

令和 5 年 6 月 18 日現在

機関番号：24506

研究種目：基盤研究(A) (一般)

研究期間：2019～2022

課題番号：19H00889

研究課題名(和文) 探針増強電場を用いた単一分子の非線形および時間分解分光方法論の開拓

研究課題名(英文) Development of tip-enhanced nonlinear and time-resolved spectroscopic methods at the single molecular level

研究代表者

竹内 佐年 (TAKEUCHI, SATOSHI)

兵庫県立大学・理学研究科・教授

研究者番号：50280582

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 36,000,000円

研究成果の概要(和文)：走査型トンネル顕微鏡に光を融合した光STM技術により、ナノスケールの起伏をもつ金属探針表面に吸着した有機分子の構造化学研究を展開した。実験上の最大の困難であった光路調整の手順を確立するとともに、その技術を駆使することにより単一吸着分子からのラマン散乱信号の観測に成功した。これにより、吸着分子の並進拡散運動、探針金属原子との電荷移動相互作用と結合形成、分子構造の歪みなど、吸着分子の構造および電子状態の特性とダイナミクスを単一分子レベルで解明することができた。

研究成果の学術的意義や社会的意義

分子素子の実現・実用化には個々の分子が機能する精巧な機構と動作機序を分子科学に立脚し、単一分子レベルで解明することが欠かせない。本研究では、極低温・超高真空走査型トンネル顕微鏡のトンネル接合部位に光を照射することで、探針先端近傍に吸着させた有機半導体分子のラマン散乱信号を観測し、その構造情報と吸着ダイナミクスを明らかにした。これにより、分子の置かれた局所環境と分子の特性および振舞いととの相関を理解することができた。

研究成果の概要(英文)：We pursued structural study of single organic semiconductor molecules adsorbed on a non-flat surface of a metallic tip by tip-enhanced Raman spectroscopy. We first developed a straightforward optical alignment protocol for pinpointing the nano-gap region, which greatly facilitates optical STM experiments. With this technique, we succeeded in observing Raman scattering from a single adsorbate on the tip surface, revealing its translational motions, adsorption dynamics, and charge-transfer interaction with the metal.

研究分野：分子分光

キーワード：走査型トンネル顕微鏡 単一分子 プラズモン ラマン散乱 吸着構造 分子構造

1. 研究開始当初の背景

われわれの生命活動を含む自然の営みや社会を支える物質材料科学の大部分は、実に巧妙に働く「機能素子としての分子」によって実現されている。実際、分子レベルでみた視覚の最初の事象が、視物質ロドプシンの中に埋め込まれた発色団分子(レチナール)の光異性化反応であることはよく例に挙げられる。こうした分子のもつ優れた特性を活かし、今では1つ1つの分子を機能単位とする単一分子素子の研究が精力的に進められている。特に、ミクロな動力源となりうる分子モーター、ナノスケールでの導電性を制御できる分子ダイオードや光誘起分子スイッチなど、実現に向けた努力が重ねられている。これまでの無機半導体素子に比べ、単一分子素子には化学合成による分子特性の多様性や究極的な低消費電力の微小素子など、多くの有望な特徴が期待されている。

その一方、単一分子素子の実現、実用化にはなお多くの課題が指摘されている。ボトムアップ的な分子の配置・接合には高い技術が必要であるが、それに加えて、個々の分子が置かれた局所環境において分子がどのような構造と電子状態をとり、それがいかに特性や反応性に反映されるのかという分子科学的な知見はまだまだ十分とはいえない。つまり、単一分子素子が機能する精巧な機構と動作機序を単一分子レベルで解明することが必要とされている。凝縮相分子とは異なり、単一分子素子では分子を支える基板の存在、その形状や表面状態、分子と基板の相互作用、分子の配向、隣接分子との相互作用など、分子機能を左右する重要な因子が多くある。このように、個々の分子が局所環境を反映し、いかに多様な特性・振舞い・反応性を示すかは未開拓の問題であり、分子科学が立ち向かうべきフロンティアの一つであろう。

近年、分子の変化や振舞いを光により時々刻々と観測する「時間分解分子分光」はめざましい発展をとげている。電子状態の変換や核運動の典型的な時間スケールである数十フェムト秒(1フェムト秒 = 10^{-15} 秒)よりも短いパルス光を用いることにより、分子の過渡状態とその変化をスナップショット的に捉えることが可能である。これにより、反応途中の分子の電子状態や構造の変化をフェムト秒スケールで追跡し、可視化できるようにさえた。

