

科学研究費助成事業 研究成果報告書

平成 26 年 6 月 16 日現在

機関番号：12701

研究種目：挑戦的萌芽研究

研究期間：2012～2013

課題番号：24655007

研究課題名(和文)自己組織化単分子膜形成に伴う振動の位相変調効果

研究課題名(英文)Phase-modulation in vibrational modes in self-assembled organic monolayer

研究代表者

首藤 健一 (Shudo, Ken-ichi)

横浜国立大学・工学研究院・准教授

研究者番号：40300876

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 3,200,000円、(間接経費) 960,000円

研究成果の概要(和文)：金の薄膜および銀名の粒子の表面上に芳香族チオール有機分子を吸着し、その表面のポンプ=プローブ光反射率過渡応答計測をフェムト秒の時間スケールで行った。単分子スケールの超高感度で、分子の振動をフェムト秒スケールで実時間計測できることを示した。そこでは金属表面の凹凸や微粒子が周辺領域に生成する電場増強効果が有効に発現していることを示した。また第一原理計算との比較から、ナノ粒子のプラズマ振動から有機分子の先端部へと振動のエネルギーがピコ秒程度のスケールで伝搬していることを明らかにした。

研究成果の概要(英文)：By means of pump-probe transient reflectance measurement using a femto-second pulse laser, we obtained real-time atomic motion of monolayer organic molecule films adsorbed on Au films and Ag nano-particles. This optical method demonstrate atomic-scale high sensitivity on ultrafast phenomena. In this technique, effectively applied was enhancement of electronic field near the rough metallic surfaces and metal nanostructures through surface enhanced Raman scattering (SERS). With first principles calculation results, this real-time observation reveal propagation of plasmonic excitation of the metal via vibronic excitation of the molecular root to C-H vibration at the whole organic chain.

研究分野：化学

科研費の分科・細目：基礎化学、物理化学

キーワード：励起分子素過程 振動素過程 フェムト秒超高速計測

1. 研究開始当初の背景

近年、有機太陽電池や燃料電池電極などの応用を目指して、有機物と金属の界面付近の電子状態や光反応に興味が集まっている。特に光を照射して生成される励起状態の知見が応用上も学問的にも有用である。分子層程度の極限的薄膜では、マクロには多くの場合ラマン散乱で吸着構造が解析され、微粒子による表面増強ラマン散乱(SERS)などが知られている。しかしながら、原子・分子スケールの変形や歪みの伝搬に対して、ナノスケール構造が与える影響に関しては殆ど研究がなされていない。

そこで本研究では、金属表面上に吸着した分子配列の振動を、基板の電子や吸着構造の影響の観点から論ずるために、基板上の金属の形状を変え、SERSに加えて、強度と位相の同時計測を行い、振動モード間の相互作用を定量的に求めることを目指した。

2. 研究の目的

金属表面に自己組織化配列で整列した分子に光を照射したときに、吸着分子の振動に伴う光学的な超高速過渡応答から、1) 基板金属の形状による緩和の変化、2) 吸着配列に於ける電子-格子相互作用の強さ、3) 分子配列の相違による振動モードのフォノン化からを明らかにする。

3. 研究の方法

フェムト秒の超短パルスレーザーを用いて、金属表面に自己組織化配列で整列した分子の反射率のポンプ=プローブ計測を行い、フェムト秒の実時間で分子振動の強度と位相を不確定性限界まで定量的に求める。

吸着状態や配列を変えて、緩和や複数モード間でのカップリングを、基板と分子の結合によって生ずる電子状態や立体障害の観点から、エネルギーの伝搬を明らかにした。

4. 研究成果

金の薄膜の上に芳香族チオール有機分子を吸着し、その表面の光反射率過渡応答計測をフェムト秒の時間スケールで行った。ポンプ-プローブ計測に依ってコヒーレントな分子振動に伴う反射率の微弱な変化を実時間計測することに成功した。この手法は単分子のスケールで分子の運動を実験的に解析できることを示している。この単分子レベルに達するほどに高感度な測定が可能になったのは金表面の凹凸で誘起される電場増強効果に由来するラマン過程が有効なためである。実時間計測に依って、振動の位相を計測することに成功した。

