

令和元年5月28日現在

機関番号：17401

研究種目：基盤研究(C) (一般)

研究期間：2016～2018

課題番号：16K05478

研究課題名(和文)大規模第一原理シミュレーションによるナノ構造体における非断熱・非平衡現象の解明

研究課題名(英文) Large-scale first-principles simulations of non-adiabatic and non-equilibrium phenomena in nano-structured materials

研究代表者

下條 冬樹 (Shimojo, Fuyuki)

熊本大学・大学院先端科学研究部(理)・教授

研究者番号：60253027

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 3,500,000円

研究成果の概要(和文)：非断熱・非平衡第一原理分子動力学計算を行い、種々の物質内での励起子ダイナミクスを調べ、ナノ組織化した触媒や電極におけるイオンと電子の絡む複雑な反応過程を解明した。具体的には、層状構造を有する硫化モリブデン、ナノシート状の酸化チタン等の物質内で励起された励起子状態の時間発展を求め、励起密度と構造変化の関係や欠陥構造と励起子寿命の関係を明らかにした。また、酸化モリブデンとイオン分子の反応過程、酸化鉄クラスターからのリチウムイオンの放出過程等を解析することにより、金属硫化物の生成機構やリチウムイオン電池電極での放電反応機構を調べ、実験事実を合理的に説明した。

研究成果の学術的意義や社会的意義

本研究では、ナノメートルスケールでイオンや電子が起こす反応過程を第一原理的に調べ種々の成果を得た。これらの知見は、リチウムイオン電池電極における化学反応過程の最適化や有機太陽電池におけるエネルギー輸送過程の効率化等を考える上で有用であり、環境負荷が小さく再生可能な新エネルギーを有効利用した持続可能な次世代エネルギー社会の構築へ繋がるものである。

研究成果の概要(英文)：We have investigated the chemical reaction processes involving ions and electrons in nano-structured materials under electronic excitation by non-adiabatic and non-equilibrium first-principles molecular-dynamics simulations. The relation between the atomic structure and the excitation density in molybdenum di-sulphide is clarified. The life time of excitons in titanium di-oxide nanosheets is studied in relation to oxygen defects. By investigating the chemical reaction between molybdenum tri-oxide and sulphur molecules, the production process of molybdenum di-sulphide is discussed. Also, the mechanism of discharge reaction at the electrode of lithium-ion battery is examined based on the simulations of the desorption process of lithium ions from iron oxide clusters.

研究分野：物性物理学

キーワード：構造不規則系 非断熱過程 ナノ組織化 第一原理計算 計算物理 シミュレーション

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

### 1. 研究開始当初の背景

環境負荷が小さく再生可能な新エネルギーとしての水素および太陽エネルギーを有効利用して、持続可能な次世代エネルギー社会の実現を加速させるためには、効率的な水素生成法や高効率なエネルギー伝達システムの確立が急務である。この目的のために、ナノ組織化した触媒や電極におけるイオンと電子の絡む複雑な反応過程を理解することが不可欠である。そのような情報を実験的に得ることは難しく、そのためにはナノメートルスケールでイオンや電子が起こす反応過程、つまり、非断熱・非平衡ダイナミクスを第一原理的に再現する理論手法を用いる必要がある。しかし、密度汎関数法に基づく通常の第一原理電子状態計算では、電子の基底状態を精度良く再現することはできても、励起状態の絡む非平衡過程の研究には適さない。この目的のためには時間依存密度汎関数を用いる必要があるが、分子系への応用計算は行われていたものの応用上重要な物質に対する大規模計算への適用は手法上難しい状況にあった。そこで、本研究課題では、3年間で、大規模電子状態計算法と線形応答時間依存密度汎関数法による励起状態計算を組み合わせた理論手法を確立し、種々の物質中での非断熱・非平衡現象を解明することとした。

