

2008年11月14日

独立行政法人 理化学研究所

表面に吸着した分子1個の電場応答現象をとらえることに成功

- “分子ナノデバイス”の作成へ向けての大きな一歩 -

電化製品のまわりにホコリが集まったり、スカートがまつわりついたり、セーター脱衣時にパチパチしたり、静電気は私たちの日常生活で身近な存在です。レーザープリンターや集塵装置など、静電気を活用した製品もたくさんあります。静電気は、プラスの電荷と、マイナスの電荷が互いに引き合う静電引力と、プラス同士やマイナス同士で反発し合う静電斥力からなります。

この2つの力を“分子1個”という極微小空間でとらえることは、分子1個の外部電場に対する応答を精密に観測することが困難であったため、いまだに実現していませんでした。

基幹研究所川合表面化学研究室は、金属表面に吸着した有機分子の電場応答現象を単一分子レベルで可視化し、そのメカニズムを解明することに世界で初めて成功しました。外部電場に対する単分子応答現象をとらえる研究は、世界中で熾烈な競争が繰り広げられており、今回、吸着分子1個を自由自在に制御できたことは、その先鞭をつけたこととなります。可視化には、原子レベルの空間分解能を持つ走査トンネル顕微鏡を用い、分子を1個、1個の運動を正確にとらえる方法を使用しました。

研究チームは、この電場応答現象を活用して、すでに、簡単な分子ナノ集合体の設計や構築に成功しており、「分子ナノスイッチ」や「機能性分子ナノ構造像体」といった、さまざまな機能を持つ分子ナノデバイスの構築へ向けて、確実に一歩前進することになりました。

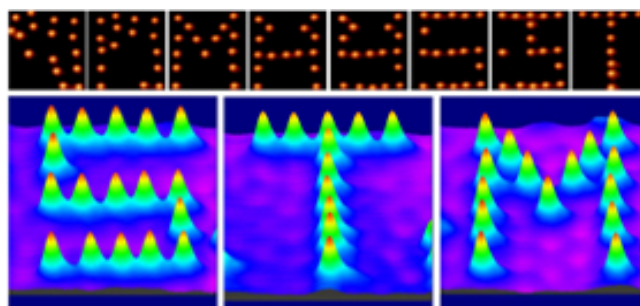


図 CH₃S分子で描いた“分子文字”(STM画像)

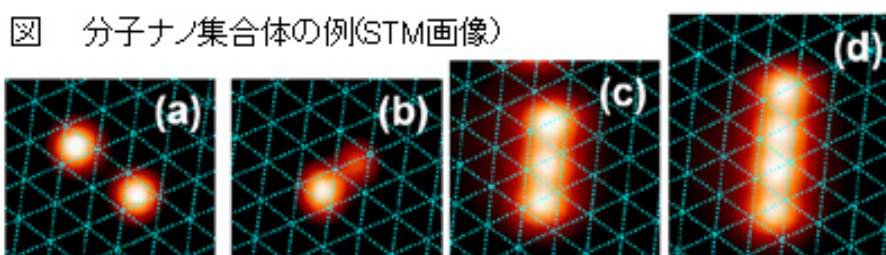


図 分子ナノ集合体の例(STM画像)

2008年11月14日
独立行政法人 理化学研究所

表面に吸着した分子1個の電場応答現象をとらえることに成功

- “分子ナノデバイス”の作成へ向けての大きな一歩 -

◇ポイント◇

- ・トンネル電子を注入して吸着分子を動かす（ホッピング運動）現象を解明
- ・「静電引力」と「静電斥力」を制御し、吸着分子1個の動く方向を自在に操作
- ・電場応答現象を活用し、分子ナノ集合体の設計・構築にも成功

独立行政法人理化学研究所(野依良治理事長)は、金属表面上に吸着した有機分子の電場応答現象を単分子レベルでとらえ、そのメカニズムを解明し、吸着分子1個を自由自在に動かすことに世界で初めて成功しました。基幹研究所(玉尾皓平所長)川合表面化学研究室の小原通昭客員研究員、金有洙専任研究員、川合真紀主任研究員らによる研究成果です。

