

Title	第一原理量子ダイナミクス計算による水素：表面反応の解析
Author(s)	三浦, 良雄
Citation	大阪大学, 2002, 博士論文
Version Type	VoR
URL	<a href="https://hdl.handle.net/11094/1376">https://hdl.handle.net/11094/1376</a>
rights	
Note	

*Osaka University Knowledge Archive : OUKA*

<https://ir.library.osaka-u.ac.jp/>

Osaka University

氏名	三浦良雄
博士の専攻分野の名称	博士(工学)
学位記番号	第 17007 号
学位授与年月日	平成14年3月25日
学位授与の要件	学位規則第4条第1項該当 工学研究科応用物理学専攻
学位論文名	第一原理量子ダイナミクス計算による水素-表面反応の解析
論文審査委員	(主査) 教授 笠井 秀明  (副査) 教授 岩崎 裕 教授 川上 則雄 助教授 木村 吉秀 講師 山本 吉孝

## 論文内容の要旨

本論文は、水素-表面反応の微視的立場からの理解を目的として、第一原理量子ダイナミクス計算による水素-表面反応の解析に関する研究成果をまとめたものであり、以下の6章より構成されている。

第1章では、水素-表面反応の重要性について述べ、本研究の目的を明らかにした。また、水素-表面反応の研究を概観し、その問題点を指摘することで本研究の位置付けを明らかにした。

第2章では、水素-表面反応の定式化を行い、第一原理量子ダイナミクス計算による解析手法の確立を行った。特に新たな試みとして反応経路曲率の分子配向依存性を考慮し、水素分子の振動運動と回転運動の結合効果を的確に記述した。

第3章では、Cu(111)への水素分子の解離吸着・会合脱離過程における、水素分子の振動運動と回転運動の結合効果について解析した。その結果、回転運動に起因する効果が、振動励起状態にある分子では抑制されることを明らかにし、実験結果を定性的に説明することに成功した。

第4章では、水素分子の物質波としての振る舞いに着目し、Cu(001)における水素分子の回折現象を取り上げた。その結果、水素分子のCu(001)における回転励起を伴う回折確率は、入射並進エネルギーの増加関数となることを明らかにした。更に、この傾向は水素分子の解離吸着反応に対して活性化障壁が存在する系に一般に見られる傾向であり、活性化障壁が存在しない系とは大きく異なる傾向であることを見出した。また、水素分子の回折と回転励起の相関効果について解析し、回転運動の角運動量ベクトルの表面垂直成分が変化するような回折で、回転励起と回折の間に強い相関が見られることを明らかにした。

第5章では、飛来する水素原子による表面吸着水素原子のはぎとり反応を取り上げ、この反応により生成脱離する水素分子の運動状態を、表面吸着水素の被覆率を変化させながら解析した。その結果、はぎとり反応によって生成脱離する水素分子の振動励起確率は、被覆率の減少に伴って減少するが、表面平行方向の並進運動の励起確率は被覆率の減少に伴って増加することを明らかにした。そして、はぎとり反応によって生成脱離する分子の振動励起は直接的なはぎとり反応を、表面平行方向の並進運動の励起は間接的なはぎとり反応を特徴づけることを見出した。

第6章では、各章で得られた結果を総括し、第一原理量子ダイナミクス計算による水素-表面反応の研究に関する将来の展開について述べた。

## 論文審査の結果の要旨

水素-表面反応における解離吸着・会合脱離・散乱・はぎとりなどは、多くの動的現象に見られる基本的な素過程である。そのメカニズムを微視的立場から理解し、制御に関する指針を得ることは物性学の最も重要な課題の一つである。本研究では水素-表面反応を、経験的パラメーターをできる限り排除した第一原理量子ダイナミクス計算によって解析し、そのメカニズムを微視的立場から明らかにしている。本研究の成果をまとめると以下の通りである。

(1)水素分子と固体表面のポテンシャル・エネルギー曲面 (Potential Energy Surface : PES) は、水素分子の持つ並進、振動、回転の6つの自由度に強く依存している。本研究では、水素分子の6つの自由度を量子論的に考慮した6次元の第一原理量子ダイナミクス計算の定式化を行い、その計算方法を確立している。特に反応経路曲率の分子配向依存性を取り入れて、分子の振動運動と回転運動の結合効果を的確に考慮することに成功している。

(2)水素分子の Cu(111) への解離吸着過程では、振動励起状態にある水素分子は、振動基底状態にある水素分子ほど顕著な回転状態依存性を示さないことを明らかにしている。この結果は、詳細釣り合いの原理を用いると、水素分子の Cu(111) からの会合脱離過程では、振動励起状態にある分子の回転分布は、振動基底状態にある分子の回転分布よりも表面温度の熱平衡分布に近くなることを示唆しており、実験結果を定性的に説明している。

(3)水素分子の Cu(001) における回転励起を伴う回折では、その確率は入射並進エネルギーの増加関数となることを明らかにしている。この傾向は、水素分子の解離吸着反応に対して活性化障壁が存在する系に特有に見られ、活性化障壁が存在しない系とは異なる傾向である。この結果は、水素分子の回転励起を伴う回折確率の入射並進エネルギー依存性が、水素分子と表面との相互作用の違い、特に水素の解離吸着に対する活性化障壁が存在するか存在しないかの違いを反映することを示している。

(4)水素分子の Cu(001) における回転励起を伴う回折では、水素分子の回転軸の向きが変化する場合、Cu(001) の [100] 方向の PES の周期性による回折確率は、[110] 方向の PES の周期性による回折確率より2桁から3桁程度大きくなることを明らかにしている。この結果は、回折方向によって分子回転軸の向きを選別できる可能性を示唆しており、今後の水素-表面反応制御に指針を与えている。

(5)飛来する水素原子による表面吸着水素原子のはぎとり反応の解析では、生成脱離分子の平均振動エネルギーと表面平行方向の平均並進エネルギーが異なる被覆率依存性を示すことを明らかにしている。この結果から、直接的なはぎとり反応によって生成脱離した水素分子は平均振動エネルギーが大きく、逆に間接的なはぎとり反応によって生成脱離した水素分子は表面平行方向の平均並進エネルギーが大きいことを見出している。これらの結果は、生成脱離する水素分子の振動分布と表面平行方向の並進分布を比較することにより、はぎとり反応の直接過程と間接過程を区別できることを示唆している。

以上のように、本論文は、第一原理量子ダイナミクス計算を行うことによって、水素-表面反応を微視的立場から理論的に調べたものである。本研究では基礎的な面のみならず、応用の面でも有益な知見を得ており、応用物理学、特に理論物性学に寄与するところが大きい。よって本論文は博士論文として価値あるものと認める。