HOKKAIDO UNIVERSITY

Title	Ag(111)表面上の水素分子のオルソ・パラ転換におけるファン・デル・ワールス力の影響
Author(s)	國貞, 雄治; 中西, 寛; DIÑO, Wilson Agerico 他
Citation	Journal of the Vacuum Society of Japan, 55(3), 115-117 https://doi.org/10.3131/jvsj2.55.115
Issue Date	2012-03
Doc URL	https://hdl.handle.net/2115/76959
Type	journal article
File Information	J. Vacuum. Soc. Jpn 55(3) 115.pdf

Hokkaido University Collection of Scholarly and Academic Papers : HUSCAP

Ag(111)表面上の水素分子のオルソ・パラ転換における ファン・デル・ワールス力の影響*

國貞　雄治*1・中西　　寛*1・Wilson Agerico DIÑO*1・笠井　秀明*1

Effect of van der Waals Interaction on Ortho-Para Conversion of H_2 on Ag(111) Surfaces

Yuji KUNISADA*1, Hiroshi NAKANISHI*1, Wilson Agerico DIÑO*1 and Hideaki KASAI*1

*1Department of Applied Physics, Osaka University, 2–1, Yamadaoka, Suita, Osaka 565–0871, Japan

(Received November 18, 2011, Accepted December 27, 2011)

We have investigated the H_2 molecular adsorption on the Ag(111) surfaces. To treat van der Waals (vdW) interaction accurately, we performed first principles calculation based on spin-polarized density functional theory (DFT) with the semiempirical correction term of vdW interaction. We got the value of 36.0 meV as the depth of potential energy with this method. We also found that in-plane diffusion barrier was less than 1.3 meV, and zero-point energy about perpendicular direction to the surfaces was 5.0 meV. Totally, the adsorption energy of H_2/Ag(111) was 31.0 meV, which accordingly agreed with experimental value of 25.5 meV. We also calculated the ortho-para H_2 conversion rate with the anisotropic potential energy. We found that this anisotropy induced the hindered rotational state, which imposed steric effects and accelerated ortho-para H_2 conversion.

1. はじめに

水素分子は合成核スピンIと回転の角運動量Jの値により，オルソ水素（I=1，J：奇数）とパラ水素（I=0，J：偶数）という2つの状態に分類される．気相では，この2つの状態間は禁制遷移であるために，転換速度は非常に遅い．しかし，磁性金属や，非磁性金属，金属酸化物，グラフェン等の固体表面上では，オルソ水素からパラ水素への非常に早い転換が観測されている．その転換機構について，水素分子への表面電子の仮想遷移を伴う機構[1]他多くの機構が提案されている．また，水素分子の配向や回転運動が転換速度に与える影響[2]についても，理論的研究が行われ，その重要性が示唆されている．従来の密度汎関数理論（DFT）を基にした第一原理電子状態計算ではファン・デル・ワールス力（vdW 力）を正確に取り扱う事ができないため，束縛回転の取り扱いは困難であった．そこで，今回 vdW 力補正を組み込んだ第一原理電子状態計算を援用し，Ag(111)表面上での水素分子のオルソ・パラ転換[3]におけるポテンシャルエネルギーの異方性による束縛回転の影響について着目して研究を行った．

2. 計算手法

本研究では，水素分子が Ag(111)表面から受けるポテンシャルエネルギーを計算するために，DFT を基にした第一原理電子状態計算を行った．計算方法として，基底関数として平面波を採用した擬ポテンシャル第一原理計算コード Vienna *Ab Initio* Simulation Package (VASP)[4–7]を用い，交換相関汎関数は revPBE[8]で取り扱った．さらに，Grimme らにより提唱された DFT–D2 法[9]を用いて vdW 力を半経験的手法で取り扱った．vdW 力のパラメータは，孤立原子の計算結果から得たものを用いた．また，水素分子同士及びスラブ間の相互作用をほぼ無視できる距離におくために 2×2 サイズの Ag(111) 4原子層と15.5 Å の真空層からなるスーパーセルを用いた．この時，水素分子の被覆率は0.25 ML に対応している．3×3 サイズの Ag(111)のスーパーセルの結果と比較すると，水素分子のポテンシャルエネルギーの差異は0.1 meV 程度であり，水素分子間の相互作用は十分小さいと考えられる．また，Ag(111)のスラブの格子定数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，バルクにおける計算値4.24 Å（実験値は4.09 Å である）とした．ここでポテンシャルエネルギーの原点は，水素分子とスラブが十分に離れた状態のエネルギーに取っている．その他の詳細な計算設定は参考文献[10,11]に譲る．

