

令和元年6月9日現在

機関番号：11301

研究種目：基盤研究(B) (一般)

研究期間：2016～2018

課題番号：16H03863

研究課題名(和文)単分子スピラベルと走査トンネルスピ分光を用いた酸化物表面欠陥の触媒機構解明

研究課題名(英文) Study on catalytic activity of oxide surface using single molecule labeling and spin polarized tunneling electron spectroscopy

研究代表者

米田 忠弘 (Komeda, Tadahiro)

東北大学・多元物質科学研究所・教授

研究者番号：30312234

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 15,770,000円

研究成果の概要(和文)：表面で起こる化学反応、例として触媒反応においては、格子欠陥など特異な部位の寄与が大きい。表面原子に占める欠陥の割合は僅かであり、必要な情報を得ることは困難である。STM像観察、STS測定に比較してスピンの空間分布測定は遥かに微弱な変化を捉えることが可能で、欠陥のラジカルや、分子の反応素過程における化学状態の変化を明瞭にすることが可能である。これはすでにマクロスケールの化学分析ではESRやNMRを用いて実証されている。本研究では近藤ピーク検出によるスピン存在を検知する手法と、スピン偏極STMの2つの方法を並行して用い、単一分子のスピンの化学変化に伴う挙動を解析した。

研究成果の学術的意義や社会的意義

スピンを化学分析に用いる手法は実は身近なところで大変重要になっており、医療で用いられるMRI検査も、核スピンを位置でマッピングしたもので、特定箇所の変化した化学状態を検知することで、たとえば癌の診断に用いられる。しかしその空間分解能ははまだミクロンスケールには達しておらず、本研究で行ったトンネル顕微鏡を用いた解析は本質的に原子レベルの分解法を持つが、現在熾烈な競争で開発が進んでいる。ナノスケールでの空間分解能をもったスピン検出が開発されたならば大きなインパクトを持つ。

研究成果の概要(英文)：For the chemical reactions on the surfaces, including catalytic reactions, some special sites of the surface like as the lattice defects play a critical role in the determination of the reaction path. However, the ratio of the number of defects against the total number of the surface atoms is tiny, which makes the chemical analysis difficult. STM can give local structure and electronic information. However, compare to the topography and the LDOS information, the spin information provided by ESR and NMR can give us higher sensitivity. In this research, we developed the techniques to identify the spin state of the molecules adsorbed on the surface.

研究分野：表面科学 表面磁性

キーワード：走査トンネル顕微鏡 スピン 近藤効果 スピン偏極STM 欠陥 酸化物

様式 C - 19、F - 19 - 1、Z - 19、CK - 19 (共通)

1. 研究開始当初の背景

表面における欠陥の果たす役割は大きく、たとえば還元される酸化物は容易に酸素欠陥を生じる性質を持ち、酸素原子の供給・受容体として働くだけでなく、欠陥サイト周辺での特徴ある触媒反応場を提供する。このような触媒に代表される欠陥を利用した化学反応においてより高い効率を得るためには次のようなステップが必要であると考えられる。表面に存在する欠陥の構造と電子状態を明らかにし、化学反応に寄与する特性の機構を明らかにする。欠陥サイトでの化学反応の理解、たとえば酸化物表面の酸素欠陥が触媒反応に寄与することは既知であっても、その素過程は理解できているとはいいがたい。逆にその反応経路を理解することで、新奇な触媒反応の創製に繋がる。

この問題の学術的基盤を構築するためには、よく規定された表面から研究を開始する必要がある。超高真空中で表面科学手法を用いた計測が重要である。しかし、それらを駆使しても欠陥に関する必要な情報を得ることは困難である。その理由は、表面原子に占める欠陥の割合は僅かであり、従来の表面科学手法では感度の点から検知が難しい。さらに広い範囲を平均した情報では、正しく欠陥での現象を捉えきれない可能性が高い。欠陥という少数部位での物性・化学反応機構の理解には、原子レベルで局所的な検出を行うことが必要である。走査型トンネル顕微鏡 (STM) は原子レベルでの像観察分解能をもつ。しかしながら従来の STM 装置を用いただけでは欠陥で生じる化学情報を得ることは困難である。

