

令和 6 年 5 月 4 日現在

機関番号：14401

研究種目：基盤研究(A)（一般）

研究期間：2021～2023

課題番号：21H04662

研究課題名（和文）力検出を用いた近接場光学顕微鏡による有機分子の光学遷移状態の観察機構の解明

研究課題名（英文）Investigation of the observation mechanism of optical transition states of organic molecules by near-field optical microscopy with force detection

研究代表者

菅原 康弘（Sugawara, Yasuhiro）

大阪大学・大学院工学研究科・教授

研究者番号：40206404

交付決定額（研究期間全体）：（直接経費） 32,800,000円

研究成果の概要（和文）：銅フタロシアニン分子に対する光誘起分極パターンを高分解能に測定することに成功した。直線偏光入射光に対して、銅フタロシアニン分子の外側において光誘起力が増大した。また、キラリティーを高感度に測定するため、右回りの円偏光と左回りの円偏光が交互に入れ替わる光照射系を実現した。円偏光を変調した光で物質表面を照射し、カンチレバーの周波数シフトに現れる変調成分をロックインアンプで検出することにより、キラリティーを測定できるようにした。円偏光入射光に対しては、銅フタロシアニン分子の内側において光誘起力が増大した。

研究成果の学術的意義や社会的意義

光が誘起する分極には電子励起状態の情報が含まれ、光と物質との相互作用において中心的役割を持つ物理量である。しかし、これまで原子スケールでこれを直接観察した例はない。本研究では、励起状態・非励起状態における単一分子の光誘起分極パターンを原子分解能で観察し、その画像化機構を解明するという、これまで誰も成し得なかった究極の目標に挑戦した。したがって、本研究は、光と物質との相互作用について、これまでの固定概念の見直しを迫り、新たな現象や機能を探索・解明する研究と位置づけられる。

研究成果の概要（英文）：Photoinduced polarization patterns for copper phthalocyanine molecules were successfully measured with high resolution. For linearly polarized incident light, the photoinduced force increased outside the copper phthalocyanine molecule. In order to measure chirality with high sensitivity, a light irradiation system in which rightward and leftward circular polarizations are alternately switched was realized. The material surface is irradiated with light that modulates the circular polarization, and the modulation component that appears in the frequency shift of the cantilever is detected by a lock-in amplifier, enabling the measurement of chirality. Furthermore, the photoinduced force was increased inside the copper phthalocyanine molecule for circularly polarized incident light.

研究分野：走査型プローブ顕微鏡

キーワード：光誘起力顕微鏡

1. 研究開始当初の背景

物質近傍に局在する光(近接場光)を検出し、回折限界を超える光学顕微鏡を実現しようとする試みが行われてきた。しかし、先鋭化した光ファイバや金属探針を用いて近接場光を伝搬光に変換する方式では、原子分解能(0.2nm以下)での観察は困難であった。

研究者らは、過去30年以上にわたり、原子間力顕微鏡に関する先駆的な研究を推進してきた。具体的には、引力を用いて表面の構造を原子レベルで観察する非接触原子間力顕微鏡の超高感度化・超高分解能化に関する研究を推進し、真の原子分解能観察を世界に先駆けて実現するとともに、表面の構造と電荷分布を原子分解能で同時測定することに世界で初めて成功した。また、力学的に原子種を同定できることや原子を操作できることなども明らかにしてきた。

最近、申請者らは、物質表面に局在する光(近接場光)の強度分布を力として検出するという新しい概念の光学顕微鏡(光誘起力顕微鏡)について研究を行っている(図1)。この顕微鏡では、物質表面への光照射により誘起される双極子と、原子間力顕微鏡の金属探針(力センサー)に誘起される双極子との間の双極子・双極子相互作用を力として検出する。この方式は、従来の方式で大きな問題となっていた光の伝搬損失がほとんどなく、高感度化・高分解能化が容易である。この新しい概念の光学顕微鏡(光誘起力顕微鏡)で高分解能観察が可能かどうかを実験的に検討し、金(Au)薄膜表面上の量子ドットに局在する近接場光を1nm以下の空間分解能で測定することに成功した。また、銀(Ag)表面に局在する近接場光を原子分解能で測定することに世界で初めて成功した。今後、さらに、この光誘起力顕微鏡の画像化機構を解明できれば、光と物質との相互作用に関する理解が飛躍的に高まると期待される。

