固体表面上でのポルフィリン分子の 選択的自己組織化

横山 崇・横山士好*・上門敏也*

奥野好成*・益子信郎*

物質・材料研究機構 ナノマテリアル研究所 ☎ 463 0003 愛知県名古屋守山区下志段味 2268 1

*通信総合研究所 関西先端研究センター ☎ 651 2401 兵庫県神戸市西区岩岡町岩岡 588 2

(2002年6月24日受理)

Selective Assembly of Porphyrin Molecules into Supramolecular Aggregates on a Surface

Takashi YOKOYAMA, Shiyoshi YOKOYAMA*, Toshiya KAMIKADO*,
Yoshishige OKUNO* and Shinro MASHIKO*

National Institute for Materials Science, 2268-1 Shimoshidami, Moriyama-ku, Nagoya, Aichi 463 0003

*Communications Research Laboratory, 588-2 Iwaoka, Nishi-ku, Kobe, Hyogo 651 2401

(Received June 24, 2002)

The rational construction of desired molecular nanostructures should be required to realize molecular nanodevices, ideally with these structures supported on suitable substrates. We report the formation of surface-supported supramolecular structures whose size and aggregations patterns are rationally controlled by using selective and directional intermolecular interactions between cyanophenyl substituents. Using low-temperature scanning tunneling microscopy and molecular orbital calculations, we have analyzed the conformation and arrangement of adsorbed porphyrin molecules on Au(111) surface. In case of cyanophenyl-substituted porphyrins, monomers, trimers, tetramers, or extended wire-like structures is selectively formed on the Au(111) surface by modifying substituents. These structures should be induced by local dipole-dipole interaction between cyanophenyl substituents. Our findings indicate that the rational design and construction of surface-supported supramolecular architectures will be allowed by introducing non-covalent interactions.

1. はじめに

半導体デバイスの微細化限界に伴う次世代のナノテクノロジー技術として、分子の機能性を利用した分子ナノデバイスが期待されている^{1,2)}。有機分子の多機能性を利用しようとする場合、そのコンフォメーションや組織化構造などを基板上で制御することが重要である。近年、走査型プローブ顕微鏡 (SPM) 技術の向上により、ナノスケールの巨大分子もしくは分子集合体の微細構造まで観察できるようになってきた³⁻⁶⁾。特に、有機分子は単

独で機能を有するだけでなく、個々の部品分子を組織化することで単独の分子では持たなかった新しい機能を作り出すことが可能であり、その機能性を制御することで新規分子デバイスが期待される。例えば、DNA やたんぱく質に代表される生体システムも個々の部品分子の組織体であり、その多様な組み合わせによって高度な機能を実現している。水素結合に代表される非共有性結合を積極的に利用し、人工的に分子組織体を制御する研究は“超分子化学”と呼ばれ、複雑な分子組織体が制御されている⁷⁾。しかしながら、それらの研究は主に溶液中で行われており、SPM などを使った直接観察の手段が無い上に、デバイス化に最適な基板上にどうやって配置す

E-mail: YOKOYAMA.Takashi@nims.go.jp

るかという問題点がある。

本稿では、機能性ポルフィリン分子の Au(111) 表面上での吸着構造を低温・走査型トンネル顕微鏡 (STM) で明らかにし、さらにポルフィリン分子に双極子相互作用を持つシアノ基を化学合成で導入することで、個々の分子を基板表面上で組み上げる試みを行った。

2. ポルフィリン分子とその非平面化吸着

ポルフィリン分子は、機能性分子として最も多く研究対象となっている分子の1つである^{8,9)}。この分子は自

然界でも存在し、光合成をつかさどるクロロフィル、赤血球、ヘモグロビン、そしてビタミン B₁₂ などポルフィリンが基本骨格となっている。特に、中心にさまざまな金属を配位することができ、その種類によって機能性を制御できることが知られている。本研究で用いたポルフィリンの基本構造は、Fig. 1 (a) に示すようにポルフィリン環を中心に4つのブチルフェニル基を付加しており、TBPP (Tetrakis(di-tertiarybutylphenyl) porphyrin) と呼ばれる¹⁰⁾。半経験的分子軌道法計算によると、TBPP 分子の安定構造では Fig. 1 (b) のようにブチルフェニル基がポルフィリン環に対して直交するように回転するため、基板上に吸着させても絶縁性のブチル基がスペーサーとして機能し、ポルフィリン環が基板表面と直接結合することを妨げることが期待される^{4,5,10)}。つまり、ポルフィリンが持つ機能性を基板上で維持できる可能性を持つ。さらにこの分子は、熱的に非常に安定であり、K セルを用いた真空蒸着を行うことができる。

