

研究最前線「エネルギー移動の単分子レベル計測に成功」より

研究最前線 ⑫

## 匂いに対する神経活動と行動を 数理モデルでつなぐ

研究最前線 ⑯

## エネルギー移動の 単分子レベル計測に成功

エネルギー変換デバイスの性能を飛躍的に向上させる

記念史料室から ⑩

## 理研で活躍した女性科学者のパイオニアたち (前編)

FACE ⑫

究極のドラッグデリバリーシステムを目指す研究者

TOPICS ⑬

- ・企画展「理化学研究所百年」開催のご案内  
お弁当箱から二ホニウムまで
- ・「科学道100冊フェア」開催中!
- ・「nano tech 2017 第16回 国際ナノテクノロジー  
総合展・技術会議」出展のお知らせ
- ・革新知能統合研究センター 新研究室主宰者の紹介

原酒 ⑯

私の花の楽しみ方

太陽電池や有機ELなどのエネルギー変換デバイスでは、エネルギーが分子間を移動してデバイスの特性が現れる。

しかし、そのエネルギー移動を単分子レベルで計測することは、これまで不可能だった。

Kim表面界面科学研究室の金有洙主任研究員たちは、走査型トンネル顕微鏡 (STM) により、単分子の吸収分光に世界で初めて成功。その分光技術を駆使して、エネルギー移動を単分子レベルで計測することにも成功した。「この手法により、分子をどのような配置や方向で並べればエネルギー移動の効率が高くなるか調べることができます」

そう語る金主任研究員たちは、太陽電池や有機ELの研究者たちと共同研究を始めている。

# エネルギー移動の単分子レベル計測に成功

## エネルギー変換デバイスの性能を飛躍的に向上させる

### ■ STMで単分子を見る

STMでは、探針と呼ばれる細い針を固体表面から1nm (10億分の1m) ほどの距離に近づけて電圧をかける。するとトンネル電流という特殊な電流が流れる。そのトンネル電流を計測しながら探針で固体表面をスキャンすることで、固体表面を構成する原子を見たり電子状態の分布を地図のように描いたりすることができる。「私たちがSTMで見ているのは、固体表面だけでなく、単独の分子です」と金主任研究員(図1)。

母国・韓国のソウル大学で化学を学んで修士課程を修了した金主任研究員は1996年来日。光触媒の研究で有名な東京大学の藤嶋昭教授(現東京理科大学学長)の研究室で学んで学位を取得後、1999年に理研に入り、川合真紀主任研究員(現分子科学研究所所長)が主宰する表面化学研究室の博士研究員となった。

そこでSTMの技術開発を進めた金主任研究員たちは2002年、単分子の分子振動を引き起こし、化学反応を制御する

ことに成功した。

「金属表面に分子を載せ、探針からトンネル電流を流し、電子を注入します。すると電子のエネルギーで、分子を構成している原子同士の化学結合の距離が伸び縮みします。それが分子振動です。分子振動は分子の種類や、周囲にある原子・分子などの環境によって変わります。分子振動を精密に計測することで、どの分子がどのような環境に置かれているのかを特定することができます。さらに私たちは、異なるエネルギーの電子を

