

バイアス電圧を印加した固液界面および金属表面における 吸着種拡散の第一原理的研究

First-principles study on the diffusion of adsorbed molecules on metal liquid interface
and metal surface under applied bias voltage

大谷 実

筑波大学 計算科学研究センター

1. 研究目的

燃料電池や触媒といったエネルギーデバイスの性能や耐久性を向上させるためには、金属表面や金属-液体界面における分子の吸着および拡散過程を物理的に理解することが重要となる。こういった吸着・拡散過程は、現実のエネルギーデバイスでは、一定のバイアス電圧が印加された状態で進行することが多い。本研究の目的は、一定のバイアス電圧が印加された金属表面・金属-液体界面における分子の吸着および拡散過程を、第一原理計算を用いて調べ、その物理的な理解を得ることである。本年度はその第一歩として、金属表面上における水単量体の吸着・拡散過程について、そのバイアス電圧依存性を詳細に調べた。

2. 研究成果の内容

本研究では、Pd, Au, Pt の三種類の金属の(111)表面を対象に、水分子の吸着・拡散過程を密度汎関数理論 (Density Functional Theory: DFT) 計算により調べた。固体表面を DFT 計算で正しく扱うために、Effective Screening Medium (ESM) 法を用いた。一定のバイアス電圧を印加した拡散過程は、Fictitious Charged Particle (FCP) 法と Nudged Elastic Band (NEB) 法を組み合わせで調べた。

まず、金属表面に吸着した水分子の吸着構造や電子状態について調べた。ここでは、特に Pd(111)表面について述べる。On-top、Bridge、FCC hollow、HCP hollow の 4 つの吸着サイトのうち、水分子は On-top サイトで最安定であり、吸着エネルギーは約 0.45 eV であった。サイトごとの吸着エネルギーは On-top > Bridge > FCC, HCP の順に大きく、先行研究 [1,2] と整合した。On-top サイトでは水分子の酸素原子に由来する p 軌道と Pd 表面の d 軌道が混成し、Bridge サイトでも一部の p 軌道に混成が見られた。一方、FCC および HCP サイトでは同様の混成は弱く、吸着エネルギーも比較的小さい。したがって、Pd(111) 上の水分子は On-top および Bridge では弱い化学吸着的性格を持ち、FCC, HCP では主に物理吸着的に安定化していると考えられる。

次に NEB 法により、On-top サイトから隣接する On-top サイトへの水単量体拡散経路を、バイアス電圧ごとに調べた (図 1)。Pd(111) では、ゼロバイアスでの活性化障壁は約 0.165 eV であり、-1.0 V および +1.0 V ではそれぞれ約 0.139 eV、約 0.147 eV まで低下した。正バ

イアス側では、遷移状態で水分子の p 軌道と Pd の d 軌道の混成が残り、結合の組み替えにより遷移状態が安定化する。一方、負バイアス側では O-Pd 距離が長くなり、化学結合性は弱まるが、表面電荷と水分子の静電相互作用により遷移状態のエネルギーが低下する。したがって、Pd(111)ではバイアス電圧の符号に応じて異なる微視的機構で、拡散過程の活性化障壁が低下することがわかった。

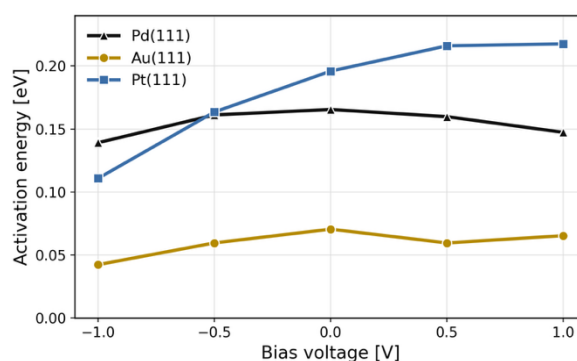


図 1 Pd(111)、Au(111)、Pt(111)表面上の水単量体拡散障壁のバイアス電圧依存性。

Au および Pt についても、(111)表面における水分子拡散のバイアス電圧依存性を比較した (図 1)。まず、Pd、Au、Pt ではゼロバイアスでの障壁の大きさとバイアス電圧依存性が異なることがわかる。Pt(111)表面において、活性化障壁は-1V から 1V の範囲でバイアス電圧に対して単調に増加し、先行研究[3]を再現した。Au(111)表面では、正のバイアス電圧を印加した時に、活性化障壁が単調に変化していないような結果が得られた。この活性化障壁の振る舞いに関しては、さらなる詳細な調査が必要である。

3. 学際共同利用プログラムが果たした役割と意義

本研究では、数十原子規模の水吸着した金属表面を DFT で計算した。複数の金属表面・吸着サイト・バイアス電圧の条件の構造に対して、構造最適化および NEB 計算を実行する必要があった。特に NEB 計算では、各反応経路に対して複数の中間構造を同時に最適化する必要があり、通常の構造最適化に比べて計算コストが大きい。こういった大規模な DFT 計算を行うことが、今年度の学際共同利用プログラムで割り当てられた計算資源の役割であった。この規模のシミュレーションは大規模な計算機が必要であり、学際共同利用プログラムは本研究を行う上で不可欠であった。

4. 今後の展望

本研究では、金属表面における水分子拡散過程のバイアス電圧依存性の物理的なメカニズムを明らかにすることを目的としていた。これまでの議論では、水分子と Pd(111)表面の間の軌道混成の観点から、そのメカニズムを説明していた。Au/Pt ではこの軌道混成による解析が不十分であり、金属種に依存した拡散過程の変化がどのようなメカニズムで発生するのか明らかにする必要がある。

一方、軌道混成による議論は、直感的な理解には役立つものの、活性化障壁のバイアス電圧依存性を定量的に議論するためには不十分である。今後は、活性化障壁のバイアス依存性を、軌道混成だけでなく、表面電荷、吸着構造変化、仕事関数変化などの観点から定量的に解析する。これにより、金属種に依存した拡散障壁変化の起源を明らかにする。

さらに、水単量体だけでなく二量体や多量体に拡張することで、STM 実験および理論研究で報告された拡散促進や凝集過程[4,2]との対応を議論できることが期待される。最終的には、印加電位により水分子の配向と拡散障壁を制御する微視的機構を、複数の金属表面で比較することを目指す。

5. 成果発表

(1) 学術論文

なし

【Pd(111)表面上の水単量体拡散に関する結果を整理し、Au/Pt との比較計算を追加した上で投稿を行う予定。】

(2) 学会発表

なし

(3) その他

なし

使用計算機	使用計算機に○	配分リソース※		
		当初配分	移行*	一般利用による追加
Pegasus	○			
Miyabi-G		990	-990	
Miyabi-C	○	4928	+1238	
※配分リソースについてはノード時間積をご記入ください。 *バジェット移行を行った場合、「+2000」「-1000」のように記入				

参考文献

- [1] S. Meng, E. Wang, and S. Gao, Phys. Rev. B 69, 195404 (2004).
- [2] W. Fang, J. Chen, P. Pedevilla, X.-Z. Li, J. O. Richardson, and A. Michaelides, Nat. Commun. 11, 1689 (2020).
- [3] S. Hagiwara, C. Hu, S. Nishihara, and M. Otani, Phys. Rev. Mat. 5, 065001 (2021).
- [4] T. Mitsui, M. K. Rose, E. Fomin, D. F. Ogletree, and M. Salmeron, Science 297, 1850 (2002).