

論文内容の要旨

Molecular Tips for Chemically Selective STM (分子探針による化学選択性 STM)

西野 智昭

1. 序

走査型トンネル顕微鏡 (STM) により、原子レベルでの表面局所分析が可能になったが、試料化学種の同定は困難である。そこで、当研究室では従来の金属探針を化学的に修飾し、その吸着分子を探針として用いることにより STM に化学種選択性を付与できることを初めて見出した。即ち、分子探針との水素結合などの化学的相互作用を通じ、試料の特定の官能基・化学種の近傍においてトンネル電流が促進され、化学種認識が可能となる (Fig. 1)。これまで、探針-試料間の水素結合、および配位結合に基づく化学認識が当研究室より報告されている。

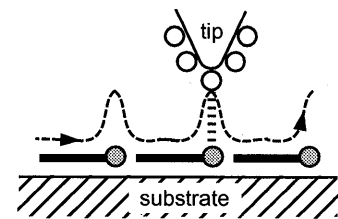


Fig. 1. Chemical interactions between a chemically modified tip and sample facilitate electron tunneling.

そこで、(1) 探針-試料間の電荷移動相互作用に基づく化学認識、(2) 末端に carboxy 基を有する carbon nanotubes (CNTs) を探針として用いた高分解能での化学種選択的な STM 観察、(3) 様々な水素結合能を持つ分子探針を用いることによる化学種選択性の制御、について研究を行った。

2. 電荷移動相互作用に基づく化学認識

分子探針を用いた STM においては、原理的に探針-試料間に電子波動関数の重なりをもたらし相互作用をその化学認識に用いることができる。そこで、電荷移動相互作用に基づく化学認識が可能とならないか検討を行った。

fullerene 誘導体 (MPE, Fig. 2b) で修飾した探針を用いて porphyrin 誘導体の Co (II) 錯

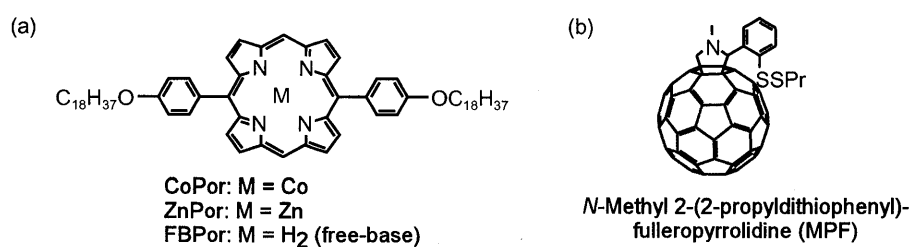


Fig. 2. Chemical structures of (a) sample and (b) tip-modifying molecules.

体 (CoPor, Fig. 2a) を観察した. 未修飾の探針を用いて観察された STM 像においては, porphyrin 環よりも Co がより明るく観察された (Fig. 3a) のに対し, MPF 分子探針を用いた STM 像においては, porphyrin 環がその中心にある Co よりもより明るく観察された (Fig. 3b). これは, MPF の fullerene 部位と CoPor の porphyrin 環と電荷移動相互作用を形成し, その波動関数の重なりを通じてトンネル電流が促進されたためであると考えられる.

さらに, free-base porphyrin 誘導体 (FBPor) とその Zn (II) 錯体 (ZnPor, Fig. 2a) の混合物理吸着単分子膜を STM により観察した. 未修飾金探針による STM 観察においては, FBPor, ZnPor 共に porphyrin 環の中心は凹んで観察され, さらに両者の

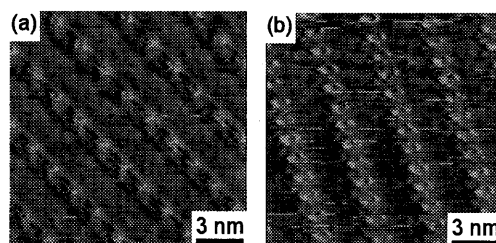


Fig. 3. STM images of CoPor molecules observed with (a) unmodified Au and (b) MPF tips.

