

Title	Quantum Dynamics Investigations and First Principles Studies of Vibrational Effects on Hydrogen-Surface Reactions
Author(s)	Nelson, Buntimil Arboleda Jr.
Citation	大阪大学, 2007, 博士論文
Version Type	
URL	<a href="https://hdl.handle.net/11094/48444">https://hdl.handle.net/11094/48444</a>
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、 <a href="https://www.library.osaka-u.ac.jp/thesis/#closed">〈a href="https://www.library.osaka-u.ac.jp/thesis/#closed"〉</a> 大阪大学の博士論文について <a href="https://www.library.osaka-u.ac.jp/thesis/#closed">〈/a〉</a> をご参照ください。

***Osaka University Knowledge Archive : OUKA***

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

Osaka University

氏名	ネルソン NELSON	フンテミル BUNTIMIL	アルボレダ ARBOLEDA	ジュニア JR.
博士の専攻分野の名称	博 士 (工 学)			
学位記番号	第 2 1 1 6 5 号			
学位授与年月日	平成 19 年 3 月 23 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	Quantum Dynamics Investigations and First Principles Studies of Vibrational Effects on Hydrogen-Surface Reactions (水素-表面反応における振動効果の量子ダイナミクス解析および第一原理計算による研究)			
論文審査委員	(主査) 教授 笠井 秀明  (副査) 教授 川上 則雄    教授 萩行 正憲    教授 浜口 智志			

### 論 文 内 容 の 要 旨

本論文はシリコン、マグネシウム、チタン、ランタン、リチウム、グラファイト、白金などの表面を選び、水素-表面反応における振動効果の量子ダイナミクス解析および第一原理計算による研究を行い、それらをまとめたものである。

第 1 章では、序論として本研究の背景と目的について述べた。その中で、シリコン、マグネシウム、チタン、ランタン、リチウム、グラファイト、白金などがそれぞれ、主要な半導体産業基盤材料、水素貯蔵材料、水素化反応の触媒材料であり、水素とこれらの表面との反応に関する研究が学術的にも産業応用上も重要であることを指摘した。また、水素-表面反応においては量子効果が顕著に現れるため、その解析には電子状態の第一原理計算や量子ダイナミクス計算が必要であることを述べた。

第 2 章では、シリコンを選び、(0 0 1) 表面の非対称ダイマー近傍での水素-表面反応について解析した。その結果、水素分子の解離吸着過程には比較的大きな活性化障壁があり、反応経路の湾曲部分で生じる分子振動エネルギーの併進運動エネルギーへの変換が解離吸着反応を促進すること（振動による反応促進効果）を見出した。さらに、この振動による反応促進効果は、非対称ダイマー・ボンドに飛来する水素分子がアップ・シリコン・ダイマー原子からより離れた位置に近接する場合に顕著になることを見出した。これは反応経路の湾曲部分が活性化障壁に近接するためであることを指摘した。

第 3 章 A では、水素貯蔵材料としてマグネシウム、チタン、ランタンを選び、水素-表面反応について解析した。その結果、マグネシウム (0 0 0 1) 表面での水素分子の解離吸着過程には比較的大きな活性化障壁があるため、振動による反応促進効果が現れることを見出した。一方、チタン (0 0 0 1) 表面では活性化障壁が非常に小さく、その位置が反応経路の湾曲部分から十分離れているため、ランタン (0 0 0 1) 面では活性化障壁が無い場合、振動による反応促進効果が現れないことを見出した。

第 3 章 B では、水素化反応の触媒材料として白金を選び、解離吸着過程に及ぼす水素分子の振動効果について解析した。その結果、(1 1 1) 表面に飛来する水素分子に作用するポテンシャル・エネルギー曲面の形状、とくに、活性化障壁の高さと位置はブリッジ・サイト、オントップ・サイト、ホロー・サイトで大きく異なるが、反応経路にお

ける湾曲部分の位置は、常に、活性化障壁の位置より真空側にあることを見出した。この場合には、活性化障壁を水素分子が通過した後に、反応経路の湾曲部分で分子振動エネルギーの併進運動エネルギーへの変換が生じるため、振動による反応促進効果がほとんど現れないことを指摘した。

第3章Cでは、水素貯蔵材料としてリチウムを選び、水素-表面反応を支配するポテンシャル・エネルギー曲面の第一原理計算を行った。その結果、(001)表面に飛来する水素分子に作用するポテンシャル・エネルギー曲面の形状、とくに、活性化障壁の高さと位置が水素分子の分子軸の表面に対する配向に強く依存すること、ブリッジ・サイト、オントップ・サイト、ホロー・サイトで大きく異なることを見出した。水素分子が(001)表面のブリッジ・サイトの真上に飛来する場合には、その反応経路の特徴から、直接的な吸収過程が進行することを指摘した。

第3章Dでは、リチウムを選び、水素原子の吸放出過程について解析した。その結果、水素原子近傍のリチウム原子の格子緩和に対応する運動と水素原子の併進運動が動的にカップルするため、水素原子の運動エネルギーが比較的小さい場合には吸放出の促進効果が現れるが、水素原子の運動エネルギーが比較的大きい場合には、このカップリングが小さくなるため、吸放出が抑制されることを見出した。

