

令和 6 年 6 月 14 日現在

機関番号：84431

研究種目：若手研究

研究期間：2021～2023

課題番号：21K14554

研究課題名（和文）単一分子の励起状態を「見る」光誘起力走査型顕微鏡の理論研究

研究課題名（英文）Theoretical study of photoinduced force scanning microscopy for observation of excited states of single molecules

研究代表者

山根 秀勝（Yamane, Hidemasa）

地方独立行政法人大阪産業技術研究所・和泉センター・研究員

研究者番号：10867823

交付決定額（研究期間全体）：（直接経費） 3,500,000円

研究成果の概要（和文）：本研究では、分子内部の構造を波動関数から取り込むことで、局在プラズモンと相互作用する分子の光学応答を厳密に解析することに成功した。この計算手法をもとに、光誘起力顕微鏡(PiFM)の電磁場応答解析を行い、実験研究者と共同で銀基板上のペンタセン分子膜のPiFM実験測定に成功した。また、分子に働く光圧や回転トルクを評価することができ、単一分子レベルのエナンチオ選択的光トラッピングの可能性や、光ピンセットと薄層クロマトグラフ(TLC)を組み合わせた新しい化学分析手法「プラズモンTLC法」についても、本研究で開発した理論的解析を通じてその機能を実証した。

研究成果の学術的意義や社会的意義

本研究の成果として、原子スケールの分解能を持つPiFMを用いて、単一分子の電子遷移や光学応答を精密に観測・解析することが可能となった。さらに、局在プラズモン中のキラリティ分子の光学応答を解析し、単一分子レベルでのエナンチオ選択的光トラッピングの可能性を示したことは、化学および生物学分野における分子認識や分子操作の新しい方法を提供するものである。これらの成果から得られる知見はナノテクノロジー、化学分析、バイオテクノロジーの分野における基礎研究および応用研究の両面に寄与するものである。

研究成果の概要（英文）：In this study, we successfully analyzed the optical response of molecules interacting with localized plasmons by incorporating the internal structure of molecules from their wavefunctions. Based on our computational method, we analyzed electromagnetic field response of Photoinduced Force Microscopy (PiFM) measurements and collaborated with experimental researchers to successfully conduct PiFM experimental measurements on a pentacene molecular film on a silver substrate. Furthermore, we were able to evaluate the optical pressure and rotational torque acting on the molecules, demonstrating the potential for enantioselective optical trapping at the single-molecule level and the functionality of a new chemical analysis method, "Plasmon TLC" method, which combines optical tweezers with thin-layer chromatography (TLC), through the theoretical analysis developed in this study.

研究分野：光物性理論

キーワード：光物性理論 光マニピュレーション PiFM 光圧 キラリティ superchiral field ナノ物質 数値解析

科研費による研究は、研究者の自覚と責任において実施するものです。そのため、研究の実施や研究成果の公表等については、国の要請等に基づくものではなく、その研究成果に関する見解や責任は、研究者個人に帰属します。

1. 研究開始当初の背景

近年、ナノスケールの微細構造を人工的に作製する技術が発達したことにより、金属ナノギャップの高精度な作成が可能となった。このような系では金属は光に対してアンテナとして働き、ナノギャップにおいて強い電場勾配を有する局在電場を誘起することができる。これにより長波長近似を破る新奇的な光学応答が予言され、ナノ粒子の選択的光捕捉やダイマー分子の光学禁制遷移励起の制御などが示されている。単一分子と光との微視的な相互作用を「見る」ための取り組みは、これまで近接場光顕微鏡や先端増強ラマン分光法などが研究されてきた

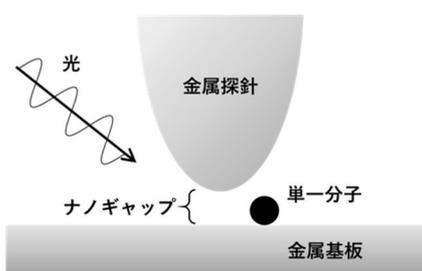


図 1 光誘起力顕微鏡

が、これらは背景散乱や伝搬損失が分解能を制限する。一方、図 1 に示すような光誘起力顕微鏡 (以下 PiFM) はナノ物質の誘起分極によって作られる近接場光を勾配力として直接観測する系であり、単一分子の原子レベルでの高分解な光学応答の「観測」が期待できる。一方、PiFM が持つポテンシャルは単に高分解能に止まらず、単一分子の多様な励起プロセスや励起状態の空間構造など、従来の手法では「見る」ことが出来なかったことにまでアプローチ可能と期待される。しかしながらこのような可能性が実際に提案された例はほとんどなく、また数値計算技法の限界もこのような提案を行おうとする際の障壁となっている。

