

科学研究費助成事業 研究成果報告書

令和元年5月28日現在

機関番号：12601

研究種目：挑戦的研究(萌芽)

研究期間：2017～2018

課題番号：17K19024

研究課題名(和文)原子間力顕微鏡による水素結合力の単原子レベル計測

研究課題名(英文)Atomic force microscopy characterization of hydrogen bonding at the single atomic level

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) 5,000,000円

研究成果の概要(和文)：本研究では、個々の水素結合の力の大きさと分布を高空間分解能で定量測定する手法の確立を目的とした。2原子間に働く微小な力を検出することができる非接触式原子間力顕微鏡(AFM)を用いて、表面上に吸着した分子と探針先端原子との間に働く個々の水素結合力の検出を試みた。探針先端の分子種が化学的に活性であると表面分子と反応してしまうために、大きな水素結合力が働く系の計測は困難であることが示された。一方、そのような修飾探針を用いて、1つの一酸化窒素(NO)分子をスイッチとして動作させることに成功した。2原子間に微小な反発力(パウリ斥力)が効果的に働くことでスイッチが起こることをAFMの力計測で明らかにした。

研究成果の学術的意義や社会的意義

本研究によって、2原子間に働く微小な力を空間的に計測し、分子ダイナミクスを解明できることを実証した。この知見から、今後、水素結合を含む様々な化学結合力の単原子レベル定量計測による結合状態の評価や元素同定、さらに、そのような原子間力を活用した単分子マシン・単分子デバイスの開発が進むことが期待できる。

研究成果の概要(英文)：We aimed at quantitative measurement of the spatial distribution of individual hydrogen-bonding force at the single atomic level using non-contact atomic force microscopy.

Some molecular species at the tip apex reacted readily with target molecules, which prevented us from evaluating a large hydrogen bond in a non-destructive manner.

In contrast, we successfully evaluated an interatomic Pauli repulsive force that induces a configurational change of a nitric oxide molecule on a copper surface. The single molecule behaves as a tiny toggle switch that can be turned on by repulsive torque from the tip, which provides microscopic insights into the effects of external force to molecules for the development of molecular mechanical engineering.

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 水素結合 パウリ斥力 金属表面

様式 C-19、F-19-1、Z-19、CK-19（共通）

1. 研究開始当初の背景

水素結合は、共有結合より弱く、ファンデルワールス力よりも強い、“中間的な”強さの化学結合であり、その強さは化学種、結合距離、立体配座によって大きく変化しうる。このような微小な化学結合力の変化によって、電池電極反応や生体反応など、化学的・生物学的に重要な現象が生じる。水薄膜や氷結晶などの水素結合ネットワーク内部における水分子の配列構造や水素結合力の評価は、氷の結晶成長・相転移、雰囲気中での不均一触媒反応、大気や宇宙空間における氷表面上での化学反応など、様々な物理・化学現象のメカニズムを解明する上で極めて重要である。しかしそのようなナノスケール評価は、これまで光電子分光や振動分光などの分光学的手法によるマクロスケールの実験によるものが主体であった。微視的手法として、STM による観察も盛んに行われている一方、詳細な解明には理論計算によるサポートが不可欠であり、周囲環境による微視的な影響は未知であった。非破壊的な非接触式原子間力顕微鏡(ncAFM)測定によって、ファンデルワールス力や静電気力など微小な力を検出し、識別することが可能である。しかしながら、探針-試料間にはたらく水素結合力そのものを測定した例は当初存在しなかった。その測定を実現するためには(1) ncAFM 測定(探針の接近)に耐えうる安定な系、(2) 微小な化学結合力の空間分布を測定するための精密な ncAFM 測定装置と高度な測定技法が不可欠であり、困難な課題である。

2. 研究の目的

本研究では、個々の水素結合の力の大きさと分布を高空間分解能で定量測定する手法の確立を目的とした。2つの原子間にはたらく微小な力を検出することができる ncAFM を用いて、表面上に吸着した分子と探針先端原子との間に働く個々の水素結合力の検出を試みた。

