

## アルミニウムナノワイヤーへの水素吸着過程および エレクトロマイグレーションに関する第一原理計算

(京大院工) ○川上佳彦、木倉崇晴、横江明、土井謙太郎、中村康一、立花明知

### 【序】

アルミニウム (Al) ナノワイヤーは、ナノスケール燃料電池への応用を期待されており、ナノワイヤー本体の再構成に加えて、ナノワイヤー上における水素 (H) 種の貯蔵・輸送・反応が、燃料電池電極としての性能を評価する上で重要な因子となっている。本研究では、Al ナノワイヤー上での水素吸着過程およびエレクトロマイグレーション現象を領域密度汎関数理論の応用計算により議論した。とりわけ、同軸型 Al ナノワイヤーへの H<sub>2</sub> 分子吸着反応と吸着 H 原子のエレクトロマイグレーションに着目し、分子結合切断を伴う吸着過程のエネルギー障壁を明らかにするとともに、外部電場・電流存在下での有効電荷等の物性値をシミュレートした。

### 【計算方法】

Fig.1 に示す 5 員環同軸 Al ナノワイヤーの周期境界モデルに対して、supercell 近似を用いて第一原理電子状態計算を行った。交換相関汎関数には Perdew-Wang による一般化勾配近似 (generalized-gradient approximation: GGA) を用いた。波動関数には平面波 (plane wave) を用い、カットオフエネルギーは 17 Ry (231.3 eV) とした。各原子への内殻の電子の影響は、Hamann の方法によるノルム保存擬ポテンシャルを採用した。

### 【結果と考察】

#### Al ナノワイヤーへの水素吸着過程

5 員環同軸 Al ナノワイヤーへの H<sub>2</sub> 分子の吸着過程について、H<sub>2</sub> 分子の重心とワイヤー軸間の距離に対する H<sub>2</sub> 分子の吸着エネルギー曲線を Fig.2 に示した。図中の点線は H<sub>2</sub> 分子の H-H 結合距離を 0.79 Å に固定したものであり、H<sub>2</sub> 分子は、H-H 結合をなす状態ではナノワイヤー表面に反発する。一方、実線は H-H 間距離も最適化したエネルギー曲線であり、H<sub>2</sub> 分子はナノワイヤーに近づくに従って H-H 間距離が増加し、2つの H 原子としてナノワイヤー表面に吸着する過程が示された。吸着過程における H-H 解離エネルギー障壁はわずか 0.49eV であり、H<sub>2</sub> 分子はナノワイヤー表面上で容易に 2つの H 原子として解離吸着することが明らかになった。よって、5 員環同軸 Al ナノワイヤーは、H<sub>2</sub> ガスにさらすことにより、多量の H 原子を貯蔵する材料として機能することが期待される。

#### Al ナノワイヤーにおける水素の有効電荷

領域密度汎関数理論の立場から、エレクトロマイグレーションにおける有効電荷に対する新しい概念を提案した。有効電荷テンソル密度は、

$$\vec{Z}_H^*(\vec{r}) = Z_H + \vec{Z}_{H \text{ wind}}(\vec{r}), \quad (1)$$

$$\vec{Z}_{H \text{ wind}}(\vec{r}) = \vec{Z}_{H \text{ dynamic wind}}(\vec{r}) + \vec{Z}_{H \text{ static wind}}(\vec{r}) \quad (2)$$

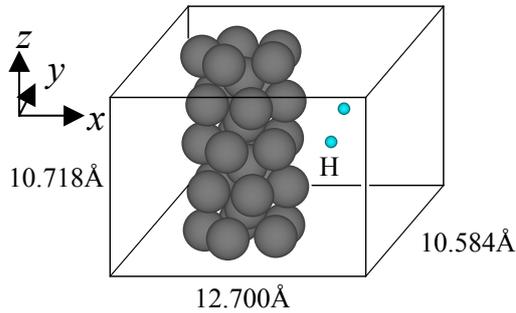
と表現される。Z<sub>H</sub> は direct charge であり、 $\vec{Z}_{H \text{ dynamic wind}}(\vec{r})$  および  $\vec{Z}_{H \text{ static wind}}(\vec{r})$  は、それぞれ dynamic

