

Kim表面界面科学研究室
Surface and Interface Science Laboratory

准主任研究員 金 有洙 (工博)
KIM, Yousoo (Dr. Eng.)



キーセンテンス：

1. 金属表面や金属酸化物表面における単一分子の化学反応及び局所物性を制御する
2. 低次元分子界面を形成し、構造及び電子物性を調べる
3. ナノスケール表面・界面におけるエネルギー変換機構を解明する

キーワード：

単分子、局所スペクトロスコーピー、ナノ構造化学、ナノ構造形成・制御、表面界面、金属酸化物、エネルギー変換、ナノカーボン材料、表面・界面、走査プローブ顕微鏡

研究目的

エネルギーの移動や変換の過程を個々の分子や原子に対して詳細に記述することは、微小デバイスにおけるエネルギー利用の高効率化・高機能化、あるいは触媒表面における物質変換の効率向上を図る上で最も重要な要素の1つである。当研究室では、表面および界面におけるエネルギー移動・変換過程の学理を探究することを目指し、主に走査プローブ顕微鏡法による実験と密度汎関数法による理論計算の両面で、分子・原子レベル研究を行っている。今年度は、以下に挙げた3研究項目を中心に研究を推進した。(1) 固体表面上の単一分子における電子移動現象の計測と化学反応の制御に関する研究。(2) 自己組織化有機薄膜における表面電子物性および界面での電荷移動、金属電極上のナノグラフェンにおける局所電子構造の解明および化学修飾による物性制御に関する研究。(3) 光-STMを用いた低次元ナノ材料における「光-電子」エネルギー変換研究。

1. 固体表面における単一分子の化学反応及び局所物性の制御

① STMによるアゾベンゼン誘導体単一分子の異性化機構の検討(数間 恵弥子, 呉 準杓, 金有洙)

アゾベンゼンは、UV 光照射によりトランス体からシス体へ、可視光照射または熱によってシス体からトランス体へ可逆に異性化し、それに伴う吸収帯の変化によって可逆な色変化が起こる代表的なフォトクロミック分子である。異性化の機構は、(1)面内での反転、(2)面外での回転が提案されているが、実験的な証拠は乏しくいずれの機構が妥当か未だ論争中である。本研究では機構を検討するため、4-イソプロポキシ-3'-メトキシアゾベンゼン(IPO-Az-MeO)単一分子の異性化反応を走査型トンネル顕微鏡(STM)により可視化した。Ag(111)上に真空蒸着した IPO-Az-MeO は、2つの安定なシス体(A, B)の構造をとり、STMのトンネル電子注入によってシス-トランスの可逆な異性化反応が達成された。シス体(A)では反転に起因する変化が、一方、シス体(B)では反転または回転に起因する変化が観測され、分子の構造によって反応機構が異なることが示された。

② 銀基板上における金属-分子間伸縮振動の多重倍音励起に起因した CO 単一分子のダイナミクス (呉 準杓, 金有洙)

STMからの非弾性トンネル電子による分子振動の励起は表面上において様々な現象を引き起こす。この研究では銀基板上において振動励起されたCO分子のエネルギー移動過程について調べた。その過程を解明するために、我々はトンネル電子照射による吸着CO分子のホッピング収率においてサンプル電圧およびトンネル電流依存性を調べた。今までの報告によれば、COのホッピング収率はCOの内部伸縮振動エネルギーに相当するサンプル電圧付近で著しく変化するとされている。しかし、本研究ではCO分子の振動モードが存在しないエネルギー領域において収率変化を示す3つのエネルギー障壁(70, 105 と 170 meV)が観測された。しかし、そのエネルギー幅は基板とCO分子間の伸縮振動エネルギー(M-C伸縮振動モード、~32 meV)に近い値を示した。また、トンネル電流依存性結果から170 meVより低いエネルギー領域においては多電子過程を経てCOがホッピングすることが分かった。以上の結果から、Ag(110)基板上でのCO分子のホッピング現象はM-C伸縮振動モードの倍音励起によって引き起こることが新たに解明された。

③ **Cu(110)及びポルフィリン上 CO のダイナミクス (大宮 拓馬, 金有洙)**

界面で起こるエネルギー変換メカニズムの解明のため、和周波分光(SFG)を用いて Cu(110)及びポルフィリン上 CO の時間分解和周波発生分光(SFG)を行い3つの主な結果を得た。まず、Hot electron との相互作用に CO の被覆率依存性があることを見出した。これは分子周囲の影響で、EF 付近の DOS が変化することに生じたによると考えられる。次に高次の振動励起状態のダイナミクスの測定に成功した。これより、分子振動の非調和性及び基板と CO の内部伸縮モードの直接的なカップリングに関する知見を得られると考え、解析を進めている。そして、ポルフィリンの時間分解分光により、CO の内部伸縮モードの高周波数シフトを観測した。これは CO の光脱離が起こるほど強い強度でのみ観測され、ポルフィリンの電子励起を示唆する結果である。更なる理解のため、走査型顕微鏡での結果と比較を今後進める。