3. 研究の方法

実験は、低温(5 K)・超高真空中で動作する STM/ncAFM 装置で行った。力検出には、水晶振動子をカンチレバーとして用いる qPlus センサーを使用し、周波数変調方式で AFM 測定を行った。清浄な単結晶金属基板に分子(水、一酸化炭素、有機分子等)を吸着させ、測定試料とした。必要に応じて、金属探針を表面上の吸着分子(一酸化炭素等)に接近させることで、探針先端にその分子を付着させた「修飾探針」を作製した。

4. 研究成果

目的達成ためには、(i) 構造が原子レベルで規定された探針の作製、および(ii) 力計測時の探針の接近に耐えうる安定な試料の作製の2つが必要となる。そのため、様々な分子修飾探針の作製、水素結合しうる様々な試料(分子吸着表面)の作製およびその構造評価を行い、そのいくつかの探針と試料表面を用いて、探針-試料間に働く微小な力の計測を実施した。得られた成果について、主要なものを下に記す。

(1) 新型分子修飾探針の作製と、それによる表面吸着分子のキラル識別

本研究で新規に作製した分子修飾探針として、ヘリセン修飾探針の研究成果について記す。

まず、一酸化炭素(CO)探針を用いて銅表面上のヘリセンのキラル識別を行った。ヘリセンは螺旋型の多環芳香族炭化水素であり、その立体形状からキラリティを有する。CO探針を用いることで ncAFM の空間分解能が向上し、有機分子の炭素骨格が可視化される [L. Gross et al., *Science* 325, 1110 (2009) および、下記「発表論文等」の「雑誌論文」の1]。CO探針を用いることで、ヘリセン単分子の高分解能 AFM 測定に成功した。更に、表面上から探針先端に分子を移動させることでヘリセン修飾探針を作製した。このヘリセン探針の構造は極めて安定であり、CO探針と同等の高分解能 ncAFM 像が得られることが示された。ヘリセン探針を用いた AFM 観察によって、STM 像では判定できない表面上のヘリセン複合体の個々のキラルを識別することができた(図1) [発表論文の2]。

上記の他、一酸化窒素(NO)分子 [発表論文の4, 7] や水素(H₂)分子 [発表論文の5] など、様々な修飾探針による表面吸着分子の評価を実施した。探針先端の化学種の選択肢が増えることに

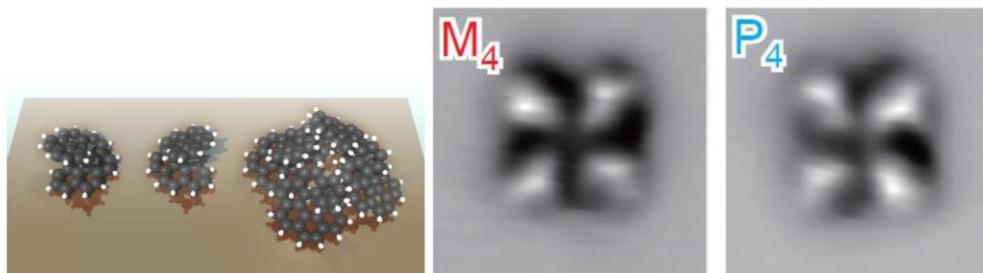


図1 Cu(001)表面に吸着したヘプタヘリセンの模式図(左)と4量体の ncAFM 像(中央・右)。中央図、右図の4量体はそれぞれ M 体4分子、P 体4分子から構成される。

より、水素結合に限らず、様々な化学結合の定量評価が可能になる。

(2) 探針-試料間に働く力の3次元計測

CO修飾探針を用いて、銅表面上に成長した水分子のネットワークの観察と力計測を行った。高空間分解能 ncAFM 観察によって、水ネットワークの「酸素骨格」を画像化することができ [A. Shiotari and Y. Sugimoto, *Nat. Commun.* 8, 14313 (2017)]、表面上の個々の水分子の位置と配向を明確化することができる。1つの水分子上で、探針の位置を変えながら周波数シフトを計測することによって、探針先端の CO 分子と表面の水分子との間に働く水素結合力の3次元計測を試みた。検出された化学結合力の最大値は 20 meV 程度であり、自由分子としての2分子間の水素結合よりも小さい値となった。これは、水素結合の指向性により水素結合が十分に働かない配向であることが理由と考えられる。

