走査トンネル顕微鏡発光分光法による 分子間エネルギー移動の実空間計測[†]

今田 裕¹・三輪邦之¹・今井みやび^{1,2}・河原祥太^{1,2}・木村謙介^{1,2}・金有洙¹

¹理化学研究所 ☎ 351-0198 埼玉県和光市広沢 2-1

²東京大学 ☎ 277-8561 千葉県柏市柏の葉 5-1-5

(2017 年 3 月 19 日受付; 2017 年 4 月 25 日掲載決定)

Real-Space Investigation of Intermolecular Energy Transfer by Scanning Tunneling Luminescence Spectroscopy

Hiroshi IMADA¹, Kuniyuki MIWA¹, Miyabi IMAI-IMADA^{1,2}, Shota KAWAHARA^{1,2},
Kensuke KIMURA^{1,2} and Yousoo KIM¹

¹RIKEN, 2-1 Hirosawa, Wako, Saitama 351-0198

²The University of Tokyo, 5-1-5 Kashiwanoha, Kashiwa, Chiba 277-8561

(Received March 19, 2017; Accepted April 25, 2017)

Energy transfer is an essential process in photosynthesis and various energy-harvesting devices. So far, nanoscale features of energy transfers are unknown because of the limited spatial resolution of conventional methods. We conducted a molecular-level investigation of energy transfers in molecular dimers consisting of a free-base phthalocyanine and magnesium phthalocyanine (H₂Pc and MgPc) by scanning tunneling luminescence spectroscopy. Local excitation of an MgPc with the tunneling current of a scanning tunneling microscope give rise to luminescence from a nearby H₂Pc as a result of energy transfer. We demonstrate the possibility of a single-molecule valve device for energy transfer, which is revealed by a blinking behavior of energy transfer. Moreover, a back-and-forth energy transfer was observed, where the energy was transferred from the second singlet state (so-called Q_y state) of H₂Pc to the first singlet state (Q_x state) of MgPc and finally to the first singlet state (Q_x state) of H₂Pc.

KEYWORDS : scanning tunneling microscope, luminescence spectroscopy, energy transfer, single molecule

1. は じ め に

分子間エネルギー移動は、光合成反応や太陽電池・光触媒・有機発光ダイオードなどのエネルギー変換デバイスの動作に不可欠な物理現象である。しかし、エネルギー移動は分子がナノスケールにまで近接した状況でのみ起こるため、従来用いられている光学顕微鏡などでは、数 100 nm という光学的手法の空間分解能の限界から、詳細は未解明であった。

分子間エネルギー移動のメカニズムには大きく分け

て、電荷移動 (CT: Charge transfer) と、共鳴エネルギー移動 (RET: resonance energy transfer) という二つの機構が知られている¹⁾。CT は分子同士の波動関数の重なり合いに基づくため、分子間距離が非常に小さいときにのみ生じる。また、CT が生じるには、エネルギーを与える分子 (Donor 分子) とエネルギーを受け取る分子 (Acceptor 分子) の分子軌道が、適切なエネルギー関係になっていることが条件となる。一方、RET は励起状態における分子間の双極子-双極子相互作用に基づいており、分子間距離が数 nm 以上離れ分子軌道に重なり合いがなくても生じるうえに、分子軌道のエネルギー関係に大きくは依存しない。RET が効率良く生じる条件は、Donor 分子の発光ピークと Acceptor 分子の吸収ピークの

[†] 第 36 回表面科学学術講演会 (2016 年 11 月 29 日~12 月 1 日) にて発表

E-mail : ykim@riken.jp

重なり合いが大きいことであると考えられている。このように、分子間エネルギー移動の詳細を調べるうえで、分子間距離、分子軌道のエネルギー位置関係、分子の光学特性が非常に重要な因子となる。従来の手法ではこれらの因子すべてを高精度に調べるのが困難であったため、分子間エネルギー移動の分子スケール空間分解能での詳細な研究はこれまで実現されていなかった。

