

走査トンネル顕微鏡(STM)を用いた吸着有機分子の識別 と吸着層のナノスケール加工

Nano-scale Fabrication of Adsorbed Organic Molecules with a Scanning Tunneling Microscope

代表研究者 大西洋 (東京大学大学院理学系研究科化学専攻・講師)
Hirosi Onishi (Lecturer, Department of Chemistry, Graduate School of
Science, The University of Tokyo)

We have succeeded in observing and manipulating organic molecules adsorbed on a metal oxide single crystal surface by scanning tunneling microscopy (STM). Individual formate, acetate, and trimethylacetate ions are resolved on a $\text{TiO}_2(110)$ surface. The adsorbed organic molecules are removed off by rastering the surface with a high-biased STM tip. Time-resolved STM observation of the manipulated surfaces reveals the anisotropic kinetics in adsorbate migration. Monitoring the structure of surfaces and adsorbates on a molecular scale under conditions of high reaction temperatures and pressures, has become possible by applying pressure-jump or temperature-jump method in real-time STM observation.

研究目的

本研究の目標は、さまざまな有機分子を固体表面に吸着させて構造や配向のそろった分子層をつくり、走査トンネル顕微鏡(STM)を用いてそれらの吸着分子層を加工し、ナノスケールの人工的な表面新物質相を自由自在に作り出すことにある。そのための基礎研究として、①導電性金属酸化物の表面に吸着した有機分子をSTMで原子レベル観察して、分子の種類や官能基を識別するための新しい技術を開発する。さらに、②さまざまな機能・官能基をもつ分子からなる吸着層を素材としてSTMで誘起した化学反応を利用してナノスケール加工の可能性を実証することを目的とした。また、研究の過程でイオン性の強い金属酸化物表面の拡散現象が予想以上に抑止されていることを見いだした。この特徴を利用して、反応中の金属酸化物表面の画像化にチャレンジし、反応中の酸化物表面の原子分解能観察に世界で初めて成功した。

研究経過と研究成果

$\text{TiO}_2(110)$ 表面に吸着したカルボン酸イオンのSTMによる分子識別と分子操作に成功した。その過程で、金属酸化物表面に吸着したイオン性吸着分子の表面拡

散が著しく抑止されているために、「どの分子がどこで反応したか」をSTMによって明らかにしうる可能性を見いだした。そこで、圧力ジャンプ法・温度ジャンプ法などの実験手法を開発して、金属酸化物表面の反応過程を原子分解能で直接観察することに成功した。これらの成果を報告した原著論文 [1-8] は内外の研究者の注目をあつめ、総説論文 [9, 10] の寄稿を依頼されている。

1. $\text{TiO}_2(110)$ 表面に吸着したカルボン酸イオンの識別と分子操作 [1-2]

アルキル基の大きさが異なるカルボン酸イオン (ギ酸イオン・酢酸イオン・トリメチル酢酸イオン) を $\text{TiO}_2(110)$ 表面に吸着させて、STMによる分子識別と分子操作を試みた。いつれのイオンにおいても、トンネル軌道の空間分布を反映して、個々のイオンは非等方的なSTM像を呈した。図1に典型例としてトリメチル酢酸イオン吸着層のSTM像を示す。横に長い像形状は、図2のモデルのように $\text{TiO}_2(110)$ 表面の Ti^{4+} イオン列にブリッジ吸着したカルボン酸イオンの最低空軌道(LUMO)へのトンネリングに帰属される。一方、定電流STM像の高さは各イオン

上端のアルキル基の大きさに応じて、(低)ギ酸く酢酸くトリメチル酢酸(高)の順であった。これは、相似した像形状をもつ分子でも高さを計測することによって、その官能基と分子種別を識別できることを示している。

