

令和 3 年 6 月 8 日現在

機関番号：82401

研究種目：若手研究(A)

研究期間：2017～2020

課題番号：17H04796

研究課題名(和文) 単一分子STMフォトルミネッセンス法の開発及びエネルギーダイナミクスの解明と制御

研究課題名(英文) Development of single molecule STM photoluminescence spectroscopy for investigation and manipulation of energy dynamics in nanoscale

研究代表者

今田 裕 (Imada, Hiroshi)

国立研究開発法人理化学研究所・開拓研究本部・上級研究員

研究者番号：80586917

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 18,600,000円

研究成果の概要(和文)：励起状態の分子から放出される光を検出する分子発光分光では、孤立分子内や相互作用する分子系で起きるエネルギー変換に関する情報が得られる。本研究の目的は、走査トンネル顕微鏡(STM)にレーザー光照射を組み合わせる事で導入される“励起の選択性”を最大限に生かして、単一分子STM-フォトルミネッセンス分光法(STM-PL)の開発及び局所エネルギーダイナミクスの解明であった。4年間の研究において、当初目指していた単一分子STM-PLの実現に加えて、同様の実験装置で単一分子の共鳴ラマン分光にも成功した。

研究成果の学術的意義や社会的意義

これまで、精密な分光計測には主にレーザー光が用いられてきたが、空間分解能は数100 nmとナノ物質の空間的特徴を明らかにするには不十分であった。一方で、原子分解能で物質を観察できる顕微鏡では、精密な分光法が開発されておらず、顕微鏡で観ているナノ物質の性質を正確に測ることは困難であった。本研究では、原子分解能をもつ走査トンネル顕微鏡(STM)と狭線幅の波長可変レーザーを組み合わせることで、 μeV という高いエネルギー分解能とnmという高い空間分解能を併せもつ精密ナノ分光法が新たに開発された。この手法はナノ物質の性質を直接評価できる手法であり、エネルギー変換研究に貢献すると期待される。

研究成果の概要(英文)：Molecular emission spectroscopy, which detects light emitted from excited molecules, provides information about energy conversions that occur within isolated molecules and in interacting molecular systems. The purpose of this study is to develop single-molecule STM-photoluminescence spectroscopy (STM-PL) and elucidation of local energy dynamics, making the most of the "excitation selectivity" introduced by combining a scanning tunneling microscope (STM) with laser light irradiation. In the four-year research, in addition to the realization of STM-PL, which was originally aimed at, we succeeded in single-molecule resonance Raman spectroscopy with the same experimental equipment.

研究分野：単一分子分光

キーワード：単一分子分光 走査トンネル顕微鏡 フォトルミネッセンス ラマン分光

1. 研究開始当初の背景

有機分子が示す発光や光電変換など多様な現象(機能)は、励起分子が基底状態へ戻る過程においてどのようなエネルギーダイナミクスを経るかによって影響を受ける。例えば、非発光性の脱励起過程を抑制できれば分子は効率良く発光し、隣接分子との電荷分離を促進できれば光電変換効率の向上が期待できる。つまり、有機分子を用いた発光素子や太陽電池などの機能発現には、励起状態におけるエネルギーダイナミクスの制御が主な課題となる。

分子のエネルギーダイナミクスを調べる方法として従来用いられるフォトルミネッセンス(PL)分光法では、空間分解能が低く、不均一な環境にある分子の平均的な情報を取り扱わざるを得ない。一方で、走査トンネル顕微鏡(STM)は個々の分子の電子状態を高い空間分解能で測定可能な顕微鏡であり、そのうえ、トンネル電流で誘起される発光(STM発光)を検出することで、単分子レベルで電荷やエネルギーのダイナミクスを解明できる事が実証されている。

STM発光はナノスケールにおけるエネルギー変換研究のユニークで強力な手法であるが、研究開始当初、以下のような問題が顕在化していた。トンネル電流を励起源としていることで、(1)特定の励起状態を選択的に形成することができない、(2)測定のためには適切なエネルギーレベルアライメントが必要となり適用範囲に制限がある。これらの問題を克服できれば、さらなるエネルギー変換研究の発展が可能となると期待されていた。

