

科学研究費助成事業 研究成果報告書

平成 30 年 6 月 1 日現在

機関番号：14301

研究種目：基盤研究(B) (一般)

研究期間：2015～2017

課題番号：15H03769

研究課題名(和文) 単一分子超高速反応ダイナミクス計測法の開拓

研究課題名(英文) Detection of ultrafast reaction dynamics of single molecule

研究代表者

渡邊 一也 (Watanabe, Kazuya)

京都大学・理学研究科・准教授

研究者番号：30300718

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 13,400,000円

研究成果の概要(和文)：本研究では、個々の表面吸着種の吸着状態を規定したうえで、反応座標に強く関与する振動モードの励起・緩和ダイナミクスを検出する手法を開拓することを目指した。極低温走査トンネル顕微鏡探針に時間間隔を制御したフェムト秒パルス対を照射するシステムを構築し、光誘起による金属表面上の水酸基のフリップ運動を観測することに成功した。また、局所分光への応用が期待される、単層アルカリ原子層のプラズモン応答が、二次元物質との相互作用により著しく増大することを見出し、その超高速応答を明らかにした。

研究成果の概要(英文)：In this project, we aimed to develop an experimental technique that enables us to detect vibrational excitation and relaxation dynamics of surface reaction coordinate with characterizing adsorbate adsorption states. We have constructed a ultra-low temperature scanning tunneling microscopy with a laser irradiation system onto the scanning tip. We successfully observed the flip motion of hydroxyl radicals induced by femtosecond laser irradiation. We further investigated plasmonic response of a single atomic layer of alkali atoms and found that the response is largely enhanced by interaction with two-dimensional materials.

研究分野：物理化学

キーワード：時間分解分光 走査トンネル顕微鏡 プラズモン

1. 研究開始当初の背景

不均一触媒における反応機構の理解のためには、固体表面上に局在した反応活性種を明らかにする必要がある。これまで様々な表面科学実験手法を用いて、反応のカギを握る基板局所構造（ステップ・キンクなどの表面構造や表面原子欠損サイトなどの欠陥）と、そこでの分子吸着状態を明らかにしようとする研究が行われて来た。しかし、その多くは反応始状態・終状態における構造・電子状態を議論する静的観点からの研究であり、反応の本質を理解するために不可欠な反応遷移状態近傍でのダイナミクスを直接検出する研究は皆無であった。これは走査トンネル顕微鏡 (STM) や各種電子分光法などの標準的な表面科学実験手法が時間分解能に乏しく、ピコ秒オーダーの反応遷移状態ダイナミクスを検出することが不可能なためである。超短パルスレーザーを用いた表面超高速ダイナミクスの研究は存在するが、空間分解能の欠如から既存手法では活性サイトの微視的構造との相関を調べることはできない。従って、活性種の吸着サイト、吸着構造を規定した上で、反応座標に關与する振動モードの励起・緩和ダイナミクスを時間領域で観測する動的観点からのアプローチを可能にする新規実験手法の開拓が急務である。

過去の STM を用いた単分子計測の研究で、STM トンネル電流により様々な吸着種反応が誘起されることが知られている。これらの吸着種反応は、多くの場合吸着種振動モードの多段階励起によって起こると考えられている (例えば B. C. Stipe et al. Phys. Rev. Lett. 78, 4410 (1997))。このような反応は光励起でも可能と考えられ、この場合反応確率は光のフルエンスに非線形に依存するため、時間相関法による超高速時間分解測定が可能になる点に着目した。

2. 研究の目的

本研究では、以下に述べる新規単一分子時間分解計測手法を開拓し、個々の表面吸着種の吸着状態を規定したうえで、反応座標に強く關与する振動モードの励起・緩和ダイナミクスを検出する手法を開拓することを目指す。フェムト秒レーザー光を励起源に用い、レーザーパルスを2つに分け STM 探針下に照射し、吸着種反応確率を STM 画像観測により計測する。パルス間遅延時間の関数として反応確率を計測すると、時間相関波形が得られるが、この相関波形には反応に至る振動励起状態ダイナミクスの情報が含まれる。分子の吸着サイト、吸着構造を極低温 STM で規定した上で、同様な環境にある分子に対する測定を繰り返して反応確率の時間相関波形を取得することで、単一分子の超高速反応ダイナミクスの吸着状態依存性を明らかにする。

