

## 電界放射顕微鏡による単一分子の電子軌道のイメージングに成功

投影型の電界放射顕微鏡を用いることで、単一分子の電子軌道をイメージングできることを示し、その原理を明らかにしました。これを利用すると、分子の電子軌道に関する研究のみならず、拡散や化学反応過程の動的なイメージングが可能になります。

現在、急速に研究開発が発展しつつある、有機太陽電池や有機発光ダイオードなどの有機エレクトロニクスでは、有機分子の電子の軌道の「かたち」（電子軌道）が非常に重要です。しかし、分子の電子軌道を可視化する方法は非常に限られています。特に、実空間や実時間での分子軌道の動的イメージングは、分子の構造変化や反応を調べる上では非常に重要ですが、困難でした。

本研究では、「電界放射顕微鏡」という技術を用いて、針先に吸着した有機半導体分子から放射された電子（電界放射）を投影すると、単一分子の電子軌道をイメージングできることを示しました。また、分子からの電界放射とその空間分布を詳細に分析したところ、この手法で可視化されているのは、超原子分子軌道（SAMO）と呼ばれる、分子の外側に空間的に広がった電子軌道である可能性を明らかにしました。

このような広がった電子軌道は、有機エレクトロニクスにおいて電子を輸送するのに適していることから、本研究グループでは、これまで、SAMOの詳細計測に取り組んでおり、今回の成果は、これらの結果に基づいたものです。本手法は、今後のSAMO研究に有用であるだけでなく、表面上の単一分子の拡散や反応などの新たな動的イメージング手法として応用できると期待されます。

### 研究代表者

筑波大学数理物質系

山田 洋一 准教授

## 研究の背景

現在急速に研究開発が発展しつつある、有機太陽電池や有機発光ダイオードなどの有機エレクトロニクスでは、有機分子の電子の軌道の「かたち」（電子軌道）が非常に重要です。しかし、分子の電子軌道を可視化する方法は非常に限られているのが現状です。特に、実空間や実時間での分子軌道の動的イメージングは、分子の構造変化や反応を調べる上で非常に重要ですが、困難でした。本研究グループでは、限られた手法の中でも、走査トンネル顕微鏡（STM）や、光電子角度分布（PAD）を利用した分子の電子軌道の可視化に取り組んできました。しかし、いずれの手法もそれぞれ一長一短があり、単分子の電子軌道の実時間計測は困難とされています。また本研究グループでは特に、超原子分子軌道（SAMO）<sup>注1</sup>と呼ばれる、空間的に広がった対称性の良い電子軌道に着目した研究をしています。このような広がった電子軌道は、有機エレクトロニクスにおいて電子を輸送するのに適していますが、その可視化は特に困難でした。

そこで本研究では、電界放射顕微鏡（FEM）<sup>注2</sup>と呼ばれる、探針先端のナノ構造を観察できる投影型の顕微鏡に注目しました。FEMはこれまで主に金属材料（探針）の構造観察に用いられてきましたが、探針に分子を吸着させて、その分子から放射された電子（電界放射）の投影パターンを観察することで、分子の電子軌道のイメージングが可能になると考えられます。さらに、投影される像には分子の動きも反映される可能性があります。FEMによる分子観察において、特徴的なパターンが現れることは古くから報告がありましたが、これまで、そのパターン形成のメカニズムが分かっておらず、応用には至っていませんでした。

## 研究内容と成果

本研究では、探針にさまざまな有機半導体分子を精密蒸着し、FEM観察することで、いずれの分子からも対称性の良い特徴的な電界放射の投影パターンが得られることを示しました。その動画観察から、これらのパターンは単一分子の電子軌道を表したものであり、分子の種類によらず球面調和関数の形状（直交する軸上に対称に球面が配置される）をとることが分かりました（動画リンク参照）。この電界放射パターンを電界放射角度分布（field emission angular distribution: FAD）と名付けました。また、FADが、分子のSAMOの形状とよく一致することを示しました（参考図）。一方、FADと同時に、電界放射の印加電圧依存性やエネルギー状態を分析したところ、探針からの電子が、有機分子のSAMOを介して放出されていることが明らかになりました。これらのことから、長く未解明であった、分子ごとに得られる特徴的なFADパターン形成のメカニズムが、分子のSAMOを反映したものであることが解明されたといえます。

## 今後の展開

今回、分子ごとのFADパターン形成のメカニズムが明らかになったことから、未だ十分に解明されていないSAMOの性質の研究が進展すると考えられます。また、本手法は、表面に吸着した分子の拡散や反応過程の動的観察に用いることもできます。さらに、電界放射の詳細なエネルギー分析により、単一分子の振動状態などの解析を行うことも可能になると期待されます。

