

令和 6 年 6 月 9 日現在

機関番号：82401

研究種目：若手研究

研究期間：2021～2023

課題番号：21K14593

研究課題名(和文) THz-光STMを用いた帯電が誘起する分子ダイナミクスの可視化と制御

研究課題名(英文) Observation and controlling of the charge state dynamis in a molecule using a THz-field-driven photon STM

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・研究員

研究者番号：70856773

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 3,600,000円

研究成果の概要(和文)：有機分子に電荷が1つ注入され帯電現象によって誘起される分子構造の歪みや振動が、分子が示す様々な物性に重要な役割を果たす。このような有機分子の多様な性質を司る“帯電状態のダイナミクス”を高い実時間・実空間分解能で調べ、制御する事は未到達な研究領域である。本研究では、単一分子を可視化できる走査トンネル顕微鏡(STM)とテラヘルツ(THz)領域の超短パルス光源を用いた光学系を組み合わせることで、サブピコ秒の時間・サブナノメートルの空間分解能を有する顕微分光手法を開発に世界に先駆けて取り組んだ。

研究成果の学術的意義や社会的意義

高い時間・空間分解能を両立した顕微分光手法開発は、ナノスケールで生じる光学現象研究の実現を目指して近年競争が過熱している。その中で、本研究課題の推進により、世界で初めてTHz光電場による分子への電荷注入により単一分子の励起状態を形成して発光を検出することに成功し、更にポンプ・プローブ法を行うことで帯電状態によって誘起される分子振動を観測するという成果をあげることができた。より高効率な有機光デバイスの基礎研究が行われているなかで、励起状態や電荷分離状態のダイナミクスは非常に注目されているが、本手法はこれらを実験的に観測する扉をひらく研究成果であると言える。

研究成果の概要(英文)：The distortion and vibration of the molecular structure induced by a charge injection into a molecule play an important role in the various molecular properties. The investigation of the dynamics of the charged state has not been reached yet, because it is necessary to control the charged state with high spatiotemporal resolutions. In this study, we have developed a novel technique to investigate the dynamics of charged state with sub-picosecond time and sub-nanometer spatial resolution by combining a scanning tunneling microscope (STM) with an ultrashort pulse in terahertz (THz) frequency.

研究分野：物理化学

キーワード：走査トンネル顕微鏡 テラヘルツ電場駆動 単一分子科学 帯電状態 ダイナミクス

1. 研究開始当初の背景

有機分子に電荷が1つ注入されると、分子構造に歪みや振動が生じ、やがて安定状態へと緩和する。この帯電により誘起される分子構造の歪みや振動が、隣接する分子に電荷を受け渡す電荷伝導、化学反応、絶縁体-金属転移などの諸物性に重要な役割を果たす。このような有機分子の多様な性質を司る“帯電状態のダイナミクス”を高い実時間・実空間分解能で調べ、制御する事は未到達な研究領域である。

このような測定を実現するためには、「1つの分子(局所的)に電荷注入する技術」「その電荷注入をピコ秒以下の精度で(超高速)制御する技術」「正孔や電子を制御して注入する技術」「帯電後の分子振動を検出する技術」の4つの技術の実現が必要となる。本研究ではそれらを兼ね備えた超高速顕微分光法の開発を通して、未だ実現されていない有機分子の帯電状態ダイナミクスを捉える。

2. 研究の目的

上のような4つの技術的な課題を解決するために、本研究では走査トンネル顕微鏡(STM)と光学測定技術を組み合わせた新たな顕微分光手法の開発を目指す。STMは原子レベルで先鋭な探針を用いて表面をナノメートルスケールで観察できる装置であり、探針と試料を近づけると量子トンネル効果により電流が流れる。このトンネル電流により単一分子の可視化ができることから、「局所的に電荷を注入する」ことが可能となる。

しかし、STMのトンネル電流は定常的に流れているため、実時間のどのタイミングで帯電状態が形成されているかは分からない。そこで、本研究ではSTMのトンネル電流を、光を用いて超高速に制御する技術に注目した。具体的には、テラヘルツ(THz)光パルスがつくる光電場により誘起される超高速トンネル現象を利用する。本研究では、Ybファイバーレーザーから出る1035 nmの光を波長300 μm 前後(周波数1 THz前後)のシングルサイクル THz 光パルス発生に用い、発生させた THz 光を極低温・超高真空 STM と組み合わせることで、「電荷注入をピコ秒以下の精度で制御する技術」を確立する。更に、「正孔や電子を制御して注入する」ために THz 光パルスの電場波形を制御することが必要である。本研究ではキャリアエンベロープ位相(CEP)を制御することで、電荷注入の制御を目指した。

