

剛直分子により形成された自己組織化単分子膜の キラル構造および電子状態の制御

(理研¹, 東北大・通研², 東大・新領域³, 三重大・工⁴) ○片野 諭^{1,2}, 金 有洙¹,
川合 眞紀^{1,3}, 北川 敏一⁴

1. はじめに

単一分子デバイス実現のためには、デバイス素子としての機能を有する有機分子を電極金属に確実に接合することが重要である。とりわけ、剛直炭素骨格に硫黄原子の脚を 3 個有する分子三脚は、電極接合のアンカーとして有用であると考えられる [1][2]。本研究では、ダイヤモンドの炭素骨格の単位構造であるアダマンタンをコアにもつ分子三脚を Au(111)基板に吸着させ、表面に形成された自己組織化単分子 (SAM) 膜の吸着構造およびその SAM 膜の電子状態を走査トンネル顕微鏡 (STM) を用いて考察した。

2. 実験方法

実験は、超高真空装置(真空度: 3×10^{-11} Torr)内に設置された極低温 STM を用い、測定温度 4.7 K にて行った。今回測定に用いた分子三脚は、アダマンタン上端に Br 基およびフェロセン誘導基を結合させたトリチオール分子誘導体である (Fig. 1)。Au(111)表面は、Ar⁺スパッタリングおよびアニーリングにより清浄化された。その後、真空装置内に室温で保持された Au(111)基板に分子三脚を加熱蒸着により吸着させた。

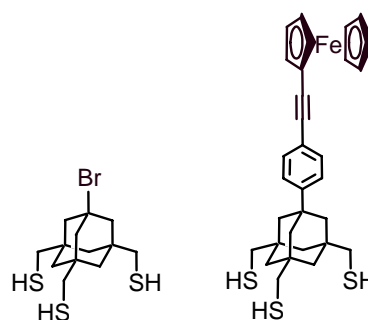


Figure 1 Structures of the molecular tripods based on the adamantane trithiol.

3. 結果および考察

3.1 分子三脚の階層的なキラル構造 [3]

Br アダマンタン分子三脚 (BATT) を吸着させた Au(111) 表面の STM 像を Fig. 2 に示す。BATT は、STM 像において輝点として観察された。基板の Au 原子が解像された STM 像より、3つの硫黄原子はそれぞれ Au(111) 表面の bridge サイトに結合することが明らかとなった。低吸着量の領域において BATT は Au(111) 表面のエルボーサイトに優先的に吸着した。また、吸着量の増加に伴い fcc サイトの谷に沿って帯状構造を形成し、高吸着量領域において表面全体に広がった SAM 膜を形成することがわかった。SAM 膜の成長過程および吸着構造を検討した結果、

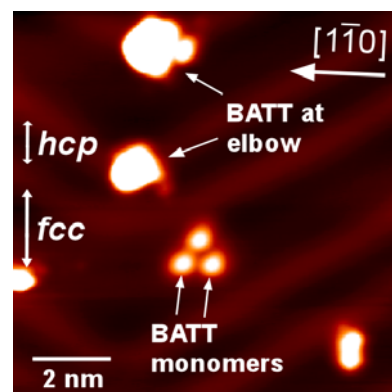


Figure 2 STM image of BATT on Au(111) at low coverage. ($V_s = -0.5$ V, $I_t = 0.3$ nA).

BATT 分子は3両体をサブユニットとし、この3両体サブユニットが6個集まった6両体を安定構造としてSAM膜が構成されることが明らかとなった(Fig. 3)。ここで3両体を形成するBATTは、キラル構造を発現することがわかった。この3両体キラル構造は6両体のキラル構造に反映され、このような階層的なキラル構造は、アダマンタン分子

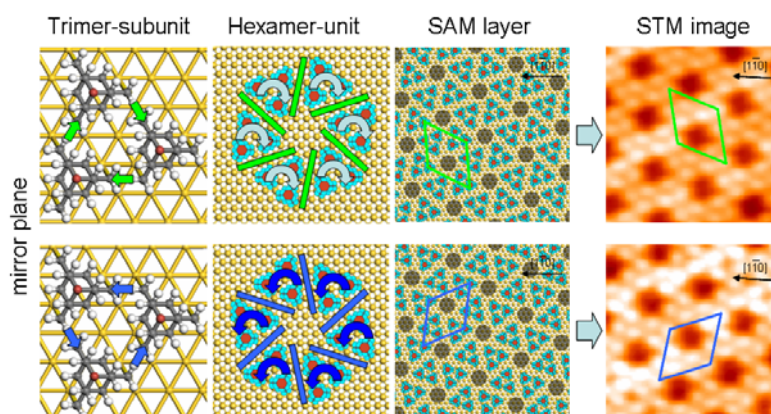


Figure 3 Schematic self-assembly models of trimer, hexamer SAMs of BATT on Au(111). The chiral components of the trimers are indicated by the arrows. The hierarchical assembly is passed from trimer to hexamer and then to SAMs. The corresponding STM images of monolayer SAMs are shown in right.

骨格内のメチレン基に起因することが示唆された。また、頭部をフェロセン誘導基で置換したSAM膜は、Br基と同一のSAM膜を形成することが確認された。つまり、アダマンタン分子三脚のSAM膜構造は頭部の修飾基によらず、高密度に機能性分子素子を配置することが可能であると期待される。

3.2 走査トンネル分光による分子三脚の電子状態の評価 [4]

Br置換およびフェロセン置換アダマンタン分子三脚の電子状態を走査トンネル分光(STS)法により検討した。Br置換体はフェルミエネルギー近傍に状態密度を有さないのに対して、フェロセン置換体のスペクトルにはフェロセンのHOMOおよびLUMOに帰属される明瞭な共鳴ピークが検出された。つまり、分子三脚の上端に修飾された官能基の電子状態をSAM膜に直接付加できることが本研究結果から示唆される。このようなアダマンタン分子三脚は分子スケールの土台として吸着構造および電子状態を高度に制御可能であり、金属電極に接合するための基本パーツとして重要な役割を果たすと考えられる。

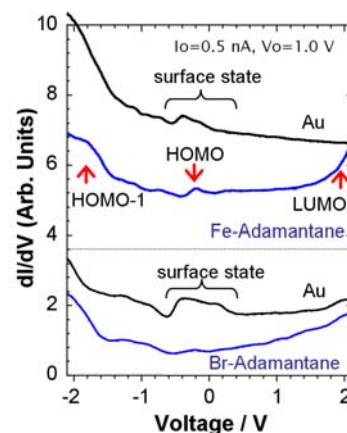


Figure 4 STS spectra of adamantane trithiol derivatives (bromine and ferrocene) on Au(111). STS measurements were also performed at the bare Au surface for the reference spectra.

4. 参考文献

- [1] T. Kitagawa, Y. Idomoto, H. Matsubara, D. Hobara, T. Kakiuchi, T. Okazaki and K. Komatsu, *J. Org. Chem.*, **71** (2006) 1362.
- [2] K. W. Kittredge, M. A. Minton, M. A. Fox and J. K. Whitesell, *Helv. Chim. Acta*, **85** (2002) 788.
- [3] S. Katano, Y. Kim, H. Matsubara, T. Kitagawa and M. Kawai, *J. Am. Chem. Soc.*, **129** (2007) 2511.
- [4] S. Katano, Y. Kim, H. Matsubara, T. Kitagawa and M. Kawai, *in preparation*.