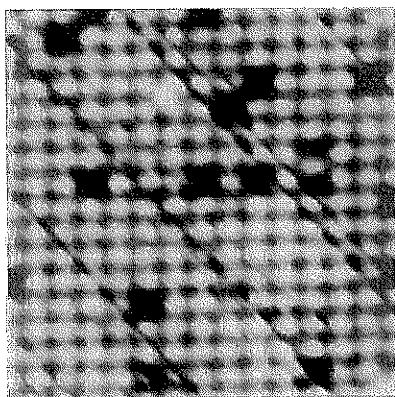


図1. トリメチル酢酸イオン吸着層のSTM像($10 \times 10 \text{ nm}^2$). 横長の白粒子が個々のトリメチル酢酸イオンである。

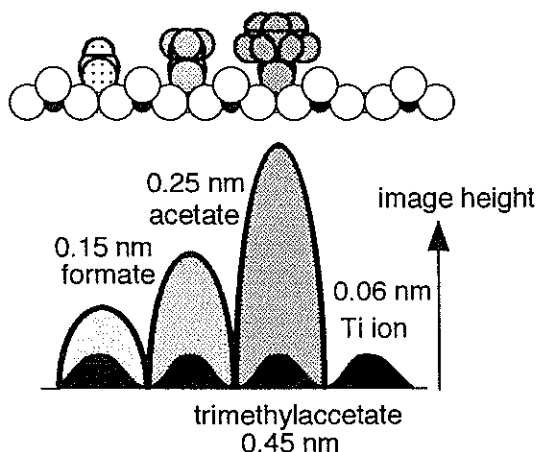


図2 吸着カルボン酸イオンのトンネル像高さ

次いで、これらの吸着分子層にSTMのチップによる分子操作を試みた。図3に示すように、酢酸イオン吸着層を高バイアス電圧をかけたSTMチップで走査することによって吸着分子を分解し、基板表面を正方形のパッチワーク状に露出させ

ることができた。

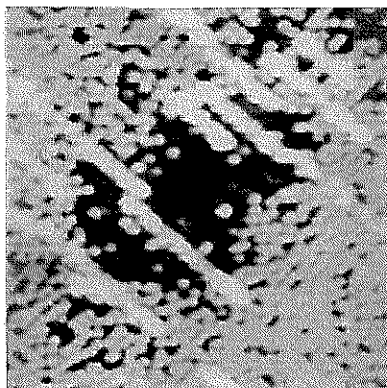


図3. 分子操作した酢酸イオン吸着層のSTM像($32 \times 32 \text{ nm}^2$). 中央の14 nm四方の領域の酢酸イオンを分解した。

このようにして作成した未吸着表面パッチワークに周囲の吸着イオンが表面拡散して流れ込む過程をSTMで連続観察した。本研究助成によって購入した画像解析装置を用いて、連続STM像を動画にこまどり編集することによって個々の吸着分子の移動を手取るように観察することができた。図4にその一例をしめす。吸着ギ酸イオン(白粒)が時間と共に正方形のパッチワークを浸食し埋め尽くす過程を観察したものである。

これらの連続像から個々の分子の動きを解析したところ、分子-分子および基板-分子間の相互作用に著しい異方性を見いだした(図5)。①吸着イオンは基板表面のTiイオン列の上を移動できるがOイオン列を乗り越えて隣のTi列に移ることはできない。②同じTi列上で隣接したカルボン酸イオンの間には反発力がはたらく。この反発力が列上のイオンを駆動する。③ところが、隣り合うTi列上で並んだイオンの間には吸引力がはたらく。この力のために、移動するイオン吸着層の(2 x 1)周期構造が保たれる。

2. 圧力ジャンプ法による表面/気相反応の動画画像化 [3]

あらかじめ800 Kに加熱した $\text{TiO}_2(110)$ 基板を、酸素ガス ($1 \times 10^{-5} \text{ Pa}$) に曝して表面/気相間の反応を開始させ、構造

