



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	https://hdl.handle.net/11094/1376
rights	
Note	

The University of Osaka Institutional Knowledge Archive : OUKA

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

The University of Osaka

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

2001年

三浦 良雄

Analysis of Hydrogen-Surface Reaction by the First Principles Quantum Dynamics Calculations

2001

Yoshio Miura

目次

第1章 序論	1
1.1 水素 - 表面反応の解析	2
1.2 本研究の取り組み	4
第2章 水素－表面反応の定式化	11
2.1 緒言	11
2.2 座標変換	12
2.3 ポテンシャル・エネルギー曲面	15
2.4 カップルド・チャネル方程式の導出	20
2.5 カップルド・チャネル方程式の解法	24
2.5.1 対数微分行列の導入	26
2.5.2 局所反射行列の導入	27
2.5.3 局所透過逆行列の導入	31
2.6 波動関数の計算	35
2.7 結言	36
第3章 水素－表面反応における振動・回転結合効果	39
3.1 緒言	39
3.2 解離吸着過程における振動・回転結合効果	41
3.2.1 吸着確率の回転量子数依存性	41
3.2.2 吸着確率の分子回転軸配向依存性	43
3.2.3 振動・回転結合効果のメカニズム	46
3.3 会合脱離過程における振動・回転結合効果	47
3.4 非弾性散乱過程における振動・回転結合効果	48
3.4.1 振動状態別回転励起確率	50
3.4.2 実験結果との比較	53
3.5 結言	54

第 4 章	金属表面における水素分子の回折	55
4.1	緒言	55
4.2	水素分子の回転状態の変化を伴う回折	58
4.3	計算結果：回転弾性回折	60
4.4	計算結果：回転非弾性回折	62
4.4.1	回転励起と回折の相関効果	62
4.4.2	解離吸着と回折の相関効果	66
4.4.3	同位体効果	69
4.5	結言	71
第 5 章	飛来する水素原子による金属表面吸着水素のはぎとり反応	73
5.1	緒言	73
5.2	理論	75
5.3	計算結果と考察	80
5.3.1	反応断面積	80
5.3.2	生成脱離分子の角度分布	81
5.3.3	生成脱離分子の振動エネルギーと並進エネルギーの平均値	84
5.3.4	同位体効果	85
5.4	結言	89
第 6 章	総括	91
6.1	本研究のまとめ	91
6.2	今後の展望	94
付録 A	6 次元モデル・ポテンシャル	97
付録 B	ハミルトニアン of 行列要素	101
参考文献		105
研究業績		113
謝辞		115

第1章 序論

21世紀に入り固体表面と水素の動的相互作用に関する研究がさまざまな工学分野で注目を集めている。エネルギー工学・環境工学の分野では、よく知られているように、近年の石炭・石油・天然ガスなどの化石燃料の枯渇や地球温暖化・大気汚染等の進行により、新しいエネルギー資源の確保が大きな課題となっている。水素は地球上で最も多く存在する元素であり、燃えると水しか残らないクリーンなエネルギー源である。今世紀のエネルギー・環境問題の解決にも中心的な役割を担うことが大いに期待されている。実際、多くの産業分野で燃料電池[1-3]による水素の利用が始まりつつあり[4]、例えば反応性の高い水素を安全に貯蔵するための技術開発(水素吸蔵合金[5]や液化水素精製技術[6]の開発など)に向けて、固体表面と水素の動的相互作用に関する研究が精力的に行われている[7, 8]。また古くからその重要性が指摘されている表面の触媒反応の研究においては、固体表面と水素の系は多くの複雑な反応のプロトタイプとして重要である。金属表面の触媒作用を利用することにより、窒素肥料や硝酸の原料となるアンモニアの合成、排気ガス中の一酸化炭素の酸化や窒素化合物の分解などが可能となっている[9]。また、地球温暖化の原因となる二酸化炭素の有効利用として、表面の触媒作用を利用した二酸化炭素の水素化による有機物合成反応[10, 11]の実用化は、環境問題・エネルギー問題の解決と関連して21世紀にぜひとも達成しなければならない課題である。さらに、近年著しく進歩を遂げているナノテクノロジーにおいてもその重要性が指摘されている。例えば、ダイヤモンド薄膜の生成においては、水素を吸着させることにより安定した薄膜が得られることが知られており、水素によるナノ領域での電子物性の制御が盛んに行われている[12]。また、ナノテクノロジーを育む環境条件としての真空工学では、超高真空・極高真空を得るためには、真空容器の内壁表面または内部から会合脱離する水素分子を如何に制御するかが大きな課題である。

以上のような、先端科学技術を実現するためには、固体表面および内部における水素の動的振る舞い(ダイナミクス)を微視的な立場から明らかにし、その制御指針を得ることが非常に重要である。また水素は軽元素であるがゆえに量子効果を顕著に示し、変化に富んだ振る舞いを見せる。特に水素のボーズ凝縮[13]や、固体表面での水素の量子的非局在化[14]、水素の回折[15]など、学術的にも非常に興味深い話題も数多く提供しており、水素-表面反応の微視的立場からの理解は21世紀の物性物理学における中心課題の1つといえる。

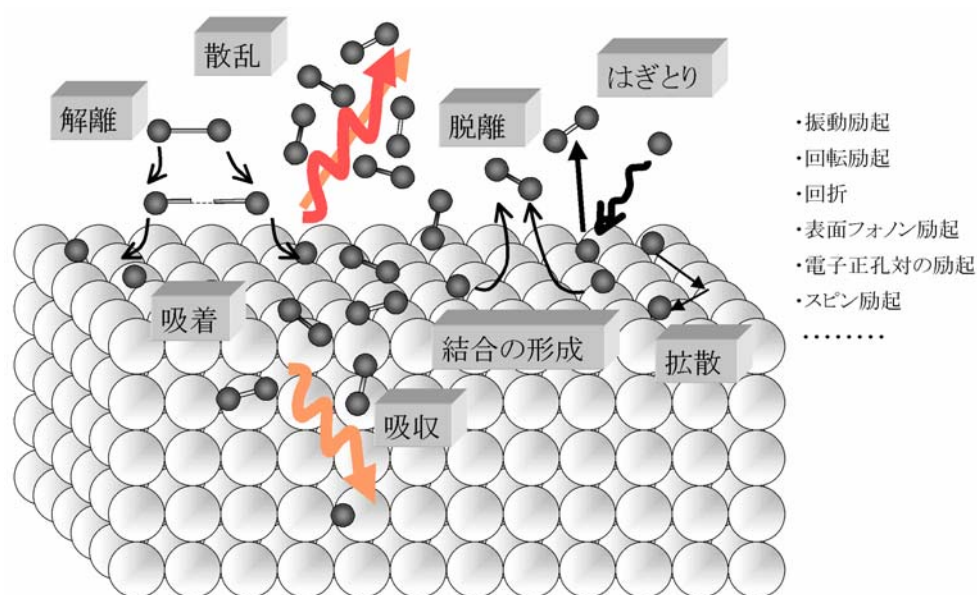


図 1.1: 固体表面近傍における水素のさまざまな動的振る舞い(ダイナミクス)の概念図

1.1 水素 - 表面反応の解析

固体表面における水素の動的振る舞い(ダイナミクス)は、飛来する水素の散乱、吸着、解離、拡散、結合の形成、結合の組み替え、脱離などのさまざまな素過程で構成されており、多様な時間・空間・エネルギースケールで、電子系の状態変化と原子・分子の運動状態変化が複雑に絡み合いながら進行している(図 1.1 参照)。本論文では、固体表面における水素の振る舞いを現象論的に捉えるのではなく、できるだけ単純な素過程に分解し、その1つ1つの素過程を支配する要因を電子論に基づくミクロな立場から解析することを目的としている。では、このような水素の固体表面近傍での動的振る舞い(ダイナミクス)は、実際にどのように解析すべきであろうか。近年は、走査トンネル顕微鏡 (STM: Scanning Tunneling Microscope)、低速電子回折 (LEED: Low Energy Electron Diffraction)、電子エネルギー損失分光 (EELS: Electron Energy Loss Spectroscopy)、オージェ電子分光 (AES: Auger Electron Spectroscopy) などといった様々な実験手法により、表面の原子配列、電子状態、吸着構造、結合様式、化学組成などに関する知見が詳細に得られるようになった[16]。また理論的にも、密度汎関数理論 (DFT: Density Functional Theory)[17, 18]などを基にした、局所(スピン)密度近似 (LDA(LSD): Local (Spin) Density Approximation)[19]や一般化勾配近似 (GGA: Generalized Gradient Approximation)[20]を用いて原子・分子と固体表面の相互作用ポテンシャル・エネルギー曲面 (PES: Potential Energy Surface) が第一原理的に求められるようになった[21-24]。しかし、このような固体表面の原子配列や電子状態、格子振動、分

子の結合間距離などの静的な物性に関わる知見を得るだけでは、水素-表面反応のメカニズムを理解することはできない。なぜなら、固体表面上での水素の解離吸着という単純な反応過程を考えてもわかるように、反応経路上にある遷移状態 (活性点) で、活性化障壁を越えるかどうか (反応が進むかどうか) は、その点での活性化障壁の高さと反応経路に沿った方向のエネルギー (ポテンシャル・エネルギーと運動エネルギーの和で与えられる) によって決まるものであって、反応の始状態、遷移状態、終状態等におけるポテンシャル・エネルギーだけでは決まらないからである。したがって、反応の始状態から終状態までの原子・分子の運動を直接に観測または取り扱うような、動的手法によって解析する必要がある。

固体表面近傍における水素の動的振る舞い (ダイナミクス) を調べる実験手法としては、分子線を用いた実験がある[25-33]。これは、高温のノズルから放出されたエネルギーの揃った分子線を、回転チョッパーによって細かく刻み、試料に照射するというものである。このとき、入射分子のエネルギーはノズルの温度で調節され、また Ar や He などの希ガスをノズル内に混合することで、ノズル内の分子の並進エネルギーのみを下げることもできる。これによって、分子の振動エネルギーや回転エネルギーと並進エネルギーは独立に調節できるようになる。さらに、入射分子や散乱分子、脱離分子の運動状態 (並進速度、振動状態、回転状態、分子配向、角度分布など) は、四重極質量分析計 (QMS: Quadrupole Mass Spectrometer)、飛行時間測定法 (TOF: Time-of-Flight analysis)、多光子共鳴イオン化法 (REMPI: Resonance-Enhanced Multiphoton Ionization) などを組み合わせた測定器によって細かく分別され、始状態と終状態の系のエネルギーが詳細に決定できる[34, 35]。このような始状態から終状態への変化を測定することによって、素過程の反応メカニズムを解明し、全体の反応機構を理解することができる。

このような高度な実験と共に、理論研究も盛んに行われている[36-39]。水素の動的振る舞い (ダイナミクス) を理論的に扱う場合は、断熱近似 (ボルン=オッペンハイマー近似) の枠内で電子系を記述し議論することが多い。これは、原子・分子の運動エネルギーが数 eV 程度のダイナミクスを扱う時は、電子が常に基底状態の配置をとるように原子・分子の運動に追従できるという近似が非常に有効だからである。次に原子・分子の運動を古典的に扱うか量子論的に扱うかであるが、これは水素のダイナミクスを扱う上で本質的な問題となっている。上述の通り軽元素である水素は量子効果を顕著に示し、その量子効果がダイナミクスを決定する上で非常に重要な要因となっていることがしばしばある。したがって、固体表面近傍における水素の動的振る舞い (ダイナミクス) の理論的解析は、シュレディンガー方程式を導入した量子論的な手法、すなわち、多次元の断熱ポテンシャル・エネルギー曲面上での原子・分子のダイナミクスを波動的描像で追跡することが最も有効な手段といえる。量子論的な手法では、素過程において系が取り得るすべての量子状態を考慮し、そ

の線形結合によって全波動関数を構築する必要がある。ここで系の量子状態とは、例えば水素の並進・振動・回転運動の量子状態の各エネルギー準位や表面のフォノンのエネルギー準位などである。シュレディンガー方程式の中では、これらの1個1個の量子状態は1個1個のチャンネルという概念で扱われ、チャンネル間のカップリングによるチャンネル間の遷移によって、状態から状態への遷移が記述される。このような多自由度が複雑に絡み合うシュレディンガー方程式を解くための手法は、カップルド・チャンネル法と呼ばれ、量子ダイナミクス計算において盛んに用いられている。非定常状態のカップルド・チャンネル法[40–43]は、PESを非常に細かく区切って系の波束の時間発展を追うため、解のユニタリティーを達成するには膨大な計算時間がかかり、実用上大きな問題がある。一方、定常状態のカップルド・チャンネル法[44, 45]は、比較的大まかにPESを区切っても安定な解が得られることから有力な手法として知られている。本論文では定常状態のカップルド・チャンネル法を用いて量子ダイナミクス計算を行っている。

これまでの理論物性物理学では主に、複雑な現象をできるだけ単純にモデル化して解析し、物理的理解を与える立場が主流であった。それとは逆に近年、計算機や計算アルゴリズムの発達により、複雑な現象をできるだけ正確に記述し、第一原理の立場から物理現象を理解するという立場も可能になってきている。特に、固体表面近傍での水素の動的振る舞い(ダイナミクス)を微視的立場から理解するには、素過程における電子系の変化を正確に捉え、その電子系の変化によってもたらされる原子・分子の運動状態の変化に着目して研究を進めなければならない。そのためには、固体表面や水素の多数の自由度(並進・振動・回転・フォノンなど)を同時に考慮する必要があり、後者の立場が適切ではないかと考えられる。本論文では、第一原理量子ダイナミクス計算を用いて、第一原理の立場から水素-表面反応の解析を行う。

1.2 本研究の取り組み

本研究では第一原理量子ダイナミクス計算として、反応物質である水素分子の6つの運動の自由度(並進3つ、回転2つ、振動1つ)をすべて考慮した6次元計算を行う[43, 46–49]。水素分子の運動の自由度すべてを計算に取り入れることによって、反応過程で粒子の並進運動と振動運動、回転運動がどのように関与するのか、そしてこれらの運動がどのように結合して反応が進行するのかが明確になる。このような解析は、水素のみならず、より複雑な構造を持つ物質の反応に関しても有益な知見を与えることが期待でき、表面近傍で起こる化学反応の最も単純なモデルとして重要である。6次元計算の定式化において、本論文では反応経路座標[50]を導入する。反応ダイナミクスを量子論的に取り扱う時、系の全

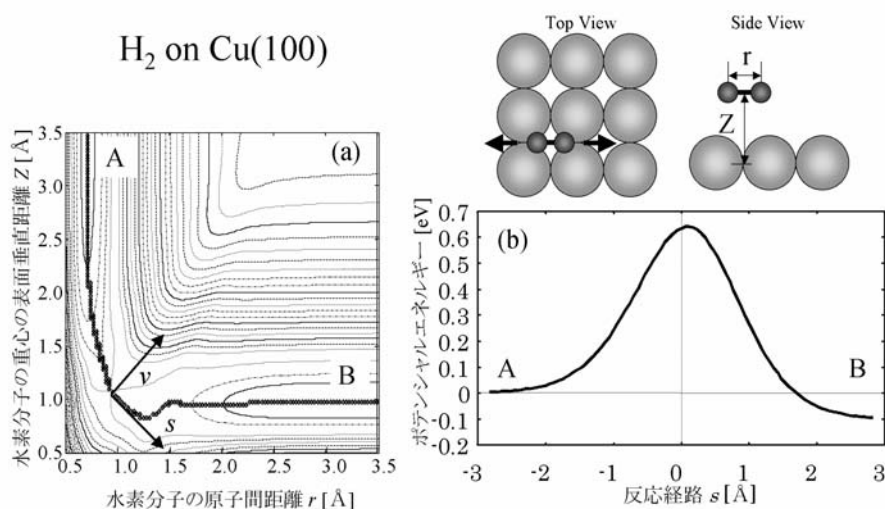


図 1.2: (a) 水素分子と Cu(001) との断熱ポテンシャル・エネルギー曲面 (分子軸は表面に平行)[24]、そして実線は水素分子の解離吸着・会合脱離反応の反応経路。(b) 反応経路に沿ったポテンシャルの変化

波動関数は、ある一定の領域に局在していることが多い。したがって、全空間に渡って広がる波動関数を取り扱うよりも、波動関数が局在する領域に反応経路を定め、その反応経路を中心に全波動関数を展開する方が、計算の効率がよい。そこで、反応経路座標をどのように設定するかが問題となるが、多くの場合、水素分子の重心の表面垂直距離 Z と水素分子の原子間距離 r から設定される。これは、表面における水素分子の反応 (解離吸着・会合脱離反応など) を記述する上で、 Z と r が最も基本的な座標であるためである。図 1.2(a) に Wiesenecker 等[24] によって得られた水素分子と Cu(001) との断熱ポテンシャル・エネルギー曲面を Z と r の関数として示す。この場合、水素分子は分子軸を表面に平行に配向しながら表面に接近し、その重心位置は Cu(001) のホロー・サイト (Hollow Site) に、そして 2 つの水素原子がブリッジ・サイト (Bridge Site) に向かって解離する時の PES である。図 1.2(a) の領域 A では、水素分子は表面垂直方向から大きく離れているため分子として存在するが、表面に接近するにつれて表面との相互作用により分子間の結合距離 r が伸ばされる。そして領域 B では水素分子は解離吸着している。実線はこのような水素分子の解離吸着反応の反応経路であり、系の全波動関数はこの反応経路の周りに局在している。図 1.2(b) は、その反応経路上のポテンシャル・エネルギーであり、水素分子の Cu(001) への解離吸着反応には 0.6~0.7[eV] 程度の活性化障壁があることを示している。そして座標 Z と r は図 1.2(a) に示されているような、反応経路に沿った座標 s と反応経路に垂直な座標 v に変換される。この変換により、水素分子の振動運動と表面垂直方向の並進運動は、反応経路に沿った並進運動と反応経路に垂直な振動運動によって記述される。また、反応経

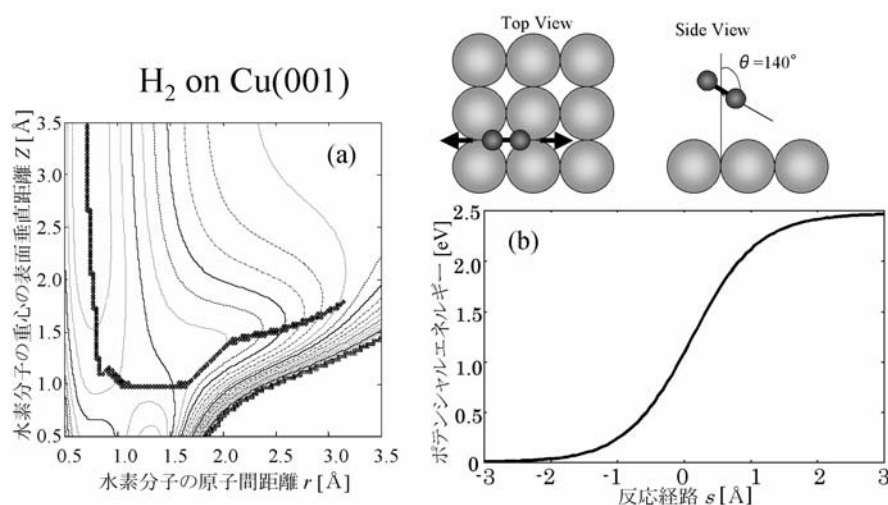


図 1.3: (a) 水素分子と Cu(001) との断熱ポテンシャル・エネルギー曲面 (分子軸は表面垂直方向から 140° 傾いている)[24]、そして実線はポテンシャルの極小点に沿った経路。(b) 経路に沿ったポテンシャルの変化

路は水素分子の重心位置や分子軸の配向などによって異なるため複数存在する。そこで、本研究では新しく反応経路曲率に配向依存性を取り入れて定式化を行う。これにより、振動と回転のカップリング効果がより正確に記述される。また、カップルド・チャンネル法によって多自由度のシュレディンガー方程式 (行列微分方程式) の解を求める際、固有値・固有ベクトルや逆行列を計算する必要がある。この時、チャンネル数が多くなると解の発散や桁落ちなどが発生し数値的に不安定になることがしばしばある。そこで、Brenig 等によって数値的に非常に安定な解を得るための手法、局所反射行列 (LORE: Local Reflection Matrix)[45] や局所透過逆行列 (INTRA: Inverse Local Transmission Matrix)[51, 52] が導入されており、その詳細について第2章で述べる。

第3章では、多くの触媒反応に見られる活性型反応のプロトタイプとして、水素分子の Cu(111) での解離吸着・会合脱離反応・非弾性散乱の解析について述べる[53–55]。水素分子の解離吸着や会合脱離では、水素分子の並進運動だけでなく振動や回転といった分子の内部自由度も重要であることが認識されている。例えば、解離吸着過程において入射分子の振動状態が高いほど、吸着確率は大きくなることが示唆されており、振動補助吸着 (VAS: Vibrationally Assisted Sticking) 効果が実験的にも理論的にも明らかになっている[56]。また、回転運動に関しては、PES の分子配向依存性に起因するステアリング (Steering) 効果と、表面付近における水素分子の結合間距離の伸びに起因する回転 - 並進 (R-T: Rotation to Translation) エネルギー移動効果の2つが示唆されている[57, 58]。図 1.3 に水素分子が

分子軸を表面垂直方向から 140° 傾けて接近した場合の PES と、反応経路に沿ったポテンシャル・エネルギーを示す。図 1.2 と図 1.3 を比べて明らかなように、PES は分子軸の配向に大きく依存しており、分子軸が表面に垂直になるにつれて、ポテンシャル・エネルギーは高くなり解離吸着が起こりにくくなっていることがわかる。このような PES の分子配向依存性により、例えば図 1.3 の状態で表面に接近してきた水素分子は、表面近傍でより低いポテンシャル・エネルギーになるよう、その配向を変化させる。すなわち、解離吸着に対して有利な配置 (図 1.2 のように分子軸が表面に平行な配置) をとるように配向を揃える。これがステアリング効果である。ステアリング効果は、分子の回転エネルギーが小さいときほど有効である。しかしながら、回転エネルギーが大きくなると配向を揃えることは難しくなりステアリング効果はあまり有効でない。したがって、分子の表面への解離吸着確率は、入射分子の回転状態 j が高くなるにつれて減少する。ところが、この傾向は回転状態 j が低いとき (回転状態 j が 6 か 7 ぐらいまで) のみ見られる傾向であり、入射分子の回転状態 j が高くなると、回転から並進へのエネルギー移動効果によって解離吸着確率は回転状態 j が高くなるにつれて増加する (図 3.2(a) 参照)。すなわち、表面付近で水素分子の結合間距離 r が伸ばされることにより、水素分子の回転定数 $B_{\text{rot}} = \hbar^2/2\mu r$ (μ は水素分子の換算質量) が小さくなり、回転エネルギー $E_{\text{rot}} = B_{\text{rot}}j(j+1)$ も減少する。その減少した回転エネルギーは反応経路に沿った並進運動のエネルギーに変換されるために、回転エネルギーが解離吸着を促進する。以上のように、水素分子の解離吸着過程における並進・振動・回転運動の果たす役割は詳細に理解されている。しかしながら、振動-回転といった内部自由度間の結合 (カップリング) 効果については、解明されていない点が多い。特に Michelsen 等の実験[59] では、TOF や REMPI などを用いて、Cu(111) から会合脱離する水素分子の運動状態 (並進・振動・回転) を詳細に解析しているが、彼等は、振動基底状態にある脱離分子の回転エネルギー分布は表面温度の熱平衡分布から大きくずれているが、振動励起状態にある脱離分子ではその回転エネルギー分布はほぼ表面温度の熱平衡分布になる、という実験結果を提示している。この結果は、会合脱離さらにその逆過程である解離吸着において、水素分子の振動・回転の自由度、およびそのカップリング効果の寄与が大きいことを示している。そこで本研究では、水素分子の振動や回転が Cu(111) への解離吸着や会合脱離に与える影響、特に水素分子の振動・回転間のカップリング効果が動的過程に与える影響に着目して量子ダイナミクス計算を行い、解離吸着反応における影響などについて議論する。

第 4 章では、水素分子の固体表面での回折に関する研究について述べる。数百 meV 程度で運動する水素、ヘリウムなどの軽粒子は、そのド・ブロイ波長が数 Å 程度となり、表面で散乱される際、表面の周期構造を反映するポテンシャル・エネルギー (コルゲーション:

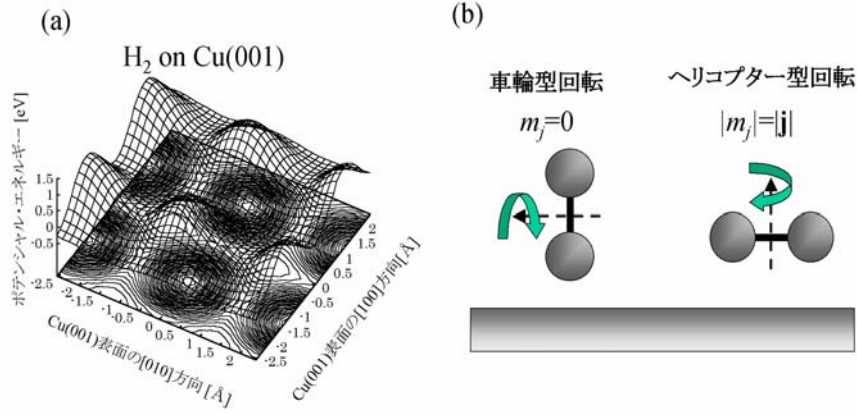


図 1.4: (a) H₂/Cu(001) 系の PES のコルゲーション (b) 水素分子の 2 つの回転型

図 1.4(a) 参照) によって回折される[33, 60, 61]。すなわち、表面平行方向の運動は量子化され、表面の周期を反映した波数を持つ波として表面全体に広がる。このような複合粒子の回折ではプローブ粒子のエネルギーが X 線や電子の回折と比べて非常に低いため、表面を破壊しにくい、固体内部への侵入がないため表面最上層のみの構造を反映するなどの特徴を持ち、表面吸着原子の吸着構造の決定や分子線エピタキシーにおける表面構造解析などに利用されている。特に水素分子の場合は、内部自由度 (振動・回転) を持つため、回折が起こる時これらの運動 (特に回転運動) も同時に変化する。したがって、回折という水素分子の波として性質と、回転励起という粒子としての性質が同時に観測されることになり、内部自由度を持つ複合粒子の回折として非常に興味深い。近年、ドイツの Toennies 等の研究グループでは、固体表面で散乱された水素分子の回折ピークが回転状態を弁別しながら測定され、回転励起を伴う回折 (RID:Rotationally Inelastic Diffraction) ピークが Ni(110)、Cu(001)、LiF(001) などさまざまな表面で観測されている[15, 32, 62]。彼等は、水素分子の回転励起を伴う回折ピークの入射並進エネルギー依存性、表面温度依存性などを測定し、回折と回転励起の関係を実験的に明らかにしている。本章では、第一原理量子ダイナミクス計算を用いて、水素分子の Cu(001) での回転励起を伴う回折を理論的な立場から解析する。そして回折に現れる水素分子の解離吸着の影響やその同位体効果、また回転励起と回折の相関効果などについて議論する。我々の計算結果では、水素分子の回転軸が変化するような散乱で、回転励起と回折の間に強い相関が見られている[49, 63]。図 1.4(b) に水素分子の代表的な 2 つの回転型を示す。水素分子の回転軸が表面に平行な時 (回転の角運動量ベクトル $\mathbf{j}$ の表面垂直成分 m_j が 0 の時: $m_j = 0$) の回転は車輪型回転 (Cartwheel-like-rotation) と呼ばれ、水素分子の回転軸が表面に垂直な時 (回転の角運動量ベクトル $\mathbf{j}$ の表面垂直成分 m_j が $|\mathbf{j}|$ に等しい時: $|m_j| = |\mathbf{j}|$) の回転はヘリコプター型回転 (Helicopter-like-rotation) と

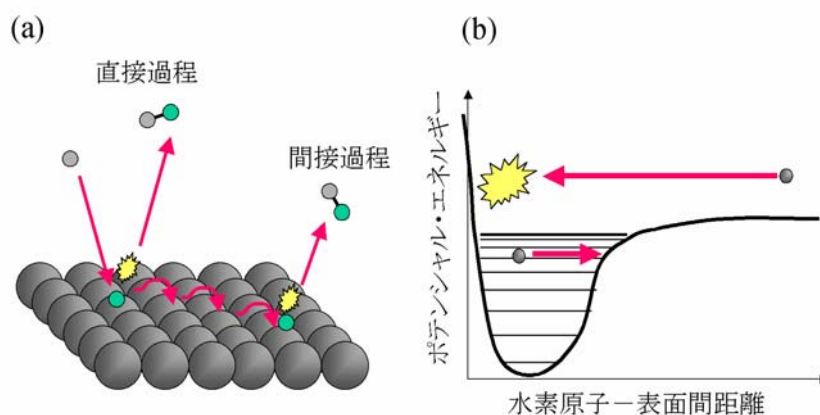


図 1.5: (a) 原子状水素による表面吸着水素のはぎとり反応の概念図。直接過程と間接過程。
(b) 水素原子 - 表面間のポテンシャル・エネルギーと束縛準位。

呼ばれている。水素分子の回転軸が変化するような散乱とは、例えば車輪型回転で表面に入射した水素分子が PES の配向依存性と表面平行方向の周期性により回転励起を伴いながら回折され、ヘリコプター型回転の分子となって散乱される現象である。このような分子の回転と回折との相関は、回折方向によって分子回転軸を分別できる可能性を示唆しており、今後の実験において大きな指針となることが期待できる。

第 5 章では、気相水素原子による表面吸着水素原子のはぎとり反応について述べる。気相側から表面付近に飛来してきた水素原子は、表面上に吸着している水素原子をはぎとり、水素分子となって脱離することがある。このはぎとり反応のプロセスは、固体表面を触媒として起こる水素化反応や酸化反応 (例えば窒素、二酸化炭素の水素化や一酸化炭素の酸化反応) などのメカニズムを与える上で非常に重要であると考えられている。最近の研究[64–78]では、はぎとり反応のメカニズムは主に直接過程と間接過程に分けて議論されている。直接過程では、飛来してきた水素原子は既に表面に吸着している水素原子と直接衝突して結合を形成し、水素分子となって表面から脱離する。これは第 3 章で取り扱う会合脱離反応など、反応原子が 2 つとも固体表面上に吸着しており、吸着原子どうしの間で反応が進行する Langmuir-Hinshelwood(LH) 反応と対比して、Eley-Rideal(ER) 反応[64, 66–68]とも呼ばれている。一方間接過程では、先ず表面にやって来た水素原子は、表面との相互作用によって表面垂直方向の並進エネルギーを表面平行方向に変換し、表面上を動き回る。このような表面垂直方向の運動は束縛されているが表面平行方向にはエネルギー的に高い状態で動き回ることができる原子をホットアトム[69–71, 73, 74]と呼ばれている。そして、このホットアトムが既に吸着している原子にめぐり合えたとき、その吸着原子と結合を形成し

て分子として表面から脱離する。このどちらの過程が支配的であるかによって、反応の起こる確率や脱離後の分子の運動状態は大きく異なる。したがって、はぎとり反応のメカニズムを理解し、反応を制御していくためには、直接過程と間接過程のダイナミクスを微視的な立場から明らかにしていくことが必要不可欠である。我々は、はぎとり反応の間接過程が量子論的には次のように進行していると考ええる。表面近傍に飛来してきた水素原子は、PESのコルゲーションによって回折され、表面垂直方向の並進エネルギーを表面平行方向に変換する。これにより多くの表面垂直方向の並進エネルギーを失った原子は、原子-表面間のポテンシャルがつくる束縛準位にトラップされ(図 1.5 参照)[79]、表面平行方向に有限の波数を持った波として広がる。そして、吸着水素原子の波動関数との干渉効果により結合を形成して水素分子として表面から脱離する。間接過程と直接過程を同時に記述するためには、清浄な表面のコルゲーションではなく、入射水素原子から見た水素吸着表面のコルゲーションを量子ダイナミクス計算に取り入れる必要があり、新たな解析法が必要となる。また、水素吸着表面のコルゲーションは、表面吸着水素の被覆率に依存しているため、はぎとり反応における量子ダイナミクスも被覆率によって大きく変わることが予想される。そこで我々は、PESの被覆率依存性を考慮することによって、被覆率の効果を量子ダイナミクス計算に取り入れてはぎとり反応を理論的に解析する。

第2章 水素－表面反応の定式化

2.1 緒言

本論文では、水素－表面反応を断熱近似 (ボルン・オッペンハイマー近似) の枠内で、第一原理の立場から理論的に解析する。第一原理量子ダイナミクス計算とは「電子系」と「原子・分子の運動」両方を第一原理の立場から取り扱う手法である。図 2.1 に水素分子の運動の自由度すべて (6 つ) を極座標で表す。ここで、 Z は水素分子の重心位置の表面垂直距離、 r は水素分子を構成する 2 原子間の距離、 X と Y は水素分子の重心の表面平行位置を表し、Cu(001) では $[100]$ 方向を X 軸、 $[010]$ 方向を Y 軸、そしてオントップ・サイト (Ontop Site) を原点として定義する。 θ は分子の配向で表面垂直方向と分子軸のなす角を表し、 ϕ は分子の方位角で分子軸の表面射影方向と X 軸とのなす角で定義される。まず水素分子のこれら 6 つの座標の関数として、「電子系」の基底状態の全エネルギーを電子状態の第一原理計算によって求める。計算は密度汎関数理論 (DFT:Density Functional Theory)[17, 18] に基づいて行う。求められた「電子系」の基底状態のエネルギーから 6 次元の断熱ポテンシャル・エネルギー曲面 (PES:Potential Energy Surface) が得られる。

そして次に、得られた PES 上での水素分子の運動を、多自由度系の量子ダイナミクス計算によって解析する。水素分子の反応ダイナミクスは、水素分子の表面垂直方向の並進運動や水素分子間の振動運動の効果、また PES の分子配向依存性による回転運動の効果、さらには PES のコルゲーションによって現れる水素分子の表面平行方向の並進運動の効果など[80]、さまざまな自由度の効果が複雑に絡み合いながら進行する。したがって、水素分子の反応ダイナミクスの理論解析には、図 2.1 で示した水素分子の持つ 6 つの自由度すべてを第一原理的に考慮しなければならない。すなわち、水素分子の 6 つの自由度と各々の自由度間のカップリングを量子論的に正確に記述する必要がある。そこで本研究では、水素分子の 6 つの自由度を極座標系で正確に記述した以下のハミルトニアンを出発点として理論解析を行う。

$$\tilde{H} = -\frac{\hbar^2}{2M} \left[\frac{\partial^2}{\partial X^2} + \frac{\partial^2}{\partial Y^2} + \frac{\partial^2}{\partial Z^2} \right] - \frac{\hbar^2}{2\mu} \frac{\partial^2}{\partial r^2} - \frac{2\hbar^2}{\mu r} \frac{\partial}{\partial r} + \frac{1}{2\mu r^2} L^2 + v(r, Z, X, Y, \theta, \phi) \quad (2.1)$$

ここで、 M 、 μ はそれぞれ水素分子の全質量と換算質量である。 L^2 は分子の回転運動を表

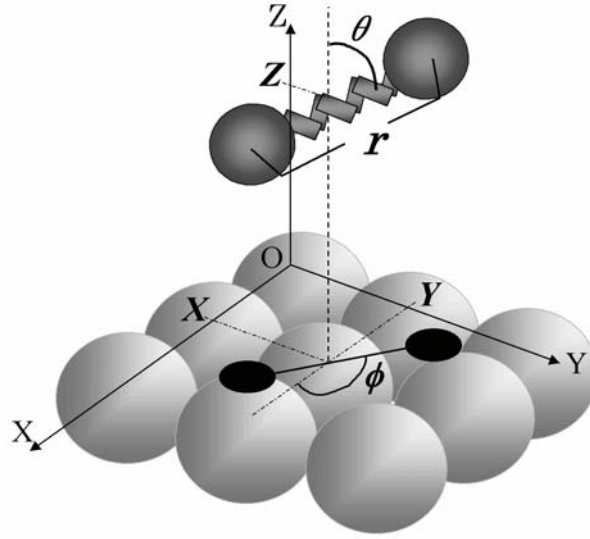


図 2.1: 極座標で表示した Cu(001) 上の水素分子 (H_2) の全自由度 (6 つ)。X 軸は Cu(001) の $[100]$ 方向、Y 軸は Cu(001) の $[010]$ 方向にとる。また原点は Cu(001) のオントップ・サイトにとる。

す角運動量演算子であり、以下の式で与えられる。

$$L^2 = -\hbar^2 \left[\frac{1}{\sin \theta} \frac{\partial}{\partial \theta} \left(\sin \theta \frac{\partial}{\partial \theta} \right) + \frac{1}{\sin^2 \theta} \frac{\partial^2}{\partial \phi^2} \right] \quad (2.2)$$

また最後の項 $v(r, X, Y, Z, \theta, \phi)$ は、電子状態の第一原理計算より求めた 6 次元 PES である。本論文では、金属表面原子と水素分子の質量が大きく異なり、水素分子が解離吸着や会合脱離するような時間スケールでは表面原子はほとんど静止しているという事実から、表面原子の振動は考慮しないことにする。この近似は実際、 $\text{H}_2(\text{D}_2)/\text{Cu}$ 系では、水素原子と Cu 原子の質量比が 1:29 と大きく異なることから良い近似であるといえる。

2.2 座標変換

第一章で述べたように、本論文では水素－表面反応を反応経路座標を導入して解析する。反応経路は、図 1.2 や図 1.3 で示したような、 Z と r の 2 次元の PES から構築される。このような 2 次元 PES 上の系の運動は、式 2.1 の Z と r の 2 つの運動エネルギーの項の係数を等しくすることにより、面上を滑る一個の粒子の運動と見ることができる。そこで、次のような Z を定数倍した質量重み付き座標 z を導入する。

$$z = Z \sqrt{M/\mu} \quad (2.3)$$

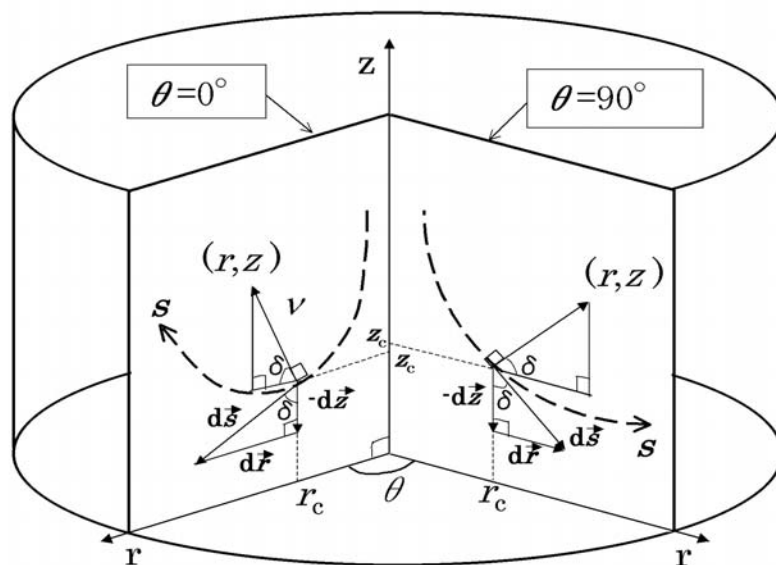


図 2.2: 分子の配向依存性を取り入れた反応座標系の概念図

すると、ハミルトニアン $\hat{H}$ (式 2.1) は以下のように変換される。

$$H = -\frac{\hbar^2}{2\mu} \left\{ \frac{\partial^2}{\partial z^2} + \frac{\partial^2}{\partial r^2} + \frac{2}{r} \frac{\partial}{\partial r} \right\} - \frac{\hbar^2}{2M} \left[\frac{\partial^2}{\partial X^2} + \frac{\partial^2}{\partial Y^2} \right] + \frac{1}{2\mu r^2} L^2 + v(r, z, X, Y, \theta, \phi) \quad (2.4)$$

水素分子の場合 $z = 2Z$ になるので、 $v(r, z, X, Y, \theta, \phi)$ は $v(r, Z, X, Y, \theta, \phi)$ と比べて z 方向にのみ 2 倍引き伸ばされた形になる (すなわち、図 1.2 と図 1.3 の PES は縦軸方向が 2 倍に引き伸ばされる)。

次に式 2.4 のハミルトニアンを反応経路座標系 [50] のハミルトニアンに変換する。この座標変換によって PES 上の粒子の運動を、反応経路に沿った方向の運動とその経路に垂直な方向の運動とに分離して考えることができるため、解析上大変便利である。反応経路座標とは、図 1.2 や図 1.3 に示されるような PES における反応経路を考え、その経路に沿った座標 s とそれに垂直な座標 v を基準座標としたいいわゆる曲線座標系である。この座標系は、反応経路が 1 つであるときは問題はないが、図 1.2 と図 1.3 のように異なる曲率を持つ反応経路が複数存在する場合は、どの反応経路を採用するかで注意を要する。例えば、図 1.2 と図 1.3 のように反応経路の曲率が分子の配向 θ によって大きく変化する場合などは、どの反応経路の曲率を基準とするかによって反応ダイナミクスは大きく変化することが予想される。これまでの反応経路座標を導入したカップルド・チャンネル計算では、 $\theta = 90^\circ$ のときの反応経路を基準に定式化されていた。これは、 $\theta = 90^\circ$ が最もポテンシャルが低く、解離吸着する場合は最終的に $\theta = 90^\circ$ に落ち着くと考えられるからである。しかし実際は、ステアリング効果が示すように、その途中で分子はいろいろな配向 θ をとっており

$\theta = 90^\circ$ 以外の反応経路を通っているはずである。また反応経路の曲率は、解離吸着・会合脱離過程における並進運動と振動運動のカップリングに深く関わっているため、反応経路曲率の配向依存性を取り入れることは、分子の内部自由度間のカップリングを正しく記述する上で非常に大切である。本来ならば、反応経路曲率は分子の方位角 ϕ や表面平行位置 X と Y によっても変化するが、配向 θ による変化ほど大きくはない。そこで、本研究で反応経路曲率に分子配向 θ 依存性を取り入れて定式化を行う[81]。すなわち、次式で与えられるような座標変換を定義する。

$$r = r_c(s, \theta) + v \cos \delta, \quad \cos \delta = -\frac{\partial z_c(s, \theta)}{\partial s} \quad (2.5)$$

$$z = z_c(s, \theta) + v \sin \delta, \quad \sin \delta = \frac{\partial r_c(s, \theta)}{\partial s} \quad (2.6)$$

図 2.2 に式 2.5、式 2.6 で与えられる反応経路座標系の概念図を示す。この図において、各 θ において点 $(r_c(s, \theta), z_c(s, \theta))$ の描く曲線は図 1.2 や図 1.3 における反応経路に対応している。そして、 s は各 θ における反応経路の弧長 (ただし原点は都合のよい場所にとる) であり、 v はある点 (r, z, θ) からその θ における反応経路上の点 $(r_c(s, \theta), z_c(s, \theta))$ への最短距離 (反応経路に沿った方向 $d\vec{s}$ に垂直な軸の座標) である。また、 δ は $d\vec{r}$ と $d\vec{s}$ のなす角であり、その s についての一階微分 $\partial\delta/\partial s$ は、各 θ における反応経路の曲率 $C(s, \theta)$ を与える。このように座標変換することで、反応経路が分子配向 θ に依存することを有効的に取り入れることができる。また $C(s, \theta)$ 、 δ 、 $r_c(s, \theta)$ 、 $z_c(s, \theta)$ はそれぞれ以下の関係式で結ばれている。すなわち、

$$C(s, \theta) = \frac{\partial\delta}{\partial s} = -\frac{\frac{\partial^2 r_c(s, \theta)}{\partial s^2}}{\sqrt{1 + \left(\frac{\partial r_c(s, \theta)}{\partial s}\right)^2}} = \frac{\frac{\partial^2 z_c(s, \theta)}{\partial s^2}}{\sqrt{1 + \left(\frac{\partial z_c(s, \theta)}{\partial s}\right)^2}} \quad (2.7)$$

では次に式 2.5、式 2.6 にしたがって、 r 、 Z の微分演算子を s 、 v 、 θ で書き換える。

$$\frac{\partial}{\partial r} = \frac{\partial s}{\partial r} \frac{\partial}{\partial s} + \frac{\partial v}{\partial r} \frac{\partial}{\partial v} + \frac{\partial \theta}{\partial r} \frac{\partial}{\partial \theta} = \frac{\sin \delta}{\eta} \frac{\partial}{\partial s} + \cos \delta \frac{\partial}{\partial v} + \frac{\partial \theta}{\partial r} \frac{\partial}{\partial \theta} \quad (2.8)$$

$$\frac{\partial}{\partial z} = \frac{\partial s}{\partial z} \frac{\partial}{\partial s} + \frac{\partial v}{\partial z} \frac{\partial}{\partial v} + \frac{\partial \theta}{\partial z} \frac{\partial}{\partial \theta} = -\frac{\cos \delta}{\eta} \frac{\partial}{\partial s} + \sin \delta \frac{\partial}{\partial v} + \frac{\partial \theta}{\partial z} \frac{\partial}{\partial \theta} \quad (2.9)$$

ここで、 $\eta = \eta(s, v, \theta)$ は変数変換のヤコビアンで次式で与えられる。

$$\eta(s, v, \theta) = 1 - vC(s, \theta) \quad (2.10)$$

式 2.8 と式 2.9 を用いて、式 2.4 で表されるハミルトニアンを変換するわけであるが、このとき式 2.8 と式 2.9 の $\partial\theta/\partial r$ や $\partial\theta/\partial z$ をそのまま考慮して変換を行うとハミルトニアン

は非常に複雑な形になる。実際は、分子の回転の時間スケールは分子の並進運動や振動運動の時間スケールよりもはるかに長いので、 r や Z の変化に対する θ の変化をゼロとおく近似は、非常によい近似である。したがって、ここでは

$$\frac{\partial \theta}{\partial r} = \frac{\partial \theta}{\partial z} = 0 \quad (2.11)$$

