1つが励起されラジカルモノマーを生成する。²¹⁾ 不対電子は DA ロッドの両端に局在する。ラジカルモノマーの寿命の間に、もし隣の DA ロッドが熱振動を介して十分に近づくことができれば結合を不可逆的に形成する。不対電子はラジカルダイマーの両端に局在し、同じようにラジカルトリマーを形成する。このように、それぞれの端で DA モノマーの付加反応が起きて PDA 主鎖の成長が続く。両端のラジカルが失活することで、重合反応が停止する。以下では、このモデルに基づいて重合度分布を予測し、実験で得られたものと比較する。具体的には、離散的確率分布を用いて、1つのダ

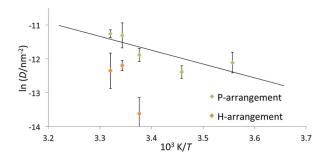


Fig.11 Arrhenius plot of the number density D of the PDA formed in the P and H arrangements per minute. The slope of the approximate straight line shows that the activation energy E_a of the addition reaction is estimated to be 8 ± 2 kcal mol⁻¹ for the P arrangement.

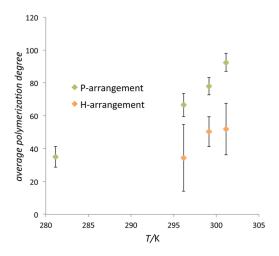


Fig.12 Temperature dependence of the average polymerization degree of the PDA chains. The length of the chain tends to be longer with temperature in both arrangements.

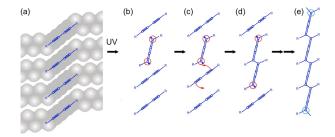


Fig.13 Mechanism for conventional solid-state polymerization of DA crystals. (a) Array of DA molecules. (b) DA moiety of one of the monomers (M) is excited by UV stimulation. Both ends of the DA group are activated as a diradical monomer (R1), as indicated by the red circles. (c) Addition reaction of the neighboring M can occur through a thermal process, as suggested by red arrows. (d) Diradical dimer (R2) is produced as the source of the PDA chain. (e) Extended PDA chain grows through a chain-propagation reaction toward both the sides until the reactive species are deactivated, as suggested by blue circles.

イマーから両側への PDA 成長を単純化する。まず,片側 1 方向のポリマー成長を連続したベルヌーイ試行とみなす。 PDA 末端では,DA モノマー付加またはラジカル失活のいずれかが起きるので,これら 2 つのいずれかを試行の結果とする。最初の失活が n 回目の試行で起きる確率は,幾何分布 $P_{\mathbf{g}}(n)=p^{n-1}(1-p)$ に従う。ここで,p は DA モノマーの付加反応確率とする。 Fig.13 に示したように,ポリマー成長は両側 2 方向で起きるので,重合度 N は 2 方向の試行回

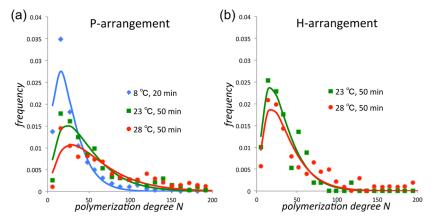


Fig.14 Frequency distributions of the polymerization degree N for the PDA chains formed in (a) P and (b) H arrangements extracted from the STM images. The values of frequency are normalized so that their sum is equal to unity. The solid lines represent the fitted curves with the formula $(N-1)p^{N-2}(1-p)^2$ (p; the probability that the addition reaction will occur). The specific temperatures and duration times applied for UV irradiation are given in the legends.

