

平成 22 年 6 月 4 日現在

研究種目：若手研究(B)  
 研究期間：2007～2009  
 課題番号：19750013  
 研究課題名（和文） 表面吸着分子の開放系電子状態理論の開発と応用  
 研究課題名（英文） Development and applications of open-system electronic structure theory for surface adsorbate molecules

研究代表者  
 安池 智一 (YASUIKE TOMOKAZU)  
 分子科学研究所・理論・計算分子科学研究領域・助教  
 研究者番号：10419856

研究成果の概要（和文）：金属表面に吸着した分子の局所電子状態を適切に記述することのできる開放系クラスターモデルを提案し、NO/Pt(111)、Cs/Cu(111)系に適用した。その結果、これまで困難であった吸着分子の励起状態ポテンシャル曲線や吸着分子と金属表面の間の電子移動速度などを評価できることが実証された。本手法の確立により、太陽電池や光触媒など多くの応用を持つ光機能界面の理論研究が大きく進展するものと期待される。

研究成果の概要（英文）：We proposed a novel “open-system cluster model” for adsorbate-metal surface systems and applied it to the NO/Pt(111) and Cs/Cu(111) systems. We successfully estimated the potential energy curves for the adsorbate-excited states and the electron-transfer rate from the adsorbates to the metal surfaces. The novel method enables us to discuss elementary processes in photo-functional interfaces from the first principles.

交付決定額

(金額単位：円)

	直接経費	間接経費	合計
2007年度	800,000	0	800,000
2008年度	1,300,000	390,000	1,690,000
2009年度	600,000	180,000	780,000
年度			
年度			
総計	2,700,000	570,000	3,270,000

研究分野：理論化学

科研費の分科・細目：基礎化学・物理化学

キーワード：電子状態・共鳴状態・励起状態・表面光科学・励起状態ダイナミクス・電子移動

## 1. 研究開始当初の背景

有用な多くの不均一触媒反応に関連して、表面吸着分子の研究の歴史は長い。しかしながら、一口に表面吸着分子と言っても、表面の不均一性や複数の可能な吸着サイトの存在のために、状態を特定して反応機構を議論することは極めて困難であった。ところが最近

になって、表面での分子操作技術の進歩、レーザーの高エネルギー化・短パルス化による各種分光手法の開発が並行して進んだ結果、実験サイドから「表面吸着分子の物理化学の精密科学化」が現在強力に進められている。このような状況下、表面吸着分子に関して多くの実験事実が報告され続けているにも関わらず、その解釈は現象論的に基づく定性的

なものに留まることが多い。このために、以前にも増して表面吸着分子の電子状態を知ることのできる第一原理的な理論が求められている。従来用いられてきた理論モデルには、大きく分けてクラスターモデルとスラブモデルの二種類がある。前者は表面吸着分子系の全系から物理的に重要な部分系を切り出し、大きな孤立クラスターとして量子化学計算を行うものであるが、計算結果がクラスターの切り出し方に強く依存する欠点があり、一方でブロッホ関数にその基礎を置く後者は、表面垂直方向にも周期性を仮定する点が非物理的であり、励起状態計算への拡張も困難である。つまり、既存のクラスターモデル、スラブモデルのいずれとも表面吸着分子の電子状態を記述する満足な理論モデルとはなっていない。

