

4P126

実空間密度汎関数法による表面吸着系の
光学応答量の計算手法の実装

(阪大院基礎工) 乾 智也, 奥野 克樹, 馬場 剛史, 米田 京平, 福田 幸太郎,
重田 育照, 中野 雅由

Theoretical study on optical properties of molecules adsorbed on surface
based on real-space density functional theory

(Osaka Univ. Graduate School of Engineering Science) Tomoya Inui, Katsuki Okuno,
Takeshi Baba, Kyohei Yoneda, Kotaro Fukuda, Yasuteru Shigeta, Masayoshi Nakano

【序】分子にレーザー光のような強い光が照射されると、分子に分極が誘起されるが、その分極は光電場のべき級数に展開できる。この高次の項に起因して起きる光学現象を非線形光学応答といい、3次元光メモリなどへ応用が期待されている。これまで我々の研究室では大きな第二超分極率を持つ、非線形光学応答特性の優れた様々な分子の設計を行ってきた。従来の研究ターゲットは単一分子や有限サイズの分子クラスターが主であったが、新たなターゲットとして環境の効果に着目している。ここでいう環境とは溶液内などの均一場の効果[1]ばかりでなく、表面やケージ内など不均一場の効果も含み、それらが非線形光学特性にどのような影響を与えるかは非常に興味深い。光学応答は電子のゆらぎである分極に起因しているため、たとえば分子がある表面系に吸着したような系では電荷移動が起こり光学応答特性の変化が誘起される。これにより、より優れた光学応答特性をもつ分子の設計、及び光学応答特性の制御が期待される。

固体表面を対象とする際には二次元の無限系を取り扱う必要がある。表面平行方向に対しては周期境界条件を用いることで取り扱うことができるが、表面垂直方向には周期性は存在しない。このような系を取り扱う方法として、クーロンカットオフ法[2]を実空間密度汎関数(RSDFT)法に実装する。RSDFT法では空間を有限のグリッドに区切り、有限差分を用いることでKohn-Sham方程式を解くことから、並列化が容易であるといった利点をもつ。

本研究では表面系での線形・非線形光学応答特性の評価のために、二次元の周期性を持つ系に対するRSDFT法プログラムを実装し、固体表面に対して結果の妥当性を検証する。

【理論】クーロンポテンシャルの場合、逆空間でのポテンシャルは3次元周期境界条件下で以下のように表される。

$$V(\mathbf{G}) = n(\mathbf{G})v^{3D}(\mathbf{G}), \quad v^{3D}(\mathbf{G}) = \frac{4\pi}{G^2}$$

ここで $n(\mathbf{G})$ は電荷密度のフーリエ変換であり、 $\mathbf{G} = (G_x, G_y, G_z)$ は逆空間ベクトルである。これに対してクーロンカットオフ法では2次元周期系の場合に周期性の無い方向（ここでは z 軸方向）のクーロン相互作用が単位胞内で打ち切られるように変更を加えることで2次元系を取り扱う。具体的に、上式の $v^{3D}(\mathbf{G})$ は2次元周期において、次のように変更される。

$$v^{2D}(\mathbf{G}) = \begin{cases} \frac{4\pi}{G^2} \{1 + e^{-G_y(Z/2)} [(G_z/G_{xy}) \sin(G_z Z/2) - \cos(G_z Z/2)]\} & (G_{xy} \neq 0) \\ \frac{4\pi}{G_z^2} \{1 - \cos(G_z Z/2) - (G_z Z/2) \sin(G_z Z/2)\} & (G_{xy} = 0) \end{cases}$$

ここで、 $G_{xy} = \sqrt{G_x^2 + G_y^2}$ 、 Z は単位胞の z 軸方向長さである。RSDFT法のプログラム[3]に上記の2次元クーロンカットオフ法を実装した。また、2次元系の z 軸方向に対する分極率・超分極率の取り扱いとして、有限場法を用いた計算法を実装した。ここで、分極率を有限場法で求めるために、 z 軸方向に外部電場の掛かった計算のためのプログラム変更も同時に行った。

