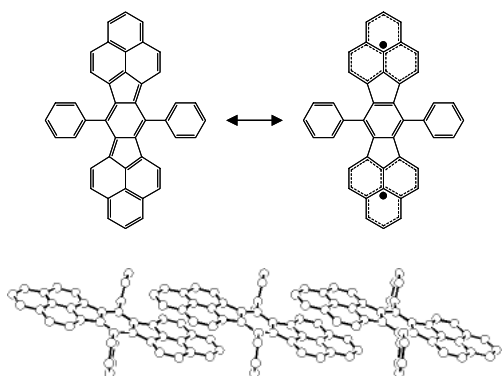


## グラファイト表面に吸着した非局在型一重項ビラジカル Ph<sub>2</sub>-IDPL の吸着構造と電子構造

(名大院理<sup>1</sup>、名大物質国際研<sup>2</sup>、阪大院理<sup>3</sup>、京大化研<sup>4</sup>)  
 ○池滝何以<sup>1</sup>、金井 要<sup>2</sup>、清水章弘<sup>3</sup>、久保孝史<sup>3</sup>、吉田弘幸<sup>4</sup>、佐藤直樹<sup>4</sup>、  
 大内幸雄<sup>1</sup>、関 一彦<sup>1</sup>

### 【はじめに】



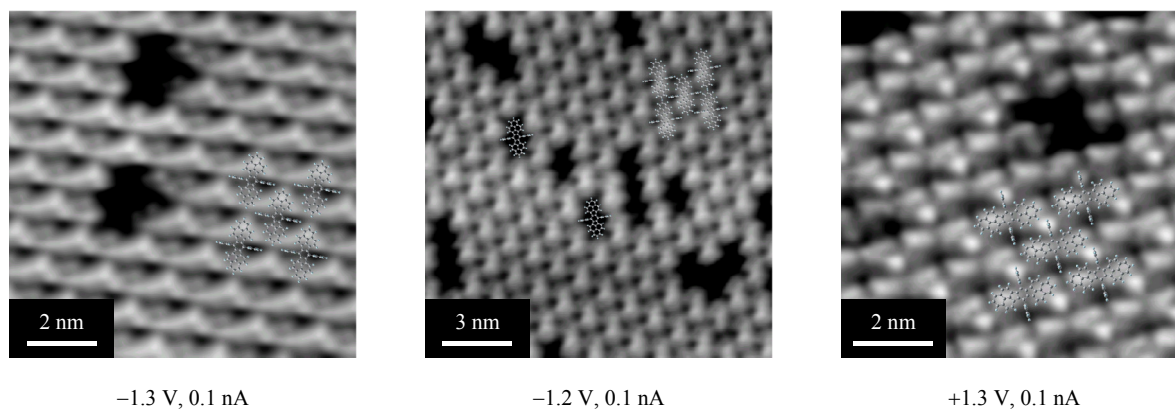
Ph<sub>2</sub>-IDPL [1]は、2個のフェナレニル骨格によって不対電子を非局在化させた一重項ビラジカル化合物である。一般に、一重項ビラジカル化合物は、非常に反応性が高く、熱力学的に不安定である。しかし、Ph<sub>2</sub>-IDPLは、図1に示すように、フェナレニル骨格によって不対電子が非局在化しているため、熱力学的に安定である。結晶中では、フェナレニル環どうしが不対電子間の強い相互作用によってスタックし、1次元の鎖を形成する。また、この相互作用によって、分子間にバンドが形成されることが示唆されており、単成分の芳香族炭化水素としては、最も高い電気伝導度 ( $5 \times 10^{-5}$  S/cm) を示す。

図1 Ph<sub>2</sub>-IDPLの分子構造と結晶構造<sup>1</sup>。

本研究では、超高真空中で、高配向熱分解黒鉛 (HOPG) 上に Ph<sub>2</sub>-IDPL の薄膜を作製し、Ph<sub>2</sub>-IDPL の吸着構造と電子構造を、走査型トンネル顕微鏡 (STM)、トンネル分光、紫外光電子分光 (UPS) で調べた。

### 【実験方法】

Ph<sub>2</sub>-IDPL の薄膜は、HOPG の劈開面に、分子を室温で単分子層程度蒸着することによって作製した。STM 像の測定は、試料を 110 K に冷却し、超高真空中、定電流モードで行った。バイアス電圧は、探針に対するサンプルバイアスを表している。UPS スペクトルは、He I 共鳴線を使用し、室温で測定した。また、Si(100)基板の自然酸化膜上に、膜厚が 40 nm と 80 nm の薄膜を作製し、X 線回折の測定を行った。バックグラウンドを低減させて、薄膜試料の検出感度を上げるために、入射角を 0.17° から 0.20° の範囲に固定し、2θ 走査で回折 X 線を測定した。



