

# グラファイト表面におけるキセノン原子散乱挙動の分子動学的解析

## Molecular Dynamics Study of Xe Scattering from a Graphite surface

○ 正 山口 浩樹 (東大・工)      正 畠 宏祐 (名大・工)      渡部 佳優 (名大・工院)  
 正 松本洋一郎 (東大・工)      正 丸山 茂夫 (東大・工)

Hiroki YAMAGUCHI,      The University of Tokyo, Hongo, Bunkyo, Tokyo  
 Kosuke SHOBATAKE,      Nagoya University,      Furo-cho, Chigusa, Nagoya  
 Yoshimasa WATANABE,      Nagoya University,      Furo-cho, Chigusa, Nagoya  
 Yoichiro MATSUMOTO,      The University of Tokyo, Hongo, Bunkyo, Tokyo  
 Sigeo MARUYAMA,      The University of Tokyo, Hongo, Bunkyo, Tokyo

Recently accurate results of Xe scattering from graphite have been obtained; 1) the Xe angular distribution is peaked below the specular direction and becomes narrower as the incident energy increases, and 2) the direct scattering channel becomes dominant for high incident energies. Molecular scattering simulations have been employed to investigate these observations. We have employed the Brenner type intraplanar interaction potential and the Lennard-Jones potential for the interplanar interaction. From the numerical analyses, it becomes clear that the layered structure of graphite is responsible for the observed collision dynamics. The MD simulations reproduce the experiment for a wide range of initial conditions.

*Key Words:* Gas-Surface Scattering, Molecular Beam, Molecular Dynamics

### 1 緒言

超高真空下における分子線散乱実験は、気体-固体表面間相互作用に対する知見を得る非常に有効な手段である。分子線散乱実験では、散乱分布、適応係数、吸着脱離過程など様々な情報を得ることができ、表面散乱、反応の基礎的な理解を深めることができる。しかし、衝突時のエネルギー伝達などの詳細なメカニズムまでを明らかにするのは難しい。数値実験を行うことで、理想的な条件において現象の本質を抽出しその詳細なメカニズムを明らかにすることが可能となる。

最近、気体原子にキセノン (Xe)、固体表面にグラファイトを用いた分子線散乱実験<sup>[2]</sup>において以下の知見が得られた<sup>[3]</sup>。入射エネルギーを大きくするほどピーク散乱角が大きくなるもののある値に漸近し、その後は散乱分布拡がり幅が小さくなるということである。そこで、分子動力学法を採用し、超高真空下における分子線散乱実験を数値的に詳細に解析した。

### 2 数値計算手法

**2.1 分子動力学法** 分子動力学法を用いて、Xe 原子がグラファイト表面に衝突し、散乱する系の数値解析を行った<sup>[1]</sup>。時間積分は Leap-Frog 法によって行い、時間刻みは 0.1fs とした。

グラファイトは、まず表面のミラー指数が (0001) となるように配置し、層内方向には周期境界条件を課すことで無限に広がる薄膜を再現する。計算領域内には 1 層の原子数を 96 個とし、考慮する層の数は 6 とした。その後、50,000 ステップの温度制御後に 50,000 ステップ間、自由に炭素 (C) 原子を運動させ、熱平衡状態を再現させた初期状態を構築する。表面温度は実験条件に合わせ  $T_s = 300\text{K}$  及び  $550\text{K}$  とした。

入射原子に関しては入射角  $\theta_i = 15^\circ, 35^\circ, 60^\circ$  であり、入射速度は実験によって測定された入射分子線の TOF 分布に従って確率的に選択した。入射した原子数は 10,000 である。入射位置及び平面内入射方向はランダムとした。

**2.2 ポテンシャル** ポテンシャルは、以下のものを用いた。

まず、Xe 原子とグラファイト表面を構成する C 原子間には Lennard-Jones (12-6) ポテンシャルを採用した。Xe-C 対間のパラメータ  $\epsilon = 8.455\text{meV}$ 、及び  $\sigma = 3.233\text{\AA}$  は、表面上に形成される物理吸着ポテンシャル井戸の深さ  $132.1\text{meV}$ 、表面か

