

【序】金属表面吸着系において吸着分子の励起状態を選択的に予測することは、表面に吸着した分子の化学反応のレーザー制御などの実験と対応づける上で非常に有用である。時間依存密度汎関数法(TDDFT)は、通常の DFT 計算程度の計算コストで化学系の励起エネルギーを精度良く算出できるため、金属表面吸着系の励起状態の理論的取り扱いにおいて最も現実的な方法論と考えられる。しかしながら、金属表面吸着系では吸着分子の励起状態に対応する状態に加えて、主に金属表面に由来する多数のエネルギー的に近接した状態が混在するために計算結果の解析が難しく、また計算時間も必要以上にかかってしまう。本研究では、金属表面吸着系において興味ある金属-吸着分子間の励起及び吸着分子内の励起のみを選択的に取り扱う時間依存密度汎関数法を開発することにより、計算結果の解釈を容易にするのみでなく、励起エネルギー算出時に計算する行列の次元を著しく下げることによって大幅な計算時間の短縮を図ることを目的とする。

【理論】TDDFT の基礎方程式は、

$$\sum_{q'} \tilde{\Omega}_{qq'}(\omega) v_{q'} = \Omega_q v_q \quad (\text{I})$$

と表される。ここで、 Ω_q は励起エネルギー値の平方の固有値であり、

$$\tilde{\Omega}_{qq'}(\omega) = \delta_{qq'} \Omega_q + 2\sqrt{\omega_q \omega_{q'}} \langle q | f_{HXC}(\omega) | q' \rangle, \quad (\text{II})$$

$$\langle q | f_{HXC}(\omega) | q' \rangle = \int d^3r \int d^3r' \Phi_q^*(\mathbf{r}) f_{HXC}(\mathbf{r}, \mathbf{r}', \omega) \Phi_{q'}^*(\mathbf{r}'). \quad (\text{III})$$

$$\omega_q = \varepsilon_a - \varepsilon_i, \quad \Phi_q(\mathbf{r}) = \phi_i^*(\mathbf{r}) \phi_a(\mathbf{r}), \quad (\text{IV})$$

i, a はそれぞれ占有・仮想 Kohn-Sham(KS)軌道に対応する添字、 $\varepsilon_i, \varepsilon_a$ は KS 軌道エネルギー、 $\phi_i(\mathbf{r}), \phi_a(\mathbf{r})$ は KS 軌道である。 $f_{HXC}(\mathbf{r}, \mathbf{r}', \omega)$ は Hartree-交換・相関積分核であり、この項によって交換・相関汎関数の効果を取り込まれる。励起エネルギー計算に必要な行列 $\tilde{\Omega}_{qq'}$ は、初期の DFT 計算で得られた KS 軌道のすべての占有-仮想軌道対の数だけ要素が存在する。金属表面吸着系の TDDFT 計算では、主に金属-吸着分子間及び吸着分子内の励起と、それ以外の励起が解として得られると考えられるが、このうち後者の励起は主に金属表面のみに由来する励起で、狭いエネルギー領域に多数近接して存在する。しかしながら多くの表面化学反応において興味があるのは前者の励起状態なので、TDDFT 計算の過程で吸着分子の励起に関与する占有-仮想軌道対の励起配置のみの選択によって不必要な励起を陽に求めることなく吸着分子の励起を選択的に求めることが理想である。最近、Burke らにより、TDDFT により求められた励起配置にエネルギー的に寄与する軌道は、TDDFT 行列の対角項によって決まることが提案された[1]。

TDDFT 行列の対角項は、

$$\Omega_q^{diag} = \Omega_q + 2\omega_q \langle q | f_{HXC}(\omega) | q \rangle. \quad (\text{V})$$

で表され、 Ω_q^{diag} の KS 軌道エネルギーの差 $\Omega_q (= (\varepsilon_a - \varepsilon_i)^2)$ からのシフトを以下のように定義する。

$$\Delta\Omega_q^{diag} = \Omega_q^{diag} - \Omega_q. \quad (\text{VI})$$

このとき、上記の対角項による近似が成り立つのは、以下の条件が成り立つ場合である。

$$\sum_{q' \neq q} \frac{\Delta\Omega_{q'}^{diag}}{\Omega_q^{diag} - \Omega_{q'}^{diag}} \ll 1 \quad (\text{VII})$$

上記の式によって、ある注目する励起配置 q と重なるの小さい配置 q' が分かるので、逆に q と重なるの

大きい配置も分かる。これを利用して、重なり of 大きい励起配置の組み合わせで通常の TDDFT 行列よりも次元の低い新たな行列を組めば、それらの励起配置のみが関与する励起エネルギー値をよい近似で選択的に求めることが可能である。この方法によれば、励起エネルギー計算に不必要な行列要素の計算を省略することができるため、系によって大幅な計算時間の短縮も可能である。

