

## 近接場光誘起の電子励起状態

<sup>1</sup>北大院理, <sup>2</sup>北大WPI-ICReDD, <sup>3</sup>北大院総化

○岩佐豪<sup>1,2,3</sup>, 竹中将斗<sup>3</sup>, 武次徹也<sup>1,2,3</sup>

近接場光は物質近傍に局在した光であり、伝搬光では誘起できない双極子禁制の電子励起を可能とする。近年、走査型トンネル顕微鏡 STM を利用した手法によって、分子間相互作用や分子内に生じる振動モードのオングストロームレベルでの可視化 [1,2] や、伝搬光では誘起できない光化学反応が報告されている [3]。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。今回は、STM-TERS 実験のセットアップを模倣した電場を用いて、非共鳴の条件下ける Na<sub>4</sub> 分子の実時間電子ダイナミクスの結果を報告する。

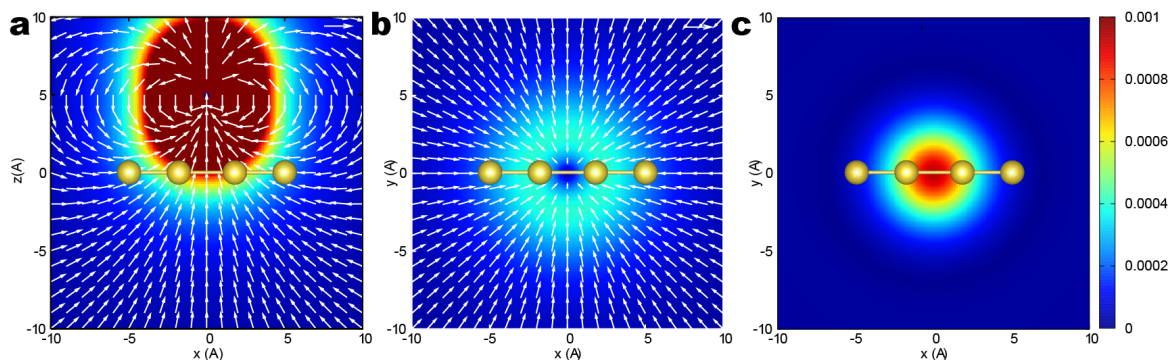


Figure 1. (a) The intensity map for  $|\vec{E}|$  in the  $xz$  plane, along with Na<sub>4</sub> placed along the  $x$ -axis. The white arrows show the direction of the electric field. (b) The intensity map for  $|\sqrt{E_x^2 + E_y^2}|$  for the molecular plane ( $z = 0$ ), along with the electric field of  $E_x$  and  $E_y$ . (c) The intensity map for  $E_z$  for the molecular plane ( $z = 0$ ).

STM-TERS の金属短針上に生成する双極子をモデル化した外場の様子を Fig. 1 に示すように、Na<sub>4</sub> の分子軸方向および分子軸に垂直な方向の成分を持つ。分子面上では Fig. 1b が示すように電場は原点に対して放射状で、ドーナツ型の強度分布を示す。z 軸方向の電場も分子面上では円対称であり、強度をみると原点が最も強い。この電場下において Na<sub>4</sub> に誘起される電子励起の応答を、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。

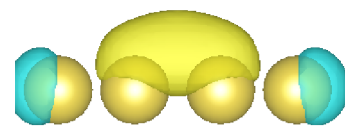


Figure 2. (a) Electron density difference to the ground state.

Fig. 2 に電場が最も強い時の電子密度と基底状態との電子密度の差を示した。z 軸方向に対しては双極子的な応答を示す一方で、y 軸方向に関しては四重極子的な応答を示している。今後はこのような誘起電子密度が原子核に及ぼす力を検討し、このような電場下での化学反応の研究を進めていく。

【参考文献】 [1] Y. Zhang et al., *Nature*, **531**, 623-627 (2016). [2] J. Lee et al., *Nature*, **568**, 78-82 (2019). [3] E. Kazuma et al., *Science*, **360**, 521 (2018).