

1C01

Kondo resonance observation of a stable radical molecule of 1,3,5-triphenyl-6-oxoverdazyl (TOV) adsorbed on Au(111)

Dept. of Chemistry, Tohoku University¹; IMRAM, Tohoku University²

Liu Jie¹, Isshiki Hironari¹, Katoh Keiichi¹, Yamashita Masahiro¹,
Breedlove Brian K.¹, Takaishi Shinya¹, Komeda Tadahiro²

[Introduction]

The application of the freedom of spin and charge of an electron to the quantum process of information is called ‘spintronics’. Molecular spintronics is an emerging field that combines the molecular electronics and the spintronics. In there, various types of spin blocks have been proposed, which include organic radicals.

This is due to the versatility of the molecules which enables the positioning of the spins at designed sites. In addition, in analogy with photochromism and electrochromism, the realization of spin switching can be expected, which is due to the strong correlation between the structural configuration and electric properties of molecules.

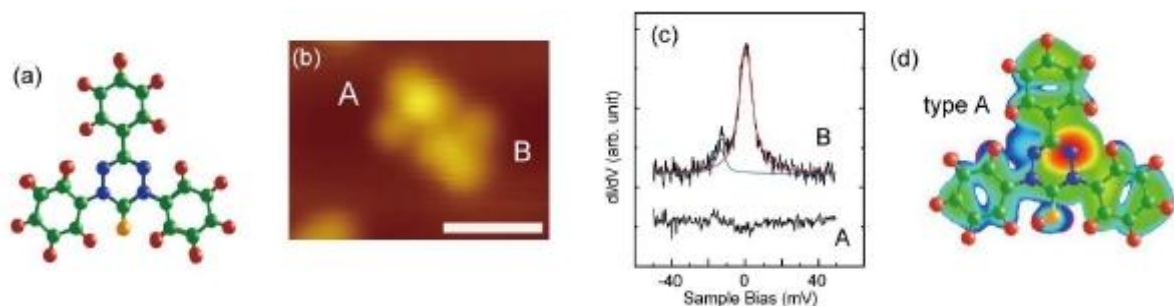
The origin of the magnetism in the organic radicals is an un-paired π electron. These radical molecules are composed of light elements, such as C, N, O, and S, which make the spin-orbit coupling effect negligible. Due to the weak spin-orbit coupling and hyperfine interactions, in electron transport, the spin coherent length is longer in the organic material than that in classical inorganic materials. This is one

of the reason why organic molecule is suitable for spin transport material.

[Experiment]

we try to detect a spin in a stable radical molecule adsorbed on a surface with an atomic scale resolution by observing Kondo state using scanning tunneling microscope (STM). Kondo resonance is caused by an interaction between an isolated spin and conduction electron. The detection of Kondo feature with scanning tunneling spectroscopy (STS) has been studied mainly for the metal atoms adsorbed on the surface, or caged in molecules. It was demonstrated that an unpaired π electron can cause Kondo resonance for the systems of the double-decker phthalocyanine, and the TCNQ molecules.

[Results and Discussion]



(a) Model of TOV molecule.

(b) STM image of TOV molecules, where type A and B molecules are specified.

(c) Kondo resonance observed on type B molecule.

(d) STM image simulation of type A molecule.

1C02

減衰全反射遠紫外分光法によるナイロン極表面の電子状態の研究

(関学大院・理工¹, 近大・理工², 分子研³, 食総研⁴, 倉敷紡績⁵)

泰永愛佳¹, 森澤勇介^{1,2}, 佐藤春実¹, 江原正博³, 池羽田晶文⁴, 東昇⁵, 尾崎幸洋¹

A study of electronic state of nylon at the extreme surface by using attenuated total reflection spectroscopy in far ultraviolet region

(Kwansei Gakuin Univ.¹, Kinki Univ.², Institute for Molecular Science³,

National Food Research Institute⁴, Kurabo Industries Ltd.⁵)

Manaka Yasunaga¹, Yusuke Morisawa^{1,2}, Harumi Sato¹, Masahiro Ehara³, Akifumi Ikehata⁴, Noboru Higashi⁵, Yukihiko Ozaki¹

【序論】

遠紫外領域 (FUV : 120-200 nm) におけるアミドの電子状態に関する研究は、これまでには実験的困難から気相や希薄溶液に限られていた。当研究室独自で開発した減衰全反射遠紫外 (ATR-FUV) 分光システム¹⁾²⁾を用いることで、吸収強度の高い遷移を純溶液に対しても吸収飽和することなくピークとして測定することができる。さらに、サンプルへの潜り込み深さが数十 nm であることを考慮に入れると固体の極表面測定への適用が期待される。以前に液体アミドの電子遷移の観測を行い、量子化学計算を用いて帰属を行った。液体アミドの中でも、*N*-メチルアセトアミド (NMA) はナイロンのユニットモデルとして、その水素結合の構造の研究が他の分光法でも盛んに行われている。本研究では構造の異なるナイロンの ATR-FUV スペクトルの観測を行い、200 nm 付近には液体アミド同様の吸収が観測された。液体アミドとナイロンのスペクトルの比較およびナイロンの構造の違いによるスペクトルの結果を報告する。

【実験】

ATR-FUV 分光器を用いて、ATR-FUV スペクトルの測定を行った。装置は窒素パージ式で、光源は重水素ランプ、内部反射素子 (IRE) はサファイアである。測定範囲は 145-260 nm で、測定サンプルは 5 種類のナイロン (ナイロン 6、ナイロン 11、ナイロン 12、ナイロン 6/6、ナイロン 6/12) である。測定は熱プレス機を用いて作製したフィルムとキャストフィルムの二つの状態で行った。キャストフィルムはナイロンを 1,1,1,3,3,3-ヘキサフルオロ-2-プロパノール (HFIP) に溶解させ、IRE に溶液を滴下・乾燥させて作製した。熱プレスフィルムは IRE 上にフィルムを置き、上から加圧クランプで押し付けて行った。

【結果と考察】

ナイロン 6 の熱プレスフィルムとキャストフィルムの ATR-FUV スペクトルを図 1 に示す。キャストフィルム、熱プレスフィルムの両方で、よく似たスペクトルが観測された。しかしながら、両者の強度比はキャストフィルムが熱プレスフィルムの約 10 倍となった。これは、熱プレスフィルムに比べ、キャストフィルムの方がプリズムとの密着性がよいためと考えられる。

この傾向は他のナイロンでも見られた。測定した5種類すべてのナイロンのATR-FUVスペクトルにおいて、200 nm付近に強い吸収バンドが観測された。図2にナイロン6、ナイロン12とNMAのATR-FUVスペクトルを示す。図に示されるようにこのバンドのピーク位置、形状は液体アミドで観測された π - π^* 遷移とよく一致する。よって、ナイロンにおいてもこのバンドはアミド結合の π - π^* 遷移に由来する吸収バンドだと考えられる。一方で図2に示されるように、ナイロン分子では150 nm付近にアミドでは観測されない吸収が見られた。そして、ナイロン6とナイロン12を比較してみると、ナイロン12の方がこの吸収の強度が大きい。また、ナイロン11はナイロン12と同程度の強度が観測された。つまり、ナイロンのユニットの中で炭素鎖が長くなると、この吸収強度が大きくなるという結果が得られた。同様の吸収は液体直鎖アルカン³⁾において観測されている。アルカンにおいて σ -Rydberg3pと帰属されるこの吸収は、アルキル鎖が長くなると吸収強度が増大しながら長波長にシフトするという特徴が見られたが、アミドにおいても同様の結果が見られていると考えられる。その他のナイロンについても構造の違いとスペクトルの変化の議論を当日報告する。

【参考文献】

- 1) N. Higashi, A. Ikehata, Y. Ozaki, *Rev. Sci. Instrum.* **78**, 103107 (2007)
- 2) Yukihiro Ozaki, Yusuke Morisawa, Akifumi Ikehata, Noboru Higashi, *Appl. Spectrosc.* **66**, 1-25 (2012)
- 3) S. Tachibana, Y. Morisawa, A. Ikehata, H. Sato, N. Higashi, Y. Ozaki, *Appl. Spectrosc.* **65**, 221 (2011)

