

科学研究費助成事業 研究成果報告書

平成 29 年 6 月 19 日現在

機関番号：12601

研究種目：研究活動スタート支援

研究期間：2015～2016

課題番号：15H06127

研究課題名(和文)原子間力顕微鏡による化学反応の力誘起

研究課題名(英文)Study on force-induced chemical reactions using atomic force microscopy

研究代表者

塩足 亮隼 (Shiotari, Akitoshi)

東京大学・大学院新領域創成科学研究科・助教

研究者番号：50755717

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 2,100,000円

研究成果の概要(和文)：原子間力顕微鏡(AFM)を用いて、表面に吸着した分子の高空間分解能観察と、歪みによって誘起される化学反応の観測を行った。一酸化炭素修飾探針によるAFM観察により、銅表面上に成長した水一次元鎖の内部の個々の水分子を可視化した。探針と試料間に働く力の精密測定によって、このAFM像は「酸素骨格」に相当していることを示した。さらに、銅表面に吸着したアズレン誘導体分子について、表面吸着によってアズレン基が大きく歪むことを解消するために、加熱によってアズレンフルバレン転位が起きることを明らかにした。この骨格転位反応は、有機合成では起こらず、表面上での歪みによって誘起される新規な反応であることを提示した。

研究成果の概要(英文)：With atomic force microscopy, we observed adsorbate molecules at high spatial resolution and studied strain-induced on-surface reaction. AFM with a tip functionalized by carbon monoxide successfully visualizes individual water molecules within one-dimensional water chains on a copper surface. We clarify the imaging mechanism by precise detection of the atomic force between the tip and substrate; the AFM appearance corresponds to the 'oxygen skeleton' of the water network. Furthermore, we demonstrate azulene-to-fulvalene rearrangement of an azulene-derivative polycyclic aromatic hydrocarbon on a copper surface, which cannot be induced by conventional organic synthesis. This unique reaction is induced by the structural strain within an intermediate that has heavily distorted azulene moieties on the surface.

研究分野：表面科学

キーワード：原子間力顕微鏡 走査トンネル顕微鏡 表面科学 表面化学合成

1. 研究開始当初の背景

走査トンネル顕微鏡(STM)や原子間力顕微鏡(AFM)に代表される走査プローブ顕微鏡(SPM)は、表面に吸着した分子の構造・運動・反応を単分子レベルで解明するための強力な手法である。SPMを用いることで、温度変化や光照射による表面吸着分子の化学構造の変化を実空間観察すること、さらに、探針によって特定の原子・分子を選択的に動かして反応を起こすことが可能である。表面に吸着した分子の化学反応を誘起させること、そして、その反応メカニズムを理解することは、不均一触媒の反応機構の解明や、機能的な低次元分子配列の構築、単分子デバイスの創成に大きく寄与する課題である。

表面吸着分子の化学反応は、熱・光・電子などの刺激によって誘起できることがよく知られている。その一方で、原子間(または分子間)に働く力も、化学反応を誘起する要因の一つと考えられる。たとえば有機化学合成においては、高圧条件などによって分子構造を歪ませて反応を起こす「メカノケミストリー」による合成法が知られている。しかし、このような力や歪みを利用した表面吸着分子の化学反応の報告例は極めて少なく、ナノスケールの知見は不足している。

2. 研究の目的

本研究では、力によって誘起される化学反応を単分子レベルで制御することを試みた。AFMとSTMの同時測定による単分子イメージングと力検出を組み合わせることで、力と化学反応の相関を微視的に解明し、熱・光・電子とは異なる刺激である「力」に着目した化学反応の更なる理解とナノスケールの物性制御への発展を目指した。

3. 研究の方法

実験には、超高真空・低温で稼働する、STMと非接触式AFMとの同時測定が可能な装置を用いた。AFMの力検出には、水晶振動子を応用したqPlusセンサーを使用した。タングステン製の探針は、実験前に清浄な銅基板に少しづつつけて先端を銅で被覆させ、さらにその探針先端に一酸化炭素(CO)を付着させることで、CO修飾探針(CO tip)とした。このような分子修飾探針は、(i)探針を先鋭化して先端部以外から働く力の寄与を抑える、(ii)観察対象分子が探針に移動してしまうことを防ぐなどの効果があり、AFMによる表面吸着分子の高分解能観察において有用である。

