

非断熱過程を含む吸着子の動力学

東京大学理学部 塚田 捷

吸着や脱離, より一般には固体表面における反応素過程の動力学は, 表面科学の中でも最も重要な課題といえるであろう。表面での動的過程を理論的に明らかにするには, ニつの側面からのアプローチが必要と思われる。一つは吸着系の電子状態理論に基づいて, 断熱ポテンシャル面を決定する事である。これは最も正攻法的な行き方であり, これまでに多くの試みがなされてきた。しかし定量的な全エネルギーの計算となると, 一電子エネルギーの計算と比べてはるかに難しく, 信頼できる結果を得る事は容易ではない。また表面と吸着子間の距離が大きくなるにつれて重大になる電子相関効果や, 吸着子の局在電子と金属表面の自由電子の共存系をどう扱うかなど, 原理的な問題が解決されているとは言い難い。吸着子の動的過程を究明するために必要なオニのアプローチは, ここに含まれる基本的な物理現象を定性的に把握してゆく事であろう。ここでは後者の側面, とりわけ非断熱過程を中心に我々の行っている試みを紹介する。

分子の解離吸着や, 大きな荷電変化を伴う原子の吸着など, 吸着の前後で系の電子状態が著しく変化する反応過程を考えてみよう。こうした現象は単一の断熱ポテンシャル面上での代表点の運動として記述する事はできず, 複数の準断熱ポテンシャル面にまたがる過程として理解する必要がある。例えば二原子分子の解離吸着では, 反応座標に沿う準断熱ポテンシャル面は図1aのように表わされるであろう。ポテンシャル面1は解離前の物理吸着状態に, 2は解離後各原子が表面と化学吸着する状態に対応する。もし吸着子の運動が無限にゆっくりしているなら, その状態は図1の破線で示す断熱ポテンシャル面に沿って変化する。しかし速度が大きくなれば交叉領域の運動は断熱的とみなせなくなる。従ってこうした準断熱ポテンシャル面の交叉領域での運動はどのようなものであるのか, 特に状態1, 2間の遷移確率や, そこを増大する表面系へのエネルギー散逸などについて明らかにする必要がある。以下では簡単なモデル系を使ってこの問題を検討しよう。

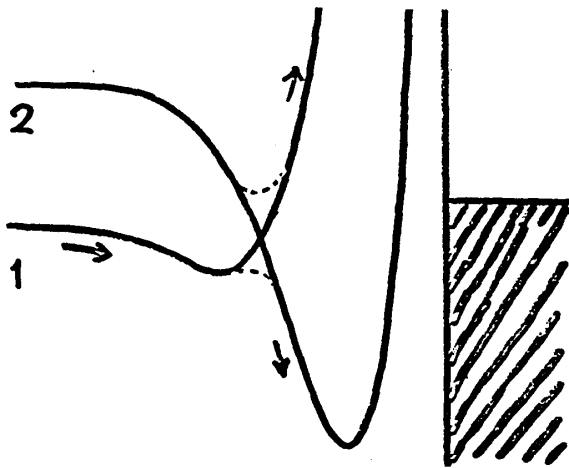


図 1a

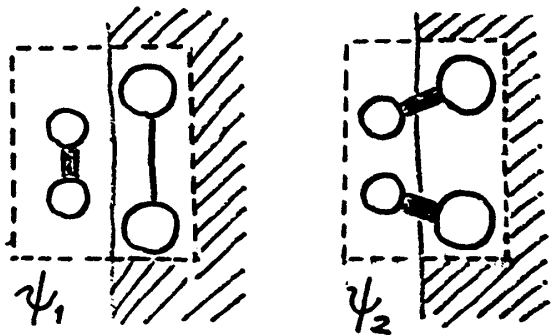


図 1b

断熱ポテンシャル面に沿って変化する。しかし速度が大きくなれば交叉領域の運動は断熱的とみなせなくなる。従ってこうした準断熱ポテンシャル面の交叉領域での運動はどのようなものであるのか, 特に状態1, 2間の遷移確率や, そこを増大する表面系へのエネルギー散逸などについて明らかにする必要がある。以下では簡単なモデル系を使ってこの問題を検討しよう。

