

令和 6 年 5 月 4 日現在

機関番号：14401

研究種目：挑戦的研究（萌芽）

研究期間：2022～2023

課題番号：22K18946

研究課題名（和文）物質のキラリティーを測定できる光誘起力顕微鏡の超高分解能化と単原子観察条件の研究

研究課題名（英文）Investigation of ultra-high resolution photoinduced force microscopy that can measure chirality of materials and monatomic observation conditions

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） 4,900,000円

研究成果の概要（和文）：まず、キラリティーを高感度に測定するために制限している因子（キラリティーの力への変換効率や変位検出計の雑音など）を理論的に検討し、最適観察条件を求めた。次に、円偏光を変調できる光照射系を開発し、キラリティーを高感度に検出できる光誘起力顕微鏡を実現した。また、キラリティーを測定するための試料を準備した。試料としては、銅フタロシアニン分子などを取り上げた。さらに、右回り円偏光と左回り円偏光の光照射に対して、銅フタロシアニン分子の光誘起力像のパターンに違いを見出すことに成功した。

研究成果の学術的意義や社会的意義

原子レベルでの物質と光との相互作用に関する科学は、学術的研究課題の宝庫である。本研究の成功により、従来の常識を覆す新しい物理現象や機能を発見できる。このような発見は、新しい概念に基づく新材料や新デバイスの創製につながると期待される。また、このような革新的な研究手法の出現は、光物性研究の仕方を質的に変える可能性がある。本研究により得られる分子や結晶のキラリティーに関する貴重な知見は、新素材を用いた光学材料開発での様々な課題や化学センシングでの課題、キラリティーを選択できる化学合成・触媒での課題などを解決する。さらに、これらの性能を向上させるための指針を与えてくれる。

研究成果の概要（英文）：First, factors limiting the high sensitivity of chirality measurement (e.g., efficiency of chirality conversion to force, noise of displacement detector, etc.) were theoretically investigated to find optimal observation conditions. Next, we developed a light irradiation system that can modulate circular polarization and realized a photo-induced force microscope that can detect chirality with high sensitivity. We also prepared samples for measuring chirality. The samples included copper phthalocyanine molecules. Furthermore, we succeeded in observing differences in the patterns of photoinduced force images of copper phthalocyanine molecules for rightward and leftward circularly polarized light irradiation.

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

## 様式 C - 19、F - 19 - 1 (共通)

### 1. 研究開始当初の背景

キラリティー(図1)は、分子や結晶の構造が、その鏡像と重ね合わせることのできない性質であり、生化学的な過程に影響を与えるほか、創薬において極めて重要な役割を果たすことが広く知られている。これまで、物質近傍に局在する光(近接場光)を検出し、回折限界を超える近接場キラル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。

これまで申請者は、力を用いて物質表面の構造を原子レベルで観察する原子間力顕微鏡に関する研究を推進し、力学的に原子種を同定できることなどを解明してきた。

最近、申請者は、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。この光誘起力顕微鏡では、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(図2)。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。この顕微鏡にさらに分子のキラリティーなどの化学分析の機能を付加することができる。その有用性を飛躍的に高めることができる。

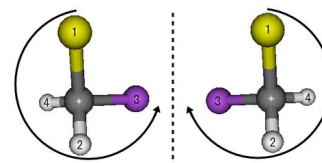


図1 キラリティー

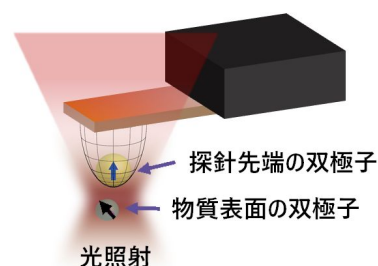


図2 光誘起力顕微鏡

### 2. 研究の目的

本研究の目的は、「物質表面の構造とキラリティーを原子分解能で観察可能な次世代の近接場キラル光学顕微鏡を開発すると共に、その原子分解能観察の条件を解明すること」にある。具体的課題は、以下の3点である。

