

博士論文

単一分子の荷電状態操作による
励起子の選択的形成

(Selective Formation of an Exciton by Manipulating
a Charged State of a Single Molecule)

木村 謙介

第 1 章 序論	4
1.1. 緒言	5
1.2. 金属基板上に成長した絶縁体膜上の単一分子.....	7
1.2.1. 絶縁体超薄膜上の単一分子を介した電子伝導	7
1.2.2. 絶縁体上に吸着した単一分子の荷電状態操作	10
1.3. STM 発光分光法による励起子形成過程の探索	13
1.3.1. STM 発光分光法による単一分子発光測定.....	13
1.3.2. 単一分子内における励起子形成機構.....	14
1.4. 有機発光ダイオードにおける励起子形成.....	17
1.4.1. 有機発光ダイオードにおける励起子形成.....	18
1.4.2. 三重項励起子を用いた有機発光ダイオード	19
1.5. 本論文の目的および構成.....	22
第 2 章 実験	26
2.1. 実験手法	27
2.1.1. 走査トンネル顕微鏡	27
2.1.2. 走査トンネル分光法	29
2.1.3. 走査トンネル顕微鏡発光分光	31
2.2. 実験装置	39
2.2.1. 発光測定部	40
2.2.2. 極低温・超高真空.....	41
2.2.3. 清浄表面の準備	41
2.2.4. NaCl 絶縁体超薄膜の成長.....	42
2.2.5. 分子の低温蒸着	42
2.2.6. 銀探針	43
第 3 章 荷電状態制御による電子伝導特性の変調	46
3.1. 序論.....	47
3.1.1. 絶縁体超薄膜による仕事関数の変調.....	47
3.1.2. エネルギーレベルアライメント	49
3.2. 手法	51
3.3. 結果と考察.....	51
3.3.1. サンプルジオメトリー	51

3.3.2. NaCl/Au(111)上に吸着した PTCDA 分子を介した電子伝導	52
3.3.3. NaCl/Ag(111)上に吸着した PTCDA 分子を介した電子伝導	57
3.4. 結論	59
第 4 章 電子伝導に伴う励起子形成機構の制御.....	62
4.1. 序論	63
4.2. 手法	65
4.3. 結果と考察.....	65
4.3.1. PTCDA 単一分子の発光特性.....	65
4.3.2. 励起子形成機構の探索.....	70
4.3.3. 励起子形成の空間分布.....	75
4.4. 結論	78
第 5 章 多体状態遷移に基づく励起子形成機構の考察....	80
5.1. 序論	81
5.2. 手法	83
5.3. 結果と考察.....	83
5.3.1. 遷移エネルギーの導出.....	83
5.3.2. 遮蔽効果を考慮した補正	83
5.3.3. 絶縁体超薄膜における電圧降下.....	85
5.3.4. PTCDA/NaCl/Au(111)における dI/dV スペクトルの再現	86
5.3.5. 選択的な T_1 形成機構の理論的考察.....	87
5.4. 結論	90
第 6 章 結論および展望	92
6.1. 結論	93
6.2. 展望	95
参考文献	97
研究業績	107
謝辞	111

第 1 章

序論

1.1. 緒言

有機分子を用いた次世代電子デバイスは、分子設計による自在な機能の付与¹⁻⁶、機械的な柔軟さ⁷、塗布などの比較的簡易な作製プロセスが実現可能⁸⁻¹¹など、無機半導体では実現できない多様な特徴から盛んな応用研究がおこなわれている。このような有機デバイスの特徴は、結晶の構成単位である分子が緩やかな結合で結ばれて結晶を形成していることに由来している。これが金属や半導体などの無機結晶と大きく異なる点であり、有機分子結晶全体の性質は構成単位の分子の性質に大きく左右される。

見方を変えると、個々の分子内に電子が局在化し量子系を形成していると言え、その量子準位が結晶全体の伝導特性や光学特性を決める。そして、分子と周辺環境の相互作用が弱いときは“孤立量子系”としての性質が現れ、電子相関が物性に影響を与える。金属基板上に成長した絶縁体膜に吸着した単一分子系は理想的な孤立量子系といえ、この系における伝導には電子相関が強く働くことから多体量子ダイナミクスを調べる舞台として注目を集めており¹²⁻²¹、走査トンネル顕微鏡(Scanning Tunneling Microscope; STM)をはじめとしたプローブ顕微鏡によって盛んな研究がなされてきた。

更に、この絶縁体超薄膜上の単一分子系は STM と光学的な測定手法を組み合わせた STM 発光分光法による単一分子レベルでの発光測定が行われる舞台である²¹⁻³¹。従来の STM で行われていたトンネル電流の計測は、言わば分子への電荷注入の「入口」の情報を得る測定であるが、STM 発光分光法は電荷注入後に分子内で起こる励起子形成やエネルギー変換を経た「出口」の情報を得る手法である。電子が局在する分子系では、光学特性にも交換相互作用などの分子軌道を占める電子間の相互作用が強く現れることが知られており^{21,32}、STM 発光分光法は分子という孤立量子系で織りなされる多体量子ダイナミクスを捉える強力な手法と言えよう。

さて、このような絶縁体超薄膜上の単一分子に電荷を1つ付与すると何が起こるだろうか？ 孤立量子系に電荷が1つ加わることで電子間相互作用は大きく変調され、新たな伝導や光学特性が発現すると期待される^{17,18,33}。本研究では、分子の荷電状態を操作することで生じる新規な電子伝導特性および励起子形成過程の発現を実験的に捉え、そして分子内における多体量子ダイナミクスを考察することで包括的に記述することを試みた。この成果は、荷電状態操作によって分子に新たな機能を付与するデモンス

トレーションとも言え、有機発光ダイオード(Organic Light Emitting Diode; OLED)^{1,32,34-39}をはじめとした有機デバイスへの応用展開という観点においても重要である。

そこで、本研究では分子準位と分子を吸着させる基板のエネルギーレベルアライメントに着目し⁴⁰、基板のフェルミ準位を調整することで分子への荷電操作を行い、電子伝導特性の制御を実現した(第3章)。そして、新たな電子伝導特性が発現した分子系に対して、STM発光分光法による単一分子発光測定を行い、電子伝導過程で生じる励起子形成について調べ、これまで報告がなされていない励起子形成機構を発見した(第4章)。電荷注入による励起子形成は OLED の中核をなす素過程であり、本成果は新たな原理で駆動する OLED の実現に繋がると期待される。最後に、分子内における多体状態遷移に基づく理論的解析を行い、新規な電子伝導および励起子形成過程全体を記述した(第5章)。

さて、第1章ではこれらの研究結果を理解するために必要な先行研究を俯瞰する。まず初めに、絶縁体超薄膜上に吸着した単一分子系を介した電子伝導を多体的な描像で記述する(1.2節)。そして、この多体的な描像は、STMによる単一分子発光測定で観測される励起子形成機構を記述する上でも有効であることを示す(1.3節)。このような励起子形成機構を OLED という観点から見直すことで、第1章を締めくくる(1.4節)。

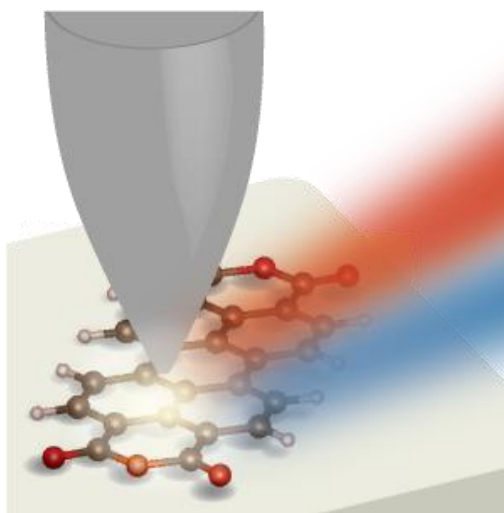


図 1.1 STM による単一分子発光測定の模式図

1.2. 金属基板上に成長した絶縁体膜上の単一分子

絶縁体膜上に吸着した単一分子系は、分子と周辺環境との相互作用が弱いことにより孤立量子系としての性質が強く現れる^{12-18,21,33}。通常、絶縁体は非導電性のため STM による実験は出来ないが、金属上に成長させた数原子層の厚さの絶縁体膜を基板として用いた場合は、絶縁体膜を通り抜けて金属基板にトンネル電子が流れるため STM による実験が可能である。J.Repp らにより絶縁体超薄膜上に吸着した単一分子が可視化されて以来¹²、プローブ顕微鏡による単一分子科学の魅力的な舞台となっている。本節では、金属基板上に成長した絶縁体超薄膜上の単一分子を介した電子伝導に焦点を置き議論する。

1.2.1. 絶縁体超薄膜上の単一分子を介した電子伝導

分子が金属基板表面に直接吸着した場合は、界面における相互作用によって物性は大きく変調される。例えば、銀基板上に成長した 3,4,9,10-ペリレンテトラカルボン二無水物分子薄膜において、分子結晶とは異なる非局在化した電子状態が実現されることが報告された⁴¹。このような界面における分子物性の変調は、分子エレクトロニクスの魅力的な一面である。

一方で、このような分子と基板が強く相互作用する系では、分子が本来有していた量子系としての性質は大きく変調されている。分子エレクトロニクスにおいて狙った機能を基板(電極)上で自在に発現させることは重要であり、三脚分子など分子設計により機能を司る部位を金属の電子状態から切り離す試みは、狙った分子の機能を金属表面上で発現させるアプローチの 1 つである⁴²。絶縁体超薄膜を用いることでも金属基板の電子状態と分子の電子状態の混成を抑えることができ、分子固有の性質が維持されることが知られている。

STM の実験で用いられる絶縁体超薄膜は、NaCl をはじめとしたアルカリハライド結晶^{12,13,16,17,43}、六方晶層状構造の窒化ホウ素(h-BN)などの平面状化合物¹⁴、Al₂O₃ や MgO などの酸化物結晶^{18,22,23,44} の数原子層厚の膜など多岐にわたる。これらの絶縁体超薄膜により、分子の電子状態は絶縁体超薄膜を担持する金属基板の電子状態と切り

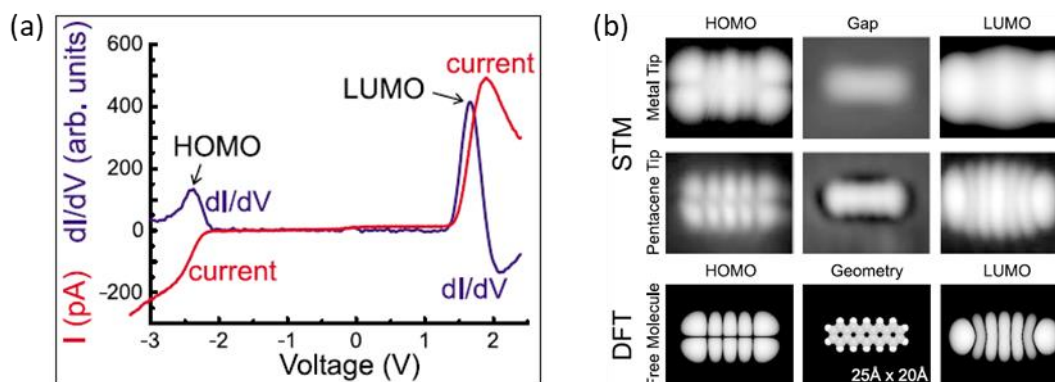


図 1.2 Pentacene/NaCl/Cu(111)における STM 実験 (ref. 12 より引用)

(a) dI/dV スペクトル (b) STM 像のサンプル電圧依存性および分子軌道の空間分布

離すことができ、孤立量子系が形成される。J.Repp らは Cu(111)基板上に NaCl の 2 原子層膜を成長させ(以下、NaCl(2ML)/Cu(111)などと表記する)、その上にペンタセン分子を吸着させ STM を用いた実験を行った(図 1.2)¹²。微分コンダクタンス(dI/dV)スペクトル中には、1.5 V および -2.5 V 近傍に 2 つのピークが見られる。更には STM 像にサンプル電圧依存性が見られ、気相における孤立分子の密度汎関数理論(Density Functional Theory; DFT)に基づく計算結果から、正・負のピーク位置で取得した STM 像はそれぞれ最低空軌道(Lowest Unoccupied Molecular Orbital; LUMO) および最高被占軌道(Highest Occupied Molecular Orbital; HOMO)の空間分布を可視化していると結論付けられた。ペンタセンが金属基板に直接吸着した場合は、金属基板と分子の電子状態の混成が強く、 dI/dV スペクトルにはっきりとしたピーク構造や STM 像のサンプル電圧依存性が見られないことから、ペンタセンが絶縁体超薄膜上で分子固有の性質を保っていることが示唆されている。

さて、DFT 計算による分子軌道の空間分布と STM で可視化される像がよく一致していることから、絶縁体超薄膜上に吸着した分子を介した電子伝導は一粒子描像の範疇で記述されてきた。即ち、 dI/dV スペクトルのピークは、基板のフェルミ準位に対する分子準位のエネルギー位置に対応すると考えられてきた(図 1.3(a))。この解釈に従うと、サンプル電圧を正方向に増加していくと LUMO、LUMO+1、LUMO+2、負方向には HOMO、HOMO-1 という順にピークが現れ、 dI/dV スペクトルのピーク間ギャップは、ペンタセンの孤立分子の DFT 計算で求められるギャップと一致することになる。

しかし、ペンタセンの HOMO-LUMO ギャップは DFT 計算によると 2.22 eV であり⁴⁵、図 1.2(a)で実験的に得られたピーク間ギャップ ~ 3.5 V とは一致しない。このことは、絶縁体超薄膜上に吸着した分子を介した電子伝導は、従来考えられてきた一粒子描像の範疇では記述しきれないことを示唆している。

したがって、絶縁体超薄膜上に吸着した分子を介した電子伝導について、更に詳細な検討が必要であると言える。この単一分子系を見直すと、分子が絶縁体層と真空層に挟まれた二重障壁トンネル接合を形成しており、このような系における分子を占める電子数は整数個となることが知られている。ここで、基底状態の分子を占める電子数を N 個とし、その状態を ψ^N と表記する。正のサンプル電圧を印加すると、探針から分子に真空ギャップを通り抜けて電子がトンネルし、分子は一時的に負に帯電した中間状態 ψ^{N+1} をとり、続いて電子が金属基板へ抜ける伝導が起き ψ^N に戻る。したがって、伝導過程において $\psi^N \leftrightarrow \psi^{N+1}$ という遷移が起こっていると解釈すべきである。分子は基板の電子状態からデカップルされているため、この一時的な帯電や脱帯電の影響を強く受けるはずであり、 $\psi^N \leftrightarrow \psi^{N+1}$ の遷移エネルギーが dI/dV スペクトルのピーク位置に対応する(図 1.3(b))。このような分子における多体状態遷移を考えることで、

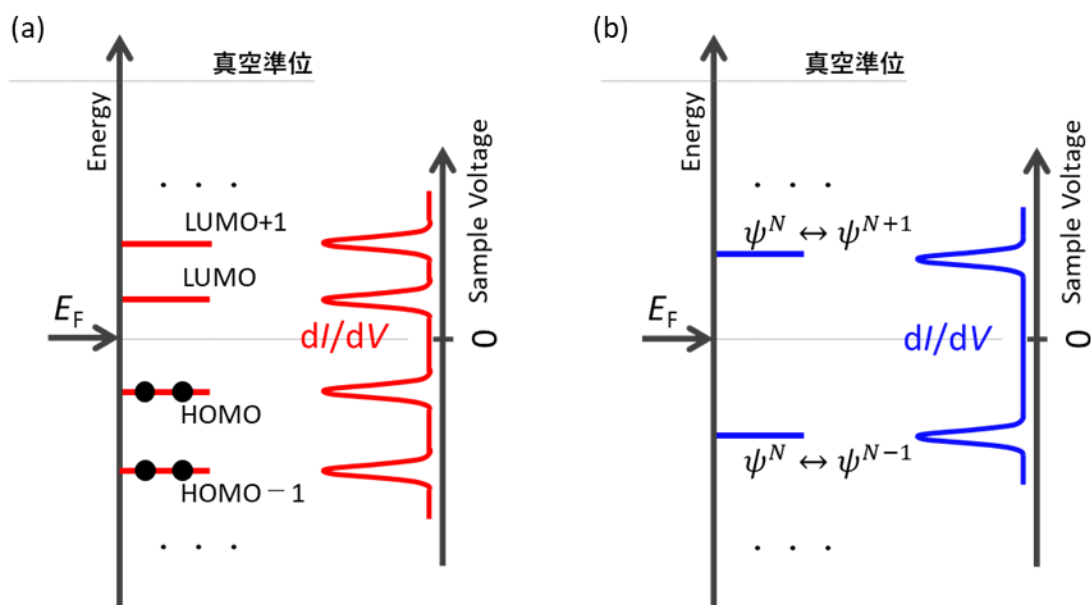


図 1.3 絶縁体超薄膜上の分子に対する dI/dV 測定の解釈

(a) 一粒子描像の概念図 (b) 多体描像の概念図

絶縁体超薄膜上の単一分子を介した電子伝導を記述できる^{14-16,21}。実際、F. SchulzらはIr(111)上に成長させた六方晶層状構造の窒化ホウ素(h-BN)膜に吸着したコバルトフタロシアニン分子に対して dI/dV 測定を行い、多体状態遷移を考慮することによって dI/dV スペクトルの形状を再現し、多体的な描像の重要性を示した¹⁴。

このように、絶縁体超薄膜上に吸着した分子を介した電子伝導においては、孤立量子系としての性質が現れるため、分子を占有する電子間で働く電子間反発などの効果を考慮しなければならない。そして、このことは分子内の電荷数を操作することで孤立量子系の性質を変調できる可能性を示唆し、分子に新たな電子物性を発現させることに繋がると期待される。

1.2.2. 絶縁体上に吸着した単一分子の荷電状態操作

絶縁体上の吸着分子や原子に対して荷電状態操作を行う時、電荷の供給源は金属探針もしくは金属基板である。複数の荷電状態が存在できる NaCl(2ML)/Cu(111)上の金原子の場合は、探針からの電子注入によって荷電状態を制御することができる(図1.4)⁴⁶。電子注入によって金原子を負に帯電させると、帯電した原子が中性に戻る前に吸着構造が変わり安定化するため、この系では金原子は複数の荷電状態が共存できる。

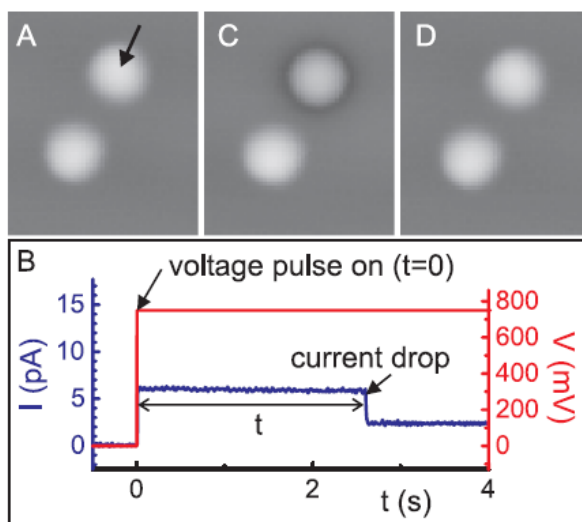


図 1.4 Au atom/NaCl/Cu(111)の荷電状態操作 (ref. 46 より引用)
金原子上に探針を置いて(A)、電圧パルスにより電荷注入を行うことで(B)、
可逆的な荷電状態の操作が実現された(A→C→D)

このように複数の荷電状態が共存できない場合でも探針や基板のフェルミ準位と分子軌道の準位を調整することで、分子の荷電状態を操作することが可能である^{33,47-49}。原子間力顕微鏡(Atomic Force Microscope; AFM)を用いた実験の場合、基板が導電性である必要がないため、20 ML などの厚い絶縁体膜を準備することができる。この系では、絶縁体膜が厚いため分子と金属基板間でのトンネルは起こらないが、探針と分子間では電荷のやりとりが可能である(図 1.5(a))。このような系でバルク絶縁体膜を担持する金属基板と AFM 探針の間に電圧を印加すれば、分子準位と探針のフェルミ準位を精密に調整することができ、吸着分子の荷電状態を自在に操作することができる。近年、このような系において帯電による分子構造の微小な変化が観測されており⁴⁷、盛んに研究が行われている。

一方で、絶縁体超薄膜を用いた場合は、分子と金属基板間を電子がトンネル出来るため(図 1.5(b))、上記のような所謂ゲート電圧を印加することはできない。しかし、適切な基板選択によって、基板のフェルミ準位を分子軌道に対して調整することができ、分子を帯電させることが可能である^{17,18}。J. Repp らが行った NaCl(2ML)/Cu(111)上のペンタセンは中性であったが⁴³、吸着させる基板を MgO(2ML)/Ag(100)にした場合、ペンタセンは負に帯電することが報告された¹⁸。NaCl(2ML)/Cu(111)の仕事関数は 3.9 eV に対し、MgO(2ML)/Ag(100)の仕事関数は 2.6 eV であり、ペンタセンの LUMO 準位に対して MgO(2ML)/Ag(100)のフェルミ準位が高く、基板から電子がペンタセンに移動し、負に帯電する方が系として安定である。図 1.2(b)のように中性の場合は正負のサンプル電圧でそれぞれ LUMO と HOMO の空間分布が可視化されたが、負に帯電している場合は、STM 像はどちらも LUMO の空間分布が可視化されており(図 1.6(a)-(b))、 dI/dV スペクトルの形状も中性の分子と異なる(図 1.6(c))¹⁸。

このように分子の荷電状態を操作することにより、電子伝導特性は大きく変調される。絶縁体超薄膜の種類を変えることで様々な仕事関数を有する基板を準備できる他、同じ絶縁体超薄膜でも成長させる下地となる金属基板を変えることでも仕事関数の調整が可能である^{40,50-52}。したがって、分子準位に対して吸着させる基板の仕事関数を調整することで、任意の荷電状態操作が実現可能であると言える。分子を介した電子伝導は、分子エレクトロニクスにおいて最も根本的な素過程であり、新奇な電子伝導を発現させることで新たな機能を実現できると期待される。

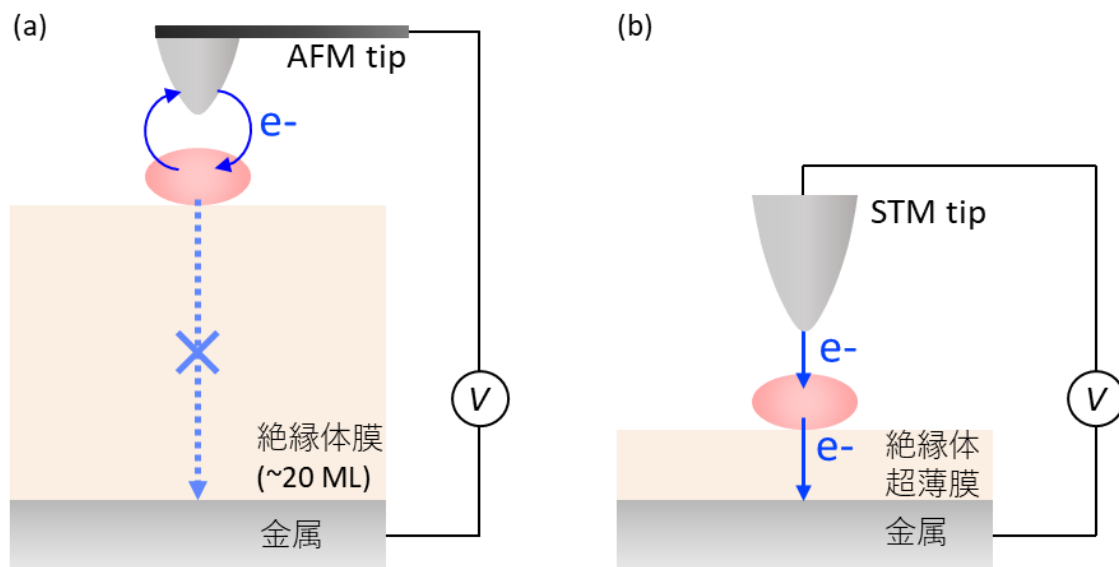


図 1.5 各実験の模式図

(a) AFM によるバルク絶縁体膜上の分子の荷電状態操作

(b) STM による絶縁体超薄膜上の単一分子系の実験

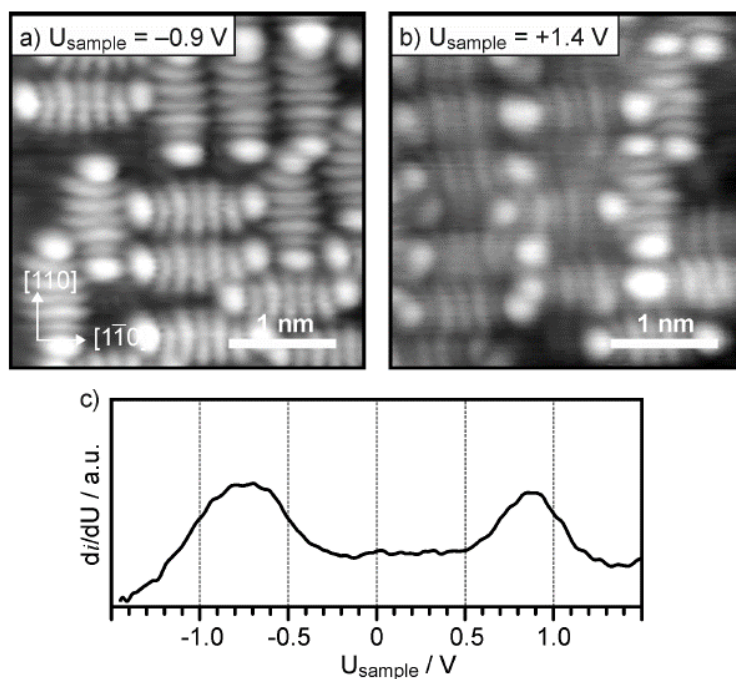


図 1.6 Pentacene/MgO/Ag(100)における STM 実験 (ref. 18 より引用)

(a-b) ペンタセンの STM 像(a; -0.9 V , b: 1.4 V)。どちらも LUMO の空間分布が可視化されている

(c) dI/dV スペクトル

1.3. STM 発光分光法による励起子形成過程の探索

絶縁体超薄膜上に吸着した分子系は STM を用いた発光測定手法、STM 発光分光法の舞台としても注目されている。これは、STM により分子への電荷注入を行って励起子を形成し、その緩和過程で生じる光を分光検出する手法である。従来の STM で行われてきたトンネル電流の計測に対し“光”を検出する本手法では、光のエネルギー・偏光・位相など光が有する豊富な分光情報を得ることができる点が特徴であり、分子系におけるエネルギーの変遷を明らかにする強力な手法である。本節では、STM 発光分光法を用いた単一分子発光測定の報告を俯瞰しつつ、単一分子における励起子形成機構を詳細に議論する。

1.3.1. STM 発光分光法による単一分子発光測定

STM 発光分光法は、STM のトンネル電流によって誘起される発光を分光検出する手法である。STM の走査中に微弱な光が放出される現象は、STM が開発されてわずか 6 年後の 1988 年 J. K. Gimzewski らによって初めて報告された⁵³。従来行われてきたフォトルミネッセンス(Photoluminescence; PL)法など外部光源を用いた光学測定手法では、回折限界から数百ナノメートルオーダーしか集光できず空間分解能に限られる。一方、STM 発光分光法はナノメートルスケールの空間分解能を有する数少ない光学測定手法であり、金属表面^{53,54}、半導体表面⁵⁵⁻⁵⁸、分子系⁵⁹⁻⁶³など様々な表面における光学的特性が調べられてきた。そして、2003 年に X. H. Qiu らにより亜鉛エチオポルフィリン I 単一分子からの STM 発光が報告されて以来²²、単一分子レベルでの発光測定が盛んに行われている²³⁻³¹。X. H. Qiu らは、分子を吸着させる基板に NiAl(110) 上に成長させた Al₂O₃ の絶縁体超薄膜を用いることで励起状態にある分子のエネルギー失活を抑制し、単一分子発光を初めて実現した。他にもエネルギー失活を抑制する方法として、STM 探針を用いて発光中心を埋め込んだポリマーを持ち上げる方法⁶⁴、三脚分子上に発光中心を持つ self-decouple した分子を用いる方法^{65,66}が報告されているが、依然として絶縁体超薄膜上に吸着した単一分子系が STM 発光分光法の最も重要な舞台である。

このような絶縁体超薄膜上の単一分子系において、近年では分子間の双極子相互作用

用に基づくエネルギーの非局在化²⁴、異種分子間エネルギー移動²⁵など分子がナノメートルスケールで近接した際に起こる現象が観測されており、分子系の構造を規定した上でのエネルギー変換・移動・散逸過程の詳細が観測されている。更には、トンネル電流によって誘起される探針と基板のギャップに形成される局在プラズモンと分子の相互作用²⁷、単一分子エレクトロクロミズム²⁹、エネルギーアップコンバージョン発光³⁰なども観測されており、STM 発光分光法はナノ空間における分子と光の相互作用を詳細に調べる魅力的な手法である。

1.3.2. 単一分子内における励起子形成機構

このように、STM 発光分光法によって単一分子系を舞台とした様々なエネルギー変換過程が詳細に調べられている。これらを理解するためには、発光の源である励起子が STM のトンネル電流によってどのように単一分子内で形成されるかを明らかにしておかなければならない。そこで、本節では分子直上に探針を置いてトンネル電流を流した時に起こる励起子形成の機構を先行研究に基づいて議論する。

先行研究を大別すると、2種類の励起子形成機構にまとめられる⁶⁷。1つは非弾性トンネル電子からのエネルギー移動による励起子形成^{25,26,29,64}で、他方は分子軌道への電荷注入による励起子形成^{24,25,27,28}である(図 1.7)。

ここでは、実験・理論の両面から精力的に研究がなされている NaCl 絶縁体超薄膜上に吸着した無金属フタロシアニン(H₂Pc)分子を例にとり、2種の励起子形成機構を説明する^{21,25}。図 1.8(a)は H₂Pc/NaCl(3ML)/Ag(111)の STM 発光のサンプル電圧依存性を示しており、スペクトル中には H₂Pc 分子の第一励起状態(Q_x)と第二励起状態(Q_y)からの発光が 1.81 eV および 1.92 eV にそれぞれ鋭いピークとして現れている²⁵。V = -1.8 V のとき、STM 発光スペクトルには分子由来の発光ピークが現れない。-2.25 < V < -1.8 の範囲では、強度の弱い Q_x 由来の発光が観測され、V < -2.3 からは急激に Q_x の発光強度が増加し、Q_y からの発光も観測される。以上の実験結果から、V_{th1} = -1.8 V と V_{th2} = -2.3 V の2種類の発光閾値電圧があることが分かる。

V_{th1} = -1.8 V は Q_x 発光のエネルギー 1.81 eV と対応しており、1.81 eV 以上のエネルギーを持つ非弾性トンネル電子からのエネルギー移動によって分子が励起されている

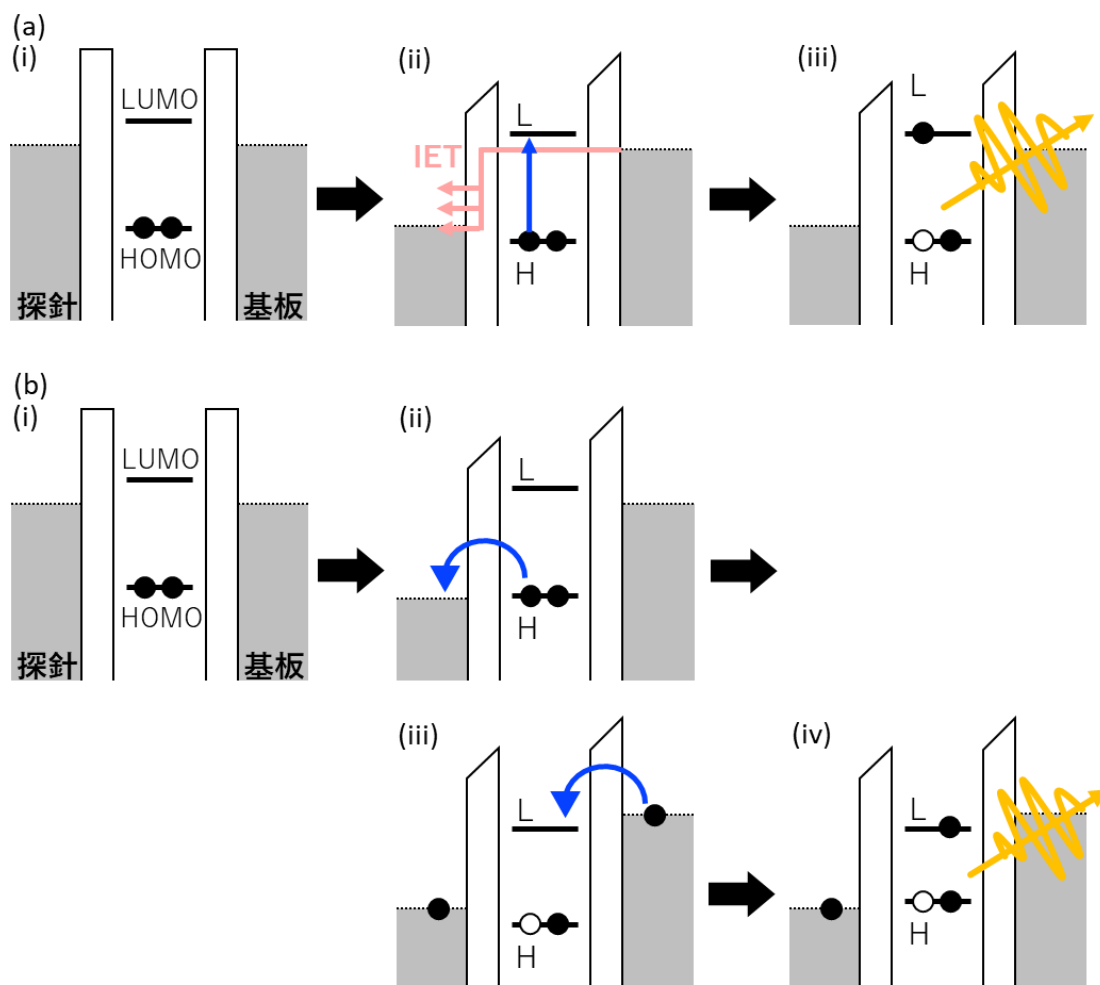


図 1.7 絶縁体超薄膜上の単一分子系における励起子形成機構

(a) 非弾性トンネルによる励起子形成 (b) 電荷注入による励起子形成

(図 1.8(a))。一方、 $V_{th2} = -2.3$ V は dI/dV スペクトル中に現れる HOMO を介した伝導ピークの立ち上がりに対応している(図 1.8(b))。このことから、HOMO への正孔注入が励起子形成の引き金となっていることがわかる(図 1.7(b))。

