

4E15

金属有機構造体内部に発生する光近接場を利用した分子の光励起ダイナミクス

(分子研) ○野田 真史、信定 克幸

Photo-induced electron dynamics of molecules by optical near-fields generated in a metal organic framework

(IMS) ○Masashi Noda, Katsuyuki Nobusada

【序】金属有機構造体(MOF)は多孔性の配位ネットワークを持つことから、ガス貯蔵、特定物質の分離材料、触媒材料として期待を集めている。この物質に光を照射し、MOFの骨格周辺に作り出される光近接場を利用することにより、MOFに新規光反応場としての役割を与えることが期待できる。この反応場はMOFの電子構造に強く依存すると考えられるが、第一原理計算を用いて反応場下における分子の光励起ダイナミクスを計算した研究した例は殆どない。そこで我々は光近接場が存在するときの分子の光誘起電子ダイナミクスの第一原理計算を行い、励起ダイナミクスの一例としてMOF-5におけるフッ化ニトロシル分子の二光子励起過程の解析を行った。

【手法】これまで我々は数nm以上の実在系ナノ構造体の光誘起電子ダイナミクスを扱うことができる第一原理計算手法プログラムGCEEDを開発してきたが[1]、このプログラムに周期系を取り扱う機能を実装した。周期系における波動関数の時間発展は実時間・実空間Kohn-Sham方程式

$$i\hbar \frac{\partial}{\partial t} \psi_i(\mathbf{r}, t) = \left(-\frac{\hbar^2}{2m} \nabla^2 + \mathbf{A}(t) \cdot \nabla + V_H(\mathbf{r}, t) + V_{xc}(\mathbf{r}, t) + V_{ext}(\mathbf{r}, t) \right) \psi_i(\mathbf{r}, t)$$

に従う。 m は電子の質量、 V_H はハートリーポテンシャル、 V_{xc} は相関交換ポテンシャル、 V_{ext} はイオンが作るポテンシャルである。 $\mathbf{A}(t)$ はベクトルポテンシャルであり、外場 $\mathbf{A}_{ext}(t)$ と誘起される場 $\mathbf{A}_{ind}(t)$ の和で書かれ、 $\mathbf{A}(t) = \mathbf{A}_{ext}(t) + \mathbf{A}_{ind}(t)$ である。光学応答計算とレーザー場印加時の計算で外場の表式は異なるが、いずれの場合も空間的に一様な場とした。光学応答計算では外場として

$$\mathbf{A}_{ext}(t) = A_0 \hat{\mathbf{z}} \theta(t)$$

を与えた。ここに $\hat{\mathbf{z}}$ はz成分のみを持つ単位ベクトルであり、 $\theta(t)$ はステップ関数である。また、レーザー場の表式は

$$\mathbf{E}_{ext}(t) = E_0 \hat{\mathbf{z}} \cos(\omega_0 t) \sin^2(\pi t/T)$$

とした。ここに ω_0 はレーザーの振動数である。 E_0 は入射電場であり、電場 E_0 (V/cm)とレーザー強度 I_0 (W/cm²)には $E_0 = 27.45 \times \sqrt{I_0}$ の関係がある。今回の計算では $I_0 = 10^{12}$ (W/cm²)とした。 T はパルス幅であり30 fsとした。また、Coulombゲージを採用し、 $\mathbf{A}_{ext}(t) = \int \mathbf{E}_{ext}(t) dt$ を計算することで解析的に $\mathbf{A}_{ext}(t)$ を求めた。誘起される場 $\mathbf{A}_{ind}(t)$ の時間発展は

$$\frac{1}{c^2} \frac{\partial^2}{\partial t^2} \mathbf{A}(t) = \frac{1}{c^2 \epsilon_0} \mathbf{J}(t)$$

により求まる。ここに $\mathbf{J}(t)$ は電流であり

$$\mathbf{J}(t) = -\frac{e}{m\Omega} \sum_i \int_{\Omega} d\mathbf{r} \{ \psi_i^*(\mathbf{r}, t) (-i\hbar \nabla) \psi_i(\mathbf{r}, t) - i \frac{e}{\hbar \Omega} \sum_i \int_{\Omega} d\mathbf{r} d\mathbf{r}' \psi_i^*(\mathbf{r}, t) \{ V_{nonloc}(\mathbf{r}, \mathbf{r}') \mathbf{r}' - \mathbf{r} V_{nonloc}(\mathbf{r}, \mathbf{r}') \} \psi_i(\mathbf{r}, t) \}$$

