

令和 3 年 6 月 21 日現在

機関番号：32508

研究種目：基盤研究(C) (一般)

研究期間：2018～2020

課題番号：18K05042

研究課題名(和文) ホットキャリア生成機構の理解に基づくプラズモンケミストリーの深化

研究課題名(英文) Plasmon chemistry based on a proper understanding of hot carrier generation mechanism

研究代表者

安池 智一 (Yasuike, Tomokazu)

放送大学・教養学部・教授

研究者番号：10419856

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 3,000,000円

研究成果の概要(和文)：プラズモン物質は多数の電子正孔対のコヒーレントな重ね合わせ状態として強い光学応答を示す。本研究では、コヒーレンスが失われて生じるホットキャリアの各種化学素過程への利用が進む状況に鑑み、ホットキャリア生成機構の解析を行った。その結果、単一原子スケールの微細構造を導入した物質界面が平衡状態から著しく外れたエネルギー分布を持つキャリアを生成することが明らかとなり、単一原子層構造がホットキャリア特有の反応を実現する反応場として最適であることを見いだした。また、短パルス励起によれば電子正孔対の空間分布の制御ができることも明らかとなり、プラズモンケミストリーにおける反応系構築の指針を確立することができた。

研究成果の学術的意義や社会的意義

プラズモン励起の研究は、これまで物質近傍に形成される強い近接場の利用にその主眼があったが、励起時に生成される高エネルギー電子正孔対の物質・エネルギー変換過程への応用にも注目が集まっている。本研究では、電子正孔対の生成過程の解析により、物質界面に導入した単一原子層が高エネルギー電子正孔対の生成効率を著しく増大させることを明らかにした。本研究で得られた設計指針によって、高効率な光電変換・人工光合成を可能とするプラズモン反応系の合理的構築が大きく進展するものと期待できる。

研究成果の概要(英文)：Plasmonic materials exhibit a strong optical response as a coherent superposition of many electron-hole pairs. In this study, we analyzed the mechanism of hot-carrier generation in view of the increasing use of hot-carriers generated by the loss of coherence in various elementary chemical processes. As a result, we found that a material interface with an atomically-thin generates carriers with an energy distribution significantly deviating from the equilibrium state, and that the single-atom layer structure is the most suitable reaction field for realizing reactions specific to hot carriers. In addition, it was found that the spatial distribution of electron-hole pairs can be controlled by short pulse excitation, which provides a guideline for the design of reactions in plasmon chemistry.

研究分野：物理化学

キーワード：プラズモン 単一原子層 ホットキャリア 非エルミート系 電子ダイナミクス

## 1. 研究開始当初の背景

金属ナノ構造体は、プラズモン励起と呼ばれる自由電子の集団運動を有し、その励起の集団性に起因する強い光学応答を示す。このため、金属ナノ構造体はプラズモン励起に対応するエネルギーの光子を高感度で吸収し、その結果生じた振動電気双極子は構造体近傍に強い近接場を発生する。このナノ構造体近傍に誘起された強い電磁場は近年、プラズモン増強ラマン分光をはじめとする単一分子の分光手法やイメージング手法、太陽電池の増感などへ広く利用されている。

ナノ構造体に誘起された電子の集団運動は、無数の電子正孔対のコヒーレントな運動であるが、電子間相互作用による振動位相の乱雑化によって、電磁波の放出による減衰よりも早い時間スケールで減衰することが知られている。位相緩和の結果生じる電子正孔対の状態は“ホットキャリア状態”と呼ばれる熱的な状態である。電場増強の観点から見ると、ホットキャリア状態への緩和は必ずしも望ましくないが、その一方、条件によって数千ケルビンに達するホットキャリアの利用により、通常条件では起こり得ない素過程を誘起できる可能性がある。