と近似して、定式化する。式 2.8、式 2.9、式 2.11 より反応経路座標系のハミルトニアン H は次のように書かれる。

$$\mathcal{H} = -\frac{\hbar^2}{2\mu} \frac{1}{\eta r^2} \left\{ \frac{\partial}{\partial s} \left(\frac{r^2}{\eta} \frac{\partial}{\partial s} \right) + \frac{\partial}{\partial v} \left(\eta r^2 \frac{\partial}{\partial v} \right) \right\} - \frac{\hbar^2}{2M} \left[\frac{\partial^2}{\partial X^2} + \frac{\partial^2}{\partial Y^2} \right] + \frac{1}{2\mu r^2} L^2 + V(s, v, X, Y, \theta, \phi) \quad (2.12)$$

ここで、 $V(s, v, X, Y, \theta, \phi)$ は反応経路座標系における 6 次元 PES である。

2.3 ポテンシャル・エネルギー曲面

水素－表面間の相互作用ポテンシャル・エネルギー曲面 (PES) の計算は反応ダイナミクス計算を行う上で非常に重要な部分を占めている。PES の正確な計算手法として、近年は密度汎関数法を基にした電子系のエネルギーの計算手法が確立されている。密度汎関数法とは、電子間の相互作用を 1 電子密度の汎関数として表すことにより、多電子のポテンシャルを 1 電子が感じる平均ポテンシャルに置き換えて取り扱う方法である。この取り扱いは一見粗い近似に思われるが、密度汎関数理論に基づいた厳密な証明がなされている[17]。また、密度汎関数理論は一般論であるが、電子間の交換相関ポテンシャルに局所 (スピン) 密度近似 (LDA(LSD))[19] や一般化勾配近似 (GGA)[20, 82, 83] などを用いたコーン・シャム方程式[18] の導入により具体的な定式化がなされ、さまざまな系で応用されている。また、それとは別に固体のバンド計算から発展した擬ポテンシャル法[84, 85] では、内核の電子を一電子の感じる有効ポテンシャルに置き換えることにより、計算に含まれる電子数を大幅に減らすことができる。擬ポテンシャル法では、固体の並進対称性を利用するため、電子系の波動関数は平面波を基底関数とする線形結合で表される。このときコーン・シャム方程式における 1 電子ハミルトニアンの各項はフーリエ変換され、行列微分方程式を解く問題は固有値問題に置き換えられる。この固有値計算においても、古典的な第一原理分子動力学法[86] から発展した、最急降下法[87]、共役勾配法[88] などを用いることにより、時間のかかる固有値・固有ベクトルの計算を避ける工夫がなされている。また、ウルトラソフト擬ポテンシャル法[89] を導入することにより、平面波の基底数をさらに減らす工夫もなされている。表面の系ではバルクと違い、表面垂直方向に並進対称性がないため、平面波による展開が困難ではないかとされていたが、スーパー・セル法やスラブ模型を用いることにより擬ポテンシャル法の適用が十分可能となっている[90]。以上のような電子状態の第

一原理計算のアルゴリズムは、現在多くの研究グループで公開されている[91]。本研究ではデンマーク工科大学 Nørskov 等の研究グループによって作成された、擬ポテンシャル第一原理計算コード DACAPO を用いて Cu(110) 上の水素の PES を計算している。その結果については、第五章で述べる。

このように電子状態の第一原理計算は近年めざましい発展を遂げているが、広範囲にわたる PES の計算には、計算機のメモリスぺースや計算時間などの問題が生じてくる。このため、代表的な点のエネルギーを電子状態の第一原理計算や実験から求め、その間の点に関してはモデル・ポテンシャルによって補間し、PES を構築するという手段がよく用いられる。モデル・ポテンシャルの構築には、London-Eyring-Polanyi-Sato(LEPS) 法[92, 93]がよく用いられる。LEPS 法は、もともと 3 原子間 (例えば $\text{H}+\text{H}_2$) の PES[92] を形成するために開発されたが、表面 (これを一つの原子とみなす) と 2 原子分子の間の PES の構築[93]にもよく用いられている。LEPS 法は、数個のパラメーターから、簡単に未知の系の PES の形状を得ることができるという点で非常に便利である。本研究では、表面のコルゲーションを取り入れた改良 LEPS ポテンシャル[80]を用いて、表面の広範囲に渡る PES を構築し、ダイナミクス計算に援用している。本研究で用いた改良 LEPS 法については、付録 A に詳細に述べている。 $\text{H}_2(\text{D}_2)/\text{Cu}$ の系は、分子－表面反応の研究のプロトタイプであり、その相互作用に関しては多くの情報が蓄積されている。そしていくつかの水素分子の配置に対して、 $\text{H}_2/\text{Cu}(111)$ や $\text{H}_2/\text{Cu}(001)$ の系で、電子状態の第一原理計算が行われて PES が得られている[21, 22, 24]。そこで、まず改良 LEPS 法を用いて、 $\text{H}_2/\text{Cu}(001)$ の系における電子状態の第一原理計算結果を再現するような 6 次元モデル・ポテンシャル $v(r, z, X, Y, \theta, \phi)$ を形成する。

次にこの極座標 $(r, Z, X, Y, \theta, \phi)$ で表された 6 次元 PES を反応経路座標 $(s, v, X, Y, \theta, \phi)$ の PES に変換する。ここではまず、4 つの変数 X, Y, θ, ϕ を固定し、 r と Z の 2 次元 PES を考える。そしてその 2 次元 PES の極小点に沿って反応経路を決定し、反応経路上のポテンシャル・エネルギー、反応経路に垂直な方向のポテンシャル・エネルギー、さらに反応経路曲率を読み取る。この操作を 4 つの変数 X, Y, θ, ϕ を変化させながら繰り返し行い、反応経路座標系における 6 次元 PES を得る。図 2.3~2.5 に、反応経路座標系における 6 次元 PES の各座標 θ, ϕ, X と Y, v 依存性を反応経路 s に沿って示す。それぞれの図において他の変数は固定されている。また、 $s = -\infty$ では、水素分子は気相側にあつて表面から離れており、 $s = \infty$ では、水素分子は解離して原子として表面に吸着している。図 2.3(a) は反応経路 s に沿った PES の配向 θ 依存性、図 2.3(b) は反応経路 s に沿った PES の方位角 ϕ 依存性を示している。図 2.3 から明らかなように、 θ 依存性に関しては、 $\theta = 0^\circ$ すなわち分子軸が表面に垂直な時はポテンシャルが高く、 $\theta = 90^\circ$ すなわち分子軸が表面

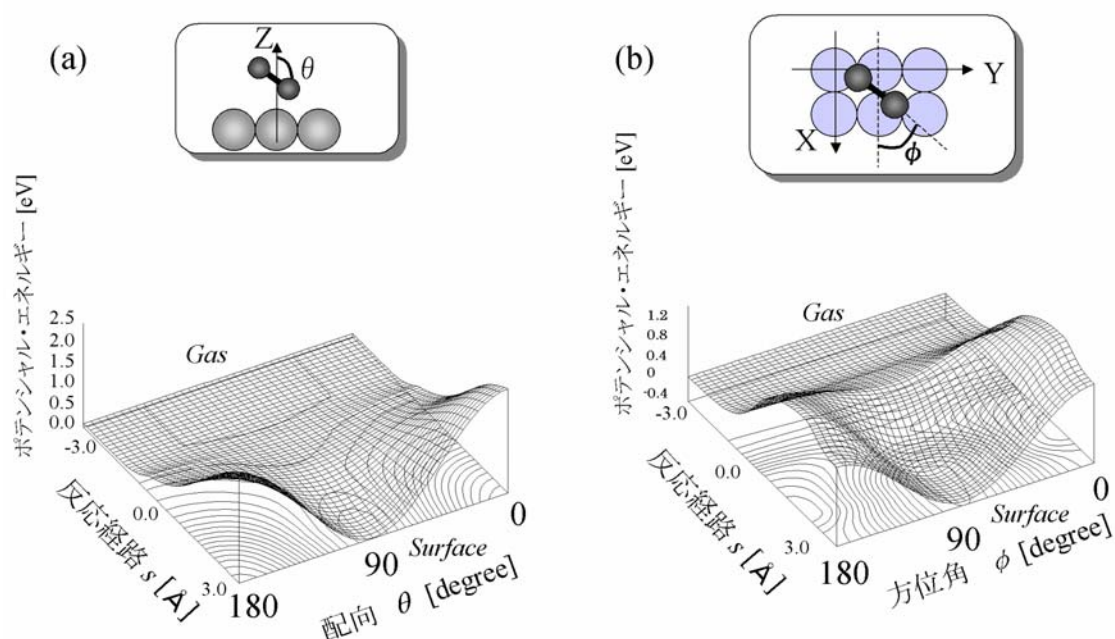


図 2.3: 反応経路に沿ったポテンシャル・エネルギー曲面 (PES) の (a) 分子配向 θ 依存性 ($v = 0[\text{\AA}], \phi = 0^\circ, X=1.225[\text{\AA}], Y=2.550[\text{\AA}]$ に固定) と (b) 方位角 ϕ 依存性 ($v = 0[\text{\AA}], \theta = 90^\circ, X=1.225[\text{\AA}], Y=2.550[\text{\AA}]$ に固定)。等高線間隔は $0.2[\text{eV}]$ 。

に平行な時はポテンシャルが低くなっている。また ϕ 依存性に関しては、 $\phi = 0^\circ$ すなわち 2つの水素原子がホロー・サイト (Hollow Site) に向かって解離する時はポテンシャルが低く、 $\theta = 90^\circ$ すなわち 2つの水素原子がオントップ・サイト (Ontop Site) に向かって解離するときはポテンシャルが高くなっている。表面平行方向の座標 X 、 Y 依存性に関しては、図 2.4 に示したような、表面のコルゲーションが見られる。図 2.4 では、水素分子の重心がブリッジ・サイト (Bridge Site) にあるとき最もポテンシャルが低く、オントップ・サイト (Ontop Site) にあるとき最もポテンシャルが高くなっているが、これは s 、 θ 、 ϕ によって変化するため一般的にいえることではない。 v 依存性に関しては図 2.5 に示したような $v = 0$ を平衡点として振動するような調和振動子型のポテンシャルが反応経路に沿って得られているが、その形状は反応経路によって大きく変化しているといえる。この調和振動子型のポテンシャルは $s = -\infty$ では水素分子の振動を、 $s = \infty$ では水素原子と Cu 原子間の振動を表している。

図 2.3~2.5 に示した PES は数値的なデータによるものであり、解析的な関数形では与えられていない。カップルド・チャンネル方程式の導出において、各自由度の固有関数に対する PES の行列要素を求めるとき、各座標 v 、 X 、 Y 、 θ 、 ϕ で積分を実行する必要がある (式 B.20

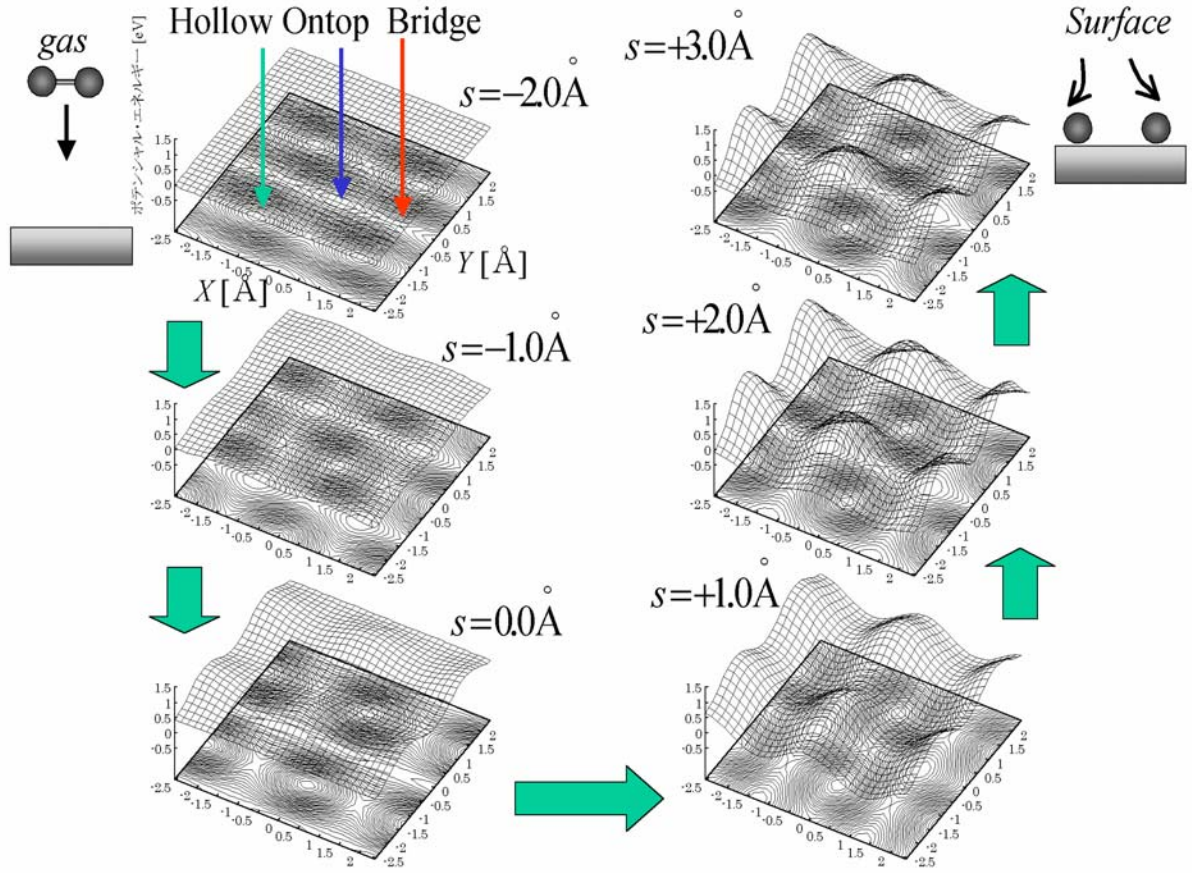


図 2.4: 反応経路に沿った PES のコルゲーションの変化 ($v = 0[\text{\AA}], \theta = 90^\circ, \phi = 0^\circ$ に固定)。等高線間隔は $0.1[\text{eV}]$ 。

参照)。この積分を数値的に行うことは計算時間、計算精度を考えると非常に効率が悪く、6次元 PES が座標 v 、 X 、 Y 、 θ 、 ϕ に関して解析的な関数形で与えられている方が都合がよい。そこで、得られた数値的な 6 次元 PES を座標 v 、 X 、 Y 、 θ 、 ϕ に関して解析的な関数形でフィティングする[24, 49]。ここでは、まず 6 次元 PES の (X, Y) 依存性に関しては、Cu(001) 上の H_2 分子の対称性[94] を考慮し、Cu(001) の逆格子ベクトル $\mathbf{G}_{//}(mG, nG)$ でフーリエ級数展開して、その 1 次までの項 ($|m| \leq 1$ 、 $|n| \leq 1$) を採用する。ここで、 m, n は整数、 $G = 2\pi/a$ は Cu(001) の逆格子定数であり、 $a = 2.550 [\text{\AA}]$ は Cu(001) の最近接原子間距離である。 (θ, ϕ) 依存性に関しては式 2.28 で与えられる球面調和関数 $\frac{1}{2}[Y_{jm_j}(\theta, \phi) + Y_{j-m_j}(\theta, \phi)]$ で展開し、0 次と 2 次の項を採用する。すなわち、 $(j = 0, m_j = 0)$ 、 $(j = 2, m_j = -2)$ 、 $(j = 2, m_j = 0)$ 、 $(j = 2, m_j = 2)$ を採用し、 $\text{H}_2/\text{Cu}(001)$ 系の対称性より 1 次の項はない。反応経路に垂直方向 v のポテンシャル・エネルギーに関しては調和振動子のポテンシャル

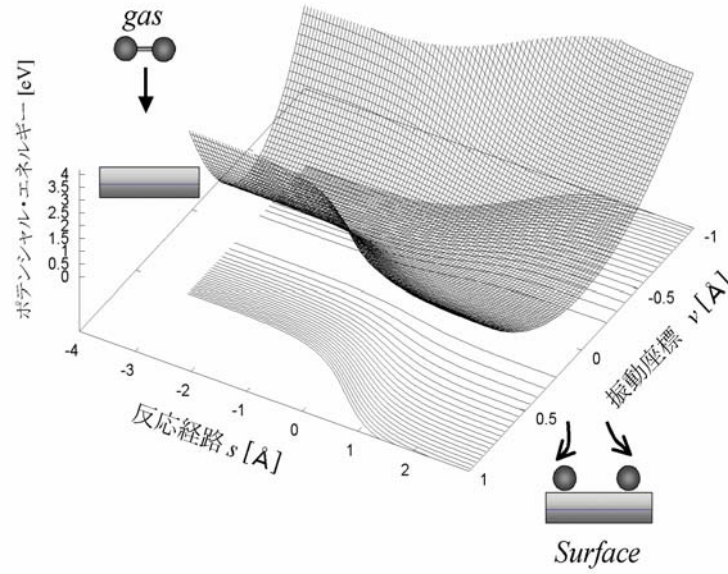


図 2.5: 反応経路に沿った振動ポテンシャルの変化 ($\theta = 90^\circ, \phi = 0^\circ, X=1.225[\text{\AA}], Y=2.550[\text{\AA}]$ に固定)。等高線間隔は $0.2[\text{eV}]$ 。

を採用する。

$$V(s, v, X, Y, \theta, \phi) = V_{\text{cor}}(s, X, Y) + V_{\theta}(s, X, Y, \theta) + V_{\phi}(s, X, Y, \phi) + V_{\text{vib}}(s, v) \quad (2.13)$$

$$\begin{aligned} V_{\text{cor}}(s, X, Y) = & V_{0000}(s) \\ & + V_{0010}(s)[\cos GX + \cos GY] \\ & + V_{0011}(s)[\cos GX \cdot \cos GY] \end{aligned} \quad (2.14)$$

$$\begin{aligned} V_{\theta}(s, X, Y, \theta) = & V_{2000}(s) \cos^2 \theta \\ & + V_{2010}(s) \cos^2 \theta [\cos GX + \cos GY] \\ & + V_{2011}(s) \cos^2 \theta [\cos GX \cdot \cos GY] \end{aligned} \quad (2.15)$$

$$V_{\phi}(s, X, Y, \phi) = V_{2210}(s) \sin^2 \theta \cos 2\phi [\cos GX - \cos GY] \quad (2.16)$$

$$V_{\text{vib}}(s, v) = \frac{1}{2} \mu \omega^2(s) v^2. \quad (2.17)$$

ここで、 $V_{jm_jmn}(s)$ は反応経路 s に依存した 6 次元 PES の展開係数であり、 $\omega(s)$ は反応経路に沿った振動数である。それぞれの $V_{jm_jmn}(s)$ と $\omega(s)$ は、式 2.17 が「電子系」の第一原理計算より求めた $\text{H}_2/\text{Cu}(001)$ 系の 6 次元 PES[24] を再現するように決定される。図 2.6 に各 $V_{jm_jmn}(s)$ の具体的な値を反応経路の関数として示している。

次に反応経路に沿った振動数変化 $\omega(s)$ を解析的な関数で与える。分子は解離すると、表面原子と結合して振動運動を行う。表面原子の質量は一般に分子の質量より重いので、吸

着子－表面原子間の振動エネルギーは気相中の分子の振動エネルギーよりも減少する。よって、反応経路に沿った振動エネルギーの関数形は次のように与えることができる。

$$\hbar\omega(s) = \hbar\omega_{\text{gas}} - \Delta\omega \frac{[1 + \tanh\{\alpha_w(s - s_w)\}]}{2} \quad (2.18)$$

ここで、 $\hbar\omega_{\text{gas}}$ を分子の気相での振動エネルギー、 $\hbar\omega_{\text{gas}} - \Delta\omega$ は H(D)-Cu 間の振動エネルギーである。水素分子 (H_2) の場合 $\hbar\omega_{\text{gas}} = 0.516[\text{eV}]$ 、 $\Delta\omega = 0.13[\text{eV}]$ であり、重水素分子 (D_2) では $\hbar\omega_{\text{gas}} = 0.371[\text{eV}]$ 、 $\Delta\omega = 0.09[\text{eV}]$ である。また、 $\alpha_w = 1.5[\text{\AA}^{-1}]$ 、 $s_w = 0.0[\text{\AA}]$ である。次に反応経路の曲率 $C(s, \theta)$ の解析的な関数形を示す。反応経路曲率は一般に $\theta = 0^\circ$ で最大値をとり、 $\theta = 90^\circ$ で最小値となる。

$$C(s, \theta) = \frac{C_0 + C_1 \cos^2 \theta}{\cosh^2[\alpha_C(s - s_C)]} \quad (2.19)$$

ここで、 $C_0 = 3.0[\text{\AA}^{-1}]$ は $\theta = 90^\circ$ の時の曲率の最大値、 $C_0 + C_1$ ($C_1 = 1.0[\text{\AA}^{-1}]$) は $\theta = 0^\circ$ の時の曲率の最大値である。そして、 $\alpha_C = 4.5[\text{\AA}^{-1}]$ は曲率の幅を表している。また、 $s_C = 0.0[\text{\AA}]$ は曲率が最大値をとる時の反応経路上の点である。 $\theta = 0^\circ$ と $\theta = 90^\circ$ の間の θ 依存性は $\cos^2 \theta$ で与えた。次に、反応経路曲率 $C(s, \theta)$ と関連して、分子の平衡結合間距離 $r_c(s, \theta)$ の解析的な関数形を示す。反応経路上では、その曲率が配向 θ によって異なるため、結合間距離の伸びも配向 θ によって異ってくる。反応経路曲率 $C(s, \theta)$ と反応経路上の分子の平衡結合間距離 $r_c(s, \theta)$ の間には、一般に式 2.7 で与えられる関係があるので、 $C(s, \theta)$ の関数形が決まれば、式 2.7 の微分方程式を解いて $r_c(s, \theta)$ の関数形が求まる。しかし、 $C(s, \theta)$ の関数形が解析的に積分できない場合もあるので、ここでは $r_c(s, \theta)$ の形を直接与える。

$$r_c(s, \theta) = r_{90}(s) + [r_0(s) - r_{90}(s)] \cos^2 \theta \quad (2.20)$$

$$r_{90}(s) = r_0 \sqrt{1 + \exp[\alpha_{r90}(s - s_{r90})]} \quad (2.21)$$

$$r_0(s) = r_0 \sqrt{1 + \exp[\alpha_{r0}(s - s_{r0})]} \quad (2.22)$$

ここで、 r_0 は分子の気相での平衡結合間距離で水素の場合 $0.74[\text{\AA}]$ である。また、 $r_{90}(s)$ は $\theta = 90^\circ$ の時の結合の伸びを、 $r_0(s)$ は $\theta = 0^\circ$ の時の結合の伸びを与え、 $\alpha_{r90} = 1.0[\text{\AA}^{-1}]$ 、 $\alpha_{r0} = 2.0[\text{\AA}^{-1}]$ 、 $s_{r90} = 1.0[\text{\AA}]$ 、 $s_{r0} = 0.0[\text{\AA}]$ である。

2.4 カップルド・チャネル方程式の導出

反応経路座標系における全波動関数を $\tilde{\Psi}(s, v, X, Y, \theta, \phi)$ 、全エネルギーを E とおくと、定常状態のシュレディンガー方程式は、次のように書ける。

$$\mathcal{H}\tilde{\Psi}(s, v, X, Y, \theta, \phi) = E\tilde{\Psi}(s, v, X, Y, \theta, \phi) \quad (2.23)$$

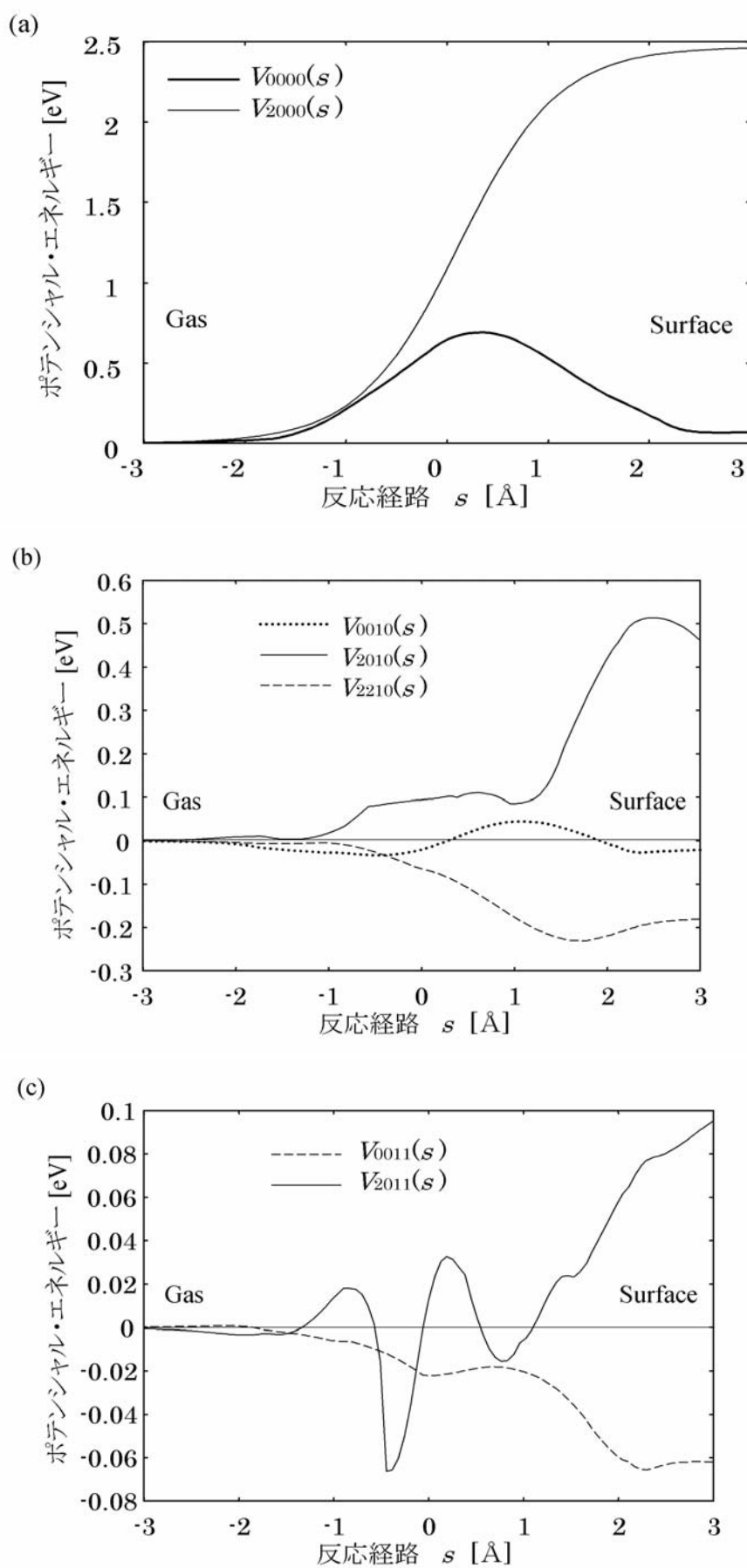


図 2.6: 反応経路座標系における 6 次元 PES の展開係数、振動エネルギー、反応経路曲率

ここで、式 2.12 で表されるハミルトニアン $\mathcal{H}$ を r に関して簡単化するため、全波動関数 $\tilde{\Psi}(s, v, X, Y, \theta, \phi)$ を次のように変換する。

$$\tilde{\Psi}(s, v, X, Y, \theta, \phi) = \frac{1}{r} \Psi(s, v, X, Y, \theta, \phi) \quad (2.24)$$

式 2.24 を式 2.23 に代入し、その両辺に左から r を掛けると、ハミルトニアン $\mathcal{H}$ の並進運動の項と振動運動の項の r が消え、シュレディンガー方程式は次のようになる。

$$\left[-\frac{\hbar^2}{2\mu\eta} \left\{ \frac{\partial}{\partial s} \left(\frac{1}{\eta} \frac{\partial}{\partial s} \right) + \frac{\partial}{\partial v} \left(\eta \frac{\partial}{\partial v} \right) \right\} - \frac{\hbar^2}{2M} \left[\frac{\partial^2}{\partial X^2} + \frac{\partial^2}{\partial Y^2} \right] + \frac{1}{2\mu} \frac{1}{r} L^2 \frac{1}{r} + V(s, v, X, Y, \theta) \right] \Psi(s, v, X, Y, \theta, \phi) = E \Psi(s, v, X, Y, \theta, \phi) \quad (2.25)$$

反応経路曲率に配向依存性を取り入れたため、式 2.6 から分子の結合間距離 r は配向 θ と振動座標 v にも依存し、角運動量演算子 L と r は可換ではない。ここでは結合間距離 r の振動座標 v 依存性は小さいとして $r \approx r_c(s, \theta)$ と近似して計算を行う。次に、この式 2.25 からカップルド・チャンネル方程式を導くため、波動関数 $\Psi(s, v, X, Y, \theta, \phi)$ を内部状態の固有関数で展開する。内部状態の固有関数は、振動については調和振動子の固有関数 $\beta_\nu(s, v)$ を、回転については球面調和関数 $Y_j^{m_j}(\theta, \phi)$ を用いる。また、表面平行方向の並進運動に関しては、表面の逆格子定数を $G = 2\pi/a$ (a は格子定数) として 2 次元平面波 $\exp[-iG(mX + nY)]$ で記述する。

$$\Psi(s, v, X, Y, \theta, \phi) = \sum_{\nu, j, m_j, m, n} \varphi_{\nu, m, n}^{j, m_j}(s) \beta_\nu(s, v) Y_j^{m_j}(\theta, \phi) \exp[-iG(mX + nY)] \quad (2.26)$$

ここで、 $\varphi_{\nu, j, m_j, m, n}(s)$ は係数波動関数であり、 ν 、 j 、 m_j 、 m 、 n はそれぞれ分子の振動状態、回転状態、角運動量ベクトル $\mathbf{j}$ の表面垂直成分、表面平行方向の運動状態を表す量子数である。また、 $\beta_\nu(s, v)$ 、 $Y_j^{m_j}(\theta, \phi)$ はそれぞれエルミート多項式 $H_\nu(v)$ とルジャンドル陪関数 $P_j^{|m_j|}(\xi)$ を用いて次のように書ける。

$$\beta_\nu(s, v) = \frac{1}{(\sqrt{\pi} 2^\nu \nu!)^{\frac{1}{2}}} \exp\left(-\frac{\mu\omega(s)}{2\hbar} v^2\right) H_\nu(v) \quad (2.27)$$

$$Y_j^{m_j}(\theta, \phi) = (-1)^{(m_j + |m_j|)/2} \sqrt{\frac{2j+1}{4\pi} \frac{(j - |m_j|)!}{(j + |m_j|)!}} P_j^{|m_j|}(\cos \theta) e^{im_j\phi} \quad (2.28)$$

ここで、振動数 $\omega(s)$ が反応経路 s に沿って変化するため、基底関数 $\beta_\nu(s, v)$ も反応経路に沿って変化することになる。このため、カップルド・チャンネル計算において、反応経路を細かく区切ってそれぞれの領域で波動関数を接続させるときに、複雑な項が出てくるなどの問題が生じてくる。そこで各反応経路において振動数をスケールする方法[95]を用いてシュレディンガー方程式を書き換える。この方法によって、分子の表面付近での振動数

変化を正しく取り入れ、かつ数値計算の困難を避けることができる。

$$s = u, \quad v = \frac{w}{\sigma(s)} \quad \left(\sigma(s) = \sqrt{\frac{\mu\omega(s)}{\hbar}} \right) \quad (2.29)$$

ここで $\sigma(s)$ は振動幅を表している。この時、調和振動子ポテンシャル式と固有関数式は反応経路依存性がなくなり、次のように書き換えられる。

$$V_{\text{vib}}(w) = \frac{1}{2}w^2 \quad (2.30)$$

$$\beta_\nu(w) = \frac{1}{(\sqrt{\pi}2^\nu\nu!)^{1/2}} \exp\left(-\frac{1}{2}w^2\right) H_\nu(w) \quad (2.31)$$

また、微分演算子や変数変換の式 2.10 で定義されるヤコビアン η は次のように書き換えられる。

$$\frac{\partial}{\partial s} = \frac{\partial}{\partial u} + \frac{d\omega(u)}{du} \frac{w}{2\omega(u)} \frac{\partial}{\partial w} \equiv \partial_{u,w} \quad (2.32)$$

$$\frac{\partial}{\partial v} = \sigma(u) \frac{\partial}{\partial w} \quad (2.33)$$

$$\eta = 1 - \sigma^{-1}(u)C(u, \theta)w \quad (2.34)$$

以上より全系のシュレディンガー方程式は次のようになる。

$$\left\{ -\frac{\hbar^2}{2\mu}\eta^{-1}\partial_{u,w}\eta^{-1}\partial_{u,w} - \frac{\hbar^2}{2M}\left[\frac{\partial^2}{\partial X^2} + \frac{\partial^2}{\partial Y^2}\right] + \frac{\hbar^2}{2\mu} \frac{1}{r_c} L^2 \frac{1}{r_c} + \hbar\omega\left[-\frac{\partial^2}{\partial w^2} + \frac{1}{2}w^2\right] + V_{\text{cor}} + V_\theta \right. \\ \left. + V_\phi + \frac{\hbar^2}{2\mu}\eta^{-1}\sigma C \frac{\partial}{\partial w} - E \right\} \sum_{\nu,j,m_j,m,n} \varphi_{\nu,m,n}^{j,m_j}(s) \beta_\nu(w) Y_j^{m_j}(\theta, \phi) \exp[-iG(mX + nY)] = 0 \quad (2.35)$$

今後の計算の便宜上、量子数 (ν, j, m_j, m, n) を (ν', j', m'_j, m', n') で置き換え、更に式 2.36 の両辺に左から $-\frac{2\mu}{\hbar^2}\eta$ を掛けて以下のように整理する。

$$\partial_{u,w}\eta^{-1}\partial_{u,w} \sum_{\nu',j',m'_j,m',n'} \varphi_{\nu',m',n'}^{j',m'_j}(s) \beta_{\nu'}(w) Y_{j'}^{m'_j}(\theta, \phi) \exp[-iG(m'X + n'Y)] = - \left\{ -\sigma C \frac{\partial}{\partial w} \right. \\ \left. + \frac{2\mu}{\hbar^2}\eta \left[E - \frac{\hbar^2}{2M} \left(-\frac{\partial^2}{\partial X^2} - \frac{\partial^2}{\partial Y^2} \right) - \frac{\hbar^2}{2\mu} \frac{1}{r_c} L^2 \frac{1}{r_c} - \hbar\omega \left(-\frac{\partial^2}{\partial w^2} + \frac{1}{2}w^2 \right) - V_{\text{cor}} - V_\theta - V_\phi \right] \right\} \\ \sum_{\nu',j',m'_j,m',n'} \varphi_{\nu',m',n'}^{j',m'_j}(s) \beta_{\nu'}(w) Y_{j'}^{m'_j}(\theta, \phi) \exp[-iG(m'X + n'Y)] \quad (2.36)$$

この式の両辺に左から $Y_j^{m_j*}(\theta, \phi) \beta_\nu^*(w) e^{[iG(mX+nY)]}$ を掛けて、 w, θ, ϕ, X, Y で積分することにより、カップルド・チャネル方程式が導かれる。各項は座標 w, θ, ϕ, X, Y に対して解析的に与えられているので、積分を実行し各自由度の固有関数に対する行列要素を

求めることはそれほど困難ではない。各項の行列要素の詳細は付録Bに譲り、ここでは、行列要素が求まったとしてカップルド・チャンネル方程式 (行列微分方程式) を以下に示す。

$$\partial_{u,w}\eta^{-1}\partial_{u,w}\varphi = -q^2\eta^{-1}\varphi \quad (2.37)$$

ここでポテンシャル行列 q^2 とヤコビ行列 η は以下のように与えられる。

$$q^2 = q^2(u) = \left\{ \sigma C \frac{\partial}{\partial w} + \frac{2\mu}{\hbar^2} \eta \left[E - \frac{\hbar^2 G^2}{2M} (m^2 + n^2) - \frac{\hbar^2}{2\mu} \frac{1}{r_c} j(j+1) \frac{1}{r_c} - \hbar\omega \left(\nu + \frac{1}{2} \right) - V_{\text{cor}} - V_\theta - V_\phi \right] \right\} \eta \quad (2.38)$$

$$\eta = \eta(u) = 1 - \sigma^{-1} C w \quad (2.39)$$

また、微分演算子行列 $\partial_{u,w}$ は以下の式で定義されている。

$$\partial_{u,w} = \frac{\partial}{\partial u} + \zeta \quad (2.40)$$

ここで、振動ベース行列 ζ は $[\ln \sigma(u)]' = \frac{\omega'(u)}{2\omega(u)}$ より以下の式で与えることができる。

$$\zeta = \zeta(u) = [\ln \sigma(u)]' w \frac{\partial}{\partial w} \quad (2.41)$$

ここで太字で表した項は非対角要素を持つ行列を示し、太字で表していない項は対角行列を示している。波動関数の展開係数 φ は本来ある始状態に対する列ベクトルであるが、すべての始状態に対して、シュレディンガー方程式を形成することにより、 φ は行列として扱われる。我々の問題は、式2.37で表される行列微分方程式をいかにに数値的に安定に解くかという点に絞られる。

2.5 カップルド・チャネル方程式の解法

ここでは、解行列そのものを扱わず、局所反射行列 (LORE: Local Reflection Matrix)[45] と局所透過行列 (LOTRA: Local Transmission Matrix)[51] という2つの未知行列を導入して、数値的に安定に遷移行列を求める方法について紹介する。その前にその導入の意義について述べておきたい。我々が実際に数値計算を行うとき、反応経路 u は細かく等分され、図2.6に示したポテンシャル・エネルギーや振動数、曲率などは離散的な点 ($\cdots, u_{k-1}, u_k, u_{k+1}, \cdots$) に対してそれぞれ与えられる (図2.7参照)。そして、それぞれの点と点の間では、ポテンシャルの値が一定であるとして取り扱う。もちろん、区間の幅 $\Delta u (= u_{k+1} - u_k)$ はそれ以上小さくしても結果が変わらないぐらいまで小さくとり。本研究の計算では、 $\Delta u \sim 0.05[\text{\AA}]$ 以下になるように反応経路を分割すれば、十分収束した結果が得られることを確認してい

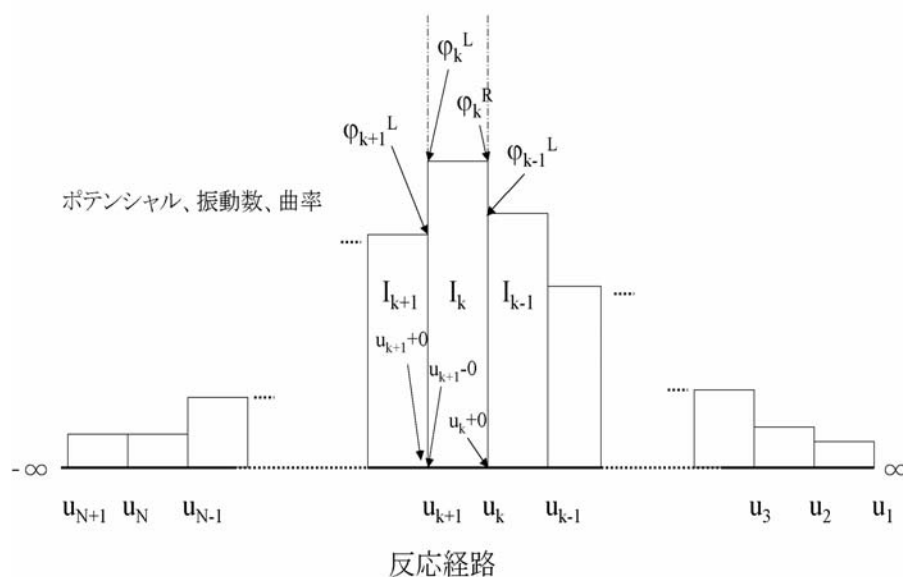


図 2.7: 反応経路に沿ったポテンシャル・エネルギー、振動エネルギー、反応経路曲率の分割

る。このような場合、反応経路に沿って波動関数を決定するという問題は、それぞれの局所的なポテンシャルにおける散乱、透過問題を繰り返し解くという問題に置き換わる。更に、局所的なポテンシャルはそれぞれの区間では反応経路に沿って一定であり、境界面でのみ変化する。ポテンシャル・エネルギーや振動数、曲率が一定の場合、 $\eta = 1$ となりまた式 2.38 における q^2 も一定値をとる。よって、カップルド・チャンネル方程式 2.37 は次のようになり容易に解ける。

$$\frac{\partial^2}{\partial u^2} \varphi = -q^2 \varphi, \rightarrow \quad \varphi = \exp(-iqu) \quad (2.42)$$

したがって、図 2.7 において波動関数を右から左に向かって伝播させ決定していく場合、区間 I_k の右端 $u_k + 0$ における波動関数 φ_k^R が与えられているとすると、区間 $I_k (u = u_k + 0$ から $u = u_{k+1} - 0)$ ではポテンシャルは一定なので $u_{k+1} - 0$ における波動関数 φ_k^L は式 2.42 から容易に得られる。そして、 φ_k^L から次のステップである $u_{k+1} + 0$ における波動関数 φ_{k+1}^R を求めるときは、適切な境界条件を課すことで計算できる。以上の操作を繰り返すことにより、全反応経路に渡る波動関数を決定できる。これらの手順は式 2.37 の一般的な解法であるが、数値的に不安定である場合が多い。例えば、ステップの領域では、行列 q は以下のように与えられるが、全エネルギー E やポテンシャル・エネルギーの値によって実数と

なったり純虚数となったりする。

$$\mathbf{q} = \sqrt{\frac{2\mu}{\hbar^2} \left[E - \frac{\hbar^2 G^2}{2M} (m^2 + n^2) - \frac{\hbar^2}{2\mu} \frac{1}{\mathbf{r}_e} j(j+1) \frac{1}{\mathbf{r}_e} - \hbar\omega \left(\nu + \frac{1}{2} \right) - \mathbf{V}_{\text{cor}} - \mathbf{V}_\theta - \mathbf{V}_\phi \right]} \quad (2.43)$$

全エネルギー E が小さく、ポテンシャルや状態 ν, j, m, n が大きいときは、式 2.43 右辺の根号の中は負となり、 $\mathbf{q}$ は純虚数となる。この場合、式 2.42 の波動関数は指数関数的な振る舞いを示し、 $u = +\infty$ の領域で発散する。そしてこの発散が桁落ちなど、数値計算上の問題を生じさせる。我々は $\mathbf{q}^2 > 0$ である状態を開いたチャンネル、 $\mathbf{q}^2 < 0$ である状態を閉じたチャンネルと呼んでいるが、計算では閉じたチャンネルも多く含まれるため、カップルド・チャンネル方程式において波動関数そのものを取り扱うことは好ましくない。そこで、波動関数そのものを取り扱わないで式 2.37 を解く方法が提案されている。

2.5.1 対数微分行列の導入

局所反射行列 (LORE: Local Reflection Matrix) や局所透過行列 (LOTRA: Local Transmission Matrix) は、波動関数の対数微分を用いて定義される量であり、この場合、波動関数の振る舞いが不安定でもその対数微分は安定であることが知られている。まずここでは、波動関数の対数微分行列 (LODE: Logarithmic Derivative Matrix) λ を以下の式で定義する。

$$\lambda = \left[\eta^{-1} \partial_{u,w} \varphi \right] \frac{1}{\varphi} \quad (2.44)$$

この時カップルド・チャンネル方程式 2.37 は以下のようなになる。

$$\partial_{u,w} (\lambda \varphi) = -q^2 \frac{1}{\eta} \varphi \quad (2.45)$$

次に、2.44 の両辺を u で微分する。

$$\lambda' = \frac{\partial \lambda}{\partial u} = \frac{\partial}{\partial u} \left\{ \eta^{-1} \partial_{u,w} \varphi \right\} \varphi^{-1} + \left[\eta^{-1} \partial_{u,w} \varphi \right] \frac{\partial \varphi^{-1}}{\partial u} \quad (2.46)$$

ここで左辺の第一項の $\frac{\partial}{\partial u} \left\{ \eta^{-1} \partial_{u,w} \varphi \right\}$ は以下のように変形される。

$$\begin{aligned} \frac{\partial}{\partial u} \left\{ \eta^{-1} \partial_{u,w} \varphi \right\} &= \left(\frac{\partial}{\partial u} + \zeta \right) \left\{ \eta^{-1} \partial_{u,w} \varphi \right\} - \zeta \left\{ \eta^{-1} \partial_{u,w} \varphi \right\} \\ &= \partial_{u,w} \left\{ \eta^{-1} \partial_{u,w} \varphi \right\} - \zeta \left\{ \eta^{-1} \partial_{u,w} \varphi \right\} \varphi^{-1} \varphi \\ &= -q^2 \eta^{-1} - \zeta \lambda \varphi \end{aligned} \quad (2.47)$$

また式 2.46 第二項の $\frac{\partial \varphi^{-1}}{\partial u}$ は、

$$\frac{\partial \varphi^{-1}}{\partial u} = \varphi^{-1} \frac{\partial \varphi}{\partial u} \varphi^{-1} \quad (2.48)$$

$$\frac{\partial \varphi}{\partial u} = \left(\frac{\partial}{\partial u} + \zeta \right) \varphi - \zeta \varphi = \partial_{u,w} \varphi - \zeta \varphi = \eta \lambda \varphi - \zeta \varphi \quad (2.49)$$

のようになる。式 2.47～式 2.49 を式 2.46 に代入して整理すると λ に関する微分方程式が以下のように得られる。

$$\lambda' = \lambda\zeta - \zeta\lambda - \lambda\eta\lambda - q^2\eta^{-1} \quad (2.50)$$

