

STM を用いた(CH₃S)₂ の単分子解離反応及び CH₃S の単分子ホッピング運動 (理研¹、東大・新領域²) 小原 通昭¹、金 有洙¹、川合 真紀^{1,2}

[序] ジスルフィド分子(RS-SR: S=硫黄原子, R=アルキル基)を貴金属基板上に吸着させると、一定の周期性を持ったアルキルチオレート(RS)単分子膜が自発的に形成される¹⁾。この単分子膜は自己組織化単分子膜(SAM)と呼ばれ、機能性材料の有力な候補として現在、強い関心が持たれている¹⁾。しかしながら、その形成過程の詳細に関しては現在までに十分な理解は得られていない。特に SAM 形成の初期過程に関する情報は非常に少ない。今後、SAM を「機能性材料」へと応用・展開するためには、最も基礎的な知見である「SAM 形成過程」を正確に理解することが必要不可欠である。そこで、本研究では「SAM 形成の初期過程」において重要であると考えられている2つの反応素過程(分子の解離及び分子の表面拡散)に着目し、それぞれの素過程を極低温対応型走査トンネル顕微鏡(LT-STM)を用いて単一分子レベルで解明することを研究目標とした。

[実験] 本研究では、ジメチルジスルフィド:(CH₃S)₂ を吸着分子、Cu(111)表面を基板表面としてそれぞれ用いた。Cu(111)清浄表面は Ar⁺スパッタリングとアニリングを繰り返すことにより得られた。(CH₃S)₂ 分子は 50 K 以下の温度で基板表面に吸着させた。STM 観察及び単分子反応実験は超高真空中 (3×10⁻¹¹Torr 程度)、極低温(4.7 K)の条件下で行った。

[結果と考察]

「(CH₃S)₂ の単分子解離反応」

Figure 1(a)に Cu(111)表面上に孤立吸着した(CH₃S)₂ 分子の STM 画像を示す(バイアス電圧(V_{sample}) = -20 mV, トンネル電流(I_{tunnel}) = 0.2 nA)。STM 画像上で(CH₃S)₂ は楕円型の輝点として観測された²⁾。矢印で示された(CH₃S)₂ に STM の探針からトンネル電子(V_{sample} = 400 mV, I_{tunnel} = 1 nA)を注入すると楕円型の輝点は消え、2つの円形の輝点が新たに STM 画像上に観測された(Figure 1(b))。この反応は(CH₃S)₂ にトンネル電子を注入すると分子内の S-S 結合が解離し、CH₃S が2分子生成したことを示唆している。次に、注入するトンネル電流一定(4 nA)の条件で S-S 結合の解離反応確率のバイアス電圧依存性を調べた(Figure 1(c))。その結果、(CH₃S)₂ では 357.5 mV と 410 mV 付近に、また(CD₃S)₂ では 275 mV と 330 mV 付近にそれぞれエネルギー閾値がみられた。過去に報告された高分解能電子エネルギー損失分光(HREELS)の結果から、(CH₃S)₂ の C-H 伸縮の振動エネルギーは 365 meV であることは既に知られている³⁾。この HREELS の結果との比較から、(CH₃S)₂ で観測された 357.5 mV 付近での解離反応のエネルギー閾値は、(CH₃S)₂ の C-H 伸縮の振動エネルギー値に対応することが分かった。さらに、C-H と C-D 間の同位体シフトが明瞭に確認されていることから、トンネル電子注入による(CH₃S)₂ 分子の S-S 結合の解離反応には C-H 伸縮振動の励起が強く関与していることが明らかとなった。また、DFT 計算により求められた S-S 伸縮の振動エネルギーは 53 meV である。つまり、(CH₃S)₂ で観測された 410 mV 付近での解離反応

