

研究責任者名 Name	池田 進 Ikeda Susumu	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 13/14-07	研究課題名 Program title	表層における水素複合準粒子の研究 Hydrogen complex quasi-particles on surfaces, subsurfaces and

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層における水素複合準粒子が現れる系として、水素原子、水素分子、又は水素を含む分子が固体表面、より大きな分子等と相互作用する様々な系について調査してきた。今回、吸着水素で被われた Pd(110) (1x2) ミッシング・ロー構造表面における水素の振る舞いについて調査したので報告する。

水素の被覆率が 1.5ML の場合、系の取り得る電子状態の解析と低水素被覆率時の水素吸着状態の比較から、吸着水素間の相互作用は無視しうるほど小さいことが分かった。この吸着水素間相互作用のみからは、高水素被覆率時に実験で観測されているサブ表面に水素が安定に存在しうることは、説明できない。また、初期吸着の水素が後から来る水素を補助してサブ表面への水素吸収を容易にするという効果もなかった。真空から新たに表面に接近する水素分子が解離し、初期吸着水素のサブ表面への吸収を補助していることが分かった。水素で被服された表面における、この補助された水素吸収は活性化障壁が無い反応であり、律速段階はその前の表面での水素分子の分子解離過程となる。ミッシング・ロー構造表面には、ridge site (表面原子配列の畝部分) と trough site (表面原子配列の溝底部分) が生じる。前者での水素分子解離は、後者での解離よりも著しく有利であることがわかった。この系では、固体表面原子の状態と水素の状態が結合して、固体表面の構造そのものを変え、水素分子解離に有利な trough site を作りだし、構造を変えた元の水素自身の吸収反応の活性をあげていた。

(英文)

We have been investigating the hydrogen complex quasi-particles on surfaces, subsurfaces and interfaces for various material systems. In this study, the behavior of H atom on H-covered Pd(110) (1x2) missing-row surface is investigated using density functional theory based calculations. For 1.5 monolayer H coverage, interaction among the adsorbed H atoms is found to be negligible. Neither the monoatomic absorption of H nor the assistance from the initially adsorbed H atom explains the experimentally observed presence of subsurface H in Pd(110) at high H coverage. The absorption of initially adsorbed H atoms is entirely assisted by the dissociated H₂ molecule from the vacuum region. The absorption of H in the H-covered surface is non-activated while the dissociation of H₂ is the rate-limiting process. Dissociation on ridge site in missing-row surface is energetically more preferred than on trough site and the difference in the activation barrier is elucidated by investigating the structures of the system induced by H-adsorption.

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	査読つきの 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)
	10	7	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 Presentations at scientific meetings concerning the program	
1.	中西 寛, 笠井秀明, "シリコン酸化物結晶中の水素同位体不純物の量子状態計算", 日本物理学会 2014 年秋季大会, 2014/09/7-10, 中部大学
2.	清水 康司, Wilson Agerico Diño, 笠井 秀明, "Pd(111) 表面での水素原子の吸収・放出ダイナミクスにおける同位体効果", 日本物理学会 2014 年秋季大会, 2014/09/7-10, 中部大学, 日本
3.	Allan Abraham B. Padama, Hideaki Kasai, "Hydrogen atom absorption in Pd(110) surface", 14th International Symposium on Metal-Hydrogen Systems, 2014/07/20-25, Salford, Manchester, United Kingdom
4.	Hiroshi Nakanishi, "Quantum states of impurity hydrogen isotopes in covalent crystals", the 10th International Conference on Diffusion in Solids and Liquids - DSL-2014, Paris, France, 23-27 Jun 2014
5.	Hiroshi Nakanishi, "Atom scale dynamics in fuel cell and computational materials design (CMD)", International Workshop of Computational Nano-Materials Design on Green Energy, Osaka University, Japan, 1-3 Jun 2014
6.	中西 寛, 笠井秀明, "共有結合性物質中の正ミュオン・水素の価電子およびそのスピン状態", 日本物理学会第 69 回年次大会, 2014/03/27-30, 東海大学, 日本
7.	中西 寛, 笠井秀明, 「共有結合性結晶における不純物水素同位体の量子状態」, MSL ワークショップ「格子間水素同位体の位置と電子状態-酸化物を中心に」, 2014 年 3 月 19 日 エポカルつくば日本
8.	中西 寛, 笠井秀明, "表面・界面における水素および正ミュオンの量子状態計算", 2013 年真空・表面科学合同講演会 (第 33 回表面科学学術講演会、第 5 4 回真空に関する連合講演会), 2013/11/26-28, つくば国際会議場, 日本
9.	Allan Abraham B. Padama Allan Abraham B. Padama, Hideaki Kasai, Yogi Wibisono Budhi, "First principles study of hydrogen absorption and hydrogen-induced reverse segregation in palladium-silver surface", 2013 年真空・表面科学合同講演会 (第 33 回表面科学学術講演会、第 5 4 回真空に関する連合講演会), 2013/11/26-28, つくば国際会議場, 日本
10.	Hiroshi Nakanishi, Hideaki Kasai, "Quantum states of proton and positive muon on solid surfaces and in subsurfaces", The IVC-19/ICN+T 2013/ICSS-15/ITFPC 2013/MIATEC 2013/CIP 2013/RSD 2013, Congress, Paris, France, 9-13 September 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。

