グラフェン表面に分子識別素子を垂直配向・高密度集積できる テトラポッド型固定化基点の分子設計

Molecular design of tetrapod anchor for immobilizing recognition elements with control
of vertical orientation and dense molecular assemblies

金沢大¹, 北大², 京大³ ◯田中佐紀¹, 猪熊泰英², 生越友樹^{1,3}, 浅川雅¹

Kanazawa Univ.¹, Hokkaido Univ.², Kyoto Univ.³,

◯Saki Tanaka¹, Yasuhide Inokuma, Tomoki Ogoshi^{1,3}, Hitoshi Asakawa¹

E-mail: sakit@stu.kanazawa-u.ac.jp

近年、グラフェンナノリボンの精密合成法が活発に研究されており、次世代半導体材料としてセンサデバイスなどへの応用が期待される。化学・バイオセンサへ応用するためには、グラフェン表面に分子認識素子を配向・配列を制御しながら固定化する基点構造が必要である (Fig. 1a)。グラフェン表面へ安定に吸着できる化学構造として、ピレンのような π 共役分子やアルキル鎖を組み合わせた有機分子が多く報告されているが、垂直配向制御と高密度集積を同時に実現できる分子設計は存在しなかった。近年、我々はテトラポッド型のテトラエチニルフェニルメタン (TEPM) が自己組織化により機能性分子の垂直配向制御と高密度集積を実現できる固定化基点として有用であることを見出した。しかし、TEPM 分子の自己集積メカニズムは未解明であり、固定化基点として分子設計を最適化するための指針は得られていなかった。本研究では、TEPM 分子の中心構造 (フェニル基) と末端構造 (エチニル基) を変化させたテトラポッド型分子の吸着構造を液中周波数変調原子間力顕微鏡 (FM-AFM) で観察し、サブナノ分解能 FM-AFM 像の解析より自己集積メカニズムの理解を目指した。中心構造を変化させたテトラポッド型分子はランダムな吸着構造を形成するのに対して、末端構造だけをブロモ基に変化させた TBrPM 分子は、TEPM とよく似た特徴を有する 2 次元結晶構造を形成することが分かった (Fig. 1b)。TEPM と TBrPM のエチニル基とブロモ基は 3 次元結晶内でよく似た配向・配置で分子間ネットワークを形成しており、末端構造は 2 次元結晶構造形成でも重要な役割を果たすと考えられる。以上のように、さまざまな官能基を有するテトラポッド型分子の自己集積メカニズムを理解し、分子識別素子のような機能性分子の垂直配向制御と高密度集積を実現できる固定化基点としての分子設計指針を得た。

Figure 1. FM-AFM investigation on self-assembled structures of immobilizing anchors on graphite.