らの距離  $3.34\text{\AA}$ <sup>[5]</sup> を再現するように定めた。

グラファイト表面を構成する同一層内の C 原子間のポテンシャルとして Brenner ポテンシャル<sup>[4]</sup>を採用した。

$$E_b = \sum_i \sum_{j(>i)} [V_R(r_{ij}) - \bar{B}_{ij} V_A(r_{ij})] \quad (1)$$

ここで用いられている  $V_R(r)$ 、 $V_A(r)$  はそれぞれカットオフ関数  $f(r)$  を含む Morse 型の反発力及び引力項である。

$$V_R(r) = f(r) D_e \frac{1}{S-1} \exp \left\{ -\sqrt{2S}\beta(r - R_e) \right\} \quad (2)$$

$$V_A(r) = f(r) D_e \frac{S}{S-1} \exp \left\{ -\sqrt{\frac{2}{S}}\beta(r - R_e) \right\} \quad (3)$$

$$f(r) = \begin{cases} 1, & r < R_1 \\ \frac{1}{2} \left( 1 + \cos \frac{r-R_1}{R_2-R_1} \pi \right), & R_1 < r < R_2 \\ 0, & R_2 < r \end{cases} \quad (4)$$

$\bar{B}_{ij}$  は結合  $i-j$  と隣り合う結合  $i-k$  とのなす角度  $\theta$  の結合状態を表わすよう、引力項にかかる係数となっている。

$$\bar{B}_{ij} = \frac{1}{2} (B_{ij} + B_{ji}) \quad (5)$$

$$B_{ij} = \left[ 1 + \sum_{k(\neq i,j)} G_i(\theta_{ijk}) f_{ik}(r_{ik}) \right]^{-\delta_i} \quad (6)$$

$$G_C(\theta) = a_0 \left( 1 + \frac{c_0^2}{d_0^2} - \frac{c_0^2}{d_0^2 + (1 + \cos \theta)^2} \right) \quad (7)$$

ポテンシャルパラメータは、Ref. [4] のパラメータ II を用いた。

異なる層の C 原子間の van der Waals ポテンシャルとしては Lennard-Jones ポテンシャルを用いた。ポテンシャルパラメータは、 $\epsilon = 2.40\text{meV}$ 、 $\sigma = 3.37\text{\AA}$  とした。

また、グラファイトの層状構造の特性を明らかにするために、二体間調和振動ポテンシャルも採用し、比較を行った。

$$\phi(r_{ij}) = \frac{1}{2} K (r_{ij} - r_e) \quad (8)$$

$K$  および  $r_e$  は、それぞればね定数、平衡時の原子間距離であり、C原子の相対的な位置により異なった値をとる。ポテンシャル係数は Cohen<sup>[6]</sup> 同様、同一層内隣接原子間では  $K = 44.44\text{eV}/\text{\AA}^2$ ,  $r_e = 1.42\text{\AA}$ , 隣接層内最近接原子間では  $K = 6.39\text{eV}/\text{\AA}^2$ ,  $r_e = 3.40\text{\AA}$ , 隣接層内第二近接原子間で  $K = 2.13\text{eV}/\text{\AA}^2$ ,  $r_e = 3.68\text{\AA}$  とした。

### 3 計算結果及び考察

**3.1 実験との比較** 数値解析の結果を、入射原子の速度ベクトルと散乱原子の速度ベクトルから散乱方向を求め、整理した。方位角が  $\pm 2.5^\circ$  の範囲に入る原子を In-plane に散乱した原子として扱う。この原子に対し、天頂角を  $5^\circ$  刻みで  $\pm 2.5^\circ$  に入る原子数をその方向の流束強度とし、最大値で規格化した。また、その原子が持つ運動エネルギーを平均化したものをその方向の散乱原子のエネルギーとした。

その散乱角度分布を示したのが、Fig. 1 である。ここでは、代表的なものとして  $T_s = 550\text{K}$  の場合で入射エネルギー、入射角が異なる 4 条件の結果を示す。Brenner ポテンシャルを用いた結果が実験をよく再現していることが見て取れる。一方、調和振動子ポテンシャルを用いると鏡面反射方向に鋭いピークが現れ、実験結果とは大きく異なる。これは、グラファイトのもつ層状構造、そして層間の弱い結合を十分に再現できていないことによると考えられる。そこで、人工的にグラファイトの層内、層間ポテンシャルにそれぞれ、Brenner, 調和振動子, 及び調和振動子, LJ のポテンシャルを用いた場合の比較を行った。その結果、層間に LJ ポテンシャルを用いることでほぼ実験の散乱角度分布を再現できることが明らかとなり、層間の弱い結合が重要であることが分かった。

また、散乱原子の持つエネルギー分布を実験と比較した。代表的な結果として、 $\theta_i = 35^\circ$ ,  $T_s = 550\text{K}$ ,  $E_i = 3.50\text{eV}$  の条件の結果を Fig. 2 に示す。若干、実験に比べ低めに出ているが、サンプル数の多い散乱角度分布のピーク位置付近ではかなり傾向を捉えられている。入射エネルギーに比べ散乱原子のエネルギーは小さく、グラファイトの弱い層間結合によって効率的にエネルギーが固体側に逃げていることが分かる。

