

半無限性を考慮した金属表面電子の光励起と

光脱離反応の理論的研究

(東大院工) ○中村恒夫・山下晃一

【序】

金属や金属酸化物表面での光化学反応や電子励起は孤立分子の反応に比べ多彩であり、その機構も複雑である。現象としても、光誘起脱着・解離反応から光触媒反応まで様々なものがあり、光励起における表面電子の役割の理論的解明は非常に重要である。表面吸着系での光励起には局所励起と非局所励起が考えられる。前者は吸着分子あるいは表面原子の一部を含む吸着クラスター内での電子励起であり従来の CI、MCSCF といった量子化学的手法を適用することが可能である。一方後者では表面及びバルク方向に非局在している電子が励起し(hot electron)吸着クラスターへ電子移動がおこる間接励起であるため、クラスターモデルが適用できない。また、清浄金属表面の分光実験などにより、表面電子の励起においては表面の半無限性を考慮すべきことが知られている。そこで、本研究では非局所励起による光脱離反応について、表面の半無限性と hot electron の非局在性に焦点を当てた微視的理論モデルにより反応確率の外場振動数依存性を計算し理論の妥当性と第一原理計算を適用するために必要な(半無限性に対する)近似についての考察を行うことを目的とする。

【理論モデル・計算】

hot electron の生成過程(金属表面電子励起過程)において、吸着子との相互作用の寄与は小さいとする。このとき脱離反応確率は

$$W_I \propto \Gamma_{IK} |\langle \Psi_K | \phi_{\text{ext}}(\omega) | \Psi_0 \rangle|^2$$

と書ける。ここで $|\Psi\rangle$ 、 $\phi_{\text{ext}}(\omega)$ 、 $|I\rangle$ 、 Γ_{IK} はそれぞれ金属表面(半無限系)の多電子状態、外場、吸着子のアニオン共鳴状態、表面一分子のトンネリング確率であり、 $\phi_{\text{ext}}(\omega) = -2\pi z \exp(-i\omega t)$ である。

さらにアニオン状態へのトンネルを吸着子空位軌道への電子移動に単純化し、多重散乱の効果を見捨てる、 W_I は 1 電子軌道描像で以下ようになる。

$$W_I \sim \Gamma(\varepsilon) f(\varepsilon, \omega) \Delta \varepsilon$$

$f(\varepsilon, \omega)$ は表面金属系における hot electron の 1 電子エネルギー分布であり golden rule により $|\langle \Psi_K | \phi_{\text{SCF}}(\omega) | \Psi_K \rangle|^2 \delta(\varepsilon_K - \varepsilon_K - \omega)$ で計算される。

本研究では表面系の半無限性に焦点を当てるため、jellium モデルで表面を近似し z -方向への 1 次元問題に帰着させ、TDLDA により $\phi_{\text{SCF}}(\omega)$ を求めた。ここで金属の Kohn-Sham 状態及び外場は bulk side で 0 にならず、density-density response kernel を含む積分は正しく $z=-\infty$ まで行わなければならない。さらに我々は Friedel 振動による TDLDA 解の数値不安定性を除くため、Liebsch らのアルゴリズムを採用し、SCF のステップについては Feibelman の d -パラメーターに対し DIIS 的な手法を導入した。

【結果】

図 1 に jellium 半径 $r_s=3$ における誘起電子密度をいくつかの外場振動数について示した。表面近傍($z=0$)でのピークの他に、振動数の増加に伴い Friedel 振動が現れていることがわかる。図 2 に $\phi_{\text{SCF}}(\omega)$ を挙げた。比較のため外場及びバルクの寄与も示した。遷移双極子行列を定数としたり、誘起電場を無視した近似とはエネルギー分布は大きく異なることが予想される。また本研究での TDLDA による方法は、表面プラズモン近傍での hot electron エネルギー分布についても扱うことが可能である。モデルに対する d 電子バンドの効果の組み込み、及び半無限性の寄与、反応確率の振動数依存性等の詳細は当日発表する。

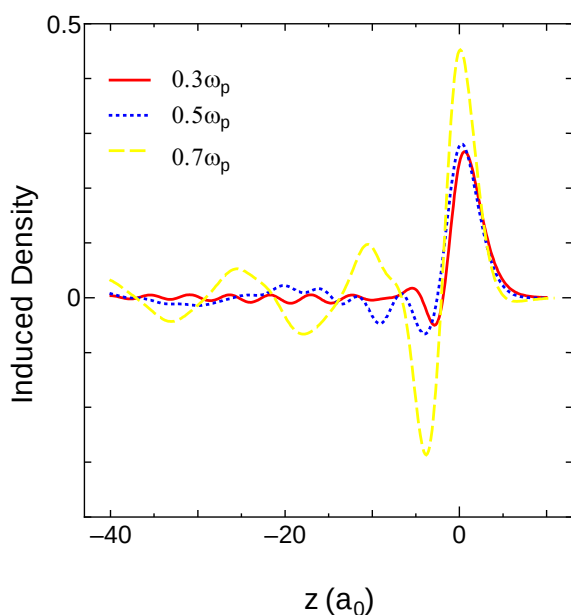


図 1

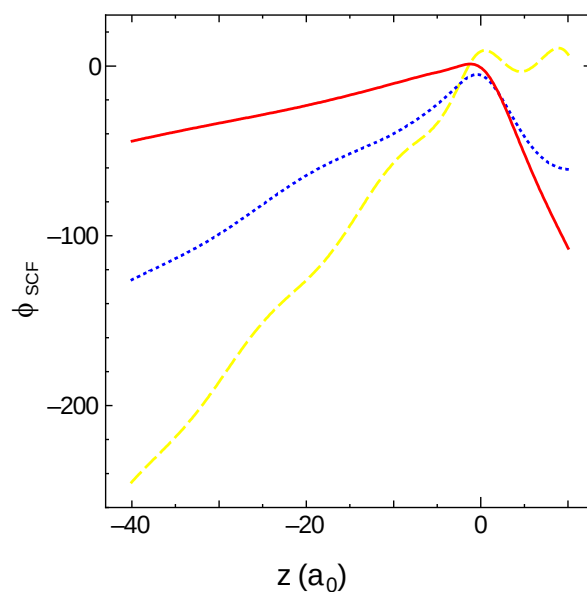


図 2