

平成 30 年 6 月 21 日現在

機関番号：82401

研究種目：基盤研究(A) (一般)

研究期間：2015～2017

課題番号：15H02025

研究課題名(和文) THz-可視STM発光分光を用いた単一分子におけるエネルギー散逸過程の研究

研究課題名(英文) Study of energy dissipation at a single-molecule by THz-visible STM luminescence

研究代表者

金 有洙 (Kim, Yousoo)

国立研究開発法人理化学研究所・Kim表面界面科学研究室・主任研究員

研究者番号：50373296

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 32,000,000円

研究成果の概要(和文)：本研究では、単分子からの可視光を検出するSTM発光の技術向上に加え、新たに振動系のエネルギー散逸を調べるためにテラヘルツ領域の光を検出するTHz-STM発光を開発する事を技術的な目標に掲げ、従来のレーザー分光など空間平均的な手法では解析する事が不可能であった、複数の分子間におけるエネルギー移動の実空間観察を実現することを主要な目的として研究を行った。本研究期間中において、(1)単一分子STM発光スペクトル測定、(2)新しい単一分子吸収分光法の開発、(3)異種二分子間エネルギー移動の計測、(4)THz-STM発光の装置開発など、当初の目標以上の成果を上げた。

研究成果の概要(英文)：In this project, we aimed mainly at describing energy transfer and dissipation at a single molecule level with a photon-STM. For accomplishing this, we set two main technical goals; improvement of STM luminescence spectroscopy technique and development of THz-STM spectroscopy that can detect photons in THz region from a single molecule. Finally, we report our achievements, such as (1) Measurement of hyperfine luminescence spectra from a single molecule, (2) Development of a novel single-molecule absorption spectroscopy, (3) Real space observation of energy transfer between two molecules, and (4) Development of THz-STM luminescence spectroscopy, which exceeds initial expectations when this project was proposed.

研究分野：表面界面科学

キーワード：走査トンネル顕微鏡 単一分子発光分光 分子間エネルギー移動 テラヘルツ分光 エネルギー散逸

1. 研究開始当初の背景

有機分子が示す発光や光電変換など多様な現象(機能)は、励起分子がどのようなエネルギー散逸過程を経て基底状態へ戻るかに大きな影響を受ける。つまり、有機分子を用いた発光素子や太陽電池などの機能発現において、励起状態の分子がどのようなエネルギー散逸過程を辿るかを制御する事が主要な課題である。励起分子の主なエネルギー散逸過程には数 eV のエネルギーを放出する電子状態の緩和(電子系の緩和)と、数 meV~数 100meV の振動状態の緩和(振動系の緩和)がある。電子系の緩和には振動系の励起を伴う場合が多く、エネルギー散逸過程の詳細を理解するには、電子系と振動系の状態遷移を合わせて記述する必要がある。

分子のエネルギー散逸過程を調べる方法として従来用いられるフォトルミネッセンス(PL)やレーザー分光では、空間分解能が低く、不均一な環境にある分子の平均的な情報を取り扱わざるを得ない。一方で、STM はサブÅ の高い空間分解能で個々の分子の電子状態や振動状態を測定可能な顕微鏡であり、そのうえ、トンネル電流に誘起された発光(STM 発光)を検出することで、エネルギー散逸過程を調べる事ができる強力な手法である。

エネルギー散逸を研究する上で有用であると期待されていた STM 発光であるが、実験的な難しさから、実際に分子系のエネルギー散逸過程を STM 発光計測から解明した研究例は非常に限られていた。また、電子系に加えて振動系のエネルギー散逸を調べるためには STM 発光における検出光のエネルギー領域を拡張する事など、実験技術の向上が必要であった。それに加えて、STM 発光計測によって、実際に分子系のエネルギー散逸を解明するという実施例が強く求められていた。

2. 研究の目的

本研究では、これまでに実現されてきた可視光(数 eV の光)を検出する可視 STM 発光の技術向上に加え、新たに振動系のエネルギー散逸を調べるためにテラヘルツ(THz: 数 meV)領域の光を検出する THz-STM 発光を開発する事を技術的な目標に掲げた。また、STM 発光研究を単一分子から複数の分子へ展開する事も一つの目標であった。複数の分子間の相互作用に基づいて起こる現象は、従来のレーザー分光など空間平均的な手法では解析する事が不可能であったものであり、STM 発光の本領が発揮されると期待されていたからである。

