

科学研究費助成事業 研究成果報告書

平成 29 年 7 月 31 日現在

機関番号：14401

研究種目：基盤研究(S)

研究期間：2012～2016

課題番号：24221009

研究課題名(和文)キラル分子系の一分子科学

研究課題名(英文)Chiral science of an individual molecule

研究代表者

桑原 裕司 (KUWAHARA, YUJI)

大阪大学・工学研究科・教授

研究者番号：00283721

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 146,000,000円

研究成果の概要(和文)：自然は対掌を好む。すべての生体分子は片方の対掌性を持つという「ホモキラリティー」現象が、いつの段階で生じたかは生物の進化上の未解決課題の一つである。組成・質量・電子状態が同一であるキラル有機分子の対掌性は、光学活性測定によってのみ区別される。本研究では、円偏光フォトンSTM、探針誘起円偏光ラマン散乱分光分析法を新規に開発し、合成、実空間観察・電子・振動状態解析、偏光発光検出、円偏光ラマン振動分析、第一原理理論計算解析という一連のプロセスを通じて、キラル分子を科学する。

研究成果の概要(英文)：In the field of biomolecular science, "chirality" is one of the most important properties. All of the biological molecules are alternative enantiomers which show optical activity. An evolutionary origin of such a homo-chirality of biomolecules is still one of the mysteries of nature. So far, the optical activities have been evaluated by the methods in macroscopic scale such as circular dichroism and optical rotation dispersion. For clarifying causality between the optical activities and atomic/electronic configurations, it is quite attractive to investigate the optical properties of chiral molecules at nanoscale. In this research, we construct a combined analysis system for evaluating various properties of a chiral molecular nano-systems, and then proceed mainly to observe the right and left circularly polarized light emission distinctively using scanning tunneling microscopy light emission spectroscopy, tip-enhanced Raman scattering spectroscopy, and so on.

研究分野：複合新領域

キーワード：一分子科学 キラル分子 円偏光発光

1. 研究開始当初の背景

自然は対掌を好む。地球上での生体分子活性において、アミノ酸や糖などすべての生体分子は片方の対掌性を持つ分子であり、このようなホモキラリティーが、いつの段階で生じたかは生物の進化上の未解決課題の一つである。現在、分子の「構造対掌性(キラリティー)」と「光学活性」は同一の意味で使用されている。これまでに旋光計測や円偏光二色性計測など、マクロスケールの光学活性計測・評価はなされてきたが、単一分子レベルでの光学活性評価は未踏であり、キララー分子の光学活性発現の起源は、未解明である。

一方、単一分子レベルでの基本物性を探索するため、機能化された各種モードのSTMを用いて、原子構造、電子物性、スピン構造などが、様々な系において解明されてきた。しかし、光学物性の中でも単一分子のキラリティーに由来する光学活性を直接計測したという例はない。

2. 研究の目的

本研究では、円偏光フォトン STM、探針誘起円偏光ラマン散乱分光分析法を新規に開発し、キララー分子の合成・選択抽出、単一分子の実空間観察・電子状態解析・振動解析、円偏光発光検出、対掌性を区別したラマン振動分析、第一原理計算による発光メカニズム解析という一連のプロセスを通じて、キララー分子を科学する。キラリティーを有する単一分子においては、対掌性に関与する電子系から発生したフォトンはず必ず偏光するはずであり、それを検出できる偏光分析系をSTMシステムに組み込めれば、単一分子レベルでのキラリティー解析が可能である。

3. 研究の方法

本研究では、これまでに開発した極低温・超高真空(UHV)フォトン STM に、発生するフォトンの円偏光分析法を付加する(STM-CLE)ことにより、単一分子の構造キラリティーと電子状態との相関を科学する。さらに、探針誘起円偏光ラマン散乱分光(CD-TERS)を整備し、対掌性を区別した振動分光解析を行うことによりエナンチオマー分子を科学する。今回開発・整備しキララー分子系の一分子科学に供する超高真空極低温 STM 複合解析システムは以下の手法を持つ。

