

単分子スペクトロスコピー

東京大学 大学院新領域創成科学研究科 特任教授

川合 真紀



研究の背景

分子ひとつを対象とした分光ができないものか。科学者が描く夢でした。走査トンネル顕微鏡の出現により、この夢が現実になりました。ひとつの分子は数Åの大きさしかありませんので、この測定にはÅの空間分解能があり、かつ分子の性質を反映するエネルギー分解能を有することが必要です。走査トンネル顕微鏡 (STM: Scanning Tunneling Microscope) は、まさにこの条件を満たす顕微鏡です。非弾性トンネル分光 (STM-IETS: STM Inelastic Electron Tunneling Spectroscopy) という方法で、1998年に初めて金属の基板に吸着したひとつのアセチレン分子からの振動分光が実現しました。米国コーネル大学のWilson Ho教授の成果で、1981年に走査トンネル顕微鏡が発明されて以来のひとつの夢の実現でした。一見万能のように思えたSTM-IETSですが、全ての分子振動モードが適切な強度で観測されないことから、その汎用性に疑問が生じていました。

研究の成果

一方、分子振動モードのうちエネルギーの高い伸縮振動モードが励起されると、基板上的の分子の運動や反応が誘導されることがSTM-IETSと同時期に見つけられていました。分子の反応は分子を構成する原子の核位置の変異が伴いますので、振動状態の励起と化学反応は密接に関係しています。STMから吸着分子に電子を供与または引き抜く際に、印加する電圧で分子に与えるエネルギーを調節できるので、吸着分子に供給する電子のエネルギーと化学反応の収率との相関を実験で求めることができます。その結果、単一分子の振動スペクトルを求められることを見いだしました。光化学反応で量子収率と波長の逆数の相関から反応に関与する分子を推測するのに用いられる作用スペクトル (Action Spectrum) と同様の考え方です。光化学反応が可視紫外領域の作用スペクトルであるのに対し、ここで紹介するSTMのアクションスペクトルは分子の振動準位の励起スペクトルに相当するエネルギー領域を対象としています。図1に単一分子のアクションスペクトルの一例を示します。

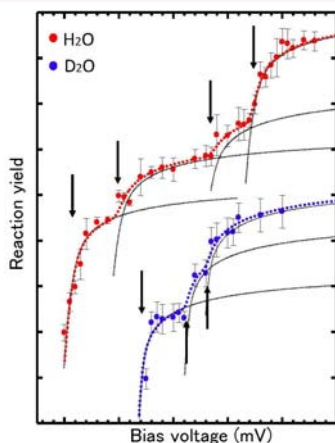


図1 水二量体の表面拡散に関するアクションスペクトル。図中のフィッティングは図2に示すパラメータを変数として理論式を当てはめたもの。矢印は振動エネルギーに相当する。

水分子の二量体が表面を拡散する際のアクションスペクトルです。バイアス電圧に対して、明瞭な臨界値が複数観測されます。スペクトルの解析には、理論的なパラメータフィッティングを施すことができ、矢印はそこから求めた臨界バイアスで、加速される電子のエネルギーに変換すると、そのまま振動エネルギーを見積もれます。図2には、フィッティングの概略 (下図) と水二量体のSTMイメージを示します。イメージが途中で切れているのは、イメージング中に分子が隣接サイトに飛び移った (拡散した) ために、吸着位置のずれが反映されています。このアクションスペクトルから、水二量体の構造を決めることができます。ひとつの分子はH-O-H面が白金基板に平行な配置をとり、2番目の分子の酸素原子が水素結合で最初の分子と繋がり、その際にひとつの水素原子は金属基板と水素結合を形成する構造であることが実証されます。

今後の展望

アクションスペクトルの縦軸は、振動状態密度の関数なので、定量的な解析から化学反応のダイナミクスに迫ることができます。現在、理論と実験の双方からこのスペクトルから得られる反応情報の解析を試みています。

関連する科研費

- 平成17-21年度 特定領域研究「ナノリンク分子の電気伝導」
- 平成17-18年度 基盤研究 (A) 「STM 非弾性トンネル電子による単一分子の振動励起機構の解明」
- 平成21-25年度 基盤研究 (S) 「プローブ顕微鏡を用いた単分子スペクトロスコピー」

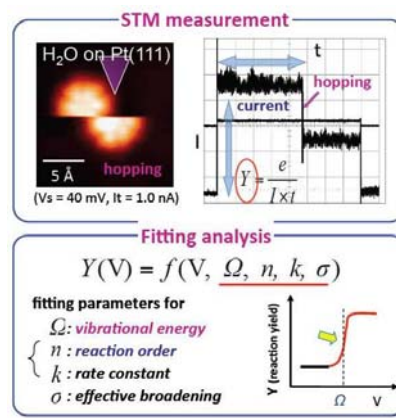


図2 Pt(111)表面に吸着した水二量体のSTMイメージ (上図) とアクションスペクトルのフィッティングパラメータ。