水素と固体表面の相互作用*

尾澤 伸樹^{*1,*2}・坂上 護^{*1}・笠井 秀明^{*1}

Interactions of Hydrogen with Solid Surfaces

Nobuki OZAWA^{*1,*2}, Mamoru SAKAUE^{*1}, and Hideaki KASAI^{*1}

^{*1}Department of Precision Science & Technology and Applied Physics, Graduate School of Engineering, Osaka University, 2-1 Yamadaoka, Suita, Osaka 565-0871, Japan

^{*2}Present Address: Fracture and Reliability Research Institute, Graduate School of Engineering, Tohoku University, 6-6-11-703 Aoba, Aramaki, Aoba-ku, Sendai 980-8579, Japan

(Received June 3, 2010, Accepted August 20, 2010)

Reactions of hydrogen with solid surfaces have become ones of the important subjects in the environment-related technologies, for example, as applications to the fuel cells. We review theoretical studies of hydrogen reactions on Cu(100), Cu(110) and Pd(111) surfaces and subsurfaces by quantum simulation method based on the first-principles calculations. By this method, we can obtain eigenenergies and three-dimensional eigenfunctions of hydrogen atomic motion in the vicinity of the surface. Based on the obtained results, we discuss quantum effects on excitation of hydrogen motion and diffusion within the surface and between the surface and subsurface. We especially focus on isotope effects arising from binding properties in the potential energy surfaces for the hydrogen atomic motion.

1. はじめに

21世紀に入り科学技術の進歩は目覚ましく、これまで未来絵巻として描かれていた新規デバイスや新規材料が次々と開発されている。特に、ナノテクノロジーの発展は顕著な量子効果の及び始めるナノメートルオーダーやそれ以下の微細領域の材料加工を現実化してきている。しかし、その裏返しとして、作製されるナノ構造の特性を従来の発想の延長線上で理解することは困難になってきた。技術開発の現場では未だ実験的試行錯誤による手法が主流であるが、効率良く材料開発を進めるためには、計算機シミュレーションに基づく解析と予測が必要である。特に、実験に頼らない高信頼性シミュレーションによる材料設計が渴望されている。

近年世界中で関心が高まっている資源枯渇問題や地球温暖化問題への対策から、従来の化石燃料を代替する、温室効果ガスや環境汚染物質を排出しないクリーンかつ天然ガス、バイオマス及び水などの多様な資源から取り出すことができる豊富な燃料物質として、水素への期待が高まっている。水素の電気化学反応から直接電気エネルギーを取り出す燃料電池システムでは、電極触媒・水素透過膜・水素貯蔵材料に関して稀少金属元素使用量削減などの課題が山積している¹⁾。稀少金属削減・代替材料を設計するためには、まず活性の高い稀少金属・貴金属や代替材料候補となる物質と水素との個別反応特性を量子力学的に解明して模倣すべき特性や改善すべき特性の本質を導き出すことが課題である。具体的には、水素の固体表面における解離・会合・拡散・水生成や表面・バルク間移動に関する反応機構の解明が必要である²⁾。水素の

反応は表面ナノ構造の影響を受けやすく、ナノテクノロジーと高信頼性シミュレーションによる材料設計に期待が持たれる。

表面上及び表面内部領域（原子層数層程度の領域）は金属と水素の反応過程における律速段階が存在すると考えられ、金属と水素の反応活性を決定する上で重要な場所である。この金属表面における水素の動的振る舞いは解離・吸着・拡散・脱離・会合などの素過程に分類でき（Fig. 1 参照）、複雑に絡み合いながら進行している²⁾。まず熱エネルギーや圧力を加えることによってある程度の運動エネルギーを持った水素分子が表面上へ飛来した後、二つの水素原子へと解離し表面フォノンや表面電子系にエネルギーを散逸しながら拡散し吸着状態へ至る。また、ある水素原子は表面垂直方向へ運

Fig. 1 Schematic of elementary processes of hydrogen reactions at a solid surface. Large gray balls denote atoms constructing the solid surface. Paired small dark gray balls denote hydrogen molecules. Single dark and light gray balls denote adsorbed and diffusing hydrogen atoms, respectively. Left and right thin black arrows with vertical hollow arrows indicate dissociative adsorption and associative desorption, respectively. Broken hollow arrows indicate diffusion on the surface or into the solid.

* 平成22年2月5日 日本表面科学会・日本真空協会合同研究会「水素関連研究の最先端」で発表

^{*1} 大阪大学大学院工学研究科精密科学・応用物理学専攻（〒565-0871 大阪府吹田市山田丘2-1）

^{*2} 現住所：東北大学大学院工学研究科附属エネルギー安全科学国際研究センター（〒980-8579 仙台市青葉区荒巻青葉6-6-11-703）

動方向を変えて表面内部領域を拡散しバルク領域へ至り、運動エネルギーを失った場合は格子サイトにトラップされる。また、表面内部に拡散する素反応過程も考えられ、バルク領域でトラップされた、あるいは拡散している水素原子が表面内部領域へ浮き出し、そこから表面上へ離脱し水素分子へと会合する。そして、これらの反応素過程は燃料電池の電極触媒・水素透過膜・水素貯蔵材料などで起きる化学反応に対して重要な役割を担っている。

表面近傍における水素の動的振る舞いを解析するため、実験的には、低速電子回折 (LEED)^{3,4)}、高分解能電子エネルギー損失分光法 (HREELS)⁴⁻⁸⁾、低温走査トンネル顕微鏡 (STM)⁹⁾ などにより、水素の吸着配列、振動励起エネルギー、吸着エネルギーなどの諸物理量が観測されている。水素の反応ダイナミクスを直接観測することは未だ難しく、水素原子の量子様態を分析可能な核反応法 (NRA)¹⁰⁻¹³⁾ や弾性反跳法 (ERDA)¹³⁾ によって水素吸着量や深さ分布を測定することも可能になっているが、量子効果を考慮した結果解析手法の開発が課題として残っている。

水素はその質量の小ささのためエネルギー状態の離散化、零点振動、空間的非局在化などの量子効果が顕著に現れており¹⁰⁻²⁶⁾、学術的にも非常に興味深い話題が数多く提供されている。そのため、一般の密度汎関数理論に基づく第一原理電子状態計算は安定原子構造における基底状態の解析に関しては多くの物質に対して成功を収めているが、原子運動の量子性が顕著に現れうる水素の特性を解析するためには拡張した取扱いが必要である。