## 2. 研究の目的

本研究の目的は、表面吸着分子の電子状態を適切に記述し得る理論モデルを構築し、その有用性を数値的に実証することである。特に、電子基底状態の性質だけでなく、

- 表面吸着分子の電子励起状態のポテンシャルエネルギー曲面
- 電子励起状態で起こる吸着分子から表面への電子移動の速度

の計算を可能にすることで、太陽電池や光触媒など多くの応用を持つ光機能界面研究に資することのできる理論の構築を図る。

## 3. 研究の方法

- (1) 電子励起状態の算出が容易なクラスターモデルを理論の出発点とする。従来のクラスターモデルの欠点の多くはクラスター辺縁部からの電子の反射に起因する。従って、クラスターの辺縁部で外向波境界条件を課すことでこの欠点を取り除く。この境界条件により、クラスターは実効的に開放系となる。以下、このようにして得られるクラスターモデルを“開放系クラスターモデル”と呼ぶ。
- (2) 厳密な計算結果との比較が容易な一次元系におけるテスト計算により、開放系クラスターモデルの有効性を実証する。
- (3) 金属表面吸着分子系の電子状態のモデルポテンシャルとして知られる Harris ら [S. M. Harris et al, J. Chem. Phys. **102** (1995) 8235.] のモデルポテンシャルに開放系クラスターモデルの手法を適用し、NO/Pt(111)系の励起状態ポテンシャル曲面を計算する。
- (4) 実空間グリッド表示の密度汎関数電子

状態計算プログラムに、外向波境界条件を導入し、開放系クラスターモデルの第一原理計算を可能にする。

- (5) 第一原理ハミルトニアンに基づく開放系クラスターモデルにより、Cs/Cu(111)系の励起状態ポテンシャル曲線および励起状態における電子移動速度を求め、実験との比較を行う。

## 4. 研究成果

- (1) 一次元系における開放系クラスターモデルの検証
  - ① 一次元の無限周期系ポテンシャルに対して、従来のクラスターモデルおよび開放系クラスターモデルで計算された一体の状態密度を厳密解と比較した。従来のクラスターモデルの状態密度は、デルタ関数の和として得られ離散的になり、無限周期系に特有なエネルギー連続帯を再現することができない。これに対し、開放系クラスターモデルでは有限サイズクラスターを用いながらもエネルギーに対して連続な状態密度が得られ、厳密解を精度よく再現することが示された。
  - ② 表面吸着の一次元モデルとしての半無限一次元ポテンシャルについても、開放系クラスターモデルはよい記述を与え、吸着エネルギーのクラスターサイズに対する収束が早いことが明らかとなった。励起状態における吸着種から金属表面への電子移動の速度の評価にも成功し、その吸着座標依存性が軌道描像から容易に理解できることも明らかとなった。

以上、厳密解の得られる一次元系への応用を通じて、開放系クラスターモデルの有用性を数値的に検証することができた。

- (2) Harris らの金属表面吸着分子系に対するモデルポテンシャルへの開放系クラスターモデルの適用

NO/Pt(111)系の電子状態に対して Harris らが提案したモデルポテンシャルに、開放系クラスターモデルを適用した。その結果、Pt → NO 電子移動で生じる電子励起状態の断熱エネルギー曲線は、基底状態に平行な Pt のバルク内励起で生じる励起状態の断熱エネルギー曲線とは擬透熱的に分離することが分かった (図 1)。同じ系を従来のクラスターモデルで扱った場合 (図 2)、それらの断熱エネルギー曲線は、多くの回避交差を生じて複雑になり、吸着種の核ダイナミクスを考える際

