

科学研究費助成事業 研究成果報告書

令和 3 年 6 月 7 日現在

機関番号：82401

研究種目：研究活動スタート支援

研究期間：2019～2020

課題番号：19K23591

研究課題名(和文) 単一分子エネルギーアップコンバージョンの機構解明と高効率化

研究課題名(英文) Elucidation of the mechanism of single-molecule up-conversion luminescence

研究代表者

今井 みやび (Imai-Imada, Miyabi)

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

研究者番号：50845815

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 2,200,000円

研究成果の概要(和文)：エネルギーアップコンバージョン(UC)発光とは、物質に入射する量子よりも高エネルギーの発光が得られる現象である。この現象の利用によりエネルギー変換現象を高効率化・高機能化できると期待され、UC発光現象に関する研究は盛んに行われてきた。しかし、これまで高い空間分解能でUC発光を計測する手法が存在せず、単一分子レベルでUC発光の詳細な機構は解明されていない。

本研究では、走査トンネル顕微鏡(STM)に光検出機構を組み合わせた独自の光STMを用いてフタロシアニン単一分子のUC発光の観測に成功した。電子伝導特性の結果と合わせ、電流励起された単一分子UC発光の機構解明に成功した。

研究成果の学術的意義や社会的意義

これまで、UC発光は有機分子膜や量子ドットなどの系で観測され、様々な機構が提唱されてきた。しかし、UCを単一分子スケールで観測し、関連する電子・励起子ダイナミクスの詳細を解明した例はなかった。近年、STM発光分光法(STM-EL)の発展により、単一分子ELを原子分解能で計測できるようになった。申請者はこの手法を応用し、単一分子のUCの観測と機構の詳細を解明することに成功した。本研究結果は、有機エネルギー変換デバイスや人工光合成の高効率化、さらには現在損失されている太陽光のエネルギー帯の高効率利用に役立つことが期待される。

研究成果の概要(英文)：Energy up-conversion (UC) luminescence provides higher energy of photons than incident light or electron. Since the use of UC is highly promising to improve efficiency of energy conversion devices, the UC luminescence has been actively studied. However, the detailed mechanism of UC luminescence has not been elucidated at a single-molecule level mainly due to the difficulty for measuring UC luminescence with ultimate spatial resolution.

In this study, we achieved to measure UC luminescence from a single phthalocyanine molecule, which is excited by tunneling current using a scanning tunneling microscope combined with photo-detection system. By measuring UC luminescence and electron conduction property, the mechanism of UC luminescence was elucidated at a single molecule level.

研究分野：物理化学

キーワード：単一分子 走査トンネル顕微鏡 発光 励起子ダイナミクス 電子ダイナミクス

様式 C-19、F-19-1、Z-19 (共通)

1. 研究開始当初の背景

エネルギーアップコンバージョン(UC)とは、物質に入射する光・電子よりも高いエネルギーの発光が得られる現象を指す。UCは損失していた太陽光の低エネルギー帯を利用可能なエネルギー帯に変換できるため、光を用いたあらゆる現象の高効率化に繋がると期待されている。これまで、UCは有機分子膜や量子ドットなどの系で観測されて、オージェ過程、三重項-三重項消滅、振動励起準位を介した多段階励起などの機構が提唱されてきた。しかし、UCを単分子スケールで観測した例はほとんどなく、UCを引き起こす電子・励起子ダイナミクスの詳細は完全には明らかにされてこなかった。

2. 研究の目的

申請者らはこれまで、原子分解能で発光吸収分光が可能な独自の光STM装置(図1)を開発し、単一分子の光学特性に関する先駆的な研究を展開してきた[1,2]。この新奇な分光法を用いれば、UCを単一分子レベルで観測できると期待される。そこで、本研究では、光STMを用いて単一分子UCを観測し、UCの機構解明と高効率化を目指す

3. 研究の方法

実験には、申請者らが開発した光STMを用いる。光STMでは「吸着構造」「伝導特性」「光学特性」を原子分解能で計測できるため、この手法を用いれば、どのような周辺環境の分子のどの軌道に電荷注入したらUCが生じるのか、分子内光電エネルギー変換の入り口と出口の詳細な情報が得られると期待される。また、「光励起」された分子のUCは光の波長変換の観点から重要である。光励起された単一分子UC発光を観測するため、レーザーと既存の光STM装置を組み合わせた原子分解能の単一分子フォトルミネセンス法(STM-PL)を開発し、単分子光UCの機構解明と高効率化に取り組む。

