

**Kim表面界面科学研究室**  
**Surface and Interface Science Laboratory**

准主任研究員 金 有洙 (工博)  
KIM, Yousoo (Dr. Eng)



**キーセンテンス：**

走査プローブ顕微鏡、単一分子の化学、ナノカーボン材料、分子

**キーワード：**

表面科学、物理化学、凝集系物理学

**研究概要**

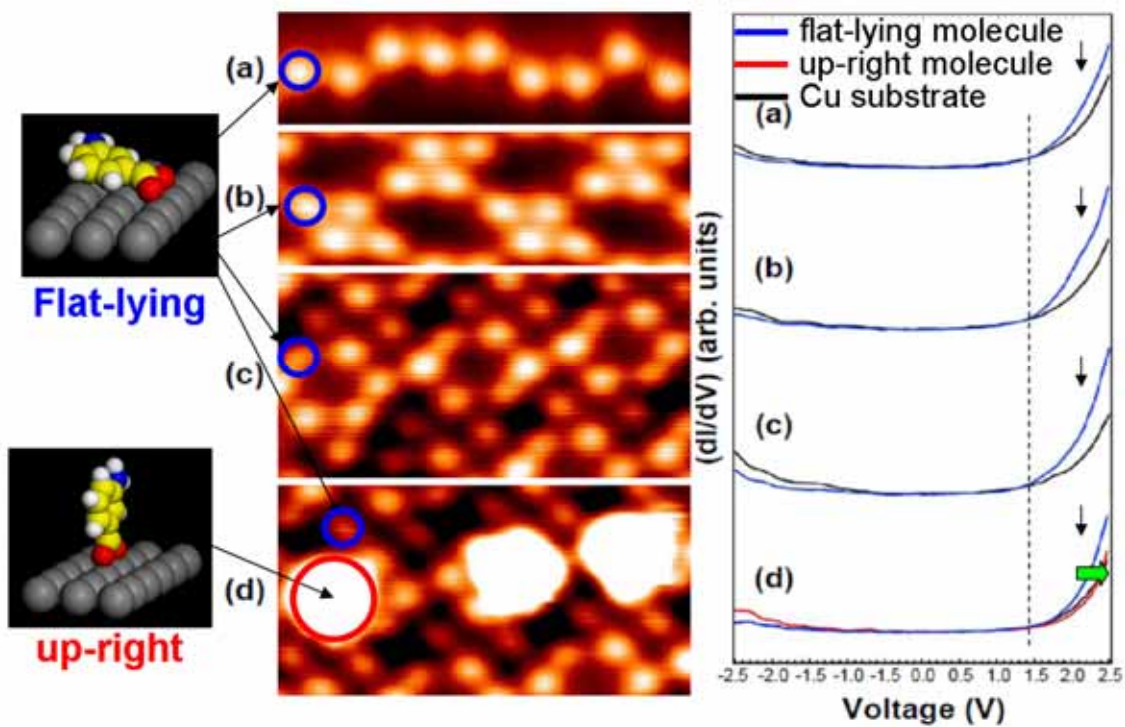
エネルギーの移動や変換の過程を個々の分子や原子に対して詳細に記述することは、微小デバイスにおけるエネルギー利用の効率化・高機能化、あるいは触媒表面における物質変換の効率向上を図る上で最も重要な要素の一つである。当研究室では、表面及び界面におけるエネルギー移動・変換過程の学理を探求することを目指し、主に走査プローブ顕微鏡法による実験と密度汎関数法による理論計算の両面で、分子・原子レベル研究を行っている。具体的には、金属単結晶表面や金属酸化物薄膜表面における単一分子の振動状態及び電子状態のトンネル電子による励起とそれに伴う化学反応及び運動、自己組織化有機薄膜における表面電子物性及び界面での電荷移動、金属電極上のカーボンナノチューブやナノグラフェンにおける局所電子構造の解明及び化学修飾による物性制御に関する研究を行っている。さらに、光機能性をもった微小デバイスの開発に必要な基礎情報を提供することも視野に入れ、フォノンのエネルギー緩和過程の解明に向けた単一分子からのテラヘルツ波検出、低次元ナノ材料における「光-電子」エネルギー変換機構の解明などの研究に着手している。

