

令和 3 年 6 月 13 日現在

機関番号：24506

研究種目：研究活動スタート支援

研究期間：2019～2020

課題番号：19K23635

研究課題名(和文) 探針電場増強と極短パルス光を用いた単一分子の非線形分光の試み

研究課題名(英文) Attempt for nonlinear spectroscopy of single molecules utilizing ultrashort laser pulses and tip-enhanced field

研究代表者

相賀 則宏 (AIGA, Norihiro)

兵庫県立大学・物質理学研究科・助教

研究者番号：50847085

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)：本研究では、単一分子からの分光信号を高い空間分解能で得るために、走査型トンネル顕微鏡(STM)の探針直下に生じる局在表面プラズモンを利用した分光測定系を構築し、ペンタセン誘導体分子を対象にトンネル電流誘起発光分光を行った。
銀(111)単結晶基板上に、TIPS-ペンタセンの分子膜を蒸着し、STMのトンネル電流に誘起された発光スペクトルを測定した。TIPS-ペンタセン分子の蛍光に相当する波長領域に発光を観測した。

研究成果の学術的意義や社会的意義

本研究では、トンネル電流誘起発光分光により、ペンタセン誘導体分子膜からの発光スペクトルを観測することに成功した。本研究の成果は、単一分子レベルでの分光情報を得るためにはSTM探針直下に生じる局在表面プラズモンを利用することが有効であることを意味している。この手法により、個々の分子の構造と分子の物理的・化学的特性や振舞いととの関係性を単一分子レベルで明らかにすることにつながると期待される。

研究成果の概要(英文)：In this study, we constructed the measurement system for obtaining spectroscopic information of single molecules with sub-nanometer spatial resolution using scanning tunneling microscopy (STM). We deposited thin films of a derivative of pentacene, TIPS-pentacene, on Ag(111) substrate, and measured luminescence signals induced by the tunneling current of STM. The luminescence signal was observed in the spectral region that corresponds to the fluorescence of TIPS-pentacene in solution.

研究分野：物理化学

キーワード：走査型トンネル顕微鏡 局在表面プラズモン 発光分光 ペンタセン誘導体

1. 研究開始当初の背景

自然の営みや社会を支える物質材料科学の大部分は「機能素子としての分子」によって実現されている。こうした分子のもつ特性を活かし、近年1つ1つの分子からなる単一分子素子の研究が進められている。こうした素子の機能発現機構を明らかにするためには、個々の分子が周囲の局所環境に応じてどのような構造と電子状態をとり、それがいかに多様な特性に反映されるのかという問題を単一分子レベルで解明することが必要不可欠であるが、そのような分子論的知見はいまだ十分ではない。

この問題を明らかにするためには、アボガドロ数にもおよぶ多数の分子からの光学応答の「平均像」を観測するような従来の分光手法では不十分である。原子レベルの高い空間分解能で個々の分子からの分光情報を得ることができる新たな手法の開拓が求められる(図1)。

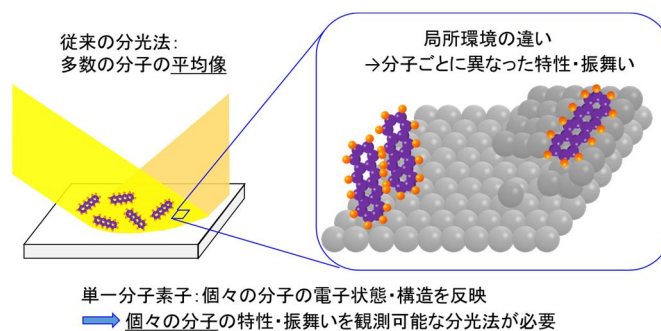


図1 単一分子の特性を観測可能な分光法の重要性

2. 研究の目的

本研究では、超高真空走査型トンネル顕微鏡 (STM) を用いて、単一分子に適用可能な高い空間分解能を持つ分光計測系を構築し、分子素子としての応用が期待される有機分子からの分光信号を得ることを目的とした。

