

称号及び氏名 博士（工学） 飯尾 雅行

学位授与の日付 2024年3月31日

論文名 「Radiative coupling between the individual and collective excitations in nanostructure

(ナノ構造における個別励起と集団励起の輻射相互作用)

論文審査委員 主査 工学研究科 秋田 成司

副査 工学研究科 岡本 晃一

副査 工学研究科 戸川 欣彦

副査 大阪大学大学院 基礎工学研究科 石原 一

副査 工学研究科 余越 伸彦

論文要旨

光と物質の相互作用の解明は、現代物理学における中核的課題のひとつである。そのような課題の一例として近年、金属等において光により励起される局在表面プラズモン共鳴が注目を集めている。プラズモンは電子間相互作用に起因する電子の集団振動の量子である。バルクではプラズモンは縦場成分のみを持つため電磁場の縦場成分とのみ相互作用し、光の横場成分によっては励起されない。一方、金属の表面においては、プラズモンは表面に誘起分極を形成し、横場を生成する。このため、表面ではプラズモンと横波の電磁波が結合することができる。このような結合モードは表面プラズモンポラリトン(Surface Plasmon Polariton: SPP)と呼ばれる。特にナノ構造では、系の近傍に SPP が強く局在し、電場を強く増強させる。このため、SPP は表面の状態に強く影響を受けることになり、気体や分子、生物学的なセンサーなどへの応用が期待されている。

また近年、光励起された SPP に関わる現象として、ホットキャリア生成と複数の物質間でのキャリア移動が注目され、SPP の光触媒、光キャリア生成などへの応用も期待されている。ホットキャリアは個別励起状態であるが、SPP によるホットキャリアの生成プロセスには SPP からのエネルギー緩和によるものと、電場を介した SPP と個別励起の相互作用によるものの二種類がある。これらの過程に関してはいくつかの理論的研究がなされてきた。第一原理計算を用いた二次元金属表面におけるホットキャリア生成の研究においては、ホットキャリアの生成に寄与するバンド内励起とバンド間励起の両方のうち、バンド間励起の方がより支配的な寄与を及ぼすことが明らかになった。また、金属ナノ構造において幾つかの緩和時間を導入した現象論的モデルや、密度汎関数理論を用いた理論も提案された。ここでは、ナノ構造のサイズや形状が電子系の波動関数やホットスポットにおける増強電場を介してホットキャリア生成に影

響を与えることがわかった。ただし、これらの議論では、SPP からホットキャリアへの一方向的なエネルギー移動のみが議論されていた。一方、ホットキャリア生成の二つ目のプロセスは SPP と個別励起間の、Coulomb 相互作用に基づいたコヒーレントな結合に起因するものである。近年、時間依存密度汎関数理論に基づいた実時間シミュレーションに基づいて、銀ナノクラスターにおける SPP と個別励起の相互作用が議論され、プラズモンと個別励起間の共鳴条件と非共鳴条件がエネルギー移動の過程を切り替えることが見出された。そこでは、バンド間遷移と SPP が共鳴する共鳴条件では SPP のエネルギーの大部分が個別励起に移り変わり、それ以外の非共鳴条件では SPP とホットキャリア間のラビ振動が起こることがわかった。また、Coulomb 相互作用を考慮したモデル Hamiltonian に基づいた SPP と個別励起間の双方向的エネルギー移動によるホットキャリア励起と電子注入などについても議論された。

以上の議論においては、SPP とホットキャリアの縦場を通した相互作用のみが取り扱われてきた。ところで、本来横場を含む光で励起される SPP は横場を介してもホットキャリアとコヒーレントに結合すると考えられる。しかし、これまでにこの点に着目した研究は皆無であった。もし横場を介した強い相互作用(輻射相互作用)を実現する条件が明らかになれば、新しい高効率なホットキャリア生成機構に結びつくことが期待される。

