



平成30年 4月17日

各報道機関文教担当記者 殿

## 分子に“触れる”と、どのように振動するのか？ 力場中の単一分子の振動エネルギーを解明！

金沢大学理工研究域数物科学系の岡林則夫助教，新井豊子教授の研究グループは，レーゲンブルグ大の Franz Giessibl（フランツ ギージブル）教授，リナエウス大の Magnus Paulsson（マグナス ポールソン）准教授らの研究グループと共同で，**走査型プローブ顕微鏡（※1）の金属探針先端が表面上に吸着した一つの分子に及ぼす力と，力を受けた分子の振動エネルギーの関係を解明しました。**

表面に吸着した分子の振動エネルギーは，分子と表面との間の相互作用に依存し，その相互作用を理解することは，触媒反応に代表される応用上重要な過程の理解に役立ちます。表面に吸着した単一分子の振動エネルギーは，走査型トンネル顕微鏡（※2）を用いて，金属探針と分子が吸着する表面との間の電圧を変えながら分子を流れる電流を精密に計測することで調べられます。しかしながら，電流を測定するために探針を分子に近づけると，分子の振動エネルギーが変化することが示唆されていました。

本研究では，分子に働く力を原子間力顕微鏡（※3）を用いて測定し，さらに分子の振動エネルギーを走査型トンネル顕微鏡を用いて測定することで，両者の関係を調べました。その結果，**分子に大きな力を及ぼす探針は，分子の振動エネルギーに大きな影響を及ぼすことを見いだしました。**さらに，**分子の振動を振り子の振動のように考える古典力学的なモデルを用い，そこに測定によって得られた探針からの力の影響を加え，さらに，探針からの力により分子内の結合，および分子と表面との結合が弱められるという効果を含めることで，実験結果を精密に再現できることを示しました。**

**本研究で示した手法は，分子と表面との相互作用や，探針と分子との相互作用に対する理解を格段に深めるものです。今後は，より複雑な構造を持つ応用上重要な分子への適応が期待されます。**

本研究成果は，2018年4月16日に米国の科学雑誌「Proceedings of the National Academy of Sciences of the United States of America」のオンライン版に掲載されました。

## 【研究の背景】

表面に吸着した分子（図 1 (A)）は表面上で振動をしています（図 1 (B)）。その振動エネルギーは、分子の質量と分子に働く復元力によって決まり、分子に働く復元力は、分子内の結合や、分子と表面との結合の強さによって決まります。つまり、振動エネルギーを測定することにより、分子と表面との結合の様子を知ることができます。このような知見は、触媒反応（※4）のような表面で起こる応用上重要な過程の理解に役立ちます。

分子の振動エネルギーはその周囲の環境に大きく依存するので、分子と表面の相互作用を深く理解するためには、個々の分子の周囲の環境を把握しながら一つ一つの分子の振動エネルギーを測定することが必要になります。例えば、図 1 (A) に示したように、単結晶の表面に一つの分子が孤立して存在している状態が理想的な研究対象になります。

単一の分子の振動エネルギーは、走査型トンネル顕微鏡法を用い、金属探針を分子の直上に配置し、探針と表面の間に付加する電圧を変えながら電流を計測することで調べることができます。図 2 (A) に示したように、電圧を変えながら電流を精密に測定すると、電流 ( $I$ ) と電圧 ( $V$ ) の関係はほぼ直線的な関係を示しますが、その二階微分 ( $I$  と  $V$  の関係の微分  $dI/dV$  をさらに  $V$  で微分した量) を測定すると図 2 (B) に示したようにピークとディップの対が観測されます。このようなピークとディップの対は、分子の振動エネルギーに対応するので、この手法により単一分子の振動エネルギーを知ることができます。

しかしながら、電流を測定するために金属探針を分子に近づけると、探針が分子に力を及ぼし、分子の振動エネルギーが変化することが他のグループによる研究で報告されていました。本研究では、原子間力顕微鏡を用いて探針と分子の間に働く力を測定し、走査型トンネル顕微鏡を用いて振動エネルギーを測定することで、両者の関係を解明しました。

