

## 科学研究費助成事業 研究成果報告書

令和元年6月21日現在

機関番号：14401

研究種目：新学術領域研究（研究領域提案型）

研究期間：2014～2018

課題番号：26105010

研究課題名（和文）第一原理シミュレーションによる活性サイトの構造・機能の解明とデザイン

研究課題名（英文）First-principles Theoretical Elucidation and Design of Active Sites in Functional Materials

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） 62,600,000円

研究成果の概要（和文）：本研究グループでは、第一原理電子状態計算手法を開発・駆使して、実験的には解明が難しいような原子レベルでの活性サイト構造やその構造が持つ機能を調べ、それらの物質の持つ性質を支配する要因を明らかにし、その知見を元により望ましい性質を持つ物質をデザインする指針を与えることを目指してきた。具体的にはSi中の高濃度Asドーパント、グラフェンに担持したPt単原子触媒の構造と燃料電池電極としての反応性、ZnSnAs<sub>2</sub>中にドーブしたMn周りの局所構造と磁性半導体としての機能、SrTiO<sub>3</sub>中にドーブしたRhの局所構造とその光触媒機能、BEDT-TTF系材料におけるX線誘起損傷過程の解明、などで成果があった。

研究成果の学術的意義や社会的意義

本研究による成果で、物質の原子レベルでの局所構造を精度よく、且つ、効率的に求めることができる第一原理電子状態計算プログラムを開発・整備するとともに、それをを用いる事により、これまで未解明であった触媒や半導体、有機材料中での局所構造とその物質の持つ物性や化学的反応性の関連が明らかになり、これらの機能を発現する要因が明らかになり、燃料電池電極触媒やSi半導体、希薄磁性半導体、光触媒、メタノール合成触媒などにより望ましい性質を持つ物質をデザインする際の指針を与えることができた。

研究成果の概要（英文）：In this research project, we have developed first-principles electronic structure calculation program code that can accurately and efficiently calculate local structures of materials at the atomic level, and by using it, we have clarified the relation between local atomic geometries in materials and physical and chemical properties of those materials. Local atomic geometries of materials and the relation to their functions are quite often difficult to elucidate experimentally, and therefore, roles played by our first-principles simulations are very important in this field.

Specifically, we have succeeded in clarifying the atomic structures and electronic and chemical properties of highly doped As in Si semiconductor devices, Pt single-atom catalysts supported on graphene nanoribbon in fuel cell electrodes, Mn doped in ZnSnAs<sub>2</sub> for diluted magnetic semiconductors, Rh doped SrTiO<sub>3</sub> for photocatalysts, X-ray induced damage in BEDT-TTF organic materials.

研究分野：量子シミュレーション

キーワード：DFT 表面科学 半導体 ドーパント 金属 触媒 酸化物

様式 C - 19、F - 19 - 1、Z - 19、CK - 19 (共通)

### 1. 研究開始当初の背景

第一原理電子状態計算手法は、ナノスケールでの構造が与えられれば、それらの構造の持つ安定性や機能を解明することを得意としている。しかしながら、ナノスケールの不規則な「3D 活性サイト」の正確な構造が実験的に与えられることは滅多にない。現実の界面構造は、有限温度や有限圧力の影響を受けて大きく「3D 活性サイト」構造を変え、その機能に重要な影響を及ぼす。重要な例が、自動車排ガス触媒等の不均一触媒である。温度や雰囲気ガスの成分によって構造を大きく変え、構造変化が触媒の反応性や寿命に大きな影響を与える。本研究では、これらの問題に真正面から取り組むため、第一原理電子状態計算と統計力学的手法を組み合わせ、第一原理電子状態計算の精度で有限温度・有限圧力でのナノスケールの「3D 活性サイト」構造を解明し、実験家と共同で実験的に実証し、さらに、試料班や応用班により良い材料を設計する指針を与えることを目指す。

### 2. 研究の目的

申請者らは第一原理電子状態計算手法を用いた物質研究を行ってきており、実験グループとの共同研究も数多く行ってきた。ナノスケールの構造等、実験的な情報だけでは不十分な場合が多いことを痛感してきている。一方、理論的にはモデル化しやすい規則的な構造について研究がなされてきたが、触媒反応の活性点としては表面欠陥等、ナノスケールの不規則な構造の場合が多い。そこで、理論的にこれらの不規則構造について統計力学的手法を用いて求める必要があるとの結論に至った。