加えて、探針増強による局所分光の可能性を探る目的で、アルカリ原子薄膜に注目し、そのプラズモン応答の2次元物質による変調挙動を明らかにすることを目的とした。

さらに、エネルギー領域での不均一性を分解するアプローチを開拓するため、新規な不均一幅分解分光法を確立することを目的とした。

3. 研究の方法

(1) 極低温走査トンネル顕微鏡とフェムト秒レーザーパルス対を組み合わせた時間相関測定システムの構築

ヘリウム冷却極低温 STM の探針部分に、フェムト秒レーザー光を照射する光学系を構築した。図1に構築した光学系の模式図、図2に STM チェンバー内の光学系の模式図を示す。

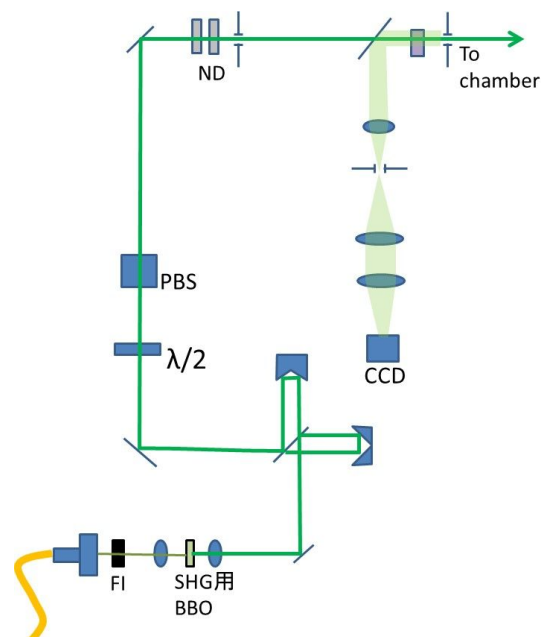


図1: 光学系の模式図 FI は Faraday Isolator, BBO は $\text{-BaB}_2\text{O}_4$ 結晶, PBS は偏光ビームスプリッター, ND は Neutral density filter を指す。

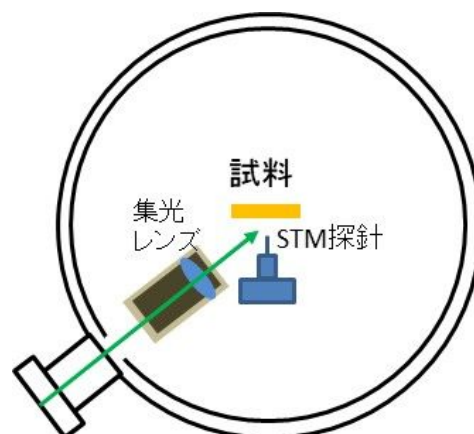


図2: STM チェンバー内の光学系の模式図

光源にはフェムト秒ファイバーレーザー (EKSPLA, FF220) を使い、出力光を第 2 高調波に変換したのち、マッハ ツェンダー型の干渉計を通してパルス対とした。干渉計の片腕には光路長の高速掃引が可能なスキャナーを設置した。直線偏光した励起光をチャンバー内に導入し、3 軸ピエゾステージに保持した石英レンズにより、STM 探針上に集光した。

探針への集光条件は、探針からの散乱光をチャンバー外の CCD 画素上に結像し、散乱像を確認することで調整した。(図 3)



図 3 : STM 探針からのレーザー散乱光。左側の針状像が探針、右はその試料基板による鏡像。

(2) アルカリ原子挿入 2 次元物質の巨大光学応答と超高速ダイナミクス

実験は超高真空槽を用いて行い、真空中に保持したイリジウム単結晶表面に、化学気相蒸着法により単層のグラフェンあるいは六方晶窒化ホウ素を作成した。この上に 100 K から室温の温度範囲で、セシウム原子を蒸着することで、セシウム原子が二次元物質とイリジウム基板の間に層間挿入した状態、あるいは、アルカリ原子が二次元物質の上に薄膜形成した状態を作成した。