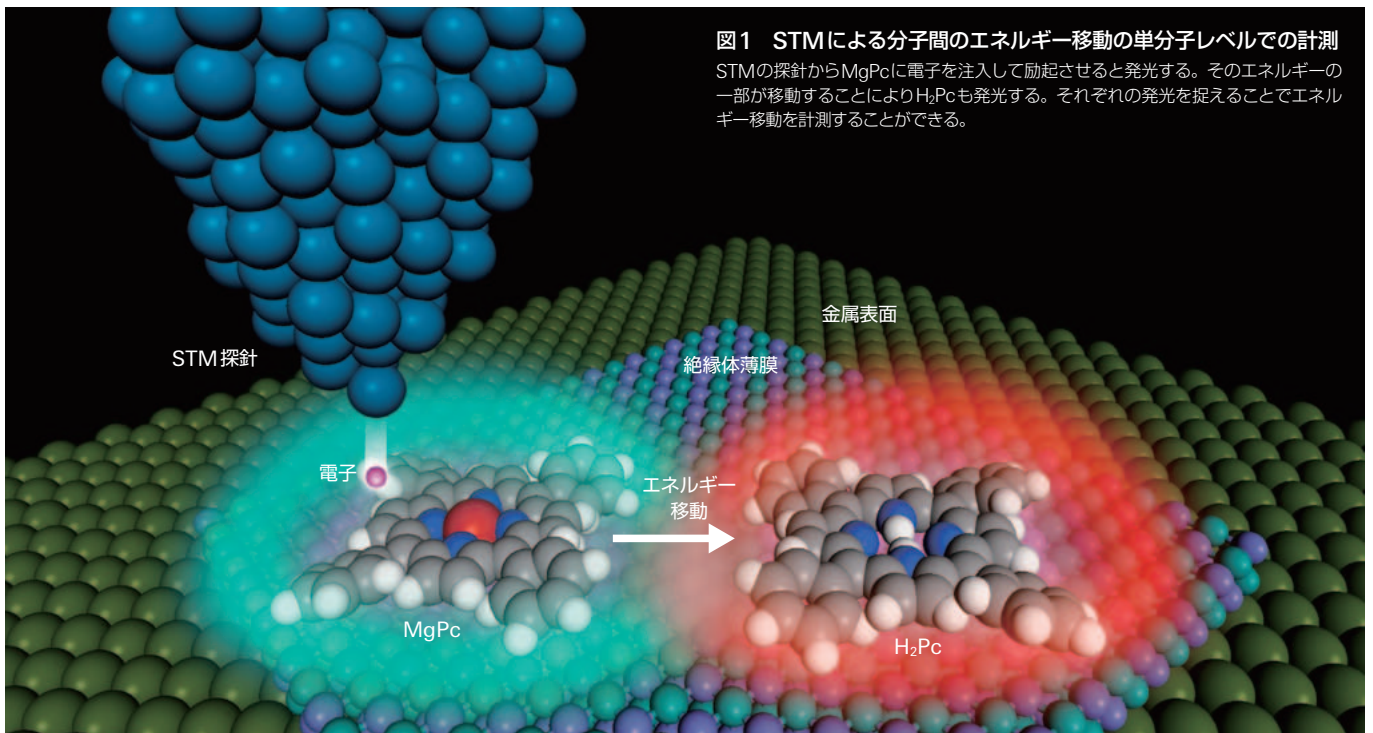


図1 STMによる分子間のエネルギー移動の単分子レベルでの計測  
STMの探針からMgPcに電子を注入して励起させると発光する。そのエネルギーの一部が移動することによりH<sub>2</sub>Pcも発光する。それぞれの発光を捉えることでエネルギー移動を計測することができる。

### 金 有洙 (キム・ユウス)

Kim表面界面科学研究室  
主任研究員

1968年、韓国・ソウル市生まれ。工学博士。ソウル大学自然科学部化学科卒業。東京大学大学院工学系研究科博士課程修了。1999年、理研川合表面化学研究室協力研究員。2010年、Kim表面界面科学研究室 准主任研究員。2015年より現職。



分子に注入して、形の違う分子に変化させることにも成功しました」

その後も金 主任研究員たちは、分子を任意の方向へ移動させたり、水分子1個を分解したりするなど、STMによる単分子の実験を進めた。

### ■ 世界初！ 単分子の吸収分光に成功

金 主任研究員は2010年、Kim表面界面科学研究室を立ち上げた。「そこで私は、STMで光と分子の相互作用を調べる研究を始めました」

分子が“吸収”したり“発光”したりする光の波長を調べることで、分子の性質や電子状態を知ることができる。そのような手法を“分光”という。

分子がエネルギーを受け取ると、分子中の電子はエネルギーが高い励起状態となる。やがて、元の基底状態へ戻るときに発光する。21世紀に入り、米国カリフォルニア大学アーバイン校の研究グループが、STMを用いた単分子の発光分光に成功した。しかしそれは技術的に難しく、ほかの研究グループは成功していなかった。「私たちは、世界で2例目となる単分子の発光分光に挑みました。しかし残念ながら2015年春、中国科学技術大学の研究グループに論文発表で先を越されてしまいました」