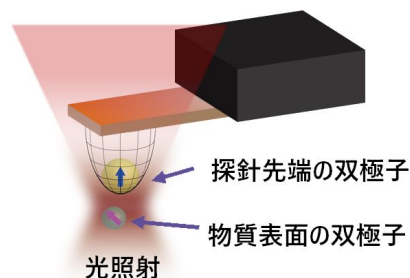


図1 力を検出する新しい近接場光学顕微鏡

2. 研究の目的

本研究の目的は、「力検出を用いた近接場光学顕微鏡(光誘起力顕微鏡)のさらなる超高感度化・超高分解能化を実現すると共に、その原子分解能観察の機構を解明すること」である。具体的な研究課題は、以下の3点である。

- 1) 光誘起力を原子分解能で観察するための最適条件を理論的・実験的に解明する。
- 2) 励起状態・非励起状態における単一分子の光誘起分極パターンを高分解能に観察し、その画像化機構を検討する。
- 3) 円偏光した光に対する分子の誘起分極パターンを高分解能に観察し、その画像化機構を検討する。

3. 研究の方法

本研究では、まず、光誘起力を原子分解能で観察するための最適条件を理論的・実験的に解明する。次に、励起状態・非励起状態における単一分子の光誘起分極パターンを高分解能に観察し、その画像化機構を解明する。また、円偏光した光に対する分子の誘起分極パターンを高分解能に観察し、その画像化機構を解明する。

4. 研究成果

1) 近接場光の最適観察条件の理論的検討

近接場光を高分解能に測定するために制限している因子(例えば、近接場光から力への変換効率や、カンチレバーの熱振動や変位検出計の雑音、カンチレバーのバネ定数や共振周波数、振動振幅などの測定条件)を理論的に検討し、近接場光を力として高分解能に測定するための条件を求める。その結果、近接場光を力として高分解能に測定するためには、高周波数の光強度変調を用いるヘテロダイン周波数変調法を用いているため、カンチレバーの振動振幅に最適な値が存在することを見出した。

2) カンチレバーの変位検出計の低ノイズ化

近接場光を高感度に測定するため、カンチレバーの変位検出計を低ノイズ化した(図2)。具体的には、現有の変位検出計では、光源のモードホップノイズが検出感度を制限しているため、低コヒーレンスの半導体レーザを導入し、変位検出計の低ノイズ化(20fm/√Hz以下のノイズ密度)を実現した。

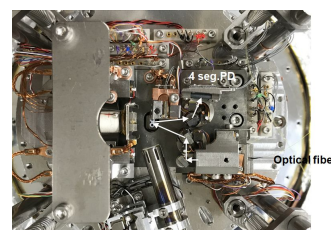


図2 変位検出系

3) 光変調振幅の超安定な光照射系の実現

近接場光を高感度に測定するためには、探針・試料間に照射する光の変調振幅を一定に保ち、カンチレバーの周波数シフトに現れる変調成分をロックインアンプで検出する必要がある(図3)。そこで、不要反射を極限まで低減し、光変調振幅の安定な光照射系を構築した。

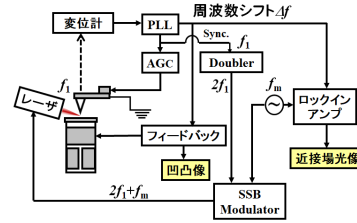


図3 近接場光分布の測定方法

4) 近接場光の最適観察条件の実験的検討

近接場光を最も高感度に測定するための条件を実験的に検討した。具体的には、光誘起力の探針・試料間距離依存性(図4)を測定し、数値計算により、様々なバネ定数や振動振幅のカンチレバーに対する光誘起力の探針・試料間距離依存性を導出した。この距離依存性に対して信号対雑音比を求め、最も高感度になるカンチレバーのバネ定数や共振周波数、振動振幅を求めた。その結果、近接場光を力として高感度に測定するための最適なカンチレバーのばね定数と振動振幅を導出した。

