

探針増強ラマン分光で拓く単一原子・分子の科学

熊谷 崇*

分子科学研究所

空間的に閉じ込めた光（電磁場）を操る近接場光学は、ナノスケールから原子スケールの領域にまで到達している。走査トンネル顕微鏡と融合した探針増強近接場分光は、原子スケールに局在した光を操り、それを利用したミクロな光学現象の観測と制御を可能とした。本講演では、探針増強ラマン分光による単一原子・分子の科学について、筆者のグループの成果を中心に紹介する。

キーワード：探針増強ラマン分光，低温走査トンネル顕微鏡，単一原子・分子科学

Single-Atom/Molecule Science Explored by Tip-Enhanced Raman Spectroscopy

Takashi Kumagai

Institute for Molecular Science

Near-field optics, which manipulate spatially confined light (electromagnetic fields), have reached regions from the nanoscale to the atomic scale. Tip-enhanced near-field spectroscopy, combined with scanning tunneling microscopy, enables the manipulation of light localized at the atomic scale and facilitates the observation and control of microscopic optical phenomena. This article introduces the science of single atoms and molecules through tip-enhanced near-field spectroscopy, focusing primarily on the achievements of the author's group.

Keyword: tip-enhanced Raman spectroscopy, low-temperature scanning tunneling microscopy, single-atom/molecule science

*連絡先

〒444-8585 愛知県岡崎市明大寺町字西郷中 38 番地

TEL: 0564 55 7410

E-mail: kuma@ims.ac.jp

はじめに

ナノサイエンス・ナノテクノロジーの発展に伴い、ナノスケール、さらには原子スケールの空間分解能で試料を観察・分析できる顕微分光技術の需要が一層高まっている。空間を伝搬する光は、回折限界のために波長の半分程度の空間（可視光では数百 nm）にまでしか収束させることはできず、それ以下の分解能で試料の分析を行うことは不可能である。また、従来の光学では、波長よりも大きなスケールにおける物質の光学応答は、マクロな物理量である誘電率を用いて記述される。誘電率は原子・分子レベルのミクロな構造の影響を反映しているが、その定義はミクロな光学応答を平均化した物理量となる。近接場光学は、波長よりも小さな物質の構造に光照射したときに生じる空間的に強く局在した電磁場を利用することで回折限界を超えた光の制御を可能とする。特に、金属ナノ構造に光照射した際に発生する局在表面プラズモンは、光と物質の強い相互作用を媒介し、従来の光学では不可能だったミクロな光学現象の観測と制御を可能にしてきた。「ナノスケールの光」とも言える近接場 (near field) は、ナノスケールの超解像イメージングや超高感度の分光法を可能とし、ナノスケールでの構造解析、化学分析、物性評価に大きく貢献している。電磁気学において、近接場は新しいものではなく、例えば、Sommerfeld は 1909 年に「Über die Ausbreitung der Wellen in der drahtlosen Telegraphie (無線電信における波の伝播について)」という論文で、双極子近傍の電磁場が距離 (r) に対して、 $1/r$ の伝搬成分だけでなく $1/r^3$ の依存性を示し、遠隔場 (far field) とは異なる強い相互作用を示すことが導出されている¹⁾。一方で、近接場光学の技術が大きく発展したのは比較的最近で、物質の微細加工技術が成熟してきた 2000 年代以降である。

近接場光学顕微鏡および分光では、物質の表面にプローブ（光ファイバや金属探針など）を近づけ、光照射したプローブ先端と物質との間に起こる近接場相互作用を介して局所的な光学応答を計測する。この手法は、原理的にナノスケールから原子スケールに至るまでのミクロな光と物質の相互作用を観察することを可能とする。近接場の空間的な特徴は、波長ではなく、物質の空間的な広がりやプローブと物質との距離に依存することである。単純なモデルでは、プローブの先端径 (R) とプローブ-試料間の距離 (d) に対して、近接場の広がり (w) は $w = \sqrt{Rd}$ で与えられる²⁾。つま

り、光の波長よりも小さい物質に生じる近接場はそれと同じ程度のサイズの物質を、両者のサイズと同じ程度の距離まで近づけたときに近接場相互作用が有効になることを意味している。これはナノオプティクスにおける基本的な原理であり、原子スケールの光と物質の相互作用は 1 nm 以下の空間で有効になるという結論が導かれる。

数百から数ナノメートルまでの空間領域における近接場の特性（電磁場の局在と増強）は、マクスウェル方程式に基づく古典電磁気学の範囲で十分に記述できる。一方、それ以下の原子レベルのスケールでは量子力学的な取り扱いが必要となり、電子の波動関数の広がりを考慮することになるため、光の場と物質とを明確に切り離すことができなくなる³⁾。そのようなスケールにおいては、物質の原子レベルの構造や電子の量子力学的性質（非局所効果やトンネリング）を正しく取り込んだ理論が必要となる。これについては、物質を量子力学的に扱い、古典的な電磁場との相互作用を計算する時間依存密度汎関数理論によるアプローチなどが発達してきている。一方で、近接場相互作用のより正確な記述には、電磁場の量子力学的性質も含めた取り扱い（量子電磁力学）が必要となる。これは、例えば光子数の制御や単一光子レベルでの相互作用を観測する実験などでは不可欠である。ただし、議論したい現象によっては古典的なアプローチが有効な場合もあり⁴⁾、観測される現象に応じて適切なモデルを構築することが重要である。

近接場光学顕微鏡の原理となるアイデアは Syngge によって 1928 年に提唱されている⁵⁾。彼は、光の波長よりも十分に小さな開口を不透明なスクリーンに作製し、その後方から光を照射すれば、透過光は開口に閉じこめられ、その近接場を試料に十分に近づければ光が回折する前に像を得ることができるため、これを利用して回折限界を超えたイメージングを実現できると提案した。このアイデアはおよそ半世紀後に Ash と Nicholls により、マイクロ波領域で実現された⁶⁾。可視光領域で本格的な研究開発が始まったのは、Binnig と Rohrer によって走査プローブ顕微鏡が開発された 1980 年代であり、Pohl らが現在の近接場光学顕微鏡の原型になる装置を開発している⁷⁾。特に、Betzig (2014 年ノーベル化学賞：超高解像度の蛍光顕微鏡の開発) は試料と微小開口間の距離制御法として、Shear-Force 法を導入し、波長の 1/40 以下の空間分解能を達成した^{8), 9)}。日本で

は、大津らによる光ファイバーの先端先鋭化を用いた技術¹⁰⁾、河田らによるスリット・プローブを用いた中赤外領域の近接場光学顕微鏡¹¹⁾の開発が 1990 年代初頭に行われている。プローブとして、光ファイバーを用いるタイプを開口型、金属探針を用いるタイプを非開口型もしくは散乱型と呼び、後者の方が原理的に高い分解能を得ることができる。また、近接場光学顕微鏡はナノスケールの光化学反応を制御するための極微小光源としても利用することができ、光高密度記録¹²⁾や超微細光加工¹³⁾へ応用されている。また、筆者らは、STM 接合の LSPR を介した単一分子の化学反応に関する研究を報告している^{14), 15), 16)}。

