

科学研究費助成事業 研究成果報告書

平成 29 年 6 月 13 日現在

機関番号：14401

研究種目：基盤研究(C) (一般)

研究期間：2014～2016

課題番号：26410014

研究課題名(和文)メタ・ダイナミクス法を用いた界面反応シミュレーターの開発と応用

研究課題名(英文)First-principles simulations of chemical reactions using meta-dynamics scheme

研究代表者

森川 良忠 (Morikawa, Yoshitada)

大阪大学・工学研究科 教授

研究者番号：80358184

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 4,000,000円

研究成果の概要(和文)：STATE-Senriに、結合長を反応座標とするメタ・ダイナミクス法を組み込み、フッ酸溶液とOH終端Si(111)表面との界面でのエッチング過程について研究を行った。当初想定した単純なHF分子の解離反応過程は起こらず、HF分子が解離(電離)し、Fアニオンが第一層Siと結合して5配位Siの中間体を取り、OH終端のプロトンがSi-Siのバックボンドの間に入ってバックボンドを終端するという反応過程が起こった。これは、従来考えられていた単純な解離反応過程ではなく、現実にはもう少し複雑な中間体を経た反応過程で起こっていることを示唆する重要な結果である。

研究成果の概要(英文)：We have implemented meta-dynamics scheme into our home made first-principles density functional theory code "Simulation Tool for Atom Technology (STATE-Seri)" and investigated the dissociative adsorption process of HF molecule at the HF solution/Si(111) interface. At the beginning, we assumed that HF molecule is dissociatively adsorbed and F anion is bonded to the first-layer Si, while the H of HF molecule is bonded to the second-layer Si, cleaving the Si-Si back-bond. However, by using the meta-dynamics method, we obtained a different reaction profile. In the new process, HF molecule is dissociated and F anion is bonded to the first-layer Si, forming a penta-coordinated Si, while H of HF molecule is dissolved into solution phase. Then in the second step, H of OH group, which is terminating the first-layer Si, is moved to form the Si-H bond with the second-layer Si, breaking the Si-Si back-bond. The new process should be energetically more favorable than the previous process.

研究分野：固体電子論

キーワード：密度汎関数理論 分子動力学法 自由エネルギー メタ・ダイナミクス法

1. 研究開始当初の背景

表面科学は第一原理シミュレーションの主要な題材として、多くの研究に取り上げられてきており、現在では第一原理シミュレーションとSTM等を用いた原子レベルでの実験結果とは詳細に対応させることが可能である。その一方で、固液界面に関する原子レベルでの実験的・理論的研究は、実用上の重要性にも関わらず、超高真空下での良く規定された固体表面に関する研究に比較して非常に遅れていた。近年、燃料電池や二次電池など、エネルギー問題の重要性に関連して、実界面での微視的過程の研究に力が注がれ、第一原理シミュレーションも可能になりつつある。事実、研究代表者のグループでは、平面波基底に基づく第一原理分子動力学プログラム Simulation Tool for Atom TEchnology (STATE-Senri)と呼ばれるプログラムを開発し、電気化学反応の第一原理シミュレーションを可能にし、界面での現象を原子レベルで明らかにしてきた。最近、高効率なエネルギー変換機器として燃料電池が注目されているが、それに伴い、水と金属との界面での反応シミュレーションの重要性も増している。Pt(111)表面と水との界面での水素発生反応過程について、溶媒効果と電場効果を両方取り込んだ反応シミュレーションに成功した。

2. 研究の目的

従来の結合長や結合角等の制御による BME 法では固液界面の反応過程を調べるには限界がある。そこで、複数の反応座標空間中での自由エネルギー面を求めることが可能なメタ・ダイナミクス法を界面反応に適用することを目指す。さらに、反応座標としては、結合長や結合長差、結合角、二面角、結合中心間距離などに加え、原子周りの配位数や、それを拡張して表面吸着原子の被覆率を反応座標として取り扱うことにより、最も反応性の高い吸着サイトを自動的に探索することも可能にする。これらの手法を溶液中や固液界面の反応経路探索に最適な様に改良し、界面反応ダイナミクスの効率的な解明を可能にすることを目指す。

