



Title	遷移金属表面及び表面内部領域における水素原子の量子論的振る舞いに関する理論的研究
Author(s)	尾澤, 伸樹
Citation	大阪大学, 2009, 博士論文
Version Type	
URL	<a href="https://hdl.handle.net/11094/49547">https://hdl.handle.net/11094/49547</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">大阪大学の博士論文について</a>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	尾澤伸樹
博士の専攻分野の名称	博士(工学)
学位記番号	第22924号
学位授与年月日	平成21年3月24日
学位授与の要件	学位規則第4条第1項該当
学位論文名	遷移金属表面及び表面内部領域における水素原子の量子論的振る舞い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 教授萩行正憲 理学研究科教授岡田美智雄

### 論文内容の要旨

255

本研究では遷移金属及び遷移金属基合金表面近傍における水素原子の反応個別性の系統的な理解を得るために、密度汎関数理論に基づいた第一原理電子状態計算及び量子様態計算手法を援用した理論的アプローチによって、遷移金属表面近傍における水素原子の反応過程を調査した。第1章では、研究背景を紹介し、本論文の研究目的と構成を述べた。第2章では、水素原子の質量が小さいために顕在化する量子効果を考慮するために、水素原子の量子力学的運動の効果を取り入れた水素原子の量子様態計算手法について解説した。第3章では第一原理電子状態計算及び量子様態計算を行い、純金属表面近傍における水素原子の量子力学的振る舞いに関する調査結果を述べた。最初に表面の吸着サイトを調べるために、Cu(100)、Cu(110)、Pd(111)表面上における水素原子核の量子様態を調査した結果、典型的な空間的非局在化や零点振動などの量子効果や同位体効果などを確認した。次にPd(111)表面上及び表面内部領域における水素原子の動的振る舞いを調査した。その結果、水素原子が表面内部への拡散反応において有効な拡散経路は表面上のfcc hollowサイトを起点として、正八面体サイトを中心に通過することがわかった。また、量子様態の計算結果よりトンネル効果による拡散が確認され、量子様態を考慮することによって拡散反応が始まるために必要なエネルギー値は低くなることがわかった。これらの結果において、計算された水素原子の振動励起エネルギーは、高分解能電子エネルギー損失分光法によって観測された損失スペクトルとよく一致することも確かめられた。第4章ではPd基合金における水素透過反応メカニズムを解明するため、Pd<sub>x</sub>M(111)[M=Ag、Cu、Ni]表面近傍における水素原子の動的振る舞いを調査した。その結果、水素原子は合金原子を避けながらPd原子のみで構成された表面上fcc hollowサイトから正八面体サイトへ至ることがわかった。また、第一原理計算による理論的アプローチからPd基合金の格子定数が増加するに従って、表面内部領域への拡散反応における拡散障壁が減少することもわかった。第5章では水素原子が表面内部へ拡散するときの量子ダイナミクス計算を行った。その結果、水素原子は表面原子が振動するよりも速い拡散速度で表面内部に拡散する

ことが確認され、拡散反応において水素原子がPd(111)表面から感じるポテンシャルエネルギーは表面原子を固定された場合のものに近いと推測した。

### 論文審査の結果の要旨

水素原子はその質量の小ささから量子力学的振る舞いを示すことが知られており、金属表面近傍における水素原子の動的振る舞いのメカニズムを正確に理解するには、水素原子の量子力学的運動の効果も取り入れた理論的解析をする必要がある。本論文では密度汎関数理論に基づいた第一原理電子状態計算手法及び量子力学的運動の効果を取り入れた量子様態計算手法を援用した理論的アプローチによって、遷移金属及び遷移金属基合金表面近傍における水素原子の反応個別性の系統的な理解を得ることを目的としている。本論文における主な成果を要約すると以下のとおりである。

(1) 第一原理電子状態計算及び量子様態計算を行い、Cu及びPd表面近傍における水素原子の量子力学的振る舞いを調べている。最初に、Cu(100)、Cu(110)、Pd(111)表面上における水素原子の量子様態を調べた結果、典型的な空間的非局在化や零点振動などの量子効果や同位体効果などが現れることを指摘している。また、これらの表面における水素原子の量子様態から計算された水素原子の振動励起エネルギーは、高分解能電子エネルギー損失分光法によって観測されている損失スペクトルとよく一致することを示している。次にPd(111)表面上及び表面内部領域における水素原子の動的振る舞いを調べており、水素原子の表面内部拡散反応において有効な拡散経路は表面上のfcc hollowサイトを起点として、正八面体サイトを中心に通過することが示されている。また、水素原子の量子様態においてトンネル効果による拡散が確認され、量子様態を考慮することによって拡散反応が始まるために必要なエネルギー値は低くなることも示されている。

(2) 水素透過膜の材料として研究されているPd基合金系における水素透過反応メカニズムを解明するため、Pd<sub>x</sub>M(111)[M=Ag、Cu、Ni]表面近傍における水素原子の動的振る舞いを第一原理電子状態計算及び量子様態計算によって調べている。また、その結果とPd(111)表面における動的振る舞いとの比較によって合金化が水素原子の挙動にどのように影響を与えるかも調べている。その結果、どの合金表面においても水素原子はPd原子3つに囲まれたfcc hollowサイト上に安定して吸着し、表面内部への拡散反応においても合金原子を避けながらPd原子のみで構成された正八面体サイトへ至ることが確認されている。また、Pd基合金の格子定数が増加するに従って、表面内部領域への拡散反応における拡散障壁が減少することも見出されている。また、格子定数の増加に伴い拡散障壁が減少することによって水素原子が金属内を通り易くなるため、水素透過能は上昇することが指摘されている。

(3) Pd(111)表面近傍における水素原子の定常状態における波動関数及び固有エネルギーを用いて波動関数の時間発展を計算し、水素原子が表面内部へ拡散するときの量子ダイナミクスを調べている。そのとき、表面原子の格子緩和効果を調和振動子運動と近似することによって表面原子の振動運動と水素原子の拡散運動のタイムスケールを比較している。その結果、水素原子は表面原子が振動するよりもはるかに速い拡散速度で表面内部に拡散することが確認されている。また、拡散反応において水素原子がPd(111)表面から感じるポテンシャルエネルギーは表面原子を固定された場合のものに近いと示唆している。

以上のように、本論文は密度汎関数理論に基づく第一原理電子状態計算手法および量子様態計算手法を援

用して、金属表面近傍における水素の動的振る舞いに関する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。