このように $H_2Pc/NaCl/Ag(111)$ の系では、実験的には HOMO への正孔注入が励起子形成の引き金となっている。一方で、励起子は HOMO に正孔が存在し、LUMO に電子が存在する状態である。1.2 節で説明した多体状態遷移に基づいて考察することで、HOMO への正孔注入に続いて起こる LUMO への電子注入を理解することができる。 $NaCl(3ML)/Ag(111)$ 上の H_2Pc 分子は $V=0$ において中性状態にある(図 1.7(b)-(i))。ここに電圧をかけると $V < -2.3$ V で探針から HOMO へ正孔が注入される(図 1.7(b)-(ii))。図

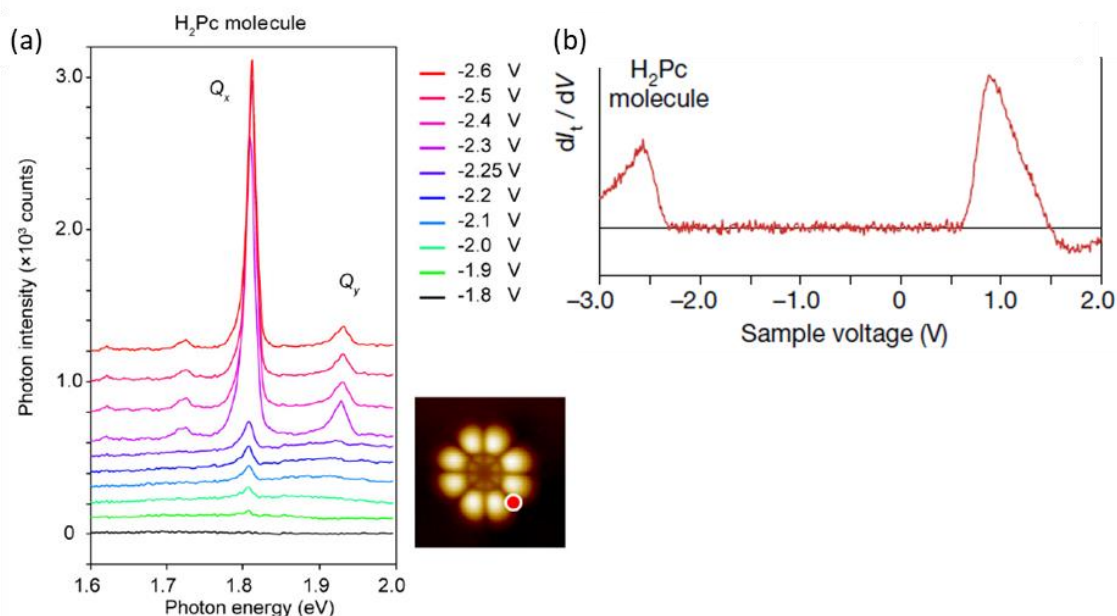


図 1.8 H₂Pc/NaCl/Ag(111)の STM 発光のサンプル電圧依存性および dI/dV スペクトル (ref. 25 より引用)

(a) STM 発光のサンプル電圧依存性(-1.8 V から-2.6 V)。インセットの H₂Pc 単一分子の STM 像中の赤点の位置で発光測定が行われた (b) dI/dV スペクトル

1.7(b)-(ii)において、HOMO の電子が注入されるより前は、LUMO の準位は基板のフェルミ準位より上にあるため、LUMO を介した伝導は起こらないことに注意されたい。このことは dI/dV スペクトルにおいて、 $V = -2.3$ V よりフェルミ準位側 (*i.e.* $-2.3 < V < 0$) にピークが無いことから明らかである(図 1.8(b))。さて、HOMO に正孔が注入されると分子は一時的に+1 価の帯電状態(ψ^{N-1})となり、この時の分子軌道のエネルギー準位は+1 価の分子のものに従う。電子間クーロン相互作用による反発が減少する分だけ LUMO のエネルギー準位が下がる結果、基板のフェルミ準位より LUMO が下に来るようになり、LUMO への電子注入が許され(図 1.7(b)-(iii))、中性状態の励起子が形成される(図 1.7(b)-(iv))。

中性分子や+1 価に帯電した基底状態の分子のエネルギー準位は DFT 計算で、励起状態の分子のエネルギーは時間依存 DFT(Time Dependent DFT; TD-DFT)計算で求めることが可能であり、これらから dI/dV のピーク位置や STM 発光の閾値電圧を理論的に実証することが可能である。先行研究では、これら第一原理計算による解析に基づきパラメータを抽出し、電圧が加えられている非平衡状態において量子力学の多体問題

を扱える非平衡グリーン関数法を用いて、 dI/dV スペクトルや STM 発光の電圧依存性が再現された(図 1.9)²¹。

以上、本節では STM による単一分子発光測定で報告されてきた主たる励起子形成機構である「非弾性トンネル電子からのエネルギー移動による励起子形成」と「分子軌道への電荷注入による励起子形成」について解説した。特に、後者においては、分子を占める電子間で生じる電子間クーロン相互作用による反発が励起子形成過程で重要な働きをすることを議論した。電子が局在する分子系では、光学特性にも交換相互作用といった電子間相互作用が現れることが知られており³²、多体量子ダイナミクスの観点から電子伝導に伴う励起子形成過程を制御できる可能性があるといえる。このような電荷注入による励起子形成は OLED においても重要な素過程であり、良く規定された単一分子系で励起子形成の詳細を明らかにし、更に制御することは応用上も重要な課題である。

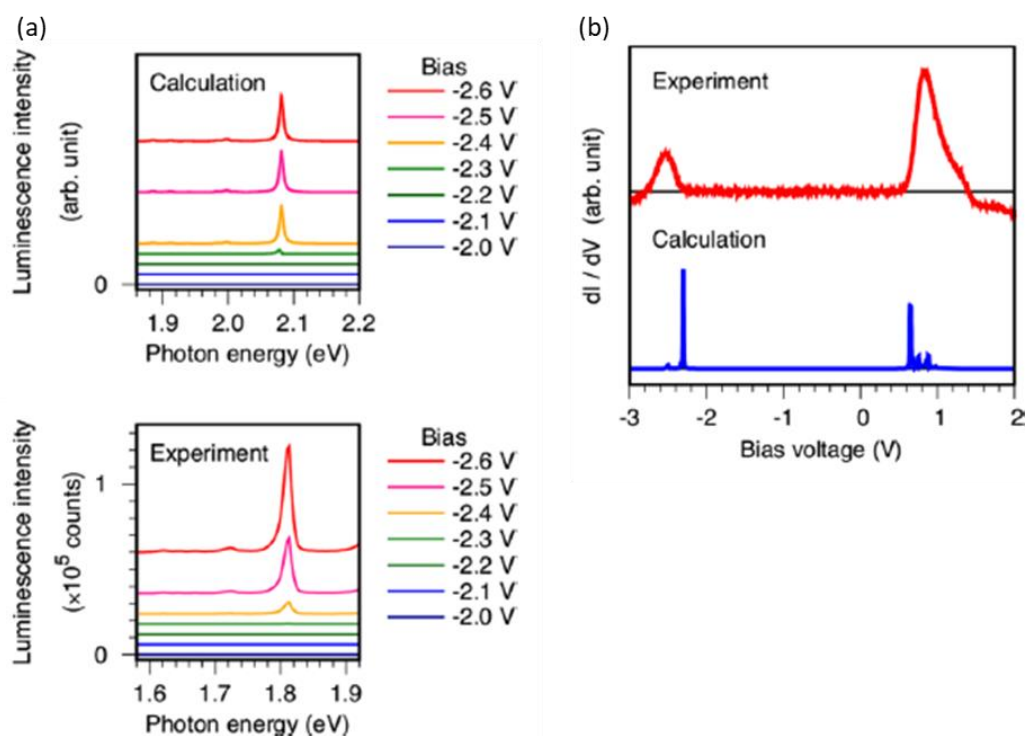


図 1.9 $H_2Pc/NaCl/Ag(111)$ 系における実験結果の理論的再現 (ref. 21 より引用)

(a) STM 発光のサンプル電圧依存性の再現 (b) dI/dV スペクトルの再現

1.4. 有機発光ダイオードにおける励起子形成

STM 発光分光法は、STM 探針と金属基板という 2 つの電極間に分子が存在し、その分子に電荷注入することで発光させるエレクトロルミネッセンス (Electroluminescence; EL) を行う手法であることから、OLED の最もシンプルなモデル実験系と捉えることが可能である。励起子形成は OLED 動作の中核をなす物理現象であり、STM 発光分光法は電流による励起子形成やその変換過程(発光・消滅・エネルギー移動)を高い空間分解能で詳細に調べ、基礎の観点から OLED に新たな知見を与えうる実験手法として期待されている。更には、このような基礎研究を通じて新たな励起子形成機構が発見されれば、OLED の革新にも繋がる。本節では OLED における励起子形成について解説し、中でも OLED における三重項励起子の重要性を議論する。

1.4.1. 有機発光ダイオードにおける励起子形成

OLED にとって、いかに効率よく励起子を形成し利用するかは最も重要な課題である。その OLED 研究の歴史は C.W.Tang らによる 1987 年の 2 層積層型 OLED の報告から始まる³⁴。彼らのデバイスは、分子膜を極めて薄くし、正孔輸送層と電子輸送層(この場合は発光層も兼ねている)を準備することで効率の良い励起子形成を実現した(図 1.10)。電極から注入された正孔および電子は各々の輸送層を通り発光層へと移動し、励起子を形成する。このように正孔輸送、電子輸送などの役割を持つ有機分子膜を複数積層させることで OLED の機能を向上させており、このようなデバイス構成は現在においても最も主流な基本構成である。

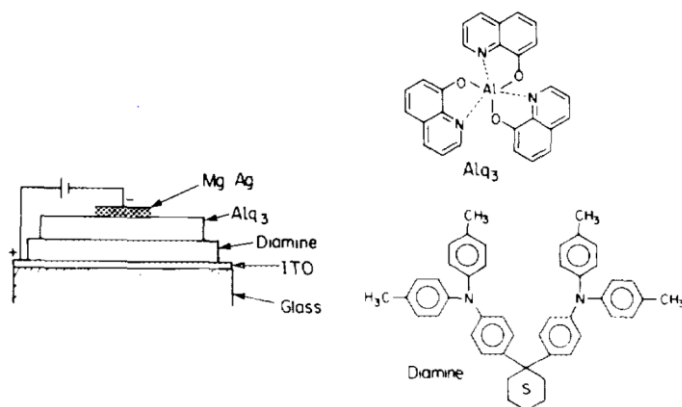


図 1.10

Tang らにより報告された OLED
(ref. 34 より引用)

(左) OLED のデバイス構成

(右) 上段は電子輸送層および発光層として用いられた Alq3 分子の構造. 下段は正孔輸送層として用いられたジアミンの構造.

1.4.2. 三重項励起子を用いた有機発光ダイオード

1998年にM.A.Baldoらにより燐光材料を用いたOLEDが報告され、その量子効率が向上したことで実用化の道が拓かれた³⁶。有機分子からの発光は、「蛍光」と「燐光」の2種類があり、それぞれ一重項励起子(S_1)と三重項励起子(T_1)からの発光と定義されている。本項では、OLEDにおける T_1 の重要性を議論する。

分子の励起状態では、HOMOとLUMOに電子が1つずつ占有されている。したがって、まず初めに相互作用する2つの $\frac{1}{2}$ スピンの系を考える⁶⁸。この2つのスピン演算子を \hat{S}_a, \hat{S}_b とし、

$$\hat{H}_s = A\hat{S}_a \cdot \hat{S}_b \quad (1.1)$$

で表される相互作用を考える。全体のスピンを \hat{S}_{tot} とするとハミルトニアンは

$$\hat{H}_s = \frac{A}{2} \{ (\hat{S}_{tot})^2 - (\hat{S}_a)^2 - (\hat{S}_b)^2 \} \quad (1.2)$$

と変形される。さて、2つのスピンを合成するため、スピン量子数は $s=0$ または1である。よって、 $(\hat{S}_{tot})^2$ の固有値は $s(s+1)$ より0または2である。また、 $(\hat{S}_a)^2$ および $(\hat{S}_b)^2$ の固有値は $\frac{3}{4}$ である。以上より、 $s=0, 1$ に対応する $\hat{S}_a \cdot \hat{S}_b$ の固有値は

$$\hat{S}_a \cdot \hat{S}_b = \begin{cases} -\frac{3}{4} & (s=0) \\ \frac{1}{4} & (s=1) \end{cases} \quad (1.3)$$

であり、2準位の固有エネルギーは

$$E = \begin{cases} -\frac{3A}{4} & (s=0) \\ \frac{A}{4} & (s=1) \end{cases} \quad (1.4)$$

となる。各状態の縮重度は $2s+1$ で与えられ、それぞれ一重項($s=0$)と三重項($s=1$)となる。 $\hat{S}_a \cdot \hat{S}_b$ の2個の固有値に対応する固有状態は表1.11にまとめた。これらの固有状態はしばしば直観的に分かりやすいようにベクトルモデルで表記される(図1.12)。

固有状態	s	s_z	エネルギー
$ \uparrow_a\rangle \uparrow_b\rangle$	1 (三重項)	1	$\frac{A}{4}$
$\frac{1}{\sqrt{2}}(\uparrow_a\rangle \downarrow_b\rangle + \downarrow_a\rangle \uparrow_b\rangle)$		0	
$ \downarrow_a\rangle \downarrow_b\rangle$		-1	
$\frac{1}{\sqrt{2}}(\uparrow_a\rangle \downarrow_b\rangle - \downarrow_a\rangle \uparrow_b\rangle)$	0 (一重項)	0	$-\frac{3A}{4}$

表 1.11 2つのスピン系の固有状態のまとめ

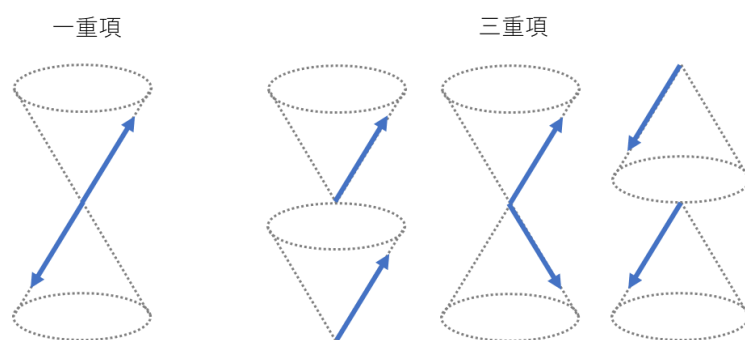


図 1.12 固有状態のベクトルモデルによる表現

さて、OLED で注入された電荷は励起子を形成するが、このとき図 1.12 で示した 4 つの状態は等確率で形成される。つまり、非常に単純に考えると S_1 と T_1 が 1:3 の割合で形成されることとなる。

C.W.Tang らの OLED のように蛍光のみを用いた場合、内部量子効率の限界は 25% である³⁴。一方、 T_1 を用いた場合は 75% の内部量子効率が保証される。更には、 S_1 を T_1 に変換することが可能であり、実際には 100% に近い内部量子効率が達成される³⁸。このように燐光を示す材料を用いた OLED では、形成された励起子を有効に活用できることから高効率な OLED が実現でき、研究開発が大いに進展した。

近年では、OLED の T_1 を熱的な過程で S_1 に変換する熱活性遅延蛍光分子を用いた OLED の開発^{1,69,70} や S_1 を 2 つの T_1 に分裂させる一重項分裂(Singlet Fission)現象を利用して内部量子効率 100% を超える OLED の開発⁷¹ がなされている。これらの場合でも、「 S_1 と T_1 形成比の 1:3 則」は最も根本的な原理として OLED 研究開発の指針となって

いる。

さて、励起状態のエネルギーについて更に考察を進め、2つの電子からなるモデルを考察する。電子の空間座標を $\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2$ とすると1つ目の電子の状態が $\psi_a(\mathbf{r}_1)$ 、2つ目の電子の状態は $\psi_b(\mathbf{r}_2)$ と書ける。Fermi粒子の交換対称性を考慮して一重項および三重項の波動関数 Ψ_S, Ψ_T を書き表すと、

$$\begin{aligned}\Psi_S &= \frac{1}{\sqrt{2}} [\psi_a(\mathbf{r}_1)\psi_b(\mathbf{r}_2) + \psi_a(\mathbf{r}_2)\psi_b(\mathbf{r}_1)]\chi_S \\ \Psi_T &= \frac{1}{\sqrt{2}} [\psi_a(\mathbf{r}_1)\psi_b(\mathbf{r}_2) - \psi_a(\mathbf{r}_2)\psi_b(\mathbf{r}_1)]\chi_T\end{aligned}\quad (1.5)$$

となる。ただし、 χ_S, χ_T は表 1.11 で示した一重項および三重項のスピン関数である。このスピン関数 χ_S, χ_T が規格化されているとき、2状態のエネルギー E_S, E_T は

$$\begin{aligned}E_S &= \int \Psi_S^* \hat{H} \Psi_S \, d\mathbf{r}_1 d\mathbf{r}_2 \\ E_T &= \int \Psi_T^* \hat{H} \Psi_T \, d\mathbf{r}_1 d\mathbf{r}_2\end{aligned}\quad (1.6)$$

で与えられる。このエネルギー差を計算すると

$$E_S - E_T = 2 \int \psi_a^*(\mathbf{r}_1)\psi_b^*(\mathbf{r}_2)\hat{H}\psi_a(\mathbf{r}_2)\psi_b(\mathbf{r}_1) \, d\mathbf{r}_1 d\mathbf{r}_2 \quad (1.7)$$

が得られる。

さて、ハミルトニアン \hat{H} に関して、式(1.3)の $\hat{\mathbf{S}}_a \cdot \hat{\mathbf{S}}_b$ を用いて

$$\hat{H} = \frac{1}{4}(E_S + 3E_T) - (E_S - E_T)\hat{\mathbf{S}}_a \cdot \hat{\mathbf{S}}_b \quad (1.8)$$

の有効ハミルトニアンという形で表せれる。第1項は定数項であり、第2項がスピンの依存する項である。ここで、交換積分 J を

$$J = \frac{E_S - E_T}{2} = \int \psi_a^*(\mathbf{r}_1)\psi_b^*(\mathbf{r}_2)\hat{H}\psi_a(\mathbf{r}_2)\psi_b(\mathbf{r}_1) \, d\mathbf{r}_1 d\mathbf{r}_2 \quad (1.9)$$

と定義すると、式(1.8)の有効ハミルトニアンのスピン依存部分は

$$\hat{H}_s = -2J \hat{\mathbf{S}}_a \cdot \hat{\mathbf{S}}_b \quad (2.0)$$

とよく知られた形に書き表される。 $J > 0$ のとき $E_S > E_T$ であることから三重項状態が安定であり、逆に $J < 0$ のときは $E_S < E_T$ であることから一重項状態が安定である。分子の励起状態においては、電子は HOMO と LUMO をそれぞれ占める。つまり、 ψ_a, ψ_b は互いに直交しており、交換積分 J は正の値となる。したがって、分子の励起状態のエネルギーは T_1 が S_1 より小さくなる。

このように、 S_1 と T_1 はエネルギー差を持っており、その起源は交換相互作用と呼ばれる。従来の OLED では、 S_1 のエネルギーに相当する電圧より高い電圧をデバイスに印加することで励起子形成を行ってきた。これは燐光材料を用いた OLED でも同様であるが、 T_1 は S_1 よりエネルギー的に低いことから、励起子形成のために余剰なエネルギーを注入していることになる。したがって、低電圧で T_1 のみを形成することができれば、 T_1 をベースとした OLED のエネルギー効率向上が見込まれると言えよう。また、 T_1 自体のエネルギーが高い青色燐光材料の研究開発を加速するなど、新たな励起子形成機構の発見は、新たな材料開発の扉を開くと期待される。

1.5. 本論文の目的および構成

本研究の目的は、単一分子の荷電状態操作により電子伝導を制御し、新たな励起子形成機構を発現させることである。

その舞台として、金属基板上に成長した絶縁体超薄膜上の単一分子に注目し、STM を用いた実験を行った。この系では吸着分子は孤立量子系を形成し、伝導に電子相関が強く現れることが知られている。この孤立量子系を占める電子数を操作することで電子間に働く相互作用を変調させ、新たな電子伝導特性の発現を目指した(第 3 章)。そして、STM による単一分子発光測定を行い、電子伝導過程で生じる励起子形成について調べた(第 4 章)。1.2 節および 1.3 節で議論した通り、このような単一分子系における電子伝導および光学特性には多体的な効果が強く現れる。多体状態遷移に基づく理論解析により、電子伝導および励起子形成全体を記述した(第 5 章)。

第 2 章では、STM の基本原理と dI/dV 測定、STM 発光測定について実践的な面から議論し、本研究における実際の実験環境について説明する。

第3章では、単一分子の荷電状態操作により電子伝導の制御を行った。対象とする分子は代表的な n 型の有機半導体として表面科学の分野で頻繁に用いられる 3,4,9,10-ペリレンテトラカルボン酸二無水物(3, 4, 9, 10-Perylenetetracarboxylic dianhydride ; PTCDA)分子を選んだ^{17,20,41,72-86}。この分子は可視域(500 nm 近傍)に蛍光を示すことが PL 測定で報告されている⁸⁷⁻⁹¹。1.2 節で触れたように、分子準位と基板フェルミ準位のエネルギーレベルアライメントを通して分子の荷電状態を操作できる。したがって、本研究では絶縁体超薄膜を成長させる金属基板に仕事関数が異なる Au(111)と Ag(111)を選び PTCDA の荷電状態を操作し、負に帯電した Ag(111)の系では新規な電子伝導が生じることを実験的に観測した。

第4章では、Ag(111)の系に対し STM 発光分光法を適用し、電子伝導過程で生じる励起子形成について調べた。この系では、低電圧で T_1 のみが選択的に形成される新規な現象が観測された。1.3 節で議論した STM 発光分光法における単一分子内での励起子形成機構に基づき、 T_1 の選択的形成機構に関して実験的に実証した。

第5章では、第3章および4章の内容、特に選択的な T_1 形成機構を、1.2 節で導入した分子の多体状態を基底とする解析により理論的に実証した。これらの多体状態は DFT 計算および TD-DFT 計算により評価しており、伝導についてはフェルミの黄金律を用いて解析を行い、電子伝導と励起子形成を包括的に記述した。

第 2 章

実験

2.1. 実験手法

本研究では、STM を用いて金属基板上に成長した絶縁体超薄膜上に吸着した単一分子系に対して微分コンダクタンス測定(dI/dV 測定)および発光測定を行った。本節では、STM についての概要を説明したのち、これらの測定手法について説明する。

2.1.1. 走査トンネル顕微鏡

STM は、1982 年に IBM Zürich 研究所の G. Binnig、H. Rohrer らにより発明された量子トンネル効果を利用した顕微鏡である^{92,93}。原子レベルで先鋭な金属探針と導電性試料の間に流れるトンネル電流を指標とすることで、原子スケールの空間分解能で物質の表面を可視化することが可能であり、彼らはこの功績により 1986 年にノーベル物理学賞を受賞している。

さて、STM は先鋭な金属探針と試料の間に電圧 V をかけつつ、両者を数ナノメートルの距離に近接させたときに流れるトンネル電流を利用する(図 2.1)。電圧 V をかけているときのトンネル電流 I は探針と試料の状態密度 ρ_s, ρ_t を用いて、

$$I \propto \int_0^{eV} \rho_s(E) \rho_t(-eV + E) T(z, eV, E) dE \quad (2.1)$$

と表される⁹⁴。ここで、 z は探針-試料間の距離であり、 E は試料のフェルミ準位(E_F)を基準とした電子のエネルギー、 $T(z, eV, E)$ はトンネル確率である。このトンネル確率 T は Wentzel Kramers Brillouin (WKB) 近似により、

$$T \approx \exp\left(-\frac{2z\sqrt{2m}}{\hbar} \sqrt{\frac{eV}{2} + \frac{\phi_s + \phi_m}{2} - E}\right) \quad (2.2)$$

と記述される⁹⁴。ここで、 m は電子の質量、 ϕ_s と ϕ_m は試料および探針の仕事関数である。これらの表式より、トンネル電流は距離 z に対して指数関数的に変化することがわかる。STM はこのトンネル電流の急峻な変化に応じて、圧電素子を用いた 3 次元的な探針位置に制御よりナノメートルスケールの空間分解能で表面の像を得ている。もう少し具体的には、電流一定モード(図 2.2(a))と高さ一定モード(図 2.2(b))の 2 種類の

画像取得方法がある。電流一定モードは、トンネル電流を一定に保つように探針の高さ(*i.e.* z の値)フィードバック制御をかけながら表面を走査し、その変化をもとに画像化を行う。この手法では、起伏の大きな表面を安定的に長時間測定することが可能であることから本研究では主に電流一定モードを用いた。一方、高さ一定モードでは、試料の凹凸や電子状態の変化などに応じて、探針と試料の間に流れるトンネル電流の大きさが変わるため、そのトンネル電流の大きさを元に画像化を行う。この手法では、電流値が極端に小さな条件でも測定できることから、本研究では不安定な条件下での走査は、高さ一定モードを用いた。

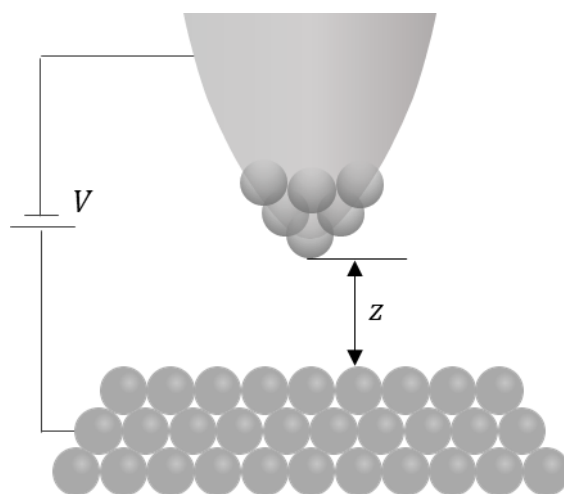


図 2.1 走査トンネル顕微鏡の模式図

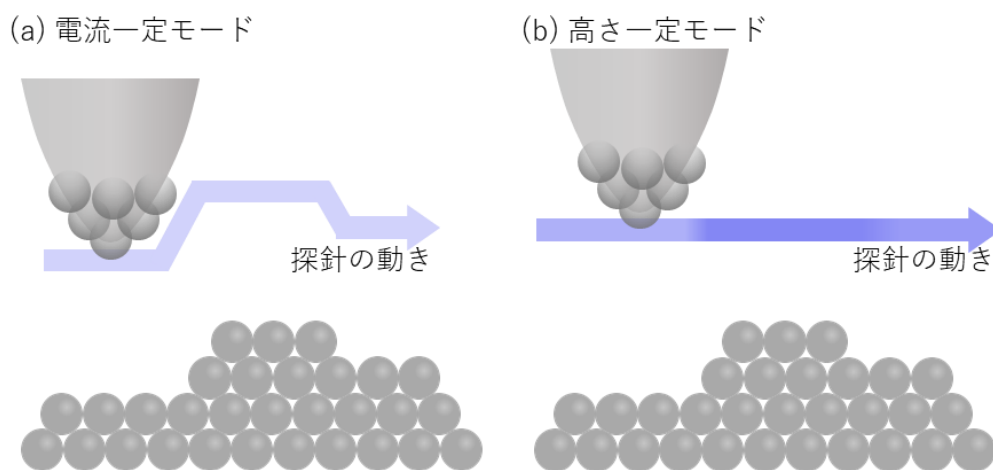


図 2.2 走査トンネル顕微鏡の測定モード

(a) 電流一定モード (b) 高さ一定モード。図中の矢印は探針の動きを表しており、濃さはトンネル電流の値を表現した

2.1.2. 走査トンネル分光法

走査トンネル分光(Scanning Tunneling Spectroscopy; STS)法は STM を用いて電子状態密度(Density of State; DOS)を測定する手法として広く用いられる。ここでは、STS 測定の基礎や実際の測定方法を説明したのち、本研究が対象とする金属基板上に成長した絶縁体超薄膜上の単一分子系でのトンネル分光について議論する。

まず、金属や半導体、金属に直接吸着した分子系など、孤立した準位では無く連続した準位を有する試料の測定を考える。ここで、測定したい物理量は試料の DOS(ρ_s)であり、式(2.1)のトンネル電流の表式に含まれている。ここで式(2.1)を微分すると、

$$\frac{dI}{dV} \propto e\rho_s(eV)\rho_t(0)T(z, eV, eV) + \int_0^{eV} \rho_s(E)\rho_t(E - eV) \frac{\partial T(E, eV, z)}{\partial V} dE \quad (2.3)$$

が得られる⁹⁴。ただし、探針には特別な DOS 構造が無いことを仮定した。また、トンネル確率を一定と仮定すると、式(2.3)の第2項は0となることから、

$$\frac{dI}{dV} \propto \rho_s(eV) \quad (2.4)$$

が得られる。このように微分コンダクタンス(dI/dV)を測定することで DOS の情報を得ることができる(図 2.3)。電子状態を観測できる手法として知られる光電子分光法と比較すると、原子スケールの空間分解能で局所的な DOS を測定できる点に優位性がある手法と言えよう。

実際の dI/dV 測定では、ロックインアンプを用いた変調法を用いた手法がしばしば行われる。まず、掃引電圧 V に、外部から微小な変調電圧 $V_{mod} \sin \omega t$ を重ねる。このとき、検出されるトンネル電流 I は、

$$I(V) = I(V_0 + \Delta V \sin \omega t) \quad (2.5)$$

と書ける。これをテイラー展開すると、

$$I(V) = I(V_0) + \left(\frac{dI}{dV}\right) \Delta V \sin \omega t + \frac{1}{2} \left(\frac{d^2I}{dV^2}\right) (\Delta V \sin \omega t)^2 + \dots \quad (2.6)$$

となる。したがって、ロックインアンプを用いて振動成分 ω の振幅を取り出すことで、 dI/dV を高感度に測定することが可能となる。

ここまでは、金属のような連続した準位を有する試料を対象に議論を進めてきた。最後に、金属基板上に成長した絶縁体超薄膜上の単一分子系でのトンネル分光について言及する。1.2節で議論した通り、この系の伝導は多体的な描像で記述される^{14-16,21}。これは、分子が金属基板からデカップルされていることで電荷注入による帯電/脱帯電の効果が強く現れるためである。したがって、この系における dI/dV スペクトルは、 ρ_s を単純に反映するわけではないことに注意されたい。なお、この系における dI/dV 測定の詳細な定式化は第5章で行う。

更に、この系では電圧を印加することによるトンネル確率 T の変化も重要となる。準位が孤立している(連続的でない)ため、 T の変化が dI/dV スペクトルの形状にも影響を与え、負性微分抵抗がスペクトルに現れる^{95,96}。この点に関しては、第3章で詳しく議論する。

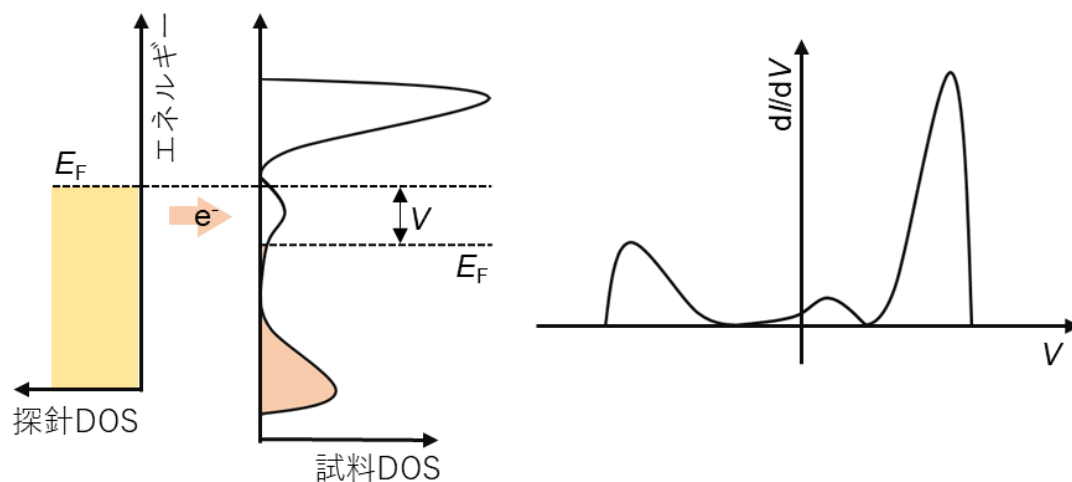


図 2.3 走査トンネル分光の模式図

dI/dV 測定を行うことで、試料の局所的な DOS を測定することが可能である

2.1.3. 走査トンネル顕微鏡発光分光

STM はナノメートルスケールの高い空間分解能で物質の表面を可視化し、さらに局所的な DOS を測定できる強力な手法である。更には、磁場印加、高周波回路など様々な手法と組み合わせて測定可能な対象を拡大している⁹⁷⁻¹⁰²。その中でも、STM と光学測定との組み合わせは近年注目を集めており、盛んな研究がなされている。このような STM と光を組み合わせた実験には、トンネル接合部に外部から光を集光するか、トンネル接合部で生成された光を集光し外部に取り出すことが必要である。これらの集光には、放物面鏡¹⁰³⁻¹⁰⁷ や楕円面鏡⁵⁷、レンズ^{24-30,108,109}、光ファイバー^{61,110} が用いられる。放物面鏡や楕円面鏡は立体角が大きいため、これらの中で最も集光能力が高い。また、色収差が無いことも利点である一方で、アライメント面での難しさがある。レンズを用いた場合は、同軸でアライメントが可能であるため、扱いやすさに利点がある。また、アクロマティックレンズを用いることで、可能な限り収差を抑えることも可能であり、レンズシステムは多くのグループで採用されている。光ファイバーは取り回しが最も容易である一方、立体角が極めて小さく、強度のロスが大きい。また、極低温 STM の場合は光ファイバーを介して STM 測定部が外部と熱的に接続し温度上昇が起こる可能性もある。STM 発光測定部の直接的な集光を光ファイバーで行わない場合でも、レンズなどで集光した後にチャンバー外で検出器に光を導く際にファイバーを用いる例もある^{24,28,29}。

