

科学研究費助成事業 研究成果報告書

平成 28 年 6 月 13 日現在

機関番号：13301

研究種目：挑戦的萌芽研究

研究期間：2014～2015

課題番号：26600098

研究課題名(和文) 電圧印加非接触原子間力顕微鏡/分光法による水素結合の原子分解能解析

研究課題名(英文) Investigation of Hydrogen Bond by Bias Noncontact Atomic Force Microscopy/Spectroscopy

研究代表者

新井 豊子 (ARAI, Toyoko)

金沢大学・数物科学系・教授

研究者番号：20250235

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 3,000,000円

研究成果の概要(和文)：本研究は、自作超高真空非接触原子間力顕微鏡(nc-AFM)を用いて、清浄Si探針をプロトンアクセプター(A)とし、試料基板に形成したプロトンドナー(X-H)との水素結合[X-H...A]を1結合単位で調べることが目的とした。試料は、Si(111)7x7表面に微量のNH₂とHが吸着した表面を用いた。Nc-AFM像、トンネル電流像、および f - 距離曲線から、吸着サイトを同定した。Si-Siの共有結合力は約1.0 (nN)であり、NH₂基とSi探針の水素結合 [Si-N-H...Si]の最大引力は約0.05 (nN)、H基とSi探針の水素結合 [Si-H...Si]の最大引力は約0.1 (nN)であった。

研究成果の概要(英文)：The hydrogen bond was investigated with atomic resolution by a homebuilt non-contact atomic force microscope (nc-AFM) in ultrahigh vacuum. The hydrogen bond [X-H...A] was made with an apex atom of a clean Si tip as a proton acceptor (A) and a proton donor (X-H) adsorbed on a sample substrate. The samples were Si(111)7x7 surfaces adsorbed NH₂ group and H group. I identified those adsorption sites from Nc-AFM images, tunneling current images and f - distance curves. The maximum covalent bonding force of Si-Si was approximately 1.0 (nN). I estimated that the hydrogen bonding force between the NH₂ group and the Si tip [Si-N-H...Si] was approximately 0.05 (nN) and between the H group and the Si tip [Si-H...Si] was approximately 0.1 (nN).

研究分野：ナノ物理学

キーワード：走査型プローブ顕微鏡 水素結合

1. 研究開始当初の背景

原子や分子間には様々な起源を持つ相互作用力が働き、それを基に種々の物質が構成される。相互作用の一つに水素結合がある。その大きさは共有結合より弱い、ファンデルワールス力より強い。生命に欠かせない水の挙動、DNA やタンパク質の3次元構造やフォールディングの振舞いに水素結合は重要な役割を果たしている。水素結合は、「水素原子が電気陰性度の大きな原子と共有結合して僅かに正に帯電し、僅かに負に帯電した酸素や窒素、 π 電子系などの孤立電子対と近接して生じる非共有結合性の引力」と見なされる。確かに、電子が引抜かれた原子半径の小さな水素原子は局所的に高い正電荷密度を持ち、静電的相互作用も強い。しかし、単なる静電的相互作用ではなく、結合に方向性を持つことも指摘されている。動的なプロトンを経た共有結合性を備えていると理解され、電荷移動を伴うとの計算結果も示されている。密度汎関数法など計算科学の進歩によりその理解は進んだが、水素結合力を精緻に計測する実験は進んでいない。生体分子を試料とした汎用原子間力顕微鏡 (AFM) による解析も報告されているが、個々の水素結合由来の力を計測できた例はない。

2. 研究の目的

水素結合は、水のクラスター化や生体分子などの物質の相互作用で重要な働きをしている。水素結合 ($X-H \cdots A$) には、さまざまなプロトンドナー ($X-H$) とプロトンアクセプター (A) との間の、静電力、分極、電荷移動、分散力などが関係している。本研究では、代表者が独自開発した電圧印加非接触原子間力顕微鏡法/分光法 (Bias nc-AFM/S) を活用する。Bias nc-AFM/S は、固体表面と AFM 探針の間に働く力・流れる電流の距離特性・印加電圧特性を測定する手法である。得られた特性から試料と探針間の静電引力変化、両者の表面準位間の量子力学的共鳴による引力変化、電導チャンネルの変化を調べる。AFM 探針先端および試料表面に、水素結合のアクセプターおよびドナーとして、水素分子やアンモニア分子などを解離吸着させ、探針と試料を精緻に接近させつつ、水素結合力の変化・電流変化を解析する。以上により、「水素結合」の理解を進展させる。

