

# 原子鎖の局所励起とエネルギー伝搬ダイナミクスを 超高速電子動力学計算から解明

～微小極限での光学現象解明への挑戦～

## ポイント

- ・原子鎖の端を局所的に励起した際の電子ダイナミクスを数値計算から解明。
- ・光エネルギー伝搬を電子の運動から解析し、固有電子励起状態との関係性を解明。
- ・原子鎖を介した小分子のリモート励起を数値実証し、微小極限の光学デバイスへの応用に期待。

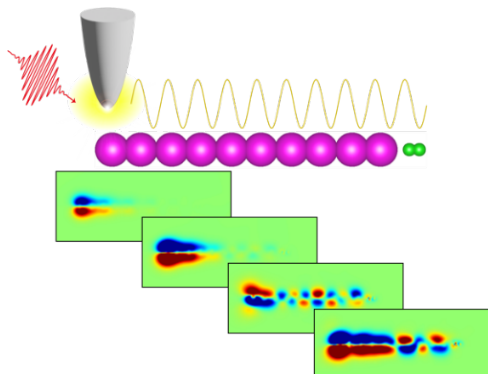
## 概要

北海道大学大学院理学研究院・同大学創成研究機構化学反応創成研究拠点 (WPI-ICReDD) の岩佐 豪助教、同大学理学部化学科 (研究当時、現：同大学大学院総合化学院) の西澤大輔氏らの研究グループは、原子を直線上にならべた鎖 (原子鎖) の端を局所的に強い光で励起<sup>\*1</sup>した際のエネルギー伝搬の様子を、数値シミュレーションによって可視化し、その挙動を解明しました。光の波長よりも遙かに小さな微小領域に局在する近接場光<sup>\*2</sup>と呼ばれる特殊な光で原子鎖の片側を局所的に照らすと、この部分に存在する電子が運動を始め、次第に原子鎖全体に電子の運動が広がっていきます。この様子を、アト秒スケールの超高速電子動力学シミュレーション<sup>\*3</sup>によって可視化し、解析を行いました。また、原子鎖を通して、光と反対側の分子を励起することが可能であることも実証しました。

水面に落ちた石を中心に波面が広がっていくなどの局所的な刺激が広がっていく現象は身の回りに沢山あり、波及効果という表現もよく耳にします。しかし、分子のような小さな物質に局所的な刺激を与えたときにどのようなことが起こるのかは、まだ分かっていません。通常の光には回折限界<sup>\*4</sup>と呼ばれる制約があり、波長が数百ナノメートルの可視光を用いて 1 ナノメートル程度の分子を局所的に電子励起することはできません。近年、微小な金属の針で物質の表面をなぞる走査トンネル顕微鏡 (STM) <sup>\*5</sup>の針の先端に光を局在させる技術が開発され、分子の一部分だけを照らすことができるようになりました。しかし、超高速現象の観測はまだ達成されていません。そこで、実験に先立ち、量子力学に基づいた理論計算によって局所励起現象をシミュレーションし、その振る舞いを調べました。

本論文では、原子鎖モデルに対して、実時間電子動力学計算法を用いてその振る舞いを解明しました。今回の研究成果が、すぐに何かの役に立つとは言えませんが、原子幅という究極まで細い鎖におけるエネルギーの伝搬の挙動を深く理解することは、光ファイバーの超小型化など、光学デバイスの微小化に役立つ基礎的な知見と言えるでしょう。

なお、本研究成果は 2024 年 8 月 5 日 (月) 公開の The Journal of Chemical Physics 誌に掲載されました。



光 STM モデルによる局所励起とナトリウム原子鎖を伝搬して窒素分子まで伝わっていく電子のフェムト秒運動のスナップショット

## 【背景】

ナノテクノロジーの発展に伴い、ナノスケールやサブ分子スケールでの光と物質の相互作用の理解と制御に注目が集まっています。特に、表面プラズモンポラリトン (SPP) を用いることが期待されています。金属に光をあてることで、金属表面の電子が集団運動を始めますが、この電子の集団運動が量子化されて更に光と一体化したものが SPP と呼ばれています。SPP を用いることで、従来の光学技術では難しかった全く新しい機能を実現する可能性を秘めています。

