

プラズモン励起に伴う電子集団運動と電子相関

¹放送大, ²京大ESICB
 染田清彦¹, ○安池智一^{1,2}

Collective motion and electron correlation in plasmonic excitations

Kiyohiko Someda¹, ○Tomokazu Yasuike^{1,2}
¹Department of Liberal Arts, The Open University of Japan
²ESICB, Kyoto University, Japan

【Abstract】 Dynamics of electrons in plasmonic excitation of ring-shaped clusters $\text{Na}_{(4n+2)}$ ($n = 1, 2, \dots, 5$) is theoretically studied. The Floquet quasi-eigenstate corresponding to an electron wave packet formed by irradiation of light is constructed by the use of the Thouless representation. The time evolution of the Thouless parameters is analyzed in order to grasp the dynamics of electrons. Collective excitation is found to take place if the intensity of light exceeds a threshold. The existence of the threshold indicates that the effect of the light field needs to overwhelm the electron repulsion in the ground state in order to induce the collective excitation. The threshold intensity is found to decrease with the cluster size.

【序】 金属ナノ粒子のプラズモン励起は、その鋭敏な光学応答を利用した材料・技術開発の観点から近年注目されている[1]. 半径 50 nm 以上の金属微粒子では、古典電磁気学により光学応答特性が予測できるが、それ以下の微粒子では量子力学が必要となる. 量子力学的には、プラズモン励起は 1 電子励起のコヒーレントな重ね合わせであり、従来その振舞は、RPA (random phase approximation) 等の 1 電子励起理論で得られる遷移密度にもとづいて議論されてきた[2]. 本研究では、Thouless 表示を利用した新しい方法[3]を環状クラスタ $\text{Na}_{(4n+2)}$ ($n = 1, 2, \dots, 5$) に適用し、電子相関の影響を考慮した上でプラズモン励起に対応する電子のダイナミクスを議論する.

【方法 (理論)】 環状クラスタは xy 面上にあるとする. z 軸に平行な偏光ベクトルを持つ直線偏光による光励起を考える. 基底状態 Ψ_0 とプラズモン励起状態 Ψ_P の重ね合わせで構成される次の Floquet 擬固有状態を考える.

$$|\Psi_F(t)\rangle = e^{-iEt} \left[|\Psi_0\rangle + e^{-i\omega t} C_P |\Psi_P\rangle \right] \quad (1)$$

ただし、 E は擬固有エネルギー、 ω は光の角周波数、 C_P は遷移モーメント、光の強度および ω で定まる係数である. 対称性を考慮すると、 Ψ_P は $2n+1$ 個の 1 電子励起 1 重項配置 ${}^1\Phi[(\sigma_m)^{-1}(\pi_m)^1]$ ($m = -n, \dots, n$) の線形結合で表すことができる. ただし、 σ_m および π_m はそれぞれ Na 原子の主に 3s および 3p_z AO から構成される MO であり、添字 m は z 軸周りの角運動量量子数である. Thouless 軌道 $\phi[\sigma_m] + \xi_m \phi[\pi_m]$ を考え、Thouless パラメタ ξ_m により光励起過程における電子の運動を解析する. 文献[3]に従い、Thouless 表示の線形結合でスピン 1 重項状態になるように構成した次の表示を考える.

$$|\Psi(t)\rangle = (2n+1)|\Phi_0\rangle + \sum_{m=-n}^n \left[\frac{1}{\sqrt{2}} \{ \xi_{ma}(t) + \xi_{mb}(t) \} |{}^1\Phi[(\sigma_m)^{-1}(\pi_m)^1]\rangle + \xi_{ma}(t) \xi_{mb}(t) |(\sigma_m)^{-2}(\pi_m)^2\rangle \right] \quad (2)$$

ただし、 Φ_0 は基底電子配置を表す. σ_m MO から π_m MO へ励起される電子の運動をパラメタの組 (ξ_{ma} , ξ_{mb}) から読み取る事ができる. これらのパラメタの実部は電子の z 座標、虚部は運動量の z 成分に対応すると解釈できる. 式(1)の[...]内と式(2)を比較する

と、Thouless パラメタの和 $\xi_{ma} + \xi_{mb}$ は、 Ψ_P を ${}^1\Phi[(\sigma_m)^1(\pi_m)^1]$ の線形結合で表した時の CI 係数で表すことができる。一方、積 $\xi_{ma}\xi_{mb}$ は基底状態 Ψ_0 の電子相関を表す 2 電子励起配置 $(\sigma_m)^2(\pi_m)^2$ の CI 係数で表すことができる。量子化学計算によりこれらの CI 係数を決定し、Thouless パラメタ ξ_{ma} および ξ_{mb} の時間変化を得た。

