

科学研究費助成事業（科学研究費補助金）研究成果報告書

平成 24 年 6 月 6 日現在

機関番号：14401

研究種目：基盤研究（B）

研究期間：2009～2011

課題番号：21360063

研究課題名（和文）

電子輸送シミュレーションによるナノ構造電極のデザインと電気化学プロセスへの応用

研究課題名（英文）

Design of nano-scale electrodes and its applications to electrochemical processing

研究代表者

後藤 英和 (GOTO HIDEKAZU)

大阪大学・大学院工学研究科・准教授

研究者番号：80170463

研究成果の概要（和文）：電極表面と水との間の化学反応特性のシミュレーションを高効率かつ高精度に行うため、電子輸送特性の計算手法であるインパルス・レスポンス法、および非直交スレーター行列式を用いた多電子系の高精度計算手法の開発を行った。いずれにおいても、実質的に厳密な解を効率的に得ることに成功し、多体効果を取り入れた電子輸送シミュレーションによるナノ構造電極デザインへの道を切り拓くことができた。

研究成果の概要（英文）：Impulse-response method as for transport calculations and a new calculation method for multi-electron systems in which linear combinations of nonorthogonal Slater determinants are employed are developed for effective and high-accurate first-principles simulations of electrodes and water systems. Both of the methods successively work for essentially exact solutions and a guideline for transport simulations with considering electron-electron interactions is given by the present study.

交付決定額

(金額単位：円)

	直接経費	間接経費	合計
2009年度	4,600,000	1,380,000	5,980,000
2010年度	3,600,000	1,080,000	4,680,000
2011年度	5,400,000	1,620,000	7,020,000
年度			
年度			
総計	13,600,000	4,080,000	17,680,000

研究分野：物理化学加工

科研費の分科・細目：機械工学 生産工学・加工学

キーワード：電気化学、表面ナノ構造電極、共鳴電子状態、第一原理シミュレーション、電子輸送、多電子系、インパルスレスポンス法、非直交基底

1. 研究開始当初の背景

研究代表者は、当該研究以前の研究において、超純水中の OH^- イオンの化学的作用により材料表面の加工が可能であることを明らかにし、水だけを用いる電気化学的加工法の開発を行ってきた。この加工法は、被加工物表面の汚染がなく、かつその物性を損なわない超精密加工が可能であるとともに、化学

薬品を使用しないため、廃液を伴わない低コストで地球環境に優しい加工法である。ところが、上記のような電気化学プロセスにおけるキーデバイスは「電極」であり、より高効率に水の電気分解を行うことが可能な電極の開発が必要であった。そこで、高効率な電極表面は、水分子との共鳴電子状態を形成することが可能な電子物性を有するものであ

ると予測した。そして、水分子と電極表面の共鳴電子状態は、電極表面にナノ構造パターンを形成することで実現できるものと考え、第一原理シミュレーションにより表面ナノ構造電極をデザインするとともに、試作および実証実験を行う当該研究を着想した。

2. 研究の目的

表面ナノ構造を有する電極表面と水分子との間で起こる電子輸送現象を、申請者が独自に提案し開発を行ってきた電子輸送シミュレーション手法によって解明する。特に、電極表面にナノスケールの幾何学的構造パターンを有する電極を用いたとき、電極表面と水分子との間の電子輸送が効率的に行われるために必要な「共鳴電子状態」を形成することが可能であり、そのとき水分子の高効率な電気分解が行われるという予測を実証し、水の電気分解など電気化学プロセスのための高効率電極としての「表面ナノ構造電極」の設計指針を示す。さらに「表面ナノ構造電極」の試作と実証実験を行い、水だけを用いる電解加工用電極や燃料電池用電極への応用・実用化に必要な知見を得ることを目的とした。

3. 研究の方法

- (1) 電極表面と水との間の電子輸送特性の第一原理シミュレーションを高効率かつ高精度に行うため手法の開発とコード作成、およびテスト計算を行う。
- (2) 電極表面と水との間の電子輸送特性の第一原理シミュレーションを高効率かつ高精度に行うために必要となる多電子系の電子状態解析手法の開発とコード作成、およびテスト計算を行う。
- (3) 上記で開発した第一原理シミュレーション手法により、表面ナノ構造電極と水からなる系の電子状態シミュレーションを行い、「共鳴電子状態」の形成に必要な表面ナノ構造の設計指針を探る。
- (4) 上記研究によりデザインされた表面ナノ電極を試作し、水の電気分解実験による実証実験を行う。

4. 研究成果

- (1) 電極表面と水との間の電子輸送特性の第一原理シミュレーションを高効率かつ高精度に行うため手法であるインパルス・レスポンス法の開発とコード作成を行った。そして、ジュリウム模型による3次元ナノ構造体の負性抵抗現象のシミュレーションを行い、その発現機構を明らかにすることに成功した。図1から、インパルスレスポンス法を用いることで厳密解と一致するコンダクタンスが得られることがわかる。

