



Title	固体中の単一分子のスペクトルの測定と圧力・温度変化
Author(s)	岩本, 敏志
Citation	大阪大学低温センターだより. 1997, 98, p. 7-11
Version Type	VoR
URL	https://hdl.handle.net/11094/7662
rights	
Note	

The University of Osaka Institutional Knowledge Archive : OUKA

<https://ir.library.osaka-u.ac.jp/>

The University of Osaka

固体中の単一分子のスペクトルの測定と圧力・温度変化

理学研究科 岩 本 敏 志* (内線 5367)

E-mail: tiwamoto@phys.sci.osaka-u.ac.jp

1 はじめに

最近、単一原子や分子を直接観測したり、制御することが可能となり、原子レベルで文字を書いたり読んだりすることさえ可能になった。こうした、単一分子や原子の観測は走査トンネル顕微鏡や原子間力顕微鏡のような固体表面上の原子や分子を対象としたものの他にも電磁波により空中にイオンや中性原子をトラップし、レーザー冷却して分光を行ったりもしている。さらには、エバネッセント光を利用して、生体分子の運動も観測されている。本稿では、こうした単一分子の測定方法の1つである固体中の単一分子分光の測定方法とこの測定法によって測定した単一分子のスペクトルの圧力変化と温度変化について報告する。

2 固体中の単一分子分光

固体中の単一分子とは透明な物質（ホスト）に混入した可視光領域に吸収を持つ1つの分子（ゲスト）のことである。固体中に混入された単一分子の検出は1989年にFM変調法を用いた方法でMoernerらによってはじめて成功した^[1]。その後、Orritらが励起スペクトルを測定することによりS/N比の非常に良い単一分子のスペクトルを得ることに成功した^[2]。

ゲスト分子を混入した試料ではその分子の周りの局所的な環境が欠陥や不純物などによりわずかに異なるため、各ゲスト分子の遷移周波数にもわずかな差が生じる。そのため、ゲスト分子を混入した試料の吸収スペクトルを分光器を用いて測定すると広がった吸収のピークが観測される。また、同一の遷移周波数を持つ分子のみを選択的に観測するサイト選択分光法で測定しても、同一環境下の分子のみを観測しているわけではなく、外場を加えるとスペクトルの幅が広がってしまう。こうしたアンサンブル平均による影響のない単一の環境下にある分子を測定することができるのが1つの分子のみを観測する単一分子分光である。

固体中の単一分子分光の測定ではゲスト分子の光安定性が非常に重要になってくる。また、検出の観点から遷移強度が強く、均一幅が狭く、飽和レベルが高いことも必要である。さらに、母体（ホスト）が高純度であることも要求される。そのため、現在までに検出に成功したゲスト分子にはpentacene、perylene、terryleneなどがあるだけである。ただし、ホスト分子には結晶からポリマーまでいくつかのもので観測されている。

*現在、産業科学研究所所属。内線8501、E-mail t-iwa55@sanken.osaka-u.ac.jp。

3 単一分子の検出

我々は固体中の単一分子分光により固体の物性を測定することを目的に、まず、単一分子の励起スペクトルを測定することを試みた。試料はすでに単一分子の検出が報告されていたpentaceneを混入した

-terphenylの薄板状の結晶を用いた。単一分子のスペクトルの測定は図1に示すような配置により行った。シングル・モード・レーザーからの光をクライオスタット中に固定した5 μm のピンホールに集光させる。試料はピンホールに直接固定しており、ホール大きさが励起体積を制限し、透過光方向の発光を光電子増倍管の前面に集光させる。試料を透過してきたレーザー光は2枚のカラーフィルターでカットし、長波長の光のみを検出する。シングル・モード・レーザーはスペクトル幅：500kHz ($\sim 1.7 \times 10^{-5} \text{cm}^{-1}$ 、 $\sim 6 \times 10^{-7} \text{nm}$)、最大スキャン幅：1 cm^{-1} ($\sim 3.5 \times 10^{-2} \text{nm}$) で、コンピューターにより制御し、レーザーの波長はI₂管の吸収スペクトルでモニターした。

