

1P103 金属表面の光化学反応と電子ダイナミクスにおける第一原理計算 方法の開発

(東大院工) 中村恒夫・山下晃一

序 金属および半導体表面での光化学反応における重要なステップは、バルク、界面で光励起された電子(正孔)の吸着分子への移動と、捕獲電子(正孔) - 吸着分子内振動のエネルギー移動であり、第一原理計算に基づく理論モデルの構築が求められている。表面は半無限系であり、電子(正孔)移動は非局所的状態から吸着分子への局在過程であるため、量子力学的開放系を扱わなければならない。そこで本研究では DFT ベースでの Time-independent な非平衡グリーン関数法による電子(正孔)移動と吸着分子振動自由度へのエネルギー移動の記述と、反応確率のフォトンエネルギー依存性を第一原理計算により求めることを目的とする。

理論 化学反応がおこるためには捕獲電子(正孔)により生じた共鳴状態の寿命が十分長くなければならない。また光応答するのは金属表面であり分子は直接応答しない。従って電子(正孔)輸送過程は金属の光応答によるキャリアの(非平衡)分布と吸着分子へのトンネリングダイナミクスにわけることができる。トンネリング過程における任意の1体演算子の物理量は"lesser"グリーン関数 $G^<$ であらわすことができる。ここで $G^<$ は Keldysh 方程式で以下のように求める。

$$G^< = G^R \Sigma^< G^A$$

G^R, G^A はそれぞれ遅延、先進グリーン関数で、吸着分子系の Kohn-Sham ハミルトニアンより求めることができる。 $\Sigma^<$ は "lesser" 自己エネルギーで、半無限金属表面系から供給されるキャリアの寄与 $\Sigma_{sub}^<$ 、アニオン(カチオン)共鳴状態生成による分子内振動自由度への散逸 $\Sigma_{res}^<$ 、electron-phonon 相互作用による散逸などを含む。ここで(1)金属については1電子近似が良い近似である(2)金属部分の光応答によるキャリア生成とトンネリング過程は分離できると仮定すると、

$$\Sigma_{sub}^<(E, \omega) = if_{\Sigma}(E, \omega) \Gamma_{sub} \quad \Gamma_{sub} = i(\Sigma_{sub}^R - \Sigma_{sub}^A)$$

と書くことができる。さらに電子(正孔)の捕獲により特定の共鳴状態が生成したとき反応はある閾値に対し一定方向に進行するとすれば(電子的遷移状態の仮定)

$$\Sigma_{res}^> = \rho(E) V^{eN}(\vec{R}; \psi^{Vir}) \quad \Sigma_{res}^< = 0$$

であり、反応確率(reactive flux)は

$$\sigma(E, \omega) = \frac{e}{2\pi\hbar} \text{Tr} \left[\Sigma_{res}^> G^< \right]$$

とあらわすことができる。我々は半無限性を正しくとり入れるため第一原理バンド計算に Sanvito らの Tight-Binding-Layer(TBL)スキームを組み込み、Bloch 状態だけでなく Evanescent 状態も含んだ表面グリーン関数を求めた。また、これから金属表面の自己エネルギーを計算した。光励起電子のエネルギー分布関数 $f_{\Sigma}(E, \omega)$ は photoemission とのアナログから 1 体分布関数に多体効果を現象論的に含めた形で導出した。これにより "lesser" 自己エネルギーを含め、第一原理計算に基づいた電子 (正孔) 移動過程と反応確率を求めることが可能になる。

結果 Figure.1 に Ag(111)表面に対し表面グリーン関数により求めた top layer の DOS とバルクの DOS を挙げる。また Figure.2 には $E=-8.38, -6.25, -5.20$ eV でのバルクから表面方向への Bloch 状態と Evanescent 状態の固有値を示した。Evanescent 状態に対応する表面近傍の電子 (正孔) 状態は光励起の場合キャリアとして通常の伝導問題よりも重要である。光応答によるエネルギー分布関数の導出、吸着分子における光誘導解離反応確率の計算例などの詳細は当日発表する。

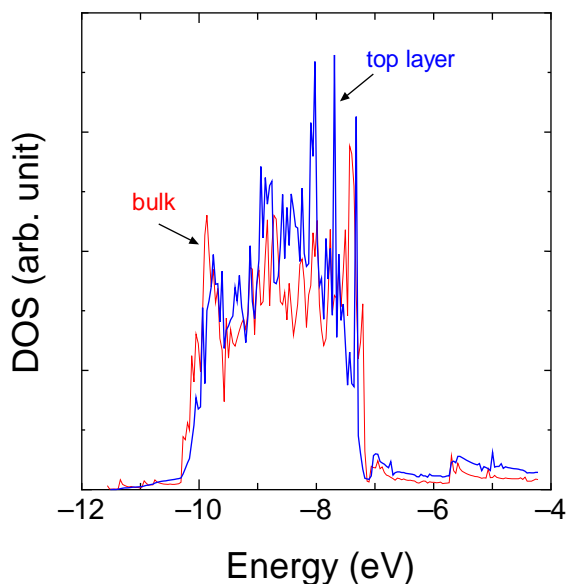


Fig.1 DOS

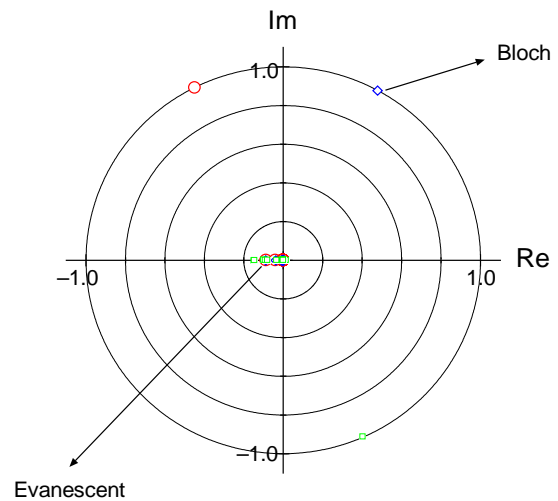


Fig. 2 Bloch & Evanescent states
($E=-8.38$: green, -6.25 : blue, -5.20 : red)