

科学研究費助成事業 研究成果報告書

平成30年9月2日現在

機関番号：14202

研究種目：基盤研究(C) (一般)

研究期間：2014～2017

課題番号：26390027

研究課題名(和文) 走査トンネル顕微鏡を用いた時間分解磁気円二色性スペクトルナノ顕微鏡の試作

研究課題名(英文) Prototype of Time-resolved Magnetic Circular Dichroism Spectroscopic Nanoscope Using Scanning Tunneling Microscope

研究代表者

目良 裕 (Mera, Yutaka)

滋賀医科大学・医学部・教授

研究者番号：40219960

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 3,900,000円

研究成果の概要(和文)：磁場中にある試料に、右回りと左回りの円偏光を切り替えて光を照射し、その励起や吸収の違いから分光学的情報を得る磁気円二色性分光と、原子分解能を持つ走査トンネル顕微鏡を組み合わせた新しい顕微ナノ分光実験系を試作した。探針電場増強度の考察から、円偏光変調を用いる場合は、通常の光STMに比べ、電場増強効果が期待できないことがわかった。二色性分光の試料の候補として、アミロイドのプローブ顕微鏡を用いた原子レベルでの構造評価を行い、繊維化した組織と初期凝集核を観察することができた。

研究成果の概要(英文)：A new experimental system of microscopic nano-spectroscopy was prototyped, combining magnetic circular dichroism spectroscopy and scanning tunneling microscope with atomic resolution. From the consideration of local optical field enhancement in the vicinity of a metal tip, it was found that optical field enhancement is very weak when circular polarization modulation is used, as compared with ordinary light STM. As a sample candidate for dichroic spectroscopy, structural evaluation of amyloid beta at the atomic level was performed. Fibrils and aggregation nuclei of amyloid beta were observed by scanning probe microscopes.

研究分野：表面科学、ナノ構造

キーワード：走査トンネル顕微鏡 磁気円二色性 探針増強効果

1. 研究開始当初の背景

電子スピンの性質を利用して、従来の電子素子とは原理の異なる素子を実現しようとするスピントロニクスは、集積回路の微細化が限界に近付きつつある現在、その状況を打開する有力な新技術の候補として多くの研究がなされている。このスピントロニクスに用いられる材料である磁性半導体の物性を探る測定手法のなかで、磁気円二色性分光法(MCD)は、右左の円偏光による励起で、上向きスピンと下向きスピンを持つ電子を偏極励起し、その吸収の差を分光学的情報として得る手法で、価電子帯のスピン軌道相互作用についての情報が得られ、Zeeman 分裂や不純物バンドも検出できるなど、非常に強力な手法と言える。

スピントロニクス材料は、ナノスケールでの微細構造が材料の機能の発現に結びついていることが多く、微細な空間分解能を持った測定が重要である。また量子コンピュータへの応用が期待されているスピントロニクス材料においては、スピン偏極をできるだけ長く保持することが求められ、その緩和のダイナミクスを測定することが必須であり、スピンの情報を含んだ電子状態をナノスケールで、かつ時間分解ダイナミクスとして測定できる手法が応用面からも学術面からも強く求められている。

MCD は光吸収スペクトルの円偏光の向きの違いによる差を測定するもので、基本的には光吸収を測定する。光学的スペクトルのなかで、「発光」スペクトルに関しては、これまで走査プローブ顕微鏡を使って波長限界以下の空間分解能をもって顕微的に測定する技術はあったが、物質を問わず(非発光性物質でも)起こる「光吸収」のスペクトルを測定するナノ顕微分光技術はつい近年まで存在しなかった。ここ 15 年ほどに報告された、プローブ顕微鏡を用いた光吸収測定手法についても一般的に行われているとは言えず、特に MCD あるいは円二色性(CD)の違いによる吸収スペクトルをプローブ顕微鏡で測定した報告例はない。

2. 研究の目的

本研究では、3次元空間でナノスケールの分解能を持ち、時間空間でピコ秒の分解能を持つナノ顕微光吸収分光法に磁気円二色性分光法を組み合わせ、試料のスピン情報を含む電子構造を上記の分解能で測定可能な新しいナノ顕微分光装置を試作する。ナノ顕微光吸収分光法は、走査プローブ顕微鏡のうち、トンネル電流を用いて原子像を得る走査トンネル顕微鏡(Scanning Tunneling Microscopy: STM)と光照射を組み合わせ、原子スケールでの光吸収スペクトルを測定する手法である。また試作したシステムの有効性を検証するため、MCD シグナルを示す試

料について測定を試みる。

この手法が実現すれば、希薄磁性体や半導体ナノロッドなどスピントロニクス材料として期待されている系の、電子構造やスピンドイナミクスを、その起源となる不純物やナノ構造を特定しながらその場で測定することが可能になると期待される。

