

HOPG 基板上における分子配列のモデリング  
Model study of molecular ordering on HOPG surface

工学研究科 合成・生物化学専攻 西谷 暢彦

### 背景と目的

近年、分子エレクトロニクスと呼ばれる、デバイスの最小化・省エネ化・省資源化を目指し、分子をデバイスとして応用するという分野の研究が活発になされている。機能を持った分子を一つ一つ基板に配列していく有効な手法として、水素結合や配位結合などの分子間相互作用を利用した、分子の自己組織化を制御することが注目されている。特に固液界面における分子の自己組織化は、溶液を平面基板上に滴下するだけで分子配列を形成させることができるので、操作の容易性・配列分子の多様性・大量生産可能性を有する手法である。

固液界面での分子の配列形成を分子レベルで観察する手法として有用なものが走査トンネル顕微鏡 (STM) である。本研究では高配向性熱分解グラファイト (HOPG) 基板上において、分子設計が配列形成挙動に与える影響について STM 観察及び MM/MD 計算による配列モデルを用いて検討を行った。

### 検討内容

分子設計が HOPG 基板上での配列形成に与える影響について調査するため、モデル化合物として化合物 **1a** を合成した。長鎖アルキル基は HOPG 基板と高い親和性を持ことが期待され、アミド基は水素結合ネットワークを形成により基板上での分子配列を安定化させることが期待される。さらに、より高い水素結合性が期待されるウレア基を導入した化合物 **1u** を合成した (Figure 1)。STM 像から得られる分子配列の格子定数及び配列構造を参考にし、Materials Studio を用いて分子配列のモデルを作成し、MM/MD 計算によるシミュレーションを行った。計算では適度な大きさの HOPG 基板を計算に含め、構造最適化プロセスの中で HOPG 基板の炭素原子の座標を固定する制限を加えた。また、分子間水素結合の影響を考慮することを目的として、MM/MD 計算の力場には DREIDING force field を採用した。

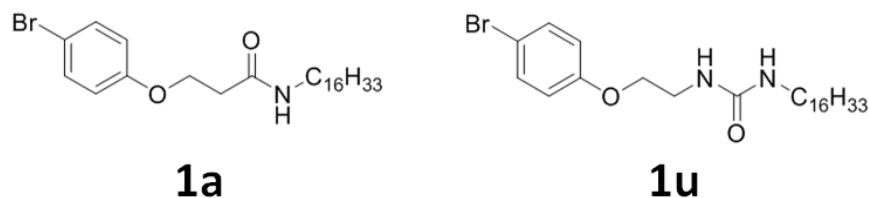
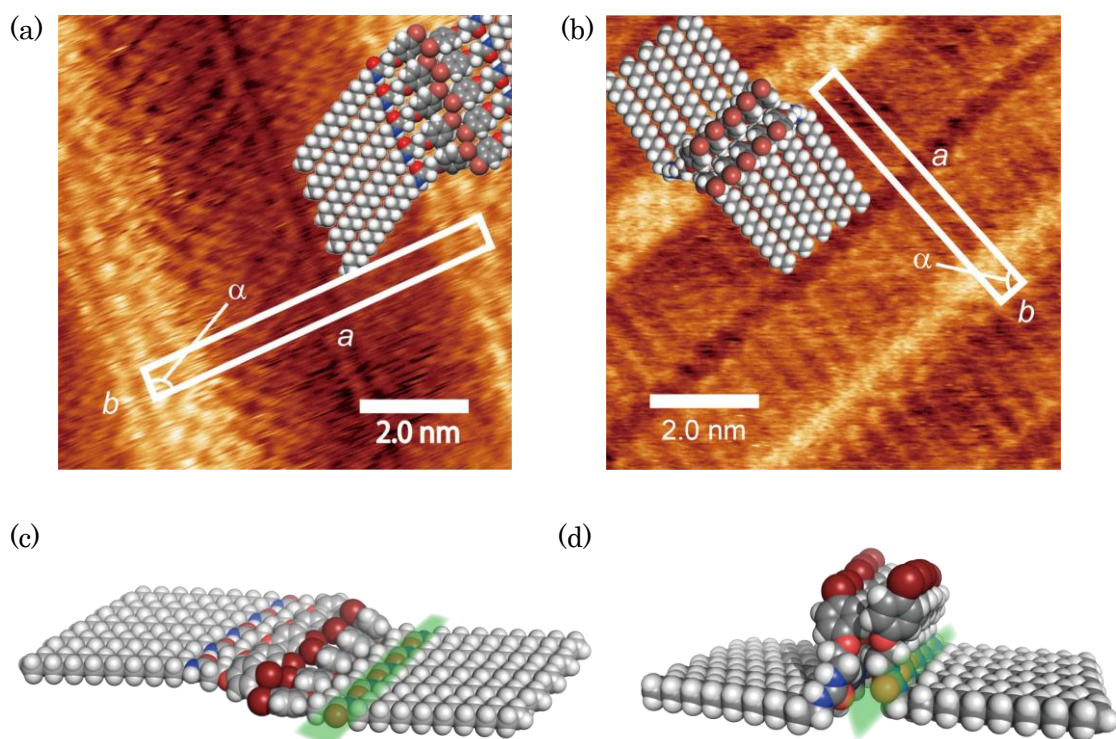


Figure 1. 分子設計

## 結果・考察

STM 観察により、これらは、オクタン酸/HOPG 界面上で安定な二次元分子配列を形成することが確認された。また、得られた配列の格子定数は **1a** が  $a = 4.75 \text{ nm}$ ,  $b = 0.48 \text{ nm}$ ,  $\alpha = 90^\circ$ 、**1u** が  $a = 6.25 \text{ nm}$ ,  $b = 0.51 \text{ nm}$ ,  $\alpha = 89^\circ$ であった。また、ベンゼン環と考えられる輝点の位置関係から、どちらも head-to-head 型の配列を取っていることが示唆された。これらの実験結果をもとに MM/MD 計算によるシミュレーションを行ったところ、STM 像の配列とよく一致するモデルが得られた (Figure 2)。モデルより、**1a** は分子全体が基板に吸着している一方、**1u** は分子の一部が基板から浮いた状態で吸着していることが示唆された。また、**1u** は **1a** よりも低濃度で配列を形成したことから、ウレア基とアミド基の水素結合の強さの違いが配列の安定化に寄与していることが示唆された。



**Figure 2.** (a) 化合物 **1a** の STM 像と分子配列モデル, (b) 化合物 **1u** の STM 像と分子配列モデル, (c) 斜めから見た **1a** の配列モデル, (d) 斜めから見た **1u** の配列モデル