具体的には、金属基板に吸着させた試料分子のトンネル接合領域まで STM の探針を接近させると、金属探針および基板の電子の集団的振動である局在表面プラズモンが誘起される。これを利用することで、探針直下に存在する分子からの光学的応答が高感度選択的に得られる(図2)。結果として、通常の STM 観測で得られる幾何学的形状 (トポ像) に分子の物理化学的特性まで加えた豊富な情報を得ることができると期待される。本研究では、局在表面プラズモンを利用した分光手法として、トンネル電流注入に誘起される分子発光に着目し、ペンタセン誘導体分子膜のトンネル電流誘起発光スペクトルの検出を行った。

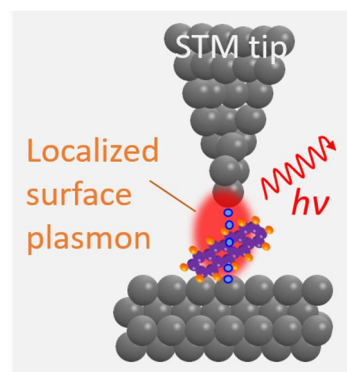


図2 STM 探針直下の局在表面プラズモンを利用したトンネル電流誘起発光分光

3. 研究の方法

(1) 試料作製指針の確立

本研究では、試料基板および探針の材質として、プラズモン共鳴が可視光領域に現れる Ag を用いた。Ag(111)単結晶基板の表面を清浄化し、原子レベルで平坦な清浄表面が得られたことを

オージェ電子分光 (AES) 低速電子線回折法 (LEED) および STM トポ像観察により確認した。次に、その上に TIPS-ペンタセン分子を真空蒸着することで分子膜を作製した。STM により吸着構造を評価することで、試料分子の蒸着条件を見出した。

(2) トンネル電流誘起発光分光のための光学系の構築

Ag(111)試料基板に Ag 探針をトンネル領域まで接近させた。トンネル電流に誘起されて探針直下で生じた発光を分光器まで導く光学系を構築した。テスト試料として、(1)で表面を清浄化した Ag(111)単結晶基板に対して、トンネル電流誘起発光のバイアス電圧に対する依存性を調べた。

(3) ペンタセン誘導体分子膜のトンネル電流誘起発光分光測定

Ag(111)基板に TIPS-ペンタセン分子膜を蒸着した試料に対してトンネル電流誘起発光スペクトルを測定した。

4. 研究成果

(1) 試料作製指針の確立

試料作製はベース圧力 8×10^{-8} Pa の処理室チャンパーで行った。アルゴンイオンスパッタリングおよび超高真空下でのアニーリング (500 °C) のサイクルを繰り返す表面清浄化処理を行った。その結果、不純物元素のない清浄表面が得られたことをオージェ電子分光 (AES) により、また原子レベルで平坦な表面が得られたことを低速電子線回折法 (LEED) および STM トポ像観察により確認することができた。

次に、室温の Ag(111)基板上に TIPS-ペンタセン分子を真空蒸着することにより分子膜を作製した。STM によりトポ像を観察し、TIPS-ペンタセン分子が蒸着されている部位を確認することに成功した (図 3)。

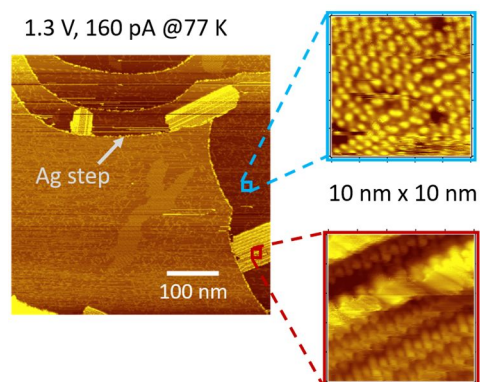


図 3 Ag(111)基板上の TIPS-ペンタセン分子膜の STM 像

(2) トンネル電流誘起発光分光のための光学系の構築

発光測定のためのテスト試料として Ag(111)清浄基板を用い、発光検出のための光学系を構築した (図 4)。Ag 探針をトンネル領域まで接近させてバイアス電圧を印加し、トンネル電流に誘起されて生じた発光を分光器で検出した。バイアス電圧 V_{Bias} の値を変化させながら、発光スペクトルを測定した (図 5)。

