

# 研究報告書

## 「分子化学構造および機械電気特性の超高分解能測定の実現」

研究タイプ: 通常型

研究期間: 平成25年10月～平成29年3月

研究者: 川井 茂樹

### 1. 研究のねらい

単分子間に働く機械特性と電気特性を“原子分解能レベル”でその場での測定を実現することを目的とした。また、単分子内の局所的な機械・電気特性や化学反応性の測定、更に単分子間に働く相互作用力を直接観察測定した。

2009年に原子間力顕微鏡の撮像技術が向上して、分子内部構造の観察が可能となった。これは、自己検出型のチューニングフォークセンサーを用いて、その探針の先端を一酸化炭素などで化学修飾し、極低温超高真空観察環境での観察が可能になったことによるものであった。しかし、そのチューニングフォークセンサーでは、分子内の微小な力を検出するには感度不足であり、極度に測定帯域を狭め信号を積算する必要があった。そのため複雑かつ多様に変化する化学構造を持つ分子やその分子間相互作用の観察ツールとして、未成熟であった。この問題を解決に向け高い検出感度を持つ極低温超高真空原子間力顕微鏡システムを開発して、表面に於ける「分子測定計測技術」を確立させることを目的とした。1MHz帯の高い共振周波数と50万程度の振動Q値を持つシリコンで作られたカンチレバーをカセンサーとして、また、その振動信号を高感度で検出するために光テコ検出系を持つ極低温超高真空原子間力顕微鏡により可能となる考えた。本測定装置の実現で既存の装置より検出感度が33倍ほど向上して、表面に於ける分子測定技術を飛躍的に向上させることが見込まれた。この測定技術を用いて、基板上の単分子や自己組織分子膜と、他の分子で化学修飾した探針との間に働く化学反応性を観察測定することを計画した。更に、撮像手法の一つである走査型ケルビンフォース顕微法を用いて、分子上の接触電位差を高分解能マッピングを行うことにより、分子内の電荷状態またダイポールを解析することを計画した。また、基板表面上でウルマン反応やグレーサー反応などを利用して高分子ワイヤーを基板表面上でその場生成を試みた。その反応前後の過程を直接的に原子分解能レベルで観察することで、生成した様々なプロダクトを詳細に分析することを計画した。更に、その分子ワイヤーを表面より引張り上げ、機械特性や電気特性を測定することを計画した。これらの知見をもとに分子設計にフィードバックさせることで、超高精度で制御された表面化学反応の実現を目指した。本研究では、高集積多機能が期待できる分子デバイスの発展に寄与することを目的とした。

### 2. 研究成果

#### (1) 概要

表面における分子技術の観察ツールの確立を目指して、シリコンで作られたカンチレバーをカセンサーとして用いることができる極低温超高真空原子間力顕微鏡(AFM)のシステムを開発した。カセンサーの変位を超高感度で検出が可能な光テコ検出系を導入した。試料は

液体ヘリウムで 4.8K に 85 時間ほど維持でき、多様な分子の系を観察することができるようになった。

一方で、AFM の測定技術の向上を目指して、様々な分子の系を測定した。まず、一部をフッ素で終端した分子を用いてフッ化ベンゼンとベンゼンのパイ電子の広がりの違いを直接的に CO 探針を用いて検出できることを示した。また、全ての水素をフッ素に置換した分子では、シグマホールが存在しないにも関わらずハロゲン結合と似た凝集をするを見出し、そのメカニズムを解明した。分子構造を直接的に観察できる AFM は、表面反応で合成した分子の構造決定にも非常に有効である。その利点を生かし、多段階熱反応による新規芳香族分子の選択的生成に成功した。また、ホウ素を含有するグラフェンナノリボン(GNR)の生成にも成功し、その電気特性や化学特性を精査した。ホウ素サイトは、炭素よりも 30pm ほど基盤に近づいており、その構造のために基盤と格子間の通約性(commensurability)が上がる。一方、何もドーピングしていない GNR は commensurability が大きく下がるため、基盤と GNR 間の摩擦が減少して超潤滑現象が起きることが分かった。このように、ナノ構造体と基盤との界面では、commensurability と摩擦の関係に一般性があることが分かった。例えば、一本の高分子鎖を基盤から引っ張り上げるときにもその現象が現れることを示した。一方で、分子と表面との界面ではファンデルワール力が重要な役割を果たしている。しかし、これまでに最も簡単な系である、単原子間のファンデルワール力を AFM で測定した例はない。そこでモデルケースとして最外殻電子が閉殻となっている希ガス(Ar, Kr, Xe)を二次元金属有機構造体の節の部分に固定させる、Xe 探針を用いることで単原子間のファンデルワール力の測定に成功した。

