

## 研究終了報告書

### 「分子間コヒーレントエネルギー移動の時空間計測と制御」

研究期間：2018年10月～2022年3月

研究者：今田 裕

#### 1. 研究のねらい

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り、広く研究が行われている。その中でも、光合成系における量子力学的効果に関してはこの10年以上、非常に活発に議論がなされている。これは、2007年に2次元レーザー分光法を用いた時間分解計測から、光合成系において複数の分子が同時に励起状態にある量子コヒーレンスが分子間エネルギー移動に関与しており、それこそが光合成系がほぼ100%という驚異的な量子効率を実現する鍵であるという説が提唱されたことに端を発する(Engel et al., Nature 446 (2007) 782.)。しかしながら、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的手法では、数100 nmという空間分解能の限界から、その詳細に迫る事は困難であった。

これまでの研究において、原子レベルの空間分解能をもつ顕微鏡である走査トンネル顕微鏡(STM)と光照射・光検出を組み合わせた光STM技術が確立され、光STMに基づくさまざまな新しい分光手法が開発されてきている。具体的には、吸収分光やエレクトロルミネッセンス分光、フォトルミネッセンス分光、共鳴ラマン散乱分光が全て単一分子の感度でかつ1 nm以下の空間分解能で実現されている。さらに、光STMによる発光・吸収分光を用いて異種2分子間で起きる共鳴エネルギー移動の直接計測も実現されている。

一方で、これまでの光STMを用いた分光法では、励起源としてSTMのトンネル電流または連続発振のレーザー光が用いられるため、時間分解能が低くダイナミックな現象の時間平均が計測されている。従って、励起直後の非常に短い時間(数100 fsから数 ps)だけ保たれる量子コヒーレンスを直接計測し、それが与える分子間エネルギー移動への影響を解明するには、光STMをベースに高い時間分解能をもつ新手法の開発が必須である。

本研究では、短パルスレーザーを光STMに組合せ、極限の時空間分解能をもつ分光法を開発する。さらに、STMの分子移動技術を用いて構築されたモデル分子系に、開発した手法を適用し、分子間コヒーレントエネルギー移動の直接計測と制御を実現することを目的とする。

## 2. 研究成果

### (1) 概要

分子間コヒーレントエネルギー移動の詳細を解明するための技術として、研究者らが独自に開発してきた光 STM 装置に短パルスレーザー光を導入して、高い時空間分解能を有する新しい計測手法を開発することが本研究の基盤となる。これを実現するために、(A)連続発振(CW)レーザーを用いたレーザーナノ分光の実現、(B)パルスレーザーの導入、(C)ポンププローブ法による時空間分解計測の実現、と段階に分けて開発を進めてきた。これは次項に詳述するように、研究開始時点では各段階に解決すべき技術的課題があり、また、どれもまだ世界的に十分には確立されていない新しい技術となるため、各段階で結果をまとめて報告し、マイルストーンとなる研究成果を確保することを目指した方策であった。

(A)においては、基本的なレーザー分光を光 STM で実現し、想定以上の大きな成果を上げることができた。共鳴ラマン分光[代表論文 1]、フォトルミネッセンス分光[代表論文 2]、光電流計測[代表論文 3]を全て単一分子において初めて実現した。特に、フォトルミネッセンス分光では狭線幅の波長可変レーザーを用いることで高いエネルギー分解能を達成し、顕微鏡観察している物質の量子状態を詳細に調べられるようになった。エネルギー分解能と時間分解能は互いに相補的であり、本研究が目指すところである量子ダイナミクスを正しく理解するために不可欠な情報を得られるようになった点でも非常に重要な成果である。(B)では、(A)で確立した光 STM への光照射系へ改良を行い、パルスレーザーと CW レーザーを切り替えられる、つまり、時間分解計測とエネルギー分解計測を同一の系で実施することができるユニークなシステムを構築した。(C)においては、これまでに ps パルスでのポンププローブ法のセットアップが完了しており分子系での時空間分解計測に取り組んでいる。

