

論文題目 「A theoretical study on the desorption processes induced by electronic transitions」
(電子遷移誘起脱離過程に関する理論的研究)

氏名 阿部孝俊

固体表面上における原子や分子の動的過程は、現象としての興味深さに加えて、触媒反応や半導体プロセスといった実用面においても非常に重要である。そのような動的過程を特徴付けるものとして、表面と分子との相互作用に起因する、気相とは異なる電子状態と種々の緩和過程が挙げられる。表面に近づいた分子は何らかのポテンシャルを感じ、吸着や散乱が起きる。吸着した分子は表面上で拡散や解離、そして脱離を起こす。そうした過程の最中に吸着分子は格子振動や金属電子と相互作用しエネルギーの授受が行われる。さらに、ここに外場を加わることにより、従来の熱的なプロセスでは起こせない反応を引き起こすことができる。そのような電子励起状態が関与した現象の一つが、吸着子の電子遷移誘起脱離 (Desorption Induced by Electronic Transition: DIET) である。

本論文は、「A theoretical study on the desorption processes induced by electronic transitions (電子遷移誘起脱離過程に関する理論的研究)」と題し、波束と密度行列により脱離過程を記述する動的モデルに、電子状態計算により決定した系の化学的性質を取り入れて DIET における吸着子と表面との相互作用の影響を評価したものである。以下の 7 つの章により本論文は構成される。

1 章では、固体表面における吸着子の散逸的動力学に関する既往の研究に触れ、DIET の紹介を行った上で本論文の目的を述べている。

2 章では、本論文で動的過程の記述に用いた密度行列法と波束法に関する基本的な事項についてまとめている。

3 章では、シリコン酸化表面からのキセノンの光誘起脱離に関する理論的研究について述べている。クラスターモデルによりシリコン酸化表面を表し、キセノンと表面との距離を反応座標にした、電子基底状態、励起状態のポテンシャルエネルギー曲線を電子状態計算により求めている。この計算により、キセノンが吸着しているシリコンのダングリングボンドから反対側のダングリングボンドに電子が移り、その電子が不足しているシリコンにキセノンが引き寄せられている状態が脱離に寄与しうることを示している。さらに、この状態への励起によって引き起こされる脱離を波束計算により記述しており、物理的に妥当な電子緩和の寿命で脱離キセノン原子の並進エネルギーの再現に成功している。以上の結果から、観測された脱離はこの状態への励起により引き起こされるという機構を解明している。

4 章では、シリコン表面の終端水素の移動反応に対する密度行列による量子力学的解析について述べている。走査トンネル顕微鏡により終端水素を脱離させ、一次元のダングリングボンド鎖を表面上に形成することができる。さらに、電場を加えて水素を反対側のダングリングボンドに移動させる原子スイッチに関する実験が行われているが、この反応は電子励起状態で障壁を越えることにより起こると考えられていた。これに対して、移動確率を密度行列により理論的に求めており、確率が激しく振動するという

結果を得ている。そして、この振動の起源を調べ、確率の振動周期が基底状態でのトンネルの周期に対応していることを明らかにしている。つまり、移動反応は電子励起状態ではなく、電子基底状態で起きているのであり、当初考えられていたものとは異なる新たな反応機構を示すことに成功している。また、移動確率は表面振動との相互作用に起因する振動緩和項を含めなければ適切に求められないので、表面振動の影響を含めることの重要性についても示していると言える。

5章では、白金(Pt)表面からの一酸化窒素(NO)分子の DIET における振動緩和に関する理論研究について述べている。この研究では脱離反応に要する時間と振動緩和時間が同程度であることに着目し、従来の研究では考慮されていなかった N-O 伸縮振動の振動緩和の影響を考慮している。N-O 伸縮振動と金属電子の相互作用を記述する運動方程式を、NO の空軌道への部分的な電荷のやり取りという形で全ハミルトニアンから微視的に導出している。具体的なパラメータについては電子状態計算の結果と、類似の系の実験結果との比較から効果的に見積もっている。その結果、脱離後の NO 分子の振動状態分布に電子-正孔対との相互作用の影響を確認でき、その重要性を示すことに成功している。また、電子緩和のみを考慮したときの解析解も導出しており、数値的な時間発展を行う必要がないので簡便な光誘起脱離過程の計算方法として非常に有効である。

6章では、5章で考慮しなかった格子振動及び他の振動モードとの相互作用に起因する振動緩和について述べている。N-O 伸縮振動が格子フォノンを介して NO-Pt 伸縮振動と NO-Pt 回転振動の自由度と結合する程度を黄金則により緩和速度を求めて評価している。格子フォノンは Pt 表面を模した大きなクラスターの基準振動とその周波数として求め、分子系の固有関数と固有エネルギーはフィルター対角化により効果的に得ている。求めた緩和速度から、主だった振動緩和が 2 フォノン過程で起き、N-O 伸縮振動が NO-Pt 回転状態へ 9ns で緩和することを明らかにしている。また、脱離の時間が 1ps であることからこの振動緩和は脱離後の NO の振動状態には影響せず、電子-正孔対による振動緩和が支配的であると示すことにも成功している。

7章では本論文で得られた成果をまとめるとともに、問題点を指摘し、今後の展望について述べている。