これらの系に、可視領域の定常反射スペクトル測定を行うことで、アルカリ原子層のプラズモン応答を調べた。また、後述する可視領域の巨大光学応答に共鳴したフェムト秒光パルスを用いて、時間分解反射率変化測定を行った。光学系の模式図を図 4 に示す。

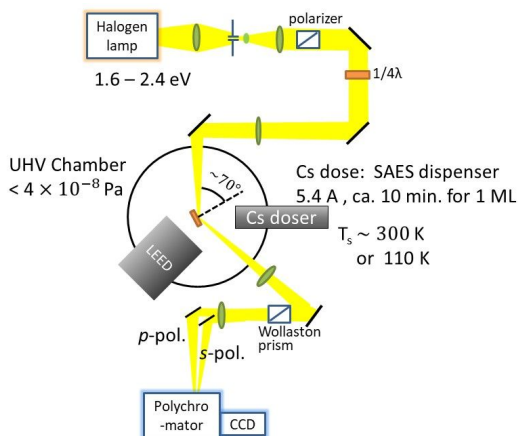


図 4 : 二次元物質に層間挿入したアルカリ原子の光学応答の研究に用いた装置の模式図。

(3) 不均一幅分解のための新規分光法の開拓

凝縮相におけるエネルギー領域での不均一性を紐解く分光法としてはホールバーニング分光が古くから知られているが、これは基底状態からの吸収線幅を分解することが可能である。しかし、光機能性を有する分子集合体においては、電子励起状態における励起ダイナミクスを支配する構造緩和についての情報が本質的であり、電子励起状態形成後の系の不均一性の時間発展を追跡できる手法が望まれるが、これまでそのような手法は存在しなかった。本研究では、励起状態からの発光スペクトルに着目し、これをエネルギー幅の狭い誘導光により、その不均一分布の一部を基底状態に誘導緩和させることでスペクトルに「穴」をあけ、その時間発展を追跡することで、励起状態における均一幅のダイナミクスを追跡する手法を着想した。これを原理検証するため、ジベンゾフェニルペリフランテン分子の非晶質固体を取り上げ、実験を試みた。図 5 に実験原理の模式図を示す。

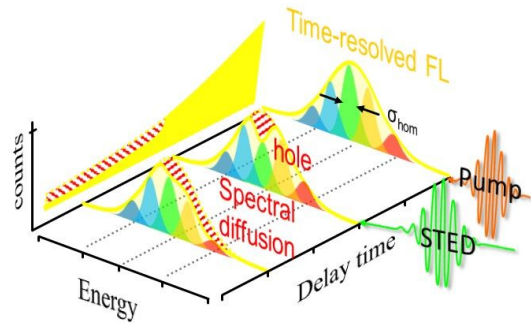


図 5 : 蛍光過渡ホールバーニング分光の模式図。Pump 光で系の電子励起状態を生成し、時間遅延をかけた誘導放出光 (STED パルス) で一部分を基底状態に緩和させる。その結果生じた蛍光スペクトルの「穴」の時間発展を時間分解蛍光スペクトル測定により追跡する。