## 【研究成果の概要】

探針と分子との間に働く力は、共同研究者の Giessibl 教授が開発した力センサーを用いて測定しました。図 3 に示したように、力センサーが取り付けられた台座の部分で、センサーの梁の共鳴周波数 (50 kHz 程度) で揺らすことで、梁を効果的に振動させます。梁の先端には金属探針が取り付けられていて、その先端はただ一つの原子から構成されています。探針を分子のごく近傍に配置すると、両者の間に力が働き、梁の共鳴周波数変化します。この共鳴周波数の変化から、探針先端と分子との間に働く力を知ることができます。図 4 (A) は、銅表面に吸着した一酸化炭素分子と探針との間の距離を変えた時に両者に働く力の実験結果を示したもので、二つの異なる探針についての結果を比較しています。同図から分かるように、探針によって分子に及ぼす力が異なることが分かります。どちらの探針の場合も、探針の先端の原子数が一個であることが分かっていますが、二層目以降の形状の違いで探針と分子に働く力に差が生じます。

このように力の測定をしたのち、今度は、探針と分子が吸着している表面の間に電圧を付加し、電流を精密に測定することで振動エネルギーの測定を行いました。図 4 (B) は、探針と分子の距離を変えた時の、分子の振動エネルギーの変化を表示したものです。同図に示したように、大きな引力を及ぼす探針は、分子の振動エネルギーにより大きな影響を及ぼすことが分かりました。

つぎに、図 5 (A) に示したように、分子の振動を二重振り子として取り扱う古典的なモデルを用い、実験結果を解析しました。通常の振り子では重力が復元力を与えますが、ここでは、分子内の結合ならびに分子と表面との間の結合が振り子に復元力を与えます。この振り子モデルに、実験で得られた探針から分子への力を加え、さらに探針からの力により、分子内の結合や分子と表面との間の結合が弱くなるという効果を考慮に入れ、振動エネルギーの計算を行いました。図 5 (B) に示したように、モデルにより実験結果が精密に再現できることが分かりました。

### 【今後の展開】

本研究で示した手法は、分子と表面の相互作用や、探針と分子の相互作用への理解を格段に深めるものです。本研究では、単純な構造を持つ一酸化炭素分子を対象に研究を進めましたが、**今後は、より複雑な構造を持つ応用上有用な分子への適応が期待されます。**また、**金属探針により表面上の分子の結合を切断し、化学反応を引き起こす過程への適応も期待されます。**

本研究は、日本学術振興会 頭脳循環を加速する若手研究者戦略的海外派遣プログラム、科学研究費助成事業 (JP16K04959, JP16KK0096, JP25790055)、ドイツ研究振興会 (SFB689, GRK 1570)、金沢大学先魁プロジェクトの支援を受けて実施されました。また、実験はすべてレーゲンスブルグ大で実施されました。

### 【掲載論文】

雑誌名 : Proceedings of the National Academy of Sciences of the United States of America (米国科学アカデミー紀要)

論文名 : Vibrations of a molecule in an external force field. (力場中の単一分子の振動)

著者名 : Norio Okabayashi, Angelo Peronio, Magnus Paulsson, Toyoko Arai, Franz J. Giessibl (岡林則夫, Angelo Peronio, Magnus Paulsson, 新井豊子, Franz J. Giessibl)

