

研究課題別評価書

1. 研究課題名

光応答分子探針を利用した界面相互作用の抽出計測

2. 氏名

福井 賢一

3. 研究のねらい

分子間(官能基間)相互作用は、生体内反応の触媒である酵素と基質間の関係に代表されるメゾスコピックスケールの分子認識や反応選択性、固体触媒において反応条件で緩やかに束縛されたプリカーサー分子の反応活性化など、分子の吸着場・反応場に関係する様々な局面で重要な役割をもっている。本研究は、ごく微弱な力を測定できる非接触原子間力顕微鏡(NC-AFM または FM-AFM)の技術的な発展を背景として、単一の三脚型分子を探針にして、高い空間分解能をもち、且つ化学種識別が可能な探針の開発と検証に取り組んできた。特に、分子に光で構造異性化を起こす骨格(アゾベンゼン)を採り入れ、外部からの光照射により‘構造観察用探針’と‘化学的相互作用検知用探針’を可逆的に切り替えて同一箇所を観察可能とすることで分子間相互作用情報を抽出計測し、高い確度での化学識別能の賦与を試みた。

4. 研究成果

4-1. カルボキシ基終端分子探針による表面水酸基の高分解能マッピング

光異性化分子探針による分子間相互作用の抽出計測の概念図を図1に示す。これを具体的に実証するためにカルボキシ基を先端官能基として三脚型分子探針 **2** を新たに合成し、Linear(trans)型の時にカルボキシ基が表面化学種と水素結合を形成することを利用した高い空間分解能をもつ化学種識別の可能性を検証した。

光触媒や触媒担体として広く利用されるTiO₂(110)表面をAu被覆カンチレバー探針の先端に固定した単一の分子探針 **2** を用いてNC-AFM観察したところ、図2に示すように0.65 nm周期の間隔で並んだ酸素の1次元原子列と、そこに生じる表面酸素欠陥を観察することができた。さらに、図3に示すように、外部からの光照射による分子変形によって得られた同一領域の周波数シフト像について、表面水酸基の位置で酸素原子列に沿ってLine profile解析を行うと、カルボキシ基が表面側に向かうLinear型のとき(3.5 ± 0.3 Hz)の方がカルボキシ基を仕舞い込んだBent型のとき(1.8 ± 0.3 Hz)より表面水酸基の位置で大きな引力(大きな周波数シフトに対応)が働いていることが分かる。すなわち、これがTiO₂の表面水酸基

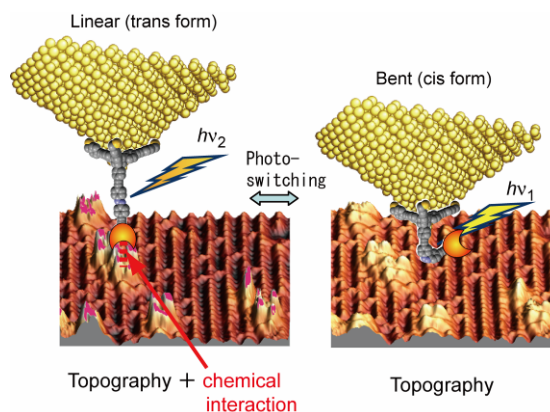


図1 光で変形する分子1個を用いた化学的相互作用情報の抽出計測の概念図。

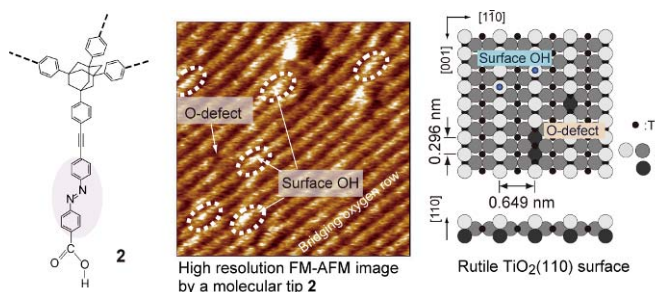


図2 Au被覆された探針先端に固定化した水素結合検知用三脚型探針分子 **2** により観察したTiO₂(110)表面の表面酸素欠陥、表面水酸基のNC-AFM像(周波数シフト像)。