2. 研究の目的

そこで本研究では欠陥の物性評価および触媒反応の素過程解明に、化学的な周辺環境に敏感なスピンを利用し、この課題解決に取り組む。STM 像観察、STS 測定に比較してスピンの空間分布測定は遥かに微弱な変化を捉えることが可能で、欠陥のラジカルや、分子の反応素過程における化学状態の変化を明瞭にすることが可能である。これはすでにマクロスケールの化学分析では ESR や NMR を用いて実証されているが、本研究では単一分子レベルでの局所スピン解析を用いることで反応経路を解明する、すなわち単一分子単位でのスピンラベルを用いた化学反応経路解明を目指す。しかしながらその実現のためには、原子レベルでのスピンの検知と解析技術をさらに発展させる必要がある。局所的なトンネル分光を用いたスピンの高精度な検知の基礎的な技法を発展させる。

3. 研究の方法

本研究では化学反応理解のために、原子あるいは分子にスピンラベルを付し、そのスピンのふるまいから化学分析を行う。STM や AFM を用いることで局所的な物性解析に道が開けたが、現在までのところ、精密な分析にまでは至っていない。そこで本研究では、スピンを検出しそれをラベルとして用いることで局所化学分析を発展させる。

そのために表面での STM を用いたスピン解析の手法をより精密化する必要がある。

スピン検出手法として、近藤ピーク検出によるスピン存在を検知する手法と、スピン偏極した探針を用いて、スピンの向きによる状態密度の差を測定するスピン偏極 STM の 2 つの方法を並行して利用する。

近藤効果は、あるスピンを遮蔽するよう逆方向のスピンをを持った電子が集まり、それがフェルミレベルに高い状態密度 (近藤ピーク) として観察される。触媒反応でよく観察される欠陥への水素の付加・脱離を、ここでは分子への水素付加・脱離をモデルケースとして扱い、その解析にあたる。すなわちラジカル分子に水素を付加することで、ラジカルのスピンの消滅することを近藤状態も観察する。またこれが可能であれば、トンネル電流が原子レベルな空間に集中することから、空間的なスピンの分布を可視化する。

スピン偏極 STM はトンネル磁気抵抗を原理として用いた実験手法であり、スピンの方向を決定できる能力があり、それを用いることで磁気異方エネルギーを求めることが可能である。磁気異方性エネルギーはスピンを反転させるために必要なエネルギーであり、ナノ磁性体の制御に不可欠なパラメータであるだけでなく、周辺環境に敏感で化学分析を行うためのラベルとして利用可能である。

4. 研究成果

(1) 近藤効果を用いた水素着脱によるスピン変化の観測

トンネル電流による分子操作は、トンネル電流が原子レベルの極微空間に集中することから単分子単位の操作が可能である。さらに分子操作とスピン制御を組み合わせることで、単一スピンの制御を可能とする技術を検証するのに最適なツールである。具体的には、「いかなる分子コンフォメーション変化で分子のスピンの向きが変化・制御可能か」という実験と、「空間的に制御可能なトンネル電流で実際の分子の操作が可能か」という 2 つの大きな問題を実空間で解決することができる。

ここでは水素化されたテルビウム・2層ポルフィリン錯体 (2, 3, 7, 8, 12, 13, 17, 18-octaethylporphyrin (OEP)-TbIII double-decker complex, (TbIII(OEPH)(OEP)) を用いてそれを実証する。先行研究で TbIII(OEP)₂ は単一分子磁石であるが、その窒素原子に水素原子を付加した TbIII(OEPH)(OEP) 分子は単一分子磁石の性質を失うことが示されており、また同

時にリガンドの不对パイ電子も消滅する。実験では TbIII (OEPH)(OEP)分子の単分子膜を作成し、STMで観察後、ターゲット分子にトンネル電流を注入する。ここでは 1.5V のエネルギーを持つトンネル電子を注入した。その結果、ターゲット分子のみが明るい分子に変化した。第一原理計算と組み合わせることで、この明るい分子がトンネル電流によって誘起された脱水素によって作成された TbIII (OEP)₂ 分子であることが示された。そのスピンの挙動は、トンネル電流の分光によって原子分解能を持って検知することが可能である。そのためには、分子のspinによって形成される近藤共鳴を検知することで調べる手法を用いた。図 1 のトンネル分光スペクトルに示すように水素化された Tb(OEPH)(OEP)分子ではフェルミエネルギー付近には構造が現れない。しかしながら、脱水素化後の分子においては明瞭な凹型のディップが観察できる。これは分子spinによって形成される近藤共鳴を観察したものであり、脱水素化で単分子磁石の挙動が復活したことを示している。