第4章では、グラファイトのアームチェア・エッジとジグザグ・エッジを選び、水素-表面反応について解析した。その結果、ジグザグ・エッジにはほとんど活性化障壁がないため、水素分子の解離吸着確率は大きく、一方、アームチェア・エッジには大きな活性化障壁があるため、解離吸着確率は小さい。両エッジでは分子振動による反応促進効果はほとんど現れないことを見出した。さらに、アームチェア・エッジでの水素分子の散乱は大きな活性化障壁が原因であり、一方、ジグザグ・エッジでの水素分子の散乱は反応経路の湾曲部分の大きな曲率が原因であることを見出した。散乱される水素分子の振動状態分布の測定によって、アームチェア・エッジとジグザグ・エッジの区別が可能であることを指摘した。

第5章では、各章で得られた結果について総括し、今後の展望について述べた。

## 論文審査の結果の要旨

水素-表面反応は、最も基本的な気体分子-表面反応として学術的にも産業応用上も重要である。本論文は、シリコン、マグネシウム、チタン、ランタン、リチウム、グラファイト、白金などの表面を選び、水素-表面反応における振動効果の量子ダイナミクス解析および第一原理計算による研究を行い、それらをまとめたものである。本研究における主な成果を要約すると以下のとおりである。

(1)半導体産業基盤材料としてシリコンを選び、(001)表面の非対称ダイマー近傍での水素-表面反応について解析している。その結果、水素分子の解離吸着過程には比較的大きな活性化障壁があり、反応経路の湾曲部分で生じる分子振動エネルギーの併進運動エネルギーへの変換が解離吸着反応を促進すること(振動による反応促進効果)を見出している。さらに、この振動による反応促進効果は、非対称ダイマー・ボンドに飛来する水素分子がアップ・シリコン・ダイマー原子からより離れた位置に近接する場合に顕著になることを見出している。これは反応経路の湾曲部分が活性化障壁に近接するためであることを指摘している。

(2)水素貯蔵材料としてマグネシウム、チタン、ランタンを選び、水素-表面反応について解析している。その結果、マグネシウム(0001)表面での水素分子の解離吸着過程には比較的大きな活性化障壁があるため、振動による反応促進効果が現れることを見出している。一方、チタン(0001)表面では活性化障壁が非常に小さく、その位置が反応経路の湾曲部分から十分離れているため、また、ランタン(0001)面では活性化障壁が無いため、振動による反応促進効果が現れないことを見出している。

(3)水素化反応の触媒材料として白金を選び、解離吸着過程に及ぼす水素分子の振動効果について解析している。その結果、(111)表面に飛来する水素分子に作用するポテンシャル・エネルギー曲面の形状、とくに、活性化障壁の高さと位置はブリッジ・サイト、オントップ・サイト、ホロー・サイトで大きく異なるが、反応経路における湾曲部分の位置は、常に、活性化障壁の位置より真空側にあることを見出している。この場合には、活性化障壁を水素分子が通過した後に、反応経路の湾曲部分で分子振動エネルギーの併進運動エネルギーへの変換が生じるため、振動に

よる反応促進効果がほとんど現れないことを指摘している。

(4)水素貯蔵材料としてリチウムを選び、水素-表面反応を支配するポテンシャル・エネルギー曲面の第一原理計算を行っている。その結果、(001)表面に飛来する水素分子に作用するポテンシャル・エネルギー曲面の形状、とくに、活性化障壁の高さと位置が水素分子の分子軸の表面に対する配向に強く依存すること、ブリッジ・サイト、オントップ・サイト、ホロー・サイトで大きく異なることを見出している。水素分子が(001)表面のブリッジ・サイトの真上に飛来する場合には、その反応経路の特徴から、直接的な吸収過程が進行することを指摘している。

(5)水素貯蔵材料としてリチウムを選び、水素原子の吸放出過程について解析している。その結果、水素原子近傍のリチウム原子の格子緩和に対応する運動と水素原子の併進運動が動的にカップルするため、水素原子の運動エネルギーが比較的小さい場合には吸放出の促進効果が現れるが、水素原子の運動エネルギーが比較的大きい場合には、このカップリングが小さくなるため、吸放出が抑制されることを見出している。

(6)グラファイトのアームチェア・エッジとジグザグ・エッジを選び、水素-表面反応について解析している。その結果、ジグザグ・エッジにはほとんど活性化障壁がないため、水素分子の解離吸着確率は大きく、一方、アームチェア・エッジには大きな活性化障壁があるため、解離吸着確率は小さい。両エッジでは分子振動による反応促進効果はほとんど現れないことを見出している。さらに、アームチェア・エッジでの水素分子の散乱は大きな活性化障壁が原因であり、一方、ジグザグ・エッジでの水素分子の散乱は反応経路の湾曲部分の大きな曲率が原因であることを見出している。散乱される水素分子の振動状態分布の測定によって、アームチェア・エッジとジグザグ・エッジの区別が可能であることを指摘している。

以上のように、本論文は、水素-表面反応における振動効果について理論的に調べたもので、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。