

# 機能性有機分子の表面二次元自己組織化構造 の観察とその制御



研究ノート

桑原 裕司\*, 齋藤 彰\*\*, 青野 正和\*\*\*

## Control of Two Dimensional Surface Structure of Self-Assembled Organic Molecules

**Key Words** : self-assembled structure, organic molecule, STM, molecular recognition

### 1. はじめに

人為的に作成された原子スケールからナノメータスケールの様々な構造には、将来の科学技術のブレークスルーにつながるあたらしい機能や特性が期待されている。必要な人工の微細構造を精緻に制御して構築する技術開発においては、現在まさに究極のナノテクノロジーとも言える原子・分子操作による極微細構造構築に関する研究が、走査プローブ顕微鏡 (SPM) の探針を用いて精力的におこなわれている。

しかしながら、この究極の人工ナノ構造の構築においては、原子操作の確率をあげるための様々なテクニックの困難さ、またスループットに直接関係する、操作領域の制限及び時間スケールの問題等、乗り越えなければならない課題をかかえている。筆者らは、もともと単体としてさまざまな特性を出現することの可能性を秘めた機能性有機分子に注目し、それらを人工ナノ構造のユニットとして積極的に利用し、さらにその自己組織化、分子認識、局所化学反応等を制御することによる新しい人工ナノ構造の構築技術を探索している。本稿では、最近の成果について簡潔に紹介する。

### 2. 有機分子を用いた表面2次元自己組織化構造の構築と制御

生体分子に代表される有機分子は本来、それらが自発的に集合し、組織化して安定な秩序構造を創り出すという性質を持っている。この自己組織化を誘起する要因として、水素結合、金属-配位子結合、その他の非共有結合相互作用等が知られている。分子レベルすなわちナノスケールで自己組織化を制御することは、分子設計や、分子を利用した機能性分子デバイス等への応用を考えるにあたり、今後、ますます発展するものと期待されている。

今回は、自己組織化の一例である、有機分子が自発的に秩序化を起こして表面2次元周期配列した系を取り上げ、その秩序系の周期構造を分子内官能基の分子認識を介して意図的に操作できることを走査トンネル顕微鏡によって観察した。

#### 2.1 クラウンエーテルの分子認識

クラウンエーテルは大環状ポリエーテル誘導体で Pedersen<sup>1)</sup> によって初めて合成された人工化合物であり、立体構造は王冠に似ていることからクラウン



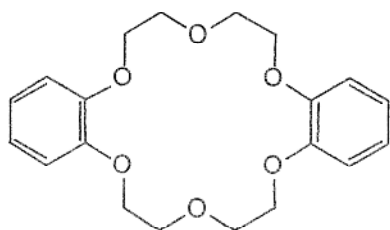
\* Yuji KUWAHARA  
1960年4月26日生  
平成元年京都大学大学院理学研究科  
化学専攻修了  
現在、大阪大学大学院・工学研究科・  
精密科学専攻、助教授、理学博士、  
表面物理化学  
TEL 06-6879-7298  
FAX 06-6879-7298  
E-Mail kuwahara@prec.eng.  
osaka-u.ac.jp



\*\* Akira SAITO  
1966年2月18日生  
平成6年3月東京大学大学院工学系  
研究科物理工学専攻修了  
現在、大阪大学大学院・工学研究科・  
精密科学専攻、助手、工学博士、  
表面科学  
TEL 06-6879-7299  
FAX 06-6879-7299  
E-Mail saito@prec.eng.osaka-u.  
ac.jp



\*\*\* Masakazu AONO  
1944年4月20日生  
昭和47年3月東京大学大学院工学系  
研究科冶金学専攻修了  
現在、大阪大学大学院・工学研究科・  
精密科学専攻、教授、工学博士、  
表面科学  
TEL 06-6879-7297  
FAX 06-6879-7298  
E-Mail aono@prec.eng.osaka-u.  
ac.jp



