

分子シャトルの実現 —走査トンネル顕微鏡による分子操作

SHIGEKAWA Hidemi

KOMIYAMA Makoto

重 川 秀 実・小 宮 山 真

筑波大学理工工学系 助教授・東京大学先端科学技術研究センター 教授

1 はじめに

原子や分子を目的に応じて配列し、ナノスケール（1 nm は 10 億分の 1 m）の構造を作製して、新しい機能を生み出す次世代の分子デバイスを創製する試みが盛んに進められている。これら試みを実現するためには、新しい分子材料の合成とともに、個々の原子・分子を自由に操作・制御し、作製した機能（物性）を原子レベルで評価する技術をあわせて確立することが必要になる。ロタキサン構造を持つ超分子の合成と、走査トンネル顕微鏡（STM: scanning tunneling microscope）技術の進歩により、新しい一歩が踏み出された。

2 走査トンネル顕微鏡（STM）

1980 年代初期、IBM のグループにより、固体表面の構造を原子レベルで観察できて、しかも、一つ一つの原子を操作できる画期的な装置が開発された。トンネル効果を利用した“走査トンネル顕微鏡”である¹⁾。トンネル効果とは、量子力学によって解明された極微の世界を支配する振る舞いの一つで、電子や原子が波と粒子の二つの性質を持つことから、通常では移動することができない領域を、まるでトンネルを通り抜けるように移動してしまう現象である。普通の回路では、スイッチを切ると電流は流れない。しかし、スイッチの両端が 1 nm 程度に近づくと、トンネル効果により、例えば、1 V 程度の電圧下で、1 nA 程度

の電流（トンネル電流）が流れる。この際、トンネル電流は、間隙の大きさに指数関数的に依存し、0.1 nm 離れると値が一桁程小さくなる。STM では、この原理を利用し、“原子を見る”ことを可能にしている。

図 1 のように、先端を鋭く尖らせた探針を用いて、トンネル電流を測定しながら試料の表面を走査する。トンネル電流は探針と試料の距離に指数関数的に依存することから、測定されるトンネル電流には、探針先端と、その真下の試料表面との間でのトンネル遷移が主に寄与することになる。探針先端が原子レベルの構造であれば、関与する試料の領域も、原子スケールの非常に狭い領域に

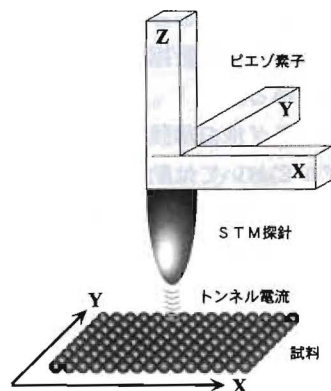


図 1 STM 装置の模式図。探針と試料の間にバイアス電圧をかけて、トンネル電流を測定しながら、ビエゾ素子を用い、探針を表面に沿って（x, y 面）走査する。

限られる。従って、図1のように探針を制御し、探針-試料間の距離を一定に保ちながら試料表面を二次元的に走査して、それぞれの場所に対応するトンネル電流の大きさを取り込み表示すれば、試料表面のトンネル電流像が得られることになる。トンネル電流は、探針先端及び試料の電子状態密度、探針-試料間を遷移するトンネル確率の積によって決まる。多くの場合、電子の状態密度は原子の近くで大きな値を取るため、得られたトンネル電流の大きさの二次元的な分布は原子の位置に対応することが多く、“原子が見える”ことになる。先に述べた理由で、表面の0.01 nm程度の原子の凹凸が、横方向に0.1 nm程度の分解能で測定できる。表面の原子間の距離は0.5 nm程度であるから、個々の原子を区別して見るのに十分な分解能と言える。通常の電子顕微鏡では、電子線を用いるために超高真空が必要となるが、トンネル顕微鏡の場合は、大気中、溶液中で原子や分子を見ることが可能で、生体材料や電気化学反応を自然な状態で観察できるなど、現在、先端研究にとって強力な武器となっている。

