

STM 操作による単一分子ベアリングの振動

(阪大産研¹, 九大院工², 物材機構³, 崇城大工⁴) ○田中裕行¹, 池田朋宏², 竹内正之³, 新海征治^{2,4}, 川合知二¹

【序】 分子スケールデバイスは非常に興味深く、例えば、単一分子のベアリング動作を有する超分子（マルチデッカーポルフィリンやフタロシアニンなど）の合成報告例やそれらの分子の固体表面での集合状態の STM 観察例は少なくない。それら国内外での熾烈な競争にも関わらず、固体基板上でのマルチデッカーポルフィリンのベアリング動作の実空間直接可視化研究報告例は未だに無い。今回、我々は、Au(111) 清浄表面に真空噴霧法を用いてヘテロダブルデッカーポルフィリン誘導体あるいはヘテロトリプルデッカーポルフィリン誘導体を固定し、STM 観察を行うことにより、最上部ポルフィリンが可逆的に振動（首振り）することを明らかにした。

【実験】 今回、界面に 2 次元結晶を形成することで知られている長鎖アルキル基を有するポルフィリン錯体を多層化したダブルデッカーポルフィリン錯体 (DD1) およびトリプルデッカーポルフィリン錯体 (TD1) を新規にデザインし、STM による高分解能 STM 可視化および分光を行った。

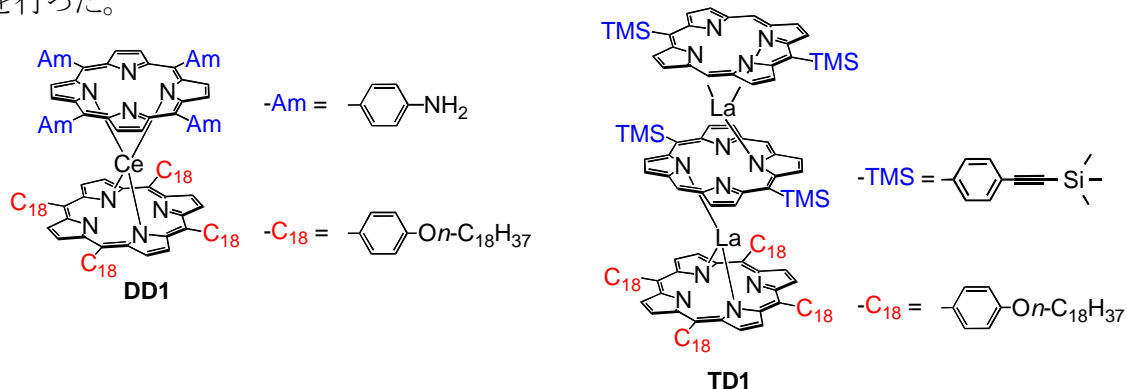


図 1 : ダブルデッカーポルフィリン錯体 (DD1) およびトリプルデッカーポルフィリン錯体 (TD1)

【結果・考察】 真空噴霧法を用いた場合においてもポルフィリン誘導体は固液界面系と同様に Au(111) 基板表面上に 2 次元結晶を形成した。DD1 は 2 次元結晶を作成する可能性

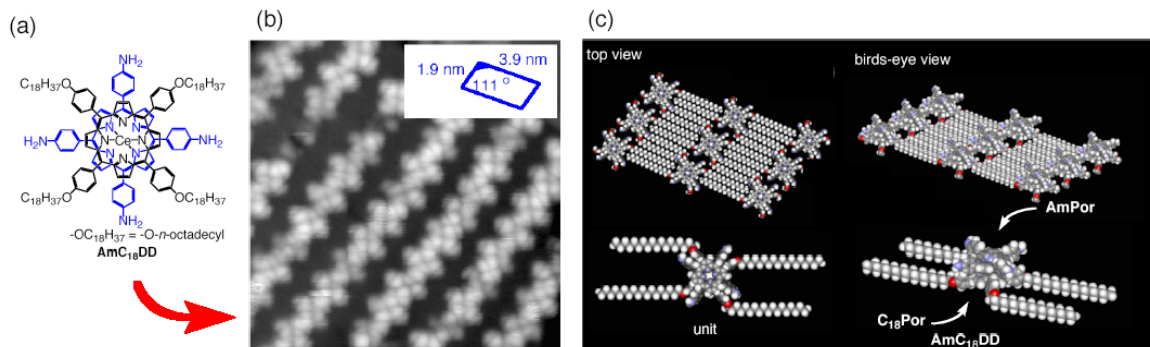


図 2 : (a) DD1 一分子の模式図、(b) 2次元結晶化した DD1 の STM 像及び (c) その構造モデル。

のある長鎖アルキル鎖部分と、金属との相互作用が考えられるアニリン部位をあわせ持つ。そこで各ポルフィリン誘導体が形成する 2 次元結晶と、DD1 が形成する 2 次元結晶を比較検討することにより、どちらのポルフィリン面が界面に対して配向しているかを明らかとした。長鎖アルキル鎖を有するポルフィリンが DD1 と同様な 2 次元結晶を形成するのに対し、アニリン部位を有するポルフィリンでは、DD1 とは全く異なる集合形式を示した。このことから、長鎖アルキル鎖を有するポルフィリンを Au 側にして配向していることが明らかとなった。

