

戦略的国際共同研究プログラム(SICORP)

日本－フランス共同研究

終了報告書 概要

1. 研究課題名：「光機能性を有する共有結合性 2 次元超分子ネットワークの表面合成」
2. 研究期間：平成 28 年 9 月～令和 2 年 3 月
3. 主な参加研究者名：
日本側チーム

	氏名	役職	所属	研究分担
研究代表者	金 有洙	主任研究員	理化学研究所	日本側研究の統括、低温 STM(LT-STM) 観察
研究参加者	Songpol Chaunchaiyakul	博士研究員	理化学研究所	LT-STMによる表面合成反応の探索・評価
研究参加者	Chi Zhang	博士研究員	理化学研究所	LT-STMによる表面合成反応の研究と DFT 計算
研究参加者	今田 裕	上級研究員	理化学研究所	STM発光分光
研究参加者	数間 恵弥子	研究員	理化学研究所	LT-STMによる表面反応
研究期間中の全参加研究者数			5名	

フランス側チーム

	氏名	役職	所属	研究分担
研究代表者	Sylvain Clair	Senior Researcher	IM2NP, CNRS	フランス側研究の統括、室温 STM観察
主たる共同研究者	Jean-Luc Parrain	Senior researcher	ISM2	分子の合成
研究参加者	Andrés Lombana	Postdoctoral Research Fellow	IM2NP, CNRS	光機能性分子の合成
研究期間中の全参加研究者数			3名	

4. 国際共同研究の概要

本プロジェクトは、固体表面における共有結合性 2 次元分子ネットワークの直接形成技術を用いて、光機能を有する分子を基本単位として高度に組織化する手法の新規かつ普遍的な構築と新規・高性能デバイス応用を目指した光機能性新物質の創成を目的とする。金属および絶縁性基板上においてその分子の有する本質的な物理化学的特性を保ちつつ 2 次元の大面积において特徴的な機能を発現することに着目する。具体的には、日本側は走査型トンネル顕微鏡による 2 次元超分子ネットワークの構造や光機能を原子・分子レベルで可視化し、構造及び機能の理論的解析を行う。フランス側は基本単位となる光機能性前駆物質を合成し、固体表面上における 2 次元分子ネットワークの直接形成を行う。両国チームによる共同研究を通して、高効率・新機能の光デバイス機能創成につながる新しい物質

開発システムの構築が可能と期待される。

5. 国際共同研究の成果

5-1 国際共同研究の学術成果および実施内容

金属または絶縁性基板上での 2 次元分子ネットワーク合成に向け、独自に前駆体分子を合成し、機能性 2 次元分子ネットワークのその場合合成を行った。走査プローブ顕微鏡 (STM: 走査トンネル顕微鏡、AFM: 原子間力顕微鏡) を用いて試料表面の観測を行い、2 次元分子ネットワークにおける表面化学反応を単分子レベルで解析した。さらに、光電子分光や吸収分光といった *in situ* の分光手法を取り入れ、試料の電気的および光学的な挙動を調べた。反応条件を変えることで表面化学反応の制御因子を原子レベルで解明し、得られた 2 次元分子ネットワークの構造および機能について詳細に記述した。

太陽電池や発光素子などの分子デバイスが形作られる方法と、光学特性に対する分子配置の影響の理解は重要であることから、分子システムの光学特性評価と原子スケールの構造解析を同時に行える独自の実験手法を確立した。次に、絶縁性基板上に直接合成したポリマーシステムの作製に成功した。この技術を利用すれば、強力な有機分子システムを電子デバイス中で容易に積層することも可能である。最後に、金属基板上での吸着分子と吸着金属原子との相互作用によってもたらされる新しい化学反応を見出し、さらにその反応に基づく新しい 2 次元分子ネットワーク構造の形成を確認した。これらの結果は、分子システムが環境に強く依存することを示している。さらに、本プロジェクトより得られた表面化学反応の原子レベルでの基礎的な理解は、2 次元分子ネットワークの効率的な制御に有用な知見を与えるものである。

