

ISSP ワークショップ  
「表面界面スペクトロスコピー2023」  
(2023/12/20~2023/12/21)

要旨集



東京大学 物性研究所  
THE INSTITUTE FOR SOLID STATE PHYSICS  
THE UNIVERSITY OF TOKYO

日	開始	終了	座長	講演者	所属	講演カテゴリ	題目
12月20日	9:10	9:15	吉信淳			講演カテゴリ 開会	
	9:15	10:15	松永隆祐	東大物性研	テラヘルツ分光の基礎と固体の高速ダイナミクス研究		
	10:15	11:15	井手上敏也	東大物性研	対称性制御によるファンデルワールス結晶界面の物性開拓		
	11:15	11:30			休憩		
	11:30	12:15	稲垣 泰一	慶應大理工	招待講演(40+5)	低波数ラマン分光シミュレーションによる界面水の分子間振動と緩和ダイナミクス	
	12:15	13:30			昼休み		
	13:30	14:00	渡邊一也	Yu-Chan Tai	National Yang Ming Chiao Tung University	学生賞応募講演(20+10)	Energy Transfer Between Alq3 Molecules and Si. Revealed by Ultrafast Pump-Probe Spectroscopy
	14:00	14:30		Linghui Li	筑波大学	学生賞応募講演(20+10)	Development of highly stable r-BS+G electrocatalyst for the oxygen evolution reaction
	14:30	15:00		Zhipeng Wang	東北大学	学生賞応募講演(20+10)	Unveiling spin configurations of Kondo molecular magnet on superconductor surface with sub-molecular resolution
	15:00	15:15			休憩		
	15:15	15:45	杉本敏樹	李鴻宇	東京大学	学生賞応募講演(20+10)	第一原理計算によるPK(111)表面におけるCOの酸化脱離反応ダイナミクスの理論的研究
	15:45	16:15	片岡佑太	東京大学	学生賞応募講演(20+10)	機械学習ポテンシャルによる金属表面水素拡散の経路積分分子動力学計算	
	16:15	16:45	合戸洗平	東京大学	学生賞応募講演(20+10)	角度分解光電子分光による新規励起子絶縁体候補物質GdGaのK蒸着で変化した電子構造の直接観察	
	16:45	17:00			ポスターセッション準備など		
17:00	18:00			ポスターセッション(6階ラウンジ)			
18:00	19:30			懇談会(6階ラウンジ)			
12月21日	9:00	9:45	米田忠弘	熊谷 崇	分子研	招待講演(40+5)	探針増強ラマン分光による原子・分子スケールの構造とダイナミクスの探索
	9:45	10:15		長塚直樹	京大院理	一般講演(25+5)	インジウムナノ粒子による深紫外近接場と分子の相互作用
	10:15	10:30			休憩		
	10:30	11:00		樺田泰之	理化学研究所	一般講演(25+5)	電気化学探針増強ラマン分光を分析ツールとして確立するための技術開発
	11:00	11:30		櫻井敦敏	分子科学研究所、総合 研究大学院大学	一般講演(25+5)	STM探針-基板間のプラズモンキャビティを利用した探針増強和周波発生分光の実現
	11:30	12:00		木村謙介	理化学研究所	一般講演(25+5)	電場駆動トンネル電流による単一分子内での励起子形成
	12:00	13:00			昼休み		
	13:00	13:45	荒船竜一	長谷川修司	東大院理	招待講演(40+5)	量子物質表面の構造・電子状態・電子輸送
	13:45	14:15		一色弘成	物性研究所	招待講演(25+5)	探針誘起 局所温度勾配を利用した Weyl 半金属の 磁気イメージング
	14:15	14:45		大江弘晃	横浜国立大学	一般講演(25+5)	自己組織化構造内で進行するBr2-HPB分子の表面反応過程のSTM観察
	14:45	15:00			休憩		
	15:00	15:30	横山崇	香山潤	物性研究所	一般講演(25+5)	振動電場を用いたPt(111)/表面 水吸着層の二次非線形感受率の第一原理計算
	15:30	16:00		長田渉	物性研究所	一般講演(25+5)	Pd/Cu(111)単原子合金触媒におけるH2の活性化とCO2水素化反応
	16:00	16:15			授賞式・閉会		

チュートリアル講演: 50分発表+質疑応答10分  
招待講演: 40分発表+質疑応答5分  
一般口答講演: 25分発表+質疑応答5分  
学生賞応募口頭講演: 発表20分+質疑応答10分

口頭発表は、パソコンからの液晶プロジェクタ投影にて行います。  
チュートリアル講演と招待講演は日本語です。  
口頭発表(スライド)とポスター発表では、英語による表記を推奨します。英語講演も可能です。

ISSPワークショップ「表面界面スペクトロスコピー2023」ポスター発表プログラム  
 (2023/12/20 物性研究所本館6階ラウンジ17:00~18:00) 期間中掲示

ポスター番号	発表者氏名	所属	発表題目
P1	山本大貴	京都大学	グラフェンへの銀原子の吸着形態とクラスター形成
P2	新部正人	東京大学	MgB2よりイオン交換法で合成した6員環ホウ化水素薄膜の軟X線吸収スペクトル
P3	浜田雅之	東京大学	Si(111)-(4x1)-In 表面の走査トンネルポテンシオメトリー測定
P4	土師将裕	東京大学	Si(111)上のPb単原子層薄膜の局所電子輸送
P5	大槻 琢巳	京都大学	Pt微斜面における水分子の吸着配向に関する同位体効果
P6	WANG YUELIN	大阪大学	DFT investigation on oxygen reduction reaction over nitrogen (N) doped graphdiyne as an electrocatalyst: the importance of preadsorbed OH* and solvation effect
P7	Hyunjun Park	東京大学	金属表面上3, 5-dinitrobenzoic acid分子の自己集合の制御・Controlling molecular self-assemblies of 3,5-dinitrobenzoic acid on Ag(111) surface
P8	高岡 毅	東北大学	液体アルコールによるMoS2-FET電気特性の変化
P9	小粥 徹	東京大学	走査トンネル顕微鏡を用いたAg(110)表面上のCO2分子の実空間観測
P10	Thanh Ngoc Pham	大阪大学	Metal-support interaction of Pd/Sr3Ti2O7 under the three-way catalyst atmosphere revealed by machine learning enhanced global optimization and first-principles thermodynamics
P11	申宇美	東京大学	Pdを物理蒸着したAu表面の実空間観測 Real-space observation of Pd deposited on Au surface
P12	松田 巖	東京大学	物質科学のための非線形X線分光の創成
P13	YUAN MEI	筑波大学	Lowering the hydrogen release temperature of TiH2 by ball milling and organic solvent method
P14	館田匠馬	東京大学	Cu(111)表面におけるアセチレン単一分子の脱水素反応の観察
P15	尾崎文彦	東京大学	雰囲気光電子分光とDFT計算によるMoS2基底面の水素誘起硫黄空孔の電子状態
P16	Wen Si	東京大学	Scanning Tunneling Microscopy/Spectroscopy Studies of Monolayer FeTe on SrTiO3(001) - $\sqrt{13}\times\sqrt{13}$
P17	関口 駆	筑波大学	酵素反応における熱発生・電子移動メカニズムの解明
P18	岩田拓万	広島大学	レーザー顕微鏡SARPESと非線形光学顕微鏡の開発
P19	寺澤知潮	日本原子力 研究開発機構	ゲルマネン合成のその場ラマン散乱分光およびX線光電子分光による機構解明
P20	清水翔太	東京大学	トポロジカル超伝導Fe(Sn,Te)劈開薄片への軽元素修飾による影響
P21	清水 玲	筑波大学	窒素ドーパカーボンモデル触媒における酸素還元反応の速度論的解析
P22	本間 浩輝	日本大学	金属ナノ粒子/ポルフィリンMOFs積層構造における増幅助起エネルギー移動を活用する三重項対消滅型アップコンバージョン系の駆動
P23	Yin Heming	東京大学	The study of hydrogenation of boron materials
P24	Harry Handoko Halim	大阪大学	Machine learning molecular dynamics simulation of vibration driven CO2 hydrogenation to formate on Cu(111) surface
P25	Liu Jingyang	京都大学	ポラリトン形成によるテトラフェニルポルフィリン薄膜の電子状態変調
P26	山田 正理	東京大学	$(\sqrt{3}\times\sqrt{3})R30^\circ$ 構造から導かれるSi(111)面上の不整合Pb吸着相
P27	田中駿介	東京大学	金属表面第二高調波発生を利用した広帯域テラヘルツパルスのギャップレス検出
P28	谷内息吹	東京大学	原子層表面超構造(Tl,Sn)/Si(111)における赤外円偏光誘起ヘリシティ依存光電流
P29	佐藤 顕亮	東京大学	Yb インターカレートグラフェンにおける超伝導の発現
P30	櫻井遼大	東京大学	Cu(111)基板上に生成したホウ化銅の水素蒸着に関する研究
P31	阪口 佳子	東京大学	Cu(977)およびPd/Cu(977)表面におけるメタノールの脱水素化反応
P32	竹内哲大	筑波大学	Zn/Cu(111)モデル触媒表面でのフォーメートの分解挙動
P33	安田幸広	筑波大学	高温高圧水素処理によるホウ化水素シートの水素脱離メカニズムの探索
P34	吉岡晴香	東京大学	Cu(997)表面におけるギ酸の水素化反応
P35	亀山理紗子	東京大学	2色レーザー誘起エアプラズマによる広帯域赤外パルスを用いた表面振動分光法
P36	吉澤俊介	物質・材料 研究機構	トポロジカル絶縁体 Bi2Se3 の実空間ランダウ準位分光
P37	Rabiatul Aliah Binti MAHMUD	大阪大学	Improving Zinc Oxide (ZnO) Semiconductor as A Photocatalyst
P38	安村洋輝	京都大学	単結晶銅表面におけるギ酸解離反応の面方位依存性
P39	Zong Peiwen	東北大学	RF Signal Injection into STM Tunneling Junction for Surface Spin Analysis
P40	室山瑞穂	大阪大学	機能性アルカンチオラート単分子膜における官能基の反応と電荷移動: 電子状態計算と仕事関数測定による解析
P41	友藤康司	東京大学	原子間力顕微鏡の定量的測定にむけた自己組織化単分子膜探針
P42	Ali Md. Arafat	東北大学	キラルらせん分子吸着構造とキラル有機スピン選択性のSTM/STSによる観察
P43	KURT IRVIN M. ROJAS	大阪大学	Hydrogen boride sheets: Structures and chemical stability
P44	林田健志	筑波大学	窒素ドーパカーボン燃料電池触媒の活性低下メカニズム解明
P45	Yanze Guan	東京大学	Fabrication of a Clean Graphite Micro-Flake and its Surface Characterization
P46	大橋悠生	東京大学	スピン偏極水素原子ビームによるBi2Se3薄膜の水素吸着、インターカレーション およびスピン注入
P47	吉澤 龍	総研大/分子研	非線形ラマン振動分光を用いた固体界面計測

# チュートリアル講演 要旨

## テラヘルツ分光の基礎と固体の高速ダイナミクス研究

松永隆佑

東大物性研

Basics of Terahertz Spectroscopy and Studies of Ultrafast Dynamics in Solids

Ryusuke Matsunaga

ISSP, The University of Tokyo

テラヘルツ周波数帯(周波数~1 THz, 波長~300  $\mu\text{m}$ , 光子エネルギー ~4.1 meV)は、格子振動や分子振動、スピンの歳差運動、超伝導ギャップ、サイクロトロン共鳴など物質中の様々な素励起のエネルギーに対応している。近年ではテラヘルツ帯の光技術が大きく発展し、それとともに赤外域の物性研究が従来にも増して大きな注目を集めるようになった。電場尖頭値が 1 MV/cm にも達する高強度テラヘルツパルス生成がテーブルトップで実現したことで、強いテラヘルツ電場で物質を駆動して引き起こされる非平衡現象を調べるのが可能になった。さらに周波数が 10-50 THz(波長にして 6-30  $\mu\text{m}$ )という高い周波数帯におけるテラヘルツ分光技術も進展し、広帯域かつ高強度の電場を駆使した非線形応答と超高速ダイナミクスの研究が盛んに行われている。

本チュートリアル講演では、テラヘルツ時間領域分光の原理やテラヘルツパルスの発生及び検出方法に関する初学者向けの解説から始めて、高強度テラヘルツパルスを用いた最近の固体物理研究の例を紹介する。さらに我々のグループで進めているテラヘルツ光技術開発[1,2]と、それを用いたディラック半金属[3-5]やワイル磁性体[6,7]に対する研究例を紹介する。これらの研究は、固体中の電子の輸送現象と関連している。固体中の電子の散乱レートは典型的にはテラヘルツ帯に存在しており、ドルーデモデルで表されるように散乱レートより遅い周波数帯では DC 極限の電気伝導と同様の応答が現れる。そのため、テラヘルツパルスを使うことで、これまで DC 極限で調べられてきた電気伝導現象を光学的手法によって超高速に時間分解して調べることができる。これを利用して、半導体が示すスピンホール効果の周波数特性を初めて明らかにしてその微視的な起源を明瞭に分解することに成功した最近の研究内容[8]などを紹介したい。

## References

- [1] N. Kanda, RM et al., Opt. Express 29, 3479 (2021).
  - [2] S. Tanaka, RM et al., Appl. Phys. Lett. 122, 251101 (2023).
  - [3] B. Cheng+, N. Kanda+, RM et al., Phys. Rev. Lett. 124, 117402 (2020).
  - [4] Y. Murotani+, N. Kanda+, RM et al., Phys. Rev. Lett. 129, 207402 (2022).
  - [5] Y. Murotani, RM et al., Phys. Rev. Lett. 131, 096901 (2023).
  - [6] T. Matsuda, RM et al., Nature Commun. 11, 909 (2020).
  - [7] T. Matsuda, RM et al., Phys. Rev. Lett. 130, 126302 (2023).
  - [8] T. Fujimoto, RM et al., Phys. Rev. Lett. (2023) in press.
- (+: equal contribution)

## 対称性制御によるファンデルワールス結晶界面の物性開拓

井手上敏也<sup>A</sup><sup>A</sup> 東京大学 物性研究所

Novel physical properties in symmetry-controlled van der Waals interfaces

Toshiya Ideue A

<sup>A</sup> ISSP, The Univ. of Tokyo

## 1. 序: 研究背景と目的 (Introduction: background and aim of this study)

層状ファンデルワールス結晶は、スコッチテープを用いた劈開法等を用いて薄膜化することによって原子層数層の厚さの2次元結晶を得ることができることに加えて、得られた2次元結晶を格子整合の制約なく自由に転写・積層させて、捻り積層界面やヘテロ界面を作製することができる。そのようにして作製されたファンデルワールス界面では、元の物質とは異なる構造や対称性、およびそれらを反映したエキゾチックな物性が発現することがあり (Fig. 1)、興味を持たれている。本研究では、そのようなファンデルワールス界面の対称性に着目した物性開拓の研究を行った。

## 2. 実験方法 (Experimental methods)

実験は、スコッチテープを用いた劈開法を用いて得られた遷移金属ダイカルコゲナイドや黒リンといった2次元半導体結晶を、ポリマーを用いた転写法を用いることで積層させたファンデルワールス界面を準備し、光物性 (光電流特性やフォトルミネッセンス) や輸送特性を測定した。

## 3. 結果と考察 (Results and discussion)

前述したようなファンデルワールス界面では元の2次元結晶に比べて対称性が低下しているため、対称性の破れ (分極やキラリティー) や異方性等を反映した物性の発現が期待される。本研究では、作製したファンデルワールス界面において、元の結晶では見られないような、界面の対称性の破れを反映したバルク光起電力効果 (接合を必要としない、結晶対称性の破れを反映した光起電力応答) [1,2] や異方性を反映した伝導現象 [3] を観測することに成功した。特に、バルク光起電力効果に関して、その特徴的照射光波長依存性や強度依存性、偏光依存性等を見出し、波動関数の幾何学的性質によって上手く説明できることを明らかにした。

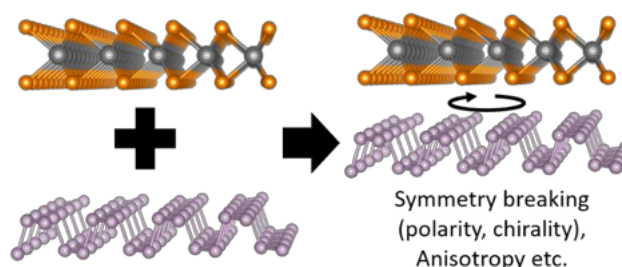


Fig. 1 Schematic of van der Waals interface. Crystal structures are drawn by VESTA (J. Appl. Crystallogr. 44, 1272 (2011).)

## 4. 結論 (Summary)

本研究では、ファンデルワールス界面の対称性に着目することで、特徴的光物性や輸送特性を開拓できることを明らかにした。この物性開拓の手法は様々な2次元物質の組み合わせや現象に広く適応できるものと期待できる。

## References

- [1] T. Akamatsu *et al.*, *Science*, **372**, 68 (2021).
- [2] S. Duan *et al.*, *Nature Nanotechnology* **18**, 867 (2023).
- [3] Z. Li *et al.*, *Nature Communications* **14**, 5568 (2023).

## 招待講演 要旨

## 低波数ラマン分光シミュレーションによる界面水の分子間振動と緩和ダイナミクス

稲垣 泰一

慶應義塾大学大学院 理工学研究科

Intermolecular vibration and relaxation dynamics of interfacial water  
revealed by low-frequency Raman spectroscopy simulations.

Taichi Inagaki

Graduate School of Science and Technology, Keio University

バルクの水の物理化学的な性質は、周囲の水分子との水素結合(HB)における局所的な構造揺らぎに加え、異なる分子間の非局所的な相関が大きく関係していると考えられている。この局所的な揺らぎと非局所的な分子間相関は、HB ネットワークが断絶される異方的かつ不均一な界面において大きく変化し得るが、未だ不明な点が多い。また、そのような界面を有する薄膜水や微小水滴は有効な反応場として実用的にも着目されつつある[1]。したがって、界面水の挙動を分子論的に理解することは基礎・応用の両面で重要である。近年、赤外分光シミュレーションにてグラフェン上のナノ水滴のダイナミクスが調べられた[2]。そこでは、バルク水と比べて稗動運動のピークが青方に偏移することや全双極子モーメントの緩和が 1 桁以上速くなることが示され、これらは異なる分子の双極子モーメント間の負の相関に起因すると明らかにされた。赤外分光法は系の双極子の変化を観測するが、ラマン分光法は系の分極率の変化を観測するため、界面水のダイナミクスを異なる観点から明らかにするという点で両者の相補的な活用は有用である。また、ナノ水滴のような有限系の分子間ダイナミクスを対象としたラマン分光実験は、系の設定や低波数領域の実験の困難さから未だ挑戦的である。本講演では、グラフェン上の薄膜水およびナノ水滴の分子間振動と緩和ダイナミクスが低波数ラマン分光でどのように観測され、バルク水とどう異なるのかを分子シミュレーションによって調べた研究[3]について発表する。

本研究では、グラフェン上の 2 層でモデル化された薄膜水と約 25 Å の接触面半径を有する水滴を対象にして古典分子動力学シミュレーションによりラマンスペクトルを計算した。系中の水の全分極率  $\Pi$  は誘起分極率を考慮した個々の水分子の分極率の和でモデル化され、スペクトルは  $\Pi$  の時間相関関数のフーリエ変換から計算された。そうして得た界面水のラマンスペクトルはバルクに比べて、稗動運動のピーク ( $\sim 900 \text{ cm}^{-1}$ ) が弱く、分子間 HB 伸縮のピーク ( $\sim 250 \text{ cm}^{-1}$ ) が強くなっていた。これは、局所的な構造揺らぎである配向変化の運動が界面で緩くなったことに起因している。また、水滴の全分極率の緩和は薄膜水やバルクに比べて 1 桁も遅くなっていることが示された。これは、水滴の全双極子モーメントの緩和がバルクよりも速くなることとは対照的である。解析の結果、水滴の大域的かつ異方的な構造揺らぎによって引き起こされる水分子の誘起分極率が、異なる分子の間で正の相関を持つことに起因して、この遅延が生じているということが明らかとなった。講演では、方法・結果の詳細に加え、方向異方性や有限サイズ効果についても議論したい。

参考文献: [1] X. Yan, R. M. Bain, and R. G. Cooks, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **55**, 12960 (2016) など.  
[2] M. Maurya, A. K. Metya, J. K. Singh, and S. Saito, *J. Chem. Phys.*, **154**, 164704 (2021). [3] T. Inagaki, M. Hatanaka, and S. Saito, *J. Phys. Chem. B*, **127**, 5869 (2023).

謝辞: 本研究の共同研究者である分子科学研究所の齊藤真司教授ならびに慶應義塾大学の畑中美穂准教授に感謝申し上げます。



# 探針増強ラマン分光による原子・分子スケールの構造とダイナミクスの探索

熊谷 崇

分子科学研究所

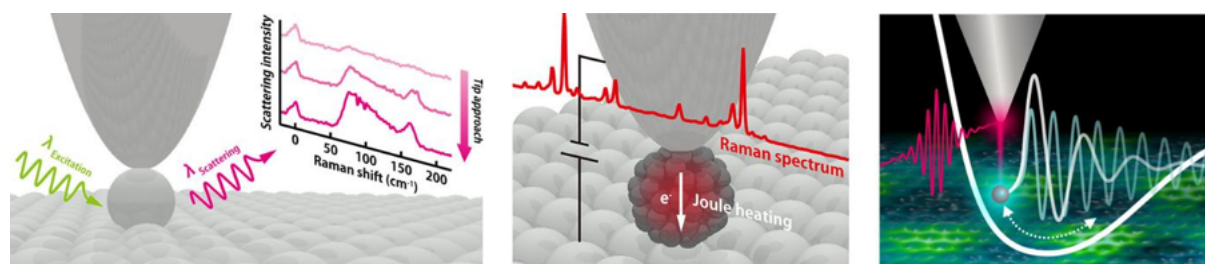
Exploring Atomic and Molecular Scale Structures and Dynamics by Tip-Enhanced Raman Spectroscopy

Takashi Kumagai

Institute for Molecular Science

Raman spectroscopy has found wide-ranging applications in physics, chemistry, and biology, providing a wealth of information about the structures, properties, and dynamics of materials. However, the diffraction limit prevents resolving nanoscale structures directly, despite the growing importance of characterizing nanomaterials at atomic and molecular scales. This physical limitation can be overcome by near-field optics, which control electromagnetic fields well below the diffraction limit. The localized surface plasmon resonance of metal nanostructures can lead to the strong confinement and enhancement of electromagnetic fields, enabling ultrasensitive optical spectroscopy. Surface- and tip-enhanced spectroscopy, leveraging gap-mode plasmon, has established itself in nanoscale and single-molecule spectroscopy [1-3]. A notable advancement is tip-enhanced spectroscopy combined with a low-temperature scanning tunneling microscope, which has achieved sub-molecular resolution in optical spectroscopy [4-7]. This cutting-edge technique provides unprecedented insight into light-matter interactions at sub-nanometer scales [8] and will pave the way for Ångström-scale photonics.

Our group has developed advanced tip-enhanced spectroscopy to explore structures and dynamics at the atomic and molecular scales [9-17]. In this talk, I will present our recent results on single atomic- and molecular-level Raman spectroscopy [18]. I will also demonstrate that combining this technique with an ultrashort pulsed laser allows us to observe coherent lattice vibration [19].



## References

- [1] *Chem. Rev.* **117**, 7583 (2017). [2] *Chem. Rev.* **117**, 6447 (2017). [3] *Chem. Soc. Rev.* **46**, 4020 (2017). [4] *Nature* **568**, 78 (2019). [5] *Natl. Sci. Rev.* **6**, 1169 (2019). [6] *Nat. Photon.* **14**, 693 (2020). [7] *Science* **373**, 95 (2021). [8] *Nat. Rev. Phys.* **3**, 441 (2021). [9] *Nano Lett.* **19**, 3597 (2019). [10] *Nano Lett.* **19**, 5725 (2019). [11] *Nano Lett.* **20**, 5879 (2020). [12] *Nano Lett.* **21**, 4057 (2021). [13] *ACS Photonics* **8**, 2610 (2021). [14] *Nano Lett.* **22**, 2170 (2022). [15] *Phys. Rev. Lett.* **128**, 206803 (2022). [16] *ACS Nano* **16**, 16443 (2022). [17] *ACS Nano* **17**, 10172 (2023). [18] *Sci. Adv.* **8**, eabq5682 (2022).

## 量子物質表面の構造・電子状態・電子輸送

長谷川 修司<sup>A</sup><sup>A</sup> 東京大学大学院理学系研究科物理学専攻

Quantum materials, their structures, electronic states, and electronic transport

Shuji Hasegawa<sup>A</sup><sup>A</sup> Department of Physics, University of Tokyo

結晶の「端」、つまり表面、界面、エッジ、コーナー(角)での電子状態は、グラフェンや同様の単原子層物質、van der Waals 結晶、およびトポロジカル物質など、新規な量子物質において特に重要な役割を果たす。こうした端における電子状態は、結晶構造の周期性が途切れるだけでなく、空間反転対称性の破れやバンド構造のトポロジーの違いによって、3次元結晶内部の電子状態と異なる。そこでは、電子のスピン・運動量ロッキング、純スピン流、無散逸な電流、非相反な電流、マヨラナ粒子など興味深い現象が出現し、省エネルギー・エネルギーハーベスト技術だけでなく、量子コンピューティング・量子情報技術を拡張することが期待されている。本講演では、原子層物質やトポロジカル表面状態の研究を、伝統的な表面薄膜物理研究の歴史のなかに位置付けながら、最近のトピックスを紹介したい。

原子層物質では、その3次元結晶を2次元化しただけでは説明できない特異な性質を持つ。例えば、シュレディンガー電子系であるグラファイトを2次元化しただけでは単層グラフェンのディラック電子系は説明できない。さらに多層グラフェンの積層構造の違いによって波動関数のトポロジーに起因するベリー位相が変わったり[1]、電子相関の強い超伝導状態が出現したりする[2]。また、グラフェン層間に異種原子を挿入(インターカレーション)して物理的性質を制御することができ、実際、金属原子の挿入により非従来型と思われる超伝導[3, 4]や強磁性[5]が発現する。また、グラフェン層間での Li イオンの侵入・漏出は、リチウムイオン電池の陽極で起こっている現象だが[6]、私たちは SiC(0001) 基板表面に成長させた2層/単層グラフェン内での Li イオンのインターカレーション中に起こる特異な構造変化を、高分解能低エネルギー電子顕微鏡(LEEM)を用いてリアルタイムで観察した[7]。これら多様な物質変調によってグラフェンはさらに魅力的な量子物質となる。

一般に、表面電子状態や原子層物質の2次元電子系では、面直方向の電位勾配のなかに存在しているために空間反転対称性が破れている。その結果、スピン軌道相互作用が強い場合には、電子のスピンの向きによってエネルギー準位が分裂したり(ラシュバ効果)、スピンの向きによって運動の向きが逆になったりして(スピン・運動量ロッキング)、多彩な物性を示すことが次々と示されている。円偏光照射によってスピン選択的な光学遷移を励起できるが、その際、スピン分裂したバンド構造の波数空間での非対称分布によって非相反な光電流が流れる[8]。また、トポロジカル絶縁体での表面(トポロジカル表面状態)では、純スピン流が流れたり、スピン流と電流を互いに交換できたりできる。さらに、表面状態が超伝導になった場合にはパリティが混合した新規な超伝導状態となる可能性も指摘され[9, 10]、そこにはマヨラナフェルミオンと呼ばれる不思議な粒子が存在すると予言されている。トポロジカル絶縁体に磁気秩序を導入すると時間反転対称性が破れてディラック点にエネルギーギャップが開くが[11]、そこにフェルミ準位を位置させると量子異常ホール効果状態になったり[12]、スピンの特異な配列である磁気スキルミオンが生成し、トポロジカルホール効果を引き起こす[13]。

以上のような伝導特性を、主に超高真空中での in situ 測定法によって明らかにしてきた[14]。

- [1] R. Akiyama, Y. Takano, Y. Endo, S. Ichinokura, R. Nakanishi, K. Nomura, and S. Hasegawa, *Appl. Phys. Lett.* **110**, 233106 (2017).
- [2] Y. Cao, *et al.*, *Nature* **556**, 43 (2018); Y. Cao, *et al.*, *Nature* **556**, 80 (2018).
- [3] S. Ichinokura, K. Sugawara, A. Takayama, T. Takahashi, and S. Hasegawa, *ACS Nano* **10**, 2761 (2016).
- [4] H. Toyama, R. Akiyama, M. Hashizume, S. Ichinokura, T. Iimori, T. Matsui, K. Horii, S. Sato, R. Hobara, Y. Endo, T. Hirahara, F. Komori, S. Hasegawa, *ACS Nano* **16**, 3582 (2022).
- [5] J. Jung, R. Akiyama, V. Jort, T. Takashiro, H. Toyama, R. Hobara, S. Hasegawa, 10pPSB-50, JPS autumn meeting (2019).
- [6] J. B. Goodenough and K.-S. Park, *J. Am. Chem. Soc.* **135**, 1167 (2013).
- [7] Y. Endo, M. Li, R. Akiyama, X. Yan, C. Brandl, J. Z. Liu, R. Hobara, S. Hasegawa, W. Wan, K. S. Novoselov, and W.-X. Tang, *Nature Nanotechnology* **18**, 1154 (2023).
- [8] I. Taniuchi, R. Akiyama, R. Hobara, and S. Hasegawa, arXiv:2308.02485 (2023).
- [9] A.V. Matetskiy, S. Ichinokura, L.V. Bondarenko, A.Y. Tupchaya, D.V. Gruznev, A.V. Zotov, A.A. Saranin, R. Hobara, A. Takayama, and S. Hasegawa, *Phys. Rev. Lett.* **115**, 147003 (2015).
- [10] T. Nakamura, H. Kim, S. Ichinokura, A. Takayama, A.V. Zotov, A.A. Saranin, Y. Hasegawa, and S. Hasegawa, *Phys. Rev. B* **98**, 134505 (2018).
- [11] T. Hirahara, S. V. Ereameev, T. Shirasawa, Y. Okuyama, T. Kubo, R. Nakanishi, R. Akiyama, A. Takayama, T. Hajiri, S. Ideta, M. Matsunami, K. Sumida, K. Miyamoto, Y. Takagi, K. Tanaka, T. Okuda, T. Yokoyama, S. Kimura, S. Hasegawa, and E. V. Chulkov, *Nano Letters* **17**, 3493 (2017).
- [12] C.-Z. Chang, *et al.*, *Science* **340**, 167 (2013).
- [13] T. Takashiro, R. Akiyama, I. A. Kibirev, A. V. Matetskiy, R. Nakanishi, S. Sato, T. Fukasawa, T. Sasaki, H. Toyama, K. L. Hiwatari, A. V. Zotov, A. A. Saranin, T. Hirahara, S. Hasegawa, *Nano Letters* **22**, 881 (2022)
- [14] S. Hasegawa, *J. Phys.: Cond. Matt.* **31**, 223001 (2019) (Topical Review).

# 學生賞応募口頭講演 要旨

# Energy Transfer Between Alq<sub>3</sub> Molecules and Si Revealed by Ultrafast Pump-Probe Spectroscopy

12/20 13:30

Yu-Chan Tai<sup>1,2</sup>, Wen-Yen Tzeng<sup>1,3</sup>, Jhen-Dong Lin<sup>1</sup>, Yi-Hou Kuo<sup>1</sup>, Fu-Xiang Rikudo Chen<sup>1</sup>, Ruei-Jhe Tu<sup>1</sup>, Ming-Yang Huang<sup>1</sup>, Shyh-Shii Pai<sup>4</sup>, Nick Weihan Chang<sup>4</sup>, Sheng-Yang Tseng<sup>4</sup>, Chi Chen<sup>5</sup>, Chun-Liang Lin<sup>1</sup>, Atsushi Yabushita<sup>1</sup>, Shun-Jen Cheng<sup>1</sup>, Chih-Wei Luo<sup>1</sup>

<sup>1</sup> Department of Electrophysics, National Yang Ming Chiao Tung University, Taiwan.

<sup>2</sup> Research Center for Materials Nanoarchitectonics (MANA), National Institute for Materials Science (NIMS), Japan

<sup>3</sup> Department of Electronic Engineering, National Formosa University, Taiwan.

<sup>4</sup> FAB 12B, Taiwan Semiconductor Manufacturing Company, Ltd., Taiwan.

<sup>5</sup> Research Center for Applied Sciences, Academia Sinica, Taiwan.

## 1. Introduction

Excitonic materials find applications in LEDs, solar cells, and photodetectors [1-3]. Integrating high-absorption-rate excitonic materials like organic molecules with Si-based technology enhances device potential [4-5]. Our study employs ultrafast pump-probe spectroscopy to investigate energy transfer and carrier dynamics between organic Alq<sub>3</sub> molecules and Si, uncovering unexplored facets of this interaction [6].

## 2. Experimental methods

We fabricated Si substrates with different SiO<sub>2</sub> layer thicknesses and deposited Alq<sub>3</sub> molecules [7] onto SiO<sub>2</sub>. Our ultrafast optical pump-probe spectroscopy with femtosecond Ti:sapphire laser pulses was utilized to investigate the photoexcited carrier dynamics. The transient reflectivity change ( $\Delta R/R$ ) spectra provided insights into carrier relaxation within Si substrates and the ET between Alq<sub>3</sub> molecules and Si.

## 3. Results and discussion

We analyzed the  $\Delta R/R$  spectra and unveiled SiO<sub>2</sub>-thickness-dependent relaxation dynamics of photoexcited carriers in Si. Figure 1 shows the SiO<sub>2</sub>-thickness dependency of Si's carrier dynamics from the 50 ps to 400 ps regime. This dependency directly points to an energy transfer from Alq<sub>3</sub> to Si. Alq<sub>3</sub>'s impact on Si recombination dynamics emerges with varying carrier relaxation timescales based on SiO<sub>2</sub> thickness. Recovery trends align with our findings, emphasizing the Alq<sub>3</sub>-Si interplay. Furthermore, we explore mechanisms of observed ET. Alq<sub>3</sub> thin films on Si surfaces extend bulk recombination via nonradiative ET facilitated by long-range dipole-dipole interactions, validated by theoretical predictions. The characteristic ET distance emerges as a critical parameter [8], showcasing interaction significance in optoelectronic device performance.

## 4. Summary

In this study, we employ ultrafast pump-probe spectroscopy to reveal the energy transfer (ET) mechanism between Alq<sub>3</sub> and Si. Inserting ultrathin SiO<sub>2</sub> layers between Alq<sub>3</sub> and Si exposes SiO<sub>2</sub>-thickness-dependent relaxation dynamics of photoexcited carriers and discloses ET from Alq<sub>3</sub> to Si, comparable with the dipole-dipole interaction model.

