

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

(日本物理学会推薦)

代表研究者 東京大学 杉本 宜昭 The University of Tokyo Yoshiaki SUGIMOTO
協同研究者 東京大学 小野田 穰 The University of Tokyo Jo ONODA
東京大学 塩足 亮隼 The University of Tokyo Akitoshi SHIOTARI
チェコ科学アカデミー ジェリネック パベル Czech Academy of Sciences Pavel JELINEK

Electronegativity is a fundamental concept in chemistry. Despite its importance, the experimental determination has been limited only to ensemble-averaged techniques. Here, we report a methodology to evaluate the electronegativity of individual surface atoms by atomic force microscopy. By measuring bond energies on the surface atoms using different tips, we find characteristic linear relations between the bond energies of different chemical species. We show that the linear relation can be rationalized by Pauling's equation for polar covalent bonds. This opens the possibility to characterize the electronegativity of individual surface atoms. Moreover, we demonstrate that the method is sensitive to variation of the electronegativity of given atomic species on a surface due to different chemical environments. Our findings open up ways of analyzing surface chemical reactivity at the atomic scale.

研究目的

電気陰性度は、1932年に Pauling によって導入され[1]、その後、物理化学の基本概念となっている。共有結合では、2原子間で電子が対等に共有されるのに対して、イオン結合では、2原子間で電子が完全に移動する。Pauling は、この両者は極端な場合に過ぎず、実際には、ほとんどの結合はこれら2つの中間である極性結合であることを提唱した。そこで、原子が化学結合する際、電子を引きつける強さの尺度として電気陰性度を導入した。ある2原子間の化学結合を考えると、電気陰性度の差を調べれば、結合のイオン性の度合いを予測することができる

(Fig.1)。Pauling は、化学反応の熱力学的データによって、様々な元素で電気陰性度の数値を定めた (Fig.2)。その後も研究は、たゆみなく行われ、今では電気陰性度は、周辺の化学環境に依存する量であると考えられている。しかし、電気陰性度を個々の原子に対して求める手法がなかったため、化学環境への依存性が未解明であった。電気陰性度は、分子内の電荷の分布(分極)や、未知の化学反応を予測

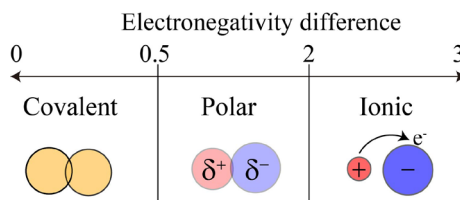


Fig.1 Classification of chemical bond

Li	Be	B	C	N	O	F
1.0	1.5	2.0	2.5	3.0	3.5	4.0
Na	Mg	Al	Si	P	S	Cl
0.9	1.2	1.5	1.8	2.1	2.5	3.0
K	Ca	Ga	Ge	As	Se	Br
0.8	1.0	1.8	2.0	2.2	2.5	3.0
Rb	Sr	In	Sn	Sb	Te	I
0.8	1.0	1.9	1.9	2.0	2.1	2.7
Cs	Ba	Tl	Pb	Bi	Po	At
0.8	0.9	1.8	1.8	1.9	2.0	2.2

Fig. 2 Pauling electronegativity

するために、考えのよりどころにされている物理量である。したがって様々な化学状態の個々の原子に対して、データベース化することができれば、大変有用である。

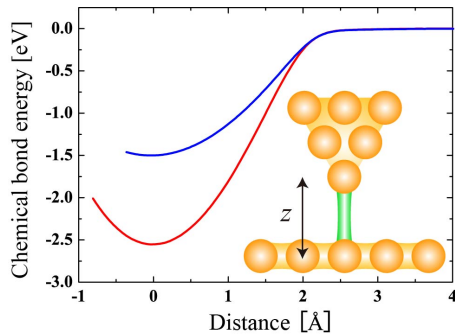


Fig.3 Chemical bonding energy between two Si atoms measured by AFM

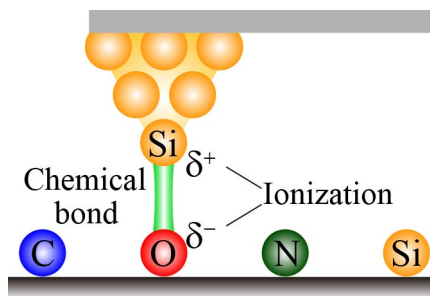


Fig.4 Schematic view for measurement of chemical bonding energy on various elements

