

Kim表面界面科学研究室  
Surface and Interface Science Laboratory

主任研究員 金 有洙 (工博)  
KIM, Yousoo (Dr. Eng.)



キーセンテンス：

1. 金属表面や金属酸化物表面における単一分子の化学反応及び局所物性を制御する
2. 低次元分子界面を形成し、構造及び電子物性を調べる
3. ナノスケール表面・界面におけるエネルギー変換機構を解明する

キーワード：

単分子、局所スペクトロスコーピー、ナノ構造化学、ナノ構造形成・制御、表面界面、金属酸化物、エネルギー変換、ナノカーボン材料、表面・界面、走査プローブ顕微鏡

研究目的

エネルギーの移動や変換の過程を個々の分子や原子に対して詳細に記述することは、微小デバイスにおけるエネルギー利用の高効率化・高機能化、あるいは触媒表面における物質変換の効率向上を図る上で最も重要な要素の1つである。当研究室では、表面および界面におけるエネルギー移動・変換過程の学理を探究することを目指し、主に走査プローブ顕微鏡法による実験と密度汎関数法による理論計算の両面で、分子・原子レベル研究を行っている。今年度は、以下に挙げた4つの研究項目を中心に研究を推進した。(1) 固体表面における単一分子の化学反応及び局所物性の制御。(2) 低次元物質界面の形成および構造・電子物性の計測と制御。(3) 光-STMを用いた「光-電子」エネルギー変換に関する研究。

1. 固体表面における単一分子の化学反応及び局所物性の制御

① 金属と金属酸化物上における振動励起したCO分子のエネルギー伝搬過程の解明 (呉 準杓, Jaehoon Jung, Hyunseob Lim, 荒船 金 有洙)

振動励起に起因した吸着分子の基板上での移動や反応を含めたダイナミクスを主に調べた。これは表面上で吸着分子が示す振動励起とそのエネルギー緩和過程は表面化学反応の素過程と密接に関連しているためである。前回の報告において、我々はSTM-AS法を用いたAg(110)表面上におけるCO分子のホッピングメカニズムについてその詳細を調べた。その結果、我々はCO分子のホッピング現象がCO分子の内部伸縮振動モード( $\nu(\text{C-O})$ )の励起のみならず、分子の吸着によるCOと金属基板間伸縮振動モード( $\nu(\text{M-C})$ )の倍音モード励起によっても引き起こることを見つけた。この倍音モードの多段励起による吸着分子の移動は今まで報告の例がないものである。現在我々は、銀基板上に成長させたMgOの絶縁超薄膜における吸着CO分子のトンネル電子注入による表面ダイナミクスの解明を行っている。絶縁物状に吸着した分子は基板とのデカップルが起り、トンネル電子注入によって励起された分子の励起寿命が金属基板より長くなると期待される。そのために非弾性トンネル過程に起因するダイナミクスが金属基板より著しく現れることが期待できる。

② ナノギャップ電極と金属表面間に固定したリジット分子ワイヤにおける電子トンネル (Chun Ouyang, 今田 裕, 金 有洙)

異なる長さを持つ分子ワイヤ(HS-COPV<sub>2</sub>-SHとHS-COPV<sub>6</sub>-SH)を合成し、低温プローブにより無電解金めっきナノギャップ電極の研究とSTM測定による金属表面の研究を行った。安定したナノギャップ電極の作製プロセスを確立し、トップダウンプロセスの組み合わせによる電子ビームリソグラフィとボトムアッププロセスの無電解金めっき(ELGP法)により、ギャップ間距離およそ3.0 nmにおいて収率90%で制御することを可能にした。目標分子ワイヤはAu電極間に導入され、低温プローブシステムにより測定された。さらに、Au(111)表面にHS-COPV<sub>2</sub>-SH分子ワイヤとC<sub>8</sub>Sを混合した自己組織膜を作成し、表面観測を行った。高解像度の画像および発光スペクトルを得るためにHS-COPV<sub>6</sub>-SH分子ワイヤを選択し、Ag(111)表面上における測定を行った。

今後、ナノギャップデバイスにおいての温度と磁場の影響を調べ、実験について考察を行う。

③ 単一分子 STM-TERS の開発 (Rafael Jaculbia, 早澤 紀彦, 今田 裕, 金 有洙)

STM とラマン分光を融合した STM 先端増強ラマン分光法(STM-TERS)はラマン分光による高い化学感度を STM による高い空間分解能で得られる手法として注目されている。TERS は、これまで主に常温大気中環境下にて開発が進められてきたが、究極的な単一分子感度を目指す上では、大気中に含まれるガスや不純物分子種ですら大きな影響を及ぼす。そこで、今年度は、研究室において長く開発を進めてきた超高真空・極低温環境下 UHV-LT-STM の改造を進め TERS との融合研究に着手した。超高真空による上記の不純物による影響を抑制し、極低温により吸着分子および装置全体の安定化が期待できる。UHV-LT-STM にオリジナルの光学系を設計・導入し、波長 532 nm のレーザーによるラマン分光測定を可能とした。STM プローブはプラズモン励起を考慮し、銀チップを化学エッチングにより使用した。試料としては meso-Tetra-(3,5-di-*t*-butylphenyl) porphine (H<sub>2</sub>TBPP)を Ag(111)表面に吸着させ使用した。STM 測定により、自己組織化 2 次元膜構造と孤立分子を確認することができた。STM のその場測定環境かで、パルスバイアス印加や原子レベルでの表面への接触を駆使し積極的にプローブの先端形状を変化させることで、銀プローブのプラズモン共鳴を変化させ、さらにそのプラズモン共鳴の評価を STM 発光により確認制御した。532 nm 励起によるラマン測定波長にプローブのプラズモン共鳴を調整することにより H<sub>2</sub>TBPP の 2 次元膜構造および孤立単一分子から STM-TERS 信号を観測することに成功した。今後、さらなる光学系の最適化を進め、また、NaCl の絶縁膜を数層 Ag(111)上に成長させ、そこに分子を吸着させることで分子本来の特性を評価する。

④ アクティブ環境制御下における高安定性先端増強ラマン分光法の開発 (早澤 紀彦, 金 有洙)