今回基板として用いた Au(111) 表面は、マイカ上に金を真空蒸着することによって作成し、超高真空チャンパー内でスパッタ・アニールを行うことで清浄表面を得た。Fig. 2 は、63 K にて得られた Au(111) 清浄表面の超高真空・走査型トンネル顕微鏡 (STM) 像である。STM 像に示すように、この基板表面はペアになったストライプがジグザグ状に折れ曲がり、“ヘリングボーン構造”と呼ばれる特徴的な超構造を示す。この超構造の詳細は原著論文を参照されたいが、重要なのはヘリングボーン構造の変曲点の一部に局所的な転位が存在し、優先的な吸着サイトとなることである。

まず最初に、この基本分子である TBPP が Au(111)

Fig. 1 (a) A structure of TBPP, which includes the central porphyrin and four di-tertiarybutylphenyl substituents. (b) Calculated conformation of TBPP, obtained from the semiempirical molecular orbital method. The 60°/90° rotations of phenyl-porphyrin bonds results from steric hindrance between the phenyl and porphyrin rings.

Fig. 2 STM image at 63 K of the Au(111) surface, in which bright stripes are associated with domain walls between fcc and hcp stackings, as indicated by dashed lines, and the herringbone patterns are formed by periodic rotations of the uniaxial domains.

表面上でどのような吸着構造をとるかを調べた¹¹⁾。全ての実験は超高真空中で行い、室温の基板上に分子を蒸着させた後、すぐに試料を低温ステージに移動しSTM観察を行った。また、トンネル電流を通常よりも3桁程度低い5.0 pAに設定することにより、STM探針の影響を最小限に抑えている。Fig. 3 (a)は、微量のTBPP分子を蒸着した時に得られた低温STM像である。この表面では単一分子が表面上に分散し、規則正しく配列していることがわかる。これは、個々の分子がヘリングボーン構造の変曲点に選択的に吸着しているためであり、これによって単一分子状態での高分解能STM観察が可能になる。

Fig. 3 (b)は単一状態で得られたTBPP分子の高分解能STM像であり、中央付近の2つに分裂した楕円状の輝点とそれを取り囲む明るい輝点とやや暗めの輝点のペアに分類される。分子軌道計算によって得られたTBPP分子のサイズと比較することにより、4組の輝点はブチル基、楕円状の輝点はポルフィリン環に対応すると考えられる。また、ブチル基がペアになって観察されることから、安定構造 (Fig. 1 (b)) のようにフェニル基はポルフィリン環に対して直交せずに、共平面に近くなっていると見える。実際に分子構造とSTM像を比較することによって、ポルフィリン環とフェニル環の2面角は約20°であり、隣り合ったフェニル基が互い違いの方向で回転していることが明らかになった。これはポルフィリン環とフェニル基の単結合による回転自由度のためであり、明るい輝点と暗めの輝点は、それぞれせり上がったブチル基と基板と接触しているブチル基と考えられる。Jung^{4,5)}らの研究によって、TBPP分子におけるフェニル基の回転角度は金属基板構造に依存することが知られている。つまり、フェニル基が回転することで、下地の原子配列にうまく適合した吸着構造 (コンフォメーション) を形成すると考えられる。

TBPP分子の高分解能像でさらに興味深いのは、ポルフィリン環内部が2つに分解して観察されていることである。しかしながらSTM像の場合、それが実際の原子構造によるものなのか、電子状態によるものなのか実験的に区別することは容易ではない。そこで我々は、半経験的分子軌道計算を行うことによって分子構造のフェニル基の回転による影響を調べた。実際の実験結果と合うように2面角を20°に固定して構造最適化を行った結果が、Fig. 4である。この場合、フェニル基とポルフィリン環の間に立体障害が起り、ポルフィリン環を構成する4つのピロール環が互い違いに上下するような鞍型に非平面化した。このことから、STM観察されたポルフィリン環の内部構造はその非平面構造によるものと考え

(a)

(b)

Fig. 3 (a) STM image (20 nm × 20 nm) at 63 K of TBPP molecules adsorbed on the Au(111) surface. A regular array of the single molecules results from preferential adsorption at the elbows of the herringbone patterns. (b) High-resolution STM image (2.1 nm × 2.1 nm) at 63 K of a single TBPP molecule, which is composed of four paired lobes surrounding two oblong protrusions.

られ、楕円状の輝点はせり上がったピロール環に対応していると思われる。比較のため、STM像で得られた輝点を Fig. 4 (a) に重ねた。これらのことから Au(111) 表面における TBPP 分子の吸着構造は、表面構造 (周期)

Fig. 4 Calculated macrocyclic conformation of the TBPP molecule using the semiempirical molecular orbital calculations. Top (a) and side (b) views of a calculated conformation with 20 ° alternate rotations of the phenyl-porphyrin bonds. A saddle-shaped nonplanar deformation of the central porphyrin is induced by the steric interactions with the rotated phenyl substituents.