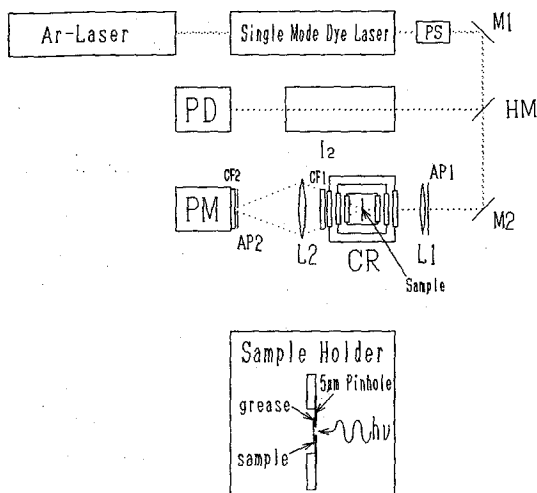


図1：単一分子分光における装置図。

p-terphenyl結晶中のpentacene一分子のスペクトルを図2に示す。このようなスペクトルを得るためには、どこにこのような分子のスペクトルがあるかわからないので、できるだけ広い範囲を測定する必要があると考えた。そこで、単一分子のスペクトルの半値幅間隔で測定し、大きく変化した波長付近を細かく測定することにより、図2のようなスペクトルを得ようとした。しかし、後で気づいたことであるが、はじめて単一分子の検出をする場合、試料や光学系についてもいろいろな問題があるため、図2のようなスペクトルが得られる状況ではなく単一分子のスペクトルが得られるとしてもわずかな変化のものである場合が多いので、

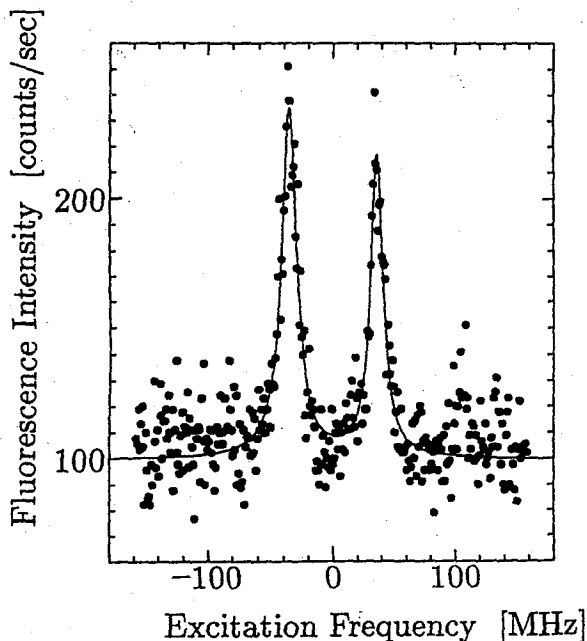


図2：p-terphenyl結晶中のpentacene一分子のスペクトル。点がデータで、実線はローレンツ関数によるフィッティング結果を示す。

このような方法では運が良くない限り検出できない。実際、この事に気づき1MHz間隔で測定するまで単一分子のスペクトルを得ることができず、はじめて得られた単一分子のスペクトルは図3のようなものであった。

はじめて単一分子を検出するとき、最も問題となったのは試料である。単一分子の検出で最大の問題は信号強度とバックグラウンドの強度の割合で、バックグラウンドの強度が大きいと1分子のスペクトルはノイズの中に隠れてしまい、検出できなくなる。この、バックグラウンドの主要な原因の1つが試料に含まれる不純物である。このため、試料の作成段階においてホストの精製を十分に行っていないと、単一分子の検出は不可能となる。いろいろな方法で精製状態を確認しようとしたが、最終的には単一分子を検出するときのバックグラウンドの大きさに判断するのが良いという結論に達した。例えば、pentaceneの場合、我々が行った光学系配置では信号強度はおおよそ100 counts/secにしかならず、バックグラウンドが500 counts/secを超えるようであれば、単一分子の検出は不可能である判断した。

また、クライオスタットも問題となった。単一分子の検出をはじめた頃、我々の研究室には液体ヘリウムに直接試料をつけるタイプのガラス製クライオスタットと平面窓を持つフロー型のクライオスタットの2つのタイプがあった。単一分子の検出では均一幅が狭いことが重要でその点からは2 K程度まで冷却できるガラス製クライオスタットが適しているため、はじめはこのクライオスタットを使用した。しかし、狭い領域に励起光を絞り込み、散乱光などの迷光をできるだけ取り除くには、入射、