先端増強ラマン分光法(TERS)は、ナノスケールにおける物質の形状と化学組成を評価可能な手法として、広く認識されだしている。数十ナノメートル程度の空間分解能を達成できる装置として TERS は数社から製品化もされつつあり、アプリケーションの開拓が多く研究者により報告されつつあるが、基礎科学的見知からは、さらなる高空間分解能の向上と多様な環境下への展開の 2 つが重要である。そのため、当研究室では、超高真空・極低温環境下という極限的環境を活用し、単一分子感度・空間分解能を有する TERS の開発と、電気化学環境という液中での TERS 開発という研究に新たに着手している。しかし、このような多様な環境への展開には、コアとなる常温大気中での TERS の高安定性化は不可欠であり、それにより、超高真空・極低温～常温大気中～液中という全く異なる環境下で得られる情報を相互にリンクし開発することができる。本年度はこれまで開発してきた常温大気中 STM-TERS を再設計・構築し、真空及び不活性ガスによるパージを可能とするアクティブ環境制御を導入した。今後同一環境下での液中仕様および AFM 仕様を導入していく予定である。

2. 低次元物質界面の形成および構造・電子物性の計測と制御

① Cu(111)表面上における単層 hBN 膜の作成と絶縁薄膜としての評価 (Holly Wallen, 今田 裕, 金 有洙)

従来の光学分光実験は、励起分子種の発光 (蛍光、燐光) または光の吸収を測定する。これらの技術は、材料のマクロスケールな電子的および光学的特徴の研究には非常に有用であるが、ナノスケールまたはそれ以下での適用性は (今のところ) 制限されている。我々は、この問題を回避するために、低温走査トンネル顕微鏡 (STM) のトンネリング電子を励起源とした分光法を用いている。銀の STM チップを使用して電子を原子スケールの精度でターゲット分子に注入し、光学的小および電子的特性を正確に調べることができる。我々の実験では、金属表面から電氣的に分子を切り離しその発光を促進するために、基板として金属上に成長させた絶縁体薄膜を使用する。六方晶窒化ホウ素 (hBN) は、グラフェンに構造的に類似した原子的に薄い膜であるが、広いバンドギャップを有し、金属表面から分子を電氣的に切り離すのに適している。

Cu(111)上に単層 hBN 膜を合成し、いくつかの表面評価技術を用いて膜質を確認した。次に、単一のフタロシアニン分子を単層 hBN 膜上に蒸着し、膜の金属表面から切り離す能力を試験した。単一のフタロシアニン分子を NaCl 薄膜上に蒸着した実験と同様に、システム間の構造的、電子的小および光学的特性の比較を可能にし、単層 hBN 膜の特性を調べる事ができた。Cu(111)上の単層 hBN

の場合、我々はフタロシアニンの電子状態はCu(111)電子構造から切り離されることを見出した。さらに、hBN膜に見られる欠陥または不純物との相互作用によって、フタロシアニンの電子状態のエネルギー位置が変化する事も確認されたが、この依存性の正確な記述にはさらなる調査が必要である。我々はまた、探針先端プラズモンとの分子双極子の相互作用の特徴である小さな分子吸収シグナルを観察することができた。結論としては、単層hBNは分子を金属表面から電氣的に分離するが、単原子層という薄さ故、分子の光学的性質には金属基板のスクリーニング効果が強く働き、分子吸収および蛍光シグナルが非常に弱くなっている。このシステムを改良する継続的な研究（より厚い膜の合成、異なる金属基板の使用）が現在進行中である。

## ② ホウ素ドーパダイヤモンド(BDD)の微細構造解明 (吳 準杓, 金 有洙)

ボロンドープダイヤモンド (BDD) BDDは電気化学反応下において被毒が少なく非常に安定な電極であり、電気化学センサー、環境浄化、創薬へつながる有機合成への応用、CO<sub>2</sub>還元による有用物質の合成など様々な分野において実用化の研究が盛んに行われている電極材料である。一方で、CVD (化学気相成長) 法で作成されたボロンドープダイヤモンドの表面構造は異なる面方位のテラス、粒界、ステップ、欠陥が存在し、それぞれの表面構造において異なるボロン濃度分布を持つことが予想されるが詳細は未だに不明である。本研究では、高い空間分解能を有する走査トンネル顕微鏡(STM)によりボロンドープダイヤモンド表面を観察し、表面構造、局所電子状態、化学反応性を原子レベルで明らかにすることを目指して実験を行ってきた。昨年から引き続き、原子レベルで平坦であるBDDを作成するため、成膜速度に大きく影響する炭素源 (メタン) の流量を従来の1/40に減らし、成膜に挑戦したが、過剰な水素雰囲気による表面エッチングモードが増し、BDD成膜には至っていない。一方、他のグループによりMgO基板上にイリジウムを蒸着し、フォトリソでパターンニングした基板上に製膜する方法を用いて作成したサンプルを試したところ、液体窒素温度で2×2 nm<sup>2</sup>程度の大きさを持ったBDDの原子分解能イメージとその表面からの電子状態計測に成功した。今後、この製膜条件を見直し、より大きい面積のBDD作成に挑み、本来の研究目的達成に取り組む。

## ③ 電解腐食によるホウ素ドーパダイヤモンド薄膜電極の時間的および空間的变化 (Francesca Celine I. Catalan, 横田 泰之, 早澤 紀彦, Raymond Wong, 金 有洙)

ホウ素ドーパダイヤモンド (BDD) 電極は、化学的・機械的安定性および広い電位窓といった特異な性質から、電気化学分析やその他の用途において大きな注目を集めている。しかしながら、いくつかの研究グループは、高電流密度下においてBDD電極特性が劣化することを報告しており、効率保持能や信頼性の向上が今後の鍵となっている。本研究では、シリコン基板上に高ドーパ多結晶BDD膜電極を作製し、高電流密度の陽極処理前後における表面の形状変化および化学変化を調べた。顕微ラマンイメージングおよびX線光電子分光法によって、腐食の初期段階において、sp<sup>3</sup>ダイヤモンドがsp<sup>2</sup>炭素に変換され、表面が主にカルボニル基 (C=O) で終端されることが示された。さらに12時間まで電解時間を増加させると、表面からsp<sup>2</sup>炭素が除去され、sp<sup>3</sup>ダイヤモンド層が露出し、そのダイヤモンド構造に埋め込まれたホウ素の量が減少することが分かった。また、偏光ラマン分光分析の結果から、(100)面のダイヤモンド粒子が(111)粒子よりも腐食による形状変化が顕著であることが示された。これらの結果から、BDDにおける腐食変性は、電解液中のヒドロキシルラジカルがBDD表面、具体的には表面上に形成されるカルボニル基と連続的に反応することに起因すると考えている。

