

一次元分子鎖の構造と電子状態

特集 プロジェクト研究

青野 正和*, 桑原 裕司**

Structural and Electronic Configuration
of One Dimensional Molecular ChainKey Words : atom and molecule manipulations, nano-structure, organic molecule,
Independently-driven-double-tip STM, Photon-detecting STM

1. はじめに

人為的に作成された原子スケールからナノメータスケールの様々な構造(以下では「人工ナノ構造」と総称する)には, 将来の科学技術のブレークスルーにつながるあたらしい機能や特性が期待されている。究極のナノテクノロジーを実現するためには, 必要な人工ナノ構造を精緻に制御して構築することと, 構築したナノ構造の機能や特性を正しく計測し得る新手法の開発の両視点からのアプローチが重要となる。前者においては, 現在まさに究極のナノテクノロジーともいえる原子操作による人工ナノ構造の構築に関する研究が, 走査トンネル顕微鏡(STM)の探針を用いて精力的に行われている。しかしながら, この究極の人工ナノ構造の構築においては, 原子操作の確率をあげるための様々なテクニックの困難さ,

またスループットに直接関係する, 操作領域の制限及び時間スケールの問題等, 乗り越えなければならぬハードルは高い。一方, 構築された人工ナノ構造の機能や特性を積極的に計測し, 試験する方法においては, ナノ構造の極微小寸法のために従来の計測法の多くはこの目的にとって不適切であり, 新手法の開発が待たれている。

これらの視点にたつて, 筆者らは, 人工ナノ構造の構築技術として, もともと単体として様々な特性を出現することの可能性を秘めた機能性有機分子に注目し, それらを人工ナノ構造のユニットとして積極的に利用し, さらに局所的な化学反応を制御することによる新しい人工ナノ構造の構築技術を探求している。一方で, その機能, すなわち, 電気特性, 光電気特性等を有効に計測しうるいくつかの新手法を開発した。本稿では, 以上の成果を簡潔に紹介する。

2. 有機分子を使った人工ナノ構造の構築

生体分子に代表される有機分子は, 本来それらが自発的に集合し組織化して, エネルギー的, エントロピー的に安定な秩序構造を創り出すという性質を持っている。これまで, 自己集合と自己組織化は主に生物学や物理学の分野で広く研究されてきた。この自己組織化を誘起する要因として, 水素結合, 金属-配位子結合, その他の非共有結合相互作用等が知られている。分子レベルすなわちナノスケールで自己組織化を制御することは, 分子設計や, 分子を利用した機能性分子デバイス等への応用を考えるにあたり, 今後ますます発展するものと期待される。今回, 自己組織化の一例である, 空間的に有機分子が自発的な秩序化を起こす系を取り上げ, その秩序



*Masakazu AONO
1944年4月20日生
昭和47年3月東京大学大学院工学系
研究科冶金学専攻卒業
現在, 大阪大学大学院・工学研究科・
精密科学専攻, 教授, 工学博士, 表面
科学
TEL 06-6879-7297
FAX 06-6879-7298
E-Mail aono@prec.eng.osaka-u.ac.jp



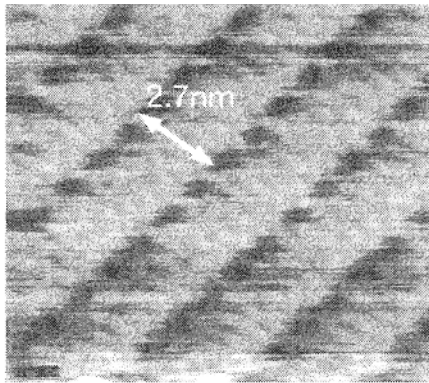
**Yuji KUWAHARA
1960年4月26日生
平成元年京都大学大学院理学研究科
化学専攻修了
現在, 大阪大学大学院・工学研究科・
精密科学専攻, 助教授, 理学博士,
表面物理化学
TEL 06-6879-7298
FAX 06-6879-7298
E-Mail kuwahara@prec.eng.osaka-
u.ac.jp

系の周期構造を意図的に操作できることを走査トンネル顕微鏡によって観察した。用いた分子は、脂肪酸のひとつであるステアリン酸($\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{16}\text{COOH}$)であり、その秩序化による周期構造を制御する外的要因として水分子の共吸着を行った。水分子添加による水素結合を媒介とした周期構造の変調をSTMを使って調べた。結論として、水分子が存在しない場合にはステアリン酸はその分子鎖の長さと同じ周期を持つ吸着構造が観察され、水分子を共吸着した場合は、2分子が水素結合した形の超分子をユニットとした秩序構造を持つことが分かった。