4. 研究成果

(1) AFMによる水分子ネットワークの超高分解能観察

Cu(110)表面に一次的に成長した水単分子層(水のチェーン)をAFMで観察し、本研究で用いたAFM/STM装置で(i)安定した力測定が可能であること、(ii)高い空間分解能による表面吸着分子の観察が可能であること

を確認した。

78 KのCu(110)表面に水を吸着させることで、水のチェーンを作製し、CO tipを用いてAFM/STMにより観察した。チェーンはSTM像(図1a)ではジグザグの輝点列として観察された一方、AFMでは個々の水分子の位置が明確に可視化された(図1b)。これにより、このチェーンが水5分子による五員環を構成単位としていることが確かめられた。さらに、探針-試料間に働く力の精密測定によって、このAFM像の明点は探針先端と水の酸素原子との間に働くパウリ斥力によるものであることが示された(図1c,d)。AFMによる個々の水分子の可視化は初めての成果である。これまでのAFMによる高分解能観察のほとんどは芳香族炭化水素に対して行われていた。本研究結果は、その可視化手法が水素結合により結びついた水分子のネットワークに対して有効であることを示しており、分子構造のナノスケール評価技術の革新が期待できる。

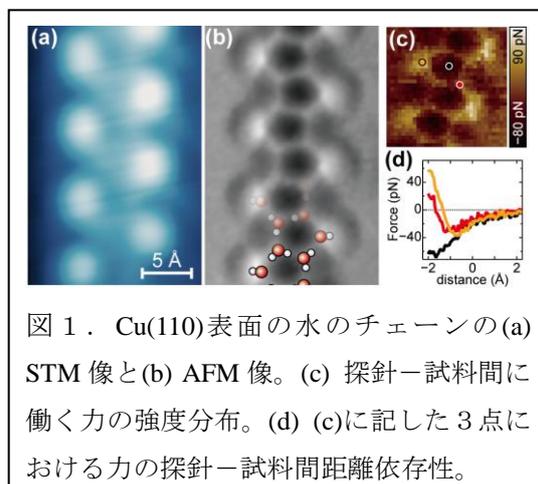


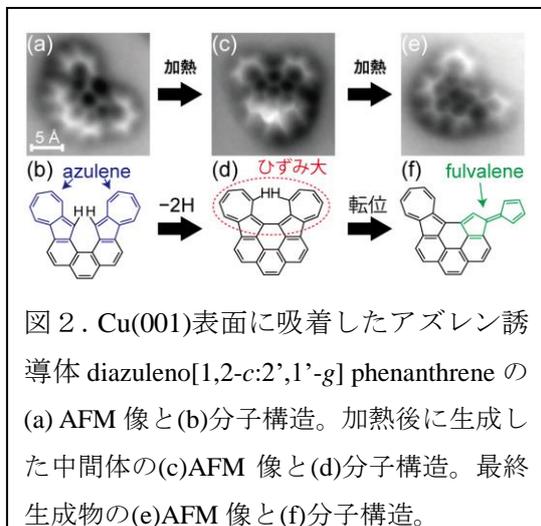
図1. Cu(110)表面の水のチェーンの(a) STM像と(b) AFM像。(c) 探針-試料間に働く力の強度分布。(d) (c)に記した3点における力の探針-試料間距離依存性。

(2) 歪みによって駆動する分子内骨格転位反応の観察

ねじれた分子を金属表面に強く吸着させる、すなわち「分子を表面に押し付ける」ことで分子内部に「歪みエネルギー」を蓄えさせ、それによって特異的な化学反応を起こすという、「表面を用いた歪み誘起化学反応」を実証した。

図2bに示す多環芳香族炭化水素をCu(001)表面上に吸着させ、AFM/STMにより観測した。この分子は、アズレン基(図2bの青色部)を2つ有しており、互いの立体反発によってねじれた構造となっている。CO tipを用いたAFM観察によって、分子内部の個々の炭素原子の位置を反映した高分解能像(炭素骨格像)を得た(図2a)。この像により、表面吸着によって本来ねじれていた分子が平面化していることが示された。試料を250°C程度に加熱することで、中間体(図2c)を経て最終生成物(図2e)を得た。中間体は、脱水素化反応に伴ってアズレン基同士が更に接近したことで、反応前よりもアズレン基に大きな歪みが生じている(図2d)。この歪み

を解消するために、アズレン基の1つがフルバレン基(図2fの緑色部)に転位し、平坦な分子が生成することが示された。このアズレン→フルバレン転位は、有機合成手法を含めてこれまで報告例の無い反応である。このような新しい合成法の発見は、新規な炭素材料の設計・作製に大きく貢献する成果である。



5. 主な発表論文等

(研究代表者、研究分担者及び連携研究者には下線)

[雑誌論文] (計 5 件)

[1] A. Shiotari, T. Nakae, K. Iwata, S. Mori, T. Okujima, H. Uno, H. Sakaguchi, Y. Sugimoto, "Strain-induced skeletal rearrangement of a polycyclic aromatic hydrocarbon on a copper surface," *Nature Communications*, 査読有, 8 巻, 2017, 16089.