## 参考図

本研究で得られた FAD の観察結果動画（リンク）：

動画 1 : <https://youtu.be/0BxJy0llpgQ>

多数のルブレン（芳香族炭化水素）分子からの FAD。意図的に分子が不安定となる高電界下で撮影したものの。

動画 2 : [https://youtu.be/PAv0Q\\_3Gm5Y](https://youtu.be/PAv0Q_3Gm5Y)

単一 C<sub>60</sub> フラーレン分子からの FAD。パターンが変化するが、本研究ではこのメカニズムも SAMO により説明できた。

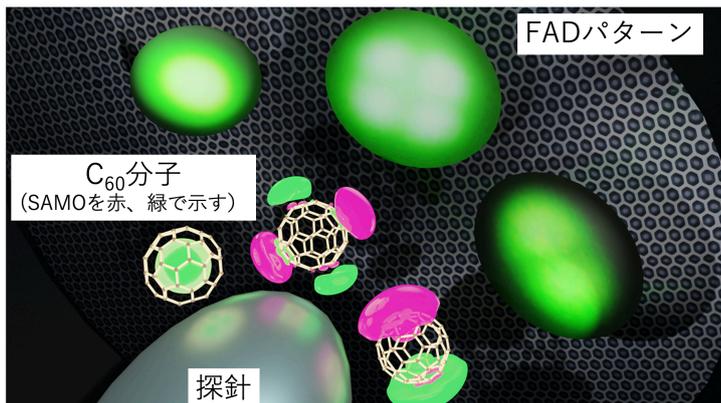


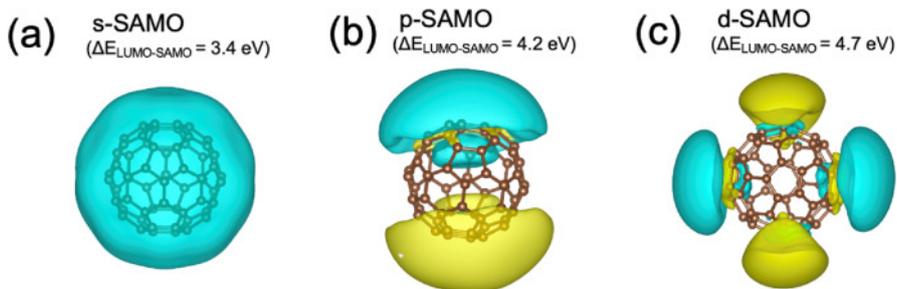
図 本研究で行なった実験の概要図

針先に分子を吸着させ、針先から電子をスクリーンに向けて放射することにより、分子を介して電子が放出される。この図では、探針に C<sub>60</sub> フラーレン分子が吸着した様子を示している。このとき、電子は分子の超原子分子軌道 (SAMO) を介して放出されるため、SAMO と同様の特徴的なパターン（電界放射角度分布：FAD）が投影される。（C<sub>60</sub> の SAMO を分子周辺の赤や緑の領域で示す。色は SAMO の位相を表している。図上部の円内は、それぞれの分子から投影された FAD のパターン。）

## 用語解説

注 1) 超原子分子軌道 (Superatom Molecular Orbitals: SAMO)

リドベルグ軌道と呼ばれる分子の高次励起状態のうち、最低次のものに対応する、空間的に広がった、対称性のよい非占有軌道。球面調和関数の対称性を有する。例としてフラーレンの s,p,d-SAMO を図に示す。黄色と青は波動関数の位相を表す。



注 2) 電界放射顕微鏡 (Field Emission Microscope: FEM)

探針の金属に強電界を印加すると、トンネル現象（電子などの非常に小さい粒子が壁を通り抜ける現象）により電子が放出される電界放射現象を利用した顕微鏡。電界放射がスクリーンに拡大投影されるため、nm スケールの構造が可視化できる。

### 研究資金

本研究は、科研費による研究プロジェクト（22K18268, 20H02808, 23K04516）の一環として実施されました。

### 掲載論文

【題名】 Field emission angular distribution from single molecules

（単一分子からの電界放射角度分布）

【著者名】 Yoichi Yamada , Ryohei Tsuruta , Yuho Yamamoto , Yutaro Ono , Tomohiro Nobeyama  
Masato Iwasawa , Masahiro Sasaki , Rahul Suresh , Artem Kuklin , Hans Ågren

【掲載誌】 *Carbon*

【掲載日】 2023年6月13日（オンライン先行公開）

【DOI】 10.1016/j.carbon.2023.118215

### 問い合わせ先

【研究に関すること】

山田 洋一（やまだ よういち）

筑波大学 数理物質系 准教授

URL: <http://www.bk.tsukuba.ac.jp/~surflab/>

【取材・報道に関すること】

筑波大学広報局

TEL: 029-853-2040

E-mail: [kohositu@un.tsukuba.ac.jp](mailto:kohositu@un.tsukuba.ac.jp)