- (A) 原子スケール実空間観察：
 - ・極低温 UHV STM
 - ・UHV STM-CLE(発光強度分布計測)
- (B) キララー分子の電子状態解析：
 - ・UHV STS
 - ・UHV STM-LE(スペクトル分析)
- (C) キララー分子の振動解析：
 - ・極低温 UHV IETS
 - ・極低温 UHV CD-TERS

これらの測定手法により、実空間・原子スケールで、申請グループ自ら合成するキララー

子系の電子状態、振動状態解析を解析する。それとともに、第一原子計算による電子状態解析から、キラリティーの発現メカニズムを単分子レベルで明らかにする。

4. 研究成果

(1)STM-CV-TERS 手法の確立

STM をベースにした、円偏向探針誘起ラマン散乱分光装置の作製を行い、主に、カーボンナノチューブを資料として用いてその性能評価を行った。図1に観察した単層カーボンナノチューブのSTM像と、その高さプロファイル、および、×印で取得したラマンスペクトルを示す。局所領域でのラマンスペクトルを取得するために差分スペクトル(探針をアプローチした時のスペクトル(near-field)から探針を遠ざけたスペクトル(far-field)を差し引いたもの)法を採用した結果、一連のデータ解析から、構築したSTM-CD-TERSの空間分解能は、数nm、探針増強効果は、最大で約10万倍であることがわかった。この結果は単分子レベルでの局所ラマン分光スペクトルを十分取得可能であることを示した(発表論文6)。また、TERS計測に用いるAu探針の作製技術を改良し、TERS測定で十分な増強効果を示すAu探針が探針先端半径に依存すること、また先端半径制御を再現性良く制御できるプロセスを提案・実証した(発表論文3)。

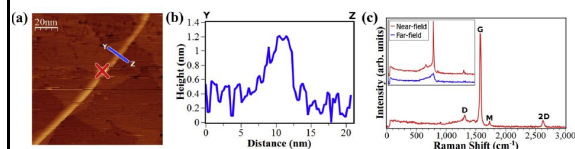


図1 単層カーボンナノチューブの (a) STM 像と(b) 高さプロファイルと、STM 像中×印で取得した差分ラマンスペクトル (near-field スペクトルから、far-field スペクトルを差し引いたもの)

(2)ヘリセン分子のナノスケール評価

(2-1)実空間観察・電子状態解析

ヘリセン分子はベンゼン環、チオフェン環がつながる比較的単純な構造ながら、強い自然円偏光を示すキララー分子として知られる(図2上)。図2(中)では m-type 分子 Au(111)表面上での自己組織化構造その高分解能像を示す。明らかな分子のらせん構造が確認された。一方、局所電子状態の解析においてキララー分子認識に関する明瞭な結果が得られた。図2(下)に m-type およびラセミ分子による自己組織化構造上の STS スペクトルを示す。ラセミ分子上では非占有状態に明らかに状態が現れ、異なるエナンチオマー分子間で出現する新たな電子準位と対応している。以上のように、一分子

レベルの分子像および電子状態からキラル分子の観察及びその相互作用を明らかにした(発表論文 5)。また、非弾性トンネル分光スペクトル (IETS) を取得し、ヘリセン分子内の CH 伸縮振動と空間分解能の相関について解析した。その結果、CH 伸縮振動の IETS において空間分解能 2 ~ 3 nm を達成した。

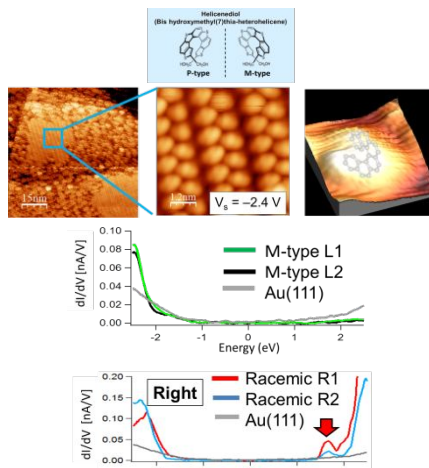


図2 上からヘリセン分子の各エナンチオマー構造、金表面上に自己組織化したM体ヘリセンのSTM像、M-ヘリセン、ラセミ体ヘリセンの自己組織化構造上でのSTSスペクトルを示す。