2. 研究の目的

以上の背景の下、STMに基づいた単一分子フォトルミネッセンス分光法(STM-PL)を確立する事を第一の目的と設定し、研究を開始した。

レーザー光の単色性と光学遷移の選択則によって、特定の励起状態(一重項状態、分子振動)を狙って生成する“モード選択励起”が可能となる。さらにそこから生じる発光を測定する事で、分子系のエネルギーダイナミクスを解明する。特に、一重項励起状態と三重項励起状態のそれぞれ個別の性質や相互変換過程(項間交差:ISC)を解明・制御する事は、有機発光デバイスや光化学反応において重要な課題である。また、光励起に基づくSTM-PLではエネルギーレベルアライメントによらず分子を励起できるため、より多くの種類の分子が測定可能になると期待される。

3. 研究の方法

これまでの研究において用いていた、単一分子および様々な試料からの発光測定が可能な光STM装置に、本研究で新たに光照射機構の導入を行った。計測手法としての汎用性を確保するため広い波長可変領域を持つチタンサファイヤレーザーを導入し、その後、精密な波長可変性能を持つ外部共振器型半導体レーザーも追加導入した。レーザーの波長可変領域に合わせて、チタンサファイヤレーザーでは760 nmに共鳴吸収波長をもつフタロシアンニン分子とその誘導体、半導体レーザーでは680 nmに共鳴吸収波長をもつフタロシアンニン分子とその誘導体を測定対象に選択し、それらをAg(111)基板上に成長させたNaCl薄膜の上に蒸着することで試料作製を行った。

まず、従来の方法であるSTM-エレクトロルミネッセンス(STM-EL)測定を行い、発光スペクトルのピークから試料分子のおおよその共鳴エネルギーを見積もることができる。その共鳴エネルギーにチューンしたレーザー光を照射してSTM-PLスペクトル測定を行った。

4. 研究成果

図1にフタロシアンニン分子の測定結果を示す。Ag(111)上に成長させた4原子層のNaCl膜の上に吸着したフタロシアンニン分子(H_2Pc)の測定において、STM-ELスペクトルでは1.817 eV(682.4 nm)に強い発光ピークとその低エネルギー側に分子振動準位を介した小さな複数の発光ピークが観測された。1.817 eVにレーザーをチューンしてSTM探針の先端に照射すると、同一の H_2Pc 分子からのSTM-PLスペクトルの測定に成功した(図1D)。ここで、照射レーザーが直接検出器に入ってしまう事を防ぐために検出器前にローパスフィルタを用いているため、ELスペクトルにみられた強い発光ピークはPLスペクトルには現れない。探針位置を変えて測定を行ったところ、探針位置が分子中心から5 nm程度離れるとPLシグナルはほとんど全て消失した。これは、得られていたPLシグナルはSTMで観察しているたった一つの分子が生じていたものであること、および、STM-PL計測においては探針直下に存在する局在プラズモンが相互作用を担っており、その電場増強効果が非常に大きく働いているという事を示している。興味深いことに、STM-PL測定では1 μW という小さなレーザー強度で十分に強いシグナルを得られており、これはこれまで報告されてきたSTMをベースとした単一分光計測(STM-ELやSTM探針増強ラマン分光(TERS))

に比べても効率が良く、STM-PL が S/N 比の良い分光手法であることを示している。
次に、励起レーザーのエネルギーを掃引しながら STM-PL シグナル強度を計測する励起スペク

