

フタロシアニン単分子へのポリジアセチレンによる分子ナノ配線

(物材機構MANA¹, JSTさきがけ², バーゼル大³, ユーリヒ総合研究機構⁴)○大川祐司¹、Swapan K. Mandal¹、胡春平¹、館山佳尚^{1,2}、Stefan Goedecker³、塚本茂^{1,4}、長谷川剛¹、青野正和¹

【序】機能性有機単分子に、単一の導電性高分子鎖を接続する方法を確立することは、単分子の電気特性の解明や、将来の単分子デバイスの開発に向けて極めて重要である。その方法としてまず思いつくのは、図1(a)のように基板上に機能性有機単分子と導電性高分子とを配置し、その後適当な刺激を与えて両者の間に結合を生成する方法であろう。しかしこの方法では機能分子と導電性高分子とをあらかじめ原子スケールで正確に配置しておく必要があり、実際に行うのは容易ではない。そこで我々は、図1(b)に示す新しい方法を提案する。この方法では、我々がこれまで開発してきた、有機分子の連鎖重合反応を走査トンネル顕微鏡 (STM) の探針により制御する方法¹⁻³を利用する。すなわち、モノマー有機分子であるジアセチレン化合物の分子膜をまず作成し、そこに機能分子を吸着する。そして、STM探針を用い、機能分子に向けてジアセチレン化合物の連鎖重合反応を誘起する。連鎖重合反応が進行している末端には、ラジカルないしカルベンの反応活性な化学種が常に存在しているので、連鎖重合反応が機能分子に到達した時に両者の間に自発的に化学反応が起こり、化学結合が生成するという方法である。本講演では、機能分子としてフタロシアニンを用いてこの方法による分子ナノ配線を実証し、さらに第一原理理論計算に基づく議論を行う。

【実験】ジアセチレン化合物として 10,12-ノナコサジイン酸を用い、その分子膜をグラファイト基板上に作成した後、フタロシアニン真空蒸着した。STMは、Veeco NanoScope を用い、室温、大気中にて観察および分子ナノ配線の作成実験を行った。

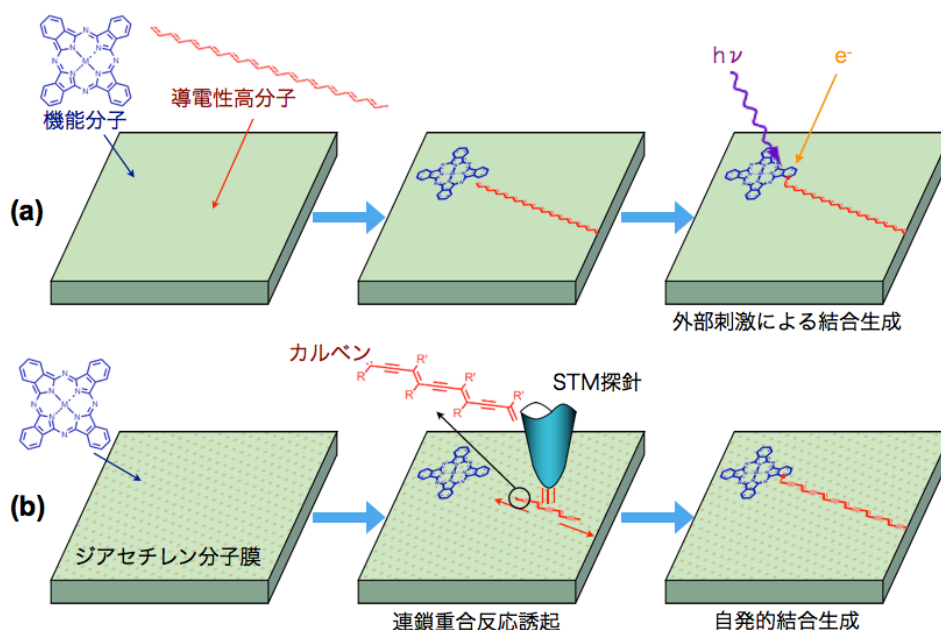


図1 機能性有機単分子と導電性高分子の接続法。(a) 基板上に配置した後に結合生成。(b) STM探針で誘起した連鎖重合反応を利用し、自発的に結合生成。

【結果と考察】 10,12-ノナコサジン酸分子膜上に微量のフタロシアニン蒸着してSTM観察を行うと、1から5分子からなるフタロシアニンのナノクラスターが分子膜上に存在している様子が観察された。特に、5分子のフタロシアニンからなるナノクラスター（ペンタマー）は 図2に示すように頻りに観察され、比較的安定であることがわかった。

