

## 振動励起による単分子操作と分子クラスターの形成 (理研<sup>1</sup>・東大新領域<sup>2</sup>) ○小原通昭<sup>1,2</sup>, 金有洙<sup>1</sup>, 川合真紀<sup>1,2</sup>

[序] アルキルチオレート分子(RS, R=アルキル基, S=硫黄)に代表される S 原子を含む有機分子類は貴金属基板上で自己組織化単分子膜(SAM)を形成することが広く知られている<sup>1)</sup>。しかしながら、その形成過程の詳細については現在までに十分な理解は得られていない。「吸着分子の表面上における動的挙動」といった基礎物理学的な観点からの興味に加え、「新奇な機能を有する SAM の創製」といった実用・応用の観点からも「SAM 形成過程の全容解明」は非常に重要な研究課題として位置付けられており、その実現には図 1 に示した 4 つの表面素過程をそれぞれ順序立てて段階的に理解することが必要不可欠である。

これまでに我々は、極低温対応型の走査トンネル顕微鏡(Low-Temperature Scanning Tunneling Microscope: LT-STM)を用いることで 4 つの表面素過程の内、(1) ~ (3)の素過程について吸着構造や吸着サイト、解離反応機構等の基礎物理学的情報を単分子レベルで得ることに成功し、報告してきた<sup>2-4)</sup>。そこで、今回我々は 4 番目の表面素過程である「分子クラスターの形成」に着目し、①吸着分子を単分子レベルで自在に操作するための手法の開発、②新規単分子操作法によるクラスター形成の実現、③吸着分子のクラスター化過程に関する情報の獲得、以上の 3 点を研究目標として掲げた。これらの研究目標を世界に先駆けて達成するために、本研究ではアルキルチオレート分子類の中で分子構造が最も簡単なメチルチオレート;  $\text{CH}_3\text{S}$  を吸着分子として、また Cu(111)表面を貴金属基板表面として用いた。これは Cu(111)表面においても Au(111)表面と同様に SAM が形成されることが広く知られているためである<sup>1)</sup>。

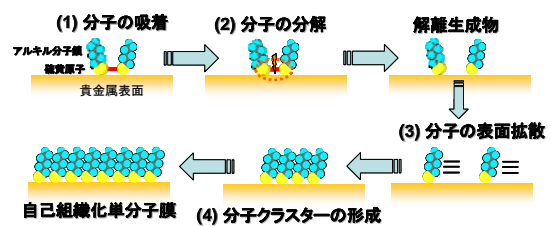


図 1 自己組織化単分子膜の形成過程の概略図

[実験] 本研究は Omicron 社製・極低温対応型走査トンネル顕微鏡を用いて、超高真空( $4 \times 10^{-11}$  Torr)・極低温(4.7 K)の環境下で行った。

### [結果と考察]

#### ① 振動励起による $\text{CH}_3\text{S}$ 分子の単分子操作

図 2(a)に Cu(111)表面上に孤立吸着した  $\text{CH}_3\text{S}$  分子の STM 画像を示す。図中の矢印で示された分子(輝点)の中心部に STM の探針からトンネル電子(400mV, 1nA, 0.5 秒間)を注入すると、図 2(b) ~ (d)に示したように電子注入された分子のみが隣接する hollow サイト間をランダムにホッピングする<sup>3)</sup>。これは  $\text{CH}_3\text{S}$  分子の最安定吸着サイトが hollow サイトであるために、図 3(a)に示したようにトンネル電子注入された  $\text{CH}_3\text{S}$  分子は隣接する 3 つの hollow サイト(黄色の線で囲われた 3 つの hollow サイト)に対し、それぞれ同じ確率でホッピングするためである<sup>3)</sup>。さらにこのホッピング運動の発現には、分子自身が持つ C-S 伸縮の振動励起が非常に重要であることも既に分かっている<sup>3)</sup>。

本研究では既報のランダムホッピング運動に加え、図 3(b)に示したように分子の周辺部にトンネル電子(400mV, 1nA, 0.5 秒間)を注入すると分子が STM 探針から遠ざかる方向(黄色の線で囲われた hollow サイト)にホッピングする現象を新たに見出した。この現象を利用すると吸着分子を単分子レベルで自在に、そして効率良く操作することが出来る。その一例として、図 4 に  $\text{CH}_3\text{S}$  分子を操作して描いた「S」・「T」・

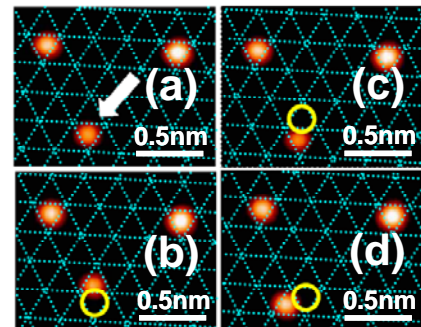


図 2 (a) ~ (d) トンネル電子注入による  $\text{CH}_3\text{S}$  分子のランダムホッピング運動。輝点の中心は hollow サイトに位置している。

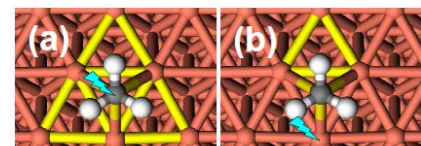


図 3  $\text{CH}_3\text{S}$  分子の中心部にトンネル電子を注入した場合にホッピングする場所(a)と周辺部に注入した場合にホッピングする場所(b)。