と探針分子のカルボキシ基との水素結合形成による引力の増加に相当するものである。

また、 $\text{TiO}_2(110)$ 表面に酢酸—シュウ酸の2種類のカルボン酸からなる混合単分子膜を作製し、分子の水素結合能の有無により単一分子の化学識別が可能となっている。

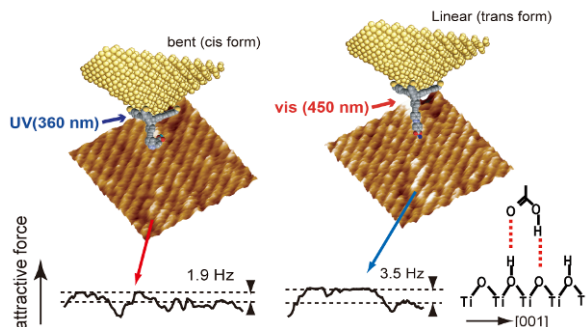


図3 水素結合検知用三脚型探針分子 **2** を用いた光による分子変形に応じた同一領域の dual imaging による表面水酸基の高分解能マッピング。

4-2. 電気化学FM-AFM(EC-FM-AFM)装置の開発

電気二重層は電荷をもった(帯電した)物質と溶液の界面には必ず形成され、ガラスのような無機物質の表面にも細胞の表面にも存在する。大きな電場が集中して電池やメッキに代表される電極表面での電気化学反応の driving force となるほか、物質間の相互作用を理解する上では欠かせないが、その微視的描像は驚くほど分かっていない。この固体—液体界面での相互作用の本質的問題に取り組むため、電極電位の設定によってマクロな電気二重層の制御が可能な電気化学環境中で微弱な力を測定・画像化できる EC-FM-AFM 装置を世界に先駆けて開発した。

本装置を用いて、電気化学的に酸化・還元活性(Redox 活性)なフェロセニル基を末端にもつ分子の集合体を埋め込んだ自己組織化膜で電極表面を覆い、電極電位を変化させたときのフェロセニル基の電荷状態変化に応じた可逆的局所構造変化を捉えることに成功した。

4-3. 溶液内での分子間電子移動過程の解析を目指したRedox活性官能基をもつ分子探針の合成とその評価法の確立

開発したEC-AFM-AFM装置を用いて、真空中で確立した単一分子マニピュレーション技術を溶液中での分子間電子移動過程の解析ツールへと展開するため、($\text{Fc}^0 \rightleftharpoons \text{Fc}^+ + \text{e}^-$)のように Redox 活性なフェロセニル基を先端官能基としてもつ分子探針を合成した。また、金被覆カンチレバー探針の先端に分子が正常に固定されているかを判断する評価法として、真空中(もしくは大気中)での電極表面への電荷移動に伴う静電気力測定が有効であることを示した。

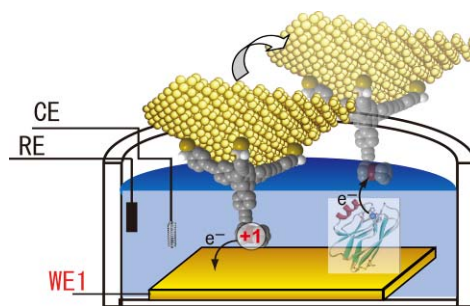


図4 Redox 活性部位をもつ三脚型探針分子を用いた分子間電子移動過程の解析の概念図。

5. 自己評価

本研究の最大の目的であった「単一分子による化学的相互作用の抽出計測」については、カルボキシ基を先端にもつ光異性化分子探針 **2** を用いて、光触媒としても作用する $\text{TiO}_2(110)$ 表面上の水酸基と水素結合をつくるか否かの力(共振周波数シフト)の差をナノメートル以下の空間分解能で測定することに成功した。この研究期間内では水素結合という一つの例を示すにとどまったが、提案したコンセプトが実証できた意義は大きい。力検出系の感度の向上と画像化と同時に各点で距離—周波数シフト曲線を取得するよう改良すれば、力の絶対値を元にしたより定量的議論が可能となる。