### 2. 研究の目的

励起状態とイオン構造の時間発展を求めることにより、(1) 層状構造を有する硫化モリブデンにおける励起密度と構造変化の関係、(2) ナノシート状の酸化チタンにおける欠陥構造と励起子寿命の関係、(3) 酸化モリブデンとイオウ分子の反応による金属硫化物の生成機構、(4) 酸化鉄クラスターからのリチウムイオンの放出機構等を明らかにする。

### 3. 研究の方法

大規模系の非断熱・非平衡過程を調べるために、線形応答時間依存密度汎関数法で電子の励起状態を扱い、Fewest-Switches Surface-Hopping 法により非断熱なダイナミクス過程を追跡する分子動力学法を用いる。この非断熱第一原理分子動力学法は、時間に依存した密度汎関数法により計算される遷移確率に基づいて、確率的に電子遷移を起こしながら第一原理分子動力学シミュレーションを行う手法であり、電子状態の遷移を考慮して分子動力学法に非断熱過程を取り入れることが可能になる。

### 4. 研究成果

#### (1) 層状構造を有する硫化モリブデンにおける励起密度と構造変化の関係 (雑誌論文)

層状構造を有する金属硫化物に対する実験を行う研究グループから、硫化モリブデンをレーザー励起すると層間距離が一旦減少した後で体積膨張することが報告された。二層からなる層状硫化モリブデンに対して非断熱第一原理分子動力学計算を行い、励起密度と層間距離の時間依存性の関係を調べたところ、励起密度が小さいときは層間距離がすぐに広がるのに対し、励起密度が大きくなると層間距離は一旦減少し(図1)その後広がることが分かった。これは、層状硫化モリブデンの価電子帯トップの状態は層間で反結合的な相互作用に寄与するのにに対し、伝導帯ボトムの状態は非結合性であるため、電子励起をすることにより反結合的な相互作用が弱くなり、結果として層間に引力的な相互作用が働くためである。この知見は、レーザー照射実験の結果に解釈を与えるものである。

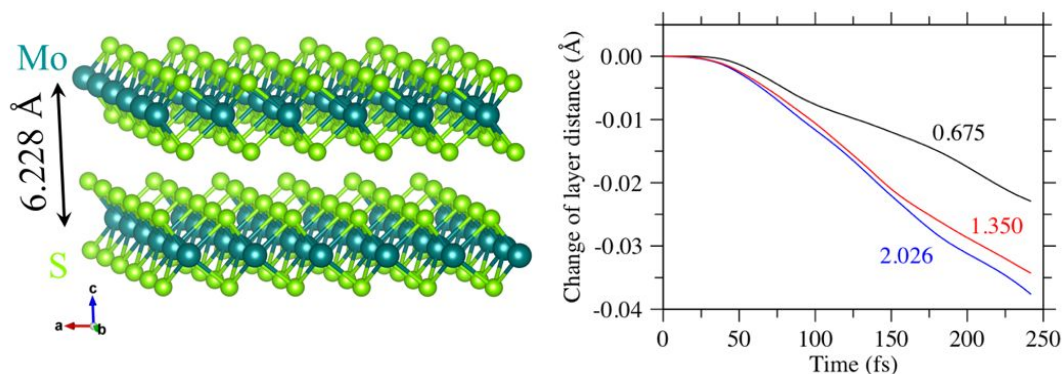


図 1. 二層からなる層状硫化モリブデン (左図)、層間距離の時間変化 (右図)。右図中の数字は電子励起密度 ( $\times 10^{21} \text{ cm}^{-3}$ ) を表す。電子励起密度の増加に伴い層間距離はより早く減少する。

#### (2) ナノシート状の酸化チタンにおける欠陥構造と励起子寿命の関係 (雑誌論文)

酸化チタンは紫外光照射に伴い、有害物質分解能や超親水性といった有用性の高い性質を発現することから、優秀な光触媒材料として盛んに研究が行われてきた。特に、ナノシート状の

