

平成 21 年 5 月 21 日現在

研究種目：若手研究（B）

研究期間：2007～2008

課題番号：19750001

研究課題名（和文） 光結合型走査トンネル発光による単一分子の高速分光

研究課題名（英文） Ultrafast spectroscopy of a single molecule using a light-coupled scanning tunneling microscopy light emission

研究代表者

片野 諭（KATANO SATOSHI）

東北大学・電気通信研究所・助教

研究者番号：00373291

研究成果の概要：

走査トンネル顕微鏡(STM)は、試料表面の原子構造の観察だけでなく、探針と試料間の電位制御により個々の原子・分子の分光が可能である。しかしながら、トンネル電流を検出する装置上の制約により、STMの時間分解能はせいぜい数十ミリ秒程度に限られている。本研究では、従来のSTM装置に高い時間分解能を有するレーザー光を組み合わせたトンネル顕微鏡を構築することを目的とした。単一ナノ構造および有機分子を用いた自己組織化単分子膜構造の形成過程を明らかにし、それらの局所領域における動的過程を明らかにすることができた。

交付額

(金額単位：円)

	直接経費	間接経費	合計
2007年度	2,400,000	0	2,400,000
2008年度	900,000	270,000	1,170,000
年度			
年度			
年度			
総計	3,300,000	270,000	3,570,000

研究分野：化学

科研費の分科・細目：基礎化学・物理化学

キーワード：走査トンネル顕微鏡，トンネル発光，高速分光，単一分子化学，分子エレクトロニクス

## 1. 研究開始当初の背景

サブナノメータという原子スケールで精度の高い分光を行うことは、単一原子・分子の物理的および化学的な性質を明らかにする上で必要不可欠である。とりわけ走査トンネル顕微鏡(STM)は、試料表面の原子構造の観察だけでなく、探針と試料間の電位制御により個々の原子・分子の分光が可能である。

申請者は、STMを利用した非弾性トンネル分光(IETS)および走査トンネル分光法(STS)により、分子内に局在した振動および電子状態を明らかにする研究を行ってきた。しかしながら、トンネル電流を検出する装置上の制約により、STMの時間分解能はせいぜい数十ミリ秒程度に限られている。これまで、高速の時間分解測定は主にパルスレーザー光

を用いて行われてきたが、その空間分解能は光の回折限界(波長程度の空間スケール)に制限される。固体表面上の化学反応は、電子・振動エネルギーの緩和などを引き金として促進されるが、それらを高い時間分解能で単一ナノ構造の計測を行った例はない。

## 2. 研究の目的

本研究の目的は、従来の STM 装置にレーザー光を組み合わせてより高い時間分解能を有するトンネル顕微鏡を構築し、単一分子さらには分子内における動的過程を明らかにすることである。通常の STM イメージングにおける探針-試料接合間にパルスレーザー光を入射すると、光誘起されたトンネル電流が探針-試料間に流れる。この過渡的なトンネル電子によって誘起される試料からの発光をプローブすることにより高い時空間分解能を達成することが可能である。また、このような発光計測を吸着分子系に適用すべく、自己組織化有機単分子膜の構造解析、およびそれらの電子状態計測を合わせて行った。

## 3. 研究の方法

本研究課題は、2年計画で実施された。実験を遂行するに当たって必要なシステム構築を初年度に行った。高額機器(レーザー光源、超高真空装置、走査トンネル顕微鏡)は、既設の備品を用い、IETS および STS 分光を感度良く計測するための外部測定ユニット、真空装置内に試料分子を導入するための蒸着ユニットを新たに構築した。また、真空部品などを揃えることにより、システム完成をおこなった。

## 4. 研究成果

### (1) 金薄膜からの2光子励起発光計測

W探針-金蒸着薄膜試料からなるSTMギャップに、波長 920 nm (光子エネルギー 1.35 eV) に同調したピコ秒レーザー・パルス(繰り返し周波数 80 MHz)を照射し、ギャップから放出される可視発光をレーザーパルスと同期させたストリークカメラで計測した。その結果、レーザーパルスと同期した電子トンネルにより励起された発光が観測できたが、それに加えて数 100 ピコ秒程度の長い寿命時間をもつ別の発光成分も観測された。この長寿命発光の起源を探るために、光子エネルギー 1.35 eV のピコ秒レーザーパルスを半球プリズムの底面に蒸着した金薄膜(厚さ 40 nm)に照射し、プリズム側からの発光計測を行った。

1.4 eV~2.7 eV の光子エネルギー領域にブロードな発光が観測された(図 1 (A))。カットオフが励起光の光子エネルギーの2倍であること、および発光強度が励起光強度の2乗

