

研 究 報 告 書

「分子間トンネル効果顕微鏡による単一分子分析法の開発」

研究期間：平成 19 年 10 月～平成 23 年 3 月

研究者：西野 智昭

1. 研究のねらい

本研究では、今まで見る・計測することができなかった、界面における化学的性質や状態を単一原子/分子レベルで可視化計測する手法を開発する。カーボンナノチューブなど、様々な電子機能を有する機能性分子のフロンティア軌道を可視化し、界面の影響下における単一分子の物性評価を可能とする。また、キラル化合物単分子の立体化学を可視化することにより、機能性キラル界面の創製を目指す。さらに、単一分子-単一分子間の電子伝導を計測する手法を開発し、その輸送特性に関する知見を得ることにより分子エレクトロニクスの実現に大きく貢献する。

2. 研究成果

【界面における光学異性体の識別法】

キラル化合物を担持することによって、界面を機能化できることが知られているが、界面におけるキラル識別を可能とする分析手法は未だ確立していない。そこで、界面の光学識別法を開発した。

キラル認識クロマトグラフィーでは、キラル固定相(CSP)が移動相中のキラル化合物の一方の光学異性体とのみ有利な相互作用を形成することにより光学分割が達成される。そこで、CSPとの類推を基にキラルな STM 分子探針の設計、合成を行った(図 1)。キラル分子探針を用いて、Au(111)表面上に化学吸着したシステインの自己組織化単分子膜(SAM)の観察を行った。観察されたシステインの吸着構造は、従来の金属探針による結果と一致しており、キラル分子探針が従来と同様の空間分解能を有していることが分かった。さらに、試料と分子探針とのトンネル電流強度(STM 像における“高さ”)が、システイン分子の異性体によって大きく異なることが分かった(図 2)。これは、キラル分子探針がシステインの一方の光学異性体に対して形成する光学選択的な相互作用に起因するものと考えられる。また、システインのラセミ混合 SAM を観察し、システインの吸着構造においては、同種のキラリティを有する分子間の相互作用が重要な役割を果たしていることを見出した。

界面における立体化学は未だ知られていない点が多く、本手法は多数の有用な知見を与えるものと考えられる。これにより、不斉合成触媒など、機能性キラル界面の創製に大きく貢献できると期待される。

【カーボンナノチューブ原子欠陥の可視化検出法】

カーボンナノチューブ(CNT)の構造欠陥は、CNT の電子状態に著しい影響を及ぼすことが最近の理論計算から予言されており、また、化学物質の添加による導電性の変化など CNT の興味深い物性には構造欠陥が関与していると考えられている。本研究では、これらの CNT 原子欠陥に対し、電子供与性分子探針によって可視化を試みた。

Au 表面上に単層 CNT(SWNT)を固定化し、STM により観察した。従来の金属探針を用いた際には、SWNT の欠陥は観察されなかった(図 3a)。一方、電子供与性である

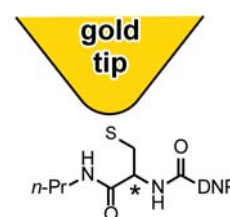


図1. キラル分子探針の模式図。

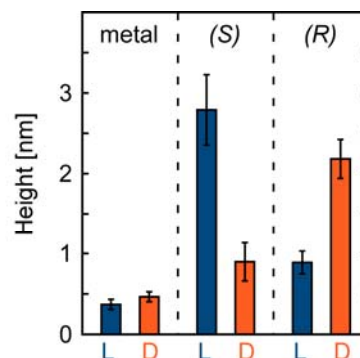


図2. L, D-システインに対するトンネル電流強度。(左)金属探針、(中)(S)-キラル分子探針、(右)(R)-キラル分子探針。

4-aminothiophenol (4AT) 探針を用いた際には、原子分解能が達成できたのみならず、原子欠陥が選択的に明るい輝点として観察された(図 3a)。電子供与性分子は CNT と電荷移動相互作用を形成することが知られており、さらに、これらの分子は CNT の構造欠陥に優先的に結合することが示されている。このことから、4AT 探針を用いて観察を行うことにより、4AT-SWNT 欠陥との電荷移動相互作用を通じてトンネル電流が増加