さて、このように組み合わせられた STM と光学測定手法は、「(1) 光照射-光検出」「(2)

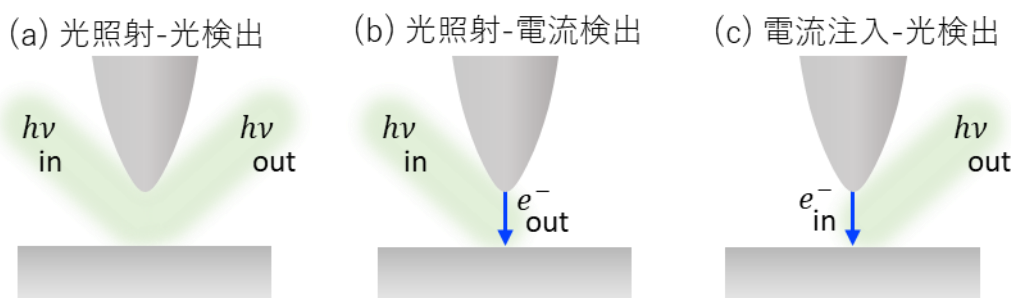


図 2.4 STM と光学的手法の組み合わせの模式図

(a) 光照射-光検出タイプ。SNOM や TERS が代表例 (b) 光照射-電流検出タイプ。OPP-STM や THz-STM が代表例 (c) 電流注入-光検出タイプ。STM 発光分光法が代表例

光照射-電流検出」「(3) 電流注入-光検出」の3種類に大別される(図 2.4)。

(1)の光照射-光検出は、走査型近接場顕微鏡(Scanning Near field Optical Microscopy; SNOM)^{111,112} や探針増強ラマン散乱分光(Tip Enhanced Raman Spectroscopy; TERS)^{103,113-116} が代表例である。探針先端などのナノ金属構造に光を照射すると、金属の自由電子が光の電場振動に共鳴して集団振動する。この現象が局在プラズモン共鳴と呼ばれ、強い光電場が生成される。この探針直下に生成される数 10 nm 程度に局在した光をラマン散乱分光に用いるのが TERS である。近年では、TERS によりサブ分子レベルの空間分解能での分子の基準振動の空間分布が可視化されており(図 2.5)¹⁰³、原子レベルの空間分解能で光学特性を調べる手法として注目されている。

(2)の光照射-電流検出は、STM 部に光照射を行うことで生じる電流の変化を観測する。光ポンププローブ STM(Optical Pump-Probe STM; OPP-STM)はその一種であり、ポンプ光とプローブ光に遅延時間 τ をつけて STM に導入し、ポンプ光による励起がプローブ光による励起に与える影響を、遅延時間 τ の関数として測定する¹¹⁷⁻¹¹⁹。Y. Terada らは Co ナノ粒子が吸着した GaAs(110)表面において、ポンプ光で生成されたキャリアが Co に起因するギャップ準位を介して減衰する現象を実時間・実空間マッピングした¹¹⁷。また、S. Li らはピロリジン単一分子に関して OPP-STM を適用し、2種

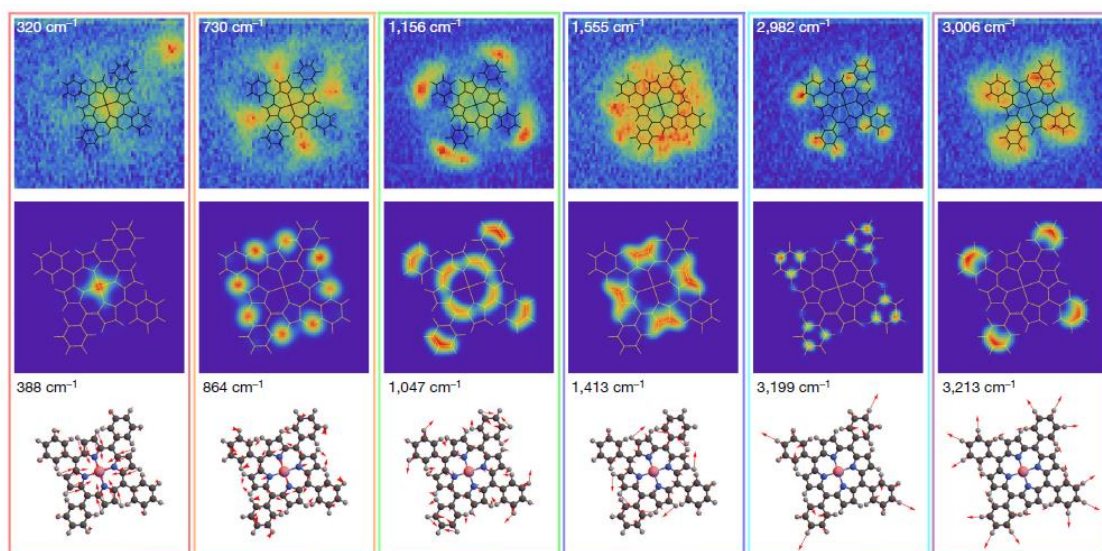


図 2.5 Cu(100)上に吸着した CoTPP 単一分子の TERS マッピング (ref. 103 より引用)
(上段) 特定波数の TERS スペクトルのピーク強度の 2 次元マップ (中・下段) DFT 計算による分子の基準振動の空間分布

類の可逆な吸着構造の変遷に対応する信号を観測した¹¹⁹。他手法としては、近年ではテラヘルツ(THz)光を用いた THz-STM も開発されている^{106,107,120-122}。THz は波長 300 μm 程度(周波数 1 THz 程度)の波長の光であり、THz パルスが有するモノサイクルの光電場によって、瞬間的にトンネル電流を流すことが可能である。T. L. Cocker らは Pentacene/NaCl/Au(110)の系で THz 電場によるペンタセンの分子軌道の可視化に成功し、更には THz のダブルパルスを用いることで探針と基板間でバウンドする分子振動の実時間挙動の観測に成功した¹⁰⁶。また、Y. Yoshioka らは THz 用の $\lambda/2$ 板と $\lambda/4$ 板を用いた THz 位相シフタを開発し、任意の位相を有する THz 近接場を創り出す手法を開発するなど技術開発も進んでいる¹²²。これらの手法は、STM の高い空間分解能に、超短パルスレーザーの高い時間分解能を組み合わせることを可能とし、新たな科学を切り拓くツールとして期待されている。

(3)の電流注入-光検出する手法が、本研究でも行った STM 発光分光法である。この手法は、STM のトンネル電流によって誘起される発光を分光検出する手法であり、J. K. Gimzewski らによって初めて報告された金属表面^{53,54}をはじめ、半導体表面⁵⁵⁻⁵⁸、分子膜⁵⁹⁻⁶³など様々な系で高い空間分解能を活かした局所的な光学特性が調べられてきた。そして、第 1 章で述べたように単一分子レベルでの STM 発光測定も実現され

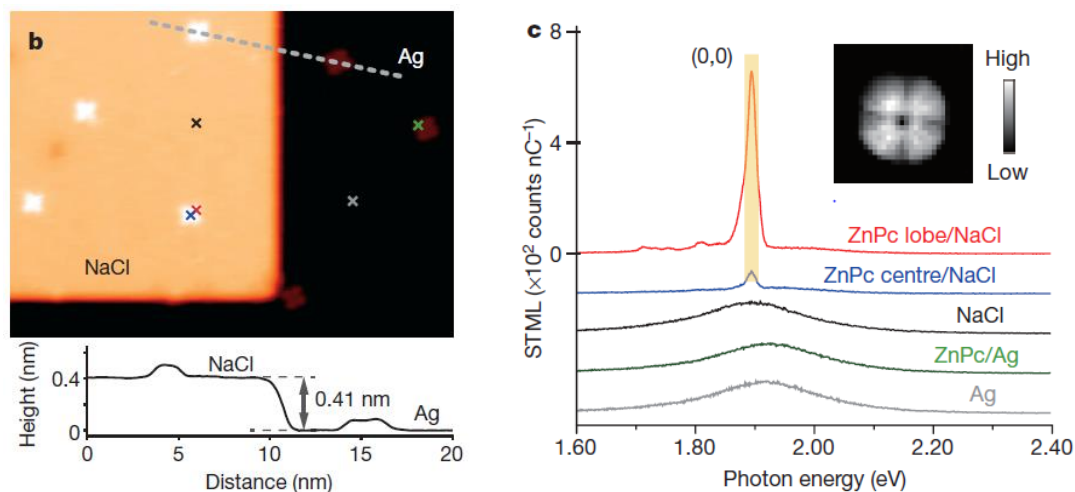


図 2.7 ZnPc/NaCl/Ag(100)の STM 発光分光測定 (ref. 24 より引用)

(b) ZnPc/NaCl(3ML)/Ag(100)の STM 像。c 中の各スペクトルの測定位置が図示されている (c) 各測定位置での STM 発光スペクトル。インセットイメージは、ZnPc の発光マッピング

ている²²⁻³¹。ここでは、本研究で行った単一分子の STM 発光測定に焦点を当て議論する。図 2.7 は ZnPc/NaCl/Ag(100) の STM 発光スペクトルである²⁴。Ag(100) および NaCl 基板の上に探針を持ってきた場合はブロードなピークが見られ、これは局在プラズモンからの発光由来のピークである。Ag(100) に直接吸着した ZnPc 分子の場合は分子由来の発光ピークが見られないが、NaCl 上に吸着した ZnPc の場合は 1.89 eV に鋭いピークが現れる。これら一連の現象を理解するために、本節では局在プラズモン、絶縁体超薄膜について議論した後、分子発光について先行研究をもとに俯瞰する。

局在プラズモン

金属中における自由電子の集団振動がプラズモンであり、境界条件から表面ではバルクとは異なる集団振動が起こり、これが表面プラズモンと呼ばれる。STM 探針直下に形成される局在プラズモンは、探針と金属それぞれの表面プラズモンが結合したものである。この局在プラズモンは非弾性トンネル過程により励起され、エネルギー失活する際に光を放射する(図 2.8)。したがって、局在プラズモンの発光スペクトルは

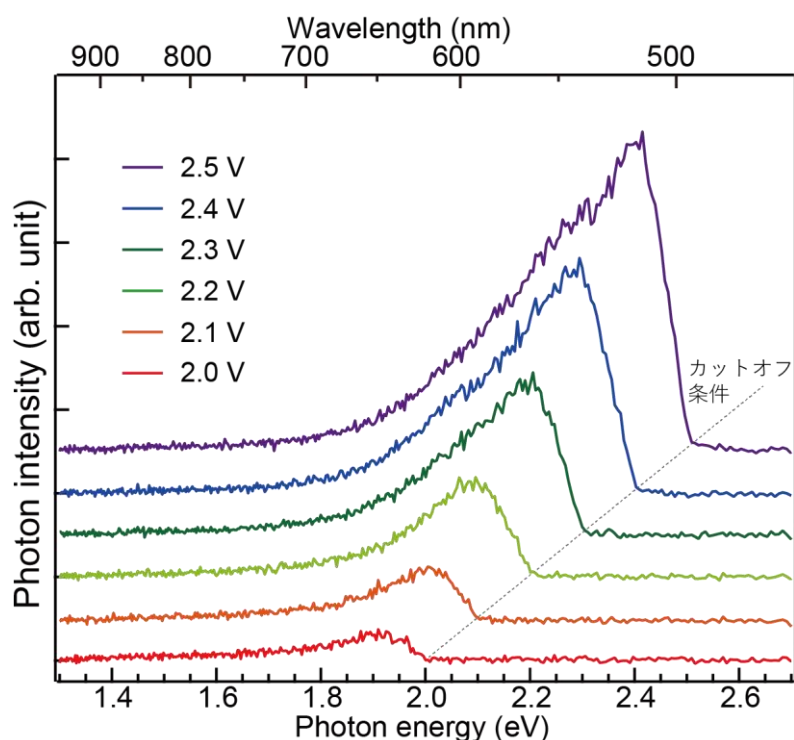


図 2.8 局在プラズモン発光のサンプル電圧依存性

Ag(111) 上に探針を置いたときの STM 発光スペクトル(50 pA, 50 gr/mm)

STM の印加電圧に依存する。探針から与えられる電子は、印加電圧 $|V|$ に応じたエネルギー $e|V|$ を持ち、その電子のエネルギーよりも小さいエネルギーの光が放出される。この関係は量子カットオフ条件 $h\nu \leq e|V|$ と呼ばれる¹²³。

STM による単一分子発光測定において、このプラズモンによる増強効果を利用している。図 2.9 は ZnPc/NaCl/Au(111) の STM 発光スペクトルである²⁹。この基板の上では中性の ZnPc (X^0) と正に帯電した ZnPc⁺ (X^+) からの発光がそれぞれ 1.89 eV と 1.52 eV に現れる。探針の状態を変えることでプラズモン共鳴の波長域を変えており(図中の薄赤と薄青のスペクトル)、発光波長とプラズモン共鳴の波長が合致するとき、自然放出のレートが増大するため発光強度が強くなっている。

また、この局在プラズモンと分子の相互作用も詳細に研究されている。我々は、STM 探針を分子直上ではなく近傍に置いたとき、局在プラズモン由来のブロードなピークにディップ構造が現れることを報告した(図 2.10)²⁷。これは分子の吸収に対応する信号であり、これまで困難であった単一分子レベルの吸収分光が実現可能となったことを

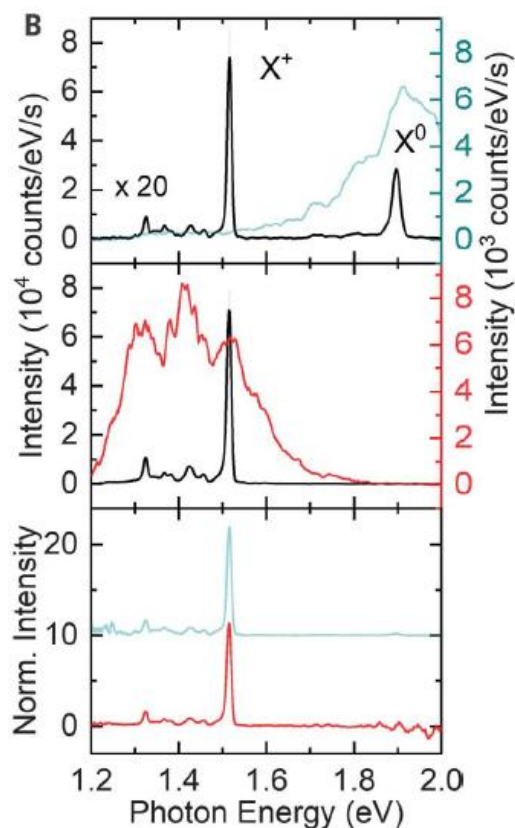


図 2.9 ZnPc/NaCl/Au(111) の STM 発光スペクトル (ref. 29 より引用)

プラズモン共鳴の波長域を変えて(図の青・赤線)測定した、ZnPc/NaCl/Au(111) の STM 発光スペクトル。中性分子(X^0) と +1 価に帯電した分子(X^+) からの発光の相対強度が異なっている。最下段は、プラズモン強度で規格化したスペクトル

意味している。また、E. Kazuma らはこのプラズモンを利用し、ジメチルジスルフィド分子の分解反応を単一分子レベルで観測し、更にその機構を明らかにした¹²⁴。このように分子とプラズモンの相互作用は注目されている研究領域である。

これまでの研究ではプラズモンの共鳴波長を調整するには、探針を基板に接触させることや、瞬間的にパルス電圧を印加するなどして調整することしか出来なかった。しかし、近年では集束イオンビームでSTM探針にナノ加工を施すことで、精密に制御されたSTM探針を用いたSTM発光測定が実現され、今後ますますの技術向上が期待される¹⁰⁴。

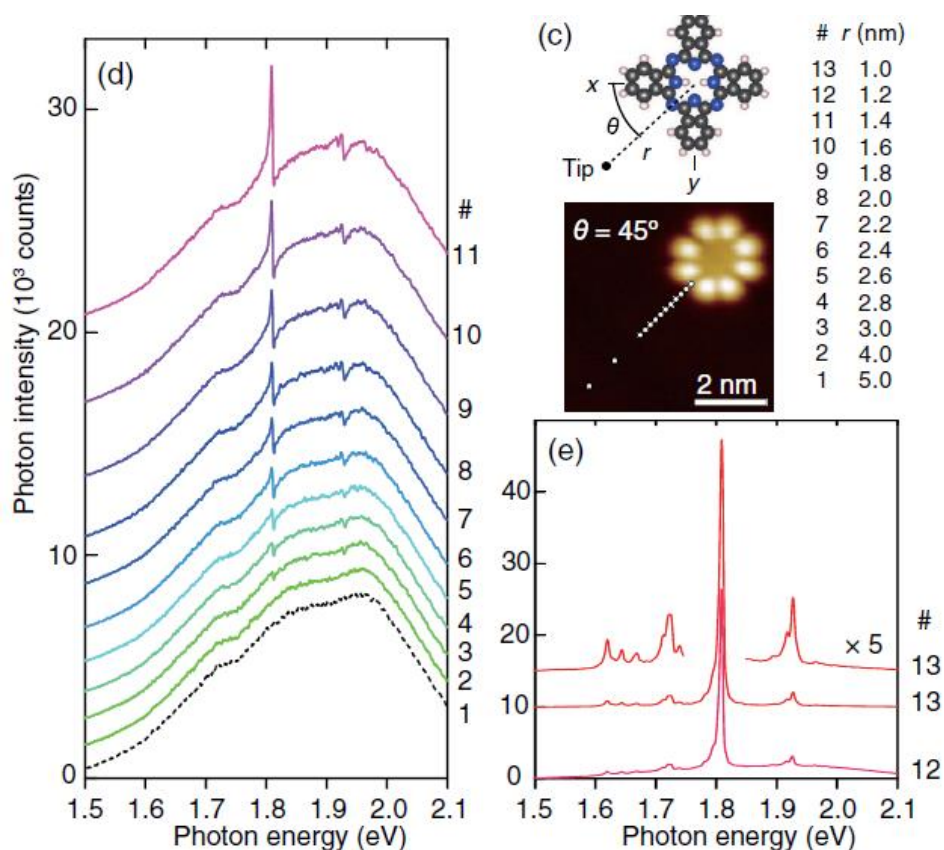


図 2.10 STM による単一分子吸収分光 (ref. 27 より引用)

(c)(d)および(e)の測定における探針位置 (d) 分子近傍に探針を置いたときの STM 発光スペクトル。プラズモン由来のブロードなピーク(#1)上に、Fano like なディップ構造が観測される (e) 分子直上に探針があるときの STM 発光スペクトル

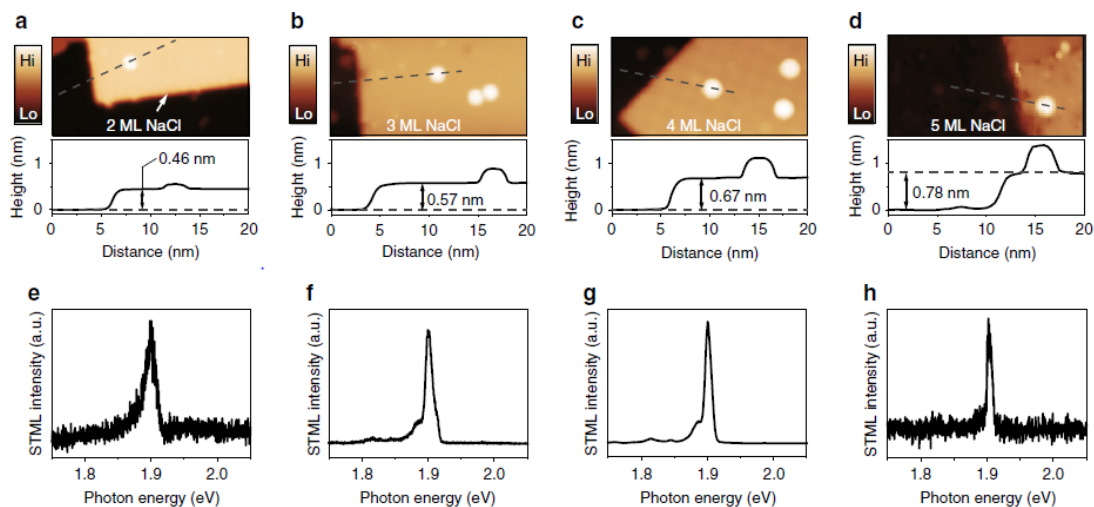


図 2.11 STM 発光スペクトルの NaCl 膜厚依存性 (*ref.* 28 より引用)

(a-d) Ag(100)に成長した NaCl 超薄膜上に吸着した ZnPc 分子の STM 像とラインプロファイル((a) 2 ML, (b) 3 ML, (c) 4 ML, (d) 5 ML) (e-h) 各 STM 発光スペクトル。

絶縁体超薄膜

図 2.7 に戻ると Ag(100)に直接吸着した ZnPc からは分子由来の発光ピークが見られない。これは励起状態にある分子のエネルギーがただちに失活するためである。このエネルギー失活を防ぐために絶縁体超薄膜が用いられる。図 2.7 で見られる通り、NaCl 超薄膜上に吸着した ZnPc 分子からは鋭い発光ピークが見られる。ここでは、絶縁体超薄膜の膜厚に注目する。図 2.11 は異なる膜厚の NaCl 上に吸着した ZnPc 分子の発光測定をした結果である²⁸。全ての系において分子発光のエネルギー位置は変わらないが、膜厚が増加するほど発光強度が強くなることが読み取れる。一方で、膜厚が増えるほど安定な測定が難しくなる(図 2.11 d)。これらのトレードオフから、本研究では 3 原子層の NaCl 膜を選択し、そこに吸着した分子を対象に実験を行った。

このように分子発光に対して適切なプラズモン共鳴を有する STM 探針と発光測定に適切な基板を準備することで STM 単一分子発光測定が実現される。図 2.12 は、H₂Pc/NaCl/Ag(111)の STM 発光スペクトルである²⁷。この発光スペクトル中にはメインピークと強度の小さいサテライトピークが見られる。メインピークは蛍光の 0-0 遷移、つまり電子励起状態の振動基底状態から電子基底状態の振動基底状態への遷移に対応する。一方、サテライトピークは電子励起状態の振動基底状態から電子基底状態

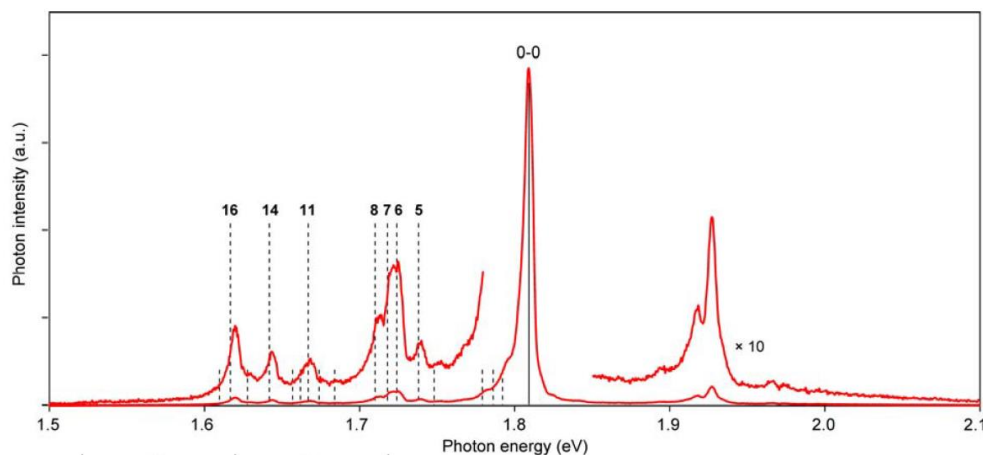


図 2.11 H₂Pc/NaCl/Ag(111)の STM 発光スペクトル (ref. 27 より引用)

蛍光の 0-0 遷移に加え、振動由来のサテライトピークが観測されている。

の振動励起状態への遷移に対応する。これらの STM 発光分光法で観測される振動ピークは PL 測定やラマン散乱分光測定で観測される振動ピークとも対応しており²⁷、STM 発光分光法は分子の振動情報を得るという観点においても優れた手法であると言える。

また、単一分子からの発光現象の詳細を明らかにするために、ハンブリー・ブラウン・トウイス型(Hanbury Brown and Twiss; HBT)干渉計を用いた光子相関測定が行われている。L. Zhang らは ZnPc 単一分子に対して光子相関測定を行い、自己相関関数 $g^{(2)}(0) = 0.12$ となることを観測し、ZnPc が単一光子源であることを示した²⁸。このように、光学分野で培われてきた計測手法を取り入れることで更なる発展をみせている。

更には、STM の高い空間分解能を活かした光学特性の探索もなされている。例えば、Y. Zhang らは 2 つの ZnPc を近接させることで、分子間の双極子相互作用に基づくエネルギーの非局在化を観測した²⁴。また、我々も MgPc と H₂Pc を近接させたときの異種分子間エネルギー移動を観測している²⁵。これらは、STM が有する分子操作技術により作られたナノメートルスケールの精緻な分子系において、光学特性が探索された例と言えよう。また、単一分子レベルでの化学反応による光学特性の変調なども観測されており³¹、STM 発光分光法の適用範囲は広がってきている。

2.2 実験装置

本実験では、Omicron 社製の超高真空極低温 STM を用いた(図 2.13)。この装置は試料導入チャンバー、試料準備チャンバー、STM チャンバーの 3 部分に分かれている。試料準備チャンバーでは、基板の清浄化および NaCl 絶縁体超薄膜の蒸着を行っている。STM チャンバーでは、分子蒸着、試料の STM 測定、 dI/dV 測定、発光測定を行っている。本節では、実際の実験環境について説明をしていく。

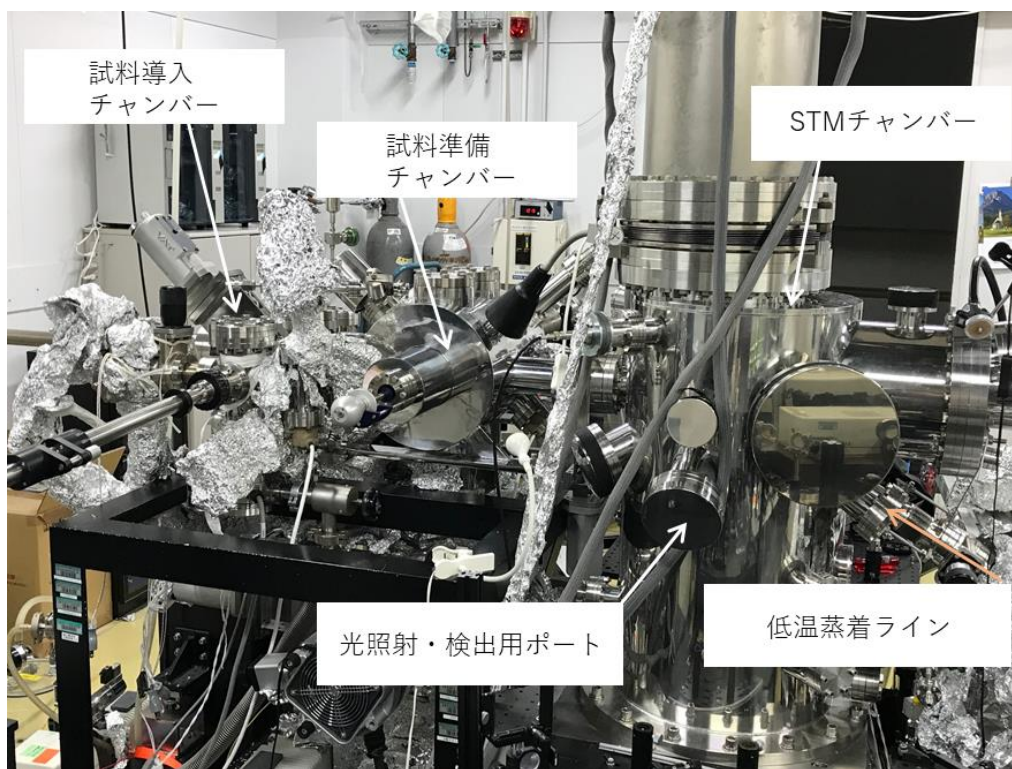


図 2.13 Omicron 社製超高真空 STM の概観

左から、試料導入チャンバー、試料準備チャンバー、STM チャンバーの 3 区画に分割されている。試料準備チャンバーに対する STM チャンバーの向きが Omicron 社の標準のチャンバーと比べて 90° 回転した設計になっており、光照射・検出用ポートに外部からアクセスしやすい形になっている。

2.2.1. 発光測定部

本研究で用いた STM 装置の最大の特徴は、探針近傍に備え付けられたレンズである(図 2.14)。このレンズにより探針直下で生成された光子を集光し、チャンバー外部にコリメートして取り出す。レンズは Edmund 社製の焦点距離 17.5 mm、直径 11 mm のアクロマティックレンズを使用している。このレンズは、試料や探針と一緒に除振されているため、測定中にレンズと探針の相対位置が変わらず安定した光学測定が可能である。このレンズは超高真空・極低温下で固定されており動かすことができない。したがって、レンズの焦点位置に探針自体を移動させることで光学調整を行っている。

また、チャンバーも特注で設計している。特に、図 2.13 に図示した光学ポートに外部からアクセスしやすくなっており、光検出・光照射装置と組み合わせる拡張性を担保した。こうすることにより、ポートのすぐそばに分光器を置くことが可能となり、光ファイバーにより STM から光を取り回す必要を無くし、強度ロスを出来る限り減らしている。

光検出部は、Princeton Instruments 社製の分光器(Acton SpectraPro 2300i)ならびに高感度窒素冷却 Charge-Coupled Device(CCD)検出器 (SPEC-10) を用いた。使用した回折格子は 50 gr/mm、300 gr/mm、1200 gr/mm であり測定目的に応じて使い分けた。

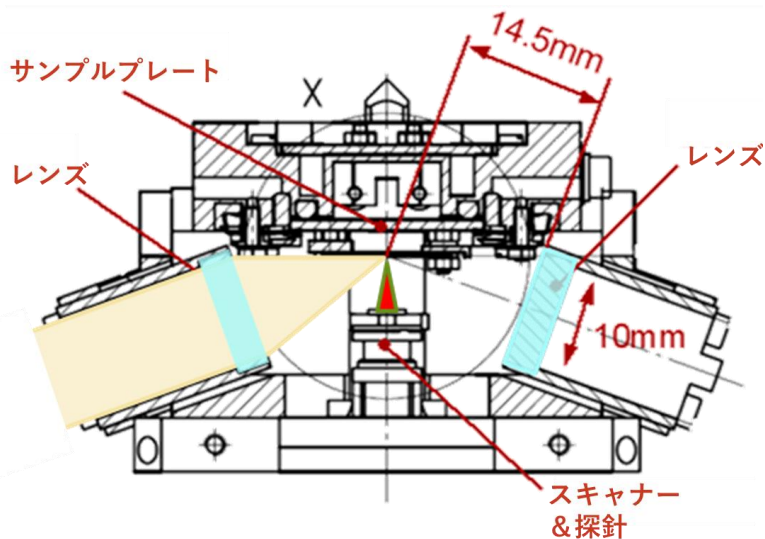


図 2.14 STM ステージ内の模式図

探針近傍にレンズが備え付けられており、探針直下で生成された光子を集光し外部に取り出すことが出来るようになっている

2.2.2. 極低温・超高真空

本 STM 装置の測定ステージは、低温恒温装置(クライオスタット)を用いて 4.7 K 以下の極低温に保たれている。このクライオスタットは二重構造になっており、内側に液体ヘリウム、外側に液体窒素を溜めこむ形になっている。4.7 K 以下に保たれているため、熱ドリフトの軽減による精密・安定な STM 測定が実現されている。

また、外部からの放射によって温度上昇することを防ぐため、測定ステージは金メッキされた三重のシールド(ラディエーションシールド)で周囲を覆われている。このラディエーションシールドには Edmund 社製、N-BK7 ガラスのウインドウがあり、光学測定用の光路が確保されている。

さて、このような極低温 STM では試料や探針部分を真空にする必要があるため、全てのチャンバーは真空引きされており、STM チャンバーの圧力は 5.0×10^{-11} Torr 以下になっている。また、このような超高真空環境は清浄表面を維持する上でも重要である。表面への気体分子の衝突頻度 Z は、

$$Z = \frac{p}{\sqrt{2\pi mk_B T}} \text{ cm}^{-2}\text{s}^{-1} \quad (2.7)$$

と表される¹²⁵。ただし、 P は圧力、 m は分子量、 T は温度、 k_B はボルツマン定数である。本来は吸着確率も考慮すべきだが、ここでは 1 と仮定すると、300 K で 1×10^{-6} Torr の条件での分子吸着を考えると、2.6 秒で表面全体を覆うことになる。一方、300 K、 1×10^{-10} Torr の条件では 7.3 時間となり、測定時間中に清浄表面が維持される。

実際の実験では、ロータリーポンプ、ターボ分子ポンプ、スパッタイオンポンプ、チタンサブリメーションポンプを組み合すことで超高真空を得ている。また、チャンバー内壁からのガス放出を減らすため、チャンバーの内壁の温度を上げる(ベーキング)により吸着分子を脱離させる方法も使い、 5.0×10^{-11} Torr という高い真空度を実現した。

2.2.3. 清浄表面の準備

実験に使用した Au(111)および Ag(111)単結晶基板は直径 10mm の円盤状になってお

り、Omicron 製 STM 用のサンプルホルダーに固定して使用した。それぞれの金属基板に対し、試料準備チャンバーにてアニーリングとアルゴンイオンスパッタリングを繰り返すことにより、清浄表面を準備した。