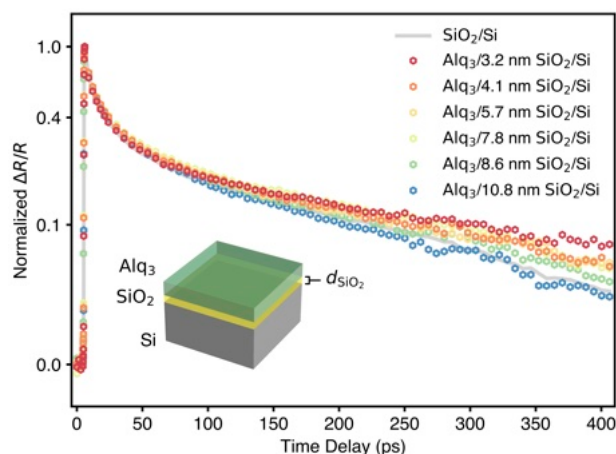


Fig. 1: The presence of an Alq<sub>3</sub> thin film significantly influences the photoexcited ultrafast carrier dynamics of Si compared to the intrinsic Si carrier dynamics represented by the solid line. Scatter plots in three sets illustrate how Si's carrier dynamics are modulated based on SiO<sub>2</sub> thickness. The inset image depicts the schematic structure of the Alq<sub>3</sub>/SiO<sub>2</sub>/Si sample.

## References

- [1] M. A. Baldo, *et. al.*, Nature **403**, 750-753 (2000).
- [2] V. I. Klimov, *et. al.*, Science **290**, 314-317 (2000).
- [3] M. Graetzel, *et. al.*, Nature **488**, 304-312 (2012).
- [4] A. Yeltik, *et. al.*, ACS Nano **7**, 10492-10501 (2013).
- [5] M. Einzinger, *et. al.*, Nature **571**, 90-94 (2019).
- [6] Y. C. Tai, *et. al.*, Nano Letters Article **ASAP** (2023), <https://doi.org/10.1021/acs.nanolett.3c03251>.
- [7] J. R. Sheats, *et. al.*, Science **273**, 884-888 (1996).
- [8] R. R. Chance, *et. al.*, The Journal of Chemical Physics **62**, 2245-2253 (1975).

## Development of highly stable r-BS+G electrocatalyst for the oxygen evolution reaction

L. Li <sup>A</sup>, S. Hagiwara <sup>B</sup>, C. Jiang <sup>C</sup>, H. Kusaka <sup>A</sup>, N. Watanabe <sup>A</sup>, T. Fujita <sup>D</sup>, F. Kuroda <sup>B</sup>, A. Yamamoto <sup>E</sup>, M. Miyakawa <sup>F</sup>, T. Taniguchi <sup>F</sup>, H. Hosono <sup>F,G</sup>, M. Otani <sup>B</sup>, T. Kondo <sup>H,I</sup>

<sup>A</sup> Graduate School of Pure and Applied Sciences, University of Tsukuba, Japan

<sup>B</sup> Center for Computational Sciences, University of Tsukuba, Japan

<sup>C</sup> Institute of Technical and Macromolecular Chemistry, RWTH University, Germany

<sup>D</sup> School of Environmental Science and Engineering, Kochi University of Technology, Japan

<sup>E</sup> Tokyo University of Agriculture and Technology, Japan

<sup>F</sup> Research Center for Materials Nanoarchitectonics, NIMS, Japan

<sup>G</sup> MDX Research Center for Element Strategy, Tokyo Institute of Technology, Japan

<sup>H</sup> Institute of Pure and Applied Sciences, University of Tsukuba, Japan

<sup>I</sup> Advanced Institute for Materials Research, Tohoku University, Japan

- 1. Introduction** To meet the challenge of today's energy crisis, developing high-efficiency and robust electrocatalysts for oxygen evolution reaction (OER) is an urgent issue. Currently, noble-metal-based ( $\text{IrO}_2$  and  $\text{RuO}_2$ ) are the most effective electrocatalysts, but the high-cost limits the wide-scale application [1]. So, it is necessary to develop more cost-effective options.
- 2. Method** Rhombohedral boron monosulfide (r-BS) is a new metal-free catalyst, it was synthesized by a previously reported high-pressure solid-state reaction [2]. Here, r-BS was mixed with graphene nanoplates by bath sonication to synthesize r-BS+G and then dropped the r-BS+G sample ink on the pre-treated Ni foam (NF) to get r-BS+G-NF. The obtained r-BS+G-NF could use as the self-supported working electrode in the electrochemical measurement.
- 3. Results and discussion** r-BS+G shows promising electrocatalytic activity in 1M KOH solution [3]. After dropping the r-BS+G sample ink onto the NF, the r-BS+G-NF shows significantly enhanced OER activity with the ultralow an overpotential of 308 mV at  $100 \text{ mA cm}^{-2}$ , which is 53 mV better than commercial  $\text{RuO}_2$ -NF. Most importantly, the r-BS+G-NF exhibited strong durability in a prolonged chronopotentiometry test at a constant current density of  $100 \text{ mA cm}^{-2}$  for 100 h (Fig. 1), which provides more possibilities for future practical applications [4].
- 4. Summary** We have developed a new effective electrocatalyst for OER, and it gives a new strategy to study high-efficient electrocatalysts for future potential applications.

### References

[1] M. W. Kanan, D. G. Nocera, *Science*, **321** (2008)1072.

[2] H. Kusaka, L. Li, T. Kondo, et al., *J. Mater. Chem. A*, **9** (2021) 24631.

[3] L. Li, T. Kondo, et al., *Chem. Eng. J.*, **471** (2023) 144489.

[4] L. Li, T. Kondo, et al., *Sci. Tech. Adv. Mate.* **24** (2023) 2277681.

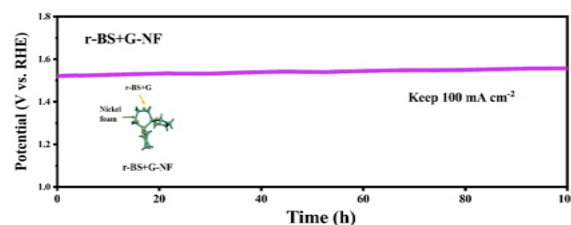


Fig. 1 A chronopotentiometry test for 100 h.

# 亜分子解像度で明らかにされる超伝導体表面上の近藤分子磁石のスピ構造

王 智鵬<sup>A</sup>、アリ アラファト<sup>A</sup>、シトモハマト ファクルディン シャハド<sup>B</sup>、ゾンペイウエン<sup>A</sup>、米田 忠弘<sup>B</sup>

<sup>A</sup>東北大学大学院理学研究科、<sup>B</sup>東北大学多元物質科学研究所

## Unveiling spin configurations of Kondo molecular magnet on superconductor surface with sub-molecular resolution

Zhipeng Wang<sup>A</sup>, Ali Md Arafat<sup>A</sup>, SMD Fakruddin<sup>A,B</sup>, Peiwen Zong<sup>A</sup>, and Tadahiro Komeda<sup>B</sup>

<sup>A</sup>Graduate School, Tohoku Univ, <sup>B</sup>IMRAM, Tohoku Univ.

### 1. Introduction

Spin impurities on superconductors have gained great interest, since they can potentially form the Majorana particle, essential for constructing quantum computers. [1]. In this report, to understand the behavior of magnetic molecules on superconductors, we investigate the Yu-Shiba-Rusinov (YSR) states, formed by the scattering of the Cooper pairs by a magnetic impurity, formed by a single molecule magnet (SMM) TbPc<sub>2</sub> and superconductor Pb, as well as the intriguing Kondo peak split caused by inter-molecule exchange coupling between the magnetic moment from Tb<sup>3+</sup> and  $\pi$  radical electron from Pc ligand.[2]

### 2. Experimental methods

STM/STS experiments were performed at the sample temperature of 0.4 K. TbPc<sub>2</sub> molecules were deposited on ~350 nm Pb/mica substrate by vacuum sublimation.

### 3. Results and discussion

We observe multiple YSR features for a single molecule in the second layer of TbPc<sub>2</sub>, while the first layer molecule's spin is quenched by an interaction with the substrate. Four pairs of YSR peaks are observed on the lobe position of the molecule, while two are detected in the Tb atom position (Fig. 1(c)). Each peak corresponds to a different configuration between the molecule spin and the superconductor surface, enabling a new spin analysis for a magnetic molecule.

Next, we consider the Kondo feature of TbPc<sub>2</sub> on Pb surface. When the Pb is in the superconducting state, the opposite-direction spins are paired in the Cooper pair and cannot form the Kondo state. After partially quenching superconductivity with the outer magnetic field (B), we can form a Kondo resonance whose peak width can be controlled by B. With the narrow peak width, we observe a clear split of the Kondo peak due to the strong spin-orbital coupling (Fig 1(b) and (d)).

### Reference

[1] S. NADJ-PERGE, *Science*, **346**, (2014) 602-607. [2] R. Vincent, *Nature*, **488**, (2012) 357–360.

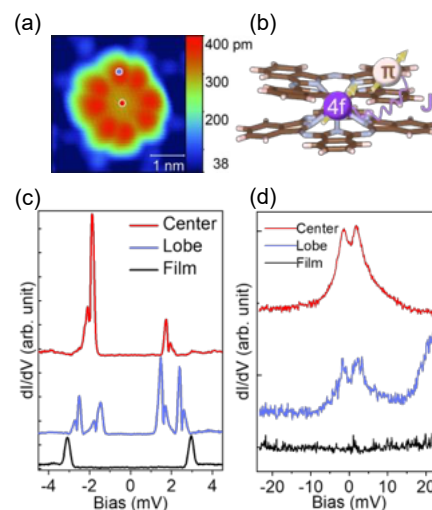


Fig. 1 (a) A topographic image of the second layer TbPc<sub>2</sub> on Pb (111) surface. (c) and (d): The STSs under magnetic field 0T and 0.5T. (b) The illustration of exchange coupling between magnetic moment from Tb<sup>3+</sup> and  $\pi$  radical.

## 第一原理計算による Pt(111)表面における CO の酸化脱離反応ダイナミクスの理論的研究

李 鴻宇(S)、片岡 佑太、田中 駿介、春山 潤、杉野 修、吉信 淳

ISSP, Univ. of Tokyo

Theoretical study of the oxidation/desorption of CO on Pt(111) surfaces  
by AIMD calculations with vdW functional

Li Hongyu(S), Kataoka Yuta, Tanaka Shunsuke, Haruyama Jun,

Sugino Osamu, Yoshinobu Jun

ISSP, Univ. of Tokyo

## 1. 序: 研究背景と目的 (Introduction: background and aim of this study)

持続可能な社会の実現の観点から、近年 CO<sub>2</sub> の変換と利用について関心が持たれている。これら不活性低分子の金属表面への吸着エネルギーを正確に計算するためには、van der Waals(vdW)相互作用を考慮することが必要不可欠である[1]。

Pt 表面は CO の酸化反応の触媒として古くからよく知られており多くの先行研究がある。しかし、vdW 相互作用を含めた理論計算で Pt 表面における CO の酸化反応過程の詳細を調べた例はない。本研究は vdW 汎関数を使ってこの過程のダイナミクスを研究した。

## 2. 理論の方法 (Theoretical methods)

本研究では、Pt(111)表面における CO の酸化反応過程を理論計算により調べた。CO の酸化反応の各状態のエネルギーについて、vdW 相互作用を含めた汎関数と vdW 相互作用を考慮しない汎関数の両方を用いて計算を行った。次に、我々は CO の酸化反応について第一原理分子動力学 (AIMD) 計算を行った。AIMD の計算結果から、脱離した CO<sub>2</sub> の並進エネルギー、散乱角、振動モードの振動数などの物理量を抽出した。

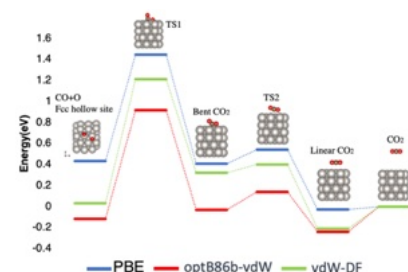
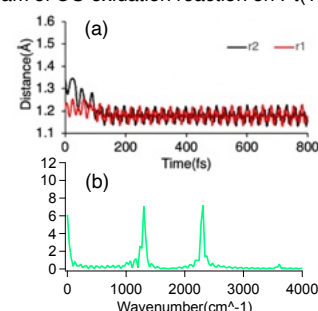


Fig1. Energy diagram of CO oxidation reaction on Pt(111)

## 3. 結果と考察 (Results and discussion)

vdW 相互作用の有無によりエネルギーダイアグラムにかなりの差があることが分かる。vdW 相互作用を考慮した計算では CO<sub>2</sub> の吸着エネルギーと脱離の並進エネルギーが実験結果から得られた値[1-2]と一致した。AIMD シミュレーションの結果、並進エネルギーは TS1 状態のエネルギー高さに由来し、散乱角分布は中間状態である Bent CO<sub>2</sub> のエネルギー安定性には関連があると考えられる。脱離した CO<sub>2</sub> の伸縮および変角振動モードが励起されていることがわかった。

Fig2. Time evolution of the stretching vibration of CO<sub>2</sub> using vdW-DF(a) and its Fourier transformed spectrum(b)

## 4. 結論 (Summary)

本研究で、エネルギー計算結果が CO<sub>2</sub> 脱離反応における各状態のエネルギーが汎関数に強く依存しており、これらのエネルギーが脱離反応ダイナミック計算の結果にも影響を与えることが明らかになった。さらに、脱離 CO<sub>2</sub> のダイナミクスについて、実験では得られない詳細な振る舞いを AIMD 計算により可視化することができた。

## References

[1] Y.-J. Wong et al., J. Phys. Chem. C **125** (2021) 23657[2] J. Neugeboren et al., Nature **558** (2018) 280



## 機械学習ポテンシャルによる金属表面水素拡散の経路積分分子動力学計算

片岡佑太<sup>A,B</sup>、志賀基之<sup>C</sup>、春山潤<sup>A,B</sup>、杉野修<sup>A,B</sup><sup>A</sup> 東京大学理学系研究科、<sup>B</sup> 東京大学物性研究所、<sup>C</sup> 日本原子力研究開発機構Path Integral Molecular Dynamics Calculations of H Diffusion on Metal Surfaces  
Using Neural Network Potential

Y. Kataoka, M. Shiga, J. Haruyama, and O. Sugino

<sup>A</sup> The University of Tokyo, <sup>B</sup> The Institute for Solid State Physics, <sup>C</sup> Japan Atomic Energy Agency

## 1. 序: 研究背景と目的 (Introduction: background and aim of this study)

金属電極上における水素の拡散は燃料電池などのエネルギー工学の観点からも重要であり、これまで様々な実験が行われてきた。銅表面における水素の拡散係数の測定では、ある温度付近で拡散係数の温度依存性が消失する振る舞いが確認された[1]。しかし、金属によっては水素の拡散係数を観測することは非常に難しく、例えばニッケル表面の実験では 100K において 100 倍ほどバラツキがある[2,3]。したがって理論計算によって水素の拡散係数を求める必要がある。ニッケル表面の水素を経路積分に基づく計算から求めた Suleimanov[4]の研究では、実験の値を予測することができなかった。Suleimanov は計算において経験的ポテンシャルを用いていることを原因とし、第一原理分子動力学法(AIMD)の必要性を明らかにした。そこで本研究では機械学習によって AIMD と同等なポテンシャルを作成し経路積分分子動力学(PIMD)を行うことで拡散係数の計算を行った。

## 2. 理論の方法 (Theoretical methods)

本研究では水素の量子効果を取り入れるために PIMD を用いた。ポテンシャルは近年開発された自己学習ハイブリッドモンテカルロ[5]を利用して作成した。遷移状態理論と組み合わせることにより拡散係数を得た (Figure.1)。

## 3. 結果と考察 (Results and discussion)

水素の拡散係数は低温になるにつれて温度に依存しなくなる振る舞いが見られた。この結果は拡散が熱活性からトンネリングに移行したことを示している。従来の計算では古典ポテンシャルを用いているが本研究では AIMD と同等な精度の信頼できる結果を得ることができた。

## 4. 結論 (Summary)

本研究ではこれまで困難であった AIMD と同等な精度で拡散係数を求めることができた

## References

- [1] L. J. Lauhon and W. Ho, Phys. Rev. Lett. **85**, 4566 (2000). [2] T. S. Lin and R. Gomer, Surf. Sci. **255**, 41 (1991). [3] G. X. Cao, E. Nabighian, and X. D. Zhu, Phys. Rev. Lett. **79**, 3696 (1997). [4] Y. V. Suleimanov, J. Phys. Chem. C **116**, 11141 (2012). [5] Y. Nagai, M. Okumura, K. Kobayashi, and M. Shiga, Phys. Rev. B **102**, 041124(R) (2020). [6] Y. Kataoka, J. Haruyama, and O. Sugino, Phys. Rev. B **107**, 205414 (2023).

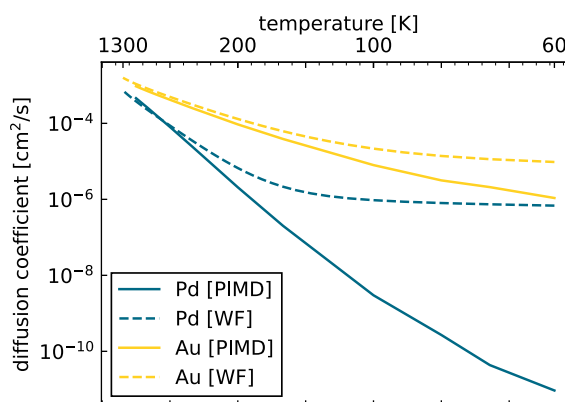


Figure 1. Diffusion coefficient of H on Pd and Au using PIMD and wave function-based approach [6]

## 角度分解光電子分光による新規励起子絶縁体候補物質GdGal の

### K 蒸着で変化させた電子構造の直接観察

合戸洸平<sup>A</sup>、大熊隆太郎<sup>A,B</sup>、藤澤唯太<sup>B</sup>、友田七海<sup>B</sup>、Yuyang Dong<sup>A</sup>、川口海周<sup>A</sup>、森亮<sup>A</sup>、  
岩田拓万<sup>C</sup>、黒田健太<sup>C</sup>、有田将司<sup>D</sup>、岡田佳憲<sup>B</sup>、近藤猛<sup>A</sup>

<sup>A</sup>東大物性研、<sup>B</sup>OIST、<sup>C</sup> 広大先進理工、<sup>D</sup> 広大放射光セ

Direct observation of the electronic structure of GdGal modified with K-deposition, a  
new exciton insulator candidate material, by ARPES

Kohei Aido<sup>A</sup>, Ryutaro Okuma<sup>A,B</sup>, Yuita Fujisawa<sup>B</sup>, Nanami Tomoda<sup>B</sup>, Yuyang Dong<sup>A</sup>,  
Kaishu Kawaguchi<sup>A</sup>, Ryo Mori<sup>A</sup>, Takuma Iwata<sup>C</sup>, Kenta Kuroda<sup>C</sup>, Masashi Arita<sup>D</sup>,  
Yoshinori Okada<sup>B</sup>, Taekshi Kondo<sup>A</sup>

<sup>A</sup>ISSP, <sup>B</sup>OIST, <sup>C</sup>Grad. Sch. Adv. Sci. Eng., Hiroshima Univ., <sup>D</sup>HiSOR

#### 1. 序: 研究背景と目的 (Introduction: background and aim of this study)

バンドがわずかに重なる半金属やギャップの小さい半導体においては、伝導体の電子と価電子体の正孔がクーロン相互作用によって結合した束縛状態を形成する。これらの励起子が凝縮することによって、電子構造にギャップが開いた状態は励起子絶縁体と呼ばれる [1]。これで、励起子絶縁体状態が実現されている候補物質がいくつか提案されてきたが、他の秩序状態との実験的な区別が困難であるとの理由から、その実在に関する議論は依然として続いている。近年、反強磁性ファンデルワールス積層物質である GdGal が新規励起子絶縁体候補物質である可能性が指摘されている。本研究ではこの絶縁体状態における励起子の起源を明らかにすることを目的としている。

#### 2. 実験/理論の方法 (Experimental / Theoretical methods)

角度分解光電子分光 (ARPES) を用い、超高真空中で劈開した単結晶 GdGal の電子バンド構造を実験的に直接観測した。励起子相の詳細情報を得るために、同時にアルカリ金属 K イオン蒸着による電子ドーピングを行い、クーロン遮蔽を制御しそれに伴うバンド構造の変化を追跡した。

#### 3. 結果と考察 (Results and discussion)

K 蒸着によって、絶縁体状態の  $\Gamma$  点近傍の価電子体の正孔バンドが、エネルギー方向へ分裂する振る舞いが観測された。これらは、一方が K 蒸着前と同様の結晶  $c$  軸周期に対応する 3 次元構造があったのに対し、もう一方は 2 次元構造を示した。これは、K 蒸着によって、バルクと最表面の電子構造の分離が起きたことを示唆している [2][3]。また、それぞれの分散形状を K

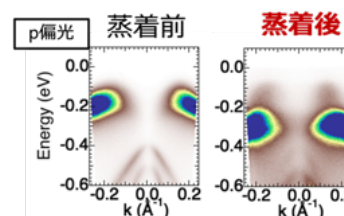


Figure. The band dispersion around the  $\Gamma$  point.

蒸着前と比べると、3 次元バルクバンドは K 蒸着前の常温相 (間接遷移半導体状態) と 2 次元最表面バンドは凝縮相 (絶縁体) を保った状態であることがわかった。これは、3 次元バルクバンドでは電子ドーピングによるクーロン遮蔽により励起子結合が弱まった一方、最表面バンドでは 2 次元化による束縛エネルギーの増大によって励起子結合が保たれたと考えられる。

#### 4. 結論 (Summary)

本研究では、ARPES によって K 蒸着前後の電子構造を比べることで、新規励起子絶縁体候補物質である GdGal の励起子的期限を明らかにした。また、励起子絶縁体におけるクーロン遮蔽と次元性の変化との関係を明らかにした。

#### References

- [1] N. F. Mott, Philos. Mag. **6**, 287 (1961). [2] J. J. Seo et al., Nat. Comm. **7**, 11116(2016). [3] Y. Nakata et al., PRM **3**, 071001(2019).

# 一般口頭講演 要旨

## インジウムナノ粒子による深紫外近接場と分子の相互作用

長塚直樹<sup>A</sup>、松口諒斗<sup>A</sup>、小坂谷貴典<sup>A</sup>、奥山弘<sup>A</sup>、渡邊一也<sup>A</sup>、安池智一<sup>B</sup><sup>A</sup>京大院理、<sup>B</sup>放送大教養

## Realization of the deep UV near-field by Indium nanoparticles and their interaction with molecules

Naoki Nagatsuka A, Ryoto Matsuguchi A, Takanori Koitaya, A Hiroshi Okuyama A, Kazuya Watanabe A, Tomokazu Yasuike B

<sup>A</sup> Graduate School of Science, Kyoto University, <sup>B</sup> Faculty of Liberal Arts, The Open University of Japan

## 1. 序: 研究背景と目的

近年、深紫外域における金属ナノ粒子のプラズモンと分子の強結合状態が理論的に予測され[1]、分子の電子励起状態におけるポテンシャルエネルギー曲面変調の可能性が議論されているが、これまで対応する実験的研究は行われてこなかった。本研究では、深紫外域にプラズモン応答をもつインジウムに着目し、インジウムナノ粒子の構造やプラズモン応答、さらには分子との相互作用を明らかにするために研究を行った。

## 2. 実験/理論の方法

実験は、超高真空チェンバーに設置した深紫外反射率変化測定システムにより行った。金属ナノ粒子のテンプレートとして知られる Rh(111)上のグラフェン(Gr)[2]を基板とし、Gr上にInを蒸着することで試料を作製した。また、低速電子線回折、X線光電子分光、走査トンネル顕微鏡を用いて試料表面の状態を分析した。インジウムクラスター上に水およびベンゼン分子を曝露し、反射率変化を測定することによって相互作用を評価した。拡張 Kasha モデルに基づく理論計算により、実験で得られた反射率変化スペクトルの再現を行い、本実験における強結合状態形成の成否を議論した。

## 3. 結果と考察

Fig. 1 に水分子をインジウムクラスターに吸着させた場合の反射率変化を示す。Gr/Rh上に水分子を吸着させた場合(青破線)とは異なり、In/Gr/Rh上では、新たに5.5 eV付近で反射率の減少が観測された。理論計算との比較により、これらのスペクトルの違いは、ナノ粒子による近接場光と水分子の強結合によるものと解釈することができる。

## 4. 結論

本研究では、反射率変化の測定を行い、はじめて実験的に深紫外域で近接場光と分子の強結合状態を観測した。

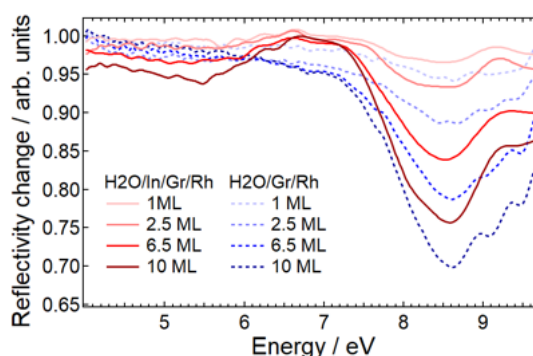


Fig. 1 Reflectivity change spectra caused by water adsorption.

## References

[1] T. P. Rossi et al. Nat Commun 10, 3336 (2019).

[2] M. D. Jiménez-Sánchez et al. Carbon 173, 1073-1081 (2021).

## 電気化学探針増強ラマン分光を分析ツールとして確立するための技術開発

横田泰之<sup>A</sup>、小林柚子<sup>AB</sup>、Misun Hong<sup>A</sup>、高橋康史<sup>C</sup>、金有洙<sup>AD</sup><sup>A</sup>理研、<sup>B</sup>さががけ、<sup>C</sup>名大工、<sup>D</sup>東大工

## Technical Developments for Establishing Electrochemical Tip-Enhanced Raman Spectroscopy as a Commonly-Used Analytical Tool

Yasuyuki Yokota<sup>A</sup>, Yuzu Kobayashi<sup>AB</sup>, Misun Hong<sup>A</sup>, Yasufumi Takahashi<sup>C</sup>, Yousoo Kim<sup>AD</sup><sup>A</sup>RIKEN, <sup>B</sup>PRESTO, <sup>C</sup>Nagoya Univ., <sup>D</sup>Univ. Tokyo

## 1. 序: 研究背景と目的

2015年のRenらによる最初の報告以来[1]、原子・分子を観察しながら探針直下の化学種情報を取得できる可能性がある電気化学走査トンネル顕微鏡(EC-STM)ベースの電気化学探針増強ラマン分光(EC-TERS)に注目が集まっている。しかしながら、探針増強効果を決めるプラズモンの評価・制御ができないこと、EC-STM測定自体の成功率の低さなどから、超高真空中のTERS測定と比較して安定性や再現性、感度が低く、得られる情報も限られている[2]。本発表では、これらの課題を根本的に解決するために行ってきた技術開発について報告する[3][4]。

## 2. 実験の方法

実験は、EC-STM装置(Bruker)に共焦点ラマンの光学系を組み合わせで行った。[5]。試料は清浄化したAu(111)電極に溶液プロセスでヨウ素、チオール、蛍光色素等を吸着させて作製し[3]、探針は従来の方法[5][6]、及び炭素を充填したガラスピペットにAuを電析する方法で作製した[4]。

## 3. 結果と考察

はじめに、超高真空中のプラズモン評価で用いられているSTM発光の測定を大気中で行い、EC-TERS測定の前に予め探針の光学特性を評価する手法を試みた。STM発光のスペクトルは容易に計測できるものの、測定に不可欠な高バイアス印加によって探針状態が著しく変化することから、超高真空中のプラズモン評価法は適用できないことが分かった[7]。そこで、よりマイルドな条件下での実験が必要と考え、蛍光色素をプローブとしてプラズモン評価を行うための技術構築を行った。よく知られているように、金属電極近傍では光励起状態がクエンチされて蛍光観測が難しくなるが、金属と蛍光色素の間にヨウ素単原子層を挟むことで容易に発光が検出され、且つ適度に蛍光が弱まるため共鳴ラマン散乱光も同時計測できることが分かった[3]。これにより、電気化学環境下におけるプラズモン評価が原理的に可能となったため、プラズモンを制御でき、且つEC-STM測定の困難さを解決するための技術開発を行った。バイオ分野で発展してきた数100nm程度の先端を有するガラスピペットにAuを電析することで、サイズ制御したAu探針を作製することに成功した[4]。探針の光学特性はサイズに大きく依存することが分かっており[2][7]、電気化学環境下におけるプラズモン制御への道が切り拓かれると共に、電気化学者を30年以上にわたって悩ませてきたリーク電流(探針絶縁化)の問題を完全に解決することに成功した。これらの技術開発によって、デモンストレーションに留まっていたEC-TERSを分析ツールとして確立できると考えている。

References: [1] Z.-C. Zeng, et al., *J. Am. Chem. Soc.*, **137**, 11928 (2015). [2] Y. Yokota, et al., *Surf. Sci. Rep.*, **77**, 100576 (2022). [3] Y. Yokota, et al., *J. Am. Chem. Soc.*, **143**, 15205 (2021). [4] Y. Kobayashi, et al., *J. Phys. Chem. C*, **127**, 13929 (2023). [5] Y. Yokota, et al., *J. Phys. Chem. C*, **123**, 2953 (2019). [6] B. Yang, et al., *J. Phys. Chem. C*, **122**, 16950 (2018). [7] Y. Yokota, et al., *J. Phys. Chem. C*, **124**, 23243 (2020).

## STM 探針-基板間のプラズモンナノキャビティを利用した探針増強和周波発生分光の実現

櫻井敦教<sup>A, B</sup>、高橋翔太<sup>A</sup>、望月達人<sup>A, B</sup>、杉本敏樹<sup>A, B</sup><sup>A</sup> 分子科学研究所、<sup>B</sup> 総合研究大学院大学

## 1. 序: 研究背景と目的

振動和周波発生(SFG)は分子振動に共鳴する赤外光と、もう一つの光を入射して生じる和周波光を観測する2次の非線形分光である。対称性の制約から表面敏感であり、分子の配向検出や時間分解も可能であるため、表面分子系の振動構造やダイナミクスを観測するうえで有用な観測手法である。しかし、従来の far-field に基づいた測定では回折限界の制約を受けるため、空間分解能は光の波長程度に制限されていた。これに関して、走査トンネル顕微鏡(STM)に用いられる金属探針と、金属基板の間につくられるプラズモン増強場を利用すると、回折限界を超えるナノイメージングが実現される。これまで線形分光に基づいた探針増強分光は実現されてきたが、非線形分光に立脚した探針増強分光は未開拓の領域であった。我々は最近、近赤外域の励起光を入射し、可視域で生じる第2高調波発生(SHG)を観測する探針増強 SHG 分光を実現した[1]。さらにこれを SFG 分光に発展させ、分子振動に由来する信号を観測することに挑戦した[2]。

## 2. 実験の方法

Yb ファイバーレーザー(1033 nm, 280 fs, 40 W, 50 MHz)の出力を2つに分岐し、片方は光パラメトリック発振器に入射してアイドラー光(2.1–5 μm)を発生させ、もう片方は1033 nmの光を線幅10 cm<sup>-1</sup>に狭帯域化させた。この2つの光をSTM探針と基板間のナノギャップに同時入射させた。試料は金基板表面にメチルベンゼンチオール(MBT)の自己組織化膜を形成したものをを使用した。STMの探針は金の細線を電気化学エッチングして作製した。

## 3. 結果と考察

入射赤外光の中心波数を3050 cm<sup>-1</sup>と2900 cm<sup>-1</sup>にし、露光時間30秒のスペクトル測定を20回繰り返したところ、それぞれFig.1(a)と(b)のスペクトル時系列が得られた。これを時間方向に積算すると、それぞれFig.1(c)と(d)となった。Fig.1(c)では、スペクトル形状は入射赤外光とほぼ同様のスペクトルであったが、Fig.1(d)では特徴的なスペクトルのディップ構造が見られた。このスペクトル形状は、MBTの振動共鳴SFG信号と、金基板由来の非共鳴SFG信号が干渉して生じたものである。

## 4. 結論

探針増強SFG分光の測定法を開発し、分子の振動スペクトルを観測することに成功した。これは我々の知る限り世界初の観測例である。さらに我々は、基板が金などのプラズモニック金属でない場合の観測にも最近成功した。SFG信号の増強メカニズムや本研究の今後の可能性については当日議論する。

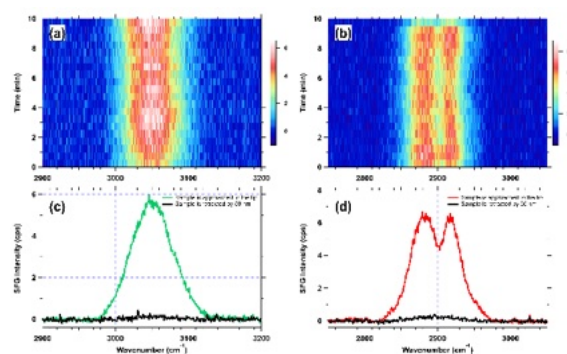


Fig. 1 Time series of tip-enhanced (TE-) SFG spectra with setting the central frequencies at (a) 3050 cm<sup>-1</sup> and (b) 2900 cm<sup>-1</sup>. (c, d) TE-SFG spectra obtained from (a) and (b) by integrating over the time. Black curves are the spectra obtained when the tip-sample distance was 50 nm.

[1] S. Takahashi, A. Sakurai, T. Mochizuki, and T. Sugimoto, *J. Phys. Chem. Lett.* **14** (2023) 6919.

[2] A. Sakurai, S. Takahashi, T. Mochizuki, and T. Sugimoto, to be submitted.

## 電場駆動トンネル電流による単一分子内での励起子形成

木村謙介<sup>A</sup>、今田裕<sup>A</sup>、片山郁文<sup>B</sup>、武田淳<sup>B</sup>、金有洙<sup>A</sup><sup>A</sup>理研 SISL、<sup>B</sup>横国大院理工

## Exciton formation in a single molecule by a field-driven tunneling current

Kensuke Kimura<sup>A</sup>, Hiroshi Imada<sup>A</sup>, Ikufumi Katayama<sup>B</sup>, Jun Takeda<sup>B</sup>, Yousoo Kim<sup>A</sup><sup>A</sup>RIKEN SISL, <sup>B</sup>Yokohama Natl. Univ.

