

## 1 nm 領域において近接場光が分子に及ぼす力の理論解析

(分子科学研究所<sup>1</sup>, 総合研究大学院大学<sup>2</sup>) ○岩佐豪<sup>1</sup>, 信定克幸<sup>1,2</sup>

**【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]。この近接場光の急な強度勾配を利用して原子・分子を操作することが提案されている。近接場光により物質に分極が誘起され、この分極と不均一な近接場光との相互作用から分子の並進運動等に及ぼす力が働く。物質を誘電球と見なし、近接場光により物質内に誘起される電磁場を求め、Maxwell の応力を計算する方法が知られている。しかし 1 nm 程度の大きさの分子には量子力学的な取り扱いが必要となるため、誘電球による近似では不十分である。また、分子に与える力は急な強度勾配が原因となっているため、従来の双極子近似（電場は分子上で一様）による計算では力を求めることが出来ない。そこで近接場光による分子の誘起分極を、電場の空間構造を取り入れた手法 [2] を用いて求め、近接場光から受ける力を計算する。今回の報告では、ジェリウムモデルで表現した銀の粒子に対して近接場光が及ぼす力を計算した。

**【理論】** 不均一な近接場光  $\mathbf{E}_{\text{near}}$  と物質の相互作用ハミルトニアン  $\hat{H}_{\text{int}}(t)$  は次式で与えられる。

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

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

ここで  $\hat{\mathbf{P}}$  は電子に作用する分極演算子を表す。 $\mathbf{q}_i$  は分子中の  $i$  番目の粒子の位置、 $\mathbf{R}$  は分子の重心の位置を表す。 $H_{\text{int}}$  の期待値を求め、更に電荷密度  $\rho(\mathbf{r}, t) = \sum_i |\psi_i(\mathbf{r}, t)|^2$  を用いた表現に直すと次の様に表せる。

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

$$= \int d\mathbf{r} \rho(\mathbf{r}, t) V_{\text{eff}}(\mathbf{r}, t) \quad (4)$$

ここで有効ポテンシャルを  $V_{\text{eff}}$  とした。この相互作用ハミルトニアンで記述される電子ダイナミクスを時間依存密度汎関数理論に基づいて計算する。解くべき時間依存 Kohn-Sham(KS) 方程式は、次式で与えられる。

$$i\hbar \frac{\partial \psi_i(\mathbf{r}, t)}{\partial t} = \left( \hat{H}_{\text{mol}} + V_{\text{eff}}(\mathbf{r}, t) \right) \psi_i(\mathbf{r}, t) \quad (5)$$

各時間の KS 軌道  $\psi_i(\mathbf{r}, t)$  は (5) 式を実時間領域で計算する [2]。KS 軌道から電子密度  $\rho(\mathbf{r}, t)$  を求めてから次式に代入することで分子の重心に働く力を計算した。

$$\mathbf{F}(t) = - \int (\rho(\mathbf{r}, t) - \rho(\mathbf{r}, 0)) \mathbf{E}_{\text{near}}(\mathbf{r}, t) d\mathbf{r} \quad (6)$$

**【モデル設定と計算詳細】** 銀粒子は直径 1nm とし、粒子表面近傍での電子分布は分布関数  $(1 + \exp((r - R_{\text{jel}})/h))^{-1}$  によってぼかした。 $r, R_{\text{jel}}, h$  はそれぞれ粒子の中心からの距離、粒子半径、ぼかしのパラメータであり、 $h = 0.538 \text{ \AA}$  とした。銀粒子は 34 電子系となり、2.8 eV の位置に強い吸収強度を持つ。

図 1 に示すように銀粒子の重心を原点にとり、 $(x,y) = (0, 10) \text{ \AA}$  の位置にある  $x$  方向を向いた大きさ 0.01 debye の単振動双極子による放射電場の空間部分を  $\mathbf{E}_{\text{near}}(\mathbf{r})$  とし、(3) 式内の  $\lambda$  積分を差分法 ( $\Delta\lambda = 0.08 \text{ a.u.}$ ) を用いて有効ポテンシャル  $V_{\text{eff}}(\mathbf{r})$  を計算した。y 軸上の電場強度を合わせて示す。  $V_{\text{eff}}(\mathbf{r}, t)$  の時間変化は  $\sin(\omega t) \sin(\pi t/20)^2$  とし、 $\omega = 1 \text{ eV}$  の非共鳴条件と 2.8 eV の共鳴条件を用いた。また、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。

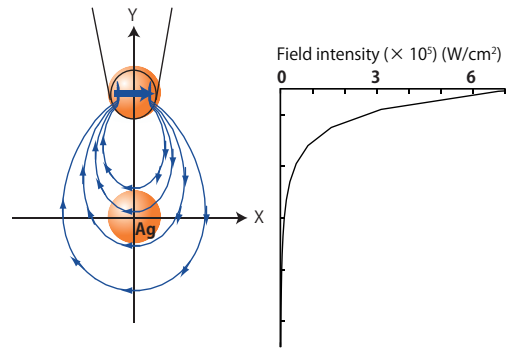


図 1 モデル設定：近接場光内の銀粒子

この近接場光の元で、時間依存 KS 方程式に基づいて KS 波動関数を時間発展させ、電子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 [3]。汎関数には Perdew と Zunger による LDA [4] を用い、原子の内殻電子部分は擬ポテンシャル [5] を用いて近似した。

**【結果と考察】** 図 2 に銀粒子に働く力の時間変化を示す。赤が  $x$  成分で緑が  $y$  成分を表している。左が  $\omega = 1 \text{ eV}$ 、右が 2.8 eV (共鳴条件) の場合で、9 fs の時の差電子密度を併せて示している。赤、青は基底状態と比べた際の電子過不足を示す。 $x$  方向の力は外場に沿って振動しており、パルス内で平均をとれば正味の力はゼロになる。一方  $y$  方向の成分は常に正の値をとる。これは放射源方向へ粒子が引きつけられる事を意味する。非共鳴条件下 (左図) では銀粒子内の放射源に近い部分が強く応答するため、 $y$  軸方向負の力は目立たないが、共鳴条件下 (右図) では応答が粒子全体に広がるため、負の力も目立つ。共鳴条件下の方が力は若干大きい。

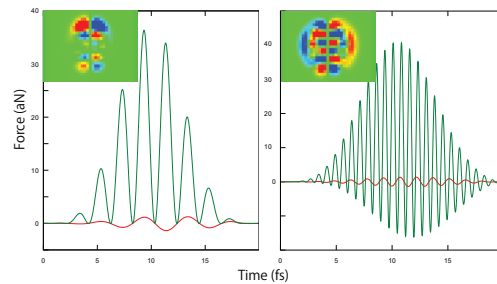


図 2 銀粒子に働く力

現在、この解析を更に進めると共に、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。

[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] 岩佐豪, 信定克幸, 第 2 回分子科学討論会 2008 福岡, T. Iwasa and K. Nobusada, submitted.

[3] K. Nobusada, and K. Yabana, Phys. Rev. A 75, 032518 (2007).

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

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