交叉域近傍でのハミルトニアンを

$$H = \sum_{i=1}^2 \epsilon_i(z(t)) c_i^\dagger c_i + V(z(t)) (c_1^\dagger c_2 + c_2^\dagger c_1) + \sum_{\lambda} \hbar \omega_{\lambda} (a_{\lambda}^\dagger a_{\lambda} + \frac{1}{2}) + \sum_{\lambda} \eta_{\lambda} (c_1^\dagger c_1 - c_2^\dagger c_2) (a_{\lambda}^\dagger + a_{\lambda}) \quad \dots (1)$$

と仮定する。ここで $\epsilon_i(z)$, $V(z)$ は反応座標 z における各状態のエネルギーと相互作用エネルギー, $\hbar \omega_{\lambda}$ は調和振動子モデルで近似した熱浴のスペクトル, 第4項は熱浴と吸着系電子状態間の相互作用

である。熱浴としては表面の格子振動や電子-正孔対励起などが考えられる。後者の場合 η_λ は

$$\eta_\lambda = \eta_{\mu\nu} = e^2 \int dr \int dr' \frac{(S_1(r) - S_2(r))}{|r - r'|} \psi_\mu^*(r') \psi_\nu(r') \quad \dots (2)$$

と表わせる。但し S_1, S_2 は、図1b破線内の吸着系各電子状態に対応する電子分布、 ψ_μ, ψ_ν は媒質系 (図1bの斜線) における電子、または正孔の波動関数である。反応座標 $Z(t)$ の時間変化はあらかじめ与えられていると仮定して、交叉領域をよぎる際の電子状態の変化を stochastic trajectory 法で追跡してみよう。このため全系の波動関数を

$$\Phi(t) = \Phi_e(t) \Phi_B(t) \quad \Phi_e(t) = C_1(t) \psi_1 + C_2(t) \psi_2 \quad \dots (3)$$

とおく。ここで $\Phi_B(t)$ は熱浴のボゾン系の自由度に対応し、 ψ_1, ψ_2 は吸着系の各電子状態に対応する。運動方程式から

$$i\hbar \dot{C}_1 = E_1(Z(t))C_1 + V C_2 + Q(t)C_1 \quad Q(t) \equiv R(t) + \int_{t_0}^t K(t-\tau) F(\tau) d\tau \quad \dots (4) \quad (5)$$

$$i\hbar \dot{C}_2 = E_2(Z(t))C_2 + V C_1 - Q(t)C_2 \quad F(t) \equiv |C_1(t)|^2 - |C_2(t)|^2 \quad \dots (6)$$

が得られる。 $Q(t)$ は熱浴による電子系の実効ポテンシャルで、その不規則なゆらぎを表わす第一項

$$R(t) \equiv \sum_\lambda \eta_\lambda (e^{-i\omega_\lambda t} \langle \Phi_B(t_0) | a_\lambda | \Phi_B(t_0) \rangle + c.c.) \quad \dots (7)$$

(ただし、 $\Phi_B(t_0)$ は熱浴の初期状態)

と、吸着系電子状態の確率振巾を反映する第二項とからなっている。後者の積分にあられる記憶核 $K(t)$ は

$$K(t) = \sum_\lambda \frac{2\eta_\lambda}{\hbar\omega_\lambda} \cos(\omega_\lambda t) \quad \dots (8)$$

と表わされる。不規則ポテンシャルの相関関数と記憶核とは揺動散逸定理により $\langle R(t)R(t+\tau) \rangle = k_B T K(\tau)$ の関係がある。簡単のために熱浴スペクトルを $\rho(\omega) = \omega \exp(-\omega/D)/D^2$ と仮定しよう。運動方程式 (4) の数値積分では $R(t)$ そのものではなく、各積分区間

