

# クラウンエーテルの電子構造： 分子-基板間相互作用による立体構造変化の観測

○細貝拓也<sup>1</sup> 堀江正樹<sup>2</sup> 青木健<sup>1</sup> 永松伸一<sup>1</sup> 解良聡<sup>1</sup> 上野信雄<sup>1</sup>  
<sup>1</sup>千葉大院 融合科学研究科 <sup>2</sup>理化学研究所 和田超分子科学研究室

## 1. はじめに

環状および軸状分子で構成される分子機械を用いて超高密度メモリーや単分子デバイスを構築しようとする試みは、溶液中から実デバイスに重要な固相上へとシフトし、実際、基板上に分子機械を集積しそれらデバイスの動作試験をするまでに至っている[1]。しかし、基板上における分子機械の動作効率はまだ溶液中に及ばず、デバイス動作のばらつきや構造欠陥といった明らかな問題も指摘されている。今後、分子機械を用いた各種デバイスの実用化には、分子機械を基板上に集積させることによって生じる分子間、分子-基板間相互作用などの新たな影響を検討していく必要がある[2]。

そこで本研究は、代表的な環状分子であるクラウンエーテルの誘導体 **1**(Fig.1) に着目し、超高真空下で高配向性熱分解グラファイト(HOPG)上に真空蒸着した **1** の膜構造と電子構造を準安定励起原子電子分光法(MAES)および紫外光電子分光法(UPS)によって調べたので報告する。

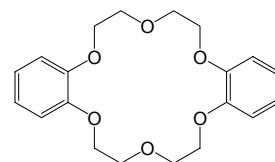


Fig.1 Dibenzo[18]crown-6 **1**

## 2. 実験結果・考察

Fig.2 (a)、(b)に **1** の単分子層(ML)および二分子層(BL)のUPS スペクトルにおける真空準位(VL)領域と $\pi$ 電子領域をそれぞれ示す。Fig.2 (a)のスペクトルの cut off に着目すると、ML は基板に対して高束縛エネルギー( $E_B$ )側にシフトしているのに対し、BL では逆に低  $E_B$  側にシフトしていることがわかる。**1** は Fig.2 (c)で示すような籠状の構造をとり、永久双極子モーメントを有する。すなわち、**1** は ML において双極子を上向きにして配向し、一方で BL では逆に双極子を下向きに配向することが示唆される[2]。それら分子配向の変化は、MAES の結果からも支持される。次に Fig.2 (b)に注目すると、ML で観測された最高被占有軌道(HOMO(H))と H-1、H-2 のバンドピークが BL で低  $E_B$  側にシフトしていることがわかる。さらに、Gaussian 関数でフィッティングした各バンドピークの ML-BL 間のシフト量を比較すると、H と H-1 ではほぼ同じ量であるのに対して H-2 だけが明らかに異なる。また二層目以上では BL とほぼ同じスペクトル形状であった。HOPG 表面は非常に不活性であり **1** との化学結合は形成しないと考えられ、ML のスペクトルにも gap state は見られない。すなわち、**1** は一層目において分子-基板間相互作用によって立体構造が変化し、二層目以降と電子構造が異なることがわかった。

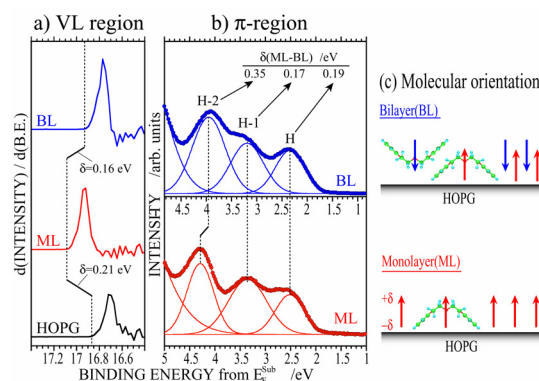


Fig.2 UPS spectra of the ML and BL of **1** on HOPG in VL region (a) and  $\pi$ -band region (b). Schematic molecular orientations of **1** in the ML and the BL are also shown in panel (c) with the direction of the electric dipole moment of **1**.

## 3. 参考文献

- [1] (a) J. E. Green, et al., *Nature* **445**(2007)414. (b) M. Cavallini, et al., *Science* **299**(2003)531.  
 [2] J-F. Moulin, et al., *J. Am. Chem. Soc.* **128**(2006)526  
 [3] H. Fukagawa, *Phys. Rev. B* **73**(2006)041302(R).