

SrTiO₃(001)における H₂ の分子吸着、束縛回転、 および回転状態選別

Molecular Adsorption, Hindered Rotation, and Species Separation of H₂/SrTiO₃(001)

阪大院工¹, 阪大院エアトミックデザイン研究センター², 明石高専³, 東大生研⁴, 川崎重工⁵

清水 康司¹, Wilson Agerico Diño^{1,2}, 中西寛³, 笠井秀明^{1,3,4}, 福谷克之⁴, 矢嶋理子⁵

Osaka Univ.¹, Center for Atomic and Molecular Technologies², Akashi Col.³, UTokyo⁴, Kawasaki

Heavy Inds.⁵ Koji Shimizu¹, Wilson Agerico Diño^{1,2}, Hiroshi Nakanishi³, Hideaki Kasai^{1,3,4},

Katsuyuki Fukutani⁴, Ayako Yajima⁵

E-mail: shimizu@dyn.ap.eng.osaka-u.ac.jp

ペロブスカイト型遷移金属化合物である SrTiO₃ 表面において、H₂ は表面イオンによる電場と分子の四極子モーメント間の相互作用を受ける。そのため、表面サイト（アニオン、カチオン）および分子配向に依存したポテンシャルエネルギーが得られる。この配向異方性ポテンシャルエネルギーによって、吸着分子の回転運動に摂動が加わるため（束縛回転）、分子の吸着・脱離エネルギーは回転状態ごとに異なる大きさを持つと考えられる[1]。また、SrTiO₃ の高い誘電率ならびに Ti⁴⁺ の価数から、H₂ との相互作用において大きな配向異方性が生じると期待される。

そこで本研究では、密度汎関数理論に基づく第一原理計算を援用し、H₂ と SrTiO₃(001)間の相互作用を調査した。その結果、H₂ の分子状吸着は分子配向に強く依存し、安定な吸着構造は表面吸着サイトのイオン種によって決まることが確かめられた。次に、得られたポテンシャルエネルギー曲面から変分法を用いて、吸着 H₂ 分子の束縛回転状態を算出した。H₂ の確率密度分布 ($|\psi|^2$) から基底状態・第一励起状態ともに、SrO 終端面では O サイト上において分子軸が表面に対して垂直となる構造が安定であることが分かった。一方、TiO₂ 終端面では Ti サイト上で分子軸が表面に対して平行である場合が安定な吸着構造となった。さらに、束縛回転状態から気相への脱離温度を解析したところ、SrO 終端面 O サイトでは para-H₂（基底状態）と ortho-H₂（第一励起状態）で脱離ピークに 7.32 K の差があることが分かった。TiO₂ 終端面でも同様に 5.46 K の脱離ピークの差があらわれることを明らかにした[2]。以上のように、SrTiO₃(001)における H₂ の吸着・脱離過程による脱離温度に差が生じることから回転状態選別の可能性が示唆される。また、SrO 終端面において、より効率的な選別が可能であると考えられる。

本成果は、国立研究開発法人新エネルギー・産業技術総合開発機構（NEDO）の委託業務の結果得られたものである。

参考文献

[1] Y.L. Sandler, J. Phys. Chem. **58**, 58 (1954).

[2] K. Shimizu, W.A. Diño, H. Nakanishi, H. Kasai, K. Fukutani, and A. Yajima, J. Phys. Soc. Jpn. **86**, 073601 (2017).