

# 分子励起子・分子振動・表面プラズモンのダイナミクスが協奏する「多体量子効果」 -走査トンネル顕微鏡発光スペクトルに顕著に現れることを理論的に指摘-

分子と金属ナノ構造を組み合わせた系の発光、特に、分子内の電子と正孔からなる励起子（分子励起子）と金属ナノ構造のプラズモンとの相互作用に起因する発光は、有機発光素子の高効率化などの観点から盛んに研究されている。金属ナノ構造では、電子が集団で運動するプラズマ振動により、その周辺に非常に高強度の電場が生じ、分子の発光強度を増強することができる。プラズマ振動を表す量子はプラズモンと呼ばれ、プラズモンによる分子の発光強度増強など、プラズモンが分子の発光特性に与える影響が詳しく調べられている。一方、分子と金属ナノ構造を組み合わせた系では、分子だけでなく、プラズモンからも発光が生じるが、分子がプラズモンの発光特性に与える影響はこれまでほとんど注目されていなかった（図1）。分子励起子とプラズモンの相互作用を通して、分子やプラズモンの発光・エネルギー吸収といったダイナミクスが絡み合うため、両者の発光特性を詳細に解析するためには、量子力学における多体問題（多体量子論）の観点からダイナミクスを解析する必要がある。

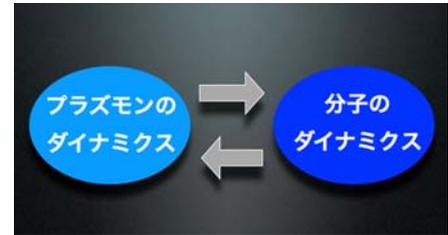


図1. 分子・プラズモンのダイナミクス（発光・エネルギー吸収）の絡み合いの概念図

物質の発光特性を詳細に調べる手段の一つに、走査トンネル顕微鏡（STM）のトンネル電流に誘起される発光（STM発光）を利用した分光法がある（図2）。清浄金属表面でのSTM発光では、探針-試料間のギャップ近傍に局在したプラズモンがトンネル電流によって励起され、励起されたプラズモンからの発光が観測される。ギャップ近傍に分子が存在する場合、分子からの発光とプラズモンからの発光が観測される。最近の実験研究では、分子の発光やエネルギー吸収がプラズモンの発光スペクトルに影響することを示唆した結果が得られる等、分子がプラズモンの発光特性に強い影響を与えることが明らかにされつ

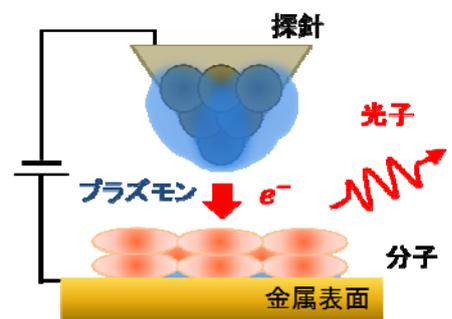


図2. 分子吸着金属表面におけるSTM発光の概念図

つある。分子の発光過程では、分子励起子のみならず、分子振動のダイナミクスが重要となり、分子のSTM発光では、分子励起子・分子振動・プラズモンが相互作用しながら運動することに由来する「多体量子効果」の発現やその観測が大いに期待できる。しかし、このような観点から分子およびプラズモンの発光特性を調べた理論研究・実験研究は、これまで報告されていなかった。

最近、大阪大学大学院工学研究科精密科学・応用物理学専攻の研究グループは、分子励起子・分子振動・プラズモンのダイナミクスを多体量子論の観点から解析し、発光特性を調べた結果、発光スペクトル内にこれらのダイナミクスの絡み合いに由来する構造が現れることを明らかにした。特に、分子の発光やエネルギー吸収によってプラズモンの発光スペクトル内にピーク構造やディップ構造が現れることを理論的に示すとともに、プラズモンのエネルギーが分子に吸収され、その後、分子のエネルギーがプラズモンに吸収される「プラズモンによるエネルギー再吸収」によって、プラズモンの発光強度が抑制されることを世界で初めて見出した。さらに分子によるエネルギー吸収

とプラズモンによるエネルギー再吸収の過程が干渉し、干渉に由来する構造が発光スペクトル内に現れることを明らかにした。この成果は、日本物理学会が発行する英文誌 *Journal of the Physical Society of Japan (JPSJ)* の 2013 年 12 月号に掲載された。