3. 研究の方法

研究代表者の森川が開発し、界面の問題に適用してきた実績のある STATE-Senri に、界面での複雑な反応過程を効率的にシミュレートする事を可能にするためにメタ・ダイナミクス法を組み合わせて、複雑な固液界面反応の自由エネルギー面を精度よく且つ、効率的に求める界面反応シミュレーターを開発する。反応座標としては結合長や結合長差、結合中心距離、結合角、二面角に加え、配位数座標を界面反応に適用することを試みる。作成したシミュレーターを溶液中の反応や燃料電池電極反応や半導体結晶成長・エッチング反応等に適用し、その有効性を明らかにする。

4. 研究成果

STATE-Senri に、結合長を反応座標とするメタ・ダイナミクス法を組み込み、フッ酸溶液と OH 終端 Si(111)表面との界面でのエッチング過程に

ついて研究を行った。

まず、簡単のため、溶媒の水分子がなく、HF 分子が OH 終端 Si(111)表面に吸着する場合の反応過程を調べた。図 1 に示すように HF 分子が Si-Si 結合を切って解離吸着する反応過程を想定し、表面第一層 Si と F 原子との距離を d_1 、表面第二層 Si 原子と HF 分子の H 原子との距離を d_2 として、この二つの座標空間でメタ・ダイナミクスを行った。

➤ 想定する反応

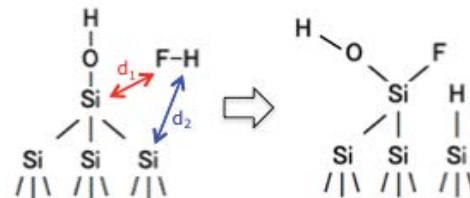
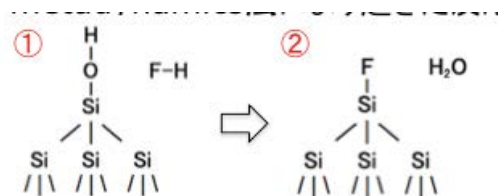


図 1. OH 終端 Si(111)表面上への HF 分子の吸着過程の反応座標



➤ 自由エネルギー表面

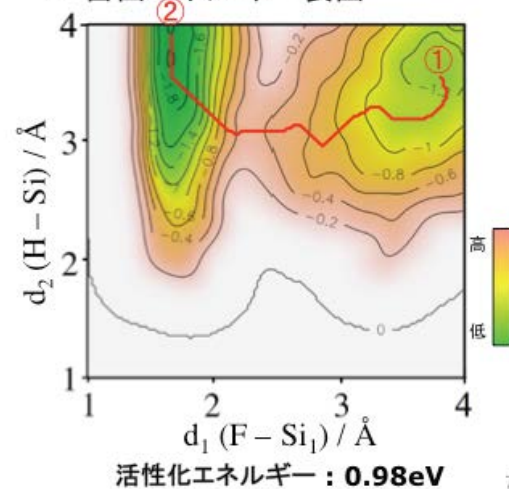


図 2. メタ・ダイナミクスによって得られた反応過程。

その結果を図 2 に示す。メタ・ダイナミクスにより得られた反応過程は、当初想定していた反応過程とは異なり、Si 表面を終端していた OH 基が HF 分子の H と結合して H₂O を生成し、代わりに解離した F 原子が Si を終端するという反応が生じた。すなわち、F と OH 基との交換反応が起こった。この反応過程の方が、当初想定していた HF 分子の解離反応過程よりも反応障壁が低いと考えられるので、そのことを確かめるために静的な反応経路探索法である Nudged Elastic Band(NEB)法を用いて両者の反応過程を比較した。その結果を図 3 に示す。

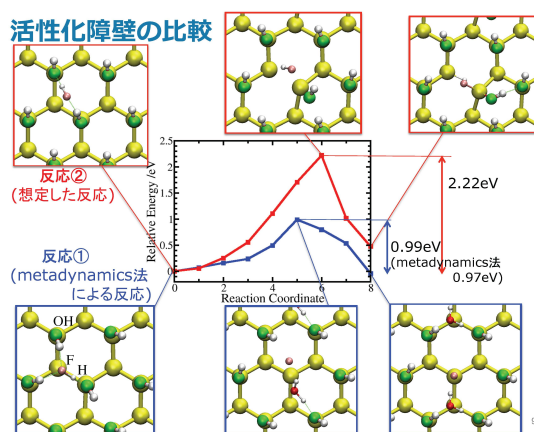


図 3. 当初想定した HF 分子の解離反応過程 (赤線で示す) と、メタ・ダイナミクスで得られた F と OH との交換反応過程 (青線) との比較。

その結果、図3に示すように、交換反応過程の方が活性化障壁が約半分ではるかに低いことが確かめられた。このように、メタ・ダイナミクス法によって反応障壁の低い経路が自動的に求まることに成功した。