単一分子を流れる電子の伝導メカニズムを理解するためには、電極接合の構造および局所的な電子状態の両者を同時に明らかにすることが必要不可欠である。我々は、原子レベルの空間分解能を有する走査トンネル顕微鏡/分光法 (STM/STS) を用いて、金属単結晶基板上に吸着した分子の吸着構造および単一分子レベルでの電子状態の評価を行った。

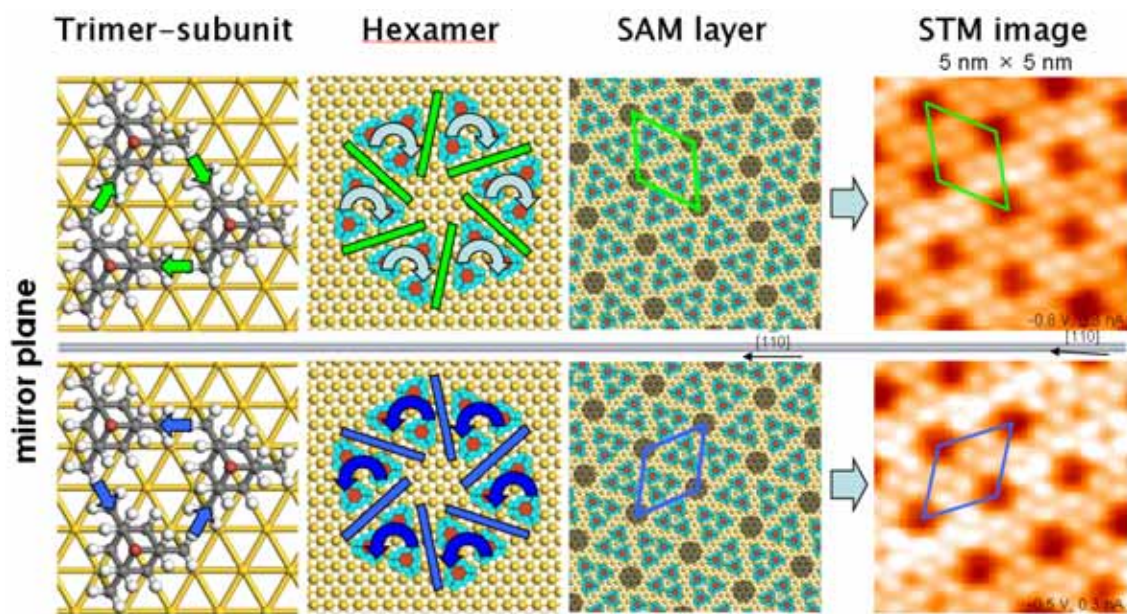
まず、Cu(110)表面に吸着したアミノ安息香酸イオン ( $\text{NH}_2\text{C}_6\text{H}_4\text{COO}^-$ ) に対して局所構造及び電子状態観察を行い、SPring-8 放射光施設において単分子膜のX線内殻分光を行った。その結果、ベンゼン環と金属表面の軌道混成及び分子間に働く水素結合の効果によって、低被服率の場合には分子が表面にほぼ平行に吸着するが、被服率が高くなるにつれて分子が立ち上がることが明らかになり、このような吸着構造の変化により芳香族分子において置換基が分子-金属間の軌道混成過程に明確な影響を与えることが理解できた [*Langmuir* 25 (2009) 5504]。

また、ダイヤモンドの炭素骨格の単位構造であるアダマンタンにチオール置換基の脚を3個取り付け付けた「分子三脚」を有機合成の手法で構築し、Au(111)基板に蒸着することにより単分子膜を作製した。各分子は基板表面の bridge site に三つの化学結合を形成し、従来の一点吸着のチオール分子-金属結合より強固な金属-有機分子の結合が実現できた。STM観察結果、この分子は本来キラリティを持っていないにもかかわらず、分子間および分子-基板間相互作用により階層的キラリティ構造を形成しながら単分子膜を形成していくことがわかった。STS測定結果、Au基板表面が有する表面電子状態が分子吸着により遮蔽され、アダマンタン部分による絶縁効果を生み出していることと考えられる [*J. Am. Chem. Soc.* 129 (2007) 2511]。