3. 研究の方法

実験には、自作の UHV nc-AFM (図1) を用いた。UHV チャンバーに、タングステンフィラメントにより水素ガスをクラッキングしながら導入する機構と、アンモニアガスを導入する機構を設置した。nc-AFM 用カンチレバーとして、ピエゾ抵抗型 Si カンチレバーを用いた。ピエゾ抵抗型 Si カンチレバーは、ボロンが高濃度にドーピングされ、Si 探針先端まで、導電性を持つ。また、ピエゾ抵抗体に電流を流すことにより、UHV 中で容易に探針を加熱す

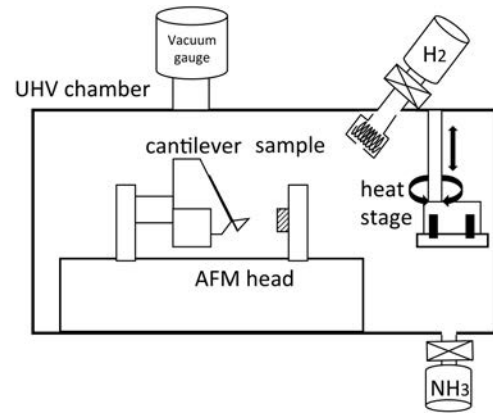


図1. 実験に用いた UHV nc-AFM の概念図.
真空度: 1.0×10^{-11} Torr.

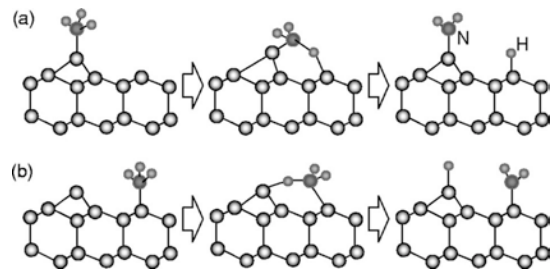


図2. Si(111)7x7 再構成表面へのアンモニアガスの吸着・解離の模式図. (Ref.1 から引用)
(a)初め NH_3 がアドアトム上に吸着し、最終的にアドアトム上に NH_2 基、レストアトムに H 基が吸着する. (b) 初め NH_3 がレストアトム上に吸着し、最終的にレストアトム上に NH_2 基、アドアトムに H 基が吸着する.

ることができ、加熱と探針先端への電界集中を組み合わせた処理をすることで、Si 探針を清浄化・先鋭化する技術は研究代表者により確立されている。試料基板として Si(111)7x7 再構成表面を用いた。Si(111)7x7 基板を約 $300^\circ C$ に加熱しながらクラッキングされた原子状水素を照射すると、アドアトム、及び、レストアトムの一部に水素が吸着する。基板温度が約 $300^\circ C$ の時はモノヒドライドになることをオージェ分光により確認した。清浄な Si 探針を約 $300^\circ C$ に加熱しながら原子状水素を照射し、水素化探針を作製した。アンモニア (NH_3) ガスを室温の Si(111)7x7 再構成表面に照射すると NH_3 分子のままアドアトムまたは、レストアトムに吸着し、それぞれ、隣接のレストアトムまたはアドアトムに H 基を吸着させて、解離することが知られている[1]。図2に、Ref.1 から引用した図を示した。本研究で用いた NH_3 :Si(111)7x7 試料は、図の2のように NH_2 基と H 基が、アドアトムと、レストアトムに対で吸着しているとして、考察を進めた。

(引用文献)

[1] I.K. Cho, Y.K. Kim, and H.W. Yeom, Phys. Rev. B, **73**, 115328 (2006).