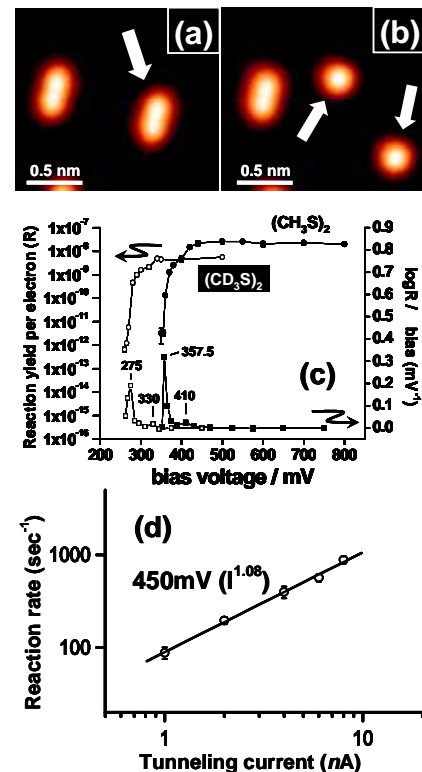


Figure 1. Topographic STM images of (CH₃S)₂ molecules on Cu(111) before (a) and after (b) the dosing of tunneling electrons. (c) Reaction yields per incident electron for the S-S bond dissociation of (CH₃S)₂ and (CD₃S)₂ molecule as a function of sample bias voltage under constant tunneling current of 4 nA (upper traces). The lower traces with “- -” and “- -” represent the slopes of the reaction yield per incident electron for (CH₃S)₂ and (CD₃S)₂ molecule, respectively. (d) Reaction rate for (CH₃S)₂ molecule as a function of tunneling current. The line in the graph correspond to the linear fit using the least square method.

のエネルギー閾値は、 $(\text{CH}_3\text{S})_2$ の C-H 伸縮振動と S-S 伸縮振動のコンビネーションモードの振動エネルギー値に対応する。 $(\text{CD}_3\text{S})_2$ で観測された 330 mV 付近での解離反応のエネルギー閾値は、そのコンビネーションモードの C-H と C-D 間の同位体シフトによるものと解釈することが出来ることから、C-H 伸縮振動と S-S 伸縮振動のコンビネーションモードの振動励起もトンネル電子注入による $(\text{CH}_3\text{S})_2$ の S-S 結合の解離反応に強く関与していることが明らかとなった。

Figure 1 (d)に単位時間あたりの $(\text{CH}_3\text{S})_2$ 分子の解離反応効率の電流依存性を示す。Figure 1(d)に示すように解離反応は 450mV のバイアス電圧では反応次数はおよそ「1」であり、解離反応が 1 電子過程で進行していることを示唆している。つまり、これは解離のポテンシャル障壁の高さが 450 meV 以下であることを意味している。このトンネル電子注入による $(\text{CH}_3\text{S})_2$ の単分子解離反応の詳細については当日発表する。

「 CH_3S の単分子ホッピング運動(表面拡散)」

Figure 2(a)に Cu(111)表面上に孤立吸着した CH_3S 分子の STM 画像を示す($V_{\text{sample}} = -20$ mV, $I_{\text{tunnel}} = 0.2$ nA)。STM 画像上に描かれた破線の交点は基板表面の Cu 原子の位置に対応している。この STM 画像から孤立吸着した CH_3S 分子の吸着サイトは hollow サイトであることが明らかとなった。また、矢印で示された CH_3S 分子に STM の探針からトンネル電子($V_{\text{sample}} = 400$ mV, $I_{\text{tunnel}} = 1$ nA)を注入すると、電子注入された分子のみが hollow サイト間をホッピングする現象を新たに見出した(Figure 2(b) ~ (d))。さらに、このホッピング運動は 85 meV(= 680 cm^{-1})以上の運動エネルギーを持つトンネル電子を CH_3S 分子に注入すると効率良く起こることが、ホッピング確率のバイアス電圧依存性から分かった(Figure 2(e))。過去に報告された HREELS の結果³⁾との比較から、Figure 2(e)に観測されたエネルギー閾値(85 mV)は CH_3S 分子の C-S 伸縮振動エネルギー値($\sim 650\text{ cm}^{-1}$)に対応することが明らかとなった。この結果は、トンネル電子注入による CH_3S 分子のホッピング現象には分子自身が持つ C-S 伸縮振動の励起が関与していることを強く示唆している。