## ④ X線光電子分光測定による陰極還元処理を施したダイヤモンド電極の分析 (笠原 誠司, Raymond Wong, 横田 泰之, 金 有洙)

広い電位窓、小さい充電電流などの特徴を有するホウ素ドーパダイヤモンド (BDD) は、電気化学センサーへの応用が期待されている電極材料である。高感度かつ再現性のよい測定を行うため、前処理として陰極還元 (CR) 処理が用いられているが、その条件について統一された条件や見解は存在しないのが現状である。そこで今年度は、種々の条件でCR処理を施した電極に対して、電

気化学特性を評価した後、X線光電子分光 (XPS) 測定を行うことでサンプルの表面状態を評価した。陽極酸化処理によって酸素終端化したBDDに対して、通電量・印加電位を定めたまま処理に用いる溶液のpHを変えて陰極還元処理を施したところ、よりpHの低い溶液を用いたサンプルほど処理による電極の活性化がよく進行した。また、同様に通電量・使用する溶液を定めたまま印加電位を変えて陰極還元処理を施したところ、より卑な電位で処理を施したサンプルほど処理による電極の活性化がよく進行した。続いて、処理後のサンプルについてのXPS測定を行ったところ、より活性が高くなったサンプルほどC 1sのピークが低エネルギー側にシフトした。各ピークについてのピーク分離の結果から、このシフトは陰極還元処理によってBDD表面のC-O結合が減少し、C-H結合が増加したことを反映したものであると考えられる。電気化学特性との比較から、電極表面の微量なC-H結合の増加が電極の活性を向上させることが示唆された。

⑤ リチウム酸素電池の電極におけるEC-AFM研究 (Yena Kim, Hye Ryong Byon, 金 有洙)

非水リチウム・酸素 (Li-O<sub>2</sub>) 電池は、高い重量エネルギー密度のために有望な次世代エネルギー貯蔵デバイスとして考えられている。しかし、Li-O<sub>2</sub>電池は低いエネルギー効率とレート能力の低下、及び乏しいサイクル特性のようなLi-O<sub>2</sub>電池の実用化のための課題が多い。これらの問題を解決するために Li-O<sub>2</sub>電池の反応メカニズム解明および性能向上につながる研究が必要とする。

*In-situ* AFMのような可視化分析は、Li-O<sub>2</sub>電気化学反応中の還元中間体および生成物の化学種を含む反応メカニズムを理解するための有効なツールの1つである。多くの *in-situ* および *ex-situ* AFM分析が報告されているが、動的Li-O<sub>2</sub>反応の詳細はまだ完全には解明されていない。このような観点から、イメージング化によって、Li-O<sub>2</sub>電気化学反応中の生成物および生成物の分解に関する直接的な証拠を得ることができる。今年、イオン液体電解質を用いたLi-O<sub>2</sub>電池の導電性放電生成物を高温で測定するEC-AFMシステムを構築した。今後、電気化学的原子間力顕微鏡法 (EC-AFM) を用いたLi-O<sub>2</sub>反応のその場観察を行う予定である。反応プロセスの詳細は、PP13-TFSA / Li-TFSA電解質を用いた高配向性熱分解グラファイト (HOPG) 電極を用い、ナノマイクロメートルスケールで観察することで明らかにする。さらに、Li-O<sub>2</sub>放電生成物の電子伝導度を測定も試みる。

⑥ 電気化学TERSシステムの開発 (横田 泰之, 早澤 紀彦, Bo Yang, 数間 恵弥子, 金 有洙)

電気化学走査トンネル顕微鏡(EC-STM)や電気化学ラマン分光(EC-SERS)の開発により、電気化学反応が起こっている電気二重層を直接調べることが可能となり、現在では分子スケールで起きている現象をある程度推測可能となっている。しかしながら、蓄電池やバイオセンサーでは特定の活性サイトで特別な反応が起こることが重要であり、電気二重層の平均的な描像では電気化学特性の詳細を知ることはできない。そこで本研究では、原子分解能を有するEC-STMと化学的情報が得られるEC-SERSの長所を融合したEC-TERSシステムの装置開発を行った。はじめに、独立にEC-STM及びEC-SERS測定装置の開発及び立ち上げを行った。次に、EC-TERS測定で必須となる絶縁体被覆Au探針の作製及びEC-TERS用電気化学セルの作製を行った。これらを組み合わせるEC-TERS測定を行ったところ、ベンゼンチオール吸着Au(111)電極において、分子の振動モードに起因するピークを検出することに成功した。今後は、システムの最適化による信号強度の増強及びラマンイメージングに向けたシステム構築を展開する。

⑦ 電気化学-光電子分光複合システムの開発 (横田 泰之, Raymond Wong, 金 有洙)

年、蓄電池等の電気化学デバイスの開発が急務となっており、溶液と電極の間に形成される電気二重層(EDL)について、分子スケールで評価可能なツールの開発が強く望まれている。表面科学分野では、超高真空中のツールを駆使することで様々な表面解析が可能となっているが、溶液を用いる研究に直接適用することはできない。そこで本研究では、電気化学反応を決定する根幹部分である厚さ数nmのEDLを抽出し、溶液中では困難な測定手法、具体的にはX線光電子分光(XPS)、紫外光電子分光(UPS)を適用するための装置開発を開始した。はじめに、XPS、UPS測定装置の立ち上げ作業を行い、ボロンドープダイヤモンド電極を試料として通常の測定が可能であることを確認

した。次に、EDLを抽出するための電気化学チャンバーのデザインを行い、現在は最終的なセットアップを行っている。システムを完成させた後に、XPSによる化学種計測、UPSによる価電子状態計測及び仕事関数計測を行い、来年度には、超高真空極低温走査トンネル顕微鏡(UHV-LT-STM)装置との融合を図る。

### 3. ナノスケール表面・界面におけるエネルギー変換機構の解明

#### ① 分子間共鳴エネルギー移動の実空間計測(今田 裕, 三輪 邦之, 今井 みやび, 河原 祥太, 木村 謙介, 金 有洙)

分子間共鳴エネルギー移動は、光合成を始めとする光エネルギー変換過程において非常に重要な現象である。しかし、共鳴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、詳細は解明であった。今回、走査トンネル顕微鏡(STM)をベースとした発光分光法(STM発光分光法)を用いて、フタロシアニン(H<sub>2</sub>Pc)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の詳細を調べた。孤立したH<sub>2</sub>Pc、MgPcと、2分子の中心間距離が2.4 nm, 1.7 nmに近接しているH<sub>2</sub>Pc-MgPcダイマーのSTM発光スペクトルの測定を行った。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、隣接するH<sub>2</sub>Pcの発光も観測され、分子間距離が近いほうがH<sub>2</sub>Pcの発光が強いことが分かった。これは、MgPcからH<sub>2</sub>Pcへのエネルギー移動が起こったことを示している。電子状態と発光スペクトルに基づき、エネルギー移動のメカニズムとその詳細な経路を解明した。さらに、双方向のエネルギー移動や、エネルギー移動のプリンキング現象という、STMを用いた単一分子計測だからこそ顕になった新しい現象も発見し、そのメカニズムを解明した。