2.5.2 局所反射行列の導入

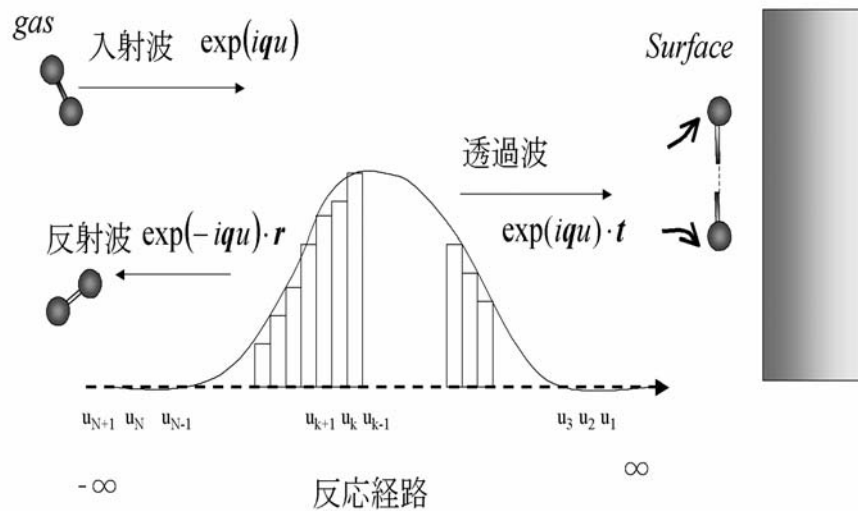


図 2.8: 反応経路に沿った入射波、散乱波、透過波

次に局所反射行列 (LORE): $\rho(u)$ を導入して、式 2.50 を $\rho(u)$ を用いて書き換える。その前に $\rho(u)$ の定義とその物理的意味について触れておく。今、反応経路が直線 (反応経路の曲率が 0) であると仮定し、図 2.8 に示すように右向きに進む入射波を $\exp(iqu)$ 、反射確率を与える反射係数行列を $\mathbf{r}$ とすると領域 $u = -\infty$ における波動関数は、

$$\varphi = \exp(iqu) - \exp(-iqu)\mathbf{r} \quad (2.51)$$

で与えられる。また、透過確率を与える透過係数行列を $\mathbf{t}$ とすると領域 $u = \infty$ における波動関数は、

$$\varphi = \exp(iqu)\mathbf{t} \quad (2.52)$$

で与えられる。さらに、反応経路全領域に渡る波動関数をまとめて定義すると、以下のよう書ける。

$$\varphi = \left[\exp(iqu) - \exp(-iqu)\mathbf{r} \right] \mathbf{t} \quad (2.53)$$

実際、領域 $u = -\infty$ では、すべての波が透過しているので透過係数行列は $t = 1$ となり式 2.53 は式 2.51 を与える。また領域 $u = \infty$ では、反射波は存在せず反射係数行列は $r = 0$ となり式 2.53 は式 2.52 を与える。次に、入射波を 1(すなわち単位行列) に規格化するために、式 2.53 を次のように変形する。

$$\varphi = \left[1 - \exp(-iqu)r \exp(-iqu) \right] \exp(iqu)t \quad (2.54)$$

そして局所反射行列 (LORE): $\rho(u)$ と局所透過行列 (LOTRA): $\tau(u)$ を以下のように定義する。

$$\rho(u) \equiv \exp(-iqu)r \exp(-iqu)$$

$$\tau(u) \equiv \exp(iqu)t$$

すなわち、物理的には LORE と LOTRA は、局所的ポテンシャルにおける反射・透過係数行列を意味している。このとき波動関数とその u に対する微分は、 $\rho(u)$ と $\tau(u)$ を用いて以下のように書かれる。

$$\varphi = \left[1 - \rho(u) \right] \tau(u) \quad (2.55)$$

$$\varphi' = -iq \left[1 + \rho(u) \right] \tau(u) \quad (2.56)$$

これまでの議論は、反応経路が直線である場合を仮定したが式 2.55 の φ と式 2.56 の φ' をそれぞれ $\eta^{-1}\varphi$ と $\eta^{-1}\varphi'$ に置き換えることによって、反応経路が曲がっている場合にも同様に成り立つ。

$$\eta^{-1}\varphi = \left[1 - \rho(u) \right] \tau(u) \quad (2.57)$$

$$\eta^{-1}\varphi' = -iq \left[1 + \rho(u) \right] \tau(u) \quad (2.58)$$

式 2.57 と式 2.58 を LODE の定義式 2.44 に代入することにより、 λ を $\rho(u)$ を用いて表すことができる。

$$\lambda\eta = -iq \frac{1 + \rho(u)}{1 - \rho(u)} \quad (2.59)$$

波動関数の対数微分をとる時、LOTRA: $\tau(u)$ は分母と分子で打ち消しあって消えてしまうため、LOTRA: $\tau(u)$ が満たす微分方程式は別の方法で求める。次に式 2.59 の両辺を u で微分する。

$$\lambda'\eta + \lambda\eta' = -q' \frac{1 + \rho(u)}{1 - \rho(u)} - iq\rho' \frac{1}{1 - \rho(u)} - iq \frac{1 + \rho(u)}{1 - \rho(u)} \rho^{-1} \frac{1}{1 - \rho(u)} \quad (2.60)$$

式 2.60 を式 2.50 に代入して λ をすべて消去すると、LORE: $\rho(u)$ に対する微分方程式が得られる。

$$\rho' = i[q\rho(u) + \rho(u)q] - \frac{1}{2}[1 - \rho(u)]\frac{1}{q}q'[1 + \rho(u)] + \frac{1}{2}[1 + \rho(u)]\eta^{-1}\eta'[1 - \rho(u)] \quad (2.61)$$

式 2.61 を解くにあたっては、ポテンシャルのステップと境界の 2 つに分けて考える。まず、ステップではポテンシャル $\mathbf{q}$ や $\boldsymbol{\eta}$ は一定なので、その微分の項はすべてゼロである。また図 2.7 における区間 I_k 内では行列 $\mathbf{q}$ は一定値 $\mathbf{q}_k$ をとるので、方程式は次のように簡単になる。

$$\boldsymbol{\rho}' = i[\mathbf{q}_k \boldsymbol{\rho}(u) + \boldsymbol{\rho}(u) \mathbf{q}_k] \quad (2.62)$$

行列 $\mathbf{q}_k$ はある正則行列 $\mathbf{p}_k$ を用いて対角行列 $\bar{\mathbf{q}}_k$ に変換される。そのような正則行列 $\mathbf{q}_k$ を見つけてやり、それを用いて $\bar{\boldsymbol{\rho}}_k$ も次のように定義する。

$$\bar{\mathbf{q}}_k = \mathbf{p}_k^{-1} \mathbf{q}_k \mathbf{p}_k \quad (2.63)$$

$$\bar{\boldsymbol{\rho}}_k(u) = \mathbf{p}_k^{-1} \boldsymbol{\rho}_k(u) \mathbf{p}_k \quad (2.64)$$

すると、式 2.61 は次のように書き換えられる。

$$\bar{\boldsymbol{\rho}}_k'(u) = i[\bar{\mathbf{q}}_k \bar{\boldsymbol{\rho}}_k(u) + \bar{\boldsymbol{\rho}}_k(u) \bar{\mathbf{q}}_k] \quad (2.65)$$

考えている区間内で $\bar{\mathbf{q}}_k$ は定数対角行列であるから、この解 $\bar{\boldsymbol{\rho}}_k$ は解析的に求まる。

$$\bar{\boldsymbol{\rho}}_k(u) = \exp[-i\bar{\mathbf{q}}_k(u - u_k)] \bar{\boldsymbol{\rho}}_k^R \exp[-i\bar{\mathbf{q}}_k(u - u_k)] \quad (2.66)$$

$\bar{\boldsymbol{\rho}}_k^R$ は区間 I_k の右端 $u = u_k + 0$ での $\bar{\boldsymbol{\rho}}_k$ の値であり、それは今既知とする。区間 I_k の左端 $u = u_{k+1} - 0$ での $\bar{\boldsymbol{\rho}}$ の値 $\bar{\boldsymbol{\rho}}_k^L$ は、式 2.66 において $u = u_{k+1}$ とおけば得られる。

$$\bar{\boldsymbol{\rho}}_k^L(u) = \exp[-i\bar{\mathbf{q}}_k(u_{k+1} - u_k)] \bar{\boldsymbol{\rho}}_k^R \exp[-i\bar{\mathbf{q}}_k(u_{k+1} - u_k)] \quad (2.67)$$

そして最後に式 2.64 の逆変換をして、区間 I_k の左端 $u = u_{k+1} - 0$ での $\boldsymbol{\rho}$ の値 $\boldsymbol{\rho}_k^L$ が得られる。

$$\boldsymbol{\rho}_k^L(u) = \mathbf{p}_k \bar{\boldsymbol{\rho}}_k^L(u) \mathbf{p}_k^{-1} \quad (2.68)$$

次に、区間 I_k と区間 I_{k+1} との境界 $u = u_{k+1}$ にあるポテンシャルの不連続なステップでの解に対する境界条件を考えてみる。この場合、不連続点の境目 $u = u_{k+1} - 0$ と $u = u_{k+1} + 0$ で波動関数の対数微分が連続であるなら、波動関数は滑らかに接続される。したがって、再び LODE の満たす微分方程式 2.50 に戻って考える。式 2.50 を不連続点を中心とした幅 Δu の区間で積分し、 $\Delta u \rightarrow 0$ の極限をとる。式 2.50 の第三項、第四項は有限の値の量なので、 $\Delta u \rightarrow 0$ の極限ではその積分値はゼロとなる。第一項、第二項にある $\boldsymbol{\zeta}(u)$ は、ポテンシャルの一階微分を含むためにステップのところにピークを持つ δ -関数であるので、 $\Delta u \rightarrow 0$ の極限值でも積分に寄与する。そこで解くべき問題は、次の行列微分方程式となる。

$$\boldsymbol{\lambda}'(u) = \boldsymbol{\lambda}(u) \boldsymbol{\zeta}(u) - \boldsymbol{\zeta}(u) \boldsymbol{\lambda}(u) \quad (2.69)$$

一般に、この解は次の行列微分方程式

$$\mathbf{y}'(u) = -\boldsymbol{\zeta}(u)\mathbf{y}(u) \quad (2.70)$$

の解行列 $\mathbf{X}(u)$ を用いて次のように表せる。

$$\boldsymbol{\lambda}(u) = \mathbf{X}(u)\mathbf{B}\mathbf{X}^{-1}(u) \quad (2.71)$$

ここで $\mathbf{B}$ は定数行列である。今、式 2.41 で定義される行列 $\boldsymbol{\zeta}(u)$ は $f(u) \cdot \mathbf{A}$ (ただし、 $f(u)$ はスカラー関数、 $\mathbf{A}$ は定数行列) という形なので、 $f(u)$ の積分形を $F(u)$ とすると、解行列 $\mathbf{X}(u)$ は

$$\mathbf{X}(u) = \exp\left\{-F(u) \cdot \mathbf{A}\right\} \quad (2.72)$$

と容易に求めることができる。不連続点 $u = u_{k+1}$ の左側 ($u_{k+1} - 0$) と右側 ($u_{k+1} + 0$) での $\boldsymbol{\lambda}(u)$ と $\mathbf{X}(u)$ の値をそれぞれ、 $\boldsymbol{\lambda}_k$ 、 $\boldsymbol{\lambda}_{k+1}$ 、 $\mathbf{X}_k$ 及び $\mathbf{X}_{k+1}$ と書く。 $\boldsymbol{\lambda}_k$ が既知であるとする、式 2.71 により $\mathbf{B}$ を次のように定義すると、

$$\mathbf{B} = \mathbf{X}_k^{-1}\boldsymbol{\lambda}_k\mathbf{X}_k \quad (2.73)$$

$\boldsymbol{\lambda}_{k+1}$ は式 2.71 より次のように表される。

$$\boldsymbol{\lambda}_{k+1} = \mathbf{X}_{k+1}\mathbf{B}\mathbf{X}_{k+1}^{-1} = \mathbf{X}_{k+1}\mathbf{X}_k^{-1}\boldsymbol{\lambda}_k\mathbf{X}_k\mathbf{X}_{k+1}^{-1} \quad (2.74)$$

式 2.72 と式 2.74 より、次のステップでの $\boldsymbol{\lambda}_{k+1}$ が求められる。以上ステップ $u = u_{k+1}$ における不連続な行列 $\boldsymbol{\lambda}$ に対する境界条件をまとめると次のようになる。

$$\boldsymbol{\lambda}_{k+1}^{\text{R}} = \exp\left[\ln \frac{\sigma_k}{\sigma_{k+1}} \mathbf{w} \frac{\partial}{\partial \mathbf{w}}\right] \boldsymbol{\lambda}_k^{\text{L}} \exp\left[-\ln \frac{\sigma_k}{\sigma_{k+1}} \mathbf{w} \frac{\partial}{\partial \mathbf{w}}\right] \quad (2.75)$$

ここで、 $\boldsymbol{\lambda}_k^{\text{L}}$ 、 $\boldsymbol{\lambda}_{k+1}^{\text{R}}$ は区間 I_k の右端と区間 I_{k+1} の左端における $\boldsymbol{\lambda}$ の値であり、 $\sigma_k (= \sigma(u_k))$ 、 $\sigma_{k+1} (= \sigma(u_{k+1}))$ はそれぞれ区間 I_k と I_{k+1} での $\sigma(u)$ の値である。次に、式 2.75 に式 2.59 を代入するとにより、LORE に対する境界条件が得られる。

$$\mathbf{q}_{k+1} \frac{1 + \boldsymbol{\rho}_{k+1}^{\text{R}}}{1 - \boldsymbol{\rho}_{k+1}^{\text{R}}} = \exp\left[\ln \frac{\sigma_k}{\sigma_{k+1}} \mathbf{w} \frac{\partial}{\partial \mathbf{w}}\right] \mathbf{q}_k \frac{1 + \boldsymbol{\rho}_k^{\text{L}}}{1 - \boldsymbol{\rho}_k^{\text{L}}} \exp\left[-\ln \frac{\sigma_k}{\sigma_{k+1}} \mathbf{w} \frac{\partial}{\partial \mathbf{w}}\right] \quad (2.76)$$

ここで、 $\boldsymbol{\rho}_k^{\text{L}}$ 、 $\boldsymbol{\rho}_{k+1}^{\text{R}}$ は区間 I_k の右端と区間 I_{k+1} の左端における LORE の値であり、式 2.76 を $\boldsymbol{\rho}_{k+1}^{\text{R}}$ について解くと、LORE に対する最終的な境界条件式が求まる。

$$\boldsymbol{\rho}_{k+1}^{\text{R}} = \frac{1}{\left[\hat{\mathbf{d}} + \mathbf{d} + \boldsymbol{\rho}_k^{\text{L}}(\hat{\mathbf{d}} - \mathbf{d})\right]} \times \left[(\hat{\mathbf{d}} - \mathbf{d}) + \boldsymbol{\rho}_k^{\text{L}}(\hat{\mathbf{d}} + \mathbf{d})\right] \quad (2.77)$$

このとき、 $\mathbf{d}$ と $\hat{\mathbf{d}}$ はそれぞれ次の式で与えられる。

$$\mathbf{d} = \frac{1}{\mathbf{q}_k} \exp \left[\ln \frac{\sigma_k}{\sigma_{k+1}} \mathbf{w} \frac{\partial}{\partial \mathbf{w}} \right] \mathbf{q}_{k+1} \approx \frac{1}{\mathbf{q}_k} \left[1 + \ln \frac{\sigma_k}{\sigma_{k+1}} \mathbf{w} \frac{\partial}{\partial \mathbf{w}} \right] \mathbf{q}_{k+1} \quad (2.78)$$

$$\hat{\mathbf{d}} = \frac{1}{\boldsymbol{\eta}_k} \exp \left[\ln \frac{\sigma_k}{\sigma_{k+1}} \mathbf{w} \frac{\partial}{\partial \mathbf{w}} \right] \boldsymbol{\eta}_{k+1} \approx \frac{1}{\boldsymbol{\eta}_k} \left[1 + \ln \frac{\sigma_k}{\sigma_{k+1}} \mathbf{w} \frac{\partial}{\partial \mathbf{w}} \right] \boldsymbol{\eta}_{k+1} \quad (2.79)$$

式 2.78 と式 2.79 の二番目の等号は、区間の幅を細かく取れば $\ln(\sigma_{k-1}/\sigma_k)$ が十分小さくなるのでよく成り立ち、しかも行列 $\mathbf{w} \frac{\partial}{\partial \mathbf{w}}$ の対角化を避けられるのでこの形を用いる。区間 I_k の左端での $\boldsymbol{\rho}_k^L$ がすでに決定しているとする、式 2.77 より次の区間 I_{k+1} の右端での LORE の値 $\boldsymbol{\rho}_{k+1}^R$ が求まる。こうして、次の区間 I_{k+1} の $\boldsymbol{\rho}_{k+1}^R$ が分かれば、式 2.66 より区間 I_{k+1} の右端の $\boldsymbol{\rho}_{k+1}^L$ がわかる。以下この手順を繰り返せば、全反応経路 u に渡って $\boldsymbol{\rho}(u)$ を決定することができる。このとき、初期の $\boldsymbol{\rho}(u)$ をどのように与えるかであるがこれは、入射波とは反対方向の漸近領域において反射確率が 0 である、という条件 $\boldsymbol{\rho}(u_1) = 0$ で与える。すなわち、図 2.8 において入射波は $u = -\infty$ から右向きに入射するので、初期条件 $\boldsymbol{\rho}(u_1) = 0$ は $u = +\infty$ の領域で与えられる (すなわち $\boldsymbol{\rho}(+\infty) = 0$)。そして、 $u = +\infty$ から順に式 2.66、2.77 を用いることにより、右から左に向かって $\boldsymbol{\rho}(u)$ を決定していく。そして、 $u = -\infty$ の領域における $\boldsymbol{\rho}(-\infty)$ が求める解、すなわち与えられたポテンシャルに対する系の反射係数行列 $\mathbf{r}$ となっている。

2.5.3 局所透過逆行列の導入

以上のようにして、それぞれの始状態 $i = (\nu', j', m'_j, m', n')$ から終状態 $f = (\nu, j, m_j, m, n)$ への反射確率を与える反射行列 $\mathbf{R}$ が求まる。透過確率に関しては、反射行列 $\mathbf{R}$ と透過行列 $\mathbf{T}$ のユニタリー性を利用して、終状態 f について和をとった時の透過確率が求められる。

$$\sum_f |R_{f,i}|^2 + \sum_f |T_{f,i}|^2 = 1 \quad (2.80)$$

ここで、 $R_{f,i}$ と $T_{f,i}$ はそれぞれ反射行列 $\mathbf{R}$ 、透過行列 $\mathbf{T}$ の行列要素を表している。したがって、それぞれの終状態における透過確率は求まらないが、それぞれの始状態に対する透過確率は反射行列 $\mathbf{R}$ から得られる。しかしながら、水素分子の表面からの会合脱離反応や、水素原子による表面吸着水素のはぎとり反応を扱うときなどは、それぞれの終状態に関する透過確率が必要になる。そこで、透過行列 $\mathbf{T}$ を直接求める方法を以下に説明する。

まず、図 2.7 におけるポテンシャルのステップの領域について考える。この領域における波動関数は、LORE: $\boldsymbol{\rho}(u)$ と LOTRA: $\boldsymbol{\tau}(u)$ を用いて式 2.55 と式 2.56 で与えられている。式

2.55 と式 2.56 を $\rho(u)$ と $\tau(u)$ について解くと以下のように表される。

$$\tau(u) = \left[i\mathbf{q}^{-1}\boldsymbol{\varphi}'(u) + \boldsymbol{\varphi}(u) \right] / 2 \quad (2.81)$$

$$\rho(u) = \left[i\mathbf{q}^{-1}\boldsymbol{\varphi}'(u) - \boldsymbol{\varphi}(u) \right] / \left[i\mathbf{q}^{-1}\boldsymbol{\varphi}'(u) + \boldsymbol{\varphi}(u) \right] \quad (2.82)$$

これら 2 式の両辺を u で微分すると、 $\rho(u)$ と $\tau(u)$ に関する微分方程式が得られる。

$$\tau'(u) = -i\mathbf{q}\tau(u) - \frac{1}{2\mathbf{q}}\mathbf{q}'(1 + \rho(u))\tau(u) \quad (2.83)$$

$$\rho'(u) = i(\mathbf{q}\rho(u) + \rho(u)\mathbf{q}) - \frac{1}{2}(1 - \rho(u))\frac{1}{\mathbf{q}(u)}\mathbf{q}'(1 + \rho(u)) \quad (2.84)$$

ここで式 2.84 はすでに解いているので、式 2.83 のみ考える。初期条件として、入射波が存在する漸近領域 (図 2.7 では $u = -\infty$) において透過確率が 1 である、すなわち $\tau(-\infty) = 1$ という条件で式 2.83 を解く。これは、LOTRA: $\tau(u)$ が図 2.7 の $u = -\infty$ から $u = \infty$ に向かって伝播されながら計算されていくことを示しており、LORE: $\rho(u)$ の求める方向とは逆である。したがって、数値計算の上では $\rho(u)$ と $\tau(u)$ は同時に求めることはできず、まずすべての領域に渡って $\rho(u)$ を求め、そのあと逆向きに $\tau(u)$ を求めていく手順をとる必要がある。このままでも原理上は $\tau(u)$ を計算できるが、実際には各反応経路 u で $\rho(u)$ を残しておく必要があり、これは数値計算においてメモリー不足等の問題をしばしば引き起こしあまり好ましくない。そこで、以下のように局所透過逆行列 (INTRA:Inverse Local Transmission Matrix): $\mathbf{t}(u)$ を導入して、一度に反射係数行列 $\mathbf{r}$ と透過係数行列 $\mathbf{t}$ が求まるように工夫する。

$$\mathbf{t}(u) = \mathbf{t} / \tau(u) \quad (2.85)$$

このとき、式 2.83 は以下のように書き換えられる。

$$\mathbf{t}'(u) = -i\mathbf{t}(u)\mathbf{q} - \frac{\mathbf{t}(u)}{2}\mathbf{q}'(1 + \rho(u)) \quad (2.86)$$

式 2.86 は初期条件 $\mathbf{t}(\infty) = 1$ のもとで解かれるので、 $\rho(u)$ と初期条件を与える領域が一致し、 $\rho(u)$ と $\mathbf{t}(u)$ が同時に得られる。そして $\tau(-\infty) = 1$ であるので、 $u = -\infty$ の領域において $\mathbf{t}(-\infty)$ は透過係数行列 $\mathbf{t}$ を与える。式 2.86 においてポテンシャルのステップの領域では、 $\mathbf{q}' = 0$ となるから解くべき行列微分方程式は次のように簡単になる。

$$\mathbf{t}'(u) = -i\mathbf{t}(u)\mathbf{q} \quad (2.87)$$

いま、図 2.7 における区間 I_k の領域で式 2.87 の解を求めることを考える。式 2.64 と同様に正則行列 $\mathbf{p}_k$ を用いて $\mathbf{t}(u)$ を $\bar{\mathbf{t}}_k$ に変換する。

$$\bar{\mathbf{t}}_k(u) = \mathbf{p}_k^{-1}\mathbf{t}_k(u)\mathbf{p}_k \quad (2.88)$$

すると、式 2.87 は次のように書き換えられる。

$$\bar{\mathbf{t}}'_k(u) = -i\bar{\mathbf{t}}_k(u)\bar{\mathbf{q}}_k \quad (2.89)$$

そして式 2.89 の解は以下のように求まる。

$$\bar{\mathbf{t}}_k(u) = \bar{\mathbf{t}}_k^R \exp[-i\bar{\mathbf{q}}_k(u - u_k)] \quad (2.90)$$

$\bar{\mathbf{t}}_k^R$ は区間 I_k の右端 $u = u_k + 0$ での $\bar{\mathbf{t}}_k$ の値であり、それは今既知とする。区間 I_k の左端 $u = u_{k+1} - 0$ での $\bar{\mathbf{t}}$ の値 $\bar{\mathbf{t}}_k^L$ は、式 2.66 において $u = u_{k+1}$ とおけば得られる。

$$\bar{\mathbf{t}}(u)_k^L = \bar{\mathbf{t}}_k^R \exp[-i\bar{\mathbf{q}}_k(u_{k+1} - u_k)] \quad (2.91)$$

そして最後に式 2.88 の逆変換をして、区間 I_k の左端 $u = u_{k+1} - 0$ での $\mathbf{t}$ の値 $\mathbf{t}_k^L$ が得られる。

$$\mathbf{t}_k^L(u) = \mathbf{p}_k \bar{\mathbf{t}}_k^L(u) \mathbf{p}_k^{-1} \quad (2.92)$$

次にステップの境界で、 $\mathbf{t}(u)$ が満たす条件を求める。まず LODE が満たす境界条件式 2.75 に LODE の定義式 2.44 を代入する。

$$\left[\eta_{k+1}^{-1} \partial_{u,w} \varphi_{k+1}^R \right] \frac{1}{\varphi_{k+1}^R} = \exp \left[\ln \frac{\sigma_k}{\sigma_{k+1}} \mathbf{w} \frac{\partial}{\partial \mathbf{w}} \right] \left[\eta_k^{-1} \partial_{u,w} \varphi_k^L \right] \frac{1}{\varphi_k^L} \exp \left[-\ln \frac{\sigma_k}{\sigma_{k+1}} \mathbf{w} \frac{\partial}{\partial \mathbf{w}} \right] \quad (2.93)$$

ここで、 φ_k^L 、 φ_{k+1}^R はそれぞれ図 2.7 における区間 I_k の左端と区間 I_{k+1} の右端における波動関数の値である。式 2.93 で左辺と右辺の分子と分母をそれぞれ比較すると、波動関数の境界条件が以下のように得られる。

$$\varphi_{k+1}^R = \exp \left[\ln \frac{\sigma_k}{\sigma_{k+1}} \mathbf{w} \frac{\partial}{\partial \mathbf{w}} \right] \varphi_k^L \quad (2.94)$$

$$\eta_{k+1}^{-1} \varphi_{k+1}^R = \exp \left[\ln \frac{\sigma_k}{\sigma_{k+1}} \mathbf{w} \frac{\partial}{\partial \mathbf{w}} \right] \eta_k^{-1} \varphi_k^L \quad (2.95)$$

この波動関数の境界条件式に、ポテンシャルが一定でないときの波動関数を $\rho(u)$ と $\mathbf{t}(u)$ を用いて表現した式、

$$\eta^{-1} \varphi = (1 - \rho(u)) \frac{\mathbf{t}}{\mathbf{t}(u)} \quad (2.96)$$

$$\eta^{-1} \varphi' = -i\mathbf{q}(1 + \rho(u)) \frac{\mathbf{t}}{\mathbf{t}(u)} \quad (2.97)$$

を代入すると、 $\rho(u)$ と $\mathbf{t}(u)$ に対する境界条件式が得られる。

$$\eta_{k+1} (1 - \rho_{k+1}^R) \frac{1}{\mathbf{t}_{k+1}^R} = \exp \left[\ln \frac{\sigma_k}{\sigma_{k+1}} \mathbf{w} \frac{\partial}{\partial \mathbf{w}} \right] \eta_k (1 - \rho_k^L) \frac{1}{\mathbf{t}_k^L} \quad (2.98)$$

$$q_{k+1}(1 + \rho_{k+1}^R) \frac{1}{t_{k+1}^R} = \exp \left[\ln \frac{\sigma_k}{\sigma_{k+1}} w \frac{\partial}{\partial w} \right] q_k(1 + \rho_k^L) \frac{1}{t_k^L} \quad (2.99)$$

ここで、 t_k^L 、 t_{k+1}^R はそれぞれ区間 I_k の左端と区間 I_{k+1} の右端における INTRA: $t(u)$ の値である。ここで、式 2.98 と式 2.99 の両辺の和をとり、 t_{k+1}^R について解くと INTRA: $t(u)$ に関する境界条件式が求まる。

$$t_{k+1}^R = \frac{1}{2} t_k^L \left[(\hat{d} + d) + (d - \hat{d}) \rho_{k+1}^R \right] \quad (2.100)$$

以上で $t(u)$ を伝播させるために必要な条件式がすべて求まった。式 2.100 から明らかなように、次のステップの $t(u)$ を求めるには、次のステップでの $\rho(u)$ が求まっている必要がある。そこで、反応経路全領域における $\rho(u)$ と $t(u)$ の求め方を以下にまとめて示す。

- i. 区間幅が 0.05[Å] 程度になるように反応経路を N 等分し $u_1, u_2, \dots, u_N, u_{N+1}$ を求める。
- ii. u_1 におけるポテンシャル行列 q_1^2 、対角化行列 p_1 と p_1^{-1} 、ヤコビ行列 η_1 を求める。
- iii. 初期条件 $\rho_1^R=0$ 、 $t_1^R=1$ から、ステップの右端の LORE と INTRA を設定する。
- iv. 式 2.64、式 2.88 を用いて q_1^2 、 ρ_1^R 、 t_1^R を $\bar{q}_1$ 、 $\bar{\rho}_1^R$ 、 $\bar{t}_1^R$ に変換する。
- v. 式 2.67、式 2.91 を用いて $\bar{\rho}_1^R$ 、 $\bar{t}_1^R$ をステップの左端まで伝播させ、 $\bar{\rho}_1^L$ 、 $\bar{t}_1^L$ を求める。
- vi. 式 2.68、式 2.92 を用いて $\bar{\rho}_1^L$ 、 $\bar{t}_1^L$ を ρ_1^L 、 t_1^L に変換する。
- vii. q_2 、 η_2 、 σ_2 を求め、 q_1^{-1} 、 η_1^{-1} 、 σ_1 とあわせて、 d_1 、 $\hat{d}_1$ を求める。
- viii. 式 2.77 を用いて ρ_1^L 、 d_1 、 $\hat{d}_1$ から、次のステップ右端の LORE : ρ_2^R を求める。
- ix. 式 2.100 を用いて t_1^L 、 d_1 、 $\hat{d}_1$ 、 ρ_2^R から、次のステップ右端の INTRA : t_2^R を求める。
- x. 手順 4 から 9 までを繰り返し、 u_{N+1} における LORE : ρ_{N+1}^R と INTRA : t_{N+1}^R を求める。

以上の操作により漸近領域 $u = u_{N+1}$ での散乱係数行列 $r = \rho_{N+1}^R$ と透過係数行列 $t = t_{N+1}^R$ が求まる。しかしながらこれら r と t はユニタリー性を満たしていないので、実際の散乱確率、透過確率を表していない。これは、式 2.53 で表される波動関数が規格化されていないことが原因である。そこで、確率の流れの保存則を用いて波動関数を規格化し、実際の反射確率、透過確率を与える反射行列 R と透過行列 t を求める必要がある。一般に、シュレディンガー方程式から、反応経路 u に沿った確率の流れの密度 j は以下のように与えられる。

$$j = \frac{i\hbar}{2\mu} \left\{ \frac{\partial \varphi^*}{\partial u} \varphi - \varphi^* \frac{\partial \varphi}{\partial u} \right\} \quad (2.101)$$

今、反応経路の両端のステップ ($u = u_1$ と $u = u_{N+1}$) における式 2.101 の保存則を考える。図 2.8 に示すように、入射波が反応経路の左端から右向きに入射すると考えると、区間 I_{N+1} における波動関数は、入射波と反射波を用いて $\varphi_{N+1} = \exp(iq_{N+1}u) - \exp(-iq_{N+1}u)r$ で与えられる。また、反応経路の右端、区間 I_1 における波動関数は、透過波を用いて $\varphi_1 = t \exp(iq_1u)$ で与えられる。そして、反応経路の両端で確率の流れの密度は保存されるので以下の式が

成り立つ。

$$\frac{i\hbar}{2\mu} \left\{ \frac{\partial \varphi_{N+1}^*}{\partial u} \varphi_{N+1} - \varphi_{N+1}^* \frac{\partial \varphi_{N+1}}{\partial u} \right\} = \frac{i\hbar}{2\mu} \left\{ \frac{\partial \varphi_1^*}{\partial u} \varphi_1 - \varphi_1^* \frac{\partial \varphi_1}{\partial u} \right\} \quad (2.102)$$

式 2.102 の両辺に波動関数を代入し計算すると以下の式が得られる。

$$\sigma_{N+1} \mathbf{q}_{N+1} - \mathbf{r}^* \sigma_{N+1} \mathbf{q}_{N+1} \mathbf{r} = \mathbf{t}^* \sigma_1 \mathbf{q}_1 \mathbf{t} \quad (2.103)$$

式 2.103 の両辺に両側から、 $1/\sqrt{\sigma_{N+1} \mathbf{q}_{N+1}}$ を掛け、整理すると次のようになる。

$$1 = \frac{1}{\sqrt{\mathbf{q}_{N+1}}} \mathbf{r}^* \sqrt{\mathbf{q}_{N+1}} \cdot \sqrt{\mathbf{q}_{N+1}} \mathbf{r} \frac{1}{\sqrt{\mathbf{q}_{N+1}}} + \frac{1}{\sqrt{\sigma_{N+1} \mathbf{q}_{N+1}}} \mathbf{t}^* \sqrt{\sigma_1 \mathbf{q}_1} \cdot \sqrt{\sigma_1 \mathbf{q}_1} \mathbf{t} \frac{1}{\sqrt{\sigma_{N+1} \mathbf{q}_{N+1}}} \quad (2.104)$$

ここで、反射行列 $\mathbf{R}$ と透過行列 $\mathbf{T}$ を、

$$\mathbf{R} = \sqrt{\mathbf{q}_{N+1}} \mathbf{r} \frac{1}{\sqrt{\mathbf{q}_{N+1}}}, \quad \mathbf{T} = \sqrt{\sigma_1 \mathbf{q}_1} \mathbf{t} \frac{1}{\sqrt{\sigma_{N+1} \mathbf{q}_{N+1}}} \quad (2.105)$$

とすると、これらの式が規格化条件式であり、更にユニタリー性を表す式、

$$\mathbf{R}^* \mathbf{R} + \mathbf{T}^* \mathbf{T} = 1, \quad |\mathbf{R}|^2 + |\mathbf{T}|^2 = 1, \quad \sum_f |R_{f,i}|^2 + \sum_f |T_{f,i}|^2 = 1 \quad (2.106)$$

が得られる。したがって最終的に始状態 $i = (\nu', j', m'_j, m', n')$ から終状態 $f = (\nu, j, m_j, m, n)$ へ遷移する散乱確率 $P_R^{i \rightarrow f}$ ならびに透過確率 $P_T^{i \rightarrow f}$ は、以下の式で与えられる。

$$P_R^{i \rightarrow f} = |R_{f,i}|^2 \quad (2.107)$$

$$P_T^{i \rightarrow f} = |T_{f,i}|^2 \quad (2.108)$$

2.6 波動関数の計算

全領域に渡る全波動関数の展開係数 $\varphi(u)$ は、各反応経路における LORE: $\rho(u)$ や INTRA: $\mathbf{t}(u)$ を用いて計算することができる。

$$\varphi(u) = \eta(1 - \rho(u)) \frac{\mathbf{t}}{\mathbf{t}(u)} \quad (2.109)$$

ここで $\mathbf{t}(u)$ の逆行列を計算する必要があるが、 $\mathbf{t}(u)$ の逆行列は数値的に非常に不安定で直接計算することができない。したがって、 $\mathbf{t}(u)$ を定義する前の LOTRA: $\tau(u)$ を用いて波動関数を計算する。すなわち、

$$\varphi(u) = \eta(1 - \rho(u)) \tau(u) \quad (2.110)$$

を用いる。このとき、前述の通り $\rho(u)$ と $\tau(u)$ は同時には求めることができないので、まず $\rho(u)$ を求めて次に $\tau(u)$ を求めるという手順をとる。つまり、まず $u = \infty$ から $u = -\infty$

に向かって初期条件 $\rho = 0$ で $\rho(u)$ を伝播させる。このとき各反応経路における $\rho(u)$ をメモリーに残しておく必要がある。そして次に $u = -\infty$ から $u = \infty$ に向かって初期条件 $\tau = 1$ で $\tau(u)$ を伝播させていく。このとき、 $\tau(u)$ の伝播条件は以下のように与えられる。

$$\tau_{k-1}^R = \frac{1}{2} \exp(i\mathbf{q}_{k-1}\Delta u) \left[(\hat{\mathbf{d}} + \mathbf{d}) + (\mathbf{d} - \hat{\mathbf{d}})\rho_k^R \right] \tau_k^R \quad (2.111)$$

ここで $\tau(u)$ も同様にメモリーに残しておく。そして、メモリーに残した各反応経路における $\rho(u)$ と $\tau(u)$ を式 2.110 に代入し波動関数の係数行列 $\varphi(u)$ を得る。ここで、係数行列 $\varphi(u)$ の行列要素を $\varphi_{f,i}(u)$ 、 $u = s$ とおくと、全波動関数 $\tilde{\Psi}(s, v, \theta, \phi, X, Y)$ は、水素分子の各自由度の固有関数による線形結合により、以下のように与えられる。

$$\tilde{\Psi}(s, v, X, Y, \theta, \phi) = \sum_f \varphi_{f,i}(s) \beta_\nu(s, v) Y_j^{m_j}(\theta, \phi) \exp[-iG(mX + nY)]/r \quad (2.112)$$

図 4.10 に式 2.112 で表される波動関数を表示しており、第 4 章 4 節では波動関数の空間分布から水素分子の回折の同位体効果について詳細に議論している。

2.7 結言

以上これまで、反応経路座標への変換、PES の計算やフィッティング、カップルド・チャンネル方程式の導出、数値的に安定な解を得るための手法、そして波動関数の計算など、本研究で用いた計算上の方法論を詳細に説明した。水素－表面反応の解析では、PES の正確性とダイナミクス計算の正確性の両方が要求されるため、大規模な数値計算となる。ダイナミクス計算では、その計算の正確性が式 2.106 にあるようなユニタリー性を用いてチェックできる。本研究では、ユニタリー性は 4 桁程度の精度が得られている。これ以上の精度が得られなかったのは数値計算における桁落ち等の影響であるが、ダイナミクスを議論するうえでは十分な精度が得られていると考えている。

また、水素分子の並進、回転、振動の運動状態を表す量子数の最大値をそれぞれ、 $m_{\max}$ 、 $n_{\max}$ 、 $j_{\max}$ 、 $\nu_{\max}$ とおく。このとき、計算を実行するうえでの量子状態の総数 (全チャンネル数) N_{ch} は、

$$N_{\text{ch}} \approx \frac{1}{4} (2m_{\max} + 1)(2n_{\max} + 1)j_{\max}(2j_{\max} + 1)\nu_{\max} \quad (2.113)$$

で与えられる。ここで $\frac{1}{4}$ 倍しているのは、水素分子は同種核分子なので、回転対称性があり j と m_j の奇数と偶数の状態は互いにカップルしない (ここでは、水素原子の核スピンの変化は考えていない) ためである。よって、 j 偶数と m_j 偶数、 j 偶数と m_j 奇数、 j 奇数と m_j 偶数、 j 奇数と m_j 奇数、の 4 つの場合に分けて計算を行うことができる。本研究では系の全エネルギーが 0.4[eV] 程度までの計算を行っている。このとき計算の収束性を満た

すために、各量子数の最大値は、 $m_{\max} = 5$ 、 $n_{\max} = 5$ 、 $j_{\max} = 6$ 、 $\nu_{\max} = 2$ としている。よって、1回の計算で考慮する全チャンネル数は $N_{\text{ch}} = 4719$ となり、4719行 4719列の行列微分方程式を取り扱うことになる。この計算の収束性は各量子数の最大値が $m_{\max} = 6$ 、 $n_{\max} = 6$ 、 $j_{\max} = 6$ 、 $\nu_{\max} = 2$ での計算を行い、計算結果が変化しないことで確認している。これ以上の全エネルギーで計算しようとする、ますます多くのチャンネル数を計算に考慮する必要がある。現在のところ、7000チャンネル以上の計算は手持ちの計算機の能力の限界を超えているため行うことができない。しかしながら、最近、カップルド・チャンネル計算でチャンネル数を減らす工夫、例えば、表面の対称性と水素分子の回転対称性を組み合わせることさらに計算を分割する方法や[94]、波動関数を展開するとき量子軌道にそって基底関数をシフトすることによりチャンネル数を減らす方法[96, 97]、などが提案されている。今後、これらの手法を取り入れることにより、より多くの自由度で、より高いエネルギー状態での水素-表面反応を扱えるようになる必要がある。

第3章 水素－表面反応における振動・回転結合効果

3.1 緒言

飛来する水素と固体表面との反応ダイナミクス (吸着・脱離・散乱など) に関する研究は、表面近傍で起こる化学反応のプロトタイプとして盛んに研究されている[25–31, 37–39, 98]。そして、反応確率の並進エネルギー依存性、角度依存性、振動状態依存性、回転状態依存性、表面温度依存性などが実験・理論両面から明らかにされており、水素分子の個々の自由度 (並進・振動・回転) が果たす役割が明確にされている。しかしながら、実際の反応では、各々の自由度は独立ではなく互いに影響しあい、各々の自由度の競合によって全体の反応ダイナミクスが決定されている。したがって、個々の自由度の効果を知るだけでは、反応メカニズムを解明することはできず、各々の自由度間のエネルギー的結合 (カップリング) 効果を明らかにしなければならない。そういう立場に立つと、水素分子の場合においても我々は、振動・回転、並進_{平行}・振動、並進_{平行}・回転、並進_{平行}・並進_{垂直}、……、など実に多くの自由度間のカップリングを理解しなければならない。ここで、並進_{平行}とは水素分子の表面平行方向の並進運動を、並進_{垂直}とは水素分子の表面垂直方向の並進運動を表している。したがって、水素－表面反応のメカニズムを微視的立場から解明するためには、これらの各々の自由度間のカップリングを1つ1つ解析し、反応への影響を理解していく地道な研究が必要になってくる。

近年、Michelsen 等により、水素－表面反応において、水素分子の振動と回転のカップリングを示していると思われる実験結果[59, 99] が報告されている。以下にその詳細について説明する。図 3.1(a) は Michelsen 等によって行われた、表面温度 925K の Cu(111) から会合脱離してくる D₂ 分子の振動状態別回転分布を、脱離分子のいろいろな並進エネルギーで和をとって対数プロットした結果である。また、直線で表される分布は、脱離分子が表面温度 925K の熱平衡分布 (ボルツマン分布) をしていると仮定したときの分布である。まず、 $\nu = 0$ の回転分布は熱平衡分布から大きくずれており、脱離分子の回転温度 T_R は一定ではない。ここで回転温度 T_R とは、脱離分子が持つ回転エネルギーを温度で換算したものであり式 3.4 で定義される。しかし、 $\nu = 1$ や $\nu = 2$ で脱離してくる分子の回転分布を

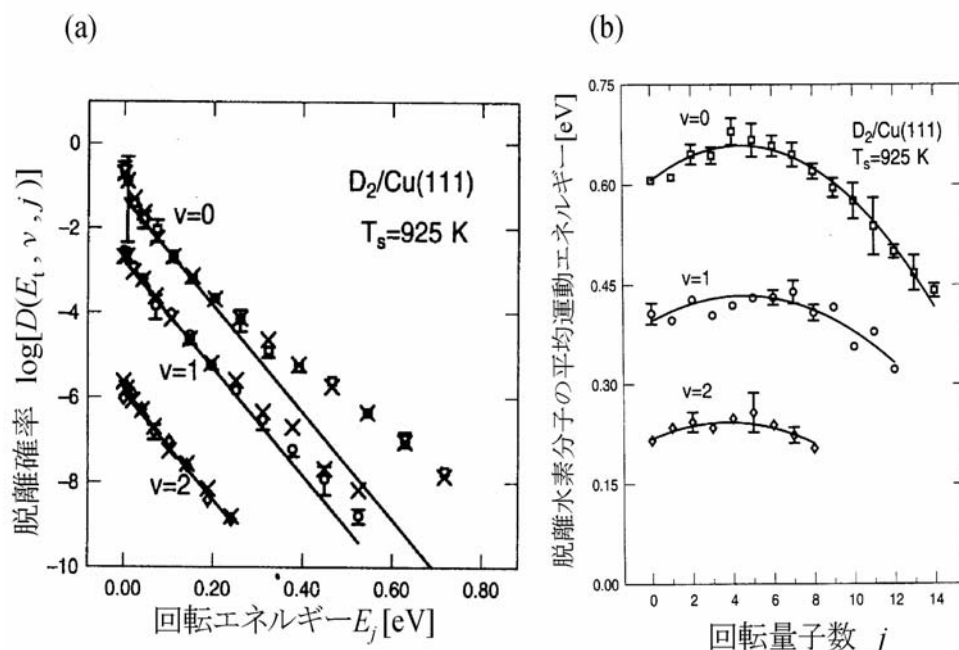


図 3.1: $D_2/Cu(111)$ における脱離の実験結果[59]。(a) 脱離分子の振動回転分布。直線は表面温度 $T_s = 925$ [K] でのボルツマン分布を表す。(b) 脱離分子の並進エネルギーの平均値

みると、高い振動状態にある分子の回転分布ほど表面温度の熱平衡分布からのずれが小さくなる傾向にある。これは、脱離における振動と回転のカップリングによって、振動の自由度が回転分布に影響を及ぼしているためと考えられるが、そのメカニズムは良く分かっていない。また、図 3.1(b) は同じ実験において、脱離分子の並進エネルギーの平均値を振動、回転状態別に求めたものである。ある振動・回転状態で脱離してきた分子の並進エネルギーは、分子がその並進エネルギー程度の活性化障壁を越えてきたと考え、それは分子が解離吸着において乗り越えるべき活性化障壁と見なすことができる。図 3.1(b) において、 $v=0$ で活性化障壁は回転量子数によって大きく変わる。しかし、振動状態が高くなるに連れて、活性化障壁は小さくなり (これは振動補助吸着 (VAS) 効果により、振動エネルギーが活性化障壁を下げているからである)、回転量子数依存性も小さくなっていく。この傾向は、図 3.1(a) の脱離における振動状態別回転分布において、振動状態が高くなるに連れて熱平衡分布からのずれが小さくなる傾向と良く一致しており、なにか 1 つの要因がこのような振舞いを決定づけていると思われる。本章では、これら Michelsen 等の実験結果や Hodgson 等の実験結果 ($Cu(111)$ で散乱する水素分子のエネルギー分布) を取り上げ、水素－表面反応における振動・回転結合効果について、理論的な立場から解析する。