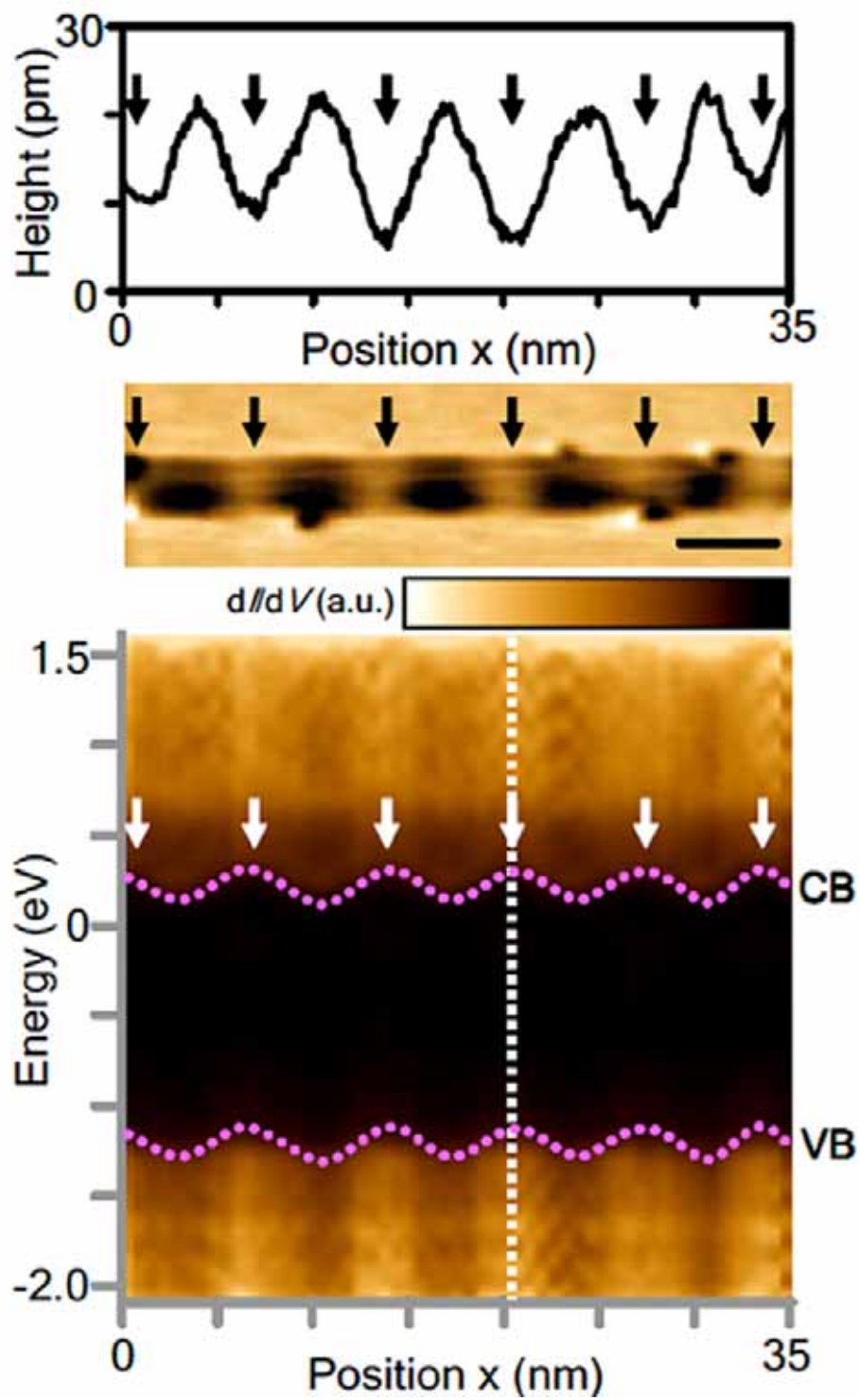
さらに、さまざまな金属表面に固定させた単層カーボンナノチューブ (SWCNT) について、STMおよびSTSを用いた局所電子状態観察を行った。各基板上におけるSWCNTのSTSスペクトルを比較すると、SWCNTと基板とのエネルギーレベルの違いにより、フェルミ準位近傍のエネルギー領域において異なる電子的相互作用が存在することが明らかになった。特に、Ag(100)表面に固定されたSWCNTが電極の原子配列の影響を受けることで、量子ドットが規則正しく、自己整合的に一次元配列することを発見した [*Nature Nanotech.* 4 (2009) 567]。



