

川合表面化学研究室

Surface Chemistry Laboratory

主任研究員 川合真紀
KAWAI, Maki

川合表面化学研究室では、固体表面への原子・分子の吸着を研究対象として取り上げ、不均一表面での分子の吸着、表面拡散、表面反応、表面からの脱離、吸着分子間相互作用などの個々の過程を記述することを通じて、固体表面での吸着分子の動的挙動の理解をめざして研究を進めている。固体表面は、また、物質創製の場としても重要である。表面という2次元場を利用すると、低次元物質を構築することができ、それらの物性や、低次元物質が基質である固体表面におよぼす影響など、低次元物質の物性研究に恰好な場を提供できる。当研究室ではこのような観点から、金属の低次元構造物や、金属酸化物薄膜を取り上げ、次世代のデバイス技術の基礎となる知見を得るための研究を行っている。

1. 固体表面の化学反応

(1) 単一分子の励起と分子操作 (川合, 金, 小原^{*1}, 本林^{*2}, 岡田^{*2})

金属単結晶表面上に吸着した個々の分子を対象として、単一分子レベルの表面化学プロセスを研究している。個々の分子に走査トンネル顕微鏡 (STM) 探針から電子を注入すると、弾性トンネル過程と同時に非弾性トンネル過程が起こる。非弾性トンネル過程のうち、吸着分子の振動モードの励起を誘起するプロセスは、個々の分子の同定、振動励起をトリガーとする化学反応を誘起することが可能である。非弾性トンネルプロセスにより誘起される吸着分子のダイナミックな応答に関し、本年度は以下の研究を行った。

未知の分子系の振動分光: 水分子は基板金属への吸着に伴う吸着熱と水素結合による分子間力が拮抗することから吸着分子系は興味ある物性を示す。吸着分子層の最小単位として、我々は水ダイマーに着目し、Pt(111)上における水モノマーおよびダイマーの単一分子振動分光を進めている。本年度は、STM探針によりモノマーを会合させ水ダイマーをつくり、STMを用いた単一分子振動分光 (Action spectroscopy) により振動解析を行った。その結果、HOH変角振動モードに加え、3種類 (もしくは4種類) のOH伸縮振動モードが観測された。これらの振動エネルギーを異なる吸着モデルの元で求められた理論計算による振動エネルギーと比較することにより、観測した水ダイマーの正確な吸着構造、特に水素原子の位置を確定することができた。

吸着分子の表面拡散における電場効果: Cu(111)表面上のCH₃S 分子は表面のhollowサイト間をホッピングするが、分子にSTM探針から電子を注入することで非弾性トンネル過程でCS伸縮振動の励起によりホッピングが誘起されることを報告してきた。この振動状態の励起に加え、分子と探針間に加える電場を分子の重心からずらすことにより、吸着面内に異方電場を印加すると、分子のホッピング方向を制御できることを見出した。この電場効果は、吸着により誘起される双極子と探針間の静電相互作用により大まかには理解できる。

分子の表面拡散における振動モード間の非調和結合の影響: Cu(110)表面上のCO分子の拡散は表面平行方向の振動モードである、束縛並進振動と束縛回転振動が共に励起されることにより進行する。本研究では熱によって励起される振動モードとトンネル電子の非弾性課程によって励起される振動モードが異なることを利用して、分子の表面拡散に振動モード間の非調和結合が及ぼす影響に着目した研究を推進した。注入する電子のエネルギーおよび基板温度に対するホッピング効率の変化を調べた結果、260 mV付近でのホッピング効率が強い温度依存性を示した。当該バイアスは、吸着したCOの分子内伸縮振動を励起する。Cu(110)表面上のCO分子では、C-O伸縮振動と束縛回転振動とは結合が強いことが分かっている。束縛並進振動への結合に、強い温度依存性が出たことになる。詳細な解析の結果、束縛並進振動の振動準位によって、CO伸縮振動との非調和結合の大きさが異なる可能性が示唆された。

(2) 単一分子の電気伝導特性 (川合, 金, ラボット^{*3}, 土肥^{*2})

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。本研究では、原子レベルの空間分解能を有すSTM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。