酸化チタンは反応性向上の観点から最近注目されている。酸化チタンナノシート内で光励起された励起子に対する非断熱第一原理分子動力学計算を行い、励起子の再結合時間等に対する酸素欠陥の影響を調べた。酸素欠陥が励起子の再結合サイトになると予想していたところ、欠陥近傍では電荷分離が促進され励起子の寿命がむしろ長くなるという新奇な注目すべき結果を得た。つまり、欠陥を導入すると再結合までの時間が長くなり、光触媒性能が向上することを示している。波動関数の空間分布を解析することにより、欠陥により正孔と励起電子が空間的に分離されるため寿命が長くなることが分かった（図2）。

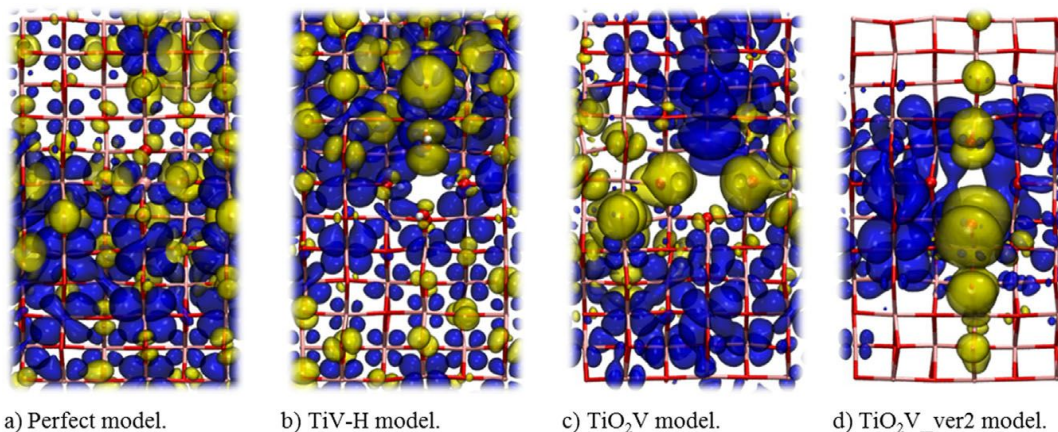


図2. ホール（黄色）と電子（青色）の波動関数の空間分布。a)は欠陥の無いモデル。b)～d)は欠陥を導入したモデル。欠陥があるモデルの方が、波動関数の空間分布は局在し、ホールと電子は空間的に分離されている。

(3) 酸化モリブデンとイオウ分子の反応による金属硫化物の生成機構（雑誌論文）

太陽電池電極等の材料として用いられる金属硫化物の生成機構を考えるために酸化モリブデンとイオウ分子の反応過程の第一原理分子動力学計算を行い、反応の自由エネルギーを見積もった。構造欠陥が反応性に与える影響を調べるため、欠陥のない表面と、酸素原子をひとつ取り除いて酸素空孔を作った表面の2通りの系について計算を行った。その結果、表面に酸素欠陥が存在した場合、ダイマーは表面上で安定構造を構成するのに対し、八員環分子は安定構造を持たず酸化物表面と反応しないことが明らかになった（図3）。酸化物とイオウの気相分子の反応から金属硫化物を効率良く生成するために有益な知見である。