特に金に吸着した1,4-ベンゼンジチオールでは、分子が表面と並行に寝てキュチャクするために、ベンゼンジチオールに比べると振動の寿命が著しく短いことを見いだした。これは定常光を用いた従来のラマン分光では現れない効果で、位相緩和が大きく効いていることを示している。

また、銀のナノ粒子の表面に長鎖チオール有機分子を吸着し、同様に、フェムト秒のポンプ-プローブ計測光反射率の実時間計測を行った。このフーリエスペクトルには、炭化水素鎖の振動に由来するモードがピークとして現れた。特に88THz付近の周波数成分はピコ秒のスケールで周波数シフトしていた。これは銀のナノ粒子コロイドのプラズマ振動からC-H伸縮へのエネルギーの伝搬を反映している。

以上の結果によって、超高速実時間計測を用いることで、金属と有機分子の接合に置いて、光照射のエネルギーが振動に伝搬する過程をフェムト秒スケールで現象の実時間追跡ができることを示した。即ち、この手法は金属-有機界面で電子-振動相互作用を理解する有用な手段である事を見いだした。

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 11 件)

1) J. Takeda, K. Ikufumi, K. Shudo, M. Kitajima: "Coherent phonon and surface-enhanced Raman scattering dynamics in solids", *Journal of Luminescence* 152, 23-27 (2014). 査読有り

2) K. Shudo, T. Aoki, S. Ohno, K. Yamazaki, F. Nakayama, M. Tanaka, T. Okuda, A. Harasawa, I. Matsuda, T. Kakizaki, M. Uchiyama: "Titanium-induced charge of Si(001) surface dependent on local configuration", *J. Electr. Specrosc. Rel. Phenom.* 192, 35--39 (2014). 査読有り

3) Tatsuya Momose, Ken-ichi Shudo, Hannes Raebiger, Shin-ya Ohno, Takeshi Kitajima, Masanobu Uchiyama, Takanori Suzuki, Masatoshi Tanaka: "Molecular Motion Induced by Multivibronic Excitation on Semiconductor Surface" *J. Phys. Chem. C* 114, 15671--77 (2014). 査読有り

4) K. Shudo, K. Doi, I. Katayama, M. Kitajima, J. Takeda: "Ultrafast Measurements of Coherent Vibrations in Benzenethiol Monolayer Film", 05013 (pp.3) *Ultrafast Phenomena XVIII*, EDP Sciences (2013 Les Ulis Cedex, France). ISBN: 978-2-7598-0956-1 査読有り

5) Akihiro Inoue, Takahiro Komori, Ken-ichi Shudo: "Atomic-scale structures and electronic states of defects on Ar⁺-ion irradiated MoS₂" *Journal of Electron Spectroscopy and Related Phenomena* 189, 11--18 (2013). 査読有り

6) K. Shudo, T. Satake, T. Shimatsu, M. Uchiyama, Y. Morikawa, J. Takeda: "Electronic Excited States in Strongly Correlated Organic Radical 1,3,5-trithia-2,4,6-triazapentalenyl (TTTA) Adsorbed on Si(001) Surface", *Phys. Chem. Chem. Phys.* 15, 19213--19220 (2013). 査読有り

7) K. Shudo, S. Ohno, N. Kawamura, M. Toramaru, N. Kobayashi, Y. Miyamoto: "Thermally Formed Ru-Si Nanostructures Grown on Silicon (001) Surface" *Surface Review and Letters* 20,

1350018 (pp.7) (2013). 査読有り
<<Selected as Featured Article>>

8) M. Toramaru, N. Kobayashi, N. Kawamura, S. Ohno, Y. Miyamoto, K. Shudo: "Nanoscale Relaxation in Ru-Si Growth on a Silicon (111) Surface" *Surface and Interface Analysis* 45, 1109--1112 (2013). 査読有り

9) H. Sato, S. Ushiyama, M. Sogo, M. Aoki, K. Shudo, T. Sugawara, S. Yanagisawa, Y. Morikawa, S. Masuda: "Local electronic properties at organic-metal interfaces: Thiophene derivatives on Pt(111)" *Phys. Chem. Chem. Phys.* 14, 15412--15420 (2012). 査読有り

