

PRESS RELEASE

理化学研究所、横浜国立大学
 東京大学、浜松ホトニクス株式会社

極限の時空間分解能で分子を操る

—テラヘルツ光による超高速電荷操作で単一分子発光を誘起—

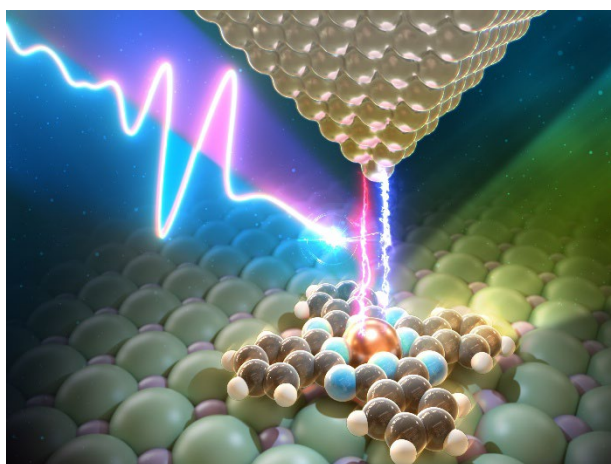
概要

理化学研究所（理研）開拓研究本部 Kim 表面界面科学研究室の木村謙介研究員、今田裕上級研究員（研究当時）、金有洙主任研究員（東京大学大学院工学系研究科特任教授）、横浜国立大学（横浜国大）大学院工学研究院の玉置亮助教、片山郁文教授、武田淳教授、浜松ホトニクス株式会社中央研究所の河田陽一主任部員らの国際共同研究グループは、ピコ秒（ps、1ps は 1 兆分の 1 秒）の時間スケールを有する光パルスとナノメートル（nm、1nm は 10 億分の 1 メートル）スケールの物質を可視化する顕微鏡を組み合わせた、現時点で極限ともいえる時空間分解能を有する単一分子分光手法を確立しました。

本成果は、ナノスケールの分子系で生じる超高速なエネルギー変換や化学反応の機構解明に貢献すると期待されます。

今回、国際共同研究グループは、原子分解能を持つ走査トンネル顕微鏡（STM）^[1]を基盤とした単一分子発光測定手法に、テラヘルツ（THz）^[2]領域の光パルスを組み合わせた新しい手法（THz-光 STM）を確立しました。この手法を用いて、THz パルスによる超高速かつ連続的な分子への電荷注入により分子の状態を制御して励起子^[3]を形成すること、THz パルスの波形を成形することでピコ秒の時間領域で分子の状態を操作することに成功しました。

本研究は、科学雑誌『*Science*』オンライン版に 3 月 6 日付（日本時間 3 月 7 日）で公開され、印刷版の 3 月 7 日号に掲載されました。



THz-光 STM による単一分子発光測定イメージ

背景

有機デバイスや触媒表面上での化学反応などに現れる分子と金属間の電荷のやりとりは、分子科学における基礎的な現象の一つです。このような電荷移動の過程において、帯電状態⁴⁾や励起子といった過渡的な中間状態が形成されます。これらの状態は、寿命がピコ秒程度と非常に短いことから、中間状態の性質を調べるためには超高速に電荷を制御することが必要となります。

近年の光科学技術の進展により、ピコ秒の時間幅を有するテラヘルツ (THz) 領域の光パルスを用いることで、超高速な電荷制御が実現できるようになってきました。特に、THz パルスを走査トンネル顕微鏡 (STM) と組み合わせることでナノメートルスケールで物質への電荷注入が可能となります。武田教授らはテラヘルツ電場駆動走査トンネル顕微鏡 (THz-STM) を国内で先駆けて実現し、精力的な研究を行ってきました^{注1)}。しかしながら、従来の THz-STM では電荷操作の結果として流れる電流しか測定できず、分子に電荷注入をした際にどのような分子状態の変化が起こっているかを調べることは難しい状況でした。

金主任研究員らは、STM と光学技術を融合させた装置 (光 STM) を開発し、さまざまな現象を単一分子レベルで観測することに成功しています^{注2~5)}。今回、国際共同研究グループは THz-STM と光 STM を融合させた独自手法^{注6)} を単一分子に適用することにより、THz パルスによる超高速かつ連続的な分子への電荷注入により分子の状態を自在に制御することを試みました。

