

(分子研¹,名大院情報科学², 名大未来研³) Sulzer David¹, 井内 哲², ○安田 耕二³

Ab initio calculation of surface excited states with Green's function

(IMS¹, Nagoya Univ. Info. Sci.², IMaSS³) David Sulzer¹, Satoru Iuchi², ○Koji Yasuda³

【序】固体表面に吸着した分子の電子励起状態は、光触媒やエネルギー変換で重要であり、特に孤立分子との違い、つまり固体のバンド効果に興味を持たれる。伝統的な ab initio 法は小さなクラスターモデルに適しているが、固体のバンド効果は十分に表わせない。他方バンド計算法で励起状態を扱うのは現状では困難である。これらの問題に対し、我々は共鳴状態に基づいた励起状態計算法を開発した。真空中の分子の高エネルギー励起状態は、自動イオン化により減衰するため、有限の寿命を持つ。この共鳴状態(Siegert 状態)は、無限遠で外向き発散波となる波動関数で表現できる事が知られている。表面に吸着した励起分子が、伝導帯(固体の空軌道)の底より高いエネルギーをもつ場合、励起電子が伝導帯に移動する事で、初期励起状態は減衰する。我々はこの電子移動と上述の自動イオン化の間に見られる類似性を用いて、固体表面上の分子の励起状態を、共鳴状態として記述する。具体的には表面垂直方向に進行波となる条件を、波動関数の漸近形に課した。また時間依存 DFT 計算への摂動補正を導いた。最後に開発した方法を色素増感太陽電池の電子注入過程に応用し、共鳴状態の寿命から電子注入速度を求めた。この太陽電池のモデルには TiO₂ anatase(101)表面に吸着した Ru 錯体 black dye(BD)を用いた。

【方法】固体中の軌道は Bloch 定理により $\exp(i\mathbf{k}\mathbf{r}) u_{\mathbf{k}}(\mathbf{r})$ と書ける。ここで $u_{\mathbf{k}}(\mathbf{r})$ は周期関数、実の波動ベクトル \mathbf{k} は通常のコンドを、複素の \mathbf{k} は振幅が増大又は減衰する軌道を表わす。これら複素バンド構造は、表面電子状態の解析に用いられてきた。表面と吸着分子が 2 次元周期的と仮定すると、法線 (+z 軸) 方向に複素 \mathbf{k} 成分を持つ軌道が、表面電子状態に重要である。他方、真空中の共鳴状態の波動関数の振幅は距離 r と共に増大し、無限遠で発散する。これに対応する固体中の共鳴状態は、-z 軸方向に向かうと振幅が増大する、複素波動ベクトルを持つ Bloch 軌道と考えられる。

この種の軌道は二乗可積分でなく数値計算に不向きなため、我々は表面付近の AO に射影した軌道や波動関数を計算する。2 次元周期性を用いて \mathbf{k} 空間に変換すると、Fock 行列や重なり行列 S は無限サイズのブロック三重対角行列になる(図 1)。簡単のため F や S には、隣接層以外の非対角行列要素を無視する、principal layer 近似を用いた。図 1 の点線部分から、半無限固体の Green 関数 $(\omega S - F)^{-1}$ を求めるが、必要なのは、その左上要素、いわゆる表面 Green 関数 $g(\omega)$ だけである。与えられたエネルギー ω に対し、表面 Green 関数と自己エネルギー $\sigma(\omega)$ は、次の固有値問題で決まる。

$$F = \begin{pmatrix} \alpha & \beta \\ \beta^T & \begin{matrix} c & t \\ t^T & c & t \\ & t^T & c \\ & & & \ddots \end{matrix} \end{pmatrix}$$

図 1: \mathbf{k} 空間での Fock 行列。点線は固体部分。

$$\begin{pmatrix} M_{11}M_{21}^{-1} & -M_{12} \\ M_{21}^{-1} & 0 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} Z_1 \\ Z_2 \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} Z_1 \\ Z_2 \end{pmatrix} W, \quad M_{ij} = \omega S_{ij} - F_{ij}, \quad g(\omega) = Z_2 Z_1^{-1}, \quad \sigma(\omega) = M_{12} g(\omega) M_{21} \quad \text{式(1)}$$

この自己エネルギー $\sigma(\omega)$ を 1 層スラブの Fock 問題に加えるだけで、半無限固体のバンド構造が再現できる。式(1)は行列の二次方程式で、一般に複数の複素数解を持つ。我々は共鳴状態に対応する Bloch 軌道が得られるよう、適切な固有値 W を選んだ。

他方、励起エネルギーは系の分極伝播関数(PP) Π_0 、又は PP の表面 AO 行列要素の極で与えられ

る。PP は Green 関数で書けるので、半無限固体を表わす $\sigma(\omega)$ が、励起エネルギーに与える効果が分かる。Kohn-Sham 軌道を 0 次に用いると、TDDFT の永年方程式は

$$(-\Pi_0^{-1} + K)\Psi = 0, \quad \Pi_0^{-1} \Big|_{ai}^{bj} = \delta_a^b \delta_i^j [\bar{n}_a n_i (\omega - \varepsilon_a + \varepsilon_i) - n_a \bar{n}_i (\omega - \varepsilon_a + \varepsilon_i)] \quad \text{式(2)}$$