④ **Au(111)表面と π 共役分子との相互作用 (金柱亨, 鄭載勲, 金有洙)**

STM と密度汎関数理論 (DFT) 計算を組み合わせ、Au(111)上への DBA 分子の吸着に関し詳細な研究を行った。その結果、化学的に不活性な金表面上に π 共役分子が弱く吸着する際に、軌道間の相互作用が決定的な影響を与える事を解明した。吸着の初期過程では、分子が Au(111)へ近づくとともに、分子の π 軌道が Au の d 軌道に局所的にピン止めされる “ π -state pinning” が起こり、吸着構造だけでなく分子-Au 界面における電荷移動に大きく寄与している。この π -state pinning を伴う弱い軌道間相互作用は、横方向の相互作用や対称安定と共に作用し、規則正しい二次元分子ネットワーク形成など吸着構造を制御する上で重要な役割を果たすと考えられる。

⑤ **絶縁超薄膜表面上における π 共役分子の電子状態の膜厚依存性 (今井 みやび, 今田裕, 金有洙)**

金属基板上の吸着分子の電子状態を制御することは、有機デバイスの電荷注入効率向上のために重要である。電子状態制御のアプローチのひとつとして金属・分子間への超薄膜の導入が挙げられる。本研究では、超薄膜の膜厚が吸着分子の電子状態にどのように影響を与えるのかを明らかにするため、Au(111)基板上の2層と3層のNaCl超薄膜に吸着したmetal-free Phthalocyanine (H_2Pc)単一分子の電子状態を走査トンネル顕微鏡 (STM) を用いて観測した。NaCl超薄膜は分子・金属間相互作用を弱めることが知られているか、本研究から2層膜と3層膜上の H_2Pc の電子状態は異なることが明らかになった。NaClを蒸着したところ、2層膜と3層膜はAu(111)のステップ、及びテラスから成長した。 H_2Pc 単一分子は双方に吸着し、それらの形状はバイアス依存性があるものの類似していた。走査トンネル分光法 (STS) によりそれぞれの分子の中心における電子状態を測定したところ、占有状態と非占有状態にそれぞれ1つずつピークが現れた。状態密度の空間分布を可視化することで、これらのピークがhighest occupied molecular orbital (HOMO)と縮退するlowest unoccupied molecular orbital (LUMO、LUMO+1)に対応することを突き止めた。NaClの2層膜と3層膜での違いは、LUMOの位置とHOMO-LUMOギャップの大きさである。この結果はNaClが単に分子を基板からdecoupleするのみならず、界面ダイポールなどの金属・絶縁体間相互作用により分子の電子状態に影響することを示唆している。

2. 低次元分子界面の形成および構造・電子物性の計測と制御

① **サブナノメートル分解能ケルビンプローブフォース顕微鏡を用いた単一分子内電荷分布のイメージング (安 東秀, 今田裕, 清水智子, 金有洙)**

最近、原子分解能で制御されたケルビンプローブフォース顕微鏡(Kelvin Probe Force Microscopy, KFM)を用いて探針と試料間の接触電位差だけでなく表面の電荷分布を原子レベルで計測できることが示された。本研究ではこの原子分解能KFM技術を用いて、表面に吸着した単一分子内の電荷分布をイメージングする取り組みを行った。具体的には、極低温・超高真空下で動作する水晶振動子型非接触原子間力顕微鏡(noncontact atomic force microscopy, NC-AFM)をKFMとして使用するための性能の最適化を行い、先ず、NaCl/Au(111)表面のNaCl島の接触電位差の二次元イメージングに成功した。続いて、さらなる高分解能化によりPt(111)表面のオントップサイトとブリッジサイトのCO吸着分子間の電荷移動による電荷分布やフタロシアニン単一分子内の電荷分布のイメージングを達成するべく研究を進めている。

