

## 走査型トンネル顕微鏡の探針で単分子ごとに作り分ける

～磁性分子から量子マテリアルへの新展開～

配布日時：2023年12月13日14時

国立研究開発法人物質・材料研究機構（NIMS）

国立大学法人大阪大学

国立大学法人金沢大学

### 概要

1. NIMS と大阪大学大学院理学研究科、金沢大学ナノ生命科学研究所（WPI-NanoLSI）を中心とした国際共同研究チームは、走査型トンネル顕微鏡の探針を用いて単分子の構造を変化させ、キラリティー（右手と左手のように鏡像が重なり合わない性質）の制御と対電子（対になっていない電子で、対になった電子よりも通常反応性が高い）が二つあるジラジカル（ラジカル）の合成を世界で初めて実現しました。

2. 今までの有機合成では、一つの分子ユニットごとのキラリティーの制御や極めて反応性の高いジラジカル（ラジカル）の合成は困難でした。また、ジラジカル（ラジカル）の電気特性や磁性に関する研究はあまり進んでいませんでした。そのため、単分子レベルの構造を制御できる超精密な化学反応技術の開発が望まれていました。

3. 今回、研究チームは、極低温かつ超高真空下で動作する走査型トンネル顕微鏡の探針を用いて、三次元のナノ構造体中にある特定の分子ユニットをトンネル電流で励起させ、その分子の構造を任意に変化させる単分子レベルの反応技術を開発しました。トンネル電流を注入する単分子内の部位や位置、更に、その時の電圧などの反応パラメーターを精密に制御することにより二つのキラリティー構造とジラジカル（ラジカル）の合計三つの構造を作り分けました。その高い制御性を示す目的で、バイナリーやターナリーのアスキーコードを用いて当グループの名称である（“NanoProbe GRP. NIMS”）の記録（図）に成功しました。

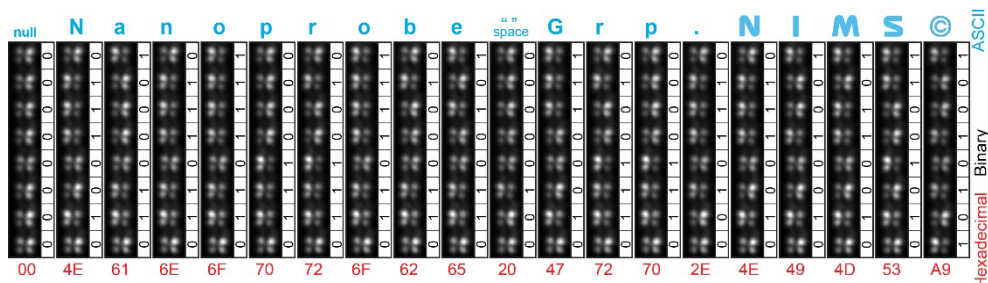


図. 作り分けた2つの分子の構造を0と1に見なして、アスキーコードで記録した文字列。

4. 今後、この成果をより発展させ、単分子をボトムアップで合成し、新奇ナノ炭素構造体の実現を目指していきます。また、ジラジカル（ラジカル）のユニットにはそのスピン状態に対応した交換相互作用が発生するため、プローブ顕微鏡の探針下で動作する究極的な量子マテリアルへの展開も期待できます。

5. 本研究は、NIMS マテリアル基盤研究センターナノプローブグループ川井茂樹グループリーダー、Yuan Zhangyu NIMS ジュニア研究員、Kewei Sun ICYS 研究員、Oscar Custance 上席研究員、大阪大学大学院理学研究科化学専攻久保孝史教授、金沢大学ナノ生命科学研究所/Aalto University Adam S. Foster 教授からなる研究チームによって、JSPS 科研費 22H00285 の一環として行われました。

6. 本研究成果は、Nature Communications 誌の2023年11月25日発行号（Vol. 14）にて掲載されました。

\* 物質・材料研究機構は、その略称を NIMS（National Institute for Materials Science）に統一しております。

## 研究の背景

走査型プローブ顕微鏡の一種である原子間力顕微鏡や走査型トンネル顕微鏡(STM)<sup>(1)</sup>は、固体表面の形状や状態を原子レベルの分解能で計測できるため、ナノサイエンスの研究に欠かすことのできないツールです。さらに、近年の計測技術の向上により、単分子の内部骨格の観察、表面上に吸着した分子から水素やハロゲン原子を取り除く脱離反応の誘発、更に、変化した構造の同定など、『単分子の化学』の研究が急速に進展しつつあります。従来の有機化学ではなかなか制御が困難であった単分子の構造操作など、固体表面における新しい化学が開拓されつつあります。