Cu(110)表面に形成したメタアミノ安息香酸イオンの単分子膜における吸着量による超構造の変化及び電子状態の変化



金基板の表面上に吸着したアダマンタン誘導体が形成する階層的キラル構造



銀電極表面に固定した SWCNT 上に形成された量子ドットの一次元配列



-----  
**Key Sentence :**

scanning probe microscopy, single-molecule chemistry, surface and interface, ultrathin metal oxide films, energy conversion, nanocarbon materials, Molecular assembly

**Key Word :**

Surface Science, Physical Chemistry, Condensed Matter Physics

**Outline**

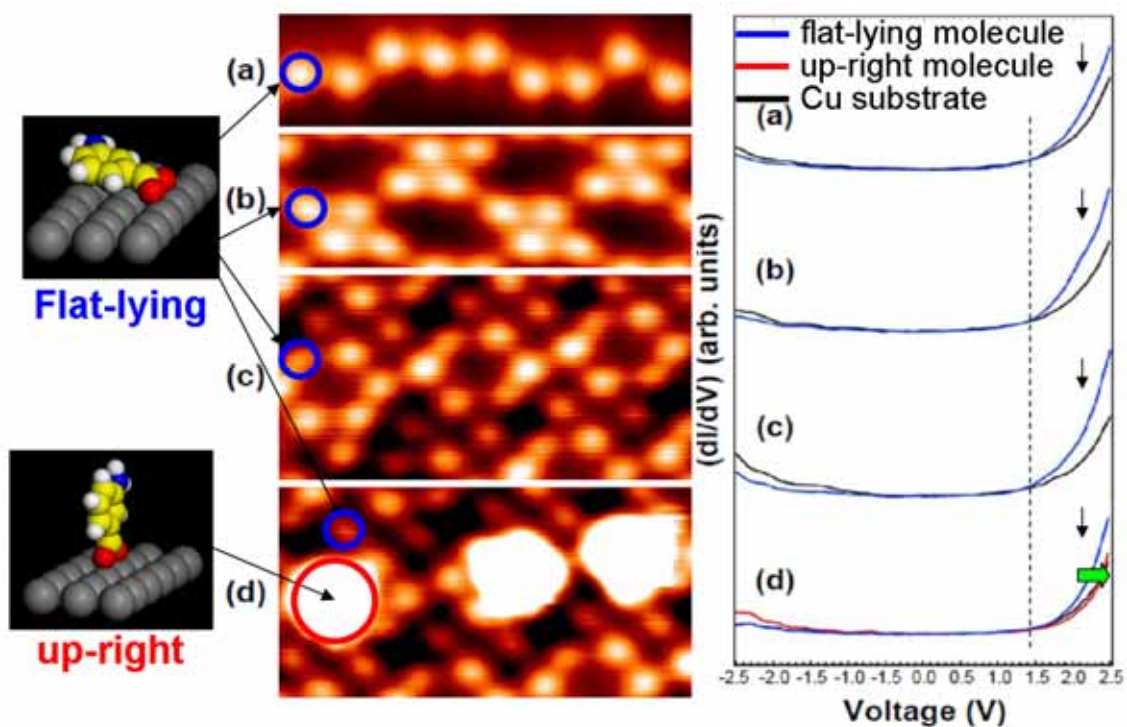
Our research focuses on describing details of the energy transport and conversion at the solid surfaces and interfaces in the nanoscale regime. In order to understand their basic mechanism at a single molecule/atom level, we carry out combined study of density functional theory calculation and scanning probe microscopy/spectroscopy on the well-defined solid surfaces under ultra-high vacuum condition. Part of our research is directed toward investigation of single-molecule chemistry by use of vibrational and electronic quantum states on metal or metal oxide thin film surfaces. Another important part of our research focuses on self-assembled organic thin films aiming at understanding their microscopic structure and electronic properties, and their use as template for the development of molecular-based functional materials. In addition, we have investigated local electronic structures of carbon nanotubes and nano graphenes on metal electrode surfaces and tuning their electronic properties by chemical modification. Recently, we have also started working on detection of THz photons from a single molecule and on atomic scale investigation of energy conversion between electrons and photons of the nanometer scale materials.

