

科学研究費助成事業 研究成果報告書

令和 5 年 6 月 13 日現在

機関番号：13301

研究種目：挑戦的研究(萌芽)

研究期間：2021～2022

課題番号：21K18871

研究課題名(和文)液中原子分解能AFM探針の革新：分子精密設計および単分子評価によるアプローチ

研究課題名(英文) Innovation in atomic-resolution AFM probes in liquid: An approach based on molecular precision design and single molecule analysis

研究代表者

浅川 雅 (Asakawa, Hitoshi)

金沢大学・ナノマテリアル研究所・准教授

研究者番号：90509605

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)：AFM探針に取り付ける骨格構造として複数の剛直骨格を有する候補分子の合成やカップリング反応の検討を進めた。剛直骨格を分子探針として使用するために重要な揺らぎ・変形に関する性質を周波数変調AFMおよび3次元走査型AFMで単一分子スケール評価できることを実証した。またSi製の探針先端への固定化を目指したカップリング反応では、具体的にはSi表面へはシラノールやリン酸基の縮合反応やAu蒸着後のチオールによる固定化を検討した。さらにヒュスゲン環化付加に代表されるクリックケミストリー分野で報告されているクロスカップリング反応によって再現性良く剛直分子を固定化することを示し、周波数変調AFMで可視化した。

研究成果の学術的意義や社会的意義

本研究で得られた成果は、液中原子分解能を有する周波数変調AFMや3D-AFMの再現性の大幅な向上に加えて、得られたAFM像に基づく界面構造・界面現象の微視的理解を深めることに繋がる。界面構造・界面現象の微視的理解が進展することで、固体触媒で反応が生じる界面の精密設計・精密制御やエネルギー関連物質の貯蔵・放出や環境浄化に使用できる高機能吸着材料の新規開発や高機能化に貢献することができると期待される。

研究成果の概要(英文)：We have synthesized candidate molecules with rigid frameworks for molecular tips and investigated their coupling reactions for fixing the molecular tips to the AFM tip apex. We demonstrated that the properties of fluctuation and deformation, which are important for using rigid skeletons as molecular tips, can be evaluated on a single molecule level using frequency-modulated AFM and three-dimensional scanning AFM. In the coupling reactions for immobilization on Si tips apex, cross-coupling reactions of silanol and phosphate groups with Si surfaces and immobilization of thiol molecules on the deposited Au layer were investigated. In addition, we demonstrated that rigid molecules could be reproducibly immobilized by cross-coupling reactions reported in the field of click chemistry, such as the Huisgen cycloaddition, and visualized by frequency-modulated AFM.

研究分野：ナノ計測

キーワード：原子間力顕微鏡

様式 C - 19、F - 19 - 1、Z - 19 (共通)

1. 研究開始当初の背景

近年の液中原子分解能を有する原子間力顕微鏡(AFM)の発展により、固液界面現象(触媒反応、分子吸着、結晶成長など)の微視的理解が大幅に進展することが期待される。しかし、「AFM 像の解釈が難しいこと」や「再現性が低い」という致命的な問題が存在する。この問題は「探針先端のばらつき」が原因である、というのが統一的な理解だが、これを本質的に解決する方法は無い。真空 AFM では、キセノンや一酸化炭素などの単原子・単分子を AFM 探針とする研究が活発に行われ、AFM 像の解釈が深化している。一方、液中 AFM においては、Si 探針を UV/オゾンやプラズマ処理し、有機物汚染の除去と親水化を行う程度であった。これまでに Si のスパッタコートにより液中 AFM 計測の再現性を著しく向上できることが報告されているが、終端構造のばらつきは極めて大きい。これらの経験から、Si やその酸化膜などの無機材料を使用する方法では解決が困難であるという結論に至った。そこで構造有機化学分野の精密分子設計の知見を駆使し、観察試料と相互作用する探針先端が高い再現性で同じ化学構造を持った AFM 探針を調製する方法論を確立することを着想した。AFM 探針の先端構造が一意に決まるため、近年急速に進展している計算機シミュレーションとの連携もより強固になると考えた。

2. 研究の目的

本研究では、AFM 探針の終端構造を単原子レベルで精密設計することで、液中原子分解能 AFM 像の解釈を推測することから、原子・分子スケールで理解することへ進展させることを目指した。探針先端の精密設計は液中 AFM 計測の再現性を大幅に向上することにも繋がるため、専門家だけでなく液中原子スケール AFM 計測が実現できる汎用レベルの基盤的分析手法の確立に挑戦する。液中で原子分解能 AFM 観察が可能となり、さまざまな固液界面現象の原子・分子スケールでの理解が期待されている。

3. 研究の方法

剛直骨格分子を AFM 探針先端に固定化し、液中原子分解能 AFM 計測の分子探針として用いるという研究目的を達成するために、以下の研究課題(a)~(e)を検討した。

- (1) 剛直骨格分子の設計・合成
- (2) クロスカップリング反応による固定化方法の検討
- (3) 剛直骨格分子の固定化量を定量評価する手法の検討
- (4) 分子探針候補の揺らぎ・変形の AFM 評価
- (5) 固定化分子探針の探針先端での評価手法の検討

