

## 科学研究費助成事業 研究成果報告書

平成 28 年 5 月 30 日現在

機関番号：32660

研究種目：基盤研究(C) (一般)

研究期間：2013～2015

課題番号：25400409

研究課題名(和文) 時間依存密度汎関数法による励起電子ダイナミクスと電荷移動励起状態の研究

研究課題名(英文) Time-dependent density functional theory of excited electron dynamics and charge transfer excited states

研究代表者

渡辺 一之 (WATANABE, KAZUYUKI)

東京理科大学・理学部・教授

研究者番号：50221685

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 2,300,000円

研究成果の概要(和文)：外場下のナノ構造電子系の励起状態(電子放射と散乱)と電界原子蒸発ダイナミクスを時間依存密度汎関数法で明らかにし、電荷移動励起状態を摂動論により求める方法を提案した。カーボンナノチューブからの電界放出電流分布像に五員環配置に由来する五回対称性と六回対称性を見出した事、二層グラフェンフレーク(GF)のプラズマ振動数を誘電関数から決定するとともに近接場増強の性質を明らかにしたこと、GFの電子散乱計算から原子の周期・局所構造を反映した電子回折像とプラズマ振動を捉えたこと、レーザー電子励起電界蒸発機構をSiクラスターを対象に、非熱的剥離機構を二層ベンゼンを対象に明らかにしたこと、が主な研究成果である。

研究成果の概要(英文)：We studied electron emission from carbon nanotubes (CNT), electron scattering with nanographene (NGF) and field desorption from Si cluster by time-dependent density functional theory simulations (TDDFTS), and charge transfer excited states by perturbation theory calculations. Main results are the following: Field emission microscopy of capped CNT showed five-fold and six-fold symmetries originating from six pentagons on the cap. We determined the plasma frequency of NGF by dielectric function and observed dynamic electric-field enhancement in bilayer NGF. Low-energy electron diffraction patterns and plasma oscillation of NGF have been obtained by TDDFTS of electron wave-packet scattering. Finally, we elucidated the mechanisms of laser-assisted field desorption of Si clusters and photoexfoliation of bilayer benzene molecules, which contribute to understanding elementary processes of laser-assisted atom probe tomography.

研究分野：計算物質物理学

キーワード：時間依存密度汎関数法 電子散乱と電子放出 レーザー刺激電界蒸発 励起電子状態 電子・原子核ダイナミクス ナノプラズモニクス

### 1. 研究開始当初の背景

通常の金属、半導体、絶縁体の基底状態の電子状態とエネルギーバンド構造は密度汎関数理論 (DFT) を基礎にした第一原理計算によって明らかになってきた。DFT は、実験との定量的な比較だけではなく新しい機能を有する物質の設計も可能にしてきた。しかし、非平衡、励起電子過程が本質的な役割を果たす現象を理解するためには、伝統的な DFT による解析は適さなくなった。例として、レーザー励起電子過程、過渡的電子輸送、ナノ表面高速化学反応、フェムト秒、アト秒の光電子放出過程、光励起コヒーレントフォノン生成等の物理現象では、非平衡励起電子が主役を演じている。TDDFT 法はこのような動的電子現象を解析し理解する手法として実績がある。我々のグループでは、波数空間と実空間の実時間 TDDFT 計算と線形応答 TDDFT 計算法のそれぞれのプログラム開発を行い、ナノカーボンからの電界電子放射と光吸収スペクトル、フェムト秒レーザー刺激電子放射、レーザーパルスによる有機分子回転ダイナミクス、グラフェンからの水素脱離の同位体効果、励起状態原子に働く力に関する理論に応用して実績をあげてきた。さらに、非断熱過程を記述する際に本質的な物理量である非断熱結合係数(NAC)を TDDFT 法によって計算する理論、およびリドベルグ励起エネルギーなどを TDDFT 法で高精度に計算出来る修正線形応答理論を構築してきた実績がある。以上の研究実績を踏まえ、3 年の研究期間で実施するテーマを

