

## 科学研究費助成事業（科学研究費補助金）研究成果報告書

平成 24 年 6 月 4 日現在

機関番号：12102

研究種目：若手研究（B）

研究期間：2009～2011

課題番号：21710097

研究課題名（和文）自己組織化有機ナノ構造による新奇量子状態の実現と制御

研究課題名（英文）Realization and control of novel quantum states by self-assembled organic molecular nanostructure

研究代表者

金澤 研（KANAZAWA KEN）

筑波大学・数理物質系・助教

研究者番号：60455920

研究成果の概要（和文）：本研究では、金属表面上の有機分子自己組織化単分子膜によって形成される低次元電子状態を分子修飾によって制御することを目的とし、主に銅基板上のアミノ酸分子を対象に STM 測定を行った。その結果、 $\beta$ アラニン/Cu(100)界面に、以前に報告したグリシンとは異なる分散関係をもつ二次元電子ガス状態が形成されることを明らかにした。また、グリシン/Cu(111)では、グリシン自己組織化構造に Cu(111)の表面電子状態が閉じ込められ、量子閉じ込め状態が形成されることを明らかにした。

研究成果の概要（英文）：In this study, aiming at control of low-dimensional electronic states realized in an interface between self-assembled organic molecular monolayer and metal substrate by molecular modification, we performed STM study of amino-acid molecules adsorbed on Cu surfaces. As a result in  $\beta$ -alanine/Cu(100), we found that novel two dimensional electronic gas states, which have a different dispersion relationship from glycine/Cu(100), were formed. In addition, in glycine/Cu(111), the surface states of the Cu(111) were confined by self-assembled glycine supra-molecular ring structure and quantum corral states were formed.

交付決定額

（金額単位：円）

	直接経費	間接経費	合計
2009年度	2,600,000	780,000	3,380,000
2010年度	500,000	150,000	650,000
2011年度	500,000	150,000	650,000
年度			
年度			
総計	3,600,000	1,080,000	4,680,000

研究分野：複合新領域

科研費の分科・細目：ナノ・マイクロ化学・ナノ構造科学

キーワード：ナノ構造物性、走査プローブ顕微鏡、表面界面物性、ナノ材料、自己組織化

## 1. 研究開始当初の背景

ナノテクノロジー、特にボトムアップ技術の分野において、固体表面上に形成される有機分子の低次元構造により電子物性を制御することは、将来の機能性分子デバイスへの利用に向けてきわめて重要な課題となっている。この性質は分子単体の電子状態のみならず、分子のもつ官能基に起因して現れる分

子基板間および隣接する分子間に働く相互作用の複雑なバランスによって決定されるため、その解明には精緻かつ系統的な研究が望まれる。

低次元構造中ではサイズ効果によって、マクロな三次元固体結晶と異なった様々な興味深い量子現象が現れることが知られており、本研究で注目する低次元自由電子ガス状

態もその代表の一つとして挙げられる。

最近の我々の研究で、最も単純な  $\alpha$ -アミノ酸であるグリシンを Cu(100)表面上へ吸着した場合に形成される  $p(2 \times 4)$  界面中に 2DEG が観察された。驚くべきことは、基板である Cu(100)表面は STM 観察のエネルギー領域 (フェルミエネルギー:  $E_F$  近傍  $\pm 1$  eV) では元々 2DEG をもたない表面であり、吸着により分子と基板との間に形成される混成軌道の広がりが高次元 2DEG をもたらしているという点と、観察された定在波の波数と STM 試料バイアス電圧から得られた分散関係が分子の吸着構造に依存したきわめて大きな異方性を示すという点である。化学修飾が比較的容易であるという有機分子の利点を考えると、吸着させる分子の直鎖および官能基を選択し、界面に形成される混成軌道の準位および形状を制御し、固体表面上に望みの分散関係をもつ 2DEG をデザインできると考えられ、既存の無機デバイスの限界を超える将来の高性能低次元分子デバイスの実現に向けた基盤研究として、多くの分子を対象として研究が継続され、系統的な知見が蓄積されることが望まれる。