上述のように、表面における分子技術の観察ツールの実現と観察技術の向上を行い、本さがけ研究を通じて表面化学の分野に大きく寄与した。

## (2) 詳細

### 研究テーマ A 「分子技術のための超高感度原子間力顕微鏡の開発」

装置は、試料導入室、準備室そして観察室と3つのチャンバーで構成されている。準備室には、分子を基盤表面にのせるための熱加熱昇華蒸着装置、基盤表面を清浄化するためのスパッタ装置や電子線試料加熱装置、また試料劈開装置など分子観察に必要な機構を設計し導入した。観察室にある AFM ヘッド(図1)は、振動を防ぐためのエディーカレント除振台を介して液体ヘリウムクライオスタットの底部に取り付けられている。一回の液体ヘリウムの導入で 85 時間程度 4.8K で維持でき、またその間の温度変動は 0.02K 以下であり、高い安定性を得ることができた。カンチレバーの変位は新規の光テコ方式を採用した。低ノイズと高安定性がある状態で長時間の分子観察を行うことができるようになった。



図1、開発した極低温超高真空原子間力顕微鏡のヘッド

### 研究テーマ B 「分子内部構造の取得」

CO 探針を用いることで、分子の内部構造を観察できる。この超高分解能の測定技術を利用して加熱温度を制御することによる表面での多段階の化学反応の開発とその評価を行った。本研究を行う以前にアセチレン部位の変形を利用した合成する研究があったが、用いた前駆体分子の自由度が高いため意図した分子を生成するのではなく多くの生成物

が発生していた。本研究では、3つアセチレンが3つのベンゼンで架橋された三角形の dehydrobenzo[12]annulene を用いることで単分子内で決まった化学反応を起こすことに成功した(図2)。温度を制御することにより3つ異なる化合物を生成できることを示した(2期生田原准教授と共同研究)。

本テーマ以外に、ベンゼンをフッ化することによりパイ電子状態の変化を CO 探針で検出できることを示した。

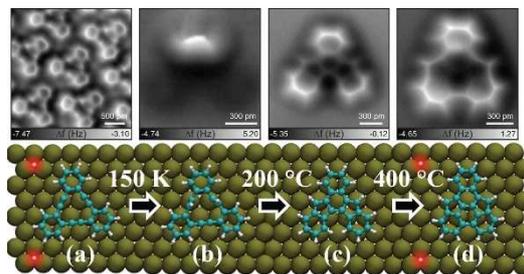


図2: 加熱温度の違いによるアセチレン部位の規則的構造変化

### 研究テーマ C 「分子間の相互作用量の検出」

Br や I なので観察されているハロゲン結合とは異なる新しいタイプの分子凝集メカニズムを発見した。通常、芳香族分子などの水素をハロゲン原子に置換すると、そのハロゲン原子の先端に正の静電ポテンシャルが発生する。一方、その周りには負の静電ポテンシャルが残っており、この二極性でハロゲン結合が発生し分子が凝集する。しかしフッ素で置換した場合はその現象が起きないため、ハロゲン結合が起きないとされていた。しかしフッ素で置換された分子を銀の表面に蒸着すると欠陥のない膜を生成することが分かった。CO 探針で分子骨格を詳細に検出して(図3)、さらに密度汎関数理論計算を用いることでその凝集メカニズムを解明した。

