

## 科学研究費助成事業 研究成果報告書

平成 27 年 6 月 3 日現在

機関番号：14301

研究種目：挑戦的萌芽研究

研究期間：2013～2014

課題番号：25610073

研究課題名(和文)分子スイッチを用いた新しい分子伝導計測法

研究課題名(英文)A new way for molecular conductance measurement using molecular switches

研究代表者

奥山 弘 (Okuyama, Hiroshi)

京都大学・理学(系)研究科(研究院)・准教授

研究者番号：60312253

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 3,000,000円

研究成果の概要(和文)：走査トンネル顕微鏡を用いて、分子-電極界面を開閉することで分子接合のスイッチングを達成した。Cu(110)に吸着させたフェノキシ分子を探針に持ち上げ分子接合を形成し、その後、探針を引き上げることで分子は元の位置に戻る。これにより、分子接合を非破壊、可逆的に開閉することを可能とした。このようなよく規定された環境で分子接合の制御を行うことにより、従来にないレベルの精密な分子伝導実験を次々に行った。まず、ベンゼン環の側鎖基が分子伝導に与える微小な影響を系統的に検出した。さらに、電極上の分子位置を精密に制御することで、分子間相互作用が伝導に与える影響について明らかにした。

研究成果の概要(英文)：We conducted controlled switching of a molecular junction by opening/closing the molecule-electrode interface using a scanning tunneling microscope (STM). A phenoxy molecule bonded to a Cu(110) substrate was lifted up to make a contact with a STM tip while it is anchored to the surface via chalcogen atom, forming a molecular junction across the two electrodes. The retraction of the tip removes the contact with the molecule, leaving it in the original position on the Cu substrate; thus the molecular junction is reversibly formed and removed by controlled switching of the tip-molecule interface. The reversible control of the junction in a well-defined environment enables us to investigate the effect of side groups to the phenyl ring on the molecular conductance. Furthermore, the effect of the intermolecular coupling to the electron transport through the junction was also revealed by precisely positioning individual molecules on the electrode surface.

研究分野：表面科学

キーワード：走査トンネル顕微鏡 単分子伝導 単分子スイッチ

## 1. 研究開始当初の背景

従来のトップダウン型のシリコンデバイス開発に代わり、個々の分子からデバイスを作製する、いわゆる分子エレクトロニクスは半導体の限界を超える革新的なアイデアであり、初めて1974年に提唱されて以後、分子に電流を流す研究がさかんに行われてきた。これまでの分子伝導計測では主にブレイクジャンクション法が採用されており、アルキル基の鎖長依存性など、系統的な研究が多数報告されている。しかしながら、複数のグループ間で報告される伝導度が桁違いに変動するなど、再現性のある計測が困難であり、これが分子素子実現に向けた大きな課題となっている。その理由は、分子と電極間の接合状態が伝導度に本質的に影響するのにも関わらず、その構造制御がこの手法では難しいからである。ブレイクジャンクション法とは全く異なる、接合状態を原子レベルで制御し、同時に伝導計測を行う技術が必要である。申請者は走査トンネル顕微鏡 (STM) の探針を用いた1分子制御技術の研究に従事しており、プロトンリレーの制御など吸着分子の反応制御を行ってきた。その中でごく最近、1分子接合の構造を規定しながら、STM探針を介して分子接合を可逆的に開閉することに成功した。この方法を確立して分子伝導研究に新しいブレークスルーをもたらす着想に至った。

## 2. 研究の目的

本研究は、非破壊で可逆に on-off 可能な分子スイッチを応用して、1分子の伝導度を精密に計測する技術を確立することを目的とした。電極と分子の接合構造が明確に規定されている点で従来の方法と全く異なっている。これにより分子の

吸着位置や配向、分子間相互作用など原子レベルの見地から分子伝導を調査することが初めて可能となる。計画した研究項目は①分子接合をより安定に開閉するための条件の探索、②分子と電極が接合するアンカー部位の構造と伝導度の相関の解明、③分子間相互作用と伝導度の相関の解明、④分子による最小並列回路の作製と量子干渉効果の観測、の4つである。

## 3. 研究の方法

本手法を計測法として確立するためには汎用的に安定したスイッチ動作が必要である。まず、これまで得られているスイッチ動作に関する試行実験について精査を行うため、種類や履歴の異なる複数の探針を用いて  $C_6H_5O/Cu(110)$  系に対してスイッチ実験を行った。実験は既存の超高真空低温 STM 装置 (現有装置) を用い、動作温度 4.5 K にて行った。フェノキシ基は室温で  $Cu(110)$  表面をフェノール分子 ( $C_6H_5OH$ ) に露出することで孤立分子として吸着することを STM、および電子エネルギー損失分光法により過去に確認している。ベンゼン環を表面平行にして、酸素原子は基板の2配位サイトに結合する。さらに、アンカー原子に対するスイッチ動作と伝導度の依存性を調べるために、酸素原子を硫黄原子に置換したチオフェノール分子についても検討を行った。加えて、ベンゼン環に側鎖基を導入することで、伝導度の変調を試みた。ここでは、メチル基を一つメタ位に導入したクレゾール、さらにもう一つ導入したキシレノールを用いて実験を行い、官能基の導入により伝導度が変化する様子を系統的に調査した。