従来の光は、波が持つ回折限界と呼ばれる特性があるので、どんなに頑張ってもレンズで集光しても、自身の波長よりも小さな領域に絞り込むことができません。しかし、SPP を用いることで、金属表面近傍に光を局在させることができます。すなわち、この回折限界を超えた光科学技術が実現されることとなります。SPP は、高感度なラベルフリーバイオセンシングなど医療分野でも使われています。例えば、金属ナノワイヤーの先端に光を照射すると SPP が生成して更にナノワイヤーを伝搬していきます。この SPP の伝搬を利用して生きた細胞の中に光を届けて細胞の中を照らす技術がすでに報告されていて、バイオ・ケミカルセンサーへの応用が期待されています。また、ナノスケールでの様々な機能を実現するナノフォトニクス、分光分析、イメージング、光操作、光化学など様々な分野への応用が期待されています。実際、走査型近接場顕微鏡 (SNOM) を使うことで、ナノロッドやナノプレートの一部を光で照射することができるようになるので、実際に波動関数がどのように分布するのかなどの微視的な情報を非常に高い空間分解能で調べることができます。

このような顕微技術は、現在原子一つ一つを見分けるところまで分解能が高まっています。走査型トンネル顕微鏡 (STM) は、非常に細い針から流れるトンネル電流を利用して表面をなぞる技術です。この顕微鏡の針先に局在化させた光を利用する光 STM という手法が開発されました。光 STM を用いることで、STM 探針先端の光をオングストローム ( $10^{-10}$  m) レベルの精度で制御できます。単分子の光散乱イメージングなど、原子レベルの空間分解能を持つ光化学計測が可能になってきています。この技術を使うことで、分子の一部分だけを励起することができますが、そのとき分子の中でどのような動力学が起こるのかはよく分かっていません。

分子は、固有の電子状態を取ります。これらの状態は飛び飛びのエネルギーを持ちますが、そのエネルギー差に相当する特定のエネルギーの光を吸収することができます。分子が光を吸収することで、最もエネルギーの低い電子基底状態から、高いエネルギーを持つ電子励起状態に変化します。分子全体を光で励起したときの振る舞いは、よく知られています。一方で、分子の一部分だけを光で照らしたときの振る舞いについては、よく分かっていません。通常の光は分子全体を励起してしまいます。このときは、理論的には双極子近似という近似を用いてその振る舞いを詳しく調べることができますし、最近の量子化学計算プログラムを用いて計算することも可能です。しかし、光 STM のような特別な光は非常に新しく、計算する汎用的なソフトウェアもない状況で、まだ分かっていないことは多く、特に、光 STM などを用いて分子の一部分だけを励起した際の挙動は実験的にも理論的にもよく分かっていません。

分子に光を当てると分子内の電子が運動を始めます。電子は最近ノーベル賞を受賞したアト秒科学に代表されるように、超高速な時間スケールで運動するので、その観測も技術的に非常に困難です。理論的な研究も進められていますが、局在した光と物質の相互作用の動的な側面はまだ解明されていない部分が多く残っています。一方で、研究グループはこのような局在した光と分子の相互作用について研究しており、理論計算する手段を持っていますので、今回は原子を並べた原子鎖という仮想的な物質の一部分を局所的に光で励起した際の電子の運動をシミュレーションによって解析することにしました。

## 【研究手法】

本研究では、コンピューターシミュレーションを使って、ナトリウム原子を10個並べた $\text{Na}_{10}$ 原子鎖と、この $\text{Na}_{10}$ の端に窒素分子( $\text{N}_2$ )がくっついた分子の振る舞いを調べました。具体的には、ナトリウム原子に局所的に光を当てたときの電子の動きを追跡しました。シミュレーションには、SALMONという国産のソフトウェアを利用して、時間依存密度汎関数理論に基づいた方程式を、実時間実空間差分法と呼ばれる手法で解きました。このシミュレーション手法は、光が物質に当たったときの反応を調べるのに役立ちます。光は $\text{Na}_{10}$ 分子がよく光を吸収する共鳴条件と、全く光を吸収しない非共鳴条件を考え、光エネルギーの伝搬の理解のために、基底状態(エネルギーの低い状態)からの電子密度変化(差電子密度)を用いて解析を行いました。