原子スケールに局在した近接場に関する研究は、2010 年代に大きく進展した。これには、金属探針先端の原子スケールの構造を安定に保ち、試料との距離を 1 nm 以下の精度で制御できる低温 STM と近接場顕微鏡が融合したことによる技術革新が大きく貢献した。原子スケールの空間に局在した近接場を実験的に示唆した重要な結果は、2013 年に報告された探針増強ラマン分光 (Tip-Enhanced Raman Spectroscopy: TERS) である。Dong らは、低温走査トンネル顕微鏡 (Scanning Tunneling Microscopy: STM) によって銀単結晶表面に吸着したポルフィリン誘導体の計測を行い、単一分子の TERS スペクトルを取得するだけでなく、TERS 像において分子内部の特徴まで捉えることに成功した¹⁷⁾。一方、Baumberg らは、金ナノ粒子による表面増強ラマン分光 (Surface-Enhanced Raman Spectroscopy: SERS) の blinking (明滅) 現象を詳細に解析することで、反ストークス散乱強度の観測から光電場の局在が <1 nm³ にまで到達していることを示唆し、「picocavity」という概念を提唱した¹⁸⁾。2019 年には、Apkarian ら¹⁹⁾、および Dong ら²⁰⁾によって、単一分子の各振動モードを明確にラマンイメージングで観測できることが示され、およそ 2 Å の空間分解能が得られている。理論的には、時間依存密度汎関数理論を用いて量子力学的な構造と効果を考慮した電磁場シミュレーションが行われ、原子レベルの突起構造に局在した光電場増強が実際に起こることが示されている²¹⁾。この光電場の局在は、非共鳴な lightning rod effect (避雷針効果) による現象であり、本質的に原子レベルの構造に由来する⁴⁾。しかしながら、picocavity における光学現象は 1 nm³ 以下という極微小空間で起きているため、それを直接調べる実験的な困難さから未解明の問題が多く残されており、その研究は原子スケールの光工学 (picophononics) の基盤となる学術研究のフロンティアである²²⁾。本稿で

は、筆者のグループで行われた TERS の実験から、picocavity における特徴的な光と物質の相互作用と単一原子・分子の科学への展開について紹介する。

探針増強ラマン分光

分子振動や固体の格子振動 (フォノン) を観測できるラマン分光は、物質の構造や物性、反応に関する多くの知見をもたらすため、科学と工業の様々な分野で幅広く活用されている。ラマン分光の歴史は古く、光と物質の相互作用により生じる非弾性散乱が 1928 年に Raman によって報告された頃にまで遡る²³⁾。理論的には、Smekal によって 1923 年に「Zur Quantentheorie der Dispersion (分散の量子理論について)」という論文で予言されている²⁴⁾。ラマン散乱は光学現象として解明すべき基礎的課題の一つとして詳細に研究され、古典論・量子論ともに理論体系が確立されてきた²⁵⁾。実験技術としてのラマン分光はレーザー技術と共に大きく発展し、1970 年代以降には汎用的な計測法として広く普及した。現在では、高出力で安定した光源を用いるレーザーラマン装置が化学、物理学、生物学、材料科学などの幅広い分野で利用されている。

1970 年代に、銀電極存在下で分子のラマン散乱強度が増幅するという表面増強効果が Van Duyne ら²⁶⁾や Creighton ら²⁷⁾によって発見され、これは表面増強ラマン散乱 (Surface-Enhanced Raman Scattering: SERS) と呼ばれ注目を集めた。文献によれば、Fleischmann らが先に銀電極に吸着した分子の異常ラマン散乱を観測していたが、彼らの論文には表面増強効果についての言及はなかった²⁸⁾。その後、ラマン増強効果は分子と近接場 (表面プラズモン) の相互作用により生じていることが明らかになり²⁹⁾、ラマン分光はナノ分光の一つとして発展する契機となった。SERS の発展には山田、上羽ら日本人研究者も大きく貢献しており、1984 年に日本で開催された国際会議「Spectroscopic Studies of Adsorbates on Solid Surfaces」において SERS の活発な討論が行われている³⁰⁾。1990 年代後半には、SERS により単一分子の検出が可能であることが示され^{31), 32)}、超高感度の化学分析法として期待されるようになった。現在では、試料分析用途の SERS 基板が市販され、生体分子の微量分析などへの応用が進められている³³⁾。

2000 年代に入ると、走査プローブ顕微鏡 (Scanning Probe Microscopy: SPM) と組み合わせた探針増強ラマン散乱 (Tip-Enhanced Raman Scattering: TERS) に基づく手法が開発され^{34), 35), 36)}、ラマン分光がナノ計測技術として大きく進展した。この技術においても早澤、

河田ら日本人研究者が先駆的な研究開発を行っている。TERS は 2000 年に登場して以来、単一分子計測 (2008 年)³⁷⁾、単一分子ラマンイメージング (2013 年)³⁸⁾、そして分子内の各振動モードのイメージング (2019 年)^{19), 20)}が報告され、本稿で紹介するように、単一原子スケールの感度と分解能を達成するに至った。また、探針増強発光分光も近年大きな進展を見せており、単一分子内の光学遷移を可視化する実験も活発な研究が行われている^{39), 40)}。

筆者は、Pettinger, Ertl (2007 年ノーベル化学賞：固体表面での化学過程の研究)らが黎明期の TERS 研究⁴¹⁾を行っていたマックス・プランク協会フリッツ・ハーバー研究所の物理化学部門で 2011–2013 年頃に博士研究員をしていた。彼らは特に、超高真空環境での TERS 計測を実現し、表面・触媒科学の基礎的な課題に取り組むことを目指していた。こうした縁もあり、低温 SPM による単一原子・分子スケールの物理化学の研究を行っていた筆者は、2013 年頃から TERS を用いて極微空間 (原子スケール)での振動分光を目指した研究を開始した。

実験技術

分光計測を行うための光学系を組み込んだ走査トンネル顕微鏡 (Optical-STM) は、近接場分光との融合によって、1 nm 以下の原子スケールの空間で光と物質の相互作用を調べる手法として近年急速に発展している。

LT-STM は、物質表面の試料を原子レベルの空間分解能で直接観察できるだけでなく、原子・分子操作技術を用いることで人工的な構造を単一原子・分子レベルで制御することが可能である。そのため、Optical-STM は近接場と物質の相互作用を原子レベルで精密に研究するためのユニークなプラットフォームとなる。

Optical-STM は、原子スケールの極微分光を実現するためのアプローチとして、STM が開発された 1980 年代から既に研究が行われており、これまでに様々な方法が報告されている。その端緒を切り拓いたのは、James Gimzewski らによる STM 発光の研究である⁴²⁾。

Fig. 1 に模式的に示すように、Optical-STM では光学現象の誘起を、①STM 接合の光照射または②STM (トンネル電子)で行い、その観測を②STM の変化または③STM 接合からの光検出によって行う。この原理は単純であるが、実験においてはいかに正確かつ再現性良く STM 接合へと光学系の焦点を合わせるか、が鍵となる。超高真空・低温環境に導入できる光学系には多くの制限があるが、これまでにレンズ、放物面鏡、光

ファイバーなどの光学素子を用いて様々な方法が検討されてきた。筆者の装置は、超高真空・低温 ($<10^{-10}$ mbar, <10 K) 環境で動作する Optical-STM であり、その特徴は開口数の比較的大きな放物面鏡を STM ユニットに搭載することで、効率的な光の照射と集光を実現している点である。放物面鏡を用いる主な利点は、無収差で広い波長域の光を集光できることであり、これは超短パルスレーザー (<10 fs) と組み合わせた超高速ナノ分光を行う際に特に重要となる。

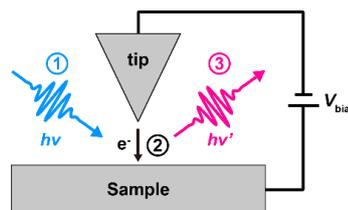


Fig. 1 Optical STM の模式図。

Optical-STM で原子スケールの極微分光を行うためには、装置だけでなく、プローブとなる金属探針の作製技術も非常に重要である。特に、局在表面プラズモン共鳴 (Localized Surface Plasmon Resonance: LSPR) を用いた超高感度の探針増強近接場分光を行う場合、その成否は探針形状に強く依存する。STM 接合における LSPR を制御するためには、マイクロからナノメートル、そして探針先端の原子スケールに至るマルチスケールな構造最適化が必要となる。