本研究計画では、次の3項目について研究を進める。

#### 【課題1】第一原理電子状態計算と統計力学的手法による構造・反応経路探索の確率

高精度な第一原理電子状態計算手法と統計力学的手法とを組み合わせ、複雑な表面や界面での「3D 活性サイト」構造や反応経路を効率的に探索する手法を確立する。

#### 【課題2】触媒等への適用と実証実験

作成した手法を、自動車排ガス触媒、電極触媒界面、グラフェン担持金属クラスター、半導体酸化物界面等に適用し、求めた「3D 活性サイト」構造を実験グループと共同で実証実験する。

#### 【課題3】「3D 活性サイト」構造の持つ機能を解明とデザイン

「3D 活性サイト」の持つ機能を第一原理計算から予測し、さらにそれらを支配する要因を明らかにし、応用班と共同でデバイスへの応用を検討する。

### 3. 研究の方法

各課題を達成するために、以下のような方法をとる。

【課題1】酸化物やグラフェン等に担持されたナノスケールのクラスターや半導体中の格子欠陥、界面構造等の構造と反応過程を効率的に探索するため、第一原理電子状態計算に高精度な van der Waals 汎関数の実装を行い、また、統計力学的手法とを組み合わせることにより、複雑な表面や界面での「3D 活性サイト」構造や反応経路を効率的に探索する手法を開発する。

#### 【課題2】触媒等への適用と実証実験

不均一触媒反応や、半導体エッチング、グラフェン担持金属触媒、半導体不純物等、重要な課題に取り組み、構造と反応過程を理論的に予測することを試みる。試料班、手法班と連携して理論的予測や実証実験を行う。

【課題3】求めた「3D 活性サイト」の構造を元に第一原理電子状態計算により機能解明を行い、より有用な材料をデザインする指針を与える。

### 4. 研究成果

【課題1～3】について、研究成果を紹介する。

#### 【課題1】

(1) ファン・デル・ワールス汎関数の実装

有機物質やグラファイトなどが関与する活性サイト構造を求めるためには、用いる汎関数の精度が重要になってくる。弱い吸着状態をかなり精度よく記述することができる報告されている濱田による van der Waals 密度汎関数法を第一原理電子状態計算プログラム STATE-Senri に組み込みを行った。非局所相関汎関数は

$$E_c^{nl} = \iint d\vec{r}d\vec{r}' \rho(\vec{r})\rho(\vec{r}')\Phi(\vec{r},\vec{r}')$$

と実空間中の二重積分で表されるため、計算量がかなり多くなる。これを Wu, Gigy らの提案したようにカーネル関数をスプライン補間することによりフーリエ空間での一重積分に変換する方法を採用した。これによって精度をほとんど落とさずに計算速度を格段に向上させることが可能となる。

実装したファン・デル・ワールス汎関数を用いて、典型的な物理吸着系について調べた。本研究ではグラフェンに吸着したナフタレン単層膜を考え、第一原理計算による IPS の解析を行った。まず van der Waals 密度汎関数法によりナフタレンの吸着構造を決定したところ、相互作用によりナフタレン分子は約7度傾斜し、実験と一致する結果が得られた。さらにバンド構造の詳細な解析から、グラフェンの IPS に加えてナフタレン分子層にも同様の IPS が出現し、こ

これらの混成により吸着系の IPS が形成されることが分かった。分子層の最低の IPS はグラフェンと同程度の有効質量を持つため混成後も有効質量はほぼ変化せず、HOPG 上で観測された実験結果と定性的に一致する。さらにナフタレンの分子軌道とも混成し、有効質量が増加した IPS も形成されることが分かった。

