

平成 22 年 5 月 20 日現在

研究種目：特定領域研究  
研究期間：2005～2009  
課題番号：17069002  
研究課題名（和文）局所プローブによるナノリンク分子架橋系の分子物性の解明  
研究課題名（英文） Characterization of the molecule bridging nano-link electrodes by using scanning probe microscope

研究代表者  
米田 忠弘 (Tadahiro Komeda)  
東北大学・多元物質科学研究所・教授  
研究者番号：30312234

## 研究成果の概要（和文）：

分子の多彩な構造・電子状態・修飾部位の付加などの特徴を生かした単一分子を流れる電流の特性に期待が集まるが、多くの基礎的な理解がなされていない。本研究では、アルカンチオール自己組織化膜と呼ばれる試料を選び、分子の一方の端は大きな金電極に、他の端はトンネル顕微鏡の探針を用いた1原子単位の微小電極に接合したデバイスを作り、その間に流れる電流の精密計測と計算シミュレーションを組み合わせ、伝導経路の解析に成功した。

## 研究成果の概要（英文）：

Electron conductance through a single molecule has attracted attentions because it is possible to control structures, electronic states and functional groups of the molecules. In spite of intensive studies, there are many questions left unanswered. In this study, we tried to measure the path by detecting vibrational modes of the molecules which are caused by the current. We employed scanning tunneling microscope (STM) setting for this purpose, in which the substrate metal surface is an electrode and the STM-tip is the other electrode. The results showed that almost complete vibrational signals of the alkanethiol molecule can be detected. The result was compared with a density-functional calculation, which shows an excellent agreement. In addition, we have found that a certain portion of the current are hopping between neighboring molecules, instead of confined in a single molecule from one electrode to the other.

## 交付決定額

(金額単位：円)

	直接経費	間接経費	合計
2005年度	8,100,000	0	8,100,000
2006年度	16,700,000	0	16,700,000
2007年度	38,600,000	0	38,600,000
2008年度	35,400,000	0	35,400,000
2009年度	12,800,000	0	12,800,000
総計	111,600,000	0	111,600,000

## 研究分野：ナノ科学

科研費の分科・細目：ナノ・マイクロ科学 ナノ材料・ナノバイオサイエンス

キーワード：(1) 1分子科学 (2) ナノ表面・界面 (3) 非弾性トンネル分光

## 1. 研究開始当初の背景

単一分子デバイスは研究が活性化されており熾烈な研究競争が開始されている。単一分子素子の研究は微細加工技術と有機分子合成技術が融合することによって実現されたと考えられる。その融合においては米国が先行していることは否めないが、明確な機構解明はなされず、また実験の再現性についても疑問が残る。その理由として界面での計測手法が未開発であることがあげられる。一般的に表面・界面の計測で用いられる手法では現実の微細加工で作製された電極を観察することは難しくそれが障壁となっているからである。各種環境で STM 測定を行ってきた測定技術と微細加工技術の両方の経験を活用することで、世界に先駆けてこの分野で3つの要素、分子合成・微細加工・原子レベル計測を融合させることでこの分野に貢献しようとする。

## 2. 研究の目的

本研究は電流が流れている状態にある単一分子を直接観察することで、ナノリンクにおける電位・電流分布や分子の電子状態・構造の変化を実空間で観察しようとするものである。そのため微小電極に分子を架橋した状態で STM による分子・電極接合部分の観察を可能とする新しいシステムを構築する必要がある。主な項目は次の2つである。

(1) 分子長程度のきわめて微小なギャップを持ちかつ平坦な電極の作製。

(2) 電極による電気特性の測定と同時に界面での分子の吸着状態等の測定を実現化するシステムの構築。

## 3. 研究の方法

(1) 金ナノ粒子を自己組織的に整列させ、微小ギャップとしての働きを持たせる。

(2) 単一分子振動分光化学分析用希釈冷凍 STM を用いて、基板の金表面と、探針の白金表面にはさまれた分子の振動分光を過去に得られていない精度で取得する。

## 4. 研究成果

分子内のどこをどのように電流が流れるかを明瞭にするためには、電流が通った形跡を探さなければならない。そこで本研究では、電流はその伝導の道筋で分子の振動を励起していくことを利用し、電流に含まれている分子振動の様子を精密に取り出す「電流の非弾性分光」という手段を用いた。振動のエネルギーは正確に決まっているので伝導電子が、そのしきい値以上のエネルギーを持たないと振動を引き起こすことは不可能である。そのエネルギーの上下で電流にごくわずかな流れやすさの差が出ることを検知して、その変化から分子振動のエネルギーと強度、さらには