Dibenzo-18-crown-6

分子式：C<sub>20</sub>H<sub>24</sub>O<sub>6</sub>

分子量：360.41

融点：約164°C

図1 ジベンゾ18クラウン6の分子構造

という名が付いている。今回実験に使用したジベンゾ-18-クラウン-6(Dibenzo-18-crown-6:DB18C6)(Aldrich社製)の構造を図1に示す。クラウンエーテルは分子中央に空孔をもっており、その空孔の中心方向に集中した非共有電子対のイオン-双極子相互作用によって、カチオン、特にアルカリ金属及びアルカリ土類金属イオンなどを捕捉し錯体を形成する性質がある。我々はこのような分子一個単位での分子認識が、将来の量子ドット、単分子スイッチ等の開発の基礎研究として重要であると考え、STMによる分子認識の評価を試みた。

試料作成は、劈開したHOPG表面に固体のDB18C6分子をのせ、試料台ごとホットプレートで温めて結晶を融解し、その後自然冷却させてSTM測定を行った。像はすべて定電流モードにて取得した。今回の得られた典型的な秩序構造を図2の(a)から(d)に示す。単位格子が最小である像(a)に対応する分子の配列モデル図もその左に示した。

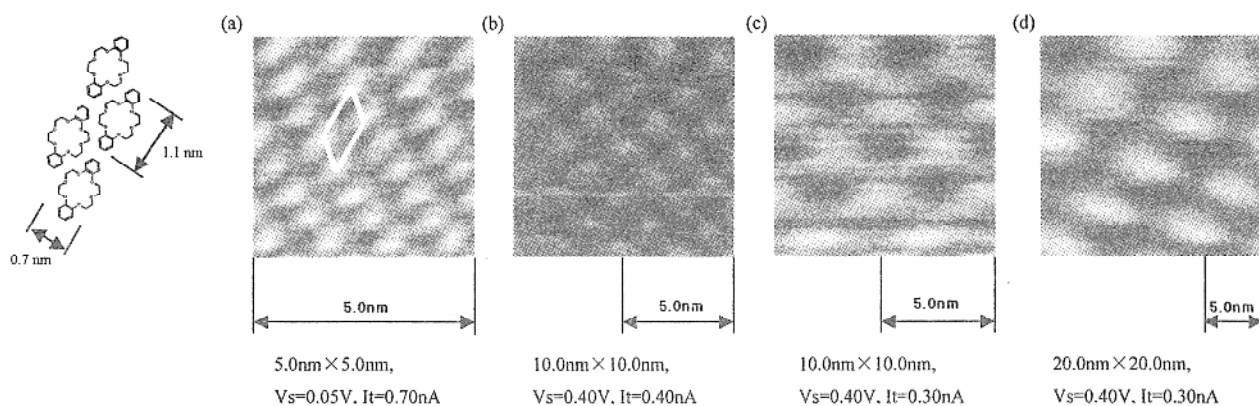


図2 HOPG表面上に2次元自己組織化配列したDB18C6のSTM像

今回得られた一連のSTM像に関して共通する特徴をあげると、

1. 楕円形の輝点をユニットとした最密構造を持つ。
2. STM像は試料バイアスの極性に依存しない。
3. 分子内構造は観察されていない。
4. 2次元周期構造は広範囲に広がっており点欠陥等は観察されない。

などがあげられる。

これらの結果から、DB18C6分子はHOPG表面上で自己組織化する際、分子同士の反発的な相互作用で秩序化しており、分子の表面被服率の違いによりいくつかの周期が現れているものと思われる。

次にDB18C6分子の分子認識を直接観察するために、DB18C6の周期構造が得られた後、カリウム、及びナトリウムイオンを添加した後のSTM像の変化を観察した。実験は、KOH及びNaOHアルコール溶液を、探針直下に滴下し、ほぼ同領域を観察することで滴下前と滴下後のSTM像を比較した。結果として、ナトリウムイオンを添加した場合のみ、図3のようにその単位格子の大きさが2倍に変化する様子が観察された。検討の結果、この周期構造の変調は、DB18C6分子が、ナトリウムイオンを何らかの形で捕捉することにより起こった変化であると結論した。STM像では分子内構造の詳細な変化を検討することができないが、現在のところ今回の結果は分子一個単位での分子認識過程を実空間で観察できているものとして興味深い。