② **金属上表面に弱く相互作用したエピタキシャルグラフェンの原子レベル配向決定法の開発 (林 賢燮, 金有洙)**

グラフェンのエピタキシャル成長合成において、その配向性を理解することは、グラフェン成長手法の更なる向上に置いて極めて重要である。我々は原子レベルでの配向性をモアレパターンの解析により定める新規な方法を開発した。モアレパターンのユニットベクトル及びグラフェン格子の長さや角度を考慮した3次元相関プロットを用いることで、原子レベルで正確なエピタキシャルグラフェンの配向性を決定できる。この手法に寄り、グラフェンと金属基板の相互作用に関する新たな知見を得た。

③ 金属表面における水素結合を介した単分子膜の相転移制御 (上治 寛, 呉 準杓, 金有洙)

分子間水素結合が非常に強いスクアリン酸を金属基板上に蒸着させて、極低温走査トンネル顕微鏡(LT-STM)にて観察を行った。Au(111)表面では、リボン状の構造をしており、ユニットセルの値から基板との相互作用は非常に弱いことを示唆していた。単結晶のように正方格子の2次元シートが形成されず、2量体が水素結合によって直線上になり分子リボン構造になったと考えられる。Ag(110)表面上では、2量体もしくは4量体が基板格子に沿った構造を形成した。この表面構造は(110)表面の格子間隔由来で形成されている。また、金表面とは異なり大きなバイアス依存性が確認された。これは、基板との相互作用が異なることから生じたものだと考えられる。

3. ナノスケール表面・界面におけるエネルギー変換機構の解明

① フタロシアニン単分子のSTM発光 (今田裕, 今井みやび, 清水智子, 金有洙)

H2Pcという詳細な性質が調べられてきた分子から、STM探針による単分子化学反応を用いて、H0Pcという新しい分子を作製した。また、それらの分子が孤立分子の状態NaCl超薄膜上に吸着した際の光学的性質を、発光測定機構を備えた低温STMを用いて評価した。H2PcのSTLスペクトルは、以前に報告されている発光スペクトルと良く一致する、分子固有の蛍光を示した。発光ピークは、LUMOの振動基底状態から、HOMOの振動基底・励起状態への電子遷移によるものであると考えられる。H0PcのSTLスペクトルには、1.3eVに燐光によるものと考えられるピークが現れ、また振動励起によるピークもH2Pcのそれとは異なるエネルギーを持つことが確認され、H0PcがH2Pcとは大きく異なる光学的・電子的特性を持つことが明らかになった。

----- Key Sentence :

1. Investigate electronic properties of materials at nano-scale
2. Explore single molecule chemistry
3. Develop local spectroscopy of biomolecular systems

Key Word :

Scanning probe microscopy, single-molecule chemistry, surface and interface, ultrathin metal oxide films, energy conversion, nanocarbon materials, molecular assembly

Purpose of Research :

Our research focuses on describing details of the energy transport and conversion at solid surfaces and interfaces in the nanoscale regime. In order to understand their basic mechanisms at the individual molecule/atom level, we carry out combined study of density functional theory calculation and scanning probe microscopy/spectroscopy on the well-defined solid surfaces under ultra-high vacuum conditions. Part of our research is directed toward investigation of single-molecule chemistry by the use of vibrational and electronic quantum states on metal or metal oxide thin-film surfaces. Another important part of our research focuses on self-assembled organic thin films aiming at understanding their microscopic structure and electronic properties, and their use as templates for the development of molecular-based functional materials. In addition, we have investigated local electronic structures of carbon nanotubes and nano graphenes on metal electrode surfaces and tuning their electronic properties by chemical modification. Recently, we have also started working on photon detection from a single molecule and on atomic scale investigation of energy conversion between electrons and photons of nanometer scale materials.

1. Single molecule chemistry at the solid surfaces

① **STM study of isomerization mechanism for a single azobenzene derivative (Emiko Kazuma, Junepyo Oh, Yousoo Kim)**

The cis-trans isomerization mechanism of azobenzene has still been a controversial issue. The proposed reaction pathways are (1) the CNN bending (inversion) and (2) the CNNC torsion (rotation). We visualized the isomerization reaction of a single 4-isopropoxy-3'-methoxyazobenzene (IPO-Az-MeO) molecule on a Ag(111) surface by scanning tunneling microscopy (STM). The IPO-Az-MeO molecules deposited on Ag have two stable cis-structures (cis-A, B) and the reversible conformational changes between cis and trans were achieved by injection of tunneling electrons. We found that the conformational changes from cis-A were based on the inversion pathway, but on the other hand, the changes from cis-B were based on the inversion or rotation pathway, which suggests that the isomerization mechanism is different depending on the initial structure of the molecules.

