The University of Osaka
Institutional Knowledge Archive

Title	1個の分子の温度を測る
Author(s)	谷口, 正輝
Citation	大阪大学低温センターだより. 2011, 156, p. 5-10
Version Type	VoR
URL	https://hdl.handle.net/11094/3722
rights	
Note	

The University of Osaka Institutional Knowledge Archive : OUKA

https://ir.library.osaka-u.ac.jp/

The University of Osaka

1個の分子の温度を測る

産業科学研究所　谷口　正輝（内線4289）
E-mail: taniguti@sanken.osaka-u.ac.jp

1．はじめに

学生時代、有機超伝導体の開発を目指して、有機分子を設計・合成して、これを用いた伝導性錯体の単結晶の作製に明け暮れていた。単結晶の美しい構造や、計測で得られる電気・磁気物性に喜びながら、高い転移温度を持つ超伝導体の出現を待っていた。遂には、超伝導体は得られなかったが、多様な結晶構造と物性が、1分子の微妙な構造の違いによって生み出されることに興味が惹かれていった。では、1分子を電極に直接つなげば、もっと明確に1分子特有の物性が得られるのでは？この思いで、卒業後、研究テーマを1分子の物性に変更した。

とは言え、2001年、1分子の物性研究を開始した当時、ナノスケールの電極を作るのですら困難であった。当然、電極―1分子―電極接合（1分子接合）の物性は、まだまだ夢であった。ところが、現在では、電極に接合されている分子の数、1分子の種類の識別、1分子の温度計測ができるようになっている。本稿では、行ってきた研究の順を追って、1分子物性を紹介していきたい。

2．少数分子・1分子の計測法

1分子物性を研究する上で、最も重要なことは、再現性良く1分子接合を作り、電気計測をする技術である。研究を開始してから数年間は、微細加工技術を駆使して、シリコン基板上にナノ電極を作っていた。しかし、1分子に対応する数nmのギャップを持つ電極（ナノギャップ電極）の作製は困難であった。突破口は、意外なところにあった。

両手で箸を持ち、親指で箸の中心を押すと割れて隙間ができる。この3点曲げの要領で、金属細線を割ると、そこには、ナノスケールのギャップが出来るはずである。これが、開発したナノ加工機械的破断接合（Nano-MCBJ*）の動作原理である（図1）[1,2]。実際の実験では、絶縁膜で被覆した弾性基板の上に、微細加工技術により作製したナノ金属細線を使用する。ピエゾ素子を用いて、ナノ金属細線を破断、あるいは接合することで、数nm程度のギャップ電極を、0.1 Åの精度で作製することができる。

まず、1原子接合のコンダクタンス計測を行った。Nano-MCBJを使って、金のナノ細線を徐々に破断するときのコンダクタンス変化（コンダクタストレース）を計測すると、量子コンダクタンス

---

*この印の付いている語は、後に「用語説明」があります。

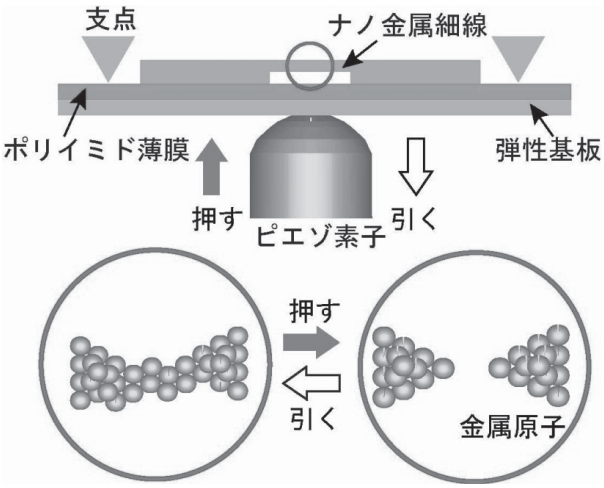

図 1a

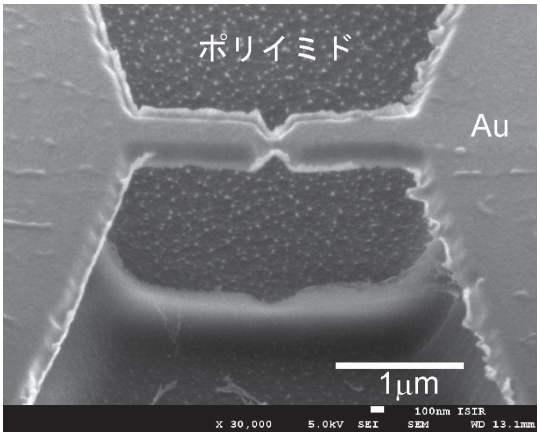

図 1b

図 **1**　**1** 分子計測技術。(**a**) ナノ加工機械的破断接合（**Nano-MCBJ**）の模式図。ピエゾ素子を押すと、ナノ金属細線が破断されて、ナノギャップが形成される。ピエゾ素子を引くと、ナノ金属細線が接合される。(**b**) ナノ金属細線の走査電子顕微鏡像。