その他、複数の修飾探針を用いて力計測を実施したが、水素結合力の非破壊的な計測は行えなかった。これは、探針-試料間に強い引力が働く場合、化学反応が生じて探針・試料の構造が変化してしまうことが原因と考えられる。一方、海外グループから、同様の ncAFM 計測において、CO 探針と表面上の炭化水素分子との間に働く弱い水素結合 ($O=C\cdots H-C$) を検出した研究が報告された [S. Kawai et al., *Sci. Adv.* 3, e1603258 (2017)]。今後、最適な分子系の探索あるいは、反応性の高い吸着種を計測する手法の確立によって、様々な原子間の水素結合計測を可能にし、更なる知見を得られるが望まれる。

(3) 微小な力による分子スイッチ系の制御と機構解明

上記(2)の通り、強い水素結合力の空間分布の定量測定は困難であることが示された。一方で、同様の評価手法を用いることで、同規模の原子間力である「パウリ斥力」を用いて、単一分子の配向を変化させる「単分子スイッチ」の動作およびその機構解明に成功したので、その詳細を記す。

銅表面上に垂直に吸着した NO 単分子に分子修飾探針を接近させると、表面分子の酸素原子と探針先端原子との間にパウリ斥力が生じ、表面 NO 分子が押し倒されて配向変化することを明らかにした。ncAFM によって原子間力の空間分布を計測することで、その配向変化時に酸素原子に 0.4 nN の力が倒れる向きに働き、トルクが働いて押し倒されていることを明らかにした。これは、指でトグルスイッチを押し倒すのと同様の機構である(図2)。微小な原子間力の空間的計測から分子ダイナミクスを解明した本研究の知見から、今後、水素結合を含む様々な化学結合力の単原子レベル定量計測による結合状態の評価や元素同定、さらに、そのような原子間力を活用した単分子マシン・単分子デバイスの開発が進むことが期待できる。

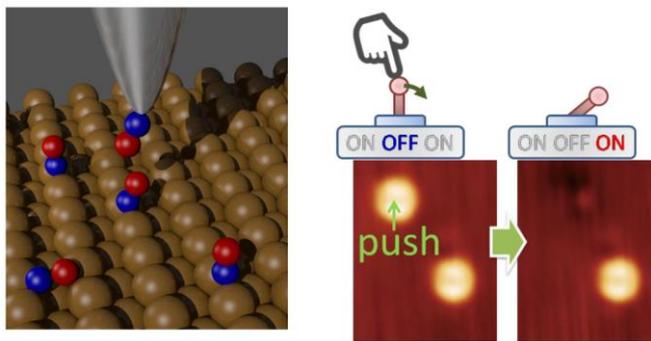


図2 NO修飾探針によるCu(110)表面上のNO単分子の押し倒しの模式図(左)。赤、青、茶色の球がO、N、Cu原子を表す。探針接近前後のSTM像(右下)とその配向の模式図(右上)。探針接近によってNOが押し倒された結果、画面右方向に傾いた。

5. 主な発表論文等

[雑誌論文] (計7件)

- 1) [Akitoshi Shiotari](#), Takafumi Odani, and Yoshiaki Sugimoto, "Torque-induced change in configuration of a single NO molecule on Cu(110)", *Physical Review Letters*, vol. 121, pp.116101-1 – 116101-6, 2018. DOI: 10.1103/PhysRevLett.121.116101 査読有
- 2) Kosuke Oki, Masayoshi Takase, Shigeki Mori, [Akitoshi Shiotari](#), Yoshiaki Sugimoto, Keishi Ohara, Tetsuo Okujima, and Hidemitsu Uno, "Synthesis, Structures, and Properties of Core-Expanded Azacoronene Analogue: A Twisted π -System with Two N-Doped Heptagons", *Journal of The American Chemical Society*, vol. 140, pp. 10430–10434, 2018. DOI: 10.1021/jacs.8b06079 査読有
- 3) Shuyi Liu, [Akitoshi Shiotari](#), Delroy Baugh, Martin Wolf, Takashi Kumagai, "Enhanced resolution imaging of ultrathin ZnO layers on Ag(111) by multiple hydrogen molecules in a scanning tunneling microscope junction", *Physical Review B*, vol. 97, pp.195417-1 – 195417-6, 2018. DOI: 10.1103/PhysRevB.97.195417 査読有
- 4) Hiroyuki Koshida, Shinichiro Hatta, Hiroshi Okuyama*, [Akitoshi Shiotari](#), Yoshiaki Sugimoto, Tetsuya Aruga, "Water-NO complex formation and chain growth on