### (2) Co をドーブした TiO<sub>2</sub> の構造解明とトポロジカルデータ解析

TiO<sub>2</sub> を母相として Co を 5% ドープすることで強磁性を発現した系の構造と電子状態 (磁性発現メカニズム) の解明は、01 福村班や 05 林班と連携しつつ本新学術領域の期間を通して取り組み続けた課題である。その難しさは、蛍光 X 線ホログラフィー法や XAFS 測定が示唆する Co 周囲の局所構造を母相であるルチル型もしくはアナターゼ型の TiO<sub>2</sub> に適切に埋め込んで熱的に安定な全体構造を得ることにある。第一原理計算に条件付きランダム構造探索の手法の導入することで克服できたかと思えたが、ドーパント濃度との整合性や系の不均一性といった大域的かつ熱統計学的な情報も避けられない様相となった。

そこで、先端的な 3D イメージングによる原子配置の同定をトポロジカルデータ解析の手法で支援するという、これも本領域開始当初から模索してきたアプローチを加速した。これは、広視野の TEM 画像に含まれる局所構造の違いを非経験的かつ定量的に抽出し可視化する枠組みとして実装をほぼ終え、Co: TiO<sub>2</sub> への適用に向けて実証が進んでいる。

## 【課題 2】

### (3) グラフェンに担持された Pt 単原子の構造とその触媒活性機構の解明

単原子触媒は、触媒活性を高め、使用される貴金属の量を減らすための有望な方法として注目を集めている。グラフェン上に担持された Pt 原子は、直接メタノール型燃料電池におけるメタノール酸化電極触媒として高い反応性を示すことが示された。しかしながら、その高い触媒活性の起源を理解するための鍵である原子構造はまだ明らかにされていなかった。従来、グラフェン上の Pt クラスターに関する研究が行われてきたが、そのようなモデルでは高い触媒活性は理解できなかった。本新学術領域の郷原グループ(A02 班)では高分解能電子顕微鏡を用いて Pt をグ

