



走査型プローブ顕微鏡で 有機機能性分子・材料を見る 单分子の構造を見るから、分子を作ってその機能を測るへ

川井茂樹 Shigeki KAWAI

表面に吸着させた单分子の構造や状態を実空間かつ超高分解能で計測できる走査型プローブ顕微鏡は表面における化学の有効な分析手法および解析技術である。本手法を展開させることで、一般的な有機合成法では困難な分子を合成することもできる。本稿では、探針を用いた反応による構造異性化や、π電子スピニ構造体の合成など、「分子を見る」技術を基にした筆者が遂行した最近の研究について解説する。

はじめに

分子構造を直接的に観察できる走査型プローブ顕微鏡（SPM）は、表面化学において重要な計測ツールとなっている。本手法は、2009年にL.Grossらによって報告された探針先端を一酸化炭素（CO）分子などで終端する技術を基にする¹⁾。初期の段階では、試料表面から一酸化炭素を探針に吸着させる技術、極低温で動作する顕微鏡、効率的な信号検出のための計測法など、鍵となる技術の開発や習得が必要であったため、限られた研究グループのみが遂行できる手法であった。

一方、開発から17年弱を経て、世界中で多くの研究グループが参入し、SPMを用いた表面化学の研究は飛躍的な展開を遂げた。その結果、極めて高い分解能で单分子やその自己集合体を「観察する」段階から、表面で化学反応を起こして化合物を「合成する」段階へと研究が発展してきた。その過程では、前駆体、中間体、そして生成物の構造を同定することで、表面で生じる化学反応の開発も盛んに行われてきた²⁾。

また、SPMの探針を用いることで、单分子の特定部位の切断や接合、さらには構造異性化など、单分子レ

ベルでの局所合成も可能になってきた³⁾。これらの研究により、一般的な有機合成法では困難であった反応性の高い化合物も、極低温・超高真空環境下の基板上では長寿命化合物として得ることができ、SPMを用いた物性や機能の解明が可能となった。本稿では、筆者がこれまで取り組んできた超高分解能 SPMに基づく表面化学研究について解説する。

分子の内部を見る

SPMでは、原子レベルで尖った探針と試料との間に流れるトンネル電流や発生する力などの相互作用を検出する。そのため、探針先端の状態は、相互作用に影響を与えるとともに、顕微鏡の分解能も決定づける。通常用いられる金属探針では、分子の内部骨格を観察することはできない。一方、CO分子で終端した金属探針の分解能は大きく向上し、分子内の結合の可視化や結合次数の違いの計測などが可能である⁴⁾。

CO分子は、炭素原子が金属探針と結合し、酸素原子が試料を向く。金属原子と比較して酸素原子の反応性は低く、探針先端を斥力が発生する領域まで安定して近付けることが可能である。また、図1aに示すように、一直線上に試料に向く形態をとるため、わずかな水平方向の力でも、このCO分子は容易に傾くことになる。すなわち、斥力領域において分子内の結合直上ではその場での反発力が検出され、結合から少しでも離れると水平力が発生することでCO分子が傾き、検出される反発力が大幅に減少する。本現象により、まるで球棒モデルのように分子構造が可視化できる。結合次数も見かけ上の結合距離から比較することが可

かわい・しげき
物質・材料研究機構マテリアル基盤研究センター
グループリーダー
〔経歴〕2005年東京大学大学院工学系研究科精密工学専攻修了、博士（工学）。同年CREST博士研究員、06年スイスEMPA博士研究員、08年バーゼル大学博士研究員のちシニアリサーチャー、16年現機構・材料研究機構主幹研究員、20年より現職。〔専門〕プローブ顕微鏡・表面化学。〔趣味〕ジョギング。
E-mail: KAWAI.Shigeki@nims.go.jp



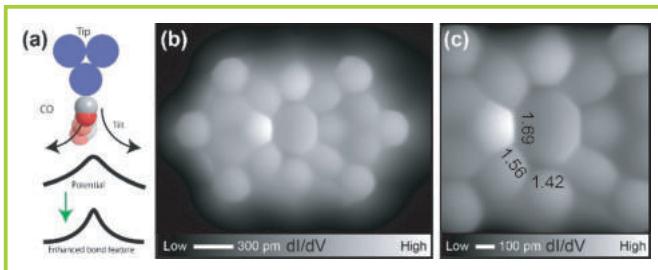


図 1 CO 探針を用いた超高分解能 SPM

能である。図 1b, c は、本手法を用いて筆者らが観察した八員環の構造である⁵⁾。分子構造に加え、反芳香族性に由来した結合距離の変化が観察されている。

表面合成で分子をつくる

分子構造を直接観察できる SPM は、分子の表面合成においても強力な観察手法である。表面合成では、有機合成で得られた小分子を前駆体として、加熱昇華により超高真空中の金属基板に吸着させる。その後、加熱と金属の触媒作用を利用して反応を進行させる。脱ハロゲン反応による C-C 結合形成や脱水素を伴う環化反応をはじめ、有機合成の反応を表面上に導入する研究が盛んに行われている。また、分子が基板に吸着することで反応障壁が大幅に減少する系も発見され、表面特有の反応も精力的に開発されている。前駆体や生成物に加え、中間体の構造をその場で同定できる高分解能 SPM の寄与は非常に大きいと考えられる。

