

周波数変調原子間力顕微鏡による分子骨格の観察と操作

Frequency Modulation Atomic Force Microscopy for Observation and Manipulation of Molecular Structures

川 井 茂 樹
Shigeki Kawai

国立研究開発法人 物質・材料研究機構 国際ナノアーキテクトニクス研究拠点

要 旨 原子間力顕微鏡 (AFM) は、走査型トンネル顕微鏡 (STM) と同様に表面上の凹凸を原子レベルの分解能で撮像するのに用いられてきた。しかし、分子の観察ではその分解能がサブナノメートル程度に限られており、また像の取得の難しさのために STM と比較してあまり用いられていなかった。ところが、2009 年に、AFM の探針先端を一酸化炭素などで終端することで、分子骨格を直接的に観察できるようになると、この超高分解能 AFM を用いた分子観察に急速な進展がおこり、表面化学の分野において重要な観察ツールとなった。本稿では、探針を分子や希ガス原子などで修飾した AFM の基本原理を解説し、それを用いた近年の研究成果について紹介する。

キーワード：原子間力顕微鏡，分子，表面化学反応，探針修飾，超高分解能観察

1. はじめに

原子間力顕微鏡 (atomic force microscopy: AFM)¹⁾ は、1986 年に Binnig と Gerber と Quate らによって開発された顕微鏡である。類似の観察装置である走査型トンネル顕微鏡 (scanning tunneling microscopy: STM)²⁾ と共に、今日のナノサイエンスやナノテクノロジーを支える重要な観察装置の一つである。その業績により 2016 年に Kavli 賞 (ナノサイエンス) が 3 人の開発者に授与された。

AFM は、数ナノメートル程度まで尖がった探針を試料表面まで近づけ、その界面で発生する様々な力を利用して形状はもとより電気や機械などの特性を高分解能で撮像できる観察手法である。特に電気伝導性が著しく低くなり STM の使用が困難なライフサイエンスの研究分野において、実空間でかつ高分解能で観察できる AFM は、非常に強力なツールとなった。一方で、より小さな単分子レベルの研究に限ると、STM を用いた観察が主流である³⁾。この場合、トンネル電流が分子軌道に大きく影響されるため、分子の構造よりもその電気状態に反映された画像が取得できる。また、その軌道は長距離まで影響があるため、分子の観察は比較的に簡便に行える。一方で、AFM では探針と試料の間に働く力を利用して撮像するため、探針をより分子の近傍まで近づける必要がある。そのため、表面に吸着している分子を意図せずに動かしてしまう問題があり⁴⁾、分解能は永らく限られていた。しかし、

2009 年に Gross らによって AFM の探針を一酸化炭素 (CO) 分子で修飾することにより分子の内部骨格が観察できることが示されて以降⁵⁾、AFM を用いた分子骨格の観察や操作の研究が大幅に発展した。著者も、この観察技術をさまざまな表面化学に応用し、実測をもとにその可能性を示してきた。

そこで本稿では、まず初めに分子骨格の観察における修飾探針の重要性と原理を説明し、次に著者らが行った分子骨格の観察や表面での化学反応を利用した分子操作などの応用例を紹介し、AFM の今後の可能性について考察する。

2. 周波数変調 AFM の原理と修飾探針

AFM は測定する物理量によってさまざまな撮像モードが開発されてきた。その中でも、周波数変調 AFM は再現性良く原子分解能を取得できる撮像モードである⁶⁾。探針が取り付けられている片持ち梁の力センサー (カンチレバー) をその機械的な共振周波数 f で振動させ、探針と試料の間に働く力 F によって発生する周波数変化 Δf を信号として検出する。その関係は、次式で与えられる⁷⁾。

$$\Delta f = \frac{f}{2\pi Ak} \int_0^{2\pi} F(Z_0 + A \cos \theta) \cos \theta d\theta \quad (1)$$

ここで、 A は振幅、 k はばね定数、 Z_0 は振動している探針の中心位置である。式 (1) で表されるように、力の減衰距離とカンチレバーの振動振幅の関係は周波数変化に大きく影響を与える。分子骨格の観察を行う場合は、式 (1) が

$$\Delta f = \frac{f \Delta F}{2k} \quad (2)$$

〒305-0044 茨城県つくば市並木 1-1
TEL: 029-860-4146; FAX: 029-860-4793
E-mail: KAWAI.Shigeki@nims.go.jp
2017 年 8 月 15 日受付, 2017 年 9 月 30 日受理

と近似できる程度まで振動振幅を小さくする (100 pm 以下). すなわち, 検出した周波数変化は, 探針と分子の間に働く力勾配 ΔF に比例した値になる. 振動振幅が小さくなるにつれて振動が不安定になり周波数雑音が大きくなるが, 力勾配は力を距離 Z に対して一回微分したものであり, その結果, 距離依存性が向上する. よって, 全体として検出感度が向上する方向に働く⁸⁾.

探針と試料の間には, 静電気力やファンデルワールス力また化学結合力などさまざまな距離依存性がある力が発生する. その中でも分子骨格を観察するためには短距離力であり, さらに斥力が働く領域まで探針を近づける必要がある. すなわち, 試料表面に近づく探針は, 一旦引力が最大になるところを通過する必要がある. 通常の AFM 観察では, 探針を基板表面に接触させて先鋭化させるため, その先端は基板の材料でおおわれている. 原子レベルで先鋭な探針は, 基板表面の安定な結晶面より反応性が高い. すなわち, 分子はもともと吸着していた基板表面よりも探針に引き寄せられ, 探針と分子の間で発生する引力が最大になる距離 Z を通過する前に, 意図しない分子操作が起こってしまう. この問題を解決したのが, 探針先端を CO や希ガスなどで終端する探針修飾技術である⁵⁾. これにより, 金属と金属の間で発生していた数 nN 程度の力⁹⁾ が 100 pN 程度まで減少させることができた. その結果, 安定して探針を斥力が発生する領域まで近づけることができるようになった¹⁰⁾. 一方で, CO や希ガスを安定して金属探針に吸着させるためには, 超高真空かつ極低温の環境が必要がある. このような環境に光を使ったカンチレバーの変位計測計を導入すると装置が複雑になるため, 一般的にはチューニングフォークと呼ばれる自己検出型のカンチレバーが用いられている.

