

(分子研, 総研大) ○安池 智一, 信定 克幸

【序】分子とバルク金属からなる界面の問題は、表面光科学、電気化学や単一分子デバイスなど幅広い観点から、近年その重要性が増してきている。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 (Conventional Cluster Model; CCM) が用いられてきたが、CCM は孤立有限系であるために離散スペクトルしか持ち得ず、金属表面吸着系の記述には適さない。そこで我々は、クラスター末端で外向波境界条件を課すことでクラスターを開放系として扱う開放系クラスターモデル (Open-system Cluster Model; OCM) を提案し、分子とバルク金属の間で起こる電子移動や、吸着分子の光励起ダイナミクスが適切に記述できることを、簡単なモデル系を用いて示してきた [1-3]。本研究では、量子開放系クラスターモデルの実在系への適用を図るため、実空間グリッドに基づく密度汎関数法プログラムへの外向波境界条件の導入を行い、テスト計算を行う。

【実空間グリッド密度汎関数法と OCM アプローチの融合】我々のグループで開発してきた実空間グリッドにもとづく密度汎関数法プログラム [4,5] に外向波境界条件を導入し、第一原理 OCM の開発を行った。具体的には、Kohn-Sham 方程式

$$\left\{ -\frac{1}{2}\nabla^2 + V_{\text{ext}}(\mathbf{r}) + \int d\mathbf{r}' \frac{\rho(\mathbf{r}')}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|} + V_{\text{xc}}[\rho(\mathbf{r})] \right\} \psi_i(\mathbf{r}) = \epsilon_i \psi_i(\mathbf{r}) \quad (1)$$

の電子座標 \mathbf{r} に対して、外部複素スケーリング法、吸収ポテンシャル法の2つの手法を適用した。外部複素スケーリング法は、動径座標 r がある r_c より大きなところでのみ $r \rightarrow r_c + (r - r_c)e^{i\theta}$ とスケールする手法である [6]。実空間グリッド密度汎関数法で用いる擬ポテンシャルは原子核の近傍で解析的でない。このため、通常の複素スケーリングは適用できないが、外部複素スケーリング法であれば r_c を十分大きくとることで、その適用が可能となる。吸収ポテンシャル法は虚数のポテンシャルを Kohn-Sham Fock 演算子に付け加える手法で、本研究では Manolopoulos [7] によるものを採用した。吸収ポテンシャルを用いる利点は、簡便であるだけでなく、金属表面の法面方向 z の負の領域にのみポテンシャルを置くことで金属表面の内部方向にだけ外向波境界条件を課することができる点にもある。

【電子密度の定義】外向波境界条件の導入によって、グリッド表示の Fock 行列は、複素対称行列となる。このため、固有値である軌道エネルギーは複素数となり、その虚部がモデル空間における (各軌道の) 電子寿命の逆数、言い換えればモデル空間から外部への電子移動の速度を与える [1]。このとき、固有ベクトルは c-積

$$(\psi_i | \psi_j) = \int \psi_i(\mathbf{r}) \psi_j(\mathbf{r}) d\mathbf{r} \quad (2)$$

の意味で規格直交となっており、通常のエルミートノルムは $(\psi_i | \psi_i) \geq 1$ となる。このため、全電子密度 $\rho(\mathbf{r})$ も複素共役を取らずに定義するのが自然である。また、Berggren [8] の解釈によれば、複素スケーリングで得られた波動関数を用いて計算された複素数の物理量は、実部が期待値を、虚部がゆらぎを表現するため、電子密度の値そのものとしては、実部のみをとるべきであると考えられる。以上の考察から、Kohn-Sham Fock 演算子の構築に必要な電子密度は

