

論文 / 著書情報
Article / Book Information

題目(和文)	単分子接合の光化学反応の探索
Title(English)	
著者(和文)	中住友香
Author(English)	tomoka Nakazumi
出典(和文)	学位:博士(理学), 学位授与機関:東京工業大学, 報告番号:甲第9386号, 授与年月日:2014年3月26日, 学位の種別:課程博士, 審査員:木口 学,河内 宣之,沖本 洋一,河合 明雄,北島 昌史
Citation(English)	Degree:Doctor (Science), Conferring organization: Tokyo Institute of Technology, Report number:甲第9386号, Conferred date:2014/3/26, Degree Type:Course doctor, Examiner:,,,,,
学位種別(和文)	博士論文
Type(English)	Doctoral Thesis

博士論文

単分子接合の光化学反応の探索

東京工業大学理工学研究科化学専攻

中住友香

指導教員：木口 学

平成 25 年 12 月

目次

第 1 章 緒言	5
1.1. 序論	5
1.1.1. 背景	5
1.1.2. 歴史	5
1.2. 単原子接合	7
1.2.1. 作製手法	7
1.2.2. 伝導度計測	8
1.2.3. 電気伝導度	10
1.2.4. 振動分光法	13
1.2.5. 破断メカニズム	15
1.2.6. ワイヤ形成	16
1.3. 単分子接合	17
1.3.1. 伝導度	18
1.3.2. 同定手法	21
1.3.3. 単分子の素子機能…分子の機能を生かして	27
1.3.4. 単分子接合特有の性質の発現	31
1.4. 表面の光化学反応	32
1.4.1. 表面上での反応メカニズム	33
1.4.2. 吸着状態と反応メカニズム	33
1.4.3. 表面の効果	34
1.4.4. 吸着構造による反応の変化	34
1.5. 単分子接合の光化学反応の課題と本研究の目的	35
参考文献	36
第 2 章 Au ナノ接合の自発破断機構の解明	39
2.1. 序論	39
2.2. 微細加工電極の作製と実験条件	40

2.3.	結果	41
2.4.	結論	47
第3章 単分子接合の光化学反応システムの構築		49
第4章 振動励起に誘起される H_2, D_2 単分子接合の構造相転移		51
4.1.	序論	51
4.2.	結果と考察	52
4.3.	結論	57
第5章 水素雰囲気下における Au, Ag, Cu 原子接合の電気伝導特性		59
5.1.	序論	59
5.2.	結果と考察	60
5.3.	結論	65
第6章 水素吸着による Co 単原子ワイヤの形成		67
6.1.	序論	67
6.2.	結果と考察	68
6.3.	結論	73
第7章 規定されたエチレン・アセチレン単分子接合の電子物性の解明		76
7.1.	序論	76
7.2.	結果と考察	77
7.3.	結論	88
第8章 金属ナノギャップ中に吸着した分子の光化学反応		91
8.1.	序論	91

8.2. 結果と考察.....	93
8.3. 結論.....	97
第9章 総括.....	100
謝辞.....	104
業績.....	105

第1章

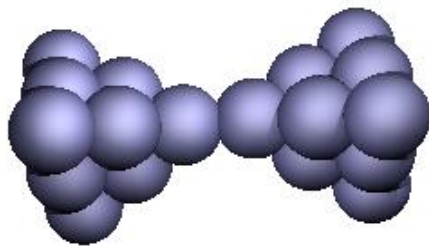
緒言

1.1. 序論

1.1.1. 背景

単原子・単分子を金属電極間に架橋させた単原子・単分子接合(Fig.1.1)は、2つの金属・分子接合界面をもつ低次元構造体であるので、それぞれのバルクとは異なった物性を示すと考えられ、注目を集めている。代表的な例として金属単原子接合の量子化伝導が挙げられる[1]。単原子接合では弾道的な電子輸送と電子準位の離散化により伝導度が伝導度の量子化単位値 $G_0 = 2e^2/h$ (e : 電子の素電荷、 h : プランク定数) と接合の伝導チャンネルの透過率の和との積であらわすことができる。また、単原子・単分子接合は単一の分子を電子素子としてデバイスに用いる単分子エレクトロニクスへの応用も期待されている。分子を電子素子として用いる利点はサイズの微小化や自己集積能を用いた電子デバイスの構成、分子設計による機能の付与、応答速度の向上などがあげられる。そのため、分子エレクトロニクスの発展は今後のデバイスの発展に重要な位置を担っている。

(a)



(b)

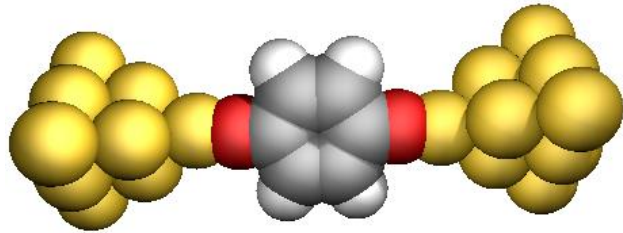


Fig.1.1 : (a)単原子接合(b)単分子接合のイメージ図。

1.1.2. 歴史

この分子エレクトロニクスは1974年に Aviram らによって提唱された[2]。彼らは理論計算において Fig.1.2 のようなドナー(D)分子とアクセプター(A)分子による D-σ-A の構造をもった分子の電流電圧特性を予想し、分子が整流特性を持つ可能性を見出した。分子エレクトロニクスが提案された当初はこのような単一分子を対象とした実験は困難であった。しかし、表面科学や微細加工技術の発展により素子としての分子の機能の研究が可能となっ

た[3].

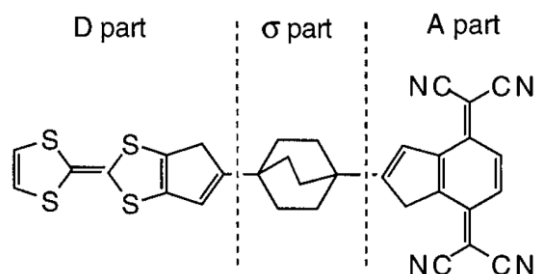


Fig.1.2 : D-σ-A 分子 A.Aviram and M. A. Ratner (1974) [2].

単分子接合の伝導度計測は 1997 年に Reed らによって初めて報告された[5]. 初めて分子エレクトロニクスが提唱されてから, 25 年程度後のことであった. 彼らは Mechanically controllable break junction (MCBJ)法により 1,4-ベンゼンジチオール単分子接合を作製した. Au 電極間を架橋した 1,4-ベンゼンジチオールの電流電圧特性を調べ, 単一ベンゼンジチオールの抵抗値は $22\text{M}\Omega$ であることを報告した.

その後, 2002 年に水素雰囲気下における Pt ナノ接合に対するポイントコンタクトスペクトル(PCS)計測が行われ, Fig.1.3 に示したようなスペクトルが得られた[6]. 振動スペクトル法, ショットノイズ法, 理論計算を組み合わせることで, 単一の水素分子が Pt ナノ電極間を架橋する構造をとることが明らかとなった. この研究により, 初めて, 単分子が金属電極間を架橋していることが実証された.

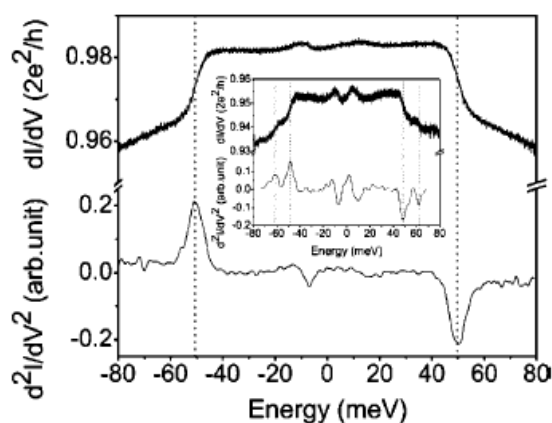


Fig.1.3 : 水素雰囲気下 Pt ナノ接合の PCS D. Djukic *et al.* (2005) [6].

2003 年には Xu らは走査型トンネル顕微鏡(STM)を用いた Break junction 法によって, 4,4-

ビピリジンの単一分子の伝導度計測に初めて成功した[7]. $0.01G_0$ ($G_0=2e^2/h$)の3倍, 2倍, 1倍の伝導度が観測されており, この伝導度はそれぞれ, 電極間を分子が3本, 2本, 1本架橋している状況と対応している. 以上の結果から, 単一の4,4'-ビピリジンの伝導度は $0.01G_0$ ($G_0=2e^2/h$)であることが示された.

単原子・単分子接合研究は以上のような発展を遂げて, 現在では, 単分子のスイッチング[6-9]や熱起電力[10], 単一分子のトランジスタなどの素子としての伝導特性なども調べられている. また, 伝導特性のみではなく, 最近ではAFMによる単分子・単原子接合の伸長に要する力の計測[11]や, ショットノイズ法による伝導チャネル数の決定[6,12], 単一分子の近藤効果や単一錯体中心のスピン操作[14], トンネル電流による分子の発光計測[15]や単分子接合の伝導度と表面増強ラマン分光の同時計測[16]など, 先端的な計測が行われている.

1.2. 単原子接合

1.2.1. 作製手法

Mechanically controllable break junction 法

Mechanically controllable break junction (MCBJ)法は単原子接合の形成手法の一種である. MCBJ法では切れ目を入れた金属線を弾性基板上に固定し, 基板を湾曲させることで金属線を伸張させ, 破断する直前に単原子接点を形成させる. この手法は1985年にMorelandとEkinによって基板にガラスを用いた原型が提案され[17], 1992年にMullarによって現在のように金属の弾性基板を用いた基板が導入された[18, 19].

電極の破断はFig.1.4に示した三点伸長機構を用いて行う. 基板上部の両端を固定板で固定することで, 基板下部の中央に位置するピエゾ素子により, 基板を湾曲させることが出来る. 基板の湾曲により金属線が伸張し, 破断直前に単原子接合を形成させ, さらに破断後に基板の湾曲を軽減させることで金属線を再度結合させることが可能である.

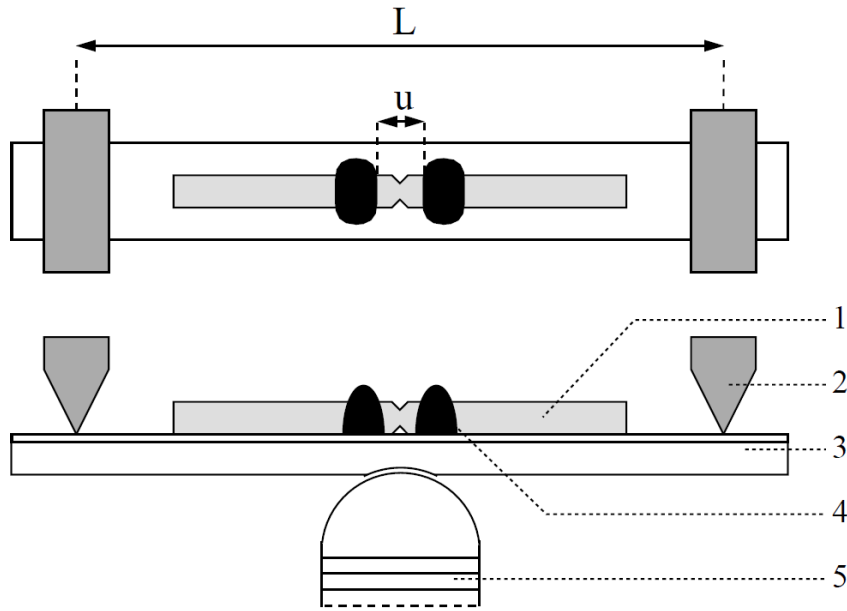


Fig.1.4 : MCBJ 機構のモデル図. 1 : 切れ目を入れたワイヤ, 2 : 固定板, 3 : 弾性基板, 4 : 接着剤, 5 : ピエゾ素子 N. Agräit, A.L. Yeyati, J.M. van Ruitenbeek (2003) [1].

また, ピエゾ素子の伸縮による変位は弾性基板によって減速されるため, 金属線破断後の伸張距離の精度を高めることが出来る. MCBJ 法の減速率 r_d は下記の式で決定される[1].

$$r_d = \frac{3uh}{L^2} \quad (1)$$

ここで, u は金属線の固定端間の距離, h は弾性基板の厚さ, L は基板の固定板間の距離を示している. 金属線の固定端間の距離と弾性基板の厚さを小さく, もしくは基板の固定板間の距離を大きくすることで, 減速率を向上させ, 電極の機械的安定性が上昇させることができる. 通常の MCBJ 基板では 10^{-3} 程度の減速率である. 近年は微細加工技術を用いて電極を形成することで, 機械的安定性の高い電極を作製することも可能となっている[1].

1.2.2. 伝導度計測

Break junction 法により単原子接合を形成する場合, 接合の構造決定には伝導度が重要な要素となってくる. Fig.1.5 は Au ナノ接合を破断する過程の伝導度の伸張距離依存性を示したコンダクタンストレースである. 電極を引き伸ばすにつれて伝導度が階段状に減少していく様子がわかる. 接合が破断直前に示した伝導度が再現性の良い値をとる場合, その伝導度が単原子接合の伝導度であると考えられる. しかし, 形成される接合の形状の違いから, 破断過程の伝導度が変わるため, 少数のコンダクタンストレースでは再現性を得ることが難しい. そこで, 客観的に接合が示す伝導度の再現性を確かめるために,

接合の破断と形成を数千回繰り返すことで多数のコンダクタンストレースを積算し, Fig.1.6 に示したようなコンダクタンスヒストグラムを作成する. コンダクタンストレースのプラトーの位置に対応して, コンダクタンスヒストグラムにピークが $1, 2, 3G_0$ と G_0 の整数倍に観測され, 伝導度が量子化している様子が示されている.

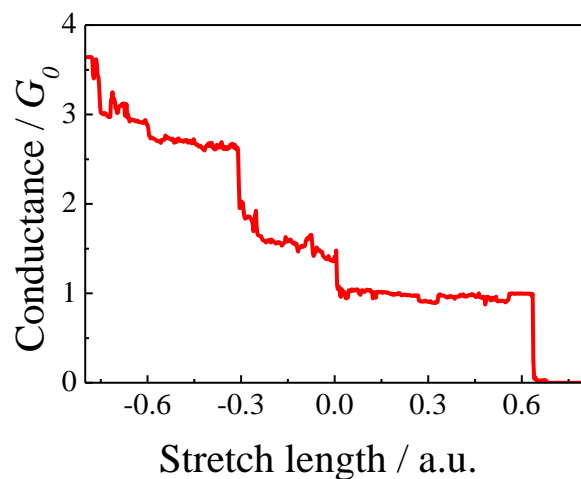


Fig.1.5 : Au ナノ接合のコンダクタンストレース.

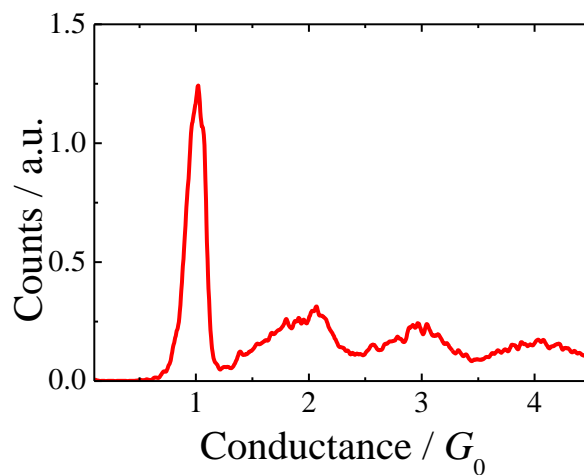


Fig.1.6 : Au 接合のコンダクタンスヒストグラム.

1.2.3. 電気伝導度

電気伝導度

通常, 物質中を流れる電流 I はオームの法則より物質の電気抵抗 R と物質に与えられたバイアス電圧 V を用いて,

$$I = \frac{V}{R} \quad (2)$$

と示される. これより電気伝導度 G は以下のように書ける.

$$G = \frac{1}{R} = \frac{I}{V} \quad (3)$$

ランダウアーの公式

一方, 単原子接合はオームの法則とは異なる伝導度の挙動を示す. Fig.1.7 のような弾道的な電子輸送が起こるような原子サイズの小さな接合では, 接合のサイズが電子の平均自由行程よりも小さくなる. このため, 電子の弾性散乱の源となる不純物や欠陥は存在せず, 接合内部と外部の境界のみで弾性散乱が起きる. また, ここでは非弾性散乱は接合に接続した電子だめの中でのみ起きるので, 電子の位相やスピンの変化を無視してもよい.

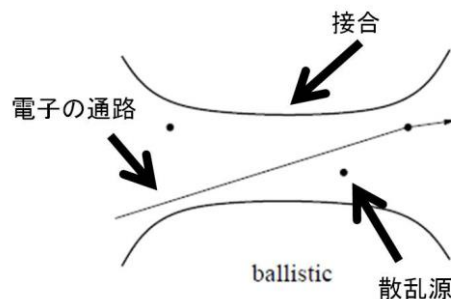


Fig.1.7 : 弾道的な電子輸送 N. Agrait, A.L. Yeyati, J.M. van Ruitenbeek (2003) [1].

接合の伝導度を一次元導体の伝導度として取り扱う. Fig.1.8 は二端子で接続した一次元導体のモデル図である. 電子の散乱源の両端に電極に二つの電子だめが存在し, 電子だめと散乱源の間を理想導線で接続したモデルとなっている. 電子の散乱源が電極間を架橋した単原子や分子に, 電子だめが電極に対応している. まず, 左右の電子だめのポテンシャルをそれぞれ μ_L , μ_R とすると, 電子だめのポテンシャル差は電子だめ間にかかるバイアス電圧 V を用いて $eV = \mu_L - \mu_R$ と表せる. また, 左右の電子だめに存在する電子数をフェルミ分布関数によって, $f_\alpha(E) = 1/[1 + \exp(E - \mu_\alpha)/kt]$ (ここで $\alpha=L, R$, E は自由電子気体のエネルギー, k はボルツマン定数, T は温度とする) と表せる. 理想導線中において電子は自由

電子として扱うことが可能で、電流の進行方向に平行な方向では平面波、垂直な方向では定常波と扱うことが可能である[20].

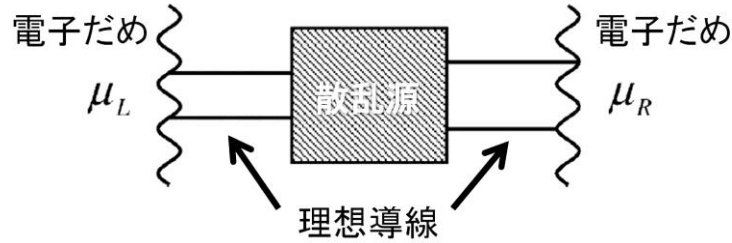


Fig.1.8 : 二端子で接続した一次元導体のモデル図.

以降、単一の状態をもった理想的な一次元導体中を流れる電流は電子だめ間のポテンシャル差による電子の存在数の不均衡によって電子が左から右へと移動する際に流れると考えられる。よって、電流は

$$I = \frac{e}{L} \sum_{\sigma k} v_k (f_L(E_k) - f_R(E_k)) \quad (4)$$

と表すことができる。ここで、 L は導体の長さ、 v_k は電子の群速度、 k は電子が占有する状態、 σ はスピンを示している。 k の和は積分に変換することが可能で、以下のように示すことができる。

$$I = \frac{2e}{\pi} \int dk v_k (f_L(E_k) - f_R(E_k)) \quad (5)$$

また、一次元の状態密度

$$\rho(E) = \frac{dk}{dE} = \frac{1}{v_k \hbar} \quad (6)$$

より

$$I = \frac{2e}{h} \int dE (f_L(E) - f_R(E)) \quad (7)$$

とエネルギーを用いて変形することができる。ここで、温度が 0 K の場合、 $f_L(E)$ 、 $f_R(E)$ はステップ関数となる。これらの関数は、 E が $E_F + eV/2$ と $E_F - eV/2$ 以下で 1 、それ以上で 0 となるので、積分をとると電流は

$$I = \frac{2e^2}{h} V \quad (8)$$

となり、伝導度 G は $I=GV$ より

$$G = \frac{2e^2}{h} \quad (9)$$

となる。以上より、理想的な一次元導体でも有限の伝導度を持つことが示された[1].

ここで、2つの導線と散乱源の間の透過率を τ とおくと導線から供給される電子は τ の割合で伝導に寄与することになる。よって、この場合の伝導度は以下のように書ける。

$$G = \frac{2e^2}{h} \tau \quad (10)$$

これは電子輸送に単一の状態のみを用いる理想的な一次元導体のランダウアーの公式である[21].

サブバンド

次に電子輸送に複数の状態が用いられる場合の伝導度を求めるため、電子伝導に寄与するバンドについて考える。電子が二方向で閉じ込められ、一方向を自由運動できる一次元の導体を扱う。三次元のシュレーディンガー方程式は

$$\left[-\frac{\hbar^2}{2m} \nabla^2 + V(\mathbf{R}) \right] \psi(\mathbf{R}) = E\psi(\mathbf{R}) \quad (11)$$

と表すことができる。ここで \mathbf{R} は三次元のベクトルで、成分はそれぞれ x, y, z で表わされる。また、 $\psi(\mathbf{R})$ は導体の固有状態、 E は導体の固有エネルギー、 $\hbar = h/2\pi$ 、 $\nabla^2 = (\partial^2/\partial^2x)^2 + (\partial^2/\partial^2y)^2 + (\partial^2/\partial^2z)^2$ である。ここで、電子が x, y 方向において閉じ込めを受けると、電子はポテンシャルを x, y 方向のみから感じるの、シュレーディンガー方程式は以下のように書きかえられる。

$$\left[-\frac{\hbar^2}{2m} \left(\frac{\partial^2}{\partial x^2} + \frac{\partial^2}{\partial y^2} + \frac{\partial^2}{\partial z^2} \right) + V(x, y) \right] \psi(x, y, z) = E\psi(x, y, z) \quad (12)$$

ここで、 $\psi(x, y, z)$ を変数分離し、電子は z 方向では自由電子としてふるまうので、平面波として扱うと、

$$\psi(x, y, z) = a(x)b(y)\exp(ik_z z) \quad (13)$$

となり、その z の偏微分は

$$\frac{\partial^2 \psi}{\partial z^2} = -k_z^2 a(x)b(y)\exp(ik_z z) \quad (14)$$

と表せる。これらを用いてシュレーディンガー方程式を書きなおすと、以下のようになる

$$\begin{aligned} \left[-\frac{\hbar^2}{2m} \frac{\partial^2}{\partial x^2} + -\frac{\hbar^2}{2m} \frac{\partial^2}{\partial y^2} + \frac{\hbar^2 k_z^2}{2m} + V(x, y) \right] a(x)b(y)\exp(ik_z z) \\ = E a(x)b(y)\exp(ik_z z) \end{aligned} \quad (15)$$

$a(x)b(y)$ の式に変形し、 $\epsilon = E - \hbar^2 k_z^2 / 2m$ とおくと

$$\left[-\frac{\hbar^2}{2m} \frac{\partial^2}{\partial x^2} + -\frac{\hbar^2}{2m} \frac{\partial^2}{\partial y^2} + V(x, y) \right] a(x)b(y) = \epsilon a(x)b(y) \quad (16)$$

となり、 x, y に関する単純な二次元の閉じ込めに関するシュレーディンガー方程式が得られる。以上より、導体の固有状態は

$$\psi_i(x, y, z) = a_m(x)b_n(y)\exp(ik_z z) \quad (17)$$

と表される. ここで, $i=(m,n)$, $m,n=1, 2, 3, \dots$ は導体の固有状態を示すラベルである. また, エネルギーは固有状態によって離散化し,

$$E_i = \epsilon_{m,n} + \frac{\hbar^2 k_z^2}{2m} \quad (18)$$

と表される. エネルギーが離散化した固有状態をサブバンドと呼ぶ.

この固有状態内において電子は散乱しない. この一次元導体内を電流が流れるとすると, 電子のフェルミエネルギー E_F が $E_0 \leq E_F \leq E_1$ の場合は最低準位のみが伝導に寄与し, 1 状態での伝導となる. この場合の伝導度は式(9)となる. ここで, $E_n \leq E_F \leq E_{n+1}$ の場合は n までの状態が伝導に寄与する. これより, サブバンドを伝導チャンネルとして扱うことが妥当であると考えられる. i 番目のサブバンドの透過率を τ_i とすると, それぞれの状態に式(9)を適用することができる考えると, ここで多数の伝導チャンネルが伝導に寄与する場合の一次元導体の伝導度は, ランダウアーの公式

$$G = \frac{2e^2}{h} \sum_i \tau_i \quad (19)$$

で示される[23].

1.2.4. 振動分光法

単原子接合の振動分光法である, point contact spectroscopy(PCS)について述べる[24]. PCS は Fig.1.9 の Au 接合の PCS とバルクフォノンの状態密度のように金属のバルクのフォノンの振電相互作用を調べるために用いられていた. この手法は単原子接合の系でも扱うことが可能である.

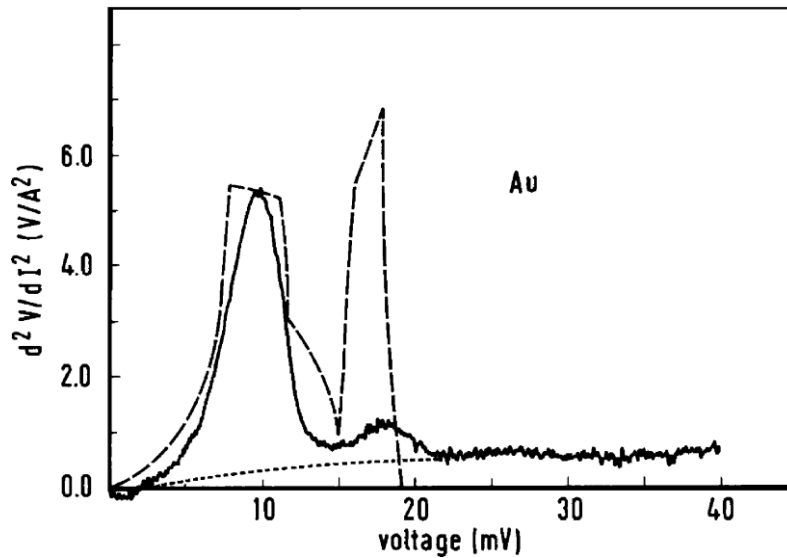


Fig.1.9 : Au 接合の PCS とバルクフォノンの状態密度 A.G.M. Jansen et al. (1980) [24]. 実線 : PCS, 破線 : バルクのフォノンの状態密度.

Fig.1.10 は PCS の原理を示した図である。接合全体に電子が非局在化している場合、自由電子近似を用いることが可能である。接合にバイアス電圧を印加すると接合内を右方向に進む電子よりも左方向へ進む電子が多い状態となる。電子のエネルギーが接合内の振動モードのエネルギーよりも大きくなった場合、振動が励起される。励起により電子のエネルギーが減少するが、同じエネルギーを持つ右方向へ動く電子が存在しているために、パウリの排他則によってエネルギーを失った電子は後方散乱する。このため、Fig.1.11 のように振動の励起により伝導度の減少が観測され、微分スペクトルにはディップが観測される。

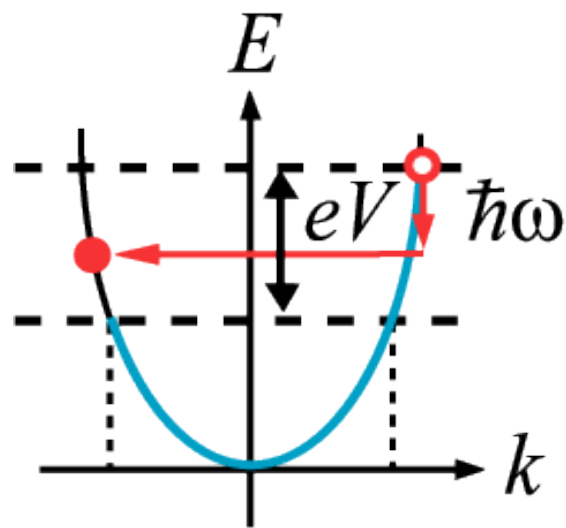


Fig.1.10 : PCS の原理の図。 E : エネルギー, k : 波数, $\hbar\omega$: 振動エネルギー。

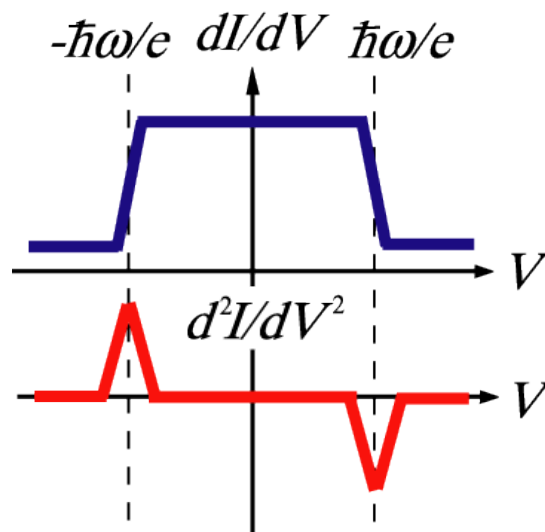


Fig.1.11 : PCS のスペクトルのモデル図。

単原子接合の系における PCS の観測例について述べる． Fig.1.12 は 2002 年， Agrait らにより観測された Au 単原子ワイヤの PCS の結果である[25]. Au 単原子ワイヤの伸張に伴い，スペクトルは L1 から L4 へと変化する． 観測された縦振動モードの振動エネルギーが減少し，強度が増大している． このエネルギーの減少は接合の伸長により原子間の結合が弱まるために起こる．

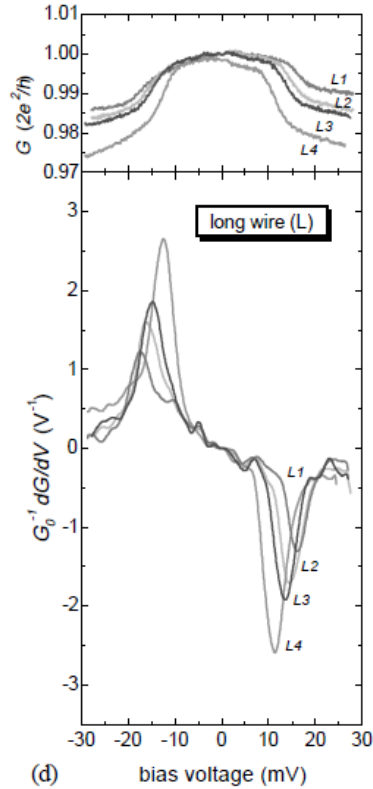


Fig.1.12 : Au 単原子ワイヤの PCS スペクトル． N. Agrait *et al.* (2002) [25]

1.2.5. 破断メカニズム

Au 単原子接合の寿命は以下の式で表すことができる．

$$\tau = \frac{1}{f} \times \exp\left(\frac{E_B - \alpha V - \beta F}{k_B T_{eff}}\right) \quad (20)$$

$$T_{eff}^4 = T_0^4 + T_V^4 \quad (21)$$

f , E_B , T_{eff} , T_0 はそれぞれ，アインシュタイン振動数と，接合の破断に対するエネルギー障壁，接合の実効温度，実際の温度を示している．アインシュタイン振動数は解析的に，先行研究において Au 単原子接合の場合， $7 \times 10^{12} \text{ Hz}$ と示されている．実効的な破断のエ

エネルギー障壁は外力や電流により誘起される力により減少する。接合の不安定化に寄与する局所加熱は $T_j = \Gamma(LV)^{\frac{1}{2}}$ と示すことができ、それぞれ、 L と Γ は実効的な差の長ささと物質依存のパラメーターである。寿命は E_B に指数関数的に依存する。 E_B は接合の形状に依存することが知られている。接合の原子構造の制御や再現は困難であることから、 E_B は接合ごとに異なり、Au 単原子接合の寿命も幅広く分布することになる。

1.2.6. ワイヤ形成

単原子ワイヤの形成の有無は以下に示したように単原子接合の伸張距離を評価することで確認することができる。Fig.1.13 は Au ナノ接合のコンダクタンストレースである[1]。黒線が接合の伸張過程、灰色線が接合の再形成過程の伝導度変化を示したものである。まず、黒線の伸張過程に注目する。接合が伸張するに従って、階段状に伝導度が変化し、単原子接合が形成すると接合の伝導度は $1G_0$ を示す。その際の伸張距離から、接合が破断して伝導度が $0 G_0$ を示すまでの伸張距離の差であるプラトー長を単原子ワイヤ長と考えることが可能である。この長さを統計的に評価するために、Fig.1.14 のような単原子接合の伸張距離の分布関数を作成する。この分布関数のピーク間隔は単原子ワイヤ内の原子間距離を示し、ピーク数は形成された単原子ワイヤの原子数と対応している。また、単原子接合を分子と相互作用させた場合については単原子接合の伝導度の領域よりも低い伝導度が観測される場合もある。このような低い伝導度の由来は分子と相互作用した単原子ワイヤであると考えられるので、分子導入時は接合が単原子接合の伝導度を示してから分子との相互作用により示した伝導度の領域までの伸張距離を単原子ワイヤ長として扱う[26-28]。

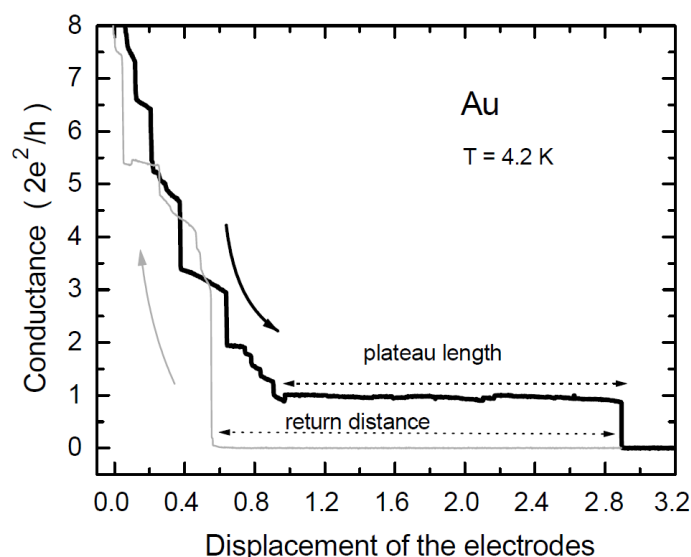


Fig.1.13 : Au ナノ接合のコンダクタンストレース N. Agrait, A.L. Yeyati, J.M. van Ruitenbeek, (2003) [1]. 黒線：接合の伸張過程，灰色線：接合の再形成過程。

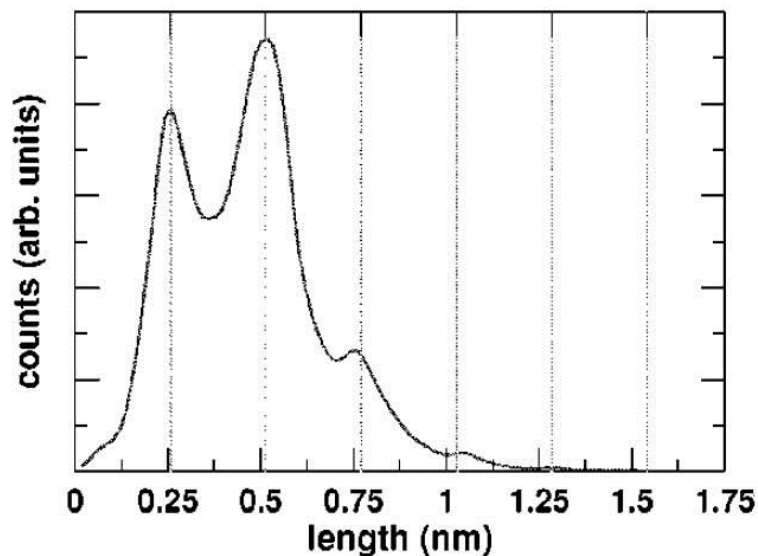


Fig.1.14 : 単原子接合の伸張距離の分布関数 C. Untiedt, *et al.* (2002) [29].

