

大気が及ぼすジアセチレンの表面重合反応への影響 ーメカニズムの考察ー

Fig. 1(a)に、大気下 UV 照射後の STM 観察により得られた PDA 数密度 vs. ドーズ量プロットを示します。黒い近似直線で示したように、PDA 数密度は、ドーズ量に対して比例して増加することがわかります。Fig. 1(b)に、真空中 UV 照射後に得られたプロットを示します。黒いガイド線で示したように、ドーズ量の増加とともに数密度は単調増加していますが、ドーズ量が大きな領域では飽和しています。これは、PDA 数の増加に伴い、材料となる DA モノマー数が減少していくからです。Fig. 1(b)の挿入図にあるように、ドーズ量が少ない領域では、大気中と同様に比例関係があることがわかります。Fig. 1(a)および Fig. 1(b)の挿入図における近似直線の傾きの比から、高真空下での重合反応では、PDA 生成率が 3100 倍に向上することがわかりました。

PDA 量子収率の違いについて理解するために、Fig. 2 に示した DA 連鎖重合反応モデルを用います。ラジカルモノマーについて定常状態を仮定すると、ラジカルモノマーの数密度とモノマーの数密度の間には以下の関係式が成り立ちます。

$$(\alpha' + k_a)[R_1] = \alpha[M]. \quad (1)$$

ここで、 $[R_1]$ および $[M]$ はラジカルモノマーおよび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、 k_a は DA ロッドの熱振動によるラジカルダイマー生成の速度定数です。 δ および I をそれぞれ UV ドーズ量および照射強度とすると、 $d\delta/dt = I$ より、

$$\frac{dD}{d\delta} = \frac{k_a c[M_0]}{\alpha'} \quad (2)$$

となります。(2)式より、ポリマー数密度 vs. ドーズ量プロットの傾きは、ラジカルモノマーの緩和の速度定数 α' に反比例(寿命に比例)することがわかります。一方、DA ロッドの熱振動は、大気の影響を受けないと考えられます。したがって、Fig. 1 における傾きの比から、真空中での DA ラジカルモノマーの寿命が大気中のものより 3100 倍長いことが導かれます。これは、Fig. 3 の模式図に示した光開始反応における酸素分子によるクエンチングが原因と考えられます。DA モノマーは、UV 照射により 1 重項状態 S_1 に励起され、多くの場合、蛍光を発して基底状態 S_0 へ直接に緩和すると考えられます。ところが、項間交差によって、3 重項状態 T_1 へ移る場合があります。りん光を発する T_1 から S_0 への緩和はスピン禁制であるため、 T_1 の寿命は S_1 のものより長いです。したがって、重合反応に寄与するラジカルは T_1 状態にあるものであると考えられます。一方、基底状態の 3 重項酸素は、様々な有機分子のりん光に対して消光剤として機能することが報告されています。その消光過程では、1 重項酸素の生成とともに、有機分子の脱励起が起きます。同様に、大気下の DA 表面重合反応では、3 重項酸素の衝突により、 T_1 状態にある DA モノマーは S_0 状態へ緩和すると考えられます。

真空中では平均重合度が 140 と見積もられ、大気下のもの 65 を大きく超えました。この違いの原因を調べるために、Fig. 4 に示した大気下および真空中で得られる PDA の重合度分布からラジカル失活の速度定数の比を定量的に求めます。どちらの場合も、Fig. 2 に示した DA 連鎖重合反応モデルから導かれた式 $(N-1)p^{N-2}(1-p)^2$ によりよく再現されています。ここで、 N および p はそれぞれ重合度および DA モノマーの付加反応確率です。注目する停止反応において、PDA ワイヤ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す。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以下の関係があります．

$$p = \frac{k_a}{k_a + k_d} . \quad (3)$$

ここで、 k_a および k_d はそれぞれ付加反応および失活の速度定数です．Fig. 4におけるカーブフィッティングから見積もられた p を用いて、(3)式から k_d/k_a を算出したところ、大気下および真空中でそれぞれ 0.020 および 0.040 となりました．