## 1. 序: 研究背景と目的 (Introduction: background and aim of this study)

テラヘルツ (THz) 領域の光パルスが有する高強度な光電場を用いて走査トンネル顕微鏡 (STM) のトンネル電流を超高速に駆動する THz-STM により、サブナノメートルの高い空間分解能かつサブピコ秒の高い時間分解能で局所領域のキャリアダイナミクス[1-3]や単一分子の振動[4]を追跡することが可能である。THz 光パルスは正と負の電場成分を有することから、トンネル接合では探針・試料間を双方向に電子が流れることが期待される。しかし、THz-STM で測定できる電場駆動トンネル電流は時間平均された正味電流であり、振動電場内での伝導の詳細を知ることは難しい。そこで本研究では基板に吸着した単一分子からの STM 発光現象をモニターすることで、光が有する豊富な分光情報に基づいて電場駆動トンネル現象を調べた。

## 2. 実験/理論の方法 (Experimental / Theoretical methods)

THz 光パルスは、Yb ファイバーレーザー (1035 nm, 50 MHz) と LiNbO<sub>3</sub> 結晶を用いて発生させ、STM チャンバー内 (< 5 K, 1.0 × 10<sup>-11</sup> Torr) に導いた[5]。発生させた THz 光はキャリアエンベロープ位相 (CEP) を回転させることで、電場波形を制御することが可能である[6]。単一分子からの STM 発光は、レンズによって集光し、CCD で検出した (Fig. 1a)。試料は清浄な Ag(111) 基板の上に NaCl 超薄膜を成長させ、その上に Pd フタロシアニン (PdPc) 分子を蒸着により吸着させた。

## 3. 結果と考察 (Results and discussion)

Fig. 1b は PdPc/NaCl/Ag(111) の THz-STM 発光スペクトルであり、PdPc 分子からの発光が 650 nm 近傍に現れている。この結果は、THz 電場駆動トンネル現象により一重項励起子 (S<sub>1</sub>) が形成され、分子の蛍光が生じたことを示している。更に、THz 光の CEP を変えながら分子発光を測定することで、電場駆動トンネル現象による S<sub>1</sub> 形成機構を明らかにした。

## 4. 結論 (Summary)

本研究では、THz-STM 発光分光法を立ち上げ、単一分子からの発光検出に成功した。CEP 依存性により明らかになった S<sub>1</sub> 形成機構について議論する。

## References

- [1] T. L. Cocker *et al.*, *Nat. Photon.* **7** (2013) 620. [2] K. Yoshioka *et al.*, *Nat. Photon.* **10** (2016) 762. [3] S. Yoshida *et al.*, *ACS photon.* **8** (2021) 315. [4] T. L. Cocker *et al.*, *Nature* **539** (2016) 263. [5] K. Kimura *et al.*, *ACS photon.* **8** (2021) 982. [6] K. Yoshioka *et al.*, *Nano Lett.* **18** (2018) 5198.

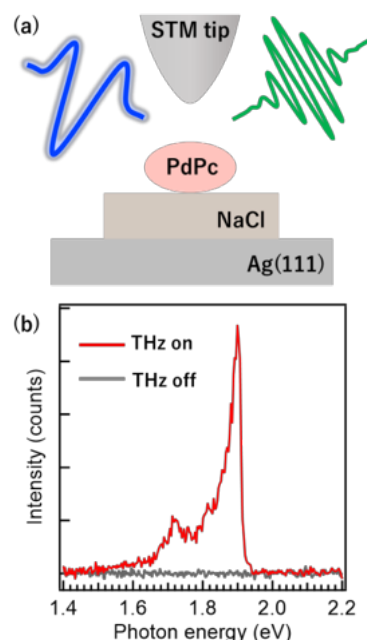


Fig. 1  
(a) Schematic illustration of THz-STL measurement.  
(b) THz-STL spectra of PdPc/NaCl/Ag(111). (Red: THz on, Gray: THz off)

## 探針誘起局所温度勾配を利用した Weyl 半金属の磁気イメージング

一色弘成<sup>A</sup>、ブダイ ニコ<sup>A</sup>、小林鮎子<sup>A</sup>、上杉良太<sup>A</sup>、  
朱政<sup>A</sup>、肥後友也<sup>A,B</sup>、中辻知<sup>A,B</sup>、大谷義近<sup>A,C</sup>

A 物性研、B 東大理、CRIKEN CEMS

Magnetic imaging on Weyl Semimetals by tip induced local temperature gradient

Hironari Isshiki<sup>A</sup>, Nico Budai<sup>A</sup>, Ayuko Kobayashi<sup>A</sup>, Ryota Uesugi<sup>A</sup>, Zheng Zhu<sup>A</sup>,  
Tomoya Higo<sup>A,B</sup>, Satoru Nakatsuji<sup>A,B</sup> and YoshiChika Otani<sup>A,C</sup>

<sup>A</sup>ISSP, Univ. of Tokoyo, <sup>B</sup>Dept. of Phys. Univ. of Tokyo. <sup>C</sup>RIKEN CEMS

### 1. 序: 研究背景と目的

磁性 Weyl 半金属は、バンド構造に起因する大きな異常ホール効果や異常ネルンスト効果を示すため大いに注目されている物質群である。本研究では異常ネルンスト効果に着目し、磁性 Weyl 半金属の磁気像を取得するのに適した、簡易的な磁気イメージング新手法の開発に取り組んだ。

### 2. 実験/理論の方法

図 1(a), (b)に示すような素子を作製し、ヒーターに電流を流して試料細線を加熱する。原子間力顕微鏡の探針を試料細線に接触させることで局所的な垂直方向の温度勾配を誘起する。試料細線両端で検出される異常ネルンスト電圧は、探針直下の細線短手方向の磁化に比例する。したがって、接触モードでスキャンし各点の電圧信号をマッピングすることで、試料の磁気像を得ることができる[1]。巨大な異常ネルンスト効果を示す  $\text{Co}_2\text{MnGa}$  と、近年注目される反強磁性 Weyl 半金属  $\text{Mn}_3\text{Sn}$  に対して実験を行った。

### 3. 結果と考察

図 1(c)に、 $\text{Co}_2\text{MnGa}$  細線試料に対して行った各外部磁場印加下の異常ネルンスト電圧のマッピング像を示す。信号の符号が外部磁場の向きに応じて変化する。磁場掃引して  $-17$  mT 印可した時、細線上に正・負の電圧のペアが表れることがわかった。これは  $180^\circ$  磁壁の存在を示している。探針-試料表面間の熱輸送機構は、主に水・空気分子による熱伝導である[2]。現象論的モデルを用いたシミュレーションによると、探針の接触で誘起される温度勾配の空間的な広がりは約  $80$  nm であり、実験結果とよく一致した。さらに、

反強磁性体である多結晶  $\text{Mn}_3\text{Sn}$  に対してこの手法を適用し磁気像を得た。

### 4. 結論

本研究では、広く普及する原子間力顕微鏡だけを用いて、簡易的ながら高空間分解能(約  $80$  nm)の磁気イメージングを行う新手法を開発した[1,2]。

### References

[1] Nico Budai, et al. J. Appl. Phys. Lett., **122**, 102401 (2023).

[2] Hironari Isshiki, et al. Frontiers in Physics, **11** (2023)

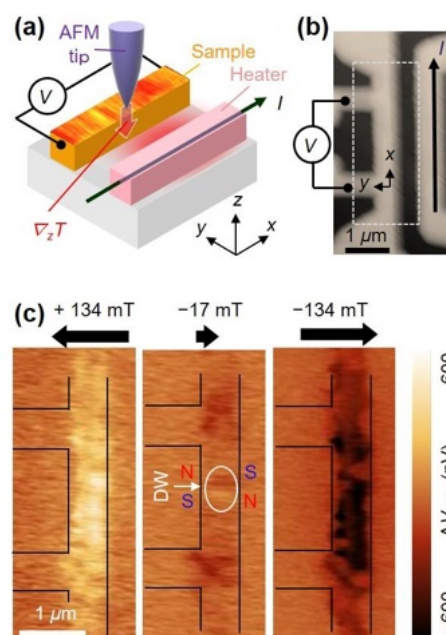


Fig. 1(a) Conceptual drawing of the magnetic imaging method. (b) Topographic image of a typical device. (c) Local anomalous Nernst voltage mappings with the external magnetic fields on  $\text{Co}_2\text{MnGe}$ .



自己組織化構造内で進行する Br<sub>2</sub>-HPB 分子の表面反応過程の STM 観察

大江弘晃、横山崇

横浜市立大学

On-surface Reactions of Br<sub>2</sub>-HPB molecules  
within the Self-assembled Structure Investigated by STM

Hiroaki OOE, Takashi YOKOYAMA

Faculty of Science, Yokohama City University

臭素付加した前駆体分子を基板上で脱臭素と重合させてポリマー化した後、さらに脱水素環化させてグラフェン化する二段階表面反応の応用によって、グラフェンナノ構造のボトムアップ構築が実現されている[1]。さらに近年では、前駆体の自己組織化による重合反応への影響も注目されている。多くの場合、自己組織化によって分子の表面拡散が抑制されることで、近接する反応サイトの重合が選択的に生じると報告されているが[2]、その詳細については不明な点が多い。

本研究では、二段階反応によるナノグラフェン一次元鎖の形成およびその反応過程における自己組織化の影響を調べた。前駆体分子は、プロペラ形状の Hexaphenylbenzene(HPB)に臭素付加した Br<sub>2</sub>-HPB(Fig.1)を用いた。実験は、真空チャンバー内で Br<sub>2</sub>-HPB を基板上に蒸着した後、基板加熱温度を制御することで表面反応を段階的に進行させ、反応過程を低温走査トンネル顕微鏡(STM)で調べた。

Fig.2a は、Au(111)上に Br<sub>2</sub>-HPB を蒸着した表面の STM 像である。Br<sub>2</sub>-HPB 分子は、4つのフェニル基が明るい輝点、2つのブロモフェニル基が暗い輝点として現れている。これらの輝点の並びから、Br<sub>2</sub>-HPB はブロモフェニル基が近接するように分子配向を揃えて自己組織化し、秩序配列を作ることが明らかになった。自己組織化した Br<sub>2</sub>-HPB は、200°Cでアニールすると脱臭素と重合して HPB ポリマーへと変化した(Fig.2b)。このポリマー化過程では、秩序配列が維持されているものの、形成された HPB ポリマーの配向が予想とは異なっており、Br<sub>2</sub>-HPB は分子配向を変えながら重合したことがわかった。その一方で、ポリマー化前後で自己組織化配列がほとんど変化していないことも明らかになった。さらに、秩序配列した HPB ポリマーは、最終的に 400°Cでアニールすると配向を維持したままグラフェン化し、Fig.2c のように方向が揃った Hexabenzocoronene ナノグラフェン鎖の形成に至った[3]。

講演では、自己組織化の影響を受けながら進行する Br<sub>2</sub>-HPB の表面反応過程の詳細に加えて、Br<sub>2</sub>-HPB および HPB ポリマーの自己組織化構造内に現れたキラル選択性も報告する。

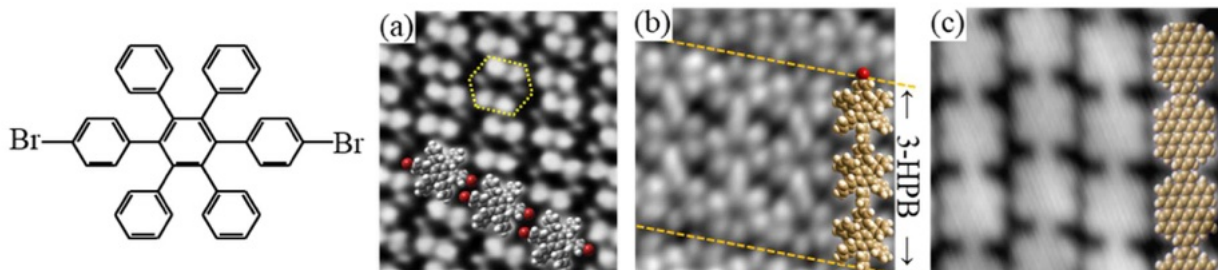


Fig. 1. Chemical structure of Br<sub>2</sub>-HPB.

Fig. 2. STM images of self-assembled structures for (a) Br<sub>2</sub>-HPB precursors, (b) Mixture, and (c) HPB polymer

## References

- [1] C. Cai et al., *Nature*, **466** (2010) 470. [2] J. Huang et al., *ACS NANO* **15** (2021) 4617.  
[3] H. Ooe, K. Ikeda, and T. Yokoyama, *J. Phys. Chem. C*, **127** (2023) 7659.

## 振動電場を用いた Pt(111)/表面 水吸着層の二次非線形感受率の第一原理計算

春山潤<sup>A</sup>、杉本敏樹<sup>B,C</sup>、杉野修<sup>A</sup><sup>A</sup> 東京大学物性研究所、<sup>B</sup> 分子科学研究所、<sup>C</sup> JST-さきがけSecond-order nonlinear susceptibility of H<sub>2</sub>O layer on Pt(111) from density-functional perturbation theory calculationJun Haruyama<sup>A</sup>, Toshiki Sugimoto<sup>B,C</sup>, Osamu Sugino<sup>A</sup><sup>A</sup>ISSP, The Univ. of Tokyo, <sup>B</sup>IMS, <sup>C</sup>JST-PRESTO

## 1. 序: 研究背景と目的

金属表面は様々な電気化学・触媒反応の起こる舞台であり、金属表面上の水の振る舞いを理解するため、金属表面への水分子吸着は古くから研究されている。金属/吸着水系では近年ヘテロダイナ検出和周波発生分光(HD-SFG)法から得られる二次非線形感受率の虚部を用いた構造予測が行われるようになった。[1] すなわち、この系の二次非線形感受率  $\chi^{(2)}$  を得ることは今後の実験との定量的な比較のために重要になる。本研究では Pt(111)表面 水吸着層の  $\chi^{(2)}$  を第一原理的に求める方法の開発を行う。

## 2. 実験/理論の方法

赤外領域の応答としては  $\chi^{(2)}$  は近似的に振動状態間の遷移双極子モーメント・遷移分極率テンソルの積から与えられる。バンドギャップのある系に対して上記の値は密度汎関数摂動法を利用して求められるが、金属/吸着水系はそれらの方法を直接適用することが難しい。本研究では有効遮蔽媒質(ESM)法 [2] を用いて金属/吸着水系に直接電場を加えその応答の一次・二次の微係数を取り出すことで上記遷移分極・遷移分極率を求める方法を採用した。

## 3. 結果と考察

Pt(111)/H<sub>2</sub>O 吸着層の構造として 5・7 員環で構成される  $\sqrt{39}\times\sqrt{39}$ (図 1 a)及び  $\sqrt{37}\times\sqrt{37}$  構造モデルに上述の方法を適用して  $\chi^{(2)}$  の虚部を得た(図 1 b)。これらの結果を HD-SFG 法を用いた実験と比較したところ、振動数ピーク・振幅比など良好な一致を示した。[3]

## 4. 結論

本研究では、第一原理計算を用いて金属/吸着水系の二次非線形感受率  $\chi^{(2)}$  を求める方法を開発し、Pt(111)表面 水吸着層の  $\chi^{(2)}$  を計算・実験で比較した。今後は本手法を他の表面吸着系に適用し、未知の吸着構造を解明することが期待される。

## References

- [1] T. Sugimoto et al., Nature Phys. **12** (2016) 1063; Phys. Chem. Chem. Phys. **22** (2020) 16453.  
 [2] M. Otani and O. Sugino, Phys. Rev. B **73** (2006) 115407.  
 [3] J. Haruyama, T. Sugimoto, and O. Sugino, Phys. Rev. Mater. Accepted 31 October 2023.

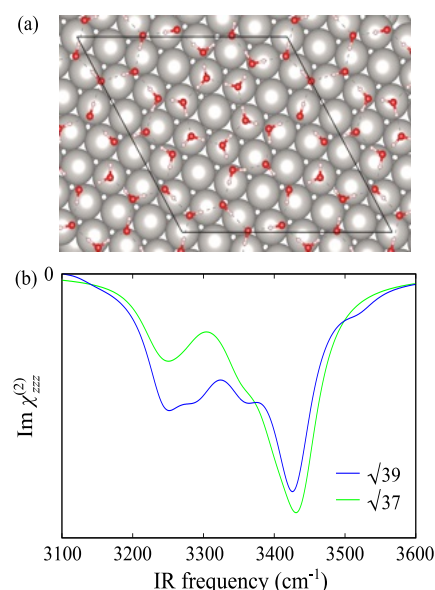


Fig. 1 (a) Pt(111)/H<sub>2</sub>O  $\sqrt{39}\times\sqrt{39}$  structure. (b) Calculated second-order nonlinear susceptibility.

Pd/Cu(111)単原子合金触媒における H<sub>2</sub> の活性化と CO<sub>2</sub> 水素化反応  
 長田渉<sup>A</sup>、田中駿介<sup>A</sup>、崔永賢<sup>A</sup>、尾崎文彦<sup>A</sup>、河村光明<sup>B</sup>、堀尾眞史<sup>A</sup>、向井孝三<sup>A</sup>、  
 小板谷貴典<sup>C</sup>、山本達<sup>D</sup>、松田巖<sup>A</sup>、尾崎泰助<sup>A</sup>、吉信淳<sup>A</sup>

<sup>A</sup> 東大物性研、<sup>B</sup> 東大情基セ、<sup>C</sup> 京大理、<sup>D</sup> 東北大 SRIS

Activation of H<sub>2</sub> and CO<sub>2</sub> hydrogenation on Pd/Cu(111) single atom alloy catalysts  
 Wataru Osada<sup>A</sup>, Shunsuke Tanaka<sup>A</sup>, YoungHyun Choi<sup>A</sup>, Fumihiko Ozaki<sup>A</sup>, Mitsuaki  
 Kawamura<sup>B</sup>, Masafumi Horio<sup>A</sup>, Kozo Mukai<sup>A</sup>, Takanori Koitaya<sup>C</sup>, Susumu Yamamoto<sup>D</sup>, Iwao  
 Matsuda<sup>A</sup>, Taisuke Ozaki<sup>A</sup>, Jun Yoshinobu<sup>A</sup>

<sup>A</sup> ISSP, The Univ. of Tokyo, <sup>B</sup> iTC, The Univ. of Tokyo, <sup>C</sup> Dept. of Chem. Kyoto Univ.,

<sup>D</sup> SRIS, Tohoku Univ.

- 序:研究背景と目的:** 近年、銅などの触媒活性の低い金属表面に Pd や Pt など高活性金属を原子レベルで分散させた単原子合金触媒(SAAC)が注目を集めている[1]。Pd/Cu SAAC では、Pd で H<sub>2</sub> が解離吸着し、その後 Cu サイトへスピルオーバーし、他の化学種との反応が進行することで高選択率の水素化反応が可能である[2]。本研究では、Pd/Cu(111)モデル触媒表面における H<sub>2</sub> の解離吸着過程[3]と CO<sub>2</sub> 水素化過程について種々の表面科学的手法を用いて研究した。
- 実験/理論の方法:** H<sub>2</sub> の解離吸着過程は超高真空チェンバー中での赤外反射吸収分光(IRAS)、高分解能 X 線光電子分光(HR-XPS)、および密度汎関数理論(DFT)計算により研究した。HR-XPS は KEK-PF BL13B で実験を行った。80 K に冷却した試料表面に H<sub>2</sub> を曝露し、IRAS および XPS 測定を行った。DFT 計算には OpenMX コードを用い、吸着エネルギーおよび内殻準位エネルギーを計算した。CO<sub>2</sub> 水素化過程は準大気圧 XPS(AP-XPS)により研究した(SPring-8 BL07LSU)。モデル触媒は清浄な Cu(111)表面に Pd を真空蒸着することで作製した。
- 結果と考察:** IRAS では  $4 \times 10^{-4}$  Pa の H<sub>2</sub> 雰囲気中での連続測定を行い、1143-1138 cm<sup>-1</sup> に H-Cu 振動ピークを観測した。このピークは H<sub>2</sub> 曝露開始から 260 s 遅れて出現し、時間とともに成長した。HR-XPS では H<sub>2</sub> 曝露量増加により Pd 3d<sub>5/2</sub> の二段階の化学シフトが観測された(335.3→335.7→336.4 eV)。DFT 計算では、Pd サイトには 3 個の H 原子が安定して吸着できること、4 個目の H 原子は Cu サイトへ優先的に吸着し、Pd から離れるほど安定化することが分かった。また、H 原子の吸着量に応じて Pd 3d<sub>5/2</sub> が系統的にシフトすることが分かった。Pd から H 原子への直接の電荷移動に加え、Cu を介した間接的な電荷移動が Pd 内殻準位シフトの起源であることが分かった。このスピルオーバー水素を利用した CO<sub>2</sub> の水素化反応を AP-XPS により観測した。室温付近という比較的低温領域で、フォルメートおよびメキシ中間体に帰属できる XPS ピークが観測された。
- 結論:** Pd/Cu SAAC における水素解離とスピルオーバーおよびスピルオーバー水素を活用した CO<sub>2</sub> 水素化反応について振動分光、内殻光電子分光および第一原理計算によって研究し、微視的な描像を明らかにした。単原子合金モデル触媒 Pd/Cu(111)表面では、微量の Pd サイトで水素解離が起こり、スピルオーバー水素により Cu サイトでの CO<sub>2</sub> の水素化が進行したと考えられる。

#### References

- [1] R. T. Hannagan et al., Chem. Rev., **120** (2020) 10244.
- [2] G. Kyriakou et al., Science, **335** (2012) 1209.
- [3] W. Osada et al., Phys. Chem. Chem. Phys., **24** (2022) 21705.

# ポスター発表 要旨

グラフェンへの銀原子の吸着形態とクラスタ形成  
山本大貴、山本修也、奥山弘、八田振一郎、有賀哲也  
京大院理

Adsorption and clustering of Ag atoms on graphene

Daiki Yamamoto, Shuya Yamamoto, Hiroshi Okuyama, Shinichiro Hatta, Tetsuya Aruga  
Graduate School of Science, Kyoto University

1. 序: 研究背景と目的 (Introduction: background and aim of this study)

グラフェンに吸着した金属クラスタは触媒や磁気材料などへの応用と関連して、その特性が研究されている[1,2]。グラフェンは遷移金属表面に CVD 法によって形成することが可能であり、遷移金属の格子定数に依存して長周期のモアレ構造が観測される[3]。本研究では、Rh(111)表面に形成したグラフェンに銀原子を吸着し、その吸着構造と電子状態、クラスタ形成について STM を用いて調べた[4]。また銀のクラスタは特異なプラズモン応答を示すことから、古くより光学材料として研究が行われてきた。そこでグラフェン上に形成した銀クラスタの構造とその光学特性の相関についても調べた。

2. 実験の方法 (Experimental methods)

試料準備、STM 測定は  $2 \times 10^{-10}$  Torr 以下の超高真空チャンバー内で行った。Rh(111)表面は Ar<sup>+</sup>スパッタと 1200 K でのアニールによって清浄化した。グラフェンはブタジエン雰囲気下でのアニールにより作製した。銀は基板温度を 15 K、78 K、室温に保って蒸着した。DRS は STM とは別の超高真空チャンバーを用いて、D2 ランプを光源として反射率変化を測定した。

3. 結果と考察 (Results and discussion)

グラフェンに銀を 15 K で蒸着すると、孤立した原子として観測された。吸着位置はグラフェンの(11 × 11)モアレ単位格子内の特定領域に限られており、銀原子は単位格子内で拡散して安定な吸着サイトにとどまることがわかった。一方で、モアレ単位格子を越えた拡散は抑制され、クラスタ形成は進行しない。各吸着原子についての電子状態の測定から、銀は炭素と化学結合を形成していることが明らかになった。温度を 78 K に上げると、拡散が促進され直径 5 nm 以下のクラスタが形成されていた。室温ではさらに拡散が進行し、クラスタはグラフェンのテラス上に成長せず、ステップやグラフェンのドメイン境界に局在して成長していた。対応する光吸収スペクトルには、銀クラスタによる表面プラズモン応答が観測され、クラスタサイズの違いに対応したスペクトル形状の変化がみられた。

4. 結論 (Summary)

本研究では、グラフェン上に銀原子を様々な温度で蒸着し、銀原子の吸着形態や電子状態、クラスタの成長様式を明らかにした。

References

- [1] X. Liu et al., Progress in Surface Science 90, 397-443 (2015).
- [2] A.T. N'Diaye et al., Phys. Rev. Lett. 97, 215501 (2006).
- [3] J. Wintterlin and M.-L. Bocquet, Surface Science 603, 1841-1852 (2009).
- [4] H. Okuyama, D. Yamamoto, S. Hatta, T. Aruga, Carbon 210, 118032 (2023).

MgB<sub>2</sub>よりイオン交換法で合成した6員環ホウ化水素薄膜の軟 X 線吸収スペクトル  
 新部正人<sup>A</sup>, 山口寛月<sup>A</sup>, 鷲見寿秀<sup>A</sup>, 堀尾眞史<sup>A</sup>, 斉藤洋子<sup>B</sup>, 中嶋武<sup>B</sup>, 安藤康伸<sup>B</sup>,  
 Arpita Varadwaj<sup>C</sup>, 小嗣真人<sup>C</sup>, 近藤剛弘<sup>D</sup>, 松田巖<sup>A</sup>

<sup>A</sup>東大物性研, <sup>B</sup>産総研, <sup>C</sup>東京理大, <sup>D</sup>筑波大

Soft X-ray absorption spectra of 6-membered ring hydrogen-boride thin film  
 synthesized from MgB<sub>2</sub> by ion exchange method

M. Niibe<sup>A</sup>, K. Yamaguchi<sup>A</sup>, T. Sumi<sup>A</sup>, M. Horio<sup>A</sup>, Y. Saito<sup>B</sup>, T. Nakashima<sup>B</sup>, Y. Ando<sup>B</sup>,  
 A. Varadwaj<sup>C</sup>, M. Kotsugi<sup>C</sup>, T. Kondo<sup>D</sup>, I. Matsuda<sup>A</sup>

<sup>A</sup>ISSP Univ. Tokyo, <sup>B</sup>AIST, <sup>C</sup>Tokyo Univ. Sci., <sup>D</sup>Tsukuba Univ.

#### 1. 序: 研究背景と目的 (Introduction: background and aim of this study)

MgB<sub>2</sub>などの金属ホウ化物には6員環、5-7員環などの2次元ホウ素ネットワークを内包した層状化合物が多くあり、我々はこれらの金属ホウ化物よりイオン交換法を用いてホウ素と水素のみから成る新物質: ホウ化水素(ボロファン、HB)を合成し[1]、その電子構造などを調べてきた[2]。ホウ素は非常に酸化しやすい元素であるため、以前報告したHBシートのB K-XANESスペクトルにはホウ素の酸化物のピークも強く観測された[2]。本研究では、試料の酸化防止機構を工夫することにより、B K領域でほとんど酸化物の無いXANESスペクトルを得た。

#### 2. 実験/理論の方法 (Experimental / Theoretical methods)

HBは、アセトニトリル液中でMgB<sub>2</sub>粉末よりイオン交換樹脂を用いて合成し、シート状のものをNiメッシュ上に析出させた。この試料をAr雰囲気中に封じたまま分子研の放射光施設UVSOR, BL-5Bに運び、N<sub>2</sub>ガスを満たしたグローブバッグ中で測定ホルダーに取り付け、さらに測定チェンバーにN<sub>2</sub>ガスブローさせながら設置した。XANESの測定は全電子収量(TEY)法のほかに、新たに膜透過法を試みた。またスペクトルのDFT計算を行い、測定値と比較した。

#### 3. 結果と考察 (Results and discussion)

Fig. 1に今回測定した6員環ホウ化水素のB K吸収端におけるXANESスペクトルを示す。測定の結果、表面敏感なTEY法でも、ほとんど酸化物ピーク(194 eV)の見られない良好なスペクトルを得た。一方、XANESスペクトルのDFT計算をCASTEPコードを用いて64原子の単層HBシートについて行った。計算したスペクトルは実測とよく一致し、また低エネルギー側の第一ピークは $\pi$ 結合に由来することが分かった。

#### 4. 結論 (Summary)

本研究の結果、新物質であるボロファンの電子状態をより正確に解明できることが期待される。

#### References

- [1] H. Nishino et al., J. Am. Chem. Soc. 139, 13761 (2017).  
 [2] I. Tateishi et al., Phys. Rev. Materials, 3, 024004 (2019).

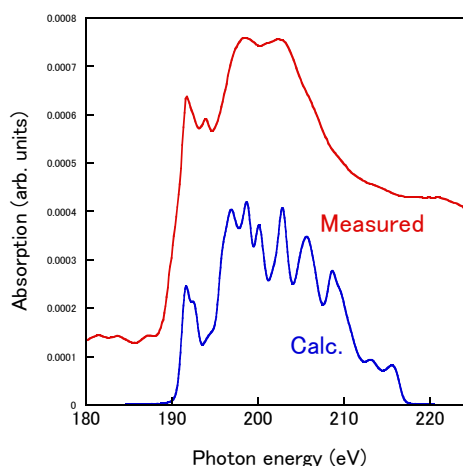


Fig. 1. B K-XANES spectra of 6-HB sheet, measured and calculation.

## Si(111)-(4x1)-In 表面の走査トンネルポテンシオメトリー測定

浜田 雅之<sup>A</sup>、長谷川 幸雄<sup>A</sup><sup>A</sup> 東大物性研

## Scanning tunneling potentiometry of the Si(111)-(4x1)-In surface

Masayuki Hamada<sup>A</sup>, Yukio Hasegawa<sup>A</sup><sup>A</sup> ISSP, the Univ. of Tokyo

表面電気伝導特性にナノスケールでアクセスできる手段として、走査トンネルポテンシオメトリー (STP: scanning tunneling potentiometry) がある。この手法は、試料表面に平行に電流が流れている状態 (電流フロー状態) の電位分布を、走査トンネル顕微鏡 (STM) による表面像と同時に描き出す手法で、ナノスケールの高い空間分解能と  $\mu\text{V}$  レベルの極めて高い電位分解能を併せ持つ特長がある。得られた表面像と電位像を比較することによって、表面原子ステップ・位相境界・点欠陥等の構造とその伝導特性との対応をナノスケールで探ることができる。

これまで、我々は、表面科学分野で興味を持たれることの多い、Si 基板上での異種元素吸着により作成される表面超周期構造を持つ清浄表面での STP 測定を実現するために、室温・超高真空中で動作する STP 装置を開発し、その性能評価として金属的な表面状態を持つ Si(111)-(7x7) 表面の STP 測定を行い、これまで観測されていない位相境界での電位変化の存在が明らかにした[1]。そこで、次の表面系として、7x7 表面に In 原子を蒸着・熱処理をして作成できる Si(111)-(4x1)-In 表面超構造を選択した。これは、この系が In 原子が特定の結晶軸方向に鎖状に並んだ異方性の強い構造を持つ 1 次元金属であり、また、4 端子プローブ法による表面電気伝導測定により In 金属原子鎖に平行 ( $\sigma_x$ )・垂直 ( $\sigma_y$ ) 方向の表面電気伝導度が極めて大きな異方性 ( $\sigma_x/\sigma_y \sim 60$ ) を持つことが報告されている[2]からで、STP の持つ性能を発揮する舞台として非常に興味深い。そこで、STP 測定を行ってみたところ、Fig. 1. のように In 金属原子鎖が確認できる表面像(a)とそれに対応する電位像(b)を同時に取得することに成功した。このように原子レベルの超構造を観察できるほどの分解能で、電位像を取得した例は極めて少ない。当日は、表面電気伝導の異方性や表面原子ステップの影響について報告する予定である。

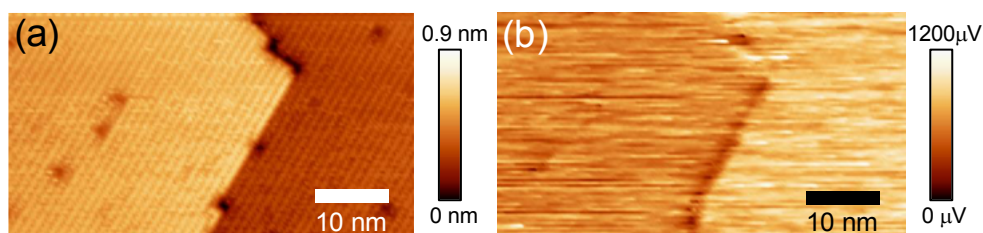


Fig. 1: (a) Topographic image (b) Potential image

## References

- [1] M. Hamada and Y. Hasegawa: Phys. Rev. B **99** (2019) 125402.  
 [2] T. Kanagawa, et al.: Phys. Rev. Lett. **91**(2003) 036805.

## Si(111)上に形成された Pb 単原子層薄膜における局所電子輸送

土師将裕<sup>A</sup>、浜田雅之<sup>A</sup>、長谷川幸雄<sup>A</sup><sup>A</sup>東京大学物性研究所

## Local transport properties on Pb monolayers formed on Si(111)

Masahiro Haze<sup>A</sup>, Masayuki Hamada<sup>A</sup>, Yukio Hasegawa<sup>A</sup><sup>A</sup>Institute for Solid State Physics

## 1. 序: 研究背景と目的 (Introduction: background and aim of this study)

表面電気伝導は原子欠陥・不純物やステップなどに影響すると考えられるが、nm スケールでそのような現象を観察することは容易ではない。走査トンネル顕微鏡法をベースとした走査トンネルポテンシオメトリ (STP) 法[1,2]は、nm スケールの空間分解と  $\mu\text{V}$  スケールの電気化学ポテンシャルを観察できるため、そのような散乱現象の理解につながる非常に強力な手法である。一方、これまで、ほとんどの STP 法は室温測定への適用であり、低温での量子効果や磁場効果に関する報告例はなされてこなかった。

## 2. 実験/理論の方法 (Experimental / Theoretical methods)

そこで、我々は磁場印加の可能な極低温環境下での STP 法による表面電気化学ポテンシャル測定を行った。試料は、Si(111)上に形成された Pb 単原子層薄膜を用いた。基板が半導体であるため、表面金属相にのみ電流が流れるため、STP 測定に適している。

## 3. 結果と考察 (Results and discussion)

測定試料のトポグラフィ像と電気化学ポテンシャルの測定結果を Fig.1 に示す。電流方向に平行にポテンシャル像が変化していることが判る。ポテンシャルの傾きが局所的な電気抵抗に対応しているが、この系では、ステップを跨いでポテンシャルが連続的に変化していることから、電気抵抗におけるステップの影響はほとんどないことが判った。さらに、磁場印加下での測定を行い、その効果を調べた[3]。

## 4. 結論 (Summary)

本研究では、低温 STP 装置を用いて Si(111)上に形成された Pb 単原子層薄膜の電気化学ポテンシャル測定を行い、その電気抵抗の振る舞いを明らかにした。

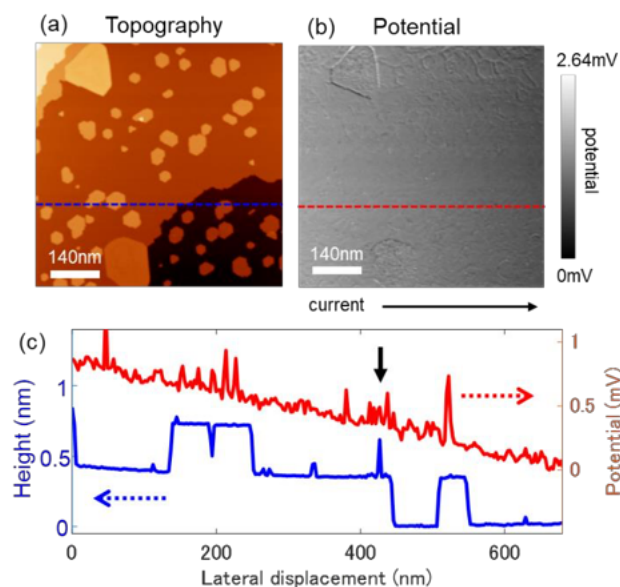


Fig. 1 (a) Topographic image and (b) simultaneously obtained potential image taken on Pb/Si(111). (c) Line profiles taken along the dashed lines in (a) and (b).