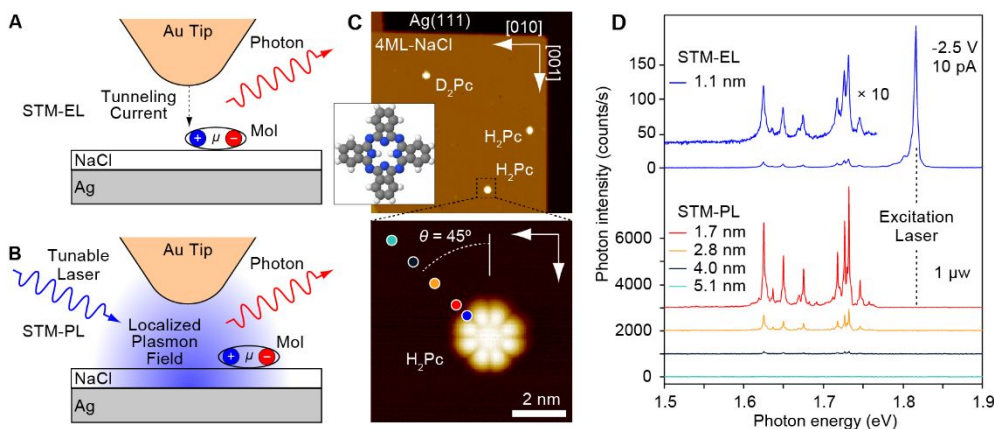


図 1 : フタロシアニン分子 (H_2Pc) 単一分子の STM-EL と STM-PL 測定。STM-EL (A) では分子に直接電荷注入を行い励起子形成するが、STM-PL (B) では外部から照射したレーザーで励振される局在プラズモンを介した電磁気的な相互作用で分子を励起する。STM 像 (C) にみられるような単一分子で測定を行った。同一の分子から EL と PL の両方のスペクトルの計測に成功した (D)。

トル測定を行った (図 2)。計測された H_2Pc 分子の励起スペクトルには、純粋な電子遷移 (電子状態のみが変化する量子状態遷移) の鋭いピークと、低エネルギーの励起を伴う電子遷移の小さいピークが確認された。ここで、ピークの線幅が 500 μeV とこれまで報告されている STM-EL のピークの線幅に比べて 1/10 程の幅となっていることは特筆に値する。この結果はこれまで STM-EL のピークは単一の遷移だと考えられてきたが、そうではなく、複数の遷移によるピークの重ね合わさったものを計測していたという事を示している。

STM-PL の実現で量子状態を選択的に励起することが可能になって初めて、顕微鏡で観察している単一分子の単一の量子状態を観測することが実現された (H. Imada et al., Science, in press)。このような計測はナフトロシアニン分子でも成功している。ナフトロシアニン分子では NaCl 基板上で二つの異なる吸着状態を持ち、それぞれで数 10 meV 異なる共鳴エネルギーを示すことを見出した (H. Imada et al., in preparation)。さらに、速い項間交差速度をもつことが知られる白金フタロシアニン分子 (PtPc) では、EL と PL の比較から電流による三重項状態形成や、光励起後に生じる項間交差に関する情報が得られている (A. Grewal, H. Imada et al., in preparation)。

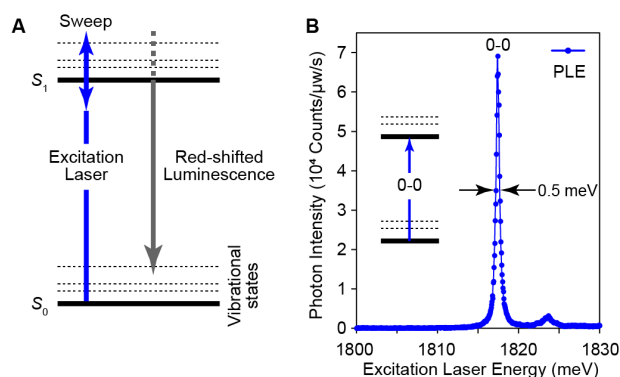


図 2 : フタロシアニン分子 (H_2Pc) 単一分子の STM-PL の励起スペクトル測定。エネルギーダイアグラム (A) に示すように、励起レーザーを掃引しながら PL 強度を測定することで励起状態のエネルギー準位測定が可能である。実験データ (B) では、1.817 eV に 0.5 meV 程度のエネルギー幅のシャープな共鳴ピークが観測され、その高エネルギー側には低エネルギーの励起を伴う遷移に由来するピークが確認された。

STM-PL と同じ実験装置を用いて、光らない分子 (銅ナフトロシアニン分子) を試料に用いて単一分子の共鳴ラマン分光にも成功した (R. B. Jaculbia, H. Imada, et al., Nature Nanotechnology 15, 105-110 (2020))。以上のように、本研究を通じて光 STM に波長可変レーザ