4. 研究成果

(1) 極低温走査トンネル顕微鏡とフェムト秒レーザーパルス対を組み合わせた時間相関測定システムの構築

図 6 に PIN ホトダイオードにより測定した、パルス対の相互相関波形を示す。

この結果より、パルス幅約 150 fs のフェムト秒レーザー光が導入されていることがわかる。

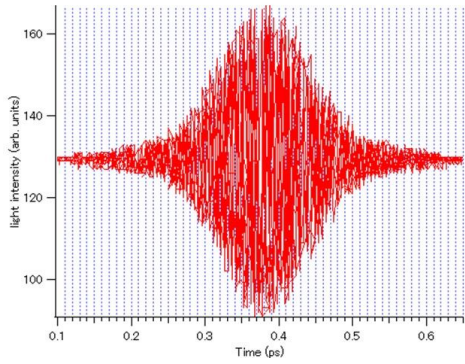


図 6 : パルス対の相互相関波形

次に、レーザー光 (532 nm) の照射により表面吸着種の反応を観測した結果を図 7 に示す。

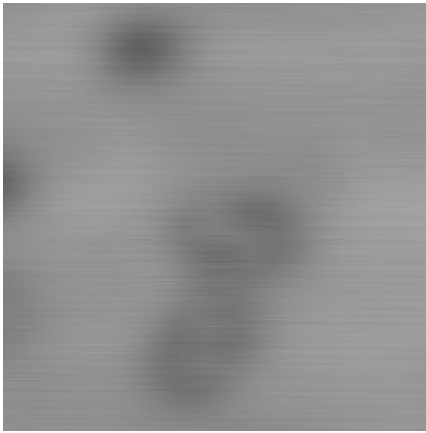


図 7 (a): 銅(110)表面上の水酸基の STM 像。図中の黒い部分が水酸基ダイマーの像である。表示範囲は 40×40 オングストローム。試料バイアス 0.05 V。試料電流 1 nA。試料温度 4.2 K。

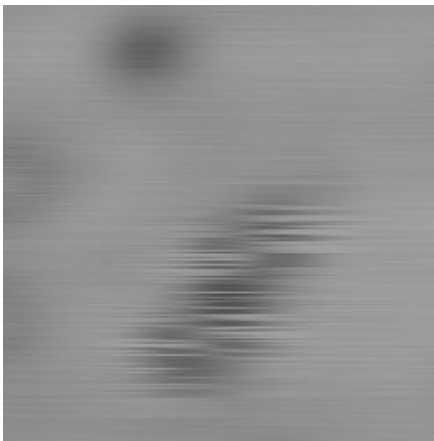


図 7 (b): (a) の条件でフェムト秒レーザー光を照射した場合の STM 画像。レーザー光吸収により、表面水酸基のダイマーがフリップ運動をするため、画像の黒い部分に乱れが生じている。これは探針走査中にフリップ運動により黒い部分の位置が変化するためである。

フェムト秒レーザー光の照射により、銅基

板表面の水酸基ダイマーのフリップ運動が促進される様子が観測された (図 7 (b))。レーザー照射により探針の熱膨張による STM 計測の際のドリフト等が起きるが、それらを抑えた条件でも、表面反応が光誘起で促進されることが確認されたことは大きな成果である。

(2) アルカリ原子挿入 2 次元物質の巨大光学応答と超高速ダイナミクス

図 8 にイリジウム(111)表面に形成した単層グラフェンにセシウムを層間挿入した場合の反射率スペクトル変化を示す。セシウムの吸着によりピークで 20% 近い反射率の減少が観測され、これは、表面原子層による吸収の増大と考えられる。

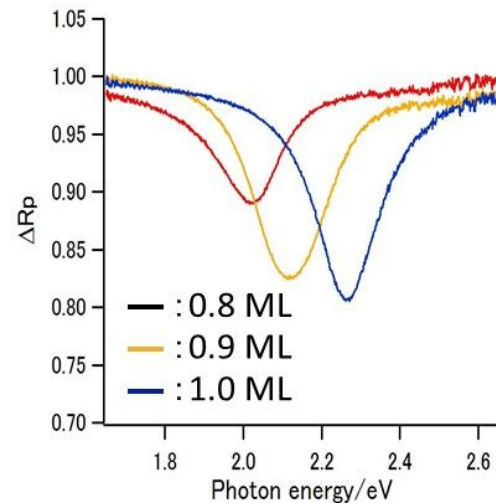


図 8 : イリジウム単結晶表面上のグラフェンにセシウム原子を層間挿入したことによる反射率変化。図中の数値は、セシウムの被覆率を表す。

同様の巨大吸収は、グラフェンの代わりに六方晶窒化ホウ素を作成した場合にも観測され、このことから、この光学応答を本質的にもたらしているのはアルカリ原子の電子応答であり、2 次元物質の電子状態には依存しないことがわかる。アルカリ原子の薄膜については、古くより、オーバーレイープラズモンによる可視域の光吸収が起きることが知られている。これは、バルクの単極プラズモンと異なり、薄膜界面が存在することで励起されうる双極子的な電子の集団運動であり、光と強く結合する。しかし、セシウムのオーバーレイープラズモンは、膜厚 2 層以上の場合に顕著な吸収を示し、またその吸収帯の線幅は 1 eV を超えることが知られている。(例えば、Liebsch et al. Phys. Rev. B, 41, 10463 (1990)) 本研究で観測された挙動はセシウム原子の被覆率や、吸収帯の線幅の点で従来より知られているオーバーレイープラズモンとは一線を画しており、原

