

「(研究課題名)」原子分解能・低速電子ホログラフィーの開発

研究期間：2019年10月～2023年3月

研究者：柳澤 啓史

1. 研究のねらい

顕微鏡法の発展により生体分子の原子分解像を得ることが可能になった。しかし現在の顕微鏡は高エネルギーの電子線を用いるため、その電子線により生体分子は徐々に破壊される。そのため“特定の1つの生体分子”を観察し続けることは難しい。特定の1分子を非破壊で観察し続けるためには、低いエネルギーの電子を用いた顕微鏡の開発が求められる。しかし、従来の走査型電子顕微鏡や透過型電子顕微鏡では低速電子を用いた場合原子分解能に到達できない。

本研究では、電界電子顕微鏡(Field Emission Microscopy: FEM)と電磁波を組み合わせることによって、特定の1つの生体分子の3次元原子構造を低速電子にて、原子分解能で観察するこれまでにない顕微鏡を開発する。FEMではナノの先鋭度を持った金属針を用いる。この針先端に高電場を印加すると、針先端から電子が真空中に放出される(電界電子放出)。電場は針先端から放射状に向いているため、電界電子放出された電子は放射状に広がる。この放出された電子を2次元検出器で観測することで、針先端のナノスケールの情報を拡大し画像化できる。これがFEMである。一方で、FEMの空間分解能は1-2nm程度にとどまり、原子レベルの情報を得ることはできない。本研究では、電磁波を針に照射することで、放出電子の物理パラメータを変え、従来の空間分解能を1桁上げた原子分解能FEMを開発することが第一の狙いである。この顕微鏡は低エネルギーの電子を用いた顕微鏡で、この顕微鏡を生体1分子に応用することが第2の狙いである。また、FEMは針先に分子を蒸着することで、分子を観測することができる。この事実は70年前より知られているが、そのFEMにより観測される分子像の背景にある物理が解明されていないため、像の解釈がはっきりしていなかった。原子分解能FEMを作製し分子実験を行う前に、まずは従来型のFEMで観測される分子像の物理を明らかにすることが第3の狙いである。

2. 研究成果

(1) 概要

さきがけ研究期間は主に次の2つの研究テーマに関して研究を行った。1. 原子分解能・電界電子放出顕微鏡(FEM)装置の開発。2. 針上の安定分子構造の計算と1分子電子源からの電子放出パターンの物理の解明。以下にそれぞれの項目に関して簡単に述べる。

1. 原子分解能・電界電子放出顕微鏡(FEM)装置の開発

我々が開発したレーザ誘起FEM装置をベースに原子分解能FEMの装置の設計・組立を行った。装置や試料の位置はすべてコンピュータ制御できるようにプログラムを作成した。試料はロードロックチャンバーとトランスファーロードを用いて真空下で交換できる。試料冷却用のクライオスタットは液体窒素を用いてテストした結果、試料の温度は想定通り下がった。しかし、クライオスタットは強度が足りず、破損した。現在、より強いクライオスタット設計し、作製をしている。冷却機能の構築をさきがけ期間内で達成することをあきらめ、超高真空には到達するように装置を修復

した。装置は 2022 年末について完成し、原子分解能 FEM の実験が可能となった。テスト実験をラボで行い、完成した装置で想定した機能通りに動いていることを確認した。また、低速電子ホログラフィーの実験を行うために新しいエネルギーフィルターの設計を行った。現在、設計した装置の組立段階である。

2. FEM 分子像の物理の解明

針上に蒸着した分子からの電子放出パターンの物理は70年間解明されてこなかった。その主な原因として高電場下の針上で分子がどのような構造をとっているのかわからないことがあげられる。我々は安定化構造を計算し、実験と比較することで針上の安定な分子構造を明らかにした[2]。高電場下では、針上に1分子層が形成し、その上に1分子の突起が生成されることが我々の計算から示された。1分子の突起に電界が集中するため、そこから電子が放出されることをつきとめた。さらに1分子電子源からの電子放出パターンを簡単な電子放出モデルを構築し、第一原理計算を行うことで明らかにした[1]。観測されているパターンは1分子の分子軌道を示していることがわかり、またパルスレーザにより、超高速光電子を誘起し、それを用いて異なる分子軌道を可視化できることを示した。また、物理の解明により、FEM で分子を観察する際には、分解能が 0.3nm 程度まで向上することを確認した。

