



Title	金属表面における水素の量子力学的振る舞いと反応様態の多様性に関する理論的研究
Author(s)	信原, 邦啓
Citation	大阪大学, 2004, 博士論文
Version Type	
URL	https://hdl.handle.net/11094/44941
rights	
Note	著者からインターネット公開の許諾が得られていないため、論文の要旨のみを公開しています。全文のご利用をご希望の場合は、大阪大学の博士論文についてをご参照ください。

The University of Osaka Institutional Knowledge Archive : OUKA

<https://ir.library.osaka-u.ac.jp/>

The University of Osaka

氏名	のぶ 信 原 邦 啓
博士の専攻分野の名称	博士(工学)
学位記番号	第 18680 号
学位授与年月日	平成 16 年 3 月 25 日
学位授与の要件	学位規則第 4 条第 1 項該当 工学研究科応用物理学専攻
学位論文名	金属表面における水素の量子力学的振る舞いと反応様態の多様性に関する理論的研究
論文審査委員	(主査) 教授 笠井 秀明 (副査) 教授 八木 厚志 教授 川上 則雄 教授 菅原 康弘 教授 萩行 正憲

論文内容の要旨

本論文は、金属表面近傍における水素分子・原子の動的振る舞いを支配する諸要因を解明するため、各金属表面における水素表面反応の反応個別性を微視的理論に基づき、系統的に調べた成果をまとめたものであり、以下の 6 章より構成されている。

第 1 章では、序章として、金属表面における水素の動的振る舞いに関する研究の重要性、及び、これまでの研究について概観し、本研究の位置付けを述べている。

第 2 章では、本研究で活用した電子状態計算法の理論的枠組みである密度汎関数理論について説明し、さらに、実際に系の電子状態計算を行う際に用いる計算手法の一つである平面波基底擬ポテンシャル法について述べている。

第 3 章では、平面波基底擬ポテンシャル法を用いて、水素分子・表面系の第一原理電子状態計算を行い、系のポテンシャルエネルギー曲面を導き出している。その結果、Mg (0001) 表面上では、水素分子の解離の活性化障壁が高く、Ti (0001)、Ni (111)、Pd (111)、La (0001) 表面では、活性化障壁が低いことを見出している。また、水素原子・表面系についても同様に、系のポテンシャルエネルギー曲面を導き出している。その結果、Ni (111)、Ti (0001)、Pd (111)、Mg (0001)、La (0001) 表面の順に、水素原子の結晶内部への吸収の活性化障壁が低くなることを見出している。さらに、これらポテンシャルエネルギー曲面の形状の違いは、各表面の格子構造と表面構成原子の価電子の電子状態、及び、その空間的広がり具合から系統的に説明できることを示している。

第 4 章では、金属表面上での水素原子の吸着状態を調べるために、第一原理計算から求めたポテンシャルエネルギー曲面上で吸着水素原子の固有状態の計算を行っている。その結果、各表面によって、吸着状態のエネルギー準位分布や、それぞれの固有関数の空間的広がり具合に違いがあることを見出している。特に、Cu (111) 表面上では、吸着水素原子がホローサイトに局在しており、Ir (111)、Pt (111) 表面上では、吸着水素原子が非局在化していることを見出している。

第 5 章では、金属表面における水素吸放出反応の反応ダイナミクスを調べるために、H/Pd (111) 系を取り上げて、第一原理量子ダイナミクス計算を行っている。その結果、表面から結晶内部への吸収過程、及び、その逆過程である放出過程において、水素原子と表面格子の運動はカップリングしており、表面格子の緩和は、水素の運動状態によつ

て、水素吸放出を促進する場合と抑制することを見出している。

第6章では、各章で得られた結果を総括し、今後の展望について述べている。

論文審査の結果の要旨

金属表面近傍における水素の動的過程は、表面で進行する様々な原子・分子の反応過程を理解する上で基礎となる重要な研究課題である。本研究では、金属表面近傍における水素分子・原子の動的振る舞いを支配する諸要因を解明するため、各金属表面が有する水素表面反応の反応個別性に着目し、特に、水素分子の解離吸着過程、水素原子の表面吸着状態、水素原子の吸放出ダイナミクスに関して、第一原理計算による詳細な解析を行っている。本研究成果を要約すると以下のとおりである。