**3.2 エネルギー伝播** 詳しく衝突過程を解析するために、1 衝突に着目してエネルギー伝播の過程を見た。グラファイトのポテンシャルを層内、層間で様々に変化させて比較検討した。その結果、上に述べた結果を支持するような過程が見られた。つまり、層間に弱い LJ ポテンシャルを用いると、衝突時にグラファイトが”トランポリン”のようにシート全体で変形し、大きなエネルギーを得ることが分かった。

### 4 結言

キセノンのグラファイト表面からの散乱過程を分子動力学法を用いて解析した。その結果、実験の散乱角分布をよく再現することができた。また、ポテンシャルの比較検討の結果、グラファイトの層状構造及び層間の弱い結合がこの現象を引き起こしていることを明らかにした。

### 参考文献

- (1) 松本洋一郎・山西伸宏, 機論, **62**-595, B (1996), 880-887.
- (2) Yoshikawa, H. *et al.*, *Rev. Sci. Inst.*, **70**-3 (1999), 1806-1815.
- (3) Shobatake, K. *et al.*, private communication.
- (4) Brenner, D.W., *Phys. Rev. B*, **42** (1990), 9458-9471.
- (5) Beran, S., Dubský, J. and Slanina, Z., *Surf. Sci.*, **79** (1979), 39-52.
- (6) Cohen, L.C., *J. Chem. Phys.*, **99** (1993), 9652-9663.

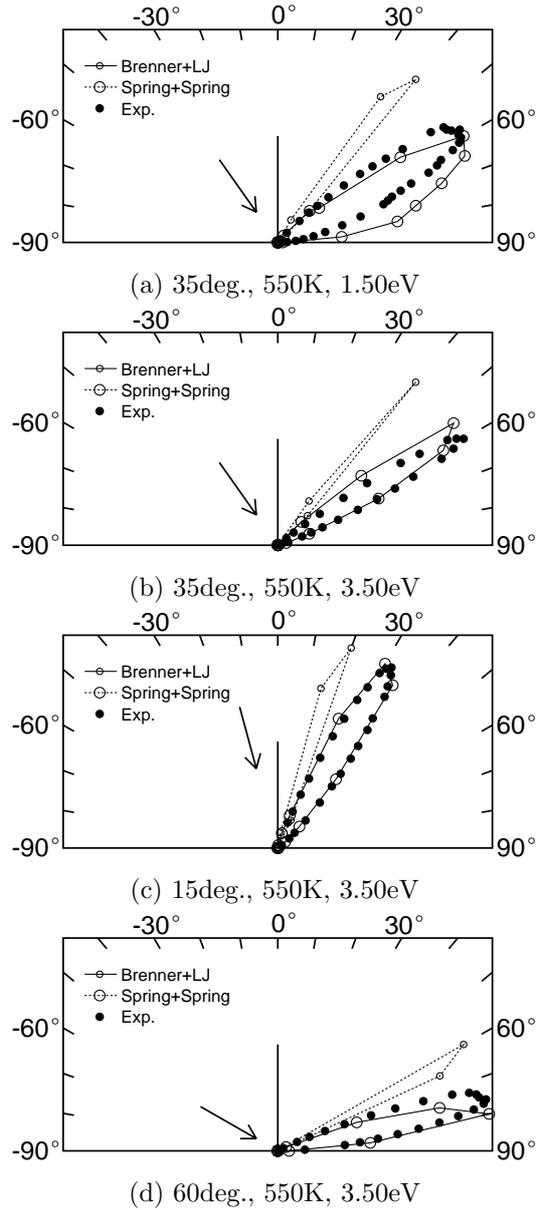


Fig. 1: Angular distribution of scattered Xe flux

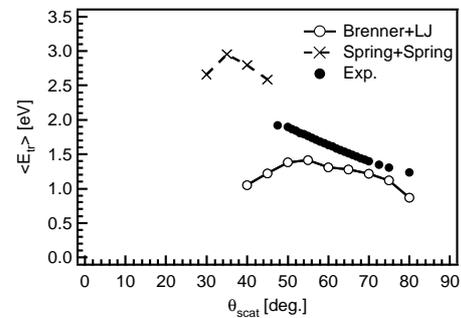


Fig. 2: Angular distribution of scattered Xe energy:(b) 35deg., 550K, 3.50eV