Osaka University Knowledge Archive

Title	光誘起力の単一分子分解能観察
Author(s)	山本, 達也
Citation	大阪大学, 2023, 博士論文
Version Type	
URL	https://hdl.handle.net/11094/92242
rights	
Note	やむを得ない事由があると学位審査研究科が承認したため、全文に代えてその内容の要約を公開しています。全文のご利用をご希望の場合は、大阪大学の博士論文についてをご参照ください。

Osaka University Knowledge Archive : OUKA

https://ir.library.osaka-u.ac.jp/

Osaka University

様式３

論　文　内　容　の　要　旨

氏　名　（山本　達也）	
論文題名	光誘起力の単一分子分解能観察

論文内容の要旨

単一分子デバイスは現在、ナノテクノロジーにおいて非常に有望かつ注目されている分野に発展しており、また、単一分子の電子輸送特性と並んで、単一分子の光学応答・光物性は基礎研究、デバイス応用技術の観点から重要なパラメータとなっている。したがって、単一分子デバイスをさらに発展していくためにも、単一分子の光学応答・光物性を直接観測できるようにすることは非常に重要であると言える。

光誘起力顕微鏡はこれまでに探針―分子間に働く光誘起力を計測することで、高空間分解能・高感度で分子の光学応答を観測してきた。しかしながら、未だ単一分子上の光誘起力を単一分子分解能で計測されていない。これは、これまでの光誘起力計測は室温で行われてきたからであり、したがって、単一分子空間分解能で光誘起力計測を行うためには、真空環境下に加えて、極低温環境下で光誘起力を計測できるようにする必要がある。極低温環境で光誘起力を計測することで光誘起力測定が高感度化・高空間分解能化され、かつ単一分子のイメージングを安定化することができるからである。

これらの理由から光誘起力の単一分子分解能観察を可能とするために、本研究では極低温・超高真空環境で動作することのできる光誘起力顕微鏡の開発と、ヘテロダインFM法とケルビンフィードバックを同時に行う手法の開発を行った。また、開発した光誘起力顕微鏡を用いて、単一分子上で光誘起力計測を行った。その結果、以下の成果を得た。

(1) <u>極低温・超高真空環境でアーティファクトなしに光誘起力を計測する手法の開発</u>

有機分子試料系を観測する場合、光誘起力信号に熱によるアーティファクトと静電気力によるアーティファクトが光誘起力信号に混ざってしまう。純粋な光誘起力を計測するために、新たにヘテロダインFM法とケルビンフィードバックを同時に行う光誘起力計測手法を開発した。その結果、ヘテロダインFM法とケルビンフィードバックを同時に行うことのできる回路系の構築に成功した。また、実際に開発した極低温・超高真空環境光誘起力計測装置と計測手法を用いて、ヘテロダインFM方式において熱のアーティファクトを減衰させられること、静電気力によるアーティファクトを除去して純粋な光誘起力の計測を行うことができることを実証することができた。

(2) <u>極低温・超高真空環境における単一分子上での光誘起力計測</u>

単一分子分解能光誘起力計測を行うために、極低温・超高真空環境でヘテロダインFM方式とケルビンフィードバックの同時計測をAg表面、ペンタセン薄膜、フラーレン単一分子に対して行った。その結果、以下の結果を得た。

2-1) Ag(100) 表面において光誘起力計測を行い、探針試料間のギャップモードプラズモンによる電場増強を観測することができた。探針―試料間に働くギャップモード電場による光誘起力はz^{-2} に比例することが分かった。また、開発した光誘起力顕微鏡と計測手法によって、Ag原子の分極を可視化することに成功した。

2-2) ペンタセン二層膜表面において単一分子分解能での光誘起力計測に成功した。ペンタセン二層膜分子の両端において、光誘起力が大きくなることが分かった。またそのイメージングメカニズムについて、ペンタセン分子の両端において光誘起双極子が局在しており、それによって分子の両端において光誘起力が大きくなったということが分かった。また、光誘起力はz^{-2} の長距離的な光誘起力とz^{-4} の短距離的な光誘起力の和であり、z^{-2} の力は薄膜の誘電率を反映し、z^{-4} の力は単一分子内に局在する光誘起双極子を反映していることが分かった。