子レベルの薄膜における電子の集団運動が、二次元物質との相互作用により著しい変調を受けることを示している。

この吸収帯に共鳴した短パルスレーザーを用いて、時間分解反射率変化を測定した結果、時定数 40 fs 程度の超高速応答が観測された。スペクトル形状の過渡的な変化は、この高速応答がプラズモン吸収帯のプロード化を伴っていることを示し、高強度パルスの吸収により、プラズモン応答の変調が起きていることを意味する。さらに、続くピコ秒領域の応答には表面フォノンに帰属される時間領域振動が観測され、オーバーレイープラズモンの緩和に伴って、表面原子系に撃力的な力が印可されたことを示す。コヒーレントな表面フォノンの運動により、プラズモン吸収帯のエネルギーが変調を受ける様子が観測され、原子スケールの変位により素励起のエネルギーの超高速変調が起きることが示された。

(3) 不均一幅分解のための新規分光法の開拓

図9に示すテトラフェニルジベンゾペリフランテン(DBP)の非晶質蒸着膜を試料として用いた。この分子は、有機薄膜太陽電池のドナー材料として優れた特性を示し、その固体における励起子ダイナミクスに興味がもたれる。

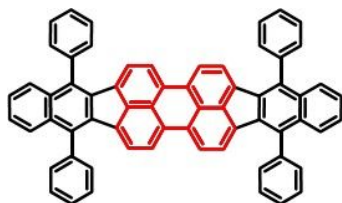


図9：DBPの分子構造

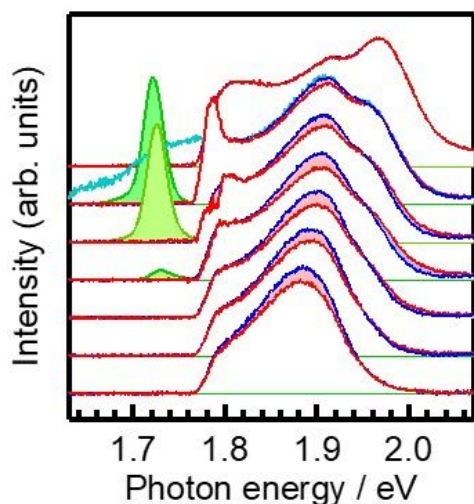


図10：DBP 薄膜の蛍光過渡ホールバーニング測定結果。青線は上から 0, 1, 1.5, 2, 3, 5, 10 ps の遅延時間における時間分解蛍光スペクトル、赤線は 1.5 ps に誘導放出光(ス

ペクトルを緑で図中に示す)を照射した場合のそれぞれの遅延時間での時間分解蛍光スペクトル。青線と赤線の差スペクトル(薄い赤で塗った領域)がホールバーニング信号に対応する。

図10に、DBP 薄膜に対する蛍光過渡ホールバーニング分光の測定結果を示す。時間分解蛍光はピコ秒カーゲート法を用いて測定した。誘導放出光の散乱を避けるために、誘導放出光は吸収帯の 0 - 1 バンドを励起し、ホールバーニングの検出は蛍光の 0 - 0 バンド領域で行う手法をとった。測定は、真空排気したセルでクライオスタッドにより 20 K に試料を冷却した条件下で行った。誘導放出光の照射により、過渡的に蛍光スペクトルの強度減少が起こり、スペクトルに「穴」が開いていることがわかる。この「穴」が全体の蛍光スペクトルよりも狭いため、この物質の蛍光スペクトルは不均一幅に支配されていることがわかる。「穴」の時間発展から、励起子エネルギーがピコ秒スケールで低エネルギー側にシフトする様子が明らかとなり、またこの緩和挙動は「穴」を形成するエネルギーに強く依存することがわかった。このように非晶質薄膜中の励起子エネルギー拡散挙動についての知見が得られた。