標準的な多体摂動論を用いて、永年方程式(2)への $\sigma(\omega)$ の最低次の補正を求めた。N 番目の励起エネルギーへの補正は、TDDFT の 0 次波動関数でその期待値をとると得られる。

$$\langle \Psi_N | (n_a \bar{n}_b n_c \bar{n}_d - \bar{n}_a n_b \bar{n}_c n_d) [\delta_a^c \sigma(\varepsilon_a - \omega)_b^d - \delta_b^d \sigma(\varepsilon_b + \omega)_a^c] | \Psi_N \rangle \quad \text{式(3)}$$

【結果】 anatase (101)面に BD が吸着した構造を、VASP による平面波 DFT 計算で求めた。吸着量は実験値、2 層の TiO₂ スラブモデル、PBE 汎関数を用いた。スラブ最下層の原子は結晶構造に固定した。袖山らの先行研究より安定な構造が得られた (図 2)。色素と表面層を切り出した BD+(TiO₂)₂₄ クラスタモデルの励起状態を、Gaussian09 の TDDFT を用いて計算した。B3LYP 汎関数、6-31G 基底、PCM 溶媒モデルを用いた。クラスタモデルの切断面の O 原子位置のみを最適化すると、dangling bond の影響を余り受けず、anatase 表面の性質を示す事が分かった。次に自作プログラムを用いて式 (2)の表面 Green 関数や自己エネルギー、式(3)の励起エネルギー補正を計算した。

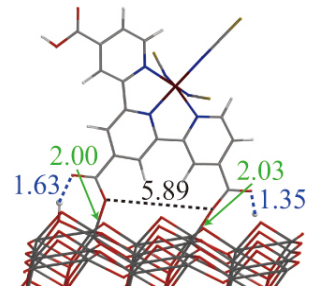


図 2: Black dye の最安定吸着構造

色素 HOMO と TiO₂ 伝導帯とのエネルギー差は、励起状態寿命に大きく影響する。我々の BD 吸着 anatase (101)面は表面双極子を持つため、真空準位が 2 つある。また PCM 溶媒中のクラスタモデルの真空準位を決めるのは簡単ではない。検討の結果、溶媒和されていないスラブ面側の真空準位を基準に TiO₂ 伝導帯エネルギーを測ると、どのモデルも実験値を良く再現した。また色素 HOMO エネルギーは、どのクラスタモデルも殆ど同じ値になった。そこで BD+2 層 TiO₂ スラブモデルとクラスタモデルの HOMO エネルギーを一致させた (図 3)。

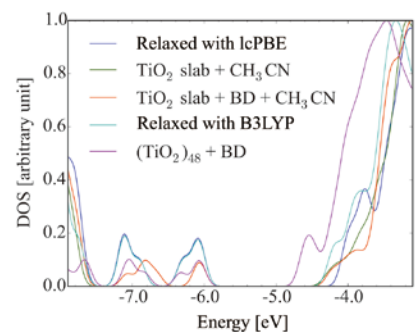


図 3: 各モデルの状態密度

この様に計算した anatase 表面に吸着した BD の光学吸収と励起状態寿命(femto sec)を図 4 に示す。励起状態寿命は 200 ± 50 fs 又は 30 fs 以下と測定されている。1.9eV 以上の励起状態では、我々の計算値はこの実験値を良く再現した。1.7eV 以下の励起状態では、励起状態寿命は $+\infty$ 、つまり電子注入しないと計算された。現在の計算条件 (B3LYP/6-31G)では、anatase の band gap を 0.4V 程度過大

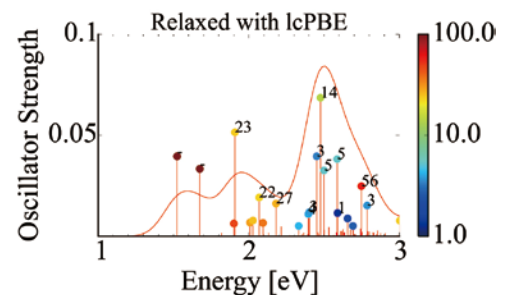


図 4: 振動子強度と励起状態寿命

評価するため、電子移動不可能と予測されたのかもしれない。現在求めている式(3)の実部により、励起エネルギーが変わるので、寿命も変わるかもしれない。これらの色素は 100 fs 程度の項間交差を経て、三重項状態から電子移動を起こすとも言われている。1.7eV 以下の励起状態はこの経路を経るかもしれない。これらの点には更に研究が必要である。

【文献】 D. Sulzer, S. Iuchi, K. Yasuda, J. Chem. Theory Comput. 12(7), 3074-86 (2016)