

科学研究費助成事業（学術研究助成基金助成金）研究成果報告書

平成 25 年 5 月 31 日現在

機関番号：82108

研究種目：挑戦的萌芽研究

研究期間：2012

課題番号：24651125

研究課題名（和文）アインシュタイン・ドハース効果を用いた有機分子モーターの創製

研究課題名（英文）Creation of a New Molecular Motor Based on the Einstein-de Haas effect

研究代表者

内橋 隆 (UCHIHASHI TAKASHI)

独立行政法人物質・材料研究機構・国際ナノアーキテクトニクス研究拠点・MANA 研究者

研究者番号：90354331

研究成果の概要（和文）：

アインシュタイン・ドハース効果を利用し、スピン注入によって駆動する有機分子モーターを実現することを目的とした研究を行った。有機分子の回転を走査トンネル顕微鏡 (STM) の探針からのトンネル電流で駆動し、同時に STM で観察するためには、分子に対する回転軸を導入することが不可欠である。Au(111)表面のヘリングボーン構造に自発的に形成される単原子不純物が回転軸の役割を果たし、このサイトに優先的に吸着した白金ポルフィリン分子誘導体がローターとなって再現性の良い回転動作を示すことを見出した。

研究成果の概要（英文）：

The present study aims at realizing organic molecular motors driven by spin injection based on the principle of the Einstein-de Haas effect. To drive the molecular rotation from the tunneling current from the scanning tunneling microscope (STM) tip and simultaneously observe it by STM, it is essential to introduce a rotational axis against the molecule. We have found that a spontaneously created single-atom impurity on the herringbone structure of Au(111) surface plays the role of the axis, and that a Pt-porphyrin molecule preferentially adsorbed on this site works as a rotor. The molecule was found to exhibit reproducible rotations on this axis.

交付決定額

(金額単位：円)

	直接経費	間接経費	合計
交付決定額	3,100,000	930,000	4,030,000

研究分野：複合新領域

科研費の分科・細目：ナノ・マイクロ科学、ナノ構造科学

キーワード：ナノ構造物性、有機分子、スピントロニクス

1. 研究開始当初の背景

近年、単一分子デバイスの創製を目指して、固体表面上に展開した有機分子の配列構造や電子状態を調べる研究が盛んに行われてきた。さらに、スピントロニクスの隆盛に伴い、有機分子の磁性についても強い関心が持たれている。さらには今後、物性計測だけでなく、スピン注入による磁化反転など、よ

り積極的に有機分子の状態を制御してデバイスとしての動作を目指した研究が重要になってくると考えられた。

これまでの研究はスピンおよび電荷の自由度に着目したものがほとんどであったが、有機分子の機械的自由度を活用することも興味深い。仮に有機分子の電気的・磁気的な性質に機械的特性を組み合わせることがで

きたら、全く新しいタイプのデバイスが創出されると期待された。有機分子の機械的運動を観察・制御しようとする研究の一つに分子モーターがある。これは本来ランダムな熱ブラウン運動からラチェットを利用して特定方向の運動を作り出す巧妙なものであるが、確率的な運動に依存しているため、モーターとしてのスピードや動作精度は低いといった問題点が存在した。

2. 研究の目的

スピン偏極 STM の磁性探針を用いて、固体基板上に保持された有機分子に電流の形でスピン注入を行うことを考える。磁気モーメントであるスピンには角運動量が付随しており、全系の角運動量は保存される。もし有機分子内でのスピン軌道相互作用が大きければ、注入されたスピンはその緩和過程で電子系の軌道角運動量に転写され、最終的に基底状態に緩和することで格子系の角運動量に転写される。これは有機分子が回転することに他ならない。これは、磁気回転効果であるアインシュタイン・ドハース効果によって、分子モーターを実現できることを意味している。

本研究課題では、分子モーターの駆動原理として、上述したアインシュタイン・ドハース効果導入し、全く新しいタイプの分子モーターを創製する。これにより、有機スピントロニクス分野にナノメカニクスという新たな概念を導入し、スピン・電荷・機械的自由度が統合された新規デバイスの創出を目指す。

3. 研究の方法

貴金属清浄表面に有機分子を真空蒸着法により吸着させ、低温で STM 測定を行う。まず通常の非磁性探針を用いて、分子の配列やコンフォメーションなどの情報を調べ、適切な基板表面と有機分子の組み合わせを調べる。STM の探針にはスピン偏極 STM で使われる磁性探針を用いる。有機分子に流すトンネル電流をパルス的に増加させてスピンを注入する。スピン注入の前後で有機分子を STM で観察し、基板に対する回転角度を測定することで、アインシュタイン・ドハース効果の観測を行う。

4. 研究成果

本研究では、有機分子として、平坦な構造を有しかつ真空中での取り扱いが容易なポルフィリンを用いた。また、スピン角運動量から軌道角運動量に転写することを目的として、分子の中心にスピン軌道相互作用の大きな Pt 原子を配位結合させたものを合成して用いた。基板としては、清浄表面の調製が容易で分子との相互作用が弱いと考えられ

