

平成 21 年 5 月 29 日現在

研究種目：特定領域研究

研究期間：2005 年度～2008 年度

課題番号：17064011

研究課題名（和文） 磁性制御による動的量子反応デザイン手法の開発・公開

研究課題名（英文）

Development and applications of dynamic quantum reaction design methods by magnetic control

研究代表者

笠井 秀明（KASAI HIDEAKI）

大阪大学大学院工学研究科・教授

研究者番号：00177354

研究成果の概要：

第一原理計算を用いた物性研究は、ある種の物質については、実験をする前にその物の性質（物性）を予見することが可能となってきた。その次に目指すものは、望む性質をもつ物質のデザインである。物の性質を変化させるにはその物質の電子状態を改変しなければならない。本研究はそのデザイン自由度として磁性状態を利用しようとするものである。磁性を制御するための人工ナノ構造のデザイン、およびデザインした人工ナノ構造により新たに付与される化学反応における量子ダイナミクスの効果についての研究をおこなった。

交付額

（金額単位：円）

	直接経費	間接経費	合計
2005 年度	8,600,000	0	8,600,000
2006 年度	11,500,000	0	11,500,000
2007 年度	11,500,000	0	11,500,000
2008 年度	7,300,000	0	7,300,000
年度			
総計	38,900,000	0	38,900,000

研究分野：理論物性学、計算機マテリアルデザイン

科研費の分科・細目：応用物理学・工学基礎 ・ 薄膜・表面界面物性

キーワード：(1) 反応デザイン、(2)磁性、(3)量子ダイナミクス、(4)第一原理計算、(5)量子シミュレータ

1. 研究開始当初の背景

研究開始以前、触媒反応の研究において磁性状態の働きについては、あまり注視されていなかったが、我々は磁性状態が反応に関与

する結合の切断、再結合に多大な影響を与えることを見出してきた【反応に関わる物質の電子状態、磁性状態の効果】。そこから一般に磁性状態を制御し各種反応系を好適にデ

ザインできるのではないかと考え始めた。

また、反応解析において、原子の動きを古典力学的に追跡する第一原理分子動力学法が用いられ始めていた。しかし水素等の軽元素ではその質量の小ささ故に量子効果が顕在化する可能性があった。事実、これまで我々が進めてきた量子ダイナミクス研究の結果、水素の関与する反応においては、量子効果（トンネル効果、干渉効果、量子力学的不確定性による効果等）の重要性が明らかになり、それに起因する様々な量子ダイナミクス効果を見出してきた。我々は、この【原子・分子の量子力学的運動状態制御による反応制御】も量子プロセス・デザインに広く応用が利くものと考えていた。

2. 研究の目的

本研究では、これらの研究成果を背景に【反応に関わる物質の電子状態、磁性状態の効果】と【原子・分子の量子力学的運動状態制御による反応制御】の知見を融合発展させ、磁性状態制御による動的量子反応デザインを試みることを目的としている。

3. 研究の方法

量子反応ダイナミクスを解明するにあたって、反応系を構成する電子系から、水素原子および表面構成原子の運動にまで、自然界の第一原理である量子力学を適用する第一原理量子ダイナミクス計算手法を開発し、計算機コードに実装してきた。本コードを利用して既存の表面反応過程を解析し、反応を律速する要因を演繹した。得られた知見により高活性な表面を磁性状態を制御するナノ構造でデザインし、反応に好適な表面構造を提案した。デザインした表面での量子ダイナミクスを第一原理量子ダイナミクス計算手法で検証した。

4. 研究成果

(1) 磁性制御による電子状態のデザイン。

酸素分子の解離吸着反応が生じる白金表面を、さらに高活性にする磁性制御ナノ構造を試みた。

Pt/Fe(001)系

第一原理（電子状態）計算を援用して、Fe(001)表面上のPt薄膜系の構造最適化計算を実施したところ、Pt薄膜は、1原子当たり0.42 μ_B の磁気モーメントを持つ結果を得た。下地のFe表面の表面緩和の効果を含めても、Pt原子はスピン分極することが確認された。このPt原子の局所状態密度(LDOS)を調べたところ、白金は磁化されることにより、少数スピン電子の d_{zz} 軌道レベル（表面垂直方向をZ方向として）がフェルミレベル上に押し上げられ非占有状態になり、後述の反応活性をあげる要因になっていることが分かった。