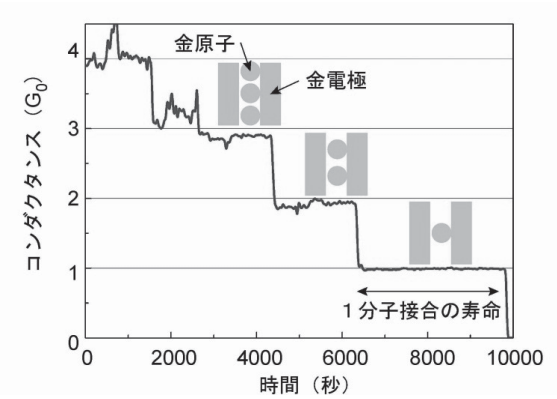

図 2a

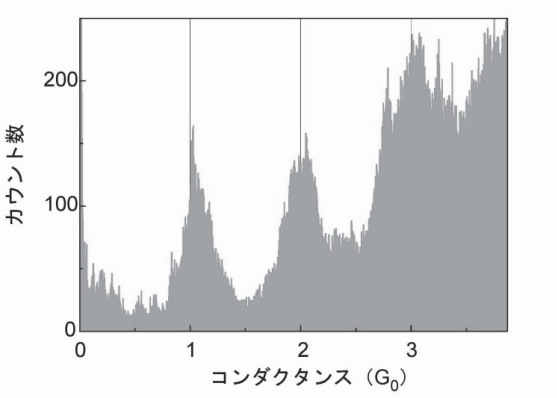

図 2b

図 **2**　破断過程におけるナノ金属細線の電気特性。(**a**) ナノ金属細線のコンダクタンスの時間変化（コンダクタンストレース）。時間の経過とともに、電極間が引き伸ばされる。G_0は、量子コンダクタンス。**1** 個の原子・分子接合の寿命は、**1** 原子・分子コンダクタンスが保持されている時間で定義される。(**b**) 図**2a**に示されるコンダクタンストレースを**1000**回積算して作成されたコンダクタンスヒストグラム。コンダクタンストレースのプラトーに対応して、**1** G_0、**2** G_0、**3** G_0にピークが得られる。

（**1**G_0**=77.5** μ**S***）の整数倍にプラトーが観察された（図**2a**）。**1000**回のコンダクタンストレースを積算したヒストグラムには、プラトーに対応して、**1**G_0の整数倍にピークが見られる（図**2b**）。透過電子顕微鏡の観察から、**1** G_0と**2** G_0が、それぞれ、金原子 **1** 個、金原子 **2** 個の接合であることが分かっている[3]。このことから、**Nano-MCBJ**を使うと、**1** 原子接合のコンダクタンスを計測することができる。ここで、**1** G_0のプラトーの長さは、**1** 原子接合の保持時間、つまり寿命である。**Nano-MCBJ**の最大の特徴は、作製したナノギャップを、室温で **1** 日程度保持できる長寿命にある[2]。この優れた安定性が、**1** 分子接合物性の研究を可能にしている。

3．分子数の決定

Nano-MCBJで作製するナノギャップ電極を使って計測をはじめると、たちまち接合されている分子の数が問題になる。我々が行っている分子数の決定法は、簡単な原理に基づいている。分子間で強い相互作用がなければ、分子が電極に対して **1** 個、**2** 個、**3** 個と並列に接合されると、電極間に流れる電流は **1** 倍、**2** 倍、**3** 倍と整数倍に変化するはずである。つまり、整数倍に変化する最小単位のコンダクタンスが得られるとき、**1** 分子接合が実現されており、コンダクタンスの大きさで、接合されている分子数を知ることができる。実際に、分子のコンダクタンスを計測すると、整数倍のコンダクタスピークが得られる[2,4,5]。例えば、ベンゼンジチオールのコンダクタンス計測では、**11 mG$_0$**の整数倍にコンダクタンスピークが得られた（図 **3**）。従って、ベンゼンジチオールの単分子コンダクタンスが**11 mG$_0$**であり、逆に、コンダクタンスが**11 mG$_0$**を示すとき、**1** 分子接合が形成されている。