3.2 解離吸着過程における振動・回転結合効果

まず水素分子の Cu(111) への解離吸着過程に着目して、水素分子の振動・回転結合効果について解析する。また、ここでは振動・回転結合効果に着目するため、水素分子の表面平行方向の並進運動を凍結し、表面垂直方向の並進運動のみを考える。

3.2.1 吸着確率の回転量子数依存性

図 3.2 は水素分子の Cu(111) への解離吸着確率 $S(E_t, \nu, j)$ を各入射分子の並進エネルギー (E_t)、振動状態を表す量子数 (ν)、回転状態を表す量子数 (j) の関数として求めた結果である。また、 j は水素分子の角運動量ベクトル $\mathbf{j}$ の大きさを示している。ここでの吸着確率 $S(E_t, \nu, j)$ は、分子の角運動量の表面垂直成分 m_j について平均を取ったものであり、次式で与えられる。

$$S(E_t, \nu, j) = \sum_{m_j=-j}^j \frac{S_{m_j}(E_t, \nu, j)}{(2j+1)} \quad (3.1)$$

ここで、 $S_{m_j}(E_t, \nu, j)$ は、分子の角運動量ベクトル $\mathbf{j}$ の表面垂直成分 m_j (回転軸の向き) も分別して計算した吸着確率である。そして、図 3.2(a) は $\nu = 0$ 、図 3.2(b) は $\nu = 1$ 、図 3.2(c) は $\nu = 2$ の結果である。また、各振動状態で異なる並進エネルギー領域の結果が示されており、 $\nu = 0$ で $E_t = 0.57\text{eV} \sim 0.71\text{eV}$ 、 $\nu = 1$ で $E_t = 0.57\text{eV} \sim 0.71\text{eV}$ 、 $\nu = 2$ で $E_t = 0.57\text{eV} \sim 0.71\text{eV}$ である。このエネルギー領域は、実験で得られた振動状態 $\nu = 0$ 、 $\nu = 1$ 、 $\nu = 2$ で入射する分子の活性化障壁の最小値と最大値のエネルギー領域と一致している。このエネルギー領域が、振動状態が高くなるに連れて小さくなっているのは、VAS 効果によって振動エネルギーが活性化障壁を効果的に下げているためである。図 3.2 から明らかなように、各振動状態において吸着確率は非単調な j 依存性を示している。すなわち、比較的 j の小さなところでは、吸着確率は j の減少関数となっており、ステアリング効果が見られる。また、比較的 j の大きなところでは、吸着確率は j の増加関数となっており、R-T エネルギー移動効果が見られる。よって、この結果から回転運動に起因する 2 つの効果 (ステアリングと R-T エネルギー移動) は、振動運動を考慮しても有効であるといえる。

しかし、ここで注目したいのは、入射分子の振動状態が高くなるに連れて、吸着確率の回転量子数 j 依存性が小さくなっていることである。すなわち、 $\nu = 1$ や $\nu = 2$ など振動励起状態においても非単調な j 依存性が見えているが、その程度は振動基底状態 $\nu = 0$ と比べて小さい。この傾向が意味するところは、振動状態が高くなるに連れて解離吸着の活性化障壁の高さが j に依存しなくなっているということである。

ではなぜ、解離吸着の活性化障壁は振動状態が高いほど回転量子数に依存しなくなるの

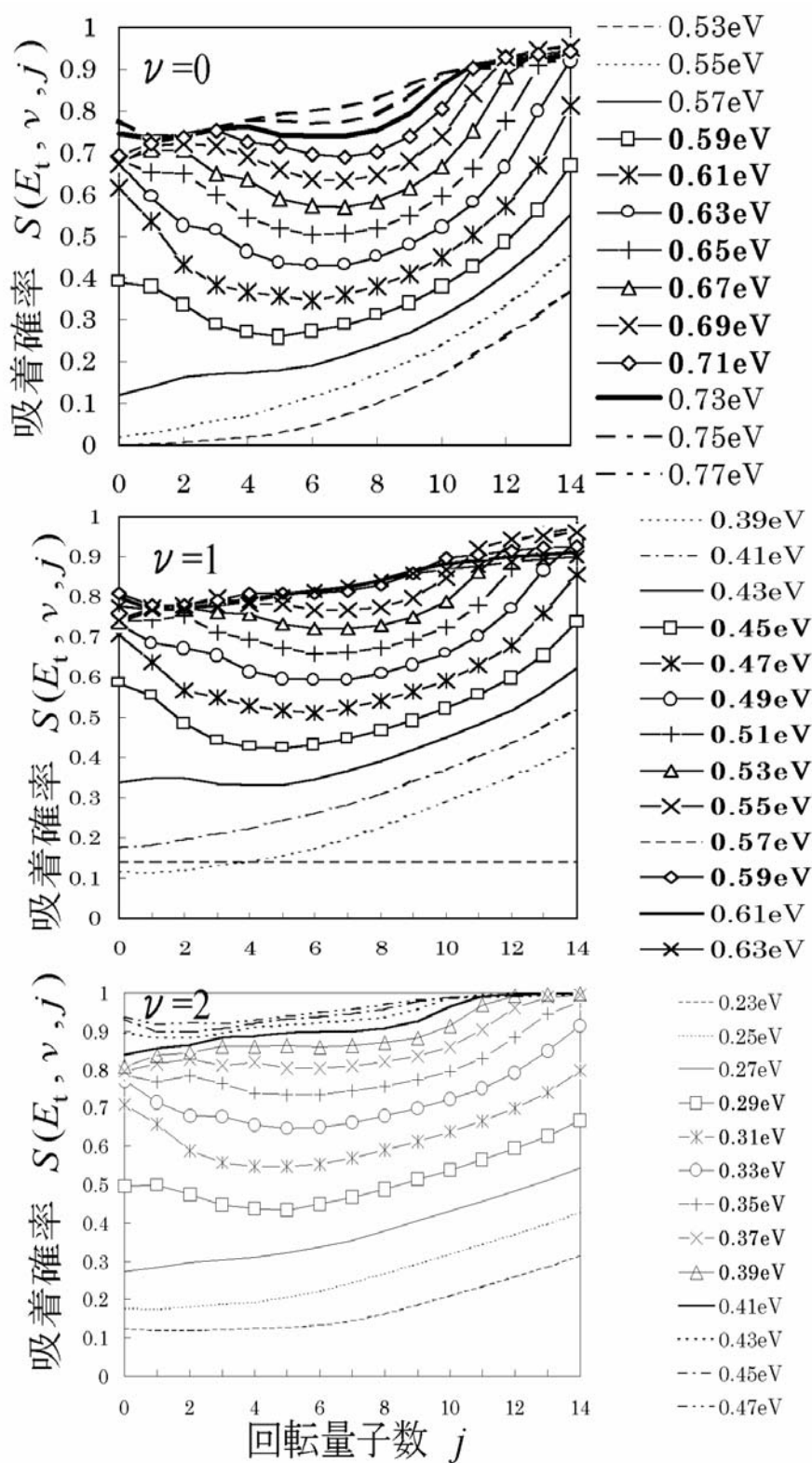


図 3.2: 吸着確率の回転量子数依存性 [(a) $\nu = 0$, (b) $\nu = 1$, (c) $\nu = 2$]: 計算結果[81] $D_2/Cu(111)$

であろうか。その原因を解明するためには、更に分子の角運動量ベクトルの表面垂直成分 m_j (分子の回転軸の方向を表す) で分解した吸着確率を調べる必要がある。

3.2.2 吸着確率の分子回転軸配向依存性

図 3.3 は、分子の角運動量ベクトル $\mathbf{j}$ の表面垂直成分 m_j で分解した吸着確率を、入射分子の並進エネルギー E_t の関数として、各振動状態 [(a) $\nu = 0$ 、(b) $\nu = 1$ 、(c) $\nu = 2$] 別に示している。また、回転量子数は $j=6$ を選んでいる。図 1.4(b) で示したように、分子の角運動量ベクトル $\mathbf{j}$ の表面垂直成分 m_j は一般に分子の回転軸の方向を表しており、 $m_j = 0$ のときは回転軸が表面に平行な車輪型の回転を、また $|m_j| = j (= 6)$ のときは回転軸が表面に対して垂直なヘリコプター型の回転を表している (図 1.4(b) 参照)。ヘリコプター型回転分子 ($|m_j| = j (= 6)$) では分子の配向は常に表面に対して平行 ($\theta = 90^\circ$) なので、解離吸着の活性化障壁は最も低くなる。一方、車輪型回転分子 ($m_j = 0$) では表面に対していろいろな配向をとるので、一般に活性化障壁は高くなる。このことは図 3.3 より明らかで、どの振動状態においても $m_j = 0$ の吸着は $|m_j| = j (= 6)$ の吸着よりも高い並進エネルギー領域で始まっており、それだけ車輪型回転分子 ($m = 0$) は吸着しにくいことがわかる。また、図 3.3 を見ると、振動状態が高くなるに連れて全体的に低い並進エネルギー領域で吸着が始まっているが、これは振動補助吸着 (VAS: Vibrationally Assisted Sticking) 効果によるものである。また、解離吸着確率の入射並進エネルギー依存性は、単純な増加関数ではなく、一部ステップ状になっている。これは、入射並進エネルギーの増加に伴い、新たな内部状態 (振動・回転) のエネルギー準位に励起が可能になり、その状態への共鳴遷移が起こるからである。共鳴遷移が起こる入射並進エネルギーでは、入射エネルギーが内部状態の励起に使われるため、解離吸着確率は入射並進エネルギーの増加関数とはならない。実際の実験では、分子線がある程度のエネルギー幅を持ち、入射分子が単一の並進エネルギーを持たないので、このような振る舞いは見られないと考えている。

図 3.3 を各振動状態で見比べると、吸着確率の磁気量子数 m_j 依存性は振動状態が高くなるに連れて小さくなっていることがわかる。この結果は、振動状態が高いほど車輪型回転分子と、ヘリコプター型回転分子の活性化障壁の違いが小さくなることを意味している。この現象は、振動状態が高い分子ほど効果的にみられるので、分子の振動と回転のカップリング効果が影響していると考えられる。そこで、分子の振動と回転のカップリング効果について考察するため、振動エネルギーが解離吸着の活性化障壁を越えるのにどれくらい使われたかを分子の角運動量ベクトルの表面垂直成分 m_j 別に調べた。ここでは、解離吸

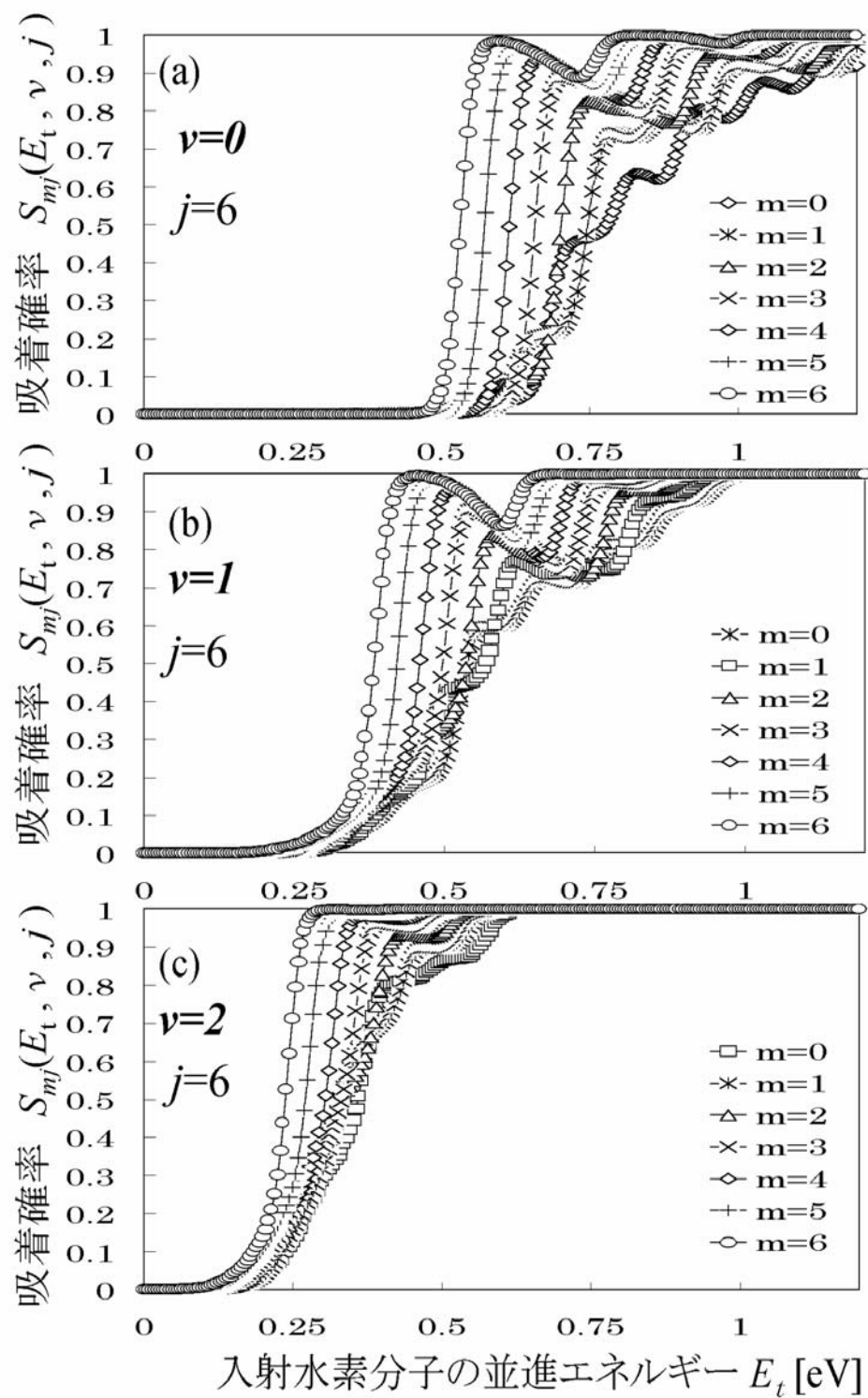


図 3.3: 吸着確率の角運動量の表面垂直成分 m_j 依存性 [(a) $\nu = 0$, (b) $\nu = 1$, (c) $\nu = 2$] : 計算結果[81] $D_2/Cu(111)$

着における振動エネルギーの有効性を次のような式で定義した。

$$E_{\text{sh}}(m_j) = E_0(\nu = 0, j, m_j) - E_0(\nu = 2, j, m_j) \quad (3.2)$$

ここで、 $E_0(\nu, j, m_j)$ は内部状態 ν 、 j 、 m_j で入射する分子の吸着確率の並進エネルギーしきい値 (吸着確率が初めて値を持つときの並進エネルギー) を表している。そして、 $E_{\text{sh}}(m_j)$ は $\nu = 0$ と $\nu = 2$ の分子のしきい値の差をとったものである。VAS 効果が有効なほど $\nu = 2$ の分子の吸着確率のしきい値 $E_0(\nu = 2, j, m_j)$ は小さくなり、 $\nu = 0$ の分子のしきい値 $E_0(\nu = 0, j, m_j)$ との差は大きくなる。そのため、その差 $E_{\text{sh}}(m_j)$ は解離吸着における振動エネルギー (VAS 効果) の有効性を表しているといえる。図 3.4 に式 3.2 を $j = 1$ と $j = 6$

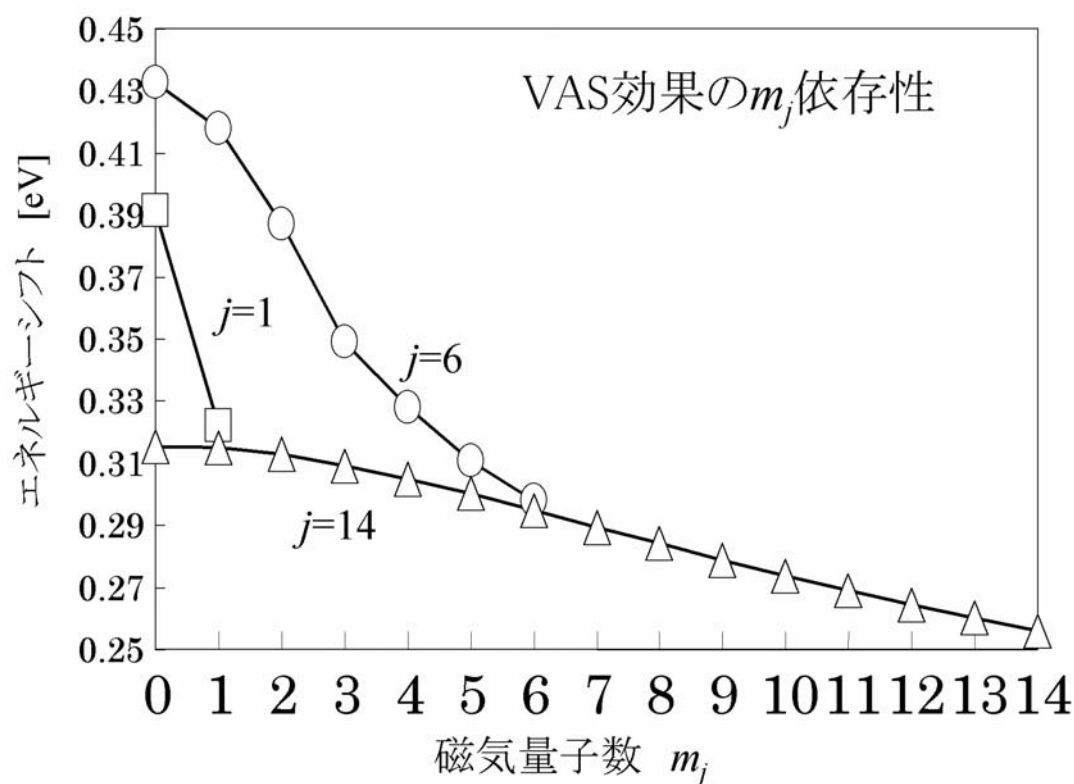


図 3.4: 解離吸着における VAS 効果の有効性：計算結果[81] $\text{D}_2/\text{Cu}(111)$

と $j = 14$ に対して計算した結果を示す。この図から明らかなように、どの j においてもヘリコプター型 ($|m_j| = j$) の回転分子より車輪型 ($m_j = 0$) の回転分子の方が、VAS 効果は有効であるといえる。したがって、VAS 効果だけで考えると解離吸着するときは、車輪型の回転分子の方がヘリコプター型の回転分子より振動エネルギーをたくさんもらえて有利であるといえる。しかし、この有利、不利の関係は、活性化障壁の高さで考えると逆で、ヘリコプター型の回転分子の方が活性化障壁が低くて、車輪型の回転分子より解離吸着に有

利であるといえる (図 1.2 と図 1.3 参照)。そのため、振動励起状態にある分子では、車輪型回転分子とヘリコプター型回転分子の間の活性化障壁の相違を VAS 効果が打ち消すことになり、吸着確率の m_j 依存性が小さくなっていると考えられる。もちろん、振動基底状態にある分子は VAS 効果がないので、 m_j による活性化障壁の相違だけが顕著に現れ、吸着確率の m_j 依存性が大きくなっていると考えられる。

以上のことは、図 3.2 で見られる結果を説明していることになる。なぜなら、振動励起状態にある分子では、活性化障壁の分子配向 (θ) 依存性が VAS 効果で打ち消されているので、どの配向をとってもあまり活性化障壁に差はないといえる。よって、振動励起分子はより低い活性化障壁を求めてステアリングする必要はなくなり、 j が比較的小さなところでの j の増加に伴う吸着確率の減少が緩やかになる。このため、図 3.2 のように、振動状態が高くなるに連れて吸着確率の j 依存性が小さくなると考えられる。

3.2.3 振動・回転結合効果のメカニズム

分子の回転軸方向によって VAS 効果の有効性が異なる原因として、次の 2 つが挙げられる。1 つは、本研究で新たに取り入れた反応経路曲率の分子配向 (θ) 依存性の影響である。式 2.19 が示すように、 $\theta = 0^\circ$ のときの反応経路曲率は $\theta = 90^\circ$ の反応経路曲率よりも大きい。よって、 $\theta = 0^\circ$ では反応経路の湾曲部分を通過するときの並進エネルギーと振動エネルギーのカップリングが強くなり、大きな VAS 効果が期待できる。ヘリコプター型の回転分子では分子の配向は常に $\theta = 90^\circ$ なので、反応経路は緩やかで VAS 効果もそれほど強くない。しかし、車輪型回転分子ではいろいろな分子配向が混ざるため、 $\theta = 90^\circ$ のときよりは大きな VAS 効果が得られるのである。それでは、ハミルトニアンの中に、反応経路曲率の分子配向依存性を取り入れないで計算を行うと、図 3.4 の結果はどうなるであろうか。図 3.5 に反応経路曲率を $\theta = 90^\circ$ で固定して、式 3.2 の計算を行った結果を示す。この結果から明らかなように、反応経路の曲率に配向依存性を取り入れたことによって、車輪型回転分子 ($m = 0$) の VAS 効果の有効性が、反応経路の曲率を $\theta = 90^\circ$ の値で固定した場合よりも大きくなっていることが分かる。しかし、図 3.5 を見ると、曲率の配向依存性を考えなくても、車輪型回転分子の VAS 効果はヘリコプター型回転分子より大きくなっており、他にも原因があると考えられる。

もう 1 つの要因は、ヘリコプター型回転分子と車輪型回転分子の活性化障壁の違いにある。すなわち、ヘリコプター型回転分子では、その分子配向が常に表面に平行であるため、活性化障壁は最も低く解離吸着しやすい。よって解離吸着するために、それほど多くの振動エネルギーを必要とせず、VAS 効果も小さいといえる。逆に車輪型回転分子はいろいろな配

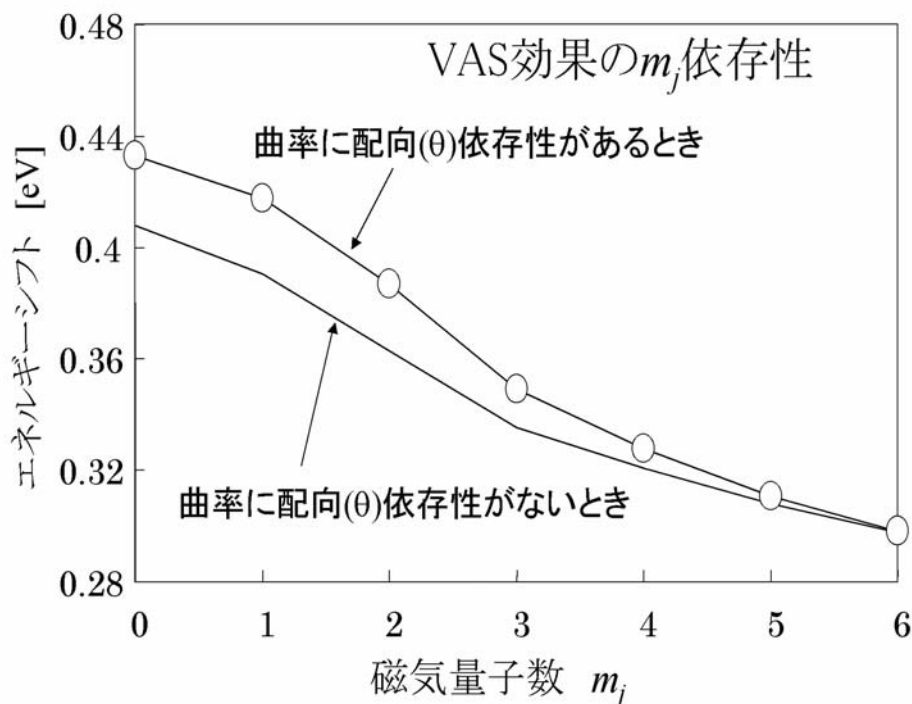


図 3.5: 解離吸着における VAS 効果の有効性 (反応経路曲率に配向依存性がある場合とない場合の比較) : 計算結果 $D_2/Cu(111)$

向をとるため活性化障壁は高くなり、解離吸着しにくい。よって、解離吸着したときの VAS 効果は大きいと考えられる。例えば、並進エネルギー 0.4eV で $Cu(111)$ へ入射する振動状態 $\nu = 2$ [$E_\nu \sim 0.74\text{eV}$] の D_2 分子があるとする。この分子が車輪型回転をしているときは、活性化障壁は 1.0eV 程度なので、その障壁を越えるためには、振動エネルギー $E_{\nu=2} \sim 0.74\text{eV}$ のうち、0.6eV (90%) 程度が使われる。しかし、分子がヘリコプター型の回転をしている場合、活性化障壁は 0.6eV 程度なので、それを越えるには振動エネルギー $E_{\nu=2} \sim 0.74\text{eV}$ のうち必要なのは 0.2eV (30%) 程度となる。今、VAS 効果の有効性を、吸着確率の並進エネルギーしきい値の差で定義しているので、このように活性化障壁以上の振動エネルギーは図 3.5 には反映されない。すなわち、車輪型回転分子はヘリコプター型回転分子と比べて、活性化障壁が高く、それだけ VAS 効果の有効性も大きいといえる。

3.3 会合脱離過程における振動・回転結合効果

一般に水素分子の $Cu(111)$ 上での解離吸着過程と会合脱離過程の間には、詳細釣り合いの原理[100, 101] が成立しており、これらの反応ダイナミクスは同じ反応経路上で起こって

いると考えられる。したがって、どちらか一方の過程におけるダイナミクスを理解すれば、それに付随してもう一方の過程におけるダイナミクスを類推することができる。そこでこれまで述べてきた解離吸着における結果を用いて、会合脱離における振動・回転結合効果を解明する。解離吸着過程と会合脱離過程の微視的な可逆性とユニタリー性そしてエネルギー保存則より、表面温度 T_S における熱平衡状態において、吸着確率と脱離確率の間には次のような関係式が成立している[100]。

$$D(E_t, \nu, j) \propto S(E_t, \nu, j) \exp \left[\frac{-(E_t + E_\nu + E_j)}{k_B T_S} \right] \quad (3.3)$$

よって、吸着確率の E_t, ν, j に対する依存性は、そのまま脱離確率 $D(E_t, \nu, j)$ に反映される。実験結果との比較を行うため、式 3.3 を並進エネルギー E_t で積分して、Cu(111)[表面温度： T_S] から脱離する水素分子の、振動状態別回転分布 $P(\nu, j)$ を求めた。図 3.6 にその対数表示を示す。

この図から明らかなように、振動基底状態にある脱離分子の回転分布は、表面温度 $T_S = 925\text{K}$ の熱平衡分布から大きくずれているが、振動状態が高くなるに連れてそのずれが小さくなり、熱平衡分布に近くなっていく。すなわち、実験結果で見られる傾向を計算によって再現できたといえる。この原因は、式 3.3 において吸着確率 $S(E_t, \nu, j)$ に着目することで理解できる。式 3.3 を次のような、回転温度 T_R のボルツマン分布で表す。

$$S(E_t, \nu, j) \exp \left[\frac{-(E_t + E_\nu + E_j)}{k_B T_S} \right] \equiv \exp \left[\frac{-(E_t + E_\nu + E_j)}{k_B T_R} \right] \quad (3.4)$$

$\nu = 0$ の分子では、図 3.2(a) が示すように吸着確率 $S(E_t, \nu, j)$ は j に関して一定ではなく、非単調な j 依存性を示すので、式 3.4 における T_R も、 j によって変化する[101]。しかし、振動状態が高くなるに連れて、吸着確率 $S(E_t, \nu, j)$ はあまり j に依存しなくなり、一定値に近づいていく[図 3.2(b)、(c)]。したがって、振動状態が高くなるに連れて、式 3.4 の T_R も j に依存しなくなり、 $T_R = T_S$ すなわち、表面温度 $T_S = 925\text{K}$ の熱平衡分布に近づいていく。

3.4 非弾性散乱過程における振動・回転結合効果

ここでは、水素分子の Cu(111) 上での非弾性散乱過程を取り上げる。ここでの非弾性散乱とは、表面フォノンや電子系の励起を伴う散乱[102]ではなく、分子の内部自由度の変化を伴う散乱を意味している。水素分子は Cu(111) 上で吸着せずにただ跳ね返る場合でも、内部状態の変化を伴う場合(非弾性散乱)がある[31, 103–106]。なぜなら、 H_2/Cu 系の PES は活性化障壁が反応経路の湾曲部分かまたはそれよりも表面側にあるので、解離しないとしても、表面に接近した分子の結合長 r はかなり伸びている。そのため表面付近では分子の振動エネルギー一定数や回転エネルギー一定数が気相中の時よりも小さくなり(振動エネル

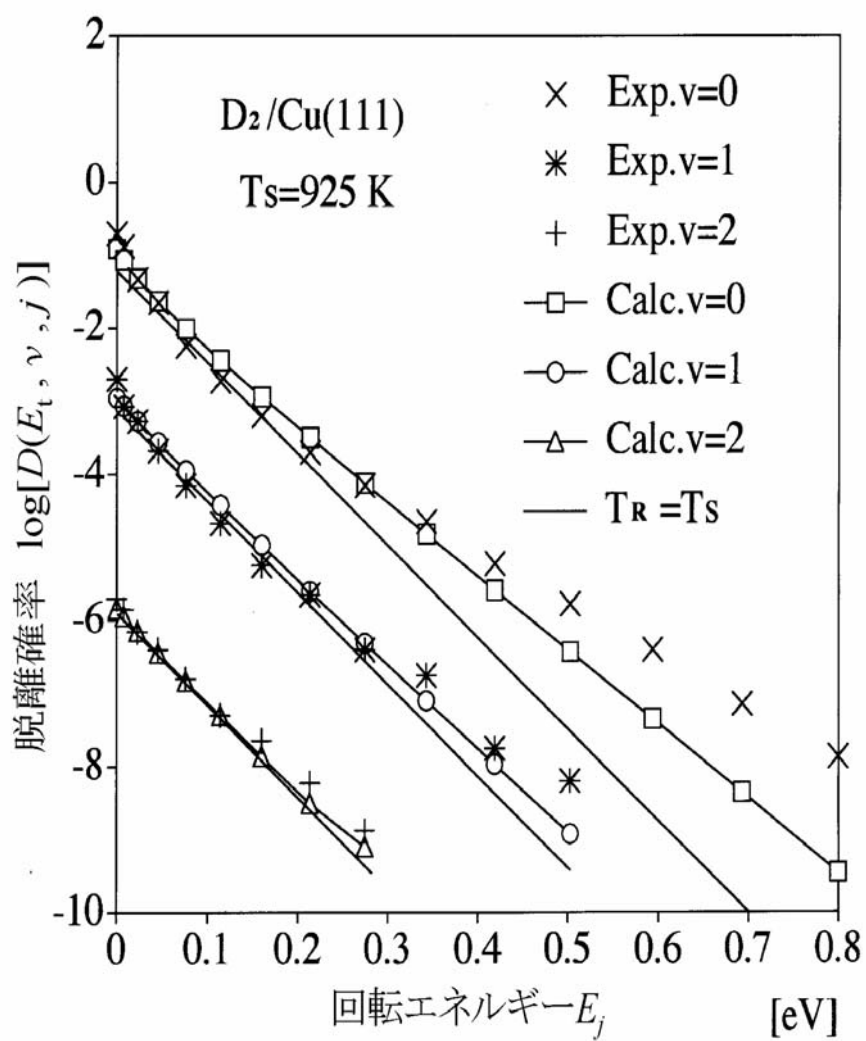


図 3.6: 脱離分子の振動状態別回転分布：計算結果[81] と実験結果[59] の比較 $D_2/Cu(111)$

ギ一定数については図 2.5 参照)、振動状態や回転状態間の遷移が起こりやすくなる。よって、水素分子の Cu(111) 上での散乱では、分子の振動励起、振動緩和、回転励起、回転緩和など、さまざまな非弾性散乱過程が見られている。

3.4.1 振動状態別回転励起確率

本研究[107]では、これまであまり議論されていない、非弾性散乱過程における分子の振動運動と回転運動の関係を調べる。まず、水素分子が Cu(111) 上で散乱するときの回転励起確率 ($j=0$ から $j=2$) を、振動状態 $\nu=0$ と $\nu=1$ の分子に対して、入射分子の並進エネルギーの関数として求めた。その結果を図 3.7 に示す。ここでは、回転状態は変化するが振動状態は変化しない散乱を考えているので、入射してから散乱されるまでの間、分子の振動状態は常に一定である。図 3.7 から明らかなように、入射分子の並進エネルギーが小さい領域と大きい領域で、回転励起確率の振る舞いは大きく異なる。まず、並進エネルギーが小さい領域に着目すると、 $j=0$ から $j=2$ への回転励起確率は $\nu=0$ と $\nu=1$ の分子ともに並進エネルギーの増加関数となっている。よって、このエネルギー領域では、並進エネルギーが有効的に回転励起に使われているといえる。また、興味深いことに、回転励起確率の増加の割合は分子の振動状態によって異なり、 $\nu=0$ の分子よりも $\nu=1$ の分子の方が大きくなっている。すなわち、このエネルギー領域では、回転励起は振動状態が高いほど起こりやすいといえる。ではなぜ、振動状態が高いほど、回転励起確率は大きくなるのであろうか。先ほど述べたように、今は分子の振動状態が変化しない散乱を考えているので、一般的に考えると振動エネルギーは回転励起に使えないはずである。しかし実際は、分子の結合長が表面付近で伸びることが原因で、分子の振動エネルギーは散乱時(遷移状態)にかなり減少している。そのため散乱時に分子が持つ回転励起に有効なエネルギーは分子の振動状態によって異なっているのである。図 3.8 は、振動数の減少と散乱時(反応経路の遷移状態)での回転励起に有効なエネルギーの関係を $\nu=0$ と $\nu=1$ の分子について模式的に表したものである。横軸は反応経路で、その反応経路に沿った振動数の変化と PES が描かれている。ここで、 ω_{gas} は気相中での分子の振動数、 ω_{trans} は散乱時の分子の振動数、 $\Delta\omega$ はその差 $\omega_{\text{gas}} - \omega_{\text{trans}}$ である。この図から明らかなように遷移状態で分子が持つ回転励起に有効なエネルギーは分子の振動状態によって異なる。 $\nu=0$ の分子は始め $\frac{1}{2}\hbar\omega_{\text{gas}}$ の振動エネルギーを持っており、それが散乱時に $\frac{1}{2}\hbar\omega_{\text{trans}}$ になるので、その差 $\frac{1}{2}\hbar\Delta\omega$ が回転励起に有効なエネルギーとなる。しかし、 $\nu=1$ の分子では始め $\frac{3}{2}\hbar\omega_{\text{gas}}$ の振動エネルギーで、それが散乱時に $\frac{3}{2}\hbar\omega_{\text{trans}}$ になるので、その差 $\frac{3}{2}\hbar\Delta\omega$ が回転励起に有効なエネルギーとなる。よって、散乱の遷移状態では $\nu=1$ の分子の方が $\nu=0$ の分子のより、 $\hbar\Delta\omega$ だけ大きなエネルギーを持つことになり、それだけ回転励起が起こりやすくなっていたのである。

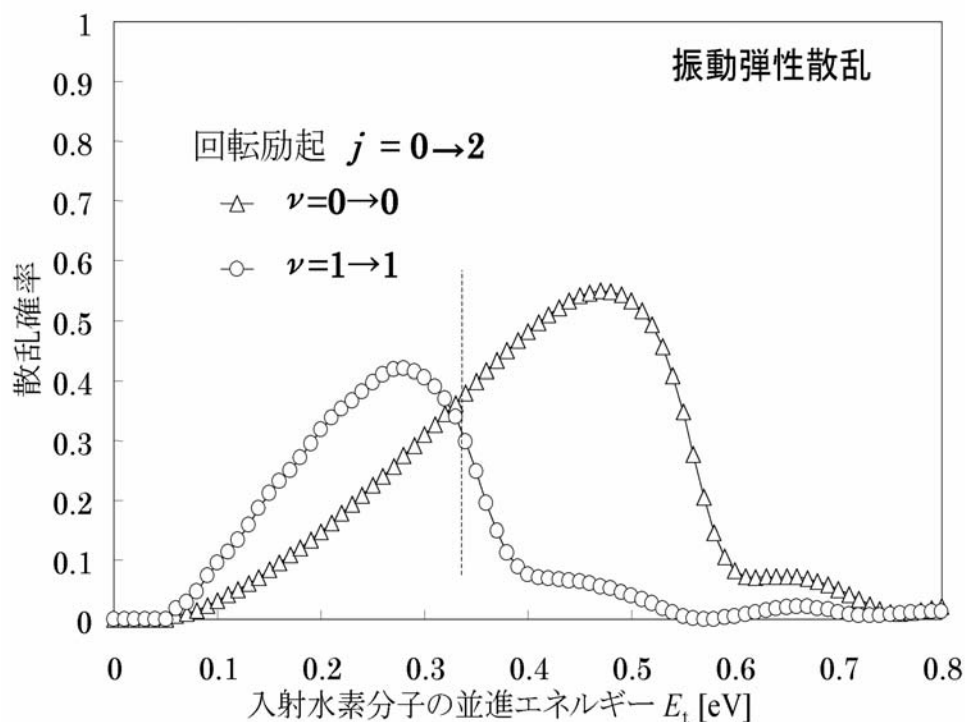


図 3.7: 回転励起確率 ($j = 0 \rightarrow 2$) の振動状態依存性: 計算結果 $\text{H}_2/\text{Cu}(111)$

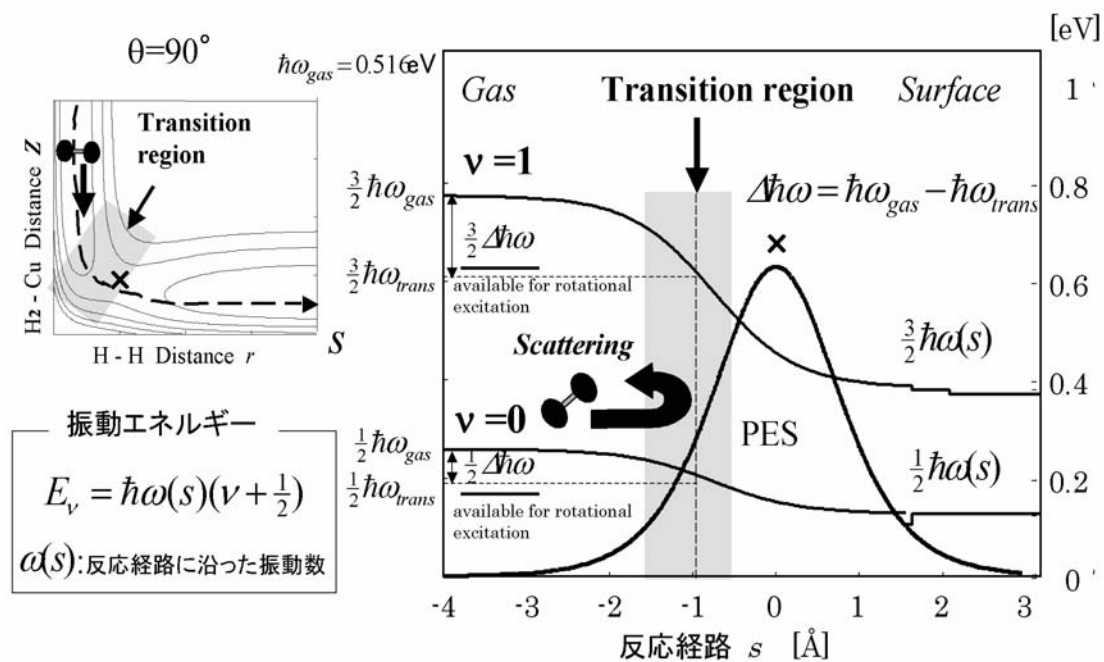


図 3.8: 反応経路に沿った PES と振動数の変化: 計算結果[107] $\text{H}_2/\text{Cu}(111)$

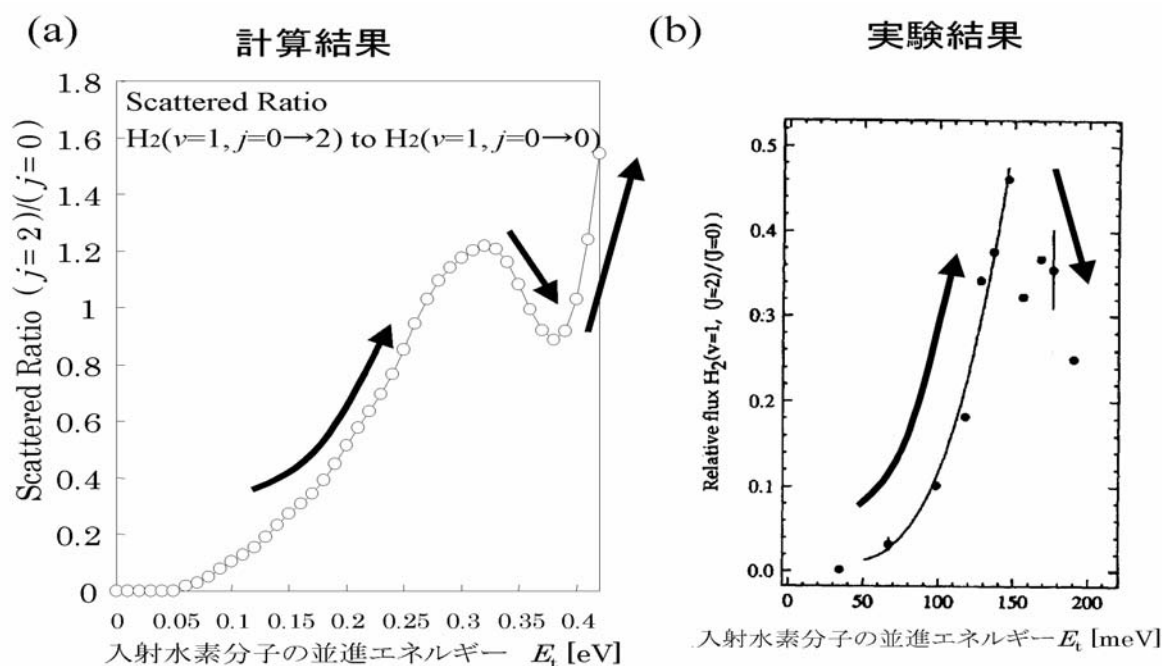


図 3.9: H₂ 分子が回転励起 ($j = 0 \rightarrow 2$) される確率と回転励起されない確率 ($j = 0 \rightarrow 0$) の比 ($\nu = 1$): (a) 計算結果[107] と (b) 実験結果[31] の比較 H₂/Cu(111)

もちろん、表面で散乱されて気相中へ戻る分子の振動数は、再び ω_{gas} に戻り、それに伴って振動エネルギーも増加する。しかしこのエネルギーが、回転励起状態を脱励起して供給される確率は小さい。なぜなら、回転状態の変化は、主に分子の配向 θ 依存性が最も顕著な時、すなわち分子が活性化障壁付近で散乱される瞬間に生じるので、散乱されて気相中に戻る分子のようにあまり PES の配向依存性を感じない時は回転の状態変化は起こりにくいからである。したがって、分子の振動数が、再び気相中の振動数 ω_{gas} に戻るときのエネルギーは、ほぼ分子の並進エネルギーから供給される。

以上の結果は、分子のダイナミクスが、反応の前後でのエネルギー状態で決定されるのではなく、反応の遷移状態での反応経路に沿った方向のエネルギー(この場合、回転励起に有効なエネルギー)で決まるということの典型的な例であるといえる。

次に、図 3.7 で入射分子の並進エネルギーが大きな領域について考察する。このエネルギー領域では、回転励起確率は並進エネルギーの減少関数となっており、並進エネルギーが回転励起を妨げている。これは、入射分子の大きな並進エネルギーのために吸着が起こり始めて、散乱される確率が減少し、回転の励起確率も減少したためと考えられる。また、 $\nu = 1$ の分子の方が、 $\nu = 0$ の分子より小さい並進エネルギーで減少に転じているが、これは、 $\nu = 1$ の分子の活性化障壁が VAS 効果により下げられ、より小さい並進エネルギーか

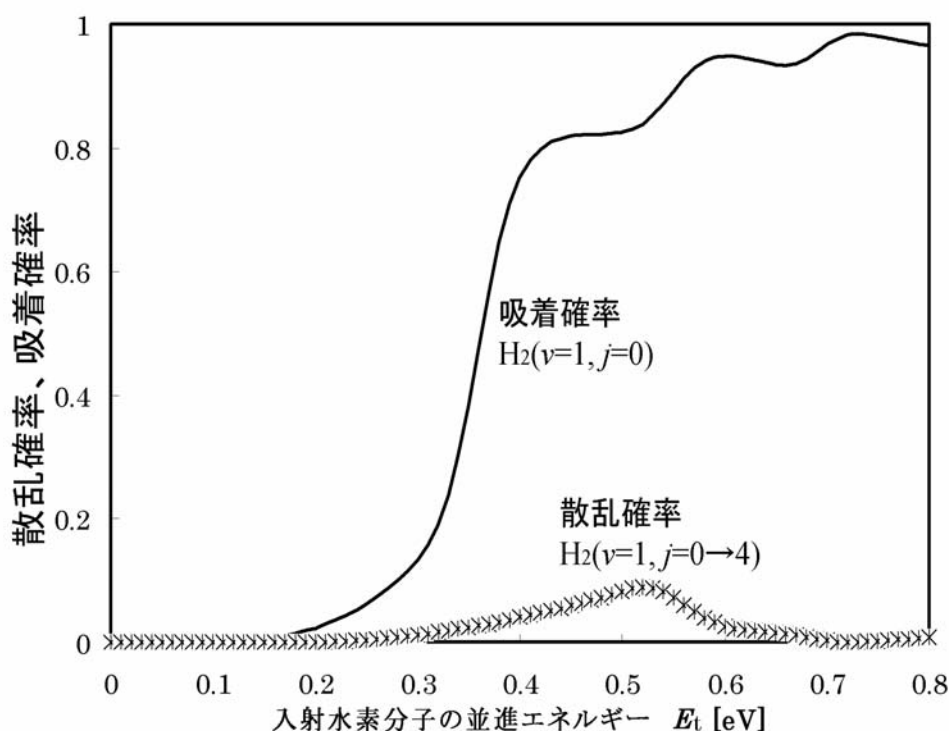


図 3.10: 回転励起確率 ($j = 0 - 4$) と吸着確率 ($\nu = 1, j = 0$): 計算結果[107] $\text{H}_2/\text{Cu}(111)$