Cu(110)表面に吸着した安息香酸イオン (benzoate) の電子状態の置換基依存性: 金属表面に吸着した芳香族分子はいくつかの構成要素に分類できるが、中でも置換基は、その置換位置 (オルト、メタ、パラ) あるいは電気的性質 (電子供与性、求引性) を変化させることにより、分子の局所電子状態分布に大きな影響を及ぼすことが期待される。前年度までの研究から、Cu(110)表面に吸着した安息香酸イオン (C₆H₅COO⁻)、アミノ安息香酸イオン (NH₂C₆H₄COO⁻)、シアノ安息香酸イオン (NCC₆H₄COO⁻) およびハロ安息香酸イオン (XC₆H₄COO⁻; X = F, Cl, Br) について走査トンネル顕微鏡/分光法 (STM/STS) を用いた局所電子状態観察を行い、置換基の位置により分子-金属間の軌道混成過程に明確な影響を与えることが分かった。本年度は、元素選択的な電子分光から上述の軌道混成の証拠を捉えることを目標として、SPring8-BL17SUでのX線吸収および発光分光の実験を開始した。

官能基修飾にともなう芳香族チオレート分子の吸着構造および電子状態観察: Cu(110)表面に吸着させたベンゼンチオレート (C₆H₅S) およびベンゼンジスルフィド ((C₆H₅)₂S₂) 誘導体の吸着構造および電子状態をSTMおよびSTSを用いて単一分子レベルで検証した。フェニル基のパラ位に電子供与性のアミノ基を置換することにより、分子の電子状態が大きく変化することが観測された。

(3) 金属基板上における単層カーボンナノチューブの電子物性の解明 (川合, 金, クレア^{*1}, 申^{*4})

前年度に続き、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、走査トンネル顕微鏡/分光

法 (STM/STS) を用いた局所電子状態観察を行った。今年度には、Ag(100)単結晶表面上におけるSWCNTの電子状態が、金属基板からの電荷移動の影響を強く受けており、およそ300 nmを越えるSWCNT全体の領域に渡り長周期の変調を表わすことを観察した。それは、吸着したSWCNTの炭素原子の配列と基板側の銀原子の配列との間に起こる規則的位置関係に起因することと説明できる。

2. ソフトマテリアルの表面化学

(1) 有機薄膜の導電特性における高感度湿度感受性 (加藤, 山内^{*2}, 川合)

有機電界効果トランジスタ (有機FET) は、電界によって有機分子薄膜へキャリアを注入し、薄膜の導電性を制御する電子素子である。通常は、化学的に安定な分子 (大気などに不活性なアセン分子など) によって有機薄膜を作成し、安定した動作を実現している。これに対し、水素結合を形成するイミド基を入れたアセン分子 (ジヒドロジアザペンタセン) からなる有機FETの場合は、その電気伝導特性に驚くほど高い湿度感受性を示すことが明らかになった。これまでの実験から、分子膜の内部に水分子が浸透するのではなく、分子膜の表面や粒界に吸着した少量の水が、局所的に電界を減衰させ、電荷移動効率を抑えているものと考えられる。

(2) 有機単分子層のナノスケール形成 (山田, 小澤^{*2}, 小笠原^{*1}, 川合)

平成19年度はケイ素ウエハ上の有機単分子層につき、昨年度までの成果の実用化に向けた企業との連携を継続して行い、有機単分子層でコーティングされたウエハ製造法の開発を行って商品として納品できるまでに至った。またその過程で、ケイ素ウエハの化学反応性がウエハのドーパント極性 (n型、p型) によって全く異なるケースが発見され、基板の電子状態の差異が全く新しい物理的現象として現われることが確認された。特に吸着させる分子の前駆体 (臭化メチルなど) がケイ素表面上の反応サイトである「ダングリグポンド」に配位する状況を分子軌道計算による構造最適化シミュレーションで精密に再現する事ができた。さらに軌道放射光を用いたX線光電子分光や吸収端測定により、メチル吸着種の非占有電子軌道の対称性と、各々の励起状態寿命を軌道別に求めることができ、メチル吸着種がある種特異な、表面化学的に注目すべき吸着種であることが示された。さらに本年度からは、ケイ素表面に加えて、アルミニウム表面上での炭化水素吸着種の作成を目指して実験装置の整備を進めている。

(3) 生体材料表面の化学 (山田, 横田^{*5}, 松永^{*2}, 吉松^{*2}, ジェズニチカ^{*7}, ボン^{*6}, 川合)

最先端の物理的観測手段を生物化学的に興味ある対象に適合させ、新たな定量的知見を得ようというモチベーションがこの研究の始まりであった。具体的には、走査トンネル顕微鏡や原子間力顕微鏡あるいはトンネル発光といったナノメートルスケールの観測手法を、細胞脂質膜の微細構造やタンパク質1個の分子の観測への挑戦である。いずれも世界に類例の少ない実験であり、装置や材料の準備から意義ある観測までには多くの努力を必要としている。