本研究課題では、原子間力顕微鏡（AFM）を用いて、個々の原子の電気陰性度を計測する手法を確立し、電気陰性度の化学環境への依存性を明らかにすることを目的とした。

研究経過

AFMは、鋭い探針を試料表面でスキャンさせ、探針にかかる微弱な力を測定することによって、表面の原子を観察する顕微鏡である。AFMを使えば、探針先端の1つの原子と表面の1つの原子との間の1対1の化学結合エネルギーを精密に測定できる（Fig.3）[2]。本研究課題では、高分解能かつ高感度なAFMにより、探針先端の原子と表面に吸着した様々なターゲット原子との間の化学結合エネルギーの測定を行った（Fig.4）。そして、そこに含まれるイオン性の度合いを見積もることによって、電気陰性度を求めた。電気陰性度の測定対象の原子をSi(111)表面に吸着させ、その原子とAFMの探針先端のSi原子との間の化学結合エネルギーを測定した。そして、表面の参照用Si原子の化学結合エネルギーと比較することによって、電気陰性度を求めた。具体的には下記のような原理に基づいて求めた。説明のため、3つの原子を次のように定義する。

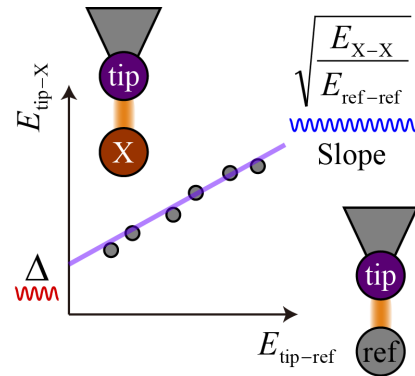


Fig.5 Scatter plot for chemical bonding energy

- ・ tip 原子：探針先端の Si 原子
- ・ ref 原子：参照用の表面の Si 原子
- ・ X 原子：電気陰性度の測定対象の表面の原子

Pauling の理論[1]を適用すると、tip 原子と ref 原子との間の最大化学結合エネルギー($E_{\text{tip-ref}}$)は下の式(1)のように表される。tip 原子と ref 原子は共に Si 原子で電気陰性度が等しい。したがって、式(1)の右辺は tip 原子同士の共有結合エネルギー($E_{\text{tip-tip}}$)と ref 原子同士の共有結合エネルギー($E_{\text{ref-ref}}$)の幾何平均となる。一方、tip 原子と X 原子の場合は、式(2)のように表される。式(2)の右辺の第一項は tip 原子同士の共有結合エネルギー($E_{\text{tip-tip}}$)と X 原子同士の共有結合エネルギー($E_{\text{X-X}}$)の幾何平均であり、第二項はイオン性が混ざるため生じる共鳴エネルギー(Δ)となる。これら式(1)と(2)から、実験と比較できる式(3)を導出できる。

$$E_{\text{tip-ref}} = \sqrt{E_{\text{tip-tip}} \times E_{\text{ref-ref}}} \quad (1)$$

$$E_{\text{tip-X}} = \sqrt{E_{\text{tip-tip}} \times E_{\text{X-X}}} + \Delta \quad (2)$$

$$E_{\text{tip-X}} = \sqrt{E_{\text{X-X}} / E_{\text{ref-ref}}} E_{\text{tip-ref}} + \Delta \quad (3)$$