ーを組み合わせることで、単一分子の電子状態や振動状態などを精密に計測する手法が開発された。今後の展開として、連続発振のレーザーをパルスレーザーに置き換え、分子共鳴を有効に利用した新しい時空間分解計測に発展することが可能である。エネルギー分解能と時間分解能という相補的な分光手法を同一のシステムに適用することで、ナノスケールの分子系で生じるエネルギー変換ダイナミクスの全貌が解明されることが期待される。

5. 主な発表論文等

〔雑誌論文〕 計12件（うち査読付論文 12件 / うち国際共著 3件 / うちオープンアクセス 0件）

1. 著者名 Kimura Kensuke, Morinaga Yuta, Imada Hiroshi, Katayama Ikufumi, Asakawa Kanta, Yoshioka Katsumasa, Kim Yousoo, Takeda Jun	4. 巻 8
2. 論文標題 Terahertz-Field-Driven Scanning Tunneling Luminescence Spectroscopy	5. 発行年 2021年
3. 雑誌名 ACS Photonics	6. 最初と最後の頁 982 ~ 987
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1021/acsp Photonics.0c01755	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -

1. 著者名 Hiroshi Imada, Miyabi Imai-Imada, Kuniyuki Miwa, Hidemasa Yamane, Takeshi Iwasa, Yusuke Tanaka, Naoyuki Toriumi, Kensuke Kimura, Nobuhiko Yokoshi, Atsuya Muranaka, Masanobu Uchiyama, Tetsuya Taketsugu, Yuichiro K. Kato, Hajime Ishihara, Yousoo Kim	4. 巻 in press
2. 論文標題 Single-molecule laser nanospectroscopy with μeV energy resolution	5. 発行年 2021年
3. 雑誌名 Science	6. 最初と最後の頁 -
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) なし	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -

1. 著者名 Jaculbia Rafael B., Imada Hiroshi, Miwa Kuniyuki, Iwasa Takeshi, Takenaka Masato, Yang Bo, Kazuma Emiko, Hayazawa Norihiko, Taketsugu Tetsuya, Kim Yousoo	4. 巻 15
2. 論文標題 Single-molecule resonance Raman effect in a plasmonic nanocavity	5. 発行年 2020年
3. 雑誌名 Nature Nanotechnology	6. 最初と最後の頁 105 ~ 110
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1038/s41565-019-0614-8	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -

1. 著者名 Kimura Kensuke, Miwa Kuniyuki, Imada Hiroshi, Imai-Imada Miyabi, Kawahara Shota, Takeya Jun, Kawai Maki, Galperin Michael, Kim Yousoo	4. 巻 570
2. 論文標題 Selective triplet exciton formation in a single molecule	5. 発行年 2019年
3. 雑誌名 Nature	6. 最初と最後の頁 210 ~ 213
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1038/s41586-019-1284-2	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 該当する

1. 著者名 Imai-Imada Miyabi, Imada Hiroshi, Miwa Kuniyuki, Jung Jaehoon, Shimizu Tomoko K., Kawai Maki, Kim Yousoo	4. 巻 98
2. 論文標題 Energy-level alignment of a single molecule on ultrathin insulating film	5. 発行年 2018年
3. 雑誌名 Physical Review B	6. 最初と最後の頁 201403(R)
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1103/PhysRevB.98.201403	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -

1. 著者名 Miwa Kuniyuki, Imada Hiroshi, Imai-Imada Miyabi, Kimura Kensuke, Galperin Michael, Kim Yousoo	4. 巻 19
2. 論文標題 Many-Body State Description of Single-Molecule Electroluminescence Driven by a Scanning Tunneling Microscope	5. 発行年 2019年
3. 雑誌名 Nano Letters	6. 最初と最後の頁 2803 ~ 2811
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1021/acs.nanolett.8b04484	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 該当する

1. 著者名 Kensuke Kimura, Kuniyuki Miwa, Hiroshi Imada, Miyabi Imai-Imada, Shota Kawahara, Jun Takeya, Maki Kawai, Michael Galperin, Yousoo Kim	4. 巻 印刷中
2. 論文標題 Selective triplet exciton formation in a single molecule	5. 発行年 2019年
3. 雑誌名 Nature	6. 最初と最後の頁 印刷中
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) なし	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 該当する