4．1 分子の種類の識別

コンダクタンス計測から、**1** 分子が接合されていることが保障される。しかし、接合されている **1** 分子の種類は不明のままである。分子の種類を同定するときに使われる赤外分光、ラマン分光、**NMR**分光などに対応する **1** 分子分光があれば、それは **1** 分子の種類を決定する強力な手法になる。これが、非弾性トンネル分光である[6, 7]。

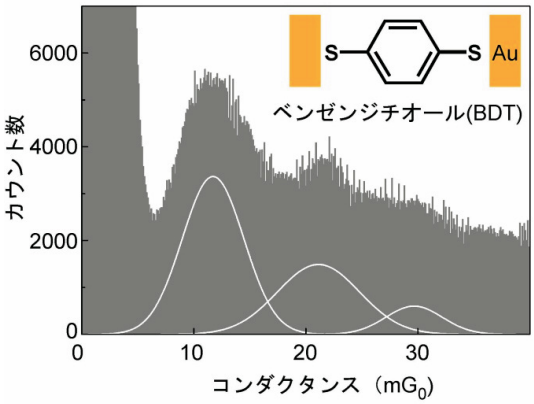

図 **3**　**Au**－ベンゼンジチオール－**Au**接合のコンダクタンスヒストグラム。**11 mG$_0$**の整数倍にピークが得られることから、**11 mG$_0$**が **1** 分子コンダクタンスと決定される。

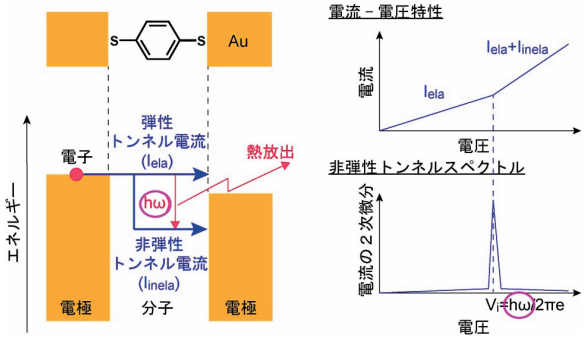

図 4a

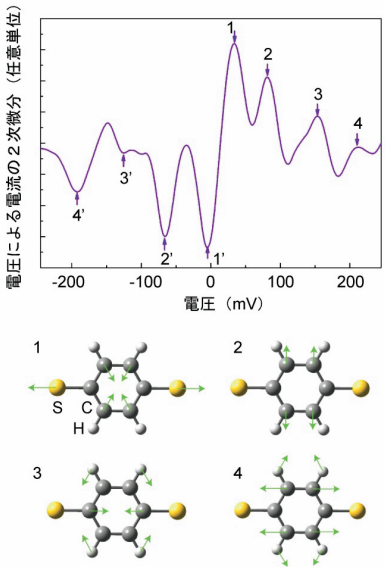

図 4b

図 **4**　**1** 分子の種類の識別。（**a**）**1** 分子接合の伝導メカニズムと非弾性トンネル分光の原理。**1** 分子接合の電流は、弾性トンネル電流と非弾性トンネル電流から構成される。非弾性トンネルスペクトルで得られるピーク電圧（**V$_i$**）は、電子と相互作用する分子振動のエネルギー（**h**ω）に対応する。（**b**）ベンゼンジチオール **1** 分子接合の**4.2 K**における非弾性トンネルスペクトル。理論計算と分子の赤外・ラマン分光計測から、各ピーク電圧が、**1**～**4** の分子振動エネルギーに帰属される。

1 分子接合を流れるトンネル電流は、電子が弾性散乱される弾性成分と、分子振動によって電子が摂動を受ける非弾性散乱成分の **2** つから構成される（図**4a**）。電子は、相互作用する分子振動に対応するエネルギー（**h**ω）を失うと、新しい伝導パスを通ることになる。この現象は、電流―電圧特性で電流の増加として観察される。重要なことは、電流が増加する電圧（$\mathbf{V_i}$）が、電子が相互作用する分子振動のエネルギーに対応していることである。このため、電流の電圧による **2** 次微分グラフは、非弾性トンネルスペクトルと呼ばれ、ピークが分子振動エネルギーを表す。

