

科学研究費助成事業（科学研究費補助金）研究成果報告書

平成25年5月29日現在

機関番号：63903

研究種目：基盤研究（B）

研究期間：2009～2012

課題番号：21350018

研究課題名（和文）近接場光励起による金属表面の局所電子ダイナミクスの理論

研究課題名（英文）Theory of local-electron dynamics on metal surfaces induced by near-field excitation

研究代表者

信定 克幸（NOBUSADA KATSUYUKI）

分子科学研究所・理論・計算分子科学研究領域・准教授

研究者番号：50290896

研究成果の概要（和文）：近接場光励起による金属表面局所電子ダイナミクスを記述するためのナノ光応答理論とその理論に基づく数値計算手法の開発を行い、ナノ分子構造体における近接場光励起ダイナミクスを明らかにした。また、表面吸着系の電子状態を記述するため、物理的に意味のある外向波境界条件を満たすクラスターモデル理論の開発を行った。クラスターの端における非物理的な反射が起こらず、クラスターサイズに対して殆ど依存せずに吸着系の電子状態を記述することが可能である。

研究成果の概要（英文）：We have developed nano-optical response theory for describing local-electron dynamics on metal surfaces and a computational method based on the theory in an effort to understand near-field excitation dynamics in nano molecular structures. We further developed a simple embedded-cluster model subject to an outgoing-wave boundary condition at the edge of the cluster and investigated adsorbate-surface systems. This open-boundary cluster model is free from artificial waves reflected at the cluster edge, and thus the computed adsorbate properties are almost independent of the model cluster size.

交付決定額

（金額単位：円）

	直接経費	間接経費	合計
2009年度	3,000,000	900,000	3,900,000
2010年度	3,000,000	900,000	3,900,000
2011年度	2,200,000	660,000	2,860,000
2012年度	1,900,000	570,000	2,470,000
年度			
総計	10,100,000	3,030,000	13,130,000

研究分野：化学

科研費の分科・細目：基礎化学、物理化学

キーワード：近接場光・電子ダイナミクス・局所的電子構造・ナノ光応答・量子開放系

1. 研究開始当初の背景

金属表面やナノメートルサイズの金属クラスター表面に分子が吸着した系では、表面と分子の境界領域の局所的な電子構造は、境界周辺の幾何学的構造、金属-分子間の結合様式、吸着分子から表面への電子エネルギーの散逸、境界領域で起こる光応答や化学反応

特性等に関係する極めて重要なものである。このような局所表面領域における電子物性・ダイナミクスの多様性が、結果的に新規物性や機能性発現に至る。実際、最近盛んに進められている量子デバイスの開発において、電極や基盤と分子が接触している領域の表面電子物性・表面電子ダイナミクスを理解

することは必要不可欠である。しかしこのような“局所的電子構造”のミクロレベルでの研究は、実験的にも理論的にもようやく本格的に始まったところである。可視レーザー光の波長より2桁以上小さいこのような局所領域の情報を引き出すためには、可視光の回折限界を超える光源が必要であること、局所表面領域に適用可能な光応答理論の開発が不十分であることが大きな理由である。また、吸着分子と金属の間で常に電子エネルギーの散逸が起こっており、このことが表面電子物性・ダイナミクスを理解を難しくしている。そこで、当該研究課題においては、表面の局所的電子構造が生み出す新規電子物性及び電子・核ダイナミクスを理解するための理論開発及びその数値計算的研究への展開を提案するに至った。

2. 研究の目的

研究の背景に記載した状況を踏まえ当該研究では、金属表面吸着分子系を主たる対象として局所的電子構造と電子物性・電子ダイナミクスの相関を理論的に明らかにすることを目的とする。具体的には次の3つの課題を設定する。(1) 近接場光を利用した局所表面領域における光学応答理論とその理論に基づく計算手法の開発を行う。(2) 金属表面で起こる電子エネルギー散逸を考慮に入れた非平衡電子状態理論とその理論に基づく数値計算手法の開発を行う。(3) これら理論と数値計算手法を用いて、ナノ構造体の光誘起電子ダイナミクスの研究、光誘起表面電子・核波束ダイナミクスの研究を行う。

3. 研究の方法

研究の目的で列挙したように本研究においては、三つの課題を設定する。(1)の課題においては、数 nm 以下の領域で局所的に起こる表面電子ダイナミクスを記述する必要があり、近接場光を使った光学応答を考える。複数の銀ナノ粒子や量子ドットを整列した系に可視レーザー光を照射すると、近接場相互作用を介して隣接する粒子や量子ドットの間でエネルギー移動が生じると考えられている。このメカニズム解明を題材として、局所表面領域での光応答理論の開発を行う。(2)の課題においては、金属表面吸着分子系を対象として、表面で起こる電子エネルギーの散逸を考慮に入れた電子状態理論の開発を行う。吸着分子から表面へ電子エネルギーの移動があることは、分子が共鳴状態にあることを意味するが、このような共鳴状態は、これまで我々が開発してきた複素スケリング法を使って記述することが可能である。(3)の研究課題では、上記した二つの理論

