

3P124 時間依存断熱状態法のナノカーボンへの応用： 近赤外フェムト秒パルス誘起振動ダイナミクスの動力学計算

(東北大院理¹) 山崎 馨¹, 中村 堯祉¹, 新津 直幸¹, 菅野 学¹, 河野 裕彦¹

Application of Time-Dependent Adiabatic State Approach to Nanocarbons: Simulation of Near-infrared Excitation of Raman Active Modes

(Tohoku Univ.¹) Kaoru Yamazaki¹, Takashi Nakamura¹, Naoyuki Niitsu¹,
Manabu Kanno¹ and Hirohiko Kono¹

1. 序論

近年、高い強度を持ったフェムト秒 (10^{-15} 秒, fs) 幅の近赤外レーザーパルス (近赤外フェムト秒パルス) は、ナノカーボン製分子回路の作成に利用できると期待されている[1]。近赤外フェムト秒パルスがナノカーボンに照射されると、そのパルス形状に依存して異なる分子振動にエネルギーが注入される[2,3]。この振動エネルギーが他の振動モードに再分配されて、ピコ秒 (10^{-12} 秒, ps) からマイクロ秒 (10^{-6} 秒, μ s) 程度の時間スケールで転位や炭素フラグメントの脱離などの構造変形が起きる [2,3]。このため、ナノカーボンの近赤外フェムト秒パルス誘起構造変形の動力学を解明するには、少なくともパルス照射から構造変形に至るまでの数十 ps から数 ns の分子動力学 (MD) 計算を効率良く実行する必要がある。

そこで我々は、近赤外フェムト秒パルスにより誘起されるカーボンナノチューブなどの大型のナノカーボンの動力学を高速かつ半定量的に追跡できる時間依存断熱状態 DFTB/MD 法を開発した。この手法では、レーザー電場との相互作用により時々刻々と変形する時間依存断熱ポテンシャルエネルギー曲面(時間依存断熱 PES) $E_n(\mathbf{R}, t)$ [4]が原子核に及ぼす力を、半経験的分子軌道法の1つである Self-consistent charge density functional based tight binding (SCC-DFTB)法[5]により求め、MD 計算を行う。本発表では時間依存断熱状態 DFTB/MD 法の概略と近赤外フェムト秒パルス(列)を用いた C_{60} フラーレンの非共鳴ラマン振動励起ダイナミクス[3]への適用例について議論する。

2. 理論：時間依存断熱状態 DFTB/MD 法

まず、時間依存断熱状態 DFTB/MD 法の基礎となる時間依存断熱状態法[4]について概説する。時刻 t 、核座標 \mathbf{R} における時間依存断熱ハミルトニアン $H(\mathbf{R}, t)$ が、レーザー電場が印加されていないときのハミルトニアン $H(\mathbf{R}, \varepsilon(t) = 0)$ 及びレーザー電場と分子の電気双極子相互作用 $V(t) = -\mu\varepsilon(t)$ の和で書き表されるとする。この $H(\mathbf{R}, t) = H(\mathbf{R}, \varepsilon(t) = 0) + V(t)$ を各時刻において定常状態のシュレディンガー方程式 $H(\mathbf{R}, t) \Psi_n(\mathbf{R}, t) = E_n(\mathbf{R}, t) \Psi_n(\mathbf{R}, t)$ に代入し、時間依存断熱状態 $n = 0, 1, 2, \dots$ の波動関数 $\Psi_n(\mathbf{R}, t)$ とレーザー電場により変形した時間依存断熱 PES $E_n(\mathbf{R}, t)$ を求める[4]。着目する $E_n(\mathbf{R}, t)$ が原子核に及ぼす力を求めることでレーザー誘起化学反応の MD 計算が可能である。今回我々が開発した時間依存断熱状態 DFTB/MD 法は、ナノカーボンの化学反応動力学を半定量的に表現できる SCC-DFTB 法[5]のハミルトニアン $H_{\text{DFTB}}(\mathbf{R}, \varepsilon(t) = 0)$ を $H(\mathbf{R}, \varepsilon(t) = 0)$ として用いることで、カーボンナノチューブ等の大型ナノカーボンのレーザーパルス誘起ダイナミクスを効率良く計算できる。なお、今回の計算では時間依存断熱電子基底状態 ($n = 0$) のみを考慮した。

3. 結果と考察

直線偏光 (z 軸偏光) のガウス関数型パルス (半値幅 $T_p = 70$ fs, ピーク強度 $I_{\text{peak}} = 7.0 \times 10^{14}$ W/cm², 中心波長 $\lambda = 1800$ nm) を C_{60} に 1 つ照射した時のトラジェクトリのスナップショットを図 1 に示す.