注 1) 2016 年 11 月 8 日横浜国大プレスリリース「位相制御したテラヘルツ波により、トンネル電子をナノ空間で自在に制御することに成功」

<https://www.ynu.ac.jp/hus/koho/17113/detail>

注 2) 2019 年 6 月 6 日プレスリリース「有機 EL の新たな発光機構を発見」

https://www.riken.jp/press/2019/20190606_1/

注 3) 2020 年 2 月 17 日プレスリリース「単一分子による共鳴ラマン散乱の可視化に成功」

https://www.riken.jp/press/2020/20200217_1/

注 4) 2021 年 7 月 2 日プレスリリース「単一分子の精密ナノ分光」

https://www.riken.jp/press/2021/20210702_1/

注 5) 2022 年 3 月 31 日プレスリリース「単一分子光電流計測法の開発」

https://www.riken.jp/press/2022/20220331_1/

注 6) 2021 年 1 月 28 日横浜国大プレスリリース「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」

<https://www.ynu.ac.jp/hus/koho/25853/detail>

研究手法と成果

国際共同研究グループは、光 STM と THz パルスを組み合わせた THz-光 STM 装置を用いて、単一分子を対象とした実験を行いました (図 1a)。THz パルスを STM に照射すると、超高速な電荷の移動が誘起され、分子の状態を変化させることができます。

試料には、中心にパラジウム (Pd) 原子が内包された Pd フタロシアニンという分子を用いました (図 1b)。この Pd フタロシアニン分子を、絶縁体膜が成長した銀表面基板に吸着させて実験を行いました。THz パルスを STM に照射すると、660nm 付近の波長帯に Pd フタロシアニン分子由来の発光を検出することができました (図 1c)。この結果は、Pd フタロシアニン分子のフロンティア軌

道 (HOMO と LUMO) ¹⁵⁾ に電荷が注入されて、励起子が形成され、発光が生じたことを意味しています。興味深いことに、発光測定と同時に電流を測定するとほとんど電流が流れていませんでした (図 1d)。この結果は電荷が STM 探針と分子の間だけでやりとりされ、正味の電流がほとんど流れていないことを意味しています (図 1a)。

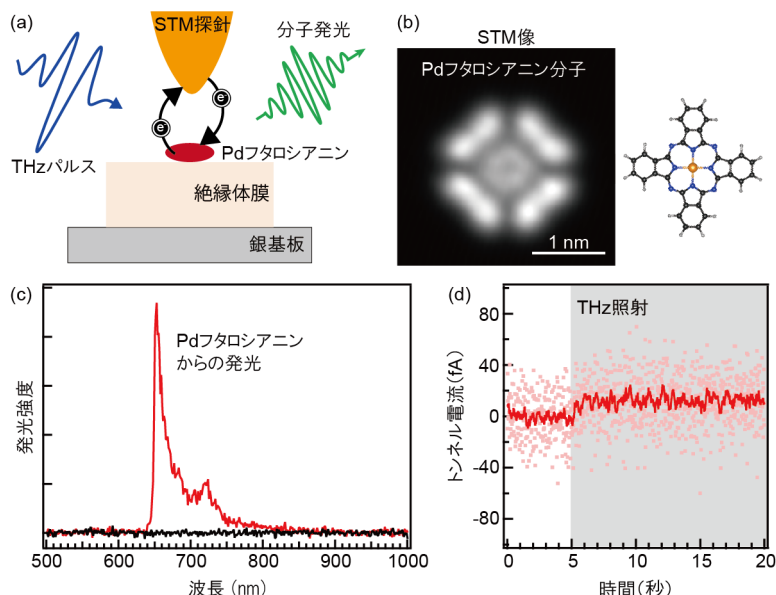


図 1 THz-光 STM を用いた単一分子発光測定

(a) THz パルス (青矢印) を STM に照射することで、STM 探針と分子間の超高速電荷移動を誘起し、分子内に励起子を形成した。励起子が消滅する際に生じる光 (緑矢印) を検出した。