【結果・考察】 Na_{22} の ξ_{0a} および ξ_{0b} の時間発展を位相空間の軌跡として表したものを Fig.1 に示す。ただし、光の角周波数は、光吸収の共鳴角周波数から 1×10^4 au ($= 21.95 \text{ cm}^{-1}$) だけシフトさせた。弱い光(図の赤色のグラフ)の場合、 ξ_{0a} は常に $\text{Re}[\xi_{0a}] > 0$ の領域で振動運動を行い、 ξ_{0b} は常に $\text{Re}[\xi_{0b}] < 0$ の領域で振動運動を行う。これは、 σ_0 MO の 2 つの電子が、クーロン反発により避け合って $z > 0$ と $z < 0$ の領域に住み分けながら、光電場により小さく揺さぶられている状況であると解釈できる。これを a-mode 運動と呼ぶことにする[3]。これに対し、強い光(図の青色のグラフ)の場合、 ξ_{0a} は原点を中心とした、より振幅の大きい、ほぼ調和的な振動運動を行う。一方、 ξ_{0b} は原点の近傍で微小な振動運動を行う。これは、 σ_0 MO の 1 つの電子が π_0 MO に励起される 1 電子励起を表していると解釈できる。これを s-mode 運動と呼ぶ[3]。a-mode から s-mode へ移行する閾強度は MO により異なるが、光が十分強ければ、全ての σ_m ($m = -n, \dots, n$) で s-mode 運動が起こる。このとき、全ての ξ_{ma} ($m = -n, \dots, n$) が同じ位相で振動し、振幅もほぼ同じ大きさに揃っていることが見出された。これは集団励起が起きていることを示している。 $4n+2$ 個の Thouless パラメタの実部が張る $(4n+2)$ -次元空間内で、全ての $\text{Re}[\xi_{ma}]$ ($m = -n, \dots, n$) が互いに等しく、全ての $\text{Re}[\xi_{mb}]$ がゼロとなる理想的な集団励起の方向を Z 軸とし、Z 軸からの距離を ρ とする。 (Z, ρ) 平面に射影した軌跡を Fig.2 に示す。光強度の増加により軌跡は Z 軸に近づき、集団励起が起きていることがわかる。閾強度の存在は、集団励起が起こるには光電場による力が電子対の間のクーロン反発力に打ち勝つ必要があることを意味している。

【参考文献】

- [1] W. A. Murray and W. L. Barnes, *Adv. Mater.*, **19**, 3771 (2007).
 [2] T. Yasuike, K. Nobusada, and M. Hayashi, *Phys. Rev. A* **83**, 013201 (2011).
 [3] K. Someda, *Mol. Phys.* **116**, 1377 (2018).

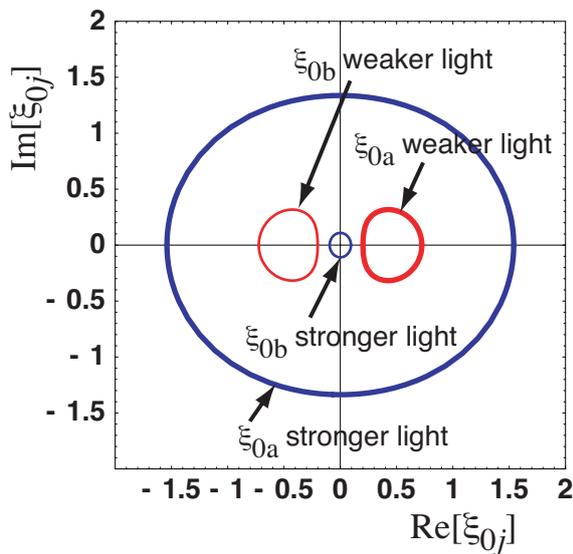


Fig. 1. Phase space trajectory of the Thouless parameters ξ_{0a} and ξ_{0b} in the case of Na_{22} . Intensity of light is set as 1.0×10^{-9} au (blue lines) and 1.0×10^{-10} au (red lines). The intensity of 1 au is converted to $6.4 \times 10^{15} \text{ W cm}^{-2}$.

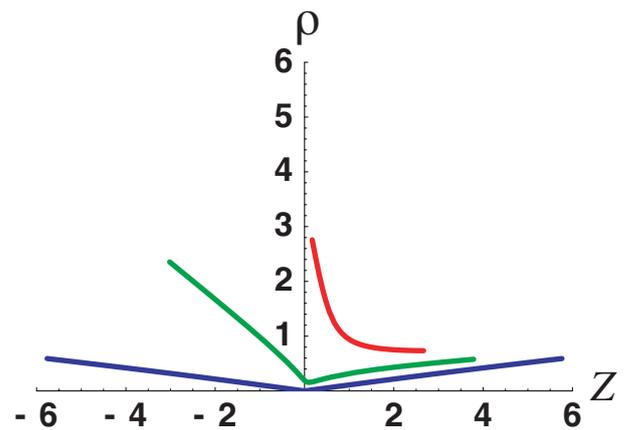


Fig. 2. Trajectory of the Thouless parameters on the (Z, ρ) plane in the case of Na_{22} . Intensity of light is set to be 1×10^{-10} au (red line), 3×10^{-10} au (green line) and 1×10^{-9} au (blue line).