事実、研究開始当初において、光電変換、水からの酸素や水素の発生、エタノールからの水素発生など、“プラズモンケミストリー”の可能性を示唆するいくつかの研究が報告されつつあり、また、本研究代表者も実験家との共同研究 [Phys. Rev. Lett. **117** (2016) 186101] によって、CO/Cu(100)系の短パルス励起によって生じる 5000 K の熱電子が特異なモード依存性を持つ特徴的な反応を誘起することを報告していた。しかしながら、反応を駆動するキャリアの状態は簡単な 2 温度モデルに基づく現象論的な理解に留まっており、目的の反応を実現しうる反応系構築のためには、より早い時間帯における正確なホットキャリア生成ダイナミクスの理解が必要であるというのが、研究開始当初の背景である。

## 2. 研究の目的

本研究では、金属ナノ構造体のプラズモン励起に伴う電子正孔対ダイナミクスの詳細な解析を行い、その結果に基づいて、高効率な物質・エネルギー変換を可能とする反応系構築の指針を得ることをその目的とする。より具体的には、以下の解析を実行することで、この目的を達成する。

- (1) 単一原子層を含む表面ナノ構造体におけるプラズモン励起の解析
- (2) 金属クラスターのプラズモン励起で生じる電子正孔対の空間分布の解析
- (3) 金属クラスターのプラズモン励起における電子相関の影響の検討

## 3. 研究の方法

- (1) 単一原子層を含む表面ナノ構造体のような半無限系の取り扱いには、理論に未開拓な点が多く残っている。光学応答自体の算出については Liebsch によって確立された計算アルゴリズムが利用可能であるが、散乱状態に基づくアルゴリズムは電子正孔対の詳細な解析に向かない。本研究では、吸収ポテンシャルの導入によって半無限系を同等の局在非エルミート系の問題に帰着させ、表面状態のコンパクトな表現に基づく電子正孔対の解析を行う。
- (2) 金属クラスターのプラズモン励起に伴う遷移密度分布の解析によって、電子正孔対の空間分布を明らかにし、より適切な空間分布を持つキャリアの生成条件を探る。
- (3) プラズモン励起の解析は多くの場合に一電子励起の範囲内で調べられるが、当然のことながら電子相関の影響を受ける。電子相関を含むプラズモン励起波動関数のサウレス表示によって物理的な描像を明らかにし、適切な励起条件の検討を行う。

## 4. 研究成果

- (1) Ir(111)表面上に形成された Cs/graphene/Cs, K/graphene/K や K/hBN/K などの単一原子層からなる多層構造は、著しく強い光学応答を示す特徴的な表面ナノ構造体である。本研究で新たに開発した計算コードを用いて、ジェリウムモデルとして表現したこれらの系の光学応答を計算したところ、実験と同様、著しく強く幅の狭い光吸収を示すことが明らかとなった [図 1(a)]。アルカリ金属の種類や間に挟む 2 次元物質を変えても普遍的に存在することから、単一原子層からなるこのような多層構造を持つ表面ナノ構造体の構築は、強い光学応答を示す上で本質的であることが分かる。励起のピークエネルギーに対する誘起電荷密度を、同等の局在非エルミート系の一電子状態に射影することで、電子正孔対の特徴を明らかにすることができる。電子正孔対のエネルギー分布マップ [図 1(b)] を見ると、この励起が数多くの電子正孔対から構成されるプラズモン励起であることが一目瞭

然である。また、電子正孔対分布が横軸方向に局在していることから、正孔は特定の状態を取っていることが分かる。対応する一電子波動関数の解析から、プラズモン励起に寄与するこの特定の正孔状態は最表面のCsに局在した表面状態であることが分かった。この状態はグラフェンによって内部波動関数と分離されることで長寿命となり、プラズモン励起のピーク幅も狭くなっているのだと解釈できる。一方、電子正孔対分布が縦軸方向には広く分布していることから、高エネルギー電子が存在することが分かる。バルクプラズモンや表面プラズモンに比べても著しく高いエネルギーを持った励起電子の存在は、近傍の化学種への高い電子注入能を示すことが期待でき、高効率な物質・エネルギー変換を可能とする反応系としてこの種の表面ナノ構造体が有用であることを強く示唆する [Phys. Rev. Lett. **125** (2020) 126802]。