一般に、「プラス(+)」の電荷を持つものと「マイナス(-)」の電荷を持つものが近づくと、互いに引き合います。この力は「静電引力」と呼ばれます。この力とは逆に、「+」の電荷と「+」の電荷、または「-」の電荷と「-」の電荷を持つものが近づくと、互いに反発し合います。この力は「静電斥力(反発力)」と呼ばれます。この「静電引力」や「静電斥力」を、“分子1個”という極微小空間においてとらえることは可能でしょうか？この疑問に対する明確な答えは、ありませんでした。もし、外部電場に対する分子1個の応答を精密に観測し、これらの力を正確にとらえることができると、分子を極めて高い精度で操作することが可能になると期待されています。この操作が実現すると、これまで誰も成し得なかった「分子ナノスイッチ(分子のみで構成された、ナノ(10億分の1)メートルスケールのスイッチ)」や、ユニークな機能を持った「分子ナノ構造体(ナノメートルスケールの分子の集合体)」を作り出せるようになるかもしれません。そのため、現在、この“外部電場に対する単分子応答現象”をとらえようと、世界各国で熾烈な競争が繰り広げられています。しかし、現状では、この現象を実験的にとらえた例や理論的に予測した例はありません。さらに、この現象に関する間接的な研究報告例もありません。

研究チームは、基板表面上における分子の電場応答現象を単分子レベルで可視化し、そのメカニズムを解明することに世界で初めて成功しました。また、この電場応答現象は、分子の種類にかかわらず、どんな分子に対してでも起こることを指摘しました。この研究によって、分子ナノスイッチや機能性分子ナノ構造体といった“分子ナノデバイス”の作成や、その方法論の開拓に向けた大きな一歩を踏み出すことができました。

本研究成果は、文部科学省科学研究費補助金・特定領域研究「ナノリンク分子の電気伝導」(領域代表者:川合真紀)の一環として進めてきたもので、米国の科学雑誌『*Physical Review B*』(11月15日号)に掲載されます。さらに、本掲載論文は、編集者および査読者が特に興味深く、重要であり、明快とする論文「Editors' Suggestion」に選ばれました。

1. 背景

一般に、「プラス(+)」の電荷を持つものと「マイナス(-)」の電荷を持つものが近づくと、互いに引き合います。この力は「静電引力」と呼ばれます。この力とは逆に、「+」の電荷と「+」の電荷、または「-」の電荷と「-」の電荷を持つものが近づくと、互いに反発し合います。この力は「静電斥力(反発力)」と呼ばれます。この2つの力は一般にも広く知られており、現在、さまざまな分野で利用されています。この「静電引力」や「静電斥力」を、“分子1個”(大きさはÅ (オングストローム) レベル: 1 Å は100億分の1m)という極微小空間においてとらえることは可能でしょうか? これまで、この疑問に対する明確な答えはありませんでした。その理由は、分子1個の運動を精密に観測し、その運動に及ぼす「静電引力」や「静電斥力」の影響を詳細に分析することが極めて困難であったためです。

もし、外部電場に対する分子1個の応答を精密に観測し、「静電引力」や「静電斥力」を正確にとらえることができると、分子を極めて高い精度で操作することが可能になります。この操作が実現すると、これまで誰も成し得なかった「分子ナノスイッチ(分子のみで構成された、ナノメートルスケールのスイッチ)」を作り出すことができるかもしれません。さらに、ユニークな機能を持った「分子ナノ構造体(ナノメートルスケールの分子の集合体)」を新たに作り出すことになるかもしれません。

研究チームは、原子レベルの空間分解能を持つ走査トンネル顕微鏡(Scanning Tunneling Microscope: STM)^{*1}を利用し、分子1個、1個の運動を正確に取り扱う実験を行い、基板表面に吸着した分子の電場応答現象を、単分子レベルで可視化することに取り組みました。

2. 研究手法と成果

一般に、金属基板表面の上に吸着した分子は、基板の温度が室温(27°C = 300K)程度の条件でも、その上を絶えず高速で動き回っています。分子を1個、1個取り扱い、そして単分子レベルの電場応答現象を正確にとらえるためには、まず基板表面の上で、分子の動きを完全に止めておく必要があります。絶対温度がゼロ(-273°C)に近い極めて低い温度では、吸着した分子の運動は最も低いエネルギー状態(基底状態)となり、動いていた分子は基板の上で止まった状態になります。そこで、こうした低温条件を作り出すために、液体ヘリウムを使って基板の温度を5K(-268°C)まで下げました。さらに、基板を低温にすることに加えて、 3×10^{-11} Torr (1 atm(標準大気圧) = 760 Torr)という、分子の数を限りなく少なくした超高真空の中で実験を行いました。こうして、着目した分子1個だけの情報を取り出すことが可能となります。