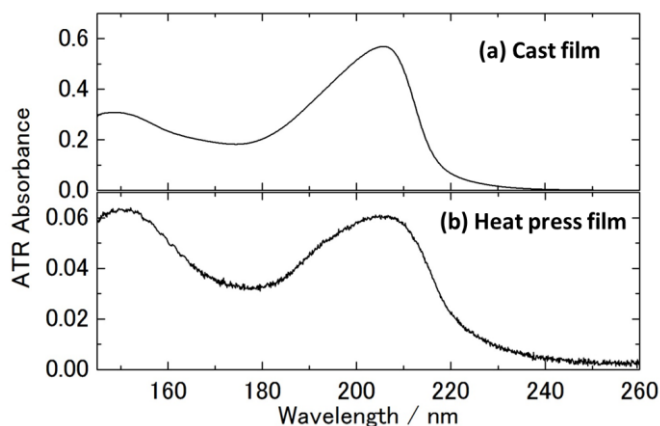


図1. (a) キャストフィルムと(b) 熱プレスフィルムにおけるナイロン6のATR-FUVスペクトル

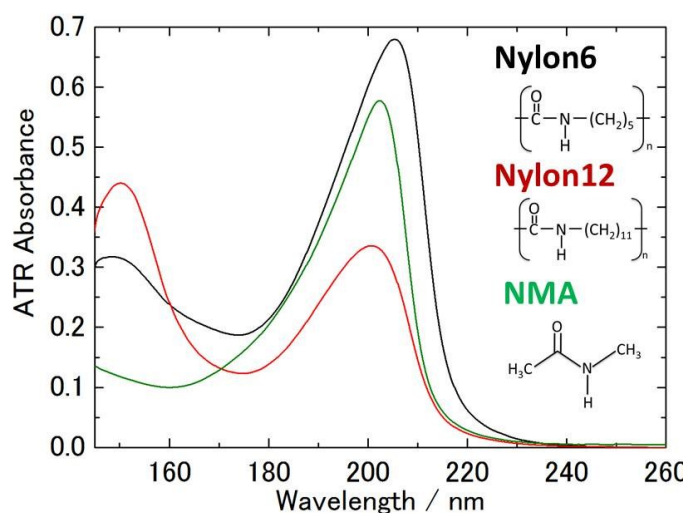


図2. ナイロン6、ナイロン12、NMAのATR-FUVスペクトル

1C03

Pt(111)面に形成した単層グラフェン上における直鎖アルカンの凝集構造

(東京農工大¹、千葉大²、KEK-PF³)

○遠藤 理¹、中村 将志²、雨宮 健太³、尾崎 弘行¹

[序] グラファイト基板において、直鎖アルカンは長軸を表面に平行にして凝集したラメラ構造を形成する。ラメラ構造は、室温付近では分子軸周りの回転や並進運動が一部自由になった液晶相にあるが、低温では分子間距離や炭素骨格面の配向、基板との整合関係が固定された結晶相に転移する。我々は最近、炭素数 36 の直鎖アルカンのラメラ構造において、中性子線回折の結果により報告されていた整合結晶相[1]とは異なる、不整合結晶相が出現することを、走査トンネル顕微鏡観察(STM)と炭素 K 吸収端 X 線吸収微細構造分光(C K-NEXAFS)の結果により報告した[2]。C K-NEXAFS 法は、内殻を励起し遷移先の軌道の方向と入射光の偏光方向の関係から分子配向を決定する手法であるが、高配向熱分解グラファイト(HOPG)基板を用いると、基板からの信号が多いため、スペクトルの一部を用いた解析に限定される。本研究では、Pt(111)面に単層グラフェン(MG)を形成し、これを基板とすることで基板信号の影響を軽減し、さらにオージェ電子の放出角分布解析による深さ分解測定を行って、グラフェン層と直鎖アルカン層のスペクトルを分離した。

[実験] 超高真空下で Pt(111)を酸素アニール、フラッシュアニールにより清浄化した後、1000 K で、 1×10^{-7} Torr で 1 h $n\text{-C}_{12}\text{H}_{26}$ を曝露した。室温で $n\text{-C}_{36}\text{H}_{74}$ を蒸着し多層膜を形成した後 400 K に昇温して単分子層とした。C K-NEXAFS 測定は、高エネルギー加速器研究機構・物質構造科学研究所・放射光科学研究施設(KEK-PF)の、軟 X 線分光ステーション BL-7A において、阻止電位 200 V を印加した部分電子収量法により、基板温度 400、300、120 K で行った。MCP 背面の蛍光像を CCD カメラで読み込み、電子の放出角分布を測定した。基板表面に対して偏光方向が平行な直入射(NI)および斜入射(GI)の入射条件で測定した。スペクトル帰属のための内殻励起(GSCF3)計算を行った。また室温および低温における STM 観察を行った。

[結果と考察] 図 1 に Pt(111)面における MG 上の $n\text{-C}_{36}\text{H}_{74}$ 単分子層の低温における STM 像を示す。ラメラ軸方向(矢印)に、HOPG 基板と同様の不整合結晶相を反映する約 2 nm 周期の梯子様のパターンが観測されている。図 2 に低温における C K-NEXAFS スペクトルを示す。各バンドは低エネルギー側からそれぞれ、1s から π_{CC}^* 軌道への遷移、 $\sigma_{\text{CH}}^*/\text{R}$ 軌道への遷移(R は Rydberg 状態)、 σ_{CC}^* 軌道への遷移に帰属される。MG 由来の π_{CC}^* 軌道への遷移が GI で強調されており、グラフェンシートが基板表面に平行に成長していることが分かる。MI および GI のスペクトルの π_{CC}^* 軌道への遷移は MG の信号のみを含み、NI のスペクトルの $\sigma_{\text{CH}}^*/\text{R}$ 軌道への遷移はアルカン層の信号のみを含むことに着目し、それぞれの励起エネルギーでの電子の放出角依存の曲線を片方の基準とする。一方、他層の基準は、これに $\exp(-d/\lambda \sin\theta)$ を乗じた関数を用いる。全ての励起エネルギーに対する放出角分布曲線を、これらの基準曲線の線形結合で表すように振り分けることでスペクトルの分離を行った結果が図 3 である。ここで d は MG とアルカンの深さの差で λ は電子の平均自由行程、 d/λ として $\pm 3/4$ を用いた。MG のスペクトル(a)はアルカン蒸着前のスペクトルと定性的に一致しており、分離が適切に行われてい

ることを示している。一方、アルカンのスペクトル(b)において、基板信号に紛れていた σ^*_{CC} 軌道への遷移が 293 eV 付近に NI で顕著に現れており、分子軸が基板表面に平行であることと良く対応している。また GI のスペクトルに、HOPG 基板上では検知できなかった 291.2 eV 付近のバンドが現れている。 $\sigma^*_{CH/R}$ 軌道への遷移は 3つのガウス関数でフィットされ、GSCF3 理論計算の結果と比較すると、最低エネルギーのバンドは、炭素骨格面を基板表面に平行にして吸着した flat-on 配向の分子に特有の、CH 結合方向を向いた $\sigma^*_{CH/R_{CH}}$ 軌道への遷移に、高エネルギー側のバンドは数種の $\sigma^*_{CH/R_{||}}$ 遷移と $\sigma^*_{CH/R_{\perp}}$ 遷移(\parallel と \perp は炭素骨格面に対する向きを表す)に帰属される。前者はエネルギーが分子間距離にあまり依存せず、バンド幅が比較的狭い(~ 0.35 eV)が、後者は分子間、分子基板間距離に大きく依存するため、線幅の広い(~ 1 eV)バンドである。これらの遷移から、低温不整合結晶相において、炭素骨格面配向、分子間距離が多様な図 1 挿入図のモデルが妥当であることが明らかとなった。

[参考文献]

[1] K. W. Herwig et al., *Phys. Rev. Lett.*, **75**(1995)3154.

[2] O. Endo et al., *J. Phys. Chem. C*, **115**(2011) 5720.

