

科学研究費助成事業 研究成果報告書

令和元年9月3日現在

機関番号：13301

研究種目：基盤研究(C) (一般)

研究期間：2016～2018

課題番号：16K04959

研究課題名(和文)力場中の単一分子の振動分光

研究課題名(英文)Vibration of a single molecule in an external force field

研究代表者

岡林 則夫 (Okabayashi, Norio)

金沢大学・数物科学系・助教

研究者番号：90387853

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 3,700,000円

研究成果の概要(和文)：非弾性電子トンネル分光法は単一分子の振動分光を可能にする超感度の分光法である。本研究は、この分光法の有用性を高めるため、原子間力顕微鏡法と走査型トンネル顕微鏡法による非弾性電子トンネル分光を組み合わせ、金属探針が表面上の単一の酸化炭素分子に及ぼす力と、力を及ぼされた分子の振動エネルギーの変化の関係を測定した。更に、古典論をもとにしたモデルにより実験結果の解釈を行い、探針からの摂動場の影響に加えて、探針からの力により分子のボンドがのびるという効果を取り入れることで、実験結果が大変よく再現できることを示した。本内容は、重要な総合学術誌である米国科学アカデミー紀要において報告した。

研究成果の学術的意義や社会的意義

表面に吸着した分子の振動エネルギーは、表面と分子との相互作用によって決まる。従って、振動エネルギーを測定することで、表面と分子の相互作用に関する理解が深まり、ひいては、表面でおこる応用上重要な反応である触媒反応やエピタキシャル成長に関する理解が深まる。非弾性電子トンネル分光は、表面上の一つの分子の振動分光を可能にする超高感度の分析法であるが、測定をするために金属探針を分子に近づけると、その振動エネルギーが変化するという問題があった。本研究では、原子間力顕微鏡法を組み込み、分子に及ぼされる力と力を受けた分子の振動エネルギーの関係を解明し、非弾性電子トンネル分光の振動分光法としての有用性を高めた。

研究成果の概要(英文)：We have investigated the relationship between the force exerted on a single carbon monoxide molecule on a copper surface and the vibrational energy shift of the CO molecule by combining Atomic Force Microscopy and Inelastic Electron Tunneling Spectroscopy based on Scanning Tunneling Microscopy. We have interpreted the vibrational energy shifts of a CO molecule based on the classical pendulum model, where we found that the experimental energy shifts are well reproduced by considering the bond elongation effect in addition to the forced field perturbation. The result was published in Proceedings of the National Academy of Sciences of the United States of America 115 (2018) 4571-4576.

研究分野：総合理工

キーワード：表面 振動分光 走査型トンネル顕微鏡 原子間力顕微鏡 非弾性電子トンネル分光

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

1. 研究開始当初の背景

表面に吸着した分子の振動エネルギーは、分子と表面との間の相互作用によって決まる。従って分子の振動エネルギーを測定することで、分子と表面との間の相互作用に関する理解を深めることができ、ひいては、表面でおこる応用上重要な反応である触媒反応やエピタキシャル成長への理解へと繋がる。このような理由から振動エネルギーの測定は、表面に関する研究において基本的な研究課題となっている。表面上の分子の振動エネルギーを測定する一つの方法は、表面上にほぼ一様に分子を吸着させ、電子ビームやヘリウムビームを入射し、そのエネルギー損失を測定するというものである。この場合、ビームが照射された領域の平均的な振動情報が測定されることになる。一方で、表面上の分子の振動エネルギーはその周囲の環境に大きく影響を受けるので、清浄表面上に孤立して存在する単一の吸着分子が理想的な研究対象となる。そのような単一分子の振動分光を可能にするのが、走査型トンネル顕微鏡法(Scanning Tunneling Microscopy: STM)を用いた非弾性電子トンネル分光(Inelastic Electron Tunneling Spectroscopy: IETS)である。IETSは、電子が電極間をトンネルする際に間に挟まれた分子の振動モードを励起する非弾性トンネル過程を利用した分光法であり、一個の分子の振動分光が可能という点が最大の特徴である。一方で、IETSは信号強度が小さいという難点があり、信号強度を増加させるために、探針を分子に近づけると、探針からの力により分子の振動エネルギーが変化するということが知られていた。

2. 研究の目的

本研究の目的は、探針が分子に及ぼす力を原子間力顕微鏡法(Atomic Force Microscopy: AFM)により測定し、力による振動エネルギーの変化をSTM-IETSにより測定し、両者の関係を解明することである。

