

## 4E02 量子開放系クラスターモデルによる表面吸着種の電子移動誘起デコヒーレンス (分子研・総研大) 安池 智一, 信定 克幸

【序】表面での分子操作および時間分解分光の技術の著しい発展に伴い、表面吸着分子の科学の精緻化が現在急速に進んでいる。特に、吸着分子が表面と相互作用して起こす様々な緩和現象の実時間測定的时间スケールはフェムト秒程度にまで短くなり、金属表面で起こると考えられる励起吸着分子から金属表面への電子移動に伴う緩和現象の実時間測定さえも可能になりつつある。単一分子電気伝導現象の観点からも吸着分子金属表面間の電子移動は重要であり、また表面光反応の観点からも電子移動に伴う振動波束の生成、消滅は重要な問題である。このような状況下、表面吸着分子系における電子移動の記述が可能な理論モデルの構築は急務である。

【開放系クラスターモデル】従来、表面吸着分子系に対する理論的なアプローチとして、バルク表面の一部をクラスターとして切り取り、分子との合成系の電子状態計算をするクラスターモデルがとられてきたが、その理論的根拠は曖昧である。量子論的に部分系を抽出するためには射影演算子を用いるのが一般的である。Löwdin-Feshbach の理論 [1] によれば、演算子  $Q$  で射影される部分空間における有効ハミルトニアンは

$$H_{eff}^Q = QHQ + QHP \frac{1}{E - PHP + i\epsilon} PHQ$$

で与えられるが、従来のクラスターモデル (Conventional Cluster Model; CCM) では第 2 項を無視している。第 2 項は環境 (演算子  $P$  で射影される部分空間) との相互作用による影響を表し、エネルギーシフトおよび散逸という物理的效果を生む。このことは、抽出された部分系は孤立系ではなく開放系として扱われるべきであることを意味している。励起表面吸着分子からの電子移動はここでいう散逸に他ならず、上記に述べた電子移動を含む現象の取り扱いにおいて、“開放系としての表面吸着分子系” という観点は必須である。これまでに我々は、クラスター末端で外向波境界条件を課した開放系クラスターモデル (Open-system Cluster Model; OCM) を提案し、この新しい理論モデルによって表面吸着分子系の基底電子状態が適切に記述されることを数値計算によって実証してきた。本研究では、金属表面に吸着した分子の光励起後に起こる緩和を伴うダイナミクスの問題を OCM によって検討する。

【外向波境界条件を課した Harris-Holloway-Darling ポテンシャル】Harris ら [2] によって提案された NO@Pt(111) に対するモデルポテンシャルに対して、通常境界条件および外向波境界条件のもとで求めた Born-Oppenheimer (BO) ポテンシャル曲線を図 1 に示す。

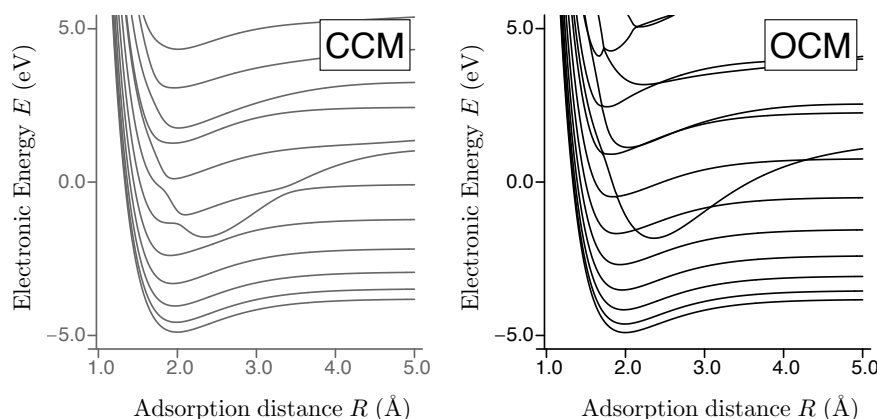


図 1 . Harris-Holloway-Darling ポテンシャルに対する BO ポテンシャル曲線

OCMの固有エネルギーは複素数であり、図に示したのは実部である。両者共に低エネルギー領域には平行な複数の曲線が並んでいるが、これは表面のエネルギー連続帯を離散近似した状態である。NOのLUMOがある $E = 0.0$  (eV) 付近から両者に違いが見られるようになる。CCMではLUMO由来の状態が離散近似されたエネルギー連続帯と多数の avoided crossing を生じるのに対し、OCMの場合にNOのLUMO由来の状態は離散近似されたエネルギー連続帯とほぼ透熱的に交差する。光励起によって生成される準安定なNO負イオンの緩和過程は、CCMでは多数のポテンシャル間の非断熱遷移過程として扱わなくてはならないのに対し、OCMでは単一の透熱状態からのエネルギー虚部の存在による緩和として扱うことができる。CCMでは取り扱いが大変であるばかりか、モデルの有限性のために終状態が不適切であることにも留意が必要である。