しかし、これまでの先端的な時間分解分光研究の大部分は溶液相や固相など、多数の分子を含む系に対して行われてきたものである。このため、観測された分子特性やダイナミクスは多数個の分子の「平均像」に過ぎず、系に含まれる個々の分子の振舞いが観測されているわけではない。このことは均一系においては大きな問題ではないが、個々の分子が局所環境を反映した特性や振舞いを示す単一分子素子研究においては重大な問題である。ナノテクノロジーが長足の進歩を遂げ、単一分子素子の開発が期待される現在、個々の分子ごとの振舞いを観測する基礎技術の開拓が求められている。これを実現するためには、個々の分子の形状や環境を明らかにできる原子レベルの「高い空間分解能」と、分子の電子状態や構造(核配置)の変化を実時間で追跡できる「高い時間分解能」を併せもつ新たな観測手段が必要である。

2. 研究の目的

上述のような学術的背景と問いをふまえて本研究では、申請者がこれまで培ってきた世界トップレベルの超高速分光技術をベースにし、そこに新たに走査型トンネル顕微鏡(STM)の技術を融合することにより、高い時間分解能と空間分解能を併せもつ新たな分光方法論の開拓をめざす。これにより、単一の分子や分子集合系に対する極限的な時間分解分光計測を実現し、これまでの凝縮相に対する実験では得られなかった個々の分子の特性・振舞いを明らかにする基礎技術の開発へとつなげる。

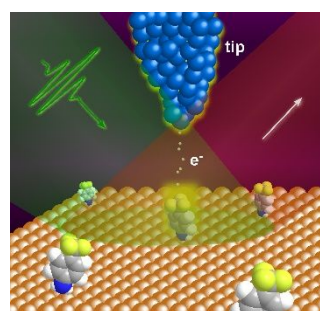


図1 光STMの模式図。

具体的には、極低温・超高真空中の金属基板に吸着させた個別の試料分子にSTM探針を接近させ、そのトンネル接合領域に外部から可視域のパルス光を導入する(図1)。光照射を受けた金属探針内での局在表面プラズモン共鳴により探針近傍に局所増強電場が発生し、その直下にある分子のみが大きく増強された光電場を感じる。このため、試料基板の被服率を最適化することにより、実質的に単一分子からの分光信号を外部に導き出すことが可能である。分子の電子状態に関わる蛍光スペクトルや(吸収スペクトルに相当する)蛍光励起スペクトルなどの線形分光に加えて、パルス光の高い尖頭強度による様々な非線形分光(例えばコヒーレントラマン散乱)も可能であり、電子状態と振動状態の両面について詳細な分光情報を得ることができる。これにより、通常のプロブ顕微鏡による観察で得られる幾何学的形状に関する情報(トポ像)に加えて、個別の分子の物理的、化学的特性についての豊富な情報とそれによる分子ごとの同定を可能とする。

3. 研究の方法

本研究では、超高真空・極低温STMの探針先端部位に外部からレーザー光を照射し、そこに発生する局所増強電場を利用した分光計測の方法論を確立するとともに、それを駆使した単一分子レベルの分光研究を推進した。このために、試料基板の作製、探針先端部位へのレーザー光の導入、および、そこからの信号光の検出のための光学系の構築と手順の確立などの項目に分け、

研究を進めた。

(1) 機器構成

使用した STM (USM-1200、ユニソク社) は 3 室のチャンバーから構成される。観測室と処理室は超高真空 (約 10^{-8} Pa) に維持されており、また観測室内の探針・試料部位は液体窒素で冷却されている (約 80 K)。これらの機器全体が空気バネで浮上した光学定盤上に設置され、外部からの振動・擾乱を抑制している。

(2) 探針と試料基板

本実験では探針や基板内に生じる局在表面プラズモンによる電場増強効果を利用した分光計測を主に可視領域で行うため、可視領域でプラズモン共鳴が期待される銀の探針および基板を用いた。探針は銀細線 (約 0.3 mm) の先端を電解エッチングにより先鋭化したものであり、その先端部位の典型的な曲率半径は約 30 nm である。必要に応じて、 Ar^+ スパッタリング処理により更なる先鋭化および清浄化を行った。一方、試料基板として Ag(111) 単結晶基板 ($4 \times 4 \times 0.5$ mm) を使用した。 Ar^+ スパッタリングとアニーリング処理 (770 K) を数サイクル繰り返すことにより基板表面を原子レベルで清浄化し、その結果を低速電子線回折 (LEED) とオージェ電子分光により確認した。清浄化した Ag 基板への試料分子の蒸着は処理室において室温で行った。試料を入れたるつぼの温度 (約 530 K) と気化した試料分子への暴露時間を変えながら、最適な蒸着条件を見出した。

