

Ag-C≡C-Ph の分解による銀ナノ粒子列の生成

これまでの研究の結果, 不溶な錯体 Ag-C≡C-Ph に PMe₃ を配位させ可溶性錯体へと変換, その後再解離させ析出させることでナノワイヤとすることが可能であることを発見, これをさらに光や熱で分解することで1次元状に配列した銀ナノ粒子列が簡便かつ多量に作成できることを明らかとした.[†]



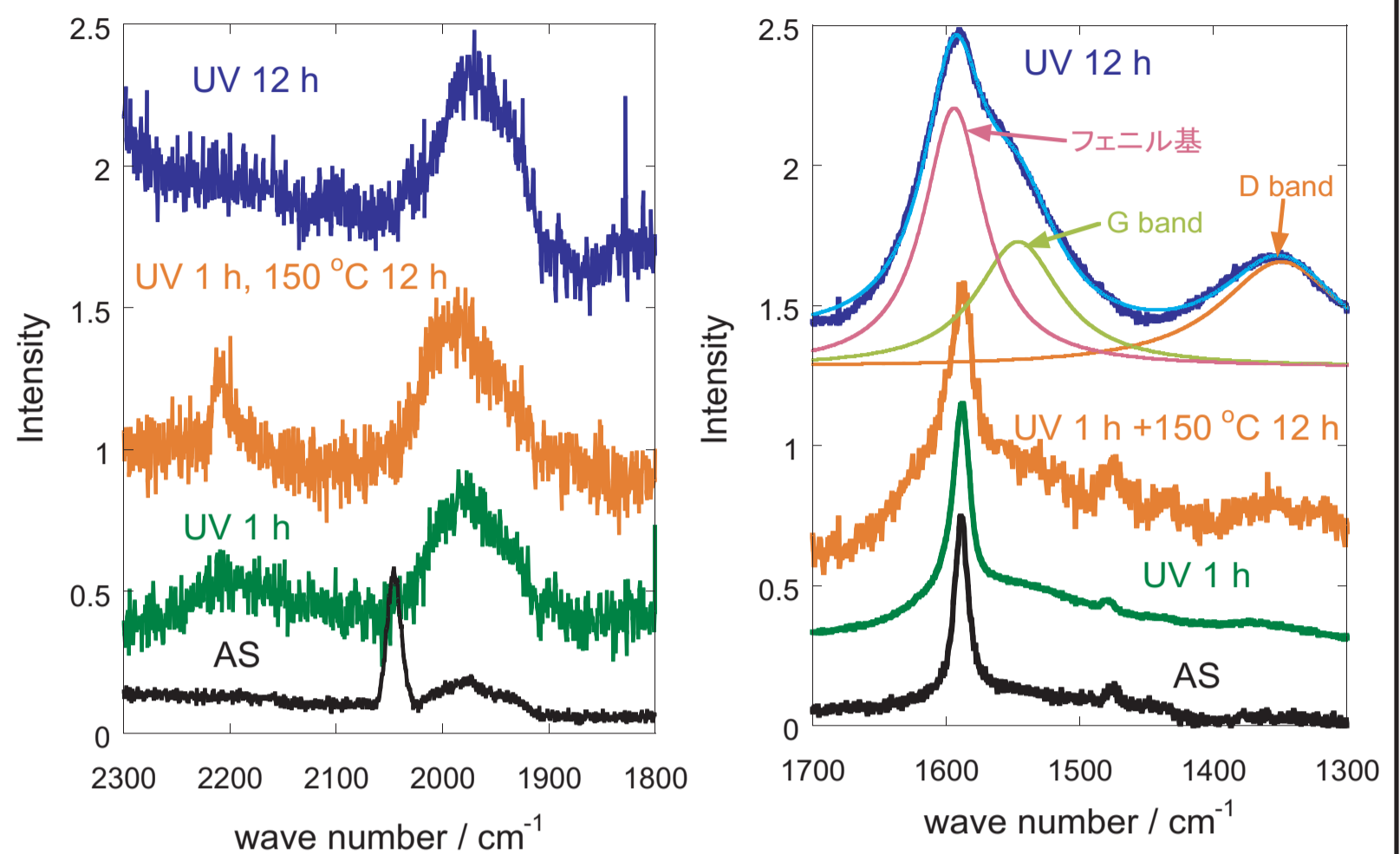
AS prepared 再結晶後 分解後

しかし, 生じた銀ナノ粒子の周囲の化学的な状況や, 分解したフェニルアセチレンがどのような形で存在しているかなどは未だ明らかとなっていない. これらは生じた銀ナノ粒子の安定性を大きく左右するため, 光 / 熱分解物の分析は重要な課題となる. そこで今回, IR 及び Raman 分光を中心に, 光および熱分解した Ag-C≡C-Ph ナノワイヤの分析を行った.