4. 研究成果

(1) Si-H と Si ダングリングボンド間に働く力

清浄 Si 探針を用いて、微量の水素を吸着させた H:Si(111)7x7 表面の、nc-AFM (トポグラフィック) 像とトンネル電流像を同時取得した(図3 (a) (b))。図には積層欠陥半単位胞 (F) と非積層欠陥半単位胞 (U) を見分けるために半単位胞毎に青線を引いた。緑の丸で示した積層欠陥半単位胞の3つのアドアトムは他のアドアトムよりもトポ像で高く描かれている。レストアトムに水素が吸着すると、レストアトムの過剰な電子が、隣接する3つのアドアトムのダングリングボンドに移動する(図3(c))。清浄な Si(111)7x7 表面のアドアトムのダングリングボンドが電子を 1/3(センターアドアトム)から 2/3(コーナーアドアトム)程度しか持たないのに対して、図3(c)の黄色で示したアドアトムのダングリングボンドは、ほぼ1個の電子を持つ。図3(a) (b)の緑の丸の中心のレストアトムに水素が吸着し、それに隣接する3つのアドアトムのダングリングボンドには電子が他のアドアトムよりも多いために清浄探針との近距離引力(共有結合)が強いと考えられる。次に水色の丸で囲んだ部分の、中央のアドアトムは低く、かつ、トンネル電流も少ない。このアドアトム上に水素が吸着していると考えられる(図3(d)に模式図)。アドアトム上に水素が吸着すると、Si-Si 間の共有結合力は働かなくなるが、コーナーホールや、表面原子が無い場所に比べると、何らかの近距離引力が働いている。Siの電気陰性度は1.8で、Hの2.1よりも小さいため、Siのバックボンドで電荷移動が起こらなければ、Siと水素の結合で水素側に電子が片寄り、通常の解釈での水素結合は起こらない。しかし、Si探針及び、Siアドアトムはバックボンドを介して電子が容易に移

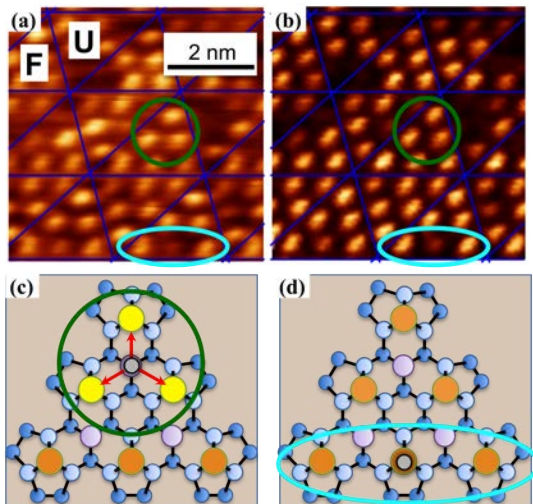


図3. 微量水素吸着 Si(111)7x7 再構成表面の nc-AFM 像(a)とトンネル電流像(b). 試料バイアス: -0.6 V. 周波数シフト: -46 Hz. (c)(d) 積層欠陥半単位胞の模式図. グレーの丸は吸着した水素を示し、オレンジはアドアトム、黄色はレストアトムからの電荷移動により電子が増加したアドアトム.

動するため、 $[-Si \cdots H-Si-]$ の様な水素が介在した広い意味で水素結合力が働いたと考えられる。

(2) 微量 NH₃ を反応させた Si(111)7x7 表面と Si 探針間に働く力

研究開始当初は、Si 探針にも NH₂ 基を形成し、図4に示す様な $[-N \cdots H-N-]$ の水素結合を計測する予定であった。しかし、NH₂-Si 探針と試料間の近距離引力が弱く、アドアトム、吸着基を識別することができなかった。Si-N の結合が回転しているか、または、H 基とローンペアーを制御して特定の方向を向けることができないためであると考え、低温環境でのより詳細な研究を計画している。

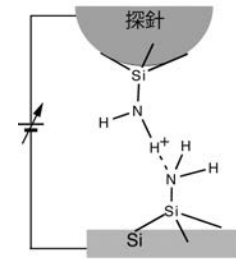


図4. アミノ化された探針-試料間の水素結合の概念図.

