

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

准主任研究員 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3研究項目を中心に研究を推進した。(1) 固体表面上の単一分子における電子移動現象の計測と化学反応の制御に関する研究。(2) 自己組織化有機薄膜における表面電子物性および界面での電荷移動。(3) 光-STMを用いた低次元ナノ材料における「光-電子」エネルギー変換研究。

**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 Ag(111)表面に吸着したジニトロ安息香酸の構造解析 (数間 恵弥子, 金 有洙)**

金属基板上での均一な分子膜形成には、分子間の相互作用ならびに分子と基板の相互作用が強く関わっている。中でも、水素結合は分子集合体を形成する上で有用である。我々は、Ag(111)基板上に室温で蒸着した3,5-ジニトロ安息香酸(DNBA)が均一な単分子膜を形成することをSTMによる観察から見出した。蒸着密度が低い場合はDNBAの単量体および不均一な凝集体が観察されたが、高密度ではDNBAのカルボキシル基間の水素結合に基づく孤立三量体ならびに三量体間のファンデルワールス力に基づく均一な分子膜の形成が確認された。さらに走査トンネル分光法により、各吸着構造における電子状態の変化を明らかにした。

**② Cu(110)表面上に吸着したCOポルフィリンの構造及び電子状態 (大宮 拓馬, 金 有洙)**

界面で起こるエネルギー変換メカニズムの解明のため、Cu(110)及びポルフィリン上COの時間分解和周波発生分光法(SFG)及び低温STMによる研究を行っている。今年度は、主にSTMを用いた研究を行い、ポルフィリン及びCO吸着ポルフィリンの分子集合体の形成及び局所振動/電子状態の計測を行った。その結果、ポルフィリンの側部のフェニル基が異方的に相互作用して分子集合体を形成すること、CO吸着に伴い特徴的な電子状態がフェルミレベル近傍に現れることを明らかにした。また、COのポルフィリン上からの脱離を、アクションスペクトロピーを用いて定量的に観察したところ、振動励起が脱離プロセスに関与する可能性が示唆される結果を得た。

**③ 絶縁超薄膜表面上における $\pi$ 共役分子の電子状態の膜厚依存性 (今井 みやび, 今田 裕, 金 有洙)**

金属基板上の吸着分子の電子状態を制御することは、有機デバイスの電荷注入効率向上のために重要である。電子状態制御のアプローチのひとつとして金属・分子間への超薄膜の導入が挙げられる。本研究では、超薄膜の膜厚が吸着分子の電子状態にどのように影響を与えるのかを明らかにするため、Au(111)基板上の2層と3層のNaCl超薄膜に吸着したmetal-free Phthalocyanine ( $H_2Pc$ )単一分子の電子状態をSTMを用いて観測した。NaCl超薄膜は分子・金属間相互作用を弱めることが知られているか、本研究から2層膜と3層膜上の $H_2Pc$ の電子状態は異なることが明らかになり、NaClが単に分子を基板からdecoupleするのみならず、界面ダイポールなどの金属・絶縁体間相互作用により分子の電子状態に影響することを示

峻している。

## 2. 低次元分子界面の形成および構造・電子物性の計測と制御

### ① 金属表面における新しいキラリティー特性を持つジアステレオマー単分子膜の形成 (鄭 載勲, 金 柱亨, 金 有洙)

表面上のキラリティーは基礎研究分野のみならず不均一触媒や生体中間物質のような幅広い応用分野で用いられる中心的かつ普遍的な概念の一つである。我々はAg(111)表面に形成されたDBA (dehydrobenzo[12]annulene)分子の超分子ネットワークにおける相転移の被覆率依存性を調べた。インフィニティシンボル ( $\infty$ ) のような新しい連珠形のジアステレオマーが被覆率1 MLで観測された。その理由として(1)基板と分子間相互作用や(2)ファン・デル・ワールス相互作用による分子配列を形成するための対称性の崩れが挙げられる。我々の結果から超分子ネットワークの二次元組織キラリティーの形成に対する新しい見解を提案できる。

