

Annual Meeting of the Japan Society of Vacuum and Surface Science 2021

## 光 STM を用いた単一分子の精密ナノ分光

○今田 裕<sup>1,2\*</sup><sup>1</sup>理化学研究所、開拓研究本部, <sup>2</sup>JST さきがけ

## Single-molecule precise nanospectroscopy with a photon-STM

○Hiroshi Imada<sup>1,2\*</sup><sup>1</sup>RIKEN, CPR, <sup>2</sup>JST PRESTO

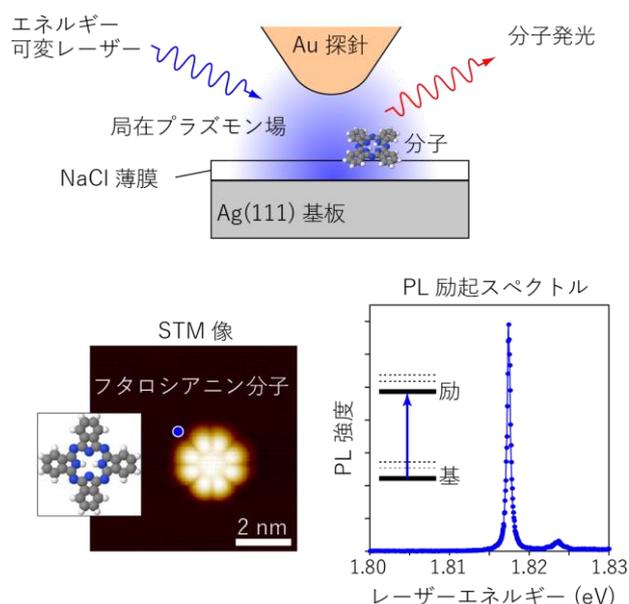
## 1. はじめに

走査トンネル顕微鏡 (STM) と光学技術を組み合わせた光 STM では、近年、エレクトロルミネッセンス分光 [1] やラマン分光 [2] など、高い空間分解能と単一分子の感度を両立する分光法が実現され注目を集めている。しかしながら、これまでの多くの光 STM 分光法では励起源となる STM のトンネル電子や外部照射光のエネルギーが揃っていないあるいは精密に制御されておらず、狙った量子状態の性質を正確に評価することが困難であった。最近我々は、狭線幅の波長可変レーザーを励起源として光 STM に導入し、単一分子フォトルミネッセンス (PL) 分光を開発した [3]。これまでよりも 1 桁以上高い  $\mu\text{eV}$  レベルのエネルギー分解能での精密分光が実現され、分子の性質や分子と電磁場との相互作用の詳細が解明可能になった。

## 2. 結果

実験は、低温 (4.5 K) 超高真空中で動作する STM に光照射・検出用の光学レンズ 2 枚導入した、光 STM 装置を用いて行った。分子としては、可視光域に強い共鳴を示すフタロシアニン分子を選択し、それを Ag(111) 単結晶表面上に成長させた NaCl 薄膜に蒸着させ試料に用いた。探針は電解研磨で作製した Au 探針を用いた。Au 探針と Ag(111) の間のナノギャップに形成される局在プラズモン場を、外部照射のレーザーで励振させ、その局在電磁場を分子に近づけることで相互作用させることができる (Fig. 1)。

STM 探針を試料分子に近づけた状態でレーザーエネルギーを掃引すると、レーザーのエネルギーがフタロシアニン分子の励起エネルギーに一致するときに、非常に強い分子発光が生じる。PL 強度を励起レーザーエネルギーの関数としてプロットした、PL 励起スペクトルには、1.817 eV に幅 0.5 meV 程度の大きなピークと、



**Fig. 1.** STM-PL 測定概要。(上)実験セットアップの概念図。(下左)試料分子の STM 像と分子構造。PL 励起スペクトル測定時の探針位置を青丸で示す。(下右)フタロシアニン単分子の STM-PL 励起スペクトル。

高エネルギー側に小さなピークが観測された。大きなピークは基底状態から励起状態へ振動励起を伴わずに遷移する電子遷移、小さなピークは電子遷移に伴い系の振動励起を伴う振電遷移に帰属される。講演では、このような精密分光で初めて可能になった、振動モード解析や静電場による Stark 効果についても議論を行う。

## 文 献

- 1) H. Imada, et al.: Nature, **538**, 364 (2016).
- 2) R. B. Jaculbia, et al.: Nat. Nanotechnol., **15**, 105 (2020).
- 3) H. Imada, et al.: Science, **373**, 95 (2021).

\*E-mail: himada@riken.jp