また，単原子ワイヤが形成した場合，単原子接合の伸張距離と接合破断後に再形成までに必要な戻りの距離が 1:1 となることが知られている．さらに，接合破断時の電極の弾性変化によって再形成に必要な戻りの距離にオフセットがかかる．一方，単原子接合しか形成しない場合に関して，戻りの平均距離は伸張距離に依存せず，一定の値を示す．[30]

1.3. 単分子接合

単分子接合を形成することで，分子は孤立状態とは異なる電子状態をとることになる．電子状態は単分子接合の特性，特に伝導メカニズムに特徴を与える．単分子接合の伝導メカニズムは，単分子接合の基礎的物性として重要な位置を占めており，さらに素子特性を決定する上でも理解が大切となってくる．単分子接合の伝導機構は分子のサイズや電極と分子の相互作用によって変化してくる．伝導メカニズムは実際に分子の設計を替えることで，変化する様子が見えてくる．その具体例を示す．また，単分子接合の伝導度のみでは，本当に分子が吸着したかわからない．接合に分子が吸着するのみでも伝導度が変化する可能性があるためである．そこで，単分子接合の構造決定手法である PCS や IETS，電子状態を決定する transition voltage spectroscopy や熱起電力測定を紹介する．最後に，伝導特性や同定手法などを組み合わせて，計測されている近年の研究の代表的なトピックスについて述べる．

1.3.1. 伝導度

単分子接合の伝導形式は分子のサイズによって変化する。分子のサイズが小さい場合、電子は波動的な振る舞いをし、サイズが大きくなると粒子的な振る舞いをするためである。分子のサイズが小さい場合、波動的な挙動として、みられる、トンネル現象による電子の伝導輸送がある。この場合、電極間を架橋した分子をトンネル障壁として扱う。さらにこの場合、電子のコヒーレントな輸送が起こる。トンネル障壁の高さは分子の **highest occupied molecular orbital (HOMO)** もしくは **lowest occupied molecular orbital (LUMO)** と電極金属のフェルミエネルギーの間のエネルギー差とし、トンネル障壁の幅 d を分子の長さとする。伝導電子はこの障壁中をトンネル伝導すると考える。伝導度は以下のように表すことができる。

$$G = A \exp(-\beta d) \quad (22)$$

ここで、 A は定数、 β は減数定数である。HOMO が伝導軌道の場合はホールが、LUMO が伝導軌道の場合は電子がキャリアとなる。この伝導機構では輸送される電荷のスピンや位相が保存されるコヒーレントな電荷移動が起こる。

次に、共鳴伝導は、分子の伝導軌道と電極金属のフェルミ準位が近い時に起こる。電荷は分子軌道内を移動する。ホッピングと同様に、トンネル伝導と比べて伝導度は長さに依存しない[31]。本論文で扱う系は共鳴伝導による伝導が主であるので、以下、詳細な原理について述べる。

大きな分子を扱う場合、電子は粒子的な振る舞いを示す。サイトの間を長くとどまるホッピング伝導が起こる。ホッピング伝導では、分子中の局在した複数個のサイトを電子が移動して、電極間を伝導する。この場合の伝導度はトンネル伝導の場合のように距離に対して指数関数には変化せず、 $G \propto d^{-1}$ の形で依存し、オーミックな伝導挙動を示す。また、電荷移動の際に電荷は振動や他の電子と相互作用するため、電荷のスピンや位相は保存されず、コヒーレンスは破壊された状態となる。

共鳴伝導の原理

まず、電極と分子との結合による分子軌道の変化について注目する[32]。分子が電極に結合すると電極と分子間において電荷のやり取りが起こり、LUMO がフェルミ準位に近い場合は金属から分子へ、HOMO が近い場合は分子から電極へと電子移動が起こる。さらに、分子軌道のエネルギーのシフトが起こる。また、電極のバンドと分子軌道がカップリングすると、分子軌道がブロード化する。電極とのカップリングの程度を示す Fig.1.15 の分子軌道の線幅 Γ は不確定性原理によって電子が分子と電極間に滞在できる寿命 t と $\Gamma = \hbar/t$ と関係を持っている。カップリングが大きいほど電子が分子と電極間に滞在できる時間が短く、高い伝導度を得られる。

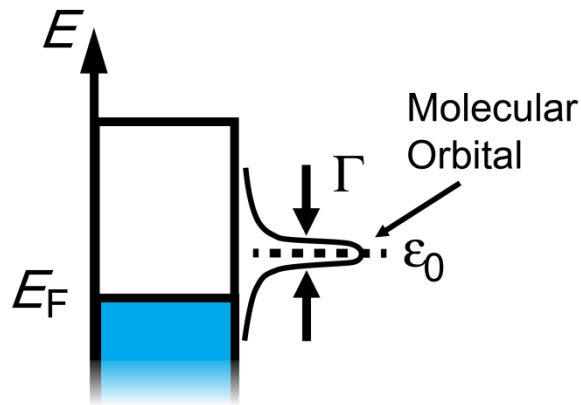


Fig.1.15 : 分子軌道の線幅.

次に, Fig.1.16 に示すような分子中を流れる電流を簡単なモデルで表す. 通常, 伝導には複数の分子軌道が寄与する可能性があるが, ここでは一準位のみが伝導に寄与すると考える. 二つの電極に分子が結合した状態について, 分子軌道のエネルギーを ϵ , 左右の電極の電気化学ポテンシャルをそれぞれ μ_L , μ_R とおく. 2電極間のポテンシャル差はバイアス電圧 V と対応しており, $\mu_L = \mu_R - eV$ と書くことができる. 左右の電極に対する分子のカップリングをそれぞれ Γ_L , Γ_R とすると, 分子全体の電極とのカップリングは $\Gamma = \Gamma_L + \Gamma_R$, 左右の電極から分子へ電子が遷移する速度はそれぞれ Γ_L/\hbar , Γ_R/\hbar と書ける.

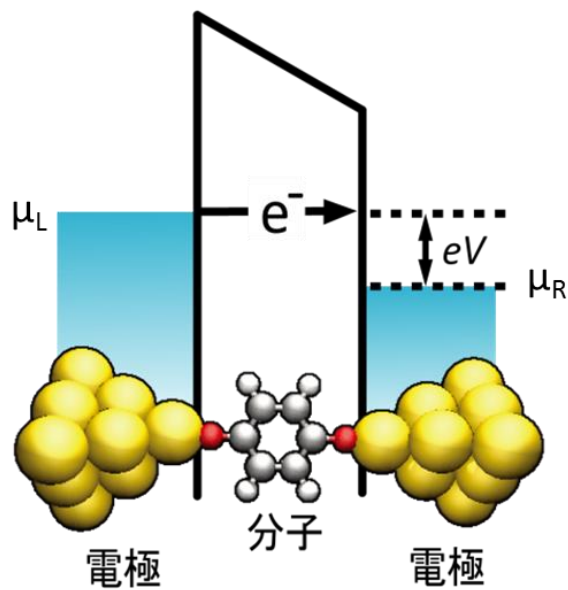


Fig.1.16 : 金属-分子-金属構造のエネルギーダイアグラム.

左右の電極を占有する電子数はフェルミ分布を用いることで、以下のように表すことができる。

$$N_L = 2(\text{for spins})f(\varepsilon, \mu_L) \quad (23)$$

$$N_R = 2(\text{for spins})f(\varepsilon, \mu_R) \quad (24)$$

電流が定常的に流れていない場合に電極に存在する電子数を N とする。 N は N_L , N_R の間の値をとる。左の電極から分子へと流れる電流は

$$I_L = \frac{e\Gamma_L}{\hbar}(N_L - N) \quad (25)$$

と書ける。また、分子から右の電極へ流れる電流も同様に、

$$I_R = \frac{e\Gamma_R}{\hbar}(N - N_R) \quad (26)$$

となる。定常的に電流が電極間を流れている場合、電流は $I_L = I_R$ となるので、 N は以下のように表せる。

$$N = 2 \frac{\Gamma_L f(\varepsilon, \mu_L) + \Gamma_R f(\varepsilon, \mu_R)}{\Gamma_L + \Gamma_R} \quad (27)$$

これを I_L もしくは I_R に代入すると、電流は

$$I_R = \frac{2e}{\hbar} \frac{\Gamma_L \Gamma_R}{\Gamma_L + \Gamma_R} \{f(\varepsilon, \mu_L) - f(\varepsilon, \mu_R)\} \quad (28)$$

となる。この式は分子中を流れる電流のふるまいを反映している。分子軌道の準位が $f(\varepsilon, \mu_L) = f(\varepsilon, \mu_R) = 0$ もしくは $f(\varepsilon, \mu_L) = f(\varepsilon, \mu_R) = 1$ となるようなエネルギー値をとる場合、電流は流れないが、 $f(\varepsilon, \mu_L) \neq f(\varepsilon, \mu_R)$ となるエネルギー値をとる場合、電流は流れる。

これまでは簡単のため、準位に幅はないものとしたが、ここでは線幅を考慮し、分子軌道の線幅を以下のようなローレンツ型の状態密度で表す。

$$D(E) = \frac{1}{2\pi} \frac{\Gamma}{(E - \varepsilon)^2 + (\Gamma/2)^2} \quad (29)$$

これを用いて、左の電極を占有する電子数は

$$N_L = 2 \int_0^\infty dE D(E) f(\varepsilon, \mu_L) \quad (30)$$

と書ける。以降、式(21)から(24)と同様の方法で電極間を流れる電流を求めることができる。

$$I = \frac{2e}{\hbar} \int_0^\infty dE D(E) \frac{\Gamma_L \Gamma_R}{\Gamma_L + \Gamma_R} \{f(\varepsilon, \mu_L) - f(\varepsilon, \mu_R)\} \quad (31)$$

1.3.2. 同定手法

単分子接合の振動分光

1.2.4 節において単原子接合の振動スペクトルの PCS について述べたが、高い伝導度を持つ単分子接合についても、PCS が測定されている。Fig.1.17 は Pt ナノ電極間を架橋した水素単分子接合の PCS である。55 meV に対称な伝導度の減少が観測され、そのエネルギー値が水素単分子接合における垂直方向の束縛並進モードと対応している。Fig.1.17 の挿入図は水素単分子接合を伸長した際の振動モードのエネルギー値の変化を示した図である。金属と分子間の距離に依存した振動エネルギーの変化が観測された[6]。

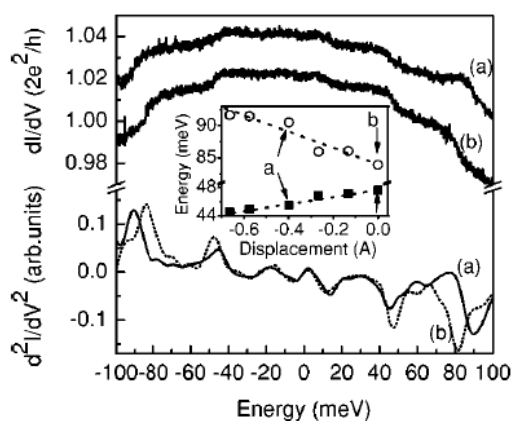


Fig.1.17 : D_2 雰囲気下における Pt 接合の微分コンダクタンスとその微分スペクトル。挿入図 : H_2 雰囲気下における振動スペクトル D. Djukic *et al.*, (2005) [6]。挿入図は接合の伸長に対する 2 つのモードのエネルギーの変化である。

次に低い伝導度領域における分光法である、非弾性トンネル振動分光(IETS)について述べる。IETS が初めて観測された系は金属-酸化物-金属接合における金属と酸化物界面で、不純物として含まれていた分子の振動が Fig.1.18 のスペクトルにおいて観測された[33]。その後金属電極に挟まれた分子膜の分光法として用いられてきた。IETS は多数分子系に多く適用されてきたが、1985 年に STM を用いて単分子の振動分光を行う STM-IETS が提唱された。この分光法は提唱から 10 年以上後の 1998 年に B. C. Stipe らによって Cu 表面上のアセチレン分子の IETS が観測され[34]、現在では IETS はこれらの系のみではなく、単分子接合の分光法としても使われている。

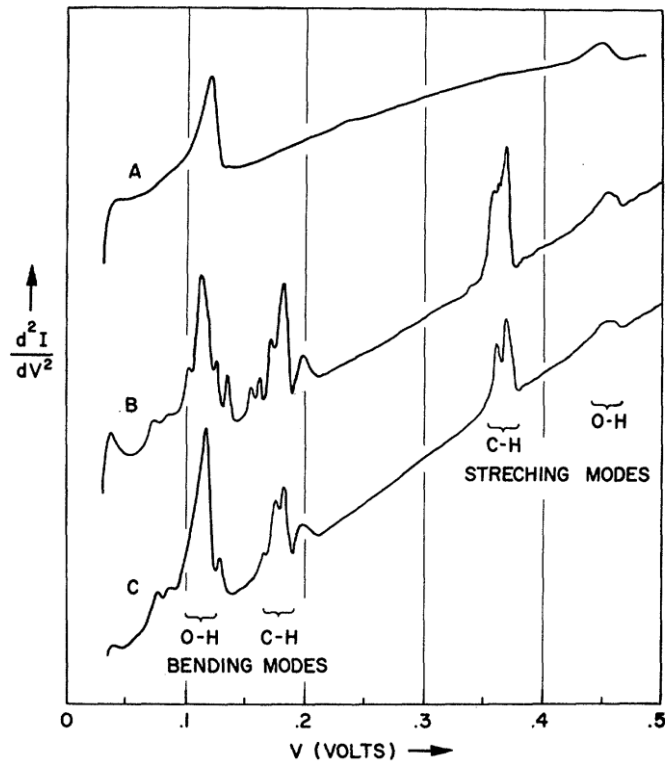


Fig.1.18 : 金属-酸化物-金属接合において観測された IETS. A : 清浄な接合, B : プロピオン酸, C : 酢酸に暴露した接合 R. C. Jaklevic and J. Lambe (1966) [33].

Fig.1.19 は IETS の原理を示した図である。電極と分子とのカップリングが弱い接合は、2つの電極間に障壁が挟み込まれた状態と対応している。電極中には低温の場合フェルミ準位まで電子が満たされた状態になっていると考えられる。バイアス電圧が V だけ印加された場合、電極間のフェルミ準位は eV ずれる。電子のエネルギーが接合内の振動エネルギーよりも大きくなると、接合内を電子が通過する際に振動が励起される場合がある。この際、電子は振動エネルギーの分だけエネルギーを失うが、右側の電極へ移動する。このため、新たな伝導パスが開かれた状態となるので、Fig.1.20 のようにバイアス電圧と振動エネルギーが一致すると電流と伝導度が上昇し、微分スペクトルにはピークが観測される。

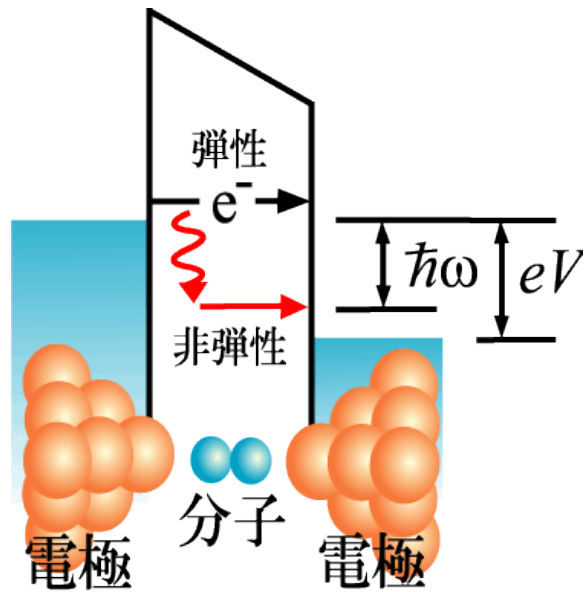


Fig.1.19 : IETS の原理の図.

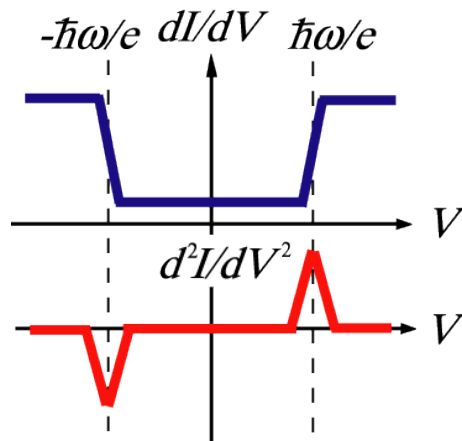


Fig.1.20 : IETS のスペクトルのモデル図.

実際, Fig.1.21, Fig.1.22 に示したように単分子接合の系では Pt 電極間に架橋したベンゼンや Pt 単原子ワイヤ内に取り込まれた水素分子について IETS が観測されており[12, 35], 構造決定に用いられている.

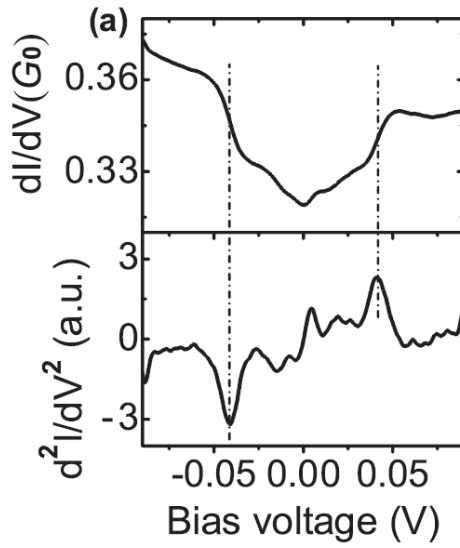


Fig.1.21 : Pt に架橋したベンゼンの微分コンダクタンスとその微分スペクトル M. Kiguchi *et al.*, (2008) [12].

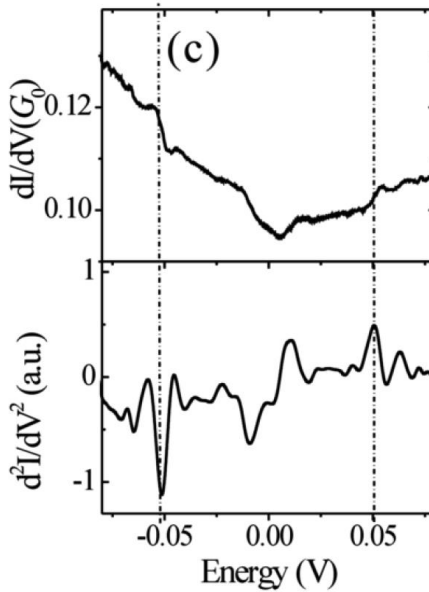


Fig.1.22 : Pt 単原子ワイヤ内に取り込まれた水素分子の微分コンダクタンスとその微分スペクトル M. Kiguchi *et al.*, (2007) [35].

単分子接合の振動スペクトルの形状に注目した研究もおこなわれている。2008 年, M.Paulsson らによって一準位モデルに対する非平衡グリーン関数による第一原理計算が行われた。このモデルから求められるフェルミ準位における最大の透過率は左右の電極と分子のカップリング比を用いて, $\tau_{\max} = 4\alpha/(1+\alpha)^2$ ($\alpha = \Gamma_R/\Gamma_L$) と求められる。また, トンネル

型と弾道型の形状入れ替わりが起こる透過率は最大透過率の 1/2 であるという 1/2 規則から, Fig.1.23 のようなスペクトル形状の相図が求められた. 単原子ワイヤ・単分子接合のような対称性の良い構造を有する場合, 透過率が 0.5 以上の時に弾道型, 以下のときにトンネル型のスペクトルが観測される. STM-IETS のように非対称な構造の場合はフェルミ準位付近に吸着種の共鳴準位がある場合は弾道型, ない場合はトンネル型のスペクトルが得られるといわれている[36].

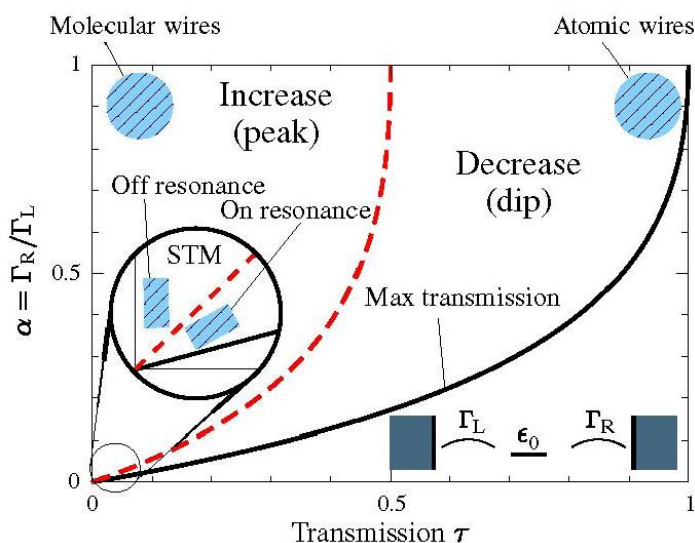


Fig.1.23 : スペクトル形状の相図 M. Paulsson *et al.*, (2008) [36].

Transition voltage spectroscopy

Transition voltage spectroscopy (TVS)は単分子接合の IV 計測から, 電極金属のフェルミエネルギー位置に対する分子軌道のエネルギー位置を調べることができる手法である.

まず, TVS の原理を, Simmons モデルを用いて述べる. Simmons モデルでは, 分子内における電荷の伝導を Fig.1. 24 に示した長方形のトンネル障壁におけるトンネル電子の伝導として考える. このトンネル障壁の高さ ϕ は HOMO(LUMO)による伝導の場合は $E_F - E_{\text{HOMO}}$ ($E_{\text{LUMO}} - E_F$)と対応しており, 幅 d は分子の長さに対応している. このモデルでは, 電極間電圧に依存して, 低電圧領域, 中電圧領域, 高電圧領域と分けられ, 伝導特性は以下のように記述できる [37].

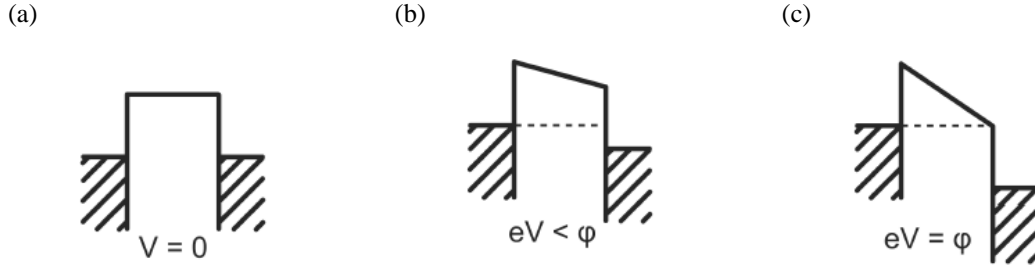


Fig.1. 24 : (a-b)Simmons モデル. ここで, 分子はトンネル障壁で表している. 障壁の高さは ϕ , 長さは d で表している. (b)トンネル伝導のみの場合. バイアス電圧を印加して(c)障壁が台形, (d)三角形になった場合 E. H. Huisman *et al.*, (2009) [37].

$V \sim 0$ の低電圧領域では, 障壁の形状は長方形の形をしており, 電流電圧特性は以下のように示すことができる.

$$I \propto V \exp\left(-\frac{4\pi s \sqrt{2m\phi}}{h}\right) \quad (32)$$

$$\ln\left(\frac{I}{V^2}\right) \propto \ln\left(\frac{1}{V}\right) - \frac{4\pi s \sqrt{2m\phi}}{h} \quad (33)$$

ここで, m は電子の実効質量, e は素電荷の電荷量, A は接合面積, d は障壁の幅, h はプランク定数である. $\ln(I/V^2)$ vs $1/V$ のグラフは, 正の傾きを持つことになる. バイアス電圧が中間領域 ($V < \phi/e$) の場合のトンネル障壁は台形型になり, 電流電圧依存性は

$$I = \frac{eA}{2\pi h d^2} \left\{ \left(\phi - \frac{eV}{2} \right) \exp\left(-\frac{4\pi d \sqrt{2m}}{h} \sqrt{\phi - \frac{eV}{2}}\right) + \left(\phi + \frac{eV}{2} \right) \exp\left(-\frac{4\pi d \sqrt{2m}}{h} \sqrt{\phi + \frac{eV}{2}}\right) \right\} \quad (34)$$

と表せる. 高電圧領域 ($V > \phi/e$) の場合は, 障壁が三角形になるため, 電界放出によって電子が伝導することになる. したがって, 電流電圧依存性は以下のように示すことができる.

$$I = V^2 \exp\left(-\frac{8\pi d \sqrt{2m\phi^3}}{3heV}\right) \quad (35)$$

$$\ln\left(\frac{I}{V^2}\right) \propto -\frac{8\pi d \sqrt{2m\phi^3}}{3heV} \quad (36)$$

この場合, $\ln(I/V^2)$ vs $1/V$ のグラフは負の傾きを持つことになる.

Fig.1. 25 は実際に計測された Au-antracene-thiol-Au 接合の $\ln(I/V^2)$ vs $1/V$ 曲線である. 低い

バイアス電圧領域では、正の傾きを持ち、高いバイアス電圧領域では負の傾きを持つため、最小点が存在する。この最小点に値するバイアス電圧 V_{trans} はトンネル伝導と電界放出型の伝導が入れ替わるエネルギー位置であり、HOMO (LUMO) 伝導の場合の $E_{\text{F}} - E_{\text{HOMO}}$ ($E_{\text{LUMO}} - E_{\text{F}}$) と対応している[38].

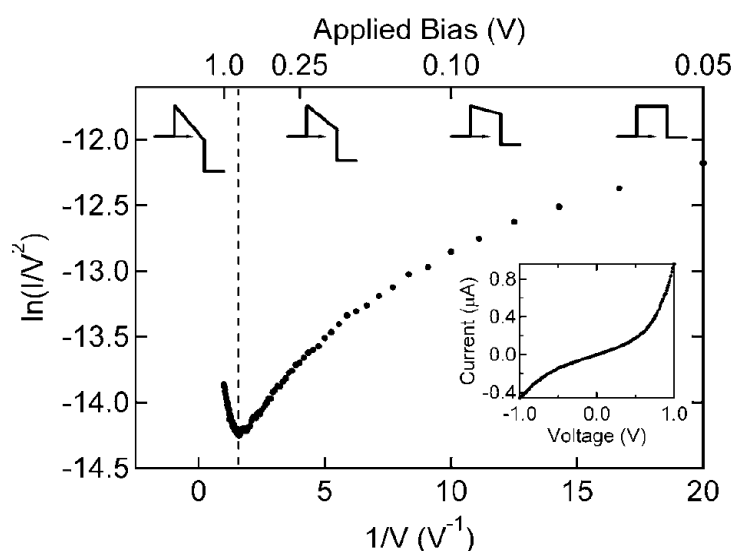


Fig.1. 25 : $\ln(I/V^2)$ vs $1/V$ 曲線 (Fowler-Nordheim プロット):黒丸は CP-AFM で計測した 100 個の Au-antracene-thiol-Au 接合の I - V 曲線の平均. 破線は障壁の形状が台形から三角形に変化する電圧値(V_{trans}). 挿入図は電流電圧特性である J. Beebe *et al.*, (2006) [38].

熱起電力

単分子接合の熱起電力は接合の伝導様式の情報を与える分光法の一つである。単分子の熱起電力特性の計測は 2007 年に行われた。1,4-benzenedithiol (BDT)分子接合について熱起電力計測が行われ、ゼーベック係数は $+8.7 \pm 2.1 (\mu\text{V}/\text{K})$ と求められた。ゼーベック係数が正であることは、接合が p 型の伝導を示しており、伝導のキャリアはホールであることを示している。よって、これらの分子の伝導軌道は HOMO であることが示された[39]。さらに理論計算と比較することで、HOMO とフェルミエネルギー間のエネルギー差は 1.2eV であることが決定された。

1.3.3. 単分子の素子機能…分子の機能を生かして

以上、単分子接合の基礎的物性について述べてきた。近年はこれらの基礎物性に基づいて、応用を目指した単分子デバイスの計測が行われるようになってきた。ここでは、機械的なスイッチ、光スイッチ、単分子電界効果トランジスタ、ダイオード特性に関する研究について紹介する。

機械的なスイッチング

2009年に電極間距離を変化させることで、単分子と電極間の構造を制御する機械的スイッチが報告された。4,4'-bipyridine 単分子接合を延ばしたり、縮めたりすることで、二つの伝導状態間を可逆的にスイッチングできることが明らかとなった。第一原理計算で構造及びスイッチングの機構が明らかにされた。スイッチングには N-Au 間の結合が寄与していることが示され、伝導度が低い場合は、N-Au 結合は 4,4'-bipyridine 分子の π 結合に対して垂直で、伝導度が高い場合は 4,4'-bipyridine 分子の π 結合に対して平行な状態になっていることが提示されている[40].

同様な電極間距離を変えることで接合様式が変化する機械的な伝導度変化が Fig.1. 26 に示したオリゴエン単分子接合についても報告されている。Fig.1. 27 のオリゴエン存在下のトレースでは伝導度は連続的に変化し、黒の破線で示したピエゾ電圧の変化、つまり電極間距離の伸長と収縮に対して可逆的な伝導度変化を示している[41]. 電極間隔が大きな場合はアンカー部位のみで架橋するため、伝導度が低くなり、電極間隔が近い場合はオリゴエン部とアンカー部位で架橋することで、伝導度は高くなると考えられている。

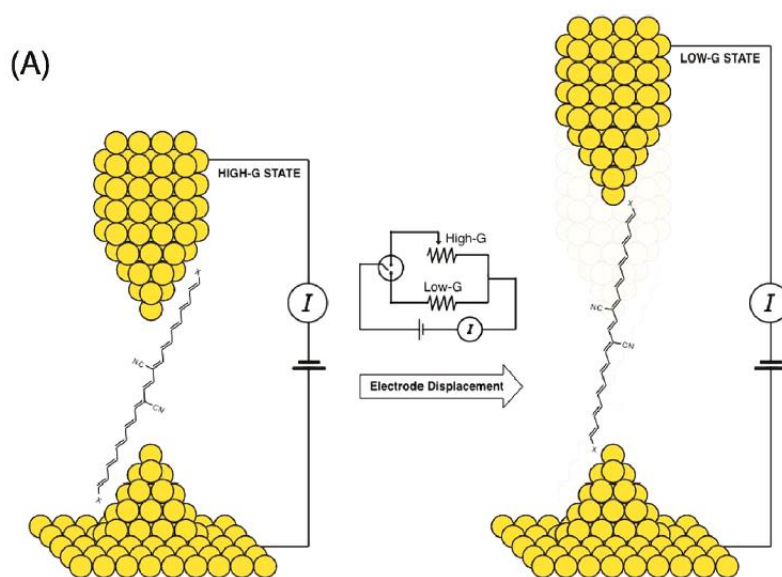


Fig.1. 26 : オリゴエン単分子接合の概念図. ポリオレフィン鎖とアンカー部位の X も電極に対して結合する J. S. Meisner *et al.*, (2011) [41].

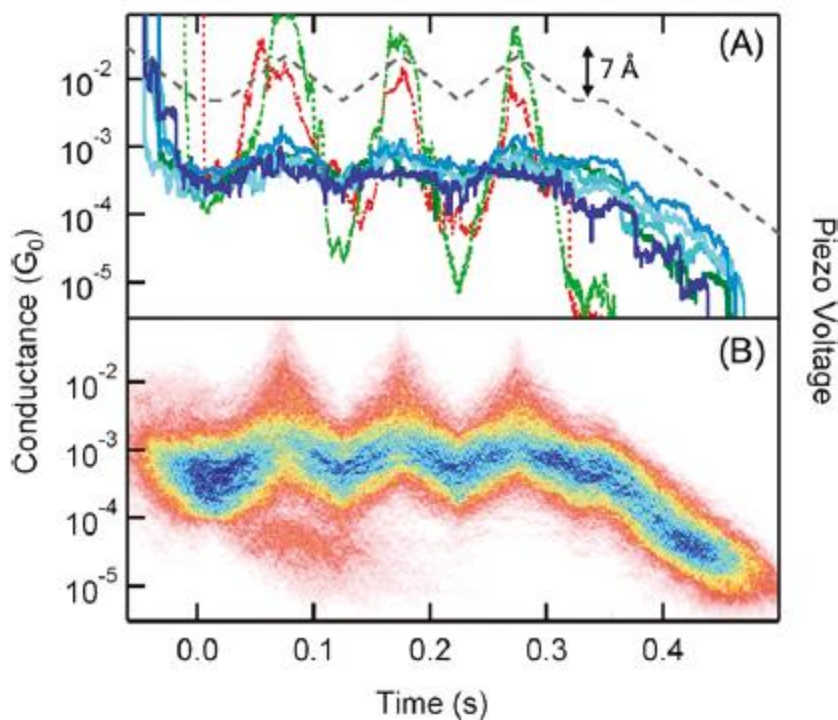


Fig.1. 27: (A)オリゴエン存在下(青の実線), 1,6-bis(methylsulfide)hexane 存在下(赤の破線), 溶媒のみ(緑の破線)のコンダクタンストレース. オリゴエン存在下のトレースでは伝導度は連続的に変化し, 黒の破線で示したピエゾ電圧の変化, つまり電極間距離の伸長と収縮に対して可逆的な伝導度変化を示している. (B)選択したトレースから作成した二次元ヒストグラム J. S. Meisner *et al.*, (2011) [41].

光スイッチング

光による伝導度スイッチングを目指して, 様々なフォトクロミック分子を用いた単分子接合についての伝導度計測が行われている. フォトクロミック分子とは光照射により, 可逆的な構造変化が起こり, それに伴って色の変化を示す分子である. 具体的には, ジアリルエテン, アゾベンゼン, スピロピランなどが挙げられる.

ジアリルエテンの実験例について述べる. 開環した分子に $300 \text{ nm} < \lambda < 400 \text{ nm}$ の光を照射すると閉環し, 閉じた状態の分子に $500 \text{ nm} < \lambda < 700 \text{ nm}$ の光を照射すると開いた状態となる. 2003年に Figure に示したようなチオフェンのスペーサーを持つジアリルエテン誘導体の分子接合に関する報告がなされている. MCBJ を用いて伝導度の高い閉じた状態の分子を Au 電極間に架橋させ, 546 nm の光を照射したところ, 伝導度の減少が観測された. これは分子が伝導度の高い閉環状態から, 伝導度の低い開環状態へと変化したためと考えられている. しかし, 開環状態の分子接合に 313 nm の光を照射しても伝導度の変化はなかった. これは光を照射しても, 開環状態から閉じた状態へ変化しないことを示している. 変化が起こらなかったのは, 開環状態の分子の HOMO が Au 電極と強く相互作用して, 分子が励起

したときに分子の HOMO へと電子が移動して、励起状態が緩和してしまうためであると考
えられている。

電極や表面に吸着したジアリルエテンの開環・閉環反応は、スペーサーによって起こる
かどうかが決まる。表面吸着系やナノ粒子を用いた系におけるジアリルエテンの開環・閉
環反応について、様々なスペーサーを用いて研究がなされている。メチル基をスペーサー
として導入すると、トンネル障壁のような障壁が、分子内にできるため、反応部位と電極
の状態を切り離すことができる。これについては STM を用いた実験で可逆的に開環・閉環
反応を起こせることが示されている。また、フェニル基をスペーサーとして用いて、置換
基の位置によって電極と分子とを切り離すことも試みられている。meta 位で導入すると、
HOMO には meta 位に節ができ、電極と反応部位を切り離すことができる。para 位で導入す
ると、反応部位とフェニル基が同一平面上に存在しないため、共役が崩れ、電極と反応部
位を切り離すことができると言われている。これらの分子に関しても、STM やナノ粒子を
用いた実験から可逆的に開環・閉環反応を起こせることが示されている。これらの知見は
単分子接合にも適用できる可能性がある。

なお、光スイッチング自体は観測されていないが、様々なジアリルエテン誘導体単分子
接合が作られ、閉環状態と開環状態の伝導度や電子状態について調べられている。閉環状
態と開環状態の伝導度の違いは、伝導軌道のエネルギー的な広がりから説明がなされてい
る。

単分子電界効果トランジスタ

電界による単分子接合の伝導度の制御を目指して、ベンゼンジチオールやアルカンジチ
オールなどを用いて、単分子接合のゲート電圧依存性が計測されている。2009 年に Song ら
によって、1,4-Benzendithiol 単分子接合を用いた電界効果トランジスタ(FET)が実際に作製さ
れた[]。ゲート電圧によって電子軌道を制御できることが Transition voltage spectroscopy
(TVS)を用いて観測された。ゲート電圧を変化させて TVS を計測したところ、分子軌道のエ
ネルギー位置がゲート電圧に対して線形に変化する様子が示された。ゲート電圧を用いて、
分子軌道を変調し、分子の伝導状態を変化させることは、FET の概念と一致する。

ダイオード特性

整流特性の発現を目指して、非対称分子の電流電圧特性計測が行われてきた。2009 年に
Tao らは、非対称な二つのブロックからなる dipyrimidinyl diphenyl 分子単分子接合を基板に
方向を規定して接続してから、保護基を外し、STM-BJ 法をもちいることで単分子ダイオー
ドの作製に成功した(Fig.1. 28)。電流を流す方向をフェニルのブロックからピリジンのブ
ロックの方向とした場合は、ピリジンのブロックからフェニルのブロックの方向とした場
合と比較して、電流は流れやすかった。これは、伝導に寄与する軌道がフェニルのブロッ
ク側に局在するため、ピリジンのブロックからフェニルのブロックの方向へ電流が流れる

場合は電子の注入が難しく、伝導度が低くなり、フェニルのブロックからピリジンのブロックへ電流が流れる場合は電子の注入が容易となるため、伝導度が高くなると考えられている。

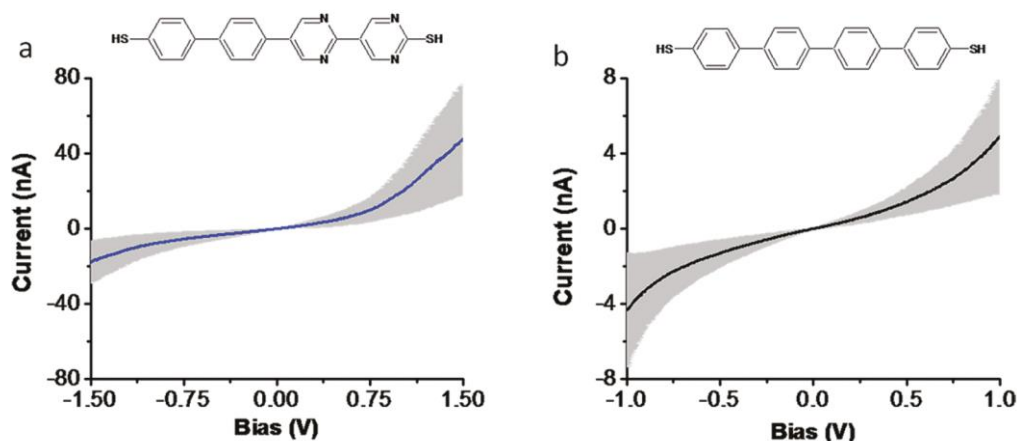


Fig.1. 28: 二種類の分子の電流電圧特性. (a)ダイオード分子の電流電圧特性. 観測された電流の大きさは、バイアス電圧に対して非対称である. (b)テトラフェニル分子の電流電圧特性. 電流の変化はバイアス電圧に対して対称である J. Hihath *et al.* (2011) [42].