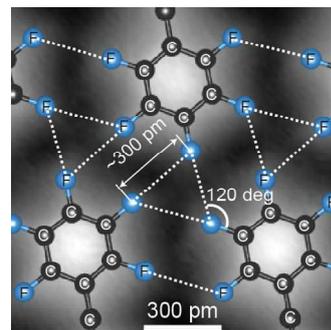


図 3: フッ化化合物の凝集の AFM 像

Xe 探針を用いて、二次元有機金属構造体の節の部分に固定した Ar や Kr や Xe との原子間で発生するファンデルワールス力を検出することに成功した。35ピコニュートン以下の非常に弱い力ではあるが、Ar-Xe、Kr-Xe、Xe-Xe の順に系にかかわる電子の多さに対応してファンデルワール力が大きくなることを実測で確認した(図4)。さらに詳細な DFT 計算を行ったところ、探針や分子膜があることで Ar、Kr、Xe の順で電子移動の度合いが強くなり、それが原因で真空中の希ガス間のファンデルワール力より大きく観察されることが分かった。

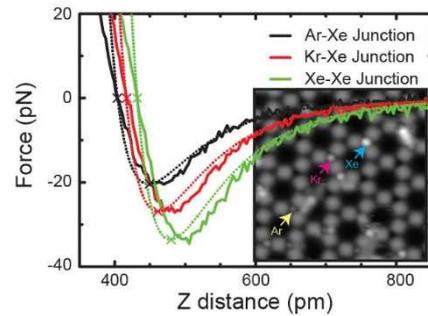


図 4: Xe 探針を用いた単原子間のファンデルワール力の測定

#### 研究テーマ D 「高分子化による分子ワイヤの生成」

ホウ素を含む前駆体分子を金表面上で加熱することにより規則的にホウ素を埋め込んだグラフェンナリボン(B-GNR)を生成することに成功した。その構造を CO 探針を用いて高分解能観察すると、ホウ素が基盤に 30pm ほど近づいて吸着しているため、暗く観察されることが分かった。更に高温で加熱することで脱水素を伴ったアームチェアーエッジの融合を起こして、幅の広い B-GNR を生成することに成功した(図5)。また、ホウ素サイトの化学反応性で NO 分子が選択的に吸着することから化学センサーの素子になることを示した。一方で、ホウ素のドーピング量を減らすことで、アームチェアーエッジ上に量子井戸を生成できることを発見した。(1期生齋藤准教授と共同研究)

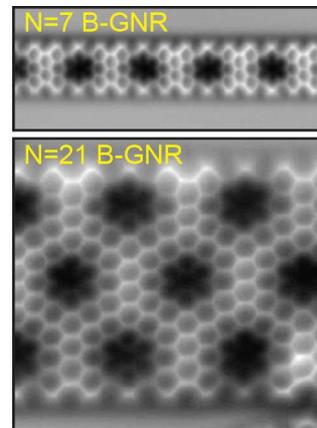


図 5: ホウ素含有グラフェンナリボン

AFM が開発されてからナノ摩擦の研究分野が始まった。しかし、従来の研究では表面を滑らす物体の構造を原子レベルで決めることが不可能であったため、その解釈に不確定性があった。本研究では、構造の決まった GNR をナノ摩擦の研究に用いて詳細な測定を実現した(図 6)。グラフェンはその面内方向に高い剛性があるため、異なる物質との界面では原子レベルの整合性を取らないため、摩擦が大きく減少した。これは、構造による超潤滑現象であり、そのメカニズムを解明した。

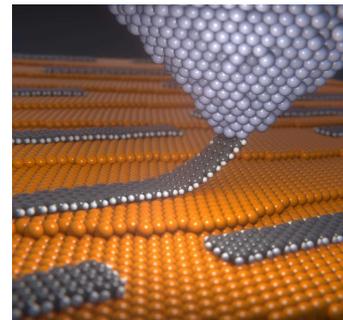


図 6: グラフェンナリボンを用いた摩擦測定

#### 研究テーマ E 「さきがけ内での共同研究」

上述以外にさきがけ研究者と共同研究を行った。

3,9-diododiphthalothio[2,3-b :2',3'-d]thiophene の Ag(111)表面での化学反応のメカニズムとその中間体を詳細に解明した。150K の低温で脱ハロゲン化に伴う Organometallic Bond の