4. 研究成果

(1) 剛直骨格分子の設計・合成

構造有機化学分野の精密分子設計の知見から、観察試料と相互作用する探針先端が高い再現性で同じ化学構造を持った AFM 探針を調製する方法論を検討している。探針先端に取り付ける骨格構造には三角錐の頂点に 3 つの架橋構造と 1 つの終端構造を持ついくつかの剛直分子を候補として計画し、テトラフェニルメタンやサブフタロシアニン、その他の骨格構造の有機合成を行なった。

(2) クロスカップリング反応による固定化方法の検討

Si 製の探針先端への固定化を目指し、クロスカップリング反応を検討した。具体的には Si 表面へはシラノールやリン酸基の縮合反応や Au 蒸着後のチオールによる固定化を検討した。さらにヒュスゲン環化付加に代表されるクリックケミストリー分野で報告されているクロスカップリング反応によって再現性良く剛直分子を固定化することを検討した。またクロスカップリング反応は液中周波数変調 AFM で評価できることを報告した。(Lebitania et al, Langmuir, 2021)

(3) 剛直骨格分子の固定化量を定量評価する手法の検討

基板上への固定化量、固定化位置は X 線光電子分光法 (XPS) や自作 AFM で実施することができた。AFM によるフォースカーブ測定では、クロスカップリングの反応時間の経過に伴い力変化のばらつきが小さくなるという現象が観察され、これは分子内に存在するカップリング反応点が順番に反応している様子を検出できた可能性がある。この現象は当初予測していなかったが、分子探針の固定化の評価にも高分解能 AFM が有用であることを示すことができた。

(4) 分子探針候補の揺らぎ・変形の AFM 評価

これまで AFM 探針の先端に固定化する剛直骨格分子をグラファイト基板上に自己組織化で配列させて、分子探針として使用するために重要な揺らぎ・変形に関する性質を周波数変調 AFM お

よび 3 次元走査型 AFM で単一分子スケール評価を行ってきた。グラファイト基板に配列しない分子に関しては、単結晶を調製し、それを接着剤で固定化することで単一分子スケール評価を実現する手法を確立した。

(5) 固定化分子探針の探針先端での評価手法の検討

骨格構造を取り付けた後の探針先端の評価には蛍光分子の defocused imaging を検討した。高輝度・高安定の蛍光分子を選択、固定化したところ、物理吸着させた蛍光分子と比較して、分子探針先端に固定化した蛍光分子のダイナミクス(回転・配向変化)が低下し、高い配向性を示すことが分かった。以上のように、分子探針の設計・固定化方法およびその評価方法まで必要となる手順を確立することができた。

以上のように、分子探針の分子設計・固定化方法およびその評価方法まで必要となる手順を確立することができた。

5. 主な発表論文等

〔雑誌論文〕 計2件（うち査読付論文 2件 / うち国際共著 1件 / うちオープンアクセス 0件）

1. 著者名 Lebitania Julie Ann, Inada Natsumi, Morimoto Masayuki, You Jiaxun, Shahiduzzaman Md., Taima Tetsuya, Hirata Kaito, Fukuma Takeshi, Ohta Akio, Asakawa Tsuyoshi, Asakawa Hitoshi	4. 巻 37
2. 論文標題 Local Cross-Coupling Activity of Azide-Hexa(ethylene glycol)-Terminated Self-Assembled Monolayers Investigated by Atomic Force Microscopy	5. 発行年 2021年
3. 雑誌名 Langmuir	6. 最初と最後の頁 14688 ~ 14696
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1021/acs.langmuir.1c02451	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -

1. 著者名 Wen Han, Li Jiangtao, Zhang Qiang, Inose Tomoko, Peeters Wannes, Fortuni Beatrice, Asakawa Hitoshi, Masuhara Akito, Hirai Kenji, Toyouchi Shuichi, Fujita Yasuhiko, Uji-i Hiroshi	4. 巻 23
2. 論文標題 Length-Controllable Gold-Coated Silver Nanowire Probes for High AFM-TERS Scattering Activity	5. 発行年 2022年
3. 雑誌名 Nano Letters	6. 最初と最後の頁 1615 ~ 1621
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1021/acs.nanolett.2c03985	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 該当する

〔学会発表〕 計1件（うち招待講演 0件 / うち国際学会 1件）

1. 発表者名 Julie Ann Lebitania, Hitoshi Asakawa
2. 発表標題 Structures, properties, and reactivities of azide-oligo(ethylene glycol)-terminated self-assembled monolayers investigated by frequency-modulation atomic force microscopy in liquid
3. 学会等名 The 2021 International Chemical Congress of Pacific Basin Societies (Pacifichem 2021) (国際学会)
4. 発表年 2021年

〔図書〕 計0件

〔産業財産権〕

〔その他〕

6. 研究組織

	氏名 (ローマ字氏名) (研究者番号)	所属研究機関・部局・職 (機関番号)	備考
研究分担者	古山 渓行 (Furuyama Taniyuki) (30584528)	金沢大学・物質化学系・准教授 (13301)	

6. 研究組織（つづき）

	氏名 (ローマ字氏名) (研究者番号)	所属研究機関・部局・職 (機関番号)	備考
研究 分 担 者	雲林院 宏 (Uji-i Hiroshi) (40519352)	北海道大学・電子科学研究所・教授 (10101)	

7. 科研費を使用して開催した国際研究集会

〔国際研究集会〕 計0件

8. 本研究に関連して実施した国際共同研究の実施状況

共同研究相手国	相手方研究機関