(b) Pd フタロシアニン分子の STM 像。右側は Pd フタロシアニンの分子モデルであり、青丸は窒素、灰丸は炭素、白丸は水素、橙丸は Pd 原子を示す。

(c) Pd フタロシアニン分子の THz-光 STM スペクトル。赤線が THz パルス照射時のスペクトルであり、黒線が THz パルス非照射時のスペクトルである。660nm 近傍に分子由来の発光ピークが観測された。THz パルスの照射をしていないと発光ピークが現れないことから、THz パルスによって励起子が形成され、発光が生じたと考えられる。

(d) THz-光 STM スペクトル測定時におけるトンネル電流の経時変化。図中では 5 秒のタイミング (灰枠) で THz パルスが照射されているが、10 フェムトアンペア (fA、1fA は 1,000 兆分の 1 アンペア) 程度という非常に微小な電流しか流れていないことが分かる。

次に、THz パルスの波形を変えると、発光現象がどのように変化するかを調べました。THz パルスの波形はキャリアエンベロープ位相¹⁶⁾という物理量で表現することができます。国際共同研究グループは、浜松ホトニクス社が開発した、キャリアエンベロープ位相を変えられる光学素子である THz 位相シフタを利用して THz パルスの波形を制御しました (図 2a)。キャリアエンベロープ位相を変えながら、分子からの発光強度を測定した結果 (図 2b)、THz パルスの波形を制御することで発光強度が変化することが観測され、位相が 210° 付近で最大の発光強度となりました。

このときの THz パルスの波形 (図 2c) から、2.5ps 付近に現れるサブピーク (赤色部分) で分子の LUMO に電子が注入されて分子が一時的にマイナスの帯

電状態となり、3.5ps 付近のメインピーク（青色部分）で分子の HOMO から電子が引き抜かれて正孔ができたことで励起子が形成されたと考察しました。以上の結果から、THz パルスを用いた超高速かつ連続的な電荷注入によって分子の状態を制御したことにより、励起子を形成できたと結論づけました。

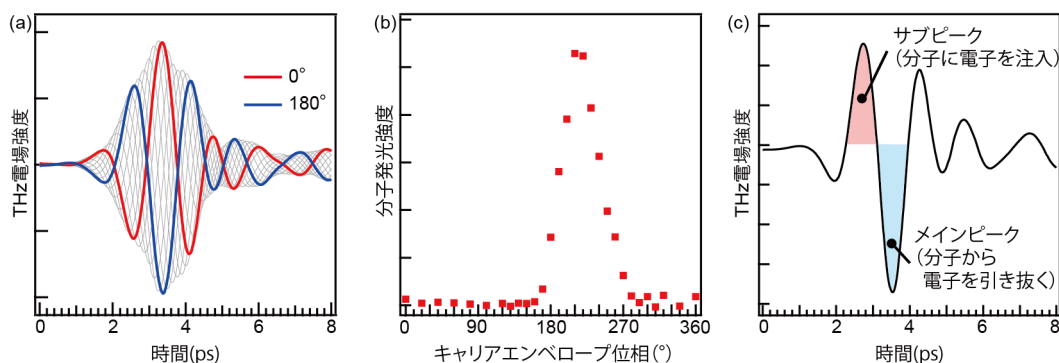


図 2 THz パルスの波形制御と励起子形成メカニズムの解明

(a) THz 位相シフタによる THz パルスの波形制御。キャリアエンベロープ位相を 0° から 360° まで連続的に変化させている。赤線が 0° (360°) の波形を示しており、3.3ps 付近のメインピークは STM に正方向（銀基板から探針へ向けた方向）の電場を印加する。反転した青線が 180° の波形を示しており、メインピークは STM に負方向の電場を印加する。

(b) 分子発光強度のキャリアエンベロープ位相依存性。キャリアエンベロープ位相を 0° から 360° まで連続的に変化させながら分子からの発光を測定し、強度をプロットした。210° 付近で分子からの発光強度が最大となった。