3. 研究の方法

研究開始の数年前から可視 STM 発光の

研究に着手し、単一分子の STM 発光の測定を実現していた。本研究では、可視 STM 発光を一般化するために、中心金属を様々な金属イオンに置き換える事が可能なフタロシアニンを実験に用いた。これは、フタロシアニンが中心金属置換によって、おおよその分子構造は保ったまま、様々な光学特性を示すために系統的な知見を獲得する上で最適であると考えたからである。また、複数の同一種フタロシアニン分子や、複数種のフタロシアニン分子から構成される分子系も測定の対象とした。

THz-STM 発光に関しては、連携研究者である小宮山らにより開発された超高感度 THz 検出器を搭載した検出器ホルダを開発し STM に導入する事を計画した。また、可視 STM 発光と同様に、フタロシアニン系に適用する事と、さらに対称性が高く単純な系であるベンゼンに適用する事で実証実験を行う事を計画した。

4. 研究成果

(1) 単一分子 STM 発光スペクトル測定

世界で三例目となる単一分子エレクトロルミネッセンス(EL)測定に成功した(図1)。先行研究の単一分子 STM-EL スペクトルと比較して、大幅なシグナル強度の向上が実現され、高精度の計測が可能となった。細かな振動ピークの検出とその同定を初めて行った。第二励起状態からの発光も初めての観測結果である。

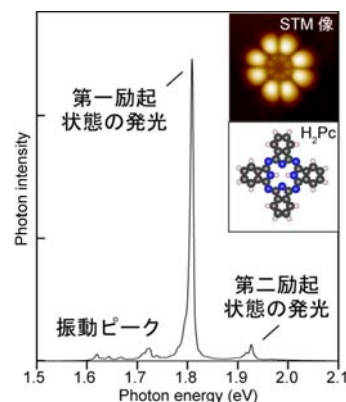


図1:無金属フタロシアニン(H₂Pc)単一分子のSTM発光スペクトル。

(2) 新しい単一分子吸収分光法の開発

単分子“発光”分光法は光学顕微鏡をベースとしても確立され、広く利用されているが、単分子“吸収”分光法は、光の回折限界に起因する強いバックグラウンドノイズに妨げられ確立されていなかった。本研究では、STM 探針と基板の間に局在したプラズモンを STM のトンネル電流によって誘起して、1 nm スケールの励起源として用いるという独自のアイデアで、高精度の単一分子吸収分光計測を世界に先駆けて実現した(図2)。吸収分光は、発光を示さない物質も解析可能であ

り、単一分子分光の適用範囲を大きく広げるものである。また、発光測定を行った全く同一の分子に対して吸収測定を行う事で、ピークやディップの確実な同定が可能となった。

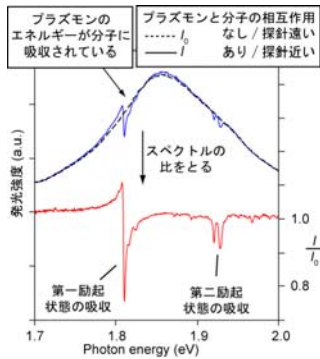


図 2: H₂Pc 単一分子の吸収スペクトル。

この新しい吸収分光法では、従来の吸収分光法とは大きく異なり、1 nm スケールの空間分解能が実現された。さらに、STM 探針を分子軸に対して置く位置に依存して第一励起状態(Q_x状態)と第二励起状態(Q_y状態)を選択的に測定する事が可能であり、この選択性が分子軌道の対称性に起因する事を解明した(図 3)。また、多体量子論に基づいた理論解析によって、単一分子吸収スペクトルに現れる非対称なディップ形状は量子力学的な干渉効果によって生じる事が示された。

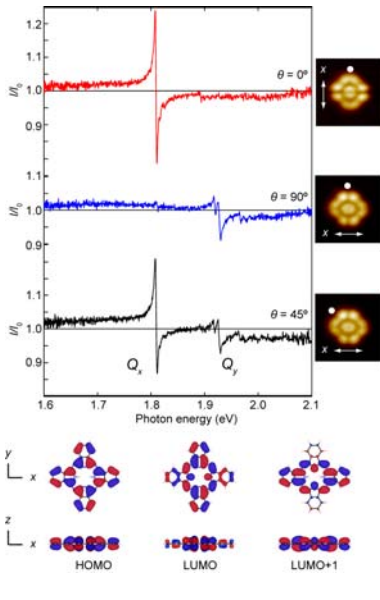


図 3: H₂Pc 単一分子吸収スペクトルの探針位置依存性。

さらに、スペクトル取得時間を長くすることでノイズを抑制し、単一分子吸収スペクトルの中に細かな特徴(小さなディップやピーク)が隠れていることを見出した(図 4)。これらのディップやピークは、分子振動状態を介したエネルギー吸収過程(吸収)およびエネルギー放出過程(発光)過程であり、こ

