

表面に局在した電場による分子振動励起の理論研究

(北大理¹、京大 ESICB²) ○竹中将斗¹、岩佐豪^{1,2}、武次徹也^{1,2}

Theoretical study for molecular vibrational excitations induced by electric fields localized at surfaces

(Hokkaido Univ.¹, Kyoto Univ. ESICB²) ○Masato Takenaka¹, Takeshi Iwasa^{1,2}, Tetsuya Taketsugu^{1,2}

【序】 表面吸着分子の構造解析で用いられる全反射減衰法や赤外反射吸収法では、例えば表面近傍に局在したエバネッセント場や基板表面近傍で表面垂直方向のみの成分を持った電場が分子振動を励起する。加えて、金属微粒子近傍に生成する増強電場を利用すると吸収強度が著しく増強することが知られている [1]。これらの系において電場は物質の構造や組成に依存した空間分布を持つことが知られており、ナノ光学の分野では Maxwell 方程式を数値的に解く Finite-difference time-domain (FDTD) 法を用いた物質近傍の電磁場の研究が盛んに行われている。このような電場による振動スペクトルの解析には、様々な空間分布を持つ電場と分子振動の相互作用を適切に記述する必要があり、我々は多重極ハミルトニアンに基づいた方法論の開発を行ってきた。今回はナノギャップの電場による振動スペクトルに焦点をあて、非一様電場による分子振動励起の計算手法と FDTD 計算を組み合わせた理論解析の結果を報告する。

【計算】 非一様電場 $\mathbf{E}(\mathbf{r})$ と分子の k 番目の基準振動 (基準座標: Q_k) の相互作用項は (1) 式となる。

$$\begin{aligned} V_{\text{int}}^k &= Q_k \int (\partial \mathbf{P}(\mathbf{r}) / \partial Q_k) \cdot \mathbf{E}(\mathbf{r}) d\mathbf{r} \\ &= Q_k \partial / \partial Q_k \int \mathbf{P}(\mathbf{r}) \cdot \mathbf{E}(\mathbf{r}) d\mathbf{r} \\ &\equiv Q_k \partial A / \partial Q_k \end{aligned} \quad (1)$$

分極 \mathbf{P} の定義式を代入し、有効電場 $\mathbf{E}_{\text{eff}}(\mathbf{r}) = \int_0^1 d\lambda \mathbf{E}(\mathbf{R} + \lambda(\mathbf{r} - \mathbf{R}))$ (\mathbf{R} は分子の重心)、および原子から分子が形成されたときの差電子密度 $\delta\rho = \rho - \rho^{\text{atm}}$ を用いると、 ρ^{atm} と原子核の寄与は打ち消し合うため A は次のようにかける。

$$A = - \int \delta\rho(\mathbf{r}) [(\mathbf{r} - \mathbf{R}) \cdot \mathbf{E}_{\text{eff}}(\mathbf{r})] d\mathbf{r} \quad (2)$$

