

3A01

## UPS, MAES及び第一原理計算によるCu(111)上ピセン結晶性薄膜の電子構造

<sup>1</sup>東大院総合, <sup>2</sup>横国大院工

○磯野晃輔<sup>1</sup>, 樋口貴史<sup>1</sup>, 小坂谷貴典<sup>1</sup>, 青木優<sup>1</sup>, 首藤健一<sup>2</sup>, 増田茂<sup>1</sup>

### Electronic structure of picene crystalline films on Cu(111) studied by UPS, MAES, and first-principles calculation

○Kosuke Isono<sup>1</sup>, Takafumi Higuchi<sup>1</sup>, Takanori Koitaya<sup>1</sup>, Masaru Aoki<sup>1</sup>, Ken-ichi shudo<sup>2</sup>, Shigeru Masuda<sup>1</sup>

<sup>1</sup> Graduate School of Arts and Sciences, The University of Tokyo, Japan

<sup>2</sup> Graduate School of Engineering, Yokohama National University, Japan

#### 【Abstract】

Picene (C<sub>22</sub>H<sub>14</sub>) is a potential organic semiconductor due to a high carrier mobility (3.2 cm<sup>2</sup>V<sup>-1</sup>s<sup>-1</sup>) and chemical stability. The electronic properties at picene/metal interface play an important role in charge transport, however, the details have been scarcely investigated both experimentally and theoretically. In this study, the electronic structure of picene thin films on Cu(111) was investigated by UPS, MAES, and first-principles calculation. At multilayer coverage, the HOMO band in the UPS spectra split into two peaks, reflecting the structural transition to a crystalline phase during film growth. The MAES spectrum of picene multilayer on Cu(111) shows that the  $\pi$  bands are stronger than the  $\sigma$  bands, which enables us to clarify all the  $\pi$  states (from HOMO  $\pi_{11}$  to  $\pi_1$ ).

#### 【序】

ピセン(C<sub>22</sub>H<sub>14</sub>, Fig. 1)は高いキャリア移動度(電界効果移動度: 3.2 cm<sup>2</sup>V<sup>-1</sup>s<sup>-1</sup>)を持つ有機半導体分子であり, 化学的に安定であることからペンタセンに代わる有機エレクトロニクス材料として注目を集めている[1]. 有機デバイスにおける電荷注入特性は, 有機分子と金属電極界面における吸着構造と電子状態に大きな影響を受ける. また, 多分子層有機分子の分子配向は分子間の相互作用に影響し, 電界効果移動度にも影響を与える. Cu(111)上ピセン薄膜については, 走査型トンネル顕微鏡(STM)等を用いた単分子層の吸着構造(分子配向や2次元周期構造)の研究は行われているが[2], 吸着構造と電子状態の相関や多分子層における分子配向の研究は未だ十分に行われておらず, 未解明な点が多い.

そこで本研究では, ピセン/Cu(111)界面の電子状態及び吸着構造, 多分子層における分子配向を紫外光電子分光(UPS), 準安定原子電子分光(MAES)及び第一原理計算を用いて明らかにすることを目指した.

#### 【実験・計算】

実験は超高真空電子分光装置(base pressure: 6.0×10<sup>-11</sup> Torr)[3]を用いて行った. UPSとMAESの励起源としては, He I 共鳴線( $h\nu = 21.22$  eV)およびHe\*(2<sup>3</sup>S)準安定原子を用いた. Cu(111)基板はAr<sup>+</sup>スパッタリングと電子衝撃加熱を繰り返し行い, 清浄化した. 清浄面はオージェ電子分光(AES)及び低速電子回折(LEED)によって評価した. ピセンの蒸着は真空蒸着によって行い, 膜厚は水晶振動子膜厚計で制御した. また, 第一原理計算には平面波基底の密度汎関数法に基づく計算プログラム「STATE」[4]を用いた.

## 【結果と考察】

Fig. 1 に Cu(111) 基板に蒸着したピセン多分子層 (200 Å) の UPS, MAES スペクトルを示す. 横軸は基板のフェルミ準位 ( $E_F$ ) を基準とした結合エネルギー ( $E_B$ ), 縦軸は放出電子強度である. 各バンドの帰属はピセン孤立分子の分子軌道計算により行った (Fig. 1 のダイアグラムで赤線が  $\pi$  軌道, 青線が  $\sigma$  軌道を表す). バンドの相対強度およびバンド間のエネルギー間隔は, HOMO-1 以下のバンドで Au(poly)[1], グラファイト[5] 上ピセンの UPS スペクトルとほぼ一致する. MAES スペクトルではピセン分子面の上下に広がる  $\pi$  軌道由来のバンドが強調されて観測された. これはピセン分子が, 最外層では分子面を基板に対して平行に配向していると推測される.

Fig. 2 にピセン/Cu(111) の UPS スペクトルを示す. 多分子層で HOMO ( $\pi_{11}$ ) 由来のバンドが 2 つの状態 X, Y に変化した. ピセン結晶の第一原理計算 (Fig. 2 の右上) において HOMO バンドの状態密度が広がっていることから, この変化は結晶性の高い薄膜が形成され, 分子間  $\pi$ - $\pi$  相互作用の増大に起因すると考えられる.

以上の結果より, Cu 基板上ピセン薄膜多分子層は, 分子間の相互作用が優勢に働くことで分子配向が変化し, 最外層ではピセン分子面が基板に対して平行な結晶性薄膜に近づくことが今回初めて明らかになった.

当日はピセン単分子層の第一原理計算の結果も併せて発表する.

## 【参考文献】

- [1] Q. Xin et al., *Phys. Rev. Lett.*, **108**, 226401 (2012).
- [2] C. Zhou et al., *Chin. J. Chem. Phys.*, **30**, 29 (2017).
- [3] M. Aoki et al., *J. Electron Spectrosc. Relat. Phenom.*, **156**, 383 (2007).
- [4] Y. Morikawa, *Phys. Rev.*, **B51**, 14802 (1995).
- [5] Y. Liu et al., *J. Electron Spectrosc. Relat. Phenom.*, **195**, 287 (2014).

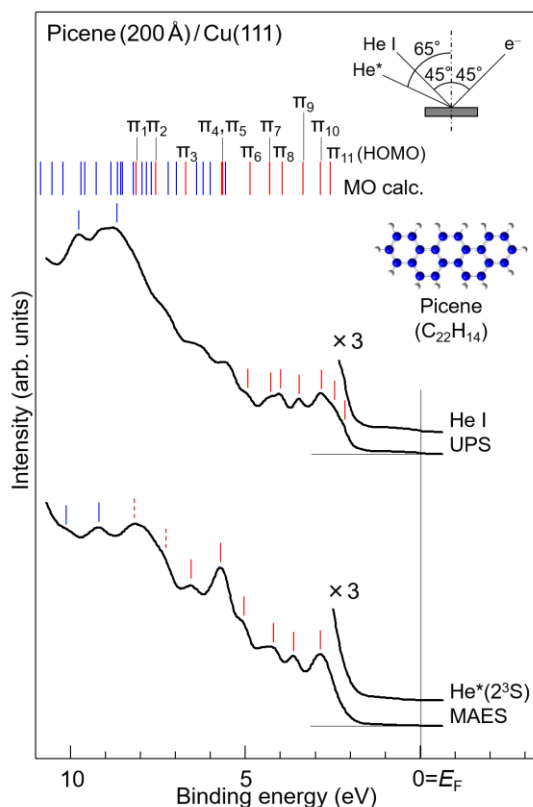


Fig. 1. He I UPS and He\* ( $2^3S$ ) MAES spectra of picene multilayer on Cu(111).

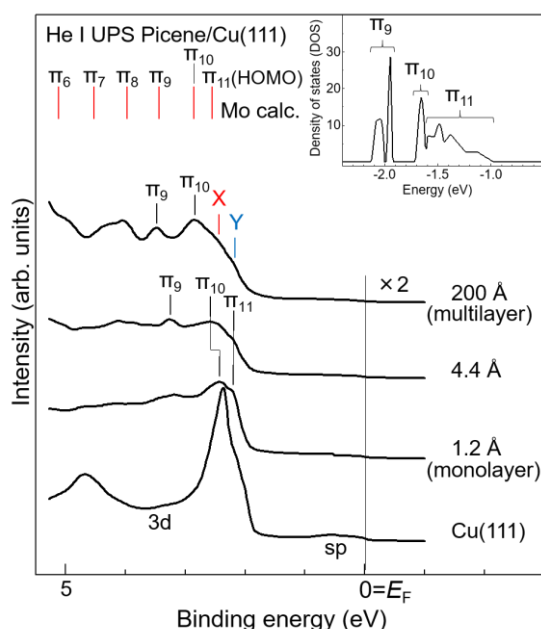


Fig. 2. He I UPS spectra of picene films on Cu(111) as a function of film thickness.