### ② 走査プローブ顕微鏡を用いたボロンドープダイヤモンド膜の原子分解能観察 (安 東秀, 吳 準杓, 金 有洙)

ボロンドープダイヤモンド (BDD) は、化学的、電気化学的に安定であり、機械的にも固く、生体適合性もある。また、水液中において大きなポテンシャル窓を示しバックグラウンドノイズが少ない。これよりBDDは電気化学やその他の応用において魅力的な材料である。走査トンネル顕微鏡や原子間力顕微鏡はBDDの物理・化学的特性を原子レベルで明らかにすることができる有用なツールである。我々は、ダイヤモンドの(001),(111)結晶表面上に製膜されたBDD膜の原子構造と電子構造を超高真空内で観察した。その際に、機械研磨による平坦化が原子レベルで広いテラスを再現性良く作成するのに有用であることを示した。

## 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 フタロシアニン単分子のSTM発光分光: 化学反応と発光特性変化 (今田 裕, 今井 みやび, 金 有洙)

H<sub>2</sub>Pcという良く知られ詳細に性質が調べられてきた分子から、走査トンネル顕微鏡 (STM) による単分子化学反応を用いて[H<sub>0</sub>Pc]<sup>2+</sup>という新しい分子を作製した。さらに、それらの単分子の発光特性をSTM発光分光法により評価した。H<sub>2</sub>PcのSTM発光スペクトルは1.5-1.8 eVに分子固有の発光を示し、これは以前に報告されている蛍光スペクトルと良く一致する。[H<sub>0</sub>Pc]<sup>2+</sup>のSTM発光スペクトルには、1.5-1.8 eV の蛍光ピークに加え1.33 eVに低エネルギーの発光ピークを示す事を見出した。時間依存密度汎関数理論 (TD-DFT) 計算を用いてgas-phaseにおける[H<sub>0</sub>Pc]<sup>2+</sup>分子の励起状態のエネルギーを調べたところ、三重項励起状態T<sub>1</sub>のエネルギーがおよそ1.3 eVであることが示された。これは新たに生じた低エネルギー発光が[H<sub>0</sub>Pc]<sup>2+</sup>の燐光によるものであることを示している。

### ② トンネル接合における単分子アップコンバージョン発光 (今田 裕, 三輪 邦之, 河原 祥太, 金 有洙)

電流で発光を誘起するエレクトロルミネッセンスにおいて、励起電子よりも高いエネルギーの発光を誘起する過程はアップコンバージョン発光と呼ばれ、これまでに量子ドットや有機分子膜などの系で観測されている。提唱されているアップコンバージョンの機構には、オージェ過程、三重項-三重項消滅、振動励起準位を介した多段階励起などがあるが、その詳細は明らかになっていない。本研究は、原子分解能をもつ走査トンネル顕微鏡 (STM) を用いた計測から、単一分子を介したアップコンバージョンの機構を解明する事を目的としている。試料には、NaCl薄膜上のフタロシアニン単分子を用いた。バイアス電圧を掃引しながら発光スペクトルを測定した結果、低電圧域においてアップコンバージョン発光を単一分子で初めて観測する事に成功した。さらに、発光強度の電流依存性から、アップコンバージョン過程が主に2電子過程を介して発現していることを見出した。

### ③ 吸着分子からの走査トンネル顕微鏡発光に現れる多体量子効果: 分子軌道の電子占有数の影響 (三輪 邦之, 今田 裕, 金 有洙)

ナノスケールの微細な金属構造では、電子のプラズマ振動の量子であるプラズモンを光照射等により励起でき、その周辺には高強度な電磁場が生じる。この電磁場を利用した分子の光学応答の増強は古

くから研究されているが、近年分子がプラズモンの特性に影響することも解明されつつある。我々はこれまでに、分子吸着金属表面からのSTM発光（走査トンネル顕微鏡のトンネル電流に誘起される発光）において、分子とプラズモンのダイナミクスが互いに強く影響し合う事に由来する多体量子効果の発現を解明してきた。本年度は、電圧印加により分子軌道の電子占有数を変えた際の発光スペクトル変化を理論と実験の両面から解析し、電子占有数が系の発光特性やダイナミクスに与える影響を解明した。

- ④ **ダイヤモンド中のNV中心を用いたナノスケール走査磁場検出センサーの開発（安東秀，金有洙）**  
ダイヤモンド中の窒素空孔複合中心（NV中心）に存在する単一スピン状態を光学的に検出できることが示されて以来、NV中心を磁場センサーとして用いて周りの環境のスピンのダイナミクスを計測する手法が注目されている。我々は、NV中心を用いた走査型磁場検出器を開発した。本装置は、共焦点顕微鏡と水晶振動子を用いた原子間力顕微鏡を融合し、数百マイクロメートルのサイズのバルクダイヤモンドを接着してAFM探針、および、スピンセンサーとして用いる。この際に、バルクダイヤモンドを集束イオンビームにより加工して、NV中心を探針先端に調整する。

