

令和 2 年 5 月 26 日現在

機関番号：13301

研究種目：国際共同研究加速基金（国際共同研究強化）

研究期間：2017～2019

課題番号：16KK0096

研究課題名（和文）力と振動分光による単一原子の元素識別（国際共同研究強化）

研究課題名（英文）Chemical identification of a single atom by using the force measurements and vibrational spectroscopy(Fostering Joint International Research)

研究代表者

岡林 則夫 (Okabayashi, Norio)

金沢大学・数物科学系・助教

研究者番号：90387853

交付決定額（研究期間全体）：（直接経費） 10,200,000円

渡航期間： 7ヶ月

研究成果の概要（和文）：ドイツ・Regensburg大のGiessibl教授との国際共同研究として、原子間力顕微鏡と走査型トンネル顕微鏡による振動分光法を組み合わせ、顕微鏡の金属探針と表面上の単一分子や単一原子との相互作用過程を調べた。まず、精密な振動分光が可能になるように装置改良を行い、更に、探針表面間の距離が短い領域において二つの手法の同時計測ができるように測定法を改善した。そして、（1）探針との相互作用による分子の構造変化を含む振動エネルギーの変化を、引力から斥力領域にいたるまで、これまでにない精度で理解した。一方で（2）表面上の原子の場合はその振動エネルギーの計測に用いる信号がとて小さい事がわかった。

研究成果の学術的意義や社会的意義

原子間力顕微鏡や走査型トンネル顕微鏡は、表面上の単一分子や単一原子を可視化できる強力な測定手法である。この二つの顕微鏡技術を融合することで、“見る”ことの極限を一步進めたのが本研究の学術的な意義である。また、このようなプローブ顕微鏡を用いたボトムアップ過程により、複数の単一分子や単一原子から人工的にナノ構造体を作製し、新規の物性を創発しようとする試みが近年盛んに行われている。そのようなボトムアップ過程による新規物性の創発を促進するための基盤的な知見を得たことが、もう一つの学術的な意義である。

研究成果の概要（英文）：By combining atomic force microscopy and scanning tunneling microscopy with inelastic electron tunneling spectroscopy, the interaction process between the metallic tip of a microscope and a single molecule/a single atom has been investigated by collaborating with Prof. Giessibl in Regensburg University. Firstly, the measurement system had been improved such that (1) the high-resolution vibrational spectroscopy is possible and (2) both of AFM and IETS measurements are possible for a very small tip surface distance. Then, the interaction process between a single molecule and a metallic tip including the molecular configuration change has been deeply understood for the attractive force regime to the repulsive force regime. On the other hand, it was found that the inelastic signal for a single atom on a surface is considerably weaker than the case of a single molecule.

研究分野：薄膜・表面界面物性

キーワード：走査型トンネル顕微鏡 原子間力顕微鏡 非弾性電子トンネル分光 表面

1. 研究開始当初の背景

プローブ顕微鏡は、金属探針と表面との距離を原子スケールの距離に縮めた時に引き起こされる様々な相互作用をもとに、表面の凹凸を観察する顕微鏡である。探針表面間に流れるトンネル電流を検出する走査型トンネル顕微鏡 (Scanning Tunneling Microscopy: STM) と探針表面間に働く力を検出する原子間力顕微鏡 (Atomic force microscopy: AFM) は、表面上の単一原子や単一分子を可視化する強力な物性探索のツールである。しかしながら、測定している原子や分子が一体何であるかを、トンネル電流や力の測定のみから識別することは容易ではない。近年、一個一個の原子や分子をもとに、ボトムアップ過程によりレゴのようにナノ構造体を人工的に作製し、新規の物性を創発しようとする試みが盛んに行われている。このようなナノ構造体作製の質を上げるためには、一つ一つの原子や分子の同位体を含めた元素識別を行うという事が必須になる。

