

科学研究費助成事業 研究成果報告書

平成 29 年 5 月 31 日現在

機関番号：63903

研究種目：基盤研究(B) (一般)

研究期間：2013～2016

課題番号：25288012

研究課題名(和文) 光エネルギー変換のナノ光学理論と広帯域可視光応答ナノ構造体設計への展開

研究課題名(英文) Nano-optics theory of light energy conversion and its application to design of broadband visible light responsive nanostructures

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

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 10,800,000円

研究成果の概要(和文)：物質の光応答は、それらの物理化学的性質を理解するために、極めて重要なものである。通常、物質の光応答の理論は双極子近似に基づいているが、双極子近似の下では、光の空間的非一様性及び自己無撞着な光と物質の相互作用は無視される。しかし、このような簡便な近似は多彩な光応答を限定してしまう。近接場光は、ナノ構造体の界面領域に局在化する非伝播光であるが、近接場光と物質の相互作用は、特有の光応答を引き起こすと期待されている。我々は、より一般的なナノ光応答理論の開発を行い、第一原理計算に基づいて新奇な近接場光励起過程を実証した。更に、光・電子融合物質の設計に資する基礎科学的知見を得た。

研究成果の概要(英文)：Optical response of materials is undoubtedly essential for understanding their physicochemical properties. The conventional theoretical approaches to optical response of materials are usually based on the dipole approximation, which ignores spatial nonuniformity of a light and a selfconsistent light-matter interaction. However, such simplified approaches limit various optical phenomena. An optical near field (ONF) is a nonpropagating light localized at an interface region in nanostructures. The ONF-matter interaction is expected to cause unique optical phenomena. We have developed a generalized nano-optics theory and demonstrated unprecedented ONF excitation processes by resorting to the first-principles calculations. Furthermore, we have obtained fundamental scientific findings to design unified photonic-electronic functional materials.

研究分野：理論化学

キーワード：近接場光 光触媒 ナノ光応答 分子物理 計算物理

1. 研究開始当初の背景

可視光エネルギー変換物質設計の研究においては、通常、異種物質ドーピングや新規材料探索によるバンドギャップ(もしくは基底状態-励起状態間エネルギー)の改変、光吸収材料の多層化を用いた光吸収帯の広帯域化等のアプローチを用いることが多いが、膨大な組み合わせの中から有効な物質を取捨選択する材料科学的アプローチに依拠しており、必ずしも光エネルギー変換物質設計の最適な手法とは言えない。本申請課題ではこれらとは全く異なる手法として、近接場光励起を利用した光エネルギー変換物質の設計を提案する。効率的な光エネルギー変換物質の設計は、応用科学や産業界で盛んに進められているが、本申請課題で提案する近接場光と物質の相互作用を理解することは、光と物質の相互作用をより厳密に理解する観点からも重要であり、当該研究の学術的意義は高い。

2. 研究の目的

可視光エネルギーの効率的変換を実現するための光高機能ナノ構造体を分子論的な観点から理論設計する。すなわち近接場光と物質の相互作用を介した光エネルギー変換を提案する。特に、近接場光の電場増強の効果だけではなく、電場の強度勾配に起因する二光子励起・二次高調波発生を最大限に利用した広帯域・高効率可視光応答ナノ構造体の理論設計に力点を置く。具体的には、第一に近接場光励起ダイナミクスを記述するための理論及びその理論に基づく超並列大規模計算手法の開発、第二に実在系を対象とした高機能物質設計、最終的には光触媒の高機能化や新奇化学反応誘起場設計に資する基礎的知見を獲得することを目的とする。

3. 研究の方法

近接場光励起ダイナミクスを正しく記述するために、電子と電磁場の露な相互作用(再起的相互作用と非一様相互作用)を考慮に入れたナノ光学理論の開発を行う。これにより近接場光の特徴である電場増強と強度勾配の効果を取り込むことができる。電子ダイナミクスは時間依存密度汎関数理論、電磁場ダイナミクスはマイクロスコピックなマクスウェル方程式に基づいて記述し、両者のダイナミクスを結合させた方程式を、独自開発の第一原理計算プログラムを用いて解く。最近では、同様の光・電磁場ダイナミクスの結合ダイナミクスが議論されるようになってきたが、極めて単純化した数理モデルの範疇の域を出ていないものが多い。しかし、本申請課題では、実在系に即したナノ構造体を対象とすべく、超並列大規模第一原理計算に基づいて光励起電子ダイナミクスを明らかにする。

