

| | |
|--------------------------------------|---|
| 日本—フランス 国際共同研究「分子技術」 平成30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～令和2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 Chaunчайyakul | 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)単結晶表面における 2,4,6-トリフェニルピリリウム（TPPy）の真空蒸着を行い、molecular assembly structure の制御を行う。TPPy の counter ion である BF₄⁻ の分離を調べ、単一分子におけるイオン結合性分子間相互作用の詳細を明らかにし、その制御を行う。さらに、ISM2 の bispyrylium 前駆体の開発が成功したら、Au(111)単結晶表面や NaCl 超薄膜表面に真空蒸着を行い、分子集合体の形成を観察する。

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、昨年度に引き続き、Au(111)上で TPPy 分子とアニリン分子による反応を検討した。アニリン分子の蒸着量や蒸着時の基板温度を制御して試料を作製し、STM 観察に基づき反応生成物を評価し、高効率で反応が起こる条件を探索した。アニリン分子を低温蒸着後に試料を加熱した場合には、TPPy 分子とアニリン分子が共有結合を形成しないことが結論された。アニリン分子の蒸着時に基板を加熱しながら蒸着を行った場合、非常にわずかな確率で、1,2,4,6-トリフェニルピリジニウムとみられる分子が生成することが確認された。以上から、Au(111)表面における TPPy 分子とアニリン分子間の共有結合に基づくネットワーク形成は、不可能であると結論された。これは、TPPy 分子とアニリン分子間の斥力が共有結合の形成を妨げているためだと考えられる。今後の研究では、TPPy 分子に代わる新たな分子として、フランス側の研究グループが前駆体として合成した 2-(2,2-dichlorovinyl)-9H-carbazole (AFL92-2)分子を用いて、ネットワーク形成について、反応過程の詳細を単分子レベルで調べ、ネットワーク形成のメカニズムの解明を目指す。

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。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。本年度は絶縁薄膜として、分子性絶縁膜を検討した。絶縁膜を構成する分子の選定を行うため、同一の基本骨格を有し官能基が異なる前駆体分子 5 種類を Au(111)および Ag(111)基板表面上に蒸着し、比較した。Au(111)上では、用いたいずれの分子も安定した分子膜を形成しなかった。一方、Ag(111)上では、3 種類の分子が分子膜を形成することが STM（走査型トンネル顕微鏡）により観察された。さらに、最も安定な構造をもつ分子膜は、高次キラルドメインおよびラセミドメインに自己集合することが明らかとなった。

以上