

複雑現象のはじまりとしての表面反応の解明

大阪大学院工学研究科、和歌山工業高等専門学校* 笠井 秀明、 中西 寛、興地 斐男*

1. はじめに

固体表面での分子の反応過程においては、分子と固体表面および、それらの間の結合に関与している電子系の僅かな状態変化が、固体表面および分子を構成する原子・イオンの位置に僅かな変化をもたらす。さらに、この原子・イオンの僅かな位置変化は電子系に大きな変化をもたらす、この電子系の大きな状態変化が原子・イオンの運動を誘起する。こうして分子の動的過程が固体表面の微細領域で始まり、やがてマクロなスケールでの動的現象へと発展してゆく。これが表面動的現象の起源であり、地球上の我々を取り巻く複雑系において進行するすべての動的現象の背後にある本質的なメカニズムと捉えることができる。したがって、複雑系における動的現象の理解を深め、さらに、有用な終状態へ発展するように動的過程を制御するためには、固体表面の微細領域物性とそこで進行する動的過程を解明してゆかなければならない。このような観点から、「量子第一原理計算」を行い、反応プロセスの解析を行っている。

2. 量子第一原理計算

従来の第一原理計算とは、イオン・コアの位置を固定し、電子系の状態を密度汎関数法で計算すること、若しくは時々刻々のイオン・コア位置を確定しその状態での電子系の時間発展を密度汎関数法で推算し、続いてイオン・コアの運動を古典力学に従って追跡することを指す。これらに対し我々は、電子系とイオン・コアの運動も含めての量子ダイナミクスを取り扱う量子第一原理計算を提唱してきた。

現在および近い将来の計算機科学による演算能力で射程範囲に入り、現実問題として実行可能な計算手法として次の手順を実行する。イオン・コアの座標(図2)の関数として電子系のエネルギーを密度汎関数法に基づいて計算し、イオンコアの座標空間にマッピングされたエネルギー超曲面(EHS)を得る。現在のところ、実用に供するのは基底状態のみであるが、この場合、EHSは断熱近似の下で表面分子反応におけるポテンシャルエネルギー超曲面(PEHS)と捉える(図3)。PEHS上の分子の運動を、カップルド・チャンネル法により量子力学に従い波束の描像で追跡し(量子ダイナミクス計算)、その波動関数から実験で観測される様々な物理量を算出する(反応アナリシス)。この方法により、これまで、水素 金属表面系(金属としては銅やパラジウム)を対象として、解離吸着(飛来する水素分子が解離し、2つの水素原子となって金属表面に吸着する)過程、会合脱離(原子状態で吸着している水素が会合し、水素分子となって脱離する)過程を研究し、分子の振動・回転・並進運動のそれぞれに起因する効果(ステアリング・エフェクト、回転から並進へのエネルギー・トランスファー・エフェクト、分子振動による吸着促進エフェクト等)を見出すとともに、多くの実験結果の説明に成功した[1]。これらは、イオン・コアの運動における量子力学的効果の重要性を示すものである。

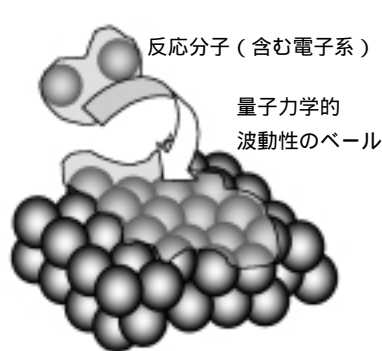


図1. 量子第一原理計算

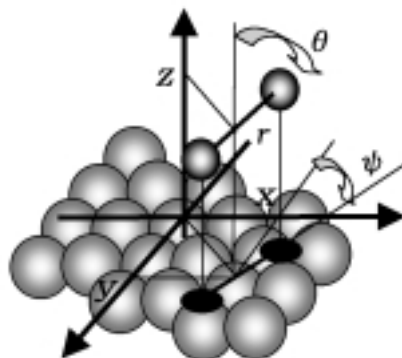


図2. 表面 水素分子のイオン・コアの自由度: 水素分子の重心 (x,y,x) 相対座標 $(r, ,)$ 合わせて6次元、表面のイオンコアを含めると7、8...次元となる。

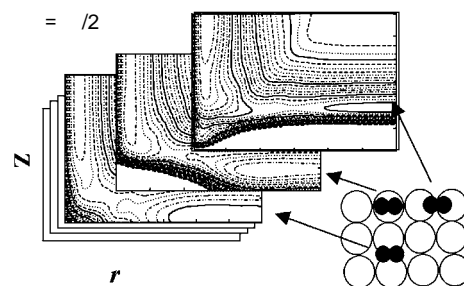


図3. 等エネルギー線で $H_2/Cu(001)$ 系のPEHSの一部を表示した。(挿入図: Cu原子、水素原子)

3. 量子ダイナミクス計算

量子第一原理計算の初段階で用いる電子系の計算では、密度汎関数法における電子間の交換・相関相互作用の補正への取り組み、電子励起状態への拡張は現在も世界中で進行中であり、その最新の成果を常に柔軟にとり入れる為、その都度最新の計算法を援用する[2]。次段階の量子ダイナミクス計算に必要な要素技術、(1) マルチ・ディメンジョン量子力学計算、(2) マルチ・リアクションパス対応量子力学計算手法の開発が、当該研究のターゲットである(図4)。