水素分子が表面から受けるポテンシャルエネルギーを計算する時，吸着サイトとして **Fig. 1** に示した対称性の高い4つの吸着サイトを考慮した．ここでは，原子が置かれている座標の点をトップ（top, t）サイト，2つの Ag 原子の中点をブリッジ（bridge, b）サイト，3つの表面原子が作る三角

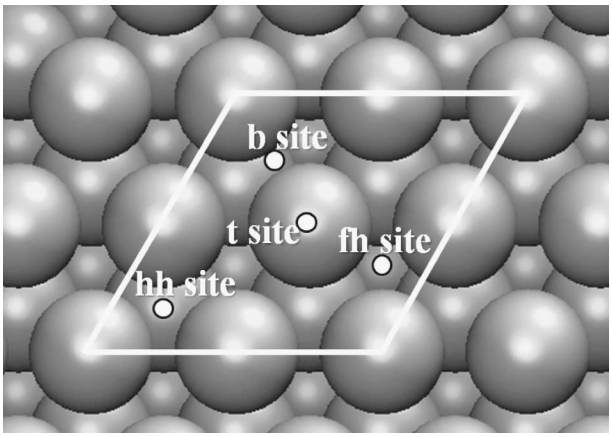

Fig. 1　Top views of Ag(111) surfaces. Black balls denote surface atoms. White lines indicate the unit cell used in the calculation. The origin of surface normal coordinate is defined at the first layer.

* 平成23年11月18日　第52回真空に関する連合講演会で発表

*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）

形の重心で真下に原子が位置する場合をhcpホロー（hcp hollow, hh）サイト，真下に原子が位置しない場合をfccホロー（fcc hollow, fh）サイトと呼ぶ．さらにそれぞれの吸着サイトにおいて，水素分子の質量中心の表面垂直方向の座標，水素分子の結合長，配向の4つの自由度を考慮した．表面垂直方向の座標の原点は表面第一層の位置にとった．

また，水素分子の核の波動関数を計算する際に，ポテンシャルエネルギーの異方性を摂動として取り扱い，表面での水素分子の束縛回転状態を，球面調和関数基底で求めた[12]．

本研究では，表面から水素分子への仮想電子遷移を伴う超微細接触相互作用[1]によるAg(111)表面上における水素分子のオルソ・パラ転換確率を取り扱う．この時，表面電子を2バンドモデルで取り扱った．

3. 結果と考察

Table 1 はAg(111)表面上のtサイト，bサイト，hhサイト，fhサイトに水素分子が吸着した場合に，最も安定な吸着距離において表面から受けるポテンシャルエネルギーである．ここでは，水素分子の分子軸がAg(111)表面に対して垂直な場合と平行な場合の結果を示した．また，従来のDFTの結果との比較のために，交換相関汎関数としてPBE[13]を用いた結果もあわせて示した．PBEを用いた場合，最安定吸着距離は3.9 Åであった．この時，hhサイトに分子軸を表面に対して垂直に吸着する場合が最もポテンシャルエネルギーが大きく，14.0 meVである．また，面外方向へのポテンシャルエネルギーの異方性は約6.3 meVである．一方，交換相関汎関数にrevPBEを用い，DFT−D2でvdW力補正を行った場合も，fhサイトもしくはhhサイトに分子軸を表面に対して垂直に吸着する場合が最も安定で，ポテンシャルエネルギーは36.0 meV（最安定距離は3.6 Åである）である．また，面外方向へのポテンシャルエネルギーの異方性は約8.1 meVである．

面外方向のポテンシャルエネルギーの異方性を摂動として取り扱い，束縛回転状態を計算した結果を **Table 2** に示した．ここで，異方性とは，分子回転におけるポテンシャルエネルギーの最大値と最小値の差である．また，面内方向のポテンシャルエネルギーの異方性は0.3 meV以下であるので面内方向の回転に対しては自由回転であるとして取り扱った．Table 2より，オルソ水素において，磁気量子数m＝0のカートホイール型回転状態の方がより安定であるとわかった．この結果から，束縛回転の効果により，水素分子軸が表面に垂直な状態をとる確率が大きくなっていることがわかった．