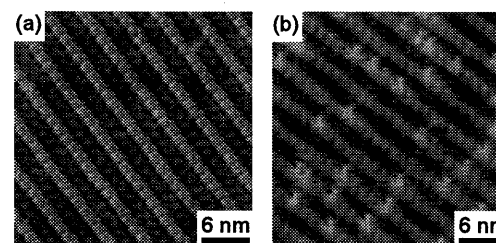


Fig. 4. STM images of FBPor/ZnPor molecules observed with (a) unmodified Au and (b) MPF tips.

porphyrin 環は同程度のコントラストであったため, 両者を識別することはできなかった (Fig. 4a). 一方, MPF 分子探針を用いた際には, 両者が異なるコントラストで観察され, 識別が可能であることが明らかとなった (Fig. 4b). 溶液中の存在比と表面上における異なるコントラストを持つ porphyrin 環の存在比との比較から, ZnPor の porphyrin 環が FBPor のそれよりもより明るく観察されることが分かった. これは, ZnPor の HOMO が FBPor の HOMO よりも fullerene の LUMO とエネルギー的に近いため, より有利な電荷移動相互作用を形成し, 従ってトンネル電流がより促進されたためであると考えられる.

3. CNT 探針

近年, CNT はそのユニークな構造的, 電子的特性から注目を集めており, その応用の一例として STM や原子間力顕微鏡などの走査型プローブ顕微鏡 (SPMs) の探針として用いられている. そこで, CNT, 特により直径が小さく, 従って SPM の探針として用いた際にはより高分解能が期待できる single-walled carbon nanotube (SWNT) を用いて化学種選択的な STM 観察が可能にならないか検討を行った.

従来, CNT 探針は顕微鏡観察下で接着剤等を用いて金属の SPM 探針上に固定化することにより作成されている. 本研究ではより再現性良く探針を作成するために, 溶液中からの固定法を開発した (Scheme 1). SWNT は HNO₃ 中で加熱環流することにより精製すると共にその末端に carboxy 基を導入した. 4-mercaptobenzoic acid (4MBA) の自己組織化単分

子膜(SAM)により修飾した金探針を ZnSO_4 の飽和水溶液に浸し、続いて SWNT の懸濁液に浸した。Scheme 1 に従い作成した探針を透過型電子顕微鏡 (TEM) で観察することにより、下地の金探針上に SWNT が固定されていることを確認した (Fig. 5)。

未修飾金探針, SWNT 探針, および SWNT 探針と同様に末端に carboxy 基を有する 4MBA の SAM で修飾した探針を用いて分子内に 2 つの ether 酸素を含む diether ($\text{C}_{16}\text{H}_{33}\text{O}(\text{CH}_2)_{11}\text{OC}_{16}\text{H}_{33}$) を観察した。

未修飾金探針を用いた際には試料の ether 酸素は識別できないのに対し (Fig. 6a), 4MBA 分子探針を用いて観察された STM 像においては, 2 つの ether 酸素が明るい線のペアとして周期的に観察された (Fig. 6b)。

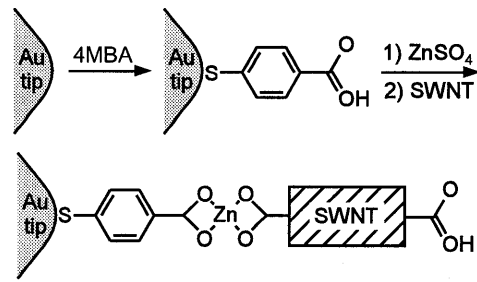
これは 4MBA と試料の ether 酸素が水素結合を形成し, この電子軌道の重なりを通じてトンネル電流が促進されたためであると考えられる。SWNT 探針を用いて観察された STM 像 (Fig. 6c) においても, 試料分子の 2 つの ether 酸素に対応する明るい線のペアが観察され, これは SWNT 末端の carboxy 基と ether 酸素との水素結合に起因すると考えられる。さらに Fig. 6b と 6c を比較することにより, SWNT 探針を用いた際には, SWNT の直径が非常に小さいため, SAM 修飾探針を用いた場合よりも高分解能での観察が可能であることが分かった。

4. 化学種選択性の制御

分子探針を用いた STM においては, 探針-試料間の化学的相互作用に基づき, 化学認識が可能となる。そこで, この相互作用強度が化学種選択性に及ぼす影響について

検討した。種々の水素結合能を持つ分子 (Fig. 7) の SAM で修飾した探針を用いて, 分子内, 分子末端にそれぞれ ester 結合, hydroxy 基を含む直線状の分子 behenic acid 16-hydroxyhexadecyl ester, $\text{C}_{21}\text{H}_{43}\text{COO}(\text{CH}_2)_{16}\text{OH}$ (以下 $\text{C}_{21}\text{COOC}_{16}\text{OH}$) を観察した。

未修飾探針を用いた観察においては $\text{C}_{21}\text{COOC}_{16}\text{OH}$ の ester 結合, hydroxy 基共に試料のその他の部位から識別することは困難だった (Fig. 8a)。一方, 4MP 修飾探針を用いて観察された STM 像においては, 明るい線が観察され (Fig. 8b), その間隔から, この明るい線は試料の hydroxy 基に対応する。これは, 探針上の 4MP の水素結合受容性の pyridine 窒素が水素結合供与体である hydroxy 基のみと水素結合を形成し, トンネル電流が促進されたためであると考えられる。次に, 水素結合供与性の官能基を持つ 4MBSA, 4MBA 分子探針を用いた観察を行った。4MBSA 修飾探針を用いることにより (Fig. 8c), 周期的な 3 本の



Scheme 1. Preparation of SWNT tips from solution phases.