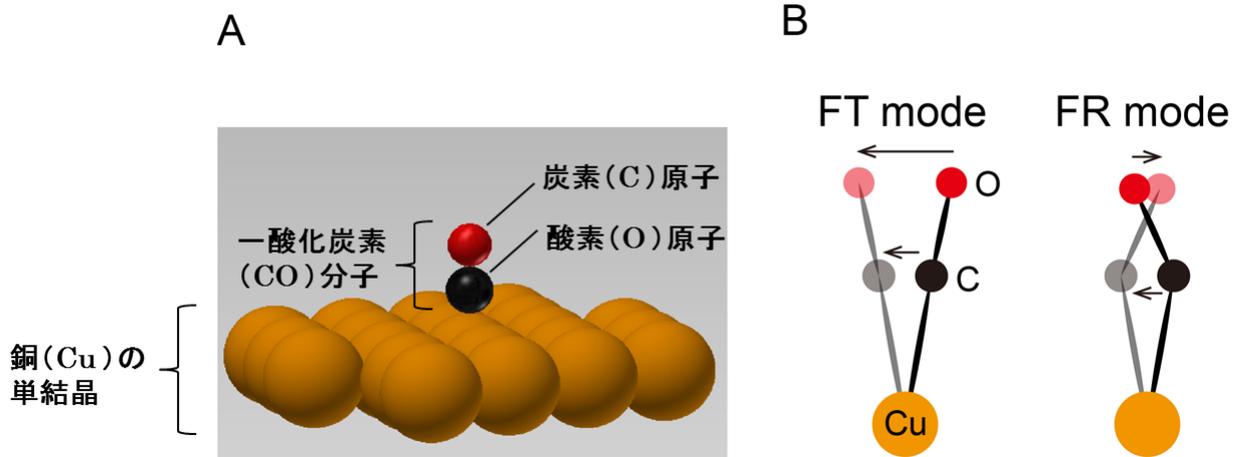


図 1. (A) 銅の単結晶の上に、孤立して吸着している一酸化炭素分子の様子。(B) 銅の表面上に吸着している一酸化炭素分子の振動の様子。表面上の一酸化炭素分子には、二つの横方向の振動モードが存在する。低エネルギーのモードは Frustrated Translational (FT) モードと呼ばれ、酸素と炭素が同位相で振動する。高エネルギーのモードは Frustrated Rotational (FR) モードと呼ばれ、酸素と炭素が逆位相で振動する。

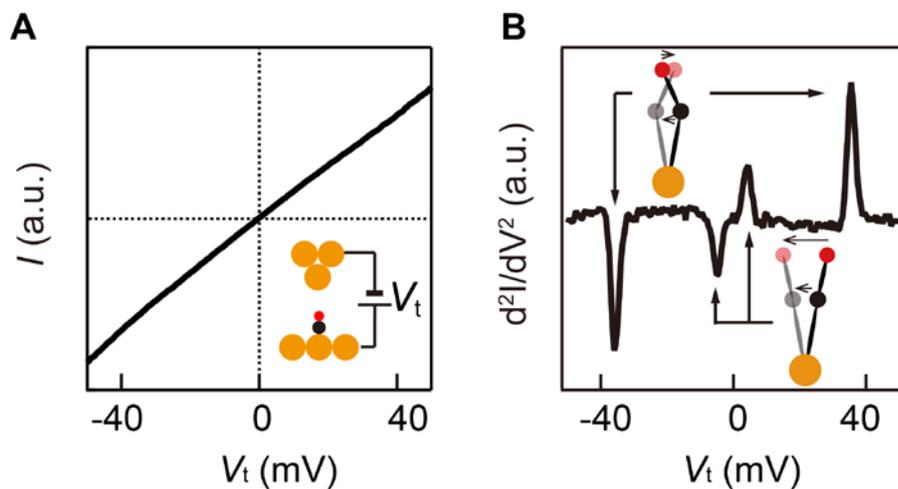


図 2. 走査型トンネル顕微鏡を用いた振動分光の説明。(A) プロブ顕微鏡の金属探針と分子が吸着している銅表面との間に電圧を印加すると、二つの電極間に電流が流れる。電流 ( $I$ ) と電圧 ( $V_t$ ) の関係はほぼ直線的である。(B) 電流と電圧の関係の二階微分を計測すると、分子の振動エネルギーに対応する電圧で、二つのピークとディップの対が観測される。一つは FT モード、他方は FR モードに対応する。