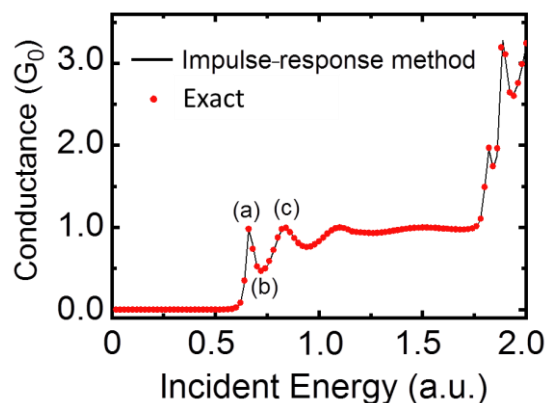


図1 インパルスレスポンス法による3次元ナノ構造体の伝導特性 厳密解と合致している

- (2) 電極表面と水との間の電子輸送特性の第一原理シミュレーションを高効率かつ高精度に行うために必要となる多電子系の電子状態解析手法として、非直交スレーター行列式による基底系と実空間差分法を用いた Direct Energy Minimization (DEM) 法の開発およびコード作成を行った。最急降下法により基底状態の探索を行った。水素分子の実質的に厳密な基底状態、および量子ドット系の基底状態計算に成功した。

- (3) 上記(2)で開発した DEM 法を発展させ、より高速な計算が可能な方法の開発とコード作成を行った。1電子波動関数をガウス関数の線形結合により作成し、これに複数の修正関数を加え、その重みを系の全エネルギーに関する変分原理により最適化する方法を開発した。図2は、多修正関数の効果を示している。また、100個程度のスレーター行列式数で実質的な厳密解が得られていることもわかる。多電子波動関数は非直交なスレーター行列式の線形結合として表されるため、基底状態に必要なスレーター行列式の数は full CI (Configuration Interaction) 法に比

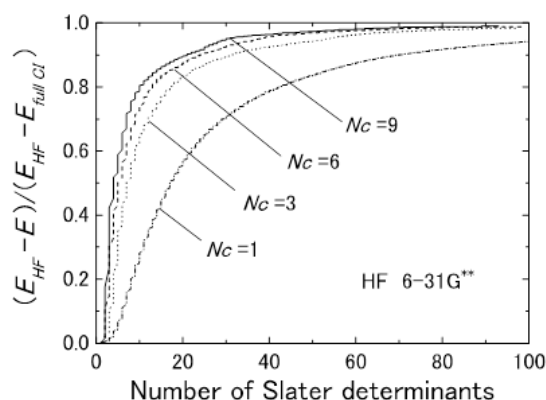


図2 修正関数の数を変化させた場合のスレーター行列式数と相関エネルギーの取込率との関係 (HF 分子 ガウス基底セット: 6-31G**))

較して劇的に低減させることが可能であり、(図 3) 簡単な原子や分子について実質的に厳密な基底状態計算を行うことに成功した。

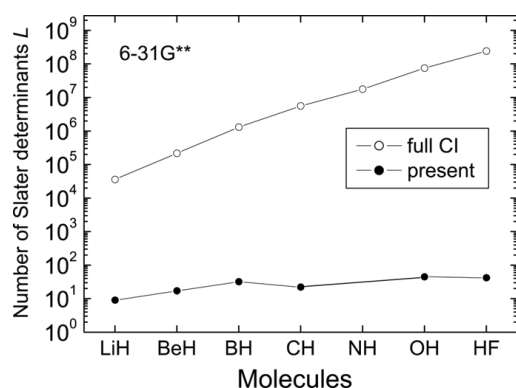


図 3 相関エネルギーの 98%を取り込むのに必要なスレーター行列式数

5. 主な発表論文等

(研究代表者、研究分担者及び連携研究者には下線)

[雑誌論文] (計 6 件)

- (1) A. Sasaki, M. Kojo, K. Hirose and H. Goto, Electron-electron correlation energy calculations by superposition of nonorthogonal Slater determinants, *Curr. Appl. Phys.* (2012) in press. (査読有り)
- (2) A. Sasaki, M. Kojo, K. Hirose and H. Goto, Real-space finite-difference approach for multi-body systems: path-integral renormalization group method and direct energy minimization method, *J. Phys.: Condens. Matter*, **23** (2011) 434001 (15pp) (査読有り)
- (3) H. Goto and K. Hirose, Electron-electron correlations in square-well quantum dots: direct energy minimization approach, *J. Nanosci. Nanotechnol.*, **11** (2011) 2997-3004. (査読有り)
- (4) H. Goto, S. Aiba, T. Suzuki, and K. Hirose, Electron-Transport Simulations of Finite-Biased Jellium Nanowires by the Impulse-Response Method, *J. Comput. Theor. Nanosci.*, **6** (2009) 2656-2661. (査読有り)
- (5) H. Goto, T. Yamashiki, S. Saito and K. Hirose, Direct Minimization of Energy Functional for Few-Body Electron Systems, *J. Comput. Theor. Nanosci.*, **6** (2009) 2576-2582. (査読有り)