この実験はトンネル電流注入で分子の脱水素化を単分子単位で実現することが可能で、その化学変化で、単分子磁石の挙動を誘起できることを示した。分子操作は原子分解能を持って正確に制御することができ、図 1 の右に示したように、単分子の脱水素化から、パターン化された単分子磁石の構造作成が可能であることを示している。この方法を用いれば、任意の構造を持つspin分布における、spinの挙動を検知することが可能である。

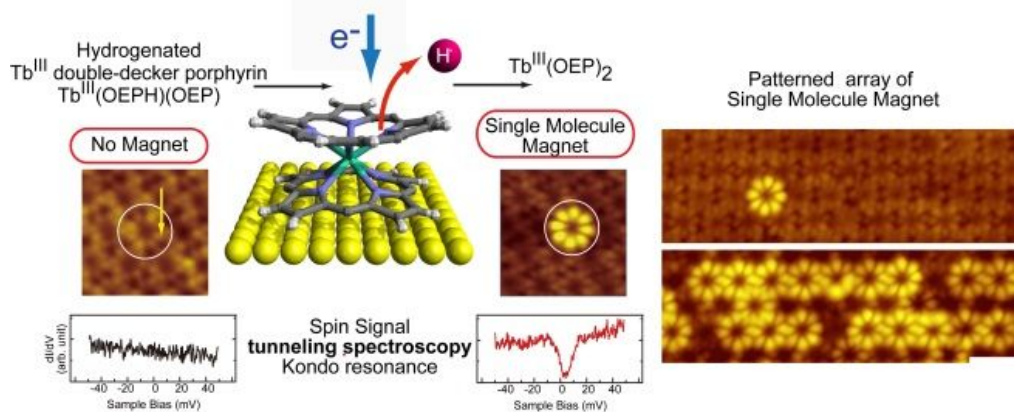


図 1 トンネル電流の注入による単分子磁石のパターニング。水素化されたテルビウム・2層ポルフィリン錯体 (2, 3, 7, 8, 12, 13, 17, 18-octaethylporphyrin (OEP)-TbIII double-decker complex, (TbIII(OEPH)(OEP)))にトンネル電流を注入することで脱水素化。

(2) 分子軌道に依存した近藤共鳴の空間分布に関する研究

ナノ磁性材料に関する最も重要な特性である磁気異方性エネルギー (MAE) をナノ構造と同時に可視化・測定した。磁石が記録媒体として用いられる理由のひとつは、磁石の N・S 極を反転させるのに必要なエネルギーが高く、安定性が高いことが挙げられるが、磁気記録の高密度化が進むと、単一ビットあたりの磁性体原子の数が減少し、その反転エネルギーが低下、安定な記録が出来なくなることが大きな問題となっている。MAE はこの反転エネルギーと関連しており、MAE を増大させることができればナノ磁性体の記録の安定性向上につながる。そのためには MAE の現象を原子レベルで理解することが必要である (図 2(a))。今回の測定には原子レベルで磁気特性を測定可能な spin 偏極走査トンネル顕微鏡 (SP-STM) の手法を利用し、観察対象として金属基板に成長させた強磁性薄膜であるコバルト 2 層膜のナノサイズの島を用いた。この薄膜の島は、オセロの駒が白と黒のどちらかが上向く様に、N 極・S 極のどちらかが表面から飛び出す方向を向いている。外部から磁場を印加した場合、最初磁場と反対を向いていた島も、ある強さの外部磁場の印加で、それと同じ方向に反転する。この外部磁場の強度から、MAE を測定することが可能である。共に非磁性金属である銅と金を基板とした場合、銅と比較して金の基板に成長させたコバルト島には 約 2 倍の MAE が観察された。理論計算との比較により、金の大きな spin 軌道相互作用の影響によって コバルトに大きな MAE が観察されたことが理解された。さらに同様の測定によって、基板に影響された薄膜磁性体の結晶性や、基板からの電子・spin 状態への影響が MAE の決定に大きく関与していることを世界に先駆けて解明した。高密度磁気記録の実現や、ナノ材料を用いたスピントロニクスデバイスの構築に貢献すると考えられる。