(3) 分光光学系

本研究で主として実施した探針増強ラマン分光のための光学系 (図 2) では、HeNe レーザー (波長 632.82 nm、出力 3 mW) を励起光源として使用し、その出力光を凹面・凸面レンズ対により約 7~8 mm のビーム直径をもつ平行光とした。これを長波長透過型シャープエッジ・ビームスプリッタで反射させ、光学ポートからチャンバー内部に導いた。この励起光を探針の近くに設置されたレンズ (L1, $f = 18$ mm) で集光した。探針先端部位に正確に集光されるよう、レンズ位置を 3 軸ピエゾステージにより遠隔で制御した。一方、探針先端部位から発した光の一部は同じレンズで平行光とされてチャンバー外部に導かれ、このうち (長波長シフトした) ラマン散乱光は上記のビームスプリッタを透過する。励起波長成分 (レイリー散乱) をノッチフィルターで除外したのち、ラマン散乱光を分光器 (焦点距離 300 mm) と液体窒素冷却型 CCD カメラで分光検出した。

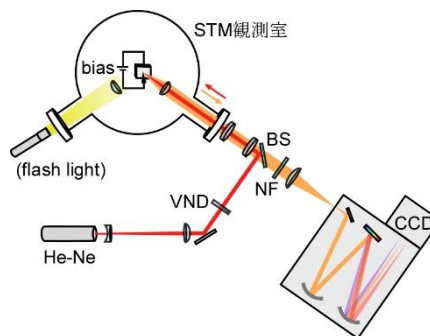


図 2 探針増強ラマン散乱分光 (TERS) 装置の概要図。

4. 研究成果

本研究では探針増強ラマン分光装置を構築するとともに、それを駆使して、有機半導体分子の候補として注目されているペンタセン誘導体 (TIPS-pentacene) を主な対象とした観測を行い、その吸着構造、分子振動構造、吸着ダイナミクスを単一分子レベルで解明した。その研究成果を以下にまとめる。

(1) 探針増強分光の光学調整手順の確立

探針増強分光では対象とする分子の真上に探針をトンネル距離まで接近させ、そこに外部からの光を集光することにより光学信号を発生させる。プラズモン共鳴による増強電場が生じる、このいわゆる「ナノギャップ」領域に光の集光点 (マイクロメートル程度の大きさ) を正確に重ねることが実験上の要点といえる。しかしながら、ナノギャップ領域は探針先端近傍のナノメートルの空間スケールに限られると考えられるため、特に調整のための視野が限られるチャンバーを用いた実験においてこの光学調整は容易ではない。このことが探針増強分光の実験上の困難となっていた。そこで本研究では、次のような調整手順を確立した。

分光計測に用いる分光器をゼロ次回折モードにすると、分光計測時と同じ光学配置で探針先端部位の実像を CCD カメラで捉えることができることを見出した。図 3 (a) に示すように、探針そのものと、それが銀基板表面で反射した虚像とが向き合う形の像を観測することができ、これによりナノギャップ領域のおよその位置を CCD 画像上で知ることができた。

トンネル状態にある探針と基板の間に数ボルト程度のバイアス電圧を加えると、トンネル電流の非弾性散乱過程に

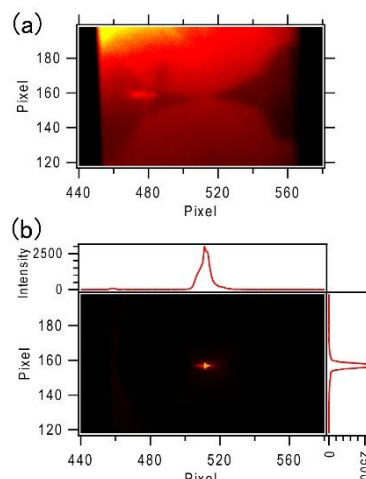


図 3 (a) 分光計測用の CCD カメラで捉えた探針先端部位の実像。(b) 銀探針と銀基板の間のナノギャップ領域から発せられる STM 発光の輝点像。

よりその一部が発光として放出される。この発光はナノギャップ領域から発せられると考えられる。そこで、この発光点の実像を撮り、上記の探針の実像と重ねることにより、ナノギャップ領域の正確な位置を CCD 画像上で決めることができた (図 3 (b))。

HeNe レーザー光を探針先端部位に導入し、探針側面からの反射輝点が上記のナノギャップ輝点に近づくよう、ビームスプリッタの角度を調整した。この過程で、探針側面からの直接の反射輝点とそれが基板表面で反射した輝点が観測され、それら 2 つの輝点が重なるように調整することにより、レーザー光とナノギャップ領域との最良の重なりを実現できた。

この状態で分光器を通常の一次回折モードに戻し、散乱光のスペクトルを測定すると、レイリー散乱の長波長側に強く裾を引く成分が観測される。この散乱成分の強度は探針の高さに敏感であり、銀の電子ラマン散乱と考えられる。この電子ラマン強度が最大になるようにビームスプリッタの角度を微調整すると、光学系は最適化できる。この光学配置のもと、探針直下に試料分子を移動させると多くの場合、分子の探針増強ラマン散乱が観測されることを確認した。