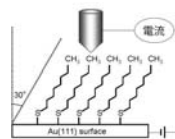


図1：金表面上に整列したアルカンチオール膜の伝導特性の STM による測定

電流がどのような経路で伝導するかの情報を得ることができる。今回の研究では分子が作る膜の中をどのように電流が伝導していくかを調べるために、最もよく知られた分子膜を用いた（アルカンチオールの自己組織化膜）。今までの単一分子実験では目標の分子を微細電極両端に接合させたとの仮定で実験が進められているため、実際には作成工程で分子がダメージを受けて本来とはまったく異なった分子に変化していたという例が多く見られた。本研究の膜と電極はオープンな構造となっており、電流測定に先立って膜の特性を入念に検査できる。すなわち他の方法ですでに検証された特徴の再現が確認できる

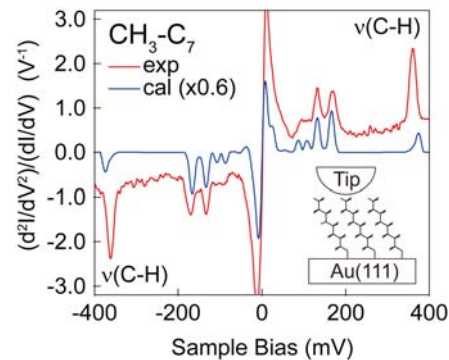


図2 分子を流れる電流に含まれる分子振動成分。実験値の赤線と理論値の青線が高い精度で一致。 $\nu$  (C-H) とマークした360 mV 付近のピークは炭素Cと水素Hが伸縮するC-H伸縮モードと呼ばれる振動モードに相当

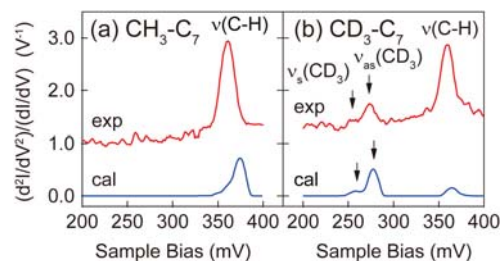


図3 末端のメチル基をCD<sub>3</sub>と重水素で置き換えた実験。メチル基が主たる成分であれば (b) では  $\nu$  (C-H) 成分が激減するはずであり、実際、単一分子で行った計算では (b) 青で見られるように360 mV 付近のピークは (a) の場合に比べて強度がかなり減少している。しかし赤線の実験では (a) (b) の間にあまり大きな差は生じていない。この差は電流が分子を伝って流れてはいない強力な証拠となる。

図2では理論計算と、本研究で得た実験の比較を行う。理論計算では単一分子の両端で電極につけたものをシミュレーションした。ピークの横軸の位置は電流が励起した振動

モードのエネルギー、縦軸は励起確率に相当する。まず両者が驚くほどの一致を見せたが、これは理論シミュレーションと実験が両者とも高い精度で行われた結果である。振動を引き起こすエネルギー値はすでに分光分析などで知られているので、どの部位が電流によって変位したかを解析できる。

電子の流れる方向と、振動モードの励起されやすさには密接な関係があり、大まかに言って伝導電子が流れていく方向に分子を押しやり引いたりして、その方向の分子の伸縮が起こると考えられる。炭素-炭素の伸び縮み(C-C伸縮振動)モードでは炭素の間の距離が変化するような伸縮を行うが、このモードは、エネルギー200 mV付近の強いピークで観察されている。分子の骨格に沿って流れる電流が分子中の原子を叩くと考えると、このモードが強く励起されることが理解できる。他の重要なモードとして炭素-水素の伸び縮み(C-H伸縮振動)がある。そのうち特に末端のメチル基(炭素1つに水素3つが結合した官能基、CH<sub>3</sub>基)が伸び縮みするモード、C-H伸縮振動のうち側鎖CH<sub>2</sub>基(炭素1つに水素2つが結合した官能基)が伸び縮みするモードなどがある。このモードは骨格に垂直であるので、分子を伝って伝導する電流によって励起される確率は低いと考えられる。