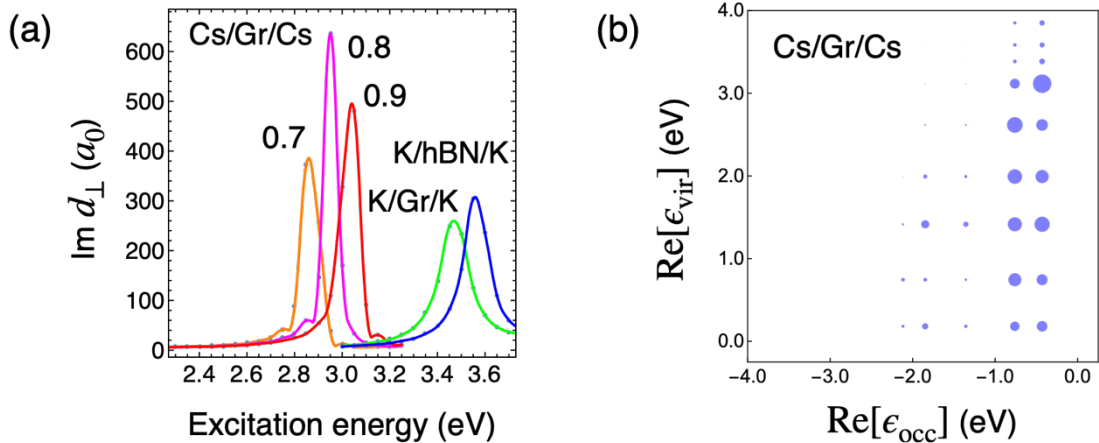
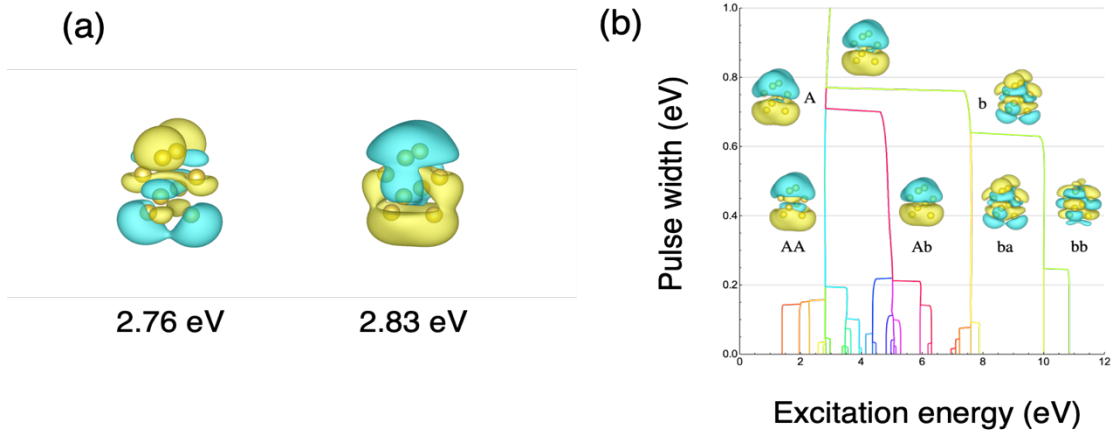


図 1. 表面多層ナノ構造体の光学応答 (a) および電子正孔対エネルギー分布 (b)

- (2) 金属クラスター $\text{Na}_n$  および  $\text{Ag}_n$  ( $n = 8, 20, 40, 55$ )のプラズモン励起に伴う遷移密度分布を求めることで、電子正孔対の空間分布の解析を行なった。図 2(a)は Na の 8 量体の最も強い 2 つの遷移に対応する励起状態への遷移密度分布で、状態ごとの特徴を持った電子正