## References

- [1] M. Hamada and Y. Hasegawa, Jpn. J. Appl. Phys. **51**, 125202 (2012).  
 [2] M. Hamada and Y. Hasegawa, Phys. Rev. B **99**, 125402 (2019).  
 [3] M. Hamada, M. Haze *et al.*, in preparation.



Pt 微斜面における水分子の吸着配向に関する同位体効果  
 大槻琢巳、長塚直樹、柴田昂、小板谷貴典、渡邊一也  
 京大院理

Isotope effects on molecular orientations of water on Pt vicinal surfaces  
 Takumi Otsuki, Naoki Nagatsuka, Noboru Shibata, Takanori Koitaya, Kazuya Watanabe  
 Graduate School of Science, Kyoto University, Japan

1. 序: 研究背景と目的

Pt は非常に高い触媒活性をもち電気分解反応における電極として用いられる[1]。反応の効率化のためには反応活性サイトである Pt 表面のステップと水分子の相互作用を理解することが重要になる。本研究では、特に反応活性の高い表面である Pt(553)に氷薄膜を作製し、ヘテロダイナミクス周波数発生振動分光法(HD-VSFG)を用いることでOH(およびOD)の配向を含む吸着構造を調べた。

2. 実験の方法

実験はすべて超高真空下( $< 5 \times 10^{-8}$  Pa)で行い、試料には Pt(553) 単結晶試料を用いた。単結晶表面を清浄化した後に 145 K で水分子を曝露することにより氷薄膜を作製した。HD-VSFG 測定は中赤外光パルスと可視光パルスを用いて行い、干渉成分検出にはバランス検出方式を採用した[2,3]。また、水の吸着量は昇温脱離法(TPD)により見積もった。

3. 結果と考察

Fig. 1 に Pt(553)表面に吸着した  $\text{H}_2\text{O}$ ( $\text{D}_2\text{O}$ ) の OH(OD) 伸縮振動領域の  $\text{Im } \chi^{(2)}$  スペクトルを示す。 $\text{H}_2\text{O}$  では被覆率の増加に伴って  $3250 \text{ cm}^{-1}$  付近に負のピークが現れ、さらに被覆率を高くすると、新たに高波数側にピークが現れた。 $\text{D}_2\text{O}$  では  $0.49 \text{ ML}$  以下の範囲では  $2420 \text{ cm}^{-1}$  にピークが現れるが、 $0.63 \text{ ML}$  を超える範囲では高波数側にピークがシフトした。Fig. 2 に  $\text{Im } \chi^{(2)}$  スペクトルの面積強度の被覆率依存性を示す。 $\text{H}_2\text{O}$  では吸着量の増加に伴い面積強度が単調に増加しているのに対し、 $\text{D}_2\text{O}$  では  $0.6 \text{ ML}$  以上で面積強度が飽和している。また、低被覆率では  $\text{H}_2\text{O}$  の面積強度が  $\text{D}_2\text{O}$  と比較して  $1/4$  以下となっている。これらの違いは両者における水分子の配向分布の違いを反映していると考えられる。

4. 結論

本研究では、Pt(553)表面の氷薄膜の観測を行い、配向に関して同位体効果が存在することを明らかにした。

References

- [1] N. Hoshi *et al.* *Electrochimica Acta* **112**, 899 (2013).  
 [2] N. Nagatsuka *et al.* *J. Phys. Chem. Lett.* **13**, 7660 (2022).  
 [3] N. Nagatsuka *et al.* *J. Phys. Chem. C* **127**, 8104 (2023).

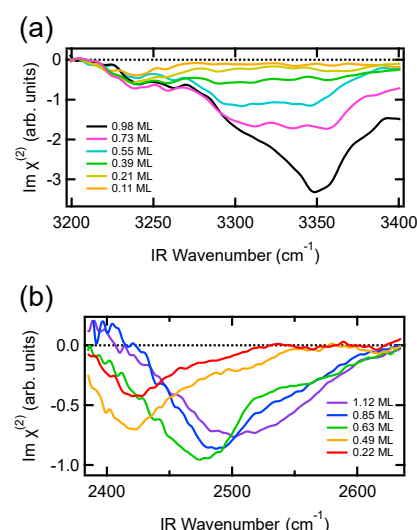


Fig. 1  $\text{Im } \chi^{(2)}$  spectra of (a)  $\text{H}_2\text{O}/\text{Pt}(553)$  and (b)  $\text{D}_2\text{O}/\text{Pt}(553)$

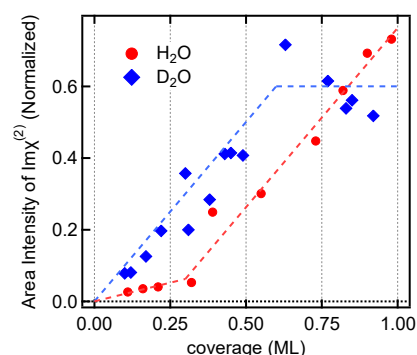


Fig. 2 Area intensity of  $\text{Im } \chi^{(2)}$  of  $\text{H}_2\text{O}/\text{Pt}(553)$ ,  $\text{D}_2\text{O}/\text{Pt}(553)$

## DFT investigation on oxygen reduction reaction over nitrogen (N) doped graphdiyne as an electrocatalyst: the importance of preadsorbed OH\* and solvation effect

Yuelin Wang<sup>A</sup>, Thanh Ngoc Pham<sup>A</sup>, Harry H. Halim<sup>A</sup>, Likai Yan<sup>B</sup>, Yoshitada Morikawa<sup>A\*</sup>

<sup>A</sup>Department of Precision Engineering, Graduate School of Engineering, Osaka University, Japan

<sup>B</sup>Faculty of Chemistry, Northeast Normal University, China

### 1. Introduction: background and aim of this study

Fuel cells are an innovative and efficient energy conversion technology that operates with electrochemical reactions. Recently, a new-type carbon material named graphdiyne (GDY), a rising star of 2D carbon allotropes with one-atom thick planar layers, has achieved the coexistence of sp and sp<sup>2</sup> hybridized carbon atoms in a 2D planar structure. Nitrogen (N) doped graphdiyne (GDY) has been synthesized and proved that the ORR electrocatalytic activity catalyzed by N-doped GDY is significantly improved [1], however, the roles of sp-N (including sp-N1 and sp-N2) and pyridinic (Pyri)-N dopants in mediating the ORR are still unclear.

### 2. Theoretical methods

DFT calculations as well as *ab initio* molecular dynamics (AIMD) were performed with the Simulation Tool for the Atom Technology (STATE) program package [2]. The revised PBE (RPBE) functional with the Grimme's van der Waals (vdW) correction (D2) was employed to describe the weak dispersion interactions between various intermediates and surfaces as well as to describe water-water interaction more accurately.

### 3. Results and discussion

To clarify which sp-N or Pyri-N creates the active site for ORR, we systematically studied the ORR mechanism on sp-N1GDY and pyri-NGDY support by graphene (G) with solvation effect. Firstly, we found that the dissociative mechanism is preferred on sp-N1GDY/G and the surface is easily terminated by OH\* intermediate, while OH\* preadsorbed surface (sp-N1GDY(OH)/G) prefers the associative mechanism. The calculated free energy diagram, a model with water solvent gives a more appropriate estimation of the overpotential than the one without water solvent, and sp-N1GDY/G with OH\* preadsorbed has a lower overpotential (0.46 V) which is close to the experiment value (0.36 V), compared with Pyri-NGDY/G (0.75 V).

### 4. Summary

In this work [3], the sp-N1GDY/G with OH\* preadsorbed surface has the highest ORR electrocatalytic activity and the neighboring C site of -COH-N moiety is the active site for ORR. Incorporation of the solvation effect is of importance because  $\eta$  with the solvation effect (0.46 V) is much closer to the experimental one (0.36 V). Our work highlights the importance of considering solvation effects in designing and optimizing catalysts for ORR and other chemical reactions.

### References

[1] Y. Zhao et al., Nat. Chem., **10** (2018), 924-931. [2] Y. Morikawa, Phys. Rev. B: Condens. Matter Mater. Phys., **51** (1995), 14802-14805. [3] Y. Wang et al. Mater. Adv., 2023, DOI: 10.1039/D3MA00502J.

金属表面上3, 5-dinitrobenzoic acid 分子の自己集合の制御  
 Hyungjun Park<sup>A,B</sup>、数間恵弥子<sup>A,B</sup>、Minhui Lee<sup>A,B</sup>、Yousoo Kim<sup>A,B</sup>  
<sup>A</sup>東京大学、<sup>B</sup>理化学研究所

Controlling molecular self-assemblies of 3,5-dinitrobenzoic acid on Ag(111) surface

Hyungjun Park<sup>A,B</sup>, Emiko Kazuma<sup>A,B</sup>, Minhui Lee<sup>A,B</sup>, Yousoo Kim<sup>A,B</sup>  
<sup>A</sup>The University of Tokyo, <sup>B</sup>RIKEN

1. Introduction: background and aim of this study

Molecular self-assembly provides highly ordered organic layers on surfaces with various functionalities.<sup>1</sup> For the rational design of molecular self-assembly, understanding the structure and formation mechanism of the molecular assembly is essential. In this study, we investigate the molecular assemblies of 3,5-dinitrobenzoic acid (DNBA) on Ag (111) with various structures which were controlled by the annealing time at room temperature (RT).

2. Experimental methods

A scanning tunneling microscope (STM) was used to observe surface structures at ~5 K in ultrahigh vacuum (UHV). Samples were prepared by the deposition of DNBA molecules on a Ag (111) single crystal at RT and various surface densities, followed by annealing at RT.

3. Results and discussion

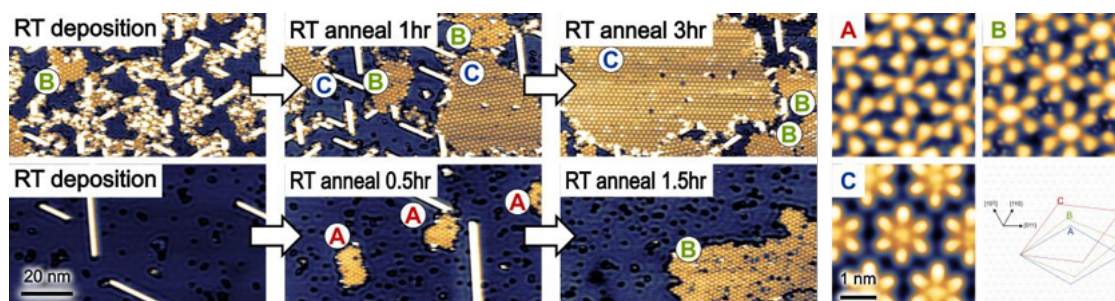


Fig. 1 Structural changes by RT annealing and the structure of the 2D film structure.

1D rods and 2D films of DNBA were formed on Ag (111) surface by the deposition of molecules at RT. The 2D film structures consist of an ordered array of DNBA hexamers with central Ag atoms. It was found that there are three structures of 2D films with different stability (Fig. 1). From the observed structure, it is postulated that DNBA molecules are deprotonated to form a hexamer complex with  $\text{COO}^-$ -Ag bond, which sequentially formed ordered 2D molecular film.<sup>2</sup>

4. Summary

By the annealing process at RT, the DNBA molecules assembled to form various structures. For precise interpretation of the specific structure and formation mechanism of the hexamer complex, DFT calculation and additional STM experiments will be conducted.

References

- [1] J. V. Barth, *Annu. Rev. Phys. Chem.* **2007**, *58*, 375  
 [2] K. L. Svane, et al., *J. Chem. Phys.* **2018**, *149*, 164710

液体アルコールによる MoS<sub>2</sub>-FET 電気特性の変化

高岡 毅<sup>A</sup>、Md Nasiruddin<sup>B</sup>、和泉廣樹<sup>C</sup>、道祖尾恭之<sup>A</sup>、米田忠弘<sup>A</sup>

<sup>A</sup> 東北大多元研、<sup>B</sup> 東北大院理、<sup>C</sup> 北大院工

Change in property of MoS<sub>2</sub>-FET by alcohol solution

Tsuyoshi Takaoka<sup>A</sup>, Md Nasiruddin<sup>B</sup>, Hiroki Waizumi<sup>C</sup>, Yasuyuki Sainoo<sup>A</sup>, Tadahiro Komeda<sup>A</sup>

<sup>A</sup>IMRAM, Tohoku Univ., <sup>B</sup>Sci. Tohoku Univ., <sup>C</sup>Eng. Hokkaido Univ.

1. 序: 二硫化モリブデン(MoS<sub>2</sub>) は、積層構造をとる層状物質であり、機械的剥離法等を用いた簡便な方法で薄膜を得ることが出来る。MoS<sub>2</sub> 極薄膜は比表面積が大きく、電子物性が表面状態に非常に敏感であるため、微量の分子を検出できるセンサデバイス材料として注目されている。本研究では、MoS<sub>2</sub> をチャンネル材料として用

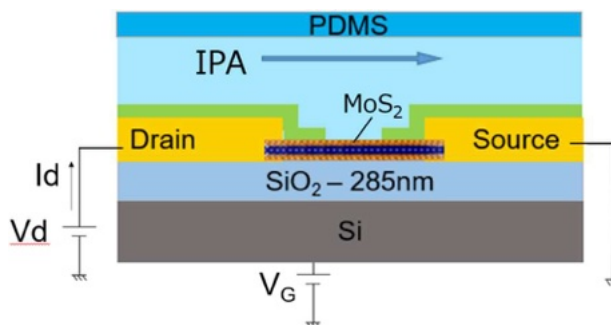


Fig. 1 MoS<sub>2</sub>-FET with microfluidic channel

いた電界効果トランジスタ(MoS<sub>2</sub>F-FET)を液体中の分子を検出するためのセンサーとして利用することを目指して MoS<sub>2</sub>F-FET が液体と接触したときの電気特性の変化を調べた。

2. 実験の方法: SiO<sub>2</sub>/p++Si 基板上に MoS<sub>2</sub> 薄膜を転写したのちに、レジスト塗布、電子線リソグラフィ、電極蒸着等の過程を経て、MoS<sub>2</sub>-FET デバイスを作成した。MoS<sub>2</sub>-FET デバイスの表面にポリジメチルシロキサン(PDMS) 製のマイクロ流体チャンネルを接着し、溶液を導入した(Fig.1 参照)。
3. 結果と考察: マイクロ流体チャンネル付き MoS<sub>2</sub>-FET デバイスに 2-プロパノール(IPA)を流しているときの、ドレイン電流のゲート電圧依存性(Id-Vg プロット)を測定した。その結果 Fig.2(a)に示した通り、IPA を流し始めると、Id が減少していくことが分かった。さらに、Fig.2(b)に示した通り、IPA 流体が静止中の場合と、300 μl/h で流れている場合を比べると、IPA が流れている場合の方が、Id-Vg のしきい電圧(Vth)が高く、移動度が小さいことがわかった。MoS<sub>2</sub>-FET の電気的性質が MoS<sub>2</sub> チャンネル付近の電荷に非常に敏感であることが確認されていることから、これらの結果は、IPA 流体が MoS<sub>2</sub> 表面に導入されたときに表面電荷が誘起されること、および、おり、IPA 流体の流れにより、表面に吸着した IPA 分子の電荷が変化し、MoS<sub>2</sub>-FET の電気的性質が変化した、と考えられる。

4. 結論: 液体を導入した際の MoS<sub>2</sub>-FET の電気特性の変化を測定し、液体の存在と液体の流速によって表面の電荷状態が変化し、電気特性に影響が及ぶことを明らかにできた。

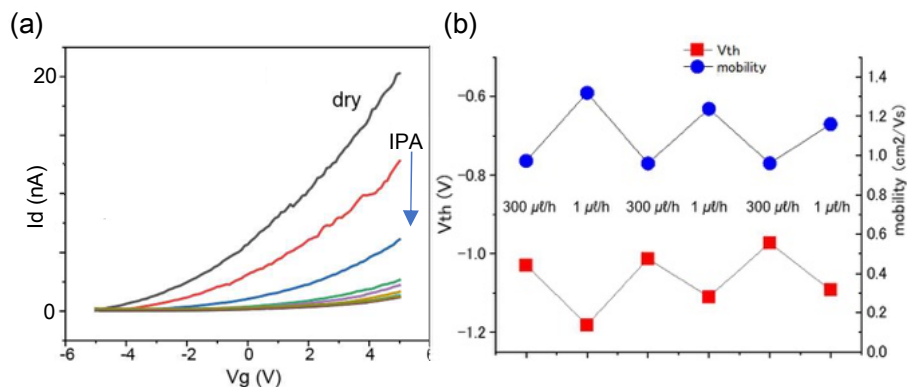


Fig. 2 (a) Id-Vg after IPA is introduced on MoS<sub>2</sub>-FET. (b) Vth and mobility depending on the velocity of IPA.

走査トンネル顕微鏡を用いた Ag(110)表面上の CO<sub>2</sub> 分子の実空間観測小粥徹<sup>A,B</sup>、李民喜<sup>A,B</sup>、稲垣万貴<sup>B</sup>、数間恵弥子<sup>A,B</sup>、金有洙<sup>A,B</sup><sup>A</sup> 東京大学、<sup>B</sup> 理化学研究所Real-space observation of CO<sub>2</sub> molecules on Ag(110) using scanning tunneling microscopyToru Okai<sup>A,B</sup>, Lee Minhui<sup>A,B</sup>, Maki Inagaki<sup>B</sup>, Emiko Kazuma<sup>A,B</sup>, Yousoo Kim<sup>A,B</sup><sup>A</sup> The University of Tokyo, <sup>B</sup> RIKEN

## 1. 序: 研究背景と目的 (Introduction: background and aim of this study)

近年、地球温暖化の主要な原因物質とされる CO<sub>2</sub> の還元反応を効率よく起こす触媒の研究が盛んに行われている。特に金属触媒では金属種によって生成物が異なることが報告されているが、その理由は未解明である[1]。それは金属触媒上での表面反応の素過程が反応の選択性にどのように寄与し反応性を決めるのか詳細に解明することが困難だからである。本研究では表面反応における第一段階である吸着過程に着目した。基板には電極触媒として高い選択率で CO を生成することが報告されている銀[2]を用いて、清浄表面に対して吸着した CO<sub>2</sub> 分子の実空間観測を行なった。

## 2. 実験/理論の方法 (Experimental / Theoretical methods)

実験は、超高真空極低温 (~5 × 10<sup>-11</sup> torr、~6 K) の下で走査トンネル顕微鏡 (STM) を用いて行なった。試料は基板に Ag(110) を用いて、Ar+スパッタと加熱により清浄面を獲得し、基板温度 < 30 K で CO<sub>2</sub> を蒸着し作製した。

## 3. 結果と考察 (Results and discussion)

Ag(110) 表面では CO<sub>2</sub> の孤立分子はほとんど見られず、島状構造 (図 1) の形成が観察された。島状構造は二つの異なる吸着状態の分子 (P、L) からなる単位格子と、約 2 nm の長周期構造を持つことが確認された。長周期構造と基板の原子列との間に相関は見られず、また分子の単位格子と基板格子の間にはずれが見られた。このずれは、島状構造の形成の主要因が分子間相互作用であることを示唆する。また分子と基板の相互作用について分析を行うため、P、L 分子それぞれの直上に探針から電圧を印可し状態変化を観測した。するとそれぞれに対して探針直下の分子の脱離現象が確認された (図 2)。しかし脱離する電圧の閾値には違いが見られた。これは二者の分子-基板間の相互作用の違いに起因するものと推察される。

## 4. 結論 (Summary)

本研究では、STM を用いたマイクロな実空間観測によって Ag(110) 上に形成した CO<sub>2</sub> の島状構造内部に存在する 2 種類の分子配向を新たに明らかにした。今後 Ag(110) 上の CO<sub>2</sub> 分子の特異な吸着様式が、CO<sub>2</sub> 還元反応の選択性や効率に及ぼす影響を検討する。

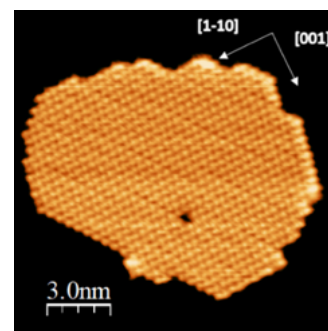


Fig 1. CO<sub>2</sub> island on Ag(110). (V = 20 mV, I = 100 pA)

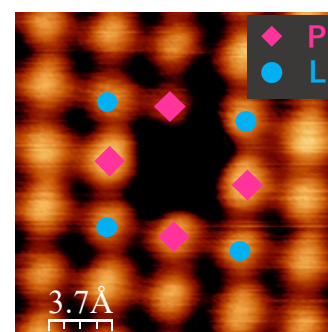


Fig 2. Desorption of L species under the tip. (V = 20 mV, I = 100 pA)

## References

- [1] Alexander Bagger et al., ACS Catal. 12, 2561 (2022)  
 [2] N. Hoshi, M. Kato, and Y. Hori, Journal of Electroanalytical Chemistry 440, 283 (1997).

機械学習を援用した大域的構造最適化と第一原理熱力学計算による三元触媒雰囲気下  
における Pd/Sr<sub>3</sub>Ti<sub>2</sub>O<sub>7</sub> の金属-担体

阪大院工, Thanh Ngoc Pham, Beatriz Andrea Choi Tan, 濱本 雄治, 稲垣 耕司, 濱田 幾太郎, 森川 良忠

Metal-support interaction of Pd/Sr<sub>3</sub>Ti<sub>2</sub>O<sub>7</sub> under the three-way catalyst atmosphere revealed by machine learning enhanced global optimization and first-principles thermodynamics

T. N. Pham, B. A. C. Tan, Y. Hamamoto, K. Inagaki, I. Hamada and Y. Morikawa

Osaka Univ.

Introduction: Understanding the influence of operating conditions (e.g. O<sub>2</sub> pressure and temperature) on metal-support interaction (MSI) is important to improve the thermal stability and catalytic reactivity of heterogeneous catalysts. However, it is often difficult to reveal the stability and composition of catalysts due to the dynamical change (oxidation, reduction, aggregation, etc.) of metal species under *operando* conditions [1].

Herein, using a computational *operando* framework, we elucidate the MSI of Pd catalysts supported on Sr<sub>3</sub>Ti<sub>2</sub>O<sub>7</sub> (STO) and  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> under the operating conditions [2] of three-way catalyst (TWC). The effect of O<sub>2</sub> pressure and substrate on MSI of the supported Pd<sub>x</sub>O<sub>y</sub> clusters are evaluated.

Methods: Our computational *operando* framework combines DFT calculations with machine learning-enhanced global optimization (GOFEE) [3] and first-principles thermodynamics. Accurate atomic structures of Pd<sub>x</sub>O<sub>y</sub> are first sampled by GOFEE method. Binding strengths and electronic structures analysis are elucidated by DFT. Finally, the stable phases of Pd<sub>x</sub>O<sub>y</sub> under TWC operating conditions are elucidated by and first-principles thermodynamics.

Results: Fig 1 shows the formation energy ( $E_f$ ) of supported Pd<sub>9</sub>O<sub>y</sub> on STO and  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, where a lower  $E_f$  indicates stronger binding strength. The stability of the supported cluster increases upon the increase in the O content, implying that cluster oxidation can enhance the MSI and oxidative pretreatment can increase the thermal stability of the catalysts. Moreover, compared with conventional  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, the interaction between small Pd<sub>x</sub>O<sub>y</sub> clusters and STO (001) surfaces is much stronger, highlighting that the Pd/STO catalyst has higher sintering resistance. The origin of stronger interaction arises from charge transfer interaction via our electronic structure analysis.

Summary: We elucidate the MSI of Pd<sub>x</sub>O<sub>y</sub> on STO and reveal that charge transfer interaction is important to stabilize the supported cluster on STO. Details will be presented at the conference.

[1] H. Asakura, S. Hosokawa, T. Ina, K. Kato, K. Nitta, K. Uera, T. Uruga, H. Miura, T. Shishido, J. Ohyama, A. Satsuma, K. Sato, A. Yamamoto, S. Hinokuma, H. Yoshida, M. Machida, S. Yamazoe, T. Tsukuda, K. Teramura, and T. Tanaka, *J. Am. Chem. Soc.* **140** (2018) 176.

[2] T. N. Pham, B. A. C. Tan, Y. Hamamoto, K. Inagaki, I. Hamada, and Y. Morikawa (submitted).

[3] M. K. Bisho, B. Hammer, *Phys. Rev. Lett.*, **124** (2020) 086102.

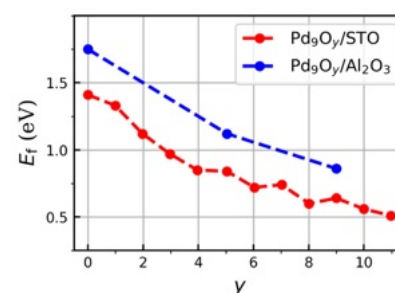


Fig 1. The formation energy ( $E_f$ ) of Pd<sub>9</sub>O<sub>y</sub> w.r.t to fcc-Pd and tetragonal PdO.

## Pdを物理蒸着したAu表面の実空間観測

申宇美<sup>AB</sup>、兒玉 寛俊<sup>AB</sup>、李民喜<sup>AB</sup>、数間恵弥子<sup>AB</sup>、金有洙<sup>AB</sup><sup>A</sup>東京大学金研究室、<sup>B</sup>理化学研究所

## Real-space observation of Pd deposited on Au surface

Umi Shin<sup>AB</sup>, Hirotohi Kodama<sup>AB</sup>, Lee Minhui<sup>AB</sup>, Emiko Kazuma<sup>AB</sup>, Yousoo Kim<sup>AB</sup><sup>A</sup>The University of Tokyo, <sup>B</sup>RIKEN,

## 1. 序: 研究背景と目的 (Introduction: background and aim of this study)

近年、天然資源や再生可能資源の有効利用を可能にする科学技術の開発が求められている。パラジウム-金(Pd-Au)合金は高い触媒活性や単一金属にはない特異な触媒機能を持ち、優れた触媒として注目を集めている<sup>[1]</sup>。Pd-Au 合金の高い触媒機能は合金化に伴う原子組成や電子状態の微妙な変化によってもたらされるため、表面状態の解析や分子の吸着特性の解析などの研究が行われてきた<sup>[2]</sup>。本研究では、Pd-Au 合金構造の原子組成の変化が電子状態や表面特性に与える影響を原子レベルで解明することを目的として、Au 表面に Pd を物理蒸着し表面構造の変化を実空間観測した。

## 2. 実験/理論の方法 (Experimental / Theoretical methods)

試料表面は Au(111)/mica 表面を加熱により清浄化し、Pd 原子を物理蒸着させることで作製した。作製した試料は超高真空( $1.3 \times 10^{-11}$  torr)、低温下(77K (-196 °C))で走査型トンネル顕微鏡 (STM) により表面観察を行った。

## 3. 結果と考察 (Results and discussion)

はじめに、Au(111)/mica 表面の清浄化検討を行った。試料を加熱処理することで、Au(111)のヘリングボーン構造および原子像を観測した。

次に、水晶振動子マイクロバランス(Quartz Crystal Microbalance、QCM)法により、Pd の蒸着量を見積った。Pd の蒸着は、真空チャンバー内に Pd の蒸着源を設置し物理蒸着した。QCM 測定により、Pd の蒸着速度が約  $3.49 \times 10^{-3}$  Å/min と見積もられた(図 1)。

見積もった Pd の蒸着速度をもとに清浄化した Au 表面に Pd を蒸着し、蒸着条件を変えた時の表面構造の変化を STM で実空間観測し評価した。

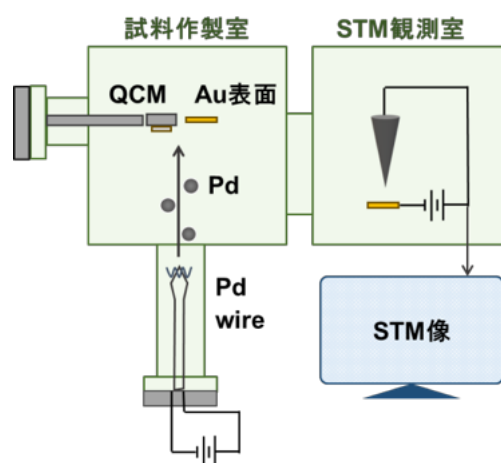


Figure 1. Scheme of the experimental setup.

## 4. 結論 (Summary)

清浄化した Au 表面に Pd を物理蒸着する条件を変え、作製した表面の構造の変化を実空間観測した。本発表では、STM 観測の結果と既存の研究報告から Pd の蒸着条件による Au 表面構造の変化について議論する。

[1] M. Sankar, et. al. *Chem. Soc. Rev.* **2012**, 41, 8099–8139. [2] A. E. Baber, et. al. *ACS Nano*, **2010**, 4, 1637–1645.

## 物質科学のための非線形 X 線分光の創成

松田巖, 鷲見寿秀, XingYu Su, 堀尾真史

(東京大学物性研究所)

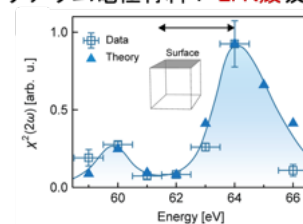
### A rise of nonlinear X-ray spectroscopy for materials science

Iwao Matsuda, Toshihide Sumi, XingYu Su, Masafumi Horio

(the Institute for Solid State Physics, the University of Tokyo)

10 年ほど前から新たな X 線光源として X 線自由電子レーザー(X-ray Free Electron Laser)が建設され、その利用研究が実施されている。本光源は電子と光(放射光)の相互作用によってレーザー発振した光で、放射光と同様に光の波長及び偏光が可変であるだけでなく、超短パルスと大強度といった特長もある。その結果、第2次高調波発生(Second Harmonic Generation, SHG)などの非線形光学効果が X 線領域でも発現し、それらを物質科学へ展開した非線形 X 線分光が創成された[1]。SHG 自体は実験室の赤外線～可視光レーザーでも長年研究が実施されてきたが、X 線による実験では原子の内殻準位からの光学遷移が利用できるため非線形信号に元素選択性を追加できる特徴がある。そのため物質中で反転対称が破れた場所を構成する元素または化学種に対してピンポイントで測定することができる。つまり「界面・表面敏感な X 線分光」ではなく「界面・表面選択な X 線分光」となる。本手法は非対称構造を有したリチウム化合物結晶やリチウム電池の電極界面におけるリチウムイオンの微視的挙動を選択的に捉えることに成功してきた[2,3,4]。また、最近、我々は磁性多層膜材料において磁化誘起 SHG(Magnetization-induced SHG, MSHG)の観測にも成功した[5]。図 1 のように Fe の M 殻吸収端の共鳴エネルギーの SHG 信号が磁場の向きに応じて敏感に変化する。太陽電池の研究では、化学種選択的に非線形 X 線分光の実験も実施された[6]。今後この X 線非線形分光法は物質科学の新たな研究アプローチとして、学問および産業分野において大きく役立つことが期待される。

リチウム電極材料：Li K殻吸収



磁性多層膜材料：Fe M殻吸収端

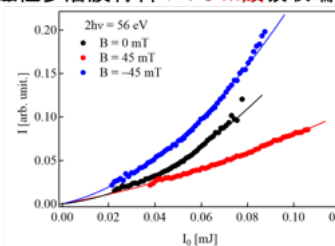


Fig.1 Examples of the element-selective nonlinear X-ray spectroscopy experiments [4,5].

- 1 I. Matsuda, R. Arafune ed., Nonlinear X-ray Spectroscopy for Materials Science (Springer, 2023).
- 2 E. Berger, IM *et al.*, Nano Letters **21**, 6095 (2021).
- 3 C. B. Uzundal, IM *et al.*, Phys. Rev. Lett. **127**, 237402 (2021).
- 4 C. Woodahl, IM *et al.*, Nat. Mater. **22**, 848 (2023).
- 5 T. Sumi, IM *et al.*, Appl. Phys. Lett. **122**, 171601 (2023).
- 6 M. Horio, IM *et al.*, Appl. Phys. Lett. **123**, 031602 (2023).



## Lowering the hydrogen release temperature of TiH<sub>2</sub> by ball milling and organic solvent method

Mei Yuan <sup>A</sup>, Takahiro Kondo <sup>B C</sup>

<sup>A</sup> Graduate School of Pure and Applied Sciences, University of Tsukuba, Tsukuba 305-8574, Japan.

<sup>B</sup> Institute of Pure and Applied Sciences, University of Tsukuba, Tsukuba 305-8573, Japan

<sup>C</sup> Advanced Institute for Materials Research (WPI-AIMR), Tohoku University, Sendai 980-8577, Japan

### 1. Introduction: background and aim of this study

TiH<sub>2</sub> are reported as the hydrogen storage materials because of high affinity to hydrogen<sup>1</sup>. Also, it has been widely applied as catalysts to lower the temperature<sup>2</sup>. However, the H<sub>2</sub> release property from TiH<sub>2</sub> has not been well understood especially for the effect of its crystal size on the H<sub>2</sub> release.

