

Title	走査トンネル顕微鏡発光における分子励起子・分子振動子・界面プラズモン・光子の多体量子ダイナミクスに関する理論的研究
Author(s)	三輪, 邦之
Citation	大阪大学, 2014, 博士論文
Version Type	
URL	<a href="https://hdl.handle.net/11094/34475">https://hdl.handle.net/11094/34475</a>
rights	
Note	やむを得ない事由があると学位審査研究科が承認したため、全文に代えてその内容の要約を公開しています。全文のご利用をご希望の場合は、 <a href="https://www.library.osaka-u.ac.jp/thesis/#closed">https://www.library.osaka-u.ac.jp/thesis/#closed</a> 大阪大学の博士論文について <a href="https://www.library.osaka-u.ac.jp/thesis/#closed">https://www.library.osaka-u.ac.jp/thesis/#closed</a> をご参照ください。

*The University of Osaka Institutional Knowledge Archive : OUKA*

<https://ir.library.osaka-u.ac.jp/>

The University of Osaka

## 論文内容の要旨

氏 名 ( 三 輪 邦 之 )

## 論文題名

走査トンネル顕微鏡発光における分子励起子・分子振動子・界面プラズモン・光子の  
多体量子ダイナミクスに関する理論的研究

## 論文内容の要旨

分子と金属ナノ構造を組み合わせた系の発光、特に分子の電子・振動励起と金属ナノ構造の誘電応答の絡み合いに起因する動的量子現象は、光とナノ物質の相互作用に関する知見の獲得といった基礎科学的観点や有機発光素子の高効率化といった応用的観点などから盛んに研究されている。近年は、界面プラズモンが分子の光学特性に働きかける側面に加え、分子が界面プラズモンの光学特性に強い影響を及ぼすことが理論と実験の両面から見出されつつある。そのためこの系では、多種多様な量子のダイナミクスの絡み合いによる「多体量子効果」に由来した新しい現象・物性の創発が期待される。しかし、量子力学的な多体問題の観点から分子やプラズモンの発光特性を調べた理論研究はこれまで報告されていなかった。

本論文では、物質の光学特性を原子スケールの高い空間分解能で測定できる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) を用いた分光法に関する理論を構築した。探針 - 基板間のギャップ近傍に分子が存在する系からのSTM発光を多体量子論の観点から解析した結果、分子内の励起子 (分子励起子)、分子振動を表す量子 (分子振動子)、界面プラズモン、光子のダイナミクスが協奏することで生じる多体量子効果が発光スペクトルに顕著に現れることを明らかにした。本論文は全5章からなり、以下に各章の概要を述べる。

第1章では、研究の背景に加え、本論文の目的と概要を述べた。

第2章では、本研究で構築した有効模型および計算手法について述べた。

第3章では、分子の最高占有分子軌道 (HOMO) と最低非占有分子軌道 (LUMO) のエネルギー差に対応するバイアス電圧  $V_{\text{gap}}$  より高いバイアス電圧での発光スペクトルを調べた。プラズモンの発光スペクトルに、分子の発光・エネルギー吸収、分子に吸収されたプラズモンのエネルギーをプラズモンが再度吸収する「プラズモンによるエネルギー再吸収」、さらには、「分子およびプラズモンのエネルギー吸収過程の干渉」に由来する構造が現れることを明らかにした。実験との比較を行い、実験結果が本論文の理論によって説明できることを示した。

第4章では、 $V_{\text{gap}}$  より低いバイアス電圧における分子の発光スペクトルを調べた。プラズモンとの結合の影響により、 $V_{\text{gap}}$  以下のバイアス電圧においても分子の発光が生じることを明らかにし、実験で観測された分子発光の機構を解明した。さらに振動励起状態を介した多段階励起により、バイアス電圧に対応するエネルギーより高いエネルギーの発光 (up-converted発光) が起こることを明らかにした。

第5章では、本論文を総括し、今後の展望を述べた。

本論文により、分子励起子・分子振動子・界面プラズモン・光子といった様々な量子が結合した系 (多種多体量子系) の光学特性の解明という未踏領域が開拓された。

## 論文審査の結果の要旨及び担当者

氏 名 ( 三 輪 邦 之 )			
論文審査担当者	(職) 氏 名		
	主 査	教授	笠井 秀明
	副 査	教授	小林 慶裕
	副 査	教授	桑原 裕司
	副 査	招へい教授	KIM YOUSOO