## 界面 $\pi$ - $\pi$ 相互作用による分子軌道の非局在化と電子-格子相互作用

<sup>1</sup>理化学研究所, <sup>2</sup>物質構造科学研究所, <sup>3</sup>分子科学研究所

○山根宏之<sup>1</sup>, 小杉信博<sup>2,3</sup>

### Interfacial $\pi$ - $\pi$ interaction-induced delocalization of molecular orbital and electron-phonon coupling

○Hiroyuki Yamane<sup>1</sup>, Nobuhiro Kosugi<sup>2,3</sup>

<sup>1</sup>Riken SPring-8 Center, Japan

<sup>2</sup>Institute of Materials Structure Science, KEK, Japan

<sup>3</sup>Institute for Molecular Science, Japan

**【Abstract】** Hexa-peri-hexabenzocoronene (HBC), one of archetypal polycyclic aromatic hydrocarbons, can be regarded as a molecular unit of graphene because of its molecular structure. In the present work, we discuss the electronic structure of the HBC monolayer on the single-layer graphene and the single-crystalline graphite studied by using angle-resolved photoemission spectroscopy (ARPES) with synchrotron radiation. From the photoemission-angle dependence of ARPES, we found that the highest-occupied molecular orbital (HOMO) of HBC shows the  $E$ - $k_{\parallel}$  dispersion, which is not observable for other organic monolayers on graphene and graphite. The observed dispersion can be ascribed to the molecule-substrate orbital hybridization due to the hetero  $\pi$ - $\pi$  electronic coupling at the interface. Furthermore, the HOMO peak exhibits the  $k_{\parallel}$ -dependent electron-phonon (e-ph) coupling. The observed e-ph coupling in the HOMO peak might be related to the anti-bonding or bonding character in the HOMO-band dispersion.

#### 【序】

有機エレクトロニクスの中核をなす有機半導体の電子機能は、分子骨格に緩く結合した  $\pi$  軌道が重要な役割を担うため、分子の配向・配列や結晶構造に依存した  $\pi$  電子物性が発現する。多環芳香族炭化水素であるヘキサペリヘキサベンゾコロネン (HBC) は典型的な有機半導体であり、その分子構造はグラフェンの最小単位と見なすことができる。そのため、HBC の元素置換や官能基導入による二次元  $\pi$  スタックカラムの創成など、HBC の  $\pi$  電子機能に着目した研究が行われてきた。

本研究では、単層グラフェン (SLG) および単結晶グラファイト (SCG) 表面上に作製した HBC 単層膜の電子状態に着目し、角度分解光電子分光 (ARPES) を用いて界面  $\pi$ - $\pi$  相互作用を研究した。ARPES の光電子放出角依存性から、HBC の最高被占軌道 (HOMO) が界面  $\pi$ - $\pi$  相互作用によって非局在化した面内バンド分散を観測した。さらに、ARPES データの線形解析から、非局在化した HOMO バンドは電子-格子相互作用に由来する付随構造を有し、波数ベクトル ( $k_{\parallel}$ ) に依存して電子-格子相互作用が変化することを観測した。

#### 【実験方法】

実験は分子科学研究所 UVSOR-III 施設の真空紫外-軟 X 線アンジュレータービームライン BL6U で行った。SLG および SCG は、6H-SiC(0001)の表面熱分解法より作製し [1], 低速電子線回折 (LEED) と ARPES を用いて層数の評価を行った。得られた清浄表面に HBC を真空蒸着 ( $\leq 1$  Å/min) することで単層膜を作製し、20 K まで試料を冷却した後に LEED および ARPES の測定を行った。

## 【結果・考察】

Fig. 1にSLGおよびSCG表面に作製したHBC単層膜のLEED像を示す。HBCの吸着により現れたLEEDスポットは、HBC/SLGにおけるSiC(0001)の寄与や多重散乱によるスポットを除き、SLGとSCGで明瞭な違いは無い。この系の構造モデルについては、主張が $180^\circ$ 異なる報告(格子整合 vs. 格子不整合)があるが、本研究で得たLEED像からは、インコメンシュレート相[2]が形成されていると結論づけた。

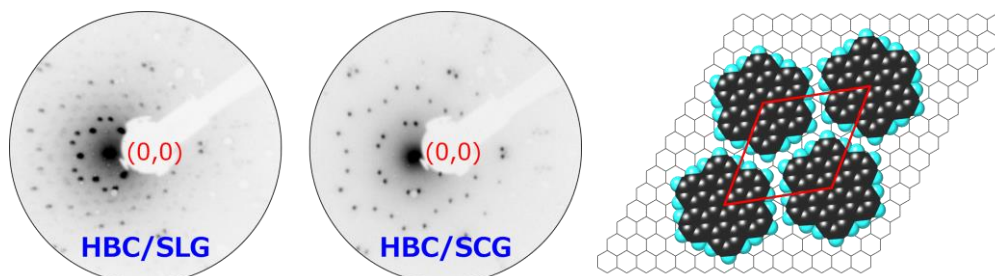


Fig. 1. LEED of HBC/SLG and HBC/SCG ( $E = 40$  eV), together with the ordered structure in the real space.

Fig. 2にHBC/SLGおよびHBC/SCGのARPESから得たK点近傍 $E-k_{\parallel}$ マップを示す。HBC/SCGでは、SCGの $\pi$ バンドがK点( $k_{\parallel} \sim 1.7 \text{ \AA}^{-1}$ )を頂点とした放物線状の分散を示す。HBC/SLGでは、SLG特有の $\pi$ バンド(Diracコーン)がK点に現れている。

HBCのHOMOは、SLG上では $2.1$  eV付近に、SCG上では $1.8$  eV付近に現れる。SLG上では、下地基板である6H-SiC(0001)からHBCへの電子移動が生じ、HOMOのエネルギーシフトが生じたと考えられる。次に $k_{\parallel}$ ごとのHOMOのエネルギーに注目する。HBC/SLGでは、HBCのHOMOとSLGの $\pi$ バンドが交差する $k_{\parallel} \sim 1.45 \text{ \AA}^{-1}$ を境にHOMOのエネルギーが異なっており、 $k_{\parallel} \leq 1.45 \text{ \AA}^{-1}$ では $2.07$  eVに、 $k_{\parallel} \geq 1.45 \text{ \AA}^{-1}$ では $80$  meV程度のエネルギー分散を伴って $2.14 \pm 0.04$  eVに現れる。同様のHOMOの異常分散はHBC/SCGでも現れていることから、HBCのHOMOとSLGの $\pi$ バンドが混成することで生じた電子状態と考えられる。SiC(0001)のバンドがバックグラウンドに現れないHBC/SCGについて、 $k_{\parallel}$ 分解したHOMOのプロファイルを図3に示す。主ピークHよりも高束縛エネルギー側に $k_{\parallel}$ に依存した付随構造が現れており、これは電子-格子相互作用に由来する構造と考えられる。講演では以上の詳細を議論する。

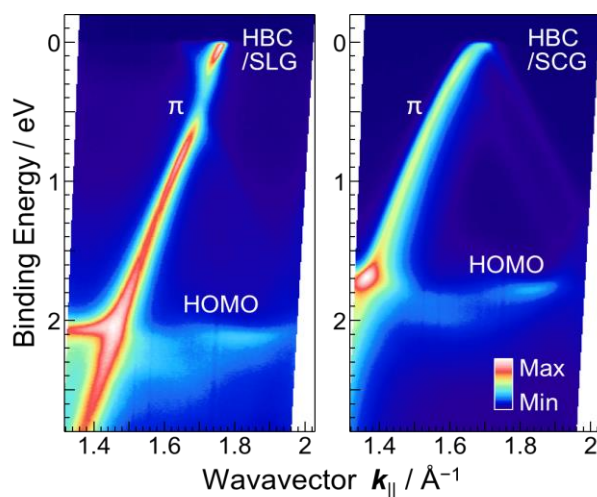


Fig. 2.  $E-k_{\parallel}$  map around the K point for HBC/SLG and HBC/SCG, measured at  $h\nu = 50$  eV and  $T = 20$  K.

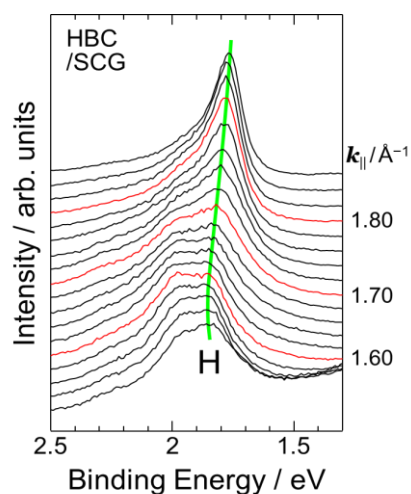


Fig. 3.  $k_{\parallel}$ -resolved HOMO peak for HBC/SCG with  $k_{\parallel}$  step of  $0.02 \text{ \AA}^{-1}$ .

## 【参考文献】

- [1] I. Forbeaux, J.-M. Themlin and J.-M. Debever, *Phys. Rev. B* **58**, 16396 (1998).
- [2] M. Meissner *et al.*, *ACS Nano* **10**, 6474 (2016).