アニーリングでは、フィラメントを加熱して生じる熱電子に 500V の加速電圧をかけることで基板と衝突させ加熱する電子衝撃加熱を用いた。フィラメントに流す電流値により、加熱の度合いを制御する。アルゴンイオンスパッタリングでは、 Ar^+ の加速電圧を 2 kV とし、基板にイオンが入射することで流れる電流が 10 μA 程度となるように調整した。以上の基板の清浄化は、圧力が 1×10^{-10} Torr 程度のプレパレーションチャンバー内で行った。

2.2.4. NaCl 絶縁体超薄膜の成長

清浄化された金属表面に対して、試料準備チャンバーにて NaCl 膜を真空蒸着によって成長させた。蒸着には自作のクヌーセン・セルを用いており、試料は室温下に置かれている。タンタル箔を筒状にすることで作成したルツボを通电加熱することにより温度を上昇させ、NaCl を昇華させる。また、ルツボの外部にはアルメル線とクロメル線を用いた熱電対を取り付けている。ルツボの加熱温度やエバポレータ手前に設けられたゲートバルブの開放時間により NaCl の蒸着量を制御できる。本実験においては 850 K で 60 秒間 NaCl の蒸着を行った。

2.2.5. 分子の低温蒸着

PTCDA 分子も同様のクヌーセン・セルを用いて、630 K で 60 秒の条件で蒸着した。NaCl 膜上に分子を吸着させるには、その吸着エネルギーの小ささから基板を低温に維持しておく必要がある。本研究では、STM 測定ステージに置かれた基板に直接分子を導入することで、分子蒸着を実現した。STM チャンバーを囲うラディエーションシールドには穴が開いており、シールドの回転角を調節することで穴を直線上に並べることができる。分子は、その穴を通して測定ステージに入れた基板に向けて直接蒸着される。

2.2.6. 銀探針

本研究ではプラズモンの強い増強効果が得られる銀を用いて、電解研磨により探針を作製した。直径 0.3 mm の銀線を作用極にし、対極には金線を 10 mm 程度の直系のリング状にしたものを用いた。また、Princeton Applied Research 社製のポテンシオスタット (Versa STAT 4) を用いた三電極系にすることで、作用極の電位を正確に決め、研磨の制御を行っている(図 2.15(a))¹²⁶。なお、参照極には Hg/Hg₂SO₄ 標準電極(0.6151 V vs. NHE)を用いている。

電解液としては、過塩素酸(HClO₄, 60%)とエタノール(C₂H₅OH)を 1:4 の体積比で混合したものを用いた^{127,128}。作用極では銀の酸化反応「 $\text{Ag} \rightarrow \text{Ag}^+ + \text{e}^-$ 」が起こり、対極では水の還元反応「 $2\text{H}^+ + 2\text{e}^- \rightarrow \text{H}_2\uparrow$ 」が起こる。電解液の液面から銀線を約 1 mm 沈めて、ポテンシオスタットを用いたクロノアンペロメトリー法により電界研磨を行った。図 2.15(b)は実際に作成された銀探針の電子顕微鏡像であり、先端曲率が 100 nm ほどの探針が作成可能である。

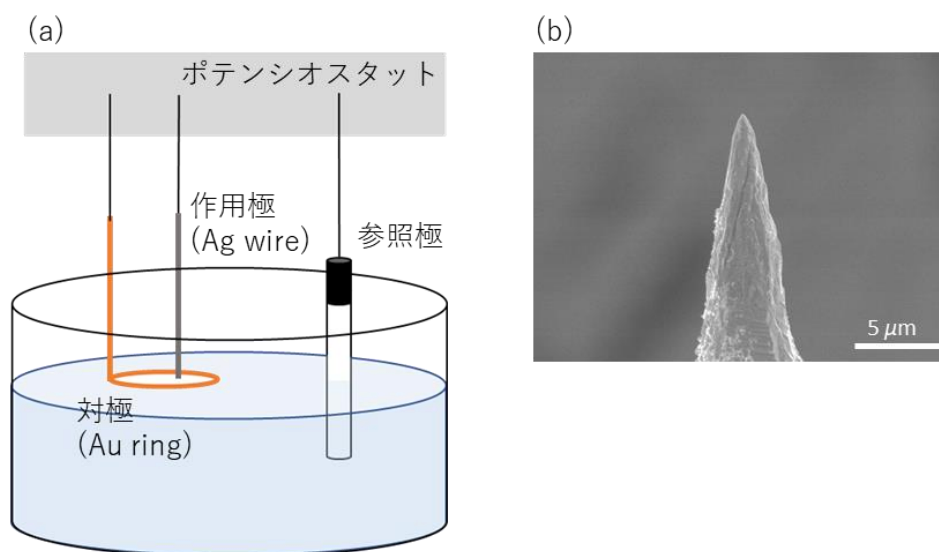


図 2.15 銀探針の作成

(a) 三電極系の模式図。直径 0.3 mm の銀線を作用極、直径 0.3 mm の金線で作った 10 mm 径のリングを対極、Hg/Hg₂SO₄ 標準電極とした三電極系によって、再現性のよい銀探針作成を行った

(b) 銀探針の電子顕微鏡像(×5000 倍)

第3章

荷電状態制御による

電子伝導特性の変調

3.1. 序論

金属基板上に成長した絶縁体超薄膜上の単一分子系は、分子と金属基板の相互作用が弱いため“孤立量子系”としての性質が現れ、量子多体ダイナミクスを探索する舞台として注目を集めている^{14-16,21}。本章では、この孤立量子系を占める電子数を操作することで電子間に働く相互作用を変調させ、新たな電子伝導特性を発現させた。

具体的には、PTCDA 分子を対象に、分子を吸着させる NaCl 膜を成長させる下地となる金属基板を変えることにより仕事関数を調整することで分子への荷電状態操作を行い、 dI/dV 測定を行った。

さて、このような絶縁体超薄膜上の分子への荷電状態操作を理解するためには、絶縁体超薄膜による仕事関数の変調、界面におけるエネルギーレベルアライメント (Energy Level Alignment ; ELA) の 2 点を押さえなければならない。そこで、3.1 節ではこれらに関して先行研究に基づいて議論する。

3.1.1. 絶縁体超薄膜による仕事関数の変調

第 1 章で議論した通り、絶縁体超薄膜の存在により分子の電子状態は絶縁体超薄膜を担持する金属基板の電子状態と切り離され、分子固有の性質が維持される。これに加え、絶縁体超薄膜のもう 1 つ重要な役割が局所的な仕事関数の変調である。

仕事関数を、フェルミ準位にある電子を真空準位に取り出すのに必要なエネルギーと定義する¹²⁹。そして、この仕事関数には金属表面と真空における界面に形成される電気二重層が大きく寄与している。まずは、このことから説明をはじめよう。金属中の自由電子は原子核からのポテンシャルを感じながら運動する。表面では急に原子核が途切れることからポテンシャルが急峻に変化するが、電子はその変化に対応できず真空側に滲み出す。その結果、表面より内側では正味の正電荷を、外側では負電荷をもつことになるため電気二重層が形成される(図 3.1a)¹²⁹⁻¹³¹。この電気二重層が形成する双極子は、電子を金属のフェルミ準位から引き抜きにくくする方向を向いている。

さて、金属表面に絶縁体膜などが接しているとき仕事関数が変調される。その効果は、(1)電子の滲み出しの抑制、(2)界面における電荷移動、(3)界面で結合を形成することによる表面緩和、の 3 種類の効果が主たる原因である⁵⁰。本研究で用いた NaCl では

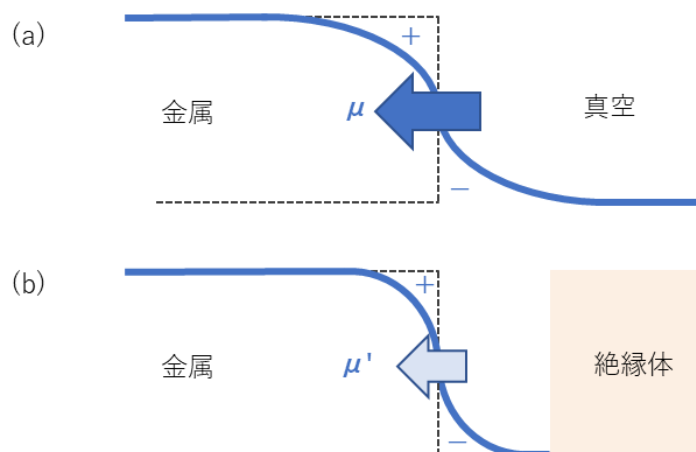


図 3.1 絶縁体膜による仕事関数の変調

(a) 金属表面における界面電気二重層の模式図。電子のしみ出し効果により界面双極子が形成され、仕事関数に影響を与える

(b) 金属表面に絶縁体膜が接触しているときの界面電気二重層の模式図。電子のしみ出し効果が抑えられることで、界面双極子が小さくなる

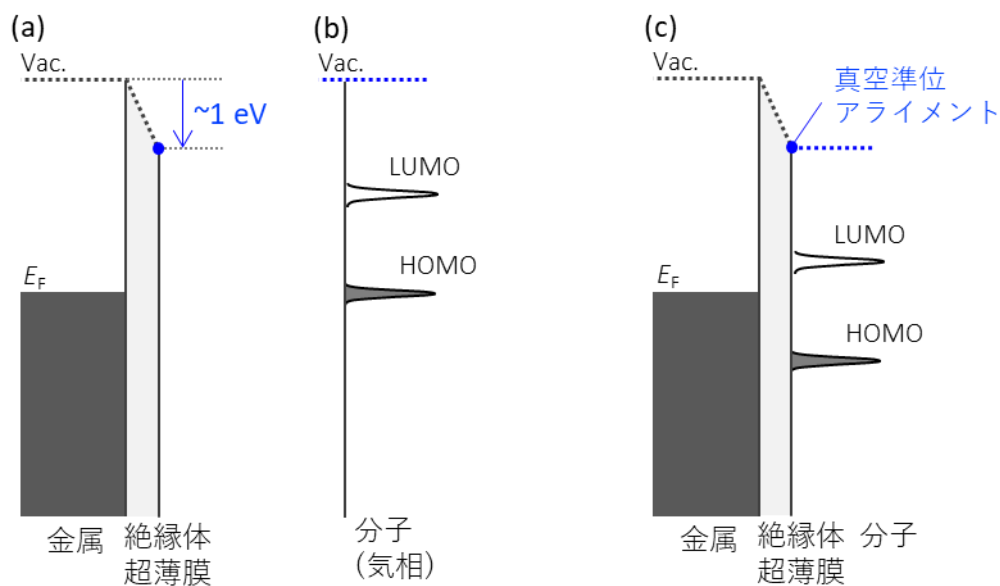


図 3.2 分子/絶縁体超薄膜/金属のエネルギーダイアグラム

(a) 絶縁体超薄膜/金属のエネルギーダイアグラム。図 3.1 の効果により、仕事関数が 1 eV 程度小さくなっている

(b) 気相・孤立状態の分子のエネルギーダイアグラム

(c) 分子/絶縁体超薄膜/金属のエネルギーダイアグラム。(a)の青丸で示した真空準位と(b)の青線で示した真空準位を揃えるように接続する

(1)の効果が特に支配的であることが報告されていることから、これを中心に説明する。さて、金属表面では電子が滲み出すことにより電気二重層を形成している。この表面にエネルギーギャップがあいている絶縁体が近づくと、電子の滲み出しが抑えられることで、電気二重層が小さくなる(図 3.1b)^{50,130,131}。つまり、界面双極子が小さくなって金属から電子を取り出しやすくなることを意味しており、仕事関数を減少させる。先行研究では、NaCl 膜を用いた場合、清浄な金属表面から~1 eV 程度の仕事関数の減少が起こることが実験^{40,51,52} および理論⁵⁰ の両面から報告されている。本論文では、NaCl 膜による仕事関数の現象を加味したエネルギーダイアグラムを図 3.2a のように表記する。

このような仕事関数の変調は実際の有機デバイスでも利用されており、OLED の正極には仕事関数が小さいことで知られる LiF 膜と Al 電極の組み合わせがしばしば用いられ、電極から分子への電荷注入障壁を下げる工夫がなされている¹³²。

S. Prada らが報告しているように、絶縁体超薄膜の種類を変えることで、様々な仕事関数を有する基板を準備できる⁵⁰。また、同じ絶縁体超薄膜でも成長させる金属基板を変えることで仕事関数を調節可能である⁴⁰。本研究では、NaCl 絶縁体超薄膜を成長させる下地として、仕事関数が異なる Au(111)および Ag(111)表面を用いることで、基板の仕事関数を調整した。

3.1.2. エネルギーレベルアライメント

NaCl 絶縁体超薄膜が成長した金属基板のエネルギーダイアグラムは前項で導入した。図 3.2b に気相・孤立状態にある分子準位のエネルギーダイアグラムを示す。この分子が基板に吸着したとき分子準位と基板の準位がどのように接続されるか、つまりどのような ELA を取るかは系の電子物性を左右する重要な問題である^{40,133,134}。

M. Imai-Imada らは、Au(111)および Ag(111)基板上に NaCl 絶縁体超薄膜を様々な膜厚で成長させ、それらに吸着させた H₂Pc 分子に対して dI/dV 測定を行った。これと同時に各基板での dZ/dV 測定をすることで局所仕事関数を決め、dI/dV スペクトルに現れるピーク、すなわち分子軌道を介した伝導ピークが基板によらず真空準位から一定の位置に現れることを示した(図 3.3)⁴⁰。

以上の結果から、図 3.2a および b で示したエネルギーダイアグラムのフェルミ準位

を揃えるように接続することで、金属基板上に成長した絶縁体超薄膜上の単一分子系のエネルギーダイアグラムを描くことができる(図 3.2c)。このように、ELA が真空準位アライメントをとることから、基板の仕事関数を変えることで、フェルミ準位と分子準位の相対位置を調整することが可能である。「分子/絶縁体超薄膜/金属」界面のこのような性質から、基板の仕事関数を変調することによって分子の荷電状態操作が実現できる。本研究では、PTCDA 分子を吸着させる基板に NaCl/Au(111)と NaCl/Ag(111)を選ぶことで、PTCDA 分子の荷電状態を操作した。

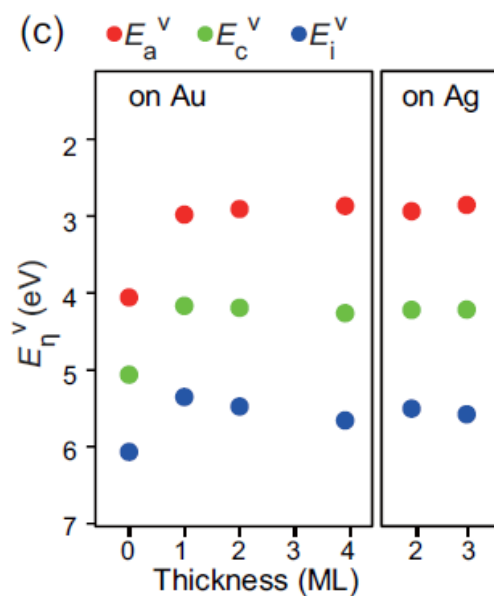


図 3.3 「分子/絶縁体超薄膜/金属」界面における ELA の解明 (ref. 40 より引用)
NaCl/Au(111)および NaCl/Ag(111)上に吸着した H_2Pc の、真空準位に対する伝導
ピーク (E_a , E_i)とその中点(E_c)の位置がプロットされている

3.2. 手法

実験は全て Omicron 社製の超高真空下の極低温 STM($< 5.0 \times 10^{-11}$ Torr, < 4.7 K)で行った。微分コンダクタンス(dI/dV)測定は標準的なロックイン手法を用い、20 mV の電圧変調をかけている。探針は銀線を過塩素酸とエタノールの混合液を用いた電解研磨により先鋭化したものを用いた。

Ar イオンスパッタリングとアニールを繰り返し行うことで清浄な Au(111)および Ag(111)基板を準備し、クヌーセン・セルを用いて NaCl 膜を 850 K で各基板上に蒸着し成長させた。この NaCl 膜が成長した金属基板を 10 K 以下の低温に冷やした後、PTCDA 分子を 620 K で蒸着して試料を作製した。

PTCDA 分子の分子軌道に関する DFT 計算は、Gaussian 16 のパッケージを用いて行った。基底関数は先行研究¹³⁵に従い 6-311++G(2d, 2p)を、汎関数は B3LYP を用いた。

3.3. 結果と考察

3.3.1. サンプルジオメトリー

図 3.4(a)は PTCDA/NaCl/Ag(111)の STM 像である。この STM 像では Ag(111)基板の上に NaCl 膜が成長しており、その上に PTCDA 分子(図 3.4(b))が 3 つ吸着している。NaCl は(001)結晶面が出ており、Ag(111)表面上では格子不整合に成長する。ラインプロファイルにより、この NaCl 膜は 3 原子層膜(3ML)である(図 3.4(c))。以降全ての実験は NaCl(3ML)上の PTCDA を対象にして行った。

図 3.4(b)中に矢印で示した PTCDA の長軸方向は、NaCl(001)面の[100]ベクトルに対して 45° 方向に傾いて吸着しており、先行研究で計算されたバルク NaCl(001)結晶への吸着方向と一致している⁸⁰。これらの結果は、PTCDA/NaCl/Au(111)の系においても同様である。

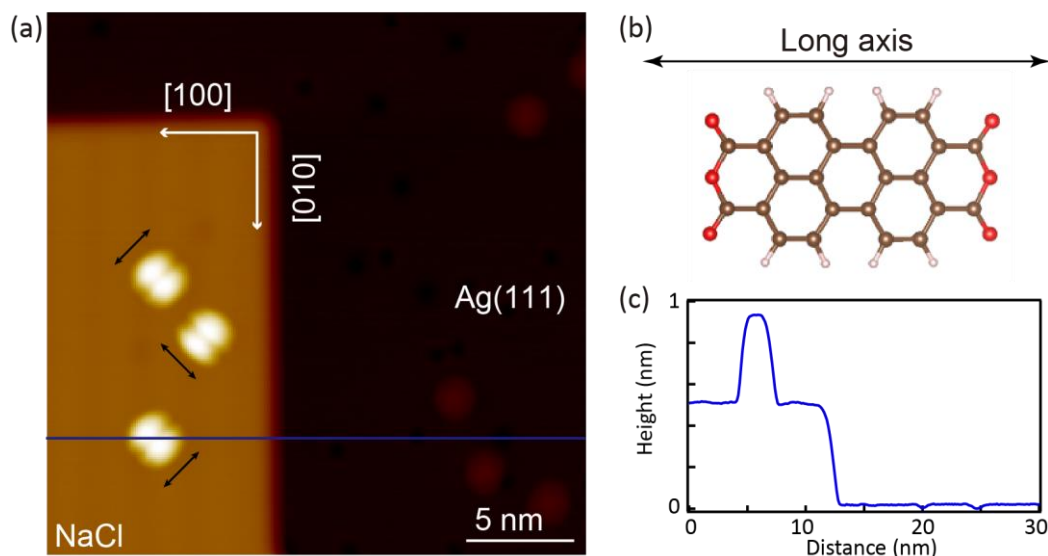


図 3.4 PTCDA/NaCl/Ag(111)のサンプルジオメトリー

- (a) PTCDA/NaCl/Ag(111)の広域の STM 像(1.0 V、10 pA) (b)PTCDA の分子模型 (茶：炭素、赤：酸素、ベージュ：水素)。PTCDA の長軸方向を矢印で示している
(c) 図 3.4(a)の STM 像中にある青線におけるラインプロファイル

3.3.2. NaCl/Au(111)上に吸着した PTCDA 分子を介した電子伝導

図 3.5(a)は NaCl/Au(111)上に吸着した PTCDA 分子の dI/dV スペクトルである。スペクトル中には $V = -3.0$ と 1.3 V にピークが現れ、各ピークの立ち上がりは $V = -2.8$ と 0.9 V である。図 3.5(b)-(d)に各ピーク位置およびピーク間のギャップ位置で測定した STM 像を示す。 $V = -3.0$ V での STM 像(図 3.5(b))は 8 つのローブを持つ構造が、 $V = 1.0$ V での STM 像(図 3.5(d))は大きな 2 つのローブを持つ構造が可視化されている。分子軌道の空間分布についての DFT 計算の結果から(図 3.5(e))、 $V = -3.0$ V と 1.3 V のピークはそれぞれ PTCDA の HOMO と LUMO を介した伝導由来であると結論付けた。

図 3.6 に PTCDA/NaCl(3ML)/Au(111)の伝導機構を図示する。 $V = -3.0$ V のピーク位置では、中性状態の PTCDA 分子の HOMO から探針に電子が抜け、引き続き基板から電子が HOMO に供給されて中性状態に戻る伝導が起こる(図 3.6(a))。つまり、HOMO を介した伝導が生じていることから -3.0 V では HOMO の空間分布を反映する STM 像が観測された (図 3.5(b))。一方、 $V = 1.3$ V のピーク位置では、探針から中性状態の PTCDA 分子の LUMO に電子が注入され、それが基板に抜けるという伝導が起こる(図 3.6(b))。したがって、STM 像は LUMO の空間分布を反映する(図 3.5(c))。

負性微分抵抗

図 3.5(a)の PTCDA/NaCl/Au(111)の dI/dV スペクトルでは、1.7 V 付近から dI/dV の値が負になっている。これは負性微分抵抗(Negative Differential Resistance ; NDR)と呼ばれる現象である。また、図 1.2 に示した Pentacene/NaCl/Cu(111)の dI/dV スペクトル¹² および図 1.5 に示した H₂Pc/NaCl/Ag(111)の dI/dV スペクトル²⁵ でも NDR は見られる。これらの絶縁体超薄膜上の単一分子系の他にも金属基板上に成長した分子多層膜など金属と分子準位の混成が小さい系、つまり量子準位が孤立している系で観測される^{95,96}。ここでは、図 3.5(a)で見られた NDR の起源について考察する。

第 2 章で議論した通り、トンネル電流は試料・探針の電子状態密度およびトンネル確率を用いて記述される。このトンネル確率 T は WKB 近似のもとでは、

$$T \simeq \exp\left(-\frac{2z\sqrt{2m}}{\hbar} \sqrt{\frac{eV}{2} + \frac{\phi_s + \phi_m}{2} - E}\right) \quad (3.1)$$

と表される⁹⁴。ここで、 z は探針高さ、 m は電子の質量、 ϕ_s と ϕ_m は試料と探針の仕事関数、 e は電気素量、 V はサンプル電圧、 E は E_F に対する電子のエネルギーである。

dI/dV スペクトルの正のピーク位置の電圧を V_0 とし、このときのトンネル確率を T_0 とする。また、 dI/dV 測定は高さ一定モードで測られていることから、 z は一定値である。そのほか、 V 以外は全て定数であることに注意し、トンネル確率の比 T/T_0 を取ると、

$$\frac{T}{T_0} \simeq \exp\left[-\frac{2z\sqrt{2m}}{\hbar} \left(\sqrt{\frac{eV}{2} + \frac{\phi_s + \phi_m}{2} - E_0} - \sqrt{\frac{eV_0}{2} + \frac{\phi_s + \phi_m}{2} - E_0}\right)\right] \quad (3.2)$$

が得られる。 $V > V_0$ において、式(3.2)は V に対して単調減少する。すなわち、トンネル電流の値は $V > V_0$ で減少するため NDR が現れる。当然、トンネル電流の値には試料の電子状態密度も関わり、試料の電子状態が金属的な場合では T/T_0 が減少する効果は電子状態密度の増加に打ち消される。つまり、PTCDA/NaCl(3ML)/Au(111)などの量子準位が孤立している系でのみ T/T_0 が減少する効果が由来となる NDR が現れる⁹⁵。

dI/dV スペクトルのピーク幅

PTCDA/NaCl/Au(111)の dI/dV スペクトル中に見られるピークの半値幅は、例えば $V = 1.3$ V のピークでは ~ 300 mV である。このような数 100 mV のピーク幅は、図 1.2 に示した Pentacene/NaCl/Cu(111)¹²、図 1.5 に示した H₂Pc/NaCl/Ag(111)²⁵ の dI/dV スペクトルでも見られる。また、PTCDA/NaCl/Au(111)の系と同様にこれらの dI/dV スペクトルのピーク形状は、ローレンツ関数型ではない非対称な形となっている。本項では、このピーク幅と形状の起源について考察する。

先行研究の H₂Pc/NaCl/Ag(111)の STM 発光で観測された発光スペクトルの線幅は 10 meV 以下である(図 1.5(a))²⁵。このことは、基板電子状態との混成などにより分子準位自体が数 100 meV のオーダーで広がっていないことを示唆している。実際、このような系での分子準位と基板の結合強度は数 μ eV オーダーであることが計算されている¹²。

先行研究により、この数 100 mV のピーク幅の起源は電子-フォノン結合によるものであると報告された^{21,43}。特に、第 1 章で触れた H₂Pc/NaCl/Ag(111)の系における非平衡グリーン関数法を用いた理論計算では、伝導過程に電子-フォノン結合を仮定して取り入れることで、数 100 mV の幅かつ非対称なピーク形状を再現している(図 3.7)²¹。

図 3.7(a)は電子-フォノン結合を取り入れていない dI/dV スペクトルの計算結果である。 $V = 0.8$ V および -2.15 V 付近にそれぞれ LUMO と HOMO を介した伝導ピークが現れ、さらに振動準位を介した伝導のサテライトピークが見える。電子-フォノン結合の強度を上げていくと、ピーク幅が広がっていき図 3.7(d)では実験結果(図 3.7(e))によく一致するスペクトル形状が得られている。また、図 3.7(f)-(i)が示すように、STM 発光スペクトルのピーク幅は変化しておらず、H₂Pc/NaCl/Ag(111)の dI/dV および STM 発光測定の結果を良く再現しており、 dI/dV スペクトルのピーク幅および形状は、電子-フォノン結合由来であると結論付けられた。本実験の PTCDA/NaCl/Au(111)におけるピーク幅も同様の効果により説明することができる。

3.3.2 項では、PTCDA/NaCl/Au(111)に対して dI/dV 測定を行い、正負のサンプル電圧でそれぞれ LUMO、HOMO を介した電子伝導が起こると結論付けた(図 3.6)。また、先行研究に基づき dI/dV のスペクトル形状を詳細に議論した。次項では、PTCDA 分子を吸着させる基板を NaCl/Ag(111)と変えることで基板の仕事関数を調整して dI/dV 測定を行い、PTCDA 分子を介した電子伝導を調べた。

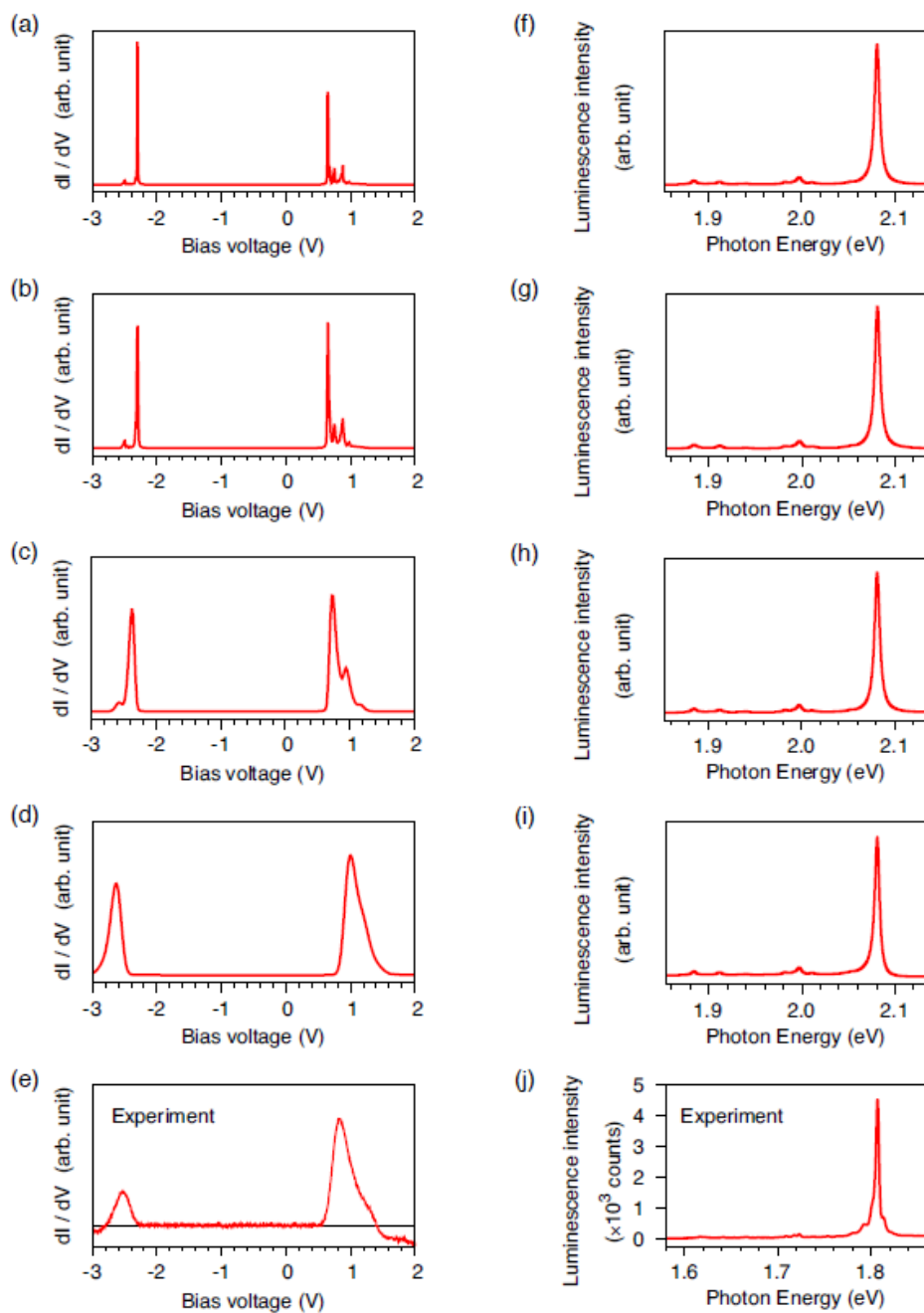


図 3.7 電子-フォノン結合を考慮した $\text{H}_2\text{Pc}/\text{NaCl}/\text{Ag}(111)$ の dI/dV および STM スペクトルの再現 (ref. 21 より引用)

- (a-d) dI/dV スペクトルの計算結果。(a)から(d)にかけてフォノンの効果を強めている
 (e) dI/dV スペクトルの実験結果
 (f-i) STM 発光スペクトルの計算結果
 (j) STM 発光スペクトルの実験結果

3.3.3. NaCl/Ag(111)上に吸着した PTCDA 分子を介した電子伝導

図 3.8(a)は NaCl/Ag(111)上に吸着した PTCDA 分子の dI/dV スペクトルである。スペクトル中には $V = -0.8$ と 1.1 V にピークが現れ、それぞれのピークの立ち上がりは $V = -0.5$ と 0.7 V である。図 3.8(b)-(d)に各電圧での STM 像を示す。 $V = -0.7$ および 1.0 V で測定された STM 像は、共に大きな 2 つのローブを持つ構造が可視化されており、これは PTCDA/NaCl/Au(111)で観測された LUMO の分子軌道と一致している(図 3.5(d))。したがって、PTCDA/NaCl/Ag(111)において正負のサンプル電圧で現れるピークは共に LUMO を介した電子伝導が起こっていると推定される。

先行研究から NaCl/Ag(111)の仕事関数は 3.57 eV、NaCl/Au(111)は 4.68 eV である^{40,52,136}。したがって、NaCl/Ag(111)のフェルミ準位が浅いことから電子吸引力が強い n 型の有機半導体である PTCDA 分子は -1 価に帯電する^{17,76}。つまり、NaCl/Ag(111)上の PTCDA 分子は LUMO に余剰な電子を 1 つ有していると考えることで、図 3.8(a)の dI/dV スペクトルが説明可能である。

図 3.9(a)に示すように、 $V = -0.8$ V のピーク位置においては LUMO の余剰電子が探針に抜けて中性状態に戻り、基板から LUMO に電子が注入されて -1 価の帯電状態に戻るといふ伝導が起こる。一方、 $V = 1.1$ V においては LUMO に 2 つ目の電子が注入されることで一時的に -2 価の状態になり、そして基板に抜けて -1 価に戻るといふ伝導が起こる(図 3.9(b))。このように LUMO を介した伝導が正負両方の電圧で起こることから、 $V = -0.7$ および 1.0 V で測定された STM 像は、両方とも大きな 2 つのローブを持つ構造が可視化されたと結論付けられる。

このように、分子を吸着させる基板の仕事関数を変えることで荷電状態操作を行い、PTCDA を負に帯電させた場合は正負のサンプル電圧で LUMO を介した電子伝導が起こり、中性状態にある分子とは異なる電子伝導特性を示すことを明らかにした。

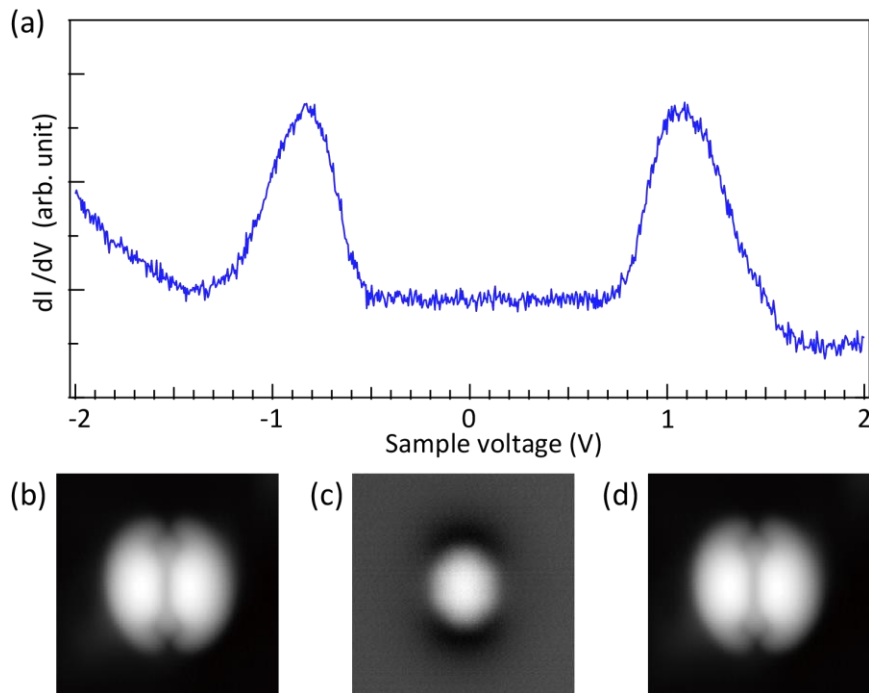


図 3.8 PTCDA/NaCl(3ML)/Au(111)における STM 測定

(a) dI/dV スペクトル (b-d) PTCDA 分子の STM 像のサンプル電圧依存性(5 pA, $4 \times 4 \text{ nm}^2$, b; -0.7 V , c; 0.3 V , d; 1.0 V .)

