

科学研究費助成事業（科学研究費補助金）研究成果報告書

平成 25 年 6 月 3 日現在

機関番号：63903

研究種目：基盤研究(A)

研究期間：2010～2012

課題番号：22241029

研究課題名（和文） キラル光電子顕微鏡の開発

研究課題名（英文） Exploitation of a chiral microscope

研究代表者

横山 利彦 (YOKOYAMA TOSHIHIKO)

分子科学研究所・物質分子科学研究領域・教授

研究者番号：20200917

研究成果の概要（和文）：光学活性分子超薄膜の顕微観測は、光学的円二色性感度が $10^{-3}\sim 10^{-5}$ 程度しかないため、そのままではどうにも達成不可能であるが、角度分解光電子放出を介した電気双極子許容の円二色性に基づく約 3 桁もの極端な増幅効果を有効に利用した紫外光電子顕微鏡法を採用することで、感度単分子層以下・空間分解能 nm レベル・時間分解能フェムト秒スケールの要請にかなうキラル顕微鏡を開発した。現在も本装置を利用した顕微観察研究を進めているところである。

研究成果の概要（英文）：Microscopic recognition of optically active chiral ultrathin films has been considered to be almost impossible because of the extremely low sensitivity of the electric-dipole forbidden circular dichroism of $10^{-3}\sim 10^{-5}$ order. We concluded that the exploitation would be possible to employ angle-resolved photoemission by which the electric-dipole circular dichroism is allowed. We have developed a chiral nanoscope of ultraviolet photoelectron emission microscopy that matches requirements of the submonolayer sensitivity, the nanometer scale spatial resolution, and the femtosecond time resolution. Microscopic measurements of organic chiral materials are in progress.

交付決定額

（金額単位：円）

	直接経費	間接経費	合計
2010 年度	27,800,000	8,340,000	36,140,000
2011 年度	5,000,000	1,500,000	6,500,000
2012 年度	5,100,000	1,530,000	6,630,000
年度			
年度			
総計	37,900,000	11,370,000	49,270,000

研究分野：表面物性

科研費の分科・細目：ナノ・マイクロ科学 ナノ材料・ナノバイオサイエンス

キーワード：ナノ計測 キラル 光電子顕微鏡 光電子分光 レーザー 円二色性

1. 研究開始当初の背景

パスツールがピンセットを用いて酒石酸塩結晶の光学分割に成功して以来、キラリティーは生命の起源に直結し人類の知的好奇心を刺激する最も根源的な命題のひとつであり、古くから光学分割された単結晶X線結晶構造解析により絶対配置が決定され、また、キラ

ル識別には可視紫外円二色性が利用されてきた。しかし、現状の顕微的なキラル識別では、十分に厚い膜を光学顕微鏡で観察するしか手立てがない。例えば、紫外光電子顕微鏡を用いて、最も円二色性感度の高い分子のひとつであるヘプタヘリセンの紫外円二色性光電子顕微鏡測定が試されたが、キラル識別は完全

に失敗であったという報告もある。この困難さは、ひとえに円二色性吸収が双極子禁制で感度が極端に弱く 10^{-3} ~ 10^{-5} 程度しかないことに起因している。一方、STMではキラルドメイン構造を観測した報告例はあるが[Nature 439 (2006) 449 など]、分子内のキラル配置が観測できているわけではなく、あくまで異なるドメイン画像からの推定に過ぎない。

一方、円二色性のもうひとつの手法である磁気円二色性では、放射光X線磁気円二色性光電子顕微鏡が広く知られており、キラル円二色性顕微鏡に比べてはるかに先行している。また、X線に比べて極端に感度が低いとされてきた紫外磁気円二色性でも、2006年に、申請者ら自身が、角度積分紫外光電子磁気円二色性が仕事関数しきい値近傍で2桁程度も感度増大するという現象を発見し[T. Nakagawa and T. Yokoyama, *Phys. Rev. Lett.* **96** (2006) 237402]、これに基づいて、紫外磁気円二色性光電子顕微鏡像の初観測に成功した[T. Nakagawa, T. Yokoyama *et al.*, *Rev. Sci. Instrum.* **78** (2007) 023907]。この手法は従来の放射光を利用したX線磁気円二色性光電子顕微鏡法と比較して、実験室で遂行可能な上、パルスレーザーを用いることで100-1000倍速い時間分解能(~100fs)を容易に実現できる長所があり、実際にフェムト秒時間分解システムを開発できた。さらには二光子磁気円二色性光電子顕微鏡像の観測にも成功した。価電子領域ではスピン軌道相互作用が弱いいため磁気円二色性は弱いという先入観が、このような単純な発見を遅らせたものと推察できる。