DA ロッドの熱振動は、大気の影響を受けないと考えられるので、 k_a の値はどちらの場合でも同じであるとする、大気下における失活の速度定数 k_d は真空中のものより 2 倍大きいことが示されます．これは、酸素による酸化反応が PDA 末端を失活させるためであると考えられます．スピン許容であるラジカルと酸素の反応は、有機物の燃焼反応に見られるように、大きな発熱をともない進行が速いです．本研究の DA 表面化学反応においても、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、失活させると考えられます．真空中では、このような酸化反応が起きないため、平均重合度が著しく大きくなったと結論されます．

なお、本研究は、大阪大学産業科学研究所の須藤孝一先生と共同で進められています．

(高城大輔, 須藤孝一)

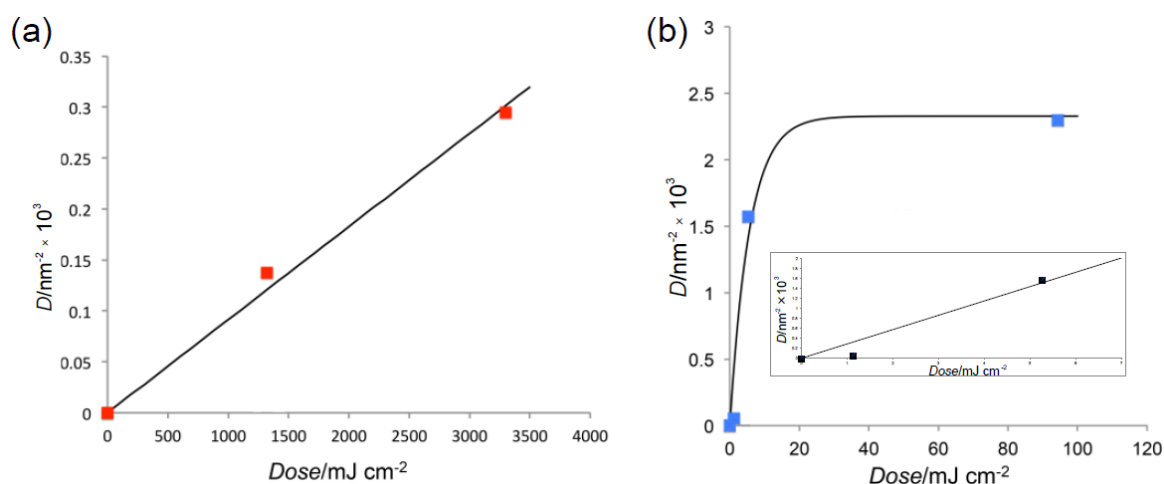


Fig. 1. (a) The polymer number density vs. UV-dose plot for the P arrangement of the PCDYol monolayer obtained by STM after UV-irradiation (the power density of 1.1 mW/cm^2) at 23°C in air. (b) The plot for the P arrangement after UV-irradiation (0.38 mW/cm^2) at 23°C in vacuum. An arbitrary black curve is drawn for eye guide. The inset shows the enlarged plot near the origin suggesting the linear dependence of the polymer number density on the UV-dose.