ら吸着が始まるからである。

3.4.2 実験結果との比較

図 3.9 に、 $\text{Cu}(111)$ で散乱された $\nu = 1$ の H_2 分子が回転励起 ($j = 0 \rightarrow 2$) される確率と回転励起されない確率 ($j = 0 \rightarrow 0$) の比 $[P_{j=0 \rightarrow 2}^{\nu=1}/P_{j=0 \rightarrow 0}^{\nu=1}]$ を並進エネルギー E_t の関数としてプロットした。(a) が計算結果で (b) が Hodgson 等[31] の実験結果である。図 3.9 から明らかなように $P_{j=0 \rightarrow 2}^{\nu=1}/P_{j=0 \rightarrow 0}^{\nu=1}$ は、始め並進エネルギー E_t の増加関数であるが、 $E_t = 0.3\text{eV}$ 付近で急激に減少に転じる。そして、この傾向は実験結果と定性的に一致している。この $E_t = 0.3\text{eV}$ 付近の急激な減少は、図 3.7 における $j = 0 \rightarrow 2$ 回転励起確率の減少に対応しており、その並進エネルギー付近で VAS 効果によって $\nu = 1$ の分子の解離吸着が始まっていることを意味している。

ここで、計算結果の並進エネルギー $E_t = 0.4\text{eV} \sim 0.5\text{eV}$ の領域に着目すると、一旦減少した回転励起の割合 $P_{j=1}^{\nu=1}/P_{j=0}^{\nu=1}$ が再び増加していることが見て取れる。実験では、このような高い並進エネルギーまでの測定結果がないので実験との対応は現段階では確認できないが、この回転励起の割合の再増加は必ず起こるのではないかと考えている。なぜなら、

この回転励起の割合 $P_{j=0 \rightarrow 2}^{\nu=1}/P_{j=0 \rightarrow 0}^{\nu=1}$ が再び増加する原因は、図 3.10 に見られるように、並進エネルギー $E_t = 0.4\text{eV} \sim 0.5\text{eV}$ の領域で、回転励起 $j = 0 \rightarrow 4$ が比較的大きな確率で起こり始めていることにあって考えられるからである。すなわち、 $E_t = 0.4\text{eV} \sim 0.5\text{eV}$ では、回転励起 $j = 0 \rightarrow 4$ が起こるため、並進エネルギーは回転励起に使われる。よって、図 3.10 の $\nu = 1$ 、 $j = 0$ の分子の吸着確率が示すように、 $E_t = 0.4\text{eV} \sim 0.5\text{eV}$ では吸着確率はほとんど増加しない。すなわち、散乱確率が減少しないことになる。そして、このような高い並進エネルギーで散乱される分子は、 $j = 0 \rightarrow 4$ の励起に付随して大きな確率で回転励起 $j = 0 \rightarrow 2$ もされるので、回転励起の割合 $P_{j=0 \rightarrow 2}^{\nu=1}/P_{j=0 \rightarrow 0}^{\nu=1}$ は再び増加すると考えられる。

3.5 結言

以上のように、水素分子の Cu(111) への解離吸着・会合脱離反応において、水素分子の振動運動と回転運動は、互いに大きく影響しあっているといえる。特に水素分子の回転軸の向き (車輪型回転かヘリコプター型回転か) によって、VAS 効果が解離吸着過程に及ぼす影響が大きく異なることがわかった。すなわち、VAS 効果は水素－表面間の PES の配向依存性を打ち消すように働く。これを逆に捕らえると、高い振動励起状態にある分子は回転運動の影響をあまり受けない、ということになる。この知見は例えば、得たい反応が分子配向依存性によって妨害されている場合、その妨害を軽減するために、分子の振動状態を励起すればよいという解決策を導く。また、水素の Cu(111) における非弾性散乱においても、振動と回転のカップリングは見られた。特に $\nu = 0 - 0$ と $\nu = 1 - 1$ の過程で回転励起確率に違いが生じたことから、振動状態が変化を伴わない散乱においても、回転・振動結合効果があるということがわかった。この結果は、分子－表面反応の理論解析において、振動状態が変化しないとしてその自由度を無視して取り扱うことは近似としてふさわしくなく、振動と回転は常に同時に取り扱われる必要があることを示唆している。

最後に本研究で行った多自由度を考慮した量子ダイナミクス計算の意義について述べておきたい。これまで、固体表面上で触媒反応などを促進させるためには、反応系を高温にして反応速度を高めればよいという考え方が一般的であった。しかしながら、水素分子の Cu(111) への解離吸着反応のように、活性化障壁が $0.6[\text{eV}]$ 程度ある反応では、熱による反応の促進を行うためには、反応系を約 6000 度程度の高温にする必要がある。例えば、燃料電池電極などにおいては、そのような高温では水がすべて蒸発してし実用に適さない。したがって、本研究で行ったような反応ダイナミクスの解析を行い、より低い温度 (エネルギー) でも反応を促進させるメカニズムを理解していく必要がある。このような観点からも、本研究で行ったようなダイナミクスに着目した表面反応の研究は、今後実用的な反応場の制御・デザインなどに有用であると考えている。

第4章 金属表面における水素分子の回折

4.1 緒言

原子線、分子線回折に関する研究は、1929年 Stern 等[108] によるヘリウム原子の波動性の確認が始まりであるとされている。彼等はヘリウムの原子線を作成し、LiF(001) から散乱されるヘリウム原子の回折ピークを観測した。すなわち、電子のみならず、複合粒子であるヘリウム原子が「物質波」としての性質を示すことを実験的に明らかにした。現在では、さまざまな原子・分子 (H,D,H₂,D₂,He,Ne など) が物質波として回折性を示すことが実証されている。複合粒子が回折をひき起こす回折格子は、原子 (分子)-表面間のポテンシャル・エネルギー曲面 (PES) の表面平行方向の周期構造 (コルゲーション) である。よって、回折された原子 (分子) は表面の構造 (表面の格子定数や対称性) を反映するだけでなく、表面が原子 (分子) の吸着に対して及ぼす相互作用ポテンシャルに関する情報も含んでいる。このような原子 (分子) 線回折の特徴を利用して現在、吸着原子、ステップなども含めた表面構造の解析[109] や、原子 (分子)-表面ポテンシャルの束縛準位の決定など[79] に利用されている。しかしながら、電子線回折や X 線回折と違い未だ原子 (分子) 線回折の実用的な完成装置が市販されていないのは、一般に原子・分子は荷電粒子に比べて検出効率が悪く、蛍光スクリーンのような広い立体角にわたる高感度な同時観測法がないためである。また、エネルギー幅の狭い原子 (分子) 線の作成にあたっては、超高真空の環境が必要であり、高排気速度による差動排気が要求されるため装置が全体として大型化する、など実験技術上の困難・問題点が数多くあるためである。それでも、原子 (分子) 線を用いた表面の研究は、原子 (分子) 線回折から分子線エピタキシー、さらには原子 (分子)-表面反応における素過程の制御など、非常に広い範囲にまたがる未開拓領域を包含しており、今後新たなブレイク・スルーが期待されている。

原子 (分子) 線回折による表面構造解析モデルとして、波型剛体壁 (CHW:Corrugated Hard Wall) モデルが提案されている[110, 111]。このモデルは、点格子に対するブラッグ条件の適用から一步進んだ回折強度分布の解析モデルであり、実用的解析法としてよく用いられている。CHW モデルによる解析では通常、時間に依存しない原子 (分子) - 表面間ポテンシャルの表面垂直成分 $V(Z)$ を仮定し、その引力部を無視して斥力部を完全剛体で近似する。そして、表面平行方向に関しては形状関数 $\zeta(X, Y)$ を導入し、 $Z > \zeta(X, Y)$ に対し $V(Z) = 0$

を、 $Z < \zeta(X, Y)$ に対し $V(Z) = \infty$ を与え、 $\zeta(X, Y)$ を決定する。このとき、 $\zeta(X, Y)$ は表面の構造を反映する逆格子ベクトル $\mathbf{G}_{//}$ を波数として持つ平面波で展開され、実験で得られた回折強度分布と一致するように、その展開係数を決定することにより表面の構造が決定される。また、原子 (分子) - 表面間ポテンシャルの引力部 (例えば図 1.5(b) を参照) については、次のような解析により、その束縛準位や深さなどが決定される[79]。まず入射エネルギー E_i 、波数ベクトル $\mathbf{k}_i = (\mathbf{K}_i, k_{iZ})$ を持つ質量 m の原子 (分子) が周期ポテンシャル $V(X, Y, Z)$ で散乱される場合を考える。ここで、 $\mathbf{K}_i$ と k_{iZ} はそれぞれ入射原子 (分子) の波数ベクトルの表面平行方向成分と表面垂直成分である。回折を含む弾性散乱の場合、エネルギー保存則と運動量保存則が同時に成り立つから、回折分子の波数ベクトル $\mathbf{k}_{G//Z}$ の表面垂直成分 $k_{G//Z}$ は次の条件を満足する。

$$k_{G//Z}^2 = k_i^2 - |\mathbf{K}_i + \mathbf{k}_{G//}|^2 \quad (4.1)$$

一般に $k_{G//Z}^2 < 0$ となる回折波は検出器には到達し得ないので、 $k_{G//Z}^2 > 0$ を満足する回折波のみが観測可能である。しかし特別な場合として $k_{G//Z}^2$ が原子 (分子) - 表面ポテンシャルの表面垂直成分 $V(Z)$ 中の離散的束縛準位 (ε_l) に対して次の関係を満たすときは、共鳴散乱あるいは選択的吸着と呼ばれる回折強度の異常が観測される。

$$k_{G//Z}^2 = -\frac{\hbar^2}{2m}\varepsilon_l \quad (4.2)$$

この条件式を満たしている入射角度で、原子 (分子) 線散乱強度が著しく変化する。この現象は実験的にも理論的にもよく研究され、熱的に平均化された原子 (分子) - 表面ポテンシャルの引力部に関する情報 (束縛準位や深さ) を得る最も有効な方法である。

これらの解析法ではすべて、プローブ粒子は表面で弾性散乱することが前提となっており、表面も凹凸のある固い壁として取り扱われている。しかしながら、プローブ粒子として水素分子を用いた場合、第3章で述べているように、水素分子は表面付近で結合が伸ばされて解離吸着する。また、散乱されるときに分子の振動運動や回転運動の励起を伴った非弾性散乱が起こり得る[49, 107, 112, 113]。したがって原子 (分子) 線回折をより正確に解析するためには従来の方法では不十分であり、ポテンシャル・エネルギー曲面 (PES) を正確に記述し解離吸着の影響等を考慮する必要がある。また、水素 - 表面反応の立場からも、表面で散乱される水素分子の回折方向を分析することにより、解離吸着反応や非弾性散乱が実際に表面のどのようなサイトとの相互作用により起こっているかを特定することができる。このような情報は、水素 - 表面反応を制御し、新たな反応プロセスをデザインしていくためには必要不可欠であると考えられる。そこで本研究では、水素分子の回折と水素分子の表面における解離吸着反応との相関効果、さらに水素分子の回折と非弾性散乱 (とくに回転励起) との相関効果を明らかにするために第一原理量子ダイナミクス計算を行った。

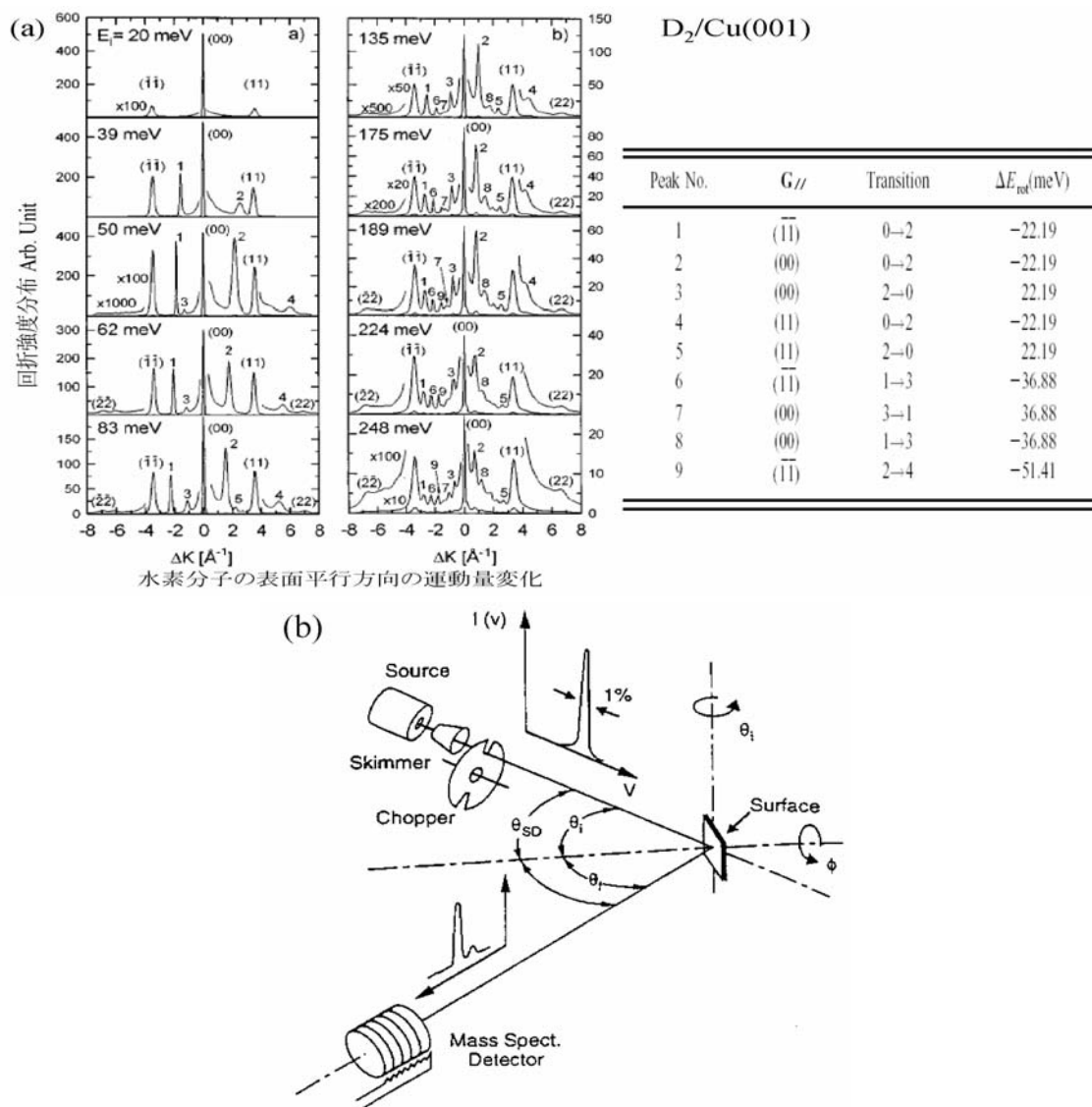


図 4.1: Toennies 等による D_2 分子の $Cu(001)$ における回折散乱の実験[32](a) 各入射並進エネルギーにおける回折ピークと各回折ピーク (No.1-9) における回転状態の遷移 (b) 実験装置

4.2 水素分子の回転状態の変化を伴う回折

近年、ドイツの Toennies 等の研究グループによって、固体表面で散乱された水素分子の回折ピークが回転状態 j を弁別しながら測定され、回転励起を伴う回折 (RID:Rotationally Inelastic Diffraction) ピークが観測されている[15, 32, 62, 114]。図 4.1 にその実験結果 (a) と実験装置 (b) を模式的に示す。彼等は非常にエネルギー幅の狭い水素分子線を作成し、それを回転チョッパーで細かく刻みながら表面で散乱させ、入射分子と散乱分子の速度を飛行時間測定法 (TOF:Time-of-Flight) によって測定した。このとき、入射分子線と散乱分子線のなす角度は約 95.7° に固定されているが、サンプル Cu(001) の置かれている回転台を調節することにより、入射角や散乱角を自由に変化させて測定することができる (図 4.1(b) 参照)。彼らは、次式で表される入射分子と散乱分子の間に成立する回転状態も含めたエネルギー保存則と運動量保存則から、水素分子の回折と回転状態の変化を決定した。

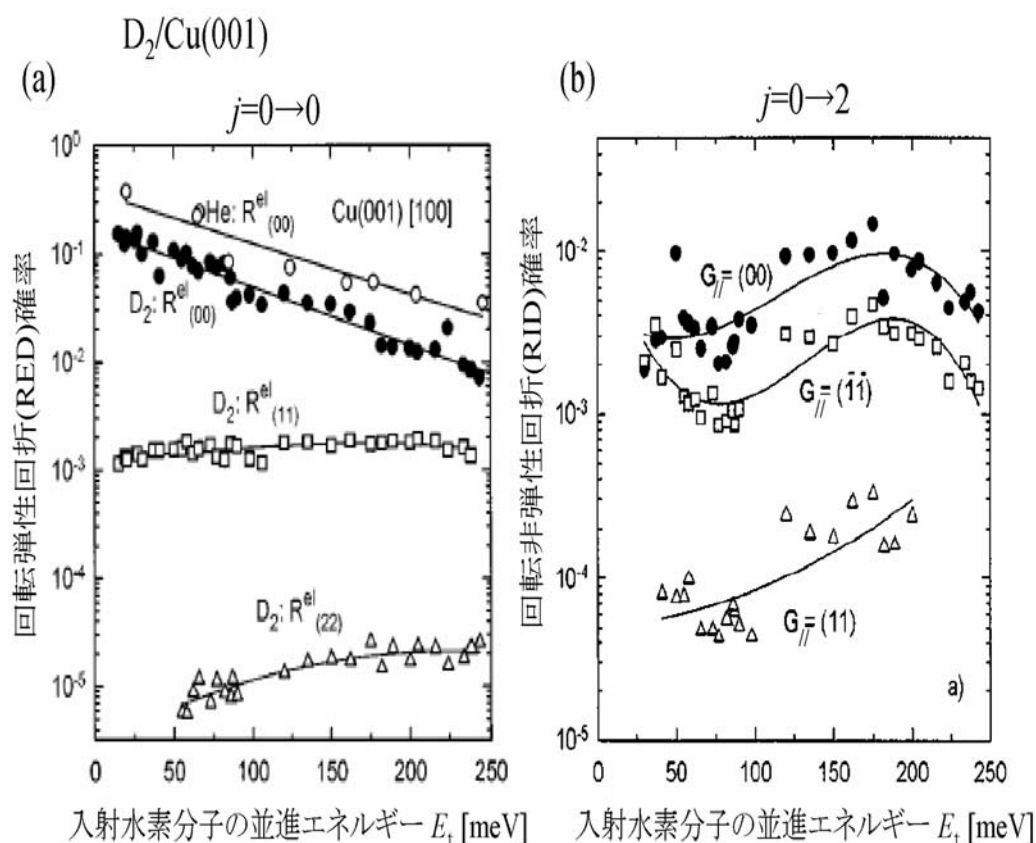


図 4.2: Toennies 等による D_2 分子の Cu(001) における回折散乱の実験 (a) 回転弾性回折 (RED:Rotationally Elastic Diffraction) 確率の入射並進エネルギー依存性 (b) 回転非弾性回折 (RID:Rotationally Inelastic Diffraction) 確率の入射並進エネルギー依存性[32]

$$\Delta \mathbf{K} = |\mathbf{K}_f - \mathbf{K}_i| = |\mathbf{G}_{//}| \quad (4.3)$$

$$\Delta E_{\text{rot}} = E_f - E_i \quad (4.4)$$

ここで $\mathbf{K}_i$ 、 $\mathbf{K}_f$ は入射、散乱分子の表面平行方向の波数ベクトル、 E_i 、 E_f は入射、散乱分子の並進エネルギーを表している。実験では、散乱が起こっている時間スケールでは表面フォノンや表面電子系へのエネルギー散逸はほとんどないとし、また考えているエネルギー領域 ($E_i = 20 \sim 250$ [meV]) では水素分子の振動励起も起こらないとして、入射、散乱分子の並進エネルギーの差が回転状態の遷移エネルギー ΔE_{rot} に相当するとした。例えば図 4.1(a) の $E_i = 20.0$ [meV] で見られる 3 つのピークは回転励起を伴わない回転弾性回折 (RED:Rotationally Elastic Diffraction) ピークである。なぜなら、回転励起に必要なエネルギーは D_2 の場合最低でも $\Delta E_{\text{rot}}^{j=0 \rightarrow 2} = 21.9$ [meV] であり、 $E_i = 20.0$ [meV] では回転励起は起こり得ないからである。しかしながら、入射並進エネルギー E_i を増加していくと、RED ピークの間にもピークが現れるようになり (No. 1~9)、これらが回転励起を伴う回折 (RID) ピークであることが式 4.4 より確かめられている (図 4.1(a) 参照)。

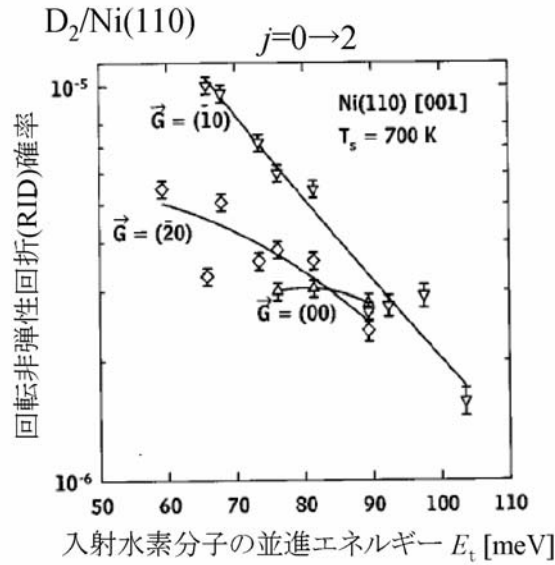


図 4.3: Toennies 等による D_2 分子の $\text{Ni}(001)$ における回折散乱の実験：回転非弾性回折 (RID) 確率の入射並進エネルギー依存性[15]

また彼等は実験結果から RED 確率と RID 確率の入射並進エネルギー依存性を求め、分子線回折に現れる弾性散乱と非弾性散乱の違いを比較している。図 4.2 から明らかなように実験結果では、RED 確率が E_t の減少関数であるのに対し、RID 確率は E_t の増加関数と

なっている。この原因については、第3節と第4節において計算結果と比較しながら詳細に議論する。また、Toennies等はNi(110)におけるD₂の回転非弾性回折(RID)ピークも測定している。Ni(110)と相互作用する水素分子の場合、Cu(110)と違い解離吸着に対する活性化障壁がないことが知られている。よって、 $E_t < 250[\text{meV}]$ 程度の入射並進エネルギーでも水素分子はNi(110)上で容易に解離吸着することができ、Cu(001)からの回折ピークとは異なる性質を持つことが期待される。事実、RIDピークの入射並進エネルギー依存性は図4.3に示すように、Cu(001)とは異なり E_t の減少関数となっている。本研究では、これらの実験結果と第一原理量子ダイナミクス計算による計算結果を比較することにより、解離吸着がRIDに与える影響を議論する。

4.3 計算結果：回転弾性回折

図4.4は、Cu(001)から散乱される水素分子(H₂)の回転弾性回折(RED)確率($j = 0 \rightarrow 0$)を入射並進エネルギー E_t の関数として対数表示している。ここで、回折による散乱H₂の表面平行方向の波数ベクトルの変化 $\Delta \mathbf{K} = (mG, nG) = \mathbf{G}_{//}$ は、 $\mathbf{G}_{//} = (mn)$ で記述されている。ただし G はCu(001)の逆格子定数である。ここで、 (mn) が小さいときは低次の回折、 (mn) が大きくなるにつれて高次の回折と呼ぶことにする。また入射H₂の表面平行方向の波数ベクトル $\mathbf{K}_i = (mG, nG)$ も同様に $\mathbf{K}_i = (mn)$ と記述している。図4.4から明らかなように、RED確率の入射並進エネルギー依存性は、回折方向に大きく依存している。 $\mathbf{G}_{//} = (00)$ の回折では、入射並進エネルギーの増加と共にRED確率は減少するが、 $\mathbf{G}_{//} = (22)$ の回折ではRED確率は入射並進エネルギーの増加と共にわずかであるが増加に転じる。まず、 $\mathbf{G}_{//} = (00)$ の低次の回折でRED確率がなぜ入射並進エネルギーの減少関数になるかであるが、これは入射分子の運動状態が全く変化しない弾性鏡像散乱であり、入射並進エネルギーの小さなきでも起こりうる。そして入射並進エネルギーの増加と共に他の運動状態への遷移が可能となるため、その確率は入射並進エネルギーの減少関数となる。しかしながら、 $\mathbf{G}_{//} = (22)$ の高次の回折では、表面垂直方向の並進エネルギーを表面平行に49.9[meV]程度変換させる必要がある。したがって、入射並進エネルギーが小さいときはその確率は小さく、入射並進エネルギーの増加と共に大きくなるので、 $\mathbf{G}_{//} = (22)$ のRED確率は入射並進エネルギーの増加関数となる。以上のRED確率の振る舞い、すなわち、低次の回折に対してはRED確率は入射並進エネルギーの減少関数となり、高次の回折では逆に増加関数となるという振る舞いは、実験結果[32]、図4.2(a)でも見られており、実験と計算が定性的に一致しているといえる。こういった傾向はすべての $\mathbf{K}_i$ に対して見られており、入射分子の表面平行方向の並進エネルギーすなわち入射角には関係なく見られる傾向であるといえる。実験結果と計算結果で少しオーダーが異なり、特に $\mathbf{G}_{//} = (11)$

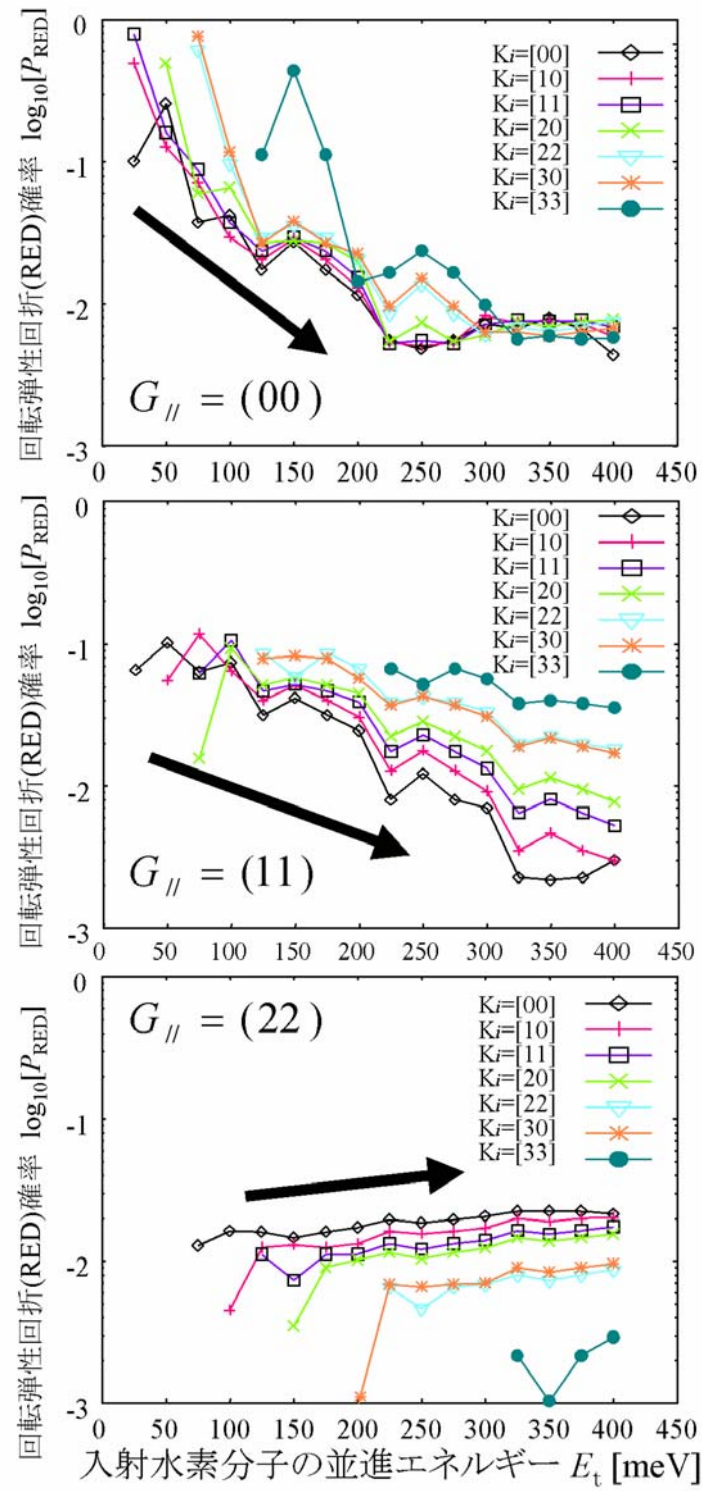


図 4.4: 計算結果:回転弾性回折確率の入射並進エネルギー依存性[49](a) $G_{\parallel} = (00)$ (b) $G_{\parallel} = (11)$ (c) $G_{\parallel} = (22)$

と $\mathbf{G}_{//} = (22)$ の結果では計算結果は実験結果よりも値が大きい。これは、実験において表面フォノンの効果などにより次数の高い回折ほど強度が減少するが、計算では表面フォノンを考慮していないため、回折次数の増加による回折強度の減少は考えられないことが原因となっている。

では次に RED 確率の水素分子の入射角依存性について議論する。入射角依存性は入射並進エネルギーを固定し、RED 確率の $\mathbf{K}_i$ 依存性を調べることにより明らかになる。例えば $E_t = 400[\text{meV}]$ の時の RED 確率の $\mathbf{K}_i$ 依存性を見ると、 $\mathbf{G}_{//} = (00)$ ではあまり依存性が見られない。これは鏡像反射が起こる確率は入射角にあまり依存しないためであると考えられる。 $\mathbf{G}_{//} = (11)$ の回折でははっきりとした $\mathbf{K}_i$ 依存性が見られており、RED 確率は $\mathbf{K}_i$ すなわち入射角が増加するにつれて増加している。一方 $\mathbf{G}_{//} = (22)$ の回折では逆に、RED 確率は $\mathbf{K}_i$ すなわち入射角が増加するにつれて減少している。これらの結果は、RED 確率の入射並進エネルギー依存性と対応している。 $\mathbf{K}_i$ すなわち入射角が増加すると表面垂直方向の並進エネルギーが減少するので他の状態への遷移が起こりにくくなり、 $\mathbf{G}_{//} = (22)$ のような高次の回折では RED 確率は増加する。一方 $\mathbf{G}_{//} = (11)$ のような低次の回折では、表面垂直方向の並進エネルギーが減少すると $\mathbf{G}_{//} = (22)$ への回折確率自体が減少するため、RED 確率は $\mathbf{K}_i$ すなわち入射角の増加とともに減少すると考えられる。

4.4 計算結果：回転非弾性回折

4.4.1 回転励起と回折の相関効果

図 4.5 に Cu(001) からの水素分子 (H_2) の回転励起 ($j = 0 \rightarrow 2$) を伴う回折 (RID) [$\mathbf{G}_{//} = (\bar{1}0)$ (図の△点)、 $\mathbf{G}_{//} = (\bar{1}\bar{1})$ (図の●点)] 確率を入射並進エネルギー E_t の関数として対数表示している。図 4.5(a) では $j=0$ 、 $m_j=0$ で入射した D_2 が $j=2$ に回転励起され、その際 m_j が保存されて $m_j = 0$ のまま散乱される過程 ($|m_j| = 0 \rightarrow 0$) の RID 確率を示している。また、図 4.5(b) では $j=0$ 、 $m_j=0$ で入射した D_2 が $j=2$ に回転励起され、その際 m_j が変化し $m_j = 2$ となって散乱される過程 ($|m_j| = 0 \rightarrow 2$) の RID 確率を示している。前者の過程では、散乱分子は ($j = 2, m_j = 0$) となるので車輪型回転分子として回折される。後者の過程では、散乱分子は ($j = 2, m_j = 2$) となるのでヘリコプター型回転分子として回折される。図 4.5 から 2 つの興味深い RID 確率の結果が得られる。

1. m_j が保存されるとき RID 確率は $\mathbf{G}_{//} = (\bar{1}0)$ 、 $(\bar{1}\bar{1})$ 共に入射並進エネルギーの増加関数となっているが、 m_j が変化するとき RID 確率は $\mathbf{G}_{//} = (\bar{1}0)$ 、 $(\bar{1}\bar{1})$ 共に E_t の減少関数となっている。
2. m_j が保存されるとき RID 確率は $\mathbf{G}_{//}$ 依存性がほとんど見られないが、 m_j が変化す

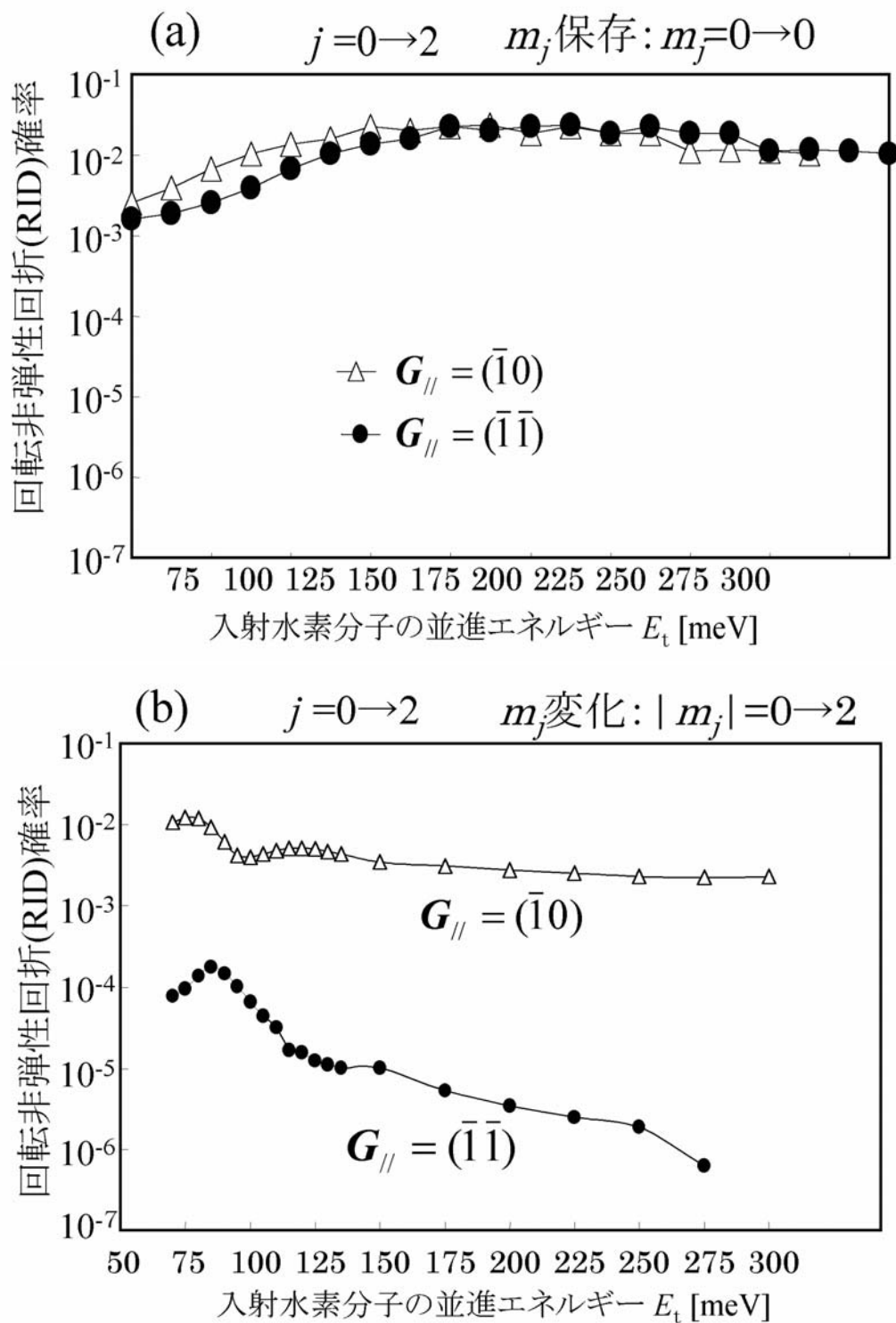


図 4.5: 計算結果：回転非弾性回折確率の入射並進エネルギー依存性[49](a) m_j が保存される RID 確率 [$j = 0 \rightarrow 2, m_j = 0 \rightarrow 0$] (b) m_j が変化する RID 確率 [$j = 0 \rightarrow 2, m_j = 0 \rightarrow 2$]

ときの RID 確率は $G_{//}$ によって大きく変化する。

まず、結果 1 について考察する。 m_j が保存される散乱と変化する散乱で RID 確率の入射並進エネルギー依存性が異なる原因は、散乱過程で影響を受ける PES が両者で異なるためである。 m_j が保存される散乱 ($j = 0 \rightarrow 2, |m_j| = 0 \rightarrow 0$) では、水素分子は主に PES の配向 θ 依存性 (図 2.3(a) 参照) の影響を受けて散乱される。そしてこの PES の配向依存性は、水素分子がどの表面サイトにやってきたとしても非常に大きく、また水素分子が表面に接近すればするほど大きくなる。したがって、水素分子の入射並進エネルギーが増加すると、それだけ入射分子は表面に接近することになるので PES の配向依存性の影響を受けやすくなり、散乱されるときは m_j が保存されやすくなる。すなわち入射並進エネルギーの増加と共に m_j が保存される RID 確率が増加することになる。一方、 m_j が変化する散乱 ($j = 0 \rightarrow 2, |m_j| = 0 \rightarrow 2$) は、主に PES の方位角 ϕ 方向の依存性 (図 2.3(b) 参照) によって起こる。PES の方位角依存性は水素分子の重心がブリッジ・サイトにあるとき最も大きく、オントップ・サイトやホロー・サイトにあるときは非常に小さい。なぜなら、H-Cu 間の結合エネルギー $D_{\text{H-Cu}}$ はホロー・サイトで最も大きく ($D_{\text{H-Cu}}^{\text{Hollow}}=2.46[\text{eV}]$)、ブリッジ・サイト ($D_{\text{H-Cu}}^{\text{Bridge}}=2.21[\text{eV}]$)、オントップ・サイト ($D_{\text{H-Cu}}^{\text{Ontop}}=1.93[\text{eV}]$) の順に小さくなるため[76]、水素分子の重心がブリッジ・サイトにあるときは、2つの水素原子がホロー・サイトに向くかオントップに向くかで PES は大きく異なる (結合エネルギーだけで考えると $\Delta D_{\text{H-Cu}}=0.53[\text{eV}]$ の差がある)。しかし、水素分子の重心がオントップ・サイトやホロー・サイトにあるときは、2つの水素原子がブリッジ・サイトに向くかオントップ・サイトに向くか ($\Delta D_{\text{H-Cu}}=0.25[\text{eV}]$)、あるいはブリッジ・サイトに向くかホロー・サイトに向くか ($\Delta D_{\text{H-Cu}}=0.29[\text{eV}]$) であるので、これらの違いは2つの水素原子がホローに向くかオントップに向くか ($\Delta D_{\text{H-Cu}}=0.53[\text{eV}]$) よりも小さい。(ここでは、Cu(001) の対称性の良いサイトに議論を限定している)。したがって、 m_j が変化する散乱 ($j = 0 \rightarrow 2, |m_j| = 0 \rightarrow 2$) は水素分子の重心が表面のブリッジ・サイトにある場合に起こりやすく、図 4.5(a) の結果は主にブリッジ・サイト付近での水素分子の RID 確率を示しているといえる。第一原理電子状態計算によると、解離吸着の活性化障壁は、水素分子の重心がブリッジ・サイトにあるとき (特に2つの原子がホロー・サイトに向いているとき) 最も低くなる。よって入射した水素分子は、最も PES が小さくなるようにその重心の表面平行位置をブリッジ・サイト上に変化させながら表面に接近する (ステアリング効果)。このステアリング効果は、 E_t が小さいほど有効である。よって E_t が小さい水素分子ほどブリッジ・サイトとの相互作用が強くなり、 m_j が変化する確率は大きくなる。一方、 E_t が大きいときステアリング効果は小さく、水素分子がいろいろなサイトと相互作用するため、 m_j が変化する確率は小さくなる。したがって、 m_j が変化する RID 確率は入射並進エネルギーの減少関数になるものと考えられる。

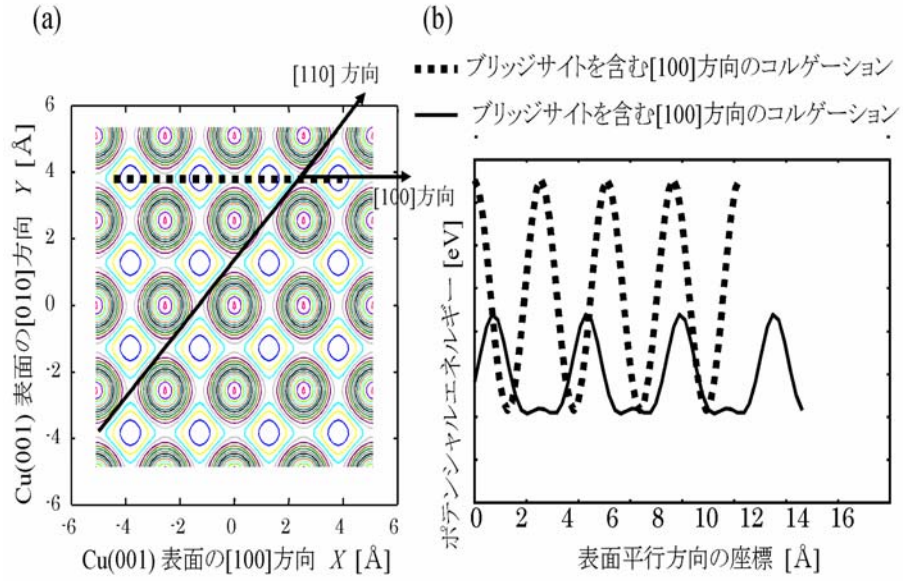


図 4.6: (a)Cu(001) のコルゲーシオン (b)Cu(001) のブリッジ・サイトを含まコルゲーシオン ([100] 方向と [110] 方向)

次に、結果 2 について考察する。まず、 m_j が保存される散乱では回折方向 $\mathbf{G}_{//}$ 依存性が見られないのは、PES の配向依存性がどの表面サイトでも同じであることが大きな原因と考えられる。すなわち、水素分子の重心がどの表面サイトにあっても、PES の配向依存性はあまり変化がないため、水素分子がどの方向の周期性の影響を受けても、PES の配向依存性が大きく変わることはない。したがって、 m_j が保存される散乱では $\mathbf{G}_{//}$ 依存性がほとんど見られない。一方、 m_j が変化する時の RID 確率が $\mathbf{G}_{//}$ によって大きく変化するの、PES の方位角依存性が水素分子の重心位置によって大きく異なるためである。先に述べたように Cu(001) 上の水素分子にとって、この PES の方位角依存性が最も大きいのは水素分子の重心がブリッジ・サイトにあるときであり、オントップ・サイトやホロー・サイトにあるときは小さい。したがって、図 4.5(b) に示されている m_j が変化する回折 ($j = 0 \rightarrow 2, m_j = 0 \rightarrow 2$) は、ほぼ Cu(001) のブリッジ・サイト近傍で起こっている。しかしながら、このブリッジ・サイトを含ま PES のコルゲーシオンは、Cu(001) の方向によって大きく異なる。図 4.6 に Cu(001) のブリッジ・サイトを含ま [100] 方向と [110] 方向に沿った PES の変化を示している。図 4.6(b) から明らかなように、Cu(001) の [100] 方向では、ブリッジ・サイトを含まコルゲーシオンは大きく、ゆえに m_j が変化する散乱は起こりやすい。したがって、 $\mathbf{G}_{//}=(10)$ の回折で m_j の変化を伴う確率が大きくなる。一方 Cu(001) の [110] 方向では、ブリッジ・サイトを含まコルゲーシオンは非常に小さく、この方向の回折自体が起こりにくい。したがって、 $\mathbf{G}_{//}=(11)$ の回折で m_j の変化を伴う確率は小さくなるのである。これらの結果は

$\mathbf{G}_{//}=(10)$ と $\mathbf{G}_{//}=(11)$ のみに現れる結果ではなく、一般的な $\mathbf{G}_{//}=(mn)$ に対して成立する。すなわち、 $\mathbf{G}_{//}=(mn)$ において「 $m \neq n$ 」の回折 (例えば $\mathbf{G}_{//}=(\bar{1}0), (30), (21)$ など) の場合は $\mathbf{G}_{//}=(10)$ と同じ傾向が、「 $m = n$ 」の回折 (例えば $\mathbf{G}_{//}=(00), (\bar{1}\bar{1}), (22), (33)$ など) では、 $\mathbf{G}_{//}=(11)$ と同じ傾向が現れる。これらの結果は、水素分子の回折 $\mathbf{G}_{//}$ と水素分子の回転励起 (正確には回転の角運動量ベクトル $\mathbf{j}$ の変化) との間に強い相関があることを示唆している。

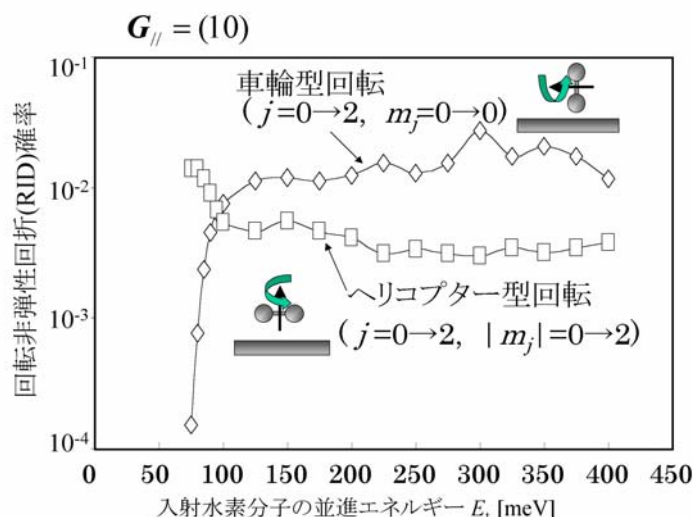


図 4.7: 計算結果：回転非弾性回折 $\mathbf{G}_{//}=(10)$ 確率の入射並進エネルギー依存性[63](車輪型回転分子の RID 確率 [$j=0 \rightarrow 2, m_j=0 \rightarrow 0$] とヘリコプター型回転分子の RID 確率 [$j=0 \rightarrow 2, m_j=0 \rightarrow 2$])