## 【研究成果】

非共鳴条件では光に照らされた部分の電子が強く振動しましたが、エネルギー伝搬と呼べるほどの変化は起きませんでした。共鳴条件では、図1bに示すように、差電子密度を見ると、光が消えた25 fs以降でも、光を当てていない側の電子が振動している様子が見て取れます。つまり、 $\text{Na}_{10}$ においてエネルギーの伝搬が起こっていると理解できます。その機構として、 $\text{Na}_{10}$ の光源側で強く揺すられた電子が作る分極場が、次々と隣接原子の電子と原子核を引き離す(分極させる)ためと考えられます。原子核の周りに電子がどのように分布するのかを定量的に表す指標として、双極子モーメントと呼ばれる物理量があります。今回は、各原子に光励起によって誘起される双極子モーメントを計算するソフトウェアを開発して、定量的に解析してみたところ、図1cに示すように光源から離れていくにつれて振動が弱くなるわけではなく、 $\text{Na}_{10}$ の内部で振動が弱いという分布を示すことが分かりました。これは図1dに示すように、選択した励起状態の空間的な特性を表す遷移密度と呼ばれる物理量を反映しているといえます。さらに、遷移密度が小さい領域に存在する6番目のNa原子( $\text{Na}_6$ )は振動が最も弱く、うなりの様相を示しており、このような遷移密度の小さい領域がエネルギー伝搬のスケールや律速を決めると考えられます。

次に、実際にある対象にどれだけエネルギーが蓄積されるかを見るために、 $\text{Na}_{10}$ の先端に窒素分子( $\text{N}_2$ )を $\text{Na}_{10}$ の軸に平行または垂直に配置した系( $\text{N}_2\text{-Na}_{10}$ )でも同様の計算を行ってみました。 $\text{N}_2$ を平行に配置したときの $\text{N}_2$ の誘起双極子モーメントのx成分の様子を図2に示しています。 $\text{N}_2$ に着目すると、光のエネルギーは $\text{N}_2$ にとっては非共鳴条件のため、誘起双極子モーメントの値は非常に小さいですが、継続的に $\text{Na}_{10}$ からエネルギーが伝搬してくるため、エネルギーが失われることはなく、時間変化に伴ってエネルギーが蓄積されることが分かりました。

更に、その蓄積の仕方も $\text{N}_2$ の配向によって異なり、 $\text{N}_2$ の配向が $\text{Na}_{10}$ の分子軸に平行のときよりも垂直のときの方が安定して蓄積されることが分かりました。つまり、ある対象にエネルギーを蓄積させるには、その対象の配向が非常に重要になることが明らかとなりました。加えて、図2に $\text{Na}_{10}$ の有無を比較していますが、 $\text{Na}_{10}$ が無いと光から離れたところにある $\text{N}_2$ は励起されません。また、通常の光を使って同じくらい $\text{N}_2$ の電子を分極させようとする、光の強度が $10^{10} \text{ W/cm}^2$ という強い光が必要になることも分かりました。

以上のように、本研究では、原子鎖を通して光エネルギーがどのように伝搬するのか、どういう条件の時には伝搬できるのかを明らかにしました。また、原子鎖を光の通り道(導波路)として用いることで、光源から離れた分子も励起できることが分かりました。

## 【今後への期待】

本研究成果がすぐに社会で役立つとは言い難いですが、将来的には、この知識を利用して、分子間のエネルギー移動や遠隔での励起などに応用できる可能性があります。このような光と物質の相互作用の仕組みを解明することは、光を情報伝達ツールにする光ファイバーの極限まで小型化することや、あるいは光のエネルギーを電子の運動に変換して電流として利用する新しい光電子デバイスなどの開発に繋がることを期待しています。