3. 研究の方法

(1) 磁場発生用強力磁石を組み込んだサンプルホルダーの設計・製作

MCD を行うための磁場発生方法として、強力なネオジム磁石を組み込んだ STM サンプルホルダーを作成した。使用した磁石の磁力から、試料の観察面位置において、磁束密度 0.34 T の磁場が印加できる設計となっている。希薄磁性半導体の MCD シグナルが約 0.2 T で飽和しているという報告があることから、磁力としては十分な強さが確保されたと考えている。実験に使用した STM は、日本電子製超高真空 STM (JSTM - 4500XT) である。

(2) 円偏光変調光学系の構築

STM の試料 - 探針間に 1/4 波長板を用いて直線偏光を円偏光に変換した励起光を照射し、左右の円偏光の違いによってトンネル電流に現れる変調シグナルを検出する。そのために、円偏光の左右を変調する光学系をポッケルセル (Con Optics 社、LTA E0 Modulator) によって光源の偏波面を切り替え、左右の円偏光変調が可能なレーザー光学系を構築した。

(3) MCD - STM シグナル測定の試み

以下 ~ のサンプルおよび光源の組み合わせについて、円偏光変調励起光を STM の試料 - 探針間に照射した。その際に変調に同期するトンネル電流変調シグナルのロックインアンプによる検出を試みた。測定はすべて室温で行った。

超高真空チェンバー内で劈開した GaAs ウェハの劈開清浄面に、フェムト秒 Ti サファイアレーザー(スペクトラ・フィジックス社 Tsunami) の波長 800 nm、パルス幅 90 fs のレーザー光を光源とした。

低温成長により、As アンチサイト欠陥(EL2)を多量に含むガリウム砒素エピタキシャル膜を硫化アンモニウム溶液により酸化物を除去した表面に、波長 960 nm の近赤外半導体レーザー光を光源とした。

クロロフィル a 0.1 mg をアセトン 10 ml に溶かした溶液を、金薄膜上に滴下した試料に、波長 532 nm のグリーンレーザー光を光源とした。

(4) 円偏光変調における探針先端での電場増強効果の理論的見積もり

結果に述べるように、MCD - STMシグナルの有意な検出が可能ではなかったため、その原因解析の一環として、長波長近似による避雷針効果の計算を行い、円偏光変調としての探針付近での光電場増強度を見積もった。

(5) アミロイド -42 の凝集初期過程の原子レベル構造評価

本研究で試作したMCD - STM装置は、磁場をかけずに円偏光二色性シグナル(CD)が生じる物質の評価にも原理的には用いることが可能である。円偏光二色性スペクトルはたんぱく質の二次構造を推定するために用いられており、個々のたんぱく質分子、あるいはその局所構造のSTMによるCDが測定できれば、非常に強力な実験手法となりうる。

アミロイド -42 は、アルツハイマー病の発症に深く関わりとされており、患者の脳内で繊維化沈着が観察されることがわかっているが、その形成過程は明らかになっていない。また近年、繊維化する以前の初期凝集体が毒性を持つことを示唆する報告が増えており、その初期凝集核の構造的長を原子レベルで明らかにできれば重要な知見となりうることから、MCD - STM装置の測定試料として有力な候補と考えられる。このアミロイド の凝集初期過程をSTM、および原子間力顕微鏡(AFM)の二つのプローブ顕微鏡で観察し、原子レベルでの構造が評価可能かを調べた。

4. 研究成果

(1) MCD - STM装置の試作

研究方法に述べたように、磁場印加可能な試料ホルダーを作成し、また円偏光変調可能な光学系を構築し、STMの試料 - 探針間に円偏光励起光を照射できるシステムを試作した。

試作した装置を用いて、研究方法に挙げた複数の試料、およびレーザー光の組み合わせについて磁気円二色性シグナルの検出を試みたが、MCDシグナルであると結論できる測定結果を得るにはいたらなかった。

(2) 探針先端での電場増強度の見積もり

STM探針を回転楕円体で近似し、誘電関数として文献値を用いることで、探針先端付近での光電場増強度を計算した。通常、光をSTM探針先端に照射する場合、偏光方向を探針と平行(p偏光)にすることで、大きな電場増強度を得ている。しかし、円偏光の場合は偏光方向が回転するため、円偏光としての

増強度は、もっとも増強度が小さい探針と偏光が垂直な場合(s偏光)に制限されると考えられる。実験で用いたPt探針を回転楕円体で近似したときの長軸/短軸比を5と仮定して、可視域から近赤外域におけるp偏光とs偏光での増強度の計算を行った結果を、図1に示す。図1からわかるように、増強度は偏光によって大きく異なり、s偏光での増強度に制限される円偏光では、通常の光STMの場合のような大きな増強度は期待できないことが示唆される。