4.4.2 解離吸着と回折の相関効果

回折における散乱分子の回転軸の向きの優位性を調べるために、図 4.7 に回転基底状態で表面に入射し m_j が保存される場合 ($j=0 \rightarrow 2, m_j=0 \rightarrow 0$) すなわち車輪型の回転分子として散乱される場合と、 m_j が変化する場合 ($j=0 \rightarrow 2, m_j=0 \rightarrow 2$) すなわちヘリコプター型の回転分子として散乱される場合について、RID 確率を $\mathbf{G}_{//}=(10)$ の入射並進エネルギー E_t の関数として対数表示している。図 4.7 から明らかなように、 $\mathbf{G}_{//}=(10)$ の回折において、入射並進エネルギーが小さい領域 ($E_t < 100[\text{meV}]$) では、車輪型の回転分子よりもヘリコプター型の回転分子の方が優先的に散乱されている。一方、入射並進エネルギーが大きい領域 ($E_t > 100[\text{meV}]$) では、逆にヘリコプター型の回転分子よりも車輪型の回転分子の方が優先的に散乱されている。この傾向は散乱と脱離の間で詳細釣り合いの原理を適用すると、既に理論的に示唆されている「Cu 表面から脱離してくる水素分子は並進

エネルギーが高いとヘリコプター型の回転運動をし、並進エネルギーが低いほど逆に車輪型の回転運動をする」という結果と対応している[115–117]。また、これは水素分子の Cu 表面への解離吸着のように活性化障壁が常に存在する系に特有に見られる傾向であり、活性化障壁のない系 (例えば水素分子の Ni、Pd 表面への解離吸着) とは大きく異なる傾向である。したがって、回折における回転軸の向きの優位性の変化は、解離吸着に対する活性化障壁の有無と関係しており、解離吸着と回折の相関効果の 1 つと考えられる。しかしながら、この傾向は $\mathbf{G}_{//} = (mn)$ において「 $m \neq n$ 」の回折にのみ見られ、「 $m = n$ 」の回折では、図 4.5 にあるように m_j が変化する確率が非常に小さいため、このような入射並進エネルギーによる回転軸の優位性の逆転は起こらない。

図 4.8 では、 $|m_j| = 0, 1, 2$ で平均した水素分子 (H_2) の回転励起 ($j = 0 \rightarrow 2$) を伴う回折確率を (a) $\mathbf{G}_{//} = (10)$ と (b) $\mathbf{G}_{//} = (11)$ に対して入射並進エネルギー (E_t) の関数として対数表示している。図 4.8(a) において、 $\mathbf{G}_{//} = (10)$ の RID 確率が入射並進エネルギーにはほとんど依存していないのは、図 4.7 の結果から説明される。図 4.8(a) は図 4.7 における車輪型回転分子の回折確率とヘリコプター型回転分子の回折確率の平均を取ったものである。前述の通り、車輪型回転分子の回折とヘリコプター型回転分子の回折では正反対の入射並進エネルギー依存性を持つため、その平均を取ると互いに打ち消しあって入射並進エネルギー依存性が見られなくなる。 $\mathbf{G}_{//} = (10)$ に対する実験結果は得られていないため、今後の実験において $\mathbf{G}_{//} = (mn)$ で「 $m + n = \text{奇数}$ 」となる場合の RID 確率の入射並進エネルギー依存性が測定されることを期待している。

図 4.8(b) では、 $\mathbf{G}_{//} = (11)$ の RID 確率は入射並進エネルギーの増加関数となっている。これは $\mathbf{G}_{//} = (11)$ の回折では、ヘリコプター型回転分子の回折確率は非常に小さく (図 4.6 参照)、平均をとると車輪型回転分子の回折確率のみが入射並進エネルギー依存性に反映されるためである。Toennies 等によって行われた D_2 の Cu(001) からの回折実験[32]においても、RID 確率 [$j = 0 \rightarrow 2$, $\mathbf{G}_{//} = (11)$] は、入射並進エネルギーの増加関数になっている。一方、解離吸着の活性化障壁が存在しない系、例えば $\text{D}_2/\text{Ni}(110)$ での水素分子の RID 確率[15] は、逆に入射並進エネルギーの減少関数になっている (図 4.3)。Cu(001) には、PES の第一原理計算結果[24] が示すように、水素の解離吸着に対して 500 [meV] から 900 [meV] 程度の活性化障壁が存在する。したがって、その活性化障壁よりも小さい並進エネルギー ($E_t < 200$ [meV]) で入射した水素分子の多くは、解離吸着できず気相中へ散乱されてしまう。そして、散乱された水素分子は PES の配向依存性やコルゲーションによって、回転運動や表面平行方向の並進運動の変化を伴う。この変化は入射並進エネルギーが増加すると著しくなる。したがって、RID 確率は入射並進エネルギーの増加関数になると考えられる。一方、Ni(110) には、水素分子の分子軸が表面に平行な時 ($\theta = 90^\circ$)、水素の解離吸着に対し

て活性化障壁が存在せず、水素分子は小さな入射並進エネルギー ($E_t < 200$ [meV]) でも容易に解離吸着できる。ただし、水素分子の分子軸が表面に平行 ($\theta = 90^\circ$) から垂直 ($\theta = 0^\circ$) に変化するにつれて活性化障壁が現れ、解離吸着は起こりにくくなる。この場合、入射並進エネルギーが増加すると、これまで解離吸着が起こりにくかった分子軸の配向でも、活性化障壁を乗り越えて容易に解離吸着できるようになる。したがって、入射並進エネルギーの増加によって解離吸着確率が増加し、それに伴って RID 確率は減少すると考えられる。このように、RID 確率の入射並進エネルギー依存性は、水素分子と表面の相互作用の違い (特に水素の解離吸着に対する活性化障壁の違い) を大きく反映しているといえる。

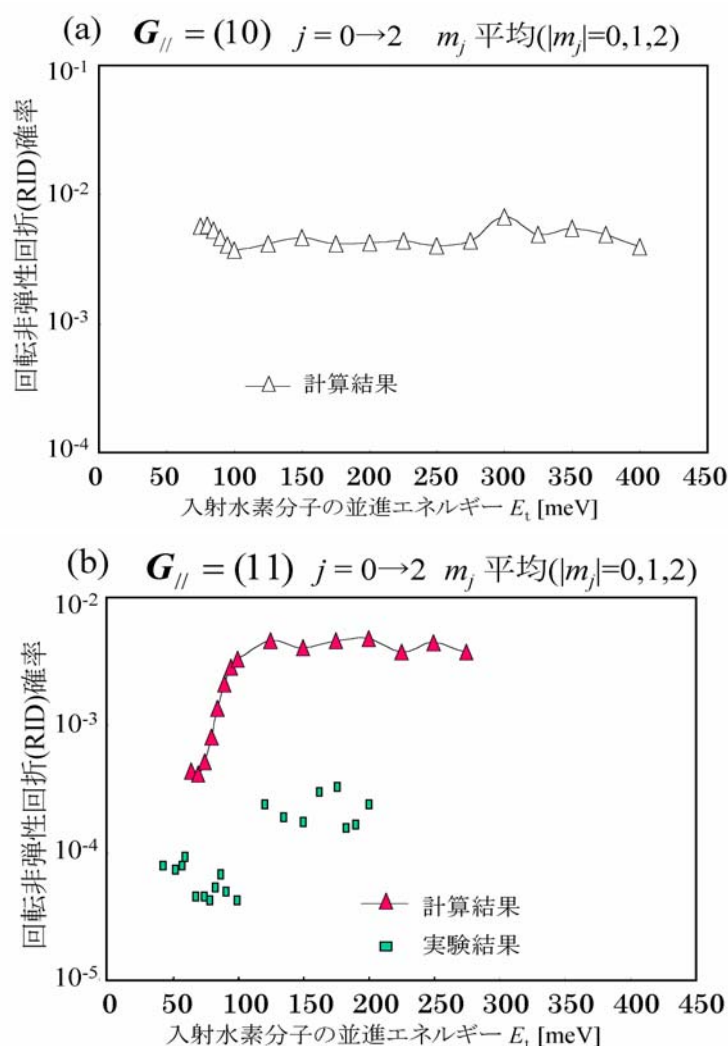


図 4.8: 計算結果：回折非弾性回折確率の入射並進エネルギー依存性[49]。 $|m_j| = 0, 1, 2$ で平均した結果である。(a) $G_{//} = (10)$ 、(b) $G_{//} = (11)$

4.4.3 同位体効果

次に同位体効果について考察する。図 4.9 に、 $|m_j| = 0, 1, 2$ で平均し、さらに回折方向 $\mathbf{G}_{//}$ に対しても平均した水素分子 (H_2) と重水素分子 (D_2) の回転励起 ($j = 0 \rightarrow 2$) を伴う回折確率を入射並進エネルギー (E_t) の関数として対数表示している。図 4.9 から明らかなように、入射並進エネルギーが小さな領域 ($E_t < 100$ [meV]) では D_2 の RID 確率は H_2 の RID 確率より大きい、入射並進エネルギーを更に増加させていくと、やがて H_2 の RID 確率が D_2 の RID 確率よりも大きくなる。入射並進エネルギーが小さいときに、 D_2 の RID 確率が H_2 の RID 確率より大きくなるのは、回転運動や表面平行方向の並進運動の励起エネルギーの違いが大きく影響しているためと考えられる。すなわち、 D_2 は H_2 より質量が重い、回転運動や表面平行方向の並進運動の量子化エネルギーの間隔は H_2 より小さくなる (例えば $j = 0 \rightarrow 2$ の遷移の場合、励起エネルギーはそれぞれ H_2 で 76 [meV]、 D_2 で 36 [meV] となる)。したがって、入射並進エネルギーが小さく、回転運動や表面平行方向の並進運動の励起エネルギー程度である時 (この場合では $E_t < 100$ [meV] の時) は、 D_2 の RID 確率は H_2 の RID 確率よりも大きくなる。

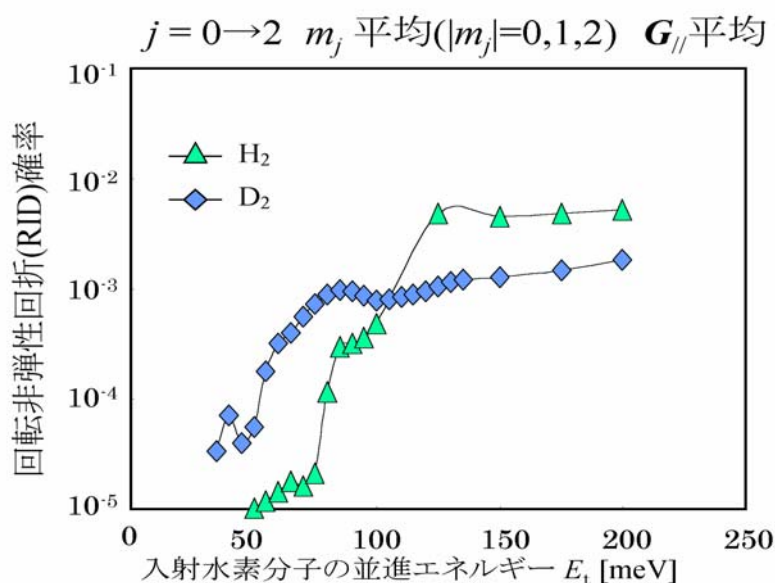


図 4.9: 計算結果：回転非弾性回折 (RID) 確率の入射並進エネルギー依存性の同位体効果。 $|m_j| = 0, 1, 2$ で平均し、さらに回折方向 $\mathbf{G}_{//}$ に対しても結果を平均している[118]。

ではなぜ、入射並進エネルギーを増加していくと、RID における H_2 と D_2 の優位性が逆転するのだろうか。このことを調べるため、図 4.10 に $\text{Cu}(001)$ に並進エネルギー 200[meV] で入射する水素分子の波動関数を示した。実線で描かれているのが $\text{Cu}(001)$ 上の水素分子

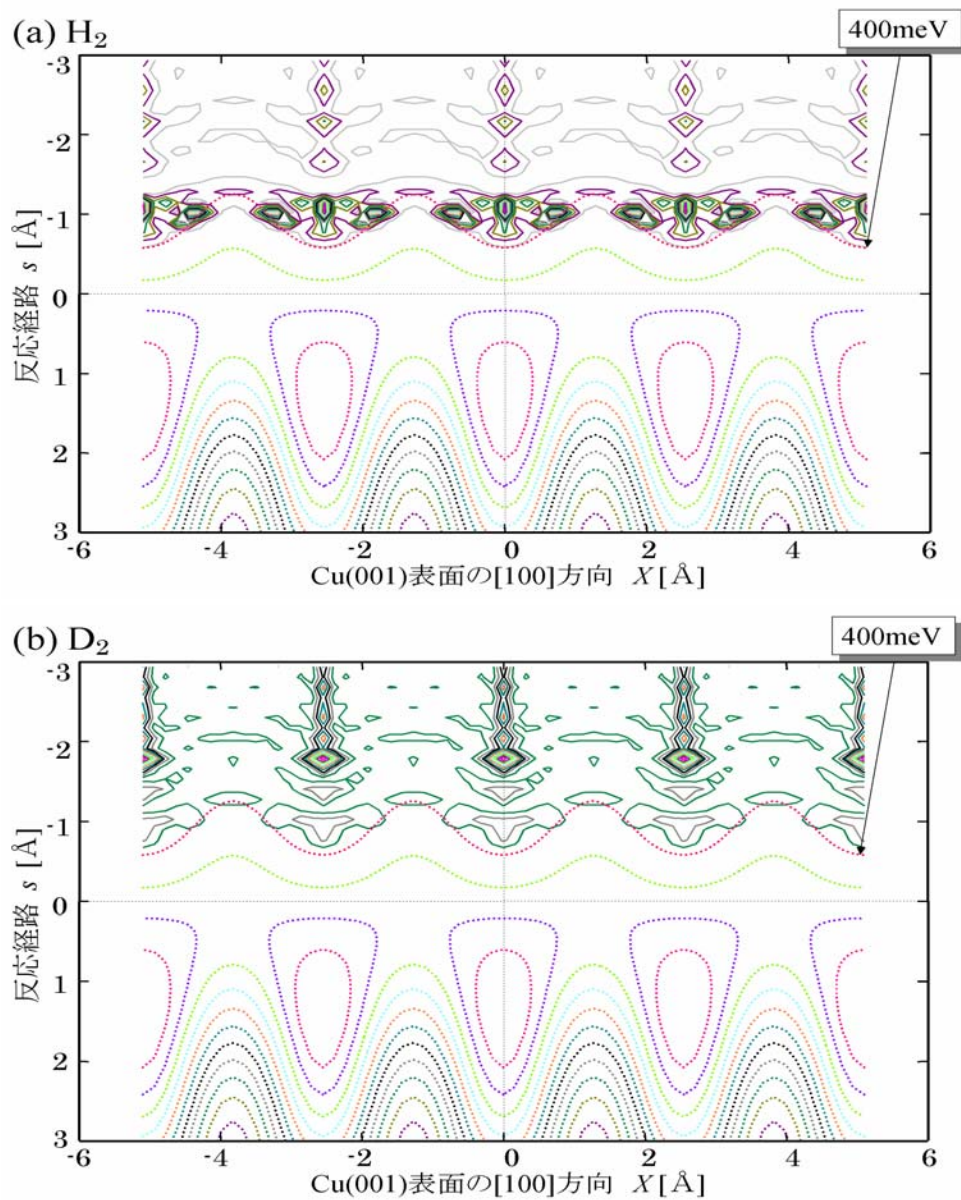


図 4.10: 計算結果：水素分子の波動関数 (a) H_2 (b) D_2 [118]

[(a) が H_2 、(b) が D_2] の波動関数であり、対応する PES が点線で描かれている。図 4.10 では、波動関数と PES は水素分子の重心座標の表面平行成分 X (横軸) と反応経路 s (縦軸) の 2 変数で表し、他の変数は、 $\theta=90^\circ$ 、 $\phi=0^\circ$ 、 $v=0$ 、 $Y=0$ で固定している。また、 $s=-3.0$ [Å] は気相側、 $s=+3.0$ [Å] は表面側の反応経路上の点を表しており、この場合水素分子は始状態 [$j=0$, $v=0$, $\mathbf{K}_i=(00)$ (垂直入射)] で、気相側 $s=-3.0$ [Å] から表面側 $s=+3.0$ [Å] に向かって、入射並進エネルギー 200 [meV] で入射する。図 4.10 から明らかなように、入射並進エネルギーが 200 [meV] であるにもかかわらず、 H_2 と D_2 の波動関数は共に PES が 400 [meV] 程度のところ (図 4.10 の矢印) まで広がっており、 H_2 と D_2 の波動関数のしみ出し (量子効果により、古典的には到達できない領域へ波動関数が広がること) が生じていることが分かる。しかしながら、その広がり方は H_2 と D_2 で大きく異なっている。 H_2 の場合は、波動関数のピーク (等高線が密になっているところ) が $s=-1.0$ [Å] 程度にあり、 H_2 は主にこのあたりで散乱されていることになる。一方 D_2 の場合、波動関数のピークは $s=-2.0$ [Å] 程度にあり、 H_2 と比べて表面から遠いところで散乱されることがわかる。これは、 D_2 の質量が H_2 の質量より重いから、 D_2 の波動関数のしみ出しが小さくなることに起因している。この違いは、 H_2 と D_2 の RID に深く関係してくる。すなわち、 H_2 は D_2 と比べて波動関数のしみ出しが大きいので、 H_2 はより表面に近いところまで侵入できる。PES の配向依存性やコルゲーションは表面からの距離が近ければ近いほど大きいので、 D_2 より表面に近いところで散乱された H_2 はそれだけ回転運動の変化や表面平行方向の並進運動の変化 (回折) も受けやすくなる。したがって、入射並進エネルギーが大きくなるにつれて、 H_2 の RID 確率は D_2 の RID 確率より大きくなっていると考えられる。

4.5 結言

本研究では、Cu(001) で回転励起を伴って回折される水素分子の動的振る舞い (ダイナミクス) を第一原理量子ダイナミクス計算を用いて解析した。まず、回転弾性回折 (RED: Rotationally Elastic Diffraction) においては、低次の回折に対しては RED 確率は入射並進エネルギーの減少関数となり、高次の回折では逆に増加関数となることを示し、さらにこれらの計算結果が実験結果と定性的に一致していることを示した。また、入射角依存性についても同様の振る舞いが見られることを示した。また、回転非弾性回折 (RID: Rotationally Inelastic Diffraction) における、回折 $\mathbf{G}_{//}$ と回転励起 ($j=0 \rightarrow 2$) との相関効果について議論し、特に水素分子の回転軸が変化するような散乱で回折と回転との強い相関が見られることを示した。さらに、RID 確率の入射並進エネルギー依存性について議論し、水素分子と表面の相互作用の違い (特に水素の解離吸着に対する活性化障壁の違い) が散乱分子の回転軸優位性の変化や、RID 確率の入射並進エネルギー依存性に大きく反映していることを示した。

また、RIDにおける同位体効果を検証し、 H_2 と D_2 の波動関数の広がり方の違いが、RIDにおける H_2 と D_2 の優位性の入射並進エネルギーによる逆転をもたらすことを示した。

以上の結果は、今後の分子線回折実験や水素-表面反応の制御などにおいて、重要な指針を与えることができると考えている。例えば、水素分子の回転軸の向きと回折方向に強い相関が見られたことから、回折方向を決めて測定することにより表面のある特定のサイトと主に相互作用して散乱された分子のみを検出することも可能になる。また、水素分子のRID確率の入射並進エネルギー依存性が、水素分子の解離吸着反応に対する活性化障壁の有無を反映していることから、いくつかの金属を組み合わせることで機能的な合金表面を作成するとき、どの部分との相互作用が反発的で、またどの部分との相互作用が引力的であるか、などの情報をRID確率の入射並進エネルギー依存性を解析することによって得ることができる。

第5章 飛来する水素原子による金属表面 吸着水素のはざとり反応

5.1 緒言

表面に飛来する原子・分子が表面の吸着子(吸着原子・分子)をはざとり新たな分子を形成して表面から脱離するという、はざとり反応の過程は反応性散乱とも呼ばれ、表面の触媒反応における重要な反応素過程の1つとして注目されている。はざとり反応では表面に飛来する原子・分子が、表面のフォノン系や電子系と平衡状態に達しない間に、表面の吸着子と巡り合い、結合を形成して表面から離れるため、生成脱離する分子の運動状態は、通常の平衡状態からの会合脱離分子の運動状態とは大きく異なる。さらに、表面原子と飛来する原子・分子との間に強い引力的相互作用が働いている場合、表面に到達した原子・分子は非常に大きなエネルギーを持っている。このエネルギーの大部分は反応経路に沿った方向のエネルギーに変換されるため、平衡状態では活性化障壁が高くて起こらない反応でも容易に起こり得る。特に無機物からの有機物合成、例えば水素と二酸化炭素からの蟻酸合成反応[10, 11] や、水素原子による半導体表面クリーニング[119] などにおいて、はざとり反応の重要性が指摘されている。

はざとり反応は、2つの反応原子が一旦表面上に吸着して平衡状態に達した後、吸着子同士の間で反応が進行して脱離分子が生成する Langmuir-Hinshelwood(LH) 反応と対比して、Eley-Rideal(ER) 反応とも呼ばれており、その存在は古くから指摘されていた。はざとり反応により生成脱離する分子の運動状態を測定し、はざとり反応の存在を実証した実験として、1992年の Rettner 等による実験が代表的である[64, 65]。彼等は Cu(111) に重水素原子(D)を吸着させ、気相側から水素原子(H)の原子線を照射した。そして、表面から生成脱離する水素分子(HD)の運動状態を解析した。その結果、脱離する水素分子(HD)の並進・振動・回転状態は、熱平衡状態から脱離する水素分子の運動状態と比べて非常に高い状態まで励起されていることが明らかになり、はざとり反応が実際に起こっていることが確認された。一方、水素のはざとり反応の理論解析も行われ[67, 68]、生成脱離する水素分子の運動状態分布に関して、実験と良い一致が得られている。しかしながら、はざとり反応の反応断面積 σ に関しては、実験結果が $\sigma = 5.0[\text{\AA}^2]$ に対して、計算結果は $\sigma = 0.5[\text{\AA}^2]$ とな

り1桁小さな値を示した。その理由は、はぎとり反応の過程では、飛来する水素原子が直接(一回の衝突で)吸着水素原子を引く抜くと考えられていたので、理論解析において、直接過程のみを考慮したモデルにより計算が行われたためである。実際には直接過程だけではなく、飛来する水素原子が表面に束縛され、表面上を動き回り(これは熱的に表面上を拡散する原子と区別してホット・アトムと呼ばれている)、その後他の吸着原子と結合を形成して脱離するという間接過程でもはぎとり反応は起こっている。現在では、直接過程・間接過程を考慮したはぎとり反応のキネティクスやダイナミクスが実験[66, 69–74, 74, 120, 121]・理論[76–78, 122–126]両面から盛んに研究されている。こういった研究の目的は、飛来する水素原子の並進エネルギー、入射原子と吸着原子の同位体組み合わせ、表面構成原子、表面構造、表面温度などにより、はぎとり反応の反応メカニズム(直接的か間接的か)、ホット・アトムのダイナミクス、生成脱離分子のダイナミクスなどがどのように影響されるかを理解し、今後の応用研究において有用な知見を得ることにある。

本章では、水素のはぎとり反応を量子論的な立場から解析した結果について紹介する。これまで述べたように、軽元素である水素はその反応ダイナミクスにおいて顕著な量子効果を示す。例えば、水素原子の表面上での拡散過程では、拡散のエネルギー障壁よりも小さなエネルギーをもつ水素原子でもトンネル効果により表面上を動き回ることができる。また、表面近傍に飛来してきた水素原子は、表面の周期構造を反映するポテンシャル・エネルギー曲面(PES)によって回折され、表面垂直方向の並進エネルギーを表面平行方向に変換する。したがって、量子効果は表面上を動き回るホットアトムやはぎとり反応で生成脱離する水素分子のダイナミクスを解析する上で非常に重要である。これまで、金属表面や半導体表面における水素のはぎとり反応の理論的研究は数多くなされているが、直接過程と間接過程を同時に取り入れた量子ダイナミクスの研究はあまりなされていない。そこで我々は、新たなアプローチを提案し、金属表面における水素のはぎとり反応を解析する。そのために、まず金属表面としてはCu(001)を考え、電子状態の第一原理計算によって、 $\text{H}_2/\text{Cu}(001)$ 系のポテンシャル・エネルギー曲面(PES: Potential Energy Surface)を求める。次にこのPES上の原子・分子のダイナミクスを量子論に基づくカップルド・チャンネル法によって追跡する。特に、はぎとり反応における直接過程と間接過程の起こりうる比率は、初期状態で表面上に吸着している水素原子の数(被覆率)によって大きく変わることが予想される。そこで我々は、PESの被覆率依存性を考慮することによって、被覆率の効果を量子ダイナミクス計算に取り入れて、はぎとり反応を理論的に解析する。

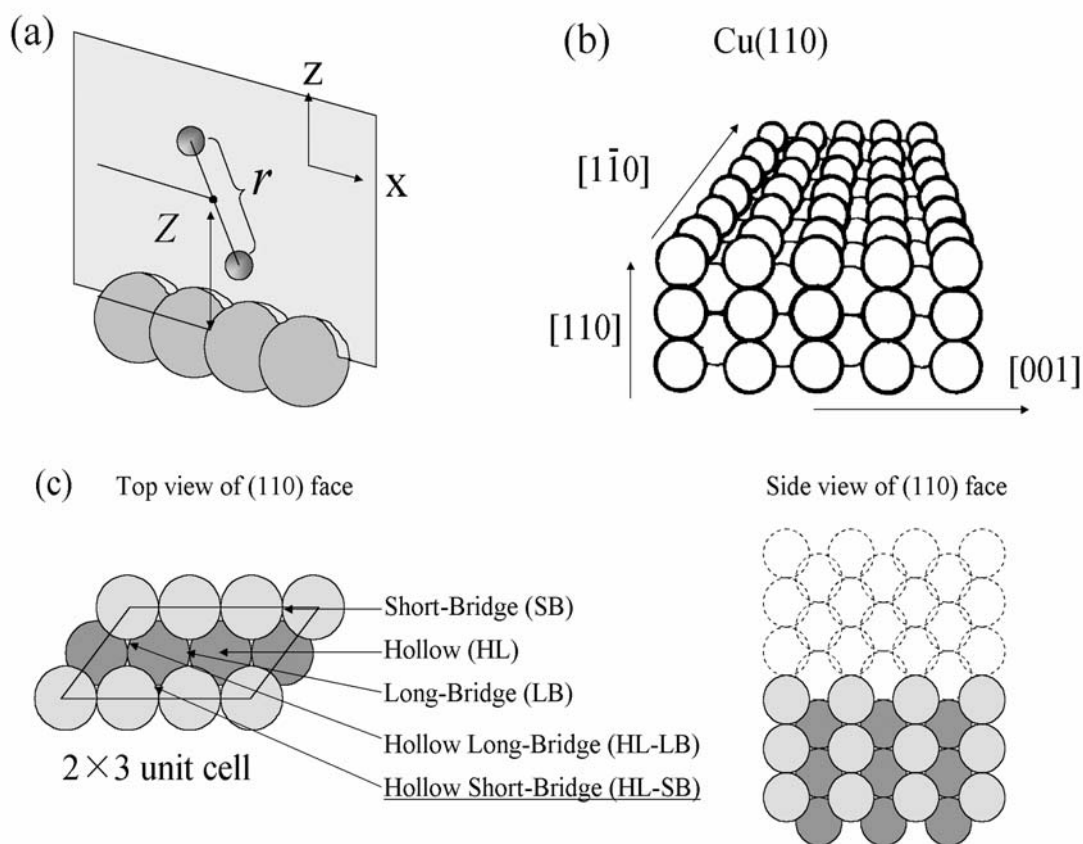


図 5.1: はぎとり反応を解析するための力学的変数と Cu(110)

5.2 理論

原子状水素による表面吸着水素のはぎとり反応は 2.6[eV] 程度の発熱反応であり、このエネルギーの大部分は生成脱離する水素分子の運動エネルギーへ分配される。よって生成脱離する水素分子の運動状態はかなり高い状態まで励起されている。計算では、水素分子の各自由度の状態を記述する基底関数の線形結合によって全波動関数を構築するため、はぎとり反応の解析において十分収束した計算を行うためには、非常に多くの基底数が必要になり、計算で考慮すべきチャンネル数は一般に多くなる。したがって、比較的低エネルギー領域 (~ 0.5 [eV]) で起こる水素の回折とは異なり、はぎとり反応の 6 次元計算を行うことは計算機のメモリー・スペース等の問題があり不可能である。本研究では、直接過程と間接過程を含むはぎとり反応を記述するために必要な最低限の自由度として、図 5.1(a) に示すような 3 つの自由度を考慮して計算を行う。図 5.1(a) において、 Z は 2 つの水素原子の重心位置の表面垂直距離であり、 r は 2 つの水素原子の原子間距離である。これらの 2 変数は

表面	unit cell	原子数	真空層	V_{pseu}	V_{XC}	E_{cut}	N_k
Cu(110)	2×3	18 個	3 層	ultra-soft 型	GGA (PW91)	240 [eV]	6 点

表 5.1: 電子状態の第一原理計算の計算条件

直接過程や間接過程に関係なく、水素分子の反応を記述するための基礎変数として必要不可欠である。また、 X は 2 つの水素原子の表面平行方向の重心位置を示しており、間接過程を考慮するために導入する。また表面としては Cu(110) を考える。その場合、Cu(110) におけるホット・アトムの運動を $[1\bar{1}0]$ 方向に沿った擬一次元的な運動とみなすことができ (図 5.1(b) 参照)、今回のような表面を 1 次元として扱う計算がもっともらしい近似となる。 (r, Z, X) の 3 変数で記述されるはぎとり反応のハミルトニアンは以下のように与えられる。

$$H = -\frac{\hbar^2}{2\mu} \frac{\partial^2}{\partial r^2} - \frac{\hbar^2}{2M} \frac{\partial^2}{\partial Z^2} - \frac{\hbar^2}{2M} \frac{\partial^2}{\partial X^2} + v(r, Z, X) \quad (5.1)$$

ここで、 $v(r, Z, X)$ は $\text{H} + \text{H}/\text{Cu}(110)$ 系のポテンシャル・エネルギー曲面 (PES) でありその詳細については次節で説明する。式 5.1 における 2 変数 (r, Z) はこれまでと同様に式 2.3 や式 2.6 を用いて質量重み付き反応経路座標系 (s, v) に変換される。その変換に伴い PES も $v(r, Z, X)$ から反応経路座標系の $V(s, v, X)$ に変換される。

計算で用いるはぎとり反応の PES は、以下のように振動座標 v に依存する部分と表面平行方向の座標 X に依存する部分に分けられる。

$$V(s, v, X) = V_{\text{vib}}(s, v) + V_{\text{cor}}(s, X). \quad (5.2)$$

$V_{\text{vib}}(s, v)$ はすでに与えている式 2.17 の形を用いる。 $V_{\text{cor}}(s, X)$ は、デンマーク工科大学 Nørskov 等の研究グループが開発した、擬ポテンシャル第一原理計算コード DACAPO を用いて電子状態の第一原理計算を行って求める。図 5.1(c) に示されているように、まず Cu(110) の 2×3 ユニット・セルを考え、3 層の Cu 原子層と 3 層の真空層を考慮する。すなわち、電子状態の計算では 18 個の Cu 原子が考慮される。電子状態の計算で用いた、擬ポテンシャル V_{pseu} 、交換・相関ポテンシャル V_{XC} 、平面波のカットオフ・エネルギー E_{cut} 、ブリルアン・ゾーンのサンプリング k-point 数 N_k はそれぞれ表 5.1 に示してある。次に Cu(110) における水素原子の吸着位置を決定するため、 $\text{H}/\text{Cu}(110)$ 系において水素原子の位置を緩和させて電子状態の計算を行った。その結果、水素原子の吸着位置は Cu(110) のホロー・ショート・ブリッジ・サイト (Hollow Short Bridge Site) で、表面からの垂直距離 1.38[Å] の位置が最も安定であることがわかった (図 5.1(c) 参照)。この結果はすでに Bae 等[127] によって行われた $\text{H}/\text{Cu}(110)$ 系の PES の計算結果と一致しており、本研究で用いた計算条件は適切であるといえる。次に、1 つの水素原子が Cu(110) の 2×3 のユニット・

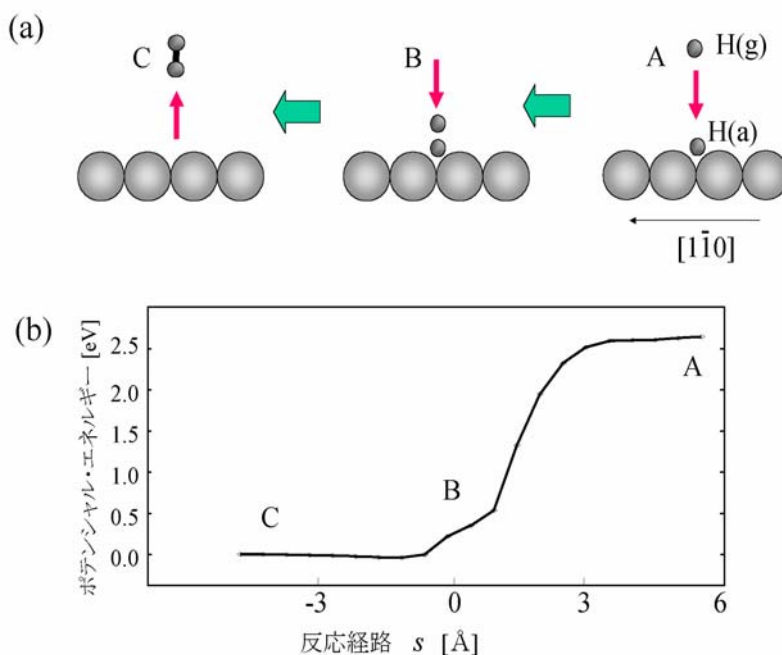


図 5.2: 入射水素原子が吸着水素原子の真上から入射する場合のはざとり反応

セルのホロー・ショート・ブリッジ・サイトに吸着しているとして、気相側から飛来する水素原子の位置をいろいろ変えて PES の計算を行った。まず図 5.2(a) に示すような、水素原子が吸着水素原子の真上から表面に垂直に入射し、表面付近で結合を形成して水素分子として脱離する過程を考える。図 5.2(b) はこの反応過程の経路に沿ったポテンシャル・エネルギーの第一原理計算結果を示している。この過程は、はざとり反応の直接過程に相当しており、その反応経路に沿ったポテンシャル・エネルギーは、2.6[eV] 程度の引力ポテンシャルとなっている。次に、図 5.3(a) に示すような水素原子が吸着水素原子から数Å程度離れて表面垂直から入射し、表面付近まで接近したあと 2 つの水素原子が表面から脱離する過程を考える。この過程では、2 つの水素原子が解離した状態で表面から脱離するので、図 5.3(b) に示されるように、その状態はエネルギー的に非常に高く実際には起こらない。しかしながら、直接過程だけでなく間接過程も考慮したダイナミクス計算を行うためには、このような実際に起こらない過程も取り入れて PES を構築しなければならない。以上のような手順で、入射水素原子の表面平行位置 X をいろいろ変えながら電子状態の計算を行う。そして、得られた結果を次に示すような解析的な関数形でフィッティングする。

$$V_{\text{cor}}(s, X) = V_0(s) + V_1(s) \cos(2\pi X/a) + [V_2(s) + V_3(s)X^2] \exp(-X^2). \quad (5.3)$$

ここで、 $V_i(s)$ ($i = 0 \sim 3$) は $V_{\text{cor}}(s, X)$ が第一原理計算の結果 (図 5.2(b) や図 5.3(b)) にフィッティングするように決められる。また、式 5.3 の右辺第二項のコサイン関数は、PES の表

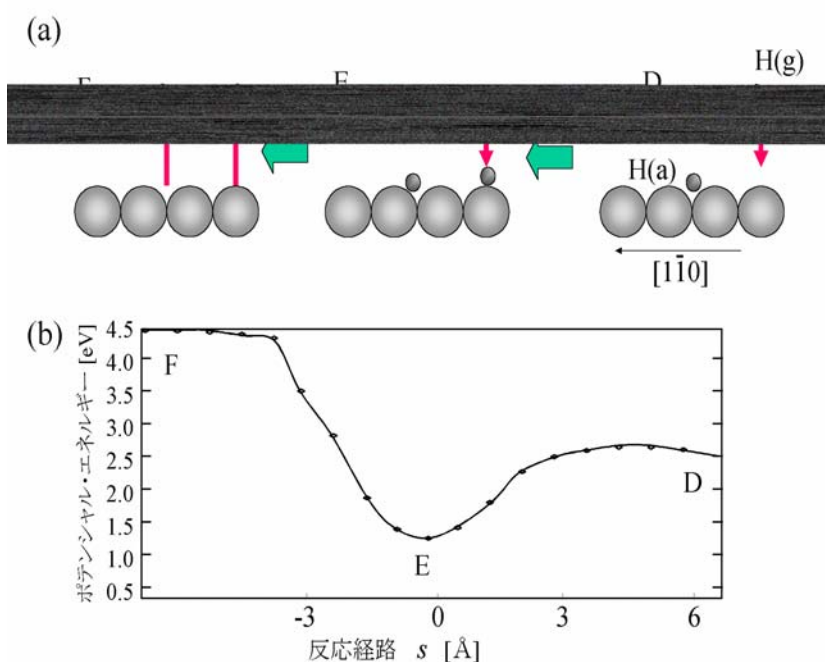


図 5.3: 入射水素原子が吸着水素原子から少し離れて入射する場合のはぎとり反応

面平行方向の周期性 (コルゲーション) を表しており、右辺第三項のガウス関数は、吸着原子の位置のポテンシャル・エネルギーを表している。図 5.4 に式 5.3 を反応経路 s と表面平行方向の座標 X の関数としてプロットした。この図 5.4 (または、式 5.3) で示された PES 上の系のダイナミクスを波動的描像で追跡することにより、直接過程と間接過程の両方を同時に考慮したはぎとり反応の解析を行うことができる。まず、図 5.4 の領域 A から領域 B を通って領域 C に至る反応経路によってはぎとり反応の直接過程が記述される。間接過程については、例えば領域 A' から領域 B' に向かって水素原子が入射する場合を考える。この場合、反応は領域 C' まで進行することはない。なぜなら領域 C' はエネルギー的に非常に高い状態なので、ほとんどの入射水素原子は気相中へ散乱されてしまうか、または表面のコルゲーションによって表面垂直方向の並進エネルギーを失い、水素原子-表面間の引力ポテンシャル部分に束縛されるからである。ここで束縛された水素原子は表面平行方向に有限の波数を持った波として広がることになる。これがホット・アトムの量子論的描像といえる。もし束縛された水素原子の波動関数が領域 B 付近にまで広がれば、反応は領域 C まで進行する (すなわちホット・アトムとして表面上を拡散する水素原子と吸着水素原子とが結合を形成して水素分子となり表面から脱離する)。このような領域 A' から領域 B' として領域 B を経由し領域 C に至る経路が間接過程の反応経路となる。

全波動関数は以下に示すように、水素原子・分子の表面平行方向の運動を表す一次元平面

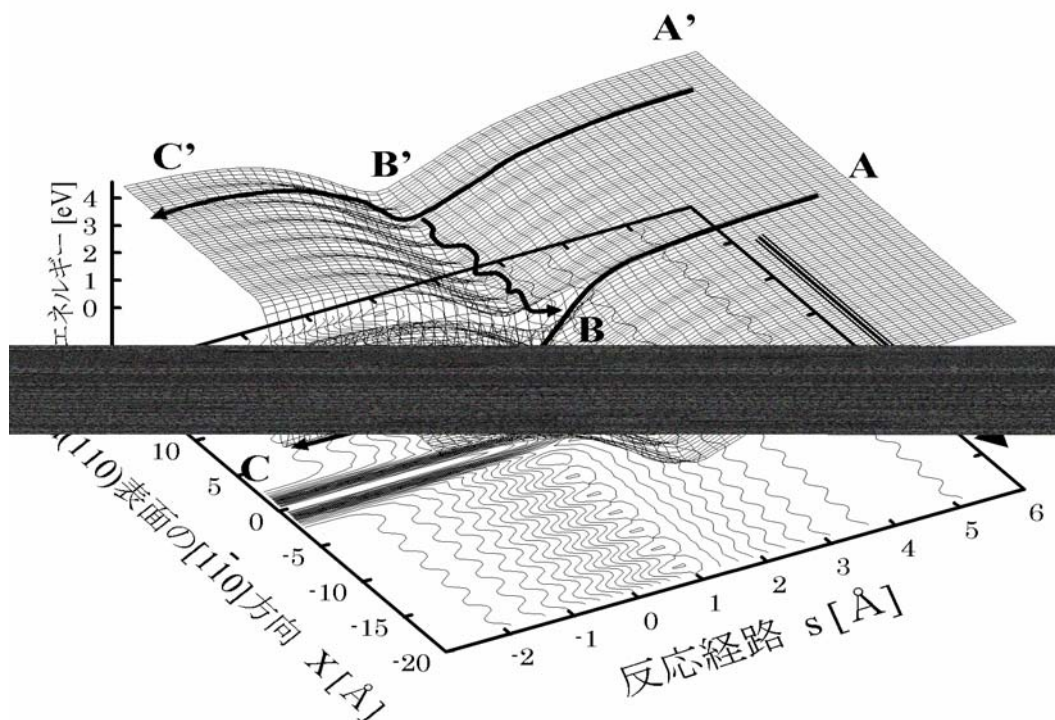


図 5.4: はぎとり反応において、直接過程と間接過程を同時に記述するポテンシャル・エネルギー曲面 $V_{\text{cor}}(s, X)$

波 $\exp(-iG_{\Theta}mX)$ と、水素－表面間や水素分子の振動を表す調和振動子の固有関数 $\beta_{\nu}(s, v)$ の線形結合で記述する。

$$\Psi(s, v, X) = \sum_{m=-m_{\text{max}}}^{m_{\text{max}}} \sum_{\nu=0}^{\nu_{\text{max}}} \phi_{m\nu}(s) \beta_{\nu}(s, v) \exp(-iG_{\Theta}mX) \quad (5.4)$$

ここで、 m は水素原子・分子の表面平行方向の運動状態を表す量子数、 ν は水素－表面間や水素分子の振動状態を表す量子数である。また、 G_{Θ} は逆格子定数であり、

$$G_{\Theta} = 2\pi\Theta/a \quad (5.5)$$

で与えられる。 $a = 2.550[\text{\AA}]$ は Cu(110) の最近接原子間距離、 Θ は表面吸着水素の被覆率を表している。はぎとり反応のダイナミクスの表面の被覆率 Θ 依存性は逆格子定数に取り入れられる。なぜなら、表面の被覆率 Θ が減少すると表面平行方向の周期は大きくなるため、逆格子定数は Θ が減少すると小さくなるからである。本研究では、表面吸着水素の被覆率として $\Theta = 0.500, 0.250, 0.125[\text{ML}]$ の 3 つの場合を考慮して計算を行う。

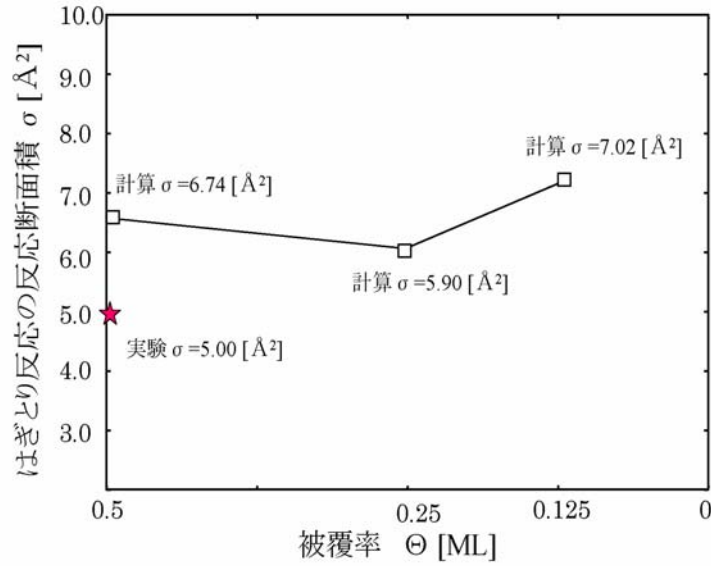


図 5.5: それぞれの被覆率 Θ に対する、はぎとり反応の反応断面積 σ [128]。★は実験結果 [66]。

5.3 計算結果と考察

5.3.1 反応断面積

入射並進エネルギー $E_t = 0.1[\text{eV}]$ で表面に垂直入射する水素原子が、Cu(110) に吸着した水素原子をはぎとる確率 P_{reac} を、被覆率 $\Theta = 0.500, 0.250, 0.125[\text{ML}]$ に対して計算する。また、入射時の吸着水素原子の振動状態は基底状態にあるとする。すなわち初期状態 $i = (\nu', m') = (0, 0)$ であり、以下で与える計算結果では常に $\nu' = 0, m' = 0$ である。はぎとり反応の全反応確率 P_{reac} は、

$$P_{\text{reac}} = \sum_{m=-m_{\text{max}}}^{m_{\text{max}}} \sum_{\nu=-\nu_{\text{max}}}^{\nu_{\text{max}}} P_T^{(m', \nu') \rightarrow (m, \nu)} \quad (5.6)$$