② **Dynamics of CO on Ag(110) surface induced by multiple-overtone excitation of metal-molecule stretching mode (Junepyo Oh, Yousoo Kim)**

The excitation of molecular vibrations by the inelastically tunneled electrons from the scanning tunneling microscope (STM) can lead to various phenomena at surfaces. In this work, we have investigated that the energy-transfer processes of vibrationally-excited CO molecule by the inelastic tunneling electrons from the Ag(110) surface. In order to clarify that, we have measured the lateral hopping motion of CO molecule on Ag(110) surface induced by injected tunneling electrons as a function of sample bias and as a function of tunneling current. So far, the hopping phenomenon that CO molecules move to neighboring metal atoms in a vibrational energy relaxation process shows a remarkable probability change near the energy of its internal stretching mode. In this work, the hopping probability per injected electron shows sudden increases at 70, 105, and 170 meV even though there are no vibrational modes correspond to these energies. However, the energy spacing between the each threshold is very closing to vibrational energy of the metal-CO molecule stretching mode (M-C stretching mode, ~32 meV). We also found from the results of tunneling current (I_t) dependence of CO hopping rate that hopping motion of CO took place through multiple excitations process below 170 meV. From these results, we conclude that the origin of hopping motion of CO on Ag(110) is a overtone excitation of M-C stretching mode.

③ **SFG studies of CO on bare and porphyrin covered Cu(110) (Takuma Omiya, Yousoo Kim)**

Ultrafast dynamics of CO on bare and porphyrin covered Cu(110) surfaces by means of pump-probe IR-VIS SFG was studied for the deeper understanding of energy conversion at the interface. Firstly, coverage dependence hot electron coupling was observed, which is attributed due to the changes in DOS around EF. Secondly, dynamics of high order vibration was studied by analysing hot band dynamics. This provides information of anharmonicity, and also the possibility of direct excitation of C-O stretch mode by pump beam. Thirdly, SFG revealed CO/Porphyrin interacts with pump beam very differently with CO/Cu(110) and indicates electronic excitation and/or conformation change of porphyrin. Further STM studies are in progress.

④ **Interaction between Au(111) and a π -conjugated molecule (Ju-hyung Kim, Jaehoon Jung, Yousoo Kim)**

A detailed study of DBA/Au(111) by combining STM with DFT successfully proved a decisive contribution of the orbital interaction to weak adsorption of a π -conjugated molecule on the noblest Au surface. When the molecule comes to the Au(111) surface, local pinning of molecular π -states to Au d states occurs at the initial adsorption process. The weak orbital interaction being accompanied by the π -state pinning strongly affects not only the adsorption geometry but also charge transfer at the interface between π -conjugated molecule and the noblest Au surface. Such orbital interaction promises to play a significant role in the determination of adsorption geometry, which is effective enough to form highly ordered 2D molecular network combined with lateral interaction and symmetric stability.

⑤ **Film thickness dependence of electronic structure of a π -conjugated molecule on an ultrathin insulating film surface (Miyabi Imai, Hiroshi Imada, Yousoo Kim)**

We have investigated thickness dependence of electronic states of single metal-free Phthalocyanine (H2Pc) on NaCl insulating films on Au(111), using scanning tunneling microscopy (STM) and scanning tunneling spectroscopy (STS). Our aim is to understand how the thickness of NaCl films affects the molecular properties using the well-known and widely studied molecule. NaCl films are known to weaken the molecular-metal interaction, but we found the electronic properties of the H2Pc adsorbed on 2 ML and 3 ML-thick NaCl are indeed different. Isolated H2Pc molecules are adsorbed on both 2 ML and 3 ML thick NaCl islands. Appearances of H2Pc are similar for both islands, four-lobe or eight-lobe depending on bias voltages. STS spectra acquired at

the centers of molecules on both islands show one peak in occupied and one in unoccupied states. By visualizing spatial distribution of density of states at the peak bias, we found that these two peaks corresponded to the highest occupied molecular orbital (HOMO), and degenerated lowest unoccupied molecular orbitals (LUMO and LUMO+1). A difference between 2ML and 3 ML is the peak position of degenerated LUMO and LUMO+1 states and thus HOMO-LUMO gap. Our observation implies that the effect of NaCl is not just to decouple metal electronic states, but it indeed affects the electronic states of adsorbed molecules, which might arise from the metal-insulator interaction such as interfacial dipole.

