

STM 発光分光法を応用した単一分子吸収スペクトル測定

○今田裕¹, 三輪邦之¹, 今井みやび^{1,2}, 河原祥太^{1,2}, 木村謙介^{1,2}, 金有洙¹

¹Surface and Interface Science Laboratory, 理研

²東大新領域

有機分子が示す発光や光起電力効果、光触媒作用など様々な現象は、光照射などの外部刺激によって分子が“励起状態”に遷移する事を起点として生じる。光吸収/発光分光法といった分子の励起状態を調べる手法は数多くあるが、その多くは空間分解能が低く、単分子レベルの局所的な励起状態の性質を原子構造・電子状態と関連付けて調べる事は容易ではなかった。近年我々は、STM をプラットフォームとしたトンネル電流を誘起源とする STM 発光分光装置を開発し、ナノスケール領域に局在する励起状態の性質の解明に取り組んでいる。

本研究では、STM 発光分光の応用として、局在プラズモンをナノスケールの励起源として用いることで、分子の励起過程を直接測る吸収スペクトルの測定に成功した (図上) [1]。

実験には Ag(111)上に成長した NaCl 薄膜の上に孤立吸着した H₂Pc 分子を試料に用いた。トンネル電流によって STM 探針と金属基板の間に局在プラズモンを励起し、それを局所励起源として H₂Pc 分子に近づけると、H₂Pc の共鳴吸収エネルギーに相当するエネルギーのプラズモンが吸収され分子が励起される現象を発見した。さらに、詳細なスペクトル測定によって、量子力学的の干渉効果や分子振動励起を伴う電子遷移、プラズモンによって励起された単分子の発光 (プラズモン励起発光: Plasmoluminescence) という新しい現象も検出された (図下)。

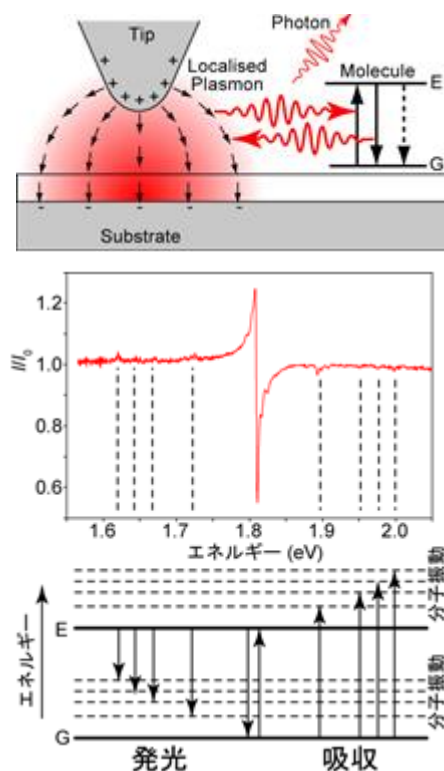


図 (上) STM 発光を用いた単一分子吸収スペクトル測定の概念図。(下) H₂Pc/NaCl/Ag の単分子吸収スペクトルとエネルギーダイアグラム。局所プラズモンのエネルギーを吸収し励起される過程と、励起状態からの緩和に伴う発光過程が観測された。

[1] Orbital-selective single molecule excitation and spectroscopy based on plasmon-exciton coupling,

H. Imada, K. Miwa, M. Imai-Imada, S. Kawahara, K. Kimura and Y. Kim, *arXiv: 1609.02701* (2016).