なぜ、単分子の発光分光は難しいのか。「それは単分子から出る光の強度が弱いからです。STMを用いた半導体などの固体表面の発光分光については、世界で5カ所以上の研究グループが成功しています。発光の強度を高めるために、固体表面に高いエネルギーを長い時

間与えて励起し続けても、壊れる心配はありません。一方、単分子は簡単に壊れてしまいます。単分子の発光強度を高めるためには、分子が壊れないように特定のエネルギーの電子をピンポイントで注入し続ける必要があります。さらに、単分子からの微弱な光を効率よく検出する工夫も必要です。それが技術的に難しいのです」

探針から電子を分子に注入しても、そのほとんどは、分子を載せている金属表面へ流れ、分子の励起には使われない。「私たちは注入した電子を分子にとどまりやすくするために、金属表面の上に薄い絶縁膜を敷きました。さらに、分子からの光をなるべく近い位置で効

率よく検出できるように装置をデザインしました」

2015年秋、STM発光分光の実験を続けていたKim表面界面科学研究室の今田 裕 協力研究員は、探針と分子の相対的な位置関係によって発光強度が変わることに気付いた。「さらに、探針の位置をいろいろと変えて発光を計測する実験を行うと、分子から少し離れた位置に探針を置いたときに光のスペクトルの一部にへこみが見えました」と金 主任研究員は振り返る。

「最初は、そのへこみの意味が分かりませんでした。私たちの研究室には実験家だけでなく理論家もいます。三輪邦之 訪問研究員と議論しているうちに、それ

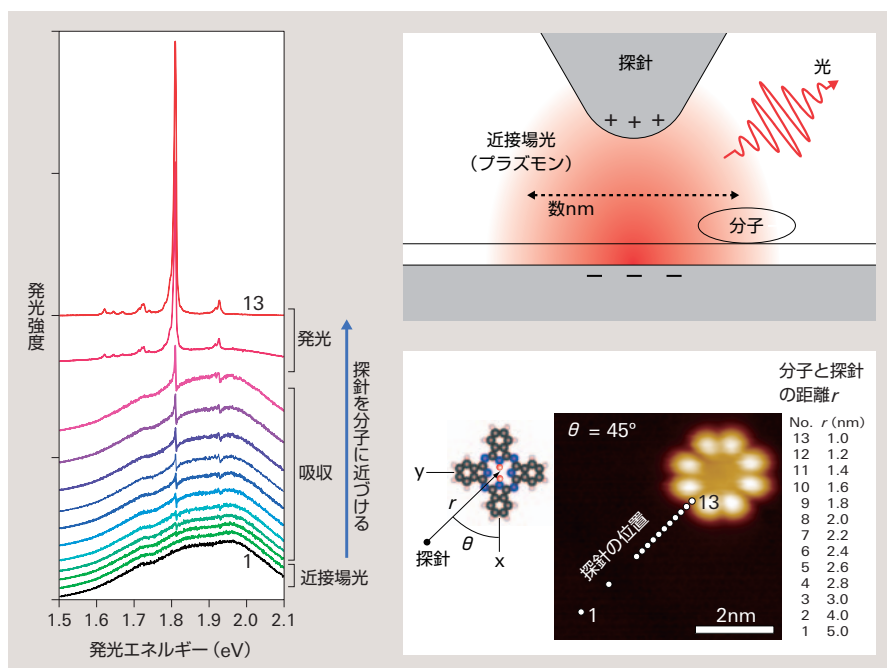


図2 STMによる単分子の吸収・発光分光

探針付近で近接場光が発生し、数nmサイズの光源となる。探針を分子に近づけていくと、分子が特定の波長の光を吸収し、スペクトルに小さなへこみが見れる。さらに近づけると、探針から分子に電子が注入されて発光し、スペクトルに大きな突起が見れる。