(1) ナノ表面の電子散乱とイオン散乱の実時間ダイナミクス、(2) 電界電子放射機構と顕微鏡 (FEM) 像シミュレーション、(3) 有機分子電荷移動励起状態の決定について、TDDFT 法を十分に活用した研究を行うこととした。

### 2. 研究の目的

(1) ナノ表面の電子散乱とイオン散乱の実時間ダイナミクス: 入射エネルギーを制御した電子波束をグラフィイト等の原子スケール固体表面に照射することで、低速電子線回折 (LEED) 像と透過型電子線回折 (TEM) 像を求め、表面原子構造と LEED 像、TEM 像の相関を第一原理から明らかにする。さらに、電子照射が表面プラズマ振動を励起する条件を明らかにする。また、イオン照射による表面原子構造の変形、電荷移動、さらに反射係数と電子励起の関係も明らかにする。(2) 電界電子放射機構と顕微鏡 (FEM) 像シミュレーション: 最近のカーボンナノチューブ (CNT) からの FEM 像には CNT 先端の原子構造を映し出しているとされるものがある。第一原理から FEM 像をシミュレートすることによって、実験で得られた原子像の量子力学的起源を解き明かす。(3) 有機分子電荷移動励起状態の決定: TDDFT と修正線形応答理論の組み合わせで有機分子電荷移動励起エネルギー

を高精度且つ高効率に求めることを実現して、官能基の変化や電荷移動の距離と励起エネルギーの相関関係を明らかにする。平成 27 年度には、電子と原子核の相関を含む励起電子ダイナミクス計算手法の開発に向け、波動関数厳密分割理論から導かれる量子古典混合ダイナミクス計算手法のコード開発も目的に加えた。

### 3. 研究の方法

(1) 電子散乱では TDDFT 法を、イオン散乱では TDDFT-MD 法を使ってシミュレーションを行った。フーリエ変換による電気双極子遷移スペクトルと TDDFT 線形応答計算による光吸収スペクトルを使って、ターゲットで発生する電子励起状態の解析を行った。

(2) (1)と同様に TDDFT 法と TDDFT-MD 法を使った。その際、強電界とフェムト秒レーザーを照射することで、電子が放出され原子がイオンとなって蒸発する過程をリアルタイムで追跡した。結果は FEM 像あるいはレーザー刺激アトムプローブトモグラフィ (La-APT) の実験結果と比較した。

(3) 電荷移動励起状態解析では、自己無撞着法 ( $\Delta$ SCF 法) と摂動計算を行った。電子・原子核相関ダイナミクス解析では、波動関数厳密分割理論を用いた。

### 4. 研究成果

ここでは論文発表した 5 件についてそれらの研究成果を報告する。

(1) 電子散乱シミュレーション (発表論文④) グラフェンフレック (GF) (図 1) を基本とした様々なナノグラフェン (欠陥入り、二層、BN フレック) に電子波束を入射させた TDDFT シミュレーションを行い、反射電子強度から低速電子回折 (LEED) 像が得られた。ターゲットを変えて LEED 像を解析したところ、原子配置の局所構造と周期性を反映した LEED 像が得られた。これは、最近の NanoLEED 実験と比較できるものであることがわかった。第一原理計算によって電子回折像をシミュレートしたのはじめての研究である。この電子照射によって、同時にプラズマ振動を励起し電子エネルギー損失分光実験データの一部を再現している可能性があること、透過型電子顕微鏡像 (TEM) が測定され得ること、二次電子放出が捉えられたことから、今後引き続き詳細な解析が必要である。

