

**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求することを目指し、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。(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 Ag(110)表面上における CO 分子の多重倍音振動励起によるダイナミックス (呉 準杓, 金 有洙)**

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あきらかになった。

**② Au(111)表面上における CO 分子のダイナミックス (早澤 紀彦, 呉 準杓, 金 有洙)**

CO の Au(111)表面での吸着状態を、走査トンネル顕微鏡および分光により調べた。まず、CO は on-top 吸着を Au(111)で示すことが STM 像からわかった。また、CO 収縮振動のエネルギーよりも低いバイアス電圧(<50mV)にて、分子のホッピング現象が観察されたことから、銀表面で観察されたような、金属-分子間振動(M-mode)の多重倍音励起の可能性が示された。さらに、STM 非弾性トンネル分光(IETS)により、5meV, 30meV 程度に束縛並進/回転振動(T-mode, R-mode)と考えられるピークがみられ、バイアス電圧 20mV でもトンネル電流を上昇させることでホッピングが観察されたため、T-mode, R-mode など従来観察されたことのない振動モードがホッピングに寄与している可能性があることが示唆された。

**③ Cu(110)表面上に吸着した CO ポルフィリンの構造及び電子状態 (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、Cu(110)及びポルフィリン上 CO の時間分解和周波発生分光法(SFG)及び低温 STM による研究を行っている。今年度は、主に STM を用いた研究を行

い、ポルフィリン及び CO 吸着ポルフィリンの分子集合体の形成及び局所振動/電子状態の計測を行った。その結果、ポルフィリンの側部のフェニル基が異方的に相互作用して分子集合体を形成すること、CO 吸着に伴い特徴的な電子状態がフェルミレベル近傍に現れることを明らかにした。また、CO のポルフィリン上からの脱離を、アクションスペクトロピーを用いて定量的に観察したところ、振動励起が脱離プロセスに関与する可能性が示唆される結果を得た。

#### ④ 絶縁超薄膜表面上における $\pi$ 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)

金属基板上的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) 基板上的の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り、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 水素結合と分子-Au間相互作用を仲介したバイ四角酸の超構造 (上治 寛, 吳 準杓, 金 有洙)

真空下におけるAu(111)表面上の有機酸の薄膜に関して、分子間相互作用(水素結合)が超構造形成の主な駆動力となるため、分子-Au間相互作用が超構造形成に与える影響についての知見が少ない。我々は、四角酸を $\pi$ 拡張したバイ四角酸を合成し、金表面に分子を蒸着させ、STMで超構造を観測することで分子-Au間相互作用の効果を調べた。蒸着構造は3種類(アモルファス相、列相、カーペット相)存在しており、それぞれの分子間相互作用が異なっていた。我々の結果は分子-Au間相互作用がバイ四角酸の-O-H基の回転障壁を下げる効果を示唆しており、水素結合を有する超構造に対する新しい見解を提案できる。

### ② 走査プローブ顕微鏡を用いたボロンドープダイヤモンド膜の原子分解能観察 (上治 寛, 吳 準杓, 金 有洙)

真空下におけるAu(111)表面上の有機酸の薄膜に関して、分子間相互作用(水素結合)が超構造形成の主な駆動力となるため、分子-Au間相互作用が超構造形成に与える影響についての知見が少ない。我々は、四角酸を $\pi$ 拡張したバイ四角酸を合成し、金表面に分子を蒸着させ、STMで超構造を観測することで分子-Au間相互作用の効果を調べた。蒸着構造は3種類(アモルファス相、列相、カーペット相)存在しており、それぞれの分子間相互作用が異なっていた。我々の結果は分子-Au間相互作用がバイ四角酸の-O-H基の回転障壁を下げる効果を示唆しており、水素結合を有する超構造に対する新しい見解を提案できる。

## 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発光分光: 化学反応と発光特性変化 (今田 裕, 今井 みやび, 金 有洙)

$H_2Pc$ という良く知られ詳細に性質が調べられてきた分子から、走査トンネル顕微鏡 (STM) による単分子化学反応を用いて $[H_0Pc]^{2-}$ という新しい分子を作製した。さらに、それらの単分子の発光特性をSTM発光分光法により評価した。 $H_2Pc$ のSTM発光スペクトルは1.5-1.8 eVに分子固有の発光を示し、これは以前に報告されている蛍光スペクトルと良く一致する。 $[H_0Pc]^{2-}$ のSTM発光スペクトルには、1.5-1.8 eV の蛍光ピークに加え1.33 eVに低エネルギーの発光ピークを示す事を見出した。時間依存密度汎関数理論 (TD-DFT) 計算を用いてgas-phaseにおける $[H_0Pc]^{2-}$ 分子の励起状態のエネルギーを調べたところ、三重項励起状態 $T_1$ のエネルギーがおよそ1.3 eVであることが示された。これは新たに生じた低エネルギー発光が $[H_0Pc]^{2-}$ の燐光によるものであることを示している。