この研究で確立された上記の調整手順の報告は Applied Physics Letters 誌 (米国物理協会) に掲載され、注目論文 (Featured Article) に選定された [1]。また、同協会が発行する論文全体のなかで最も顕著な研究結果のみを特集する SciLight 誌にも掲載された。

(2) ペンタセン誘導体分子の吸着構造

サブ・モノレイヤーの被覆率で TIPS-pentacene 分子を蒸着した Ag(111) 基板表面のトポ像を STM で観測すると、分子が規則的に配列した領域が多くみられた。図 4 (a) に示すトポ像では、ペンタセン骨格の電子分布が長径 1.2 nm の長円状、また TIPS 側鎖部位が直径 0.4 nm の円形状の像として観測された。このトポ像から、この領域では分子が一方の側鎖を基板側に向けて吸着していることがわかる (edge-on 吸着)。基板の別の領域を調べてみると、異なるパターンのトポ像も観測された (図 4 (b))。このトポ像では、電子分布の両側に TIPS 側鎖がやや大きさの異なる円形像として観測されており、この領域では分子がわずかな傾きをもった平積み状に吸着 (flat-on 吸着) していることがわかる。約 80 K の低温環境下においてこれらの異なる吸着構造が観測されることから、異なる吸着構造の間のエネルギー差は比較的小さく、この分子が様々な吸着構造をとり得ると考えられる。この結果は、かさ高い TIPS 側鎖のためにペンタセン骨格部位が平坦な基板表面に直接的に接しにくく、吸着力が弱いためであると考えられる。

(3) ペンタセン誘導体の単一分子ラマン分光

表面における分光研究では、原子レベルで平坦に清浄化された表面における分子の特性や振舞いが調べられることが多い。一方、電極や不均一触媒の表面などの実用的な表面はナノ～マイクロメートルのスケールの起伏をもち、それが吸着分子の特性にも影響を与えている。また、微量分光分析の手段として利用される表面増強ラマン分光 (SERS) で用いられる基板はナノスケールの起伏を有し、それが局在表面プラズモン共鳴によるラマン信号の増大をもたらしていると考えられている。このように、ナノスケールの起伏をもつ金属表面での分子の特性や振舞いは重要であるが、単一分子レベルでの研究は限られていた。そこで本研究では、STM 金属探針の表面がナノスケールの起伏をもつことに注目し、探針表面に吸着させた分子の特性や振舞いを探針増強ラマン分光 (TERS) により研究した。

この実験においては、上述した Ag(111) 基板の上に吸着させた TIPS-pentacene 分子に探針を軽く接触させ、分子を探針側に移した。この後に Ag(111) 基板を清浄化し、分子が探針表面上のみ吸着している状況を用意した。この状況のもと、探針先端部位に HeNe レーザー光 (波長 632.82 nm、1.4 mW) を照射したところ、複数のピークをもつラマン散乱光を確認した (図 5 (a))。この信号は探針を基板のトンネル領域に近づけた場合にのみ観測されたため、探針増強効果のもとに観測されたものであるといえる。また、波数 2195 cm^{-1} に C-C 伸縮振動によるピークが明瞭に観測されたことから、この信号が TIPS-pentacene 分子によるものであると帰属した。分子を吸着した探針と清浄化された基板の組み合わせのもとで観測されたことから、この信号が探針表面上に吸着した TIPS-pentacene 分子からの TERS 信号であると結論した。

(4) ペンタセン誘導体の吸着ダイナミクス

上述した TERS 信号を繰り返し測定したところ、特徴的な時間変動を示すことがわかった。その特徴をまとめると、(1) 数分の時間スケールで信号強度が明滅する、(2) 観測されるラマンバン

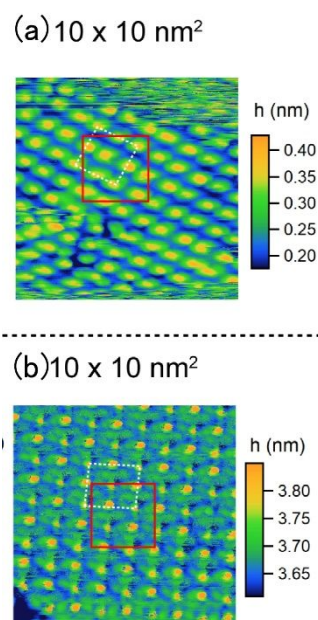


図 4 Ag(111) 基板上に吸着した TIPS-pentacene の STM トポ像。異なる領域で異なる吸着構造が確認された。観測条件 : (a) 1.3 V, 160 pA, 81 K (b) 0.05 V, 80 pA, 81 K。

ドの数が増減する、(3)特定のラマンバンドの振動数が時間的に変動する。これらの動的振舞いは繰り返し再現されたため、ナノスケールの起伏をもつ探針表面に吸着した TIPS-pentacene 分子に由来すると考えられる。