### (2) 詳細

#### **研究テーマ A「CW レーザーを用いたレーザーナノ分光」**

本研究では、分子間コヒーレントエネルギー移動の詳細解明のために、高い時間分解能と空間分解能で分子間エネルギー移動を直接計測することを目指している。その要素技術として、研究テーマ A では、光 STM にレーザー光を導入する技術の確立に取り組んだ。また、単なる技術開発で終わらせることなく、学術的インパクトの高いと思われるいくつかの課題に取り組み、主に 3 本の論文発表を行った[代表論文 1-3]。以下では、これらの成果をまとめて説明を行う。研究者が開発を続けている光 STM の概念図を図1に示す。原子スケールで先鋭化された金属探針(STM 探針)の先端には、金属内の自由電子の集団振動(プラズモン)に由来する局在電磁場モード(近接場光)が誘起される。この近接場光は STM 探針先端近傍の数 nm の領域に局在しており、この近接場光を用いれば高い空間分解能で様々な分光計測が可能になると考えられる。一方で、近接場光がどのように物質と相互作用しているかに関しては、数 nm という近接場光の小ささ故に、その詳細を解明することは実験的に困難であった。特に、本さがけ研究を開始した時点では、外部から照射されたレーザー光が近接場光を介してどのように物質と相互作用するのか、基本的な理解が不十分であった。

さがけ研究において、レーザー照射系の構築と最適化を行い、共鳴ラマン分光[代表論文 1]、フォトルミネッセンス分光[代表論文 2]、光電流計測[代表論文 3]を全て単一分子において初めて実現した。共鳴ラマン分光では、近接場光が分子と相互作用して、分子内に分極が誘起され、それがラマン散乱光として検出される過程を解明した。また、ラマン散乱強度の空間依存性から、近接場光を介したラマン散乱の選択則を記述することに成功した。フォトルミネッセンス分光では、狭線幅の波長可変レーザーを用いて、マイクロ eV のエネルギー

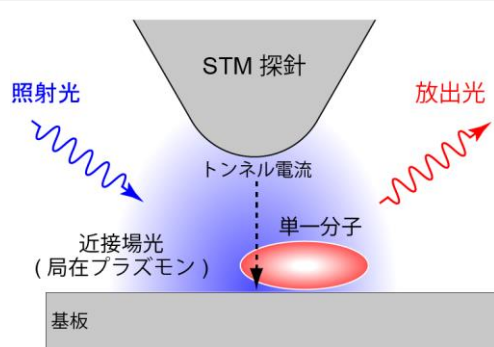


図 1 : 光 STM の模式図。STM を用いて原子分解能で試料観察を行い、トンネル電流や外部照射光への応答として放出される光を測定することで、原子・分子レベルの物質の性質を評価することができる。

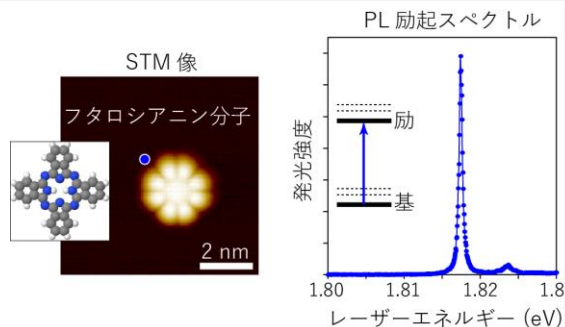


図 2 : 光 STM を用いた PL 分光。STM 観察している狙った単一分子の、電子・振動量子状態の精密な分析が実現された。

一分解能とナノスケールの空間分解能を合わせもつレーザーナノ分光の開発に成功した(図 2)。さらに、局在静電場のシュタルク効果によってエネルギー準位を精密制御できることも発見した。光電流計測では、世界で初めての原子分解能での光電流計測に成功し、単一分子内に存在する対向して流れる光電流チャンネルを発見した。また、この過程を用いれば、光励起状態の原子レベル可視化が可能になる事も見出した。

以上のように、研究テーマ A では光 STM にレーザー光を導入する技術の確立と最適化を行い、その有用性を幾つかのデモンストレーション実験で実証し、近接場光と物質の相互作用に関する新しい知見を得ることができた。