## 【研究費】

本研究は、JST 戦略的創造研究推進事業 さきがけ (JPMJPR20T1)、JSPS 科学研究費助成事業 基盤研究 (C) (JP23K04671、JP23K04833)、基盤研究 (A) (JP21H04644)、学術変革領域研究 (B) 「光触媒協奏学」 (JP23H03833) の支援の下で実施されました。

## 論文情報

論文名	Near-field induced local excitation dynamics of Na10 and Na10-N2 from real-time TDDFT (実時間時間依存密度汎関数理論による Na <sub>10</sub> と Na <sub>10</sub> -N <sub>2</sub> における近接場誘起局所励起ダイナミクス)
著者名	西澤大輔 <sup>1</sup> (研究当時)、天野里咲 <sup>1</sup> (研究当時)、武次徹也 <sup>2,3</sup> 、岩佐 豪 <sup>2,3</sup> (1 北海道大学理学部、 <sup>2</sup> 北海道大学大学院理学研究院、 <sup>3</sup> 北海道大学創成研究機構化学反応創成研究拠点)
雑誌名	The Journal of Chemical Physics (化学物理の専門誌)
DOI	10.1063/5.0211353
公表日	2024 年 8 月 5 日 (月) (オンライン公開)

## お問い合わせ先

北海道大学大学院理学研究院 助教 岩佐 豪 (いわさたけし)

T E L 011-706-3821 F A X 011-706-3821 メール tiwasa@sci.hokudai.ac.jp

U R L [https://wwwchem.sci.hokudai.ac.jp/~qc/member/takeshi\\_iwasa/](https://wwwchem.sci.hokudai.ac.jp/~qc/member/takeshi_iwasa/)

## 配信元

北海道大学社会共創部広報課 (〒060-0808 札幌市北区北 8 条西 5 丁目)

T E L 011-706-2610 F A X 011-706-2092 メール jp-press@general.hokudai.ac.jp

【参考図】

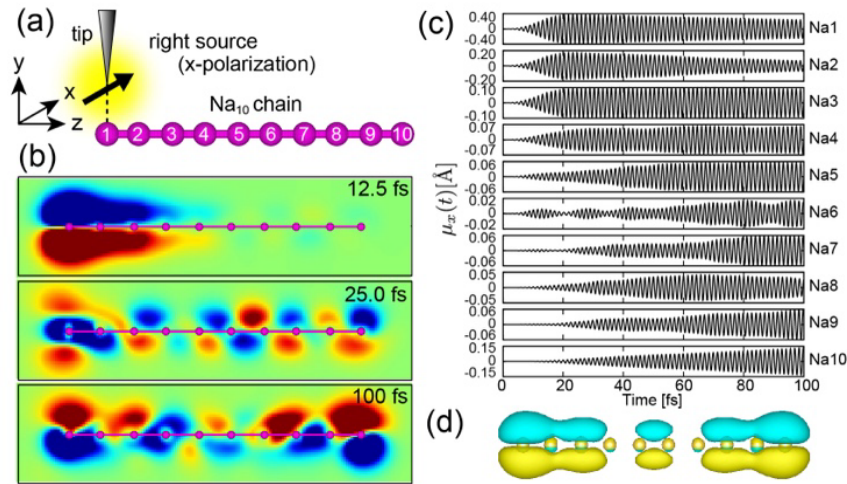


図 1. (a) 光 STM モデル、共鳴条件下での (b) 電子の運動の様子 (差電子密度、赤が増加で青が減少)、(c) 各原子の誘起双極子モーメント、(d) 近接場励起に寄与している励起状態の一つの遷移密度。