(1) トンネル電子を注入して分子を動かす(ホッピング運動)

STMの探針を、基板に吸着した有機分子の CH_3S (メチルチオレート)^{*2}の真上に固定し、STM探針側から分子側へトンネル電子を流すと、電子注入された分子だけがその位置を変えます。この運動(ホッピング運動)は、トンネル電子を注入するごとに起こります(図1(a)-(c))。さらに、分子側からSTM探針側へトンネル電子を流す場合にも、この運動が起こります。

次に、 CH_3S 分子のホッピング方向に着目します。60回のホッピング運動を測定した結果、ホッピング方向は無秩序であることが分かりました (randomホッピング: 図 1(d)-(e))。つまり、STMの探針が分子の真上で固定されている場合には、 CH_3S 分子のホッピング方向を制御することができませんでした。

(2) ホッピング方向の精密制御

そこで、STM探針の位置を分子の真上から周辺部へ向かって $2\sim 3\text{\AA}$ だけ移動し、単分子ホッピング運動を誘起させます。STM探針側から分子側へトンネル電子を流した場合には、分子はSTM探針から反発するようにホッピングしました

(repulsiveホッピング: 図 2(a)-(d))。逆に、分子側からSTM探針側へトンネル電子を流した場合には、分子はSTM探針に近づくようにホッピングしました

(attractiveホッピング: 図 2(e)-(h))。この現象を利用すると、分子のホッピング方向を自由自在に制御することができます (図 3)。

(3) ホッピング方向の精密制御のメカニズム (単分子電場応答現象の可視化)

CH_3S 分子が基板に吸着する際、基板から分子に電子が移動します。その結果、分子全体が「-」の電荷を帯びます。STMの探針が分子の真上にある場合には、STM探針が形成する電場が CH_3S 分子の周辺に同心円状に広がります (図 4(a)と(d))。そのため、 CH_3S 分子は、STM探針から等方的に静電引力または静電斥力を受け、図 4(a)に黄色で示した3つの位置にそれぞれ同じ確率でホッピングします。つまり、この条件では CH_3S 分子のホッピング方向を制御することはできません。

一方、STM探針の位置を分子の真上から周辺部へ向かって $2\sim 3\text{\AA}$ だけ移動した場合には、STM探針側から分子側へトンネル電子を流すと、STM探針は「-」の電荷を帯びます (図 4(b)と(e))。その結果、STM探針と分子の間には「静電的斥力」が生じ、分子はSTM探針から遠ざかるようにホッピングします (repulsiveホッピング)。これとは逆に、分子側からSTM探針側へトンネル電子を流すと、STM探針は「+」の電荷を帯びます (図 4(c)と(f))。この時、STM探針の位置はrepulsiveホッピングの場合とまったく同じで、STM探針と分子の間には「静電引力」が生じ、分子はSTM探針に近づくようにホッピングします (attractiveホッピング)。

このrepulsiveホッピングとattractiveホッピングは、STM探針が形成した外部電場に分子1個が応答した結果で、単分子電場応答現象を可視化した初めての実験的証拠となりました。

3. 今後の期待

今回、基板表面に吸着した分子1個に対する電場応答現象をとらえることに初めて成功しました。また、この電場応答現象は、分子の種類にかかわらず、どんな分子に対してでも起こることを指摘しました。研究チームは、簡単な分子ナノ集合体の設計・構築もすでに成功しており (図 5)、今後、この電場応答現象を利用することで、さまざまな機能を有する分子ナノデバイスを設計・構築することができると強く期待できます。

(問い合わせ先)

独立行政法人理化学研究所

基幹研究所 川合表面化学研究室

専任研究員 金 有洙 (きむ ゆうす)

Tel : 048-467-4073 / Fax : 048-462-4663

(報道担当)

独立行政法人理化学研究所 広報室 報道担当

Tel : 048-467-9272 / Fax : 048-462-4715

Mail : koho@riken.jp

<補足説明>

※1 走査型トンネル顕微鏡(Scanning Tunneling Microscope: STM)

先端を尖がらせた針(探針)をサンプルの表面をなぞるように走査して、その表面の状態を観察する顕微鏡。金属探針とサンプル間に流れるトンネル電流を検出し、その電流値を探針とサンプル間の距離に変換させ画像化する仕組み。本研究では、分子の観察のみならず、探針から流れるトンネル電子を対象分子に注入し、分子運動を引き起こすためのツールとしても使用した。