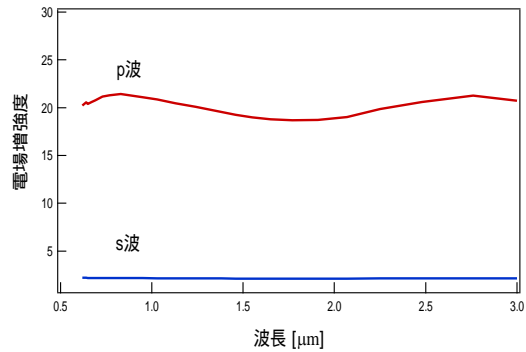


図 1

したがって、MCDシグナルをトンネル電流で検出するためには、試料を損傷しない範囲でできるだけ強度の高い照射光を用意し、またSTMユニットの安定性を高め、トンネル電流の雑音を極限まで除去することが必要だと考えられる。

(3) アミロイド -42 の初期凝集過程の原子レベル構造評価

アミロイド ペプチドを溶解させたNaOH溶液を低塩緩衝液に入れ、6時間4で静置したのち、純粋で100倍および500倍に希釈したものを、基板(マイカ、金蒸着膜、HOPG)に滴下して試料とした。ここで4にしたのは繊維化が進行しすぎないようにするためである。

STMによる観察では図2に示すように、HOPG上に滴下した試料で、二つ並んだアミロイドモノマーと推測されるコントラストが得られた。

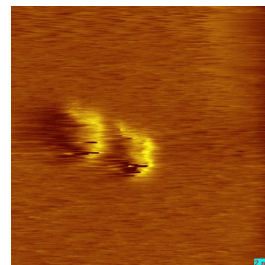


図 2 HOPG上のアミロイドモノマー

次にAFMを用いてマイカ上に滴下したサンプルの観察を行ったところ、図3に示すように、繊維化したと思われるコントラストと、初期凝集タンパクと思われるコントラストを観察することができた。

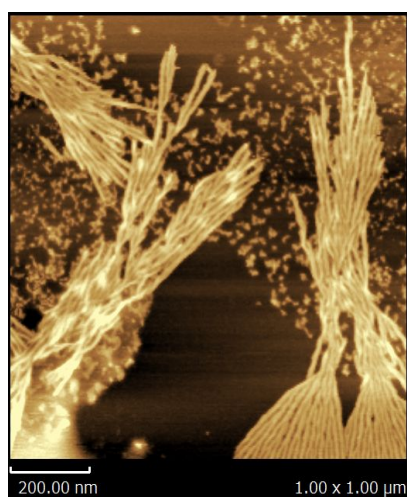


図3 マイカ上のアミロイド 繊維と初期凝集核

図3の初期凝集核の部分を拡大したものが図4である。

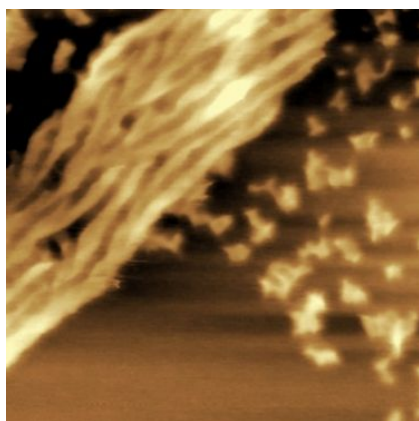


図4 凝集核部分の拡大図

さまざまな大きさ、形、高さのコントラストが得られており、アミロイドが初期凝集過程で非常に多くの構造をとりうるということがAFM像でも確認できた。ただし、STM像でもAFM像でも、現段階では内部構造が判別できるほどの分解能はない。詳しい構造解析を行うためには、観察条件を最適化した上で、STMによる高分解能測定や、MCD-STMを含む光照射STMと組み合わせることが必要である。

ここまでの結果で明らかになった課題を踏まえ、磁気円二色性シグナル、および二色性

シグナルのトンネル電流を介した検出に向けて、今後も研究を続けていく予定である。

5. 主な発表論文等

〔学会発表〕(計 1 件)

Nobuyasu Naruse, Yutaka Mera. “ Toward Elucidating Structure of the Connection Between Alzheimer's Disease-Related Proteins and Its Imaging Molecules ”, 25th International Colloquium on Scanning Probe Microscopy (ICSPM25), 2017年12月7日, Atagawa (Japan).

6. 研究組織

(1) 研究代表者

目良 裕 (Yutaka Mera)

滋賀医科大学・医学部・教授

研究者番号：40219960