

令和元年6月9日現在

機関番号：11301

研究種目：挑戦的研究(萌芽)

研究期間：2017～2018

課題番号：17K19047

研究課題名(和文) 局所振動分光を利用した水素結合顕微鏡の開発

研究課題名(英文) Development of Hydrogen Bonding Microscope Utilizing Local Vibrational 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) 4,900,000円

研究成果の概要(和文)：振動分光は分子分析の主要な手段であるが、分子の官能基の同定だけでなく、結晶の結合評価にも非常に重要な手法である。例として、水素結合を考える。水素結合(HB)は分子集合体の構造形成に非常に重要な役割を果たし、有機分子の結晶、超分子の形成から生体分子の集合体の形成についても決定的な要因となる。本研究では局所プローブを用い原子分解能を持った水素結合を可視化するために、局所分光法である非弾性トンネル分光(IETS)手法に注目し、水素結合由来のO-H伸縮モードのエネルギーを原子スケールの空間分解能で検知することに成功した。水素結合の空間マッピングが高い信頼性を持って実現できた。

研究成果の学術的意義や社会的意義

水素結合(HB)は分子集合体の構造形成に非常に重要な役割を果たし、有機分子の結晶、超分子の形成から生体分子の集合体の形成についても決定的な要因となる。しかしながら分析の観点からは、水素結合は正に帯電した水素原子と負に帯電した窒素分子の静電的相互作用であり、利用可能な分光的分析手法は限られている。最も明瞭なHBの分析手法として考えられているのは振動分光である。STMの優れた空間分解能を用い、振動情報を空間的にマッピングすることで得られる水素結合の分布は、化学にとどまらず生物分野でも大きく貢献すると考えられる。

研究成果の概要(英文)：The vibration spectroscopy is one of the major chemical analysis techniques, which can reveal not only the functional group of the molecule, but also the bonding nature of the crystal. The hydrogen bonding is a critical interaction between molecules which determines the structure of the molecule assembly. In this work we develop a technique to map the hydrogen bonding using the scanning probe microscopes. Instead of observing the morphology of the crystal, we focus on obtaining the inelastic component of the tunneling current. By detecting the vibration mode corresponding to the O-H stretching mode with the effect of the formation of the hydrogen bonding, we successfully mapped the spatial distribution of the hydrogen bonding.

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 水素結合 非弾性トンネル分光

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

1. 研究開始当初の背景

振動分光は分子分析の主要な手段であるが、分子の官能基の同定だけでなく、結晶の結合評価にも非常に重要な手法である。後者の場合には位置に敏感な測定が求められる。

例として、水素結合を考える。水素結合(HB)は分子集合体の構造形成に非常に重要な役割を果たし、有機分子の結晶、超分子の形成から生体分子の集合体の形成についても決定的な要因となる。しかしながら分析の観点からは、水素結合は図1(a)に示した例のように、正に帯電した水素原子と負に帯電した窒素分子の静電的相互作用であり、利用可能な分光的分析手法は限られている。最も明瞭なHBの分析手法として考えられているのは振動分光である。その典型的

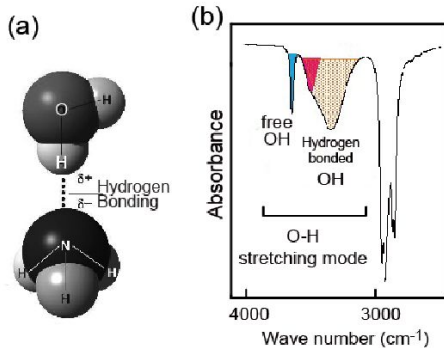


図1. (a) 水素結合の模式図 (b) 振動分光で見たHO伸縮振動と水素結合の関係

な例として、赤外分光による、O-H間の伸縮振動 $\nu(\text{OH})$ がOH-O水素結合の有無により変化する実験を示す(図1(b))。 $\nu(\text{OH})$ は3000-4000 cm^{-1} の領域にあるが、その領域の中に鋭い3700 cm^{-1} のピーク、3400 cm^{-1} に幅広のピークが存在する。前者は水素結合に関係しない $\nu(\text{OH})$ 、後者が近接の酸素原子と水素結合を作った $\nu(\text{OH})$ に相当し、後方でエネルギーが低エネルギー側にシフトしピーク幅も広がっている。多くの水素結合の存在がこの振動分光によって導かれている。水素結合を局所的に捉えることは分子集合体の構造と水素結合の関係を理解する上で不可欠であり、学理の基盤としても、水素結合の本質に迫ることが出来る。水素結合の可視化と判断するのは難しい状況である。