[†] J. Nishijo, O. Oishi, K. Judai and N. Nishi, *Chem. Mater.*, **19** (2007) 4627-4629.

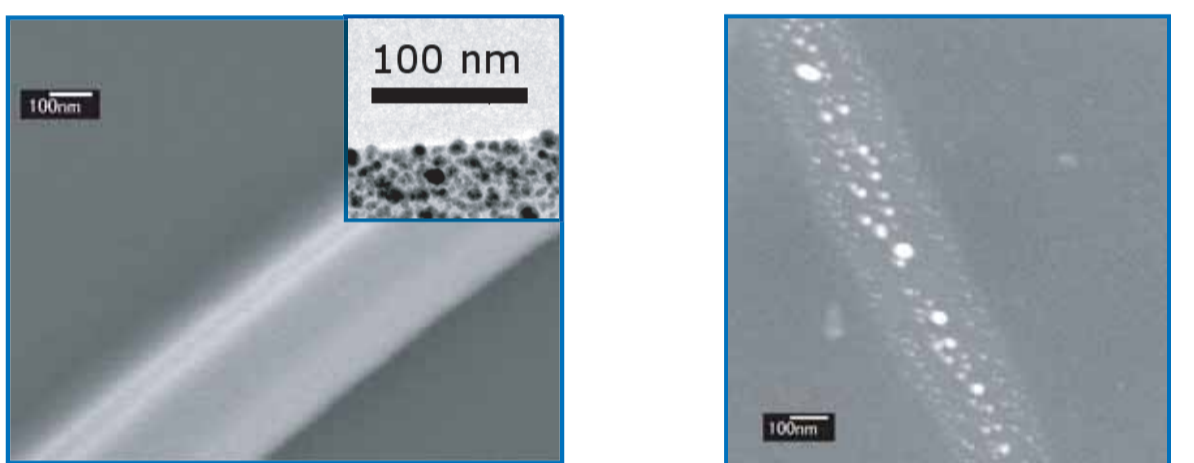
熱 / 光分解物の Raman による観察

*SERS により, 銀ナノ粒子近傍が強調されている

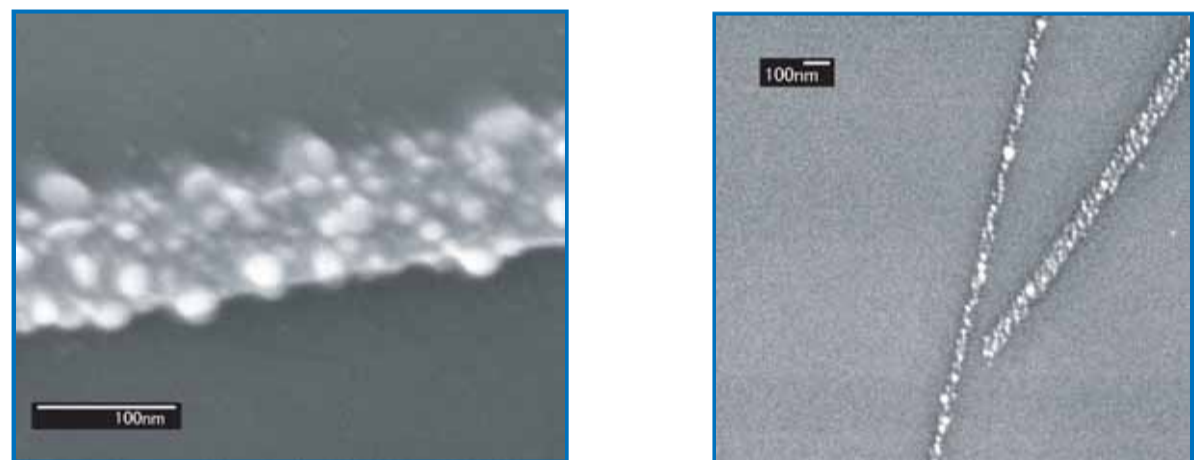


- ・ 2000 cm⁻¹ 付近に特徴的な 3 本の吸収線
⇒ **金属銀の表面に垂直に吸着したフェニルアセチレンの C≡C 伸縮***
ナノ粒子析出後も, その最表面は配位子とのイオン結合で保護
*T. W. Lee et al., *J. Mol. Struct.*, 274 (1992) 59
- ・ 最表面の吸着分子は長時間の加熱 / 光照射でも影響を受けない
銀ナノ粒子はこの保護層により凝集, 酸化から保護されている
- ・ 加熱時は 2215 cm⁻¹ あたりにシャープな吸収
⇒ フェニルアセチレンの二量化による diphenylbutadiyne の生成
(-C≡C-C≡C- の in-phase 伸縮)
一方, 光照射ではよりブロードなピーク
⇒ 二量化で止まらず, 多種多様な重合物が生成
- ・ 長時間の光照射では, **グラフェン構造が発達 (D・G バンドの生成)**
D/G バンドの強度比より, UV 12 h でグラフェンサイズは 3-4 nm 程度
加熱ではグラファイト化はほとんど進まない

