



(0) 研究分野

分科会: 化学

キーワード: 走査トンネル顕微鏡、表面・界面、エネルギー移動・変換、
単分子化学・分光

(1) 研究背景と研究目標

固体表面および分子界面において生じる分子の量子状態励起とそれに伴うエネルギー移動・変換過程は、化学反応、拡散、脱離、さらには発光、光電変換、触媒反応といった多様な表面現象の素過程を支配している。しかし、これらの過程を分子一個の空間スケールで直接観測・制御することは、従来の分光手法では困難であった。表面界面科学研究室では、走査トンネル顕微鏡 (STM) を原子分解能の顕微鏡であると同時に、局所的な量子状態励起源として活用し、単一分子レベルでの分光・反応制御手法の開発を進めてきた。特に、光STM (photon-STM) を基盤とした単一分子発光・吸収・ラマン・光電流分光法の確立により、エネルギー変換過程を実空間かつ定量的に解析する道を切り拓いてきた。

本研究室の目標は、STMを用いた単一分子分光技術をさらに高度化し、分子界面における反応機構とエネルギー変換原理を原子・分子レベルで解明することである。これにより、量子状態制御に基づく新たな分子機能の創出と、次世代エネルギー・光機能デバイスの基礎原理構築を目指す。

(2) 2024年度成果と今後の研究計画

(A-1) 金属表面上における電子励起駆動型単一分子反応の研究

本研究では、Cu(111)表面に吸着したジアリールエテン (DAE) 単一分子に対し、走査トンネル顕微鏡 (STM) を用いたトンネル電子注入により誘起される反応過程を詳細に解析した。その結果、従来知られていた光誘起異性化とは本質的に異なる、環開裂反応とチオフェン環2位メチル基の脱水素反応が同時に進行する新規反応経路を発見した。STM観測により、一次脱水素体に対応する二つの吸着構造 (α , β) および二次脱水素体 (γ) を識別し、反応の非可逆性と基板との強い化学結合形成を実証した。さらにDFT計算およびSTMシミュレーションとの比較により、LUMO励起に起因する逐次反応メカニズムを定量的に解明し、金属表面上における単一分子反応制御の新たな枠組みを提示した。

今後の計画 本研究で確立した「トンネル電子誘起・分子骨格変換反応」という概念を基盤として、分子設計・基板選択・局所電子状態制御による反応選択性の体系的理解を進める。特に、他の光応答性分子や π 共役分子系へ対象を拡張し、可逆反応と不可逆反応の分岐条件を電子構造・吸着幾何の観点から明確化する。また、時間分解STMや光・テラヘルツ場との複合励起を導入することで、反応初期過程や中間状態のダイナミクス解明を目指す。これにより、固体表面上で動作する高安定・高耐久な単一分子スイッチや分子機能素子の設計指針を確立することを目的とする。

(A-2) 多重共鳴型TADF分子におけるフロンティア分子軌道の原子スケール可視化

多重共鳴 (Multiple Resonance, MR) 効果を利用した熱活性化遅延蛍光 (TADF) 分子 DABNA-1 を対象として、走査トンネル顕微鏡・分光 (STM/STS) を用いた単一分子レベルでのフロンティア分子軌道 (HOMO・LUMO) の直接可視化に成功した。Au(111)基板上に形成した単原子層NaCl絶縁膜を用いることで分子電子状態を金属基板から効果的にデカップリングし、Cl終端STMチップを導入することで原子分解能を飛躍的に向上させた。その結果、従来は理論計算や集合平均測定に依存していたMR-TADF分子における軌道分離構造を、実空間で明確に観測した。特に、HOMOおよびLUMOがヘテロ原子配置に起因して空間的に分離し、para位を中心に強く分布することを実験的に実証し、MR効果に基づく高振動子強度・狭帯域発光の電子状