## 第一原理計算による Alq<sub>3</sub>/LiF/Al 界面の真空準位シフト解析

JNC石油化学(株) 市原研究所

○近藤正一, 松下武司

### Vacuum level shift at Alq<sub>3</sub>/LiF/Al interfaces: a first-principles study

○Masakazu Kondo and Takeshi Matsushita

*Ichihara Research Center, JNC Petrochemical Corporation, Japan*

**【Abstract】** Work function changes [vacuum level shifts ( $\Delta_{VLS}$ )] in Al(001) surfaces by the adsorption of thin layers composed of Alq<sub>3</sub> [Alq<sub>3</sub> = tris(8-hydroxyquinolino)aluminum] and LiF are theoretically investigated. First-principles calculations reasonably reproduce experimental values of  $\Delta_{VLS}$ , enabling us to discuss underlying mechanism. The dipole moment of Alq<sub>3</sub> and interfacial charge rearrangement (Pauli push-back effect) are main reasons for  $\Delta_{VLS}$  at Al(001)–Alq<sub>3</sub> and Al(001)–LiF interfaces, respectively. For a stacked Al(001)–LiF–Alq<sub>3</sub> layer configuration, theory suggests a more complicated picture, which takes charge rearrangement between LiF and Alq<sub>3</sub> into account, than a simple sum of contributions from the two layers.

**【緒言】** 電極–有機層界面の電子状態は有機電子デバイスの特性に大きく影響する。一般に、界面に生じた分極や有機層の永久双極子は真空準位のずれ(真空準位シフト)を引き起こし、電荷注入障壁を変化させる[1]。光電子分光(PES)測定により多様な界面で真空準位シフトが確認されているが、実験のみでは発現機構の特定は困難であり、理論計算のサポートが重要と考えられる。有機EL系の界面電子状態計算について、Al–Alq<sub>3</sub>界面など比較的シンプルな系での報告例はある[2]ものの、より実用的な多層界面系の研究は十分になされていない。本研究では、Al(001)–Alq<sub>3</sub>界面・Al(001)–LiF界面のほか、実デバイスに近いAl(001)–LiF–Alq<sub>3</sub>多層界面について、第一原理計算で構造的・電子的性質を調べた。

**【計算方法】** Al(001)表面は6層3×3スラブモデルで記述した。このスラブを12.147 Å × 12.147 Å (*x*, *y*成分) × 48 Å (*z*成分)の直方体セル内に配置し、スラブ端面の一方を清浄Al(001)面、他方を被蒸着面として、Alq<sub>3</sub>やLiFの吸着形態、界面電子構造および真空準位シフト $\Delta_{VLS}$ を求めた。ここで、交換相関汎関数にはPBE(Perdew–Burke–Ernzerhof)汎関数、擬ポテンシャルにはVanderbilt型ウルトラソフト擬ポテンシャルを用いた。平面波・電荷のカットオフエネルギーはそれぞれ35 Ry・350 Ry、*k*点サンプリングは4×4×1グリッドに設定した。また、本研究では、DFT-D2法でvan der Waals相互作用を考慮するとともに、有効遮蔽媒質法[3]で分極界面を取り扱った。計算は全て第一原理バンド計算パッケージQuantum ESPRESSOで実行した。

界面状態の解析では、界面形成前後の電子密度差：

$$\Delta\rho_{\text{ads}}(z) = \rho_{\text{ads+Al}}(z) - \{\rho_{\text{ads}}(z) + \rho_{\text{Al}}(z)\} \quad (\text{ads} = \text{Alq}_3 \text{ or LiF}) \quad (1a)$$

$$\Delta\rho_{\text{Alq}_3+\text{LiF}}(z) = \rho_{\text{Alq}_3+\text{LiF}+\text{Al}}(z) - \{\rho_{\text{Alq}_3}(z) + \rho_{\text{LiF}}(z) + \rho_{\text{Al}}(z)\} \quad (1b)$$

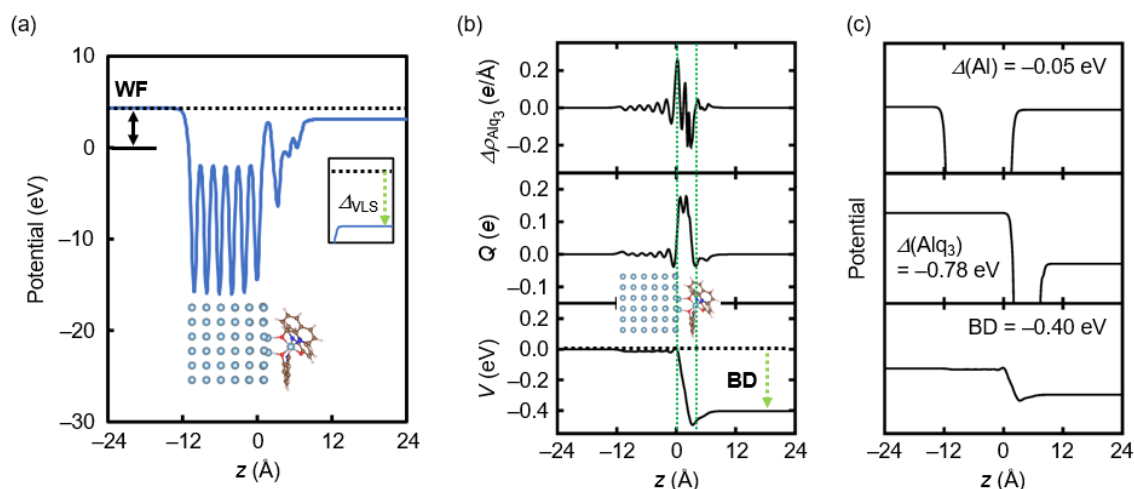
および(1)式の数値積分で得られる Displaced charge  $Q(z)$  ((2)式) とポテンシャル変化  $V(z)$  ((3)式) :

$$Q(z) = \int^z \Delta\rho(z')dz' \quad (2)$$

$$V(z) = -\frac{1}{A\epsilon_0} \int^z Q(z')dz' \quad (\epsilon_0 : \text{真空の誘電率}, A : \text{セルの } xy \text{ 面の面積}) \quad (3)$$

に着目した. なお, 分子吸着で生じるポテンシャル差は結合双極子 (BD) と呼ばれる [4].

**【結果】**Al(001)–Alq<sub>3</sub> 界面のポテンシャルを図 1a に示す. 左右の平坦準位 (真空準位) の差は Alq<sub>3</sub> の吸着に起因する  $\Delta_{\text{VLS}}$  と見なせる. 本計算で得られた  $\Delta_{\text{VLS}} = -1.23$  eV は PES 測定による評価値[5]や先行研究の結果[2]とよく一致した. 図 1b には電子密度とポテンシャルの変化をまとめている. 顕著な変化は Al(001)最表層と界面結合を形成した酸素原子の間の領域でのみで認められることから, 電子再配列の局所性が示唆される. また,  $\Delta_{\text{VLS}}$  を(i) Al(001)表面構造の乱れによる寄与 [ $\Delta(\text{Al})$ ], (ii) Alq<sub>3</sub> 層の永久双極子による寄与 [ $\Delta(\text{Alq}_3)$ ], (iii) BD の寄与に分離した結果 (図 1c), 図 1a の Al(001)–Alq<sub>3</sub> 界面構造では成分(ii)の寄与が最も大きいこと [寄与率: (ii) > (iii) >> (i)] が明らかとなった. 当日は LiF–Al(001)界面と Alq<sub>3</sub>–LiF–Al(001)多層界面の解析結果についても議論する予定である.



**Fig. 1.** (a) Electrostatic potential profile for an Al(001)–Alq<sub>3</sub> interface. (b) Plots for the Al(001)–Alq<sub>3</sub> interface: electron density difference  $\Delta\rho_{\text{Alq}_3}$  along surface normal (top), displaced charge  $Q(z)$  (middle) and net change in the potential energy  $V(z)$  (bottom). In the bottom plot, potential drop from left to right is the bond dipole (BD). (c) Potential profiles for clean Al(001) (top), Alq<sub>3</sub> (middle) and BD [bottom, same as that given in (b)].

### 【参考文献】

- [1] Braun, S.; Salaneck, W. R.; Fahlman, M. *Adv. Mater.* **2009**, *21*, 1450.
- [2] Yanagisawa, S.; Lee, K.; Morikawa, Y. *J. Chem. Phys.* **2008**, *128*, 244704.
- [3] Otani, M.; Sugino, O. *Phys. Rev. B* **2006**, *73*, 115407.
- [4] Heimel, G.; Romaner, L.; Brédas, J.-L.; Zojger, E. *Phys. Rev. Lett.* **2006**, *96*, 196806.
- [5] Yokoyama, T.; Yoshimura, D.; Ito, E.; Ishii, H.; Ouchi, Y.; Seki, K. *Jpn. J. Appl. Phys.* **2003**, *42*, 3666.

3A04

## 電圧の印加による二次元層状物質界面での光誘起電子移動の制御

<sup>1</sup>分子科学研究所, <sup>2</sup>筑波大学

○飯田 健二<sup>1</sup>、野田 真史<sup>2</sup>、信定 克幸<sup>1</sup>

### Control of Photoinduced Electron Transfer at the Interface between Heterogeneous Two-Dimensional Layered Materials by Applied Electrode Bias

○Kenji Iida<sup>1</sup>, Masashi Noda<sup>2</sup>, Katsuyuki Nobusada<sup>1</sup>

<sup>1</sup>Institute for molecular science, Japan,

<sup>2</sup>University of Tsukuba, Japan

#### 【Abstract】

Hetero-interface systems consisting of two-dimensional (2D) layered materials have been extensively investigated in relation to the development of optical and electronic devices. To reveal their electronic functions, it is required to clarify the details of the electronic structure under the applied bias and the photoinduced electronic interactions at the atomically-thin interfacial region. Our group has developed the first-principles computational program named SALMON for electron dynamics of nanostructures. By using the program, we elucidate the optical and electric properties of a MoS<sub>2</sub>-Graphene heterostructure. It is found that the electron transfer from graphene to MoS<sub>2</sub> is induced by the photoexcitation, and can be readily controlled by an applied bias voltage. This electron transfer strongly depends on the details of the electronic structure in the interfacial region. It is revealed that the photoexcitation of this heterostructure causes the electron dynamics inherent in atomically-thin interfacial regions.

