

平成 22 年 5 月 24 日現在

研究種目：特定領域研究

研究期間：2005～2009

課題番号：17069006

研究課題名（和文） 分子-電極ナノコンタクト系の電気伝導

研究課題名（英文） Electron transport through a molecule at metal electrode

研究代表者

川合 眞紀 (KAWAI MAKI)

東京大学・大学院新領域創成科学研究科・教授

研究者番号：70177640

研究成果の概要（和文）：

分子を電極に固定する化学結合種の探索、STM 探針から注入される電子と分子内自由度（核の運動や局在スピンの励起）との結合様式、トンネル電子により励起された振動励起状態とその緩和過程に注目し、金属電極に固定された分子の輸送特性について研究を行った。トンネル電子による振動励起と振動励起の緩和過程において生じる分子の運動や反応、トンネル電子と分子内局在スピンのカップリングについて知見を得た。

研究成果の概要（英文）：

We investigated chemical groups to attach a molecule to metal electrode, coupling of tunneling electrons from an STM tip with the degrees of freedom of the molecule such as molecular vibrations and the spin localized inside the molecule, and the relaxation process of vibrationally-excited states formed by tunneling electrons. We found that molecular motions and reactions take place as a result of the energy relaxation of vibrationally-excited states. In addition, we successfully observed spin excitation spectra associated with the spins localized in a single molecule.

交付決定額

(金額単位：円)

	直接経費	間接経費	合計
2005年度	24,300,000	0	24,300,000
2006年度	35,600,000	0	35,600,000
2007年度	28,300,000	0	28,300,000
2008年度	32,600,000	0	32,600,000
2009年度	14,500,000	0	14,500,000
総計	135,300,000	0	135,300,000

研究分野：表面科学、ナノサイエンス

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：表面・界面、トンネル顕微鏡、金属単結晶、非弾性トンネル過程、化学吸着、電気伝導

1. 研究開始当初の背景

Mark Reed と James M. Tour らは、電極に架橋した1個のフェニレンオリゴ

マー分子について、電気伝導計測を行い、分子がスイッチング機構を示すことを明らかにした。この実験報告により、単一分子デバイスを目指した研究が盛んになった。しかしながら、これら先駆的結果の再現性の問題に端を差し、電極に架橋した分子の電気伝導特性を解明することが急務となっている。電極に接続した分子の伝導物性では、分子と電極の接合が重要な役割を担うにもかかわらず、これまでこの接合（コンタクト）をあからさまに取り上げた議論はなおざりになっていた。多くの分子・電極接合には硫黄原子を含む分子を金表面にアンカーする技術を用いている。これは硫黄原子と金表面間の強い化学結合を利用したものであるが、電気的な接続は必ずしもよくない。これに置き換わる電極基板とアンカー原子・官能基間の接合系の系統的な探索と構築が切望されている。分子を電極に架橋して形成される「分子素子」には高い関心が寄せられているが、将来の実用デバイスとしての地位を得るには、基本的な制御技術を確立する必要がある。多様な機能を持つ分子を自在に合成する有機化学の技術、高度に発達したナノメートル領域の半導体微細加工技術などの既存分野の発展と併せて、分子と電極との接合についての系統的な研究がなされれば、「一分子エレクトロニクス研究」に新たな設計指針を導入することができ、安定した実用デバイスへの開発研究にも大きな道しるべとなることが期待される。

2. 研究の目的

本研究の大きな目的は、走査トンネル顕微鏡(STM)により、電極に固定された個々の分子の伝導特性について、(1) ナノコンタクト(分子と電極との接触)、(2) 伝導電子と分子内自由度とのカップリング、を解明することである。

(1) ナノコンタクト(分子と電極との接触)の解明では、以下の点に注目する。孤立分子の状態では最高占有準位(HOMO)と最低非占有準位(LUMO)が数eV離れていても、電極に接地すると電極との配位結合が形成され、往々にして、フェルミレベル近傍に状態を持つ。金属の電子状態が混じったこの軌道は、部分的に占有されている場合が多く、電極状態の一部とも定義できる。この電子軌道と、分子内に非局在化している電子軌道との重なりが大きければ、基板(電極)と分子の電子系との間にはコヒーレントな伝導物性が、重なりが小さければ電極と分子のコンタクト部分に伝導のボトルネックが出現し、クーロンブローケード