10) K. Shudo, S. Ohno, M. Toramaru, N. Kobayashi, Y. Miyamoto, N. Kawamura, "Microstructure and Local Density of States of Ruthenium Silicide on Si(001) Surface" *Materials Transactions* 53, 1582--85 (2012). 査読有り

11) T. Manaka, T. Aoki, K. Shudo: "Anisotropic growth of titanium disilicide nanocrystals on Si(113) surface" *Surface Science* 606, 722-727 (2012). 査読有り

[学会発表] (計 46 件)

1) K. Shudo, T. Satake and J. Takeda: 8aC1-5 "Excited and Ground States of Benzene Molecules Adsorbed on Si(001) Surface" 12th International Conference on Atomically Controlled Surfaces, Interfaces and Nanostructures / 21th International colloquium on Scanning Probe Microscopy (ACSIN-12/ICSPM21) 4--8/Nov/'13 Tsukuba, Japan.

2) M. Moriyama, N. Sugiyama, K. Shudo, I. Katayama, M. Kitajima and J. Takeda: 5PN-43 "Ultrafast Measurements of Vibrations on Defective MoS₂ Surface" 12th International Conference on Atomically Controlled Surfaces, Interfaces and Nanostructures / 21th International colloquium on Scanning Probe Microscopy (ACSIN-12/ICSPM21) 4--8/Nov/'13 Tsukuba, Japan.

3) M. Shindo, T. Manaka, M. Uchiyama and K. Shudo 7PN-104 "Band gaps of Ti nano-clusters deposited on TiO₂(110)-1x1 surface" 12th International Conference on Atomically Controlled Surfaces, Interfaces and Nanostructures / 21th International colloquium on Scanning

Probe Microscopy (ACSIN-12/ICSPM21)
4--8/Nov/'13 Tsukuba, Japan.

4) N. Sugiyama, K. Shudo and H. Raebiger
8PN-76 "Ab initio DFT Study of Phonon of
Defective MoS₂" 12th International
Conference on Atomically Controlled
Surfaces, Interfaces and Nanostructures /
21th International colloquium on Scanning
Probe Microscopy (ACSIN-12/ICSPM21)
4--8/Nov/'13 Tsukuba, Japan.

5) M. Shindo, T. Sawada, K. Mukai and K.
Shudo: 2-P99 "Spectroscopic analysis of a
nanostructure roughness of
plasma-deposited Au films using organic
monolayer" 11th Asia Pacific Conference on
Plasma Science and Technology
02-05/Oct/2012, Kyoto Univ., Japan

6) H. Sano, H. Sato, M. Aoki, A. Inoue, K.
Shudo, S. Masuda "Valence electronic
states of Au clusters supported on
graphite", P-9, 14th International
Conference on Vibrations at surfaces
(VAS14) 24-28/Sep/2012, Kobe.

7) K. Shudo, T. Momose, H. Raebiger, S.
Ohno, T. Kitajima, M. Uchiyama, T. Suzuki,
M. Tanaka "Motion of CO on Si(001)
Surface through Multiple Excitation
Enhanced by Tip-induced State" P-35, 14th
International Conference on Vibrations at
surfaces (VAS14) 24-28/Sep/2012, Kobe.

8) K. Shudo, K. Doi, I. Katayama, M.
Kitajima, J. Takeda Real-time
Measurements of Coherent Motion in
Benzene-thiol Monolayer Film Th0-7, 14th
International Conference on Vibrations at
surfaces (VAS14) 24-28/Sep/2012, Kobe.

