

O-06 今井 みやび

理化学研究所 Kim 表面界面科学研究室

miyabi@riken.jp



原子分解能での単一分子光電流チャネルの可視化

光励起された分子からの電子移動 (Photoinduced electron transfer: PET) は、光電流生成、光触媒反応、光合成といったエネルギー変換プロセスにおいて中心的な役割を果たす。太陽光エネルギーのさらなる高効率利用を目指して、PET は光学分光法や光電流計測によって盛んに研究が行われてきた。特に近年、光電流計測の顕微技術が開発され、PET 効率をナノスケールの局所構造と関連付けられるようになった(1,2)。しかし、その空間分解能は個々の分子を判別可能なほど高くはなく、得られるシグナルは不均一な局所構造のアンサンブル平均値となっている。二つの物質間の電子移動は、それぞれの電子波動関数の重なり合いに依存するため、原子スケールの構造変化が PET 効率に大きな影響を与えうる。従って、PET プロセスを支配する物理を解明するためには、原子スケールでの光電流測定が本質的に重要であり、光電流計測における空間分解能のさらなる向上が切に求められている。

本研究では、走査トンネル顕微鏡 (STM) と波長可変レーザーを融合(3)することで、単一分子接合で生成された光電流の原子分解能計測を実現した(4)。この装置は、二つの観点から分子の励起効率を最適化できる。一つはレーザーエネルギーであり、 μeV の精度で単一分子の吸収共鳴に調整可能である。もう一つは、光の電場強度であり、STM 探針と貴金属基板間に生じる局在プラズモンを利用することで、数桁増強することができる。本研究では、試料として Ag(111) 基板上の NaCl 絶縁体薄膜に吸着した無金属フタロシアニン (Free-base phthalocyanine: FBPc) 孤立分子を用いた。励起レーザーのエネルギーを精密に調整し、FBPc 単一分子を電子励起したところ、単一分子で生じる PET が光誘起トンネル電流として明瞭に検出された。STM 探針を分子上で二次元的に走査し、流れる光電流値をマップすることで、特定の分子軌道を経由する光電流チャネルを原子分解能で可視化することに成功した。発表では、これらの結果に基づき、単一分子接合における光電流生成メカニズムの詳細を議論する。

参考文献

- (1) J. R. O'Dea *et al.*, *MRS Bull.* **37**, 642 (2012).
- (2) R. Giridharagopal *et al.*, *Acc. Chem. Res.* **49**, 1769 (2016).
- (3) H. Imada, M. Imai-Imada *et al.*, *Science* **373**, 95 (2021).
- (4) M. Imai-Imada *et al.*, under review.