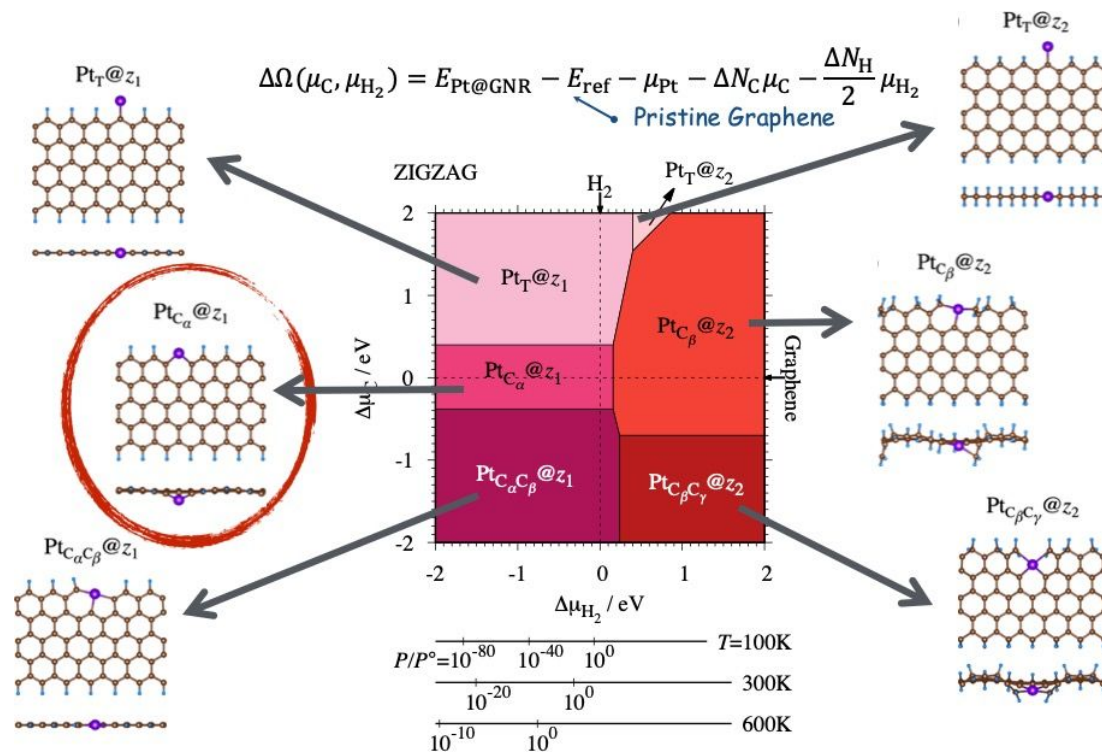


図 1. グラフェン・リボンのジグザグ・エッジに Pt 単原子が結合する場合の、炭素と水素の化学ポテンシャルの関数とした相図。それぞれの局所構造を示す。

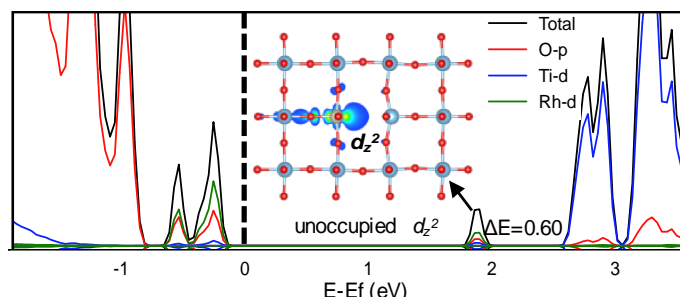
ラフェン上に担持した系の観察を行い、グラフェンエッジに Pt が結合していることを見出した。そこでグラフェンナノリボンの端部を中心に、グラフェンに吸着した白金の構造を調べるための計算研究を行い、その局所構造と触媒活性について解明を行なった。図に示すように Pt 原子がジグザグ・エッジの炭素と置換した構造が、実験条件下ではもっとも現れやすい構造である。この局所構造の持つ化学反応性を調べたところ、直接メタノール燃料電池のアノード電極触媒として CO 耐性が高い要因が明らかになった。

### (4) Rh ドープした SrTiO<sub>3</sub> の電子状態の解明

水を光分解して水素を生成する取り組みは再生可能エネルギー開発の一翼としても期待されて

いるが、その成否は高効率な光触媒電極のデザインにかかっている。そこで、近年、可視光域を利用した水の光分解触媒として有望視されている Rh をドーパした SrTiO<sub>3</sub> (Rh:SrTiO<sub>3</sub>) を対象に、Rh<sup>3+</sup>と Rh<sup>4+</sup>がギャップ中を作る準位について実験と理論の両面から理解を進めた。特に、その触媒活性を向上させる鍵となる光キャリアの長寿命化を担っている伝導帯近傍のギャップ準位(浅いアクセプタ準位)の起源について、Rh と酸素欠陥(VO)との相互作用に注目しつつ、Lippmaa (A01 班) や林 (A02 班) らの実験結果を踏まえて hybrid 型の高精度な密度汎関数を用いた第一原理計算により理論的な解析を行った。

その結果、VO とは共存するが隣接しない Rh (6 配位) は 3 価の状態を取り浅いアクセプタ準位には寄与しない一方、VO と隣接する Rh (5 配位) は 1~3 価の状態を取り、特に 3 価の状態



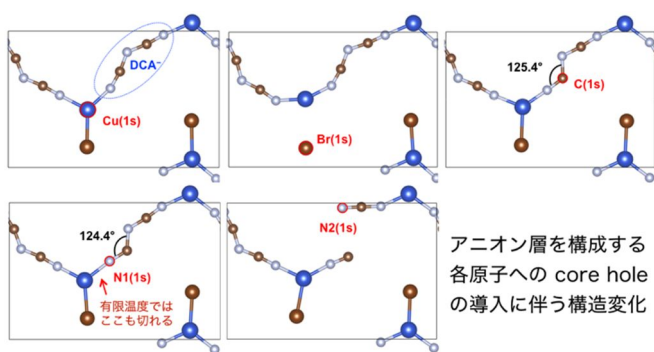
を取った場合に Rh の dz<sub>2</sub> 軌道由来の浅いアクセプタ準位を生成することが分かった(図 2.)。SrTiO<sub>3</sub> 中の VO は単独でも浅いアクセプタ準位を生成することは以前から指摘されていたが、ドーパされた Rh が一定の濃度を超えると Rh-VO 間の相互作用に由来する上記のメカニズムが支配的になることを明らかにできた。