次に、前節と同様に清浄 Si 探針先端のダングリングボンドと、NH₂ と H 吸着基が混在する Si(111)7x7 表面原子間の近距離結合について解析した。図5に NH₃:Si(111)7x7 表面の nc-AFM 像を示す。図5を取得した探針と Si 基板間の距離は、図3を取得した距離よりも若干遠い。そのため、トンネル電流は検出限界以下であった。アンモニアガスの曝露量から推定して、図5(a)の輝点は NH₂ 基または H 基であると考えられる。種々の実験条件で像を取得した結果、より高く描かれている輝点(赤矢印)は、H 基よりも大きな NH₂ 基であり、それより低いアドアトムと考えられるサイトより高く描かれている輝点(水色矢印)は、H 基であると推定できる。矢印でマークしたサイトの極大位置で、 Δf 距離曲線(図5(b))を取得した。図5(a)の設定 Δf は -18.3 Hz であるので、図5(b)からも赤でマークした輝点が水色よりも約 1 Å 高く描かれていることが分かる。 $\Delta f-Z$ 曲線から、長距離

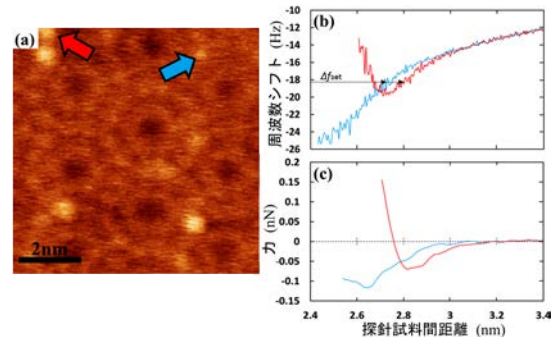


図5. (a)微量アンモニア吸着 Si(111)7x7 再構成表面の nc-AFM 像. 試料バイアス: -0.4 V. 周波数シフト: -18.3 Hz. (b) Δf 距離曲線. 赤線および水色線はそれぞれ(a)中で赤(NH₂ 基)、水色(H 基)矢印で示したサイト上. (c)力-距離曲線. Δf 距離曲線から長距離力の寄与を引き、Sader 法により求めた.

力である van der Waals 力と静電引力成分を引き、Sader 法[2]により近距離力のみ之力距離曲線に変換した(図 5 (c))。どちらも近距離引力の極大値を検出できており、極大値を示す距離の差は 1.7Åであり、この値は Si アド原子に吸着した H 基と NH₂基の高さの差と近い値である。この近距離引力の起源は [-Si···H-N] 水素結合と、[-Si···H-Si] 水素結合であり、結合力の最大値はそれぞれ、約 0.05、0.1 (nN)であった。一方で、Si 探針-Si アド原子間の共有結合力は約 1.5 (nN)であった。図 5 (a)は探針との結合力(最大値)が小さい順に高く描き出されているが、これは構造的な高さを反映した結果である。N の電気陰性度は 3.04 であるので、[-Si···H-N] と、[-Si···H-Si] を比較して、[-Si···H-N] の方が強い水素結合力を示すと予想したが、Si アド原子がどれだけ電子を持っているかによって、実効的な Si アド原子の電気陰性度は変わり、それによって、水素を介した結合の強さも変わると考えられる。

〈引用文献〉

[2] J. E. Sader, S. P. Jarvis, *Appl. Phys. Lett.*, **84**, 1801–1803 (2004).

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 6 件)

- ① Makoto Nogami, Akira Sasahara, Toyoko Arai, and Masahiko Tomitori, “Atomic-scale electric capacitive change detected with a charge amplifier installed in a non-contact atomic force microscope”, *Appl. Phys. Express*, **9**, 046601 (2016). DOI: 10.7567/APEX.9.046601
査読有り
- ② Hiroaki Ooe, Mikihiro Fujii, Masahiko Tomitori, and Toyoko Arai, “Evaluation and optimization of quartz resonant-frequency retuned fork force sensors with high *Q* factors, and the associated electric circuits, for non-contact atomic force microscopy”, *Rev. Sci. Instrum.*, **87**(2), 023702 (2016). DOI:10.1063/1.4941065
査読有り
- ③ Toyoko Arai, Masashi Koshioka, Kouhei Abe, Masahiko Tomitori, Ryohei Kokawa, Masahiro Ohta, Hirofumi Yamada, Kei Kobayashi, and Noriaki Oyabu, “Atom-resolved analysis of an ionic KBr(001) crystal surface covered with a thin water layer by frequency

modulation atomic force microscopy”, *Langmuir*, **31** (13), 3876–3883 (2015). DOI: 10.1021/acs.langmuir.5b00087
査読有り