【計算】本研究では交換相関汎関数にPZ81を採用し、図1の単位胞(赤枠)を用い、 xy 方向には通常の周期境界条件を、 z 軸方向(紙面垂直方向)には前述の方法を用いることで、2次元グラフェン(以後グラフェンと呼ぶ)(a)、一次元グラフェン(グラフェンナノリボン; GNR)の1種であるポリアセン(b)の(超)分極率を算出した。またグラフェン及びGNRとの比較のためにそれぞれ C_6H_6 、 $C_{24}H_{12}$ 、 $C_{54}H_{18}$ 及びポリアセン系(ベンゼン環数2-12)の分極率についても算出した。この計算は交換相関汎関数にPW91、基底関数は6-31G*を採用しGAUSSIAN09を用いた。

【結果と考察】図2にグラフェン及びその類似分子の1炭素原子あたりの分極率を示す。ベンゼンから順に炭素の数が増えていくに従って1炭素原子あたりの分極率はある値に収束していくが、本プログラムの結果はその値に近い値が得られていることがわかる。図3はGNRにおける結果を示している。GNRにおいても前述のグラフェンの場合と同様にポリアセン系の分極率によく一致した結果が得られている。また1炭素原子あたりのグラフェン、ポリアセンの第二超分極率 γ はそれぞれ22.1および81.6 a.u.であった。ただしグラフェンの γ の計算では計算精度などの理由から、単位胞を xy 方向に二倍に拡大した16原子の単位胞を用いた。表面吸着系に関する結果は当日報告する。

【参考文献】[1] 乾智也、他、第5回分子科学討論会 [4P105] (2011). [2] C. A. Rozzi et al. *Phys. Rev. B* **73**, 205119 (2006). [3] J.-I. Iwata et al., *J. Comp. Phys.* **229**, 2339 (2010).

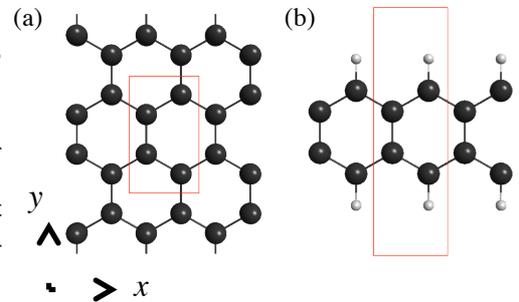


図1. 単位胞の概形

- (a) グラフェン ($L_x=4.648, L_y=8.050, L_z=20.0$)
- (b) GNR ($L_x=4.648, L_y=16.10, L_z=20.0$)

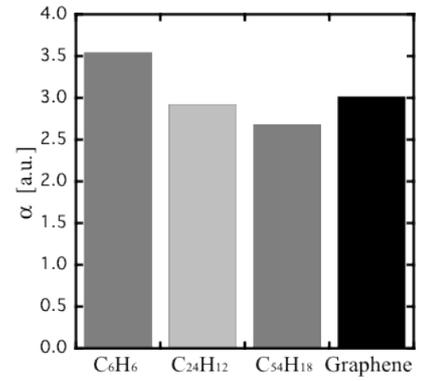


図2. グラフェンとその類似分子の1炭素原子あたりの分極率

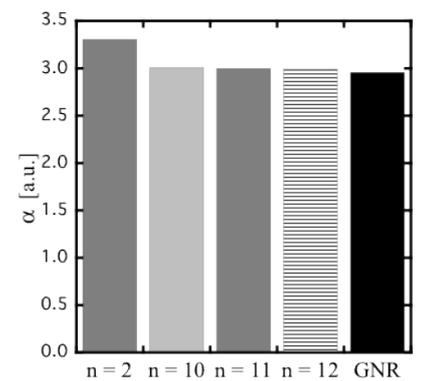


図3. GNRとその類似分子の1炭素原子あたりの分極率

(n はポリアセン系におけるベンゼン環の数)