

量子開放系クラスターモデルに基づく金属表面吸着系の第一原理電子励起状態計算

(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。バルク金属はフェルミ面近傍に連続的なエネルギー帯を持つために、界面に存在する分子の離散的な電子状態は共鳴状態となる。界面現象において重要な電子移動の速度は、共鳴状態の持つ複素数のエネルギー固有値から評価することができる。従来、表面吸着分子系に対する量子化学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 のハミルトニアンはエルミートであるため、複素数のエネルギー固有値を持つ共鳴状態を得ることができない。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-boundary Cluster Model; OCM) を提案し、その有用性を簡単なモデル系を用いて示してきた [1-3]。本研究では、外向波境界条件を導入した密度汎関数法に基づく線形応答計算プログラムを開発し、簡単な系に対して OCM アプローチによる表面局在励起状態の第一原理計算を行った。

【OCM アプローチに基づく第一原理計算の概要】

(1) 外向波境界条件の導入 密度汎関数理論に基づく実空間グリッド計算プログラム [4,5] に、吸収ポテンシャル法 [6] を適用することで外向波境界条件を導入した。これにより、解くべき Kohn-Sham 方程式

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

は純虚数のポテンシャル $-iv_{\text{abs}}(\mathbf{r})$ を含むことになり、グリッド表示の Fock 行列は複素対称行列となる。このため固有値は複素数 $\epsilon_i = \epsilon_i^r - i\gamma_i/2$ となり、固有ベクトルは c-積 $(\psi_i|\psi_j) = \int \psi_i(\mathbf{r})\psi_j(\mathbf{r})d\mathbf{r}$ に関して規格直交となる。通常のエルミートノルムは $\langle \psi_i|\psi_i \rangle \geq 1$ となるため、全電子密度 $\rho(\mathbf{r})$ も c-積で定義するのが自然である。また、物理量の実部と虚部はそれぞれ期待値とゆらぎを表現するという Berggren [7] の解釈に従い、Kohn-Sham Fock 演算子の構築に必要な電子密度は

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

と定義した。ここで f_i は軌道 i の占有数であり、複素数の軌道エネルギー $\epsilon_i = \epsilon_i^r - i\gamma_i/2$ と化学ポテンシャル μ から

$$f_i = \frac{1}{2\pi} \int_{-\infty}^{\mu} d\epsilon \frac{\gamma_i}{(\epsilon - \epsilon_i^r)^2 + (\gamma_i/2)^2} \quad (3)$$

によって計算される。このように、OCM では自然な形で非整数占有数の形式に移行する。

(2) 励起状態計算 励起状態は、(1)-(3) 式によって定められた基底状態に対する線形応答を計算することで求めることができる。非整数占有数を持つ状態に対する線形応答理論の拡張は容易に行うことができ、得られた表式は Jorgensen [8] によってグランドカノニカル Hartree-Fock 状態について導出されたものと本質的に等価である。

【Cs/Cu(111)系に対するテスト計算】Cs/Cu(111)系では、多くの時間分解分光実験によって光励起によって誘起される吸着種のコヒーレントな運動が観測されており、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。CsはCu(111)に対してon topサイトで吸着するため、CsCu二原子分子を最小のクラスターモデルと見なすことができる。Cs, Cuは擬ポテンシャルを用いてそれぞれ6s, 4s電子のみを露に扱い、交換相関汎関数 V_{xc} にはPerdew-ZungerによるLDAを用いた。外向波境界条件はCu(111)の法面の負の領域にのみ課した。図1は基底状態および低励起状態のCu-Cs座標に沿ったポテンシャル曲線である。励起状態はすべてCu 4s軌道からの一電子励起で、励起先の軌道による帰属を図中に示した。Bauerら[9]の実験では、励起エネルギー3.0 eV付近に寿命10 fs程度の励起状態が、p偏光の場合にのみ観測されている。p偏光の場合にのみ観測される状態は平行遷移で到達可能な状態である(図中の濃い曲線)。そのうち遷移モーメントが大きいのは励起エネルギーの低いvalenceのCs 6s, 5d状態であり、それぞれ平衡位置($Z = 5.2a_0$)で2.4, 2.9 eVの励起エネルギーを持ち、いずれかの状態が実験で観測されたものと考えられる。これらの状態の電子寿命の計算値を図2に示した。平衡位置でのCs 6s, Cs 5dの寿命はそれぞれ50, 146 fsで、実験値の10 fsとは大きな隔たりがある。この原因はCu(111)表面を一つのCu原子で代表させたことにあると考えられ、より大きなクラスターを用いた計算が必要である。CsCu₇の平衡構造における一点計算の軌道エネルギーからはCs 6s, 5dの寿命はそれぞれ3, 9 fsと見積もられ、大幅な改善を見た。討論会ではCsCu₇の励起状態計算の結果を踏まえて議論を行う。