Refereed Journal Articles (name of journal, volume, page, year)

1	著者名	Ganes Shukri, Hideaki Kasai
	タイトル	Density functional theory study of ethylene adsorption on clean anatase TiO ₂ (001) surface
	雑誌名	Surface Science, Vol.619 pp59-66 (2014)
	URL	http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0039602813002768
2	著者名	Koji Shimizu, Wilson Agerico Dino, Hideaki Kasai
	タイトル	Dynamics of Mu, H, D, and T Absorption into Pd(111): Isotope Effects
	雑誌名等	Journal of the Physical Society of Japan, Vol. 83(1), pp. 013601(4pages) (2014)
	URL	http://journals.jps.jp/doi/abs/10.7566/JPSJ.83.013601
3	著者名	Adhitya Gandaryus Saputro, Hideaki Kasai
	タイトル	Density functional theory study on the interaction of O ₂ and H ₂ O ₂ molecules with the active sites of cobalt-polypyrrole catalyst
	雑誌名等	Journal of the Physical Society of Japan, Vol. 83(2), pp. 24707 (11pages) (2014)
	URL	http://journals.jps.jp/doi/abs/10.7566/JPSJ.83.024707
4	著者名	Allan Abraham B. Padama, Bhume Chantaramolee, Hiroshi Nakanishi, Hideaki Kasai
	タイトル	Hydrogen atom absorption in hydrogen-covered Pd(110) (1x2) missing-row surface
	雑誌名等	International Journal of Hydrogen Energy, Vol. 39(12), pp. 6598-6603 (2014)
	URL	http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0360319914003796
5	著者名	Ryo Kishida, Yohei Ushijima, Adhitya Gandaryus Saputro, Hideaki Kasai
	タイトル	Effect of pH on elementary steps of dopachrome conversion from first-principles calculation
	雑誌名等	Pigment Cell & Melanoma Research, Volume 27, Issue 5, pages 734-743 (2014)
	URL	http://onlinelibrary.wiley.com/doi/10.1111/pcmr.12256/abstract
6	著者名	Allan Abraham B. Padama, Hideaki Kasai

	タイトル	First principles investigation of the initial stage of H-induced missing-row reconstruction of Pd(110) surface
	雑誌名等	The Journal of Chemical Physics, Vol. 140(24), pp.144707(6pages) (2014)
	URL	http://scitation.aip.org/content/aip/journal/jcp/140/24/10.1063/1.4885143
7	著者名	Bhume Chantaramolee, Allan Abraham B. Padama, Hideaki Kasai
	タイトル	First principles study of N and H atoms adsorption and NH formation on Pd(111) and Pd ₃ Ag(111) surfaces
	雑誌名等	Journal of Membrane Science, Vol. 474, pp.57-63 (2014)
	URL	http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0376738814007509
<p>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。 International Conference Proceedings (name of journal, volume, page, year)</p>		
1.	著者名 Author	
	タイトル title	
	雑誌名等 name of journal	
	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	
<p>その他 (学位論文、紀要、投稿中の論文を含む) (著者、タイトル、論文種別、URL を記載) Others (thesis for a degree, bulletin, papers to be published, etc.)</p>		
<p>該当無し</p>		
<p>特記 (本研究に関係した、新聞記事・著作、受賞など) (過去に遡っても構いません。) Special Notes (newspaper article, literary works, awards, etc.)</p>		
<p>該当無し</p>		

表層における水素複合準粒子の研究(sc-NANIWA)