更に, 終端した原子や分子の原子半径¹¹⁾ やその吸着による電荷移動¹²⁾ などが像のコントラストに影響を与える. これまでにさまざまな種類の探針が用いられてきたが, その中でも CO 探針は, 最も鮮明な分子骨格の像をもたらす. これは, 金属探針の先端に吸着した CO 分子の横方向のばね定数が低いことに起因している¹³⁾. 分子内の結合などポテンシャルが高い部分の直上以外では横方向の力が発生して, CO 分子が傾き, 結合がより鮮明化されるからである. このメカニズムを利用すると, 分子内の結合状態により極僅かに変化したポテンシャルの違いでも, 分子骨格の歪として検出できる. すなわち, CO 探針を使って撮像した分子の見かけ上の結合距離を測定することで, 結合次数を直接的に見積もることが可能である¹⁴⁾. 分子の内部骨格を直接的に観察できる測定手法は, 未知の分子の構造決定¹⁵⁾ やフラーレン分子の吸着方向¹⁶⁾, 更に天然石油に含まれるさまざまな小分子の同定などに非常に有効である¹⁷⁾. このような構造情報の取得以外にも, CO 探針を使ったケルビンプローブ顕微鏡で, 単分子内の電荷分布をサブナノメートルの分解能で検出することも可能である¹⁸⁾.

単分子以外にも, 水素結合^{19~22)} やハロゲン結合²³⁾ で凝集

した分子自己組織化膜の詳細な構造の決定にも超高分解能 AFM は有効な測定手法である. その観察中に, 集合した分子の間に分子骨格と同様なコントラストが画像化される場合がある. 当初, 分子の間で発生した水素結合により強まった電荷密度の影響で, 直接的に水素結合を検出したと報告された¹⁹⁾. しかし, のちの理論計算をもとにした研究で CO 探針がポテンシャルの凹凸に強く影響された見せかけの結合であることがわかり, 水素結合と解釈するのは困難であると訂正された²⁴⁾. 実際に, 電荷密度が全く向上しないハロゲン結合でも, 同様の見せかけの結合が観察されている²⁵⁾. したがって, このような特別な系においては“seeing is believing”と簡単に結論付けるのには細心の注意を払う必要がある. 一方で, 当然ながらこのような高分解能観察は役に立つものである. 特に表面で行う化学反応で得た生成物の構造を同定するときにも有効である^{25~28)}.

上述の観察例では, 距離 Z を一定に保ちつつ, 平坦な芳香族分子上を走査することで周波数変化の像を取得していた. 一方で, 平坦でない分子²⁹⁾ や傾いて吸着している分子³⁰⁾ を撮像するためには, 基板から最も飛び出た部分に探針の位置を合わせる必要がある. すなわち, 基板に近い部分の内部構造を観察することは困難である. そのような分子の場合, 一定高さ像では不十分であり, より精密な三次元の周波数変化マップ^{31,32)} を取得することで骨格を観察できる³³⁾.

3. 超高分解能観察例

本節では, 著者らが行った AFM を用いた高分解能観察例を示す.

STM が開発されてから, 固体表面上に蒸着した分子自己組織化膜の研究が盛んに行われてきた. これらの研究をとおして, 分子の間で働く水素結合やダイポールの影響, 更にファンデルワールス力などの影響を精査できるようになった³⁾. しかし, STM で検出するトンネル電流は, 分子軌道に強く反映されてしまい, 得られた像のコントラストから分子の吸着状態を直接的に見積もることは困難である. そのため, 密度汎関数理論 (DFT: density functional theory) 計算を用いて得たシミュレーション像との比較をもって, 表面に吸着した分子の位置や状態を決定していた. 一方で, 探針先端を制御した AFM を用いることで直接的にその構造を決定できる. 図 1 (a) は, 著者らが実験に用いた片方のベンゼン環をフッ素化したフェニレンエチニレンの模式図である²⁰⁾. この分子を Au(111)-(1 × 2) 表面 (図 1 (b)) に蒸着したところ, 一次元の構造体が STM で観察された (図 1 (c)). その幅は, 分子の長さに対応することから分子が C-F...H-C 間で発生する弱い水素結合により凝集しているのがわかる. しかし, 分子は 4 つのベンゼン環からなっているにもかかわらず, 3 つの突起のコントラストしか観察されなかった (図 1 (d)). そこで, 基板の原子構造を検討したところ STM で観察された突起は, 基板表面の原子の位置と一致することが分かった. すなわち, この系では分子と基板との間で発生する電氣的な