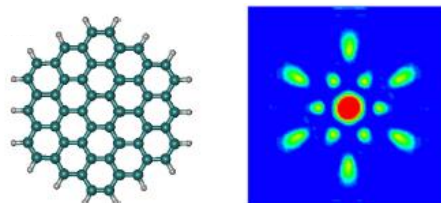


図 1.  $C_{54}H_{18}$  (左) に垂直に 200 eV の入射エネルギーで波束電子を衝突させ、反射電子強度から NanoLEED 像 (右) が得られた。(発表論文④より転載)

(2) カーボンナノチューブ (CNT) の電界電子放射顕微鏡 (FEM) 像 (発表論文⑤) キャップ付 CNT に  $\sim 10$  V/nm 程度の電界を印加し放出された電流から像を作ることで、FEM 像を第一原理から求めた。その結果、像に五員環配置の対称性を反映した五回対称性と六回対称性が明瞭に現れた。(図 2) キャップに水素が吸着した場合、その FEM 像の対称性は消失した。このシミュレーション結果は、実験で観測された FEM 像の解釈と、用いた CNT のキャップ構造あるいは吸着構造の同定あるいは予測が可能であることを示したものである。

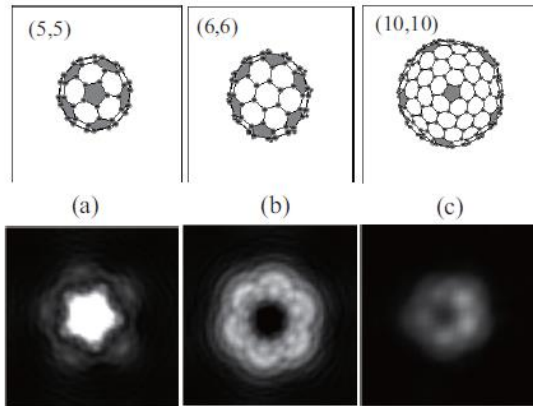


図 2. 3 種類のキャップ付 CNT (上段) と得られた FEM 像 (下段)。五員環の位置がわかるように、影を付けている。五員環の位置の対称性が FEM 像に現れている。電子は五員環周辺から多く放出されていることの証拠である。(発表論文⑤より転載)

(3) レーザー刺激電界蒸発の第一原理計算

(発表論文②) La-APT の動作原理であるレーザー電子励起電界イオン蒸発の電子状態とダイナミクスを  $H_2$  分子と  $Si_4$ 、 $Si_{10}$  の各クラスターを対象に TDDFT-MD 法によって数値解析した。図 3 は、 $Si_4$  からイオン蒸発するための静電界強度とレーザー強度に関する条件を図にしたものである。

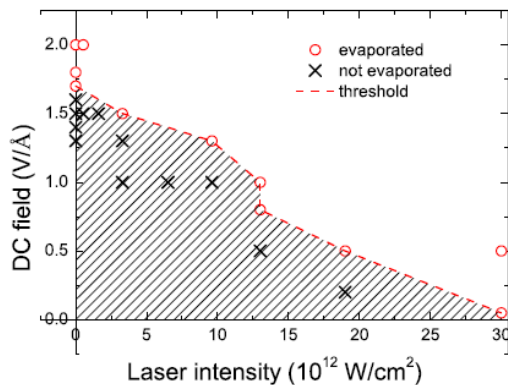


図 3.  $Si_4$  がイオン蒸発するための電界強度 (縦軸) とレーザー強度 (横軸) に関する条件。図右上領域が蒸発領域、下左側領域が非蒸発領域。(発表論文②より転載)

図右上領域が蒸発条件を満たし、下左側領域が蒸発を生じない条件に相当する。この結果は半導体の La-APT の実験結果を説明したはじめての理論研究であり、レーザー場を忠実に考慮したはじめての第一原理解析である。

