



|              |  |
|--------------|--|
| Title        | 金属表面に吸着した原子の光刺激脱離に関する理論的研究   |
| Author(s)    | 土浦, 宏紀   |
| Citation     | 大阪大学, 1997, 博士論文   |
| Version Type |  |
| URL          | <a href="https://hdl.handle.net/11094/40217">https://hdl.handle.net/11094/40217</a>  |
| rights       |  |
| Note         | 著者からインターネット公開の許諾が得られていないため、論文の要旨のみを公開しています。全文のご利用をご希望の場合は、 <a href="https://www.library.osaka-u.ac.jp/thesis/#closed">https://www.library.osaka-u.ac.jp/thesis/#closed</a> 大阪大学の博士論文について |

*The University of Osaka Institutional Knowledge Archive : OUKA*

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

The University of Osaka

氏名 土浦 宏紀  
 博士の専攻分野の名称 博士(工学)  
 学位記番号 第13133号  
 学位授与年月日 平成9年3月25日  
 学位授与の要件 学位規則第4条第1項該当  
 工学研究科応用物理学専攻  
 学位論文名 金属表面に吸着した原子の光刺激脱離に関する理論的研究

## 論文審査委員 (主査)

|          |          |          |
|----------|----------|----------|
| 教授 興地 斐男 | 教授 増原 宏  | 教授 後藤 誠一 |
| 教授 石井 博昭 | 教授 岩崎 裕  | 教授 河田 聰  |
| 教授 志水 隆一 | 教授 中島 信一 | 教授 川上 則雄 |
| 教授 豊田 順一 | 教授 一岡 芳樹 | 教授 伊東 一良 |
| 教授 樹下 行三 | 教授 八木 厚志 |          |
| 教授 萩行 正憲 |          |          |

## 論文内容の要旨

本論文は、金属表面で見られる原子分子の多様な動的現象の中で、金属表面上の吸着原子(吸着子)の光刺激脱離に注目し、電子論的立場からそのメカニズムの解析を行い、解析結果をまとめたものである。

第1章では、光刺激脱離に関する実験例をあげ、電子論的立場から解析するために考慮しなければならない現象の特徴について述べている。

第2章では、まず、電子系の励起状態のポテンシャル・エネルギー曲面(PES)が、電子系の基底状態のPESとほぼ同じ形状を持つ場合と大きく異なる形状を持つ場合があることを指摘している。金属基盤内部に広がった状態間の電子励起が光吸收によって生じる場合が前者に対応し、吸着子近傍に局在する状態間の電子励起や局在する状態と金属基盤内部に広がった状態間の電子励起が生じる場合が後者に対応する。金属基盤内部に広がった状態間の電子励起は金属表面と吸着子からなる系に特有の電子励起で、この電子励起によって誘起される吸着子の脱離過程を理解するためには、これまでの現象論的説明とは異なるメカニズムが必要であることを指摘している。

第3章では、これまでの電子刺激脱離、光刺激脱離に関する理論的研究から、本研究と密接に関係している事柄を取りあげてその概説を行っている。

第4章では、光刺激脱離に対する微視的なモデル計算を行っている。電子系を励起するパルス光を時間的にはフェムト秒オーダーの幅を持ち、空間的には表面から数10層程度までに局在する外場で表し、一方、吸着子-金属基盤系の電子状態は一次元のモデルで記述して、光照射によって電子系が励起されていく様子を時間的に追跡している。次に電子系の励起状態によって形成される、吸着子の運動に対する有効ポテンシャルを求めて、吸着子の運動状態の変化を調べている。その結果、外場が表面近傍に局在しているほど、かつそのエネルギーが高いほど、有効ポテンシャルの形状変化が顕著であり、脱離が起こりやすくなることを示している。さらに、吸着子の脱離運動が電子系に及ぼす影響(非断熱効果)についても調べており、有効ポテンシャルから得られた吸着子の脱離軌道の妥当性について議論している。その結果、本研究で考えている吸着子の光刺激脱離に関する描写が適切であることを確認している。

第5章では、本研究で得られた研究成果をまとめ、今後の展望について述べている。

## 論文審査の結果の要旨

電子論に基づくミクロな立場から電子系の状態遷移と原子分子の運動状態の変化との相互依存性を調べ、吸着、脱離、拡散などの固体表面での動的過程の機構を解明することは、表面物性学の中心的な研究課題の一つであるばかりでなく、工業的にも金属や半導体表面上での薄膜形成プロセスや金属表面での触媒反応や光誘起反応の解明、制御、設計をめざす上でも重要である。

本研究では、多様な表面での動的現象の中から、特に、金属表面からの吸着子の光刺激脱離現象をとりあげ、電子論的立場からそのメカニズムを解明し、この現象を記述する微視的モデルの構築を試みており、その成果を要約すれば次の通りである。

- (1) 電子系の励起状態のPESは、電子系の基底状態のPESとほぼ同じ形状を持つ場合と大きく異なる形状を持つ場合がある。金属基盤内部に広がった状態間の電子励起が光吸収によって生じる場合が前者に対応し、吸着子近傍に局在する状態間の電子励起が生じる場合が後者に対応することを一次元のモデルを用いた数値計算によって示している。
- (2) 光吸収により増加する電子系のエネルギーが吸着子の運動エネルギーへと移行する過程を適切に記述するために、電子系の励起状態がもたらす有効ポテンシャルという概念を導入している。そして、有効ポテンシャルの形状の時間変化を、レーザー光のパルス幅、エネルギー、侵入長などをパラメータとして調べ、外場が表面近傍に局在しているほど、かつそのエネルギーが高いほど、有効ポテンシャルの形状変化が顕著であることを示している。
- (3) この現象の理解を容易にすることを目的に吸着子の運動を古典力学の枠内で追跡し、励起状態の有効ポテンシャル上での吸着子の運動を視覚化している。その結果、レーザー光のエネルギーが脱離を誘起するしきい値付近では、基底状態のPESに束縛された吸着子の零点振動の位相が電子系の励起過程で適切な値をとる場合に、吸着子が脱離運動を始める事を示している。また、有効ポテンシャルの形状が、特に吸着位置での有効ポテンシャルの微妙な形状変化が脱離運動に強く影響を与えることを指摘している。
- (4) 金属表面での吸着子の運動はフェルミ面近傍の電子遷移による電子系の微小エネルギー励起を容易に誘引するため、吸着子の脱離運動の電子系へのフィードバックを調べる必要がある。そのためには、吸着子の運動によって吸着子の位置が時間変化する結果、電子系を記述するハミルトニアンが時間依存性を持つことを考慮しなければならない。一般に、時間依存性を持つハミルトニアンを含む時間発展演算子の評価は非常に困難であるが、本研究では独自の数値計算法を導入しその評価に成功している。数値計算結果に基づいて、本研究のモデルおよびパラメータ領域の枠内では、非断熱効果が顕著でないことを明らかにし、この結果を足場に、励起状態の有効ポテンシャルの導入の妥当性を確認している。

以上のように、本論文は、光吸収に伴う電子系の状態遷移によって誘起される金属表面に吸着した原子の脱離を電子論的立場から理論的に調べたもので、基礎的な面のみならず、応用の面でも有益な知見を得ており、応用物理学、特に表面物性工学に寄与するところが大きい。よって本論文は博士論文として価値あるものと認める。