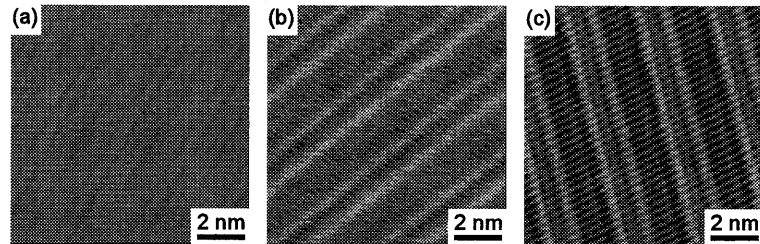


Fig. 6. STM images of the diether molecules observed with (a) unmodified Au, (b) 4MBA, and (c) SWNT tips.

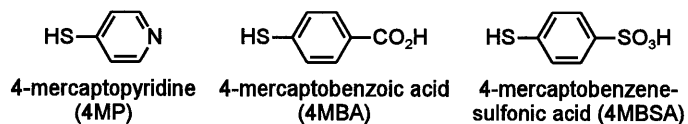


Fig. 7. Tip-modifying molecules.

輝線が観察されたのに対し、4MBA 修飾探針 (Fig. 8d) では Fig. 8b と同様に 1 本の輝線が周期的に観察された。Fig. 8c で観察された 3 本の輝線はその間隔より、中央が hydroxy 基、その両隣が ester 基に対応する。この結果は、4MBSA の sulfonyl 基が試料の ester 結合、および hydroxy 基と水素結合を形成し、従って 2 種の官能基が共に明るく観察されたと考えられる。一方、Fig. 8d の 1 本の輝線はその間隔から、試料の hydroxy 基に対応すると考えられる。4MBA の carboxy 基は sulfonyl 基と同様に ester 結合、hydroxy 基と水素結合を形成できるが、その酸性度は sulfonyl 基よりも弱いため、より有利な水素結合を形成できる hydroxy 基のみが選択的に明るく観察されたと考えられる。

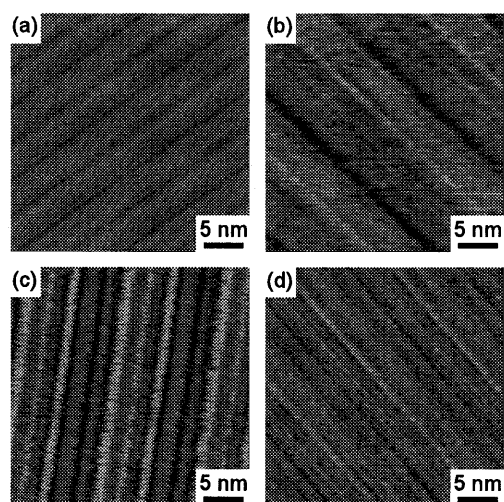


Fig. 8. STM images of $C_{21}COOC_{16}OH$ observed with (a) unmodified Au, (b) 4MP, (c) 4MBSA (d) 4MBA tips.

5. まとめ

本研究を通じ、(1) 電荷移動相互作用に基づく化学認識が可能である、(2) SWNT 探針を用いることにより高分解能での化学種選択的な STM が可能である、および (3) 分子探針-試料間の化学的相互作用強度を調節することにより、得られる化学種選択性を制御できる、ことが明らかとなった。

(1)により、電子波動関数の重なりをもたらす 3 種の相互作用、即ち、水素結合・配位結合および電荷移動相互作用の各々に基づく化学認識が可能であることが当研究室により示された。これら 3 種の複数種、かつ複数の組み合わせにより、光学異性体の識別等、より高度な化学認識が可能となると期待される。(2)においては、carboxy 基に対するアミド縮合を利用して種々の官能基を SWNT 末端に導入することにより、上記 3 種の相互作用各々に基づく STM における化学識別が SWNT 探針を用いて高分解能で達成できると考えられる。さらに、(3)で得られた知見に立脚し、糖鎖に含まれる hydroxy 基・ester 結合・ether 酸素などの選択識別から、従来の分析手法では困難であった糖鎖の配列決定・構造解析が可能になると期待できる。