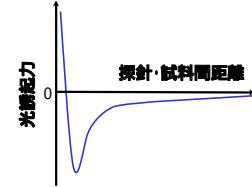


図4 光誘起力の探針・試料間距離依存性

5) 近接場光学顕微鏡の超高感度・超高分解能観察の実証

物質表面の構造と局在する近接場光の分布を原子スケールでより超高感度・超高分解能に観察できることを実証する。銀(Ag)の(001)表面上に吸着させた銅フタロシアニン分子(図5)を取り上げた。金属探針としては、金(Au)コート探針を用いた。

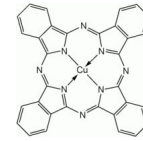


図5 銅フタロシアニン分子

6) 単一分子の誘起分極パターンの解明

上記5)で取り上げた銅フタロシアニン分子が、どのように撮像されるかを実験的に検討し、画像化機構を検討した。実験では、極低温・超高真空中で動作する光誘起力顕微鏡(図6)を用いて、分子が表面上で拡散しないようにして画像化した。また、単一分子を効率的に光照射するため、金属探針と金属基板(ギャップモード)による増強電場を用いた。その結果、銅フタロシアニン分子の光誘起力像では、分子の外側にあるベンゼン環部分で光誘起力が増加した。

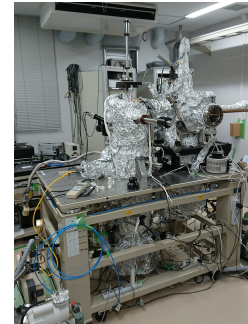


図6 極低温・超高真空環境で動作する光誘起力顕微鏡

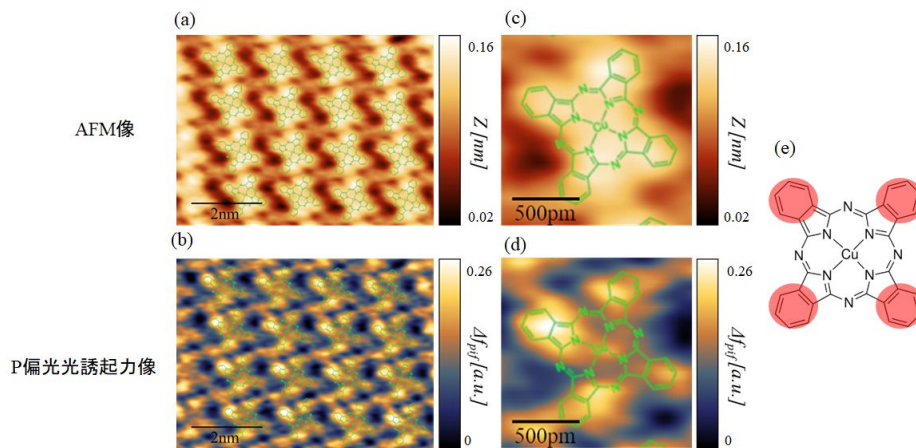


図7 銅フタロシアニン分子の(a)AFM像と(b)光誘起力像(走査範囲 $7.4 \times 5.5 \text{ nm}^2$)、銅フタロシアニン分子の(c)AFM像と(d)光誘起力像(走査範囲 $1.48 \times 1.48 \text{ nm}^2$)、(e)銅フタロシアニン分子のベンゼン環部分で光誘起力が増加した。

7) キラル分子の誘起分極パターンの取得に成功

円偏光入射光を用いて、銅フタロシアニン分子に対する光誘起分極パターンを高分解能に取得することに成功した。円偏光入射光に対して、銅フタロシアニン分子の内側において光誘起力が増大した。

