

近接場光励起ダイナミクスの 可視化を用いた解析

○野田 真史^a、山口 真生^b、信定 克幸^a

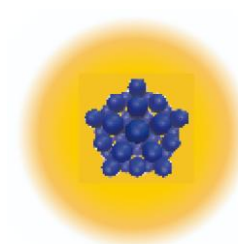
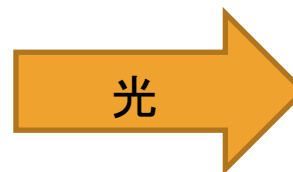
a) 自然科学研究機構分子科学研究所

b) 東京大学大学院 工学系研究科電気系工学専攻

光近接場

光近接場

光をナノ構造体に照射したときに
構造体付近に現れる急峻な勾配を持つ電磁場

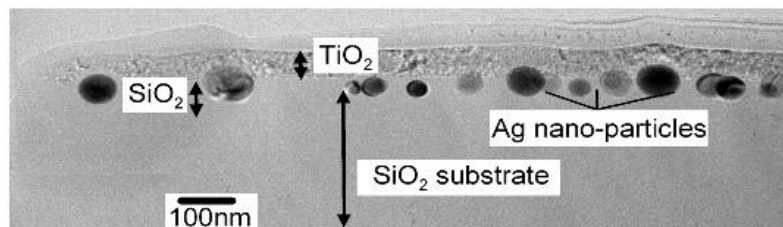
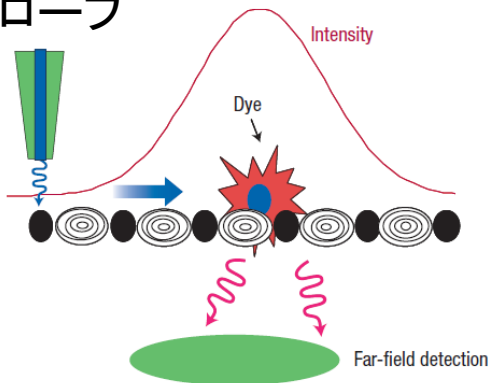


光近接場を利用したデバイスへの応用例

エネルギー導波路¹⁾

光触媒²⁾

NSOM
プローブ

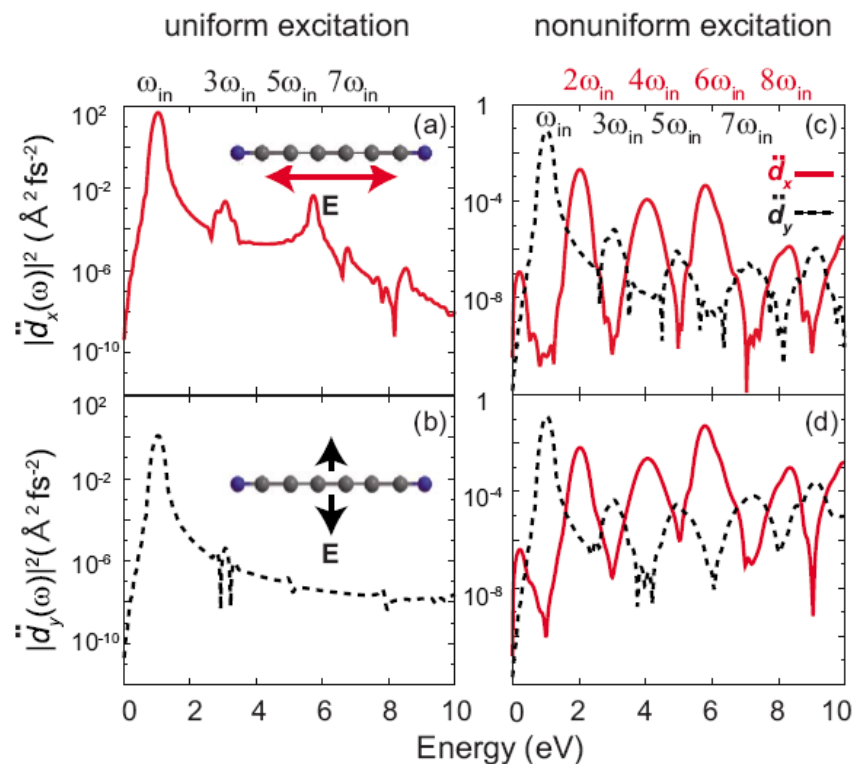


1) S. A. Maier *et al.*, Nature Materials, **2** 229 (2003).

2) K. Awazu *et al.*, J. Am. Chem. Soc., **130** 1676 (2008).