【序】 グラフェンや遷移金属ダイカルコゲナイド等の二次元層状物質を用いて、光と電圧の印加で機能の発現・制御を行うデバイスの開発が進められており[1]、原子レベルの詳細がその機能をしばしば決定づける事が明らかになってきている。例えば MoS<sub>2</sub>-Graphene 界面では、MoS<sub>2</sub> から Graphene への光誘起電子移動が電圧により制御されている一方で[2]、欠陥のない界面だと Graphene から MoS<sub>2</sub> へと電子移動する事が報告されている[3]。しかし、応用工学的な研究の急速な発展に比して、ヘテロ界面系の光電子物性についての基礎的理解は進んでいない。光電子機能の設計およびその制御の為に、界面の役割についての原子・電子レベルの理解が強く求められている。

我々のグループはナノ構造体の光学応答や電圧印加による電子ダイナミクスを実時間・実空間で記述する第一原理計算プログラム SALMON の開発を進めてきた[4]。そこで本研究では SALMON を用いて、MoS<sub>2</sub>-Graphene ヘテロ構造の電圧印加による光物性変化について機構を解明した。



**【方法】** 対象とする系を図1に示す。電極及びシリカは古典的なマクロモデルと近似し、印加電圧下でのMoS<sub>2</sub>-Grapheneへテロ構造の電子状態を開放系に対する量子力学に立脚した方程式である有限温度密度汎関数理論で記述する。これにより、光と電圧の印加を露わに考慮したTD-DFT方程式が以下の様に与えられる。

$$i \frac{\partial}{\partial t} \psi_{j,k}(\mathbf{r}, t) = \left[ \frac{1}{2} (-i\nabla + \mathbf{A}(t))^2 + v_{\text{nuc}}(\mathbf{r}, t) + v_{\text{h}}(\mathbf{r}, t) + v_{\text{xc}}(\mathbf{r}, t) + v_{\text{ele}}(\mathbf{r}, t) \right] \psi_{j,k}(\mathbf{r}, t)$$

ここで $v_{\text{ele}}$ が電極電圧による外場である。各状態( $j, k$ )の占有数 $n_{j,k}$ はフェルミ-ディラック分布で与えられる。

$$n_{j,k} = \left\{ 1 + \exp\left(\frac{\epsilon_{j,k} - \mu}{k_B T}\right) \right\}^{-1}$$

ここで $k_B$ はボルツマン定数、 $T$ は温度、 $\epsilon_{j,k}$ は各状態の固有エネルギー、 $\mu$ は化学ポテンシャルであり、 $\mu$ が電位に対応する。本研究では、MoS<sub>2</sub>-Graphene領域が電気的中性となる状態を電位の基準としている。

電極電圧による外場 $v_{\text{ele}}$ は我々が開発した手法[5]を用いて計算した。この手法では、電極を完全導体と仮定することで、ある電圧における電極電場並びに電圧の印加による帯電の両者を実験条件に即して取り込む事が出来る。

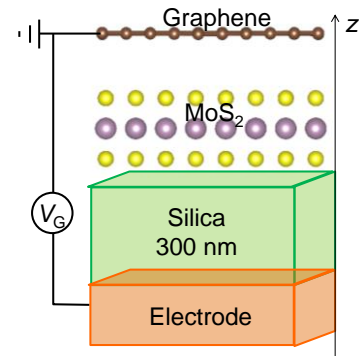


図 1. MoS<sub>2</sub>-Graphene へテロ構造

**【結果】** 図 2 に示したのは、界面に水平な x 軸方向に偏光した 2 eV のレーザー光を照射した時に、MoS<sub>2</sub>-Graphene 界面に垂直な z 軸方向に誘起される電子分極である。MoS<sub>2</sub> や Graphene のみでは幾何的対称性から電子分極は生じていない。しかし、MoS<sub>2</sub>-Graphene へテロ構造では光照射によって大きな電子分極が生じている。これは Graphene から MoS<sub>2</sub> への電子移動による物であり、このような光誘起電子移動は近年実験からも報告されている[3]。更に、40 V と -40V の電圧をかけると、電子分極の大きさがそれぞれで増加・減少している。この電圧依存性は、電子移動度が界面電子状態の原子レベルの詳細に依存する事に由来する。当日は、電圧の印加や欠陥に対する電子移動度の依存性について詳細を説明する予定である。

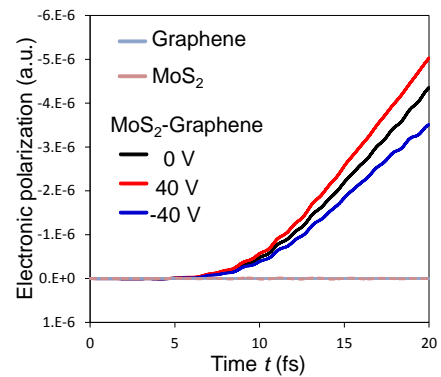


図 2. 2 eV のレーザー光照射による MoS<sub>2</sub>-Graphene 界面垂直方向の電子分極

**【文献】** [1] F. H. L. Koppens, et al., *Nature Nanotech.* **9**, 780 (2014). [2] W. Zhang, et al., *Sci. Rep.*, **4**, 3826 (2014). [3] Q. Liu, et al., *ACS Appl. Mater. Interfaces* **9**, 12728 (2017). [4] M. Noda, et al., *J. Comput. Chem.* **265**, 145 (2014); [http://salmon-tddft.jp/wiki/Main\\_Page](http://salmon-tddft.jp/wiki/Main_Page). [5] K. Iida, M. Noda and K. Nobusada, *J. Chem. Phys.*, **146**, 084706 (2017).



## 電極表面の超低振動数SERS計測

名工大院工

稲垣元春, 本林健太, ○池田勝佳

### In-situ ultra-low frequency SERS observation of electrode surfaces

Motoharu Inagaki, Kenta Motobayashi, ○Katsuyoshi Ikeda

*Department of Physical Science and Engineering, Nagoya Institute of Technology, Japan*

**【Abstract】** Surface-specific vibrational spectroscopy is recognized as a powerful tool for in-situ observation of electrode/electrolyte interfaces. However, terahertz (THz) or far-infrared (FIR) absorption spectroscopy is hardly applicable to in-situ observation of such “buried” interfaces, especially for detecting low frequency extramolecular vibrations with rich information on electrode/molecule interactions. On the other hand, surface enhanced Raman scattering (SERS) spectroscopy has a potential advantage in detecting such low frequency vibration modes even under electrochemical conditions. Based on recent technological advancements in fabrication of optical notch filters, we have extended the detectable frequency range of SERS into the ultra-low frequency region. Moreover, this ultra-low frequency SERS was combined with sphere-plane type gap-mode SERS method, which enabled us to conduct SERS spectroscopy even at atomically defined single crystalline surfaces of various metals. In this talk, we discuss the mechanism of SERS effect based on ultra-low frequency observation.

**【序】** 表面増強ラマン散乱は、表面敏感かつ溶媒吸収を避けることが容易なため、電極表面のその場観察法として有効である。特に、電極-分子間相互作用や分子-分子間相互作用等の情報が含まれる低波数振動領域の観察に対しては、他の吸収測定法の適用は困難であり、表面増強ラマン散乱の特徴が生かせると期待できる。近年、光学フィルターの性能向上によって、一般的な分光装置を使った超低波数振動のラマン測定が可能になってきた。我々は表面増強ラマン散乱による電極表面観察において、超低波数振動領域の計測を試みてきた[1]。単結晶金属表面のように原子レベルで構造規制された電極面で表面増強ラマン測定を可能にする独自の手法[2-4]と組み合わせ、超低波数領域のスペクトルに顕著な面方位依存性が表れることも報告してきた。本発表では、電気化学環境下における超低波数振動領域の表面増強ラマン散乱測定を行った結果を元に、表面増強効果の発現機構についての詳細な議論を行う。また、超低波数振動領域に特有のスペクトル解析上の問題点等についての議論を行う。

