

## 2016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 2016年4月1日～2017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及び新奇機能を明らかにすることを目的とした。具体的には、孤立状態にあるパイスター分子の発光挙動や励起状態の緩和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。単一分子状態にあるパイスター分子の光物理過程を解明することは、高効率な有機光電子デバイスや光触媒材料の創製を目指すうえで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を解明するために、その評価法の確立を目指した。その成果として、(1)金属ナノ構造体-半導体量子ドット(QD)系と(2)半導体量子ロッド(QR)の単一分子分光測定について報告する。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、(1)において、金属コートAFMチップと単一QDが相互作用した場合の発光挙動、(2)において、単一QR及び単一連結QRsの発光挙動を観測した。得られた結果をもとに、単一分子と異種物質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】

#### (1) 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、銀や金をコートしたAFMチップ(AgTip及びAuTip)を単一CdSe/ZnS QDヘシングルナノメートルスケールで近接させ、近接距離に依存した単一QDの発光挙動を観測し、単一光子発光確率の変化を明らかにした。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と2種類の波長が異なる励起光を用い、アバランシェフォトダイオードで検出した。

AgTipの場合、近接距離が短くなるにつれて単一光子発光が高確率から低確率になる、つまり多光子発光へと変化した。それに伴い、励起波長に依存して発光強度の増加または減少した。この多光子発光への変化は、近接距離が短くなることでQDの励起エネルギーがAgTipへ移動する効率が高くなり、単一光子発光確率が低下した。また、励起波長の違いによって、QDとAgTipが強く相互作用“する”または“しない”ことで、発光強度が増減したというメカニズムを提唱した。以上をまとめると、AgTipとQDの距離と励起波長の組み合わせによって、単一光子発光確率と発光強度の増減を制御することに成功した。次に、提唱したメカニズムの正当性を証明するために、近接距離に依存した発光強度の変化と理論モデルを比較した。この理論モデルは励起エネルギー移動とAgTipの強い相互作用を考慮している。発光強度の変化と理論モデルが定量的に良い一致を示したことから、提案したメカニズムが正しいことを実証した。

AuTipの場合、AgTipと同様に、近接距離に依存して単一光子発光から多光子発光へ変化した。しかしながら、発光強度はいずれの励起波長においても、減少のみを示した。このメカニズムとして、多光子発光への変化は、AgTipと同様に近接距離が短くなることでAuTipへの励起エネルギー移動が効率的に起こり、単一光子発光の確率が低下した。一方で、いずれの励起波長で

もQDとAuTipが強く相互作用“しない”ため、発光強度は減少のみを示した。

以上の結果から、AFMと蛍光顕微鏡を組み合わせた測定装置を駆使することで、AgTipやAuTipと単一QDとの相互作用を詳細に解明した。さらに、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、及び発光強度をオンデマンドに制御可能であることを実証した。本年度は、この成果と関連成果を海外学術誌で発表した。(発表論文 1、3)

#### 半導体量子ロッドの単一分子分光測定

測定対象物のQRは、奈良先端科学技術大学院大学の河合研究室から提供していただいたCdSe QRを用いた。上述の測定装置とシリコンAFMチップを用い、カバーガラス上に固定した単一QR及び単一連結QRsの構造と発光挙動の同時測定を行った。この測定から、QRの孤立状態と凝集状態を比較して発光挙動がどのように変化するかを明らかにした。

単一QRの場合、高確率な単一光子発光を示し、一般的なCdSe QDと同様の発光挙動だった。単一連結QRsの場合、QRが2個または3個で構成され、長軸端で連結していることが分かった。その単一光子発光確率は低下し、多光子発光となった。つまり、複数のQRsが同時に発光していることを示唆している。一方で、単一QRと比較して、平均的な発光強度は変わらなかったが、発光寿命は短くなった。つまり、単一連結QRs内で励起子が消光したことを意味する。以上の結果をまとめると、単一連結QRsは、複数のQRsからの同時発光だけでなく、励起子消光を起こすことで、多光子発光を観測した可能性を示した。この励起子消光による多光子発光は、上述した(1)金属ナノ構造体-QD系においても同様の結果を得ている。(2)QRにおいても同様に、励起エネルギー移動や励起子消光が単一光子発光に影響を及ぼしたと考えられる。

今後は、単一連結QRsの多光子発光がどの要因に強く影響されているのかを詳細に明らかにする。今回の成果では、AFMと蛍光顕微鏡を組み合わせた測定装置を駆使することで、多光子発光の要因が複数のQRsからの同時発光、または励起子消光による多光子発光確率の増加を提案した。このメカニズムを詳細に解明するために、時間分解過渡吸収スペクトル測定による評価を予定する。

#### 【研究総括】

金属ナノ構造体-QD系と単一QR及び単一連結QRs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、その評価法を確立した。この成果は、単一分子状態のピASTER分子の光物理過程解明に大きくつながるものである。

## 2016年度 発表論文一覧

- 1) H. Naiki, H. Oikawa, S. Masuo “Modification of Emission Photon Statistics from Single Quantum Dots Using Metal/SiO<sub>2</sub> Core/Shell Nanostructures” *Photochemical & Photobiological Sciences, In Press* (2017)
- 2) B. M. Kenens, M. Chamtouri, R. Aubert, K. Miyakawa, Y. Hayasaka, H. Naiki, H. Watanabe, T. Inose, Y. Fujita, G. Lu, A. Masuhara, and H. Uji-i “Solvent-induced Improvement of Au Photo-deposition and Resulting Photo-catalytic effect of Au/TiO<sub>2</sub>” *RSC Advances*, 6, 97464-97468 (2016)
- 3) H. Takata, H. Naiki, L. Wang, H. Fujiwara, K. Sasaki, N. Tamai, S. Masuo “Detailed Observation of Multiphoton Emission Enhancement from a Single Colloidal Quantum Dot Using a Silver-Coated AFM Tip” *Nano Letters*, 16 (9), 5770–5778 (2016)
- 4) M. Roeffaers, H. Yuan, E. Debroye, K. Janssen, H. Naiki, C. Steuwe, G. Lu, M. Moris, E. Orgiu, H. Uji-i, F. De Schryver, P. Samorì, J. Hofkens “Degradation of Methylammonium Lead Iodide Perovskite Structures through Light and Electron Beam Driven Ion Migration” *The Journal of Physical Chemistry Letter*, 7, 561-566 (2016)

## 2016年度 学会発表一覧

- 1) H. Naiki, H. Takata, S. Masuo, “Control of Emission Photon Statistics from a Single Quantum Dot Using Plasmonic Nanostructures”, 9th Asian Photochemistry Conference 2016, P2-33, Singapore, 2016.12.04~12.08 (Poster Session)
- 2) H. Naiki, H. Takata, N. Koizumi, S. Masuo, “Control of Multiple Excitons Relaxation in Single Quantum Dots Interacted with Metal-Coated AFM Tip”, The 9th International Conference on Quantum Dots, We8-02, Korea, 2016.05.22~05.27 (Oral Session)
- 3) 内貴 博之、高田 広樹、小泉 範尚、増尾 貞弘、「銀コートAFMチップによる単一量子ドットの光子統計挙動制御」応用物理学会関西支部 平成28年度第2回講演会「光・ナノ・バイオの融合 基礎～応用：エネルギーから医療まで」、兵庫、2016.10.07 (ポスター発表)
- 4) 内貴 博之、高田 広樹、小泉 範尚、増尾 貞弘、「銀コートAFMチップを用いた単一量子ドットの多重励起子発光制御」光化学討論会2016、東京、2016.09.06~09.08 (口頭発表)