

Title	原子・分子の固体表面上における解離吸着反応・吸放出反応・散乱反応の量子ダイナミクスに関する理論的研究
Author(s)	清水, 康司
Citation	大阪大学, 2016, 博士論文
Version Type	
URL	https://hdl.handle.net/11094/55907
rights	
Note	やむを得ない事由があると学位審査研究科が承認したため、全文に代えてその内容の要約を公開しています。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。

Osaka University Knowledge Archive : OUKA

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

Osaka University

論文内容の要旨

氏名 (清水 康司)

論文題名

原子・分子の固体表面上における解離吸着反応・吸放出反応・散乱反応の量子ダイナミクスに関する理論的研究

論文内容の要旨

金属表面上に飛来した原子・分子は、表面・界面において様々な反応を示す。その反応素過程として、吸着／解離吸着、吸収・放出、表面拡散、会合脱離、弾性／非弾性散乱などが挙げられる。現実の反応はこれらの素過程が複雑に入り組み進行している。さらに、着目している分子を構成する原子数に比例して自由度は増加し、修飾表面や、欠陥、不純物が存在する場合には反応はより複雑化する。このような反応素過程においては、始状態、遷移状態、終状態のポテンシャルエネルギーに加えて、原子・分子の持つ運動の自由度（並進運動・振動運動・回転運動）が本質的な役割を果たしている。さらに、水素などの軽元素を取扱う際には、反応過程において量子効果が顕著に表れる。また、酸素のような比較的重い元素においても、運動の自由度において波動性を示す。そのため、原子・分子スケールにおける正確な反応の記述は量子力学に基づくダイナミクスによって可能となる。このように、原子・分子-表面反応の解析は、着目する系における電子状態の時間的・空間的な変化と、それに伴う原子・分子の核の運動が複雑に絡み合ったものとなる。また、反応を支配する要因を抽出すれば、所望の反応を選択的に起こす初期条件の設定、もしくは表面の設計が可能となる。このことは、希少金属を用いない新規材料開発をはじめとする多くの工業的要請に非常に有用な知見を与えるものである。

本論文では、水素・酸素の表面・界面におけるダイナミクスに着目した研究を行い、学術的かつ応用的な問題の解決を3つの場合について行った。また、本論文は全6章からなり、以下に各章の概要を述べる。

第1章では序論として、固体表面上に飛来した原子・分子の反応の学術的・工業的重要性について述べる。

第2章では、原子・分子-表面反応の定式化について述べる。まず、着目する反応に対するシュレディンガー方程式を記述し、カップルドチャンネル法を用いて原子・分子の運動の自由度をチャンネルとして取扱う方法を述べる。さらに、局所反射・透過行列を用いて数値計算により散乱問題を解き、反射確率と吸着確率を算出する方法について記述する。

第3章および第4章では、水素化社会の実現に向けた水素貯蔵技術に関連した、水素原子・分子のダイナミクスについて述べる。貯蔵には、気体の水素分子を金属に吸収させる、あるいは水素を液化させタンクに保存する方法がある。しかしながら、水素吸蔵材料では水素脆化やエネルギー密度の低さが問題となっている。そこで、水素吸蔵材料の典型的な物質であるパラジウムを用いて、水素原子が表面からバルクへと侵入していく過程の微視的な反応機構の解明を行っている。また、水素分子には核スピン異性体（オルソ、パラ）が存在し、フェルミ統計により核スピンと角運動量が結合している。液化水素タンク内において、オルソ水素から熱平衡状態のパラ水素への転換が起こり、その潜熱で水素が気化するボイルオフ問題が液化水素貯蔵を困難にしている。そのため、オルソ-パラ転換触媒およびオルソ-パラ分離触媒の開発が求められている。そこで、金属酸化物であるSrTiO₃(001)表面を用い、水素分子の散乱ダイナミクスに関する研究を行っている。

第3章では、SrTiO₃(001)表面上における水素分子の振る舞いに関する研究について述べる。まず、密度汎関数理論に基づく第一原理電子状態計算を援用して、水素分子のSrTiO₃(001)表面上での吸着状態を調査している。ここでは、半経験的な分散力補正を取り込んだ計算手法を用いている。その結果、安定な吸着構造は、酸素原子サイトでは水素分子は垂直配向となり、ストロンチウム原子とチタン原子サイトでは平行配向となることを明らかにした。また、最安定吸着位置はSrO終端面では酸素原子サイトであり、TiO₂終端面ではチタン原子サイトであることを示した。水素分子は表面上で誘起双極子モーメントを形成し、表面の双極子モーメントと、誘起双極子-双極子相互作用によって安定化していることを明らかにしている。さらに、水素分子の解離吸着反応には1.5 eV以上の活性化障壁が存在するため、低温では起こらないことを示している。次に、水素分子の吸着に強い配向異方性がみられることから、束縛振動・回転状態を解析した。シュレディンガー方程式から固有エネルギーと固有状態を変分法を用いて数値計算を行っている。