る金、銀、銅の貴金属基板を用いた。

まず置換基のないポルフィリンでは金属基板 (Cu(111)) と相互作用が強く、分子は容易に回転しないことがわかった。また、ポルフィリン分子は折れ曲がった形状の2種類のコンフォメーションをとることがわかり、これも基板との強い相互作用を示唆している。この問題を回避するため、絶縁体である NaCl を2原子層だけ Cu(111) 基板上に成長させ、分子との相互作用をファンデルワールス力のみ限定した。この測定では、NaCl 層とポルフィリン分子との相互作用が非常に弱く、ほとんどの分子は NaCl ステップ端や表面に露出している Cu(111) 表面などに吸着することがわかった。一度固定化された分子は回転の自由度を失い、容易には回転しない。また、偶然に NaCl のテラス上に存在する分子は非常に動きやすいため、明瞭な STM 像を得ることができなかった。

次に、ブチルフェニル基をポルフィリン環に付加させた誘導体分子を実験に用いた。ブチルフェニル基はスペーサーとしての役割を果たし、ポルフィリン環の π 電子と金属基板との直接的な相互作用を避ける役割を果たす。この置換基を付加したポルフィリンは金属基板表面で容易に回転・移動し、しかも STM で観測可能である。しかし、上述した NaCl 層上のポルフィリン分子と同様に、そのほとんどがステップ端にトラップされるか、分子同士が凝縮して集合体となった。STM 探針によるマニピュレーションによって、分子をトラップサイトから開放することは可能だが、STM 探針と分子との相互作用はかなり大きく、イメージング中の探針との相互作用によって分子は常に回転・移動する。よって、その回転角度を決定することはできなかった。興味深いことに、凝縮した分子に対しては、STM 探針によるマニピュレーションを利用してラックアンドピニオン型の分子回転を実現できたが、これはトンネル電流によって駆動された回転ではない。

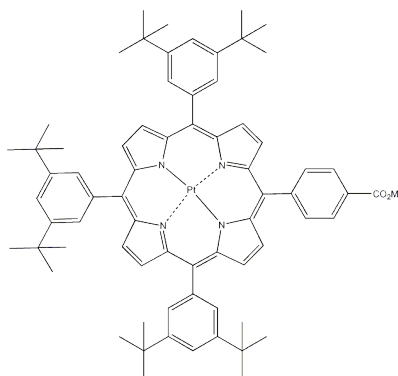


図1 ブチルフェニル置で置換した Pt-ポルフィリン分子 (非対称タイプ)

最終的に、Au(111)表面に形成されるヘリングボーン構造が本実験に適していることを見出した。ヘリングボーン構造のキンクには構造変調に起因する歪みによって、自発的に単原子の突起が形成され、分子の吸着サイトとなり得る。分子の回転方向を明確にするため、4つのブチルフェニル基の中の一つを他の置換基と交換した非対称なポルフィリン分子(図1)を用いて行ったところ、分子はこの金単原子突起に選択的にトラップされた(図2)。分子に対する探針位置を正確に決め、トンネル電流を増加したところ、分子は180°回転によって2つの安定な向きの間を遷移した(図3)。すなわち分子はローターとして回転の自由度を保ち、金単原子突起は分子回転の軸として働くことを見出した。現在、回転頻度に対するトンネル電流およびバイアス電圧依存性を調べることで、そのメカニズムを明らかにする実験を続けている。しかし、この分子-基板系では180°回転を行うため、回転方向は特定できず、本研究の目的であるスピン注入による回転方向の制御を行うことはできない。この双安定性は分子の非対称性に起因すると考えられるため、4本のブチルフェニル基の一つに化学的なマーカーを付加することで、対称性をできるだけ損なわずに回転角度を決定できるような分子の合成を検討している。これに引き続き、スピン注入によるアインシュタイン・ドハース効果の検証を行う予定である。

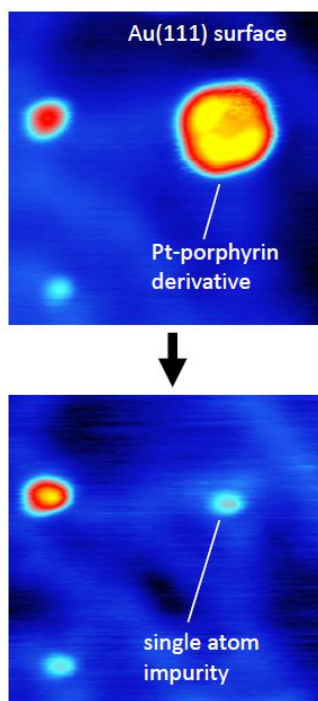


図2 金単原子突起にトラップされたPt-ポルフィリン分子。STMによって分子を移動することで確認した。

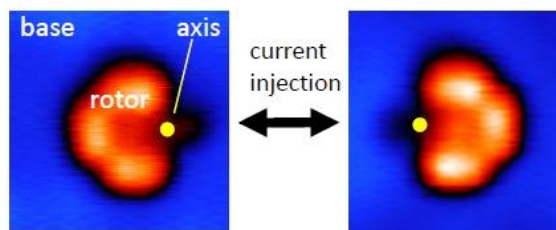


図3 STMからのトンネル電流によって180°回転したPt-ポルフィリン分子。分子は2つの状態の間を繰り返し遷移する。図3での金単原子突起が回転軸としての役割を果たす。