に適合するようにフェニル基が回転し、それがポルフィリン環の非平面化を誘起して形成したといえる。同様の STM 像は、ポルフィリンの中心に銅原子を配位させた Cu-TBPP 分子でも得られており、さらにバイアス電圧による変化もほとんど無いことも確認している。これらの結果は、得られた STM 像が電子状態ではなく、非平面化構造によるものであることを支持する。

さらに蒸着量を増加させると、TBPP 分子は非平面化構造を保ったまま 2 次元配列した (Fig. 5 (a))。基板温度が室温であっても巨大な 2 次元島を形成することから、Au(111) 基板上的 TBPP 分子の拡散距離は室温で

Fig. 5 (a) STM image at 63 K of a TBPP island formed on the Au(111) surface. (b) Model of the molecular arrangement of the TBPP molecules on the Au(111)-1 × 1 surface, exhibiting $11 \times 5\sqrt{3}$ superstructure.

も十分長いと考えられる。Fig. 5 (b) に示すように、この 2 次元島は TBPP 分子の最密充填配列からなり、その周期は基板構造に整合した $11 \times 5\sqrt{3}$ 構造であることがわかった。

ここで興味深いのは、ポルフィリン環の非平面化によって鏡映 (C_{2v}) 対称性が誘起され、その配向 (対称軸) が STM 像の暗線として判別できる点である。2 次元島の高分解能 STM 像およびそのモデルより、それぞれの分子は 2 つの配向を示すことが可能であり、室温で蒸着しただけではそれらは無秩序に分布していることがわかる。この無秩序配向は、200 程度の熱アニールによって秩序的な配向へと変化した。Fig. 6 (a) と (b) に示すように、アニール後、分子配列構造自体には変化はないが、2 次元島内の分子配向は $[112]$ 方向では揃っており、 $[\bar{2}11]$ 方向では 90° ずつ回転している (Fig. 6 (b) と (d))。

この配向秩序化は、隣り合ったブチルフェニル基同士による立体的な分子間相互作用によるものと考えられる。ポルフィリン環に対してフェニル基が約 20° だけ回転していることから、隣り合う分子同士のフェニル基の回転方向は同一もしくは逆方向の 2 通りがあり得る。秩序化した配向では、隣り合うフェニル基の回転は全て逆方向になっており、互い違いになるように接触しているのがわかる。このことから、ブチルフェニル基同士の立体的相互作用を考えた場合、フェニル基同士が平行に隣

り合うよりも交差して隣り合う方が安定と言える。しかしながら、この相互作用はファン・デル・ワールス力によるため、そのエネルギー差は小さいと考えられる。

3. シアノ基による選択的自己組織化

上述のような配向秩序化の結果は、置換基同士の相互作用を利用することで、ポルフィリンのような比較的大きな分子でも表面上での分子配列制御が可能であることを示している。溶液中で行われている超分子化学では、選択的な分子間相互作用として水素結合や配位結合が多く利用されているが、本研究では、これらに比べて相互作用が弱いものの遠達性である双極子相互作用を持つシアノ基に着目した¹²⁾。この置換基を選択した理由は、相互作用や構造自身が単純であること、強い相互作用を導入した場合に真空蒸着が難しくなることなどである。

ベンゼン環にシアノ基を導入したシアノベンゼンは、シアノ基内の炭素原子と窒素原子の間の分極によって局所的な双極子が誘起される。その分子間相互作用を *ab initio* 分子軌道計算 (MP 2/6-31 G* レベル) すると、2 量体を形成する場合はお互いに反対称に向かい合い、3 量体を形成する場合は環状に結合することがわかる

Fig. 6 STM images of TBPP islands before (a) and after (b) thermal annealing at about 470 K for 1 min. (c) and (d) Schematic illustrations of the molecular arrangement and orientations within islands.

(Fig. 7) これらの安定化エネルギーは、それぞれ - 7.12 kcal/mol, - 12.40 kcal/mol となっており、双極子相互作用で予想される値より安定化している^{12, 13)}。この理由は、シアノ基の窒素原子とベンゼン環の水素原子の間に弱い水素結合を形成しているためだと考えられる。

このようなシアノベンゼン分子の特徴的な分子間相互作用をポルフィリン分子に導入するために、Fig. 8 のように TBPP 分子の一部をシアノフェニル基に置き換えた¹²⁾。この場合、1 個のシアノフェニル基を導入した分子 (Cyanophenyl-tris(di-tertiarybutylphenyl) porphyrin; CTBPP) は 1 種類に限られるが、2 個のシアノフェニル基を導入した分子 (Bis(cyanophenyl)bis(di-tertiarybutylphenyl) porphyrin; BCTBPP) はその位置関係でシス型とトランス型の 2 種類に分類される。

Fig. 9 (a) は CTBPP 分子を Au(111) 表面に蒸着した

後に得られた低温 STM 像である。ほとんどの分子が、ヘリングボーン構造の変曲点に三角形に配列している。その高分解能像が Fig. 9 (b) であり、それから得られた分子モデル (Fig. 9 (c)) によって、中心を向いたシアノ基が環状に配列していることがわかる。この配列構造はシアノベンゼン分子の 3 量体と全く同様であ

Fig. 7 Calculated molecular aggregations of (a) cyanobenzene dimer and (b) trimer.

