

| | |
|--------------------------------------|---|
| 日本—フランス 国際共同研究「分子技術」 平成29年度 年次報告書 | |
| 研究課題名（和文） | 光機能性を有する共有結合性2次元超分子ネットワークの表面合成 |
| 研究課題名（英文） | On-surface synthesis of covalent networks with integrated optical functions |
| 日本側研究代表者氏名 | 金 有洙 |
| 所属・役職 | 国立研究開発法人 理化学研究所 主任研究員 |
| 研究期間 | 平成28年 9月 1日～平成32年 3月31日 |

1. 日本側の研究実施体制

| 氏名 | 所属機関・部局・役職 | 役割 |
|------------------------|----------------------------|-----------------------|
| 金 有洙 | 理化学研究所・Kim 表面界面科学研究室・主任研究員 | 低温 STM 観察 |
| 今田 裕 | 理化学研究所・Kim 表面界面科学研究室・研究員 | 基板の清浄化・分子蒸着・低温 STM 観察 |
| 三輪 邦之 | 理化学研究所・Kim 表面界面科学研究室・訪問研究員 | 理論計算 |
| Songpol Chaunchaiyakul | 理化学研究所・Kim 表面界面科学研究室・特別研究員 | 基板の清浄化・分子蒸着・低温 STM 観察 |

2. 日本側研究チームの研究目標及び計画概要

Au(111)単結晶表面を清浄化し、bispyrylium 前駆体を真空蒸着し、表面加熱による共有結合性ネットワークの形成をおこなう。表面吸着量・加熱温度・圧力などのパラメータをチェックしながら、低温 STM を用いて得られたネットワークの構造と比較し、最適条件を見出す。Au(111), Ag(111), Ag(100)などの金属単結晶基板上に絶縁超薄膜を形成し、STM を用いた構造観察と電子状態の測定を行う。同じ bispyrylium 前駆体分子が、絶縁超薄膜表面上でどのような振る舞いを見せるかに関する研究も行い、発光可能性の探索を行う。

3. 【日本側研究チームの実施概要】

ワークパッケージ No.2 では、多様な機能を有する2次元ポリマーを作成する普遍的な手法に

なると期待される、ピリリウム塩とポリアミン先駆体との間の反応を介したピリジニウムユニットに基づく共有結合ネットワークの表面合成の形成を調べる。

本年度は、Au(111)上で 2,4,6-トリフェニルピリリウム(TPPy)とアニリン分子を用いて検討した。室温に保持した Au(111)基板上に、2,4,6-トリフェニルピリリウムテトラフルオロホウ酸(TPPy⁺-BF₄⁻)分子を、真空蒸着した。走査型トンネル顕微鏡(STM)により試料表面を観察したところ、TPPy⁺分子とみられる 3 つに分岐した構造が確認された。さらに、高密度に分子を蒸着した試料表面では、分子間の静電反発相互作用に基づく自己組織化構造が観察された。TPPy⁺の対イオンである BF₄⁻が共吸着の可能性を実験と理論の両方から検証したが、依然として BF₄⁻の共吸着の是非については不明である。

吸着分子の電子状態を走査トンネル分光法により解析、分子にトンネル電子を注入した際の変化を観測した。次に、TPPy⁺/Au(111)試料を低温にしてアニリン分子を蒸着したところ、ほとんどのアニリン分子が孤立して吸着した。TPPy⁺とアニリン分子の反応で生成が期待される 1,2,4,6-triphenylpyridinium とみられる分子はほとんど観察されず、2 個のみ確認された。また、試料を加熱し、アニリンを蒸着すると 1 次元ナノ構造の生成が確認された。今後、再現性を確認し、生成物の構造を解析する。

ワークパッケージ No.3 では、金属基板上に作製した絶縁薄膜の上の分子ネットワーク構造を作製する。分子は金属基板に吸着すると、金属表面との強い相互作用のために、性質が大きく変化する。薄い絶縁膜を分子と金属の間に導入することで、分子を金属からデカップルすることが可能になる。NaCl 膜上への分子の吸着は、極低温(5 K)で行う必要があり、さらに、極性分子を蒸着すると、NaCl 膜自体が壊れてしまうという不安定性がある。これらの理由から、NaCl 絶縁膜をデバイスに応用することは非実用的である。

そこで、NaCl 薄膜に変わる絶縁膜を探索、検討した。まず、金属基板上への六方晶窒化ホウ素(hBN)の作製を検討した。加熱した Cu(111)基板に、アンモニアボランを蒸着することで作製し、三角形のアイランドの規則構造が観察された。

絶縁膜としての特性を調べるために、金属フリーのフタロシアニン(H₂Pc)を hBN/Cu(111)の上に蒸着した。hBN 表面に吸着した H₂Pc 分子の電子状態を走査トンネル分光法により調べた。hBN 薄膜上では、-2.5-2.5V の範囲でピークは観測されなかった。H₂Pc 分子上では、同じエネルギー範囲で HOMO と LUMO に由来するピークが観測された。一方、金属上に吸着した H₂Pc 分子では、ピークが観測されなかった。以上から、hBN 薄膜によって H₂Pc 分子が Cu(111)基板からデカップルされると結論される。

H₂Pc/hBN の光学特性を調査するために、トンネルギャップに局在する非常に強いプラズモンの電界を利用する。分子の近くに探針を置くと、プラズモンに由来する発光が減衰に加えて、蛍光に由来するピークが観測された。これは分子の光学遷移が、プラズモンによって励起されていることを示している。今後、最適な絶縁膜を探索するため、分子性絶縁膜も視野に入れて検討を進める。