

科学研究費助成事業 研究成果報告書

平成 30 年 5 月 28 日現在

機関番号：12601

研究種目：挑戦的萌芽研究

研究期間：2016～2017

課題番号：16K13680

研究課題名(和文) 超高解像高温AFMによる化学反応のその場観察法の開発

研究課題名(英文) Observation of chemical reactions using high resolution AFM

研究代表者

杉本 宜昭 (Sugimoto, Yoshiaki)

東京大学・大学院新領域創成科学研究科・准教授

研究者番号：00432518

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 2,900,000円

研究成果の概要(和文)：単分子の化学反応を観察することは化学の長年の夢である。今回、有機分子が基板から力を受けて促進される新しい化学反応を原子間力顕微鏡(AFM)によって可視化することに成功した。自由空間で本来ねじれている有機分子が、金属表面に吸着することによって、平坦化することを直接観察した。AFMによる分子骨格イメージングによって、分子が平坦化していることを原子分解能で確認した。この有機分子を加熱したところ、アズレン部位がフルバレンに変換する化学反応が起こっていることを直接観察した。このような化学反応は従来観察されておらず、分子が表面から力を受け、その歪みが化学反応を促進したと考えられる。

研究成果の概要(英文)：Non-contact atomic force microscopy (AFM) is a powerful tool for imaging organic molecules with high resolution. Submolecular resolution can be obtained using CO terminated tips. Here, we successfully observed chemical reactions of single molecules which are twisted in gas phase. The chemical reactions include rearrangement of one of the azuleno moieties into a fulvaleno moiety that never be reported in traditional chemistry. It was assisted by the interaction with the substrate.

研究分野：走査プローブ顕微

キーワード：原子間力顕微鏡

1. 研究開始当初の背景

近年、原子間力顕微鏡 (AFM) を用いて、固体表面に吸着した単一の有機分子を超高解像度でイメージングする研究が急速に発展しており、注目を集めている。AFM は、鋭い針 (探針) を試料表面に近づけ、探針にかかる微弱な原子間力を測定して、試料表面をイメージングする顕微鏡である。AFM を用いれば、有機分子内の結合手 (分子骨格) を可視化することができる。この分子骨格の可視化は、AFM の探針先端を分子に接触させたときの、パウリの斥力を測定することによって可能になる。パウリの斥力とは、電子雲の重なりにより生じる反発力である。その後も、未知の有機分子の構造決定、単一分子内の電荷の分布の可視化、分子内の結合次数の識別、化学反応前後の分子構造の同定などへと発展している。このように、分子構造を直接同定できる AFM が単分子化学の新しい局面を切り拓きつつある。

2. 研究の目的

百聞は一見にしかずで、個々の分子の化学反応をその場で観察することは化学の長年の夢である。本研究では、固体表面で起こる化学反応を、実空間でその場観察する技術を開発することを目的とする。個々の分子の化学反応を追跡して、反応前、反応途中、反応後の分子構造を同定する。さらに、統計をとることによって、個々の化学反応経路に対する活性化障壁を求める。そして、活性点などの周辺環境によって、熱・光化学反応がどのような影響を受けるのかを明らかにする。

3. 研究の方法

AFM を用いて化学反応の追跡が可能であることを示すために、基板表面から力を受けて促進される化学反応について調べた。実験には、多環芳香族炭化水素を用いた。この分子は水素原子の立体反発によって自由空間でねじれた構造が安定である。その分子を超高真空中で Cu 基板に吸着させて、AFM イメージングを行った。斥力によって分子の骨格が可視化されていることがわかった。この分子の AFM 像が鏡映対称性を持っていることから、基板表面に吸着したことで分子が平坦化していることがわかった。次に、この基板を室温以上で加熱して、再び AFM 観察を行ったところ、元の分子とは異なる分子種が観察された。その中で最も多く観察された分子も鏡映対称性を持っていた。この分子は、元の分子が Cu 基板上で脱水素反応を起こした分子であることが判明した。この分子もやはり、水素原子の立体反発によって、自由空間でねじれた構造が安定である。したがって、Cu 表面に吸着することによって、平坦化が起こってアズレン基が歪んだ状態である。さらに、基板をより高温で加熱して、再び AFM 観察を行ったところ、さらに異なる分子が観察された。この最終生成物は、アズレン基の一つがフル