筆者は、収束イオンビーム (Focused Ion Beam: FIB) を用いて金属探針を加工する方法によって STM 接合の LSPR 特性が制御できることを示した⁴³⁾。Fig. 2(a–c) は、FIB によって先鋭化する前後の金探針の電子顕微鏡像を示している。この方法によって、先端径が 20 nm 以下のプラズモニック探針を再現性良く作製することができる。Fig. 2(d) は、FIB 探針で測定した STM 発光スペクトルを示しており、金および銀の探針で得られた結果にはそれぞれに特有の LSPR に由来する信号が観測されている。金探針と比較して、銀探針の発光強度が大きいのは、銀は金に比べて可視光領域での損失が小さく (可視光のエネルギー範囲内で価電子帯から伝導帯へのバンド間遷移の寄与が小さいため)、LSPR の減衰が抑えられるためである⁴⁴⁾。また、バンド間遷移による LSPR の減衰がより短波長になるため、金探針と比べてより広帯域に光と結合することができる。銀探針は、大気での測定において酸化による劣化が問題となるが、LSPR 特性に関しては金探針より優れており真空中での実験には向いている。

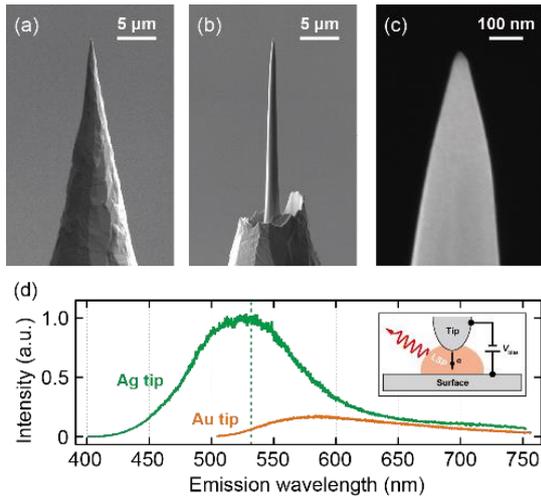


Fig. 2 (a) 電解研磨で得られた金探針, (b) FIB で先鋭化した金探針, (c) その先端形状の電子顕微鏡像. (d) FIB で先鋭化した金および銀探針のトンネル発光スペクトル. 測定には Ag(111)基板を用い, 80 K で行った. 文献 [43] より.

FIB 加工によって, STM 接合の LSPR 特性をより高度に制御することも可能である. **Fig. 3(a)** (左) に示すように, 探針先端から数マイクロメートル離れた位置に溝構造を作製すると, STM 発光スペクトルにおいて LSPR 由来の信号に振動構造が現れる (**Fig. 3(b)**). これは溝構造を導入したことで, 探針に沿って伝搬する表面プラズモンが **Fig. 3(a)** (右) に示すような定在波を形成することによって起こる干渉効果 (プラズモニックファブリー・ペロー干渉) が生じることによるものである. STM 発光に現れる振動は, 探針先端から溝までの距離 (L) によって制御することができる. さらに構造を工夫することで, 比較的鋭い LSPR のスペクトル応答を得ることもできる. これらの詳細については文献 [43] を参照してほしい.

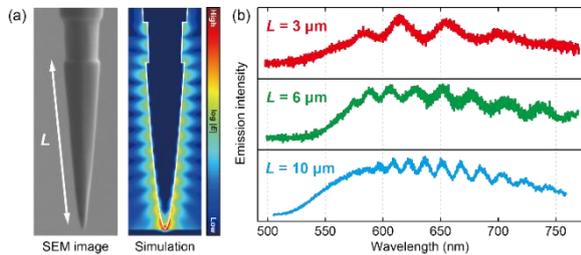


Fig. 3 (a) シャフトに溝を形成した金探針の SEM 像 (左). 探針に発生する電場のシミュレーション (右). (b) 溝の位置 (探針先端からの距離: L) が異なる探針で得られたトンネル発光スペクトル. 測定には Ag(111) 基板を用い, 80 K で行った. 文献 [43] より.

ちなみに, 探針増強ラマン分光は, TERS の和訳として用いているが, この場合, tip-enhanced の「tip」を探針としている. tip は直訳としては「先っぽ (先端)」であり, 鋭く尖った針 (金属プローブ) の先っぽで起こる特異的なラマン増強という意味で, 「先端」増強ラマン分光という用語も使われている. 一方で, 上述したように, STM 接合に生じる近接場 (プラズモン増強場) の特性は, 針先の原子~ナノスケールの構造だけでなく, マイクロスケールのシャフトまで含めた針全体の構造が寄与している. そのようなマルチスケールの光学エンジニアリングが, 探針増強分光においては重要であり, FIB 以外にも様々なアプローチによるプラズモニック探針作製が行われている. そのような観点から, 筆者は「探針」増強ラマン分光という用語を使っている.

単一原子のラマン分光

筆者は, 原子スケールの極微分光が TERS によって可能であることを実証するための最も単純な実験は, 単一原子を計測することであると考えた⁴⁵⁾. また, 物質表面に存在する原子レベルの「突起」は, picocavity において本質的な構造であり, 原子スケールの光と物質の相互作用を理解する上でも重要なモデル系となる.

物質表面上で単一原子を操作する技術は, 低温 SPM の分野ではよく確立されており, **Fig. 4(a)**に模式的に示すように, 金属単結晶基板に孤立した原子を配置することができる⁴⁶⁾ (ここでは銀(111)表面上に銀原子を置いている). **Fig. 4(b)**は, 銀の単一原子の STM 像 (左) とその原子を横切るように探針位置を移動させながら測定した一連の TERS スペクトル (右) を示している. 銀原子直上で取得した TERS スペクトルには, 170 cm^{-1} に特徴的なピークが現れており, 密度汎関数理論

(Density Functional Theory: DFT) に基づく計算と比較することで, 銀原子に局在した振動モード (銀原子が表面垂直方向に変位する運動) に帰属されることを明らかにした. この 170 cm^{-1} のピークは, 探針の位置が原子直上からわずか 2 \AA ずれるだけで消失する. この結果は, TERS によって原子スケールに局在した振動モード (分極) が検出されていることを示している. なお, より低波数側に観測されているブロードな特徴は銀 (単原子および探針先端) のフォノンモードに対応すると考えられ, 過去に SERS の実験で同様の特徴が観測されている⁴⁷⁾.

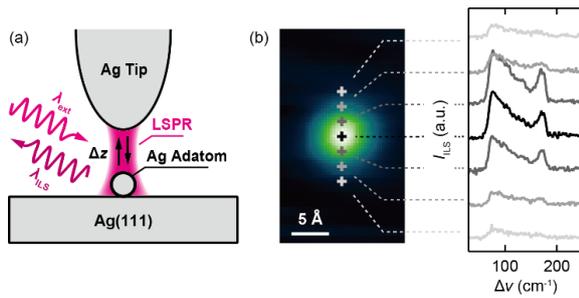


Fig. 4 (a) 実験の模式図. (b) Ag(111)表面に吸着した単一銀原子のSTM像 ($V_{\text{bias}}=1$ V, STM電流 ($j_{\text{STM}})=0.1$ nA で計測) と 2 Å 間隔で測定したラマンスペクトル ($V_{\text{bias}}=0$ V, 励起波長 ($\lambda_{\text{ext}})=633$ nm, 励起光強度 ($P_{\text{ext}})=0.37$ mW/ μm^2 で計測). 文献 [45] より.