図1に酸素分子解離吸着反応を評価した分子配向モデルを示す。酸素原子間距離 r

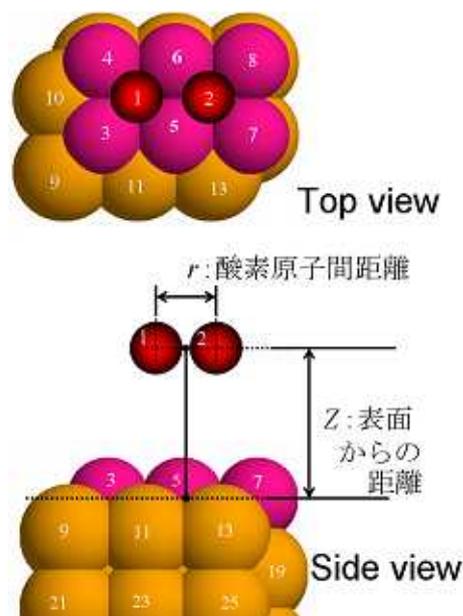


図1. 反応に関するポテンシャル・エネルギー表面の算出に用いた原子配置モデル。赤：酸素原子、マゼンダ：白金原子、黄：鉄原子

と分子の表面からの距離 Z の関数として第

一原理計算のトータルエネルギーをプロットした結果が図2である。この反応における活性化障壁が 0.78eV と、磁化していない通常の白金表面よりも低くなっていることを見いだした。

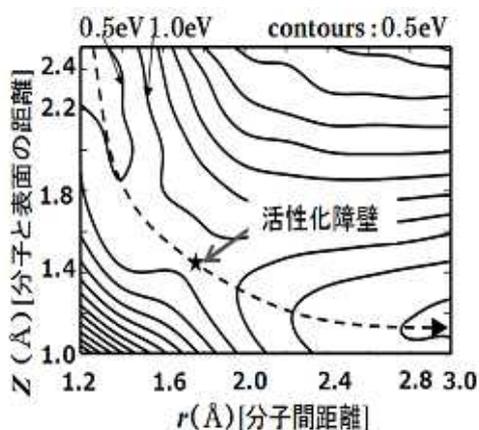


図2 .Pt/Fe(001)における酸素分子の解離吸着反応に関するポテンシャルエネルギー曲面。等高線の間隔は0.5eV、右上と左下が山で、左上から右下へ谷が走る。谷の底に沿った波線が反応経路である。反応経路上の最大エネルギーを示す点を（活性化障壁）であらわした。

なお、図1に示した分子配向以外の経路についても詳細に調査した結果、酸素分子重心を four-fold hollow-site に、その hollow-site の両隣の bridge-site へ向けて酸素原子が解離していく分子配向において活性化障壁がほぼ消失することを、研究最終年度において見いだしている。

Pt/Ni(110)系

活性化障壁は、飛来する酸素分子と表面との距離が約 1.4 付近にある。活性化障壁を効率よく下げるには、表面から垂直方向にこの辺りまで突き出た電子状態が関与する必要がある。Pt/Fe(001) ナノ構造では、スピン分極の結果、Pt 原子の d_{zz} 軌道が非占有電子軌道となっており、反応活性を上げるのに寄与していた。同様の効果を有する構造を探索した結果、Pt/Ni(110) ナノ構造を見いだした。この系では、Pt1 原子あたり $0.35 \mu_B$ の磁気モーメントを持つ。この白金の LDOS

を調べたところ、Pt/Fe(001) ナノ構造のような単一軌道の鋭いピークはフェルミレベル近傍には見られず、 d_{yz} 、 d_{zz} 、 d_{xz} に分散した低い状態密度がフェルミレベル近傍に見出された。これらの分散した成分を重ねると前者に匹敵するピーク強度となる。したがって、軌道成分は異なるが、両者ともに空間的には、表面垂直方向に分布を持つ Pt の d 軌道が、エネルギー的には、フェルミレベル近傍に状態密度ピークを持ち、より活性のある電子状態に変化したと考えられる。以上の結果から、このような人工ナノ構造が触媒能力の向上に寄与するという有用な触媒設計の指針が得られた。

