

## 走査トンネル顕微鏡で拓く微小極限の光科学

Scanning tunneling microscopy for the development of ultimate nano-optics

課題番号：18H05257

金 有洙（KIM, YOUSOO）

理化学研究所・開拓研究本部・主任研究員



### 研究の概要（4行以内）

STMに照射する光のエネルギーや偏光などの性質や非線形光学効果を利用して近接場光のポテンシャルを最大限に引き出し、近接場光と物質との相互作用を解明することによって、近接場光化学や単一分子分光計測を大きく発展させる。

研究分野：表面科学、近接場光科学

キーワード：近接場光、走査トンネル顕微鏡、単一分子、エネルギー移動・変換

### 1. 研究開始当初の背景

光と物質の相互作用は、物質が示す色、発光、光電変換、光化学反応など様々な“機能”の起源であり、また多くの計測技術の根幹をなすものである。ナノスケールの金属微細構造に光を照射すると、光の回折限界（数100 nm）を遥かに超えた数 nm の微小領域に光（近接場光）を集める事ができる。近接場光と物質の相互作用は未解明な部分が多く残されているため、近接場光科学のさらなる発展には、基礎科学的な観点から近接場光そのものを深く理解し、物質との相互作用を解明する必要がある。我々はこれまでに、走査トンネル顕微鏡（STM）の金属探針と金属基板の間に局在する近接場光を用いて、単一分子レベルの分光計測や光化学反応の研究を展開してきてきた。しかし、これまで探索されている近接場光の周波数やパルス時間幅、偏極状態などのパラメータは極めて限定的である。つまり、限られた周波数領域で線形応答の範囲において、近接場の電場成分のみが調べられてきた。今後、近接場光科学に新たなイノベーションを起こし世界を先導し続けるには、未探索の周波数や非線形光学効果、近接場の磁場成分に焦点をあて、原子精度計測と理論解析を実現することが急務である。

### 2. 研究の目的

本研究では、STMに照射する光のエネルギーや偏光などの性質や非線形光学効果を利用して近接場光のポテンシャルを最大限に引き出し、近接場光と物質との相互作用を解明す

ることによって、近接場光化学や単一分子分光計測を大きく発展させることを目的とする。実験結果に基づき、近接場光と物質の相互作用に関する理論解析も並行して行い、光科学のフロンティアを広げる新しい研究領域の学術基盤を確立する。

### 3. 研究の方法

近接場光科学のさらなる発展には、基礎科学的な観点から近接場光を更に深く理解し物質との相互作用を解明する必要がある。本研究では、原子分解能をもつ顕微鏡であるSTMをベースとして、照射する光を様々に変えることで、STM探針直下に誘起される近接場光の周波数や偏極状態を制御する。また、原子レベルで規定された系において、単一分子の量子状態をプローブとして高精度計測・理論解析を行う事で近接場光と物質の相互作用を解明する。特に、未探索の周波数領域や非線形光学効果、磁場成分に焦点を当てることで、近接場光の新しい性質を広く開拓する。

