

## 科学研究費助成事業 研究成果報告書

平成 26 年 5 月 8 日現在

機関番号：82108

研究種目：若手研究(B)

研究期間：2011～2013

課題番号：23760041

研究課題名(和文) 金属および絶縁薄膜上のジアリールエテン単一分子の光異性化の検証

研究課題名(英文) Photochromism of diarylethene single molecules on metals and insulating films

研究代表者

清水 智子 (Shimizu, Tomoko)

独立行政法人物質・材料研究機構・極限計測ユニット・主任研究員

研究者番号：00462672

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 3,400,000円、(間接経費) 1,020,000円

研究成果の概要(和文)：分子スイッチ素子として期待されるジアリールエテンの吸着構造や電子状態、熱安定性や光反応性を調べるため、走査トンネル顕微鏡と非接触原子間力顕微鏡の測定を単分子レベルで行った。まず銅と金基板へ分子を吸着させると熱安定性が失われ、溶液中や単結晶状態とは反対に閉環体のほうが安定となること、原因が金属-分子間の電荷移動による分子のイオン化であることを明らかにした。二つ目に、NaCl絶縁薄膜と分子は化学反応しナトリウムイオンと分子双極子相互作用により自己組織化構造を作ることを見出した。光反応は起こらず探針増強効果等の技術の必要性も示唆された。高解像度AFMによる分子内部構造可視化にも成功した。

研究成果の概要(英文)：Using scanning tunneling and non-contact atomic force microscopies, we have investigated adsorption structure, electronic states, thermal stability and photo-reactivity of diarylethene at the single molecular level. On Cu and Au substrates, thermal stability is lost and closed-form isomer becomes more stable than the open-form, which is opposite to solution and single crystalline phases. This is because of the charge transfer between the molecule and metal, resulting in the ionization of the molecule. We also found that the molecule reacted with NaCl insulating film, and formed self-organized superstructure by the interaction between Na ion and molecular dipole. Photo-reaction did not occur, which suggests the necessity of, for example, tip-enhanced effect. Finally we succeeded in high-resolution AFM to image internal structure of the molecule.

研究分野：工学

科研費の分科・細目：応用物理学・工学基礎 ・ 薄膜・表面界面物性

キーワード：走査プローブ顕微鏡 フォトクロミック分子 表面吸着 自己組織化 ジアリールエテン

## 1. 研究開始当初の背景

デバイス微細化が積極的に進められる中で、その究極として単一分子をデバイス素子として機能させることがひとつの目標となっている。その中でも分子スイッチという概念は面白い。分子の構造がなんらかの刺激によって変化し、それにもなって色や伝導度も変化する。分子スイッチの一例として、光可逆的に構造・物性を変化させるフォトクロミック分子が注目されている。特に、異性化による長さ変化が小さく熱的に安定で、繰り返し耐久性に優れているジアリールエテン (図1) は入江らにより1988年に初めて合成・報告されてから[1]、その後多くの国内外の研究者が競ってその機能向上を目指してきた[2]。溶液中や単結晶でのフォトクロリズム、つまりアンサンブル状態での光異性化は実現されているが、それが単一分子スイッチとして機能するかどうかは現在のところはっきりしない。これを検証するには、まず分子を固体基板に固定する必要がある。しかし、固体との接触によって空間的自由度が制限されることから構造の変化が起こりにくくなる、基板との相互作用により励起状態のライフタイムが短くなり異性化の効率が落ちる、など光異性化に不利な状況が予想される。そのような制約の中でも、ON-OFFを実現できる条件は存在するだろうか？固体へ吸着した孤立単一分子を観察するには、優れた空間分解能を有する走査トンネル顕微鏡 (STM) や非接触原子間力顕微鏡 (NC-AFM) を用いるのが適している。金属表面に吸着したアゾベンゼンのシス-トランス異性化や[3]ナフトロシアニンの互変異性化[4]を、STMの探針から注入するトンネル電子を励起源として実現した例が報告されている。しかし、孤立分子の光励起による異性化は、現在までに報告がない。

## 2. 研究の目的

すでに溶液や単結晶で実現されているジア

リールエテンの光異性化を、固体基板上に吸着した単一分子で実現させることを研究当初の目的とした。金属および絶縁薄膜上に孤立分子としてジアリールエテンを吸着させ、光照射前後での吸着構造と電子状態を、STMとNC-AFMを組み合わせ測定し、光異性化の機構を解明しようというものである。NC-AFMによりC-C結合の形成や破断が確認できれば、異性化反応の決定的な証拠を得ることにもなるため、高解像度イメージングにも挑戦することとした。