CH_3S 分子に繰り返しトンネル電子($V_{\text{sample}} = 300$ mV, $I_{\text{tunnel}} = 0.75$ nA)を注入することで、Figure 3(a) ~ (d)に示したように単一分子レベルでの分子操作を実現した($V_{\text{sample}} = -20$ mV, $I_{\text{tunnel}} = 0.2$ nA)。さらにこの手法を用いて、現在までに 2 量体~4 量体の CH_3S クラスターを基板表面上に形成させることに成功した(Figure 4(a) ~ (c), $V_{\text{sample}} = -20$ mV, $I_{\text{tunnel}} = 0.2$ nA)。形成された分子クラスターの吸着サイト、吸着配向及び電子構造等については現在検討中である。

[参考文献] 1) A. Ulman, Chem. Rev. **96**, 1533 (1996).

2) Michiaki Ohara, Yousoo Kim and Maki Kawai, Langmuir **21**, 4779 (2005).

3) H. S. Kato, J. Noh, M. Hara and M. Kawai, J. Phys. Chem. B **106**, 9655 (2002).

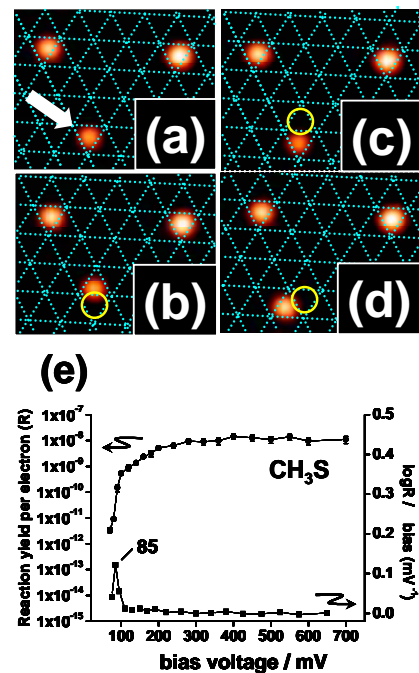


Figure 2. (a) ~ (d) Sequential STM images of the hopping motion of a CH_3S molecule on Cu (111). The CH_3S molecule with mark successively hops by electron dosing, while no change of adsorption positions are observed for other molecules by the electron dosing. (e) Reaction yields per incident electron for the hopping motion of CH_3S molecule as a function of sample bias voltage under constant tunneling current of 1 nA (upper trace). The lower trace with “- -” represents the slopes of the reaction yield per incident electron for CH_3S molecule.

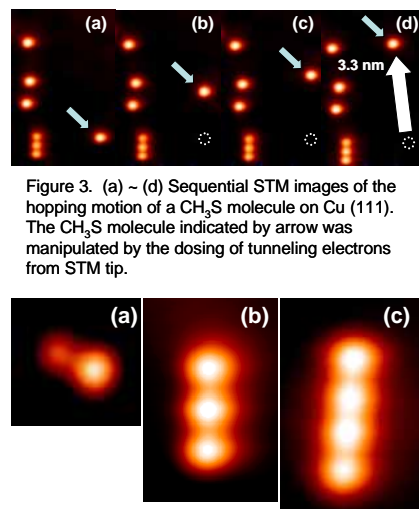


Figure 3. (a) ~ (d) Sequential STM images of the hopping motion of a CH_3S molecule on Cu (111). The CH_3S molecule indicated by arrow was manipulated by the dosing of tunneling electrons from STM tip.

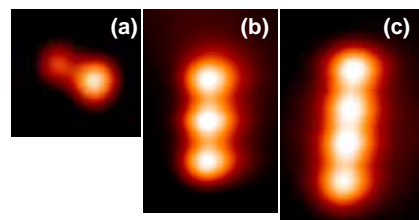


Figure 4. Topographic STM images of (a) CH_3S dimer, (b) CH_3S trimer and (c) CH_3S tetramer on Cu (111).