

令和 5 年 5 月 23 日現在

機関番号：11201

研究種目：基盤研究(C)（一般）

研究期間：2020～2022

課題番号：20K03799

研究課題名（和文）原子層物質を介して相互作用する分子群・金属微粒子群の光応答に関する理論研究

研究課題名（英文）Theoretical study of optical response of molecules and metallic nanoparticles interacting through atomic layer materials

研究代表者

瓜生 誠司 (Uryu, Seiji)

岩手大学・理工学部・准教授

研究者番号：80342757

交付決定額（研究期間全体）：（直接経費） 3,400,000円

研究成果の概要（和文）：グラフェンナノリボン上の分子群・金属微粒子群の光応答を理論的に調べた。グラフェンナノリボンの励起子とプラズモンの多くはカーボンナノチューブのそれらとよく対応する。グラフェンナノリボン上の分子は、その近傍でナノリボンのプラズモンにより増強された電場を振動させ、光応答における分子の影響を他の分子と互いに強め合うことがある。グラフェンナノリボンに金ナノ微粒子を配置すると、ナノリボンのプラズモンにより金ナノ微粒子の光応答が増強され新たなプラズモンが生じることがある。

研究成果の学術的意義や社会的意義

物質中のプラズモン共鳴は分光や光エネルギー変換などに広く応用されてきた。本研究におけるグラフェンナノリボンを介した分子の相互作用とグラフェンナノリボン上の金ナノ微粒子による新たなプラズモン共鳴は、従来の分子センシングと光エネルギー変換への応用をさらに向上させる原理になり得ると期待される。また、後者の成果は他のプラズモン共鳴を示す物質にも適用できる可能性があり、更なる展開が期待される。

研究成果の概要（英文）：Optical response of molecules and metallic nanoparticles on graphene nanoribbons was theoretically studied. Many kinds of excitons and plasmons of graphene nanoribbons well correspond to those of carbon nanotubes. In a graphene nanoribbon with molecules, molecules can oscillate electric fields near the molecules and mutually enhance their effects on optical response. A gold nanoparticle on a graphene nanoribbon can cause a new plasmon resonance because of enhancement of optical response of the nanoparticle by plasmons of the nanoribbon.

研究分野：数物系科学

キーワード：グラフェンナノリボン プラズモン

1. 研究開始当初の背景

物質の光応答は周辺の電磁場環境によって変調することができる。表面増強ラマン散乱では、分子を金属微粒子に付着させ、金属微粒子の表面プラズモンにより増強された局所電場等を利用して、微弱な分子の光応答を増幅して捉えることができる。この場合、金属微粒子は分子にとっての電磁場環境と見なせる。表面増強ラマン散乱は重要な分光手段として、広く物理学、化学、生物学で用いられている。しかし、この手法には、金属微粒子の表面プラズモンエネルギーが可視光領域とその周辺に限られること、プラズモンエネルギーの制御性が高くないこと、等の問題がある。

最近、表面増強ラマン散乱が困難な赤外領域において、炭素原子のシート状物質であるグラフェン上でそのプラズモン共鳴を利用した分子のセンシングが実現された。この手法はグラフェンへの電荷注入量によりプラズモンエネルギーを制御できる利点もあり、グラフェンの新たな電磁場環境としての機能が注目されている。グラフェンのように一原子程度の厚さの層状物質は原子層物質と呼ばれる。その多くでは、電子と正孔の束縛状態である励起子が赤外から紫外領域に現れ、電荷注入によりプラズモンが赤外領域に現れる。励起子とプラズモンは光と強く結合するため、原子層物質は広い周波数領域で機能する電磁場環境として有望である。しかし、原子層物質の光学特性の解明は途上にあり、電磁場環境としての機能もよく分かっていない。

これまでに研究代表者は、円筒状炭素物質であるカーボンナノチューブ上に金ナノ構造を配置した系の光応答を計算し、ナノチューブの励起子と金ナノ構造の表面プラズモンの顕著な相互作用を解明した。この結果から、原子層物質上の分子群では、光励起された分子の分極が原子層物質の励起子やプラズモンを介して別の分子の分極と間接的に相互作用すると予想され、状況によっては分子群全体として集団的励起が起こることも期待される。また、同様の機構は金属微粒子群に対しても期待される。

2. 研究の目的

本研究では、分子群・金属微粒子群を表面上に配置した原子層物質と光が強く結合する系を理論的に調べる。この系において、光励起された分子群・金属微粒子群の原子層物質を介した間接的相互作用とそれにより生じる集団的励起を理論的に解明し、従来よりも高感度の分子分光法と高性能の光エネルギー変換材料に応用する可能性を探索する。