[謝辞]

GSCF3 計算でお世話になった分子研の小杉先生に感謝致します。
本研究は科研費若手(B)(No. 22760027)の助成を受けて行ったものである。

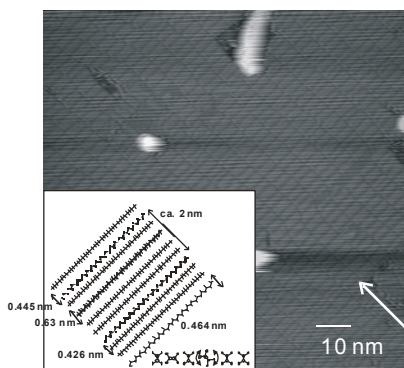


図 1. Pt(111)上の MG に形成した $n\text{-C}_{36}\text{H}_{74}$ 単分子層の不整合結晶相 STM 像と構造モデル。観測温度 80 K, $105 \times 105 \text{ nm}^2$ 。バイアス電圧 $V = 2.0 \text{ V}$, トンネル電流 $I = 0.1 \text{ nA}$ 。

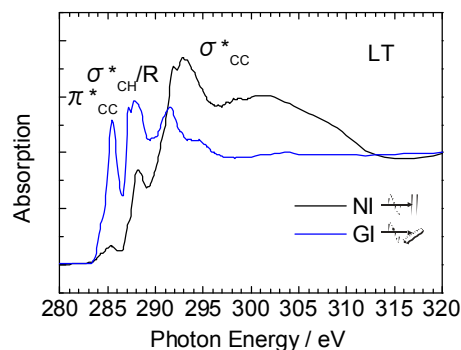


図 2. $n\text{-C}_{36}\text{H}_{74}/\text{MG}/\text{Pt}(111)$ の C K-NEXAFS スペクトル。

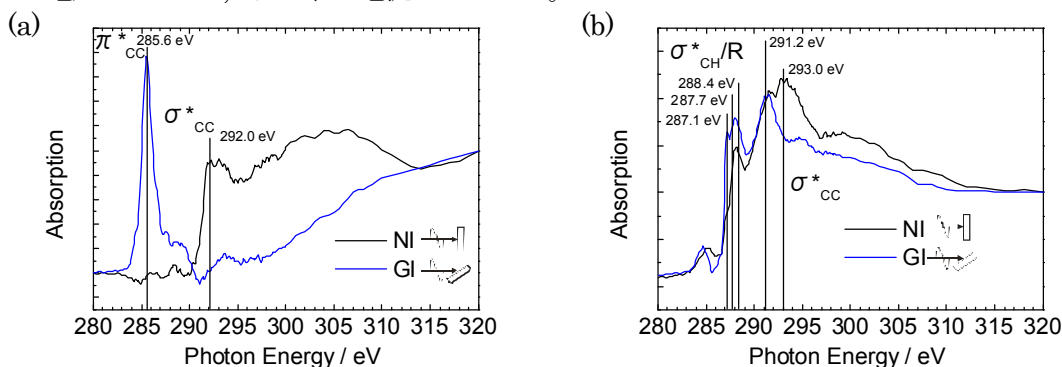


図 3. 図 2 のスペクトルから抽出した MG のスペクトル(a)および $n\text{-C}_{36}\text{H}_{74}$ のスペクトル(b)。

還元した酸化グラフェン中の π 電子分布

(東工大院理) 藤井 慎太郎, 榎 敏明

pi-Electron distribution in reduced graphene oxide

(Tokyo Inst. of Tech.) Shintaro Fujii, Toshiaki Enoki

【序】

グラフェンやグラファイトを強酸化剤により化学的に酸化することで、酸化グラフェンや酸化グラファイトを合成することができる。一般に酸化は無秩序に進行し、グラフェン面内に水酸基やエポキシド基が導入される。このため、一部の面内炭素の軌道混成が sp_2 から sp_3 混成へ変化し、グラフェン面内にうねりが生じる (図 1A)。これまでの研究から、酸化グラフェンシート中には、数ナノメートルの大きさの未酸化 π 電子ネットワークが点在すること (図 1B) が分かっているが[文献 1]、化学的に還元し、酸素含有官能基を除くことで、その π 電子ネットワークを回復することができる。本研究では、化学還元後の π 電子ネットワークの回復を、プローブ顕微鏡を用いて評価するとともに、残存する未還元酸素含有官能基および欠陥構造に由来する、電子波散乱を高分解能電子状態密度観察から明らかにする事を目的とした。

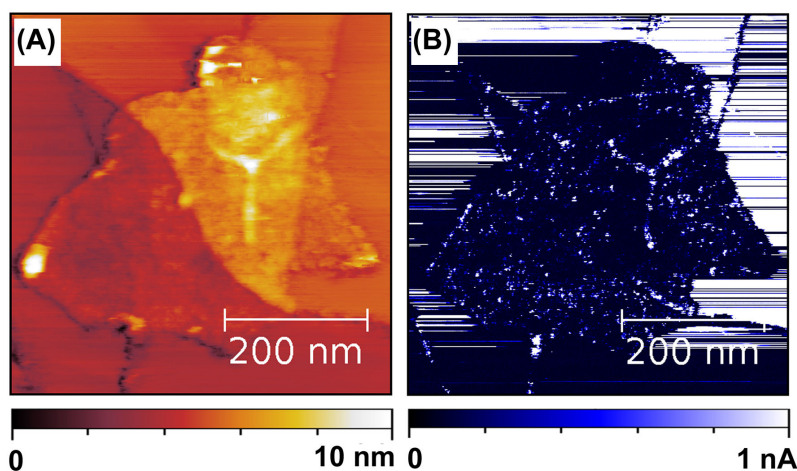


図 1. 酸化グラフェンシートのトポグラフィー像 (A) と電流像 (B) ($V_b = 2$ mV)

【実験】

Hummers 法[文献 2]に従って、黒鉛粉末を濃硫酸中、過マンガン酸カリウムで酸化し反応物を濾過後、塩酸水溶液と純水で洗浄、乾燥させることで酸化グラファイトを作製した。その酸化グラファイトを純水中に懸濁させ、遠心分離後、上澄みをグラフ

アイトまたは Au(111)基板に滴下することで酸化グラフェンシートを基板上に固定した。その後、酸化グラフェンシートを固定した基板を、気相でヒドラジンに曝すことで化学還元を行った[文献 3]。顕微鏡観察は超高真空下、市販の装置 (Omicron, VT-AFM) とカンチレバー (MikroMasch, NSC11・NSC21/CrAu, Nanoworld, CONTPt-20) を用い、周波数変調非接触モードと接触モードで行った。

【結果と考察】

酸化グラフェンシート中には、数ナノメートルの大きさの電気伝導度の高い未酸化領域が点在することが確認されたが、化学還元処理を行い、酸素含有官能基を取り除くことで、数十ナノメートルのオーダーで π 電子ネットワークを回復できることが分かった。高分解能観察を行うと、グラフェン格子に対応するような、明瞭なコントラストパターンを (図 2A) 示すことが分かる。加えて、未還元酸素含有官能基または空孔などの欠陥構造周りの局在状態に対応するような輝点も観察することができる。一方、欠陥構造周辺の超周期構造に注目すると、電子波の谷間散乱に由来する $\sqrt{3}a$ 倍 (a = グラフェン格子単位胞の大きさ) の周期構造が顕著に現れていることが分かった (図 2B inset 拡大図)。つまり、欠陥のない理想的なグラフェンと比較して、化学還元した酸化グラフェンの電子状態では、数十ナノメートル程度の間隔で存在する欠陥 (エッジ) 構造による電子波干渉、すなわちナノサイズ効果が顕著に現れていると解釈できる。当日は、欠陥構造のモデルを踏まえ、その周りの電子局所状態密度分布の詳細も含め議論したい。

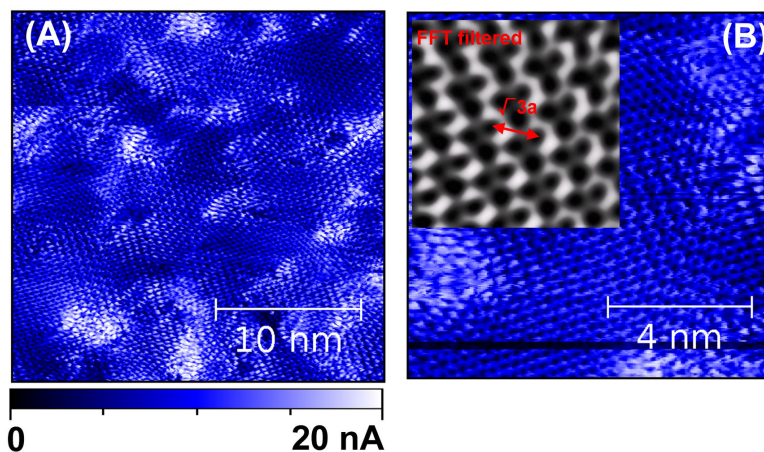


図 2. 化学還元後の酸化グラフェンシートの電流像 ($V_b = 2$ mV)

【文献】

- [1] e.g.) Eda, G. & Chhowalla, M., *Adv. Mater.*, 2010, 22, 2392. Erickson, K., Erni, R., Lee, Z., Alem, N., Gannett, W. & Zettl, A., *Adv. Mater.*, 2010, 22, 4467. Fujii, S. & Enoki, T., *Angew. Chem.*, 2012, 124, 7348.
- [2] Hummers, W. S. & Offeman, R. E., *J. Am. Chem. Soc.*, 1958, 80, 1339.
- [3] Becerril, H. A., Mao, J., Liu, Z., Stoltenberg, R. M., Bao, Z., Chen Y., *ACS NANO*, 2008, 2, 463.