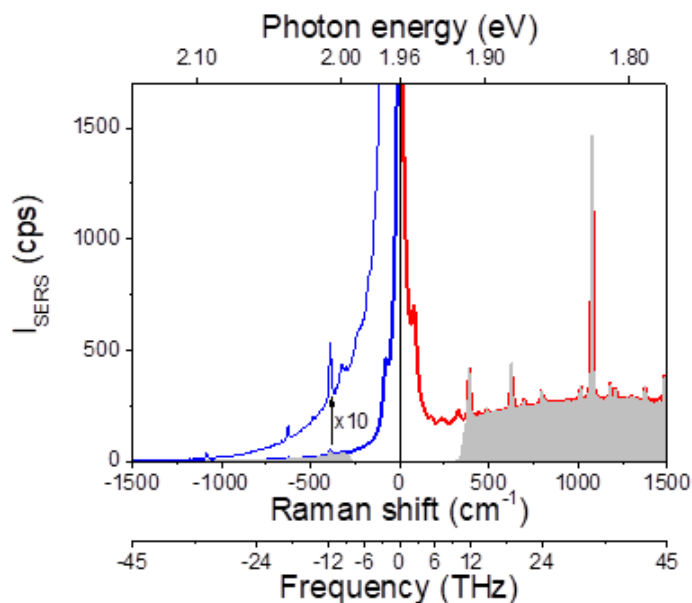
**【方法】** 表面増強ラマン測定用の金属基板には、信号増強効果を得るために酸化還元サイクルで粗面化した金基板と銀基板、あるいは金単結晶ビーズの(111)と(100)面を用いた。ラマン散乱体として、4-メチルベンゼンチオール(self-organized monolayer)の自己組織化単分子膜を金属基板表面に作成した。単結晶金表面での測定では、信号増強効果を得るために直径50nmの金ナノ粒子を単分子膜上に吸着させた。これらの試料に対して、自作の顕微ラマン分光装置を用いて、0.1 M KOH 中で電極電位をかけた状態で、632.8 nm 励起にて測定を行った。レイリー光の除去には、OptiGrate社の体積ブラッググレーティングフィルターを用いた。

**【結果・考察】** ラマン散乱の表面増強効果は、信号強度を  $10^{6-12}$  倍にも増強する。このような大きな効果は、入射と散乱の両方の過程に表面増強効果が作用するためであると考えられている。即ち、プラズモン共鳴を介した信号増強過程において、入射過程では局所電場増強効果が働き、散乱過程ではパーセル効果による散乱促進効果が作用すると考えられる。実際、ストークス散乱領域の表面増強ラマン散乱スペクトルは、対応するエネルギー帯でのプラズモン共鳴スペクトルとよく一致し、散乱過程で増強効果が作用している証拠であると考えられている。一方、アンチストークス領域の表面増強ラマン散乱スペクトルは、プラズモン共鳴スペクトルのプロファイルを反映しないことが知られている。このようなストークス領域とアンチストークス領域に対して増強効果の作用の仕方が異なるように見える理由については、明らかになっていない。両者の関係性を明らかにするには、レイリー散乱領域に向けて両者がどのように漸近していくのかを知る必要がある。この点において、従来の表面増強ラマン測定では、ノッチフィルターの性能限界によって情報が決定的に欠けていた。

Fig. 1 は、金粗表面に吸着した 4-メチルベンゼンチオール単分子膜からの表面増強ラマン散乱について、汎用的なノッチフィルターで測定した結果と超低波数領域まで測定した結果について比較している。アンチストークス領域では、振動励起状態のポピュレーションの影響により、高波数側で指数関数的に信号が弱くなっている。しかし、散乱過程でも増強効果が働くのであれば、これは極めて説明の難しい挙動である。

従来のノッチフィルターで測定されたスペクトル（灰色で表示）からは、表面増強効果の寄与がストークス領域とアンチストークス領域で異なるように見える状況が、 $0\text{ cm}^{-1}$  においてどのように接続するのかについて情報は得られない。一方、超低波数領域のスペクトルでは、金のフォノンに由来する大きな信号が  $0\text{ cm}^{-1}$  に向かって急速に対称な形状に漸近していく様子が観察されている。

同様の測定をプラズモン共鳴特性の異なる銀基板上で行った結果や、電極電位によってスペクトルが変化する様子などの詳細な検討結果を踏まえて、当日の発表では、表面増強効果の機構について議論を行う予定である。



**Fig. 1.** Surface enhanced Raman spectra of 4-methylbenzenethiols on roughened Au surfaces measured using conventional notch filters (Gray shaded spectrum) and volume Bragg grating filters (blue and red lines for anti-Stokes and Stokes branches).

### 【参考文献】

- [1] M. Inagaki, K. Motobayashi, K. Ikeda, *J. Phys. Chem. Lett.* **8**, 17 (2017).
- [2] K. Ikeda, S. Suzuki, K. Uosaki, *J. Am. Chem. Soc.* **135**, 17387 (2013).
- [3] K. Ikeda, S. Suzuki, K. Uosaki, *Nano Lett.* **11**, 1716 (2011).
- [4] K. Ikeda, N. Fujimoto, H. Uehara, K. Uosaki, *Chem. Phys. Lett.* **460**, 205 (2008).

## SERS と IV の同時計測に基づく単分子接合の界面吸着構造の決定

(東工大・理) 金子哲, 木口学

(Tokyo Institute of Technology) Satoshi Kaneko, Manabu Kiguchi

**序：** 対向した金属電極間に単分子を架橋させた単分子接合は、二つの金属—分子接合界面を有する低次元ナノ構造体であり、孤立分子や結晶では観測されない特異的な物性の発現が期待でき、注目を集めている。これまで様々な単分子接合が作製され、最近では単分子ダイオード、スイッチ、メモリなどが報告されている[1,2]。一方、多くの研究では、単分子接合の原子・電子構造を規定せず単に電気伝導度から議論されることが多い。特に単分子接合では金属—分子接合界面の構造が、単分子接合の物性に決定的な影響を与えるので、接合界面の構造の決定は重要である。そこで本研究では、表面増強ラマン散乱(SERS)と電流—電圧特性( $I$ - $V$ )の同時計測により、単分子接合の界面構造の決定法の開拓を行った[3]。単分子接合では分子が金属ナノギャップにトラップされており、ギャップ間に形成される光増強場を利用した SERS 計測を行うのに最適な構造となっている。

**実験：** 単分子接合の SERS と  $I$ - $V$  の同時計測は図 1 に示すような自作の Mechanically controllable break junction(MCBJ)システムと顕微ラマン分光システムを組み合わせた装置で行った。ベンゼンジチオール(BDT)とアミノベンゼンジチオール(ABT)の 2 種類の単分子接合について計測を行った。

**結果：** SERS は単分子接合形成時に著しく増強され、単分子の SERS を計測しているこ

とが示された。観測された単分子接合の SERS を詳細に解析すると、接合ごとに振動数が変化することが分かった。図 2 に、ABT 単分子接合における、ラマンシフトと  $I$ - $V$  から決定した電気的な金属—分子カップリング強度の相関図を示す。振動数が小さく、カップリングが大きい状態(状態 1)と、振動数が大きく、カップリングの小さな状態(状態 2)が観測された。モデルクラスターを用いて、電気的なカップリングと振動数を求め、実験結果と比較することで、状態 1 が bridge サイト、状態 2 が hollow サイトに帰属することができた。ここで強調したいのは、振動数およびカップリング強度単体では分離出来なかった 2 つの吸着状態を、SERS と  $I$ - $V$  の情報を組み合わせることで、初めて分離出来たことである。

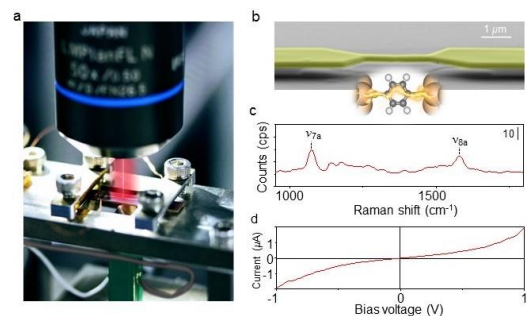


図 1. (a)単分子接合の SERS と  $I$ - $V$  の同時計測システム.(b) 電極の SEM 像 (c,d) 単分子接合の SERS と  $I$ - $V$  の例

SERS と I-V の解析から、単分子接合における分子の吸着サイトを決定出来ることが分かったので、本手法を吸着サイトの時間変化の解析に適用した。図 3 は、ABT 単分子接合における電気伝導度、カップリング、振動数の時間変化を 2 つのサンプルについて示したものである。サンプル a ではカップリング、振動数共に bridge から hollow への変化に対応した変化が観測された。サンプル b ではカップリングが bridge と hollow の境界領域にあり吸着サイトを決定出来ない。しかし振動数とカップリングの情報を組み合わせることで、hollow から bridge に変化していることを明らかに出来た。

以上、本研究では SERS と I-V の同時計測を行い、金属-分子カップリングと振動数の情報を組み合わせることで、これまで不可能であった分子の吸着サイトを明確に識別出来ることを示した。単分子接合に限らず有機デバイスでは、金属と分子の接合界面がデバイス特性に影響を与える。今回開発した手法を有機デバイスに適用することで、デバイス特性の向上、革新的なデバイス開発へとつながると期待出来る。

## 参考文献

1. Y. Kato, Y. Tanaka, T. Tada, S. Fujii, M. Kiguchi, and M. Akita, *J. Am. Chem. Soc.*, in press.
2. S. Fujii, S. Marqués-González, J. Shin, H. Shinokubo, T. Masuda, T. Nishino, N. P. Arasu, H. Vázquez, M. Kiguchi, *Nat. Comm.* 8, 15984 (2017).
3. Y. Isshiki, S. Fujii, T. Nishino, M. Kiguchi, *J. Am. Chem. Soc.*, 140, 3760–3767 (2018).