(2-2) TERS 測定下での局所化学反応

ヘリセン分子が形成する自己組織化構造を試料にして、STM-TERS 計測を行った結果、安定した TERS スペクトル取得に成功した。通常、吸着有機分子の TERS 計測では、レーザー光入射及び探針プラズモン誘起による局所強電場・局所加熱により、ラマンスペクトルが不安定に振動する現象(プリンキング現象)が観測される。これは、分子の脱離、拡散、分解等による影響が大きい。今回 TERS 計測中でも構造が変化しない自己組織化構造を用いることで、このプリンキング現象が軽減することがわかった。また、新たな知見として、TERS 計測により誘起された局所化学反応を特定することに成功した。図 3 にその模式図を示す。TERS 環境下

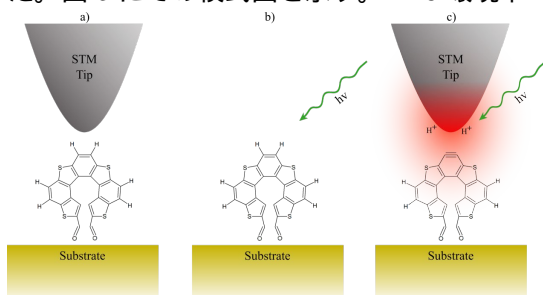


図3 TERS 測定中、探針直下で発生する脱水素化と CC 三重結合状態形成の模式図。脱水素化は、探針先端の局所電場、局所加熱状態、Ag 探針の触媒反応が起因している。

で、局所的な脱水素化と、それに伴う CC 三重結合が形成されることがスペクトル解析からわかった。

(3) 光学非対称性の評価

(3-1) 光学非対称性評価のための、吸着基板制御

固体基板に吸着した分子系からの STM-LE を効率よく取得するためには、適切な基板設定が必要となる。金属基板に直接吸着した有機分子は、トンネル電流によって誘導される励起エネルギーが、急速に基板にエネルギー移動するため、通常は、金属基板に適切な絶縁膜を作製することが必要である。今回は NiAl (110) 基板上に酸素を暴露・加熱することにより、酸化アルミニウム超薄膜を作製し、実験に供した。図 3 に、 $Al_2O_3/NiAl(110)$ 表面の高分解能 STM 像と、そのフーリエ変換像を示す。本表面は、これまで報告されてきた酸化膜作製プロセスを一部変更することにより、原子レベルで平坦かつ完全結晶ライクの表面を得ることに成功している(発表論文 1)。

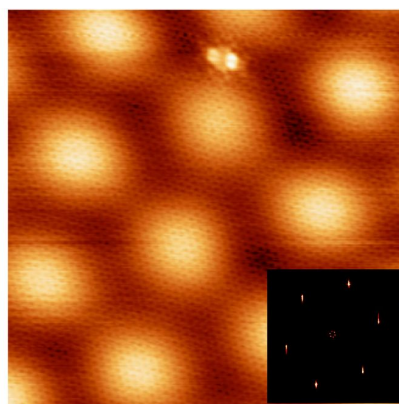


図4 NiAl (110) 表面上に構築した Al 酸化膜の高分解能 STM 像とそのフーリエ変換像。格子定数は $0.27 \times 0.22 \text{ nm}$ で、 $\alpha\text{-}Al_2O_3(0001)$ 面が観察されている。

(3-2) キラル PTCDI 分子の光学活性評価

構築した STM-CLE 計測システムを用いて、独自に合成したキラル PTCDI 分子の光学非対称性を、単分子レベルで評価した。NiAl (110) に AlO_3 酸化膜をバッファー層として蒸着した表面上に分子を吸着させた。分子の吸着量によって、離散的に分子がクラスターを形成する領域から、自己組織化構造を形成するまで広範囲に分子の吸着量を制御した試料を準備した。分子発光においては、発光強度および発光スペクトルとも、強いバイアス依存性があることがわかり、その発光起源について、詳細に評価した(発表論文 2)。光学非対称性評価では、