DOI: 10.1038/ncomms16089

[2] A. Shiotari, Y. Sugimoto, "Ultrahigh-resolution imaging of water networks by atomic force microscopy," *Nature Communications*, 査読有, 8 巻, 2017, 14313.

DOI: 10.1038/ncomms14313

[3] K. Iwata, S. Yamazaki, A. Shiotari, Y. Sugimoto, "Mechanical properties on In/Si(111)-(8×2) investigated by atomic force microscopy," *Japanese Journal of Applied Physics*, 査読有, 56 巻, 2017, 015701.

DOI: 10.7567/JJAP.56.015701

[4] T. Kumagai, S. Liu, A. Shiotari, D. Baugh, S. Shaikhutdinov, M. Wolf, "Local electronic structure, work function, and line defect dynamics of ultrathin epitaxial ZnO layers on a Ag(111) surface," *Journal of Physics: Condensed Matter*, 査読有, 28 巻, 2016, 494003.

DOI: 10.1088/0953-8984/28/49/494003

[5] A. Shiotari, H. Okuyama, S. Hatta, T. Aruga, M. Alducin, T. Frederiksen, "Role of valence states of adsorbates in inelastic electron tunneling microscopy: a study of nitric oxide on Cu(110) and Cu(001)," *Physical Review B*, 査読有, 94

巻, 2016, 075442.

DOI: 10.1103/PhysRevB.94.075442

[学会発表] (計 15 件)

[1] 塩足亮隼, 奥山弘, 八田振一郎, 有賀哲也, Maite Alducin, Thomas Frederiksen, 「Cu(110)および Cu(001)表面上の NO の非弾性トンネル分光測定」, 日本物理学会 第 72 回年次大会, 18aD41-8, 口頭, 大阪大学 (豊中), 2017 年 3 月 18 日.

[2] 塩足亮隼, 杉本宜昭, 「原子間力顕微鏡による水単分子層の高分解能観察」, 第 64 回応用物理学会春季学術講演会, 14p-414-17, 口頭, パシフィコ横浜 (横浜), 2017 年 3 月 14 日.

[3] 宮寄洋記, 小野田穰, 塩足亮隼, 杉本宜昭, 「Al 蒸着 Si(111)-(7×7)上のフォーススペクトロスコープ」, 第 64 回応用物理学会春季学術講演会, 14p-414-12, 口頭, パシフィコ横浜 (横浜), 2017 年 3 月 14 日.

[4] S. Liu, D. Baugh, A. Shiotari, M. Wolf, and T. Kumagai, "Atomically Resolved STM Imaging of ZnO Ultra-Thin Films on Ag(111) with Adsorbed Molecular Hydrogen," Symposium on Surface Science & Nanotechnology (SSSN-KANSAI), PS-33Y, ポスター, Kyoto International Community House, Kyoto (Japan), 2017 年 1 月 24 日.

[5] A. Shiotari, K. Iwata, T. Nakae, Y. Shinagawa, S. Mori, T. Okujima, H. Uno, H. Sakaguchi, Y. Sugimoto, "Observation of Azulene-to-fulvalene Rearrangement by AFM," 24th International Colloquium on Scanning Probe Microscopy (ICSPM24), S4-39, ポスター, Hawaii (USA), 2016 年 12 月 14 日.

[6] 塩足亮隼, 岩田孝太, 中江隆博, 品川友志, 森重樹, 奥島鉄雄, 宇野英満, 坂口浩司, 杉本宜昭, 「原子間力顕微鏡によるアズレン→フルバレン転位反応の高分解能測定」, 第 36 回表面科学学術講演会, 2PB08, ポスター, 名古屋国際会議場 (名古屋), 2016 年 11 月 30 日.

[7] 岩田孝太, 山崎詩郎, 塩足亮隼, 杉本宜昭, 「In/Si(111)-8×2 表面の原子間力顕微鏡測定」, 第 36 回表面科学学術講演会, 1PB10, ポスター, 名古屋国際会議場 (名古屋), 2016 年 11 月 29 日.

