

令和4年5月1日発行(毎月1回1日発行) 通巻852号 昭和15年4月18日第3種郵便物認可 CODEN:KAKYAU ISSN 0451-1964

C H E M I S T R Y

# 化学

MAY  
2022  
Vol.77

5

インタビュー・Interview

## 新・化学を 創ってゆく人びと

畠山琢次 教授に聞く

解説・Research article

塩基を添加しない  
クロスカップリング反応

研究物語・Research story

ダイヤモンドの双子  
「ポルクセン」誕生

解説・Research article

単一分子で生じる  
光電エネルギー変換

# 単一分子で生じる光電エネルギー変換 —原子分解能の光電流計測法ではじめて観測に成功!

今井みやび・金 有洙

国立研究開発法人理化学研究所開拓研究本部

**有**機太陽電池や光合成の光電変換を担う光誘起電子移動現象の理解には、その原子レベルでの観測が不可欠である。走査トンネル顕微鏡と波長可変レーザーを用いた新たな装置により、単一分子からの光電流を原子分解能で観測することにはじめて成功した。

## 光から電気へのエネルギー変換

昨今、持続可能な開発目標が設定され、太陽光などの再生可能エネルギー利用に関する研究はこれまで以上に重要視されている。太陽光を電気へとエネルギー変換（光電変換）する現象の一つに、「光誘起電子移動（photoinduced electron transfer; PET）」があげられる。この現象は光励起された分子からの電子移動を指し、有機太陽電池や光合成における光電変換を担っている。これまで太陽光エネルギーの高効率利用を目指し、光学分光法やPETによる光電変換の結果として生成される光電流を計測することで、さかんに研究されてきた。

とくに近年、PETの詳細を分子レベルで理解するため、局所的な光電流を計測する顕微鏡技術（光電流顕微計測法）が次つぎと開発され、PET効率と分子膜の局所構造を関連づけられるようになった<sup>1-3)</sup>。しかし、その空間分解能は個々の分子を判別できるほど十分ではなく、PET機構の詳細は

いまい・みやび ● 国立研究開発法人理化学研究所開拓研究本部基礎科学特別研究員、2019年東京大学大学院新領域創成科学研究科博士課程修了、博士(科学)、<研究テーマ>単一分子化学、励起状態のナノサイエンス、表面科学、<趣味>パドミントン、ピアノ、料理

きむ・ゆうす ● 国立研究開発法人理化学研究所開拓研究本部主任研究員、1999年東京大学大学院工学系研究科博士課程修了、博士(工学)、<研究テーマ>分子界面におけるエナジェティクス、<趣味> Notion

完全には解明されていない。二つの物質間で生じる電子移動は、両物質の波動関数の重なり合いに支配されるため、PET効率には原子レベルの構造変化が大きな影響を及ぼすと予想される。ゆえに、この現象を司る物理を解明するには、原子分解能での観測が本質的に重要であり、そのための手法開発が切に求められている。

## 走査トンネル顕微鏡を用いた励起状態の科学

筆者らは原子分解能での光電流計測を実現するため、走査トンネル顕微鏡（STM）に着目した。STMは、金属の針（探針）を試料表面に1 nm程度まで近づけると電流（トンネル電流、 $I_t$ ）が流れるトンネル現象を測定原理とする。探針-試料間の距離とトンネル電流値には密接な関係があるため、探針で試料表面をなぞりながら、探針-試料間に流れるトンネル電流値を計測することで、試料表面の凹凸を原子分解能で可視化できる（図1a左）。また、探針-導電性基板間に印加する電圧（サンプル電圧、 $V_s$ ）を制御することにより、試料分子の伝導特性を原子分解能で調べ、ある $V_s$ での伝導経路を $I_t$ の二次元マップによって可視化することも可能である。このように多くの分子の構造や伝導特性が、STMを用いることにより原子分解能で解明されてきた<sup>4-6)</sup>。