3. 研究の方法

実験は、ドイツ Regensburg 大の Giessibl 研に短期滞在することを繰り返し遂行した。装置は、ScientaOmicron 社の LT-SPM である。サンプルは Cu(111)表面上に孤立して吸着した CO 分子である。測定は、超高真空、極低温(4.4 K)という環境で行った。力の測定は、qPlus センサーと呼ばれる水晶振動子を用いて行い、IETS は分解能を良くするために高周波ノイズを除去するフィルターを用いて行った。

4. 研究成果

まず、探針分子間に働く力場を、AFM を用いて測定した。図 1(a)(b)は、Cu(111)表面上の CO 分子に対して働く探針分子間の力の垂直成分(F_z)と水平成分(F_x)を、探針の二次位置(垂直方向と水平方向)の関数として測定したものである。このように力場の測定を行った後、探針を水平方向に関するポテンシャルの安定点($x=0$)に配置し、 z 方向の位置を変えながら IETS を測定した(図 1(c))。図に示したように IETS では FT モードと FR モードと呼ばれる振動モードが観測される。図 1(d)は、FT モードと FR モードの振動エネルギーを探針分子間の距離の関数として示したものである。図に示したように、FT モードのエネルギーは、探針分子間距離が短くなると顕著に増大している。一方で、FR モードのエネルギーは、探針分子間距離に対してほとんど変化を示していない。

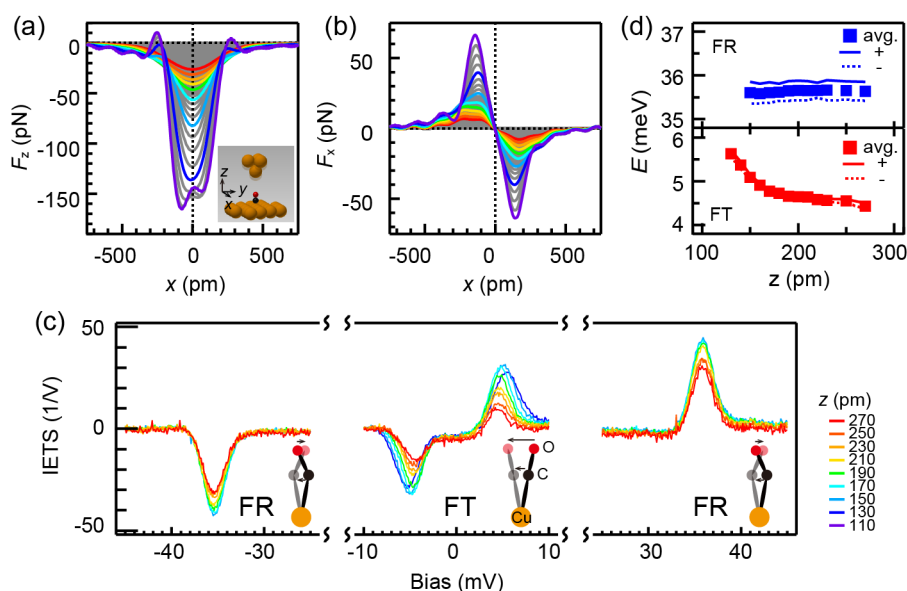


図 1 (a,b) 探針分子間に働く垂直方向の力(a)と水平方向の力(b)の探針位置依存性。(c) 探針を水平方向に関してポテンシャルの鞍点($x=0$)に配置し、 z 方向に関する探針位置を変えた時の IETS。(d) FT モードと FR モードのピークエネルギーの z 方向に関する探針位置依存性。

このような分子の振動エネルギーの変化を解釈するため、図 2(a)に示した二重振り子モデルを考えた。このモデルでは、振り子のポテンシャル U は $U=D_1\theta_1^2/2+D_2(\theta_2-\theta_1)^2/2$ と表される。ここで、 θ_1 は CuC ボンドと表面垂直方向の角度であり、 θ_2 は CO ボンドと表面垂直方向の角度である。 D_1 は CuC ボンドを表面垂直方向に保つための力の定数であり、 D_2 は CuC ボンドと CO ボンドを同じ方向に保つための力の定数である。探針から分子に働く力は、探針に最も近い酸素原子にすべて印加されていると考えると、探針からの摂動ポテンシャル U_{tip} は、 $U_{tip}=k_x \times x_0^2/2-F_z' \times z_0$ として与えられる。ここで、 x_0 と z_0 はそれぞれ O 原子の x 座標と z 座標であり、 k_x' と F_z' はそれぞれ探針が分子におよぼす水平方向の力の定数と探針が分子に及ぼす垂直方向の力である。 k_x' と F_z' に対して、AFM の実験で得られた値を代入し、二重振り子モデルに対する運動方程式をとくと、CO 分子のエネルギー変化は図 2(b)の青線のようになる。図に示したように、モデルによるエネルギー変化は、実験結果をよく説明するものであるが、 z が小さい領域で FR モードのモデル計算が実験結果よりも大きなエネルギー変化を示している。

