

ヘリセン分子膜の成長過程と電子状態のナノスケール観察



研究ノート

服部 卓磨*

Nanoscale observation for growth and local density of states of helicene layers

Key Words : Chirality, Helicene, STM, TERS

キラル分子とは、分子とその鏡像体が重ならない性質（キラリティー）を有する分子である。有機分子では、不斉炭素原子によってキラリティーが生じるほか、ヘリセン分子やDNAなどのらせん構造を有する分子も、らせんの左巻きと右巻きの違いがあるため、キラリティーを有する。近年、このようならせん構造をもつキラル分子において、キラリティー誘起スピン選択性という性質が注目されている^[1,2]。これは、らせん分子内を流れる上向きスピンと下向きスピンの比（スピン分極率）が、らせんの向きで異なる性質である。この性質自体は、古くから知られていたが、近年DNAをはじめとしたらせん分子の単原子層膜において^[4]、従来よりもはるかに大きなスピン分極率が報告され、このキラリティー誘起スピン選択性が再び注目されている。また、これらの現象を説明するための理論モデルが盛んに構築されている。

このような流れからヘリセン分子は、新たなデバイスへと向けた機能性材料として注目されている^[3]。デバイス作製においては、基板上に成長した初期段階での原子層膜の成長や電子状態を原子スケールから理解することが必要不可欠である。そこで、本稿では、置換基のついていない単純なヘリセン分子に着目して、Ag(111)基板上に吸着したヘリセン分子の自己組織化膜の成長様式と電子状態について

紹介する。本研究の測定には走査トンネル顕微鏡（STM）と探針増強ラマン散乱（TERS）を用いることで、ナノスケールから成長様式や電子状態を調べている。

ヘリセンは、複数の芳香族間がオルト位で縮環した分子である。我々のグループでは、チオフェン環とベンゼン環が交互に縮環したチアヘテロヘリセン分子を用いている。今回は、図1(a)のような、7つの芳香族間からなるチアヘテロヘリセン分子を用いた研究について報告を行う。以下では、簡単のためこの分子をヘリセン分子と呼ぶ。図1(a)のように、このヘリセン分子は、両端のチオフェン環同士の立体障害により、左巻き（M体）と右巻き（P体）のらせん構造が形成し、キラリティーを持つ。この分子は、和歌山大学の大須賀秀次准教授から提供していただいた。

ヘリセン分子のラセミ体を、清浄化したAg(111)基板に加熱蒸着した際のSTM像を図1(c)に示す。測定は、超高真空中、80 K、定電流モードで行った。

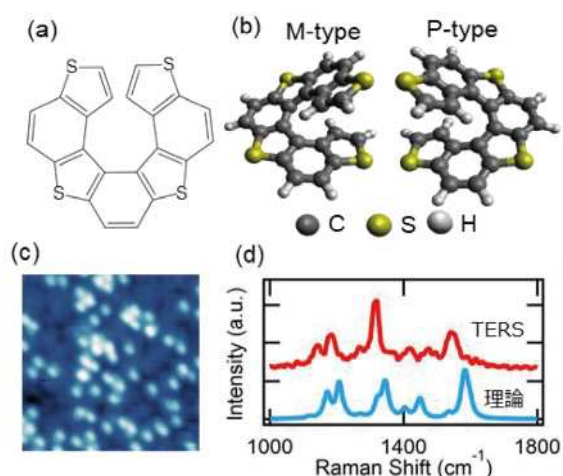


図1 (a,b)ヘリセン分子の構造 (c)Ag基板上のヘリセン分子のSTM像 (d)TERSスペクトル。赤が実験値、青が計算値。



* Takuma Hattori

1992年6月生まれ
 東京大学大学院 理学系研究科 物理学
 専攻 博士課程 (2020年)
 現在、大阪大学大学院工学研究科 物理学
 系専攻 精密工学コース 原子制御プ
 ロセス領域 助教 博士(理学)
 専門/表面物性
 TEL : 06-6879-7299
 FAX : 06-6879-7299
 E-mail : hattori@prec.eng.osaka-u.ac.jp

図1(c)のように、楕円型の輝点を観察した。STMは、探針試料間距離に非常に敏感であるため、ヘリセンのような立体的な分子を見る場合には、分子の構造は見え、基板から一番高い部分だけが明るく見えることがしばしばある。分子を表面に吸着させようとすると、分子によっては、蒸着中や吸着時に分解することがしばしば起こる。そのため、図1(c)のようにSTMで見られた輝点から目的の分子が吸着されていることを識別するのは難しい。そこで、我々の用いている装置では、TERSをSTMと同時に測定することができる装置になっている^[4]。TERSによる分子の振動モード計測とSTMによる実空間表面観察を相補的に用いることで、蒸着した分子が分解されずに吸着されていることを確かめている。

