

電場の空間構造を取り入れた光学応答理論：電場強度勾配の効果

(総合研究大学院大学¹, 分子科学研究所²) 岩佐豪¹, 信定克幸^{1,2}

【序】 ナノ領域での物質創成、主に半導体加工技術が進み、近接場光のような物質の表面に局在した光を用いた実験が盛んになってきた [1]。また、ナノメートルサイズの物質の合成もボトムアップ的に進み、伝搬光の波長と物質のサイズが同程度になることも少なくない。このような状況を踏まえ、従来の光学応答計算においてしばしば用いられてきた双極子近似が必ずしも十分とは言えない。これまで我々は、時間依存密度汎関数理論に基づく実空間電子ダイナミクス数値計算手法の開発を行ってきた [2]。今回はこの手法に電場の空間構造を露わに取り扱うためのアルゴリズムを導入し、レーザー場の強度勾配の効果が分子に与える影響について研究を行った。

【理論】 多重極ハミルトニアン (1) 式を出発点とし、分極を (2) 式で与えることで、電場と物質間の相互作用の中に、電場の空間構造の効果を取り込んだ。尚、電場は古典量として扱う。

$$\hat{H} = \hat{H}_{\text{mol}} - \int d\mathbf{r} \hat{P}(\mathbf{r}, t) \cdot \mathbf{E}(\mathbf{r}, t) \equiv \hat{H}_{\text{mol}} + \hat{H}_{\text{int}}(t) \quad (1)$$

$$\hat{P}(\mathbf{r}) = \sum_i (\hat{q}_i - \mathbf{R}) \int_0^1 d\lambda \delta(\mathbf{r} - \mathbf{R} - \lambda(\hat{q}_i - \mathbf{R})). \quad (2)$$

H_{mol} は分子中の電子に対するハミルトニアン、分極と電場をそれぞれ P 、 E とし、分子と電場の相互作用項を H_{int} とした。 q_i は分子中の i 番目の粒子の位置、 R は分子の重心の位置を表す。 H_{int} の期待値を取り、更に電荷密度を用いた表現に直すと次の様に表せる。

$$H_{\text{int}}(t) = - \int d\mathbf{r} \rho(\mathbf{r}, t) (\mathbf{r} - \mathbf{R}) \cdot \int_0^1 d\lambda \mathbf{E}(\mathbf{R} + \lambda(\mathbf{r} - \mathbf{R}), t) \quad (3)$$

$$=: - \int d\mathbf{r} \rho(\mathbf{r}, t) (\mathbf{r} - \mathbf{R}) \cdot \mathbf{E}_{\text{eff}}(\mathbf{r}, t) \quad (4)$$

$$=: - \int d\mathbf{r} \rho(\mathbf{r}, t) V_{\text{eff}}(\mathbf{r}, t) \quad (5)$$

ここで有効電場と有効ポテンシャルをそれぞれ E_{eff} 、 V_{eff} とした。解くべき時間依存 Kohn-Sham(KS) 方程式は、次式で与えられる。

$$i\hbar \frac{\partial \psi_i(\mathbf{r}, t)}{\partial t} = \left(\hat{H}_{\text{mol}} + V_{\text{eff}}(\mathbf{r}, t) \right) \psi_i(\mathbf{r}, t) \quad (6)$$

【モデル設定と計算詳細】 今回の報告では、仮想的なモデル分子として Na_6 を対象とした。この分子近傍に周期的に振動する双極子モーメントがあるとし、その双極子放射の解析解を (3) 式の E へ代入して有効電場 E_{eff} の空間分布を求めた。最終的に次式で表されるパルス電場を用いて V_{eff} を計算した。

$$\mathbf{E}_{\text{eff}}(\mathbf{r}, t) = \mathbf{E}_{\text{eff}}(\mathbf{r}) \sin(\omega t) \sin\left(\frac{\pi t}{T}\right)^2 \quad (7)$$

電場の放射源である双極子モーメントは、分子の作る分極の影響を受けないと仮定した。放射源の位置を $(x, y, z) = (12.675, 0.0, 0.0)[\text{\AA}]$ とし、放射源の双極子モーメントは $(\mu_x, \mu_y, \mu_z) =$

(0, 1, 0)[Debye] とした。この時、電場は分子軸 (x 方向) に垂直な向き (y 方向) にかかる。この条件の下、有効電場の絶対値 $|E_{\text{eff}}(r)|$ を x 軸上でプロットすると図 1 のようになる。通常のレーザー強度に換算すると、右端の Na 原子の位置でおよそ $10^9 [\text{W}/\text{cm}^2]$ 程度の電場強度であるのに対して、左端の Na 原子上ではおよそ $10^7 [\text{W}/\text{cm}^2]$ と 2 桁近く異なる。そのため、今回のモデルでは主に電場の強度勾配の効果を取り込んだ光学応答を調べることができる。