熱 / 光分解物の SEM による観察

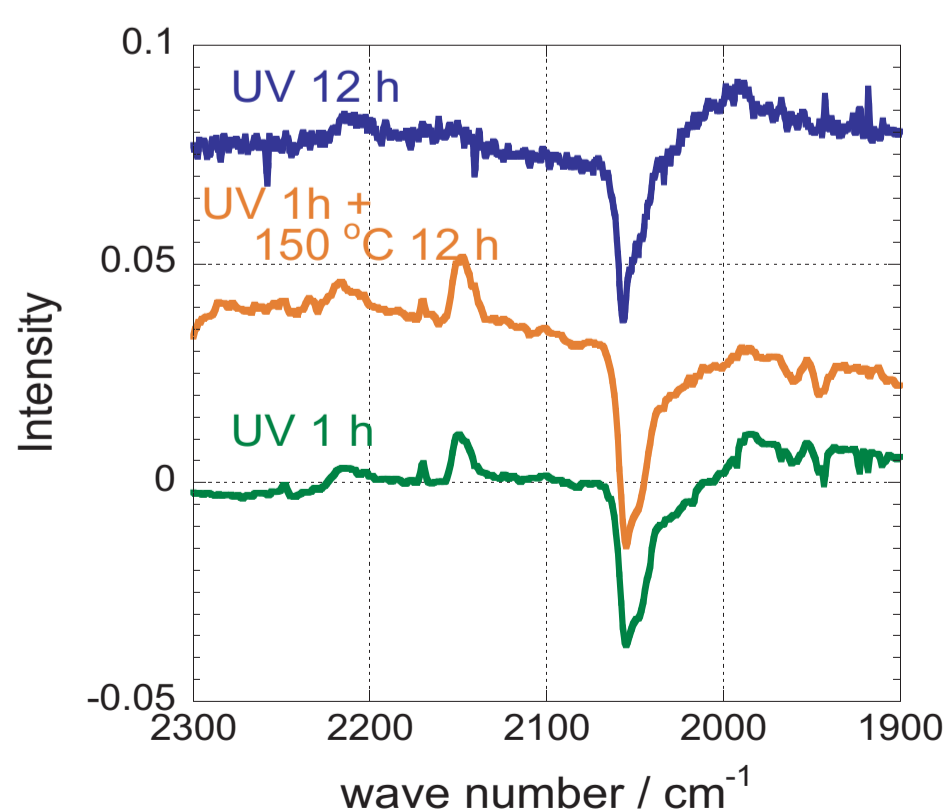


UV 1 h 150 °C 12 h
外見上の変化なし (ただし Ag 粒子は析出) 加熱のみだと, 有機相が溶融・気化, Ag 粒子が流出



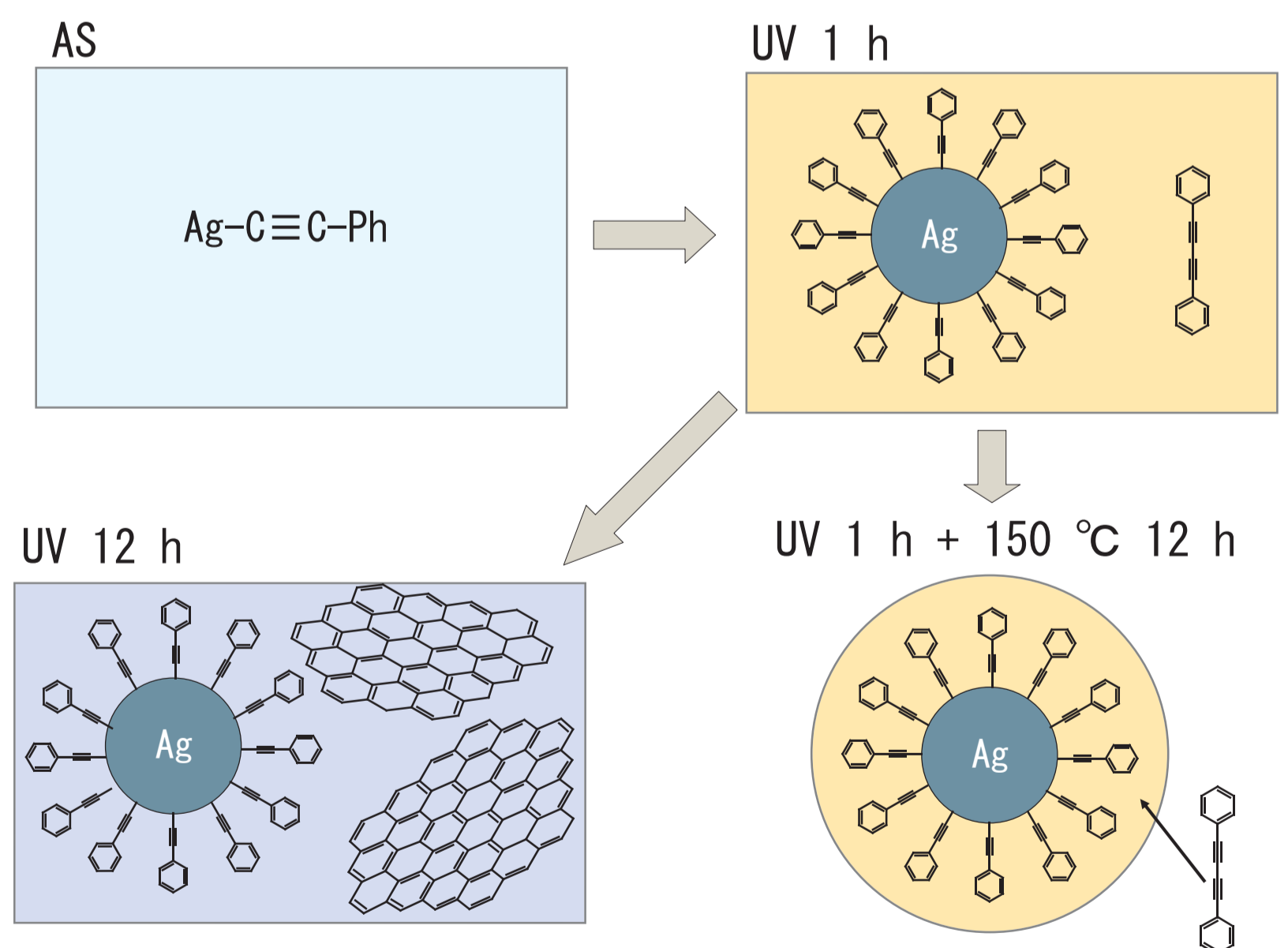
UV 12 h UV 1 h 後 150 °C 12 h
銀粒子は成長 配位子由来の有機相は残存 銀粒子は流出せず成長 大部分の有機相は気化

熱 / 光分解物の IR (差分プロット) による観察



分解により 2150 cm⁻¹ にピークが出現
⇒ diphenylbutadiyne の -C≡C-C≡C- out phase 伸縮
熱分解では以後ほとんど変化なし (二量化でとまる)
光分解では, 二量体がさらに重合し三重結合が消失

まとめ



- ・ 加熱と光照射の組み合わせにより,
半導体 (diphenylbutadiyne) で繋がれた銀ナノ粒子列
導体 (nanographene) で繋がれた銀ナノ粒子列
孤立した銀ナノ粒子列
の作り分けが可能
- ・ 銀ナノ粒子表面は強固に配位したフェニルアセチレンにより保護
(表面の配位分子は, 加熱や光照射によっても分解せず保持される)