1.3.4. 単分子接合特有の性質の発現

これまで述べてきた、単分子の素子機能に関する研究は、分子固有の性質をいかにして生かすかと言う研究であった。一方、単分子接合を形成することによる、2つの分子-金属界面の形成や単分子接合のナノスケール・低次元性を反映した、孤立分子とは異なる物性が発現することも報告されている。

量子干渉効果

目で見えるバルクスケールの抵抗の場合、回路内の伝導度はキルヒホッフの法則にしたがい、回路中に並列に設置した抵抗の伝導度はそれぞれの伝導度の和で示すことができる。しかし、回路サイズが電子のコヒーレント長よりも小さくなると、量子現象が顕在化し、量子干渉効果が現れ、系の伝導特性が古典的なキルヒホッフの法則では表せなくなる。量子干渉効果は、これまで、メゾスコピック系では半導体を用いたアラハノフ・ボームリングなどで観測されている。また、分子接合についても量子干渉効果に関する報告が多くなされている。

Vazquez らは、2012年に、STM-BJ法を用いて、1つのベンゼン骨格を持つ分子と2つの結合軸に平行なベンゼン骨格を持った分子を同じ接続部位によって電極へと架橋した単分子接合を形成し、伝導度の重ね合わせの法則について検討した。伝導度計測が行われた。伝導度計測と密度汎関数法に基づく理論計算の結果から、2つのベンゼン骨格を持った分子

は 1 つのベンゼン骨格を持った分子と比べ、伝導度が 3 倍となった。この伝導度の上昇は量子干渉効果によるものであると説明された。

なお、量子干渉効果は、二置換ベンゼンのメタ位とパラ位置換体や、共役分子と交差共役分子でも観測されている。

分子の物性変化

ベンゼン分子は孤立状態では HOMO-LUMO ギャップが大きく、絶縁体である。一方 Pt 電極間にベンゼン分子を架橋させると、 $1 G_0$ と金属単原子接合と同程度の伝導度を持つことが報告されている。単分子接合の形成によるベンゼンの伝導度の増大はベンゼンが Pt 電極と強く相互作用したため、発現したと説明されている。

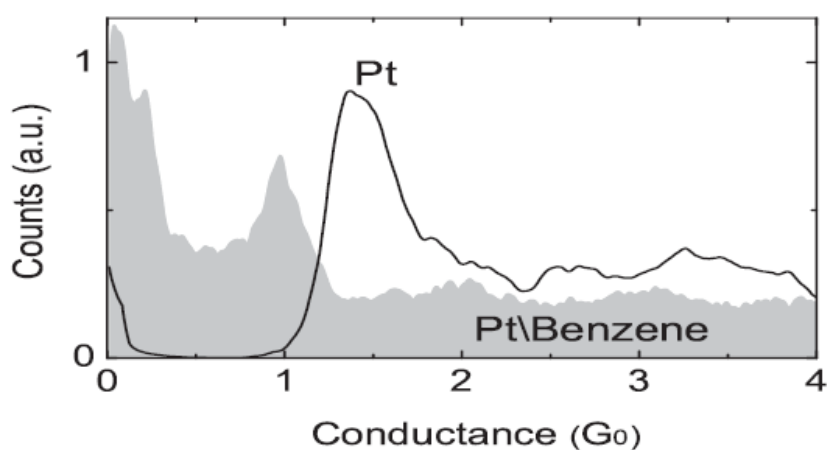


Fig.1. 29:Pt 接合(黒い実線)とベンゼン導入時の Pt 接合(灰色の領域)のコンダクタンスヒストグラム。ベンゼン導入時には、ベンゼン単分子接合由来のピークが $1 G_0$ に観測されている[12]。

1.4. 表面の光化学反応

表面の光化学反応は、表面と分子の相互作用による新しい反応経路の形成を目標として研究が取り組まれてきた。その結果、触媒として用いられるような様々な応用が行われてきている。この表面化学反応を研究する上で、表面との相互作用により、分子の光化学反応がどのように変化するかということが重要となってくる。また、分子の修飾や吸着状態によっても光化学反応の進行の仕方が変わってくる。本節では、表面の光化学反応についてまとめる。

1.4.1. 表面上での反応メカニズム

表面上での光化学反応のメカニズムとして、分子自体の励起による光化学反応と基板の励起によって誘起される光化学反応がある。まず、分子自体の励起による光化学反応について述べる。このメカニズムでは、初めに分子に対して、光が照射されると、分子の励起によって電子状態が変化する。この場合の励起波長は、分子自体の励起波長と同程度となる。電子状態の変化に伴って、分子の原子核が移動すると、結合の破断や形成といった光化学反応が起きる。

分子自体の励起による光化学反応の一例として $\text{Mo}(\text{CO})_6$ の反応をあげる。 $\text{Mo}(\text{CO})_6$ を表面上に吸着させた場合、光の照射によって、 CO が解離する。 $\text{Cu}(111)$, $\text{Ag}(111)$, **graphite**, $\text{Si}(111)\text{-}7\times 7$ 表面上に光を照射した際の CO の脱離量の波長依存性において、表面の違いによる量子収率の励起光波長依存性は観測されなかったことから、これらの表面上での $\text{Mo}(\text{CO})_6$ の CO 光脱離反応は分子自体の励起による光化学反応であると考えられる。

次に、基板の励起に誘起される光化学反応について説明する。まず、基板の仕事関数と同程度の光が基板に対して照射されると、基板の電子が励起される。その際に形成したホールもしくは電子が分子軌道に入ると、分子の電子状態が励起状態と同じような状態をとることがある。その後、分子自体の励起による光化学反応の場合と同様に、分子の電子状態の変化に伴う原子核の移動と、結合の破断や形成と言った光化学反応が起こる。このメカニズムの場合、分子の軌道と励起された金属の電子のエネルギー差が重要となる。また、オージェ過程により発生するオージェ電子でも反応が進む場合がある。

基板の励起に誘起される光化学反応の例として、 $\text{Si}(111)7\times 7$ 上での光化学反応を挙げる。カリウムが吸着した $\text{Si}(111)7\times 7$ 表面上に吸着した $\text{Mo}(\text{CO})_6$ からの CO の生成と $\text{Si}(111)7\times 7$ 表面上に吸着した NO の脱離の励起光波長依存性は似たような形状をとる。これらの反応はどちらも、基板励起による hot-carrier モデルを利用してフィッティングすることができる。

1.4.2. 吸着状態と反応メカニズム

分子が表面に対して吸着する場合、化学吸着する場合と、物理吸着する場合がある。化学吸着する場合は、分子の状態が表面へと広がり、非局在化する。よって、分子自体の励起による光化学反応であるのか、基板の励起に誘起される光化学反応であるのかを見分けることが難しい。物理吸着で吸着する場合は、**HOMO** も **LUMO** も表面と相互作用していない場合は、分子自体の励起による光化学反応が進行する。**HOMO** は表面と相互作用していないけれど **LUMO** が相互作用していて、非局在化している場合は、励起された電子が **LUMO** に入った後、分子から基板へと流れて緩和することで、反応が起こりにくくなる可能性がある。

1.4.3. 表面の効果

金属表面はフェルミ準位近傍に連続的な状態を持つため、金属表面上での光化学反応は基板の励起に誘起される光化学反応が起こりやすい。基板の励起に誘起される光化学反応と分子自体の励起による光化学反応の両方が同時に起こる場合もある。たとえば、Ni(111)上の CH_3Cl 分子は光照射により CH_3 が解離する。Ni(111)上の CH_3Cl のレーザー誘起分解反応では、193 nmの光で励起すると、被覆率が高い場合は分子自体の励起による光化学反応由来の低いエネルギーを持ったピークが観測されるが、被覆率を低くすると、もうひとつ基板の励起に誘起される光化学反応に由来する高エネルギーのピークが観測される。一方、分子を励起しない248 nmで励起すると被覆率が低い状態で基板の励起に誘起される光化学反応に由来するピークのみが観測される。

表面に吸着している分子は吸着していない分子と比べて、反応に要する光が低エネルギーシフトすることがある。この要因の一つは、基板の励起に誘起される光化学反応が起きている場合が挙げられる。基板の仕事関数と同程度の光で分子を励起する場合、分子自体を励起するよりも低いエネルギーで反応を進行させられる場合がある。真空準位に近い軌道に励起する場合はさらに低エネルギーシフトすることになる。

また、表面を構成する原子と分子とで複合体を形成し、それが光によって励起を起こす場合がある。

金属表面に吸着した分子のほうが吸着していない分子よりも収率の励起波長依存性が少ない場合がある。実際に気相の CH_3Br の反応と比べ、Pt上に吸着した CH_3Br のほうが反応断面積の励起光波長依存性が小さいことが先行研究において報告されている。

分子が金属表面上に吸着している場合、光により分子が励起したとしても、緩和してしまうことがある。そのため、表面上に吸着していない分子よりも吸着した分子のほうは反応断面積が小さくなる。Pt上に吸着した CH_3Br は気相の CH_3Br よりも反応断面積が1/10~1/100となる。これは緩和による効果であると考えられる。

表面による光励起状態の緩和を防ぐには、分子の修飾が有効である。アゾベンゼンは修飾せずに表面上に直接吸着させると、反応は起こらないが、スペーサーとしてtert-Bu基を4つ分子につけて、基板と分子を切り離すと、反応が進行するようになる。また、ジアリルエテンについては、分子の構造は中心の反応部位となる部分とスペーサーで構成されている。スペーサーによって反応するかどうかが決まる。

物理吸着の場合、通常分子自体の励起による光化学反応が進行するため、反応断面積の波長依存性の極大値は吸着していない分子の励起波長と同程度になる。一方、表面プラズモンが発生する場合はプラズモンが発生する波長領域にも極大値が観測される。

1.4.4. 吸着構造による反応の変化

表面上での分子の反応は、分子が固定された状態で起こる。そのため、吸着構造によって、起こる反応を選択できたり、相互作用による同時変形が起きたりする場合がある。ア

ゾベンゼンは表面に対して分子の長軸方向が水平になるように吸着させた場合、形成したドメイン端でのみ光化学反応が起こる。ドメイン内部は分子同士が反発するため、光化学反応は起こらない。一方、表面に垂直に吸着する場合は、ドメイン内で *cis-trans* 異性化による反発がないため、ドメイン内でも異性化が起こる。さらに、分子同士の π - π 相互作用による分子間相互作用があるため、複数の分子が同時に変形する。Ag/Ge(111)表面上のスチルベンは一つの分子が *cis-trans* 異性化をすると隣り合った分子もともに異性化する。これは最初の分子を励起した際にエキシトンが形成し、エキシトンが隣の分子に受け渡されるためであると考えられる。非対称なエチレン誘導体の[2+2]の反応の生成物は 2 種類あるが、表面上に吸着することにより、配置が固定されると生成物は 1 種類になる。

1.5. 単分子接合の光化学反応の課題と本研究の目的

これまでの単分子接合に関する研究は分子自体の性質を生かし、素子としての機能を発揮させられるかと言うところに焦点があてられていた。一方で、単分子接合は分子-金属界面を二つ持つことから、孤立した分子やバルクとは異なった、単分子接合特有の性質と言うものも存在していると考えられる。そこで、私は本研究において、単分子接合という特殊な場を利用し、孤立分子やバルクとは異なる新規な光化学反応を探索し、その機構解明を目指した。単分子接合の光化学反応を研究するには、以下の 2 つの課題があると考えられる。

一つ目の課題は接合の安定性の向上である。単分子接合に対して反応に要する時間だけ光を照射し、さらに構造の同定のために照射前後に振動スペクトル計測を行う必要がある。一方、単分子接合は機械的な振動に弱く、反応の探索に必要な時間だけ安定形成を行うことが現状では難しい。

二つ目の課題は単分子接合の反応計測システムの構築である。単分子接合の光化学反応をとらえるには、以下の 3 つの条件を満たす必要がある。以下の 3 つの条件を満たした単分子接合の反応計測システムを構築する必要がある。また、単分子接合形成システムでは、金属ナノギャップに分子を導入出来る機構、また *in-situ* で光の照射を可能とする機構が必要となってくる。

これら 2 つの課題を解消することで、単分子接合の光化学反応系の探索が可能となる。まず、表面上で光化学反応が起こることが明らかとなっている系で単分子接合における反応が起こるか確かめる。さらに、電子状態の変調や増強場を利用し、単分子接合特有の反応が起こる可能性のある系を見つける。

本研究では、単分子接合における新規な光化学反応の探索に必要な 2 つの課題解決に取り組んだ。

まず、単分子接合の安定化のために、さまざまな形成手法の中で、安定性が優れる、

Mechanically controllable break junction (MCBJ)法を用いることにした。MCBJ法では、電極の固定端間の距離を小さくすると、減速比が小さくなり、外界からの機械的な振動が伝わりにくくなるため、安定性が向上する。そこで、電子線リソグラフィ法を用いた電極の微細化を行うことで、接合の安定化を狙う。

接合の安定性を向上させることで、単分子接合の形成において重要な過程である、電極の変形過程について検討を行った。安定性の向上により、自発破断による接合の破断が可能となった。これまで、自発破断によるギャップ形成に関する研究が主であったが、本研究ではその破断過程を解明した。

次に、単分子接合の反応計測システムの構築のために、極低温での計測が可能な真空 MCBJ 装置を作製した。また、単分子接合の構造の同定には、直接的に単分子接合を観測出来る非弾性トンネル電子分光法(IETS)を用いた。IETS 計測、そして接合の安定形成のため、実験は極低温にて行った。計測システムでは、極低温において、金属ナノギャップに分子を導入出来る機構として真空断熱キャピラリーをインサート内に設置し、in-situ で光の照射を可能とする機構として光ファイバーを組み込んだ。さらに、作製した装置を用いて、単分子接合のモデル系について計測を行った。

最後に、以上の課題を解決して、単分子接合の光化学反応系の探索では、表面上の光化学反応のモデル系として知られているハロゲン化炭化水素である cis-1,2-ジクロロエチレン (DCE)に注目した。この分子は 110 K において di- σ 結合で Pt(111)表面上に吸着し、紫外光照射により塩素が脱離し、塩素とアセチレンが生成することが知られている。cis-1,2-DCE の分解反応を単分子接合の電気伝導度、IETS 計測を用いて検討を行った。さらに、水分子を用いて、気相、金属表面上など他の系では観測されない単分子接合特有の反応の探索を目指した。単分子接合の伝導度計測を用いて、ナノギャップ電極に吸着した分子の光化学反応をとらえた。

参考文献

1. N. Agrait, A.L. Yeyati, J.M. van Ruitenbeek, *Physics Reports* **377**, 81 (2003).
2. A. Aviram and M. A. Ratner, *Chem. Phys. Lett.* **29**, 277 (1974).
3. H. Song, Y. Kim, Y. H. Jang, H. Jeong, M. A. Reed, and T. Lee *Nature* **462**, 1040 (2009).
4. R. M. Metzger, *Acc. Chem. Res.* **32**, 950 (1999).
5. M. A. Reed, C. Zhou, C. J. Muller, T. P. Burgin, and J. M. Tour, *Science* **278**, 252 (1997).
6. D. Djukic, K S Thygesen, C. Untiedt, R H M Smit, K W Jacobsen and J. M. van Ruitenbeek *Phys. Rev. B* **71** 161402 (2005).
7. B. Xu and N. J. Tao, *Science* **301**, 1221 (2003).
8. S. Martin, W. Haiss, S. J. Higgins, and R. J. Nichols, *Nano Lett.* **10**, 2019 (2010).
9. E. Lirtscher, J. W. Ciszek, J. Tour, and H. Riel *Small* **2**, 973 (2006).
10. P. Reddy, S.-Y. Jang, R. A. Segalman, and A. Majumdar, *Science* **315**, 1568 (2007).

11. G. Rubio, N. Agraït, and S. Vieira, *Phys. Rev. Lett.* **76**, 2302 (1996).
12. M. Kiguchi, O. Tal, S. Wohlthat, F. Pauly, M. Krieger, D. Djukic, J. C. Cuevas, and J. M. van Ruitenbeek, *Phys. Rev. Lett.* **101**, 046801 (2008).
13. O. Tal, M. Krieger, B. Leerink, and J. M. van Ruitenbeek, *Phys. Rev. Lett.* **100**, 196804 (2008).
14. J. J. Parks, A. R. Champagne, T. A. Costi, W. W. Shum, A. N. Pasupathy, E. Neuscamman, S. Flores-Torres, P. S. Cornaglia, A. A. Aligia, C. A. Balseiro, G. K.-L. Chan, H. D. Abruña, and D. C. Ralph, *Science* **328**, 1370 (2010).
15. X. H. Qiu, G. V. Nazin, and W. Ho, *Science* **299**, 542 (2003).
16. J.-H. Tian, B. Liu, X. Li, Z.-L. Yang, B. Ren, S.-T. Wu, N. Tao, and Z.-Q. Tian, *J. Am. Chem. Soc.* **128**, 14748 (2006).
17. J. Moreland and J.W. Ekin, *J. Appl. Phys.* **58**, 3888 (1985).
18. C.J. Muller, J.M. van Ruitenbeek, and L.J. de Jongh, *Physica C* **191**, 485 (1992).
19. C.J. Muller, J.M. van Ruitenbeek, and L.J. de Jongh, *Phys. Rev. Lett.* **69**, 140(1992).
20. A. Narlikar and Y. Fu, *The Oxford Handbook of Nanoscience and Nanotechnology, Vol. I: Basic Aspects* (Oxford University Press, 2010).
21. 勝本信吾, メゾスコピック系 (朝倉書店, 2003).
22. C. Kittel, キッテル固体物理学入門 第8版 (丸善, 2005).
23. 物理学辞典編集委員会, 物理学辞典 (培風館, 2005).
24. A.G.M. Jansen, A.P. van Gelder, and P. Wyder, *J. Phys. C* **13**, 6073 (1980).
25. N. Agraït, C. Untiedt, G. Rubio-Bollinger, S. Vieira, *Phys. Rev. Lett.* **88**, 216803 (2002).
26. Sz. Csonka, A. Halbritter, and G. Mihály, *Phys. Rev. B* **73**, 075405 (2006).
27. W H A Thijssen, M Strange, J M J aan de Brugh, and J M van Ruitenbeek, *N. J. Phys.* **10**, 033005 (2008).
28. W. H. A. Thijssen, D. Marjenburgh, R. H. Bremmer, and J. M. van Ruitenbeek, *Phys. Rev. Lett.* **96**, 026806 (2006).
29. C. Untiedt, A. I. Yanson, R. Grande, G. Rubio-Bollinger, N. Agraït, S. Vieira, and J. M. van Ruitenbeek, *Phys. Rev. B* **97**, 085418 (2002).
30. I. Yanson, G. Rubio Bollinger, H. E. van den Brom, N. Agraït, and J. M. van Ruitenbeek, *Nature* **395**, 783 (1998).
31. R. L. McCreery, H. Yan, and A. J. Bergren, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **15**, 1065 (2013).
32. S. Lyshevski, *Handbook of Nanoscience, Engineering, and Technology* (CRC Press, 2002).
33. R. C. Jaklevic and J. Lambe, *Phys. Rev. Lett.* **17**, 1139 (1966).
34. B. C. Stipe, M. A. Rezaei, and W. Ho, *Science* **280**, 1732 (1998).
35. M. Kiguchi, R. Stadler, I. S. Kristensen, D. Djukic, and J. M. van Ruitenbeek, *Phys. Rev. Lett.* **98**, 146802 (2007).

36. M. Paulsson, T. Frederiksen, H. Ueba, N. Lorente, and M. Brandbyge, *Phys. Rev. Lett.* **100**, 226604 (2008).
37. E. H. Huisman, C. M. Guédon, B. J. van Wees, and S. J. van der Molen, *Nano Lett.* **9**, 3909 (2009).
38. J. Beebe, B. Kim, J. Gadzuk, C. Daniel Frisbie, and J. Kushmerick, *Phys. Rev. Lett.* **97**, 026801/1 (2006).
39. P. Reddy, S.-Y. Jang, R. A. Segalman, and A. Majumdar, *Science* **315**, 1568 (2007).
40. S. Y. Quek, M. Kamenetska, M. L. Steigerwald, H. J. Choi, S. G. Louie, M. S. Hybertsen, J. B. Neaton, and L. Venkataraman, *Nat. Nanotechnol.* **4**, 230 (2009).
41. J. S. Meisner, M. Kamenetska, M. Krikorian, M. L. Steigerwald, L. Venkataraman, and C. Nuckolls, *Nano Lett.* **11**, 1575 (2011).
42. J. Hihath, C. Bruot, H. Nakamura, Y. Asai, I. Díez-Pérez, Y. Lee, L. Yu, and N. Tao, *ACS Nano* **5**, 8331 (2011).

第2章

Au ナノ接合の自発破断機構の解明

2.1. 序論

単分子接合の光化学反応に向けて、接合の安定性の向上という課題を解決する必要がある。なぜなら、単分子接合の光化学反応を研究するには、単分子接合に対して反応に要する時間だけ光を照射し、さらに構造の同定のために照射前後に振動スペクトル計測を行う必要があるためである。一方、従来研究で用いられてきた、単分子接合は機械的な振動に弱く、反応の探索に必要な時間だけ安定形成を行うことが現状では難しい。本研究では、単分子接合の安定化のために、さまざまな形成手法の中で、安定性が優れる、Mechanically controllable break junction (MCBJ)法を用いることにした。MCBJ法では、電極の固定端間の距離を小さくすると、減速比が小さくなり、外界からの機械的な振動が伝わりにくくなるため、安定性が向上する。そこで、電子線リソグラフィ法を用いた電極の微細化を行うことで、固定端の距離を小さくすることで、接合の安定化を狙う。

接合の安定性を向上させることで、金属ナノ接合の破断過程に関して、詳細な検討を行うことができる。現在、金属ナノ接合の破断過程は単分子接合形成にも関係することから、実験・理論の両方面から注目を集めている[1-8]。機械的に金属ナノ接合を破断した際にできるギャップのサイズは分子動力学計算と MCBJ を用いて調べられている[2]。その結果、接合を伸長する速度が大きいほど、ギャップサイズも大きくなることが明らかとなっている。また、MCBJ による接合の破断プロセスについても研究がなされている[3]。Ni, Fe, V と言った金属では、接合破断時に接合の最も細い部分の原子数が規則的に減ることが明らかとなった。一方、Au 接合ではこのような規則的な原子数の減少は観測されなかった。

機械的な破断の破断過程に関して、これまでよく研究されてきた。近年では、自発破断過程についてもナノギャップの形成と言った観点から研究され始めている[7-9]。自発破断過程では、ギャップを再現性よく作製可能である。さらに、エレクトロマイグレーション法なので懸念されるギャップ中のナノ粒子の形成が起こらないと言った利点がある[7]。自発破断過程は、熱揺らぎや電流によって金属原子が拡散するために起こる[10, 11]。接合を自発破断させると幅を規定することが可能であることが報告されている。

Fig. 2. 1(a)のギャップ長のヒストグラムをもちいて、300~380K では 0.5 nm の、400~420K では 0.8 nm の幅を持ったギャップが再現性よく形成することが示されている。このギャップサイズは温度とともに上昇する[8]。自発破断過程について、ギャップ形成に関する研究は行われているが、自発破断過程における接合の破断過程に関する研究は行われていない。

自発破断に関する研究が少ない理由として、接合の機械的安定性の低さが挙げられる。単原子接合の機械的安定性が低いと、外部の振動などによって自発破断が起こる前に破断してしまう。接合の機械的安定性は、接合形成用基板を微細化することで、安定性を上げることが可能である。

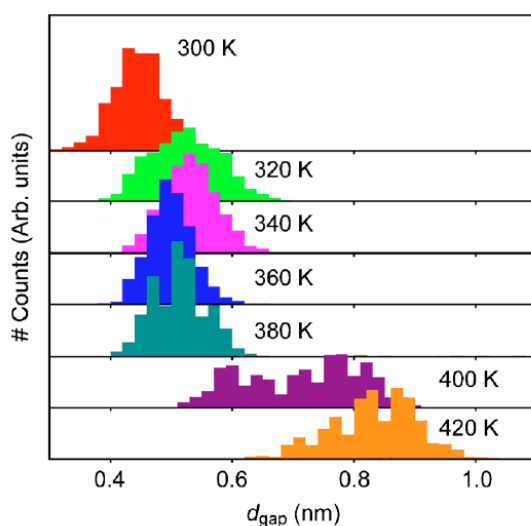


Fig.2. 1: 300~420Kにおいて計測した電極間のギャップサイズの分布関数 M. Tsutsui *et al.*, (2010). [8].

そこで、本研究では、まず、微細加工により、高い安定性を持った金属ナノ接合を作成することが可能な微細加工電極を作製した。さらに、自発破断過程における、接合の破断過程について、作製した微細加工電極を用いて、研究を行った。

2.2. 微細加工電極の作製と実験条件

以下の手順で、微細加工 Au MCBJ サンプルを作成した。まず、磨いたリン青銅基板（厚さ 0.5mm）上にポリイミドをスピコートした。さらに、ナノサイズの Au 電極（もっとも細い部分の幅~150 nm×150 nm）を基板上のポリイミドの上に通常の電子線リソグラフィ法とリフトオフの手法を用いて作成した。電子線蒸着によって、Ti 上に Au を蒸着した。蒸着量はそれぞれ 30 nm, 150 nm とした。続けて Au 接合の下のポリイミドを O_2/CF_4 を用いた等方的な反応性イオンエッチングを用いて削り取り、Fig.2. 2 の SEM 像のような Au の橋状の構造を作った。橋の長さは 4 μm とした。このセットアップでの減速比は 2×10^5 となった。

破断過程における Au ナノ接合の伝導度は二端子法を用いて直流電圧印加方式で測定した。印加した電圧は 100 から 400 mV とした。

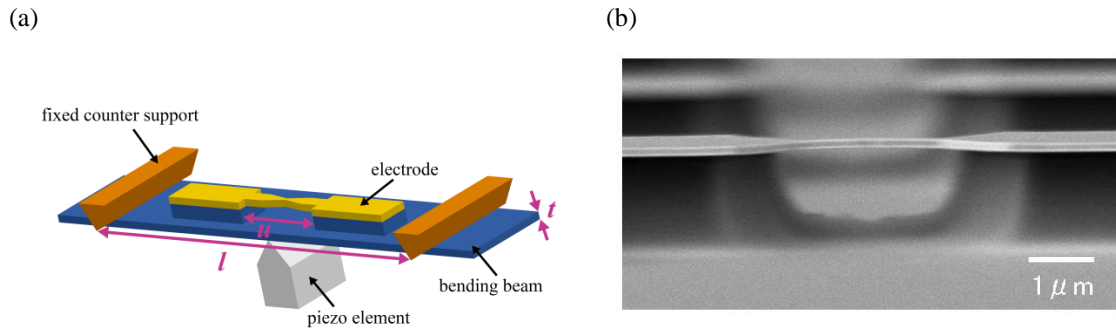


Fig.2. 2 : (a)微細加工 MCBJ 電極の概念図. (b)微細加工電極の SEM 像.

2.3. 結果

Fig.2. 3(a)と(c)は Au ナノ接合を機械的に破断した場合のコンダクタンストレースとコンダクタンスヒストグラムの典型例である. コンダクタンスは G_0 の整数倍に階段状の変化をした. 対応するコンダクタンスヒストグラムには $1 G_0$ に明瞭なピークが観測された. この $1 G_0$ のピークは清浄な Au 単原子接合の形成を意味している. 観測したコンダクタンストレースとコンダクタンスヒストグラムの傾向は先行研究と一致している[1]. 次に自発破断過程の伝導度計測を行った. 微細加工電極は $0.3V$ 以下のバイアス電圧を与えた場合は非常に安定で, 伝導度の変化が 20 分程度起こらない接合もあった. $0.4V$ 以上の電圧を与えた場合は, 10 分以内にナノ接合が破断した. Fig.2. 3(b)は自発破断過程における Au ナノ接合の典型的なコンダクタンストレースである. 対応するコンダクタンスヒストグラムには $1 G_0$ のピークに加えて, $0.6 G_0$ に強いピークが観測された.

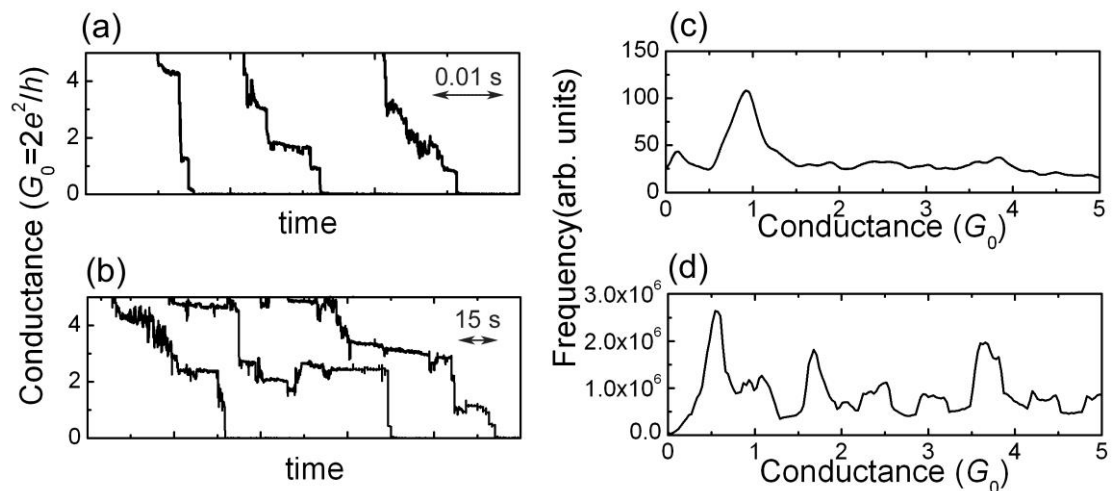


Fig.2. 3 : コンダクタンストレースとコンダクタンスヒストグラムの典型例. (a, c)機械的

に破断した Au 接合, (b, d)自発破断した Au 接合.

$0.6 G_0$ のピークがコンダクタンスヒストグラム中に観測されたことは, 接合に対する気体吸着の効果によって説明することができる. 先行研究において, Au ナノ接合を大気で破断すると, Au 原子接合に分子 (H_2O や H_2 , O_2 など) が吸着することが知られている. Au ナノ接合を自発破断によって形成した場合は, 機械的に作成した接合に比べて長時間大気にさらされる. 金単原子接合の表面に対する分子の被覆率は機械的な破断で形成した接合よりも自発的な破断によって形成した接合のほうが高くなると考えられる. 分子が Au 原子接合表面に吸着すると, 伝導電子に対する散乱中心となって, Au 原子接合の伝導度を下げる [12, 13]. 加えて, 表面上に吸着した分子は表面エネルギーを現象させ, Au 原子接合を安定化させる [12, 13]. それゆえ, 強い $0.6 G_0$ ピークがコンダクタンスヒストグラム中に観測されたと考えられる.

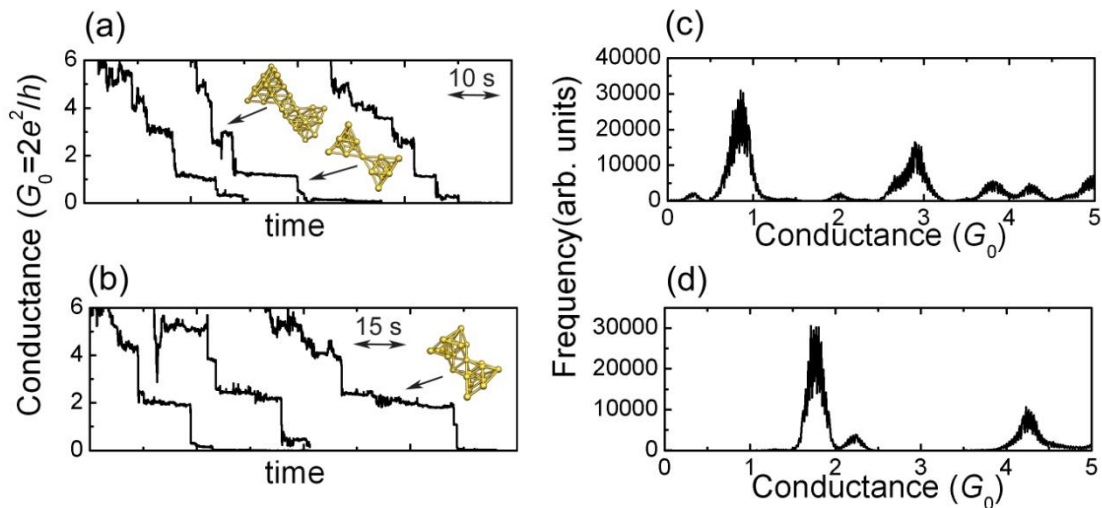


Fig.2. 4 : (a), (b)大気中で自発破断させた場合のコンダクタンストレースの典型例. (c)(a)の左のコンダクタンストレースから作製したコンダクタンスヒストグラム. (d)(b)の左のコンダクタンストレースから作製したコンダクタンスヒストグラム.

