

多重極ハミルトニアンに基づいた
赤外吸収分光計算手法への電場計算の導入と応用

○竹中 将斗¹, 岩佐 豪^{2,3}, 武次 徹也^{2,3}

¹北大院総化, ²北大院理, ³京大 ESICB

s02122020x@eis.hokudai.ac.jp

【序】 通常の赤外分光法では分子と光の相互作用は双極子近似で扱い、分子は特定の配向を持たないとされる。しかし、例えば赤外反射吸収法 (IRRAS) では表面垂直方向の電場が分子を励起し、表面増強赤外分光法 (SEIRAS) では金属ナノ構造表面に局在した近接場が分子を励起するため、空間的に非一様な電場を考慮した理論的枠組が必要となる。我々は多重極ハミルトニアンに基づき、任意の電場を考慮した方法論を開発してきた[1]。今回は、本手法に対して境界要素法による電場計算を組み込み、銀ナノ構造周辺の近接場を利用した SEIRAS へと適用したのでその結果を報告する。

【計算】 実験[2]を参考に銀ナノ粒子にp-ニトロ安息香酸 (PNBA) を吸着させた系を考えた(図1)。電子状態計算はPBE/DZP、単位セル $20 \times 20 \times 20$ Å、Mesh Cutoff 200 Ryを用いてSIESTA3.1で行った。近接場の計算にはscuff-EM[3]を用い、長径15 nm、短径5 nmの銀楕円体周辺の電場計算を行った。

【結果と考察】 図2にPNBAを一様電場、および近接場で励起した場合の赤外吸収スペクトルを示す。表面垂直方向の電場方向に振動成分を持つNO₂とCO₂の振動モードが強く応答し、本手法でIRRASおよびSEIRASの選択則を再現することに成功した。一様電場励起の計算結果は、IRRASスペクトルをよく再現している。近接場励起ではCO₂の振動モードが強く応答しているが、これはNO₂とCO₂の位置で電場強度に約2倍の差があるためである。しかしSEIRASでは、CO₂の振動モードよりも相対的にNO₂のモードの方がピーク強度が強い。強度比に関しては、金属部分として銀3量体を用いた計算でも再現できず、過去の報告[4]も踏まえると銀基板および分子をすべて含めた系の赤外吸収を考える必要があるが、本手法の適用範囲を超えており、今後の課題と考えている。



図1. SEIRAS の計算モデル。銀楕円体に PNBA が垂直に吸着するとし、吸着体には銀原子を用いた。

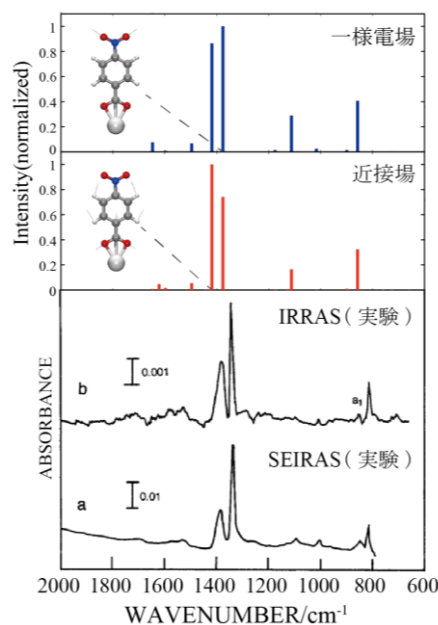


図2. IRRAS および SEIRAS の計算結果と実験[2]の比較。

[1] T. Iwasa, M. Takenaka, and T. Taketsugu, *J. Chem. Phys.* **144**, 124116 (2016).

[2] M. Osawa, K. Ataka, K. Yoshii, and Y. Nishikawa, *Appl. Spectrosc.*, **47**, 1497 (1993).

[3] M. T. H. Reid and S. G. Johnson, *arXiv*, **1307**, 2966 (2013).

[4] M. Osawa, *Near-Field Optics and Surface Plasmon Polaritons* (Springer Berlin Heidelberg, 2001).