トポグラフィ像と同期して、左右円偏光発光 (L-, R-CPL) を検出することに成功した。光学非対称性は g ファクター ($g_{STM} = 2(I_L - I_R) / (I_L + I_R)$) によって評価し、ナノスケールでの光学非対称性をマッピングすることに成功した。図4では、R体、S体キラルPTCDI分子を逐次蒸着した表面のトポ像、各 CPL 発光像及び g マッピング像を示す。両エナンチオマーの分子クラスターが赤および青の領域で区別できている。また分子上で発光スペクトル取得にも成功し、キラルPTCDI分子の電子振動準位から分子発光であることを特定した。これら光学非対称性に関して驚くべき知見が得られた。表面上では、溶液中に比べて光学非対称性の極性が反転し、またその強度が数10倍に増強することがわかり(図4下ヒストグラム)、分子の相互作用及び基板吸着の影響から、分子スケールで新たなキラリティが発現することを確認した。また、円偏光を分離したスペクトル解析においても、フォトンマッピングと同様な結果が得られ、また特異な光学非対称性の原因が、キラルPTCDI分子のペリレン基の混成軌道によって得られることが判明した。

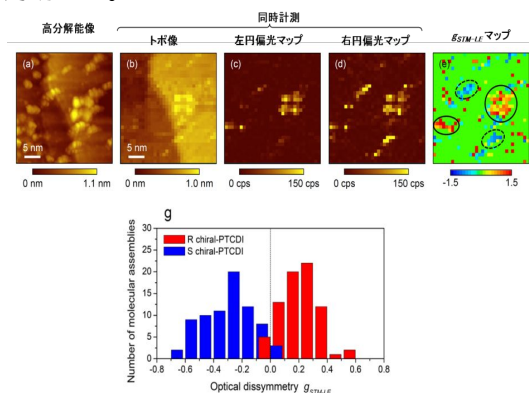


図4 R体およびS体PTCDI分子を別々に同じ表面上に蒸着したときのSTM-CLE測定結果。 g マップで赤色及び青色の部分がそれぞれR体、S体のPTCDIに対応する。下は、100個程度のクラスターから得られた g ファクターのヒストグラム。

(3-3) 単層カーボンナノチューブ (SWNT) からの円偏光ラマン計測

SWNTのカイラリティは、グラフェンシートからの巻き方であるカイラル指数で指定されるが、通常、右巻きおよび左巻きのSWNTは区別していない。本研究では、平成24年度までに構築、測定試験を完了したCD-TERSシステムを用いて、表面に担持したSWNTにおいて円偏光ラマンスペクトルを取得し、左右の螺旋の区別を試みた。まず、通常のTERS測定において、探針を観察されるSWNTの直上にアプローチした状態 (Tip in) では、探針を表面から離れた状態 (Tip out) に比べ

てラマンピークが数倍に大きく観察された。このことから、探針先端のプラズモン共鳴により、 10^6 倍の探針誘起(増強)ラマンスペクトルが得られたことが分かった。一方、図5にSTMの形状像と像中×で示した点での円偏光ラマンスペクトルを示した。探針を表面から離れた状態 (Tip out) では表面上に複数存在するSWNTからの平均情報が得られるが、Tip-in状態では、明らかに右円偏光 (RCPL) のシグナルがより増強されていることがわかる。この結果は、STM像で観察されるSWNTが右巻きであることを示している。本成果は構築したCD-TERSシステムが正常に稼働していることと共に、研究代表者の知る限りでは偏光分離したラマン散乱分光による振動スペクトルを単一分子レベルで成功した世界初の成果である。