4. 研究成果

(1) ナノ光学理論の構築

近接場光励起ダイナミクスをより正確に理解するために、電子と電磁場の露な相互作用、すなわち再帰的相互作用(光誘起によって生じる電子の運動とそれに伴う電磁場の発生が露に結合している効果)と非一様相互作用(光と物質の相互作用の大きさが、その空間位置に依存して異なる効果)を取り込んだナノ光学理論の構築を行った。これにより、通常的光励起においてしばしば使われる双極子近似を超えた物質の光応答の研究を進めることができるようになった。

(2) ナノ光学理論に基づく第一原理計算手法の開発

近接場光励起ダイナミクスが有意な形で現れるためには、通常は数ナノメートル程度から数十ナノメートル程度の大きさを持った物質系を対象として光励起ダイナミクスの研究を行わなければならない。しかしながらその様なサイズの実在系を対象として光励起ダイナミクスの第一原理計算を実行した研究例は世界的にも事実上皆無である。そもそも実行するための有効な数値計算プログラム自体が存在しない。そこで上記したナノ光学理論に基づき、数ナノメートル以上の実在物質系を対象として、光励起ダイナミクスを計算するための第一原理計算手法の開発を行った。数値計算プログラムのコア部分は、時間依存コーン・シャム方程式に基づいて電子ダイナミクスを計算する部分であり、この方程式を実時間・実空間において差分法に基づく簡便な数値計算アルゴリズムを使って解くための計算手法を開発した。理研神戸の「京」コンピュータを使って超並列計算を実行することにも成功した。当該研究課題で開発した光励起電子ダイナミクス法は、GCEED(Grid-based Coupled Electron and Electromagnetic field Dynamics)と名付け、ソースコードも含めて以下のWebページ上で全公開した。

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

(3) 光励起電子ダイナミクスの第一原理計算

金クラスターのプラズモン励起

最大で直径4ナノメートル程度までの金クラスターのプラズモン励起の計算を行い、クラスターサイズに対してプラズモン励起が成長していく様子を明らかにした。実在系ナノ構造体の光励起電子ダイナミクスとしては世界最大規模の計算であり、これまで簡便なモデル計算で議論されてきたプラズモン励起の成長過程を第一原理計算に基づいて可視化したことが大きな成果の一つと言える。また、最近盛んに研究が行われているプラズモニクスの分野では、金のプラズモン励起を利用した光機能物質の開発に興味を持たれている。当該研究成果は、それらに強く関連する基礎学術的知見を与えると期待で

きる。

二倍波励起を用いた物質の光高機能化
近接場光励起において、二次高調波成分による二倍波励起が起こることを明らかにした。これは、通常の光励起による二光子励起過程と同様の二次の非線形光学応答であるが、そのメカニズムは根本的に異なり、高調波成分を用いると効率的に励起が出来る。この結果は、広いバンドギャップを持つ物質において、可視光を用いた二倍波励起ができることを意味している。具体的には、パラジニトロベンゼンや IRMOF-10/アセチレン複合系の二倍波励起の計算を行い、振動数の入射近接場光に対して2の二倍波が発生し、その二倍波を使って物質を効率的に励起できることを実証した。この二倍波励起は通常の二光子励起に比べると、その励起効率が数桁以上も高いことを明らかにした。これらの計算結果は、紫外線帯域にバンドギャップ (HOMO-LUMO ギャップ) を持つ物質系を可視光で励起できることを示しており、可視光応答型の光触媒や光エネルギー変換物質を設計するための極めて有用な知見を与える。

ヘテロ界面電子系の電子物性

複数の物質が層状に積層しているヘテロ界面電子系では、その界面領域の電子状態の特異性が原因となり、物質単体では見られない新奇電子物性や、その電子物性に起因する高い機能が発現することが期待されている。しかし、その理論的・計算科学的研究は非常に遅れている。そこで、これまで開発してきた電子ダイナミクス法 (GCEED) の計算機能の高度化を行い、これらヘテロ界面電子系を対象として、その定常電子状態解析と電圧印加下での電子物性の解明を行った。界面数原子層の電子状態がヘテロ界面の電子物性を大きく左右し、また電圧を変化させることによって電子状態を制御できることを実証した。この研究課題は、当初の研究計画では想定していなかったものであるが、当該研究で開発した第一原理計算プログラムの高い汎用性を利用することで進めることができ、複数の学術論文として成果報告するに至った。