一方で、金属表面に蒸着した分子を加熱することで反応性の高いラジカル分子の表面化学合成と、STMを用いたその生成物の励起状態や相互交換作用などの磁性に関する研究が、世界中で盛んに行われています。しかし、従来の研究では単分子のラジカル状態を任意に操作することはできませんでした。

本研究では、超精密で高い再現性をもつ単分子レベルの化学合成を実現する目的で、走査型トンネル顕微鏡による分子の操作を行いました。その結果、本手法でなければ得ることができない単分子のキラリティー<sup>(2)</sup>制御の実現と反応性の極めて高いジラジカル<sup>(3)</sup>の合成とその磁性計測に成功しました。

## 研究内容と成果

本研究では、大阪大学大学院理学研究科久保孝史教授の研究チームが合成した前駆体分子を出発原料とし、NIMS 川井の研究チームが駆使する極低温超高真空原子間力顕微鏡・STM システムにより加熱による表面上での化学合成を行った後に、STM による単分子構造の精密化学操作を行いました。また、金沢大学ナノ生命科学研究所/Aalto University の Foster らの研究チームが理論計算を行い、そのメカニズムを解明しました。

六つの臭素原子(赤丸)で水素原子を置換したプロペラ型の分子を前駆体として使い、銀(111)表面に蒸着し、加熱による表面化学反応で三次元構造のユニットが一次元に配列した金属有機構造体を重合しました。STM 探針を用いた構造異性化の試料として本炭素ナノ材料を用いました(図1a)。

2020年の研究報告(Science Advances 2020, 6, eaay8913)と同様に、炭素ナノ構造体のユニットごとに二つずつある表面化学反応に関わらなかった臭素原子を、トンネル電流で取り除きました。STMでその分子軌道の状態を詳細に解明したところ、当初予想していた六員環が二つあるジラジカル状態ではなく、五員環と七員環からなるアズレンという分子構造に変化することが分かりました(図1b)。アズレン構造の七員環上に探針を置き、下地の銀基板に-2.4Vのバイアス電圧をかけてトンネル電流を流すと、五員環へ変化することが分かりました。また、五員環の上に探針を置き、銀基板に正電圧をかけてトンネル電流を流した場合、逆の反応である五員環から七員環へ変化することも分かりました。すなわち、単分子レベルの構造をSTMの探針を用いて任意に変化させた(異性化)と言えます。高い制御性や再現性を示す目的で、アズレンの二状態を0と1の1ビットに見立て、八个の分子ユニット配列からなる構造を利用して、バイナリーのアスキーコードによる'NanoProbe GRP.NIMS©'の文字列を記録しました(図2)。