このような元素分析を可能にする一つの手法が、STM を用いた非弾性電子トンネル分光 (Inelastic Electron Tunneling Spectroscopy: IETS) である。IETS は、電子が探針表面間をトンネルする際に間に挟まれている分子の振動モードを励起する非弾性トンネル過程を利用した分光法である。IETS は、一分子の分光を可能にする大変強力な手法であるが、信号を検出するために探針を分子に近づけると、探針分子間の相互作用により、分子の振動エネルギーが大きく変化するという問題が生じていた。更に、IETS が適用されてきたのは主として表面上の吸着分子に限られており、表面上の吸着原子へ拡張することは重要な課題となっていた。また、IETS の計測のためにはトンネル電流が流れることが必須なので、非導電性の試料に用いることはできない。非導電性という条件でも適用が可能な AFM を用いた元素識別法の確立も望まれていた。

このような状況のもと、探針からの力が分子振動に及ぼす影響に関する研究を、基盤研究 C 「力場中の単一分子の振動分光」として、ドイツ Regensburg 大の Franz Giessibl 教授との共同研究という形で 2016 年 4 月から開始した。この基課題を更に発展させ、探針表面間の相互作用を深く理解し、AFM における元素識別の可能性を模索し、研究対象を分子から原子へ拡張するため、本研究課題「力と振動分光による単一原子の元素識別」を 2017 年 4 月から開始させた。

2. 研究の目的

本研究の目的は、STM による IETS と AFM を組み合わせ、プローブ顕微鏡の探針先端と表面上の単一の分子や単一原子との間の相互作用をこれまでになく精度で理解するとともに、表面上の単一原子や単一分子の元素分識別法を確立することである。

3. 研究の方法

実験は、ドイツ・Regensburg 大の Franz Giessibl 研に短期滞在することを繰り返し遂行した。装置は、ScientaOmicron 社の LT-SPM である。サンプルは Cu(111)もしくは Cu(110)表面上に孤立して吸着した CO 分子もしくは Cu 吸着原子である。IETS に関しては、その分解能を向上させることが実験結果を正しく解釈するために極めて重要であり、そのために、ノイズ除去システムを構築した。また、第一原理計算をもとにして実験結果の解釈をおこなうため、スペイン Donostia International Physics Center の Thomas Frederiksen 教授、スウェーデン Linnaeus 大の Magnus Paulsson 准教授と共同研究を行った。

4. 研究成果

本研究課題、基課題に共通する課題である IETS の高精度化に関しては、ロックインアンプを用いた計測において、試料や探針の電位に揺らぎを生じさせる外来の高周波ノイズが、IETS の分解能に悪影響を与えていることを見出した。そして、高周波ノイズを減少させるためのフィルターを導入することで、IETS の分解能を格段に改善できた (図 1)。本成果に関しては、Review of Scientific Instruments 90 (2019) 123104-4 において責任著者として報告した。

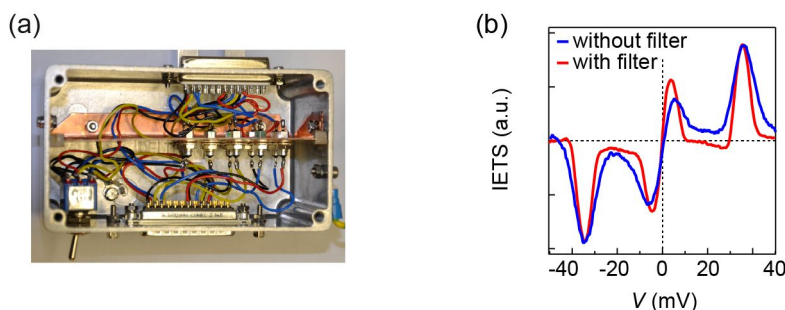


図1 (a) 高周波ノイズを減少させるために作製したフィルターの写真。(b) フィルターを用いた時 (赤線)と用いない時(青線)の CO 分子に対する IETS の結果。