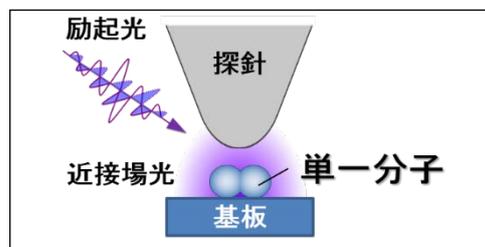


図1 近接場光の生成と単一分子との相互作用

#### 4. これまでの成果

単一分子光スイッチの計測法の検証として、近接場光によるフタロシアニン分子の可逆的異性化反応における変化をトンネルギャップの可逆変化として捉えることに成功した。励起状態寿命の長いスピン三重項励起状態の選択的形成を実現 (K. Kimura et al., *Nature* 570 (2019) 210) した。本成果は、分子内に余剰電子が存在することで電子間の相互作用が働き、スピン選択的な電子伝導が生じて三重項励起子が低電圧で選択的に形成されることを突き止めたものである。それにより、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、近接場光による単一分子発光分光における励起状態寿命の見積もりと寿命制御法の開発を行った。一方、近接場光の単一分子によるラマン散乱過程の詳細を解明することに成功し (R. Jacubia et al., *Nature Nanotechnology* 15 (2020) 105)、理論的考察により、共鳴ラマン散乱の発生を支配している選択則を記述した。本研究で開発を目指している近接場光による赤外分光法とは分子振動に関する相補的な情報を与えるとともに、近接場中で生じる光学過程に関する深い知見を与える研究成果である。これらに加え、近接場光におけるプラズモン共鳴モードを持つスピン偏極 STM の開発に成功し、局所光磁場による分子磁性制御に向けた基盤技術を確認した。

#### 5. 今後の計画

2019 年度に確立した単一分子光スイッチの計測手法を、ジアリルエテンなどのフォトクロミック分子に適用し、詳細な検討を行う。分子の構造変化に伴う伝導度の変化について詳細に調べ光スイッチ性能について解析を行う。

従来通り一重項励起状態を起点とする分子間エネルギー移動の実験を行うだけでなく、より寿命が長くエネルギー移動効率の高かつ時間追跡が容易であると期待される三重項励起状態を起点とする実験も追加し、二つの実験を並行して進めて行く。

近接場で生じる非線形光学現象を探索し、ある固有の共鳴周波数をもつ分子が近接場中に存在するときに、その周波数において非線形光学現象が特異的に生じるかどうかを単一分子レベルで調べ上げる。

光照射により、探針直下において局所磁化反転を誘起し、偏極 STM により観測する。光誘起磁場の強度評価は、保磁力が明確なナノ磁性体に対し、磁化反転する光強度を測定することにより実現する。

#### 6. これまでの発表論文等 (受賞等も含む)

##### 【原著論文】

- [1] “Single-molecule resonance Raman effect in a plasmonic nanocavity”, R. B. Jacubia, \*H. Imada, K. Miwa, T. Iwasa, M. Takenaka, B. Yang, E. Kazuma, \*N. Hayazawa, T. Taketsugu, \*Y. Kim, *Nat. Nanotechnol.* 15, 105-110 (2020).
- [2] “Atomic-scale visualization of the stepwise metal-mediated dehalogenative cycloaddition reaction pathways: competition between radicals and organometallic intermediates”, C. Zhang, E. Kazuma, \*Y. Kim, *Angew. Chem. Int. Ed.* 58, 17736-17744 (2019).
- [3] “Scanning probe microscopy for real-space observations of local chemical reactions induced by localized surface plasmon”, E. Kazuma, \*Y. Kim, *Phys. Chem. Chem. Phys.* 21, 19720-19731 (2019).
- [4] “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, \*Y. Kim, *Nature* 570, 210-213 (2019).
- [5] “Many-body states description of single-molecule electroluminescence driven by scanning tunneling microscope”, K. Miwa, H. Imada, M. Imai-Imada, K. Kimura, \*M. Galperin, \*Y. Kim, *Nano Lett.* 19, 2803-2811 (2019).
- [6] “Mechanistic studies of plasmon chemistry on metal catalysts”, E. Kazuma, \*Y. Kim, *Angew. Chem. Int. Ed.* 58, 4800-4808 (2019).
- [7] “Energy-level alignment of a single molecule on ultrathin insulating film”, M. Imai-Imada, H. Imada, K. Miwa, J. Jung, T. K. Shimizu, M. Kawai, \*Y. Kim, *Phys. Rev. B* 98, 201403(R), 1-6 (2018).

##### 【受賞】

- [1] 数間 恵弥子, Young Researcher Award, ACSIN-14 & ICSPM26 (Oct. 2018).
- [2] 今田 裕, 第 13 回若手奨励賞 (領域 9), 日本物理学会 (Mar. 2019).
- [3] 金 有洙, 第 36 回学術賞, 日本化学会 (Mar. 2019).
- [4] 数間 恵弥子, 平成 31 年度花王科学奨励賞, 公益財団法人花王芸術・科学財団 (Jun. 2019).
- [5] 数間 恵弥子, 第 69 回進歩賞, 日本化学会 (Mar. 2020).

#### 7. ホームページ等

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