図 2. SrTiO<sub>3</sub> 中の Rh 局所構造と電子状態

### (5) BEDT-TTF 系材料における「X 線照射損傷の活性サイト」の解明

X 線の照射による試料の損傷は、特に有機物において避けられない問題であるが、「どこがどのように壊れやすいのか」を解析・予測するための計算機シミュレーションの活用はまだ進んでいなかった。そこで、十分に局在した内殻励起状態 (core hole) を持つ原子番号 Z の原子は原子番号が Z+1 になったように振る舞うとする「等価内殻モデル (ECM)」に着目し、これが内殻準位から電子を 1 個取り除いた擬ポテンシャルによる core hole の表現と相性の良いことを利用して、第一原理計算の枠組みで簡便に照射損傷を解析・予測できることを実験グループとの共同研究により実証した。対象としては、損傷の蓄積が緩やかであり、電気伝導度・電荷移動量・振動スペクトルの実験データの経時変化を参照できる BEDT-TTF 系におけるアニオン層 (Cu[N(CN)<sub>2</sub>]Br) を選定した。

得られた結果は、X 線との相互作用が大きな Cu や Br は損傷に直接は関与せず、C や N といった軽元素への core hole の導入が決定的な役割を果たすという興味深いものであった(図 3.)。これを踏まえて軟 X 線光源により N の内殻だけを励起する実験 (05 林班と 06 木下班の協力を得て



共同研究者である東北大・金研の佐々木孝彦教授が実施)を行ったところ、実際に照射損傷の進行が確認された。また、結合の切断が不可逆的な損傷に至るには、平行して隣接する 2 本の C-N 結合が同時に切断されてつなぎ替えを起こす必要があるが、タンパク質などの 3 次元的な有機物質では、ある切断が修復される前に近く別の部位が切断されて結合のつなぎ替えが起きる確率が高くなり、より損傷を受けやすいであろうことが示唆された。

図 3. BEDT-TTF 系材料中の X 線損傷過程

### 【課題 3】

#### (5) Mn ドープ ZnSnAs<sub>2</sub> の磁性とその Mn 配置に関する距離依存性

半導体スピントロニクス実現のため室温強磁性を持つ希薄磁性半導体の作製が精力的に行われている。今まで (Ga, Mn)As のような III-V 族強磁性希薄磁性半導体がスピントロニクス材料として理論的にも実験的にもよく調べられてきた。最近、ZnSnAs<sub>2</sub>:Mn における室温強磁性が報告され、II-IV-V<sub>2</sub> 族に Mn がドーパされた系について再調査が行われている。本研究ではまず Zn(Sn, TM)As<sub>2</sub> 及び (Zn, TM)SnAs<sub>2</sub> (TM = V, Cr, Mn, Fe, Co, Ni) における磁性を調べるため、それらの電子状態を KKR-CPA-LSDA 法による第一原理計算で調査した。また、平均場近似によりそれらのキュリー温度を見積もり、強磁性発現メカニズムについても調査した。その結果、Zn(Sn, V)As<sub>2</sub>、Zn(Sn, Cr)As<sub>2</sub>、Zn(Sn, Mn)As<sub>2</sub>、(Zn, V)SnAs<sub>2</sub> 及び (Zn, Cr)SnAs<sub>2</sub> においてハーフメタリックで高スピン状態の強磁性状態となり高いキュリー温度を示すことがわかった。特に Zn(Sn, Mn)As<sub>2</sub> において最も高いキュリー温度を示した(図 4, 5)。これは Sn サイトに選択的に Mn を、あるいは Zn サイトに選択的に Cr、もしくは V を添加出来れば、高いキュリー温度を実