3 STMを用いた原子・分子操作

STMでは、先の尖った探針を試料表面に近づけて、試料-探針間に1 V程度の電圧をかけ、1 nA程度のトンネル電流を測定して観察を行う。試料-探針間は、1 nm程度と非常に接近しており、また、トンネル電流に寄与する領域が非常に狭いために、1 V、1 nA程度でも、試料表面での電場や電流は非常に大きな値になる。これらの値は、mV、pAのオーダーで制御可能であり、また、探針の位置は、ピエゾ素子（電圧を付加することにより伸び縮みする素子）を用いて、高精度で操作できる。従って、条件をうまく選べば、試料表面の原子・分子を選択的に抜き取ったり、場所を移動させたり、目的にあわせて制御することが可能になる¹⁾。

原子・分子の操作は、STMの開発後、金属上に吸着させたXe原子やCO分子を、STMの探針で一つ一つ移動させて文字や絵をかかせることにより、IBMのグループによって開始された。

操作には、(1)まず、探針を遠く離して観察し、原子の位置を定める。(2)続いて、目標とした原子の真上に探針を移動させ、その後、探針を原子に近づけて相互作用を強くして基板に沿った横方向に移動させる。(3)目的とした場所に達したところで探針を原子から引き離して固定する。という方法を用いている。

STMを用いて、原子・分子を操作することは、非常に魅力的な方法で、積み木を並べるように、微細構造を自由に作製できる可能性を持つ。しかし、例えば、金属や半導体の基板を清浄化して保つためには超高真空が、また、吸着させた原子や分子を熱拡散から防ぐために極低温が要求され、通常、原子・分子を安定して操作するためには、極低温・超高真空という条件が必要不可欠であった。その後、Cuの上に吸着させたサッカーボール状のC₆₀という大きな分子を対象として熱拡散を押さえ、Cu基板のステップがC₆₀を固定するガイドレールに使われて、室温における分子マニピュレーションの可能性が示された²⁾。ステップに沿ってC₆₀を並べ、室温で安定な算盤状の構造が作製されている。しかし、ガイドレールの無いテラス（平坦な結晶面）の上では、やはり不安定で方向が定まらず、安定した操作はステップのみに限られる。しかも、清浄なCuの面を準備するためには、超高真空が必要とされる。

4 分子算盤・分子シャトルの実現

分子でできたネックレス状の構造を持つ超分子（ポリロタキサン³⁾）を対象として、STMの探針を用い、ネックレスの玉をひもに沿って、はじくことにより、室温・大気中で安定して操作することが可能な分子の算盤が実現した。同じ手法を用いることにより、分子でできたシャトルを、安定して、予め定めた時刻表通りに操作することも可能になる⁴⁾。

ロタキサンとは、ドーナツ状の分子に細い軸状の分子が通された、ネックレス状の構造を持つ超分子である（図2）。シクロデキストリンと呼ばれるドーナツ状の構造を持つ分子と、ポリエチレングリコールの細い軸を用いて、分子のネックレ



図2 分子ネックレス：シクロデキストリンをポリエチレングリコールで串刺しにした構造を持つ。

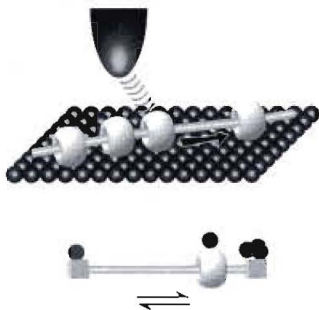


図3 STM 探針を用いて分子ネックレスの個々の分子を操作する模式図。分子の軸がある為、安定した走査が可能となる。分子などを修飾すれば、定められた場所を時刻表に従って移動させることにより、情報を輸送する分子シャトルが実現する。