自発破断過程で作製した Au 原子接合のコンダクタンストレースでは, $3 G_0$ 以下の伝導度領域において, $1 G_0$ と $3 G_0$ のプラトーが観測されるものと, $2 G_0$ のプラトーのみが観測されるものがよく得られた. Fig.2. 4(a), (b)は $1 G_0$ と $3 G_0$ のプラトーが観測されたトレースと, $2 G_0$ のプラトーのみが観測されたトレースの一例である. また, Fig.2. 4(c), (d)は一つのコンダクタンストレースに対応したコンダクタンスヒストグラムである. 自発破断で作製した Au ナノ接合の伝導挙動を調べるために, 相関係数 M を次の方法を用いて, 175 トレース (5 サンプル) から求めた. 初めに Fig.2. 4 (c),(d)のようなコンダクタンストレースそれぞれについてコンダクタンスヒストグラムを作成した. ピークの相対的な強度 I_{ik} をコン

ダクタンズヒストグラムから評価した。ここで I_{ik} は k 番目のヒストグラムの $i G_0$ ピークの相対強度を示しており、

$$\sum_{i=1}^5 I_{ik} = 1 \quad (37)$$

となるように規格化した。 $1 G_0$, $2 G_0$, $3 G_0$, $4 G_0$ 及び $5 G_0$ のピークはそれぞれ、ピークトップが $0.6 G_0$ - $1.3 G_0$, $1.5 G_0$ - $2.4 G_0$, $2.5 G_0$ - $3.4 G_0$, $4.5 G_0$ - $5.4 G_0$ の範囲にあるものとした。相関係数 M_{ij} は以下のように定義する。

$$M_{ij} = \sum_{k=0}^N \frac{(I_{ik} - \bar{I}_i)(I_{jk} - \bar{I}_j)}{\bar{I}_i \bar{I}_j} \quad (38)$$

ここで、 \bar{I}_i は $i G_0$ ピークの強度の平均値である。 M_{ij} が正の場合は $i G_0$ ピークの強度が増加すると、 $j G_0$ ピークも増加する場合を示している。 M_{ij} が負の場合は、 $i G_0$ ピークの強度が増加すると、 $j G_0$ ピークの強度が減少する場合を示している。 M_{12} と M_{13} はそれぞれ、 -0.66 と -0.45 と決定した。 M_{12} は M_{13} よりも小さい。 Table.2.1 はそれぞれのサンプルの M_{12} と M_{13} と用いたデータ数である。

Sample	M_{12}	M_{13}	Data
1	-0.87	-0.12	16
2	-0.55	-0.44	19
3	-0.65	-0.52	33
4	-0.47	-0.46	49
5	-0.52	-0.21	58
average	-0.56 ± 0.11	-0.35 ± 0.14	-

Table. 2.1 : サンプルごとの M_{12} と M_{13} と用いたデータ数、および M_{12} と M_{13} の平均値。

M_{12} よりも M_{13} のほうが小さいと言う関係は、すべてのサンプルについて観測された。また、 M_{12} と M_{13} の平均値はそれぞれ、 -0.56 ± 0.11 , -0.35 ± 0.14 であった。 M_{12} と M_{13} の差はそれぞれの標準偏差よりも大きいことから、 M_{12} よりも M_{13} のほうが小さいと確認することができる。

相関係数の結果から、 $1 G_0$ と $2 G_0$ ピークには負の相関があり、 $1 G_0$ と $3 G_0$ ピークには弱い相関があることが示された。 $3 G_0$ を示した Au 接合は $2 G_0$ を示さずに $1 G_0$ の伝導度を示す接合へと変形し(3-1 G_0 破断過程), $2 G_0$ を示した接合は $1 G_0$ を示さずに破断する(2 G_0 破断過程). 透過型電子顕微鏡 (TEM) を用いた先行研究では、 $1 G_0$, $2 G_0$, $3 G_0$ の伝導度はそれぞれ、 1 原子列, 2 原子列, 3 原子列の接合ができていることを示している[14]. よって、今回の結果は対称な 3 原子列の接合から対称な 1 原子列の接合へと変形し、非対称な 2 原子列の接合からは、対称な 1 原子列の接合は形成せず、そのまま破断する傾向があることを示している。自発破断過程では Au ナノ接合の最も細い断面の原子数が規則的に減少する

ことが観測された。

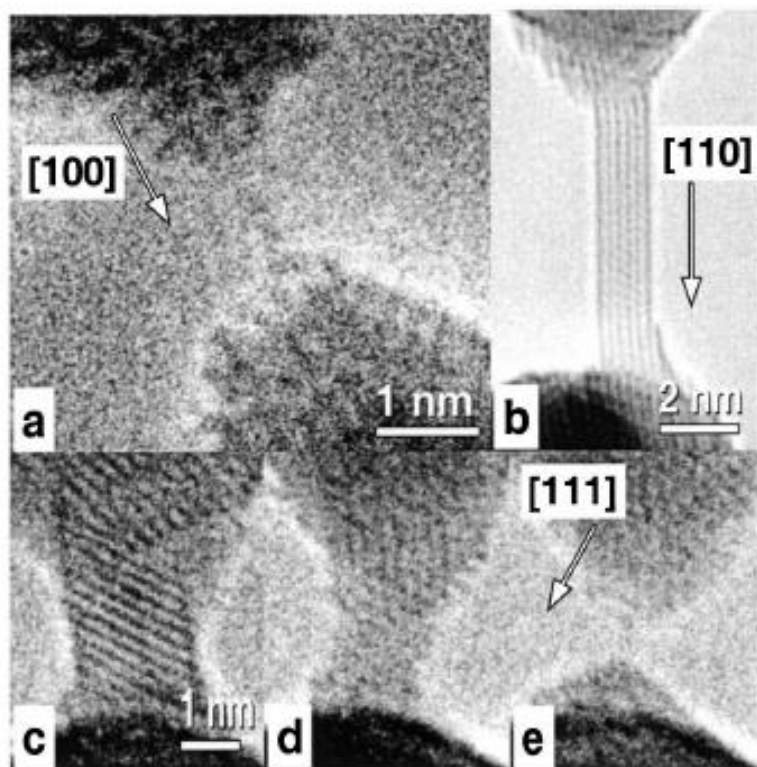


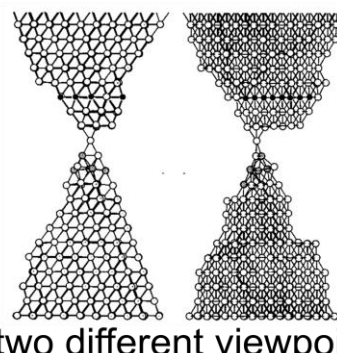
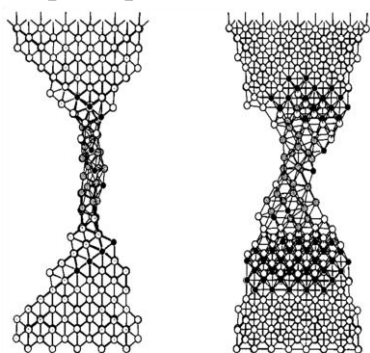
Fig. 2. 5 : Au ナノワイヤの高分解能透過型電子顕微鏡像；原子位置は黒い部分である．(a) [100]ナノワイヤ；(b) 棒状の [110] ナノワイヤ；(c)–(e)伸長と中のナノワイヤ V. Rodrigues, T. Fuhrer, and D. Ugarte (2000). [15].

(a)

(b)

Au[110] contacts

Au[111] contacts



[001] direction [110] direction

two different viewpoints

Fig. 2. 6 : 分子動力学計算によって得られた，変形過程のスナップショット．(a)Au[110]接合，(b)Au[111]接合 M. Sørensen, M. Brandbyge, and K. Jacobsen (1998) [6].

ここで、なぜ Au ナノ接合の規則的な自発破断過程が観測されたのか検討する。自発破断過程では、Au ナノ接合の構造は熱揺らぎや電流により誘起される力による原子の拡散によって変形する[10, 11]ので、熱力学的に安定な構造となる[15]。したがって、結晶性の高い、熱力学的に安定な構造が接合の最も細い部分に形成すると考えられる。TEM を用いた先行研究において、Fig.2. 5 のように破断過程の最後には、結晶性が高く、欠陥の少ない、(100), (110), (111)と言った構造を持つ Au ナノ接合が形成することが報告されている[15-17]。接合の結晶方位によらず、原子配列は[100], [110], [111]方向が破断方向と平行になるように変化していく。構造変化は主に接合の最も細い部分に集中している。Au ナノ接合の自発破断機構は、高い結晶性を持った Au[100], [110], [111]接合の破断過程を考慮することで理解できる。Au ナノ接合の破断過程は理論計算で報告されている[6, 18, 19]。Au[110], [100]接合の場合は2つの{111}面が稼働できるずれとなる。そのずれが2つの交わった欠陥となる。結晶配列の性質から、接合の形状は非対称に変形していく。最も細い部分の断面は Fig.2. 6 (a) のような楕円形となる。それゆえ、非対称な2原子列が破断直前に形成する。Au[111]接合では、3つの{111}面が稼働できるずれとなる。最も細い部分の断面積は Fig.2. 6 (b) のように円形となる。対称な3原子列から1原子列への変形が非対称な2原子列の形成せずに起こる。それゆえ、Au[100], [110]接合では2 G_0 破断プロセスで接合は破断し、Au[111]接合では、3-1 G_0 破断プロセスで接合が破断する。

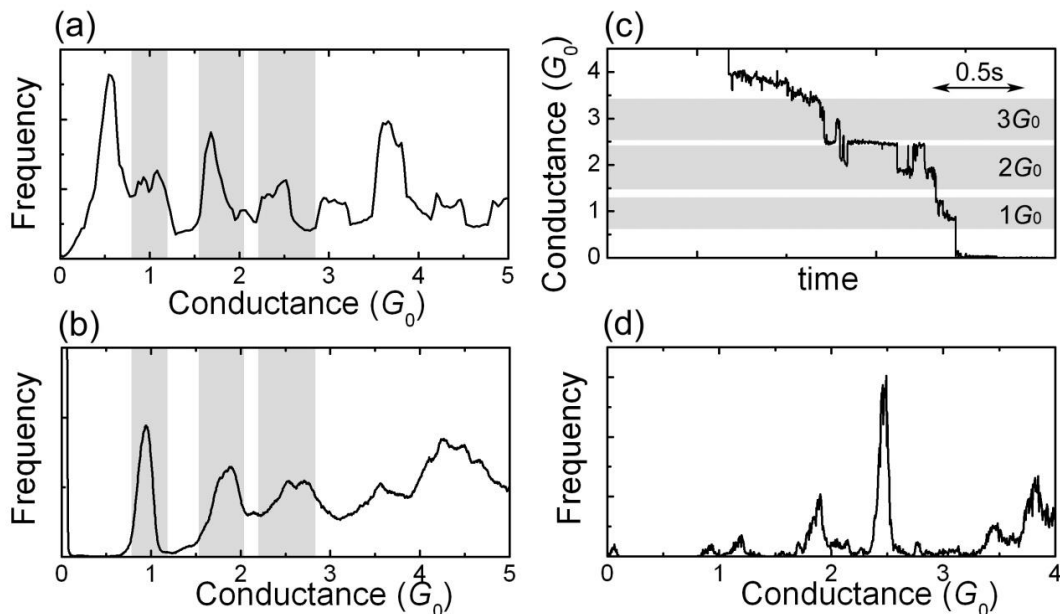


Fig.2. 7:(a)大気中で自発破断した場合の自発破断 Au 接合のコンダクタンスヒストグラム。(b)超高真空中で機械的に破断した場合の Au ナノ接合のコンダクタンスヒストグラム。バイアス電圧は $0.1 G_0$ とした。(c)大気中において自発破断させた Au ナノ接合のコンダクタンストレース。塗りつぶし部は清浄な一原子鎖($1 G_0$)、二原子鎖($2 G_0$)、三原子鎖($3 G_0$)と対応する伝導度領域である。(d)(c)のコンダクタンストレースから作製したコンダクタンスヒストグラム。

ここで、原子スケールの Au ナノ接合の自発破断機構における分子吸着の効果についてコメントする。Fig.2. 7 (b)は超高真空中で計測した Au ナノ接合のコンダクタンスヒストグラムである。1, 2, 3 G_0 ピークの伝導度値は Fig.2. 7 (b)の大気中での自発破断過程の場合の値と一致している。先行研究で言及されているように、分子が接合上に吸着すると金属ナノ接合の伝導度は減少する[12, 13, 20-22]。清浄な Au ナノ接合は超高真空中で形成することができたことは、接合が 1, 2, 3 G_0 ピークの伝導度値を示した場合、清浄な Au1 原子列, 2 原子列, 3 原子列の接合の形成を示している。加えて、分子が強く相互作用した接合由来のコンダクタンスヒストグラムのピークは相関係数 M_{12}, M_{13} の解析から除外した。時折(~6.5%), 自発破断中に Fig.2. 7 (c),(d)のような通常とは異なる伝導挙動が観測されることがあった。Fig.2. 7(c)のコンダクタンストレースには、2.5 G_0 のプラトーが観測され、対応するコンダクタンスヒストグラムには 2.47 G_0 周辺にピークが観測された。ピークのコンダクタンス値は 2 $G_0, 3 G_0$ のピークの定義に当てはまらない。このような通常とは異なるデータは相関係数の解析から除外した。それゆえ、Au ナノ接合の規則的な自発破断過程を清浄な Au 接合に基づいて議論することができる。2 原子列や 3 原子列の接合など、複数層の接合に比べて、単原子列の接合は分子と相互作用しやすいため、コンダクタンスヒストグラムに 0.6 G_0 のピークがはっきりと表れている。Au は不活性な金属で、バルクでは分子と強く相互作用しない。Au ナノ接合が 1 原子列程度まで細くなると、原子構造や電子構造の変化することで配位数の低下し、Au ナノ接合の反応性は上昇する。それゆえ、分子は 1 原子列の Au ナノ接合に吸着し、コンダクタンスヒストグラムでは 0.6 G_0 にピークが観測されることになる。

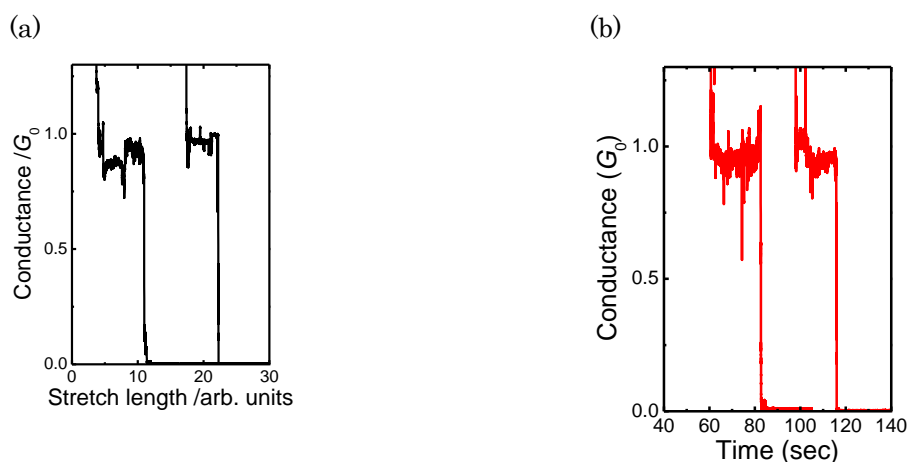


Fig.2. 8 : 自発破断過程における Au ナノ接合のコンダクタンストレース(a)真空中, (b) O_2 中.

最後に、雰囲気制御が可能な装置を作製し、雰囲気制御を行った際の単原子接合の寿命計測を行った。Fig.2. 8 (a,b)はそれぞれ酸素中・真空中で接合を自発破断させた際の伝導度の時間依存性を示したコンダクタンストレースである。時間がたつにしたがって、接合の

伝導度が減少し、最終的には破断した。真空中では、接合は $1 G_0$ 付近の伝導度を 5 秒ほど示した。 $1 G_0$ の伝導度が Au 単原子接合に対応しているので、 $1 G_0$ 近傍のプラトーが保たれた時間が、 Au 単原子接合の寿命に相当する。 よって、このトレースから、単原子接合の寿命が 5 秒程度であることがわかった。酸素中では、 $1 G_0$ のプラトーが 20 秒程度保持され、20 秒程度の単分子接合の寿命を持つ接合が得られた。真空中に比べ、酸素中のほうが、寿命が長い傾向があった。

2.4. 結論

室温大気中での自発破断過程における Au ナノ接合の電気伝導度について研究を行った。コンダクタンスヒストグラムには清浄な Au 接合の形成を示す $1 G_0$ のピークに加えて、 $0.6 G_0$ に鋭いピークが観測された。 $0.6 G_0$ のピークは Au ナノ接合に分子が吸着していることを意味している。また、 $3 G_0$ 以下の伝導度領域において、 $1 G_0$ と $3 G_0$ のプラトーがともに観測されるトレースと $2 G_0$ のプラトーのみが観測されるトレースの観測頻度が高かった。この伝導度の挙動は対称な 3 原子列の接合が 1 原子列の接合へと変形し、非対称な 2 原子列の接合は 1 原子列の接合へ変形することなく破断することを示している。自発破断過程では破断速度が遅いため、3 つの構造(Au[100], [110], [111])が形成しやすい。Au[100],[110]接合では、接合は非対称に変形する。そのため非対称な 2 原子列が形成する。また、Au[111]接合では、接合は対称に変形していく。そのため、非対称な 2 原子列の形成なしに、対称な 3 原子列と 1 原子列の接合が形成する。それゆえ、自発破断過程において、最も小さな断面積の部分の原子数の規則的な減少を観測することができる。

参考文献

1. N. Agrait, A. L. Yeyati, and J. M. van Ruitenbeek, *Phys. Rep.* **377**, 81 (2003).
2. J. Zhao, K. Murakoshi, X. Yin, M. Kiguchi, Y. Guo, N. Wang, S. Liang, and H. Liu, *J. Phys. Chem. C* **112**, 20088 (2008).
3. A. Halbritter, P. Makk, S. Mackowiak, S. Csonka, M. Wawrzyniak, and J. Martinek, *Phys. Rev. Lett.* **105**, 266805/1 (2010). J
4. I. Yanson, O. Shklyarevskii, S. Csonka, H. van Kempen, S. Speller, A. Yanson, and J. van Ruitenbeek, *Phys. Rev. Lett.* **95**, 256806/1 (2005).
5. A. Yanson, I. Yanson, and J. van Ruitenbeek, *Nature* **400**, 144 (1999).
6. M. Sørensen, M. Brandbyge, and K. Jacobsen, *Phys. Rev. B* **57**, 3283 (1998).
7. K. O'Neill, E. A. Osorio, and H. S. J. van der Zant, *Appl. Phys. Lett.* **90**, 133109 (2007).
8. M. Tsutsui, T. Ohshiro, K. Matsubara, M. Furuhashi, M. Taniguchi, and T. Kawai, *J. Appl. Phys.* **108**, 064312 (2010).

9. M. Tsutsui, M. Taniguchi, and T. Kawai, *Nano Lett.* **8**, 3293 (2008).
10. Z. Yang, M. Chshiev, M. Zwolak, Y.-C. Chen, and M. Di Ventra, *Phys. Rev. B* **71**, 041402 (2005).
11. T. Todorov, J. Hoekstra, and A. Sutton, *Phys. Rev. Lett.* **86**, 3606 (2001).
12. M. Kiguchi, T. Konishi, K. Hasegawa, S. Shidara, and K. Murakoshi, *Phys. Rev. B* **77**, 245421 (2008).
13. H. X. He, C. Shu, C. Z. Li, and N. J. Tao, *J. Electroanal. Chem.* **522**, 26 (2002).
14. Y. Kurui, Y. Oshima, and K. Takayanagi, *J. Phys. Soc. Japan* **76**, 123601 (2007).
15. V. Rodrigues, T. Fuhrer, and D. Ugarte, *Phys. Rev. Lett.* **85**, 4124 (2000).
16. Y. Oshima, A. Onga, and K. Takayanagi, *Phys. Rev. Lett.* **91**, 205503/1 (2003).
17. T. Kizuka, *Phys. Rev. B* **57**, 11158 (1998).
18. E. Jagla and E. Tosatti, *Phys. Rev. B* **64**, 205412 (2001).
19. H. Mehrez and S. Ciraci, *Phys. Rev. B* **56**, 12632 (1997).
20. C. Z. Li, H. X. He, A. Bogozzi, J. S. Bunch, and N. J. Tao, *Appl. Phys. Lett.* **76**, 1333/1 (2000).
21. C. Shu, C. Li, H. He, A. Bogozzi, J. Bunch, and N. Tao, *Phys. Rev. Lett.* **84**, 5196 (2000).
22. S. Csonka, A. Halbritter, G. Mihály, E. Jurdik, O. Shklyarevskii, S. Speller, and H. van Kempen, *Phys. Rev. Lett.* **90**, 116803/1 (2003).

第3章

単分子接合の光化学反応システムの構築

本章では、第二の課題である単分子接合の反応システムの構築について述べる。先行研究において、単原子接合の力の計測や、低伝導度の単分子接合の伝導度計測のために、様々な MCBJ 装置が開発されてきた。しかし、単分子接合の光化学反応のために必要な機構が組み込まれた装置は開発されてこなかった。単分子接合の光化学反応を研究する上で、反応前後の構造の同定のために単分子接合に分光法を適用する必要がある。単分子接合の分光法を行うためには、極低温での計測が不可欠である。そこで、光化学反応システムには、極低温で分子を導入できる機構と、光を照射する機構、そして分光計測を可能とする機構を組み込む必要がある。そこで、本研究では、これらの機構を組み込んだ単分子接合の光化学反応システムの構築を行った。

単分子接合の反応計測システムの構築のために、極低温での計測が可能な真空 MCBJ 装置を作製した。また、単分子接合の構造の同定には、直接的に単分子接合を観測出来る非弾性トンネル電子分光法(IETS)を用いた。IETS 計測、そして接合の安定形成のため、実験は極低温にて行えるセットアップを用いた。Fig.3. 1 (a), (b), (c)は MCBJ インサートの概念図と全体像、先端部の写真である。インサートの先端部には MCBJ 機構が設置されており、in-situ にて単原子・単分子接合の形成を可能にした。インサートを室温にて 10^4 Pa 程度まで真空引きし、Fig.3. 1(c)のように He 容器に直接挿入して 10 K 程度に冷却した。なお、装置内が冷却されることによって超高真空を得ることを可能とした。

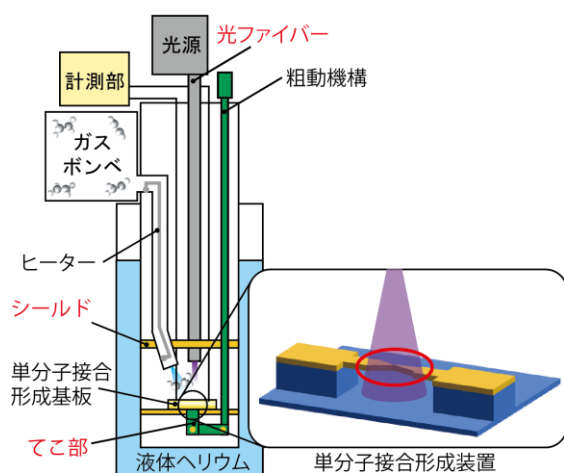
単分子接合の形成には、接合に対してガスを吹き付ける方法をとった。ガスの導入は Fig.3. 1(b)に示したキャピラリーを用いて行った。キャピラリーは装置上部のガスリザーバーから先端部までつながっており、ガスをリザーバー内から導入することが可能とした。ガスが冷却されると、接合に導入できなくなるため、キャピラリーは二重構造になっており、内側と外側との間が真空となるようにすることで、断熱を行った。10 K 程度において水素以外の気体を導入するためにキャピラリー内部と先端部にヒーター線を取り付けた。

次に、光照射機構を設置した。単分子接合は装置先端に位置しているため、Fig.3. 1(a)のように単分子接合への光の照射には光ファイバーを用いた。装置上端から、装置下端まで光ファイバーを導入した。光ファイバーの熱輻射を軽減するために、銅製のシールドを設置した。光ファイバー上端は光源を設置した。光ファイバーは ocean optics 社製の直径 1mm の UV/Vis 光ファイバーを、光源には浜松ホトニクス製のキセノンランプを用いた。

計測データの収録には Labview を使い、計測用の電源は PC から直接印加した。計測機器

としては伝導度測定に Keithley の 428 の電流アンプを用いた。振動分光計測には IETS の微弱信号を得るために、ロックイン増幅器を用いた。振動分光計測の際は電流の一次微分を直接計測し、それを数値微分することで微分スペクトルを得た。また、得られたスペクトルのピーク位置を積算し、ピークが観測される頻度が最も多いエネルギー値を振動モードのエネルギー値とした。

(a)



(b)



(c)



(d)

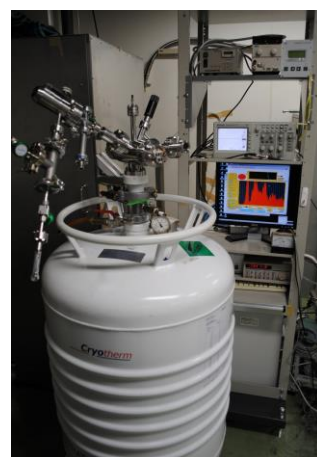


Fig.3. 1 : MCBJ 装置及び計測セットアップ. (a)MCBJ 装置の概念図(b)MCBJ 装置全体像(c) MCBJ 装置先端部(d)計測セットアップ.

第4章

振動励起に誘起される H_2, D_2 単分子接合の構造相転移

4.1. 序論

作製した装置を用いて、最も単純な H_2 分子接合の構造決定を行った。ナノスケールの分子接合では、接合の電流電圧特性から構造を決定することができる。このスケールでは、伝導電子と振動の相互作用により、伝導度の変調が観測される。伝導度が高い場合は伝導度が減少し、伝導度が低い場合は伝導度が増加する。ポイントコンタクトスペクトル(PCS)法[3-5]と非弾性トンネルスペクトル(IETS)法[6-10]は伝導電子と分子振動の相互作用を利用した振動スペクトル法である。これらのスペクトル法では、単分子接合内を流れる電流のバイアス電圧依存性を計測する。IETS と PCS では、振動モードを励起するのに十分なエネルギーを持つ電子の非弾性散乱を利用した振動スペクトル法である。振動エネルギーは dI/dV スペクトルにおいて、単分子接合の伝導度急激に変化した際のバイアス電圧から決めることができる。これまで PCS や IETS は単分子接合の振動分光法として、2002 年に Pt 電極間を架橋した H_2 単分子接合について初めて適用され、その後、 C_{60} 、ベンゼン、アルカンジチオールなど、多様な単分子接合に適用されている。

dI/dV スペクトルを計測していると、正負バイアス電圧において対称なピークが観測されることがある[11]。伝導電子により振動が励起し、構造変化が引き起こされ、伝導度が急激に変化するため、このようなピークが観測される。ピークのバイアス電圧値が単分子接合の振動エネルギーと対応しており、単分子の振動分光として適用されている。このピークが観測される dI/dV スペクトルは H_2 、 O_2 、 CO 単分子接合について観測されている[11]。ピーク型のスペクトルでは、IETS では観測されないモードが観測される場合もあり、系によっては強力な手法となる[14-16]。さらに、ピークのシグナルが強いことから、IETS のシグナルが弱い系に対しても適用が可能であるといった長所もある。しかし、 dI/dV に観測される振動励起由来のピークに関して、詳細な研究は行われておらず、系統的な検討が求められている。そこで、本研究では、 H_2 、 D_2 雰囲気下の Au 単原子接合における dI/dV スペクトルの形状について系統的な検討を行った。この系は先行研究において、伝導度計測、 dI/dV 計測、理論計算などが行われているが、IETS・PCS は計測されておらず、構造は明らかとなっていない[17-20]。そこで、本研究では、 H_2 、 D_2 雰囲気下の Au 単原子接合の構造を dI/dV スペクトルを用いて、明らかにすることも目的とした。

4.2. 結果と考察

Fig.4. 1は水素導入前後のAu接合のコンダクタンストレースとコンダクタンスヒストグラムの典型例である。伸長距離は基板に固定したAu電極の固定端間の距離に対応している。水素導入前は伝導度がステップ状の伝導度変化を示した。それぞれのステップは $1 G_0$ の整数倍に位置していた。対応するコンダクタンスヒストグラムには、清浄な単原子接合の形成に対応する $1 G_0$ 付近にピークが観測された。水素導入後、 $1 G_0$ 以下のコンダクタンス領域に複数のステップが観測されるようになった。ステップの伝導度決まっておらず、 $1 G_0$ 以下の様々な値をとっていた。対応するコンダクタンスヒストグラムには $1 G_0$ 以下のブロードな構造が観測された。コンダクタンストレースやヒストグラムに、 $1 G_0$ 以下のステップやブロードな構造が現れたことは先行研究とも一致している[17]。ここで、接合再形成前の電極間距離を縮めて行った際のコンダクタンストレースにも、 $0.05\text{-}0.5 G_0$ にステップが観測された。 $1 G_0$ 以下の伝導度を示す構造は接合破断時も形成時も観測された。

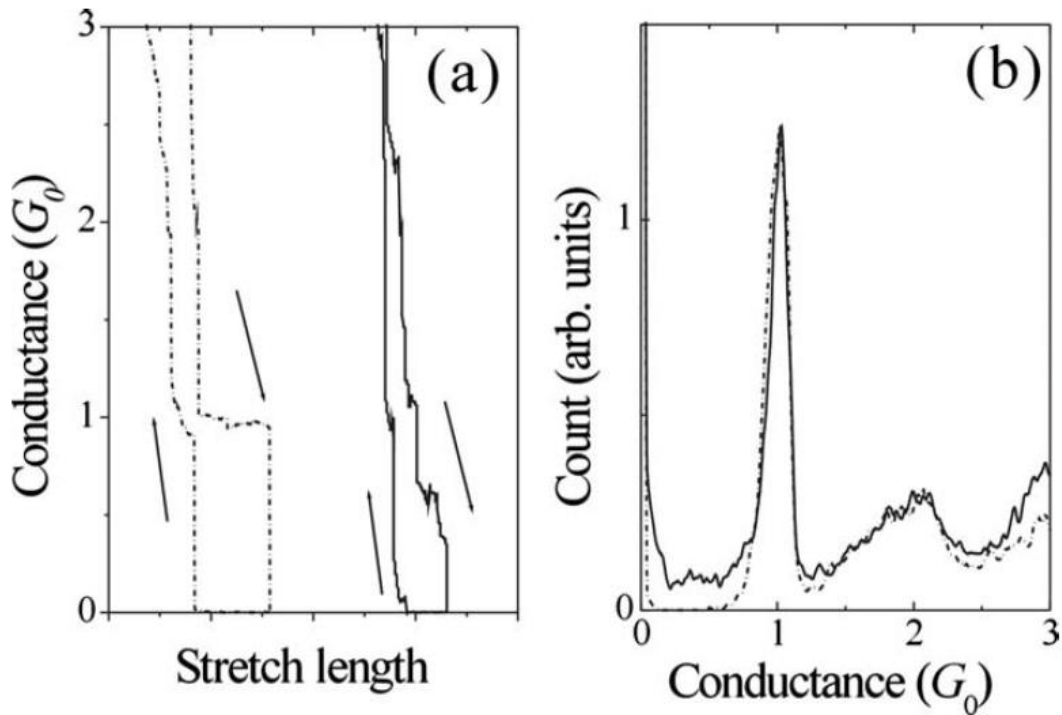


Fig.4. 1: Au 単原子接合の(a)コンダクタンストレースと(b)コンダクタンスヒストグラム。点線水素導入前，実線：水素導入後。トレースの矢印は伸長方向を示している。バイアス電圧は 100mV とした。

水素雰囲気下の Au 単原子接合の微分コンダクタンススペクトル(dI/dV)計測を行った。

ただし、接合の伝導度領域は $0.05 G_0$ - $0.5 G_0$ とした。Fig.4. 2 のような 3 種類の dI/dV スペクトルが観測された。Fig.4. 2(a)の“通常型”のスペクトルでは、微分コンダクタンスにおいて、45 mV に対称な伝導度の上昇が観測され、二階微分(d^2I/dV^2)には対称なピークが観測された。Fig.4. 2(b)の“ピーク型”のスペクトルでは微分コンダクタンススペクトルにおいて対称なピークが観測され、Fig.4. 2(c)の非対称なスペクトルでは微分コンダクタンススペクトルにおいて対称な構造が見られなかった。非対称なスペクトルは、 H_2 および D_2 雰囲気下の Au 接合において最も多く観測された。まず、通常型のスペクトルについて詳細を述べる。一般に伝導電子により振動が励起すると、1 チャンネル系では、透過率が 0.5 以上の接合の場合は伝導度が上昇し、同様に 0.5 以下の透過率を示す接合の場合は伝導度が減少する[3-9,12,13]。低い伝導度を持つ単分子接合では、バイアス電圧が振動モードのエネルギー値に達すると新たな伝導チャンネルが増加する。新たな伝導チャンネルが開くことで、振動モードのエネルギー値で、微分コンダクタンスが急激に増加する。また、高い伝導度を持つ接合では、バイアス電圧が振動モードのエネルギー値に達すると電子の後方散乱が起こる。後方散乱が起こることで、振動モードのエネルギー値で、微分コンダクタンスが急激に減少する。Fig.4. 2(a)を計測した際の接合の伝導度は $0.5 G_0$ 以下であったため、伝導度の増加が観測された。Fig.4. 2(a)に示したピーク型のスペクトルのピークは、振動励起により誘起される原子構造の異なる二つの状態間の急激な構造相転移で説明することができる[11]。したがって、ピーク型のスペクトルのピーク位置から、振動モードのエネルギー値を決定することができる。非対称なスペクトルの発現は、接合付近の欠陥や不純物による電子波の干渉によって説明することができる[2, 3]。欠陥や不純物の分布や左右の電極の形状は電極によって異なるため、スペクトルが正負バイアスで非対称になる。この干渉効果、すなわちコンダクタンスの揺らぎは、伝導チャンネルが 1 チャンネルの場合、 $0.5 G_0$ 付近で最も増強される[2]。今回は 0.05 から $0.5 G_0$ の伝導度を持つ接合を対象として計測したため、非対称なスペクトルが最も多く観測されたと考えられる。

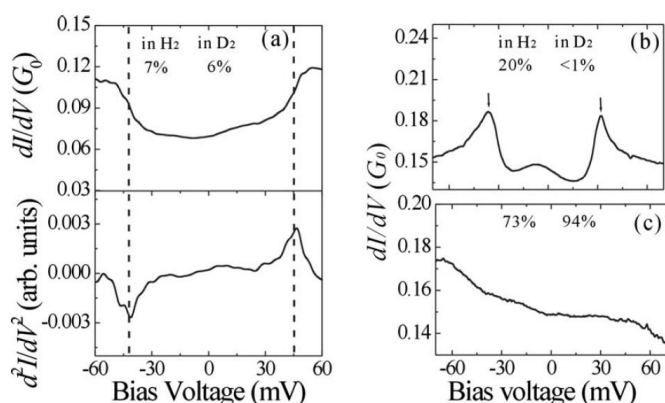


Fig.4. 2 : H_2 雰囲気下の dI/dV スペクトル : (a)通常型, (b)ピーク型, (c)非対称型のスペクトル. それぞれのスペクトルの観測頻度は図中に示した. 解析に用いたスペクトル数は 200 である.

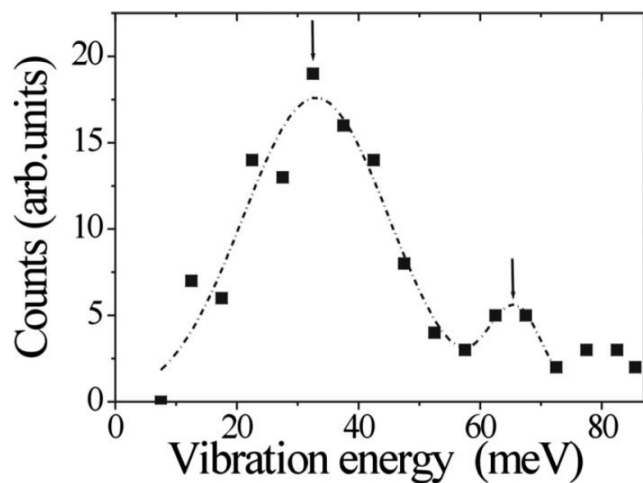


Fig.4. 3 : Au/H₂/Au 接合の振動エネルギーの分布関数. ピーク型スペクトルから得られた振動エネルギーを用いて作成した.

ピーク型のスペクトルから、振動モードのエネルギーを決定するために、振動モードの分布関数を作成した. 0.05 から 0.5 G_0 の伝導度を持つ接合から得られた 122 個の微分コンダクタンススペクトルを用いた. Fig.4. 3(b)は振動エネルギーの分布関数である. ブロードなピークが 33 meV, 66 meV に観測された. 二つのモードはそれぞれ、通常型のスペクトルにも観測された. Au 接合のフォノンモードは 10 から 20 meV である[2]ことから、得られた振動モードは水素と Au 間の振動モードであると考えられる. D₂ 雰囲気下の Au 接合では振動エネルギーの分布関数を作成できるほどのピーク型のスペクトル数は得られなかった.