研究グループは、多体量子論に基づく手法である非平衡 Green 関数法を用いて、プラズモンの発光スペクトルを計算した (図 3)。分子励起子との相互作用を無視した場合には、滑らかで幅の広いピーク構造を示し (図 3 点線)、相互作用を考慮した場合には、鋭いピーク構造やディップ構造が現れた (図 3 実線)。理論解析の結果、これらのピーク構造およびディップ構造は、分子の発光およびエネルギー吸収に由来して現れることを示した。また図 3 では、プラズモンのエネルギー準位 (2.05 eV) 近傍で、発光強度の抑制 (凹み構造) が見られる。解析の結果、この凹み構造は、分子を介して、プラズモン自身がエネルギー吸収を起こす「プラズモンによるエネルギー再吸収」により生じていることが分かった。これらの結果から、分子の発光やエネルギー吸収といった分子励起子・分子振動のダイナミクスだけでなく、プラズモンによるエネルギー再吸収といったプラズモンのダイナミクスが、プラズモンの発光スペクトルの形状を決定するのに重要であることを指摘した。さらに、分子によるエネルギー吸収とプラズモンによるエネルギー再吸収の過程が干渉することを見出し、この干渉によって 1.8 eV 近傍にピーク構造が現れることを指摘した。

本研究成果は、プラズモンが分子の光学特性に影響を与えるだけでなく、分子がプラズモンの発光・吸収スペクトルに影響を与えることを明らかにするとともに、分子励起子・分子振動・プラズモンのダイナミクスが絡み合うことで、プラズモンによるエネルギー再吸収や分子・プラズモンのエネルギー吸収過程の干渉といった「多体量子効果」が発光スペクトルに顕著に現れることを解明したことで、多くの研究者から注目されている。発光過程におけるダイナミクスを解明することができれば、そこから得られる知見は、量子力学的な結合系 (図 4) における物性やダイナミクスの解明といった新しい観点から基礎科学の発展に貢献できるだけでなく、有機発光素子の新規材料開発といった工業製品への応用面など幅広い分野の発展にも貢献できる。今後は、STM 発光に限らず、分子と金属ナノ構造を組み合わせた様々な系を対象に、多体量子効果に由来する新奇発光現象の研究が理論・実験両面において活発に行われることが期待される。

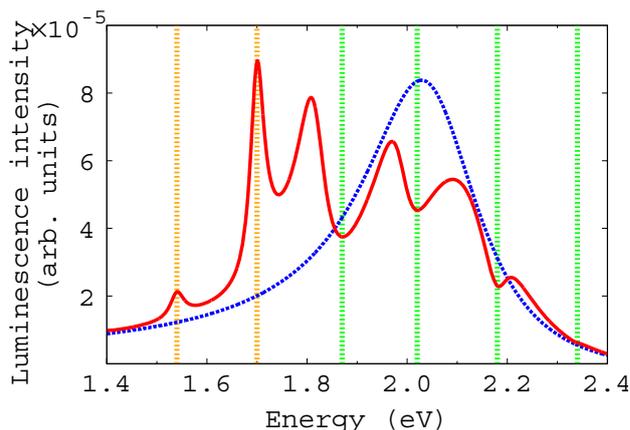


図 3. プラズモンの発光スペクトル(実線)。点線は、分子励起子とプラズモンの相互作用を無視した場合の結果を表す。縦線は、分子の発光・吸収スペクトル内のピーク構造の位置を表す。

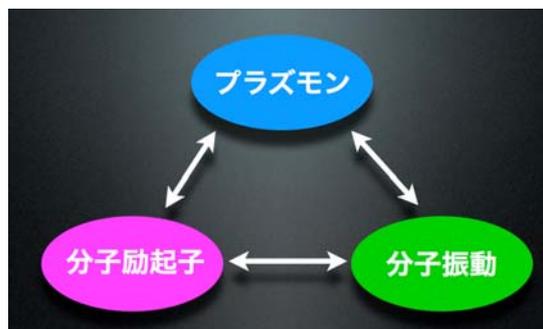


図 4. 量子力学的な結合系の概念図。分子励起子・分子振動・プラズモンといった様々な量子が相互作用・干渉しながら運動する。

原論文

[Effects of Interference between Energy Absorption Processes of Molecule and Surface Plasmons on Light Emission Induced by Scanning Tunneling Microscopy](#)

[Kuniyuki Miwa, Mamoru Sakaue, and Hideaki Kasai: J. Phys. Soc. Jpn. \*\*82\*\* \(2013\) 124707](#)

問合せ先：笠井秀明（大阪大学大学院工学研究科）