

科学研究費助成事業 研究成果報告書

平成 27 年 6 月 10 日現在

機関番号：10101

研究種目：若手研究(B)

研究期間：2013～2014

課題番号：25810008

研究課題名(和文)非一様電場と分子振動の相互作用に基づいた光学応答理論

研究課題名(英文)Optical response theory based on the interaction between nonuniform electric field and molecular vibrations

研究代表者

岩佐 豪 (Iwasa, Takeshi)

北海道大学・理学(系)研究科(研究院)・助教

研究者番号：80596685

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 2,800,000円

研究成果の概要(和文)：ナノ物質近傍に局在する近接場光と分子振動の相互作用を記述・数値計算するための手法開発を行った。近接場光は急峻な強度勾配や光源となる物質の形状に準ずる複雑な電気力線分布を有する非一様な空間構造を持つため、従来の双極子近似では記述できない。そこで多重極ハミルトニアンに基づいて任意の空間構造を持つ電場を考慮した分子振動励起の定式化を行い、電子状態計算の結果を利用して赤外吸収スペクトルを計算するプログラムを作成し、単体分子あるいは表面吸着分子への適用を行い、近接場光電場の強度勾配や電気力線分布の効果を明らかにした。

研究成果の概要(英文)：A theoretical method for the interaction between an electric nearfield in close proximity of a nanomaterial and molecular vibrations has been developed. Nearfields can hardly be described in the dipole approximation due to sharp intensity gradient and their lines of electric force whose distribution depend strongly on the structure of a nanomaterial, the source of nearfield. Here the interaction between an arbitrary shape of electric fields and molecular vibrations is formulated starting from the multipole Hamiltonian and a program code that utilizes the outputs of electronic structure codes is developed. Using this program, vibrational excitations by nearfields for single molecules in the gas phase or adsorbed on a metal cluster are studied and the effects of the near-fields such as the intensity gradients and field distributions are discussed.

研究分野：分子物理学

キーワード：近接場光 振動分光 電子状態計算 多重極ハミルトニアン

1. 研究開始当初の背景

振動分光法は分子構造に関する情報を得る強力な手法であり、赤外吸収やラマン散乱分光法が古くから利用されてきた。その信号強度は、金属微粒子や金属基板などの物質表面に誘起される増強電場を用いることで、増強されることが知られている。さらに近年はナノ物質科学の進展に伴い様々なナノ構造体を作成できるようになり、ナノ構造表面近傍に誘起される電場を利用した新たな分光法の開発が盛んに行われている。これらの物質表面近傍の電場は近接場光と呼ばれ、例えばその一種と考えられるエバネッセント場を利用した減衰全反射分光法や、金属探針などの近傍に誘起される近接場光を積極的に利用した局所的な振動分光法が開発されてきている。一方で、これらに対応する理論計算手法の開発が立ち後れているが、それは近接場光と分子の相互作用が、通常用いられる双極子近似で記述できないためである。

近接場光そのものの研究は多い。プラズモニクス分野ではナノ構造体を誘電体で記述して Maxwell 方程式を解くことで、任意のナノ構造体の近傍に生成する近接場光の増強度や空間分布などがよく調べられており、近接場光が空間的に非一様な電場分布を持つことが広く知られている。近接場光の局在性はその電場強度が急峻な強度勾配を持つ事に由来し、近接場光の強度は物質表面からの距離に対して急激に減衰する。さらに電場ベクトルも非一様に分布し、ある特定の方向には限定されない。

双極子近似は、分子サイズに対する電場の空間変動が非常に緩やかで分子に作用する電場が一樣と見なせる時にのみ適用可能である。しかし近接場光は分子上であっても有意な分布を持つ。通常の光学応答理論では、双極子近似を補正するために四極子応答を考えるが、近接場光の非一様性を考慮するためにはこれも不十分と考えられる。例えば近接場光が距離の逆数(1/r)に依存した強度勾配を持つ場合は電場を何度空間微分しても有意な値を持つ。そのため、近接場光と分子の相互作用を記述する際には、電場の空間分布を露わに取り扱う必要がある。さらに、これらの電場分布は光源となるナノ物質の構造や組成に依存する多彩な空間分布をもつため、任意の空間構造をもつ電場に対応できる理論手法が求められる。