さらに、STMに光検出機構を融合した「光STM」が開発され、電子励起状態の分子も新たに研究対象となった<sup>7)</sup>。従来、分子の励起状態は光学分光法を用いて研究されてきたが、その空間分解能は光の回折限界（可視光域で数百ナノメートル）程度に制限されており、単一分子（~1 nm）の励起状態を高い空間分解能で調べることはできなかった。しかし光STMを用いれば、単一分子のエレクトロルミネッセンス<sup>8)</sup>や吸収分光<sup>9,10)</sup>が光の回折限界を超えて数ナノメートルからサブナ

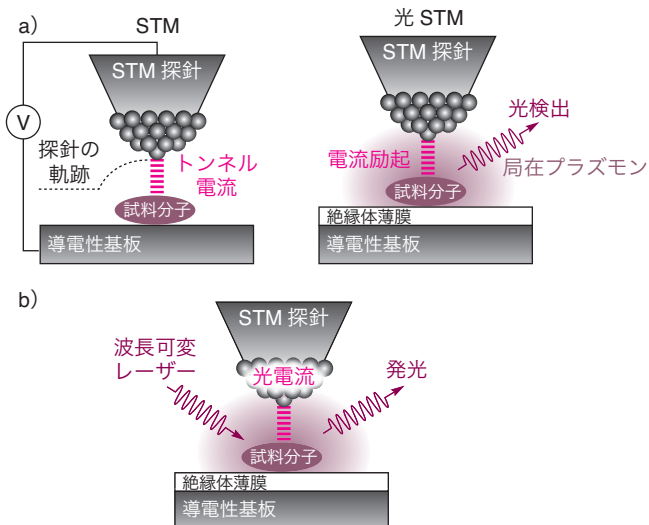


図1 走査トンネル顕微鏡 (STM) と光 STM の模式図  
 a) 従来の STM (左) と光 STM (右), b) 本研究で改良した光 STM.

ノメートルの分解能で可能である (図 1 a 右). 金属の探針と基板のあいだに存在する 1 nm 程度の隙間にトンネル電流を流すと, 局在プラズモン (近接場光) と呼ばれる自由電子の集団振動が励起される. この局在プラズモンは探針から数ナノメートルの領域に局在し, 探針近傍にある分子の発光・吸収シグナルを著しく増強する (光増強効果). 光 STM ではこの現象を利用することで, 単一分子の微弱な発光・吸収シグナルを高い空間分解能で計測できるのである.

光 STM を用いた単一分子発光分光法は 2003 年に Ho らによって開発され<sup>8)</sup>, 単一分子吸収分光法は 2016 年に筆者らが開発した<sup>9,10)</sup>. 以来, 光 STM 技術によって, 2 分子間共鳴エネルギー移動<sup>9)</sup> や三重項励起状態の選択形成法の発見<sup>11)</sup> など, 励起状態のナノサイエンスが切り拓かれている<sup>8~13)</sup>. 筆者らは, この光 STM 技術を応用することで, 単一分子で生成される光電流の原子分解能計測が実現できるのではないかと考え, 研究に取り組んだ.

### 原子分解能での光電流計測を実現<sup>14)</sup>

筆者らは単一分子で生成される光電流の検出を目指して, まず光 STM の改良を行った (図 1 b). この装置では, 単一分子で生成される微弱な光電流シグナルを検出するために, 二つの効果を利用して分子の光励起効率を最適化した. 一つは前述の光増強効果である. 金属ナノギャップに光照射することで, 光の電場を数桁増強できるようにした. もう一つは共鳴効果である. 光 STM に組み合わせる光源として, 狭線

幅の波長可変レーザーを選択し, レーザーのエネルギーを単一分子の共鳴エネルギーに一致できるようにした. この改良した装置を用いることで, マイクロ電子ボルト ( $\mu\text{eV}$ ) の高いエネルギー分解能で単一分子フォトルミネッセンス (PL) 計測と PL 励起分光法をはじめて実現した<sup>15)</sup>. 詳細は, 文献 15 をご覧いただきたい.