9) A. Inoue, T. Komori, K. Shudo: Structure
and electronic states of defects on
Ar⁺-ion irradiated MoS₂ SM-1-PO-INO-01,
12th International Conference on Electron
Spectroscopy and Structure (ICISS-12)
16-21/Sep/2012, Saint-Malo, France

10) K. Shudo, K. Doi, I. Katayama, M.
Kitajima, J. Takeda: Ultrafast
Measurements of Coherent Vibrations in
Benzenethiol Monolayer Film MON.4A.3,
XVIIIth International Conference on
Ultrafast Phenomena 8-13/July/2012,
Lausanne, Switzerland

11) A. Inoue, K. Shudo: Structure and
electronic state of the defect on highly
oriented pyrolytic graphite 13PN-5, 6th

International Symposium on surface
Science (ISSS6), Funabori, Tokyo Japan,
11-15/Dec/2011.

12) T. Satake, K. Shudo, J. Takeda:
Spectroscopy of Electronic State of TTTA
on Si(001) Surface using 2PPES and UPS
13PN-26, 6th International Symposium on
surface Science (ISSS6), Funabori, Tokyo
Japan, 11-15/Dec/2011.

13) K. Shudo, K. Doi, I. Katayama, J.
Takeda, M. Kitajima: Time-resolved
Measurements of Coherent Vibrations in
Benzenethiol Adsorbed on Au 13aB2-4, 6th
International Symposium on surface
Science (ISSS6), Funabori, Tokyo Japan,
11-15/Dec/2011.

14) T. Momose, K. Shudo, S. Ohno, H.
Raebiger, T. Kitajima, T. Suzuki, M.
Tanaka: Transformation of CO Adsorption
Structure on Si(00) during
Low-temperature Scanning Tunneling
Microscopy Measurement 12PA-2, 6th
International Symposium on surface
Science (ISSS6), Funabori, Tokyo Japan,
11-15/Dec/2011.

15) 首藤健一: 27aAQ-5 シリコン表面に吸着
したベンゼン類分子の基底・励起電子状態
日本物理学会、第 69 回年次大会 2014 年 3 月
27-30 日、於東海大学湘南

16) 青木優, 佐藤博史, 三原識文, 鈴木敦,
首藤健一, 増田茂: 27pAP-9 ジベンズペンタ
セン薄膜のカリウム添加による価電子構造
変化日本物理学会、第 69 回年次大会 2014 年
3 月 27-30 日、於東海大学湘南

17) 吉岡克将, 南康夫, Thang Duy Dao, 長
尾忠昭, 首藤健一, 武田淳, 北島正弘, 片山
郁文: 18p-E17-10 高強度 THz 波を用いた金微
細構造における非線形光学応答第 61 回応用
物理学会春季学術講演会, 2014 年 3 月 17--20
日, 於青山学院大学相模原

18) 杉岡優, 首藤健一: 18p-PG8-2] Au(111)
表面上に吸着したカルボラン誘導体の STM 観
察第 61 回応用物理学会春季学術講演会, 2014
年 3 月 17--20 日, 於青山学院大学相模原

19) 首藤健一・佐竹 哲夫・武田 淳: 2 光子
光電子分光による芳香族吸着シリコン表面
の電子状態測定表面・界面スペクトロスコー
ピー 2013(6-7/Dec/'13, 東レ総合研修センタ
ー、静岡)

20) 守山茉里・杉山夏輝・首藤健一・片山郁

文・北島正弘・武田淳二硫化モリブデンの超高速振動測定表面・界面スペクトロスコーピー 2013(6-7/Dec/'13, 東レ総合研修センター、静岡)

21) 山口 哲広, 母袋 雄也, 三原 識文, 水野 皓司, 青木 優, 首藤 健一, 小林 光, 増田 茂 4P059 PEEM による SiO₂/Si(100) 上金薄膜の二次元フラクタルパタン観測第 7 回目分子科学討論会、2013 年 9 月 24 日(火)-27 日(金)、京都テルサ(京都府民総合交流プラザ)

22) 守山茉里、杉山夏輝、首藤健一、片山郁文、北島正弘、武田 淳：P2-04 欠陥構造を持つ MoS₂ の超高速振動分光による偏光特性測定ナノ学会第 11 回大会、2013 年 6 月 6 日-8 日、於東京工業大学大岡山

23) 杉岡 優、首藤健一：P1-19 雲母上の Au(111) 表面上に吸着したカルボラン誘導体の STM/STS 観察ナノ学会第 11 回大会、2013 年 6 月 6 日-8 日、於東京工業大学大岡山

