

Kim表面界面研究室

主任研究員 金 有洙 (D.Eng.)



(0) 研究分野

分科会: 化学

キーワード: 走査トンネル顕微鏡、表面・界面、エネルギー移動・変換、単分子化学・分光

(1) 研究背景と研究目標

当研究室では、様々なエネルギー変換システムにおけるもっとも重要なコンポーネントの一つである、「分子界面」におけるエネルギー移動・変換・散逸過程の詳細を記述することを目的としている。固体表面上に吸着した分子における量子状態の励起とそれに伴うエネルギーの変換・移動・散逸過程は、反応・拡散・脱離などの表面ダイナミクスや発光・光電変換・光触媒反応などのエネルギー変換プロセスを理解するための重要な素過程である。走査トンネル顕微鏡 (STM: Scanning Tunneling Microscope) は、原子レベルの空間分解能で表面を観察できる優れたプローブであるとともに、探針からのトンネル電子によって個々の分子の量子状態を励起することができる局所励起源でもある。我々は、STM探針から注入された電子やほかの外部刺激 (光照射、加熱、磁場) に対する分子の応答 (電気伝導の変化、化学反応、発光) を精密に測定し、スペクトルに現れる量子状態を検出する独自の装置・手法を開発し、主に分子界面におけるエネルギー移動・変換・散逸過程の実空間研究を行っている。

(2) 2019年度成果と今後の研究計画 (中長期計画2025年度まで)

【2019年度の研究成果】

1) 単分子励起子形成の制御による新しい分子発光メカニズムの提案と理論解析手法の開発

STMを用いた単一分子の「電界発光」 (エレクトロルミネッセンス; EL) を行い、有機ELデバイスにおいて重要な役割を担う三重項励起子を低電圧で選択的に形成する新たな機構を発見した [[Nature 570 \(2019\) 17736](#)] [[プレスリリース](#)] (図1)。本研究成果は、有機ELデバイスのエネルギー効率の向上や、発光材料の選択肢を広げることにつながると期待できる。さらに、電子間に働くクーロン相互作用を考慮して電子の運動を調べる理論を構築し、この理論を用いて発光機構を解明した [[\(2019\) 2803](#)] [[プレスリリース](#)]。単一分子発光素子の実現やその高効率化に向けた物質設計の指針の獲得につながるものと期待される。

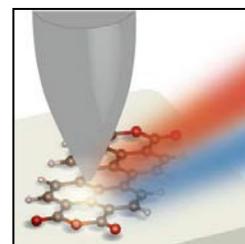


図1. STMによる単分子発光の概念図

2) 近接場光による単分子化学反応の制御と局所分光手法の開発

先端が鋭く尖った金のSTM探針と金属基板間のナノの隙間に光を照射することで生成できる近接場光を利用し、銀表面に強く吸着した酸素分子が分解する様子を単一分子レベルで観測し、その反応機構を明らかにした [[Angew. Chem. Int. Ed.](#)

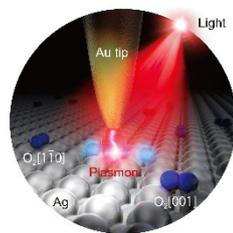


図2. 近接場光による化学反応

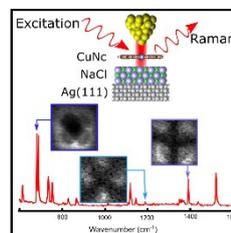


図3. 単一分子探針増強ラマン分光法

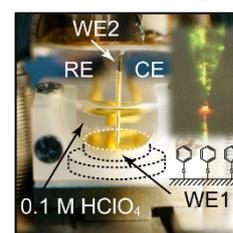


図4. 電気化学探針増強ラマン分光法

59 (2020) 7960] [[プレスリリース](#)] (図

2)。また、近接場光の単一分子による共鳴ラマン散乱過程の詳細を

明らかにし、極限の空間分解能を有する化学分析手法として期待されている探針増強ラマン分光法の確立のための選択則を解明した [[Nat. Nanotechnol. 15 \(2020\) 105](#)] [[プレスリリース](#)] (図3)。さらにこの分光手法を電気化学環境に適用し、電気化学セル中の電極界面に形成した多自己組織化単分子膜の局所振動スペクトル計測に成功した [[J. Phys. Chem. C 123 \(2019\) 2953](#)] (図4)。