2-3) フラーレン孤立単一分子に対して光誘起力計測を行った。その結果、光誘起力のサブ分子分解能計測に成功した。また、その光誘起力分布は分子の電子軌道分布に類似することが判明した。

本研究により、光誘起力を低温・真空環境下で計測することができるようになり、それによって、光誘起力を単一分子または電子軌道分解能で観測することができるようになった。これにより、光学特性を単一分子スケールで観測することが可能となり、単一分子デバイスの発展に大いに寄与すると思われる。

様式 7

論文審査の結果の要旨及び担当者

氏　名　（　山　本　達　也　）			
論文審査担当者		（職）	氏　名
	主 査	教授	菅原　康弘
	副 査	教授	坂本　一之
	副 査	教授	井上　康志
	副 査	教授	芦田　昌明（基礎工学研究科）

論文審査の結果の要旨

分子スケールで個々の分子の光学的応答を可視化することは、触媒作用、分子ナノテクノロジー、バイオテクノロジーにおける長年の目標である。分子の光学的応答は、孤立した環境における電子状態だけでなく、隣接する分子によっても支配される。分子間距離が非常に小さい場合、分子の波動関数が混ざり合うため、電荷移動が起こる。また、電荷移動が起こるためには、電荷を供与する分子と電荷を受容する分子の分子軌道が適切なエネルギー関係にあることが必要である。このように、分子間距離、分子軌道のエネルギー関係、分子間の電荷移動は、分子の光学応答の詳細を研究する上で非常に重要な要素である。しかし、近接場光学顕微鏡などの従来の技術では、これらの要素をすべて高精度で調べることが困難であったため、分子スケールでの分子の光学応答の詳細な研究はこれまで実現されていない。

本学位申請論文は、物質表面に局在する近接場光の強度分布を力として検出する新しい光学顕微鏡（光誘起力顕微鏡）を開発し、それを用いた分子スケールでの分子の光誘起力測定に関する研究をまとめたものである。本論文における主な成果を要約すると以下の通りである。

(1) 極低温・超高真空環境で動作する光誘起力顕微鏡を世界で初めて開発することに成功した。光誘起力の測定には、探針への光照射に伴う光熱効果の影響を除去できるヘテロダイン周波数変調法を用いた。この光誘起力顕微鏡は、原子間力顕微鏡をベースにしているため、絶縁体表面を含む試料表面の構造を高分解能に観察することが可能であり、また、ケルビンプローブ力顕微鏡を用いて試料の電荷移動も測定することができる。

(2) Ag(100) 表面に対して光誘起力の測定を行い、探針・試料間のギャップモードプラズモンによる電場増強を観測することに成功した。探針・試料間に働くギャップモード電場による光誘起力は、探針・試料間距離の 2 乗に反比例することが分かった。また、表面の Ag 原子に対する光誘起力を原子スケールで可視化することに成功した。

(3) ペンタセン二層膜表面に対して、単一分子分解能での光誘起力のイメージングに成功した。また、ペンタセン二層膜分子の両端において、光誘起力が大きくなる現象を見出した。そのイメージングメカニズムとしては、ペンタセン分子の両端において光誘起双極子が局在し、それによって分子の両端において光誘起力が大きくなることを同定した。

(4) フラーレン孤立単一分子に対して、サブ分子分解能での光誘起力のイメージングに成功した。また、その光誘起力分布は、フラーレン分子の電子軌道分布に類似することが判明した。これらの知見は、単一分子からの分子機能のボトムアップ設計に向けた新たな道を拓くものである。

以上のように、本学位申請論文は、光誘起力顕微鏡法における単一分子の光学応答測定に関して新たな手法を提案し、その有効性を実証したものであり、基礎的な面のみならず、応用の面でも有益な知見を得ており、応用物理学、特にナノ計測学に寄与するところが大きい。よって本論文は博士論文として価値あるものと認める。