「M」の文字を示す。

現在までに報告されている STM を用いた単分子操作法は、「吸着分子 - STM 探針」間に働く引力を用いた手法である<sup>5)</sup>。これに対し、本研究で開発した手法(振動励起単分子操作法)では「トンネル電子注入による吸着分子の振動励起」を用いており、従来の手法とは本質的に大きく異なる。振動励起単分子操作法の最大の利点・特徴は、分子の吸着位置を隣接する別の吸着サイトへと移動させるための時間が従来の単分子操作手法に比べて極端に短い点が挙げられる。従来の手法では分子移動に要する時間は数秒 ~ 数十秒程度<sup>6)</sup>であるのに対し、振動励起単分子操作法でのそれは 0.1 秒程度である。これにより効率の良い単分子操作が初めて実現する。この振動励起単分子操作法の詳細については当日発表する予定である。

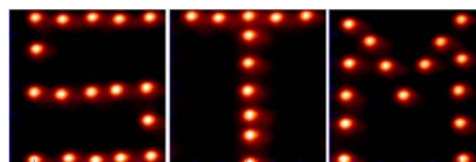


図 4 CH<sub>3</sub>S 分子を操作して描いた「S」・「T」・「M」の文字。

## ② CH<sub>3</sub>S 分子クラスターの形成

本研究では振動励起単分子操作法を用いて分子クラスターを自在に形成することにも成功した。その一例として図 5(a) ~ (c)に振動励起単分子操作法を用いて形成した CH<sub>3</sub>S 分子 2 量体 ~ 4 量体の STM 画像を示す。この手法は CH<sub>3</sub>S 分子以外の分子種、例えば C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>S 分子、に対しても適用可能であり、CH<sub>3</sub>S 分子と C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>S 分子の 2 成分クラスターの形成にも成功している(図 6(a), (b))。今後は他の分子吸着系、例えば Pd(110) 表面に吸着した CO 分子、についてもこの振動励起単分子操作法を用いた分子クラスター形成を試みる。

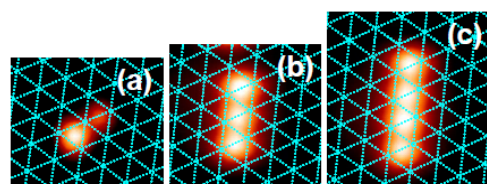


図 5 (a) CH<sub>3</sub>S の 2 量体、(b) CH<sub>3</sub>S の 3 量体、(c) CH<sub>3</sub>S の 4 量体の STM 画像

## ③ CH<sub>3</sub>S 分子のクラスター化過程

振動励起単分子操作法を用いて 2 分子間の距離を段階的に近づけていった結果、その距離が 4 Å 程度離れている場合にはそれぞれが孤立吸着分子として独立に振舞うが、それよりも距離が近づくと 2 分子は直ちに 2 量体を形成することが明らかとなった。また、形成されたクラスターに再度トンネル電子を注入しても解離することなく表面上を動き回ることにも明らかとなった。このクラスター形成機構については検討中であるが、“through substrate interaction”がクラスターの形成に重要な役割を果たしていると考えられている(図 7(a), (b))。

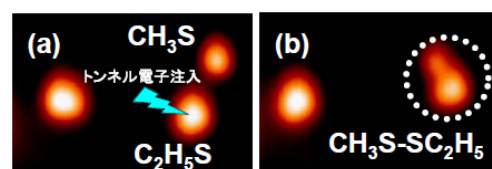


図 6 (a) C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>S 分子にトンネル電子を注入する前(a)と後(b)の STM 画像

## [まとめ]

本研究で我々は、「振動励起による単分子操作」を世界に先駆けて実現した。さらにこの単分子操作法を用いて分子クラスターを自在に形成することにも成功した。また、CH<sub>3</sub>S 分子のクラスター化過程を理解する上で重要な「2 分子間の距離」に関する情報を獲得することにも成功した。

今後、この振動励起単分子操作法を用いることでこれまで未知であった分子クラスターの吸着サイト・吸着構造・動的挙動等の基礎物理学的知見の獲得が期待される。

## 「参考文献」

- (1) A. Ulman, Chem. Rev. 96, 1533 (1996).
- (2) M. Ohara, Y. Kim and M Kawai, Langmuir 21, 4779 (2005).
- (3) M. Ohara, Y. Kim and M Kawai, Jpn. J. Appl. Phys. 45, 2022 (2006).
- (4) M. Ohara, Y. Kim and M Kawai, Chem. Phys. Lett. (in press).
- (5) M. F. Crommie, C. P. Lutz and D. M. Eigler, Science 262, 218 (1993).
- (6) 例えば L. Bartels, B.V. Rao and A. Liu, Chem. Phys. Lett. 385, 36 (2004).

## ~ 基板を介した分子間相互作用 ~

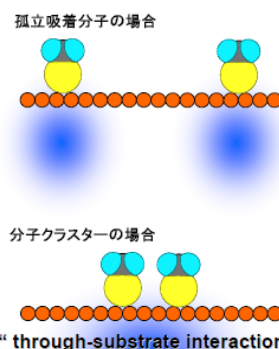


図 7 基板を介した分子間相互作用の概念図。(a) 孤立吸着分子の場合。(b) 分子クラスターの場合。