### 研究テーマ B「光 STM へのパルスレーザー導入」

単一分子分光として、発光やラマン散乱を用いた計測は実現され各分野で活躍しているが、これらの過程で単一分子感度が実現される理由は、励起光とシグナル光のエネルギーが異なり光学フィルターを使ってシグナル光のみを計測できるからである。これは励起光の減衰として測定される吸収分光には当てはまらず、吸収シグナルは非常に大きな励起光のゆらぎと競合し、分子数が少ない場合、ノイズに埋もれてしまう。このシグナルの分離の問題に加えて、励起光を集光して得られるスポット(可視光の場合は数 100 nm)に対して単一分子の吸収散乱断面積が小さいという事が問題となり、吸収分光の感度を上げる事は非常に困難であった。

一方で、励起とシグナルのエネルギーが一致していることから、吸収では狙った状態の情報を直接に取得することができるという大きな利点がある。つまり、高い時間分解能で系の時間発展を追跡するには、物質のエネルギー吸収過程を利用したポンプ-プローブ法が実現できることが最も望ましい。上記の問題点を克服し、吸収分光法において単一分子という高感度を実現するには、分子と相互作用させる光源の大きさを単一分子と同程度の大きさの 1 nm スケールまで小さくして、シグナルノイズ比を飛躍的に向上することが必要である。

本研究では、近赤外域のパルスレーザーを STM 探針先端に照射し、nm スケールの点光源の実現に成功している。

### 研究テーマ C「エネルギー移動の時空間分解計測」

研究テーマ A,B でレーザー照射技術とパルス点光源の開発を行った。研究テーマ C ではこれらを使い、分子間エネルギー移動の時空間分解計測に取り組んでいる。計測システム

の改良としては、ポンププローブ法を実現するために光遅延ステージの組み込みを行った。

今後、ポンププローブ法をまずは単一分子で実施して確立し、モデル分子系に適用して、分子間エネルギー移動の時空間追跡を実現する。

#### **当さがけ研究領域内外の研究者や産業界との連携**

さがけ「反応制御」領域の研究者でもある北海道大学の岩佐豪氏、大阪府立大学の石原一氏、余越伸彦氏、山根秀勝氏、分子研の三輪邦之氏らには理論的なサポートをしていただいた。試料分子の合成に関しては、理研の村中厚哉氏、東京大学の内山真伸氏、東京工業大学の福島孝典氏、庄子良晃氏、大阪大学でさがけ「自在制御領域」の石割文崇氏、九州大学の安達千波矢氏、土屋陽一氏らにご協力いただいた。また、実験装置の構築・改良に関しては、横浜市立大学の横山崇氏、理研の加藤雄一郎氏にご協力いただいた。このように本さがけ研究の遂行にあたり、多くの研究者に多大なる協力をいただき、さがけ研究を通じて研究ネットワークが形成された。

### 3. 今後の展開

今後の短期的(5年以内)な研究展開としては、生体由来分子系での分子間コヒーレントエネルギー移動の研究への発展に向けて、研究を進め始めている。これは生命活動における量子効果に関してより現実の系に近い系で検証する試みである。また、これまで真空中で加熱できる物質のみであった光 STM 測定の研究対象を、加熱に弱い生体由来分子まで大きく適用範囲を広げる試みでもあり、基礎科学的な観点から意義深い。

### 4. 自己評価

さがけ研究として開始した、分子間コヒーレントエネルギー移動の時空間計測と制御の達成に向けて、ベストを尽くしてこれたと考えている。研究開始時には、ほとんど先行研究の無かった光 STM によるレーザー分光を世界に先駆けて確立できたことが研究期間内での大きな成果である。一方で、先行研究がなかったことで、CW レーザーを用いたレーザーナノ分光(上記研究テーマ A)で予想外の新しい発見が相次ぎ、それらをまとめて論文発表する事に大きな労力が必要となったため、パルスレーザーを用いた実験が当初の想定よりも遅くなってしまった。パルスレーザーを用いた実験に関しても、現状で世界のライバルに先行していると考えられ、今後マイルストーン的成果を上げたいと考えている。

さがけ研究開始時点では世界の光 STM を先導する先頭グループの一つであったが、さがけ研究を通じて大きく研究を加速でき、世界トップに立つことができたと自負している。今後10年の間に、量子技術に直接的に貢献できるよう、さらに独自の研究を発展させたい。

### 5. 主な研究成果リスト

#### (1) 代表的な論文(原著論文)発表

研究期間累積件数: 9件

1. Rafael B. Jaculbia, Hiroshi Imada\*, Kuniyuki Miwa, Takeshi Iwasa, Masato Takenaka, Bo Yang, Emiko Kazuma, Norihiko Hayazawa\*, Tetsuya Taketsugu and Yousoo Kim\*. Single-molecule resonance Raman effect in a plasmonic nanocavity. Nat. Nanotechnol. 2020, 15, 105-110.