「帯電後の分子振動を検出する」ために、THz 光による電荷注入のあとに可視領域の光を入れることで帯電状態の検出を目指した。具体的には、レーザーからの1035 nmの光を517 nmに波長変換し、THzパルスとの遅延時間を制御してSTMへ入れることを行い、“帯電状態のダイナミクス”を高い実時間・実空間分解能で調べることを可能とする新たな顕微分光手法の構築を目指した。

3. 研究の方法

本研究では、具体的に以下の3つの研究内容に取り組むことで、“帯電状態のダイナミクス”を高い実時間・実空間分解能で調べることを可能とする新たな顕微分光手法の構築を目指した。

(1) THz-STM の構築と単一分子への電荷注入の実現

【THz-STM の構築】

THz 光は、1035 nm が中心波長の Yb ファイバーレーザー (40 W, 50 MHz, 280 fs) を用いて、ニオブ酸リチウム (LiNbO_3) 結晶からパルス面傾斜法により発生させた。発生させた THz 光の CEP は、THz 周波数で使用可能な $1/2$ 波長板・ $1/4$ 波長板を組み合わせた CEP シフト^[1]を用いて自在に調整した(図1)。発生した THz 光は、放物面鏡で集光し、ミラーを用いて極低温・超高真空 STM チャンバーに導いた。STM ステージには THz 実験用の Tsurupica レンズが備え付けられており、探針直下に THz 光を集光した。

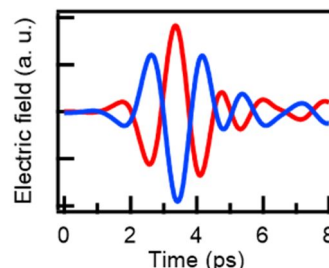


図1 遠方で評価した THz 電場波形(赤: $\Phi_{\text{CEP}} = 0$, 青: π)

【試料準備】

Ar イオンスパッタリングおよびアニリングにより清浄な Ag(111)基板を準備したのち、2-4 原子層の NaCl 膜を蒸着により成長させた。この基板を極低温に保った状態でフタロシアン分子を蒸着により表面に吸着させ試料を準備した。STM 探針は、金を電解研磨によって準備した物を用いて実験を行った。

(2) THz-STM を用いた単一分子発光測定の実現

【発光検出手法】

STM 探針直下で生成した光子は、STM ステージに備え付けられた別のレンズによって集光してチャンパー外に取り出され、分光器付き窒素冷却 CCD 検出器で測定した。レーザーからの元の光や LiNbO₃ 結晶で発生する倍波を取り除くため、分光器前に 550 nm の長波長および 985 nm の短波長フィルターを設置した。

(3) STM と可視光・THz 光を用いたポンプ・プローブ測定の実現

【THz ダブルパルスの発生】

THz 発生に用いるレーザーからの近赤外光を、LiNbO₃ 結晶へ照射する前にビームスプリッターで 50:50 に分割し、遅延時間を付与したのちに合流させることで THz ダブルパルスを発生させた。このセットアップにより、2つの THz パルスを用いたポンプ・プローブ測定が可能となる。

【可視光の発生】

ホウ酸バリウム(BBO)結晶を用いてレーザーからの 1035 nm の光を 517 nm に波長変換した。THz パルスとの遅延時間を制御したのち、ペリクルビームスプリッターを用いて THz 光と可視光を合流させることで STM へ同時に入れることを可能とし、THz-可視ポンプ・プローブ測定を可能とした。

4. 研究成果

(1) THz-STM の構築と単一分子への電荷注入の実現

図 2 はフタロシアニン単一分子を対象に、THz-STM 測定(図 2a)を行った結果を示している。図 2b の左側は通常の STM(DC-STM)像であり、最低空軌道(LUMO)が可視化されている。CEP を正の正味電場に調整した THz 電場($\Phi_{\text{CEP}} = 0$ rad)を用いて分子を測定した結果を右側に示している。左右の像はよく一致していることから、THz 光パルスによって印加される光電場により LUMO が可視化されたと結論づけた。この結果は、単一分子への電荷注入が可能であることを意味している重要な結果であると言える。