- Cu(111)", *The Journal of Physical Chemistry C*, vol. 122, pp. 8894–8900, 2018. DOI: 10.1021/acs.jpcc.7b12447 査読有
- 5) Akitoshi Shiotari, Hiroshi Okuyama, Shinichiro Hatta, Tetsuya Aruga, Ikutaro Hamada, "Atomic-scale study of formation of sodium–water complexes on Cu (110)", *Physical Chemistry Chemical Physics*, vol. 20, pp.12210-12216, 2018. DOI: 10.1039/c8cp01237g 査読有
 - 6) Akitoshi Shiotari, Koichi Tanaka, Takahiro Nakae, Shigeki Mori, Tetsuo Okujima, Hidemitsu Uno, Hiroshi Sakaguchi, Yoshiaki Sugimoto, "Chiral Discrimination and Manipulation of Individual Heptahelicene Molecules on Cu(001) by Non-Contact Atomic Force Microscopy", *The Journal of Physical Chemistry C*, vol. 122, pp.4997–5003, 2018. DOI: 10.1021/acs.jpcc.8b00487 査読有
 - 7) Akitoshi Shiotari, Takahiro Nakae, Kota Iwata, Shigeki Mori, Tetsuo Okujima, Hidemitsu Uno, Hiroshi Sakaguchi, Yoshiaki Sugimoto, "Strain-induced skeletal rearrangement of a polycyclic aromatic hydrocarbon on a copper surface", *Nature Communications*, vol. 8, 16089 (8pp.), 2017. DOI: 10.1038/ncomms16089 査読有

[学会発表] (計 26 件)

- 1) ○塩足亮隼、塩澤佑一郎、杉本宜昭、吉信淳、「STM/AFM および IRAS による Cu(111) 表面上のギ酸の吸着構造解明」、日本物理学会 第 74 回年次大会、15K203-1、福岡、2019 年 3 月 15 日. 口頭
- 2) ○塩足亮隼、尾谷卓史、杉本宜昭、「斥力誘起による銅表面上の一酸化窒素単分子の配向変化制御」、第 66 回応用物理学会春季学術講演会、9a-M112-6、東京、2019 年 3 月 9 日. 口頭
- 3) ○尾谷卓史、塩足亮隼、杉本宜昭、「NO 修飾探針の作製と STM 像シミュレーション」、第 66 回応用物理学会春季学術講演会、9a-M112-5、東京、2019 年 3 月 9 日. 口頭
- 4) ○塩足亮隼、「単分子トグルスイッチ：NO/Cu(110)の配向変化の観測と制御」、日本顕微鏡学会走査型プローブ顕微鏡分科会「超高空間分解能 SPM の最前線」東京、2019 年 2 月 1 日. 招待講演 口頭
- 5) ○N. Kawakami, A. Shiotari, and Y. Sugimoto, "Reconstruction of Crystalline Ice Surface Revealed by Atomic Force Microscopy", 2019 Annual Meeting of the Physical Society of Taiwan, Hsinchu (Taiwan), O5-SS 9:30-9:45, 25 January 2019. 口頭
- 6) ○越田裕之、奥山弘、八田振一郎、塩足亮隼、杉本宜昭、有賀哲也、「Cu(111) 表面における水-NO 複合体の形成とその鎖状成長」、表面・界面スペクトロスコーピー2018、P-17、北茨城、2018 年 11 月 30 日. ポスター
- 7) ○塩足亮隼、尾谷卓史、杉本宜昭、「原子間力顕微鏡による銅表面上の一酸化窒素単分子のトグルスイッチ制御」、2018 年日本表面真空学会学術講演会、3Ia11、神戸、2018 年 11 月 21 日. 口頭
- 8) ○川上直也、塩足亮隼、杉本宜昭、「原子間力顕微鏡による氷表面の構造評価」、2018 年日本表面真空学会学術講演会、1Ia05S、神戸、2018 年 11 月 19 日. 口頭
- 9) ○A. Shiotari and Y. Sugimoto, "Ultrahigh-resolution imaging of water networks on a Cu surface by atomic force microscopy", 14th International Conference on Atomically Controlled Surfaces, Interfaces and Nanostructures (ACSIN-14), 25C14, Sendai (Japan), 25 October 2018.
- 10) 川上直也、塩足亮隼、○杉本宜昭、「原子間力顕微鏡を用いた氷表面の高分解能観察」、第 79 回応用物理学会秋季学術講演会、19a-PB3-8、名古屋、2018 年 9 月 19 日. ポスター
- 11) ○塩足亮隼、塩澤佑一郎、杉本宜昭、吉信淳、「Cu(111)表面上に吸着したギ酸のナノスケール構造解明」、第 79 回応用物理学会秋季学術講演会、19a-143-5、名古屋、2018 年 9 月 19 日. 口頭
- 12) ○塩足亮隼、尾谷卓史、杉本宜昭、「原子間力顕微鏡による Cu(110)表面上の NO 単分子のトグルスイッチ制御」、日本物理学会 2018 年秋季大会、9pPSA-46、京田辺、2018 年 9 月 11 日. 口頭
- 13) ○川上直也、塩足亮隼、杉本宜昭、「原子間力顕微鏡を用いた氷表面の原子分解能観察」、日本物理学会 2018 年秋季大会、9pPSA-46、京田辺、2018 年 9 月 9 日. ポスター
- 14) ○尾谷卓史、塩足亮隼、杉本宜昭、「NO/Cu(110)の機械的応答の AFM 測定」、第 13 回日本表面科学会放射光表面科学研究部会・SPring-8 ユーザー協同体顕微ナノ材料科学研究会合同シンポジウム、P15、柏、2018 年 3 月 26 日. ポスター
- 15) ○塩足亮隼、「原子間力顕微鏡による水素結合した吸着分子系の高分解能観察」、第 13 回日本表面科学会放射光表面科学研究部会・SPring-8 ユーザー協同体顕微ナノ材料科学研