2. 研究の目的

近接場光振動分光の理解を深めることと、関連した汎用的な計算手法の確立を目指し、本研究では任意の空間構造を持った非一様な電場を考慮した分子振動励起の定式化および電子状態計算に基づく理論計算手法の開発、および近接場光による赤外吸収分光法へと適用することを目的とした。

3. 研究の方法

多重極ハミルトニアンに基づいた定式化、および汎用的な電子状態計算プログラムの計算結果を利用して振動励起スペクトルを計算したプログラムを開発し、単体分子、吸着分子への適用を行い、非一様電場による分子振動励起を調べる。また吸着分子系の振動を理解するために実験との共同でラマン散乱分光法による研究も併せて行う。

4. 研究成果

(1) 定式化および計算手法の開発

多重極ハミルトニアンに基づいて電場と分子振動の相互作用を記述すると、電場・分極ともに空間座標に対する依存性を保持しているため、電場の空間構造の効果を取り込むことができる。これに分極の定義式を代入し、さらに原子から分子が形成されたときの差電子密度を用いて定式化を行った。さらに基準座標とデカルト座標の変換行列を用いることで、非一様電場に励起される分子振動の振動子強度を、電子状態計算の枠組みで取り扱うことができる形に導出することができた。数値計算の流れは、まず電子状態計算によって分子の安定構造、および安定構造から各原子を各デカルト座標方向に微小変化させた構造における差電子密度を求め、最後に差電子密度を用いて非一様電場による分子振動の振動子強度を計算する。この計算を行うプログラムを新たに開発した。

(2) 単分子への適用

上で開発した手法は様々な系に簡単に適用でき本研究ではその実証としてアニリン分子や直線分子などの有機分子へと適用を行った。分子は Siesta を用いて電子状態計算を行い、近接場光は双極子放射の r^{-3} に比例する近接場成分を用いた。ここでは、アニリンを一樣電場及び近接場光で励起した際の赤外吸収スペクトルを下に示す。

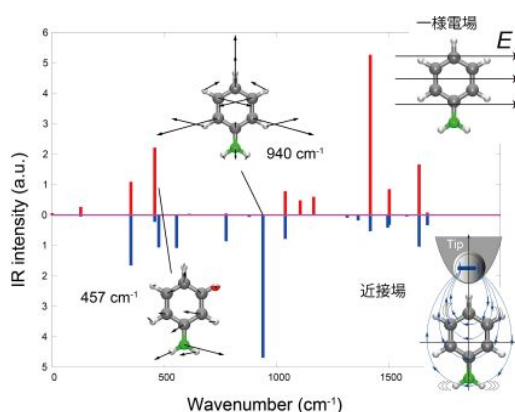


図1 一樣電場(上)と近接場光(下)による赤外吸収スペクトル。

図のモデルでは近接場光励起の場合には、光源から遠いアミノ基が強く寄与する振動モードのピークは弱くなるが、これは強度勾配の効果と帰属できる。一方、電場方向に対称

な振動モードは一様電場では禁制であるが、近接場光では空間的な対称性が破れるために許容となり、これは電場ベクトルの非一様な分布の効果に帰属できる。このように近接場光では強度勾配に加えて系の対称性を破るような振動励起も可能となることが明らかとなった。

(3) 金属吸着分子への適用

通常近接場光による振動分光は基板表面に吸着した分子系において測定される。そこで、同様の計算を白金クラスターに吸着した一酸化炭素においても適用した。一酸化炭素は気相中では CO 間の伸縮振動のみが許容であるが、金属クラスターに吸着することにより、吸着形体によっては新たな振動モードが現れ、これは分子軸に垂直であり、例えば白金クラスターの Pt₆ 面の Hollow サイトに吸着した場合は許容となる。近接場光では確かにこのような励起を選択的に起こすことができることを実証した。また、電場として金属基板に垂直方向の成分のみを課すこともできるため、表面吸着分子の構造や配向の解析によく用いられる赤外反射吸収分光の計算も可能である。