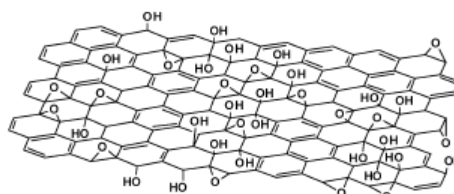
電気化学酸化によるグラファイト表面の構造変化の STM 観察

(東工大院理工) ○大塚 美彩子 藤井 慎太郎 木口 学 榎 敏明

STM observation of structure change on graphite surface by electrochemical oxidation

(Tokyo Inst. of Tech., Dept. of Chem.) M. Ohtsuka, S. Fujii, M. Kiguchi, T. Enoki

【序論】 sp^2 炭素がハニカム格子状に並んだグラフェンシートを単離する手段の一つに、グラファイトの化学酸化・還元を利用する方法がある。具体的には過マンガン酸カリウムなどの強酸化剤を用いて化学的に酸化することで単層剥離させた後、ヒドラジンなどを用いて化学



的に還元する手法がよく知られている。しかしながらこの方法では面内に酸化による官能基が残るため高い伝導度を持つグラフェンを得ることは難しい。本研究では、この問題を回避するために、電気化学酸化を用いグラファイト表面の端を起点に酸化・断片化することで、端が選択的に酸化されたグラフェンの作成を試みた。その際、グラファイト表面で起こる反応や構造変化を、プローブ顕微鏡やサイクリックボルタンメトリー法などを用いて評価するとともに、断片化すなわち、端の導入に由来するグラフェン電子状態のナノサイズ効果について高分解能走査トンネル顕微鏡観察から明らかにすることを目的とした。

【実験】 高配向熱分解黒鉛(HOPG)を硫酸溶液中で電位を繰り返し掃引することで電気化学的に酸化を施した。その際対極には白金、参照電極には銀/塩化銀標準電極を用いた。電位は銀/塩化銀電極電位に対し、+0.8 V から酸化方向へ 10 回掃引した。またその際の電位幅 ($\Delta E=0.1\sim 1.2V$) を変化させ形態変化を観察した。酸化による HOPG 表面の構造変化は主に大気中走査型トンネル顕微鏡(STM)を用いて観察した。

【結果と考察】 陽極酸化をグラファイトに施すと、掃引する電位幅を 1.2 V 以上にすると面内での酸化が進行し、面内に多数の数 10nm 程度の大きさを持つ欠陥が出来、凹凸の大きな表面となった。一方、掃引する電位幅を小さくし、0.6 V から 0.9V にすると、グラフェン端を起点として端選択的に酸化が進行し、断片化が起こる様子が観察された(図 2)。このようにして作成したナノグラフェンを

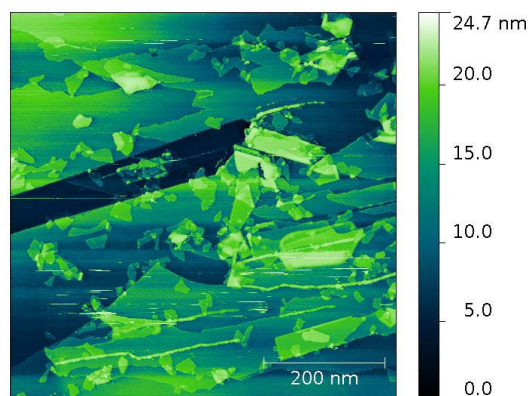


図 2 電気化学酸化により断片化したグラファイト表面の STM 像(定電流モード)

STM で高分解能観察すると、面内ではグラファイト格子に対応した明瞭な原子像が観察され、端選択的に酸化が起こっていることが確認できる(図 3)。一方、酸化端は原子レベルでは無秩序な構造を持つことが分かる(図 3)。グラフェンにはアームチェア・ジグザグ方向とよばれる典型的な結晶方向が存在するが、これらの典型的な結晶方位に沿った末端構造に注目すると、図 3 にあるような、巨視的にアームチェア方向に沿った酸化端とは対照的に、ジグザグ方向に沿った酸化端では、原子レベルで整った、数ナノメートルの直線的な末端構造を観察することができる(図 4)。

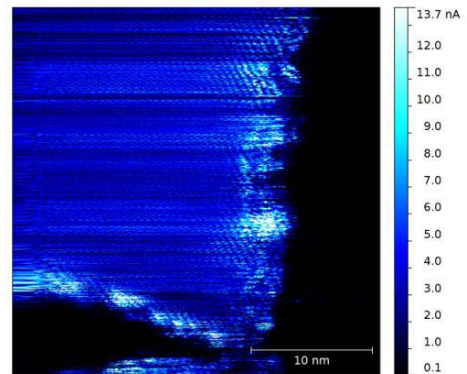


図 3 電気化学酸化により出来たナノグラフェンの STM 像(電流像)

これまで、非酸化の水素終端したジグザグ端では、端の炭素原子に局在したエッジ状態と呼ばれる非結合 π 電子状態が発生することが STM を用いて実験的に確認されているが[2]、酸化終端されたジグザグ端においても、端周りに大きな状態密度を示す電子状態を持つことが分かった。また、端の炭素原子に局在した水素終端エッジ状態[2]とは異なり、酸素の p 電子がグラフェンの π 電子と付加的なカップリングを引き起こし、バルクにより浸透した局在状態を示すことが分かる。この端に関して探針-サンプル間の電圧を変化させ、局所状態密度観察を行い、面内での状態密度に対し

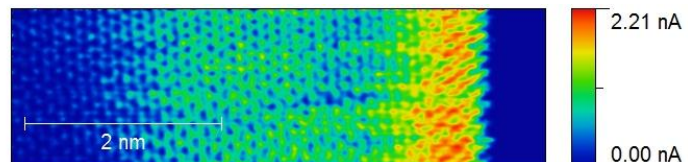


図 4 電気化学酸化により観察されたジグザグ端の STM 像 (constant-height モード) 探針-試料間の電圧: +0.15V

て端の状態密度を比較した結果を図 5 に示す。フェルミ準位周りに鋭い対称的なピークを示す水素終端エッジ状態とは対照的に、酸化終端ではフェルミ準位周りに非対称な状態密度分布を示すことが分かった。このことは、水素または酸素でジグザグ端を終端した約 2nm 幅グラフェンナノリボンの状態密度の DFT 計算結果の比較(図 6)からも確認できる。

[1] A. Lerf, H. He, M. Forster, J. Klinowski, JPCB, 102, 4477 (1998)

[2] Y. Kobayashi, K. Fukui, T. Enoki, K. Kusakabe, Y. Kaburagi, Phys. Rev. B 71, 193406 (2005)