走査トンネル顕微鏡によるモデル脂質膜及びタンパク質のナノスケール画像化：前年度までに引き続き、細胞脂質膜を水溶液中走査トンネル顕微鏡で観測した。本年はとくにフォスファチジルコリンとフォスファチジエタノールアミンの混合膜の作成と観測を行い、混合比に応じてそれぞれ独特の膜構造が形成されることを見出した。さらにそこにフォスファチジエタノールアミンと特異的に結合するタンパク質「デュラマイシン」を加えて、その画像化と脂質膜への作用の観測を試みた。その結果、混合膜で通常形成される直径40 nm程度の細胞構造「ベシクル」がデュラマイシンの作用でごく短時間に分解される事を見出した。デュラマイシン等のタンパク質は細胞溶解の毒素作用をもつものであるが、その作用がナノメートルスケールでも著しく観測されたのは驚くべき事である。

走査トンネル顕微鏡による蛍光タンパクのトンネル電流発光観測への挑戦：走査トンネル顕微鏡の探針から、吸着分子にトンネル電流を流し込むことにより、分子内部の電子状態が励起され、蛍光発光が起こることが、ごく最近になって人工的分子で起こることが示された。他方、生物化学で広く用いられているGreen Fluorescent Protein (GFP)は、通常水溶液中という励起状態が失活しやすい環境にありながら強い蛍光を有する優れた分子である。実際GFPは水溶液から乾燥した状態でも蛍光能をもち、さらに驚くべき事に一度真空中に入れた後も蛍光能を有している。したがってタンパク分子の発光現象は水溶液中だけでなく、超高真空中でも観測できる可能性があり、より精密な励起エネルギー移行の現象が明らかになると期待される。GFPのほかPhotoactive Yellow Protein (PYP)やAzurinなどのタンパク分子をそれぞれ基板上に強固に固定する方法を各種開発した。さらに走査トンネル顕微鏡を利用するという前例のない挑戦を行うため、分光装置の高感度化などの測定準備を進めている。

荷電吸着種にはたらく分子間力の原子間力顕微鏡による観測：脂質分子やタンパク質分子を水溶液中で金属基板に吸着させると、それらの分子は環境条件によってはイオン化し、変化に富んだ荷電状態をもつと期待される。特に金属基板に電極電位を印加するとその荷電状態を酸化還元反応で制御することができ、走査プローブ手法による観測と合わせて興味深い。本年度は金基板上に作成したチオール系混合自己組織化膜 (アルカンチオール+フェロセニルチオール)の酸化状態を変化させ、かつ探針のほうも同様のチオール系自己組織化膜修飾金表面をもちいて、原子間力顕微鏡でフォースカーブを測定するという前例のない実験を行った。その結果、基板、探針の吸着種の酸化状態を変えることでフォースカーブが大きく変化し、原子間力顕微鏡が吸着種の酸化状態に敏感である事が示された。このことはさらに生体の実際に近い脂質分子膜やタンパク分子の測定についても利用できると期待される。

3. 低次元系の物性

(1) シリコン表面への一次元分子列形成 (ホサイン^{*4}, ラシカ^{*2}, 湊^{*5}, 加藤, 川合)

Si(100)-(2x1)-H上のダングリグポンド (DB) サイトを起点とした有機分子の連鎖反応により、一次元分子列が形成される。有機分子の低次元構造の物性制御方法として注目を集めている。当研究室では、様々な有機分子にこの反応を適応し、その形成過程や形成される一次元構造の制御を研究している。

一次元単分子列の二次元成長：一次元単分子列の形成過程として、Si(100)-(2x1)-H上のダングリグポンド (DB) サイトを起点とした不飽和炭化水素分子 (たとえばスチレン分子) のラジカル連鎖反応が注目を集めている。我々はこれまでの研

究で、同じラジカル連鎖反応でも、成長方向が90度異なる分子（アリルメルカプタン分子）を見出し、従来の分子列と合わせて二次元的に単分子列を配置することに成功していた。しかしながら、それらの2つ分子列は、成長様式が同じであるにもかかわらず、連続的に成長させることが出来なかった。これに対し、カルボニル基を有する分子（特にアセトン分子）の高い反応活性に着目して研究を進めたところ、アリスメルカプタン分子列に続いてアセトン分子が連続的に成長することを確認し、反応ガスの入れ換えのみで、一次元単分子列の二次元的成長が可能であることを示すことが出来た。