時間依存 KS 方程式 (6) 式に基づいて KS 波動関数を時間発展させ、電子のダイナミクスを追跡した。計算は実空間上で行い、運動エネルギー項の微分演算子は差分近似で評価した。汎関数には Perdew と Zunger による LDA[3] を用い、原子の内殻電子部分は擬ポテンシャル [4] を用いて近似し、価電子のみを露わに扱った。与えた振動電場は振動数 $\omega = 1.5\text{eV}$ (非共鳴条件)、パルス幅 $T = 30\text{fs}$ である。

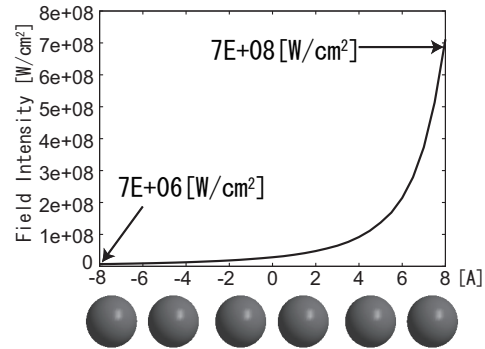


図 1: x 軸上の電場強度と Na₆ 分子

【結果と考察】 図 2 に基底状態と励起状態の電子密度の差の時間変化を示す。赤が電子過剰で青が電子不足を表している。左に双極子近似、右に電場の強度勾配の効果を取り込んだ場合の電子ダイナミクスを示した。また、各時間毎に分子の誘起双極子モーメントを計算し、そのフーリエ変換したものを図 2 の下にそれぞれ載せた。赤が x 方向、黒が y 方向の双極子モーメントに由来する。

どちらの場合も電場の振動に伴い、y 方向に振動しているが、強度勾配がある時は右端の応答が際立つ。スペクトルを見ると電場の振動数 1.5eV の箇所に大きなピークが見える。また、わずかに x 方向にも分極が誘起されている。特に、空間構造を持った電場の場合には 3eV の位置にもピークが見られる。この 3eV のピークは、通常の高次モーメントと電場との相互作用による励起ではないかと考えられる。

現在、この解析を更に進めると共に、ペンタセンなどの実在分子系を対象として同様の計算を進めている。これらの結果を合わせて当日報告する。

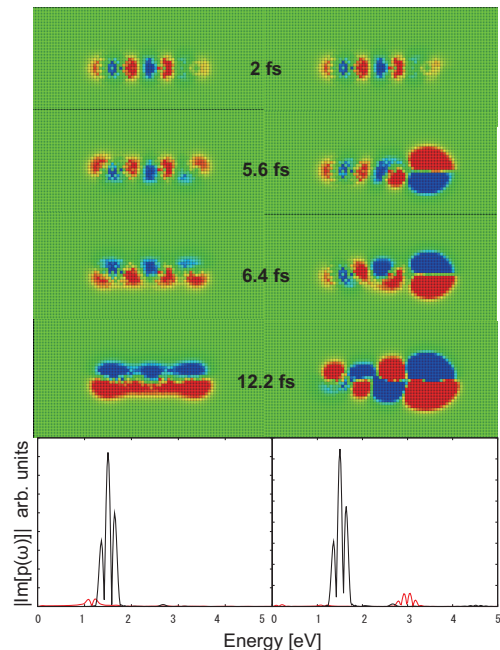


図 2: 双極子近似 (左) と強度勾配あり (右) での差電子密度と、分極の虚部の絶対値。

[1] 大津元一・小林潔, ナノフォトニクス基礎, オーム社 (2006). Lukas Novotny and Bert Hecht, Principles of Nano-Optics, CAMBRIDGE(2006)

[2] K. Nobusada, and K. Yabana, Phys. Rev. A 70, 043411 (2004). K. Shiratori, K. Nobusada, and K. Yabana, Chem. Phys. Lett, 404, 365 (2005), K. Nobusada, and K. Yabana, Phys. Rev. A 75, 032518 (2007).

[3] J.P. Perdew, and A. Zunger, Phys. Rev. B 23 5048 (1981).

[4] L. Kleinman, and D.M. Bylander, Phys. Rev. Lett 48 1425 (1982). N. Troullier, and J.L. Martins, Phys. Rev. B 43, 1993 (1991).