## 論文審査の結果の要旨

分子と金属ナノ構造を組み合わせた系の発光、特に分子の電子・振動励起と金属ナノ構造の誘電応答の絡み合いに起因する動的量子現象は、光とナノ物質の相互作用に関する知見の獲得といった基礎科学的観点や有機発光素子の高効率化といった応用的観点などから盛んに研究されている。特に金属と真空の界面近傍での自由電子の集団運動を表す量子である界面プラズモンの励起により、界面近傍に高強度の電場が生じることを利用して、分子の発光強度等を増強する試み等が精力的行われている。近年では、このような界面プラズモンが分子の光学特性に働きかける側面に加え、分子が界面プラズモンの光学特性に強い影響を及ぼすことが理論と実験の両面から見出されつつある。そのためこの系では、分子と界面プラズモンの発光過程の絡み合いによる「多体量子効果」に由来した新しい現象や物性の創発が期待される。しかし、量子力学的な多体問題の観点から分子やプラズモンの発光特性を調べた理論研究はこれまで報告されていなかった。

本論文では、物質の光学特性を原子スケールの高い空間分解能で測定できる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) を用いた分光法に関する理論を構築している。探針 - 基板間のギャップ近傍に分子が存在する系からの STM 発光を多体量子論の観点から解析した結果、分子内の励起子 (分子励起子)、分子振動を表す量子 (分子振動子)、界面プラズモン、光子のダイナミクスが協奏することで生じる多体量子効果が発光スペクトルに顕著に現れることを明らかにしている。本論文における主な成果を要約すると以下の通りである。

## (1) 探針 - 基板間のギャップ近傍に分子が存在する系からの STM 発光に関する理論の構築：

清浄金属探針を用いた際の分子吸着金属表面からの STM 発光、および、側面に分子が吸着した探針 (分子吸着探針) を用いた清浄金属表面からの STM 発光を対象とし、発光過程において進行するダイナミクスや系の発光特性を多体量子論の観点から調べる理論を構築している。まずこれらの系からの STM 発光における、分子励起子・分子振動子・界面プラズモン・光子の運動を記述する有効モデルを構築している。次に実験で観測される物理量として発光スペクトルに着目し、その定式化を行っている。発光スペクトルの理論式の導出には多体量子論に基づく理論手法である Keldysh の非平衡 Green 関数法を用いている。また、発光スペクトルの計算に必要な分子励起子・分子振動子・界面プラズモンの Green 関数を自己無撞着に計算する方法を開発している。

## (2) 界面プラズモンの発光スペクトルに現れる多体量子効果の解明：

分子吸着探針を用いた清浄金属表面からの STM 発光では、界面プラズモンからの発光が支配的になることを示し、その発光スペクトルを解析している。その結果、界面プラズモンの発光スペクトル内に、分子の発光・吸収スペクトルに帰属できる鋭いピーク構造・ディップ構造が現れることを理論的に示している。さらに、界面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界面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」により、界面プラズモンの発光強度が抑制されることを見出している。この結果から、分子励起子・分子振動子のダイナミクスのみならず、界面プラズモンによるエネルギー再吸収が界面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ている。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、この干渉によってこれらのエネルギー吸収過程が促進・抑制されること、および、干渉に由来する構造がプラズモンの発光スペクトル内に顕著に現れうることを明らかにしている。実験との比較を行い、これらの構造が観測可能であること、および、実験結果が本論文で構築した理論によって説明できることを指摘している。

(3) 分子の励起エネルギーより低いバイアス電圧における分子の発光、および、upconverted 発光の発現機構の解明：

清浄金属探針を用いた際の分子吸着金属表面からの STM 発光では分子からの発光が支配的になることを示し、分子励起子と界面プラズモンとの結合（励起子 - プラズモン結合）および分子振動の励起が、分子の光学特性に与える影響を調べている。まず分子の励起特性を調べた結果、分子の励起エネルギーより低いエネルギー領域においても、励起子 - プラズモン結合により分子の励起チャネルが生じることを明らかにしている。この結果から、プラズモンとの結合がない孤立分子では発光が生じ得なかった低いエネルギー領域においても、分子の発光が生じることを指摘している。近年の実験において観察された低バイアス電圧での分子発光の機構を、本研究の結果により説明している。またこのような低いバイアス電圧においても分子の電子状態間遷移が生じ、それに伴って振動励起が生じることを示し、分子振動の励起が発光スペクトルに与える影響を調べている。その結果、振動励起状態を介した多段階励起により、試料に印加したバイアス電圧に対応するエネルギーより高いエネルギーの発光（upconverted 発光）が起こることを明らかにしている。本研究で得られた発光スペクトルは、実験結果とよく一致している。

以上のように、本論文は、探針 - 基板間のギャップ近傍に分子が存在する系からの STM 発光において、多体量子効果が発光スペクトルに顕著に現れることを世界で初めて明らかにするなど、優れた理論的成果を報告している。本論文により、これら様々な量子が結合した系（多種多体量子系）の光学特性の解明という未踏領域が開拓されている。また本論文で得られた成果は、分子と金属ナノ構造との間のエネルギー遷移の微視的な理解や制御といった観点からも基礎科学の発展に大きく貢献するとともに、有機発光ダイオード等の有機光学素子の高効率化や新機能付加といった工業製品への応用面からも有益である。よって本論文は博士論文として高い価値があるものと認める。