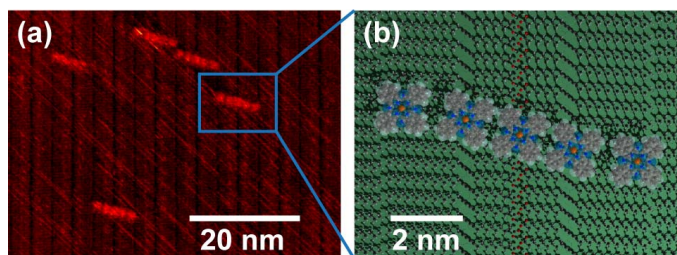


図2 10,12-ノナコサジン酸分子膜上のフタロシアニンペンタマーの (a) STM像と (b) モデル図。

こうしたフタロシアニンペンタマーが吸着しているジアセチレン分子列上に STM探針を置き、探針-基板間にパルス電圧を印加した後のSTM像を図3(a)に示す。連鎖重合反応が起きた結果、STM像で明るい線で観察されるポリジアセチレンがフタロシアニンに向けて伸び、そこで連鎖重合反応が停止していることがわかる。このポリジアセチレンが、フタロシアニンと化学結合を作っていることを確かめるため、いくつかの配置を仮定して第一原理密度汎関数法による理論計算を行い、安定性を比較した。その結果、ポリジアセチレン先端の反応活性炭素と、フタロシアニン分子中の炭素原子とが結合した構造 (図3(b)) が最も安定な構造になることがわかった。この反応は、図3(c)に示すような、フタロシアニンの C-H 結合へのカルベンの挿入反応に対応する。また、計算された HOMO の分布が STM 像と対応する事も確かめた。

さらに、フタロシアニンペンタマーに対して反対側のジアセチレン分子列においても同様に2回目の連鎖重合反応を誘起し、フタロシアニン単分子に対して2本のポリジアセチレンを接続することにも成功した。

【謝辞】 本研究は科研費 (21310078) の助成を受けたものである。

【文献】

1. Y. Okawa and M. Aono, *Nature* **409** (2001) 683.
2. Y. Okawa and M. Aono, *J. Chem. Phys.* **115** (2001) 2317.
3. Y. Okawa, D. Takajo, S. Tsukamoto, T. Hasegawa and M. Aono, *Soft Matter* **4** (2008) 1041.

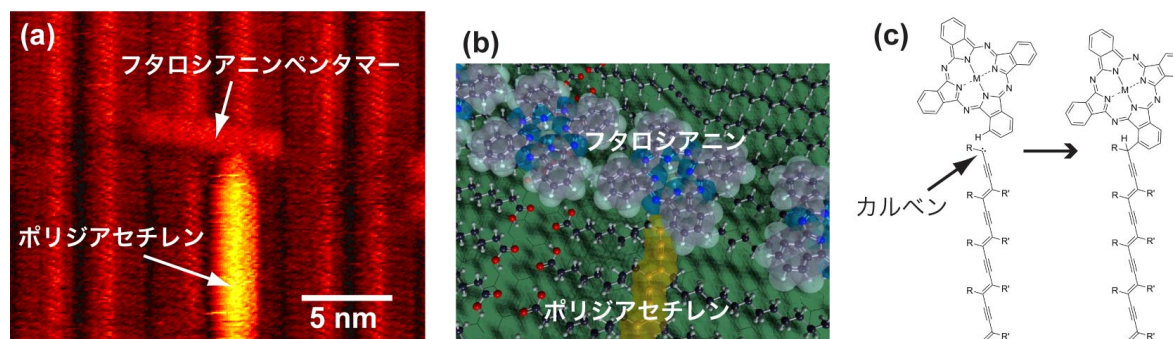


図3 (a) ペンタマー中のフタロシアニン単分子に、単一ポリジアセチレンを接続したSTM像。(b) 接続部のモデル図。(c) ポリジアセチレン先端のカルベンが、フタロシアニンの C-H 結合に挿入して結合を作る。