現する可能性を示唆している。

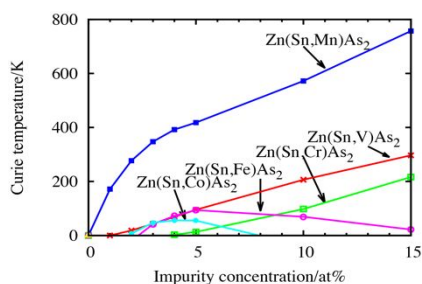


図 4. LDA で計算した  $Zn(Sn,TM)As_2$  のキュリー温度

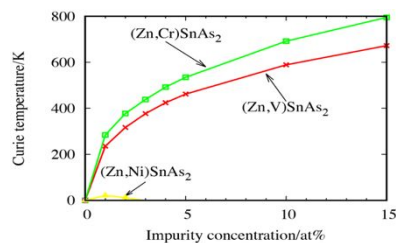


図 5. LDA で求めた  $(Zn,TM)SnAs_2$  のキュリー温度

#### (6) 振動励起による $CO_2$ 分子の水素化反応促進

$CO_2$  から蟻酸アニオンであるホルメート ( $HCOO$ ) への水素化は、Cu-Zn 系触媒により  $CO_2$  と  $H_2$  からメタノールを合成する触媒反応において最も重要な素過程の一つである。これまで、反応速度論的な考察によって、ホルメート合成は Eley-Rideal (ER) 型機構で起こることが示唆されていた。ER 型反応機構では、触媒表面に衝突した  $CO_2$  が直接吸着水素と相互作用して反応が進むため、入射する  $CO_2$  の並進、回転、および振動のエネルギーを制御することによってホルメート合成を促進できる可能性がある。高精度な van der Waals 汎関数による第一原理分子動力学法による解析の結果、ホルメート分解によって脱離する  $CO_2$  の並進エネルギーは約 0.15 eV であるのに対し、 $O-C-O$  の変角振動モードは約 0.26 eV と大きな値を示すことが明らかとなった。これは、 $CO_2$  の  $O-C-O$  変角振動モードを選択的に励起することによりホルメート合成反応が格段に促進されることが理論的に予測される。これによってより効率的なメタノール合成を実現する触媒反応過程の設計につながると期待出来る。

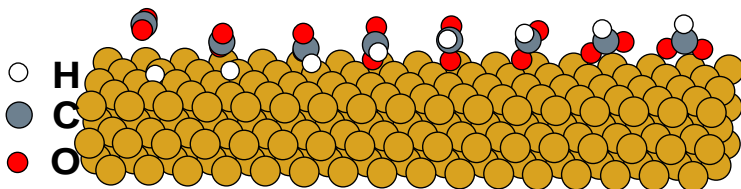


図 6.  $CO_2$  の水素化反応過程

### 5. 主な発表論文等

[雑誌論文] (計 58 件) 全て査読有

J. Quan, F. Muttaqien, T. Kondo, T. Kozarashi, T. Mogi, T. Imabayashi, Y. Hamamoto, K. Inagaki, I. Hamada, Y. Morikawa, J. Nakamura, “Vibration-driven reaction of  $CO_2$  on Cu surfaces via Eley-Rideal-type mechanism”, Nature Chemistry, in press.

S. A. Wella, Y. Hamamoto, Suprijadi, Y. Morikawa, and I. Hamada, “Platinum Single-atom Adsorption on Graphene: A Density Functional Theory Study”, Nanoscale Adv., **1**, 1165-11174 (2019).

H. Kizaki, and Y. Morikawa, “First-principles Study of  $ZnSnAs_2$ -Based Dilute Magnetic Semiconductors”, Jpn. J. Appl. Phys. **57**, 020306-1-4 (2018).

S. A. Wella, H. Sawada, N. Kawaguchi, F. Muttaqien, K. Inagaki, I. Hamada, Y. Morikawa, and Y. Hamamoto, “Hybrid Image Potential States in Molecular Overlayers on Graphene”, Phys. Rev. Materials, **1**, 061001-1-5 (2017).

F. Muttaqien, H. Oshima, Y. Hamamoto, K. Inagaki, I. Hamada, and Y. Morikawa, “Desorption Dynamics of  $CO_2$  from Formate Decomposition on Cu(111)”, Chem. Comm., **53**, 9222-9225 (2017).

T. Hirakawa, Y. Uramoto, S. Yanagisawa, T. Ikeda, K. Inagaki, and Y. Morikawa, “First-Principles Molecular Dynamics Analysis of Ligand-Free SuzukiMiyaura Cross-Coupling in Water: Transmetalation and Reductive Elimination”, J. Phys. Chem. C., **121**, 19904-19914 (2017).