本稿では、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水素原子の量子様態を追跡した理論研究を紹介する。具体的には、まず水素原子が金属表面近傍から受ける断熱ポテンシャルエネルギー超曲面 (PES) を水素原子座標の関数として第一原理電子状態計算により構築し、続いてそのポテンシャルエネルギー超曲面上で水素原子核のシュレディンガー方程式を解く手法により、算出される波動関数や固有エネルギーなどの物理量から水素の量子様態を追跡する²⁷⁻³³⁾。本稿では Cu と Pd の単体金属表面上から内部数層における水素原子の吸着状態や拡散状態を調べた結果を解説する。得られた結果を HREELS による実験結果との比較に基づいて考察する。また、水素の量子性が影響を及ぼす例として、同位体効果に着目した議論も行う。

2. 金属表面上における水素原子の吸着・拡散状態

金属表面における水素原子の吸着状態及び拡散状態を調べるために、Cu(100)、Cu(110)、Pd(111) 表面上における水素原子の量子様態を第一原理電子状態計算手法や量子様態計算手法を援用して解析した結果を示し、各表面による水素原子の量子論的振る舞いの多様性について述べる。ここで、水素分子は Cu や Pd 表面上で水素原子に解離して吸着することが明らかになっているため³⁴⁻³⁶⁾、以下では水素原子が気相から表面近傍に飛来するとした場合の水素原子の動的振る舞いのみにについて議論する。

2.1 計算手法とモデル

水素原子が金属表面から受けるポテンシャルエネルギーの計算における Cu(100)、Cu(110)、及び Pd(111) 表面のモデルを **Fig. 2** に示す。ここで、4 つの Cu 原子でつくる四角形の重心をホロー (hollow, h) サイト、原子が置かれている座標の点をトップ (top, t) サイト、Cu(100) 表面において 2 つの Cu 原子の中点をブリッジ (bridge, b) サイト、Cu(110) 表面において 4 つの Cu 原子が作る長方形の短辺上の中点を短辺ブリッジ (short bridge, sb) サイト、長辺上の中点を長辺ブリッジ (long bridge, lb) サイト、短辺上の 2 つの第一層 Cu 原子と h サイトにある一つの第二層 Cu 原子が作る三角形の重心を擬三回転対称 (pseudo threefold, pt) サイトと呼ぶ。また、Pd(111) 表面において、3 つの表面原子が作る三角形の重心で第二層に原子が位置する場合を hcp ホローサイト (hcp hollow, hh)、ない場合を fcc ホローサイト (fcc hollow, fh) と呼ぶ。モデルの表面垂直方向の座標の原点は表面第一層の位置にとる。

本計算では Cu(100) 及び Cu(110) 表面を 4 層、Pd(111) 表面を 5 層のスラブとし、表面垂直方向に真空層を約 15 Å 挟んだ 2×2 サイズのスーパーセルで表している。ここで、スーパーセル内の水素原子と隣接スーパーセル内の水素原子間の相互作用をできるだけ小さくするため、水素間距離を離し 2×2 の周期構造をスーパーセルに納めた。この構造は、水素原子の被覆率 0.25 ML に対応する。基底関数として平面波を採用したウルトラソフト擬ポテンシャル³⁷⁾ 第一原理計算コード DACAPO³⁸⁾ を使い、交換相関相互作用を GGA³⁹⁾ で取り扱った。その際、平面波基底のカットオフエネルギーは約 400 eV とし、ブリルアンゾーン内におけるサ

Fig. 2 Top views of (a) Cu(100), (b) Cu(110) and (c) Pd(111) surfaces. Black balls denote surface atoms. White lines indicate the unit cell used in the calculation. The origin of surface normal coordinate is defined at the first layer.

ンプリングは $4 \times 4 \times 1$ の Monkhorst Pack⁴⁰⁾ を適用した。また格子定数には第一原理電子状態計算に対してコンシステントな結果を得るため、バルクに対する計算値を採用しており、銅の場合は $3.64 \text{ \AA}$ 、パラジウムの場合は $3.96 \text{ \AA}$ である (実験値はそれぞれ $3.61 \text{ \AA}$ 及び $3.89 \text{ \AA}$ である⁴¹⁾)。また、ポテンシャルエネルギーの原点は水素原子と表面スラブが充分に離れている状態のトータルエネルギー値に合わせている。

水素原子の固有状態は、ポテンシャルエネルギー超曲面から構築されるシュレディンガー方程式をガウス関数基底に基づく解法によって取得した^{24,25)}。ここで、基底関数は、表面上 $1.8 \text{ \AA}$ から表面下 $0.0 \text{ \AA}$ の範囲に形成したグリッドに配置した。グリッド数は Cu(100), Cu(110), Pd(111) 表面に対してそれぞれ $8 \times 8 \times 9$, $12 \times 8 \times 9$, $9 \times 9 \times 9$ 個である。ポテンシャルエネルギー超曲面は代表的な座標に対して取得した第一原理電子状態計算の結果をもとに補間を適用して構成する。本研究では Cu(100) 及び Cu(110) 表面に対して Morse ポテンシャルによる近似、Pd(111) 表面に対して三次元スプライン補間を適用した。この手法により、系全体のポテンシャル超曲面に対するハミルトニアンを対角化する固有状態を直接数値的に導出することができ、得られる数値解にはトンネル効果や同位体効果等の量子効果がコンシステントに現れる。

2.2 ポテンシャルエネルギー超曲面

第一原理電子状態計算によって得た Cu(100), Pd(111), 及び Cu(110) 表面上の水素原子が表面から受ける相互作用の断熱ポテンシャルエネルギー超曲面を、代表的な断面線分における等高線図として Fig. 3 に示す^{23,25,31)}。このポテン

シャルエネルギー超曲面は水素原子が座標 (x, y, z) に位置するときのポテンシャルエネルギー値に対応しており、 z の原点は表面第一層の位置に合わせている。ここで、水素原子は陽子 (H^+) ではなく、断熱近似によってある座標に移動した瞬間に的確な電荷を持つ原子として取り扱った。