Fig. 4(b)の実験結果は、原子スケールにまで閉じ込められた光電場の存在を示しているが、そのような光電場の空間構造を直接観察することはできない。そこで我々は、時間依存DFTを用いてSTM接合の原子レベルの構造だけでなく、電子の量子力学的性質まで考慮した電磁場計算を行った。**Fig. 5(a)**に示すように、探針のモデルとしてピラミッド型の銀クラスターを採用し、銀(111)表面上の単一の銀原子の直上に配置して構造最適化を行った。なお、探針の先端は単一原子ではなく、ピラミッド頂点の原子を除いた構造になっている。計算の詳細は文献 [45] に譲るが、この構造の方が実験結果とよく一致することがわかっている。この計算における探針と単一原子との距離 (Δz_{int}) は空隙 5 Å を基準としたときの探針の相対変位として定義している。**Fig. 5(b)**は、 $\Delta z_{\text{int}}=5$ Å の条件で得られた電場増強の空間分布を示しており、STM接合に原子スケールにまで局在した増強場が発生している様子が見られる。

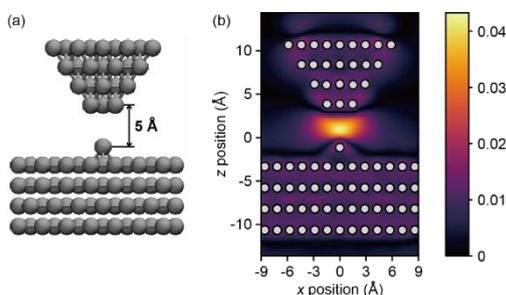


Fig. 5 (a) DFT計算に用いたモデル構造. ピラミッド形状のAg探針と単一Ag原子が吸着したAg(111)表面から構成されている. (b) 633 nmの光照射によってSTM接合に生じるプラズモン場(電場増強)のシミュレーション. カラーバーの単位はV/Å. 文献 [45] より.

原子スケールの光と物質の相互作用では、原子レベルの構造や電子の量子力学的効果の寄与が顕在化するため、古典電磁気学を超えた記述が必要となる。低温STMでは接合距離をピコメートルオーダーで再現性良く制御できるため、単一原子(picocavity)のラマン散乱が接合距離に対してどのように変化するかを精密に調べることができる。実験は、**Fig. 4(a)**で示したSTM接合において探針を単一の銀原子へと徐々に近づけ、量子ポイントコンタクト(原子架橋構造)を形成した後、探針を徐々に離していく過程でTERS測定を行った。**Fig. 6**の左側のプロットはTERSと同時に取得したSTM電流(j_{STM})の距離依存性である。トンネル領域では、 j_{STM} は距離に対して指数関数的に単調な依存性を示す。探針が表面に近づくと、ある距離で探針先端の原子と表面に吸着している単一原子との間に化学結合(量子ポイントコンタクト, Quantum Point Contact: QPC)が形成され、 j_{STM} に不連続な変化が起こる。量子ポイントコンタクトが形成された後では、 j_{STM} の増加は緩やかになり、量子化コンダクタンス($G_0=2e^2/h=7.748 \times 10^{-5}$ S)の値に漸近する。このように、 j_{STM} の変化からpicocavityにおける原子レベルの構造変化に関する情報を得ることができる。

Fig. 6の2次元プロットは、TERSスペクトルの距離依存性を示している。縦軸は左側の j_{STM} と共通で探針と単一原子との相対的な変位(距離)、横軸は散乱光波長(上軸 λ)およびそれから算出されるラマンシフト(下軸 $\Delta\nu$)、カラースケールはラマン散乱強度である。 j_{STM} の距離依存性と比較すると、量子ポイントコンタクトの付近で全波数領域においてラマン散乱が強くなっていることがわかる。低波数側(<200 cm^{-1})の応答は、上述した単一原子の振動(および探針のフォノン)との相互作用によるラマン散乱に対応しており、高波数側(>500 cm^{-1})のブロードな応答は、電子ラマン散乱もしくは銀のバンド間遷移による発光に帰属される。これは、SERS研究の初期から観測されているSERS信号のバックグラウンドの起源である⁴⁸⁾。このブロードな応答によって、STM接合の局在表面プラズモンに関する情報を得ることが可能である。量子ポイントコンタクトを形成した後、さらに接合の距離を縮めていくと、低波数側の応答は減衰する一方で、高波数側の応答はさらに強くなっていることがわかる。この異なる振舞いの起源についてはまだ完全には理解できていないが、異なるラマン散乱過程に起因していると推測される。

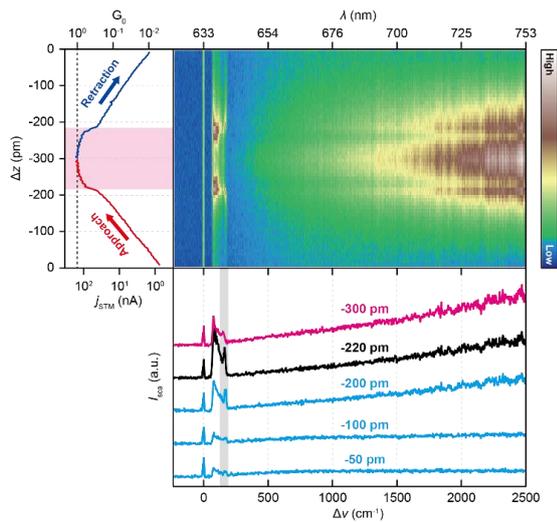


Fig. 6 TERS スペクトルの距離依存性 ($V_{\text{bias}}=0$ V, $\lambda_{\text{ext}}=633$ nm, $P_{\text{ext}}=0.37$ mW/ μm^2 で計測). (左図) 同時に計測した j_{STM} の距離依存性. 量子ポイントコンタクト (QPC) の領域が示されている. (下図) 異なる距離における TERS スペクトル. $\Delta z=0$ は $j_{\text{STM}}=0.1$ nA, $V_{\text{bias}}=1$ V の STM パラメータに相当する. 文献 [45] より.

picocavity の光学応答についてさらなる洞察を得ることを目的として, 時間依存 DFT によって接合内に発生する電場増強 ($|E_{\text{gap}}|_{\text{max}}$) と増強場の有効体積 (V_{eff}) の距離依存性を調べた (これらの定義については文献 [45] を参照). **Fig. 7** は, $|E_{\text{gap}}|_{\text{max}}$ と V_{eff} を Δz_{int} に対してプロットしたグラフで, 量子ポイントコンタクトの形成によって $|E_{\text{gap}}|_{\text{max}}$ と V_{eff} が不連続に変化することが示された. この結果は, STM 接合のプラズモンモードが変化していることを示唆しており, 実験における量子ポイントコンタクト形成前後におけるラマン散乱強度の大きな変化の起源であると考えられる.

1980 年代に行われた SERS の研究で電極表面上に存在する原子スケールの構造がラマン増強効果に重要な役割を果たしている可能性が Otto らによって議論されている^{49), 50)}. STM が開発される以前に, そのような深い洞察を与えていることに筆者は感銘を受けた, その後およそ 40 年間にわたる技術革新により, 我々は原子スケールの光と物質の相互作用を直接調べることができるようになった. 過去の研究を振り返ることも, まだ未解明の現象を見つけることができるかもしれない.

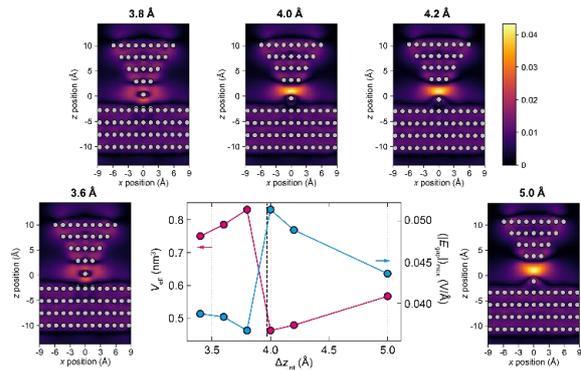


Fig. 7 STM picocavity におけるプラズモン場 (電場増強) の距離依存性の計算結果. グラフには電場増強と有効体積の距離依存性が示されている. 文献 [45] より.