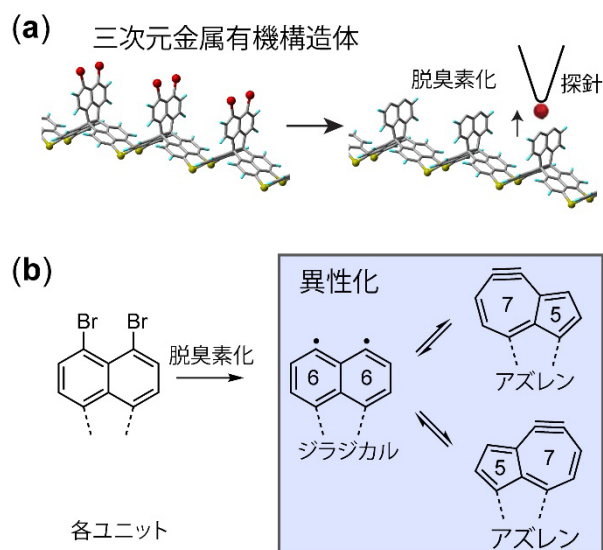


図1. (a)三次元の金属有機構造体と探針による脱臭素化の概略図。(b)脱臭素化後に生じる構造異性体の化学構造。

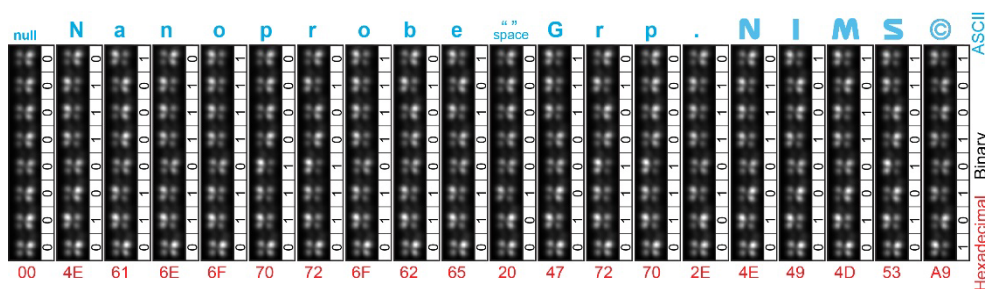


図2. 探針により制御し異性化させた二つのアズレン構造をバイナリーの1ビットと見なしてアスキーコードを用いた文字の記録。

さらに、異性化は、短時間であるもののジラジカル構造を経由していることを、STM 探針で検出したトンネル電流の精査から突き止めました。探針と分子との間の距離を大きくすることで、この状態の寿命をサブ秒まで伸ばすことに成功しました。ジラジカル状態中に銀基板に印加したバイアス電圧を小さくすることで、反応性の高いジラジカルを極低温超高真空下では長時間にわたって維持できました。そこで、トンネル分光計測を行ったところ、ジラジカル中の二つの不対電子に起因した磁気特性である交換相互作用<sup>4)</sup>の検出に成功しました (図3)。

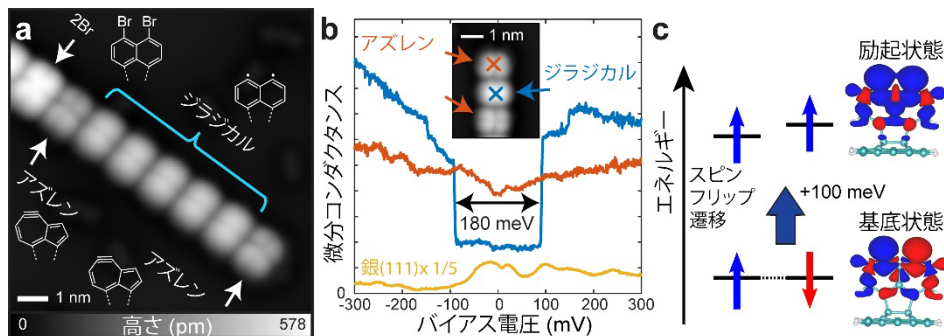


図3. (a)探針による構造の異性化で合成した反応性が高いジラジカル分子の配列。(b)トンネル分光法を用いたジラジカル磁性計測。(c)励起状態と基底状態のエネルギーのプロット。

### 今後の展開

探針で直接的に分子の構造を操る表面化学は、従来の溶液中の有機化学では得られなかった単分子レベルの反応を可能にします(図4)。特に、構造の異性化によるさまざまな生成物を任意に合成できることは、本技術の特徴を示すものです。不対電子間に交換相互作用があるジラジカルを任意に作り分けることやそれを任意に配列することは、炭素ナノ構造体が量子マテリアルへ展開できる可能性を示すものであり、ナノスピントロニクス素子として応用が期待されます。一方で、本手法で合成できる反応性が高く短寿命のラジカル分子の研究は、基礎化学としての学理の発展にも繋がります。