光近接場による物理現象

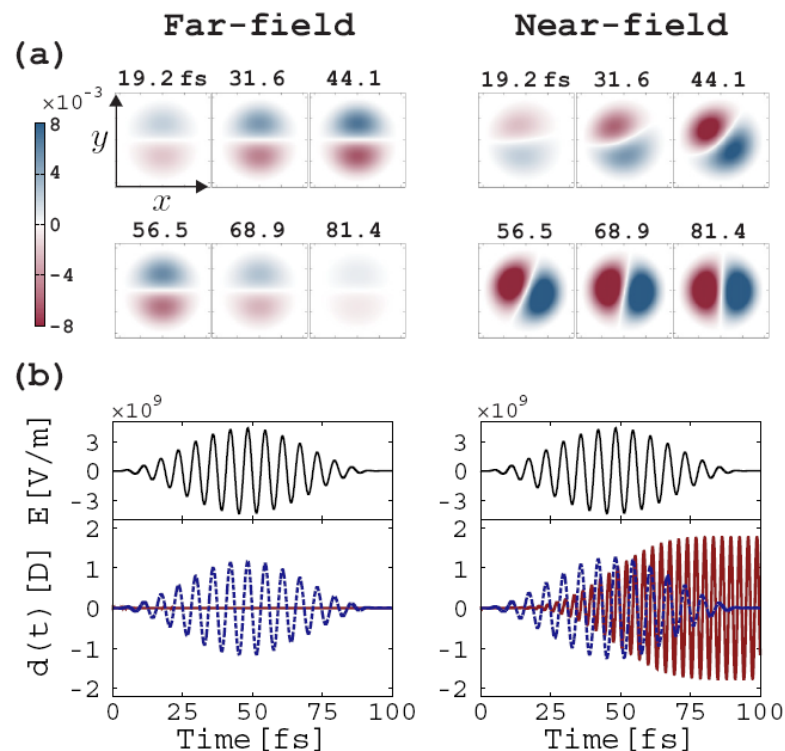
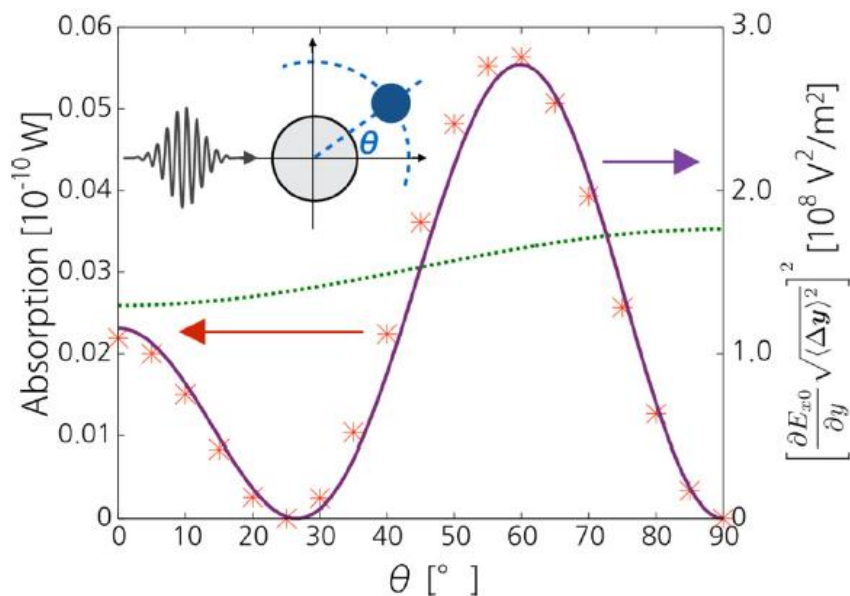
光近接場による分子の2倍波励起¹⁾



1) T. Iwasa and K. Nobusada, Phys. Rev. A, **80** 043409 (2009).

光近接場による物理現象

y偏光を持つ双極子放射場源から発生した光近接場によるx偏光方向の2倍波励起^{1,2)}



- 1) M. Yamaguchi *et. al.* Appl. Phys. Lett., **106**, 191103 (2015).
- 2) M. Yamaguchi *et. al.* Phys. Rev. A, **92**, 043809 (2015).