さらに詳細な結果を図 2 に示す。この薄膜の島は、オセロの駒が白と黒のどちらかが上向く様に、N 極・S 極のいずれかが表面から飛び出す方向を向く。その様子は図 2 (b) で示したように、島ごとに白黒、すなわち N・S 極が決定される。しかし、外部から磁場を掛ける、すなわち外部の磁石を近づけると図 2 (c) に示すような変化を示す。エネルギー的には図 2 (d) に示したように、外部磁場があると N・S 極の駒のエネルギーに差が生じ、結果として減少し反転が可能となる。この反転を生じる外部磁場の大きさから、および MAE エネルギーを求めることが可能である。

この実際の実験での結果を図 2 (e) に示す。STM 像には金表面上に成長した 2 層のコバル

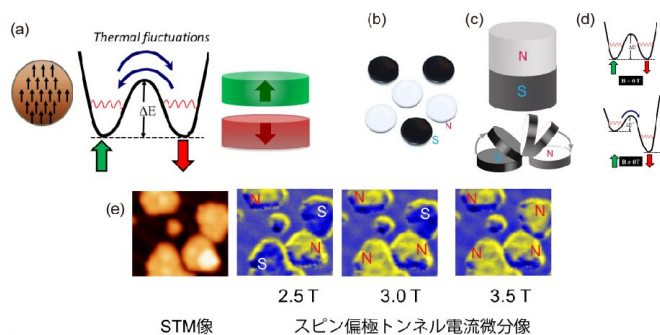


図2 強磁性2層コバルト島のSP-STM観察

(a) 磁石のエネルギーモード図。(b)-(d) 強磁性体コバルト膜の磁性と磁場反転およびそのエネルギーのモード図。(e) STM像(左:20×20nm)とSP-STM像(右3枚)。青と黄色のコントラストがS極・N極の島に相当する。

ト薄膜の島が存在し、4つの類似の大きさの島と小さい島から構成されている。図2 (e)の右3枚のパネルがSPマッピング像であり、黄色と青色のコントラストから島がN極かS極か区別が可能である。S極の外部磁場を印加したため、最初N・S極の島が2:2であったのが、3.0Tの磁場を掛けると3:1に、3.5Tの磁場で4:0となってN極の島のみが観察される。反転に必要な外部磁場の強さを多くの島で計測し、MAEを正確に測定することが可能である。

る。共に非磁性金属である銅と金の2種類の基板での結果を比較すると、銅と比較して金の基板に成長させたコバルト島には約2倍のMAEが観察された。理論計算との比較により、金の大きなスピン軌道相互作用の影響によって、コバルトに大きなMAEが観察されたことが理解された。

5. 主な発表論文等

[雑誌論文](計 8 件)

- F. Ara, H. Oka, Y. Sainoo, K. Katoh, M. Yamashita, T. Komeda, Spin properties of single-molecule magnet of double-decker Tb(III)-phthalocyanine (TbPc2) on ferromagnetic Co film characterized by spin polarized STM (SP-STM), *J. Appl. Phys.* 125 (2019) 183901. 査読有 DOI 10.1063/1.5079964
- T. Inose, D. Tanaka, J. Liu, M. Kajihara, P. Mishra, T. Ogawa, T. Komeda, Coordination Structure Conversion of Protonated Bisporphyrinato Terbium(III) Double-Decker Complexes and Creation of a Kondo Dimer by Electron Injection on Au(111) Surface, *Nanoscale* 10 (2018) 19409-19417. 査読有 DOI 10.1039/c8nr04630a.
- E. Minamitani, N. Takagi, R. Arafune, T. Frederiksen, T. Komeda, H. Ueba, S. Watanabe, Inelastic electron tunneling spectroscopy by STM of phonons at solid surfaces and interfaces, *Prog. Surf. Sci.* 93 (2018) 131-145. 査読有 DOI 10.1016/j.progsurf.2018.09.002
- J. Hou, Y. Wang, K. Eguchi, C. Nanjo, T. Takaoka, Y. Sainoo, K. Awaga, T. Komeda, Inter-molecule interaction for magnetic property of vanadyl tetrakis(thiadiazole) porphyrizine film on Au(1 1 1), *Appl. Surf. Sci.* 440 (2018) 16-19. 査読有 DOI 10.1016/j.apsusc.2018.01.001
- M. Z. H. Khan, S. M. F. Shahed, N. Yuta, T. Komeda, Deposition of an Ultraflat Graphene Oxide Nanosheet on Atomically Flat Substrates, *J. Electron. Mater.* 1-6 (2017). 査読有 DOI 10.1007/s11664-017-5327-x
- P. Mishra, Z. K. Qi, H. Oka, K. Nakamura, T. Komeda, Spatially Resolved Magnetic Anisotropy of Cobalt Nanostructures on the Au(111) Surface, *Nano Lett.* 17 (2017) 5843-5847. 査読有 DOI 10.1021/acs.nanolett.7b03114
- E. Moreno Pineda, T. Komeda, K. Katoh, M. Yamashita, M. Ruben: Surface confinement of TbPc2-SMMs: structural, electronic and magnetic properties, *Dalton Trans.* 45, 18417-18433 (2016). 査読有 DOI 10.1039/c6dt03298b
- F. Ara, Z. K. Qi, J. Hou, T. Komeda, K. Katoh, M. Yamashita: A scanning tunneling microscopy study of the electronic and spin states of bis(phthalocyaninato)terbium(III) (TbPc₂) molecules on Ag(111), *Dalton Trans.* 45, 16644-16652 (2016). 査読有 DOI 10.1039/c6dt01967f

