

研究責任者名 Name	池田 進		所属機関 Affiliation	高エネルギー研究所 物質構造科学研究所
受理番号 Proposal No.	大型 12/13-10	研究課題名 Program title	表面遷移相におけるプロトニクス状態の研究	

研究を終了しましたので、下記の通り報告します。

成果の概要

Abstract

(和文)

計算機シミュレーションを援用して表面転移層におけるプロトニクス状態を調べている。本課題では、密度汎関数法に基づく第一原理計算を援用して、Ge (001) 表面上への重水素(D)分子の吸着構造を探索した。Ge (001) 表面は D 分子の解離吸着により表面再構成を起し、表面に 2 種類の D 列構造を形成することを突き止めた。これらの列構造の違いは、D の s 軌道と Ge の p 軌道の混成状態からなる sp^3 混成軌道の変化に起因することを示した。また、STM で測定された dI/dV スペクトラムの 0.18eV 近傍のピークの起源が D-Ge の振動モードであることを突き止めた。

表面遷移層への水素拡散の影響を解析するため、 Pd_3Ag (110) 表面から第二層への水素の吸着機構の解析を行った。Ag が表面に多く露出した構造となる場合がエネルギー的に最も安定であることが分かった。Pd 表面に比べて合金表面の方が表面 Ag の存在で水素の吸着に関する活性化障壁が低く、吸着・浸透しやすいことを示した。また、水素の表層への侵入に伴い Pd が表面に析出することが分かった。

(英文)

Structures of deuterium (D) adsorbed on Ge (001) surface were studied with the aid of the density functional theory (DFT) based calculations. Two structures of dihydride adsorption were identified on the Ge (001) surface by STM measurements and confirmed by DFT calculated topographies. Also, differences in structural stabilities were explained based on binding strength differences with Ge and on hybridization effects of the s-orbital of D with the the p states of Ge. The peak at bias voltage of about 0.18 eV observed in the STM dI/dV spectrum is found to correspond to excitation of the D-Ge stretching vibration mode of 0.17 eV.

Hydrogen absorption from surface to second subsurface layer of $Pd_3Ag(110)$ was also investigated. Ag segregation to topmost layer was found to be energetically favored for clean surface structure. The activation barrier of hydrogen absorption on the alloy surface is found to be lower than that on pure Pd surface. We also find that hydrogen atom in the surface or subsurface regions makes the subsurface Pd atoms segregate easily to the surface or near surface region.

研究成果を公開しているホームページアドレス

研究成果の 公表	口頭研究発表 件数	査読付きの学術論文数	プロシーディング論 文数	その他（投稿中を含 む）
	2	3	0	0

成果の公表リスト（それぞれの枠に番号をつけて記入願います。）

口頭研究発表		
1. Allan Abraham B. Padama, Hideaki Kasai, Yogi Wibisono Budhi, Nelson B. Arboleda Jr. "Density Functional Theory Investigation on the behavior of H atoms on Pd(110) surface" 53rd Annual Symposium of the Vacuum Society of Japan, Konan Univeristy, Kobe, Japan, 14-16 November 2012		
2. Allan Abraham B. Padama, Wilson Agerico Diño, Hideaki Kasai "Density Functional Theory Based Investigation of Hydrogen Absorption and Hydrogen Induced Reverse Segregation in PdAg Surface" 1st International Workshop on Theoretical and Computational Physics (IWTCP-1), DaNang, Vietnam, 30-02 Jul-Oct 2013		
査読つきの学術論文(雑誌名等には 巻、頁、発表年を記載) (*) 不足する場合には追加願います。		
1	著者名	Abdulla Sarhan, Ong Yi Ching, Hiroshi Nakanishi, Katsuyuki Fukutani, Hideaki Kasai
	タイトル	"Dihydride Structures of Deuterium on Germanium (001) Surfaces"
	雑誌名等	J. Appl. Phys. 113, 023703 (2013)
	URL	http://scitation.aip.org/content/aip/journal/jap/113/2/10.1063/1.4774097
2	著者名	Allan Abraham B. Padama. Hideaki Kasai, Yogi Wibisono Budhi
	タイトル	"Hydrogen absorption and hydrogen-induced reverse segregation in palladium-silver surface"
	雑誌名等	International Journal of Hydrogen Energy, 38, 34, 14715 (2013)
	URL	http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0360319913021836
3	著者名	Koji Shimizu, Wilson Agerico Diño, Hideaki Kasai
	タイトル	"Tunneling Effect in Dissociative Adsorption of O ₂ on Pt(001) Surface"
	雑誌名等	Journal of the Vacuum Society of Japan, 56, 10, 425 (2013)
	URL	https://www.jstage.jst.go.jp/article/jvsj2/56/10/56_13-LT-029/_article/-char/ja/
プロシーディング論文(雑誌名等には 巻、頁、発表年を記載) (*) 不足する場合には追加願います。		
1.	著者名	
	タイトル	
	雑誌名等	
	URL	
2.	著者名	
	タイトル	
	雑誌名等	
	URL	
3.	著者名	
	タイトル	
	雑誌名等	
	URL	
その他（学位論文、紀要、投稿中の論文を含む）（URL を記載）		
1.		
2.		
特記（本研究に関係した、新聞記事・著作、受賞など）		
1.		
2.		

