

2017年度 個人特別研究費 研究成果報告書

所属・職・氏名：理工学部・教授・田中大輔

研究課題：走査トンネル顕微鏡による室温駆動原子価互変異性錯体超高密度単分子メモリの開発

研究期間：2017年4月1日～2018年3月31日

研究成果概要（2,000字程度）

【緒言】

近年、デバイスの極小化を実現する、単分子デバイスの開発に関する研究が活発に成されている。単分子デバイスの例として単分子磁石、単分子ダイオード、単分子スイッチ等が挙げられるが、本研究は単分子メモリに注目し、その素子開発を目標とした。この単分子メモリは、基板、双安定性分子の単分子膜および STM チップで構成される。STM で分子を走査することにより、基板上の1分子1分子の電子状態の区別及び、探針を用いた1分子単位のパルス印加が可能となる。STM チップを通じた電圧の印加により基板上分子の状態 A から状態 B への相転移が誘起され、情報の書き込み行われる。また、STM の分子の電子状態のマッピングにより、状態 A か状態 B であるかを判別することで、情報の再生が行われる。

本研究では分子メモリ実現への第一段階として、含アルキル分子の基板表面上の規則正しい配列構造を評価した。本研究では分子の基板上での振る舞いについて新たな知見を得ることを目指し、複数の含アルキル長鎖分子について STM 測定を行い、HOPG における配列構造の調査によって、よりメモリ素子として適切な分子の構造探求を目指した。

【実験】

本研究における STM 測定は全て図 2-1 に示す NanoScope V 型コントローラー搭載 Multimode8SPM システム(Bruker 社)の STM mode にて測定を行った。吸着基板はアルキル長鎖と高い親和性を示す、高配向熱分解グラファイト(HOPG)を用い、室温下にて固液界面上の分子配列を観察した。HOPG 基板上へ金属錯体の試料溶液を滴下し、基板上の単分子膜の配列の STM 測定を行った。

HATCNH₂NC₃H₇NHC₃H₇ の合成法と同定

THF に HATCN を加えたサスペンションの液体にプロピルアミンを 7 ml 加えた。この溶液を 2 時間リフラックスすることで赤色の液体を得た。この液体を乾固させ展開溶媒をジエチルエーテル:THF = 20:1 としてアルミナカラムクロマトグラフィーにと THF/アセトニトリル、THF/MeOH で再結晶することで黄色の結晶を収率 18.2 % で得た。

【結果と考察】

本実験では、原子価互変異挙動および固液相変換の同期を示すとの報告されている含アルキル長鎖コバルト VT 錯体、CoC17Opy、CoC9Opy、CoC9Espy、および CoC17Espy (図 4-1) の HOPG 基板への固液界面における配列構造を STM を用いて観察し、その配列決定を目指した。

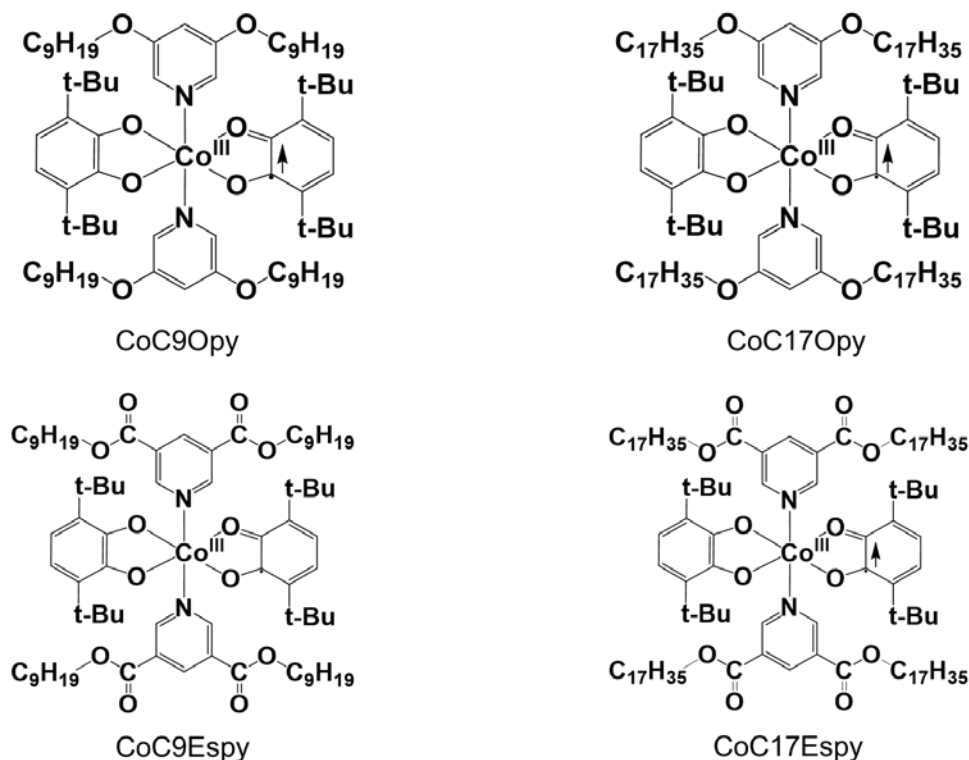


図 1: STM に用いたコバルト錯体の構造一覧

CoC17Opy、CoC9Opy、CoC9Espy、および CoC17Espy の STM 測定の結果、CoC17Opy のみが基板吸着し、原子価互変異性錯体として初めて基板上的単分子膜の形成に成功した。アルキル長鎖の炭素数 17 のコバルト VT 錯体は基板吸着するも、CoC17Opy のアルキル鎖の炭素数を 17 から 9 へと短くした CoC9Opy の STM 観察を同様に濃度、溶媒および加熱条件の検討を行ったが分子像は得られなかったため、CoC9Opy は HOPG 基板へ吸着しないといえる。以下にこの理由を考察する。CoC9Opy が CoC17Opy と同様な構造をとって基板上で配列すると仮定し、分子モデルを作成すると STM 像と良い一致を示した。この構造では HOPG 基板と相互作用する Bright 部のアルキル鎖の長さが不足し、基板への強い吸着は期待できない。従って VT 錯体の HOPG 吸着には比較的長いアルキル鎖が必要であると示唆された。

また、基板への吸着が期待できる新規ヘキサアザトリフェニレン誘導体の合成を行った。ヘキサアザトリフェニレンヘキサカルボニトリルと求核剤としてアミンが反応した時ではアルコールやチオールとの反応とは異なり、アミンが 3 つと残りの 3 つのニトリル基にアミンが求核付加した求核付加体が交互に導入された C_3 対称性を保持した化合物が得られることがわかった。またこの分子内には 3 つのイミン構造が含まれていた。このイミン構造が安定化した主な理由として分子内に 6 つの水素結合が存在しておりこの水素結合を介して安定な五員環と六員環を形成することができたためであると考えられた。最後に IR 測定を行い想定される構造に対して DFT 計算を行い IR を計算した。この計算結果を実験結果と比較することで結晶構造中での水素結合の存在を強く支持する結果が得られた。さらに、ヘキシル基を導入した分子では、STM 測定より HOPG 基板上に分子が配列している様子も確認できている。

【結論】本研究により、STM の結果から機能性分子の配列様式を原子分解能で直接観測することに成功している。今後は、ここで得られた知見を一般化し、より有用な新規分子性材料の開発を進めていく。