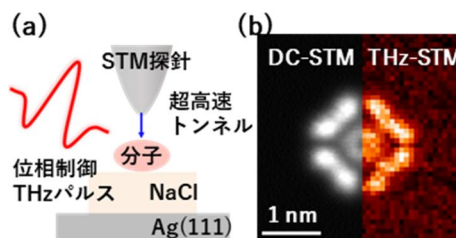


図2 (a) NaCl/Ag(111)上のフタロシアニン分子のTHz-STM測定の模式図。(b) DCおよびTHz-STM像(DC: 1.0 V, THz: $\Phi_{\text{CEP}} = 0$)

(2) THz-STM を用いた単一分子発光測定の実現

図 3 はフタロシアニン単一分子を対象に、THz-STM 発光測定(図 3a)を行った結果を示している。図 3b は THz-STM 発光スペクトルであり、650 nm 近傍に鋭いピークが現れている。先行研究^[2]との比較から、これはフタロシアニン分子の蛍光由来のピークであると結論し、THz 電場駆動トンネル現象によって単一分子の励起状態が形成されたと結論づけた。更に、CEP を制御することや、THz ダブルパルスを用いた実験により、THz 波形の制御によって励起ダイナミクスを制御可能であることを示した。

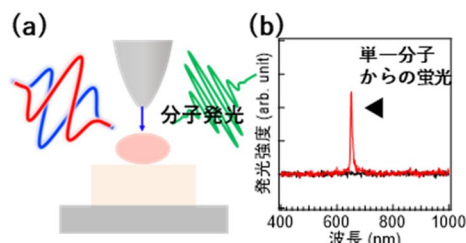


図3 (a) THz-STM発光測定の模式図。(b) THz-STM発光スペクトル(赤: THz on, 黒: THz off)

(3) STM と可視光・THz 光を用いたポンプ・プローブ測定の実現

ホウ酸バリウム(BBO)結晶を用いてレーザーからの 1035 nm の光を 517 nm に波長変換し、STM 接合に照射することで、光電効果により電流が検出される(図 4a)。ここに THz 光を照射すると THz 光電場によって電流が変調されることからポンプ・プローブ法を行うことで THz 近接場を評価できることが知られている^[3]。図 4b は THz 近接場波形を評価した結果であり、超高真空・極低温 STM 内部でポンプ・プローブ測定が可能であることを意味している。まだ単一分子系に対して適用はできていないが、“帯電状態のダイナミクス”を高い実時間・実空間分解能で調べることが目指し、研究期間終了後も新たな顕微分光手法の実現に取り組む。

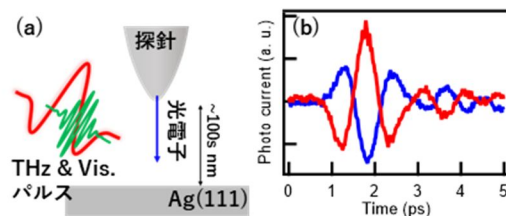


図3 (a) 遅延時間を付与したTHzと可視(517 nm)パルスを用いたポンプ・プローブ測定の模式図。(b) THz近接場波形の評価。(517 nm: 10 mW, 1 MHz)

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 2件）

1. 発表者名 K. Kimura, Y. Morinaga, H. Imada, I. Katayama, K. Asakawa, K. Yoshioka, Y. Kim, J. Takeda
2. 発表標題 Investigation of STM-luminescence Induced by THz-field-driven Tunneling Electrons
3. 学会等名 The 22nd International Vacuum Congress IVC-22 (国際学会)
4. 発表年 2022年

1. 発表者名 K. Kimura, Y. Morinaga, H. Imada, I. Katayama, K. Asakawa, K. Yoshioka, Y. Kim, J. Takeda
2. 発表標題 Development of THz-Field-Driven Scanning Tunneling Luminescence Spectroscopy for Future Investigation of Exciton Dynamics
3. 学会等名 241th Meeting of The Electrochemical Society (招待講演) (国際学会)
4. 発表年 2022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〕

-

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