ベンゼンジチオールの **1** 分子接合の非弾性トンネルスペクトルを見てみると、**4** つの特徴的なピークが観察された（図**4b**）[8,9]。**1** 分子接合の理論計算と、ベンゼンジチオールの赤外・ラマンスペクトルとの対応から、それぞれのピークが、ベンゼンジチオール接合の分子振動エネルギーに対応することが分かった。さて、光を使った分光と電気を使った分光では、その原理が全く違うため、観察される分子振動の選択則も異なってしかるべきである。ところが、この **2** つの分光の選択則が似ていることが分かっている。この面白い問題は、まだ解明されていない。

5．1 分子の温度計測

非弾性トンネル現象は、見方を変えてみると、分子振動のエネルギーを放出する過程である。このエネルギーが、**1** 分子接合に溜まっていくと局所的加熱が期待される。これは、金属線に電流を流して加熱すると、ジュール熱で金属線が破断する現象に対応する。この現象を言い換えると、局所加熱が大きいと、**1** 分子接合の寿命（τ）が短い、と言うことになる。この直観的な熱と寿命の関係が、$\tau \propto \mathbf{exp}((E_a - \zeta V)/k_b T)$ で得られることが分かっている[10−12]。ここで、k_b と E_a は、それぞれ、ボルツマン定数と原子―分子接合を破断する障壁エネルギーである。また、ζ は金属材料に依存する応力係数であり、V は電極間にかかる電圧である。ここで、**1** 分子接合の温度（T）は、電子―フォノン相互作用の強さを表す定数（γ）を用いて、測定温度（T_0）と電圧により、$T^4 = T_0^4 + \gamma^4 V^2$ と表される。従って、**1** 分子接合寿命の電圧依存性を計測すると、**1** 分子接合の温度を知ることができる。

金の単原子接合寿命の電圧依存性を計測すると、電圧が大きくなると、寿命は指数関数的に減少した（図**5a**）[13]。一方、ベンゼンジチオー

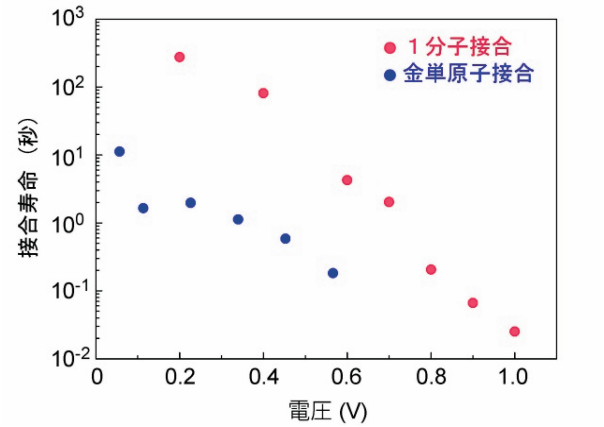

図 5a

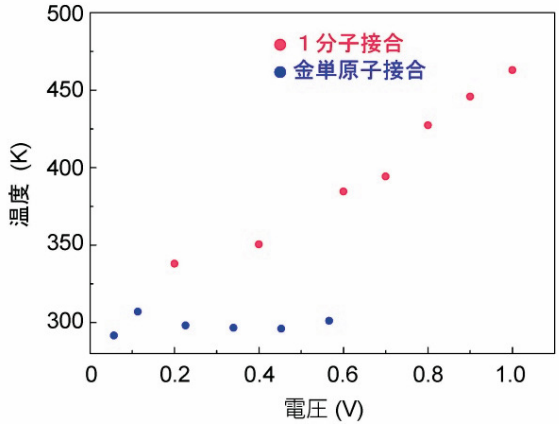

図 5b

図 **5**　**1** 分子の温度計測。（**a**）金単原子接合とベンゼンジチオール **1** 分子接合の寿命の電圧依存性。（**b**）金単原子接合とベンゼンジチオール **1** 分子接合の温度の電圧依存性。

ルの1分子接合の寿命も、金単原子接合の寿命と同じ挙動を示した。ところが、金原子接合の温度は電圧に対してほとんど依存しなかったのに対して、1分子接合の温度は、電圧の増加とともに増加した（図5b）。1 Vを加えると、1分子接合の温度上昇は、約150 Kと見積もられた。この違いは、どこから来るのだろうか？