分子間相互作用と伝導度の関係を調べるには、単分子レベルで分子間位置を変

化させる技術が必要である。STM 単分子操作により、個々のフェノキシ分子を持ち上げ、表面に沿って移動させる方法を確立した。

#### 4. 研究成果

研究目的の項目①～④についてそれぞれ得られた成果について述べる。

##### ①分子接合をより安定に開閉するための条件の探索

探針の上下に対して安定なスイッチングを行うことはこれまでもできたが、探針位置を固定して、電極間に印加する電圧だけでスイッチを動作させることを試みた。その結果、サンプルバイアスが探針電圧（アース）に対して負の場合、スイッチは ON 状態が優勢となり、逆に正の場合、OFF 状態が優勢となることを発見した。この特性を用いて、電圧パルスを用いたスイッチの開閉制御に成功した。電圧極性によるスイッチ動作は、電場の影響と考えられ、DFT 計算によってその傾向は再現された（共同研究）。

##### ②分子と電極が接合するアンカー部位の構造と伝導度の相関の解明

アンカー原子がスイッチ動作や分子伝導にどのように影響するかを調べるために、酸素を硫黄に置換したチオフェノール分子について実験を行った（図 1）。その結果、チオフェノールもフェノールと同様に安定したスイッチ動作を示すことがわかった。ON 状態の伝導度はフェノキシに対して 2.1 倍大きいことも明らかとなった。

次に探針の伝導度への影響を調べた。探針の構造はこの実験では明らかではない。基板表面に衝突させて最適化しているため、先端部分は銅で覆われていると

推測される。実際、探針を衝突などで変化させると伝導度が変動する。分子伝導の変動について、85 種類の探針を用いて調べた結果、フェノキシ分子について  $(1.0 \pm 0.3) \times 10^{-2}$  G0、チオフェノキシ分子に対して  $(2.2 \pm 0.5) \times 10^{-2}$  G0 の結果を得た。しかし、同じ探針で両者を計測したとき、その比率はほぼ 2.1 であり、探針に依存せずに S は 0 の約 2 倍の伝導度を有することを明らかにした。これは、硫黄原子の 3sp 軌道の性質と関連していると考えられ、第一原理計算による伝導計算（共同研究）により支持されている。

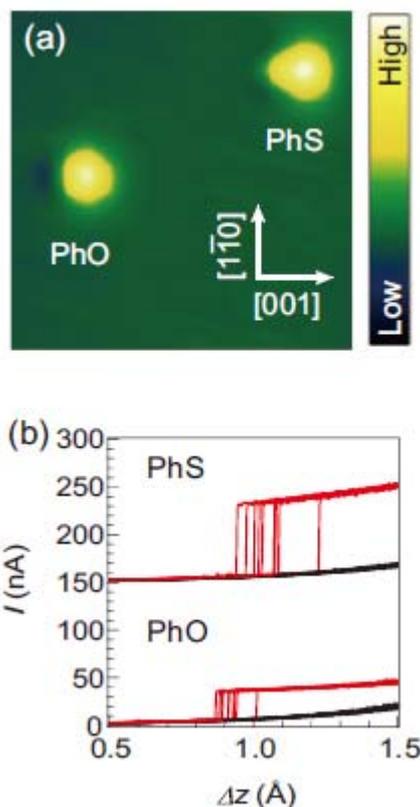


図 1 : (a) フェノキシ分子(PhO)とチオフェノキシ分子(PhS)の STM 像。表面上に並べておいて、同じ探針で伝導度を計測した。(b)スイッチ OFF 時の電流変化。プラトートの高さが分子の伝導度に対応する。PhS は PhO の約 2 倍も電流が流れることが明らかになった。

さらにベンゼン環の側鎖基の伝導度への影響を調べた。ここではフェノール分子に対してメチル基を一つ導入することで、電子状態を変調し、伝導度を制御することを目指した。メチル基は電子供与性なので、分子の HOMO 軌道は上昇する。それに伴い、フェルミ準位の状態密度は上昇するので伝導度の増加が期待される。実際、メチル基の導入により、伝導度が 1.1 倍増加することが明らかとなった。さらに、もう一つメチル基を導入することで、1.3 倍の増加が観測された。これにより、化学修飾を用いて伝導度を系統的に制御できることを示した。