目的

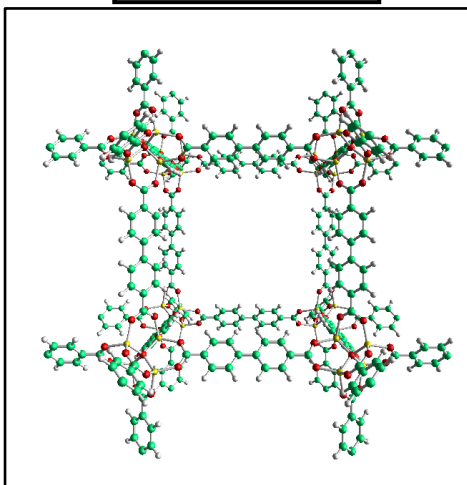
これまでは、分子の形状を反映した光近接場光源は考慮されてこなかった。

目的

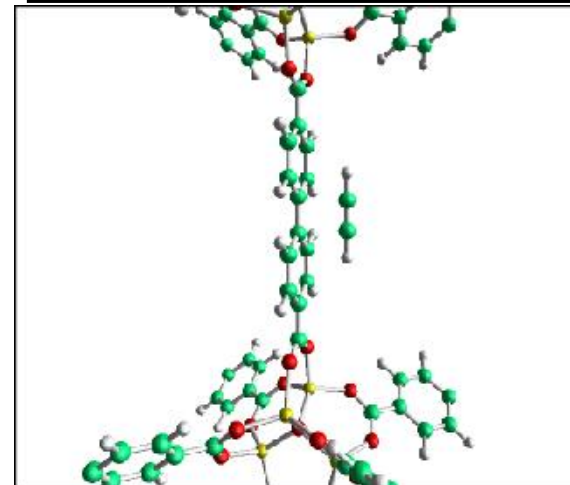
実在の光近接場光源が存在するときの分子の光励起電子ダイナミクスの第一原理計算を行い、2倍波励起の解析を行うことで、実在系でも光近接場によって興味深い物理現象を引き起こせることを示す。

実在系の例として
 C_2H_2 分子@IRMOF-10を
取り上げる。

IRMOF-10



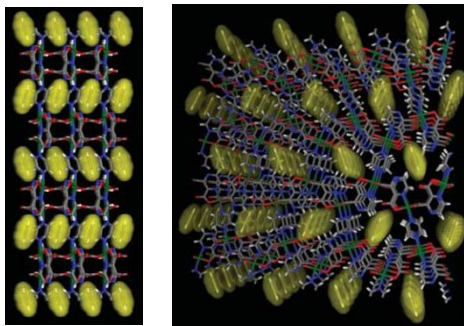
C_2H_2 分子@IRMOF-10



金属有機構造体(MOF)

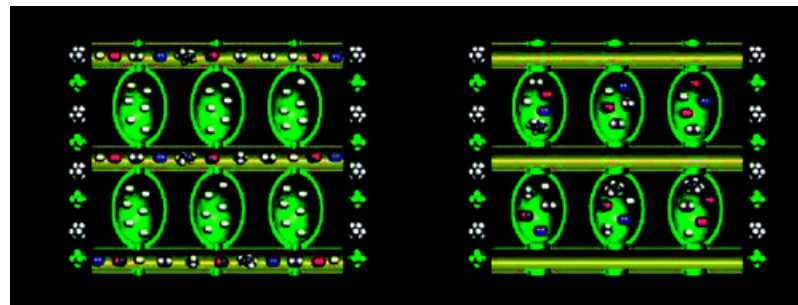
貯蔵材料

アセチレン分子の整列貯蔵¹⁾



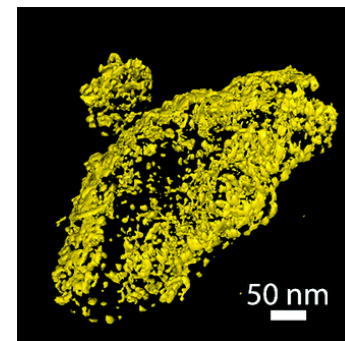
分離材料

温度による分子ふるい²⁾



触媒材料

Pd@MOF-5³⁾



MOFを選んだ理由

籠としての役目を果たす。

多彩な電子状態を光で操ることで得られる光化学反応場を形成する役目を果たす。

多種のMOFから対象の分子にあわせたものを選ぶ。

1) R. Matsumoto *et. al.*: Nature **436**, 238 (2005)

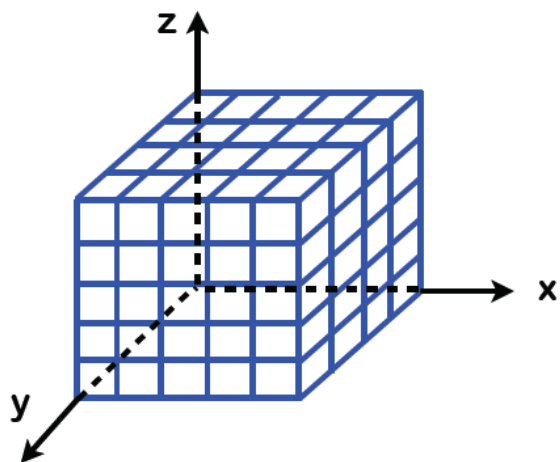
2) S. Ma *et. al.*: J. Am. Chem. Soc. **131**, 6445 (2009)

3) S. Turner *et. al.*: Chem. Mater., **20**, 5622 (2008)