5. 主な発表論文等

〔雑誌論文〕 計13件（うち査読付論文 13件／うち国際共著 1件／うちオープンアクセス 5件）

1. 著者名 Tatsuya Yamamoto, Hidemasa Yamane, Nobuhiko Yokoshi, Hisaki Oka, Hajime Ishihara, Yasuhiro Sugawara	4. 巻 18
2. 論文標題 Optical Imaging of a Single Molecule with Subnanometer Resolution by Photoinduced Force Microscopy	5. 発行年 2024年
3. 雑誌名 ACS Nano	6. 最初と最後の頁 1724-1732
掲載論文のDOI（デジタルオブジェクト識別子） 10.1021/acsnano.3c10924	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスとしている（また、その予定である）	国際共著 -
1. 著者名 Tatsuya Yamamoto and Yasuhiro Sugawara	4. 巻 94
2. 論文標題 Development of low-temperature and ultrahigh-vacuum photoinduced force microscopy	5. 発行年 2023年
3. 雑誌名 Review of Scientific Instruments	6. 最初と最後の頁 033702(1-11)
掲載論文のDOI（デジタルオブジェクト識別子） 10.1063/5.0132166	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -
1. 著者名 Junsuke Yamanishi, Hidemasa Yamane, Yoshitaka Naitoh, Yan Jun Li, and Yasuhiro Sugawara	4. 巻 120
2. 論文標題 Local Spectroscopic Imaging of a Single Quantum Dot in Photoinduced Force Microscopy	5. 発行年 2022年
3. 雑誌名 Appl. Phys. Lett.	6. 最初と最後の頁 161601(1-5)
掲載論文のDOI（デジタルオブジェクト識別子） 10.1063/5.0088634	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -
1. 著者名 Masato Miyazaki, Yasuhiro Sugawara, and Yan Jun Li	4. 巻 13
2. 論文標題 Direct measurement of surface photovoltage by AC bias Kelvin probe force microscopy	5. 発行年 2022年
3. 雑誌名 Beilstein Journal of Nanotechnology	6. 最初と最後の頁 712-720
掲載論文のDOI（デジタルオブジェクト識別子） 10.3762/bjnano.13.63	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスとしている（また、その予定である）	国際共著 -

1. 著者名 Junsuke Yamanishi, Yan Jun Li, Yoshitaka Naitoh, and Yasuhiro Sugawara	4. 巻 52
2. 論文標題 Nanoscale optical imaging with photoinduced force microscopy in heterodyne amplitude modulation and heterodyne frequency modulation modes	5. 発行年 2022年
3. 雑誌名 Journal of Photochemistry & Photobiology, C: Photochemistry Reviews	6. 最初と最後の頁 100532(1-10)
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1016/j.jphotochemrev.2022.100532	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -

1. 著者名 Masato Miyazaki, Yasuhiro Sugawara, Yan Jun Li	4. 巻 121
2. 論文標題 Dual-bias modulation heterodyne Kelvin probe force microscopy in FM mode	5. 発行年 2022年
3. 雑誌名 Appl. Phys. Lett.	6. 最初と最後の頁 241602(1-5)
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1063/5.0129433	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -

1. 著者名 Hidemasa Yamane, Nobuhiko Yokoshi, Hisaki Oka, Yasuhiro Sugawara, and Hajime Ishihara	4. 巻 31
2. 論文標題 Near-Field Circular Dichroism of Single Molecules	5. 発行年 2023年
3. 雑誌名 Optics Express	6. 最初と最後の頁 3415-3426
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1364/OE.476011	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -

1. 著者名 Ryo Izumi, Masato Miyazaki, Yan Jun Li and Yasuhiro Sugawara	4. 巻 14
2. 論文標題 High-low Kelvin probe force spectroscopy for measuring the interface state density	5. 発行年 2023年
3. 雑誌名 Beilstein Journal of Nanotechnology	6. 最初と最後の頁 175-189
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.3762/bjnano.14.18	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスとしている(また、その予定である)	国際共著 -

1. 著者名 Yuuki Adachi, Huan Fei Wen, Quanzhen Zhang, Masato Miyazaki, Yasuhiro Sugawara, Jan Brndiar, Lev Kantorovich, Ivan Stich, Yan Jun Li	4. 巻 126
2. 論文標題 Charge State Tristability of Oxygen Adatom on Rutile TiO ₂ (110)-(1×1) Surface Controlled by Atomic Force Microscopy	5. 発行年 2022年
3. 雑誌名 Journal of Physical Chemistry C	6. 最初と最後の頁 5064-5069
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1021/acs.jpcc.2c00347	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 該当する

1. 著者名 Ryo Izumi, Yan Jun Li, Yoshitaka Naitoh and Yasuhiro Sugawara	4. 巻 71
2. 論文標題 High-Low KPFM on a pn-Patterned Si Surface	5. 発行年 2022年
3. 雑誌名 Microscopy	6. 最初と最後の頁 98-103
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1093/jmicro/dfab055	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスとしている(また、その予定である)	国際共著 -