- ④ Hiroaki Ooe, Tatsuya Sakuishi, Makoto Nogami, Masahiko Tomitori, and Toyoko Arai, “Resonance frequency-retuned quartz tuning fork as a force sensor for noncontact atomic force microscopy”, *Appl. Phys. Lett.*, **105**, 043107-1-043107-4 (2014). DOI: 10.1063/1.4891882
査読有り

[学会発表] (計 29 件)

- ① 稲村 竜, 富取 正彦, 新井 豊子, 非接触原子間力顕微鏡におけるジュール発熱によるエネルギー散逸の研究、第 63 回応用物理学会春期学術講演会、2016 年 3 月 19 日～22 日、東工大大岡山キャンパス (東京都目黒区)
- ② Toyoko Arai, Kohei Sato, Masashi Koshioka, Asuka Iida, “Atom-resolved analysis of solid surfaces covered with thin water layers in air by frequency modulation atomic force microscopy”, 23rd International Colloquium on Scanning Probe Microscopy (ICSPM23), 2015 年 12 月 10 日～2015 年 12 月 12 日、ヒルトンニセコビレッジホテル(北海道ニセコ町)
- ③ Toyoko Arai, Masashi Koshioka, Kohei Sato, “Frequency modulation-atomic force microscopy imaging of solid surfaces covered with thin water layers in air”, 表面界面スペクトロスコーピー 2015, 2015 年 11 月 27 日～2015 年 11 月 28 日、国立女性教育会館(埼玉県比企郡)
- ④ R. Inamura, M. Tomitori, T. Arai, “Dissipation decrease in a proximity region enhanced with a hydrogen-terminated Si tip in non-contact atomic force microscopy”, The 18th International Conference on Non-contact Atomic Force Microscopy, 2015 年 09 月 07 日～2015 年 09 月 11 日, Cassis (France)
- ⑤ H. Ooe, M. Fujii, M. Tomitori, T. Arai, “Simultaneous NC-AFM imaging with current and damping energy using a retuned fork sensor with a high *Q*-value”, The 18th International Conference on Non-contact Atomic Force Microscopy, 2015 年 09 月 07 日～2015 年 09 月 11 日, Cassis (France)
- ⑥ 稲村 竜, 坂野 友樹, 富取 正彦, 新井 豊

子、非接触原子間力顕微鏡による Si 探針上の水素終端膜によるエネルギー散逸量への影響、第 62 回応用物理学会春期学術講演会、2015 年 3 月 11 日～14 日、東海大学湘南キャンパス（神奈川県平塚市）

- ⑦ 坂野 友樹, 富取 正彦, 新井 豊子、非接触原子間力顕微鏡/力分光法による NH₃ 反応 Si(111)-(7x7)表面上の NH₂ と H 吸着基の判別、第 62 回応用物理学会春期学術講演会、2015 年 3 月 11 日～14 日、東海大学湘南キャンパス（神奈川県平塚市）
- ⑧ T. Arai, Y. Sakano, R. Inamura, M. Tomitori, "Force spectroscopy of an NH₃-reacted Si(111)-(7x7) surface by non-contact AFM with different tip states", 22nd International Colloquium on Scanning Probe Microscopy (ICSPM22), 2014 年 12 月 11 日～2014 年 12 月 13 日, 熱川ハイツ(静岡県東伊豆町)
- ⑨ 坂野 友樹, 富取 正彦, 新井 豊子、非接触原子間力顕微鏡/力分光による微量 NH₃ を反応させた Si(111)-7x7 表面の電子状態解析、第 75 回応用物理学会秋期学術講演会、2014 年 09 月 17 日～2014 年 09 月 20 日、北海道大学札幌キャンパス(北海道札幌市)
- ⑩ Toyoko Arai, Yuki Sakano, Masahiko Tomitori, "Atomic contrast change of NH₃ reacted Si(111)-7x7 surfaces observed by non-contact atomic force microscopy", The 17th International Conference on Non-contact Atomic Force Microscopy, 2014 年 08 月 04 日～2014 年 08 月 08 日, つくば国際会議場(茨城県つくば市)

[その他]

ホームページ等

<http://nanophys.w3.kanazawa-u.ac.jp/>

6. 研究組織

(1) 研究代表者

新井 豊子 (ARAI, Toyoko)

金沢大学・数物科学系・教授

研究者番号：20250235