GCEED

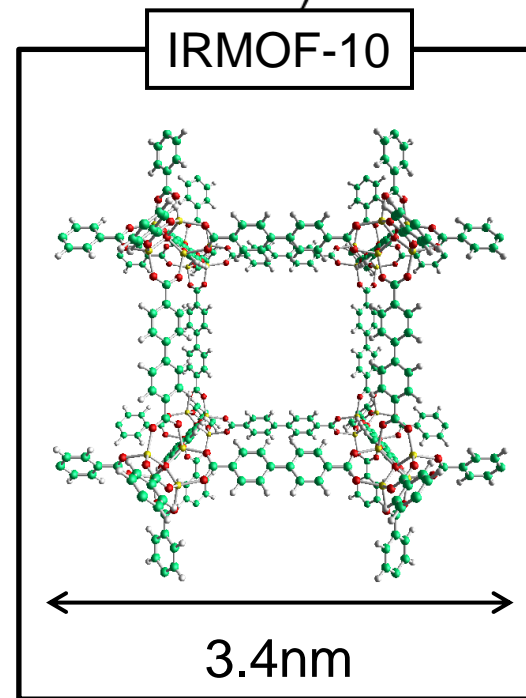
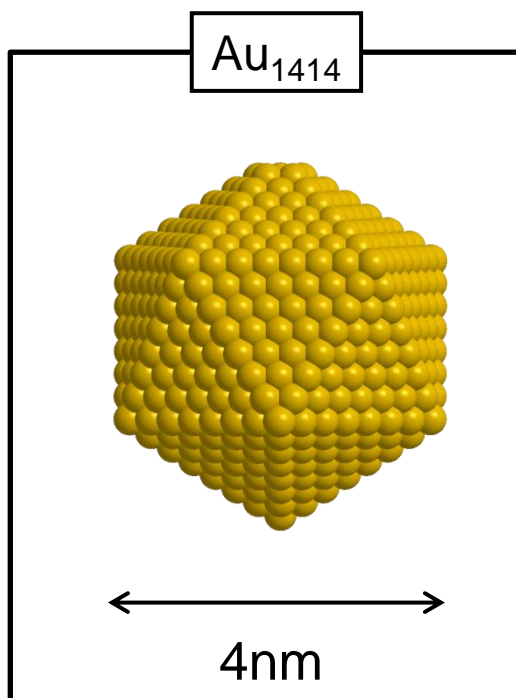
実時間・実空間Kohn-Sham方程式^{1,2,3)}

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



物理量を各グリッドで表現

他の既存の計算手法では
取り扱えない巨大系も計算可能



- 1) M. Noda *et. al.*: J. Comput. Phys. **265**, 145 (2014).
- 2) M. Noda *et. al.*: JPS Conf. Proc. **5**, 011010 (2015).
- 3) K. Iida *et. al.*, J. Phys. Chem. C, **120**, 2753 (2016).