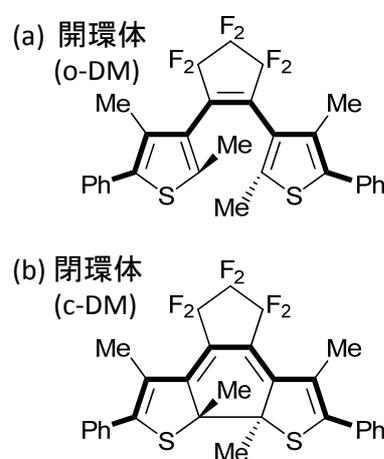


図1. 本実験に使用したジアリールエテン分子 (a) 白色の開環体から (b) 青色の閉環体へは紫外照射、逆は可視光照射により反応する。購入した状態は、開環体の粉末で、固体や溶液では開環体のほうが安定である。(図は論文①より転載)

## 3. 研究の方法

銅 Cu(111)、金 Au(111) 基板を清浄化し、その後 NaCl を蒸着させることで絶縁超薄膜を形成した。そこにジアリールエテン分子を吸着させ観察を行った。選んだジアリールエテンは、図1に示した1,2-ビス(2,4-ジメチル-5-フェニル-3-チエニル)-3,3,4,4,5,5-ヘキサフルオロ-1-シクロペンテンというもので、すでに溶液だけでなく単結晶状態でも光異性化反応が実証されている分子である[5]。購入したものは開環体の白色粉末で、それを自作のKセルで熱して真空蒸着させた。閉環体を蒸着させる必要のあったときには、大気中で紫

外光に当て青色粉末に変化させてからKセルへ導入した。

STM測定にはオミクロン社製低温STMを用い、超高真空・液体ヘリウム温度という安定した環境で行った。STMのイメージングと分光法(STS)を用いて、吸着構造とフェルミ準位近傍の電子状態を観測した。試料を90℃程度にアニールした後の表面も同様に観測した。実験結果は、第一原理計算と比較し考察した。紫外光と可視光照射前後での表面状態の観測も行った。

NC-AFMの高解像度イメージングには、自作のAFM/STM同時測定装置を用い、石英レゾネーターに金属探針が接着されたKolibriセンサー(SPECS社製)を使用した。基板にはCu(100)を用いた。

#### 4. 研究成果

##### (1) 熱安定性の崩壊

二つある異性体のうち開環体をCu(111)やAu(111)基板へ吸着させると、2種類の分子構造(楕円形と二等辺三角形)が表面上に現れた(図2)。この表面を加熱すると、ほぼ全てが二等辺三角形になり、表面上では熱反応が進行することが明らかとなった。溶液中や単結晶では禁止される熱反応が可能になったことは、分子の電子状態が金属基板のそれと強く混成し、分子本来の性質から大きく変化したためであると考えられる。

一方、紫外線照射で青くした粉末、つまり閉環体を直接吸着させると、二等辺三角形のみ現れた。このことから、楕円形は開環体、二等辺三角形は閉環体であることが示唆された。熱により閉環体へ反応することは、溶液中や単結晶で開環体がより安定であることを考えると、驚きの結果である。密度汎関数法による理論計算から、金属表面上では、基板-分子間で電荷移動が起こり分子がイオン化し、イオン状態では閉環体のほうがより共役のため安定度が逆転することが原因で

あると結論を得た。この結果は国際雑誌に発表した(①)。

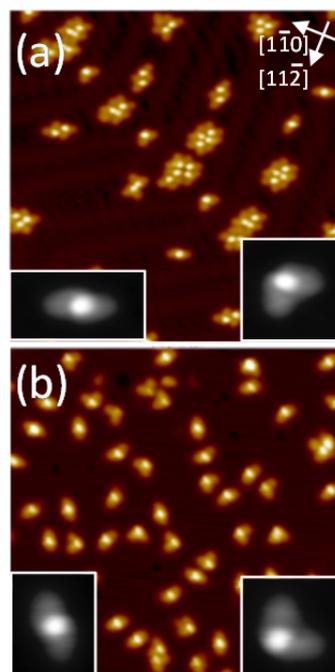


図2. (a) Au(111)と(b) Cu(111)に吸着したジアリアルエテン分子のSTM像。それぞれ2種類の形状があらわれ左下が開環体、右下が閉環体ことを同定した。(図は論文①より転載)

