

## 「目で見る」原子と分子

極端紫外光科学研究系界面分子科学研究部門 小宮山 政 晴

### 1. STMのこと

走査型トンネル顕微鏡 (STM) を初めて見たのは、かれこれ15年ほど前のことになります。「STMというものを作ったのですが、一緒に応用をやりませんか?」という、当時東北大通研の助手をしていた現阪大教授の森田さんのお話しがきっかけでした。もちろん当時は市販の装置はなく、手探り、試行錯誤で装置づくりを重ねては、今日はナノメートルまでいった、もう一桁上げるにはどうしたらよいらうと、いくつかのグループが通研の一室で頭を寄せ集めては情報交換をしながら仕事を進めるというような様子でした。

STMというのは、原理的にとくに新しいことはなく、ただただノウハウのかたまりとってよいような装置です。STM (そしてこれから派生した、原子間力顕微鏡 (AFM) などのいわゆる走査プローブ顕微鏡 (SPM)) は、基本的には鋭い針 (探針) で試料表面をなぞって、表面の原子や分子の像を見るという顕微鏡です。探針先端の原子と試料表面原子との間に働く何らかの物理量を検出して両者間の距離を数オングストローム以内に保ち、一方探針を試料の面内方向にオングストローム以下の精度で移動させて試料表面の原子像を得るのです。

探針をオングストローム以下の精度で制御することは、そんなに難しいことはありません。この目的には piezo素子を使うのですが、変位量が10 nm/V 程度の piezo素子は一般に市販されています。これを10 mV 程度の精度で制御すればよいわけですから、ノイズ対策さえ十分にやれば、制御回路の作成はそんなにたいへんなことではありませんでした。

一番大きな問題は、外界からの振動をどう遮断するか、ということでした。オングストロームのオーダーで探針の位置を制御しているわけですから、外界から侵入するほんのわずかの振動 (音波その他) でも命取りになります。いろいろな方法で除振対策を施した結果、最後まで取りきれなかったのは建物が有する固有振動でした。1982年にSTMの開発を発表したIBMのグループは、超伝導磁石をつかってSTMを実験台から浮かせるという方法まで試みています。私たちが実験を始めた当時は、良いデータがとれるのは建物内で人が動いていることの少ない深夜から早朝の時間帯でした。ことに休み明け (月曜日など) の早朝 (2~3時ころ) がベストです。このようなわけで、STMの原理を利用した建物の振動検出器を特許申請したこともありますが、いまだに買い手は現れません。今はもちろんそんな時間に実験をする必要はなく、通常二重ばねつり型の除振台と渦電流ダンパの組み合わせを用いることにより、この問題を解決しています。

原子レベルの分解能をもつ装置は、STMの出現以前にもいくつかありました。たとえば透過型の電子顕微鏡は、原子一個一個を見ることはできませんが、同じ原子が10個くらい縦方向に並んでいると (たとえば結晶など) 試料面内でその原子列を一つの原子として分解することができます。またX線回折や電子線回折、EXAFSなどでは、逆格子空間ではありますが、結晶の原子配列を決定することができます。さらに電界放射顕微鏡 (FIM) も、試料系は極端に限られますが、原子分解能を有しています。ちなみにSTMの研究者にFIMの研究から転進した



人が多いということも、興味深い事実です。

これらの装置に比較して、STMやAFMがこれだけの普及を果たしたのは、いろいろな理由があると思います。たとえば、装置や制御回路が比較的簡単であること、試料系に制限が少ないこと、原子像を見るのに真空は必ずしも必要でなく大気中・水中でも動作すること、実空間で「通常目で見るような」原子像を得ることができること、などを挙げることができます。なかでも最後の項目は重要で、STM以前の原子分解能を有する装置の多くが試料中の原子配列に長周期性を必要としていたのに比べ、原理的にはSTMでは無秩序な試料でも孤立した吸着分子でも観察することが可能なのです（ただし実際にはとてもたいへんです）。STMの認知が非常に早かったのも（1986年ノーベル物理学賞）、開発者であるBinnigらがSTM開発の早い時期にSi(111) 7×7構造の原子分解像を得たからだ、といわれています。

