

科学研究費助成事業（基盤研究（S））公表用資料
〔研究進捗評価用〕

平成24年度採択分
平成27年3月18日現在

キラル分子系の一分子科学

Chiral science of an individual molecule

課題番号：24221009

桑原 裕司 (KUWAHARA YUJI)

大阪大学・大学院工学研究科・教授



研究の概要

組成・質量・電子状態が同一であるキラル有機分子の対掌性は、光学活性測定によるのみで区別される。本研究では、円偏光フォトンSTM、探針誘起円偏光ラマン散乱分光分析法を新規に開発し、合成、実空間観察・電子・振動状態解析、偏光発光検出、円偏光ラマン振動分析、第一原理理論計算解析という一連のプロセスを通じて、キラル一分子を科学する。

研究分野：複合新領域

キーワード：一分子科学、キラル分子、円偏光発光

1. 研究開始当初の背景

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、キラル一分子の光学活性発現の起源は、未解明である。

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ない。

2. 研究の目的

本研究では、円偏光フォトンSTM、探針誘起円偏光ラマン散乱分光分析法を新規に開発し、キラル分子の合成・選択抽出、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、キラル一分子を科学する。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偏光するはずで

あり、それを検出できる偏光分析系を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である。

3. 研究の方法

本研究では、これまでに開発した極低温・超高真空(UHV)フォトンSTMに、発生するフォトンの円偏光分析法を付加する(STM-CLE)ことにより、単一分子の構造キラリティーと電子状態との相関を科学する。さらに、探針誘起円偏光ラマン散乱分光(CD-TERS)を整備し、対掌性を区別した振動分光解析を行うことによりエナンチオマー一分子を科学する。今回開発・整備しキラル分子系の一分子科学に供する超高真空極低温STM複合解析システムは以下の手法を持つ。

- (A) 原子スケール実空間観察：
 - ・極低温 UHV STM
 - ・UHV STM-CLE(発光強度分布計測)
- (B) キラル一分子の電子状態解析：
 - ・UHV STS
 - ・UHV STM-LE(スペクトル分析)
- (C) キラル一分子の振動解析：
 - ・極低温 UHV IETS
 - ・極低温 UHV CD-TERS

これらの測定手法により、実空間・原子スケールで、申請グループ自ら合成するキラル分子系の電子状態、振動状態解析を解析する。それとともに、第一原理計算による電子状態解析から、キラリティーの発現メカニズムを単分子レベルで明らかにする。

4. これまでの成果

(A) ヘリセン分子の実空間観察・電子状態解析

ヘリセン分子はベンゼン環、チオフェン環がつながる比較的単純な構造ながら、強い自然円偏光を示すキラル分子として知られる。Au(111)表面上での自己組織化構造及び高分解能像から、明らかな分子のらせん構造が確認された。一方、STS 解析においてキラル分子認識に関する明瞭な結果が得られた。m-type およびラセミ分子による自己組織化構造上の STS スペクトルを比較すると、ラセミ分子上では非占有状態に明らかなピークが現れ、異なるエナンチオマー分子間で出現する新たな電子準位と対応していることが分かった。

(B) 光学非対称性の評価

①キラル PTCDI 分子の光学非対称性評価

独自に合成したキラル PTCDI 分子を用いて STM-CLE 計測を行った。NiAl(110)/AlO₃ 表面上で、トポグラフ像と同期して、左右円偏光発光を検出することに成功した。ナノスケールでの光学非対称性をマッピングすることに成功した。また分子上で発光スペクトル取得にも成功し、それがキラル PTCDI 分子の電子振動準位からの分子発光であることを特定した。また、光学非対称性に関して驚くべき知見が得られた。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 10 倍に増強することがわかり、分子の相互作用及び基板吸着の影響から、新たなキラリティが分子スケールで発現することを確認した。

②SWNT からの円偏光ラマン計測

表面に担持した SWNT において円偏光ラマンスペクトルを取得し、左右の螺旋構造の区別を試みた。まず、通常の TERS 測定において、探針を観察される SWNT の直上にアプローチした状態 (Tip in) では、探針を表面から離れた状態 (Tip out) に比べて、ラマンピークが数倍に大きく観察された。このことから、探針先端のプラズモン共鳴により、10⁶ 倍の探針誘起 (増強) ラマンスペクトルが得られたことが分かつ

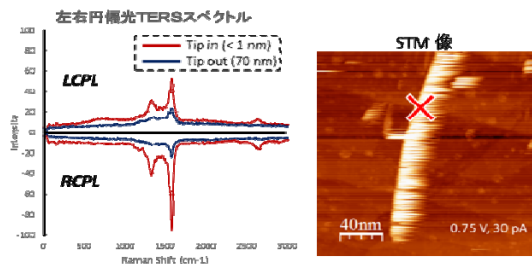


図1 単一の SWNT から取得した CD-TERS スペクトル

た。一方、図 1 に STM の形状像と像中×で示した点での円偏光ラマンスペクトルを示す。Tip out では、表面上 SWNT からの平均情報が得られるが、Tip in 状態では、明らかに右円偏光 (RCPL) のシグナルが増強されていることがわかる。本成果は、円偏光分離したラマン分光による単一分子振動スペクトル取得に成功した世界初の成果である。

5. 今後の計画

今後は、設計・開発完了した複合解析システムを用いて、同一のキラル分子システムに関して、分子構造の実空間観察、電子状態評価、光学非対称性評価を組み合わせた複合解析を行う。また、その発生に起因する電子状態解析を中心に、実験および理論の両面から、一分子レベルでアプローチする。これら一連のプロセスを通じて、キラル分子科学を完遂する。

6. これまでの発表論文等 (受賞等も含む)

- [1] A. Setiadi, *M. Akai-Kasaya, A. Saito, and Y. Kuwahara, "Advantages of flattened electrode in bottom contact single-walled carbon nanotube field-effect transistor" Appl. Phys. Lett., **105** (2014) 93506.
- [2] Gang Liu, A. F. M. M. Rahman, S. Chaunchaiyakul, T. Kimura, Y. Kuwahara, and N. Komatsu, "Bis(tert-butylpyrene) Nanotweezers and Nanocalipers: Enhanced Extraction and Recognition Abilities for Single-Walled Carbon Nanotubes", Chem. Eur. J., **19** (2013) 16221-16230.
- [3] M. Akai-Kasaya, Y. Okuaki, S. Nagano, A. Saito, M. Aono and Y. Kuwahara, "Isotropic charge transport in highly ordered regioregular poly(3-hexylthiophene) monolayer", J. Phys. D: Applied Physics, **46** (42), (2013) 425303.
- [4] Gang Liu, Feng Wang, S. Chaunchaiyakul, Y. Saito, A. Bauri, T. Kimura, Y. Kuwahara, N. Komatsu, "Simultaneous Discrimination of Diameter, Handedness, and Metallicity of Single-Walled Carbon Nanotubes with Chiral Diporphyrin Nanocalipers", J. Am. Chem. Soc., **135** (2013) 4805-4814.
- [5] T. Nakayama, Osamu Kubo, Y. Shingaya, S. Higuchi, T. Hasegawa, C.-S. Jiang, T. Okuda, Y. Kuwahara, K. Takami, M. Aono, "Development and Application of Multiple-Probe Scanning Probe Microscopes", Adv. Mater., **24**, 13 (2012) 1675-1692.

ホームページ等

<http://www-ss.prec.eng.osaka-u.ac.jp/>