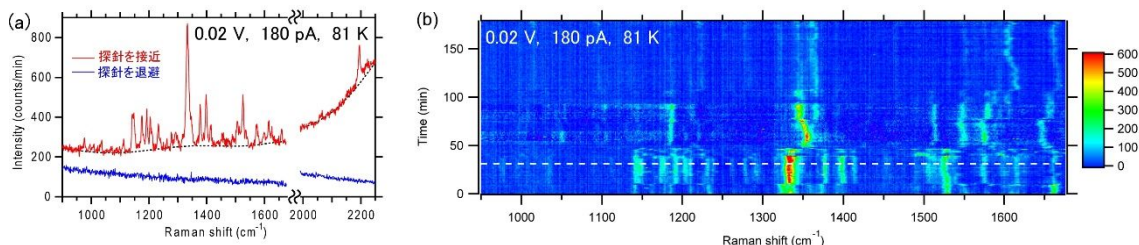


図5 (a)銀探針に吸着した TIPS-pentacene 分子の典型的な TERS スペクトル。
(b)TERS スペクトルの経時変化の様子。

まず、このラマン信号は、分子が探針先端近傍の増強電場が生じている領域(いわゆるホットスポット)にある場合に強く観測されるため、信号強度の明滅現象は、分子とホットスポットとの空間的な重なりが時間的に変動したためと考えられる。つまり、約 80 K の低温においても分子が探針表面上を並進拡散し、ホットスポットへの出入りを繰り返しているといえる。また、信号がほぼ観測されない時間帯が繰り返しあることから、単一またはごく少数個の吸着分子が信号に寄与していると考えられる。

次に、多くのラマンバンドが観測されている時間帯でのスペクトルにおけるバンドの帰属を検討した。溶液中で観測された TIPS-pentacene 分子の非共鳴ラマンスペクトルと比較したところ、TERS スペクトルはさらに多くのバンドを示した。そこで、溶液スペクトルには現れないこれらのバンドを、溶液中で観測された赤外吸収スペクトルとも比較した。この結果、TERS スペクトルには赤外吸収ピークに帰属可能なバンドが多く含まれていることが判明した。TIPS-pentacene 分子は中心対称性を有するために赤外・ラマンの交互禁制律が成り立ち、本来、赤外活性な振動モードはラマン信号には観測されない。したがって本実験の結果から、探針表面に吸着した TIPS-pentacene 分子は、時間帯によってはその構造を歪ませ、中心対称性を失っていると考えられる。特に、探針表面のようにナノスケールの起伏をもつ表面に吸着した場合には、この分子のペンタセン骨格が探針金属原子と接触する可能性がある。これによりペンタセン骨格と探針表面間に C-Ag 結合が形成され、ペンタセン骨格の平面性が失われるなどの構造歪みが引き起こされるのではないかと考えられる。

最後に、ラマンバンドの振動数の時間変動は化学結合の力の定数が変化することを意味する。これは化学結合の元となる電子密度に変化が生じるためだと考えられる。実際、観測されたラマンスペクトルの時間変化をよくみると、赤外活性モードを含めて多くのバンドが観測される時間帯においてはバンドの振動数は比較的一定であるのに対し、ラマン活性バンドのみが観測されている時間帯においてはバンドの振動数の時間変動が大きい傾向がみられる。この観測されたバンドの数と振動数の変動との相関は、本実験データの大きな特徴のひとつである。この観測結果から、分子が探針表面と結合を形成するなど強く相互作用している場合には構造の歪みを生じる一方で振動構造の変化は少ない、といえる。一方、表面との吸着が弱い時間帯には構造歪みは少ないものの、吸着構造の時間変化により電荷移動相互作用の程度も変動し、それが化学結合強度の変動を引き起こしていると考えられる。

以上のように、ナノスケールの起伏をもつ金属表面に吸着した分子の振動構造とその経時変化を探針増強ラマン分光により単一分子レベルで明らかにすることができた。この結果は、化学分析の現場で広く活用されている SERS 分光において、分子レベルで起こっている微視的な描像を解明していくうえでも重要な知見となると考えられる。本研究成果は Journal of Physical Chemistry C 誌に掲載された論文[2]の中で詳細に報告されている。

[1] N. Aiga, S. Takeuchi, "A straightforward optical alignment protocol for STM-based single molecule spectroscopy", Applied Physics Letters, 121, 091601(6 pages) (2022).

[2] N. Aiga, S. Takeuchi, "Single-molecule Raman spectroscopy of a pentacene derivative adsorbed on non-flat surface of a metallic tip", Journal of Physical Chemistry C, 126, 16227 - 16235 (2022).