スパコン「京」



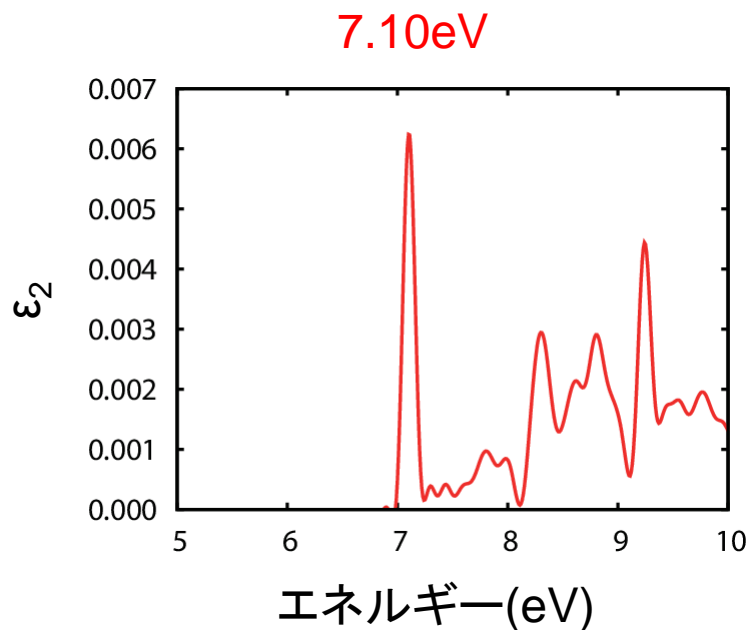
15,600ノードで約10%の実行効率。

フルノード(82,944ノード)での稼働実績あり。

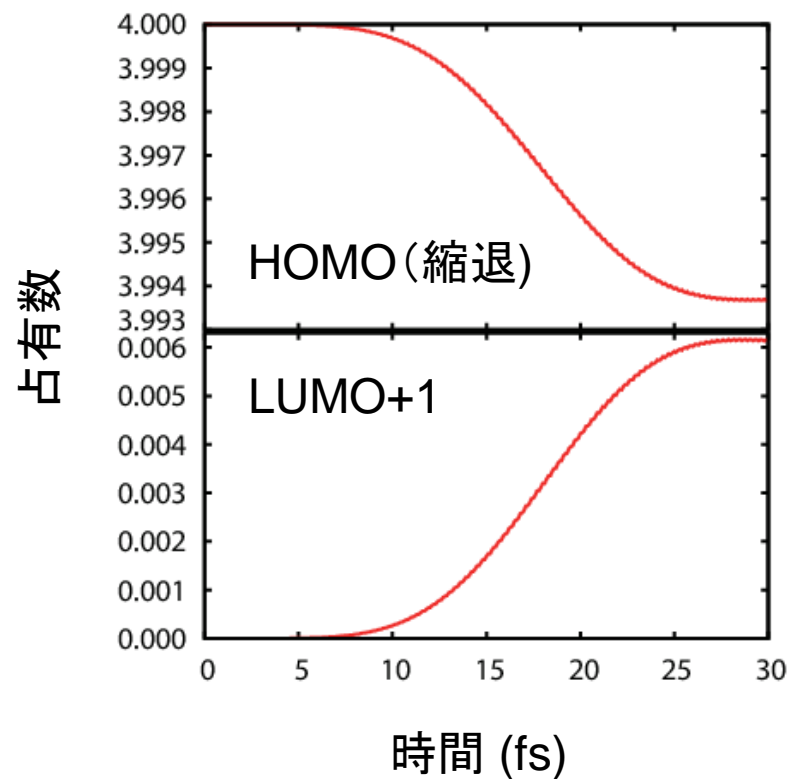
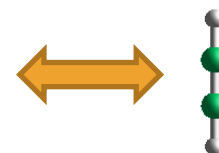
今回の計算: 576ノードで9.3時間。(664原子、1272軌道)

アセチレン分子

光学応答



レーザー場
 $\omega=7.10\text{eV}$

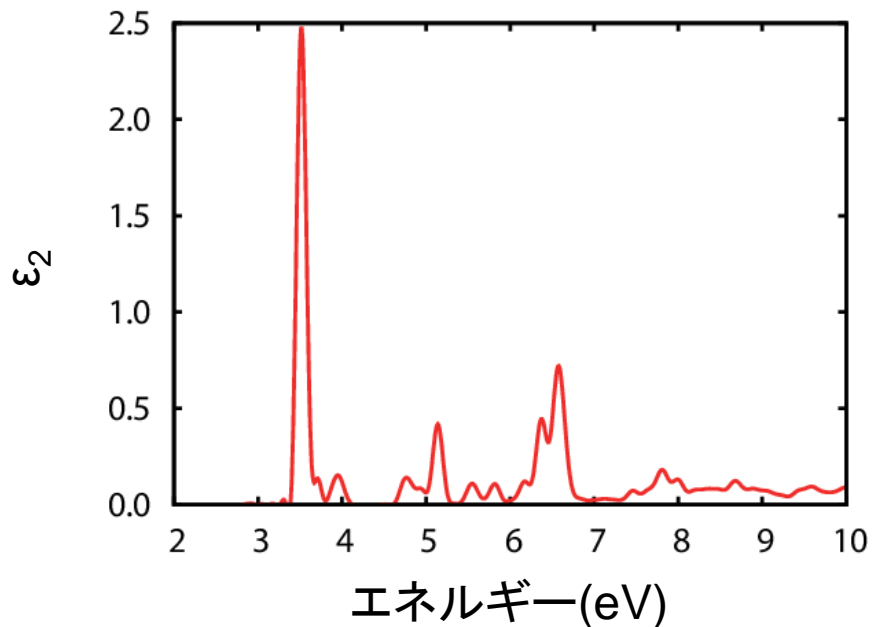


HOMO (縮退)からLUMO+1へ遷移。
(Π_g から Σ_u への遷移。)

