

原子や分子のスケールでナノの世界を見つめてみると・・・



研究室紹介

桑原裕司*

Let us gaze at the nanoscale world with atomic and molecular scale!

Key Words : scanning tunneling microscopy, molecular electronics, biomimetics

はじめに

筆者の研究室の領域名は、「原子制御プロセス領域」である。本研究室は、大阪大学工学研究科の精密科学・応用物理学専攻に所属し、精密科学教室のモットーである「原子論的生産技術」の発展に貢献すべく、主に、原子・分子レベルでの計測とその応用を目指している。一方で、研究室のスタッフには、独立に各自のテーマを持ちながら研究を進めるように指示しており、全体としては、なかなかユニークな研究体制をとっている研究室¹⁾であると自負(?)している。本稿では、主に筆者の最近の研究を中心に、研究室内の合わせて3つのテーマを紹介する。

STMをベースにした先端計測技術²⁾

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、キラル分子の光学活性発現の起源は、その構造、電子構造との因果関係を詳細に評価しなければ解明が困難である。

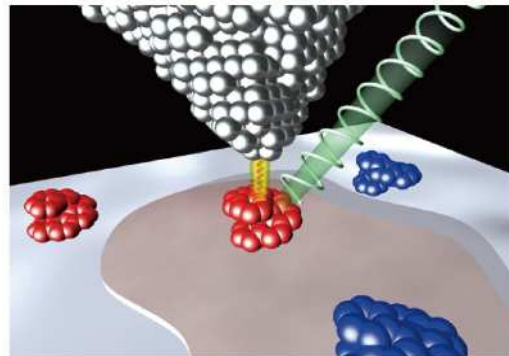


図1 ナノ領域からの光を見る
分子からの発光・散乱光を検出することで
その物性を評価する

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これまでなされていない。

これまで筆者は、走査トンネル顕微鏡(scanning tunneling microscope: STM)をベースにして、トンネル電流誘起によるフォトン放出(フォトンSTM)、ラマン分光をSTMに組み込み、探針増強ラマン散乱(Tip-enhanced Raman scattering spectroscopy: TERS)を、精緻に検出・分光する手法、特に円偏光発光・散乱分析法を新規に開発した。本手法により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、キラル分子を科学する。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には必ず円二色性が現れるはずであり、それらの微弱光を検出できる円偏光分析系を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となる。

これらの基礎研究は、これまで未解明であった分子系のキラリティー発現メカニズムを分子レベルで解



* Yuji KUWAHARA

1960年4月生まれ
京都大学大学院 理学研究科 化学専攻
博士後期課程(1989年)
現在、大阪大学大学院 工学研究科 精密科学・応用物理学専攻 教授
理学博士 表面物理化学
TEL: 06-6879-7297
FAX: 06-6879-7299
E-mail: kuwahara@prec.eng.osaka-u.ac.jp

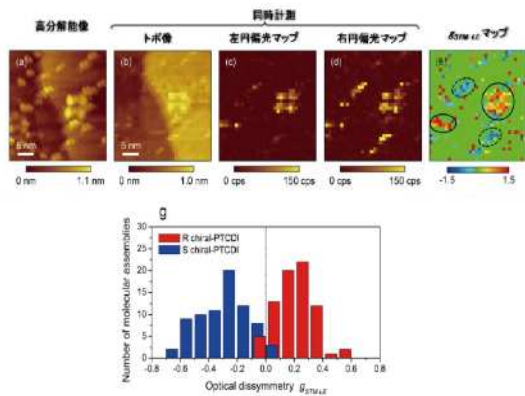


図2 R体およびS体PTCDI分子を別々に同じ表面上に蒸着したときのSTM-CLE測定結果。gマップで赤色及び青色の部分がそれぞれR体、S体のPTCDIに対応する。下は、100個程度のクラスターから得られたgファクターのヒストグラム