L. J. Kang, K. Akagi, K. Hayashi and T. Sasaki, “First-principles investigation of local structure deformation induced by x-ray irradiation in kappa-(BEDT-TTF)(2)Cu N(CN)(2) Br”, Phys. Rev. B **95**, 7 (2017).

S. Jung, F. F. Canova and K. Akagi, “Characteristics of Lithium Ions and Superoxide Anions in EMI-TFSI and Dimethyl Sulfoxide”, J. Phys. Chem. A **120**, 364-371 (2016).

K. Akagi and J. Yoshinobu, “The chemistry of simple alkene molecules on Si(100)c(4 x 2): The mechanism of cycloaddition and their selectivities”, Surf. Sci. **652**, 304-311 (2016)

Y. Hamamoto, I. Hamada, K. Inagaki, and Y. Morikawa, “Self-consistent van der Waals density functional study of benzene adsorption on Si(100)”, Phys. Rev. B, 93, 245440-1-9 (2016).

他、計 58 件

〔学会発表〕(計 24 件(招待・依頼講演のみ))

Yoshitada Morikawa, “First-principles theoretical study of catalytic reactions at surfaces and interfaces”, THE 21ST ASIAN WORKSHOP ON FIRST-PRINCIPLES ELECTRONIC STRUCTURE CALCULATIONS, Daejeon, Korea, 2018.10.29-31

Yoshitada Morikawa, “First-principles Theoretical Study of Catalytic Reactions for Energy and Environmental Problems”, the 2018 International Conference on Environment (ICENV 2018), Park Royal Hotel in Batu Ferringhi Penang, 2018.12.11-12

他、計 24 件

〔図書〕(計 3 件)

森川良忠、鷹野優, 「第一原理電子状態計算法と分子動力学」, 機能構造科学入門, p83-109 (丸善出版 2016).

大阪大学グローバル COE プログラム 高機能化原子制御製造プロセス教育研究拠点/精密工学会超精密加工専門委員会 編, 「超精密加工と表面科学 原子レベルの生産技術」, 森川良忠, 鷹野優, 他, 「第 1 部 第 1 章 表面ナノデザイン 1. コンピューターによるマテリアルデザイン, 2. 密度汎関数理論による第一原理シミュレーション」, 「第 1 部 第 3 章 表面反応過程シミュレーション 1. 表面構造・反応シミュレーション」(大阪大学出版会, 2014)

H. Daimon and Y.C. Sasaki, (Eds), “3D Local Structure and Functionality Design of Materials”, Chap. 5, Y. Morikawa and Y. Takano, “First-Principles Electronic Structure Calculation and Molecular Dynamics Simulation”, (p.105-135), (2019, World Scientific, Singapore, and Maruzen Publishing Co., Ltd., Tokyo, Japan).

〔産業財産権〕

出願状況(計 0 件)

取得状況(計 0 件)

〔その他〕

ホームページ等

<http://www-cp.prec.eng.osaka-u.ac.jp/#showalumnia>

## 6. 研究組織

### (1) 研究分担者

研究分担者氏名: 赤木 和人

ローマ字氏名: AKAGI Kazuto

所属研究機関名: 東北大学

部局名: 材料科学高等研究所

職名: 准教授

研究者番号(8桁): 50313119

### (2) 研究協力者

研究協力者氏名: 稲垣 耕司

ローマ字氏名: INAGAKI Kouji

研究協力者氏名: 小野 倫也

ローマ字氏名: ONO Tomoya

研究協力者氏名: 木崎 栄年

ローマ字氏名: KIZAKI Hidetoshi

研究協力者氏名: 濱本 雄治

ローマ字氏名: HAMAMOTO Yuji

研究協力者氏名: 宮崎 剛

ローマ字氏名: MIYAZAKI Tsuyoshi

科研費による研究は、研究者の自覚と責任において実施するものです。そのため、研究の実施や研究成果の公表等については、国の要請等に基づくものではなく、その研究成果に関する見解や責任は、研究者個人に帰属されます。