で与えられる。ここで、 $P_T^{(m', \nu') \rightarrow (m, \nu)}$ は式 2.108 で与えられる始状態 (m', ν') から終状態 (m, ν) への透過確率 (はぎとり反応確率) である。また入射原子・吸着原子としては共に水素原子 (H) を考えている。はぎとり反応の反応断面積 σ は得られた P_{reac} を用いて以下のようになら与えられる。

$$\sigma = S \cdot P_{\text{reac}} \quad (5.7)$$

ここで、 S は Cu(110) に吸着した水素原子 1 個あたりが占める面積であり、表面吸着水素の被覆率によって決まる ($\Theta = 0.500[\text{ML}]$ で $S = 9.250[\text{\AA}]$ 、 $\Theta = 0.250[\text{ML}]$ で $S = 18.50[\text{\AA}]$ 、 $\Theta = 0.125[\text{ML}]$ で $S = 27.75[\text{\AA}]$)。図 5.5 に反応断面積の計算結果と実験結果 (ただし Cu(111))

での結果) を被覆率 Θ の関数として示す。図 5.5 から明らかなように、反応断面積の計算結果は、これまでの量子論的な理論解析によって与えられていたはぎとり反応の反応断面積 $0.5[\text{\AA}^2]$ と比べて、1桁程度大きな値を示しており、実験結果ともよく一致しているといえる。これははぎとり反応の量子論的解析において、直接過程と間接過程を正しく考慮したためであり、今回用いたモデルがはぎとり反応のダイナミクスを的確に記述していることを示している。また図 5.5 において、反応断面積 σ は被覆率 Θ にはあまり依存せず一定の値を示している。これは被覆率 Θ の減少に伴い、吸着水素原子 1 個あたりが占める面積 S は増加するが、反対に反応確率 P_{reac} が減少するため、式 5.7 で示される反応断面積 σ は被覆率 Θ によってあまり変化しなくなるからである。

5.3.2 生成脱離分子の角度分布

図 5.6 に被覆率 $\Theta = 0.500, 0.250, 0.125[\text{ML}]$ における生成脱離分子 H_2 の角度分布を示す。ここで脱離分子の振動状態は基底状態 ($\nu = 0$) にあるとしている。図 5.6 から明らかなように、はぎとり反応による生成脱離分子の角度分布は激しく振動しており、共鳴構造が見られる。この共鳴構造は入射水素原子と $\text{Cu}(110)$ との引力ポテンシャルの束縛準位を反映しており、はぎとり反応を量子論的に取り扱ったために見られる現象である。水素原子が $\text{Cu}(110)$ に接近すると、水素原子-表面間の引力ポテンシャルにより水素原子は加速され、表面近傍に飛来したときには高い表面垂直方向の並進エネルギーを持っている。すなわち、入射水素原子の表面垂直方向の並進エネルギーを E_t 、引力ポテンシャルの深さを $D_{\text{H-Cu}} \approx 2.6[\text{eV}]$ とすると、表面到達時に水素原子の並進エネルギーは $E_t + D_{\text{H-Cu}}$ となっている。そして、入射水素原子が $\text{Cu}(110)$ に衝突したとき、表面のコルゲーションによって水素原子は回折され、表面垂直方向の並進エネルギーが表面平行方向の並進エネルギーに変換される。このとき変換された並進エネルギーを $E_p(m) = Qm^2 (Q = \hbar^2 G_\Theta^2 / 2M)$ とすると、 $E_p(m) < E_t$ のときは入射した水素原子はそのまま気相中へ散乱されるが、 $E_p(m) > E_t$ のときは水素原子-表面間の引力ポテンシャルのあるエネルギー準位にトラップされる。この状態では、水素原子は表面垂直方向の運動を束縛されるが、表面平行方向には並進エネルギー $E_p(m)$ をもつホット・アトムとして拡散する。そして他の吸着水素原子と結合を形成して水素分子として脱離する。したがって、生成脱離する水素分子の運動状態 (とくに並進運動状態) は、水素分子の量子化された表面平行方向の運動状態や水素-表面間の引力ポテンシャルの離散的エネルギー準位の影響を強く反映することになる。このため図 5.6 に示されるように、はぎとり反応によって生成脱離する水素分子の角度分布に、共鳴構造が見られたと考えられる。しかしながら実験では、入射する水素原子は単一のエネルギーではなくある程度のエネルギー幅をもっており、生成脱離分子の角度分布において、この

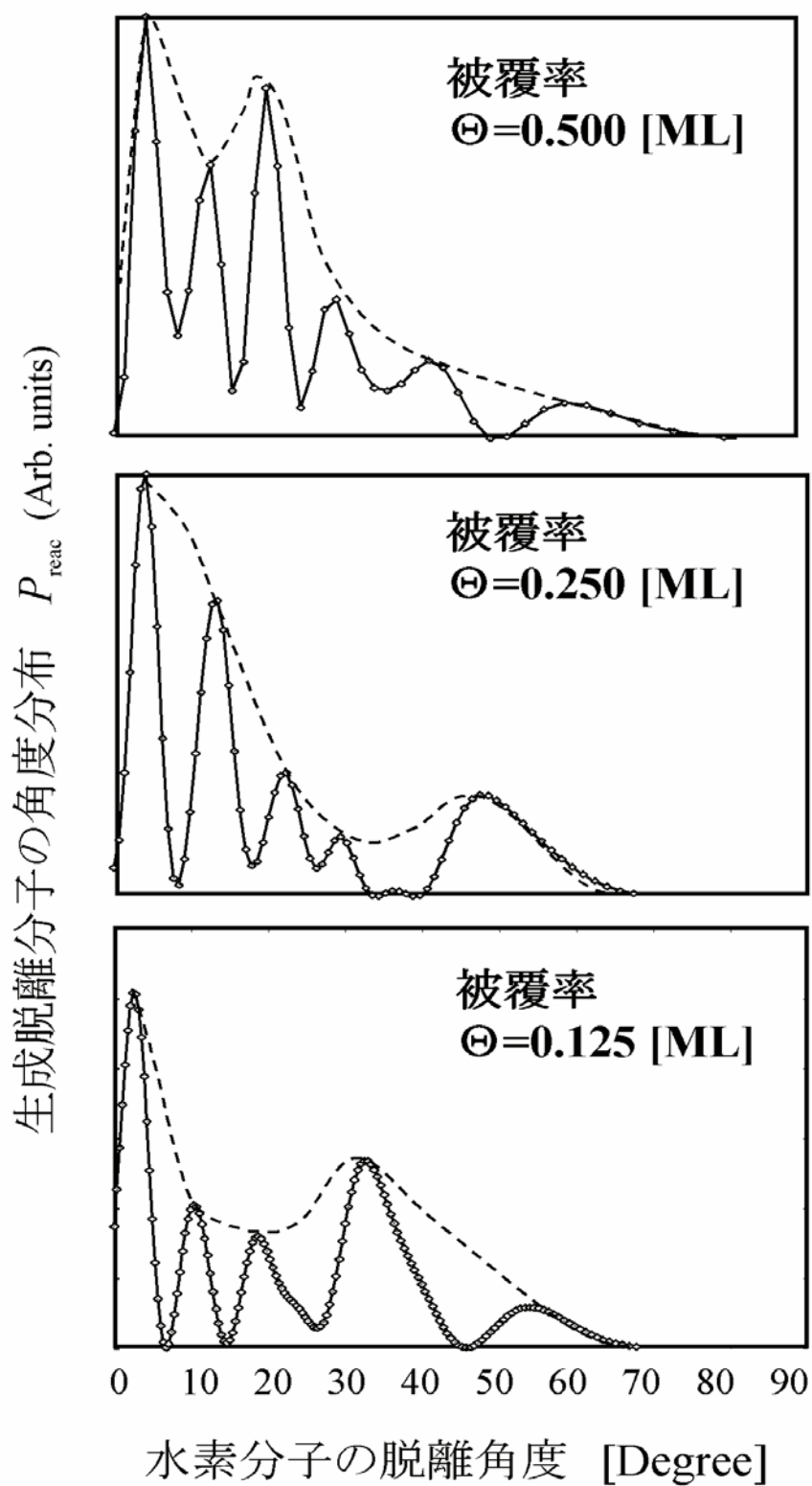


図 5.6: はぎとり反応における、生成脱離水素分子の角度分布[128]。被覆率 Θ 依存性 (a) $\Theta = 0.500$ [ML]、(b) $\Theta = 0.250$ [ML]、(c) $\Theta = 0.125$ [ML]。

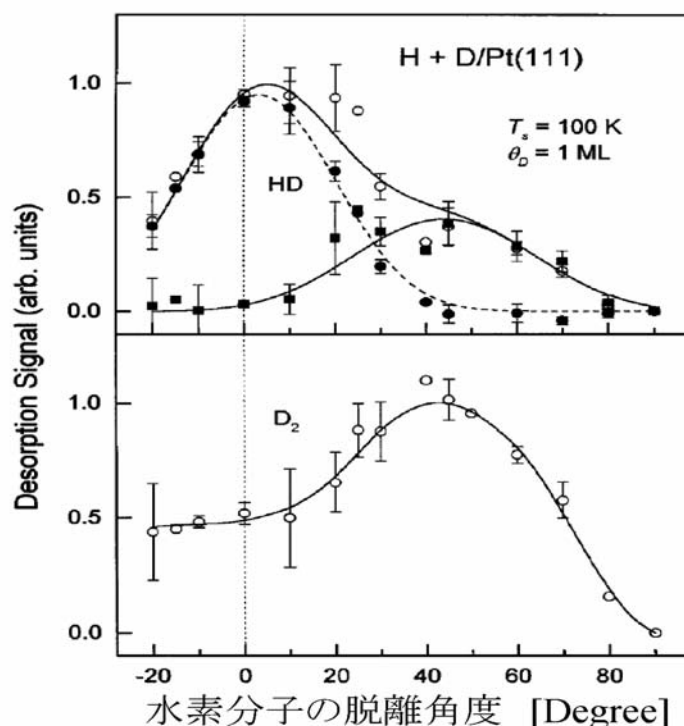


図 5.7: Lee 等による実験結果[74]。気相 H 原子による Pt(111) に吸着した D 原子のはざとり反応。上図が生成脱離する HD 分子の角度分布。下図が D₂ 分子の角度分布。

ような共鳴構造を観測することは非常に困難であると思われる。実際の実験では、角度分布の強く共鳴している部分のみが観測されることが考えられるので、図 5.6 の破線で示した分布が実験と対応する結果であると考えている。そして、図 5.6 の破線で示した生成脱離分子の角度分布には 2 つのピークが見られ、脱離角度が小さいときのピークは直接過程によるピーク、脱離角度が大きいときのピークは間接過程によるピークであると考えている。図 5.7 に Lee 等[74] による、Pt(111) からはざとられた水素分子の脱離角度分布の実験結果を示す。実験結果においても 2 つのピークが見られている。彼等は、脱離角度が小さいときのピークは直接的なはざとりによる脱離分子のピーク、脱離角度が大きいときのピークは間接的なはざとり (例えば、ホット・アトムが関与するはざとりや、ホット・アトムとの衝突によって運動が励起された吸着水素原子と他の吸着水素原子との反応によって起こるはざとり [CID: Collision Induced Desorption]) によるピークであると考えている。以上の結果から、間接過程によって表面からはざとられた分子は、直接過程に比べ脱離角度が大きくなる傾向にあるといえる。これは、間接過程では表面にトラップされた水素原子が表面上をホット・アトムとして動き回るため、表面平行方向に大きな並進エネルギーを持っており、その運動状態が生成脱離する水素分子にも影響しているためであると考えられる。

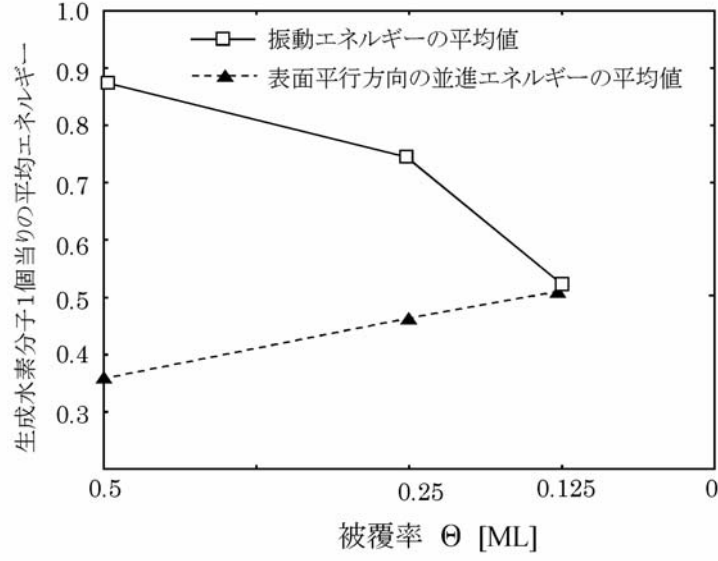


図 5.8: 生成脱離水素分子 1 個当たりの振動エネルギーの平均値 $\langle E_{\text{vib}} \rangle$ と表面平行方向の並進エネルギーの平均値 $\langle E_{\text{para}} \rangle$ [128]。

5.3.3 生成脱離分子の振動エネルギーと並進エネルギーの平均値

次に、生成脱離分子 1 個当たりの振動エネルギーの平均値 $\langle E_{\text{vib}} \rangle$ と表面平行方向の並進エネルギーの平均値 $\langle E_{\text{para}} \rangle$ を以下の式で与える。

$$\langle E_{\text{vib}} \rangle = \sum_{\nu=0}^{\nu_{\text{max}}} E_{\text{vib}}(\nu) \sum_{m=-m_{\text{max}}}^{m_{\text{max}}} P_T^{(\nu', m') \rightarrow (\nu, m)} / P_{\text{reac}} \quad (5.8)$$

$$\langle E_{\text{para}} \rangle = \sum_{m=-m_{\text{max}}}^{m_{\text{max}}} E_{\text{para}}(m) \sum_{\nu=0}^{\nu_{\text{max}}} P_T^{(\nu', m') \rightarrow (\nu, m)} / P_{\text{reac}} \quad (5.9)$$

ここで、 $E_{\text{vib}}(\nu) = \hbar\omega(-\infty)(\nu + \frac{1}{2})$ である。それぞれの被覆率に対して計算した $\langle E_{\text{vib}} \rangle$ と $\langle E_{\text{para}} \rangle$ の値を図 5.8 に示す。被覆率が変化すると、直接過程と間接過程の起こる確率がそれぞれ変化する。すなわち被覆率が大きいときは、入射原子は直接的に吸着原子と相互作用する確率が高くなり、はぎとり反応は主に直接過程によって起こる。逆に、被覆率が小さいときは、入射原子は吸着原子と直接相互作用する確率は小さいので、はぎとり反応は主に間接過程によって起こると考えられる。図 5.8 の結果では、被覆率が大きいと生成脱離分子の振動エネルギーは大きく被覆率が小さくなるにつれて小さくなる。よって、生成脱離分子の振動エネルギーは直接過程と強い相関があるといえる。また逆に被覆率が大きいときは生成脱離分子の表面平行方向の並進エネルギーは小さいが、被覆率が小さくなる

	P_{reac}	P_{scat}	P_{trap}	$\langle E_{\text{vib}} \rangle$ [eV]	$\langle E_{\text{para}} \rangle$ [eV]
H-on-H	0.594	0.199	0.204	0.525	0.251
D-on-D	0.742	0.158	0.095	0.713	0.314
H-on-D	0.640	0.178	0.179	0.573	0.191
D-on-H	0.533	0.315	0.151	0.498	0.190

表 5.2: はぎとり反応における反応確率、反射確率、吸着確率。生成脱離分子の振動エネルギーと表面平行方向の並進エネルギーの平均値

につれて大きくなることから、生成脱離分子の表面平行方向の並進エネルギーは間接過程と強い相関があるといえる。以上の結果から、 $\langle E_{\text{vib}} \rangle$ と $\langle E_{\text{para}} \rangle$ ははぎとり反応における直接過程と間接過程を特徴付けるうえで非常に重要な物理量であるといえる。そして図 5.8 は、直接過程によって生成脱離した水素分子はその振動エネルギーが大きくなる傾向にあり、逆に間接過程によって生成脱離した水素分子はその表面平行方向の並進エネルギーが大きくなる傾向にあることを示している。

5.3.4 同位体効果

はぎとり反応において、入射水素原子と吸着水素原子の同位体の組み合わせは (a)H-on-H、(b)D-on-D、(c)H-on-D、(d)D-on-H の 4 通りある。ここで X-on-Y は入射原子が X、吸着原子が Y であることを示している。各同位体の組み合わせにおいてそれぞれの水素原子の位置におけるポテンシャル・エネルギーは同じだが、質量重み付き座標 (重心座標の X や Z) で PES を描くと、重心位置がそれぞれの同位体組み合わせで異なるため、PES の形状は変化する。図 5.9 にその例として、表面垂直方向の重心位置 Z と水素原子間の距離 r の関数として描いた 2 次元 PES をそれぞれの同位体組み合わせに対して示す。ここで入射水素原子の位置は吸着水素原子の真上としている。したがって図 5.9 の破線で示される反応経路は、直接過程によるはぎとり反応の反応経路を表している。図 5.9 から明らかなように、それぞれの同位体の組み合わせによって、反応経路に沿ったポテンシャル・エネルギーは変化しないが、反応経路の曲率が大きく異なる。ここで入射原子の質量を m_i 、吸着原子の質量を m_a とすると、漸近領域 A 付近の反応経路と横軸とのなす角 ϕ_i は $\tan \phi_i = \sqrt{m_i/m_a}$ で与えられ、(a)H-on-H と (b)D-on-D に対しては $\phi_i = 45.00^\circ$ 、(c)H-on-D に対しては $\phi_i = 35.26^\circ$ 、(d)D-on-H に対しては $\phi_i = 54.73^\circ$ である。また、同位体の組み合わせにより振動エネルギーも異なるため、図 2.5 で示されるような反応経路に垂直な方向の PES の形状も変化する。図 5.10 に反応経路に沿った振動エネルギー $\hbar\omega(s)$ と反応経路曲率 $C(s)$ をそれぞれの同位体の組み合わせに対して示す。

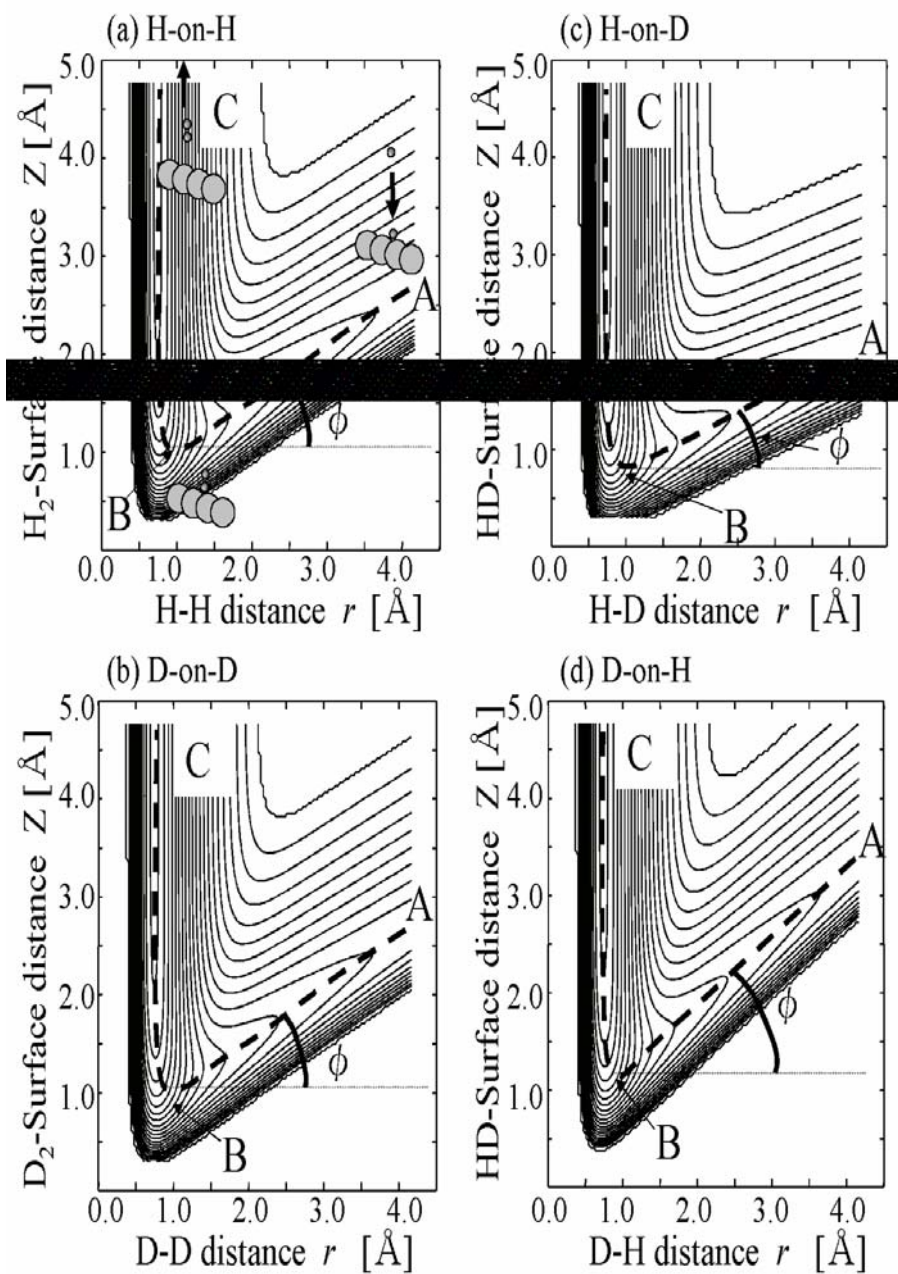


図 5.9: 2次元ポテンシャル・エネルギー曲面の同位体組み合わせによる変化。等高線間隔は0.2[eV]

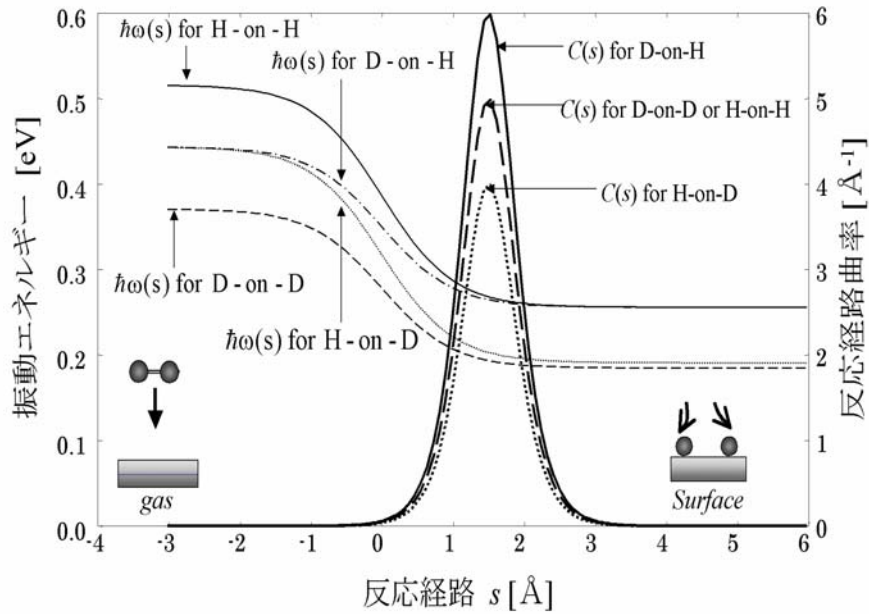


図 5.10: はぎとり反応におけるそれぞれの同位体組み合わせに対する振動エネルギー $\hbar\omega(s)$ と反応経路曲率 $C(s)$

表 5.2 に、はぎとり反応の全反応確率 P_{reac} 、反射確率 P_{scat} 、吸着確率 P_{trap} 、そして振動エネルギーの平均値 $\langle E_{\text{vib}} \rangle$ と、表面平行方向の並進エネルギー $\langle E_{\text{para}} \rangle$ の計算結果をそれぞれの同位体組み合わせに対して示す。ここで、表面の被覆率はすべて $\Theta = 0.500[\text{ML}]$ に固定している。ここで、全反応確率 P_{reac} は式 5.6 で与えられる。一方、反射確率 P_{scat} は式 2.107 で与えられる散乱確率 $P_R^{(\nu', m') \rightarrow (\nu, m)}$ を用いて

$$P_{\text{scat}} = \sum_{\nu=0}^{\nu_{\text{max}}} \sum_{m=-m_{\text{max}}}^{m_{\text{max}}} P_R^{(\nu', m') \rightarrow (\nu, m)} \quad (E_p(m) < E_t), \quad (5.10)$$

で与えられる。入射水素原子が気相中へ散乱されるためには、衝突時に表面平行方向に変換されるエネルギー $E_p(m)$ が入射並進エネルギー E_t 以下でなければならない。 $E_p(m) > E_t$ の時は入射水素原子は気相中へ戻ることができず表面付近にトラップされ吸着する。したがって、吸着確率 P_{trap} は以下の式で与えられる。

$$P_{\text{trap}} = \sum_{\nu=0}^{\nu_{\text{max}}} \sum_{m=-m_{\text{max}}}^{m_{\text{max}}} P_R^{(\nu', m') \rightarrow (\nu, m)} \quad (E_p(m) > E_t). \quad (5.11)$$

表 5.2 において、まずはぎとり反応の全反応確率が最も大きいのは、D-on-D の場合であり H-on-D、H-on-H、D-on-H の順に小さくなる。このことから、はぎとり反応は、水素原子 (H) が吸着しているよりも重水素原子 (D) が吸着している方が起こりやすいといえる。こ

れは、軽いH原子が吸着しているときより、重いD原子が吸着している方が、表面－吸着原子間の振動エネルギーの量子幅 $\hbar\omega(\infty)$ は小さく振動励起が起こりやすい(図5.10 参照)。したがって、D原子が吸着している方が入射水素原子の並進エネルギーが効果的に表面－吸着原子間の振動エネルギーに変換され、表面－吸着原子間の結合が切断されやすい。次に(c)H-on-D と(d)D-on-Hにおける生成脱離分子の振動エネルギーと表面平行方向の並進エネルギーの平均値 ($\langle E_{\text{vib}} \rangle$ と $\langle E_{\text{para}} \rangle$) を比較する。H-on-D と D-on-H で $\langle E_{\text{para}} \rangle$ の値はほとんど変わらないが、 $\langle E_{\text{vib}} \rangle$ の値はH-on-D よりも D-on-H の値の方が小さくなっている。先に述べたように $\langle E_{\text{para}} \rangle$ は間接過程を特徴付ける物理量であり、 $\langle E_{\text{para}} \rangle$ の値がほとんど変化がないことから、H-on-D と D-on-H で間接過程が起こる確率はほぼ同じであると考えられる。しかしながら、H-on-D と D-on-H で $\langle E_{\text{vib}} \rangle$ の値は大きく異なり、 $\langle E_{\text{vib}} \rangle$ は直接過程を特徴づける物理量であることから、D-on-H ではH-on-D と比べて直接過程の起こる確率が減少していると考えられる。すなわち、D-on-H では直接過程の起こる確率が減少した分だけ、H-on-D と比べて全反応確率 P_{reac} が減少したとも考えることができる。ではなぜ、D-on-H ではH-on-D と比べて直接過程の起こる確率が減少するのだろうか。

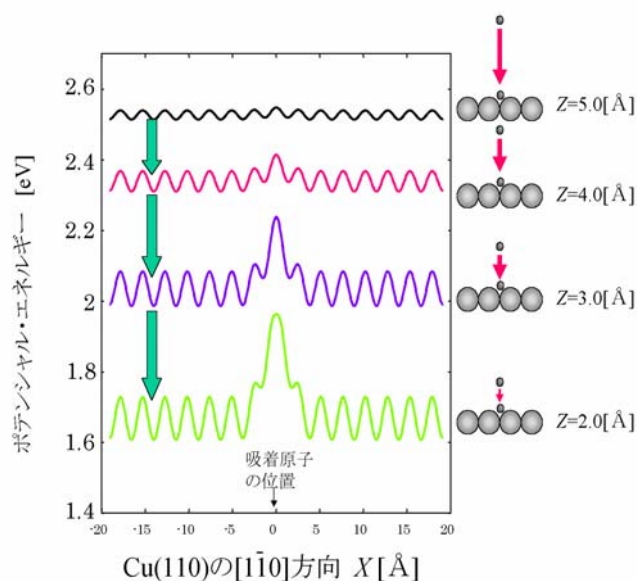


図 5.11: 飛来する水素原子と水素原子が吸着した Cu(110) との相互作用ポテンシャル・エネルギー曲面。吸着原子の位置だけポテンシャル・エネルギーが高くなっている。

図 5.11 に、飛来する水素原子と水素原子吸着表面との相互作用 PES を表面平行方向の座標 X の関数として示す。ここでは、はぎとり反応の初期段階 ($Z = 5.0[\text{\AA}] \sim Z = 2.0[\text{\AA}]$)

または、 $s = 6.0[\text{\AA}] \sim s = 3.0[\text{\AA}]$) における PES を表しており、はぎとり反応によって水素分子が生成脱離する段階の PES は含んでいない。図 5.11 から明らかなように、はぎとり反応の初期段階では、水素原子と水素原子吸着表面のポテンシャル・エネルギーは吸着原子の位置だけ高くなっている。よって、吸着原子の真上から入射した水素原子は吸着原子を避けて、よりポテンシャル・エネルギーの低い位置 (吸着原子がない位置) に移動する。同じ並進エネルギーで入射しているとき、重い D 原子の方が軽い H 原子よりも速度は小さく、表面に到達するまでにたくさんの時間がかかる。よって、D 原子は H 原子と比べて、ポテンシャル・エネルギーの高い部分を避けて低い部分へ移動する時間がたくさんある。したがって H-on-D と D-on-H を比較すると入射原子が D 原子である D-on-H の方が、入射原子が H 原子である H-on-D と比べてステアリング効果は大きい。このため、D-on-H では H-on-D と比べて直接過程が減少し、全反応確率も減少したものと考えられる。

5.4 結言

本章では、飛来する水素原子による表面吸着水素のはぎとり反応を取り上げ、その反応メカニズムや生成脱離分子の運動状態を量子ダイナミクス計算を用いて解析した。これまで、はぎとり反応における直接過程と間接過程を同時に扱った、量子ダイナミクス計算はほとんど行われていなかったため、本研究で新たなアプローチを提案した。特に今回提案したアプローチでは、はぎとり反応における間接過程の第一段階すなわち入射原子の表面へのトラップが、PES の表面平行方向の周期性による入射原子の回折によって引き起こされるとして定式化を行った。そしてはぎとり反応の間接過程を、回折によって表面平行方向に有限の波数を持った波として広がる水素原子と吸着原子との反応として記述した。その結果、はぎとり反応の反応断面積 σ は $\sigma = 6.0 \sim 7.0[\text{\AA}^2]$ と、これまでの量子ダイナミクス計算によって得られていた値よりも 1 桁程度大きな値を得ることができ、実験との定量的な一致を得ることに成功した。また、はぎとり反応の被覆率依存性を解析し、生成脱離分子の振動エネルギーと表面平行方向の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た。このことから、直接過程によって生成脱離した水素分子は振動エネルギーの平均値 $\langle E_{\text{vib}} \rangle$ が比較的大きく、逆に間接過程によって生成脱離した水素分子は表面平行方向の並進エネルギーの平均値 $\langle E_{\text{para}} \rangle$ が大きいことが見出される。したがって、 $\langle E_{\text{vib}} \rangle$ と $\langle E_{\text{para}} \rangle$ ははぎとり反応の直接過程と間接過程を特徴づけることができる物理量であるといえる。

はぎとり反応の同位体効果としては、気相から H 原子が入射し表面に吸着した D 原子をはぎとる H-on-D と、気相から D 原子が入射し表面に吸着した H 原子をはぎとる D-on-H

とでは反応確率が異なり、H-on-Dの方がD-on-Hよりもはざとり反応が起こりやすいことが明らかになった。本研究ではその原因は主に入射原子の速度の違いにあると結論づけた。すなわち、同じ並進エネルギーではD原子の方がH原子よりも速度が遅いため、PESが高い吸着原子との直接的な相互作用を避ける傾向が強く現れる。したがって、D-on-HではH-on-Dよりも直接過程ではざとり反応が起こる確率が減少し、それだけ全反応確率も減少したと考えられる。これらの結果は、今後の実験や応用研究に対して次のような有用な知見を与えている。

第6章 総括

6.1 本研究のまとめ

本研究では、水素－表面反応を理論的な立場から解析した。特に、水素分子の固体表面での解離吸着、会合脱離、非弾性散乱過程、回折、はざとり反応などに見られる水素の動的振る舞い(ダイナミクス)を第一原理量子ダイナミクス計算法を用いて解析した。本研究の目的は、反応過程における系の量子状態の変化を波動的描像で追跡することによって、水素分子の各自由度間のエネルギー的結合効果を明らかにし、反応メカニズムを微視的な立場から理解することにある。そして得られた知見を足場に、今後の実験や応用研究において有用な制御指針を提案し、機能的な反応場の設計・デザインに役立てていくことを目指している。

第2章では、水素－表面反応の定式化を行うため、座標変換、ポテンシャル・エネルギー曲面の計算、カップルド・チャンネル方程式の導出、解法、波動関数の計算など理論解析全般について紹介した。特にカップルド・チャンネル法を数値的に安定に解くために、対数微分行列、局所反射行列、局所透過逆行列などを導入し、閉じたチャンネルに対しても安定な解を得る方法について紹介した。また、新たな試みとして複数の反応経路を導入し、反応経路曲率の配向依存性を考慮した座標変換を行った。その結果、振動・回転結合効果を正確に記述することに成功した。

第3章では、Cu(111) への D_2 分子の解離吸着、会合脱離過程における分子の振動運動、回転運動の果たす役割、特にそのエネルギー的結合効果について調べるため、量子論的なダイナミクス計算を行った。まず、 D_2 分子の Cu(111) 上での吸着確率を入射分子の並進エネルギー、振動状態 (ν)、回転状態 (j) の関数として求めた。その結果、 D_2 分子の Cu(111) への解離吸着反応において、まず振動励起状態 ($\nu > 0$) にある分子の吸着確率は、振動基底状態 ($\nu=0$) にある分子の吸着確率よりも大きくなり、振動補助吸着効果が見られた。また、振動基底状態にある分子に対して、 j が比較的小さい場合、吸着確率は j の減少関数となった。これはステアリング効果(表面にやってきた分子がその配向を変化させて PES が小さくなるような反応経路を探り出そうとする効果)の現れである。また、 j が比較的大きい場合、吸着確率は j の増加関数となった。これは回転 (R) から並進 (T) へのエネルギー移動

効果 (表面近傍における分子結合間距離 r の増加によって、分子の回転定数が小さくなり、回転エネルギーが減少、その結果並進エネルギーが増加する効果) の現れである。これら 2 つの回転運動に起因する効果は、このように互いに相反した吸着確率の j 依存性を与えるため、吸着確率は j に対して非単調な依存性を示した。これらの結果は、これまで行われた振動、または回転運動のみを取り入れた系での計算結果と一致しており、それを保証するものであった。しかし、振動励起状態にある分子では吸着確率の j に対する非単調性は基底状態にある分子ほど顕著には現れなかった。このことは、回転運動に起因する効果は、振動励起状態にある分子において抑制されることを意味している。この原因を探るため、我々は解離吸着における D_2 分子の振動補助吸着効果の、分子回転軸依存性について調べた。この結果、 D_2 分子の振動補助吸着効果は、回転軸が表面に対して垂直である場合 (ヘリコプター型回転分子) よりも、回転軸が表面に対して平行である場合 (車輪型回転分子) に強くみられた。したがって、一般には車輪型回転分子はヘリコプター型回転分子よりも解離吸着しにくい (活性化障壁が高い) が、振動励起状態にある場合はこのような PES の分子配向依存性が打ち消される傾向にあることがわかった。また、このことが原因となり、振動励起状態にある分子において回転運動に起因する効果が抑制されることがわかった。次に、吸着と脱離の間に見られる微視的な可逆性を用いて、表面温度 925K で脱離する D_2 分子の振動状態別回転分布を求めた。その結果、会合脱離してくる D_2 分子の中で、振動基底状態にある分子の回転分布は、回転エネルギーの小さい領域では、表面温度 925K の熱平衡分布によって予想されるよりも回転励起が抑制されていた (回転冷却と呼ばれている現象)。また回転エネルギーの大きい領域では、逆に、回転励起が促進されていることが見出された (回転加熱と呼ばれている現象)。しかし、振動励起された分子の回転分布は、回転励起の抑制や促進を顕著には示さず、表面温度の熱平衡分布に近くなった。そしてこれらの結果は、Michelsen 等の実験結果を定性的に再現した。この原因は、解離吸着過程と会合脱離過程の間に見られる微視的な可逆性を用いて、吸着確率の結果と脱離確率の結果を比較することで明らかになった。すなわち、振動励起状態に見られる回転冷却・加熱現象の抑制は、解離吸着過程において振動励起状態にある分子の場合、回転運動に起因する効果が抑制されることと対応づけることができた。したがって、振動補助吸着効果が水素分子の回転軸方向によって異なることが、振動励起状態で脱離する分子に回転冷却・加熱現象の抑制をもたらす原因であると結論づけることができた。

第4章では水素分子の $Cu(001)$ からの回折を取り上げた。まず、水素分子の回転励起 ($j = 0 \rightarrow 2$) を伴う回折確率を $\mathbf{G}_{//}=(10)$ と $\mathbf{G}_{//}=(11)$ の回折に対して計算し、入射並進エネルギーの関数 ($E_t < 400[\text{meV}]$) として表した。まず、散乱された水素分子の角運動量ベクトル $\mathbf{j}$ の表面垂直成分 m_j (磁気量子数) に関して、平均をとった場合、回転励起 ($j = 0 \rightarrow 2$)

を伴う回折確率は $\mathbf{G}_{//}=(11)$ に対して入射並進エネルギーの増加関数となった。この結果は、Toennies 等の実験結果と定性的に一致した。

一方、同じ Toennies 等の実験結果によると Ni(110) からの水素分子の回転励起を伴う回折確率は、入射並進エネルギーの減少関数になることがわかっている。このような表面による違いを次のように考察した。Cu(001) には、PES の第一原理計算結果が示すように、水素の解離吸着に対して 500 [meV] から 900 [meV] 程度の活性化障壁が存在する。したがって、その活性化障壁よりも小さい並進エネルギー ($E_t < 400$ [meV]) で入射した水素分子の多くは、解離吸着できず気相中へ散乱されてしまう。そして、散乱された水素分子は PES の配向依存性やコルゲーションの影響を受け、回転運動や表面平行方向の並進運動を変化させる。この変化は入射並進エネルギーが増加すると著しくなる。したがって、回折確率は入射並進エネルギーの増加関数になると考えられる。一方、Ni(110) には、水素分子の分子軸が表面に平行な時、水素の解離吸着に対して活性化障壁が存在せず、水素分子は小さな入射並進エネルギー ($E_t < 400$ [meV]) でも容易に解離吸着できる。したがって、入射並進エネルギーの増加によって解離吸着確率が増加し、それに伴って回折確率は減少すると考えられる。このように、回転励起を伴う回折確率の入射並進エネルギー依存性は、水素分子と表面の相互作用の違い (特に水素の解離吸着に対する活性化障壁の違い) を大きく反映しているといえる。

次に、回転励起と回折の相関効果を調べるため、散乱水素分子の磁気量子数 m_j を分解して解析を行った場合、Cu(001) からの水素分子の回転励起を伴う回折において、特に回転運動の磁気量子数が変化するような散乱 ($j = 0 \rightarrow 2, m_j = 0 \rightarrow 2$) で、回転励起と回折の間に強い相関が見られた。水素分子の磁気量子数が変化する場合、 $\mathbf{G}_{//}=(11)$ の回折に対する確率は $\mathbf{G}_{//}=(10)$ の回折に対する確率より 2 桁以上小さな値となった。我々は、この水素分子の回折と回転励起の相関を以下のように考察した。散乱過程における分子の磁気量子数の変化 ($m_j = 0 \rightarrow 2$) は、PES の方位角 ϕ 依存性が大きいサイトで起こる。Cu(001) 上の水素分子にとって、この ϕ 方向の異方性が最も大きいのは水素分子の重心がブリッジ・サイトにあるときであり、オントップ・サイトやホロー・サイトにあるときは小さい。したがって、水素分子の磁気量子数の変化は、ほぼブリッジサイト近傍で起こるといえる。しかしながら、このブリッジ・サイトにおける PES の ϕ 依存性は、Cu(001) の方向によって大きく異なる。すなわち Cu(001) の [100] 方向では、ブリッジサイトを含むコルゲーションは大きく、ゆえに磁気量子数が変化する回折は起こりやすい。したがって、 $\mathbf{G}_{//}=(10)$ の回折で磁気量子数の変化を伴う確率は大きくなる。一方 Cu(001) の [110] 方向では、ブリッジサイトを含むコルゲーションは非常に小さく、磁気量子数が変化する回折は起こりにくい。したがって、 $\mathbf{G}_{//}=(11)$ の回折で磁気量子数の変化を伴う確率は小さくなるのである。このように水素分子の回転励起を伴う回折ピークを解析することで、表面の構造に関する

情報だけでなく、解離吸着に関する情報や表面サイトに関する情報も同時に得ることができた。

第5章では、原子状水素による表面吸着水素原子のはざとり反応を解析した。本研究では、はざとり反応を量子論的な立場から記述すること、そして、直接過程と間接過程を同時に取り入れることに重点を置いて解析を行った。これは、表面上を動き回るホットアトムやはざとり反応で生成脱離する水素分子の動的振る舞い(ダイナミクス)を解析するうえで、量子効果が重要な役割を担っているからである。これまで、金属表面や半導体表面における水素のはざとり反応の理論的研究は数多くなされているが、直接過程と間接過程の両方を的確に記述した量子ダイナミクス計算は行われていない。その意味で本研究は、金属表面における水素のはざとり反応の理論解析において、新しいアプローチを提案しているといえる。具体的には、入射水素原子や生成脱離水素分子の表面平行方向の運動を、平面波によって量子論的に記述し、水素原子の散乱(回折)、ホット・アトム生成、はざとりによる水素分子の脱離といった素過程を関連付けてモデル化を行った。このアプローチによりはざとり反応の直接過程と間接過程が正確に記述され、これまでの量子ダイナミクス計算によって得られていた反応断面積の値よりも1桁程度大きな値を得ることができ、実験との定量的な一致を得ることに成功した。

また、表面吸着水素の被覆率の効果を量子ダイナミクス計算に取り入れて解析した。はざとり反応における直接過程と間接過程の起こりうる比率は、初期状態で表面上に吸着している水素原子の数(被覆率)によって大きく変化し、被覆率が大きいときは主に直接過程で、被覆率が小さいときは主に間接過程ではざとり反応が起こっていると考えられる。計算結果では、生成脱離分子の振動エネルギーが被覆率の増加関数、生成脱離分子の表面平行方向の並進エネルギーが被覆率の減少関数となり、はざとり反応のメカニズム(直接過程か間接過程か)と生成脱離分子の運動状態との相関が明らかになった。さらに、同位体効果についても解析し、重水素原子(D)が水素原子(H)をはざとるD-on-Hの場合よりも、水素原子(H)が重水素原子(D)をはざとるH-on-Dの場合の方が、はざとり反応確率が高くなることを見出した。これは、入射重水素原子(D)は水素原子(H)と比べて、直接過程ではざとり反応が起こる確率が減少するためである。

6.2 今後の展望

本研究では、水素の表面における解離吸着、会合脱離、非弾性散乱、回折、はざとりの5つの反応ダイナミクスを取り上げた。以上のような研究を通して、固体表面近傍における水素の反応ダイナミクスが詳細に理解されたといえる。さらに近年では、水素の表面下へ

の吸収反応 [129] や、金属表面上で起こる水素分子のオルト-パラ変換[130, 131] の水素-表面反応も重要になっており、今後さまざまな系の反応ダイナミクスを解析し、分子-表面反応の統一的な理解を得ることが大きな課題である。しかしながら、この分野の研究は水素の反応ダイナミクスの理解だけで終わることはない。表面反応のダイナミクスを解明するだけではなく、得られた知見を積極的に応用して、新しい産業技術の開発に貢献していくことも重要である。本研究の目指すところには、反応ダイナミクスの解析から得られた結果を足場に、新しい有用な反応プロセスをデザインすることにある。そのためには、今後、電子状態の第一原理計算を援用しながら機能的な材料を設計し、その機能を量子ダイナミクス計算によって確かめる、といった取り組みが必要不可欠になってくる。このような研究は、水素の科学技術において果たす役割を考えても、今後エネルギー・環境・物質・材料・ナノテクノロジーなどのさまざまな分野でその重要性が高まると考えられる。

また、さらに複雑な構造を持つ系の電子状態やダイナミクスを量子論的な立場から解析し、機能的な反応場のデザインを行う。例えば、太陽電池や燃料電池、水素吸蔵や液化水素精製を効率的に行うための触媒や、二酸化炭素から有機分子を合成するための触媒、環境ホルモンを出さないリサイクル可能な新材料などを第一原理量子ダイナミクス計算により設計し、人と自然に役立つ研究に取り組んで行く。以上のような試みは、複雑に変化を遂げる現代社会においてますますその必要性が高まっており、本研究で用いた第一原理の立場からの量子ダイナミクスの解析をさらに発展させていくことが必要不可欠である。

付録 A 6次元モデル・ポテンシャル

ここで紹介する London-Eyring-Polanyi-Sato(LEPS) 法[92, 93] は、分子と表面の広域的な相互作用ポテンシャル・エネルギー曲面 (PES) の定性的な形状を知る上で非常に有力な手法である。LEPS 法は 3 原子間 (例えば $\text{H}+\text{H}_2$) の PES[92] を形成するために開発されたが、二原子分子と凹凸 (コルゲーション) を考えない平らな表面 (これを一つの原子とみなす) との相互作用ポテンシャル・エネルギー曲面 (PES)[93] を記述にも応用されている。LEPS 法において、2 原子分子の表面垂直方向の重心座標を Z 、結合間距離を r 、表面垂直方向とのなす角を θ とすると、その関数形は以下の式で与えられる。

$$V(r, Z, \theta) = U_0 + U_1 + U_2 - \sqrt{Q_0^2 + [Q_1 + Q_2]^2 - Q_0[Q_1 + Q_2]} \quad (\text{A.1})$$