ここで、多数の AFM 探針で $E_{\text{tip-X}}$ と $E_{\text{tip-ref}}$ の測定を行う。Si 探針を表面に接触させて探針構造を変えると、共有結合の活性度が異なる探針を準備することができる[3,4]。すると $E_{\text{tip-X}}$ と $E_{\text{tip-ref}}$ の値は探針によって、異なる値をとり、Fig.5 のようなプロットが得られる。そして、得られたデータ点に対して、線形フィットする。式(3)と比べることにより、直線の傾きは ref 原子と X 原子に固有の値となり探針に依存しないので、X 原子が元素同定できる。そして、切片からイオン性の寄与の度合いである Δ を求めることができる。最後に、Pauling が与えた次の式(4)により tip 原子と X 原子との間の電気陰性度の差が求まる。

$$\Delta = 1.3(\chi_{\text{tip}} - \chi_{\text{X}})^2 \quad (4)$$

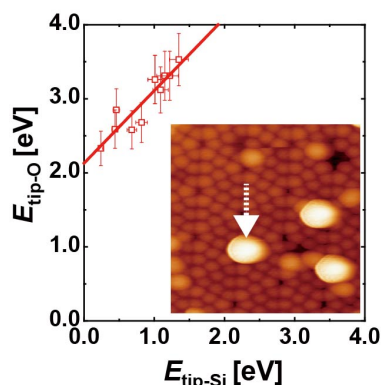


Fig.6 Scatter plot: Oxygen vs Silicon

ここで、 χ_{tip} 、 χ_X は、tip 原子、X 原子の電気陰性度であり、 Δ は eV を単位とする。本研究では、 χ_{tip} を Si 原子の電気陰性度 (1.8) とし、それを基準として、様々な原子の電気陰性度を決定していった。

以上の方法により、Ge, Sn, O, Al の電気陰性度を実験的に求めた。例として、O 原子に対するプロットの結果を Fig.6 に示す。理論で予測した通り、確かに線形でフィットできることがわかった。このようにして、Ge, Sn, O, Al の電気陰性度の値は、1.8, 1.8, 1.24 ± 0.04 , 3.07 ± 0.07 と実験的に求めることができた。これらの値は、Pauling が設定した電気陰性度の値 1.8, 1.8, 1.5, 3.5 とよく一致している。

考察

AFM のような局所的なプローブを用いることの利点は、個々の原子にアクセスして情報を得ることができるところにある。そこで、局所的に酸化させた Si 原子に対しても電気陰性度測定を行った。すると、2つの O 原子と結合した Si 原子の電気陰性度は 2.25 ± 0.07 と求まり、酸化されていない Si 原子よりも大きな値をとることがわかった。このような知見は、他の手法では得ることができなかった。AFM を用いて、個々の原子の電気陰性度を決定できるようになったことで、触媒材料など電子の授受が重要な系を原子レベルで調べる応用への道が切り拓かれた。

参考論文

1. L. Pauling, J. Am. Chem. Soc. **54**, 3570 (1932).
2. Y. Sugimoto, et al., Nature **446**, 64 (2007)
3. A. Yurtsever, et al., Phys. Rev. B **87**, 155403 (2013)
4. Y. Sugimoto, et al., ACS Nano **7**, 7370 (2013)

研究の発表

口頭発表

1. 「原子間力顕微鏡による単原子の元素識別」小野田 穰、Ondracek Martin, Jelinek Pavel、杉本 宜昭 第 64 回応用物理学会 春季学術講演会 2017年3月14日
2. 「Al 蒸着 Si(111)-(7x7)上のフォーススペクトロスコーピー」宮寄 洋記、小野田 穰、塩足 亮隼、杉本 宜昭 第64回応用物理学会 春季学術講演会 2017年3月14日
3. 「AFMによる個々の原子のフォーススペクトロスコーピー」杉本 宜昭 日本顕微鏡学会 走査型プローブ顕微鏡分科会 研究会「超高真空原子間力顕微鏡の最前線」2017年2月3日
4. ‘Electronegativity of Individual Surface Atoms Determined by AFM’ J. Onoda, M. Ondráček, P. Jelinek and Y. Sugimoto, 24th International Colloquium on Scanning Probe Microscopy (ICSPM24) December 16th, 2016
5. ‘Chemical Identification of Individual Surface Atoms by AFM’ J. Onoda, M. Ondráček, P. Jelinek and Y. Sugimoto, 24th International Colloquium on Scanning Probe Microscopy (ICSPM24) December 16th, 2016
6. 「原子間力顕微鏡を用いた単原子分子計測」杉本宜昭、分子研研究会「表面科学の最先端技術と分子科学 ～第7回 真空・表面科学若手研究会～」2016年12月2日
7. ‘Chemical Identification of Individual Surface Atoms by AFM’ J. Onoda, M. Ondráček, P. Jelinek, and Y. Sugimoto、分子研研究会「表面科学の最先端技術と分子科学 ～第7回 真空・表面科学若手研究会～」2016年12月2日
8. 「非接触原子間力顕微鏡によるAlナノクラスターの研究」宮寄 洋記、小野田 穰、杉本 宜昭、塩足 亮隼 2016 真空・表面科学合同講演会 2016年11月29日
9. 「原子間力顕微鏡による単一原子の電気陰性度の決定」小野田 穰、Ondracek Martin, Jelinek Pavel、杉本 宜昭 2016 真空・表面科学合同講演会 2016年11月29日
10. 「非接触原子間力顕微鏡を用いた Al ナノクラスターの弾性測定」宮寄 洋記、小野田 穰、塩足 亮隼、杉本 宜昭 日本表面科学会関東支部