数 n_+ および n_- の和で表される。したがって、重合度 N の PDA が生成する確率 P (N)は、 $\sum_{n_++n_-=N}P_g(n_+)P_g(n_-)$ となる。先述の幾何分布 P_g についての式を代入すると、

$$P(N) = (N-1)p^{N-2}(1-p)^2$$
 (1)

が得られる。また,この確率分布から平均重合度と付加反 応確率との関係式は,

$$E(N) = \frac{2}{1-p} \tag{2}$$

で与えられる。Fig.14 に示したように,STM による重合度分布の実測値は,(1)式から導かれた曲線によく一致することがわかる。Fig.12 に示した平均重合度の実測値を用いて,式(2)から DA モノマーの付加反応確率p を算出した結果をFig.15 に示す。温度の上昇とともに付加反応確率が増加することがわかる。

付加反応確率の温度依存性は、重合反応機構についての 重要な知見を与える。PDA ワイヤーの両端で起きるイベン トは、付加反応または失活のいずれかである。両者は競合 するので、付加反応確率とこれらの速度定数との間には、

$$p = \frac{k_a}{k_a + k_d} \tag{3}$$

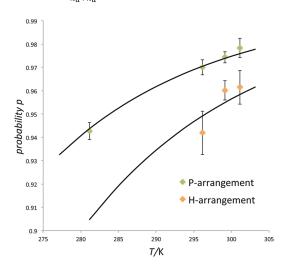


Fig.15 Temperature dependence of the addition reaction probability p. The solid lines represent the fitted curves with the formula $(1 + \frac{v_d}{v_a} exp(\frac{E_a - E_d}{RT}))^{-1}$. The difference $E_a - E_d$ of the activation energy between the addition reaction and deactivation is estimated to be 7 ± 1 kcal/mol in both the P and H arrangements.

の関係がある。ここで、 k_a および k_a はそれぞれ付加反応および失活の速度定数である。これらの速度定数に対して、アレニウスの式を適用すると、

$$p = \frac{1}{1 + \frac{\nu_d}{\nu_a} exp(\frac{E_a - E_d}{RT})} \tag{4}$$

が得られる。ここで、 μ および μ は付加反応および失活の頻度因子であり、EaおよびEdは付加反応および失活の活性化エネルギーである。Eig.15に示したように、付加反応確率が温度に対して増加することは、Ea>Edであることを意味している。黒線で示したカーブフィッティングによりEa-Ed=7±1kcal mol⁻¹と見積もられた。

ラジカルモノマーからの PDA の生成は不可逆的に起こるので、PDA の生成効率は、

$$\frac{dD}{dt} = k_a[R_1] \tag{5}$$

で与えられる。ここで,D は PDA 数密度, $[R_1]$ は UV 照射 により生成するラジカルモノマーの数密度である。ラジカルモノマーについて定常状態を仮定すると,

$$(\alpha' + k_a)[R_1] = \alpha[M]. \tag{6}$$

ここで,[M]は基底状態のモノマーの数密度, α および α' はラジカルモノマーの生成および緩和の速度定数である。 低温近似 $k_a << \alpha'$ を適用すると,

$$\alpha'[R_1] = \alpha[M]. \tag{7}$$

これを式(5)に代入すると,

$$\frac{dD}{dt} = \frac{k_a \alpha}{\alpha t} [M] \tag{8}$$

が与えられる。ここで,[M]は温度に依存しないパラメータである。 α および α 'についても,室温付近では DA 基の光吸収および発光はともに振動の量子数が 0 である状態から起こり温度に依存しないと考えてよい。 22 したがって,PDA の生成効率は,活性化エネルギーを E_a とするアレニウス型の温度依存性を示すことがわかる。 Fig.11 に示した実験的に得られたアレニウスプロットの傾きから, $E_a=8\pm 2$ kcal mol^{-1} と見積もられた。先述の付加反応確率の温度依存性から得られた $E_a-E_d=7\pm 1$ kcal mol^{-1} を用いると,P配列について $E_d=1\pm 1$ kcal mol^{-1} と算出される。

ここで見積もられた DA 表面重合についての付加反応の活性化エネルギー $(8\pm 2\ kcal\ mol^{-1})$ をバルク結晶のもの $(2-4\ kcal\ mol^{-1})$ と比較すると数倍大きい。これは、PCDYol がもつアルキル鎖のジグザグ骨格がグラファイト表面の六角格子に対して整合することにより、熱振動が強く抑制さ