さて、このようなモードを考察した後に図2を見てみると、実験と理論が非常によく一致しているが、さらに詳細に見てみると、360 mV付近のC-H伸縮振動領域では強度がうまく再現されず、実験でその強度が強く観察されている。その原因を探るために、末端のメチル基のみを同位体置換(CH<sub>3</sub>からCD<sub>3</sub>に置き換えること)した。側鎖のCH<sub>2</sub>は骨格を通る電流によって励起される確率は小さいため、C-H伸縮振動は主としてメチル基によるものと考えられ、そうであるならばこの同位体置換で360 mV付近のピークは激減することが予想される。実際、図3(b)では理論シミュレーションで(a)と比較して360 mV付近のピークが減少し、260 mV付近のピークが増加していると予想される。しかし実験では図3(a)(b)の赤線を比較すると、同位体効果は極めて小さいことが分かる。すなわち、予想されたよりはるかに強く側鎖のCH<sub>2</sub>のC-H伸縮振動が励起されていることが、図2でC-H伸縮振動が強く観察されている原因と分かった。

それでは、なぜこのような差が出てくるのか。それは、ここまでは分子の骨格を伝導するIntra-moleculeモードと書いた伝導経路のみを考えていたが、分子から分子へ飛び移るInter-moleculeモードを考慮することが必要である。分子の中心の間隔は~0.5 nmと

大きな距離があるが、分子から分子に飛び移る経路とCH<sub>2</sub>におけるC-H伸縮振動は平行であり、ここで大きく励起される。

このように分子を流れる電流を解析することにより得られる分子振動分光が理論シミュレーションと一体化することにより、電流が分子のどこを流れているのかという、従来まったく手のつかなかった領域に正確な情報を与えることを示した。分子の整列の周期は隣との間隔が0.5 nmと広く開いており、従来分子間をホッピングする電流パスはあまり考えられなかったが、振動モードを直接観察することで、この経路の重要性を示した。これは精密な計測が、分子エレクトロニクス設計にとっていかに重要であることを示したと考えられる。

## 5. 主な発表論文等

(研究代表者、研究分担者及び連携研究者には下線)

[雑誌論文] (計 36 件)

1. Norio Okabayashi, Magnus Paulsson, Hiromi Ueda, Youhei Konda and Tadahiro Komeda, Inelastic tunneling spectroscopy of alkanethiol molecules: high resolution spectroscopy and theoretical simulations, Phys. Rev. Lett, 査読有, 104, 2010, 077801-1-4
2. Yasuyuki Sainoo, Hironai Isshiki, Syed Mohammad Fakruddin Shahed, Tsuyoshi Takaoka, and Tadahiro Komeda, Atomically resolved Larmor frequency detection on Si(111)-7×7 oxide surface, Applied Physics letters, 査読有, 95, 2009, 082504-1-3
3. 高岡毅, 米田忠弘, 超音速希ガス原子衝突による表面吸着分子の摩擦に関する研究、日本物理学会誌、査読有、8月号、2009、627-631
4. Zhang. Y. F, Yang. Y, Kawazoe. Y, Komeda. T, Experimental and theoretical investigations on the epitaxial growth of 4,4' stilbenedicarboxylic acid molecules on Au(111) Journal of Chemical Physics, 査読有, 131, 2009, 174706-1-5
5. Zhang. Y. F, Isshiki. H, Katoh. K, Yoshida. Y, Yamashita. M, Miyasaka. H, Breedlove. B. K, Kajiwara. T, Takaishi. S, Komeda. T, A Low-Temperature Scanning Tunneling Microscope Investigation of a Nonplanar Dysprosium-Phthalocyanine Adsorption on Au(111), Journal of Physical Chemistry C, 査読有, 113, 2009,