-----  
**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 probe microscopy/spectroscopy 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 **Adsorption structures of dinitrobenzoic acid on the Ag(111) surface (Emiko Kazuma, Yousoo Kim)**

The formation of a molecular film on a metal surface is strongly influenced by intermolecular interactions and the interaction between the adsorbed molecules and the metal substrate. Especially, a hydrogen bond is useful to form the molecular assembly. We found that the monomolecular film of 3,5-dinitrobenzoic acid was uniformly formed on the Ag(111) surface by vapor deposition under the room temperature from the observation by a low temperature scanning tunneling microscope. Under the low deposition density, the monomers of DNBA and the non-uniform aggregates were observed. In contrast, under the higher density, the isolated trimers were formed based on the hydrogen bonds between the carboxyl groups of DNBA and, in addition, the uniform molecular film consisting of the trimers was formed based on van der Waals interactions. We found the differences in electronic structures of each molecular assembly on the basis of scanning tunneling spectroscopy.

- ② **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.

### **③ Film thickness dependence of electronic structure of a $\pi$ -conjugated molecule on an ultrathin insulating film surface (Miyabi Imai, Hiroshi Imada, Yousoo Kim)**

We have investigated thickness dependence of electronic states of a single  $\pi$ -conjugated molecule, metal-free Phthalocyanine ( $H_2Pc$ ), on NaCl insulating films on Au(111), by use of STM and STS. Our aim is to understand how the thickness of NaCl films affects the molecular properties using the well-known and widely studied molecule. NaCl films are known to weaken the molecular-metal interaction. However we found the electronic properties of the  $H_2Pc$  adsorbed on 2 ML and 3 ML-thick NaCl are indeed different, which implies that the effect of NaCl is not just to decouple metal electronic states, but it indeed affects the electronic states of adsorbed molecules, which might arise from the metal-insulator interaction such as interfacial dipole.

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

### **① Emergence of novel diastereomerism in chiral molecular assembly on metal surface (Jaehoon Jung, Ju-Hyung Kim, Yousoo Kim)**

Chirality at surface is one of the central and ubiquitous concepts not only in fundamental research fields but also in the wide range of applications, such as heterogeneous catalysts and bio-interfacial materials. We performed a hierarchical study on coverage-dependent phase transition of supramolecular network composed of DBA (dehydrobenzo[12]annulene) molecules on Ag(111) surface. Novel lemniscate, i.e., infinity symbol, type of diastereomerism was found at the surface coverage of 1 ML, due to (1) substrate-molecule interaction and (2) symmetry breaking to achieve molecular arrangement with efficient intermolecular van der Waals interaction. Our results provide a novel insight into the formation of 2-dimensional organization chirality of supramolecular network form on solid surface.

### **② Atomically-resolved imaging on boron-doped diamond film by using scanning probe microscopy (Toshu An, Junepyo Oh, Yousoo Kim)**

Boron doped diamond (BDD) exhibits high chemical and electrochemical stability, mechanical robustness and biocompatibility, and a large potential window and low background current in aqueous solution. Thus, BDD is an attractive material for electrochemical analysis and various applications. Scanning probe microscopy such as scanning tunneling microscopy and atomic force microscopy, is powerful tool to gain insight of BDD's physical and chemical properties at the atomic level. Atomic and electronic structures of BDD film surfaces grown on the (001) and (111) diamond crystals were observed in an ultra-high vacuum condition, and we found mechanical polishing process is effective to prepare atomically flat surfaces.

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

### **① Scanning tunneling luminescence spectroscopy of single phthalocyanines: chemical reaction and luminescence property change (Hiroshi Imada, Miyabi Imai, Yousoo Kim)**

From a well-known free-base phthalocyanine  $H_2Pc$ , a new phthalocyanine  $[H_0Pc]^{2-}$  was produced by means of single molecule chemical reaction using scanning tunneling microscopy (STM). Scanning tunneling luminescence (STL) spectra of  $H_2Pc$  exhibit intrinsic fluorescence around 1.5-1.8 eV which agrees well with a previously reported fluorescence spectrum. STL spectra of  $[H_0Pc]^{2-}$  show a low-energy luminescence peak at 1.33 eV in addition to fluorescence peaks around 1.5-1.8 eV, which indicates that  $[H_0Pc]^{2-}$  has much different luminescence properties from  $H_2Pc$ . Time-dependent density functional theory calculation of gas-phase  $[H_0Pc]^{2-}$  predicts that energy of the first triplet excited state  $T_1$  is about 1.3 eV, which suggests that the newly discovered low-energy luminescence is due to phosphorescence of  $[H_0Pc]^{2-}$ .