バレン基に転位した分子であることがわかった。この分子は、自由空間でも平坦な構造が安定である。したがって、基板に吸着する際の歪みのエネルギーは解消されているといえる。このようなアズレン基からフルバレン基への化学反応は報告されておらず、基板との相互作用によって引き起こされたものである。つまり、分子が基板へ吸着していることによって、アズレン基に歪みのエネルギーが蓄えられており、歪みを持たないフルバレン基への反応が促進されたといえる。このような、外部からの力によって促進される化学反応は、力を加えて反応を起こすメカノケミストリーと関連する技術であり、新しい分子エレクトロニクス材料を創成する新手法として期待される。また、このような表面化学反応の追跡は、個々の分子種を直接同定することができる超高分解能 AFM イメージングによって可能になったといえる。

4. 研究成果

単分子あるいは単原子レベルで分子や集合体の構造を直接可視化する技術は、分子エレクトロニクスの研究に貢献できると考えられる。特に平坦な分子に対しては、AFM による超高分解能イメージングは、未知な分子を同定できるほど強力な手法である。一方で、平坦でない分子に対しては、分子の内部構造を反映した像が得られるものの、構造を直接同定することは難しい。今後、電子顕微鏡による単分子イメージングで行われているようなイメージ解析法を AFM に取り入れる必要があると考えられる。また、超高分解能イメージングはほとんど低温環境で行われおり、このことが実用的な材料開発への応用を妨げる可能性がある。我々は室温環境下においても有機分子の骨格を観察できることを示している。汎用化のためには、低温環境における CO 修飾探針に相当する探針制御技術が室温でも待ち望まれる。また、AFM では既然大気、液中でも原子分解能が達成されているので、今後そのような環境でも分子の超高分解能イメージングが可能になるかもしれない。

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 19 件)

1. A. Shiotari, K. Tanaka, T. Nakae, S. Mori, T. Okujima, H. Uno, H. Sakaguchi, and Y. 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 (2018) pp. 4997-5003 査読有
<http://dx.doi.org/10.1021/acs.jpcc.8b00487>
2. J. Onoda, K. Yabuoshi, H. Miyazaki, and Y.

Sugimoto 'High-resolution imaging of the silicene on Ag(111) surface by atomic force microscopy' *Physical Review B* vol. 96 (2017) pp. 241302(R) 1-5 査読有
<http://doi.org/10.1103/PhysRevB.96.241302>

3. A. Yurtsever, M. Abe, S. Morita, and Y. Sugimoto 'Atom manipulation method to substitute individual adsorbate atoms into a Si(111)-(7x7) substrate at room temperature' *Applied Physics Letters* vol. 111 (2017) pp. 233102 1-5 査読有
<http://dx.doi.org/10.1063/1.5008503>

4. B. Enkhtaivan, Y. Sugimoto, A. Oshiyama 'First-principles study of lateral atom manipulation assisted by structural relaxation of a scanning tip apex' *Physical Review B* vol. 96 (2017) pp. 155417 1-7 査読有
<http://doi.org/10.1103/PhysRevB.96.155417>

5. E. Inami, Y. Sugimoto, T. Shinozaki, O. Gurlu, and A. Yurtsever 'Investigation of atomic species in Pt-induced nanowires on Ge(001) surface by combined atomic force and scanning tunneling microscopy' *Physical Review B* vol. 96 (2017) pp. 155415 1-7 査読有
<http://doi.org/10.1103/PhysRevB.96.155415>

