

時間依存密度汎関数法によるクラスターの電子励起

新潟大学自然科学研究科 矢花一浩

1. はじめに

非局在電子軌道で記述される金属、半導体クラスターでは、光吸収スペクトルに電子集団運動であるプラズモン共鳴が観測される。クラスターの光吸収の理論的記述の方法として、特にジェリウム模型と組み合わせた時間依存密度汎関数法 (TDLDA) (小振幅近似での RPA) による記述がなされてきた¹⁾。我々は最近、ジェリウム近似を越えてノルム保存擬ポテンシャルを用いた第一原理的なレベルでの RPA 法を原子 100 個程度の系まで計算する方法を開発した²⁾。

研究会では、擬ポテンシャルを含む RPA 法の、アルカリ金属クラスターと炭素クラスターへの応用を述べた。この報告では炭素クラスターのプラズモン励起³⁾に絞って述べる。

炭素クラスターは小さいサイズで鎖、単環、そしてフラレンへと形状が変化し、それぞれ 1 次元、1 次元、2 次元系とみなされる。以下で示すように鎖、単環では、1 次元プラズモンと解釈される電子集団励起を持つ。金属クラスターでの球表面プラズモンとは異なるトポロジーを持つ導体の集団励起として興味を持たれる。また、鎖状炭素クラスターの光吸収は、未同定の星間分子による光吸収の候補でもある⁴⁾。

2. 計算の方法

イオン構造を陽に扱う計算では、対称性のない 3 次元空間の問題となる。励起構造を扱う際、非占有軌道を陽に構成することは計算時間と記憶容量ともに大きな系では不利になる。我々はこの困難を、系の RPA 応答関数の計算を時間依存 Kohn-Sham 方程式の時間発展を解くことにより解決した²⁾。振動数表示での応答関数は時間に対する Fourier 変換で得ることができる。これにより系の占有軌道のみでの計算により、系の線形応答を求めることができる。

系の波動関数は 3 次元空間の格子点上の値で記述する。時間も含めて 4 次元での有限差分化を行う。平均場理論でのこのような扱いは、原子核衝突の記述に長い歴史がある⁵⁾。原子系の密度汎関数法でも実空間法は、計算の並列化が容易であることもあり最近注目されている⁶⁾。

我々の方法の適用例として、ベンゼン分子の光吸収の計算を図 1 に示す。ベンゼン分子 (C_6H_6) は、C-C 及び C-H の結合長で特徴づけられるが、実験値がそれぞれ 1.40, 1.08 Å であるのに対して局所密度近似での計算値は 1.39, 1.07 Å である。図 1 の時間依存局所密度近似の計算では、0.3Å 刻みでの格子点

