ナノ構造体における光励起電子ダイナミクス

Photoexcited Electron Dynamics in Nanostructures

野田　真史
筑波大学

１．研究目的

数〜十数ナノメートルサイズのナノ構造体は、光との相互作用の結果、小さな分子系やバルクとは異なる多彩な光・電子機能を発現しうることから、基礎学術的にも応用科学の観点からも高い関心がもたれている。我々のグループでは、ナノ構造体の光励起電子ダイナミクスを理論的・計算科学的手法を用いて明らかにし、光エネルギー変換、光エネルギー伝搬、光触媒活性等の光・電子機能を持った物質を理論設計することを目標として研究を進めてきた。そのために、ナノ構造体の実時間・実空間光誘起電子ダイナミクスを記述することができる第一原理計算プログラム(SALMON: Scalable Ab-initio Light-Matter simulator for Optics and Nanoscience)の開発を行いつつ、数ナノメートル程度の大きさを持つナノ構造体(金属有機骨格、金属ナノ粒子-半導体系など)の光学応答の機構を解明してきた。これまでは、ナノ構造体内の金属ナノ粒子は古典の双極子放射場に近似して計算を行ってきた。そこで本年度は、金属ナノ粒子を二次元配列したメタ表面や金ナノ粒子-グラフェン系を対象として、ナノ粒子を含めた系全体を露わに扱って光励起の機構を明らかにした。

２．研究成果の内容

(1) メタ表面の光励起

メタ表面は金属ナノ粒子の二次元的に周期配列した薄膜であり、粒子の素材・形状から決まる特異かつ幅広い光物性を発現することで知られている。特に、近年では金属ナノ粒子間距離(ギャップ)が 1 nm 未満のメタ表面を自己組織化により安定かつ大面積に作成でき

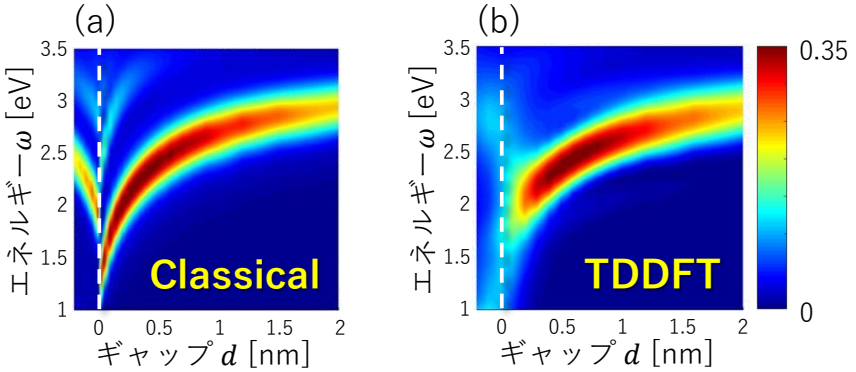

図 1. 光吸収率の比較. (a)古典電磁気学計算と(b) 時間依存密度汎関数理論に基づく第一原理計算の結果.

る方法が確立し、基礎科学的にも工学的にも注目を集めている。このようなサブ nm 領域では量子効果に由来する電子輸送が現れ光物性が大きく変動するが、メタ表面の場合に電子輸送がどれほど影響を及ぼすかは知られていなかった。

そこで、SALMON を用いて、電子輸送がメタ表面の光物性に及ぼす影響を明らかにした。図 1 はメタ表面の光吸収率に対するギャップ依存性を示す。(a)は量子効果を考慮しない従来の古典電磁気学計算から得られた結果であり、(b)は時間依存密度汎関数理論に基づく第一原理計算から得られた結果である。両者はギャップ 0.2 nm 付近までは概ね一致するものの、より短いギャップ領域では大きな違いが表れている。これは(b)ではこの領域から電子輸送の効果が現れ、金属ナノ粒子に励起したプラズモンが減衰したためである。

(2) 金ナノ粒子-グラフェン界面における光誘起電子移動

担持金ナノ粒子の近接場光励起による高次高調波発生や光誘起電子移動は、光電子デバイスや光触媒への興味から盛んに研究が行われている。しかし、これまでの理論計算研究では、金ナノ粒子はマクロな古典媒体にモデル化して光励起の解析が行われてきた。そこで本研究では、受光素子などへの応用が進められている金ナノ粒子とグラフェンからなる系を対象として、近接場光源となる金ナノ粒子を含めた系全体の第一原理計算を行った。

図 2 はグラフェン層に平行な y 偏光の光を入射したときのカレントのパワースペクトルである。y 成分には、1 次の光応答に由来する大きなピークが 2.3 eV 付近にある。一方で、グラフェン層に垂直な z 方向には複数のピークが現れている。0 eV 付近の応答は金とグラフェンの間の光誘起電子移動によるものであり、入射光の二倍となる 4-5 eV での応答は二倍波励起による。系全体の第一原理計算によって、近接場光励起過程を包括的に明らかにすることに成功した。

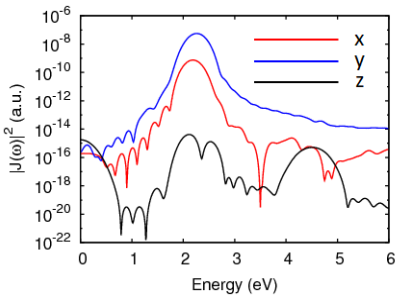

図 2. 金ナノ粒子-グラフェン系に対して y 偏光の光を入射したときのカレントのパワースペクトル.