(2) 詳細

(2-1) 研究テーマ A「原子分解能・電界電子放出顕微鏡(FEM)装置の開発」

2-1. 原子分解能・FEM 装置の開発

我々がヨーロッパにて開発したレーザ誘起 FEM 装置を日本に輸送し、それをベースに原子分解能 FEM の装置の設計・組立を行った。加えた総パーツ数は300以上に及んだ。装置には、装置全体を XYZ θ 方向にサブ mm の精度で位置制御するステージを搭載した。これにより、すぐに光軸合わせができるようにしてある。集光された光の集光点に試料の金属針先端を正確に位置合わせするために、試料をサブ μ m の精度で位置制御できるステージと、真空曹の中にさらに試料をサブ nm で位置制御できるステージが搭載してある。それぞれの位置制御はコンピュータによって制御され、そのプログラムも完成させた。真空曹内の真空度は超高真空 (1×10^{-10} mbar 以下) にまで達する。試料はロードロックチャンバーを導入し、トランスファーロードを用いることで、真空曹を大気に開放することなく真空下で交換できるようになっている。試料ホルダーは我々独自の設計であるが、うまくトランスファーされることを確認した。試料はクライオスタットを用いることで極低温まで冷却する。クライオスタット先端には試料ホルダーが搭載されている。試料の冷却能力を見るために、液体窒素をクライオスタットに入れることでテストを行った。想定通りの冷却能力を確認した。一方でクライオスタットの強度が不足し破損した。現在より強度の強いものを作製中である。クライオスタットが破損したため、試料冷却機能は外した超高真空槽を完成させた。原子分解能 FEM の原理実証には冷却機能は必要なく、これにより原理実証に必要な装置は完成した。完成した装置を用いて1分子電子源からの光誘起電子放出実験を行った。試料の位置制御系等、想定通り機能しており、レーザの集光点を針先に制御するなど非常に簡単に行えた。当初目標としていた、だれでも使える装置が完成した。また、原子分解能 FEM の実験装置に加えて、FEM を用いたホログラフィー実験が行える装置の設計を行った。設計は終了し、さらにそれぞれのパーツの作製が終了し、組み立て段階である。

(2-2) 研究テーマB「FEM 分子像の物理の解明」

2-2-A. 針上の安定分子構造の計算

針上に蒸着した分子からの電子放出パターンは70年間解明されてこなかった。その主な原因として高電場下の針上で分子がどのような構造をとっているのかわからないことがあげられる。我々は分子の針上での安定構造を計算し、我々の実験データと比較することで、針上の分子構造を明らかにした[2]。得られた結果から、図1(a)の下図に示すように、針に分子を蒸着し、強電場を印加すると、針上には分子1層の膜ができ、

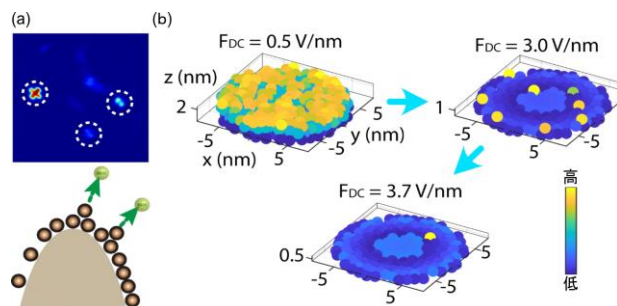


図1：(a) 針上に蒸着されたフラーレン分子の構造モデルと電子放出パターンの例。(b) 針上に蒸着された分子の安定構造の電場依存性。

その上に1分子の突起構造が現れることが分かった。この一分子の突起から電子が放出され、図1(a)上図のような特徴的なパターンが観測されていると考えられる。この結論は、針上の分子の安定構造が電場の強さを変えていくことでどのように変化するかを見ていくことで出てきた結論である。図1(b)にその計算結果を示す。図では、はじめ3層の分子層を針上にのせた状態を仮定している(色が分子の針表面からの高さを示している)。ここから、徐々に電場を高くしていくと、一層目を除いて多くの分子が蒸発するが、その一方、1分子の突起が現れることが計算から見て取れる。この結果より、1分子の突起の出現を明らかにした。また1分子の突起にて電場が強くなるため、この突起から電子が放出されていると結論づけた。