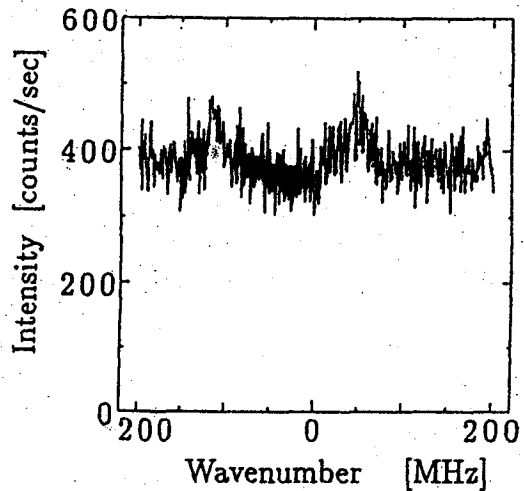


図3：はじめて検出された*p*-terphenyl結晶中のpentacene一分子のスペクトル。図2に比べS/N比が非常に悪い。

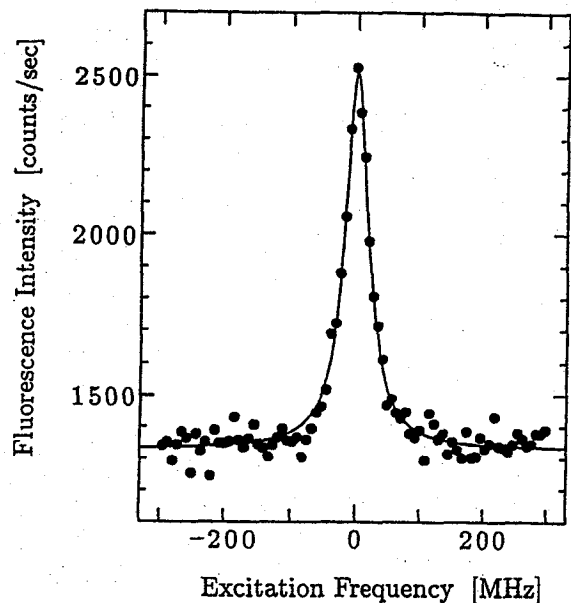


図4：hexadecane中のterrylene一分子のスペクトル。点がデータで、実線はローレンツ関数によるフィッティング結果を示す。

出射窓が平面であることが望ましい。また、このクライオスタットは液体窒素の量に伴い試料位置が変化してしまうことから、単一分子の検出には使用できないことがわかった。そのため、フロー型のクライオスタットを使用した。単一分子のスペクトルが検出できず、最低冷却温度が4.2Kであり、スペクトルの幅が広がっているのではないかと考えてしまった。今からすると、この温度でも検出できないわけではないが、単一分子の検出を行う場合は2 K以下に冷却することが望ましいことには変わりない。結局、我々は新しいクライオスタットを購入して実験を行い、単一分子のスペクトルの検出に成功した。後に、hexadecaneにterryleneを混入した試料を入手し測定したが、この試料の場合、単一分子の信号強度が非常に強く、図4のような単一分子のスペクトルを容易に測定することができた。

4 圧力シフトと温度変化

固体中の単一分子の励起スペクトルの圧力変化は p -terphenyl結晶中にpentaceneまたはterryleneを混入したそれぞれの試料で報告されている^[4,5]。我々は結晶のような秩序性がないShpol'skii matrixになるhexadecaneにterryleneを混入した試料を用い圧力変化を測定した。試料にかかる圧力はサンプルルームの熱交換のためのヘリウムガスの圧力を1気圧以下で制御することにより変化させた。そのため、測定温度は4.2K以上となった。この温度では、図5に示すように2.0Kでは均一な個々の分子のピークが、様々な幅を持つピークとして観測された。これは、個々の分子のスペクトルは幅の温度依存性が違うためであると考えられる。このことから、スペクトルの圧力変化とともに温度変化も測定した。それぞれ結果を図6と図7に示す。圧力変化ではスペクトルが広がることなく、ピーク位置がシフトしている様子が分かる。また、温度変化では単一分子のスペクトルは温度の上昇とともに明らかに異なる振る舞いを示した。このように、個々