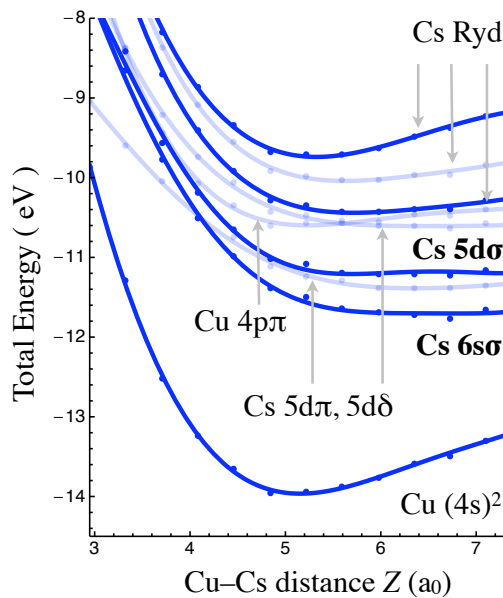


図1. モデルCs/Cu(111)系のポテンシャル曲線

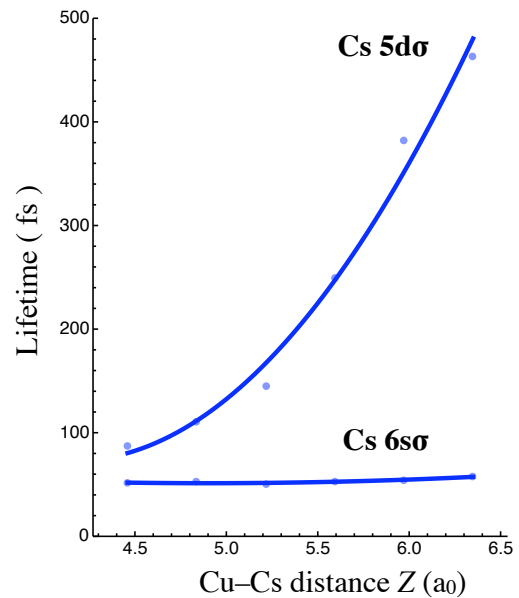


図2. Cs 6s σ , 5d σ 状態の寿命の核座標依存性

【参考文献】[1] T. Yasuike and K. Nobusada, Phys. Rev. B **76** (2007) 235401. [2] T. Yasuike and K. Nobusada, Chem. Phys. Lett. **457** (2008) 241. [3] T. Yasuike and K. Nobusada, Phys. Rev. B **80** (2009) 035430. [4] K. Yabana and G. F. Bertsch, Phys. Rev. B **54** (1996) 4484. [5] K. Nobusada and K. Yabana, Phys. Rev. A **75** (2007) 032518. [6] T. Gonzalez-Lezana, E. J. Rackham, and D. E. Manolopoulos, J. Chem. Phys. **120** (2004) 2247. [7] T. Berggren, PL **33B** (1970) 547. [8] P. Jorgensen, J. Chem. Phys. **57** (1972) 4884. [9] M. Bauer et al. Phys. Rev. B **55** (1997) 10040.