

近接場光による分子の電子励起の理論研究

¹北大院総化, ²北大院理, ³京大E S I C B

○竹中将斗¹, 岩佐豪², 武次徹也³

Theoretical study for molecular electronic excitations induced by near-fields

○Masato Takenaka¹, Takeshi Iwasa^{2,3}, Tetsuya Taketsugu^{2,3}

¹ Graduate School of Chemical Sciences and Engineering, Hokkaido University, Japan

² Department of Chemistry, Hokkaido University, Japan

³ Elements Strategy Initiative for Catalysts and Batteries, Kyoto University, Japan

【Abstract】 Near field is a localized electric field around a nanostructure having steep intensity gradient, which is widely utilized for spectroscopy and imaging of local nanostructures. Due to the intensity gradient, dipole forbidden excitations and/or nonlinear optical responses can occur with the near field. To study the near field excitations, one should go beyond the dipole approximation. Here, we report a theoretical study on a near field electronic excitation of a model molecule by using the multipole Hamiltonian with particular focus on the difference in the excitations between with a uniform field and with a near field.

【序】 近接場光は物質の表面に局在した伝搬しない光であり、その局在性を利用した局所分光やイメージング手法が進展してきている。近接場光の光強度勾配は、双極子禁制励起や非線形光学応答を引き起こすことが知られているが、通常の大極子近似を用いた光励起計算では、近接場光励起のもたらす多彩な光学現象を記述できない。また、近接場光は光源の構造に準じた空間構造を持つため、引き起こされる励起状態はその空間構造に依存する。今回は、近接場光と分子の相互作用を、任意の光電場を記述可能な多重極ハミルトニアンによって記述し[1]、近接場光が引き起こす分子励起状態について実時間・実空間差分法による時間依存密度汎関数計算[2]を行った結果を報告する。

【理論・計算詳細】 多重極ハミルトニアンにより、非一様な電場 $\mathbf{E}(\mathbf{r})$ が分子に与えるポテンシャル $V_{\text{eff}}(\mathbf{r})$ は有効電場 $\mathbf{E}_{\text{eff}}(\mathbf{r}) = \int_0^1 d\lambda \mathbf{E}(\mathbf{R} + \lambda(\mathbf{r} - \mathbf{R}))$ (\mathbf{R} は分子の重心) を用いて次式で表される[1]。

$$V_{\text{eff}}(\mathbf{r}) = (\mathbf{r} - \mathbf{R}) \cdot \mathbf{E}_{\text{eff}}(\mathbf{r}) \quad (1)$$

近接場光による電子励起の計算には、撃力として、下記の運動量を与えた後の実時間発展法を用いる。

$$\psi(\mathbf{r}, t = 0) = e^{iV_{\text{eff}}(\mathbf{r})} \phi(\mathbf{r}) \quad (2)$$

この軌道の時間発展を計算することで、分子の全周波数における外場に対する応答が計算できる。解析のため、実時間発展により得られた電子密度と、基底状態の電子密度との差である差電子密度をフーリエ変換した。更に、電荷分布 $\rho(\mathbf{r})$ を球面調和関数 $Y_{l,m}(\theta, \phi)$ で次のように展開することで、分子内に誘起された多重極の効果調べる。

$$\rho(\mathbf{r}) = \sum_{l,m} q(l, m; \mathbf{r}) Y_{l,m}(\theta, \phi)$$

この動径部分 $q(l, m; \mathbf{r})$ は次式で求めることができる。

$$q(l, m; \mathbf{r}) = \sqrt{(1/4\pi) \int d\phi \int d\cos\theta \{ \Gamma(r) Y_{l,m}(\theta, \phi) \}} \quad (3)$$

電荷分布のゆがみを見積もるために、各 l, m に対して $\int q(l, m; r) dr$ を求めた。

Na_4 に対し、図 1 のように双極子放射場をかけた計算を行った。クラスターから 5 \AA 離れた位置に点双極子を置いた。比較のために、 y 方向に一樣な電場に対する計算も同様に行った。計算に用いた汎関数は LDA、計算空間は半径 9 \AA の球、メッシュ幅は 0.3 \AA 、時間幅は 0.002 \hbar/eV とした。