ここで、基底関数として分子振動にはガウス型関数を使用し、分子回転には球面調和関数を用いている。さらに、水素分子の散乱ダイナミクス計算を行い、分子回転状態に依存した散乱角分布を明らかにしている。入射並進エネルギー80 meVにおいて斜角で入射させると、オルソ($J=1$)水素では鏡面反射が主に起こることを示した。一方、パラ($J=0$)水素では散乱過程において回転励起が起こり、オルソ水素とは異なる散乱角にピークが生じることを示している。これは、水素分子の散乱によって非弾性散乱が生じ、オルソ-パラ分離が可能であることを示唆している。

第4章では、Pd(111)表面における水素原子の表面吸着状態からサブサーフェスへの吸収過程、ならびにサブサーフェスから表面への放出過程に関する研究について述べる。密度汎関数理論に基づく第一原理電子状態計算によって得られている、水素原子吸収過程のポテンシャルエネルギーとそれに伴う表面原子の変位を用いて、吸収・放出過程のダイナミクス計算を行っている。また、水素同位体として、軽水素(H)、重水素(D)、三重水素(T)に加えてミュウオニウム(Mu)の4種類を考慮し、ミュウオニウムを最も質量の小さい水素同位体($m_{\text{Mu}} \sim 0.113m_{\text{H}}$)として用いた。吸収・放出過程において、水素同位体は量子トンネル効果を示し、中でもミュウオニウムにおいて顕著であることを示している。次に、吸収・放出過程において表面格子振動を考慮に入れた計算を行っている。表面原子の変位により、FCCホローサイトを通る活性化障壁が低くなり、吸収・放出確率が高くなることを明らかにしている。この影響は水素同位体の質量に依存しており、最も重い三重水素において吸収・放出確率の変化が最も大きいことを示している。一方、ミュウオニウムでは表面格子振動による吸収・放出確率の変化はほとんどないを明らかにしている。これは、ミュウオニウムの並進運動に対して表面格子振動の時間スケールが追いついていないことが原因であることを示している。以上のように、水素同位体の吸収・放出過程では、量子トンネル効果と表面格子振動との相互作用が競合していることを明らかにしている。

第5章では、酸素分子の表面反応のダイナミクスについて述べる。酸素は酸素還元反応や、種々の浄化反応、腐食反応と密接に関わっている。また、酸化反応が大気中で引き起こされる場合、その第一段階は酸素分子の表面上への解離吸着反応であると考えられている。さらに、アルミニウムは工業的に広く利用されており、シンプルな電子構造を有することから、酸化反応のベンチマークとして用いられている。しかしながら、微視的な観点では、酸素分子とAl(111)表面は実験と理論計算が一致しない系として20年以上にわたり問題となってきた。そこで、Al(111)表面上における酸素分子の解離吸着反応に対する研究を行っている。まず、密度汎関数理論に基づく第一原理電子状態計算を援用し、酸素分子とAl(111)表面間の相互作用ポテンシャルエネルギー曲面を求めている。この分子-表面系の全自由度を考慮したポテンシャルエネルギー曲面から、表面に飛来した分子には強い分子配向依存性が存在することを明らかにしている。次に、酸素分子のダイナミクス計算を行っている。酸素分子の回転運動を考慮すると、表面との相互作用により回転状態が高く励起することを示している。その結果、分子は吸着に不利な垂直配向を取るため、吸着確率が低く抑えられることを示している。さらに、分子の初期回転状態に依らず回転状態は励起され、垂直配向での入射分子の割合が高くなる。そこで、垂直配向での入射を仮定し、表面側の酸素原子が吸着し他方は気相へと返るアブストラクションと呼ばれる反応形態に対するダイナミクス計算を行っている。シードされた酸素分子ビームでは、垂直配向をとる割合が多いことが知られている。また、分子ビーム実験において、表面から散乱されてくる粒子を多光子共鳴イオン化法(REMPI)を用いて測定すると、酸素原子が確認されている。これらのことから、アブストラクションが実際に起こっていると言える。計算で得られた初期吸着確率は分子の入射並進エネルギーに対して単調増加を示しており、実験結果を定性的に再現している。

第6章では、本論文を総括し、今後の展望を述べる。

論文審査の結果の要旨及び担当者

氏 名 (清 水 康 司)			
	(職)	氏 名	
論文審査担当者	主 査	准教授	Diño Wilson Agerico Tan
	副 査	教授	菅原 康弘
	副 査	教授	高原 淳一
	副 査	教授	福谷 克之 (東京大学生産技術研究所)
	副 査	招へい教授	笠井 秀明 (国際交流推進センター)

論文審査の結果の要旨

水素原子・分子や酸素分子が関わる反応の詳細な理解は、近年ますます深刻化する環境・エネルギー問題の観点から非常に重要である。これらの原子・分子の固体表面上での反応は、固体高分子形燃料電池の電極触媒や燃料改質、有害排出物浄化触媒をはじめとする工学的応用と直接的に関係している。これらの触媒開発には微視的な反応の描像を得ることが肝要であり、電子状態の時間的・空間的な変遷に加えて、原子・分子の内部自由度を考慮した原子核の運動を追跡する必要がある。本論文では、 $\text{SrTiO}_3(001)$ 表面上での水素分子の散乱、 $\text{Pd}(111)$ 表面での水素同位体原子の吸収・放出、 $\text{Al}(111)$ 表面での酸素分子の解離吸着の3つの反応過程に対して原子核の量子力学的運動を考慮した量子ダイナミクス計算を用いた理論的研究を行っている。ここで、固体表面において原子・分子に作用する相互作用は、密度汎関数理論に基づく第一原理電子状態計算を援用して算出している。