2. 研究の目的

本研究の目的は、単一分子と局在電場との微視的な相互作用が力を通していかに「観測」されるかを理論的に明らかにすることである。具体的には、(a) 現実の分子の波動関数の情報を取り込んだ分子モデルを用いて、光と強く、かつ自己無撞着に相互作用するナノ構造や単分子個々の光学応答を明らかにする。その手法を用いて、(b) PiFM 測定によりどのような物質機能が、どのように「見える」かを理論的に提案する。

3. 研究の方法

(a) 数値計算手法の確立

まず、「オングストローム程度の微細構造を持つ分子」と「数百～数千ナノメートル程度のマクロな金属構造」とを同時に扱う手法の構築が本研究の要諦となる。そのために、離散双極子近似法にセルの部分細分化を取り入れた独自の新しい計算手法を本研究において開発することから着手した。これは、ナノ構造や分子などの微細構造を有する注目系領域は十分に細分化し、注目系から十分離れた領域においては空間を粗視化することで現実的な時間で計算を実現する方法である。FDTD や境界要素法等の既存手法と異なり、第一原理計算などの微視的な計算から得られる分子の波動関数の情報を取り入れ、分子内部における非局所応答をも考慮した自己無撞着計算が原理的に可能である。本研究では、実際の電子状態計算結果を実装することで、PiFM 探針、基板、試料分子のサイズスケールの異なる全系の光学応答を同時に取り扱う計算手法を確立する。

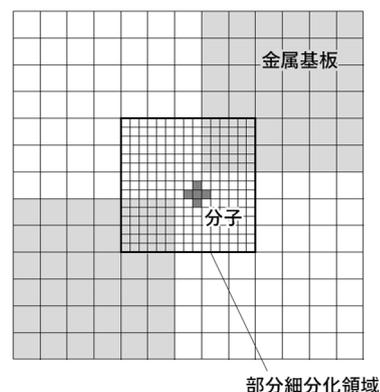


図 2 部分細分化法

(b) PiFM による単一分子の光学応答の解析

(a) で得た解析手法を用いることで、単一分子の PiFM 測定の理論解析を行う。単一分子の PiFM 測定の理論解析を行い、まずは走査顕微鏡の試料としてよく用いられる色素分子を用いて、PiFM 測定の波長依存性を調べ、分子内の禁制遷移励起がどのように PiFM 像として検出されるかを明らかにする。幅広い共鳴スペクトルを持つプラズモンと狭いピークを持つ分子の共鳴準位との量子干渉効果として現れるファノ効果に対する PiFM 像を計算する。またキラルな金属構造によって作られる近接場の円二色性や、キラル分子との相互作用を、PiFM によって直接観測するための理論予測を行った。上記で得られた知見から PiFM 測定実験の可能な試料分子や波長依存性などの実験条件を理論的に探り、PiFM 実験研究者らと協力して実験実証を行う。分子に対する

PiFM 測定は、分子自体に働く光圧を反映するものであり、理論的には分子に働く光圧も同時に得られる。探針制御による単一分子の光圧操作について、入射光波長依存性や分子が基板のポテンシャルをどの程度で超えられるのかなど、実現可能性について理論的に検討する。

4. 研究成果

初年度の早い段階で、分子の波動関数の情報を取り込んだ電場解析手法の実用化を早急に達成することができた[1]。この解析手法を用いて、PiFM における原子スケールの分解能を理論的に実証することができた。PiFM 測定において、原子レベルの分解能にピコキャビティと呼ばれる探針表面の原子構造が重要な役割を演じていることも理論解析から明らかにした[2]。単一分子の電子遷移の空間構造を近接場イメージングで観測可能であることを示した。図 3 に単一フタロシアニン分子の PiFM 像と分子内部分極構造の概形を示す。それぞれの励起分極構造に対応する PiFM 像が得られることがわかる[1]。