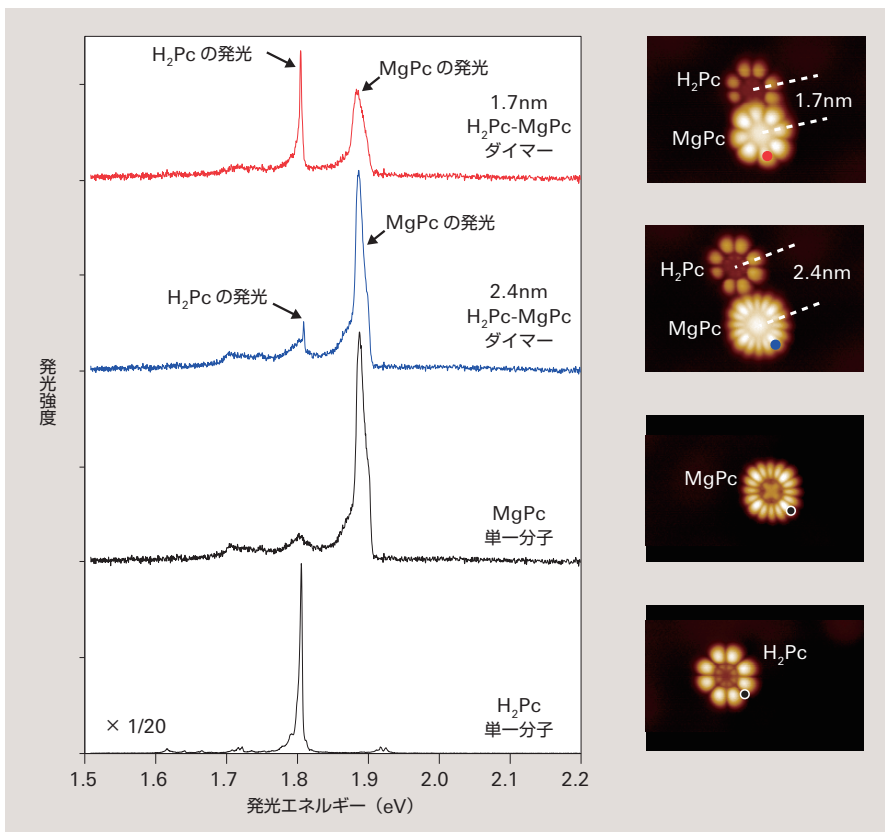


図3 分子間のエネルギー移動の計測データ

STMの探針からMgPcに電子を注入して励起させる。MgPcとH<sub>2</sub>Pcの距離を2.4nmから1.7nmに縮めると、MgPcの発光強度は弱く、H<sub>2</sub>Pcは強くなった。これはMgPcからH<sub>2</sub>Pcへのエネルギー移動の効率が高まったことを示している。

■ 分子の配置や向きで

エネルギー移動の効率が変わる

「私たちが本当にやりたかったのは、分子間のエネルギー移動を単分子レベルで見ることです」と金 主任研究員は語る。

金 主任研究員たちは2016年、単分子の発光分光と吸収分光の技術を駆使して、マグネシウムフタロシアニン (MgPc) とフタロシアニン (H<sub>2</sub>Pc) という分子間のエネルギー移動を単分子レベルで計測することに成功、その研究成果を英国の科学雑誌『Nature』に発表した。

STMの探針でMgPcに電子を注入すると、そのエネルギーで励起されて発光する。その光のエネルギーの一部がH<sub>2</sub>Pcへ移動すると、H<sub>2</sub>Pcも励起され発光する (図1)。