本論文第一章では、液化水素貯蔵に向けた水素分子核スピン異性体 (パラ、オルソ) の分離触媒の候補材料として、 $\text{SrTiO}_3(001)$ の SrO 終端面および TiO_2 終端面それぞれの表面での水素分子の振る舞いを解析している。まず、水素分子の安定な吸着構造は、酸素イオン上では垂直分子配向、 Sr イオンと Ti イオン上では平行分子配向となり、ポテンシャルエネルギーには強い分子配向異方性が存在することを見出している。ここで、分散力に加えて、分子に誘起された双極子モーメントと表面電場による引力相互作用が水素分子吸着に寄与していることを明らかにしている。次に、表面吸着時の分子の回転状態のエネルギーは、配向異方性によって気相における自由回転状態から大きく変調していることを指摘している。そのため、脱離に必要なエネルギーは回転状態に依存し、昇温脱離によって核スピン異性体の分離が可能となることを示唆している。さらに、 SrO 終端面における水素分子の散乱反応では、入射並進エネルギーを 80 meV とし、表面すれすれで入射させるとパラ水素でのみ強い回転励起が起こることを示している。その結果、分子の散乱角に回転状態依存性が表れ、表面散乱による核スピン異性体の分離可能性を示している。

本論文第二章では、水素吸蔵材料に用いられている $\text{Pd}(111)$ 表面における水素同位体原子の吸収・放出の解析を行っている。ここでは、水素同位体として、軽水素、重水素、三重水素に加えてミュオニウムの4種類を考慮している。ポテンシャルエネルギー曲線から、吸収・放出過程において、表面原子の変位に伴い反応に要する活性化障壁が小さくなることを示している。そこで、水素同位体原子の並進運動と表面格子振動を考慮したダイナミクス計算によると、質量の大きい同位体原子ほど吸収・放出確率が高くなることを見出している。また、質量の小さいミュオニウムでは、表面格子振動との相互作用はほとんどなく、量子トンネル効果による寄与が主だっていることを指摘している。

本論文第三章では、酸素分子の $\text{Al}(111)$ 表面での解離吸着反応に対する解析を行っている。本反応におけるポテンシャルエネルギー曲面から、表面に飛来した酸素分子には強い分子配向異方性が存在することを明らかにしている。そこで、回転運動を考慮したダイナミクス計算を行った結果、散乱過程において分子の回転状態

が高く励起されることを見出している。ここで、回転状態が励起された分子は、垂直配向近傍に存在する解離吸着反応に対する高い活性化障壁によって反射されるため、吸着確率が低く抑えられることを明らかにしている。ここで得られた吸着確率の回転状態依存性は、分子ビーム実験における結果と定性的な一致を示している。さらに、表面側の酸素原子が吸着し他方は気相へと返るアブストラクション反応に対するダイナミクス計算を行っている。その結果、当反応では初期吸着確率は入射並進エネルギーに対して単調増加する傾向を示し、また、振動補助吸着効果（VAS 効果）が表れることを見出している。

本論文で取り扱った、固体表面上における原子・分子の反応機構の解明は、学術的な興味に加えて、様々な工学的応用の観点からも重要となっている。ここで示されている結果から、微視的なスケールでは、分子の振動運動や回転運動および、表面格子の振動といった内部状態が反応の支配的な要因となっていることを明らかにしている。このことは、原子・分子の運動に対して特定の初期状態を設定することで反応の制御が可能であることや、反応性の高い機能性材料の設計が可能であることを示している。また、本論文における金属酸化物表面や金属表面に対する理解は、実験と理論の双方における今後の研究に対して重要な示唆を与えるものとなっている。これら得られた知見は、応用物理学、特に物性物理学ならびに関連分野の科学および技術の発展に大いに寄与するものである。よって、本論文は博士授与に値する論文であると認める。

最終試験の結果の要旨及び担当者

学位申請者氏名 (清水 康司)			
最終試験担当者	職 名	氏 名	
	主 査	准教授	Diño Wilson Agerico Tan
	副 査	教授	菅原 康弘
	副 査	教授	高原 淳一
	副 査	教授	福谷 克之 (東京大学生産技術研究所)
	副 査	招へい教授	笠井 秀明 (国際交流推進センター)
最終試験の結果の要旨			
<p>本学学位規程第10条の規定により、学位申請者に対して学位論文を中心とし、</p> <p>論文内容及びこれに関連のある科目について試問を行い、審査委員全員の協議の結果、</p> <p>平成 28 年 2 月 4 日合格と判定した。</p>			