#### ② 走査トンネル顕微鏡発光測定による単一分子振動分光(今田 裕, 三輪 邦之, 今井 みやび, 河原 祥太, 木村 謙介, 金 有洙)

走査トンネル顕微鏡(STM)は、原子スケールの空間分解能を有する顕微鏡であるが、従来、分子種を識別する化学分析機能が低い事が問題視されてきた。走査トンネル分光法(STM-IETS)では、単一分子の振動モード計測などが実現され、STMにおける化学分析機能も改善された。しかしながら、STM-IETSは主に小さい分子に適用が制限されている。STMを用いた化学分析の方法としては吸収や発光、散乱などの光学過程を利用する方法が考えられ、実際、ポルフィリンなど比較的大きい分子に対しSTMを用いた単一分子のラマン散乱が近年実現された。本研究では、STMのトンネル電流によって誘起される発光(STM発光)を用いて、単一のフタロシアニン分子(H<sub>2</sub>Pc: C<sub>32</sub>H<sub>18</sub>N<sub>8</sub>)の分子振動モード検出とその同定を行った。試料には、Ag(111)上に成長させたNaCl薄膜にH<sub>2</sub>Pc分子を蒸着したものを用いた。NaCl膜上に吸着したH<sub>2</sub>Pc単一分子をトンネル電流で励起してその発光測定を行ったところ、強い発光ピークが1.8 eVに観測されたのに加えて、低エネルギー側に10本以上の小さな発光ピークが確認された。密度汎関数法(DFT)に基づく第一原理計算による分子振動モード解析によって、1.8 eV以下の複数の発光ピークの起源を同定することができ、それらはそれぞれ異なる分子振動モードに由来する事が明らかになった。

#### ③ 走査トンネル顕微鏡を用いた単一分子の三重項励起状態の選択的形成(木村 謙介, 今田 裕, 三輪 邦之, 金 有洙)

有機分子からの発光現象は、励起状態のダイナミクスを調べる基礎研究においても、有機エレクトロルミネッセンス(有機EL)デバイスへの応用研究においても重要である。励起状態は、HOMOとLUMOという分子軌道中の電子のスピンの向きにより一重項励起状態(S1状態)と三重項励起状態(T1状態)に分けられ、各々からの発光は蛍光と燐光と呼ばれる。本研究では、電流による分子励起状態形成機構の詳細を解明するために、走査トンネル顕微鏡(STM)を用いた単一分子系に対する発光測定(STL)と電子伝導測定(STS)を行った。本研究では、3,4,9,10-ペリレンテトラカルボン酸二無水物(PTCDA)をAg(111)基板上に成長させたNaCl絶縁体超薄膜に吸着させ、STLとSTS測定を行った。STL測定では、

505 nmの蛍光に加えて、932 nmにこれまでに報告のない燐光を観測することに成功した。そして、印加電圧が低い領域では燐光のみ生じるという新しい現象を発見した。この機構を解明する為に行ったSTS測定の結果、PTCDAはこの基板上では吸着によってLUMOに余剰電子を持ち、電子伝導において強い電子相関が働くことを見出した。つまり、低電圧ではLUMOに存在する電子のスピンの対しエネルギー的に安定なT1状態が形成される伝導のみが起こることを見出した。

④ 単一分子から走査トンネル顕微鏡発光の量子多体理論の構築 (三輪 邦之, 今田 裕, 木村 謙介, 金 有洙)

金属表面上に数原子層の絶縁体薄膜を蒸着した系 (絶縁体超薄膜蒸着金属表面) に吸着した分子からの走査トンネル顕微鏡発光 (STMのトンネル電流に誘起される発光) では、単一分子レベルで系の電気伝導特性や光学特性を調べることができる。このような系では、分子と金属の電子状態の混成が弱い為、分子軌道を占める電子間に働くクーロン相互作用や分子内の振電相互作用の影響が物性に顕著に現れうる。本研究では、電圧が印加された非平衡状態での量子多体問題を扱うために非平衡 Green関数法を用い、絶縁体超薄膜蒸着金属表面上の分子からのSTM発光の理論を構築することに取り組んでいる。今年度は分子の電子自由度として二つの電子状態を考慮し、電子間を占めるクーロン相互作用Uおよび分子と金属の電子状態の混成 $\Gamma$ を含んだ有効模型を用いて、理論の構築を行なった。ここでは、Uの影響を厳密に取り入れ $\Gamma$ を摂動とする非平衡原子極限の立場から系の物性を計算した。また電流-電圧特性や発光特性の計算結果を、近年得られた実験結果と比較し、これらの物性に電子間相互作用の影響が見られることを明らかにした。

⑤ ギャッププラズモンによるS-S結合解離反応の実空間・実時間観測 (數間 恵弥子, 金 有洙)

金属ナノ構造におけるプラズモン誘起化学反応(PICR)は新奇の光触媒反応として近年注目を集めている。PICRはプラズモンが局在する金属表面近傍のナノ領域における局所反応であるが、反応機構は巨視的な手法による平均的な情報に基づき議論されてきた。これまでPICRの実空間観測に基づく知見はなく、一分子の反応における実時間観測は実現していない。本研究では、(CH<sub>3</sub>S)<sub>2</sub>分子におけるプラズモン誘起のS-S結合解離反応を単一分子レベルで実空間・実時間で観測した。走査型トンネル顕微鏡 (STM)を用いて、STM探針と基板の間で励起できるギャッププラズモンの利用により反応の実空間・実時間観測が達成された。これにより、反応はプラズモンの電場が強い領域で起こり、分子の非占有軌道への直接励起がプラズモンにより誘起されたことにより進行したことが明らかとなった。

-----  
**Key Sentence :**

1. Investigate electronic properties of materials at nano-scale
2. Explore single molecule chemistry
3. Develop local spectroscopy of biomolecular systems

**Key Word :**

Scanning probe microscopy, single-molecule chemistry, surface and interface, ultrathin metal oxide films, energy conversion, nanocarbon materials, molecular assembly

**Purpose of Research :**

Our research focuses on describing details of the energy transport and conversion at solid surfaces and interfaces in the nanoscale regime. In order to understand their basic mechanisms at the individual molecule/atom level, we carry out combined study of density functional theory calculation and scanning tunneling microscopy (STM) on the well-defined solid surfaces under ultra-high vacuum conditions. Part of our research is directed toward investigation of single-molecule chemistry by the use of vibrational and electronic quantum states on metal or metal oxide thin-film surfaces. Another important part of our research focuses on self-assembled organic thin films aiming at understanding their microscopic structure and electronic properties, and their use as templates for the development of molecular-based functional materials. In addition, we have also started working on photon detection



from a single molecule and on atomic scale investigation of energy conversion between electrons and photons of nanometer scale materials.