### ② トンネル接合における単分子アップコンバージョン発光 (今田 裕, 三輪 邦之, 河原 祥太, 金 有洙)

電流で発光を誘起するエレクトロルミネッセンスにおいて、励起電子よりも高いエネルギーの発光を

誘起する過程はアップコンバージョン発光と呼ばれ、これまでに量子ドットや有機分子膜などの系で観測されている。提唱されているアップコンバージョンの機構には、オージェ過程、三重項-三重項消滅、振動励起準位を介した多段階励起などがあるが、その詳細は明らかになっていない。本研究は、原子分解能をもつ走査トンネル顕微鏡 (STM) を用いた計測から、単一分子を介したアップコンバージョンの機構を解明する事を目的としている。試料には、NaCl薄膜上のフタロシアニン単分子を用いた。バイアス電圧を掃引しながら発光スペクトルを測定した結果、低電圧域においてアップコンバージョン発光を単一分子で初めて観測する事に成功した。さらに、発光強度の電流依存性から、アップコンバージョン過程が主に2電子過程を介して発現していることを見出した。

③ 吸着分子からの走査トンネル顕微鏡発光に現れる多体量子効果：分子軌道の電子占有数の影響（三輪邦之，今田 裕，金 有洙）

ナノスケールの微細な金属構造では、電子のプラズマ振動の量子であるプラズモンを光照射等により励起でき、その周辺には高強度な電磁場が生じる。この電磁場を利用した分子の光学応答の増強は古くから研究されているが、近年分子がプラズモンの特性に影響することも解明されつつある。我々はこれまでに、分子吸着金属表面からのSTM発光（走査トンネル顕微鏡のトンネル電流に誘起される発光）において、分子とプラズモンのダイナミクスが互いに強く影響し合う事に由来する多体量子効果の発現を解明してきた。本年度は、電圧印加により分子軌道の電子占有数を変えた際の発光スペクトル変化を理論と実験の両面から解析し、電子占有数が系の発光特性やダイナミクスに与える影響を解明した。

④ ギャッププラズモンによるS-S結合解離反応の実空間観測（數間 恵弥子，金 有洙）

金属ナノ構造におけるプラズモン共鳴は、物質の光応答や光反応を増強する手段として幅広い応用が期待されている。近年、STM探針と金属基板との間のギャッププラズモン(GP)により単一分子のラマン分光が達成され、GPは強い光増強場として機能することが示された。本研究は、GPが誘起する二硫化ジメチル(DMDS)の分解反応をSTMにより実空間で解析・評価し、プラズモン誘起の化学反応の基礎的知見を得ることを目的とした。光照射前後でのSTM像から、Cu(111)およびAg(111)上のDMDSのS-S結合の解離が観測された。一方、Ag探針と基板のGPを光照射により励起し、S-S結合の解離反応を観測した結果、探針直下で優先的に反応が進行し、光誘起反応の場合よりも低エネルギーの光で反応効率が高く反応の閾値も低エネルギー側にシフトした。これは、GPにより光誘起のS-S結合の解離反応が増強、または新たな反応経路が開けた可能性がある。

-----  
**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 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 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.

### ② Dynamics of CO on Au(111) surface by vibrational excitation with STM (Norihiko Hayazawa, Junepyo Oh, Yousoo Kim)

We investigated several fundamental properties of CO on Au(111) by scanning tunneling microscopy/spectroscopy. STM image revealed that the CO on Au(111) exhibited on-top site adsorption and even with low bias voltage (<50mV), hopping behavior has been observed. Such low bias voltage suggested the possible multiple-overtone excitation of metal-molecule stretching mode (M-mode) as it is observed on Ag(110) surface in our previous study. STM-IETS revealed lower vibration energies of ~5meV and ~30meV, which can be assigned to either M-mode or hindered translational/rotational (T/R-) mode. Since the hopping is observed even with a 20mV with a high current ~5nA, there is a possibility to induce the hopping of CO for the first time originated by T/R- mode excitations.