1. 著者名 Yuuki Adachi, Yasuhiro Sugawara and Yan Jun Li	4. 巻 15
2. 論文標題 Probing CO on a rutile TiO ₂ (110) surface using atomic force microscopy and Kelvin probe force microscopy	5. 発行年 2022年
3. 雑誌名 Nano research	6. 最初と最後の頁 1909 - 1915
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1007/s12274-021-3809-x	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -

1. 著者名 Masato. Miyazaki, Yasuhiro Sugawara and Yan Jun Li	4. 巻 37
2. 論文標題 Charge Behavior of Terminal Hydroxyl on Rutile TiO ₂ (110)	5. 発行年 2021年
3. 雑誌名 Langmuir	6. 最初と最後の頁 10588 - 10593
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1021/acs.langmuir.1c01845	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -

1. 著者名 Junsuke Yamanishi, Hidemasa Yamane, Yoshitaka Naitoh, Yan Jun Li, Nobuhiko Yokoshi, Tatsuya Kameyama, Seiya Koyama, Tsukasa Torimoto, Hajime Ishihara and Yasuhiro Sugawara	4. 巻 12
2. 論文標題 Optical force mapping at the single-nanometre scale	5. 発行年 2021年
3. 雑誌名 Nature communications	6. 最初と最後の頁 3865(1-7)
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1038/s41467-021-24136-2	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスとしている (また、その予定である)	国際共著 -

〔学会発表〕 計20件 (うち招待講演 5件 / うち国際学会 8件)

1. 発表者名 山田喬昭、菅原康弘
2. 発表標題 キラル光誘起力顕微鏡の開発
3. 学会等名 2023年第84回応用物理学会秋季学術講演会
4. 発表年 2023年

1. 発表者名 菅原康弘
2. 発表標題 S P Mの過去から未来まで
3. 学会等名 日本表面真空学会・マイクロビームアナリシス技術部会 (招待講演)
4. 発表年 2022年

1. 発表者名 Yasuhiro Sugawara, Tatsuya Yamamoto, Yan Jun Li
2. 発表標題 Atomic-scale Optical Properties of Pentacene Molecules Measured by Photoinduced Force Microscopy (PiFM)
3. 学会等名 The 23rd conference on Non-Contact Atomic Force Microscopy (NC-AFM) (国際学会)
4. 発表年 2022年

1. 発表者名 Tatsuya Yamamoto and Yasuhiro Sugawara
2. 発表標題 Atomic-scale Measurement of Photoinduced Force between a Tip and the Electron Orbital of C60 Single-molecule
3. 学会等名 The 23rd conference on Non-Contact Atomic Force Microscopy (NC-AFM) (国際学会)
4. 発表年 2022年

1. 発表者名 Tatsuya Yamamoto and Yasuhiro Sugawara
2. 発表標題 First measurement of the photoinduced force acting between tip and the electron orbital of the C60 single-molecule
3. 学会等名 The 22nd International Vacuum Congress (IVC-22) (国際学会)
4. 発表年 2022年

1. 発表者名 齋藤一貴、山本達也、山田喬昭、菅原康弘
2. 発表標題 光誘起力顕微鏡による有機薄膜pn接合の光誘起力と光起電力の同時測定
3. 学会等名 2022年第83回応用物理学会秋季学術講演会
4. 発表年 2022年

1. 発表者名 和泉遼、宮崎雅大、李艶君、菅原康弘
2. 発表標題 界面状態密度を測定できる高周波と低周波の 交流バイアス電圧を用いるケルビンプローブ力分光法
3. 学会等名 2023年度第70回 応用物理学会春季学術講演会
4. 発表年 2023年

1. 発表者名 菅原康弘、宮崎雅大、李艶君
2. 発表標題 バルク状態と表面状態の表面電位を分離測定可能なケルビンプロープ力顕微鏡の開発
3. 学会等名 日本顕微鏡学会学術講演会（招待講演）
4. 発表年 2021年

1. 発表者名 山西 絢介, 山根 秀勝, 余越 伸彦, 鳥本 司, 石原 一, 菅原 康弘
2. 発表標題 光誘起力顕微鏡による光圧分光マッピング
3. 学会等名 第82 回応用物理学会秋季学術講演会
4. 発表年 2021年