1. 著者名 Imada Hiroshi, Miwa Kuniyuki, Imai-Imada Miyabi, Kawahara Shota, Kimura Kensuke, Kim Yousoo	4. 巻 119
2. 論文標題 Single-Molecule Investigation of Energy Dynamics in a Coupled Plasmon-Exciton System	5. 発行年 2017年
3. 雑誌名 Physical Review Letters	6. 最初と最後の頁 13901
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1103/PhysRevLett.119.013901	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -

1. 著者名 今田 裕、三輪 邦之、今井 みやび、河原 祥太、木村 謙介、金 有洙	4. 巻 38
2. 論文標題 走査トンネル顕微鏡発光分光法による分子間エネルギー移動の実空間計測	5. 発行年 2017年
3. 雑誌名 表面科学	6. 最初と最後の頁 455 ~ 459
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1380/jsss.j.38.455	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -

〔学会発表〕 計49件 (うち招待講演 12件 / うち国際学会 19件)

1. 発表者名 今田 裕
2. 発表標題 先端的光源とSTMの融合による量子分光
3. 学会等名 NANOSPEC 2021 (招待講演)
4. 発表年 2021年

1. 発表者名 今田 裕
2. 発表標題 走査トンネル顕微鏡を用いた単一分子の精密レーザー分光
3. 学会等名 物性研究所ワークショップ「ナノスケール物性科学の最先端と新展開」(招待講演)
4. 発表年 2020年

1. 発表者名 今田裕, 三輪邦之, 今井みやび, 河原祥太, 木村謙介, 金有洙
2. 発表標題 光STMを用いた単一分子分光
3. 学会等名 2019年日本表面真空学会学術講演会 (招待講演)
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 今田裕, 今井みやび, 木村謙介, 三輪邦之, 金有洙
2. 発表標題 走査トンネル顕微鏡を用いた単一分子の蛍光分光
3. 学会等名 第31回分子科学討論会
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 三輪邦之, 今田裕, 木村謙介, 今井みやび, 金有洙, M. Galperin
2. 発表標題 単一分子接合系における光電変換に関する理論解析
3. 学会等名 日本物理学会2019年秋季大会 (国際学会)
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 R. B. Jaculbia, H. Imada, K. Miwa, T. Iwasa, M. Takenaka, B. Yang, E. Kazuma, N. Hayazawa, T. Taketsugu, Y. Kim
2. 発表標題 Single molecule tip-enhanced Resonance Raman spectroscopy in low temperature environments
3. 学会等名 Philippine-Japan Conference on Photonics and Optical materials (招待講演)
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 H. Imada
2. 発表標題 Plasmon-exciton coupling at an STM junction: fundamental and applications for spatially-resolved single-molecule spectroscopy
3. 学会等名 27th International Colloquium on Scanning Probe Microscopy (ICSPM27) (招待講演)
4. 発表年 2019年

1 . 発表者名 M. Imai-Imada, H. Imada, K. Kimura, K. Miwa, J. Takeya, Y. Kim
2 . 発表標題 Visualization of exciton creation and annihilation in a single molecule
3 . 学会等名 27th International Colloquium on Scanning Probe Microscopy (ICSPM27)
4 . 発表年 2019年

1 . 発表者名 H. Imada
2 . 発表標題 STM study of exciton creation and annihilation in a single molecule
3 . 学会等名 The 81st Okazaki Conference "Forefront of Measurement Technologies for Surface Chemistry and Physics in Real-Space, k-Space, and Real-Time" (招待講演)
4 . 発表年 2019年

1 . 発表者名 K. Kimura, K. Miwa, H. Imada, M. Imai-Imada, S. Kawahara, J. Takeya, M. Kawai, M. Galperin, Y. Kim
2 . 発表標題 Investigation of selective triplet exciton formation in a molecule with an STM
3 . 学会等名 704.WE-Heraeus-Seminar "Exploring the Limits of Nanoscience with Scanning Probe Methods" (国際学会)
4 . 発表年 2019年

1 . 発表者名 R. Jaculbia, H. Imada, K. Miwa, B. Yang, E. Kazuma, N. Hayazawa, Y. Kim
2 . 発表標題 Vibrationally resolved imaging of a single molecule using tip-enhanced Resonance Raman spectroscopy
3 . 学会等名 10th International Conference on Advanced Vibrational Spectroscopy (ICAVS10)
4 . 発表年 2019年