## 1. Single molecule chemistry at the solid surfaces

### ① Energy dissipation process of vibrationally excited CO molecules on metal and ultrathin metal oxide film surface (Junepyo Oh, Yousoo Kim)

Vibration-mediated molecular dynamic behaviors on solid surface, involving molecular motion and reaction, has been extensively studied. It is also related to the surface chemical reactivity because the vibrational excitation and relaxation process of adsorbate is one of the important fundamental step of the surface chemical reactions. In the previous work, we investigated the lateral hopping mechanism of individual CO molecules adsorbed on Ag (110) surface using STM-AS method. We found that lateral hopping motion of a CO can be induced not only by the excitation of  $\nu(\text{C-O})$  mode but also by vibrational excitations of several overtone modes of  $\nu(\text{M-C})$ , especially including higher overtone modes. To the best of our knowledge, this is the first observation on the molecular motion induced by vibrational excitations of multiple overtone modes. In the current work, we focus on the surface dynamics mechanism of CO molecule on insulating metal oxide film, MgO grown on Ag (100), induced by inelastically tunneled electrons. It is well known that due to the decoupling allowed by the insulating effect, the lifetime of an electron in the molecular resonant state is expected to be relatively long, thus the IET process should be much more efficient on an insulating film than on metal surfaces.

### ② Electron Tunneling through rigid molecular wire anchored between nanogap electrodes and on metal surface (Chun Ouyang, Hiroshi Imada, Yousoo Kim)

We investigated several fundamental properties of CO on Au(111) by STM and STS. STM image revealed that the CO on Au(111) exhibited on-top site adsorption and even with low bias voltage (<50 mV), hopping behavior has been observed. Such low bias voltage suggested the possible multiple-overtone excitation of metal-molecule stretching mode (M-mode) as it is observed on Ag(110) surface in our previous study. STM-IETS revealed lower vibration energies of  $\sim 5\text{meV}$  and  $\sim 30\text{meV}$ , which can be assigned to either M-mode or hindered translational/rotational (T/R-) mode. Since the hopping is observed even with a 20 mV with a high current  $\sim 5\text{nA}$ , there is a possibility to induce the hopping of CO for the first time originated by T/R- mode excitations. We have synthesized HS-COPV<sub>2</sub>-SH and HS-COPV<sub>6</sub>-SH wires with different length, which are chosen and introduced into electroless Au plated nanogap electrodes studied by low-temperature probe and onto metal surface measured by STM. We have established the fabrication process of stable nanogap electrodes by combining top-down process of electron-beam lithography and bottom-up process of electroless-Au plating (ELGP), in which the gap separation can be controlled at nearly 3.0 nm in this experiments with the yield of 90% due to a self-terminating mechanism of ELGP. The target molecular wires were introduced between Au electrodes and measured by low-temperature probe system. The temperature of the system is 9 K and pressure is controlled  $10^{-5}$  Pa. We introduced HS-COPV<sub>2</sub>-SH molecular wires and CsS mix SAM onto Au(111) surface, and scanned the surface in  $3.0 \times 10^{-8}$  Pa condition with temperature of nearly 70 K. In order to obtain higher resolution images and scanning tunneling luminescence spectra, the HS-COPV<sub>6</sub>-SH molecular wires were chosen and introduced onto Ag(111) surface. What's more, we also work on lower temperature and magnetic field influence on nanogap device, the results are under discussion.

### ③ Surface supermolecular structure and electronic structure of porphyrin and CO-porphyrin on a copper surface (Takuma Omiya, Yousoo Kim)

Dynamics of CO on porphyrin covered Cu(110) surfaces was studied by means of pump-probe IR-VIS SFG and STM for the deeper understanding of energy conversion at the interface. In this fiscal year, we have concentrated on STM works to reveal surface supramolecular structure and electronic structure. Formation of supramolecular structures are driven by anisotropic interactions. CO adsorption onto porphyrin induces unique electronic state near Fermi level. Moreover, the quantitative analysis of CO desorption by STM-AS, indicates that vibrational excitation may be required for desorption.

④ **Development of STM-TERS for investigation of single molecules in UHV and LT environments (Rafael Jaculbia, Norihiko Hayazawa, Hiroshi Imada, Yousoo Kim)**

Combining STM with Raman spectroscopy into STM-tip enhanced Raman spectroscopy (STM-TERS) takes advantage of the chemical sensitivity of Raman spectroscopy with the high spatial resolution of STM. TERS experiments are normally performed in ambient conditions. The presence of various gases and molecules in air, however affects the signals measured by TERS. It is therefore attractive to perform STM-TERS measurements in the well-controlled environment of ultrahigh vacuum (UHV) and low temperature (LT) in order to fully analyze the pristine characteristics of a sample. In this year, we began the development of a STM-TERS system operating in UHV and LT environments. A set of optics external to the UHV chamber was designed and a 532nm laser was used as the excitation source. For the sample we chose meso-Tetra-(3,5-di-*t*-butylphenyl) porphine (H<sub>2</sub>TBPP) deposited on Ag (111) surface. This sample is selected because the butyl and phenyl groups does not lie flat on the surface leading to vibrational modes perpendicular to the surface. This is necessary for TERS measurements since the enhancement is stronger for vibrational modes parallel to the tip. Both single molecules and molecule islands of H<sub>2</sub>TBPP were successfully deposited on the Ag substrate. When the STM tip is retracted even while it is directly on top of the molecule islands, we cannot observe any Raman signal at all. However, under tunneling conditions, several Raman peaks appear. The peaks were confirmed to be due to H<sub>2</sub>TBPP by comparing with calculations and powder Raman spectra taken at room temperature. We also note that no Raman signal was observed when the tip is at the silver surface confirming our observations is not due to molecules attached to the tip itself. For future experiments, we intend to investigate single molecules and also to improve the signal to noise ratio by modifying the optical setup.