本計算手法により、キラル分子のキラリティの起源である分子そのものの空間構造を分子軌道として取り扱っているため、プラズモンと相互作用する単一のキラル分子の微視的な光学応答を解析することができるようになった。PiFM において入射光に円偏光を考え、キラル分子の PiFM 像の左右円偏光入射時の差を取得し、単一キラル分子が作り出す近接場の情報を力として検出する手法を理論的に提案した。また、螺旋状キラル分子であるペンタヘリセンを例に、金属プラズモニック構造体近傍に分子が存在するときを考えた。光入射により誘起された局在プラズモン中のペンタヘリセンの鏡像異性体に働く光圧のベクトルマップを図 4 に示す。鏡像異性体で全く異なる光圧が働いていることを明らかにし、エナンチオ選択的光トラッピングの可能性を示すことができた[3]。

これまでの理論解析による PiFM 測定の知見を元に、実験研究者と共同で銀基板上的のペンタセン分子膜の PiFM 実験測定に成功し、ペンタセン分子膜の原子分解能 PiFM 像を理論的に考察した(図 5)。実験状況から得られる、分子を取り巻く光学的、電気的な環境からの影響を量子化学計算に取り込み、その上で波動関数を得ることで、ペンタセン分子膜間で電荷移動が起きることを理論的に示し、PiFM 測定により基板上的のペンタセン分子膜の電荷移動を検出していることを明らかにした[4]。

本研究で申請者はナノスケールにおけるプラズモンと分子・ナノ粒子の相互作用に関する理論的解明に取り組んできた。上述のほかに、単一分子の高精度な STM 発光分光法[5]や、光ピンセットと薄層クロマトグラフ(TLC)を組み合わせた新しい化学分析手法「プラズモン TLC 法[6]」についても、理論的にその機能を実証することに成功した。本成果は、ナノスケールにおける微視的な光と物質の相互作用についての解析手法を確立し、分子レベルの物理化学的解明を通じて、生体科学や創薬、バイオテクノロジーなどへの貢献が期待できる。

1. H. Yamane, et al., Opt. Express 31, 3415 (2023).
2. H. Yamane, et al., Appl. Sci. 11, 6937 (2021).
3. H. Yamane, et al., Opt. Express 31, 13708 (2023).
4. T. Yamamoto, et al., ACS Nano 18, 1724 (2024).
5. T. Torimoto, et al., NPG Asia Matter. 14, 64 (2022).
6. H. Imada, et al., Science 373, 95 (2021).