## 2. 研究の目的

本研究では原子オーダーでの測定手法を用いた分子修飾による低次元物性デザインの実践を目的とする基礎研究を行う。

## 3. 研究の方法

主な解析手法として、実空間において原子レベルの空間分解能を有する走査プローブ顕微鏡法を用いる。とりわけ、試料探針間にバイアス電圧を印加したときのトンネル電流値を検出することにより試料表面の電子状態を二次元画像上に可視化することがで

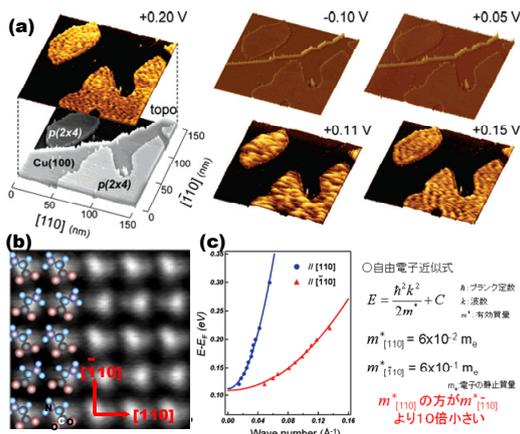


図1 グリシン/Cu(100)界面中の 2DEG の STM 観察結果  
(a)  $dI/dV$  (LDOS) の マッピングのバイアス依存性  
(b)  $p(2 \times 4)$  自己組織化構造内の分子配列  
(c) 定在波長のバイアス依存性から得られた分散関係と自由電子近似より導かれた  $[110]$ ,  $[1\bar{1}10]$  各方向の有効質量

きる走査トンネル顕微鏡法 (scanning tunneling microscopy : STM) は電子物性評価において絶大な力を発揮する (図 1,2)。

本研究では omicron 社製の低温超高真空 STM 装置 (LT-STM) を使用した。また、金属基板への分子の蒸着は、試料調整チャンバー内に設置している蒸着セルを加熱することで行っている。主に  $\beta$ -アラニン/Cu(100)、グリシン/Cu(111)、L-アラニン/Cu(111)、DL-アラニン/Cu(111) を対象として研究を行った。

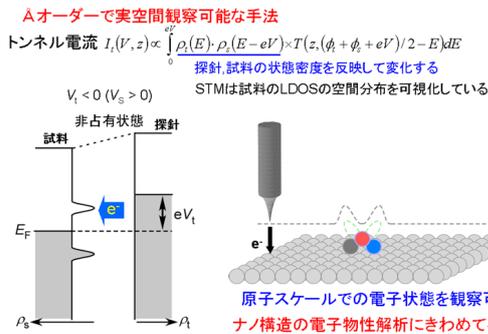


図2 走査トンネル顕微鏡 (STM) の特徴

## 4. 研究成果

### (1) $\beta$ -アラニン/Cu(100)の研究

過去の研究で、グリシン単分子膜/Cu(100)において二次元電子ガス状態 (2D Electronic Gas states : 2DEG) が形成されることを初めて見出した。この 2DEG は、膜中の分子配列を反映して基板の対称性とは異なる異方性を示し、吸着分子を選択することで界面の電子状態を制御できる可能性を示唆している。そこで、本研究では、2DEG を制御するための基礎として、グリシンの主鎖にメチレン基 (-CH<sub>2</sub>-) を付加した  $\beta$ -アラニン分子に対し同様の実験を行った。

図 3 は、超高真空中、室温で Cu(100)基板上に  $\beta$ -アラニン分子を蒸着した試料を、5 K に冷却し STM 観察した結果である。蒸着量に応じて数種類の吸着構造が観察された。図 3(b) は、 $p(2 \times 4)$  周期をもつ構造に対する  $dI/dV$  像で、分子膜界面で形成された 2DEG に起因する定在波パターンが見られる。期待通り、グリシン単分子膜とは異なる分散関係を示すことが確認された。自由電子的な振る舞いを示した分散関係の二次の係数から算出された電子の有効質量は、 $p(2 \times 4)$  構造の 2 倍および 4 倍方向で、それぞれ  $8.7 \times 10^{-2} m_e$  および  $3.1 \times 10^{-2} m_e$  であった ( $m_e$ : 電子の静止質量)。これは、グリシンの時よりも等方的であり、分子鎖の修飾により 2DEG に寄与する分子軌道の形状を変化させることによって、2DEG を制御できることを示唆する結果であると考えられる。

