

量子開放系としての表面吸着分子の新しい理論

(分子研・総研大) ○安池 智一, 信定 克幸

【序】近年、表面での分子マニピュレーション技術は著しい進歩を遂げた。表面に分子を配列することによって、分子科学のひとつの夢に過ぎなかった分子デバイスは俄にその実現が現実味を増し、表面吸着分子の量子状態におけるエンタングルメントを利用した量子コンピューティングもその可能性が議論されるに至っている。このような状況下、表面吸着分子系の電子状態を理解することは急務である。従来、表面吸着分子系に対する理論的なアプローチとして、バルク表面の一部をクラスターとして切り取り、分子との合成系の電子状態計算をするクラスターモデルがとられてきたが、その理論的根拠は曖昧である。量子論的に部分系を抽出するためには射影演算子を用いるのが一般的である。Löwdin-Feshbach の理論 [1] によれば、演算子 Q で射影される部分空間における有効ハミルトニアンは

$$H_{eff}^Q = QHQ + QHP \frac{1}{E - PHP + i\epsilon} PHQ$$

で与えられるが、従来のクラスターモデル (Conventional Cluster Model; CCM) では第 2 項を無視している。第 2 項は環境 (演算子 P で射影される部分空間) との相互作用による影響を表し、エネルギーシフトおよび散逸という物理的效果を生む。このことは、抽出された部分系は孤立系ではなく開放系として扱われるべきであることを意味している。本研究で我々は、クラスター末端で外向波境界条件を課した開放系クラスターモデル (Open-system Cluster Model; OCM) を提案し、この新しい理論モデルによって表面吸着分子系の電子状態が適切に記述されることを数値計算によって実証する。

【外向波境界条件を課した開放系クラスターモデル】バルク固体のモデルとして、

$$H(x) = -\frac{1}{2} \frac{d^2}{dx^2} - \sum_{k=-L}^L \frac{2}{\cosh^2(x - 3k)}$$

で記述される 1 次元系を考察した ($L = 7$)。 $H(xe^{i\theta})$ の DVR による行列の対角化により、外向波境界条件下でのエネルギースペクトルを得た [2]。 θ の値は複素変分原理を満たすように定めた。このようにして得られるエネルギー固有値は一般に複素数 $E_i = \epsilon_i - i\gamma_i/2$ となる。状態密度は複素数のエネルギー固有値から

$$\rho(E) = \frac{1}{\pi} \sum_i \frac{\gamma_i/2}{(E - \epsilon_i)^2 + (\gamma_i/2)^2}$$

として求めることができる。このようにして求めた状態密度をバンド計算による正確なもの、CCM によるものと比較したのが図 1 である。デルタ関数型の離散的な状態密度を与える従来のクラスターモデルに対し、OCM は正確な状態密度をよく再現していることが分かる。バルク固体の正確な状態密度の算出は、吸着エネルギー・吸着構造の適切な評価を可能にすると考えられる。

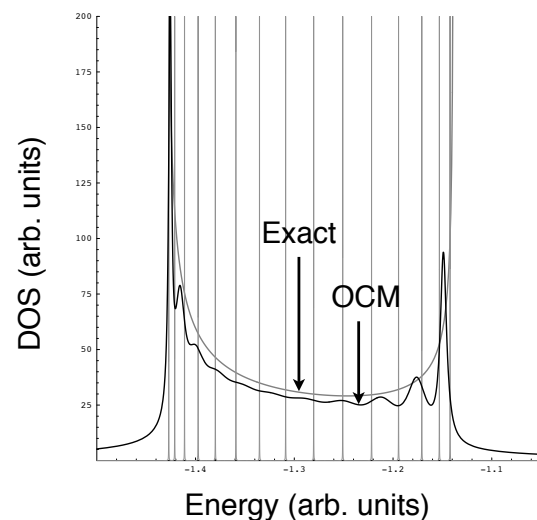


図 1. 一次元バルク固体の状態密度

【開放系クラスターモデルによる吸着現象】原子吸着のモデルとして

$$H(x) = -\frac{1}{2} \frac{d^2}{dx^2} - \sum_{k=0}^9 \frac{2}{\cosh^2(x+3k)} - \frac{4.55}{\cosh^2(x-R)}$$