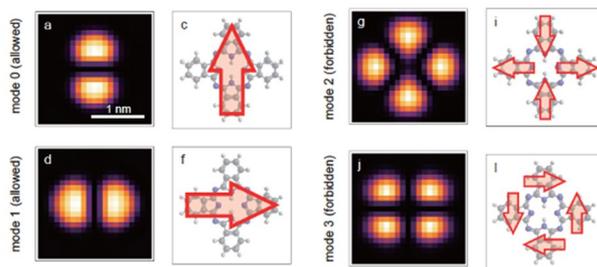


図 3 単一フタロシアニン分子の PiFM 像と分子内部分極構造の概形。

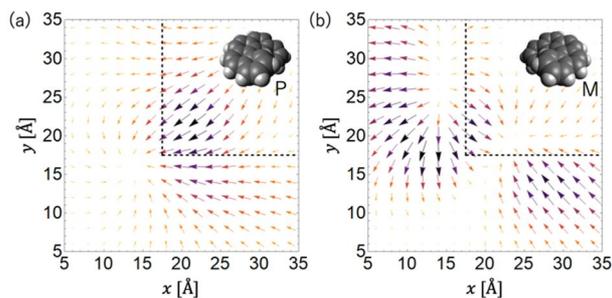


図 4 右巻き、左巻きの単一ペンタヘリセン分子に働く光圧のベクトルマップ。点線は金属プラズモニック構造体のエッジ。

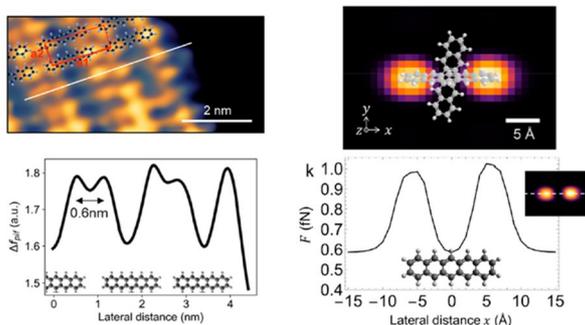


図 5 ペンタセン分子膜の PiFM 像とそのラインプロファイル。左：実験、右：理論。

5. 主な発表論文等

〔雑誌論文〕 計8件（うち査読付論文 8件/うち国際共著 1件/うちオープンアクセス 7件）

| | |
|--|-------------------------------|
| 1. 著者名 Yamanishi Junsuke, Yamane Hidemasa, Naitoh Yoshitaka, Li Yan Jun, Sugawara Yasuhiro | 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 Applied Physics Letters | 6. 最初と最後の頁 161601 ~ 161601 |
| 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 オープンアクセスとしている (また、その予定である) | 国際共著 - |
| 1. 著者名 Yamanishi Junsuke, Ahn Hyo-Yong, Yamane Hidemasa, Hashiyada Shun, Ishihara Hajime, Nam Ki Tae, Okamoto Hiromi | 4. 巻 8 |
| 2. 論文標題 Optical gradient force on chiral particles | 5. 発行年 2022年 |
| 3. 雑誌名 Science Advances | 6. 最初と最後の頁 eabq2604 |
| 掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1126/sciadv.abq2604 | 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 該当する |
| 1. 著者名 Torimoto Tsukasa, Yamaguchi Naoko, Maeda Yui, Akiyoshi Kazutaka, Kameyama Tatsuya, Nagai Tatsuya, Shoji Tatsuya, Yamane Hidemasa, Ishihara Hajime, Tsuboi Yasuyuki | 4. 巻 14 |
| 2. 論文標題 Development of plasmonic thin-layer chromatography for size-selective and optical-property-dependent separation of quantum dots | 5. 発行年 2022年 |
| 3. 雑誌名 NPG Asia Materials | 6. 最初と最後の頁 64-76 |
| 掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1038/s41427-022-00414-3 | 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 Yamane Hidemasa, Yokoshi Nobuhiko, Oka Hisaki, Sugawara Yasuhiro, Ishihara Hajime | 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 ~ 3415 |
| 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 オープンアクセスとしている (また、その予定である) | 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 6937 |
| 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 - |

| | |
|---|-----------------------|
| 1. 著者名 Hiroshi Imada, Miyabi Imai-Imada, Kuniyuki Miwa, Hidemasa Yamane, Takeshi Iwasa, Yusuke Tanaka, Naoyuki Toriumi, Kensuke Kimura, Nobuhiko Yokoshi, Atsuya Muranaka, Masanobu Uchiyama, Tetsuya Taketsugu, Yuichiro K. Kato, Hajime Ishihara, and Yousoo Kim | 4. 巻 373 |
| 2. 論文標題 Single-molecule laser nanospectroscopy with micro-electron volt energy resolution | 5. 発行年 2021年 |
| 3. 雑誌名 Science | 6. 最初と最後の頁 95 ~ 98 |
| 掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1126/science.abg8790 | 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, and Hajime Ishihara | 4. 巻 11 |
| 2. 論文標題 High-Resolution Measurement of Molecular Internal Polarization Structure by Photoinduced Force Microscopy | 5. 発行年 2021年 |
| 3. 雑誌名 Applied Sciences | 6. 最初と最後の頁 6937 ~ 6937 |
| 掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.3390/app11156937 | 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 Hajime Ishihara, Hidemasa Yamane, and Nobuhiko Yokoshi | 4. 巻 - |
| 2. 論文標題 Theory of Single Molecular Near Field Circular Dichroism by Photo-induce Force Microscopy | 5. 発行年 2021年 |
| 3. 雑誌名 The 11th International Conference on Metamaterials, Photonic Crystals and Plasmonics (META2021), Proceedings | 6. 最初と最後の頁 325 |
| 掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) なし | 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14件（うち招待講演 5件 / うち国際学会 5件）

| |
|---|
| 1. 発表者名 Hajime Ishihara, Hidemasa Yamane, and Nobuhiko Yokoshi |
| 2. 発表標題 Interplay between plasmonic resonance and microscopic nonlocality of nanomaterials |
| 3. 学会等名 The 13th Asia-Pacific Conference on Near-Field Optics (APNF013) (招待講演) (国際学会) |
| 4. 発表年 2022年 |