(4) 電界誘起光層剥離シミュレーション

(発表論文①) グラフェンはグラファイトから機械的な (スコッチテープによる) 剥離法で得られが、効率が良いとは言えず、また欠陥の混入も避けられない。最近フェムト秒レーザーによる光剥離法が第一原理シミュレーションで提案された。本研究では、レーザーの他に強電界を二層ベンゼンに印加する事で非熱的光層剥離を加速させることに成功した。レーザー強度を上げることで剥離は促進されるが、強電界 ( $\sim 20$  v/nm) を印加する事でよりレーザー強度が弱くても剥離することがわかった。今後の継続研究として、La-APT の実験で層剥離過程が生じる可能性を調べる事が重要である。

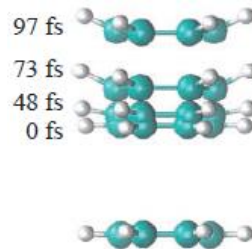


図 4. 強電界とレーザーを二層ベンゼンに印加することで、上側のベンゼンが時間とともに剥離してゆく様子。(発表論文①より転載)

(5) ナノグラフェンプラズモンと電界増強

(発表論文③) GF (図 1 参照、 $C_{54}H_{18}$ 、 $C_{24}H_{12}$ ) の複素誘電関数からプラズマ振動数を決定した。その上で、同じ面内に 2 枚の GF を並べておき、光電場を印加する事による電子振動励起と GF 間の近接場増強の大きさを調べた。その結果、GF 間距離を小さくし印加電界の振動数をプラズマ振動数にすると、電荷

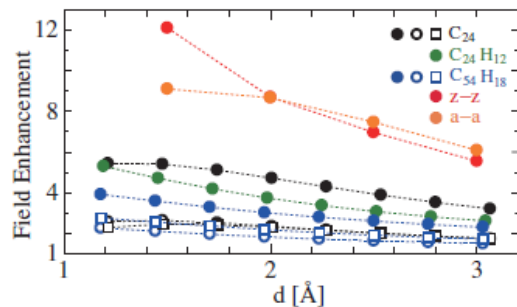


図 5. 電界増強の GF 間距離  $d$  依存性。  $d$  を小さくすると電界増強は増加する。GF の配置と条件を変えた場合の結果。特に、プラズマ振動数の光電場をジグザグ (Z) エッジで向かい合う GF に印加すると近接場増強が最大で、約 12 倍になる。(発表論文③より転載)

振動が増大しかつその結果電界増強が著しく大きくなることを見出した。(図5)

#### 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 5 件)

①K. Uchida, E.P. Silaeva, K. Watanabe; Electrostatic-field-enhanced photoexfoliation of bilayer benzene: A first-principles study, Appl. Phys. Express **9**, 065101-1~4 (2016). 査読有 <http://doi.org/10.7567/APEX.9.065101>

②E.P. Silaeva, K. Uchida, Y. Suzuki, K. Watanabe, Energetics and dynamics of laser-assisted field evaporation: Time-dependent density functional theory simulations, Phys. Rev. B **92**, 155401-1~6 (2015). 査読有 <http://dx.doi.org/10.1103/PhysRevB.92.155401>

③N. Yamamoto, C. Hu, S. Hagiwara, K. Watanabe, Nanoplasmon Dynamics and Field Enhancement of Graphene Flakes by First-principles Simulations, Appl. Phys. Express **8**, 045103-1~4(2015) 査読有 <http://dx.doi.org/10.7567/APEX.8.045103>

④K. Tsubonoya, C. Hu, K. Watanabe, Time-dependent density functional theory simulation of electron wave-packet scattering with nanoflakes, Phys. Rev. B **90**, 035416-1~6(2014). 査読有 <http://dx.doi.org/10.1103/PhysRevB.90.035416>.

⑤C. Hu, R. Mori, K. Watanabe, Patterns of field electron emission from carbon nanotubes: Ab initio simulations by time-dependent density functional theory, JPS Conf. Proc. **1**, 012067-1~4 (2014). 査読有 <http://dx.doi.org/10.7566/JPSCP.1.012067>

[学会発表] (計 38 件中 10 件抜粋)

①K. Uchida, E.P. Silaeva, Y. Suzuki, K. Watanabe, First-Principles Calculations of Field Evaporation Dynamics in High Electrostatic and Laser Fields, The 18<sup>th</sup> Asian Workshop on First-Principles Electronic Structure Calculations, 2015. 11.10, Institute of Solid State Physics, the University of Tokyo, Kashiwa, Japan.