単一分子のラマン分光

表面増強ラマン分光によって, 単一分子の検出 (振動分光) が可能であることは 1997 年に Nie と Emory³¹⁾, および Kneipp ら³²⁾によって報告されている. これらの実験では, 低濃度の分子を含む試料からの SERS に見られる特徴的な blinking 現象 (SERS 信号強度及びピーク位置の時間的な揺動) が観測されており, これが完全な ON/OFF 特性を有すること, 強度が Poisson 分布を示すことから単一分子現象であることが結論付けられている. また, blinking 現象の際に現れる反ストークスラマン散乱の解析から, <1 nm³ の極端な光電場の閉じ込めも明らかになったことは冒頭で述べた¹⁸⁾. この場合, 反ストークスラマン散乱の原因となる振動励起現象 (振動励起状態の占有率) が, 近接場の閉じ込め体積と関係していることを仮定したモデル⁵¹⁾に基づいた議論がされている.

(諸説あるが) 最大で 10^{14} にまで達するラマン散乱の異常増強のメカニズムは, ①局在表面プラズモンの励起によって生じる巨大な電場増強 (電磁氣的増強)⁵²⁾, ②金属表面と吸着分子との間の電子移動による共鳴効果 (化学的増強)⁵³⁾, に分類される. これらのメカニズムは SERS の研究において実験と理論の両面からよく調べられ, 確立されている. 電磁氣的増強は, 金属の種類, 形状, 励起波長などにより異なるが, ナノ粒子間の空隙においては入射光電場の 10^2 – 10^5 である. ラマン散乱では, 入射側と散乱側でほぼ同等の増強を受けるため, 10^4 – 10^{10} のラマン増強が得られることになる. 一方, 化学的増強は 10^2 – 10^4 のラマン増強が得られ, これは分子と金属表面との相互作用に起因する. そのため, 分子や金属の種類は当然ながら, 表面

における分子の結合状態や配向，表面の指数面の違いによっても影響を受ける．picocavityにおける極端な増強効果も基本的にこれらの寄与を含んでいる．電磁気的増強は，光電場が原子スケールの空間へ閉じ込めによって極端に強くなる．化学的増強は，分子と金属原子との結合形成による効果がより明確に観測される．低温 STM に基づく TERS では，これらのメカニズムを詳細に調べることができる．以下では，フラーレン (C_{60}) の単一分子接合で行った TERS の実験⁵⁴⁾を紹介する．

C_{60} の単一分子接合は，Fig. 8 に示すように，STM の分子操作技術を用いて形成した．まず，銀(111)表面上に蒸着した単層 C_{60} の島構造の端から，狙った分子を銀探針の先端に移す．その後，清浄な銀表面へと移動し，そこで C_{60} で修飾された探針を近づけていく．すると，あるところで C_{60} が表面に接触し，分子架橋構造（分子を介した量子ポイントコンタクト）が形成される．この過程を TERS でモニターした結果を Fig. 9 に示している．

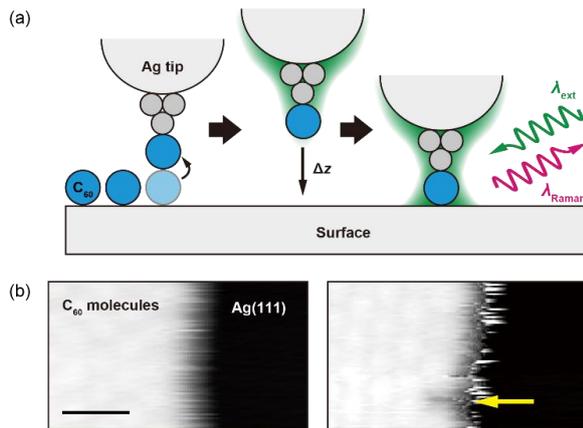


Fig. 8 STM の分子操作による単一 C_{60} 修飾探針と分子架橋構造の形成．(a) 模式図．(b) 単一 C_{60} 分子を探針先端に取り付ける前後の STM 像．矢印で示した位置の分子を探針先端に移した．文献 [54] より．

先ほどの銀原子による量子ポイントコンタクトの場合と同じように，TERS スペクトルとトンネル電流の距離依存性を同時に取得することによって，分子架橋構造の形成についての情報を得ることができる．TERS スペクトルは，トンネル領域では距離が小さくなるにつれて指数関数的に増加するが，分子架橋構造が形成された瞬間に著しく強くなっていることがわかる．また，分子振動のピーク位置が少しだけシフトしていることもわかる．

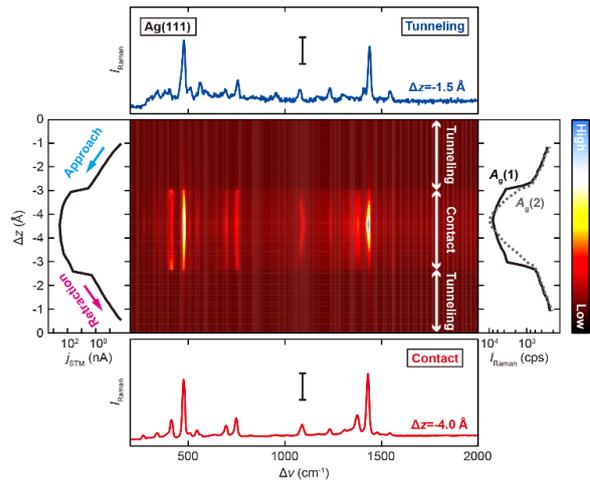


Fig. 9 単一 C_{60} 分子架橋構造を形成する過程をモニターした TERS スペクトル（探針-表面距離依存性）．(左) 同時に測定したトンネル電流．(右) $A_g(1)$ と $A_g(2)$ モードの強度．(上) トンネル領域での TERS スペクトル．(下) 分子点接触領域での TERS スペクトル．文献 [54] より．

トンネル領域におけるラマン散乱強度の指数関数的な増加は，電磁気的増強によるもので STM 接合内の光電場（プラズモン）増強に起因している．一方，分子架橋構造が形成された瞬間に起こる大きなラマン散乱の増強は，化学的増強によるものである．これは，分子架橋構造の形成によって C_{60} が銀表面の電子状態とも混成し，その結果として，電子移動による共鳴効果が強くなっていると解釈される．観測されたラマンピークのシフトは， C_{60} と銀表面の間に電荷移動が生じることに起因しており，分子架橋構造の形成に伴う電子状態の混成と化学的増強を裏付ける結果である．

次に，分子架橋構造におけるジュール加熱を調べた例を紹介する⁵⁵⁾．ジュール加熱は，電流が導体を通るときに電気抵抗によって熱が発生する現象で，量子力学的には電子と格子（原子核）の非弾性散乱による微視的過程が含まれる（これによって電子のエネルギーが格子振動に移り，結果として熱が生じる）．分子架橋構造において，この現象は振動励起状態の占有率変化を引き起こし，これはラマン散乱の反ストークススペクトルで観測することができる．電子と分子振動の非弾性散乱は，非弾性トンネル分光によってよく調べられてきた現象であり⁵⁶⁾，STM と組み合わせることで物質表面に吸着した単一分子の振動分光にも応用されてきた⁵⁷⁾．この手法の原理は，電子がトンネルするときにエネルギーを分子振動に移動させる非弾性過程に基づいている．非弾性トンネル現象は，非平衡開放系

