

[序論] 金属表面に吸着した個々の原子や分子を精緻に観察・識別・操作・制御することのできる基盤技術が開発・確立されると、ナノスケール構造体の形成及びその制御が原子・分子レベルで可能となり、ナノスケール領域での物性に関する新たな知見の獲得が期待できる¹。そのため、現在その基盤技術の開発・確立が急務の研究課題として位置付けられている。

極低温対応型の走査トンネル顕微鏡

(Low-Temperature Scanning Tunneling

Microscope: LT-STM)は基板温度が4.7K程度の極

低温環境下で個々の原子や分子を「観る」ことを可

能にしたのみならず、それらを「操る」ことも可

能にした¹。図1(a)~(d)に現在までに報告されてきた

単原子・単分子操作の手法の概略図を示す。これ

らの手法の共通点は“STM探針と吸着種間に生じる

引力、または斥力”を用いている点である。これ

らの手法を用いて数多くの分子操作がこれまでに

報告されてきたが、COに代表される低分子量の吸

着分子種の単分子操作に関しては、操作時にお

けるSTM探針の破壊等の問題点が未だ解決されてお

らず、必ずしも従来の手法が最適とは言えない。

そこで本研究では、“低分子量の分子に対する単

分子操作方法”を新たに考案し、世界に先駆けて実

証・提案することを研究目的とした。この研究目的

を達成するために、本研究では分子振動を用いた

単分子ホッピング運動に着目した(図1(e))。この

手法は“分子の振動励起を利用した単分子操作”で

あり、従来の手法とは操作原理が本質的に大き

く異なる。我々は従来の単分子操作手法と本研

究で確立した手法とを組み合わせることで、「分子ナ

ノスケール構造体の物性研究」を行う

上で最も重要で基本となるに「分子ナノスケール

構造体の形成手法の確立」に貢献できると期待し

ている。

[実験] 本研究では Cu(111)表面に孤立吸着した

CH₃S 分子を研究対象とした。全ての実験は

Omicron 社製 LT-STM を用いて、超高真空(4×10^{-11} Torr)・極低温(4.7 K)の環境下で行った。STM

画像は $V_{\text{sample}} = -20\text{mV}$ 、 $I_{\text{tunnel}} = 0.2\text{nA}$ の条件で得られた。