【計算方法】上述の方法のテスト計算として、Pt(111)表面に CO 分子が吸着した系での励起エネルギー計算のために Pt₁₀ クラスタモデル(図 1)による TDDFT 計算を行なった。上述の条件式(VII)によって重なり of 大きい励起配置の組み合わせを求めるために、以下のような手続きを行なった。

1. TDDFT 行列の対角項(式 V)のみを、励起状態の点群対称性の既約表現毎に先に計算。
2. 式(VII)により、任意の 2 つの励起配置間の重なり of 有無を調べ、重なり of 大きい励起配置を集めたブロックに分割。この際、重なり of 有無の判定のための適当な閾値を設定(本研究では 10^{-2} を採用)。重なり of 有無を調べる際の段階として、図 2 の step0~step2 を用いた。
3. 分けられた各ブロック毎に必要な励起配置に対応する行列要素のみを計算し、各ブロック毎で対角化を施して励起エネルギーを算出。

図 1 の吸着構造は、DMol³ による Becke88+OP(BOP)/dnp/ecp レベルの構造最適化計算により求めた。

TDDFT 計算における交換・相関汎関数には BOP を、基底関数には LanL2DZ を用いた。

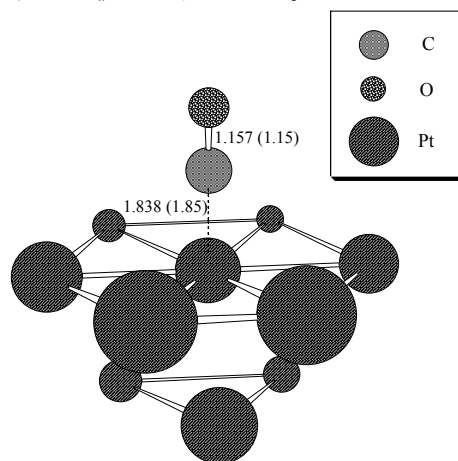


図 1. Pt₁₀---CO による表面吸着モデル
カッコ内は、実験値の構造に対応。

【計算結果及び考察】表 1 に各計算法による励起エネルギー値を示した。CO 分子内の励起エネルギーは step の種類によらず、通常の TDDFT の計算値から 0.1 eV 未満の誤差で再現されるのが分かる。表 2 には全励起配置が式(VII)の適用によりどのように分割されるかを示した。表 2 によると、全励起配置(A₁: 7583、A₂: 878、E: 7156)が step0 では、最大ブロックの励起配置数で A₁: 791、A₂: 43、E: 663 まで分割されることが分かる。実際の行列計算では、励起配置数は最大配置数の二乗のオーダーで計算コストを左右すると考えられるので、step0 の分割により計算コストが通常の TDDFT 計算の 100 分の一程度まで軽減されると言える。一方、step1 及び 2 でも全励起配置が同様に小さなブロックに分割されるが、最大ブロックの励起配置数で各々 A₁: 1262、A₂: 120、E: 1537 (step1)、A₁: 1066、A₂: 141、E: 1897 (step2) となり、step0 による励起配置の分割が計算精度をほとんど損なうことなく最も効率的と言える。また条件式(VII)の適用による分割で不要なエネルギー領域の励起に対応するブロックも得られるが、このブロックがどのようなエネルギー領域に属するかは対応する対角項の値で分かるので、計算時に必要なエネルギー領域を指定することにより、このような不要なブロックの行列計算を避けることも可能である。吸着分子内以外の励起エネルギー及び配置の分割による効率化に伴う実際のタイミングの推移等の詳細については当日述べる。

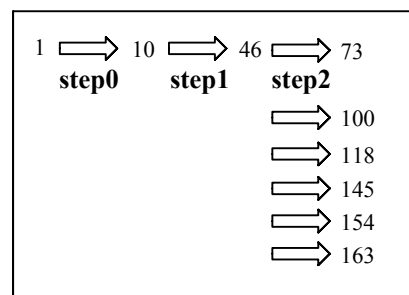


図 2. 励起配置の分割の模式図。矢印は重なり of 有無を調べるステップに対応。番号は、励起配置に便宜的に振った番号。

表 1. 励起配置を分割した TDDFT による励起エネルギー値[eV]
“TDDFT”は、分割なしの計算値に対応。

	Step0	Step1	Step2	TDDFT
Singlet (CO $\sigma \rightarrow \pi^*$)	10.25	10.23	10.22	10.20
Triplet	9.78	9.79	9.78	9.78
Singlet (CO $\pi \rightarrow \pi^*$)	9.43	9.43	9.44	9.43
Triplet	8.90	8.90	8.86	8.83

表 2. 各分割方法による、最大ブロックに含まれる配置数。“TDDFT”は分割なしの値に対応。

	Step0	Step1	Step2	TDDFT
A ₁	791	1262	1066	7583
E	43	120	141	878
A ₂	663	1537	1897	7156

【参考文献】[1] H. Appel, E. K. U. Gross, and K. Bruke, Phys. Rev. Lett. **90**, 043005 (2003).