(c) 励起子形成メカニズムの模式図。図の黒線はキャリアエンベロープ位相 210° の THz パルス波形を示している。2.5ps 付近のサブピーク（赤）により分子の LUMO に電子が注入され、3.5ps 付近のメインピーク（青）により分子の HOMO から電子が引き抜かれた結果、励起子が分子内に形成されたと考察した。

最後に、二つの THz パルスを準備して、一つ目の THz パルスと二つ目の THz パルスの間（THz ダブルパルス間）の時間間隔を制御しながら発光測定を行ったところ（図 3a）、発光強度が約 1ps の周期で変動していることが観測されました。この変動は分子の運動によるものであると考えられます。一つ目の THz パルスによって分子の振動が引き起こされた結果（図 3b）、STM 探針と分子の間の距離が変わることで電荷移動の確率が変調されます。その結果、励起子形成確率が変化したと考察しました。これは、THz パルスを超高速な時間領域で重ね合わせることで励起子の形成を制御できることを示しているとともに、THz-光 STM を用いることで単一分子レベルの超高速なダイナミクスに迫れることを意味しています。

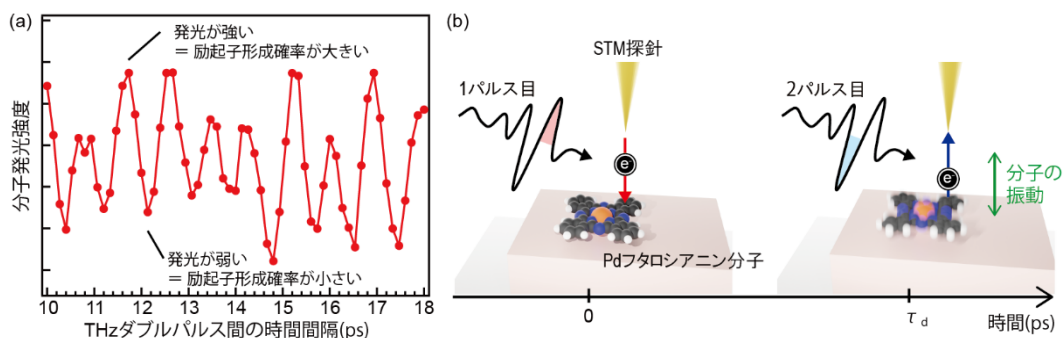


図3 THz ダブルパルスによる励起子形成の制御

(a) THz パルスを二つ準備し、THz ダブルパルス間の時間間隔を制御しながら分子発光強度を測定した結果。発光強度が約 1ps の周期で変動している様子が観測された。この結果は、THz パルスを時間領域で制御することで、超高速に励起子形成が制御可能であることを示している。

(b) THz ダブルパルス実験の模式図。1 パルス目の電荷注入が分子振動を誘起する。この分子振動によって Pd フタロシアニン分子と探針の距離が変動する。分子と探針の距離が近接したタイミングで 2 パルス目が STM に照射された場合、探針と分子の間の電荷移動確率が上昇することから、励起子形成確率が上がり、発光強度が大きくなる (図 3a の 11.6ps など)。一方で、分子と探針の距離が遠くなったタイミングで 2 パルス目が STM に照射された場合は、電荷移動の確率が減少することから、励起子形成確率が下がり、発光強度が小さくなる (図 3a の 12.1ps など)。従って、分子振動に対応した発光強度の変調が図 3a で見られたといえる。

今後の期待

本研究では、THz パルスと光 STM を融合させることで、現時点で極限ともいえる時空間分解能で分子の状態を調べる手法を確立しました。今回の研究では分子から生じた光を検出したただけでしたが、他のレーザー光源とも組み合わせることで、ラマン散乱現象^[7]やフォトルミネッセンス現象^[7]などさまざまな光学現象を高い時間分解能で測定できるようになると期待されます。

また、単一分子だけでなく、複数の分子が近接した状況での電荷や励起子のダイナミクスを調べることも展開できると考えられます。THz-光 STM により超高速で生じる分子のダイナミクスをナノメートルスケールで調べることができるようになり、有機発光ダイオードや有機薄膜太陽電池などの有機デバイス内における励起子の動的な挙動や、電子の授受が引き金となる酸化・還元反応の初期過程の研究に新たな知見を与えると期待されます。