### 2. Experimental / Theoretical methods

We conducted two methods to prepare samples. (1) pristine TiH<sub>2</sub> was subjected to mechanical milling using a planetary ball milling at 400 rpm/min for different time. (2) Organic solvent method is mix LiH, TiCl<sub>4</sub> with hydrogen boride (HB) sheets to synthesize the TiH<sub>2</sub>@HB.

### 3. Results and discussion

As shown in Figure 1, the hydrogen release temperature in the first stage is largely reduced from 470 °C to 310 °C with increasing ball-milling time. Meanwhile, the temperature for the second-step hydrogen release continuously decreased from 530 °C to 420 °C with increasing ball-milling time. Figure 2 shows a remarkable improvement in the hydrogen release performance of synthesized TiH<sub>2</sub>@HB, with the main peak of the hydrogen release temperature significantly reduced to 270 °C, compared to commercial TiH<sub>2</sub>, as much as decreased 230 °C.

### 4. Summary

The results suggest that ball milling produces smaller sized TiH<sub>2</sub> enables to reduce the hydrogen release temperature. TiH<sub>2</sub> combined with 2D materials of HB shows a great potential to lower the hydrogen release temperature.

### References

- [1] Bhosle, V., Baburaj, E., Miranova, M. & Salama, K. Mater. Sci. Eng. A 356, 190–199 (2003).  
 [2] Ren, Z. et al. Chem. Eng. J. 427, 131546 (2022).

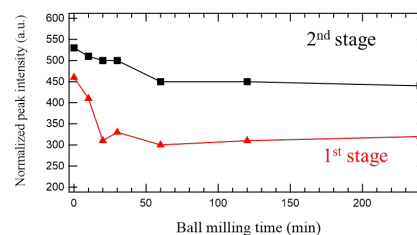


Fig. 1 Hydrogen release temperature of commercial TiH<sub>2</sub> and TiH<sub>2</sub> ball -milled for 10, 20, 30 min and 1, 2, 4 h.

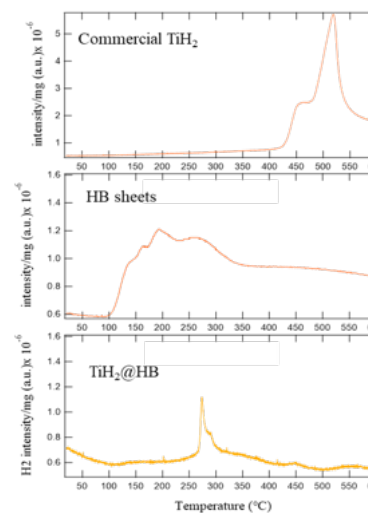


Fig. 2 TPD results of the commercial TiH<sub>2</sub>, as-prepared HB sheets and synthesized TiH<sub>2</sub>@HB.

## Cu(111)表面におけるアセチレン単一分子の脱水素反応の観察

館田匠馬<sup>A,B</sup>、李民喜<sup>A,B</sup>、稲垣万貴<sup>B</sup>、勝部大樹<sup>B</sup>、数間恵弥子<sup>A,B</sup>、金有洙<sup>A,B</sup><sup>A</sup>東京大学、<sup>B</sup>理化学研究所

## Single-molecule observation of acetylene dehydrogenation on Cu(111) surface

Shoma Tateda<sup>A,B</sup>, Minhui Lee<sup>A,B</sup>, Maki Inagaki<sup>B</sup>, Daiki Katsube<sup>B</sup>, Emiko Kazuma<sup>A,B</sup>, Yousoo Kim<sup>A,B</sup><sup>A</sup>Univ. of Tokyo, <sup>B</sup>RIKEN

## 1. 序: 研究背景と目的 (Introduction: background and aim of this study)

アセチレン ( $C_2H_2$ ) はグラフェンや炭化水素類の合成において炭素源として利用される[1,2]。アセチレンを炭素源として合成を行う場合、反応の第一段階としてアセチレンの脱水素化が進行すると考えられ、表面に吸着したアセチレンの脱水素反応を単一分子レベルで観測することにより、その反応過程を詳しく理解することができるかと期待される。本研究では、Cu(111)表面におけるアセチレンの脱水素反応について、単一分子レベルで反応過程を解明することを目的とした。

## 2. 実験/理論の方法 (Experimental / Theoretical methods)

実験は、走査トンネル顕微鏡 (STM) を用いて超高真空極低温の環境下で測定を行った。試料は超高真空チャンバー内で Cu(111)単結晶基板にアセチレンを吸着させ作製した。理論計算は、密度汎関数理論 (DFT) 計算により最安定構造と反応過程の検討を行い、STM 測定の結果と比較した。

## 3. 結果と考察 (Results and discussion)

STM 観察と DFT 計算から、アセチレン分子は Cu(111)表面のブリッジサイトに吸着することを見出した(Fig.1a)。アセチレン単一分子の上に STM 探針を配置し、+3.0 V の電圧を印加しトンネル電流を与えると、分子が反応する様子が観察された(Fig.1b)。この反応の電圧依存性を測定すると、+2.6 V 付近に閾値が存在することが分かる(Fig.1c)。また、STM 像の電圧依存性および走査トンネル分光法による分析から、反応生成物はアセチレンとは異なる電子状態を持っており、2つの水素が脱離した二原子炭素 ( $C_2$ ) であると考えられる[3]。水素が1つだけ脱離した中間体 ( $C_2H$ ) は観測されず、2つの水素がほぼ同時に解離していることが推察される。

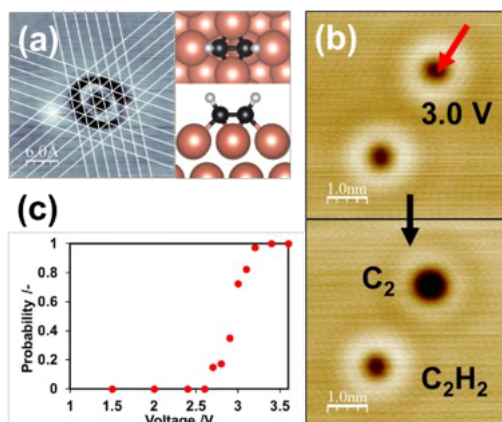


Fig. 1 (a) Adsorption site of acetylene on Cu(111) determined by an STM image ( $V_s = 0.1$  V,  $I_t = 25$  nA) and DFT calculation. (b) Dehydrogenation reaction of acetylene induced by tunneling electrons at 3.0 V ( $V_s = 0.5$  V,  $I_t = 0.5$  nA). (c) Dependence of reaction probability on applied voltage ( $I = 1.0$  nA).

## 4. 結論 (Summary)

本研究では、Cu(111)表面におけるアセチレン分子の脱水素反応について、STM と DFT を用いて単一分子レベルで解析を行った。今後、DFT 計算をさらに進め、脱水素反応の反応機構を詳細に調べる予定である。

## References

- [1] H. Lim, *et al.*, Nature Commun. **6**, 8601 (2015). [2] G. Kyriakou, *et al.*, J. Phys. Chem. B **109**, 10952 (2005). [3] L. J. Lauhon and W. Ho, Phys. Rev. Lett. **84**, 1527 (2000).

雰囲気光電子分光と DFT 計算による MoS<sub>2</sub> 基底面の水素誘起硫黄空孔の電子状態

尾崎文彦<sup>A</sup>、田中駿介<sup>A</sup>、崔永賢<sup>A</sup>、向井孝三<sup>A</sup>、河村光晶<sup>B</sup>、福田将大<sup>A</sup>、

堀尾真史<sup>A</sup>、小坂谷貴典<sup>C</sup>、山本達<sup>D</sup>、松田巖<sup>A</sup>、尾崎泰助<sup>A</sup>、吉信淳<sup>A</sup>

<sup>A</sup>東大物性研、<sup>B</sup>東大情基セ、<sup>C</sup>京大理、<sup>D</sup>東北大 SRIS

Electronic states of hydrogen-induced sulfur vacancies on the MoS<sub>2</sub> basal plane by ambient pressure photoelectron spectroscopy and DFT calculations

F. Ozaki A, S. Tanaka A, Y. H. Choi A, K. Mukai A, M. Kawamura B, M. Fukuda A,

M. Horio A, T. Koitaya C, S. Yamamoto D, I. Matsuda A, T. Ozaki A, and J. Yoshinobu A

<sup>A</sup>ISSP Univ. of Tokyo, <sup>B</sup>ITC Univ. of Tokyo,

<sup>C</sup>Dept. of Chem. Kyoto Univ., <sup>D</sup>SRIS Tohoku Univ.

1. 序: 研究背景と目的

二硫化モリブデン MoS<sub>2</sub> は層状構造を有し、工業的に水素化脱硫反応 (HDS) などの触媒としても用いられている。MoS<sub>2</sub> 基底面は室温で水素分子に対して不活性であるが、600 K 付近で HDS によって生じる硫黄空孔が活性サイトとなりうる。これまでに超高真空中の昇温脱離法や局所プローブ顕微鏡などによって硫黄空孔に関する研究が行われてきたが[1]、このプロセスを直接観測することは困難であり、HDS 中の MoS<sub>2</sub> 基底面の吸着種や基板の電子状態は未解明である。そこで、実際の反応条件に近い雰囲気光電子分光 (AP-XPS) により、HDS 過程についてオペランド測定を行った。また、DFT 計算によって実験的に観測された電子状態との比較を行い、脱硫中の MoS<sub>2</sub> 基底面の電子状態と欠陥モデルを考察した[2]。

2. 実験/理論の方法

実験は、SPring-8 BL07LSU に設置された AP-XPS を用いて、MoS<sub>2</sub> 基底面サンプルを水素雰囲気中で室温から 750 K まで昇温し、その過程を光電子分光によって測定した。DFT 計算は、様々な硫黄欠陥モデルの構造最適化計算を行った後、観測値と比較するための内殻準位計算を行った。

3. 結果と考察

AP-XPS の結果から、脱硫温度である 600 K 以上になると Mo 3d および S 2p の低結合エネルギーピークが増加し、スペクトル強度比から硫黄が減少していることが分かった (Fig. 1)。また内殻準位計算では、実験的に観測されたピークが硫黄空孔生成に由来するものであると帰属された。さらに、硫黄空孔から周囲の Mo と S 原子への電荷移動が生じていることが明らかになった。

4. 結論

本研究では、MoS<sub>2</sub> 基底面における硫黄空孔の電子状態を AP-XPS と DFT 計算により明らかにした。このように生成された硫黄空孔が周囲の原子の電子状態を変調することで、反応の活性点となることが示唆される。

References

[1] G. Wiegenstein *et al.*, J. Phys. Chem. B **103**, 6913 (1999).

[2] F. Ozaki *et al.*, ChemPhysChem e20230047 (2023).

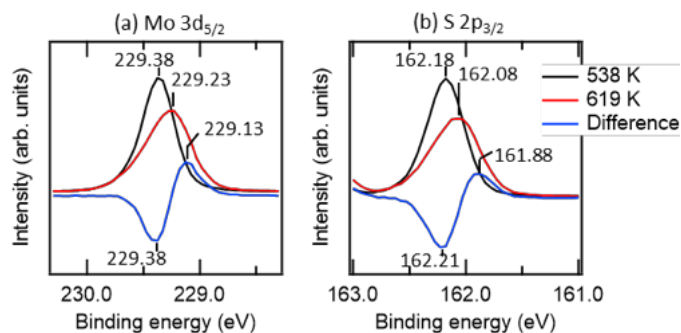


Fig. 1 AP-XPS spectra on the MoS<sub>2</sub> basal plane at 600 K (H<sub>2</sub> ~1.5 mbar).

## Scanning Tunneling Microscopy/Spectroscopy Studies of Monolayer FeTe on SrTiO<sub>3</sub>(001) - $\sqrt{13}\times\sqrt{13}$

Wen Si<sup>A, B</sup>, Bin Yu<sup>A</sup>, Satoru Ichinokura<sup>A</sup>, Toru Hirahara<sup>A</sup>

<sup>A</sup>Department of Physics, Tokyo Institute of Technology

<sup>B</sup>The Institute of Solid State Physics, the University of Tokyo

### 1. Introduction

Bulk iron telluride (FeTe) exhibits a bicollinear antiferromagnetic (AFM) order under 65 K [1], which seems to be RKKY-type [2]. However, recent research has revealed a Kondo-like behavior in FeTe [3], indicating a complicated ground state in it. Our previous study showed that SrTiO<sub>3</sub>- $\sqrt{13}\times\sqrt{13}$  substrate causes a lowered  $C_2$  symmetry on monolayer iron selenide (ML FeSe), which is a cousin of FeTe; furthermore, we discovered that the electron doping from SrTiO<sub>3</sub>- $\sqrt{13}\times\sqrt{13}$  substrate surface locally modulates the superconducting gap size of the ML FeSe [4]. The above findings raise several questions: 1. Can the SrTiO<sub>3</sub>- $\sqrt{13}\times\sqrt{13}$  substrates lower the rotational symmetry on the isostructural ML FeTe? 2. Can the Kondo-lattice behavior be observed in the ML FeTe film? 3. Can the SrTiO<sub>3</sub>- $\sqrt{13}\times\sqrt{13}$  substrate locally modulates the ground state of ML FeTe?

### 2. Experimental

To clarify the above points, we performed low-temperature scanning tunneling microscopy/spectroscopy (STM/STS, T: 5 K ~ 77 K) experiments to measure the surface and electronic structure of ML FeTe/SrTiO<sub>3</sub>(001) -  $\sqrt{13}\times\sqrt{13}$ .

### 3. Results and discussion [5]

Figure 1 is the main result of this study, showing the STS spectra measured on different sites in ML FeTe/ SrTiO<sub>3</sub> -  $\sqrt{13}\times\sqrt{13}$ . Due to the substrate modulation, two types of STS spectra were obtained: both have valley features at the Fermi level, and one of them shows kink near +50 mV. Furthermore, Both STS spectra can be fitted with the Fano function, illustrating a Kondo scenario in which localized Fe spins are screened by the conduction electrons.

Details will be given in the presentation.

### References

- [1] Mostafa Enayat *et al.*, Science **345**, 653-656 (2014).
- [2] Fengjie Ma *et al.*, Phys. Rev. Lett. **102**, 177003 (2009).
- [3] Y. Kim *et al.*, Nat. Commun. **14**, 4145 (2023).
- [4] Wen Si *et al.*, Phys. Rev. B **105**, 104502 (2022).
- [5] Wen Si *et al.*, to be submitted.

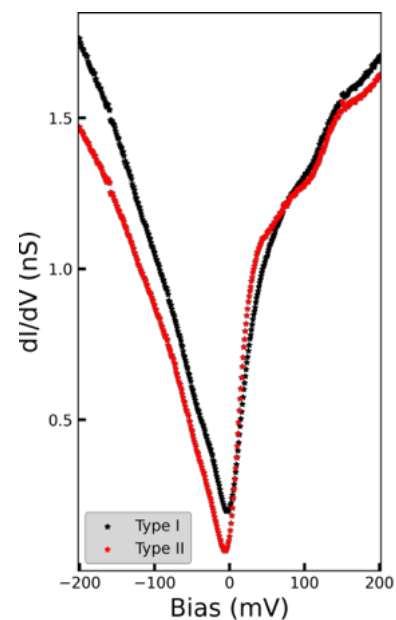


Fig. 1 Two different types of STS spectra on ML FeTe/SrTiO<sub>3</sub> -  $\sqrt{13}\times\sqrt{13}$ .

## 酵素反応における熱発生・電子移動メカニズムの解明

関口 駆<sup>A</sup>、ヌーニング アヌグラフ プトリ ナマリ<sup>A</sup>、関根 七海<sup>A</sup>、武安 光太郎<sup>A</sup>

<sup>A</sup>筑波大

### Elucidation about mechanisms of electron transfer and heat production in enzymatic reactions

<sup>A</sup>Sekiguchi Kakeru, <sup>A</sup>Nuning Anugraph Putri Namari, <sup>A</sup>Sekine Nanami, <sup>A</sup>Takeyasu Koutarou

<sup>A</sup>University of Tsukuba

#### 1. 序: 研究背景と目的 (Introduction: background and aim of this study)

生体内の反応や構造は温度に敏感であるが、生体内の熱発生の物理的なメカニズムは明らかにされていない。我々は、ミトコンドリア呼吸鎖における酵素反応系において、反応を駆動する電気化学的な過電圧が熱発生の源であることを提案した。本研究では乳酸脱水素化酵素をモデルシステムとし、酵素反応における過電圧に由来した熱発生メカニズムを解明することを目的とした。

#### 2. 実験/理論の方法 (Experimental / Theoretical methods)

酵素反応が混成電位によって促進される場合、酵素反応の反応速度の次数は 1 ではなく、分数の形を取ると考えられる。これを検証するために酵素反応の反応速度に対して、酵素反応の熱発生量をプロットすることでグラフを作成する。作成されたグラフの形から酵素反応系が電気化学反応の過電圧に依るものであるのか熱に依るものであるのかを解明する。

実験は酵素反応の反応速度の測定と熱発生量の測定を行う。酵素反応の反応速度の測定では高度分光計 V-630Bio (日本分光) を用いて、補酵素である NADH の酸化による 340nm の吸光度変化を測定し、吸光度の減少速度から反応速度を決定した。熱発生量の測定ではペルチェ素子に石英ガラスを接着したセルを作成し、酵素反応が起きているセルと酵素反応を起こしていないセルの温度差によってペルチェ素子に電圧を生じさせ、その電圧値から熱発生量を測定することを試みた。

#### 3. 結果と考察 (Results and discussion)

乳酸脱水素化酵素の反応速度の測定結果を Fig.1 に示す。基質であるピルビン酸の濃度を 4mM にすると活性の低下が見られた。今後は自作セルを用いて温度測定を行っていく。

#### 4. 結論 (Summary)

本研究では、酵素反応の熱発生メカニズムの解明を目指して、測定系を検討・作成し、乳酸脱水素化酵素の反応速度を基質であるピルビン酸の濃度を変えて測定した。

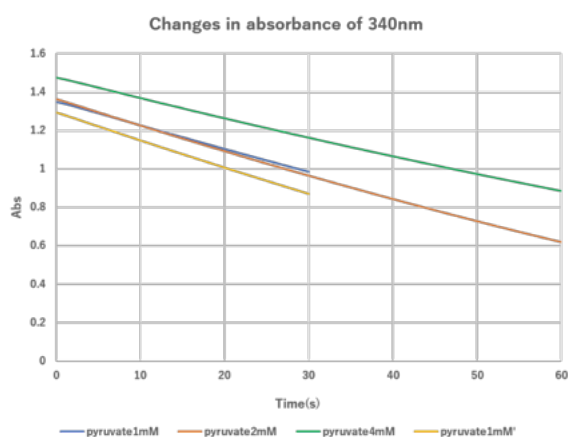


Fig. 1 velocity of enzymatic reaction

#### References

[1] A. Testa, M. Dindo, A.A. Rebane, B. Nasouri, R.W. Style, R. Golestanian, E.R. Dufresne, P. Laurino. Nat. Commun. 12 (2021) 6293.

## レーザー顕微 SARPEs と非線形光学顕微鏡の開発

岩田拓万<sup>A,B</sup>、高佐永遠<sup>A</sup>、西岡幸美<sup>A</sup>、大和田清貴<sup>A</sup>、角田一樹<sup>D</sup>、岩澤英明<sup>C</sup>、有田将司<sup>D</sup>、木村昭夫<sup>A,B</sup>、宮本幸治<sup>D</sup>、奥田太一<sup>D</sup>、黒田健太<sup>A,B</sup>

<sup>A</sup> 広島大学院先進理工、<sup>B</sup> WPI-SKCM<sup>2</sup>、<sup>C</sup> QST、<sup>D</sup> 広大放射光セ

The Development of laser based  $\mu$ -SARPES and nonlinear optical microscopy  
Takuma Iwata<sup>A,B</sup>, T. Kosa<sup>A</sup>, Y. Nishioka<sup>A</sup>, K. Ohwada<sup>A</sup>, K. Sumida<sup>D</sup>, H. Iwasawa<sup>C</sup>, M. Arita<sup>D</sup>,  
A. Kimura<sup>A,B</sup>, K. Miyamoto<sup>D</sup>, T. Okuda<sup>D</sup>, K. Kuroda<sup>A,B</sup>

<sup>A</sup>Grad. Sch. Adv. Sci, Eng., Hiroshima Univ., <sup>B</sup>WPI-SKCM<sup>2</sup>, <sup>C</sup>QST, <sup>D</sup>HiSOR, Hiroshima Univ.

## 1. 序: 研究背景と目的 (Introduction: background and aim of this study)

近年、磁性体や電子ネマティシティを示す物質において、秩序変数の実空間分布と波数空間における電子・スピン状態が強く結びついていることが明らかになった [1, 2]。一方で、高分解能測定が求められるなどの技術的な困難があるため、研究例は少ない。そこで本研究では、実空間の対称性の破れと波数空間の電子・スピンの運動状態を高精度で測定・可視化することのできるレーザー顕微スピン・角度分解光電子分光装置と非線形光学顕微鏡の開発を目的とした。

## 2. 実験/理論の方法 (Experimental / Theoretical methods)

スピン・角度分解光電子分光 (SARPES) は、電子・スピンの運動状態を直接観測できる強力な手法である。また、光源としてレーザーを用いることで高分解能化を実現することができ、電子・スピンの運動状態を顕微鏡のように観察する手法となる ( $\mu$ -SARPES)。

第二次高調波発生 (SHG) は対称性の破れに敏感なため、局所領域の対称性の破れを可視化する顕微鏡に適用できる。また、外場下での測定を容易に行うことが可能なため、 $\mu$ -SARPES との相補的な測定を行うことができる。

## 3. 結果と考察 (Results and discussion)

**$\mu$ -SARPES:** 集光レンズによりレーザーをマイクロ集光することで 10  $\mu\text{m}$  以下のスポットサイズを実現した。さらに、ディフレクター機能を搭載した光電子分析器に2つの VLEED 型スピン検出器を取り付けることで、試料を一切動かすことなく電子スピンの3次元ベクトル表示を可能にした [3]。

**非線形光学顕微鏡:** 入射光と反射光の偏光を検出面に対して固定したまま、検出面を回転させることにより、すべての非線形感受率テンソルの測定が可能となる [4]。

## 4. 結論 (Summary)

本研究では、電子ネマティシティや磁性体における対称性の破れを二つの”顕微鏡”を用いて微視的な視点から観察し、起源説明・制御機構の構築を行うものである。これを達成するための測定手法の開発についての成果と現状を本発表にて報告する。

## References

- [1] J. W. Harter, *et. al.*, Science, **356**, 295-299 (2017)
- [2] K. Kuroda, *et. al.*, Nature Commun., **11**, 2888 (2020)
- [3] T. Iwata *et. al.*, Sci. Rep. *in press*.
- [4] B. Lu, *et. al.*, Rev. Sci. Instrum., **90**, 053102 (2019)

ゲルマネン合成のその場ラマン散乱分光および X 線光電子分光による機構解明  
 寺澤知潮<sup>A,B</sup>、鈴木誠也<sup>A</sup>、勝部大樹<sup>C</sup>、矢野雅大<sup>A</sup>、津田泰孝<sup>A</sup>、吉越章隆<sup>A</sup>、朝岡秀人<sup>A</sup>

<sup>A</sup>原子力機構、<sup>B</sup>東大生研、<sup>C</sup>理研

Growth mechanism of germanene revealed by in-situ Raman spectroscopy and X-ray photoemission spectroscopy

Tomoo Terasawa<sup>A,B</sup>, Seiya Suzuki<sup>A</sup>, Daiki Katsube<sup>C</sup>, Masahiro Yano<sup>A</sup>, Yasutaka Tsuda<sup>A</sup>,  
 Akitaka Yoshigoe<sup>A</sup>, and Hidehito Asaoka<sup>A</sup>

<sup>A</sup>JAEA, <sup>B</sup>Univ. of Tokyo, <sup>C</sup>RIKEN

1. 序: 研究背景と目的 (Introduction: background and aim of this study)

ゲルマネンは Ge 原子がハニカム格子を組んだ単原子厚さのシートであり、電子バンド構造において線形分散と有限のバンドギャップを両立できることから、その物性や反応に興味を持たれている [1]。特に、Ge(111)基板に Ag 薄膜を蒸着した試料を加熱・冷却するとゲルマネンが偏析する系においては、得られるゲルマネンの結晶性が良いことが走査型トンネル顕微鏡 (STM) や低速電子線回折 (LEED) を用いた原子配列の研究によって明らかにされてきた [2,3]。本研究では、ゲルマネンの成長機構の解明を目的としてゲルマネンの合成過程のその場ラマン散乱分光および X 線光電子分光による Ge の結合状態および化学状態についての研究を行った。

2. 実験/理論の方法 (Experimental / Theoretical methods)

実験は、超高真空チェンバーにその場観測に対応したラマン散乱分光 (励起光 477 nm) 系と光学顕微鏡を組み込んだ装置で行った。また、X 線光電子分光 (XPS) は SPring-8 BL23 において励起光 700 eV にて実施した。試料は Ge(111) 基板に Ag を蒸着後、Ar<sup>+</sup>スパッタにより清浄化し Ag(111) 表面を準備した。

3. 結果と考察 (Results and discussion)

試料加熱中のラマン散乱分光測定の結果を Fig. 1 に示す。320, 390°C において 300 cm<sup>-1</sup> 付近にピークが存在しており、sp<sup>3</sup> 結合を持つ Ge と解釈できる。520°C においてこのピークは消失したため、sp<sup>3</sup> 結合が消失したと考えられる。この試料を室温まで冷却すると 160 および 260 cm<sup>-1</sup> にピークが出現し、ゲルマネンが生成したことが確認できる [3]。

4. 結論 (Summary)

本研究はラマン散乱分光測定によりゲルマネン成長過程における sp<sup>3</sup> 結合を持つ Ge の存在を初めて明らかにした。当日は、in-situ 光学顕微鏡および in-situ XPS の結果と総合してゲルマネンの成長機構を議論する。

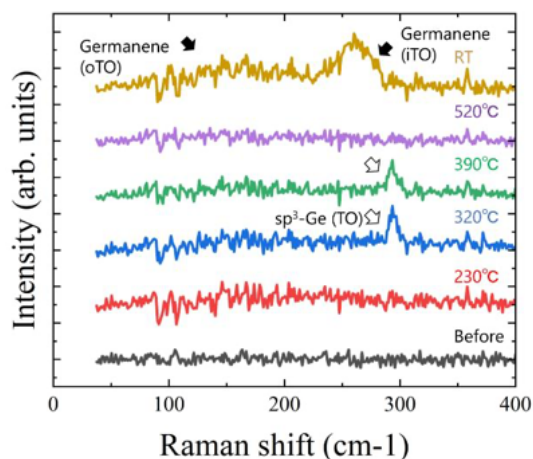


Figure. In-situ Raman spectra during annealing of Ag thin film on Ge (111) substrate.

References

- [1] A. Acun, *et al.*, J. Phys. Condens. Matter **27**, (2015) 443002.  
 [2] J. Yuhara, *et al.*, ACS Nano **12**, (2018) 11632.  
 [3] S. Suzuki, *et al.*, Adv. Funct. Mater. **31** (2021) 1.

## トポロジカル超伝導 Fe(Se,Te)劈開薄片への軽元素修飾による影響

清水翔太<sup>A</sup>、秋山了太<sup>A</sup>、保原麗<sup>A</sup>、長谷川修司<sup>A</sup><sup>A</sup>東大理Effects of modification by light elements  
on topological superconductor Fe(Se,Te) exfoliated flake

S. Shimizu A, R. Akiyama A, R. Hobara A, and S. Hasegawa A

<sup>A</sup>Dept. of Phys. Univ. of Tokyo,

## 1. 序: 研究背景と目的 (Introduction: background and aim of this study)

トポロジカル絶縁体を超伝導化すると、物質表面や縁にそれ自身が反粒子となるフェルミオン、マヨラナ粒子が現れ、これが環境擾乱に強く、粒子の入れ替え履歴も記憶する(非可換エニオン)ことから、次世代の量子コンピューターに資する物質群として大きな注目を集めている。そのトポロジカル超伝導体(TSC)の候補物質としては、これまでに  $\text{Cu}_x\text{Bi}_2\text{Se}_3$  (カイラル p 波超伝導体)[1]や  $\text{Pb}/\text{TlBiSe}_2$  (s 波超伝導体/トポロジカル絶縁体接合)[2]が報告されている。しかし、未だ種類が限定的で、また超伝導転移温度( $T_c$ )はそれぞれ 3.8 K 及び 10 K 以下と低いことが課題である。その中で、2018 年に ARPES や STS によって TSC であると発表された Fe(Se,Te)は、Se/Te 比を調整すると  $T_c$  は最大で 14 K にも達し TSC 候補物質の中でも最も高い[3]。

Fe(Se,Te)はファンデルワールス層状物質であり、表面への吸着の他に層間へ原子や分子をインターカレーション(IC)することが可能であると期待される。そこで、我々は軽元素である水素やアルカリ金属などを IC すれば、キャリア密度とデバイ振動数の両方を増大でき、転移温度を上昇できるのではないかと考えた。実際、姉妹系の FeSe ではバルク試料に溶液中で水素を IC し  $T_c$  が 8 K から 44 K に上昇したとの報告がある[4]。我々は Fe(Se,Te)で軽元素修飾を行い、更に高い  $T_c$  を持つ TSC 実現を目指した。

## 2. 実験/理論の方法 (Experimental / Theoretical methods)

バルク Fe(Se,Te)を超高真空下で劈開し、劈開面にクラッキングした水素原子やリチウム原子を蒸着後、*in situ* 独立 4 探針電気伝導測定装置で電気抵抗の温度依存性を測定した。

## 3. 結果と考察 (Results and discussion)

Fig. 1 のように  $10^5$  ラングミュアの水素修飾 Fe(Se,Te)では、水素修飾前と比較し常伝導抵抗が  $0.52 \Omega/\text{Sq.}$  から  $0.31 \Omega/\text{Sq.}$  へと低下し、 $T_c$  は 10.2 K から 12.3 K に上昇した。これは水素修飾によりキャリア密度とデバイ振動数が増加したことによる効果の可能性がある。

## 4. 結論 (Summary)

本研究では、水素修飾 Fe(Se,Te)でキャリア密度の増大と、若干であるが  $T_c$  の上昇を確認した。この原因は、水素 IC により Fe(Se,Te)へ電子がドーピングされ、またデバイ振動数も増加したことによると考えられる。今後更に試料の最適化や手法の探求によって効果を高めていく。

## References

- [1] Y. S. Hor *et al.*, Phys. Rev. Lett. **104**, 057001 (2010).
- [2] C. X. Trang *et al.*, Nat. Commun. **11**, 159 (2020).
- [3] M.H. Fang *et al.*, Phys. Rev. B **78**, 224503 (2008).
- [4] Y. Meng *et al.*, Phys. Rev. B **105**, 134506 (2022).

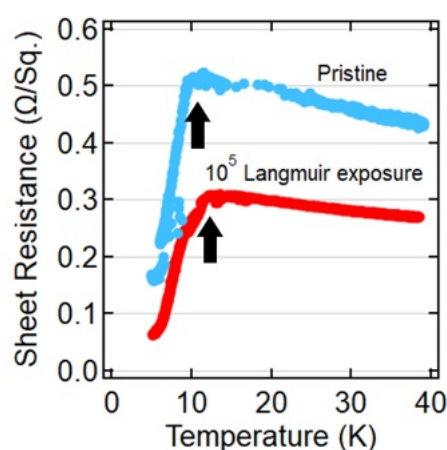


Fig. 1: Temperature dependence of sheet resistance of Fe(Se,Te) with (red) and without (light blue)  $10^5$  Langmuir hydrogen exposure. Black arrows indicate critical temperatures.



## 窒素ドーパカーボンモデル触媒における酸素還元反応の速度論的解析

清水玲<sup>A</sup>、林田健志<sup>A</sup>、武安光太郎<sup>A</sup>、中村潤児<sup>B</sup><sup>A</sup>筑波大学、<sup>B</sup>九州大学

## Kinetic analysis of nitrogen-doped carbon model catalysts in oxygen reduction reaction

Shimizu Rei<sup>A</sup>、Hayashida Kenji<sup>A</sup>、Takeyasu Kotaro<sup>A</sup>、Nakamura Junji<sup>B</sup><sup>A</sup>University of Tsukuba、<sup>B</sup>Kyushu University

## 1. 序: 研究背景と目的 (Introduction: background and aim of this study)

固体高分子型燃料電池(PEFC)正極における酸素還元反応(ORR)において、白金系触媒の代替として窒素ドーパカーボンが注目されている。しかし、酸性電解質中での活性低下が未だ問題となっている。我々は、ピリジン型窒素のプロトン化に続いて、熱的な酸素吸着と電気化学的還元が連動する素過程や、プロトン化したピリジン型窒素(ピリジニウム)の水和が立ち上がり電位の低下要因であることを明らかにしてきた。一方、反応電流が酸性電解質中で低下する要因についてはわかっておらず、本研究では反応キネティクスの観点からそのメカニズムを明らかにすることを目的とした。

## 2. 実験/理論の方法 (Experimental / Theoretical methods)

ピリジン型窒素含有分子の1,10-フェナントロリン(1,10-phen)分子をカーボンブラック(CB)に含浸法を用いて吸着させ均一な活性点を持つモデル分子触媒を調整した。この触媒を用いて電解液のpHと温度を変えた酸素還元反応の活性評価を行い、キネティクスを解析した。また、2+2電子還元反応と4電子還元反応を区別するためにNabae-modelをベースとした解析を行なった。

## 3. 結果と考察 (Results and discussion)

1,10-phen/CBモデル触媒の各pH電解液中での温度依存性を電気化学測定により評価したところ、pH1からpH11では温度が上昇するとともにオンセット電位が高電位側にシフトし、限界電流密度も上昇した。一方pH12とpH13では温度が上昇するとともにオンセット電圧が低電位側にシフトし、限界電流密度も減少した。さらに、Nabae-modelによる解析を行い、それぞれの反応過程ごとの電流値へと分離に成功した。図1よりモデル触媒においてもpH1で2+2電子還元が主に進行していると考えられる。

## 4. 結論 (Summary)

本研究では、Nabae-modelを用い、4電子還元反応と2+2電子還元反応について反応電流を分離することで実際の反応選択性、反応電子数の変化を見ることでpH1においても2+2電子還元が主に進行していることを明らかにした。

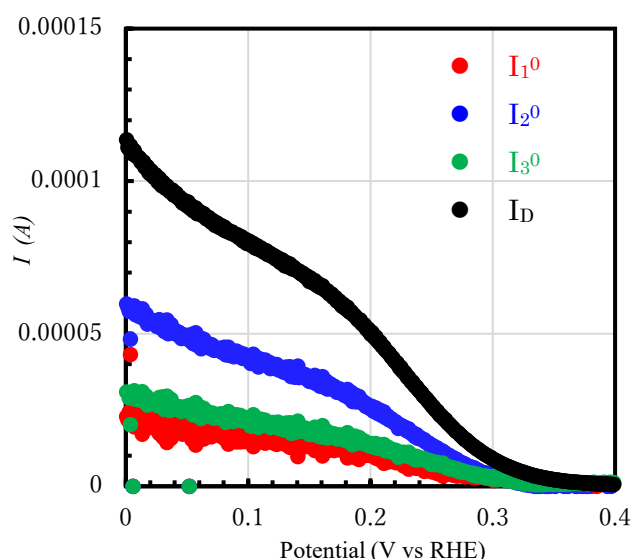


Fig1. Current values separated by Nabae-model

## References

- [1] Azhagumuthu Muthukrishnan, Yuta Nabae. J. Phys. Chem. C 2016, 120, 39, 22515-22525.