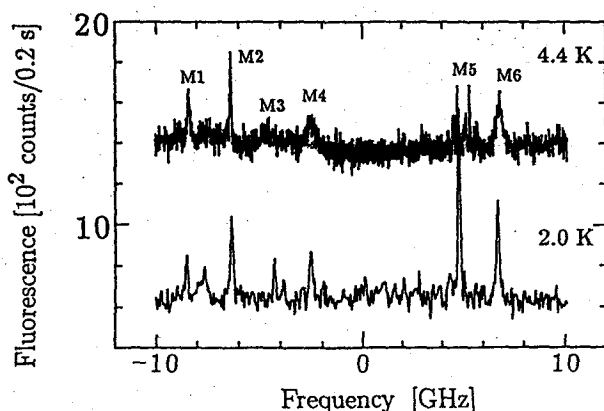


図5：6つの単一分子のスペクトル。上側が4.4Kで測定したスペクトルで、下側が同じ分子を2.0Kで測定したスペクトル。

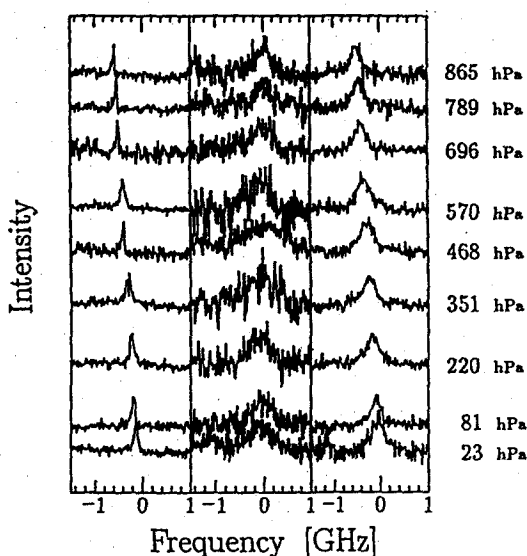


図6：単一分子スペクトルの圧力変化。各スペクトルはそれぞれ左から順に図5で示されたM2, M4, M6の各分子のベクトル。

の分子の異なった振る舞いが観測されたが、圧力変化や温度変化はそれぞれの分子の局所的な環境を反映したものであるため、何らかの相関があることが予測されるが、今回の測定では両方の測定をした分子の数が少なかったこともあり、相関は確認できなかった。

5 おわりに

このような固体中の1つの分子の測定は装置的にも技術的にも非常に難しいものであるが、いままで観測できなかった各分子の周りの局所的な環境の詳細な情報を得ることができる手法として物性研究において非常に可能性を秘めた測定である。こうした方法による各分子についての様々な依存性の測定から分子とその周りの局所的な環境の関係が明らかになることを期待する。

本研究は理学部の櫛田研究室において櫛田孝司教授、栗田厚助手のもと角谷真弘氏、有吉哲夫氏と

も行なったものである。また、terryleneを混入したhexadecaneの試料はU.P. Wild氏から光永氏を経由し、提供していただいた。以上の皆さんをはじめ、協力いただいた方々に深く感謝します。

参考文献

- [1] W. E. Moerner and L. Kador, Phys. Rev. Lett. **62**, 2535 (1989).
- [2] M. Orrit and J. Bernard, Phys. Rev. Lett. **65**, 2716 (1990).
- [3] M. Croci, H. J. Müschenborn, F. Güttler, A. Renn and U. P. Wild: Chem. Phys. Lett. **212**, 71 (1993).
- [4] A. Müller, W. Richter and L. Kador: Chem. Phys. Lett. **241**, 547 (1993).

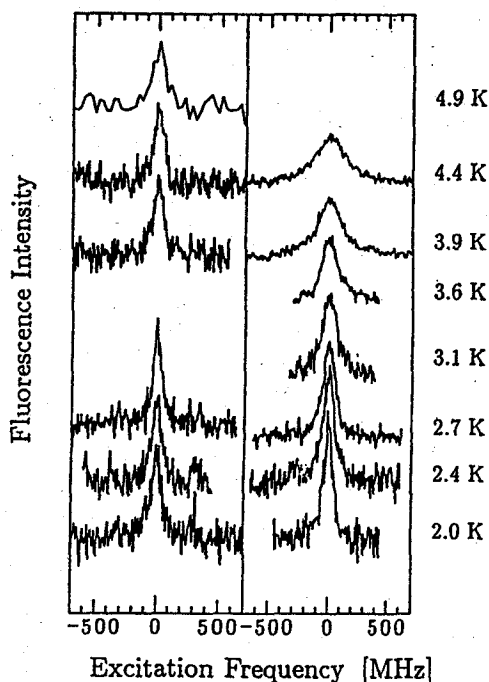


図7：単一分子スペクトルの温度変化。左側のスペクトルが図5で示されたM2の分子、右側がM6の分子のスペクトル。