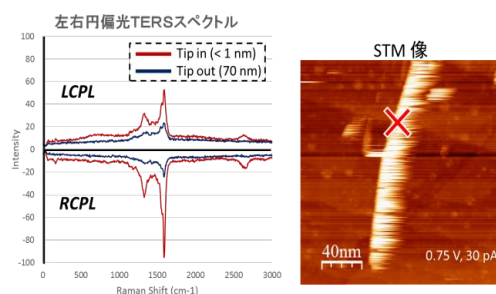


図5 単一のSWNTから取得したCD-TERSスペクトル。STMで観察されるSWNTは右巻きのCNTであることがわかる。

(4) キラル分子とのホストゲスト反応による、掌性、直径、金属性を区別したSWNTの高効率精製

市販されているSWNTにおいては、そのらせん構造(右巻き、左巻き)が制御されたSWNTを得ることは不可能である。分担者小松らは、これまで2枚のポルフィリンと剛直なスペーサーから成る"分子ピンセット"と呼ばれる分子を用いて、直径とらせん構造が高度に制御されたSWNTを得ることに成功してきた。今回、直径が1nm以上の比較的大きなSWNTにおいて、これまでのほさみ(tweezer)状の分子に対してノギス(caliper)状のキラル分子を新規に合成してSWNTの選択精製を行い、金属性の選択も含めたSWNTの高効率分離・精製に成功(業績8)した。また、新たに合成したジペリレンキラル分子を用いたキラルSWNT認識・選択精製にも成功(発表論文9)した。

(5) 第一原理計算を用いたキラル分子系の電子状態解析

有機材料の電子的・光学的性質を精度よく予測するためには、現在幅広く用いられている密度汎関数理論(DFT)における一般化密度勾配近似(GGA)を超える理論的枠組

みを用いる必要がある。本研究においては、1) GW近似による有機材料の電子状態の高精度な予測(業績 11) および、2) 時間依存密度汎関数理論(TDDFT) による有機分子の光学的性質の予測の二つに重点をおいて研究を行った。これらの知見をベースに、CD スペクトル、および、分子間相互作用の CD スペクトルへの影響について計算プログラムの構築が完了し、計算を開始した。その結果、キラル PTCDI 二量体では、隣接する PTCDI 基の近接状態によって、光学非対称性が反転するという結果が得られた。また、異なる溶液中での複数のキラル PTCDI 分子の動的挙動を追跡したところ、難溶性溶媒では、二量体を形成しやすくなっていることがわかり、実験結果をよく反映していることがわかった。

5. 主な発表論文等

(研究代表者、研究分担者及び連携研究者には下線)

[雑誌論文](計 10 件)

- [1] P. Krukowski, S. Chaunchaiyakul, Y. Minagawa, N. Yajima, M. Akai-Kasaya, A. Saito, and Y. Kuwahara, "Anomalous hexagonal superstructure of aluminum oxide layer grown on NiAl(110) surface", *Nanotechnology* 27 (2016) 455708 (9pp), 査読有, DOI:10.1088/0957-4484/27/45/455708
- [2] P. Krukowski, T. Tsuzuki, Y. Minagawa, N. Yajima, S. Chaunchaiyakul, M. Akai-Kasaya, A. Saito, Y. Miyake, M. Katayama, and Y. Kuwahara "Detection of Light Emission from (S) PTCDI Molecules Adsorbed on Au(111) and NiAl(110) Surfaces Induced by a Scanning Tunneling Microscope", *J. Phys. Chemistry C*, 120 (2016) 3964-3977, 査読有, DOI: 10.1021/acs.jpcc.5b12313
- [3] S. Chaunchaiyakul, T. Yano, P. Krukowski, Y. Kuwahara, "Effect of Surface Tension on Self-Termination in Au Tip Fabrication for Tip-Enhanced Raman Spectroscopy", *Jap. J. Appl. Phys.*, 55 (2016) 98003, 査読有, DOI:10.7567/JJAP.55.098003
- [4] M. Akai-Kasaya, Y. Okuaki, S. Nagano, T. Mitani and Y. Kuwahara, "Coulomb-blockade transport in two-dimensional conductive polymer monolayer", *Phys. Rev. Lett.*, 115 (2015) 196801-196802, 査読有, DOI:10.1103/PhysRevLett.115.196801
- [5] S. Chaunchaiyakul, P. Krukowski, T. Tsuzuki, Y. Minagawa, M. Akai-Kasaya, A. Saito, H. Osuga, and Y. Kuwahara, "Self-Assembly Formation of M-Type Enantiomer of 2,13-Bis(hydroxymethyl)[7]-thiaheterohelicene Molecules on Au(111) Surface Investigated by STM/CITS", *J.*