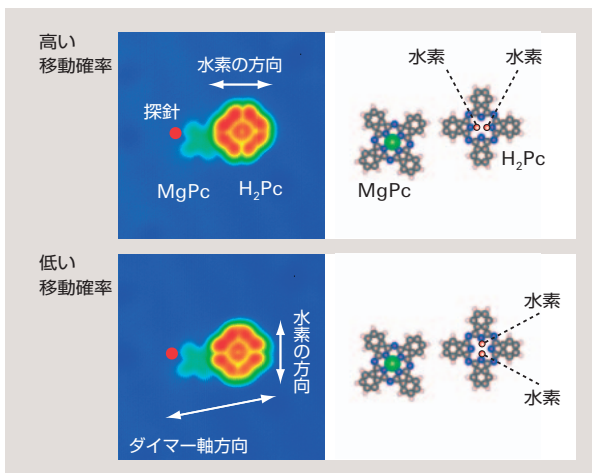
「私たちに、STMで分子を任意の位置に移動させる技術があります。MgPcとH<sub>2</sub>Pcの距離を変えて、それぞれの発光を計測しました。分子間の距離を近づけるとMgPcの発光強度は弱くなり、H<sub>2</sub>Pcは強くなりました。分子間の距離が短くなることでエネルギー移動の効率が高くなったのです」 (図3)

「さらに私たちは、分子同士の配置や向きによってもエネルギー移動の確率が変わることを、単分子レベルの計測で突き止めました」

H<sub>2</sub>Pc内部には2個の水素が並んでいる。それらの水素を結ぶ方向にMgPcが並んでいるとエネルギー移動の確率が高く、直交した方向にMgPcが配置しているとエネルギー移動の確率が低くなっ

図4 分子の配置・向きによるエネルギー移動確率の違い

H<sub>2</sub>Pc内の2個の水素が並んだ方向にMgPcがあると、MgPcからH<sub>2</sub>Pcへのエネルギー移動の確率が高く、直交した方向にあると確率が低いことが分かった。このような現象を、電子のエネルギー状態が遷移する際に分子内で電子が動く方向を表す“遷移双極子モーメント”の対称性で説明する理論がある。金 主任研究員たちはその理論を、分子内を動く電子軌道の可視化によって実空間で検証することに初めて成功した。



は単分子による光の吸収であることが分かりました」

単分子による光吸収を計測するには、分子程度の数nmサイズの微小な光源が必要である。可視光の波長は数百nmと分子サイズよりはるかに大きいので、そのような可視光源は存在しない。普通の光源では単分子の吸収分光は不可能だ。

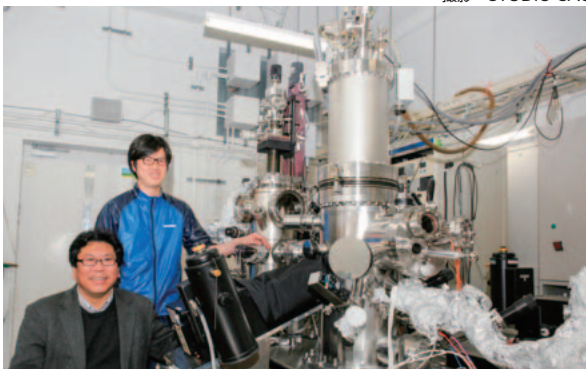
「STMの探針と金属表面の間に電圧をかけると、“近接場光”と呼ばれる特殊な光が出ます。それが数nmサイズの光源となります。探針が分子から遠く離

れた位置では、へこみのない近接場光からの発光スペクトルが見えます。そこから探針を分子へ近づけていくと、近接場光の特定波長の光を分子が吸収するようになり、スペクトルにへこみが現れます。さらに分子の直上まで探針を近づけると、電子が注入されて分子は励起され、強く発光します」 (図2)

金 主任研究員たちは、世界で3例目となる単分子の発光分光に成功するとともに、世界で初めて単分子の吸収分光に成功した。

## 分子間のエネルギー移動を単分子レベルで計測したSTM装置

金 有洙 主任研究員 (左) と今田 裕 協力研究員



た(図4)。「これは、どの角度から光を当てるかによって、分子のエネルギー吸収の仕方が変わるからです」

### ■ エネルギー変換素子の開発に貢献

金 主任研究員たちの計測手法は、太陽電池や有機ELなどのエネルギー変換デバイスの性能向上に大きく貢献すると期待されている。

「現在、有機合成の分野が大きく発展しています。例えば、九州大学の安達千波矢教授たちは、電気エネルギーを100%の効率で光に変換する有機EL用の分子を開発しました。しかし、それらの分子で有機ELをつくると変換効率が悪くなってしまうことがあるそうです。それは分子の配置や向きによってエネルギー移動の効率が低くなるからだと考えられます。そこで安達教授から、分子をどのように並べれば効率が高くなるのかSTMで調べてほしいとの依頼を受け、共同研究を進めています」