また，表面垂直方向の水素分子の零点振動エネルギーをポテンシャルエネルギー曲線を用いて計算すると5 meVであった．一方，**Fig. 2(a)** に示した白線に沿ってtサイト，fhサイト，bサイト，hhサイト，tサイトの順に水素分子が拡散していく場合のポテンシャルエネルギー曲線を **Fig. 2(b)** に示した．Fig. 2(b)より，Ag(111)表面上での水素分子の

Table 1 Calculated adiabatic potential energies for the hydrogen molecule at the high-symmetry sites on the Ag(111) surfaces. The results about PBE and revPBE with DFT−D2 used as exchange-correlation functional were shown. ⊥ and // means molecular axis perpendicular and parallel to the surfaces, respectively.

		potential energy (MeV)			
		t side	b side	hh side	fh side
PBE	⊥	−12.6	−12.9	−14.0	−13.4
	//	−8.8	−10.3	−7.7	−7.7
revPBE with DFT−D2	⊥	−34.7	−35.8	−36.0	−36.0
	//	−28.7	−27.7	−27.9	−28.0

Table 2 Calculated rotational energies of hindered rotational states. For reference, calculated rotational energies of free rotational states are also shown. J and m means rotational and magnetic quantum numbers, respectively.

Rotational State	Rotational Energy (MeV)	
	Hindered Rotation	Free Rotation
$J=0$, $m=0$	5.27	0.00
$J=1$, $m=0$	18.34	15.0
$J=1$, $m=\pm1$	21.36	15.0

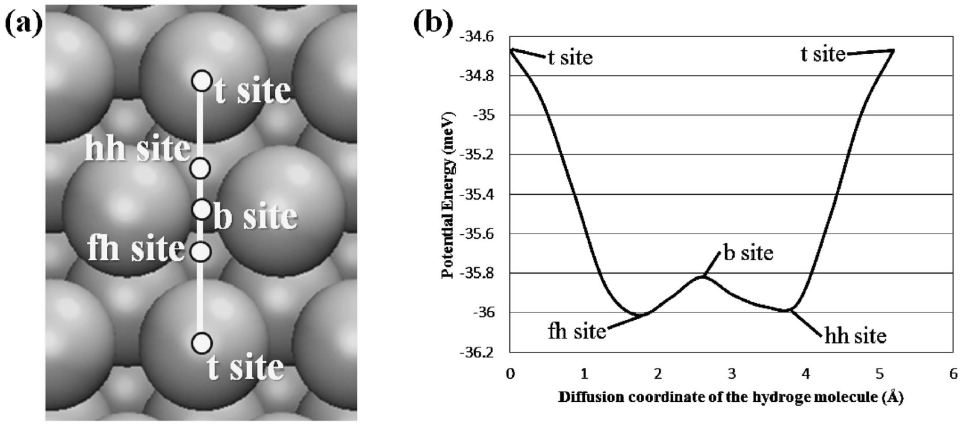

Fig. 2 (a) Top view of diffusion path on Ag(111) surfaces. (b) Calculated adiabatic potential energy curve along diffusion path shown in Fig. 2(a).

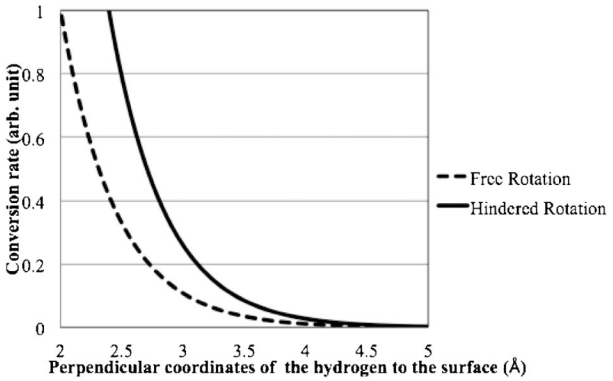

Fig. 3 Ortho-para H_2 conversion rate as a function of perpendicular coordinates of the hydrogen to the surface.