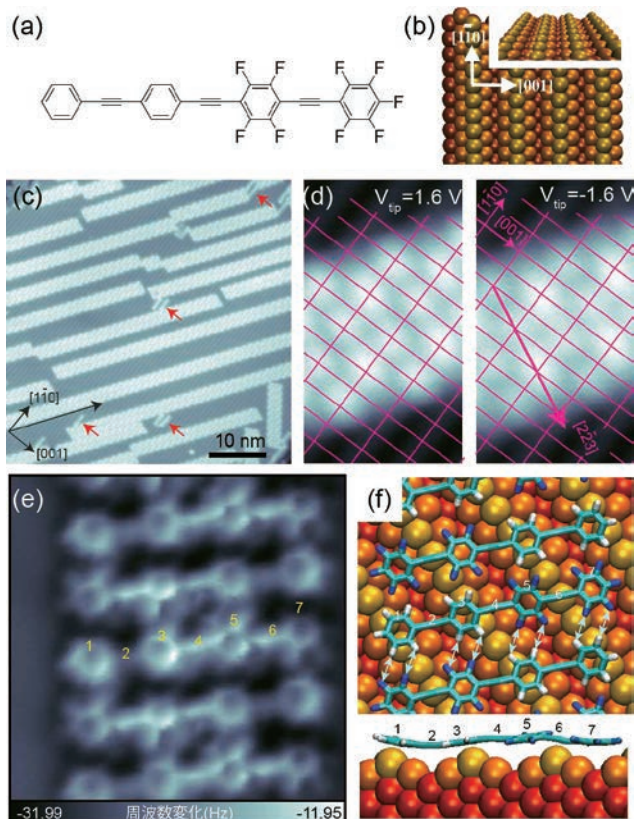


図1 (a) 片方のベンゼン環をフッ素化したフェニレンエチレン。(b) 基板のAu(111)-(1×2)表面構造。(c) 広範囲のSTM像。(d) 異なるバイアス電圧で取得した高分解能STM像。(e) 分子探針で撮像したAFM像。(f) DFT計算で求めた分子の吸着構造。

相互作用による影響によって、分子の構造と乖離するコントラストを得てしまうことが分かった。そこで、基板表面から拾い上げた分子でAu探針を終端させることで自己集合化している分子の骨格を直接的に観察した(図1(e))。その結果、比較的自由度の高い一重結合の部分で回転や角度を持つことで、各部位が(1×2)構造の凹凸を這うようにして変化に富んだ状態で吸着している様子が鮮明に観察された。また、DFT計算で最も安定した吸着状態を計算すると、実測した分子の吸着状態と原子レベルの分解能で一致することが分かった(図1(f))。このように、超高分解能AFM観察することで、直接的に自己組織化膜の構造を決定できることを示した。

ハロゲン原子は負に電荷しているが、炭素などと共有結合することでそのシグマ結合の延長線上にあるハロゲン原子の先端が正に電荷される。その部分をσホールと呼ばれている³⁴⁾。一方で、それ以外の部分は負に電荷されたままであり、その正負の極性の違いにより発生した静電的な引力で分子が凝集する。これが、ハロゲン結合である。しかし、BrやIなどの大きなハロゲン原子とは異なり、最も電気陰性度の高いフッ素原子は、常に負の静電ポテンシャルをもちσホールが発生しない(図2(a))。そのため、ベンゼン環をフッ素

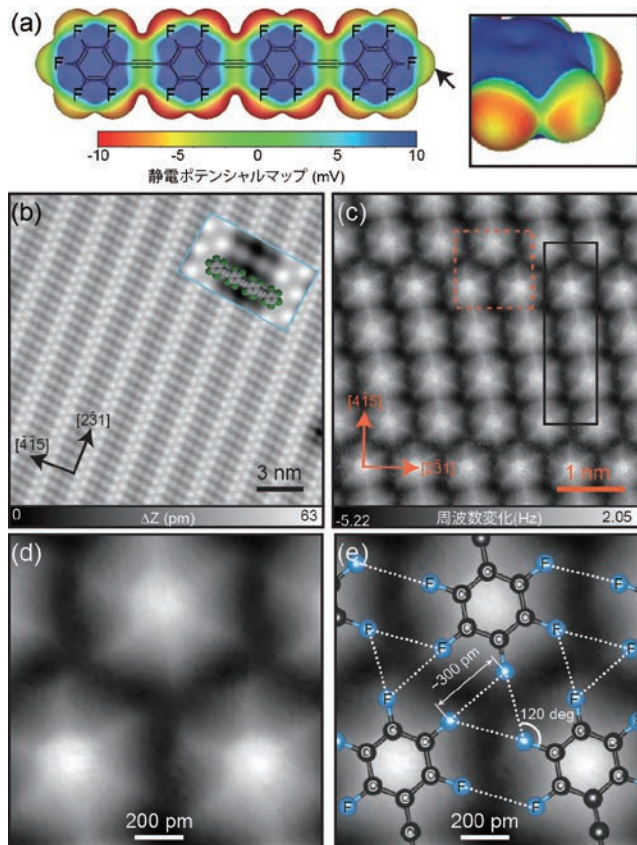


図2 (a) 全てのベンゼン環をフッ素化したフェニレンエチレンの静電ポテンシャルマップ。(b) 基板のAg(111)表面上に蒸着した分子のSTM像。(c) CO探針で撮像したAFM像。(d) 拡大図と (e) 分子構造を重ね合わせた図。

に置換しても常に負の静電ポテンシャルで覆われており、C-F...F-Cの間では静電的な反発により凝集しないと考えられていた。しかし、Ag(111)表面上にサブモノレイヤー以下の少量の分子を蒸着したところ、規則性の高い自己組織化膜を取ることが分かった²³⁾(図2(b))。凝集のメカニズムを解明するために、CO探針を用いて分子骨格の観察を行った(図2(c))。その結果、通常ハロゲン結合と同様に3つのC-F結合が120度の角度で向き合うようにして凝集していることが分かった(図2(d, e))。しかし、通常ハロゲン結合とは異なり、フッ素原子間の距離を測定するとファンデルワールス半径の二倍より長いことが分かった。すなわち、フッ素原子の間では斥力が働いている。凝集するメカニズムを解明するためにDFT計算を行った。その結果、フッ素化ベンゼンとAg(111)との間で起こる電荷移動の影響で分子間のファンデルワールス力がC-F...F-Cの間で発生する静電的な斥力よりも大きくなり、凝集することが分かった(図2(a)右)。また、正の電荷をもつσホールまでは発生しないが、C-Fシグマ結合により負の電荷の強度が弱まっていることが分かった。そのため、静電的な反発を弱めるように、C-F結合が120度の角度で向き合うようにして凝集していることが分かった。この結合状態は、新タイプのア