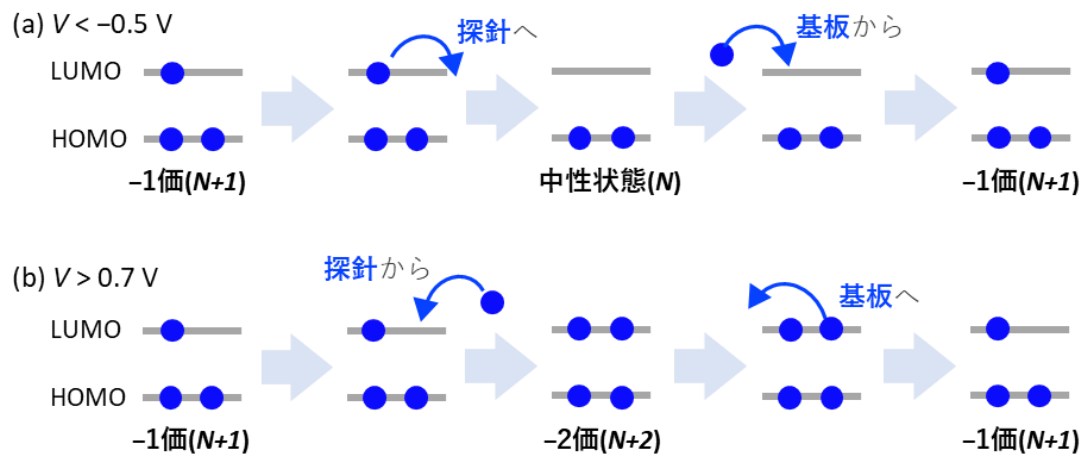


図 3.9 電子伝導機構の模式図

図中の青丸は電子を表す。(a) $V < -0.5 \text{ V}$, (b) $V > 0.7 \text{ V}$

3.4. 結論

本章では、PTCDA 分子を吸着させる NaCl 絶縁体超薄膜を成長させる下地となる金属基板に Au(111)と Ag(111)を用いることで dI/dV スペクトルが変わることを観測した。これは、基板の仕事関数が変わったことで、PTCDA/NaCl/Ag(111)の系において PTCDA が負に帯電したことに由来する。分子の中性状態が維持される PTCDA/NaCl/Au(111)の系では、正のサンプル電圧では $\psi_{S_0}^N \leftrightarrow \psi_{-1\text{state}}^{N+1}$ 、負のサンプル電圧では $\psi_{S_0}^N \leftrightarrow \psi_{+1\text{state}}^{N-1}$ の多体状態遷移が生じる (図 3.6)。一方、PTCDA が負に帯電している PTCDA/NaCl/Ag(111)の系では、正のサンプル電圧では $\psi_{-1\text{state}}^{N+1} \leftrightarrow \psi_{-2\text{state}}^{N+2}$ 、負のサンプル電圧は $\psi_{-1\text{state}}^{N+1} \leftrightarrow \psi_{S_0}^N$ の多体状態遷移が生じると結論付けた(図 3.8)。

3.1 節で議論した通り「分子/絶縁体超薄膜/金属」界面において ELA は真空準位アライメントとなる。この点を考慮しつつ、本章における実験結果を図 3.9 にまとめた。図の左側は各基板のフェルミ準位(NaCl/Au(111)などを一体の基板として捉えたダイアグラムを描いている)と分子の多体状態遷移のエネルギー位置を示している。そして、赤線と青線で PTCDA/NaCl/Au(111)および PTCDA/NaCl/Ag(111)の dI/dV スペクトルを模式的に描いている。本研究では、図 3.9 に示したように多体状態遷移のエネルギー位置に対して基板のフェルミ準位を調整したことで新規な伝導を発現させたと解釈することができる。第 5 章においては、多体状態遷移のエネルギー位置を DFT 計算に基づいて導出し、 dI/dV スペクトルの再現を試みる。

第 1 章で議論した通り、中性のペンタセン分子(Pentacene/NaCl/Cu(111))の報告¹²と、負に帯電したペンタセン分子(Pentacene/MgO/Ag(100))の報告¹⁸も同様の解釈を適用することができる。一方で、本研究は分子が直接吸着する絶縁体超薄膜を同一のもの(NaCl)にすることによって、中性 PTCDA と負に帯電した PTCDA を比較可能な形で実験を行った。これにより、絶縁体超薄膜上の単一分子における電子伝導を多体的な描像に基づき包括的に解釈することに成功した。

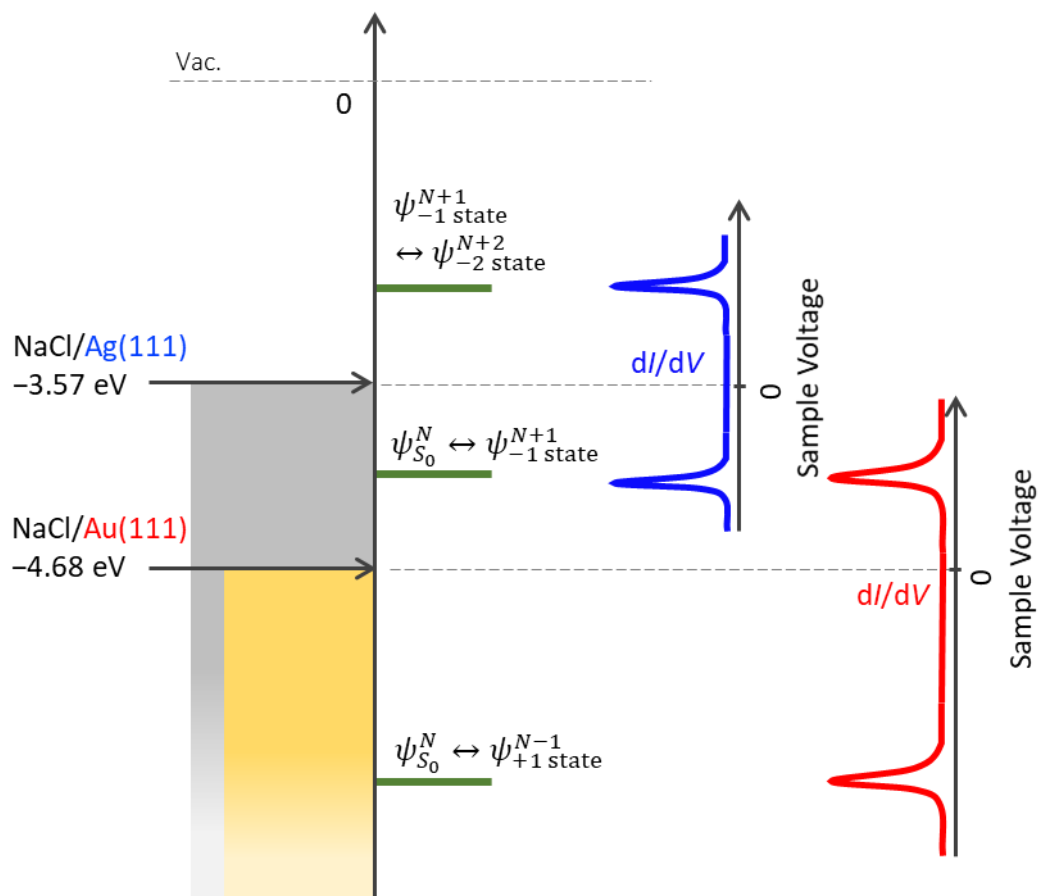


図 3.9 第 3 章のまとめ

第 3 章では、PTCDA 分子の各多体状態遷移の遷移エネルギーに対して、基板の仕事関数を調整したことで、新規な電子伝導機構を発現させた

第 4 章

電子伝導に伴う

励起子形成機構の制御

4.1. 序論

本章では、STMによる単一分子発光測定を行うことにより、絶縁体超薄膜上に吸着した分子を介した電子伝導過程で生じる励起子形成機構を詳細に調べた(図4.1)。このような分子への電荷注入による励起子形成は OLED においても重要な素過程である。

1.4 節で議論したスピン統計に基づくモデルによると、分子に注入された電荷は S_1 と T_1 を 1:3 の割合で形成する(図4.2)^{32,36,38}。M. A. Baldo らにより、 T_1 からの発光である燐光をベースとした高効率 OLED が報告されて以来³⁶、 S_1 と T_1 形成の 1:3 則に基づいて T_1 を有効活用することが OLED の主要な開発指針であった。一方で、 T_1 をベースとした OLED において駆動電圧を下げることは重要な課題である。1.4 節で示した通り、交換相互作用により T_1 のエネルギーは S_1 より小さい。従来の OLED における励起子形成機構では、 T_1 を発光源として使うにも関わらず、 S_1 形成に必要なエネルギーに対応する電圧をデバイスに印加しなければならず、この点が OLED におけるエネルギーロスや分子設計の制約となってきた。

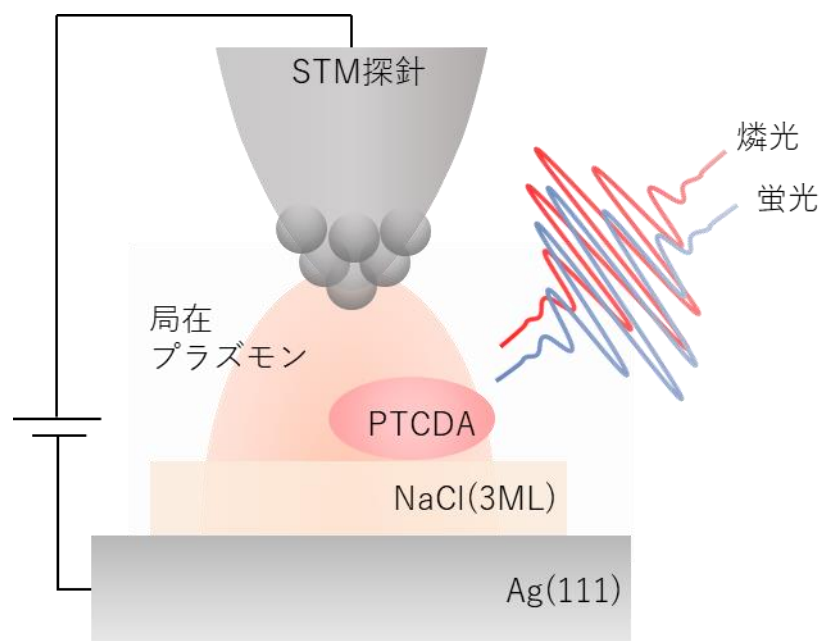


図 4.1 STM による単一分子発光測定の様式図

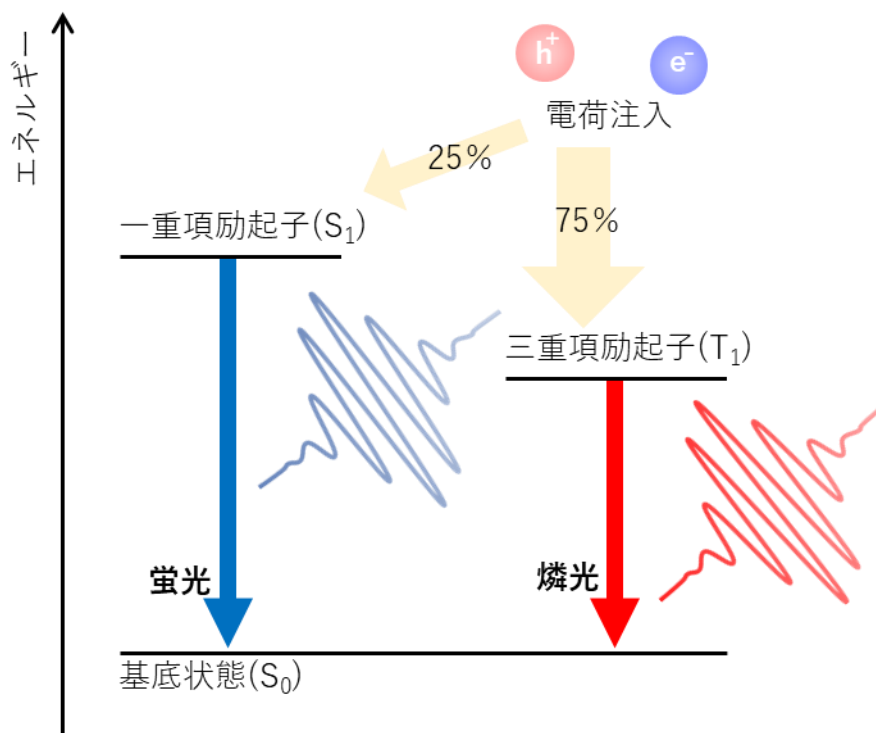


図 4.2 ヤブロンスキーダイアグラム

この制約を打破するためにはどうすればよいであろうか？ T_1 のエネルギーは S_1 より小さいため、“原理的には”低電圧で T_1 のみを選択的に形成することが可能なはずである。しかし、このような低電圧における選択的な T_1 形成方法はこれまで確立されていなかった。選択的な T_1 形成が実現できれば、 T_1 をベースとした OLED の駆動電圧の軽減や材料選択肢の拡大が期待され、OLED の応用研究にも重要な知見を与えると期待される。

第 4 章では、STM を用いた単一分子発光測定により詳細に励起子形成を調べること、低電圧における選択的な T_1 形成の実証に取り組んだ。特に、第 3 章において新規な電子伝導特性が発現した PTCDA/NaCl/Ag(111) の系を対象に実験を行い、新規な励起子形成機構の発現を探索した。

4.2. 手法

実験は全て Omicron 社製の超高真空下の極低温 STM($< 5.0 \times 10^{-11}$ Torr, < 4.7 K)で行った。微分コンダクタンス(dI/dV)測定は標準的なロックイン手法を用い、20 mV の電圧変調をかけている。

STM 測定ステージに備え付けられたレンズを用いて探針直下に形成される光を集光し、超高真空チャンバー外に取り出して分光器(SpectraPro 2300i)を通して、窒素冷却 CCD 検出器(Spec 10)を用いて検出した。回折格子は 50 gr/mm、300 gr/mm、1200 gr/mm の 3 種類を使用した。

PTCDA 分子の励起状態に関する計算は時間依存密度汎関数理論(TD-DFT)に基づき、Gaussian 16 のパッケージを用いて行った。基底関数は 6-311++G(2d, 2p)を、汎関数は B3LYP を用いた。

4.3. 結果と考察

4.3.1. PTCDA 単一分子の発光特性

図 4.3(a)は PTCDA/NaCl/Ag(111)の STM 発光スペクトルである。スペクトル中には 1.5 eV から 3.0 eV にかけての幅広いピークと 1.3, 2.25, 2.45 eV 付近に鋭いピークが現れる。この幅広いピークは、第 2 章で議論した STM 探針と金属基板間に形成される局在プラズモンからの発光である^{22,24-29}。鋭いピークの詳細を調べるために、エネルギー分解能を上げて測定したスペクトルを図 4.3(b-c)に示す。それぞれ 1.33 eV と 2.45 eV にメインのピークがあり、その周辺に強度が小さいピークがいくつか観測される。

図 4.4 は、2.45 eV のピークとフォトルミネッセンス(PL)測定で観測された蛍光のスペクトル⁸⁸を比較した結果である。これらの結果から、2.45 eV のピークは PTCDA からの蛍光の 0-0 遷移(電子励起状態の振動基底状態から電子基底状態の振動基底状態への遷移)由来であり、メインピーク周辺に現れる強度が小さいサテライトピークは振動準位由来であると結論付けた。図 4.3(a)に見られる 2.25 eV 付近のピークも蛍光の振動準位由来である。また、0-0 ピークより高エネルギー側にもピークが見られる。これはホットルミネッセンスと呼ばれる、電子励起状態の振動励起状態からの発光である¹³⁷。

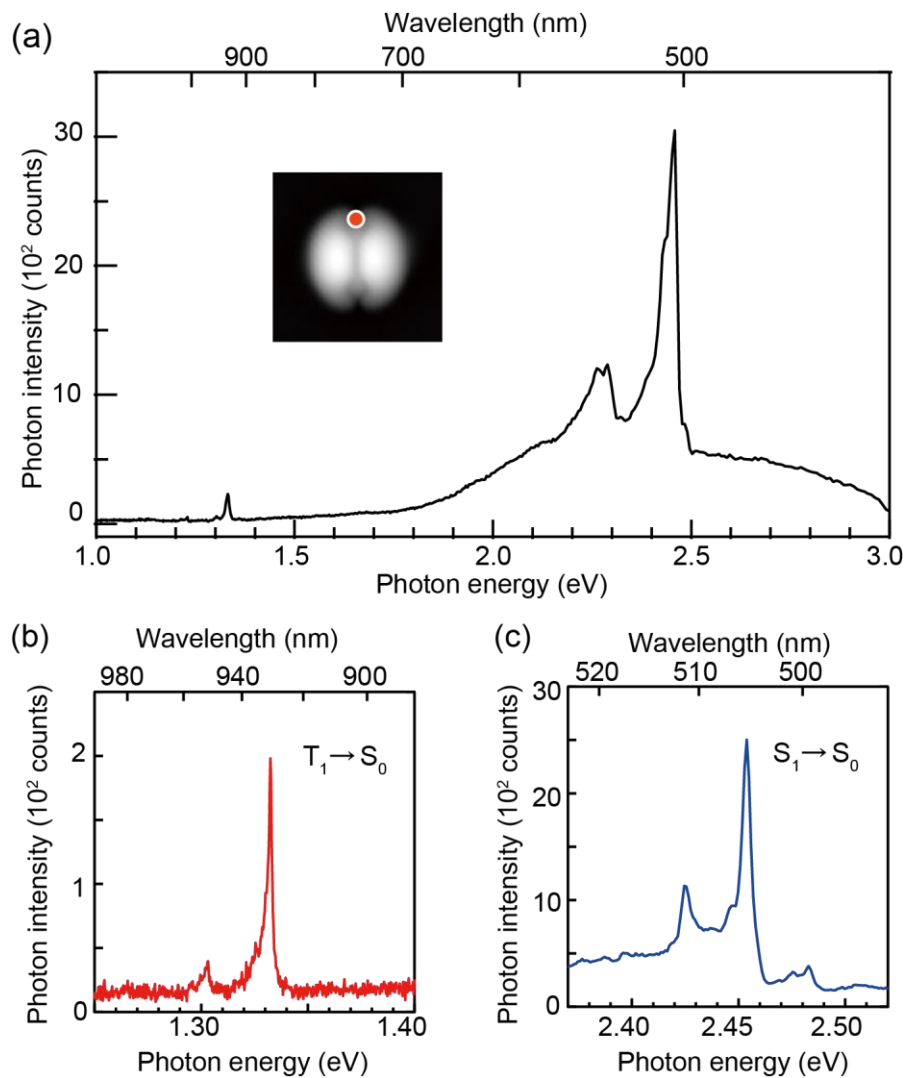


図 4.3 PTCDA/NaCl/Ag(111)の STM 発光測定

(a) STM 発光スペクトル(-3.5 V, 50 pA, 60 秒積算, 50 gr/mm)。インセットの STM 像中の赤点の位置に探針を置いて発光測定を行った

(b) 1.25-1.40 eV のエネルギー範囲での STM 発光スペクトル(-3.5 V, 50 pA, 180 秒積算, 300 gr/mm)

(c) 2.37-2.52 eV のエネルギー範囲での STM 発光スペクトル(-3.5 V, 50 pA, 180 秒積算, 300 gr/mm)

1.33 eV にみられる発光ピークに関しては先行研究が無いことから TD-DFT 計算を行い発光の起源を調べた。TD-DFT 計算により S_1 のエネルギーは 2.49 eV、 T_1 のエネルギーは 1.18 eV と計算されたことから、1.33 eV に現れるピークは PTCDA からの燐光由来であると結論付けた。1.33 eV 近傍にもサテライトピークが見られ、そのピーク位置は STM 発光測定で観測された蛍光のサテライトピークと一致する(図 4.5)。また、これらのサテライトピークは TD-DFT 計算で再現されている(図 4.5)。

蛍光と燐光は一般的に発光寿命が異なることが知られており、禁制遷移である燐光の寿命は蛍光に比べて長い。発光スペクトルのピーク幅は発光寿命を反映することから、発光測定のエネギー分解能を更に上げてスペクトルの測定を行った。図 4.4 では、蛍光と燐光の発光スペクトルのピーク幅を比較しており、黒線はローレンツ関数でのフィッティング結果を示している。このフィッティングから蛍光と燐光のピークの半値幅はそれぞれ 5.16 meV と 0.63 meV と求められる。この 0.63 meV はこれまで STM 発光で報告されてきた蛍光のスペクトル幅より明らかに鋭く⁶⁴、1.33 eV のピークが PTCDA 分子の燐光由来であることを強く支持している。

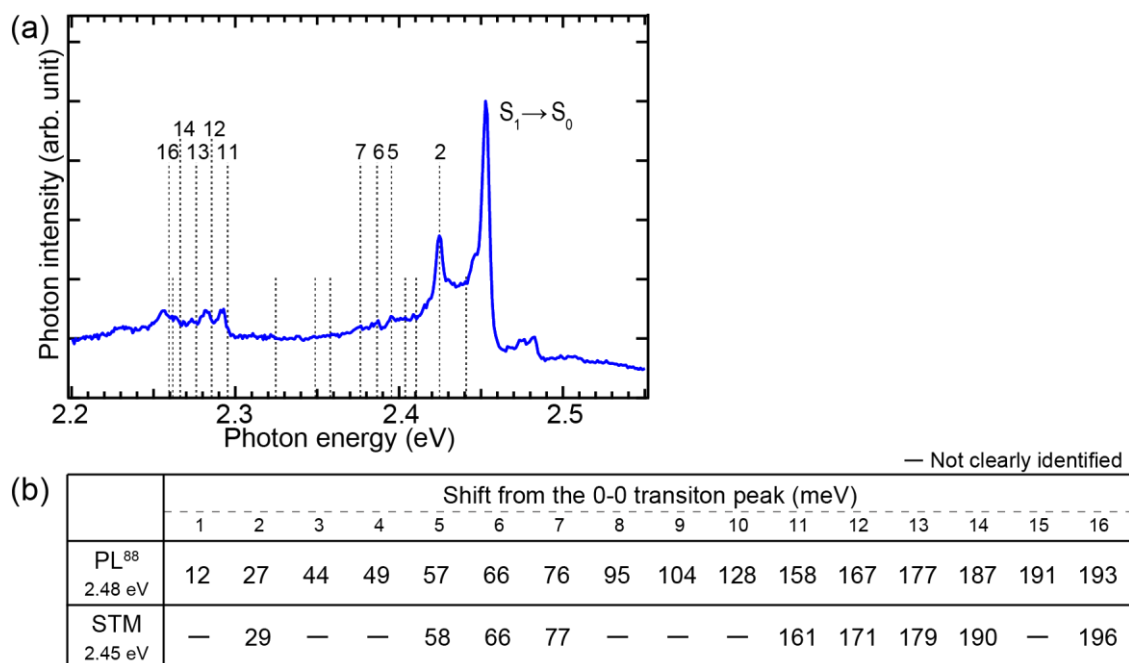


図 4.4 STM 発光と PL 間での蛍光およびサテライトピークの比較

(a) STM 発光スペクトル(-3.5 V, 50 pA, 300 gr/mm) (b) PL(ref. 88)との比較

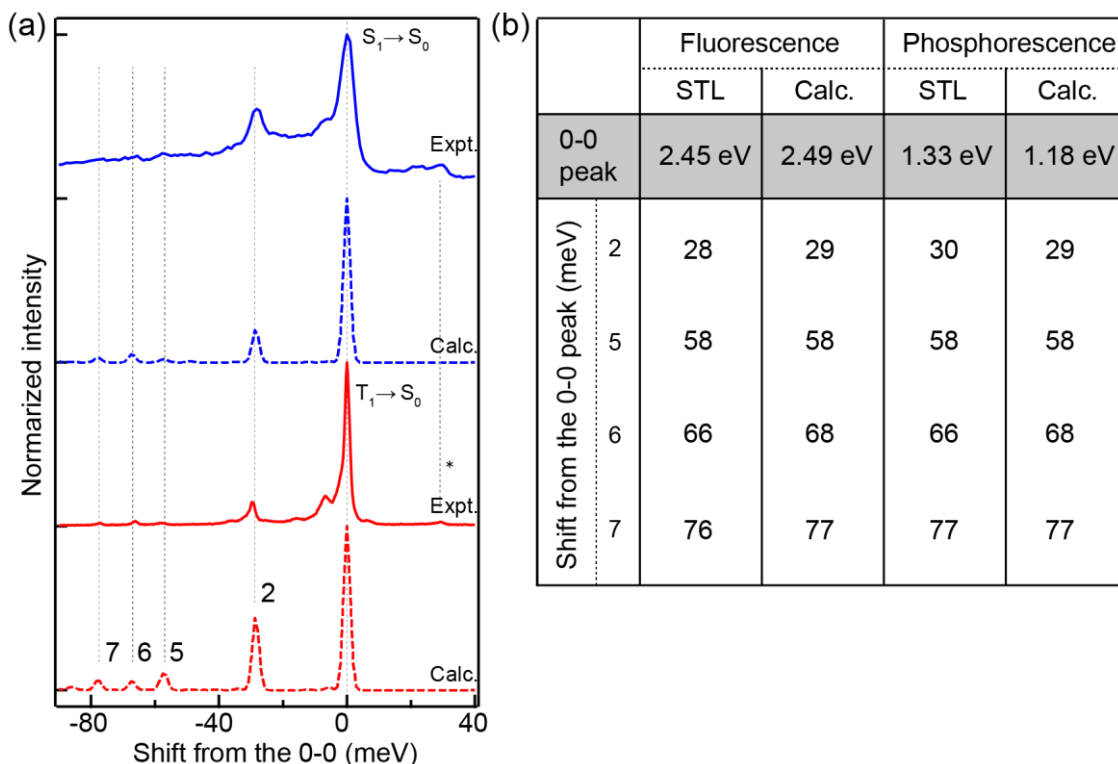


図 4.5 STM 発光と TD-DFT 計算間での蛍光と燐光の比較

(a) STM 発光および TD-DFT 計算によるスペクトル (青：-3.5 V, 50 pA, 300 gr/mm、赤：-2.5 V, 30 pA, 300 gr/mm、破線：各計算結果) (b) STM 発光と TD-DFT 計算の比較

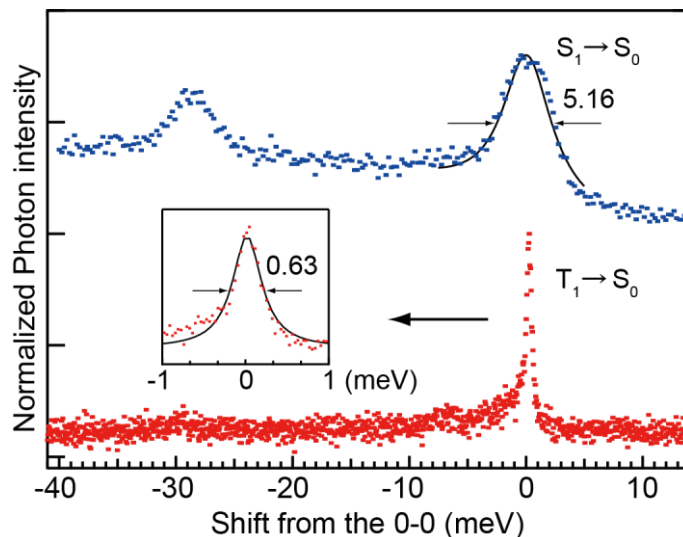


図 4.6 蛍光とりん光の線幅比較

青：蛍光(-3.5 V, 50 pA, 1200 gr/mm)、赤：燐光(-2.5 V, 50 pA, 1200 gr/mm)
 黒線はローレンツ関数によるフィッティング結果

第2章で議論した通り、局在プラズモンからの発光スペクトルの形状は、探針先端の状態により大きく変わる^{27,29}。図4.7は、図4.3(a)とプラズモン共鳴が異なる状況で取得したSTM発光スペクトルである。スペクトル中には2.4 eV以下の低エネルギー領域に共鳴をもつプラズモンからの発光と、1.33 eVの燐光、2.45 eVの蛍光が見られる。図4.3(a)と図4.7は同じサンプル電圧と電流値で取得したにも関わらず、燐光と蛍光の強度比が大きく異なっている。この結果は、蛍光のみならず燐光もプラズモンの増強効果を受けていることを示唆している^{138,139}。PTCDA分子からの燐光観測はこれまで報告がなく本研究で初めて観測されたが、プラズモンによる燐光の増強が重要な役割を果たしたと推察される。

以上の実験および計算結果より、負に帯電したPTCDA分子への電荷注入により、中性状態の励起子(S_1 と T_1)が形成され、各々の発光が蛍光と燐光としてSTM発光スペクトル中に現れたと結論付けた。本研究では、PTCDA分子からの燐光を初めて観測し、更にはSTMによる単一分子発光測定でも初めての燐光測定の報告である。次項4.3.2では、このようにして帰属された蛍光と燐光を指標として、STMで印加する電圧を変えながら発光測定を行うことで、電子伝導過程で形成される励起子を調べた。

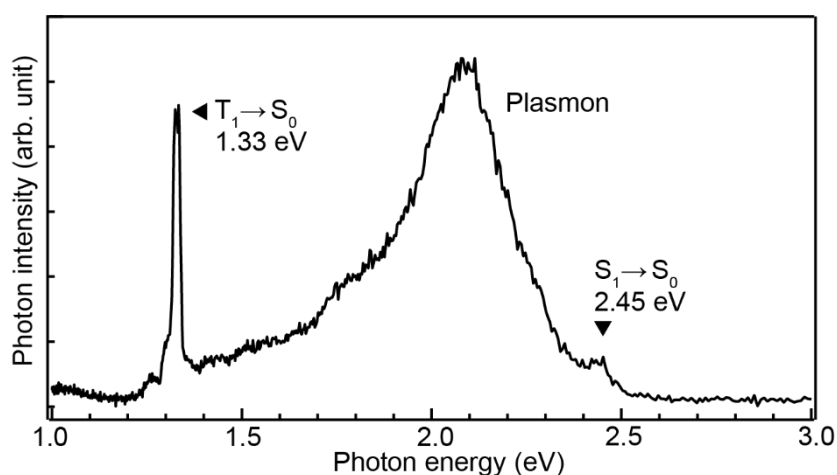


図4.7 PTCDA/NaCl/Ag(111)のSTM発光スペクトル

図4.1(a)と異なるプラズモン共鳴状態を有する探針で測定したSTM発光スペクトル(-3.5 V, 50 pA, 50 gr/mm)

4.3.2. 励起子形成機構の探索

励起子形成機構を調べるために、STM で印加するサンプル電圧を変えながら発光測定を行った。図 4.8(a)と(b)はそれぞれ燐光と蛍光のサンプル電圧依存性のデータである。サンプル電圧を変化させていくと、燐光が -2.1 V から生じ、段々と強度が増加することが観測された(図 4.8(a))。一方、蛍光は -3.3 V で生じ、同様に強度が増加する(図 4.8(b))。図 4.9 は蛍光と燐光の発光強度をサンプル電圧に対してプロットした結果である。燐光が生じる閾値電圧を V_{th}^p 、蛍光が生じる閾値電圧を V_{th}^f と定義すると、図 4.9 より V_{th}^p と V_{th}^f はそれぞれ -2.1 V、 -3.3 V となる。つまり、 V_{th}^p から V_{th}^f の間($-3.3 < V < -2.1$ V)は燐光のみが生じており T_1 が選択的に形成されていることが示唆される。

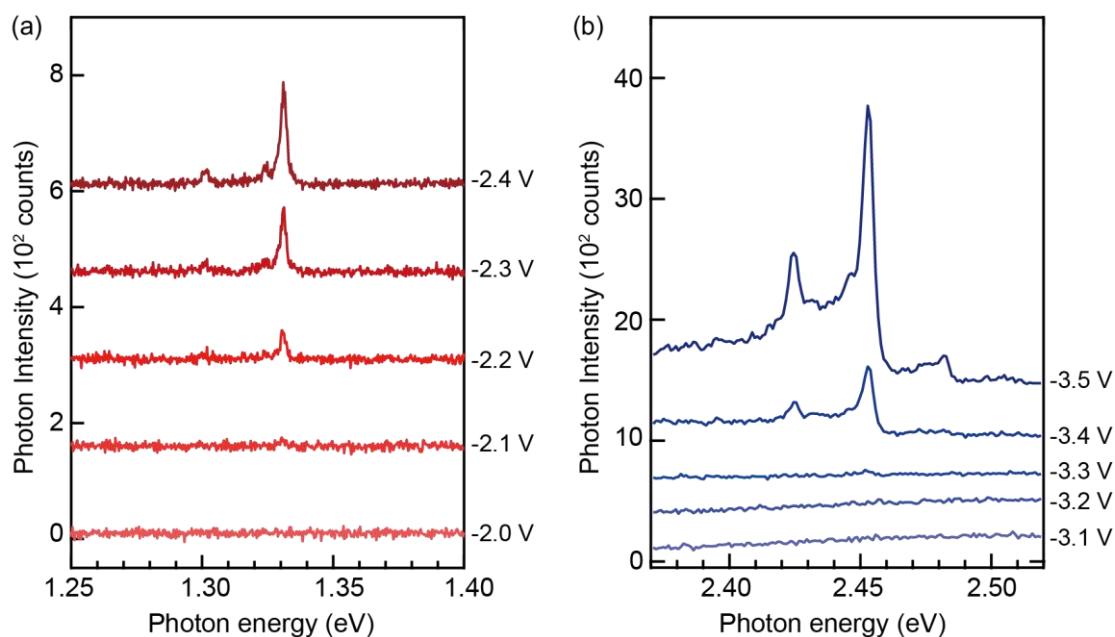


図 4.8 STM 発光スペクトルのサンプル電圧依存性

(a) 燐光の STM 発光スペクトル(-2.0 – -2.4 V, 30 pA, 180 秒積算, 300 gr/mm)