### ③分子間相互作用と伝導度の相関の解明

電極上には一般に不特定多数の分子が存在しており、その中の一つの分子について伝導計測が行われてきた。すなわち、過去の実験において、伝導分子の環境はよく規定されていない。ここでは、電極表面に複数のフェノキシ分子を制御よく並べ、その中の特定の分子に対して伝導計測を行うことにより、分子間相互作用が分子伝導に与える影響について調べた。まず、二つのフェノキシ分子を並べ、それぞれの位置関係を STM 操作によって変化させた。その間、伝導度計測を行うことで、分子間配置と伝導度の関係を調べた。その結果、静電相互作用が分子伝導に与える影響を検出することに成功した。すなわち、隣の分子からの電場により伝導分子の電子状態が安定化し、それに伴い、伝導度が減少する様子を観測した。最も近い距離において最も大きな相互作用が働き、約 3 割もの伝導度の減少が観測された。さらに、7つのフェノキシ分子を並べることで分子島を形成し、分子密度と伝導度の関係についても調査した。

その結果、分子島内部の分子については、まわりの分子の影響により伝導度が半分まで減少することを見出した。これも静電相互作用による効果であると考えられる。

### ④分子による最小並列回路の作製と量子干渉効果の観測

本項目については二つの分子を同時に持ち上げて伝導度を計測する必要があるが、まだ成功していない。フェノキシ分子は分子長が短いため、二つを同時に持ち上げることはできなかった。今後、ビフェニルやナフタレン関連の分子について検討していく。

## 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 8 件)

1. Comparative study of phenol and thiophenol adsorption on Cu(110), Y. Kitaguchi, S. Habuka, T. Mitsui, H. Okuyama, S. Hatta, and T. Aruga, J. Chem. Phys. 139, 044708 (2013).

2. Two-dimensional states localized in subsurface layers of Ge(111), Y. Ohtsubo, K. Yaji, S. Hatta, H. Okuyama, and T. Aruga, Phys. Rev. B 88, 245310 (2013).

3. Role of hydrogen bonding in the catalytic reduction of nitric oxide, A. Shiotari, S. Hatta, H. Okuyama, and T. Aruga, Chem. Sci., 5, 922 – 926 (2014).

4. Configuration change of NO on Cu(110) as a function of temperature, A. Shiotari, T. Mitsui, H. Okuyama, S. Hatta, T. Aruga, T. Koitaya, and J. Yoshinobu, J. Chem. Phys. 140, 214706 (2014).

5. Imaging molecular interaction of NO on Cu(110) with a scanning tunneling microscope  
H. Okuyama, The Chemical Record 14, 827-833 (2014).

6. Formation of unique trimer of nitric oxide on Cu(111), A. Shiotari, H. Okuyama, S. Hatta, and T. Aruga, J. Chem. Phys., 141, 134705 (2014).

7. Anomalous electrical conduction in a monatomic Pb layer on Ge(111), S. Hatta, T. Noma, H. Okuyama, T. Aruga, Phys. Rev. B 90, 245407 (2014).

8. Experimental evidence for two-dimensional states localized in subsurface region of Ge(111), K. Yaji, Y. Ohtsubo, S. Hatta, H. Okuyama, R. Yukawa, I. Matsuda, P. Le Fevre, F. Bertran, A. Taleb-Ibrahimi, A. Kakizaki, T. Aruga, J. Electron Spectros. Relat. Phenom. 201, 92-97 (2015).

[学会発表] (計 19 件)

1. H. Okuyama (invited), "Controlled switching of molecule-electrode interfaces", Workshop on controlled atomic dynamics on solid surfaces, San-Sebastian, 2013, 5.
2. Y. Kitaguchi, S. Habuka, T. Mitsui, S. Hatta, H. Okuyama and T. Aruga, "STM investigation of phenol adsorption on Cu(110)", 19th International Vacuum Congress, Paris, France, 2013, 9.
3. H. Okuyama (invited), "Imaging molecular interaction between nitric oxide on Cu(110) with an STM", Vietnam-Malaysia International Chemical Congress, Hanoi, Vietnam, 2014, 11.
4. Y. Kitaguchi, S. Habuka, S. Hatta, H. Okuyama and T. Aruga, "Precise control and conductance measurement of single-molecule switch",

KAIST-KYOTO-NTHU Junior Chemist Symposium, Daejeon, Korea, 2014, 2.