次に, この装置を用いて単一分子光電流計測に挑戦した. 試料には無金属フタロシアニン (FBPc, 図 2 a) を使い, 基板には 1 nm 程度の厚みの絶縁体薄膜 (NaCl 膜) で被覆した導電性 (銀) 基板を用いた (図 2 b). NaCl 膜は銀基板と分子間の相互作用を弱め, 分子本来の光学特性を保持するために用いた. 光電流検出において, 探針は局在プラズモンの位置決めに加え, 電極としての役割を果たすので, 分子の直上に設置した. この状態で 1.8 eV のレーザー光を照射したところ, この分子の PL が検出される一方で, 光 on 状態と光 off 状態での電流変化は検出できなかった. そこで, 探針を可能な限り垂直方向に分子へ近づけ, トンネル電流が流れる確率を大きくしたところ, 光照射による  $I_t$  値変化を観測することができた (図 2 c).

この電流増加が光励起された分子からの PET に由来するのかを調べるため,  $I_t$  値のレーザーエネルギー ( $h\nu$ ) 依存性を計測した (図 3). すると, 1816 meV 付近にピークが観測

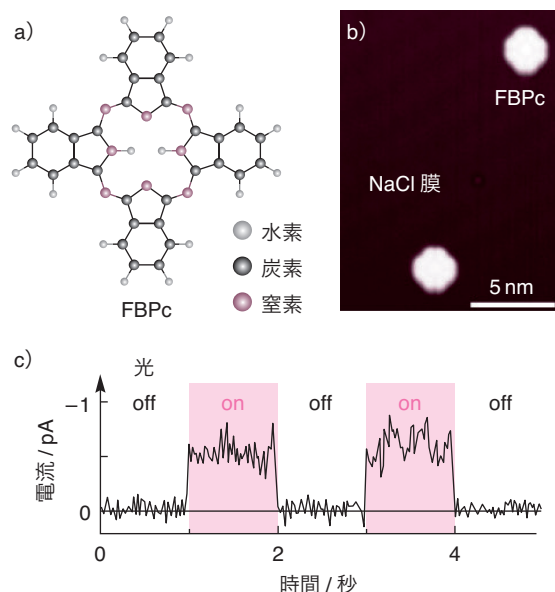


図2 光 STM による光電流計測

a) 無金属フタロシアニン (FBPc) の模式図. b) FBPc 分子の STM 像 (サンプル電圧  $V_s = 1.0$  V, トンネル電流  $I_t = 5$  pA). c) FBPc 単一分子上で計測した  $I_t$  時間変化. 光 off 状態と光 on 状態 (1.8 eV) を 1 秒ごとに切り替えた.

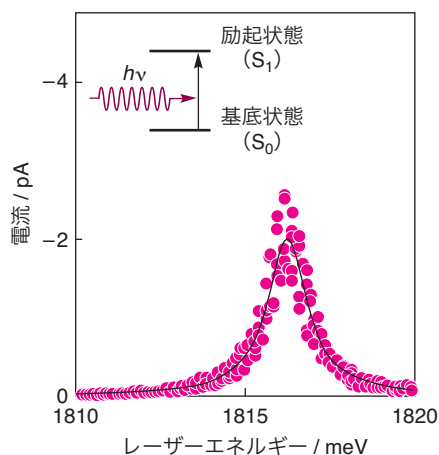


図3 電流値のレーザーエネルギー依存性  
 $V_s = -2.0\text{ V}$ .