6. A. Yurtsever, M. Abe, S. Morita, and Y. Sugimoto 'Role of lateral forces on atom manipulation process on Si(111)-(7x7) surface in dynamic force microscopy' *Physical Review B* vol. 96 (2017) pp. 155412 1-8 査読有
<http://doi.org/10.1103/PhysRevB.96.155412>

7. A. Shiotari, T. Nakae, K. Iwata, S. Mori, T. Okujima, H. Uno, H. Sakaguchi, and Y. Sugimoto 'Strain-induced skeletal rearrangement of a polycyclic aromatic hydrocarbon on a copper surface' *Nature Communications* vol. 8 (2017) pp. 16089 1-8 査読有
<http://dx.doi.org/10.1038/ncomms16089>

8. J. Onoda, M. Ondracek, P. Jelinek, and Y. Sugimoto 'Electronegativity determination of individual surface atoms by atomic force microscopy' *Nature Communications* vol. 8 (2017) pp. 15155 1-6 査読有
<http://dx.doi.org/10.1038/ncomms15155>

9. A. Yurtsever, D. Fernandez-Torre, J. Onoda, M. Abe, S. Morita, Y. Sugimoto, and R. Perez 'The Local electronic properties of individual Pt atoms adsorbed on TiO₂(110) studied by Kelvin probe force microscopy and first-principles simulations' *Nanoscale* vol. 9 (2017) pp. 5812-5821 査読有
<http://dx.doi.org/10.1039/c6nr07550a>

10. A. Shiotari, and Y. Sugimoto 'Ultra-high-resolution imaging of water networks by atomic force microscopy' *Nature Communications* vol. 8 (2017) pp. 14313 1-7 査読有
<http://dx.doi.org/10.1038/ncomms14313>

11. K. Iwata, S. Yamazaki, A. Shiotari, and Y. Sugimoto 'Mechanical properties on In/Si(111)-(8x2) investigated by atomic force

microscopy' *Japanese Journal of Applied Physics* vol. 56 (2017) pp. 015701 1-4 査読有
<http://dx.doi.org/10.7567/JJAP.56.015701>

12. A. Yurtsever, Jo Onoda, T. Iimori, K. Niki, T. Miyamachi, M. Abe, S. Mizuno, S. Tanaka, F. Komori, and Y. Sugimoto 'Effects of Pb intercalation on the structural and electronic properties of epitaxial graphene on SiC' *Small* vol. 12 (2016) pp. 3956-3966 査読有
<http://dx.doi.org/10.1002/sml.201600666>

13. E. Inami, and Y. Sugimoto 'Combined atomic force microscopy and voltage pulse technique to accurately measure electrostatic force' *Japanese Journal of Applied Physics* vol. 55 (2016) pp. 08NB05 1-8 査読有
<http://dx.doi.org/10.7567/JJAP.55.08NB05>

14. Y. Sugimoto 'Atomic Force Microscopy for Imaging, Identification and Manipulation of Single Atoms' *e-Journal of Surface Science and Nanotechnology* vol. 14 (2016) pp. 28-34 査読有
<http://doi.org/10.1380/ejssnt.2016.28>

15. A. Yurtsever, J. Onoda, M. Abe, C.L. Pang, and Y. Sugimoto 'Imaging the TiO₂(011)-(2x1) Surface using Noncontact Atomic Force Microscopy and Scanning Tunneling Microscopy' *The Journal of Physical Chemistry C* vol. 120 (2016) pp. 3390-3395 査読有
<http://dx.doi.org/10.1021/acs.jpcc.5b11703>

16. J. Onoda, K. Niki, and Y. Sugimoto 'Identification of Si and Ge atoms by atomic force microscopy' *Physical Review B* vol. 92 (2015) pp. 155309 1-6 査読有
<http://dx.doi.org/10.1103/PhysRevB.92.155309>

17. K. Iwata, S. Yamazaki, P. Mutombo, P. Hapala, M. Ondracek, P. Jelinek, and Y. Sugimoto 'Chemical structure imaging of a single molecule by atomic force microscopy at room temperature' *Nature Communications* vol. 6 (2015) pp. 7766 1-7 査読有
<http://dx.doi.org/10.1038/ncomms8766>