明するとともに、歴史的に日本が世界を先導する不斉合成キラル分子系の学理構築に貢献し、新規の有機・偏光発光デバイスの創製、高いエナンチオマー性を要求する製薬等の合成指針の構築等、バイオナノフォトンクス分野など様々な分野に対して、大きく寄与すると確信している。

① 測定手法

開発した極低温・超高真空フォトンSTMに、発生するフォトンの円偏光分析法を付加し、単分子の構造キラリティと電子状態との相関を評価する。さらに、円偏光TERSを整備し、対掌性を区別した振動分光解析によりキラリティ認識をおこなうことができる。開発・整備してきたSTM複合解析システムにより、“原子スケール実空間観察”、“キラル一分子からの発光分析”、“キラル分子の振動解析”を行い、それとともに、第一原子計算による電子状態解析を共同研究者と議論することで光学活性発現のメカニズムに迫ることができる。

これまで得られた成果を2つ選んで以下に紹介する。

② キラルPTCDI分子の光学活性評価

独自に合成したペリレン誘導体であるキラル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AlO₃酸化膜をバッファー層として蒸着した表面を基板表面として分子を吸着させたものを試料とした。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(circularly polarized light))の強度分布を計測する。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をマッピングした。図2では、キラルPTCDI分子の各エナンチオマーを逐次蒸着した表

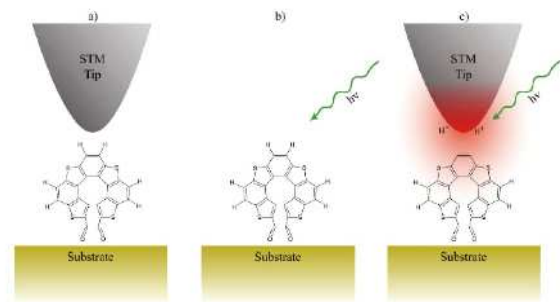


図3 TERS測定中、探針直下で発生する脱水素化とCC三重結合状態形成の模式図。脱水素化は、探針先端の局所電場、局所加熱状態、Ag探針の触媒反応が起因している。

面のトポ像、CPL発光像及びgファクター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、分子スケールでの光学非対称が初めて明らかになった。また、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、またその強度が数十倍に増強するという驚くべき知見が得られ(図4ヒストグラム)、分子間相互作用及び基板吸着の影響から、新たなキラル系が発現していることを強く示唆している。

③ 化学反応の追跡

代表的なキラル分子であるヘリセン分子に対して、TERS計測を行った結果、安定した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、有機分子の脱離、拡散、分解等が原因で、安定したラマンスペクトルが得られない。今回は分子が形成する自己組織化構造を対象にしたため、安定したスペクトルを得ている。また、新たな知見として、TERS環境下で、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現象を確認した(図3)。

ニューロモーフィックデバイス探索³⁾

生物の脳はニューロンと呼ばれる神経細胞から延びる軸索が他のニューロンとシナプス結合を介して互いに連結し、ネットワークを作ることによって知的活動を行っている。この脳内活動を模倣した情報処理法である人工ニューラルネットワークは、その演算をハードウェアにおいて効率的に行うため、不揮発性抵抗変化素子により構成される新規のアナログ型情報処理システムの開発が求められている。本研究室では、不揮発性抵抗変化素子として、電極間に電圧を印加することで所望の電極間を架橋するように重