IRMOF-10

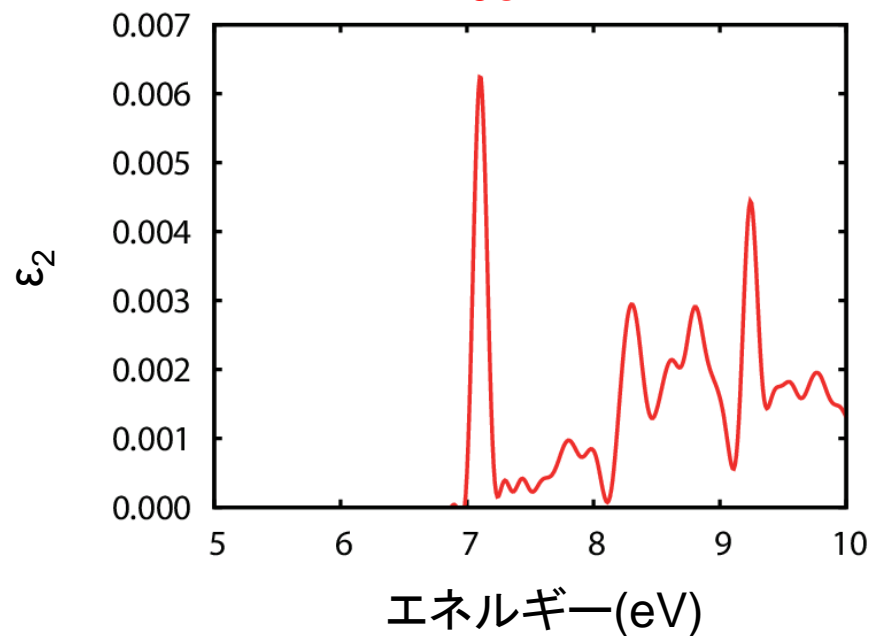
IRMOF-10の光学応答

3.52eV

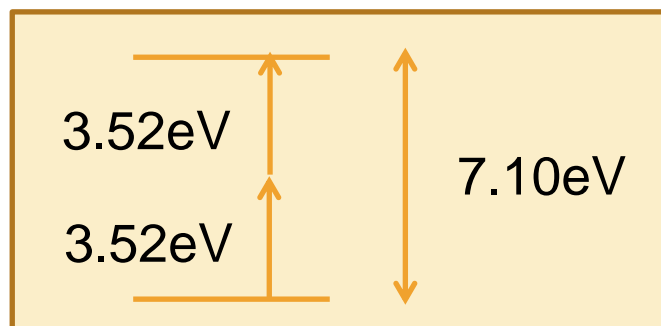


C₂H₂分子の光学応答

7.10eV

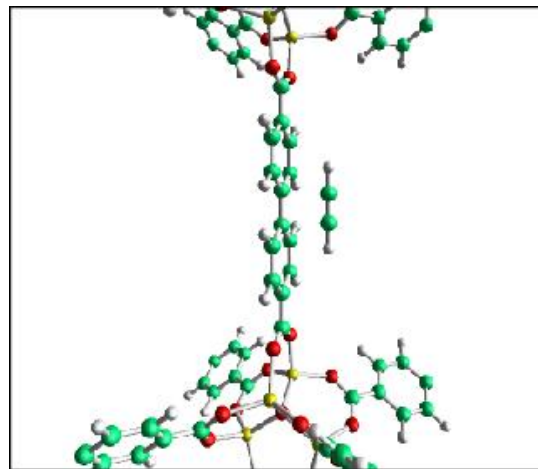


2倍波励起が期待できる。

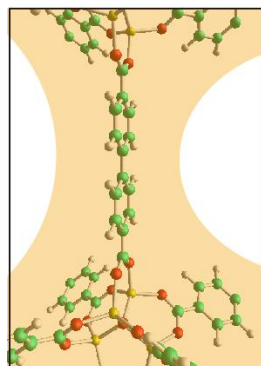


計算手順

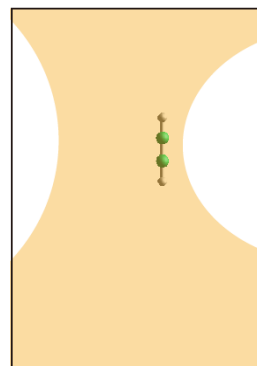
実際に想定している系
C₂H₂分子@IRMOF-10



レーザー場が存在するときの
 $\Delta V_H(\mathbf{r}, t) = V_H(\mathbf{r}, t) - V_H(\mathbf{r}, 0)$
を計算。



$\Delta V_H(\mathbf{r}, t)$ のもとで
C₂H₂分子の電子状態を
時間発展させる。

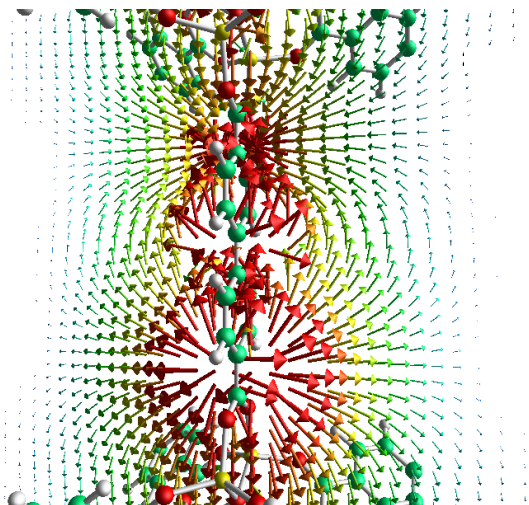
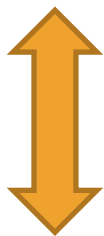