さらに、この後にアミノ安息香酸（オルト型、パラ型）、 $\gamma$ -アミノ酪酸(GABA)について同様の実験を行ったが、2DEGを観察することはできなかった。これらの分子がCu(100)に吸着した際には、グリシンや $\beta$ -アラニンで2DEGが確認された $p(2\times 4)$ 構造とは異なる構造が形成された。このことから、アミノ酸/Cu(100)系での界面2DEGの形成には基板上でのアミノ基とカルボキシル基の位置関係が重要であると考えられる。

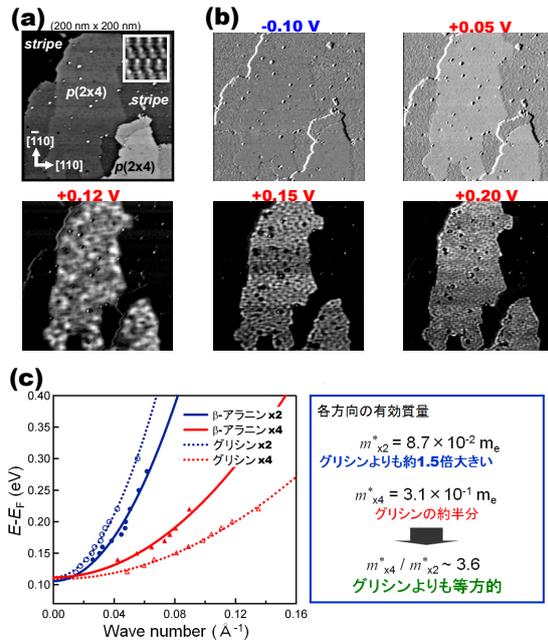


図3(a)  $\beta$ -アラニン/Cu(100)単分子膜のSTM像  
挿入図は $p(2\times 4)$ 構造領域の拡大像  
(b)  $dI/dV$  (LDOS) のマッピングのバイアス依存性  
(c) 定在波長のバイアス依存性から得られた分散関係と自由電子近似より導かれた $p(2\times 4)$ の各方向の有効質量

### (2) グリシン/Cu(111)の研究

Cu(111)表面上に吸着したグリシンは分子間に働く水素結合によって環状(直径:約1.5 nm)の超分子構造を形成することが明らかになった。極低温(5 K)条件下でSTS測定を行ない、超構造中の電子状態を調べたところ、図4(a)のように、分子環内部は基板と同様にCuが露出しているにもかかわらず、両者では全く異なる電子状態が形成されていることが分かった。図4(c)に示す一連の $dI/dV$ マッピングのバイアス依存性でバイアス増加に伴う環状内部のコントラスト変化の傾向も合わせて考え、その要因が分子環によるCu(111)表面の2DEGの量子閉じ込め効果であることが明らかとなった。

さらに、このCu(111)表面上に形成されるグリシンの自己組織化構造が $C_{60}$ 分子の孤立吸着に対するテンプレートとしての機能を有することを明らかにし、孤立 $C_{60}$ に対しSTM励起により吸着状態を変化させることに成功した。将来の単分子デバイスへの応用が期待される。