One of the objectives of our research is to make clear the electron transport through a single molecule junction n atomic scale using scanning tunneling microscopy (STM) and scanning tunneling spectroscopy (STS).

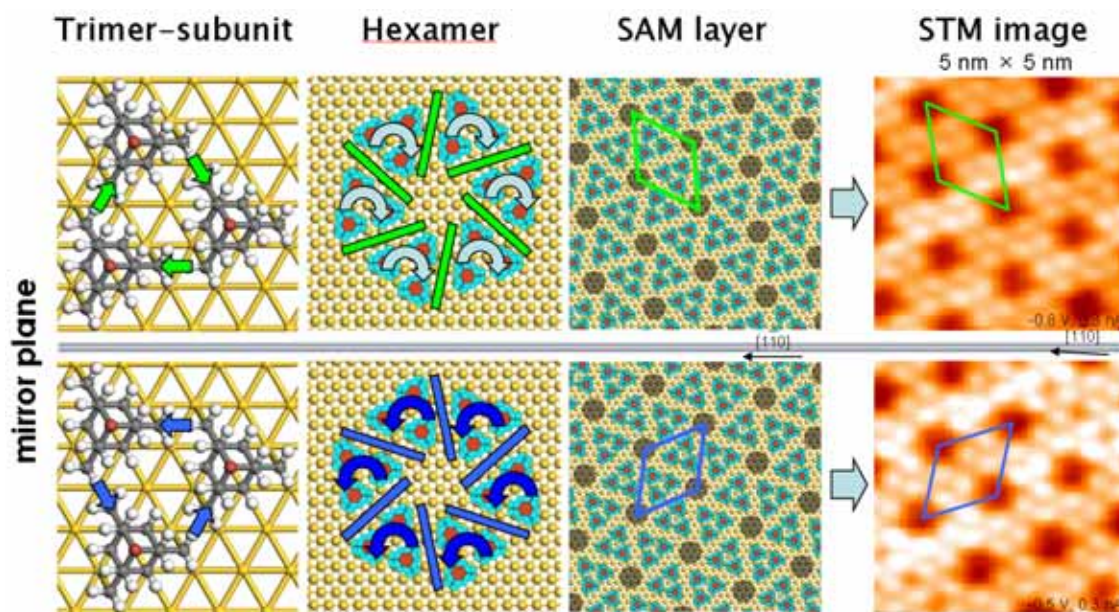
We have studied the effect of modification of benzoate ( $C_6H_5COO^-$ ) molecule with various functional groups on the local conductivity and electronic structure of contact point between molecule and Cu(110) electrode. The electronic structures of cyanobenzoate derivatives ( $NCC_6H_5COO^-$ ) have been investigated by combining STM/STS measurement with X-ray core-level spectroscopy at SPring8 [*Langmuir* 25 (2009) 5504].

In addition, we have investigated the tripod-shaped bromo adamantane trithiol (BATT) molecule on Au(111) using STM at 4.7 K. Adsorption of BATT leads to formation of highly ordered self-assembled monolayers (SAMs) with three-point contacts on Au(111). The structure of these SAMs has been found to have a two-tiered hierarchical chiral organization. The self-assembly of achiral monomers produces chiral trimers, which then act as the building blocks for chiral hexagonal supermolecules. STS spectra measured on the BATT layers show that the intrinsic surface state of Au(111) surface is blocked by the BATT molecule, insisting if the possibility of application as an organic insulating layers [*J. Am. Chem. Soc.* 129 (2007) 2511].