単分子列成長過程における置換基の影響：ラジカル連鎖反応によって形成されるSi(100)-(2×1)-H上のスチレン単分子列は、末端のフェニル基が□スタッキングした構造を有することから、導電性が指摘されシリコン基板上的のナノワイヤーとしての利用が期待されている。これに官能基を付加すれば、機能性分子列の形成が期待されるが、置換基の存在が如何に単分子列成長過程に影響するかは、分かっていなかった。そこで我々は、スチレン分子に対しメチル基で水素を置換した誘導体について研究を行った。これによれば、末端のフェニル基での置換の影響は少ないものの、アンカー部分であるビニル基での置換は、分子列内の分子配置に大きく影響することを突き止めた。特に、ビニル基の位での置換は、成長様式にも影響を与え、ジグザグな分子列を作ることを明らかにした。

(2) 有機薄膜層への電荷注入と電子状態変化（加藤，山内^{*2}，川合）

電子デバイスにおける新規な機能を拡充するために、分子薄膜層へ電荷を注入し特性を制御する研究は、未来の分子デバイスに様々な可能性を与えるものと期待されている。本課題では、有機電界効果トランジスタ（有機FET）における電荷注入と電子状態変化に着目して研究を進めている。有機FETは、電界によって有機分子薄膜へキャリアを注入し、薄膜の導電性を制御する電子素子である。基本的な動作原理は、無機半導体と同様に、フェルミ準位近傍の電子状態バンドベンディングによって説明されているが、分子性薄膜の場合、電子状態は局在性が強いいため有機FET内の電子状態変化も異なる可能性がある。この違いを解明することは、分子の機能性を生かした未来の分子デバイスを創造する上でとても重要である。本研究では、実際に有機FETを試作して、電荷注入の際に起こる有機分子薄膜内部の電子状態変化を直接観測する手法を確立することに努めてきた。いくつかある手法の中で、最も力を入れているのが蛍光X線を検出するX線吸収分光法（XAS）である。これまでにアセトン系薄膜に対して、薄膜内部の電子状態を測れることを確認したほか、全面を金電極で覆った薄膜試料に十分な電界を掛けた状態でも、薄膜内部の電子状態を感度良く測る技術を確立した。

(3) 低次元金属の物性（南任，白木^{*1}，広瀬^{*2}，川合）

Au(788)微傾斜面上に平行に並ぶステップを、微量蒸着したMnで修飾することで一次元構造を形成し、その構造や磁性について調べた。STM観察の結果から、Mnはステップ近傍では1x1や2x1構造をとり、テラス中央では $\sqrt{3}\times\sqrt{3}$ -R30°構造をとることがわかった。磁気円二色性（XMCD）を測定した結果、Au(788)面上のMnはhigh spin状態にあり、面直磁気異方性を有し、蒸着量の増加に伴って超常磁性から常磁性へと、低温での磁気的振舞いが変化することがわかった。これらの結果は、ステップ近傍の構造が超常磁性を、 $\sqrt{3}\times\sqrt{3}$ -R30°構造が常磁性を示すと考えると、よく説明出来る。得られた磁化曲線の形状から、Mn原子とAu基板の相互作用及びMn原子間の強磁性結合は共に弱いこともわかった。今回得られたMnの観察結果は、これまでのFeやNiとはまったく異なり、3d軌道の電子配置がこのような表面の低次元系の磁性に対して支配的であることを示している。また、同じAu(788)面上のMnが、その構造によって異なる磁性を示すことを示唆しており、非常に興味深い。今後、更に実験とデータ解析を進めることにより、そのメカニズムを明らかにしていきたいと考えている。

4. スピン操作による反応制御（坂口，沖見^{*2}）

固相中のラジカルイオン対の挙動を調べるため、有機EL素子での通電発光の磁場依存性、共鳴マイクロ波依存性を調べた。今年度は、高分子系有機EL素材である、ポリフェニレンビニレン系のコポリマーのエージング過程を検討した。素子製作後、定電圧条件で通電を続けると輝度が増加して行くが、同時に外部磁場による発光強度の増加量も増加して行く。しかし、輝度の増加は数十時間程度で一定値に達するのに比べ、磁場効果の増加はより時間がかかることが分かった。磁場効果の増加は、溶液系においてはラジカル対の寿命増加による相互作用時間の延長によることが多いが、有機ELでこの機構が働くとすれば、電荷再結合の阻害を意味し、エージング過程の輝度上昇と平行して進むとは考え難い。昨年見出した、電流を遮断後の共鳴マイクロ波照射効果の増大と合わせ、エージング過程において電荷再結合が遠距離からも起きるようになった結果、輝度が上昇するとともに、スピン間の交換相互作用が減り、磁場効果が大きくなったものと結論した。これまで、溶液系で行って来た電子移動反応及び、水素引き抜き反応における磁気同位体効果に関して研究成果を取りまとめ、発表した。