※2 CH₃S(メチルチオレート)分子

CH₃S分子は、銅基板に吸着すると基板から電子を引き寄せ、分子全体が「マイナス」の電荷を帯びる性質がある。この性質を利用することで、STM探針が形成する電場に応答する分子の動きを単分子レベルで正確にとらえることができる。

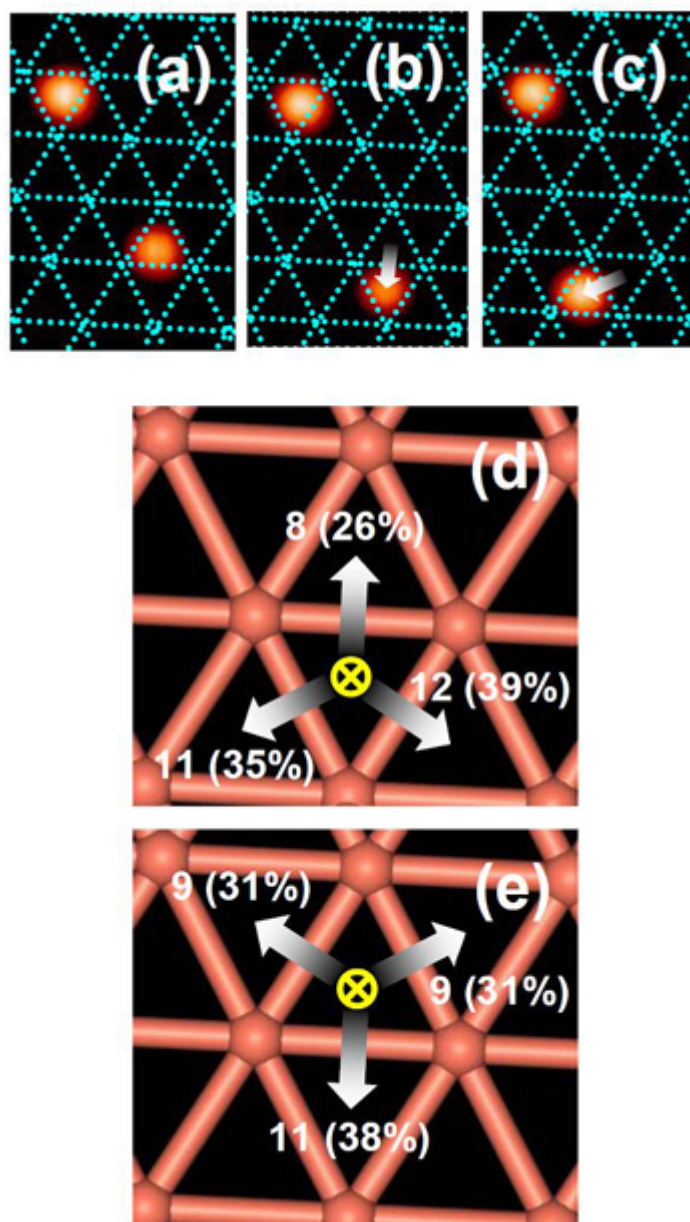


図 1 CH₃S 分子のホッピング運動の例(STM 画像)と分子のホッピング方向の確率

(a)-(c)に示した円形の輝点 1 個、1 個は、Cu(銅)基板表面上に吸着したCH₃S (メチルチオレート) 分子。破線の交点は、基板表面を構成するCu原子。このCu原子の位置を結ぶと正三角形を形成し、この正三角形の中心 (ホローサイト) にCH₃S分子の中心がある。Cu(銅)基板表面上でCH₃S分子の最も安定な吸着位置はホローサイトとなっている。

(a)-(c) : STM 探針と分子の間にトンネル電子を流すごとに、分子が表面上を動き回る (ホッピングする)。図中の矢印は分子のホッピング方向を示す。

(d)-(e) : 図中の矢印は分子のホッピング方向を示し、黄色い点はホッピング運動を

る(ホッピングする)。図中の矢印は分子のホッピング方向を示す。

(d)-(e) : 図中の矢印は分子のホッピング方向を示し、黄色い点はホッピング運動を誘起する際の STM 探針の位置を示す。STM 探針を分子の真上に固定し、ホッピング運動を誘起する場合には、ホッピング方向は制御できないことが分かる。