3. 研究の方法

励起子とプラズモンの効果が顕著な代表的原子層物質としてリボン状のグラフェンであるグラフェンナノリボンを対象とする。グラフェンナノリボンの定式化には、広い幅のナノリボンを扱うことができる有効質量近似を用いる。この定式化は過去に行われているが、ここでは、原子構造の類似性からよく比較されるカーボンナノチューブの有効質量近似と対比させて再度定式化を行うことで、グラフェンナノリボンの励起子とプラズモンに由来する光応答の理解を深める。グラフェンナノリボンの代表的構造であるアームチェアナノリボンとジグザグナノリボンの定式化を行い、電子間相互作用効果を取り入れてグラフェンナノリボンの非局所電気伝導度を計算し、励起子とプラズモンによる光応答を明らかにする。

グラフェンナノリボンに分子や金属ナノ微粒子を配置した複合系の光応答は古典電磁気学の方程式を数値的に解くことにより明らかにする。分子や金属ナノ微粒子の光応答は従来よく用いられてきた離散的な双極子集合として局所応答近似によって表される。グラフェンナノリボンの

光応答は、分子や金属ナノ微粒子間のグラフェンナノリボンを介した相互作用を十分に記述するために非局所電気伝導度によって表される。これらの局所応答する物質と非局所応答する物質が共存する系の古典電磁気学の方程式をグリーン関数法により空間を離散化して解く。

4. 研究成果

(1) グラフェンナノリボンにおける励起子とプラズモン

グラフェンナノリボンをを用いた分子分光の理論の基礎として、グラフェンナノリボンの励起子とプラズモン及びそれに由来する光応答を、カーボンナノチューブと比較して調べた [1]。アームチェアナノリボンは幅に依存して金属か半導体になる。これらのエネルギーバンドはエネルギーと波数の適当なスケリングによりカーボンナノチューブのエネルギーバンドと同じになる。また、ジグザグナノリボンのエネルギーバンドは高エネルギー領域では金属カーボンナノチューブのエネルギーバンドと同様になる。

電子間相互作用を考慮すると、グラフェンナノリボンには電荷注入量と照射する光の偏向方向に依存して様々な励起子とプラズモンが励起される。エネルギーバンドの類似性に由来して、グラフェンナノリボンの励起子とプラズモンの多くはカーボンナノチューブの励起子とプラズモンとよく対応する。グラフェンナノリボンとカーボンナノチューブの光吸収スペクトルにおけるピーク構造のエネルギーは、エネルギーと波数を適当にスケールすることにより近似的により一致を示す(図1)。特に、分子のセンシングに用いられるリボンの幅方向の偏光で励起されるプラズモンは、カーボンナノチューブと同様ディラック電子の性質により、フェルミエネルギーが伝導帯または価

電子帯の第二バンドにかかるかそれ以上に電荷注入した場合にのみ現れる。これらとは別に、グラフェンナノリボンの励起子にはカーボンナノチューブとは異なる特性もある。グラフェンナノリボンでは、光学遷移許容な励起子と禁制な励起子の相互作用によって光吸収スペクトルの高エネルギー領域のピークにディップが生じるが、カーボンナノチューブではこのような励起子間の相互作用は生じない。

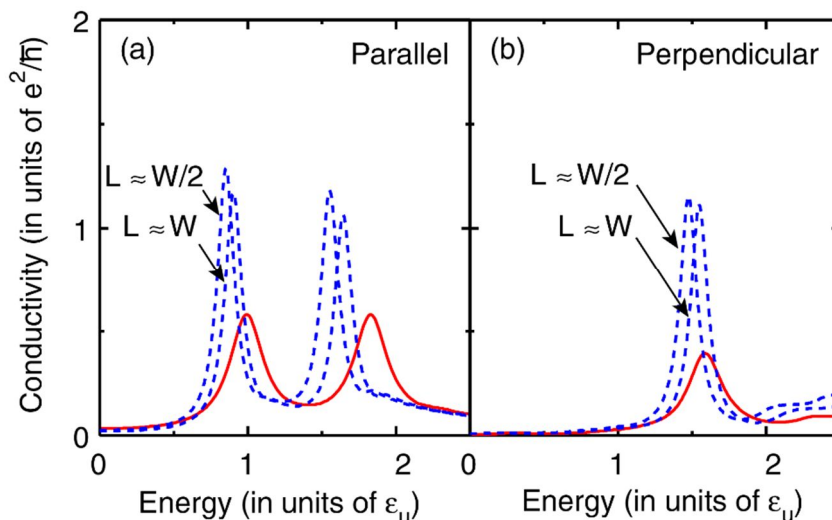


図1 半導体のアームチェアグラフェンナノリボン(実線)とカーボンナノチューブ(破線)の光吸収スペクトル。ナノリボンとナノチューブに (a) 平行と (b) 垂直な偏光の結果であり、(a) は電荷注入無しの励起子のピーク、(b) は電荷注入時の幅方向の偏光で励起されるプラズモンのピークを示す。横軸の単位はナノリボンとナノチューブの典型的エネルギースケール、 W と L はそれぞれナノリボンの幅とナノチューブの周長である。