の単一分子吸収スペクトル計測で高精度の振動分光が可能である事をしめしている。分子と電磁場(局在プラズモン場)の相互作用に、分子振動など低エネルギーの励起が伴っていることも明確に示している。

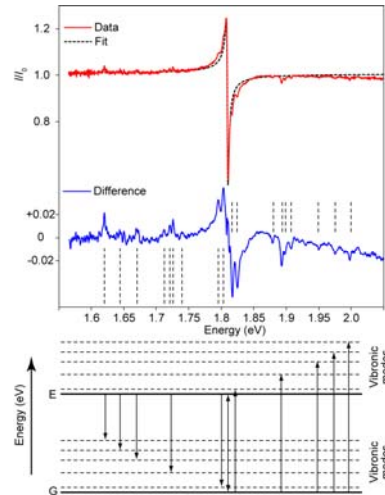


図 4: H₂Pc 単一分子の吸収スペクトルに現れる細かなディップやピーク形状と、対応する状態間遷移を示すエネルギーダイアグラム。

(3) 異種二分子間エネルギー移動の計測

分子間エネルギー移動は、光合成などの光エネルギー変換過程において非常に重要な現象である。しかし、分子がナノスケールにまで近接した状況でのみ起こる現象であるため、従来用いられている光学顕微鏡などでは詳細は未解明であった。本研究では、オリジナルの手法である STM 発光/吸収分光法を用いて、異種二分子間のエネルギー移動の実空間計測を世界で初めて実現した(図 4)。

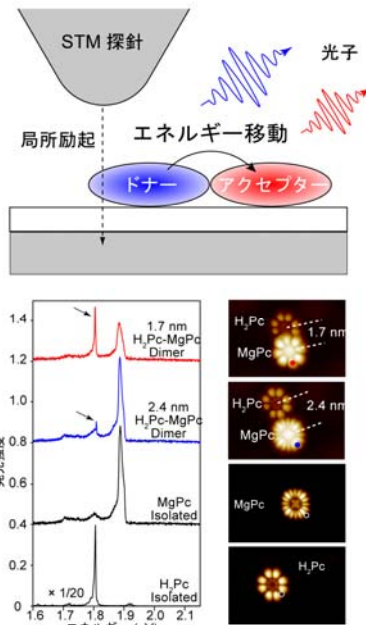


図 4: H₂Pc とマグネシウムフタロシアニン(MgPc)の間のエネルギー移動計測。図下のスペクトル計測結果は、MgPc 分子を励起して、H₂Pc 分子へエネルギー移動していることを示している。

ドナー分子の発光スペクトルとアクセプター分子の吸収スペクトルとの重なりから、エネルギー移動機構が、分子振動準位を介した共鳴エネルギー移動である事を解明した。さらに、空間平均的な計測では見出すことができなかった、双方向のエネルギー移動やエネルギー移動のブリッキング現象も新たに発見した。

(4) THz-STM 発光の装置開発

連携研究者である小宮山らにより開発された超高感度 THz 検出器である、Charge-sensitive infrared phototransistor (CSIP) を搭載した CSIP ホルダ及び、CSIP ホルダを導入する事が可能な低温 STM の開発を行った。前述の(1)~(3)の実験を行った、可視光の検出と照射が可能な STM 装置の STM ヘッド内に、CSIP ホルダを導入する事が可能な検出器ステージを新たに設計し、配線を行った (図 5)。CSIP 素子の動作は確認されたが、STM のトンネル電流に誘起される THz シグナルの検出にまでは至っていない。今後も引き続きシステムの改良を重ねていく予定である。

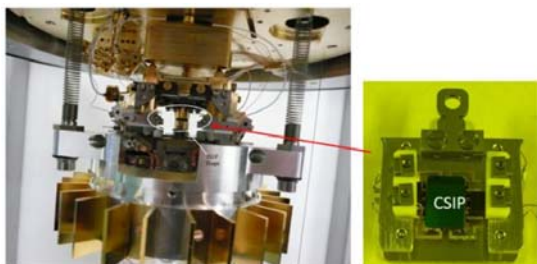


図 5: CSIP ホルダ (右) と CSIP ステージを増設した低温 STM ヘッド (左)。CSIP を動作させるためのケーブルが 10 本配線されている。

5. 主な発表論文等

(研究代表者、研究分担者及び連携研究者には下線)