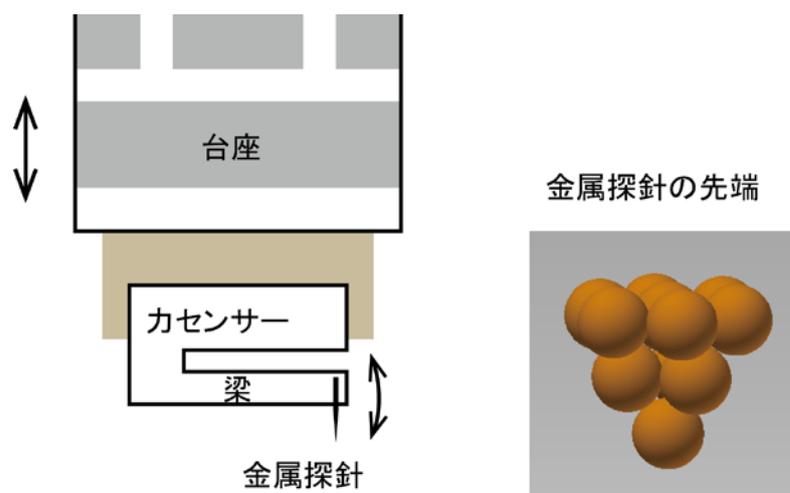


図 3. 原子間力顕微鏡の概念図。力センサーが取り付けられている台座の部分で、センサーの梁の共鳴周波数  $f_0$  で振動させると、梁を効果的に振動させることができる。梁の先端には金属探針が取り付けられており、その先端は一つの原子から構成されている。探針を表面上の一つの分子に近づけると、梁の共鳴周波数が  $f_0$  からわずかに変化する。この変化から探針先端と分子との間に働く力を知ることができる。また探針と分子が吸着している表面との間に電圧を付加すると、分子に電流を流すことができる。その電流から単一分子の振動エネルギーを知ることができる。

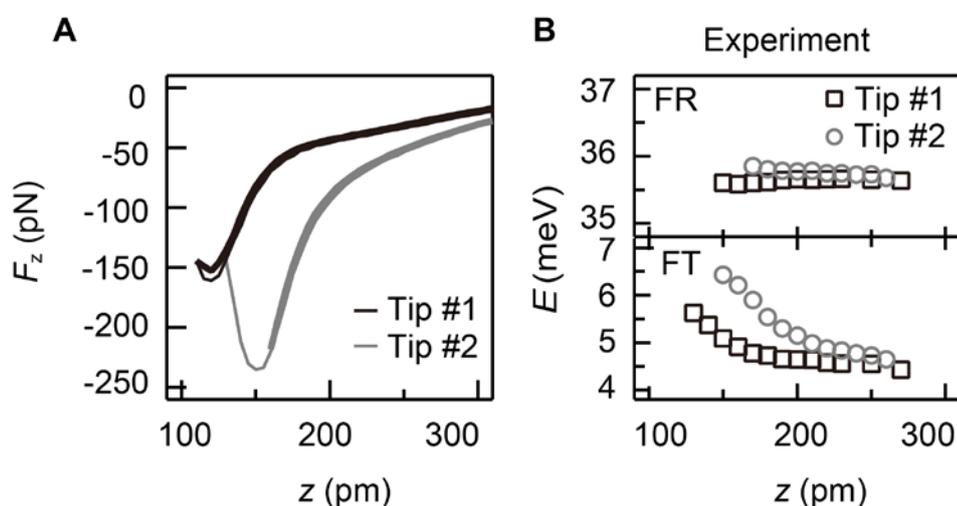


図 4. 探針と分子との間に働く力の振動エネルギーに対する影響。(A) 探針と分子との間の距離 ( $z$ ) を変えたときに両者に働く力 ( $F_z$ )。マイナスの符号は引力が働いていることを意味する。同図は二つの異なる探針に対する実験結果を示しており、探針によって及ぼす力が異なることが分かる。(B) 二つの探針に対する、探針分子間の距離を変えた時の一酸化炭素分子の振動エネルギー ( $E$ )。分子に大きな力を及ぼす探針は、分子の振動エネルギーに対して大きな変化をもたらしている。