ロゲン結合である。因みにフッ素化していない分子では、分子間のファンデルワールス力がC-H...H-C間で発生する斥力よりも小さい。そのため、サブモノレイヤー程度の少量の分子をAg(111)上に蒸着させても凝集しない。

平坦な芳香族分子の骨格を観察するのに適した距離Zよりもさらに探針を近づけると、C-C結合だけでなくC-H結合も観察できる⁵⁾。これは、シグマ結合によって電荷密度が大きくなるためである。実際に、より電荷密度が高いC-F結合は、C-H結合よりも鮮明に観察されていることから推測できる(図1(e))^{20,23)}。そのため、C-Hシグマ結合が観察できることと、分子内の水素原子を直接的に観察できることは異なるといえる。一方で、三次元の芳香族分子であるプロペラン(図3右)を用いることで、常に水素原子が基板表面から飛び出した状態になる。さらにCO探針を用いることでC=O...H-Cの結合を直接的に測定できる³⁵⁾。そこで、プロペランをAg(111)表面上に蒸着したところ、極少量では短い一次元構造を取ることが分かった(図3(a))。STMでは一

つの分子が大きな凸として観察されたが、AFMでは各分子に対して二つの小さな輝点が観察された。そこで分子の吸着状況と照らし合わせると、二つのナフタレン部位が基板に吸着することで(upright配置)、二つのC-H結合が基板から飛び出した状態になることがわかった。更に、吸着させた分子の量を多くすると、幅の広い一次元構造がSTMで観察された(図3(b))。その両端は、upright配置であることがAFM観察から分かった。一方で、中心は、一つの分子に対して六つ輝点が観察された。これは、全てのナフタレン部位の横側が基板に吸着することで(side-lying配置)、六つのC-H結合が基板から飛び出した状態になるからである。このside-lying配置を取るプロペランは、蒸着した分子が大きくなるほど増えていくことが分かった(図3(c))。一方で、フルオランテンを部位とした大きなプロペランでは、upright配置のものしか観察されなかった(図3(d))。これは、大きな π 共役系に起因して基板とフルオランテン部位との間で発生する力が大きくなるためだと推測される。この配置では、二つのC-H結合が基板から突き出した状態になる。そこで、CO探針を用いてC=O...H-Cの結合力を直接的に測定した(図4(a))。AFM観察では、二つの輝点は約300 pmほど離れていた。二次元の周波数変化マップを取得すると、距離Zが100 pmのところでも最も負の周波数シフトが発生して、そのときのX距離間は280 pmであった(図4(b))。また、図4(a)のAFM像は距離Zが50 pmのところでも取得していたことが分かった。周波数変化マップを力に換算したところ、最大の引力の値が40 pN程度であり、これは原子スケールのファンデルワールス力と同等の大きさ³⁶⁾であることが分かった(図4(c))。更にZ方向に力を積分してポテンシャルを求めた(図4(d))。その結果、距離Zが25 pmのところでは、二つのC-H結合の間でポテンシャルの窪みがあることが分かった。また、それぞれの距離Zで最大となるポテンシャルをプロットしたところ、二つの破線で示すように水平方向から55度の角度で変化していくことが分かった。この値は、C-H結合の傾きと近い値(60度)である。そのX距離間が245 pmの場所は、距離Zが25 pmのところである。しかし、水素原子の核にCO探針が届くことは不可能であり、強い斥力によりCO分子が傾いていることが推測できる。実際にDFT計算を行ったところ、実験で定めたZ軸の原点は、水素原子の核を原点としたDFT計算より100 pmほど離れていることが分かった。そのため、ポテンシャルマップで観察された55度の特徴は、C-H結合そのものではなく、それに起因したC=O...H-Cの相互作用によるものである。また、ポテンシャルが最小となる距離Zは300 pmであり、これは弱い水素結合を示すものである。さらにDFT計算を行ったところ、酸素と水素の間で目立った電荷密度がないことがわかった。このようにC=O...H-Cの結合力は非常に弱く、斥力が働き始めるよりも少しだけ遠いところに探針を位置することで分子内の水素原子を観察できることが分かった。この水素原子を直接的に検出する観察手法は、DNAや高分子鎖