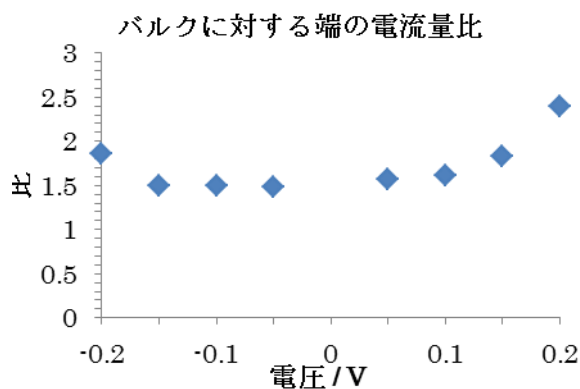


図 5 バルクに対する端の電流量比の電圧依存性

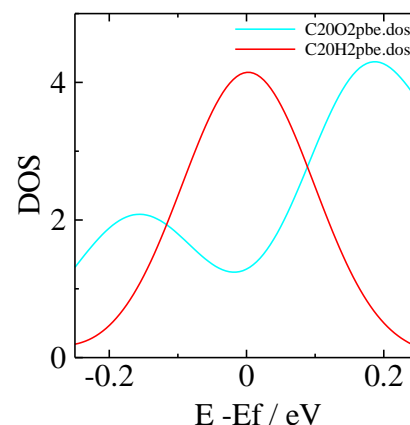


図 6 ジグザグ端に酸化官能基を付けた際の状態密度の DFT 計算結果

(赤色が水素終端、水色が酸素終端したグラフェン)

1C06

ルブレン/グラファイト界面における鏡像準位と非占有分子軌道の相互作用

(阪大院・理) 上羽貴大、寺脇理恵、森川高典、北河康隆、奥村光隆、
山田剛司、加藤浩之、宗像利明

The interaction between the image potential state and the unoccupied molecular orbital of rubrene on graphite

(Osaka univ.) UEBA Takahiro, TERAWAKI Rie, MORIKAWA Takanori, KITAGAWA Yasutaka,
OKUMURA Mitsutaka, YAMADA Takashi, KATO Hiroyuki S. and MUNAKATA Toshiaki

【序】有機薄膜デバイスの動作原理の解明には、薄膜と基板界面の電子状態を理解することが必要不可欠である。しかし占有準位に比べると非占有準位に関する研究は非常に少なく、また励起状態の生成過程も十分には知られていない。本研究では、正孔移動度が高いことで知られるルブレン(Fig.1(D))を用い、グラファイト基板上ルブレン蒸着膜を試料として、界面の非占有準位を2光子光電子(2PPE)分光により測定した[1]。これにより、デバイス中で電子の伝達経路となるLUMOの特定を行い、LUMOが正孔により受ける影響を考察した。

【実験】2PPE光源として波長可変Ti:Saレーザーの第3高調波($h\nu = 3.96 - 4.56$ eV、繰返し周波数 76 MHz、パルス幅 100 fs)を用い、超高真空チャンバー内の試料に集光した。表面垂直方向に放出された光電子を、エネルギー分解能 20 meV の電子エネルギー分析器(VG:CLAM4)で検出した。グラファイトは大気中で劈開後、超高真空中において 680 K で 50 時間加熱、清浄化した。蒸着および測定時の基板温度は室温である。

【結果と考察】 Fig.1(A)に、グラファイト基板上ルブレン蒸着膜における2PPEスペクトルを、 $h\nu$ を変えて測定した結果を示す。横軸はフェルミ準位を基準とした中間状態エネルギーである。 $E_F + 1.0$ eVのピークは $h\nu$ によらず一定の中間状態エネルギーとなることから、非占有準位に由来するピークである。 $h\nu > 4.3$ eVにおける1光子励起由来のピークを除き、1.0 eVよりも低いエネルギーにはピークが見られない

ことから、ルブレンのLUMO由来の準位と特定した。 $h\nu > 4.3$ eVではLUMOピークがわずかに低エネルギー側にシフトしているように見えるが、これは電子遷移により生成した正孔の散乱を反映しているものと思われる。

Fig.1(A)のスペクトル強度は、 $h\nu$ により大きく変化している。LUMOの光電子強度を $h\nu$ に対してプロットすると(Fig. 1(B))、 $h\nu \approx 4.1$ eVで最大となっている。これは、この $h\nu$ でFig.2(A)に示したHOMO-x

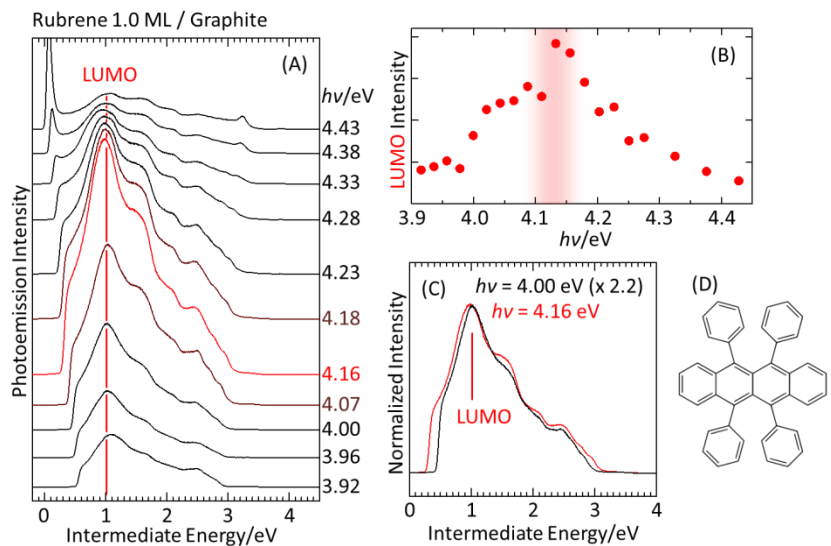


Fig.1 (A) $h\nu$ dependence of 2PPE spectra at 1.0 ML, (B) the LUMO intensity vs. $h\nu$, (C) comparison between $h\nu = 4.16$ eV and 4.00 eV, (D) molecular structure of rubrene.

から LUMO への共鳴励起が起こることを示している。

Fig.1(A)のうち、スペクトル強度最大となる $h\nu = 4.16$ eV と、共鳴励起を外れた $h\nu = 4.00$ eV でそれぞれ測定したスペクトルを、LUMO ピーク強度で規格化したものを Fig.1(C)に示す。互いによく重なることから、光電子強度の増大は LUMO だけでなく、他の非占有準位由来ピークでも同様に起こっていることがわかる。すなわち、 $h\nu \approx 4.1$ eV において、HOMO-x から LUMO への電子遷移だけでなく、その他複数の準位間でも同時に電子遷移が起こっている。2PPE 強度増大の起こる $h\nu \approx 4.1$ eV は、ルブレ蒸着膜で測定された吸収スペクトルでも、強い吸収の起こる $h\nu$ と一致している[2]。光電子分光で観測されるのは 1 電子準位であるが、吸収スペクトルでは分子の励起状態が観測される。この励起状態は、複数の 1 電子準位間の電子遷移が、量子力学的に重ね合わされた状態であり、我々の結果は、この状態を反映したものである。

前述したように、観測される LUMO ピークは正孔の影響を受けていることが示唆される。しかし複数の準位間での電子遷移が同時に起こっている場合、正孔の生じた準位を特定できない。これは、 $h\nu$ の小さい励起光により、HOMO-LUMO 間の電子遷移以外が起こらないようにすることで解決できる。そこで Ti:Sa レーザーの第 2 高調波 (2ω , $h\nu = 2.64 - 2.88$ eV) を励起光、第 3 高調波(3ω)を検出光とした 2-color 2PPE を試みた。 $h\nu$ を変えて測定した 2-color 2PPE の結果を Fig.2(B)に示す。Fig.1(A)と比較すると、LUMO ピークがより狭いピーク幅で観測されている。さらにピーク的位置も高エネルギー側に 0.1 eV シフトしている。これらの変化は、 2ω による電子遷移により、正孔が主に HOMO に生じるようになったために起こったものと考えられる。Fig.2(C)に、 2ω 、 3ω の 2 パルスの時間差に対する LUMO ピーク強度の変化を示す。 3ω が検出光となる時、すなわち 2ω と 3ω の時間差 Δt が正のときのみ、長寿命の成分が観測された。この結果は、 2ω での励起によって、選択的に HOMO から LUMO に励起した電子のダイナミクスを示している。その詳細な機構については、引き続き実験により明らかにしたい。

また、これまでの研究で、基板の鏡像準位 (IPS1)と、分子由来の非占有分子軌道 Ln (Fig.2(A)) との間の相互作用を見出したが[1]、2-color 2PPE によって、その相互作用の起源を解明することに成功した。これについては本討論会 2P058 において議論する。

参考文献

[1] J. Park, T. Ueba, R. Terawaki, T. Yamada, H. S. Kato and T. Munakata, *J. Phys. Chem. C* **116**, 5821 (2012).
 [2] Y. Harada, T. Takahashi, S. Fujisawa and T. Kajiwara, *Chem. Phys. Lett.* **62**, 283 (1979).