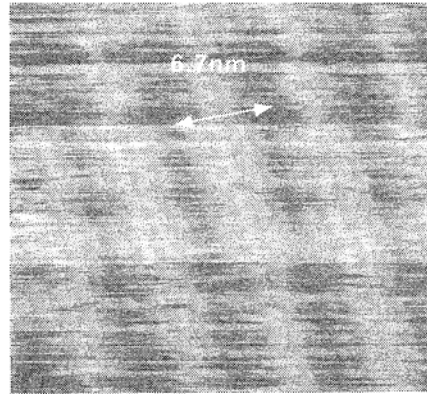
実験はステアリン酸(Aldrich社製)をフェニルオクタン(Phenyloctane)に飽和濃度近くまで溶解させ、その溶液を劈開直後のHOPG上に滴下した。STM観察時間内で表面はウェットであり、すべてのSTM像は固液界面の像であると言える。水分子の影響を見るために、もう一つの試料として、劈開直後のHOPG試料を約70℃の湯煎上に数秒保持した後、前述のステアリン酸溶液を水滴滴下した。滴下前のHOPG表面は肉眼で、水滴が表面に散在していることを確認している。

図1(a)に劈開直後のHOPG 清浄表面上にステア

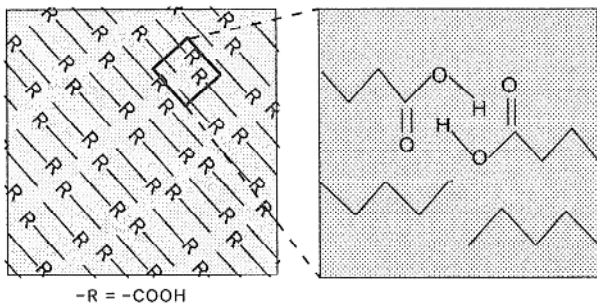
リン酸溶液を滴下して得られたSTM像を示す。探针は白金イリジウムを機械的に切断したものをを用い、試料電圧1V、トンネル電流1nA、像はすべて constant current modeにて取得した。HOPGを劈開直後にステアリン酸を滴下した試料については、秩序構造は図1(a)に示す構造のみ観察された。HOPG上の脂肪酸のSTM像は過去に研究例が多く、今回観測したSTM像は、Rabe¹⁾らや、Hatta²⁻⁴⁾が観測しているものとよく一致している。ステアリン酸は、HOPG上で2次元的に規則配列する。図1(a)のSTM像中の明るいバンドの巾(2.7nm)が、ステアリン酸分子1個の長さに対応している。分子鎖は、バンドが伸びている方向と垂直に配列していることがわかる。分子鎖の方向は下地のグラファイト基板の配列方向と一致する。像を詳しく観察すると、明るいバンドの端が、暗くくびれているものと、明るく伸びているものが交互に観察される。過去の研究より、カルボキシル基はアルキル鎖よりも暗く観察されることが知られており、このことからステアリン酸はバンド内ではカルボキシル基(-COOH)を左右交互に配置しながら自己秩序化を起こすことがわかる。又、バンド間では、バンド内分子間距離の半



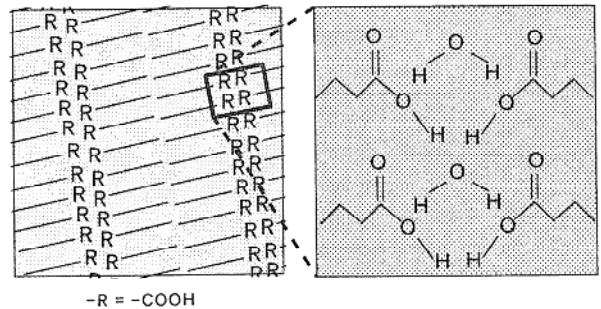
(a) Stearic acid on HOPG



(a) Stearic acid on HOPG



(b) 吸着構造のモデル図



(b) 吸着構造のモデル図

図 1

図 2

分の長さ分、フェイズがずれていることが観察される。また、バンド間のカルボキシル基同士が水素結合を介在に安定化することにより、秩序化を促進していることも推測できる。予想される吸着モデル及びバンド端の分子間結合状態のモデルを図1(b)に示す。