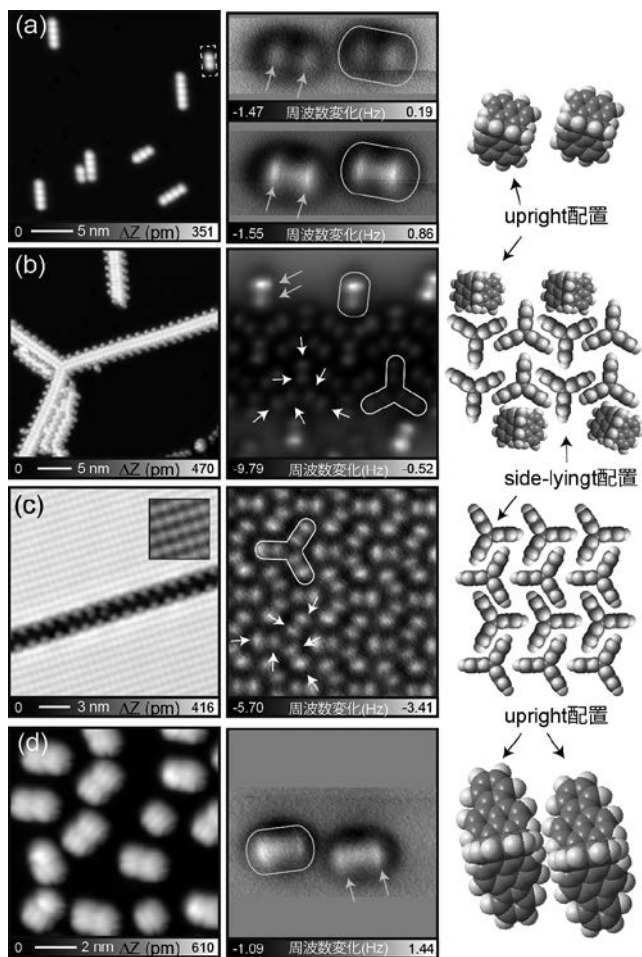


図3 (a-c) Ag(111)表面上に蒸着したナフタレン部位を持つプロペランのSTM像(左)とAFM像(中央),そして概略図(右). 蒸着した分子の量がそれぞれ異なる。(d) フルオランテン部位を持つプロペランのSTM像(左)とAFM像(中央),そして概略図(右).

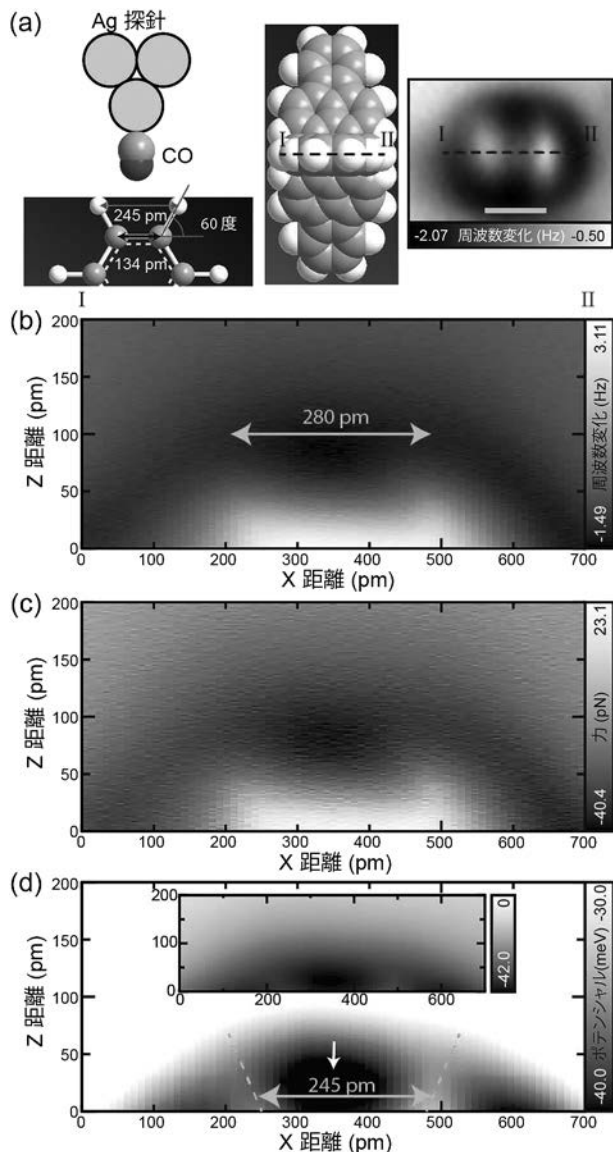


図4 C = O...H-C 結合の力測定. (a) CO 探針を用いたフルオランテン部位を持つプロペラン分子上の水素結合の測定概略図. (b) 二次元の周波数マップと (c) 力のマップ,そして (d) ポテンシャルマップ.

などの三次元の分子の構造を水素原子の位置をもとに同定できるなど、今後、さまざまな展開が期待できる。

4. 表面化学反応

分子骨格を直接観察できることは、表面化学反応の生成物の構造を決定するのに有用である。近年に合成されたグラフェンナノリボン³⁷⁾ などのように、前駆体分子を用いた表面での化学反応の研究が盛んに行われている。CO 探針を用いた AFM は、その研究において非常に有用である。著者らもホウ素を規則的に導入したグラフェンナノリボンの生成³⁸⁾ やそれを生成する過程で用いるウルマン反応の中間体について高分解能 AFM を用いて研究を行った³⁹⁾。本節では、単分子内のアニュレンとラジアレン構造について解説する⁴⁰⁾。二