^{*1}客員研究員，^{*2}研修生，^{*3}IPA，^{*4}協力研究員，^{*5}基礎科学特別研究員，^{*6}客員主管研究員，^{*7}訪問研究員

Surface Chemistry Laboratory studies chemical processes and physics of the low dimensional systems formed on semiconductor surfaces, metal surfaces and oxide surfaces utilizing surface analysis methods. Special attention has been focused on the functions of the materials in nano-meter scale, such as vibrational excitation, reaction and also the conductivity of individual molecules at surfaces, properties of low dimensional metal systems formed using solid surfaces as a template. An attention is also focused to the soft materials where the chemistry of hydrogen-bond at ice surface and to the reaction at surfaces. Manipulation of electron spins in the materials, elucidation of its reaction mechanism is also carried out

1. Fundamental studies of chemical processes on solid surfaces

(1) Single molecule chemistry

Single molecule chemistry is one of our main topics. Using a low-temperature STM, atomically resolved images have revealed detailed information on adsorption structure of single molecules. In this study, by injecting tunneling electrons into the adsorbed molecules, we have achieved controlled manipulation of adsorbed molecules and vibrational spectroscopy of individual molecules, e.g., 1) investigation of single water monomers and dimers on Pt(111) and elucidation of precise adsorption structure of a water dimer by analyzing action spectra obtained from its lateral hopping motion by vibrational excitation, 2) controlled manipulation of methylthiolate on a Cu(111) surfaces at a vibrationally excited state with the aid of the electric field in an STM junction, and 3) elucidating microscopic mechanism of CO hopping on Cu(110) by means of measuring hopping yield as a function of electron energy at various substrate temperatures. These results reveal how the tunneling electrons from the STM tip can couple with the electronic/vibrational structure and how the nuclear motions of the target molecules to induce and control surface dynamics.

(2) Conductivity of molecule systems

One of the objectives of this research is to make clear the electron transport through a single molecule junction on atomic scale using scanning tunneling microscopy (STM) and scanning tunneling spectroscopy (STS). In this year, we have studied the effect of modification of benzoate ($C_6H_5COO^-$) molecule with various functional groups including aminobenzoate ($NH_2C_6H_4COO^-$), cyanobenzoate ($NCC_6H_4COO^-$) and halobenzoate ($XC_6H_4COO^-$; X=F, Cl, Br), on the local conductivity and electronic structure of contact point between molecule and Cu(110) electrode. Especially, we started a combined study of STM/STS investigation with core-level spectroscopy by use of synchrotron radiation at SPring-8 (BL17SU). In addition, We have investigated the change in electronic structures of functionalized benzenethiolate (C_6H_5S) and diphenyldisulfide ($(C_6H_5)_2S_2$) molecules with electron-donating amino group at the para position of the benzene ring on the Cu(110) surface.

(3) Electronic structures of single-walled carbon nanotubes on various metal surfaces

In order to investigate charge transfer between a SWCNT and metal electrode surface, we immobilized isolated SWCNT on the Ag(100) surface, by use of the high cleanliness of the UHV deposition method. We observed a long-ranged periodic oscillating electronic structure over the entire length of a tube longer than 300 nm. Spatially resolved STS revealed that the modulation of the band structure is caused by different degrees of charge-transfer arising from an epitaxial relationship between the tube and the substrate.

2. Surface chemistry of soft-materials

(1) High moisture sensitivity in conductivity of organic thin films

The organic field effect transistor (OFET) is the typical molecular device that controls of electric conductivity by injection of carriers into the organic thin film under the applied electric field. In general, inactive molecules, such as acenes, are used as the organic thin films, and realize stable performances. In the case of OFET by dihydrodiazapentacene, which makes hydrogen bond at the imido group, the conductivity is extremely highly sensitive to the surrounding moisture. Since the water molecules do not penetrate into the thin film, it is considered that the water molecules attached on the surface or grain boundaries of the organic thin films reduce a local electric field and suppress the efficiency of charge migration.