【結果・考察】

誘起双極子モーメントの虚部 $\text{Im} \mu_y(\omega)$ を図 2(a) に示す。2-5 eV のいくつかのピークについて相対強度が変化していることがわかる。この内、2.97、4.00、4.90 eV の 3 つのピークにおいて、式(3)を計算した。値が大きいのは $m = -1$ であり、外場と同じ y 方向の成分に対応している。4.90 eV では、 $m = 0$ の z 成分も同程度含まれているため、 z 方向の遷移モーメントが 0 でない別の励起状態が見られたと考えられる。また、どのエネルギーにおいても l が偶数の場合の値が双極子放射場の方が強い傾向が見られる。これは、双極子放射場の強度勾配と z 軸方向の電場成分が分子軸を中心に向きが反転することで、分子の反転対称性を崩した励起が起こっていることに起因すると考えられる。

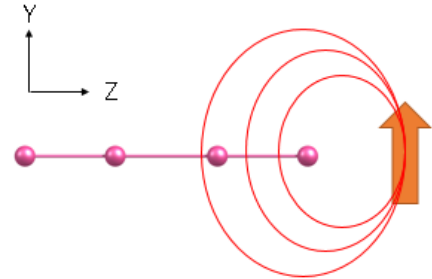


Fig. 1. Na_4 (pink spheres) interacting with a near-field (orange line) generating from an oscillating dipole (orange arrow)

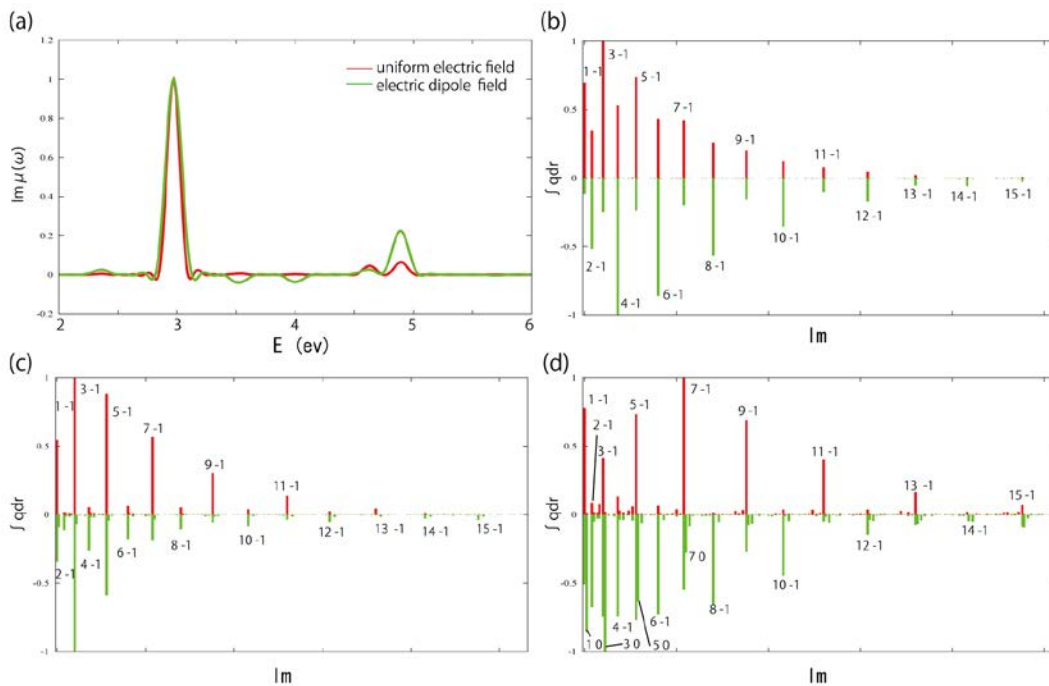


Fig. 2. (a) Normalized imaginary part of polarizability of the induced dipole moment along the y axis.

The normalized absolute values of Eq. (3), $\int q dr$, for each (l, m) at (b) 2.97 eV, (c) 4.00 eV, and (d)

4.90 eV. Red and green lines are that of uniform electric field and electric dipole field, respectively. The

number of each peak means (l, m) of $Y_{l,m}(\theta, \phi)$.

【参考文献】

- [1] T. Iwasa and K. Nobusada, Phys. Rev. A **80**, 043409 (2009); T. Iwasa, M. Takenaka, and T. Taketsugu, J. Chem. Phys. **144**, 124116 (2016). [2] K. Yabana and G. F. Bertsch, Phys. Rev. B **54**, 4484 (1996).