②Y. Suzuki, K. Watanabe, A. Abedi, F. Agostini, S.K. Min, N.T. Maitra, E.K.U. Gross, Towards Mixed Quantum-Classical Dynamics Method for Strong Field Processes: The Exact Factorization Approach, The 18<sup>th</sup> Asian Workshop on First-Principles Electronic Structure Calculations, 2015. 11.10, Institute of

Solid State Physics, the University of Tokyo, Kashiwa, Japan.

③K. Watanabe, Y. Ueda, Y. Suzuki, Electron Scattering and Secondary Electron Emission of Multilayer Graphene by Time-Dependent Density Functional Simulation, Psi-k 2015 Conference, 2015.9.8, San Sebastian-Krusaal Congress Centre, Spain.

④E.P. Silaeva, K. Uchida, K. Watanabe, M.L. Karahka, H.J. Kreuzer, A. Vella, Laser-matter interaction in ultra high DC fields: first-principles calculations, International Conference on Laser Ablation, 2015.8.31, Pullman Cairns International Hotel, Cairns, Australia

⑤C. Hu, T. Higuchi, Y. Ueda, K. Tsubonoya, K. Watanabe, First-principles simulation of electron emission and scattering at nanoscale (invited), Materials Science Forum, 2014.12.29, School of Materials Science and Engineering, Tsinghua University (Beijing), China.

⑥樋口大志、打木大介、上田純裕、坪野谷啓介、胡春平、渡辺一之、時間依存密度汎関数法のナノスケール電子放射と電子回折への応用(招待講演)、物性研究所計算物質科学研究センター第4回シンポジウム&物性研究所スーパーコンピュータ共同利用報告会、2014.11.13、東京大学柏キャンパス、物性研究所

⑦N. Yamamoto, S. Hagiwara, C. Hu, K. Watanabe, Nanoplasmon Dynamics and Field Enhancement of Graphene Flake by First-Principles Simulations, The 7<sup>th</sup> International Symposium on Surface Science, 2014.11.4、Shimane Prefectural Convention Center (Matsue), Shimane, Japan.

⑧M. Shimada, C. Hu, K. Watanabe, DFT study on charge-transfer excited states by a perturbation approach: A planewave pseudopotential implementation, The 17<sup>th</sup> Asian Workshop on First-Principles Electronic Structure Calculations, 2014.11.4、Yonsei University, Seoul, Korea.

⑨坪野谷啓介、胡春平、渡辺一之、TDDFT法による NANOLEED のシミュレーション、日本物理学会 2013 年秋季大会、2013.9.27、徳島大学常三島キャンパス、徳島市

⑩C. Hu, R. Mori, K. Watanabe, Patterns of field electron emission from carbon nanotubes: Ab initio simulation by time-dependent density functional theory, The 12<sup>th</sup> Asian Pacific Physics Conference, 2013.7.18, International Conference Halls, Makuhari Messe, Chiba, Japan

[その他]

ホームページ等

<http://www.rs.kagu.tus.ac.jp/~watlab/>

## 6. 研究組織

### (1) 研究代表者

渡辺 一之 (WATANABE KAZUYUKI)

東京理科大学・理学部・教授

研究者番号：50221685

### (2) 研究分担者

胡 春平 (HU CHUNPING)

京都大学・学内共同施設等・研究員

研究者番号：00512758

(H25～H26 年度)

### (3) 研究分担者

鈴木 康光 (SUZUKI YASUMITSU)

東京理科大学・理学部・助教

研究者番号：50756301

(H27 年度)