

序 金属表面上での光化学反応の多くは、金属の光応答(バンド内、バンド間遷移)と励起電子(hot electron)のトンネリングが引き金となる間接励起(substrate-mediated excitation)であることはよく知られている。間接励起では理論的解析手法として、ピコ・フェムトスケールのレーザーの場合、two-temperature モデルが、またナノ、あるいは cw の場合 Weik らの hot-electron cascade モデル[1] がしばしば用いられるが、いずれも非常に単純化された現象論的パラメーターを含む。従って微視的理解、特に hot electron のトンネリングと吸着分子内での電子-振動のエネルギー移動についての、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。最近我々は後者の low intensity な外場の場合について、間接励起過程を開放系でのトンネリング共鳴問題としてモデル化し、非平衡グリーン関数法(NEGF)と密度汎関数法(DFT)を組み合わせ、反応確率の光振動数依存性を計算する手法を開発した [2]。

金属表面上での NO 分子は表面光化学反応のプロトタイプであり、また不均一触媒といった応用面での重要性からも、詳細な分光学的実験が積極的になされている。最近 Kidd らは Ag(111)面での NO の光脱離が間接励起であることを示し、また脱離確率の解析から光活性種は二量体で、2つの共鳴準位の存在を提唱した[3]。さらに Carlisle らは STM を用いて4種類の安定な二量体吸着相が存在すること示した[4]。しかし Kidd らの提唱する共鳴準位のうち高い方に相当するものは実験的にも確認されておらず、また観測された安定相に対応する二量体吸着構造の詳細な理論計算はなされていない。

理論・計算 吸着二量体の構造を明らかにするため、4種類の二量体相のうち最も安定な δ 相に着目し、スラブモデルで構造を最適化した。計算は交換相関関数として、PBE を採用し、DFT で行った。基底関数は DZP レベルを用いた。また得られた吸着構造をもとに、二量体からいくつかの共鳴準位を Kohn-Sham 軌道から候補として採用し、NEGF-DFT 法により反応確率を光振動数の関数として計算した。さらに比較として光学活性種を単量体と仮定した場合の計算もあわせて行い、それぞれ実験結果と比較した。ここで、計算過程において、表面の半無限性を境界条件込みで正しく繰り込んだうえで NEGF-DFT 法を適用していることを強調しておく。

結果 Table.1 に δ 相に含まれる 2 種類の吸着二量体の構造を挙げる。また各二量体に対する NO 脱離確率の計算結果と Kidd らの実験値を光振動数に対してプロットした。(Figure2) 計算結果によれば共鳴準位は 1 つしか存在せず、かつ、その 1 つのみで実験結果の特徴、すなわち (1) 2.0eV まで伸びる tail (2) 3.6eV 近傍からの急激な増加が十分再現できる。また単量体を活性種とした場合との比較から、光活性種は二量体であることが確認された。Hot-electron 輸送過程での電子散乱による Secondary electron の寄与や共鳴準位の解析、Weik の hot-electron cascade モデルとの比較等詳細については当日発表する。

Site	N-N	N-O	N-N-O	d_h	E_{int}
fcc (δ_1)	1.62	1.22	116.5	2.11	1.47
bridge (δ_1)	1.64	1.21	115.9	2.27	1.48
hcp (δ_2)	1.63	1.21	116.4	2.11	1.44
bridge (δ_2)	1.64	1.21	116.4	2.27	1.48

Table 1

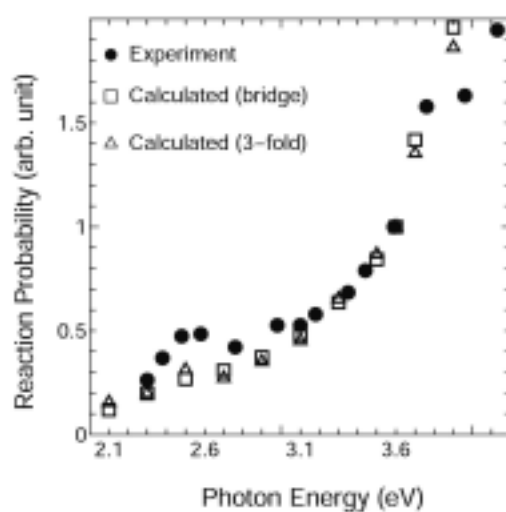


Figure 1

< 参考文献 >

- [1] F. Weik *et al.*, *J. Chem. Phys.* **99**, 682 (1993).
- [2] H. Nakamura and K. Yamashita, *J Chem. Phys.* **122**, 194706 (2005).
- [3] R. T. Kidd *et al.*, *J. Phys. Chem. B.* **103**, 7480 (1999).
- [4] C. I. Carlisle and D. A. King, *J. Phys. Chem. B* **105**, 3886 (2001).