Fig. 3(a) より、水素原子が Cu(100) 表面上から受ける断熱ポテンシャルエネルギーがホローサイト h 上で最小値 -2.48 eV をとっており、ブリッジサイト b では -2.32 eV 、トップサイト t では -1.83 eV の値をとっている。このポテンシャルエネルギー超曲面はホローサイト h とブリッジサイト b の間にエネルギー障壁がなく、ホローサイト h において局所的にポテンシャルエネルギーが低くなる構造を持つ。

一方、Cu(110) の場合 (Fig. 3(c), (d)) は、水素原子が表面から受けるポテンシャルエネルギーが短辺ブリッジサイト sb 上で最小値 -2.35 eV 、擬三回転対称サイト pt では -2.33 eV 、長辺ブリッジサイト lb では -2.27 eV 、ホローサイト h では -2.06 eV 、トップサイト t では -1.83 eV の値をとっている。このポテンシャルエネルギー超曲面の特徴として、短辺ブリッジサイト sb から擬三回転対称サイト pt 辺りまでエネルギー超曲面が伸びていること、またホローサイト h においてエネルギー障壁が存在しており、短辺ブリッジ sb 及び長辺ブリッジサイト lb で局所的なポテンシャルエネルギー井戸ができていたことが挙げられる。このように、ホローサイト h でエネルギー障壁ができていたのは第一原子層と第二原子層の距離が近いと考えられる (Cu(100) : $1.82 \text{ \AA}$, Cu(110) : $1.18 \text{ \AA}$)。

また、Pd(111) 上 (Fig. 3(b)) では、fcc ホローサイト fh 上で最小値 -2.92 eV をとっている。次に hcp ホローサイト hh で -2.88 eV の極小値をとっており、fcc ホローサイト fh と hcp ホローサイト hh 間のブリッジサイト b で -2.77 eV の値をとっている。また、この Pd(111) におけるポテンシャルエネルギー超曲面の特徴として、ブリッジサイト b におけるポテンシャルエネルギー値はエネルギー障壁に対応しており、fcc ホロー及び hcp ホローサイト h で局所的なポテンシャルエネルギー井戸が存在することが挙げられる。このようなポテンシャルエネルギー超曲面の構造は Cu(111) 表面にも確認されているが、Pt(111) 及び Ir(111) 表面の場合は fcc ホローサイト fh ではなくトップサイト t で最小値をとっており、このトップサイト t においてもポテンシャルエネルギー井戸が存在している²⁰⁾。

2.3 水素原子の量子様態

水素原子 (軽水素 : H, 重水素 : D) の量子力学的振る舞いについて議論するため、ポテンシャルエネルギー超曲面上での水素原子核運動に対する三次元シュレディンガー方程式の数値解である、軽水素 (H) 及び重水素 (D) 核の波動関数及び固有エネルギーの特徴から水素原子の量子様態を追跡する。Cu(100) 及び Pd(111) 表面上の水素原子の運動に対して、量子数 n が 0 (基底状態) から 4 までに対する波動関数 Ψ_n と固有エネルギー E_n をそれぞれ Fig. 4 及び Fig. 5 に示す²³⁻²⁵⁾。ただし、D 原子に対しては、同じ量子数に対する波動関数の特徴に H 原子との有意な差異が見られなかった

Fig. 3 Contour plots of adiabatic potential energy surfaces for hydrogen atomic motion on the cross-section cutting through typical symmetry sites by 0.1 eV spacing: (a) Cu(100) through the bridge, hollow and bridge sites line, (b) Pd(111) through the top, hcp hollow, bridge, fcc hollow and top sites line, (c) Cu(110) through the short bridge, hollow and short bridge sites line, and (d) Cu(110) through the long bridge, hollow and long bridge sites line. Contours in the vicinity of atoms are omitted. The ordinate denotes the surface normal coordinate and the abscissa denotes the surface parallel coordinate. The black and white points indicate the minimum and saddle points of energy, respectively.

Fig. 4 Contour plots of wave functions for hydrogen atomic motion on the cross-section cutting through the bridge, hollow and bridge sites line of Cu(100). Panels (a), (b), (c) and (d) are results for the ground state $n=0$ and excited states for $n=1, 2$ and 4 , respectively. It is noted that the $n=3$ state degenerates with the $n=2$ state and its wave function has the opposite sign of the $n=2$ state. The upper side of abscissa indicates the positions of sites: “[h]” as hollow, “[b]” as bridge, “[t]” as top, “[sb]” as short bridge, “[lh]” as long bridge, “[pt]” as pseudo threefold, “[hh]” as hcp hollow, and “[fh]” as fcc hollow (this manner is applied to the all figures in this paper). Energies attached to each panel indicate eigenvalues of the corresponding states. Solid and broken contours indicate positive and negative values, respectively.

Fig. 5 Contour plots of wave functions for hydrogen atomic motion on the cross-section cutting through the top, hcp hollow, bridge, fcc hollow and top sites line of Pd(111), in the same manner as Fig. 4. Panels (a), (b), (c) and (d) are results for the ground state $n=0$ and excited states for $n=1, 3$ and 4 , respectively. It is noted that the wave function of the $n=2$ state has a node at the cross section where the function has only negligible values.

Fig. 6 Contour plots of wave functions for hydrogen atomic motion on Cu(110) given on the typical cross-sections for each eigenstate, in the same manner as Fig. 4. Panels (a), (b), (c), (d), (e) and (f) are results for the ground state $n=0$ and excited states for $n=4, 5, 6, 7$ and 8 , respectively.

Fig. 7 Contour plots of wave functions for deuterium atomic motion on Cu(110) given on the typical cross-sections for each eigenstate, in the same manner as Fig. 6. Panels (a), (b), (c), (d), (e) and (f) are results for the ground state $n=0$ and excited states for $n=4, 5, 7, 8$ and 9 , respectively.