この時 C_{60} が偏長・扁平構造を交互に取る $h_g(1)$ モード (調和振動数 270 cm⁻¹) が主に励起された (図 1). トラジェクトリのパワースペクトル (図 2, 実線) もこの結果を支持する. また, $T_p = 30$ fs (図 2, 点線) とした場合は, 550 cm⁻¹ 付近の $a_g(1)$ モード (調和振動数 566 cm⁻¹) の相対ピーク強度が $T_p = 70$ fs の時よりも高くなっている. 以上の結果は我々が最近報告した DFT 法 (B3LYP/3-21G 法) に基づく同様な MD 計算 (DFT/MD 法) の結果 [3] と良く一致した. また, 表 1 に示すように, 近赤外パルスとの相互作用によって C_{60} に注入される振動エネルギー $E_{\text{in}}^{\text{DFTB}}$ は DFT/MD 法による結果 ($E_{\text{in}}^{\text{DFT}}$) [3] と半定量的に一致した. さらに, 時間依存断熱状態 DFTB/MD 法による MD 計算の所要時間は DFT/MD 法よりも 2 桁ほど少ないことがわかった.

以上より, 時間依存断熱状態 DFTB/MD 法は低い計算コストで DFT/MD 法によるナノカーボンの近赤外フェムト秒パルス誘起振動励起ダイナミクスの結果を半定量的に再現できる有効な手法だといえる. 当日は DFT/MD 法の結果 [3] と比較しながら, 2 つのガウス関数型パルスを変えて照射した場合の振動ダイナミクスも含めてより詳細に議論する予定である.

参考文献 : [1] R. Stöhr *et al.*, *ACS Nano* **5**, 5141–5150 (2011); [2] T. Laarmann *et al.*, *Phys. Rev. Lett.* **98**, 058302 (2007); [3] N. Niitsu, K. Yamazaki *et al.*, *J. Chem. Phys.* **136**, 164304 (2012); [4] Y. Sato, H. Kono, S. Koseki, and Y. Fujimura, *J. Am. Chem. Soc.* **125**, 8019–8031 (2003); [5] M. Elstner, *et al.*, *Phys. Rev. B* **58**, 7260–7268 (1998).

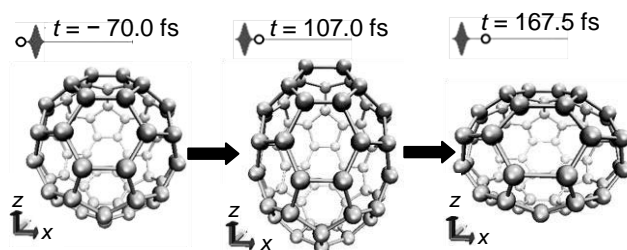


図 1 : 時間依存断熱状態 DFTB/MD 法を用いて計算された z 軸偏光近赤外フェムト秒パルス ($T_p = 70$ fs, $I_{\text{peak}} = 7.0 \times 10^{14}$ W/cm², $\lambda = 1800$ nm) による C_{60} の非共鳴振動ダイナミクスのスナップショット. パルス強度が極大になった時間を $t = 0.0$ fs と定義した. C_{60} が偏長・扁平構造を交互に取る $h_g(1)$ モード (調和振動数 270 cm⁻¹) が主に励起されている.

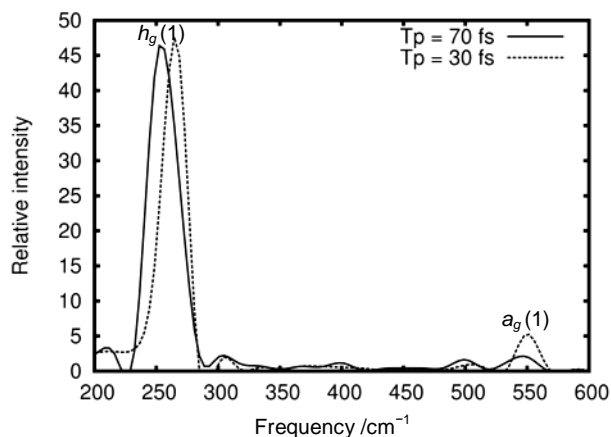


図 2 : 時間依存断熱状態 DFTB/MD 法によるトラジェクトリのパワースペクトル. $T_p = 70$ fs (実線) と $T_p = 30$ fs (点線) の双方で 250 cm⁻¹ 付近の $h_g(1)$ モードが強く励起されている.

表 1 : ガウス関数型近赤外フェムト秒パルスによって C_{60} に注入された振動エネルギー E_{in} : DFTB/MD 法 ($E_{\text{in}}^{\text{DFTB}}$) と DFT/MD 法 ($E_{\text{in}}^{\text{DFT}}$) [3] の比較

T_p / fs	$E_{\text{in}}^{\text{DFTB}}$ / eV	$E_{\text{in}}^{\text{DFT}}$ / eV [3]
30	16	19
70	20	30