

## ナノスケール電気摂動効果を用いた新奇ナノ分光法の開拓

研究者 徳島大学 ポストLEDフォトニクス研究所 准教授 矢野 隆章

### 〔研究の概要〕

本研究では、ナノメートルスケールの空間分解能と分子機能制御能力を兼備する革新的ナノ分光計測手法を開発した。先鋭な金属プローブ探針を試料分子に接触させ、探針下の試料分子に局所的な機械的もしくは電氣的摂動を印加した。さらに、この金属プローブにレーザー光を照射し、プローブ先端に生成した光増強場をナノ光源として利用し、プローブ直下の分子のラマン散乱を検出することによって、摂動下の分子の機能・物性変化をその場分光分析した。

### 〔研究経過および成果〕

2000年代中頃から、貴金属ナノ構造近傍に誘起された局所光増強場(局在表面プラズモン)を利用した表面・界面物性の高感度分光分析が国内外で精力的に行われている。このナノ分析法は、生体分子等のバイオ材料・量子構造等の半導体材料・触媒等のグリーン材料といった最先端材料のナノ分析に応用されている。我々はこの研究分野において高空間分解能でナノ分光センシング・イメージングを行う研究開発を先進してきた。しかしながら、従来のナノ分光計測法は全て物質固有の構造および物性を受動計測することにとどまっているのが現状であった。そこで本研究では、図1に示すように、分子スケールの電氣的摂動効果をプローブとした分子物性・機能制御能を具備した新奇ナノ分光法を確立することを目標とした。

本研究の代表的な成果として、金属プローブ探針先端で分子に外的摂動効果を印加することによって異性化反応を誘起した事例を図2に示

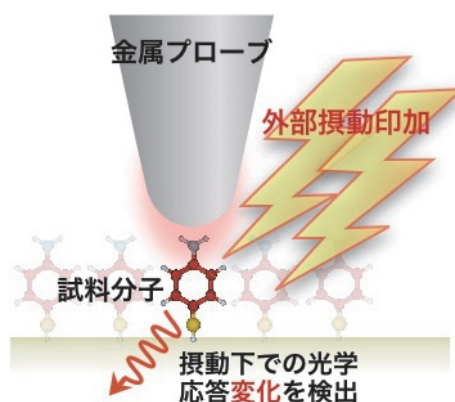


図1 分子物性・機能制御能を具備したナノ分光法の原理

す。システアミン分子に銀探針を接触させてラマンスペクトルを測定するとトランス体由来の振動モード(ピーク)が支配的に観測されたが、1.2nN程度の応力を印加するとトランス体のピーク強度が減少し、ゴーシュ体のピーク強度が増加した。この結果は、プローブ探針先端直下のシステアミン分子が、応力印加による機械的摂動効果によってトランス体からゴーシュ体に回転異性化したことを示している。応力印加効果を取り入れた量子化学計算解析を行った結果、

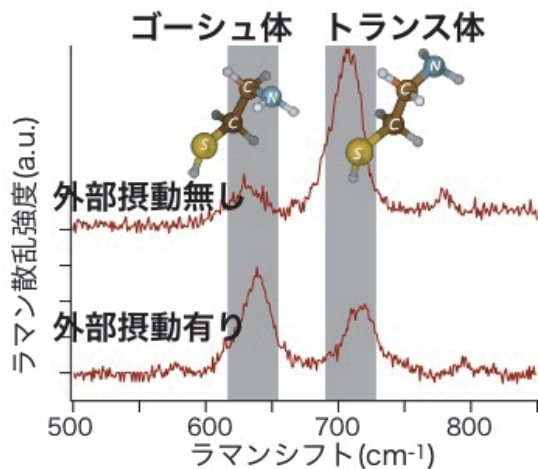


図2 外部振動下での異性化反応結果

機械的振動効果によってトランス体とゴースト体間のエネルギー障壁が変調されたことが原因で回転異性化が誘起されたことがわかった。

さらに、応力印加による機械的振動だけでなく、金属プローブ探針下で試料分子（アミノチオフェノール）に電圧を印加し電氣的振動を加えることによってアミノ基をニトロソ基に変化させることに成功した。また印加電圧に依存して可逆的な変化が誘起されることがわかった。本成果をまとめて論文投稿予定である。

上述の外部振動印加による分子機能・物性制御を実現するために、分光装置の改良も行った。具体的には、ピエゾスキャナと制御回路を用いて、金属ナノ探針-基板間に電圧を印加できるAFMヘッドを自作した（図3）。また、電圧印加時の誘導電流も測定できる機能を付加し、電気測定も行える仕様を実現した。さらに、不透明の導電性基板を使用するため、斜め上方から光を入射しラマン散乱を検出する入射・検出用光学系具体的には新規なレーザー走査型機構を開発した。また、レーザー光を照射した際の金属プローブ先端の温度を高精度で分光計測する手

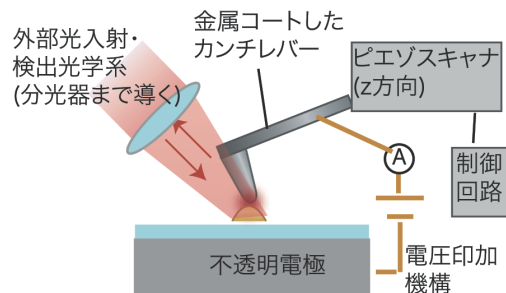


図3 外部振動印加機能を具備したナノ分光システム

法も開発し、試料に熱ダメージを与えることなくナノ分光計測を行うことが可能になった。さらに、金属プローブの形状を最適化することによって、単一分子検出可能な分光計測感度を実現した。金属探針の熱ドリフトを実時間補正する機構も独自開発し、長時間安定的にナノ分光計測可能なシステムを実現した。

以上の研究成果により、任意の場所とタイミングで分子機能を局所的に誘発・制御することが可能となり、今後は機能性ナノ材料開発・分子パターンニング技術への応用が期待される。

[発表論文]

1. Taka-aki Yano, Takuo Tanaka, "Plasmon-enhanced vibrational nanoscopy for molecular imaging and analysis," SPIE: Optics and Photonics, Aug. 1-5, 2021, San Diego, USA.
2. Ryo Kato, Taka-aki Yano and Takuo Tanaka, "Multi-modal vibrational analysis of blend polymers using mid-infrared photothermal and Raman microscopies," *Vib. Spectro.* **118**, 103333 (2022).