ため、代表して H 原子に対する結果のみを示している。Cu (110) 表面上に対する結果は、他の表面上と異なり水素同位体効果が顕著に現れるため、H 原子と D 原子の場合についてそれぞれ **Fig. 6** 及び **Fig. 7** に示す^{23,24)}。Cu (110) 表面上でのポテンシャルエネルギー超曲面は他の表面上と比較して平坦であり、特筆すべき結果は $n=4$ 以上で現れる。

基底状態の波動関数 (Fig. 4(a), Fig. 5(a), Fig. 6(a), Fig. 7(a)) は、Cu(100)表面上と Pd(111)表面上ではそれぞれホローサイト h 上及び fcc ホローサイト fh 上に強く局在し、一方で、Cu(110)表面上では短辺ブリッジサイト sb から擬三回転対称サイト pt に広がる。これらの量子様態は、水素原子が最安定状態において **Table 1** に示す零点エネルギー (水素原子がそれぞれの表面上から受けるポテンシャルエネルギーの極小値と基底状態エネルギーの差) で振動しながら表面上に吸着することを示している^{23,25)}。同一表面上での H 原子と D 原子の零点エネルギーの比は、それぞれ質量比の二乗根に相当し、調和振動子として振る舞っていることがわかる。Cu(100)の場合には Fig. 3(a)に示すようにホローサイト h においてポテンシャルエネルギーが局所的に低くな

Table 1 Zero-point energies of hydrogen (H) and deuterium (D) atomic motion on Cu(100), Cu(110) and Pd(111) surfaces.

	Cu(100)	Cu(110)	Pd(111)
H	145	173	196
D	101	130	141

(Unit: meV)

っているが、それに対し、Cu(110)の場合には、全体的にポテンシャルエネルギーが平坦になっており、短辺ブリッジサイト sb と擬三回転対称サイト pt 間のエネルギー差が零点エネルギーより小さいため、水素原子の吸着位置が不確定化する。一方で、零点エネルギーが長辺ブリッジサイト lb におけるポテンシャルエネルギーの極小値を超えているにも関わらず、長辺ブリッジサイト lb には波動関数が広がらない。これはホローサイト h 付近のエネルギー障壁が高く、また短辺ブリッジ sb・長辺ブリッジサイト lb 間の距離が大きいいため、水素原子のトンネルが起こりにくいためである。Pd(111)においては fcc ホローサイト fh に対するポテンシャルエネルギー井戸の底が hcp ホローサイト hh に対するものより約40 meV 低く、両者の間のエネルギー障壁が高いため、水素原子は fcc ホローサイト fh に強く局在する。

2.4 水素原子の振動励起

振動励起状態における水素原子の量子力学的振る舞いについて議論する。ここでは特徴的な振動励起状態を示す量子状態だけを取り出し議論する。Cu(100)上の水素原子を $n=1$ に励起すると表面垂直方向に振動する (Fig. 4(b))。零点エネルギーから測った励起エネルギーの H 原子と D 原子に対する比は1.35であり、質量数の比の二乗根に近く、調和振動的であることが分かる。この結果は、J. Kua⁴²⁾らの調和振動を仮定した計算や Lai⁴³⁾らの量子的手法による計算とよく一致している。 $n=2$ と $n=3$ に対する励起状態は縮退しており、一つのノードを中心に表面水平方向に広がる互いに共役な波動関数を持つ (Fig. 4(c))。

すなわち、これらの状態は表面水平方向に対する第1励起状態に対応する。 $n=4$ に対応する励起状態 (Fig. 4(d)) のエネルギー準位はブリッジサイト b におけるポテンシャルエネルギーの鞍点を超えているため、水素原子はブリッジサイト b を通過して直接的に隣のホローサイト h に拡散する。ホロー、ブリッジ、ホローの順の拡散経路では、隣り合うホローサイト h に等しいエネルギー準位があるため、水素原子の運動エネルギーが小さい場合はトンネル効果による拡散が支配的であり、熱活性化などにより水素原子が運動エネルギーを獲得すれば活性化障壁を越えた拡散が始まる。この拡散機構は Sundell⁴⁴⁾や Lauhon⁴⁵⁾らも指摘している。

Pd(111)表面の場合、 $n=1$ の波動関数は hcp ホローサイト hh に強く局在する (Fig. 5(b))。また $n=3$ の波動関数は表面水平方向にノードを持ちながら振動する特性を示す (Fig. 5(c))；図示していないが、 $n=2$ についても同様である。 $n=3$ 以上の状態は運動エネルギーがブリッジサイト b におけるポテンシャル障壁を越えているため表面上全体に非

局在化する。 $n=4$ ではさらに表面垂直方向に対する振動特性を示す。

次に、Cu(110)表面上における水素原子の振動励起状態について議論する。Fig. 6 では省略したが、 $n=1$ から3までの水素原子の波動関数は、短辺ブリッジサイト sb を中心として x 軸方向にノードを増やししながら振動励起する特徴を示すことを確認した。しかし、 $n=4$ で H 原子は長辺ブリッジサイト lb に強く局在し (Fig. 6(b))、D 原子は短辺ブリッジサイト sb を中心として x 軸方向に振動励起している (Fig. 7(b))。一方、 $n=5$ では逆に、H 原子が短辺ブリッジサイト sb を中心として x 方向に振動励起し (Fig. 6(c))、D 原子は長辺ブリッジサイト lb を中心として強く局在している (Fig. 7(c))。また、 $n=8$ では H 原子および D 原子が長辺ブリッジサイト lb を中心としてノードを一つ持って振動している (Fig. 6(f), Fig. 7(e))。すなわち、H 原子の $n=4$ 及び D 原子の $n=5$ における長辺ブリッジサイト lb で強く局在している状態は長辺ブリッジサイト lb 中心としたポテンシャルエネルギー井戸における振動エネルギーの基底状態に対応し、H 原子及び D 原子の $n=8$ における状態は長辺ブリッジサイト lb における3次元ポテンシャルエネルギー井戸の表面水平方向の第1励起状態に対応する。長辺ブリッジサイト lb におけるポテンシャルエネルギーの極小値 -2.27 eV を基準にして零点エネルギーを再定義すると、H 原子と D 原子に対してそれぞれ147 meV, 107 meV となり、それらの比は1.38となる。また第1振動励起状態エネルギーは H 原子と D 原子に対してそれぞれ77.6 meV, 57.0 meV となり、それらの比は1.36となる。従って、Cu(110)表面上においては短辺ブリッジサイト sb を中心とした振動励起モードと長辺ブリッジサイト lb を中心とした振動励起モードが存在する。