IRMOF-10が作り出す光近接場

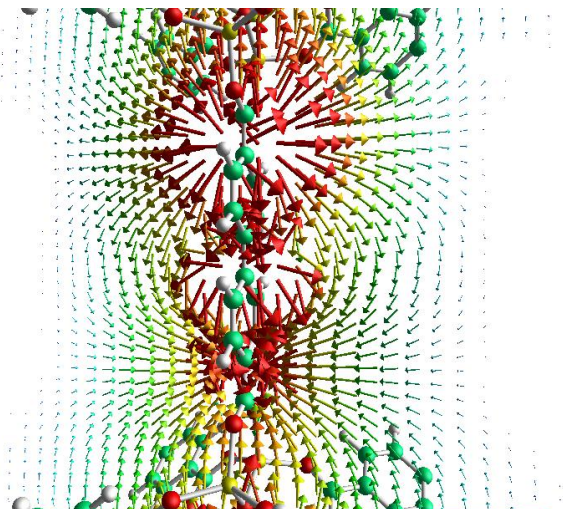
29.22fs

29.82fs

レーザー場
 $I=10^{10}\text{W}/\text{cm}^2$
 $\omega=3.52\text{eV}$



$I (\text{W}/\text{cm}^2)$ 10^9 10^{10} 10^{11} 10^{12}



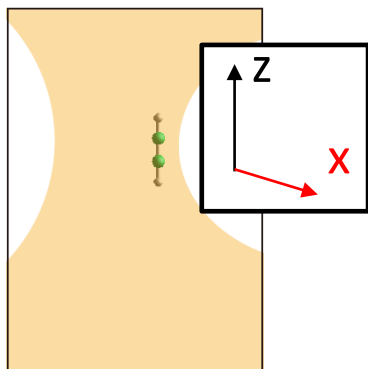
$I (\text{W}/\text{cm}^2)$ 10^9 10^{10} 10^{11} 10^{12}