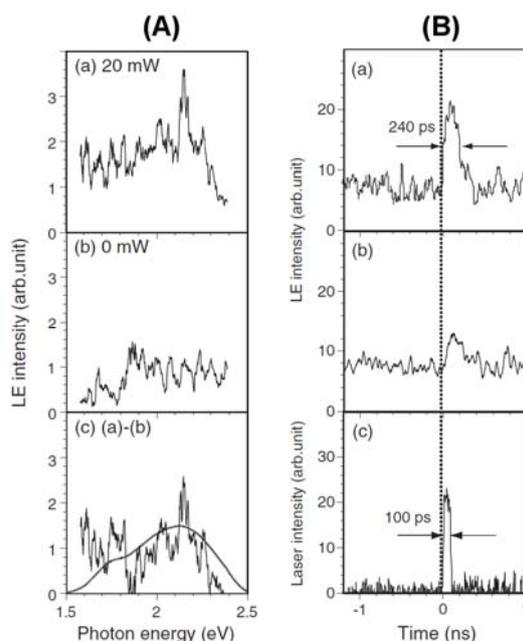


図 1 : (A)ピコ秒レーザーパルスを Au 薄膜に照射したときの発光スペクトル。(B) 観測された発光の時間プロファイル。

に比例したことから、この発光過程は2光子励起によることが示唆される。また、この発光の時間分解測定を行ったところ、240 ps の発光寿命を有することがわかった(図 1 (B))。観察された発光は、金薄膜中で二光子過程により生成された d バンドホールと sp 電子との再結合に伴う過程を経ていると考えられる。

### (2) ピコ秒レーザー照射下における有機吸着分子の STM 発光スペクトル測定

ベンゼン分子を吸着させた Cu(110) 表面を測定試料とし、レーザー照射の有無に伴う STM 発光スペクトルの変化を高い精度で計測することを試みた。

その結果、表面プラズモンに起因するブロードな発光スペクトルと併せて、レーザー光照射に起因するスパイク状のピークが出現することを見いだした。スパイク構造のピーク間隔は、ベンゼン分子の C-H 伸縮振動のエネルギーに相当することが同位体置換されたベンゼン分子を用いることにより明らかとなった。

### (3) Au(111) 表面に吸着した剛直三脚分子の自己組織化構造およびその電子状態観察

ダイヤモンドの炭素骨格の単位構造であるアダマンタンをコアにもつ分子三脚を Au(111) 基板に吸着させ、表面に形成された自己組織化単分子(SAM)膜の吸着構造、およびその SAM 膜の電子状態を STM を用いて考察した。

Br 基を頭頂部に結合させたアダマンタン分子三脚(BATT)は、STM 像において輝点とし

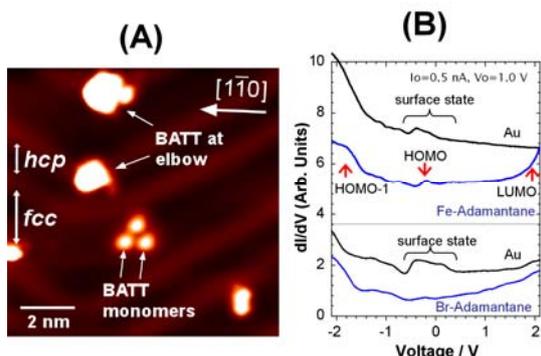


図2 : (A) bromo adamantane trithiol を吸着させた Au(111)表面の STM 像。(B) Br 置換基、フェロセン置換基の STS スペクトル。

で観察された(図2 (A))。基板の Au 原子が解像された STM 像より、3つの硫黄原子はそれぞれ Au(111)表面の bridge サイトに結合することが明らかとなった。吸着量の増加に伴い fcc サイトの谷に沿って帯状構造を形成し、高吸着量領域において表面全体に広がった SAM 膜を形成することがわかった。SAM 膜の成長過程および吸着構造を検討した結果、BATT 分子は3両体をサブユニットとし、この3両体サブユニットが6個集まった6両体を安定構造として SAM 膜が構成されることが明らかとなった。ここで3両体を形成する BATT は、キラル構造を形成し、さらに6両体のキラル構造に反映されることが明らかとなった。このような階層的なキラル構造は、アダマンタン分子骨格内のメチレン基に起因することが示唆された。