2. 研究の目的

本申請において、我々は、キラル気体分子の角度分解光電子放出に現れる約3桁もの円二色性増大効果に注目すればキラルナノ顕微鏡の実現が可能であると結論するに至った。通常の吸収過程の円二色性では双極子禁制遷移となり感度が0.1-0.001%程度しか得られないのに対し、光電子放出の角度分解検出では双極子項が相殺されず感度が10%にもなることを利用するもので、これは全く独創的なアイデアである。例えばglycidol 気体(もちろん非配向)の紫外光電子円二色性は最大15%に達することが報告されており[*Phys. Chem. Chem. Phys.* **10** (2008) 1628]、他の若干の測定例でも同程度の感度が得られている。一方、固体表面上の吸着分子の本手法によるキラル識別は、軟X線内殻円二色性の研究の失敗などが原因でこれまで十分な成果が挙がっていない。

本研究が成功すれば、これまで空間分解能が光学顕微鏡レベル(1 μ m程度)で試料の厚みも μ mオーダー必要であったものが、一気にナノレベル(数10nm)で単分子層の厚みまで計測可能になると考えられ、革新的なものとなり得る。本研究目標のキラル顕微鏡も非常に似

たような先入観が蔓延して研究が遂行されていないと考えることもできる。また、過去のヘプタヘリセンの紫外円二色性光電子顕微鏡測定の実験も未開発の一因であろう。通常の光電子顕微鏡は原理的に角度積分型であり、自然円二色性は全立体角にわたって角度積分を行ってしまうと、電気双極子遷移のみに由来する項はすべてキャンセルされ、感度は吸収と同様に 10^{-3} ~ 10^{-5} 程度でしかなくなる。そのため円二色性識別ができなかったことは極めて当然の帰結である。

3. 研究の方法

以上の経緯から、本申請において、我々は、通常の光電子顕微鏡に可動式コントラストアパーチャーを導入することで部分的な角度分解光電子顕微鏡測定を行うという独創的なアイデアを提案し、これにより円二色性感度を飛躍的に向上させた紫外円二色性キラル顕微鏡の実現を目指すこととした。光電子顕微鏡は独国オミクロンナノテクノロジー

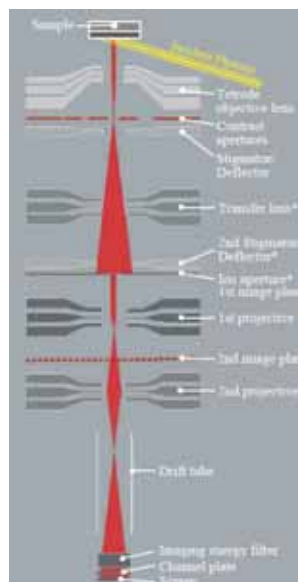


図1 光電子顕微鏡の概略図。試料(上部)に紫外線(黄)が照射され光電子が電子レンズ系を通過し、電子増倍管(マイクロチャンネルプレート)上に結像する。蛍光板を CCD カメラにより撮影する。対物レンズ下のコントラストアパーチャー(赤破線)の位置を変えることで部分的な角度分解 PEEM 像が得られる。

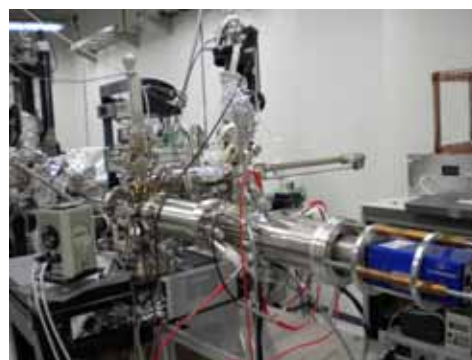


図2 光電子顕微鏡(手前)を取り付けた超高真空槽。青い機器が CCD カメラ、電子レンズ系の高圧導入のための赤いケーブルがつながっている。奥に試料作製槽があり、試料を測定槽に移送して計測する。