18. E. Inami, and Y. Sugimoto 'Accurate extraction of electrostatic force by a voltage-pulse force spectroscopy' *Physical Review Letters* vol. 114 (2015) pp. 246102 1-5
Featured in *Physics, Focus Stories* 査読有
<http://dx.doi.org/10.1103/PhysRevLett.114.246102>

19. S. Yamazaki, K. Maeda, Y. Sugimoto, M. Abe, V. Zobac, P. Pou, L. Rodrigo, P. Mutombo, R. Perez, P. Jelinek, and S. Morita 'Interplay between switching driven by the tunneling current and atomic force of a bistable four-atom Si quantum dot' *Nano Letters* vol. 15 (2015) pp. 4356-4363 査読有
<http://dx.doi.org/10.1021/acs.nanolett.5b00448>

〔学会発表〕(計 20 件)

1 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 16 回 Spring-8 ユーザー協同体顕微ナノ材

料科学研究会、第 13 回日本表面科学会放射光表面科学研究部会、第 2 回日本表面科学会プローブ顕微鏡研究部会合同シンポジウム
2018 年 3 月 26-27 日
東京大学、千葉県柏市
26 日 16:50-18:30 ポスター発表 P15
2 塩足亮隼, 田中孝市, 中江隆博, 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ル識別」
第 65 回応用物理学会 春季学術講演会
2018 年 3 月 17-20 日
早稲田大学、東京都新宿区
19 日 10:30-10:45 口頭発表 19a-F210-4
3 A. Shiotari, and Y. Sugimoto
“Ultrahigh-resolution imaging of water networks on Cu(110) by atomic force microscopy”
Forefront of Molecular Dynamics at Surfaces and Interfaces: from a single molecule to catalytic reaction (IIRC5)
November 20th-23th, 2017, Hongo campus of Univ. Tokyo, Japan, 18:00-20:00 Poster, P34
Tuesday November 21th, 2017
4 H. Koshida, H. Okuyama, D. Nojima, S. Hatta, T. Aruga, A. Shiotari, and Y. Sugimoto
“Formation of (NO)₃ and (NO)₄-water on Cu(111)”
Forefront of Molecular Dynamics at Surfaces and Interfaces: from a single molecule to catalytic reaction (IIRC5)
November 20th-23th, 2017, Hongo campus of Univ. Tokyo, Japan, 18:00-20:00 Poster, PS24
Tuesday November 21th, 2017
5 A. Shiotari and Y. Sugimoto
“Ultrahigh-resolution imaging of water networks on a metal surface by atomic force microscopy”
The 8th International Symposium on Surface Science and Nanotechnology (ISSS8)
October 22th-26th, 2017, Tsukuba International Congress Center, Tsukuba, Japan, 9:40-10:00 Oral, 5aC1-2 Wednesday October 25th, 2017
6 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)”
The 8th International Symposium on Surface Science and Nanotechnology (ISSS8)
October 22th-26th, 2017, Tsukuba International Congress Center, Tsukuba, Japan, 18:00-20:00 Poster, 3PA-61 Monday October 23th, 2017
7 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 (nc-AFM 2017)
September 25th-29th, 2017, Garden Hotel Suzhou, Suzhou, China, 17:00-17:20 Oral, Tuesday September 26th, 2017
8 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
2017 年 9 月 21-24 日
岩手大学(上田キャンパス)
9 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」
2017 年真空・表面科学合同講演会
2017 年 8 月 17 日-19 日
横浜市立大学金沢八景キャンパス
19 日 口頭発表 3Ap08R
10 Y. Sugimoto