物質の局所的な光学特性やエネルギーダイナミクスを調べる手法として、走査トンネル顕微鏡 (STM) のトンネル電流によって誘起される発光を検出する STM 発光分光法が近年注目を集めている。これまでに STM 発光によって、単一分子エレクトロルミネッセンス²⁻⁶⁾や分子間相互作用によるエネルギーの非局在化⁵⁾、表面バンドにおける電子の intervalley scattering⁷⁾、探針/真空/試料の界面近傍に局在するプラズモンと分子とのエネルギー移動⁸⁻¹⁰⁾などの様々なエネルギー変換現象が調べられている。

STM 発光の大きな特徴は、トンネル電流を励起源としていることで、他の励起源 (光や高速電子線) では得ることができない原子レベルの高い空間分解能で発光測定が実現されることである。さらに、STM をベースとしているため、試料の構造を観察することや電子状態を測定することも原子分解能で行うことができる。STM 発光は局所領域で起こるエネルギーダイナミクスを調べ

る理想的な実験プラットフォームであり、分子間エネルギー移動の研究へ応用が期待されていた。

今回我々は、STM 発光分光法を用いてフタロシアニン (H_2Pc) とマグネシウムフタロシアニン (MgPc) の間のエネルギー移動を実空間の高い分解能で詳細に調べ報告を行った⁶⁾。 H_2Pc 、 MgPc 二分子の中心間距離が数 nm に近接している H_2Pc - MgPc ダイマーでは、トンネル電流を流して直接励起している MgPc の発光に加え、エネルギー移動によって隣接する H_2Pc からの発光も観測された。さらに、従来の方法では観測されなかった、エネルギー移動のプリンキングや、連続して起きる双方向のエネルギー移動などの現象も新たに発見された。

2. 実験手法・試料作製

Fig. 1 (a) に二分子間エネルギー移動を観測する実験方法を示す。二つの異なる分子 (Donor 分子と Acceptor 分子) が隣接している異分子ダイマーにおいて、一方のみを STM のトンネル電流で励起して発光スペクトルを測定する。もしエネルギー移動が起きれば、直接トンネル電流によって励起されている Donor 分子の発光に加えて、直接励起されていない Acceptor 分子からの発光が検出される。

実験は低温 (4.6 K) で動作する超高真空 STM (Omicron) を用いて行った。STM ヘッドには集光用の光学

Fig. 1. (color online). (a) The setup of the experiment to investigate energy transfer between two different molecules. (b) Structures of H_2Pc and MgPc . (c) An STM image of the sample molecules on a three monolayer (ML)-thick NaCl(100) island on Ag(111), (sample bias voltage $V = 1$ V, tunneling current $I_t = 5$ pA, 65×32.5 nm²). (d) STM images of the H_2Pc - MgPc dimers with different intermolecular distances. (e) Scanning tunneling luminescence (STL) spectra of H_2Pc monomer, MgPc monomer, 2.4 nm dimer, and 1.7 nm dimer. For the measurement of the dimers, the STM tip was placed on the MgPc as indicated by dots in (d). The measurement conditions for H_2Pc monomer were $V = -2.3$ V, $I_t = 30$ pA, and exposure time $t = 1$ min, and those for others were $V = -2.1$ V, $I_t = 30$ pA, and $t = 1$ min.⁶⁾

レンズが組み込んであり、STM 発光シグナルは平行光として真空チャンバーの外に導かれ、グレーティング式の分光器を通り液体窒素冷却の CCD 検出器で発光スペクトルが測定される。STM 探針には電解研磨により作製した Ag 探針（曲率半径 100 nm 程度）を用いた。

試料分子としては、異なるエネルギーで発光することが知られている H_2Pc と MgPc [Fig. 1 (b)] を用いた。分子発光のクエンチングを防ぐため、基板には Ag(111) に成長させた 3 原子層の絶縁性 NaCl 薄膜を用いた。基板を低温 (<15 K) に保ち、 H_2Pc と MgPc を蒸着することで Fig. 1 (c) に示すような、NaCl 膜上に二種類の分子が分散されている試料を作製した。

分子間エネルギー移動の観測には、Fig. 1 (c) の点線で囲んだ領域のように、二種類の分子が近接しているものを選んで測定を行った。Fig. 1 (d) に示すように、STM の単一分子マニピュレーションを用いることで、分子間距離を原子精度で微調整が可能である⁵⁾。分子間距離が 2.4 nm の場合と 1.7 nm の場合で MgPc の見え方が変わるのは、分子間相互作用によって MgPc のスイッチング運動が抑制されたためである¹¹⁾。