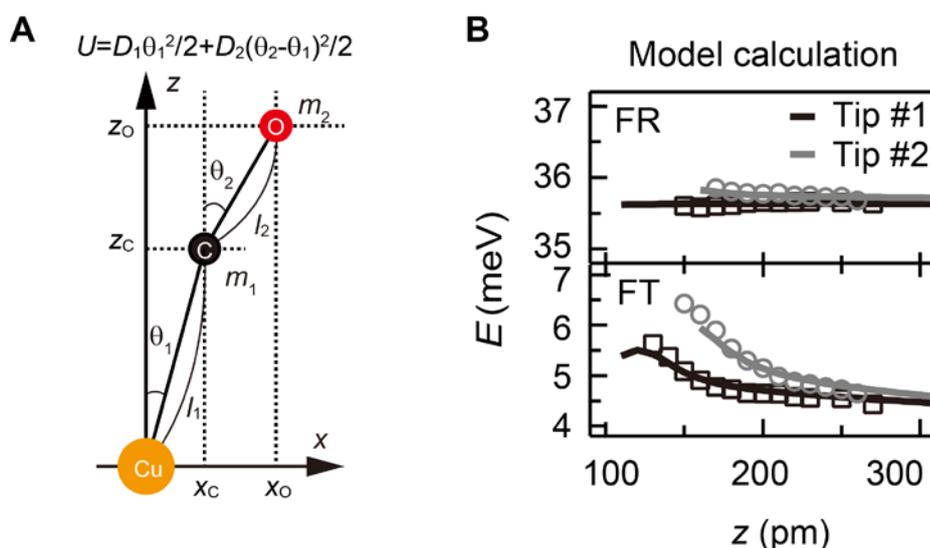


図 5. (A) 一酸化炭素分子の振動を古典的に表すモデルの概念図。(B) 振り子モデルに、実験で観測された力の影響を組み込み、さらに、力により結合力が弱くなる効果を考慮に入れたモデルによる計算結果（実線）。実験結果（四角および丸）を大変よく再現している。

### 【用語解説】

#### ※1 走査型プローブ顕微鏡

後述する走査型トンネル顕微鏡や原子間力顕微鏡の総称。微小な針（探針：プローブ）で試料をなぞることで、その形状や性質を観察することができる。

#### ※2 走査型トンネル顕微鏡

鋭利な金属探針と表面との間に流れる微弱な電流（量子効果に起因しトンネル電流と呼ばれる）を検出することで、表面の凹凸を可視化する顕微鏡。

#### ※3 原子間力顕微鏡

鋭利な金属探針と表面との間に働く力を測定することで、表面の凹凸を可視化する顕微鏡。

#### ※4 触媒反応

化学反応において自身は反応の前後で変化しないが反応の進行を促進する物質を触媒と呼び、触媒を用いた反応を触媒反応と呼ぶ。例えば、自動車から排出される有害な一酸化炭素（CO）を酸素（O）と反応させて無害な二酸化炭素（CO<sub>2</sub>）に酸化させる反応は、金属表面を触媒として用いることで促進できる。

**【本件に関するお問い合わせ先】**

金沢大学理工研究域数物科学系 助教

岡林 則夫 (おかばやし のりお)

TEL : 076-264-5666

E-mail : okabayashi@staff.kanazawa-u.ac.jp

**【広報担当】**

金沢大学総務部広報室戦略企画係

舘 正裕樹 (たち まさゆき)

TEL : 076-264-5024

E-mail : koho@adm.kanazawa-u.ac.jp

金沢大学理工系事務部総務課総務係

奥村 英樹 (おくむら ひでき)

TEL : 076-234-6821

E-mail : s-somu@adm.kanazawa-u.ac.jp