##### (2) 超構造形成

金属に直接吸着したジアリアルエテン分子は分子本来の性質を維持しないため、絶縁薄膜上へ吸着させることを考えた。そこで、Cu(111)表面にNaCl薄膜を形成したものを基板に用いることとした。薄膜の厚さは2層から3層である。室温で分子を蒸着させると、NaCl島上への分子吸着は見られず、ほぼ全ての分子が銅表面へ吸着し、その一部はNaCl島のエッジ部分に吸着した(図3(a))。当初の目的通り分子をNaCl薄膜へ吸着させるには、低温蒸着が必要である。しかし、低温での蒸着では安定した吸着サイトや構造をとらないため、STMでは多種類の輝点が現れ、分子の異性体も構造も同定できなかった。

アクシデント的ではあるが、図3(a)のような表面をアニールすると、列構造の島が現れることを発見した(図3(b))。この分子島は、

閉環体が同方向を向いて一つの列をなし、隣の列の分子は反対向きに並んでいる。このことは、分子島のエッジをSTM像で観測することで判明した。列は Cu(111) 基板の対称性を反映して 3 方向( $\langle 11-2 \rangle$  方向)に走っている。

NaCl がいない表面では、分子吸着後にアニールしてもこの列構造は現れず (図 3(c))、また NaCl を分子吸着の後に蒸着すればアニール後に列構造が形成されることから (図 3(d))、Na または Cl または両方が超構造形成に必要であると予測できる。

第一原理計算から、この超構造では、分子のフッ素側が Na へ向き分子全体が寝ているように吸着することが明らかになった。Na がいない場合は、分子は硫黄を介し共有結合的に銅と相互作用するため、分子は斜め上を向いたような構造をとる (図 4(a))。静電ポテンシャルマップから、ナトリウム陽イオンと分子双極子の相互作用が列構造形成に重要な役割を果たしていることが判明した。Cl の表面上での存在は確認できず、先行研究[6]から、銅バルク中へ拡散した可能性を考えている。

本結果は NaCl を用いてアルカリメタルドーピングをし、構造と電子状態の両方を制御した新規システムと捉えることもできる。国際雑誌への投稿用論文を準備中である。

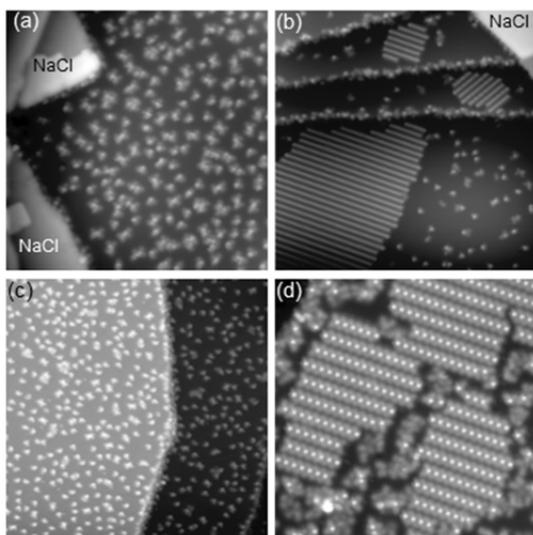


図 3. NaCl との共吸着により生じる超構造(図

は準備中論文より転載)

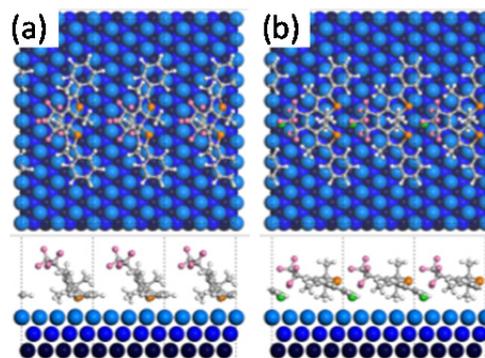


図 4. (a) Na が含まれない場合と (b) 含まれる場合の構造の違い。実験で確認された超構造は、(b)に相当する。(図は準備中論文より転載)

この表面に対し紫外光や可視光を照射しても、異性化反応は確認できなかった。強度の紫外光を長時間当てると分子構造とは異なる吸着種が多く現れたことから、分子が分解された可能性が考えられる (図 5)。光異性化を単分子レベルで実現させるには、探針増強効果を用いた、より高度な技術が必要と考察している。