実際に、TERSを測定した結果が図1(d)の赤線のスペクトルである。測定には、波長532 nm 強度3 mWのレーザーを10秒間照射した。このスペクトルと密度汎関数(DFT)計算で得られたヘリセン分子のスペクトル(図1(d)の青線のスペクトル)とを比較すると、ヘリセン分子のDFT計算が実験値よりも高波数側にシフトしていることを除いては、実験値と計算値がよく一致している。このことから、目的のヘリセン分子がAg(111)基板上に吸着していることを確認できた。なお、この高波数側へのシフトは、行ったDFT計算(基底p6311G**, 汎関数B3LYP)では、非調和振動について考慮されていないためと考えられる^[5]。

このヘリセン分子の蒸着量を変えて、ヘリセン分子膜の成長の様子をSTMによる表面観察で調べた。蒸着量が少ない場合には、図1(c)のように規則構造が見られず、不規則に表面に吸着する。図1(c)では、1つの明るい輝点が1つのヘリセン分子に対応している。蒸着量を増やしていくと、図2(a)のように、2.2 nm周期の縞状の模様がAg(111)基板のステップ方向に対して平行に形成された。図2(a)の縞模様の高分解能STM像が図2(b)である。縞模様内には2つの方位の異なる楕円が交互に並んでいた。楕円の向きからキラリティーを識別することで、左巻きのM体と右巻きのP体のヘリセン分子が交互に配列していることがわかった。実際、このようなヘリセン分子がM体とP体がペアになっている自己組織化膜は、基板上に成長した他のヘリセン分子の自己組織化膜でもよく見られている^[6]。

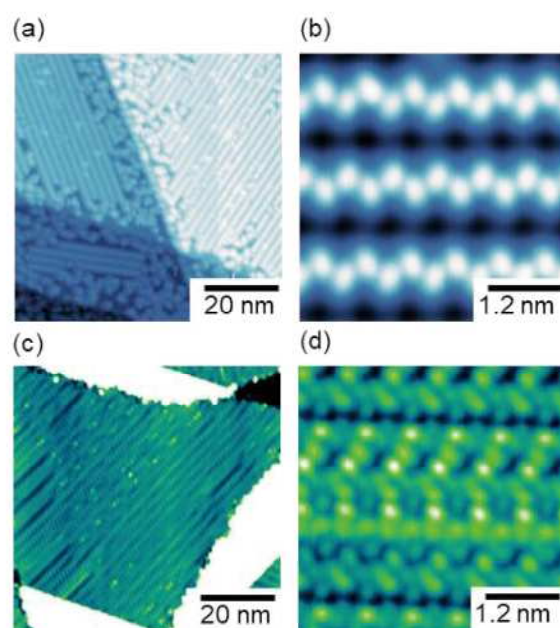


図2 Ag(111)基板上のヘリセン分子の2つの自己組織化膜のSTM像。(a,b)単原子層膜 (c,d)2原子層膜。

蒸着量をさらに増やしていくと、図2(c)のような自己組織化膜構造が現れた。図2(a)の場合と異なり、非周期的な縞模様が観測された。実際、図2(d)に示す高分解像像を見てみると図2(b)に比べて小さな輝点が見られており、輝点の配列の仕方によってゆるやかに変化している。このことから基板に対して不均一に成長していることが示唆された。また、基板からの高さを測ることで、この自己組織化膜ではヘリセン分子の2層膜が形成していると判断した。

これ以上蒸着量を増やしても、不規則な大きなクラスターが観察されるだけで平坦な自己組織化構造は得られなかった。そのため、ヘリセン分子が規則構造を作るのは、2層目までで、3層目以上では基板にそって成長しないことがわかった。

結晶中のヘリセン分子では、M体とP体のヘリセン分子がペアになって3次元構造を形成している。その一方で、表面に吸着した場合でも、図2(a)のようにM体とP体がペアになっているが、基板とベンゼン環のファンデルワールス力による相互作用も存在する。実際、ヘリセン分子は表面に吸着することで、分子自体の構造がひずみ、ヘリセン分子中の一部のベンゼン環が基板に対して平行になることが知られている^[6]。今回のヘリセン分子では、2層目までは平坦な膜が成長したが、層が増えていくに

つれて、基板とのファンデルワールス力が働かなくなる。そのため、3層以上では結晶中に近い3次元的な成長をしようとするため、平坦な薄膜が観察できなくなったと考えられる。