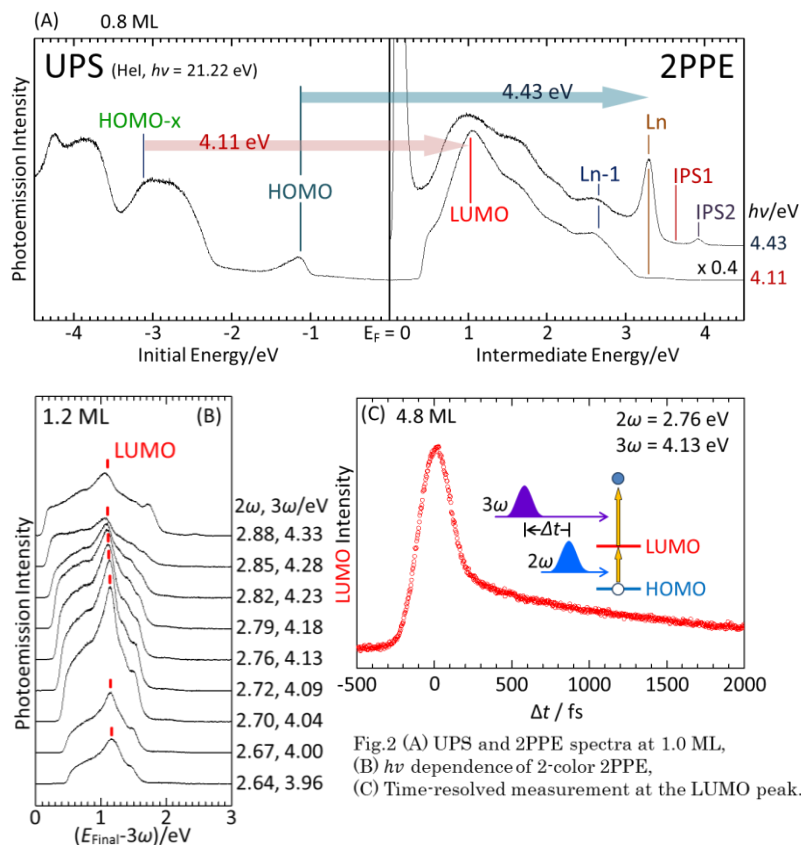


Fig.2 (A) UPS and 2PPE spectra at 1.0 ML, (B) $h\nu$ dependence of 2-color 2PPE, (C) Time-resolved measurement at the LUMO peak.

グラフェンにおける電場傾斜誘起表面増強ラマン散乱

(北大院理¹・JST さきがけ²) 池田 勝佳^{1,2}・高瀬舞¹・村越敬¹

Gradient field-induced SERS spectra of graphenes

(Hokkaido Univ.¹・JST-PRESTO²) K. Ikeda^{1,2}・M. Takase¹・K. Murakoshi¹

【はじめに】グラフェンやカーボンナノチューブなどのカーボンナノ材料は、そのユニークな物性により注目を集めている。カーボンナノ材料の構造評価では、共鳴ラマン散乱が有用であり、特に D バンドによる構造欠陥の定量評価は実用的によく用いられている。D バンドは K 点付近のフォノンが関係しており、 Γ 点のフォノンのように直接光励起されない。光励起電子が欠陥で弾性散乱される過程を含む 2 重共鳴によって強度を得ると考えられている。一方で、このような選択則は長波長近似の下で成立するものであり、仮に長波長近似が破綻する条件においては K 点付近のフォノンが直接励起される可能性も考えられる。近年、金属ナノ構造を用いた光局在化技術が注目を集めているが、光の回折限界を超えて局在化した光においては、長波長近似の破綻が十分に期待される。実際、金属ナノ構造における光局在化を利用する表面増強ラマン散乱において、このような電場傾斜の寄与する可能性がこれまでも議論されている。しかし、表面増強ラマン散乱においては金属と分子間の化学的な相互作用を伴うため、光局在化による選択則の変化との区別がつきにくく議論が難しかった。本研究では、構造制御された金属ナノギャップ構造を用いて光の局在度を制御し、グラフェンの表面増強ラマン散乱における D バンドの誘起について検討を行った。

【実験】金属ナノダイマー構造の作成は、ガラス基板上に並べたポリスチレン粒子膜をマスクとして、金蒸着を 2 回行うことで行った。蒸着角度を変えることでダイマー間隔を制御可能である。ポリスチレン粒子膜を除去することで、表面増強ラマン散乱の基板として利用可能である。スコッチテープ法によって得られるグラフェンシートは別のガラス基板上に固定し、顕微鏡観察下にて同じ場所をラマン測定しながら、金ダイマー基板を機械的に接触させてスペクトルの変化を比較した。なお、同様の実験は、探針増強ラマン散乱法 (TERS) によっても行った。

【結果と考察】金ナノダイマーのプラズモン共鳴は、図 1 のようなプラズモン相互作用によって理解される。ダイマー軸に平行な偏光で σ プラズモンが励起されたとき電場はギャップに局在し、垂直な偏光で π^* プラズモンが励起されたときはナノ構造と同程度の局在度となる。したがって、 σ プラズモン励起において、光局在化の影響が強く出ると期待される。図 2 は作成した金ナノダイマー構造の吸収スペクトルを測定した結果である。蒸着角度を変えてギャップ間隔を狭めていくと、ナノ構造間の電磁気相互作用によって、 σ プラズモンが長波長シフト、 π^* プラズモンが短波

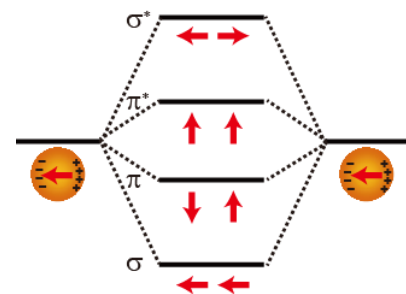


図 1: 金ナノダイマーにおけるプラズモン共鳴モデル

長シフトする。ギャップ間隔が 1 nm 程度まで近づいてくると、トンネル効果の寄与が無視できなくなり、シフト方向が逆向きになる。

図 3 はグラフェンの顕微ラマンスペクトルをナノ構造の有無および偏光依存性について比較したグラフである。スペクトル(a)はナノ構造を用いない通常のラマン測定の結果であり、G バンドのみが観察されたことから欠陥の少ないグラフェンであることが確認される。スペクトル(b)と(c)は測定場所を変えずにナノ構造基板を機械的に接触させて測定した結果である。ナノ構造基板としては、ギャップ間隔の最も狭い基板(e)を用いた。σ プラズモンを励起した時、ラマン信号強度が著しく増大し、表面増強効果が認められた。同時に、K 点近傍のフォノンが関与する D バンドと D'バンドがスペクトルに現れた。一方、局在度の低いπ* プラズモンを使った際には増強度は小さく、D バンドの相対強度も小さめであった。

D バンド相対強度に偏光依存性が確認されたことから、これらのバンド発現が電磁気的な要因によるものであり、金ナノ構造とグラフェン間の化学的な相互作用の寄与によるものではないことが強く示唆される。実際、スペクトル(b)と(c)の測定後にダイマー基板を除去してラマン測定を行うと、スペクトル(a)と同一のスペクトルが得られた。また、ギャップ間隔の広い基板を用いた場合には、D バンドの相対強度が小さくなる様子も確認された。

以上のことから、光局在度の制御によって、ラマン散乱の選択則を制御し、本来禁制の K 点付近のフォノンモードの直接観察を行うことに成功した。この結果は、近接場光による光学遷移制御の新たな可能性を示唆するとともに、近接場光によるカーボンナノ材料の局所構造評価においては、D バンドの大きさを構造欠陥の定量評価を行うことはできないということも意味している。