また、Br 置換およびフェロセン置換アダマンタン分子三脚の電子状態を走査トンネル分光(STS)により検討した。Br 置換体はフェルミエネルギー近傍に状態密度を有さないのに対して、フェロセン置換体のスペクトルにはフェロセンの HOMO および LUMO に帰属される明瞭な共鳴ピークが検出された(図2 (B))。つまり、分子三脚の上端に修飾された官能基の電子状態を SAM 膜に直接付加できることが本研究結果から示唆される。

#### (4) Cu(110)表面上におけるアミノ安息香酸異性体の超構造形成過程の解明

Cu(110)表面に吸着したアミノ安息香酸イオン異性体(オルト、メタ、パラ)の局所構造を STM を用いて観察し、置換基の位置が超構造およびその形成過程に及ぼす効果を検討した。

オルトアミノ安息香酸イオン(図3(A))およびパラアミノ安息香酸イオン(図3(B))は Cu(110)表面上において二次元的な周期構造を形成した。しかし、オルトアミノ安息香酸イオンはステップを起点として超構造を形成し、パラアミノ安息香酸イオンはテラス上

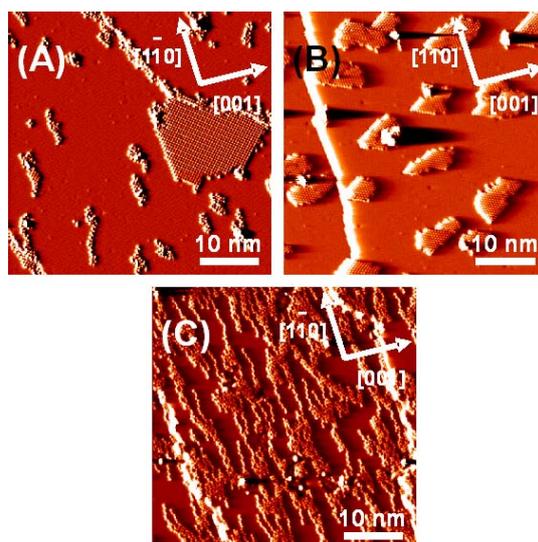


図3 : アミノ安息香酸を吸着させた Cu(110)表面の STM 像。(A) オルト位、(B) パラ位、(C) メタ位。

で自発的に超構造を形成したことから、超構造の形成過程はそれぞれ異なると推測される。一方、メタアミノ安息香酸イオン(図3(C))は Cu 原子列方向に一次元の鎖状構造を形成し、広範囲に渡る周期構造の形成は確認されなかった。飽和吸着表面において形成された各異性体の周期構造について STM 像の解析を行い、水素結合に強く依存した超構造の形成過程について明らかにすることができた。

#### (5) Au(111)表面に吸着したカーボンナノチューブの局所構造変化およびその発光エネルギーの制御

Au(111)表面にカーボンナノチューブを固定化させ、その吸着状態を STM により局所観察した。ドライコンタクト法を用いることにより、表面の汚染なくカーボンナノチューブを金属基板に保持できることを確認した。

また、STM 探針からの電圧パルスをカーボ

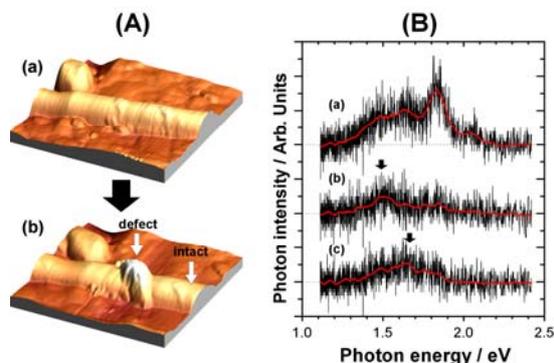


図4 : (A) STM 探針からのトンネル電子注入によるカーボンナノチューブの局所構造変化。(B) 局所的に構造変化をおこしたカーボンナノチューブからの STM 発光スペクトル。

ンナノチューブに印加することにより、局所的にカーボンナノチューブ構造を変化させることができることを見いだした(図 4(A))。さらに、加工されたカーボンナノチューブの発光現象を STM 発光分光により調べた(図 4(B))。その結果、局所的に構造変化したカーボンナノチューブの発光スペクトルは、無加工のスペクトルと比較してブルーシフトすることがわかった。