(2) 量子ダイナミクス

ここでは、一例として、Pt/Fe(001)系での酸素分子解離吸着反応に第一原理量子ダイナミクス計算コード NANIWA を適用した結果を示す。

トンネル効果

図1の分子配向で入射する酸素分子に対する解離吸着確率の入射並進エネルギー E_i 依存性を図3に示す。

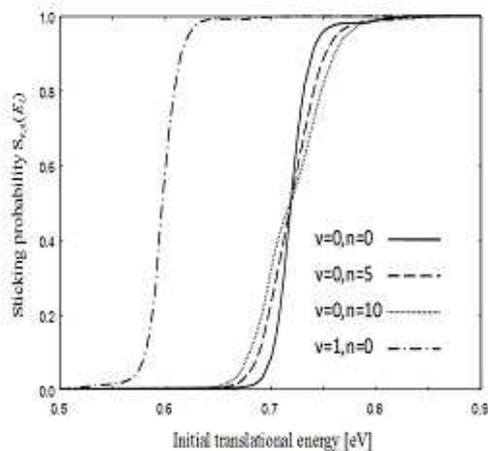


図3 .Pt/Fe(001)における酸素分子の解離吸着確率の入射運動エネルギー依存性。入射時の酸素分子の振動状態 v および表面格子の縦振動状態 n 依存性も並記した。

活性化障壁 0.78eV よりも小さな入射並進エネルギー領域で解離吸着が起こり、量子効果が顕著に現れた。これまで、このような量子効果は水素分子などの比較的質量の小さな粒子で起こるとされていたが、より質量の大きな酸素分子においても水素分子と同様の量子効果が現れることを確認した。

各自由度の反応に及ぼす効果

酸素分子の振動自由度が及ぼす影響を調査したところ、酸素分子の並進自由度と振動自由度のカップリングにより振動補助吸着 (Vibrationally Assisted Sticking: VAS) 効果が見られ、始状態の分子の伸縮振動状態が基底状態 ($v=0$) である分子より、第一励起状態 ($v=1$) にある分子の方が、0.13eV 程度小さな入射並進エネルギーから解離吸着が始まることがわかった (図3)。この VAS 効果は解離吸着過程において何時も起こるわけではなく、電子論に基づいた第一原理計算から得られるポテンシャルエネルギー表面 (図2) の形状に依存する。なぜなら、酸素分子の並進自由度と振動自由度のカップリングによる並進エネルギーから振動エネルギーへのエネルギー移行は反応経路の湾曲部分で起こる。従って、活性化障壁が湾曲の手前にある場合 (Early barrier 型) は、分子はその振動エネルギーを並進エネルギーへ変換しないまま障壁を通過するので VAS 効果は期待できない。一方、本研究の反応経路のように活性化障壁が湾曲上にある場合、或いは後ろ側にある場合 (Late barrier 型) では、分子はその振動エネルギーを並進エネルギーに変換してから活性化障壁を通過するので、VAS 効果が生ずる。

更に、表面原子の縦振動自由度が及ぼす影響について調査した。図3の酸素分子の伸縮振動状態が基底状態 ($v=0$) であるときの解離吸着確率を見ると、解離吸着曲線の変曲点に

おける E_i ($\sim 0.72\text{eV}$) よりも低エネルギー領域では、表面振動量子数 n が大きいほど解離吸着確率大きくなり、一方、高エネルギー側では、表面振動量子数 n が大きいほど解離吸着確率が小さくなっている。このメカニズムを解明するため、図4に表面振動状態の終状態別の解離吸着確率を示す。