⑤ **Development of highly stable tip-enhanced Raman spectroscopy with active environmental control (Norihiko Hayazawa and Yousoo Kim)**

Tip-enhanced Raman spectroscopy (TERS) has been recently recognized as one of the promising analytical tools in the nanoscale, which is capable of both topographic and chemical contrasts in ambient. One of the trends of TERS now is the challenge towards an extreme spatial resolution up to single molecule sensitivity in ultrahigh vacuum and low temperature (UHV-LT) condition. Whereas, the other trend is to apply TERS to in-situ characterization of chemical species, e.g. in electro-chemical reactions in liquid. In order to link the knowledge obtained in such different environments, the development of highly stable TERS in ambient with an active environmental control is of essential importance to make a feedback to other systems. In this fiscal year, I thoroughly re-designed TERS in multi-environments based on STM-TERS (Nat. Commun. 5, 3312 (2014)). The essence is to make the system as compact as possible using low thermal expansion alloys, which allows the entire system to be installed in an environmental control chamber. The chamber can withstand for high vacuum up to  $\sim 10^{-10}$  Pa or can be purged by an inert gas such as Ar or N<sub>2</sub> so as to cover the broad variety of materials, e.g. photo chemically sensitive materials such as black phosphorous.

## **2. Fabrication of low-dimensional molecular interfaces and controlling their structure and electronic properties**

① **Monolayer hBN as an insulating thin film on Cu(111) (Holly Walen, Hiroshi Imada, Yousoo Kim)**

Traditional optical spectroscopy experiments measure attenuation of a light source or emission (fluorescence, phosphorescence) of an excited molecular species. While these techniques are incredibly useful for the micro-scale study of the electronic and optical features of a material, they are (for now) limited in their applicability at the nanoscale or below. To work around this, we use excitation via tunneling electrons, from a low-temperature scanning tunneling microscope (STM). A silver probe is used to inject electrons into a single feature, allowing us to study optical and electronic properties with incredible precision. To encourage light emission, our experimental system is designed to electronically decouple the target molecule or material from a readily conductive metal surface. Hexagonal boron nitride (hBN) is an atomically-thin film structurally analogous to graphene, but has a direct band gap, making it a good candidate for electronically decoupling a molecule from the metal surface. In this work, we successfully synthesized monolayer hBN film on Cu(111) and confirmed the film quality using several surface-sensitive techniques. We then tested the film's ability to decouple single phthalocyanine



molecules from the metal surface. The fluorescence of phthalocyanine under similar conditions has been studied previously in our group (Imada et al., Nature 538 (2016) 364), facilitating the comparison of structural, electronic, and optical properties between systems. In the case of hBN on Cu(111), we successfully studied the electronic energy alignment of phthalocyanine independent of the Cu(111) electronic structure. We found that there is some dependence of phthalocyanine energy alignment relative to defects or impurities found on the hBN film, though the exact nature of this dependence warrants further investigation. We were also able to observe a small molecular absorption signal, characteristic of the molecular Qx dipole interaction with the tip plasmon (Imada et al., arXiv:1609.02701 (2016)). Finally, while the molecule was electronically decoupled from the metal surface, screening effects of the metal through the monolayer hBN prevented strong molecular absorption and fluorescence signals. Continuing work to improve this system (synthesis of thicker films, use of different metal substrates) is currently underway.

#### ② Atomic level structural investigation of boron-doped diamond (Junepyo Oh, Yousoo Kim)

Boron-doped diamond (BDD) is a very stable electrode material under electrochemical reaction with less poisoning, thus it has been extensively studied for electrode materials such as electrochemical sensor, environmental purification, application to organic synthesis leading to drug discovery, synthesis of useful substances by CO<sub>2</sub> reduction reaction. On the other hand, the surface structure of boron-doped diamond prepared by the CVD (Chemical Vapor Deposition) method has different boron concentration distributions in their respective surface structures such as terraces, grain boundaries, steps, and defects, but the details are still unknown. In this study, we have focused on observing boron-doped diamond surface by scanning tunneling microscope (STM) with high spatial resolution and clarifying surface structure, local electronic state, chemical reactivity at atomic level. Continuing from last year, to create BDD which has flat surface at the atomic level, we tried film formation under the low flow rate of the carbon source (methane) which influences the film deposition rate by 1/40 compared with the usual conditions, but due to excessive hydrogen atmosphere the surface etching mode is increased, and BDD film formation has not yet been achieved. Currently we are challenging film growth on iridium deposited MgO substrate to obtain atomically flat BDD film.

#### ③ Temporal and spatial changes in boron-doped diamond electrodes due to electrolytic corrosion (Francesca Celine I. Catalan, Yasuyuki Yokota, Norihiko Hayazawa, Raymond Wong, Yousoo Kim)

Owing to its unique properties such as chemical and mechanical stability and wide potential window, boron-doped diamond (BDD) electrodes have attracted much attention in electrochemical analysis and other applications. Several researchers, however, have shown measurable deterioration of BDD under high current densities which affects its reliability and efficiency. In this work, highly-doped polycrystalline BDD film electrodes grown on silicon substrates are examined before and after high-current density anodic treatments to investigate the morphological and chemical changes on its surface induced by corrosion. Micro-Raman imaging and X-ray photoelectron spectroscopy show that in the initial stages of corrosion, sp<sup>3</sup> diamond is converted to sp<sup>2</sup> carbon, and the surface is functionalized mainly with carbonyl (C=O). Further increasing the electrolysis time up to 12 hours removes the sp<sup>2</sup> carbon from the surface, exposing the sub-layers of sp<sup>3</sup> diamond and reducing the amount of boron embedded in the diamond structure. Polarization Raman spectroscopic analysis reveals that corrosion-induced modifications are more evident in (100)-faceted diamond grains than (111) grains. We attribute the corrosion-induced modifications in BDD to successive reactions of hydroxyl radicals in the electrolyte to the exposed BDD surface, specifically to carbonyl groups subsequently formed on the surface.