- 1) キラリティーを力として高分解能に観察するための条件を理論的・実験的に解明する。
- 2) 現有の極低温環境で動作する光誘起力顕微鏡に、円偏光を変調できる光照射系を付加し、キラリティーを力として原子分解能で測定する。
- 3) 有機分子のキラリティーが、どのように画像化されるかを理論的・実験的に解明する。

### 3. 研究の方法

キラリティーの測定は、円二色性分光法に基づき、右回りの円偏光と左回りの円偏光の応答の差より行う。初年度は、まず、キラリティーを高感度に測定するために制限している因子(キラリティーの力への変換効率や変位検出計の雑音など)を理論的に検討し、最適観察条件を求めた。次に、円偏光を変調できる光照射系を開発し、キラリティーを高感度に検出できる光誘起力顕微鏡を実現した。

次年度は、キラリティーを測定するための試料を準備した。試料としては、銀(Ag)表面上の銅フタロシアニン分子などを取り上げる。次に、キラリティーの最適観察条件を実験的に検討した。最後に、分子のキラリティーの分布を原子スケールで観察できるかどうかを検討した。

### 4. 研究成果

#### [令和4年度]

#### 1) キラリティーの最適観察条件の理論的検討

キラリティーの測定は、円二色性分光法に基づき、右回りの円偏光と左回りの円偏光の応答の差より行う。キラリティーを高感度に測定するために制限している因子(キラリティーの力への変換効率や変位検出計の雑音など)を理論的に検討し、最適観察条件を求めた。その結果、キラリティーを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) 円偏光を変調する光照射系の実現

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



図3 円偏光の変調

現した(図3)。

### 3) キラリティーを検出可能な光誘起力顕微鏡の構築

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(図4)。なお、キラリティーによる力を高感度に測定するため、ヘテロダイン周波数変調方式を採用した。

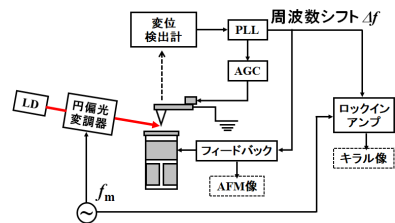


図4 近接場キラル顕微鏡の構成

[令和5年度]

### 4) キラリティーを測定するための試料準備

キラリティーによる力を高感度に測定するため、探針による増強電場を用いる。試料としては、銀(Ag)表面上の銅フタロシアニン分子(図5)を取り上げた。

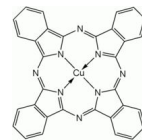


図5 銅フタロシアニン分子

### 5) キラリティーの最適観察条件の実験的検討

キラリティーによる力を最も高感度に測定できる条件を実験的に検討した。キラリティーによる力は、カンチレバーの周波数シフトに現れる変調成分の探針・試料間距離依存性を数値積分することにより導出した(図6)。

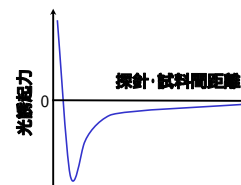


図6 光誘起力の探針・試料間距離依存性

### 6) 近接場キラル光学顕微鏡の高分解能観察の検討

銅フタロシアニン分子などのキラリティーの分布を分子スケールで超高感度・超高分解能に観察できかどうかを検討した。銅フタロシアニン分子の光誘起力像において、右回り円偏光と左回り円偏光の照射に対して、画像のパターンに違いを見出すことができた(図7)。

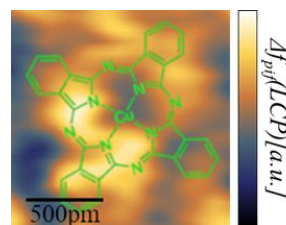


図7 銅フタロシアニン分子の右回り円偏光照射・光誘起力顕微鏡像

## 5. 主な発表論文等

〔雑誌論文〕 計5件（うち査読付論文 5件/うち国際共著 0件/うちオープンアクセス 2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 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 オープンアクセスとしている（また、その予定である）	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 -

〔学会発表〕 計6件 (うち招待講演 1件 / うち国際学会 3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, and 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

〔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
--	---------------------------	-----------------------	----

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
---------	---------