

電子やイオン等の能動的制御と反応
2020年度採択研究代表者

2022年度
年次報告書

岩佐 豪

北海道大学 大学院理学研究院
助教

近接場光による励起状態制御の理論

研究成果の概要

本年度は、まず光 STM を用いた近接場光反応の解明を目指して、金属に吸着した状態のジメチルジスルフィド (DMDS) の励起状態計算とその解析を行いました。クラスターモデルを用いた TDDFT 計算と Mulliken 解析に基づいた解析から、分子内遷移は広いエネルギー領域に分布することがわかりました。これらの内、高位励起状態は振動子強度が強く、低位励起状態は弱いことがわかりました。このような違いの起源を求めて、振動子強度、および励起状態の分子内励起成分の重みをそれぞれ目的変数とした Lasso 解析を行い、説明変数には、励起状態に寄与する占有・非占有軌道ペアの重みを用いることで、大きな振動子強度に寄与する 3 つの主な軌道ペアを見つけました。その一つは S-S 間の反結合性である DMDS の LUMO への遷移を示す軌道ペアであり、実験的に光励起によって S-S 解離が起こることと矛盾しません。一方で、低位励起状態については、多くの軌道ペアが関与し、代表的な軌道ペアは見つからないことがわかりました[1]。また、近接場光-分子相互作用ハミルトニアンを用いて、基底状態と励起状態の間の一般化遷移モーメントを計算する手法を開発し、DMDS 分子単体に対する近接場励起では、遷移モーメントが直交している S1 と S2 が同時に励起されうることと、S1/S2 の強度比の近接場光源の位置依存性も解明しました。一般化遷移モーメントの計算には、通常の励起状態計算から得る波動関数の情報を用いることが出来るため、光源の位置を変えるなどの近接場光の変更が非常に容易になりました。今後は、この一般化遷移モーメントを目的変数として、特定の励起状態を選択的に励起するための近接場逆設計問題に取り組んでいきます。

【代表的な原著論文情報】

1) “Excited States of Metal-Adsorbed Dimethyl Disulfide: A TDDFT Study with Cluster Model”, K. Toda, Y. Hirose, E. Kazuma, Y. Kim, T. Taketsugu, T. Iwasa*, J. Phys. Chem. A, 126, 4191-4198 (2022). (Open Access)