3. 二分子間共鳴エネルギー移動の観測

Fig. 1 (e) に孤立した H_2Pc と MgPc および分子間距離が 2.4 nm と 1.7 nm の H_2Pc - MgPc ダイマーの STM 発光スペクトルを示す。ダイマーの場合は STM 探針を MgPc の上 [Fig. 1 (d) の点の位置] に置き測定を行った。孤立した MgPc のスペクトルは、1.89 eV に第一励起状態 (Q 状態と呼ばれる) からの発光ピークが見られ、低エネルギー側には分子振動由来の小さなピークが複数観測される。 H_2Pc の場合は、分子中心にある二つの水素原子の存在によって分子の対称性が四回対称から二回対称へ低下する。そのため、多くの金属フタロシアニンでは二重縮退している Q 状態が、分子の x 軸方向と y 軸方向に直交し偏極する Q_x と Q_y の二つの状態にスプリットする¹²⁾。したがって、 H_2Pc の STM 発光スペクトルには 1.81 eV に第一励起状態である Q_x 状態からの強い発光ピークと 1.92 eV に第二励起状態の Q_y 状態からの弱い発光ピークが観測される。1.81 eV よりも低エネルギー側には、 Q_x 発光の分子振動ピークが複数検出される。

分子間距離が 2.4 nm の H_2Pc - MgPc ダイマーでは、直接トンネル電流で励起している MgPc の発光に加えて、1.81 eV に H_2Pc の Q_x 発光ピークが観測された [arrows in Fig. 1 (e)]。この H_2Pc の Q_x 発光ピークは分子間距離が 1.7 nm に縮まるとより強くなり、それと同時に MgPc の Q 発光の強度が減少した。これは MgPc の Q 状態か

Fig. 2. (color online). (a) dI/dV spectra of H_2Pc and MgPc monomers. (b) Schematic diagrams illustrating the dynamic process. RET : resonance energy transfer.⁶⁾

ら H_2Pc の Q_x 状態へエネルギー移動が起きたことを示している。

エネルギー移動の機構を明らかにするため、走査トンネル分光法 (STS) を用いて、それぞれの分子の電子状態を調べた。Fig. 2 (a) は孤立した H_2Pc と MgPc の dI/dV スペクトルである。正負の試料電圧側の一つずつ、分子の最低空軌道 (LUMO) と最高被占有軌道 (HOMO) を共鳴トンネルするピークが観測された¹³⁾。 dI/dV スペクトルでは、 H_2Pc と MgPc は同程度のエネルギーギャップを持つが、分子軌道のエネルギー位置に関しては MgPc が H_2Pc と比べて 300 mV 程度高エネルギー側にシフトしていることが明らかになった。

STS 測定結果に基づき、 H_2Pc - MgPc ダイマーにおいてどのような電荷・エネルギーダイナミクスが生じているかを示すエネルギーダイアグラムを Fig. 2 (b) に示す。STM 発光測定電圧である -2.1 V では、 MgPc の HOMO から STM 探針に電子を引き抜き、金属基板 Ag(111) から NaCl 薄膜をトンネルし LUMO に電子が供給されることで MgPc 内に Q 状態が形成される。 MgPc と H_2Pc の分子軌道間には 300 meV のエネルギーバリアが存在し、 MgPc の HOMO から H_2Pc の HOMO へのホール移動はブロックされているため、CT によるエネルギー移動は生じない。つまり、エネルギー移動の機構としては双極子-双極子相互作用に基づく RET のみが許されていると結論付けられる。

4. エネルギー移動のブリッキング現象

Fig. 3 (a) に 1.7 nm の $\text{H}_2\text{Pc-MgPc}$ ダイマーの MgPc 上に STM 探針を置き、全く同じ測定条件で測定された二つの STM 発光スペクトルを示す。スペクトル 1 では直接励起されている MgPc の発光ピークだけが確認され、 H_2Pc へのエネルギー移動確率が非常に低い状態 (Low-RET state) であることを示している。一方、スペクトル 2 では MgPc の Q 発光の強度減少と H_2Pc の Q_x 発光の強度増加が起き、エネルギー移動確率が高い状態 (High-RET state) であることを示している。つまり、エネルギー移動の確率が時間的に一定ではなく変動 (ブリッキング) しているということを示している。