#### ④ XPS analysis of Boron-Doped Diamond electrode after various cathodic treatments (Seiji Kasahara, Raymond Wong, Yasuyuki Yokota, Yousoo Kim)

Boron-doped diamond (BDD) is regarded as a promised electrode material for electrochemical sensor. It's because BDD has superior electrochemical properties, such as wide potential-window, low background-current and others. To measure some species with high sensitivity and repeatability,

cathodic reduction is usually used before measurement, but the criteria of the treatments condition are still unclear. In this year, we investigated the condition of BDD after various cathodic reduction changing treatments condition, with electrochemical (EC) measurement, and X-ray Photoelectron Spectroscopy (XPS) analysis. First, cathodic reduction was applied, fixing coulomb amount and applied potential, and changing pH of used solution, on the sample which was oxygenated by anodizing. It's indicated by EC measurement that low pH accelerates the activation of BDD by treatment. Secondly, cathodic reduction was applied, fixing coulomb amount and used solution, and changing applied potential, on the sample which was oxygenated by anodizing. It's indicated that negative potential accelerates the activation. Then, XPS spectra was observed for treated sample. On cathodized sample, the negative shifts of C 1s spectra from anodized sample were observed. And it's also observed that the more activated sample gave the bigger shifts. Results of deconvolution on spectra indicated that these shifts were from decrease of C-O bonds and increase of C-H bonds by cathodic reduction. Compared to results of EC measurement, it's indicated that small increase of C-H bonds can greatly activate BDD electrodes.

**⑤ EC-AFM study of Li-O<sub>2</sub> battery electrodes (Yena Kim, Hye Ryong Byon, Yousoo Kim)**

A non-aqueous lithium-oxygen (Li-O<sub>2</sub>) battery is considered as a promising next-generation energy storage owing to its high gravimetric energy density. However, the Li-O<sub>2</sub> battery still has unsolved problems such as poor energy efficiency, poor rate capability and poor cycleability for practical use of Li-O<sub>2</sub> battery. The study of reaction mechanism for Li-O<sub>2</sub> battery is needed, which lead to the strategy of enhanced Li-O<sub>2</sub> battery performance. The visualization analysis such as in situ AFM is one of powerful tools to understand reaction mechanism including chemical species of reduction intermediate and products during the Li-O<sub>2</sub> electrochemical reaction. Although a lot of in situ and ex situ AFM analyses have been reported, the details of the dynamic Li-O<sub>2</sub> reaction have not as yet been fully unraveled. In this sense, visual imaging can provide straightforward evidence, formation and decomposition of products, during the Li-O<sub>2</sub> electrochemical reaction. In this year, we set up EC-AFM system for measuring conductive discharge products of Li-O<sub>2</sub> battery with ionic liquid electrolytes under high temperature. In the future, we are going to study real-time and in situ views of the Li-O<sub>2</sub> reaction using electrochemical atomic force microscopy (EC-AFM). Details of the reaction process can be observed at nano-/micrometer scale on a highly oriented pyrolytic graphite (HOPG) electrode with PP13-TFSA/Li-TFSA electrolyte. In addition, we will try to measure electron conductivity of Li-O<sub>2</sub> discharge products.

**⑥ Development of EC-TERS (Yasuyuki Yokota, Nohiriko Hayazawa, Bo Yang, Emiko Kazuma, Francesca Celine Catalan, Yousoo Kim)**

Since the development of electrochemical scanning tunneling microscopy (EC-STM) and electrochemical surface-enhanced Raman spectroscopy (EC-SERS), electrochemists have been able to obtain molecular scale information of electrolyte / electrode interfaces. However, recent progresses of these electrochemical devices require the chemical information with very high spatial resolution, which has never been achieved by conventional EC-STM, EC-SERS, and other specific techniques. Hence, we have started to develop new technique, EC tip-enhanced Raman spectroscopy (EC-TERS), where the advantages of EC-STM (high spatial resolution) and EC-SERS (chemical sensitivity) are preserved. First, we set up independently EC-STM and EC-SERS systems, followed by developments of insulated Au tips and EC cell necessary for the EC-TERS measurements. Following this, we are adapting the EC-TERS technique to benzenethiol adsorbed Au(111) system and have succeeded in obtaining the Raman peaks of molecular vibrations. Our future plans include attempts to increase the signal intensity by optimizing the EC-TERS system and to introduce Raman imaging ability for our system.

**⑦ Development of EC-XPS (Yasuyuki Yokota, Raymond Wong, Yousoo Kim)**

A detailed understanding of electrolyte / electrode interfaces is very important for various electrochemical devices such as rechargeable batteries, fuel cells, and dye-sensitized solar cells. While in the research field of surface science, various techniques operated in vacuum environment give us much information of the surface, they cannot be applied to electrolyte / electrode interfaces due to the

presence of liquids. In this study, we have started to develop the experimental system where the emerged electrodes from the electrochemical cell are directly transferred to the conventional vacuum system such as X-ray photoelectron spectroscopy (XPS) and UV photoelectron spectroscopy (UPS) with keeping the interface properties. First, we set up XPS and UPS systems as conventional surface science techniques. We have confirmed that the concentration and chemical state of boron species in boron-doped diamond electrodes can be characterized by the B 1s XPS spectra. Subsequently, we are concentrating on the development of electrochemical chamber at which any electrochemical measurements are performed and the electrode surfaces are dried by evacuation. Our future plans for emerged electrodes include chemical state analysis by XPS, valence state analysis and work function measurements by UPS. Furthermore, we will try to combine the EC chamber and low temperature STM (UHV-LT-STM) to visualize the electrode properties.

### **3. Study of energy transport and conversion at the nano-scale surfaces and interfaces**

#### **① Real-space investigation of intermolecular resonance energy transfer (Hiroshi Imada, Kuniyuki Miwa, Miyabi Imai-Imada, Shota Kawahara, Kensuke Kimura, Yousoo Kim)**

Energy transfer is an essential dynamic process in naturally configured photosynthetic systems, and it has also been used in various artificially designed energy-harvesting devices. Diverse functions have been realized by different regulations of the energy dynamics, and the microscopic understanding and molecular-level control of the energy transfer are long-standing challenging targets. So far, optical spectroscopy has been used to investigate excitation dynamics, however, the spatial resolution of conventional optical spectroscopy is limited, and a large part of energy transfers on the nanoscale is still unknown. In this work, 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 absorption/emission spectroscopy using STM. The luminescence signal from H2Pc at 1.81 eV was detected while locally exciting a nearby MgPc with the tunneling current of STM, clearly indicating an energy transfer from MgPc to H2Pc. The mechanism of the energy transfer is proven to be resonance energy transfer (RET) because charge transfer is prohibited by the energy-level alignment at the MgPc-H2Pc heterojunction.