- 14407-10
6. Zhang. Y. F, Isshiki. H, Katoh. K, Yoshida. Y, Yamashita. M, Miyasaka. H, Breedlove. B. K, Kajiwara. T, Takaishi. S, Komeda. T, Low-Temperature Scanning Tunneling Microscopy Investigation of Bis(phthalocyaninato)yttrium Growth on Au(111): From Individual Molecules to Two-Dimensional Domains, Journal of Physical Chemistry C, 査読有, 113, 2009, 9826-30
  7. K. Katoh, Y. Yoshida, M. Yamashita, H. Miyasaka, B. K. Breedlove, T. Kajiwara, S. Takaishi, N. Ishikawa, H. Isshiki, Y. F. Zhang, T. Komeda, M. Yamagishi, J. Takeya, Direct Observation of Lanthanide(III)-Phthalocyanine Molecules on Au(111) by Using Scanning Tunneling Microscopy and Scanning Tunneling Spectroscopy and Thin-Film Field-Effect Transistor Properties of Tb(III)- and Dy(III)-Phthalocyanine Molecules, J. Am. Chem. Soc. 査読有, 131, 2009, 9967-76
  8. N. Okabayashi, Y. Konda, T. Komeda, Inelastic Electron Tunneling Spectroscopy of an Alkanethiol Self-Assembled Monolayer Using Scanning Tunneling Microscopy, Phys. Rev. Lett. 査読有, 100, 2008, 217801-1-4
  9. T. Komeda, Y. Manassen, Distribution of frequencies of a single precessing spin detected by scanning tunneling microscope, Appl. Phys. Lett. 査読有, 92, 2008, 212506-1-3
  10. Y. Kakefuda, K. Narita, T. Komeda, S. Yoshimoto, S. Hasegawa, Synthesis and conductance measurement of periodic arrays of gold nanoparticles, Appl. Phys. Lett. 査読有, 93, 2008, 163103-1-3
  11. M. Furuhashi, T. Komeda, Chiral Vector Determination of Carbon Nanotubes by Observation of Interference Patterns Near the End Cap, Phys. Rev. Lett. 査読有, 101, 2008, 185503-1-4
  12. T. Takaoka, T. Komeda, Estimation of Friction of a Single Chemisorbed Molecule on a Surface Using Incident Atoms, Phys. Rev. Lett. 査読有, 100, 2008, 046104-1-4
  13. K. Kanazawa, Y. Sainoo, Y. Konishi, S. Yoshida, A. Taninaka, A. Okada, M. Berthe, N. Kobayashi, O. Takeuchi, H. Shigekawa, Anisotropic free-electron-like dispersions and standing waves realized in self-assembled monolayers of glycine on Cu(100), JOURNAL OF THE AMERICAN CHEMICAL SOCIETY, 査読有, 129, 2007, 740-741
  14. T. Komeda, Chemical identification and manipulation of molecules by vibrational excitation via inelastic tunneling process with scanning tunneling microscopy, Prog. Surf. Sci., 査読有, 78, 2005, 41-85
  15. Y. Sainoo, Y. Kim, T. Okawa, T. Komeda, H. Shigekawa, and Maki Kawai, Excitation of molecular vibration modes with inelastic scanning tunneling microscopy processes: Examination through action spectra of cis-2-butene on Pd(110), Phys. Rev. Lett. 査読有, 95, 2005, 246102-1-4
- [学会発表] (計 60 件)
1. Tadahiro Komeda, Molecule scale spin control using Single molecule magnet, MANA International Symposium Jointly with ICYS, Invited, 2010.3.3-5, 茨城県 つくば市
  2. T. Komeda, Single Spin Detection by Scanning Tunneling Microscopy, Progress in Applied Surface, Interface and Thin Film Science 2009 SURFINT-SREN II, Invited, 2009.11.16-19, Florence, Italy
  3. 一色弘成、張イエンフォン、米田忠弘、吉田祐輔、加藤恵一、宮坂等、山下正廣、2 層フタロシアニン・ランタノイド錯体で観察される単層膜規則構造と近藤効果、第 29 回表面科学学術講演会、2009.10.27-29、東京都 江戸川区
  4. Tadahiro Komeda, Spin behavior of ordered film of single-molecule-magnet lanthanoid-phthalocyanine molecules studied with cryogenic scanning tunneling microscope, SELF-ORGANIZED NANOSTRUCTURES (SONS 2) FINAL CONFERENCE, Invited, 2009.10.19-22, Prague, Czech Republic
  5. 岡林 則夫. 今田 洋平. 米田 忠弘、アルカンチオール自己組織化膜に対する非弾性電子トンネル機構、日本物理学会 2009 年秋季大会、2009.9.25-28、熊本県 熊本市
  6. 米田忠弘、一色弘成、Zhang Yan-Feng、吉田祐輔、加藤恵一、宮坂等、山下正

