

光誘起力顕微鏡による単一分子近接場円二色性測定のプロ案

Proposed scheme of near-field circular dichroism measurement

of a single chiral molecule by photoinduced force microscopy

阪府大院工¹, 阪大院基礎工² °山根 秀勝¹, 余越 伸彦¹, 石原 一^{1,2}

Osaka Pref. Univ.¹, Osaka Univ.², °Hidemasa Yamane¹, Nobuhiko Yokoshi¹, Hajime Ishihara^{1,2}

E-mail: yamane@pe.osakafu-u.ac.jp

原子間力顕微鏡の探針と金属基板により金属ナノギャップを作ることによって局在プラズモンを発生させ、勾配力である光誘起力を検出する光誘起力顕微鏡(PiFM)[1]が実現している。近年、測定技術の工夫により光熱振動を除去した高精度な PiFM 測定が可能となり[2,3]、単一分子の原子分解能 PiFM 測定に向けた更なる発展が期待されている。

本研究では量子化学計算ソフト GAMESS(US)[4]を用いて第一原理計算などの微視的な計算から得られる分子軌道の波動関数の空間構造を電場の数値解析に取り込むための理論的定式化を行った。時間依存密度汎関数法により得られた分子の波動関数から遷移双極子モーメントを求め、離散双極子近似法に部分細分化を取り入れた独自の計算手法[5,6]を用いて単一分子の PiFM 測定の理論解析を行った。今回、我々は単一分子の PiFM 円二色性(PiFM-CD)測定の理論解析を行った。結果の例として、図 1 にアキラルな亜鉛フタロシアニンとキラルなアズレノシアニン[7]の PiFM-CD 像を示す。PiFM-CD 像は左・右円偏光を入射した PiFM 像の差をとることによって得た。アキラルな分子では、局所的には PiFM-CD 信号が検出されるが、分子全体では打ち消し CD を示さない。一方でキラルな構造を持つ分子では分子全体で有限な CD 信号を示し、PiFM において検出可能な量として測定できることが分かった。本発表では、分子近傍の局在プラズモンを数値的に解析することで、PiFM によるキラル場検出についてもプラズモンと分子との相互作用の観点から議論する。

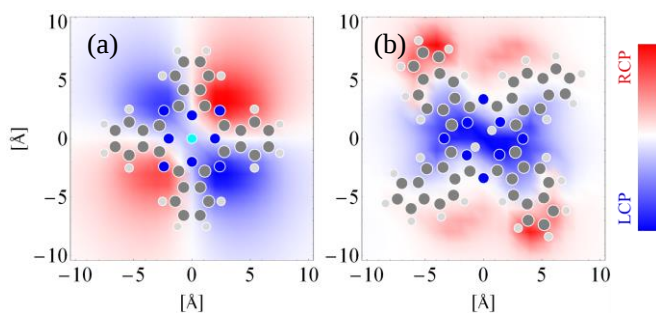


Fig. 1. PiFM circular dichroism (PiFM-CD) images for (a) ZnPc and (b) azulenocyanine. The color bar indicates the force CD intensity.

- [1] Rajapaksa, K. Uenal and H. K. Wickramasinghe, Appl. Phys. Lett. 97, 073121 (2010).
- [2] J. Yamanishi, Y. Naitoh, Y. Li, and Y. Sugawara, Appl. Phys. Lett. 110, 123102 (2017).
- [3] J. Yamanishi, Y. Naitoh, Y. Li, and Y. Sugawara, Phys. Rev. Appl. 9, 024031 (2018).
- [4] M. W. Schmidt, *et al.*, J. Comput. Chem. 14, 1347 (1993).
- [5] M. Takase, *et al.*, Nat. Photonics 7, 550 (2013).
- [6] H. Yamane, J. Yamanishi, N. Yokoshi, Y. Sugawara, and H. Ishihara, Opt. Express 28, 34787 (2020).
- [7] A. Muranaka, M. Yonehara, and M. Uchiyama, J. Am. Chem. Soc. 132, 7844 (2010).