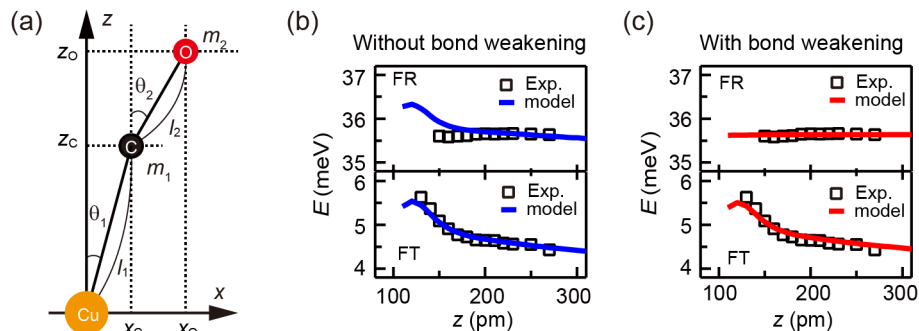


図 2 (a) 二重振り子モデルの概念図。(b) 青線: 探針からの摂動の影響を考慮に入れた振動エネルギーの計算結果。(c) 赤線: 探針からの摂動の影響に加えて、探針からの力によりボンドが伸び、更に、それによってボンドが弱くなることを考慮に入れた計算結果。

このような過大評価を是正する効果として、探針から分子に働く力によりボンドが伸び、その結果、力の定数 D_1 と D_2 がもはや定数ではなく、力 F_z' に比例して $D_{1,2}=D_{1,2} \times (1-\beta \times F_z')$ と表されるように減少するというモデルを導入する。ここで、 β はフィッティングパラメータである。このような効果を導入すると、図 2(c)の赤線で示したように、実験で観測されたエネルギー変化をモデル計算により大変よく再現できることがわかった。

分子に印加される力と分子の振動エネルギーの変化の関係は、図 1 に示した探針 (Tip1 と呼ぶ) とは別の先端構造をもつ探針 (Tip2 と呼ぶ) についても調べた。図 3(a)に示したように、Tip2 は、Tip1 に比べて 50%ほど大きい最大引力を及ぼす。このように大きな引力を及ぼす探針を用いると、図 3(b)の青い四角で示したように、振動エネルギーに大きな変化がもたらされるという妥当な結果が得られた。Tip2 に対する振動エネルギーの変化に対してもモデル計算をおこなったところ、図 3(c)に示したように、Tip1 に対するパラメータとほぼ同じパラメータで実験結果を再現することができた。

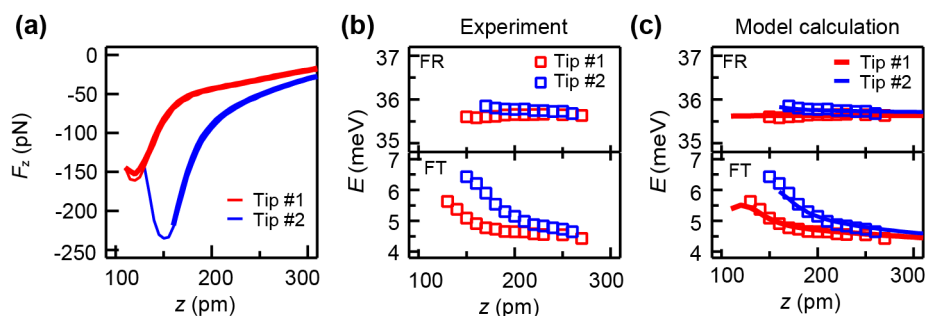


図 3 (a) 探針分子間に働く垂直方向の力の距離依存性を、異なる先端構造をもつ二つの探針を用いて測定した結果。赤線は、図 1 に示した実験に用いた探針である。(b) 二つの異なる先端構造をもつ探針に対する、FT モードと FR モードのエネルギー変化の探針分子間距離依存性。(c) 二つの異なる先端構造をもつ探針に対するモデル計算。計算に用いたパラメータは、Tip1 に対して $D_1=143$ zN/m、 $D_2=219$ zN/m、 $\beta=0.033\%/pN$ 、Tip2 に対して $D_1=145$ zN/m、 $D_2=219$ zN/m、 $\beta=0.029\%/pN$ である。