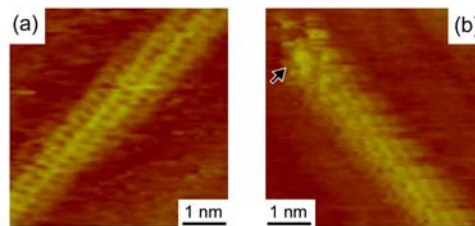


図3. SWNTのSTM像。(a)金属探針、(b)4AT分子探針。バイアス電圧 0.75 V。トンネル電流 (a)0.25 nA、(b) 0.45 nA。

し、SWNT 欠陥が選択的に可視化できたと考えられる。本手法を用いて、酸化処理により精製した SWNT の欠陥可視化分析を行い、酸化処理時間が長くなるに従い SWNT により多くの欠陥が生じること、またその欠陥は SWNT 表面に不均一に存在することを明らかにした。

電子供与性分子探針により、CNT 原子欠陥に対する初めての可視化検出法を開発した。本手法により、欠陥が関与する CNT の物性の基礎的理解、およびこれを利用した新規 CNT 電子デバイスの創製が可能になると期待される。

【単一分子-単一分子間の電子伝導の計測法】

近年、分子エレクトロニクスの実現に向けて、単一分子の電気伝導特性を計測し評価する手法が盛んに開発されている。一方、分子デバイスの創製には、ボトムアップ型の手法が重要である。このため、単一分子の伝導特性の計測だけでなく、ある機能性分子とそれに近接した他の機能性分子との分子間に生起する、化学的相互作用を通じた電子伝導を評価し理解することが不可欠である。そこで、本研究では、このような電子伝導の計測法を開発した。

ジチオールを分子探針として使い、金表面上に固定した他のジチオール分子との結合生成に伴うコンダクタンス変化を計測した。空間的に近接したチオール基はカップリング反応を起こし、自発的、可逆的にジスルフィド結合を形成する($R-SH + HS-R' \rightleftharpoons R-S-S-R'$)。チオール基を末端に有する分子探針を、基板表面に吸着した、同じくチオール基を末端にもつ分子に近接させ、静止させると、ジスルフィド結合の生成に伴う一時的なコンダクタンス変化が観察された(図 4)。探針、または基板上の分子のアルキル鎖長を変化させ、同様の測定を行うと、伝導経路の変化に伴い、増加するコンダクタンス量が変化した。さらに、ジスルフィド結合の生成を阻害する還元剤の存在下では、一時的なコンダクタンス増加は見られなかった。以上により、分子探針を用いることにより、単一分子の結合生成に伴うコンダクタンスが計測できることを実証した。

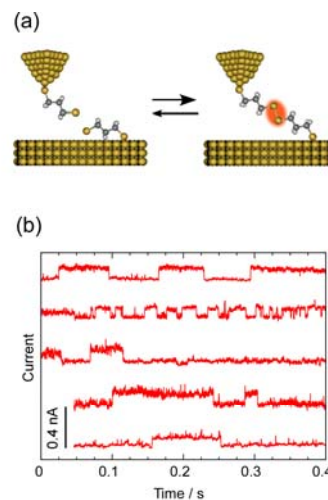


図4. (a)分子間ジスルフィド結合形成の模式図。(b)トンネル電流の経時変化。バイアス電圧 0.2 V。

3. 今後の展開

本研究では、これまで観察・評価が困難だった分析対象について選択的可視化・計測法を開発した。今後、本研究で開発した分析手法によって、基礎・応用の両面において重要な知見が得られるものと期待される。

界面にキラル分子を担持することによって、不斉合成触媒とすることができることが知られているが、その反応機構は明らかになっていない点が多い。本研究で開発した界面における光学異性体の識別法によって、不斉合成触媒への反応体の吸着、反応体と触媒分子との界面における相互作用など、その機構を明らかにする上で重要な知見が得られるものと期待される。さらに、界面における光学異性体について、吸着分子のキラリティがその構造や物性に与える影響に関する研究は現在極めて限られていることから、キラル分子が吸着すること