本論文では、以上の内容を序章として第一章にまとめた。さらにこれを背景として第二章以降では、従来の研究では考察されてこなかった横場を介した SPP と個別励起の相互作用に着目し、横場までを完全に含んだ電磁場を考慮した微視的非局所応答理論に基づいてこれを取り扱った。ここでは電子間の Coulomb 相互作用までを含めて非摂動の Hamiltonian とした。また、Coulomb ゲージにおいて横場であるベクトルポテンシャル、及び縦場であるスカラーポテンシャルを含めた 4 元ポテンシャルと誘起電流密度、及び誘起電荷密度との相互作用を摂動とし、上記非摂動 Hamiltonian により決まる基底状態の電子系を基底として感受率を計算した。これにより、4 元のポテンシャルとそれが誘起する電流密度、及び誘起電荷密度の関係を記述した。さらに定常状態における電荷揺らぎを加えて構成方程式を立てた。一方、4 元の誘起電流密度、誘起電荷密度から生じる場を、縦・横場のプロパゲーターを記述するグリーン関数を用いて記述した。これは Maxwell 方程式の形式的な解となっており、これと構成方程式を連立させることによって、光による集団励起と個別励起の生成及びそれら励起状態間の縦横混成電磁場を介した相互作用を取り入れた非局所応答理論を構築した。ここでは電子正孔対間の相互作用は Maxwell 方程式を通して古典的な電荷間相互作用として取り入れられている。このように、本理論は、電磁場に対する電子系の応答を非局所感受率を用いた構成方程式で表し、これを、縦横両方の成分を含む誘起電流密度、誘起電荷から生じる場を記述するマクスウェル方程式と連立させて自己無撞着に取り扱うことが特徴である。また本理論では、感受率を計算する基底として、乱雑位相近似を用いたジェリウムモデル、第一原理計算などの種々の方法で準備された電子状態などを適用することができ、個別励起と集団励起のナノスケールでの輻射相互作用の理論的解明を多様な電子系計算手法に基づいて行うことを可能にする。その成果は、これまで研究例がなかった縦横混成場を介した個別励起と集団励起の輻射相互作用の理解、及びその制御と応用へ大きく貢献すると期待できる。

第三章では、ナノ構造における縦横混成場を介した励起状態間の相互作用の理解のため、第二章で構築した理論を用いて素励起と電磁場の相互作用によるエネルギー補正について解析した。ナノ構造の素励起は電磁場との結合モードである自励モードを形成し、その相互作用によるエネルギー補正は物質のサイズや形状に依存する。これはスペクトル的にはエネルギー補正を伴う固有モードとして現れ、これを解析することによって入射する光のエネルギーによってどのようなモードが励起されるのかを知ることができる。本研究では特に横場を考慮したことによる、縦場だけを考慮した場合の状態からの変化を考察することで、ナノ構造における SPP と個別励起に与える横場の寄与に関して議論をした。このような固有モードの解析によって集団励起や個別励起に対して、どのモードがどのように関与しているのかを知ることができ、電子系の応答、特に個別励起と集団励起の、横場を介した相互作用に関する理解に役立つ。具体的には、第 2 章で導出した自己無撞着方程式から係数行列方程式を導き出し、その解からナノ構造における自励モードの解析を行った。その結果、集団励起であるプラズモンのエネルギーが横場によって低エネルギー側へシフトし、プラズモンが安定化することが分かった。また、集団励起のエネルギーの変調率が背景屈折率、ロッド長、フェルミエネルギー、有効質量の変化によって増大しうることを示した。

さらに、電子系に光が入射する状況において、実際に誘起電流密度のスペクトルを計算し、横場が個別励起と集団励起にどのように作用するかを知ることが重要である。そこで第四章では、フェルミエネルギー付近での波数変化のみに着目し、横場の寄与をあらわに考慮することによって、縦場のみを考慮した場合から、個別励起と集団励起のスペクトルがどのように変化するかを調べた。その結果、ナノロッドの長さ方向に偏光方向を持つ横波の光を入射した場合、横場によって集団励起と個別励起がともに増大され、両者の間に横場による相互作用が現れる可能性を示唆した。またその効果が背景屈折率、ロッド長、フェルミエネルギーなどパラメーターによってどのように変化するかを詳しく調べ、集団励起と個別励起の横場による相互作用が様々なパラメーターで制御できる可能性を示した。