における束力 $I_n = \int_{t_n}^{t_{n+1}} R(t) dt$ だけを使えば良い事が重要なのである。

一つの trajectory に対する束力の集合 $\{I_n\}$ は多重

ガウス分布によって発生できる。一つのパラメーター

につき3000回程程度の trajectory 計算で得たヒスト

グラムを例を図2に示す。図3 (図4) は基底状態1

(励起状態2) から出発して交叉領域を経過した後の

$F = (\text{状態1の存在確率}) - (\text{状態2の存在確率})$ の

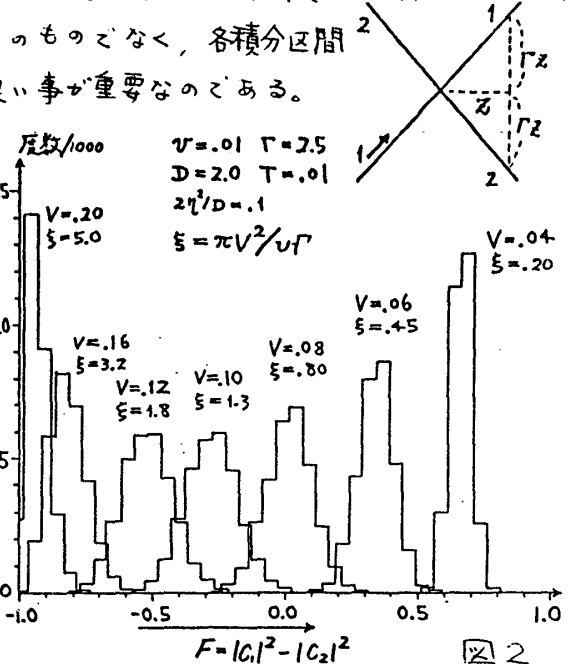
平均値を、断熱パラメーター $\xi = \pi V^2 / \hbar \Gamma$ ($V =$