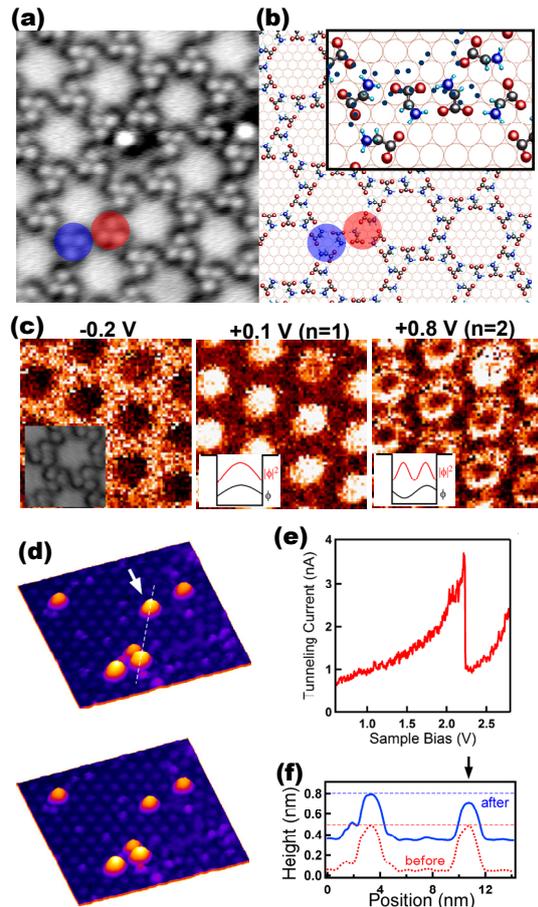


図4(a) グリシン/Cu(111)網目構造のSTM像  
(b) 網目構造内の吸着分子モデル  
(c)  $dI/dV$ マッピングによる量子閉じ込め状態の観察  
(d) グリシン網目構造による孤立 $C_{60}$ 分子吸着実現とSTM励起による $C_{60}$ 吸着状態の変化(上→下)  
(e) STM反応励起時の $I$ - $V$ 曲線  
(f) 反応前後における $C_{60}$ 分子のSTM高さプロファイル(図(d上)の波線に沿って測定)

### (3) $\alpha$ -アラニン/Cu(111)の研究

前述のグリシン/Cu(111)系の自己組織化網目構造は、基板へ吸着した際のアミノ基とカルボキシル基の相対位置の違いによるカイラリティが同種のもので集合し形成された構造であり、その形成過程は非常に興味深い。しかしながら、グリシン分子は元々 $\square$ アミノ酸で唯一先天的なカイラリティをもたず、この結果のみからでは、真にカイラリティ選択自己組織化が起きているとは結論づけることは出来ない。

そこで、分子状態でカイラリティを有する $\alpha$ -アラニンをCu(111)表面上へ蒸着させ同様の実験を行った。分子は基板上で自己組織化的に同じキラリティ同士で集合しグリシンと同様の分子環構造を形成することが明らかとなった(図5)。これらの結果は、適切な固体表面を用いることで、ラセミ混合体の光学異性体分離ができる可能性を示唆している。また、キラリティを有する分子を前もって基板上に吸着させておくことにより、アキラルな分子が吸着した際に現れる鏡像異性構造

のうち、どちらか一方を選択的に形成できること示唆する結果であると考えられる。

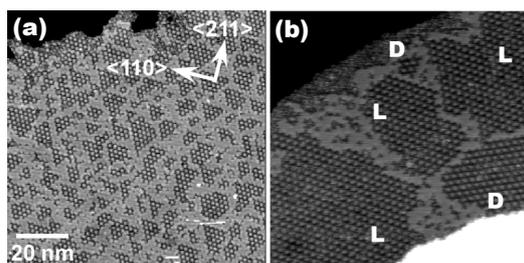


図 5(a) L-アラニン/Cu(111)、(b) D,L-アラニン混合物/Cu(111)自己組織化網目構造の STM 像

L-アラニンでは一種類の周期構造であるのに対し、DL アラニン混合物を吸着した場合、新に基板の<211>方向に鏡像の関係を有する構造周期も現れる。このことから D,L アラニンは各光学異性体のみで凝集し自己組織化していることが分かる

#### 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 1 件)

1. Scanning tunneling microscopy / spectroscopy on self-assembly of glycine/Cu(111) nanocavity array  
Ken Kanazawa, Atsushi Taninaka, Hui Huang, Munenori Nishimura, Shoji Yoshida, Osamu Takeuchi, and Hidemi Shigekawa  
Chem. Commun., 47 (40), 11312 - 11314 (2011), DOI:10.1039/c1cc11829c (査読有)