金単原子接合では、10 meV程度の低いエネルギーを持つ振動（フォノン）が、電子と相互作用して、非弾性トンネル電流が得られる。従って、金単原子接合でも、非弾性過程による発熱は生じる。しかし、金原子接合では、金単原子接合の振動エネルギーと金電極の振動エネルギーがほぼ同じであるため、発生した熱はフォノンを介して、効果的に金電極に散逸すると考えられる。その結果、非弾性トンネル過程による熱が生じても、金単原子接合の温度は、電圧に対してほとんど変化しない。ところが、1分子接合おいて電子と相互作用する分子振動は、図4bから見て取れるように、40 meV～200 meVと高いエネルギーを持つ。さらに、1分子接合には、電子と相互作用する分子振動が多数ある。従って、1分子接合では、非弾性トンネル過程による発熱が、金単原子接合より格段に大きくなる。しかも、金電極の小さなフォノンエネルギーと、1分子接合の大きなフォノンエネルギーのミスマッチにより、1分子接合で生じた熱が、フォノンにより効果的に散逸されない。この結果、1分子接合では、大きな局所加熱が生じると考えられる。

６．まとめ

数nm以下のナノ電極を安定に作るNano-MCBJの開発により、1分子接合の物性を調べることができるようになった。これまで述べてきたように、1分子の電気伝導度、電子―フォノンカップリング、局所温度等、分子特有の物性が得られ、最近では、1分子接合の磁気特性も報告されはじめている[14, 15]。

学生時代に研究した有機伝導体の結晶では、分子間の相互作用が、豊かな物性を生み出す源泉となっている。特に、超伝導転移や金属―絶縁体転移などの相転移は、測定していて楽しく、これが多くの研究者を魅了しているのだと思っている。1分子接合では、相転移は観察されていないし、そもそも相転移が存在するかどうかも分からない。手始めに、1分子のコンフォメーション変化やコンフィグレーション変化と、1分子の電気伝導度の相関を探索しはじめている。

参考文献

［1］J. M. van Ruitenbeek, A. Alvarez, I. Pineyro, C. Grahmann, P. Joyez, M. H. Devoret, D. Esteve, and C. Urbina, *Rev. Sci. Instrum*. 67（1996）108.

［2］M. Tsutsui, K. Shoji, M. Taniguchi, and T. Kawai, *Nano Lett*. 8（2008）345.

［3］H. Ohnishi, Y. Kondo, and K. Takayanagi, *Nature* 395（1998）780.

［4］M. Taniguchi, M. Tsutsui, K. Shoji, H. Fujiwara, and T. Kawai, *J. Am. Chem. Soc*. 131（2009）14146.

［5］K. Yokota, M. Taniguchi, M. Tsutsi, and T. Kawai, *J. Am. Chem. Soc*. 132（2010）17364.

［6］J. Klein, A. Leger, M. Belin, D. Defourne, and M. J. Sangster, *Phys. Rev*. B 7（1973）2336.

［7］ **B. C. Stipe, M. A. Razaei, and W. Ho,** *Science*, 280（**1998**）**1732.**

［8］ **M. Taniguchi, M. Tsutsui, K. Yokota, and T. Kawai,** *Nanotechnology*, 20（**2009**）**434008.**

［9］ **M. Tsutsui, M. Taniguchi, K. Shoji, K. Yokota, and T. Kawai,** *Nanoscale*, 1（**2009**）**164.**

［10］ **T. N. Todorov, J. Hoekstra, and A. P. Sutton,** *Phys. Rev. Lett*. 86（**2001**）**3606.**

［11］ **E. Evans,** *Annu. Rev. Biophys. Biomol. Struct*. **30,**（**2001**）**105.**

［12］ **Z. Huang, F. Chen, P. A. Bennett, and N. J. Tao,** *J. Am. Chem. Soc*. 129（**2007**）**13225.**

［13］ **M. Tsutsui, M. Taniguchi, and T. Kawai,** *Nano Lett*. 8（**2008**）**3293.**

［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（**2010**）**1370.**

［15］ **T. Komeda, H. Isshiki, J. Liu, Y. -F. Zhang, N. Lorente, K. Katoh, B. K. Breedlove and, M. Yamashita,** *Nat. Commun*. 2（**2010**）**217.**

用語解説

Nano-MCBJ

Nano fabricated Mechanically Controllable Break-Junctionsの略称。

量子コンダクタンス

$2e^2/h$=77.5μSで与えられる普遍定数。**e**と**h**は、それぞれ、電気素量とプランク定数。