(2) Nano-scale fabrication of organic systems at Silicon surfaces

In 2007 fiscal year, the organic monolayers on Si wafers developed by the previous year were dealt in collaboration with industry, and a commercial production process was established. Furthermore, the chemical reactivity of Si wafer surfaces was found to vary depending on the dopant polarity (n-type/p-type). It was recognized that the electronic structure of substrate is expressed as a novel physical phenomenon. The precursor molecules for adsorption, such as bromomethane and so on, were recognized to coordinate on the dangling bonds, which is the reactive site on Si surfaces, by means of structural optimization simulation by molecular-orbital calculation. A synchrotron radiation X-ray sources was utilized to perform photoemission spectroscopy and near-edge absorption spectroscopy of the hydrocarbon adsorbates. For methyl adsorbate, the symmetry and the lifetimes of unoccupied molecular orbitals were estimated orbital by orbital. The methyl adsorbate was actually a special case to be recognized by surface chemists. From this fiscal year, another project of utilizing metallic aluminum substrate in place of silicon for hydrocarbon adsorption, for which the experimental setups are being prepared.

(3) Surface Chemistry of bio-materials

This project was started under our motivation to seek for novel quantitative knowledge on biochemically interesting entities by applying the modern physical techniques of observation. We specifically used nanometer-scale techniques of observation, such as STM, AFM or tunneling light emission to detect the microscopic structure of cell membranes and single protein molecules. The examples of attempts have been rare, and also as for ourselves, intense efforts were needed from obtaining the apparatus and materials to the actual process of observation. 1) STM imaging of model cell membranes and proteins: Continued from the last fiscal year, phospholipid membranes were examined by STM in aqueous media. Composite membranes of phosphatidyl

acetyl choline and phosphatidyl ethanolamine were constructed on Au substrate, and according to the mixing ratio, the structure of membranes varied characteristically. Furthermore, "duramicin", a protein that specifically binds with phosphatidyl ethanolamine, was added to the mixed membranes to obtain molecular images as well as the effects for the phospholipids. The vesicles (cellular particles usually formed in mixed lipids, with a minimum diameter of 40 nm) were rapidly decomposed by the effect of duramicin. It is extraordinary that an apparent nanometer-scale observation was realized for the effect of duramicin, similar molecules of which are known as toxic proteins to erode cellular surfaces. 2) Attempts to observe tunnel-current-induced light emission by STM: It was recently recognized that a fluorescent light emission was promoted by excitation of molecular electronic states by tunneling current from the STM tip. On the other hand, Green fluorescent protein (GFP) is an excellent kind of molecules used in biochemical research. GFP maintains strong fluorescence even in aqueous solutions in which rapid de-excitation usually takes place. We recognized that solution-cast GFP layers dried in air maintain fluorescence activity. Moreover, the layers were fluorescence active even after evacuation in a vacuum chamber. It is possible to detect fluorescence from protein not only in aqueous media but also in vacuum, leading to the detailed studies of energy transfer. In addition to GFP, we developed methods to fix photoactive yellow protein (PYP) and azurin firmly on the substrate surfaces. For the unprecedented challenge of fluorescence excitation by STM, we are preparing highly sensitive spectrometers and so on. 3) Observation of molecular forces generated on charged adsorbates by means of atomic force microscopy (AFM): It is anticipated that phospholipids and proteins adsorbed on metallic substrates within aqueous solutions are ionized depending on the environment with various charging states. The charging state can be controlled by applying electrochemical potential by redox reactions. This year we performed an unprecedented force-curve measurement for mixed thiol self-assembled monolayers (alkane thiol + ferrocenyl thiol), of which oxidation state was controlled electrochemically, on the substrate as well as the AFM tip surface. The force curve greatly changed according to the oxidation state of substrate and tip, indicating that AFM is sensitive to the oxidation state of adsorbate. This method is expected to be applied on phospholipid membranes and proteins close to the real biochemical entities.

3. Physical properties of low dimensional systems

(1) Formation and properties of 1D Molecular lines on Silicon

Recently, dangling bond (BD) initiated radical chain reactions of alkene molecules, such as styrene, on the Si(100)-(2×1)-H surface has drawn much attention to fabricate one-dimensional molecular line on the surface. Although we reported that allylmercaptan forms a single molecular line perpendicular to the styrene molecular lines in the same reaction manner, the two molecular lines did not grow continuously, each other. By the high reactivity of carbonyl, especially acetone, at the chain reaction, in contrast, the continuous growth from an end of the allylmercaptan line to the acetone line was observed. This clearly shows that the mutually perpendicular line growth of single molecular lines is available by only reactant gas exchange in the radical chain reactions.