このように、探針からの力による摂動を考えるだけでなく、探針からの力によって分子のボンドが伸びるという効果を考えることで、振動エネルギーの変化が大変よく解釈できることがわかった。以上の結果は、本研究課題の目的に対する答えとして、“Vibrations of a molecule in an external force field”という題名をつけ、Proceeding of the National Academy of Science 115 (2018) 4571-4576 において発表した。

5. 主な発表論文等

[雑誌論文] (計 4 件)

(1) Vibrations of a molecule in an external force field

Norio Okabayashi, Angelo Peronio, Magnus Paulsson, Toyoko Arai, and Franz J. Giessibl
Proceedings of the National Academy of Sciences of the United States of America 115 (2018)
4571-4576 査読有

(2) プローブ顕微鏡における探針先端の幾何学的形状と非弾性電子トンネル分光における信号強度の関係

岡林 則夫 Alexander Gustafsson, Angelo Peronio, Magnus Paulsson, 新井 豊子, and Franz J. Giessibl
表面と真空 61 (2018) 651-656 査読有

(3) Analysis of STM images with pure and CO-functionalized tips: A first-principles and experimental study

Alexander Gustafsson, **Norio Okabayashi**, Angelo Peronio, Franz J. Giessibl, and Magnus Paulsson
Physical Review B 96 (2017) 085415-8 査読有

(4) Influence of atomic tip structure on the intensity of inelastic tunneling spectroscopy data analyzed by combined scanning tunneling spectroscopy, force microscopy, and density functional theory

Norio Okabayashi, Alexander Gustafsson, Angelo Peronio, Magnus Paulsson, Toyoko Arai, and Franz J. Giessibl
Physical Review B 93 (2016) 165415-6 査読有

[学会発表] (計 20 件)

(1) 2019/03/28 Franz Giessibl group seminar, University Regensburg, Germany

“Tip induced configuration change of a single CO molecule on a copper surface”

Norio Okabayashi

(2) 2019/03/20 Seminar in Fritz Haber institute, Fritz Haber institute, Germany

“Vibrational energies of a single CO molecule in an external force field.”

Norio Okabayashi

(3) 2019/02/01 日本顕微鏡学会「超高空間分解能 SPM の最前線」、大阪大学東京オフィス

「STM-IETS と AFM の融合による単一分子の振動分光」

岡林 則夫

(4) 2018/12/21 Franz Giessibl group seminar, University Regensburg, Germany

“Vibrational energies of a CO molecule on a Cu(111) and a Cu(110) surface investigated by AFM and IETS”

Norio Okabayashi

(5) 2018/11/30 表面・界面スペクトロスコピー2018、五浦温泉観光ホテル

「STMとAFMの融合による単一分子の振動エネルギーの精密測定」(口頭)

岡林 則夫, Angelo Peronio, Ferdinand Huber, Sonia Matencio, Magnus Paulsson, 新井 豊子, Franz J. Giessibl

(6) 2018/11/23 2018 年日本表面真空学会学術講演大会、神戸国際会議場

「CO分子とCu(111)表面との間の結合の金属探針による切断」(口頭)

岡林 則夫, Angelo Peronio, Ferdinand Huber, Sonia Matencio, Franz J. Giessibl

(7) 2018/11/07 Seminar in Donostia International Physics Center, Donostia International Physics Center, Spain

“Investigation of inelastic electron tunneling process by combining STM and AFM”

Norio Okabayashi

(8) 2018/10/23 14th International Conference on Atomically Controlled Surfaces, Interfaces and Nanostructures in conjunction with 26th International Colloquium on Scanning Probe Microscopy, Sendai, Japan

“Reaction of a CO molecule on a surface to a metallic tip”(Oral)

Norio Okabayashi, Angelo Peronio, Ferdinand Huber, Sonia Matencio, Magnus Paulsson, Toyoko Arai,

and Franz J. Giessibl

(9) 2018/09/18 The 21st International Conference on Non-contact Atomic Force Microscopy, Porvoo, Finland