拡散に対する最も大きなエネルギー障壁はtサイトでの1.3 meV であるとわかる．この結果，低温領域（～13 K）ではtサイト以外，それ以外では表面全体に対して大きな拡散定数を持っていると考えられる．

これらの結果より，Ag(111)表面上での水素分子の吸着エネルギーは31 meV となる．EELS による実験では，Ag(111)表面上での水素分子の吸着エネルギーは25.5 meV という報告[14]がなされている．これらの結果より，従来のDFT に基づく第一原理電子状態計算では正確に取り扱うことが出来なかった，vdW 力が支配的な分子状吸着領域において，今回採用した vdW 力補正を組み合わせた計算手法では，吸着エネルギーについて定量的な議論を行うことが出来る程度に改善されているということが確認できた．

Fig. 3 に Ag(111)表面上での水素分子のオルソ・パラ転換確率を示した．この時，初期状態のオルソ水素は実験環境と同じ10 K でボルツマン分布に従っているとした．自由回転状態の場合と比べ，束縛回転状態ではオルソ・パラ転換が加速されている．これは，束縛回転により，水素分子軸が表面に垂直な状態をとる確率が大きくなり，ステアリング効果[2]が顕に見えているためである．また，オルソ水素とパラ水素間のエネルギー差が小さくなっていることも影響している．この結果から，ポテンシャルエネルギーの異方性がオルソ・パラ転換速度を決定する重要な要因となっていることがわかる．

4. ま と め

本研究では，DFT に基づいた第一原理電子状態計算と vdW 力補正を組み合わせ，Ag(111)表面における水素分子の断熱ポテンシャルエネルギーを計算した．その結果，ポテンシャルエネルギーの異方性のために束縛回転状態となり，水素分子軸が表面垂直方向に存在する確率が高くなっていることを明らかにした．また，水素分子はほぼエネルギー障壁無しに面内方向へ拡散できることも明らかにした．また，Ag(111)表面上での水素分子のオルソ・パラ転換確率を計算し，水素分子軸が表面に垂直な状態をとる確率が大きくなることから，転換確率が加速されることを明らかにした．この結果は，vdW 力を正確に取り扱い，束縛回転によるステアリング効果を正確に取り込むことの重要性を改めて示唆しているものである．本研究で用いた vdW 力補正を行った計算手法は他のシステムにも応用が可能であり，様々なモルフォロジーを持つ系や不純物系[15]への応用を遂行中である．

謝辞

本研究は科学研究費補助金基盤研究（A）（20246011）「ナノ空間における水素のオルトーパラ転換と分子形成」，大阪大学グローバル COE（H08）「高機能化原子制御製造プロセス教育研究拠点」，新学術領域研究（2203）「コンピューティクスによる物質デザイン：複合相関と非平衡ダイナミクス」，(2307)「超低速ミュオン顕微鏡が拓く物質・生命・素粒子科学のフロンティア」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東京大学物性研究所の計算機を用いて行われた．著者の一人（國貞）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．

〔文　　献〕

1） E. Ilisca: Phys. Rev. Lett., **66**（1991）667.
2） H. Kasai, W. A. Diño and R. Muhida: Prog. Surf. Sci., **72**（2003）53.
3） K. Niki, T. Kawauchi, M. Matsumoto, K. Fukutani and T. Okano: Phys. Rev. B, **77**（2008）201403(R).
4） G. Kresse and J. Hafner: Phys. Rev. B, **47**（1993）558.
5） G. Kresse and J. Hafner: Phys. Rev. B, **49**（1994）14251.
6） G. Kresse and J. Furthmüller: Comput. Mater. Sci., **6**（1996）15.
7） G. Kresse and J. Furthmüller: Phys. Rev. B, **54**（1996）11169.
8） B. Hammer, L. B. Hansen and J. K. Nørskov: Phys. Rev. B, **59**（1999）7413.
9） S. Grimme: J. Comp. Chem., **27**（2006）1787.
10） Y. Kunisada, H. Nakanishi and H. Kasai: J. Phys. Soc. Jpn., **80**（2011）084605.
11） Y. Kunisada, M. C. Escaño and H. Kasai: J. Phys. Condens. Matter, **23**（2011）394207.
12） T. B. Macrury and J. R. Sams: Mol. Phys., **19**（1970）337.
13） J. P. Perdew, K. Burke and M. Ernzerhof: Phys. Rev. Lett., **77**（1996）3865.
14） C. Yu, K. B. Whaley, C. S. Hogg and S. J. Sibener: Phys. Rev. Lett., **51**（1983）2210.
15） K. Niki, S. Ogura, M. Matsumoto, T. Okano and K. Fukutani: Phys. Rev. B, **79**（2009）085408.