生成過程と銀原子の存在による分子の構造変化の精密な計測を行った(2期生岡本准教授と共同研究)。

### 3. 今後の展開

今後は、本さがけ研究で実現した AFM システムを更に発展させ、分子の骨格だけでなくその状態や原子種の違いなども検出できるツールへと発展させる計画である。一方で、ホウ素ドープグラフェンナノリボンを実現したのと同様に、日本国内外の合成化学者と更なる共同研究関係を築き、前駆体分子を用いた新しい化学反応の開発や、それを利用した分子ボトムアップ技術の構築を行う計画である。また、これまでモデルとして行ってきた清浄な系のみならず、より実用的な系であるアモルファスや液晶さらに大きな生体分子へと本測定手法が適用できる分野を広げていく計画である。

### 4. 評価

#### (1) 自己評価

##### (研究者)

表面での分子技術の観察技術の向上を目指した原子間力顕微鏡システムを実現した。これにより、多彩な分子構造の観察ツールを確立することができた。一方で、各研究テーマを通して、分子技術のための AFM 測定技術の開発と発展を行うことに成功した。特に、一本のグラフェンナノリボンやポリフルオレンを探針で操作することによる機械特性の測定は、前例のない測定手法である。また、探針先端を様々に修飾することで、数多くの研究成果を上げることができた。

本研究は、さがけの支援で当初予定していた内容より大きく展開することができた。まず、加藤総括や長谷川アドバイザーや多くのさがけ研究者がサイトビジットに参加していただき、密接な議論や指導をいただくことで、さがけ研究をスムーズに開始することができた。また、走査型プローブ顕微鏡を主たる研究分野としていた私にとって、優秀な化学者が集った領域会議でいただくコメントは大変貴重であり、またそこで始まった数々の共同研究を通じてさがけ研究を大きく展開できた。これらの共同研究は、今後の研究人生において非常に貴重なものとなると確信している。さがけ第4年度からスイス・バーゼル大学から物質・材料研究機構に異動した。そのため、開発していた装置を解体・搬送・再度くみ上げを行う必要があり想定していた以上に装置開発に時間がかかってしまったが、研究総括ならびにJSTに支援していただき完了することができた。一方で、さがけ研究は個人研究であるため、重要な研究テーマであるにもかかわらず時間の都合上、満足に進めることができなかつた共同研究もあった。今後とも引き続きこれらのテーマに取り組み、原子間力顕微鏡を分子技術の中の重要な測定技術に位置付けたい。また、原子間力顕微鏡を使った表面化学反応の研究は黎明期であるが、早期に成熟させることで機能性炭素ナノ構造体を生成し、分子エレクトロニクスの分野に貢献した。

(2) 研究総括評価(本研究課題について、研究期間中に実施された、年2回の領域会議での評価フィードバックを踏まえつつ、以下の通り、事後評価を行った)。

##### (研究総括)

分子技術の中でも観察手法の確立を目指し、超高感度な原子間力顕微鏡の開発と測定技術

の高度化を実現することを目標としていた。

主な成果として成果として、1)分子技術の観察に特化した極低温で動作する超高真空原子間力顕微鏡システムの構築、2)単原子や分子のみならず高分子などを探針として用いる測定技術、3)表面化学反応によるナノ構造体の合成と機能創出が挙げられる。

本研究では、高い分解能の観察技術をもちいて、基盤表面上の単分子や自己組織化膜の構造解析や、ホウ素をグラフェン内に規則的にドーピングする化学反応や、加熱温度を制御することによる多段階の化学反応など実現した。特に、これらの反応を用いて合成した高分子の機械特性を測定する技術の実現は、興味深い研究成果である。また、多くの研究は「さきがけ」というバーチャルネットワークを有効に活用して、合成化学を専門とするさきがけ研究者と行った共同研究で遂行されたことは、特筆に値する。