[結果と考察] 我々はこれまでに Cu(111)表面に孤立吸着した CH₃S 分子の中心部にトンネル

電子を注入すると、hollow サイト間を無秩序にホッピングする (random hopping)ことを報告して

いる。さらに、この運動には CH₃S 分子の C-S 伸縮振動が重要な役割を果たしていることもホッ

ピング確率のバイアス電圧依存性から明らかにしている。

今回、我々は STM 探針に印加したバイアス電圧の極性によってホッピング方向を精密に

制御できることを新たに見出した。STM 探針を分子の周辺部で固定した後、STM 探針側から分子

側へトンネル電子を流す(つまり STM 探針の極性が“負”の場合)と図 2(a) ~ (d)に示したように分子

は探針から遠ざかるようにホッピングする(repulsive hopping)。逆に、分子側から探針側へトン

ネル電子を流す(STM 探針の極性が“正”の場合)と図 2(e) ~ (h)に示したように分子は探針に近づく

ようにホッピングする(attractive hopping)。ここで、図中の矢印は STM 探針の位置を示す。この

現象を使った単分子操作の例として Cu(111)表面上に孤立吸着した CH₃S 分子を操作して描いた

「S・T・M」の文字を図 2(i)(STM 画像)に示す。

このホッピング現象の発現機構は図 3 に示すモデルで説明できる。図 3(a) ~ (c)に random

hopping、repulsive hopping、attractive hopping における STM 探針の位置とホッピング方向をそ

れぞれ示す。図中の矢印は探針の位置をそれぞれ示す。黄色の枠で囲まれた場所は、ホッピング

運動後の分子の吸着位置を示している。図 3(d) ~ (f)は図 3(a) ~ (c)を横方向から見た図にそれぞれ

対応する。ここではまず Cu(111)に吸着した CH₃S 分子の電荷に着目する。Cu(111)上の CH₃S 分

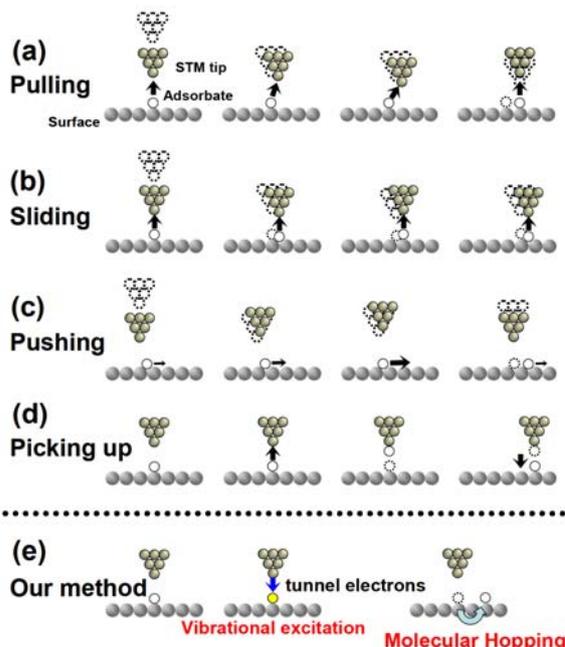


図 1: (a)-(d)これまでに報告されて単原子・単分子操作手法。(e)分子振動を用いた新規単分子操作手法。

究で確立した手法とを組み合わせることで、「分子ナノスケール構造体の物性研究」を行う上で最も重要で基本となるに「分子ナノスケール構造体の形成手法の確立」に貢献できると期待している。

今回の実験は Cu(111)表面に孤立吸着した CH₃S 分子を研究対象とした。全ての実験は Omicron 社製 LT-STM を用いて、超高真空(4×10^{-11} Torr)・極低温(4.7 K)の環境下で行った。STM 画像は $V_{\text{sample}} = -20\text{mV}$ 、 $I_{\text{tunnel}} = 0.2\text{nA}$ の条件で得られた。

我々はこれまで Cu(111)表面に孤立吸着した CH₃S 分子の中心部にトンネル電子を注入すると、hollow サイト間を無秩序にホッピングする (random hopping)ことを報告している。さらに、この運動には CH₃S 分子の C-S 伸縮振動が重要な役割を果たしていることもホッピング確率のバイアス電圧依存性から明らかにしている。今回、我々は STM 探針に印加したバイアス電圧の極性によってホッピング方向を精密に制御できることを新たに見出した。STM 探針を分子の周辺部で固定した後、STM 探針側から分子側へトンネル電子を流す(つまり STM 探針の極性が“負”の場合)と図 2(a) ~ (d)に示したように分子は探針から遠ざかるようにホッピングする(repulsive hopping)。逆に、分子側から探針側へトンネル電子を流す(STM 探針の極性が“正”の場合)と図 2(e) ~ (h)に示したように分子は探針に近づくようにホッピングする(attractive hopping)。ここで、図中の矢印は STM 探針の位置を示す。この現象を使った単分子操作の例として Cu(111)表面上に孤立吸着した CH₃S 分子を操作して描いた「S・T・M」の文字を図 2(i)(STM 画像)に示す。

このホッピング現象の発現機構は図 3 に示すモデルで説明できる。図 3(a) ~ (c)に random hopping、repulsive hopping、attractive hopping における STM 探針の位置とホッピング方向をそれぞれ示す。図中の矢印は探針の位置をそれぞれ示す。黄色の枠で囲まれた場所は、ホッピング運動後の分子の吸着位置を示している。図 3(d) ~ (f)は図 3(a) ~ (c)を横方向から見た図にそれぞれ対応する。ここではまず Cu(111)に吸着した CH₃S 分子の電荷に着目する。Cu(111)上の CH₃S 分

子は基板側から分子側へと電荷が移動していることが理論計算から既に予想されている²。つまり、CH₃S 分子はCu(111)に吸着することで負電荷を帯びる(図3(d)~(f))。これは、探針が負電荷を帯びている場合には探針-分子間に“静電的な斥力”が、探針が正電荷を帯びている場合には“静電的な引力”がそれぞれ生じることを意味している。次に、①分子と STM 探針との位置関係と②探針-基板間に形成される電場の2つに着目する。CH₃S 分子のホッピング運動を誘起するために STM 探針に印加したバイアス電圧によって、探針-基板間には300~400mV/nmの電位勾配が形成される。STM探針が分子の直上にある場合(図3(a),(d))、基板に対して垂直方向には前述した電位勾配を持つが、水平方向に対してはほぼ等方的で滑らかな電位勾配を持つ。これはCH₃S分子がホッピングする際、探針-分子間に生じた静電的な斥力・引力の影響を等方的に受けることを意味している。したがってこの場合、図3(a)に黄色で示した3つのサイトへホッピングする確率はそれぞれが等価となるため random hopping となる。