このようなエネルギー移動のブリッキング現象は、光学顕微鏡を用いた単一分子 FRET (Förster resonance energy transfer) 計測においても数多く報告され、Donor 分子と Acceptor 分子の間の距離が時間的に変動することで生じていると解釈されている。しかしながら、本実験では、分子間距離は原子精度で一定であることが STM 像観察によって確認されている。では、どのようなメカニズムでエネルギー移動がブリッキングするのであろうか？

$\text{H}_2\text{Pc-MgPc}$ ダイマーを 5 pA という非常に小さい電流

で励起した場合、High-RET state と Low-RET state を遷移する頻度はおよそ 1 分間に 1 度程度であり、追跡できるほどに遅い。さらに、STM 発光測定に用いる電圧 (−2.1 V) とは異なり、低い正電圧 (0.7 V) では系の状態に変化を起こさずに分子軌道を観察できる。そこで、まず短時間 (5~10 秒間) の STM 発光スペクトル測定によって系が High-RET state または Low-RET state のどちらにあるかを確認した後に、上記の状態間遷移が起こらない条件で STM 観察することで、High-RET state と Low-RET state の構造的な違いを見いだすことに成功した [Fig. 3 (b)]。High-RET state では H_2Pc 中心にある二つの水素分子の向きに沿った H_2Pc 分子の x 軸 [Fig. 1 (b)] が、ダイマーの長軸方向におおむねそろっている。一方、Low-RET state では、分子内水素移動^{14, 15)}によって、 x 軸がダイマー長軸方向と直交する方向に向くことが明らかになった。

つまり、 $\text{H}_2\text{Pc-MgPc}$ ダイマーにおけるエネルギー移動のブリッキングは、エネルギーを与える Q 状態に対して、エネルギーを受け取る Q_x 状態の方向が分子内水素移動によって 90° 回転することによって生じているということが明らかになった。この結果は、 H_2Pc が分子間エネルギー移動を on/off 制御する単一分子バルブとして動作する可能性を示している。

5. 連続して起きる双方向のエネルギー移動

これまでの、 $\text{H}_2\text{Pc-MgPc}$ ダイマーの MgPc を励起して STM 発光スペクトルを測定し、 MgPc から H_2Pc へのエネルギー移動の詳細を調べた。ここでは逆方向のエネルギー移動を調べるため、 H_2Pc 分子上に探針を置き STM 発光測定を行った。このように、空間的にどちらの分子を励起するかを選択することは従来の光を励起源に用いた実験では不可能であり、トンネル電流を局所励起源としている STM 発光に特徴的な測定である、

Fig. 4 (a) に孤立した H_2Pc 分子と $\text{H}_2\text{Pc-MgPc}$ ダイマーの H_2Pc 上に探針を置いて測定した STM 発光スペクトルを示す。 MgPc 分子が隣接することによって生じるスペクトル形状の変化をまとめると、1) 1.81 eV の Q_x ピークが二つに分裂し、2) Q_x ピークの積分強度が 1.6 倍程度大きくなり、3) MgPc の Q 発光ピークが 1.88 eV に現れ、4) H_2Pc の Q_y 発光ピークの強度が減少した。1) のピーク分裂に関しては、 H_2Pc の分子内水素移動によって取りうる二つの分子構造において、 Q_x 状態のエネルギーがわずかに異なることが理由で生じている⁶⁾。2)~4) の観測結果は、Fig. 4 (b) に模式的に示す $Q_y \rightarrow Q \rightarrow Q_x$ と連続して起きるエネルギー移動が生じていることを示唆している。

Fig. 3. (color online). (a) Two STL spectra measured at the point indicated in the inset ($V = -2.1$ V, $I_t = 5$ pA, $t = 1$ min) (b) Two STM images ($V = 0.7$ V) corresponding to the molecular configurations of high- and low-RET probability, respectively.⁶⁾