同様に最近注目される層状化合物も振動すなわちフォノンの理解と制御の重要性が取り上げられてきている。炭素原子がハニカム格子を成した物質、グラフェンは、ディラック電子状態やそれに由来する伝導特性から、次世代のデバイス材料として期待されている。電界効果トランジスタなどの電子デバイス材料としてグラフェンを用いるためには、絶縁体表面上にグラフェンを作成する必要があるが、その有力な方法として注目されているのがSiCの熱分解法であり、SiCの基板を高温で加熱すると、表面からSi原子のみが脱離し、残留したC原子同士が結合することで高品質かつ大面積なグラフェンが最表面に形成されることが報告されている。このような特性から、産業応用にも適した熱分解法であるが、得られたグラフェン中の電子の移動度が、下地のない場合のグラフェンの理論値よりも大幅に下がるという問題である。とくに室温で、SiC基板上のグラフェンの移動度が下がる原因として、界面のフォノンによる電子の散乱が重要であることが電気伝導度の温度依存性から報告されている。しかし、グラフェンの下に潜む界面フォノンを観察することは非常に難しく、これまで実際に界面フォノンを検出し、その特性を調べた研究例は皆無である。

2. 研究の目的

このように分子振動やフォノンの情報を局所的に捉えることは、分子集合体の構造と水素結合の関係や、電気伝導度と格子振動や界面構造との関係を理解する上で不可欠であり、学理の基盤としても本質に迫ることが出来る。走査型トンネル顕微鏡(STM)、原子間力顕微鏡(AFM)はともに原子分解能をもつ顕微鏡であり、これらを用いた水素結合の観察、あるいは界面での格子振動については、いくつかの報告がある。前者においては、STMの探針を水素原子で修飾した場合に、分子間の水素結合が期待できる箇所像が強調されること、またAFMを用いた観察でもカンチレバーの状態によって、分子の間に、結合を連想させる棒状の構造が報告されている。しかしSTM,AFMの両観察においても、その測定が探針に大きく依存することなど、追証がなければこれら水素結合の可視化と判断するのは難しい状況である。局所プローブが原子分解能を持った水素結合を可視化するツールとして用いられるためには、マクロな分光法で得られた水素結合特有な分光データを局所プローブで実際に観察することが肝要である。我々はSTMをもちいた局所分光法として非弾性トンネル分光(IETS)手法に注目し、水素結合由来の(OH)モードのエネルギーを原子スケールの空間分解能で検知することで、水素結合の有無を示すことが可能であり、水素結合の空間マッピングが高い信頼性を持って実現できる。

同様に、グラフェンと基板界面のフォノンを観察する方法としても、トンネル電子がフォノンを励起すると、トンネル電子はエネルギーを失う非弾性トンネル過程を用いる。この非弾性トンネル過程の測定と構造観察を組み合わせることで、構造とフォノンモードの種類の関係付けが可能で、原子スケールで構造とフォノンの分布を可視化することが可能である。

3. 研究の方法

STMをもちいた局所振動分光法として非弾性トンネル分光(IETS)を用いるが、その原理は図2に示すように、振動モードの励起で生じるトンネル電流の変化を、I-V曲線の2回微分で検知する。

この手法を水素結合見地に用いた場合には、図1(b)のHBによる(OH)シフトは図2(c)の様に観察されると予想する。

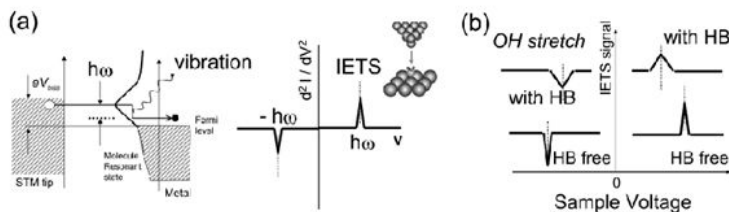


図2 非弾性トンネル分光 (IETS) と IETS による $\nu(\text{OH})$ 観察

されるドーパミン分子が形成する HB ネットワークを可視化する。ドーパミンは脳内神経伝達物質であるとともに、水素結合による無機・有機物質を接続するインターフェイス物質として盛んに研究されている。我々はその水素結合を金(111)表面にドーパミン薄膜に作成し、その構造を原子レベルで同定したのち、局所的な水素結合の分布を計測する。

