

STM と光電子分光による超高真空貴金属表面上での包接化合物の作製

○西野 史¹, 根本 諒平¹, 王 祺嫻², 堀江 正樹², 細貝 拓也³, 長谷川 友里⁴,
解良 聡⁴, 山田 豊和^{1*}

¹千葉大学, ²台湾清華大学, ³産業技術総合研究所, ⁴分子科学研究所

STM and UPS study of on-surface constructed host-guest complexes

○Fumi Nishino¹, Ryohei Nemoto¹, Chi-Hsien Wang², Masaki Horie², Takuya Hosokai³, Yuri Hasegawa⁴,
Satoshi Kera⁴, and Toyo Kazu Yamada^{1*}

¹Chiba Univ., ²Taiwan Tsing Hua Univ., ³AIST, ⁴IMS

自動車のタイヤと車軸を合体させるように、有機分子のホスト分子とゲスト分子を合体させることで、分子マシンを作製できる。分子マシンは、溶液中やバルク結晶での実用化検証が進められてきた。バルク結晶では、[ferrocenylmethyl(methyl)-ammonium]⁺ (PF₆)⁻ (Fc-ammonium 塩)をゲスト分子、dibenzo[18] crown-6 ether をホスト分子とした包接化合物で、光と熱による外部刺激応答が確認され、分子マシン材料になりうる実証がされてきた。¹⁾

本研究で我々は、包接化合物を、超高真空環境にて貴金属基板表面上で合成した。特徴的な点は、①表面特有の対称性により新たな分子マシン特性が期待できる事、②基板原子配列を利用することで規則配列分子マシン膜が実現できる事、の2点が挙げられる。超高真空・低温・走査トンネル顕微鏡(STM)による実空間高分解能観察と、超高真空・室温・光電子分光(UPS)による電子状態計測より、Cu(111)上に製膜した 4,4', 5,5'-tetrabromodibenzo[18] crown-6 ether (Br-CR) (7×4) 配列への、^{2,3)} Fc-ammonium 塩吸着構造と電子状態変化を調べた。

本研究で使った Fc-ammonium 塩は、一般的なフェロセン分子とは異なる。⁴⁾ フェロセンは室温で真空にただけで昇華する。しかし、Fc-ammonium 塩とすることで、約 380 K で昇華制御できた。Fc-ammonium 塩を Cu(111)に吸着した際、フェロセン分子とは明らかに異なることを STM 像観察より確認した。

Br-CR 膜に、基板温度室温で 0.1 monolayer (ML) Fc-ammonium 塩を蒸着したところ(1×10⁻⁶ Pa)、3つの輝点からなる s 字型構造体(大きさ 1.5×2.0 nm)を確認した。先行のフェロセンの一般的な STM 観察との比較から、1つの輝点が1分子である可能性が示唆され

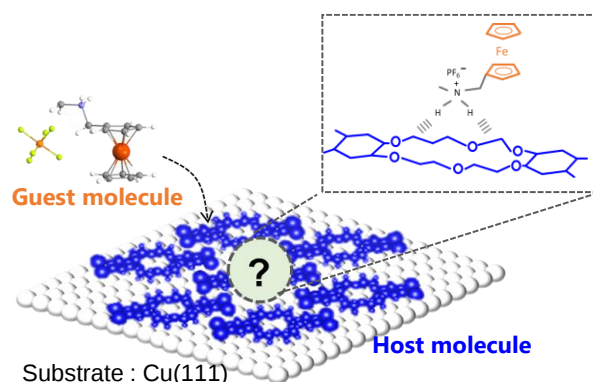


Fig. 1. 基板上でのホスト-ゲスト分子からなる包接化合物のモデル図

る。大事な点は、s 字型構造体が Br-CR 格子に従って吸着していたことである。つまり、s 字型をなす Fc-ammonium 塩は 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。

一方、0.3 monolayer (ML) Fc-ammonium 塩を蒸着したところ、5つの輝点からなる x 字型構造体(大きさ 0.9×1.4 nm)を確認した。

Fc-ammonium 塩が密の場所では x 字型、疎の場所では s 字型が確認できることから、Fc-ammonium 塩単分子間の相互作用により、s 字および逆 s 字型分子は、x 字型形状に変化したことが考えられる。

今後 STM 研究では、STM 探針を用いて単分子への電界および力印加による吸着構造変化を検証する。

文 献

- 1) C.-H. Wang, *et al.*, Chem. Sci., **12**, 3871 (2021).
- 2) R. Nemoto *et al.*, J. Phys. Chem. C. **123**, 18939 (2019).
- 3) R. Nemoto *et al.*, 表面と真空 **63**, 465 (2020).
- 4) M. Ormaza *et al.*, J. Phys. Chem. Lett. **6**, 395 (2015).

*E-mail: toyoyamada@faculty.chiba-u.jp