金属ナノ粒子／ポルフィリン MOFs 積層構造における増幅励起エネルギー移動を活用する  
三重項対消滅型アップコンバージョン系の駆動

本間浩輝<sup>A</sup>、須川晃資<sup>B</sup>、大月穰<sup>B</sup>

<sup>A</sup>日大院理工、<sup>B</sup>日大理工

Driving Triplet-Triplet Annihilation Upconversion Systems Utilizing Enhanced  
Excitation Energy Transfer in Metal nanoparticles/Porphyrin MOFs

Koki Honma A, Kosuke Sugawa B, Joe Otsuki B

<sup>A</sup>Grad. Sch. Sci. Tech, Nihon Univ, <sup>B</sup>Sci. Tech, Nihon Univ

1. 研究背景と目的 (Introduction: background and aim of this study)

次世代の光制御技術である三重項対消滅型アップコンバージョン(TTA-UC)は、光機能性分子同士の分子間衝突を介したエネルギー移動に基づき、低エネルギー光を高エネルギー光へ変換するアンチストークス発光システムである。近年、金属ナノ粒子を TTA-UC システムに導入することで、局在表面プラズモン共鳴(LSPR)に伴う強光電場によって TTA-UC システムの性能指数を改善する研究が報告されている<sup>1)</sup>。また、金属有機構造複合体(MOFs)は有機配位子と金属ノードからなる結晶化合物であり、特異な光学特性を持たせることが可能な材料として認知されつつある<sup>2)</sup>。そこで本研究では、金属ナノ粒子／ポルフィリン MOFs 積層構造中にて強光電場にて誘起される高密度な励起子を利用した UC 発光増強を調査した。

2. 実験方法と結果(Experimental methods and results)

クエン酸で保護された銀ナノ粒子(AgNPs)をポリエチレンイミンが修飾された ITO 基板上に静電相互作用で修飾した。その後、有機配位子として Pd メソテトラカルボキシフェニルポルフィリン(Pd-TCPP)、金属ノードとして亜鉛イオンから構成される MOFs をレイヤーバイレイヤー(LbL)法により形成した<sup>2)</sup>。さらに、その上にペリレンをポリマーマトリックスへ封入した薄膜を製膜し、UC 基板を作成した(AgNPs 未複合化 UC 基板を参照基板とする)。Fig. 1(a) の LbL 法を 3 サイクル行った消失スペクトルから UC/AgNPs において 365, 406 nm に LSP ピークを観測し、417, 529 nm に Pd-TCPP の Soret 帯と Q 帯に帰属されるピークを観測したことから MOFs と AgNPs の複合化が示唆された。さらに Fig. 1(b)より、参照系と UC/AgNPs の UC 発光強度を比較すると UC/AgNPs の発光強度が 1.9 倍増強していることが確認された。以上の結果は AgNPs の LSPR によって MOFs 中で生じた励起増幅エネルギーを UC 発光として取り出していることを示唆している。

1) S. Jin et al., ACS Photonics, 2018, 5, 5025.

2) Zhenyu Zhou et al., J. Mater. Chem. A, 2020, 8, 25941–25950

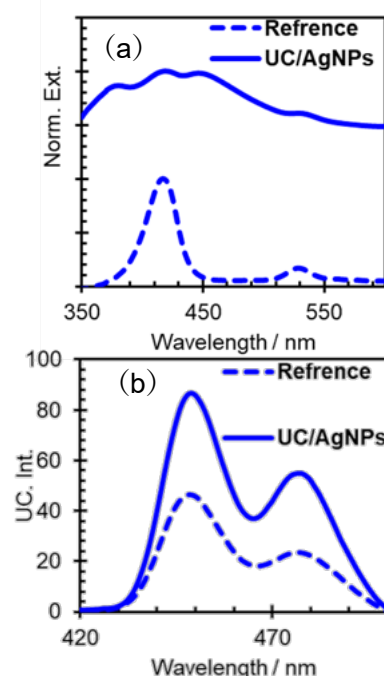


Figure 1 Extinction spectrum of upconversion substrate with and without AgNPs and (b) upconverted emission spectra ( $\lambda_{\text{ex}} = 530 \text{ nm}$ ) of upconversion substrate with and without AgNPs.

## The study of hydrogenation of boron materials

Heming Yin<sup>A</sup>, Jingmin Tang<sup>A</sup>, Yuki Tsujikawa<sup>A</sup>, Haruto Sakurai<sup>A</sup>, Kazuki Yamaguchi<sup>A</sup>  
Masafumi Horio<sup>A</sup>, Iwao Matsuda<sup>A</sup>

<sup>A</sup>The Institute for Solid State Physics, The University of Tokyo, Kashiwa, Chiba 277-8581, Japan

### 1. Introduction: background and aim of this study

While bulk boron behaves more like an insulator, hydrogenated boron (HB) sheets are expected to have semi-metallic properties and sonicated boron to have metallic properties [1]. During the synthesis process, boron materials are prone to react with oxygen in the air or adsorb oxygen atoms on their surfaces, causing contamination of the materials and reducing their purity [2]. If oxygen adheres to the surface of the sample, its supposed semi-metallic or metallic properties cannot be revealed. Hydrogenation can be expected as a suitable approach to reduce the samples by adsorbing H atoms onto the surface. Besides new H-B bonds being formed, oxygen atoms can also be expected to be released from the surface of the materials. We thus studied changes in the chemical states of boron materials through hydrogenation.

### 2. Experimental / Theoretical methods

HB sheet was synthesized via ion exchange reaction by using ion exchange resin, acetonitrile and MgB<sub>2</sub> powder followed by stirring and drying at 343K in a non-air atmosphere. Sonicated boron was synthesized by using probe sonic machine under NMP solution and drying up to obtain the powder. Hydrogenation was operated in  $5 \times 10^{-6}$  Torr H<sub>2</sub> pressure for 10min to adsorb 3000 Langmuir H<sub>2</sub> and XPS spectra were measured at the incident photon energies of 285eV and 630eV for B1s, O1s and valence band.

### 3. Results and discussion

After the hydrogenation, bulk boron did not show obvious reaction since the XPS results of the O1s and B1s peak position did not change. For sonicated boron, the O1s peak intensity decreased heavily while B1s intensity of the B-O bond decreased and the valence band binding energy did not show obvious change, which means boron may get released from oxygen adsorption. For the HB sheet, O1s peak intensity decreased obviously with the introduced hydrogen atoms increasing from 3000L to 6000L, and the B 1s of the B-B bond remained unchanged but the B-O bond intensity became larger, which may imply a new chemical bond such as B-O-H was formed on the surface.

### 4. Summary

By using the hydrogenation technique, the binding energy change of B1s, O1s and the valence band were studied. As a result, for bulk boron, there was no obvious change under any hydrogenation condition. The O1s intensity of sonicated boron decreased with the hydrogenation proceeding, and the B1s peak width of the B-O bond also decreased. For the HB sheet, O1s intensity decreased while the hydrogenation proceeds particularly during the increase of introduced H<sub>2</sub> from 3000L to 6000L, and the B1s of the B-O bond got larger which may imply a new chemical bond like B-O-H is formed. For all these samples, valence band energies did not show obvious changes.

### References

[1] Takahiro Kondo. Chem. Lett. 52, 611-621 (2023).

[2] Reiya Kawamura *et al.*, Nature Communications, 10, 4880 (2019).

## Machine learning molecular dynamics simulation of vibration driven CO<sub>2</sub> hydrogenation to formate on Cu(111) surface

Harry H. Halim, Yoshitada Morikawa

Graduate School of Engineering, Osaka University

### 1. Introduction: background and aim of this study

Methanol synthesis from CO<sub>2</sub> hydrogenation plays critical roles in tackling the global warming issue but precise behavior of the synthesis, under operating conditions, has not been fully elucidated. Through molecular-beam experiment, it has been shown that the hydrogenation can be promoted by increasing the vibrational and translational energies of CO<sub>2</sub>, in which the vibrational energy is thought to play more significant role [1]. However, such experiment only allows the control of the average vibrational energy of gas CO<sub>2</sub>. Considering there are multiple vibrational modes, and possible initial states of CO<sub>2</sub>, question is raised on which initial states could give best promotion to the reaction. The aim of this study is to elucidate the dependence of the initial states of gas CO<sub>2</sub> to the probability of the hydrogenation, and eventually to the rate of reaction that can be compared to experiment such as time resolved vibration spectroscopy.

### 2. Theoretical methods

A set of machine-learning molecular dynamics (MLMD) simulations has been performed. Unlike the experiment, MLMD allows precise control and analysis of initial vibrational states of CO<sub>2</sub> (i.e., bending and stretching modes) combined with translational energy and incident angles. This enables the detail investigation on the trajectory of CO<sub>2</sub> during the hydrogenation.

### 3. Results and discussion

The MLMD can well reproduce the atomic forces and the kinetic energy profile of CO<sub>2</sub> interacting with H on Cu surface. Moreover, the MLMD can significantly accelerate the vibrational analysis of CO<sub>2</sub> and still retain the accuracy level of DFT. Different combination of vibrational states gives different results in terms of minimum translational energy required to undergo hydrogenation. More excited CO<sub>2</sub> bending and upward bent geometry of CO<sub>2</sub> helps to reduce the required translational energy of CO<sub>2</sub> to perform hydrogenation (Fig. 1).

### 4. Summary

In this research, we conducted the simulation of molecular beam experiment using MLMD to find more efficient way in promoting the CO<sub>2</sub> hydrogenation process through the excitation of the bending mode and control of geometric phase of CO<sub>2</sub> by adjustment of the initial states.

### References

[1] Quan, J. et al. Nat. Chem. **11**, (2019) 722–729.

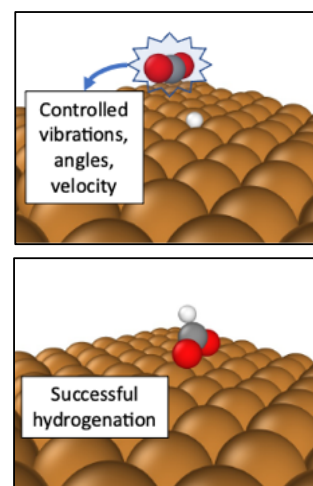


Fig. 1 Hydrogenation is promoted by controlling initial states of CO<sub>2</sub>.

# ポラリトン形成によるテトラフェニルポルフィリン薄膜の電子状態変調

Liu Jingyang、長塚 直樹、小板谷 貴典、渡邊 一也

京大院理

## Modification of electronic states in tetraphenylporphyrin thin film by polariton formation

Jingyang Liu, Naoki Nagatsuka, Takanori Koitaya, Kazuya Watanabe

Graduate School of Science, Kyoto University, Japan

### 1. 序: 研究背景と目的

近年、光と物質の相互作用によって生じるポラリトン形成を利用して、励起状態緩和過程を変調する試みが注目されている[1]。これまでの先行研究では、分子集合体の最低励起一重項状態への遷移と輻射場との結合に着目した研究がほとんどであり、分子内の複数の電子状態がポラリトン形成によりどのような影響を受けるかという点についてはほとんど議論されてこなかった。本研究では、アルミニウム薄膜に挟んだテトラフェニルポルフィリン(TPP)薄膜の微小共振器を作製し、定常反射スペクトル測定からポラリトン形成による電子状態変調を観測した。TPPの吸収スペクトルは強い吸収を示す Soret 帯とそこから intensity borrowing した複数の Q 帯への遷移からなり[2]、TPP の Soret 帯と共鳴する共振器モードとの強結合を起こした場合に Q 帯にどのような変調が起きるか興味を持たれる。

### 2. 実験/理論の方法

微小共振器は高真空チェンバー( $4 \times 10^{-4}$  Pa)内で石英基板上に蒸着することで作製した。アルミニウムおよび TPP はアルミナタンマン管に巻き付けたタングステンフィラメント( $\phi 0.3$  mm)を通電加熱し、室温に保持した基板に蒸着した。蒸着中に基板の反射スペクトルを計測し、そのスペクトル形状を古典電磁気学計算と比較することで膜厚を推定した。

### 3. 結果と考察

Fig. 1 に Al(10 nm)/TPP(80 nm) の薄膜に Al を蒸着する過程の反射スペクトルを示す。Al の膜厚が増加すると共に共振器が形成され、それに伴い各バンドのエネルギーシフトが見られる。Al の膜厚が十分厚い場合、光の透過は無視できるため、ポラリトンによる吸収は反射率を  $R$  として  $1-R$  で与えられる。従って、Fig. 1 の赤矢印で示した dip がポラリトンの遷移エネルギーに対応する。TPP 薄膜の吸収スペクトルのピークと比較することで、ポラリトン形成による遷移エネルギー変化が確認された。

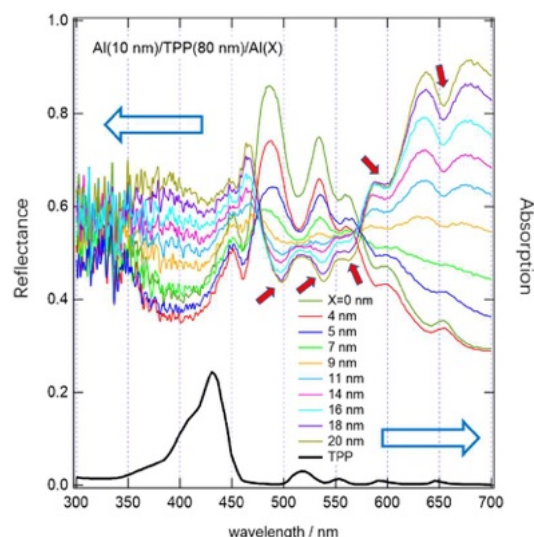


Fig. 1 Reflectance spectra of the resonant cavity as a function of the deposition thickness of the top Al layer (top). Absorption spectrum of TPP film (bottom).

### References

- [1] F. Herrera and J. Owrutsky *J. Chem. Phys.* **152**, 100902 (2020).  
 [2] F. Santoro *et al.* *J. Chem. Phys.* **128**, 224311 (2008).

$(\sqrt{3}\times\sqrt{3})R30^\circ$ 構造から導かれる Si(111)面上の不整合 Pb 吸着相

山田正理、佐藤優大、土師将裕、長谷川幸雄

東京大学物性研究所

Incommensurate Pb adsorption phase on Si(111) derived from  $(\sqrt{3}\times\sqrt{3})R30^\circ$

Masamichi Yamada, Yudai Sato, Masahiro Haze, Yukio Hasegawa

The Institute for Solid State Physics, The University of Tokyo

Si(111)や Ge(111)面上に鉛(Pb)を蒸着すると、第一層の完成時、SIC(striped-incommensurate)と呼ばれる不整合相が出現する。そのときの被覆率は、Si(111)面では  $4/3$  よりわずかに小さく、Ge(111)面ではわずかに大きい。こうした不整合表面は単位格子が定義できず、近似に依るとしても格子が大きくなるため、第一原理計算で扱うことはかなり難しい。実際、Si(111)-Pb-SICについても、 $(\sqrt{3}\times\sqrt{3})R30^\circ$ として近似的計算が行われているのみである[1]。本研究では剛体球モデルを用い、 $(\sqrt{3}\times\sqrt{3})R30^\circ$ 構造からの一軸性変形を考えることにより、実測 STM 像の特徴を説明できる構造が導かれることを示す。

Fig.1 は、Si(111)-Pb-SIC 構造の STM 像である。輝点の明るい領域と、やや暗い領域がストライプ構造をなしている。よく見ると、明るい領域の幅にも差があり、幅広い帯と狭い帯が交互に配列している。これまでの研究から、幅の広い帯では、輝点は Si(111)面上の H3 サイト(ハニカムの中心)、幅の狭い帯では T4 サイト(第2層原子の直上)に位置していることが分かっている。またやや暗い領域でも直線的な輝点並びが見られるが、H3 あるいは T4 帯を越えるごとに、輝点並びが  $120^\circ$ 切り替わり、Au(111)面の herringbone を思わせる構造になっている。

Fig.2 に我々のモデルを示す。Fig.2(a)は下地 Si(111)と整合した仮想的 $(\sqrt{3}\times\sqrt{3})R30^\circ$ 構造である。水平方向([11-2])の Pb 原子列に 0 から 16 まで番号を付けている。下部 0 及び 2 列目の赤色原子に示すように、偶数列目の原子列に安定な H3 サイトを占める原子が現れる。上部の 14, 16 列目では、赤色原子の間の黄色原子が H3 サイトを占める。奇数列目の原子は、7, 9 列目の青色原子のように、Si-Si 結合

の直上に載る。この仮想的 $\sqrt{3}$ 構造では、下地 Si(111)の $\sqrt{3}$ 距離  $6.65\text{\AA}$  に比べて、Pb 原子直径の 2 倍  $7.00\text{\AA}$  がかなり大きいため、大きな圧縮応力がかかることになる。Fig.2(b)は、(a)を縦方向([1-10])に 4.2%膨張させ、16 列目の赤色原子を安定な H3 サイトに変位させたものである。このとき、7, 9 列目の青色原子はわずかな変位により、安定な T4 を占め、実線で示す H3 から T4 へ滑らかに変化する直線的原子列が現れる。この原子列が、STM 像のジグザグ輝点列に相当すると考えられる。

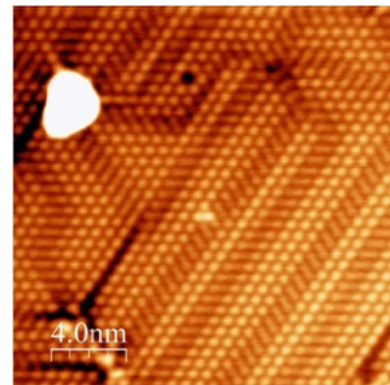


Fig.1 Si(111)-Pb-SIC (20nm×20nm)

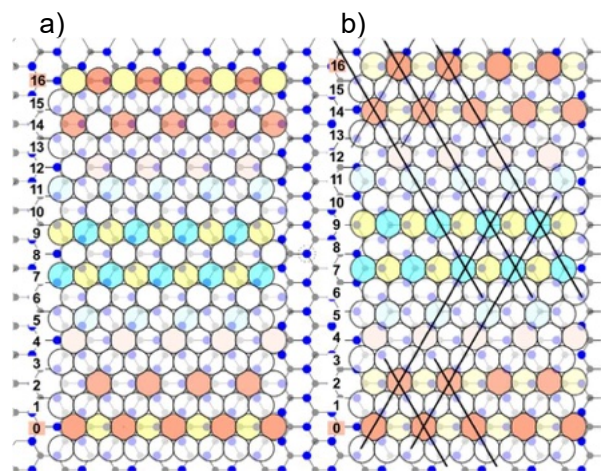


Fig.2 a)  $(\sqrt{3}\times\sqrt{3})R30^\circ$ . b) 4.2% expanded.

[1] T.-L. Chan et al., Phys. Rev. B, **68** (2003) 045410.

## 金属表面第二高調波発生を利用した広帯域テラヘルツパルスのギャップレス検出

田中 駿介<sup>A</sup>, 室谷 悠太<sup>A</sup>, 佐藤 駿丞<sup>B,C</sup>, 藤本 知宏<sup>A</sup>,

松田 拓也<sup>A</sup>, 神田 夏輝<sup>A</sup>, 松永 隆佑<sup>A</sup>, 吉信 淳<sup>A</sup>

<sup>A</sup>東大物性研, <sup>B</sup>筑波大学, <sup>C</sup>マックスプランク研究所

Gapless detection of broadband terahertz pulses using  
second-harmonic generation from a metal surface in air

Shunsuke Tanaka<sup>A</sup>, Yuta Murotani<sup>A</sup>, Shunsuke A. Sato<sup>B,C</sup>, Tomohiro Fujimoto<sup>A</sup>,  
Takuya Matsuda<sup>A</sup>, Natsuki Kanda<sup>A</sup>, Ryusuke Matsunaga<sup>A</sup>, and Jun Yoshinobu<sup>A</sup>

<sup>A</sup>The Institute for Solid State Physics, The University of Tokyo,

<sup>B</sup>The University of Tsukuba, <sup>C</sup>Max Planck Institute

私たちは、テラヘルツ (THz) パルスが照射された大気中 Pt 表面から発生する第二高調波発生 (SHG) 光強度を調べた[1]。Ti:sapphire レーザー (Solstice Ace: 7 W, 45 fs, 1 kHz) の出力を二つに分け、一方は二色レーザー誘起空気プラズマによる THz パルス発生[2]に用い、もう一方は SHG 光の基本波光として用いた。THz パルスを近赤外パルスと同軸、p 偏光で Pt 表面に集光し、Pt 表面を反射したてきた SHG 光を光電子増倍管で測定した。THz パルスを 500 Hz に変調して、光電子増倍管からの信号をロックイン検出することで、THz パルスによる SHG 光強度変調  $\Delta I_{2\omega}$  を得た。

図 1(a) は電気光学 (EO) サンプリング法によって評価した THz 電場波形である。この THz パルスをを用いて測定した  $\Delta I_{2\omega}$  の時間波形が図 1(b) である。それぞれの時間波形をフーリエ変換することによって得た周波数スペクトルが図 1(c) である。EO サンプリング法によって評価した周波数スペクトル (赤線) は、周波数成分が 7 THz 以下に制限されている。これは EO サンプリングに用いた GaP 結晶のフォノン吸収や結晶内でのパルス位相整合条件の影響である。これに対し、 $\Delta I_{2\omega}$  から得た周波数スペクトル (青線) はおよそ 20 THz までギャップなく周波数成分を評価できている。この広帯域 THz パルスのギャップレス検出は、Pt 表面だけでなく金ミラーでも可能であることが確認できた。私たちは、大気中金属表面を利用し、バイアス電圧を必要としない新しい THz パルス検出を air-metal coherent detection (AMCD) と名付けた[1]。

金属内部への THz パルスの透過係数が極めて小さいことから、 $\Delta I_{2\omega}$  の結果は空気分子からの THz 電場誘起第二高調波 (TFISH) 光と金属表面から SHG 光の干渉由来することを提案した。発表では、LiNbO<sub>3</sub> 結晶から発生させた THz パルスをを用いた AMCD 測定結果と、波動方程式に基づいた  $\Delta I_{2\omega}$  シミュレーション結果も紹介する。

### References

- [1] S. Tanaka *et al.*, Applied Physics Letters **122**, 251101 (2023). selected as a featured article.  
[2] J. Dai *et al.*, Physical Review Letters **103**, 023001 (2009).

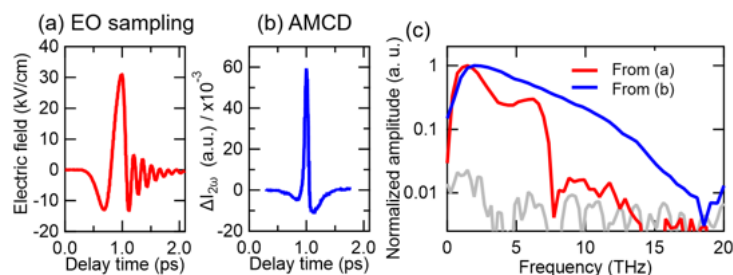


Fig. 1 (a) The THz waveform measured by EO sampling with a GaP crystal. (b) The time profile of  $\Delta I_{2\omega}$  using the THz pulse of (a). (c) The red and blue lines correspond to the amplitude spectra obtained from the time traces of (a) and (b), respectively. The gray line shows a noise floor measured for (b) without THz pulses.

## 原子層表面超構造(Tl,Sn)/Si(111)における赤外円偏光誘起ヘリシティ依存光電流

谷内息吹、秋山了太、保原麗、長谷川修司

東大理

## Helicity-dependent photocurrent induced by circularly polarized infrared light at an atomic-layer superstructure (Tl,Sn)/Si(111)

Ibuki Taniuchi, Ryota Akiyama, Rei Hobara, and Shuji Hasegawa

University of Tokyo

## 1. 序: 研究背景と目的 (Introduction: background and aim of this study)

円偏光はスピン角運動量を持つため、物質に照射してスピンを注入する手法として近年注目を集めている。特に強いスピン軌道相互作用を持つ物質表面ではスピン縮退が解けてスピン・運動量ロックキングが生じるため、円偏光によってスピン選択的に電子が励起され、緩和過程で非相反光電流を生じさせる。また選択励起された電子によって生成されるスピン流を、逆スピンホール効果で電気的に検出することもできる [1-4]。本研究では、いままで研究例のない原子層表面超構造物質である (Tl,Sn)/Si(111) が持つラシュバ型のスピン分裂した表面状態で生じる非相反光電流の観測と、そのメカニズムの解明を目的とした。

## 2. 実験/理論の方法 (Experimental / Theoretical methods)

超高真空(UHV)チャンバー内で Si(111)- $7 \times 7$  清浄表面に分子線エピタキシー法により Tl 原子、Sn 原子を蒸着し、(Tl,Sn)/Si(111)- $\sqrt{3} \times \sqrt{3}$  表面超構造を作製した[5]。続いて同じ UHV チャンバー内の測定位置に試料を移動し、ビューポートを介して円偏光を試料に照射し(Fig.1(a))、両端のクランプ間を流れる光電流をチョッパーと同期したロックインアンプにて検出した。

## 3. 結果と考察 (Results and discussion)

生じた非相反光電流のうち、円偏光依存成分(HDP)の照射角および照射位置依存性を Fig.1(b)に示す。 $x$  方向の試料端近傍に光照射すると HDP は増大し、左右端では電流方向が逆転する。さらに円偏光を斜め入射し注入スピンの面内成分を大きくすると、HDP が増大した。これは今までに報告の無い現象であり、解析の結果、スピン軌道相互作用によるスピンの歳差運動と、試料両端でのスピンホール効果の重畳現象として説明することができた。

## 4. 結論 (Summary)

(Tl,Sn)/Si(111)表面超構造において、従来報告されてきたものとは異なる HDP を観測した。これはスピン軌道相互作用による歳差運動とスピンホール効果の重畳効果として解釈できた。

## References

[1] D. Fan *et al.*, Phys. Rev. Res. **2**, 023055 (2020). [2] K. N. Okada *et al.*, Phys. Rev. B **93**, 081403(R) (2016). [3] W. Wu *et al.*, Opt. Express **30**, 15085-15095 (2022) [4] S. D. Ganichev and W. Prettl, J. Phys. Cond. Mat. **15**, R935 (2003). [5] D. V. Gruznev *et al.*, Phys. Rev. B **91**, 035421 (2015).

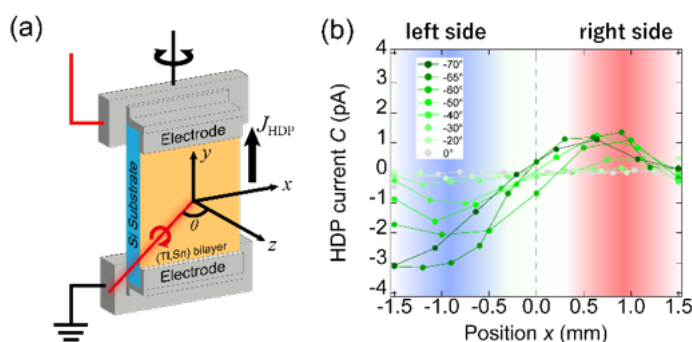


Fig. 1 (a) Schematics of the experimental set-up around the sample. (b)  $x$  position dependence of HDP at various incident angles observed in (Tl,Sn)/Si(111)- $\sqrt{3} \times \sqrt{3}$ .



## Yb インターカレートグラフェンにおける超伝導の発現

佐藤瞬亮<sup>A</sup>、秋山了太<sup>A</sup>、皆川遼太郎<sup>A</sup>、宮井雄大<sup>B</sup>、Yogendra Kumar<sup>B</sup>、Amit Kumar<sup>B</sup>、  
鄭帝洪<sup>A</sup>、出田真一郎、島田賢也、長谷川修司<sup>A</sup>

<sup>A</sup>東京大学大学院理学系研究科、<sup>B</sup>広島大学放射光科学研究センター

Emergence of superconductivity in Yb-intercalated epitaxial graphene

Shunsuke Sato<sup>A</sup>, Ryota Akiyama<sup>A</sup>, Ryotaro Minakawa<sup>A</sup>, Yudai Miyai<sup>B</sup>, Yogendra Kumar<sup>B</sup>,  
Amit Kumar<sup>B</sup>, Jehong Jung<sup>A</sup>, Shinichiro Ideta<sup>B</sup>, Kenya Shimada<sup>B</sup>, Shuji Hasegawa<sup>A</sup>

<sup>A</sup>Dept. of Phys., the Univ. of Tokyo, <sup>B</sup>HSRC, Hiroshima Univ.

## 1. 序: 研究背景と目的 (Introduction: background and aim of this study)

グラフェン層間に金属原子をインターカレート(IC)すると原子・電子構造が変化し、様々な物性を変調できる。我々は以前に Ca-IC グラフェンで超伝導が発現することを報告した[1]が、IC グラフェンでの電気伝導による超伝導報告はこの1例にとどまっていた。Yb-IC グラフェンでは理論的に  $T_C = 1.71$  K の超伝導が予測され[2]、更に Yb の電子軌道が Ca とは大きく違うことなどから超伝導が発現すれば極めて興味深い。加えて我々は最近 Yb-IC グラフェンがキュリー温度約 90 K の強磁性を示すことを発見した。本研究では超伝導観測とその電子・原子構造の解明を目指した。

## 2. 実験/理論の方法 (Experimental / Theoretical methods)

4H-SiC(0001)上に熱脱離法で形成した2層グラフェンに対し、超高真空中で加熱しながら Yb を蒸着して Yb-IC グラフェンを作製した。RHEED パターンを見ると、Yb 蒸着によってバッファ層起源の  $6\sqrt{3}\times 6\sqrt{3}$  スポットが消え、 $\sqrt{3}\times\sqrt{3}$  のスポットが出現(図 1(a))したことから、バッファ層と SiC 基板の間と、グラフェン層間のそれぞれに Yb が挿入されたと推定される。作製した試料は超高真空中から取り出さずに電気伝導測定を行った。また、別に作製した試料で ARPES 測定も行った。

## 3. 結果と考察 (Results and discussion)

電気伝導測定の結果、 $T_C^{\text{onset}} = 1.65$  K,  $T_C^{\text{zero}} = 0.85$  K の超伝導を本系ではじめて観測した(図 1(b))。また、 $I$ - $V$  特性の温度依存性は BKT 理論に従うことから、2次元超伝導体である。

ARPES 測定では、Yb の IC の進行とともにグラフェンに電子がドーピングされることが確認された。また、IC 後には Yb 4f 準位とグラフェン  $\pi$  バンドの混成や、Dirac 点に Yb のスピン軌道相互作用由来と思われるギャップも観察された。もし混成によって系が 4f 電子系としての性質を持てば、異方性などの重い電子系が示す新奇な性質を持つ可能性がある。この点については今後詳細に調べていく予定である。

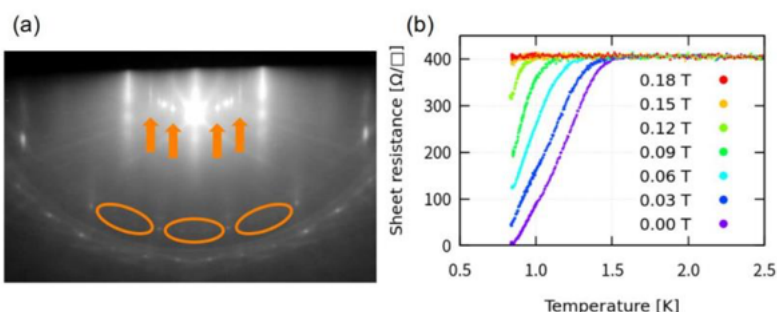


Fig. 1 (a) The RHEED pattern of Yb-intercalated graphene. Sharp  $\sqrt{3}\times\sqrt{3}$  spots were observed (indicated by orange arrows and circles). (b) Temperature dependence of sheet resistivity of Yb-intercalated graphene by *in situ* electrical transport measurements under magnetic field applied normal to the surface. The transition temperatures of superconductivity,  $T_C^{\text{onset}}$  and  $T_C^{\text{zero}}$ , are 1.65 K and 0.85 K, respectively.

## 4. 結論 (Summary)

Yb-IC グラフェンの超高真空 *in situ* 4 探針電気伝導測定を行い、初めて超伝導( $T_C = 1.65$  K)を観測した。ARPES 測定では Yb 4f 準位とグラフェン  $\pi$  バンドの混成と考えられる状態が確認された。

## References

- [1] S. Ichinokura et al., ACS Nano 10, 2761 (2016). /T. Haruko et al., ACS Nano 16, 3582 (2022).  
[2] C. Hwang et al., Phys. Rev. B 90, 115417 (2014).