グラフェンと基板界面のフォノンの分布については SiC から熱分解したグラフェンサンプルを用意し、表面の原子レベルでの構造を観察したのち、

4. 研究成果

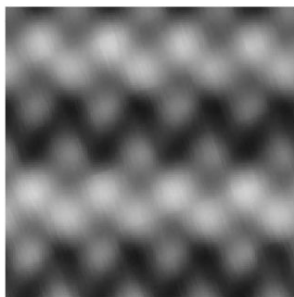


図3 ドーパミン薄膜の STM 像

水素結合可視化のための金表面に作成したドーパミン薄膜をまず図3に示す。1つのドーパミン分子は2つの明るい点から構成され、規則的な格子を形成している。ドーパミンは分子内2つの酸素分子をもち、隣の分子と水素結合を形成し2次元構造を作り安定すると考えられる。更に詳細に見ると、図4(a)に示すように、隣り合う分子は直結した2つの水素結合ではなく、ずれた形で1つの水素結合で結合されている。拡大して示した図4(b)で明瞭に理解されるように、OH 官能基は F のサイトでは水素結合とは無関係、HG のサイトでは水素結合に参加している。

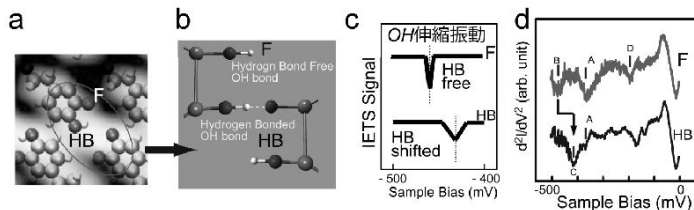


図4 ドーパミン分子が形成する格子での水素結合と IETS

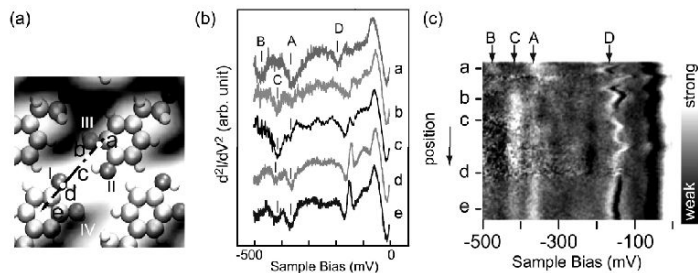


図5 ドーパミン薄膜で観測した IETS とそのマッピング

示すために IETS 信号のマッピング像を示す (図5)。図5(c)はその結果を示すがグレーの濃淡が IETS 信号の強度に相当し淡い色が強い信号に相当する。横軸はエネルギーに、測定位置が縦軸に相当し、上辺が a、可変が e に相当する。位置が a e に移動するにつれピーク B の輝線が、ピーク C の位置にシフトしていく様子が明瞭に観察された。

熱分解法で作成したグラフェンを図6に示す、まず SiC との界面にはバッファ層と呼ばれる、二層構造が崩れグラフェンとは異なった性質を持つ炭素の層ができる。バッファ層は SiC を基準にすると $6 \times 6 \times 3 R30$ の周期をもつ超構造を持つ。さらに熱分解が進むとバッファ層の上に、グラフェン層が形成され、グラフェン/バッファ層/SiC の構造を STM で観察すると、図7に示すように、バッファ層の周期構造を反映した $6 \times 6 \times 3 R30$ の周期をもつ明暗パターンが得られる。明るい部分と暗い部分で測定した IETS は3に示すように異なっている。これは非弾性トンネル過程が明るい部分と暗い部分で異なる、つまり存在するフォノンの種類が異なるためと考えられる。

どのようなフォノンが存在するのか、そしてそれがどのように電気伝導特性にかかわってくるのかを明らかにするために、グラフェンと SiC 界面の電子・フォノン物性を第一原理計算によって解析した。その結果、STM 像で明るく見える部分では、ダンダリングボンドを持った Si 原子が界面に存在し、暗く見える部分では Si 原子はダンダリングボンドを持っていない。

この手法により STM を用いた IETS の原理を用いた O-H 振動分光に基づいた水素結合可視化顕微鏡を開発することが可能となる。ターゲットとして脳内物質としてもあるいは無機と有機物質を結合される界面物質としても注目