３．学際共同利用が果たした役割と意義

Oakforest-PACS を利用することにより、大規模計算を前提としたプログラムの開発と整備を進めることができた。また、専門の異なる研究者が連携して研究に取り組んだことで、ナノ構造体の光学応答についての理解が深められるとともに、多様なニーズに対応するためのプログラムの整備を進めることができた。

４．今後の展望

近接場光源も含めた系全体の第一原理計算を行い、ナノ構造体の光励起の機構を明らかにした。今後は、原子レベルの詳細を踏まえつつ、より定量的な観点からの解析を進めてい

く予定である。例えば、金ナノ粒子-グラフェン系の光誘起電子移動を実験値と比較するには、金ナノ粒子の幾何的構造に対する依存性も解析する必要があると予想される。また、界面の欠陥や不純物も影響すると考えられる。これらの問題に SALMON を用いて取り組むことで、実在系の光励起に対する理解が更に深まると期待される。

５．成果発表

(1) 学術論文

[1] T. Takeuchi, M. Noda, K. Yabana, “Operation of Quantum Plasmonic Metasurfaces Using Electron Transport through Subnanometer Gaps”, *ACS Photonics*, **6**, 2517-2522, (2019)

(2) 学会発表

[1] 野田真史、飯田健二、山口真生、八井崇、信定克幸、“第一原理計算によるシリコンの波数励起”、第 9 回材料系ワークショップ、 2020 年 2 月 17-18 日、東京

[2] M. Noda, K. Iida, M. Yamaguchi, T. Yatsui, K. Nobusada, “Direct wave vector excitations of silicon with optical near fields”, The International Symposium on Plasmonics and Nano-photonics, 2019 年 11 月 11-14 日, 神戸

[3] 野田真史、飯田健二、山口真生、八井崇、信定克幸、“第一原理計算によるシリコンの波数励起”、ポスト「京」重点課題 7 第 5 回シンポジウム、2019 年 8 月 7 日、東京

[4] Kenji Iida, “Massively Parallel Calculations for Photoexcited Electron Dynamics in Nanostructures”, 二国間共同研究 オープンセミナー 「Theoretical and Computational Chemistry of Complex Systems」, 2019 年 7 月 18 日, 岡崎

[5] Kenji Iida, “First-Principles Study of Heterostructures Consisting of Two-Dimensional Layered Materials under Light and Voltage Bias”, 17th Japan-Korea Symposium on Molecular Science 「Advances in Materials and Molecular Sciences」, 2019 年 7 月 29-31 日, 名古屋

[6] 飯田健二、野田真史、“貴金属ナノ粒子と半導体薄膜の間の光励起電子移動ダイナミクス” 第 13 回分子科学討論会、2019 年 9 月 17-20 日、名古屋

[7] 竹内嵩、矢花一浩、“ジェリウム模型計算によるサブ nm ギャップを持つメタ表面の非線形光応答”、日本物理学会第 75 回年次大会、2020 年 3 月 16-19 日、名古屋

[8] 竹内嵩、矢花一浩、“サブ nm ギャップを有するプラズモニックメタ表面の非線形光学応答解析 ―ジェリウム模型を適用した時間依存密度汎関数理論による検討―”、第 67 回応用物理学会秋季学術講演会、2020 年 3 月 12-15 日、東京

[9] 竹内嵩、矢花一浩、“時間依存密度汎関数理論を用いたプラズモニックメタ表面の非線形光学応答解析”、2019 年 CREST 次世代フォトニクス領域会議、2020 年 1 月 21 日、東京

[10] T. Takeuchi, M. Noda, K. Yabana, “Refractive index variation of quantum plasmonic

metasurface with sub-nm gaps", The International Symposium on Plasmonics and Nano-photonics, 2019 年 11 月 11-14 日, 神戸

[11] 竹内嵩、野田真史、矢花一浩、"サブ nm ギャップを有するプラズモニックメタ表面の屈折率変動機構の解明"、第 80 回応用物理学会秋季学術講演会、2019 年 9 月 18-21 日, 札幌

[12] T. Takeuchi, M. Noda, K. Yabana, "Linear and nonlinear optical responses of plasmonic metasurface with sub-nm gaps", 27th International Conference on Advanced Laser Technologies, 2019 年 9 月 15-20 日, Prague, Czech Republic

[13] T. Takeuchi, M. Noda, K. Yabana, "Numerical Analysis of Quantum Plasmonic Metasurface by Time-Dependent Density Functional Theory", 19th International Conference on Numerical Simulation of Optoelectronic Devices, 2019 年 7 月 8-12 日, Ottawa, Canada

使用計算機	使用計算機に○	配分リソース※	
		当初配分	追加配分
Cygnus			
Oakforest-PACS	○	225,000	0
※配分リソースについてはノード時間積をご記入ください。			