その他

近接場光の磁場成分を利用して、物質加工ができることを実験グループとの共同研究によって見出した。これは、当該研究で進める機能物質の理論設計に対して、実際に実験室レベルで機能物質を実現する際に重要な技術となる。

近接場光の高い波数ベクトルを用いた波数励起による、間接バンドギャップ型半導体の光励起の研究を進めた。この研究課題も当初の研究計画では想定していなかったものであるが、近接場光励起の研究を進めるに従い、通常の光励起では全く起こりえない近接場光励起の本質的な光励起過程として見出

したものである。シリコンは典型的な間接バンドギャップ型半導体であり、電子デバイスとしては極めて有用性の高い物質であるが、光デバイスとしては必ずしも有用であるとは限らない。しかし、当該研究で見出した近接場光による波数励起を用いれば、シリコンの光高機能化を実現し得る可能性があり、応用科学の観点からも非常に有用な知見を得ることに成功した。

触媒や光機能物質として期待されている金チオラートクラスターの構造安定性や光物性を明らかにした。金コアとその周りにおけるリガンド (チオラート) の結合様式や光応答の解明が重要であるが、従前の研究では電子構造の解析が殆どであり、必ずしも光物性が理解されていない状況にあった。当該研究では、光 (外場) に対する、コアとリガンドの界面電子状態の応答を詳細に解析することによって、金チオラートクラスターの光物性を明らかにした。

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 31 件)

[1] M. Noda, M. Yamaguchi and K. Nobusada, "Second Harmonic Excitation of Acetylene by the Optical Near Field Generated in a Porous Material", *J. Phys. Chem. C* (2017) 印刷中

<http://dx.doi.org/10.1021/acs.jpcc.7b02744> 査読有

[2] K. Iida, M. Noda and K. Nobusada, "Development of Theoretical Approach for Describing Electronic Properties of Hetero-Interface Systems under Applied Bias Voltage", *J. Chem. Phys.* **146**, 084706 (10 pages) (2017)

<http://dx.doi.org/10.1063/1.4976970> 査読有

[3] K. Iida and K. Nobusada, "Atomically modified thin interface in metal-dielectric hetero-integrated systems: Control of electronic properties", *J. Phys.: Condensed Matter* **29**, 145503 (8 pages) (2017)

<https://doi.org/10.1088/1361-648X/aa5e81> 査読有

[4] M. Yamaguchi and K. Nobusada, "Large Hyperpolarizabilities of the Second Harmonic Generation Induced by Nonuniform Optical Near Fields", *J. Phys. Chem. C* **120**, 23748-23755 (2016)

<http://dx.doi.org/10.1021/acs.jpcc.6b08507> 査読有

[5] K. Iida and K. Nobusada, "Electric field effects on the electronic properties of the silicene-amine interface", *Phys. Chem. Chem. Phys.* **18**, 15639-15644 (2016)

<http://dx.doi.org/10.1039/c6cp02157c>

査読有

[6] M. Yamaguchi and K. Nobusada, "Indirect interband transition induced by optical near fields with large wave numbers", *Phys. Rev. B* **93**, 195111 (9 pages) (2016)

<http://dx.doi.org/10.1103/PhysRevA.93.023416> 査読有

[7] C. Zeng, Y. Chen, K. Iida, K. Nobusada, K. Kirschbaum, K. J. Lambright and R. Jin, "Gold Quantum Boxes: On the Periodicities and the Quantum Confinement in the Au₂₈, Au₃₆, Au₄₄, and Au₅₂ Magic Series", *J. Am. Chem. Soc.* **138**, 3950-3953 (2016)

<http://dx.doi.org/10.1021/jacs.5b12747> 査読有

[8] T. Yatsui, T. Tsuboi, M. Yamaguchi, K. Nobusada, S. Tojo, F. Stehlin, O. Soppera and D. Bloch, "Optically controlled magnetic-field etching on the nano-scale", *Light: Science & Applications* **5**, e16054 (7 pages) (2016)

<http://dx.doi.org/10.1038/lsa.2016.54> 査読有

[9] M. Yamaguchi and K. Nobusada, "Photodissociation path in H₂⁺ induced by nonuniform optical near fields: Two-step excitation via vibrationally excited states", *Phys. Rev. A* **93**, 023416 (5 pages) (2016)