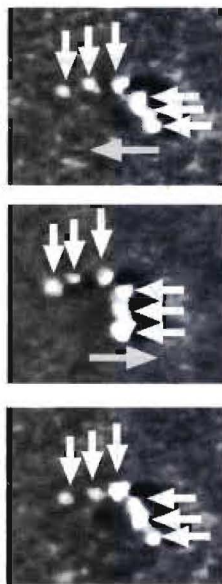


図5 分子ネックレスの操作：右側の3つのシクロデキストリンが分子の下側にある矢印の方向に軸と一緒に曲げられ、次の操作で元に戻されている。

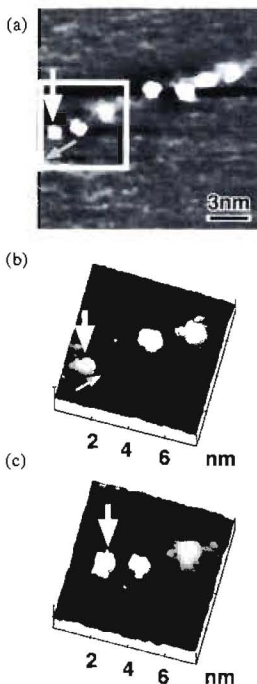


図4 分子算盤の操作：大きい矢印で示された分子が、小さい方の矢印の方向に分子軸に沿って操作され、一往復している。

スが合成された。分子の軸が存在するため、先に述べた問題点を解消し、劈開するだけで清浄な表面が得られる MoS_2 を基板として、大気中、常温での安定した操作が可能となっている。図3に操作の模式図を示す。STM 探針を用いてエチレングリコールの軸に通された個々のシクロデキストリン分子を、軸の分子に沿って移動させる。軸が存在するために、安定した動作が可能となるだけでなく、目的とした場所に、道をそれることなく、時刻表通りに操作することが実現される。

図4に実際の操作の様子を示す。(a)の□で囲んだ領域の分子が操作されている。(b)で左斜め下に移動したシクロデキストリン分子が、(c)では元の場所に戻る。この操作は、分子ネックレスがポリエチレングリコールの軸を持つことにより、初めて可能になるものである。

この他、二つのシクロデキストリン分子（シャトル）を同時に移動させることも可能である。また、図5に示すように、分子の軸を操作することもできる。従って、基板のステップを用いた場合等とは異なり、ガイドレールを操作して目的とする場所に自由に設置することも可能になる。

5 ま と め

ポリロタキサンの合成と STM 技術の組み合わせにより、固体表面の個々の原子や分子を対象として、極限的なレベルでの操作が可能となった。次世代の分子デバイス開発において新しい一歩を踏み出したと言える。

参考文献

- 1) 走査型プローブ顕微鏡・STM から SPM へ, 丸善株式会社, 西川治 編.
- 2) 現代化学 313 (1997) 9-10.
- 3) 現代化学 312 (1997) 26-31.
- 4) H. Shigekawa, et al., *J. Am. Chem. Soc.*, 122, 22, 5411-5412 (2000).



しげかわ・ひでみ

筆者紹介〔経歴〕1980年東京大学工学系研究科博士課程中退, 同大学工学部助手, 87~88年ベル研究所客員。89年筑波大学物質工学系講師, 94年同大学助教授, 98年筑波大学物理工学系助教授, 現在に至る。〔専門〕表面物理, ナノサイエンス。〔趣味〕映画。〔連絡先〕305-8573 つくば市天王台 1-1-1 (勤務先)。〔E-mail〕hidemi@ims.tsukuba.ac.jp
〔ホームページ〕<http://dora.ims.tsukuba.ac.jp/index.html>



こみやま・まこと

筆者紹介〔経歴〕1970年東京大学工学部工業化学科卒業, 75年同大学院博士課程修了, 75~79年米国ノースウェスタン大学博士研究員, 79年東京大学工学部助手, 87年筑波大学物質工学系助教授, 91年東京大学工学部教授, 2000年から現職。〔専門〕生物有機化学, 生物無機化学, 高分子化学。〔連絡先〕153-8904 目黒区駒場 4-6-1 (勤務先)。