4. 研究成果

(1) 電流励起された単一分子UCの観測と機構解明

まず、電流励起された単一分子のUC発光観測に取り組んだ。試料としては、Ag(111)基板上に成長したNaCl絶縁体薄膜上の無金属フタロシアニン(H₂Pc)単一分子を用いた。電流励起された単一分子のUC発光を検出するため、まず、H₂Pc単一分子のSTM-エレクトロルミネセンス(EL)計測を行った。この手法では、探針から単一分子への電荷注入によって励起子を生成し、励起子再結合によって生じる分子ELを計測する。図2に計測したH₂Pc単一分子のELスペクトルを示す。第一励起状態から基底状態への電子遷移に由来する発光ピークが1.81 eVに現れた。このことから、もし入射する量子(電子)のエネルギーが1.81 eV未満の場合に、この1.81 eVの発光ピークが検出されたら、UC発光が生じていることとなる。そこで、入射電子のエネルギーによって、STM-ELスペクトルがどのような影響を受けるのか、調べるため、分子ELの印加電圧依存性を調べた。図3に、印加電圧に対する1.81 eVに現れる分子発光ピーク強度のプロットを示した。この図から、-1.35 V以下でELが生じることが明らかとなった。-1.81 V未満の電圧では、入射電子のエネルギーよりも発光エネルギーが小さいため、通常分子ELが観測されている。一方で、-1.35 Vから-1.80 Vで観測された発光は、入射電子のエネルギー(1.35 ~ 1.80 eV)よりも発光が高エネルギーなUC発光が生じている。このように、H₂Pc単一分子のSTM-EL、およびその電圧依存性の詳細に調べることにより、電流励起された単一分子のUC発光を観測することに初めて成功した。さらに、分子の電子伝導特性の結果[3]と合わせ、電流励起された単一分子UC発光の機構の解明に成功した。

(2) 光励起された単一分子UCの観測と機構解明

次に、光励起された単一分子のUC計測に取り組むため、これまでに開発してきた光STMを改良し、STM接合にレーザー照射が行えるようにした。UC発光

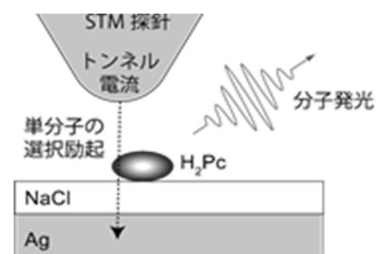


図1 光STMの模式図。トンネル電流を励起源として単一分子のエレクトロルミネセンス(EL)を原子分解能で計測可能

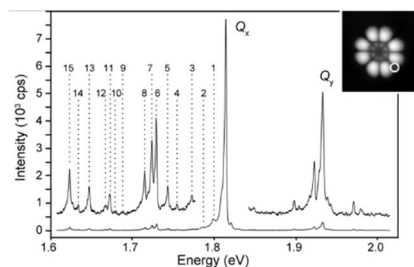


図2 光STMで計測したH₂Pc単一分子のELスペクトル。

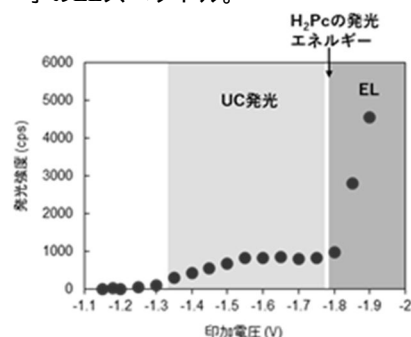


図3 H₂Pc単一分子EL強度の印加電圧依存性。-1.35 ~ 1.80 eVではUC発光が生じている。

を観測するためには、入射する量子（光）のエネルギーを精密に制御することが重要である。そのため、本研究では波長可変レーザーを設置し、レーザーの波長を自動掃引するシステムを構築した。新たに開発したレーザー照射可能な光 STM を用いて、まずは H₂Pc 単一分子の PL スペクトル計測に取り組んだ。STM 探針を分子周辺に置き、レーザーを照射した。そして、レーザー波長を精密に制御し、分子励起エネルギーに合わせると、単一分子 PL スペクトルを検出すること成功した。次に、分子 PL の強度がレーザー波長(光のエネルギー)にどのように依存するか調べるために、単一分子 PL 励起スペクトルを世界に先駆けて開発した。この手法では、 μeV のエネルギー分解能かつサブ nm の空間分解能で分子の励起エネルギーを計測することができる[4]。今後この手法を用いて、入射光エネルギーが 1.81 eV 未満の場合に、UC 発光が生じる条件を探索する。

【参考文献】 [1] H. Imada, K. Miwa, M. Imai-Imada et al., *Phys. Rev. Lett.* **119**, 013901 (2017).

[2] H. imada, K. Miwa, M. Imai-Imada et al., *Nature* **558**, 364 (2016).

[3] M. Imai-Imada, H. Imada, K. Miwa, *et al.*, *Phys. Rev. B* **98**, 201403(R) (2018).

[4] H. Imada, M. Imai-Imada et al., *Science* in press (2021).

5. 主な発表論文等

〔雑誌論文〕 計1件（うち査読付論文 1件 / うち国際共著 0件 / うちオープンアクセス 0件）

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 -
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 -

〔学会発表〕 計1件（うち招待講演 0件 / うち国際学会 1件）

1. 発表者名 M. Imai-Imada
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（国際学会）
4. 発表年 2019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
---------------------------	-----------------------	----

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