24) 杉山夏輝, 守山茉里, 首藤健一, 片山郁文, 北島正弘, 武田淳 28p-D2-5 欠陥に由来する二硫化モリブデンのコヒーレント振動モード第 60 回応用物理学会春期学術講演会、27-30/Mar/'13, 於神奈川工科大学

25) 佐野光、佐藤博史、青木優、杉岡優、首藤健一、増田茂 2PC016 グラファイト上金クラスターの CO 吸着面の価電子状態日本化学会春季年会 22-25/Mar/'13、立命館大学びわこ

26) 杉山夏輝、土井幸司郎、守山茉里、首藤健一、片山郁文、北島正弘、武田淳 P7 "欠陥に由来する 2 硫化モリブデンのコヒーレント振動モード" 表面・界面スペクトロスコーピー 20127-8/Dec/'12, 於ホテル阪急エキスポパーク

27) 佐野 光・佐藤博史・青木 優・杉岡 優・首藤健一・増田 茂 7Fri13:05 "グラファイト上金クラスターの清浄面と CO 吸着面の価電子状態" 表面・界面スペクトロスコーピー 20127-8/Dec/'12, 於ホテル阪急エキスポパーク

28) 首藤 健一, 牛山翔太 18pFE-10, "Ti/Si(001) 表面構造変化に伴う内殻電子状態の解析" 18-21/Sep/'12, 日本物理学会 2012 年秋季大会、於横浜国立大学

29) 土井幸司郎, 首藤健一, 片山郁文, 武田淳, 北島正弘 18pPSB-11, "ベンゼンにおけるコヒーレント振動の温度依存性" 18-21/Sep/'12, 日本物理学会 2012 年秋季大会、於横浜国立大学

30) 佐野 光, 佐藤 博史, 青木 優, 井上 晶博, 首藤 健一, 増田 茂:4P049 "グラファイト上に担持された金クラスターの価電子状態" 第 6 回分子化学討論会(2012 東京), 2012 年 9 月 18 日(火) -- 9 月 21 日(金), 於東京大学本郷

31) 佐野 光、牛山翔太、青木 優、井上晶博、首藤健一、枝元一之、増田 茂:グラファイト上に担持された金クラスターの価電子状態 1A1-30 日本化学会第 92 春季年会(2012)2012 年 3 月 25 日--28 日、於慶應義塾大学日吉

32) 首藤健一, 土井幸司郎, 片山郁文, 北島正弘, 武田淳 26pBL-12 ベンゼンチオールのコヒーレント振動の金表面吸着による変化 日本物理学会 第 67 回年次大会 2012 年 3 月 24 日-27 日 関西学院大学西宮上ヶ原

33) 首藤健一、土井幸司郎、片山郁文、北島正弘、武田淳「金表面に吸着されたチオール単分子層のコヒーレント振動の実時間計測」新学術領域研究「コンピューティクスによる物質デザイン：複合相関と非平衡ダイナミクス」平成 24 年度研究会平成 24 年 3 月 16 日--3 月 17 日、東京大学

34) 小森教宏, 井上晶博, 間仲智洋, 首藤健一 17a-GP7-9 二硫化モリブデン上の金クラスターの STM/STS 観察 第 59 回 (2012 年春季) 応用物理学関係連合講演会 2012 年 3 月 15 日(木) -- 18 日(日)、早稲田大学

35) 井上晶博, 首藤健一 18a-F2-3 グラファイト上の欠陥の構造と電子状態 第 59 回 (2012 年春季) 応用物理学関係連合講演会 2012 年 3 月 15 日(木) -- 18 日(日)、早稲田大学

36) 片山郁文、土井幸司郎、古賀翔、首藤健一、武田淳、北島正弘 グラファイト・グラフェンにおけるコヒーレントフォノン分光 3-10:5 表面・界面スペクトロスコーピー2011、マホロバ・マインズ三浦 2-3/Dec/2011

37) 土井幸司郎、首藤健一、片山郁文、北島正弘、武田淳 ベンゼンチオール単分子膜の超高速分光 3-11:15 表面・界面スペクトロスコーピー2011、マホロバ・マインズ三浦 2-3/Dec/2011