つの Br を導入した前駆体分子を Ag(111) 上に蒸着し、加熱をすることで Br を取り除き、さらに発生したラジカルを接合させることでジベンゾ [b,h] ビフェニレンを生成した (図 5 (a)) 四員環のシクロブタジエンは四つの π 電子を持ち、その反芳香族性や 90 度の結合角でつながっている C-C-C 結合の歪のため非常に不安定である。一方で、芳香環を融合することでラジアレン構造を取り安定化することが結晶解析で知られていた。しかし、単分子レベルでの研究の報告はなかった。このラジアレン構造では、四員環の外側に二重結合が発生する。そこで、CO 探針を用いてその結合状態を精査した。図 5 (b) は、前駆体分子を Ag(111) 上に蒸着させたのち、406 K で加熱した後に、極低温で撮像した STM 像である。三種類の生成物が観察され、それらは加熱により分離した Br を介して自己集積化している。そこで、それぞれの構造を CO 探針を用いて AFM 観察した。図 5 (c) は、Ag の原子が内包した中間体の分子であり、二つの前駆体分子が接合したものである。また、加熱中に基板表面を拡散している Ag が内包したものである。そのほかに図 5 (d) の 2,2'-ビナフタレンが観察された。この反応では水素が生成されないにもかかわらず、Br が離脱して発生したラジカルに水素が結合されていることが分かった。これは、 10^{-10} mBar オーダーの超高真空中でも、水素原子が化学反応に十分に影響を与えるほど多く存在していることを示している。図 5 (e) は目的とした生成物のジベンゾ [b,h] ビフェニレンである。中心に四員環をもち、その両側にナフタレン部位が融合している。得られた AFM 像のコントラストは距離 Z によって敏感に変化し、探針を近づけるにつれて四員環の中心が斥力により塗りつぶされたようなコントラストになった (図 5 (f))。これは、四員環の面積が六員環より小さく、そのため電荷密度が高くなるためである。次に、ラプラスフィルターを用いて像のエッジを強調したのち、結合長を直接的に計測した (図 5 (g))。結合次数が低い C-C 結合は、CO 探針を用いた測定では長く観察される¹⁴⁾ ことを利用して、アニュレンとラジアレン構造について調べた。ただし、ペンタセンやジベンゾ [b,h] ビフェニレンのように長い分子の場合、縦横に発生する横の力が異なりそれに CO 分子の傾き量に変化して、分子が実際よりも幅があるように観察される。そのため、結合長の比較は、同じ方向の測定値のみで行わなければならない。また、CO 探針の傾き量の非対称性を取り除く目的で、等価の結合長を平均化した (図 5 (h))。最も顕著な違いは、C3-C4 と C4-C5 とである。C4-C5 がより短く観察されていることから、その結合次数が高いことがわかる。これは、図 5 (a) 右のラジアレン構造を反映したものである。すなわち、シクロブタジエンコアの反芳香族性は、融合したナフタレン部位によって大幅に減っていることが分かる。次に、ラジアレン構造の度合いを精査するために、C1-C2 と C2-C3、そして C3-C4 の結合長を比較した。最も長いのは C3-C4 であり、C2-C3 と C1-C2 の順であった。もし両端のベンゼン環に芳香族性が失われていないのであれば、C1-C2 と C2-C3 は同じ長さにな

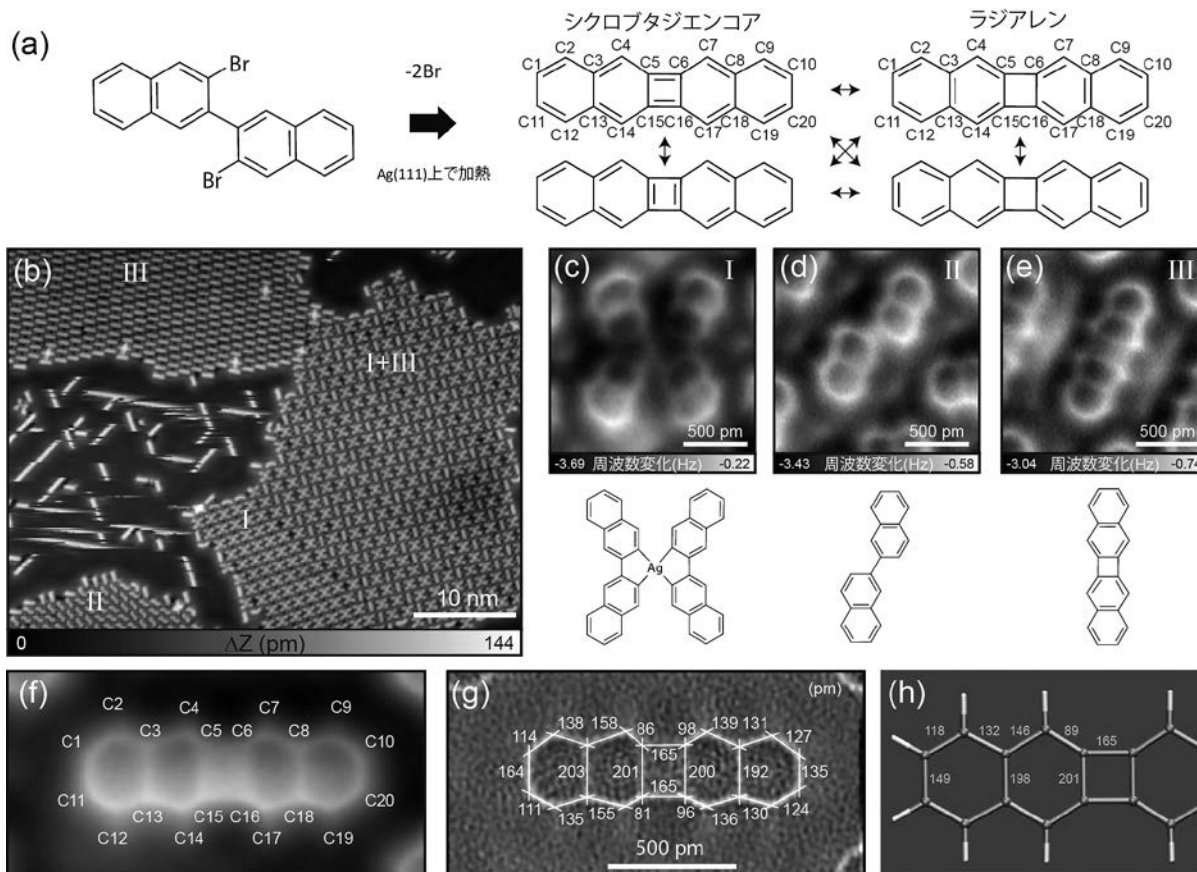


図5 (a) 表面化学反応の概略図. (b) Ag(111) 表面上で生成した化合物の STM 像. I, II, III は化合物の種類を示す. (c-e) 三種類の化合物の AFM 像とその分子構造. (f) ジベンゾ [b,h] ピフェニレンの高分解能 AFM 像. (g) f にラプラスフィルターを施した像. (h) 測定した結合長.

らなければならない. しかし, C2-C3 が長いことから, ラジアレン構造は完全なものではなく, アニュレン構造もある程度残っていることが分かった. このように, 単分子内の状態も CO 探針を使ってその結合長を精密に測定することにより, 変化に富んだ結合次数を見積もることが可能である.

