

九州工業大学・情報工学部 古川昌司

[目的] 有機ポリシランは典型的な有機・無機ハイブリッド材料であり、発光素子やレジスト、さらには分子レベルで機能する分子素子等への応用が期待されている。しかし、分子構造の詳細は明らかにされておらず、薄膜の配向性制御のための情報等が十分に得られていなかった。本研究では、種々の有機ポリシランの分子構造とパッキングを明らかにすることを目的とする。

[解析方法] 回折理論に基づいたコンピュータ・プログラムを作成し、実験的な X 線回折パターンと比較・検討することにより、分子構造を決定した。また、パッキングの妥当性を調べるためのプログラムも作成し、分子どうしのパッキングについても検討した。

[結果] 理論的及び実験的 X 線回折パターンの比較により、ポリジメチルシラン、ポリジエチルシラン、ポリジプロピルシラン、ポリジヘキシルシラン、及びポリジオクチルシランの常温、常圧での主鎖のコンフォメーションはオール・トランスであることが明らかとなった。オール・トランス構造を持つ有機ポリシランでは、第 2 隣接のシリコンに結合している側鎖のメチル基及びメチレン基どうしが van der Waals 結合し、主鎖のコンフォメーションを確かなものに行っていることが分かった。また、ポリジブチルシラン及びポリジペンチルシランの主鎖のコンフォメーションは 7/3 ヘリックス (主鎖方向へシリコン原子 7 個分進むと 3 回転するヘリックス) であるが、第 1 隣接のシリコン原子に結合している側鎖の 1 本づつが、覆いかぶさるように van der Waals 結合していることが分かった。ポリジブチルシラン及びポリジペンチルシランについては、1500MPa 程度の高圧を印加すると、オール・トランス主鎖となることも分かった。

非対称側鎖の場合についても解析を行った。ポリメチルエチルシランの場合は、メチル基及びエチル基の結合の仕方が複数あり (具体的には 2 の 3 乗引く 1 で 7 種類)、それらが異なったシリコンにランダムに結合しているとすると、実験的回折パターンと理論的パターンとが一致することが分かった。ポリメチルプロピルシランの場合は、主鎖のコンフォメーションはオール・トランスであり、プロピル基は 1 方向にのみ伸びていることが分かった。その場合、1 個のシリコンに 2 本のプロピル基が結合したようになり、メチル基の部分に隙間が出来ることが分かった。ポリブチルエチルシランの場合は、主鎖のコンフォメーションは 7/3 ヘリックスであり、各分子が c 軸の回りにランダムに回転しているという結果を得た。

結晶学的な単位胞から見積もった 1 ユニット (シリコン原子 1 個とそれに結合している 2 本の側鎖) 当たりの体積と側鎖の炭素数を比較すると、炭素数が増加すると単位胞、すなわち 1 ユニット当たりの体積も増加していることが分かった。その場合、例外となるのはフェニル基等が結合している場合であり、フェニル基の炭素数のわりには単位胞は小さくなる。これは、フェニル基には二重結合が存在するためと考えられる。