5-2 国際共同研究による相乗効果

3 つの研究チームは各分野において高い専門性と技術を有し、それらが相補的に機能することで初めて本プロジェクトの目標達成が実現する。フランス側のチームでは、ネットワーク合成に必要な前駆体分子の合成ならびに表面における 2 次元分子ネットワークのその場合合成を行い、日本側のチームが走査プローブ顕微鏡を用いて表面化学反応の単分子レベル解析を行った。相補的な共同研究により、機能性 2 次元分子ネットワークの表面合成のための基本的な理解を高いレベルで獲得し、ネットワーク合成の効率的な制御が可能になった。

5-3 国際共同研究成果の波及効果と今後の展望

本プロジェクトでは、独自に合成した分子を前駆体とする幅広い機能性分子システムについて、走査プローブ顕微鏡をはじめとする表面分析手法を用いて研究を遂行してきた。国際共同研究により、これまで複数の表面化学反応を原子レベルで理解し、基礎的な知見を獲得した。さらに、金属および絶縁性基板上で強力な共有結合性ポリマーの直接形成を実現した。共同研究により得られた知見と確立した表面合成手法は、分子エレクトロニクスにおける有機デバイス応用に向けた重要な貢献をもたらすと期待される。

Strategic International Collaborative Research Program (SICORP)
Japan - France Joint Research Program
Executive Summary of Final Report

1. Project title : 「On-surface synthesis of covalent networks with integrated optical functions」
2. Research period : September, 2016 ~ March, 2020
3. Main participants :
Japan-side

	Name	Title	Affiliation	Role in the research project
PI	Yousoo Kim	Chief Scientist	RIKEN	Supervisor, Low temperature STM (LT-STM)
Collaborator	Songpol Chaunchaiyakul	Postdoctoral Researcher	RIKEN	On-surface synthesis with LT-STM
Collaborator	Chi Zhang	Special Postdoctoral Researcher	RIKEN	On-surface synthesis with LT-STM, DFT calculations
Collaborator	Hiroshi Imada	Research Scientist	RIKEN	Scanning tunneling luminescence spectroscopy
Collaborator	Emiko Kazuma	Research Scientist	RIKEN	Surface reactions with LT-STM
Total number of participants throughout the research period:				5

France-side

	Name	Title	Affiliation	Role in the research project
PI	Sylvain Clair	Senior Researcher	IM2NP, CNRS	Supervisor, Room temperature STM
Co-PI	Jean-Luc Parrain	Senior researcher	ISM2	chemical synthesis
Collaborator	Andrés Lombana	Postdoctoral Research Fellow	IM2NP, CNRS	Synthesis of photofunctional molecules
Total number of participants throughout the research period:				3

4. Summary of the international joint research

The present project aims at developing adaptive 2D polymers as universal schemes for creating robust organic surfaces possessing integrated optical functions. To this target, a variety of surface-supported extended covalent networks are formed through the in-situ reaction from functionalized precursors. The strategy proposed enables the incorporation of targeted molecular functions into large scale, extended regular networks while preserving the original molecular-level physicochemical properties. During the formation of the

networks, the atomic-scale interactions are studied, thus providing a fundamental description of the chemical reaction steps at the single-molecule level. The substrate used plays a critical role in the formation mechanism and we investigated a large range of different substrates, noble metals or bulk insulators. In this way, future applications may be envisioned.

5. Outcomes of the international joint research

5-1 Scientific outputs and implemented activities of the joint research

The samples were obtained by direct evaporation of the molecules in the ultrahigh vacuum onto the desired surface. Scanning probe microscopy (STM: scanning tunneling microscopy and AFM: atomic force microscopy) makes use of the fundamental interaction between the atomic apex of a metal tip and the surface under investigation. Molecular systems adsorbed on conductive or insulating substrates can be studied with very high resolution. In addition, we used in situ spectroscopic methods, such as photoemission spectroscopy and light absorption, to measure their electronic and optical behavior, respectively. By varying the reaction parameters, the different processes involved can be elucidated with high precision, at the atomic level. Also, the structural and functional properties of the polymeric network formed can be precisely described.