された。このエネルギーは分子がとりうる最もエネルギーの低い状態(基底状態,  $S_0$ )から第一電子励起状態( $S_1$ )への遷移エネルギーと一致することから<sup>10,15)</sup>, 観測した電流増加は光励起された単一分子からのPETによって生成される光電流だと結論づけた。なお, 観測された光電流ピークの半値幅は1.45 meVであった。このことは, この試料において光電流検出が可能な  $h\nu$  領域はわずかに数ミリ電子ボルトであり, 単一分子光電流計測の要がレーザーエネルギーの精密制御であることを示している。

次に, 光電流がどのような空間分布で流れるのか調べるため, 二次元マップ計測を行った。図4(a)左と右に示すのが, それぞれ  $V_s = -2.0\text{ V}$ , および  $0\text{ V}$  で計測した光電流像である。これらの電圧では, 光 off 状態のときには電流(暗電流)がほとんど検出されなかった。一方, 分子の励起エネルギーに調整したレーザー光を照射すると, 分子周辺に腹と節からなる4回対称の分布が現れた。この分布はFBPc分子のSTM像とよく似ていることから<sup>5,9,10,15)</sup>, 図4(a)に示す電流像は特定の分子軌道を介して流れる光電流に由来すると思われる。このように, 改良した光STMを用いることで, 単一分子光電流経路を原子分解能で可視化することにはじめて成功した。

これらの光電流像を詳しく見ると,  $V_s$ の減少とともに空間分布と伝導方向が変化していることがわかる。電流が流れる方向は  $0\text{ V}$ では基板から探針(正方向)だが,  $-2.0\text{ V}$ では探針から基板(負方向)であり, 電流反転が生じた。それぞれ, どの分子軌道を介して電流が

流れるのか特定するため, これらの光電流像をフロンティア分子軌道の形状と比較した。図4(b)に示すのが,  $-2.1\text{ V}$ と  $0.75\text{ V}$ で計測した暗電流像であり, それぞれ最高占有分子軌道(HOMO)と最低非占有分子軌道(LUMO)の状態密度分布を反映する<sup>14)</sup>。これらの暗電流像はともに分子周囲に八つの腹からなる4回対称の分布を示すが, 矢印で示す部位に違いがある。HOMOではこの部位は節であり電流はまったく流れないのに対して, LUMOではここに状態密度が存在しており電流が流れている。この違いに着目して図4(a)の光電流像を見ると,  $0\text{ V}$ では矢印部分は節であり全体的にHOMOに似た分布をしている。一方,  $-2.0\text{ V}$ ではこの部位に電流が流れており, 全体としてLUMOに似た分布を示している。この結果から,  $0\text{ V}$ での正の光電流生成においてはHOMOが,  $-2.0\text{ V}$ での負の光電流生成ではLUMOが支配的な役割を果たすのだと考えられる。

### 光電流の伝導方向が反転するとき、何が起きるのか？

図4(a)の結果は, 伝導方向が  $0\text{ V} \sim -2.0\text{ V}$ 間で正から負へと反転することを示している。この現象に注目して光電流の  $I_c$ - $V_s$ 計測<sup>14)</sup>を行ったところ, 電流値が正から負へ転じる電圧は  $-0.25\text{ V}$ 付近であると特定された。光電流の伝導方向が反転するとき, 原子スケールでは何が起きているのだろうか