$$\rho(\mathbf{r}) = \sum_i f_i \text{Re} \{ \psi_i(\mathbf{r})^2 \} \quad (3)$$

と定義した。ここで f_i は軌道 i の占有数である。電子密度の虚部を残した場合には、交換相関汎関数 V_{xc} の解析接続の問題も生じる。

【Cs/Cu(111) 系に対するテスト計算】 Cs/Cu(111) 系は、多くの時間分解分光実験によって光励起による吸着種のコヒーレントダイナミクスが議論されている。このため、励起状態のポテンシャルカーブと寿命の情報が強く求められているが、現状では (1) 式の左辺第一、第二項のみを用いるいわゆる一電子コアハミルトニアン (以下 h_{core} 近似と表記) を用いて軌道のエネルギーと寿命を見積もった Borisov らの研究 [9] があるのみである。彼らのモデル化と同様、Cs は擬ポテンシャル [10] を用いて 6s 電子のみを露に扱い、Cu(111) 表面は Chulkov ら [11] による有効ポテンシャルによって表現した。計算に用いたボックスの大きさは $10 \times 10 \times 20$ (Å) で、グリッド間隔は 0.5 Å (総グリッド数は 18,081) とした。交換相関汎関数 V_{xc} には Perdew-Zunger [12] による LDA を用いた。外向波境界条件は吸収ポテンシャルによって、Cu(111) の法面の負の領域にのみ課した。図 1 は Cs 非占有 6s 軌道の電子寿命の吸着座標依存性を示しており、●が LDA、■が h_{core} 近似による値である。LDA の方がすべての吸着座標で長い寿命を与えているが、これは LDA の場合の方が、表面電子との電子間反発により、表面から離れた軌道の空間分布を持つためである (図 2)。 Z の平衡位置 (3.6 Å) において LDA、 h_{core} 近似はそれぞれ電子寿命 40, 28 fs を与えるが、LDA の方が実験値 50 fs をよく再現する。討論会では、得られた電子基底状態の線形応答を計算することによって得られる励起状態のポテンシャルカーブおよび励起状態の多電子状態としての寿命についても議論する。

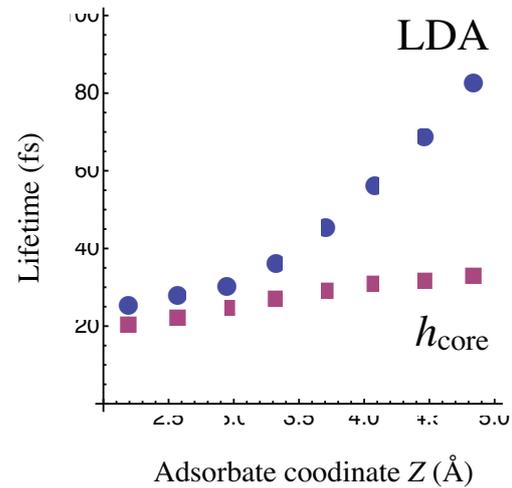


図 1. Cs 6s 電子寿命の吸着座標 Z 依存性

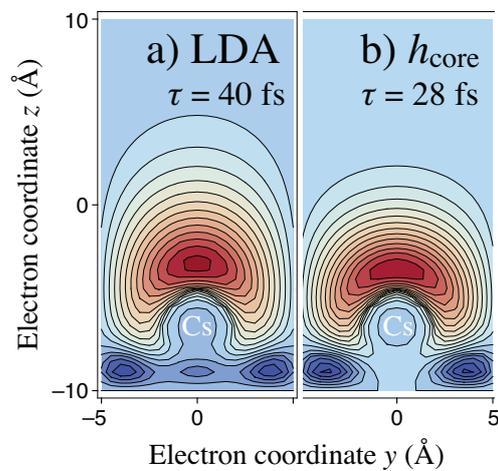


図 2. $Z = 3.6$ Å (平衡位置) での Cs の 6s 軌道

【参考文献】 [1] T. Yasuike and K. Nobusada, PRB **76** (2007) 235401. [2] T. Yasuike and K. Nobusada, CPL **457** (2008) 241. [3] T. Yasuike and K. Nobusada, PRB (2009) (*in press*). [4] K. Yabana and G. F. Bertsch, PRB **54** (1996) 4484. [5] K. Nobusada and K. Yabana, PRA **75** (2007) 032518. [6] B. Simon, PL **71A** (1979) 211. [7] T. Gonzalez-Lezana, E. J. Rackham, and D. E. Manolopoulos, JCP **120** (2004) 2247. [8] T. Berggren, PL **33B** (1970) 547. [9] A. G. Borisov, J. P. Gauyacq, E. V. Chulkov, V. M. Silkin, and P. M. Echenique, PRB **65** (2002) 235434. [10] D. R. Hamann, M. Schlüter, and C. Chiang, PRL **43** (1979) 1494. [11] E. V. Chulkov, V. M. Silkin, and P. M. Echenique, SS **437** (1999) 330. [12] J. P. Perdew and A. Zunger, PRB **23** (1981) 5048.