#### 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 10 件)

- (1) S. Katano, M. Hori, C. Rabot, Y. Kim and M. Kawai: "Effect of the Substituent Position on the Molecular Assembly: The Hydrogen-bonded Arrangement of Aminobenzoates Adsorbed on Cu(110)" *Japanese Journal of Applied Physics*, **48** (2009) In press. 査読有
- (2) C. Rabot, M. Hori, S. Katano, Y. Kim and M. Kawai: "Self-assembly of meta-amino benzoate on Cu(110)" *Langmuir*, **25** (2009) 5504-5508. 査読有
- (3) T. Sanbongi, S. Katano, Y. Uehara and S. Ushioda: "Time-Resolved Spectroscopy of Laser-Induced Light Emission from an Evaporated Au Film in the Kretschmann Geometry" *Japanese Journal of Applied Physics*, **47** (2008) 6114-6116. 査読有
- (4) S. Katano, Y. Kim, T. Kitagawa and M. Kawai: "Self Assembly and STM Tip-induced Motion of Ferrocene Adamantane Trithiolate Adsorbed on Au(111)" *Japanese Journal of Applied Physics*, **47** (2008) 6156-6159. 査読有
- (5) S. Katano, Y. Kim, Y. Kagata and M. Kawai: "Surface Diffusion and Interaction of Metastable Formate on Ni(110) Investigated by Low-Temperature Scanning Tunneling Microscopy" *Chemistry Letters*, **37** (2008) 914-915. 査読有
- (6) S. Katano, H. S. Kato, M. Kawai and K. Domen: "Partial Hydrogenation of 1,3-Butadiene on Hydrogen-Precovered Pd(110) in the Balance of pi-bonded C4 Hydrocarbon Reactions" *Journal of Physical Chemistry C*, **112** (2008) 17219-17224. 査読有
- (7) M. Hori, S. Katano, Y. Kim and M. Kawai: "Effect of the Substituent on Metal-Molecule Hybridization" *Surface Science*, **602** (2008) 3140-3143. 査

読有

- (8) S. Katano, Y. Kim, H. Matsubara, T. Kitagawa and M. Kawai: "Hierarchical Chiral Framework Based on a Rigid Adamantane Tripod on Au(111)" *Journal of the American Chemical Society*, **129** (2007) 2511-2515. 査読有
- (9) S. Katano, Y. Kim, M. Hori, M. Trenary and M. Kawai: "Reversible Control of Hydrogenation of a Single Molecule" *Science*, **316** (2007) 1883-1886. 査読有
- (10) M. Furukawa, T. Yamada, S. Katano, M. Kawai, H. Ogasawara and A. Nilsson: "Geometrical characterization of adenine and guanine on Cu(1 1 0) by NEXAFS, XPS, and DFT calculation" *Surface Science*, **601** (2007) 5433-5440. 査読有

[学会発表] (計 20 件)

- (1) ピコ秒の時間分解能と原子位置分解能を併せ持つ光学計測法の開発  
上原洋一, 三本木智則, 片野諭, 坂本謙二, 潮田資勝  
2009年春季 第56回応用物理学関係連合講演会, 筑波大学, つくば市, 2009年3月30日.
- (2) Ge<sub>2</sub>Sb<sub>2</sub>Te<sub>5</sub>およびSb<sub>2</sub>Te<sub>3</sub>薄膜のSTM発光測定  
桑原正史, 上原洋一, 片野諭  
2009年春季 第56回応用物理学関係連合講演会, 筑波大学, つくば市, 2009年3月30日.
- (3) Ge<sub>2</sub>Sb<sub>2</sub>Te<sub>5</sub>とSb<sub>2</sub>Te<sub>3</sub>のSTM発光分光  
片野諭, 上原洋一, 桑原正史, 潮田資勝  
第64回年次大会(春)日本物理学会, 立教大学, 東京都, 2009年3月29日.
- (4) ピコ秒レーザー照射下のSTM発光スペクトル  
上原洋一, 三本木智則, 片野諭, 潮田資勝  
第64回年次大会(春)日本物理学会, 立教大学, 東京都, 2009年3月29日.
- (5) 走査トンネル顕微鏡を用いた金属表面における水素原子拡散の局所観察  
片野諭, 金有洙, 川合真紀  
第89春季年会日本化学会, 日本大学, 船橋市, 2009年3月28日.
- (6) Quantum Diffusion of Hydrogen Atoms on Ni(110) Studied by Scanning Tunneling Microscopy  
S. Katano, Y. Kim, M. Kawai and Y. Uehara  
The 4th International Symposium on Medical, Bio- and Nano-Electronics  
Tohoku University, Sendai, Japan, 5 March 2009.
- (7) 走査トンネル顕微鏡で探る金属表面に吸着した水素原子のトンネル拡散(招待講演)  
片野諭  
東北大学多元物質科学研究所・先端計測開発センター主催 先端計測シンポジウム09—走査プローブ顕微鏡分光の最前線—, 東北大

学多元物質科学研究所, 仙台, 2009年2月13日.