- 廣、単分子磁石フタロシアニン錯体で観察される単層膜規則構造と近藤効果、第3回分子科学討論会 2009、2009.9.21-24、愛知県名古屋市
7. 米田忠弘、単分子磁石TbPc<sub>2</sub>分子で観察される近藤効果、ナノ学会第七回大会招待講演、2009.5.9-11、東京都
  8. 米田忠弘、走査トンネル顕微鏡をもちいた単一スピン検出、日本物理学会第64回年次大会、2009.3.27-30、東京都
  9. 高岡 毅、米田忠弘、Pt(997)表面におけるNOの衝突誘起拡散、日本物理学会第64回年次大会、2009.3.27-30、東京都
  10. 岡林則夫、今田洋平、米田忠弘、重水素置換アルカンチオール自己組織化膜に対するSTM-IETS、日本物理学会第64回年次大会、2009.3.27-30、東京都
  11. Tadahiro Komeda, 1st Symposium on Carrier Interaction and Nuclear Spin Related Phenomena organized by ERATO Nuclear Spin Electronics Project (NSEP), Single spin detection by tunneling electron, Invited, 2009.3.3, Sendai
  12. 米田忠弘、先端的ESR手法による分子性物質の新機能性探索、東北大学G-COE「分子系高次構造体化学国際教育研究拠点」第2回研究会、2008.12.19-21、宮城県仙台市
  13. 一色 弘成、張 イエンフォン、米田 忠弘、吉田 祐輔、加藤 恵一、宮坂 等、山下 正廣、金(111)表面上の希土類原子フタロシアニン錯体TbPc<sub>2</sub>の極低温STMとSTS観察、第28回表面科学学術講演会、2008.11.13-15、東京都
  14. 米田忠弘、走査トンネル顕微鏡を用いた原子スケールでのスピン計測、分子研研究会「先端的ESR手法による分子性物質の新機能性探索」招待講演 2007.12.17-19、愛知県岡崎市
  15. Tadahiro Komeda, Spin detection with atomic resolution using scanning tunneling microscopy, Joint Conference of the International Symposium on Electron Spin Science and the 46th Annual Meeting of the Society of Electron Spin Science and Technology (ISESS-SEST2007), Invited, 2007.11.6-11.9, 静岡県
  16. Tsuyoshi Takaoka, Tadahiro Komeda, Friction of a single chemisorbed molecule on a Pt surface, The International Conference on Science of Friction, 2007.9.9-13, Irako at Aichi
  17. Tadahiro Komeda, Quantum Interference at Carbon Nanotube End

- and Novel Self-assembled Structure of Supramolecules and Dewetting Patterns, ChinaNano2007, Invited, 2007.6.4-6, Beijing in China
18. Tadahiro Komeda, Dynamic Process of Molecules on the Surface Investigation, The 10th East Asian Workshop on Chemical Reactions, Invited, 2006.3.23-25, Taipei, Taiwan
  19. 米田忠弘、走査トンネル顕微鏡を用いた原子スケールでのスピン計測、東北大多元物質科学研究所講演会、分子性構造体の量子スピン伝導セミナー、招待講演、2006.11.30、宮城県 仙台市
  20. Tadahiro Komeda, Dynamics of adsorbed molecules through vibrational excitation using STM, American Chemical Society, 232nd National Meeting & Exposition, Invited, 2006.9.10-14, San Francisco, CA, USA,
  21. 米田忠弘、原子分解能をもった化学分析と触媒反応、第25回表面科学講演大会、招待講演、2005.11.17、埼玉県
  22. 米田忠弘、走査型トンネル顕微鏡による表面吸着分子の振動励起、日本物理学会・領域1シンポジウム、招待講演、2005.9.24、京都府
  23. 米田忠弘、低次元ナノマテリアルと単一分子の振動分光・ESR検出装置開発、日本学術振興会第167ナノプローブ委員会研究会、招待講演、2005.4.19、東京都

〔図書〕(計2件)

1. 米田忠弘、道祖尾恭之、共立出版、走査プローブ顕微鏡 -正しい実験とデータ解析のために必要なこと- (実験物理科学シリーズ6)、重川秀実、吉村雅満、河津璋 責任編集、2009、分担執筆 (P95-105 担当)

〔その他〕

ホームページ等

<http://cfd-rism-imram.tagen.tohoku.ac.jp/~sfc/index-j.html>

## 6. 研究組織

### (1) 研究代表者

米田 忠弘 (Tadahiro Komeda)  
東北大学・多元物質科学研究所・教授  
研究者番号：30312234

### (2) 研究分担者

高岡 毅 (Takaoka Tsuyoshi)  
東北大学・多元物質科学研究所・講師  
研究者番号：90261479

道祖尾 恭之 (Sainoo Yasuyuki)  
東北大学・多元物質科学研究所・助教  
研究者番号：10375165