“Ultrahigh resolution imaging of water networks and organic molecules by non-contact atomic force microscopy”
Symposium ‘Molecular Evolution in Space’
June 27th-29th, 2017, Institute of Low Temperature Science, Hokkaido University, Sapporo, Japan, 14:00, invited, Tuesday June 27th, 2017
11 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
2017 年 3 月 14-17 日
パシフィコ横浜、神奈川県横浜市
14 日 17:30-17:45 口頭発表 14p-414-17
12 杉本 宜昭
「原子間力顕微鏡による有機分子の超高分解能計測」
第 15 回 SPring-8 ユーザー協同体顕微ナノ材料科学研究会、第 12 回 日本表面科学会放射光表面科学研究部会 合同シンポジウム
2017 年 3 月 2-3 日
東京理科大学葛飾キャンパス講義棟 201 教室、東京都葛飾区
3 日 10:15-10:50 依頼講演
13 A. Shiotari, K. Iwata, T. Nakae, Y. Shinagawa, S. Mori, T. Okujima, H. Uno, H. Sakaguchi and Y. Sugimoto
“Observation of Azulene-to-fulvalene Rearrangement by AFM”
24th International Colloquium on Scanning Probe Microscopy (ICSPM24)
December 14th-16th, 2016, Hawaii Convention Center, Honolulu, USA,
20:00-22:00, Wednesday December 14th, 2016, S4-39
14 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」
2016 真空・表面科学合同講演会
2016 年 11 月 29 日-12 月 1 日
名古屋国際会議場、愛知県名古屋市
30 日 ポスター発表 2PB08
15 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ーフルバ
レン転位反応の高分解能測定」
物性研短期研究会「走査トンネル顕微鏡による
物性研究の現状と展望」
2016年10月31日-11月1日
東京大学物性研究所大講義室
31日18:00-20:00 ポスター発表 P9
16 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ーフルバ
レン転位反応の高分解能測定」
分子アーキテクトニクス研究会 第7回研究
会
2016年10月20-21日
九州大学筑紫キャンパス筑紫ホール、福岡県
春日市
20日15:30-17:00 ポスター発表 P06
17 A. Shiotari, K. Iwata, T. Nakae, Y. Shinagawa,
S. Mori, T. Okujima, H. Uno,
H. Sakaguchi and Y. Sugimoto
“AFM/STM observation of azulene-to-fulvalene
rearrangement in a small molecule”
19th International Conference on Non-Contact
Atomic Force Microscopy (nc-AFM 2016)
July 25th-29th, 2016, East Midlands Conference
Centre, Nottingham, UK, 11:00-11:20 Oral,
Friday July 29th, 2016
18 K. Iwata, A. Shiotari, T. Nakae, Y. Shinagawa,
S. Mori, T. Okujima, H. Uno, H. Sakaguchi and Y.
Sugimoto
“Twisted π -conjugated molecules measured by
atomic force microscopy”
International Workshop on Molecular
Architectonics(IWMA 2015)
August 3rd-6th, 2015, Shiretoko Grand Hotel
“Kita-Kobushi”, Shari, Japan, 12:00-14:00 Poster,
Tuesday August 4th, 2015, PSTR-23
19 K. Iwata, S. Yamazaki, P. Mutombo, P. Hapala,
M. Ondracek, P. Jelinek and Y. Sugimoto
“Structure of Molecule Imaged by Atomic Force
Microscopy at Room Temperature”
NIMS Conference 2015
July 14th-16th, 2015, Epochal Tsukuba, Tsukuba,
Japan, 17:30-19:30 Poster, Wednesday July 15th,
2015, P040
20 岩田孝太、山崎詩郎、P. Mutombo、P. Hapala、
M. Ondráček、P. Jelinek、杉本宜昭
「Si(111)表面上単一有機分子の室温原子間力
顕微鏡測定」
2015年度前期 物性研究所 短期研究会
2015年6月24-26日
東京大学 柏キャンパス

〔その他〕

ホームページ

<http://www.afm.k.u-tokyo.ac.jp/>

6. 研究組織

(1) 研究代表者

杉本 宜昭 (SUGIMOTO Yoshiaki)

東京大学・大学院新領域創成科学研究科・
准教授

研究者番号：00432518