研究会合同シンポジウム、柏、2018年3月26日。招待講演 口頭

- 16) ○塩足亮隼、「超高分解能原子間力顕微鏡による表面吸着分子の構造評価」、日本物理学会第73回年次大会、25aK603-8、野田、2018年3月25日。招待講演 口頭
- 17) 塩足亮隼、田中孝市、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、「非接触式原子間力顕微鏡によるCu(001)表面上のヘプタヘリセンのキラリ識別」、第65回応用物理学会春季学術講演会、19a-F210-4、東京、2018年3月19日。口頭
- 18) ○H. Koshida, D. Nojima, S. Hatta, H. Okuyama, T. Aruga, A. Shiotari, and Y. Sugimoto, “Formation of (NO)₃ and (NO)₄-water on Cu(111)”, 5th Ito International Research Center Conference (IIRC5), Tokyo (Japan), PS24, 21 November 2017. ポスター
- 19) ○A. Shiotari and Y. Sugimoto, “Ultrahigh-resolution imaging of water networks on Cu(110) by atomic force microscopy”, 5th Ito International Research Center Conference (IIRC5), Tokyo (Japan), P34, 21 November 2017. ポスター
- 20) ○A. Shiotari and Y. Sugimoto, “Ultrahigh-resolution imaging of water networks on a metal surface by atomic force microscopy”, 8th International Symposium on Surface Science (ISSS-8), 5aC1-2, Tsukuba (Japan), 25 October 2017. 口頭
- 21) ○A. Shiotari T. Nakae, K. Iwata, S. Mori, T. Okujima, H. Uno, H. Sakaguchi, and Y. Sugimoto, “AFM/STM observation of strain-induced skeletal rearrangement of a polycyclic aromatic hydrocarbon on Cu(001)”, 8th International Symposium on Surface Science (ISSS-8), 3PA-61, Tsukuba (Japan), 23 October 2017. ポスター
- 22) ○A. Shiotari and Y. Sugimoto, “Ultrahigh-resolution imaging of water networks on a copper surface by atomic force microscopy”, 20th International Conference on Non-Contact Atomic Force Microscopy (NCAFM2017), Suzhou (China), 26 September 2017. 口頭
- 23) ○塩足亮隼、杉本宜昭、「原子間力顕微鏡によるCu(110)表面上の水単分子層の高分解能観察」、日本物理学会2017年秋季大会、22aN12-1、盛岡、2017年9月22日。口頭
- 24) ○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)-4×1表面の相転移前後の測定」、日本物理学会2017年秋季大会、21pPSB-25、盛岡、2017年9月21日。ポスター
- 25) ○A. Shiotari, T. Nakae, K. Iwata, S. Mori, T. Okujima, H. Uno, H. Sakaguchi, and Y. Sugimoto, “Controlling the structural strain and force response of helicene molecules with high energy-conversion efficiency at the single-molecule level”, The 8th International Symposium of Advanced Energy Science ~Interdisciplinary Approach to Zero-Emission Energy~, ZE29B-21, Kyoto (Japan), 6 September 2017. ポスター
- 26) ○塩足亮隼、杉本宜昭、「原子間力顕微鏡による水分子ネットワークの高分解能観察」、第37回表面科学学術講演会、3Ap08R、横浜、2017年8月19日。口頭

