

# 単一分子をテラヘルツ電磁波で見る技術の開拓

研究代表者

平川一彦 東京大学生産技術研究所 教授



## 1. 研究の背景と達成目標

テラヘルツ (THz) 周波数領域には、分子の振動、回転などの情報が存在しており、分子の構造やダイナミクスに関する様々な情報を得ることができると期待されている。しかし、THz 電磁波の波長が  $100 \mu\text{m}$  のオーダーであるため、これまでは多数の分子の平均的な情報しか得ることができなかった。

本研究では、単一分子に、原子スケールのギャップを有する金属電極を形成して単一分子トランジスタ構造とし、そのナノギャップ電極をアンテナとして用いることにより、テラヘルツ電磁波を単一分子に集光し、“真の単一分子の情報”を読み出す技術を開拓することを目標とする。

## 2. 主な研究成果と社会、学術へのインパクト

- ・ 単一分子を介した光子支援トンネルの実験より、サブ nm のギャップを有する電極をアンテナに用いることにより、THz 電界強度を約  $10^5$  倍も増強できることを見いだした。この成果は、原子レベルの領域での非線形現象の研究に大きな可能性を拓くものである。
- ・ 単一 C60 分子トランジスタを作製し、広帯域 THz パルスを照射することにより、THz 誘起光電流に金属電極上で C60 分子が重心運動する信号を観測できた。この成果は、回折限界を大きく超えて、単一分子の振動を THz 電磁波で観測することに成功した先駆的成果である。
- ・ 分子の荷電状態をゲートにより変調し、分子振動の周波数が電子数に依存して変化することを見いだした。この成果は、分子上に存在する電子の数を精密に制御することにより、極めて小さな変化も THz で観測できることを示しており、化学、物理学に重要な知見をもたらした。
- ・ 金属内包フラーレン分子トランジスタを測定することにより、内包された単一金属原子の超高速運動の観測にも成功し、THz 電磁波でも1原子の観測が可能であることを示した。

## 3. 研究成果

図 1 に示すように、原子スケールのギャップを有する金属電極を精密に制御したエレクトロマイグレーション (通電断線現象) を利用して作製し、単一の分子をギャップ中に捕獲する。さらに分子の近傍にゲート電極を設けておくと、分子内の静電ポテンシャルや電子数を精密に制御できる。このように分子内の電子状態を電極で制御・モニターした状態で、THz 電磁波を照射する。THz 電磁波

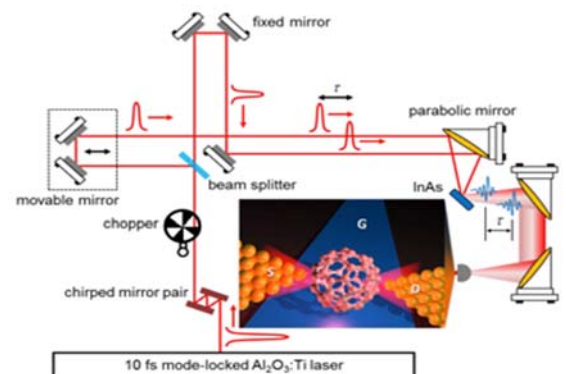


図 1 単一分子 THz分光測定系

の波長は 100  $\mu\text{m}$  程度と分子に比べると非常に長い。そこでナノギャップ電極をアンテナとして用いて、単一分子に THz 電磁波を集光する。

この集光効果により、ギャップ内の THz 電界は外部のそれの約  $10^5$  倍も増強される。

このとき、THz 電磁波の照射により分子振動が誘起され、分子を介して流れる電流が変調されるため、THz 電磁波誘起の電流変化を読み取ることにより、単一分子の振動スペクトルが読み出せることになる。本研究では、10 フェムト秒のレーザーパルスにより THz バーストを発生させて、C60 分子や金属内包 Ce@C82 分子の超高速振動スペクトルや分子振動を介した電子トンネルの振る舞いなどを明らかにすることができた。

#### 4. 今後の展開

最近、THz 電磁波で回折限界を大きく超えて、分子・原子スケールのダイナミクスを明らかにしようという“THz ナノサイエンス”が大きな広がりを見せつつある。本研究は、ゲートで人工的に分子の帯電状態を制御しつつ、極めて精密な電子状態の解明を可能にする新しい方法として、この分野で注目を集め始めている。今後、物理化学分野に新しい知見をもたらすと期待される。さらに DNA 等大きな分子の研究へと発展して行くであろう。

#### 5. 発表実績

- [1] S.Q. Du, K. Yoshida, Y. Zhang, I. Hamada, and K. Hirakawa: “Terahertz dynamics of electron-vibron coupling in single molecules with tunable electrostatic potential”, submitted to Nature Photonics (under review).
- [2] S. Du, Y. Zhang, K. Yoshida, and K. Hirakawa: “Nanomechanical oscillation in single-C60 transistors investigated by time-domain terahertz spectroscopy”, the 8th Edition of the International Conference on Molecular Electronics (ElecMol), Paris, France, Aug.22-26 (2016).
- [3] S. Du, K. Yoshida, Y. Zhang, and K. Hirakawa: “Terahertz spectroscopy of single Ce-doped C82 molecules using sub-nm-scale gap electrodes”, 43rd International Symposium on Compound Semiconductors (ISCS2016), Toyama, Japan, Jun. 26-30 (2016).
- [4] K. Hirakawa (invited): “Terahertz spectroscopy of quantum nanostructures far beyond the diffraction limit”, International Conference on Terahertz Emission, Metamaterials and Nanophotonics (TERAMETANANO 2016), Cartagena, Colombia, Apr. 3-10 (2016).
- [5] 平川一彦、吉田健治、杜少卿(招待講演): “原子スケールの加工技術と単一分子トランジスタ”、日本化学会第 96 春季年会、同志社大学京田辺キャンパス、京田辺市、京都、3 月 24 日～3 月 27 日 (2016)。
- [6] K. Yoshida, K. Shibata, and K. Hirakawa: “Terahertz field enhancement and photon-assisted tunneling in single-molecule transistors”, Physical Review Letters, vol. 115, pp. 138302-1~5 (2015).
- [7] N. Okamura, K. Yoshida, S. Sakata, and K. Hirakawa: “Electron transport in endohedral metallofullerene Ce@C<sub>82</sub> single-molecule transistors”, Applied Physics Letters, vol. 106, pp. 043108-1 ~ 4 (2015).
- [8] Y. Zhang, K. Shibata, N. Nagai, C. Ndebeka-Bandou, G. Bastard, and K. Hirakawa: “Terahertz intersublevel transitions in single self-assembled InAs quantum dots with variable electron numbers”, Nano Letters, vol. 15, pp. 1166~1170 (2015).

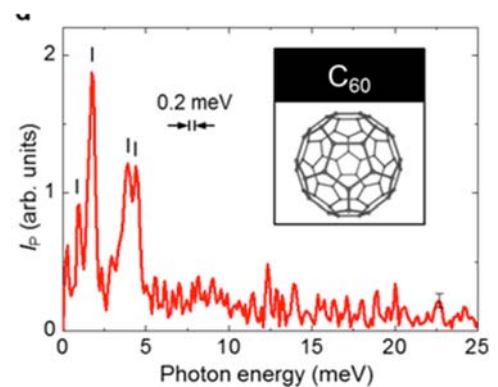


図 2 金属電極上で重心運動する単一 C60 分子のスペクトル。ピーク分裂は分子上の電子数が 1 だけ変化することによる。