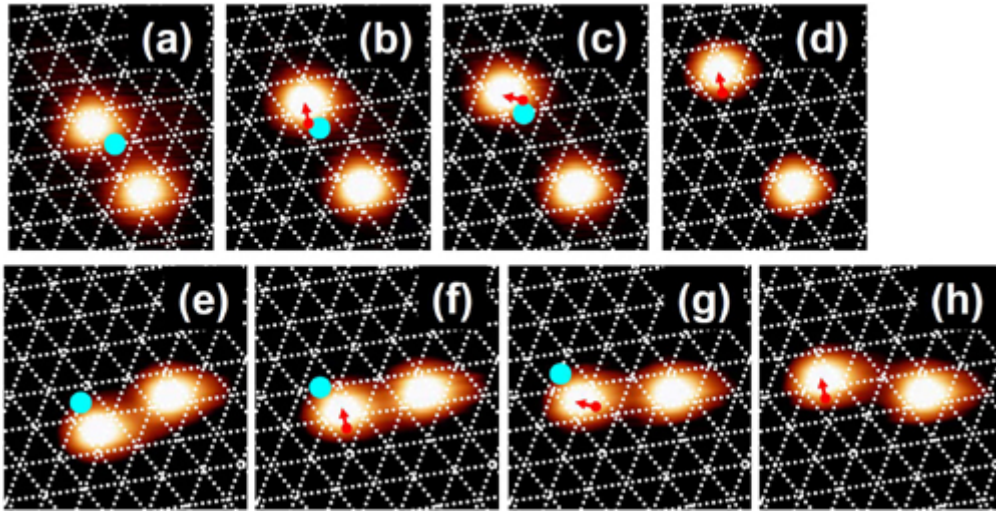


図 2 CH_3S 分子のrepulsiveホッピングとattractiveホッピングの例(STM画像)

(a)-(d) : STM 探針を青色の点の位置に固定し、STM 探針側から分子側へトンネル電子を流すと、STM 探針から反発するように repulsive ホッピングする。

(e)-(h) : STM 探針を青色の点の位置に固定し、分子側から STM 探針側へトンネル電子を流すと、STM 探針に近づくように attractive ホッピングする。

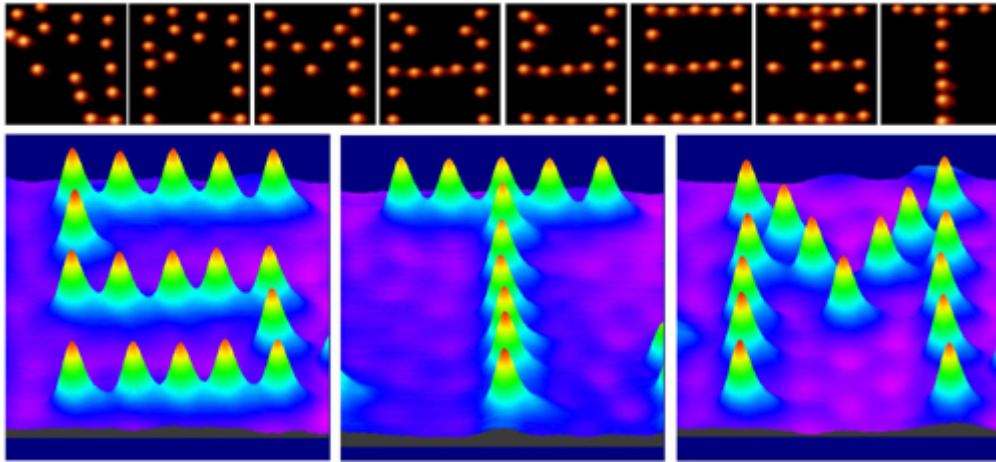


図 3 CH₃S 分子で描いた「S・T・M」の分子文字(3次元 STM 画像)

図中に示される円形の輝点 1 個、1 個がCH₃S分子に対応する。repulsiveホッピングとattractiveホッピングを組み合わせると、自由自在に分子を操作できることが分かる。下のカラー図は、CH₃S分子で描いた「S・T・M」の分子文字の3次元STM画像である。この画像から、単分子応答現象を利用すると、極めて精度よく分子の並び替えが行えることが分かる。上図は、「S・T・M」の分子文字の作成過程を示す。まず最初に、無秩序に配列していたCH₃S分子を並び替えて「M」を描いた。次に、「M」と同一の表面領域で分子を並び替えて「S」を描いた。最後に再度分子を並び替えて「T」を描いた。