本課題で、主として着目した単一原子の元素識別に関しては、吸着原子に対する IETS の強度がとても小さいことが判明した。CO 分子に対する信号が明瞭に観測できるように実験条件を最適化しても、Cu 吸着原子に関しては有意な信号は検出されなかった(図 2)。この実験結果は、共同研究を行っている Magnus Paulsson 博士の計算によっても再現できており、氏の計算によると、Cu 吸着原子の場合、その IETS 強度が CO 分子に比べて 2 桁程度小さいことが判明した。CO 分子との類似性が期待される Si 吸着原子に対してどのような非弾性信号が検出できるかを計算により見積もったが、Cu 吸着原子と同様に、実験で検出できるような非弾性信号は期待できないという計算結果になった。吸着原子が金属表面に直接吸着した場合、p 状態のトンネルリングへの寄与が大きい CO 分子とは異なり、s 状態が主としてトンネルリングに寄与するから IETS の信号が小さくなると考えている。本成果に関しては、論文作成の準備中である。

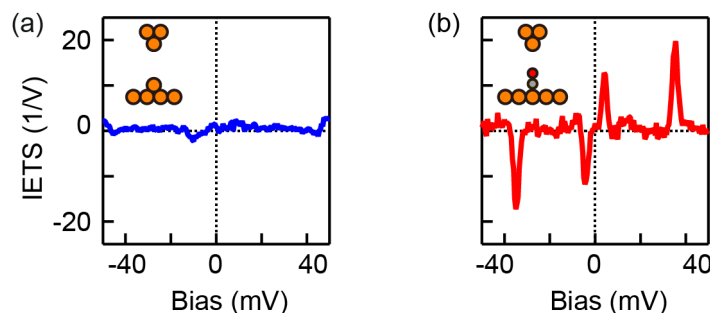


図 2 (a) Cu(110)表面上の Cu 吸着原子に対する IETS。 (b) 参考 Cu(110)表面上の CO 分子に対する IETS。

一方で、基課題で主として取り扱ってきた分子に対する AFM と IETS を融合させた研究は、その進捗が著しかった。具体的には、表面上の単一 CO 分子に対して印加される力と IETS による振動エネルギーの同時計測を行い、CO 分子の振り子振動に対応するモードのエネルギーが、探針からの引力の増加にともなって増大することを見出した(図 3)。更に、この振動エネルギーの変化は、古典論をもとにしたモデルに、ボンドの伸長による効果を考えることで、大変よく説明できることを示した(図 3)。以上の結果は、Proceedings of the National Academy of Sciences of the United States of America 115 (2018) 4571-4576 において筆頭著者兼責任著者として報告した。

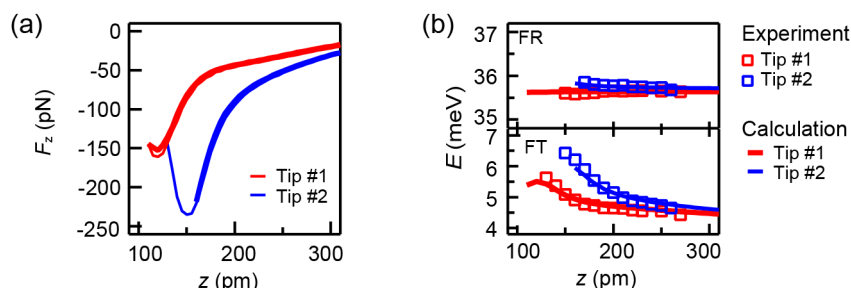


図 3 (a) 探針分子間に働く垂直方向の力の距離依存性を、異なる先端構造をもつ二つの探針を用いて測定した結果。(b) 四角:二つの異なる先端構造をもつ探針に対する、FT モードと FR モードのエネルギー変化の探針分子間距離依存性。実線:モデル計算。