| |
|--|
| 1. 発表者名 山根秀勝, 岡寿樹 |
| 2. 発表標題 走査プローブ顕微鏡を用いた 光圧による光学応答測定 |
| 3. 学会等名 ナノプローブテクノロジー第167委員会105回研究会 (招待講演) |
| 4. 発表年 2023年 |

| |
|---|
| 1. 発表者名 山根秀勝, 余越伸彦, 石原一, 岡寿樹 |
| 2. 発表標題 キラルプラズモニックナノ構造体による単一キラル分子のエナンチオ選択的光トラッピングの理論 |
| 3. 学会等名 日本物理学会第77回年次大会 |
| 4. 発表年 2023年 |

| |
|--|
| 1. 発表者名 Hajime Ishihara, Hidemasa Yamane, and Nobuhiko Yokoshi |
| 2. 発表標題 Theoretically Proposed Near-field Circular Dichroism of Single Molecules by Photo-induce Force Microscopy |
| 3. 学会等名 International Conference on Frontier Materials (ICFM 2022) (招待講演) (国際学会) |
| 4. 発表年 2022年 |

| |
|--|
| 1. 発表者名 Hidemasa Yamane, Nobuhiko Yokoshi, and Hajime Ishihara |
| 2. 発表標題 Observation of the optically forbidden transition excitation beyond the long-wavelength approximation by photoinduced force microscopy: A theoretical study |
| 3. 学会等名 The International Chemical Congress of Pacific Basin Societies 2021 (Pacifichem 2021) (国際学会) |
| 4. 発表年 2021年 |

| |
|--|
| 1. 発表者名 Hiroshi Imada, Miyabi Imai-Imada, Kuniyuki Miwa, Hidemasa Yamane, Takeshi Iwasa, Yusuke Tanaka, Naoyuki Toriumi, Kensuke Kimura, Nobuhiko Yokoshi, Atsuya Muranaka, Masanobu Uchiyama, Tetsuya Taketsugu, Yuichiro K. Kato, Hajime Ishihara, and Yousoo Kim |
| 2. 発表標題 Single-molecule precise laser nanospectroscopy |
| 3. 学会等名 The 9th International Symposium on Surface Science (ISSS-9) (国際学会) |
| 4. 発表年 2021年 |

| |
|--|
| 1. 発表者名 Hajime Ishihara, Hidemasa Yamane, and Nobuhiko Yokoshi |
| 2. 発表標題 Theory of Single Molecular Near Field Circular Dichroism by Photo-induce Force Microscopy |
| 3. 学会等名 The 11th International Conference on Metamaterials, Photonic Crystals and Plasmonics (META2021) (招待講演) (国際学会) |
| 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 [第6回薄膜・表面物理分科会論文賞受賞記念講演] 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 山根秀勝, 余越伸彦, 石原一, 岡寿樹 |
| 2. 発表標題 キラル勾配力による単一分子のエナンチオ選択的な光圧捕捉 |
| 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 山西純介, Ahn Hyo-Yong, 山根秀勝, 橋谷田俊, 石原一, Nam Ki Tae, 岡本裕巳 |
| 2. 発表標題 キラルな金ナノ微粒子に働く光勾配力の評価 |
| 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 山根秀勝, 余越伸彦, 石原一, 岡寿樹 |
| 2. 発表標題 金属ナノ構造近傍のsuperchiral fieldによる単一キラル分子のエナンチオ選択的な光圧捕捉の理論 |
| 3. 学会等名 日本物理学会第77回年次大会 |
| 4. 発表年 2022年 |

| |
|---|
| 1. 発表者名 山根秀勝, 余越伸彦, 岡寿樹, 石原一 |
| 2. 発表標題 局在プラズモン場による単一キラル分子の光圧選別の理論解析 |
| 3. 学会等名 第32回光物性研究会 |
| 4. 発表年 2021年 |

| |
|---|
| 1. 発表者名 山根秀勝, 余越伸彦, 岡寿樹, 石原一 |
| 2. 発表標題 局在プラズモン場と相互作用する単一分子に働く光圧の定量的理論解析 |
| 3. 学会等名 2021年 日本物理学会秋季大会 |
| 4. 発表年 2021年 |

| |
|---|
| 1. 発表者名 山西綱介, 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 |

〔図書〕 計0件

〔産業財産権〕

〔その他〕

-

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 |
|---------------------------|-----------------------|----|
| | | |

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 |
|---------|---------|
| | |