1. 発表者名 木村謙介, 今田裕, 三輪邦之, 今井みやび, 河原祥太, 竹谷純一, 川合眞紀, 金有洙
2. 発表標題 STM発光分光法を用いた三重項励起状態形成の単一分子計測
3. 学会等名 2018年日本表面真空学会学術講演会
4. 発表年 2018年

1. 発表者名 H. Imada, K. Miwa, M. Imai-Imada, K. Kimura, Y. Kim
2. 発表標題 Single-molecule absorption spectroscopy with STM
3. 学会等名 14th International Conference on Atomically Controlled Surfaces, Interfaces and Nanostructures (ACSIN-14) & 26th International Colloquium on Scanning Probe Microscopy (ICSPM26) (国際学会)
4. 発表年 2018年

1. 発表者名 M. Imada-Imai, H. Imada, K. Miwa, T. Shimizu, J. Jung, M. Kawai, Y. Kim
2. 発表標題 Energy-level alignment of a single molecule on the ultrathin insulating films with various thicknesses
3. 学会等名 14th International Conference on Atomically Controlled Surfaces, Interfaces and Nanostructures (ACSIN-14) & 26th International Colloquium on Scanning Probe Microscopy (ICSPM26) (国際学会)
4. 発表年 2018年

1. 発表者名 今田裕
2. 発表標題 近接場光と単一分子の相互作用の原子スケール解析：単一分子の光マニピュレーションに向けて
3. 学会等名 第66回応用物理学会春季学術講演会（招待講演）
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 今田裕
2. 発表標題 走査トンネル顕微鏡を用いた発光/吸収分光の開発と応用
3. 学会等名 日本物理学会第74回年次大会 (招待講演)
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 H. Imada
2. 発表標題 Spectroscopic investigation of single molecule energy dynamics with a scanning tunneling microscope
3. 学会等名 The 4th International Conference & Exhibition for Nanotechnology(NANOPIA 2017) (招待講演) (国際学会)
4. 発表年 2017年

1. 発表者名 H. Imada
2. 発表標題 Single molecule investigation of energy absorption, emission, and transfer dynamics with a scanning tunneling microscope
3. 学会等名 Nano Korea 2017 (招待講演) (国際学会)
4. 発表年 2017年

1. 発表者名 今田裕
2. 発表標題 光と走査トンネル顕微鏡を組み合わせる単一分子エネルギー変換/移動ダイナミクス
3. 学会等名 日本物理学会2017年秋季大会 (招待講演)
4. 発表年 2017年

1. 発表者名 今田裕
2. 発表標題 光STMを用いた単一分子エネルギーダイナミクスの分光解析
3. 学会等名 第37回表面科学学術講演会（招待講演）
4. 発表年 2017年

〔図書〕 計0件

〔産業財産権〕

〔その他〕

homepage http://www2.riken.jp/Kimlab/

6. 研究組織

	氏名 (ローマ字氏名) (研究者番号)	所属研究機関・部局・職 (機関番号)	備考
研究協力者	金 有洙 (Kim Yousoo) (50373296)	国立研究開発法人理化学研究所・開拓研究本部・主任研究員 (82401)	
研究協力者	今井 みやび (Imai Miyabi) (50845815)	国立研究開発法人理化学研究所・開拓研究本部・特別研究員 (82401)	
研究協力者	三輪 邦之 (Miwa Kuniyuki) (60734390)	分子科学研究所・理論・計算分子科学研究領域・特任助教 (63903)	

6. 研究組織（つづき）

	氏名 (ローマ字氏名) (研究者番号)	所属研究機関・部局・職 (機関番号)	備考
研究協力者	ハクルピア ラファエル (Jaculbia Rafael) (40777299)	国立研究開発法人理化学研究所・開拓研究本部・基礎科学特別研究員 (82401)	
研究協力者	木村 謙介 (Kimura Kensuke) (70856773)	国立研究開発法人理化学研究所・開拓研究本部・基礎科学特別研究員 (82401)	

7. 科研費を使用して開催した国際研究集会

〔国際研究集会〕 計0件

8. 本研究に関連して実施した国際共同研究の実施状況

共同研究相手国	相手方研究機関