論文情報

<タイトル>

Ultrafast on-demand exciton formation in a single-molecule junction by tailored terahertz pulses

<著者名>

Kensuke Kimura, Ryo Tamaki, Minhui Lee, Xingmei Ouyang, Satoshi Kusaba, Rafael B. Jaculbia, Yoichi Kawada, Jaehoon Jung, Atsuya Muranaka, Hiroshi Imada, Ikufumi Katayama, Jun Takeda, Yousoo Kim

<雑誌>

Science

<DOI>

10.1126/science.ads2776

補足説明

[1] 走査トンネル顕微鏡 (STM)

先端が原子スケールで先鋭な金属の針(探針)を測定表面に極限まで近づけたときに電流が流れるトンネル現象を測定原理として用いる装置。試料表面をなぞるように探針をスキャン(走査)して、その表面の形状を原子レベルの空間分解能で観測する。探針と試料間に流れる電流をトンネル電流と呼び、トンネル電流を検出し、その電流値に基づいて探針と試料間の距離を変化させることで画像化する。STMは、Scanning Tunneling Microscope の略。

[2] テラヘルツ (THz)

テラヘルツ (terahertz) 光とは、周波数 1 テラヘルツ (THz、1THz は 1 兆ヘルツ)、波長 300 マイクロメートル (μm 、 $1\mu\text{m}$ は 100 万分の 1 メートル) 程度の領域の光を指す。この周波数帯は電波と赤外光・可視光の周波数帯の狭間にあり、近年盛んに研究がなされている。本研究では、1 ピコ秒のパルス幅のテラヘルツ光を発生させ、STM と組み合わせた。

[3] 励起子

励起子とは、マイナスの電荷を持つ電子とプラスの電荷を持つ正孔が結び付いた準粒子である。この励起子が消滅するときに光が放出される。有機発光ダイオードや有機薄膜太陽電池などの有機デバイスにおいて、いかに励起子をうまく利用するかが機能向上において重要である。

[4] 帯電状態

分子に電子が注入されてマイナスの電荷を帯電した状態や、正孔が注入されてプラスの電荷を帯電した状態のこと。

[5] フロンティア軌道 (HOMO と LUMO)

分子軌道とは、分子中の電子の振る舞いを記述する波動関数のことである。その中でも、電子に占有されている分子軌道のうち最もエネルギーの高い軌道を最高被占軌道 (HOMO)、電子に占有されていない分子軌道のうち、最もエネルギーの低い軌道を最低空軌道 (LUMO) と呼び、これらをフロンティア軌道と総称する。フロンティア軌道は、分子の反応性や光学的な性質を支配している重要な分子軌道である。

[6] キャリアエンベロープ位相

光パルスの包絡線 (エンベロープ) に対する振動電場 (キャリア) の位相のこと。浜松ホトニクス社オリジナルの THz 位相シフタにより、本研究では 0° から 360° まで連続的にキャリアエンベロープ位相を制御した (図 2a)。例えば、図 2a の赤線の THz パルスはメインピークで正方向の電場を STM に印加すると定義すると、位相が 180° 回転した青線の THz パルスでは、STM に負方向の電場が印加される。

[7] ラマン散乱現象、フォトルミネッセンス現象

ラマン散乱現象は、物質に入射された光が散乱される際に、入射光と異なる色(波長)の光となり散乱される光学現象のことである。フォトルミネッセンス現象は、物質に光を入射してその物質を励起し、緩和する際に光が放出される現象のことである。これらの光の波長(エネルギー)は物質固有の性質を反映していることから、分析手法として広く用いられている。金主任研究員らは光 STM を用いて、これらの現象を単一分子レベルで調べてきた。

国際共同研究グループ

理化学研究所

開拓研究本部 Kim 表面界面科学研究室

研究員 木村謙介 (キムラ・ケンスケ)

研究員(研究当時) ラファエル・ハクルビア
 (Rafael B. Jaculbia)

(現 基礎科学研究院(韓国) Center for Quantum Conversion Research
 (IBS-QCR) リサーチフェロー)

上級研究員(研究当時) 今田 裕 (イマダ・ヒロシ)