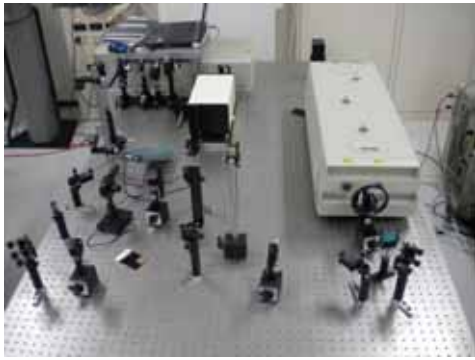


図3 レーザー光学系。一番奥が Ti:Sapphire レーザー本体。3 倍波発生器、2.4 倍波発生器、 $1/4$ 波長板等を通して円偏光紫外線を供給する。

一社製 FOCUS IS-PEEM を本科研費により購入した。空間分解能は 40nm であり、可動式コントラストアパーチャーを取り付けてもらった。図 1 に概略図、図 2 に装置写真を示す。初段の集光点で部分的な角度分解機能をもたせている。

レーザーは研究室が所有する波長可変高出力モードロック Ti:Sapphire レーザー (Spectra Physics 社製 MaiTaiHP) をそのまま用いる。このレーザーは、基本波が 700~1000nm 程度、パルス幅~70fs、繰り返し 80MHz、出力 2.5W (800nm) である。高調波としては 2~4 倍波が利用できるようになっていて、波長 210 nm (5.9 eV) より長波長側は概ねカバーできる。2 光子光電子分光に基づけば 11.8 eV までの準位が対象となるので、十分なエネルギー範囲を網羅しているといえる。図 2 に光学系の写真を示した。

角度分解能を備えた光電子顕微鏡や真空槽の設計・製作・立上げは問題なく行えたが、深紫外光の均質な左右円偏光を得ることは大層手間取った。窓として通常の石英ではフレンジを締めた際にどうしても歪がかかってしまった。窓材をフッ化カルシウムに変更し、歪をかけないようにすることでやっと利用できるようになった。

4. 研究成果

これまでの研究経緯から、装置調整は磁気円二色性を用いて行った。Cu(001)表面上の Ni 薄膜は 8~50 原子層程度の広い範囲で垂直磁化を呈し、気体吸着によりさらに垂直磁化が安定化されることが知られている。ここでは、作成した清浄な Ni(10 原子層)/Cu(001) 試料に室温で水素を吸着させながらリアルタイムに近い磁区構造観察を行った。観測された動画をキャプチャーした画像を図 4 に示す。明暗は磁化の上下向きを見事に識別している。水素吸着前では細かかった磁区が水素吸着後かなり大きく平坦化していることがわかる。この現象は、水素吸着により垂直磁化が安定化し、磁壁の長さが小さい方が安定になるため

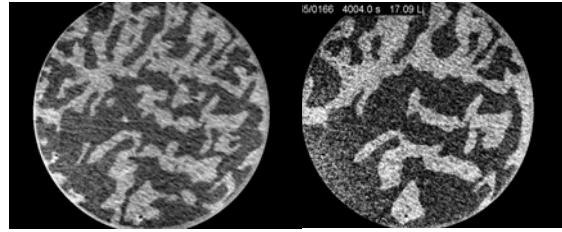


図 4 Cu(001)表面に成長させた 10 原子層 Ni 垂直磁化薄膜への室温水素吸着過程。明暗は磁化の上下向きを識別している。左が水素吸着前、右が十分な水素吸着後の像。視野は 100 μ m。動画をキャプチャーしたものである。

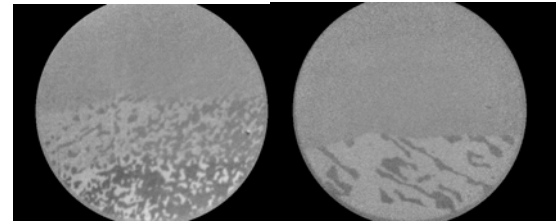


図 5 Cu(001)表面に成長させた 7~9 原子層階段状 Ni 垂直磁化薄膜の昇温降温過程。薄膜は画像上から 7, 8, 9 原子層になっており、左では各原子層でコントラストが変わっていることがわかる。7 原子層では室温で磁化がない。右は Curie 点まで昇温したのち室温付近まで降温した像で、磁区構造が簡単化していることがわかる。

