

電子やイオン等の能動的制御と反応
2020 年度採択研究者

2021 年度 年次報告書

岩佐 豪

北海道大学 大学院理学研究院
助教

近接場光による励起状態制御の理論

§ 1. 研究成果の概要

本年度では、実際の近接場光化学の実験例の解析として光 STM を用いた近接場光によるジメチルジスルフィド(DMDS)の S-S 解離反応の解明を主に進めました。この反応は DMDS 分子の HOMO-LUMO 遷移に起因するとされているが、近接場光励起の時には伝搬光では反応しない低エネルギー領域の波長でも解離反応が進行します。その理由を明らかにするために、まずはクラスターモデルを用いた TDDFT 計算から励起状態を求め、Mulliken 解析に基づいて分子内遷移の成分を抽出して解析を行った結果、分子内遷移は広いエネルギー領域に分布することがわかりました。これらの分子内遷移励起状態の内、高位励起状態は振動子強度が強いが、低位励起状態は振動子強度が弱いことを突き止めました。続いて、DMDS 分子単体に対する近接場励起計算を行い、それぞれ遷移モーメントが直交している S1 と S2 が同時に励起されうることと、S1 と S2 の強度比が近接場光源の位置にどのように依存するかも解明しました。また、STM を用いた単一分子の超精密ナノ分光において、反転対称性を持つ分子であっても、STM ナノ分光特有の非一様な電場に起因するシュタルク効果が起こることを、理論と実験の共同研究によって明らかにしました [1]。

【代表的な原著論文情報】

[1] “Single-molecule laser nanospectroscopy with micro-electron volt energy resolution”, H. Imada*, M. Imai-Imada, K. Miwa, H. Yamane, T. Iwasa, Y. Tanaka, N. Toriumi, K. Kimura, N. Yokoshi, A. Muranaka, M. Uchiyama, T. Taketsugu, Y. K. Kato, H. Ishihara, Y. Kim*, Science, 373, 95-98 (2021).