次に、より複雑な水溶媒分子が多数あるフッ酸/Si(111)界面でのフッ酸分子の解離反応過程について調べた。結果を図4に示す。

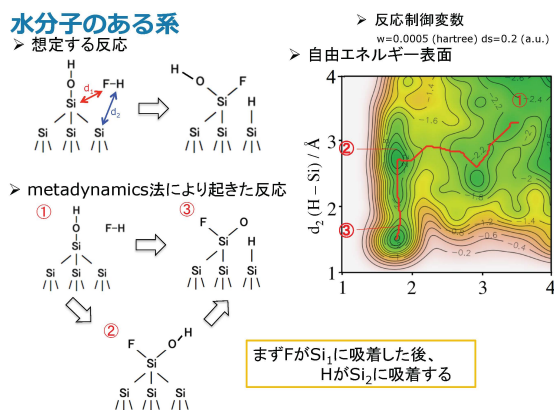


図 4. 水溶媒がある系での HF 解離反応過程。

その結果、図4に示すように、当初想定した単純な HF 分子の解離反応過程は起こらず、図4の左下に示すように一旦 HF 分子が解離 (電離) し、F アニオンが第一層 Si と結合して5配位 Si(②の状態) の中間体を取り、OH 末端のプロトンが Si-Si のバックボンドの間に入ってバックボンドを末端するという反応過程が起こった。これは、従来考えられていた単純な解離反応過程ではなく、現実にはもう少し複雑な中間体を経た反応過程で起こっていることを示唆する重要な結果である。この結果をさらに詰めて論文としてまとめる予定である。

ブルー・ムーン法とメタ・ダイナミクス法を併用して水溶液中の鈴木・宮浦クロスカップリング反応についても研究を行い、水溶液中でのリガンド・フリーパラジウム触媒が高効率である機構を明らかにすることができた。この結果は論文とし

てまとめて出版した。その他、第一原理分子動力学法を用いて種々の反応過程を研究し、論文として発表した。

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 5 件)

- ① T. Hirakawa, Y. Uramoto, D. Mimura, A. Takeda, S. Yanagisawa, T. Ikeda, K. Inagaki, and Y. Morikawa, “First-Principles Molecular Dynamics Analysis of Ligand-Free Suzuki-Miyaura Cross Coupling in Water Solvent: Oxidative Addition Step”, *J. Phys. Chem. B*, **121**, 164-173 (2017). 査読有 DOI: 10.1021/acs.jpcc.6b08644
- ② J.A. Herron, *Y. Morikawa, and *M. Mavrikakis, “Ab-initio molecular dynamics of solvation effects on reactivity at electrified interfaces”, *Proc. Natl. Acad. Sci. U. S. A.*, **113**, E4937-E4945 (2016). 査読有 doi:10.1073/pnas.1604590113
- ③ T. Kawamura, H. Imabayashi, M. Maruyama, M. Imade, M. Yoshimura, Y. Mori, and Y. Morikawa, “Mechanism for enhanced single-crystal GaN growth in the C-assisted Na-flux method”, *Appl. Phys. Express*, **9**, 015601-1-4 (2016). DOI: <http://dx.doi.org/10.7567/APEX.9.015601>,
- ④ P.V. Bui, A. Isohashi, H. Kizaki, Y. Sano, K. Yamauchi, Y. Morikawa, and K. Inagaki, “Study on the mechanism of platinum-assisted hydrofluoric acid etching of SiC using density functional theory calculations”, *Appl. Phys. Lett.*, **107**, 201601-1-4 (2015). 査読有 DOI: <http://dx.doi.org/10.1063/1.4935832>
- ⑤ F. Muttacien, Y. Hamamoto, K. Inagaki, and Y. Morikawa, “Dissociative adsorption of CO₂ on flat, stepped, and kinked Cu surfaces”, *J. Chem. Phys.*, **141**, 034702-1-6 (2014). 査読有 doi: <http://dx.doi.org/10.1063/1.4887362>

