

金 (1 1 1) 表面上に吸着したスマネン分子のボウル反転

(東工大院・理¹, 分子研², 阪大院・工³)○藤井 慎太郎¹, Ziatdinov Maxim¹, 木口 学¹, 東林 修平², 櫻井英博³

Bowl inversion of sumanene molecules adsorbed on Au(111)

(Tokyo Tech.¹, Institute for Molecular Science², Osaka Univ.³)○Shintaro Fujii¹, Maxim Ziatdinov¹, Manabu Kiguchi¹, Shuhei Higashibayashi², Hidehiro Sakurai³

【序】 フラーレンや炭素ナノチューブに代表される、非平面 π 共役分子は歪んだ π 共役系に由来する特異的な電氣的性質を示す。例えばフラーレンは電子受容能が高く、優れたn型有機半導体材料として知られている。近年ではフラーレンやカーボンナノチューブに加えて、フラーレンの部分構造を有するボウル型 π 共役分子が新たな物質群として注目されている。スマネン分子は曲率を持ったボウル型構造を有しているため、ボウル反転を引き起こすことで2つの状態間を遷移する。本研究ではスマネン分子 (図 1a) について、分子レベルでの表面吸着構造解析とボウル反転現象の解明を目的とした。これまで、Ag(111)表面上において、スマネン分子が単分子膜構造を形成することが知られているが[1]、表面上でのボウル反転現象については調べられていない。表面上でボウル反転現象を引き起こすことができれば、ボウル反転に応じた電気伝導度のスイッチが期待される。

【実験】 マイカ上に金を真空蒸着し、約 350°Cで 2 時間アニーリングすることで Au (111) 基板を作製した。この基板上を、スマネン分子 (図 1 a) を含む 10mM トルエン溶液中に浸漬することで単分子膜を作製した。すべての走査型プローブ顕微鏡 (STM) 観察は室温、超高真空下において Au 探針を用いて行った。画像化は constant-current mode で行った。

【結果】 図 1 b にスマネン単分子膜の STM 像を示す。スマネン分子は自己組織化した単分子膜を形成することが分かった。密に充填した 1nm サイズの輝点を確認できる。観察された格子サイズと分子サイズの比較から、それぞれの輝点が 1 分子に対応していることが分かる。密度汎関数法による電子状態のエネルギー計算から、より安定である”Bowl up”型の吸着状態をとっていると考えられる (図 1c)。明暗 2 種類の微弱な STM コントラストが存在するが、C₆₀分子の STM 観察の結果 [2]と同様に、吸着分子の Au(111)に対する回転角の差に起因すると考えられる。また、分子レベルの STM コントラストの他に、下地の Au(111)の再構成による長周期のうねりが見える。うねりのパターンから、下地の Au(111)の原子列方向が分かる (図 1b の赤矢印)。

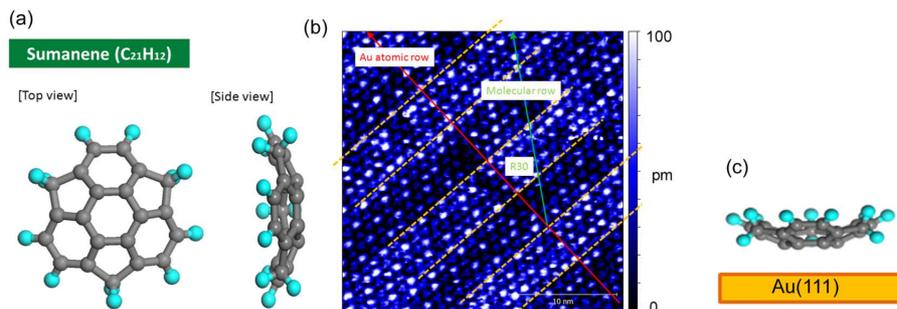


図1 (a) 分子構造モデル (b) STM 像。オレンジ色の点線は再構成した Au(111)のうねりを示す。矢印は Au 原子列 (赤) と分子列 (緑) の方向を示す。原子列と分子列の成す角度は 30° である。測定条件：トンネル電流：200pA、サンプル電圧：-1.2V(c)スマネン分子の Au(111)上の吸着モデル (“Bowl up”型)

以上、分子膜の六方最密充填構造について、(1) 格子間隔と (2) 下地の Au(111)の原子列と分子列の成す角が分かった。その結果、スマネン分子膜の吸着構造は $2\sqrt{3} \times 2\sqrt{3}R30^\circ$ であると決定した。

図 2 にスマネン分子の可逆なボウル反転現象を示す。”Bowl-up” と ” Bowl-down” の 2 状態間を可逆に遷移していることが分かる。曲率を有する π 分子に特徴的な吸着構造の確認に成功した。また、更にボウル反転頻度の探針-分子間距離依存性を調べた結果、探針-分子間相互作用の増加により反転現象が誘起できることが分かった。

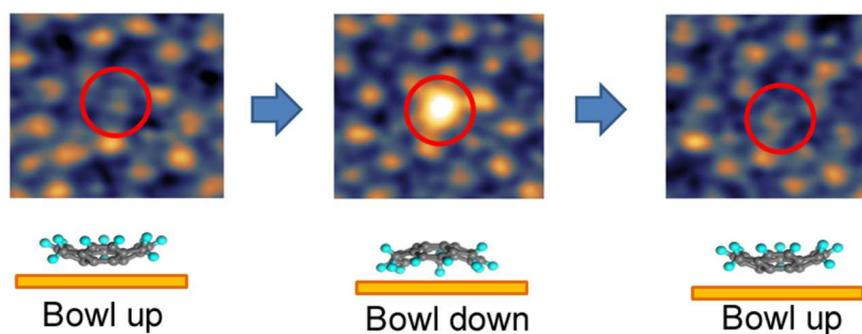


図 2 スマネン分子の可逆なボウル反転現象、上段は STM 像、下段はモデル図を示す。赤丸で示した分子がボウル反転している。測定条件：トンネル電流：900pA、サンプル電圧：1.5V

【参考文献】

- [1] Jaafar, R.; Pignedoli, C. A.; Bussi, G.; Ait-Mansour, K.; Groening, O.; Amaya, T.; Hirao, T.; Fasel, R.; Ruffieux, P. *J. Am. Chem. Soc.* **2014**, *6*, 666-671.
- [2] Altman E. I.; Colton, R. J. *Phys. Rev. B* **1993**, *48*, 18244-18249.