Because the styrene molecular lines formed by radical chain reaction on the Si(100)-(2×1)-H surface have a π -stacking structure of phenyl end groups, it is expected to be conductive along the lines and to utilize them as nano-wires on silicon substrates. While formation of functionalized styrene lines by substitution of groups is also anticipated, influence of the substituent on single molecular line growth has not been understood. We therefore performed the study of molecular line growth using several types of styrene derivatives that are substituted hydrogen for methyl group. Consequently, it has been made clear that the substitution at vinyl group, that is the anchor part in the reaction, strongly affect on the arrangement in a molecular line structure, whereas the substitution at phenyl group affects a little. In particular, the substitution at the π site of vinyl group influence over the reaction scheme of molecular line growth and forms a zigzag line.

(2) Property Control over Organic Thin layers by Charge Injection

In order to extend new functionality of electronic devices, elucidation of property control over thin molecular layers by charge injection is important for future molecular devices. In this study, the charge injection and consequent electronic state change in organic field effect transistor (OFET) have been investigated. OFET is an electronic device that controls of electric conductivity by injection of carriers into the organic molecular thin-film under the applied electric field. Based on the knowledge of inorganic semiconductor transistors, the conductive mechanism have been generally understood with a scheme of band bending of electronic states. However, the energy diagram may not be the same between inorganic and organic materials, because of more localized orbital of the molecules. It is, therefore, important to elucidate the difference of electronic states for using the peculiar functionality of organic molecular materials for the future advanced devices. In this study, we have exerted ourselves to establish an experimental method, i.e., Fluorescence-yield X-ray absorption spectroscopy (XAS), that can directly observe the electronic state change at deep part of organic thin films in OFET. As a result, we succeed to observe the electronic states of inner organic thin films, even though the organic film is fully covered by a gold electrode with the electric field applied.

(3) Physical properties of low dimensional metal systems

We investigate the crystallographic features and magnetism of one-dimensional (1D) structures of Mn fabricated by the step-decoration method on Au(788) surfaces, where parallel steps are arranged periodically. STM observations reveal that the 1D Mn adlayers exhibit 1x1 or 2x1 structures in the vicinity of the steps, while $\sqrt{3}\times\sqrt{3}$ -R30° structure appears on the terraces. The x-ray magnetic circular dichroism (XMCD) measurements indicate that the Mn on Au(788) is in a high spin state, which yields magnetic moment showing out-of-plane anisotropy, and that the magnetic behavior of the system at low temperature varies from superparamagnetism to paramagnetism as the Mn coverage is increased. These results are well understood if we assume that the 1D Mn structures near the steps are superparamagnetic while those on the terraces are paramagnetic. The shapes of obtained M-H curves suggest that the interaction between Mn atoms and the Au substrate and the ferromagnetic

coupling between Mn atoms are both relatively weak. The conclusions of the observations on Mn/Au(788) are completely different from those on Fe/Au(788) and Ni/Au(788), which implies that the electron configuration of the 3d orbital plays a dominant role for the magnetism of the low dimensional system at the surface. It should be also noted that the magnetism of Mn nanostructures on the same substrate depends on the crystallographic feature. Further investigations are necessary to reveal the mechanism.

4. Reaction control by spin manipulation

To elucidate the reaction dynamics of radical ion pairs (RIPs) in solid, we investigated the magnetic field effect and the resonant microwave irradiation effect on the electroluminescent (EL) process of organic semiconductor. This year, we investigated the aging process of polymer EL material, polyphenylenevinylene. Under a pulsed constant voltage drive after its preparation, the emission intensity increases with time and its enhancement by the external magnetic field (MFE) also increases. The emission intensity attains a plateau within tens of hours but the MFE requires more maturation time. The enhancement of MFE is often attributed to the elongation of lifetime of RIPs in liquid phase reaction. It is contradictory, however, to the EL emission process because it means the retardation of the charge recombination process resulting the emission by the magnetic field. The observation of the enhancement of the microwave irradiation effect on the EL intensity at the turn-off process leads us the conclusion that the distance of the charge recombination increases in the aging process. Because this process contributes both the chance of charge recombination and the reduction of exchange interaction in RIPs, the latter of which enhances the MFE. We write up the results in liquid phase reactions, concerning the MFE in the photochemical electron transfer and the magnetic isotope effects in the hydrogen abstraction.

Staff

Head

Dr. Maki KAWAI

Members

Dr. Yoshio SAKAGUCHI

Dr. Hiroyuki KATO

Dr. Yousoo KIM

Dr. Masashi NANTOH

Dr. Taro YAMADA

Dr. Taketoshi MINATO*¹

Dr. Yasuyuki YOKOTA*¹

Dr. Md. Zakir HOSSAIN*²

Dr. Tomoko SHIMIZU*²

Dr. Hyung-Joon SHIN*²

*¹Special Postdoctoral Researcher *²Contract Researcher

in collaboration with

Dr. Shik SHIN (Soft X-ray Spectroscopy Lab.)