などホッピング伝導が期待される。本研究では、電極となる金属とそこに接触する官能基の組み合わせを検討し、ナノリンク分子伝導に最適な組み合わせを探索する。

(2) 伝導電子と分子内自由度とのカップリングの解明では、STM探針からナノリンク分子に注入された伝導電子が、核の運動や局在スピンなどの分子内自由度とどのようにカップリングするかに注目する。特に、振動励起やスピンによる微細電子状態間の電子励起などの非弾性伝導過程がナノリンク分子の輸送特性全般に大きな影響をもたらすことが考えられる。この点を明らかにする。

3. 研究の方法

研究は、超高真空極低温 STM システムにより行った。STM探針/ナノリンク分子/金属単結晶からなる単一分子接合について、電流電圧特性、電流の一次微分、二次微分の測定を行った。STM観察による分子配向、吸着位置を決定し、構造情報と輸送特性の関係を検討した。また、分子スピンによる非弾性過程の検出を目的に、1K以下の超低温、10テスラ級の強磁場下で動作する STM システムの建設を行った。さらに、領域域内の分子合成グループや放射光の計測グループと連携して研究を進めた。

4. 研究成果

(1) コンタクト系の探索

三重大学北川らの合成した3脚分子とAu(111)電極との接合を調べた。分子は3階対称性を示すキラリティのない分子であるが、電極上では自己組織的にキラリティを示す超格子を形成することが明らかとなった[J. Am. Chem. Soc. 129 (2007) 251]。

Pt(111)電極に接合したHCH₃NCにトンネル電子を注入してCH結合を切断してCH₃NCを生成する反応、CH₃NC分子とH₂を反応させてHCH₃NCに戻す、という二つの化学反応を利用して、フェルミ準位のところで、高い状態密度を有するコンタクト状態と低い状態密度を有するコンタクト状態の間を可逆的にスイッチングさせることに成功した[Science 316 (2007) 1883]。

大阪大学家らが合成した3脚分子(電極基板との結合部位がSeH基、SeCN基、ピリジン環、アミノ基から構成される3脚分子)を金基板に吸着させて、基板と分子との結合様式や電気伝導特性に深く関わると考えられるFermi準位近傍の状態密度を光電子分光により調べた。

SeH 基では、水素が外れて Au-Se 結合ができる。3つの SeH 基はいずれも金と結合を作っており、3本の Au-Se 結合により基板と結合していることが明らかとなった。SeCN 基を有する 3脚分子では、CN 基が外れて 3本の Au-Se 結合により基板と結合していることが明らかとなった。Fermi 準位近傍に Au-Se に由来する準位が観測され、Se はナノリンク分子を基板に結合させる部位として優れている可能性を示している [Phys.Chem.Chem.Phys. 11 (2009) 4949]。

(2) トンネル電子による振動励起と緩和過程

トンネル電子による分子振動の励起メカニズムおよび振動励起状態の緩和過程において誘起される分子運動や反応の機構を調べた。Pd(110)電極に接合した cis-2-ブテンでは、分子内振動のエネルギーに対応する電圧をしきい値に分子の回転運動が誘起されることがわかった。このことは、ある分子振動がエネルギーを受け取り励起し、その脱励起過程で束縛回転運動に非調和カップリングでエネルギー移動が起こることが明らかとなった。STM-IETS では、検出される振動モードはわずかで、分子を特定するには不十分なことが多いが、トンネル電子により誘起される運動を調べることで、どの振動モードが励起されるかを調べる (Action Spectroscopy) ことが可能であることを提案した [PRL 95 (2005) 246102]。

STM-IETS について選択則はいまだ不明である。Cu(111)電極に接合した CH₃S について、STM-IETS アクションスペクトル、接合状態の第一原理 DFT 計算により、フェルミ準位近傍に状態密度を有する状態と振電相互作用しやすい振動モードが励起されることを明らかにした [Phys. Rev. Lett. 100 (2008) 136104]。振動励起による分子操作の手法を確立した。特に、STM 探針とターゲット分子との相対的な位置関係を制御して、分子の運動方向を制御できることを見いだした [Phys. Rev. B (2008) 201405]。

アクションスペクトロスコピーの手法を複数の分子系に発展させた。Pt(111)電極に接合した水分子やダイマーでは、振動エネルギーとトンネル電子注入によるホッピング確率の相関を詳細に調べた。水ダイマーでは、水素結合により配位した水分子の水素原子の配向が不明であったが、アクションスペクトルと理論計算による構造・基準振動解析との比較から、

ダイマー分子の構造を決定することに成功した。また、振動励起と脱励起過程の関係を考慮してアクションスペクトルの形状を解析する理論的枠組み定式化した。これにより、STM-IETS で観測できないモードもアクションスペクトロスコピーを通じて検出することが可能となり、振動分光法としての基盤を確立した。