表面合成における代表的な成功例はグラフェンナノリボンである⁶⁾。アントラセン誘導体を前駆体として用いることで、幅が原子レベルで制御された短冊状のグラフェンが合成された。筆者もホウ素の導入や⁷⁾、ホウ素と窒素の同時導入⁸⁾、さらには構造の三次元化など⁹⁾、多様な炭素ナノ構造体の表面合成に取り組んできた。図 2 はケイ素を導入した共有結合性有機構造体(COF) 膜の合成である¹⁰⁾。臭素化トリフェニレンを前駆体として用い、脱臭素化に伴って基板上のケイ素原子と接合する表面反応を開発することで、ジシラベンゼンをリンカーとした COF 膜の生成を実現した。本反応には一般性があり、トリフェニレンで用いたオルト位だけでなく、ペイ位やペリ位においても同様の反応が生じることを見いだした¹¹⁾。

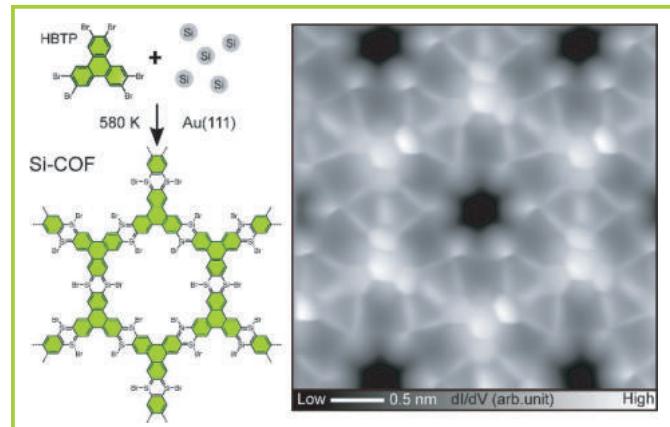


図 2 表面合成によるケイ素を導入した COF 膜

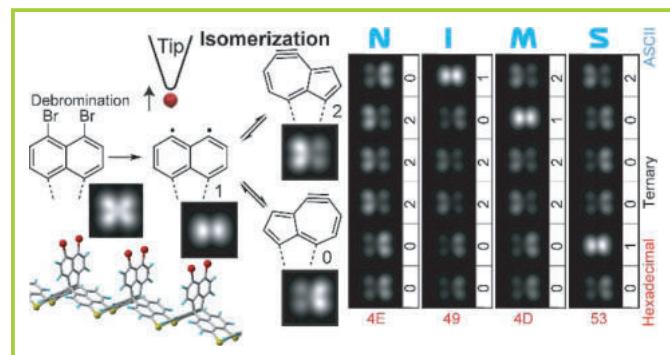


図 3 SPM 探針を用いた局所化学反応による構造異性化

探針で单分子をつくる

SPM 探針を用いて、分子の構造を直接変化させることが可能である。例えば、電圧を印加してトンネル電流を流すことで、ハロゲンや水素、さらには酸素などの原子を解離させることができる。また、非常に不安定な状態になることで分子の開環を誘発すること也可能である。ここでは、筆者が実施した探針を用いた分子の構造異性化の事例について述べる¹²⁾。

三次元構造の前駆体を表面合成によりオリゴマー化させ、各ユニットの基板から突出した部位の構造を探針で操作した（図 3）。まず、2.6 V 程度の電圧を印加し、その際に流れるトンネル電流で 2 つの臭素を順に除去した。微分コンダクタンス像および理論計算から、この部位はジラジカル状態ではなく、脱水素アズレン構造であることが判明した。すなわち、脱臭素の条件下ではジラジカル状態は短寿命であり、構造異性化が起きたことを示す。次にアズレンの七員環上に探

針を移動させて -2.5 V の電圧を印加することで、キラリティが反転する現象が観察された。その過程では一時的にジラジカル状態が形成されることも確認された。 -2.5 V の電圧下では短寿命であるが、それ以下の低電圧ではジラジカル状態を維持できることもわかった。探針を用いた構造異性化の再現性が高く、アズレンとジラジカル状態を任意に生成できることを示した。

π電子スピンエンジニアリング

表面合成や局所探針合成によって、反応性が高く π 電子スピンを有する分子の合成が可能になってきた。ジグザグエッジのグラフェンナノリボンやトライアングレンなどが合成してきた。これらのスピンを有する分子を表面合成で連結して、スピン構造体の合成が可能である。前項で述べたジラジカルユニットも2つの電子スピンに由来し、ユニット内ではスピン交換相互作用が生じる。一方、近接したジラジカルユニット間は 1 nm ほど離れており、スピン交換相互作用が検出されなかった。そこで、ユニット間で交換相互作用が起きるスpin構造体の合成を試みた(図4)¹³⁾。基板との電荷移動によってスpin 1/2を有するジアザヘキサベンゾコロネン($\text{N}_2\text{-HBC}$)に注目した。塩素を導入した前駆体を用いて、 $\text{N}_2\text{-HBC}$ の単量体から七量体までを表面合成した。単量体では、微分コンダクタンスの信号がフェルミ準位近傍で大きく増大することが