- Phys. Chem. C*, 119(37) (2015) 21434-21442, 査読有, DOI: 10.1021/acs.jpcc.5b04961
- [6] S. Chaunchaiyakul, T. Yano, K. Khoklang, P. Krukowski, M. Akai-Kasaya, A. Saito, Y. Kuwahara, "Nanoscale analysis of multiwalled carbon nanotube by tip-enhanced Raman spectroscopy", *Carbon*, 99(2016)642-648, 査読有, DOI:10.1016/j.carbon.2015.12.090
- [7] A. Setiadi, M. Akai-Kasaya, A. Saito, and Y. Kuwahara, "Advantages of flattened electrode in bottom contact single-walled carbon nanotube field-effect transistor", *Appl. Phys. Lett.*, 105 (2014) 93506, 査読有, DOI: 10.1063/1.4893748
- [8] Gang Liu, A. F. M. M. Rahman, S. Chaunchaiyakul, T. Kimura, Y. Kuwahara, and N. Komatsu, "Bis(tert-butylpyrene) Nanotweezers and Nanocalipers: Enhanced Extraction and Recognition Abilities for Single-Walled Carbon Nanotubes", *Chem. Eur. J.*, 19 (2013) 16221-16230, 査読有, DOI: 10.1002/chem.201302799
- [9] Gang Liu, Feng Wang, S. Chaunchaiyakul, Y. Saito, A. Bauri, T. Kimura, Y. Kuwahara, N. Komatsu, "Simultaneous Discrimination of Diameter, Handedness, and Metallicity of Single-Walled Carbon Nanotubes with Chiral Diporphyrin Nanocalipers", *J. Am. Chem. Soc.*, 135 (2013) 4805-4814, 査読有, DOI: 10.1021/ja312519s
- [10] T. Nakayama, O. Kubo, Y. Shingaya, S. Higuchi, T. Hasegawa, C.-S. Jiang, T. Okuda, Y. Kuwahara, K. Takami, M. Aono, "Development and Application of Multiple-Probe Scanning Probe Microscopes", *Adv. Mater.*, 24, 13 (2012) 1675-1692, 査読有, DOI: 10.1002/adma.201200257

[学会発表](計 10 件)

- [1] Y. Kuwahara, S. Chaunchaiyakul, A. Setiadi, P. Krukowski, H. Osuga, A. Saito, M. Akai-Kasaya, "Chemical Analysis of Nanomaterials Studied by Tip-enhanced Raman Spectroscopy", 13th International Conference of Computational Methods in Sciences and Engineering, 2017.4.21-25 The MET Hotel, Thessaloniki Greece (Invited).
- [2] Y. Kuwahara, S. Chaunchaiyakul, A. Setiadi, P. Krukowski, "Chemical Analysis of Nanomaterials by Tip-enhanced Raman Scattering Spectroscopy", The 2nd international symposium on "Recent Trends in Analysis Techniques for Functional Materials and Devices", 2017.1-17-19, Icho-Kaikan, Osaka University, Japan (Invited).
- [3] Y. Kuwahara, S. Chaunchaiyakul, A. Setiadi, P. Krukowski, "Chemical Analysis of Nanomaterials by Tip-enhanced Raman Scattering Spectroscopy", International

Workshop on Advanced Materials and Nanotechnology 2016 (IWAMN 2016), 2016.11.03-11.05, VNU University of Science, Hanoi, Vietnam (Invited).

[4] 桑原 裕司 "有機分子のキラリティとSTM発光(Chirality of molecules studied by Scanning-tunneling-microscopy-induced light-emission)",

ナノプローブテクノロジー第167委員会第84回研究会、2016.11.1、東京大学生産技術研究所,東京(依頼講演)

[5] Y. Kuwahara, "Nanoscale analysis of carbon nanotubes by tip-enhanced Raman spectroscopy", SPIE Optics + Photonics, 2016.08.28-09.01, San Diego Convention Center, San Diego, California (Invited).