孔対分布を示している。8 量体は球状の幾何構造を持っているのに対して、状態ごとの電子正孔対分布は複雑な形状を示している。このことは、反応系の構築にあたって系が望みのキャリア分布を持つかどうかは常にシミュレーションでの検討を要するということを意味してしまう。この問題を回避するために、励起光パルス幅による電子正孔対分布の制御の可能性を検討した。図 2(b)に示したのは、励起パルス幅を変えた際に見られる電子正孔対分布の変化である。これを見ると、0.8 eV 以上の広いパルス幅を持つ光を照射した場合に、電子正孔対分布はクラスター全体に広がる双極型分布になることが分かる。このことは元素や構造によらず一般的な傾向で、クラスターの幾何構造さえ分かれば電子正孔対の分布が分かることを意味し、電子正孔対の空間分布を制御した反応系の構築を容易にする発見である。

- (3) 金属クラスターに対して電子相関を含むプラズモン励起波動関数を求め、サウレス表示のプロケ擬固有関数におけるサウレスパラメータの時間発展を通じて電子正孔対ダイナミクスを解析した。その結果、光の強度がある閾値よりも弱い場合には電子相関によって電子が避け合うことでプラズモン励起が抑制されることが判明した。一方で、大きなクラスターではこの閾値が下がることが示され、このこともプラズモンを利用した反応系構築に有用な知見である [Phys. Rev. A **98** (2018) 053436]。

## 5. 主な発表論文等

〔雑誌論文〕 計4件（うち査読付論文 4件/うち国際共著 3件/うちオープンアクセス 0件）

1. 著者名 Shunsuke Tanaka, Tatsuya Yoshida, Kazuya Watanabe, Yoshiyasu Matsumoto, Tomokazu Yasuike, Marin Petrovic, and Marko Kralj	4. 巻 125
2. 論文標題 Linewidth Narrowing with Ultimate Confinement of an Alkali Multipole Plasmon by Modifying Surface Electronic Wave Functions with Two-Dimensional Materials	5. 発行年 2020年
3. 雑誌名 Physical Review Letters	6. 最初と最後の頁 126802-1,6
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1103/PhysRevLett.125.126802	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 該当する
1. 著者名 Qi Wei, Sabre Kais, Tomokazu Yasuike, Dudley Herschbach	4. 巻 115
2. 論文標題 Pendular alignment and strong chemical binding are induced in helium dimer molecules by intense laser fields	5. 発行年 2018年
3. 雑誌名 Proceedings of the National Academy of Sciences	6. 最初と最後の頁 E9058, E9060
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1073/pnas.1810102115	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 該当する
1. 著者名 Kiyohiko Someda, Tomokazu Yasuike	4. 巻 98
2. 論文標題 Dynamics of electrons in plasmonic excitation of ring-shaped Na clusters	5. 発行年 2018年
3. 雑誌名 Physical Review A	6. 最初と最後の頁 053436/1,11
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1103/PhysRevA.98.053436	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -
1. 著者名 Fumitaka Mafune, Kohei Koyama, Toshiaki Nagata, Satoshi Kudoh, Tomokazu Yasuike, Ken Miyajima, Douwe M. M. Huitema, Valeriy Chernyy, Joost M. Bakker	4. 巻 123
2. 論文標題 Structures of Rhodium Oxide Cluster Cations Rh70m+ (m = 4 - 7, 12, 14) Revealed by Infrared Multiple Photon Dissociation Spectroscopy	5. 発行年 2019年
3. 雑誌名 Journal of Physical Chemistry C	6. 最初と最後の頁 5964, 5971
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1021/acs.jpcc.8b11068	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 該当する