5. おわりに

一酸化炭素分子などで終端した探針を用いることで原子間力顕微鏡の分解能が大幅に向上して, 分子骨格を直接的に観察できるようになった. 実験的に表面上の分子骨格を同定できるため, 大幅に表面化学の研究が進歩した. これにより, 小分子の合成のみならず高分子など様々な構造の分子をボトムアップで合成できる可能性が見えてきた⁴¹⁾. その場で生成した高分子の電気特性^{42,43)} や機械特性^{44,45)}, 更に電子デバイスへの応用⁴⁶⁾ など材料としての様々な研究の展開が期待できる. 一方で, さらなる分解能の向上を目指す顕微鏡そのものの研究や技術開発は必須である. これまでの測定は, 金属表面もしくはその上に成膜した数層の絶縁体上で行われてきた. これは, 使用しているチューニングフォークタイプのセンサーの感度が現状では高くないためである. より高感度化され, バルクの絶縁体上でも同様な研究が行えると更に研究

の幅が広がると考えられる. また, 骨格構造のみならずその状態, 更に原子種などの同定など, 発展が期待できる.

謝 辞

本解説で紹介した研究は, 共同研究者である E. Meyer, A.S. Foster, F. Federici Canova, X. Feng, T. Glatzel, S. Goedecker, S. Ito, T. Kodama, T. Kubo, P. Lifan, T. Meier, T. Nishiuchi, K. Nozaki, A. Orita, J. Otera, R. Pawlak, A. Sadeghi, P. Spijker, K. Takahashi, J. Tracey, A. Willand の各氏との共同研究によって行われた. 本研究の一部は, JST さきがけ (分子技術と新機能創出), 文部科学省研究費補助金帰国発展研究 (15K21765) の支援を受けて行われました.

文 献

- 1) Binnig, G., Quate, C.F. and Geber, C.: *Phys. Rev. Lett.*, 56, 930-933 (1986)
- 2) Binnig, G., Rohrer, H., Gerber, C. and Weibel, E.: *Phys. Rev. Lett.*, 49, 57-61 (1982)
- 3) Barth, J.V., Costantini, G. and Kern, K.: *Nature*, 437, 671-679 (2005)
- 4) Loppacher, C., Guggisberg, M., Pfeiffer, O., Meyer, E., Bammerlin, M., Lüthi, R., Schlittler, R., Gimzewski, J.K., Tang, H. and Joachim, C.: *Phys. Rev. Lett.*, 90, 066107 (2003)

