

2015年度 博士研究員研究成果報告書

氏名 (所属研究室) 内貴 博之 (理工学研究科 増尾研究室)

研究課題 単一分子分光計測を用いた光エネルギーによるパイスター分子の
分子変換反応機構の解明

研究期間 2015年9月1日～2016年3月31日

研究成果概要

【研究目的】

本研究は高ひずみ構造を有するパイスター分子の単一分子分光測定から、独特な分子構成やその電子状態に由来した光物理過程や新奇機能を明らかにすることを目的とした。具体的には、単一状態にあるパイスター分子の発光挙動や励起状態の減衰挙動を観測することで、その分子特有の光電子移動や、太陽光でも十分に反応可能な光学活性作用を検討する。このような単一分子状態のパイスター分子の光物理過程解明は、高効率な有機光電子デバイスや光触媒材料の創製研究として非常に意義深いものである。

パイスター分子の光物理過程解明のために、その準備実験となる金属ナノ構造体-半導体量子ドット(QD)系とペロブスカイトナノ結晶(PNC)の単一分子分光測定を報告する。具体的には、原子間力顕微鏡 (AFM)と蛍光顕微鏡を組み合わせた測定装置を用い、金属コート AFM チップと単一 QD の相互作用や単一 PNC のサイズ・形状に依存した発光挙動の検討を行った。この準備実験から、単一分子と異種物質との相互作用を解明する方法や単一分子の構造特性と光学特性の同時計測法を確立する。

【研究内容】

金属ナノ構造体-半導体量子ドット系の単一分子分光測定

金属ナノ構造体として、銀をスパッタコートした AFM チップ(AgTip)を単一 CdSe/ZnS QD へシングルナノメートルスケールで近接させ、その単一 QD からの発光挙動を観測し、単一光子を発生する確率を検討した。測定装置は、増尾研究室が所有する AFM を搭載した蛍光顕微鏡装置を用い、パルスレーザーによる光励起と CCD 搭載分光器や単一光子検出用フォトダイオードでの検出を行った。その結果、近接距離が短くなるにつれて、単一 QD からの高確率な単一光子発光が多光子発光へと変化した。また近接距離を長くすることで、元の単一光子発光へ戻った。この単一光子から多光子発光への変化要因として、近接距離が短くなることで単一 QD の励起エネルギーが AgTip へ移動する効率が高くなり、単一光子発光の確率が低下した。一方で、多光子発光の確率は単一光子発光の確率と比べ、相対的に高くなった。さらに近接距離が長くなることで、AgTip の影響を受けなくなったため、単一 QD は単一光子発光を示した。

以上の実験から、AgTip と単一 QD の相互作用を詳細に解明し、AgTip の近接距離を巧みに操作することで、単一光子と多光子発光をオンデマンドに制御可能であることを実証した。

ペロブスカイトナノ結晶の単一分子分光測定

PNCの材料として有機-無機分子から構成される $\text{CH}_3\text{NH}_2\text{PbBr}_3$ を用い、玉井研究室の協力の下、再沈法によりPNCを得た。測定装置として上記のAgTip-単一QD系と同じ装置を用い、シリコンチップを用いたAFM顕微によるサイズ・形状と発光挙動の同時測定を行い、サイズと発光挙動の相関を検討した。その結果、高さ 20 nm前後のPNCが多く観測され、それら単一PNCは単一QDと同様の単一光子を発生した。一方で、単一PNCの光退色は単一QDとは異なり、一

段階での光退色挙動ではなく、段階的な挙動を示した。この独特の光退色挙動は、有機-無機分子のハイブリッド構造に起因することが推測される。

今後は単一 PNC のサイズと発光挙動の同時計測を継続し、サイズ・形状が異なるものや分子構成が異なる PNC の計測を行うことで、単一光子発生や光退色挙動が何に起因するかを詳細に明らかにする予定である。

【研究総括】

以上の金属ナノ構造体-QD 系と PNC の単一分子分光測定から、異種物質との相互作用の解明や単一粒子の構造特性と光学特性の同時計測に成功した。この成果は、単一分子状態のピクスター分子の光物理過程解明に大きくつながるものである。

2015年度 学会発表一覧

- 1) ○内貴 博之、高田 広樹、小泉 範尚、増尾 貞弘、「金属コート AFM チップによる単一量子ドットの光子統計制御」、2016年 第63回 応用物理学会春季学術講演会、東京
- 2) ○内貴 博之、高田 広樹、小泉 範尚、増尾 貞弘、「金属コートプローブと相互作用した単一半導体量子ドットにおける多重励起子緩和の定量的解明」、日本化学会第96春季年会(2016)、京都