### **② Single-molecule upconversion luminescence in a tunneling junction (Hiroshi Imada, Kuniyuki**

**Miwa, Shota Kawahara, Yousoo Kim)**

Upconversion luminescence (UCL) is a photon emission process through which photons with larger energies than that supplied by an excitation source are emitted. UCL was discovered in photoluminescence experiments, and upconversion electroluminescence (UCEL) has been recently observed in semiconductor quantum dots and molecular layer systems. Several upconversion mechanisms in UCEL have been proposed so far, including Auger process, triplet-triplet annihilation and vibration-assisted process. However, details of UCEL are still not clear. In this study, our aim is to unveil an upconversion mechanism mediated by a single organic molecule. To this end, we performed precise measurements of electroluminescence induced by a scanning tunneling microscopy (STM) on a single free-base phthalocyanine. Bias voltage dependence of fluorescence spectra revealed UCEL from a single molecule at low bias voltage region. Since the UCEL intensity increases quadratically with tunneling current, we conclude that the UCEL occurs mainly through a two-electron process.

**③ Quantum Many-Body Effects in Scanning Tunneling Microscope-Induced Light Emission: Effects of Electron Occupancy in Molecular Orbital on Luminescence Spectra (Kuniyuki Miwa, Hiroshi Imada, Yousoo Kim)**

In light emission induced by the tunneling current of an scanning tunneling microscope (STM) from molecule-covered metal surfaces, the dynamics of molecule and interface plasmons that are localized near the tip/vacuum/substrate interface have strong influence on each other. We have revealed the quantum many-body effects arising from the interplay between their dynamics. In this financial year, we theoretically and experimentally analyzed the dependence of luminescence spectra on electron occupancy in molecular orbitals, where the electron occupancy can be tuned by applying the voltage to the sample. The results show that the electron occupancy drastically affects the luminescence spectra and dynamics of the system, which provides novel insight into an energy flow between molecules and metal nanostructures in the processes of photoelectric conversion.

**④ Development of a Nanoscale Scanning Magnetic Field Sensor by Using Nitrogen-Vacancy Center in Diamond (Toshu An, Yousoo Kim)**

Single spin state existing in a combination of a carbon defect and nitrogen in diamond called as nitrogen-vacancy center (NV center) has been demonstrated as optically detectable. Since then, utilizing NV center as a magnetometer to sense and image the dynamics of spin system around the NV center, is attracting much attention. We developed a scanning NV center probe for nanoscale magnetic field sensing. Optical confocal microscopy and atomic force microscopy (AFM) based on quartz force sensor has been combined. A diamond probe, fabricated from the bulk diamond by using laser cutting method in a rod shape with a few hundred micrometer size, attached at the end of the tuning fork type of quartz AFM. Spin in the NV center is controlled at the tip apex by focused ion beam milling.

***Principal Investigator***

金 有洙      Yousoo Kim

本林 健太      Kenta Motobayashi

原 正彦      Masahiko Hara

矢野 隆章      Takaaki Yano

林 智弘      Tomohiro Hayashi

***Research Staff***

安 東秀      Toshu An

Ju-Hyung Kim

今田 裕      Hiroshi Imada

Hyunseob Lim

鄭 載勳      Jaehoon Jung

吳 准杓      Junepyo Oh

数間 恵弥子      Emiko Kazuma

三輪 邦之      Kuniyuki Miwa

梁 賢眞      Hyun Jin Yang

***Students***

今井みやび      Miyabi Imai

上治 寛      Kan Ueji

大宮 拓馬      Takuma Omiya

河原 翔太      Shota Kawahara

木村 謙介      Kensuke Kimura

Holly Lynn Walen

Tika Kusbandiah

Chun Ouyang

***Assistant and Part-timer***

清水 佳子      Yoshiko Shimizu

松葉 ゆかり      Yukari Matsuba

小原 雅代      Masayo Ohara

長谷川 志      Yuki Hasegawa

今井 清隆      Kiyotaka Imai

渋谷 林三      Motomitsu Shibuya

白谷 秀樹      Hideki Shiratani

***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