吸着子の速度) の関数として示している。図3の場合

定性的には Landau-Zener 理論と類似した結果で

はあるが、熱浴との結合が強い程、また V が小さい

程、L-Z と比べて状態2への遷移確率が減少する。



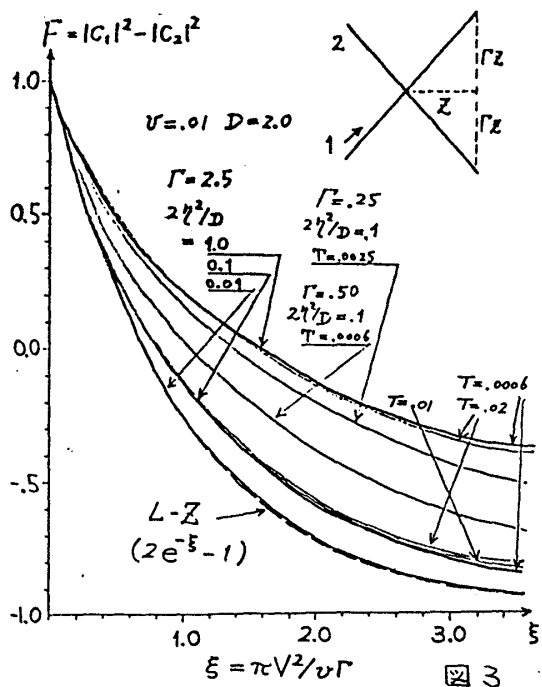


図 3

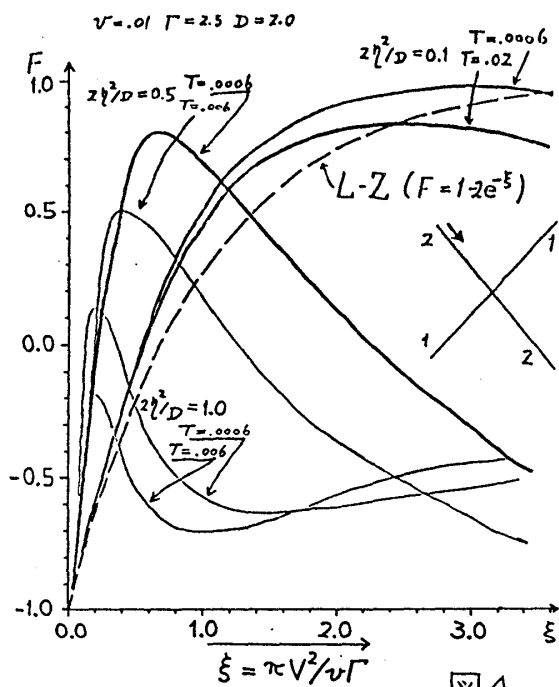


図 4

極大になった後、 V^{-1} に比例して減少する。

以上はポテンシャル交差点の局所領域での振舞いを明らかにしてきた。しかし吸着過程の議論では複数のポテンシャル面にあたる大域的な運動を調べる事、並進運動そのものを電子状態の変化と連立させて決めて行く事がさらに重要で、我々は現在こうした方向での研究を進めている。

これは熱浴が実効的な断熱パラメータの値を減らせる効果を及ぼすからである。

始め励起状態 2 から出発して交叉領域をよぎる場合、図 4 に示す様に L-Z 理論とはかなり違った振舞いをする。すなわち断熱パラメータ ξ が小さいときは $2 \rightarrow 1$ の遷移確率のためやうである $F = |C_1|^2 - |C_2|^2$ の値は L-Z 理論より増加する傾向を示す。しかし ξ の増加と共に極大値をとった後、著しく減少してゆく。この break down 的現象が起り始める ξ の値は熱浴との結合が大きい程小さくなる。こうした異常な効果は熱浴との相互作用に起因するものであり、L-Z 理論では説明できない。この効果はポテンシャルの交叉点よりずっと前で、 $2 \rightarrow 1$ の直接遷移がまず起り、その後は $1 \rightarrow 2$ の普通の断熱過程と同様に移って行くとして定性的に理解できる。

次にポテンシャルの交叉領域で特に強調される、吸着子の並進運動エネルギーの表面熱浴系への散逸について述べておこう。この散逸エネルギーは

$$\Delta E = - \int Q \dot{F} dt \quad \dots (9)$$

と書けるから、状態 1-2 間の確率分布の差が変化する速さが大きい程、大きい。基底状態から出発してポテンシャル交差点をよぎる場合、trajectory 計算の結果から ΔE の平均値を求め、結合定数 V の関数として描いたのが図 5 である。 ΔE は V が小さい時、 V^2 に比例して増加するが $\xi \sim 1$ に対応する V の値で

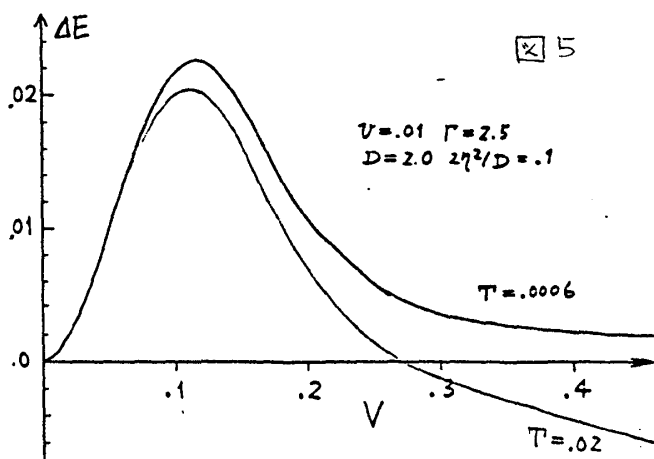


図 5

(すべての図に現れる数値の単位は a.u.)