である。 Ω はユニットセルの体積であり、 V_{nonloc} は擬ポテンシャルの非局所項である。誘電率 $\epsilon(\omega)$ は $\epsilon(\omega) = 1 + 4\pi i\sigma(\omega)/\omega$ により求まり、これの虚部 $\epsilon_2(\omega)$ が吸収スペクトルである。ここに、 $\sigma(\omega)$ は伝導度 $\sigma(t) = -J_z(t)/A_0$ を時間でフーリエ変換したものである。MOF-5が作り出す光近接場が存在するときのフッ化ニトロシル分子の光励起ダイナミクスを計算する際には、イオンのポテンシャルはフッ化ニトロシル分子のみとし、MOF-5の計算で得られた時間に依存するハートリーポテンシャルを加えた。また、光近接場の影響を直接見るために $\mathbf{A}_{ext}(t) = \mathbf{0}$ とした。フッ化ニトロシル分子単体の吸収スペクトル計算は孤立系で行われる手法を用いた。

【結果と考察】MOF-5単体の吸収スペクトルを図1に、フッ化ニトロシル分子単体の吸収スペクトルを図2に示す。MOF-5の吸収が4.31eVに、フッ化ニトロシル分子の吸収が8.67eVにあり、フッ化ニトロシル分子の励起がMOF-5の励起のほぼ二光子分に対応する。そこで、MOF-5に4.31eVの周波数をもつレーザー場を与えた。図3にMOF-5に発生した電場を示す。共鳴励起により、MOF-5の骨格の周りに入射電場よりも強い電場が発生していることが分かる。この電場下におけるフッ化ニトロシル分子の光励起ダイナミクスを計算し、HOMOとLUMOの占有数の時間変化を求めた(図4)。これらの結果から電場下においてHOMOからLUMOへの遷移が起こっており、二光子励起が起こっていることが分かる。一方、レーザー強度と周波数の条件を同一にした場合の通常のレーザー光励起では、二光子励起が効率的に起こらないことが分かった。解析結果の詳細は当日発表する。

[1] M. Noda *et. al.*: J. Comput. Phys. **265**, 145 (2014); M. Noda *et. al.*: JPS Conf. Proc. **5**, 011010 (2015); K. Iida *et. al.*: J. Chem. Phys. **142**, 214702 (2015).

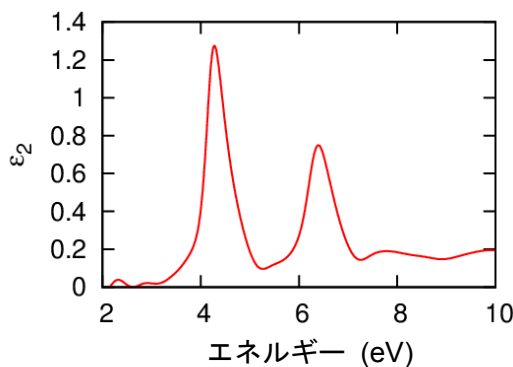


図 1: MOF-5 の吸収スペクトル。

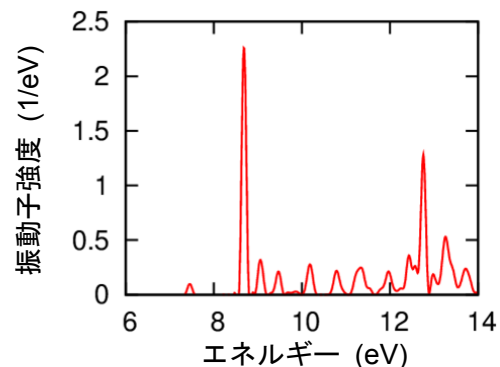


図 2: フッ化ニトロシル分子の吸収スペクトル。

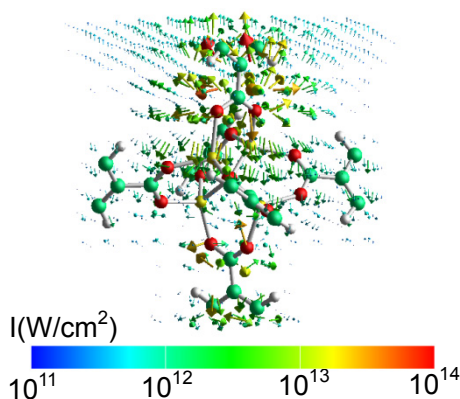


図 3: 16.3fs における、レーザー強度に換算した MOF-5 に発生する電場。

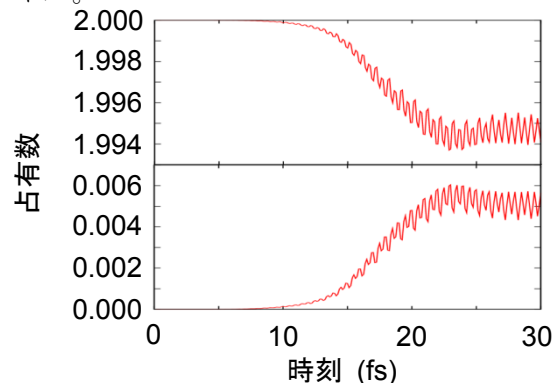


図 4: フッ化ニトロシル分子の HOMO(上)及び LUMO(下)の占有数。