2-2-B. 1分子電子源からの放出パターンの物理の解明

同定した1分子電子源の電子放出機構を同じ量子生体の鬼頭博士と共同研究を行うことで解明することに成功した[1]。1分子電子源からの放出電子は図2(a)に示すように、基板金属から出て、1分子を通過して出てきている。このような状況では基板と電子の通過する1分子のみを考えるだけでよく、電子の放出機構をポテンシャル図で描くと図2(b)のようになる。1分子にはいくつかの分子レベルがあり、基板金属のフェルミレベルから出た電子が、ある分子レベルを通過して真空中に放出される(緑矢印)。このとき、通過する分子レベルの分子軌道の形が電子放出パターンとしてFEMで観測される。例えば、図2(a)に示すように、分子軌道の形が2つ葉であれば、観測されるパターンも2つ葉となる。このモデルが正しければ、光により電子を誘起した際、赤矢印で示すように励起電子は別の分子レベルを通過し、別の分子軌道がFEMで観測されるはずである。我々はこの変化をFEMで観測することに成功した(図2(c))。さらに図4(b)を基に構築した電子放出パターンの計算モデルにより、電子放出パターンのシミュレーションを行った。我々の計算モデルは非常に有効で、レーザーがある場合ない場合で観測された1分子からの電子放出パターンを再現できた(図2(d)) [1]。この物理の解明により、FEMで1分子を観測する時はFEMの分解能が0.3nmまで向上することを確認した。当初の目標の原子分解能とはいかないが、電磁波の照射に頼らずとも分解能が1桁程度向上できることが分かった。針表面の1分子からの電界電子放出の場合、分解能が増強されることは以前の研究により指摘されており[D. J.

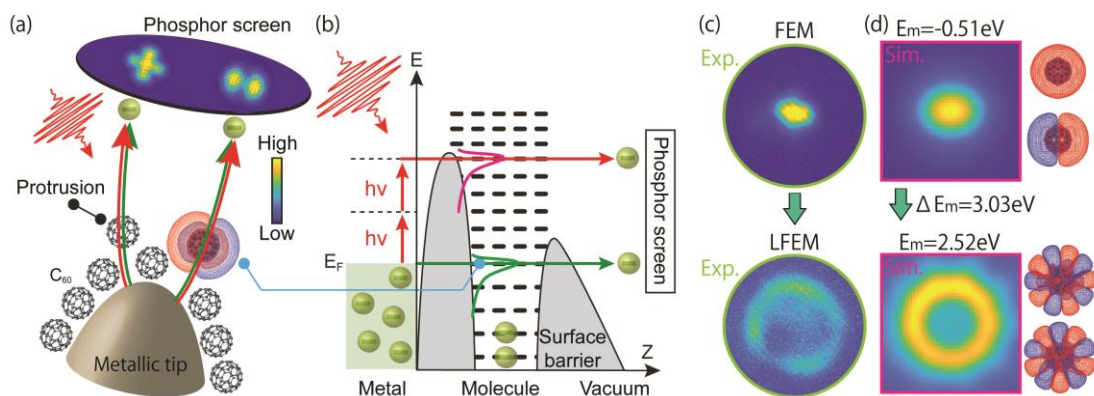


図3：1分子電子放出源の模式図(a)とその電子放出機構を示すポテンシャル図(b)。(c) 1分子電子源からの電子放出パターン。FEMは光照射無し、LFEMは光照射有のパターン。(d) (c)の実験データに対応するシミュレーション結果。

Rose: *J. App. Phys.* **27**, 215 (1956)], 我々はその結論を仮定すると非常によくすべての1分子象を説明できることを示した。

3. 今後の展開

我々の見出した1分子電子源の物理及び、開発した光誘起1分子電子源は今後、1分子の分子軌道の超高速ダイナミクスを観測する手法として大きく展開していくと考えている。光誘起1分子電子源は光電子放出顕微鏡 (PEEM) の一種である。PEEMは固体表面の超高速電子ダイナミクスをナノスケールで観測できる。このような電子ダイナミクスは1分子レベルでも重要であるが、従来のPEEMの分解能はsub-10nm程度で1分子の分子軌道は分解できない。一方で我々のPEEMの分解能は0.3nm程度まで達し、分子軌道が分解できる。1分子レベルでの観測が難しかった光合成の超高速過程などを、我々のPEEMを用いて、観測実験を行う。また、今回解明された1分子電子源の物理により、FEMのさらなる空間分解能向上のためのアイデアがさらに出てきている。本さきがけで提案した方法も含めて検証して、原子分解能FEMの構築を目指す。