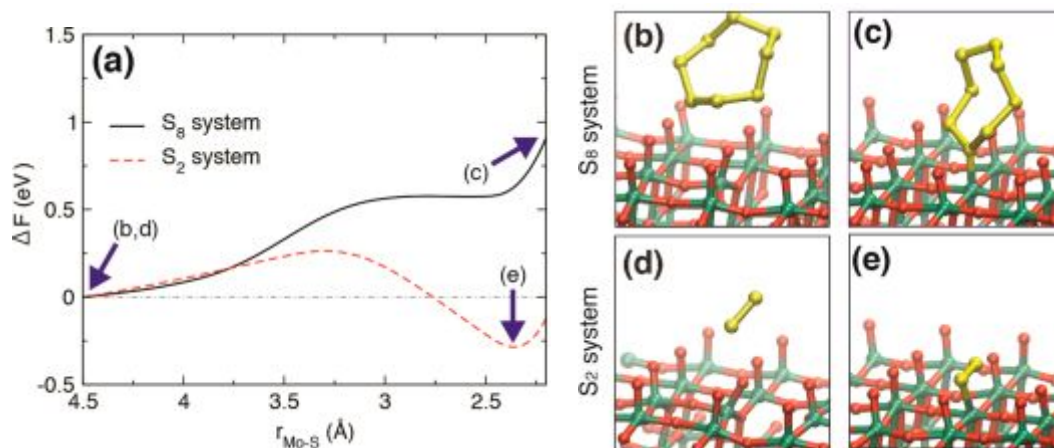


図3. (a) 酸素欠陥がある酸化モリブデン表面における自由エネルギーのMo-S間距離依存性。(b, c) 酸化モリブデン表面上の八員環分子のスナップショット。(d, e) ダイマーのスナップショット。八員環分子は表面上で自由エネルギーの極小がなく安定構造を持たない（黒実線）のに対し、ダイマーは極小があり安定構造を構成する（赤点線）。

(4) 酸化鉄クラスターからのリチウムイオンの放出機構（雑誌論文）

酸化鉄をリチウムイオン電池の負極材として用いた場合、シリコンを混合させると電極が安定化し充電放電サイクルによる劣化が抑えられるという実験的報告がある。電極におけるリチウムイオンの放電反応を調べるために、リチウムイオンを吸着させた酸化鉄クラスターに対する第一原理分子動力学計算を行った。過剰な電子を系に追加することでリチウムイオンの吸着

状態を実現し、電子を取り除くことで放電過程を観察した。純粋な酸化鉄に比べて、シリコンがドーピングされているとリチウムイオン放出に要する時間が長くなることが分かった(図4)。これは、安定なシリコン-酸素結合が形成されることによりクラスターの形状変化が起こり難くなっているためであり、実験事実を説明する合理的な結果である。

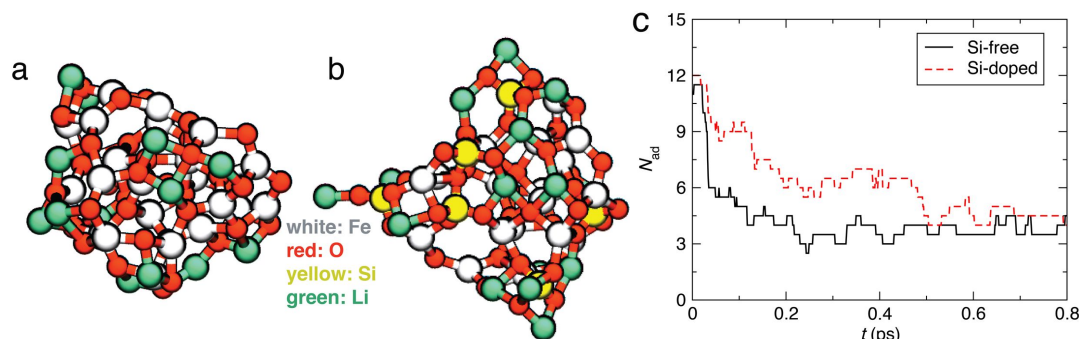


図 4. a. シリコンがドーピングされていない酸化鉄クラスター。b. シリコンがドーピングされた酸化鉄クラスター。白球、赤球、黄球、緑球は、それぞれ、鉄、酸素、シリコン、リチウムの位置を表す。c. 酸化鉄クラスターに吸着しているリチウムイオンの数の時間変化。シリコンがドーピングされている場合(赤線)は、ドーピングされていない場合(黒線)より、リチウムイオンの放出に長い時間を要することが分かる。

#### (5) その他

スティショバイトの引張応力誘起アモルファス化機構(雑誌論文) シリカガラスの永久高密度化機構(雑誌論文) 分子性固体に対する誘電応答(雑誌論文)を解明するための研究等も行い、成果を国際学会等で発表し、学術論文として公表した。

#### 5. 主な発表論文等

[雑誌論文](計 14 件)

