

令和 4 年 5 月 13 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：2020～2021

課題番号：20K22488

研究課題名（和文）STM発光分光法による二分子間励起子工学の確立

研究課題名（英文）Exciton engineering in molecular dimers using scanning tunneling luminescence spectroscopy

研究代表者

木村 謙介（Kimura, Kensuke）

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

研究者番号：70856773

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）：電子と正孔が結合することで分子内に形成される励起子は、発光、光電効果、光化学反応といった様々な機能の根源である。p型とn型の異種分子を近づけると分子間で励起子が形成されることが知られており、例えば発光波長などの性質を自在に操る方法として注目されている。本研究では、走査トンネル顕微鏡という分子を可視化する顕微鏡と光測定機能を組み合わせた手法により、2分子間で形成される励起子を調べることを目的とした。本研究では、基板上に2種類の分子を蒸着して分子二量体を作成する手法を設計・構築した。研究期間終了後も構築した手法を用いつつ光測定を継続し、モデルに二分子系における励起子の挙動を調べていく。

研究成果の学術的意義や社会的意義

分子界面における励起子の挙動は様々な光化学機能の根源であり、これまで溶液系や固体凝集系における解析がなされてきた。本研究のように基板上にモデル分子系を作成し、光学測定を試みるアプローチはこれまでなく、新たな分子科学の展開ができると期待される。特に、本研究のモデル分子系は構造をよく規定出来ることから計算化学との親和性が高く、理論科学者との共同研究も進めている。モデル分子系における最適な空間配置を実験・理論の両面から理解することで新たな高効率な有機発光デバイスの実現に繋がると期待される。

研究成果の概要（英文）：Excitons, which are formed in a molecule when electrons and holes combine, are the source of various functions of molecules such as luminescence, photovoltaic effect, and photochemical reactions. In this study, I tried to investigate the exciton formation between p- and n-type hetero molecular dimers using luminescence measurements based on scanning tunneling microscopy, a microscope for visualizing a single molecule. In this study, I designed and constructed an evaporator to create molecular hetero dimers. After the end of the research period, I will continue optical measurements on the excitons formed in the model hetero molecular dimers.

研究分野：走査トンネル顕微鏡

キーワード：走査トンネル顕微鏡発光 単一分子科学 励起子

## 様式 C - 19、F - 19 - 1、Z - 19 (共通)

### 1. 研究開始当初の背景

有機分子が示す発光、光電効果、光化学反応などの多様な現象において励起子の挙動は重要な役割を果たす。ドナー(Donor)・アクセプター(Acceptor)分子界面(DA 分子界面)における励起子の挙動は、電荷分離、熱活性化遅延蛍光(TADF)、光化学反応といった分子が有する様々な光化学機能の根源である。このような励起子の挙動は、DA 分子がナノメートルスケールで近接した際に起こる現象であり、これまで溶液系や固体凝集系における解析がなされてきた。一方で、これらの系における解析では、空間分解能が限られる従来の光学的な測定手法が用いられ、ナノメートルスケールでの分子間の配置などの情報は平均化される。このような背景から、高い分解能を有する光学測定手法により DA 分子界面の励起子の挙動を調べることが求められている。

### 2. 研究の目的

高い空間分解能を有する光学測定手法として、本研究では走査トンネル顕微鏡(STM)をベースとした発光分光法を用いて、DA 分子界面で形成される励起子(Exciplex)からの発光測定を目的に研究を行う。二分子間の位置関係を原子分解能で可視化するとともに、STM を用いた分子移動技術により DA 分子間の配置(距離  $r$  や角度  $\theta$ )を制御することで Exciplex のエネルギー(発光波長)の分子配置依存性などを明らかにする。

### 3. 研究の方法

STM は個々の分子を高い空間分解能で可視化する顕微鏡であり、トンネル電流が誘起する発光(STM 発光)を検出することで、単一分子レベルでの電荷やエネルギーのダイナミクスを解明可能である。本研究では、蒸着によって表面に D 分子および A 分子を吸着させる。吸着させた D 分子または A 分子を動かすことで分子二量体を形成し、多様な配置における光学測定を行う。具体的には、D 分子として p 型の有機半導体として知られるフタロシアニン( $H_2Pc$ )分子を、A 分子としては n 型のペリレンテトラカルボン酸二無水物(PTCDA)分子を、Ag(111)基板上に成長させた NaCl 膜に共吸着させることでモデル DA 分子界面を作成する。

### 4. 研究成果

#### (1) 二元蒸着器の作成と DA モデル分子系の作成

DA モデル分子系を作成するうえで異なる分子を共吸着させることが必要である。すなわち、二種類の分子を同時に蒸着させることが可能な蒸着器が必要となる。このような蒸着器は市販されているものの 300-500 万円のコストがかかるものである。そこで代表者は、自ら二元蒸着器を設計・制作した。具体的には、ICF34 超高真空用の電流導入端子を 2 個取り付けられる特注変換フランジを設計し制作した。分子を充填するルツボなどは自身で加工することで、20 万円程度の低価格で蒸着器を作成することに成功した。この蒸着器を使って  $H_2Pc$  分子と PTCDA 分子を基板に吸着させた結果が図 1 である。図の左上、および左下に見える中心に節があり 2 つのローブをもつ分子が PTCDA であり、PTCDA の最低空軌道(LUMO)が可視化されている[1]。一方、図の右にあるのが  $H_2Pc$  分子であり、この分子も LUMO が可視化されている[2]。分子がナノメートルスケールに近接した様子をとらえた STM 像であり、STM による分子移動技術により更に分子間距離を近づけることが可能である。研究期間終了後も、このようなモデル分子系に対して STM 発光測定を引き続き行い、Exciplex からの発光を目指していく。