における電子-格子（振動）相互作用を介して振動状態の励起とトンネル電流の変調に繋がるが、非常に複雑な過程であるため⁵⁸⁾、その微視的機構は完全には理解されていない。STMとTERSを組み合わせることで、分子振動の励起を介した非弾性トンネル現象について新しい知見が得られると期待される。

Fig. 10 は、 C_{60} の分子架橋構造で TERS のストークスおよび反ストークススペクトルを測定した結果をまとめている。興味深いことに、分子架橋構造が形成されると非常に強い反ストークス散乱が観測される。実験系の温度は 10 K であるため、熱的に分子の振動励起状態が占有されることはなく、これは STM 接合の局在表面プラズモン励起もしくは分子架橋構造を流れる電子との相互作用によって振動励起（励起状態の占有）が起きていることを示している。

この振動励起現象の微視的機構を調べるために、分子架橋構造で STM のバイアス電圧 (V_{bias}) を掃引し、その際に起こる TERS スペクトルの変化をモニターした。**Fig. 10** の 2 次元プロットは、縦軸がバイアス電圧、横軸がラマンシフト、カラースケールが TERS 強度となっている。バイアス電圧に対して、TERS スペクトルが変化している様子がわかる。**Fig. 10b** は、全対称モードである $A_g(1)$ と $A_g(2)$ に対するストークスおよび反ストークス散乱強度、それらの比をバイアス電圧に対してプロットしたグラフである。ストークス散乱強度は、 $A_g(1)$ モードではバイアス電圧の増加に伴い増加しているが、 $A_g(2)$ では逆に減少している。この振舞いについてはまだ理解されていないが、電子移動による共鳴効果が寄与していると推測している。一方、反ストークス散乱強度はそれぞれのモードで、図中の矢印で示したバイアス電圧の閾値以上でその強度が増加している。ストークスと反ストークス散乱強度の比にも同様の振舞いが見られる。 $A_g(1)$ と $A_g(2)$ モードの閾値電圧を見てみると、それぞれ ~ 60 mV、 ~ 180 mV である。これらのバイアス電圧における電子のエネルギーはそれぞれ、 ~ 480 cm^{-1} 、 ~ 1500 cm^{-1} に相当し、それぞれの振動モードの周波数にほぼ等しいことがわかる。なお、その他の振動モードについても同様の振舞いが観測されている。したがって、この結果は電子と分子振動の非弾的な相互作用を介した振動励起が起きていることを示している。なお、ゼロバイアスにおいても反ストークス散乱のラマンピークが観測されているが、これは STM 接合の局在表面プラズモンによる振動励起と考えられる。

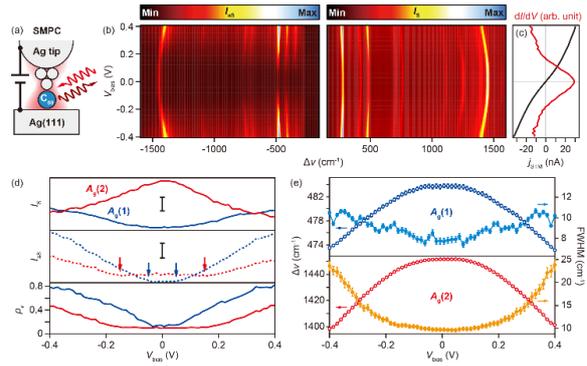


Fig. 10 (a) 実験の模式図。(b) 単一 C_{60} 分子架橋構造における TERS スペクトルのバイアス電圧依存性。ストークス（右）および反ストークス（左）スペクトルを同時に測定している。(c) TERS スペクトルと同時に測定したトンネルスペクトル。(d) $A_g(1)$ および $A_g(2)$ モードのストークス、反ストークス強度とそれらの比をバイアス電圧に対してプロットしたもの。(e) $A_g(1)$ および $A_g(2)$ モードのピーク位置と線幅（半値幅）のバイアス電圧に対する依存性。文献 [55] より。

さらに、分子架橋構造における振動励起は、TERS スペクトルのピーク位置と線幅にも影響を与える。**Fig. 10c** は $A_g(1)$ と $A_g(2)$ モードのピーク位置と線幅をバイアス電圧に対してプロットしている。両方のモードにおいて、ピークの赤方シフトと線幅の増加が観測される。これらの変化は振動励起に伴い、ポテンシャルの非調和性が強くなることに起因しており、分子はかなり高い実効温度を持っていることを示している。ラマンスペクトルのストークス、反ストークス散乱強度の比から系の温度を計算する方法はラマン温度計として知られており、試料と非接触（非侵襲）に温度を計測する手法である、これは、振動準位の占有率がボルツマン分布に従うことを利用している。しかしながら、これはラマン散乱が非共鳴条件で起きていることを前提としている。上述したように、分子架橋構造におけるラマン散乱は、電子移動による共鳴過程（化学的増強）を含んでいることため、その実効温度の解析には TERS スペクトルの温度依存性を測定する必要がある（残念ながら分子架橋構造でこれを行うことは容易ではない）。この点に注意する必要があるが、ボルツマン分布に基づく単純な見積では、およそ 1500 cm^{-1} の $A_g(2)$ モードを熱的に励起する場合には約 2160 K もの温度が必要となる。さらに、ピーク位置の赤方シフトをバルクの C_{60} 試料で測定された遠隔場のラマン分光の結果⁵⁹⁾と比較すると、 C_{60} が分子架橋構造においてバイア

ス電圧を印加した状態では、最大で 2000 K 以上の温度変化が起きていることになる。したがって、単一分子接合においては、電子-格子相互作用を介した振動励起が著しく効率的に起きていると考えられる。一方で、これらの変化は可逆的であり、分子の解離などは起きていない。

TERS の反ストークススペクトル計測は、ナノスケールから原子スケールにおける熱現象を調べることのできるユニークな手法として期待される。そのようなスケールにおいて、熱現象はフォノンが支配的な役割を担っており、局所的な電子-格子相互作用や非調和性の影響が現れる。我々は、2 次元系におけるナノスケールの加熱現象を調べる研究を報告しており⁶⁰、興味のある方はそちらを参照してほしい。

まとめと展望

探針増強近接場分光の最近の展開として、筆者らのグループが行った単一原子・分子のラマン分光について紹介した。SERS 効果の発見からおよそ 40 年、SERS による単一分子のラマン分光からおよそ 15 年を経て、TERS は原子レベルの感度と空間分解能を獲得した。低温 STM と近接場光学の融合は、線形分光だけでなく、様々な非線形分光をナノスケール、さらに原子ス

ケールで行うことを可能にしていくと期待される。これによって、従来の方法では観測・制御することのできなかった光物理・光化学現象がこれからも見つかるはずである。超短パルスレーザーと組み合わせた非線形極微分光では、電子や格子の非平衡ダイナミクスを原子・分子スケールで直接調べることも可能となる。このような挑戦的な研究開発については最近のレビュー論文^{61, 62}にまとめられているので、興味のある方はそちらを参照してほしい。筆者らのグループも最近、10 fs の近赤外パルスレーザーと組み合わせて低次元物質のコヒーレントフォノンをおよそ 2 nm の空間分解能で観測することにも成功している⁶³。これらはまだ発展途上であるが、時空間極限における光と物質の相互作用を調べることのできる技術としてさらに成熟していくと考えている。

謝辞

本研究は、Fritz Haber Institute の Martin Wolf 教授, Shuyi Liu 博士, Borja Cirera 博士, Max Planck Institute for Structure and Dynamics の Angel Rubio 教授, Franco P. Bonafe 博士, Heiko Appel 博士, Mariana Rossi 博士との共同研究です。この場を借りてお礼を申し上げます。

参考文献

¹ A. Sommerfeld, Über die Ausbreitung der Wellen in der drahtlosen Telegraphie. *annalen der physik* **333**, 665-736 (1909).