現在この系に関して、超高真空中に試料を持ち込むあるいは真空中で試料を作成し、独立した分子一個の像を取得してその分子内構造及び分子一個での

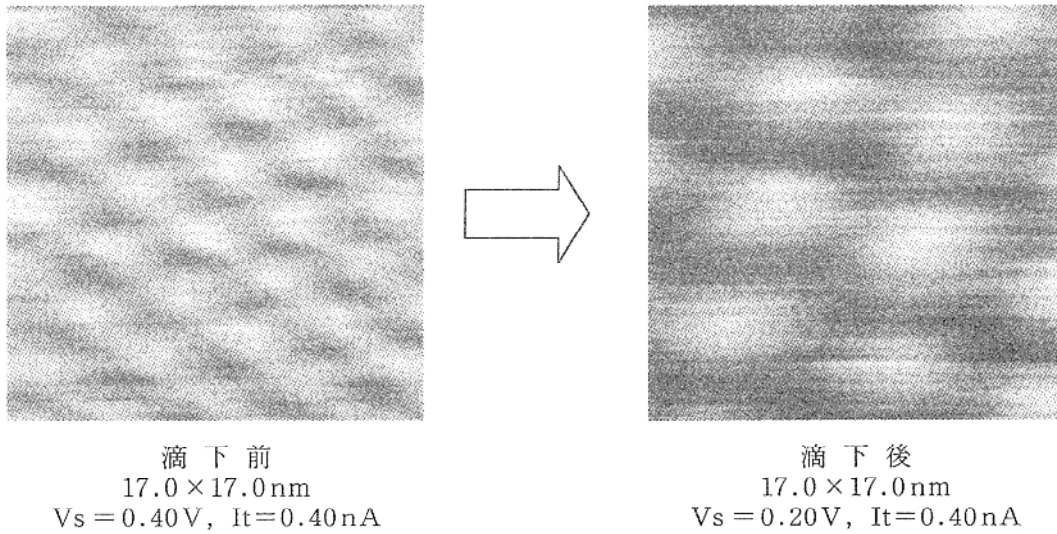


図3 ナトリウムイオン滴下前, 滴下後のDB18C6のSTM像の変化

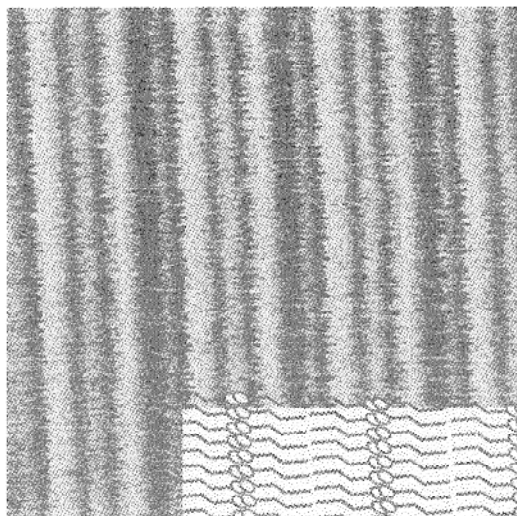
アルカリ金属イオン捕捉の観察を行なっているところである。

### 2.2 トリコサジン酸の周期配列

トリコサジン酸(10, 12-tricosadiynoic acid) (Aldrich社製)は, 分子鎖中央に3重結合を2つ(ジアセチレン基)持つ直鎖分子である。直鎖有機分子が固体表面上で2次元規則配列することは過去に多数報告<sup>2-5)</sup>があるが, 今回は化学活性な官能基を含む直鎖分子を用いることにより, 自己組織化を利用した機能性官能基の表面2次元パターンの制御を目的としている。

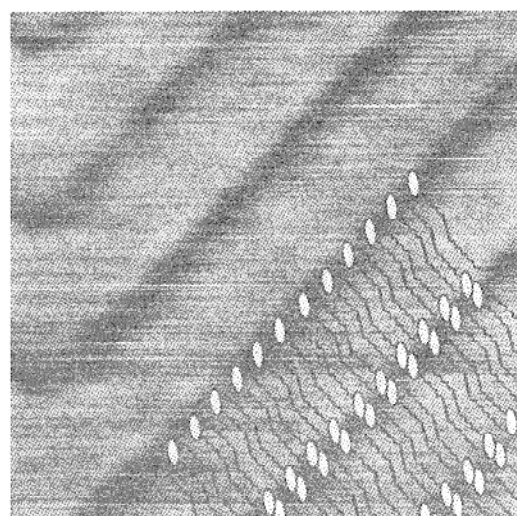
実験は, トリコサジン酸を有機溶媒に飽和濃度近くまで溶解させ, その溶液を劈開直後のHOPG上に滴下し, 作成した試料をただちに真空チャンバー( $10^{-9}$ Torr)に導入して, あるいはそのまま大気中でSTM測定を行った。