(b) 蛍光の STM 発光スペクトル(-3.1 – -3.5 V, 30 pA, 180 秒積算, 300 gr/mm)

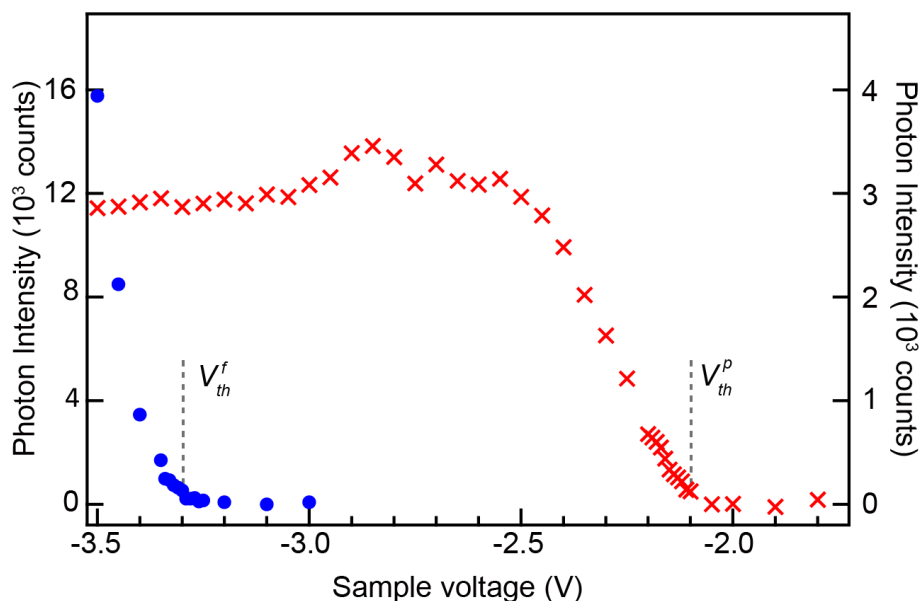


図 4.9 蛍光および燐光強度のサンプル電圧依存性
(赤：燐光、青：蛍光)

V_{th}^p は発光スペクトルから求められる S_1 のエネルギー 2.45 eV に対応するサンプル電圧 $V = -2.45$ V より手前から生じている。このことは、形成された S_1 が項間交差により全て T_1 へと変換されたわけではなく、 S_1 を介さずに直接的に T_1 が形成されていることを示唆している。エレクトロルミネッセンスにおいて、このような選択的かつ直接的な T_1 形成は報告が無く、 S_1 と T_1 形成の 1:3 則を破る新規な励起子形成過程が PTCDA/NaCl/Ag(111) の系では生じていると結論付けられる。

PTCDA/NaCl/Ag(111) の系での励起子形成機構を考察するため、1.3 節で議論した単一分子系における励起子形成機構を再度整理する。図 1.6 で示した通り先行研究を大別すると 2 種類の励起子形成機構があり、以下のようにまとめられる(図 4.10)。

(1) 非弾性トンネル現象による励起子形成

非弾性トンネル電子から分子へのエネルギー移動により励起子が形成される。したがって、STM 発光の閾値電圧は分子の励起状態エネルギーに対応する。

(2) 電荷注入による励起子形成

分子軌道への電荷注入が引き金となり励起子が形成される。この際、 dI/dV スペクトルには分子軌道への伝導由来のピークが現れるので、STM 発光の閾値電圧は dI/dV ピークの立ち上がりに対応する。

(1) 非弾性トンネルによる励起子形成 (2) 電荷注入による励起子形成

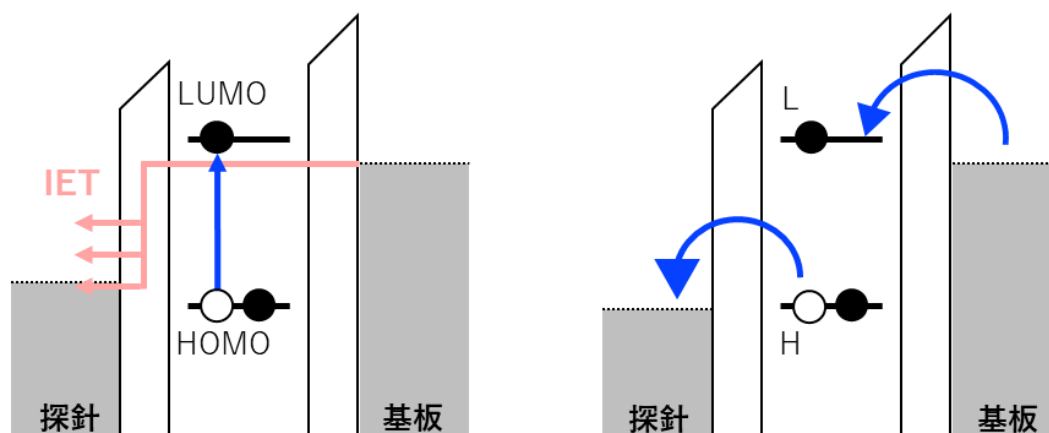


図 4.10 STM による単一分子発光測定で見られる励起子形成機構のまとめ

まず(1)の励起子形成機構から考察する。先行研究²⁵の H_2Pc といった比較的固い骨格を有する分子は、励起状態におけるストークスシフト(吸収スペクトルと発光スペクトルのバンド極大位置のエネルギー差)が小さいことが知られており、PTCDA の場合も同様にストークスシフトが小さいことが実験的に報告されている⁸⁸。したがって、分子の励起状態エネルギーと分子の発光エネルギーは等しいと言える。この状況では、(1)の励起子形成機構が生じている場合、STM 発光の閾値電圧は分子の励起状態エネルギーに対応するはずである。しかし、発光スペクトルから燐光と蛍光のエネルギーがそれぞれ 1.33 eV と 2.45 eV であるのに対し、 V_{th}^p と V_{th}^f はそれぞれ -2.1 V、-3.3 V である。したがって、PTCDA/NaCl/Ag(111)の系では(1)の機構による励起子形成はほとんど起きていないと結論付けられる。

次に(2)の電荷注入による励起子形成機構かを調べるために、更に広い範囲で dI/dV 測定を行った。図 4.11 の dI/dV スペクトル中には、 $V = -0.8, 1.2$ V のピークに加え、-2.5 V 付近にピークが現れることを観測した。そのピークの立ち上がりは -2.1 V であり、 V_{th}^p と対応する。このことにより、PTCDA 分子への正孔注入が励起子形成の引き金となっていることが示唆される。NaCl(3ML)/Ag(111)上の PTCDA は負に帯電しており、 $V < -0.5$ V においては LUMO の余剰電子が伝導に参与し、-1 価の帯電状態と中性の基底状態(S_0)の間で遷移が起こる(図 4.11)。更に電圧をかけて $V < -2.1$ V ($= V_{th}^p$)にな

ると、HOMO を占める電子が-1 価の状態もしくは S_0 状態から抜けると予想される。したがって、それぞれの場合を仮定して励起子形成機構を詳細に考察する。

まず、-1 価の分子から電子が抜けると仮定する。LUMO を占めている余剰電子との交換相互作用から HOMO を占める 2 つの電子は互いに異なるエネルギーを有する。つまり、LUMO の電子に対して“反対向き”のスピンを有する電子の方がエネルギー的に不安定であり、この“反対向き”のスピンを持つ電子が $V_{th}^p = -2.1$ V において抜けるようになることで T_1 のみが形成され、燐光のみが観測された(図 4.12(a))。更に電圧を加えて $V < -3.3$ V ($= V_{th}^f$) になると、他方のスピンを持つ電子も抜けることが可能となり、 T_1 とともに S_1 も形成されることから、燐光に加えて蛍光も観測された(図 4.12(b))。図 4.9 のサンプル電圧依存性において V_{th}^p と V_{th}^f の差は 1.2 V であるが、これは STM 発光スペクトルから得られる S_1 と T_1 のエネルギー差(*i.e.* 交換相互作用の大きさ)1.13 eV に対応しており、この励起子形成機構は実験結果を矛盾なく説明出来る。

一方、 $V_{th}^p = -2.1$ V において S_0 状態の分子の HOMO から探針に電子が抜けると仮定すると、一時的に+1 価の帯電状態が形成された後、基板から LUMO に電子が注入されることによって励起子が形成される。この仮定に立つと、PTCDA が+1 価と-1 価の状態を取れるエネルギーレベルアライメントになっており、エネルギー的に+1 価と-1 価の間に位置する電荷中性な S_1 と T_1 が形成できる状況になっている。すなわち、この励起子形成機構の場合は T_1 と S_1 の閾値電圧が同じになるはずであり、実験結果を説明できない。更には、第 3 章の PTCDA/NaCl/Au(111)における dI/dV スペクトル(図 3.5(a))に基づく、 dI/dV スペクトル中に現れる-3.0 V のピークが S_0 状態の分子の HOMO から電子が抜けて+1 価の帯電状態が形成される伝導($\psi_{S_0}^N \leftrightarrow \psi_{+1\text{state}}^{N-1}$)由来であると帰属された。図 3.9 で考察したように、Ag(111)の系では Au(111)の系よりも低いサンプル電圧で $\psi_{S_0}^N \leftrightarrow \psi_{+1\text{state}}^{N-1}$ の遷移が起こるはずであることから、 V_{th}^p において S_0 状態の分子の HOMO から探針に電子が抜ける伝導はそもそも起こらないと結論付けられる。

以上の実験結果および考察から、-1 価の分子の HOMO から“反対向き”スピンの電子が抜けることによって、低印加電圧で T_1 が選択的に形成されたと結論付けた。第 5 章では分子の多体状態遷移に基づく理論的な解析によってこの選択的な T_1 形成機構を説明する。

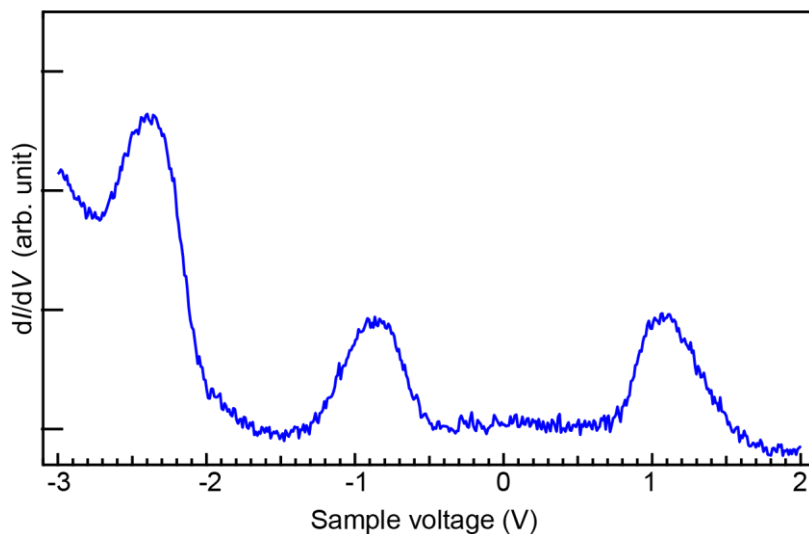
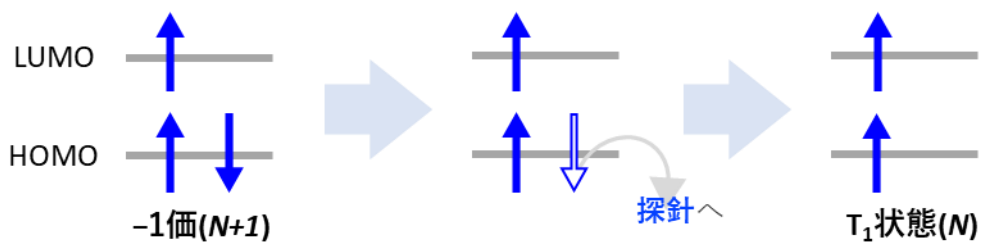


図 4.11 PTCDA/NaCl/Ag(111)の dI/dV スペクトル

(a) $V < -2.1$ V



(b) $V < -3.3$ V

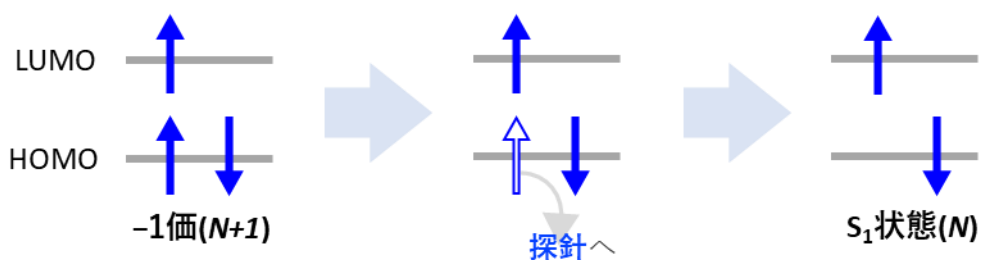


図 4.12 PTCDA/NaCl/Ag(111)における励起子形成機構

(a) $V < -2.1$ V における選択的な T_1 形成機構の模式図。青矢印は電子とそのスピンの向きを表す

(b) $V < -3.3$ V における S_1 形成機構の模式図

4.3.3. 励起子形成の空間分布

単一分子における選択的な T_1 形成の詳細を調べるため、サブ分子レベルの空間分解能で STM 発光測定を行った^{23,24}。STM 像を 50×50 ピクセルに分割し(図 4.13)、選択的に燐光が生じる $V = -2.5$ V の条件で燐光のスペクトルを得た(図 4.13(b))。図 4.14 は、各点で取得した STH 発光スペクトルをローレンツ関数によりフィッティングして得た燐光の面積強度を 2 次元プロットした STM 発光マッピングの結果である。燐光マッピング像では PTCDA の長軸端で発光強度が強くなっており、 -2.5 V で取得した STM 像とは異なる空間分布を与えている(図 4.9)。

4.3.2 の議論に基づくと、燐光マッピングで明るい領域は PTCDA からスピン選択的な電子伝導が生じやすいことが予想される。したがって、PTCDA 内の代表的な 4 点において dI/dV 測定を行った(図 4.14)。燐光マッピングで明るい領域の点#4 に探針が置かれたとき、 dI/dV スペクトルに明確な -2.5 V のピークが現れる。一方で、#2 や#3 の点においては、 -2.5 V のピークは現れない。したがって、燐光マッピングの空間分布は、スピン選択的な電子伝導チャンネルの空間分布に依存することが示唆される。

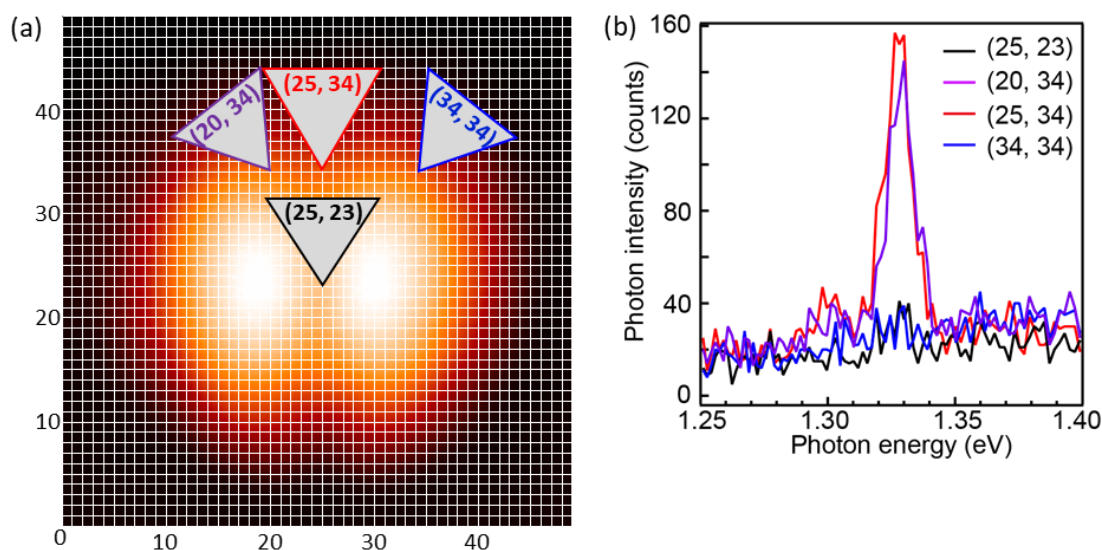


図 4.13 STM 発光スペクトルの空間分布

(a) STM 像(-2.5 V, 10 pA, 3.4×3.4 nm²)を分割し、各点で発光測定を行った

(b) (a)中の 4 点で測定した STM 発光スペクトル(-2.5 V, 30 pA, 30 秒積算, 50 gr/mm)

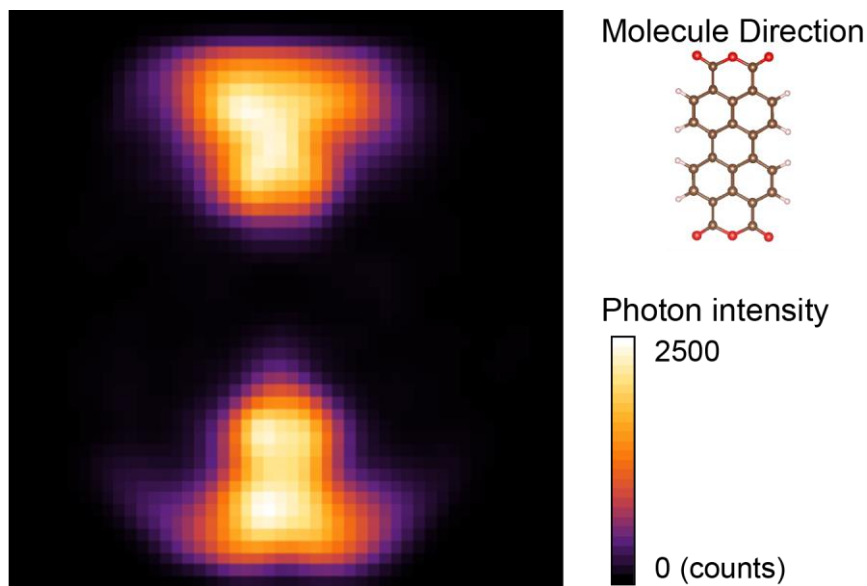


図 4.14 STM 発光マッピング

図 4.13 で測定した STM 発光スペクトルの燐光強度を 2 次元プロットした。分子の方向は右上に示している

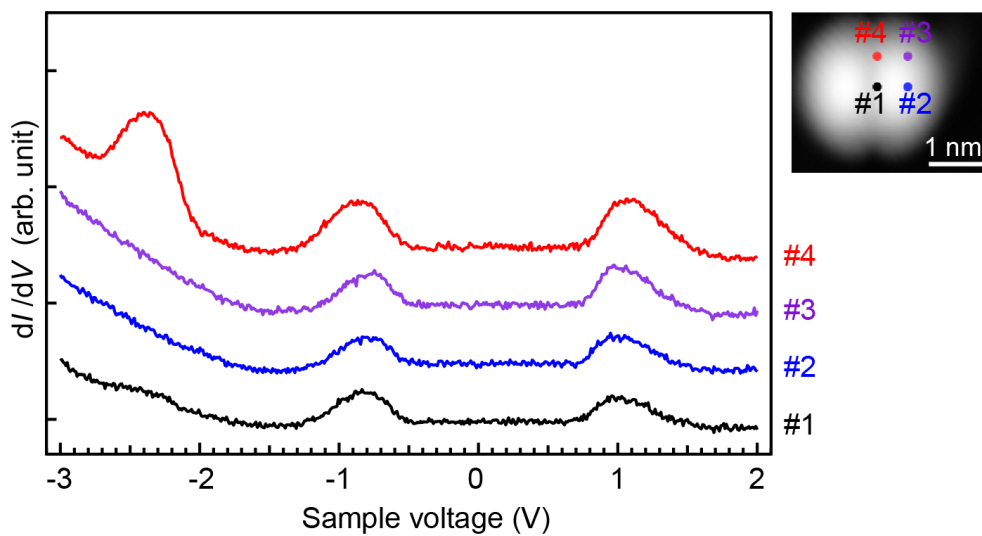


図 4.15 dI/dV スペクトルの位置依存性

インセットの STM 像(-2.5 V, 10 pA)で示した点#1 から#4 の位置で測定した dI/dV スペクトル

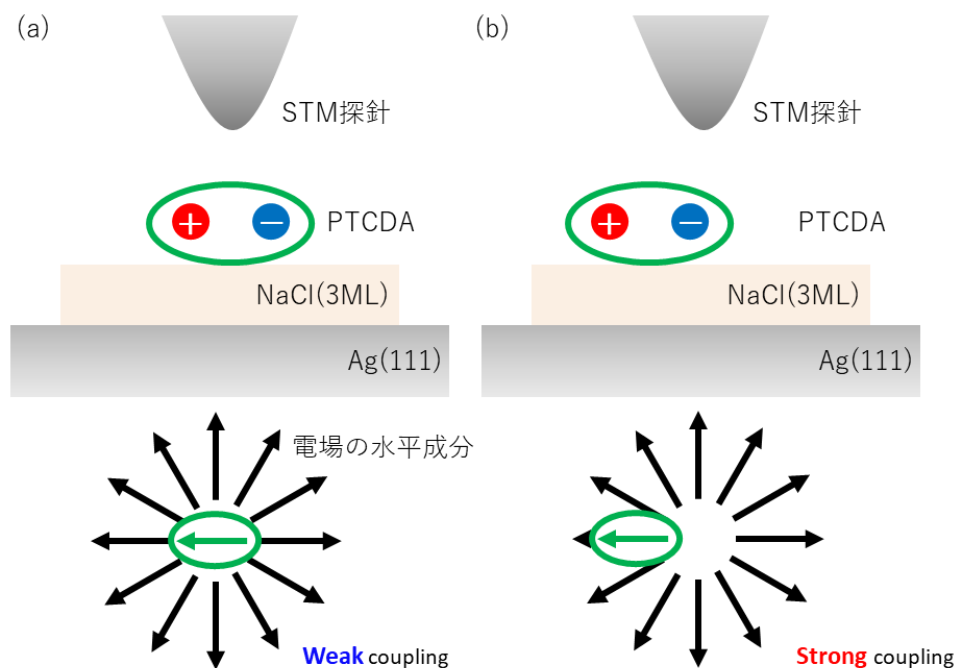


図 4.16 プラズモン-遷移双極子結合の模式図

(a) 分子中心に探針がある場合 (b) 分子端に探針がある場合

一方、点#1については、 dI/dV スペクトルに -2.5 Vのピークが現れるにも関わらず、燐光の強度が低い。この分子中心部でSTM発光の強度が弱い理由は、局在電場の水平成分と遷移双極子モーメントの結合で理解できる(図 4.11)¹⁴⁰。局在電場の水平成分は偶関数の対称性をもつのに対し、遷移双極子モーメントは奇関数の対称性をもつ。図 4.16(a)のように探針が分子の中心にある際には結合が弱くなり、一方で図 4.16(b)のように分子(遷移双極子モーメント)端に探針があるとき強く結合ができる。このような現象は先行研究でも報告されており、ポルフィリン分子からの蛍光マッピングはドーナツ型の分布を与えることが観測されている²³。図 4.7に基づくと、燐光も蛍光と同様にプラズモンの増強効果が働くことから燐光も蛍光と同様に解釈することができ、プラズモン-遷移双極子結合の観点から分子の中心である点#1において dI/dV スペクトルに -2.5 Vのピークが現れるにも関わらず燐光強度が低くなったと結論付けた。

以上より、図 4.14の燐光マッピングで見られる空間分布は、スピン選択的な電子伝導チャンネルの空間分布とプラズモン-遷移双極子モーメント結合の2つを考える事により説明できると結論付けられる。

4.4. 結論

第4章では、PTCDA/NaCl/Ag(111)の系にSTM発光分光法を適用し、PTCDAからの蛍光および燐光由来の信号を観測することに成功した。そして、低電圧で燐光のみが生じる新しい現象を観測した。STM発光のサンプル電圧依存性と dI/dV 測定から、負に帯電した分子のHOMOから“反対向き”スピンの電子が抜けることによって、低印加電圧で T_1 が選択的に形成されたため、燐光のみが生じたと結論付けた。このような励起子形成機構は負に帯電した分子だけでなく、正に帯電した分子やラジカル分子でも起こり得ると推測される。

近年、X. Aiらによりラジカル分子を用いた高効率なOLEDが近年報告された³⁹。この論文では二重項の励起状態(D_1)から基底状態(D_0)への遷移によって生じる蛍光を利用しているが、この D_1 形成を駆動するのはラジカル分子のHOMOからの電子が引き抜かれる伝導であると提案されている。また、著しく駆動電圧が低い燐光OLEDもいくつか報告されている^{141,142}。本研究成果は、これらのOLEDで生じている現象を説明することにも適用できる可能性がある。

本研究では、分子を介した電子伝導および励起子形成において電子間の相互作用の重要性を示した研究であると総括できる。この電子間相互作用を積極的に利用することで、新たな原理で駆動するOLEDが実現されうると期待される。

第5章

多体状態遷移に基づく 励起子形成機構の考察

5.1. 序論

第5章では、多体状態遷移に基づく理論的な解析により、低電圧における T_1 の選択的形成的実証を目的とする。1.2節で議論した通り、絶縁体超薄膜上に吸着した単一分子系では分子は基板の電子状態からデカップルされているため、電子伝導過程における一時的な帯電や脱帯電の影響を強く受ける^{14-16,21,143}。第1章で定義したように、基底状態の分子を占める電子数を N 個とし、その状態を ψ^N 、エネルギーを E^N と表記する。正のサンプル電圧を印加すると、探針から分子に真空ギャップを電子がトンネルすることで注入され、分子は一時的に負に帯電した中間状態 ψ^{N+1} をとり、続いて電子が金属基板へ抜ける伝導が起き ψ^N に戻る。したがって、伝導過程において $\psi^N \leftrightarrow \psi^{N+1}$ という遷移が起こると解釈できる。

絶縁体超薄膜上に吸着した単一分子系を介した伝導を記述するため、分子と電極間における多体状態遷移を伴う電子移動をフェルミの黄金律に基づいて考察する。先行研究に基づく、 $\psi_i^N \rightarrow \psi_f^{N+1}$ への遷移、つまり電極から分子に電子が注入されるときの遷移レート $W^{N \rightarrow N+1}$ は、フェルミ分布関数 f を用いて、

$$W^{N \rightarrow N+1} = C_{if} F_{if} \frac{\Gamma_s}{\hbar} f[E_f^{N+1} - E_i^N] \quad (5.1)$$

と表される¹⁴³。ここで、 C_{if} は始状態および終状態の多重度を各々 M_i と M_f とすると、

$$C_{if} = \begin{cases} \frac{M_f}{M_i} & \text{when } M_f > M_i \\ 1 & \text{otherwise} \end{cases} \quad (5.2)$$

と定義される。 F_{if} はフランク=コンドン因子、 Γ_s は電極との結合強度、 \hbar はディラック定数である。本章の目的は多体状態遷移が起こる条件を求めることであるため、今回はフェルミ分布関数の比例定数は $A (> 0)$ として扱う。

同様に、電極へ分子の電子が引き抜かれる $\psi_i^N \rightarrow \psi_f^{N-1}$ 遷移のレート $W^{N \rightarrow N-1}$ は比例定数 $B (> 0)$ を用いて、

$$W^{N \rightarrow N-1} = B \{1 - f[E_i^N - E_f^{N-1}]\} \quad (5.3)$$

と表される。この遷移レート W が $W > 0$ の条件を満たすとき遷移が起こる。

さらに、簡素化のため $T=0\text{K}$ を仮定する。本実験は 4.7K の極低温下で行われてい

るため、この仮定は合理的である。 $T=0\text{ K}$ において、フェルミ分布関数 f はヘヴィサイドの階段関数 Θ を用いて、

$$f[E^{N+1} - E^N] = \Theta[E_F - (E^{N+1} - E^N)] \quad (5.4)$$

と表される。ここで、 E_F は電極のフェルミ準位のエネルギーである。

基板のフェルミ準位は仕事関数 ϕ_{sub} に基づいて、 $E_{F,sub} = -\phi_{sub}$ で与えられる。一方、サンプル電圧 V が印加されたときの探針のフェルミ準位は $E_{F,tip} = -\phi_{sub} + eV$ で与えられる。ここで、 e は電気素量である。さて、STMに電圧をかけることで生じる伝導を議論する際は、探針の電子状態密度と分子準位間での電荷のやり取りが重要となる。したがって、式(5.1)および(5.4)から $\psi^N \rightarrow \psi^{N+1}$ の遷移レートは

$$W^{N \rightarrow N+1} = A\Theta[-\phi_{sub} + eV - (E^{N+1} - E^N)] \quad (5.5)$$

と導出される。また、同様にして $\psi^N \rightarrow \psi^{N-1}$ の遷移レートは

$$W^{N \rightarrow N-1} = B\{1 - \Theta[-\phi_{sub} + eV - (E^{N+1} - E^N)]\} \quad (5.6)$$

となる。 $W > 0$ となる V の条件を求めることで、各遷移の閾値電圧を求めることが可能である。

本章では、ここまでの議論に基づいて、各遷移の閾値電圧を求めることで選択的な T_1 形成の理論的な実証を目指す。式(5.5)などに基づく $E^{N+1} - E^N$ を求めなければならないが、これは $\psi^N \rightarrow \psi^{N+1}$ の遷移エネルギーに対応し^{14-16,21}、これらはDFTおよびTD-DFT計算によって評価することができる(5.3.1項)。更に、本実験で用いた金属基板上に成長した絶縁体超薄膜の系では、金属基板と分子の距離は1 nm程度であることから、金属基板による遮蔽効果(鏡像効果)が強く働く¹⁹。先行研究に基づき、この遮蔽効果による遷移エネルギーの補正を行った(5.3.2項)。また、この単一分子系では二重障壁トンネル接合を形成する。したがって、真空層および絶縁体超薄膜層の両方で電圧降下が起こる^{21,40,144,145}。実験結果と計算結果を比較するために、この絶縁体超薄膜における電圧降下の効果も考慮した補正を行い(5.3.3項)、各多体状態遷移の閾値電圧を求めることで、STM発光のサンプル電圧依存性と dI/dV スペクトルを再現した。

5.2. 手法

PTCDA 分子の各状態(0 価および±1 価の基底状態、 S_1 、 T_1)の全エネルギーは、Gaussian 16 のパッケージを用いて DFT および TD-DFT 計算により評価した。基底関数は 6-311++G(2d, 2p)を、汎関数は B3LYP を用いた。

5.3. 結果と考察

5.3.1. 遷移エネルギーの導出

$\psi^N \rightarrow \psi^{N+1}$ の遷移エネルギー($E^{N+1} - E^N$)は、分子に電子を 1 個追加した際に生じる系全体のエネルギー変化である。これは分子に電子が N 個存在する状態で行った DFT 計算から求められる全エネルギーと 1 個追加して $N+1$ 個存在する状態で行った DFT 計算で求められる全エネルギーの間の差に対応する。以上の考察より、各多体状態遷移エネルギーを求めるために、各状態の全エネルギーを DFT および TD-DFT 計算により評価した(表 5.1)。

状態		全エネルギー (eV)
S_0	$\psi_{S_0}^N$	-37305.57
S_1	$\psi_{S_1}^N$	-37303.08
T_1	$\psi_{T_1}^N$	-37304.39
-1 価	$\psi_{-1 \text{ state}}^{N+1}$	-37308.75
+1 価	$\psi_{+1 \text{ state}}^{N-1}$	-37299.31

表 5.1 : DFT 計算による各状態の全エネルギー

5.3.2. 遮蔽効果を考慮した補正

5.3.1 において、気相・孤立分子の遷移エネルギーを導出した。しかし、金属基板上に成長した絶縁体超薄膜に吸着した分子系における遷移エネルギーは、気相・孤立分子の遷移エネルギーと異なる。この主な原因は、分子から 1 nm 以内の距離に金属が存

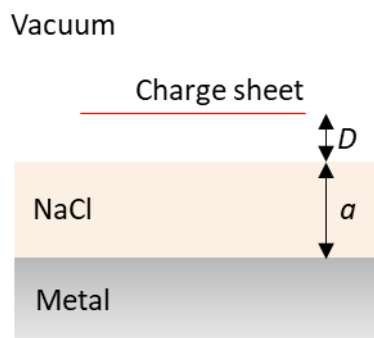


図 5.2 金属上に成長した絶縁体超薄膜上の分子系の誘電模型

在することによって生じる遮蔽効果(鏡像効果)であることが先行研究で示された¹⁹。そこで本項では、先行研究で導入された誘電模型を用いて、遮蔽効果によるエネルギー安定化を評価した。

I. Scivetti らは、絶縁体超薄膜を膜厚 a の一様な誘電体膜(誘電率 ϵ)、金属は完全導体として扱っている(図 5.2)¹⁹。帯電した分子は、電荷 e が一様に分布した長方形($D_x \times D_y$)のシートとして取り扱っている。即ち、実空間における電荷分布 $\sigma_{\text{ext}}(\mathbf{R})$ の表式は

$$\sigma_{\text{ext}}(\mathbf{R}) = \begin{cases} \frac{e}{D_x D_y} & \text{for } \left(|X| < \frac{D_x}{2}, |Y| < \frac{D_y}{2} \right) \\ 0 & \text{otherwise} \end{cases} \quad (5.7)$$

となる。 D_x および D_y は PTCDA の DFT 計算の結果から、それぞれ 1.143 nm、0.668 nm と設定した。I. Scivetti らの先行研究により、膜厚 a の絶縁体超薄膜から D 離れた位置に存在する電荷分布 $\sigma_{\text{ext}}(\mathbf{R})$ に働く相互作用エネルギー E_{int} は、

$$E_{\text{int}} = -\frac{1}{2} \iint \frac{d^2 K (\epsilon - 1) \exp(2Ka) + (\epsilon + 1)}{2\pi K (\epsilon + 1) \exp(2Ka) + (\epsilon - 1)} |\sigma_{\text{ext}}(\mathbf{K})|^2 \exp(-2KD) \quad (5.8)$$