² S. F. Becker, M. Esmann, K. Yoo, P. Gross, R. Vogelgesang, N. Park, C. Lienau, Gap-Plasmon-Enhanced Nanofocusing Near-Field Microscopy. *ACS Photonics* **3**, 223-232 (2016).

³ W. Zhu, R. Esteban, A. G. Borisov, J. J. Baumberg, P. Nordlander, H. J. Lezec, J. Aizpurua, K. B. Crozier, Quantum mechanical effects in plasmonic structures with subnanometre gaps. *Nat. Commun.* **7**, 11495 (2016).

⁴ M. Urbietta, M. Barbry, Y. Zhang, P. Koval, D. Sánchez-Portal, O. Zabala, J. Aizpurua, Atomic-Scale Lightning Rod Effect in Plasmonic Picocavities: A Classical View to a Quantum Effect. *ACS Nano* **12**, 585-595 (2018).

⁵ E. H. Synge, XXXVIII. A suggested method for extending microscopic resolution into the ultra-microscopic region. *Philos. Mag.* **6**, 356-362 (1928).

⁶ E. A. Ash, G. Nicholls, Super-resolution Aperture Scanning Microwave Microscope. *Nature* **237**, 510-512 (1972).

⁷ D. W. Pohl, W. Denk, M. Lanz, Optical stethoscopy: Image recording with resolution $\lambda/20$. *Appl. Phys. Lett.* **44**, 651-653 (1984).

⁸ E. Betzig, J. K. Trautman, T. D. Harris, J. S. Weiner, R. L. Kostelak, Breaking the Diffraction Barrier: Optical Microscopy on a Nanometric Scale. *Science* **251**, 1468-1470 (1991).

⁹ E. Betzig, J. K. Trautman, Near-Field Optics: Microscopy, Spectroscopy, and Surface Modification Beyond the Diffraction Limit. *Science* **257**, 189 (1992).

¹⁰ S. Jiang, N. Tomita, H. Ohsawa, M. Ohtsu, A Photon Scanning Tunneling Microscope Using an AlGaAs Laser. *Jpn. J. Appl. Phys.* **30**, 2107 (1991).

¹¹ T. Nakano, S. Kawata, Infrared evanescent-field scanning microscope using CO₂ laser for reflectance measurement. *Optik* **94**, 159-162 (1993).

¹² E. Betzig, J. K. Trautman, R. Wolfe, E. M. Gyorgy, P. L. Finn, M. H. Kryder, C.-H. Chang, Near-field magneto-optics and high density data storage. *Appl. Phys. Lett.* **61**, 142-144 (1992).

¹³ M. Rudman, A. Lewis, A. Mallul, V. Haviv, I. Turovets, A. Shchemelinin, I. Nebenzahl, Near-field subwavelength micropattern generation: Pipette guided argon fluoride excimer laser microfabrication. *J. Appl. Phys.* **72**, 4379-4383 (1992).

¹⁴ H. Böckmann, S. Gawinkowski, J. Waluk, M. B. Raschke, M. Wolf, T. Kumagai, Near-Field Enhanced Photochemistry of Single Molecules in a Scanning Tunneling Microscope Junction. *Nano Lett.* **18**, 152-157 (2018).

-
- ¹⁵ H. Böckmann, M. Müller, A. Hammud, M.-G. Willinger, M. Pszozna, J. Waluk, M. Wolf, T. Kumagai, Near-Field Spectral Response of Optically Excited Scanning Tunneling Microscope Junctions Probed by Single-Molecule Action Spectroscopy. *J. Phys. Chem. Lett.* **10**, 2068-2074 (2019).
- ¹⁶ C. Lin, K. Ikeda, Y. Shiota, K. Yoshizawa, T. Kumagai, Real-space observation of far-and near-field-induced photolysis of molecular oxygen on an Ag (110) surface by visible light. *J. Chem. Phys.* **151**, 144705 (2019).
- ¹⁷ R. Zhang, Y. Zhang, Z. C. Dong, S. Jiang, C. Zhang, L. G. Chen, L. Zhang, Y. Liao, J. Aizpurua, Y. Luo, J. L. Yang, J. G. Hou, Chemical mapping of a single molecule by plasmon-enhanced Raman scattering. *Nature* **498**, 82-86 (2013).
- ¹⁸ F. Benz, M. K. Schmidt, A. Dreismann, R. Chikkaraddy, Y. Zhang, A. Demetriadou, C. Carnegie, H. Ohadi, B. de Nijs, R. Esteban, J. Aizpurua, J. J. Baumberg, Single-molecule optomechanics in “picocavities”. *Science* **354**, 726-729 (2016).
- ¹⁹ J. Lee, K. T. Crampton, N. Tallarida, V. A. Apkarian, Visualizing vibrational normal modes of a single molecule with atomically confined light. *Nature* **568**, 78-82 (2019)
- ²⁰ Y. Zhang, B. Yang, A. Ghafoor, Y. Zhang, Y.-F. Zhang, R.-P. Wang, J.-L. Yang, Y. Luo, Z.-C. Dong, J. G. Hou, Visually Constructing the Chemical Structure of a Single Molecule by Scanning Raman Picoscopy. *Natl. Sci. Rev.* **6**, 1169-1175 (2019).
- ²¹ M. Barbry, P. Koval, F. Marchesin, R. Esteban, A. G. Borisov, J. Aizpurua, D. Sánchez-Portal, Atomistic Near-Field Nanoplasmonics: Reaching Atomic-Scale Resolution in Nanooptics. *Nano Lett.* **15**, 3410-3419 (2015).
- ²² J. J. Baumberg, Picocavities: a Primer. *Nano Lett.* **22**, 5859-5865 (2022).
- ²³ Ch. V. Raman, K. S. Krishnan. A New Type of Secondary Radiation. *Nature* **121**, 501-502 (1928).
- ²⁴ A. Smekal, Zur Quantentheorie der Dispersion. *Naturwissenschaften*, **11**, 873-875 (1923).
- ²⁵ D. A. Long, “*The Raman Effect: A Unified Treatment of the Theory of Raman Scattering by Molecules*,” Wiley (2002).
- ²⁶ D. L. Jeanmaire and R. P. Van Duyne, Surface Raman Spectroscopy Part I. Heterocyclic, Aromatic, and Aliphatic Amines Adsorbed on the Anodized Silver Electrode. *J. Electroanal. Chem.* **84**, 1-20 (1977).
- ²⁷ M. G. Albrecht, J. A. Creighton, Anomalously intense Raman spectra of pyridine at a silver electrode. *J. Am. Chem. Soc.* **99**, 5215-5217 (1977).
- ²⁸ M. Fleischmann, P. J. Hendra, A. J. McQuillan, Raman spectra of pyridine adsorbed at a silver electrode. *Chem. Phys. Lett.* **26**, 163-166 (1974).
- ²⁹ J. A. Creighton, C. G. Blatchford, M. G. Albrecht, Plasma resonance enhancement of Raman scattering by pyridine adsorbed on silver or gold sol particles of size comparable to the excitation wavelength. *J. Chem. Soc., Faraday Trans. 2*, **75**, 790 (1979).
- ³⁰ H. Ueba, H. Yamada (Editors), “*Proceedings of the International Symposium on Spectroscopic Studies of Adsorbates on Solid Surfaces*,” (1985).
- ³¹ S. Nie, S. R. Emory, Probing Single Molecules and Single Nanoparticles by Surface-Enhanced Raman Scattering. *Science* **275**, 1102-1106 (1997).
- ³² K. Kneipp, Y. Wang, H. Kneipp, L. T. Perelman, I. Itzkan, R. R. Dasari, M. S. Feld, Single Molecule Detection Using Surface-Enhanced Raman Scattering (SERS). *Phys. Rev. Lett.* **78**, 1667 (1997).
- ³³ N. Chen, T.-H. Xiao, Z. Luo, Y. Kitahama, K. Hiramatsu, N. Kishimoto, T. Itoh, Z. Cheng, K. Goda, Porous carbon nanowire array for surface-enhanced Raman spectroscopy. *Nat. Commun.* **11**, 4772 (2020).
- ³⁴ M. S. Anderson, Locally enhanced Raman spectroscopy with an atomic force microscope. *Appl. Phys. Lett.* **76**, 3130 (2000).
- ³⁵ N. Hayazawa, Y. Inouye, Z. Sekkat, S. Kawata, Metallized tip amplification of near-field Raman scattering. *Opt. Commun.* **183**, 333-336 (2000).
- ³⁶ R. M. Stöckle, Y. D. Suh, V. Deckert, R. Zenobi, Nanoscale chemical analysis by tip-enhanced Raman spectroscopy. *Chem. Phys. Lett.* **318**, 131-136 (2000).
- ³⁷ J. Steidtner, B. Pettinger, Tip-Enhanced Raman Spectroscopy and Microscopy on Single Dye Molecules with 15 nm Resolution. *Phys. Rev. Lett.* **100**, 236101 (2008).
- ³⁸ R. Zhang, Y. Zhang, Z. C. Dong, S. Jiang, C. Zhang, L. G. Chen, L. Zhang, Y. Liao, J. Aizpurua, Y. Luo, J. L. Yang, J. G. Hou, Chemical mapping of a single molecule by plasmon-enhanced Raman scattering. *Nature* **498**, 82-86 (2013).
- ³⁹ B. Yang, G. Chen, A. Ghafoor, Y. Zhang, Y. Zhang, Y. Zhang, Y. Luo, J. Yang, V. Sandoghdar, J. Aizpurua, Z. Dong, J. G. Hou, Sub-nanometre resolution in single-molecule photoluminescence imaging. *Nat. Photon.* **14**, 693-699 (2020).
- ⁴⁰ 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, Single-molecule laser nanospectroscopy with micro-electron volt energy resolution. *Science* **373**, 95-98 (2021).
- ⁴¹ B. Pettinger, B. Ren, G. Picardi, R. Schuster, G. Ertl, Nanoscale Probing of Adsorbed Species by Tip-Enhanced Raman Spectroscopy. *Phys. Rev. Lett.* **92**, 096101 (2004).
- ⁴² J. K. Gimzewski, B. Reihl, J. H. Coombs, R. R. Schlittler, Photon emission with the scanning tunneling microscope, *Zeitschrift für Physik B Condensed Matter* **72**, 497-501 (1998).
- ⁴³ H. Böckmann, S. Liu, M. Müller, A. Hammud, M. Wolf, T. Kumagai, Near-field manipulation in a scanning tunneling microscope junction with plasmonic Fabry-Pérot tips. *Nano Lett.* **19**, 3597-3602 (2019).
- ⁴⁴ P. B. Johnson, R. W. Christy, Optical Constants of the Noble Metals. *Phys. Rev. B*, **6**, 4370-4379 (1972).