式 A.1 は、ハイトラー・ロンドンの 4 電子問題を解くことによって得られるが、その詳細は文献[93]に譲る。ここで U_0 と Q_0 は 2 原子分子を構成する 2 つの原子間の相互作用を表す項であり r のみの関数となっている。LEPS 法では次のように 2 原子間の相互作用をモース関数で与える。

$$U_0 = U_0(r) = \frac{D_0}{4(1 + \Delta_0)} \left\{ (3 + \Delta_0)e^{-2\alpha_0(r-r_{\text{eq}})} - (2 + 6\Delta_0)e^{-\alpha_0(r-r_{\text{eq}})} \right\} \quad (\text{A.2})$$

$$Q_0 = Q_0(r) = \frac{D_0}{4(1 + \Delta_0)} \left\{ (1 + 3\Delta_0)e^{-2\alpha_0(r-r_{\text{eq}})} - (6 + 2\Delta_0)e^{-\alpha_0(r-r_{\text{eq}})} \right\} \quad (\text{A.3})$$

ここで r_{eq} は 2 原子分子の平衡結合間距離であり、 D_0 は 2 原子分子の結合エネルギーである。また、 α_0 は 2 原子分子の相互作用を記述するモース・パラメーターである。水素分子の場合、これらの値は厳密に得られており $r_{\text{eq}}=0.741[\text{\AA}]$ 、 $D_0 = 4.745[\text{eV}]$ 、 $\alpha_0=1.943[\text{\AA}^{-1}]$ となっている。 Δ_0 は PES の形状を微調整するためのパラメーター (佐藤 (Sato) ・パラメーター) であり、表面原子などによって異なる。ここでは $\Delta_0=-0.2$ を用いている。 U_1 、 U_2 と Q_1 、 Q_2 は、2 原子分子を構成する原子と表面との相互作用を記述する項であり、それぞれ次のように与えられる。

$$U_1 = \frac{D_1}{4(1 + \Delta_1)} \left\{ (3 + \Delta_1)e^{-2\alpha_1(Z+\frac{1}{2}r \cos \theta - Z_{1\text{eq}})} - (2 + 6\Delta_1)e^{-\alpha_1(Z+\frac{1}{2}r \cos \theta - Z_{1\text{eq}})} \right\} \quad (\text{A.4})$$

$$U_2 = \frac{D_2}{4(1 + \Delta_2)} \left\{ (3 + \Delta_2)e^{-2\alpha_2(Z-\frac{1}{2}r \cos \theta - Z_{1\text{eq}})} - (2 + 6\Delta_2)e^{-\alpha_2(Z-\frac{1}{2}r \cos \theta - Z_{1\text{eq}})} \right\} \quad (\text{A.5})$$

	ホロー・サイト	ブリッジ・サイト	オントップ・サイト
結合エネルギー	2.620 [eV]	2.467 [eV]	1.888 [eV]
平衡結合間距離	0.6242 [Å]	1.047 [Å]	1.497 [Å]

表 A.1: H/Cu(001) 系における水素と Cu の結合エネルギーと平衡結合間距離。第一原理計算[24] による結果。

$$Q_1 = \frac{D_1}{4(1 + \Delta_1)} \left\{ (1 + 3\Delta_1)e^{-2\alpha_1(Z + \frac{1}{2}r \cos \theta - Z_{2eq})} - (6 + 2\Delta_1)e^{-\alpha_1(Z + \frac{1}{2}r \cos \theta - Z_{2eq})} \right\} \quad (A.6)$$

$$Q_2 = \frac{D_2}{4(1 + \Delta_2)} \left\{ (1 + 3\Delta_2)e^{-2\alpha_2(Z - \frac{1}{2}r \cos \theta - Z_{2eq})} - (6 + 2\Delta_2)e^{-\alpha_2(Z - \frac{1}{2}r \cos \theta - Z_{2eq})} \right\} \quad (A.7)$$

ここで、 $D_1(D_2)$ は原子と表面との結合エネルギー、 $Z_{1eq}(Z_{2eq})$ は原子と表面との平衡結合間距離を与える。H₂/Cu(001) の系では $D_1 = D_2 = 2.4[\text{eV}]$ 、 $Z_{1eq} = Z_{2eq} = 1.2[\text{\AA}]$ が用いられている。いずれも実験や第一原理計算の結果から見積もることのできる値である。また、モース・パラメーター α_1 と α_2 に関しては $\alpha_1 = \alpha_2 = 1.0[\text{\AA}^{-1}]$ 、佐藤 (Sato) ・パラメーター Δ_1 と Δ_2 に関しては $\Delta_1 = \Delta_2 = 0.2$ を用いている。

本研究の目的は、水素分子の運動の自由度 6 つをすべて含む 6 次元の量子ダイナミクス計算を行うことである。したがって、式 A.1 で与えられる 3 次元 PES から、水素分子の表面平行方向の重心座標 X 、 Y と方位角 ϕ の 3 つの自由度を新たに加えて 6 次元の PES を得る必要がある。表面の周期構造に起因する PES のコルゲーションにより、実際 2 原子分子と表面の PES はこれら X 、 Y 、 ϕ の座標にも強く依存している。表 A.1 に第一原理計算[24] によって得られた、H/Cu(001) 系における水素と Cu の結合エネルギーと平衡結合間距離を、ホロー・ブリッジ・オントップ・サイトの代表的な 3 つのサイトに対して示す。表 A.1 から明らかなように、結合エネルギーや平衡結合間距離は表面のサイトに大きく異なる。したがって、表面のコルゲーションの効果は、式 A.4~式 A.7 の $Z_{1eq}(Z_{2eq})$ や $D_1(D_2)$ を以下のように置き換えることにより、取り入れることができる。

$$D_1 \rightarrow D_1(X_1, Y_1) \quad (A.8)$$

$$Z_{1eq} \rightarrow Z_{1eq}(X_1, Y_1) \quad (A.9)$$

$$X_1 = X - \frac{1}{2}r \sin \theta \cos \phi \quad (A.10)$$

$$Y_1 = Y - \frac{1}{2}r \sin \theta \sin \phi \quad (A.11)$$

$$D_2 \rightarrow D_2(X_2, Y_2) \quad (A.12)$$

$$Z_{2eq} \rightarrow Z_{2eq}(X_2, Y_2) \quad (A.13)$$

$$X_2 = X + \frac{1}{2}r \sin \theta \cos \phi \quad (\text{A.14})$$

$$Y_2 = Y + \frac{1}{2}r \sin \theta \sin \phi \quad (\text{A.15})$$

$D_i(X_i, Y_i)$ と $Z_{ieq}(i=1,2)$ は以下の式で与えられる。

$$D_i(X_i, Y_i) = D_{\text{fix}} + \delta_D B_D(X_i, Y_i) \quad (\text{A.16})$$

$$Z_{ieq}(X_i, Y_i) = Z_{\text{fix}} + \delta_Z B_Z(X_i, Y_i) \quad (\text{A.17})$$

関数 $B_D(X_i, Y_i)$ 、 $B_Z(X_i, Y_i)$ は、表面の構造を反映する周期関数で、コルゲーシオン関数と呼ばれる。本研究では次のような 2 次元ガウス関数を表面原子が存在する位置に置き、その線形結合によりコルゲーシオン関数を与える。

$$B_D(X_i, Y_i) = \sum_{k=1}^{\text{kmax}} \exp\{-\beta_D[(X_i - X_k)^2 + (Y_i - X_k)^2]\} \quad (\text{A.18})$$

$$B_Z(X_i, Y_i) = \sum_{k=1}^{\text{kmax}} \exp\{-\beta_Z[(X_i - Y_k)^2 + (Y_i - Y_k)^2]\} \quad (\text{A.19})$$

ここで点 $(X_k, Y_k)(k = 1 \sim \text{kmax})$ は、ガウス関数 (表面原子) の位置を表している。 2×2 のユニットセルを持つ Cu(001)(原点をオントップ・サイトとする) では、点 $(X_k, Y_k)(k = 1 \sim \text{kmax})$ の組は次のように与えられる。 $(X_k, Y_k) = (0, 0)$ 、 $(a, 0)$ 、 $(-a, 0)$ 、 $(0, a)$ 、 (a, a) 、 $(a, -a)$ 、 $(0, -a)$ 、 $(a, -a)$ 、 $(-a, -a)$ これらの位置に Cu 原子があるとしてガウス関数を配置する。ただし $a = 2.550[\text{\AA}]$ は Cu(001) の最近接原子間距離である。表面の構造が異なれば (例えば、Cu(111) なら)、またそれに合わせて (X_k, Y_k) の組み合わせを与える。また、 δ_D 、 β_D や δ_Z 、 β_Z の値は、 $D_i(X_i, Y_i)$ や Z_{ieq} が表 A.1 のホロー・ブリッジ・オントップの代表的な 3 つのサイトにおける結合エネルギーや平衡結合間距離の値を満たすように決定される。例えば、原点 $X_i = 0$ 、 $Y_i = 0$ はオントップ・サイトに相当するので $D_i(0, 0) = 1.888[\text{eV}]$ 、 $Z_{ieq}(0, 0) = 1.497[\text{\AA}]$ となるようにパラメーターを調節する。このような LEPS 法の拡張により、任意の構造を持つ表面と 2 原子分子との相互作用 PES を広域的に構築することが可能になる。本研究で用いた $\text{H}_2/\text{Cu}(001)$ 系での各パラメーターの値は $D_{\text{fix}}=2.400[\text{eV}]$ 、 $Z_{\text{fix}}=0.000[\text{\AA}]$ 、 $\delta_D=-0.8100[\text{eV}]$ 、 $\delta_Z=1.430[\text{\AA}]$ 、 $\beta_D=1.193$ 、 $\beta_Z=0.6800$ である。

付録B ハミルトニアンの行列要素

カップルド・チャンネル方程式を導出するためにハミルトニアンの行列要素を求める必要がある。その際、次のような w 、 θ 、 ϕ 、 X 、 Y に関する積分を実行する。

$$\int_{-\infty}^{\infty} \int_{-\infty}^{\infty} \int_{-\infty}^{\infty} \int_{-\infty}^{\infty} \int_{-\infty}^{\infty} \beta_{\nu}^*(w) Y_j^{m_j*}(\theta, \phi) e^{iG(mX+nY)} F(u, w, \theta, \phi, X, Y) \beta_{\nu'}(w) Y_{j'}^{m_{j'}}(\theta, \phi) e^{-iG(m'X+n'Y)} dw dX dY d\theta d\phi \quad (\text{B.20})$$

ここで $\beta_{\nu}(w)$ は式 2.31 で与えられる調和振動子の固有関数、 $Y_j^{m_j}(\theta, \phi)$ は式 2.28 で与えられる球面調和関数である。そして $G = 2\pi/a$ (a は格子定数) は表面の逆格子定数である。また ν 、 j 、 m_j 、 m 、 n はそれぞれ分子の振動状態、回転状態、角運動量ベクトル $\mathbf{j}$ の表面垂直成分、表面平行方向の運動状態を表す量子数である。 $F(u, w, \theta, \phi, X, Y)$ はハミルトニアンやポテンシャル・エネルギー曲面などの u 、 w 、 θ 、 ϕ 、 X 、 Y に関する任意の関数とする。式 B.20 で表される積分を以下のようなブラ・ケットで表示する。

$$\langle l|F|l' \rangle \equiv \langle \nu j m_j m n | F(u, w, \theta, \phi, X, Y) | \nu' j' m_{j'}' m' n' \rangle \quad (\text{B.21})$$

ここで、 $l = (\nu, j, m_j, m, n)$ 、 $l' = (\nu', j', m_{j'}', m', n')$ である。ハミルトニアンやポテンシャルの行列要素を求める前に、必要となる関数形の行列要素をまとめて示す。

$$\langle l|w|l' \rangle \equiv \langle \nu j m_j m n | w | \nu' j' m_{j'}' m' n' \rangle = \delta_{j,j'} \delta_{m_j,m_{j'}} \delta_{m,m'} \delta_{n,n'} \left[\sqrt{\frac{\nu'+1}{2}} \delta_{\nu,\nu'+1} + \sqrt{\frac{\nu'}{2}} \delta_{\nu,\nu'-1} \right] \quad (\text{B.22})$$

$$\langle l|\frac{\partial}{\partial w}|l' \rangle \equiv \langle \nu j m_j m n | \frac{\partial}{\partial w} | \nu' j' m_{j'}' m' n' \rangle = \delta_{j,j'} \delta_{m_j,m_{j'}} \delta_{m,m'} \delta_{n,n'} \left[\sqrt{\frac{\nu'}{2}} \delta_{\nu,\nu'-1} - \sqrt{\frac{\nu'+1}{2}} \delta_{\nu,\nu'+1} \right] \quad (\text{B.23})$$

$$\begin{aligned} \langle l|w \frac{\partial}{\partial w}|l' \rangle &\equiv \langle \nu j m_j m n | w \frac{\partial}{\partial w} | \nu' j' m_{j'}' m' n' \rangle = \delta_{j,j'} \delta_{m_j,m_{j'}} \delta_{m,m'} \delta_{n,n'} \times \\ &\quad \left\{ -\frac{1}{2} \delta_{\nu,\nu'} + \frac{\sqrt{\nu'(\nu'-1)}}{2} \delta_{\nu,\nu'-2} - \frac{\sqrt{(\nu'+1)(\nu'+2)}}{2} \delta_{\nu,\nu'+2} \right\} \end{aligned} \quad (\text{B.24})$$

$$\begin{aligned}
\langle l | \cos^2 \theta | l' \rangle \equiv \langle \nu j m_j m n | \cos^2 \theta | \nu' j' m'_j m' n' \rangle &= \delta_{\nu, \nu'} \delta_{m_j, m'_j} \delta_{m, m'} \delta_{n, n'} \times \\
&\left\{ \left[\frac{(j' + 1)^2 - m_j'^2}{(2j' + 1)(2j' + 3)} + \frac{j'^2 - m_j'^2}{(2j' - 1)(2j' + 1)} \right] \delta_{j, j'} \right. \\
&+ \sqrt{\frac{[(j' + 1)^2 - m_j'^2][(j' + 2)^2 - m_j'^2]}{(2j' + 1)(2j' + 3)^2(2j' + 5)}} \delta_{j, j' + 2} \\
&\left. + \sqrt{\frac{[j'^2 - m_j'^2][(j' - 2)^2 - m_j'^2]}{(2j' + 1)(2j' - 1)^2(2j' - 3)}} \delta_{j, j' - 2} \right\} \quad (\text{B.25})
\end{aligned}$$

$$\begin{aligned}
\langle l | \sin^2 \theta \cos 2\phi | l' \rangle \equiv \langle \nu j m_j m n | \sin^2 \theta \cos 2\phi | \nu' j' m'_j m' n' \rangle &= \delta_{\nu, \nu'} \delta_{m, m'} \delta_{n, n'} \times \\
&\left\{ \frac{1}{2} \sqrt{\frac{(j' - m'_j)(j' - m'_j - 1)(j' - m'_j - 2)(j' - m'_j - 3)}{(2j' - 1)^2(2j' + 1)(2j' - 3)}} \delta_{j, j' - 2} \delta_{m_j, m'_j + 2} \right. \\
&+ \frac{1}{2} \sqrt{\frac{(j' + m'_j)(j' + m'_j - 1)(j' + m'_j - 2)(j' + m'_j - 3)}{(2j' - 1)^2(2j' + 1)(2j' - 3)}} \delta_{j, j' - 2} \delta_{m_j, m'_j - 2} \\
&- \sqrt{\frac{(j' - m'_j)(j' - m'_j - 1)(j' + m'_j + 1)(j' + m'_j + 2)}{(2j' - 1)(2j' + 1)}} \delta_{j, j'} \delta_{m_j, m'_j - 2} \\
&- \sqrt{\frac{(j' + m'_j)(j' + m'_j - 1)(j' - m'_j + 1)(j' - m'_j + 2)}{(2j' - 1)(2j' + 1)}} \delta_{j, j'} \delta_{m_j, m'_j - 2} \\
&\frac{1}{2} \sqrt{\frac{(j' + m'_j + 1)(j' + m'_j + 2)(j' + m'_j + 3)(j' + m'_j + 4)}{(2j' + 1)(2j' + 3)^2(2j' + 5)}} \delta_{j, j' + 2} \delta_{m_j, m'_j + 2} \\
&\left. + \frac{1}{2} \sqrt{\frac{(j' - m'_j + 1)(j' - m'_j + 2)(j' - m'_j + 3)(j' - m'_j + 4)}{(2j' + 1)(2j' + 3)^2(2j' + 5)}} \delta_{j, j' + 2} \delta_{m_j, m'_j - 2} \right\} \quad (\text{B.26})
\end{aligned}$$

$$\begin{aligned}
\langle l | \cos GX + \cos GY | l' \rangle \equiv \langle \nu j m_j m n | \cos GX + \cos GY | \nu' j' m'_j m' n' \rangle &= \delta_{\nu, \nu'} \delta_{j, j'} \delta_{m_j, m'_j} \times \\
&\frac{1}{2} \left\{ \delta_{m, m' + 1} \delta_{n, n'} + \delta_{m, m' - 1} \delta_{n, n'} + \delta_{m, m'} \delta_{n, n' + 1} + \delta_{m, m'} \delta_{n, n' - 1} \right\} \quad (\text{B.27})
\end{aligned}$$

$$\begin{aligned}
\langle l | \cos GX \cdot \cos GY | l' \rangle \equiv \langle \nu j m_j m n | \cos GX \cdot \cos GY | \nu' j' m'_j m' n' \rangle &= \delta_{\nu, \nu'} \delta_{j, j'} \delta_{m_j, m'_j} \times \\
&\frac{1}{4} \left\{ \delta_{m, m' + 1} \delta_{n, n' + 1} + \delta_{m, m' + 1} \delta_{n, n' - 1} + \delta_{m, m' - 1} \delta_{n, n' + 1} + \delta_{m, m' - 1} \delta_{n, n' - 1} \right\} \quad (\text{B.28})
\end{aligned}$$

$$\begin{aligned} \langle l | \cos GX - \cos GY | l' \rangle &\equiv \langle \nu j m_j m n | \cos GX - \cos GY | \nu' j' m'_j m' n' \rangle = \delta_{\nu, \nu'} \delta_{j, j'} \delta_{m_j, m'_j} \times \\ &\quad \frac{1}{2} \left\{ \delta_{m, m'+1} \delta_{n, n'} + \delta_{m, m'-1} \delta_{n, n'} - \delta_{m, m'} \delta_{n, n'+1} - \delta_{m, m'} \delta_{n, n'-1} \right\} \end{aligned} \quad (\text{B.29})$$

まず式 B.25 を用いて、反応経路曲率 $C(u, \theta)$ 、分子間距離 $r_c(u, \theta)$ の行列要素はそれぞれ次のように与えられる。

$$\langle l | C | l' \rangle = \langle l | C(u, \theta) | l' \rangle = \frac{1}{\cosh^2[\alpha_C(s - s_C)]} \cdot \left\{ C_0 \delta_{l, l'} + C_1 \langle l | \cos^2 \theta | l' \rangle \right\} \quad (\text{B.30})$$

$$\langle l | r_c | l' \rangle = \langle l | r_c(u, \theta) | l' \rangle = r_{90}(u) \delta_{l, l'} + [r_0(u) - r_{90}(u)] \langle l | \cos^2 \theta | l' \rangle \quad (\text{B.31})$$

また、式 B.22、式 B.30 を用いて、ヤコビアン $\eta(u, w, \theta)$ の行列要素はそれぞれ次のように与えられる。

$$\begin{aligned} \langle l | \eta | l' \rangle &= \langle l | \eta(u, w, \theta) | l' \rangle = \langle l | 1 - \sigma^{-1} C(u, \theta) w | l' \rangle \\ &= \delta_{l, l'} - \sigma^{-1} \sum_{l''} \langle l | C | l'' \rangle \langle l'' | w | l' \rangle \end{aligned} \quad (\text{B.32})$$

ここで $l'' = (\nu'', j'', m''_j, m'', n'')$ であり、 $\sum_{l''} |l''\rangle \langle l''| = 1$ を用いた。また、ポテンシャル・エネルギー曲面 $V_{\text{cor}}(u, X, Y)$ 、 $V_\theta(u, \theta, X, Y)$ 、 $V_\phi(u, \theta, \phi, X, Y)$ の行列要素は次のようになる。

$$\begin{aligned} \langle l | V_{\text{cor}} | l' \rangle &= \langle l | V_{\text{cor}}(u, X, Y) | l' \rangle \\ &= V_{0000}(u) \delta_{l, l'} + V_{0010}(u) \langle l | \cos GX + \cos GY | l' \rangle + V_{0011}(u) \langle l | \cos GX \cdot \cos GY | l' \rangle \end{aligned} \quad (\text{B.33})$$

$$\begin{aligned} \langle l | V_\theta | l' \rangle &= \langle l | V_\theta(u, \theta, X, Y) | l' \rangle \\ &= V_{2000}(u) \langle l | \cos^2 \theta | l' \rangle + V_{2010}(u) \sum_{l''} \langle l | \cos^2 \theta | l'' \rangle \langle l'' | \cos GX + \cos GY | l' \rangle \\ &\quad + V_{2011}(u) \sum_{l''} \langle l | \cos^2 \theta | l'' \rangle \langle l'' | \cos GX \cdot \cos GY | l' \rangle \end{aligned} \quad (\text{B.34})$$

$$\begin{aligned} \langle l | V_\phi | l' \rangle &= \langle l | V_\phi(u, \theta, \phi, X, Y) | l' \rangle \\ &= V_{2210}(u) \sum_{l''} \langle l | \sin^2 \theta \cos 2\phi | l'' \rangle \langle l'' | \cos GX - \cos GY | l' \rangle \end{aligned} \quad (\text{B.35})$$

以上、式 B.22～式 B.35 を用いてポテンシャル行列 $\mathbf{q}^2$ と微分演算子行列 $\boldsymbol{\partial}_{u, w}$ の行列要素は以下のようになる。

$$\langle l | \mathbf{q}^2 \boldsymbol{\eta}^{-1} | l' \rangle = \left\{ \sigma \sum_{l''} \langle l | C | l'' \rangle \langle l'' | \frac{\partial}{\partial w} | l' \rangle \right.$$

$$\begin{aligned}
& + \frac{2\mu}{\hbar^2} \sum_{l''} \langle l | \eta | l'' \rangle \left[\left(E - \frac{\hbar^2 G^2}{2M} (m'^2 + n'^2) - \hbar\omega(\nu' + \frac{1}{2}) \right) \delta_{l'', l'} \right. \\
& \quad - \frac{\hbar^2}{2\mu} \sum_{l''''} \sum_{l'''} \langle l'' | r_c^{-1} | l'''' \rangle \left(j'''(j''' + 1) \delta_{l''', l'''} \right) \langle l''' | r_c^{-1} | l' \rangle \\
& \quad \left. - \langle l'' | V_{\text{cor}} | l' \rangle - \langle l'' | V_\theta | l' \rangle - \langle l'' | V_\phi | l' \rangle \right] \Big\} \quad (\text{B.36})
\end{aligned}$$

$$\langle l | \mathbf{q}^2 | l' \rangle = \sum_{l''} \langle l | \mathbf{q}^2 \boldsymbol{\eta}^{-1} | l'' \rangle \langle l'' | \eta | l' \rangle \quad (\text{B.37})$$

$$\langle l | \boldsymbol{\partial}_{\mathbf{u}, \mathbf{w}} | l' \rangle = \frac{\partial}{\partial u} \delta_{l, l'} + [\ln \sigma(u)]' \langle l | w \frac{\partial}{\partial w} | l' \rangle \quad (\text{B.38})$$

参考文献

- [1] 小澤丈夫, 野崎健 共著. 燃料電池とその応用. オーム社. (1981).
- [2] J. Larminie and A. Dicks, *Fuel Cell Systems Explained*, JOHN WILEY & SONS,LTD, (2000).
- [3] H. Igarashi, T. Fujino, Y. Zhu, H. Uchida, M. Watanabe, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **3** (2001) 306.
- [4] 例えば燃料電池ハイブリッド車として <http://www.toyota.co.jp/eco/fchv/>, 燃料電池を用いた発電装置として <http://www.gas.or.jp/fuelcell/fctop.html> など.
- [5] 大角泰章 著, 水素吸蔵合金—その物性と応用—, アグネ技術センター, (1993).
- [6] 太田時男 著, 水素エネルギー：クリーンエネルギーを求めて, 森北出版, (1987).
- [7] R. A. Olsen, P. H. T. Philipsen, E. J. Baerends, G. J. Kroes, O. M. Lrvik, **106** (1997) 9286.
- [8] M. Wilde, M. Matsumoto, K. Fukutani, T. Aruga, **482-485** (2001) 346.
- [9] 尾崎萃 著, 触媒機能 (化学 One Point 谷口雅男・妹尾学 編集), 共立出版, (1986).
- [10] I. Nakamura, H. Nakano, T. Fujitani, T. Uchijima, J. Nakamura, *J. Vac. Sci. Techol. A* **17** (1999) 1592.
- [11] Y. Morikawa, K. Iwata, K. Terakura, *Appl. Surf. Sci.* **169-170** (2001) 11.
- [12] H. Taniuchi, H. Umezawa, T. Arima, M. Tachiki, H. Kwarada, *IEEE Electron Device Lett.*, **22** (2001) 390.
- [13] D. G. Fried, T. C. Killian, L. Willmann, D. Landhuis, S. C. Moss, D. Keppner, T. J. Greytak, *Phys. Rev. Lett.* **34** (1998) 3811.

- [14] C. M. Mate and G. A. Somorjai, Phys. Rev. B **34** (1986) 7417.
- [15] M. F. Bertino, F. Hofmann, J. P. Toennies, J. Chem. Phys. **106** (1997) 4327.
- [16] 塚田捷, 青野正和, 八木克道, 小間篤. 表面物性工学ハンドブック. 丸善. (1987).
- [17] P. Hohenberg and W. Kohn, Phys. Rev. **136** (1964) B 864.
- [18] W. Kohn and L. J. Sham, Phys. Rev. **140** (1965) A 1133.
- [19] J. P. Perdew, A. Zunger, Phys. Rev. B, **23** (1981) 5048.
- [20] J. P. Perdew, J. A. Chevary, S. H. Vosko, K. A. Jackson, M. R. Pederson, D. J. Singh, C. Fiolhais, Phys. Rev. B, **46** (1992) 6671.
- [21] B. Hammer, M. Scheffler, K. W. Jacobsen, J. K. Nørskov, Phys. Rev. Lett. **73** (1994) 1400.
- [22] J. A. White, D. M. Bird, M. C. Payne, I. Stich, Phys. Rev. Lett. **73** (1994) 1404.
- [23] K. Tanada, Masterral Thesis (Faculty of Engineering, Osaka University, Osaka, 1993).
- [24] G. Wiesenekker, G. J. Kroes, E. J. Baerends, J. Chem. Phys. **104** (1996) 7344.
- [25] M. Balooch, M. J. Cardillo, D. R. Miller and R. E. Stickney, Surf. Sci. **46** (1974) 358.
- [26] G. Comsa and David, Surf. Sci. **117** (1982) 77.
- [27] G. D. Kubiak, G. O. Sitz, R. N. Zare, J. Chem. Phys. **83** (1985) 2538.
- [28] B. E. Hayden and C. L. A. Lamont, Phys. Rev. Lett. **63** (198) 1823.
- [29] C. T. Rettner, D. J. Auerbach, H. A. Michelsen, Phys. Rev. Lett. **68** (1992) 1164.
- [30] M. Gostein and G. O. Sitz, J. Chem. Phys. **106** (1997) 7378.
- [31] A. Hodgson, P. Samson, A. Wight, C. Cottrell, Phys. Rev. Lett. **78** (1997) 963.
- [32] M. F. Bertino, A. P. Graham, L. Y. Rusin, J. P. Toennies, J. Chem. Phys. **109** (1998) 8036.
- [33] D. Farias and K. H. Rieder, Rep. Prog. Phys. **61** (1998) 1575.
- [34] E. E. Marinero, C. T. Rettner, R. N. Zare, Phys. Rev. Lett. **19** (1982) 1323.

- [35] C. H. Greene and R. N. Zare, J. Chem. Phys. **78** (1983) 6741.
- [36] J. Sheng and J. Z. H. Zhang, J. Chem. Phys. **99** (1993) 1373.
- [37] G. R. Darling and S. Holloway, Rep. Prog. Phys. **58** (1995) 1595.
- [38] A. Gross, Surf. Sci. Rep. **32** (1998) 291.
- [39] W. A. Diño, H. Kasai, A. Okiji, Prog. Surf. Sci. **63** (2000) 63.
- [40] R. Kosloff, J. Phys. Chem. **92** (1988) 2087.
- [41] G. R. Darling and S. Holloway, J. Chem. Phys. **101** (1994) 3268.
- [42] G. J. Kroes, Prog. Surf. Sci. **60** (1999) 1.
- [43] J. Dai and J. C. Light, J. Chem. Phys. **107** (1997) 1676.
- [44] W. Brenig and H. Kasai, Surf. Sci. **213** (1989) 170.
- [45] W. Brenig, T. Brünner, A. Gross, R. Russ, Z. Phys. B **93** (1993) 91.
- [46] A. Gross, S. Wilke, M. Scheffler, Phys. Rev. Lett. **75** (1995) 2718.
- [47] G. J. Kroes, E. J. Baerends, R. C. Mowrey, J. Chem. Phys. **107** (1997) 3309.
- [48] D. A. McCormack, G. J. Kroes, R. A. Olsen, E. J. Baerends, R. C. Mowrey, J. Chem. Phys. **110** (1999) 7008.
- [49] Y. Miura, H. Kasai, W. A. Diño, A. Okiji, J. Phys. Soc. Jpn. **69** (2000) 3878.
- [50] C. C. Rankin and J. C. Light, J. Chem. Phys. **51** (1969) 1701.
- [51] W. Brenig and R. Russ, Surf. Sci. **315** (1994) 195.
- [52] W. Brenig, A. Gross and R. Russ, Z. Phys. B **97** (1995) 311.
- [53] H. A. Michelsen, C. T. Rettner, D. J. Auerbach, *Springer Series in Surface Science*, **34**, ed. R. J. Madix (Springer-Verlag, Berlin, 1994) pp. 185.
- [54] M. J. Murphy and A. Hodgson, J. Chem. Phys. **108** (1998) 4199.
- [55] A. Hodgson, Prog. Surf. Sci. **63** (2000) 1.
- [56] D. Halstead and S. Holloway, J. Chem. Phys. **93** (1990) 2859.

- [57] W. A. Diño, H. Kasai, A. Okiji, J. Phys. Soc. Jpn. **64** (1995) 2478.
- [58] W. A. Diño, H. Kasai, A. Okiji, J. Phys. Soc. Jpn. **66** (1997) 3344.
- [59] H. A. Michelsen, C. T. Rettner, D. J. Auerbach, R. N. Zare, J. Chem. Phys. **98** (1993) 8294.
- [60] I. Estermann, R. Frisch, O. Stern, Z. Phys. **61** (1930) 95.
- [61] I. Estermann, R. Frisch, O. Stern, Z. Phys. **73** (1931) 348.
- [62] M. F. Bertino, A. L. Glebov, J. P. Toennies, F. Traeger, E. Pijper, G. J. Kroes, R. C. Mowrey, Phys. Rev. Lett. (1998) 5608.
- [63] Y. Miura, W. A. Diño, H. Kasai, A. Okiji, Surf. Sci. **482-485** (2001) 306.
- [64] C. T. Rettner, Phys. Rev. Lett., **69** (1992) 383.
- [65] C. T. Rettner and D. J. Auerbach, Phys. Rev. Lett. **74** (1995) 4551.
- [66] C. T. Rettner, D. J. Auerbach, J. Chem. Phys. **104** (1996) 2732.
- [67] P. Kratzer, W. Brenig, Surf. Sci., **254** (1991) 275.
- [68] B. Jackson, M. Persson, J. Chem. Phys. **96** (1992) 2378.
- [69] Th. Kammler, S. Wehner, J. Küppers, Surf. Sci., **339** (1995) 125.
- [70] G. Eilmsteiner, A. Winkler, Surf. Sci., **366** (1996) L750.
- [71] S. A. Buntin, Chem. Phys. Lett., **278** (1997) 71.
- [72] Y. Takamine and A. Namiki, J. Chem. Phys. **106** (1997) 8935.
- [73] M. Okada, K. Moritani, M. Nakamura, T. Kasai, Y. Murata, Chem. Phys. Lett., **323** (2000) 586.
- [74] J. Y. Kim, J. Lee, J. Chem. Phys., **113** (2000) 2856.
- [75] M. Persson, B. Jackson, J. Chem. Phys. **102** (1995) 1078.
- [76] S. Caratzoulas, B. Jackson, M. Persson, J. Chem. Phys., **107** (1997) 6420.
- [77] D. V. Shalashilin, B. Jackson, M. Persson, J. Chem. Phys., **110** (1999) 11038.

- [78] P. Kratzer, J. Chem. Phys. **106** (1997) 6752.
- [79] H. Hoinkes, Rev. Mod. Phys. **52** (1980) 933.
- [80] Y. Miura, H. Kasai, W. A. Diño, A. Okiji, Appl. Surf. Sci. **169-170** (2001) 30. .
- [81] Y. Miura, H. Kasai, W. A. Diño, J. Phys. Soc. Jpn. **68** (1999) 887.
- [82] M. Rasolt and D. J. W. Geldart, Phys. Rev. B, **34** (1986) 1325.
- [83] J. P. Perdew, K. Burke, Y. Wang, Phys. Rev. B, **54** (1996) 16533.
- [84] L. Kleinman and D. M. Bylander, Phys. Rev. Lett., **48** (1982) 1425.
- [85] D. R. Hamann, Phys. Rev. B, **40** (1989) 2980.
- [86] R. Car and M. Parrinello, Phys. Rev. Lett., **55** (1985) 2471.
- [87] A. R. Williams and J. Soler, Bull. Am. Phys. Soc., **32** (1987) 562.
- [88] M. P. Teter, M. C. Payne, D. C. Allan, Phys. Rev. B, **40** (1989) 12255.
- [89] D. Vanderbilt, Phys. Rev. B, **41** (1990) 7892.
- [90] M. C. Payne, Rev. Mod. Phys., **64** (1992) 1045.
- [91] 電子状態の第一原理計算コードが数多くある。例えば、デンマーク工科大学 Nørskov 等の研究グループ <http://www.fysik.dtu.dk/CAMPOS/Download/OverView.html> の **DACAPO**、フリッツ・ハーバー研究所 Scheffler 等の研究グループ <http://www.fhi-berlin.mpg.de/th/fhi98md/index.html> の **FHI**、ウィーン工科大学 Hafner 等の研究グループ <http://cms.mpi.univie.ac.at/vasp/> の **VASP** など。
- [92] J. C. Polanyi and S. D. Rosner, J. Chem. Phys. **38** (1963) 1028.
- [93] J. H. McCreery and G. Wolken Jr., J. Chem. Phys. **63** (1975) 2340.
- [94] G. J. Kroes, J. G. Snijders, R. C. Mowrey, J. Chem. Phys. **103** (1995) 5121.
- [95] Y. Chiba and W. Brenig, Surf. Sci. **306** (1994) 406.
- [96] W. Brenig, R. Brako, M. F. Hilf, Zeit. Phys. Chem. **197** (1996) 237.
- [97] W. Brenig, M. F. Hilf, R. Brako, Surf. Sci. **469** (2000) 105.

- [98] P. Kratzer, B. Hammer, J. K. Nørskov, *Surf. Sci.* **359** (1996) 45.
- [99] H. A. Michelsen, C. T. Rettner, D. J. Auerbach, *Phys. Rev. Lett.* **69** (1992) 2678.
- [100] H. Kasai and A. Okiji, *Prog. Surf. Sci.* **44** (1993) 101.
- [101] W. A. Diño, H. Kasai, A. Okiji, *Phys. Rev. Lett.* **78** (1997) 286.
- [102] E. Watts and G. O. Sitz, *J. Chem. Phys.* **111** (1999) 9791.
- [103] C. T. Rettner, D. J. Auerbach, H. A. Michelsen, *Phys. Rev. Lett.* **68** (1992) 2547.
- [104] A. Hodgson, J. Moryl, P. Traversaro, H. Zhao, *Nature(London)* **356** (1992) 501.
- [105] M. Gostein, E. Watts, G. O. Sitz, *Phys. Rev. Lett.* **79** (1997) 2891.
- [106] D. Cvetko, A. Morgante, A. Santaniello, F. Tommasini, *J. Chem. Phys.* **104** (1996) 7778.
- [107] Y. Miura, H. Kasai, W. A. Diño, A. Okiji, *Surf. Sci.* **438** (1999) 254.
- [108] O. Stern, *Naturwissenschaften*, **17** (1929) 391.
- [109] G. Boato, P. Cantini and L. Mattera, *Japan. J. Appl. Phys. Suppl.* **2**, Part 2 (1974) 553.
- [110] U. Garibaldi, A. C. Levi, R. Spadacini, G. E. Tommei, *Surf. Sci.* **55** (1976) 40.
- [111] K. B. Whaley, C. Yu, C. S. Hogg, J. C. Light, S. J. Sibener, *J. Chem. Phys.* **83** (1985) 4235.
- [112] G. J. Kroes and R. C. Mowrey, *J. Chem. Phys.* **103** (1995) 2186.
- [113] A. Gross and M. Scheffler, *Chem. Phys. Lett.* **567** (1996) 567.
- [114] M. F. Bertino, J. R. Manson, W. Silvestri, *J. Chem. Phys.* **108** (1998) 10239.
- [115] D. Wetzig, R. Dopheide, M. Rutkowski, R. David, H. Zacharias, *Phys. Rev. Lett.* **76** (1996) 463.
- [116] S. J. Guldung, A. M. Wodtke, H. Hou, C. T. Rettner, H. A. Michelsen, D. J. Auerbach, *J. Chem. Phys.* **105** (1996) 9702.
- [117] W. A. Diño, H. Kasai, A. Okiji, *Surf. Sci.* **418** (1998) L39.

- [118] 三浦良雄, 笠井秀明, 興地斐男, J. Vac. Soc. Jpn. **44** (2001) 276.
- [119] G. R. Bell, N. S. Kaijaks, R. J. Dixon, C. F. McConville, Surf. Sci. **401** (1998) 125.
- [120] J. Boh, G. Eilmsteiner, K. D. Rendulic, A. Winkler, Surf. Sci., **395** (1998) 98.
- [121] Th. Kammler, D. K. Vellianitis, J. Küppers, Surf. Sci., **460** (2000) 91.
- [122] J. Strömquist, L. Bengtsson, M. Persson, B. Hammer, Surf. Sci., **397** (1998) 382.
- [123] M. Persson, J. Strömquist, L. Bengtsson, B. Jackson, D. V. Shalashilin, B. Hammer, J. Chem. Phys. **110** (1999) 2240.
- [124] J. Dai, J. C. Light, J. Chem. Phys. **110** (1999) 6511.
- [125] B. Jackson, D. Lemoine, J. Chem. Phys., **114** (2001) 474.
- [126] M. Rutigliano, M. Cacciatore, G. D. Billing, Chem. Phys. Lett. **340** (2001) 13.
- [127] C. Bae, D. L. Freeman, J. D. Doll, G. Kresse, J. Hafner, J. Chem. Phys. **113** (2000) 6926.
- [128] Y. Miura, H. Kasai, W. A. Diño, A. Okiji, J. Phys. Soc. Jpn. **71** (2002) No 1 .
- [129] H. Okuyama, W. Siga, N. Takagi, M. Nishijima, T. Aruga, Surf. Sci. **401** (1998) 344.
- [130] E. Ilisca, Prog. Surf. Sci. **41** (1992) 217.
- [131] R. Muhida, W. A. Diño, A. Fukui, Y. Miura, H. Kasai, H. Nakanishi, A. Okiji, K. Fukutani, T. Okano, J. Phys. Soc. Jpn. **70** (2001) No 12. .

研究業績

原著論文

1. Yoshio Miura, Hideaki Kasai, and Wilson Agerico Diño: “ Rotational and Vibrational Coupling Effects on the Dissociative Adsorption and Associative Desorption Dynamics of D₂/Cu(111) ” , J. Phys. Soc. Jpn., **68** (1999) 887-892.
2. Yoshio Miura, Hideaki Kasai, Wilson Agerico Diño, and Ayao Okiji: “ Rotational and Vibrational Coupling Effects in the Direct Scattering of H₂ from Cu(111) ” , Surf. Sci., **438** (1999) 254-260.
3. Yoshio Miura, Wilson Agerico Diño, Hideaki Kasai, and Ayao Okiji: “ Effects of Correlation between Molecular Diffraction and Rotational Excitation on the Scattering Dynamics of H₂ from Cu(001) ”, J. Phys. Soc. Jpn., **69** (2000) 3878-3884.
4. Yoshio Miura, Hideaki Kasai, Wilson Agerico Diño, and Ayao Okiji: “Effects of Surface Corrugation on the Molecular Rotational Dependence of D₂ Dissociative Adsorption Dynamics on Cu(100) ” , Appl. Surf. Sci., **169-170** (2001) 30-35.
5. 三浦良雄, 笠井秀明, 興地斐男: “ 固体表面での水素分子の回転励起を伴う回折現象 ” , J. Vac. Soc. Jpn., **44** (2001) 276-279.
6. Yoshio Miura, Wilson Agerico Diño, Hideaki Kasai, and Ayao Okiji: “ Orientational Effects on the Molecular Diffraction Dynamics of H₂ Scattered from Cu(001) ” , Surf. Sci., **482-485** (2001) 306-311.
7. Yoshio Miura, Hideaki Kasai, Wilson Agerico Diño, and Ayao Okiji: “Isotope Effects on the Rotationally Inelastic Diffraction Dynamics of Hydrogen Scattered from Cu(001) ”, Surf. Sci., **493** (2001) 298-304.
8. Rifki Muhida, Wilson Agerico Diño, Atsushi Fukui, Yoshio Miura, Hideaki Kasai, Hiroshi Nakanishi, Ayao Okiji, Katsuyuki Fukutani, and Tatsuo Okano: “ Molecular Orientation Dependence of o-p Conversion of H₂ Scattered from a 3d Impurity Sitting on a Metal Oxide Surface ” , J. Phys. Soc. Jpn., **70** (2001) 3654-3659
9. Yoshio Miura, Hideaki Kasai, Wilson Agerico Diño, and Ayao Okiji: “ Quantum Dynamics of Abstraction in H(g)+H(a)/Cu(111): Direct (Eley-Rideal) and Indirect (Hot-

- Atom) Processes ” , J. Phys. Soc. Jpn., **71** (2002) No. 1
10. Rifki Muhida, Wilson Agerico Diño, Yoshio Miura, Hideaki Kasai, Hiroshi Nakanishi, Katsuyuki Fukutani, Tatsuo Okano, and Ayao Okiji: “ Steric Effect on *o-p* Conversion of a H₂ Interacting with a 3d Impurity Sitting on a Metal Oxide Surface ” , Surf. Sci., to be published.
 11. Yoshio Miura, Wilson Agerico Diño, Hideaki Kasai, and Ayao Okiji: “ Effects of H Coverage on the Dynamics of H Abstraction from Cu(111) ”, Surf. Sci., to be published.
 12. 三浦良雄, 笠井秀明, 興地斐男: “ 飛来する水素原子による金属表面吸着水素のはざとり反応 ” , J. Vac. Soc. Jpn., to be published.
 13. Rifki Muhida, Wilson Agerico Diño, Yoshio Miura, Hideaki Kasai, Hiroshi Nakanishi, Katsuyuki Fukutani, Tatsuo Okano, and Ayao Okiji: “ New Method to Enhance the *o-p* H₂ Conversion by using Dynamical Quantum Filtering Effect and Steric Effect ” , J. Vac. Soc. Jpn., to be published.
 14. Yoshio Miura, Hideaki Kasai, Wilson Agerico Diño: “ Isotope Effects on Direct and Indirect Processes of Hydrogen Abstraction from Cu(111) ” , J. Phys. C., submitted.

謝辞

本研究は、大阪大学大学院工学研究科応用物理学専攻笠井研究グループにおいて笠井秀明教授の下に行われたものです。研究を遂行するにあたり、終始激励と懇切丁寧な御指導を頂きました笠井秀明教授に心から感謝と御礼を申し上げます。また、本研究の初期段階において懇切な御指導を賜りました本学名誉教授興地斐男先生に心から感謝と御礼を申し上げます。本論文の作成に当り、細部まで御検討頂き、貴重な御教示を頂きました大阪大学工学研究科応用物理学専攻(産業科学研究所)教授岩崎裕先生、応用物理学専攻教授川上則雄先生、物質・生命工学専攻助教授木村吉秀先生、応用物理学専攻講師山本吉孝先生に心から感謝致します。また、本研究の初期段階から有益な議論と助言を頂きました本学応用物理学専攻助手中西寛先生、東京大学生産技術研究所 Wilson A. Diño 博士に深く感謝致します。また、本研究に対する有益な議論並びに貴重な助言を頂きましたミュンヘン工科大学理論物理学研究所教授 Wilhelm Brenig 先生に心から御礼申し上げます。また、学会、研究会等におきまして、活発な議論と貴重な助言を頂きました、東京大学生産技術研究所教授岡野達雄先生、同研究所助教授福谷克之先生、大阪大学大学院理学研究科教授笠井俊夫先生、同専攻助手岡田美智雄先生、同専攻博士後期課程盛谷浩右氏、九州工業大学教授並木章先生、京都大学大学院理学研究科助教授有賀哲也先生、物質・材料研究機構材料研究所北島正弘先生、筑波大学物理学系博士課程久保敦氏に深く御礼申し上げます。最後に、笠井研究グループの皆様には、研究並びに日常生活の面で大変お世話になりました。ここに記して深く感謝致します。