We have implemented and successfully demonstrated an original experimental approach to measure simultaneously the optical properties of molecular systems and their precise structure at the atomic scale. Second, we have created the first polymeric system synthesized directly on an insulating substrate. This means that robust organic systems can be realized and easily integrated into electronic devices. Finally, we have elucidated a novel chemical reaction on a metal substrate for which the individual (ad)atoms from the surface interfere with the adsorbed molecules and can modify the reaction pathway. These results illustrate the fact that the system under investigation cannot be considered independent from its environment, but this also provides us with an efficient tool to control a chemical reaction at the atomic level.

5-2 Synergistic effects of the joint research

The three partners involved in the PHOTONET project have complementary and multidisciplinary expertise and know-how. The leadership of the French partners on supramolecular self-assembly on surfaces is complementary added to the leadership of the Japanese partner on single molecule chemistry to deliver efficient functional 2D networks with high level of fundamental comprehension and control.

5-3 Scientific, industrial or societal impacts/effects of the outputs

The PHOTONET project is addressing a wide range of functional molecular systems with advanced physicochemical characterization. Atomic-scale level fundamental understanding on specific chemical reactions was achieved. Furthermore, the realization of robust covalent polymers directly on insulating substrates will provide an important advancement towards their implementation in industrial devices in molecular electronics.

国際共同研究における主要な研究成果リスト

1. 論文発表等

＊原著論文（相手側研究チームとの共著論文）

＊原著論文（相手側研究チームを含まない日本側研究チームの論文）：発表件数：計 2 件
・査読有り：発表件数：計 2 件

1. C. Zhang, E. Kazuma and Y. Kim, Atomic-scale visualization of the stepwise metal-mediated dehalogenative cycloaddition reaction pathways: competition between radicals and organometallic intermediates, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2019**, 58, 17736-17744. doi: 10.1002/anie.201909111
2. S. Chaunchaiyakul, C. Zhang, H. Imada, E. Kazuma, F. Ishiwari, Y. Shoji, T. Fukushima and Y. Kim, Self-assembly growth of an upright molecular precursor with a rigid framework, *J. Phys. Chem. C*, **2019**, 123, 31272-31278.

＊その他の著作物（相手側研究チームとの共著総説、書籍など）：発表件数：計 0 件

＊その他の著作物（相手側研究チームを含まない日本側研究チームの総説、書籍など）：発表件数：計 0 件

2. 学会発表

＊口頭発表（相手側研究チームとの連名発表）

発表件数：計 0 件（うち招待講演：0 件）

＊口頭発表（相手側研究チームを含まない日本側研究チームの発表）

発表件数：計 14 件（うち招待講演：13 件）

＊ポスター発表（相手側研究チームとの連名発表）

発表件数：計 0 件

＊ポスター発表（相手側研究チームを含まない日本側研究チームの発表）

発表件数：計 4 件

3. 主催したワークショップ・セミナー・シンポジウム等の開催

1. Special seminar、主催者：Sylvain Clair（IM2NP・Senior researcher）、IM2NP lab、マルセイユ、フランス、2017 年 2 月 1 日、参加人数 30 名程

4. 研究交流の実績（主要な実績）

【合同ミーティング】

- ・2017 年 1 月 31 日：Kick-off meeting PHOTONET、IM2NP、マルセイユ、フランス
- ・2017 年 11 月 21 日：東京で開催された国際会議(IIRC5)で、両国チームで打ち合わせ開催。
- ・両国のチームメンバーを交えて Skype ミーティングを計 7 回開催した。

【学生・研究者の派遣、受入】

- ・2018 年 12 月：フランスチームの博士研究員（Andres Lombana）を日本側研究機関に約 3 週間受け入れ、共同研究業務を遂行した。

5. 特許出願

研究期間累積出願件数：0 件

6. 受賞・新聞報道等

1. Young Researcher Award, ACSIN-14 & ICSPM26, Chi Zhang, 2018 年 10 月

7. その他

- ・2017 年：RIKEN-CNRS 共同研究協定を締結した。