れているためであると考えられる。一方,失活の活性化エネルギー($1\pm1\,\mathrm{kcal\,mol^{-1}}$)はバルクの停止反応として提案されている分子内水素移動のもの($10-30\,\mathrm{kcal\,mol^{-1}}$)に比べて極めて小さい。 $^{23-27}$)これは,大気中の酸素が衝突して酸化反応を起こし,PDA末端を失活させるためであると考えられる。スピン許容であるラジカルと酸素との反応は,有機物の燃焼反応にみられるように,大きな発熱をともない進行が速い。 15,28,29)最近,筆者らは,真空中の UV 照射ではこのような酸化反応が起きないため,表面重合で得られる PDA の平均重合度が著しく大きくなることを観察した。これらのことから,直ちに酸素分子が PDA 末端のラジカルと共有結合を形成し,失活させると結論される。

4. おわりに

本稿では、SPM で得られた PCDYol 分子の画像に基づき、 PCDYol 単分子膜の表面重合反応について解説した。グラ ファイト表面に吸着した PCDYol 分子は、P または H 配列 を形成する。これらの多形構造は室温では凍結する。しか し、40 ℃以上で加熱すると、P配列ドメインの成長が観察 される一方, H 配列ドメインは消失する。加えて, 室温で の連続 STM スキャンによりドメイン境界で H から P への 組み換えが起こる。したがって、室温において、P 配列は 安定構造であり、H配列は準安定構造である。また、80 ℃ の加熱により単分子膜は融解し、室温まで急冷するとガラ ス化する。この単分子膜の融点は,バルク結晶のもの(59 ℃) より 20 ℃高い。このような融点の著しい上昇は、アルキ ル鎖のジグザグ骨格のグラファイト格子への整合に起因す ると考えられる。P および H 配列でともに、大気中の UV 照射により DA 基1次元配列に沿った表面重合反応が誘起 される。照射時間に比例して PDA の数密度が増加するが、 H配列における生成効率はP配列のものよりもはるかに小 さい。これは、結合を形成する隣接した DA 基間の距離が P 配列において 0.39 nm である一方, H 配列において 0.58 nmの大きなギャップをもつためである。また、UV照射時 の温度が上昇すると、PDA の数密度および平均重合度が大 きくなる。これらのモデル解析から, P 配列における付加 反応および失活の活性化エネルギーは、それぞれ8±2kcal mol⁻¹および 1±1 kcal mol⁻¹ と見積もられる。用いた反応モ デルでは、PDA 末端で起こる付加反応および失活を確率事 象としてみなしており, その重合度分布についての予測 $P(N) = (N-1)p^{N-2}(1-p)^2$ は実験結果をよく再現する。 ここで、N および p は、それぞれ重合度および付加反応確 率である。モノマー付加反応の活性化エネルギーは、バル ク結晶のものと比較すると数倍大きい。これは、アルキル 鎖のグラファイト格子に対する整合により、熱振動が強く 抑制されているためである。一方,失活の活性化エネルギー は、バルクの停止反応として提案されている分子内水素移 動のものに比べて極めて小さい。これは、大気中の酸素に よる酸化反応が PDA 末端を失活させるためである。

本研究では、グラファイト表面に対する整合および大気中の酸素の衝突が、PCDYol の表面重合反応に著しい影響を及ぼすことが示された。表面重合反応は、すべてのモノマーが直接に外部環境に接するという特徴をもつことから、その影響を利用した反応制御の開発が今後盛んに行われることが望まれる。

文 献

- 1) P.-L. T. Boudreault, A. Najari, and M. Leclerc, *Chem. Mater.* **23**, 456-469 (2011).
- G. Wang, T. Hirasa, D. Moses, and A. J. Heeger, Synth. Met. 146, 127-132 (2004).

