

Cu(111)上の環状ホスト分子配列へのゲスト分子吸着による包接化合物作製と電圧依存ゲスト分子構造変化

(千葉大院工¹・千葉大キラ研²・台湾清華大³・産総研⁴・立命館大⁵・分子研⁶) ○山田 豊和^{1,2}, 西野 史¹, 根本 諒平¹, 王 祺嫻³, 堀江 正樹³, 細貝 拓也⁴, 長谷川 友里⁵, 福谷 圭祐⁶, 解良 聡⁶

On-Surface Construction of Host-Guest Complex and Bias Dependent Structure Switching (¹Graduate School of Engineering, Chiba Univ., ²Chiral Research Center, Chiba Univ., ³Taiwan Tsing Hua Univ., ⁴AIST, ⁵Ritsumeikan Univ. ⁶IMS) ○Toyo Kazu Yamada^{1,2}, Fumi Nishino¹, Ryohei Nemoto¹, Chi-Hsien Wang³, Masaki Horie³, Takuya Hosokai⁴, Yuri Hasegawa⁵, Keisuke Fukutani⁶ and Satoshi Kera⁶

A growth of [ferrocenylmethyl(methy)-ammonium]⁺ (PF₆)⁻ (Fc-amm) guest molecules adsorbed on a 4,4', 5,5'-tetrabromodibenzo[18] crown-6 ether (Br-CR) (7×4) host ring molecular array¹⁾ was studied by means of ultra-high vacuum low-temperature scanning tunneling microscopy (STM). The well-ordered Br-CR array grown on an atomically-flat and clean Cu(111) substrate showed an ability to catch the guest Fc-amm molecules, which form an ordered assembly array. Scanning tunneling spectroscopy found the highest occupied molecular orbitals (HOMO) at -1.3 and -1.5 eV below the Fermi energy. Markedly, the Fc-amm array showed bias voltage dependent structure variations around the negative bias voltages.

Keywords : Host-Guest Complex; Inclusion Compound; Crown Ether; Ferrocene; Scanning Tunneling Microscopy

単分子レベルで外部刺激応答性を示す包接化合物を、超高真空中にて固体表面上で作製した。超高真空・低温・走査トンネル顕微鏡 (STM)/ 走査トンネル分光 (STS)による、吸着構造と電子状態の変化を探った。ホスト分子として、4,4', 5,5' -tetrabromodibenzo[18] crown-6 ether (Br-CR) を用いた。Br-CR は Cu(111)上で(7×4)超周期構造をとる¹⁾。ゲスト分子には[ferrocenylmethyl(methy)-ammonium]⁺ (PF₆)⁻ (Fc-amm)を使用した。

Br-CR 島上に吸着した Fc-amm 分子を STM 観察した。Fc-amm 分子は 5 つの輝点からなる集合体 (大きさ 0.9×1.4 nm)を形成した。Fc-amm 集合体は、Br-CR 単層膜上で周期配列(約 2 nm×3 nm)した。大事な点は、Fc-amm 集合体が Br-CR 格子に従って吸着していたことである。つまり、ゲスト分子である Fc-amm は Br-CR にトラップされており包接化合物を形成している可能性が確認できた。さらに、STM/STS より HOMO -1.3 eV から -1.5 eV で確認した。STS dI/dV 像は Fc-amm 集合体内で電子状態密度分布に差があることを示した。さらに 1 個の集合体内の電子状態密度分布が電圧依存して変化する様子 (回転) を dI/dV 像は鮮明にとらえた。詳細を報告する。

1) Well-Ordered Monolayer Growth of Crown-Ether Ring Molecules on Cu(111) in Ultra-High Vacuum: A STM, UPS, and DFT Study. R. Nemoto, P. Krueger, A. N. P. Hartini, T. Hosokai, M. Horie, S. Kera, T K. Yamada, *J. Phys. Chem. C* **2019**, *123*, 18939.