H₂ 雰囲気下の Au 接合の構造について、実験結果と先行研究での理論計算に基づいて、以下に述べる[19, 20]. H₂ 導入後の Au 接合では、伝導度が 1 G_0 以下の値をとった. 本実験では Au と水素間の振動モードは 33 meV と 66 meV であった. 先行研究において、Au 単原子接合と H₂ 分子もしくは H 原子との相互作用に関して、密度汎関数法に基づく理論計算が行われた[19]. 水素が接合中に取り込まれると、Au 単原子接合の伝導度は 1 G_0 から 0.6~0.01 G_0 まで減少することが示された. 水素取り込み後に接合の伝導度が 0.6~0.01 G_0 まで大きく変化するのは接合の構造の違いによって説明できる. この伝導度の減少は、接合中の伝導電子の散乱や干渉によるものであると考えられる. 水素が取り込まれた Au 接合では優先的に形成する接合構造は存在しなかった. 単一の H 原子を含む Au 単原子接合と単一の H₂ 分子を含む Au 単原子接合では伝導度に違いはないが、これらの接合間で、振動エネルギー値にははっきりとした違いが存在した[20]. 水素原子を取り込んだ Au 単原子接合の場合は、振動モードが 150 から 220 meV に存在した. この振動モードは接合軸の方向

に H 原子が振動するモードである。比較して、 H_2 分子を取り込んだ Au 単原子接合では 2 つの横振動モード(25~150 meV)と H_2 の分子内振動(180~250 meV)を持つことが予想された。これらの実験と理論計算の結果は、今回の実験条件において、 H_2 分子が Au 電極に架橋していることを示している。さらにコンダクタンストレースから Au/ H_2 /Au 接合の形成が支持された。接合を再形成する際に、接合の伝導度は 0.05 から 0.5 G_0 を示した。接合を形成する前に H_2 分子が解離せずに Au 電極上に吸着していると考えられる。接合形成中は、初めに単一の H_2 分子が Au 電極に架橋していることが考えられる。得られた振動モードも再形成の際に形成した 0.05 から 0.5 G_0 の伝導度を持つ接合について、30 から 50 meV であった。接合形成過程でも破断過程でも、伝導度(0.05-0.5 G_0)と振動エネルギー(30-50 meV)が同じであることは、どちらの過程でも水素単分子が Au 電極に架橋した接合が形成することを示している。以上より、水素雰囲気下の Au 原子接合について伝導度計測と、ピーク型の振動スペクトルと理論計算を用いることで、構造を同定した。ここで、周囲の水素分子の Au/ H_2 /Au 接合に対する影響について述べる。今回の実験条件では、水素分子は Au/ H_2 /Au 接合に吸着している。水素分子と Au/ H_2 /Au 接合中の水素分子の相互作用が小さいため、周囲の水素分子の存在は Au/ H_2 /Au 接合の伝導度や振動エネルギーに影響を与えなかったと考えられる。

次に Au/ H_2 /Au 接合と Au/ D_2 /Au 接合の dI/dV スペクトルの差について、述べる。通常型、ピーク型、非対称型の 3 種類のスペクトルが dI/dV スペクトルにおいて観測された。Au/ H_2 /Au 接合と Au/ D_2 /Au 接合との間に明らかなスペクトルの観測頻度に差がある。通常型、ピーク型、非対称型のスペクトルの観測頻度はそれぞれ、Au/ H_2 /Au 接合の場合は 7%、20%、73%で、Au/ D_2 /Au 接合の場合は 6%、<1%、94%であった。ピーク型のスペクトルは Au/ H_2 /Au 接合では頻繁に観測されたが、Au/ D_2 /Au 接合ではほとんど観測されなかった。

ピーク型のスペクトルについて、Fig.4.4 のような振動に励起される二準位系のモデルを用いて説明する[11]。このモデルでは、基底状態 Ψ_1 と準安定状態 Ψ_2 の 2 つのエネルギー極小点を持つ 2 つの井戸型ポテンシャルをとして用いる。2 つのエネルギー極小点は活性化障壁 E_{ac} で隔てられている。分子接合の振動モードは伝導電子によって励起される。接合が完全に励起されると、接合は規定状態 Ψ_1 から活性化障壁を超え、準安定状態 Ψ_2 へと変化し、接合の伝導度が急激に変化する。これが dI/dV スペクトルのピークの由来である。状態 Ψ_1 、 Ψ_2 は Au 電極に対する水素の吸着サイトや分子の傾き角度、Au 電極の構造などの局所的な構造が若干異なる状態である。ピーク型のスペクトルが Au/ H_2 /Au 接合で観測されたことは、構造変化が Au/ H_2 /Au 接合のみで起ることを示している。

Au/ H_2 /Au 接合と Au/ D_2 /Au 接合のピーク型スペクトルの観測頻度の違いについて、単分子接合のゼロ点エネルギーの違いから説明できる。 H_2 分子の質量は D_2 分子の質量の半分であることから、Au- H_2 の振動モードのエネルギーは D_2 の場合よりも大きい。一方で、 H_2 と D_2 は電子構造が同じであることから、構造相転移のポテンシャル曲線はどちらの単分子接合でも同じ形状をとると考えられる[15]。そのため、Au/ H_2 /Au 接合のほうが Au/ D_2 /Au

よりも E_{ac} が小さくなり、構造変化がより容易に起こる。Au/H₂/Au 接合と Au/D₂/Au 接合の dI/dV スペクトルの差については多段階励起を考慮することで説明することもできる。もし、 E_{ac} が Au-H₂(D₂)の振動モードよりも大きい場合、多段階励起によって系は構造変化の活性化障壁を乗り越える[15]。この多段階励起過程は障壁を乗り越えるのに必要な励起回数が増えると、障壁を超えにくくなる。Au-H₂の振動エネルギーのほうが Au-D₂よりも大きいため、障壁を乗り越えるのに必要な励起回数は Au/H₂/Au 接合のほうが Au/D₂/Au 接合よりも少なくなる。それゆえ、構造変化は Au/H₂/Au 接合のほうが起りやすい。よって、ピーク型のスペクトルは Au/H₂/Au 接合のみで観測された。一方、Thijissen らは同様の系について伝導度が $1 G_0$ 付近の接合からピーク型スペクトルを H₂, D₂の双方で観測した[11]。この差は、接合の伝導度の差から説明することができる。本研究では $1 G_0$ 以下の領域 ($0.05-0.5 G_0$)の伝導度を持つ接合からピーク型スペクトルを得た。なぜなら、コンダクタンスヒストグラムにおいて $0.05-0.5 G_0$ の伝導度領域において、清浄な Au 単原子接合と水素雰囲気下の Au 単原子接合との間で明瞭な違いが観測されたため、そして、 $0.05-0.5 G_0$ の伝導度を持つ接合において、Au 原子接合と水素が相互作用しているのが明らかであると考えられるためである。振動加熱の場合は、1 電子あたりの反応速度は $R \propto I^n$ と表すことができる[15]。ここで、 I は電流で、 n は反応次数である。反応速度が I に対して非線形の指数関数的に変化することが示されている。それゆえ、伝導度の高い Au/D₂/Au 接合の場合は構造変化が起こるが、低い伝導度を持つ接合の場合は起らないと考えられる。これらの実験結果から Au/D₂/Au 接合の構造変化は多段階励起過程によって生じることが示唆された。

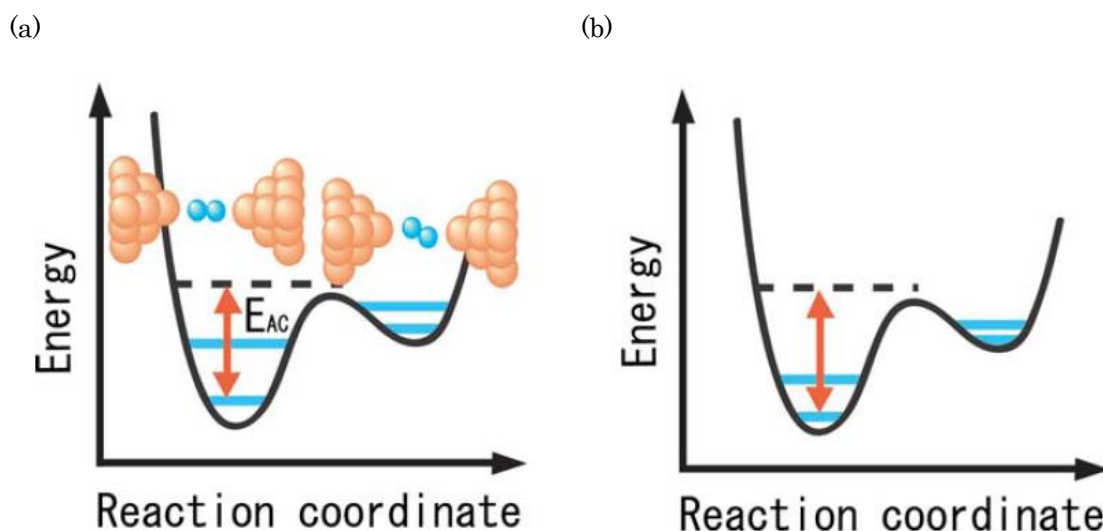


Fig.4. 4 : (a)Au/H₂/Au 接合と(b)Au/D₂/Au 接合のポテンシャル曲線

4.3. 結論

本研究では、伝導度計測とピーク型スペクトル計測によって、Au/H₂/Au 接合と Au/D₂/Au 接合の形成を明らかにした。dI/dV スペクトルにおいて、Au/H₂/Au 接合では対称なピークが観測されたが、Au/D₂/Au 接合では観測されなかった。dI/dV スペクトル中のピークは振動励起によって誘起される構造変化に由来するものであった。Au/H₂/Au 接合の場合は、接合のゼロ点エネルギーと Au-H₂ の振動エネルギーが大きいいため、振動構造変化の活性化エネルギーと励起過程の回数が小さくなるので、構造変化が起こりやすかった。

参考文献

1. N. J. Tao, Nat. Nanotechnol. **1**, 173 (2006).
2. N. Agrait, A. L. Yeyati, and J. M. van Ruitenbeek, Phys. Rep. **377**, 81 (2003).
3. R. Smit, C. Untiedt, G. Rubio-Bollinger, R. Segers, and J. van Ruitenbeek, Phys. Rev. Lett. **91**, 076805 (2003).
4. D. Djukic, K. Thygesen, C. Untiedt, R. Smit, K. Jacobsen, and J. van Ruitenbeek, Phys. Rev. B **71**, 161402 (2005).
5. O. Tal, M. Krieger, B. Leerink, and J. van Ruitenbeek, Phys. Rev. Lett. **100**, 196804 (2008).
6. M. Kiguchi, O. Tal, S. Wohlthat, F. Pauly, M. Krieger, D. Djukic, J. Cuevas, and J. van Ruitenbeek, Phys. Rev. Lett. **101**, 046801 (2008).
7. M. Kiguchi, R. Stadler, I. Kristensen, D. Djukic, and J. M. van Ruitenbeek, Phys. Rev. Lett. **98**, 146802 (2007).
8. T. Böhler, A. Edtbauer, and E. Scheer, Phys. Rev. B **76**, 125432 (2007).
9. J. Hihath, C. R. Arroyo, G. Rubio-Bollinger, N. Tao, and N. Agrait, Nano Lett. **8**, 1673 (2008).
10. J. A. Gupta, C. P. Lutz, A. J. Heinrich, and D. M. Eigler, Phys. Rev. B **71**, 115416 (2005).
11. W. H. A. Thijssen, D. Djukic, A. F. Otte, R. H. Bremmer, and J. M. van Ruitenbeek, Phys. Rev. Lett. **97**, 226806 (2006).
12. M. Paulsson, T. Frederiksen, H. Ueba, N. Lorente, and M. Brandbyge, Phys. Rev. Lett. **100**, 226604 (2008).
13. T. Shimazaki and Y. Asai, Phys. Rev. B **77**, 115428 (2008).
14. T. Komeda, Y. Kim, M. Kawai, B. N. J. Persson, and H. Ueba, Science **295**, 2055 (2002).
15. Y. Kim, T. Komeda, and M. Kawai, Phys. Rev. Lett. **89**, 126104 (2002).

16. Y. Sainoo, Y. Kim, T. Okawa, T. Komeda, H. Shigekawa, and M. Kawai, *Phys. Rev. Lett.* **95**, 246102 (2005).
17. S. Csonka, A. Halbritter, and G. Mihaly, *Phys. Rev. B* **73**, 075405 (2006).
18. A. Halbritter, P. Makk, Sz. Csonka, and G. Mihaly, *Phys. Rev. B* **77**, 075402 (2008).
19. R. N. Barnett, H. Hakkinen, A. G. Scherbakov, and U. Landman, *Nano Lett.* **4**, 1845 (2004).
20. T. Frederiksen, M. Paulsson, and M. Brandbyge, *J. Phys.: Conf. Ser.* **61**, 312 (2007).

第 5 章

水素雰囲気下における Au, Ag, Cu 原子接合の電気伝導特性

5.1. 序論

先の章でスペクトルと伝導度計測を用いて、単分子接合の構造を決定した。本章では電極構造も含めて、検討を行う。

水素雰囲気下での金属単原子接合について、Au, Pt, Fe, Co, Ni, Pd, 他様々な金属について研究がなされている[1-8]。Pt 接合については、水素単原子接合が形成したことが、ポイントコンタクトスペクトルや同位体置換、ショットノイズ法を理論計算とともに用いて示されている[9,1]。また、Pd や Co については、水素中において単原子ワイヤが形成することが知られている[2,3]。これらの金属は清浄な状態では単原子ワイヤが形成しないことが知られている。水素とこれらの金属単原子接合の相互作用が示唆された。金属単原子接合と水素との相互作用によって、単原子ワイヤが安定化される。水素雰囲気下の Au 単原子接合については 4K から 300K の溶液中まで様々な条件下において研究されている[4-11]。水素分子接合は 4K で形成することができ、伝導度計測や振動スペクトル、理論計算から、構造の同定がなされている[4, 5]。溶液中では、水素発生電位において、水素が吸着した Au 単原子接合が形成することが知られている[6, 7]。ここで注目すべきは、Au は不活性な金属であり、Au 表面に対しては水素原子も分子も吸着しない。Au 接合については次元性の低下により、Au の反応性が向上する[7]。ナノサイズによる Au の反応性の向上は TiO₂ 状の Au ナノ粒子で報告されている[13]。同じ貴金属である Cu 原子接合についてもまた、Au の場合と同様に水素分子に対する反応性の向上がみられている。水素雰囲気下の Cu 接合では単原子接合の伝導度である $1 G_0$ のピークの他に $0.2 G_0$ のピークが観測された[11]。これは水素と Cu 単原子接合が相互作用していることを示している。先行研究では 11 族金属単原子接合と水素の相互作用が強くなることが示された[4-7, 11]。しかし、まだ、いくつかの明らかにすべき重要な問題が残っている。第一に、水素雰囲気下の Cu 単原子接合については水素分子接合の形成が明らかとなっていない点である。これは Cu/H₂ 接合はまだスペクトル計測がなされていないためである。第二に、H₂/Au 接合について水素単分子接合が形成することは明らかとなっているが、接合が電極に直接架橋しているか、ワイヤを含む構造をなっているのか、原子構造が明らかになっていないことである。最後に H₂/Cu 接合の場合はコンダクタンスヒストグラムにピークが観測されて、H₂/Au 接合の場合は観測されないという差の要因が明らかでないことである。

本研究では、水素雰囲気下の Au, Ag, Cu 接合について伝導度計測と単分子接合の振動スペクトル計測を行った。

5.2. 結果と考察

Fig.5. 1 は水素導入前後の Au, Ag, Cu 接合の伸長距離（電極のエポキシ樹脂での固定端間の距離）に対する伝導度の変化を示したコンダクタンストレースの典型例である。水素導入前では伝導度はプラトー状の形状を示して減少していき、 $1 G_0$ の伝導度を示した後に破断した。また、対応したコンダクタンスヒストグラムにおいて $1 G_0$ の伝導度にピークが観測された。この結果は金属原子接合もしくはワイヤが形成していることを示している。水素導入後は Au, Cu 接合の場合、コンダクタンストレースにおいて $1 G_0$ 以下にもステップが観測された。複数のステップは正や負の傾きを持っていたり、コンダクタンスの揺らぎを持っていたりした。ステップの傾きや揺らぎは接合の小さな構造変形に由来するものである。注目すべきは、Fig.5. 1 (a, c)のコンダクタンストレースにおいて、 $1 G_0$ の後にステップが観測されている点である。対応する Cu ナノ接合のコンダクタンスヒストグラム[Fig.5. 2(a)]には $0.2 G_0$ のピークが観測され、Au ナノ接合のコンダクタンスヒストグラム[Fig.5. 2(b)]には、 $1 G_0$ に構造が観測された。これらのコンダクタンスヒストグラムは先行研究において得られているものと一致している[5, 11]。Ag 接合については、コンダクタンストレースと対応するヒストグラムは水素導入前後で変化がなかった[Fig.5. 2(c)]。コンダクタンスは接合の原子構造と依存関係にあるため、今回の結果は Ag については水素単分子接合が形成しなかったか、Ag 接合には水素が化学吸着しなかったものと考えられる。

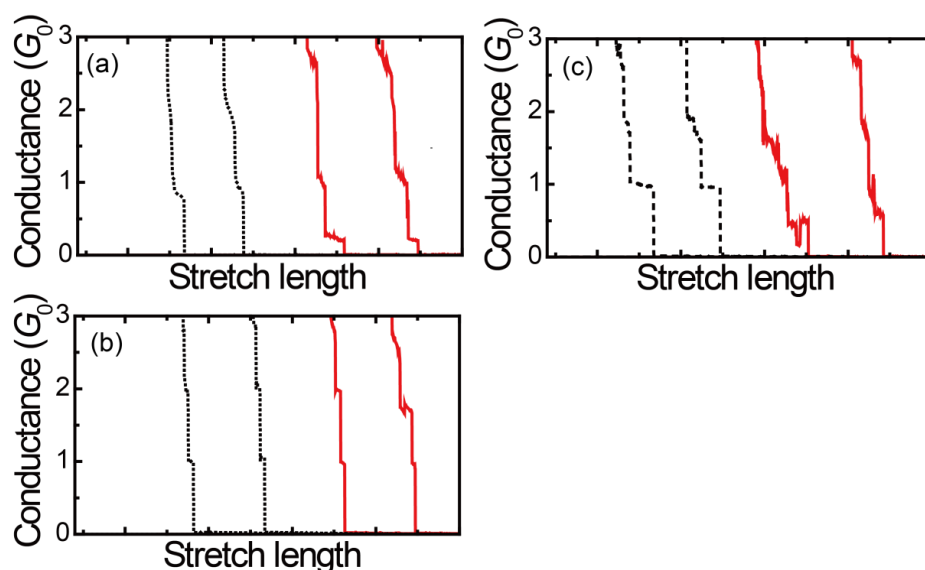


Fig.5. 1 : (a)Cu, (b)Ag, (c)Au 接合のコンダクタンストレース。黒い点線：水素導入前，赤い実線：水素導入後。バイアス電圧 0.1 V で伝導度計測を行った。

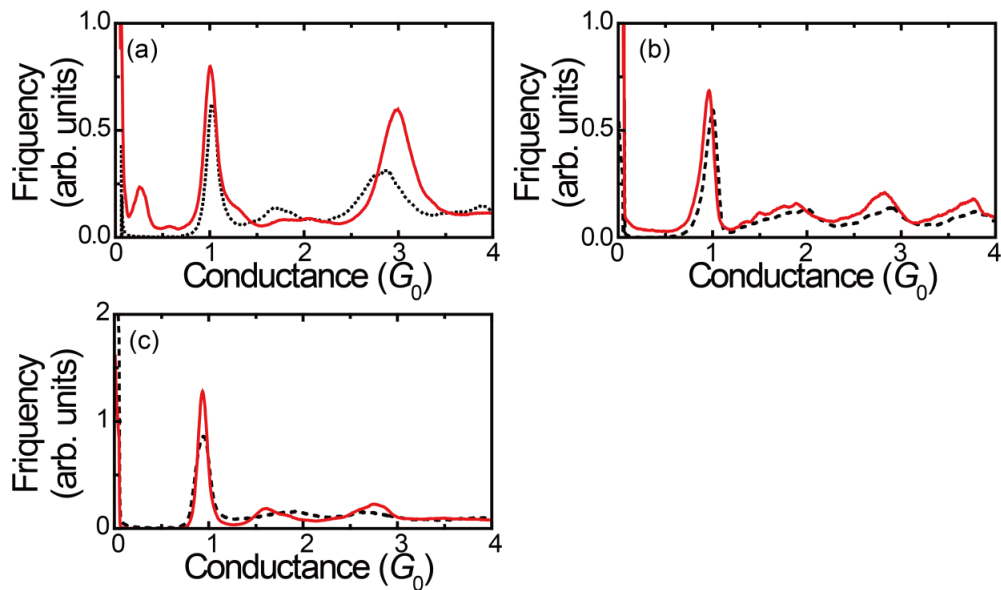


Fig.5. 2 : (a)Cu, (b)Ag, (c)Au 接合のコンダクタンスヒストグラム. 黒い点線 : 水素導入前, 赤い実線 : 水素導入後. バイアス電圧 0.1 V で伝導度計測を行った. ヒストグラムを作成するにあたって, 1000 回程度トレースを積算し, 作成に用いたトレースの数で規格化した. ビンサイズは $0.004 G_0$ である.

H_2/Au , H_2/Cu 原子構造を決定するために振動スペクトル計測とプラトー長の解析を行った. Fig.5. 3 (a)は H_2/Cu 接合の微分コンダクタンス(dI/dV)スペクトルの典型例である. 対称なピークが dI/dV スペクトルに観測された. スペクトル中に観測されたピークは振動励起による局所的に構造が異なる 2つの状態間のスイッチングから説明できる. 振動モードを決定するために, ピークが得られた 65 の微分コンダクタンススペクトルを $0.03-0.55 G_0$ の伝導度を持つ接合から得た. ピークのエネルギー位置が単分子接合の振動エネルギーと対応している[14]. Fig.5. 3 (b)は H_2/Cu 接合の振動エネルギー分布関数である. 20, 40, 60 meV に緩やかな構造が観測された.

先行研究において, Cu 電極間を架橋した水素分子の振動モードは, 密度汎関数法(DFT)を用いて計算された[12]. 束縛並進モードと束縛回転モードのエネルギーは 49 meV と 63 meV であった. 今回観測された, 40 meV と 63 meV のモードはそれぞれ束縛並進モードと束縛回転モードに対応していると考えられる. また, 今回得られた 20 meV 付近の振動モードは Cu のフォノンモードに帰属できると考えられる[15]. 振動スペクトル計測から, H_2/Cu 接合では, H_2 分子が架橋していることが示された. H_2/Au 接合については, 既に先行研究で H_2 が架橋している単分子接合が形成することが示されている[5]. ここで, Cu 電極間を架橋した場合の H_2 単分子接合の伝導度が先行研究では $1 G_0$ と計算されているのに対して実際はそれよりも低いと言う違いについて言及する. DFT 計算では架橋分子の HOMO-LUMO ギャップが小さく見積もられるため, H_2 単分子接合の伝導度が大きく見積もられてしまう

ためであると考えられる。H₂/Cu 接合については 0.6 G₀ 付近の伝導度の接合についても振動スペクトル計測を行った。Fig.5. 4 は H₂/Cu 接合の振動エネルギーの分布関数である。Cu フォノン(20 meV 付近)よりも高いエネルギー領域(30~55 meV)にも振動モードが観測された。これは、Cu 単原子接合に対して水素分子あるいは原子が何らかの相互作用をしていることを示唆している。

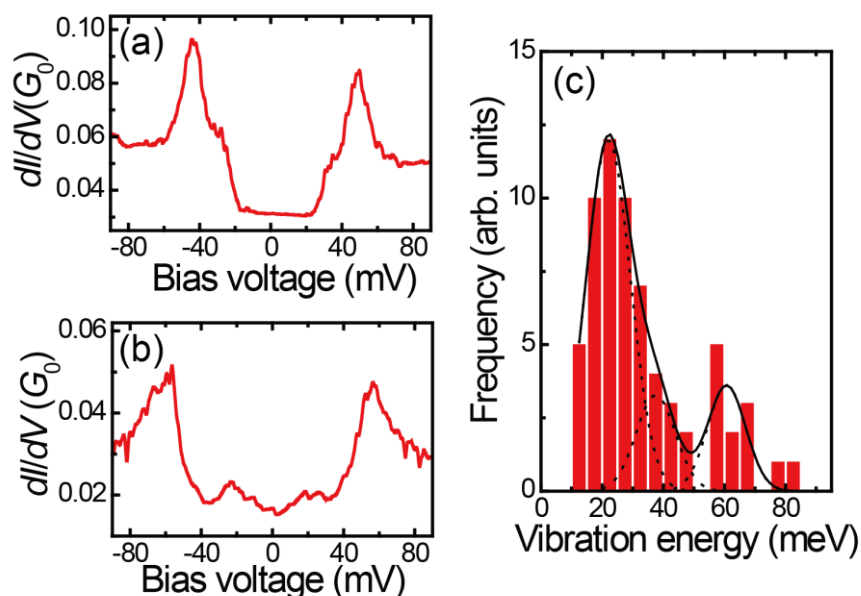


Fig.5. 3 : (a, b)H₂/Cu 接合の典型的な dI/dV スペクトル. バイアス電圧が 0V の時の伝導度はそれぞれ, 0.03 G₀と 0.02 G₀である. (c) H₂/Cu 接合の振動エネルギーの分布関数. 接合の伝導度は 0.03-0.55 G₀ である.

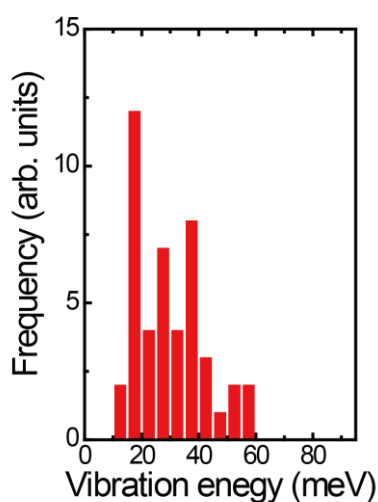


Fig.5. 4 : H₂/Cu 接合の振動エネルギーの分布関数. 接合の伝導度は 0.03-0.55 G₀ である.

接合の原子構造をコンダクタンストレースの解析から評価した。Fig.5. 5(a)は典型的な H_2/Au 接合のコンダクタンストレースである。長い $1 G_0$ のプラトーの前に $0.2 G_0$ にステップが観測された。本研究では $1 G_0$ 領域と $1 G_0$ 以下の領域の長さを合わせて積算した。これは、今回水素が架橋した単原子鎖としていない単原子鎖双方に注目しているためである。接合に水素分子が入り込むと接合の伝導度は減少する[22]。この構造は単原子接合・ワイヤとしてみなすことができる。Fig.5. 5(b),(c)は水素導入前後の Au, Cu の単原子接合のプラトー長のヒストグラムである。単原子鎖のプラトー長は以下の伝導度領域における伸長距離とした(清浄な Cu 単原子接合: $0.8 G_0 \sim 1.4 G_0$, 水素導入時の Cu 単原子接合: $0.05 G_0 \sim 1.4 G_0$, 清浄時な Au 単原子接合: $0.6 G_0 \sim 1.3 G_0$, 水素導入時の Au 単原子接合: $0.05 G_0 \sim 1.3 G_0$)。Cu 接合と Cu/ H_2 接合は 0.5 nm 以内で破断した。この結果は単原子鎖が形成していないことを示している。この結果は先行研究と一致している[17]。対照的に、 H_2/Au 接合は 1.2 nm まで伸長した。Fig.5. 5(b)のように複数のピークが長さのヒストグラムに観測されたことは何らかの安定な単原子鎖の構造ができていないことを示している。このピーク間隔は 0.27 nm であった。この値は Au 単原子鎖の Au-Au 間の距離である 0.25 nm よりも若干大きい値であった。Au-Au 間の距離の増大は H_2/Pt 接合でも報告されている[19]。一連のピークの観測は先行研究での H_2/Au 接合の結果とも一致している[4]。Fig.5. 5 (c)は平均の戻り長の単原子ワイヤ長依存性を示している。戻り長とは、接合破断後、再形成する際に必要な、二つの電極を移動させる距離である。電極の弾性変形に由来する 0.3 nm 程度のオフセット以上のプラトー長でのプラトー長と戻り長の関係は 1:1 である[17, 19]。この関係は破断時に接合破断前のプラトー長に対応する弱い構造が形成しており、構造をそれ自身で支えられなくなったときに、破断して電極の両端へと崩壊していくことを示している。 1 nm 以上の長いプラトーと 1:1 の関係は H_2/Au 接合において、単原子鎖ができていないことを示している。振動スペクトルの結果と単原子鎖長の解析とを合わせて考慮すると、Fig.5. 5 の挿入図のように H_2/Au 接合では Au 単原子鎖が H_2 分子接合中に含まれており、 H_2/Cu 接合では Cu 電極に H_2 分子が直接架橋していると考えられる。

ここで、コンダクタンスヒストグラム中の $1 G_0$ のピークが水素導入後に増強する理由について述べる。ワイヤの平均長さは水素導入前、導入後についてそれぞれ、Au が 0.33 nm , 0.48 nm , Cu が 0.11 nm , 0.15 nm であった。金属原子接合の鎖長の増大は、表面エネルギーの減少や水素分子による電荷移動、もしくはその他の効果によるものであると考えられる[2, 3]。同じような単原子接合の長さの増大は O_2/Ag , H_2/Co , H_2/Pd でも観測されている[2, 3, 17]。

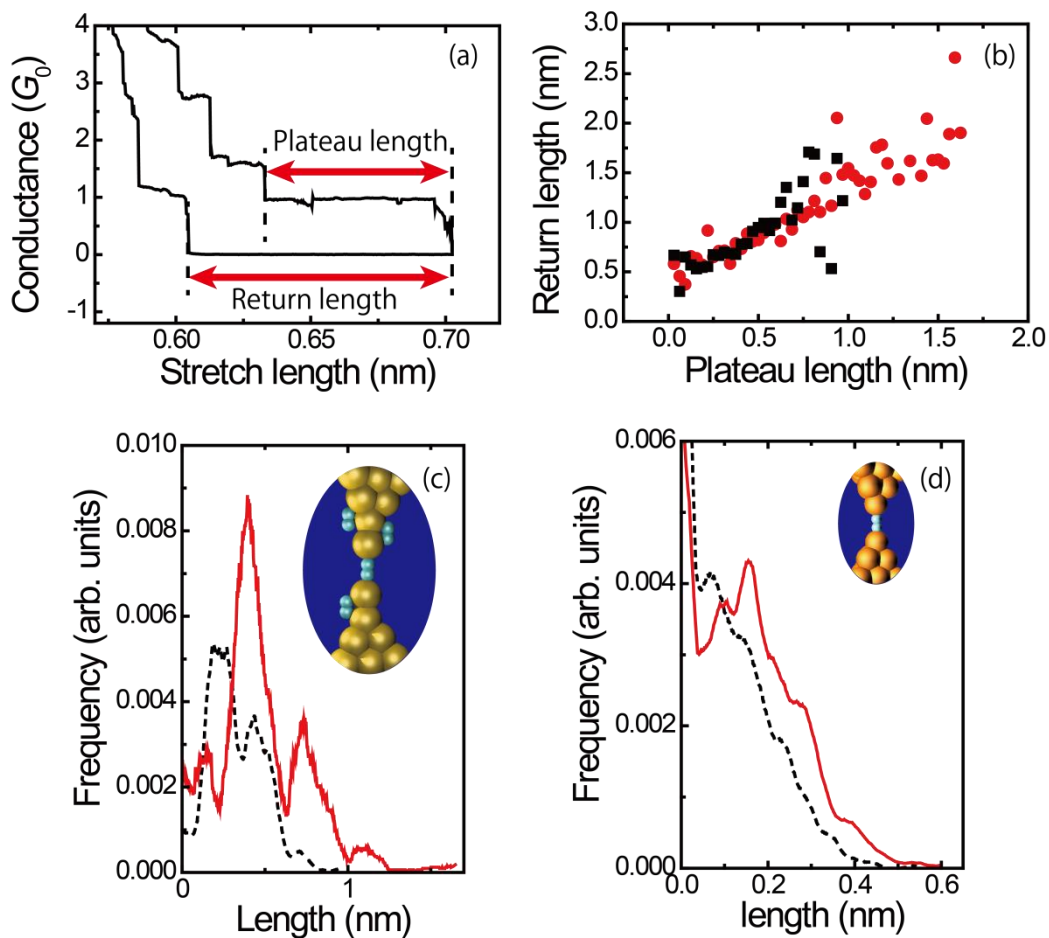


Fig.5. 5 : (a) H_2/Au 接合の典型的なコンダクタンストレース. ワイヤ長・戻り長の定義を図の中に示した. (b) Au 接合についての単原子鎖長のヒストグラム. 黒い破線: 水素導入前, 赤い実線: 水素導入後. (c) 平均の戻り長の単原子ワイヤ長依存性. 黒い四角: 水素導入前, 赤い丸: 水素導入後. (d) Cu 接合についての単原子鎖長のヒストグラム. 黒い破線: 水素導入前, 赤い実線: 水素導入後.

本研究は Au, Cu 接合については H_2 単分子接合が形成して, Ag 接合は水素単分子接合が形成しなかったか, Ag 接合には水素が化学吸着しなかったものと考えられる. 先行研究の理論計算では, Ag ワイヤは H_2 や O_2 などの分子と相互作用せず, 反発することが示された. さらに, 単原子ワイヤ内に水素分子が取り込まれた場合の結合エネルギーは Cu が 0.37 eV, Au が 0.30 eV, Ag が 0.17 eV と計算された[21]. 結合エネルギーの傾向から, Cu と Au と比べ, Ag は水素分子との相互作用が弱いことが分かる. これらの理論計算の結果は水素と Ag 接合の弱い相互作用を支持している. このことから, 水素導入による Ag 接合の伝導挙動の変化が小さいことを説明することができる.

次に水素雰囲気下における Au と Cu 接合の伝導挙動の違いを述べる。H₂ 分子接合は H₂/Au 接合ではさまざまな伝導度を示し、H₂/Cu 接合では規定された伝導度が観測された。このコンダクタンスの挙動は、水素単分子接合の原子構造によって説明することができる。本研究では、H₂/Au 接合については Au 単原子鎖が H₂ 接合中に形成しているが、H₂/Cu 接合は電極に直接 H₂ が架橋していることが明らかとなった。単原子鎖の反応性はその低い配位数のため、バルクよりも高い。したがって Au 単原子鎖には水素分子もしくは原子が吸着することがある。理論計算による先行研究の結果では、Au 単原子鎖上に水素分子もしくは原子が吸着することで、伝導度が減少することが示された[21]。水素が Au 単原子鎖上に吸着していることは、Fig.5. 5(d)のヒストグラム中のピーク間隔の増加していることからわかる。水素分子接合中の単原子鎖上に水素分子が吸着することは、H₂/Pt 接合の先行研究によって報告されている[19]。金属単原子鎖に水素分子が吸着すると金属原子鎖の伝導度が減少することも H₂/Pt 接合について報告されている。H₂/Pt, H₂/Au 接合とは対称的に、H₂/Cu 接合は水素分子が電極に直接結合していた。水素分子が架橋した電極上への水素分子の吸着は分子接合の伝導度に影響を与えないためである。それゆえ、H₂/Cu 接合は 0.2 G₀ に規定された伝導度を観測したと考えられる。単分子接合の伝導度の違いは電極金属によって変化させることができる。規定された伝導度を持つ単分子接合の形成は分子エレクトロニクス分野において、重要な位置を占める。今回得られた知見は、よく規定された単分子接合の形成技術に対して役立つと考えられる。

5.3. 結論

水素雰囲気下での Au,Ag,Cu 単原子接合の電気伝導特性について、MCBJ 法を用いて調べた。H₂/Cu 接合は 0.2G₀ に規定された伝導度が観測され、H₂/Au 接合では 1G₀ 以下に様々な伝導度が観測された。振動スペクトルと長さの解析から、伝導度の挙動の違いを、接合の構造の違いから説明した。水素単分子接合中の Au 単原子鎖状に水素が吸着しており、Cu 電極に対しては水素分子が直接結合していた。H₂/Au 接合については Au 単原子鎖上に吸着した水素の影響で様々な伝導度が観測された。Au 接合や Cu 接合とは対照的に Ag 単原子接合には水素は強く吸着しなかった。

参考文献

1. D. Djukic and J. M. van Ruitenbeek, *Nano Lett.* **6**, 789 (2006).
2. M. Kiguchi, K. Hashimoto, Y. Ono, T. Taketsugu, and K. Murakoshi, *Phys. Rev. B* **81**, 195401 (2010).
3. T. Nakazumi and M. Kiguchi, *J. Phys. Chem. Lett.* **1**, 923 (2010)..
4. S. Csonka, A. Halbritter, and G. Mihály, *Phys. Rev. B* **73**, 075405 (2006).

5. M. Kiguchi, T. Nakazumi, K. Hashimoto, and K. Murakoshi, *Phys. Rev. B* **81**, 045420 (2010).
6. C. Shu, C. Li, H. He, A. Bogozi, J. Bunch, and N. Tao, *Phys. Rev. Lett.* **84**, 5196 (2000).
7. M. Kiguchi, T. Konishi, and K. Murakoshi, *Phys. Rev. B* **73**, 125406 (2006) .
8. S. Csonka, A. Halbritter, G. Mihály, O. Shklyarevskii, S. Speller, and H. van Kempen, *Phys. Rev. Lett.* **93**, 016802 (2004).
9. R. H. M. Smit, Y. Noat, C. Untiedt, N. D. Lang, M. C. van Hemert, and J. M. van Ruitenbeek, *Nature* **419**, 906(2002).
10. C. Untiedt, D. M. T. Dekker, D. Djukic, and J. M. van Ruitenbeek, *Phys. Rev. B* **69**, 081401 (2004).
11. R. Matsushita, S. Kaneko, T. Nakazumi, and M. Kiguchi, *Phys. Rev. B* **84**, 245412 (2011).
12. C. Motta, G. Fratesi, and M. I. Trioni, *Phys. Rev. B* **87**, 075415(2013).
13. M. Haruta, T. Kobayashi, H. Sano, and N. Yamada, *Chem. Lett.* 405 (1987).
14. W. H. A. Thijssen, D. Djukic, A. Otte, R. Bremmer, and J. M. van Ruitenbeek, *Phys. Rev. Lett.* **97**, 226806 (2006).
15. Y. G. Naidyuk, I. K. Yanson, *Point-Contact Spectroscopy*, Springer, USA, 2005.
16. A. I. Yanson, G. R. Bollinger, H. E. Van den Brom, N. Agraït, and J. M. van Ruitenbeek, *Nature* **395**, 783 (1998).
17. R. H. M. Smit, C. Untiedt, A. Yanson, and J. M. Van Ruitenbeek, *Phys. Rev. Lett.* **87**, 266102 (2001).
18. S. Bahn and K. Jacobsen, *Phys. Rev. Lett.* **87**, 266101 (2001).
19. M. Kiguchi, O. Tal, S. Wohlthat, F. Pauly, M. Krieger, D. Djukic, J. C. Cuevas, and J. M. van Ruitenbeek, *Phys. Rev. Lett.* **101**, 046801 (2008).
20. W. H. A. Thijssen, D. Marjenburgh, R. Bremmer, and J. M. van Ruitenbeek, *Phys. Rev. Lett.* **96**, 026806 (2006).
21. D. Çakır and O. Gülseren, *Phys. Rev. B* **84**, 085450 (2011).
22. R. N. Barnett, H. Häkkinen, A. G. Scherbakov, and U. Landman, *Nano Lett.* **4**, 1845 (2004).