(1) マルチ・ディメンジョン量子力学計算

2原子分子の反応において表面構成原子の配列の特徴を考慮するには、6次元の量子力学計算が必要になる(図2)。更に、表面構成原子の振動を考慮するには、7次元...と更なる多次元の量子力学計算が必要になる。このように現在の研究の方向は急速に多次元計算の必要性を増している。例えば表面反応において重要と考えられているホットアトムの生成・伝播・反応と、表面原子の凹凸・格子振動が密接に関連していることを挙げるだけでもその必要性が理解できる。

(2) マルチ・リアクションパス対応量子力学計算

水素原子が吸着した金属表面に、更に水素原子が飛来し吸着水素原子に衝突した場合、Eley-Rideal型反応により水素分子を形成して脱離する。吸着水素原子を表面下に押し込む。片方の水素原子を表面に残し、再び水素原子が脱離する。等が考えられる。実際Ni(001)面でこの実験を行なうとER型反応が支配的に進行する。しかし、Niと同じ結晶構造をもつPd(001)面では、 H_2 が支配的に進行しPd内へ水素が吸蔵されることが実験で示唆されている。この反応系は、反応経路が途中で多重分枝するため従来のカップルド・チャンネル法は、そのままでは使えず計算は困難であった。このような反応を解析するツールが、多重分枝する反応経路すなわちマルチ・リアクションパス対応の量子力学計算である。

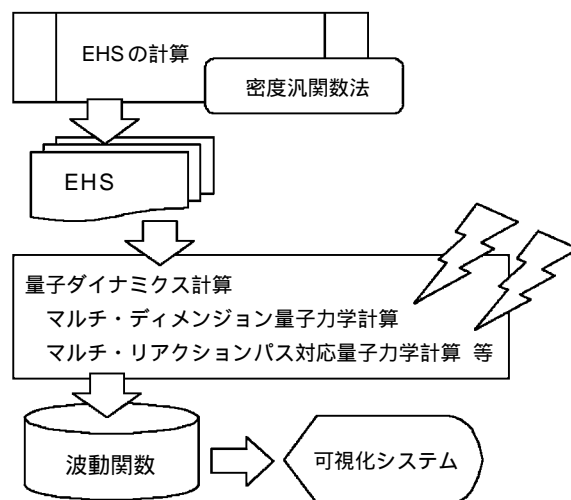


図4. 量子第一原理計算の流れ

4. 量子ダイナミクス計算の適応例：内部自由度（伸縮振動、回転）をもつ複合粒子の回折実験

Cu(001)での水素分子の回折散乱の完全6次元(図2)量子ダイナミクス計算結果の一例を図5に示す。Bertinoらの回折実験[3]で見出された入射並進運動エネルギー依存性すなわち、回転励起を伴わない場合の散乱確率の単調減少と、伴う場合の回転励起に必要なエネルギー閾値からの散乱確率の増加とその後の減少とが明確に再現されている。詳細は他のアプリケーション例と共に研究発表会で報告する。

5. おわりに：量子力学的からくり

物性理論の立場から、自然界の複雑系を考える場合、系を構成する個々の要素(各自由度)に適用されるべき規則、すなわち第一原理は、量子力学であり、複雑系の振舞いにおいて代替が不可能な本質的な働きをしていると考えている。現存の計算科学技術の提供できる演算の能力を駆使して取り扱える系を拡張する計算システムの構築を通じて、この問題に取り組んでいる。特に従来の古典力学的な分子動力学では限界とされる本質的に量子力学的運動をする水素の金属表面近傍におけるダイナミクスの研究に貢献している。量子ダイナミクス計算技術を開発させ酵素反応を含む広義の触媒反応性をもつ機能材料の設計をめざしている。さらに、この研究は、生命現象の根幹

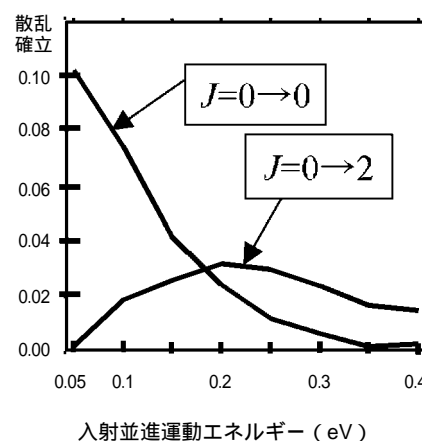


図5 水素分子の(1,1)-ブラッグ散乱強度。表面垂直入射、回転量子数: $J = \text{入射時}$ 散乱後、振動量子数: $v = 0 \ 0$

をなすとも考えられる水素結合の微妙な振舞の解明につながると考えている。この研究計画で遂行した研究成果は、随時公開中である[4-6]。

[1] URL: <http://www.dyn.ap.eng.osaka-u.ac.jp/pub.html/>

[2] URL:<http://www.fysik.dtu.dk/CAMP/dtutheory.html> ; URL:<http://www.fhi-berlin.mpg.de/th/th.html>

[3] M. F. Bertino, A. P. Graham, L. Y. Rusin and J. P. Toennies, J. Chem. Phys., 109 (1998) 8036 .

[4] W.A.Dino, H. Kasai A. Okiji, Prog. Surf. Sci. 63(2000) 63 .

[5] Y. Miura, W.A.Dino, H. Nakanishi, H. Kasai and A. Okiji, in preparation

[6] 笠井秀明, 中西 寛, W.A.Dino, 興地斐男, in preparation

これは平成12年3月9日に開催した
計算科学技術活用型特定研究開発推進事業
研究報告会（主催 科学技術振興事業団）
の予稿集から抜粋したものです。