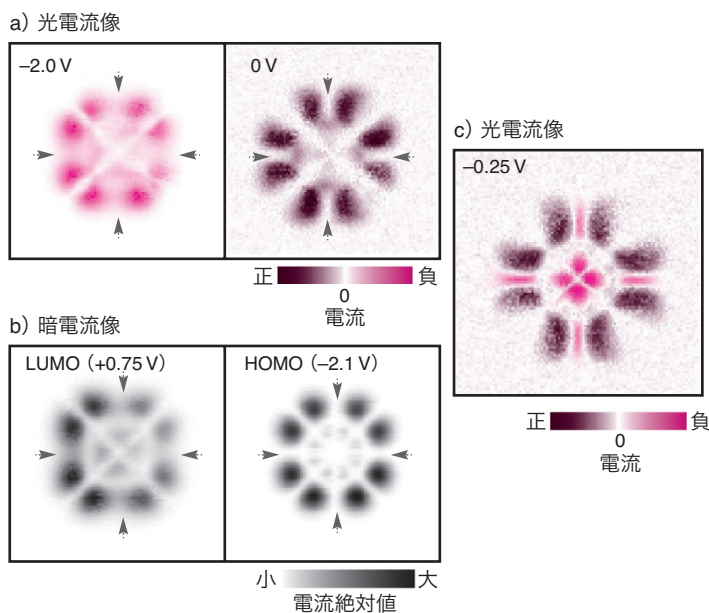


図4 FBPc単一分子を流れる電流の二次元マップ計測  
a, c) 光電流像 [(a)  $V_s = -2.0\text{ V}, 0\text{ V}$ , (c)  $-0.25\text{ V}$ ]. b) FBPc単一分子の暗電流像 ( $V_s = 0.75\text{ V}, -2.1\text{ V}$ ).

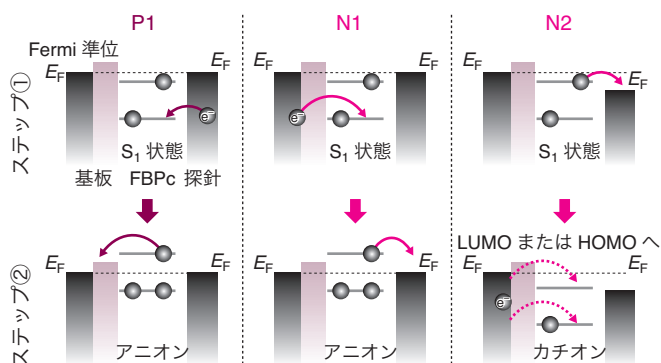


図5 光電流生成のメカニズム

か？このことを明らかにするため、 $-0.25\text{ V}$ での光電流像を観測した(図4c)。すると、反転を生じる電圧付近では分子内でまったく電流が流れないのではなく、正と負の電流が流れる領域が原子スケールで局在するという驚くべき結果が得られた。分子内の電流平均値はほぼゼロなので、この現象は原子分解能での計測が実現できたからこそ発見できたといえる。図4(c)の分布を詳しく見ると、正電流の分布はHOMOを反映した $0\text{ V}$ の光電流像と似ており、負電流の分布はHOMOよりもLUMOの状態密度が大きい領域に局在する。このことから、 $-0.25\text{ V}$ では正と負の光電流を引き起こす伝導プロセスが競合しており、どの分子軌道が探針と強く結合するかにより支配的なプロセスが決まるのだと解釈できる。

筆者らは光電流の理論計算から、電流反転が生じる電圧付近において、三つの光電流生成過程が存在することを見いだした(図5)。 $0\text{ V}$ では二つの過程が存在する。一つ目は正の光電流生成過程(P1)であり、これは、①探針から $S_1$ 状態のHOMO、②LUMOから基板への2段階電子移動過程である。もう一つは負の光電流生成過程(N1)であり、①基板から $S_1$ 状態のHOMO、②LUMOから探針への2段階電子移動過程からなる。電圧を下げ、 $-0.25\text{ V}$ 付近になると、探針のFermi準位が $S_1$ 状態のLUMOよりも低エネルギーとなる。すると、① $S_1$ 状態のLUMOから探針、②基板からHOMOまたはLUMOへの2段階電子移動過程からなる新たな負電流生成過程(N2)が開く。つまり光電流の伝導方向反転は、このN2という伝導過程の開閉に由来することが突き止められた。