を融合させ、金属表面吸着分子系を対象として、光誘起表面電子・核ダイナミクスの数値シミュレーションの研究に展開する。特に、ナノクラスター間や吸着分子と表面間で起こる近接場相互作用を介したエネルギー移動の機構解明とその制御の研究を行う。また、近接場光励起を用いると、分子の対称性を破った電子的遷移を引き起こすことが可能である。このような電子的励起状態を経由する新しい化学反応を引き起こすための“反応場”を局所表面領域に生成することを試みる。

4. 研究成果

(1) ナノ光応答理論の開発と近接場光励起ダイナミクス

近接場光を使った局所電子励起によるナノクラスターの電子ダイナミクスを取り扱うための理論の開発に成功した。特に電場の空間的非一様性が電子ダイナミクスに多大な影響を与え、双極子近似を仮定した通常の光応答では見られない非線形光学応答や分子の対称性を破った光励起が容易に起こることを明らかにした。また、近接場光による銀ナノ粒子の光応答の計算を行った。近接場光の空間的非一様性を持った電場勾配を利用することにより、銀ナノ粒子に光学的な力を与えることができることを明らかにした。図1は、入射レーザー光のエネルギーに対して銀ナノ粒子に働く光学力(赤実線)をプロットしたものである。入射光エネルギーの関数として光学力が複雑な変化をしていることが分かる。また、光学力のピークが銀ナノ粒子の光吸収(黒破線)の共鳴エネルギーと相関していないことが分かる。これまで幾つかの理論グループによって、光学力の理論計算が簡単な数理モデルで行われてきたが、このような複雑なパターンや共鳴エネルギーと相関しないことは、今回の我々の研究によって明らかにされたことである。

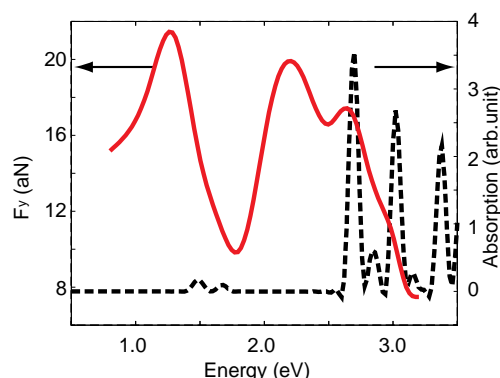


図1

次に、ピラジン-ナトリウムクラスターを対象として表面増強ラマン散乱(SERS)の機構解明を行った。通常、SERSのメカニズム解明においては電場増強の役割が強調される

ことが多いがその本質的理解は十分ではない。ピラジン分子の近傍にナトリウムクラスターが存在すると、ナトリウムクラスターの共鳴電子励起の影響でピラジン分子のラマン散乱の増強が起こることを見出した。このメカニズムに基づけば、通常は弱いラマンスペクトルしか得られない系においても、隣接するクラスターのサイズや化学組成を制御することにより、ラマン散乱の増強を起こすことが可能になる。

(2) 量子開放系クラスターモデル理論の開発と表面吸着系振動核波束ダイナミクス

量子開放系クラスターモデル(OCM)理論の開発を行った。通常のクラスターモデル計算と異なり、我々の量子開放系クラスターモデル理論に基づけば、電子的緩和に伴う寿命を含む励起状態のより正確な非平衡電子状態計算を行うことが可能である。実験グループとも密接に協力し、OCM法をCs/Cu(111)系吸着原子の振動核波束ダイナミクスに適用し、光励起過程のメカニズムの詳細な解析を行った。実験結果とも定性的に良い一致を示し、これまで不明であった光励起ダイナミクスの素過程を明らかにした。図2にその素過程の模式図を示す。共鳴状態への励起によって吸着種の核波束の運動が誘起されるが、超高速の電子移動の結果、連続状態に長時間のコヒーレントな振動が誘起される様子を表す。その際の初期振動位相は、過去に提案されたいずれの誘起機構のものとも異なる。更に、量子開放系クラスター理論を第一原理電子状態計算に実装した。並列化計算を含む効率的数値計算アルゴリズムの導入などにより、実在系表面吸着系に対しても数値計算を実行することが可能となった。また、OCM理論と有限温度密度汎関数理論を融合し、電極反応の解明を行った。