このように、吸着原子に対する IETS の強度が予想以上に小さいことが判明する一方で、CO 分子に対する IETS と AFM の融合の進展が著しいという状況下で、研究計画を練り直し、進捗著しい分子に対する研究を更に推進させ、探針分子間の相互作用過程のより深い理解を目指すとともに、その延長として、力の測定による元素分析の可能性を模索する事とした。具体的には、実験手法の改良を行い、探針分子間の距離が非常に短い領域においても、力の測定と IETS の計測ができるようにした。その結果、引力領域のみならず、斥力領域にいたるまで、探針により印加される力と分子の振動エネルギーの変化の関係を追跡できるようになり、更には、探針からの力により分子の構造変化が起きる場合があり、それにともなって AFM で測定されるエネルギー散逸量に変化が生じることを見出した。これらの結果はスペイン Donostia International Physics Center の理論家である Thomas Frederiksen 教授との共同研究により解釈を試みた。そのメカニズムは、ほぼ解明できており、現在論文にまとめている。

このような研究は、2020 年 4 月から開始された、基盤研究 C「分子の構造変化とエネルギー散逸の関係の解明」において継続発展させる予定である。トンネル電流、力、散逸エネルギーの計測を通じて、探針分子間の相互作用過程をより深く理解するとともに、本課題において当初目的としていた AFM による元素識別の可能性を模索する。例えば、IETS では通常の $^{12}\text{C}^{16}\text{O}$ 以外

に、その同位体 $^{13}\text{C}^{16}\text{O}$ 、 $^{12}\text{C}^{18}\text{O}$ が存在するが、それらは、IETS の測定により単一分子レベルで識別できることを確認している。現在は、このような CO 分子の同位体を、力や散逸エネルギーという測定量から識別するという事を試みている。AFM による元素識別の可能性を分子に対して実証することが、本研究課題で本来目標としてきた吸着原子に対する元素識別に繋がると期待している。

本研究では、探針分子間の相互作用を理解するうえで必須となる、理論によるトンネル過程の解釈も共同研究として行った。本研究において着目している金属表面上の CO 分子を対象とし、分子を流れるトンネル電流を、理論計算のコードを開発・改良することで精密に計算し、実験結果を高い精度で説明できることを示した。この成果は、Physical Review B 96 (2017) 085415-8 において報告した。このような理論面における発展を、現在継続して行っている「分子の構造変化とエネルギー散逸の関係の解明」に組み込み、探針分子間の相互作用の理解をこれまでにないレベルへ深めていきたい。

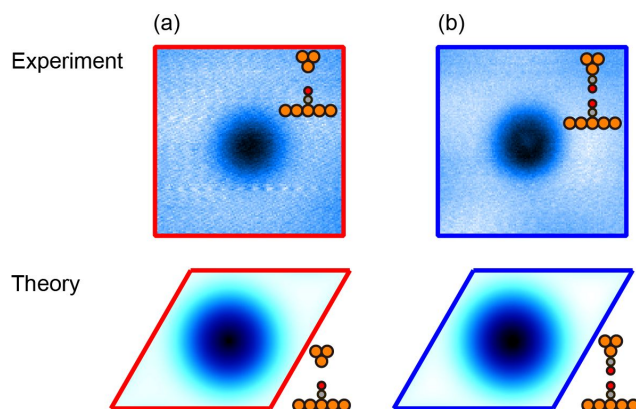


図 3 (a) Cu 表面上の CO 分子の直上付近で金属探針を走査した時のトンネル電流像の実験と理論の比較。(b) 探針先端に CO 分子が吸着している場合のトンネル電流像の実験と理論の比較。

このような Giessibl 教授、Frederiksen 教授、Paulsson 博士との国際共同研究による AFM と STM-IETS を融合させた研究、実験と理論を融合させた研究は、関連分野でも大きな関心がもたれ、日本物理学会誌 (75 巻 5 号 (2020) 279-283) や表面と真空 (61 巻 (2018) 651-656) において研究解説を執筆している。また、朝倉書店の「図説 表面分析ハンドブック」や Springer 社の Springer Handbook of Surface Science における IETS に関連する項目の執筆も行った。