有機ELとは反対に、光を電気エネルギーに変換する太陽電池でも、有機分子を使う研究が進んでいる。理研創発物性科学研究センターでは、塗るだけで発電できる有機薄膜太陽電池の研究を進めている。その高効率化にも、STMの単分子分光の技術は貢献できるだろう。

「私が博士課程で学んだ光触媒は、光のエネルギーを利用して、水を電気分解して水素をつくったり、有害物質を分解したりするなどの化学反応を促進します。ただし、化学反応が起きる場所にエネルギーがスムーズに移動しないと反

応効率が低くなってしまいます。STMの計測で、どのような分子の配置や向きにすれば、最も効率よく光触媒の反応が進むかが分かるかもしれません」

二酸化炭素と水を原料にして炭水化物と酸素を生み出す植物の光合成では、光エネルギーを利用して高効率で化学反応が進む。「光合成の過程でも分子間のエネルギー移動が重要です」

現在、植物の光合成の仕組みに学び、二酸化炭素を材料にしてエネルギー物質を生み出す人工光合成の研究が盛んに進められている。光合成のエネルギー移動を、STMを使って単分子レベルで計測できれば、人工光合成の研究に大きなヒントを与えることになる。

### ■ 溶液中の酵素や電極の働きを単分子レベルで計測する

STMによる計測は、大気や溶液の中でも可能だ。タンパク質などの生体分子は水に満たされた細胞で働くので、その機能を調べるには溶液中で単分子を計測する必要がある。「私たちの研究室の横田泰之 研究員は、溶液中で起きる固体表面の電気化学反応をSTMで計測する実験を行っています。その技術と単分子の分子振動や近接場分光の計測技術を組み合わせた新しい装置を開発中です。その装置を使って、酵素が促進する酸化還元反応や、さらには、光合成で働く分子のエネルギー移動の計測にも挑戦していきたいと思います」

溶液中での単分子の計測は、電池の研究でも重要だ。「リチウムイオン電池の電極では、電解質との間で酸化還元

### 関連情報

- 2016年10月4日プレスリリース  
分子間エネルギー移動の単分子レベル計測に成功
- 「理研ニュース」2011年1月号「研究最前線」  
ナノの世界の本質に迫り、応用へつなげる

反応が起きます。それを原子・分子レベルで計測することで、電池の性能を向上させることができると期待されています。私たちは自動車メーカーとの共同研究により、そのための装置開発も進めています」

### ■ STM + 近接場光で時間分解能を高める

「STMによる単分子の分光技術の弱点は時間分解能が低いことです」と金主任研究員は指摘する。「それは探針から電子を超高速で分子に注入して、分子を瞬間的に励起させる技術が存在していないからです。光ならば分子を瞬間的に励起させることができます」

近接場光の第一人者である大阪大学の河田 聡 教授は、2015年まで理研光量子工学研究領域で近接場ナノフォトリクス研究チームを率いていた。「そのチームで主導的に研究を進めた早澤紀彦 専任研究員が私たちの研究室に移籍してきました。近接場光の技術は、STMによる単分子の分光技術ととても相性が良いのです。フェムト(1000兆分の1)秒レーザーという極めて短い時間の光とSTM探針で発生する近接場光を融合させて、分子を瞬間的に励起させる装置の開発も進める計画です。それにより、フェムト秒レベルの時間分解能で単分子の分光を目指します」

金主任研究員は、STMで個々の分子を見る技術を発展させて基礎研究に貢献するとともに、さまざまな応用分野との連携を深めていくつもりだ。

(取材・執筆：立山 晃/フォトンクリエイト)