第6章

水素吸着による Co 単原子ワイヤの形成

6.1. 序論

先の章では Au と H₂ が複合した単原子ワイヤについて述べたが、本章では従来作製が不可能であった、単原子ワイヤの形成を試みた。

金属単原子ワイヤは電荷密度波や一次元系の電子輸送などの基礎科学の面から、また、最小の電子配線などの応用面から脚光を集めている[1]。中でも、3d, 4d 遷移金属の単原子ワイヤは伝導度の量子化単位値の半整数倍の伝導度を示すことや強磁性転移などの興味深い物性が理論により予想されている[2, 3]。これまで、単原子ワイヤの研究は表面に金属原子を直線状に吸着させたものの物性に関するものが主流であった。Pt(997)表面のステップに吸着した Co 単原子ワイヤは局在軌道モーメントの増強や巨大な磁気異方性が報告されている[4]。また、Au(778)表面のステップに吸着した Fe ワイヤは強磁性から超常磁性に相転移を起こすことが知られている[5]。しかし、表面に吸着した単原子ワイヤの場合、基板との相互作用を考慮する必要があるため、ワイヤのみの物性を確かめることは難しい。

ここで電極間を架橋した単原子ワイヤに注目する。この構造の場合は基板との相互作用は存在せず、ワイヤ自体の物性を研究するのに向いている。電極間を架橋した単原子ワイヤは STM-BJ 法や MCBJ 法などで多く作られている。また、高分解能透過型電子顕微鏡によって、Au 原子が4つ連なった単原子ワイヤも報告されている[6]。

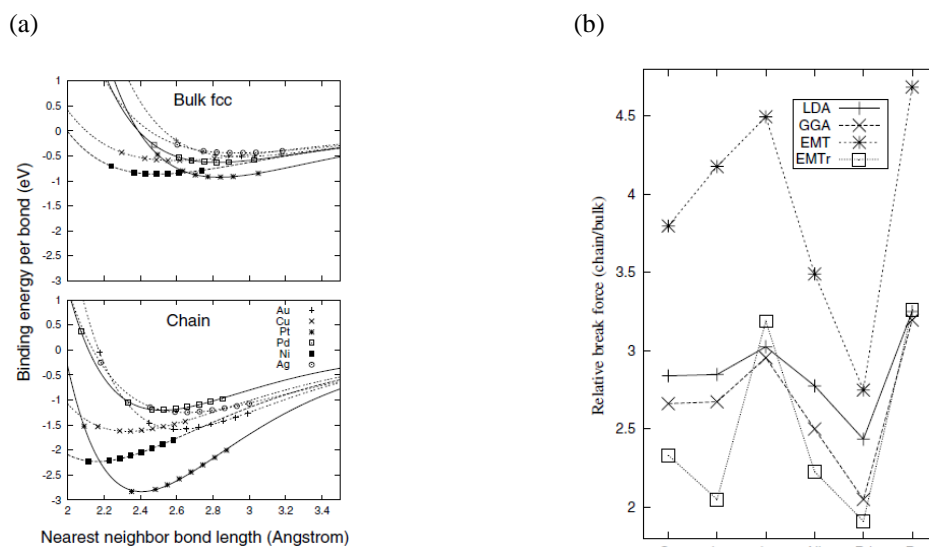


Fig.6.1. : (a) 原子間の結合エネルギーと(b) バルクにおける結合の破断に必要な力とワイヤの場合の力の比の計算結果 S. Bahn and K. Jacobsen (2001) [10].

一方で単原子ワイヤの形成は 5d 金属のみでしか起こらないという報告が計算と実験の両方面から報告されている[10]. まず, 理論計算において分子動力学シミュレーションによる 10 族 (Ni, Pd, Pt) と 11 族 (Cu, Ag, Au) のワイヤの形成過程のシミュレーションとバルクとワイヤでの原子間の結合エネルギーの比較とワイヤの破断に必要な力が求められた. Fig. 6. 1 は原子間の結合エネルギーの計算結果および, バルクにおける結合の破断に必要な力とワイヤの場合の力の比である. これらの結果から, Au, Pt は他の金属よりもワイヤを形成する傾向が強く, 結合エネルギーと破断に必要な力の比が他の金属と比べ大きいことがわかった. この要因は, 金属原子の配位数の減少より, 金属原子間の結合が強くなるためと主張されている.

実験では長さの評価を 4d 金属の Rh, Pd, Ag と 5d 金属の Ir, Pt, Au について行ったところ, 5d 金属の Ir, Pt, Au のみが伝導に実際にワイヤが形成したという報告がなされている[7-9]. この実験では原子欠損型の表面再構成が起こる 5d 金属でのみワイヤが形成されたことから, ワイヤは表面再構成のメカニズムと同様に相対論効果による d バンドの電子の減少が起因となった反結合性の低下によるものと説明されている[10].

これらの二つの研究から, ワイヤ形成には金属原子の配位数が減少した際の結合の安定化が重要であることが分かった. また, 表面では分子の吸着によって d バンドの電子の減少や表面エネルギーの低下が起こる. 単原子接合に対してもこれと同様の効果が起こり, 単原子ワイヤが安定形成する可能性があると考えられる. 以上より, 本研究では水素の導入による 3d 磁性金属である Co 単原子ワイヤの形成と振動スペクトルを用いた構造決定を目的とした.

6.2. 結果と考察

Fig. 6. 2 (a) は Co ナノ接合のコンダクタンストレースである. バイアス電圧は 100 mV とした. 黒線は清浄時の, 赤線は水素吸着時の結果を示している. 接合は伸張につれて伝導度が減少し, 最終的に $1.4 G_0$ を示して破断した[1, 14]. 水素吸着時は接合の伝導度はコンダクタンスヒストグラムで $1G_0$ 以下の領域においてステップ状の変化を示した. Fig. 6. 2 (b) のコンダクタンスヒストグラムはコンダクタンストレースを積算したものである. トレースに対応して, 清浄時は $1.4 G_0$, 水素吸着時は $1G_0$ にピークを観測した. これらの結果は先行研究における伝導度測定の結果とも一致していた[14]. 水素吸着時において清浄時から伝導度が増加したことから, 水素の吸着によって新たな構造が形成されたことが明らかとなった.

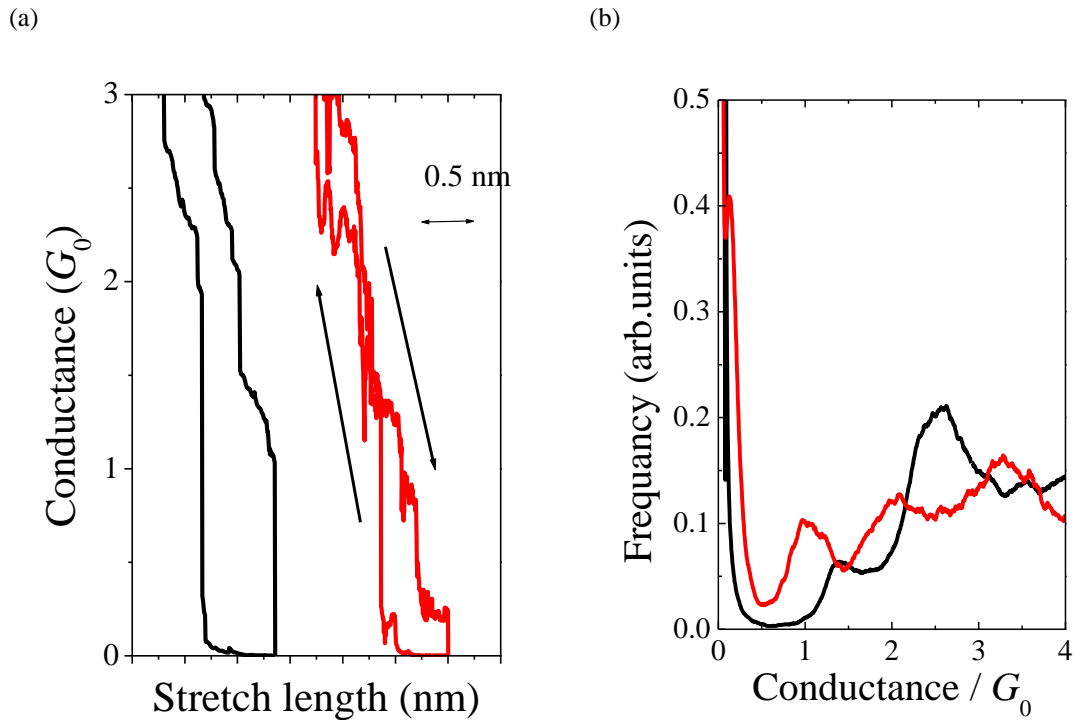


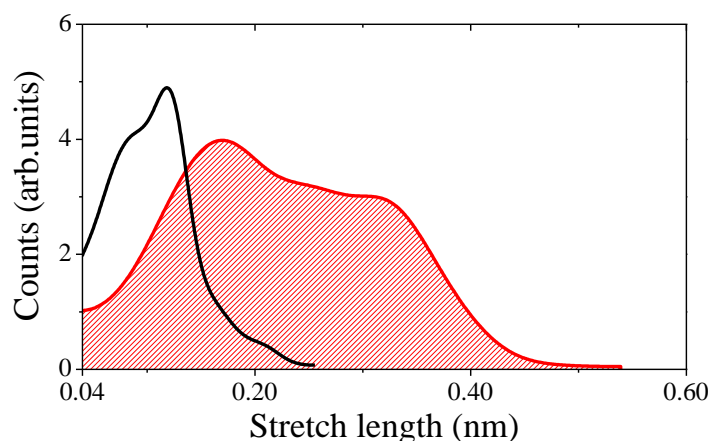
Fig.6. 2 : Co ナノ接合の(a)コンダクタンストレース, (b)コンダクタンスヒストグラム. 黒線：清浄, 赤線：水素吸着時における結果.

単原子ワイヤが形成したかを判断するために単原子接合の長さの評価を行った. Fig.6. 3(a)は Co 単原子接合のレングスヒストグラムである. 伸張距離を決める際の伝導度の領域を清浄時は $2.2-1.2 G_0$, 水素吸着時では $2.2-1.5 G_0$ とした. 清浄時において接合は 0.2 nm 程度で破断したのに対し, 水素吸着時では最大 0.45 nm 程度まで伸張した. 水素吸着時での伸張距離はバルク金属内における Co-Co 間の結合長の 2 倍程度の長さを示し, 2 原子程度の長さまで伸張したことが明らかとなった. 単原子ワイヤの形成を確かめるために Fig.6. 3 (b) に示した伸張距離に対する平均戻り長の関係を調べた. 平均戻り長は伸張距離に対して一対一の変化をし, さらに 0.06 nm にオフセットが見られた. このオフセットはワイヤが破断した際の電極の弾性変形を反映したものである[1, 7]. 単原子接合の伸張距離の評価と接合の伸張距離に対する平均戻り長の評価の結果から, 水素吸着時における Co 単原子接合は 2 原子の単原子ワイヤを形成したことが明らかとなった. 形成したワイヤの構造決定を行うために, 振動スペクトル測定を行った. Fig.6. 4 に水素吸着時における Co 単原子接合の振動スペクトルを示した. スペクトルの 45 meV 付近で, dI/dV では伝導度の上昇を, d^2I/dV^2 ではピークを観測した. また, Fig.6. 4 (c)のように $1G_0$ 以上の伝導度を示した接合に対しても dI/dV において伝導度が上昇するスペクトルが観測された. 伝導度の上昇が $1G_0$ 以上の伝導度を示す接合でも観測されたことは, 伝導に 2 つ以上の伝導チャンネルが寄与している

ことを示している[9,17]. 単原子接合のチャンネル数は水素が架橋した場合は1チャンネルになり, d軌道に価電子を持つ金属が架橋した場合は2チャンネル以上になると予想される. したがって, 水素吸着時におけるCo単原子接合はCo原子ワイヤに水素が吸着した形状になることが示された.

振動エネルギーの決定のために振動スペクトル測定を複数回形成した接合それぞれに対して行い, 得られた振動スペクトルのピーク位置を積算することでFig.6.5に示した振動エネルギーの分布関数を作成した. 分布関数の作成に用いた振動スペクトル数は99, 測定に用いた接合の伝導度領域は $0.1 \sim 1.2G_0$ であった. 分布関数において15, 30, 50 meVにピークが観測されたことから, 水素が吸着したCo単原子ワイヤはこれらのエネルギー位置において振動モードを有していることが示された.

(a)



(b)

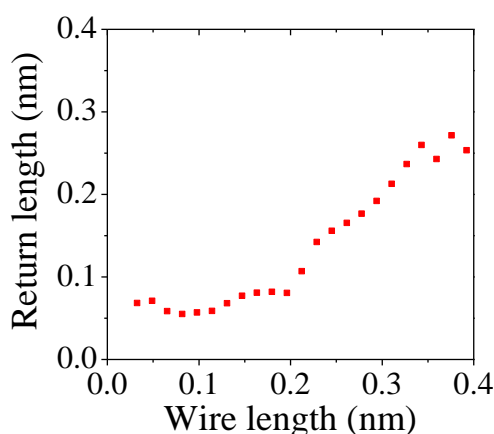


Fig.6. 3:Co 単原子接合の伸張距離の評価. (a)レンジスヒストグラム(b)伸張距離に対する平均戻り長.

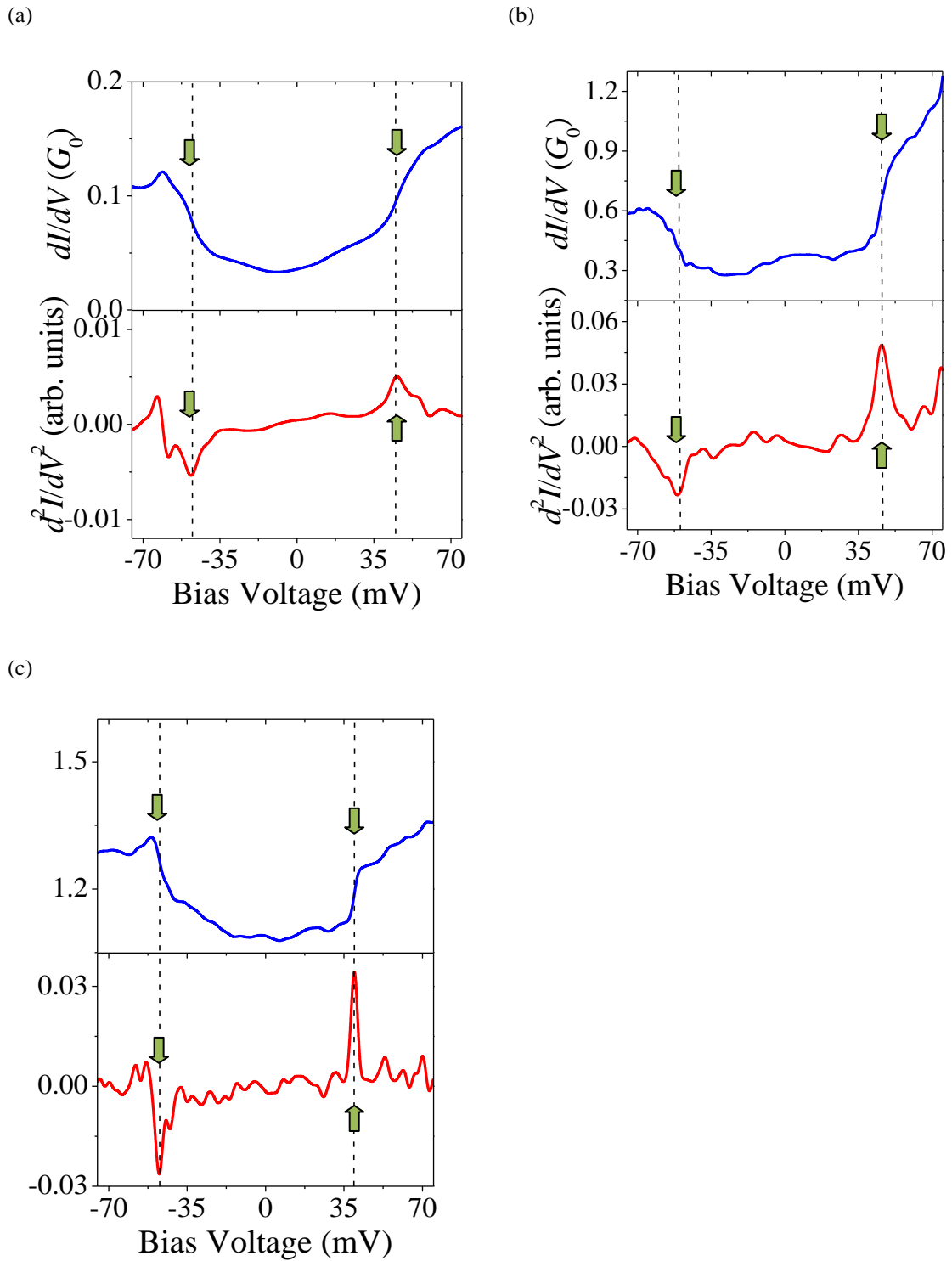


Fig. 4 : 水素吸着時における Co 単原子接合の振動スペクトル.

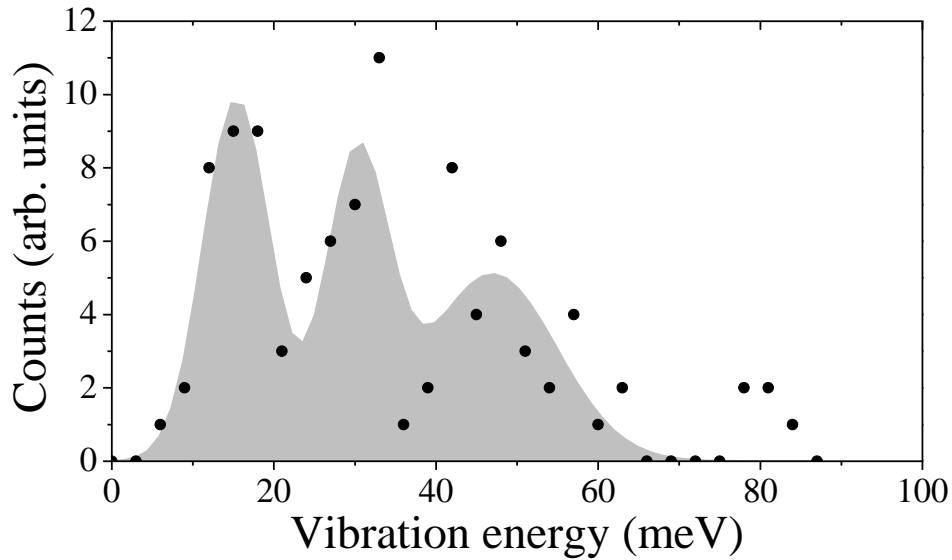


Fig. 6. 5: 水素吸着時における Co 単原子接合の振動エネルギーの分布関数. 塗りつぶし: ガウス関数によるフィッティング.

振動スペクトル測定で得られた振動モードの帰属を行った. Pt-H₂ 系における理論計算をもとに検討した. まず, 水素と金属間の結合エネルギーは Co-H が 2.59 eV, Pt-H が 2.64 eV と, 結合エネルギーが同程度であることから, Pt-H と Co-H の振動のエネルギーとを比較することは妥当であると考えた[21]. Pt 接合に水素が吸着した系に関しては Fig. 6. 6 のように Pt 単原子接合に水素原子が 2 つ吸着したモデルについて振動エネルギーが計算され, 31, 42 meV に振動エネルギーを有していることが示されている. また, Co ナノ接合の PCS 測定で 20, 35 meV に Co の格子振動モードが得られたことが報告されている[16]. これらの報告との比較から, 本研究において得られた接合の振動エネルギーは 15 meV が Co-Co 振動モードで, 30 meV は Co の格子振動モードとワイヤに吸着した 2 つの水素原子がワイヤ伸張方向に対して垂直に同じ方向で振動するモードの重ね合わせのモードで, 50 meV は水素がワイヤ伸張方向に対して垂直に反対方向で振動するモードであると帰属した. 以上の結果より, 水素を吸着した Co 単原子接合は Fig. 6. 6 のような水素原子が原子 2 個の長さを持つ Co 単原子ワイヤに吸着した構造をとることが考えられる.

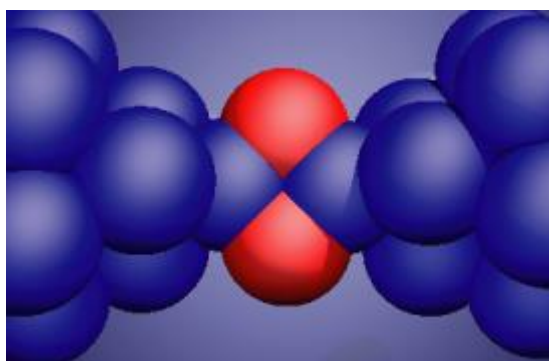


Fig. 6. 6 : 水素を吸着した Co 単原子接合のモデル図. 青玉 : Co もしくは Pt 原子, 赤玉 : H 原子.

これまで清浄な金属における単原子ワイヤは 5d 金属のみで形成されないとわれてきた。一方, 本研究では水素を導入することで 3d 金属でも単原子ワイヤを形成させることに成功した。ここでは 3d 金属単原子ワイヤが形成した要因について 2 つの側面から考察する。まず, 吸着による電荷移動が要因として挙げられる。先行研究における H 原子が吸着した Pd(110)表面の密度汎関数法を用いた計算において, 電子が金属から水素へと移動することが知られている。d 軌道を価電子としている金属はフェルミ準位付近に d バンドが存在し, フェルミ準位近傍の状態を占有する電子が反結合性の軌道を形成している。このような効果が Co 単原子接合においても存在して, 接合から水素へ電子が移動すると, フェルミ準位付近の電子が減少し, 結合が強くなり, ワイヤが安定化されると考えられる。また, 接合の形成により配位数の減少した原子に水素が結合することで, 接合の表面エネルギーが低下し, ワイヤの安定性が上昇したと考えられる。以上より 3d 金属単原子ワイヤの形成の要因は, d バンドの反結合性を持つ電子の減少によるワイヤの結合性の増加と表面エネルギーの減少による低配位数の結合の安定化であると考えられる。

6.3. 結論

本研究では Co 単原子接合に対して水素を吸着させ, 伝導度計測, 単原子ワイヤ長の評価, 振動スペクトル計測を行うことで, 水素が吸着した Co 単原子ワイヤが形成したことを明らかにした。これまで 3d, 4d 金属は単原子ワイヤを形成しないと言われてきたが, 分子の吸着による電子の移動と表面エネルギーの減少によってワイヤが安定化され, 形成する可能性があることが分かった。これらの結果は 3d, 4d 金属, 特に磁性を有する金属単原子ワイヤの物性計測などにつながると考えられる。

参考文献

1. N. Agraït, A. L. Yeyati, and J. M. van Ruitenbeek, *Phys. Rep.* **377**, 81 (2003).
2. H. Imamura, N. Kobayashi, S. Takahashi, and S. Maekawa, *Phys. Rev. Lett.* **84**, 1003 (2000).
3. C. Z. Li, H. X. He, A. Bogozi, J. S. Bunch, and N. J. Tao, *Appl. Phys. Lett.* **76**, 1333 (2000).
4. P. Gambardella, A. Dallmeyer, K. Maiti, M. C. Malagoli, W. Eberhardt, K. Kern, and C. Carbone, *Nature* **416**, 301 (2002).
5. S. Shiraki, H. Fujisawa, T. Nakamura, T. Muro, M. Nantoh, and M. Kawai, *Phys. Rev. B* **78**, 115428 (2008).
6. H. Ohnishi, Y. Kondo, and K. Takayanagi, *Nature* **395**, 780 (1998).
7. A. I. Yanson, G. R. Bollinger, H. E. Van den Brom, N. Agraït, and J. M. van Ruitenbeek, *Nature* **395**, 783 (1998).
8. R. H. M. Smit, C. Untiedt, A. Yanson, and J. M. Van Ruitenbeek, *Phys. Rev. Lett.* **87**, 266102 (2001).
9. M. Kiguchi, R. Stadler, I. S. Kristensen, D. Djukic, and J. M. van Ruitenbeek, *Phys. Rev. Lett.* **98**, 146802 (2007).
10. S. Bahn and K. Jacobsen, *Phys. Rev. Lett.* **87**, 266101 (2001).
11. W. H. A. Thijssen, D. Marjenburgh, R. Bremmer, and J. M. van Ruitenbeek, *Phys. Rev. Lett.* **96**, 026806 (2006).
12. W. H. A. Thijssen, M. Strange, J. M. J. aan de Brugh, and J. M. van Ruitenbeek, *New J. Phys.* **10**, 033005 (2008).
13. K.-H. Ernst, E. Schwarz, and K. Christmann, *J. Chem. Phys.* **101**, 5388 (1994).
14. C. Untiedt, D. M. T. Dekker, D. Djukic, and J. M. van Ruitenbeek, *Phys. Rev. B* **69**, 081401 (2004).
15. M. Kiguchi, O. Tal, S. Wohlthat, F. Pauly, M. Krieger, D. Djukic, J. C. Cuevas, and J. M. van Ruitenbeek, *Phys. Rev. Lett.* **101**, 046801 (2008).
16. N.N.Gribov, *Sov. J. Low Temp. Phys.* **10**, 168 (1984).
17. M. Paulsson, T. Frederiksen, H. Ueba, N. Lorente, and M. Brandbyge, *Phys. Rev. Lett.* **100**, 226604 (2008).
18. T. Shimazaki and Y. Asai, *Phys. Rev. B* **77**, 115428 (2008).
19. D. Djukic, K. S. Thygesen, C. Untiedt, R. H. M. Smit, K. W. Jacobsen, and J. M. van Ruitenbeek, *Phys. Rev. B* **71**, 161402 (2005).
20. Y. García, J. J. Palacios, E. SanFabián, J. A. Vergés, A. J. Pérez-Jiménez, and E. Louis, *Phys. Rev. B* **69**, 041402/1 (2004).
21. K. Christmann, *Surf. Sci. Rep.* **9**, 1-3 (1988).

22. M. E. Bridge, C. M. Comrie, and R. M. Lambert, *J. Catal.* **58**, 28 (1979).
23. B. Poelsema, R. L. Palmer, G. Mechttersheimer, and G. Comsa, *Surf. Sci.* **117**, 60 (1982).
24. B. J. J. Koeleman, S. T. de Zwart, A. L. Boers, B. Poelsema, and L. K. Verhey, *Nucl. Instruments Methods Phys. Res.* **218**, 225 (1983).
25. B. Poelsema, L. K. Verheij, and G. Comsa, *Surf. Sci.* **152-153**, 496 (1985).
26. A. M. Baró, H. Ibach, and H. D. Bruchmann, *Surf. Sci.* **88**, 384 (1979).

第7章

規定されたエチレン・アセチレン単分子接合の電子物性の解明

7.1. 序論

これまで、水素を吸着した金属単原子ワイヤの形成について述べたが、本章では単分子ワイヤについて述べる。

伝導度を持った π 共役系単分子ワイヤの形成が試みられている[2-4]。これまで、ポリチオフェンなどの π 共役系の分子を用いた研究が行われ、分子の長さに対する伝導度の減少率を低くすることに成功しているが、金属ワイヤ($\sim 1 G_0$)と比べて、伝導度が非常に低い($< 2 \times 10^{-4} G_0$)と言った問題があった。これは分子と金属とを接合させる際にチオールなどのアンカー部位を使っており、アンカー部位が抵抗となるためである[5]。伝導度の向上のためには、アンカー部位を使わずに分子と電極とを接合させればよいと考えられる。実際に、 π 共役系分子(ベンゼン, C_{60})を Pt, Au, Ag 電極にアンカー部位を介さずに直接接合させると、伝導性の π 電子が電極と混成し、高い伝導度が得られることが報告されている[6, 7]。よって、共役ポリエンを直接金属電極に接合させることが高い伝導度の分子ワイヤを得る効果的な手法であると考えられる。本研究では、エチレン・アセチレン分子に注目した。エチレン・アセチレン分子は最も単純なポリエンで、 π 軌道を有している。この π 軌道が金属と強く相互作用し、混成することで、分子と金属間に π 結合や σ 結合が形成することが先行研究で報告されている[8-15]。エチレン・アセチレン分子の π 軌道と金属電極とを混成させることで、高い伝導度の分子ワイヤを得ることができる可能性がある。

また、高い伝導度の分子接合を用いると、分子接合の性質について、重要な知見が得られる可能性がある。その中でも、振動スペクトルの性質を明らかにすることが課題となっている。単分子接合の振動スペクトルは、接合の構造を同定する上で、重要な手法である[1,18-23]。単分子接合の振動スペクトルは、接合の伝導領域によって、その性質が変化することが報告されている[17]。単分子接合の伝導度領域はトンネル領域とコンタクト領域に分けることができ、それぞれ $G \ll G_0$ の領域と $1G_0$ 付近の領域と対応している。振動励起による伝導度変化の仕方は伝導度領域によって変化し、トンネル領域では振動励起によって伝導度が増加し、コンタクト領域では減少すると考えられている。理論計算において、伝導度変化の仕方が交差する点は接合の透過率が 0.5 となる点であると報告されている。実験については報告例が少なく、 $0.5 G_0$ 以上の伝導度を持つ分子接合について研究を行う必要がある。また、単分子接合の振動スペクトルのモードの活性については、トンネル領域ではよく議論されている[1,18,23]が、コンタクト領域では報告がなされていない。こ

れまでも、Pt/H₂やPt/H₂Oと言った接合に対して振動スペクトル法が適用されているが、これらの系では分子と金属間の振動のみしか検出されていない[6,24,25]. これらの分子の分子内振動は振動エネルギーが200 meV以上と高いので、このエネルギー値に一致するバイアス電圧を接合に印加すると、局所加熱により接合が不安定になってしまうために分子内振動を得ることができない. 本研究で注目したエチレン・アセチレン分子は分子内振動モードが低いエネルギー値に存在し、コンタクト領域での単分子接合の振動モードの活性について明らかにできる可能性がある[8, 11].

そこで、本研究では、高い伝導度を持った分子ワイヤを、エチレンとアセチレン分子をPtと結合させることで形成した. さらに作製したエチレン・アセチレン単分子ワイヤについて、単分子の振動スペクトル計測を行い、コンタクト領域による単分子接合の振動スペクトルの性質について明らかにすることを目的とした.

7.2. 結果と考察

Fig.7. 1(a)はPtナノ接合のコンダクタンストレースである. 黒線が清浄時、赤線がエチレン吸着時、青線がアセチレン吸着時の結果で、バイアス電圧は100 mVとした. 清浄なPtナノ接合は破断直前に1.5 G_0 程度にプラトーが観測され、エチレン吸着時及びアセチレン吸着時には清浄なPt接合の伝導度を示したのち、1 G_0 付近にプラトーを観測した. Fig.7. 1(b)はPtナノ接合のコンダクタンスヒストグラムである. 清浄なPt接合は1.5 G_0 にピークが観測され、エチレン吸着時・アセチレン吸着時には1 G_0 付近に緩やかなピークが観測された. これらの結果から、Pt単原子接合はエチレン吸着時・アセチレン吸着時に新しい構造が形成されたことが示された.

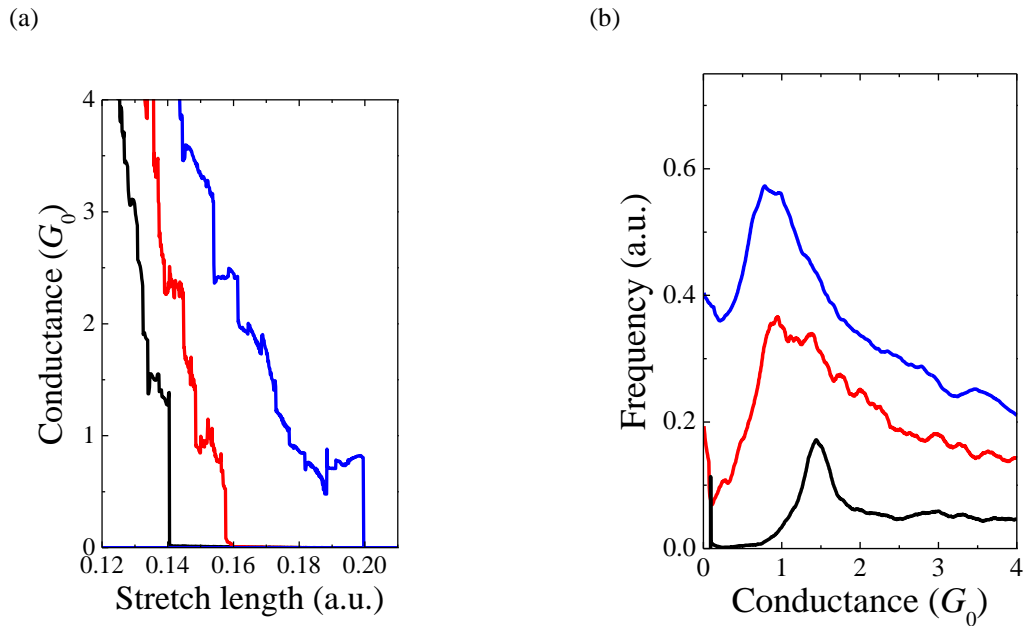


Fig.7. 1: Pt ナノ接合の(a)コンダクタンストレース, (b)コンダクタンスヒストグラム. 黒線 : 清浄時, 赤線 : エチレン吸着時, 青線 : アセチレン吸着時の結果.

Fig.7.2, Fig.7.3 はそれぞれエチレン吸着時およびアセチレン吸着時 Pt 単原子接合の振動スペクトルである. 複数の接合について計測を行ったところ, 双方において, トンネル型および弾道型のスペクトルを観測した. 伝導度が $0.5 G_0$ 以下の領域ではエチレン・アセチレン吸着時ともにトンネル型のスペクトルが観測された. 一方, $1 G_0$ 付近の伝導度領域において, アセチレン吸着時はトンネル型, 弾道型の両方が観測されたが, エチレン吸着時は, 弾道型のみが観測された.

振動モードの決定のために Fig.7.4 の振動エネルギーの分布関数を作成した. エチレン吸着時, アセチレン吸着時において得られたスペクトル数はそれぞれ, 83, 77 であった. エチレン吸着時は 30, 60, 90~120 meV に, アセチレン吸着時は 40, 60~100 meV に振動モードが観測された.

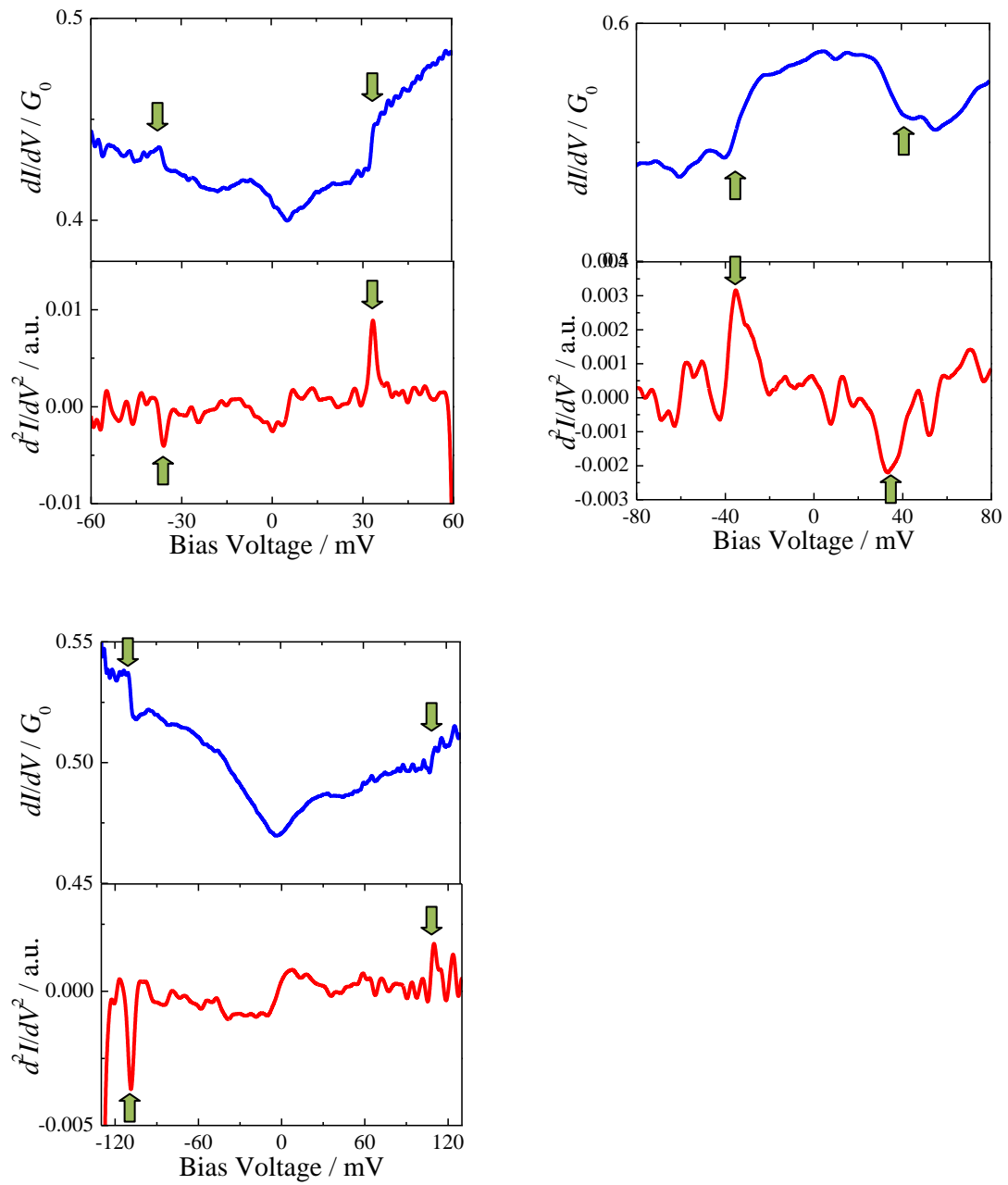


Fig.7.2 : エチレン吸着時の Pt 単原子接合の振動スペクトル.