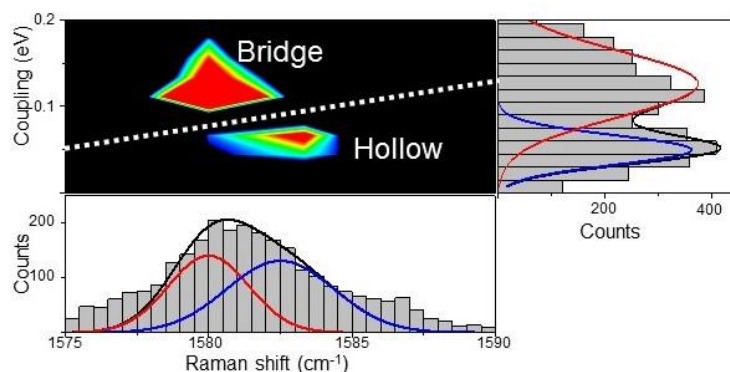


図 2. ABT 単分子接合におけるラマン振動数と金属—分子カップリング強度の分布。

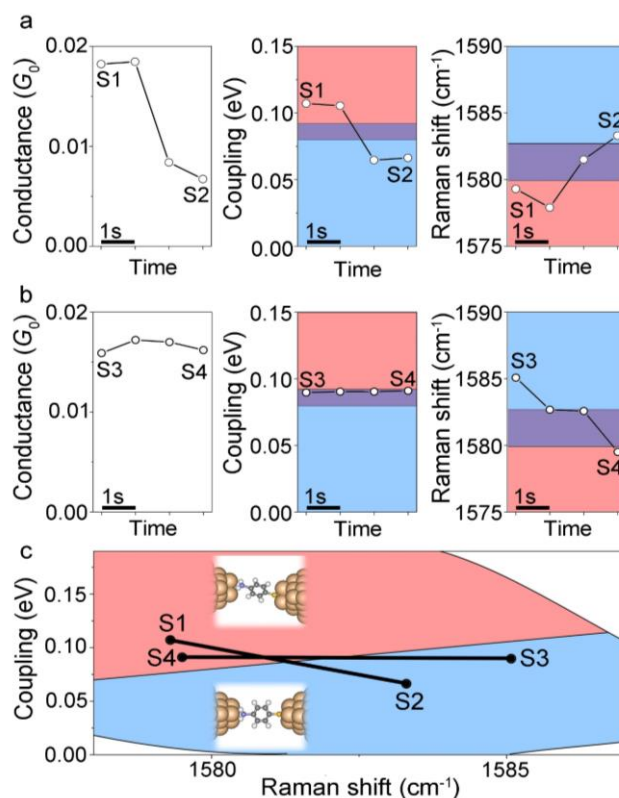


図 3. ABT 単分子接合における吸着サイトの時間変化。

## 界面とバルク環境下で顕著に異なる励起状態挙動を示すD- $\pi$ -D色素

<sup>1</sup>立教大理, <sup>2</sup>静大院理

○三井正明<sup>1</sup>, 高倉泰<sup>1</sup>, 新堀佳紀<sup>1</sup>, 中本将司<sup>2</sup>, 藤原寛<sup>2</sup>, 小林健二<sup>2</sup>

### A D- $\pi$ -D dye that exhibits remarkably different excited-state behaviors under interface and bulk environments

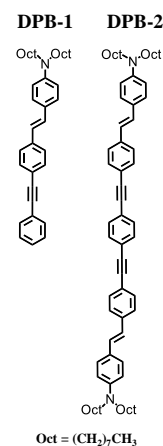
○Masaaki Mitsui<sup>1</sup>, Yasushi Takakura<sup>1</sup>, Yoshiki Niihori<sup>1</sup>, Masashi Nakamoto<sup>2</sup>,  
Yutaka Fujiwara<sup>2</sup>, Kenji Kobayashi<sup>2</sup>

<sup>1</sup> College of Science, Rikkyo University, Japan

<sup>2</sup> Graduate School of Science, Shizuoka University, Japan

**【Abstract】** We undertake an ensemble and single-molecule spectroscopic investigation into the photophysical characteristics of a highly fluorescent D- $\pi$ -D chromophore (**DPB-2**) embedded in a polystyrene (PS) film or adsorbed at a PS-glass interface. In the PS film, the **DPB-2** single-molecules exhibited similar fluorescence properties to those in nonpolar solutions. Remarkably, the single-molecule fluorescence lifetimes of **DPB-2** at the PS-glass interface was much longer than those in the PS film. Experimental and theoretical considerations suggest that fluorescence emission of **DPB-2** in the PS film occurs from the symmetric quadrupolar state formed through planarization, whereas such conformational relaxation is prohibited at the interface due to the strong physical constraint and surface-induced symmetry-breaking occurs in the adsorbed D- $\pi$ -D dye molecules.

**【序】** 分子内に複数の電荷ドナー (D) やアクセプター (A) 部位を持つ多重極子発色団は、優れた吸収・発光特性を有し、発光材料や非線形光学材料として注目を集めている。Fig.1 に示す **DPB-2** は、D 部位である両端のジオクチルアミノフェニルスチリル基とそれらをつなぐ  $\pi$  共役部位から成る新規に合成した D- $\pi$ -D 型蛍光色素であり、溶液中における高い発光性と溶媒の極性に応じた発光溶バトクロミズムを示す。本研究では、高分子膜中およびガラス-高分子界面における **DPB-2** の励起状態挙動を、単一分子蛍光分光 (SMFS) 法を用いて調査した。その結果、この色素が高分子膜中とガラス-高分子界面において、顕著に異なる励起状態挙動を示すことを見出したので報告する。



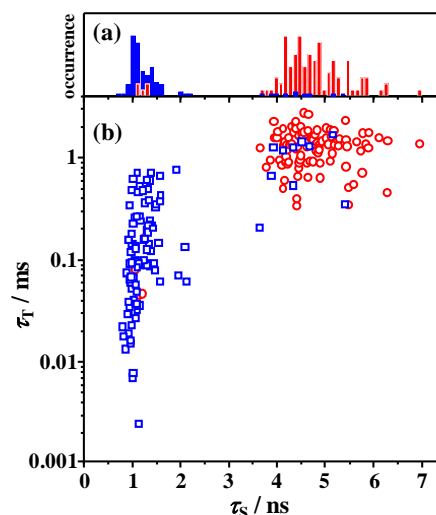
**Fig.1** Structures of **DPB-1** and **DPB-2**.

**【実験】** 本研究では、次の①と②の手順で作製した2つの試料基板に対して SMFS 測定を行った。① **DPB-2** とポリスチレン (PS,  $M_w = 50000$ ) を溶解させたトルエン溶液をガラス基板上に滴下・スピコートすることにより、PS 薄膜中 (膜厚: 約 200 nm) に **DPB-2** を極希薄 ( $\sim 0.2$  molecules/ $\mu\text{m}^2$ ) に分散させた試料を作製した。② **DPB-2** をカバーガラス表面上に極希薄に吸着させた後、その上を PS 膜で被覆し、ガラス-PS



界面に **DPB-2** が束縛された試料を作製した。SMFS 測定では、波長 440 nm のピコ秒パルスレーザー (70 ps FWHM, 20 MHz) を回折限界まで集光し、任意の単一分子に照射し続けることで、蛍光強度、蛍光寿命、蛍光スペクトル、偏光度の時間変化を並列測定した。また、**DPB-1** および **DPB-2** の溶液中での分光測定、基底状態と励起状態に対する量子化学計算を行った。

【結果と考察】 図 2a に PS 膜中およびガラス-PS 界面に存在する **DPB-2** (計 404 分子) から得られた  $S_1$  寿命 ( $\tau_s$ ) 分布を示す。PS 膜中では、無極性溶媒中の値 (ca. 0.8 ns) とほぼ同程度の 1 ns 付近を中心とする分布、ガラス-PS 界面では、4.5 ns 付近を中心とする長寿命の幅広い分布が得られた。また、各単一分子の蛍光自己相関関数を求めたところ、 $T_1$  状態への項間交差 (ISC) に基づく単一指数減衰が観測された。その減衰曲線の解析から、各分子の ISC 量子収率 ( $\Phi_{ISC}$ ) と  $T_1$  寿命 ( $\tau_T$ ) を決定した。このようにして得た  $\tau_T$  と  $\tau_s$  の相関プロットを



**Fig.2** (a) Histograms of single-molecule fluorescence lifetimes of **DPB-2** embedded in a PS film (blue) and at a PS-glass interface (red). (b) Correlations between  $\tau_s$  and  $\tau_T$  of **DPB-2** single-molecules.