と導出されており¹⁹、これに基づいて遮蔽効果を評価した。ここで、 $\sigma_{\text{ext}}(\mathbf{K})$ は $\sigma_{\text{ext}}(\mathbf{R})$ をフーリエ変換したものである。その他のパラメータは I. Scivetti らの先行研究に従った結果、PTCDA 分子に働く遮蔽効果による各エネルギーシフトは 0.862 eV と計算された。以降の計算では、遮蔽効果により補正したエネルギー値を用いる。

5.3.3. 絶縁体超薄膜における電圧降下

金属基板上に成長した絶縁体超薄膜上の単一分子系は二重障壁トンネル接合を形成している。このため、STM で電圧を印加した際、探針と分子の間にある真空層、分子と金属の間の絶縁体層の両方で電圧降下が起こる(図 5.3)。各々の電圧降下を V_{vac} および V_{ins} と定義すると、その比は一次元コンデンサーモデルで求めることができ

$$V_{vac}:V_{ins} = \frac{\epsilon_r z}{a}:1 \quad (5.9)$$

と導出される^{21,40,144,145}。ここで、 ϵ_r は絶縁体超薄膜の比誘電率、 z は真空層の厚さ、 a は絶縁体超薄膜の膜厚である。先行研究²¹に従い、NaClの誘電率は5.62、NaClの膜厚は921 pm、真空層は1.0 nmと設定したときの $V_{vac}:V_{ins}$ は6.1:1となる。

さて、5.1節で議論した通り、電極のフェルミ準位と分子の多体状態間の遷移エネルギーが伝導を決める。特に、STMに電圧をかけることで生じる伝導を議論する際は、探針のフェルミ準位が重要となる。すなわち、式 5.3 から求められる遷移の閾値電圧は V_{vac} の値であり、実験結果と比較するには過小評価された値が与えられるため、

$$V = V_{vac} + V_{ins} = V_{vac} \left(1 + \frac{a}{\epsilon_r z} \right) \quad (5.10)$$

と補正しなければならない。以降の計算においては、フェルミの黄金律から閾値電圧を導出したのち、実験結果と比較できるように補正を行う。

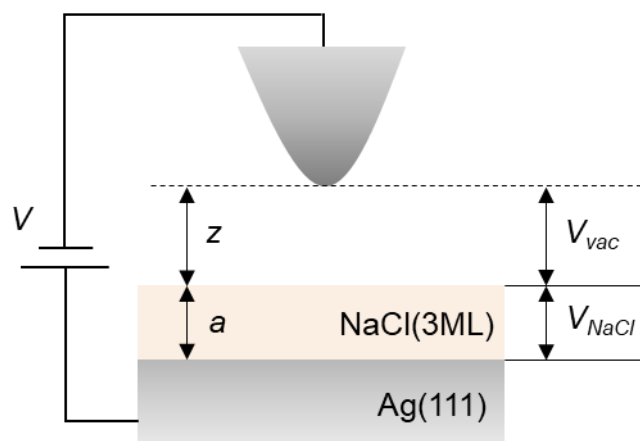


図 5.3 絶縁体超薄膜および真空層での電圧降下の模式図

5.3.4. PTCDA/NaCl/Au(111)における dI/dV スペクトルの再現

ここまでの考察の妥当性を確認するため、まずはじめに PTCDA/NaCl/Au(111)の dI/dV スペクトル(図 3.5(a))の再現を試みる。中性の PTCDA 分子の S_0 と -1 価および $+1$ 価の遷移、すなわち $\psi_{S_0}^N \leftrightarrow \psi_{-1 \text{ state}}^{N+1}$ と $\psi_{S_0}^N \leftrightarrow \psi_{+1 \text{ state}}^{N-1}$ の遷移エネルギーは

$$E_{-1 \text{ state}}^{N+1} - E_{S_0}^N = -4.04 \text{ eV} \quad (5.11)$$

$$E_{S_0}^N - E_{+1 \text{ state}}^{N-1} = -7.12 \text{ eV} \quad (5.12)$$

である。また、NaCl/Au(111)の仕事関数は 4.68 eV と報告されている^{52,136}。

まず初めに、吸着による帯電状態の変化の有無を考察する。吸着による負への帯電—すなわち $\psi_{S_0}^N \rightarrow \psi_{-1 \text{ state}}^{N+1}$ の遷移が $V=0$ において生じるか—は、式(5.5)から評価される。式(5.5)より $W^{N \rightarrow N+1} = 0$ となるため、吸着による負への帯電は起こらない。また、正への帯電 ($\psi_{S_0}^N \rightarrow \psi_{+1 \text{ state}}^{N-1}$) が生じるかは、式(5.6)より $W^{N \rightarrow N-1} = 0$ であるから、起こらない。以上より、PTCDA は NaCl/Au(111)へ中性状態で吸着する。

次に、PTCDA/NaCl/Au(111)の dI/dV スペクトルを再現する。上の議論より、 $\psi_{S_0}^N \rightarrow \psi_{-1 \text{ state}}^{N+1}$ および $\psi_{S_0}^N \rightarrow \psi_{+1 \text{ state}}^{N-1}$ 遷移の閾値電圧を求めればよく、式(5.5)および式(5.6)において $W > 0$ となる条件を求めればよいから、閾値電圧はそれぞれ

$$V_{th}^{-1 \text{ state}} = 0.64 \text{ V} \quad (5.13)$$

$$V_{th}^{+1 \text{ state}} = -2.44 \text{ V} \quad (5.14)$$

となる。これらの値を式(5.10)に基づき補正した結果と、実験的に得られた dI/dV のピーク位置をまとめる。表 5.4 で、 dI/dV スペクトルのピーク位置がよく再現された。

	計算	実験(dI/dV)
$V_{th}^{-1 \text{ state}}$	0.79 V	0.9 V
$V_{th}^{+1 \text{ state}}$	-2.84 V	-2.8 V

表 5.4 : PTCDA/NaCl/Au(111)の計算と実験の比較

5.3.5. 選択的な T_1 形成機構の理論的考察

ここでは、第 4 章で観測した、PTCDA/NaCl/Ag(111)の系における選択的な T_1 形成機構を理論的に実証する(図 4.12)。まず、PTCDA 分子が NaCl/Ag(111)基板へ吸着することで負に帯電することを示す。NaCl/Ag(111)の仕事関数は 3.57 eV と報告されており^{40,136}、Au(111)と同様の考察により、式(5.5)から、 $V=0$ において $W^{N \rightarrow N+1} > 0$ となるため、PTCDA は負に帯電する^{17,76}。したがって、PTCDA/NaCl/Ag(111)の系における伝導過程(dI/dV スペクトル)を再現するには、 -1 価の状態を始点として $\psi_{-1 \text{ state}}^{N+1} \rightarrow \psi_{S_0}^N, \psi_{T_1}^N, \psi_{S_1}^N$ の遷移が起こる閾値電圧を求めればよい。それぞれの遷移エネルギーは

$$E_{-1 \text{ state}}^{N+1} - E_{S_0}^N = -4.04 \text{ eV} \quad (5.15)$$

$$E_{-1 \text{ state}}^{N+1} - E_{T_1}^N = -5.22 \text{ eV} \quad (5.16)$$

$$E_{-1 \text{ state}}^{N+1} - E_{S_1}^N = -6.53 \text{ eV} \quad (5.17)$$

となる。したがって、閾値電圧はそれぞれ

$$V_{th}^{S_0} = -0.47 \text{ V} \quad (5.18)$$

$$V_{th}^{T_1} = -1.65 \text{ V} \quad (5.19)$$

$$V_{th}^{S_1} = -2.96 \text{ V} \quad (5.20)$$

となる。 S_1 または T_1 が形成されると、各励起状態から S_0 状態への発光を伴う遷移、つまり蛍光・燐光が観測される。したがって、ここで求められた $V_{th}^{S_1}$ と $V_{th}^{T_1}$ は、STM 発光測定サンプル電圧依存性から実験的に求められた蛍光と燐光の閾値電圧 V_{th}^f と V_{th}^p (図 4.9)に対応する。

表 5.5 では式(5.10)に基づき補正した計算結果、 dI/dV スペクトルのピーク位置、STM 発光測定から得られた各発光の閾値電圧(V_{th}^f と V_{th}^p)をまとめた。これらの結果は実験値をよく説明しており、PTCDA/NaCl/Ag(111)の系における電子伝導とそれに伴う励起子形成が多体状態遷移により記述されることを示している。ただし、 $V_{th}^{T_1}$ の計算結果が実験値に比べて小さい値となっているのは、STM 発光測定により得られた燐光のエネルギーが 1.33 eV なのに対し、TD-DFT 計算による T_1 のエネルギーが 1.18 eV と過小評価されていることに由来すると考えられる。

	計算	実験	
		dI/dV	STM 発光
$V_{th}^{S_0}$	-0.47 V	-0.5 V	
$V_{th}^{T_1}$	-1.92 V	-2.1 V	-2.1 V
$V_{th}^{S_1}$	-3.45 V		-3.3 V

表 5.5 : PTCDA/NaCl/Ag(111)の計算と実験の比較

さて、第 4 章の選択的な T_1 形成機構の解釈において、 $V_{th}^p = -2.1$ V において S_0 状態の分子の HOMO から探針に電子が抜けて +1 価の帯電状態が形成された後、基板から LUMO に電子が注入されることによって励起子が形成される機構が生じうるか、多体状態遷移に基づいて解析する。

この機構では、まず $\psi_{S_0}^N \rightarrow \psi_{+1\text{state}}^{N-1}$ の遷移が起こり、次に $\psi_{+1\text{state}}^{N-1} \rightarrow \psi_{T_1}^N, \psi_{S_1}^N$ の遷移を考えなければならない。 $\psi_{S_0}^N \leftrightarrow \psi_{+1\text{state}}^{N-1}$ の遷移エネルギーは式(5.12)より -7.12 eV である。したがって、式(5.6)より閾値電圧は

$$V_{th}^{+1\text{state}} = -3.552 \text{ V} \quad (5.21)$$

と計算され、式(5.10)により補正すると -4.13 eV となり、今回行った STM 発光測定 of 電圧依存性の範囲内では起こらない遷移と結論付けられる。これは第 3 章で行った PTCDA/NaCl/Au(111) と PTCDA/NaCl/Ag(111) の比較から導かれる考察とも整合が取れている(図 3.9)。

また、仮に +1 価を形成するような遷移が起こったとしても、 $\psi_{+1\text{state}}^{N-1} \leftrightarrow \psi_{T_1}^N$ および $\psi_{+1\text{state}}^{N-1} \leftrightarrow \psi_{S_1}^N$ の遷移エネルギーはそれぞれ、

$$E_{T_1}^N - E_{+1\text{state}}^{N-1} = -5.942 \text{ eV} \quad (5.22)$$

$$E_{S_1}^N - E_{+1\text{state}}^{N-1} = -4.632 \text{ eV} \quad (5.23)$$

であり、これらは式(5.4)より $V = 0$ において $W^{N-1 \rightarrow N} > 0$ となる遷移である。つまり、PTCDA/NaCl/Ag(111) の系において +1 価の PTCDA 分子が形成されると仮定すると、そ

ここに基盤から電子が注入されたとき T_1 も S_1 両方形成できるエネルギーレベルアライメントになっていると言え、この点においても STM 発光のサンプル依存性で V_{th}^f と V_{th}^p が異なることと矛盾する。したがって、PTCDA/NaCl/Ag(111)において S_0 状態の分子の HOMO から探針に電子が抜けることによる励起子形成機構では、選択的な T_1 形成は説明できないと結論付けられる。

5.3.5 項では、第 4 章で観測された選択的な T_1 形成機構を説明するため、多体状態遷移に基づく理論的な解析を行い、各多体状態遷移の閾値電圧を定性的に求めることに成功した。選択的な T_1 形成は、 -1 価の帯電状態が始点となったことで、 $\psi_{-1}^{N+1} \text{ state} \rightarrow \psi_{T_1}^N$ の遷移に必要な電圧が $\psi_{-1}^{N+1} \text{ state} \rightarrow \psi_{S_1}^N$ の遷移に必要な電圧より低いことで生じたことと結論付けた(図 5.6)。

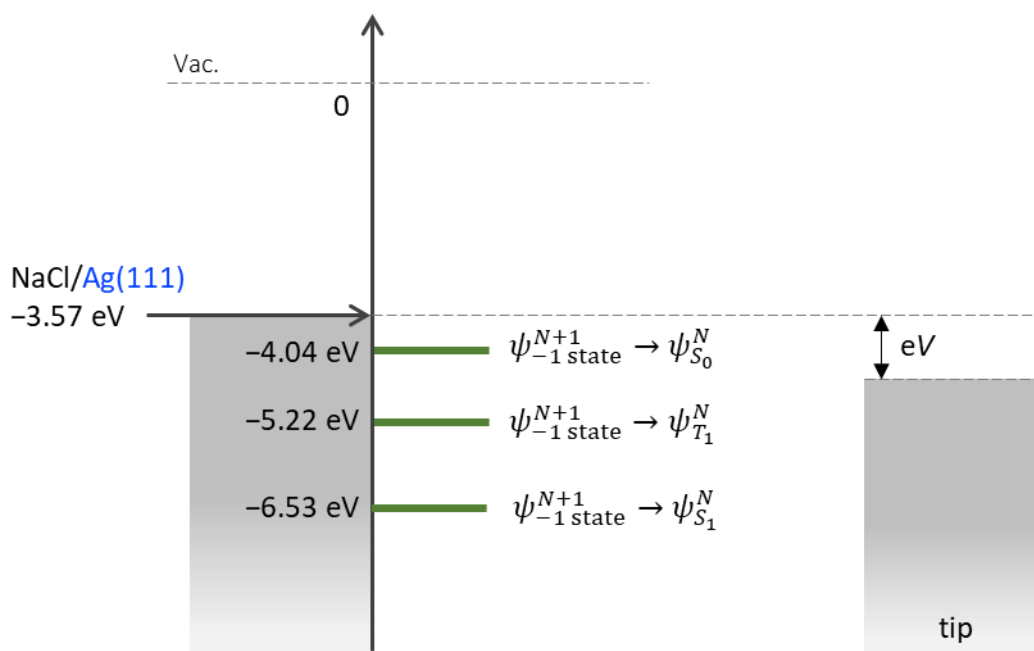


図 5.6 第 5 章のまとめ

式(5.5)および式(5.6)より探針のフェルミ準位が多体遷移エネルギーに揃った際に電子伝導が起こる

5.4. 結論

第 5 章では、多体状態遷移に基づき、PTCDA/NaCl/Au(111)と PTCDA/NaCl/Ag(111)系で起こる電子伝導を包括的に記述し、第 4 章の STM 単一分子発光測定で新たに観測された低電圧における T_1 の選択的形成を定量的に実証することに成功した。

まず初めに、多体状態遷移が起こる条件をフェルミの黄金律をもとに導出し、多体状態の遷移エネルギーが重要であることを示した。この遷移エネルギーは、本来「分子/絶縁体超薄膜/金属」系全体を計算することで得られるはずであるが、計算コストが膨大になる。そこで、本研究では孤立・気相分子の多体状態遷移エネルギーを DFT および TD-DFT 計算により抽出し、更に遮蔽効果によって補正してエネルギーを求めた。このように本質的な部分を抜き出すことで、STM 発光の電圧依存性および dI/dV スペクトルの再現に成功した。

また、式(5.22)と(5.23)を見直すと、 $\psi_{+1\text{state}}^{N-1} \leftrightarrow \psi_{T_1}^N$ および $\psi_{+1\text{state}}^{N-1} \leftrightarrow \psi_{S_1}^N$ の遷移エネルギーは、それぞれ -5.94 eV と -4.63 eV である。つまり、この間にフェルミ準位をもつ基板を選択すれば、 $+1$ 価の帯電状態が形成された後、選択的に T_1 が形成されることが予想される。このように、本章の理論的な考察から、多体状態遷移を考慮したエネルギーレベルアライメントを考慮することで、これまで報告されていない励起子形成過程が実現可能であると予言できる。

第6章

総括および展望

6.1. 総括

本研究では、分子の荷電状態を操作することで新規な励起子形成機構の発現を達成した。これは、分子準位と基板のエネルギーレベルアライメント(ELA)に着目し、フェルミ準位を調整することで PTCDA 分子への荷電操作を行い、電子伝導特性の制御を実現した結果である(第3章)。分子発光の源である励起子の形成は、STM を用いた単一分子発光測定によって調べ、 T_1 が低電圧で選択的に形成されたことを明らかにした(第4章)。更には、これらの現象を分子内における多体状態遷移に基づく理論的解析を行い、新規な電子伝導および励起子形成全体を記述した(第5章)。

第3章では、PTCDA 分子を吸着させる NaCl 絶縁体超薄膜を成長させる下地となる金属基板に Au(111)と Ag(111)を用いることで STM 像のサンプル電圧依存性と dI/dV スペクトルが大きく変わることを観測した。これは、基板の仕事関数を変えたことで、PTCDA/NaCl/Ag(111)の系において、PTCDA が負に帯電したためである。

PTCDA/NaCl/Au(111)の系では、正のサンプル電圧では LUMO、負のサンプル電圧では HOMO の分子軌道の空間分布が可視化された。これは、正負のサンプル電圧でそれぞれ $\psi_{S_0}^N \leftrightarrow \psi_{-1\text{state}}^{N+1}$ 、 $\psi_{S_0}^N \leftrightarrow \psi_{+1\text{state}}^{N-1}$ の多体状態遷移が生じたことに由来する。一方、分子が負に帯電している PTCDA/NaCl/Ag(111)の系では、正負のサンプル電圧ともに LUMO の空間分布が可視化された。これは、正のサンプル電圧では $\psi_{-1\text{state}}^{N+1} \leftrightarrow \psi_{-2\text{state}}^{N+2}$ 、負のサンプル電圧は $\psi_{-1\text{state}}^{N+1} \leftrightarrow \psi_{S_0}^N$ の多体状態遷移が生じたため、つまり正負両方の電圧で LUMO が伝導に関与した結果であると結論付けた。

以上のように、分子準位と基板のフェルミ準位の ELA を調整することで分子の荷電状態を操作し、PTCDA/NaCl/Ag(111)の系において正負のサンプル電圧で LUMO を介した伝導が起こるといふ新規現象を発現させることに成功した。

第4章では、新規な電子伝導が生じた PTCDA/NaCl/Ag(111)の系に対して STM 発光分光法を適用した。STM 発光測定により PTCDA からの蛍光および燐光由来の信号を 2.45 eV および 1.33 eV に現れることを観測した。STM 発光のサンプル電圧依存性測定では、燐光は $V_{th}^p = -2.1$ V から、蛍光は $V_{th}^f = -3.3$ V から生じることを観測した。これは低印加電圧領域で燐光のみが生じおり、 T_1 が選択的に形成されたことを示唆してい

る。そして、 dI/dV 測定と組み合わせることで、負に帯電した分子の HOMO から“反対向き”スピンの電子が抜けることによって、 T_1 が選択的に形成されたと結論付けた。

以上のように、分子内の電子間に働く相互作用を利用することで、新規な励起子形成機構が発現することを明らかにした。この結果は、これまでのデバイス開発で見過ごされてきた電子間相互作用を考慮することの重要性を示しており、新たな原理で駆動する OLED に繋がると期待される。

第 5 章では、第 3 章で観測された PTCDA/NaCl/Au(111)と PTCDA/NaCl/Ag(111)の系で起こる電子伝導および、第 4 章で観測された低電圧における T_1 の選択的形成を、多体量子ダイナミクスを考慮することで定量的に実証した。

まず初めに、分子の多体状態遷移が起こる条件をフェルミの黄金律をもとに導出し、多体状態の遷移エネルギーが重要であることを示した。この遷移エネルギーを DFT および TD-DFT 計算により求めることで、STM 発光の電圧依存性および dI/dV スペクトルの定量的な再現に成功した。

本研究では、分子の荷電状態操作を通して、分子を介した電子伝導および励起子形成において電子間相互作用の重要性を示した研究であると総括できる。これは、金属基板上に成長した絶縁体超薄膜上の単一分子系における電子物性を理解する上で重要な基盤となる研究といえる。近年、この系における STM 単一分子発光測定は競争が激化しているが、「発光現象の根本にある励起子形成」を理解する上で重要な研究と位置付けられる。

また、本研究は STM 単一分子発光測定という基礎研究に留まらず、OLED という応用的な研究においても重要な知見を与えうる研究である。OLED の発展をもたらすのは、応用研究における日々の開発であることは間違いない。一方で、OLED においても幾度かのブレイクスルーが起こった^{1,34,36}。そのブレイクスルーの裏には、基礎的な物理現象に立脚したデバイス創出がある。本研究も、電子間相互作用の利用という新たな視点を与えるものであり、新たな原理で動作する OLED を実現するきっかけになると期待している。

6.2. 展望

本研究では、STM による単一分子発光測定を通して T_1 が選択的に形成される新規現象を観測した。そして、これは分子の帯電状態が重要な役割を果たした。この新規現象に関して、STM による単一分子発光測定や OLED への展望については 6.1 節で議論したため、本節では異なる視点「三重項励起子」と「帯電状態」をキーワードに、今後の展望について考察する。

三重項励起子のダイナミクス

1.5 節で議論したように、 T_1 は OLED において重要な役割を果たしている。特に、形成された S_1 を T_1 に項間交差させることで、燐光をベースとした OLED では高い内部量子効率を実現している³⁸。この他にも、一重項と三重項の項間遷移はデバイス性能に直結する重要な過程である。近年では S_1 が 2 つの T_1 になる一重項分裂(Singlet fission)現象を利用することで、内部量子効率 100 %を越える OLED が報告されている⁷¹。この現象は光子数に対して電荷数を稼げることから太陽電池にとっても重要である^{146,147}。また、これらの逆である $T_1 \rightarrow S_1$ へのアップコンバージョンは基礎・応用の両面から注目されており、近年 STM による単一分子発光でも報告された³⁰。

このように T_1 のダイナミクスは重要な研究対象である。本研究で観測した選択的な T_1 形成を用いることで、従来の手法では実現できなかった。例えば、単一分子系では T_1 が選択的に形成される電圧条件下にも関わらず、2 つの分子を接近させると、三重項-三重項対消滅(Triplet-triplet annihilation)現象³²により S_1 が形成され、蛍光が起こり始めると期待できる。従来の励起子形成手法では S_1 と T_1 形成を切り離すことはできなかったが、 T_1 のみを選択的に形成できる本実験系は、定量的な実験研究を可能とすると期待される。

分子の帯電状態

本研究では、単一分子の荷電状態操作により新規な機能を分子に付与することを実現した。もう少し広範な化学を見渡すと分子の帯電状態は様々な物性を司っている。OLED を含む有機デバイスにおいて電荷移動や電荷分離などの現象には帯電状態が深くかかわっている。化学反応においても電荷のやりとりは反応の引き金となり、強相

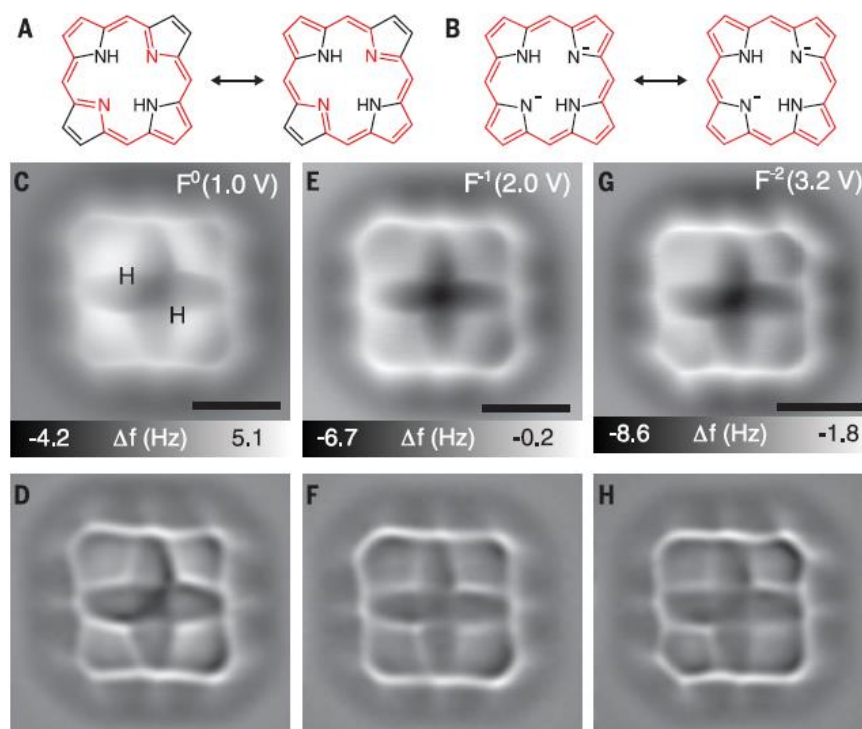


図 6.1 NaCl 膜上に吸着したポルフィリン分子の荷電状態操作 (ref. 47 より引用)
 (A-B) ポルフィリン分子の分子構造。中性分子と-2 価に帯電した分子における、
 $(4n + 2)\pi$ 電子系を満たす環構造が赤線で示されている
 (C-H) 中性(F⁰)、-1 価(F⁻¹)、-2 価(F⁻²)の分子の AFM 像。上段は生データで、下段は
 分子骨格が分かりやすいようにラプラスフィルタをかけている。帯電状態に応じて分
 子骨格が変化していることが見られる

関電子系などの特異な物性^{148,149}においても帯電状態は重要な役割を果たす。

このような分子の帯電状態が司る化学を明らかにする研究が近年行われつつある。1.2 節でも触れたが、S. Fatayer らは~20 ML の NaCl 膜上に吸着した単一分子に対してゲート電圧をかけることで荷電状態操作を行い、帯電状態に応じて分子骨格が変化することを AFM で観測した(図 6.1)⁴⁷。絶縁体膜上に吸着した単一分子系は、このように帯電が誘起する物性を調べる上でも理想的な実験系と言え、単一分子の荷電状態操作により誘起される現象は更なる注目を集めると期待される。

参考文献

1. Uoyama, H., Goushi, K., Shizu, K., Nomura, H. & Adachi, C. Highly efficient organic light-emitting diodes from delayed fluorescence. *Nature* **492**, 234–238 (2012).
2. Komeda, T. *et al.* Observation and electric current control of a local spin in a single-molecule magnet. *Nat. Commun.* **2**, 1–7 (2011).
3. Yamamoto, A. *et al.* Zigzag-Elongated Fused π -Electronic Core: A Molecular Design Strategy to Maximize Charge-Carrier Mobility. *Adv. Sci.* **5**, 1700317 (2018).
4. Ishiwari, F. *et al.* Terminal Functionalization with a Triptycene Motif That Dramatically Changes the Structural and Physical Properties of an Amorphous Polymer. *J. Am. Chem. Soc.* **140**, 13497–13502 (2018).
5. Yano, Y. *et al.* Living annulative π -extension polymerization for graphene nanoribbon synthesis. *Nature* **571**, 387–392 (2019).
6. Adachi, S., Shibasaki, M. & Kumagai, N. TriQuinoline. *Nat. Commun.* **10**, 1–11 (2019).
7. Kaltenbrunner, M. *et al.* An ultra-lightweight design for imperceptible plastic electronics. *Nature* **499**, 458–463 (2013).
8. Uemura, T., Hirose, Y., Uno, M., Takimiya, K. & Takeya, J. Very High Mobility in Solution-Processed Organic Thin-Film Transistors of Highly Ordered [1]Benzothieno[3,2-b]benzothiophene Derivatives. *Appl. Phys. Express* **2**, 111501 (2009).
9. Soeda, J. *et al.* Inch-Size Solution-Processed Single-Crystalline Films of High-Mobility Organic Semiconductors. *Appl. Phys. Express* **6**, 076503 (2013).
10. Minemawari, H. *et al.* Inkjet printing of single-crystal films. *Nature* **475**, 364–367 (2011).
11. Yamada, T. *et al.* Nanoparticle chemisorption printing technique for conductive silver patterning with submicron resolution. *Nat. Commun.* **7**, 1–9 (2016).
12. Repp, J., Meyer, G., Stojković, S. M., Gourdon, A. & Joachim, C. Molecules on Insulating Films: Scanning-Tunneling Microscopy Imaging of Individual Molecular Orbitals. *Phys. Rev. Lett.* **94**, 026803 (2005).
13. Liljeroth, P., Repp, J. & Meyer, G. Current-Induced Hydrogen Tautomerization and Conductance Switching of Naphthalocyanine Molecules. *Science* **317**, 1203–1206 (2007).
14. Schulz, F. *et al.* Many-body transitions in a single molecule visualized by scanning tunnelling microscopy. *Nat. Phys.* **11**, 229–234 (2015).
15. Ervasti, M. M., Schulz, F., Liljeroth, P. & Harju, A. Single- and many-particle description of scanning tunneling spectroscopy. *J. Electron Spectrosc. Relat. Phenom.* **219**, 63–71 (2017).

16. Yu, P., Kocić, N., Repp, J., Siegert, B. & Donarini, A. Apparent Reversal of Molecular Orbitals Reveals Entanglement. *Phys. Rev. Lett.* **119**, 056801 (2017).
17. Cochrane, K. A., Schiffrin, A., Roussy, T. S., Capsoni, M. & Burke, S. A. Pronounced polarization-induced energy level shifts at boundaries of organic semiconductor nanostructures. *Nat. Commun.* **6**, 8312 (2015).
18. Hollerer, M. *et al.* Charge Transfer and Orbital Level Alignment at Inorganic/Organic Interfaces: The Role of Dielectric Interlayers. *ACS Nano* **11**, 6252–6260 (2017).
19. Scivetti, I. & Persson, M. Frontier molecular orbitals of a single molecule adsorbed on thin insulating films supported by a metal substrate: electron and hole attachment energies. *J. Phys. Condens. Matter* **29**, 355002 (2017).
20. Cochrane, K. A. *et al.* Molecularly Resolved Electronic Landscapes of Differing Acceptor–Donor Interface Geometries. *J. Phys. Chem. C* **122**, 8437–8444 (2018).
21. Miwa, K. *et al.* Many-Body State Description of Single-Molecule Electroluminescence Driven by a Scanning Tunneling Microscope. *Nano Lett.* **19**, 2803–2811 (2019).
22. X. H. Qiu, G. V. Nazin & W. Ho. Vibrationally Resolved Fluorescence Excited with Submolecular Precision. *Science* **299**, 542–546 (2003).
23. Chen, C., Chu, P., Bobisch, C. A., Mills, D. L. & Ho, W. Viewing the Interior of a Single Molecule: Vibronically Resolved Photon Imaging at Submolecular Resolution. *Phys. Rev. Lett.* **105**, 217402 (2010).
24. Zhang, Y. *et al.* Visualizing coherent intermolecular dipole–dipole coupling in real space. *Nature* **531**, 623–627 (2016).
25. Imada, H. *et al.* Real-space investigation of energy transfer in heterogeneous molecular dimers. *Nature* **538**, 364–367 (2016).
26. Doppagne, B. *et al.* Vibronic Spectroscopy with Submolecular Resolution from STM-Induced Electroluminescence. *Phys. Rev. Lett.* **118**, 127401 (2017).
27. Imada, H. *et al.* Single-Molecule Investigation of Energy Dynamics in a Coupled Plasmon-Exciton System. *Phys. Rev. Lett.* **119**, 013901 (2017).
28. Zhang, L. *et al.* Electrically driven single-photon emission from an isolated single molecule. *Nat. Commun.* **8**, 580 (2017).
29. Doppagne, B. *et al.* Electrofluorochromism at the single-molecule level. *Science* **361**, 251–255 (2018).
30. Chen, G. *et al.* Spin-Triplet-Mediated Up-Conversion and Crossover Behavior in Single-Molecule Electroluminescence. *Phys. Rev. Lett.* **122**, 177401 (2019).
31. Kaiser, K., Gross, L. & Schulz, F. A Single-Molecule Chemical Reaction Studied by High-

- Resolution Atomic Force Microscopy and Scanning Tunneling Microscopy Induced Light Emission. *ACS Nano* **13**, 6947–6954 (2019).
32. Köhler, A. & Bäessler, H. Triplet states in organic semiconductors. *Mater. Sci. Eng. R Rep.* **66**, 71–109 (2009).
 33. Fatayer, S. *et al.* Reorganization energy upon charging a single molecule on an insulator measured by atomic force microscopy. *Nat. Nanotechnol.* **13**, 376–380 (2018).
 34. Tang, C. W. & VanSlyke, S. A. Organic electroluminescent diodes. *Appl. Phys. Lett.* **51**, 913–915 (1987).
 35. Adachi, C., Tokito, S., Tsutsui, T. & Saito, S. Electroluminescence in Organic Films with Three-Layer Structure. *Jpn. J. Appl. Phys.* **27**, L269 (1988).
 36. Baldo, M. A. *et al.* Highly efficient phosphorescent emission from organic electroluminescent devices. *Nature* **395**, 151–154 (1998).
 37. Baldo, M. A., Lamansky, S., Burrows, P. E., Thompson, M. E. & Forrest, S. R. Very high-efficiency green organic light-emitting devices based on electrophosphorescence. *Appl. Phys. Lett.* **75**, 4–6 (1999).
 38. Adachi, C., Baldo, M. A., Thompson, M. E. & Forrest, S. R. Nearly 100% internal phosphorescence efficiency in an organic light-emitting device. *J. Appl. Phys.* **90**, 5048–5051 (2001).
 39. Ai, X. *et al.* Efficient radical-based light-emitting diodes with doublet emission. *Nature* **563**, 536 (2018).
 40. Imai-Imada, M. *et al.* Energy-level alignment of a single molecule on ultrathin insulating film. *Phys. Rev. B* **98**, 201403 (2018).
 41. Temirov, R., Soubatch, S., Luican, A. & Tautz, F. S. Free-electron-like dispersion in an organic monolayer film on a metal substrate. *Nature* **444**, 350–353 (2006).
 42. Sosa-Vargas, L., Kim, E. & Attias, A.-J. Beyond “decorative” 2D supramolecular self-assembly: strategies towards functional surfaces for nanotechnology. *Mater. Horiz.* **4**, 570–583 (2017).
 43. Repp, J., Meyer, G., Paavilainen, S., Olsson, F. E. & Persson, M. Scanning Tunneling Spectroscopy of Cl Vacancies in NaCl Films: Strong Electron-Phonon Coupling in Double-Barrier Tunneling Junctions. *Phys. Rev. Lett.* **95**, 225503 (2005).
 44. Shin, H.-J. *et al.* State-selective dissociation of a single water molecule on an ultrathin MgO film. *Nat. Mater.* **9**, 442–447 (2010).
 45. Dinca, L. E. *et al.* Pentacene on Ni(111): room-temperature molecular packing and temperature-activated conversion to graphene. *Nanoscale* **7**, 3263–3269 (2015).
 46. Repp, J., Meyer, G., Olsson, F. E. & Persson, M. Controlling the Charge State of Individual Gold

