

近接場光励起の選択則

¹北大理, ²北大院理, ³WPI-ICReDD, ⁴JST さきがけ
○加賀 紗里奈¹, 武次 徹也^{2,3}, 岩佐 豪^{2,3,4}

【序】 近接場光とは物質表面近傍に局在する伝搬しない光であり、回折限界を超えた超高分解能分光やイメージングに使われている。近接場の強度は表面から急激に減衰するため、伝搬光では誘起されない双極子禁制な電子励起が起こる。そのため、選択則を議論する際に従来の双極子近似を用いた励起状態計算が適用できない。そこで、本研究では近接場光励起の選択則を解析するために、励起状態計算から得た波動関数の情報を用いて、電場の空間構造を考慮した近接場光相互作用に基づく遷移モーメントを計算する方法を開発した。本手法を用いて、今回は Au₂₀ 超原子の伝搬光と光 STM をモデル化した近接場光における遷移モーメントの計算を行い、伝搬光励起と近接場光励起の選択則の違いを調べた結果を報告する。

【理論・計算詳細】 光と分子の相互作用項 $V(\mathbf{r})$ による、基底状態 Ψ_0 と n 番目の励起状態 Ψ_n の間の遷移モーメントは次式で定義される。

$$\langle \Psi_n | V(\mathbf{r}) | \Psi_0 \rangle = \int d\mathbf{r} \rho^n(\mathbf{r}) V(\mathbf{r}) \quad (1)$$

ここで $\rho^n(\mathbf{r})$ は n 番目の励起状態に対応する遷移密度である。これらは TDDFT 計算から求めた。電子状態計算には TURBOMOLE を使い、PBE/def-SV(P) のレベルで行った。Au₂₀ 超原子には図 1a に示す T_d 対称性の構造を用いたが、数値計算の都合により C_{3v} 対称性を適用して計算した。

伝搬光励起では双極子近似が成立するので、 $V(\mathbf{r}) = x, y, z$ とした。近接場光は光 STM 実験を想定し、探針の位置が光源となる双極子放射場で近似した。図 1a に示すように、近接場光源となる探針の位置は Au₂₀ の頂点から 5 Å 離し、光源の双極子モーメントを 1 Debye とした。図 1a, b に示すように、超原子が近接場光から受けるポテンシャルは、探針から離れると r^{-3} に比例して急激に強度が減衰する。また、探針と分子の軸に垂直な面内では放射状の分布を示す。

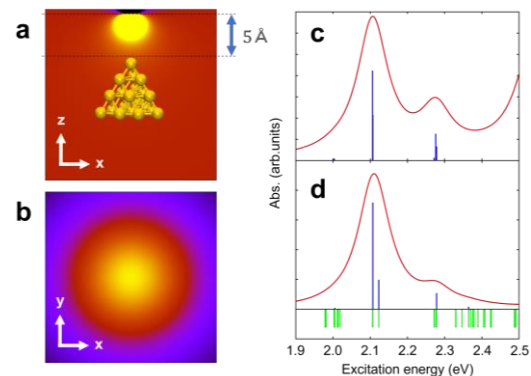


図 1.(a, b) 光 STM による Au₂₀ 超原子の近接場励起の模式図とポテンシャルの側面と上面図。(c)伝搬光、(d)近接場光における Au₂₀ 超原子の吸収スペクトル。

【結果・考察】

図 1c, d に伝搬光と近接場光における振動子強度と遷移モーメントを示す。緑、青、赤線はそれぞれ励起状態の位置、振動子強度、および振動子強度に幅 0.05 eV のローレンツ関数を被せたものある。近接場光励起ではピークの本数や強度比が異なることが分かる。 C_{3v} 対称性では x, y が既約表現 E に、 z が A_1 に属するため、伝搬光では E と A_1 に属す励起が誘起されるが、近接場光のポテンシャルは A_1 に属するため、 A_1 に属す励起のみが誘起される。当日は、手法と結果のより詳細な解析を報告する。

【参考文献】 [1] J. Li et al., Science 299, 864-867 (2003). [2] Z. Li et al., Sci. Adv. 6, eaay4289 (2020).