### ③ Surface supermolecular structure and electronic structure of porphyrin and CO-porphyrin on a copper surface (Takuma Omiya, Yousoo Kim)

Dynamics of CO on porphyrin covered Cu(110) surfaces was studied by means of pump-probe IR-VIS SFG and STM for the deeper understanding of energy conversion at the interface. In this fiscal year, we have concentrated on STM works to reveal surface supramolecular structure and electronic structure. Formation of supramolecular structures are driven by anisotropic interactions. CO adsorption onto porphyrin induces unique electronic state near Fermi level. Moreover, the quantitative analysis of CO desorption by STM-AS, indicates that vibrational excitation may be required for desorption.

### ③ Film thickness dependence of electronic structure of a $\pi$ -conjugated molecule on an ultrathin insulating film surface (Miyabi Imai, Hiroshi Imada, Yousoo Kim)

We have investigated thickness dependence of electronic states of a single  $\pi$ -conjugated molecule, metal-free Phthalocyanine ( $H_2Pc$ ), on NaCl insulating films on Au(111), by use of STM and 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. However we found the electronic properties of the  $H_2Pc$  adsorbed on 2 ML and 3 ML-thick NaCl are indeed different, which 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 **Superstructures of Bisquaric Acid through Hydrogen Bonding and Molecule-Au Interaction (Kan Ueji, Junepyo Oh, Yousoo Kim)**

Regarding a thin film of an organic acid on Au(111) under ultrahigh-vacuum (UHV) conditions, there are a few studies related the supramolecular assemblies on which molecule-substrate interactions influence because hydrogen bonding is a mainly driven force for molecular superstructure. In order to investigate the effects of molecule-substrate interactions, bisquaric acid molecules ( $\pi$ -extended squaric acid) were evaporated onto clean Au(111) surface, while molecular resolved images of the deposition structures were obtained by low-temperature scanning tunneling microscopy (LT-STM). The STM images indicated three types superstructures (amorphous, row, and carpet phases), originating from differences between intermolecular interactions, respectively. The facts implies that the molecule-Au interaction decrease a barrier height of rotation of molecular  $-O-H$  group. Our results provide a novel insight into the formation of supramolecular network comprising hydrogen bonding

② **Atomically-resolved imaging on boron-doped diamond film by using scanning probe microscopy (Toshu An, Junepyo Oh, Yousoo Kim)**

Boron doped diamond (BDD) exhibits high chemical and electrochemical stability, mechanical robustness and biocompatibility, and a large potential window and low background current in aqueous solution. Thus, BDD is an attractive material for electrochemical analysis and various applications. Scanning probe microscopy such as scanning tunneling microscopy and atomic force microscopy, is powerful tool to gain insight of BDD's physical and chemical properties at the atomic level. Atomic and electronic structures of BDD film surfaces grown on the (001) and (111) diamond crystals were observed in a ultra-high vacuum condition, and we found mechanical polishing process is effective to prepare atomically flat surfaces.

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

① **Scanning tunneling luminescence spectroscopy of single phthalocyanines: chemical reaction and luminescence property change (Hiroshi Imada, Miyabi Imai, Yousoo Kim)**

From a well-known free-base phthalocyanine  $H_2Pc$ , a new phthalocyanine  $[H_0Pc]^{2-}$  was produced by means of single molecule chemical reaction using scanning tunneling microscopy (STM). Scanning tunneling luminescence (STL) spectra of  $H_2Pc$  exhibit intrinsic fluorescence around 1.5-1.8 eV which agrees well with a previously reported fluorescence spectrum. STL spectra of  $[H_0Pc]^{2-}$  show a low-energy luminescence peak at 1.33 eV in addition to fluorescence peaks around 1.5-1.8 eV, which indicates that  $[H_0Pc]^{2-}$  has much different luminescence properties from  $H_2Pc$ . Time-dependent density functional theory calculation of gas-phase  $[H_0Pc]^{2-}$  predicts that energy of the first triplet excited state  $T_1$  is about 1.3 eV, which suggests that the newly discovered low-energy luminescence is due to phosphorescence of  $[H_0Pc]^{2-}$ .