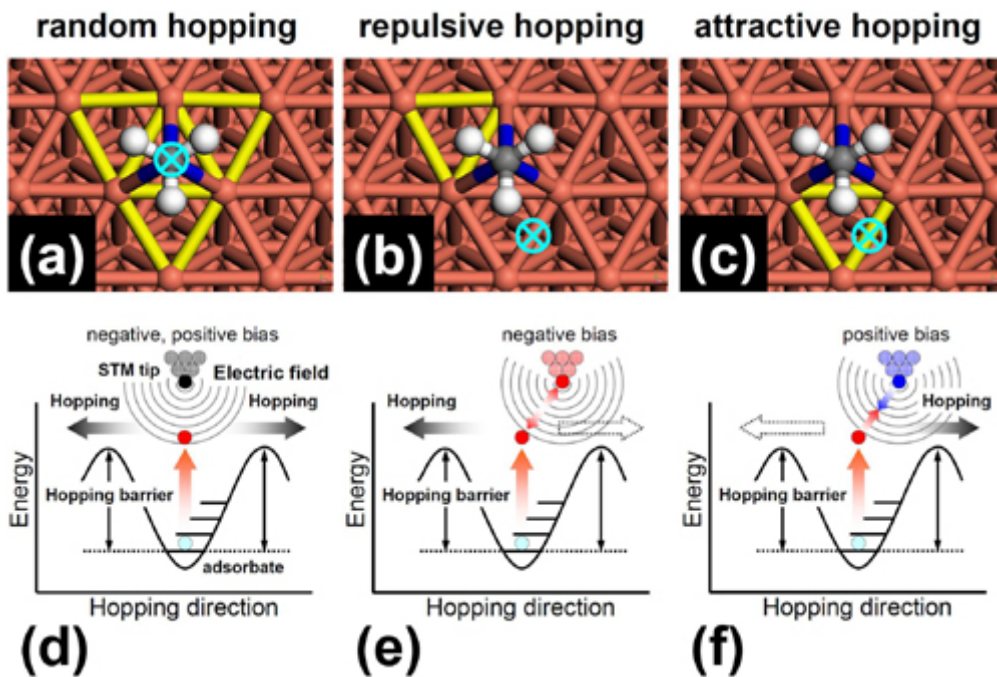


図 4 random ホッピング、repulsive ホッピング、attractive ホッピングのメカニズムの模式図

STM 探針が分子の真上にある場合((a)と(d))、分子の周辺には同心円状に電場が広がっている。この場合、分子のホッピング方向は確率によって支配される。そのため、random ホッピングが発現する。一方、STM 探針が分子の周辺部にある場合 (b)と(e)および(c)と(f)、分子の周辺には不均一電場が広がっている。この場合、STM 探針と分子の間には、それぞれ静電反発力および静電引力が発生する。この力に分子が応答した結果、分子のホッピング方向が決定付けられ、repulsive ホッピング、attractive ホッピングとなる。図中に示した水色の点は STM 探針の位置をそれぞれ示す。図中に黄色で示した箇所（吸着サイト）は、分子のホッピング方向を示す。

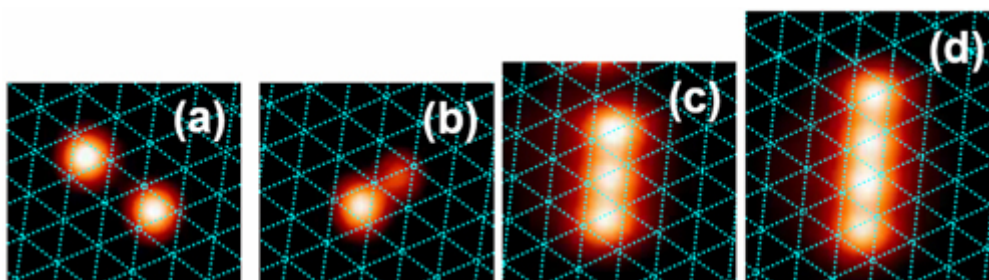


図 5 分子ナノ集合体の例(STM 画像)

(a) 孤立吸着した CH_3S 分子 (b) CH_3S 分子の 2 量体 (c) CH_3S 分子の 3 量体 (d) CH_3S 分子の 4 量体(参考文献:Chemical Physics Letters 357 426 (2006))。単分子応答現象を利用すると、自由自在に分子ナノ集合体を形成・構築することができることが分かる。