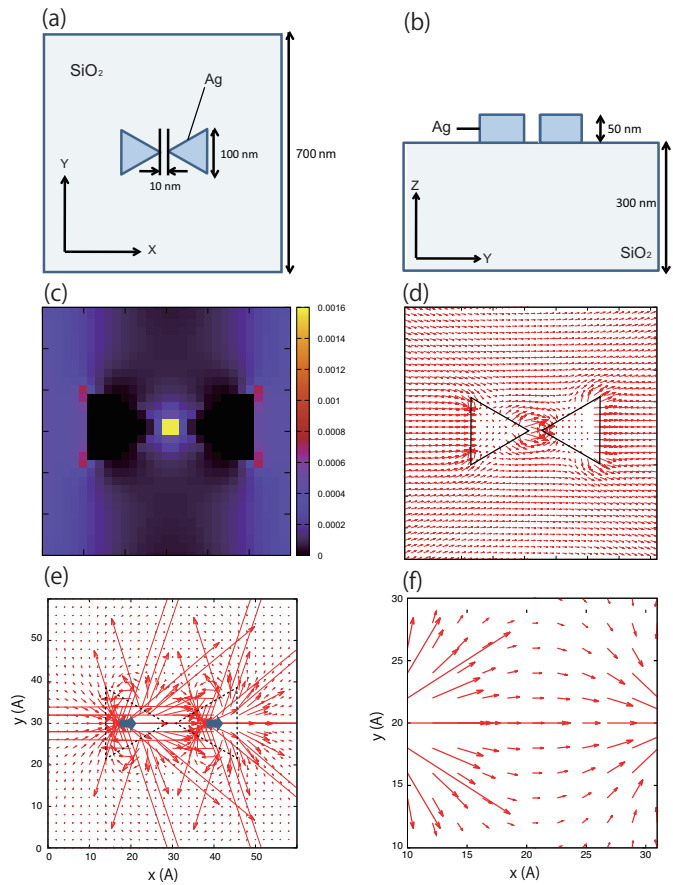


図1 (a,b) ナノギャップの計算モデル、(b) 電場強度分布、(c) 電場力線、(e,f) 双極子放射場によるモデル化。

さらに基準座標 Q_k とデカルト座標 x_i の変換行列 L を用いると、非一様電場に励起される分子振動の振動子強度は次のようにかける。

$$I_k \propto \left| \frac{\partial A}{\partial Q_k} \right|^2 = \left| \sum_i L_{i,k} \frac{\partial A}{\partial x_i} \right|^2 \quad (3)$$

DFT 計算には SIESTA 3.1 を使い、単位セル $20 \times 20 \times 20 \text{ \AA}$ 、Mesh Cutoff は 80 Ry、PBE/DZP の精度で計算した。 A の座標微分は 0.04 a.u. をステップとする数値微分で求めた。実際のナノ構造近傍として図 1a,b に示すモデルを考え、特にナノギャップに生成される電場に着目し、これを Meep を使い、 $-z$ 方向に進む x 方向の電場成分を持つ光を入射した際に生じる電場分布を FDTD 計算により求めた。

【結果と考察】 図 1c に示した電場強度分布から、二つの三角構造の間のナノギャップに最も増強された電場が生成されることがわかる。この電気力線の様子を図 1d に示した。ナノギャップ近傍では二つの向かい合った三角形の頂点の間に円を描くような電場が生成していることがわかる。またこれらの結果は赤外光の領域においてはプラズモン共鳴を持たない散乱過程のため、波長依存性やナノ構造のサイズ依存性は弱く、ほとんど無視することができる。このことは、赤外吸収スペクトルを計算する上で、空間分布の波長依存性を無視することを許す。この FDTD 計算の結果を踏まえたモデル化として、ナノ構造をそれぞれ点双極子で置き換えた際の電気力線分布を図 1e に示す。三角形の図 1f の拡大図をみるとナノギャップ中の電気力線が似た分布を持っていることが分かる。アニリンに対するモデル電場のベクトル分布と強度分布を図 2a に示す。線 A に沿った強度分布では中央が弱く、線 B に関しては光源に近い両端がおよそ中央値の 4 倍の電場強度を持っていることが分かる。

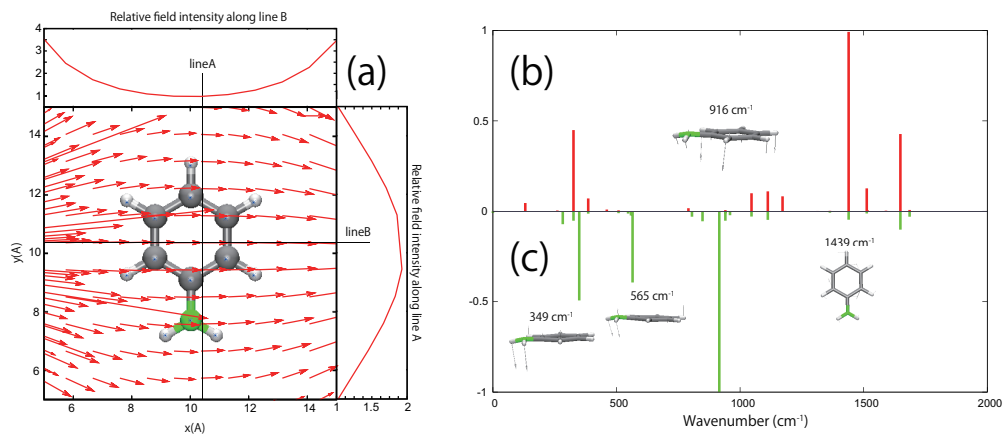


図 2 (a) ナノギャップ中の電場とアニリン分子、(b)x 方向の一様電場と (c) ナノギャップ電場による赤外吸収スペクトルと振動モード。

図 2b 示す吸収スペクトルを見ると、ナノギャップ電場では $349, 565, 916 \text{ cm}^{-1}$ のピークが強く応答し、一方一様電場で強く応答する 1439 cm^{-1} のピークが弱くなっていることが分かる。これらはナノギャップ中の複雑な電気力線の分布の効果を示していると考えられる。当日はより詳細な振動モードの解析や配向依存性の結果と解析を併せて報告する。

[1] M. Osawa, K. Ataka, K. Yoshii, and Y. Nishikawa, Appl. Spectrosc., 47, 1497-1502 (1993).