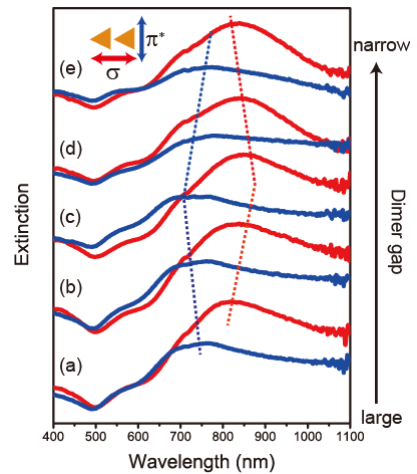


図 2: 金ダイマーの消光スペクトル (a)から(e)へとギャップが小さくなっている

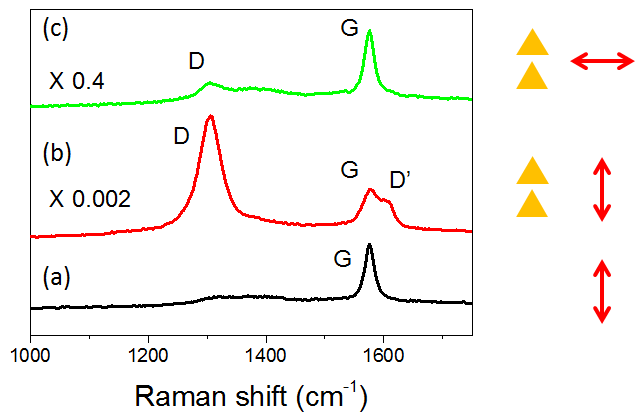


図 3: グラフェンシートのラマン測定 (a) 通常のラマン測定 (b) σ プラズモンによる表面増強ラマン測定 (c) π* プラズモンによる表面増強ラマン測定。励起波長は 785 nm

非晶質高分子固体薄膜中における単一ゲスト分子の三次元追跡

(大阪大学¹, 富山県立大²) 伊都将司¹, 多賀悠平¹, 竹井 敏², 宮坂 博¹

Three-dimensional single molecule tracking of fluorescent guest dyes in polymer thin films

(Osaka Univ.¹, Toyama Prefectural Univ.²) Syoji Ito¹, Yuhei Taga¹, Satoshi Takei², Hiroshi Miyasaka¹

【序】 高分子などの非晶質固体は、マクロな観点からは均一と見なせる場合においてもナノメートル（分子）レベルでは空間的な不均一性が存在することはよく知られており、例えばスペクトルホールバーニングやフォトンエコー法などの集団系計測による研究が展開されてきた。しかし分子論的な解明が充分なされたとはいえず、個々の分子の状態とマイクロ環境との相関を計測、理解することは凝縮相中の分子ダイナミクスを解明する上で重要な課題である。また、高分子材料をフォトリソグラフィなどの超微細加工に用いる場合には、高分子固体内部のマイクロ不均一性が加工精度に大きく影響する場合もあるため、ナノメートルスケール程度の高い空間分解能で高分子固体材料を評価することは応用的にも重要である。我々は近年、凝縮相固体のナノスケール空間的不均一性の解明に対して、単一分子蛍光イメージングによるゲスト分子の並進・回転運動の詳細な解析が有効であることを指摘し、種々の高分子固体材料や、メソポーラスシリカ系材料を対象に測定を行ってきた[1,2]。しかし、光学顕微鏡によるイメージングは一般に二次元的であり、基板とゲスト分子、界面とゲスト分子との相互作用がゲスト分子の拡散挙動に与える影響を評価するには至っていなかった。そこで本研究では高分子固体の界面効果をより詳細に明らかにすることを目的とし、単一分子蛍光イメージングを三次元に拡張する装置を構築し、ゲスト分子の並進拡散挙動の測定を行った。

【実験】 レーザーを励起光源とする蛍光顕微鏡の結像光路にシリンドリカルレンズ (f: 300 mm) を挿入し結像系に非点収差を導入した。これにより、CCDカメラに結像される各蛍光分子の像は楕円となり、そのアスペクト比が試料中における分子の光軸方向の位置に依存して変化する[3]。試料として種々のペリレンビスイミド誘導体 (PDI, BP-PDI) を極微量添加した poly(2-hydroxyethyl acrylate) [polyHEA] 薄膜をスピコート法によりガラス基板上に作製した。スピコートで滴下する溶液のポリマー濃度、スピコートの回転数を変化させることで膜厚

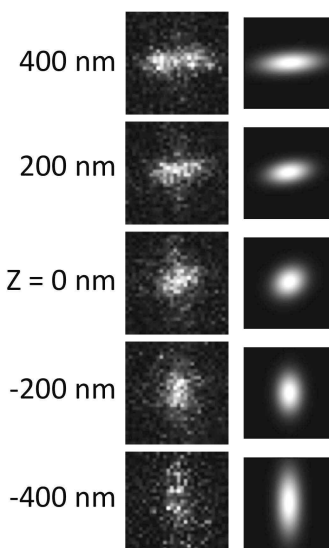


Fig. 1. Correlation between the Z-positions of a guest dye and shapes of elongated fluorescence spots.

数十 nm から 1 μm の polyHEA 薄膜を準備した。薄膜作製の際、ポリエチレングリコール鎖を有する PDI 誘導体 (BisPEG-PDI) を親水性相互作用によりガラス基板上に固定することで光軸方向の位置の基準とした。スポット径を数十 μm に調整した連続発振レーザー光 (波長 488nm or 532 nm) を試料薄膜に照射し、薄膜中単分子群からの蛍光を高感度 EM-CCD カメラにより撮影した。

【結果と考察】 まず蛍光分子の光軸 (Z) 方向の変位量とスポット形状との相関を取得した。参照試料としてペリレンジイミド誘導体 (PDI) を微量含む PMMA 薄膜を用い、試料薄膜を Z 方向に 10 nm ずつ移動させて各 Z 座標に対応する蛍光像を CCD カメラで取得した。図 1 に Z 座標に対する単一 PDI 分子の蛍光スポット形状変化の一例を示す。この測定により得られた蛍光分子の Z 位置と楕円蛍光スポットのアスペクト比との相関から校正曲線を取得した。

図 2 に膜厚 1 μm 程度の polyHEA 薄膜中の BP-PDI に対する単一分子蛍光イメージの一例を示す。この像には、(i)で示された縦長の蛍光スポットと、(ii)で示された横長の蛍光スポットが確認できる。縦長のスポットは並進拡散を示さなかった

ことより、これはガラス基板に強く吸着した BisPEG-PDI であると判断できる。一方、横長のスポットは並進拡散を示した。スポット形状が(i)の BisPEG-PDI とは明らかに異なるため、この分子はガラス基板から離れた位置を拡散している事が分かる。先述の校正曲線より見積もると、この分子は基板からのおよそ数百 nm 離れた領域を並進拡散することが明らかとなった。また種々の膜厚の試料における拡散の成分数を累積確率分布を用いて調べたところ、膜厚約 1 μm の試料においては膜厚約 80nm の場合と比べて二成分の拡散となる分子が少ない結果が得られた。講演では、基板 (界面) からの距離がゲスト分子の並進拡散挙動に与える影響、ゲスト分子に依存した 3 次元的な拡散挙動などについても報告し、議論する。

文献

- [1] S. Ito et al, *Chem Commun.*, **2009**, 6165; S. Ito et al, *APEX 2*, **2009**, 075004; 伊都将司・宮坂博, 高分子, **2011**, 60, p54.
- [2] S. Ito, et al, *J. Phys. Chem. C*, **2009**, 113, 11884.
- [3] B. Huang, W. Wang, M. Bates, X. Zhuang, *Science*, **2008**, 319, 810.

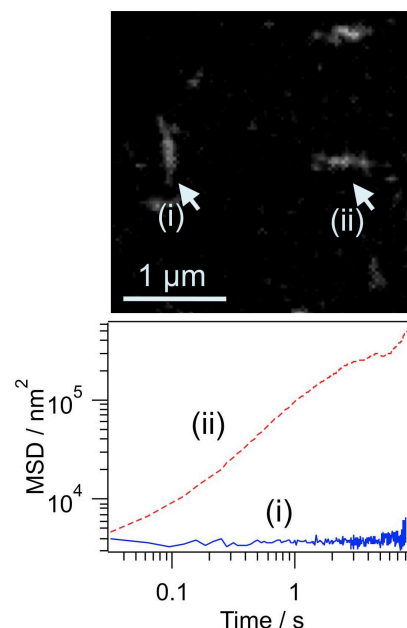


Fig. 2. (a) A fluorescence image of guest dyes in a polyHEA film and (b) MSD vs. time plots of (i) BisPEG-PDI and (ii) BP-PDI.