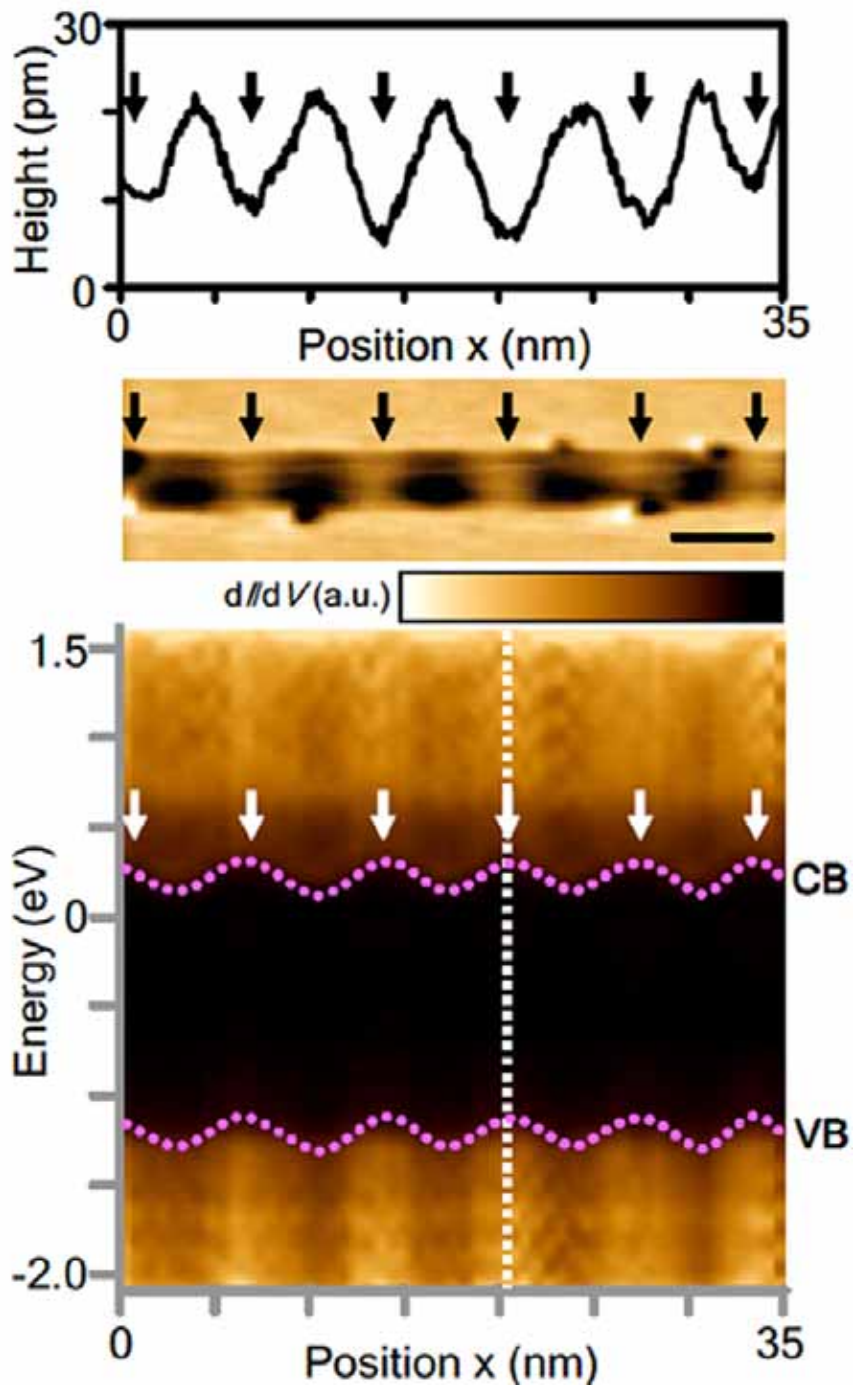
By use of the high cleanliness of the UHV deposition method, we have investigated the effects of the interaction between SWCNT and metal surface. We have succeeded in deposition of SWCNT on various metal (Au(111), Cu(111), Cu(100) and Ag(100)) and insulating (NaCl or MgO on Ag(100)) surfaces and performed STM/STS on the single SWCNT. We showed that the charge transfer which naturally occurs between the SWCNT and the surface is related to the difference in the work function of the two materials [*Nature Nanotech.* 4 (2009) 567].



STM and STS on the various super structure of meta-aminobenzoate monolayers on Cu(110)



Views of the hierarchical chiral assembly of the adamantane derivative on a gold surface—from molecule to microscopy.



1-D array of quantum dots on a SWCNT on Ag(100) surface



***Principal Investigator***

金 有洙      Yousoo KIM