原子間力顕微鏡による単一原子の電気陰性度の計測

Measurement of electronegativity of single atoms by atomic force microscopy

東京大学　　杉本宜昭

二つの原子が化学結合を形成する際、電子を互いに均等に共有する場合は「共有結合」、片方の原子からもう片方の原子へ完全に電子が移行する場合は「イオン結合」となります。一般的には、ほとんどの物質はこれらの中間である「極性共有結合」をとります。例えば、シリコン-シリコン原子間では共有結合となりますが、シリコン-酸素原子間では電子が酸素側に大きく偏るため非常に強い極性共有結合となります。このような極性共有結合において、どの元素がどれだけ電子を引き寄せるかの強さの尺度は「電気陰性度」で表されます。電気陰性度は 1932 年に L. Pauling によって初めて具体的な表式が与えられました。これまで実験的には主にガスの反応熱のデータをもとに、周期表の各元素に対して 1 つの電気陰性度の値が定められてきました。しかし、これら反応熱のデータは集団平均的な量であり、また、熱化学的手法が適用できる試料しか取り扱いができませんでした。

一方、原子間力顕微鏡（AFM）は、鋭い針を観察対象に近づけて、針先端の原子と表面の原子との間に働く化学結合力を測定することで、表面を観察することができます。AFM では、針に取り付けられた板バネのたわみを検出することによって、個々の原子上での化学結合力や結合エネルギーを定量化できます。近年の AFM の発展は目覚ましく、共有結合力による元素識別や、単一分子内の結合手の可視化、及び、結合次数の同定に成功してきており、化学の分野に大きく貢献してきました。

本研究では、化学の重要な基本概念である電気陰性度を AFM によって原子スケールで測定することに取り組みました。測定対象として、まずは酸素原子を選びました。その結果、酸素原子上では大きな結合エネルギーが働くことが分かりました。針の材質はシリコンであるため、針先端のシリコン原子と表面の酸素原子のあいだにシリコン-酸素間の極性共有結合が形成されたことが示唆されます。同様の測定を表面のシリコン原子上で行うと、シリコン-シリコン間に形成する共有結合エネルギーを見積もることができます。このような二種類の結合エネルギーの関係を系統的に調べた結果、これらのエネルギーの関係は Pauling の式によって説明できることが分かりました。更に、Pauling の式は原子間の電気陰性度差と結び付けられているため、個々の原子の電気陰性度を見積もることが可能であることも分かりました。本研究では酸素だけでなく、ゲルマニウム、スズ、アルミニウムといった他の元素の電気陰性度も測定することができました。単一の原子の状態で各元素の電気陰性度を評価したのは世界初の成果となります。

さらに、本手法によって、同一元素が異なる化学環境下に置かれた場合、電気陰性度がどのように変化するのかも分かりました。例えば、表面のシリコン原子の下に酸素原子が 2 個潜り込んだ局所的なシリコン酸化物を本手法によって調べました。その結果、未反応のシリコン原子に比べて、酸化後のシリコン原子の方が電気陰性度はより大きくなることが明らかとなりました。すなわち、酸化物上のシリコンは、特定の反応物に対してより化学的に活性になったといえます。このような情報に従来の方法でアクセスすることは非常に困難であるため、AFM による電気陰性度測定は固体表面の化学活性度を調べる上で非常に強力な手法となります。

今回初めて AFM によって個々の原子の電気陰性度を計測することができるようになったため、実際に合成した触媒表面の各原子の化学活性度の研究へ応用されることが期待できます。