と説明できる。

また、図 5 には同じく Ni/Cu(001) 薄膜を 7, 8, 9 原子層階段状に作成し、昇温降温過程をほぼリアルタイムで動画観測したものである。作成した直後の薄膜では磁区構造が複雑であるが、Curie 点まで昇温した後に室温付近まで冷却すると磁区構造が簡単化されることがわかる。また、7 原子層では全く磁化しておらず、8 原子層で急に磁化観測されていることがはっきり理解できる。

以上のように測定装置は 1% を下回っても円二色性が十分に測定できる性能を有していることが示された。キラル有機薄膜に関しては現在も測定を実施中であるが、Ti:Sapphire レーザー 4 倍波で試料劣化が観測され、また、光エネルギー (最大 6 eV) が小さ過ぎ最高占有準位からの光電子を観測しにくく、安定な試料等を用いてさらに検討が必要である。

5. 主な発表論文等

(研究代表者、研究分担者及び連携研究者には下線)

[雑誌論文](計 12 件)

“Passivating effect of Si(111)-($\sqrt{3}\times\sqrt{3}$)Ag and Si₃N₄/Si(111)-(8 \times 8) buffer layers” K. Eguchi, Y. Takagi, T. Nakagawa and T. Yokoyama, *J. Phys.: Conf. Ser.* **430** (2013) 012129, 査読有, DOI:10.1088/1742-6596/430/1/012129.

“Anisotropic Thermal Expansion and Cooperative Invar/Anti-Invar Effects in Mn

Alloys” T. Yokoyama and K. Eguchi, *Phys. Rev. Lett.* **110** (2013) 075901, 査読有, DOI: 10.1103/PhysRevLett.110.075901.

“Laser induced threshold photoemission and its application to photoelectron microscope” T. Nakagawa and T. Yokoyama, *J. Electron Spectrosc. Relat. Phenom.* **185** (2012) 356-364. 査読有, DOI: 10.1016/j.elspec.2012.02.009.

“Giant Magnetic Anisotropy Energy and Coercivity in Fe island and atomic wire on W(110)” T. Nakagawa, Y. Takagi, T. Yokoyama, T. Methfessel, S. Diehl and H.-J. Elmers, *Phys. Rev. B* **86** (2012) 144418, 査読有, DOI: 10.1103/PhysRevB.86.144418.

“Path Integral Effective Classical Potential Method Applied to Anharmonicity and Quantum Effects in Thermal Expansion of Invar Alloy” T. Yokoyama, *e-J. Surf. Sci. Nanotech.*, **10** (2012) 486-492, 査読有, DOI: 10.1380/ejsnt.2012.486.

“Growth process and magnetic properties of iron nanoparticles deposited on $\text{Si}_3\text{N}_4/\text{Si}(111)-(8\times 8)$ ” K. Eguchi, Y. Takagi, T. Nakagawa and T. Yokoyama, *Phys. Rev. B* **85** (2012) 174415, 査読有, DOI: 10.1103/PhysRevB.85.174415.

“Dominance of the first excitation step for magnetic circular dichroism in near-threshold two-photon photoemission” K. Hild, G. Schönhense, H. J. Elmers, T. Nakagawa, T. Yokoyama, K. Tarafder and P. M. Oppeneer, *Phys. Rev. B* **85**, 014426 (2012) [10 pages], 査読有, DOI: 10.1103/PhysRevB.85.014426.

“Anharmonicity and Quantum Effects in Thermal Expansion of an Invar Alloy” T. Yokoyama and K. Eguchi, *Phys. Rev. Lett.* **107** (2011) 065901, 査読有, DOI: 10.1103/PhysRevLett.107.065901.