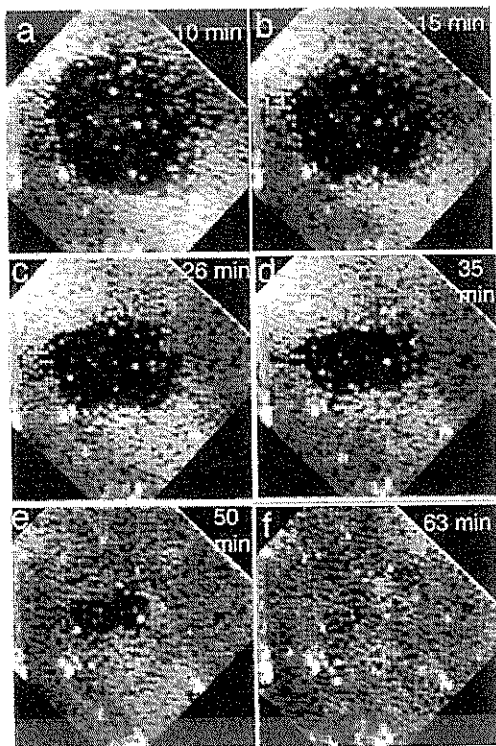


図4. 吸着酢酸イオンの一次元拡散過程. 連続観察したSTM像.

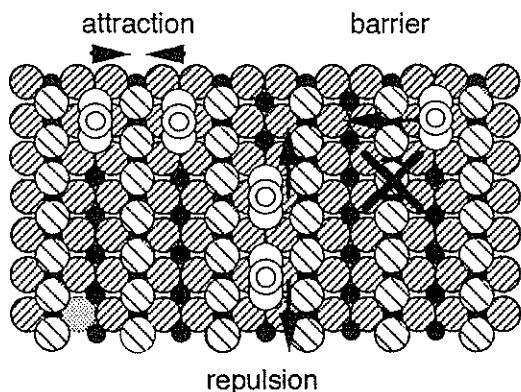


図5. 吸着酢酸イオン間、イオン-TiO₂表面間の相互作用.

の変化を連続観察した。酸素雰囲気との反応によって粒状核が出現し(図6c)、(110)テラスを覆いつくして(d)、大量のひも状構造と六角形の新しい(110)テラスに転移した(e, f)。生成したひも状構造とテラスは800 Kで活発に成長・縮小を繰り返した(g, h)。

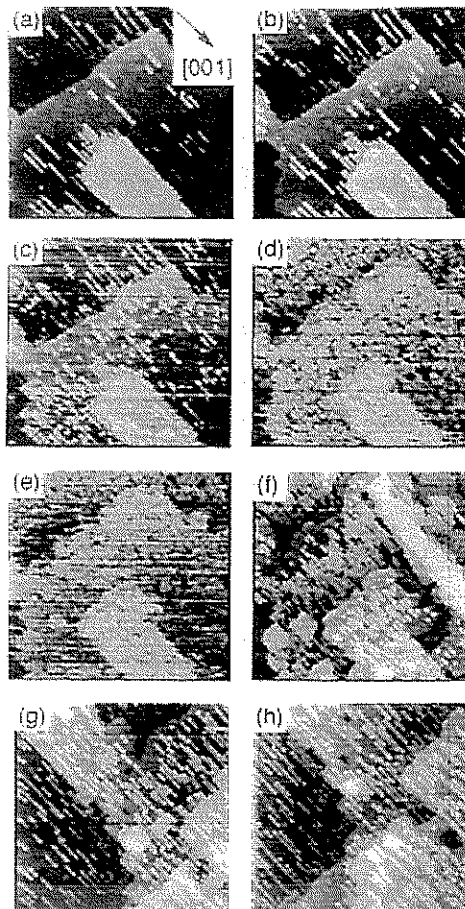


図6. 800 Kに加熱しながら酸素に曝したTiO₂(110)表面のSTM連続像. bとcのあいだで酸素を顕微鏡に導入した。

新たなテラスが生成したことからみて、酸素雰囲気との反応によって表面に生成した核やひも状構造はチタンの酸化物である。粒状核の様な形成は、Tiイオンがステップなどの特異点を経由せず、結晶内部から直接テラスの最表面に供給され、気相酸素分子と反応して表面に固定化されることを意味している。一方、ひも状構造の伸縮はひもの軸に沿った物質移動を示唆している。このように酸化物の表面近傍を動きまわる金属イオンは、薄膜成長過程や酸化-還元触媒反応サイクルにおいて重要な役割を果たしている可能性が高い。

3. 温度ジャンプ法による反応分子の識別 [4]