- S. Fukushima, S. Tiwari, H. Kumazoe, R. K. Kalia, A. Nakano, F. Shimojo, and P. Vashishta, Effects of chemical defects on anisotropic dielectric response of polyethylene, *AIP Advances* 9, 045022 (5 pp.) (2019) [査読有] DOI: 10.1063/1.5093566
- M. Misawa, H. Hashimoto, R. K. Kalia, S. Matsumoto, A. Nakano, F. Shimojo, J. Takada, S. Tiwari, K. Tsuruta, and P. Vashishta, Rapid and reversible lithiation of doped biogenous iron oxide nanoparticles, *Scientific Reports* 9, 1828 (8 pp.) (2019) [査読有] DOI: 10.1038/s41598-019-38540-8
- K. Shimamura, F. Shimojo, A. Nakano, and S. Tanaka, *Ab Initio* Molecular Dynamics Study of Prebiotic Production Processes of Organic Compounds at Meteorite Impacts on Ocean, *Journal of Computational Chemistry* 40, 349-359 (2019) [査読有] DOI: 10.1002/jcc.25606
- C. Sheng, S. Hong, A. Krishnamoorthy, R. K. Kalia, A. Nakano, F. Shimojo, and P. Vashishta, Role of H transfer in the Gas-Phase Sulfidation Process of MoO<sub>3</sub>: A Quantum Molecular Dynamics Study, *The Journal of Physical Chemistry Letters* 9, 6517-6523 (2018) [査読有] DOI: 10.1021/acs.jpcclett.8b0215
- A. Koura and F. Shimojo, Static structure of liquid GeSe under pressure: *ab initio* molecular dynamics simulations, *Physica Status Solidi B* 255, 1800103 (7 pp.) (2018) [査読有] DOI: 10.1002/pssb.201800103
- L. Bassman, A. Krishnamoorthy, H. Kumazoe, M. Misawa, F. Shimojo, R. K. Kalia, A. Nakano, and P. Vashishta, Electronic Origin of Optically-Induced Sub-Picosecond Lattice Dynamics in MoSe<sub>2</sub> Monolayer, *Nano Letters* 18, 4653-4658 (2018) [査読有] DOI: 10.1021/acs.nanolett.8b00474
- H. Kumazoe, A. Krishnamoorthy, L. Bassman, R. K. Kalia, A. Nakano, F. Shimojo, and P. Vashishta, Photo-induced lattice contraction in layered materials, *Journal of Physics: Condensed Matter* 30, 32LT02 (6 pp.) (2018) [査読有] DOI: 10.1088/1361-648X/aad022
- Y. Uchida, M. Hara, A. Funatsu, and F. Shimojo, Electronic Structure of Titania Nanosheets with Vacancies Based on Nonadiabatic Quantum Molecular Dynamics Simulations, *Physica Status Solidi B*, 255, 1700689 (7 pp.) (2018) [査読有] DOI: 10.1002/pssb.201700689
- A. Krishnamoorthy, L. Bassman, R. K. Kalia, A. Nakano, F. Shimojo, and P. Vashishta,

Semiconductor-metal structural phase transformation in MoTe<sub>2</sub> monolayers by electronic excitation, *Nanoscale* 10, 2742-2747 (2018) [査読有]

DOI: 10.1039/C7NR07890K

M. Misawa, S. Tiwari, S. Hong, A. Krishnamoorthy, F. Shimojo, R. K. Kalia, A. Nakano, and P. Vashishta, Reactivity of Sulfur Molecules on MoO<sub>3</sub> (010) Surface, *The Journal of Physical Chemistry Letters* 8, 6206-6210 (2017) [査読有]

DOI: 10.1021/acs.jpcllett.7b03011

E. Ryuo, D. Wakabayashi, A. Koura, and F. Shimojo, *Ab initio* simulation of permanent densification in silica glass, *Physical Review B* 96, 054206 (5 pp.) (2017) [査読有] DOI: 10.1103/PhysRevB.96.054206