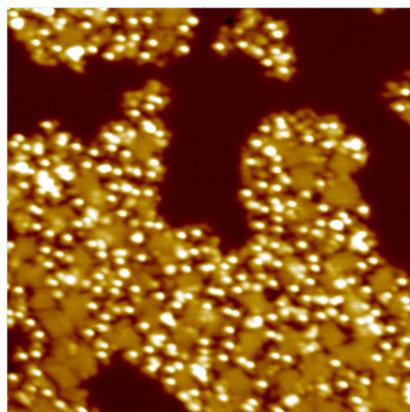


図 5. 紫外光照射後の表面。分子と NaCl がともにダメージを受け、形状の確認が不可能。

### (3) 超高解像度 NC-AFM

光による構造変化は確認できなかったが、当初の目的の一つである分子内の原子位置や結合のイメージングにも挑戦した。図 5 に Cu(100) 表面に吸着した閉環体の孤立分子 AFM 像を示す。(b)と(c)には同じ AFM 像に分

子構造を重ね合わせた。孤立吸着されているジアリールエテンは平面的ではなく図 4(a)に示したような上向き構造をとるため、像のコントラストと分子構造を一対一で対応させることは難しい。そのため、(b)では中心の6員環を、(c)ではフッ素が修飾されている5員環を、もっとも明るいコントラストを示す位置へ重ねた。いずれが正しいか、またはまったく異なる重ね合わせが正しいか、現段階では判定できない。3次元的な分子で高解像度イメージングを達成するには、手法の改良が必要であり、それを今後の研究課題の一つとしたい。

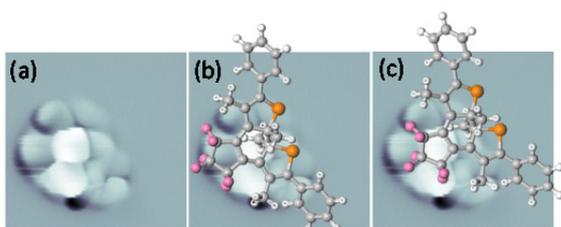


図 6 ジアリールエテン閉環体の AFM 像(a)と分子構造との対応。(b)と(c)は明るい中心部が6員環または5員環に対応するよう重ねてある。

#### (参考文献)

- [1] M. Irie, M. Mohri, *J. Org. Chem.* 53, 803 (1988).
- [2] M. Irie, *Proc. Jpn. Acad., Ser. B* 86, 472 (2010).
- [3] B.-Y. Choi *et al.*, *Phys. Rev. Lett.* 96, 156106 (2006).
- [4] P. Liljeroth *et al.*, *Science* 317, 1203 (2009).
- [5] M. Irie, *et al.*, *Science* 291, 1769 (2001).
- [6] D. Skomski *et al.*, *J. Am. Chem. Soc.* 134, 14165 (2012)

#### 5. 主な発表論文等

〔雑誌論文〕(計 2 件)

- ① T. K. Shimizu, J. Jung, H. Imada and Y. Kim, *Chem. Commun.*, 査読有 Vol. 49, 2013, pp8710-8712.  
DOI: 10.1039/c3cc44002h

- ② T. K. Shimizu, J. Jung, T. Otani, Y.-K. Han, M. Kawai, and Y. Kim, *ACS Nano* 査読有 Vol. 6, 2012, pp 2679-2685.  
DOI: 10.1021/nn300064x

〔学会発表〕(計 18 件)

- ① T. K. Shimizu, J. Jung, H. Imada and Y. Kim, “STM Study of Photochromic Diarylethene Adsorbed on Noble Metals” 12th International Conference on Atomically Controlled Surfaces, 2013/11/04, 日本つくば市
- ② T. K. Shimizu, J. Jung, H. Imada and Y. Kim, “Stability Reversal and Superstructure Formation of Photochromic Diarylethene on Noble Metals” American Vacuum Society 60<sup>th</sup> International Symposium and Exhibition, 2013/10/30, アメリカ合衆国カリフォルニア州ロングビーチ
- ③ T. K. Shimizu, J. Jung, Y. Kim, “Combined STM and DFT Study of 2D Molecular Superstructure formation on Noble Metals” Korea-Japan Joint International Symposium on Molecular Systems, 2013/2/15, 韓国 Muju
- ④ T. K. Shimizu, J. Jung, T. Otani, Y.-K. Han, M. Kawai, and Y. Kim, “Formation of 2D superstructure with wide bandgap n-type behavior” American Vacuum Society 59<sup>th</sup> International Symposium and Exhibition, 2012/11/1, アメリカ合衆国フロリダ州タンパ

#### 6. 研究組織

##### (1) 研究代表者

清水 智子 (SHIMIZU, Tomoko)

独立行政法人 物質・材料研究機構

極限計測ユニット・主任研究員

研究者番号： 00462672