[図書] (計5件)

- 1) 杉本宜昭、塩足亮隼、「分子力学計測」、日本化学会 編「分子アーキテクニクス (CSJ:31)」、ISBN:9784759813913、pp. 90–93 (Part II, Chapter 6) (化学同人、2018年)。
- 2) 塩足亮隼、杉本宜昭、「原子間力顕微鏡による水ネットワークの超高分解能観察」、Journal of surface science and vacuum (真空と表面)、61巻4号、215–220頁 (日本表面真空学会、2018年)。DOI: 10.1380/vss.61.215
- 3) Akitoshi Shiotari, “Inelastic Electron Tunneling Spectroscopy,” Chapter 46, 5 pages. In: The Surface Science Society of Japan ed., “Compendium of Surface and Interface Analysis,” ISBN: 978-981-10-6155-4 (Springer, Singapore, 2018). DOI: 10.1007/978-981-10-6156-1_46
- 4) 塩足亮隼、中江隆博、宇野英満、坂口浩司、杉本宜昭、「機能性有機分子創成のための分子ひずみを駆使した表面合成法」、機能材料、37巻12号、60-67頁 (シーエムシー出版、2017年)。
- 5) Akitoshi Shiotari, “Reactivity of Nitric Oxide on Copper Surfaces –Elucidated by Direct Observation of Valence Orbitals–”, 129 pages, ISBN: 978-981-10-4581-3 (Springer, Singapore, 2017). DOI: 10.1007/978-981-10-4582-0

[産業財産権]

○出願状況 (計0件)

○取得状況 (計0件)

[その他]

ウェブページ等

- 1) 塩足亮隼、「分子1つがレバースイッチとして働いた!」、Chem-Station, 2018年10月29日。
<https://www.chem-station.com/blog/2018/10/nomolecule.html>
- 2) 塩足亮隼、尾谷卓史、杉本宜昭、「分子1個でできた世界最小のレバー型スイッチをON! -物体を動かす力の根源となる、原子間に働く反発力を有効利用-」、東京大学プレスリリース、2018年9月13日。
http://www.k.u-tokyo.ac.jp/info/entry/22_entry672/
- 3) 塩足亮隼、杉本宜昭、中江隆博、坂口浩司、宇野英満、「金属表面で分子を曲げて骨格を変える新・有機合成法を開発 -原子間力顕微鏡を用いて炭素骨格変換の可視化に成功-」、東京大学プレスリリース、2017年7月25日。
http://www.k.u-tokyo.ac.jp/info/entry/22_entry588/

受賞

- 1) 塩足亮隼、日本表面真空学会 講演奨励賞 (新進研究者部門)、2018年5月13日

6. 研究組織

(1) 研究分担者

なし

(2) 研究協力者

研究協力者氏名： 杉本 宜昭

ローマ字氏名： SUGIMOTO YOSHIAKI

※科研費による研究は、研究者の自覚と責任において実施するものです。そのため、研究の実施や研究成果の公表等については、国の要請等に基づくものではなく、その研究成果に関する見解や責任は、研究者個人に帰属されます。