代表者 池田 進

成果報告者 池田 進

研究組織

池田 進、いけだ すすむ、

KEK、物質構造化学研究所、シニアフェロー

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）

真空と固体の界面である広義の表面、特に表面直上近傍-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、バルク中水素よりも顕著な束縛量子状態や拡散過程を有していて、脚光を集めてきている。このような表層における水素の状態解明こそが、触媒・化学反応、電極・燃料電池、水素貯蔵、半導体基板表面処理の工学的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と考えられる。

このような表層における水素の解明には、表層にある水素が、自らの核のプロトンと水素内と周囲を含め一体となった電子系、周囲の原子核（格子）から成り、分かちえない量子論的複合体（水素複合準粒子）を形成するという認識に立つことが必要である。本研究では、大型シミュレーションを援用して、科学発展の鍵となる「表層における水素複合準粒子」の解明を目指す。

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、工学的応用面だけでなく、上述の水素複合準粒子の静的、動的特性は、全ての水素反応解明の鍵となっており、これを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。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、生体内のプロトン移動の伴う各種反応や水溶液中における水素の環境効果の解明などまで、多くの学術分野に適応可能である。水素複合準粒子の解明は、多くの課題解決の普遍的な手掛かりを提供すると考えられる。

本課題では計算機シミュレーションを援用して表層における水素複合準粒子が現れる可能性のある系として、水素原子、水素分子、又は水素を含む分子が固体表面、もしくは、大きな分子表面等と相互作用する様々な系について調査してきた。 TiO_2 (001)表面におけるエチレン吸着[1]、Pd(111) 表面における表面からサブ表面への水素同位体原子の吸収過程における原子の量子ダイナミクス[2]、Co-polypyrrole 触媒の活性サイトにおける過酸化水素水分子と酸素分子の相互作用[3]、吸着水素誘起 Pd(110) ミッシング・ロー再構成表面におけるサブ表面への協奏的水素吸収メカニズム[4]、ドパクロム変換における水素イオンの効果[5]、Pd(110) 表面における吸着水素誘起 ミッシング・ロー表面再構成の初期過程[6]、Pd(111) と $\text{Pd}_3\text{Ag}(111)$ 表面における H、N 吸着と NH 形成反応[7]などである。ここでは、吸着水素誘起 Pd(110) ミッシング・ロー再構成表面におけるサブ表面への協奏的水素吸収メカニズム[4]について述べる。(番号は下記成果論文「査読つきの学術論文」を示す。)

Pd(110)表面は、水素吸着により表面再構成が生じ、また水素の振る舞いが再構成に応じて変化する興味深い系を提供する。低温で水素を吸着していくと、1ML(原子層)以上で、水素原子間に反発的相互作用が働き、水素原子は互いに離れ、表面第1層の隣接 Pd 原子は対をなし(1x2)ペアリング・ロー再構成表面となる。そこから更に吸着水素量を増やす、または温度をあげると Pd 原子の拡散が誘起され、(1x2) ミッシング・ロー再構成表面となる。特筆すべきことは、低温ではサブ表面に水素が存在するのは、水素吸着量が高くミッシング・ロー再構成が生じた場合だけであることが実験で報告されていたことである。サブ表面への水素の吸収には水素吸着誘起のミッシング・ロー再構成が強く関与していることが示唆されていた。第一原理計算を援用して Pd(110)での水素の振る舞いを調査した結果を以下に示す。

まず、第一原理計算を用いて、Pd(110) ミッシング・ロー再構成構造の精密な原子配置を探索してきめたところ、再安定は水素吸着量 1.5ML であった。そのとき水素吸着サイトとして、ridge site (表面原子配列の畝部分) と trough site(表面原子配列の溝底部分)の2種類を見出した。それぞれの水素の吸着エネルギーは、0.5eV と 0.44eV で、実験値をよく再現している。なお、水素吸着量 0.25ML の場合の吸着エネルギーは、0.56eV と 0.47eV と、1.5ML の場合とあまり変わらず、吸着水素間の相互作用は極めて小さいことが分かった。この構造での電子状態の解析から、Pd 表面では、効果的に遮蔽効果が働き、水素間相互作用は無視しうるくらいに弱められていることが分かった。

見出した Pd(110) ミッシング・ロー再構成構造において、水素原子単独のサブ表面への吸収反応の経路を探索したところ、ridge site と trough site から第2層サブ表面への活性化障壁は、それぞれ 0.54eV と 0.37eV と高く、この反応経路のみからは実験結果と付合しない。