一方、スピンに依存した分子回転は半古典的描像によって予言されており、そのメカニズムを真に量子力学的な方法で記述することは未解決の問題である。実験との定量的な比較を可能にするため、スピンの自由度を取り入れた遷移マトリックスに基づく新たな理論モデルを構築しつつある。また、分子回転の実験で重要となる基板との相互作用を明らかにするために、吸着分子の電子状態の理論計算を行っている。

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2件)

① Takashi Uchihashi, Puneet Mishra, and Tomonobu Nakayama, "Resistive phase transition of the superconducting Si(111)-($\sqrt{7} \times \sqrt{3}$)-In surface", *Nanoscale Res. Lett.* vol. 8, pp.167(1-4) (2013) (DOI: 10.1186/1556-276X-8-167). (査読有り)

② Yusuke Tanaka, Puneet Mishra, Ryusei Tateishi, Nguyen Thanh Cuong, Hideo Orita, Minoru Otani, Tomonobu Nakayama, Takashi Uchihashi, and Kazuyuki Sakamoto, "Highly Ordered Cobalt-phthalocyanine Chains on Fractional Atomic Steps: One-dimensionality and Electron Hybridization", *ACS Nano* vol. 7, pp. 1317-1323 (2013) (DOI: 10.1021/nn304898c). (査読有り)

[学会発表] (計8件)

①吉澤俊介, 山本真幸, Puneet Mishra, 内橋隆, 「フタロシアニン分子が吸着したSi(111)-($\sqrt{7} \times \sqrt{3}$)-In表面の超伝導特性」日本

物理学会、2013年3月26日～29日、広島大学東広島キャンパス(広島県)。

②山本真幸, 水津理恵 S. Dutta, P. Mishra, 吉澤俊介, 中山知信, 阿波賀邦夫, 坂本一之, 若林克法, 内橋隆, 「ハニカム格子状に配列したラジカル分子 BTDTA 単層膜の STM 観察」日本物理学会、2013年3月26日～29日、広島大学東広島キャンパス(広島県)。

③ Takashi Uchihashi, "Surface-Molecular Hybrid Superconductors: Towards Realization of Majorana Fermions", MANA International Symposium 2013, 2013年02月27日～3月1日, 物質・材料研究機構(茨城県)。

④ Takashi Uchihashi, "Surface Superconductor Si(111)-($\sqrt{7} \times \sqrt{3}$)-In: Fluctuation Effects and Molecular Control" (invited), Symposium on Surface and Nano Science 2013, 2013年1月15日～18日, 蔵王温泉ホテル樹林(山形県)。

⑤ Takashi Uchihashi, "Atomically Thin Superconductors on Silicon Surfaces" (invited), IWAMSN2012, 2012年10月30日～11月02日, Grand Hotel Halong 4, Ha Long City (Vietnam)。

⑥ Takashi Uchihashi, "Superconductivity at silicon surfaces with metal adatoms and molecules" (invited), ICEAN 2012, 2012年10月22日～25日, The Mercure Hotel, Brisbane (Australia)。

⑦ 山本真幸, 水津理恵, P. Mishra, 中山知信, 阿波賀邦夫, 坂本一之, 内橋隆, 「Cu(111)上に作製した環状チアジラジカル BDTA 超薄膜の構造と電子状態」日本物理学会、2012年09月18日～21日、横浜国立大学

⑧ Takashi Uchihashi, "Superconductivity at adatom/molecule-induced silicon surfaces and interfaces" (invited), Trend in Nanotechnology (TNT) 2012, 2012年9月10日～14日, Madrid (Spain)。

[図書] (計1件)

内橋隆、中山知信、青野正和 (共著)
「超伝導現象と高温超伝導体」第3編第2章3節 467-474頁「金属原子一層の超伝導特性」エヌ・ティー・エス (2013年)

6. 研究組織

(1) 研究代表者

内橋 隆 (UCHIHASHI TAKASHI)
独立行政法人物質・材料研究機構・国際ナノアーキテクニクス研究拠点・MANA 研究者
研究者番号: 90354331

(2) 研究分担者

なし

(3) 連携研究者

小野 輝男 (Ono Teruo)
京都大学化学研究所・教授
研究者番号: 90296749

Puneet Mishra

日本学術振興会・外国人特別研究員
研究者番号: 20573752