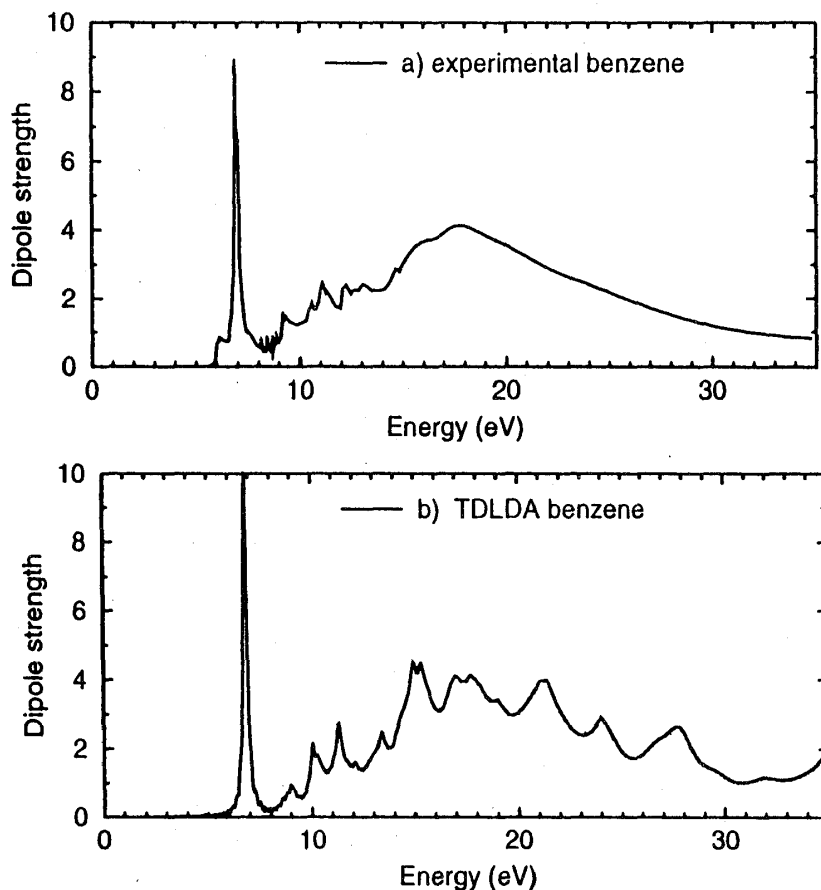


図1 ベンゼン分子の光吸収スペクトルの実験値⁷⁾ (上) (縦軸は任意のスケール) と、時間依存密度汎関数法 (下) の比較。

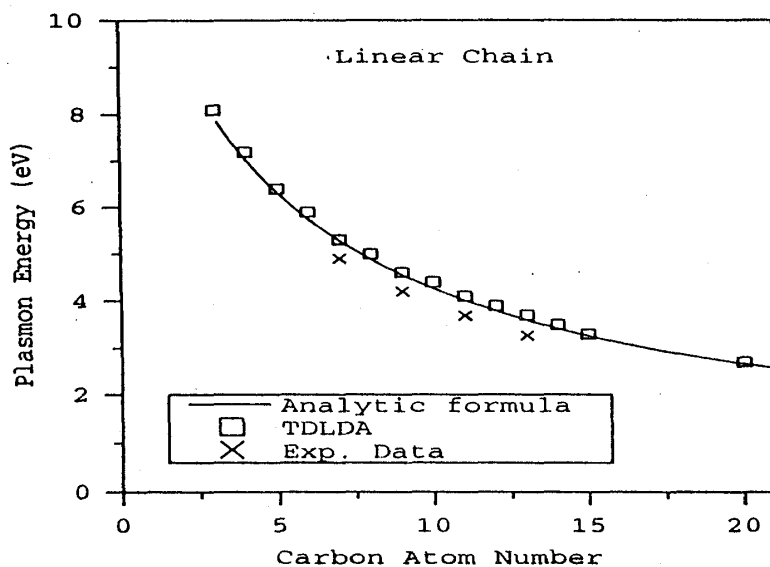


図2 直線状鎖の配位を仮定した炭素クラスターのプラズモン振動数 (□) と、実験値 (×)⁸⁾ の系統性。実線は、楕円体型導体を仮定した場合の polarizability から導かれるプラズモン振動数表式でのフィット。

で半径 7\AA の球に含まれる点 (約 53,000 点) を用い、時間刻み $t/\hbar=0.001\text{ eV}^{-1}$ で 30,000 回の時間発展を行った結果である。イオン化数居エネルギーを越えたエネルギー領域での連続境界条件を模擬するため、計算領域の境界球面に吸収型虚ポテンシャルを置いている。光吸収の実験スペクトル σ を高い精度で再現している。理論計算に高い励起エネルギーでも構造が残るのは、電子・振動結合が考慮されていないためと推測される。(実際イオン化ポテンシャル以下の 7eV 付近のピークの幅は実験では有限であるが、理論では本来単一の状態である。)

3. 炭素クラスターのプラズモン励起

炭素クラスターは、サイズにより形状が直線鎖 ($N<10$)、単環 ($10<N<30$)、フラレン ($N>30$) と変化する。最近 15 個以下の炭素クラスターの光吸収スペクトルが報告され、サイズとともに単調な振動数の減少が報告された⁸⁾。

まず、直線鎖の配置での炭素クラスターの双極応答関数の計算を行った。炭素原子間の距離は一定値 (1.28\AA) を仮定した。パイ電子によるプラズモン共鳴が現れることを確認した。図 2 にプラズモンの振動数の計算結果 (\square) と観測されている振動数 (\times) を比較する。また、楕円体型の導体を仮定した場合の共鳴振動数の表式によるフィットをあわせて示す。計算値と実験値の良い一致から、観測されている光吸収がパイ電子の集団振動によると考えて良いであろう。

単環状の配置で計算を行うと、同じサイズでは直線の場合の約 2 倍の振動数に共鳴吸収が現れる。これまでリング状炭素クラスターの光吸収はなされておらず、今後の観測に期待したい。

針状導体のプラズモンは十分長い極限で、 $\sqrt{\log n} / n$ の分散を持つ。これは量子細線でも議論されている⁹⁾ 1次元導体に特徴的な分散関係ある。

文献

- 1) W. Ekaradt, Phys. Rev. Lett. 52 (1984) 1925.
- 2) K. Yabana and G.F. Bertsch, Phys. Rev. B54(1996) 4484.
- 3) K. Yabana and G.F. Bertsch, submitted to J. Chem. Phys.
- 4) J. Fulara et.al, Nature 366 (1993) 439.
- 5) H. Flocard, S. Koonin, and M. Weiss, Phys. Rev. C17 (1978) 1682.
- 6) E.L. Briggs, D.J. Sullivan, and J. Bernholc, Phys. Rev. B54 (1996) 14362.
- 7) E.E. Koch and A. Otto, Chem. Phys. Lett. 12 (1972) 476.
- 8) D. Forney et.al, J. Chem. Phys. 104 (1996) 4954.
- 9) A. Gold and A. Ghazali, Phys. Rev. B41 (1990) 7632, Q.P. Li and S. Das Sarma, Phys. Rev. B43 (1991) 11768.