- (6) Tomoya Ono, Kikuji Hirose, and Hidekazu Goto, Real-Space Calculation Procedures for Electron Transport Properties of Nanostructures - Overbridging Boundary-Matching Method and Impulse-Response Method, *J. Comput. Theor. Nanosci.*, **6** (2009) 1789-1807. (Invited review)

[学会発表] (計 12 件)

- (1) A. Sasaki K. Hirose and H. Goto, Electron-electron correlation energy calculations by superposition of non-orthogonal slater determinants (P-2), The 6th Japan-Sweden Workshop on Advanced Spectroscopy of Organic Materials for Electronic Applications (ASOMEA-VI), 2011 年 11 月 24 日, Hotel Arrowle (石川県).
- (2) A. Sasaki K. Hirose and H. Goto, Essentially Exact Groundstate Energy Calculations by Superposition of Non-Orthogonal Slater Determinants (PII-49), 7th Handai Nanoscience and Nanotechnology International Symposium, 2011 年 11 月 10 日, 大阪大学.
- (3) A. Sasaki K. Hirose and H. Goto, Electron-Electron Correlation Energy Calculations by Superposition of Non-Orthogonal Slater Determinants (P25), Fourth International Symposium on Atomically Controlled Fabrication Technology, 2011 年 11 月 1 日, 大阪大学中之島センター
- (4) 佐々木 晃, 広瀬喜久治, 後藤英和, 非直交基底による多電子状態計算手法の開発 (2P104), 第 5 回分子科学討論会, 2011 年 9 月 21 日, 札幌コンベンションセンター.
- (5) 佐々木 晃, 三長 裕, 広瀬喜久治, 後藤英和, 非直交基底による多電子状態計算手法の開発 (2P24), 第 14 回理論化学討論会, 2011 年 5 月 13 日, 岡山大学.
- (6) 佐々木晃, 広瀬喜久治, 後藤英和, 非直交基底による電子相関エネルギーの高精度計算手法, 日本物理学会第 66 回年次大会, 2011 年 3 月 28 日, 新潟大学.
- (7) A. Sasaki K. Hirose and H. Goto, Electron-Electron Interactions in Few-Electron Quantum Dots: Direct Energy Minimization Approach, Third International Symposium on Atomically Controlled Fabrication Technology, 2010 年 11 月 24 日, Osaka University Nakanoshima Center.
- (8) A. Sasaki K. Hirose and H. Goto, Electronic Structure of Quantum Dots:

Direct Energy Minimization Approach, International Conference on Core Research and Engineering Science of Advanced Materials, 2010年6月1日, Osaka University Convention Center.

- (9) S. Sahara, K. Hirose and H. Goto, Electron transport through nanostructures in magnetic fields: A practical scheme in the real-space finite-difference Formalism, Second International Symposium on Atomically Controlled Fabrication Technology, 2009年11月25日, Osaka University Nakanoshima Center.
- (10) H. Goto and K. Hirose, Electronic structure of quantum dots: Direct energy minimization in the real-space finite-difference scheme, Second International Symposium on Atomically Controlled Fabrication Technology, 2009年11月25日, Osaka University Nakanoshima Center.
- (11) 佐原翔太、広瀬喜久治、後藤英和, Impulse-Response 法によるナノ構造体の電子輸送シミュレーション IV, 日本物理学会 2009 年秋季大会, 2009 年 9 月 28 日, 熊本大学.
- (12) H. Goto and K. Hirose, Direct Energy Minimization of Few-Body Electron Systems in the Real-Space Finite-Difference Scheme, 5th Handai Nanoscience and Nanotechnology International Symposium Nano-Advanced Materials Design -From Nano-Structure to Nano-Functionality -, 2009 年 9 月 2 日, Osaka University.

[図書] (計 0 件)

[産業財産権]

○出願状況 (計 0 件)

名称 :
発明者 :
権利者 :
種類 :
番号 :
出願年月日 :
国内外の別 :

○取得状況 (計 0 件)

名称 :
発明者 :
権利者 :
種類 :
番号 :

取得年月日 :
国内外の別 :

[その他]
ホームページ等

6. 研究組織

(1) 研究代表者

後藤 英和 (GOTO HIDEKAZU)

大阪大学・大学院工学研究科・准教授

研究者番号 : 80170463