本研究では、波長可変レーザーを光 STM による分光計測に初めて取り入れ、単一分子共鳴ラマン分光に成功した。従来非常に強度の弱かったラマン分光の強度が、共鳴効果によって



数桁強くなり、高精度の計測が可能になった。単一分子の周辺でラマン散乱強度をマッピングし、その空間分布から近接場増強の共鳴ラマン散乱における選択則を解明した。

2. Hiroshi Imada\*, Miyabi Imai-Imada, Kuniyuki Miwa, Hidemasa Yamane, Takeshi Iwasa, Yusuke Tanaka, Naoyuki Toriumi, Kensuke Kimura, Nobuhiko Yokoshi, Atsuya Muranaka, Masanobu Uchiyama, Tetsuya Taketsugu, Yuichiro K. Kato, Hajime Ishihara and Yousoo Kim\*. Single-molecule laser nanospectroscopy with micro-electron volt energy resolution. *Science*. 2021, 373, 95–98.

本研究では、狭線幅の波長可変レーザーを光 STM に導入してフォトルミネッセンス分光を実現した。これによって、単一分子の電子状態や振動状態などの量子状態を、マイクロ eV のエネルギー分解能とナノスケールの空間分解能で精密に評価することが可能になった。また、局在静電場のシュタルク効果によってエネルギー準位を精密制御できることも発見した。

3. Miyabi Imai-Imada, Hiroshi Imada\*, Kuniyuki Miwa, Yusuke Tanaka, Kensuke Kimura, Inhae Zoh, Rafael B. Jaculbia, Atsuya Muranaka, Masanobu Uchiyama, Hiroko Yoshino and Yousoo Kim\*. Orbital-resolved visualization of single-molecule photocurrent channels. *Nature*. 2022, 603, 829–834.

本研究では、励起された単一分子が生み出す光電流を STM の探針を流れるトンネル電流として検出し、光電流計測において原子レベルの空間分解能を達成した。光電流の流れ方は分子軌道を強く反映しているが、印加電圧によって流れる電流の方向や空間分布が大きく変化することを見出した。さらに、空間平均的に見れば電流が 0 の電圧であっても、分子内には対向して流れる光電流チャンネルが存在することを新たに発見した。

## (2) 特許出願

研究期間全出願件数: 1 件 (特許公開前のもも含む)

## (3) その他の成果 (主要な学会発表、受賞、著作物、プレスリリース等)

### 受賞

1) Kim Yousoo, 今田裕

理研栄峰賞「単一分子ナノ分光法の開発と応用」理化学研究所

2) 今田裕

文部科学大臣表彰 若手科学者賞

「エネルギー変換ダイナミクスの原子スケール分光研究」

3) 今田裕、三輪邦之、今井みやび、木村謙介、金有洙

令和元年度 日本表面真空学会 会誌賞 (2019 年 10 月)

受賞論文: 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

表面科学 38, 455 (2019).

4) 今田裕

第 13 回日本物理学会若手奨励賞 (領域9)(2019 年 8 月)

「走査トンネル顕微鏡を用いた発光/吸収分光の開発と応用」

### 招待講演

5) Hiroshi Imada

“Precise investigation of the resonance state of a single molecule in a plasmonic nanocavity”  
Pacifichem 2021, Online Honolulu, Hawaii, USA, Dec. 16-21 (2021)

6) Hiroshi Imada

“Plasmon-exciton coupling at an STM junction: fundamental and applications for spatially-resolved single-molecule spectroscopy”

27th International Colloquium on Scanning Probe Microscopy (ICSPM27), Izu, Dec. 5-7 (2019)