3) 自己組織単分子膜の構造解析及び形成機構の解明

極めて高い空間分解能を有する「顕微鏡」としてのSTMの能力を発揮し、分子と表面間の相互作用と分子間の相互作用の微妙なバランスにより自己組織的に形成される単分子膜の構造を詳細に解析し、その形成メカニズムを明らかにした。本来はアキラル（キラルではない）分子が金属表面に吸着することにより分子配向の新しい対称性が生まれ、キラルな構造を持つ分子集合体が形成する現象を観測し、そのメカニズムを明らかにした[[Angew. Chem. Int. Ed. 58 \(2019\) 9611](#)] (図5)。

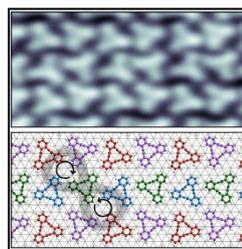


図5. キラル単分子膜の形成

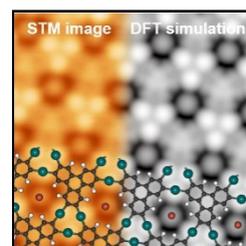


図6. 化学反応による分子ネットワーク

また、基盤として利用した金属表面による吸着分子間の化学反応が起こり、分子間共有結合による分子ネットワークを形成することを見出し、その反応機構の解明を行った[[Angew. Chem. Int. Ed. 58 \(2019\) 17736](#)] (図6)。

4) グラフェンの化学修飾による新しい機能の発現

銅表面上に形成したグラフェンにヒドロキシル基 (OH) による化学修飾を行い、全く新しい物性 (広いバンドギャップと超親水性) をもつ新しい2次元物質を合成し、「グラフェノール」と命名した[[Nano Lett. 20 \(2020\) 2107](#)] (図7)。

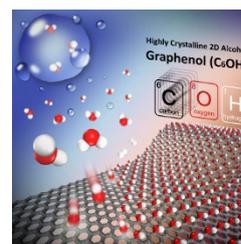


図7. グラフェノール

【中長期計画(2025年度まで)】

これまで積み上げたSTM分光手法に関する基盤技術に加え、最近成し遂げたレーザーとの融合研究により得られた成果に基づいて、超高速パルスレーザーがもたらす高い時間分解能を取り入れた「時空間量子ダイナミクスプラットフォームの構築」を行う。それにより、高い時空間分解能の計測手法でスピン・熱・反応の動的過程を追跡し、可視化する。

(3) 研究室メンバー

(主任研究員)

金有洙

(専任研究員)

早澤紀彦、横田泰之

(上級研究員)

今田裕

(研究員)

數間恵弥子

(基礎科学特別研究員)

山本駿玄、Jaculbia Rafael Buan、
Zhang Chi、Weng Qianchun、Hong
Misun

(協力研究員)

Lee Seung Ran

(2019年度)

(特別研究員)

Wong Raymond、今井みやび

(テクニカルスタッフ)

清水佳子

(大学院生リサーチ・アソシエイト)

Lee Minhui

(国際プログラム・アソシエイト)

Zoh Inhae

(研修生)

木村謙介、Bae Jaehyun

(アシスタント)

倉持千加子

(研究パートタイマー)

長谷川志

(4) 発表論文等

1. “Selective triplet exciton formation in a single molecule”, K. Kimura, K. Miwa, H. Imada, M. Imai-Imada, S. Kawahara, J. Takeya, M. Kawai, M. Galperin, and Y. Kim, *Nature* 570 (2019) 210-213.
2. “Atomic-scale visualization of the stepwise metal-mediated dehalogenative cycloaddition reaction pathways: competition between radicals and organometallic intermediates”, C. Zhang, E. Kazuma, and Y. Kim, *Angew. Chem. Int. Ed.* 58 (2019) 17736-17744.
3. “Single-molecule resonance Raman effect in a plasmonic nanocavity”, R.B. Jaculbia, H. Imada, K. Miwa, T. Iwasa, M. Takenaka, B. Yang, E. Kazuma, N. Hayazawa, T. Taketsugu, and Y. Kim, *Nat. Nanotechnol.* 15 (2020) 105-110.
4. “Single-molecule study of a plasmon-induced reaction for a strongly chemisorbed molecule”, E. Kazuma, M. Lee, J. Jung, M.I. Trenary, and Y. Kim, *Angew. Chem. Int. Ed.* 59 (2020) 7960-7966.
5. “Centimeter-scale and highly crystalline 2D alcohol: evidence for graphenol (C₆OH)”, H. Lim, Y. Park, M. Lee, J.-G. Ahn, B.-W. Li, D. Luo, J. Jung, R. Ruoff, and Y. Kim, *Nano Lett.* 20 (2020) 2107-2112.

Supplementary

Group Photo (集合写真)



Laboratory Homepage

http://www.riken.jp/en/research/labs/chief/surf_interf/

<http://www2.riken.jp/Kimlab/>