

研究責任者名 Name	大友 季哉 OTOMO Toshiya	所属機関 Affiliation	高エネルギー加速器研究機構 KEK
受理番号 Proposal No.	大型 14/15-27	研究課題名 Program title	表層における水素複合準粒子の研究

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) 固相-真空界面が形成する特異な「表面遷移層」(表面直上近傍-表面-表面直下近傍-バルクへ至る領域; 略して表層と呼ぶ) における水素は、バルク中とは異なる顕著な量子論的振る舞いを見せることから、近年注目を集めている。Pdは水素に対して高い反応性、吸蔵性を示すことから、水素-固体相互作用のモデルケースとして広く研究されてきた。本研究課題では、Pd(110)表面における水素原子の量子吸着状態および拡散過程を量子シミュレーション計算Naniwaにより明らかにした。水素の基底状態の波動関数は、pseudo three-fold(P3F)サイトに局在することを見出した。また、水素はP3Fサイト間を金属-水素面内振動励起を介してホッピングすることが可能であり、2つのP3Fサイトに挟まれたShort Bridge (SB)サイトには束縛されないことが示された。本研究において得られた知見は表面と水素の拡散ダイナミクスを理解する上で欠かせないものである。今後、中性子回折などの実験結果との比較検討の上、拡散ダイナミクスを担う水素複合準粒子の解明が期待される。

(英文)

We have been investigating the hydrogen complex quasi-particles on surfaces, subsurfaces and interfaces for various material systems. Pd has been investigated as a model substrate of hydrogen-solid interactions for the reason that Pd is reactive to hydrogen and capable of absorbing hydrogen. In this study, we investigate the quantum adsorbed states of hydrogen atom on Pd(110) surface and its diffusion process by use of our simulation code "Naniwa". As the results, we found that the ground state wave function for hydrogen motion is strongly localized at the pseudo three-fold (P3F) site. And Hydrogen was found to hop to other P3F sites through its vibrational excited states without binding at the short bridge (SB) site. The knowledge obtained here is necessary for understanding dynamics of surface diffusion. With a combination of experiment, quasi particle of hydrogen complex, that governs dynamics of diffusion, is expected to be clarified.

研究成果を公開しているホームページアドレス

http://www.dyn.ap.eng.osaka-u.ac.jp/web/jpn/jpn_publication.php

事務局にて使用	論文 査読有	論文 査読無	講義・発表	招待講演	その他
	3	0	0	0	0

表層における水素複合準粒子の研究(scnaniwa)

代表者 大友季哉

実施報告書

1. 研究組織

大友季哉 おおともとしや KEK 物構研 教授

代表／総括、中性子散乱実験実施、実験結果と計算結果比較

池田 進、いけだ すすむ、

KEK、研究支援戦略推進部 KEK 名誉教授

水素の波動関数&ポテンシャル計算

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）

2. 研究課題の内容

固相-真空界面が形成する特異な「表面遷移層」（表面直上近傍-表面-表面直下近傍-バルクへ至る領域；略して表層と呼ぶ）における水素は、バルク中とは異なる顕著な束縛量子状態や拡散過程を見せることから、近年注目を集めている。水素の原子核（プロトン）は質量が他の原子種より小さいため、その量子論的振る舞いが束縛状態およびダイナミクスに大きく影響する。一方、固体表面ではその低い対称性や急峻に変化するポテンシャルに由来する、バルクには見られない電子状態が発現する。よって、表層で起こる現象の解明には、水素原子核の運動が周辺環境の電子・原子の運動と量子力学的にカップルし、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。ここで得られる知見は、触媒・溶液化学反応、電気化学反応とくに燃料電池、水素貯蔵、水素センサー、人工光合成、半導体基板表面処理の工学的応用技術から惑星形成や、生命現象の根幹を成す水素イオン、水の関与する生体化学反応にまで跨がる多くの普遍的な学術的課題の解決に資すると期待される。

本研究では、大型シミュレーションを援用して、様々な表層における水素複合準粒子のシミュレーション手法を開発し、科学発展の鍵となる「表層における水素複合準粒子」の解明を目指した。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。Pd(110)表面における水素原子核（プロトン）の量子状態[1]、Pd(111)およびPd₃Ag(111)表面上での窒素-水素共吸着とNH生成[2]、吸着水素が誘起するPd(110)ミッシング・ロー表面再構成の初期過程メカニズム[3]、水素化ホウ素イオン酸化の触媒作用[4]などである。ここでは、Pd(110)表面における水素原子核（プロトン）の量子状態[1]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は水素に対して高い反応性、吸蔵性を示すため、水素-固体相互作用のモデルケースとして広く研究されてきた。特にPd(110)表面は水素と強く相互作用し、水素誘起表面再構成を起こすなど劇的な振る舞いを見せる。本研究では、水素原子が表面上で感じるポテンシャルと吸着量子状態との関係を、実験パラメータに頼らずに理論計算のみから探った。実際の計算には、まず密度汎関数理論をベースとした第一原理計算により、表面上のポテンシャルエネルギー超曲面(potential energy (hyper) surface; PES)を算出し、このPES上の量子状態を当研究グループで開発中の量子状態計算コードNANIWAにより計算した。得られたPESから、エネルギー的に最安定な吸着サイトがpseudo three-fold(P3F)サイトであることが明らかになった。さらにNANIWAの計算結果から、水素はP3Fサイト間を金属-水素面内振動励起を介してホッピングすることが可能であることが示された。Short Bridge (SB)サイトをまたいだ水素原子のホッピングには第2振動励起状態が強く関与し、第1励起状態ではLong Bridge (LB)サイトへの局在が見られた。ポテンシャル井戸は、SBサイトがLBサイトよりも深いのが、NANIWAの計算結果からSBサイトには量子状態が存在せず束縛されないことが示された。さらに、重水素の束縛状態についても計算を行い、同位体効果を調べた。その結果、第1、第2、および第3励起状態のエネルギー固有値の順序が軽水素から変化することを示した。本研究において得られた知見は表面と水素の拡散ダイナミクスを理解する上で欠かせないものである。今後、中性子回折などの実験結果との比較検討の上、拡散ダイナミクスを担う水素複合準粒子の解明が期待される。

成果論文：査読つきの学術論文

- [1] Allan Abraham B. Padama, Hiroshi Nakanishi, Hideaki Kasai
Quantum states of hydrogen atom on Pd(1 1 0) surface
Applied Surface Science, Vol.359, pp687.(5pages) (2015)
- [2] 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(7pages) (2014)

- [3] 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)
- [4] Mary Clare Sison Escaño, Ryan Lacdao Arevalo, Elod Gyenge, Hideaki Kasai
Electrocatalysis of borohydride oxidation: a review of density functional theory approach combined with experimental validation
Journal of Physics: Condensed Matter, Vol.26, pp.353001(14pages) (2014)