5. 主な発表論文等

〔雑誌論文〕 計18件（うち査読付論文 18件 / うち国際共著 2件 / うちオープンアクセス 0件）

1. 著者名 倉持光、竹内佐年、岩村宗高、田原太平	4. 巻 51
2. 論文標題 フェムト秒時間分解インパルス誘導ラマン分光による光誘起結合生成ダイナミクスの実時間構造追跡	5. 発行年 2022年
3. 雑誌名 光学	6. 最初と最後の頁 1-7
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 T. Fujisawa, S. Masuda, S. Takeuchi, T. Tahara	4. 巻 125
2. 論文標題 Femtosecond time-resolved absorption study of signaling state of a BLUF protein PixD from the cyanobacterium synechocystis: hydrogen bond rearrangement completes during forward proton-coupled electron transfer	5. 発行年 2021年
3. 雑誌名 Journal of Physical Chemistry B	6. 最初と最後の頁 12154 - 12165
掲載論文のDOI（デジタルオブジェクト識別子） 10.1021/acs.jpccb.1c05957	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 P. Kumar, E. Fron, H. Hosoi, H. Kuramochi, S. Takeuchi, H. Mizuno, T. Tahara	4. 巻 12
2. 論文標題 Excited-state proton transfer dynamics in LSSmOrange studied by time-resolved impulsive stimulated Raman spectroscopy	5. 発行年 2021年
3. 雑誌名 Journal of Physical Chemistry Letters	6. 最初と最後の頁 7466 - 7473
掲載論文のDOI（デジタルオブジェクト識別子） 10.1021/acs.jpcllett.1c01653	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 H. Kuramochi, S. Takeuchi, H. Kamikubo, M. Kataoka, T. Tahara	4. 巻 125
2. 論文標題 Skeletal structure of the chromophore of photoactive yellow protein in the excited state investigated by ultraviolet femtosecond stimulated Raman spectroscopy	5. 発行年 2021年
3. 雑誌名 Journal of Physical Chemistry B	6. 最初と最後の頁 6154 - 6161
掲載論文のDOI（デジタルオブジェクト識別子） 10.1021/acs.jpccb.1c02828	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 W. Kim, S. Tahara, H. Kuramochi, S. Takeuchi, T. Kim, T. Tahara, D. Kim	4. 巻 60
2. 論文標題 Mode-specific vibrational analysis of exciton delocalization and structural dynamics in conjugated oligomers	5. 発行年 2021年
3. 雑誌名 Angewandte Chemie International Edition	6. 最初と最後の頁 16999 - 17008
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1002/anie.202102168	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 M. Iwamura, A. Fukui, K. Nozaki, H. Kuramochi, S. Takeuchi, T. Tahara	4. 巻 59
2. 論文標題 Coherent vibration and femtosecond dynamics of the platinum complex oligomers upon intermolecular bond formation in the excited state	5. 発行年 2020年
3. 雑誌名 Angewandte Chemie International Edition	6. 最初と最後の頁 23154 - 23161
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1002/anie.202011813	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 P. Kumar, H. Kuramochi, S. Takeuchi, T. Tahara	4. 巻 11
2. 論文標題 Time-domain observation of surface-enhanced coherent Raman scattering with 10^5 - 10^6 enhancement	5. 発行年 2020年
3. 雑誌名 Journal of Physical Chemistry Letters	6. 最初と最後の頁 6305 - 6311
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1021/acs.jpcllett.0c01411	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 H. Kuramochi, G. Aoyama, H. Okajima, A. Sakamoto, S. Kanegawa, O. Sato, S. Takeuchi, T. Tahara	4. 巻 59
2. 論文標題 Femtosecond polarization switching of [CrCo] dinuclear complex crystals	5. 発行年 2020年
3. 雑誌名 Angewandte Chemie International Edition	6. 最初と最後の頁 15865 - 15869
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1002/anie.202004583	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 H. Kuramochi, S. Takeuchi, M. Iwamura, K. Nozaki, T. Tahara	4. 巻 141
2. 論文標題 Tracking photoinduced Au-Au bond formation through transient terahertz vibrations observed by femtosecond time-domain Raman spectroscopy	5. 発行年 2019年
3. 雑誌名 Journal of American Chemical Society	6. 最初と最後の頁 19296-19303
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1021/jacs.9b06950	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 S. Tahara, H. Kuramochi, S. Takeuchi, T. Tahara	4. 巻 10