態起源を分子一個のスケールで明らかにした。

今後の計画 本研究で確立した「単一分子STMによるMR-TADF分子の電子状態可視化手法」を基盤として、異なるヘテロ原子配置や縮環構造を有する次世代MR-TADF分子群へ研究対象を拡張する。特に、HOMO-LUMO分離の空間対称性、軌道重なり、界面相互作用が励起子生成・逆項間交差（RISC）過程に与える影響を体系的に解明することを目指す。また、光励起STMや時間分解分光との融合により、励起状態ダイナミクスや界面誘起電子状態変調の直接観測にも取り組む。これらの研究を通じて、分子設計指針と実空間電子構造を結び付け、超高効率・高安定有機発光材料の量子論的設計原理を確立する。

(A-3) 分子配向制御による単一分子反応選択性の解明

Cu(111)表面に吸着した同一分子が、吸着配向の違いによってトンネル電子誘起反応の選択性を大きく変化させることを、走査トンネル顕微鏡（STM）を用いて単一分子レベルで明らかにした。STM操作により分子の吸着配向を精密に制御し、それぞれの配向状態における反応確率および生成物を統計的に比較することで、反応経路が局所電子注入位置と分子幾何構造に強く依存することを実証した。さらに、第一原理計算との比較により、分子骨格の対称性破れが局所的な電子状態分布を変調し、特定の結合部位に反応性を集中させるメカニズムを解明した。本成果は、金属表面上における単一分子反応が、分子固有の化学性だけでなく、吸着配向という幾何学的自由度によって能動的に制御可能であることを示し、界面化学反応制御の新たな概念を提示した。

今後の計画 今後は、本研究で示した「吸着配向に基づく単一分子反応制御」という概念を発展させ、より複雑な多官能分子や π 共役分子系へと研究対象を拡張する。特に、分子回転・反転・並進といった吸着自由度と、トンネル電子注入位置・エネルギーとの相関を体系的に調べ、反応選択性を決定する支配因子を一般化することを目指す。また、光励起や局在電磁場との複合刺激を導入することで、電子励起と立体効果が協奏的に働く新たな反応制御スキームの構築に取り組む。これにより、表面上での単一分子合成、分子機能書き込み、さらにはナノスケール反応ネットワークの設計へとつながる基盤原理の確立を目指す。

(B) 金属電極界面における単一分子発光機構の解明

金属電極表面上に配置した単一分子からのSTM誘起発光（STM-induced luminescence）を対象として、分子-電極界面における電子状態と発光特性の関係を詳細に解析した。NaCl薄膜を介した分子-金属デカップリング構造を用いることで、分子固有の励起状態に由来する発光スペクトルを高い再現性で取得することに成功した。さらに、発光スペクトルのバイアス電圧依存性および空間分布解析から、励起子生成過程がトンネル電子注入と電極表面プラズモンの協奏的相互作用によって支配されていることを明らかにした。これにより、従来は集合平均的に議論されてきた有機分子の発光機構を、単一分子・単一界面の視点から定量的に理解することが可能となった。本成果は、分子発光特性が分子構造だけでなく、電極界面条件によって能動的に制御できることを示す重要な実証例である。

今後の計画 本研究で確立したSTM誘起単一分子発光計測を基盤として、異なる金属電極材料、絶縁層厚み、分子配向条件が励起子形成および放射緩和過程に及ぼす影響を体系的に解明する。特に、電極由来プラズモン場と分子励起状態の結合強度を制御することで、発光波長、量子効率、偏光特性の自在制御を目指す。また、時間分解STM発光分光や外部光励起との組み合わせにより、励起子生成から緩和・消滅に至るダイナミクスの直接観測にも取り組む。これらの研究を通じて、分子スケール発光素子やナノ光源の設計原理を確立し、分子オプトエレクトロニクスへの展開を図る。

(C) 極低温テラヘルツ走査ノイズ顕微鏡の開発と非平衡ホットエレクトロン温度のナノスケール計測

非平衡電子（ホットエレクトロン）の局所温度をナノスケールで定量計測することを目的として、極低温テラヘルツ走査ノイズ顕微鏡（Cryo-SNoiM）を新たに開発した。本装置は、テラヘルツ検出器を約5 Kまで冷却する検出チャンバーと、AFMおよび試料を独立して室温から約110 Kまで制御可能な測定チャンバーから成る二重冷却構造を採用している。この設計により、低温環境下においても高い安定性と再現性を確保しつつ、測定前の探針選別や光学系調整を可能とした。実証実験として、低温下で通電加熱されたナノ金属配線におけるホットエレクトロ