M. Misawa, E. Ryuo, K. Yoshida R. K. Kalia, A. Nakano, N. Nishiyama, F. Shimojo, P. Vashishta, and F. Wakai, Picosecond amorphization of SiO<sub>2</sub> stishovite under tension, *Science Advances* 3, e1602339 (7 pp.) (2017) [査読有] DOI: 10.1126/sciadv.1602339

K. Shimamura, T. Hakamata, F. Shimojo, R. K. Kalia, A. Nakano, and P. Vashishta, Rotation mechanism of methylammonium molecules in organometal halide perovskite in cubic phase: an *ab initio* molecular dynamics study, *Journal of Chemical Physics* 145, 224503 (9 pp.) (2016) [査読有] DOI: 10.1063/1.4971791

Y. Li, R. K. Kalia, M. Misawa, A. Nakano, K. Shimamura, F. Shimojo and P. Vashishta, Anisotropic mechanoresponse of energetic crystallites: a quantum molecular dynamics study of nano-collision, *Nanoscale* 8, 9714-9720 (2016) [査読有]

DOI: 10.1039/c5nr08769d

[学会発表](計 18 件)

熊添博之, 福島省吾, S. Tiwari, R. K. Kalia, A. Nakano, 下條冬樹, P. Vashishta, 非断熱第一原理分子動力学法によるポリエチレン中の光キャリアダイナミクス, 日本物理学会第 74 回年次大会(2019 年 3 月 14-17 日、九州大学(伊都キャンパス) 福岡市)

H. Kumazoe, A. Krishnamoorthy, L. Bassman, R. K. Kalia, A. Nakano, F. Shimojo, and P. Vashishta, Photo-induced lattice contraction in transition metal dichalcogenides, 14th International Conference on Atomically Controlled Surfaces, Interfaces and Nanostructures (ACSIN-14) in conjunction with 26th International Colloquium on Scanning Probe Microscopy (ICSPM26) (October 21-25, 2018, Sendai International Center, Sendai, Japan)

熊添博之, A. Krishnamoorthy, L. Bassman, R. K. Kalia, A. Nakano, 下條冬樹, P. Vashishta, 非断熱第一原理分子動力学法による遷移金属ダイカルコゲナイドの光誘起ダイナミクス, 日本物理学会 2018 年秋季大会(2018 年 9 月 14-17 日、同志社大学、京田辺市)

福島省吾, 熊添博之, 三澤賢明, S. Tiwari, 下條冬樹, R. K. Kalia, A. Nakano, P. Vashishta, 高分子の絶縁破壊現象の第一原理シミュレーション, 日本物理学会第 73 回年次大会(2018 年 3 月 22-25 日、東京理科大学(野田キャンパス) 野田市)

H. Kumazoe, A. Krishnamoorthy, L. Bassman, F. Shimojo, R. K. Kalia, A. Nakano, and P. Vashishta, Polymorphism in two-dimensional tellurium crystals, American Physical Society (APS) March Meeting 2018 (March 5-9, 2018, Los Angeles Convention Center (LACC), Los Angeles, California, U.S.A)

M. Misawa, S. Tiwari, R. K. Kalia, A. Nakano, F. Shimojo, K. Tsuruta, and P. Vashishta, First-principles study on the lithiation/delithiation reactions of Si-doped iron oxide nanoparticles, American Physical Society (APS) March Meeting 2018 (March 5-9, 2018, Los Angeles Convention Center (LACC), Los Angeles, California, U.S.A)

S. Tiwari, H. Kumazoe, L. Bassman, A. Krishnamoorthy, F. Shimojo, R. K. Kalia, A. Nakano, and P. Vashishta, Substrate effect on excitation dynamics of 2D materials, American Physical Society (APS) March Meeting 2018 (March 5-9, 2018, Los Angeles Convention Center (LACC), Los Angeles, California, U.S.A)

内田祐一, 原正大, 船津麻美, 下條冬樹, 第一原理計算に基づくチタニアナノシートの欠陥構造と電子状態, 第 28 回光物性研究会(2017 年 12 月 8-9 日、京都大学、宇治市)

A. Krishnamoorthy, L. Bassman, R. K. Kalia, A. Nakano, F. Shimojo, P. Vashishta, Kinetics and Atomic Mechanisms of Structural Phase Transformations in Photoexcited Monolayer TMDCs, The 2017 MRS Fall Meeting and Exhibit (November 26-December 1, 2017, Boston, Massachusetts, U.S.A.)

