

【序】近年，分子とバルク金属・半導体からなる界面における電子移動の問題は，太陽電池や光触媒などの光機能界面の効率向上の観点からその重要性が増している。吸着分子の電子状態は，バルク金属・半導体の持つフェルミエネルギー近傍の連続的なエネルギー帯と相互作用して有限寿命の共鳴状態となる。界面現象において重要な電子移動の速度はこの寿命の逆数に対応し，共鳴状態の複素エネルギー固有値の虚部から求めることができる。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って吸着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り複素エネルギー固有値を持つ共鳴状態を解として持ち得ない。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]。本研究では，実空間グリッド表示の密度汎関数法に基づく電子状態計算プログラムに OCM を実装し，Cs/Cu(111) 系へ適用する。

【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 外向波境界条件は吸収ポテンシャル法 [2] によって導入した。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 $-iv_{\text{abs}}(\mathbf{r})$ を含み，軌道エネルギーは複素数 $\epsilon_i = \epsilon_i^r - i\gamma_i/2$ となる。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 [3] 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。(3) 式から分かるように，OCM の基底状態は非整数占有数で規定される。

(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の計算によって求められる。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 Jørgensen [4] によってグラドカノニカル 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) 系の励起状態についてのベンチマーク計算】励起状態に関する複数の実験研究がある Cs/Cu(111) 系について、ベンチマーク計算を行った。Cs は Cu(111) に対して on top サイトで吸着することから、最小モデルとして CsCu 二原子分子を考えることができる。CsCu に対する予備的な結果については昨年の討論会で報告した。本研究では CsCu₁₃（表面第一層に 7 個、第二層に 6 個の合計 13 個の Cu で表面を表現）についての計算と合わせて励起スペクトルおよび電子移動速度について議論する。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} には局所密度近似を用いた。Fig. 1a, 1b はそれぞれ、計算で得られた CsCu, CsCu₁₃ の吸収スペクトルである。CsCu

には A, B, C, D の 4 つ、CsCu₁₃ には E, F の 2 つの強いピークが存在する。Fig. 1a の囲みの中の軌道はピーク A, B の励起に關与する軌道で、励起 A, B はほぼ $\phi_{occ} \rightarrow \psi_a, \phi_{occ} \rightarrow \psi_b$ の一電子励起で記述される。つまり、CsCu の最もエネルギーの低い強い励起は、基板 Cu から Cs 6sp σ 軌道への励起であり、過去の多くの実験や簡単なモデルポテンシャルを用いた理論計算の帰属と一致する。しかしながら励起エネルギーは実験値の 3.0 eV よりやや低く、実験 [5] では強いピークは 2 つ（3.0 eV および 4.1 eV）しか観測されておらずスペクトルの再現性からも疑問が残る。一方、CsCu₁₃ のスペクトルは実験とほぼ同じ位置に 2 つの強いピークを持つ。Fig. 2 に示された励起 E の遷移密度分布 (Total) は複雑な形状をしているが、主配置の成分 PI, PII に分けてみると、PI は Cs 回りの動径モードと表面垂直モードが結合した基板 Cu の励起、PII は基板 Cu から Cs 5d σ への励起からなっていることが分かる。過去の帰属とは異なるが、基板励起の寄与は低被覆率でもピークが観測されることと符合し、Cs 5d σ の寄与も過去に実験的な指摘がある [5]。また、E についての電子移動に起因する寿命は 41 fs で、実験値の 50 fs [6] と定量的な一致が得られたことから、OCM に基づく CsCu₁₃ の励起状態計算の信頼性は高いと考えられる。以上、CsCu₁₃ の様な小さなクラスターを用いながらも、Cs/Cu(111) の励起状態の性質を定量的に再現することに成功し、OCM に基づく第一原理計算の有効性が実証されたと考えられる。

【参考文献】 [1] T. Yasuike and K. Nobusada, PRB **76** (2007) 235401.; CPL **457** (2008) 241.; PRB **80** (2009) 035430. [2] T. Gonzalez-Lezana et al., JCP **120** (2004) 2247. [3] T. Berggren, PL **33B** (1970) 547. [4] P. Jørgensen, JCP **57** (1972) 4884. [5] D. A. Arena et al., PRB **56** (1997) 15404. [6] S. Ogawa et al., PRL **82** (1999) 1931.

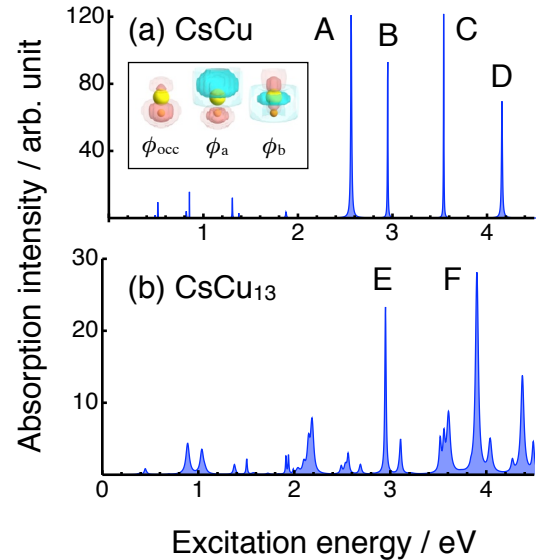


Fig.1 : Photoexcitation spectra for (a) CsCu and (b) CsCu₁₃

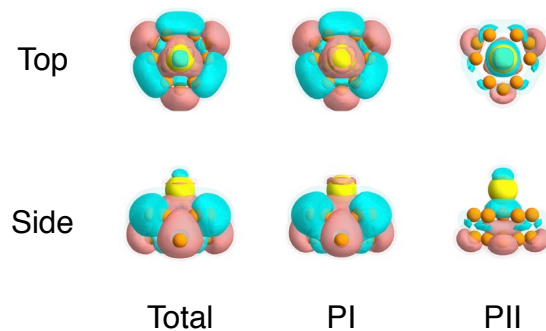


Fig.2 : Transition densities for the excitation E of CsCu₁₃