2. Fabrication of low-dimensional molecular interfaces and controlling their structure and electronic properties

① Imaging of the charge distribution within a single molecule by using sub-nanometer resolution Kelvin probe force microscopy (Toshu An, Tomoko Shimizu, Hiroshi Imada, Yousoo Kim)

Recently, by using atomically-resolved Kelvin probe force microscopy, detection of not only contact potential between the tip and the sample but the charge distribution with sub-nanometer resolution has been reported. We have studied this intramolecular charge distribution imaging by using a quartz-based non-contact atomic force microscopy working at low temperature and ultra-high vacuum. First, contact potential on NaCl island formed on Au(111) surface was successfully mapped in two dimension. And, next, detection of the charge distribution with nanometer scale resolution has been tried on, CO structures adsorbed on Pt(111) surface, where charge is transferred between on-top and bridge-site CO molecules, and a phthalocyanine molecule on NaCl island, with nanometer scale resolution.

② Precise Analysis of Growth Orientation in Epitaxial Graphene on Weakly Interacting Metal Substrate (Hyunseob Lim, Yousoo Kim)

The understanding growth orientation of epitaxial graphene (EG) synthesized on the metal substrate is important, since it provides critical information to improve the graphene growth method. We developed the new method to identify precise atomic orientation of EG on metal substrate by characterization of Moiré patterns in EG. The 3D correlation plot made from the relations between length of Moiré unit vector, Moiré angle and lattice reduction of graphene, rotational angle is used to identify the accurate atomic orientation of EG on metal substrate. This approach revealed the new informations about the interaction between graphene and metal substrates.

③ Controlling phase transition of squaric acid monolayers on metal substrate (Kan Ueji, Junepyo Oh, Yousoo Kim)

Squaric acid molecules (SQA), whose hydrogen bond between molecules is very strong, evaporated to metal surface and its surface structures were measured using low temperature scanning tunneling microscope (LT-STM). In Au(111) surface, SQA constructed ribbon structure and its unit cell suggested weak interaction between substrate and molecules. A ribbon structure was considered to result from linear structure of molecular dimers by hydrogen bond, distinct from 2D sheet of single crystal. In Ag(110) surface, SQA constructed dimers or tetramers along $[1\bar{1}0]$ direction, were attributed to fcc(110) lattice. Further, bias dependence was observed at silver surface unlike gold.

3. Study of energy transport and conversion at the nano-scale surfaces and interfaces

① Scanning tunneling luminescence of a single H2Pc (Hiroshi Imada, Miyabi Imai, Tomoko Shimizu, Yousoo Kim)

From a well-known free-base phthalocyanine molecule H2Pc, a new phthalocyanine HOPc is produced by means of single molecule chemical reaction using an STM tip. Optical properties of these two phthalocyanine molecules adsorbed on an ultrathin NaCl layer are investigated using a low-temperature scanning tunneling microscope (STM) which is combined with an optical measurement system. Scanning tunneling luminescence (STL) spectra of H2Pc exhibit intrinsic fluorescence which perfectly matches with previously reported data. The emission peaks are attributed to electronic transition from the vibrationally ground state of LUMO to vibrationally ground and excited states of HOMO. STL spectra of HOPc show a new phosphorescence peak at 1.3 eV and different molecular-vibration-related fluorescence peaks, indicating that HOPc has much different optical and electronic properties from H2Pc.

Principal Investigator

金 有洙 Yousoo Kim

原 正彦

Masahiko Hara

高木 紀明

Noriaki Takagi

矢野 隆章

Takaaki Yano

林 智弘

Tomohiro Hayashi

Research Staff

安 東秀 Toshu An

今田 裕 Hiroshi Imada

鄭 載勳 Jaehoon Jung

吳 准杓 Junepyo Oh

林 賢燮 Hyunseob Lim

数間 恵弥子 Emiko Kazuma

Students

梁 賢眞 Hyun Jin Yang

今井みやび Miyabi Imai

上治 寛 Kan Ueji

河原 翔太 Shota Kawahara

大宮 拓馬 Takuma Omiya

Holly Lynn Walen

Tika Kusbandiah

Chan-Yuen Chang

Inhae Zoh

Maxim Ziatdinov

Assistant and Part-timer

清水 佳子 Yoshiko Shimizu

松葉 ゆかり Yukari Matsuba

長谷川 志 Yuki Hasegawa

坂巻 雄輔 Yusukle Sakamaki

今井 清隆 Kiyotaka Imai

渋谷 林三 Motomitsu Shibuya

Visiting Members

栄長 泰明 Yasuaki Einaga

加藤 浩之 Hiroyuki Kato

荒船 竜一 Ryuichi Arafune

南谷 英美 Emi Minamitani

本林 健太 Kenta Motobayashi