5. 主な発表論文等

〔雑誌論文〕 計5件（うち査読付論文 5件/うち国際共著 4件/うちオープンアクセス 1件）

1. 著者名 岡林 則夫	4. 巻 75
2. 論文標題 走査型トンネル顕微鏡と原子間力顕微鏡の融合による単一分子の振動分光	5. 発行年 2020年
3. 雑誌名 日本物理学会誌	6. 最初と最後の頁 279 ~ 283
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) なし	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -
1. 著者名 Angelo Peronio, Norio Okabayashi, Florian Griesbeck and Franz Giessibl	4. 巻 90
2. 論文標題 Radio frequency filter for an enhanced resolution of inelastic electron tunneling spectroscopy in a combined scanning tunneling- and atomic force microscope	5. 発行年 2019年
3. 雑誌名 Review of Scientific Instruments	6. 最初と最後の頁 123104 ~ 4
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1063/1.5119888	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 該当する
1. 著者名 Norio Okabayashi, Angelo Peronio, Magnus Paulsson, Toyoko Arai, and Franz J. Giessibl	4. 巻 115
2. 論文標題 Vibrations of a molecule in an external force field	5. 発行年 2018年
3. 雑誌名 Proceedings of the National Academy of Sciences	6. 最初と最後の頁 4571 ~ 4576
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1073/pnas.1721498115	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスとしている (また、その予定である)	国際共著 該当する
1. 著者名 岡林 則夫 Alexander Gustafsson, Angelo Peronio, Magnus Paulsson, 新井豊子, and Franz J. Giessibl	4. 巻 61
2. 論文標題 プローブ顕微鏡における探針先端の幾何学的形状と非弾性電子トンネル分光における信号強度の関係	5. 発行年 2018年
3. 雑誌名 Vacuum and Surface Science	6. 最初と最後の頁 651 ~ 656
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1380/vss.61.651	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 該当する

1. 著者名 Alexander Gustafsson, Norio Okabayashi, Angelo Peronio, Franz J. Giessibl, and Magnus Paulsson	4. 巻 96
2. 論文標題 Analysis of STM images with pure and CO-functionalized tips: A first-principles and experimental study	5. 発行年 2017年
3. 雑誌名 Physical Review B	6. 最初と最後の頁 085415 ~ 8
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1103/PhysRevB.96.085415	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 該当する

〔学会発表〕 計20件 (うち招待講演 3件 / うち国際学会 11件)

1. 発表者名 岡林 則夫
2. 発表標題 走査型プローブ顕微鏡による一酸化炭素分子の精密振動分光
3. 学会等名 第931回分子研コロキウム (招待講演)
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 Norio Okabayashi
2. 発表標題 Vibrational energies of a single CO molecule in an external force field
3. 学会等名 Seminar in Fritz Haber institute (国際学会)
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 岡林 則夫
2. 発表標題 STM-IETS とAFM の融合による単一分子の振動分光
3. 学会等名 超空間分解能SPM の最前線 (招待講演)
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 Norio Okabayashi
2. 発表標題 Investigation of inelastic electron tunneling process by combining STM and AFM
3. 学会等名 Seminar in Donostia International Physics Center (招待講演) (国際学会)
4. 発表年 2018年

〔図書〕 計0件

〔産業財産権〕

〔その他〕

<p>プレスリリース：分子に“触れる”と、どのように振動するのか？ 力場中の単一分子の振動エネルギーを解明！ https://www.kanazawa-u.ac.jp/wp-content/uploads/2018/04/180417_01.pdf</p> <p>2018/4/18 北國新聞において報道 “金沢大研究グループ分子の性質正確に把握”</p> <p>金沢大学研究者情報 http://ridb.kanazawa-u.ac.jp/public/detail.php?id=4104&page=2&org2_cd=340200 Researchgate https://www.researchgate.net/profile/Norio_Okabayashi ResearcherID http://www.researcherid.com/rid/C-9781-2013 google scholar https://scholar.google.co.jp/citations?user=DVQxyB4AAAAJ&hl=ja&oi=sra</p>
--

6. 研究組織

	氏名 (ローマ字氏名) (研究者番号)	所属研究機関・部局・職 (機関番号)	備考
主たる渡航先の主たる海外共同研究者	ギージブル フランツ (Franz. J Giessibl)	レーゲンスブルグ大・実験応用物理学科・教授	