次に Cu(110)表面上での拡散過程について議論する。H 原子の $n=6$ 及び D 原子の $n=9$ における状態は短辺ブリッジサイト sb から長辺ブリッジサイト lb への断熱的な (エネルギーの授受、即ち状態遷移を伴わない) 拡散チャネルを提供している (Fig. 8)。なお、 $n<9$ に対する他の状態の波動関数は短辺方向あるいは長辺方向のいずれかにのみ分布し局在性が高いため²⁴⁾、Cu(100)の場合とは異なり、短辺ブリッジサイト sb から長辺ブリッジサイト lb へのトンネル効果による拡散が起きにくい。ただし、隣り合うユニットセルの短辺ブリッジサイト sb 間ではトンネル効果による拡散が起こりうる。そのため、水素運動エネルギーが低い場合は短辺方向のみに拡散が起こり、高くなると二次元方向への拡散が始まると考えられる。

2.5 同位体効果

Cu(100)及び Pd(111)表面上では顕著な同位体効果は確認されなかったが、Cu(110)では $n=4$ と $n=5$ の状態間、及び H 原子に対する $n=6, 7, 8$ と D 原子に対する $n=7, 8, 9$ の状態間で特徴が入れ替わっていることを見出した。これは次の様に説明できる。Fig. 3 に示すポテンシャルエネルギー超曲面からわかるように、短辺ブリッジサイト sb ではブリッジ両端の二原子からの距離が短いためポテンシャル井戸の底が深く (-2.35 eV), 3次元空間的に狭い構造になってい

る。一方、長辺ブリッジサイト lb では、ブリッジ両端の二原子からの距離が比較的遠いため井戸の底が浅く（ -2.26 eV）、3次元空間的に広い構造をとっている。一般に、狭い空間に閉じ込められた粒子の運動量 p は大きな不確定性を持ち、その結果、エネルギー $E \sim p^2/2m$ の量子化間隔が大きくなる。この量子化間隔は粒子質量 m が小さいほど大きくなる。短辺ブリッジサイト sb では閉じ込めが強く、量子化間隔に対する質量効果が強調される。一方、長辺ブリッジサイト lb では閉じ込めが緩く、質量効果は相対的に小さくなる。その結果、H 原子についてはポテンシャル井戸の底の深い短辺ブリッジサイト sb に局在した準位が底の浅い長辺ブリッジサイト lb に局在した準位を越えるのに対し、D 原子については越えられないため、準位の逆転が起こる。これは、閉じ込め強度の異なるポテンシャル井戸に束縛された準位間に一般的に現れる同位体効果であると考えられる。

2.6 HREELS との比較

計算結果を HREELS による実験との比較により議論する。

Table 2 に Cu(100)、Cu(110) 及び Pd(111) 表面における表面垂直方向の振動励起エネルギーと HREELS との実験値を示す。本稿で議論されている水素—金属表面系に対する HREELS では、吸着子のつくる電気双極子との間の長距離

クーロン相互作用により、入射電子が鏡面反射方向近傍に散乱される双極子散乱がおこる。ここで、吸着子のつくる電気双極子による電場が金属表面の電子によって遮蔽されるため、電気双極子の表面水平方向成分はその鏡像と打ち消し合い、表面垂直方向成分との相互作用のみが有効になる。これを表面垂直双極子選択則と呼び、その結果、損失分光スペクトルには表面垂直方向の振動モードが観測される⁴⁶⁾。Chorkendorff⁴⁾らによって測定された Cu(100) 表面での水素原子の振動励起エネルギーは、H 原子に対して 69.5 meV、D 原子に対して 53.2 meV である。Astaldi⁷⁾らによる Cu(110) 及び Cu(110) 表面での測定結果は、H 原子に対して 118 meV、D 原子に対して 80 meV である。これらの実験結果は Fig. 6(e) と Fig. 7(d) に示した表面垂直方向の振動モードに対応する $n=7$ の状態の励起エネルギー（H 原子に対して 108 meV、D 原子に対して 88 meV）とよい一致を示している。また、Conrad⁵⁾らによる Pd(111) 表面での H 原子に対する測定結果は 124 meV であり、Fig. 5(d) に示した、表面垂直方向の第 1 励起状態に対応する、 $n=4$ の状態の励起エネルギーは 118 meV とよい一致を示している。

以上より、本研究で用いられた量子状態計算手法によって計算された吸着水素原子の表面垂直方向における振動励起エネルギーは、HREELS で観測された損失分光スペクトルのピーク値に対して比較的良好な精度で一致することが確認された。一方で、零点振動状態の実証を HREELS により行うことは難しいが、NRA では吸着水素原子の逆空間における存在分布確率に対応するスペクトルが測定されるため、今後の実験に期待する。

Fig. 8 Top views of three-dimensional contour images of probability distribution for (a) hydrogen atomic motion for $n=6$ and (b) deuterium atomic motion for $n=9$ on Cu(110). The geometry is the same as Fig. 2(b). Large balls denote Cu atoms. Vertical and horizontal sticks indicate short and long bridges, respectively. The height of probability is represented by the color depth.

3. 金属表面内部への水素原子の拡散

Pd は水素透過膜材料としてよく用いられており、表面・内部間の水素原子移動は興味深い現象である。前節の計算により、Pd(111) 表面に解離吸着した水素原子は主に fcc ホローサイト h に分布することが分かった。

そこで本稿では fcc ホローサイト fh に吸着した水素原子の表面第三層までの拡散過程を水素原子の量子状態に基づいて議論する。

3.1 水素原子の拡散経路

面心立方格子構造をとる Pd(111) 表面の内部には、6 つの最近接原子に囲まれた正八面体 (octahedral, oh) サイトと 4 つの最近接原子に囲まれた正四面体 (tetrahedral, th) サイトにポテンシャルエネルギーの極小が生じる (**Fig. 9**)^{25,31)}。正四面体サイトには、3 つの頂点を同一の層に置いて残り 1 つの頂点を内部側 (type-1 tetrahedral, th1) に置いた第一サイトと表面側 (type-2 tetrahedral, th2) に置いた第二サイトの 2 種類がある。解離吸着した水素原子が fcc ホローサイト fh を経由して表面第二層と第三層の間まで拡散する過程を考慮すると、ポテンシャルエネルギーの極小をつないで得られる拡散経路は、第一層直下の正四面体第二サイト (1st th2) を経由する経路 1 (path 1, **Fig. 10(a)**) と、第二層直下の正四面体第一サイト (2st th1) を経由する経路 2 (path 2, **Fig. 10(b)**) が主要となる^{25,31)}。ポテンシャルエネルギーは表面上が最も低く、同種サイト同士を比較す

Table 2 Theoretical and experimental results of vibrational excitation energies of hydrogen atoms on Cu and Pd surfaces. Theoretical values are results for hydrogen (H) and deuterium (D) by our quantum simulation method. The experimental values correspond to peak energies in the HREELS spectra.