-
- ⁴⁵ S. Liu, F. P. Bonafe, H. Appel, A. Rubio, M. Wolf, T. Kumagai, Inelastic light scattering in the vicinity of a single-atom quantum point contact in a plasmonic picocavity. *ACS Nano* **17**, 10172-10180 (2023).
- ⁴⁶ L. Limot, J. Kröger, R. Berndt, A. Garcia-Lekue, W. A. Hofer, Atom Transfer and Single-Atom Contacts. *Phys. Rev. Lett.* **94**, 126102 (2005).
- ⁴⁷ I. Pockrand, A. Otto, Surface enhanced Raman scattering (SERS): Annealing the silver substrate. *Solid State Commun.* **38** 1159-1163 (1981).
- ⁴⁸ S. Mahajan, R. M. Cole, J. D. Speed, S. H. Pelfrey, A. E. Russell, P. N. Bartlett, S. M. Barnett, J. J. Baumberg, Understanding the Surface-Enhanced Raman Spectroscopy “Background”. *J. Phys. Chem. C* **114**, 7242-7250 (2010).
- ⁴⁹ J. Billmann, G. Kovacs, A. Otto, Surface roughness induced electronic Raman scattering. *Surf. Sci.* **92**, 153 (1980).
- ⁵⁰ A. Otto, J. Billmann, J. Eickmans, U. Ertürk, C. Pettenkofer, The “adatom model” of SERS (Surface Enhanced Raman Scattering): The present status. *Surf. Sci.* **138**, 319-338 (1984).
- ⁵¹ M. K. Schmidt, R. Esteban, A. González-Tudela, G. Giedke, J. Aizpurua*Quantum Mechanical Description of Raman Scattering from Molecules in Plasmonic Cavities. *ACS Nano* **10**, 6291-6298 (2016).
- ⁵² S.-Y. Ding, E.-M. You, Z.-Q. Tian, M. Moskovits, Electromagnetic theories of surface-enhanced Raman spectroscopy, *Chem. Soc. Rev.* **46**, 4042-4076 (2017)
- ⁵³ R. Chen, L. Jensen, Interpreting chemical enhancements of surface-enhanced Raman scattering, *Chem. Phys. Rev.* **4**, 021305 (2023).
- ⁵⁴ B. Cirera, Y. Litman, C. Lin, A. Akkoush, A. Hammud, M. Wolf, M. Rossi, T. Kumagai, Charge transfer-mediated dramatic enhancement of Raman scattering upon molecular point contact formation. *Nano Lett.* **22**, 2170-2176 (2022).
- ⁵⁵ B. Cirera, M. Wolf, T. Kumagai, Joule Heating in Single-Molecule Point Contacts Studied by Tip-Enhanced Raman Spectroscopy. *ACS Nano* **16**, 16443-16451 (2022).
- ⁵⁶ J. Lambe, R.C. Jaklevic, Molecular Vibration Spectra by Inelastic Electron Tunneling. *Phys. Rev.* **165**, 821-832 (1968).
- ⁵⁷ B. C. Stipe, M. A. Rezari, W. Ho, Single-Molecule Vibrational Spectroscopy and Microscopy. *Science* **280**, 1732-1735 (1998).
- ⁵⁸ M. Takashi, T. Sergei, H. Ueba, Spectral features of inelastic electron transport via a localized state. *Phys. Rev. B.* **68**, 205406 (2003).
- ⁵⁹ A. V. Talyzin, A. Dzwilewski, T. Wågberg, Temperature dependence of C₆₀ Raman spectra up to 840 K. *Solid State Commun.* **140**, 178-181 (2006).
- ⁶⁰ S. Liu, M. Wolf, T. Kumagai, Nanoscale heating of an ultrathin oxide film studied by tip-enhanced Raman spectroscopy, *Phys. Rev. Lett.* **128**, 206803 (2022).
- ⁶¹ M. Müller, Imaging surfaces at the space-time limit: New perspectives of time-resolved scanning tunneling microscopy for ultrafast surface science. *Prog. Surf. Sci.* **99**, 100727 (2024).
- ⁶² L. Bi, K. Liang, G. Czap, H. Wang, K. Yang, S. Li, Recent progress in probing atomic and molecular quantum coherence with scanning tunneling microscopy. *Prog. Surf. Sci.* **98**, 100696 (2023).
- ⁶³ S. Liu, A. Hammud, I. Hamada, M. Wolf, M. Müller, T. Kumagai, Nanoscale coherent phonon spectroscopy. *Sci. Adv.* **8**, eabq5682 (2022).