液晶可変位相板を用いたキラル振動和周波分光

(広島大院・理¹, 広島大 QuLiS²) 石橋 孝章^{1,2}, 三好 和哉^{1,2}Chiral vibrational SFG spectroscopy
with a liquid-crystal variable retarder(Graduate School of Science¹ and QuLiS², Hiroshima University)
Taka-aki Ishibashi^{1,2} and Kazuya Miyoshi^{1,2}

【序】振動和周波発生 (Sum Frequency Generation, SFG) 分光法は, 二次の非線形光学過程に基づく振動分光法である. 二次の過程の持つ「対称中心を持つ系に対して禁制」という選択率を生かし, 界面選択的な測定手法として広く利用されている. 一方で, 系が光学活性である場合にも反転対称が破れ許容となるため, SFG 過程は対掌な分子などのキラリティの検出にも有効である. 特に電子共鳴条件下では, キラルな分子がランダム配向したバルク層は振動 SFG 許容となり得るため, 分子構造情報と密接に結びついた振動 SFG 分光によってキラリティが検出できる. しかし通常, 非線形感受率のキラル項は, 非キラル項の 2 桁から 3 桁小さい. このため, キラル信号の信頼性の高い定量的な検出が困難であった. この実験上の困難が, キラル振動 SFG 分光の応用と基礎理論の解明・確立の障害となっており, 測定の容易化と精度向上が望まれている. この問題を克服する一つの方法として, 位相差を自由に設定することができる液晶可変位相差板を用いた新しいキラル SFG の測定方法を提案し測定システムを試作し, キラルポルフィリン会合体薄膜に適用して適用しその有効性を検討した.

【測定原理】面内等方的試料のキラル SFG では, キラリティに由来する SFG 感受率の項 (キラル項) の大きさおよび符号 (または位相) を定めることが必要となる. (符号は鏡像異性体間で反転する.) 位相差板を使う方式においても様々な偏光配置をとった方式があり得るが, 今回は検出 SFG 信号は P 偏光, 赤外プローブは P 偏光, 可視プローブは可変位相差板によって変調, という組み合わせで装置を構築した. 可視プローブの偏光変調は, 可変位相差板の軸の一方をプローブ入射面内となるように配置し, 位相差板へ入射する可視プローブは偏光面が入射面から 45 度傾いた直線偏光とした. この場合, 試料に入射する電場は $\vec{E}_1^{\text{VIS}} = (E_{\text{in}}^{\text{VIS}} / \sqrt{2})[\hat{p} + e^{i\phi}\hat{s}]e^{i(\vec{k}^{\text{VIS}} \cdot \vec{r} - \omega^{\text{VIS}}t)}$ となる, ここで \hat{p} と \hat{s} は P 偏光方向と S 偏光方向の単位ベクトルである. 位相差板の位相差 ϕ に対する, 検出される SFG 信号の強度は次のようになる:

$$I_{\text{SFG}}(\phi) \propto |\chi_{\text{PPP}} + \chi_{\text{PSP}}^{\text{C}} e^{i\phi}|^2 = |\chi_{\text{PPP}}|^2 + |\chi_{\text{PSP}}^{\text{C}}|^2 + 2\text{Re}[\chi_{\text{PPP}}^* \chi_{\text{PSP}}^{\text{C}} e^{i\phi}] = |\chi_{\text{PPP}}|^2 + 2\text{Re}[\chi_{\text{PPP}}^* \chi_{\text{PSP}}^{\text{C}} e^{i\phi}] \quad (1)$$

ここで $\chi_{\text{PSP}}^{\text{C}}$ と χ_{PPP} は非線形感受率のキラル項と非キラル項であり, $\chi_{\text{PSP}}^{\text{C}} \ll \chi_{\text{PPP}}$ と仮定している. 上の式から, 最大値と最小値の差が $4|\chi_{\text{PPP}}\chi_{\text{PSP}}^{\text{C}}|$, 平均値が $|\chi_{\text{PPP}}|^2$, 最大値の位置

は $\chi_{\text{PSP}}^{\text{C}}$ と χ_{PPP} の相対位相差であることがわかる．よって，SFG 信号は位相差 ϕ に対して測定すれば，キラル項の非キラル項に対する相対的な大きさと位相差を求めることができる．

【実験】TSPP ポルフィリン(Tetrakis-4-sulfonatophenyl-porphyrin)は酸性水溶性中で会合体を形成するが、キラルな酒石酸分子が共存すると会合体はキラルな構造となる．[1] 会合体液をガラス基板の上にキャストすることで作製した薄膜を測定試料とした．振動 SFG スペクトルは、可視プローブの波長可変性を有するマルチプレックス振動 SFG 分光装置で測定した．[2] 測定に用いた可視プローブ光の波長はこの試料に対して強いキラル SFG 信号を与える 518 nm を選択した．[3] 液晶可変位相板は Newport model 932 を使用した．

【結果と考察】赤外振動数 1300～1050 cm^{-1} の範囲について、位相差 ϕ は -0.36π ～ 1.25π の範囲で変化させて振動 SFG スペクトルの測定を行った．この波数領域にあるポルフィリン会合体膜試料の比較的強度の大きい 4 つの振動バンド (1250, 1230, 1130, 1090 cm^{-1}) について (図 1), ピークの波数における信号強度を位相差に対してプロットしたグラフを図 2 に示す．SFG 信号強度が位相差に対して余弦関数的に変調しており、式 1 で予想される変調が観測されている．また添加する酒石酸を D 体から L 体にするとその符号がおおよそ反転しており、膜のキラリティを反映している．

【参考文献】

- [1] O. Ohno, Y. Kaizu, H. Kobayashi, J. Chem. Phys., 99, 4128 (1993).
- [2] T. Maeda, T. Ishibashi, Applied Spectroscopy, 61, 459 (2007).
- [3] T. Nagahara, K. Kisoda, H. Harima, M. Aida, T. Ishibashi, J. Phys. Chem. B, 113, 5098 (2009).

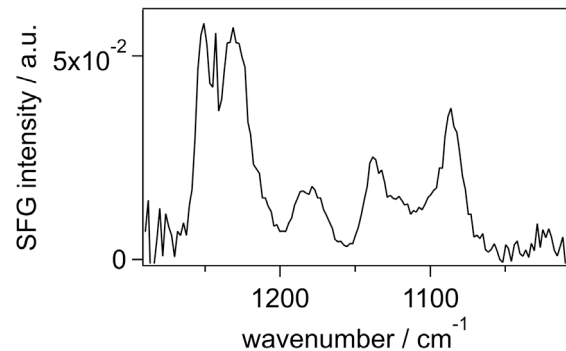


図 1. ポルフィリン会合体膜の振動 SFG スペクトル (D 酒石酸添加膜, 位相差 $\phi=0$ の場合)

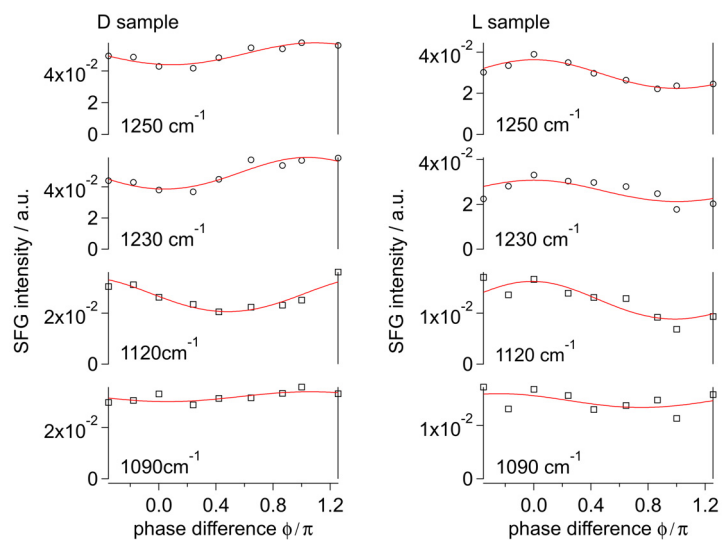


図 2. ポルフィリン会合体膜の SFG 信号強度の位相差 ϕ 依存性 (左: D 酒石酸添加膜, 右: L 酒石酸添加膜)