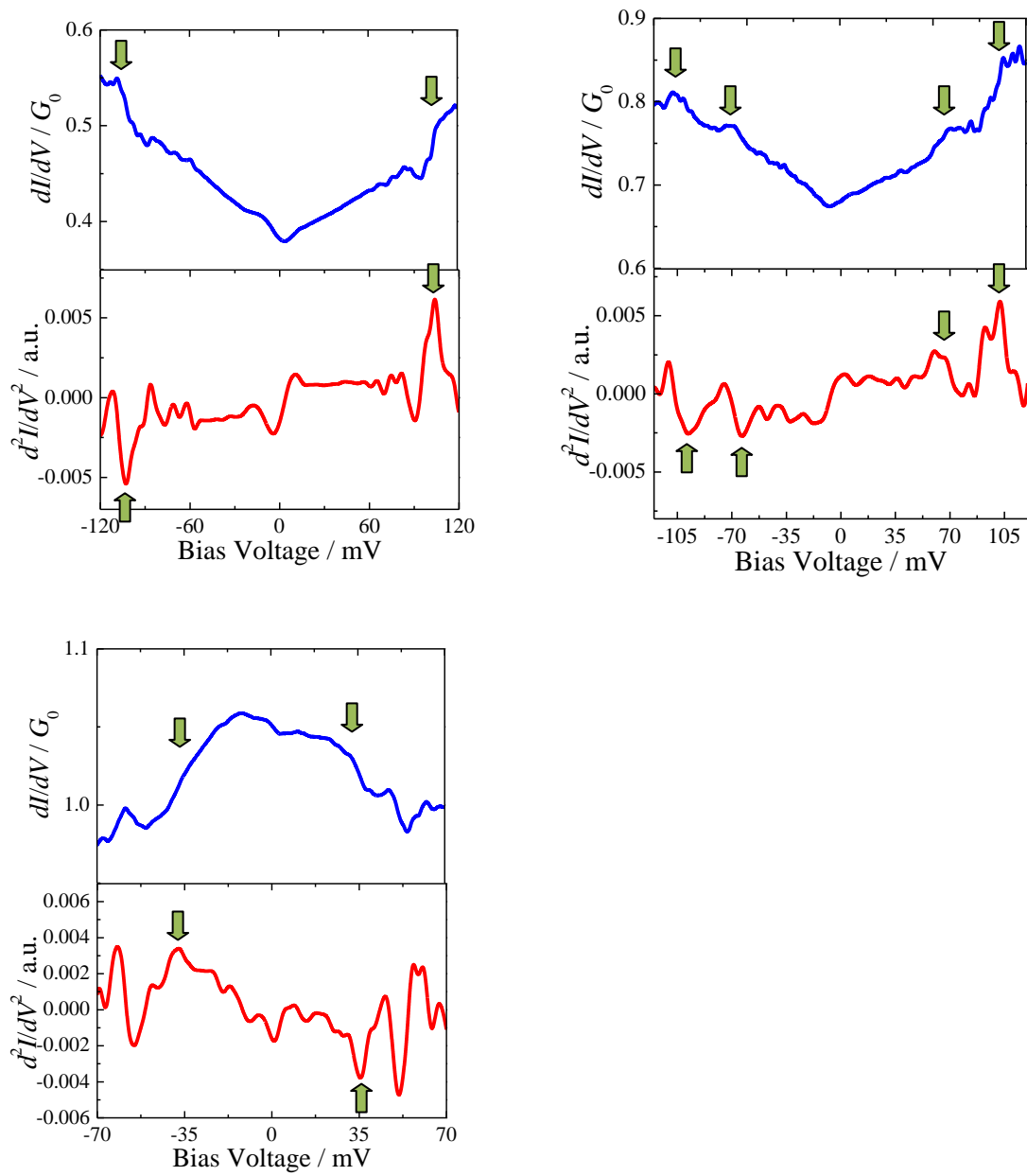


Fig.7.3 : アセチレン吸着時 Pt 単原子接合の振動スペクトル.

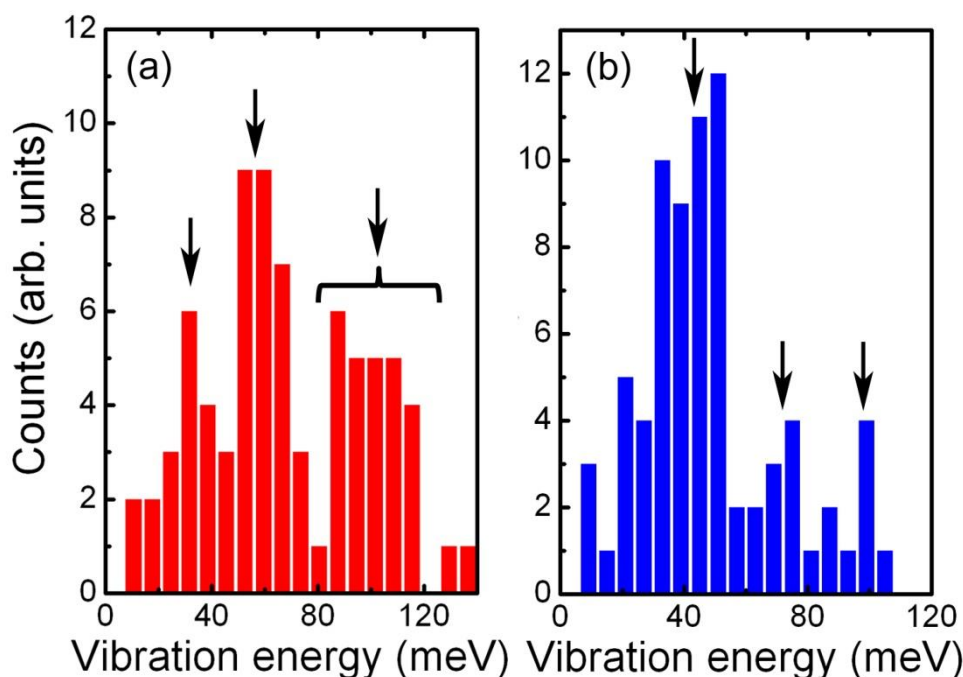


Fig.7.4 : (a)エチレン吸着時および(b)アセチレン吸着時 Pt 単原子接合の振動モードの分布関数.

構造決定と振動モードの帰属は本研究の結果とエチレン吸着およびアセチレン吸着 Pt(111)表面の EELS と理論計算の先行研究と比較することで行った. 振動モードの比較にはエチレンは di- σ 結合エチレン, π 結合エチレン, エチリジン, アセチレンは di- σ/π 結合アセチレンを用いた[8, 11, 30].

まず, Fig.7.5 はエチレン吸着時 Pt 単原子接合において観測された振動モードのエネルギー値とエチレンが吸着した Pt(111)表面上の高分解能 EELS の先行研究の結果を示したものである. エチリジンは 30, 60 meV 付近に振動モードが観測されたが, 100~120 meV の領域では観測されなかった. π 結合エチレンは 100~120 meV の領域に振動モードが観測されたが, 30, 60 meV 付近には観測されなかった. 一方, di- σ 結合エチレンは 30, 60, 100~120 meV において振動モードが観測された[8]. 本研究において得られたエチレン吸着時の振動モードは 30, 60, 90~120 meV で, 表面上での di- σ 結合エチレンの振動モードのエネルギー領域が本研究の結果と最も一致していた. したがって, エチレン吸着時 Pt 単原子接合は Fig.7.6 のように Pt ナノ電極間を分子が σ 結合で架橋している構造をとることが考えられる. また, Table.3.1 よりそれぞれの振動モードを 30 meV は束縛並進モード, 60 meV は二つの Pt-C 間の伸縮モード, 90~120 meV は C-H のひねり変角モードと C-H の横揺れ振動モードに帰属した. 一方, 79 meV の束縛回転モードは観測されなかった.

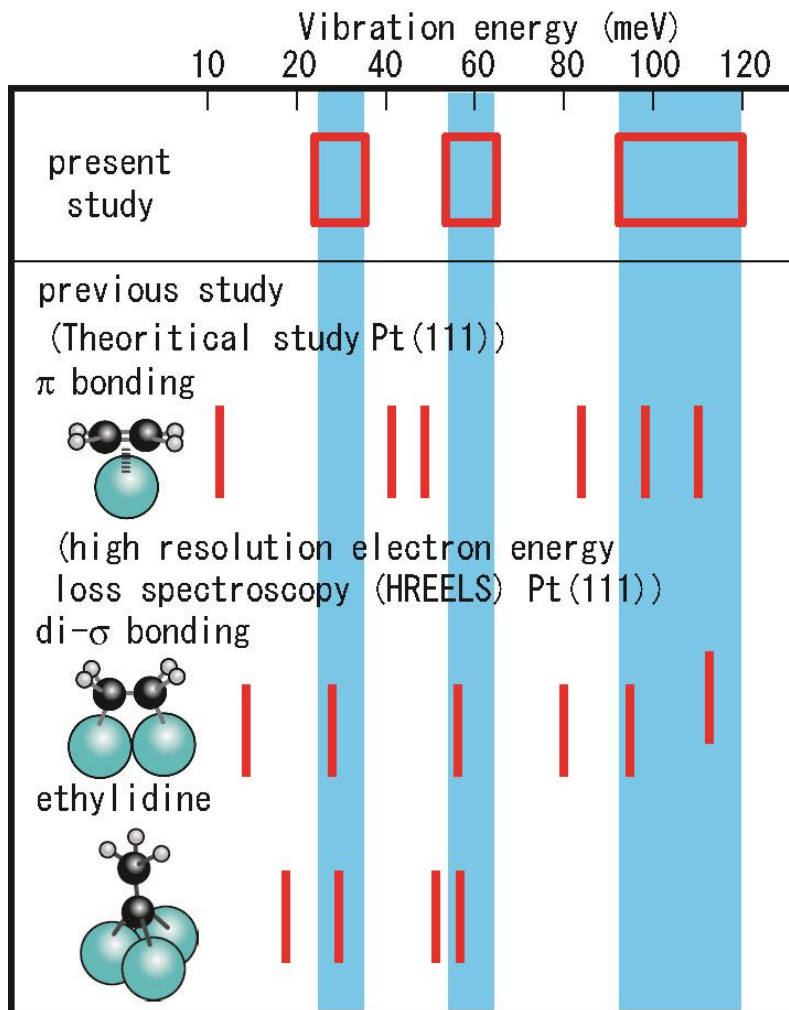


Fig.7.5 : エチレン吸着時 Pt 単原子接合において観測された振動モードのエネルギー値とエチレンが吸着した Pt(111)表面上の高分解能 EELS の先行研究の結果. 赤線：それぞれの吸着状態において示された振動モード，水色塗りつぶし：単分子接合の振動スペクトルの振動モードが観測された領域[8].

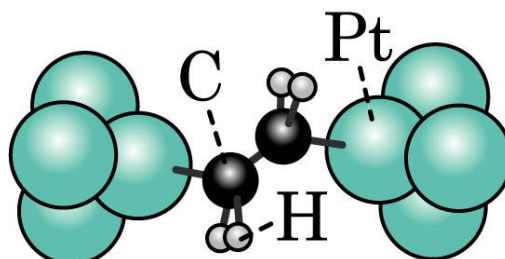


Fig.7.6 : エチレン吸着時 Pt 単原子接合のモデル図.

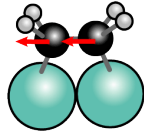
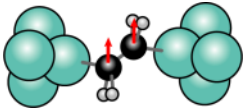
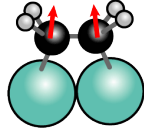
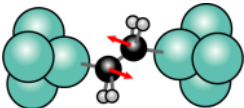
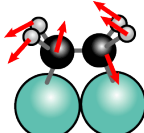
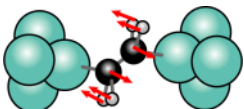
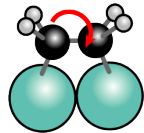
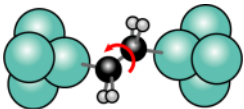
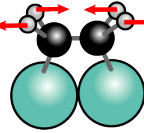
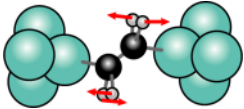
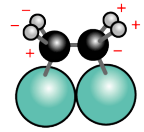
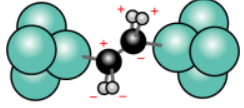
表面		単分子接合			
振動モードのエネルギー(meV) : HREELS(計算)	モード	モード		IETS	
29(22)	束縛並進			Pt-C-C 変角	観測
56(54)	PtC 対称伸縮			Pt-C 伸縮 Pt-C-C 変角	観測
-(66)	PtC 非対称伸縮			Pt-C 伸縮	観測
79(79)	束縛回転				観測せず
94(98)	CH ₂ ひねり変角			Pt-C 伸縮	観測
116(114)	CH ₂ の横揺れ振動			Pt-C-C 変角	観測

Table.3.1 : エチレン吸着時 Pt 単原子接合において観測された振動モードのエネルギー値と高分解能 EELS の先行研究の結果[8].

Fig.7.7 はアセチレン吸着時 Pt 単原子接合において観測された振動モードのエネルギー値と EELS の先行研究の結果を示したものである。di- σ/π 結合アセチレンの振動モードは 40 meV 付近と 60~100 meV 付近に振動モードが報告されていた[30]。一方、本研究で得られた振動モードは 40, 60~100 meV であった。di- σ/π 結合アセチレンの振動モードは本研究において観測した振動モードのエネルギー領域において、振動モードが存在し、単分子接合もこれに類似した結合状態をとると考えられる。以上より、アセチレン吸着時 Pt 単原子接合は Fig.7.8 のように Pt ナノ電極間を分子が σ 結合で架橋し、C-C 間の π 結合が電極の Pt 原子と混成をしている構造をとると考えられる。振動モードは Table.3.2 のように 40 meV に Pt-C(σ 結合)の伸縮振動モード、60~100 meV のモードを Pt-C (π 結合)の伸縮モードと C-H の横揺れ振動モードに帰属した。

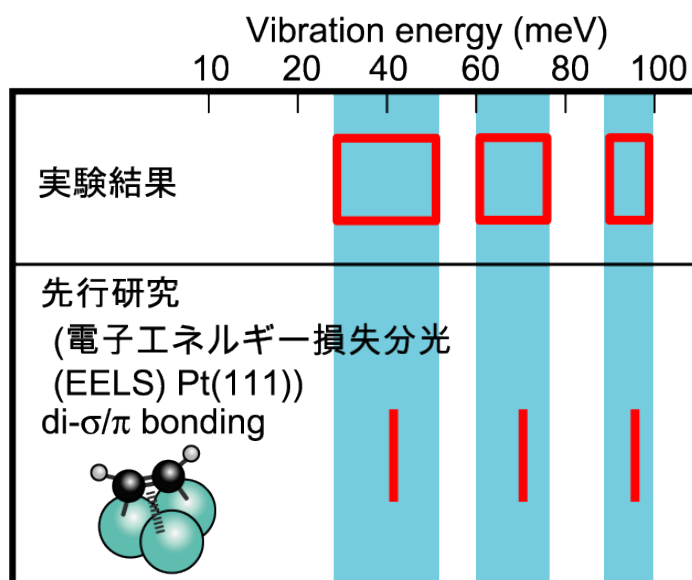


Fig.7.7 : アセチレン吸着時 Pt 単原子接合において観測された振動モードのエネルギー値とアセチレンが吸着した Pt(111)表面上の EELS の先行研究の結果。赤線：表面上において示された振動モード，水色塗りつぶし：単分子接合の振動スペクトルの振動モードが観測された領域[30]。

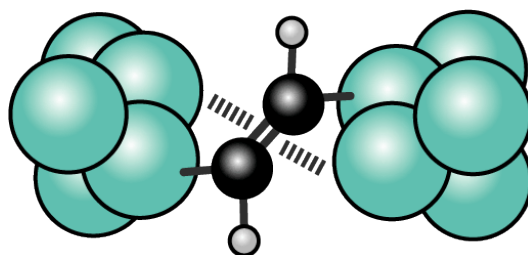


Fig.7.8 : アセチレン吸着時 Pt 単原子接合のモデル図。

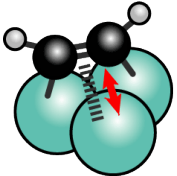
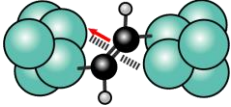
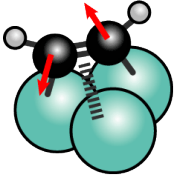
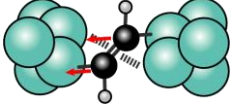
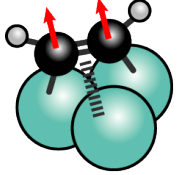
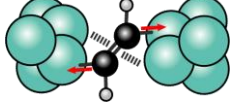
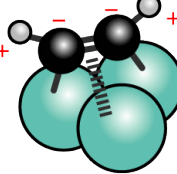
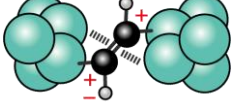
表面		単分子接合			
振動モードのエネルギー(meV)	モード		モード	IETS	
42	Pt-C ₂ (π) 伸縮			Pt-C ₂ (π) 伸縮	観測
64	Pt-C (σ) の非対称伸縮			Pt-C ₂ (σ) 伸縮	観測
70	Pt-C (σ) の対称伸縮			Pt-C-C 変角	観測
95	C-H の横揺れ振動			Pt-C-C 変角	観測

Table.3.2 : アセチレン吸着時 Pt 単原子接合において観測された振動モードのエネルギー値と EELS の先行研究の結果[11, 30].

Fig.7.9 はそれぞれエチレン単分子接合, アセチレン単分子接合の伝導度に対するトンネル型(赤・塗りつぶし), 弾道型(青・格子状)の分布関数である. まず, エチレン単分子接合の場合[Fig.7.9(a)], トンネル型のスペクトルの観測数は $0.6 G_0$ から減少し, $0.8 G_0$ 以上では観測されなくなった. 弾道型のスペクトルは $0.6 G_0$ から観測数が増大した. 次にアセチレン単分子接合の場合[Fig.7.9(b)], トンネル型のスペクトルはどの伝導度領域でも観測された. 弾道型の振動スペクトルの観測数は $0.6 G_0$ から増加した.

ここで, スペクトルの形状の傾向について考察する. 1.2.4 節で述べたように接合が単分子接合のような対称性の高い構造を有し, 電子輸送が 1 つの軌道のみで行われる場合, 透過率が 0.5 以下でトンネル型, 0.5 以上で弾道型のスペクトルが観測されることが理論計算により報告されている[26]. 今回, エチレンは $0.5 G_0$ 付近でトンネル型と弾道型の観測頻度の入れ替わりが見られたのは, エチレンは di- σ 結合のみを介して伝導が行われ, 伝導チャンネルが 1 チャンネルのみであるためと考えられる. また, アセチレンの場合に $0.5 G_0$ 付近における明瞭な形状の入れ替わりが見られなかったのは, 伝導に di- σ と π の結合が関与し, 電子輸送が 2 チャンネルで行われているためと予想できる.

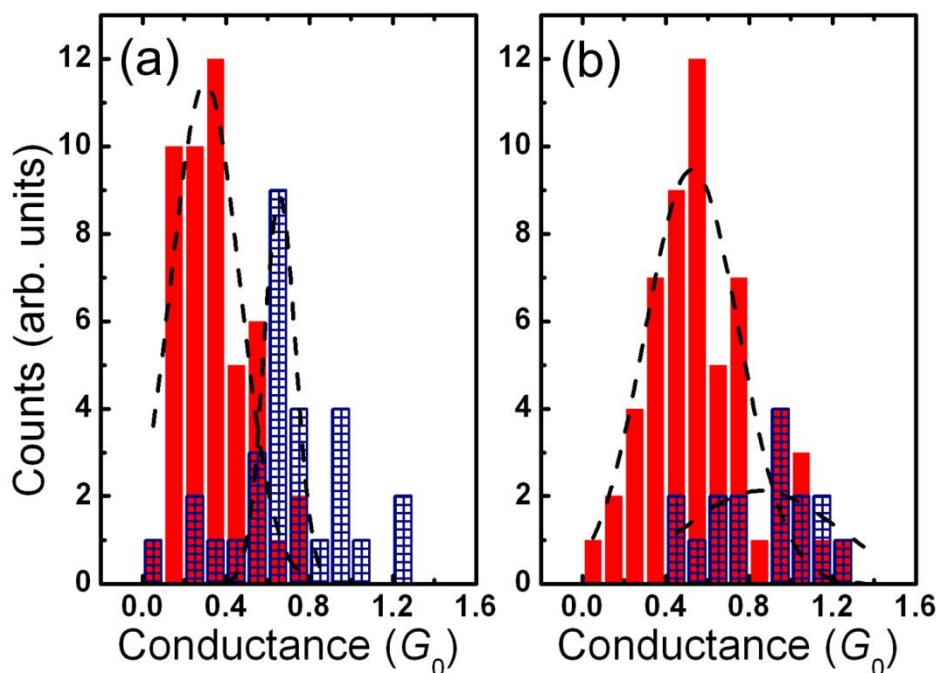
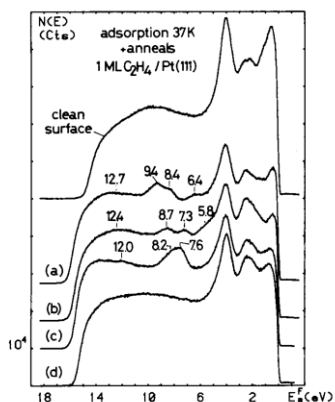


Fig.7.9 : 伝導度に対するトンネル型(赤・塗りつぶし), 弾道型(青・格子状)の分布関数. (a)Pt電極を架橋したアセチレン単分子接合, (b)Pt電極を架橋したエチレン単分子接合.

単分子接合の振動スペクトルにより, エチレン単分子接合において得られた振動モードから, 単分子接合の振動スペクトルの選択則について接合の伝導軌道に注目して考察する. まず, 単分子接合の伝導軌道は 2 章で述べたとおり, 接合の軌道の HOMO もしくは LUMO

であると考えられる。エチレン単分子接合の HOMO および LUMO と電極金属のフェルミ準位とのエネルギー差は表面におけるエネルギー差に準じていると考えられる。Fig.7.10 は先行研究における Pt(111)表面上にエチレンが di- σ 結合した系の UPS と NEXAFS の結果である[9,10].

(1)



(2)

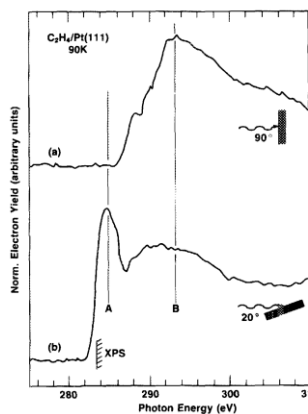


Fig.7.10 : Pt(111)上の di- σ 結合エチレンの(1)UPS, 図中(b), (2)NEXAFS, 図中(a)入射角 90°, (b) 入射角 20° J. A. Horsley, J. Stöhr, and R. J. Koestner (1985), M. B. Hugen Schmidt *et al.*, (1989) [9,10].

UPS からは Pt(111)表面上に吸着したエチレンの HOMO の, NEXAFS からは LUMO のフェルミ準位からのエネルギー差を検討した。その結果, HOMO のフェルミ準位からのエネルギー差よりも, LUMO のほうが小さいことが明らかとなった。単分子接合においても表面と同様に HOMO よりも LUMO のほうが電極金属のフェルミ準位からエネルギー的に近くいため, LUMO が伝導に寄与すると考えられる。次に LUMO の形状について考えるために Fig.7.11 の Pt₂C₂H₄ クラスターの LUMO の電子分布[9]に注目する。この図では電子分布が等高線であらわされており, Pt-C 間と C-C 間に電子の分布が存在する様子がわかる。エチレン単分子接合の LUMO もクラスターの LUMO と同様の傾向があると考えられる。したがって, エチレン単分子接合の伝導軌道は Pt-C 間と C-C 間に電子の分布があるとした。

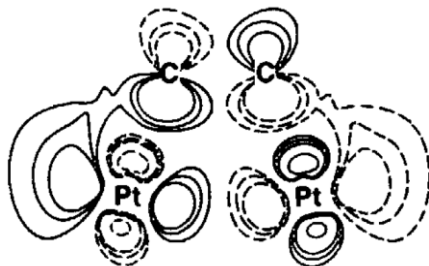


Fig.7.11 : Pt₂C₂H₄ クラスターの LUMO の一定電子密度の等高線図 J. A. Horsley, J. Stöhr, and R. J. Koestner (1985) [9].

次に本研究で得られた振動モードに注目する。観測されたモードは Table.3.1 に示したように Pt-C-C-Pt の構造を変形させる Pt-C 間の伸縮と Pt-C-C の変角振動が含まれている。一方、Pt-C-C-Pt の構造を変形させない束縛回転モードは観測されなかった。以上より、励起される振動モードは単分子接合の伝導軌道を変形させるようなモードであると考えられる。

アセチレン単分子接合の場合、Table.3.2 で示したように観測された振動モードは Pt-C₂ 間の σ 結合を変形させるモードもしくは Pt-C-C-Pt 間の構造を変形させるモードであった。伝導パスとして電極と分子が形成した σ 軌道と π 軌道が使われると考えると、エチレン単分子接合において励起された振動モードと同様の傾向を示している。

7.3. 結論

Pt 電極間にエチレン・アセチレン単分子を架橋させることで、高い伝導度をもつ単分子ワイヤの作製を試みた。さらに作製した単分子ワイヤを用いて、単分子接合中における伝導電子と振動の相互作用に関して調べた。伝導度計測から、エチレンおよびアセチレン単分子接合は $0.9 G_0$ と金属単原子接合同程度の伝導度を示すことが分かった。振動スペクトル測定より、エチレンは電極間を σ 結合により架橋し、アセチレンは σ 結合と π 結合で架橋していることが示された。以上より、金属単原子接合同程度の単分子ワイヤの形成に成功した。また、観測された振動スペクトルはエチレン・アセチレン単分子接合の伝導軌道を変形させるものであった。接合の伝導度による伝導度が上昇するスペクトルと減少するスペクトルの入れ替わりはエチレンでは観測されたが、アセチレンでは観測されなかった。これは単分子接合での分子の金属 - 分子結合の性質の違いを反映していると考えられる。

参考文献

1. Cuevas, J. C.; Scheer., E. *Molecular Electronics*; World Scientific Publishing Co. Pte. Ltd.; Singapore, 2010.
2. S. Ho Choi, B. Kim, and C. D. Frisbie, *Science* **320**, 1482 (2008).
3. R. Yamada, H. Kumazawa, T. Noutoshi, S. Tanaka, and H. Tada, *Nano Lett.* **8**, 1237 (2008).
4. G. Sedghi, K. Sawada, L. J. Esdaile, M. Hoffmann, H. L. Anderson, D. Bethell, W. Haiss, S. J. Higgins, and R. J. Nichols, *J. Am. Chem. Soc.* **130**, 8582 (2008).
5. F. Chen, X. Li, J. Hihath, Z. Huang, and N. Tao, *J. Am. Chem. Soc.* **128**, 15874 (2006).
6. M. Kiguchi, O. Tal, S. Wohlthat, F. Pauly, M. Krieger, D. Djukic, J. C. Cuevas, and J. M. van Ruitenbeek, *Phys. Rev. Lett.* **101**, 046801 (2008).
7. M. Kiguchi, *Appl. Phys. Lett.* **95**, 073301 (2009).

8. J. M. Essen, J. Haubrich, C. Becker, and K. Wandelt, *Surf. Sci.* **601**, 3472 (2007).
9. J. A. Horsley, J. Stöhr, and R. J. Koestner, *J. Chem. Phys.* **83**, 3146 (1985).
10. M. B. Hugenschmidt, P. Dolle, J. Jupille, and A. Cassuto, *J. Vac. Sci. Technol. A Vacuum, Surfaces, Film.* **7**, 3312 (1989).
11. H. Ibach and S. Lehwald, *J. Vac. Sci. Technol.* **15**, 407 (1978).
12. M. R. Albert, L. G. Sneddon, W. Eberhardt, F. Greuter, T. Gustafsson, and E. W. Plummer, *Surf. Sci.* **120**, 19 (1982).
13. F. Mittendorfer, C. Thomazeau, P. Raybaud, and H. Toulhoat, *J. Phys. Chem. B* **107**, 12287 (2003).
14. J. Silvestre and H. Roald, *J. Vac. Sci. Technol. A Vacuum, Surfaces, Film.* **4**, 1336 (1986).
15. P. Sautet and J.-F. Paul, *Catal. Letters* **9**, 245 (1991).
16. O. Tal, M. Kiguchi, W. Thijssen, D. Djukic, C. Untiedt, R. Smit, and J. van Ruitenbeek, *Phys. Rev. B* **80**, 085427 (2009).
17. T. Shimazaki and Y. Asai, *Phys. Rev. B* **77**, 115428 (2008).
18. N. Okabayashi, M. Paulsson, H. Ueba, Y. Konda, and T. Komeda, *Nano Lett.* **10**, 2950 (2010).
19. D. P. Long, J. L. Lazorcik, B. A. Mantooth, M. H. Moore, M. A. Ratner, A. Troisi, Y. Yao, J. W. Ciszek, J. M. Tour, and R. Shashidhar, *Nat. Mater.* **5**, 901 (2006).
20. H. Song, Y. Kim, Y. H. Jang, H. Jeong, M. A. Reed, and T. Lee, *Nature* **462**, 1039 (2009).
21. Y. Kim, T. Pietsch, A. Erbe, W. Belzig, and E. Scheer, *Nano Lett.* **11**, 3734 (2011).
22. J. Hihath, C. R. Arroyo, G. Rubio-Bollinger, N. Tao, and N. Agrait, *Nano Lett.* **8**, 1673 (2008).
23. J. M. Beebe, H. J. Moore, T. R. Lee, and J. G. Kushmerick, *Nano Lett.* **7**, 1364 (2007).
24. O. Tal, M. Krieger, B. Leerink, and J. van Ruitenbeek, *Phys. Rev. Lett.* **100**, 196804 (2008).
25. R. H. M. Smit, Y. Noat, C. Untiedt, N. D. Lang, M. C. van Hemert, and J. M. van Ruitenbeek, *Nature* **419**, 906 (2002).
26. M. Paulsson, T. Frederiksen, H. Ueba, N. Lorente, and M. Brandbyge, *Phys. Rev. Lett.* **100**, 226604 (2008).
27. N. Agrait, A. L. Yeyati, and J. M. van Ruitenbeek, *Phys. Rep.* **377**, 81 (2003).
28. Y. G. Naidyuk, I. K. Yanson, *Point-Contact Spectroscopy*, Springer, USA, 2005.
29. M. Tsukada and K. Mitsutake, *J. Phys. Soc. Japan* **78**, 084701 (2009).
30. C. E. Anson, B. T. Keiller, I. A. Oxton, D. B. Powell, and N. Sheppard, *J. Chem. Soc.*

Chem. Commun. 470 (1983).

第 8 章

金属ナノギャップ中に吸着した分子の光化学反応

8.1. 序論

これまで構築してきた反応計測システムとモデル系から得られた単分子接合の構造や伝導特性の知見をもとに、単分子接合の光化学反応の研究に着手した。

近年、光化学反応を用いたスイッチング特性に関する研究が多くなされている。様々なフォトクロミック分子接合を用いて、光の照射によって伝導度が増減するようなスイッチング特性が調べられている。フォトクロミック分子として有名なジアリルエテンを用いた単分子接合は、Fig.8.1のように分子内の閉じた状態の単分子接合に対して、可視光を照射すると、伝導度が下がるスイッチング特性が観測されている[1]。また、Fig.8.2のようなdimethyldihydropyrene 誘導体の単分子接合は 10^4 程度の高い ON/OFF 比を持っていることが示されている[2]。

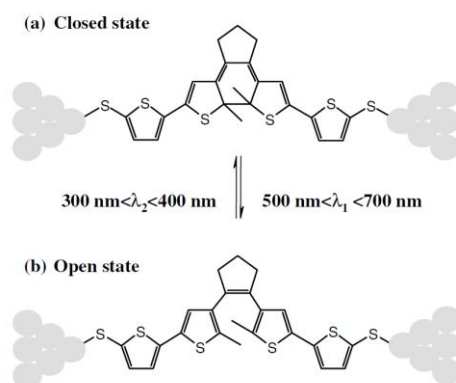


Fig.8.1 : ジアリルエテン単分子接合 D. Dulić *et al.* (2003) [1].

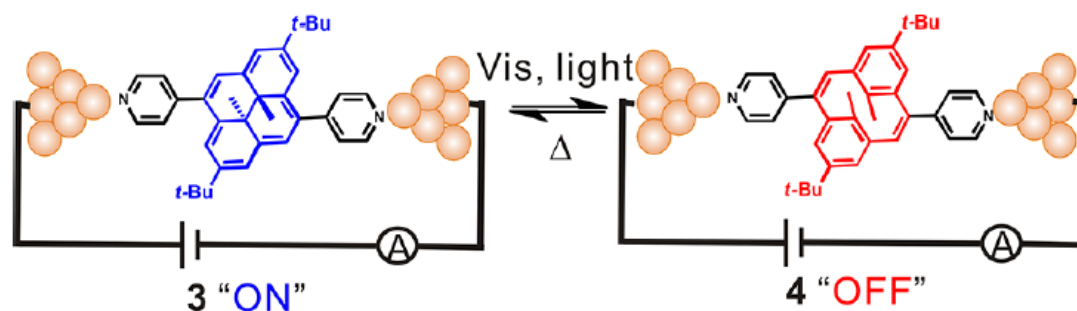


Fig.8.2 : dimethyldihydropyrene 誘導体の単分子接合 D. Roldan *et al.*, (2013) [2].