(2) 分子群が吸着したグラフェンナノリボンの光応答

幅方向の偏光で励起されるプラズモンを用いたグラフェンナノリボンによる分子分光について調べた。分子の光応答は振動や励起子などにより特定のエネルギーに共鳴構造を持つ。最初に 1

つの分子が吸着したグラフェンナノリボンを調べた。分子とプラズモン両者の共鳴エネルギーがおおよそ一致する場合、光吸収スペクトルにおける分子吸着の影響はプラズモンによる吸収ピークのディップとして現れる。両者の共鳴エネルギーが大きく異なる場合、分子吸着はプラズモンによる吸収ピークの裾の微小なピークとして現れる。前者において、グラフェンナノリボン上の電場分布は、プラズモンにより増大した電場が分子周辺では分子の反電場のため極端に減少したものになる。後者において、電場分布は元の分布に比べて分子の周りで増大する。これらの電場分布には、分子近傍でグラフェンナノリボンの長さ方向に振動する過渡的な電場分布が生じることがある。

グラフェンナノリボン上に 2 つの分子が吸着する場合、1 つ目の分子の吸着により生じた振動電場が元の電場に比べて増大する位置に 2 つ目の分子が吸着すると、光吸収における分子吸着の影響は増大する。このことはプラズモンを介した分子間相互作用により分子の影響が増大することを示す。多数の分子が吸着する場合、分子 1 つの吸着によって生じる振動電場の周期と整合する間隔で分子が吸着すると、各分子によって発生する振動電場が互いに強め合い分子吸着の影響が増大する場合がある。これはグラフェンナノリボンのプラズモンを介して分子群が相互作用する結果と理解される。この機構は分子センシングの性能向上に応用できる可能性がある。

(3) 金ナノ微粒子を配置したグラフェンナノリボンの光応答

研究開始当初、原子層物質の集団励起と金ナノ微粒子のプラズモンの相互作用により、系全体の光吸収特性を大きく変調する方策を探索する計画であった。金ナノ微粒子のプラズモンエネルギーはサイズに依存して 1 ~ 2 eV 程度であり、これは金ナノ微粒子サイズと同程度の幅のグラフェンナノリボンのプラズモンエネルギーより大きい。よって、グラフェンナノリボンとは異なる原子層物質を用いる予定であった。しかし、グラフェンナノリボンに配置した金ナノ微粒子はそのプラズモン共鳴を示さないエネルギー領域において、グラフェンナノリボンのプラズモンとは異なる新たなプラズモン共鳴を引き起こすという予想外の顕著な結果が得られた。よって、計画を修正して、グラフェンナノリボンにおけるこの現象の解明を行った。

金ナノ微粒子を配置したグラフェンナノリボンにおける新たなプラズモンは、グラフェンナノリボンのプラズモンによって金ナノ微粒子の光応答が増強されることによって生じる。このプラズモンによって、金ナノ微粒子周辺には、元のグラフェンナノリボンのプラズモンによる増強電場と同程度の増強電場が生じることがある。グラフェンナノリボンのプラズモンエネルギーは幅の大きさに反比例するためサイズによってプラズモンエネルギーを変調できるが、この新たなプラズモンは、幅の変化によりグラフェンナノリボンのプラズモンエネルギーが変化してもそのエネルギー周辺に現れる。よって、このプラズモンは広いエネルギー領域における新たなナノスケールの局所電場増強や光エネルギー変換に役立つと期待される。

< 引用文献 >

S. Uryu, Excitons and plasmons of graphene nanoribbons in infrared frequencies in an effective-mass approximation, Phys. Rev. B 102 巻, 2020, 155409-1 - 19.

5. 主な発表論文等

〔雑誌論文〕 計1件（うち査読付論文 1件/うち国際共著 0件/うちオープンアクセス 0件）

1. 著者名 Seiji Uryu	4. 巻 102
2. 論文標題 Excitons and plasmons of graphene nanoribbons in infrared frequencies in an effective-mass approximation	5. 発行年 2020年
3. 雑誌名 Physical Review B	6. 最初と最後の頁 155409-1 ~ 19
掲載論文のDOI（デジタルオブジェクト識別子） 10.1103/PhysRevB.102.155409	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 -

〔学会発表〕 計2件（うち招待講演 0件/うち国際学会 1件）

1. 発表者名 Seiji Uryu
2. 発表標題 Excitons and Plasmons in Graphene Nanoribbons: A Comparative Study with Carbon Nanotubes
3. 学会等名 24th International Conference on Electronic Properties of Two-Dimensional Systems (国際学会)
4. 発表年 2021年

1. 発表者名 瓜生誠司
2. 発表標題 グラフェンナノリボンにおける励起子とプラズモン
3. 学会等名 日本物理学会2020年秋季大会
4. 発表年 2020年

〔図書〕 計0件

〔産業財産権〕

〔その他〕

岩手大学理工学部瓜生研究室ホームページ
<http://web.cc.iwate-u.ac.jp/~uryu/index.html>

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
---------	---------