[学会発表](計 8 件)

- Tadahiro Komeda, "Characterization of Spintronic Behavior of Single Molecule Magnet by using Scanning Tunneling Microscopy" 43rd International Conference on Coordination Chemistry (ICCC2018), 2018
- Tadahiro Komeda, Hirofumi Oka and Puneet Mishra, "Single Molecule Magnet Characterization Using Spin Polarized Tunneling Spectroscopy and Kondo resonance", Workshop on Advanced Scanning Probe Microscopy 2018 (ASPM 2018), 2018
- Tadahiro Komeda, "Spin property of Single Mole", German-Japanese Symposium of Molecular Architectonics for Advanced Information Processing, 2018.
- Tadahiro Komeda, Puneet Mishra, Jie Liu, Keizo Katoh, Masahiro Yamashita, Tomoko Inose, Daisuke Tanaka, Takuji Ogawa, Fan Wu, Zhen Shen, "Spin Control of Magnetic

Molecules with Scanning Tunneling Microscopy", The First International Symposium on Frontiers in Coordination Chemistry, 2017

Tadahiro Komeda, Puneet Mishra, Jie Liu, Keizo Katoh, Masahiro Yamashita, Tomoko Inose, Daisuke Tanaka, Takuji Ogawa, Fan Wu, Zhen Shen, "Spin Control of Magnetic Molecules with Scanning Tunneling Microscopy", The First International Symposium on Frontiers in Coordination Chemistry, 2017.

米田忠弘, "情報処理材料に向けた単一分子レベルのスピン測定・制御" 日本化学会 第96春季年会, 2016.

T. Komeda, P. Mishra, J. Liu, K. Katoh, M. Yamashita, T. Inose, D. Tanaka, T. Ogawa, "Spin Control of Magnetic Molecules with Scanning Tunneling Microscopy", ICMM2016 (The 15th International Conference on Molecule-Based Magnets), 2016.

T. Komeda, P. Mishra, J. Liu, K. Katoh, M. Yamashita, T. Inose, D. Tanaka, T. Ogawa, F. Wu, Z. Shen, "Spin Observation and Control of Magnetic Molecules with Scanning Tunneling Microscopy", BREST-ICCC2016 (International Conference of Coordination Chemistry), 2016.

〔図書〕(計 1 件)

T. Komeda, in T. Ogawa (Ed.), Molecular Architectonics: The Third Stage of Single Molecule Electronics. Springer International Publishing, 2017, p. 219-252.

〔産業財産権〕

出願状況(計 0 件)

取得状況(計 0 件)

〔その他〕

ホームページ等

6 . 研究組織

(1)研究分担者

研究分担者氏名：道祖尾 恭之

ローマ字氏名：Sainoo Yasuyuki

所属研究機関名： 東北大学

部局名：多元物質科学研究所

職名：助教

研究者番号(8桁)：10375165

(1)研究分担者

研究分担者氏名：高岡 毅

ローマ字氏名：Takaoka Tsuyoshi

所属研究機関名： 東北大学

部局名：多元物質科学研究所

職名：講師

研究者番号(8桁)：90261479