5. A. Shiotari, H. Okuyama, S. Hatta, T. Aruga, "Real-space observation of H-atom transfer reaction:  $O + H_2S \rightarrow S + H_2O / Cu(110)$ ," 29th Symposium on Chemical Kinetics and Dynamics, 2P1, Sendai, 2013, 6.
6. A. Shiotari, H. Okuyama, S. Hatta, T. Aruga, "Real-space observation of H-atom transfer reaction:  $O + H_2S \rightarrow S + H_2O / Cu(110)$ ," 29th Symposium on Chemical Kinetics and Dynamics, 2P1, Sendai, 2013, 6.
7. Y. Kitaguchi, S. Habuka, S. Hatta, H. Okuyama and T. Aruga, "Control and conductance measurement of single-molecule electromechanical switches", ACSIN-12&ICSPM21, Tsukuba, 2013, 11.
8. A. Shiotari, H. Okuyama, S. Hatta, T. Aruga, "STM study of NO reduction on Cu(110) by coadsorbed water molecules", The 7th International Symposium on Surface Science (ISSS-7), Matsue, 2014, 11.
9. 塩足亮隼、奥山弘、八田振一郎、有賀哲也、「水素結合による NO/Cu(110)の価電子状態と反応の STM 制御」、日本物理学会 2013 年秋季大会、27aJA-2、徳島、2013 年 9 月 27 日。
10. 塩足亮隼、北口雄也、奥山弘、八田振一郎、有賀哲也、「NO の不対電子は Cu 表面上で生き残るか?」、第 33 回表面科学学術講演会、26Ep01、つくば、2013 年 11 月 26 日。
11. 奥山弘、塩足亮隼、八田振一郎、有賀哲也、「Cu(110)における NO の吸着状態と反応」、表面界面スペクトロスコーピー 2013、三島、2013 年 12 月 7 日。
12. 北口雄也、羽深智、三井拓也、八田振一郎、奥山弘、有賀哲也、「単分子スイッチ

- の精密制御と伝導計測」、日本化学会第 94 回春季年会、名古屋、2014 年 3 月。
13. 塩足亮隼、八田振一郎、奥山弘、有賀哲也、「NO/Cu(111)の価電子状態と吸着構造の STM 観察」、日本物理学会第 69 回年次大会、27pAP-8、神奈川、2014 年 3 月 27 日。
14. 塩足亮隼、奥山弘、八田振一郎、有賀哲也、濱田幾太郎「Cu(110)における水素移動反応  $H_2S+O \rightarrow H_2O+S$  の直接観測」、第 34 回表面科学学術講演会、8Bp02S、松江、2015 年 11 月 6 日。
15. 塩足亮隼、奥山弘、八田振一郎、有賀哲也、「Cu(110)に吸着した  $H_2S$  の STM 観測」、日本物理学会 2013 年秋季大会、27pPSA-5、徳島、2013 年 9 月 27 日。
16. 塩足亮隼、奥山弘、八田振一郎、有賀哲也、「Cu 表面上における NO の吸着構造と価電子状態の STM 測定」、新学術領域分子アーキテクトニクス第 3 回領域会議、A02-09、天童、2014 年 6 月 13 日。
17. 塩足亮隼、三井拓也、奥山弘、八田振一郎、有賀哲也、小板谷貴典、吉信淳、「NO/Cu(110)の吸着構造変化の振動分光・STM 測定」、日本物理学会 2014 年秋季大会、9pPSA-109、春日井、2014 年 9 月 9 日。
18. 成瀬正一、塩足亮隼、奥山弘、八田振一郎、有賀哲也、玉木孝、小川琢治、「エレクトロスプレーイオン化法によって金表面に吸着した巨大分子の STM 観察」、第 34 回表面科学学術講演会、6p42、松江、2014 年 11 月 6 日。

19. 塩足亮隼、八田振一郎、奥山弘、有賀哲也、「Cu(111)表面における一酸化窒素トライマーの形成」、日本物理学会 2015 年々次大会、21pPSB-29、東京、2015 年 3 月 21 日。

〔図書〕 (計 0 件)

〔産業財産権〕

○出願状況 (計 0 件)

名称：  
 発明者：  
 権利者：  
 種類：  
 番号：  
 出願年月日：  
 国内外の別：

○取得状況 (計 0 件)

名称：  
 発明者：  
 権利者：  
 種類：  
 番号：  
 出願年月日：  
 取得年月日：  
 国内外の別：

〔その他〕

ホームページ等

<http://kuchem.kyoto-u.ac.jp/hyouden/>

## 6. 研究組織

### (1) 研究代表者

奥山 弘 (OKUYAMA, Hiroshi)  
 京都大学・大学院理学研究科・准教授  
 研究者番号：60312253

### (2) 研究分担者

( )

研究者番号：

### (3) 連携研究者

( )

研究者番号：