また、光誘起1分子電子源は1分子内に超高速スイッチを集積化する技術につながる[1]。これは現在の微細加工技術の限界からくる集積化限界を突破する画期的なアイデアであり、理論上は1分子にいくらスイッチを集積化しても1分子サイズは変わらない。まさに夢のような技術で、遠い将来、我々の技術がコンピュータ素子の核になることを想像している。

4. 自己評価

総合的な自己評価としてこの期間内に大きく我々の研究を進めることができたと考えている。具体的には指定のあった項目に関し以下に述べていく。

4-1. 研究目的の達成状況

本研究の目的は次の3つであった。1. 原子分解能・電界電子顕微鏡の開発、2. その手法の生体分子への応用、3. 金属針上に蒸着した分子系から電子放出の理解。現在の達成状況は目的1の装置が完成し、目的3の理解を完全に達成したところである。目的2はクライオスタットが想定強度に達成せずに壊れたため期間内の実験をあきらめた。

目的1の装置開発が無事に終了し、想定していた仕様のもものが完成したのはとても大きいと考える。作製した装置は、試料の位置調整をコンピュータ制御にし、また試料交換も真空内で行えるようになっており、今後さまざまな人たちとの共同研究を見据えた設計になっている。目的3はこれまで70年間解明されてこなかった物理を解明するに至り本当に大きな収穫であると考え。この物理が理解できなければ、目的1の原子分解能・電界電子顕微鏡の解釈においても必ず障害となることが予測されいたため、目的3の達成は非常に重要である。このさきがけ領域に採択され、同じ領域の鬼頭博士にであえ、共同研究により我々だけでは難しかった計算が実行できたことが大きく、まさにさきがけ研究における成果であると考え。また、プロジェクト期間中に原子分解能の原理実証実験にまでたどりつけなかったが、目的3の達成により、通常の FEM を用いても1分子を観測する場合には分解能が0.3nm まで達成できることが分かった。物理を解明することで、分解能に関して大きな知見を得られたため、それも評価する点である。

4-2. 研究の進め方(研究実施体制及び研究費執行状況)

研究実施にあたっては研究補助員を付け効率化をはかった。2年度目の夏から3年度目の春までの10か月を除いてはほとんどすべての期間で補助員を付けることができ、研究の効率を上げることができた。研究費の執行に関しては既存のものを購入するのではなく、自分で設計し、作製することで、低予算で物を仕上げていくことを意識した。本来は業者に一括製作を依頼したら、本予算の倍くらいかかるといわれるような装置を作製できたと考えている。それでも足りない部分は財団からの補助金も含めて、積極的に取得することで補填した。

4-3. 研究成果の科学技術及び社会・経済への波及効果

上述の目的3の達成は非常に大きい。開発された技術は、フェムト秒超高速スイッチを1分子に集積するための基礎技術である。コンピュータには多くのスイッチが使われており、その高速化・集積化がより速いコンピュータの作製に重要である。フェムト秒超高速スイッチは現在のコンピュータ素子より3桁から6桁早い。このスイッチの速度は光の性能向上が鍵で、これまで光科学の発展と共に、スイッチの速度も向上されてきた。一方で、スイッチの集積化は大きな問題で、それができなければ超高速スイッチを用いた演算装置の実現は難しい。このようなスイッチの集積化は、加工精度や光の回折限界からくる集積限界があった。これは世界的な問題である。我々の技術は、これらの限界を超え、1分子に原理的にはいくらかでもスイッチを積み込める画期的な技術を生み出すシーズとなる。

4-4. その他領域独自の評価項目

目的2が本領域の‘生体’という点にかかわる部分であり、そこに到達できなかったのは残念であるが、領域会議を通して、生体分子にかかわる研究者と次の共同研究の議論をできたことは大きかったと思う。装置が完全に完成した際には、順次共同研究を開始することを約束しており、具体的な話をしている。