<http://dx.doi.org/10.1103/PhysRevA.93.023416> 査読有

[10] K. Iida, M. Noda and K. Nobusada, "Interface Electronic Properties Between a Gold Core and Thiolate Ligands: Effects on an Optical Absorption Spectrum in Au₁₃₃(SPh-tBu)₅₂", *J. Phys. Chem. C* **120**, 2753-2759 (2016)

<http://dx.doi.org/10.1021/acs.jpcc.5b10846> 査読有

[11] M. Yamaguchi, K. Nobusada and T. Yatsui, "Nonlinear optical response induced by a second-harmonic electric-field component concomitant with optical near-field excitation", *Phys. Rev. A* **92**, 043809 (9 pages) (2015)

<http://dx.doi.org/10.1103/PhysRevA.92.043809> 査読有

[12] K. Iida, M. Noda and K. Nobusada, "Control of Optical Response of a Supported Cluster on Different Dielectric Substrates", *J. Chem. Phys.* **142**, 214702 (9 pages) (2015)

<http://dx.doi.org/10.1063/1.4921840> 査読有

[13] M. Yamaguchi, K. Nobusada, T. Kawazoe and T. Yatsui, "Two-photon absorption induced by electric field gradient of optical near-field and its application to

photolithography", *Appl. Phys. Lett.* **106**, 191103 (5 pages) (2015)

<http://dx.doi.org/10.1063/1.4921005> 査読有

[14] K. Iida, M. Noda, K. Ishimura and K. Nobusada, "First-Principles Computational Visualization of Localized Surface Plasmon Resonance in Gold Nanoclusters", *J. Phys. Chem. A* **118**, 11317-11322 (2014)

<http://dx.doi.org/10.1021/jp5088042> 査読有

[15] K. Iida, M. Noda and K. Nobusada, "Theoretical Approach for Optical Response in Electrochemical Systems: Application to Electrode Potential Dependence of Surface-Enhanced-Raman Scattering", *J. Chem. Phys.* **141**, 124124 (7 pages) (2014)

<http://dx.doi.org/10.1063/1.4896537> 査読有

[16] M. Noda, K. Ishimura, K. Nobusada, K. Yabana and T. Boku, "Massively-Parallel Electron Dynamics Calculations in Real-time and Real-Space: Toward Applications to Nanostructures of more than Ten-Nanometers in Size", *J. Comp. Phys.* **265**, 145-155 (2014)

<http://dx.doi.org/10.1016/j.jcp.2014.02.006> 査読有

[17] K. Iida, T. Yasuike and K. Nobusada, "Development of open-boundary cluster model approach for electrochemical systems and its application to Ag⁺ adsorption on Au(111) and Ag(111) electrodes", *J. Chem. Phys.* **139**, 1041011 (7 pages) (2013)

<http://dx.doi.org/10.1063/1.4820360> 査読有

〔学会発表〕(計 61 件)

[1] 信定克幸、「近接場光励起ダイナミクスに現れる 2 つの本質的な物理素過程」、理研セミナー、理化学研究所、埼玉県和光市、2016 年 6 月 2 日 (招待講演)

[2] Katsuyuki Nobusada, "Photoelectronic properties of nanostructures at hetero-interface regions", 252nd American Chemical Society National Meeting & Exposition, DoubleTree by Hilton Hotel Philadelphia Center City, Philadelphia, Pennsylvania, USA, 2016 年 8 月 24 日 (招待講演)

[3] Kenji Iida, Masashi Noda, Katsuyuki Nobusada, "Electric Field Effects on Electronic Property at Silicene-Amine Interface", 229th ECS MEETING, Hilton Bayfront, San Diego, California, USA, 2016 年 6 月 1 日

[4] 野田真史、山口真生、信定克幸、「近接場光励起ダイナミクスの可視化を用いた解

析、第1回 AVS ユーザーフォーラム、富士ソフトアキバプラザ、東京都千代田区、2016年8月5日(招待講演)

[5] Maiku Yamaguchi and Katsuyuki Nobusada, "Dipole forbidden transition induced by optical near-field interaction", The 14th International Conference of Near-Field Optics, Nanophotonics and Related Techniques, Act City Hamamatsu Concert Hall & Congress Center, Hamamatsu, Shizuoka, Japan, 2016年9月7日

