

令和4年4月21日

報道機関 各位

熊本大学

ナノスケールの穴に一分子を植え付ける
－究極のボトムアップ構造制御に成功－

(ポイント)

- ナノグラフェンのひとつであるオバレン分子を用いて一分子だけを捕捉するナノレベルの穴（空隙）の作製に成功
- 自己組織化単分子膜を形成する分子を自己組織化させずに孤立化させて空隙に植え付けることに成功
- 表面科学からナノスケール表面工学や加工への発展が期待できる

(概要説明)

熊本大学産業ナノマテリアル研究所の吉本惣一郎准教授らの研究グループは、自己組織化することが知られている分子群（チオール分子）（注1）を金基板上で自己組織化させずに特定の位置に吸着させる手法を見出しました。ナノグラフェンのひとつであるオバレン分子の低対称性構造が発現する特殊な2次元構造を電極表面で制御することにより、チオール分子が1つ吸着できるサイトの形成を可能としました。電気化学走査型トンネル顕微鏡（ECSTM）（注2）を用いて、金電極表面に作製したオバレン分子膜の分子スケール観察により、そのナノスケール空隙に孤立化したチオール分子を吸着制御することに世界で初めて成功しました。

本研究で見出された「分子を植え付ける」手法は種々の機能を有するチオール分子に適用が可能であり、孤立化された分子物性の解明をはじめその精密な分子デザインにより分子レベルのパターニング、3次元ナノ構造体形成のための土台として新しい電子デバイスへの展開が期待されます。この研究成果は、令和4年4月14日に科学雑誌「Chemical Science」にオンライン公開されました。

本研究は、日本学術振興会科学研究費助成事業、住友財団基礎科学研究助成、本学産業ナノ支援プロジェクトなどの支援を受けて実施されました。

(説明)

[背景]

炭素骨格から成る2次元シートのグラフェンは、電子デバイスや燃料電池の分離膜材料、センサ研究など広く展開されています。より高度な加工を行うことで更なる新機能の発現が期待されますが、このグラフェンに規則的かつ均一なサイズの穴を空けることは技術的に困難です。一方で、ナノサイズで構造が規定された「ナノグラフェン」は、その形状やサイズを有機合成によって制御可能です。そこで本研究では、ナノグラフェンの中でも低分子量であり低対称性構造を有する「オバレン」に着目し、その単分子膜の構造の理解とチオール分子の化学吸着へ展開しました。

[研究の内容]

オバレン単分子膜は、有機溶媒中に溶解したオバレン溶液に金単結晶基板上を所定時間浸漬することにより作製しました。その後、電気化学トンネル顕微鏡を用いて水溶液中にて電極表面での構造のナノスケール観察を行いました。さらにこの溶液中に所定電位でチオール分子を投入して、観察を続けました。

[成果]

酸性溶液中、電極の電位によってオバレン単分子膜の構造が変化することを突き止めました。図1に示すように、ひとつひとつのオバレン分子が明瞭に解像されており、注意深く観察すると、隣り合うオバレン分子が 60° ずつ回転していることがわかります。この規則的な回転によってオバレン分子3分子が形成するナノスケールの空隙(およそ 0.3nm)が形成されます。これは金原子1個分のサイズであり、チオール分子のイオウ部位が吸着するのに適したサイトになります。ここにチオール分子一分子だけが吸着します(図2)。吸着率の差はありますが、チオール分子の末端にカルボン酸、ピリジン、ピラジンといった機能部位を有する分子群はいずれも等間隔で孤立した状態を示しました。物理的な吸着で形成されるオバレン単分子膜と金とイオウの結合形成による化学吸着がバランスされた結果得られた共吸着構造といえます。

[展開]

今回の成果は、原子や分子一つ一つから物質や構造を任意に作り上げていく「ボトムアップ」式の構造制御によるものです。本研究は基礎物性のひとつを見出したにすぎませんが、見方を変えれば「一分子を捕捉する究極のセンサ」であり、また孤立化された分子物性の解明をはじめその精密な分子デザインにより分子レベルのパターニング、3次元ナノ構造体形成のための土台として、新たな電子デバイスへの展開が期待されます。

[用語解説]