IETS を用いた実験では F と HB のサイトに STM 探針を置いて IETS を夫々の位置で測定した。予想される結果と実験結果をそれぞれ図4(c)と(d)に示すが、ピーク A として、IETS 感度が高い C-H の伸縮振動が観察される。それに加えて位置 F では $460 \text{ meV} (=3700 \text{ cm}^{-1})$ にピーク B が観察されるが、位置 HB では $425 \text{ meV} (=3400 \text{ cm}^{-1})$ のピーク C に移動する。前者のエネルギーは free OH の (OH)、後者は水素結合 OH の (OH) エネルギーに一致する。これは2つの異なる O-H 伸縮振動のエネルギーを IETS で識別可能で、それをもとに水素結合の存在箇所を特定できる可能性を示している。この IETS 信号変化の位置依存性を、さらに明瞭に

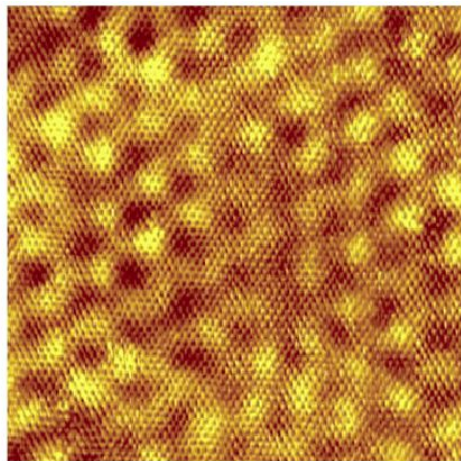


図6 グラフェン/バッファ層/SiCの構造におけるSTMトポグラフィ像

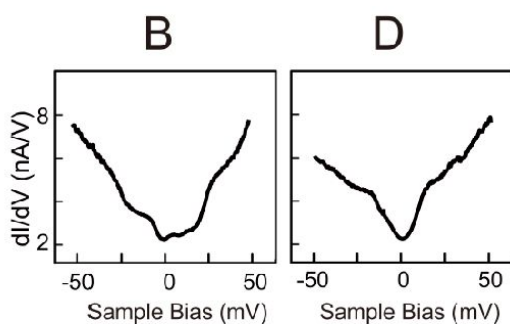


図7 明るい部分(B)、暗い部分(D)で測定したトンネル電流の電圧による微分

さらに、このダングリングボンドを持ったSi原子の垂直方向への振動に対応するフォノンが非常に局在しており、また電気伝導特性にも強い影響を与えることが判明した。図8に示すように、電気伝導特性のシミュレーション結果は、明るい部分・暗い部分で得られた実験結果を良く再現した。

5. 主な発表論文等

〔雑誌論文〕(計 7 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) porphyrazine film on Au(111), *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

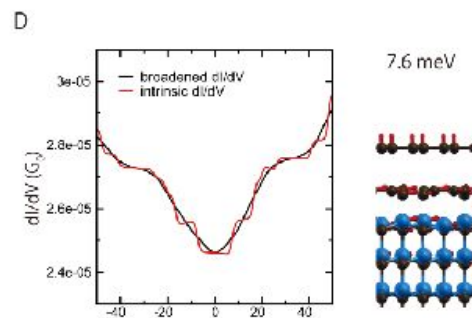
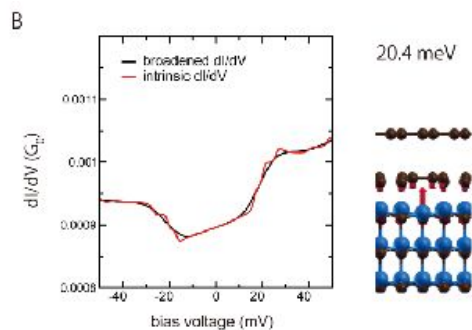


図8 明るい部分(B)と暗い部分(D)での非弾性トンネル過程を含む微分コンダクタンスのシミュレーション結果。左側の図は、非弾性トンネル過程を生じるフォノンに対応する原子の変位を表す

E. Minamitani, R. Arafune, T. Frederiksen, T. Suzuki, S. M. F. Shahed, T. Kobayashi, N. Endo, H. Fukidome, S. Watanabe, T. Komeda, Atomic-scale characterization of the interfacial phonon in graphene/SiC, Phys. Rev. B 96 (2017) 155431. 査読有
DOI 10.1103/PhysRevB.96.155431

〔学会発表〕(計 5 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.

〔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