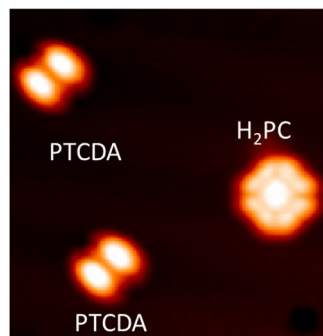


図1  $H_2Pc$ ・PTCDA共吸着系のSTM像  
(1.0 V, 10 pA,  $8 \times 8 \text{ nm}^2$ )

#### (2) テラヘルツ電場駆動 STM 発光の実証[3]

従来の STM ではトンネル電流は定常的に流れているため、STM 発光分光法は時間応答が遅く、超高速な現象を追うことができない。このような STM の時間分解能の制限を打破するために、近年超短パルスレーザーと STM を組み合わせる試みがなされている。とりわけ、テラヘルツ(THz)領域の光パルスと STM を組み合わせた光 STM が注目を集めており、世界中で競争が激化している。この THz-STM 技術を STM 発光技術に取り入れることで、Exciplex の時間挙動まで調べることが可能であると考え、研究項目(1)に並行して取り組んだ。

本研究では THz パルスを、Yb ファイバーレーザー (1030 nm、700 mW、100 kHz) を用いて、パルス面傾斜法により LiNbO<sub>3</sub> 結晶から発生させた。この THz 波を STM に導くことで、THz 電場によりトンネル電子を駆動し、それによって引き起こされる STM 発光の検出を行った(図 2a)。図 2b は清浄な Ag(111) 基板上で測定した THz 誘起トンネル電流であり、THz を STM に照射しているとき 2.6 pA のトンネル電流が観測された。トンネル接合における伝導を記述する Simmons モデルに基づくシミュレーションにより、THz パルスにより 6.5 V の電圧が印加され、瞬間的に 250  $\mu$ A の電流が流れていることを明らかにした。図 2c は図 2b の THz 照射下における STM 発光スペクトルであり、THz 照射下では幅広い発光ピークが観測され、探針直下で形成される局在プラズモンからの発光と結論付けた。THz パルスにより 6.5 V の電圧が瞬間的に印加されていることから、このプラズモンは電解放出共鳴準位への非弾性トンネル電子により誘起されたと結論付けた。

この成果は、代表者を筆頭著者として光科学分野で有名な米国の学術誌、ACS photonics 誌に発表した<sup>[3]</sup>。

【参考文献】

- [1] K. Kimura et al., Nature 570, 210 (2019)
- [2] H. Imada et al., Nature 538, 364 (2016)
- [3] K. Kimura et al., ACS photonics 8, 982 (2021).

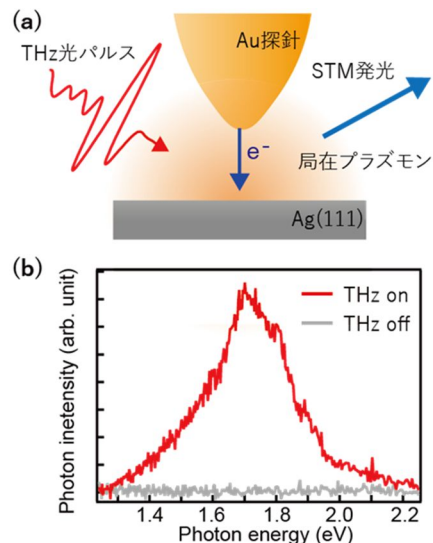


図2 THz-STM発光の実証  
(a) 実験のセットアップ  
(b) THz-STM発光スペクトル  
(赤：THz on, 灰：THz off)

## 5. 主な発表論文等

〔雑誌論文〕 計2件（うち査読付論文 2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 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 Imai-Imada Miyabi, Imada Hiroshi, Miwa Kuniyuki, Tanaka Yusuke, Kimura Kensuke, Zoh Inhae, Jaculbia Rafael B., Yoshino Hiroko, Muranaka Atsuya, Uchiyama Masanobu, Kim Yousoo	4. 巻 603
2. 論文標題 Orbital-resolved visualization of single-molecule photocurrent channels	5. 発行年 2022年
3. 雑誌名 Nature	6. 最初と最後の頁 829 ~ 834
掲載論文のDOI（デジタルオブジェクト識別子） 10.1038/s41586-022-04401-0	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3件（うち招待講演 0件/うち国際学会 0件）

1. 発表者名 Kimura Kensuke, Morinaga Yuta, Imada Hiroshi, Katayama Ikufumi, Asakawa Kanta, Yoshioka Katsumasa, Kim Yousoo, Takeda Jun
2. 発表標題 Investigation of luminescence from a localized plasmon induced by THz-field-driven tunneling electrons
3. 学会等名 応用物理学会
4. 発表年 2021年

1. 発表者名 木村謙介, 森永悠太, 今田裕, 片山郁文, 浅川寛太, 吉岡克将, 金有洙, 武田淳
2. 発表標題 THz電場駆動トンネル電子により誘起される局在プラズモンからの発光観測
3. 学会等名 日本物理学会2021秋季大会
4. 発表年 2021年

1. 発表者名 木村謙介, 森永悠太, 今田裕, 片山郁文, 浅川寛太, 吉岡克将, 金有洙, 武田淳
2. 発表標題 テラヘルツ電場駆動トンネル電子により誘起されるSTM発光の観測
3. 学会等名 2021年日本表面真空学会学術講演会
4. 発表年 2021年

〔図書〕 計0件

〔産業財産権〕

〔その他〕

テラヘルツ光により超高速に操られたトンネル電子が引き起こす発光を初観測  
<https://www.ynu.ac.jp/hus/koho/25853/detail.html>

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