Dr. Tahei TAHARA (Molecular Spectroscopy Laboratory)

Dr. Shoichi YAMAGUCHI (Molecular Spectroscopy Laboratory)

Visiting Members

Dr. Ryuichi ARAFUNE (Graduate School of Frontier Sciences, Tokyo University)

Dr. Mischa BONN (FOM-Institute for Atomic and Molecular Physics & Leiden University)

Dr. Sylvain CLAIR (FY2005 JSPS Postdoctoral Fellowship for Foreign Researcher)

Dr. Katharina FRANKE (Institut fuer Experimentalphysik, Freie Universitaet Berlin)

Dr. Tsuyoshi HASEGAWA (Nano System Functionality Center, National Institute for Materials Science)

Dr. Masatoshi IGARASHI (Physical Sciences and Engineering, Meisei University)

Dr. Satoshi KATANO (Research Institute of Electrical Communication, Tohoku University)

Dr. Takahiro KONDO (Graduate School of Pure and Applied Sciences, University of Tsukuba)

Dr. Tadahiro KOMEDA (Institute of Multidisciplinary Research for Advanced Materials, Tohoku University)

Dr. Hyun Sook LEE (BK21 Global Internship program by the Korea Research Foundation)

Dr. Yoshitada MORIKAWA (The Institute of Scientific and Industrial Research, Osaka University)

Dr. Toshiaki MUNAKATA (Graduate School of Science, Osaka University)

Dr. Tomonobu NAKAYAMA (Nano System Functionality Center, National Institute for Materials Science)

Dr. Hirohito OGASAWARA (Stanford Synchrotron Radiation Laboratory)
Dr. Michiaki OHARA (Graduate School of Frontier Sciences, Tokyo University)
Dr. Yuji OKAWA (Nano System Functionality Center, National Institute for Materials Science)
Dr. Izabela RZEZNICKA (FY2007 JSPS Postdoctoral Fellowship for Foreign Researcher)
Dr. Yasuyuki SAINOO (Institute of Multidisciplinary Research for Advanced Materials, Tohoku University)
Dr. Makoto SAKURAI (International Center for Materials Nanoarchitectonics, National Institute for Materials Science)
Dr. Yoshitaka SHINGAYA (Nano System Functionality Center, National Institute for Materials Science)
Dr. Susumu SHIRAKI (Graduate School of Frontier Sciences, Tokyo University)
Dr. Noriaki TAKAGI (Graduate School of Frontier Sciences, Tokyo University)
Dr. Noriyuki TSUKAHARA (Graduate School of Frontier Sciences, Tokyo University)
Dr. Masanobu WAKASA (Department of Chemistry, Saitama University)
Dr. Jun YOSHINOBU (Inst. Solid State Phys., Univ. Tokyo)

Trainees

Mr. Rasika DASANAYAKE (Graduate School of Frontier Sciences, University of Tokyo)
Mr. Masaaki HIROSE (Graduate School of Frontier Sciences, University of Tokyo)
Mr. Hirotaka INOUE (Graduate School of Frontier Sciences, University of Tokyo)
Mr. Satoshi KATAYAMA (Graduate School of Frontier Sciences, University of Tokyo)
Mr. Soichiro MATSUNAGA (Graduate School of Frontier Sciences, University of Tokyo)
Mr. Kenta MOTOBAYASHI (Graduate School of Frontier Sciences, University of Tokyo)
Mr. Tomonari OKADA (Graduate School of Frontier Sciences, University of Tokyo)
Mr. Hiroshi OKIMI (Interdisciplinary Graduate School of Science and Engineering, Tokyo Institute of Technology)
Mr. Hideki OZAWA (Graduate School of Frontier Sciences, University of Tokyo)
Miss Caroline Oriane RABOT (Graduate School of Frontier Sciences, University of Tokyo)
Mr. Fumio YAMAUCHI (Graduate School of Frontier Sciences, University of Tokyo)
Mr. Shinji DOI (School of Engineering, University of Tokyo)
Mr. Kenichi NOTO (School of Engineering, University of Tokyo)
Miss Mayuko YAMAMOTO (School of Engineering, University of Tokyo)
Mr. Atsushi YAO (School of Engineering, University of Tokyo)
Mr. Takeshi YOSHIMATSU (School of Engineering, University of Tokyo)