#### **② Single-molecule vibrational spectroscopy with scanning tunneling luminescence measurement (Hiroshi Imada, Kuniyuki Miwa, Miyabi Imai-Imada, Shota Kawahara, Kensuke Kimura, Yousoo Kim)**

Scanning tunneling microscopy (STM) is a very powerful tool in nanoscience which can resolve matters with the atomic spatial resolution. However, it has been discussed that the low chemical sensitivity of STM is one of the technical problems to be solved. While inelastic tunneling spectroscopy using STM (STM-IETS) can provide information of molecular vibrations of single molecules, the applicability has been limited mainly to small molecules with a small number of vibrational modes. As recent studies demonstrated single-molecule vibrational spectroscopy based on tip-enhanced Raman scattering using STM, another way to obtain chemical sensitivity in STM is to utilize optical processes such as absorption, luminescence and scattering. In this work, we detect and identify more-than-ten different vibrational modes of free-base phthalocyanine (H2Pc: C<sub>32</sub>H<sub>18</sub>N<sub>8</sub>) single molecule by using scanning tunneling luminescence (STL) technique. H2Pc molecules were deposited on an ultrathin (three atomic layers) NaCl film grown on Ag(111) substrate, and the single molecule luminescence was induced by exciting the molecules using the tunneling current. The STL spectra show a strong peak at 1.8 eV originated from the transition from the first excited state. In addition, the spectra have more-than-ten small peaks in the lower energy region. Molecular vibrational modes analysis by the first principles calculation based on the density functional theory have successfully identify all the small peaks originated from different molecular vibrational modes.

#### **③ Selective formation of triplet excited state in a single molecule with an STM (Kensuke Kimura, Hiroshi Imada, Kuniyuki Miwa, Yousoo Kim)**

Luminescence from organic molecule is important for both fundamental study of the dynamics of

excited state and application study for organic light emitting diodes. In usual, there are two types of luminescence. One is fluorescence, which is light emission from singlet excited state. The other is phosphorescence, which is light emission from triplet excited state (T1 state). In this study, in order to reveal the mechanism of formation of excited state by carrier injection, we conducted luminescence measurement (STL) and electron transport measurement (STS) with a scanning tunneling microscope (STM). We deposited 3,4,9,10-Perylenetetracarboxylicdianhydride(PTCDA) to NaCl ultrathin insulating film grown on Ag(111) and conducted STL and STS measurement. From STL measurement, we succeeded in detecting both fluorescence (505 nm) and phosphorescence (932 nm) from PTCDA single molecule. Besides, we observed phosphorescence only at low bias voltage region. This phenomenon has not been reported yet. In order to reveal the mechanism of selective formation of T1 state, we conducted STS measurement. From the STS results, we revealed PTCDA was negatively charged by the adsorption on NaCl/Ag(111). Due to the extra electron in the molecule, there was strong electron correlation in electron transport. Then, T1 state was formed selectively

**④ Quantum many-body description of STM-induced light emission from single molecule (Kuniyuki Miwa, Hiroshi Imada, Kensuke Kimura, Yousoo Kim)**

Electronic and optical properties of molecules contacted with metallic electrodes have attracted much attention from the viewpoint of fundamental science and potential applications to organic (opto)electronic devices. Scanning tunneling microscope (STM) has been widely utilized to investigate molecular electronic properties even at the single molecule level. The tunneling current of STM can also be utilized to induce light emission from a molecule. Detailed analysis on STM-induced light emission (STM-LE) from a molecule will provide a novel insight into the charge and energy transport as well as photoelectric conversion in a molecular junction. In this study, we constructed the microscopic theory of STM-LE from a single molecule adsorbed on a solid surface. The essential part in this analysis is a treatment of electron correlations in the processes of luminescence induced by the tunneling current, i.e., charging/discharging of the molecule, formation of singlet/triplet excitons in the molecule, and radiative/nonradiative decays of the excited molecule, within the framework of quantum many-body theory. The effective model is constructed using the parameters that are determined based on the results of first principles calculations. Transport and optical properties of the system are investigated with the aid of nonequilibrium Green's function (NEGF) method. Current-voltage characteristics and luminescence spectra predicted by the developed theory are found to agree well with the data obtained in a recent experiment.

**⑤ Real-space and real-time observation of gap plasmon induced S-S bond dissociation (Emiko Kazuma, Yousoo Kim)**

Plasmon-induced chemical reactions (PICR) of molecules adsorbed on metal nanostructures are attracting increased attentions as novel photocatalytic reactions. The reaction mechanisms have been discussed on the basis of ensemble measurements of the local reactions. However, no mechanistic insight based on the real-space observation has been obtained, although the PICR occur within the plasmonic field strongly localized at the nanospace near the metal surfaces. Moreover, real-time analysis of the reaction of a single molecule in the plasmonic field has never been realized. In this study, we demonstrate the real-space and real-time observation of plasmon-induced dissociation of the S-S bond in (CH<sub>3</sub>S)<sub>2</sub> at a single-molecule level. This is achieved at the nanogap between a plasmonic Ag tip and a metal substrate with scanning tunneling microscopy. The real-space and real-time observations evidently shows that the dissociation occurs within the localized electric field generated by plasmon, which is initiated by plasmon-induced direct electron excitation to the unoccupied adsorbate state.

***Principal Investigator***

金 有洙      Yousoo Kim

矢野 隆章      Takaaki Yano

林 智弘      Tomohiro Hayashi

片野 諭      Satoshi Katano

安 東秀      Toshu An

***Research Staff***

早澤 紀彦      Norihiko Hayazawa

Michael Trenary

横田 泰之      Yasuyuki Yokota

Hye Ryung Byon

呉 准杓      Junepyo Oh

Jaehoon Jung

今田 裕      Hiroshi Imada

Ju-Hyung Kim

数間 恵弥子      Emiko Kazuma

Hyunseob Lim

三輪 邦之      Kuniyuki Miwa

Chi Chen

Francesca Celine Inserto Catalan

Hye Ryung Byon

Rafael Jaculbia

Holly Walen

Yena Kim

***Students***

木村 謙介      Kensuke Kimura

Wong Raymond Albert

Chun Ouyang

Bo Yang

Maria Herminia Marallag Balgos

Esin Soy Yapici

Peter Michael Spurgeon

***Assistant and Part-timer***

倉持 千加子      Chikako Kuramochi

清水 佳子      Yoshiko Shimizu

長谷川 志      Yuki Hasegawa

***Visiting Members***

栄長 泰明      Yasuaki Einaga

高木 紀明      Noriaki Takagi

加藤 浩之      Hiroyuki Kato

荒船 竜一      Ryuichi Arafune

南谷 英美      Emi Minamitani

本林 健太      Kenta Motobayashi

原 正彦      Masahiko Hara