第4回関東支部セミナー 表面・薄膜分析シリーズ Vol.2 2016年10月18日

11. 「非接触原子間力顕微鏡による Al ナノクラスターの研究」宮寄 洋記、小野田 穰、杉本 宜昭 第77回応用物理学会 秋季学術講演会 2016年9月14日
12. 「原子間力顕微鏡による単一原子の電気陰性度測定」小野田 穰、Martin Ondracek、Pavel Jelinek、杉本 宜昭 第77回応用物理学会 秋季学術講演会 2016年9月14日
13. ‘Electronegativity of single atoms determined by atomic force microscopy’ J. Onoda, M. Ondracek, P. Jelinek and Y. Sugimoto, 20th International Vacuum Congress (IVC-20) August 23rd, 2016
14. ‘Electronegativity of individual surface atoms determined by AFM’ J. Onoda, M. Ondráček, P. Jelinek and Y. Sugimoto, 19th International Conference on Non-Contact Atomic Force Microscopy (nc-AFM 2016) July 27th, 2016
15. 「非接触原子間力顕微鏡を用いた Si と Ge 原子の識別」小野田 穰、仁木 康平、杉本 宜昭 第63回応用物理学会 春季学術講演会 2016年3月21日
16. 「SiGe 混晶表面での非接触原子間力顕微鏡による元素識別」小野田穰, 仁木康平, 杉本宜昭 2015年真空・表面科学合同講演会 2015年12月1日

誌上発表

1. ‘Electronegativity determination of individual surface atoms by atomic force microscopy’ Jo Onoda, Martin Ondracek, Pavel Jelinek, and Yoshiaki Sugimoto, *Nature Communications* **8**, 15155 (2017)
2. ‘Mechanical properties of In/Si(111)-(8×2) investigated by atomic force microscopy’ Kota Iwata, Shiro Yamazaki, Akitoshi Shiotari, and Yoshiaki Sugimoto, *Japanese Journal of Applied Physics* **56**, 015701 (2017)
3. ‘Effects of Pb Intercalation on the Structural and Electronic Properties of Epitaxial Graphene on SiC’ Ayhan Yurtsever, Jo Onoda, Takushi Iimori, Kohei Niki, Toshio Miyamachi, Masayuki Abe, Seigi Mizuno, Satoru Tanaka, Fumio Komori, and Yoshiaki Sugimoto, *Small* **12**, 3956 (2016)
4. ‘Imaging the TiO₂(011)-(2×1) Surface using Noncontact Atomic Force Microscopy and Scanning Tunneling Microscopy’ Ayhan Yurtsever, Jo Onoda, Masayuki Abe, Chi Lun Pang, and Yoshiaki Sugimoto, *The Journal of Physical Chemistry C* **120**, 3390 (2016)
5. ‘Identification of Si and Ge atoms by atomic force microscopy’ J. Onoda, K. Niki, and Y. Sugimoto, *Physical Review B* **92**, 155309 (2015)