最後に、このSTM像において基板に吸着した際のヘリセン分子の電子状態密度について紹介する。測定は、走査トンネル分光 (STS) で行った。STMにおいて探針試料間距離を一定に保ちながら、試料電圧を変化させていくと、分子のエネルギー準位と一致する試料電圧のところで、トンネル確率が著しく増大し、トンネル電流値が大きくなる。そのため、トンネル電流値の微分をとることで、分子の最高占有準位 (HOMO) や最低非占有準位 (LUMO) のエネルギー準位を観測できる。

図3(a)がAg基板上でのヘリセン分子のSTSである。-2.5 eV付近と、+1.6 eV付近にピークが現れた。これらはそれぞれHOMOとLUMOに対応しているためHOMO-LUMOギャップは4.1 eVであることがわかった。この値は溶液中でのヘリセン分子のHOMO-LUMOギャップよりも大きい。Ag基板との電子状態混成によって、HOMO-LUMOギャップが増大したと考えられる。

実際、試料電圧を変えて測定すると、図3(b)のようにHOMOとLUMOの位置でSTM像の見え方が変化した。+1 Vあたりでは、図2(a)と同じ楕円が見られているが、一方で、+2 Vでは、この輝点

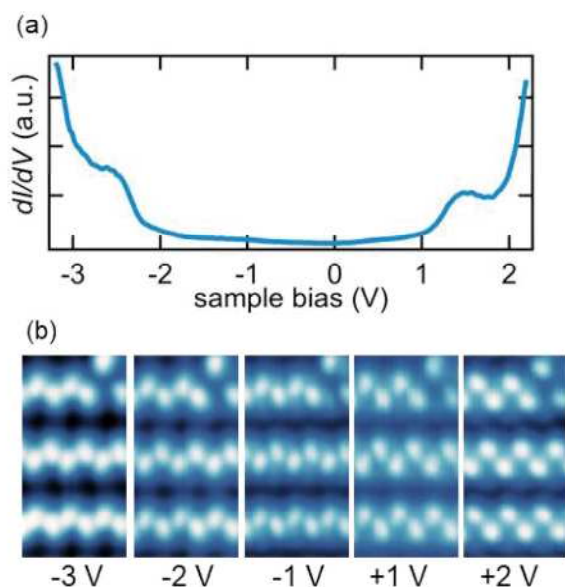


図3 (a)ヘリセン分子のSTS。(b)ヘリセン分子のSTM像の試料電圧依存性。

が真円になる。この変化はちょうど、LUMOの状態密度の前後であり、+2 V以上では、LUMOに対応したヘリセン分子の状態が観測されていると考えられる。一方で-2 Vから-3 Vに変化させると分子の輝点の高さや幅が大きくなったため、-3 VではHOMOの状態を反映したSTM像が見えている。

以上のように、本稿では、らせん構造をもったヘリセン分子のAg(111)基板上での成長と電子状態について紹介した。ヘリセン分子は、1層目は自己組織化構造を形成するが、2層目で膜の構造が乱れ始め、3層目以上では平坦な膜が得られなくなった。これらは、膜厚が増えるにつれて、基板とのファンデルワールス力の影響がなくなっていくためと考えられる。

キラリティー誘起スピン選択性では、らせんの配向がそろっていないとスピン分極率が高くない。ヘリセン分子においては、単原子層でない配向がそろわないことが示唆された。また、スピン偏極した磁性STM探針や磁性膜を用いれば、実際にヘリセン分子中を流れるスピン偏極電流を調べることができ、このヘリセン分子のキラリティー誘起スピン選択性を評価できることが期待される。

参考文献

- [1] B. Göhler, V. Hamelbeck, T. Z. Markus, M. Kettner, G. F. Hanne, Z. Vager, R. Naaman, H. Zacharias *Science* **334** 894 (2011)
- [2] Ron Naaman, Yossi Paltiel, David H. Waldeck *Acc. Chem. Res.* **53** 2659 (2020)
- [3] Vankayala Kiran, Shinto P. Mathew, Sidney R. Cohen, Irene Hernández Delgado, Jérôme Lacour, Ron Naaman *Adv. Mater.* **28**, 1957 (2016)
- [4] Songpol Chaunchaiyakul, Agung Setiadi, Pawel Krukowski, Francesca Celine I. Catalan, Megumi Akai-Kasaya, Akira Saito, Norihiko Hayazawa, Yousoo Kim, Hideji Osuga, Yuji Kuwahara *J. Phys. Chem. C* **121**, 18162 (2017)
- [5] Anthony P. Scott, Leo Radom *J. Phys. Chem.*, **100**, 41 (1996)
- [6] Johannes Seibel, Manfred Parschau, Karl-Heinz Ernst, *J. Am. Chem. Soc.* **137**, 7970 (2015)