詳細にその 2 次元結晶構造を観測したところ、下部のポルフィリンが 2 次元結晶状態をとっているために上部ポルフィリンの捻れに基づく P あるいは M 配向を取っていることが明らかとなった(図 3)。このことは超高真空下、低温において上部のポルフィリンは基本的には振動していないことを示している。またこの P あるいは M 配向は、結晶内にランダムに現れた。このことは近接のポルフィリン環どうしに強い相互作用は存在していないことを示している。電位を変化させながら観察を行うと上部ポルフィリンの振動が一部に見られた。(図 4)

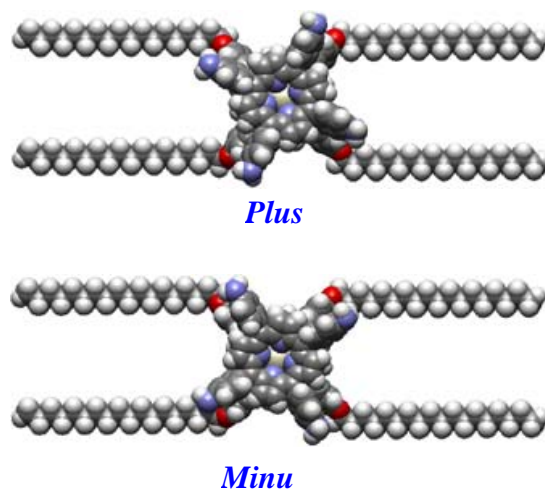


図 3 : DD1 の P 及び M 配向モデル

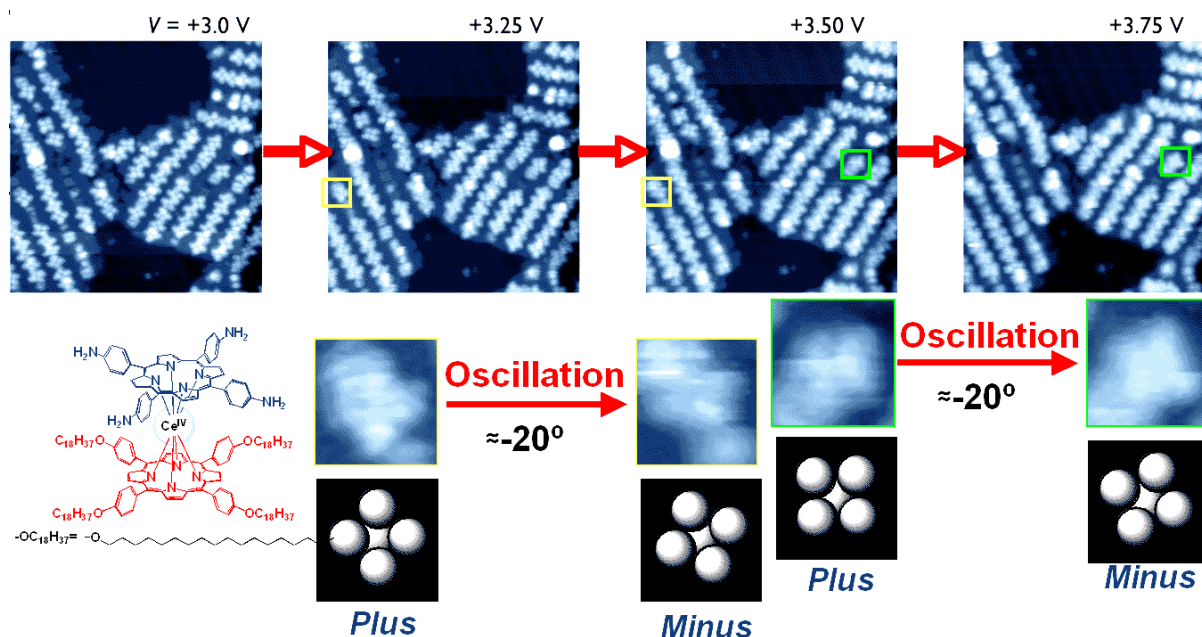


図 4 : STM のバイアス(試料電位)による DD1 上部ポルフィリンの捻れ(振動)の操作例

TD1 を用いた場合も、長鎖アルキル鎖を有するポルフィリンを Au 側にして配向しており、興味深いことにその 2 次元結晶性は 2 階部分のポルフィリンにまで及んでいた。すなわちドメイン内のトリプルデッカーポルフィリンすべてが同様の不斉配置をとっている可能性が示唆された。さらに、TD1 では、最上部ポルフィリンが可逆的に振動(首振り)することを明らかにした。DD1 および TD1 の STM 観察・操作について詳細に議論する。