- 5) Gross, L., Mohn, F., Moll, N., Liljeroth, P. and Meyer, G.: *Science*, **325**, 1110–1114 (2009)
- 6) Albrecht, T.R., Grütter, P., Horne, D. and Rugar, D.: *J. Appl. Phys.*, **69**, 668–673 (1991)
- 7) Giessibl, F.J.: *Phys. Rev. B*, **56**, 16010–16015 (1997)
- 8) Giessibl, F.J.: *Rev. Mod. Phys.*, **75**, 949–983 (2003)
- 9) Ternes, M., Gonzáles, C., Lutz, C.P., Hapala, P., Giessibl, F.J., Jelínek, P. and Heinrich, A.J.: *Phys. Rev. Lett.*, **106**, 016802 (2011)
- 10) Moll, N., Gross, L., Mohn, F., Curioni, A. and Meyer, G.: *New. J. Phys.*, **12**, 125020 (2010)
- 11) Mohn, F., Schuler, B., Gross, L. and Meyer, G.: *Appl. Phys. Lett.*, **102**, 073109 (2013)
- 12) Hapala, M., Švec, M., Stetsovych, O., van der Heijden, N., Ondráček, M., van der Lit, J., Mutombo, P., Swart, I. and Jelínek, P.: *Nat. Commun.*, **7**, 11560 (2016)
- 13) Weymouth, A.J., Hofmann, T. and Giessibl, F.J.: *Science*, **343**, 1120–1122 (2014)
- 14) Gross, L., Mohn, F., Moll, N., Schuler, B., Criado, A., Guitián, E., Peña, D., Gourdon, A. and Meyer, G.: *Science*, **337**, 1326–1329 (2012)
- 15) Gross, L., Mohn, F., Moll, N., Meyer, G., Ebel, R., Abdel-Mageed, W.M. and Jaspars, M.: *Nat. Chem.*, **2**, 821–825 (2010)
- 16) Pawlak, R., Kawai, S., Frey, S., Glatzel, T. and Meyer, E.: *ACS Nano*, **5**, 6349–6354 (2011)
- 17) Schuler, B., Meyer, G., Peña, D., Mullins, O.C. and Gross, L.: *J. Am. Chem. Soc.*, **137**, 9870–9876 (2015)
- 18) Mohn, F., Gross, L., Moll, N. and Meyer, G.: *Nat. Nanotechnol.*, **7**, 227–231 (2012)
- 19) Zhang, J., Chen, P., Yuan, B., Ji, W., Cheng, Z. and Qiu, X.: *Science*, **342**, 611–614 (2013)
- 20) Kawai, S., Sadeghi, A., Feng, X., Lifan, P., Pawlak, R., Glatzel, T., Willand, A., Orita, A., Otera, J., Goedecker, S. and Meyer, E.: *ACS Nano*, **7**, 9098–9105 (2013)
- 21) Hämäläinen, S.K., van der Heijden, N., van der Lit, J., den Hartog, S., Liljeroth, P. and Swart, I.: *Phys. Rev. Lett.*, **113**, 186102 (2014)
- 22) Sweetman, A.M., Jarvis, S.P., Sang, H., Lekkas, I., Rahe, P., Wang, Y., Wang, J., Champness, N.R., Kantorovich, L. and Moriarty, P.: *Nat. Commun.*, **5**, 3931 (2014)
- 23) Kawai, S., Sadeghi, A., Xu, F., Peng, L., Orita, A., Otera, J., Goedecker, S. and Meyer, E.: *ACS Nano*, **9**, 2574–2583 (2015)
- 24) Hapala, P., Kichin, G., Wagner, C., Tautz, F.S., Temirov, R. and Jelínek, P.: *Phys. Rev. B*, **90**, 085421 (2014)
- 25) de Oteyza, D.G., Gorman, P., Chen, Y.-C., Wickenburg, S., Riss, A., Mowbray, D.J., Etkin, G., Pedramrazi, Z., Tsai, H.-Z., Rubio, A., Crommie, M.F. and Fischer, F.R.: *Science*, **340**, 1434–1437 (2013)
- 26) Riss, A., Paz, A.P., Wickenburg, S., Tsai, H.-Z., De Oteyza, D.G., Bradley, A.J., Ugeda, M.M., Gorman, P., Jung, H.S., Crommie, M.F., Rubio, A. and Fischer, F.R.: *Nat. Chem.*, **8**, 678–683 (2016)
- 27) Kocić, N., Liu, X., Chen, S., Decurtins, S., Krejčí, O., Jelínek, P., Repp, J. and Liu, S.: *J. Am. Chem. Soc.*, **138**, 5585–5593 (2016)
- 28) Kawai, S., Haapasilta, V., Lindner, B.D., Tahara, K., Spijker, P., Buitendijk, J.A., Pawlak, R., Meier, T., Tobe, Y., Foster, A.S. and Meyer, E.: *Nat. Commun.*, **7**, 12711 (2016)
- 29) Schuler, B., Liu, W., Tkatchenko, A., Moll, N., Meyer, G., Mistry, A., Fox, D. and Gross, L.: *Phys. Rev. Lett.*, **111**, 106103 (2013)
- 30) Pavliček, N., Fleury, B., Neu, M., Niedenführ, J., Herranz-Lancho, C., Ruben, M. and Repp, J.: *Phys. Rev. Lett.*, **108**, 086101 (2012)
- 31) Albers, B.J., Schwendemann, T.C., Baykara, M.Z., Pilet, N., Liebmann, M., Altman, E.I. and Schwarz, U.D.: *Nat. Nanotechnol.*, **4**, 307–310 (2009)
- 32) Kawai, S., Glatzel, T., Koch, S., Baratoff, A. and Meyer, E.: *Phys. Rev. B*, **83**, 035421 (2011)
- 33) Albrecht, F., Pavliček, N., Herranz-Lancho, C., Ruben, M. and Repp, J.: *J. Am. Chem. Soc.*, **137**, 7424–7428 (2015)
- 34) Clark, T., Hennemann, M., Murray, J.S. and Politzer, P.: *J. Mol. Model.*, **13**, 291–296 (2007)
- 35) Kawai, S., Nishiuchi, T., Kodama, T., Spijker, P., Pawlak, R., Meier, T., Tracey, J., Kubo, T., Meyer, E. and Foster, A.S.: *Sci. Adv.*, **3**, e1603258 (2017)
- 36) Kawai, S., Foster, A.S., Björkman, T., Nowakowska, S., Björk, J., Canova, F.F., Gade, L.H., Jung, T.A. and Meyer, E.: *Nat. Commun.*, **7**, 11559 (2016)
- 37) Cai, J., Ruffieux, P., Jaafar, R., Bieri, M., Braun, T., Blankenburg, S., Muoth, M., Seitsonen, A.P., Saleh, M., Feng, X., Müllen, K. and Fasel, R.: *Nature*, **466**, 470 (2010)
- 38) Kawai, S., Saito, S., Osumi, S., Yamaguchi, S., Foster, A.S., Spijker, P. and Meyer, E.: *Nat. Commun.*, **6**, 8098 (2015)
- 39) Kawai, S., Sadeghi, A., Okamoto, T., Mitsui, C., Pawlak, R., Meier, T., Takeya, J., Goedecker, S. and Meyer, E.: *Small*, **12**, 5303–5311 (2016)
- 40) Kawai, S., Takahashi, K., Ito, S., Pawlak, R., Meier, T., Spijker, P., Canova, F.F., Tracey, J., Nozaki, K., Foster, A.S. and Meyer, E.: *ACS Nano*, **11**, 8122–8130 (2017)
- 41) Ruffieux, P., Wang, S., Yang, B., Sánchez-Sánchez, C., Liu, J., Dienel, T., Talirz, L., Shinde, P., Pignedoli, C.A., Passerone, D., Dumlaff, T., Feng, X., Müllen, K. and Fasel, R.: *Nature*, **531**, 489–492 (2016)
- 42) Lafferentz, L., Ample, F., Yu, H., Hecht, S., Joachim, C. and Grill, L.: *Science*, **323**, 1193 (2009)
- 43) Koch, M., Ample, F., Joachim, C. and Grill, L.: *Nat. Nanotechnol.*, **7**, 713–717 (2012)
- 44) Kawai, S., Koch, M., Gnecco, E., Sadeghi, A., Pawlak, R., Glatzel, T., Schwarz, J., Goedecker, S., Hecht, S., Baratoff, A., Grill, L. and Meyer, E.: *Proc. Natl. Acad. Sci. U. S. A.*, **111**, 3968–3972 (2014)
- 45) Kawai, S., Benassi, A., Gnecco, E., Söde, H., Pawlak, R., Feng, X., Müllen, K., Passerone, D., Pignedoli, C.A., Ruffieux, P., Fasel, R. and Meyer, E.: *Science*, **351**, 957–961 (2016)
- 46) Reecht, G., Scheurer, F., Speisser, V., Dappe, Y.J., Mathevet, F. and Schull, G.: *Phys. Rev. Lett.*, **112**, 047403 (2014)