また、吸着水素が補助してサブ表面への水素吸収を容易にする様々な過程を想定

し調査したが、活性化障壁はいずれも高く、有意な反応経路は見出せなかった。

唯一真空から新たに表面に接近する水素原子がある場合、初期吸着水素のサブ表面への吸収を補助しうることを見出した。**ridge site** と **trough site**、どちらの吸着水素においても、水素原子がひらしてくれば、活性化障壁無しにサブ表面へ吸収されることが計算シミュレーションでわかった。この場合、後から飛来する水素原子の供給が、新たな問題となる。水素原子供給の前駆過程として水素分子の **Pd(110)** ミッシング・ロー再構成表面での表面分子解離吸着過程を調査した結果、**ridge site** での活性化障壁は **0.06eV** と極めて低く、**trough site** では **0.28eV** と高かった。これら反応性の差異は、それぞれのサイトで **Pd** 表面原子の **d** 状態が、格子構造に由来して生じるエネルギー及び空間分布の差異に起因していることも電子論的に明らかにできた。

この表面でのサブ表面への水素吸収過程は、新たに飛来する水素分子により、**ridge site** または **trough site** に吸着していた水素原子がサブ表面に吸収される。この場合の律速段階は、飛来する水素分子の解離吸着で、**ridge site** の活性化障壁は、十分小さく容易に反応が進みうる。なお、水素吸着の無い清浄 **Pd** 表面では水素分子の解離吸着反応に活性化障壁は無く、水素吸着により分子解離吸着反応は阻害されていく。水素吸着量が飽和すればそれ以上、分子解離吸着は起こらなくなると考えられる。しかし **Pd(110)** 表面では、再構成がおり、分子解離吸着に比較的有利な **ridge site** を形成することにより更なる水素吸着反応が促進され、サブ表面への水素吸収がおこっていた。

通常、固体表面で水素吸着が進むと、活性のある表面でも、吸着水素で被服され更なる吸着は阻害される。その場合、サブ表面への水素吸収は起こりづらくなると考えられるが、ある種の表面系では、固体表面原子の状態と吸着水素原子の状態が結合して、固体表面の構造そのものを変え、吸着に有利なサイトを作りだし、サブ表面への水素吸収を促進しうるということがわかった。

これらは、水素アトミックスの学理に、「表層における水素複合準粒子」の一つ新たな形態の知見を与える一方、クリーン水素エネルギー技術の基盤材料である **Pd** の触媒機構に関する有用な知見を与えている。「表層における水素複合準粒子」の工学的応用としても重要である。

成果論文：査読付きの学術論文

[1] Ganes Shukri, Hideaki Kasai

Density functional theory study of ethylene adsorption on clean anatase TiO_2 (001) surface

Surface Science, Vol.619 pp59-66 (2014)

- [2] Koji Shimizu, Wilson Agerico Dino, Hideaki Kasai
Dynamics of Mu, H, D, and T Absorption into Pd(111): Isotope Effects
Journal of the Physical Society of Japan, Vol.83(1), pp.013601(4pages) (2014)
- [3] Adhitya Gandaryus Saputro, Hideaki Kasai
Density functional theory study on the interaction of O₂ and H₂O₂ molecules with the active sites of cobalt-polypyrrole catalyst
Journal of the Physical Society of Japan, Vol.83(2), pp.24707 (11pages)(2014)
- [4] Allan Abraham B. Padama, Bhume Chantaramolee, Hiroshi Nakanishi, Hideaki Kasai
Hydrogen atom absorption in hydrogen-covered Pd(110) (1x2) missing-row surface
International Journal of Hydrogen Energy, Vol.39(12), pp.6598-6603 (2014)
- [5] Ryo Kishida, Yohei Ushijima, Adhitya Gandaryus Saputro, Hideaki Kasai
Effect of pH on elementary steps of dopachrome conversion from first-principles calculation
Pigment Cell & Melanoma Research, Volume 27, Issue 5, pages 734–743(2014)
- [6] Allan Abraham B. Padama, Hideaki Kasai
First principles investigation of the initial stage of H-induced missing-row reconstruction of Pd(110) surface
The Journal of Chemical Physics, Vol. 140(24), pp.144707(6pages) (2014)
- [7] Bhume Chantaramolee, Allan Abraham B. Padama, Hideaki Kasai
First principles study of N and H atoms adsorption and NH formation on Pd(111) and Pd₃Ag(111) surfaces
Journal of Membrane Science, Vol. 474, pp.57-63 (2014)