	Theory	HREELS measurement
Pd(111)	118 (H), 91 (D) ²⁵⁾	124 ⁵⁾
Pd(001)	—	60.2 ⁶⁾
Pd(110)	—	104 ⁶⁾
Cu(111)	135 (H) ²⁰⁾	129 ⁸⁾
Cu(001)	90.8 (H), 67.2 (D) ²⁴⁾	69.5 (53.0) ⁴⁾
Cu(110)	108 (H), 88 (D) ²⁴⁾	118 (80) ⁷⁾

(Unit: meV)

Fig. 9 Contour plot of adiabatic potential energy surface for hydrogen atomic motion on the cross-section cutting through the top, hcp hollow, fcc hollow and top sites line of Pd(111) in the same manner as Fig. 3. Dashed curves indicate effective diffusion paths toward the internal layers. Gray arrows toward the local energy minima indicate the types of each site.

ると内部に深く入るほど高くなる。内部では正八面体サイト oh の方が正四面体サイト th よりもポテンシャルエネルギーが低くなる。この傾向は最近接 Pd 原子からの距離が遠いほど原子核間のクーロン反発が弱いことを反映している。Fig. 10には、H 原子に対する代表的状態のエネルギー準位も合わせて示す。これらの状態に対する存在確率密度 $|\Psi_n|^2$ の空間像を **Fig. 11**に示す²⁵⁾。量子様態の計算は、三次元スプライン補間を用いて構築したポテンシャルエネルギー超曲面に基づくシュレディンガー方程式を、表面上5.8 Å から表面下-4.4 Å の範囲で $9 \times 9 \times 52$ 個のグリッドに配置したガウス関数を基底として行った。

古典力学的に考察すると、表面に飛来した水素原子は、まず表面上の fcc ホローサイト fh に解離吸着し、運動エネルギーを散逸する前に表面内部へ拡散し、その後運動エネルギーを失った時点で最近接のエネルギー極小点である正八面体サイト oh 及び正四面体サイト th に蓄積されるはずである。基底状態において水素原子は fcc ホローサイト fh に局在して零点振動をしている (Fig. 11(a))。 $n=31$ と $n=49$ の状態はそれぞれ 1st oh 及び 2nd oh の正八面体サイトに局在した零点振動に対応する (Fig. 11(c), (d))。 $n=173$ と $n=214$ の状態はそれぞれ 1st th2 及び 2nd th1 の正四面体サイトに有意な分布を持つ最低準位であるが、ポテンシャルエネルギーの鞍点を越えているため、非局在化している (Fig. 11(g), (j))。従って、量子効果を考慮すると、表面内部に侵入した水素原子は主に正八面体サイト oh のみに蓄積すると考えられる。

Fig. 10 Potential energy curves of hydrogen (H) atomic motion on Pd(111) along the diffusion paths from an fcc hollow site to an octahedral site under the second layer: (a, path 1) via a type-2 tetrahedral site under the first layer (1st th2), and (b, path 2) via a type-1 tetrahedral site under the second layer (2nd th1). The abscissa denotes the reaction coordinate. Dashed horizontal lines indicate energy levels of the typical quantum states for quantum numbers denoted by the attached four-digit numbers. Vertical lines indicate the reaction coordinates cutting through the first and second layers. White circles indicate local energy minima or saddle points.

3.2 同位体効果

一旦 Pd 内部に侵入した水素原子の拡散は、ポテンシャルエネルギー井戸に束縛される量子状態と結晶全体へ伝播する量子状態の間の遷移によって進行するため、表面上における量子状態の入れ替わりに類似した同位体効果が期待される。前節で述べたように、H 原子と D 原子では波動関数の特徴に顕著な差異が無く、それぞれの状態の固有エネルギーに関する議論によって同位体効果を説明できる。

Table 3 は、Pd(111)表面上と内部における H 原子及び D 原子の経路 1 及び経路 2 に対応した表面 (fcc ホローサイト fh)、第一層 (正八面体サイト 1st oh)、第二層 (正八面体サイト 2nd oh) の間の拡散において必要な活性化エネルギーを示す^{25,31)}。ここで、“PES”は各サイトに対するポテンシャルエネルギー井戸の底と古典的な障壁となる鞍点の間のエネルギー差であり、水素原子の質量に依存しない。量子論的な拡散過程では、各サイトにおける零点振動とポテンシャルエネルギー鞍点近傍の固有状態の特性から、トンネル効果を考慮した場合 (Tunnel) と考慮しない場合の活性化エネルギー (No tunnel) が評価できる。トンネル効果を考慮しない場合は零点振動エネルギーの影響により古典論よりも低い

Fig. 11 Diagonal views of probability distribution $|\Psi_n|^2$ of (a) $n=0$, (b) 30, (c) 31, (d) 49, (e) 71, (f) 172, (g) 173, (h) 174, (i) 213, (j) 214, (k) 216, and (l) 287 states of hydrogen (H) atomic motion in the vicinity of the Pd(111) surface. The result for $n=292$ is similar to $n=287$. The eigenenergies of the states are attached to the corresponding panels.