“Energy- and angle-dependent threshold photoemission magnetic circular dichroism from an ultrathin Co/Pt(111) film” K. Hild, G. Schönhense, H. J. Elmers, T. Nakagawa, T. Yokoyama, K. Tarafder and P. M. Oppeneer, *Phys. Rev. B* **82** (2010) 195430 (11 pages). 査読有, DOI: 10.1103/PhysRevB.82.195430.

“Spin reorientation transitions of Ni/Pd(111) films induced by Fe deposition” I. Yamamoto, T. Nakagawa, Y. Takagi and T. Yokoyama, *Phys. Rev. B* **81** (2010) 214442 (7 pages). 査読有, DOI: 10.1103/PhysRevB.81.214442.

“Magnetic Circular Dichroism Study of Ultrathin Ni Films by Threshold Photoemission and Angle Resolved Photoemission Spectroscopy” T. Nakagawa, I. Yamamoto, Y.

Takagi and T. Yokoyama, *J. Electron Spectrosc. Relat. Phenom.* **181** (2010) 164-167. 査読有, DOI: 10.1016/j.elspec.2010.04.009.

“Structure and magnetic properties of iron nitride thin films on Cu(001)” Y. Takagi, K. Isami, I. Yamamoto, T. Nakagawa and T. Yokoyama, *Phys. Rev. B* **81** (2010) 035422 (8 pages). 査読有, DOI: 10.1103/PhysRevB.81.035422.

[学会発表](計19件、主要なもののみ)
横山利彦「紫外磁気円二色性光電子顕微鏡」日本光学会(応用物理学会)第39回冬期講習会「光と磁気 - 基礎から応用まで -」招待講演 2013年1月24-25日 東京大学山上会館(東京)

江口敬太郎、高木康多、中川剛志、横山利彦「軟X線吸収分光法を用いたSi(111)基板上バナジルフタロシアニンの分子配向と磁気特性に関する研究」第26回日本放射光学会年会・放射光科学合同シンポジウム 2013年1月12日 名古屋大学(名古屋)

T. Nakagawa, T. Yokoyama, Energy Filtered Magnetic Circular Dichroism PEEM for Magnetic Domain Observation, 8th International Workshop on LEEM/PEEM 招待講演, 2012年11月12日, Regal Kowloon Hotel (Hong Kong).

T. Nakagawa, Y. Takagi, T. Yokoyama, T. Methfessel, S. Pertert, and H. -J. Elmers “Giant Magnetic Anisotropy Energy and Coercivity in Fe island and atomic wire on W(110)” 21th International Colloquium on Magnetic Films and Surfaces, 2012年9月24日, Fudan University (Shanghai, China)

Y. Takagi, K. Eguchi, T. Nakagawa and T. Yokoyama, “Magnetic Property of Iron Phthalocyanine Films on Metal Surfaces studied by XMCD” The 21th International Colloquium on Magnetic Films and Surfaces (ICMFS21), 2012年9月24日, Fudan University (Shanghai, China).

高木康多、江口敬太郎、中川剛志、横山利彦「金属表面上の鉄フタロシアニン薄膜のXMCD測定」日本物理学会 2012年秋季大会 2012年9月20日 横浜国立大学(横浜市)

江口敬太郎、高木康多、中川剛志、横山利彦「X線吸収分光法によるSi(111)上のバナジルフタロシアニンの分子配向と磁気特性」第15回XAFS討論会 2012年9月10日 白兔会館(鳥取)

中川剛志、高木康多、横山利彦、T. Methfessel, S. Perkert, H. J. Elmers「巨大保磁力を有するFe/W(110)のX線磁気円二色性による研究」第15回日本XAFS討論会 2012年

9月10-12日 白兔会館、鳥取

江口敬太郎、高木康多、中川剛志、横山利彦 “Growth Process and Magnetic Properties of Iron deposited on $\text{Si}_3\text{N}_4/\text{Si}(111)-(8\times 8)$ ” The 15th International Conference on X-ray Absorption Fine Structure, 2012年7月27日, Pullman Beijing West Wanda (北京)

Y. Takagi, K. Eguchi, T. Nakagawa and T. Yokoyama “Magnetic Property of Iron Phthalocyanine Films on Metal Surfaces studied by XMCD” The 15th International Conference on X-ray Absorption Fine Structure (XAFS-XV) 2012年7月26日 Pullman Beijing West Wanda (Beijing, China)