[雑誌論文] (計 5 件) 全て査読有

1. Real-space and real-time observation of a plasmon-induced chemical reaction of a single molecule, Emiko Kazuma, Jaehoon Jung, Hiromu Ueba, Michael Trenary, Yousoo Kim*, **Science** 360 (2018) 521-526.
2. Single molecule investigation of energy dynamics in a coupled plasmon-exciton system, Hiroshi Imada, Kuniyuki Miwa, Miyabi Imai-Imada, Shota Kawahara, Kensuke Kimura and Yousoo Kim*, **Phys. Rev. Lett.** 119 (2017) 013901, 1-6.
3. A direct pathway to molecular photodissociation on metal surfaces

using visible light, Emiko Kazuma, Jaehoon Jung, Hiromu Ueba, Michael Trenary, Yousoo Kim*, **J. Am. Chem. Soc.** 139 (2017) 3115-3121.

4. Effects of molecule-insulator interaction on geometric property of a single phthalocyanine molecule adsorbed on an ultrathin NaCl film, Kuniyuki Miwa, Hiroshi Imada, Shota Kawahara, and Yousoo Kim, **Phys. Rev. B** 93 (2016) 165419, 1-8.
5. Real-space investigation of energy transfer in heterogeneous molecular dimers, Hiroshi Imada, Kuniyuki Miwa, Miyabi Imai-Imada, Shota Kawahara, Kensuke Kimura and Yousoo Kim*, **Nature** 538 (2016) 364-367.

[学会発表] (計 94 件)

以下 26 件の招待講演のみ記載

1. Real-space Observation of Energy Transfer between Two Molecules by Single-molecule Emission/Absorption Spectroscopy with an STM, Y. Kim, IMPRS (International Max Planck Research School) Workshop 2018: From Models to Reality, Tegernsee, Germany, Feb. (2018).(Invited)
2. Real-Space Observation of Intermolecular Energy Transfer by Single-Molecule Emission/ Absorption Spectroscopy, Y. Kim, The 1st NIP-RIKEN Joint Research Workshop, Diliman, Philippines, Nov. (2017).(Invited)
3. Spectroscopic investigation of single molecule energy dynamics with a scanning tunneling microscope, H. Imada, The 4th International Conference & Exhibition for Nanotechnology (NANOPIA 2017), Gyeong, Korea, Nov. (2017).(Invited)
4. Investigation of Energy Transfer and Conversion at a Single molecule with an STM, Y. Kim, AVS International Symposium and Exhibition, Tampa, USA, Nov. (2017).(Invited)
5. Real-space Investigation of intermolecular energy transfer and with an STM, Y. Kim, NSS-9(The 9th International Workshop on Nanoscale Spectroscopy and Nanotechnology), Gyeongju, Korea. Sep. (2017).(Invited)