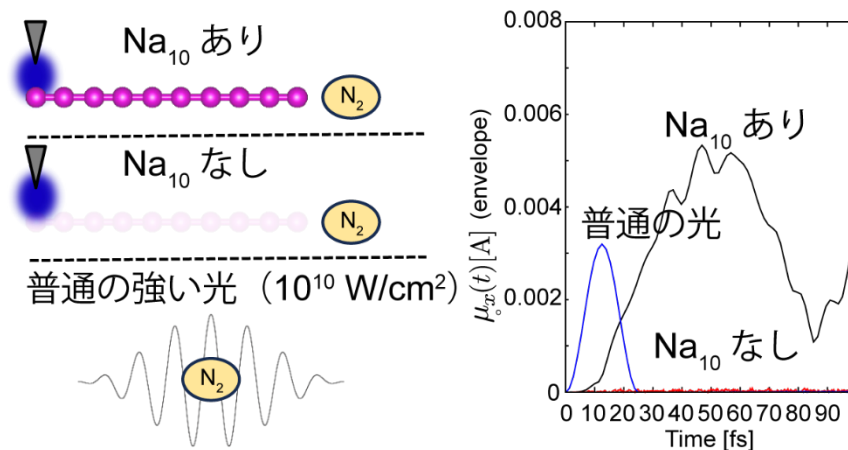


図 2.  $\text{Na}_{10}$ - $\text{N}_2$  における  $\text{N}_2$  分子の誘起双極子モーメント。 $\text{N}_{10}$  があるとき (黒線) とないとき (赤線)、普通の光で  $\text{N}_2$  を励起したとき (青線) の誘起双極子モーメントの比較。

【用語解説】

- \*1 励起 … 分子など量子力学に支配される物質は、その状態が飛び飛びになる。最もエネルギーの低い状態が基底状態で、それより高いエネルギーの状態を励起状態と呼ぶ。基底状態の分子は、光や熱などのエネルギーを得ることで励起状態になる。
- \*2 近接場光 … 物質の表面近傍に局在する光の成分のこと。通常我々が目にする蛍光灯や太陽光は遠くの光源から伝搬してくる光だが、光源のごく近傍には伝搬しない近接場光と呼ばれる光の場が存在する。
- \*3 電子動力学シミュレーション … シュレディンガー方程式に基づいて波動関数の時間変化を記述する計算手法のこと。本研究では、実験値に依存する経験的なパラメータを用いない時間依存密度汎関数理論に基づいた計算を、実時間時空間差分法に基づいて行った。ソフトウェアには筑波大学が中心となって開発を進めている SALMON を用いている。SALMON は多様な光と物質の相互作用で起こるナノスケールの電子ダイナミクスに対して非経験的量子力学計算を行うオープンソース計算プログラム。

- \*4 回折限界 … 光は波の性質を持つため、進行方向に障害物があってもそれを回り込む性質がある。これが回折であり、その結果、光を波長よりも狭い領域に絞り込む事ができなくなる。
- \*5 走査トンネル顕微鏡 (STM) … 先端を尖がらせた金属針 (探針) を測定表面に極限に近づけたときに電流が流れるトンネル現象を測定原理として用いる装置。試料表面をなぞるように走査して、その表面の形状を原子レベルの空間分解能で観測する。探針と試料間に流れる電流をトンネル電流と呼び、トンネル電流を検出し、その電流値を探針と試料間の距離に変換させ画像化できる。

### 【WPI-ICReDD について】

ICReDD (Institute for Chemical Reaction Design and Discovery、アイクレッド) は、文部科学省国際研究拠点形成促進事業費補助金「世界トップレベル研究拠点プログラム(WPI)」に採択され、2018年10月に本学に設置されました。WPIの目的は、高度に国際化された研究環境と世界トップレベルの研究水準の研究を行う「目に見える研究拠点」の形成であり、ICReDDは国内にある18の研究拠点の一つです。

ICReDDでは、拠点長の下、計算科学、情報科学、実験科学の三つの学問分野を融合させることにより、人類が未来を生き抜く上で必要不可欠な「化学反応」を合理的に設計し制御を行います。さらに化学反応の合理的かつ効率的な開発を可能とする学問、「化学反応創成学」という新たな学問分野を確立し、新しい化学反応や材料の創出を目指しています。