ステアリン酸を滴下する前に、HOPG表面を水蒸気にさらした試料についてのSTM像は、2種類の周期構造を持ったものが観察された。1種類は劈開直後に溶液を滴下したものと同様の一倍周期によるものと、もう一種類は、ステアリン酸の分子長の約二倍の周期を持つ構造である。そのSTM像を図2(a)に示す。このSTM像の特長は、一倍周期のものに比べて、原子分解能が得られていないこと、ステアリン酸の2倍の長さよりも若干長めに観察されることなどがあげられる。この一倍周期の構造と、二倍周期の構造は、ほぼ同等の割合でHOPG上に存在することも再現性よく観察されている。この二倍周期の吸着構造は、劈開直後に滴下した場合には見られなかったことより、異種分子である水分子の影響があると考えられる。最近、カルボン酸と、溶媒である直鎖アルコールがHOPG上に共吸着する系において、カルボキシル基と、アルコール基が水素結合により二量体を形成する⁹⁾ことが報告されており、今回の場合も水素結合が重要な役割を担っていることが予測される。また、生体分子においても、水分子がその自己組織化を促進していることも報告されており、今回の結論として、水分子との水素結合を介在にして2つのステアリン酸が二量体を形成し、HOPG上で安定化しているものと考えられる。また、作成した試料をそのまま超高真空装置に導入した後STM像を観察した場合でも二倍周期の構造は観察された。図2(b)にステアリン酸二倍周期の表面吸着構造のモデル図を提案した。向い合ったカルボキシル基と中央の水分子が有効に水素結合している。一倍周期のSTM像ではカルボキシル基は飽和炭素鎖に比べて暗く見えているが、この水分子を介した2つのカルボキシル基は、STM像では明るく観察されている。このことは水分子による電荷密度の移動にともなった表面局所電子密度(LDOS)の変化を示唆している。また、このことは、先ほどの直鎖脂肪酸と、直鎖アルコールの共吸着においても、水素結合部分はLDOSが大きいことともよく一致している。また、一倍周期に比べて原子分解能がよ

くない理由として、一倍周期の場合は、分子鎖の端がカルボキシル基同士の相互作用で安定化しているのに比べて、2倍周期のものは、バンドの端は、すべてアルカンで終端されており、STM観察時に容易に動くことができるためと考えられる。また、カルボキシル基の水分子を介在にした水素結合により、分子と基板表面との結合も弱められていると考えられる。

このように、有機分子の固体表面上での自己組織化による周期構造を外乱(ここでは水分子の導入)により変調させることに成功した。この現象は有機分子の分子認識に起因する化学反応によるものと考えられ、これらの反応を局所的に制御することにより、有機分子による人工ナノ構造の制御につながるものと考えている。

3. STMを基礎にした新手法の開発

これら、作成した人工ナノ構造の機能を確認するための新手法として、特に導電性等のデバイス特性をその場で評価する方法として、我々は、独立駆動3探針STMを開発している。これまでに独立駆動2探針(図3(a))までの動作を確認した。2探針の場合でも、固体表面、量子細線、人工ナノワイヤーなどの電気伝導度の測定を始めとする様々な興味深い測定が可能である。ここでは2探針のよく制御された独立駆動が可能であることを如実に示す結果の

