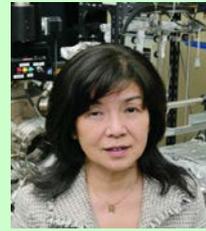


プローブ顕微鏡を用いた単分子スペクトロスコピー Single Molecule Spectroscopy using Probe Microscope

川合 真紀 (KAWAI MAKI)

東京大学・大学院新領域創成科学研究科・教授



研究の概要

本件研究では、走査トンネル顕微鏡の高い空間分解能を有する局所電子源としての特徴を活用し、走査顕微分光および非弾性トンネル電子を利用した分光法のポテンシャルを最大限に引き出し、背後にある物理化学を確立することを目指す。

研究分野：理工系 化学

科研費の分科・細目：基礎化学・物理化学

キーワード：表面・界面、単分子操作、ナノプローブ、分子分光

1. 研究開始当初の背景

発明当初(1981年)から、走査トンネル顕微鏡(STM)は、原子分解能を有する顕微鏡としてだけでなく、局所電子源としての有効性が謳われてきた。発明以来、STMを用いたスペクトロスコピーの開発には目を見張るものがある。トンネル電流の弾性成分を分光することで、試料表面の局所電子状態を可視化できること、表面電子の定在波パターンから電子の波動性を可視化した実験など、様々な測定が行われてきた。1998年には、トンネル電流の非弾性成分を検出することで一分子の振動スペクトルを測定できることが示され、その後、スピンのゼーマン分裂も測定できることが示されてきた。同じ頃、我々の研究グループも、トンネル電子により振動励起を介した分子運動の観察(アクションスペクトル)を通して振動スペクトルが取得できる可能性を見だし、また、磁性分子のスピンのスペクトルの取得に成功したところであった。

2. 研究の目的

走査トンネル顕微鏡(STM)の二つの特性、即ち、(1)サブÅの空間分解能を有すること、及び、(2)高い分解能を有する優れた局所電子源であること、という特色を最大限に生かして、走査トンネル顕微分光(STS)、特に、非弾性トンネル電子を利用した分光法のポテンシャルを最大限に引き出し、その背後にある分子科学の基礎学理を確立する。

3. 研究の方法

非弾性トンネル過程を利用した単分子スペクトロスコピーの可能性を更に探索すべく、(1)振動励起とそれに伴う分子反応のメカニズムをさらに詳しく調べアクションスペクトルの一般的な解析法を確立すること、(2)トンネル電子の注入による単一分子の振動励起状態が緩和する際、輻射によるエネルギー散逸過程を介して放射される光子(THzあるいは赤外領域)を検出し、IETSとの組み合わせによる新しい単一分子振動分光法を探索すること、(3)非弾性トンネル分光により検出されるスピン状態を手がかりに、分子スピンと吸着場である表面との相互作用を明らかにすることおよび、(4)超伝導・磁性体界面におけるアンドレーフ反射を利用した磁性材料のスピン分極率の定量的評価が行われているが、この方法のプローブエリアをナノスケールにまで発展させ単原子、単一分子や磁性元素からなる少数多体系を介して流れるスピン分極した電流の検出を試みる。

4. これまでの成果

(1)アクションスペクトルを記述する一般的な解析法の確立[文献4]

STMの探針から流れるトンネル電流に誘起される、表面に吸着した分子の運動及び反応の確率(速度)の、一般的な定式化に成功した。この式を用いた、STMにより測定した分子の反応確率の電圧依存性(Action spectroscopy

with STM: STM-AS)の解析が、反応の引金となる分子振動の正確なエネルギー、反応に必要な電子の数などの様々な情報を与えることを明らかにした。この方法を応用し、遷移金属表面上の水分子ダイマーの詳細な構造解析及び、Cu(111)上の(CH₃S)₂の解離反応のメカニズム解明に成功した。STM-ASを振動分光手法として確立し、またSTM-ASが単一分子の吸着構造解析及び反応メカニズム解析に多大な力を発揮することを示した。

(2) 酸化物超薄膜による単分子励起状態の長寿命化と選択的化学反应の制御[文献 2, 5]