- Adatoms. *Science* **305**, 493–495 (2004).
47. Fatayer, S. *et al.* Molecular structure elucidation with charge-state control. *Science* **365**, 142–145 (2019).
 48. Patera, L. L., Queck, F., Scheuerer, P. & Repp, J. Mapping orbital changes upon electron transfer with tunnelling microscopy on insulators. *Nature* **566**, 245 (2019).
 49. Scheuerer, P. *et al.* Charge-Induced Structural Changes in a Single Molecule Investigated by Atomic Force Microscopy. *Phys. Rev. Lett.* **123**, 066001 (2019).
 50. Prada, S., Martinez, U. & Pacchioni, G. Work function changes induced by deposition of ultrathin dielectric films on metals: A theoretical analysis. *Phys. Rev. B* **78**, 235423 (2008).
 51. Ploigt, H.-C., Brun, C., Pivetta, M., Patthey, F. & Schneider, W.-D. Local work function changes determined by field emission resonances: $\text{Na/Cl/Ag}(100)$. *Phys. Rev. B* **76**, 195404 (2007).
 52. Loppacher, C., Zerweck, U. & Eng, L. M. Kelvin probe force microscopy of alkali chloride thin films on Au(111). *Nanotechnology* **15**, S9 (2004).
 53. Gimzewski, J. K., Reihl, B., Coombs, J. H. & Schlittler, R. R. Photon emission with the scanning tunneling microscope. *Z. Für Phys. B Condens. Matter* **72**, 497–501 (1988).
 54. Berndt, R. & Gimzewski, J. Photon emission in scanning tunneling microscopy: Interpretation of photon maps of metallic systems. *Phys. Rev. B* **48**, 4746–4754 (1993).
 55. Abraham, D. L. *et al.* Nanometer resolution in luminescence microscopy of III-V heterostructures. *Appl. Phys. Lett.* **56**, 1564–1566 (1990).
 56. Downes, A. & Welland, M. Photon Emission from Si(111)-(7×7) Induced by Scanning Tunneling Microscopy: Atomic Scale and Material Contrast. *Phys. Rev. Lett.* **81**, 1857–1860 (1998).
 57. Imada, H., Ohta, M. & Yamamoto, N. Atom-Resolved Luminescence of Si(111)-7×7 Induced by Scanning Tunneling Microscopy. *Appl. Phys. Express* **3**, 045701 (2010).
 58. Imada, H. *et al.* Atomic-scale luminescence measurement and theoretical analysis unveiling electron energy dissipation at a p-type GaAs(110) surface. *Nanotechnology* **26**, 365402 (2015).
 59. Berndt, R. *et al.* Photon Emission at Molecular Resolution Induced by a Scanning Tunneling Microscope. *Science* **262**, 1425–1427 (1993).
 60. Dong, Z. C. *et al.* Generation of molecular hot electroluminescence by resonant nanocavity plasmons. *Nat. Photonics* **4**, 50–54 (2010).
 61. Uemura, T. *et al.* Local-plasmon-enhanced up-conversion fluorescence from copper phthalocyanine. *Chem. Phys. Lett.* **448**, 232–236 (2007).
 62. Ino, D., Yamada, T. & Kawai, M. Luminescence from 3,4,9,10-perylenetetracarboxylic

- dianhydride on Ag(111) surface excited by tunneling electrons in scanning tunneling microscopy. *J. Chem. Phys.* **129**, 014701 (2008).
63. Rzeźnicka, I. I., Yamada, T. & Kawai, M. Light emission from PTCDA bilayer on Au(111) induced in scanning tunneling microscopy. *Surf. Sci.* **605**, 2032–2037 (2011).
64. Chong, M. C. *et al.* Narrow-Line Single-Molecule Transducer between Electronic Circuits and Surface Plasmons. *Phys. Rev. Lett.* **116**, 036802 (2016).
65. Zhu, S.-E. *et al.* Self-Decoupled Porphyrin with a Tripodal Anchor for Molecular-Scale Electroluminescence. *J. Am. Chem. Soc.* **135**, 15794–15800 (2013).
66. Ijaz, T. *et al.* Self-decoupled tetrapodal perylene molecules for luminescence studies of isolated emitters on Au(111). *Appl. Phys. Lett.* **115**, 173101 (2019).
67. Kuhnke, K., Große, C., Merino, P. & Kern, K. Atomic-Scale Imaging and Spectroscopy of Electroluminescence at Molecular Interfaces. *Chem. Rev.* **117**, 5174–5222 (2017).
68. Stephen Blundell. *Magnetism in Condensed Matter - 固体の磁性 はじめて学ぶ磁性物理*. (内田老鶴圃, 2015).
69. Hosokai, T. *et al.* Evidence and mechanism of efficient thermally activated delayed fluorescence promoted by delocalized excited states. *Sci. Adv.* **3**, e1603282 (2017).
70. Saigo, M. *et al.* Suppression of Structural Change upon S1–T1 Conversion Assists the Thermally Activated Delayed Fluorescence Process in Carbazole-Benzonitrile Derivatives. *J. Phys. Chem. Lett.* **10**, 2475–2480 (2019).
71. Nagata, R., Nakanotani, H., Potscavage, W. J. & Adachi, C. Exploiting Singlet Fission in Organic Light-Emitting Diodes. *Adv. Mater.* **30**, 1801484 (2018).
72. Tautz, F. S. *et al.* A comparison of the chemisorption behaviour of PTCDA on different Ag surfaces. *Surf. Sci.* **502–503**, 176–184 (2002).
73. Burke, S. A. *et al.* Strain Induced Dewetting of a Molecular System: Bimodal Growth of PTCDA on NaCl. *Phys. Rev. Lett.* **100**, 186104 (2008).
74. Duhm, S. *et al.* PTCDA on Au(1 1 1), Ag(1 1 1) and Cu(1 1 1): Correlation of interface charge transfer to bonding distance. *Org. Electron.* **9**, 111–118 (2008).
75. Le Moal, E., Müller, M., Bauer, O. & Sokolowski, M. Stable and metastable phases of PTCDA on epitaxial NaCl films on Ag(100). *Phys. Rev. B* **82**, 045301 (2010).
76. Mohn, F. *et al.* Reversible Bond Formation in a Gold-Atom-Organic-Molecule Complex as a Molecular Switch. *Phys. Rev. Lett.* **105**, 266102 (2010).
77. Nicoara, N. *et al.* Adsorption and electronic properties of PTCDA molecules on Si(111)-(7×7): Scanning tunneling microscopy and first-principles calculations. *Phys. Rev. B* **82**, 075402 (2010).

78. Karacuban, H., Koch, S., Fendrich, M., Wagner, T. & Möller, R. PTCDA on Cu(111) partially covered with NaCl. *Nanotechnology* **22**, 295305 (2011).
79. Ohto, T., Yamashita, K. & Nakamura, H. First-principles study of electronic structure and charge transport at PTCDA molecular layers on Ag(111) and Al(111) electrodes. *Phys. Rev. B* **84**, 045417 (2011).
80. Aldahhak, H., Schmidt, W. G. & Rauls, E. Adsorption of PTCDA on NaCl(100) and KCl(100). *Surf. Sci.* **617**, 242–248 (2013).
81. Martínez-Galera, A. J. *et al.* Imaging Molecular Orbitals of PTCDA on Graphene on Pt(111): Electronic Structure by STM and First-Principles Calculations. *J. Phys. Chem. C* **118**, 12782–12788 (2014).
82. Aldahhak, H., Schmidt, W. G. & Rauls, E. Single PTCDA molecules on planar and stepped KCl and NaCl(100) surfaces. *Surf. Sci.* **641**, 278–281 (2015).
83. Iwata, K. *et al.* Chemical structure imaging of a single molecule by atomic force microscopy at room temperature. *Nat. Commun.* **6**, 7766 (2015).
84. Wagner, C. *et al.* Scanning Quantum Dot Microscopy. *Phys. Rev. Lett.* **115**, 026101 (2015).
85. Wagner, C. *et al.* Quantitative imaging of electric surface potentials with single-atom sensitivity. *Nat. Mater.* **18**, 853–859 (2019).
86. Esat, T., Friedrich, N., Tautz, F. S. & Temirov, R. A standing molecule as a single-electron field emitter. *Nature* **558**, 573–576 (2018).
87. Müller, M., Paulheim, A., Marquardt, C. & Sokolowski, M. Spectroscopy of isolated PTCDA molecules on the KCl(100) surface: Vibrational spectra and azimuthal orientation. *J. Chem. Phys.* **138**, 064703 (2013).
88. Paulheim, A., Müller, M., Marquardt, C. & Sokolowski, M. Fluorescence spectroscopy of PTCDA molecules on the KCl(100) surface in the limit of low coverages: site selection and diffusion. *Phys. Chem. Chem. Phys.* **15**, 4906–4913 (2013).
89. Dienel, T., Loppacher, C., Mannsfeld, S. C. B., Forker, R. & Fritz, T. Growth-Mode-Induced Narrowing of Optical Spectra of an Organic Adlayer. *Adv. Mater.* **20**, 959–963 (2008).
90. Dvorak, M. *et al.* Spectroscopy of 3, 4, 9, 10-perylenetetracarboxylic dianhydride (PTCDA) attached to rare gas samples: Clusters vs. bulk matrices. II. Fluorescence emission spectroscopy. *J. Chem. Phys.* **137**, 164302 (2012).
91. Hochheim, M. & Bredow, T. Adsorption-induced changes of intramolecular optical transitions: PTCDA/NaCl and PTCDA/KCl. *J. Comput. Chem.* **36**, 1805–1811 (2015).
92. Binnig, G., Rohrer, H., Gerber, Ch. & Weibel, E. Surface Studies by Scanning Tunneling Microscopy. *Phys. Rev. Lett.* **49**, 57–61 (1982).

93. G. Binnig & H. Rohrer. Scanning tunneling microscopy. *Helvetica Phys. Acta* **55**, 726–735 (1982).
94. 重川秀実, 吉村雅満 & 阿津璋. 物理化学実験シリーズ 6 走査プローブ顕微鏡—正しい実験とデータ解析のために必要なこと—. (共立出版, 2009).
95. Grobis, M., Wachowiak, A., Yamachika, R. & Crommie, M. F. Tuning negative differential resistance in a molecular film. *Appl. Phys. Lett.* **86**, 204102 (2005).
96. Tu, X. W., Mikaelian, G. & Ho, W. Controlling Single-Molecule Negative Differential Resistance in a Double-Barrier Tunnel Junction. *Phys. Rev. Lett.* **100**, 126807 (2008).
97. Wiesendanger, R., Güntherodt, H.-J., Güntherodt, G., Gambino, R. J. & Ruf, R. Observation of vacuum tunneling of spin-polarized electrons with the scanning tunneling microscope. *Phys. Rev. Lett.* **65**, 247–250 (1990).
98. Doi, K. *et al.* Electronic and magnetic effects of a stacking fault in cobalt nanoscale islands on the Ag(111) surface. *Phys. Rev. B* **92**, 064421 (2015).
99. Hanaguri, T. *et al.* Coherence Factors in a High-Tc Cuprate Probed by Quasi-Particle Scattering Off Vortices. *Science* **323**, 923–926 (2009).
100. Heinrich, A. J., Gupta, J. A., Lutz, C. P. & Eigler, D. M. Single-Atom Spin-Flip Spectroscopy. *Science* **306**, 466–469 (2004).
101. Loth, S., Etzkorn, M., Lutz, C. P., Eigler, D. M. & Heinrich, A. J. Measurement of Fast Electron Spin Relaxation Times with Atomic Resolution. *Science* **329**, 1628–1630 (2010).
102. Natterer, F. D. *et al.* Reading and writing single-atom magnets. *Nature* **543**, 226–228 (2017).
103. Lee, J., Crampton, K. T., Tallarida, N. & Apkarian, V. A. Visualizing vibrational normal modes of a single molecule with atomically confined light. *Nature* **568**, 78 (2019).
104. Böckmann, H. *et al.* Near-Field Manipulation in a Scanning Tunneling Microscope Junction with Plasmonic Fabry-Pérot Tips. *Nano Lett.* **19**, 3597–3602 (2019).
105. Liu, S. *et al.* Resolving the Correlation between Tip-Enhanced Resonance Raman Scattering and Local Electronic States with 1 nm Resolution. *Nano Lett.* **19**, 5725–5731 (2019).
106. Cocker, T. L., Peller, D., Yu, P., Repp, J. & Huber, R. Tracking the ultrafast motion of a single molecule by femtosecond orbital imaging. *Nature* **539**, 263–267 (2016).
107. Yoshioka, K. *et al.* Real-space coherent manipulation of electrons in a single tunnel junction by single-cycle terahertz electric fields. *Nat. Photonics* **10**, 762–765 (2016).
108. Merino, P., Große, C., Rosławska, A., Kuhnke, K. & Kern, K. Exciton dynamics of C60-based single-photon emitters explored by Hanbury Brown-Twiss scanning tunnelling microscopy. *Nat. Commun.* **6**, 8461 (2015).
109. Rosławska, A. *et al.* Single Charge and Exciton Dynamics Probed by Molecular-Scale-Induced

- Electroluminescence. *Nano Lett.* **18**, 4001–4007 (2018).
110. Kemerink, M. *et al.* Low-temperature scanning-tunneling microscope for luminescence measurements in high magnetic fields. *Rev. Sci. Instrum.* **72**, 132–135 (2001).
111. Ash, E. A. & Nicholls, G. Super-resolution Aperture Scanning Microscope. *Nature* **237**, 510–512 (1972).
112. Pohl, D. W., Denk, W. & Lanz, M. Optical stethoscopy: Image recording with resolution $\lambda/20$. *Appl. Phys. Lett.* **44**, 651–653 (1984).
113. Zhang, R. *et al.* Chemical mapping of a single molecule by plasmon-enhanced Raman scattering. *Nature* **498**, 82–86 (2013).
114. Hayazawa, N., Inouye, Y., Sekkat, Z. & Kawata, S. Metallized tip amplification of near-field Raman scattering. *Opt. Commun.* **183**, 333–336 (2000).
115. Chen, C., Hayazawa, N. & Kawata, S. A 1.7 nm resolution chemical analysis of carbon nanotubes by tip-enhanced Raman imaging in the ambient. *Nat. Commun.* **5**, 1–5 (2014).
116. Tallarida, N., Lee, J. & Apkarian, V. A. Tip-Enhanced Raman Spectromicroscopy on the Angstrom Scale: Bare and CO-Terminated Ag Tips. *ACS Nano* **11**, 11393–11401 (2017).
117. Terada, Y., Yoshida, S., Takeuchi, O. & Shigekawa, H. Real-space imaging of transient carrier dynamics by nanoscale pump–probe microscopy. *Nat. Photonics* **4**, 869–874 (2010).
118. Yoshida, S. *et al.* Probing ultrafast spin dynamics with optical pump–probe scanning tunnelling microscopy. *Nat. Nanotechnol.* **9**, 588–593 (2014).
119. Li, S., Chen, S., Li, J., Wu, R. & Ho, W. Joint Space-Time Coherent Vibration Driven Conformational Transitions in a Single Molecule. *Phys. Rev. Lett.* **119**, 176002 (2017).
120. Cocker, T. L. *et al.* An ultrafast terahertz scanning tunnelling microscope. *Nat. Photonics* **7**, 620–625 (2013).
121. Jelic, V. *et al.* Ultrafast terahertz control of extreme tunnel currents through single atoms on a silicon surface. *Nat. Phys.* **13**, 591–598 (2017).
122. Yoshioka, K. *et al.* Tailoring Single-Cycle Near Field in a Tunnel Junction with Carrier-Envelope Phase-Controlled Terahertz Electric Fields. *Nano Lett.* **18**, 5198–5204 (2018).
123. Lambe, J. & McCarthy, S. L. Light Emission from Inelastic Electron Tunneling. *Phys. Rev. Lett.* **37**, 923–925 (1976).
124. Kazuma, E., Jung, J., Ueba, H., Trenary, M. & Kim, Y. Real-space and real-time observation of a plasmon-induced chemical reaction of a single molecule. *Science* **360**, 521–526 (2018).
125. 堀越源一. *物理工学実験4 真空技術*[第3版]. (東京大学出版会, 1976).
126. Yang, B., Kazuma, E., Yokota, Y. & Kim, Y. Fabrication of Sharp Gold Tips by Three-Electrode

- Electrochemical Etching with High Controllability and Reproducibility. *J. Phys. Chem. C* **122**, 16950–16955 (2018).
127. Pettinger, B., Picardi, G., Schuster, R. & Ertl, G. Surface-enhanced and STM-tip-enhanced Raman Spectroscopy at Metal Surfaces. *Single Mol.* **3**, 285–294 (2002).
128. Zhang, W., Yeo, B. S., Schmid, T. & Zenobi, R. Single Molecule Tip-Enhanced Raman Spectroscopy with Silver Tips. *J. Phys. Chem. C* **111**, 1733–1738 (2007).
129. Charles Kittel. キッテル 固体物理学入門(下) 第8版. (丸善出版, 2005).
130. König, T., Simon, G. H., Rust, H.-P. & Heyde, M. Work Function Measurements of Thin Oxide Films on Metals—MgO on Ag(001). *J. Phys. Chem. C* **113**, 11301–11305 (2009).
131. Stuckenholtz, S., Büchner, C., Heyde, M. & Freund, H.-J. MgO on Mo(001): Local Work Function Measurements above Pristine Terrace and Line Defect Sites. *J. Phys. Chem. C* **119**, 12283–12290 (2015).
132. Kordt, P. *et al.* Modeling of Organic Light Emitting Diodes: From Molecular to Device Properties. *Adv. Funct. Mater.* **25**, 1955–1971 (2015).
133. Braun, S., Salaneck, W. R. & Fahlman, M. Energy-Level Alignment at Organic/Metal and Organic/Organic Interfaces. *Adv. Mater.* **21**, 1450–1472 (2009).
134. Morikawa Y. & Yanagisawa S. First-principles Theoretical Study of Organic-metal Interfaces. *Hyomen Kagaku* **32**, 9–14 (2011).
135. Nayak, P. K. & Periasamy, N. Calculation of electron affinity, ionization potential, transport gap, optical band gap and exciton binding energy of organic solids using ‘solvation’ model and DFT. *Org. Electron.* **10**, 1396–1400 (2009).
136. Paniago, R., Matzdorf, R., Meister, G. & Goldmann, A. Temperature dependence of Shockley-type surface energy bands on Cu(111), Ag(111) and Au(111). *Surf. Sci.* **336**, 113–122 (1995).
137. Lambert, Wm. R., Felker, P. M. & Zewail, A. H. Quantum beats and dephasing in isolated large molecules cooled by supersonic jet expansion and excited by picosecond pulses: Anthracene. *J. Chem. Phys.* **75**, 5958–5960 (1981).
138. Pan, S. & Rothberg, L. J. Enhancement of Platinum Octaethyl Porphyrin Phosphorescence near Nanotextured Silver Surfaces. *J. Am. Chem. Soc.* **127**, 6087–6094 (2005).
139. Ostrowski, J. C. *et al.* Enhancement of Phosphorescence by Surface-Plasmon Resonances in Colloidal Metal Nanoparticles: The Role of Aggregates. *Adv. Funct. Mater.* **16**, 1221–1227 (2006).
140. Meng, L., Yang, Z., Chen, J. & Sun, M. Effect of Electric Field Gradient on Sub-nanometer Spatial Resolution of Tip-enhanced Raman Spectroscopy. *Sci. Rep.* **5**, 1–5 (2015).
141. Sasabe, H. *et al.* Extremely Low Operating Voltage Green Phosphorescent Organic Light-

- Emitting Devices. *Adv. Funct. Mater.* **23**, 5550–5555 (2013).
142. Zhang, D. *et al.* Extremely low driving voltage electrophosphorescent green organic light-emitting diodes based on a host material with small singlet–triplet exchange energy without p- or n-doping layer. *Org. Electron.* **14**, 260–266 (2013).
143. Seldenthuis, J. S., van der Zant, H. S. J., Ratner, M. A. & Thijssen, J. M. Electroluminescence spectra in weakly coupled single-molecule junctions. *Phys. Rev. B* **81**, 205430 (2010).
144. Wu, S. W., Nazin, G. V., Chen, X., Qiu, X. H. & Ho, W. Control of Relative Tunneling Rates in Single Molecule Bipolar Electron Transport. *Phys. Rev. Lett.* **93**, 236802 (2004).
145. Nazin, G. V., Wu, S. W. & Ho, W. Tunneling rates in electron transport through double-barrier molecular junctions in a scanning tunneling microscope. *Proc. Natl. Acad. Sci. U. S. A.* **102**, 8832–8837 (2005).
146. Tamura, H., Huix-Rotllant, M., Burghardt, I., Olivier, Y. & Beljonne, D. First-Principles Quantum Dynamics of Singlet Fission: Coherent versus Thermally Activated Mechanisms Governed by Molecular π -Stacking. *Phys. Rev. Lett.* **115**, 107401 (2015).
147. Miyata, K. *et al.* Coherent singlet fission activated by symmetry breaking. *Nat. Chem.* **9**, 983–989 (2017).
148. Kawakami, Y. *et al.* Optical Modulation of Effective On-Site Coulomb Energy for the Mott Transition in an Organic Dimer Insulator. *Phys. Rev. Lett.* **103**, 066403 (2009).
149. Kawasugi, Y. *et al.* Field-Induced Carrier Delocalization in the Strain-Induced Mott Insulating State of an Organic Superconductor. *Phys. Rev. Lett.* **103**, 116801 (2009).

研究業績

投稿論文

1. **K. Kimura**, K. Miwa, H. Imada, M. Imai-Imada, S. Kawahara, J. Takeya, M. Kawai, M. Galperin, Y. Kim, “Selective triplet exciton formation in a single molecule”, *Nature* 570, 210 (2019).
2. K. Miwa, H. Imada, M. Imai-Imada, **K. Kimura**, M. Galperin, Y. Kim, “Many-body states description of single-molecule electroluminescence driven by scanning tunneling microscope”, *Nano Lett.* 19, 2803 (2019).
3. S. Tanaka, K. Otsuka, **K. Kimura**, A. Ishii, H. Imada, Y. Kim, Y. K. Kato, “Organic molecular tuning of many-body interaction energies in air-suspended carbon nanotubes”, *J. Phys. Chem. C* 123, 5776 (2019).
4. H. Imada, K. Miwa, M. Imai-Imada, S. Kawahara, **K. Kimura**, Y. Kim, “Single molecule investigation of energy dynamics in a coupled plasmon-exciton system”, *Phys. Rev. Lett.* 119, 013901 (2017).
5. H. Imada, K. Miwa, M. Imai-Imada, S. Kawahara, **K. Kimura**, Y. Kim, “Real-space investigation of energy transfer in heterogeneous molecular dimers”, *Nature* 538, 364 (2016).

解説記事

1. 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 (2017).

学会発表

1. **K. Kimura**, K. Miwa, H. Imada, M. Imai-Imada, S. Kawahara, J. Takeya, M. Kawai, M. Galperin, Y. Kim, *Poster*, 704.WE-Heraeus-Seminar "Exploring the Limits of Nanoscience with Scanning Probe Methods", Bad Honnef, Germany, Oct. (2019).
2. **K. Kimura**, H. Imada, K. Miwa, M. Imai-Imada, S. Kawahara, J. Takeya, M. Kawai, Y. Kim, *Poster*, 14th International Conference on Atomically Controlled Surfaces, Interfaces and Nanostructures (ACSIN-14) & 26th International Colloquium on Scanning Probe Microscopy (ICSPM26), Sendai, Japan, Oct. (2018).
3. **K. Kimura**, H. Imada, K. Miwa, M. Imai-Imada, S. Kawahara, J. Takeya, M. Kawai, Y. Kim,

- Poster*, The 12th International Conference on Excitonic and Photonic Processes in Condensed Matter and Nano Materials (EXCON 2018), Nara, Japan, Jul. (2018).
4. **K. Kimura**, H. Imada, K. Miwa, M. Imai-Imada, S. Kawahara, J. Takeya, M. Kawai, Y. Kim, *Oral*, American Physical Society March Meetings, California, USA, Mar. (2018).
 5. **K. Kimura**, H. Imada, K. Miwa, M. Imai-Imada, S. Kawahara, J. Takaya, M. Kawai, Y. Kim, *Poster*, 5th Ito International Research Conference (IIRC5), Tokyo, Japan, Nov. (2017).
 6. **K. Kimura**, H. Imada, M. Imai-Imada, S. Kawahara, K. Miwa, M. Kawai, Y. Kim, *Oral*, SNU-RIKEN Young Investigator Workshop on Molecular Nanospectroscopy, Saitama, Japan, Jan. (2017).
 7. **木村謙介**, 三輪邦之, 今田裕, 今井みやび, 河原祥太, 竹谷純一, 川合眞紀, マイケルガルペリン, 金有洙, *Oral*, 第 67 回応用物理学会春季学術講演会, 東京都千代田区, 3 月 (2019). (invited)
 8. **木村謙介**, 三輪邦之, 今田裕, 今井みやび, 河原祥太, 竹谷純一, 川合眞紀, マイケルガルペリン, 金有洙, *Oral*, 第 47 回応用物理学会秋季学術講演会, 北海道札幌市, 9 月 19 日 (2019).
 9. **木村謙介**, 今田裕, 三輪邦之, 今井みやび, 河原祥太, 竹谷純一, 川合眞紀, 金有洙, *Oral*, 日本物理学会第 74 回年次大会, 福岡県福岡市, 3 月 15 日 (2019).
 10. **木村謙介**, 今田裕, 三輪邦之, 今井みやび, 河原祥太, 竹谷純一, 川合眞紀, 金有洙, *Oral*, 2018 年日本表面真空学会学術講演会, 兵庫県神戸市, 11 月 19 日 (2018).
 11. **木村謙介**, 今田裕, 三輪邦之, 今井みやび, 河原祥太, 竹谷純一, 川合眞紀, 金有洙, *Poster*, 日本物理学会第 73 回年次大会, 千葉県野田市, 3 月 22 日 (2018).
 12. **木村謙介**, 今田裕, 三輪邦之, 今井みやび, 河原祥太, 竹谷純一, 川合眞紀, 金有洙, *Oral*, 日本化学会新領域ナノスケール分子デバイス「第 7 回若手セミナー」, 大阪府大阪市, 1 月 27 日(2018).
 13. **木村謙介**, 今田裕, 三輪邦之, 今井みやび, 河原祥太, 竹谷純一, 川合眞紀, 金有洙, *Poster*, 第 7 回 CSJ 化学フェスタ 2017, 東京都江戸川区, 10 月 18 日(2017).
 14. **木村謙介**, 今田裕, 三輪邦之, 今井みやび, 河原祥太, 竹谷純一, 川合眞紀, 金有洙, *Oral*, 日本物理学会 2017 年秋季大会, 岩手県盛岡市, 9 月 21 日(2017).

15. 木村謙介, 今田裕, 三輪邦之, 今井みやび, 河原祥太, 竹谷純一, 川合眞紀, 金有洙, Oral, 第 12 回 有機デバイス・物性院生研究会, 7 月 25 日(2017).
16. 木村謙介, 今田裕, 三輪邦之, 今井みやび, 河原祥太, 川合眞紀, 金有洙, 物理学会 Oral, 第 72 回年次大会 2017, 大阪府豊中市, 3 月 20 日(2017).
17. 木村謙介, 今田裕, 三輪邦之, 今井みやび, 河原祥太, 金有洙, Oral, ナノスケール分子デバイス 若手講演会, 東京都目黒区, 3 月 15 日(2017).
18. 木村謙介, 今田裕, 今井みやび, 河原祥太, 三輪邦之, 川合眞紀, 金有洙, Poster, 分子研研究会 表面科学の最先端と分子科学～第 7 回 真空・表面科学若手研究会～, 愛知県岡崎市, 12 月 2 日(2016).
19. 木村謙介, 今田裕, 今井みやび, 三輪邦之, 河原祥太, 川合眞紀, 金有洙, Poster, 第 36 回表面科学学術講演会, 愛知県名古屋市, 11 月 29 日(2016)
20. K. Kimura, H. Imada, M. Imai-Imada, S. Kawahara, K. Miwa, M. Kawai, Y. Kim, Oral, 表面界面スペクトロスコーピー2016, 宮城県仙台市, 11 月 26 日(2016).
21. 木村謙介, 今田裕, 今井みやび, 三輪邦之, 河原祥太, 川合眞紀, 金有洙, Poster, 第 6 回 CSJ 化学フェスタ 2016, 東京都江戸川区, 11 月 14 日(2016).

受賞歴

1. 第 47 回 応用物理学会講演奨励賞、2020 年 3 月
2. 日本表面真空学会 会誌賞、2019 年 10 月
(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 (2017).)
3. 2018 年日本表面真空学会学術講演会 講演奨励賞、2019 年 5 月.
4. 第 7 回 ナノスケール分子デバイス 若手講演会 講演優秀賞、2018 年 1 月
5. 第 7 回 CSJ 化学フェスタ 優秀ポスター賞、2017 年 10 月
6. 第 36 回 表面科学学術講演会 講演奨励賞(スチューデント部門)、2017 年 5 月
7. 第 6 回 CSJ 化学フェスタ 優秀ポスター賞、2016 年 11 月

謝辞

本博士論文は、筆者が東京大学新領域創成科学研究科物質系専攻の博士課程在学中に行った研究成果をまとめたものです。まず初めに、博士後期課程の指導教官である竹谷純一教授、博士前期課程の指導教官である川合眞紀名誉教授に感謝を申し上げます。先生方はいつも温かく見守ってくださり、ディスカッションなどを通していつも良い方向へ導いてくださいました。本研究における全ての実験は、理化学研究所開拓研究本部 Kim 表面界面科学研究室の金有洙主任研究員のもとで行われました。素晴らしい研究環境で精力的に実験活動を行えたのは金先生のおかげであり、研究面のみならず様々な面で支えてくださいました。心より感謝申し上げます。そして、研究活動全般は Kim 研究室の今田裕博士の指導の下進めてきました。今田博士は学部生の頃から長年に渡り指導してくださりました。実験、解析、論文執筆に至るまで鍛えて頂いたおかげで、今に至っていると思います。ここには書き表せないほど、本当に感謝しております。

本博士論文の査読にあたり、東京大学の長谷川幸雄教授、松浦宏行准教授、三輪眞嗣准教授、そして所属研究室の竹谷先生、金先生には多くの貴重なご助言を頂きました。感謝申し上げます。

さて、本博士論文の内容は出版論文として発表しております。出版論文において、三輪邦之博士(現 Northwestern Univ.)および Univ. California San Diego の Michael Galperin 准教授には重要な理論計算全般を行って頂きました。これらの理論計算無くして成しえなかった成果だと思っています。また、三輪博士は Kim 研究室の良い兄貴分として、様々な面でお世話になりました。Kim 研究室、川合・高木研究室の先輩である今井みやび博士と河原祥太氏は、一番身近な先輩として様々な指導をして下さり大変お世話になりました。そして出版論文の共著者の皆様には博士論文を全文公開することに同意して頂きました。誠に有難うございます。

このように博士課程の研究活動を遂行できたのは様々な方の支えがあったからです。実際の研究活動を行った Kim 研究室の皆様には、公私ともに大変お世話になりました。特に、早澤紀彦博士、横田泰之博士、數間恵弥子博士、吳準杓博士には研究面、進路、人生に関して様々な相談に乗って頂きました。また、ディスカッション、発表練習、

申請書作成等にいつも付き合ってください本当に感謝しております。また、同研究室の山本駿玄博士は歳の近い先輩として親しくして頂き、物理に関する様々な意見を頂きました。Holly Walen 博士には論文執筆の際に多大なご助言を頂き、大変感謝しております。また、Rafael Jaculbia 博士、Maria Balgos 博士と一緒に STM を管理し、楽しく研究を進めてきました。現 Kim 研メンバーの Raymond Wong 博士、Misun Hong 博士、Chi Zhang 博士、Qianchun Weng 博士、Seungran Lee 博士、Inhae Zoh 氏、Minhui Lee 氏、そして OB・OG の皆様にも長きにわたりお世話になってきました。

東京大学での生活は岡本敏宏准教授、渡邊峻一郎特任准教授、山下侑博士、山村祥史氏をはじめとした竹谷・岡本研究室の皆様、高木紀明先生、荒船竜一博士、塚原規志博士、林俊良先生をはじめとした川合・高木研究室の皆様にご助けを頂きました。加えて、清水佳子氏、倉持千加子氏、長谷川志氏、平澤朋子氏、市原亜紀氏、和泉嘉枝氏、平澤和夫氏に事務面でお世話になりました。ご迷惑をおかけすることも多々あったかと思いますが、本当にありがとうございました。このように各研究室の皆様のおかげで良い博士課程の時間を過ごすことができました。

そして、研究室外の皆様にもお世話になりました。特に、九州大学大学院工学研究院応用化学部門の安達千波矢教授、中野谷一准教授、永田亮氏には OLED に関して多数の貴重なご意見を頂きました。皆様とのディスカッションがあり、本研究をまとめることができました。また、現在一緒に研究を行っている横浜国立大学理工学府の武田淳教授、片山郁文教授、吉岡克将博士、森永悠太氏、堀川聖氏にも大変お世話になっております。この場を借りて御礼申し上げます。

また、博士前期課程では公益財団法人浦上奨学会、後期課程 1 年次は理化学研究所大学院生リサーチアソシエイト、2 年次以降は日本学術振興会特別研究員(18J11856)の経済的な支援を頂きました。大変感謝しております。

最後になりますが、日々の生活を支えてくれた家族や友人に、この場を借りて感謝申し上げます。本博士論文が執筆できたのは、皆様のご厚意とご支援があったからです。本当にありがとうございました。

2020 年 2 月

木村謙介