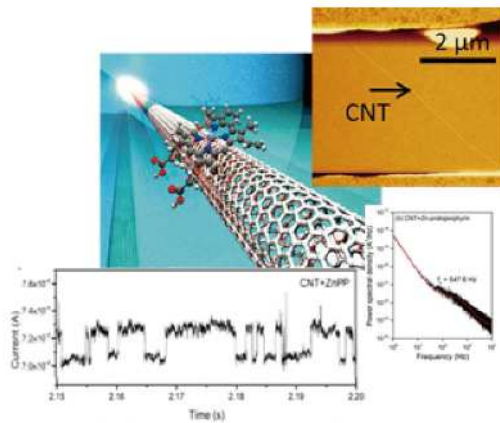


図4 邪魔者ノイズを一分子計測に利用
分子の自然界の揺らぎを検出し
生体模倣のデバイスの開発へつなげる

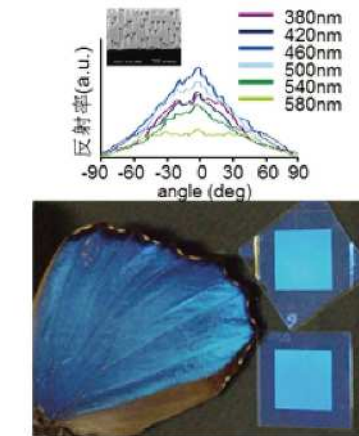


図5 蝶の持つ羽の色を作り出す
モルフォ蝶型発色基板を単色・高輝度・
広視野角で量産化・光特性制御

合する PEDOT:PSS を用いた脳型素子の作製を目指した研究や、分子雑音を積極的に利用した新しい素子開発に向けた研究 (図4) を展開している。これらの研究の成功は既存の CMOS で構成されるニューロデバイスの行う様々な情報処理を、有機素材を用いることで安価かつウェアラブルに行える可能性を持つ。

構造色とバイオミメティクス⁴⁾

バイオミメティクスとは、生物のもつ優れた機能を模倣し、人工的に再現する技術であり、中でも生物のもつ微細構造と光の相互作用によって生じる構造色は、色素による発色とは異なる鮮やかな色彩を放つ。中でも南米に産するモルフォ蝶の翅 (図5) は神秘的で美しい青色で知られている。この発色は「秩序」と「乱雑さ」の精巧な組み合わせにより、干渉色でありながら視野角による色変化が極端に少ないという特徴を持っている。筆者らの研究室では、この秩序と乱雑さを持つ微細構造を人工的に再現することで、発色原理を実証してきた。しかも、この発色体は広視野角で高反射率、また色素不要のため環境負荷も少なく色褪せもしないため、視覚に訴える各種産業への応用が期待されている。最近ではシミュレーションによる「乱雑さ」の光学的役割の解明や、大面積・高速作製技術の開発など、再現基板の実用に向けた研究に取り組んでおり、視覚に訴える各種産業に応用することを目的としている。

おわりに

本稿では、筆者の研究室の研究テーマのいくつか

を紹介した。一見すると統一性がないように見えるが、“ナノ”や“分子”というキーワードや、物理を基礎にして、生物・生態系の機能計測や模倣を目指すという研究方針が見えてくる。「実学の阪大」に大きく貢献する工学研究科の中で、究極の計測技術を駆使して、“ナノ”の学理を構築し、一方で実デバイス等の出口を模索しつつ応用研究を進めるといった壮大なスケールの研究展開を、一研究室で遂行するのは分不相応な気がするが、本来、科学者は自身の興味に忠実であるべきで、こんな研究室もあっていいのかもと思う。ご興味のある方は、是非一度、研究室に立ち寄っていただけると光栄である。

参考文献

- 1) 研究室 URL: <http://www-ss.prec.eng.osaka-u.ac.jp/>
- 2) S. Caunчайyakul, T. Yano, K. Khoklang, P. Krukowski, M. Akai-Kasaya, A. Aito, Yuji Kuwahara “Nanoscale analysis of multiwalled carbon nanotube by tip-enhanced Raman spectroscopy” *Carbon*, 99 (2016) 642-648. 他
- 3) A. Setiadi, H. Fujii, S. Kasai, K. Yamashita, T. Ogawa, T. Ikuta, Y. Kanai, K. Matsumoto, Y. Kuwahara and M. Akai-Kasaya, “Room-temperature discrete-charge-fluctuation dynamics of a single molecule adsorbed on a carbon nanotube” *Nanoscale*, 9 (2017) pp.10674-10683. 他
- 4) A. Saito, K. Ishibashi, J. Ohga, and Y. Kuwahara “Morpho-colored flexible film fabricated by simple mass-production method” *Proc. SPIE.*, 10162 (2017) 101620U. 他