観察された。これは、分子のスピンと金属基板の伝導帯との相互作用による近藤共鳴であり、スpin 1/2分子としての特性を示すものである。二量体では、各ユニットのスpinが反強磁性結合することによって基底状態を形成し、電圧を印加することで三重項状態へ励起される。三量体では多体相互作用により、中心ユニットでは交換相互作用が、両端ユニットではさらに近藤共鳴が観察された。さらに、ユニット数の偶奇効果でスpin状態が大きく変化し、またユニット数が増加するにつれて励起エネルギーが減少することもわかった。これらは、スpin 1/2ハイゼンベルク鎖の典型的な特徴である。

今後の展望

分子構造を直接観察できる超高分解能SPMは、表面化学において重要な観察手法として認知されてきたと考えられる。さらに、分子を観察する顕微鏡という役割から、分子を合成するための手法へと発展してきた。今後も、表面反応や探針による局所反応の開発とともに、従来の常識を超える分子の合成およびその物性を活用した機能材料の開発が加速すると考えられる。これらの研究には有機化学者との緊密な協力が不可欠であり、より多くの有機化学者に関心を持っていただくことで、さらなる展開が期待できる。

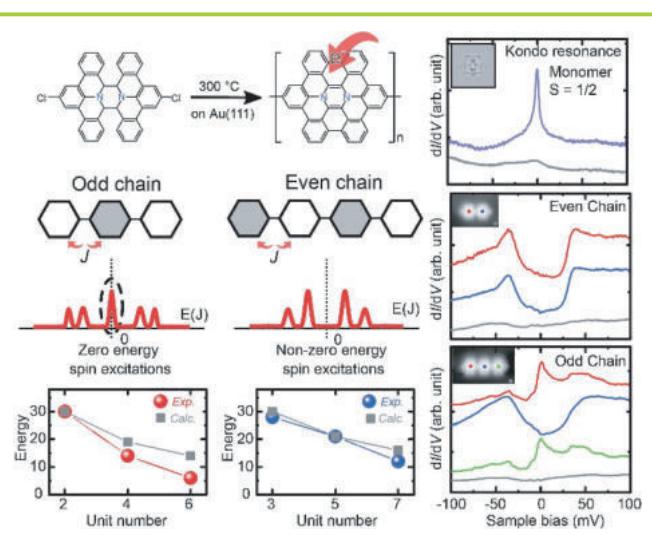


図4 表面反応による π 電子スピン構造体の合成と磁性計測

- 1) L. Gross, F. Mohn, N. Moll, P. Liljeroth, G. Meyer, *Science* **2009**, 325, 1110.
- 2) S. Clair, D. G. de Oteyza, *Chem. Rev.* **2019**, 119, 4717.
- 3) L. Gross et al, *Angew. Chem., Int. Ed.* **2018**, 57, 3888.
- 4) L. Gross et al, *Science* **2012**, 337, 1326.
- 5) K. Nakamura, Q.-Q. Li, O. Krejci, A. S. Foster, K. Sun, S. Kawai, S. Ito, *J. Am. Chem. Soc.* **2020**, 142, 11363.
- 6) J. Cai et al., *Nature* **2010**, 466, 470.
- 7) S. Kawai, S. Saito, S. Osumi, S. Yamaguchi, A. S. Foster, P. Spijker, E. Meyer, *Nat. Commun.* **2015**, 6, 8098.
- 8) S. Kawai, S. Nakatsuka, T. Hatakeyama, R. Pawlak, T. Meier, J. Tracey, E. Meyer, A. S. Foster, *Sci. Adv.* **2018**, 4, eaar7181.
- 9) S. Kawai, O. Krejčí, T. Nishiuchi, K. Sahara, T. Kodama, R. Pawlak, E. Meyer, T. Kubo, A. S. Foster, *Sci. Adv.* **2020**, 6, eaay8913.
- 10) K. Sun, O. J. Silveira, Y. Ma, Y. Hasegawa, M. Matsumoto, S. Kera, O. Krejčí, A. S. Foster, S. Kawai, *Nat. Chem.* **2023**, 15, 136.
- 11) K. Sun, L. Kurki, O. J. Silveira, T. Nishiuchi, T. Kubo, A. S. Foster, S. Kawai, *Angew. Chem., Int. Ed.* **2024**, 63, e202401027.
- 12) S. Kawai, O. J. Silveira, L. Kurki, Z. Yuan, T. Nishiuchi, T. Kodama, K. Sun, O. Custance, J. L. Lado, T. Kubo, A. S. Foster, *Nat. Commun.* **2023**, 14, 7741.
- 13) K. Sun, N. Cao, O. J. Silveira, A. O. Fumega, F. Hanindita, S. Ito, J. L. Lado, P. Liljeroth, A. S. Foster, S. Kawai, *Sci. Adv.* **2025**, 11, eads1641.