2. 論文標題 Protein Dynamics Preceding Photoisomerization of the Retinal Chromophore in Bacteriorhodopsin Revealed by Deep-UV Femtosecond Stimulated Raman Spectroscopy	5. 発行年 2019年
3. 雑誌名 Journal of Physical Chemistry Letters	6. 最初と最後の頁 5422 - 5427
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1021/acs.jpcllett.9b02283	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 H. Kuramochi, S. Takeuchi, H. Kamikubo, M. Kataoka, T. Tahara	4. 巻 5
2. 論文標題 Fifth-order time-domain Raman spectroscopy of photoactive yellow protein for visualizing vibrational coupling in its excited state	5. 発行年 2019年
3. 雑誌名 Science Advances	6. 最初と最後の頁 eaau4490 (1-8)
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1126/sciadv.aau4490	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 M. M. Sartin, M. Osawa, S. Takeuchi, T. Tahara	4. 巻 58
2. 論文標題 Ultrafast dynamics of an azobenzene-containing molecular shuttle based on a rotaxane	5. 発行年 2022年
3. 雑誌名 Chemical Communications	6. 最初と最後の頁 961 - 964
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1039/d1cc06093g	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 N. Aiga, S. Takeuchi	4. 巻 121
2. 論文標題 A straightforward optical alignment protocol for STM-based single molecule spectroscopy	5. 発行年 2022年
3. 雑誌名 Applied Physics Letters	6. 最初と最後の頁 091601(1-6)
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1063/5.0107414	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 N. Aiga, S. Takeuchi	4. 巻 126
2. 論文標題 Single-molecule Raman spectroscopy of a pentacene derivative adsorbed on non-flat surface of a metallic tip	5. 発行年 2022年
3. 雑誌名 Journal of Physical Chemistry C	6. 最初と最後の頁 16227 - 16235
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1021/acs.jpcc.2c03067	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 K. Hanaoka, S. Iwaki, K. Yagi, T. Myochin, T. Ikeno, H. Ohno, E. Sasaki, T. Komatsu, T. Ueno, M. Uchigashima, T. Mikuni, K. Tainaka, S. Tahara, S. Takeuchi, T. Tahara, M. Uchiyama, T. Nagano, Y. Urano	4. 巻 144
2. 論文標題 A general design strategy to precisely control the emission of fluorophores via a twisted intramolecular charge transfer (TICT) process	5. 発行年 2022年
3. 雑誌名 Journal of the American Chemical Society	6. 最初と最後の頁 19778 - 19790
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1021/jacs.2c06397	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 M. Iwamura, R. Urayama, A. Fukui, K. Nozaki, L. Liu, H. Kuramochi, S. Takeuchi, T. Tahara	4. 巻 25
2. 論文標題 Spectroscopic mapping of the gold complex oligomers (dimer, trimer, tetramer, and pentamer) by excited-state coherent nuclear wavepacket motion in aqueous solutions	5. 発行年 2023年
3. 雑誌名 Physical Chemistry Chemical Physics	6. 最初と最後の頁 966 - 974
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1039/d2cp04823j	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 T. Gejo, Y. Tanaka, T. Sakano, S. Takeuchi, O. Takahashi, H. Osawa, K. Sugimoto, K. Tamasaku, M. Oura	4. 巻 56
2. 論文標題 Investigation of multi-ionization processes of Kr and Xe using short-pulse X-rays and time-of-flight apparatus	5. 発行年 2023年
3. 雑誌名 Journal of Physics B: At. Mol. Opt. Phys.	6. 最初と最後の頁 065002(1-7)
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1088/1361-6455/acbcb4	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 P. Kumar, H. Kuramochi, S. Takeuchi, T. Tahara	4. 巻 14
2. 論文標題 Photoexcited plasmon-driven ultrafast dynamics of the adsorbate probed by femtosecond time-resolved surface-enhanced time-domain Raman spectroscopy	5. 発行年 2023年
3. 雑誌名 Journal of Physical Chemistry Letters	6. 最初と最後の頁 2845 - 2853
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1021/acs.jpcllett.2c03813	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19件 (うち招待講演 5件 / うち国際学会 4件)