[学会発表] (計 1 2 件)

- ① Siew San Tan, M. B. Kassim, K. Inagaki, and Y. Morikawa, “The Effect of pH on Optical Intensities of a Ruthenium(II) Phenanthroline-thiourea complex: An Experimental and Theoretical Investigation”, “Symposium on Surface Science & Nanotechnology -25th Anniversary of SSSJ Kansai- (SSSN-Kansai)”, 2017.1.24-25, 京都市国際交流協会
- ② Y. Morikawa, “First-principles Investigations on Atomic Processes at Surfaces and Interfaces Related to Energy and Environmental Problems”, Symposium Nanotechnology 2016, 2016.10.28-2016.10.29, Grand Inna Kuta, Bali, Indonesia, Key Note

Speaker

- ③ Y. Morikawa, “First-principles Simulations on Chemical Reactions at Surfaces and Interfaces Related to Energy and Environmental Problems”, 1st International Conference on Physical Instrumentation and Advanced Materials, 2016.10.27, Surabaya, Indonesia
- ④ Fahdzi Muttaqien, Yuji Hamamoto, Hidetoshi Kizaki, Kouji Inagaki, Y. Morikawa, Formic Acid Decomposition on the Cu(111) Surface: van der Waals Density Functional Study, ECOSS32, 2016.08.28-09.02, Grenoble, France
- ⑤ Y. Morikawa, “First-principles Simulations of Catalytic Reactions in Crystal Growth and Etching Processes at Semiconductor Interfaces”, 12th International Conference of Computational Methods in Sciences and Engineering (ICCMSE 2016), 2016.3.17-20, Athens, Greece
- ⑥ Y. Morikawa, “First-principles Study on Catalytic Reactions in Crystal Growth and Etching Processes at Semiconductor Surfaces”, Symposium & Workshop Nanotechnology 2015, 2015.11, Bandung, Indonesia, Key Note Speech
- ⑦ Y. Morikawa, “Catalytic Reactions in Crystal Growth and Etching Processes at Semiconductor Surfaces: First-principles Molecular Dynamics Study”, First International Symposium of Institute for Catalysis --Global Collaboration in Catalysis Science toward Sustainable Society, 2015.10.13-15, Sapporo, Japan
- ⑧ T. Hirakawa, Y. Uramoto, T. Ikeda, S. Yanagisawa, K. Inagaki, and Y. Morikawa, “Mechanism of Ligand-free Suzuki-Miyaura Cross Coupling in a Water Solvent”, 16th International Conference on Density Functional Theory and its Applications, 2015.8.31-9.4, Debrecen, Hungary
- ⑨ Fahdzi Muttaqien, Yuji Hamamoto, Hidetoshi Kizaki, Kouji Inagaki, Yoshitada Morikawa, “Mechanistic Insight into CO₂ Dissociation on Copper Surfaces”, European Conference on Surface Science (ECOSS) 31, 2015.8.31-9.4, Barcelona, SPAIN
- ⑩ Y. Morikawa, First-principles simulations of interface reactions, The 6th Asian Physics Symposium, 2015.8.19-20, Bandung, Indonesia
- ⑪ Fahdzi Muttaqien, Yuji Hamamoto, Kouji Inagaki, and Yoshitada Morikawa, Dissociative Adsorption of CO₂ on Copper Surfaces, The 1st International Symposium on Interactive Materials Science Cadet Program, PP-22, 2014.11.16-19, Osaka, Japan
- ⑫ T. Hirakawa, Y. Uramoto, A. Takeda, D. Mimura, T. Ikeda, S. Yanagisawa, K. Inagaki

and Y. Morikawa, “First principles simulation for oxidative addition reactions of Suzuki-Miyaura Cross Coupling in aqueous solution with fully atomic solvent model”, The 1st International Symposium on Interactive Materials Science Cadet Program, PP-12, 2014.11.16-19, Osaka, Japan

[図書] (計 件)

[産業財産権]

○出願状況 (計 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 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

森川 良忠 (MORIKAWA Yoshitada)
大阪大学・大学院工学研究科・教授
研究者番号：80358184

(2) 研究分担者

()

研究者番号：

(3) 連携研究者

()

研究者番号：

(4) 研究協力者

()