今後は、さらなる日本国内外の共同研究を通して、これまで行ってきたきれいな系のみならずより実用デバイスに近い複雑な系を模索することを期待する。

## 5. 主な研究成果リスト

### (1)論文(原著論文)発表

- |  |
|--|
| 1. <u>S. Kawai</u> , A. Benassi, E. Gnecco, H. Söde, R. Pawlak, K. Mullen, D. Passerone, C. Pignedoli, P. Ruffieux, R. Fasel, E. Meyer, “Superlubricity of Graphene Nanoribbons on Gold Surfaces”, <i>Science</i> <b>351</b> , 957–961 (2016).   |
| 2. <u>S. Kawai</u> , V. Haapasilta, B. D. Lindner, K. Tahara, P. Spijker, J. A. Buitendijk, R. Pawlak, T. Meier, Y. Tobe, A. S. Foster, E. Meyer, “Thermal Control of a Sequential On–surface Transformation of a Hydrocarbon Molecule on Copper Surface”, <i>Nature Communications</i> <b>7</b> , 12711 (2016). |
| 3. <u>S. Kawai</u> , A. S. Foster, T. Björkman, S. Nowakowska, J. Björk, F. Federici Canova, L. H. Gade, T. A. Jung, E. Meyer, “Van der Waals Interactions and the Limits of Isolated Atom Models at Interfaces”. <i>Nature Communications</i> . 2016, <b>7</b> , 11559.   |
| 4. <u>S. Kawai</u> , A. Sadeghi, T. Okamoto, C. Mitsui, R. Pawlak, T. Meier, J. Takeya, S. Goedecker, E. Meyer, “Organometallic Bonding in an Ullmann–Type On–Surface Chemical Reaction Studied by High–Resolution Atomic Force Microscopy”, <i>Small</i> <b>12</b> , 5303–5311 (2016).                          |
| 5. E. Carbonell–Sanroma, P. Brandimarte, R. Balog, M. Corso, <u>S. Kawai</u> , A. Garcia–Lekue, S. Saito, S. Yamaguchi, E. Meyer, D. Sanchez–Portal, J. I. Pascual, “Quantum Dots Embedded in Graphene Nanoribbons by Chemical Substitution”, <i>Nano Letters</i> <b>17</b> , 50–56 (2016).                      |
|  |
|  |

### (2)特許出願

研究期間累積件数:0 件

### (2)その他の成果(主要な学会発表、受賞、著作物、プレスリリース等)

主要な学会発表

1. 川井茂樹、高分解能原子間力顕微鏡を使った表面上の分子の機械特性と構造の測定、第 26 回 日本 MRS 年次大会、神奈川、2016 年 12 月 19 日(招待講演)
2. 川井茂樹、表面化学反応を用いた高分子鎖の合成と機械特性の測定、第 65 回高分子討論会、神奈川、2016 年 9 月 14 日(招待講演)
3. S. Kawai, Mechanical and chemical properties of molecules studied by high-resolution atomic force microscopy, Fuerzas Tunel 2016, Girona, Spain, 5th September 2016.(Invited)
4. S. Kawai, Structural and mechanical properties of conjugated molecules on surfaces studied with high-resolution atomic force microscopy at low temperature, The common workshop of the Fritz-Haber Institute and the SFB 1073 Berlin, Germany, 27th October 2015. (Invited)
5. S. Kawai A. Benassi, E. Gnecco, H. Söde, R. Pawlak, X. Feng, K. Müllen, D. Passerone, C. A. Pignedoli, P. Ruffieux, R. Fasel and E. Meyer, Superlubricity of Graphene Nanoribbons on Gold, 19th International conference on Non-Contact atomic force microscopy, Nottingham, UK, 25th July 2016.

#### 受賞

1. 2015 年 4 月 科学技術分野の文部科学大臣表彰 若手科学者賞
2. 2016 年 2 月 公益財団法人 風戸研究奨励会 平成 27 年度 風戸賞

#### 著作物

1. 川井茂樹、原子間力顕微鏡を用いた化学研究、現代化学、10 月号 30-35 (2016).

#### プレスリリース等

1. 2014 年 3 月 4 日 科学技術振興機構報 第 1011 号 「高分子鎖1本の超精密機械特性測定に成功 DNAなどの高分子鎖を用いた電子素子開発などに貢献」
2. 2015 年 8 月 25 日 科学技術振興機構報 第 1124 号 「グラフェンナノリボンへのホウ素原子のドーピングに成功 ～一酸化窒素などの超高感度ガスセンサー開発などに貢献～」
3. 2016 年 2 月 26 日 科学技術振興機構報 第 1168 号 「グラフェンによる超潤滑現象の観察とメカニズム解明に成功 ～超低摩擦表面コーティング技術の実現に期待～」