図 2b に示す。PS 膜中の **DPB-2** の  $\tau_T$  は、1  $\mu$ s から 1 ms までの非常に幅広い値を持つのにに対し、ガラス-PS 界面の **DPB-2** では、 $\tau_T$  は 1 ms 前後の長寿命な値に分布が集中した。さらに、PS 膜中の **DPB-2** の蛍光スペクトルのピークの半値幅は 1000–1700  $\text{cm}^{-1}$  に分布しており、無極性溶媒中で観測されたスペクトルと形状の類似性が確認された。一方、ガラス-PS 界面の **DPB-2** の蛍光スペクトルは、PS 膜中の **DPB-2** よりも短波長に観測され、半値幅も 500–800  $\text{cm}^{-1}$  と小さく、シャープな形状を示した。

溶液中や理論計算の結果も考慮すると、上記の SMFS の結果は次のように解釈される。PS 膜中の **DPB-2** の蛍光寿命や蛍光スペクトルは無極性溶媒中のものと類似していることから、PS 膜中では溶液中と同様、 $S_1$  状態での構造緩和 ( $S_1$  状態の平衡構造への構造緩和) が起こっていると考えられる。また、PS 膜中における **DPB-2** の  $\tau_T$  の大きな不均一性は、PS 膜の深さ方向における **DPB-2** の存在位置の違いを反映しており、ガラス-PS 界面により近い (より深い) 位置に存在している分子のほうが酸素による消光を受けにくいいため、 $T_1$  寿命がより長寿命になっていると解釈される。実際、ガラス-PS 界面における **DPB-2** の  $\tau_T$  は 1 ms 前後のより長寿命な値に分布が集中している (Fig.2)。また、ガラス-PS 界面では、PS 膜中よりもスペクトル形状が劇的にシャープになり、 $S_1$  寿命が極性溶媒中の **DPB-1** の自然放射寿命  $\tau = 3.5\text{--}4.0$  ns と近い値を示していることから、界面では、ガラス表面との相互作用によって構造緩和が強く抑制され、かつ構造の対称性の破れ (symmetry-breaking) が誘起されることにより、電子状態の局在化が起こっているものと考えられる。

以上の結果は、**DPB-2** が高分子膜環境 (バルク環境) と界面環境の違いを鋭敏に反映する能力を有する 1 分子蛍光プローブ材料であることを示している。



## フラーレンの単分子電気伝導度の制御

<sup>1</sup>東工大院理, <sup>2</sup>京大化研

○長はる菜<sup>1</sup>, 藤井慎太郎<sup>1</sup>, 木口学<sup>1</sup>, 橋川祥史<sup>2</sup>, 村田靖次郎<sup>2</sup>

### Control of the single-molecule conductance of C<sub>60</sub>

○Haruna Cho<sup>1</sup>, Shintaro Fujii<sup>1</sup>, Manabu Kiguchi<sup>1</sup>, Yoshifumi Hashikawa<sup>2</sup>, Yasujiro Murata<sup>2</sup>

<sup>1</sup> Department of Chemistry, School of Science, Tokyo Institute of Technology, Japan

<sup>2</sup> Institute for Chemical Research, Kyoto University, Japan

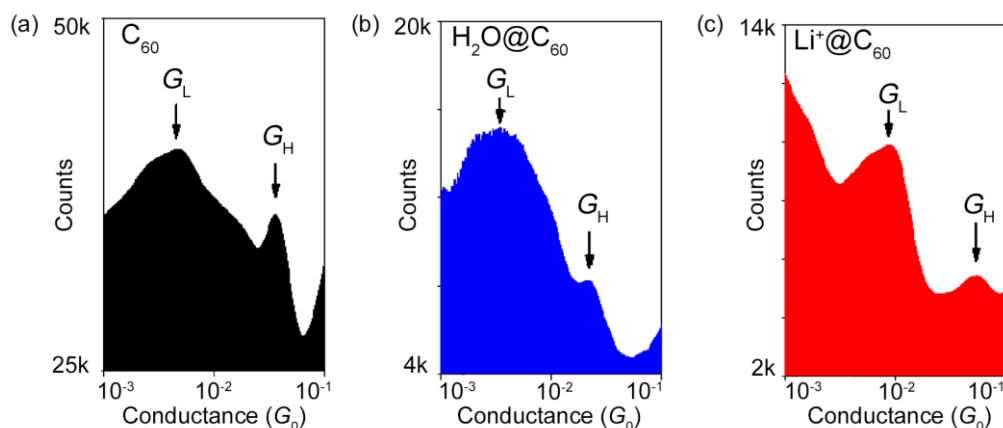
**【Abstract】** Fullerenes and endofullerenes have attracted wide attention due to their unique structures, electronic properties, and potential applications in nanoelectronics and nanotechnology. Endohedral fullerenes containing metal atoms are generally more reactive, either thermally or photochemically, than the corresponding empty fullerenes, because of the small HOMO–LUMO gaps. Electronic properties of individual endohedral fullerenes, thus, remains largely unsolved. Here, we investigate single-molecule transport properties of the individual endohedral fullerenes of H<sub>2</sub>O@C<sub>60</sub> and Li<sup>+</sup>@C<sub>60</sub> by performing single-molecule measurement based on the break junction technique. The single-molecule conductance of H<sub>2</sub>O@C<sub>60</sub> sandwiched by Au electrodes was found to be comparable to that of empty C<sub>60</sub>. On the other hand, the inclusion of the Li<sup>+</sup> atom into the C<sub>60</sub> cage leads to 2-4 fold increase in the single-molecule conductance. Analysis in *I-V* characteristics based on the Landauer–Büttiker formalism revealed that the conductive character of Li<sup>+</sup>@C<sub>60</sub> is due to the closer-lying transport channel to the electrode potential.

**【序】** フラーレンは炭素のみで構成される中空の球状構造をもつ物質である。なかでも代表的なフラーレン C<sub>60</sub> は非常に高い構造対称性を有する安定な炭素物質であることから、薄膜太陽電池や有機電子デバイスへ応用されている。この C<sub>60</sub> の中空内部に原子または分子を内包させた物質を内包フラーレンという。内包種による C<sub>60</sub> の物性や機能の制御によって C<sub>60</sub> の応用分野の拡大が期待され、現在では様々な内包フラーレンの合成が報告されている。しかし合成した分子の反応性が高くなることから不可避免的に大きな分子間相互作用が働き、個々の電子物性の解明が困難である。そこで、本研究では単分子での計測を可能とするブレイクジャンクション(BJ)法[1]により、個々のフラーレンの電子物性を解明し、内包によりフラーレンの電気伝導度を制御することを目的とした。

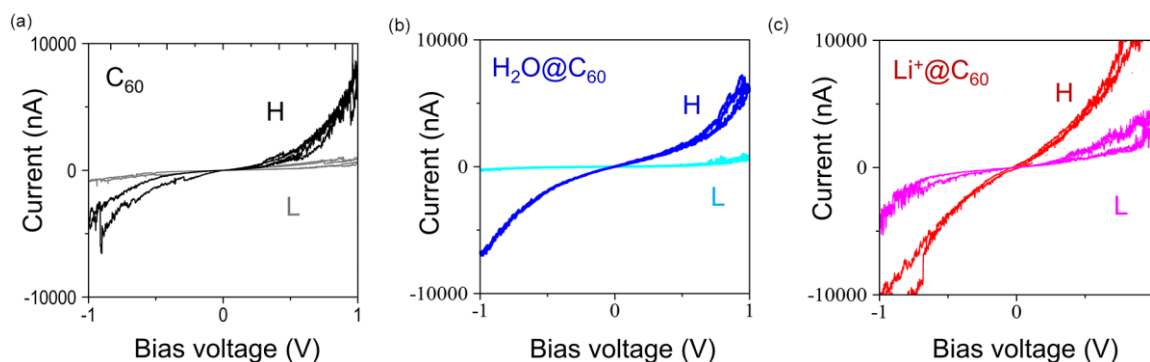
**【実験】** 本実験では C<sub>60</sub>、H<sub>2</sub>O@C<sub>60</sub>、Li<sup>+</sup>@C<sub>60</sub> を測定分子とし、溶媒は C<sub>60</sub> と H<sub>2</sub>O@C<sub>60</sub> にはトルエンを Li<sup>+</sup>@C<sub>60</sub> にはオルトジクロロベンゼンを用いた。真空蒸着により作製した金(111)基板を 1mM の試料溶液に 1 時間以上浸漬させることで分子膜を作製した。室温・大気中条件下で、走査型トンネル顕微鏡(STM)を用いて微小な電極間に基板上の単分子を捕捉することで単分子接合を作製し、電気伝導度と電流電圧特性の測定を行った。

**【結果・考察】** Figure 1 にバイアス電圧 0.1 V における単分子接合の電気伝導度のヒストグラムを示す。それぞれの分子で共通して 2 種類の伝導度(値の大きい順に H 状態、L 状態)が観測された。これは金電極と C<sub>60</sub> 分子の間の界面構造の違いによるものと考えられる[2]。また、H<sub>2</sub>O の内包では C<sub>60</sub> の電気伝導度はあまり変化せず、Li<sup>+</sup> の内包では C<sub>60</sub> の電気伝導度が 2~4 倍高くなることが分かった。次に、C<sub>60</sub> の内包種に応