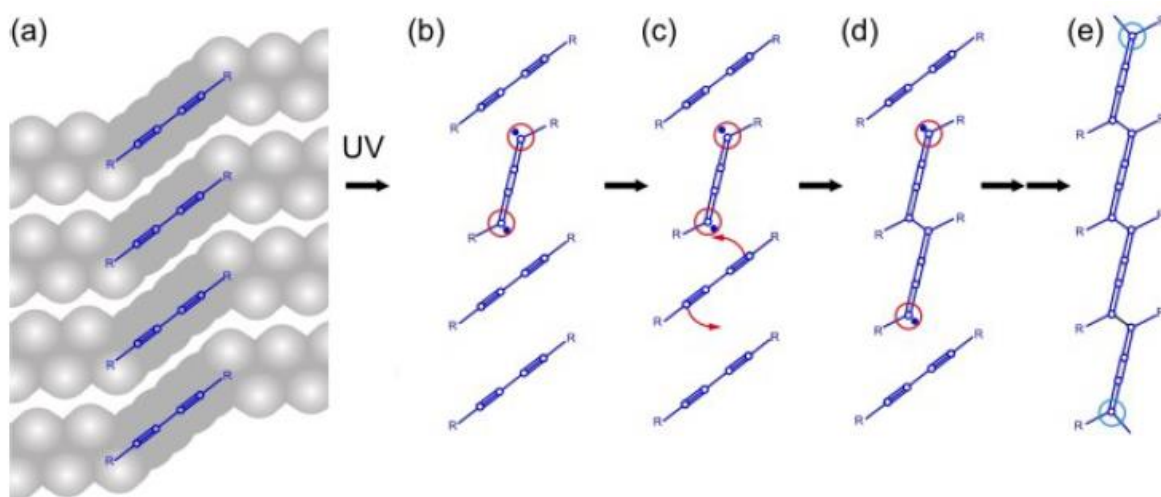


Fig. 2. The schematics of the solid-state polymerization model. (a) The DA array before UV-irradiation. (b) A DA monomer is optically excited by the UV stimulation. The radical species are located at the ends as suggested by red circles. (c,d) The chain growth involves the thermal excitation of the adjacent monomer to irreversibly form the chemical bond with the radical. The radical species is located at the end after the addition reaction of the monomer. The chain propagates toward both the sides in the same manner. (e) The chain growth is eventually terminated by the deactivation of the radical ends as suggested by blue circles.

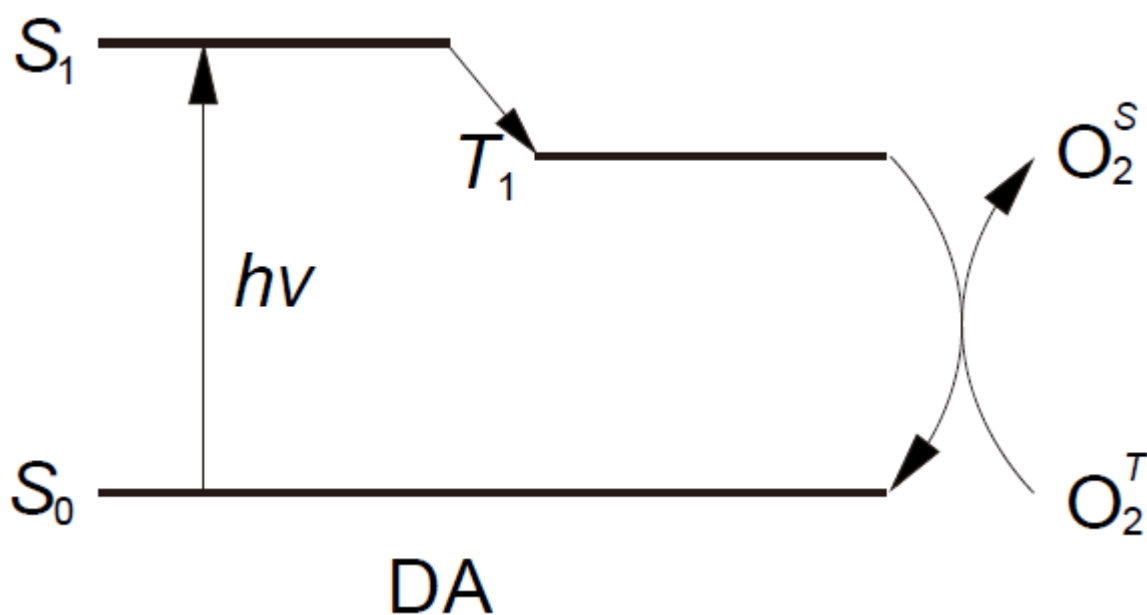


Fig. 3. The schematic energy diagram showing the main energy transfer during the phosphorescence quenching of the DA radical by the collision with the oxygen molecule. S_0 , S_1 , and T_1 represent the ground state, the excited singlet state, and its triplet state for the DA monomer, respectively.

