



## (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・散逸過程の詳細について研究を行っている。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) 2021年度成果と今後の研究計画

### 【2021年度の研究成果】

#### (A) テラヘルツ光により超高速に操られたトンネル電子が引き起こす発光を初観測

テラヘルツ (THz) 光パルスにより超高速に操作されたトンネル電子が引き金となるエネルギー変換過程を計測する新たな分光手法の開発に成功した [ACS Photonics 8 (2021) 982] (図1)。これは、これまで独自に開発したSTM発光分光法にTHz光パルスを用いて超高速に動作するTHz-STMを組み合わせることで実現されたものであり、STMの探針と試料間に局在するプラズモンから生じる発光の検出を行った。この手法を発展させることで、原子スケールの空間分解能とピコ秒の時間分解能を両立して量子系のエネルギー変換過程を追跡する事が可能となり、極限時空間分解能を有する夢の分光手法実現に貢献すると期待できる。

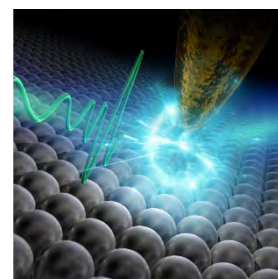


図1. THz-STMによる発光検出

#### (B) エキゾチック原子分光: ミュオン原子とポジトロニウム負イオン

基板表面上に末端アルキン分子を蒸着し加熱することで $\pi$ 骨格を表面合成し、STM、STS、先端増強ラマン散乱 (TERS) 技術を組み合わせた手法により、サブ分子スケールにおける形状評価だけでなく、単一化学結合レベルで炭素骨格の電子状態および局所的な振動モードの検出に成功した [J. Am. Chem. Soc. 143 (2021) 9461] (図2)。これにより、従来のSTM観察だけでは判別できなかった未知の炭素骨格を明らかにした。さらに、単一化学結合レベルでの化学的同定に基づいて、STMの探針からターゲット分子への電圧パルスを印加して結合制御を行い、脱水素化が起こることも明らかにした。本研究成果は、表面合成により新しい炭素骨格を原子精度で生成する技術と、それに伴う新炭素材料開発に貢献するものと期待される。

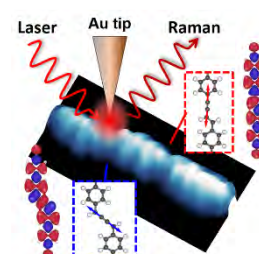


図2. 表面合成された $\pi$ 骨格分子のSTM-TERSによる局所分光

### (C) 単一分子の精密ナノ分光手法の開発

ナノメートル (nm) サイズの領域に局在する光を用いることで、原子分解能を持つ顕微鏡で観察しているナノ物質の性質を直接測る精密ナノ分光手法を確立した[Science 373 (2021) 95] (図3)。これまで、精密な分光計測には主にレーザー光が用いられてきましたが、空間分解能が数百nmと不十分であった。一方で、原子分解能で物質を観察できる顕微鏡では、精密な分光法が開発されておらず、顕微鏡で見ているナノ物質の性質を正確に測ることは困難であった。今回、原子分解能を持つSTMと狭線幅の波長可変レーザーを組み合わせ、マイクロ電子ボルトという高いエネルギー分解能とnmという高い空間分解能を併せ持つ精密ナノ分光法を開発した。さらにこの手法を用いて、化学種の同定、ナノ空間で生じるシュタルク効果の発見とその機構解明に成功した。本研究成果は、エネルギーの高効率利用に向け、ナノスケールの分子系で生じるエネルギー変換や物質変換の機構解明に貢献するものと期待できる。