今回の研究では、光STMに波長可変レーザーを組み合わせたオリジナルの装置を用い、単一分子からのPETによつ

て生成される光電流を原子分解能で観測することにはじめて成功した。光電流の空間分布の可視化によって、光電流生成に支配的な役割を果たす分子軌道が特定された。また、光電流の流れる方向が、電圧減少に伴い正からゼロを横切り負に反転し、反転が生じる電圧付近では、分子内の電流平均値はほぼゼロであっても、原子スケールでは分子内で正と負の光電流が流れることを見いだした。この結果は、電極位置を原子精度で制御することで、マクロスケールでは光電変換が生じない電圧においても光電流を取りだせる可能性を示している。これらの知見は、太陽電池などエネルギー変換デバイスにおける分子-電極界面の構造や電子状態をデザインするためのまったく新しい指針となり、エネルギー変換効率の向上に貢献することが期待される。

参考文献

1) D. Gerster, J. Reichert, H. Bi, J. V. Barth, S. M. Kaniber, A. W. Holleitner, I. Visoly-Fisher, S. Sergani, I. Carmeli, *Nat. Nanotechnol.*, **7**, 673 (2012). 2) R. Giridharagopal, P. A. Cox, D. S. Ginger, *Acc. Chem. Res.*, **49**, 1769 (2016). 3) J. R. O'Dea, L. M. Brown, N. Hoepker, J. A. Marohn, S. Sadewasser, *MRS Bull.*, **37**, 642 (2012). 4) J. Repp, G. Meyer, S. M. Stojković, A. Gourdon, C. Joachim, *Phys. Rev. Lett.*, **94**, 026803 (2005). 5) M. Imai-Imada, H. Imada, K. Miwa, J. Jung, T. K. Shimizu, M. Kawai, Y. Kim, *Phys. Rev. B*, **98**, 201403 (2018). 6) I. Zoh, M. Imai-Imada, J. Bae, H. Imada, Y. Tsuchiya, C. Adachi, Y. Kim, *J. Phys. Chem. Lett.*, **12**, 7512 (2021). 7) K. Kuhnke, C. Große, P. Merino, K. Kern, *Chem. Rev.*, **117**, 5174 (2017). 8) X. H. Qiu, G. V. Nazin, W. Ho, *Science*, **299**, 542 (2003). 9) H. Imada, K. Miwa, M. Imai-Imada, S. Kawahara, K. Kimura, Y. Kim, *Nature*, **538**, 364 (2016). 10) H. Imada, K. Miwa, M. Imai-Imada, S. Kawahara, K. Kimura, Y. Kim, *Phys. Rev. Lett.*, **119**, 013901 (2017). 11) K. Kimura, K. Miwa, H. Imada, M. Imai-Imada, S. Kawahara, J. Takeya, M. Kawai, M. Galperin, Y. Kim, *Nature*, **570**, 210 (2019). 12) Y. Zhang, Y. Luo, Y. Zhang, Y.-J. Yu, Y.-M. Kuang, L. Zhang, Q.-S. Meng, Y. Luo, J.-L. Yang, Z.-C. Dong, J. G. Hou, *Nature*, **531**, 623 (2016). 13) B. Doppagne, M. C. Chong, H. Bulou, A. Boeglin, F. Scheurer, G. Schull, *Science*, **361**, 251 LP (2018). 14) M. Imai-Imada, H. Imada, K. Miwa, Y. Tanaka, K. Kimura, I. Zoh, B. R. Jaculbia, H. Yoshino, A. Muranaka, M. Uchiyama, Y. Kim, *Nature*, **603**, 829 (2022). 15) H. Imada, M. Imai-Imada, K. Miwa, H. Yamane, T. Iwasa, Y. Tanaka, N. Toriumi, K. Kimura, N. Yokoshi, A. Muranaka, M. Uchiyama, T. Taketsugu, Y. K. Kato, H. Ishihara, Y. Kim, *Science*, **373**, 95 (2021).

いかにして  
研究費を  
獲得するか



いかにして研究費を  
獲得するか

——採択される申請書の書き方

G. M. Crawley, E. O'Sullivan [著]  
尾崎幸洋 [監訳] 櫻井香織 [訳]  
A5判・240頁・定価3960円

目からウロコ! の採択される申請書作成の  
ノウハウが満載、各章にto Doリストつき。

化学同人