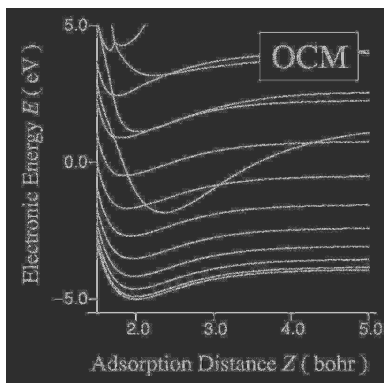


図 1. 開放系クラスターモデル (Open-system Cluster Model) による断熱ポテンシャル曲線

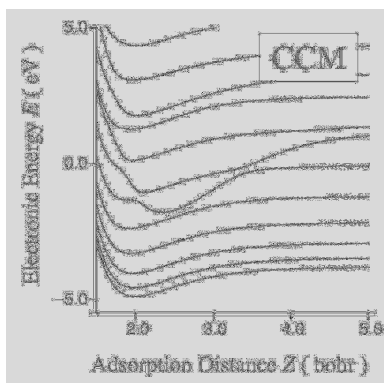


図 2. 従来のクラスターモデル (Conventional Cluster Model) による断熱ポテンシャル曲線

には多くの状態間の非断熱遷移を考慮しなくてはならなくなる。これに対し、開放系クラスターモデルで得られた擬透熱的エネルギー曲線を用いれば、ダイナミクスは本質的に三状態間のカップリングを考えればよいこととなる。すなわち、開放系クラスターモデルは、従来のクラスターモデルにおける不適切な境界条件によって生じた人為的非断熱過程を自然な形で除去し、金属表面吸着系の吸着分子のダイナミクスの理解を著しく容易にすることが明らかとなった。

(3) 金属表面吸着種の光誘起コヒーレント振動に対する新しい励起機構の発見

金属表面吸着種の光誘起コヒーレント振動については数多くの実験があるものの、その励起機構には不明な点が多い。そこで、Harrisらのモデルポテンシャルから得られた擬透熱ポテンシャル曲線を用い、光励起過程を考慮した核波束の時間発展シミュレーションを実行した。Pt → NO 電子移動で生じる電子励起状態への共鳴励起条件下、核波束はこの励起状態のポテンシャル勾配を感じてコ

ヒーレントな振動を開始する。しかしながら、この励起状態は数フェムト秒のタイムスケールで起こる NO → Pt の逆電子移動のために超高速で緩和する。すなわち、核波束に対する励起状態の効果は撃力的であり、核波束の長時間にわたるコヒーレント振動を司るのは背景にあるバルク内電子励起に対応するポテンシャル曲面である。バルク内励起は吸着の平衡位置への影響は小さいことから、核波束の運動を司るポテンシャル曲面は、基底状態に酷似したものになる。以上のような新しく発見された TAM (transient-adsorbate mediation) 機構 (図 3) は、金属表面吸着分子系におけるコヒーレント振動の光励起機構として普遍的であると考えられる。この機構によって引き起こされるコヒーレント振動は、時間に対して sine 関数のように振る舞う。励起状態の電子寿命が無限であると仮定すると既存の DECP (displacive excitation of coherent phonons) 機構に帰着するが、この場合には cosine 型の振動を示すことから、時間分解分光実験によってこれら二種類の励起機構は明確に区別することが可能である。

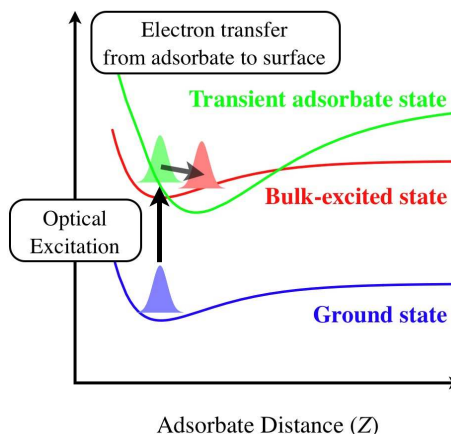


図 3. 金属表面吸着種のコヒーレント振動の新しい光励起機構

(4) 開放系クラスターモデルに基づく第一原理電子状態計算プログラムの開発と Cs/Cu(111)系への適用

① 簡単なモデル電子ポテンシャルに対して、開放系クラスターモデルが表面吸着分子の静的・動的性質の本質的な理解に有用であることを示すことができたので、第一原理ハミルトニアンに基づく開放系クラスターモデルの電子状態計算プログラムの開発を行った。実空間グリッド表示の密度汎関数法に基づく電子状態計算プログラムに、吸収ポテンシャル法によって外向波境界条件の導入を行った。電子励起状態を求められるよう