L. Bassman, A. Krishnamoorthy, A. Nakano, R. K. Kalia, H. Kumazoe, M. Misawa, F. Shimojo, P. Vashishta, Picosecond Electronic and Structural Dynamics in Photo-excited Monolayer MoSe<sub>2</sub>, The 2017 MRS Fall Meeting and Exhibit (November 26-December 1, 2017, Boston, Massachusetts, U.S.A.)

H. Kumazoe, A. Krishnamoorthy, L. Bassman, F. Shimojo, R. K. Kalia, A. Nakano, and P. Vashishta, Photo-induced Contraction of Layered Materials, The 2017 MRS Fall Meeting and Exhibit (November 26-December 1, 2017, Boston, Massachusetts, U.S.A.)

M. Misawa, F. Shimojo, R. K. Kalia, A. Nakano, and P. Vashishta, Reactivity and electronic properties of  $\text{-MoO}_3$  (010) surface with a  $\text{S}_2$  molecule, The 8th International Symposium on Surface Science (ISSS-8) (October 22-26, 2017, Tsukuba International Congress Center, Tsukuba, Japan)

Y. Uchida, M. Hara, A. Funatsu, and F. Shimojo, Electronic structure of titania nanosheets with vacancies based on first-principle calculations, The 8th International Symposium on Surface Science (ISSS-8) (October 22-26, 2017, Tsukuba International Congress Center, Tsukuba, Japan)

内田祐一, 原正大, 船津麻美, 下條冬樹, 第一原理計算に基づくチタニアナノシートの欠陥構造と電子状態, 日本物理学会 2017 年秋季大会(2017 年 9 月 21-24 日、岩手大学(上田キャンパス) 盛岡市)

熊添博之, 下條冬樹, R. K. Kalia, A. Nakano, P. Vashishta, 遷移金属ダイカルコゲナイドにおける光誘起ダイナミクスに関する第一原理研究, 日本物理学会第 72 回年次大会(2017 年 3 月 17-20 日、大阪大学(豊中キャンパス) 豊中市)

内田祐一, 原正大, 船津麻美, 下條冬樹, 第一原理計算によるチタニアナノシート表面における酸素欠陥の生成過程, 日本物理学会第 72 回年次大会(2017 年 3 月 17-20 日、大阪大学(豊中キャンパス) 豊中市)

熊添博之, Manaschai Kunaseth, 下條冬樹, 第一原理分子動力学法に基づく有機分子修飾  $\text{TiO}_2$  における色素増感機構の解明 II, 日本物理学会 2016 年秋季大会(2016 年 9 月 13-16 日、金沢大学(角間キャンパス) 金沢市)

F. Shimojo, *Ab initio* molecular-dynamics study of structural and dynamic properties of disordered materials, The 16th International Conference on Liquid and Amorphous Metals (LAM-16) (September 04-09, 2016, Town Hall Bad Godesberg, Bonn-Bad Godesberg, Germany) [招待講演]

[その他]

ホームページ等

<http://crocus.sci.kumamoto-u.ac.jp/physics/mdlab/index.html>

## 6. 研究組織

### (1) 研究分担者

研究分担者氏名：高良 明英

ローマ字氏名：KOURA, Akihide

所属研究機関名：熊本大学

部局名：事務局

職名：教室系技術職員

研究者番号(8桁)：70537092

### (2) 研究協力者

研究協力者氏名：三澤 賢明

ローマ字氏名：MISAWA, Masaaki

研究協力者氏名：熊添 博之

ローマ字氏名：KUMAZOE, Hiroyuki

研究協力者氏名：内田 祐一

ローマ字氏名：UCHIDA, Yuichi

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。