6. Real-space investigation of intermolecular energy transfer with single-molecule emission/adsorption spectroscopy, Y. Kim, SpectroNanoscipy Workshop 2017, Seoul, Korea. Sep. (2017).(Invited)
7. Real-space Observation of Energy Transfer between Two Molecules by Single-molecule Emission/absorption Spectroscopy with an STM, Y. Kim, The Asian Spectroscopy Conference (ASC2017), Hsinchu, Taiwan, Sep. (2017).(Invited)
8. 光と走査トンネル顕微鏡を組み合わせる単一分子エネルギー変換/移動ダイナミクス, 今田裕, 日本物理学会 2017 年秋季大会, 岩手県盛岡市, 9 月 21 日 (2017).(Invited)
9. Real-space observation of resonance energy transfer between two molecules, Y. Kim, 2017 KJF International Conference on Organic Materials for Electronics and Photonics (KJF-ICOMEF 2017), Gwangju, Korea, Aug. (2017).(Invited)
10. 金属単結晶表面上における分子の可視光分解, 金有洙, 第 37 回表面科学学術講演会, 神奈川県横浜市, 8 月 17 日 (2017).(Invited)
11. 光 STM を用いた単一分子エネルギーダイナミクスの分光解析, 今田裕, 第 37 回表面科学学術講演会, 神奈川県横浜市, 8 月 17 日 (2017).(Invited)
12. Single molecule investigation of energy absorption, emission, and transfer dynamics with a scanning tunneling microscope, H. Imada, Nano Korea 2017, Ilsan, Korea, Jul. (2017).(Invited)
13. Single-molecule emission/absorption spectroscopy with STM and realspace investigation of intermolecular energy transfer, Y. Kim, Conference on Molecular Nanostructures, Monte Verità, Ascona, Switzerland, Mar.(2017).(Invited)
14. 分子間エネルギー移動の実空間計測, 今田裕, ナノスケール分子デバイス 若手講演会, 東京都目黒区, 3 月 15 日 (2017).(Invited)
15. Real-space investigation of intermolecular energy transfer, Y. Kim, Korean Nano Optical Society - Winter Workshop(2017 KNOSWW), Muju, Korea, Feb. (2017).(Invited)
16. 単一分子発光・吸収分光法の開発と分子間エネルギー移動の実空間観察, 口頭, 金有洙, Sir Martin Wood Prize Lecture, 大阪府豊中市, 12 月 8 日(2016).(Invited)
17. 絶縁超薄膜表面上の孤立吸着分子におけるトンネル電子のエネルギー移動と変換, 口頭, 金有洙, 第 36 回表面科学学術講演会, 愛知県名古屋市, 12 月 1 日 (2016).(Invited)
18. 分子間エネルギー移動の実空間計測, 口頭, 金有洙, 物性研短期研究会「走査トンネル顕微鏡による物性研究の現状と展望」, 千葉県柏市, 11 月 1 日(2016).(Invited)
19. Single-molecule optical spectroscopy with STM, Oral, Y. Kim, the 34th Samahang Pisika ng Pilipinas (SPP) Physics Conference and Annual Meeting, Iloilo, Philippines, Aug.(2016).(Invited)
20. 1-D electron confinement at a graphene-metal interface, Oral, Y. Kim, The 18th International Symposium on the Physics of Semiconductors and Applications, 2016 (ISPSA-2016), Jeju, KOREA, Jul.(2016). (Invited)
21. Single-molecule near-field optical spectroscopy on an ultrathin insulating film with a photon-STM, Oral, Y. Kim, The 18th International Symposium on the Physics of Semiconductors and Applications, 2016 (ISPSA-2016), Jeju, KOREA, Jul.(2016). (Invited)
22. 1-D electron confinement in a graphene nanowrinkle, Oral, Y. Kim, International Conference on Physics 2016, New Orleans, USA, Jun.(2016). (Invited)
23. Single-molecule chemistry and optical spectroscopy on insulating films with STM, Oral, Y. Kim, EMN Spring Meeting 2016, Taipei, Taiwan, Mar.(2016). (Invited)
24. Single-molecule chemistry and spectroscopy on ultrathin insulating films grown on metal substrates, Oral, Y. Kim, 1st funCOS (Functional Molecular Structures on Complex Oxide Surfaces) International Workshop Erlangen 2015, Erlangen, Germany,

Nov. (2015). (Invited)

25. Single-molecule chemistry and spectroscopy on ultrathin insulating films, Oral, Y. Kim, CNRS-EWHA Winter School 2015, Seoul, Korea, Jan. (2015). (Invited)

26. STM 発光/吸収分光の開発と局所励起状態解析, 口頭, 今田裕, 日本顕微鏡学会 様々な極微イメージング技術若手研究部会 第3回研究会「表面の様々な極微イメージング」(2015), 兵庫県たつの市, 11月24日-25日(2015). (招待講演)

[その他] ホームページ:

<http://www.riken.go.jp/Kimlab/index.html>

6. 研究組織

(1) 研究代表者

金 有洙 (KIM, Yousoo)

国立研究開発法人理化学研究所・Kim 表面
界面科学研究室・准主任研究員

研究者番号: 50373296

(2) 研究分担者

川合 真紀 (KAWAI, Maki)

東京大学・新学術領域創成科学研究科・特
任教授

研究者番号: 70177640

今田 裕 (IMADA, Hiroshi)

国立研究開発法人理化学研究所・Kim 表面
界面科学研究室・協力研究員

研究者番号: 80586917

三輪 邦之 (MIWA, Kuniyuki)

国立研究開発法人理化学研究所・Kim 表面
界面科学研究室・特別研究員

研究者番号: 60734390

(3) 連携研究者

小宮山 進 (KOMIYAMA, Susumu)

東京大学・総合文化研究科・特任研究員

研究者番号: 00153677

(4) 研究協力者

上羽 弘 (UEBA, Hiromu)

TRENARY Michael

JUNG Jaehoon

数間 恵美子 (KAZUMA, Emiko)

JACULBIA, Rafael

WALEN, Holly

CHAUNCHAIYAKUL, Songpol

山本 駿玄 (YAMAMOTO, Shunji)

今井 みやび (IMAI, Miyabi)

河原 祥太 (KAWAHARA, Shota)

木村 謙介 (KIMURA, Kensuke)