Cu(111) 基板上に生成したホウ化銅の水素蒸着に関する研究  
 櫻井遥大<sup>A</sup>, 辻川夕貴<sup>A</sup>, Heming Yin<sup>A</sup>, Jingmin Tang<sup>A</sup>, 山口寛月<sup>A</sup>,  
 堀尾眞史<sup>A</sup>, 松田巖<sup>A</sup>  
 東京大学 物性研究所

Study of hydrogen deposition of copper boride formed on Cu(111) substrate  
 Haruto Sakurai<sup>A</sup>, Yuki Tsujikawa<sup>A</sup>, Heming Yin<sup>A</sup>, Jingmin Tang<sup>A</sup>, Kazuki  
 Yamaguchi<sup>A</sup>, Masafumi Horio<sup>A</sup>, Iwao Matsuda<sup>A</sup>  
<sup>A</sup>ISSP, the University of Tokyo

1. 研究背景と目的

Cu/Zn 系触媒は、二酸化炭素(CO<sub>2</sub>)をメタノール(CH<sub>3</sub>OH)へと変換するカーボンリサイクル技術を実現するが、高温・高圧条件が必要であるため効率化に向けた反応機構の解明と改善法の開拓が急務となっている。このような背景の中、これまで 3 次元結晶では実現が不可能であったホウ化銅(CuB)が Cu(111)表面上に合成可能であることが明らかとなった[2]。本研究は、新物質の 2 次元ホウ化銅(CuB)に注目し、H<sub>2</sub> 分子吸着を調べ、その化学的特性を明らかにすることを目的とする。

2. 実験/理論の方法

実験は、高エネルギー加速器研究機構のフotonファクトリー-BL13 にて  $h\nu=285\text{eV}$ , 1050eV の光を用いて X 線光電子分光を行った。CuB 試料は、Ar<sup>+</sup>スパッタとアニール処理により清浄化した Cu(111)基板を、500°C程度で加熱しながら分子線エピタキシー法(MBE法)でホウ素を蒸着させることにより作成した。水素分子蒸着は、 $5.0 \times 10^{-6}$  Torr の水素ガス雰囲気下で 300 秒間行った。

3. 結果と考察

清浄な Cu(111)への水素分子蒸着では、Cu2p ピークの高結合エネルギー側へのシフトが観測された。CuB への水素分子蒸着では B1s のピークに違いはほとんど見られなかった。しかし、Cu2p ピークは、高結合エネルギー側へシフトし、シフト幅は清浄な Cu(111)よりも大きかった。この結果から、CuB 表面によって水素分子が解離吸着し、吸着水素原子は Cu を正に帯電させたと予想される。

4. 結論

CuB に水素分子を曝露させ、そのXPSスペクトルを観測した。B1s ピークに違いは見られなかったが、Cu2p のピークには高結合エネルギー側へのシフトが観測され、水素分子の解離吸着を観測した。水素蒸着させた CuB の Cu の化学状態は、清浄な Cu(111)へ水素蒸着した際の Cu より正に帯電していることがわかった。

Reference

- [1] T. Koitaya *et al.*, ACS catalysis **9**, 4539 (2019).  
 [2] Y. Tsujikawa *et al.*, Phys. Rev. B **106**, 205406 (2022)

## Cu(977)およびPd/Cu(977)表面におけるメタノールの脱水素化反応

阪口佳子<sup>A</sup>、長田渉<sup>A</sup>、田中俊介<sup>A</sup>、向井孝三<sup>A</sup>、吉信淳<sup>A</sup><sup>A</sup>東京大学物性研究所

## Dehydrogenation of methanol on Cu(977) and Pd/Cu(977) surfaces

Yoshiko Sakaguchi, Wataru Osada, Shunsuke Tanaka, Kozo Mukai, Jun Yoshinobu

<sup>A</sup>The Institute for Solid State Physics, The University of Tokyo

## 1. 序: 研究背景と目的

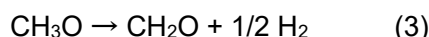
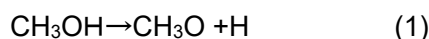
メタノールは様々な物質の原料となり、年間生産量の30%以上がホルムアルデヒドへ変換される[1]。一方、Cuはメタノールの合成や改質反応に用いられ、表面におけるメタノールの表面化学過程はよく研究されている[2]。Cuの低指数面ではメタノールの脱水素化はほぼ進行しない[3]ため、本研究ではステップを持つCu(977)表面およびPdと合金化したPd/Cu(977)表面における、メタノールの吸着・脱離・反応過程を昇温脱離分析(TPD)および赤外反射吸収分光(IRAS)により研究した。

## 2. 実験の方法

実験は、IRASシステムとTPDシステムを設置した超高真空チェンバー内で行った。試料はAr<sup>+</sup>スパッタとアニールのサイクルにより、よく規定されたCu(977)表面を準備した。その表面にPdを蒸着し、単原子合金モデル触媒Pd/Cu(977)表面を作製した。

## 3. 結果と考察

メタノールを吸着させたCu(977)とPd/Cu(977)表面におけるTPDの結果をFig.1に示す。350 K付近に質量電荷比30の化学種の脱離が観測され、ホルムアルデヒドと帰属した。また、245 Kと345 Kに水素の脱離ピークが観測され、それらの面積強度が約1:1であったことから、次のような反応を推測した。



反応中間体を観測するために、中間体を蓄積した表面でIRAS測定を行った結果、中間体はメキシであることがわかった。また、Pdの存在により、式(1)(3)両方の過程が促進されていることがわかった。

## 4. 結論

本研究では、Cu(977)とPd/Cu(977)表面におけるメタノールの脱水素化反応について、TPDとIRAS測定により観測を行い、これらの表面では脱水素化反応の生成物として、ほぼ100%ホルムアルデヒドが生成すること、そして反応中間体はメキシ種であることを明らかにした。また、Pdはメキシ生成とホルムアルデヒドへの脱水素化を促進する作用がある。

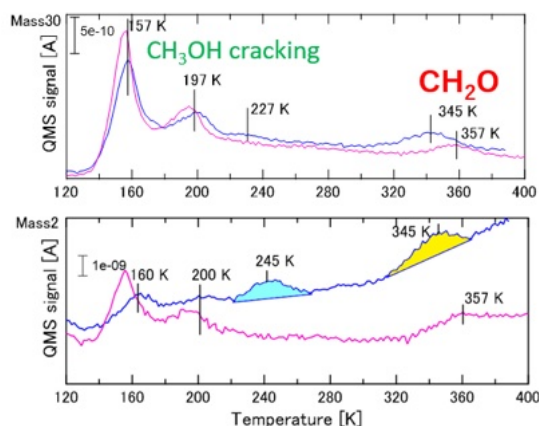


Fig.1 TPD spectra of methanol adsorbed Cu(977) and Pd/Cu(977)

## References

[1] M. I. Malik, et al., *Catalysts*, **11** (2021) 893.

[2] J. Niu et al., *International Journal of Hydrogen Energy*, **47**, 15 (2022) 9183-9200.

[3] J. N. Russel Jr. et al., *Surface Science*, **163** (1985) 516-540.

## Zn/Cu(111)モデル触媒表面でのフォーマートの分解挙動

竹内 哲大<sup>A</sup>, 津田 光葉<sup>A</sup>, 近藤剛弘<sup>A</sup>, 中村潤児<sup>B</sup>, 武安 光太郎<sup>A</sup><sup>A</sup>筑波大学, <sup>B</sup>I<sup>2</sup>CNER

## decomposition kinetics of formate on Zn/Cu(111) model catalyst surface

<sup>A</sup>Tetta Takeuchi, <sup>A</sup>Koyo Tsuda, <sup>B</sup>Junji Nakamura, <sup>A</sup>Takahiro KondoAnd <sup>A</sup>Kotaro Takeyasu<sup>A</sup>University of Tsukuba, <sup>B</sup>I<sup>2</sup>CNER

## 1. 序: 研究背景と目的 (Introduction: background and aim of this study)

工業的に CO<sub>2</sub> の水素化によるメタノール合成反応は Cu/Zn/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 系触媒が用いられているが、触媒中での Zn の役割など明らかになっていない点が多くある。これまで我々の研究グループでは Cu(111) 単結晶モデル表面における CO<sub>2</sub> 水素化によるメタノール合成反応についてエネルギーダイアグラムの作成を行った。本研究ではメタノール合成反応の中間体であるフォーマート (HCOO<sub>a</sub>) が Cu(111) 単結晶に Zn を蒸着したモデル触媒上で示す分解挙動を明らかにする目的で研究を行った。

## 2. 実験/理論の方法 (Experimental / Theoretical methods)

本研究では、超高真空反応装置中で Cu(111) 単結晶モデルに対して Zn を蒸着した Zn/Cu(111) モデル触媒を作成し、その表面にギ酸を曝露することでフォーマート (HCOO<sub>a</sub>) を生成した。フォーマートの吸着したモデル触媒で昇温脱離実験を行った。実験結果からモデル触媒上に Zn は 0.08 単層存在したと推測された。

## 3. 結果と考察 (Results and discussion)

Cu(111) に見られる 400 K 付近の Cu(111)-フォーマート脱離ピークに加えて、Zn-フォーマートに由来する新たな脱離ピークが 456 K 付近に観察された。この結果からフォーマート分解の活性化エネルギーを求めると 124 kJ/mol と見積もられ、Cu(111)-フォーマートと比較して 16 kJ/mol 大きいことが分かった。これは Zn によってフォーマートが安定化されたことを意味している。同様の吸着構造を持つジオキシメチレン (H<sub>2</sub>COO<sub>a</sub>) も安定化の効果を受けると予想し、Zn/Cu(111) における CO<sub>2</sub>-メタノール転換のエネルギーダイアグラムを作成した。

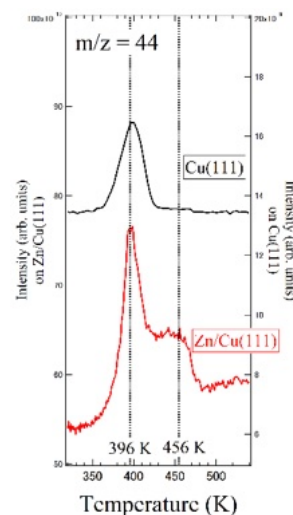


Fig. 1 : Profile of formate decomposition

## 4. 結論 (Summary)

本研究では Zn/Cu(111) モデル触媒を作成し、その表面でのフォーマートの分解挙動を観測した。その結果 Zn にはフォーマートを安定化する役割があるという結論を得た。

## 高温高圧水素処理によるホウ化水素シートの水素脱離メカニズムの探索

安田幸広<sup>A</sup>、後藤知歩<sup>A</sup>、野口夏未<sup>A</sup>、中平夕貴<sup>C</sup>、内海伶那<sup>C</sup>、齋藤寛之<sup>C</sup>、中野智志<sup>D</sup>、  
伊藤伸一<sup>B</sup>、引地美亜<sup>B</sup>、折茂慎一<sup>E,F</sup>、近藤剛弘<sup>B,E</sup>

<sup>A</sup>筑波大院、<sup>B</sup>筑波大数物・ZeroEFM・TREMS、<sup>C</sup>量子科学技術研究開発機構、<sup>D</sup>物質・材料研究機構、<sup>E</sup>東北大 WPI-AIMR、<sup>F</sup>東北大 IMR

Exploration of Hydrogen Desorption Mechanism of HB Sheets by High-Temperature and High-Pressure Hydrogen Treatment

Y. Yasuda<sup>A</sup>, K. Goto<sup>A</sup>, N. Noguchi<sup>A</sup>, Y. Nakahira<sup>C</sup>, R. Utsumi<sup>C</sup>, H. Saitoh<sup>C</sup>, S. Nakano<sup>D</sup>, S. Ito<sup>B</sup>, M. Hikichi<sup>B</sup>, S. Orimo<sup>E,F</sup>, and T. Kondo<sup>B,E</sup>

<sup>A</sup>Univ. Tsukuba, <sup>B</sup>TREMS, Institute of Pure and Applied Sciences and ZeroEFM, Univ. Tsukuba, <sup>C</sup>QST, <sup>D</sup>NIMS, <sup>E</sup>WPI-AIMR, Tohoku Univ., <sup>F</sup>IMR, Tohoku Univ.

### 1. 序: 研究背景と目的

2017年、新しい二次元物質であるホウ化水素(HB)シートの合成が報告された[1]。HBシートは機能性材料として様々な応用が期待されている。合成されたHBシートは3中心2電子結合(B-H-B結合)のみからなる理論予測されていた構造ではなく、2中心2電子結合(B-H結合)を含む構造であることが報告されている[2]。HBシートは150~1200℃もの広い温度範囲で水素を放出するが、それが構造の不均一性によるものなのかどうかはわかっていない。本研究では、HBシートの構造と水素放出の関係を明らかにすることを目的とした。

### 2. 実験/理論の方法

高圧水素条件下と超高压下にて様々な条件で加熱処理したHBシートを用意し、FT-IRで結合状態を、TPDで水素放出特性を評価した。

### 3. 結果と考察

Fig. 1は各処理後のサンプルで測定したH<sub>2</sub>-TPDである。処理温度によって最大ピーク位置に大きな差が確認できる。それにもかかわらず、FT-IR測定ではサンプル間に大きな差はみられなかった。これらの現象を説明するために、我々はシート間の水素原子に着目した新たな水素放出特性のモデルを考案した。

### 4. 結論

本研究では、様々な条件で処理したHBシートの結合状態と水素放出特性の観測を行った。この結果、均一なBH結合が形成されているにも関わらず幅広い温度範囲での水素放出が観測された。講演では、これらの結果を説明する水素放出モデルを示す。

### References

- [1] H. Nishino, et al., J. Am. Chem. Soc. **139** (2017) 13761.  
[2] S. Tominaka, et al., Chem. **6** (2020) 406.

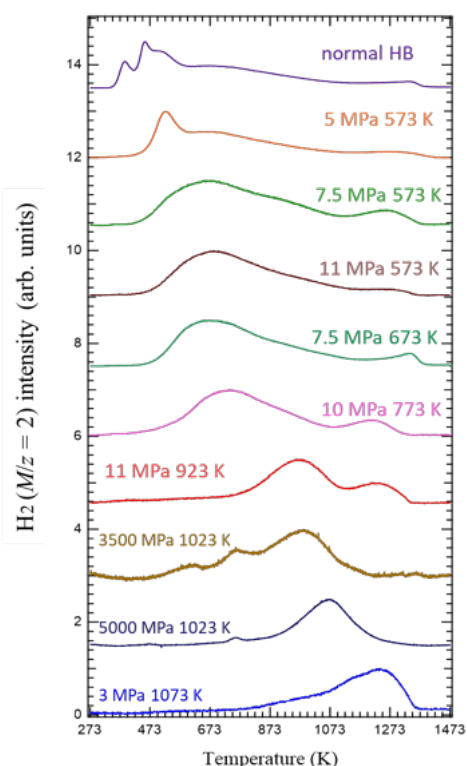


Figure 1. M/z=2 TPD of normal HB sheets and some annealed HB sheets (Intensity values are normalized with the maximum value as 1)

## Cu(997)表面におけるギ酸の水素化反応

吉岡晴香<sup>a</sup>, 長田渉<sup>a</sup>, 向井孝三<sup>a</sup>, 田中駿介<sup>a</sup>, 吉信淳<sup>a</sup><sup>a</sup>東大物性研

## Hydrogenation reaction of formic acid on Cu(997)

H. Yoshioka, W. Osada, K. Mukai, S. Tanaka and J. Yoshinobu

ISSP, Univ. of Tokyo

## 1. 研究背景と目的

近年、温室効果ガスの一つである CO<sub>2</sub> 排出を抑制する方法の一つとして不均一触媒を用いた CO<sub>2</sub> からメタノールへの水素化反応に興味を持たれている[1]。この反応は反応経路や中間体は未解明だが、Cu 表面では、formate(HCOO)種が安定吸着種として観測されており、有力な中間体と考えられている。また、Cu ステップ表面は Cu(111)表面に比べ、ギ酸(HCOOH)からより多くの formate 種を生成することが分かっている[2,3]。さらに、Cu のステップサイトにある formate 種が水素化反応に関与すると提案されている[4]。本研究では、新たに formate 種の水素化反応経路を解明することを目的として、原子状水素とギ酸を共吸着させた Cu(997)表面(HCOOH/H/Cu(997))の研究を行った。

## 2. 実験の方法

実験は、超高真空チャンバーに設置した高分解能電子エネルギー損失分光機(HREELS)と四重極質量分析計(QMS)により行った。試料は Ne<sup>+</sup>スパッタリングとアニーリングサイクルにより、よく規定された Cu(997)表面を準備した。原子状水素は加熱した W フィラメントで生成させた。

## 3. 結果と考察

formate の水素化中間体を観測するために、HREELS 測定を行った。Fig.1 は 300 K に加熱した HCOOH/H/Cu(997)表面の HREELS スペクトルを示す。この結果は、bidentate formate と水素原子が吸着していることを示していることに加えて、新たに 64, 136, 178, 192 meV のピークを観測した。それぞれ dioxymethylene (H<sub>2</sub>COO<sup>\*\*</sup>)の  $\delta$  OCO,  $\nu_s$  OCO,  $\omega$  CH<sub>2</sub>,  $\delta$  CH<sub>2</sub> に帰属した。

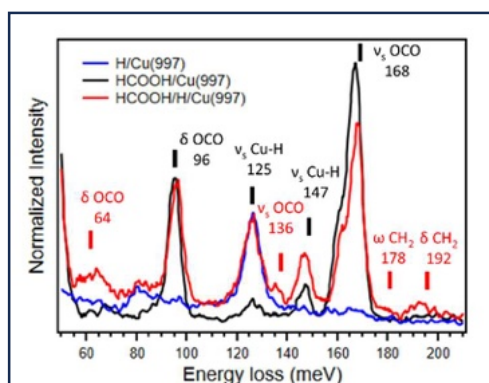


Fig. 1 HREEL spectra for HCOOH/H/Cu(997), H/Cu(997), HCOOH/Cu(997) after heating to 300 K.

## 4. 結論

本研究では、HCOOH/H/Cu(997)表面の観測を行なった。formate の水素化中間体として dioxymethylene を同定し、ホルムアルデヒドの脱離を観測した。

## References

- [1] J. Zhong, *et al.*, Chem. Soc. Rev., **49**(2020), 1385.
- [2] Y. Shiozawa, *et al.*, J. Chem. Phys., **152**(2020), 044703
- [3] W. Osada, *et al.*, J. Phys. Chem. C, **126**(2022), 8354
- [4] Y. Kim, *et al.*, ACS Catal., **6**(2016), 2, 1037

2色レーザー誘起エアプラズマによる広帯域赤外パルスを用いた表面振動分光法  
亀山理紗子<sup>A, B</sup>、田中駿介<sup>B</sup>、室谷悠太<sup>B</sup>、松田拓也<sup>B</sup>、神田夏輝<sup>B</sup>、松永隆佑<sup>B</sup>、吉信淳<sup>B</sup>  
<sup>A</sup>東大院理、<sup>B</sup>東大物性研

Surface vibrational spectroscopy using broadband infrared pulse  
 generated from two-color laser-induced air plasma

Risako Kameyama<sup>A</sup>, Shunsuke Tanaka<sup>B</sup>, Yuta Murotani<sup>B</sup>, Takuya Matsuda<sup>B</sup>, Natsuki Kanda<sup>B</sup>,  
 Ryusuke Matsunaga<sup>B</sup>, and Jun Yoshinobu<sup>B</sup>

<sup>A</sup>Graduate School of Science, The University of Tokyo, <sup>B</sup>ISSP, University of Tokyo.

1. 序: 研究背景と目的

表面での化学反応機構の解明には、表面に僅かに存在する中間体の解析が重要である。このような過渡種は短時間しか存在せず、計測には高い時間分解能を要する。振動和周波発生(V-SFG)分光法は、表面に敏感な振動分光法であり、超短パルス光を用いてサブピコ秒の時間分解計測ができる。従来法では、入射光として用いる赤外光の周波数に制限があり、高周波数領域(>2000 cm<sup>-1</sup>)での研究が行われてきた。[1] 一方、低周波数領域(<600 cm<sup>-1</sup>)は、吸着分子-基板間の振動モードを含むため、表面反応の解析に重要である。そこで本研究では、従来法とは異なる方法で発生させた広帯域赤外光を用いて、低周波数領域を含む広帯域 V-SFG 分光法の開発を試みた。

2. 実験の方法

本研究で用いた広帯域赤外光は、2色レーザー誘起エアプラズマによって発生させた。[2] Ti:sapphire レーザーからの基本波と、BBO 結晶から発生させた2倍波のビームを空気中に集光し、プラズマを発生させた。そこから放射される光のうち、200 THz 以下の成分を Si ウエハに通して広帯域赤外光を得た。また、レーザー出力の一部をバンドパスフィルターに通して狭帯域可視光を得た。ここで用意した赤外光と可視光を試料表面へと照射し、表面で発生した SFG 光を分光器へと導入して SFG スペクトルを得た。原理実証実験として、GaAs(100)を参照試料とし、GaAs(100)表面に塗布した高分子薄膜(Polymethyl methacrylate, PMMA)の V-SFG 計測を行った。

3. 結果と考察

入射パルス光の時間遅延が 0 ps の場合、得られる V-SFG スペクトルの形状は、GaAs(100)からのそれと似ている。時間遅延を広げると、GaAs からの SFG 信号が減衰し、細いピーク形状が顕著になってくる。これは、GaAs からの振動非共鳴信号が先に減衰し、振動寿命が長い PMMA からの振動共鳴信号が抽出されるからだと考えられる。ここで得られた 500-3000 cm<sup>-1</sup> にわたる V-SFG スペクトルにおけるピークの周波数は PMMA の赤外吸収・ラマンスペクトルでのものとおおよそ一致した。

4. 結論

本研究では、2色レーザー誘起エアプラズマによって発生させた広帯域赤外パルス光を用いて、500-3000 cm<sup>-1</sup> の周波数帯域をギャップレスに計測できる広帯域 V-SFG 分光法を開発した。

References

- [1] Y. R. Shen, Second Harmonic and Sum-Frequency Spectroscopy (WORLD SCIENTIFIC, 2022).  
 [2] X. Xie, J. Dai, and X.C. Zhang, Phys. Rev. Lett. **96**, 075005, 1-4 (2006).

トポロジカル絶縁体  $\text{Bi}_2\text{Se}_3$  の実空間ランダウ準位分光吉澤俊介<sup>A</sup>、服部 裕也<sup>A</sup>、枝川圭一<sup>B</sup>、鷺坂恵介<sup>A</sup><sup>A</sup>物質・材料研究機構、<sup>B</sup>東京大学生産技術研究所Real-space Landau-level spectroscopy of the topological insulator  $\text{Bi}_2\text{Se}_3$ 

S. Yoshizawa, Y. Hattori, K. Edagawa, K. Sagisaka

<sup>A</sup>National Institute for Materials Science, <sup>B</sup>The University of Tokyo

二次元電子系に垂直方向に強い磁場がかかると、電子のサイクロトロン運動が量子化され、ランダウ準位が形成される。トポロジカル絶縁体  $\text{Bi}_2\text{Se}_3$  の二次元的な表面状態も磁場によってランダウ量子化される。過去に高磁場・極低温で行われた走査型トンネル顕微鏡 (STM) 測定 [1] では、トンネルスペクトルに  $\sqrt{|nB|}$  の依存性を持つランダウ準位が観測されており ( $B$  は磁場、 $n$  はランダウ準位の指数)、これはディラック電子系特有の性質として理解される。これに加えて、フェルミエネルギー近傍にはランダウ準位間隔より細かな「微細構造」が確認されていたが、その起源は未解明だった。

われわれはこの微細構造の起源を明らかにするため、高磁場 (16 T)、極低温 (1.6 K) のもと、フェルミ準位近傍のランダウ準位の実空間構造を STM を使って調べた。 $\text{Bi}_2\text{Se}_3$  単結晶試料はブリッジマン法により育成され、超高真空中で劈開することで清浄表面を得た。STM 視野の各点において 1 mV のサンプリング間隔で取得した  $I$ - $V$  曲線を数値的に微分することで分光イメージを取得した。

実験で得られたトンネルスペクトルには、フェルミエネルギーから約  $\pm 20$  mV の範囲で、先行研究と同様の微細構造が現れた (Fig. 1)。このエネルギー範囲の分光イメージを調べると、エネルギーに依存して位置を変える波紋状あるいは帯状の構造が観測され、ランダウ準位の指数  $n = 6-7$  に対応した明瞭なノードが確認できた。これは、ポテンシャルの空間変化のため縮退の解けたランダウ準位の波動関数を見ていると解釈される。

ところで、ディラック電子の固有状態は 2 成分であり、 $n$  番目のランダウ準位は  $n$  個のノードを持つ成分と  $n-1$  個のノードをもつ成分から構成される。スピン分解しない STM では両者が重なったものが測定されるため、細かなノード構造は観測できないと先行研究では説明されていた [2]。われわれの実験で明瞭なノード構造が観測された理由は検討中である。

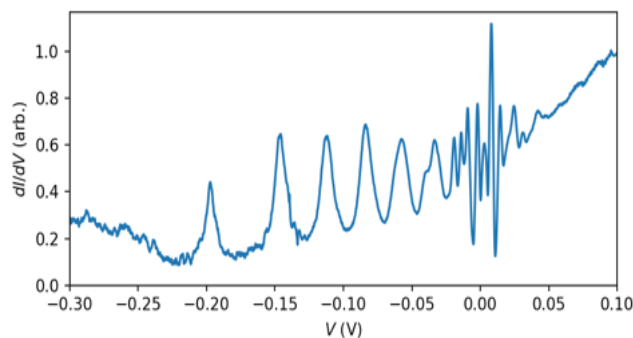


Fig. 1: Tunneling spectrum of the cleaved surface of  $\text{Bi}_2\text{Se}_3$  exhibiting the Landau levels and the “fine structure” near the zero bias.

## References

- [1] T. Hanaguri, K. Igarashi, M. Kawamura, H. Takagi, and T. Sasagawa, Phys. Rev. B **82**, 081305R (2010).  
 [2] Y. -S. Fu, M. Kawamura, K. Igarashi, H. Takagi, T. Hanaguri, and T. Sasagawa, Nat. Phys. **10**, 815 (2014).



## Improving Zinc Oxide (ZnO) Semiconductor as A Photocatalyst

Rabiatul Aliah Binti Mahmud<sup>A,B</sup>, Abdul Rahman Bin Mohamed<sup>A</sup>, Yoshitada Morikawa<sup>B</sup>

<sup>A</sup>School of Chemical Engineering, Universiti Sains Malaysia, 14300 Nibong Tebal, Penang, Malaysia, <sup>B</sup>Affiliation Department of Precision Engineering, Graduate School of Engineering, Osaka University, 2-1 Yamadaoka, Suita 565-0871, Osaka, Japan

In photocatalysis field, ZnO is widely investigated as substitute material to TiO<sub>2</sub> semiconductor due to its excellent properties. With the band gap value of ~3.4 eV, high exciton binding energy (60 meV) and exhibits *n*-type semiconductor makes it as an interesting material [1]. However, it still possessed some drawbacks such as poor visible light responsive and high recombination of charge carrier [2]. To overcome these disadvantages, coupling with other materials and formation of defects in the ZnO structure is necessary. Herein, we investigated two types of modification: (i) graphene coupling ZnO and (ii) defective ZnO to improve the performance of the photocatalyst.

### 1. Experimental methods

The catalyst was synthesized by using solvothermal method [3,4]. The (i) and (ii) modification was conducted in a liquid-phase and gas-phase batch reaction, respectively. The sample was analyzed by Ultraviolet-Visible Diffuse Reflectance Spectroscopy (UV-Vis DRS) and Photoluminescence Spectroscopy.

### 2. Results and discussion

The band gap narrowing, and lower recombination of charge carrier were observed by UV-Vis DRS and Photoluminescence analysis. The (i) modification has significantly improved the light absorption and reduced the recombination of charge carriers. The (ii) modification has showed an improvement in charge carrier with insignificant in band gap narrowing. Besides that, the defects density responsible for the photocatalyst's enhancement was successfully identified.

### 3. Summary

In this research, we observed the enhancement of ZnO as photocatalyst with addition of graphene and defects density in ZnO structure.

### References

- [1] I. M. Hegazy, *J. Environ. Chem. Eng*, **8** (2020) 103387.
- [2] N. S. Ferreira, *Cent. Eur. J. Chem*, **60** (2021) 4475.
- [3] R. A. Mahmud, *Mat. Res. Bull.*, **128** (2020) 110876.
- [4] R. A. Mahmud, *J. Environ. Chem. Eng*, **11** (2023) 109637.

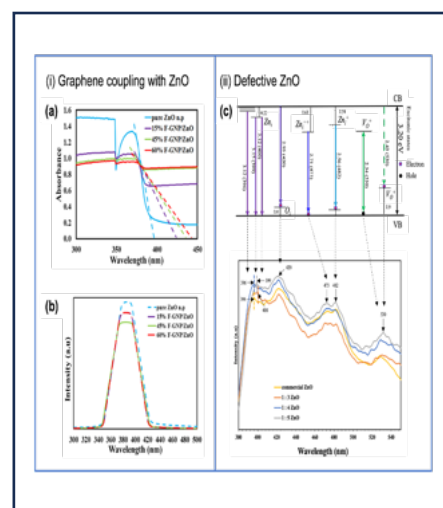


Fig. 1 (a) UV-Vis DRS of (i) and (b) and (c) Photoluminescence of (i) and (ii).

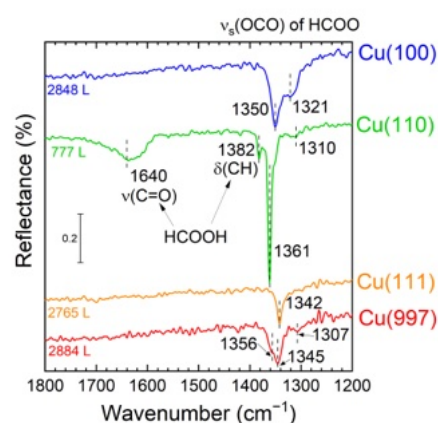
単結晶銅表面におけるギ酸解離反応の面方位依存性  
 安村洋輝(S)、水谷純基、小板谷貴典、長塚直樹、渡邊一也  
 京大院理

Structure-dependent decomposition of formic acid on single-crystal Cu surfaces  
 Hiroki Yasumura, Atsuki Mizutani, Takanori Koitaya, Naoki Nagatsuka, Kazuya Watanabe  
 Department of Chemistry, Graduate School of Science, Kyoto University, Japan

- 1. Introduction** フォルメート(HCOO)は、二酸化炭素還元反応における重要な中間体であり [1]、とりわけ Cu(111)表面においてギ酸の解離によるフォルメート生成の詳細について調べられている [2-4]。先行研究を踏まえると、ギ酸解離反応およびフォルメートの吸着状態には面方位依存性が存在すると考えられるが、その原因や詳細に関してはいまだに明らかにはなっていない。そこで本研究では複数の銅単結晶試料を用いて、ギ酸解離反応および生成したフォルメートの吸着状態について、赤外反射吸収分光法 (IRAS) をはじめとする複数の表面科学的手法を用いて調べた。
- 2. Experimental methods** 実験は異なる面方位を有する銅単結晶試料 (Cu(100), Cu(110), Cu(111)および Cu(997))を用いて行った。各試料は、Ar<sup>+</sup>スパッタとアニールを複数回行うことにより清浄表面を準備した。その後、試料を超高真空反応セルに移動し、ギ酸を曝露しながら IRAS 測定を行った。反応終了後、昇温脱離法と低速電子回折で吸着状態の解析を行った。
- 3. Results and discussion** Fig. 1 にギ酸雰囲気 (圧力  $2 \times 10^{-6}$  mbar) で測定した IRAS スペクトルを示す。すべての銅単結晶表面において  $1307\text{--}1361\text{ cm}^{-1}$  に吸着フォルメートの OCO 対称伸縮振動ピークが見られ、その波数およびギ酸解離反応頻度は面方位に依存している。特に Cu(110)表面の反応活性が高く、フォルメート以外にも  $1382\text{ cm}^{-1}$  および  $1640\text{ cm}^{-1}$  付近にギ酸に帰属される振動モードが観測された。Cu(111)を用いた先行研究によると、低温でギ酸とフォルメートが水素結合を形成して共吸着し、それにより共吸着ギ酸の解離が促進される [2]。今回、室温の Cu(110)でギ酸の振動モードが観測されたことは、Cu(110)上で特異的にギ酸とフォルメートの共吸着構造が形成されやすく、それに伴う吸着種間相互作用によりギ酸の解離が促進されていることを示唆している。
- 4. Summary** 本研究では、ギ酸曝露による銅単結晶表面上でのフォルメート生成を IRAS によりその場分光観測し、Cu(110)の特異的な反応性を明らかにした。講演では他の実験結果も示し、各銅表面におけるフォルメート吸着状態の詳細についても議論する。

#### References

- [1] W. Wang, S. Wang, X. Ma, and J. Gong, Chem. Soc. Rev., **40** (2011) 3703.
- [2] A. E. Baber *et al.*, Phys. Chem. Chem. Phys., **15** (2013) 12291.
- [3] Y. Shiozawa, T. Koitaya, K. Mukai, S. Yoshimoto, and J. Yoshinobu, J. Chem. Phys., **143** (2015) 234707.
- [4] A. Shiotari *et al.*, Small, **17** (2021) 2008010.



**Fig. 1.** *In-situ* IRAS spectra of Cu(100), Cu(110), Cu(111), and Cu(997) at room temperature. The pressure of HCOOH was kept at  $2 \times 10^{-6}$  mbar. Exposures of HCOOH (L) are indicated in the figure.

## STMトンネル・ジャンクションへのRF信号照射による表面スピン分析

ゾン ペイウエン,<sup>A</sup> アリ アラファト,<sup>A</sup> シェド モハマト ファクルディン シャハト,<sup>B</sup> ワン ジペン,<sup>A</sup> 川口諒,<sup>B</sup> 米田忠弘<sup>A</sup>

<sup>A</sup>東北大学大学院理・化学、<sup>B</sup>東北大学多元物質科学研究所

## RF Signal Injection into STM Tunneling Junction for Surface Spin Analysis

P. Zong,<sup>A</sup> Ali Md Arafat,<sup>A</sup> SMD Fakruddin,<sup>B</sup> Z. Wang,<sup>A</sup> R. Kawaguchi,<sup>B</sup> and T. Komeda<sup>B</sup>

<sup>A</sup>Chemistry, Graduate School of Tohoku Univ, <sup>B</sup>IMRAM, Tohoku Univ.

## 1. Introduction

The use of the spin for the quantum information process attracts attention, which requires a combination of the tunneling junction with an RF signal. However, its atomic-scale behavior is not completely understood. In this paper, we combined RF with the STM junction.

## 2. Experimental

All experiments were executed at the sample temperature of 0.4 K. RF signals of 0.5-22GHz were introduced by the schemes depicted in Fig. 1(a). RF signal injection can be applied for the ESR excitation or superimposing nonlinear bias onto the tunneling bias. Samples of TbPc<sub>2</sub> single-molecule magnet on NaCl/Cu and TOV on Au(111) were used for the former and latter, respectively.

## 3. Results and discussion

When magnetic field B and RF frequency satisfy the resonant condition, the occupation of the spin split states with the Zeeman effect changes from the non-resonant condition. The spin-polarized STS can detect the population difference, which appears as the change of the tunneling current as shown in Fig. 1(b).<sup>1)</sup> The RF can also induce non-linear bias at the tunnel junction, which split the sharp Kondo peak into multiple peaks, which contributes to the understanding of the dynamics of the Kondo resonance. (see Fig. 1(c))

## 4. Summary

This study demonstrates the combination of RF with STM can contribute to spin analysis.