基板温度を変えながら吸着種の反応を原子分解能で観察することは、熱ドリフトによる妨害のために困難であると考えられてきた。われわれは、基板温度を小刻みにジャンプさせジャンプ後の擬定温状態の表面を観察することによって、TiO₂(110)表面に吸着した酢酸イオンが単分子分解反応する過程を動画像化することができた。この手法を圧力ジャンプ法と組み合わせることにより、さまざまな反応ガス雰囲気下における表面反応を直接観察できるものと期待している。

今後の課題と発展

本研究を通じて、金属酸化物表面上の個々の吸着分子を標的として分子操作を行い、人工的な表面構造を作り出す方法を確立することができた。今後はさらに対象分子を広げ、また、半導体プロセスあるいは化学センサーへ応用するために、さらに実的な系を対象として研究を展開したい。その足がかりとして、金属Na原子で化学修飾したTiO₂表面 [5, 6] や、部分的に還元したTiO₂表面 [7, 8] のSTM観察をすでに行っている。

金属酸化物のようなイオン性化合物においては、表面のミクロスコピックな構造（格子欠陥やイオンの配位環境）が、反応性を支配する重要な要因である。反応分子の直接観察を可能にした本研究の成果を発展させて、「どの分子がどのサイトで反応したか」を追跡し、それぞれの素反応ステップを可能ならしめる表面反応場や反応分子の位置・配向を識別することをめざす。

発表論文リスト

原著論文

- [1] H. Onishi, K. Fukui and Y. Iwasawa, "Molecularly-Resolved Observation for Anisotropic Intermolecular Force in a Formate-Ion Monolayer on a TiO₂(110) by Scanning Tunneling Microscopy", *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, **109**, 335-343, 1996.
- [2] H. Onishi and Y. Iwasawa, "STM Observation of Surface Reactions on a

Metal Oxide", *Surface Science*, **357/358**, 773-776, 1996.

- [3] H. Onishi and Y. Iwasawa, "Dynamic Visualization of a Metal-Oxide Surface/Gas Phase Reaction: Time-Resolved Observation by Scanning Tunneling Microscopy at 800 K", *Physical Review Letters*, **76**, 791-794, 1996.
- [4] H. Onishi, Y. Yamaguchi, K. Fukui and Y. Iwasawa, "Temperature-Jump STM Observation of Reaction Intermediate on Metal-Oxide Surface", *Journal of Physical Chemistry*, **100**, 9582-9584, 1996.
- [5] H. Onishi and Y. Iwasawa, "Atom-Resolved Observation of Na Ensembles Activating CO₂ Adsorption on a TiO₂(110)-(1 x 1) Surface as the Genesis of Basic Sites", *Catalysis Letters*, **38**, 89-94, 1996.
- [6] 大西洋, 岩澤康裕, "二酸化チタン表面におけるNa原子アンサンブルの構造と塩基性誘起のメカニズム", *触媒*, **37**, 430-433, 1995.
- [7] H. Onishi, K. Fukui and Y. Iwasawa, "Atomic-Scale Surface Structures of TiO₂(110) Determined by Scanning Tunneling Microscopy: A New Surface-Limited Phase of Titanium Oxide", *Bulletin of Chemical Society of Japan*, **68**, 2447-2458, 1995.
- [8] Y. Yamaguchi, H. Onishi and Y. Iwasawa, "Catalytic Decomposition Reaction of Formic Acid on an Ar⁺-bombarded TiO₂(110) Surface: Steady-State Kinetics and Microscopic Structure", *Journal of Chemical Society Faraday Transaction*, **91**, 1663-1668, 1995.

総説論文

- [9] H. Onishi and Y. Iwasawa, *Interfacial Chemistry on Metal Oxide Single Crystals Relevant to Oxide Catalysis*, in *Interfacial Science*, M. W. Roberts eds., *Monographs on Chemistry for the 21st Century*, (Blackwell Science, Oxford, in press).
- [10] 大西洋, "金属酸化物触媒の表面でなにが起こっているか—STMでみた原子の動き—", *表面科学*, **17**, 188-193, 1996.