Fig. 4. (color online). (a) STS spectra measured on H₂Pc monomer and H₂Pc in the 1.7 nm MgPc-H₂Pc dimer (at the point in the inset) with $V = -2.3$ V, $I_t = 30$ pA, $t = 1$ min. (b) The schematic illustration of the back-and-forth energy transfer.⁶⁾

H₂Pc-MgPc ダイマーの H₂Pc 電流を流し励起すると、 Q_x 状態と Q_y 状態のどちらかが H₂Pc 分子内に形成される。 Q_x 状態が形成された場合、他の励起状態に比べエネルギーが低いことから Q_x 励起子は H₂Pc から移動せずにとどまっている。一方、 Q_y 励起子はエネルギーの低い MgPc の Q 状態へ共鳴エネルギー移動を起こし、引き続きさらにエネルギーの低い Q_x 状態へと共鳴エネルギー移動する。その結果、 Q_y 発光の強度が減少するとともに、 Q 発光が生じ、最終的に励起子が集まる Q_x 状態の発光強度が増加したと説明される。

6. ま と め

本研究では、STM のトンネル電流による局所励起によって誘起される STM 発光を分光計測することで、分子間エネルギー移動の詳細を解明した。エネルギー移動のプリンキング現象や連続して起きる双方向のエネルギー

移動などの新しい現象を発見し、STS 測定と STM による分子軌道の可視化によってそのメカニズムを明らかにした。このように、STM の持つ原子分解能構造観察や電子状態計測、単一分子マニピュレーション技術と、STM 発光による高精度の分光計測を組み合わせることによって、従来調べるのが困難であった局所領域で起こるエネルギーダイナミクスを研究することが可能となってきた。電荷分離や一重項分裂、三重項-三重項対消滅など、複数の分子がナノスケールまで近づいて起こるエネルギー変換現象は多く、今後の STM 発光による研究で詳細が解明されることが予想される。また、今後のさらなる STM 発光研究の発展によって、既知の現象の詳細を解明するだけにとどまらず、新しいデバイス開発に繋がる未知のエネルギー変換現象が見いだされることを期待している。

文 献

- 1) N.J. Turro, V. Ramamurthy and J.C. Scaiano : "Principles of Molecular Photochemistry" (University Science Books, California, 2009).
- 2) X.H. Qiu, G.V. Nazin and W. Ho : Science **299**, 542 (2003).
- 3) S.W. Wu, G.V. Nazin and W. Ho : Phys. Rev. B **77**, 205430 (2008).
- 4) C. Chen, P. Chu, C.A. Bobisch, D.L. Mills and W. Ho : Phys. Rev. Lett. **105**, 217402 (2010).
- 5) 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 and J.G. Hou : Nature **531**, 623 (2016).
- 6) H. Imada, K. Miwa, M. Imai-Imada, S. Kawahara, K. Kimura and Y. Kim : Nature **538**, 364 (2016).
- 7) H. Imada, K. Miwa, J. Jung, T.K. Shimizu, N. Yamamoto and Y. Kim : Nanotechnology **26**, 365402 (2015).
- 8) H. Imada, K. Miwa, M. Imada-Imai, S. Kawahara, K. Kimura and Y. Kim : Phys. Rev. Lett. **119**, 013901 (2017).
- 9) K. Miwa, M. Sakaue, B. Gumhalter and H. Kasai : J. Phys. : Condens. Matter **26**, 222001 (2014).
- 10) K. Miwa, M. Sakaue and H. Kasai : J. Phys. Soc. Jpn. **82**, 124707 (2013).
- 11) K. Miwa, H. Imada, S. Kawahara and Y. Kim : Phys. Rev. B **93**, 165419 (2016).
- 12) R. Fukuda, M. Ehara and H. Nakatsuji : J. Chem. Phys. **133**, 144316 (2010).
- 13) J. Repp, G. Meyer, S.M. Stojković, A. Gourdon and C. Joachim : Phys. Rev. Lett. **94**, 026803 (2005).
- 14) P. Liljeroth, J. Repp and G. Meyer : Science **317**, 1203 (2007).
- 15) T. Ikeda, R. Iino and H. Noji : Chem. Commun. **50**, 9443 (2014).