References (1) Kawaguchi,... Komeda Nano Lett. 2023, 23, 213-219.

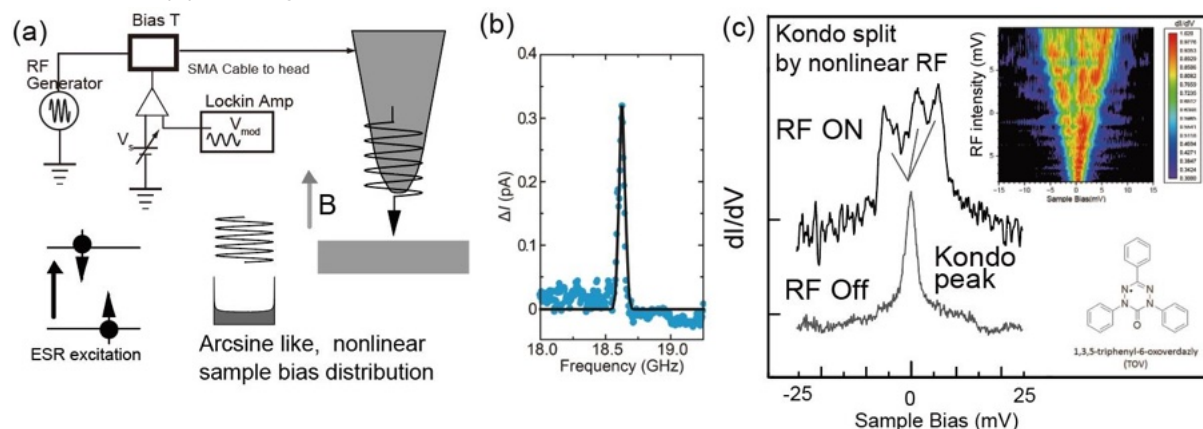


Figure 1(a) Schematics of RF introduction into tunneling junction of STM set-up. The RF is applied for ESR excitation and non-linear sample bias formation (b) An example of ESR detection of S=1/2 spin of TbPc<sub>2</sub> molecule adsorbed on NaCl/Cu. (c) Split of the Kondo peak originated from TOV S=1/2 spin adsorbed on Au(111) The Kondo peak split into multiple peaks.

## 機能性アルカンチオラート単分子膜における官能基の反応と電荷移動:

## 電子状態計算と仕事関数測定による解析

室山瑞穂<sup>A</sup>、小早川なの<sup>A</sup>、渡部誠也<sup>A</sup>、兼松佑典<sup>B</sup>、立川仁典<sup>C</sup>、赤井恵<sup>A</sup>、加藤浩之<sup>A</sup><sup>A</sup>大阪大学、<sup>B</sup>広島大学、<sup>C</sup>横浜市立大学

## Reaction and charge transfer of functional groups on alkanethiolate monolayers:

## Analysis by molecular orbital calculation and work function

Mizuho Muroyama<sup>A</sup>, Nano Kobayakawa<sup>A</sup>, Seiya Watanabe<sup>A</sup>, Yusuke Kanematsu<sup>B</sup>,Masanori Tachikawa<sup>C</sup>, Megumi Akai-Kasaya<sup>A</sup>, Hiroyuki S. Kato<sup>A</sup><sup>A</sup>Osaka University, <sup>B</sup>Hiroshima University, <sup>C</sup>Yokohama City University

## 1. 序: 研究背景と目的

近年、分子デバイスや二次電池などへの応用の観点から、表面に吸着した分子の化学反応と電荷授受の関係を深く理解することが求められている。本研究では、イミダゾール終端アルカンチオラート自己組織化単分子膜 (Im-SAM) に水素原子を照射した際の反応と基板への電子移動の有無について調べた (Fig. 1)。

## 2. 実験/理論の方法

電子状態計算では、密度汎関数理論 (DFT) 計算を用い、反応生成物と考えられる5つのモデル分子について、全エネルギー及び軌道エネルギーを見積もった。実験では、超高真空チャンバ内で赤外反射吸収分光 (IRAS) 及び仕事関数の測定を行った。

## 3. 結果と考察

先に行った X 線吸収微細構造 (XAFS) の実験において、Im-SAM へ水素原子を照射した際に、H 付加反応の進行が確認されていた [1]。この反応に対し本研究では、電子状態計算によって、基板への電子移動を伴うカチオン化の反応がエネルギー的に安定であることを明らかにした。また、仕事関数の測定では、水素原子照射後に仕事関数が著しく減少することを確認した (Fig. 2)。これらの結果によって、Im-SAM に水素原子を照射した際には、基板への電子の移動を伴う反応が起きていることを示すことができた。

## 4. 結論

本研究では、DFT 計算及び、IRAS や仕事関数の測定により、金属基板表面での官能基のカチオン化の可否を検討し、官能基と基板間の電子移動が起こりうる反応条件を明らかにした。

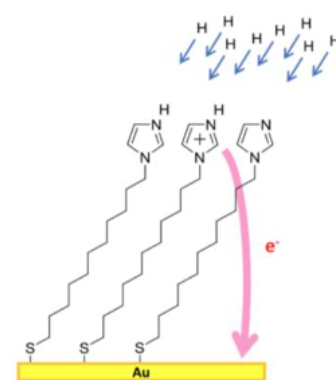


Fig. 1 H irradiation to Im-SAM.

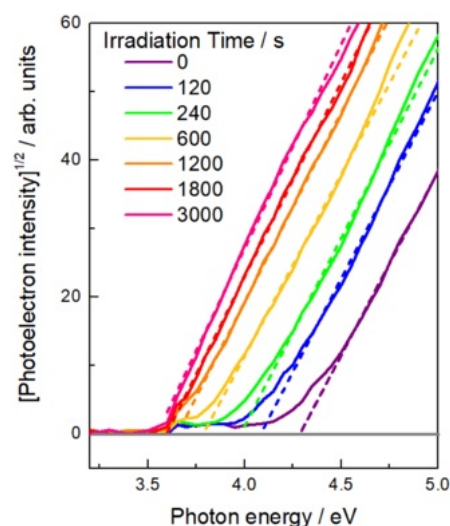


Fig. 2 Work function measurement.

## References

[1] R. Muneyasu, *et al.*, Annual Meeting of Japan Society of Molecular Science, **2022**, 2P042

# 原子間力顕微鏡の定量的測定にむけた自己組織化単分子膜探針

友藤康司(S)<sup>1</sup>、北川敏一<sup>2</sup>、佐々木成朗<sup>3</sup>、小林大<sup>1</sup>、川勝英樹<sup>1</sup>

<sup>1</sup>東京大学大学生産技術研究所、<sup>2</sup>三重大学、<sup>3</sup>電気通信大学情報理工学研究科

## Study on a method to grow self-assembled-monolayer covered tips for quantitative Atomic Force Microscopy

Koji Tomofuji<sup>1</sup>, Toshikazu Kitagawa<sup>2</sup>, Naruo Sasaki<sup>3</sup>, Dai Kobayashi<sup>1</sup>, and Hideki Kawakatsu<sup>1</sup>

<sup>1</sup>Institute of industrial Science, <sup>2</sup>Mie University, <sup>3</sup>The University of Electro-Communications Tokyo,

### 1. Introduction: background and aim of this study

A CO-tip enables observation of molecular skeleton [1]. In this study, we report on the use of self-assembled-monolayer covered tip (SAM-tip) for ease of tip preparation and improved quantitativity in a wide temperature range. Adamantane 3-thiol [2] was chosen as the SAM molecule due to the controllability of intermolecular spacing( $a$ ), molecular height and the stability of the tripod thiol bonding (up to ca. 80 °C in liquid) [3].

### 2. Experimental / Theoretical methods

SAM-tip is modeled using two parameters: the curvature radius  $R$  of the base metal tip, and the distance between the molecules  $a$  (Fig.1). Based on this model, simulations were performed to evaluate the quality of the SAM-tip. The evaluation method focused on two aspects: the imaging result compared to an ideal floating-atom-probe, and the maximum attractive force between the tip and the sample, to assess the level of background forces.

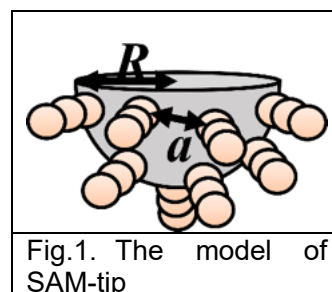


Fig.1. The model of SAM-tip

### 3. Results and discussion

The average maximum attractive force between the tip and the sample was calculated (Fig.2). The results show that there exists a combination of  $R$  and  $a$  where randomly grown SAM tips exhibit low background force. It can also be seen that small  $a$  results in multi-tip effects. For bromoadamantane-3- thiol [2]  $a=8.7$  Å, and for its variant  $a=10.8$  Å [3]. The values show that existing molecules synthesized by T. Kitagawa already meet the requirements for a near-ideal tip.

### 4. Summary

In this study, we clarified the suitable molecular distance and base tip radius for a randomly grown SAM covered AFM tip.

### References

- [1] L. Gross et al. Science325,1110-1114(2009).
- [2] T. Kitagawa et al. J. Org. Chem 1362-1369(2006)
- [3] T. Kitagawa et al. Arkivoc 131-144 (2018)

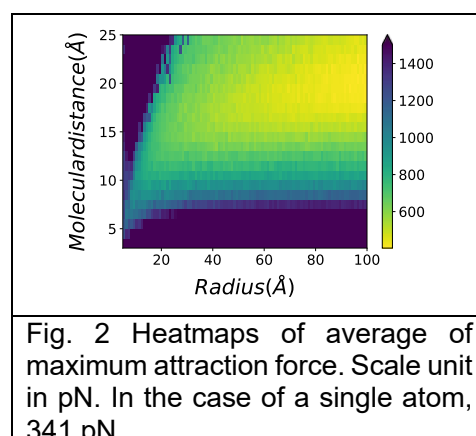


Fig. 2 Heatmaps of average of maximum attraction force. Scale unit in pN. In the case of a single atom, 341 pN.

## キラルらせん分子吸着構造とキラル有機スピン選択性のSTM/STSによる観察

アリ アラフアト<sup>A</sup>, ワン シンペン,<sup>A</sup> シェド モハマト ファクルディン シャヘド,<sup>B</sup> 米田忠弘<sup>B</sup><sup>A</sup>東北大学大学院理・化学、<sup>B</sup>東北大学多元物質科学研究所

## Chiral Helical Molecule Adsorption Configuration and Chiral-Induced Spin Selectivity Observed by STM/STS

Md. Arafat Ali<sup>A</sup>, Zhipeng Wang<sup>A</sup>, Syed Mohammad Fakruddin Shahed<sup>B</sup>, and Tadahiro Komeda<sup>B</sup>.  
<sup>A</sup>Chemistry, Graduate School of Tohoku Univ, <sup>B</sup>IMRAM, Tohoku Univ.**1. Introduction:**

Recently, the application of chiral molecules in molecular spintronics has achieved a lot of interest for having spin filters behavior because of the chiral-induced spin selectivity (CISS) phenomenon.<sup>[1]</sup> Many chiral organic molecules and biomolecules have been found to function as spin filters; nucleic acids and peptides are some of them. Spin filtering is frequently linked to magnetic materials or compounds with significant spin-orbit couplings (SOCs).<sup>[2]</sup> We report helical cyclopenta-fused polyaromatic hydrocarbon (hCP-PAH) has been reported, which is a chiral molecule for its helical chirality.

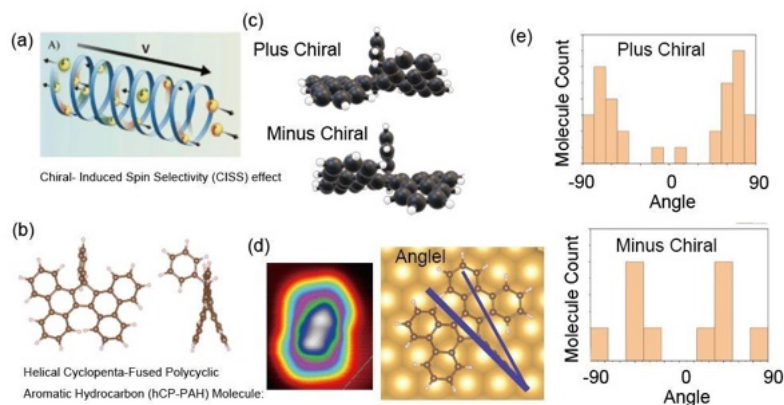
**2. Experimental:**

The structure of a pure organic hCP-PAH molecule is depicted in Figure 1(b) for top and side views. One benzene ring is perpendicular to the rest of the molecule, the latter of which is not flat but has a helical structure. The helicity has a chiral feature as depicted in Figure 1(c), which further show plus (P) and minus (M) (Figure 1(c)). The molecule is sublimed and adsorbed on Au (111) surface. All the observations were done at 1.1 K with an UHV STM instrument.

**3. Results and Discussion:**

The structure of a pure organic hCP-PAH molecule is depicted in Figure 1(b) for top and side views. One benzene ring is perpendicular to the rest of the molecule, the latter of which is not flat but has a helical structure. The helicity has a chiral feature as depicted in Figure 1(c), which further show plus (P) and minus (M) (Figure 1(c)). The molecule is sublimed and adsorbed on Au (111) surface. All the observations were done at 1.1 K with a UHV STM instrument.

The STM image obtained for a dimer of the hCP molecule is shown in Figure 1(d). The benzene ring, which is almost perpendicular to the molecular plane, appears as an enhanced circle in the STM image. This precisely determines the molecule azimuthal rotation angle on the Au (111) surface. We measured the rotation angle of the molecule's symmetry line from the Au (111) crystallographic direction as shown in Figure 1(d). For both *P* and *M* chiral molecules, the distribution histogram of the molecule number vs azimuthal angle, shown in Figure 1(e), indicates a clear chiral effect of *P* and *M*. We measured the spin-polarized STS to unveil the spin filter capability of this molecule, which will be discussed in the conference.



**Figure 1** (a) Schematics of CISS. (b)(c) hCP molecule structure. (d) STM and molecule symmetry line in terms of the Au (111) substrate (e) Histogram of the angle  $\theta$  and the number of molecules of *P* and *M*.

**Reference**

1. Acc. Chem. Res. 2016, 49(11), 2560–2568.
2. Chem. Soc. Rev., 2016, 45 (23), 6478–6487.

## Hydrogen boride sheets: Structures and chemical stability

Kurt Irvin M. Rojas<sup>A</sup> (S), Yoshitada Morikawa<sup>ABC</sup>, Ikutaro Hamada<sup>A</sup>

<sup>A</sup>Department of Precision Engineering, Graduate School of Engineering, Osaka University, <sup>B</sup>Element Strategy Initiative for Catalyst and Batteries, Kyoto University, <sup>C</sup> Research Center for Precision Engineering, Graduate School of Engineering, Osaka University

### 1. 序: 研究背景と目的 (Introduction: background and aim of this study)

Borophene, a 2D boron allotrope with various predicted stable phases, has been successfully synthesized in experiments, including a free-standing form known as "hydrogen boride (HB) sheets" (Fig. 1). These sheets were created from magnesium diboride ( $MgB_2$ ) using cation exchange and liquid exfoliation methods [1]. Given the recent developments in HB sheets and their structural similarity to both  $MgB_2$  and diborane ( $B_2H_6$ ) it is both highly reactive with water it is crucial to investigate whether HB sheets also exhibit similar reactivity with water, particularly under typical operating conditions involving moisture. In this study, we investigate the interaction between HB sheets and water.

### 2. 実験/理論の方法 (Experimental / Theoretical methods)

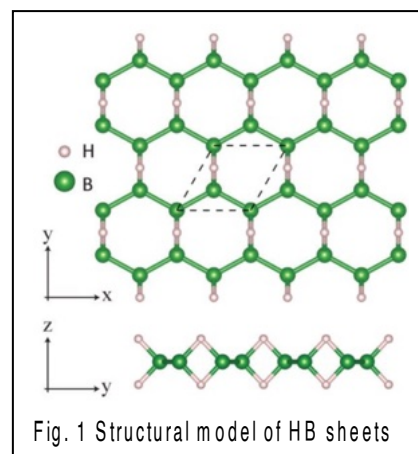
The study focuses on employing density functional theory (DFT) as a theoretical method to analyze the interaction between water and HB sheets. This approach includes examining the interaction energies, charge distribution, and the density of states to understand how HB sheets react with water at a molecular level [2].

### 3. 結果と考察 (Results and discussion)

It was observed that on the surface of HB sheets, hydrolysis onset indicators were not detected, even when vacancy defects were introduced. This lack of strong interaction was evident from the low adsorption energy, preservation of water molecular states, and results from charge density difference analyses. Conversely, interactions at the edge of HB sheets, particularly at H-vacant armchair edge, showed a different behavior. Initially, the boron hexagon collapsed with the removal of H-termination. However, the adsorption of water restores the hexagonal structure by passivating the edge via the newly created O-B bond.

### 4. 結論 (Summary)

The study reveals distinct interaction behaviors between water and HB sheets at different sites. These findings suggest that while HB sheets are relatively inert to water on their surfaces, their edges (particularly, H-vacant arm chair) can interact significantly with water, influencing their stability and potential applications.



## References

- [1] H. Nishino, et. al., J. Am. Chem. Soc., **139** (2017), 137861-13769.  
 [2] K. I. M. Rojas, et. al., Commun. Mater., **2** (2021), 81.

## 窒素ドーパカーボン燃料電池触媒の活性低下メカニズム解明

林田健志<sup>A</sup>、清水玲<sup>A</sup>、中村潤児<sup>B</sup>、武安光太郎<sup>C</sup><sup>A</sup>筑波大数理、<sup>B</sup>九大 I<sup>2</sup>CNER、<sup>C</sup>筑波大数物

The clarification of deactivation mechanism in N-doped carbon fuel cell catalysts

K. Hayashida<sup>A</sup>, R. Shimizu<sup>A</sup>, J. Nakamura<sup>B</sup>, K. Takeyasu<sup>A</sup><sup>A</sup>Tsukuba Univ., <sup>B</sup>Kyushu Univ.

## 1. 研究背景と目的

窒素ドーパカーボン触媒は、白金に替わる将来の燃料電池電極触媒の候補であるが、実用条件の酸電解液中で活性低下することが課題とされている。一方で触媒の活性点をピリジン型窒素(pyri-N)が形成することや、素過程の一部を解明してきた[1, 2]。しかし、未だ酸電解液中での触媒活性低下、ひいては反応における活性を決める素過程(PDS)がいまだ分かっていない。本研究では、PDSを明らかにすることで、酸性中での活性低下メカニズムの解明を目指す。

## 2. 実験方法

pyri-N 含有分子をカーボンブラック上に担持して、均一な活性点を有するモデル触媒を作成した。この触媒を用いて、pH 毎に電位変化での pyri-N の変化を X 線光電子分光(XPS)で観察する。

## 3. 結果と考察

XPS を用いて、酸素雰囲気下の電解液中で電位印加した後のモデル触媒を観察した。その結果、酸塩基性問わず pyri-NH の生成電位が反応開始電位より高電位であった(Fig. 1)。つまり、PDS は pyri-NH 生成以降の電子反応であるといえる。また、難波江モデルを用いた電子反応解析を加えて解析したところ、PDS は 2 番目の素過程である吸着酸素への電子移動であることが分かった。この過程が活性を決める素過程である場合、酸素吸着種の吸着エネルギーが弱いことが一般に知られているため、本触媒での活性低下は吸着エネルギーが低いことに由来する。事実 XPS から、pyri-NH 生成に対する酸素の吸着エネルギーを観察したところ、高活性な金属系触媒より弱い吸着エネルギーであった。また、吸着酸素は電荷の偏りで水和することが報告されている[3]。今回の XPS 測定から pyri-NH<sup>+</sup>が水和することが観察されており、近傍の吸着酸素への水和が起きると予想される。以上から、窒素ドーパカーボン触媒の酸電解液中では水和と酸素の吸着エネルギーが弱いことが触媒活性を低下させていることがわかった。

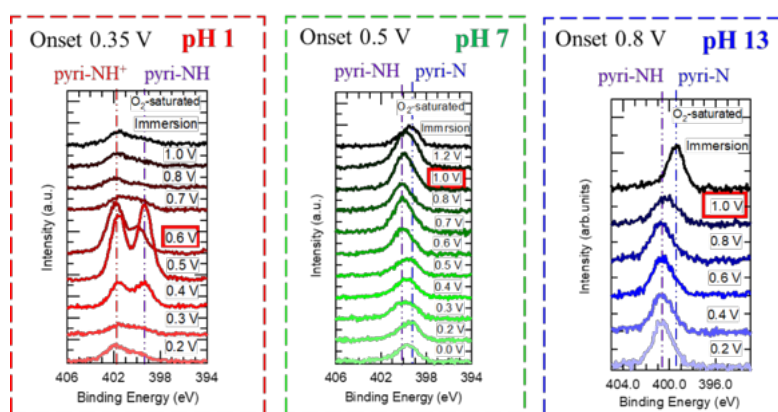


Fig. 1 Model catalyst N 1s spectra after applied potential to O<sub>2</sub>-saturated pH 1, 7, 13.

## References

- [1] D. Guo, T. Kondo, J. Nakamura, et al., *Science*, 351, 361-365 (2016).  
 [2] K. Takeyasu, J. Nakamura et al., *Angew. Chem. Int. Ed.* 60, 5121 (2021).  
 [3] Adolfo Ferre-Vilaplanaab, Enrique Herrero, *Phys. Chem. Chem. Phys.*, 17, 16238 (2015)



## Fabrication of a Clean Graphite Micro-Flake and its Surface Characterization

Y. Guan<sup>A</sup>, F. Komori<sup>AB</sup>, M. Horio<sup>A</sup>, A. Fukuda<sup>B</sup>, K. Ozawa<sup>C</sup>, Y. Tsujikawa<sup>A</sup>, M. Kamiko<sup>B</sup>, D. Nishio-Hamane<sup>A</sup>, T. Kawauchi<sup>B</sup>, K. Fukutani<sup>B</sup>, Y. Tokumoto<sup>B</sup>, K. Edagawa<sup>B</sup>, R. Tamura<sup>D</sup>, I. Matsuda<sup>A</sup>

<sup>A</sup>ISSP, Univ. of Tokyo, <sup>B</sup>IIS, Univ. of Tokyo, <sup>C</sup>IMMS, KEK, <sup>D</sup>Tokyo Univ. of Science

### 1. Introduction

Microcrystalline materials exhibit great potentials for novel properties. They tend to be rich in existence, easy to synthesize and usually contain fewer domain structure on surface. However, the difficulties in handling micrometer-size crystals have limit their investigation by advanced surface sensitive measurements like photoelectron spectroscopy (PES)<sup>[1,2]</sup>. The purpose of this research is to develop a new procedure to prepare clean surface of micro-sized samples affixed on a macroscopic substate based on focused ion beam scanning electron microscopy (FIB-SEM)<sup>[3,4]</sup> method and evaluate its micro surface structure and chemical states by surface-sensitive measurements.

### 2. Experimental methods

The mining and attaching of a micro-size graphite sample onto Si substrate was accomplished in commercial FIB-SEM system (Scios2, Thermo Fisher Scientific). The position of micro graphite is marked by an artificial scratch and two  $20 \times 25 \mu\text{m}^2$  W landmark on Si substrate as shown in Fig.1(a).

Micro-ARPES measurements were performed in BL-28A, KEK. The sample was transferred from air into ultrahigh vacuum chamber and pre-annealed at 200°C for 12h. The bulk band structure of graphite was observed at 70K with photon energy of 160eV and compared with DFT calculations.

Micro XPS was performed for surface chemical analysis and micro-Raman spectroscopy was also performed to determine the surface structure. The surface contamination and defect level were investigated before and after the Ar<sup>+</sup> sputtering process.

### 3. Results and Discussion

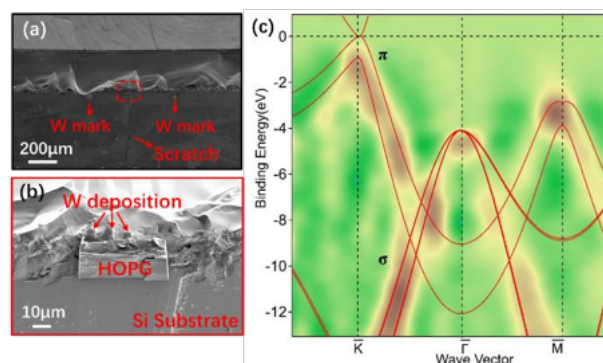
A  $42 \times 21 \mu\text{m}^2$  large,  $7.5 \mu\text{m}$  thick micro graphite sample was successfully prepared on a  $3 \times 8 \times 0.5 \text{mm}^3$  Si substrate. In ARPES measurement, a typical graphite hexagonal Brillouin zone and a dispersion of  $\pi$  and  $\sigma$  band consistent with DFT calculation was also observed. In XPS measurement, the predominate contamination specie is proved to be Oxygen, which is mostly removed after a sputtering process. In micro Raman measurements, characteristic features of a broad 2D peak and a prominent G peak were observed, indicating a graphite bulk structure. A minor D peak existed, which is assigned to some defects on surface structure, and it was enhanced after sputtering process.

### 4. Conclusion

In summary, we developed a novel procedure to fabricate micro-sized sample and securely attached it onto macroscopic substrate based on FIB-SEM while ensuring its surface quality. The effectiveness of standard surface cleaning methods like annealing and ion sputtering is also evaluated. The proposed method is efficient to prepare micro-size crystal on flexible substrate, ensuring clean and high-quality surface.

### References

- [1] J. A. Sobota et al., Rev. Mod. Phys. **93** (2021), 025006.
- [2] I. M. Vishik, Rep. Prog. Phys. **81** (2018), 062501.
- [3] R. Anderson et al., in *Introduction to Focused Ion Beams*, ed. L. A. Giannuzzi and F. A. Stevie, (Springer, New York, 2006) p. 133.
- [4] H. Tsurusawa et al., Sci. Rep. **11** (2021), 21599.



**Fig.1** FIB-prepared micro graphite sample attached on Si substrate (a,b) and its band dispersion measured by micro-ARPES (c)

スピン偏極水素原子ビームによる  $\text{Bi}_2\text{Se}_3$  薄膜の水素吸着、インターカレーション  
およびスピン注入

大橋悠生<sup>A</sup>、小澤孝拓<sup>A</sup>、越田裕之<sup>A</sup>、植田寛和<sup>B</sup>、ビルデ マーカス<sup>A</sup>、福谷克之<sup>A,B</sup>

<sup>A</sup>東京大学生産研、<sup>B</sup>原子力機構先端研

Adsorption, intercalation and spin injection at  $\text{Bi}_2\text{Se}_3$  thin films by spin-polarized  
hydrogen atomic beam

Yusei Ohashi<sup>A</sup>, Takahiro Ozawa<sup>A</sup>, Hirokazu Ueta<sup>B</sup>, Hiroyuki Koshida<sup>A</sup>,  
Markus Wilde<sup>A</sup>, Katsuyuki Fukutani<sup>A,B</sup>

<sup>A</sup>Institute of Industrial Science, The University of Tokyo,

<sup>B</sup>Advanced Science Research Center, Japan Atomic Energy Agency

1. 序: 研究背景と目的

トポロジカル絶縁体のようにスピン運動量ロッキングした界面において、電流とスピン流を相互に変換する正・逆エデルシュタイン効果がスピントロニクス観点から注目を集めている。我々の研究室ではスピン偏極水素原子ビーム(SPH)[1]を開発し、単一な電子スピン状態を持つ水素原子を照射することができる。本研究では、SPHをトポロジカル絶縁体物質である  $\text{Bi}_2\text{Se}_3$  薄膜に照射し、逆エデルシュタイン効果観測を目的とした研究を行った。

2. 実験/理論の方法

MBE 法によって、Si 基板上に  $\text{Bi}_2\text{Se}_3$  のエピタキシャル薄膜を作成した。まず  $\text{Bi}_2\text{Se}_3$  の水素の吸着・吸蔵特性を明らかにするために、原子状水素曝露した  $\text{Bi}_2\text{Se}_3$  の構造変化を LEED によって観察し、脱離特性を TDS によって測定した。最後に SPH を  $\text{Bi}_2\text{Se}_3$  薄膜に照射し、試料に流れる電流を測定した。

3. 結果と考察

TDS, LEED 結果と  $\text{Bi}_2\text{Se}_3$  に水素が吸着・吸蔵した時の構造安定性に関する理論研究[2]に基づくと、300K で  $\text{Bi}_2\text{Se}_3$  薄膜に原子状水素曝露すると、水素吸着のみ起こり、90K で原子状水素曝露すると、水素吸着とインターカレーションが同時に起こると考えられる。SPH を  $\text{Bi}_2\text{Se}_3$  薄膜に照射すると、試料に流れる電流を観測することができたが、水素原子の電子スピンの向きを反転させても得られる電流の向きは変化しなかった。

4. 結論

本研究では、 $\text{Bi}_2\text{Se}_3$  薄膜の水素の吸着・吸蔵特性の解明を示唆する結果が得られた。SPH を  $\text{Bi}_2\text{Se}_3$  薄膜に照射すると、試料に流れる電流を観測した。今後その起源を探っていくたい。

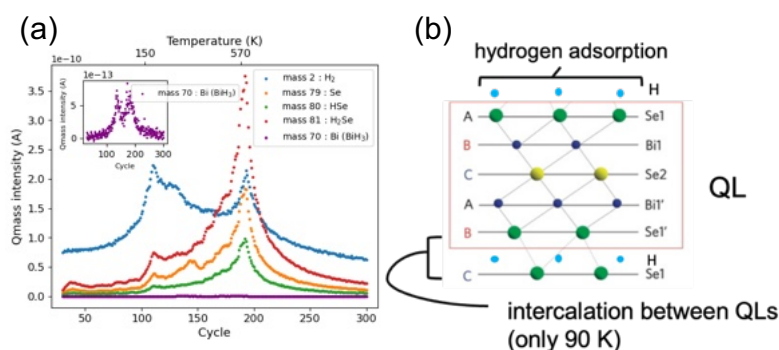


Fig (a) TDS spectra of  $\text{Bi}_2\text{Se}_3$  at 90 K

(b) Diagram of Atomic hydrogen-exposed  $\text{Bi}_2\text{Se}_3$

References

[1] Y. Nagaya et al. J. Chem. Phys. **155**, 194201 (2021).

[2] Lee, K.W, Lee, C.E. Sci Rep **10**, 14504 (2020).

## 非線形ラマン振動分光法を用いた固体界面計測

吉澤 龍<sup>A,B</sup>、櫻井 敦教<sup>A,B,C</sup>、杉本 敏樹<sup>A,B,C</sup><sup>A</sup>総研大、<sup>B</sup>分子研、<sup>C</sup>理研播磨

## Solid interface measurement by nonlinear Raman vibrational spectroscopy

Ryu Yoshizawa<sup>A,B</sup>, Atsunori Sakurai<sup>A,B,C</sup>, Toshiki Sugimoto<sup>A,B,C</sup><sup>A</sup>SOKENDAI, <sup>B</sup>IMS, <sup>C</sup>RIKEN HARIMA

## 1. 研究背景と目的

半導体デバイスにおけるゲート絶縁膜や表面活性化接合における表面アモルファス層など、ナノメートルオーダーの固体界面層は様々なデバイスの機能において重要な役割を果たす[1]。一方で既存の測定手法では、埋没界面への適用不可能性や感度不足などにより、固体界面計測は非常に困難である。本研究では、固体に埋没した界面分子層の高感度観測を試みた。

## 2. 実験手法

本研究では Fig.1 に示すコヒーレントアンチストークスラマン分光法 (CARS) により測定を行った。バルク由来の信号を抑制し、固体界面の振動モードを選択的に検出可能な非線形光学スキーム (時間遅延法) を開発し用いた。光源は高出力・高繰り返し Yb レーザー (CARBIDE; 1030 nm, 190 fs, 60 W, 1 MHz) を3つの光に分岐させ、 $\omega_{\text{pump}}$  (1030 nm, 190 fs)、 $\omega_{\text{stokes}}$  (1050-1500 nm, 190 fs)、 $\omega_{\text{probe}}$  (515 nm, 3 ps) の光を準備し、試料に照射した。

試料は、表面に自己組織化単分子膜 (SAM; ドデシルホスホン酸  $\text{C}_{12}\text{H}_{27}\text{O}_3\text{P}$ ) を塗布した厚さ 3 mm の quartz 基板を用意した。

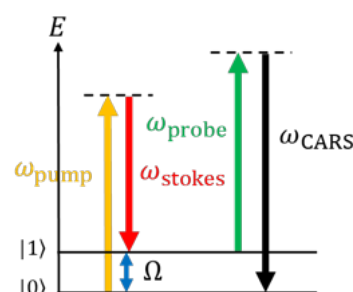


Fig.1 CARS のエネルギーダイアグラム。

## 3. 結果

Fig.2(a)中の模式図で示す通り、quartz 側より光を入射し、バルク固体に埋没した界面 SAM 分子の CARS 計測を行った。

$\omega_{\text{probe}}$  光を適切な時間遅延をかけて入射することにより、バルク由来の巨大な非共鳴 CARS 信号の効果的な除去を行い、界面 SAM 分子由来の振動応答の観測に成功した。観測したピークは、quartz 基板表面の SAM 分子の測定結果 (Fig.2(b)) と概ね一致する。

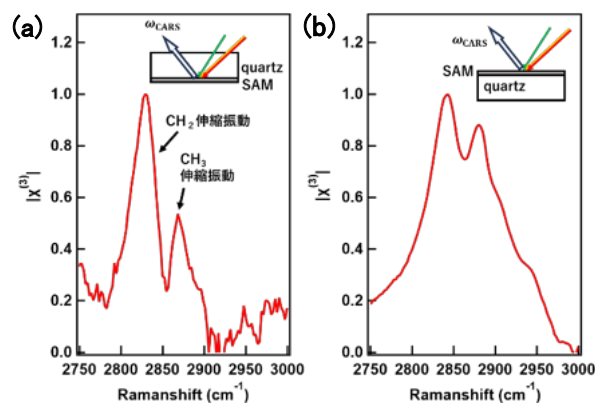


Fig.2

(a) 測定した quartz 基板に埋没した SAM 分子の  $|\chi^{(3)}|$  スペクトル。(b) 測定した quartz 基板表面の SAM 分子の  $|\chi^{(3)}|$  スペクトル。

## 4. 結論

以上のように、本研究では時間遅延法を用いた非線形ラマン振動分光法を用いて固体埋没界面分子の振動モード観測に成功しており、当日より詳細な結果について報告する。

## References

[1] J. He, *et al.*, *Nanoscale*, 2022, **14**, 17681–17693.