(3) ナノリンク分子のスピン検出

Cu(110)電極および電極の最外層を酸化した修飾電極に接合した鉄フタロシアニンについて、スピン状態と磁気異方性を調べた。鉄の 3重項状態に由来する零磁場分裂スペクトルが印可磁場に応じて変化するゼーマン効果から、修飾電極ではスピン 3重項状態が保持されていること、磁化容易化軸はバルクと同様な分子面内から面直へと変化していることが明らかとなった。分子内の局在スピンとトンネル電子とのカップリングを単一分子レベルでとらえることに成功した。スピン状態の解明には、東京大学の幸らとの共同研究により、軟 X 線光電子分光の実験を相補的に行った [Phys. Rev. Lett. 102 (2009) 16720]。

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 53 件) (全て査読有り)

- ① Hyung-Joon Shin, Jaehoon Jung, Kenta Motobayashi, Susumu Yanagisawa, Yoshitada Morikawa, Yousoo Kim, and Maki Kawai, State-selective dissociation of a single water molecule on an ultrathin MgO film. Nature Materials 9 (2010) 442-447.
- ② Satoshi Katano, Yousoo Kim, Yuma Kagata and Maki Kawai, Vibration-assisted rotation and deprotonation of a single formic acid molecule adsorbed on Ni(110) studied by scanning tunneling microscopy. J. Phys. Chem. C 113 (2009) 19277-19280.
- ③ Hyung-Joon Shin, Sylvain Clair, Yousoo Kim and Maki Kawai, Substrate-induced array of quantum dots in a single-walled carbon nanotube. Nature Nanotech. 4 (2009) 567-570.
- ④ N. Tsukahara, K. Noto, M. Ohara, S. Shiraki, Y. Takata, J. Miyawakai, M. Taguchi, A. Chainani, S. Shin, N.

Takagi and M. Kawai,
Adsorption-induced switching of
magnetic anisotropy in a single
iron(II) phthalocyanine molecule on
oxidized Cu(110) surface. Phys. Rev.
Lett. 102 (2009) 167203-1-167203-4.

- ⑤ Michiaki Ohara, Yousoo Kim and Maki Kawai, Electric field response of a vibrationally excited molecule in a STM junction. Phys. Rev. B 78 (2008) 201405-1-201405-4.
- ⑥ Michiaki Ohara, Yousoo Kim, Susumu Yanagisawa, Yoshitada Morikawa and Maki Kawai, Role of molecular orbitals near the Fermi level in the excitation of vibrational modes of a single molecule at a scanning tunneling microscope junction. Phys. Rev. Lett. 100 (2008) 136104-1-136104-4.
- ⑦ Satoshi Katano, Yousoo Kim, Masafumi Hori, Michael Trenary and Maki Kawai, Reversible control of hydrogenation of a single molecule. Science 316 (2007) 1883-1886.

[学会発表] (計 290 件)

- ① Yousoo Kim, “Mode-selective and state-selective chemistry of a single molecule with STM”, XIII International Conference on Vibrations at Surfaces(VAS13), Orlando, USA, Mar.12 (2010).
- ② Noriaki Takagi, “Molecular Spins at Surfaces”, 7th International Symposium on Atomic Level Characterizations for New Materials and Devices '09, Maui, USA, Dec. (2009). 12/6-11
- ③ 塚原規志、伊藤彩夏、酒井真利、能登健一、白木將、高木紀明、川合真紀，“表面吸着による分子の磁気異方性変化：Cu(110)表面上の鉄(II)フタロシアニン分子”、第29回表面科学学術講演会、東京、10月28日(2009)
- ④ Maki Kawai and Yousoo Kim, “Single Molecule Chemistry - manipulating molecules at surfaces -”, The 3rd IUPAP International Conference on Women in Physics 2008(ICWIP 2008), Seoul, Korea, Oct.8 (2008).

[その他]

ホームページ等

<http://www.surfchem.k.u-tokyo.ac.jp/>

6. 研究組織

(1)研究代表者

川合 真紀 (KAWAI MAKI)

東京大学・大学院新領域創成科学研究科・教授

研究者番号：70177640

(2)研究分担者

高木 紀明 (TAKAGI NORIAKI)

東京大学・大学院新領域創成科学研究科・准教授

研究者番号：50252416

白木 將 (SHIRAKI SUSUMU)

東京大学・大学院新領域創成科学研究科・助教

研究者番号：80342799

金 有洙 (KIM YOUSOO)

理化学研究所・Kim 表面界面科学研究室・准主任研究員

研究者番号：50373296