また、電気化学ポテンシャルの制御のもとに固—液界面での高感度力検出を可能とする装置を構想し完成させたことも大きな成果である。この EC-FM-AFM により、電極界面に生じる電気二重層の微視的解析に道が拓けた。本研究の単一分子のマニピュレーション技術と組み合わせることにより、分子の電子移動反応効率の単一分子解析が可能になると期待される。

6. 研究総括の見解

分子で修飾された探針による局所観察はこれまでの多くの研究例があるが、外からの擾動場、ここでは光反応による構造変化、により分子探針の効果を明確に示した研究は初めてであろう。Åレベルの空間分解能を維持しながら、探針自身に接触している分子に化学反応を起こすことは容易な実験ではない。この成果を元に、電気化学反応を含め多彩な反応環境下での研究展開を計画しており、これからの発展が楽しみである。

7. 主な論文等

A. さきがけ個人研究者主導で得られた成果で主なもの

①論文

1. K. Umeda and K. Fukui, "Observation of redox-state dependent reversible local structural change of ferrocenyl-terminated molecular island by electrochemical frequency modulation AFM", *Langmuir* **26** (2010), in press.
2. K. Umeda and K. Fukui, "Potential Dependent Change in Local Structure of Ferrocenyl-terminated Molecular Islands by Electrochemical Frequency Modulation Atomic Force Microscopy", *J. Vac. Sci. Technol. B* **28** (2010), in press.
3. K. Naya, R. Ishikawa, and K. Fukui, "Oxygen-vacancy-stabilized Positively Charged Au Nanoparticles on CeO₂(111) Studied by Reflection-Absorption Infrared Spectroscopy", *J. Phys. Chem. C* **113**, 10726–10730 (2009).
4. D. Takamatsu, Y. Yamakoshi, and K. Fukui, "Photoswitching Behavior of a Novel Single Molecular Tip for Noncontact Atomic Force Microscopy Designed for Chemical Identification", *J. Phys. Chem. B* **110**, 1968–1970 (2006).
5. D. Takamatsu, Y. Yamakoshi, and K. Fukui, "Control of probe function in noncontact atomic force microscopy using photo-responsive molecular tip", *e-J. Surf. Sci. Nanotechnol.* **4**, 249–253 (2006).

②著書

1. 福井賢一, "三脚型単一分子を探針とした触媒表面の局所解析", 触媒 **51**, 557–562 (2009).
2. 福井賢一, "分子が感じる力の空間マッピング", 機能材料 **29**, 21–27 (2009).
3. 福井賢一, 「光応答型機能性分子探針」, 超分子サイエンス, エヌ・ティー・エス, pp. 702–709 (2009).
4. 福井賢一, 「原子間力顕微鏡(AFM)およびその他の走査プローブ顕微鏡」, 触媒便覧, 触媒学会編, 講談社サイエンティフィク, pp. 176–177 (2009).
5. 福井賢一, 「原子間力顕微鏡」, 実験化学講座第5版 第24巻 表面・界面, 丸善, pp. 301–311 (2007).

③招待講演

1. 福井賢一, "AFM で探る電極反応に伴う界面の局所構造変化", 福井賢一, 日本化学会第90春季年会 特別企画「固液界面の溶液構造」, 大阪, 2010年3月.
2. 福井賢一, "三脚型単一分子を AFM 探針とした局所的相互作用検出と触媒表面への応用", 第29回表面科学学術講演会, 東京, 2009年10月.
3. 福井賢一, "電気化学への NC-AFM の応用—電子移動に伴う分子集合体の局所状態変化—", 第70回応用物理学会学術講演会, シンポジウム「非接触原子間力顕微鏡で拓くナノテク最前線」, 富山, 2009年9月.
4. 福井賢一, "高感度な力検出を利用した触媒表面の微視的化学状態・電子状態解析", 第104回触媒討論会 A, 宮崎, 2009年9月.
5. K. Fukui, "Microscopic studies on dynamic processes on metal oxide surfaces relevant to oxide catalyses", AVS 53rd International Symposium, San Francisco, November 2006.