表面転位相におけるプロトニクス状態の研究(sc-NANIWA)

代表者 池田 進

成果報告者

研究組織

池田 進、いけだ すずむ、
KEK、物質構造化学研究所、教授

代表/総括

笠井 秀明、かさい ひであき、
大阪大学、大学院工学研究科 精密科学・応用物理学専攻、教授、
第一原理量子ダイナミクス計算手法 NANIWA の理論構築、開発

中西 寛、なかにし ひろし、
大阪大学、大学院工学研究科 精密科学・応用物理学専攻、助教、
第一原理量子ダイナミクス計算コード NANIWA の開発及び高速化
杉本秀彦、すぎもとひでひこ、中央大学、理工学部、教授、
第一原理計算コードの高度化（原子運動を取り込む手法の開発）

表面直上近傍・表面・表面直下近傍・バルクへ至る「表面遷移層」（略して表層と呼ぶ）における水素が、バルク中水素とは異なる特異な束縛量子状態、拡散過程を有していて、ニッケルやパラジウムの極めて高い水素活性の起源となっていることが明らかとなり、脚光を集めてきている。表層における水素の解明は、触媒・化学反応、燃料電池・電気化学反応、水素貯蔵の応用技術から惑星形成や生命活動にまで跨がる多くの普遍的な学術的課題の解決の決め手となるものである。表層での水素反応の特異性を解明することができれば、現在よりも効率のよい燃料電池や水素貯蔵材料の開発を効率的に行うことができ、さらに進めば稀少資源に頼らない材料設計が可能になると考えられる。また、応用技術面だけでなく、上述の水素複合準粒子の静的、動的特性は、水素反応の鍵となっており、解明することで水素の化学反応に対する汎用性の高い知見を獲得することができると考えられる。これらの知見は、プロトンが反応に関与する、宇宙空間における物質状態の起源解明から、生体内の各種反応の解明など多くの学術分野に適応可能である。

本課題では水素と表面の相互作用に着目し、(1)Ge(001)表面上への重水素(D)の吸着とそれに伴う構造変化と振動数解析を行った。また、(2)表層への拡散を探索するために Pd₃Ag 合金表面への吸着と 2 層目の浸透を探索した。

(1)

密度汎関数法に基づく第一原理計算により、Ge(001)表面に吸着した重水素(D)の構造最適化と電子状態の解析を行った。D 近傍の Ge は D と強く相互作用し、軌道の組み換えが起きる。D から離れた Ge は軌道の組み換えが起きにくい。この相互作用の大きさの違いから、

表面再構成が起こることを示した。また、状態密度の解析から、D の s 軌道と Ge の p 軌道による混成軌道には Ge-D となる場合と Ge-D₂ となる場合があることが分かった。このような Ge-D 間相互作用により、Ge-D と Ge-D₂ の列が 1 列ごとに交互に繰り返される表面構造と 2 列ごとに交互に繰り返される構造が表面構造として安定であった。D 間のクーロン反発により、1 列ごとに交互に繰り返される構造の方がより安定であることを示した。次に、2 構造の dI/dV スペクトラムの計算を行った。その結果、2 種構造で、 dI/dV スペクトラムに大きな違いは見られなかった。また、8 個の Ge-D、Ge-D₂ 間の局所振動モードが見いだされた。Ge-D₂ の振動モードが低い振動準位 (基底-第 3 励起状態) を構成し、Ge-D の振動モードが高い振動準位 (第 4 励起-第 7 励起状態) を構成していた。これらの振動モードは STM で観測されており、実験をよく説明していた。

これらは、表面科学における学術的知見を与える一方、エレクトロニクスにおける半導体デバイスの表面処理における水素の挙動の研究にも有用な知見を与える。

(2)

密度汎関数法に基づく第一原理計算を援用して、Pd₃Ag 合金表面への吸着と 2 層目の浸透を探索した。表面の Pd 比率を変えて計算を行い、Ag がバルクよりも表面に露出した表面構造が安定であることを示した。このような Ag の表面への露出は、反応経路間の活性化障壁の差を大きくし、反応経路をより選択的にしていた。表面では bridge-site に水素が吸着する経路が最も安定となり、そこから、第 2 層へと侵入してく経路が最もエネルギー的に安定であった。吸着・侵入に関する活性化障壁は純粋な Pd よりも低かった。これは Ag が Pd に電子を供給するためである。また、水素の侵入に伴い表層に Pd が析出して行くことが分かった。これは、Ag と Pd の水素との相互作用の大きさに起因していた。

これらは、水素アトムクスにおける学術的知見を与える一方、バイオマスエネルギーから水素燃料を取り出す技術に深く関係している、今回研究した素過程は、水素清浄化プロセス中の一過程であり、その触媒作用および触媒表面の劣化機構に有用な知見を与えている。表面転位相におけるプロトニクス状態の応用として重要である。