【光励起後の吸着NO分子の緩和ダイナミクス】OCMで得られた透熱ポテンシャルに基づいて光励起後の吸着NO分子のダイナミクスを波束計算によって追跡した。運動方程式は

$$i\hbar \frac{\partial}{\partial t} \begin{pmatrix} \Psi_e \\ \Psi_g \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} T + V_e - i\Gamma/2 & 0 \\ \sqrt{\frac{\Gamma}{2\pi}} & T + V_g \end{pmatrix} \begin{pmatrix} \Psi_e \\ \Psi_g \end{pmatrix}$$

であり、 $\Psi_e, \Psi_g$  はそれぞれ準安定負イオンの電子状態  $\Phi_e$ 、電子基底状態  $\Phi_g$  上の振動波束、 $T$  は運動エネルギー演算子、 $V_e - i\Gamma/2$  はOCMで得られた状態  $\Phi_e$  の複素数の固有エネルギー関数、 $V_g$  は状態  $\Phi_g$  のポテンシャル関数である。吸着分子金属表面系の光励起では、はじめに金属表面の励起が起こり、吸着分子のダイナミクスは表面励起によって生じた熱電子が吸着分子に流入することにより開始される。このことに鑑み、波束計算の初期状態として  $\Phi_e$  状態に  $\Phi_g$  状態の振動基底状態を置いた。図2に波束計算の結果を示す。

初期波束の寿命の期待値  $\tau_e = 2.70$  fs の間に  $\Psi_e$  は吸着座標  $R$  の大きい方へ移動しながらそのポピュレーションは半減する。これに対応して  $\Psi_g$  のポピュレーションは増加するが、ここで注目されるのは  $\Psi_g$  のポピュレーションは時間的に単調増加ではなく、振動している点である。このポピュレーションの増減は、時々刻々、状態  $\Phi_e$  から緩和してくる波束と基底状態波束  $\Psi_g$  との量子力学的干渉の結果である。 $\Psi_e, \Psi_g$  の空間分布が重なりを持たなくなるとこのような干渉はなくなり、その後はコヒーレントな波束の運動が継続する。この運動は実際にいくつかの先進的な実験グループによって観測されている。

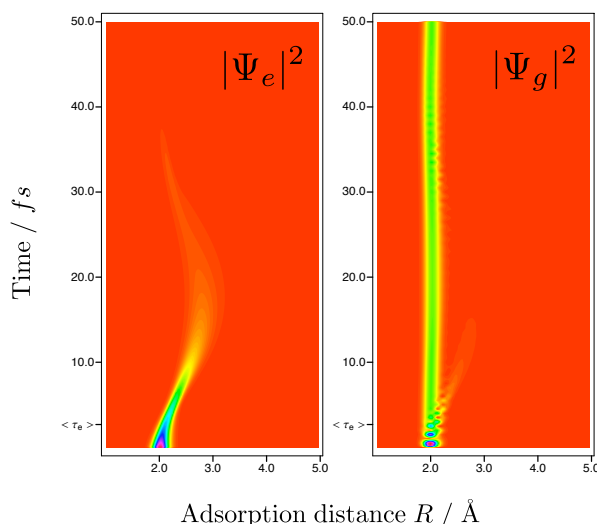


図2. 準安定負イオン状態からの基底状態への緩和を伴う波束の時間発展

【まとめ】以上見てきたように、OCMアプローチによって (i) 金属表面に吸着した分子の電子状態を少数の透熱ポテンシャルによって記述できること、(ii) 透熱ポテンシャルエネルギーの虚部より吸着分子から表面への電子移動速度が評価できること、(iii) 電子移動に起因する状態緩和を伴う吸着分子の波束のダイナミクスを統一的に記述できることが示された。

【参考文献】[1] P. O. Löwdin, J. Math. Phys. 3 (1962) 969.; H. Feshbach, Ann. Phys. (N.Y) 5 (1958) 357. [2] S. M. Harris et al., J. Chem. Phys. 102 (1995) 8235.