に、基底状態に対する線形応答理論の実装も行った。

- ② 開発した開放系電子状態計算プログラムによって Cs/Cu(111)系のモデル分子 Cs-Cu の計算を行った (この系の吸着サイトは on-top サイトであるため、二原子分子が最小のモデルとなる)。極めて簡単なモデルながら、基底状態の平衡吸着構造・垂直励起エネルギー・励起状態の寿命について実験と定性的によく対応する結果を得ることに成功した。テスト計算の段階でありながらもこの計算結果は、本手法がこれまで実験研究が先行してきた光機能界面の研究を、実験と理論のインタープレーを通じて発展させるのに十分なポテンシャルを持っていることを実証するものと言える。

#### 5. 主な発表論文等

(研究代表者、研究分担者及び連携研究者には下線)

[雑誌論文] (計 4 件)

- ① T. Yasuike, K. Nobusada, “Photoinduced coherent adsorbate dynamics on a metal surface: Nuclear wave-packet simulation with quasi-diabatic potential energy curves using an open-boundary cluster model approach”, *Physical Review B* **80** (2009) 035430-1–035430-8, 査読有
- ② T. Yasuike, K. Nobusada, “Properties of adsorbates as open quantum systems”, *Surface Science* **602** (2008) 3144–3147, 査読有
- ③ T. Yasuike, K. Nobusada, “Quasi-diabatic decoupling of Born-Oppenheimer potential energy curves for adsorbate-metal surface systems”, *Chemical Physics Letters* **457** (2008) 241–245, 査読有
- ④ T. Yasuike, K. Nobusada, “Open-boundary cluster model for calculation of adsorbate-surface electronic states”, *Physical Review B* **76** (2007) 235401-1–235401-12, 査読有

[学会発表] (計 8 件)

- ① T. Yasuike, K. Nobusada, “Photoinduced coherent dynamics of adsorbates on metal surfaces: Nuclear wave packet simulation with quasi-diabatic potential energy curves obtained by open-boundary cluster model” (招待講演), 69<sup>th</sup> Okazaki Conference “New Frontier in Quantum Chemical Dynamics”, 2010 年 2 月 23 日, 岡崎コンファレンスセンター
- ② 安池智一, 信定克幸, “量子開放系クラスターモデルの实在表面吸着系への適

用”, 第 3 回分子科学討論会, 2009 年 9 月 23 日, 名古屋大学

- ③ T. Yasuike, K. Nobusada, “Photoinduced coherent adsorbate dynamics on metal surfaces: an open system approach” (招待講演), 日本化学会第 89 春期年会 (2009) アジア国際シンポジウム, 2009 年 3 月 29 日, 日本大学
- ④ 安池智一, 信定克幸, “金属表面吸着種の光誘起コヒーレント振動の新しい励起メカニズム—量子開放系クラスターモデルによる核波束ダイナミクス—”, 第 2 回分子科学討論会, 2008 年 9 月 27 日, 福岡国際会議場
- ⑤ 安池智一, 信定克幸, “表面吸着種の光誘起コヒーレント振動の励起メカニズム: 量子開放系クラスターモデルによるアプローチ”, 第 11 回理論化学討論会, 2008 年 5 月 22 日, 慶應義塾大学
- ⑥ 安池智一, 信定克幸, “量子開放系クラスターモデルによる表面吸着種の光誘起振動励起過程の核波束ダイナミクス”, 日本物理学会第 63 回年次大会, 2008 年 3 月 23 日, 近畿大学
- ⑦ 安池智一, 信定克幸, “量子開放系クラスターモデルによる表面吸着種の電子移動誘起でコヒーレンス”, 第 1 回分子科学討論会, 2007 年 9 月 20 日, 東北大学
- ⑧ T. Yasuike, K. Nobusada, “Open system approach to adsorbate-surface systems: Vibrational decoherence due to electron transfer from adsorbate to surface”, International Symposium on “Molecular Theory for Real Systems”, 2007 年 7 月 27 日, 京都大学

#### 6. 研究組織

##### (1) 研究代表者

安池 智一 (YASUIKE TOMOKAZU)

分子科学研究所・理論・計算分子科学研究  
領域・助教

研究者番号: 10419856