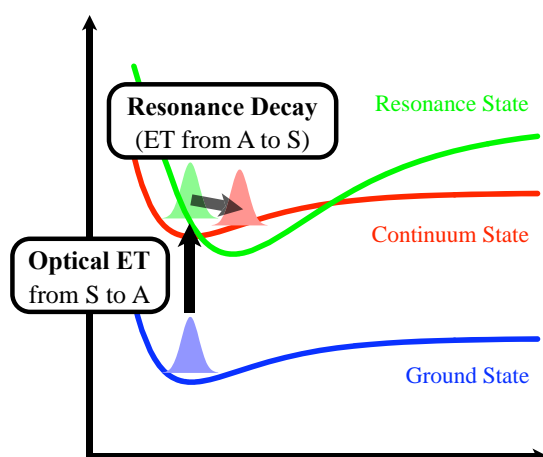


図 2

5. 主な発表論文等

(研究代表者、研究分担者及び連携研究者には下線)

[雑誌論文] (計 13 件)

① T. Yasuike and K. Nobusada, "Raman enhancement by plasmonic excitation of structurally-characterized metal clusters: Au₈, Ag₈, and Cu₈", *Phys. Chem. Chem. Phys.*, 15, 5424-5429 (2013) 査読有 DOI: 10.1039/c3cp44537b

② A. Das, T. Li, K. Nobusada, Q. Zeng, N. L. Rosi and R. Jin, "Total Structure and Optical Properties of a Phosphine/Thiolate-Protected Au₂₄ Nanocluster", *J. Am. Chem. Soc.*, 134, 20286-20289 (2012) 査読有 DOI: 10.1021/ja3101566

③ M. Noda, T. Yasuike, K. Nobusada and M. Hayashi, "Enhanced Raman spectrum of pyrazine with the aid of resonant electron dynamics in a nearby cluster", *Chem. Phys. Lett.*, 550, 52-57 (2012) 査読有 DOI: 10.1016/j.cplett.2012.08.059

④ T. Yasuike and K. Nobusada, "Open-boundary cluster model implemented in first-principles calculations for electronic excited states of an adsorbate-surface system", *Phys. Rev. B*, 84, 245408-1-245408-8 (2011) 査読有 DOI: 10.1103/PhysRevB.84.245408

⑤ Y. Kubota and K. Nobusada, "Exciton-polariton transmission in quantum dot waveguides and a new transmission path due to thermal relaxation", *J. Chem. Phys.*, 134, 044108-1-044108-8 (2011) 査読有 DOI: 10.1063/1.3541821

⑥ T. Iwasa and K. Nobusada, "Near-field-induced optical force on a metal particle and C₆₀: Real-time and real-space electron dynamics simulation", *Phys. Rev. A*, 82, 043411-1-043411-6 (2010) 査読有 DOI: 10.1103/PhysRevA.82.043411

⑦ T. Iwasa and K. Nobusada, "Nonuniform light-matter interaction theory for near-field-induced electron dynamics", *Phys. Rev. A*, 80, 043409-1-043409-11 (2009) 査読有 DOI: 10.1103/PhysRevA.80.043409

[学会発表] (計 38 件)

① 信定克幸, 「ナノ分子構造体における電子・電磁場カップリングダイナミクスの第一原理計算」、第60回応用物理学会春季学術講演会、2013年3月28日、神奈川工科大学

(神奈川県)

② K. Nobusada, "Near-Field Excitation in Nanostructure Arrays: Electron and Electromagnetic Field Fully-Coupled Dynamics", The 2nd Sweden-Japan Workshop on Nanophotonics and Related Technology, June, 19, 2012, Sweden, 招待講演

③ K. Nobusada, "Photoinduced Electron Dynamics in Nanostructures: Nonuniform and Self-Consistent Light-Matter Interactions", The Seventh Congress of the International Society for Theoretical Chemical Physics", September 8, 2011, 早稲田大学(東京都)、招待講演

④ 安池智一、信定克幸、「量子開放系クラスターモデルに基づく金属表面吸着系の第一原理電子励起状態計算」、分子科学会、2010年9月15日、豊中市(大阪府)

⑤ 信定克幸、「ナノ構造体における局所電子励起と機能性発現の分子論」、分子研研究会「プラズモン増強光電場の分子科学研究への展開」、2010年6月18日、岡崎市(愛知県)、招待講演

⑥ 岩佐豪、信定克幸、「1 nm 領域において近接場光が分子に及ぼす力の理論解析」、分子科学会、2009年9月24日、名古屋大学(名古屋)

[図書] (計1件)

① K. Nobusada, "Near-Field Excitation Dynamics in Molecules: Nonuniform Light-Matter Interaction Theory Beyond a Dipole Approximation", Progress in Nanophotonics 2, Chapter 1, pp.1-32, Springer-Verlag (2013)

[その他]

ホームページ等

<http://raphael.ims.ac.jp/>

6. 研究組織

(1) 研究代表者

信定 克幸 (NOBUSADA KATSUYUKI)

分子科学研究所・理論・計算分子科学研究
領域・准教授

研究者番号：50290896

(2) 研究分担者

安池 智一 (YASUIKE TOMOKAZU)

分子科学研究所・理論・計算分子科学研究
領域・助教

研究者番号：10419856

(3) 連携研究者

()

研究者番号：