活性化エネルギーが得られる．トンネル効果を考慮すればさらに活性化エネルギーが下がる．

H原子とD原子に対する結果を比較すると，トンネル効果を考慮した場合の活性化エネルギーは，表面から第一層への拡散の場合はD原子のほうが高いが，第一層から第二層へはH原子のほうが高い．この場合の活性化エネルギーは，例えば，H原子に対しては各吸着・吸蔵サイトにおいて零点振動する $n=0, 31, 173$ のエネルギー準位から与えられる (Fig. 10)．一方，トンネル効果を考慮しない場合は，いずれの拡散過程でもD原子のほうが高い．これは，第一

層から第二層へのポテンシャルエネルギー鞍点近傍の状態が広い空間に非局在化しているため，これらの状態間のエネルギー量子化間隔が質量の重いD原子に対して大きくなることを反映している．以上より，第一層への水素拡散はH原子の方が起こりやすいが，第二層への拡散はD原子の方が起こりやすくなる同位体効果が予想される．

4. まとめ

第一原理電子状態計算に基づく量子様態計算によって，Cu(100), Cu(110), Pd(111)表面近傍における水素原子の量

Table 3 Effective energy barriers required for diffusion of atomic hydrogen (H) and deuterium (D) in Pd(111) from the surface (“Surf”) to the first layer (“1st”) and that from the first layer to the second layer (“2nd”). “PES” denotes a classical energy barrier. “Tunnel” denotes an energy barrier obtained by considering the tunneling effects, and “No tunnel” denotes that obtained by excluding the tunneling effects.

	H		D	
	Surf->1st	1st->2nd	Surf->1st	1st->2nd
PES	574	522	574	522
Tunnel: path 1	308	353	323	319
Tunnel: path 2		410		370
No tunnel: path 1	468	515	492	542
No tunnel: path 2		519		542

(Unit: meV)

量子力学的振る舞いを調べた理論研究を紹介した。算出した水素運動の励起エネルギーが HREELS による観測結果によく一致することも示した。また、水素原子の運動に対するポテンシャルエネルギーに閉じ込めの強い部分と弱い部分が混在するとき、軽水素 (H) と重水素 (D) との間で局在性の強い量子準位と非局在化した量子準位が入れ替わる同位体効果が現れることを明らかにした。これは原子核運動を古典的に取り扱う通常の第一原理分子動力学計算では導出できない典型的量子効果であり、具体的には吸着・吸収サイトごとに異なる拡散活性化エネルギーの同位体依存性として現れると予想される。また本稿では記載を省略したが、Pd に関して得られた知見を元に Pd 削減材料設計を目標とした PdAg 合金に関する研究^{26,32,33)}や拡散の時間発展に関する研究も進められている⁴⁷⁾。

本稿で紹介した研究は実験値等の経験的パラメータに頼らない物性予測を可能とするシミュレーション手法の一つとして期待される。これらの手法を基盤として、最近の大規模化に対応した第一原理計算手法の開発と計算機性能の飛躍的な発展の成果を融合させることにより、第一原理を根幹としたコンピュータシミュレーション・マテリアルズ・デザイン (CMD®, Fig. 12) が現実性を増しており、この CMD による知的設計が産業へ応用展開されることが期待されている^{48,49)}。CMD は量子シミュレーションに基づいて物理機構の演繹と新規材料の提案を循環して繰り返す研究手法である。量子シミュレーションに基盤を置く CMD エンジンを用いた研究開発は、実験のみに頼るアプローチに比べて、方向性が明確化される。そのため、適切な計画のもとで CMD エンジンを活用すると設備投資費や材料費等のコスト削減や実験による環境負荷の軽減を実現できる。量子シミュレーションに基づく物性予言は本稿で紹介した研究を一例として著しい発展を続けている。一方、計算結果に基づく物理機構の演繹と新規材料の提案の手法には未だアルゴリズムの提供がなされておらず、CMD エンジンの発展のためには実験研究との連携も活用してノウハウの蓄積を進めることが肝要である。

本稿で紹介した研究は科学研究費補助金基盤研究 (A) (19206007)「固体表面・サブ表面・バルクにおける水素の

Fig. 12 Schematic of a cyclic procedure in the Computational Materials Design (CMD®) Engine. The arrow indicated by “Analyses” denotes result analyses of quantum mechanical simulations for materials. The arrow indicated by “Quantitation” denotes quantitation of physical mechanisms concerned with the properties of the simulated materials. The arrow indicated by “Confirmation” denotes confirmation of the properties of newly proposed materials.

量子状態の解明」, 特定領域研究 (17064005)「次世代量子シミュレータ・量子デザイン手法の開発」, 及び新エネルギー・産業技術総合開発機構「固体高分子形燃料電池実用化戦力的技術開発/次世代技術開発/燃料極における反応素過程の原子スケール特性とそのデザイン」の助成を受けて遂行された。また、本研究における計算の一部は大阪大学サイバーメディアセンター, 東京大学物性研究所, 京都大学基礎物理研究所, および日本原子力研究開発機構関西科学研究所の計算機を用いて行われた。著者の一人 (尾澤) は日本学術振興会特別研究員制度の援助を受けて本研究を遂行した。大阪大学大学院工学研究科・中西寛助教及び岸浩史研究員には、本研究に関する議論及び計算機関連のサポート等を通して貴重なご助言を頂き、ここに心から感謝の意を表する。

〔文 献〕

- 1) Nikkei Electronics, Nikkei Automotive Technology, Nikkei Monozukuri and Nikkei Microdevices (eds.): *Jisedai Denchi 2007/2008* (The next generation of battery technologies 2007/2008) (Nikkei Business Publications, Tokyo, 2007) [in Japanese].
- 2) Y. Fukai, K. Tanaka and H. Uchida: in *Zairyo Kagaku Series: Suiso-to Kinzoku—Jisedai-heno Zaikagaku* (Materials Series: Hydrogen and Metals-Materials toward the Next Generations) (Uchida Rokakuho Publishing, Tokyo, 1998) 2nd ed., Chap. 6, p. 129 [in Japanese].
- 3) M. Rohwerder and C. Benndorf: *Surf. Sci.*, **307-309** (1994) 789.
- 4) I. I. Chorkendorff and P. B. Rasmussen: *Surf. Sci.*, **248** (1991) 35.
- 5) H. Conrad, M. E. Kordes, W. Stenzel and M. Sunjic: *J. Vac. Sci. Technol. A*, **5** (1987) 452.
- 6) C. Nyberg and C. G. Tengstål: *Phys. Rev. B*, **50** (1983) 1680.
- 7) C. Astaldi, A. Bianco, S. Modesti and E. Tosatti: *Phys. Rev. Lett.*, **68** (1992) 90.
- 8) G. Lee and E. W. Plummer: *Surf. Sci.*, **498** (2002) 229.
- 9) L. J. Lauhon and W. Ho: *Phys. Rev. Lett.*, **85** (2000) 4566.
- 10) K. Fukutani, Itoh, M. Wilde and M. Matsumoto: *Phys. Rev. Lett.*, **88** (2002) 116101.
- 11) M. Fukuoka, M. Okada, M. Matsumoto, S. Ogura, K. Fukutani and T. Kasai: *Phys. Rev. B*, **75** (2007) 235434.