1. 発表者名 山本達也、福澤哉太、菅原康弘
2. 発表標題 光誘起力顕微鏡による有機薄膜光学特性のナノスケール観測
3. 学会等名 第82 回応用物理学会秋季学術講演会
4. 発表年 2021年

1. 発表者名 Masato Miyazaki, Yasuhiro Sugawara and Yan Jun Li
2. 発表標題 Charge behavior of terminal hydroxyl on rutile TiO ₂ (110) surface
3. 学会等名 The 5th international symposium on elucidation of next generation functional materials・surface and interface properties (国際学会)
4. 発表年 2021年

1. 発表者名 Zhang Qu, Jiuyan Wei, Xiaopeng Liu, Yasuhiro Sugawara, YanJun Li
2. 発表標題 Atomic structure and electron distribution of ring-like Co cluster on Si (111) surface by NC-AFM/KPFM at 78 K
3. 学会等名 The 5th international symposium on elucidation of next generation functional materials · surface and interface properties (国際学会)
4. 発表年 2021年

1. 発表者名 Qiang Zhu, Yuuki Adachi, Yasuhiro Sugawara and Yanjun Li
2. 発表標題 Water molecule and hydroxyl manipulation on TiO ₂ (110) surface by AFM/KPFM
3. 学会等名 The 5th international symposium on elucidation of next generation functional materials · surface and interface properties (国際学会)
4. 発表年 2021年

1. 発表者名 Tatsuya Yamamoto, Kanata Fukuzawam Yasuhiro Sugawara
2. 発表標題 High resolution imaging of optical property of pentacene thin film by photoinduced force microscopy using gap-mode plasmon
3. 学会等名 The 9th International Symposium on Surface Science (国際学会)
4. 発表年 2021年

1. 発表者名 Tatsuya Yamamoto, Kanata Fukuzawam Yasuhiro Sugawara
2. 発表標題 High resolution imaging of photoinduced dipoles on pentacene film by photoinduced force microscopy
3. 学会等名 The 29th International Colloquium on Scanning Probe Microscopy (国際学会)
4. 発表年 2021年

1. 発表者名 菅原康弘
2. 発表標題 ケルビンプローブ力顕微鏡と光誘起力顕微鏡の最近の展開
3. 学会等名 NIMS先端計測シンポジウム2022 (招待講演)
4. 発表年 2022年

1. 発表者名 宮崎 雅大, 菅原 康弘, 李 艶君
2. 発表標題 ケルビンプローブ力顕微鏡の交流電圧制御による表面光起電力の直接測定
3. 学会等名 第69回応用物理学会春季学術講演会
4. 発表年 2022年

1. 発表者名 Zhang Qu, Jiuyan Wei, Xiaopeng Liu, Sugawara Yasuhiro Sugawara, Yanjun Li
2. 発表標題 Atomic structure and electron distribution of ring-like Co cluster on Si (111) surface by NC-AFM/KPFM at 78 K
3. 学会等名 第69回応用物理学会春季学術講演会
4. 発表年 2022年

1. 発表者名 山西 絢介, 山根 秀勝, 余越 伸彦, 鳥本 司, 石原 一, 菅原 康弘
2. 発表標題 光誘起力顕微鏡 光誘起力顕微鏡 法によるナノスケール での光圧マッピング
3. 学会等名 第69回応用物理学会春季学術講演会 (招待講演)
4. 発表年 2022年

1. 発表者名 菅原康弘
2. 発表標題 光誘起力顕微鏡の最近の展開
3. 学会等名 第69回応用物理学会春季学術講演会（招待講演）
4. 発表年 2022年

〔図書〕 計0件

〔産業財産権〕

〔その他〕

大阪大学大学院工学研究科 物理学系専攻 応用物理学コース ナノ物性工学領域
<http://nanophysics.ap.eng.osaka-u.ac.jp/>

6. 研究組織

	氏名 (ローマ字氏名) (研究者番号)	所属研究機関・部局・職 (機関番号)	備考
研究分担者	李 艶君 (Li Yan Jun) (50379137)	大阪大学・大学院工学研究科・准教授 (14401)	

7. 科研費を使用して開催した国際研究集会

〔国際研究集会〕 計0件

8. 本研究に関連して実施した国際共同研究の実施状況

共同研究相手国	相手方研究機関
---------	---------