〔学会発表〕 計12件（うち招待講演 4件 / うち国際学会 5件）

1. 発表者名 Tomokazu Yasuike
2. 発表標題 On experimental observation methods of a chemical-bond formation in He2 under high-frequency intense laser fields
3. 学会等名 The 6th Quantum Science Symposium in ICCMSE2020, Greece (online) (招待講演) (国際学会)
4. 発表年 2020年

1. 発表者名 T. Yasuike
2. 発表標題 Collective electronic motion and electron correlation in plasmonic excitation
3. 学会等名 15th International Conference of Computational Methods in Sciences and Engineering (Rhodes, Greece) (招待講演) (国際学会)
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 安池智一
2. 発表標題 強レーザー場中ヘリウム2量体における化学結合形成の実験的観測について
3. 学会等名 第13回分子科学討論会
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 T. Yasuike
2. 発表標題 Collective electronic motion and electron correlation in plasmonic excitation
3. 学会等名 Taiwan-Japan Workshop on Theoretical Chemistry (IAMS, Taipei) (招待講演) (国際学会)
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 T. Horio, S. Fujimoto, S. Kono, M. Arakawa, T. Yasuie, A. Terasaki
2. 発表標題 Emergence of Plasmonic Behavior in Free Silver Clusters, Ag <sub>N</sub> <sup>+</sup> , Studied by Photofragmentation Spectroscopy in the Size Range up to N = 70
3. 学会等名 Materials Research Meeting 2019 (Yokohama, Japan) (国際学会)
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 A. Terasaki, M. Arakawa, T. Horio, T. Yasuie
2. 発表標題 Size-dependent optical responses of free silver clusters studied by trapped-ion spectroscopy
3. 学会等名 15th DAE-BRNS Biennial Trombay Symposium on Radiation and Photochemistry (Mumbai, India) (国際学会)
4. 発表年 2020年

1. 発表者名 安池智一
2. 発表標題 表面光化学過程と電子ダイナミクスの諸相
3. 学会等名 分子研研究会「光とナノ物質の相互作用：分子科学の未来に向けて」(招待講演)
4. 発表年 2018年

1. 発表者名 染田清彦, 安池 智一
2. 発表標題 プラズモン励起に伴う電子集団運動と電子相関
3. 学会等名 分子科学討論会
4. 発表年 2018年

1. 発表者名 藤本周平, 河野聖, 荒川雅, 安池智一, 寺寄亨
2. 発表標題 TD-DFT計算による銀クラスター正イオンの電子励起における集団性の評価
3. 学会等名 分子科学討論会
4. 発表年 2018年

1. 発表者名 吉田龍矢, 田中駿介, 渡邊一也, 安池智一, 杉本敏樹, 松本吉泰
2. 発表標題 二次元物質とIr(111)の間に層間挿入されたCs単原子層のプラズモン共鳴
3. 学会等名 表面・界面スペクトロスコピー2018
4. 発表年 2018年

1. 発表者名 藤本周平, 河野聖, 荒川雅, 堀尾琢哉, 安池智一, 寺寄亨
2. 発表標題 光吸収による電子の集団励起: 銀クラスター 40-70量体
3. 学会等名 日本化学会第99春季年会
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 安池 智一
2. 発表標題 開放系電子状態理論による界面分子の光誘起非断熱ダイナミクス
3. 学会等名 第9回NTChemワークショップ
4. 発表年 2019年

〔図書〕 計0件

〔産業財産権〕

〔その他〕

-

6. 研究組織

	氏名 (ローマ字氏名) (研究者番号)	所属研究機関・部局・職 (機関番号)	備考
--	---------------------------	-----------------------	----

7. 科研費を使用して開催した国際研究集会

〔国際研究集会〕 計0件

8. 本研究に関連して実施した国際共同研究の実施状況

共同研究相手国	相手方研究機関			
クロアチア	Institute of Physics			
米国	Harvard University	Purdue University	Texas A&M University	
中国	East China Normal University			