“Breaking the bond between a CO molecule and a copper surface with a metallic tip” (Poster)

Norio Okabayashi, Angelo Peronio, Ferdinand Huber, Sonia Matencio, and Franz J. Giessibl

(10) 2018/09/10 日本物理学会 2018 年秋季大会、同志社大学

「CO 分子と Cu(111)表面との間の結合の金属探針による切断」(口頭)

岡林 則夫, Angelo Peronio, Ferdinand Huber, Sonia Matencio, Franz J. Giessibl

(11) 2018/03/13 Spring meeting of German Physical Society, Berlin 2018, Germany

“Interaction process of a CO molecule on a copper surface with a metallic tip of a microscope” (Oral)

Norio Okabayashi, Angelo Peronio, Daniel Meuer, Sonia Matencio, Ferdinand Huber, Magnus Paulsson, Toyoko Arai, and Franz J. Giessibl

(12) 2017/11/21 5th Ito International Research Center Conference, Tokyo, Japan

“Vibrational state of a single molecule influenced by the force from a tip” (Poster)

Norio Okabayashi, Angelo Peronio, Alexander Gustafsson, Magnus Paulsson, Toyoko Arai, and Franz J. Giessibl

(13) 2017/10/25 The 8th International Symposium on Surface Science, Tsukuba, Japan

“Inelastic Electron Tunneling Spectroscopy of Single CO Molecules Combining Atomic Force Microscopy” (Oral)

Norio Okabayashi, Angelo Peronio, Alexander Gustafsson, Magnus Paulsson, Toyoko Arai, and Franz J. Giessibl

(14) 2017/09/25 20th International Conference on Non-Contact Atomic Force Microscopy, Suzhou, China

“Bond weakening between an adsorbed molecule and a surface induced by the presence of a probe tip” (Oral)

Norio Okabayashi, Angelo Peronio, Magnus Paulsson, Toyoko Arai, and Franz J. Giessibl (speaker)

(15) 2017/08/19 2017 年真空・表面科学合同講演会、横浜市立大学

「探針のつくる力場中における CO 分子の振動状態」(口頭)

岡林 則夫, Angelo Peronio, Magnus Paulsson, 新井 豊子, Franz J. Giessibl

(16) 2017/03/23 Spring meeting of German Physical Society, Dresden, Germany

“Influence of external forces on the vibrations of an adsorbed molecule” (Oral: Post deadline)

Norio Okabayashi, Angelo Peronio (speaker), Magnus Paulsson, Toyoko Arai, and Franz J. Giessibl

(17) 2016/11/25 表面界面スペクトロスコピー2016、仙台秋保温泉岩沼屋

「Measurement of Tunneling Current under the Well-Defined Tip Condition by Combining STM and AFM」(口頭)

岡林 則夫

(18) 2016/10/31 物性研短期研究会「走査トンネル顕微鏡による物性研究の現状と展望」、東京大学柏キャンパス

「STM と AFM の融合による規定された条件下でのトンネル電流の計測」

岡林 則夫

(19) 2016/09/16 日本物理学会 2016 年秋季大会、金沢大学

「探針のつくる力場中の CO 分子の振動分光」(口頭)

岡林 則夫, Angelo Peronio, Magnus Paulsson, Alexander Gustafsson, 新井 豊子, Franz J. Giessibl

(20) 2016/07/27 19th International Conference on Non-Contact Atomic Force Microscopy, Nottingham, UK

“Influence of the atomic-scale tip apex on the IETS vibrational spectroscopy of single molecules” (Oral)

Norio Okabayashi, Alexander Gustafsson, Angelo Peronio (speaker), Magnus Paulsson, Toyoko Arai, and Franz J. Giessibl

{その他}

プレスリリース: 分子に“触れる”と、どのように振動するのか？ 力場中の単一分子の振動エネルギーを解明！

https://www.kanazawa-u.ac.jp/wp-content/uploads/2018/04/180417_01.pdf

2018/4/18 北國新聞において報道 “金沢大研究グループ分子の性質正確に把握”

6. 研究組織

(1) 研究分担者
該当なし

(2) 研究協力者
該当なし

科研費による研究は、研究者の自覚と責任において実施するものです。そのため、研究の実施や研究成果の公表等については、国の要請等に基づくものではなく、その研究成果に関する見解や責任は、研究者個人に帰属されます。