図4に超高真空中で測定した, トリコサジン酸のSTM像を示す。探針はタングステンを用い, 定電流モードにて像を取得した。トリコサジン酸は, HOPG上で2次元的に規則配列する。ここではトリコサジン酸の分子長の約2倍の周期を持つバンド構造が観察されている。この2倍周期構造をとる



22.5nm x 22.5nm, Vs = 0.45V, It = 0.5nA

図4 超高真空中で観察されたトリコサジン酸のSTM像とその構造モデル 白丸はカルボキシル基を示す



15.0nm x 15.0nm, Vs = 1.00V, It = 0.5nA

図5 大気中で観察されたトリコサジン酸のSTM像とその構造モデル 白丸はカルボキシル基を示す

原因としては、分子認識の一つと考えられるカルボキシル基同士の水素結合及び、分子中央のジアセチレン基同士の相互作用が考えられる。図中にトリコサジン酸 2 倍周期の自己組織化構造のモデル図を示した。STM像ではカルボキシル基同士の水素結合部分と、ジアセチレン基の部分が輝線として観察されているがこの結果は非経験的な分子軌道計算の結果ともよく一致している。また、分子分解能がよくない理由として、バンドの端はすべてアルカンで終端されており、STM観察時に容易に動くことができるためと考えられる。

これに対して、上記の試料を大気中でSTM観察すると、2倍周期構造とともに、明るいバンドの巾がトリコサジン酸分子 1 個の長さに対応した 1 倍周期構造もごくまれに観察された(図 5)。図中に予想されるバンド端の分子間結合状態のモデルもあわせて示す。この 1 倍周期構造のSTM像は、他の飽和脂肪酸の表面 2 次元自己組織化構造では一般的に観察されている<sup>2-5)</sup>ものである。ここでは詳細な説明ははぶくが、トリコサジン酸分子が 2 倍周期構造をとりやすいことは、ジアセチレン基の 3 重結合同士の相互作用が大きいことが原因であると考えられ、今回の結果は官能基を選ぶことで自己組織化構造の周期を制御できることを示唆している。

#### おわりに

本研究では、機能性有機分子を用いた人工ナノ構造の構築技術を目的とした、有機分子の自己組織化構造の周期変調の例に関して、著者らの最近の研究を紹介した。これらの現象は有機分子の分子認識に

起因する化学反応によるものと考えられ、今後はこれらの反応を局所的に制御することにより、有機分子による人工ナノ構造の制御を行っていきたいと考えている。

#### 謝 辞

この研究は、科学技術振興事業団の戦略的基礎研究プロジェクト「量子効果等の物理現象」より援助を受けています。またこの研究は、科学技術振興調整費「物質・材料の自己組織化機構の解析と制御に関する研究」より援助を受けています。また、本研究は、以下の共同研究者とともに行ったものであり、ここに記して感謝致します。

共同研究者：Jingwen Wu, 笠谷 恵,  
Gengmin Zhang, 中澤輝彦,  
吉田章人(所属は大阪大学)

#### 文 献

- 1) C. J. Pedersen, *J. Am. Chem. Soc.*, 89, (1967) 2495.
- 2) J. P. Rabe and S. Buchholz, *Science* 253 (1991) 425.
- 3) M. Hibino, A. Sumi, and I. Hatta, *Jpn. J. Appl. Phys.* 34 (1995) 3354.
- 4) I. Hatta, J. Nishino, A. Sumi, and M. Hibino, *Jpn. J. Appl. Phys.* 34 (1995) 3930.
- 5) Y. Kuwahara, J. W. Wu, H. Kuramochi, A. Saito, M. Aono and Y. Mori, *Proceedings of STM99*, September. Seoul, Korea. 1999