- T. Shimoda, K. Morii, S. Seki, and H. Kiguchi, *Mater. Res. Soc. Bull.* 28, 821-827 (2003).
- 4) R. D. McCullough and R. D. Lowe, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* 1, 70 (1992).
- T. A. Chen and R. D. Rieke, J. Am. Chem. Soc. 114, 10087 (1992).
- R. S. Loewe, P. C. Ewbank, J. Liu, L. Zhai, and R. D. McCullough, *Macromolecules* 34, 4324 (2001).
- H. E. Katz, Z. Bao, and S. L. Gilat, Acc. Chem. Res. 34, 359 (2001).
- 8) R. Miyakoshi, A. Yokoyama, and T. Yokozawa, *J. Am. Chem. Soc.* **127**, 17542-17547 (2005).
- B. Amna, H. M. Siddiqi, A. Hassan, and T. Ozturk, RSC Adv. 10, 4322-4396 (2020).
- H. Sirringhaus, P. J. Brown, R. H. Friend, M. M. Nielsen, K. Bechgaard, B. M. W. Langeveld-Voss, A. J. H. Spiering, R. A. J. Janssen, E. W. Meijer, P. Herwig, and D. M. de Leeuw, *Nature* 401, 685-688 (1999).
- E. Mena-Osteritz, A. Meyer, B. M. W. Langeveld-Voss, R. A. J. Janssen, E. W. Meijer, and P. Bäuerle, *Angew. Chem. Int. Ed.* 39, 2680-2684 (2000).
- D. E. Acevedo-Cartagena, J. Zhu, M. Kocun, S. S. Nonnenmann, and R. C. Hayward, *Macromolecules* 52, 7756-7761 (2019).
- 13) J. Cai, P. Ruffieux, R. Jaafar, M. Bieri, T. Braun, S. Blankenburg, M. Muoth, A. P. Seitsonen, M. Saleh, X. Feng, K. Müllen, and R. Fasel, *Nature* 466, 470-473 (2010).
- 14) Y. Okawa and M. Aono, Nature 409, 683-684 (2001).
- 15) D. Takajo and K. Sudoh, Langmuir 35, 2123-2128 (2019).
- O. Endo, H. Ootsubo, N. Toda, M. Suhara, H. Ozaki, and Y. Mazaki, J. Am. Chem. Soc. 126, 9894-9895 (2004).
- M. Nakaya, Y. Okawa, C. Joachim, M. Aono, and T. Nakayama, ACS Nano 8, 12259-12264 (2014).
- 18) D. Takajo and K. Sudoh, Appl. Sci. 8 503 (2018).
- 19) D. Takajo and K. Sudoh, Langmuir 30, 2738-2744 (2014).
- D. Takajo, A. Inaba, and K. Sudoh, Surf. Sci. 620, 38-44 (2014).
- 21) W. Neumann and H. Sixl, Chem. Phys. 58, 303-312 (1981).
- 22) 杉森 彰,「有機光化学」, 裳華房 (2006).
- 23) J. D. Wright, Molecular Crystals; Cambridge University Press: Cambridge (1987).
- H. Niederwald, M. Schwoerer, and Z. Naturforsch. 38, 749–761 (1983).
- G. J. M. Dormans and H. M. Buck, J. Am. Chem. Soc. 108, 3253–3258 (1986).
- A. Heiss and K. Sahetchian, Int. J. Chem. Kinet. 28, 531– 544 (1996).
- J. Zheng and D. G. Truhlar, Phys. Chem. Chem. Phys. 12, 7782-7793 (2010).
- 28) W. W. Sander, J. Org. Chem. 54, 333-339 (1989).
- G. E. Adams and R. L.Willson, Trans. Faraday Soc. 65, 2981-2987 (1969).



髙城 大輔 Daisuke Takajo E-mail: takajo@chem.sci.osaka-u.ac.jp



須藤 孝一 Koichi Sudoh E-mail: sudoh@sanken.osaka-u.ac.jp