(1) 金属表面近傍における水素分子・原子の動的振る舞いは、系のポテンシャルエネルギー曲面の形状に大きく左右される。水素分子の解離吸着過程に関して、第一原理電子状態計算によって求めたポテンシャルエネルギー曲面上の解離吸着の活性化障壁の高さから、その金属表面組成の差異による反応個別性について調べている。 Mg (0001) 表面では、表面原子の価電子軌道である s 軌道と p 軌道が完全に詰まっているが、 s 軌道と入射水素分子との s 電子同士が反発するため、解離吸着の活性化障壁が高くなり、反応性が悪いことを見出している。一方、 Ti (0001)、 Ni (111)、 La (0001) 表面では、表面原子の価電子軌道である s 軌道は詰まっているが、 d 軌道に空きがあり、表面と入射水素分子との s 電子同士の反発が抑えられるため、解離吸着の活性化障壁が低くなり、反応性が比較的良好を見出している。また、 Pd (111) 表面では、表面原子の価電子軌道に s 軌道を含まないため、解離吸着の活性化障壁が低くなり、反応性が良いことを見出している。

(2) 水素原子の結晶内部への吸収に関して、第一原理電子状態計算によって求めたポテンシャルエネルギー曲面上の吸収の活性化障壁の高さから、その反応個別性について調べている。 Ni (111)、 Ti (0001)、 Pd (111)、 Mg (0001)、 La (0001) 表面の順に、水素原子の結晶内部への吸収の活性化障壁が低くなり、反応性は良くなることを見出している。さらに、これらの結果を受けて、活性化障壁の高さを決める最も重要な要因は、水素原子が通り抜ける表面格子間の隙間の大きさであり、それが大きい場合は、水素原子と表面原子の原子核同士の反発が抑えられ活性化障壁は低くなるという傾向を系統的に見出している。また、各系のポテンシャルエネルギー曲面の形状の違いについて、その特徴を大きく左右する重要な要因として、上記の原子核同士の反発作用に付け加え、水素原子核に対する表面電子による遮蔽効果と電子間相互作用を挙げ、詳細な試論を行っている。

(3) 第一原理計算から求めたポテンシャルエネルギー曲面上で、水素原子の固有状態を計算し、得られた固有関数の空間的広がり具合から、水素原子の吸着状態について調べている。その結果、 Cu (111) 表面では、ポテンシャルエネルギー曲面が波打っており、その最も深くなっている部分、ホローサイトに水素原子が捉えられるため、吸着状態は強い局在性を示すことを見出している。一方、 Ir (111) 表面及び Pt (111) 表面では、ポテンシャルエネルギー曲面はほぼ平らになっており、固有関数が広がるため、吸着水素原子が表面全体に非局在化することを見出している。さらに、これら各表面上の吸着水素原子の振動モードに関して、EELS 等の実験結果と定量的に一致する計算結果を得ている。

(4) 水素吸放出過程における、表面格子の緩和効果を考慮に入れたモデルを提案し、 H/Pd (111) 系を取り上げ、量子ダイナミクス計算を行っている。その結果、吸収過程においても放出過程においても、水素原子の速度と表面格子の振動運動の速度が同程度のときは、表面格子の緩和は反応を促進し、一方、水素原子の速度が速いときは、表面格子の緩和は反応を抑制することを見出している。これらの結果は、もともと量子力学的振る舞いが顕著である水素と相互作用することにより、それより質量が遥かに大きくかつ格子に強固に結びつけられた基板原子の運動にも、量子効果が及ぶことを指摘している。

以上のように、本論文は電子論に基づく徹底的な立場から、金属表面近傍における水素の動的振る舞いを支配する諸要因を理論的に解析したもので、基礎的な面のみならず、応用の面でも有益な知見を得ており、応用物理学、特に物性物理学に寄与するところが大きい。よって、本論文は博士論文として価値あるものと認める。