[8] 塩足亮隼, 奥山弘, 八田振一郎, 有賀哲也, Maite Alducin, Thomas Frederiksen, 「Cu 表面上の NO における価電子軌道と非弾性トンネル分光の相関」, 第 36 回表面科学学術講演会, 1Dp06, 口頭, 名古屋国際会議場 (名古屋), 2016 年 11 月 29 日.

[9] 塩足亮隼, 岩田孝太, 中江隆博, 品川友志, 森重樹, 奥島鉄雄, 宇野英満, 坂口浩司, 杉本宜昭, 「原子間力顕微鏡によるアズレン→フルバレン転位反応の高分解能測定」, 分子アーキテクトニクス 第 7 回研究会, P06, ポスター, 九州大学 (春日), 2016 年 10 月 20 日.

[10] 岩田孝太、山崎詩郎、塩足亮隼、杉本宜昭、「原子間力顕微鏡による In/Si(111)-8×2 表面の測定」、第 77 回応用物理学会秋季学術講演会、14p-A32-15、口頭、朱鷺メッセ (新潟)、2016 年 9 月 14 日。

[11] (招待講演) 塩足亮隼、奥山弘、八田振一郎、有賀哲也、Maite Alducin、Thomas Frederiksen、「Cu 表面上の NO の価電子状態と非弾性トンネル分光の相関」、第 77 回応用物理学会秋季学術講演会、14a-A32-1、口頭、朱鷺メッセ (新潟)、2016 年 9 月 14 日。

[12] A. Shiotari, K. Iwata, T. Nakae, Y. Shinagawa, S. Mori, T. Okujima, H. Uno, H. Sakaguchi, Y. Sugimoto, “AFM/STM observation of azulene-to-fulvalene rearrangement in a small molecule,” 19th International Conference on Non-Contact Atomic Force Microscopy (NCAFM2016), 口頭, Nottingham (UK), 2016 年 7 月 29 日。

[13] 塩足亮隼、八田振一郎、奥山弘、有賀哲也、「Cu 表面上における NO の価電子状態と非弾性トンネル分光測定」、第 63 回応用物理学会春季学術講演会、21p-H133-2、口頭、東京工業大学 (東京)、2016 年 3 月 21 日。

[14]塩足亮隼、熊谷崇、Martin Wolf、「Au(111) 上のグラフェンナノリボンの探針増強ラマン分光測定」、第 35 回表面科学学術講演会、2P15S、ポスター、つくば国際会議場 (つくば)、2015 年 12 月 2 日。

[15] A. Shiotari, H. Okuyama, S. Hatta, T. Aruga, “STM observation of valence states of NO on Cu surfaces,” 18th International Conference on Non-Contact Atomic Force Microscopy (nc AFM 2015), P-Wed-17, ポスター, Cassis (France), 2015 年 9 月 9 日。

〔図書〕 (計 1 件)

[1] 塩足亮隼、熊谷崇、Martin Wolf、「超高真空・室温におけるグラフェンナノリボンの探針増強ラマン分光測定」、表面科学 37 巻, 2016, 310.

〔産業財産権〕

○出願状況 (計 0 件)

名称：
発明者：
権利者：
種類：
番号：
出願年月日：
国内外の別：

○取得状況 (計 0 件)

名称：
発明者：
権利者：
種類：

番号：
取得年月日：
国内外の別：

〔その他〕

(受賞)

- [1] 塩足亮隼、応用物理学会 講演奨励賞、2016 年 9 月 13 日。
- [2] 塩足亮隼、日本表面科学会 講演奨励賞 (スチューデント部門)、2016 年 5 月 21 日。
- [3] Akitoshi Shiotari, Springer Theses Award, Springer, 2016 年 4 月 19 日。

(ウェブページ記事)

- [4] 塩足亮隼、杉本宜昭、「表面を濡らす水分子が見えた！ —原子間力顕微鏡を用いた水分子ネットワークの観察に成功—」、東京大学プレスリリース、2017 年 2 月 3 日。URL: http://www.k.u-tokyo.ac.jp/info/entry/22_entry545/

6. 研究組織

(1) 研究代表者

塩足 亮隼 (SHIOTARI AKITOSHI)
東京大学・大学院新領域創成科学研究科・助教
研究者番号：50755717

(2) 研究分担者

()

研究者番号：

(3) 連携研究者

()

研究者番号：

(4) 研究協力者

()