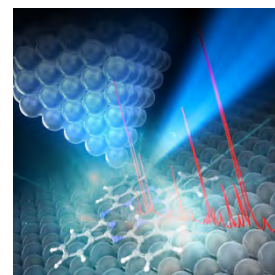


図3. 単一分子精密ナノ分光手法

### (D) 単一分子における化学結合の切断メカニズムの解明

汎用的な不均一酸化触媒の重要なプロセスである金属表面における酸素の解離は、実用的な観点で大きな関心がもたれているにもかかわらず、反応メカニズムは依然として未解明である。本研究では、STM探針からのトンネル電子またはホール注入により、Ag(110)表面上に化学吸着した単一酸素分子の解離メカニズムと反応経路を明らかにした[J. Phys. Chem. Lett. 12 (2021) 9868] (図4)。密度汎関数理論計算により、 $O_2$ 分子の状態密度はフェルミ準位以下でかなり高く、これが負バイアス領域で得られる高い反応収率を説明することがわかった。また、ポテンシャルエネルギー面上の非調和性に基づき、解離経路は直接オーバートンモード励起、すなわち基底状態から高次振動励起状態への遷移で説明されることがわかった。この研究では、反応障壁だけでなく、非調和性も1分子レベルで実験的に決定できることを示す。

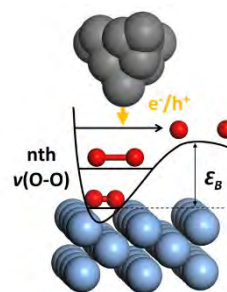


図4. トンネル電子による酸素分子の解離反応

### 【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、宝田徹、堀之内正枝

(上級研究員)

今田裕

(研究員)

数間恵弥子、山本駿玄、Seungran Lee、

加藤礼三

(特別研究員)

今井みやび

(基礎科学特別研究員)

Rafael Jaculbia、Chi Zhang、Misun

Hong、Raymond Wong、木村謙介、

(2021年度)

Qianchun Weng

(大学院生リサーチ・アソシエイト)

宮崎拓也、Minhui Lee、小林柚子

(国際プログラム・アソシエイト)

Inhae Zoh、Jeongsuk Cheon

(研修生)

Jaehyun Bae、鳥本万貴、近藤魁人、

藤田優人、佐藤大輝、武田実、岩嶋杏実

(テクニカルスタッフ)

清水佳子、吉野紘子

(研究パートタイマー)

長谷川志

(アシスタント)

倉持千加子、倉光由美

#### (4) 発表論文等

1. "Terahertz-field-driven scanning tunneling luminescence spectroscopy", Kensuke Kimura, Yuta Morinaga, Hiroshi Imada, Ikufumi Katayama, Kanta Asakawa, Katsumasa Yoshioka, Yousoo Kim and Jun Takeda, **ACS Photonics** **8** (2021) 982-987.
2. "Chemical identification and bond control of skeletons in a coupling reaction", Chi Zhang, Rafael B. Jaculbia, Yusuke Tanaka, Emiko Kazuma, Hiroshi Imada, Norihiko Hayazawa, Atsuya Muranaka, Masanobu Uchiyama and Yousoo Kim, **J. Am. Chem. Soc.** **143** (2021) 9461-9467.
3. "Single-molecule laser nanospectroscopy with micro-electron volt energy resolution", Hiroshi Imada, Miyabi Imai-Imada, Kuniyuki Miwa, Hidemasa Yamane, Takeshi Iwasa, Yusuke Tanaka, Naoyuki Toriumi, Kensuke Kimura, Nobuhiko Yokoshi, Atsuya Muranaka, Masanobu Uchiyama, Tetsuya Taketsugu, Yuichiro K. Kato, Hajime Ishihara and Yousoo Kim, **Science** **373** (2021) 95-98.
4. "Monatomic iodine dielectric layer for multimodal optical spectroscopy of dye molecules on metal surfaces", Yasuyuki Yokota, Raymond A. Wong, Misun Hong, Norihiko Hayazawa and Yousoo Kim, **J. Am. Chem. Soc.** **143** (2021) 15205-15214.
5. "Localized graphitization on diamond surface as a manifestation of dopant"s, Francesca Celine I. Catalan, Le The Anh, Junepyo Oh, Emiko Kazuma, Norihiko Hayazawa, Norihito Ikemiya, Naoki Kamoshida, Yoshitaka Tateyama, Yasuaki Einaga and Yousoo Kim, **Adv. Mater.** **27** (2021) 2103250, 1-9.

#### Supplementary



Group photo of Surface and Interface Science Laboratory

#### Laboratory Homepage

[http://www.riken.jp/en/research/labs/chief/surf\\_interf/](http://www.riken.jp/en/research/labs/chief/surf_interf/)

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