[6] Y. Kuwahara, A. Fujiki, A. Saito, M. Akai-Kasaya, "Nanoscale Evaluation of Optical Activity for Chiral molecules Studied by STM-LE Technique", The International Symposium on "Recent Trends in Analysis Techniques for Functional Materials and Devices" 3-4 Dec. 2015, Osaka University, Osaka (Invited).

[7] Y. Kuwahara, A. Fujiki, S. Chaunchaiyakul, P. Krukowski, H. Osuga, "Nanoscale Investigation on Chiral Molecular systems", the Collaborative Conference on 3D and Materials Research (CC3DMR) 2015 15-19 June, BEXCO, Busan, South Korea (Invited).

[8] 桑原裕司「キラル分子系の一分子科学」平成26年度化学系学協会東北大会、2014 20-21Sep., 山形大学米沢キャンパス,山形(招待講演).

[9] Y. Kuwahara, A. Fujiki, S. Chaunchaiyakul, P. Krukowski, M. Akai-Kasaya, and A. Saito, "Nanoscale Evaluation of Optical Activity in Chiral Molecules", the 4th Thailand International Nanotechnology Conference (NanoThailand 2014) 26-28 Sep 2014 Thailand Science Park Convention Center, Pathumthani, Thailand (Invited).

[10] Y. Kuwahara, "Nanoscale Evaluation of Optical Activity of Chiral Perylene Derivative Studied by Scanning-Tunneling-Microscopy-Induced Light Emission Technique", Symposium on Surface and Nano Science 2013 (SSNS '13), 15-18 Jan. 2013, Hotel Jurin, Yamagata, Japan (Invited)

〔産業財産権〕

出願状況(計 1件)

名称: "単一有機分子の酸化還元反応を利用した二端子多経路確率共鳴素子"

発明者: 赤井恵、桑原裕司、松本卓也、川合

知二

権利者: 国立大学法人大阪大学

種類: 特許

番号: 特願 2012-191759

出願年月日: 2012年8月31日

国内外の別: 国内

取得状況(計 1件)

名称: 二端子多経路確率共鳴素子

発明者: 赤井 恵、桑原 裕司、松本 卓也、川合 知二

権利者: 国立大学法人大阪大学

種類: 特許

番号: 第 6108381 号

取得年月日: 2017年3月17日

国内外の別: 国内

〔その他〕

ホームページ等

<http://www-ss.prec.eng.osaka-u.ac.jp/>

6. 研究組織

(1) 研究代表者

桑原 裕司 (KUWAHARA YUJI)

大阪大学・大学院工学研究科・教授

研究者番号: 00283721

(2) 研究分担者

片山 光浩 (KATAYAMA MITSUHIRO)

大阪大学・大学院工学研究科・教授

研究者番号: 70185817

(3) 研究分担者

小川 琢治 (OGAWA TAKUJI)

大阪大学・大学院理学研究科・教授

研究者番号: 80169185

(4) 研究分担者

小松 直樹 (KOMATSU NAOKI)

京都大学・大学院人間環境学研究科・教授

研究者番号: 30253008

(5) 研究分担者

森川 良忠 (MORIKAWA YOSHITADA)

大阪大学・大学院工学研究科・教授

研究者番号: 80358184

(6) 研究分担者

赤井 恵 (AKAI MEGUMI)

大阪大学・大学院工学研究科・助教

研究者番号: 50437373

(7) 連携研究者

齋藤 彰 (SAITO AKIRA)

大阪大学・大学院工学研究科・准教授

研究者番号: 90294024

(8) 連携研究者

大須賀 秀次 (OOTSUKA HIDEJI)

和歌山大学・システム工学部・准教授

研究者番号: 50304184

(9) 連携研究者

久保 理 (KUBO OSAMU)

大阪大学・大学院工学研究科・准教授

研究者番号: 70370301