wind charge テンソル密度、static wind charge テンソル密度で以下のように定義される。

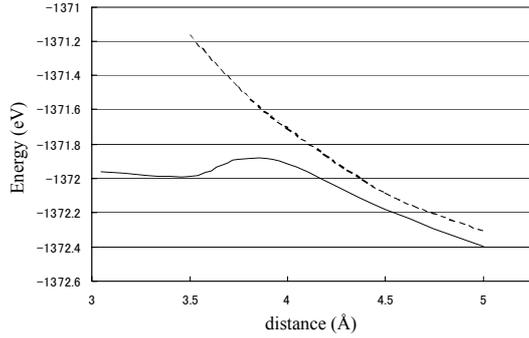
$$\vec{Z}_{\text{H dynamic wind}}(\vec{r}) = \frac{1}{eN_a(\vec{r})} \frac{\partial \vec{\tau}_a^S(\vec{r})}{\partial \vec{E}_{\text{ext}}(\vec{r})} \quad (3)$$

$$\vec{Z}_{\text{H static wind}}(\vec{r}) = \frac{1}{eN_a(\vec{r})} \frac{\partial \vec{K}_a^S(\vec{r})}{\partial \vec{E}_{\text{ext}}(\vec{r})} \quad (4)$$

5 員環同軸 Al ナノワイヤー上の、いくつかの安定な吸着箇所において、H 原子の有効電荷テンソル密度を計算した。ワイヤー軸に関して、平行な外部電場と垂直な外部電場に関する成分ベクトルの計算結果を Table 1・Table 2 に示す。吸着 H 原子に関する波束のダイナミクス、Al ナノワイヤー内の結合状態、微視的な電子ストレスの描像の詳細は当日発表する。



**Fig. 1.** Unit cell of the pentagonal coaxial Al nanowire with H species for the first-principle calculations



**Fig. 2.** Potential energy curves along the adsorption process of the  $\text{H}_2$  species. Dashed line denotes the energy curve where the distance between H atoms is fixed to  $0.79 \text{ \AA}$ , and solid line denotes the energy curve with the relaxation of the H-H distance.

**Table 1.** Static wind charge tensor densities of the H atom on the Al nanowire.

| $r_{\text{H}} (\text{\AA})$ | $E_{\text{ext.}}: z \text{ direction}$ |        |         |
|-----------------------------|--|--------|---------|
|                             | $Z_x$                                  | $Z_y$  | $Z_z$   |
| 3.70                        | -0.0183                                | 0.0000 | 0.0000  |
| 3.08                        | 0.5083                                 | 0.0000 | 0.0167  |
| 1.85                        | -0.1650                                | 0.0000 | 0.0700  |
| 1.17                        | 0.7083                                 | 0.0000 | -0.0150 |
| $r_{\text{H}} (\text{\AA})$ | $E_{\text{ext.}}: x \text{ direction}$ |        |         |
|                             | $Z_x$                                  | $Z_y$  | $Z_z$   |
| 3.70                        | -0.5100                                | 0.0000 | 0.0000  |
| 3.08                        | 0.3617                                 | 0.0000 | 0.0000  |
| 1.85                        | -0.5083                                | 0.0000 | 0.0000  |
| 1.17                        | 0.4533                                 | 0.0000 | 0.0000  |

**Table 2.** Dynamic wind charge tensor densities of the H atom on the Al nanowire.

| $r_{\text{H}} (\text{\AA})$ | $E_{\text{ext.}}: z \text{ direction}$ |        |         |
|-----------------------------|--|--------|---------|
|                             | $Z_x$                                  | $Z_y$  | $Z_z$   |
| 3.70                        | -0.1752                                | 0.0000 | -9.4900 |
| 1.07                        | 1.2410                                 | 0.0000 | -0.0197 |
| $r_{\text{H}} (\text{\AA})$ | $E_{\text{ext.}}: x \text{ direction}$ |        |         |
|                             | $Z_x$                                  | $Z_y$  | $Z_z$   |
| 3.70                        | -0.5767                                | 0.0000 | 0.0000  |
| 1.07                        | 0.0226                                 | 0.0000 | 0.0000  |

## References

- [1] Y. Kawakami, T. Kikura, K. Doi, K. Nakamura, and A. Tachibana, in *Materials Science Forum Vols. 426-432*, edited by T. Chandra *et al.* (Trans Tech Publications, Uetikon-Zuerich, 2003), pp. 2399-2404.
- [2] T. Makita, K. Doi, K. Nakamura, and A. Tachibana, *J. Chem. Phys.* **119**, 538 (2003).
- [3] A. Tachibana, *J. Chem. Phys.* **115**, 3497 (2001).