じた電気伝導度変化の起源を明らかにするために、単分子接合の電流電圧特性の測定を行った (Fig. 2)。ランダウアー理論に基づいて電流電圧特性の解析を行うことで単分子接合における分子軌道と電極ポテンシャルのエネルギー差を決定できる[2]。電流電圧特性の統計的解析から、H状態の $C_{60}$ と $H_2O@C_{60}$ ではエネルギー差が0.4 eVであるのに対し、H状態の $Li^+@C_{60}$ ではエネルギー差が0.2 eVであることが分かった。単分子接合を流れる電子は、分子軌道と電極ポテンシャルのエネルギー差に相当する障壁を感じて伝導する。このことから、 $Li^+@C_{60}$ の方が効率的に電子を伝導することが分かる。 $H_2O$ と比較して $Li^+$ は $C_{60}$ ゲージとの相互作用が強く、 $C_{60}$ から $Li^+$ への電荷移動によりLUMOが低エネルギー側にシフトし、電極ポテンシャルとLUMO軌道のエネルギー差が小さくなると考えられる。L状態では分子軌道と電極ポテンシャルのエネルギー差は $C_{60}$ 、 $H_2O@C_{60}$ 、 $Li^+@C_{60}$ ともに0.6 eVであった。この結果は、L状態では分子-金属界面のカップリング[2]が電気伝導度を支配していることを示唆している。以上、内包種を替えることでフラーレン単分子の電気伝導度の制御に成功した。



**Fig. 1.** Conductance histograms for the single-molecule junctions of (a)  $C_{60}$ , (b)  $H_2O@C_{60}$ , (c)  $Li^+@C_{60}$ . Peak positions are indicated by arrows. The single-molecule conductance was determined to be  $G_H=34mG_0$ ,  $G_L=3mG_0$  for  $C_{60}$ ,  $G_H=27mG_0$ ,  $G_L=3mG_0$  for  $H_2O@C_{60}$ , and  $G_H=74mG_0$ ,  $G_L=10mG_0$  for  $Li^+@C_{60}$ .



**Fig. 2.** Examples of current versus bias voltage characteristics for (a)  $C_{60}$ , (b)  $H_2O@C_{60}$ , (c)  $Li^+@C_{60}$ .

### 【参考文献】

- [1] M. Koike, S. Fujii, H. Cho, Y. Shoji, T. Nishino, T. Fukushima, M. Kiguchi, *Jpn. J. Appl. Phys.*, **57**, 03EG05 (2018).  
 [2] Y. Isshiki, S. Fujii, T. Nishino, M. Kiguchi *J. Am. Chem. Soc.* **140**, 3760 (2018).

## 機械学習を用いた神経伝達物質の一分子識別

<sup>1</sup>阪大産研

○小本祐貴<sup>1</sup>, 大城敬人<sup>1</sup>, 鷹合孝之<sup>1</sup>, 吉田剛<sup>1</sup>, 鷲尾隆<sup>1</sup>, 谷口正輝<sup>1</sup>

### Single-molecule discrimination of neurotransmitters with machine learning

○Yuki Komoto<sup>1</sup>, Takahito Ohshiro<sup>1</sup>, Takayuki Takaai<sup>1</sup>, Takeshi Yoshida<sup>1</sup>, Takashi Washio<sup>1</sup>, Masateru Taniguchi<sup>1</sup>

<sup>1</sup> *The Institute of Scientific and Industrial Research, Osaka University, Japan*

**【Abstract】** Single molecule conductance measurement with the Break Junction (BJ) method attracts attention for discriminating biomolecules such as DNA and peptides. Discrimination of neurotransmitters is expected in a biomolecule where a new detection method with BJ method. Discrimination between neurotransmitter serotonin and dopamine is essential for understanding nerve actions. However, these two neurotransmitters cannot be identified by conventional technique. In this study, we aimed to identify serotonin and dopamine using the BJ method.

In the experiment, single-molecule signals were detected by the BJ method. Single-molecule signals of serotonin and dopamine cannot be distinguishable by conventional conductance histogram analysis. The signals were classified using a support vector machine. As a result, we succeeded in discrimination with accuracy of 0.7 by using machine learning. Adding standard deviation of current to features improves discrimination accuracy. Machine learning was able to detect differences in behavior of molecules due to structures.

**【序】** 金属電極を破断させることにより生じたナノギャップに架橋した分子を流れる電流を計測するブレイクジャンクション(BJ)法は単分子の伝導度を測定する最も一般的な手法である[1]。BJ法のひとつである Mechanically Controllable Break Junction (MCBJ)法では、弾性基板の金属細線を、基板を押し曲げることにより破断させナノギャップを形成させる。近年では、MCBJ法はDNAシーケンサーとしての利用が期待され研究がなされている。BJ法は単一DNAという極微量を直接計測できるため、高速、低検出限界、修飾塩基の直接読み込みなど多様な利点を実現するシーケンス手法として期待される。また、MCBJ法はDNAだけでなくペプチドの識別検出が報告されている。MCBJ法は幅広い生体分子の識別法として期待されている[2]。

新たな検出法が期待される生体分子に神経伝達物質がある。Fig.1に示すセロトニンとドーパミンはよく知られた神経伝達物質であるが、ニューロン付近での濃度が低く検出が難しい。さらに、従来、生体分子の検出で広く使われるCVでは、ピークの重なりが大きく2分子の識別も難しい。これらの神経伝達物質を低濃度で識別可能な新たな分析手法として単分子計測が期待される。

従来の単分子計測の解析では、伝導度ヒストグラムを作成し平均的な伝導度のみを解析する。伝導度ヒストグラムが重なる場合、分子種を識別することは難しい。単分子計測の識別精度向上には、単分子シグナルの有する情報の損失の小さい解析法があ

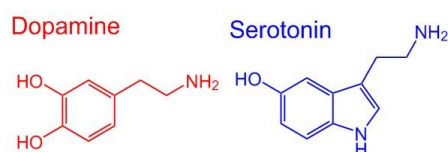


Fig.1 Molecular Formula of dopamine and serotonin.

る。本研究では MCBJ 法の解析に機械学習を適用することによる、伝導度ヒストグラムによらないセロトニンとドーパミンの識別手法の開発を目的とした。

**【実験】** MCBJ 基板上にドーパミン、セロトニン 1 $\mu$ M 水溶液を滴下した。その後、ピエゾにより基板を押し曲げ、金接合を破断させ生じたギャップ間隔を一定に保ちながら、電流測定を行った。得られた電流トレースからシグナルを抽出した後、従来通りの電流ヒストグラム作成による単分子伝導度決定法と、機械学習を用いた識別の二通りの解析を行った。機械学習を用いた識別では、サポートベクターマシンを分類器とし、9 割のシグナルを分類器の学習用とし、残りの 1 割のシグナルを分類に用いた。

**【結果・考察】** MCBJ 法によりドーパミンとセロトニンの単分子シグナルを得た。得られたシグナルから作成した電流ヒストグラムを Fig.2 に示す。得られた電流ヒストグラムは極めて似通っており、従来の単分子伝導度を決定する手法ではドーパミンとセロトニンの識別ができないことが明らかとなった。

続いて、得られたシグナルを、機械学習を用いて分類した。得られたシグナルは電流の標準偏差と、時間方向に 10 分割し、区間ごと平均した電流を特徴量として、分類を行った。標準偏差を特徴量に加えなかった場合と加えた場合の双方の分類結果を Table 1 に示す。電流ヒストグラムでは判別することのできないセロトニンとドーパミンを精度 0.7 以上で分類することに成功した。標準偏差を特徴量に加えることにより、

分類精度が向上した。セロトニンはドーパミンと比較して、電流の標準偏差が大きく、1 つのシグナルにおける電流変化が大きい。環構造の大きいセロトニンの方が、ドーパミンよりもギャップ中で多様な構造をとると考えられる。機械学習は電流の変化の振る舞いを識別に用いることができ、分子種による違いを捉えることが可能であると考えられる。機械学習を用いることにより、従来の電流ヒストグラムの作成では判別できない 2 種の分子を分類することに成功した。

本研究は、従来の手法では識別できない神経伝達物質のセロトニンとドーパミンを単分子レベルで識別することに成功した。本研究の機械学習を利用した単分子識別法は、従来の手法と異なり、平均的な単分子伝導度のみならず、ギャップ内における分子の挙動の差異に起因すると考えられる伝導度の変化を検出可能であると明らかにした。

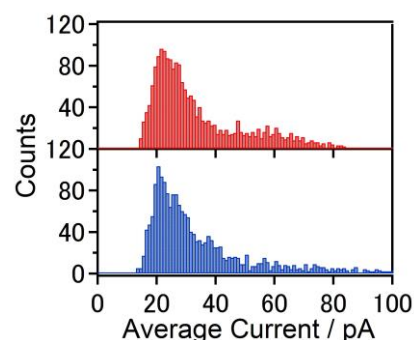


Fig.2 Current histograms of dopamine (top) and serotonin (bottom) measured with MCBJ method.

Table 1 Confusion matrices of classifying of serotonin and dopamine

Features		Predicted molecule			
		Without standard deviation		With standard deviation	
		serotonin	dopamine	serotonin	dopamine
True molecule	serotonin	<b>0.73</b>	0.27	<b>0.74</b>	0.25
	dopamine	0.38	<b>0.61</b>	0.27	<b>0.72</b>
F-measure		0.72		0.75	

**【参考文献】**

- [1] Y. Komoto *et al.*, *Sci. Rep.* **6**, 26606 (2016).
- [2] M. Di Ventra and M. Taniguchi, *Nat. Nanotechnol.*, **11**, 117(2016).