(現 光州科学技術院(韓国) 准教授)

主任研究員 金 有洙 (キム・ユウス)

(東京大学 大学院工学系研究科 特任教授、光州科学技術院 教授、IBS-QCR
 センター長)

環境資源科学研究センター 技術基盤部門 分子構造解析ユニット

研究パートタイマー I (研究当時) 欧陽興梅 (オウヤン・シンメイ)

(現 創発物性科学研究センター 創発ソフトマター機能研究グループ
 テクニカルスタッフ I)

専任研究員 村中厚哉 (ムラナカ・アツヤ)

横浜国立大学 大学院工学研究院

助教 玉置 亮 (タマキ・リョウ)

(神奈川県立産業技術総合研究所 戦略的研究シーズ育成事業 常勤研究員)

助教(研究当時) 草場 哲 (クサバ・サトシ)

(現 東京都立大学 大学院理学研究科 物理学専攻 助教)

教授 片山郁文 (カタヤマ・イクフミ)

(横浜国大 半導体・量子集積エレクトロニクス研究センター 教授)

教授 武田 淳 (タケダ・ジュン)

(理研 開拓研究本部 Kim 表面界面科学研究室 客員主管研究員)

東京大学 大学院工学系研究科

助教 李 民喜 (イ・ミニ)

(理研 開拓研究本部 Kim 表面界面科学研究室 客員研究員)

浜松ホトニクス株式会社 中央研究所 企画部 研究企画グループ

主任部員 河田陽一 (カワダ・ヨウイチ)

蔚山大学（韓国） 化学科
 教授

鄭 載勲 （ジョン・ジェフン）

研究支援

本研究は、日本学術振興会（JSPS）科学研究費助成事業基盤研究（S）「位相制御近接場によるハイブリッド極限時空間分光の開拓（研究代表者：武田淳）」、同学術変革領域研究（A）「動的エキシトンの学理構築と機能開拓」の公募研究「ドナー・アクセプターモデル二次元系における動的エキシトンの極限時空間計測（研究代表者：木村謙介）」「コヒーレント分子振動誘起による電荷分離エキシトンの時空間制御（研究代表者：木村謙介）」、同若手研究「THz-光 STM を用いた帯電が誘起する分子ダイナミクスの可視化と制御（研究代表者：木村謙介）」、同基盤研究（S）「原子スケール分光による分子科学の新展開（研究代表者：金有洙）」、同基盤研究（A）「サブサイクルテラヘルツ近接場分光：超高速ダイナミクスの可視化と制御（研究代表者：武田淳）」、同基盤研究（B）「らせん構造をもつフタロシアニン系化合物の合成と機能開拓（研究代表者：村中厚哉）」、National Research Foundation of Korea 「Computational study on controlling the reactivity of single atom catalysis（研究代表者：鄭載勲）」、三菱財団「テラヘルツ電場駆動 STM による単一分子発光の検出と制御（研究代表者：武田淳）」、天田財団「電場駆動 STM による極限時空間自在ナノ加工技術の開拓（研究代表者：武田淳）」による助成を受けて行われました。

発表者・機関窓口

<発表者> ※研究内容については発表者にお問い合わせください。

理化学研究所 開拓研究本部 Kim 表面界面科学研究室

研究員 木村謙介 （キムラ・ケンスケ）

上級研究員（研究当時） 今田 裕 （イマダ・ヒロシ）

主任研究員 金 有洙 （キム・ユウス）

（東京大学 大学院工学系研究科 特任教授）

横浜国立大学 大学院工学研究院

助教 玉置 亮 （タマキ・リョウ）

教授 片山郁文 （カタヤマ・イクフミ）

教授 武田 淳 （タケダ・ジュン）

浜松ホトニクス株式会社 中央研究所

主任部員 河田陽一 （カワダ・ヨウイチ）

<機関窓口>

理化学研究所 広報室 報道担当

横浜国立大学 総務企画部 リレーション推進課 広報担当

東京大学 大学院工学系研究科 広報室

浜松ホトニクス株式会社 コーポレートコミュニケーション部

野末迪隆 (ノズエ・ミチタカ)