近年、基礎科学の方面では、2つの分子金属界面を持つ単分子接合を用いることで、表面上やバルクとは異なった分子の性質を引き出すと言う試みがなされている。ベンゼンやエチレン、アセチレンはバルクでは絶縁体であるが、単一分子がPt電極間を架橋することで、金属単原子接合同程度の伝導度 $1 G_0$ を示す[3]など、単分子接合特有の物性変化が起こることが報告されている。このような物性変化は、電極と分子が強く相互作用し、分子の電子状態が大きく変化することによって起こる。単分子接合を形成することで、電子状態を変化させると、バルクとは異なる光化学反応が起こる可能性があると考えられる。また、単分子接合の対向電極上の構造を利用することで、増強場をもちいた新たな反応場として用いることができる可能性がある。先行研究において、ナノギャップ中に存在する分子のみを二光子吸収によって反応させると言う試みがなされている[4]。増強場は、Au, Ag, Cu 金属ナノギャップにおいて、強く増強されることが報告されている。そこで、Au, Ag, Cu を電極として用いた、単分子接合の構造を利用することで、増強場による二光子吸収により、反応に必要なエネルギーをバルクや表面上よりも低くすることができる可能性があると考えられる。

そこで、本研究は金属と π 電子が相互作用し、振動モードを同定しやすい小さな分子を用いることで、先の課題の解決を図った。単分子接合の光化学反応を研究する足掛かりとして今回は Pt(111)表面上で光化学反応が進行するといわれている *cis*-1,2-ジクロロエチレンに注目した[5]。この分子は 110 K で $di-\sigma$ 結合で Pt(111)表面上に吸着する。200 nm 以上の波長をもつ光を当てると塩素が脱離し、表面上にはアセチレンが残る。一方、237 nm 以上の波長をもつ光を照射すると、塩素原子とアセチレンが表面上に吸着した構造をとることが知られている。本研究では初めに、表面上で起こる反応を用いて、単分子接合上での反応を見ることにした。

さらに、現在注目されている水分子についても注目した。水分子の光化学反応は古くから、水素燃料の製造プロセスへの実用化へ向けて多くの研究がなされている。また、金属表面上での光化学反応の基礎過程の研究と言う観点でも、研究が行われている。Pd 表面上に吸着した場合、紫外光を照射することで、 H_2O が OH になる直接励起過程の光解離反応と、 H_2O と光脱離により生成した O から OH が生じる反応が起こることが知られている[6]。水分子を Cu ナノ電極に架橋させた単分子接合を形成することで、電子状態が変化し、反応が起こる可能性がある。また、二光子吸収による反応が起こる可能性もある。そこで、最終的には水分子を用いた反応により、単分子接合特有の反応を狙うことにした。

本研究では、まず、*cis*-1,2-ジクロロエチレン雰囲気下の Pt 接合の伝導度・IETS 計測を行い、照射前後での構造変化について検討することを目的とした。さらに、水雰囲気下の Cu 接合の伝導度計測により、単分子接合のみで起こる反応を試みた。

8.2. 結果と考察

Fig.8. 3(a)は接合を伸長した際の伝導度変化を示したコンダクタンストレースである。黒線は超高真空中の、青線は *cis*-1,2-DCE 導入後の、赤線は可視・紫外光(>200nm)照射後の Pt 接合のデータを示している。超高真空中の Pt 接合の場合は破断直前に $1.5 G_0$ に Pt 単原子接合に対応したプラトーが観測された。この伝導度は Pt 単原子接合と対応している。なお、分子を導入しない状態で可視・紫外光を照射したところ、接合の伝導度に変化はなかった。in situ にて *cis*-1,2-DCE を導入したところ、 $1 G_0$ 付近の幅広い領域にわたってプラトーが観測された。Pt 電極間にギャップを開けた状態で、可視・紫外光を 90 分程度照射したところ、照射前と比べて $1 G_0$ のプラトーの観測頻度が増加した。なお、分子導入前に可視・紫外光を照射したが、伝導度の変化は見られなかった。Fig.8. 3 (b)はコンダクタンスヒストグラムである。コンダクタンスヒストグラムは、 ~ 1000 回程度のトレースを積算して作成した。トレースに対応して、Pt 接合の場合は $1.5 G_0$ にピークが、*cis*-1,2-DCE 導入後は $1 G_0$ 付近に幅広い構造が、光照射後は $1 G_0$ にはっきりとしたピークが観測された。伝導度計測を通じて、光の照射によって、単分子接合の伝導挙動が変化することが示された。

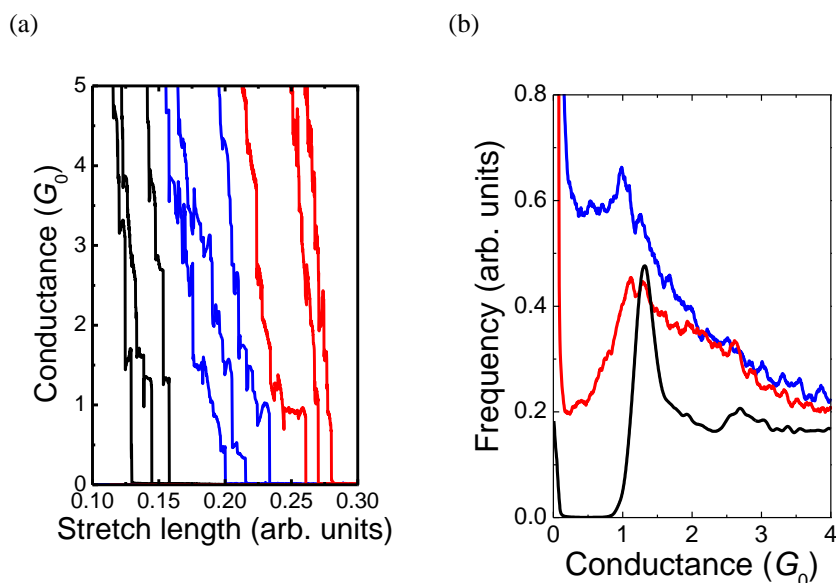


Fig.8. 3 : Pt ナノ接合の(a)コンダクタンストレース(b)コンダクタンスヒストグラム。黒線：超高真空中、青線：*cis*-1,2-DCE 導入後、赤線：可視・紫外光(>200 nm)照射後。

Fig.8. 4 は *cis*-1,2-ジクロロエチレン雰囲気下の Pt ナノ接合の非弾性トンネルスペクトルである。(a)の可視・紫外照射前の結果では 50 meV に、(b)の可視・紫外照射後の結果では 60 meV に対称なピークが観測された。振動モードの決定のために、得られた非弾性トンネルスペクトルのピークのエネルギー値を振動モードの分布関数を作成した。Fig.8. 5 は振動

モードの分布関数である．赤線は可視・紫外光照射前の結果を，黒線は可視・紫外光照射後の結果を示している．光照射前の結果では 45, 80 meV に振動モードが観測された．単分子接合と表面を単純に比較することはできないが，今回は得られた振動モードを表面吸着系の先行研究の結果と比較することで構造決定を行った．先行研究の Pt (111)面上にジクロロエチレンが吸着した際の EELS スペクトルでは，振動モードからジクロロエチレンは di- σ 結合していることが示されている[5]．この先行研究では，55 meV に Pt-C 伸縮モードが，80 meV に C-Cl 伸縮モードが観測されている．今回得られたモードともおおよそ一致しており，ジクロロエチレン雰囲気下の Pt ナノ接合はジクロロエチレンが Pt ナノ電極に di- σ 結合で架橋した構造をとり，実験によって得られた 45, 80 meV のモードはそれぞれ Pt-C 伸縮モードと C-Cl 伸縮モードに対応していると考えられる．

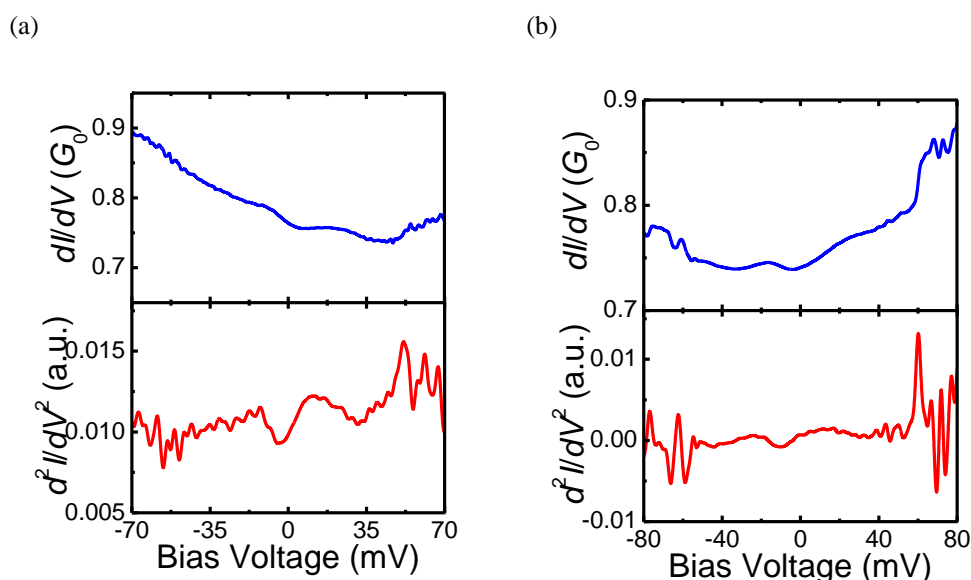


Fig.8. 4 : *cis*-1,2-ジクロロエチレン雰囲気下の Pt ナノ接合の非弾性トンネルスペクトル．(a) 可視・紫外光照射前，(b)可視・紫外光照射後．

Fig.8. 5 の可視・紫外光照射後の振動モードの分布関数においては，25-75 meV に振動モードが観測された．可視・紫外光照射前と同様に，可視・紫外照射後の結果についても得られた振動モードを先行研究と比較することで構造決定を行った．表面吸着系では，Pt 表面に di- σ 結合したジクロロエチレンは先に述べた通りに 55, 80 meV，Pt 表面に吸着した Cl 原子は 35 meV の振動モードが観測されている[5]．また，Pt ナノ電極間を di- σ/π 結合で結合したアセチレン単分子接合は 40, 65, 95 meV にモードが観測されている[7]．よって，光照射後の単分子接合にもこれらの化学種が吸着している考えられる．以上より，可視・紫外光照射により，アセチレン・塩素が生成する光化学反応が起きたことが示唆された．

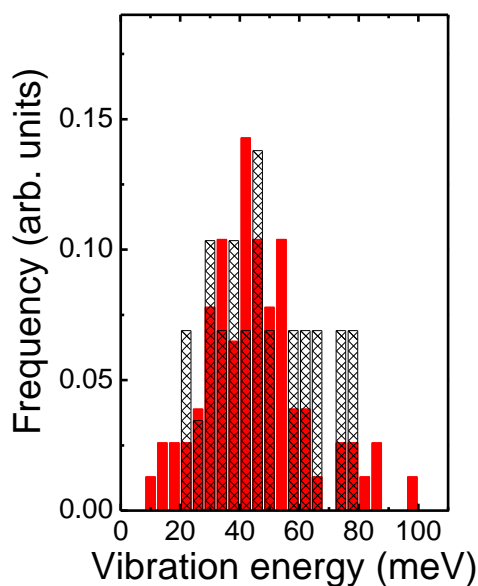


Fig.8. 5 : *cis*-1,2-ジクロロエチレン雰囲気下の Pt ナノ接合の振動モードの分布関数. 赤線 : 可視・紫外光照射前, 黒線 : 可視・紫外光照射後.

DCE 単分子接合は $1 G_0$ 付近の高い伝導度を持った. 高い伝導度を持った要因について考察する. 先行研究でも, Pt 電極を架橋した C_{60} 単分子接合は, $1 G_0$ 付近の高い伝導度を持つことが知られている[8]. これらの単分子接合には分子が π 電子を持っている, 電極と π 電子が相互作用すると言った特徴がある. 以上の傾向から, Pt 電極間を架橋したジクロロエチレンも分子が π 電子を持っており, 電極と π 電子が相互作用していると考えられる. 表面と単分子接合の単純な比較は難しいが, 先行研究において, Pt(111)面上に吸着したジクロロエチレンでは, 紫外光電子分光でマルチレイヤーとモノレイヤーとで π 軌道が関与するピーク位置がシフトしていること, X線吸収スペクトルでマルチレイヤーと比較してモノレイヤーの π^* ピークがブロード化していること[9]から, ジクロロエチレンの π 電子と Pt が相互作用していることが示されている. これは伝導度から予想される特徴とも一致している.

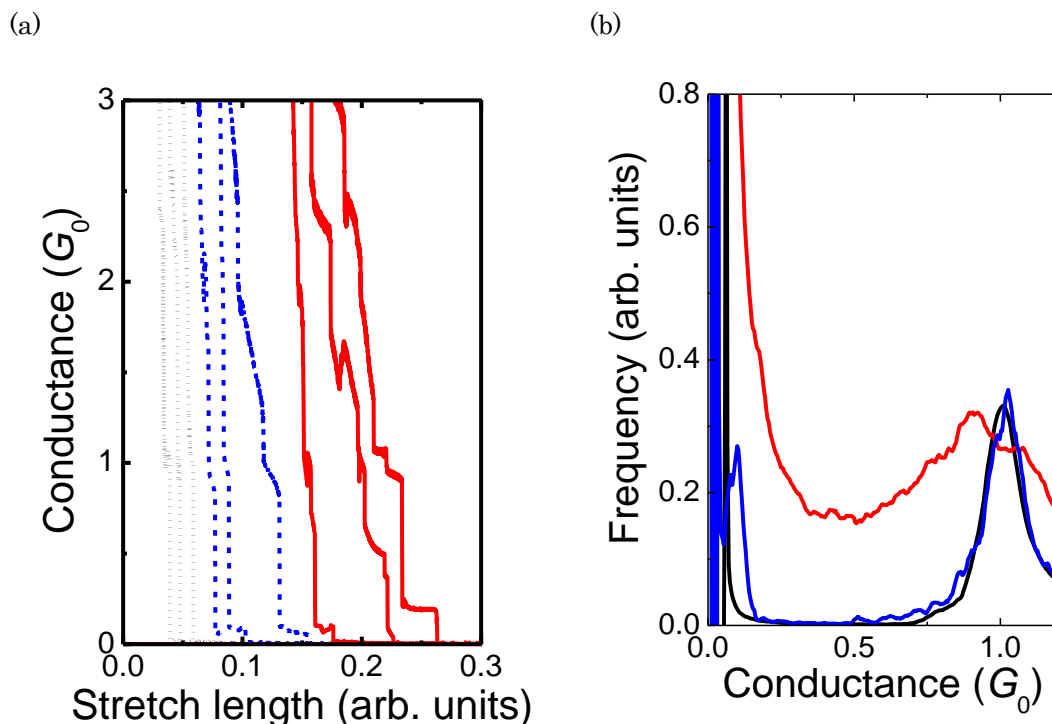


Fig.8. 6 : Pt ナノ接合の(a)コンダクタンストレース(b)コンダクタンスヒストグラム．黒線：超高真空中，青線： H_2O 導入後，赤線：可視・紫外光($>200\text{nm}$)照射後．

次に、 H_2O 導入時の Cu ナノ接合に対する光照射実験について述べる． Fig.8. 6 は Pt ナノ接合の(a)コンダクタンストレース(b)コンダクタンスヒストグラムである． まず， 清浄な Cu ナノ接合のコンダクタンストレースでは， $1G_0$ にプラトーが観測された． また， 対応したコンダクタンスヒストグラムには， $1G_0$ にピークが観測され， $1G_0$ 以下の伝導度はほとんど観測されなかった． H_2O 導入後の Cu ナノ接合のコンダクタンストレースでは， $1G_0$ の伝導度プラトーが観測された後に， $0.1G_0$ にもプラトーが観測された． コンダクタンスヒストグラムには， $1G_0$ のピークに加えて， $0.1G_0$ にもピークが観測された． 接合が切れた状態で光を照射した後， 伝導度計測を行うと， コンダクタンストレースには， 破断直前に $1G_0$ 以下の様々な伝導度にプラトーが観測され， コンダクタンスヒストグラムには， $1G_0$ 以下に幅広い構造が観測された．

伝導度計測の結果から， 光照射前後に形成された接合の状態を推定する． H_2O 導入時に形成される可能性のある吸着種は， 表面吸着系の実験では， H_2O ， H_2 ， H ， OH ， O_2 ， O であると考えられている[6]． これまで， 本論文にて H_2 導入時の Cu ナノ接合， 先行研究にて酸素導入時の Cu ナノ接合の伝導度計測が報告されている． H_2 導入時の Cu ナノ接合のコンダクタンスヒストグラムでは， $0.2G_0$ にピークが観測された[10]． 単分子接合の振動スペクトル計測から， Cu 電極間に H_2 が架橋した単分子接合が形成したことが示された． また，

酸素導入時の Cu ナノ接合のコンダクタンスヒストグラムでは、 $1 G_0$ 以下に幅広い構造が観測されている。また、長さの計測から、O が架橋していることが示唆された[11, 12]。今回、 H_2O 導入時は $0.1 G_0$ にピークが観測されたことから、 H_2O 以外のものがナノ接合上に吸着あるいはナノ電極間を架橋していると考えられる。また、照射後は、コンダクタンスヒストグラムに $1 G_0$ 以下に幅広い構造が観測された。この形状は酸素導入時の Cu ナノ接合のコンダクタンスヒストグラムと近いと考えられる。よって、照射後は、Cu 電極間を O が架橋している可能性があると考えられる。

今回、水分子の反応が進行した理由として電子構造の変調、2 光子吸収による光化学反応の進行が考えられる。Cu 電極に吸着した水分子の電子状態の変調により、反応のポテンシャル曲線が変形し、気相では進行しなかった反応が進行した可能性がある。もう一つの可能性は光増強場である。Cu ナノギャップでは、照射によりプラズモンが励起され、2つのプラズモンが相互作用することで、強い光増強場が形成される[13]。Cu ナノギャップ中に発生する強い電場増強により、2 光子吸収による反応が起こり、気相では進行しなかった光化学反応が進行した可能性も考えられる。

8.3. 結論

本研究では、ナノギャップ間に吸着した分子の光化学反応を単分子計測によってとらえることに成功した。初めに、既知の金属表面上の反応を単分子接合で観測する事を目指した。そこで、表面上の光化学反応のモデル系として知られているハロゲン化炭化水素である *cis*-1,2-ジクロロエチレン(DCE)に注目した。この分子は 110 K において $di-\sigma$ 結合で Pt(111)表面上に吸着し、紫外照射により塩素が脱離し、塩素とアセチレンが生成することが知られている。*cis*-1,2-DCE 導入後に形成される単分子接合は $1 G_0$ 付近の幅広い領域に伝導度を示した。接合の構造を決定するために、IETS 計測を行った。この IETS では、50 meV 付近に振動モードが観測された。この振動モードのエネルギーは単結晶表面吸着系で観測される *cis*-1,2-DCE と Pt 間の振動モードのエネルギー(55 meV)とよく一致しており、IETS 計測により *cis*-1,2-DCE が確かに Pt 電極間を架橋していることが示された。続いて、接合に可視・紫外光(>200nm)を 90 分間照射したところ、照射前とは異なり、 $1 G_0$ の伝導度を持つ構造が選択的に形成されることが明らかになった。IETS 計測を行ったところ、25~75 meV の広い領域に、照射前とは異なる振動モードが観測された。この結果は光によって新たな構造が形成したことを示している。以上、*cis*-1,2-DCE の分解反応を単分子接合の電気伝導度、IETS 計測を用いて示すことに成功した。

続いて、水分子を用いて、気相、金属表面上など他の系では観測されない単分子接合特有の反応の探索を目指した。Cu に水を導入した際にできる単分子接合は $0.1 G_0$ の伝導度を示した。続いて、可視・紫外光 (>200nm) を照射すると、接合は破断直前に $1 G_0$ 以下の様々な伝導度を示した。この伝導度変化は、水分子の光化学反応

の進行を示唆している。水は、気相において190 nm以下の波長の光を照射すると、 $\text{H}_2\text{O} + \text{光} \rightarrow \text{H} + \text{OH}$ と言った反応が進行することが知られている。今回、水分子の反応が進行した理由として電子構造の変調、2光子吸収による光化学反応の進行が考えられる。Cu電極に吸着した水分子の電子状態の変調により、反応のポテンシャル曲線が変形し、気相では進行しなかった反応が進行した可能性がある。もう一つの可能性は光増強場である。Cuナノギャップでは、光照射によりプラズモンが励起され、2つのプラズモンが相互作用することで、強い光増強場が形成される。Cuナノギャップ中に発生する強い電場増強により、2光子吸収による反応が起こり、気相では進行しなかった光化学反応が進行した可能性も考えられる。

参考文献

1. D. Dulić, S. van der Molen, T. Kudernac, H. Jonkman, J. de Jong, T. Bowden, J. van Esch, B. Feringa, and B. van Wees, *Phys. Rev. Lett.* **91**, 207402/1 (2003).
2. D. Roldan, V. Kaliginedi, S. Cobo, V. Kolivoska, C. Bucher, W. Hong, G. Royal, and T. Wandlowski, *J. Am. Chem. Soc.* **135**, 5974 (2013).
3. M. Kiguchi, O. Tal, S. Wohlthat, F. Pauly, M. Krieger, D. Djukic, J. C. Cuevas, and J. M. van Ruitenbeek, *Phys. Rev. Lett.* **101**, 046801/1 (2008).
4. K. Ueno, S. Juodkazis, T. Shibuya, Y. Yokota, V. Mizeikis, K. Sasaki, and H. Misawa, *J. Am. Chem. Soc.* **130**, 6928 (2008).
5. V. H. Grassian and G. C. Pimentel, *J. Chem. Phys.* **88**, 4484 (1988).
6. X.-L. Zhou, X.-Y. Zhu, and J. M. White, *Surf. Sci. Rep.* **13**, 73 (1991).
7. T. Nakazumi, S. Kaneko, R. Matsushita, and M. Kiguchi, *J. Phys. Chem. C* **116**, 18250 (2012).
8. M. Kiguchi, *Appl. Phys. Lett.* **95**, 073301/1 (2009).
9. A. Cassuto, M. B. Hugenschmidt, P. Parent, C. Laffon, and H. G. Tourillon, *Surf. Sci.* **310**, 390 (1994).
10. R. Matsushita, S. Kaneko, T. Nakazumi, and M. Kiguchi, *Phys. Rev. B* **84**, 245412/1 (2011).
11. W. H. A. Thijssen, D. Marjenburgh, R. Bremmer, and J. M. van Ruitenbeek, *Phys. Rev. Lett.* **96**, 026806/1 (2006).
12. W. H. A. Thijssen, M. Strange, J. M. J. aan de Brugh, and J. M. van Ruitenbeek, *New J. Phys.* **10**, 033005/1 (2008).
13. G. H. Chan, J. Zhao, E. M. Hicks, G. C. Schatz, and R. P. Van Duyne, *Nano Lett.* **7**, 1947 (2007).

第9章

総括

本研究では、単分子接合という特殊な場を利用し、孤立分子やバルクとは異なる新規な光化学反応を探索し、その機構解明を目指した。単分子接合の光化学反応を研究するには、反応中に単分子接合を保持し続けられるような高度な機械的安定性、反応を *in-situ* で観測出来る計測システムの開発が不可欠である。そこで本研究では、電極構造の最適化による単分子接合の安定化、単分子接合の反応計測システムの構築、そして単分子接合の光化学反応系の探索を行った。

単分子接合の安定形成に向け、接合の形成手法には **Mechanically controllable break junction (MCBJ)**法を用いた。MCBJ では、電極の固定端間の距離を小さくすると、減速比が小さくなり、外界からの機械的な振動が伝わりにくくなるため、安定性が向上する。そこで、電子線リソグラフィを用いた微細加工によって、極限まで電極の固定端間の距離を減少させた。微細加工を用いることで、電極の固定端間の距離は従来の MCBJ 電極と比べて 1/100 のサイズである 4 μm まで小さくすることができた。これにより、単原子接合の寿命を 1000 倍程度向上させることに成功した。

作製した電極を用いて、単分子接合の形成において重要な過程である、電極の変形過程について検討を行った。3 G_0 以下の伝導度領域において、接合が 3 G_0 を示した後、1 G_0 を示して破断する過程、2 G_0 のみを示して接合が破断する過程が多いことが明らかになった。3 G_0 , 2 G_0 , 1 G_0 の伝導度はそれぞれ、3 原子、2 原子、1 原子の太さの接合が形成したことと対応している。今回得られた伝導度の挙動は、対称な 3 原子列の接合が 1 原子列の接合へと変形し、非対称な 2 原子列の接合は 1 原子列の接合へ変形することなく破断することを示している。自発破断過程では破断速度が、接合が熱力学的に安定な結晶構造に変形する速度と比べて遅いため、接合の破断方向が [100], [110], [111] に沿った構造が形成しやすくなる。fcc 結晶の Au の場合、接合は {111} 面に沿ったすべり変形によって、接合は変形する。Au[100], [110] 接合では、4 つの {111} 面のうち破断方向と垂直ではないものは 2 方向のみなので、接合は非対称に変形し、非対称な 2 原子列が形成した。一方、Au[111] 接合では、軸方向に対し対称的に破断方向に対して垂直でない 3 つの {111} 面が存在するため、接合は対称に変形した。そのため、非対称な 2 原子列は形成せずに、対称な 3 原子列から 1 原子列へと変形した。以上、微細加工電極を用いて、接合の結晶軸方位に依存した規則的な電極の変形過程を解明することに成功した。

次に単分子接合の反応計測システムの構築を行った。IETS 計測のために極低温で計測できる機構をもった MCBJ 装置を作製した。さらに、装置には極低温において、金属ナノギャップに分子を導入出来る機構、また *in-situ* で光の照射を可能とする機構を組み込んだ。本研究で新たに構築したシステムを用いて、モデル分子について、単分子接合の伝導度・

IETS 計測を行い、Pt 電極間を架橋したエチレン・アセチレン単分子接合、水素を吸着したコバルト単原子ワイヤ、Au, Ag, Cu 電極間を架橋した水素単分子接合といった単分子接合・単原子ワイヤの構造と電気伝導特性を調べた。

初めに、伝導度計測と dI/dV スペクトル計測を行い、Au/H₂/Au 接合と Au/D₂/Au 接合の構造と dI/dV スペクトルについて検討を行った。Au/H₂/Au 接合は $1G_0$ 以下の様々な伝導度を持ち、水素が Au 電極間を架橋していることが、明らかとなった。 dI/dV スペクトルにおいて、Au/H₂/Au 接合では対称なピークが観測されたが、Au/D₂/Au 接合では観測されなかった。 dI/dV スペクトル中のピークは振動励起によって誘起される構造変化に由来するものである。Au/H₂/Au 接合の場合は、接合のゼロ点エネルギーと Au-H₂ の振動エネルギーが大きいため、振動構造変化の活性化エネルギーと励起過程の回数が小さくなるので、構造変化が起こりやすかったと考えられる。一方、Au/D₂/Au 接合は接合のゼロ点エネルギーや Au-D₂ の振動エネルギーが、Au/H₂/Au 接合の場合よりも小さいため、振動構造変化の活性化エネルギーと励起過程の回数が小さくなり、構造変化は観測されなかったと考えられる。

次に、水素雰囲気下での Au, Ag, Cu 単原子接合の構造について、電極形状に注目して検討した。H₂/Cu 接合は $0.2G_0$ に規定された伝導度が観測され、H₂/Au 接合では $1G_0$ 以下に様々な伝導度が観測された。さらにスペクトル計測から、Cu, Au とともに水素単分子接合が形成したことが明らかとなった。長さの解析から、Cu は電極に分子が直接架橋した単分子接合が形成し、Au は分子が単原子ワイヤを介して電極に架橋した単分子接合が形成したことが明らかとなった。伝導度の挙動の違いを、接合の構造の違いから説明した。水素単分子接合中の Au 単原子ワイヤ上に水素が吸着しており、Cu 電極に対しては水素分子が直接結合していることを明らかにした。Au 電極を架橋した接合については Au 単原子ワイヤ上に吸着した水素の影響で様々な伝導度が観測されたと考えられる。また、Cu 電極を架橋した H₂ 単分子接合については、ワイヤが形成しないため、水素が吸着するサイトが少ないため、伝導度が規定されたと考えられる。Au 接合や Cu 接合とは対照的に Ag 単原子接合には水素は強く吸着しなかった。

形成しないと言われている 3d, 4d 金属の単原子ワイヤを、Co 単原子接合に水素を吸着させることで、Co 単原子ワイヤの形成を試みた。形成したワイヤの長さは Co 原子 2 つ分の長さであった。これまでワイヤが形成されないと言われてきた 3d 金属である Co 単原子ワイヤの形成に成功した。また、振動スペクトル計測から水素原子が Co 単原子ワイヤに吸着した構造をとることが示された。Co 単原子ワイヤの形成の要因として吸着した水素に対する電子移動によって d バンドの電子の占有数が減少し、反結合性が低下する点と、水素原子の吸着によるワイヤの表面エネルギーが低下する点が考えられる。

Pt 電極間にエチレン・アセチレン単分子を架橋させることで、高い伝導度をもつ単分子ワイヤの作製を試みた。さらに作製した単分子ワイヤを用いて、単分子接合中における伝導電子と振動の相互作用に関して調べた。伝導度計測から、エチレンおよびアセチレン単分子接合は $0.9 G_0$ と金属単原子接合同程度の伝導度を示すことが分かった。振動スペクトル

ル測定より、エチレンは電極間を σ 結合により架橋し、アセチレンは σ 結合と π 結合で架橋していることが示された。以上より、金属単原子接合と同程度の単分子ワイヤの形成に成功した。また、観測された振動スペクトルはエチレン・アセチレン単分子接合の伝導軌道を変形させるものであった。接合の伝導度による伝導度が上昇するスペクトルと減少するスペクトルの入れ替わりはエチレンでは観測されたが、アセチレンでは観測されなかった。これは単分子接合での分子の金属 - 分子結合の性質の違いを反映していると考えられる。

以上、構築した技術、知見をもとに、単分子接合の光化学反応の研究に着手した。本研究では初めに、機知の金属表面上の反応を単分子接合で観測する事を目指した。そこで、表面上の光化学反応のモデル系として知られているハロゲン化炭化水素である *cis*-1,2-ジクロロエチレン(DCE)に注目した。この分子は 110 K において di- σ 結合で Pt(111)表面上に吸着し、紫外光照射により塩素が脱離し、塩素とアセチレンが生成することが知られている。*cis*-1,2-DCE 導入後に形成される単分子接合は $1 G_0$ 付近の幅広い領域に伝導度を示した。接合の構造を決定するために、IETS 計測を行った。この IETS では、50 meV 付近に振動モードが観測された。この振動モードのエネルギーは単結晶表面吸着系で観測される *cis*-1,2-DCE と Pt 間の振動モードのエネルギー(55 meV)とよく一致しており、IETS 計測により *cis*-1,2-DCE が確かに Pt 電極間を架橋していることが示された。続いて、接合に可視・紫外光(>200 nm)を 90 分間照射したところ、光照射前とは異なり、 $1 G_0$ の伝導度を持つ構造が選択的に形成されることが明らかになった。IETS 計測を行ったところ、25~75 meV の広い領域に、光照射前とは異なる振動モードが観測された。この結果は光によって新たな構造が形成したことを示している。以上、*cis*-1,2-DCE の分解反応を単分子接合の電気伝導度、IETS 計測を用いて示すことに成功した。

続いて、水分子を用いて、気相、金属表面上など他の系では観測されない単分子接合特有の反応の探索を目指した。Cuに水を導入した際にできる単分子接合は $0.1 G_0$ の伝導度を示した。続いて、可視・紫外光 (>200 nm) を照射すると、接合は破断直前に $1 G_0$ 以下の様々な伝導度を示した。この伝導度変化は、水分子の光化学反応の進行を示唆している。水は、気相において190 nm以下の波長の光を照射すると、 $H_2O + \text{光} \rightarrow H + OH$ と言った反応が進行することが知られている。今回、水分子の反応が進行した理由として電子構造の変調、2光子吸収による光化学反応の進行が考えられる。Cu電極に吸着した水分子の電子状態の変調により、反応のポテンシャル曲線が変形し、気相では進行しなかった反応が進行した可能性がある。もう一つの可能性は光増強場である。Cuナノギャップでは、光照射によりプラズモンが励起され、2つのプラズモンが相互作用することで、強い光増強場が形成される。Cuナノギャップ中に発生する強い電場増強により、2光子吸収による反応が起こり、気相では進行しなかった光化学反応が進行した可能性も考えられる。

本研究では電極の機械的安定性の飛躍的な向上、単分子接合の光化学反応システムの構築を行い、単分子接合の光化学反応について検討を行った。その中で、接合の変形過程や構造決定、ナノギャップ中での光による分子の反応に関する知見を得た。得られた知見は、

単分子接合が光化学反応の新たな場となる可能性を示し、単分子接合に関する研究に新たな局面を切り開いたと考えている。

謝辞

本研究を行うにあたり，直接ご指導いただきました東京工業大学 理工学研究科 化学専攻 木口研究室 木口学教授に厚く感謝申し上げます。

異動の際の入学や授業などのさまざまな面でお世話していただいたうえ，私に足りない物理的な視点から有用な助言を頂いた榎敏明名誉教授に心より御礼申し上げます。日頃から有益な助言をいただきました，高井和之博士(法政大学准教授)，藤井慎太郎博士(東京工業大学助教) に深く感謝いたします。日常の生活においてお世話になりました，黒岩朋子氏，榎・木口研究室の皆様感謝申し上げます。

学部 4 年次に研究する上での基礎をご指導いただき，私が北海道大学を離れたのちにも激励の言葉を下さった，村越敬教授（北海道大学）に厚く御礼申し上げます。

微細加工 MCBJ 電極の作製の際，熱心な指導と助言をいただいた和田恭雄教授（東洋大学）に心から感謝致します。微細加工 MCBJ 電極に関して数多くの助言をいただいた谷口正輝教授（大阪大学）に厚く御礼申し上げます。また，お忙しい中，微細加工のプロセスの体験や微細加工 MCBJ による計測方法など指導していただいた筒井真楠准教授に深謝いたします。

最後に私が本研究を行う際に，支えてくださった皆様に深く御礼申し上げます。

業績

(1) 学術雑誌等（紀要・論文集等も含む）に発表した論文，著書

1. **Tomoka Nakazumi**, Yasuo Wada and Manabu Kiguchi, “Self-breaking mechanism of atomic scale Au nanocontact” *Nanotechnology* 23, 405702/1-405702/6 (2012).
2. **Tomoka Nakazumi**, Satoshi Kaneko, Ryuji Matsushita and Manabu Kiguchi, “Electric Conductance of Single Ethylene and Acetylene Molecules Bridging between Pt Electrodes” *The Journal of Physical Chemistry C* 116, 18250-18255 (2012).
3. Ryuji Matsushita, Satoshi Kaneko, **Tomoka Nakazumi** and Manabu Kiguchi, “Effect of metal-molecule contact on electron-vibration interaction in single hydrogen molecule junction” *Physical Review B* 84, 245412/1-245412/5 (2011).
4. Satoshi Kaneko, **Tomoka Nakazumi** and Manabu Kiguchi, “Fabrication of the well defined single benzene molecule junction using Ag electrodes” *Journal of Physical Chemistry Letters* 1, 3520-3523 (2010).
5. **Tomoka Nakazumi** and Manabu Kiguchi, “Formation of Co atomic wire in hydrogen atmosphere” *Journal of Physical Chemistry Letters* 1, 923-926 (2010).
6. Manabu Kiguchi, **Tomoka Nakazumi**, Kunio Hashimoto and Kei Murakoshi, “Atomic motion in H₂ and D₂ single-molecule junctions induced by phonon excitation” *Physical Review B* 81, 45420/1- 45420/4 (2010).
7. Manabu Kiguchi, **Tomoka Nakazumi**, Kunio Hashimoto and Kei Murakoshi, ”Characterization of Au Atomic Contact in Hydrogen Environment using Vibration Spectroscopy of a Single Molecular Junction” *e-Journal of Surface Science and Nanotechnology* 7, 53-56 (2009).

(2) 学術雑誌等又は商業誌における解説，総説

1. 木口学，松下龍二，金子哲，**中住友香**，“単一分子接合の作製およびその物性評価” *日本画像学会誌* 52, 26-33(2013).
2. 木口学，金子哲，**中住友香**，O. Tal, J.M van Ruinetbeek and J. C. Cuevas, “金属電極に架橋したベンゼン,C₆₀単分子接合の構造および伝導特性の解明” *表面科学* 32, 331-336 (2011).

(3) 国際会議における発表

(ポスター発表)

1. **Tomoka Nakazumi**, Yasuo Wada, and Manabu Kiguchi “Breaking mechanism of Au nanocontact during self-breaking process” *International School and Symposium on Molecular Materials*, Tokyo (Japan) 2013/11/5.
2. **Tomoka Nakazumi**, Yasuo Wada, and Manabu Kiguchi “The self-breaking mechanism of Au nanocontacts” *19th International Vacuum Congress*, Paris (France) 2013/9/10
3. **T. Nakazumi**, S. Kaneko, R. Matsushita, M. Kiguchi “Highly conductive single ethylene and acetylene molecule wires bridging Pt electrodes” *the 28th European Conference on Surface Science*, Wrocław (Poland) 2011/8/31.
4. **T. Nakazumi** and M. Kiguchi “Formation of Co Atomic Wire in Hydrogen Atmosphere” *the 27th European Conference on Surface Science*, Groningen (Netherlands) 2010/9/1.
5. **Tomoka Nakazumi** and Manabu Kiguchi “Action spectroscopy of single H₂ and D₂ molecule bridging between Au electrodes” *International Conference on Core Research and Engineering Science of Advanced Materials*, Osaka, 2010/6/2.

(4) 国内学会・シンポジウム等における発表

(口頭発表)

1. ○**中住友香**, 金子哲, 松下龍二, 木口学 “単一不飽和炭化水素分子ワイヤの電子伝導特性” *表面界面スペクトロスコピー2013*, 三島, 2013年12月.
2. ○**中住友香**, 木口学 “cis-1,2-ジクロロエチレン雰囲気下の Pt 接合の伝導度・非弾性トンネルスペクトル計測” *日本化学会第93春季年会*, 草津, 2013年3月.
3. ○**中住友香**, 木口学, 和田恭雄 “自発破断過程における Au ナノ接合の破断過程の解明” *日本物理学会2012年秋季大会*, 横浜, 2012年9月.
4. ○**中住友香**, 金子哲, 松下龍二, 木口学 “Pt ナノ電極間を架橋した不飽和炭化水素分子ワイヤの電子伝導特性” *第5回分子科学討論会*, 札幌, 2011年9月.
5. ○**中住友香**, 金子哲, 木口学 “Pt ナノ電極間に架橋したエチレン・アセチレン分子接合の構造およびその電気伝導特性” *日本物理学会2010年秋季大会*, 大阪, 2010年9月.
6. ○**中住友香**, 木口学, “極低温水素雰囲気下における Au, Ag, Cu 単原子接合の電気伝導特性”, *日本物理学会第65回年次大会*, 岡山, 2010年3月.
7. ○**中住友香**, 木口学, “水素導入による金属単原子ワイヤーの安定形成” *表面・界面スペクトロスコピー2009*, 北海道, 2009年12月.
8. ○**中住友香**, 木口学, “極低温水素雰囲気下における Co 単原子接合の電気伝導度と振

動スペクトルの同時計測”, 日本物理学会 2009 年秋季大会, 熊本, 2009 年 9 月.

9. ○中住友香, 橋本邦男, 木口学, 村越敬, “極低温における Au 電極間を架橋した水素の単分子振動スペクトル”, 日本物理学会第 64 回年次大会, 東京, 2009 年 3 月.
10. ○中住友香, 橋本邦男, 木口学, 村越敬, “水素を吸着した Au 単原子接合の振動スペクトル計測”, 日本物理学会 2008 年秋季大会, 岩手, 2008 年 9 月.

(ポスター発表)

1. ○中住友香, 村井大午, 木口学, 塚越一仁 “Development of measurement system for metal nanocontacts under defined environment condition” 第 23 回日本 MRS 年次大会, 横浜, 2013 年 12 月.

(口頭発表・招待講演)

2. ○中住友香 “Pt ナノ電極間を架橋したエチレン・アセチレン単分子接合の電気伝導特性” ナノスケール分子デバイスセミナー, 東京, 2012 年 3 月.

(5) その他 (受賞歴等)

受賞歴

1. International Conference on Core Research and Engineering Science of Advanced Materials ポスター賞 2010.6.2

平成 24 年度 日本表面科学会 論文賞, 2012.11.21