[6] Katsuyuki Nobusada, "Near Field Excitation Dynamics in Nanostructures Contacting with Environment", CECAM-Workshop "Open quantum systems computational methods", The University of Hon Kong, Hong Kong, China, 2015年12月2日(招待講演)

[7] Katsuyuki Nobusada, "Nonlinear Optical Response in Nanostructures Induced by Optical Near-Field", 2015 International Chemical Congress of Pacific Basin Societies (PACIFICHEM), Hawaii Convention Center, Honolulu, Hawaii, USA, 2015年12月17日

[8] Katsuyuki Nobusada, M. Noda, and M. Yamaguchi, "Optical Response Derived from Electric Field Gradient Inherent in Optical Near Field", 2015 CONFERENCE, KURSAAL CONGRESS CENTRE, Donostia/San Sebastian, Spain, 2015年9月9日

[9] 信定克幸、「近接場光励起に基づく光・電子機能性ナノ物質の理論設計」、日本物理学会第70回年次大会、領域11・領域3・領域9合同シンポジウム『京』が拓いた物性物理、早稲田大学、東京都新宿区、2015年3月22日(招待講演)

[10] 信定克幸、「光・電子異方的機能反応場を持つナノ構造体の理論設計」、特別企画：配位シナジー：融合物質科学の新展開、日本化学会第95回春季年会、日本大学理工学部船橋キャンパス、千葉県船橋市、2015年3月29日(招待講演)

[11] Tomokazu Yasuike and Katsuyuki Nobusada, "Raman scattering enhanced by plasmonic clusters and its application to single-molecule imaging", 11th International Conference of Computational Methods in Sciences and Engineering (ICCMSE 2015), Metropolitan Hotel, Athens, Greece, Oral Presentation, 2015年3月23日

[12] Katsuyuki Nobusada, "TDDFT Approach to Near-Field Excitation Dynamics in Molecular Nanostructures", Quantum Dynamics Research Meeting, Vanderbilt University, Nashville, Tennessee, USA, 2014年3月11日(招待講演)

[13] Katsuyuki Nobusada, "First-Principles Calculations for

Near-Field Excitation Dynamics: Toward Computational Design of Functional Materials", Sweden-Japan Workshop on "Computational Approach to Light-matter Interactions on the Nanoscale", AlbaNova University Center, Stockholm Sweden, 2014年6月2日(招待講演)

[14] Katsuyuki Nobusada, "Spatiotemporal Near-Field Excitation Dynamics in Nanostructures", The 8th Energy, Materials, and Nanotechnology (EMN) Meeting, Orland, Florida, USA, 2014年11月24日(招待講演)

[15] Katsuyuki Nobusada, "Time-Dependent Density Functional Theory for Electron and Electromagnetic Field Coupled Dynamics in Nanostructures", Gordon Research Conference on Time-Dependent Density-Functional Theory, Biddeford, ME, United State, 2013年8月13日(招待講演)

[16] Katsuyuki Nobusada, "Theory of Electron and Electromagnetic Field Coupled Dynamics in Nanostructures", 2013 JSAP-MRS Joint Meeting, Nanoscale Materials Modification by Photon, Ion and Electron Beams II, Doshisha University Kyotanabe Campus, Kyotanabe, Kyoto, Japan, 2013年9月20日(招待講演)

[17] 信定克幸、「近接場光励起ダイナミクスの第一原理計算」、第74回応用物理学会秋季学術講演会計算科学・数理物理とナノフォトニクスの新たな融合の可能性、同志社大学京田辺キャンパス、京都府京田辺市、2013年9月17日(招待講演)

[18] 安池智一、信定克幸、「プラズモン増強ラマン散乱を用いた結合選択的単一分子イメージング」、第7回分子科学討論会、京都テルサ、京都府京都市、2013年9月25日

〔図書〕(計1件)

[1] Takashi Yatsui and Katsuyuki Nobusada, "Near-Field Assisted Chemical Reactions and Its Applications", *Progress in Nanophotonics* 4, 57-86, M. Ohtsu and T. Yatsui eds., Springer-Verlag, Berlin, Germany, (2017)

〔産業財産権〕

出願状況(計0件)

名称：
発明者：
権利者：
種類：
番号：
出願年月日：
国内外の別：

取得状況(計0件)

名称：
発明者：
権利者：
種類：
番号：
取得年月日：
国内外の別：

〔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)
放送大学・教養学部・准教授
研究者番号：10419856

(3) 連携研究者

()

研究者番号：

(4) 研究協力者

()