5. 主な発表論文等

(研究代表者、研究分担者及び連携研究者には下線)

[学会発表](計13件)

(1) Kazuya Watanabe, Toshiki Sugimoto, Yoshiyasu Matsumoto, Marin Petrović, Predrag Lazić and Marko Kralj, "Coherent phonons at Cs intercalated graphene on Ir(111)" The International Chemical Congress of Pacific Basin Societies, Honolulu, Hawaii, 2015.

(2) Kazuya Watanabe, "Optical Response of alkali-intercalated graphene" 9th Asian conference on Ultrafast Phenomena, University of Philippines Diliman, 2016.

(3) S. Tanaka, K. Watanabe, M. Petrović, M. Kralj, P. Lazić, T. Sugimoto and Y. Matsumoto, "Plasmon Excitation at Alkali-intercalated graphene on Ir(111)", 20th International vacuum congress, Busan, 2016.

(4) 田中駿介, 渡邊一也, Marin Petrovic, Marko Kralj, Predrag Lazić, 杉本敏樹, 松本吉泰 「アルカリ原子インターカレーションによるグラフェンプラズモン誘起機構」分子科学討論会 2016.

(5) S. Tanaka, K. Watanabe, M. Petrović,

M. Kralj, P. Lazić, T. Sugimoto and Y. Matsumoto, "Coherent phonon dynamics at graphene/alkali atoms/Ir(111) surfaces", 26th IUPAC International Symposium on photochemistry, Osaka, 2016.

(6) Kazuya Watanabe, Shunsuke Tanaka, Toshiki Sugimoto, Yoshiyasu Matsumoto, Marin Petrović, Marko Kralj and Predrag Lazić, "Ultrafast dynamics of alkali intercalated graphene", 9th Asian Photochemistry conference, Singapore 2016.

(7) 田中駿介, 渡邊一也, 杉本敏樹, 松本吉泰 「Cs 原子がインターカレートされた Ir(111)上のグラフェンの超高速光学応答」, 平成 29 年度日本分光学会年次講演会, 2017

(8) Kazuya Watanabe, Shunsuke Tanaka, Toshiki Sugimoto and Yoshiyasu Matsumoto, "Ultrafast Optical response of alkali-intercalated graphene on Ir(111)", 33rd symposium on chemical kinetics and dynamics, Nagoya, 2017

(9) Kazuya Watanabe, "Non-equilibrium adsorbate dynamics induced by electronic friction", 10th International Symposium on Ultrafast Surface Dynamics, Germany, 2017.

(10) Kazuya Watanabe, "Non-equilibrium adsorbate dynamics on metal surface induced by electronic friction", 21th east Asian workshop on chemical dynamics, Kyoto, 2017.

(11) Kazuya Watanabe, "Ultrafast Vibrational Dynamics of Surface Adsorbates Studied by Time-resolved Optical Spectroscopy", Gordon Research Conference: Dynamics at Surface, Newport, 2017.

(12) Kazuto Yamada, Kazuya Watanabe, Toshiki Sugimoto and Yoshiyasu Matsumoto, "Exciton dynamics in organic amorphous thin film studied by fluorescence transient hole-burning spectroscopy", 第 9 8 回日本化学会春季年会, 2018.

(13) 山田一斗, 渡邊一也, 杉本敏樹, 松本吉泰 「非晶質テトラフェニルジベンゾペリフランテン薄膜中の励起状態緩和ダイナミクスの温度依存性」, 第 1 1 回分子科学討論会, 2017.

6. 研究組織

(1) 研究代表者

渡邊 一也 (WATANABE, Kazuya)
京都大学・大学院理学研究科・准教授
研究者番号: 3 0 3 0 0 7 1 8

(2) 研究分担者

奥山 弘 (OKUYAMA, Hiroshi)
京都大学・大学院理学研究科・准教授
研究者番号: 6 0 3 1 2 2 5 3