5. 主な研究成果リスト

(1) 代表的な論文(原著論文)発表

研究期間累積件数:4件

<p>1. Hirofumi Yanagisawa, Markus Bohn, Hirotaka Kitoh, Florian Goschin and Matthias F. Kling, “Subnanometric optical modulation of a single-molecule electron source” <i>Physical Review Letters</i> 130, 106204 (2023).</p> <p>レーザを先端のとがった金属針に照射すると針先端から電子が放出される。電子の放出サイトは光の分極方向により制御でき、これにより 10nm 程度の分解能で電子放出サイトを制御することが可能である。これはプラズモニクスを利用した現象であるが、さらに小さな領域の電子放出サイトの光制御はこの技術では難しい。本研究では、最近開発した1分子電子源にレーザを照射することで、サブ nm のスケールで電子の放出サイト制御できることを見出した。</p>
<p>2. Hirofumi Yanagisawa, Markus Bohn, Florian Goschin, Ari P. Seitsonen, Matthias F. Kling, “Field emission microscope for a single fullerene molecule”, <i>Scientific Reports</i> (2022) 12, 2174.</p> <p>分子を先端が先鋭化された金属針の先端に蒸着し、強電場を印加すると特徴的な電子放出パターンが得られることは70年前より知られていた。一方で、この電子放出パターンの物理はいまだに解明されていない。解明されていない主な理由は針上で分子がどのような構造をとっているのかがはっきりしていないためである。我々は電界電子放出顕微鏡を用いてフラーレン分子が蒸着された針先端をキャラクタライズすると共に、最適化構造を計算することで、針上に1分子の突起が現れそこから電子が放出されていることを示した。</p>
<p>3. Hirofumi Yanagisawa, Thomas Greber, Christian Hafner, and Jürg Osterwalder, “Laser-induced field emission from a tungsten nano-tip by circularly-polarized femtosecond laser pulses”, <i>Phys. Rev. B</i> 101, 045406 (2020).</p> <p>レーザパルスをナノスケールの金属針先端に照射すると針先端のナノ領域に光電場が局在化し、そこから電子が放出される。円偏光レーザをこのような針先端に照射すると右回りと左回りの違いで電子放出サイトが変わることを実験的に観測した。プラズモンの計算を行うことで、観測された現象が表面プラズモンの進行する方向が右回り左回りで変わることで起こる現象であることをつきとめた。</p>
<p>4. 柳澤啓史, “1分子を用いた電子放出位置の光制御”, <i>真空と表面</i> In press.</p> <p>論文1, 2をまとめた解説論文。</p>

(2) 特許出願
該当なし

(3) その他の成果(主要な学会発表、受賞、著作物、プレスリリース等)

1. 学会発表

27th Hiroshima International Symposium on Synchrotron Radiation, “Subnanometric optical control of electron emission sites”, 10th March 2023, Hiroshima University, Higashi Hiroshima Campus, Oral (Invited)

2. 学会発表

レーザー学会学術講演会第43回年次大会

“コヒーレント光電子放出を用いた電子顕微鏡 - 1分子波動関数の可視化 -”

2023年1月19日、ウイック愛知、口頭発表（招待講演）

3. 学会発表

第23回 高柳健次郎記念シンポジウム

“コヒーレント電子波放出模様の光制御 - ナノスケールから1分子レベルへ -”

2021年11月24日、オンライン、口頭発表（基調講演として招待）

4. 学会発表

第7回 超高速光エレクトロニクス研究会

“光によるフェムト秒パルス電子放出の空間制御 - ナノスケールから1分子レベルへ -”

2021年5月18日、オンライン、口頭発表（招待講演）

5. プレスリリース

代表的な論文発表1に関しましてプレスリリースを行った。60を超えるサイトで取り上げていただいた。代表的なものを以下にあげる。

A. PhysicsWorld(インタビュー記事)

<https://physicsworld.com/a/photoexcited-electrons-from-fullerene-help-create-high-speed-switch/>

B. Phys.org(インタビュー記事)

<https://phys.org/news/2023-03-modulation-single-molecule-electron-source.html>

C. Cordis (European commission が運営するサイト。6か国語で紹介される。)

<https://cordis.europa.eu/article/id/443009-it-only-takes-one-molecule-to-make-a-switch>

D. 日経新聞

https://www.nikkei.com/article/DGXZRSP650293_R00C23A3000000/