② **Single-molecule upconversion luminescence in a tunneling junction (Hiroshi Imada, Kuniyuki Miwa, Shota Kawahara, Yousoo Kim)**

Upconversion luminescence (UCL) is a photon emission process through which photons with larger energies than that supplied by an excitation source are emitted. UCL was discovered in photoluminescence experiments, and upconversion electroluminescence (UCEL) has been recently observed in semiconductor quantum dots and molecular layer systems. Several upconversion mechanisms in UCEL have been proposed so far, including Auger process, triplet-triplet annihilation and vibration-assisted process. However, details of UCEL are still not clear. In this study, our aim is to unveil an upconversion mechanism mediated by a single organic molecule. To this end, we performed precise measurements of electroluminescence induced by a scanning tunneling microscopy (STM) on a single free-base phthalocyanine. Bias voltage dependence of fluorescence spectra revealed UCEL from a single molecule at low bias voltage region. Since the UCEL intensity increases quadratically with tunneling current, we conclude that the UCEL occurs mainly through a two-electron process.

③ **Quantum Many-Body Effects in Scanning Tunneling Microscope-Induced Light Emission: Effects of Electron Occupancy in Molecular Orbital on Luminescence Spectra (Kuniyuki Miwa, Hiroshi Imada, Yousoo Kim)**

In light emission induced by the tunneling current of an scanning tunneling microscope (STM) from molecule-covered metal surfaces, the dynamics of molecule and interface plasmons that are localized

near the tip/vacuum/substrate interface have strong influence on each other. We have revealed the quantum many-body effects arising the interplay between their dynamics. In this financial year, we theoretically and experimentally analyzed the dependence of luminescence spectra on electron occupancy in molecular orbitals, where the electron occupancy can be tuned by applying the voltage to the sample. The results show that the electron occupancy drastically affects the luminescence spectra and dynamics of the system, which provides novel insight into an energy flow between molecules and metal nanostructures in the processes of photoelectric conversion.

④ **Real-space observation of gap plasmon induced S-S bond dissociation (Emiko Kazuma, Yousoo Kim)**

The localized surface plasmon resonance of metal nanostructures exhibits a strong enhancement of photoresponses and photochemical reactions. Recently, Raman spectroscopy for a single molecule has been achieved in the presence of the gap plasmon (GP) excited between a STM tip and a metal substrate. This indicates that the GP provides a strong optical electric field, which can enhance photoresponses and induce unprecedented phenomena. In this study, plasmon-induced dissociation of dimethyl disulfide (DMDS) was investigated on the basis of real-space observation with a scanning tunneling microscope (STM) in order to clarify the basic mechanism of plasmon-induced chemical reactions. The dissociation of the S-S bond in DMDS on Cu(111) and Ag(111) surfaces were induced by light irradiation. In contrast, under the excitation of the GP between a Ag tip and the substrate, the dissociation was induced preferentially near under the tip. Furthermore, the probability of the GP-induced reaction is higher and the threshold energy is lower. These suggest that GP enhances the bond dissociation or makes a novel reaction pathway.

***Principal Investigator***

金 有洙      Yousoo Kim

安 東秀      Toshu An

Michael Trenary

Hye Ryung Byon

***Research Staff***

早澤 紀彦      Norihiko Hayazawa

Jaehoon Jung

Ju-Hyung Kim

横田 泰之      Yasuyuki Yokota

Hyunseob Lim

呉 准杓      Junepyo Oh

今田 裕      Hiroshi Imada

数間 恵弥子      Emiko Kazuma

三輪 邦之      Kuniyuki Miwa

Francesca Celine Inserto Catalan

Rafael Jacubia

Holly Walen

***Students***

今井みやび      Miyabi Imai

木村 謙介      Kensuke Kimura

Wong Raymond Albert

Tika Kusbandiah

Chun Ouyang

Bo Yang

***Assistant and Part-timer***

倉持 千賀子      Chikako Kuramochi

清水 佳子      Yoshiko Shimizu

長谷川 志      Yuki Hasegawa

***Visiting Members***

栄長 泰明      Yasuaki Einaga

高木 紀明      Noriaki Takagi

加藤 浩之      Hiroyuki Kato

荒船 竜一      Ryuichi Arafune

南谷 英美      Emi Minamitani

本林 健太      Kenta Motobayashi

原 正彦      Masahiko Hara

矢野 隆章      Takaaki Yano

林 智弘      Tomohiro Hayashi