

メカノクロミック分子の表面吸着と構造変化

(東工大院・理¹, 東工大・科学技術創成院²)○藤井 慎太郎¹, 小池 将人¹, 木口 学¹, 庄子 良晃², 福島 孝典²

Structural changes in a molecular layer of a mechanochromic molecule on Au(111)

⁽¹Dept. of Chem., Tokyo Inst. of Tech.,²Lab. for Chem. and Life Sci., Tokyo Inst. of Tech.)○Shintaro Fujii¹, Masato Koike¹, Manabu Kiguchi¹, Yoshiaki Shoji², Takanori Fukushima²

【序】物性のスイッチ研究は、積極的な物性制御の観点からの基本的かつ必須な研究である。近年、プローブ顕微鏡を用いて単分子レベルでの分子内構造スイッチ機能が提案、実証されている。本研究では、分子内構造スイッチに応じて、その電気伝導特性が変化する電気スイッチの開発を目的とした。この目的のために、構造変化によりクロミズム（光学特性変化・電子状態変化）を示す overcrowded ethylene 分子（図 1, 文献[1]）を用いた。走査型トンネル顕微鏡（STM）により、金属表面上に吸着したクロミック分子に局所摂動を加え、配座異性化させることで、伝導度スイッチの誘起を行った。

【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。この基板をクロミック分子（図 1）を含むジクロロメタン溶液に 12 時間以上浸漬させることで分子膜を作製した。STM 観察は大気中、室温でタングステン探針を用いて行った。また、すべての STM 観察は正サンプル電圧条件で行った。

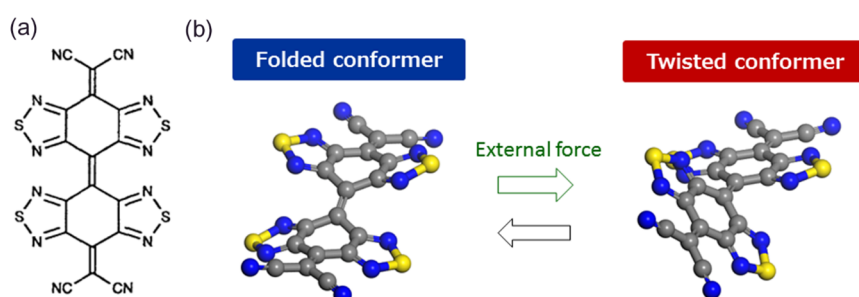


図 1 (a) メカノクロミック分子 (overcrowded ethylene) の化学構造式 (b) メカノクロミック分子の 2 つの配座異性体 : folded 型、twisted 型。Folded 型と比較して、twisted 型は小さな HOMO-LUMO ギャップを示す。

【結果】 STM 観察の結果、クロミック分子は folded 型で吸着した膜構造を示すことが分かった。Folded 型の膜構造について高分解能観察を行ったところ、分子は Au(111)表面上に規則的な吸着構造を形成していることが分かった (図 2a)。理論計算により得られた、分子内の電荷分布を図 2b に示す。硫黄原子と窒素原子がそれぞれ正と負に帯電している。このため、folded 型の分子は分子間静電的相互作用により二次元ネットワークを形成していることが分かった (図 2b)。次に、サンプル加熱が分子膜構造へ与える影響を調査した (図 2c)。約 100°C で 1 時間以上の加熱を行うことで、規則構造が失われることが分かった。加熱後することで、分子内配座が folded 型から twisted 型へ変化し、分子間相互作用が失われたためであると考えられる。最後に、folded 型で吸着した分子膜について、STM による分子スイッチの誘起を検討した (図 2d)。図 2d の白い四角で示した領域において、負電圧印加条件 (サンプル電圧 = -1.0 V) でスキャンした結果、スキャンした領域の分子が folded 型から twisted 型へ変化した。Folded 型と twisted 型の分子の伝導度 (STM height) を比較するために、図 2e に folded 型と twisted 型分子膜の境界領域の STM 像を示す。Folded 型と比較して twisted 型は高い伝導度 (STM height) を示すことが分かる。以上、STM 探針を用いて、クロミック分子の電気スイッチに成功した。

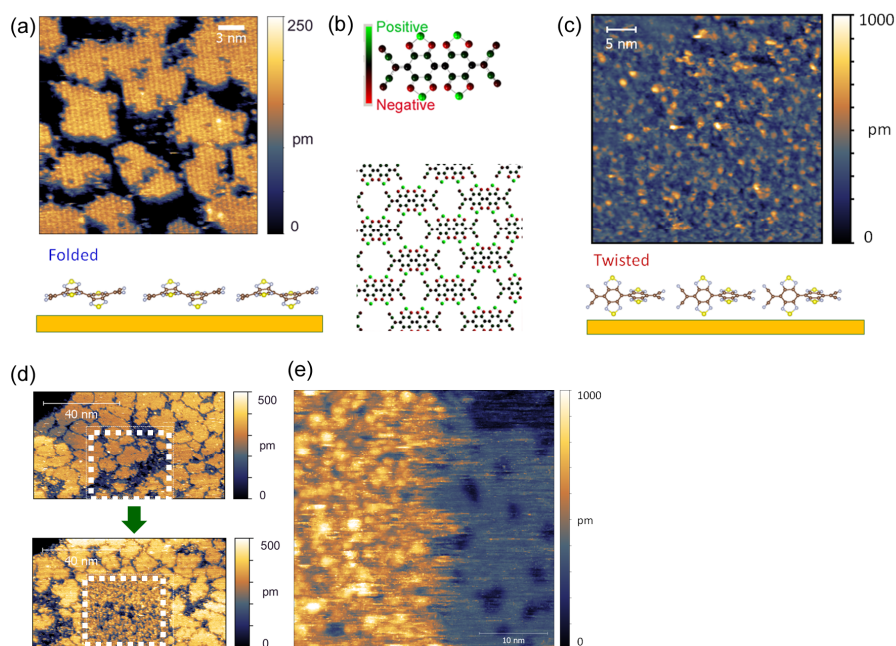


図 2 (a) Folded 型分子膜の STM 像 (b) Folded 型分子の電荷分布と分子膜の構造モデル (c) 加熱後の twisted 型分子膜の STM 像 (d) STM 誘起による分子スイッチ現象前後の STM 像、上図の白い四角で示した領域を負バイアス印加条件でスキャンした。(e) Folded 型と twisted 型分子膜の境界領域の STM 像

【参考文献】

- [1] T. Suzuki, T. Fukushima, T. Miyashi, and T. Tsuji, *Angew. Chem. Int. Ed.*, 1997, 36, 2495-2497.