T. Yokoyama “Anharmonicity and Quantum Effects in Thermal Expansion of Invar Alloy” XAFS Theory Workshop “XAFS Theory and Nano Particles” Satellite Conference of XAFS15 招待講演, 2012年7月18-20日, Chiba University, Chiba

T. Nakagawa, Y. Takagi, T. Yokoyama, T. Methfessel, S. Pertert, and H. -J. Elmers “Giant Magnetic Anisotropy Energy and Coercivity in Fe island and atomic wire on W(110)” International Conference on Magnetism, 2012年7月9日, Bexco (Busan, Korea)

江口敬太郎、高木康多、中川剛志、横山利彦 「 $\text{Si}_3\text{N}_4/\text{Si}(111)$ 基板上における鉄ナノ粒子の形成と磁気特性」 ナノ学会第9回大会 2011年6月2日 北海道大学(札幌)

江口敬太郎、高木康多、中川剛志、横山利彦 「 $\text{Si}_3\text{N}_4/\text{Si}(111)-(8\times 8)$ 基板上における鉄ナノ粒子の形成と磁気特性」 第14回 XAFS 討論会 2011年9月9~11日 岡崎コンファレンスセンター(岡崎)

横山利彦、江口敬太郎 「Invar合金の熱膨張における非調和振動と量子効果」 第14回 XAFS 討論会 2011年9月9~11日 岡崎コンファレンスセンター(岡崎)

中川剛志、高木康多、横山利彦、T. Methfessel, S. Perkert, H. J. Elmers 「巨大保磁力を有する Fe/W(110)の X線磁気円二色性による研究」日本物理学会秋季大会 2011年9月21~24日 富山大学(富山)

高木康多、江口敬太郎、中川剛志、横山利彦 「Co/Cu(001)表面に成長させた鉄フタロシアニン薄膜の磁性」日本物理学会 2011年秋季大会 2011年9月21~24日 富山大学(富山)

横山利彦 「紫外および X線磁気円二色性による磁性薄膜表面の磁気特性評価」 応用物理学会第16回シリサイド系半導体研究会 「シリサイド微細構造の利用と関連評価技術」

2010年9月18日 長崎大学(長崎)

中川剛志 「短パルスレーザー光電子磁気円二色性による磁性薄膜の研究」放射光学会若手研究会 「顕微分光のフロンティア」 2010年8月3~4日 東京大学(東京)

〔図書〕(計3件)

[1] 「固体の化学と物性」阿波賀邦夫, 小谷正博, 横山利彦編著, 大学院講義物理化学第2版 III (東京化学同人, 2012) 2, 3, 5, 6章, 7章2節著.

[2] 「光電子分光」横山利彦, 錯体化学選書 金属錯体の機器分析(下) (三共出版, 2012) 17章 356-391.

[3] 「放射光 - その磁性研究への展開」横山利彦, まぐね(Magnetics Jpn.) 6 (2011) 240-247.

〔その他〕
報道発表等

科学新聞 2013年2月22日2面
日刊工業新聞 2013年2月8日21面
<http://imss.kek.jp/news/2013/topics/0207invar/index.html>

<http://www.ims.ac.jp/topics/2012/130206.html>
<http://www.kek.jp/ja/NewsRoom/Highlights/20110915170000/>

科学新聞 2011年8月12日1面
日刊工業新聞 2011年8月29日21面
<http://legacy.kek.jp/ja/news/press/2011/080113/>

<http://www.ims.ac.jp/topics/2011/110801.html>

研究室 HP

http://msmd.ims.ac.jp/yokoyama_g/

6. 研究組織

(1) 研究代表者

横山 利彦 (YOKOYAMA TOSHIHIKO)
分子科学研究所・物質分子科学研究領域・教授
研究者番号: 20200917

(2) 研究分担者

中川 剛志 (NAKAGAWA TAKESHI)
分子科学研究所・物質分子科学研究領域・助教
研究者番号: 80353431

高木 康多 (TAKAGI YASUMASA)
分子科学研究所・物質分子科学研究領域・助教
研究者番号: 30442982

(3) 連携研究者

藤川高志 (FUJIKAWA TAKASHI)

千葉大学・大学院融合科学研究科・教授
研究者番号：30114987