(8) 単一分子ダイナミクスの開拓 (招待講演)  
片野諭

独創する若手研究者の融合-表面・界面が創成する融合科学, 平成20年度東北大学国際高等研究教育機構研究会第55回応用物理学関係連合講演会, 片平さくらホール, 東北大学, 仙台, 2009年1月15日.

(9) Geometrical Control of Aminobenzoate Adsorbed on Cu(110) Using Benzoate Template

S. Katano, M. Hori, Y. Kim and M. Kawai

The 16th international colloquium on scanning probe microscopy (ICSPM16)

Atagawa House, Shizuoka, Japan, 11 December 2008.

(10) Light Emission Spectroscopy of Single-Walled Carbon Nanotube Adsorbed on Au(111) Studied by Scanning Tunneling Microscopy

S. Katano, S. Hayashi, and Y. Uehara

The 16th international colloquium on scanning probe microscopy (ICSPM16)

Atagawa House, Shizuoka, Japan, 11 December 2008.

(11) Defect Creation and Light Emission Spectroscopy of Single-Walled Carbon Nanotube Adsorbed on Au(111) Studied by Scanning Tunneling Microscopy

S. Katano, S. Hayashi, and Y. Uehara

International Symposium on Surface Science and Nanotechnology 5 (ISS5)

Waseda University, Japan, 11 November 2008.

(12) Self-assembly of meta-aminobenzoate on Cu(110) investigated with scanning tunneling microscopy and X-ray absorption spectroscopy

C. Rabot, M. Hori, S. Katano, S. Doi, Y. Kim, M. Kawai, Y. Takata, J. Miyawaki, and S. Shin

International Symposium on Surface Science and Nanotechnology 5 (ISS5)

Waseda University, Japan, 10 November 2008.

(13) ナローギャップ半導体  $\text{Ge}_2\text{Sb}_2\text{Te}_5$  の STM 発光分光

片野諭, 上原洋一, 桑原 正史, 潮田資勝

第2回東北大学光科学技術フォーラム, 東北大学, 仙台市, 2008年11月6日.

(20) ナノスケールにおける水素原子の表面拡散およびマニピュレーション

片野諭, 金有洙, 川合 眞紀

第2回分子科学討論会, 福岡国際会議場, 福岡市, 2008年9月27日.

(14) Superstructures of meta-aminobenzoate on Cu(110) investigated with scanning tunneling microscopy and X-ray absorption spectroscopy

Rabot Caroline, 土肥 真路, 宮脇 淳, 高田 恭孝, 堀 雅史, 片野諭, 金有洙, 辛 埴, 川合 眞紀

第2回分子科学討論会, 福岡国際会議場, 福岡市, 2008年9月26日.

(15) Anisotropic Surface Diffusion of Hydrogen atoms on Ni(110) Studied by Scanning Tunneling Microscopy

S. Katano, Y. Kim, and M. Kawai

25th European Conference on Surface Science, (ECOSS 25)

University of Liverpool, UK, 28 July 2008.

(16) 走査トンネル顕微鏡による水素原子の微視的な表面拡散過程の解明(招待講演)

片野諭, 金有洙, 川合 眞紀,

第55回応用物理学関係連合講演会, 日本大学, 船橋市 2008年3月28日.

(17) 完全に孤立した金属微粒子の STM 発光分光

道又淳一, 片野諭, 上原洋一, 潮田資勝

第63回日本物理学会年次大会, 近畿大学, 東大阪市, 2008年3月23日.

(18) Hierarchical Chiral Framework Based on a Rigid Adamantane Tripod on Au(111)

S. Katano, Y. Kim, T. Kitagawa and M. Kawai

The 15th international colloquium on scanning probe microscopy (ICSPM15)

Atagawa House, Shizuoka, Japan, 6 December 2007.

(19) Time-resolved two photon light emission spectroscopy of gold thin film

T. Sanbongi, S. Katano, Y. Uehara and S. Ushioda

The 15th international colloquium on scanning probe microscopy (ICSPM15)

Atagawa House, Shizuoka, Japan, 6 December 2007.

(20) Single molecule chemistry using scanning tunneling microscope (invited)

S. Katano

International Workshop on Nanostructure and Nanoelectronics, Tohoku University, Sendai, 21 November 2007.

## 6. 研究組織

### (1) 研究代表者

片野 諭 (KATANO SATOSHI)  
東北大学・電気通信研究所・助教  
研究者番号: 00373291

### (2) 研究分担者

なし

### (3) 連携研究者

なし