MOF骨格の周りに強い電場が生じている。

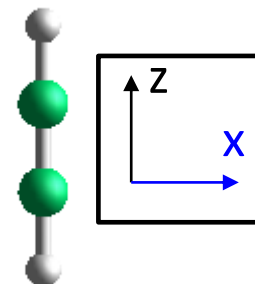
片側のベンゼン環から、もう片側のベンゼン環に向かう電場が生じている。

レーザー励起との比較

近接場



レーザー場

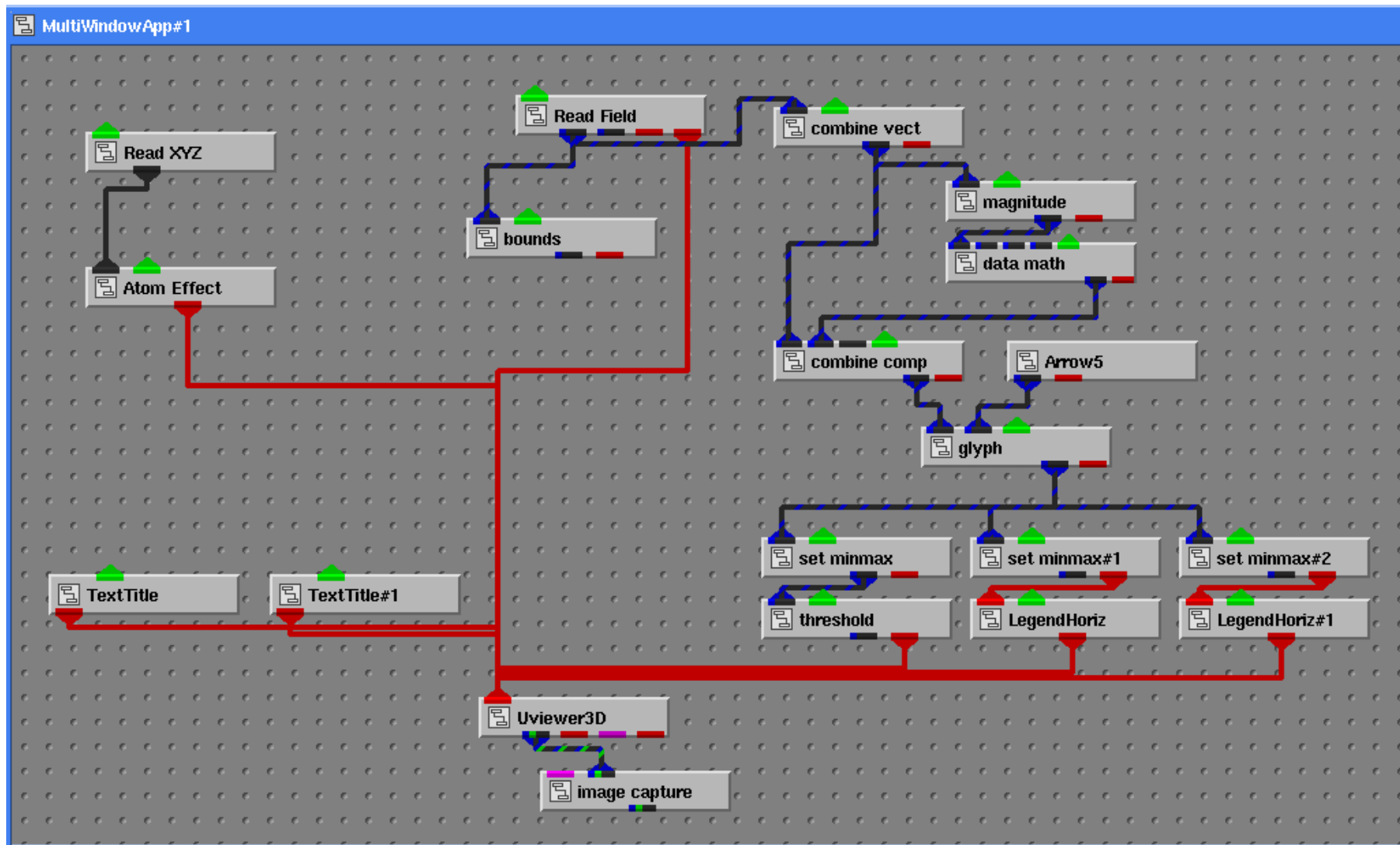


$$I=1.53^{11} \text{ W/cm}^2$$

$$\omega=3.51\text{eV}$$

C₂H₂分子の中心の
z方向の電場の最大値に対応

今回使用したモジュール



結論

MOFが発する光近接場が存在するときの光励起ダイナミクスの第一原理計算を行った。

MOFのような実在の光近接場光源によっても、分子の2倍波励起を引き起こせることが分かった。そのメカニズムは従来の2光子励起によるメカニズムとは異なる。

C_2H_2 分子を例に、可視光ではエネルギー的に励起できない(紫外領域に吸収を持つ)ワイドバンドギャップの物質を、2倍波励起で効率的に励起できることを明らかにし、応用上も価値のあることを示した。

ベクトルポテンシャル

ベクトルポテンシャル $A(t) = A_{ext}(t) + A_{ind}(t)$

外場 $A_{ext}(t)$

光学応答計算: $A_{ext}(t) = A_0 \hat{z} \theta(t)$

レーザー場: $E_{ext}(t) = E_0 \hat{z} \cos(\omega_0 t) \sin^2(\pi t/T)$ $A_{ext}(t) = \int E_{ext}(t) dt$

誘起される場 $A_{ind}(t)$

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

$$J_\mu(t) = -\frac{e}{m} \frac{1}{\Omega} \sum_i \int_\Omega d\mathbf{r} \{ \psi_i^*(\mathbf{r}, t) \left(-i\hbar \frac{\partial}{\partial r_\mu} \right) \psi_i(\mathbf{r}, t) \\ -i \frac{e}{\hbar} \frac{1}{\Omega} \sum_i \int_\Omega d\mathbf{r} d\mathbf{r}' \psi_i^*(\mathbf{r}, t) \{ V_{nonloc}(\mathbf{r}, \mathbf{r}') r'_\mu - r_\mu V_{nonloc}(\mathbf{r}, \mathbf{r}') \} \psi_i(\mathbf{r}, t) \}$$

電場のテーラー展開

$$\begin{aligned} \mathbf{E}(\mathbf{r}, t) &= \mathbf{E}_0(\mathbf{r}_0)e^{-i\frac{\omega_0}{2}t} + \sum_{i,j} \left(\frac{\partial E_{i0}}{\partial r_j} \right)_{\mathbf{r}_0} \\ &\quad \times \left(e^{-i\frac{\omega_0}{2}t} + e^{i\frac{\omega_0}{2}t} \right) \Delta r_{j0} e^{-i\frac{\omega_0}{2}t} + \text{c.c.} \\ &= \mathbf{E}_0(\mathbf{r}_0)e^{-i\frac{\omega_0}{2}t} + \sum_{i,j} \Delta r_{j0} \left(\frac{\partial E_{i0}}{\partial r_j} \right)_{\mathbf{r}_0} (1 + e^{-i\omega_0 t}) + \text{c.c.} \end{aligned}$$

1) M. Yamaguchi *et. al.*: Appl. Phys. Lett. J. **106**, 191103 (2015)

アセチレン分子のエネルギー準位