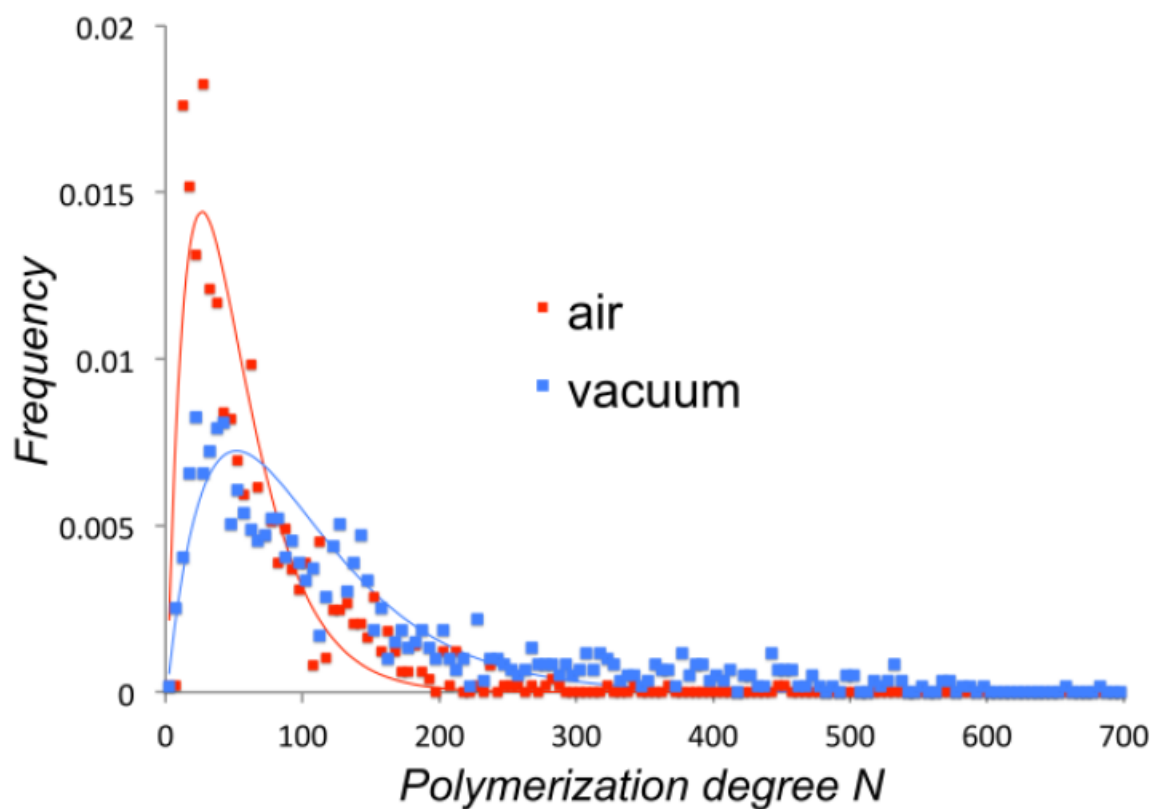


Fig. 4. The probability density distributions of the polymerization degree for the P arrangement obtained by STM after UV-irradiations at 23 °C in vacuum and air. The solid lines suggest the best fit by $(N-1)p^{N-2}(1-p)^2$, where p represents the addition reaction probability.