38) 佐竹哲夫、島津知彦、首藤健一、武田淳 2 光子光電子分光による TTA/Si(001) の電子状態 3-11:35 表面・界面スペクトロスコーピー 2011、マホロバ・マインズ三浦 2-3/Dec/2011

39) 井上 晶博, 首藤 健一:16P-29V グラファイト上の欠陥及び金蒸着表面の構造と電

子状態日本真空協会 第 52 回真空に関する
連合講演会学習院大学, 16-18/Nov/' 11

40) 牛山 翔太、首藤 健一、森川 良
忠:18Aa-8 Si(001)表面のTi吸着構造におけ
る正孔擬ポテンシャルを用いた化学シフト
解析日本真空協会 第 52 回真空に関する連
合講演会学習院大学, 16-18/Nov/' 11

41) 牛山 翔太、青木 優、母袋 雄也、首藤 健
二、増田 茂:18Ap-3 イオン衝撃グラフィ
イト表面の電子状態解析日本真空協会 第 52
回真空に関する連合講演会学習院大学,
16-18/Nov/' 11

42) 土井 幸司郎、首藤健一、片山郁文、武
田淳、北島正弘:18Ap-4 ベンゼンチオール吸
着分子のコヒーレントフォノン分光日本真
空協会 第 52 回真空に関する連合講演会学
習院大学, 16-18/Nov/' 11

43) 青木優、牛山翔太、母袋雄也、首藤健二、
増田茂:22aHA-5 イオン衝撃によるグラフィ
イト表面の半金属-金属転移日本物理学会
2011年秋季大会、2011年9月21日(水)~24
日(土) 富山大学

44) 牛山翔太、青木優、母袋雄也、首藤健二、
増田茂:27pPSA-21 イオン衝撃グラフィ
イト表面の電子状態日本物理学会 第 66 回年次
大会、新潟大学 (25-28/Mar/' 11)

45) 島津 知彦、首藤 健一、佐竹 哲夫、武
田 淳: 25p-BC-12 強相関有機ラジカル TTTA
のSi(001)基板上での電子状態第58回応用物
理学関係連合講演会神奈川工科大学、
24-27/Mar/' 11.

46) 牛山翔太、青木優、母袋雄也、首藤健
二、増田茂: 1D5-16 「イオン衝撃による
グラフィイト表面の電子状態変化」日本化学
会 第 91 春季年会、平成 23 年 3 月 26 日(土)
~29 日(火)、神奈川大学横浜キャンパス

[図書] (計 3 件)

1) K. Shudo, I. Katayama, S. Ohno
(eds): "Frontiers in Optical Methods:
Nano-Characterization and Coherent
Control" Springer Series in Optical
Sciences, Vol. 180. pp. 228 (2013,
Springer-Verlag GmbH, Berlin/Heidelberg)
ISBN 978-3-642-40593-8

2) K. Shudo: "Ultra-Fast Response of
Ultra-Thin Materials on Solid
Surfaces" p. 1--25 in "Frontiers in Optical
Methods: Nano-Characterization and
Coherent Control" (2013, Springer-Verlag
GmbH, Berlin/Heidelberg)

3) Shin-ya Ohno, Ken-ichi Shudo and
Masatoshi Tanaka: "Real-Time Analysis of
Initial Oxidation Process on Si(001) by
Means of Surface Differential Reflectance
Spectroscopy and Reflectance Difference
Spectroscopy" p. 29--43 in "Frontiers in
Optical Methods: Nano-Characterization
and Coherent Control" (2013,
Springer-Verlag GmbH, Berlin/Heidelberg)

[産業財産権]

○出願状況 (計 0 件)

○取得状況 (計 0 件)

6. 研究組織

(1) 研究代表者

首藤 健一 (SHUDO, Ken-ichi)

横浜国立大学・工学研究院・准教授

研究者番号: 40300876

(2) 研究分担者

眞銅 雅子 (SHINDO, Masako)

横浜国立大学・工学研究院・特別研究教員

研究者番号: 10345481

(3) 連携研究者

なし