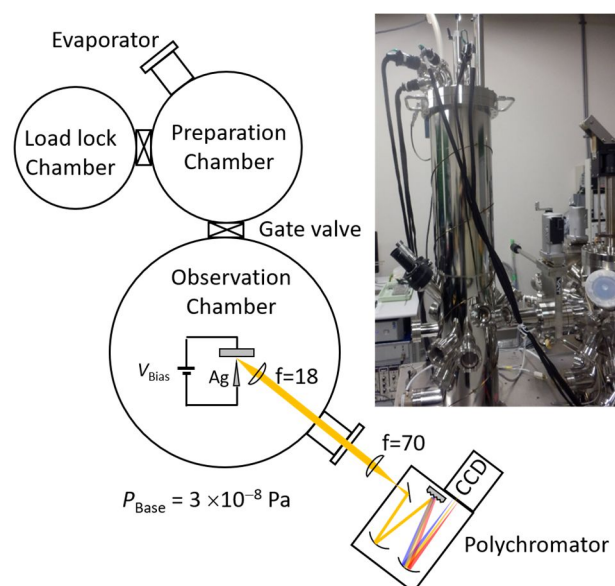


図 4 発光検出装置の構成と STM の写真

V_{Bias} が 1.4 V 以上のときに発光が生じ、さらに V_{Bias} の増加に伴って発光の光子エネルギーが高エネルギー側へ連続的にシフトすることが分かった。これらの結果は、印加電圧による電子エネルギーが局在表面プラズモンを介して光子エネルギーに変換されたことを意味すると考えられる。以上より、プラズモンを利用したトンネル電流誘起発光を観測可能な実験系を構築することができた。

(3) ペンタセン誘導体分子膜のトンネル電流誘起発光分光測定

Ag(111)基板に TIPS-ペンタセン分子膜を蒸着した試料に対してトンネル電流誘起発光スペクトルを測定した(図6)。溶液中の TIPS-ペンタセン分子の蛍光に相当するエネルギー領域に発光を見出した。Ag(111)清浄基板の場合とは対照的に、バイアス電圧 V_{Bias} の増加に伴う連続的な光子エネルギーシフトは見られなかった。以上より、TIPS-ペンタセン分子のトンネル電流誘起発光をとらえることに成功したと考えられる。さらに、低エネルギー側にも発光を検出した。これは分子周囲の局所的な環境の異なる分子の発光に起因する可能性が考えられる。

以上(1)-(3)により、STM 探針直下に生じる局在表面プラズモンを用いて、個々の分子の分光信号を高空間分解能で観測する礎を築くことができた。

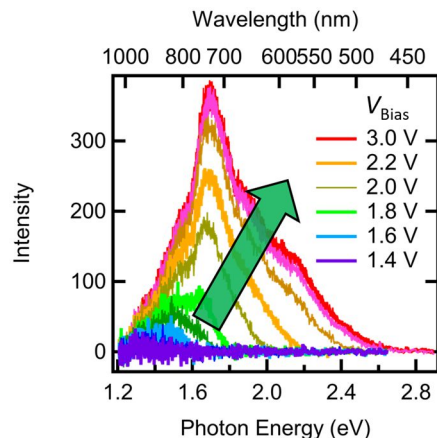


図5 清浄 Ag(111)基板からのトンネル電流誘起発光スペクトル

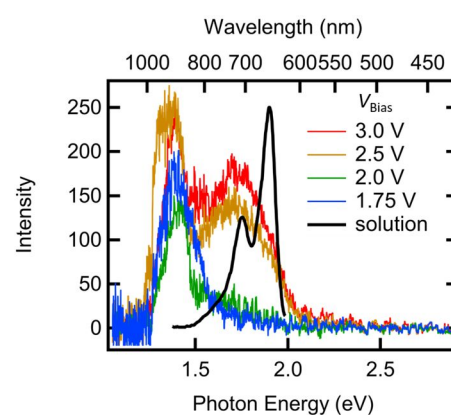


図6 Ag(111)基板上に蒸着した TIPS-ペンタセン分子膜からのトンネル電流誘起発光スペクトル

5. 主な発表論文等

〔雑誌論文〕 計0件

〔学会発表〕 計3件（うち招待講演 1件 / うち国際学会 0件）

| |
|---|
| 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 相賀則宏 |
| 2. 発表標題 赤外可視和周波分光による結晶水薄膜内の水分子配向の観測 |
| 3. 学会等名 一般社団法人レーザー学会学術講演会第41回年次大会（招待講演） |
| 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 |

〔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 |
|---------|---------|
|---------|---------|