

原子分解能でみる分子間エネルギー移動

今田 裕 〈理化学研究所 Kim 表面界面科学研究室 himada@riken.jp〉

三輪 邦之 〈理化学研究所 Kim 表面界面科学研究室 kuniyuki.miwa@riken.jp〉

今井みやび 〈理化学研究所 Kim 表面界面科学研究室 miyabi@riken.jp〉

金 有洙 〈理化学研究所 Kim 表面界面科学研究室 ykim@riken.jp〉

分子の励起状態から始まるダイナミックな現象は、発光や光電変換、光合成、光触媒反応などのエネルギー変換“機能”の起源である。どのような機能が発現するかは、励起状態における複数のエネルギー散逸過程の競合によって決まり、したがって、機能性の向上にはエネルギー散逸過程の理解と制御が主要な課題である。

多くのエネルギー変換過程に関わる機構の一つとして、励起エネルギーを分子間で受け渡す分子間エネルギー移動がよく知られ、様々なエネルギー変換機能の制御に用いられている。例えば、光合成においては、光捕集タンパク質複合体中の色素分子の配列によって、反応中心と呼ばれる特定の場所に効率よくエネルギーを導くことが巧妙にデザインされている。分子間エネルギー移動はその重要性から広く研究が行われているが、分子がナノスケールに近接した状況でのみ起こるため、従来の伝播光を用いた計測では光の回折限界による空間分解能の制限から詳細なメカニズムや移動経路を解明することは困難であった。

このような中我々は、回折限界を超えてエネルギー移動を調べる手法として、走査トンネル顕微鏡 (STM) をベースとした単一分子発光・吸収分光法を確立した。STM 探針と金属基板の間に局在するプラズモンは、トンネル電流によって誘起することができ、エネルギー幅の広い STM 発光スペクトルを示す。この局在プラズモンを試料分子の近傍 (~2 nm) に近づけると、プラズモンから分子へのエネルギー移動 (分子による吸収) が生じ、プラズモンのブロードな発光スペクトルの上にシャープなディップとして分子の吸収特性が現れる。これは言わば、局在プラズモンという極小

の励起源を用いた新しい吸収分光であり、特定の励起状態を“空間的”に選択し計測することも可能とする。一方で、STM 探針を分子の上において直接電荷注入を行えば、エレクトロルミネッセンスが生じ、全く同じ分子の発光特性を測定できる。つまり、STM 探針をわずか 0.5 nm ほど動かすだけで、発光分光と吸収分光という 2 つの相補的な分光計測が可能となり、これを用いればエネルギー移動を可視化することができる。

本研究では、フタロシアニン (H_2Pc) とマグネシウムフタロシアニン ($MgPc$) の間で起こるエネルギー移動を原子分解能で測定しその詳細を解明した。 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 $MgPc$ の発光に加えて、分子間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。 H_2Pc と $MgPc$ のエネルギーレベル間には 300 meV ほどのバリアがあり、電荷移動によるエネルギー移動は起こりえない。単一分子発光・吸収分光法によって、 $MgPc$ の発光特性と H_2Pc の吸収特性の重なりを調べたところ、分子振動モードを介した共鳴が確認され、エネルギー移動の機構は共鳴エネルギー移動であると結論した。

このように、高い空間分解で構造観察、電子状態計測、光学計測を複合的に行うことで、空間平均的な方法では見出せなかったエネルギー移動の経路やメカニズムの解明が可能となる。この手法が様々なエネルギー変換の研究へ適用されることで、ナノスケールで進行する励起ダイナミクスへの理解が飛躍的に進展すると期待される。

—Keywords—

STM 発光分光：

走査トンネル顕微鏡 (STM) において、ナノスケールに尖鋭化された金属探針と試料との間に流れるトンネル電流によって誘起される発光を検出する研究手法。単一分子や原子レベルで、構造や電子状態だけではなく、光物性やエネルギー・電子ダイナミクスに関する情報を得ることが可能である。

分子間エネルギー移動：

分子の励起状態のエネルギーが、近接した分子へと移動する現象。近接する分子の状態遷移が近いエネルギー (周波数) をもつ場合に起きる共鳴エネルギー移動と、波動関数の重なりによって電子が移動する電荷移動の二つのメカニズムが知られている。光合成や太陽電池などの実現に大きな役割を果たしている。

局在プラズモン：

ナノスケールの金属構造に局在する電荷の集団振動モードであり、局在電場を伴うために光と相互作用が可能である。照射によって局在プラズモンを誘起すれば、光の回折限界を超えたナノ領域に実効的に集光することができる。局在プラズモンを用いることで様々な分光計測がナノスケールの空間分解能を実現している。