を考えた。吸着エネルギーの吸着距離 R に対する依存性を図2に示した。図中 $\langle E \rangle$ はクラスター全エネルギーを、 $\langle E \rangle_1, \langle E \rangle_3$ はそれぞれ吸着原子と表面第1層、第3層の原子までを含む領域での局所エネルギーを表している。局所エネルギー

は $\text{Tr}[H\rho]$ の空間積分の積分区間を吸着原子近傍に制限することにより定義した。実線が OCM, 点線が CCM による結果である。OCM の場合には、吸着エネルギーが局所エネルギーを定義する部分空間の大きさに依存していないのに対し、CCM ではその依存性が著しく大きい。このような差異を生じる原因は、密度行列の実空間表示を見ることで明らかになる。図3 (a),(b) はそれぞれ CCM, OCM により得られた一体の縮約密度行列 $\rho(x', x)$ である。密度行列の対角成分は電子密度を、非対角成分はコヒーレンスを表す。吸着エネルギーに関与するのは、図中長方形の

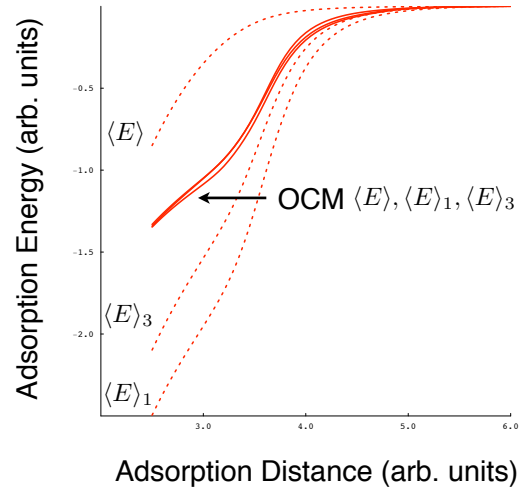


図2. 吸着エネルギーの結合距離依存性

枠で示された吸着原子とバルク原子間のコヒーレンスである。CCM ではクラスター末端までコヒーレンスが到達しているのに対し、OCM ではコヒーレンスが界面に局在していることが分かる。このため OCM の場合には、吸着エネルギーは局所エネルギーを定義する空間の大きさに依存しない。CCM におけるクラスター全体に及ぶコヒーレンスは、クラスター端で起こる波の反射に起因する非物理的なコヒーレンスである。図2に見たように、この余分なコヒーレンスの為に生じる吸着エネルギーの誤差は非常に大きく、表面吸着分子系の記述に OCM の導入は必須であると考えられる。また、局所エネルギーの虚部から吸着原子から表面への電子散逸の寿命を評価することができ、電子散逸に起因するデコヒーレンスの問題にも OCM は適用可能である。

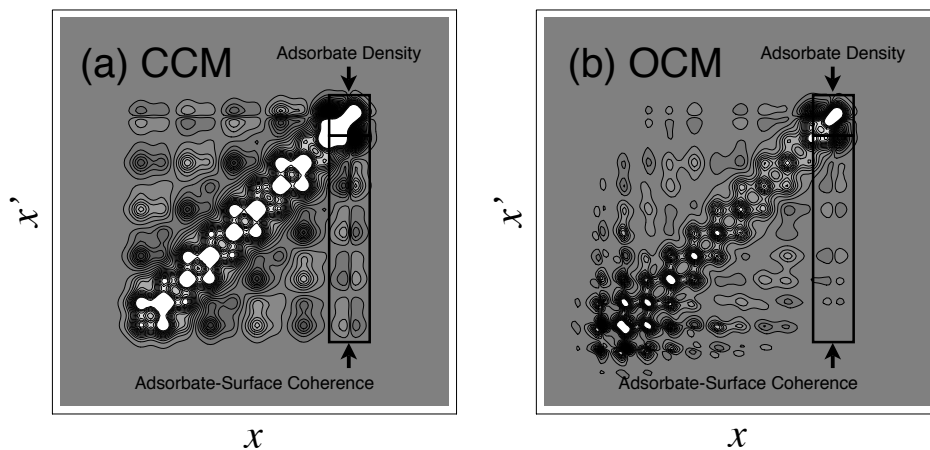


図3. 一体の縮約密度行列の実空間表示

【参考文献】 [1] P. O. Löwdin, J. Math. Phys. 3 (1962) 969.; H. Feshbach, Ann. Phys. (N.Y) 5 (1958) 357. [2] N. Moiseyev, Phys. Rep. 302 (1998) 211.