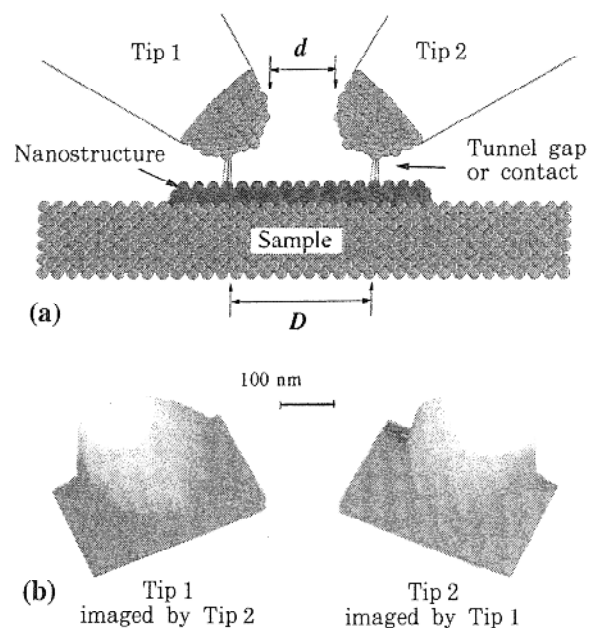


図 3

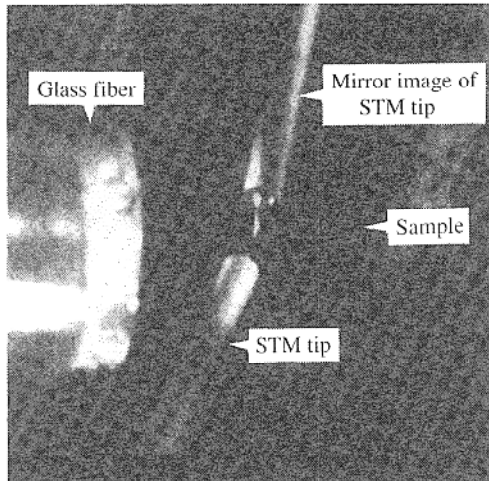
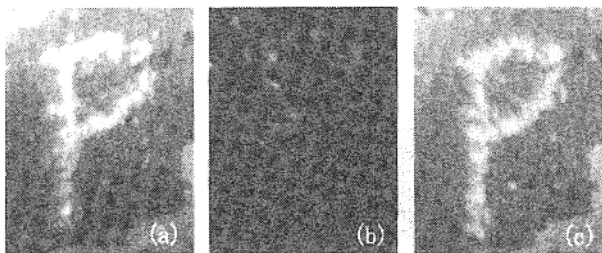


図 4

例として、探針1を探針2によって、また探針2を探針1によって、それぞれSTM観察した場合の像を図3(b)に示す。探針1と探針2によって、試料表面の任意の同じ領域を観察しうることで、探針1と探針2が限界を越えて近づくと、両者の間にトンネル電流が流れることなども確認している。

また、人工ナノ構造の光電気特性もまた、様々な応用とも関連して興味深い問題である。その測定のために我々が構築した放出光子分光検出STMの中心部の写真を図4に示す。この装置では、STM探針と試料との間のトンネルギャップ(写真の中央)から放出されてくる光子を光ファイバー(写真の左)によって真空チャンパーの外に導き、分光して検出する。現在まで、この装置を用いて、水素で不動態化したSi(001)表面上に原子操作により作成した、Siダングリングボンドワイヤーの光電気特性を調べることに成功した。図5左にSiダングリングボンドワイヤーによって描いた文字“P”

Photon emission from dangling bonds



Topographic image before PE-exp. at -2 V and 0.2 nA

Photon map at -3 V and 8 nA

Topographic image after PE-exp. at -2 V and 0.2 nA

図 5

のSTM像を示す(試料バイアス -2V, トンネル電流 0.2nA). 図5中央は同一の領域についてトンネルギャップから、放出される光子の強度を像にしたものである(試料バイアス -3V, トンネル電流 8nA). この光子像からわかるように放出される光子の強度は、試料のバイアス電圧の極性によらず、STM探針がSiダングリングボンドワイヤーの領域にある場合のほうが水素で不動態化された領域にある場合よりも著しく大きいことを示している。発光の機構等の詳細は他の文献⁶⁾にゆずるが、この方法は、人工ナノ構造の間をトンネル電流が流れる際に光子が放出されるという興味深い現象に関してその機構を研究する上できわめて有効であると言える。

お わ り に

本研究では、機能性有機分子を用いた人工ナノ構造の構築技術を目的とした、有機分子の自己組織化構造の周期変調の一例と、ナノ構造の機能や特性を積極的に測定するための新手法の開発に関して、著者らの最近の研究を紹介した。このように、必要な人工ナノ構造を精微に制御して構築することと、構築したナノ構造の機能や特性を正しく計測し得る新手法の開発の両視点からのアプローチは、究極のナノテクノロジーを実現に向けて、必要不可欠であると確信する。

謝 辞

この研究は、科学技術振興事業団の戦略的基礎研究プロジェクト「量子効果等の物理現象」より援助を受けています。またこの研究は、大阪大学先端科学技術共同研究センターにおける日本電子データム(株)との共同研究であります。

また、本研究は、以下の共同研究者とともに行ったものであり、ここに記して感謝致します。

共同研究者：J. Wu, 倉持宏実, 斎藤彰(所属は大阪大学), C.-S. Jiang, 中山知信, 櫻井亮, C. Thirstrup(所属は、理科学研究所)

文 献

- 1) J. P. Rabe and S. Buchholz, Science 253, (1991) 425.
- 2) M. Hibino, A. Sumi, and I. Hatta, Jpn. J. Appl. Phys. 34 (1995) 610.

- 3) M. Hibino, A. Sumi, and I. Hatta, Jpn. J. Appl. Phys. 34 (1995) 3354.
- 4) I. Hatta, J. Nishino, A. Sumi, and M. Hibino, Jpn. J. Appl. Phys. 34 (1995) 3930.
- 5) P. Vanoppen, P. C. M. Grim, M. Ruick-er, S. De Feyter, G. Moessner, S. Valiyaveetil, K. Müllen, and F. C. De shryver, J. Phys. Chem. 100, (1006) 19636.
- 6) C.-S. Jiang, T. Nakayama, T. Okuda, and M. Aono, in preparation.