STM と密度汎関数理論(DFT)に基づく電子状態計算を用いて、Ag(100)面上の MgO 超薄膜における水分子の励起状態の寿命を長くすることにより、トンネル電子による水分子の解離反応における反応経路を選択的に制御できることを示した。また水分子の解離反応がMgO 薄膜の厚さに依存することを明らかにした。この結果はMgO 超薄膜と金属基板間の接合状態が化学反応性に強く影響していることを示している。そこで接合状態の影響をより詳細に探るため、モデル系としてMgO/Ag(100)界面における酸素欠陥等の欠陥が水分子の解離反応に与える影響をDFT 計算により調査した。その結果、欠陥が存在し、酸化物-金属界面に乱れが生じることによって MgO/Ag(100)上での解離反応性が向上することが判明した。この反応性の変化は、酸化物-金属界面の電子状態の変化に由来している。我々の研究結果は、酸化物超薄膜の化学反応性をコントロールし、触媒として応用する新たな方法に繋がるものである。

(3) 分子スピンが作る近藤効果と近藤格子 [文献 3]

Au(111)表面に FePc 分子を吸着させると、分子スピンが不純物スピンとして基板の電子と交換相互作用して近藤状態が生じることを見いだした。対称性の異なる吸着サイトに吸着した2種類の分子(オントップ種とブリッジ種)では、近藤スペクトルの形状が大きく異なる。STS による精密なスペクトル測定とDFT 計算から、オントップでは対称性が高いため軌道自由度とスピン自由度双方が関与するSU(4)近藤効果が起きていることが明らかとなった。一方、ブリッジ種では、対称性の低下により軌道自由度が消失するため、通常見られるSU(2)近藤効果が起きていることもわかった。近藤効果のような多体相関に局所対称性が有効に働いていることを見いだした。SU(4)近藤効果は、これまで、カーボンナノチューブによる量子ドットでしか報告例がなく、近藤物理に大きなインパクトを与える成果である。

また、単一不純物領域から2次元超格子が形成するまでの濃度領域で個々のFePc 分子

のSTS 測定を行い、近藤共鳴状態のスペクトル発展を調べた。分子が格子を作り始めると、隣接する分子間に反強磁性的RKKY 相互作用(Rudermann-Kittel-Kasuya-Yosida)が働き、分子スピンスイトでの近藤効果と反強磁性RKKY 相互作用との競合によりスペクトル発展が生じることを世界で初めて実験的に実証した。

5. 今後の計画

STM-AS による単分子ダイナミクスに関する研究を継続して行う。また、トンネル電子による振動励起の理論とエネルギーの散逸理論を組み合わせて、電極に挟まれた単一分子の振動励起による配向変化によってもたらされる非線形電流-電圧特性の発現とスイッチング素子開発の可能性を理論的に調べる。様々な基板における分子のスピン状態と磁気異方性について、集積されたデータを基に、分子-表面相互作用に基づく統一的な解釈を探る。超伝導STM 探針/単一分子/超伝導電極からなる、STM 単一分子接合系において多重アンドレーフ反射の計測に取り組む。「複数の官能基をもつ特徴のある構造」「スピン中心を有する」という特徴をもつ金属フタロシアニンについて、分子内の異なる箇所において接合を構築したときの多重アンドレーフ反射の違いを調べる。

6. これまでの発表論文等(受賞等も含む)

- (1) T. K. Shimizu, J. Jung, T. Otani, Y.-K. Han, M. Kawai, Y. Kim, "Two dimensional superstructure formation of fluorinated fullerene on Au(111): A scanning tunneling microscopy study", ACS Nano 6, 2679-2685 (2012).
- (2) J. Jung, H.-J. Shin, Y. Kim, and M. Kawai, "Activation of ultrathin oxide films for chemical reaction by interface defects", J. Am. Chem. Soc. 133, 6142-6145 (2011).
- (3) N. Tsukahara, S. Shiraki, S. Itou, N. Ohta, *N. Takagi, M. Kawai, "Evolution of Kondo resonance from a single impurity molecule to the two-dimensional lattice", Phys. Rev. Lett. 106, 187401(4pages) (2011)
- (4) K. Motobayashi, Y. Kim, H. Ueba, M. Kawai, "Insights into action spectroscopy for single molecule motion and reactions through inelastic electron tunneling", Phys. Rev. Lett. 105, 076101 (2010)
- (5) H. -J. Shin, J. Jung, K. Motobayashi, S. Yanagisawa, Y. Morikawa, Y. Kim, M. Kawai, "State-selective dissociation of a single water molecule on an ultrathin MgO film", Nature Materials 9, 442-447 (2010).

ホームページ等

<http://www.surfchem.k.u-tokyo.ac.jp/>