[学会発表] (計 9 件)

1. Local characterization of defect distribution on organic EL device by using STM  
Koji Tamachi, Takehiro Kurita, Atsushi Taninaka, Ken Kanazawa, Osamu Takeuchi, Hidemi Shigekawa  
Symposium on Surface Science -Towards Nano-, Bio-, and Green Innovation- (ISSS-6)  
(Tower Hall Funabori) (ポスター)  
2011. 12.11-15
2. STM を用いた有機 EL 素子性能・劣化の局所評価  
田町考至, 栗田丈裕, 谷中淳, 金澤研, 武内修, 重川秀実  
2011 年秋季 第 72 回 応用物理学会学術講演会  
(山形大学小白川キャンパス)(オーラル)  
2011. 8.29-9.2
3. STM を用いた有機 EL デバイスの表面構造と発光分布評価  
田町考至, 栗田丈裕, 谷中淳, 岡田有史, 金澤研, 武内修, 重川秀実  
2011 年春季 第 58 回 応用物理学関係連合講演会

(神奈川工科大学) (オーラル)

2011. 3.24-27

4. Chiral-selective growth of amino acid molecules self assembled on Cu(111) studied by STM

Munenori Nishimura, Ken Kanazawa, Atsushi Taninaka, Shoji Yoshida, Osamu Takeuchi and Hidemi Shigekawa

18th International Colloquium on Scanning Probe Microscopy (ICSPM18) (Atagawa Heights, Shizuoka) (ポスター)  
2010. 12.9-11

5. STM 発光分光法による有機 EL 素子の局所発光特性評価

栗田丈裕, 岡田有史, 金澤研, 大川直広, 武内修, 重川秀実

2010 年 (平成 22 年) 春季 第 57 回 応用物理学関係連合講演会

(東海大学湘南キャンパス) (オーラル)

2010. 3.17-20

6. Study of Isolated Fullerene Molecule Realized by a Glycine/Cu(111) Nanocavity Template

Hui Huang, Ken Kanazawa, Atsushi Taninaka, Osamu Takeuchi and Hidemi Shigekawa

17th International Colloquium on Scanning Probe Microscopy (ICSPM17) (Atagawa Heights, Shizuoka) (ポスター)  
2009. 12.10-12

7. Characterization of local emission from organic EL device induced by STM light emission spectroscopy

Takehiro Kurita, Naohiro Okawa, Ken Kanazawa, Arifumi Okada, Osamu Takeuchi and Hidemi Shigekawa

17th International Colloquium on Scanning Probe Microscopy (ICSPM17) (Atagawa Heights, Shizuoka) (ポスター)  
2009. 12.10-12

8. Formation and study of isolated C<sub>60</sub> on Cu(111) realized by glycine nanomesh self-assembly

Hui Huang Ken Kanazawa, Atsushi Taninaka, Osamu Takeuchi and Hidemi Shigekawa

2nd Tsukuba-Shinchi Bilateral Symposium on Advanced Materials Science and Technology (TSAMS2009) (エポカル つくば国際会議場) (ポスター)  
2009. 10.10-12

9. STM/STS study on confined electronic states of glycine/Cu(111) supramolecular nanoporous structure

Ken Kanazawa, Hui Huang, Atsushi Taninaka, Osamu Takeuchi, Hidemi

Shigekawa  
11th International Conference on Electronic  
Spectroscopy and Structure(ICESS-11)  
(奈良県新公会堂)(ポスター)  
2009. 10.6

[その他]  
ホームページ等  
<http://dora.bk.tsukuba.ac.jp/index.html>  
[http://www.ims.tsukuba.ac.jp/~kuroda\\_lab/index.html](http://www.ims.tsukuba.ac.jp/~kuroda_lab/index.html)

6. 研究組織  
(1)研究代表者  
金澤 研 (KANAZAWA KEN)  
筑波大学・数理物質系・助教  
研究者番号：60455920