により形成される不斉界面についてまだ知られていない新奇現象の発見も期待できる。

また、CNT は微小トランジスタやセンサなど種々のデバイスへの応用が多数報告されており、原子欠陥はその機能に大きく関与している。そこで、欠陥とデバイス性能との相関を、本研究で開発した CNT 原子欠陥可視化法で明らかにすることができ、これにより、デバイスの高機能化が可能となると考えられる。

現在、単一分子の電子伝導について多数の研究が報告されている。一方、複数の機能性分子を構成要素として集積する分子デバイスの創製には、分子間における電子伝導を理解しその影響を考慮することが不可欠である。そこで、本研究では、単一分子-単一分子間の電子伝導の計測法を開発した。これに基づき、分子間電子伝導の体系的理解を進めることにより、分子デバイスの創製を可能とする。さらに、測定対象分子の化学状態、あるいはその分子を取り囲む化学的環境により分子間の界面において生じる電子伝導のスイッチング機構など新規現象を探索し、分子デバイスの新たな機能化へと展開する。

4. 自己評価

上述のように、当初の目標に掲げた、光学異性体の単一分子レベルの識別法、および CNT の原子欠陥の可視化法の開発については達成できた。今後、それぞれ不斉合成触媒の反応機構解明や、CNT 実デバイスの評価など、本研究で得られた成果に立脚してさらに研究を進展させたいと考えている。また、単一分子-単一分子間の電子伝導の計測法については、さきがけ研究の領域会議等において研究総括、アドバイザーやさきがけ研究者からのアドバイスをもとに始めた研究であり、研究の新たな着想を得られたことも本さきがけ研究の大きな成果であった。分子デバイスの実現に向け、この研究についても今後さらに展開したい。

5. 研究総括の見解

探針を分子修飾して、その分子と基板上の単分子系システムとの間の相互作用を分子の可視化に利用する研究を展開した。提案していたようなカーボンナノチューブの微細構造をイメージすることに成功するなど、当初目的を実現する成果を上げた。より定量的な考察をアドバイザーが提案し、それにも良く答えている。今後はさきがけの成果を更に展開されることに大いに期待するところである。

6. 主要な研究成果リスト

(1) 論文(原著論文)発表

1. <u>T. Nishino</u> , "Charge Transport Induced by Formation of a Single Covalent Bond," <i>ChemPhysChem</i> , 2010 , <i>11</i> , 3405-3407.
2. <u>T. Nishino</u> , Y. Umezawa, "Recognition of Chemical Identity of Organic Adsorbates on Solid Surfaces at the Nanoscale by Molecular STM Tips," <i>Anal. Sci.</i> , 2010 , <i>26</i> , 1023-1032.
3. <u>T. Nishino</u> , Y. Umezawa, "Single-Molecule Chiral Recognition on a Surface by Chiral Molecular Tips," <i>Anal. Chem.</i> , 2008 , <i>80</i> , 6968-6973.
4. <u>T. Nishino</u> , S. Kanata, Y. Umezawa, "Selective Visualization of Point Defects in Carbon Nanotubes at the Atomic Scale by an Electron-Donating Molecular Tip," <i>submitted</i> .
5. <u>T. Nishino</u> , S. Kanata, H. Aoki, "Effect of Aqueous Environment on Monolayer of Tetrairon(III) Single Molecule Magnet," <i>submitted</i> .

(2) 特許出願

研究期間累積件数: 1 件

(3) その他(主要な学会発表、受賞、著作物等)

【著書】

・梅澤喜夫、西野智昭、「分子間トンネル効果と分子探針」 光科学研究の最前線 2、(2009).

・西野智昭、梅澤喜夫、「走査プローブ顕微鏡」 実験化学講座(第5版) 20-1 巻 14 章 4 節、651-660 (2007)

【招待講演】

・西野智昭、「STM分子探針とその生体試料への応用」 日本顕微鏡学会第 64 回学術講演会、京都、2008 年 5 月

他 7 件