(4) 合金ナノ構造体に吸着したピピリジンの表面増強ラマン分光の解析

実験的に観測可能な分子の振動に関する知見を得るために、実験グループと共同で掲題の解析を行った。貴金属のナノ構造は主に可視光領域でプラズモン吸収を示し、表面増強ラマンを引き起こす土台として良く利用される。本研究では金と銀の合金を利用した。両者の割合によってプラズモン共鳴波長が連続的に変化することに加えて、様々な吸着サイトや吸着様式が考えられることから、組成に応じたラマンスペクトルの解析は非常に複雑になる。そこで電子状態計算によってその解析を行い、実験結果に有意な解釈を与えた。特に、合金ナノ構造とピピリジンの吸着様式に由来する化学的な効果に着目し、小さな合金クラスターとピピリジンの複合系の構造探索とラマンスペクトルの計算を行い、実験で得られたスペクトルの解析を行い、合金においてはピピリジンが金に吸着する場合は単結合、銀に結合する場合には架橋型の結合を好み、それに応じたラマンスペクトルを示すことを明らかにした。

本研究で確立した計算手法は任意の電場に対して適用可能である。前述した様にプラズモニクス分野では、ナノ構造体を誘電体モデルで記述することでその周囲に誘起される近接場光を Maxwell 方程式によって求めることが広く行われている。本手法はそれらで求めた電場の実空間分布を取り込むことができるため、様々な系に応用可能となる。また電子状態計算で得た電子密度を利用すれば良いため、非常に少ない計算コストで赤外吸収スペクトルを得ることができ、その適用は容易である。電子密度が得られれば計算

可能な手法になっているため、Siesta に限らず多くの汎用電子状態計算プログラムの計算結果を利用することができる。また任意の電場を利用できるため、例えば単分子に課すモデル電場として線形関数の依存性を与えれば分子の四極子応答を計算でき、例えば基板表面に吸着した分子に対して表面垂直方向の電場を課せば赤外反射吸収分光の解析にも利用できる。

本研究により、新たな課題も見つかった。例えば近接場光による基準振動以外の振動モードは本手法では考慮しなかった。そこで、基準座標を基底とした新たな振動モードの記述や、あるいは近接場光により引き起こされる分子動力学への展開などを今後の課題として研究を展開していきたい。

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)

〔学会発表〕(計 7 件)

Takeshi Iwasa and Tetsuya Taketsugu, 「Theoretical methods for infrared absorption spectroscopy with nonuniform electric fields」, 2015 年 12 月 16 日、Pacifichem2015(Honolulu, USA)

Takeshi Iwasa and Tetsuya Taketsugu, 「Quantum chemical study on the interaction between nonuniform electric field and molecular vibrations」, 2015 年 7 月 9 日、APNFO10、函館市国際水産・海洋総合研究センター(北海道函館市) 岩佐豪、武次徹也、「非一様電場と分子振動の相互作用と近接場赤外吸収分光への応用」, 2015 年 5 月 22 日、第 18 回理論化学討論会、大阪大学(大阪府豊中市) 岩佐豪、武次徹也、「近接場光による分子振動励起の理論計算手法の開発」, 2015 年 3 月 22 日、日本物理学会第 70 回年次大会、早稲田大学(東京都新宿区)

岩佐豪、武次徹也、「局在光による分子振動励起の方法論開発」, 2015 年 3 月 13 日、第 62 回応用物理学会春季学術講演会、東海大学(神奈川県平塚市)

岩佐豪、信定克幸、武次徹也、「電場の空間構造を考慮した光学応答：局在光と分子の相互作用に向けて」, 高次複合光応答分子システムの開拓と学理の構築：第 2 回公開シンポジウム、2015 年 1 月 24 日、千里ライフサイエンスセンター(大阪府豊中市)

岩佐豪、「非一様電場による分子振動励起」, 第 17 回理論化学討論会、2014 年 5 月 23 日、名古屋大学(愛知県名古屋市)

6. 研究組織

(1) 研究代表者

岩佐 豪 (IWASA TAKESHI)

北海道大学・大学院理学研究院・助教
研究者番号：80596685

- (2)研究分担者
なし
- (3)連携研究者
なし