注1 **チオール分子**：イオウと金や銀などと化学結合を形成する，いわゆる「自己組織化単分子膜」を形成することが知られている。

注2 **電気化学走査型トンネル顕微鏡 (EC-STM)**：探針で表面を走査し基板と探針の間に流れる「トンネル電流」の変化を表面の凹凸として捉えることで，物質表面を原子・分子レベルで解像できる顕微鏡。

(論文情報)

論文名：Molecular planting of a single oraganothioli into a “gap-site” of a 2D patterned adlayer in an electrochemical environment

著者：Soichiro Yoshimoto and Hiroto Ogata

掲載誌：Chemical Science

doi：10.1039/D1SC07227G

URL：https://pubs.rsc.org/en/content/articlelanding/2022/SC/D1SC07227G

【お問い合わせ先】

熊本大学産業ナノマテリアル研究所

担当：吉本惣一郎（准教授）

電話：096-342-3948

e-mail：so-yoshi@kumamoto-u.ac.jp

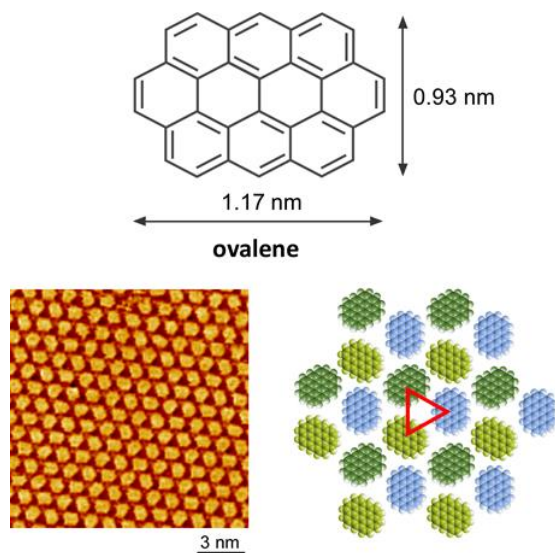


図 1 オバレン分子の構造式（上）と金単結晶表面に吸着したときに形成される単分子膜の高解像EC-STM像（左）とその吸着モデル構造（右）。形成された単分子膜では、隣り合うオバレン分子が 60° ずつ回転しているのがわかる。

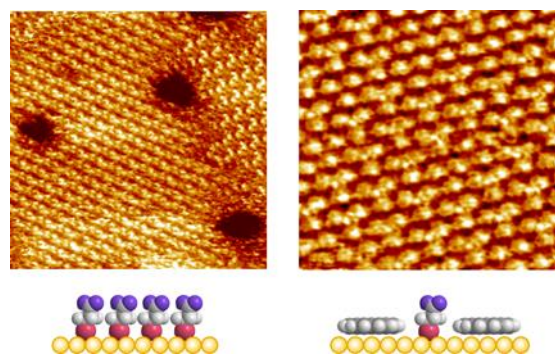


図 2 チオール分子の自己組織化単分子膜（左）とオバレン単分子膜の空隙にチオール分子一分子が孤立して吸着したときに得られたEC-STM像（右）とその模式的なモデル図（下）。

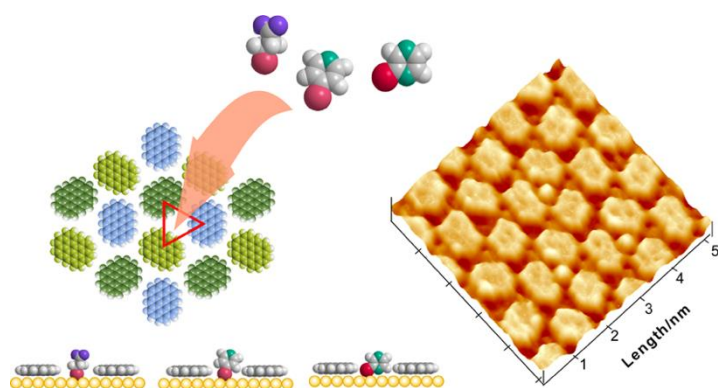


図 3 本研究で得られた概略モデル図。3つのオバレン分子で囲まれたナノスケール空隙にチオール分子一分子が孤立して吸着する。