第五章では、入射光に対する応答場の空間構造について議論した。ナノロッドの長さ方向に偏光方向を持つ光を入射した場合、光の散乱と縦横混成場の形成によって、ロッドの長さ方向と垂直な波数を持つ成分、すなわち入射光と同様の波数を持つ成分と同程度に、平行な方向の波数成分を有意に持つ応答場も現れることを示した。これは縦横混成場の形成と素励起間の横場をも含む相互作用によるものであると考えられる。また、縦場に関してはロッドの長さ方向のモードが支配的となることを示した。

以上、本研究においては数値計算負荷が肥大しないよう少ない波数変化のみに着目して少数自由度の電子系のみを取り扱ったが、それでも個別励起と集団励起の相互作用における横場の効果は十分有意に現れることが分かった。この結果からは、実際の実験試料を反映した多自由度の電子系において現れるであろう大きな効果を推し量ることができ、ナノ構造の種々のパラメーターによってホットキャリアの生成効率が制御できる新たな可能性を示すことが出来た。

最後に第 6 章では、以上の成果について総括し、本研究の展望を述べた。

審査結果の要旨

本論文では、金属ナノ構造における縦横混成電磁場を介した集団励起と個別励起の相互作用に起因するキャリア生成の増強機構の提案を目的として、縦横混成電磁場を考慮した非局所応答理論の構築と、ナノ構造におけるキャリア生成の解析を行った。金属ナノ構造においては、バルクでは直交する集団励起と個別励起が、コヒーレントかつ、双方向に相互作用すると考えられる。従来、このようなコヒーレント結合はクーロン相互作用による縦場を介したもののみが考えられてきたが、横電磁場によっても集団励起が励起可能なナノ構造においては、横場を介した相互作用も重要な役割を果たすと考えられる。本論文ではこの機構を顕微鏡に議論できる理論枠組みを構築し、定量的にこの効果を議論した。得られた主な結果は、以下の項目に要約できる。

(1) 従来の研究では考察されなかった横場を介した表面プラズモンポラリトン（集団励起）と電子正孔対（個別励起）の相互作用に着目し、この効果を完全に含んだ微視的非局所応答理論を構築した。

(2) 上記の理論に現れる電子系と電磁系の自己無撞着方程式に基づき、ナノ構造における自励モードの解析を行った。その結果、集団励起であるプラズモンのエネルギーが横場によって低エネルギーシフトし、また、そのエネルギー変調率が背景屈折率、試料サイズ、フェルミエネルギー、有効質量の変化によって増大することが分かった。

(3) ナノロッドの長さ方向の偏光を持つ横場の光を入射した場合の集団励起と個別励起の応答と、それに対する横場の効果を議論し、横場によって集団励起と個別励起が増大し、またこれらの輻射相互作用が現れる可能性を示唆した。

(4) 上記と同じ入射光条件の場合、光の散乱と縦横混成場の形成によって、ロッドの長さ方向と垂直な波数を持つ、すなわち入射光と同様の波数を持つ成分と同程度に、平行な方向の波数成分を持つ応答場も有意に現れることを示した。これは縦横混成場の形成と素励起間の輻射相互作用によるものであると考えられる。また、縦場に関してはロッドの長さ方向のモードが支配的となることが分かった。

以上の成果は、集団励起と個別励起の横場を介した相互作用に対する理解を与えるとともに、この機構に基づいた新奇なキャリア生成技術に結びつく成果であると評価できる。また、申請者が自立して研究活動を行うのに必要な能力と学識とを有することを証したものである。