- 12) M. Wilde, K. Fukutani, M. Naschitzki and H.-J. Freund: Phys. Rev. B, **77** (2008) 113412.
- 13) K. Fukutani: J. Vac. Soc. Jpn., **53** (2010) 271.
- 14) M. J. Puska and R. M. Nieminen: Surf. Sci., **157** (1985) 413.
- 15) W. Brenig and R. Russ: Surf. Sci., **315** (1994) 195.
- 16) T. R. Mattsson, G. Wahnström and L. Bengtsson: Phys. Rev. B, **56** (1997) 2258.
- 17) S. C. Bădescu, K. Jacobi, Y. Wang, K. Bedürftig, G. Ertl, P. Salo, T. Ala-Nissila and S. C. Ying: Phys. Rev. B, **68** (2003) 205401.
- 18) W. A. Diño, H. Kasai and A. Okiji: Prog. Surf. Sci., **63** (2000) 63.
- 19) Y. Miura, W. A. Diño, H. Kasai and A. Okiji: Surf. Sci., **507–510** (2002) 838.
- 20) K. Nobuhara, H. Kasai, H. Nakanishi and A. Okiji: J. Appl. Phys., **96** (2004) 5020.
- 21) R. A. Olsen, S. C. Bădescu, S. C. Ying and E. J. Baerends: J. Chem. Phys., **120** (2004) 11852.
- 22) T. Roman, H. Nakanishi, W. A. Diño and H. Kasai: e-J. Surf. Sci. Nanotech., **4** (2006) 619.
- 23) N. Ozawa, T. Roman, H. Nakanishi and H. Kasai: Surf. Sci., **600** (2006) 3550.
- 24) N. Ozawa, T. Roman, H. Nakanishi, W. A. Diño and H. Kasai: Phys. Rev. B, **75** (2007) 115421.
- 25) N. Ozawa, N. B. Arboleda Jr., T. Roman, H. Nakanishi, W. A. Diño and H. Kasai: J. Phys. Condens. Matter, **19** (2007) 365214.
- 26) N. Ozawa, N. B. Arboleda Jr., H. Nakanishi, S. Shimoji and H. Kasai: Surf. Interface Anal., **40** (2008) 1108.
- 27) W. Brenig, S. Kuchenhoff and H. Kasai: Appl. Phys. A, **51** (1990) 115.
- 28) H. Kasai and A. Okiji: Surf. Sci., **283** (1993) 233.
- 29) K. Nobuhara, H. Kasai, W. A. Diño, H. Nakanishi and A. Okiji: Jpn. J. Appl. Phys., **42** (2003) 4630.
- 30) N. B. Arboleda Jr., H. Kasai, K. Nobuhara, W. A. Diño and H. Nakanishi: J. Phys. Soc. Jpn., **73** (2004) 745.
- 31) N. Ozawa, N. B. Arboleda Jr., T. Roman, H. Nakanishi, W. A. Diño and H. Kasai: J. Appl. Phys., **101** (2007) 123530.
- 32) N. Ozawa, H. Nakanishi, S. Kunikata and H. Kasai: Shinku, **50** (2007) 440.
- 33) N. Ozawa, N. B. Arboleda Jr., H. Nakanishi and H. Kasai: Surf. Sci., **602** (2008) 859.
- 34) G. Anger, A. Winkler and K. D. Rendulic: Surf. Sci., **220** (1989) 1.
- 35) Y. Miura, W. A. Diño, H. Kasai and A. Okiji: Surf. Sci., **482–485** (2001) 306.
- 36) K. Nobuhara, H. Kasai, W. A. Diño and H. Nakanishi: Surf. Sci., **220** (1989) 1.
- 37) K. Laasone, A. Pasquarello, R. Car, C. Lee and D. Vanderbilt: Phys. Rev. B, **47** (1993) 10142.
- 38) S. Nave, D. Lemoine, M. F. Somers, S. M. Kingma and G. J. Kroes: J. Chem. Phys., **122** (2005) 214709.
- 39) J. P. Perdew, J. A. Chevary, S. H. Vasko, K. A. Jackson, M. R. Pedersen, D. J. Singh and C. Fiolhais: Phys. Rev. B, **46** (1992) 6671.
- 40) H. J. Monkhorst and J. D. Pack: Phys. Rev. B, **13** (1976) 5188.
- 41) W. G. Wyckoff: *Crystal structures* (Krieger, Malabar, FL, 1981) 2nd ed.
- 42) J. Kua, L. J. Lauhon, W. Ho and W. A. Goddard III: J. Chem. Phys., **115** (2001) 5620.
- 43) W. Lai, D. Xie, J. Yang and D. H. Zhang: J. Chem. Phys., **121** (2004) 7434.
- 44) P. G. Sundell and G. Wahnstrom: Phys. Rev. Lett., **92** (2004) 155901.
- 45) L. J. Lauhon and W. Ho: Phys. Rev. Lett., **85** (2000) 4566.
- 46) M. Nishijima: *Hyoumen* (Surfaces), **25** (1987) 218 [in Japanese].
- 47) N. Ozawa: *Senikinzoku-Hyoumen oyobi Hyoumen-Naiburyouiki-niokeru Suisogenshi-no Ryoushironteki-Furumai-nikansuru Riron-teki-Kenkyu* (A theoretical study of hydrogen atom quantum behaviors on transition metal surfaces and in their subsurfaces) (Ph. D. thesis, Osaka University, 2008) [in Japanese].
- 48) H. Kasai, H. Akai and H. Yoshida (eds.): *Keisanki Materials Design Nyumon* (Introduction to Computational Materials Design) (Osaka University Press, Osaka, 2005) [in Japanese].
- 49) H. Kasai and M. Tsuda: *Kotai-koubunshigata Nenryoudenchi Yousozairyou—Suisochozouzairyou-no Chitekisekkei* (Intelligent/Directed Materials Design for Polymer Electrolyte Fuel Cells and Hydrogen Storage Applications) (Osaka University Press, Osaka, 2008) [in Japanese].