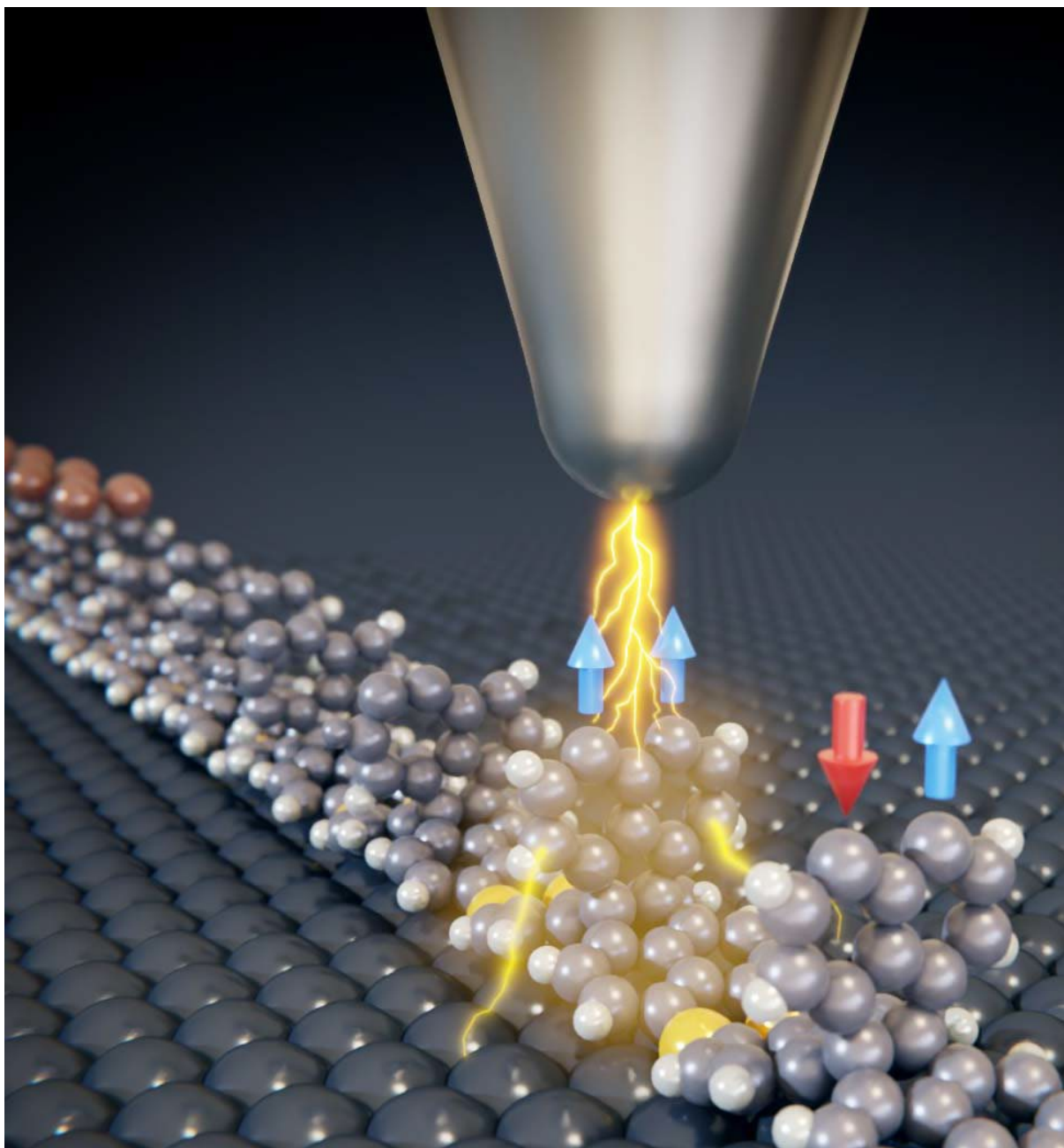


図4. 探針を用いた分子ユニットの構造変化と生成したジラジカルのスピン計測の概略図。探針と試料にバイアス電圧を掛けてトンネル電流を流すことで、ジラジカルのユニットを励起。矢印の色（赤色・水色）はスピンの方向を示します。

#### 掲載論文

題目：Local Probe-Induced Structural Isomerization in a One-Dimensional Molecular Array

著者：Shigeki Kawai, Orlando J. Silveira, Lauri Kurki, Zhangyu Yuan, Tomohiko Nishiuchi, Takuya Kodama, Kewei Sun, Oscar Custance, Jose L. Lado, Takashi Kubo, Adam S. Foster

雑誌：Nature Communications

掲載日時：2023年11月25日オンライン掲載（日本時間） DOI: 10.1038/s41467-023-43659-4

## 用語解説

(1) 走査型トンネル顕微鏡：走査型トンネル顕微鏡 (STM) は、尖った金属先端を試料表面に近づけ、電子がトンネル効果を利用して流れる現象を利用して計測します。本方法により、原子レベルでの高い解像度で表面構造を可視化でき、表面の重要な物性を検出できます。

(2) キラリティー：左右どちらか一方の手のひらのように非対称な分子構造で、エナンチオマーと呼ばれる互いに異なる鏡像を持ちます。

(3) ジラジカル：分子の中に二つの不対電子が存在する状態を示し、通常、他の分子や原子と反応しやすいため、短寿命です。その状態の解明は基礎化学や合成において重要なテーマです。

(4) 交換相互作用：量子力学で説明される物理学の現象で、電子のスピンに関する磁気的な挙動を支配します。

## 本件に関するお問い合わせ先

(研究内容に関すること)

NIMS マテリアル基盤研究センター 先端解析分野 ナノプローブグループ  
グループリーダー 川井茂樹 (かわいしげき)

E-mail: KAWAI.Shigeki@nims.go.jp

TEL: 029-859-2751

URL: <https://www.nims.go.jp/group/Nanoprobe/index.html>

(報道・広報に関すること)

NIMS 国際・広報部門 広報室

〒305-0047 茨城県つくば市千現 1-2-1

TEL: 029-859-2026, FAX: 029-859-2017

E-mail: [pressrelease@ml.nims.go.jp](mailto:pressrelease@ml.nims.go.jp)

大阪大学理学研究科庶務係

〒560-0043 大阪府豊中市待兼山町 1-1

TEL : 06-6850-5280

E-mail: [ri-syomu@office.osaka-u.ac.jp](mailto:ri-syomu@office.osaka-u.ac.jp)

金沢大学ナノ生命科学研究所事務室 広報・事業企画G

〒920-1192 石川県金沢市角間町

TEL: 076-234-4555 FAX: 076-234-4559

E-mail: [nanolsi-office@adm.kanazawa-u.ac.jp](mailto:nanolsi-office@adm.kanazawa-u.ac.jp)