このようにSTMでは、他の手法では観察できない条件下、他の手法では観察できない構造を見ることができたために、表面科学や電気化学、その他の分野に長足の進歩をもたらしたことはよく知られているとおりです。その一方で、「見た者勝ち」という状況もしばらくの間続きました。たとえばある著名雑誌の表紙もがざった「グラファイト表面に吸着したDNA分子の像」は、実はグラファイト表面のアーティファクトであったことが、今では一般に受け入れられています。私たちもAFMを用いて、水溶液中でゼオライト表面の原子像やそこに吸着したピリジン塩基分子などの分子像を観察し（アーティ

ファクトではないと信じています）その配列・配向構造を決定していますが、「ゼオライト（非導電性試料）表面」に水相で吸着させた分子像の「その場」観察などは、これまでの他の手法ではまったく不可能であったことです。

## 2. 空間分解分光法

最近私たちは、SPMを使った分光法、すなわちSPMの高い空間分解能を利用した「空間分解分光法」とでも呼ぶべきものに興味をもっています。

一般に分子の形状や性質を知ろうと思うと、三つの分解能が必要だといわれます。すなわち、エネルギー分解能、時間分解能、空間分解能です。エネルギー分解能は種々の分光法として、時間分解能は非常に速いレーザーを用いて、また空間分解能はSPMにより、それぞれ単独ではほぼ極限に近づいていると見てよいでしょう。そしてしばらく前から、複数の分解能を組み合わせることで分子の姿に迫ることが行われています。なかでも進んでいるのは時間とエネルギーの組み合わせによる時間分解分光法で、これによる研究がZewailに1999年のノーベル化学賞をもたらしたことは記憶に新しいところです。

STMにより空間分解分光が可能であろうということは、STM出現後かなり早い時期から指摘されていました。一つは走査トンネル分光法STSと呼ばれるもので、これは試料表面のフェルミエネルギー近辺の電子状態密度を空間分解して見るのに有効です（フェルミ端近傍での光電子分光、逆光電子分光の空間分解に相当）。一方以前から行われている非

弾性電子トンネル分光法との類推から、1分子の振動分光ができるはずだという指摘もあり、実際グラフィットに吸着したソルビン酸1分子の振動分光を行ったという報告が出たこともあります。長い間その追試に成功するグループはありませんでしたが、最近になって、銅表面に吸着したアセチレン1分子の振動スペクトルが報告されています。これも追試は難しそうですが、データの信頼性は高そうです。

このようにSTM装置そのものを用いた空間分解分光法に対して、光を使った分光法を利用しようという考え方もあります。この場合には光の回折限界が空間分解能を左右しますが、それを近接場により回避しようというのが現在主流の考え方で、このような考え方による装置を走査型近接場光学顕微鏡(SNOM)と呼びます。

最近のSNOMの発展も著しく、すでに何機種か市販品もでていますが、現在のところ空間分解能はよくて数十nmで、原子・分子を見るには今ひとつものたりません。SNOMタイプの顕微鏡で原子レベルの空間分解分光を行うには、もう一つか二つ(またはそれ以上?)のブレークスルーが必要なのではないかと推測されます。そのなかには、現在のSNOMオプティクスとはまったく異なるオプティクス開発も含まれるかも知れません。

私共のグループの分子研での2年間は、これまでのSTM装置のみを用いたいわゆる走査トンネル分光法STSによる空間分解分光法の研究を続けながら、一方で光とSPMを組み合わせた空間分解分光法の装置開発もしてみたいと考えています。このような装置(SNOMに限らないかもしれませんが)の分解能

を、現在の数十nmから原子・分子のレベルまであげるためのブレークスルーのきっかけを、この2年間でつかめればと願っています。皆様方のご支援、ご鞭撻を願い上げる次第です。