ン分布を可視化し、近接場信号の強度比を用いることで、調整パラメータを必要としない電子温度の定量導出に成功した。本成果は、従来困難であった極低温・非平衡電子系の熱輸送現象を直接観測する新たな計測基盤を確立したものである。

今後の計画 Cryo-SNoiMを用いた極低温ナノスケール熱計測を、分子デバイス、低次元物質、量子輸送系へと展開する。特に、電子—格子非平衡が顕著に現れる分子接合や二次元材料において、ホットエレクトロンの生成・拡散・散逸過程を実空間で追跡することを目指す。また、STM分光や光励起計測との融合により、電子励起状態とエネルギー変換過程を統合的に理解する計測手法の確立を図る。これにより、量子デバイス動作限界の解明や、低温環境下で機能する新規ナノ電子・分子素子の基礎原理創出へとつなげる。

(3) 研究室メンバー

(2024年度)

(主任研究員)

金有洙

(専任研究員)

早澤紀彦, 横田泰之, 宝田徹,

堀之内正枝

(研究員)

木村謙介, 加藤礼三

(基礎科学特別研究員)

今井みやび, 稲垣万貴, 田中慶大

(特別研究員)

小林柚子

(テクニカルスタッフII)

清水佳子

(理研スチューデント・リサーチャーM)

舘田匠馬

(研修生)

Hyungjun Park, Weijie Deng, 小粥徹,

宮本卓英, 南部大貴, 申宇美, Jaqin Wu,

Shunji Xia, 竹内環, 望月香佳, 舟岡颯太,

Joohee Oh, 福住友希, 兒玉寛俊,

山口慶志, 緒方里砂, 吉良優希, 岩本武大,

田近翼, 長井舜介, 牧野哲也, 呉聖珉,

越川剛暉

(アシスタント)

倉持千加子

(事務パートタイマーI)

倉光由美

(研究パートタイマーI)

長谷川志

(4) 発表論文等

1. Yuzu Kobayashi, Yasuyuki Yokota*, Yoshiaki Shoji, Sanjayan Sajisha, Colin J. Martin, Jun Takeya, Takanori Fukushima*, and Yousoo Kim*, “Fluorescence detection of tetraphenylporphyrin isolated on the Au(111) electrode enabled by tripodal molecules”, **J. Phys. Chem. C** 128 (2024) 15082-15090.
2. Hirokazu Sato, Taehwan Lee, Minhui Lee, Emiko Kazuma, Yousoo Kim, Jaehoon Jung, Kyoung Chul Ko and Tomoko K. Shimizu, “Simultaneous ring-opening and dehydrogenation of diarylethene induced by tunneling electrons”, **Chem. Phys. Chem.** (2025) e202400988.
3. Zewei Yi, Zhaoyu Zhang, Yuan Guo, Yuhong Gao, Rujia Hou, Chi Zhang*, Yousoo Kim*, and Wei Xu*, “Revealing the influence of molecular chemisorption direction on the reaction selectivity of dehalogenative coupling on Au(111): Polymerization versus Cyclization”, **ACS Nano** 18 (2024) 14640-14649.
4. Jaehyun Bae, Miyabi Imai-Imada, Hyung Suk Kim, Minhui Lee, Hiroshi Imada, Youichi Tsuchiya, Takuji Hatakeyama, Chihaya Adachi and Yousoo Kim, “Visualization of multiple-resonance-induced frontier molecular orbitals in a single multiple-resonance thermally activated delayed fluorescence molecule,” **ACS Nano** 18 (2024) 17987-17995.
5. Qianchun Weng*, Weijie Deng, Susumu Komiyama, Toru Sasaki, Hiroshi Imada, Wei Lu, Iwao Hosako, and Yousoo Kim, “Nanoscale thermal imaging of hot electrons by cryogenic terahertz scanning noise microscopy”, **Rev. Sci. Instrum.** 95 (2024) 063705, 1-8.

Supplementary



研究室集合写真（2025年4月28日）

Laboratory Homepage

<https://www2.riken.jp/Kimlab/index.html>