-1.3 V, 0.1 nA

-1.2 V, 0.1 nA

+1.3 V, 0.1 nA

図2 HOPG上に蒸着したPh<sub>2</sub>-IDPLのSTM像。

## 【結果と考察】

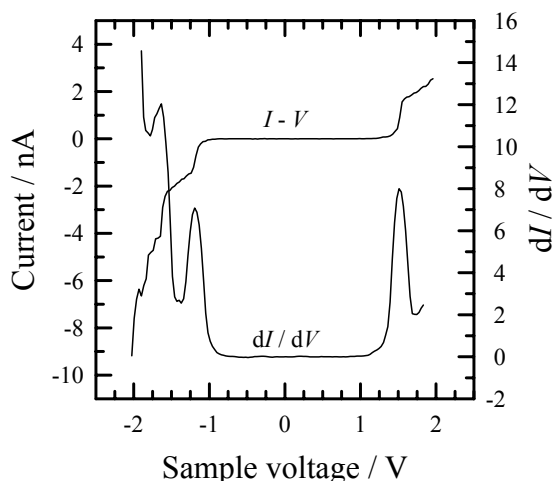


図3 HOPG上に蒸着したPh<sub>2</sub>-IDPLのトンネルスペクトル。

ル環の電子密度が、スタックした部分で変化することが分かっている。したがって、HOPG 表面では、分子が2個のフェニル基を支点にして傾き、片方のフェナレニル環が基板と相互作用していると考えられる。

Ph<sub>2</sub>-IDPLの電子構造は、UPSとトンネル分光で調べた。単分子層のUPSスペクトルは、分子軌道計算から得られるスペクトルとよく一致しており、基板からの電荷移動は起こっていないことが分かった。

図3に、単分子層で得られた電流-電圧特性 ( $I-V$ 特性) とトンネルスペクトル ( $dI/dV$ ) を示す。 $I-V$ 特性は、幅の広いギャップを示し、Ph<sub>2</sub>-IDPLが半導体であることを示している。トンネルスペクトルでは、 $-1.64\text{ eV}$ 、 $-1.19\text{ eV}$ 、 $1.52\text{ eV}$ にピークが見られた。単分子層のUPSおよび薄膜 (10 nm) の逆光電子分光のデータとの比較から、観測された3個のピークは、それぞれ、HOMO-1, HOMO, LUMOに帰属される。このように、単分子層の電子構造を孤立分子の電子構造で説明することができた。

一方、Ph<sub>2</sub>-IDPLは、結晶中で、不対電子間の強い相互作用によってスタックし、1次元の鎖を形成する[1]。したがって、膜厚の増加によって、分子どうしが薄膜中でスタックし、1次元の鎖を形成すると考えられる。そこで、膜厚が40 nmと80 nmの薄膜を作製し、X線回折の測定を行った。図4に、薄膜と粉末の回折パターンを示す。薄膜の回折パターンでは、粉末の回折パターンに対応するピークが観測された。したがって、Ph<sub>2</sub>-IDPLは、薄膜中でスタックし、1次元の鎖を形成していると考えられる。しかし、ピークの半値幅は、粉末の回折パターンよりも大きくなっている。このことから、結晶子サイズが小さいことが分かる。また、膜厚が40 nmと80 nmの薄膜の回折パターンの比較から、膜厚が増加するにつれて、薄膜の結晶性が低下すると考えられる。

図2に、HOPG上に蒸着したPh<sub>2</sub>-IDPLのSTM像を示す。分子が規則正しく配列し、一方向に配向していることが分かる。また、Ph<sub>2</sub>-IDPLの分子構造によく似た形状の欠陥も観察された。これらの欠陥のサイズは、1個の分子がちょうど入る大きさである。Ph<sub>2</sub>-IDPLの結晶構造および分子軌道計算 (B3LYP/6-31G\*)との比較から、単分子層では、結晶構造と異なり、分子どうしがスタックせずに配列することが分かった。このように、単分子層では、Ph<sub>2</sub>-IDPLがスタックせずに1次元の鎖を形成し、これらの鎖が2次的に配列することが分かった。

一方、観察されたSTM像は、1分子内のコントラストが非対称になっている。このようなコントラストの非対称性は、分子と基板の電子的な相互作用によるものであると考えられる。例えば、二量体の分子軌道計算から、フェナレニル環の電子密度が、スタックした部分で変化することが分かっている。

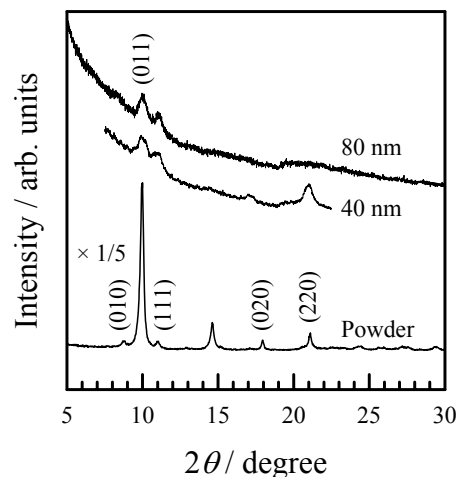


図4 Si(100)基板の自然酸化膜上に作製したPh<sub>2</sub>-IDPL薄膜の回折パターン。

[1] T. Kubo, A. Shimizu, M. Sakamoto, M. Uruichi, K. Yakushi, M. Nakano, D. Shiomi, K. Sato, T. Takui, Y. Morita, and K. Nakasuji, *Angew. Chem. Int. Ed.* **44**, 6564 (2005).