Fig. 8 Structural formula of the cyanophenyl substituted porphyrins (a) CTBPP, (b) cis-BCTBPP, and (c) trans-BCTBPP.

Fig. 9 STM images at 63 K of CTBPP[(a) and (b)], cis-BCTBPP [(d) and (e)], and trans-BCTBPP [(g) and (h)]. The corresponding molecular model is for (c) CTBPP, (f) cis-BCTBPP, and (i) trans-BCTBPP, respectively.

り、シアノフェニル基同士の局所的な相互作用がポリリン分子の選択的な分子会合を実現しているといえる。

さらに、シス型に2個のシアノフェニル基を配置させた cis-BCTBPP 分子では、4個の分子がリング状に配列した (Fig. 9 (d) と (e))。この会合構造では、シアノベンゼン分子の2量体と同様にシアノ基同士がそれぞれ反対称に配置し、その4組の結合で結果的にリング状になっていることがわかる (Fig. 9 (f))。

CTBPP 分子や cis-BCTBPP 分子の場合、分子クラスターの周囲がブチル基で囲まれるため、それ以上の分子会合が進まずに決まったサイズに自己制御されるが、両端

にシアノ基を導入した分子 (trans-BCTBPP) では、シアノ基同士が連鎖的に相互作用し直線状に配列した (Fig. 9 (g))。この一次元鎖配列もシアノベンゼンの2量体配列と同様にシアノ基同士がそれぞれ反対称に配置している (Fig. 9 (h) と (i))。この自己配列した分子鎖は、単一分子の幅で最大で 100 nm 以上にも及ぶ。また、図中の分子鎖の配向が一方向に揃っているのは、ヘリングボーン構造の変曲点に初期吸着した分子同士が優先的につながったためと考えられる。

4. ま と め

以上のように、局所的な相互作用を持つシアノフェニ

ル基をポルフィリン分子に導入し、その位置や数を制御することによって、基板表面上で選択的な自己組織化が可能であることがわかった。置換基による選択的な分子間相互作用は超分子化学の分野で系統的に調べられており、そのデータベースを利用することでより複雑な分子ナノ構造制御が基板上で可能になると思われる。また、溶液中との自由度の違いによって、基板表面上での特有な相互作用も期待できる。STM に代表される走査型プローブ顕微鏡を用いた局所構造解析によって、そういった理解が進むと考えられる。

文 献

- 1) Y. Wada, M. Tsukada, M. Fujihira, K. Matsushige, T. Ogawa, M. Haga and S. Tanaka: Jpn. J. Appl. Phys. **39**, 3825 (2000).
- 2) C. Joachim, J.K. Gimzewski and A. Aviram: Nature **408**, 541 (2000).
- 3) K. Sugiura, H. Tanaka, T. Matsumoto, T. Kawai and Y. Sakata: Chem. Lett. 1193 (1999).
- 4) T.A. Jung, R.R. Schlittler, J.K. Gimzewski, H. Tang and C. Joachim: Science **271**, 181 (1996).
- 5) T.A. Jung, R.R. Schlittler and J.K. Gimzewski: Nature **386**, 696 (1997).
- 6) C. Hamai, H. Tanaka and T. Kawai: J. Vac. Sci. Technol. B **17**, 1313 (1999).
- 7) J.-M. Lehn: "Supramolecular Chemistry: Concept and Perspectives" (VCH, Weinheim, 1995).
- 8) K.M. Kadish, K.M. Smith, R. Guilard (ed): "The Porphyrin Handbook" (Academic Press, San Diego, 2000).
- 9) 森 正保: "生化学の魔術師 ポルフィリン" (裳華房, 1990).
- 10) K. Sugiura, K. Iwasaki, K. Umishita, S. Hino, H. Ogata, S. Miyajima and T. Sakata: Chem. Lett. 841 (1999).
- 11) T. Yokoyama, S. Yokoyama, T. Kamikado and S. Mashiko: J. Chem. Phys. **115**, 3814 (2001).
- 12) T. Yokoyama, S. Yokoyama, T. Kamikado, Y. Okuno and S. Mashiko: Nature **413**, 619 (2001).
- 13) Y. Okuno, T. Yokoyama, S. Yokoyama, T. Kamikado and S. Mashiko: J. Am. Chem. Soc. **124**, 7218 (2002).