

近接場光励起の電子・分子ダイナミクス

¹北大院理, ²北大院総化, ³京大ESICB
○岩佐豪^{1,2,3}, 竹中将斗², 武次徹也^{1,2,3}

Electron and molecular dynamics induced by a near-field excitation

○Takeshi Iwasa^{1,2,3}, Masato Takenaka², Tetsuya Taketsugu^{1,2,3}

¹ Department of Chemistry, Faculty of Science, Hokkaido University, Japan

² Graduate School of Chemical Sciences and Engineering, Hokkaido University, Japan

³ ESICB, 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 as well as molecular manipulations. Due to the steep 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 excitations of a model molecule of Na₄ by using the multipole Hamiltonian with particular focus on the difference in the excitations between with a uniform field and with a near field. Because the near-field can induce non-dipolar electronic excitations, we study the molecular relaxation pathway for dipole-allowed and forbidden excited states by performing the steepest descent pathway computations.

【序】物質近傍に局在した光は近接場光と呼ばれ、伝搬光が誘起できない双極子禁制の電子励起を可能とする。光照射された金属ナノ構造体に誘起されるプラズモンの近接場を利用した表面増強ラマン分光では、電場の強度勾配によって双極子許容以外のシグナルが得られる事が知られている。近年は、この近接場光を利用した化学反応場の研究も見られるようになってきた。このような状況のもと、近接場光によってどのような電子励起が可能になるのか、そして近接場光が誘起する電子励起状態に起因した分子動力学はどのようなものになるのかを明らかにすることは、光分子科学の基礎的な知見を深めると共に、新たな光化学反応の領域の開拓にも繋がる。しかし近接場光のような局在した光と分子の相互作用には通常用いられる双極子近似が使えないので、我々は多重極ハミルトニアンに基づいた理論手法を開発してきた。今回は、電場の空間構造を完全に考慮した際の電子励起状態の解析と、双極子許容と禁制励起状態の構造緩和経路について調べた結果を報告する。

【理論・計算詳細】直線分子 Na₄ に、双極子放射場の近接成分を外場として与えた際の電子励起の応答を、時間依存の局所密度汎関数近似に基づいた実時間・実空間電子ダイナミクス計算によって調べた。図 1 に示すように、近接場の光源は分子軸 (z 軸) と垂直な方向 (y 軸) を向いた振動双極子とした。光と分子の相互作用項は、多重極ハミルトニアンに基づいて電場と分極の内積の空間積分で表現し、この相互作用項を肩に持つ指数関数のかけた基底状態の波動関数を、外場無しのハミルトニアンを用いて

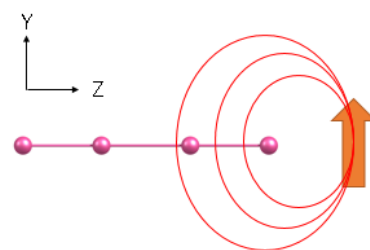


Figure 1. Schematic for Na₄ interacting with a near-field.

時間発展させた。ここで磁場の効果は無視している。近接場光励起の電子励起スペクトルは、時間依存の誘起双極子モーメントや誘起四極子モーメントをフーリエ変換して得た。これらのスペクトルのピークに対応する時間依存の電子密度をフーリエ変換して、それぞれのエネルギーにおける振動数依存の誘起電子密度を求め、これを球面調和関数に射影することで各励起状態の成分を解析した。その結果、双極子モーメントに加えて四重極子モーメントなど高次の多重極モーメントが誘起されることがわかった。このような電子励起状態がどのような分子構造の変化をもたらすかを調べるために、 Na_4 の双極子許容の励起状態と、双極子禁制遷移の中で四重極子が強く励起される励起状態のポテンシャル曲面上において、TURBOMOLE を用いて線形応答の TD-BP86/def-SV(P) レベルで垂直励起状態からの最急降下経路を計算し、励起状態における構造変化の違いを調べた。

【結果と考察】 近接場光励起によって、分子軸垂直方向の誘起双極子スペクトルが 3 eV あたり強いピークを持ち、分子軸方向の誘起双極子スペクトルに関しても一桁弱いながら 1.5 eV あたりにピークが見られた。これらはそれぞれ分子軸垂直方向 (x/y) および水平方向 (z) の電場による励起状態に対応する。加えて、誘起四重極子スペクトルは 2.1, 2.5, 2.8, 3.1 eV 辺りにピークが見られた。これらは Turbomole による TDDFT 計算の結果 (図 2c) から、四重極子の yz, zz, yz, yz 成分と帰属した。中でも 3.1 eV の励起状態が強く誘起されていることがわかった。そこで、Turbomole を用いて 3 eV 辺りの強い双極子許容励起状態と 3.1 eV 辺りの yz 四重極子成分が励起される双極子禁制励起状態に対して、垂直励起からの最急降下経路計算を行ったところ、Na-Na 間距離が、図 2d のように変化した。これらの励起状態に対応する電子遷移を図 2e および図 2f に示す。双極子許容励起状態では、Na-Na 間距離にとっては、 σ 結合性軌道から π 結合性軌道への遷移であり全体的に結合が弱まって結合距離が伸びたと考えられる。一方、双極子禁制励起状態は中央の Na-Na にとっては同様に $\sigma \rightarrow \pi^*$ と $\sigma^* \rightarrow \pi$ への遷移であり外側の Na-Na にとっては 2 つの σ 結合性軌道から 1 つの π 結合と 1 つの π^* への遷移なので基底状態に比べて大きく結合距離が伸びたと考えられる。当日は、近接場光励起の電子密度の解析結果も合わせて報告する。

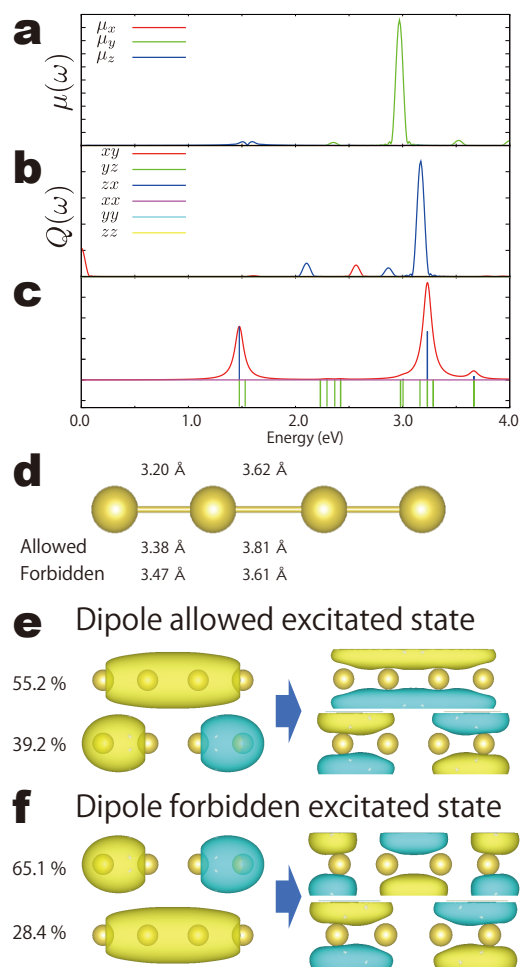


Figure 2. Spectra of (a) dipole and (b) quadrupole moments induced by the near-field excitation and (c) absorption spectrum and the energy diagram of the excited states obtained with Turbomole under the dipole approximation. (d) Na_4 and interatomic distances for the ground state and excited states of dipole allowed and forbidden, and (e-f) assignment of these excited states.