次にSTM探針をCH₃S分子の周辺部に固定してホッピング運動を誘起した場合について述べる。図3(b)または(c)に示した矢印の位置は固定したSTM探針の位置を示す。この位置で探針にバイアス電圧を印加すると、探針-分子間には傾斜した電場が基板に対して水平方向・垂直方向の両方に形成される。つまり、STM探針をCH₃S分子の周辺部に固定した状態でCH₃S分子のホッピング運動を誘起した場合、探針が正電荷を帯びている場合(図3(b))には探針-分子間には静電的引力が、負電荷を帯びている場合(図3(c))には探針-分子間には静電的斥力がそれぞれ一定方向に作用する。これらを利用して単分子ホッピング運動の精密制御が初めて実現する。

我々が確立した手法は、上述した“Cu(111)に孤立吸着したCH₃S分子”だけに限らず、①吸着分子が負または正電荷を帯びている、②トンネル電子によりホッピング運動が誘起される、の要件さえ満たしていれば分子や表面の種類に依存しない。実際、我々はPd(110)表面に孤立吸着したCO分子に対してもそのホッピング方向を精度良く制御することに既に成功している(図4)。本研究で得られた結果は、“新規な単分子操作法の開拓”だけにとどまらず、“STM探針から浸み出した電場が分子の表面ダイナミクスに影響を与えている”ことを示した初めての直接的な実験証拠でもある。今後、この手法で分子ナノスケール構造体を形成した後、走査トンネル分光(STS)やSTMによる非弾性トンネル分光(STM-IETS)といった分光手法を用いることで、分子ナノスケール構造体の物性研究の発展に貢献できると考える。

[参考文献] 1) 例えば、J. K. Gimzewski, C. Joachim, *Science* 283, 1683 (1999). 2) H. Grönbeck, A. Curioni, W. Andreoni, *J. Am. Chem. Soc.* 122, 3839 (2000).

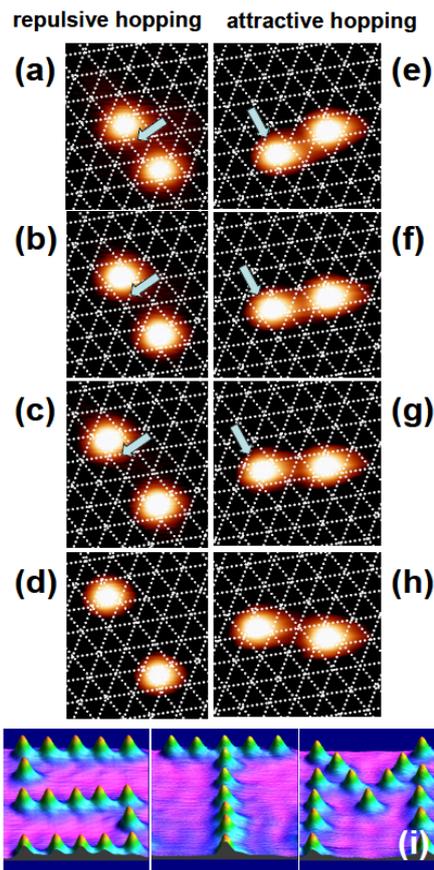


図2: Cu(111)表面に孤立吸着したCH₃S分子の repulsive hopping (a)-(d)と attractive hopping (e)-(h). (i)分子振動を用いた単分子操作法により描かれた分子文字。

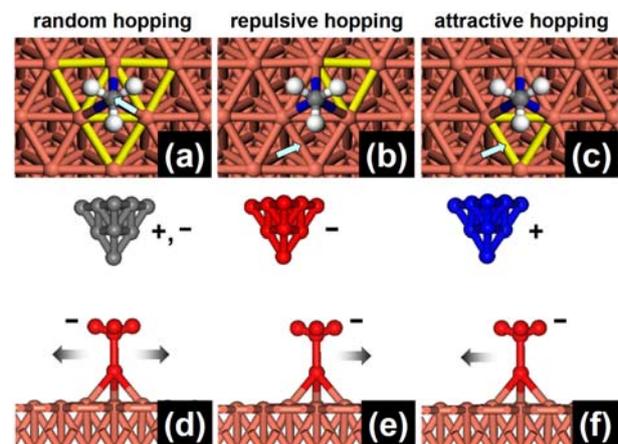


図3: random hopping (a), repulsive hopping (b), attractive hopping (c)におけるホッピング方向とSTM探針の位置の関係。(d)-(f)は(a)-(c)をそれぞれ横から見た図に対応。

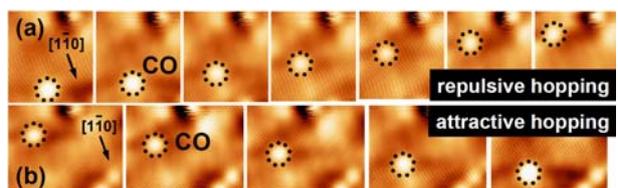


図4: Pd(110)に孤立吸着したCO分子の repulsive hopping(a)と attractive hopping(b)。