1. 発表者名 相賀則宏、竹内佐年
2. 発表標題 STM探針増強電場を用いたベンタセン誘導体の単分子レベルのラマン分光
3. 学会等名 日本物理学会第77回年次大会
4. 発表年 2022年

1. 発表者名 相賀則宏、竹内佐年
2. 発表標題 走査型トンネル顕微鏡を用いた単一分子レベルの電流誘起発光分光の試み
3. 学会等名 兵庫県立大学 知の交流シンポジウム
4. 発表年 2021年

1. 発表者名 相賀則宏、竹内佐年
2. 発表標題 走査型トンネル顕微鏡を用いたペンタセン誘導体の電流誘起発光の観測
3. 学会等名 第15回分子科学討論会
4. 発表年 2021年

1. 発表者名 岩村宗高、渡邊ほのか、野崎浩一、高梨司、倉持光、竹内佐年、田原太平
2. 発表標題 選択励起された白金(II)錯体会合体の超高速時間分解分光計測
3. 学会等名 第32回配位化合物の光化学討論会
4. 発表年 2021年

1. 発表者名 益田遼太郎、大高咲希、下條竜夫、竹内佐年、足立純一、星野正光、樋川智洋、宮崎康典、佐野雄一、竹内正行
2. 発表標題 マイナーアクチノイド分離用抽出剤 HONTA の電子構造に関する研究
3. 学会等名 日本原子力学会2021年春の年会
4. 発表年 2021年

1. 発表者名 相賀則宏、竹内佐年
2. 発表標題 ペンタセン誘導体分子膜のトンネル電流誘起発光分光
3. 学会等名 日本物理学会第76回年次大会
4. 発表年 2021年

1. 発表者名 相賀則宏、竹内佐年
2. 発表標題 中空ファイバーを用いた極短パルス光伝送の試み
3. 学会等名 兵庫県立大学 知の交流シンポジウム2020
4. 発表年 2020年

1. 発表者名 竹内佐年
2. 発表標題 分子の構造ダイナミクス追跡とその極限化
3. 学会等名 第43回XFEL構造生物ミーティング（招待講演）
4. 発表年 2020年

1. 発表者名 相賀則宏、竹内佐年
2. 発表標題 走査型トンネル顕微鏡の探針電場増強を用いた分光システムの構築
3. 学会等名 日本物理学会 第75回年次大会
4. 発表年 2020年

1. 発表者名 岩村宗高、岡田莉奈、野崎浩一、倉持 光、竹内佐年、田原太平
2. 発表標題 水溶液中におけるテトラシアノ白金(II)錯体会合体のコヒーレント振動と励起状態ダイナミクス
3. 学会等名 錯体化学会第69回討論会
4. 発表年 2019年

1 . 発表者名 M. Iwamura, K. Nozaki, H. Kuramochi, S. Takeuchi, T. Tahara
2 . 発表標題 Ultrafast dynamics and coherent vibrations of $[\text{Au}(\text{CN})_2]_n$ and $[\text{Pt}(\text{CN})_4]_n$ oligomers in water
3 . 学会等名 23rd International Symposium on the Photochemistry and Photophysics of Coordination Compounds (国際学会)
4 . 発表年 2019年

1 . 発表者名 M. Iwamura, K. Nozaki, H. Kuramochi, S. Takeuchi, T. Tahara
2 . 発表標題 Excited-state dynamics of metallophilic oligomers induced by bond formations among metal atoms
3 . 学会等名 The 2nd International Symposium on Soft Crystals (招待講演) (国際学会)
4 . 発表年 2019年

1 . 発表者名 H. Kuramochi, S. Takeuchi, M. Iwamura, K. Nozaki, T. Tahara
2 . 発表標題 Direct observation of ultrafast structural dynamics of the $[\text{Au}(\text{CN})_2]$ trimer upon photoinduced tight Au-Au bond formation
3 . 学会等名 10th International Conference on Advanced Vibrational Spectroscopy (招待講演) (国際学会)
4 . 発表年 2019年

1 . 発表者名 M. Iwamura, K. Nozaki, H. Kuramochi, S. Takeuchi, T. Tahara
2 . 発表標題 Nuclear wavepacket motions of metallophilic oligomers in solution
3 . 学会等名 10th International Conference on Advanced Vibrational Spectroscopy (招待講演) (国際学会)
4 . 発表年 2019年

1. 発表者名 岩村宗高、浦山里奈、福井愛理、野崎浩一、Li Liu、倉持光、竹内佐年、田原太平
2. 発表標題 水溶液中におけるジシアノ金(Ⅰ)錯体の励起2量体から5量体の吸収・発光および振動スペクトル
3. 学会等名 第33回配位化合物の光化学討論会
4. 発表年 2022年

1. 発表者名 岩村宗高、野崎浩一、Li Liu、倉持光、竹内佐年、田原太平
2. 発表標題 様々な濃度の溶液中におけるジシアノ金(Ⅰ)錯体の2量体から5量体の核波束運動
3. 学会等名 第16回分子科学討論会
4. 発表年 2022年

1. 発表者名 相賀則宏、竹内佐年
2. 発表標題 探針増強電場を用いたベンタセン誘導体の単分子ラマン分光と吸着ダイナミクスの観測
3. 学会等名 第16回分子科学討論会
4. 発表年 2022年

1. 発表者名 長澤武範、相賀則宏、竹内佐年
2. 発表標題 走査型トンネル顕微鏡へのレーザー光の導入技術と単一分子ラマン分光研究
3. 学会等名 兵庫県立大学 知の交流シンポジウム
4. 発表年 2022年

1. 発表者名 竹内佐年
2. 発表標題 針でなぞり、光でさぐる単一分子の構造と振舞い
3. 学会等名 九州大学理学部化学教室公開講演会（招待講演）
4. 発表年 2022年

〔図書〕 計0件

〔産業財産権〕

〔その他〕

-

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	相賀 則宏 (Aiga Norihiro)		

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
---------	---------