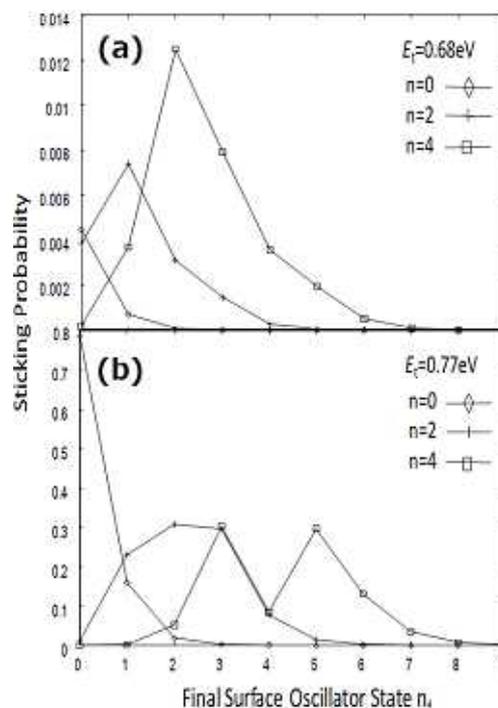


図4 表面格子の縦振動状態の終状態で分解した解離吸着確率。酸素分子の入射運動エネルギーが 0.68eV (a) と 0.77eV (b) の場合。 v は、酸素分子の入射前の伸縮振動量子数。

低エネルギー領域 $E_i=0.68\text{eV}$ の場合、始状態表面振動量子数 $n=0$ の場合を除き、終状態表面振動量子数が始状態よりも小さくなって解離吸着している分子が多い。つまり、解離吸着過程において表面冷却が起こっていることがわかる。これは、酸素分子の並進自由度と表面原子の振動自由度のカップリングにより、表面原子の振動エネルギーが酸素分子の並進エネルギーへ移行した為である。また、高エネルギー領域 $E_i=0.77\text{eV}$ では、全ての表面振動状態に関して、終状態表面振動量子数が始状態より大きくなって解離吸着

している酸素分子が多い。つまり、解離吸着過程において表面加熱が起こっている。これは、上述と同様のカップリングにより酸素分子の並進エネルギーが表面原子の振動エネルギーへ移行したことによる。更に、表面振動量子数が大きくなるほど、表面冷却、及び表面加熱は大きくなることから、表面振動量子数が大きくなるほど、酸素分子の感じるポテンシャル幅が狭くなっているのである。表面温度が高くなるほど表面振動量子数の大きい状態の原子が増えることを踏まえると、表面温度の増加とともに、より小さな入射並進エネルギーから解離吸着が始まることになる。

(3) まとめ

酸素分子の解離吸着反応をベンチマークとして、磁性制御による高活性表面のデザインを試みた。デザインした系での反応の量子効果を、開発した第一原理量子ダイナミクス計算コード NANIWA を適用して調査した。その結果、磁性制御による反応制御の有効性を確認した。また比較的質量の大きな酸素分子でも水素分子同様の量子効果が得られたことから、一般に反応ダイナミクス計算においても量子論的手法を用いることの重要性を示す結果となった。更に、2 原子分子の固体表面での解離吸着という表面 - 分子反応としては最小構成の反応過程を考えても、解離吸着が始まる入射並進エネルギーの値はその系の各自由度の影響を大きく受けることが分かった。その重要性から触媒表面を始めとして、広く一般に表面近傍での原子・分子の動的過程のメカニズムを解明することが今後も求められる。そのような研究では本研究により開発された手法は有用である。

なお、本研究で開発してきた NANIWA コードは、計算機マテリアルデザインワークショップで、教材として公開してきた。

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 52 件)

Mary Clare Sison Escaño, Hiroshi Nakanishi, Hideaki Kasai

“Pt monolayer on Fe(001) as an alternative cathode catalyst: a first-principles study”

Surface and Interface Analysis, 40/1085-1087/査読有/2008

Nobuki Ozawa, Tanglaw Roman, Nelson Buntimil Arboleda Jr., Wilson Agerico Diño, Hiroshi Nakanishi, Hideaki Kasai

“Quantum states of a hydrogen atom motion on the Pd(111) surface and in the subsurface”

Journal of Physics: Condensed Matter, 19/48/365214/査読有/2007

Mary Clare Sison Escaño, Tomoya Kishi, Shinichi Kunikata, Hiroshi Nakanishi, Hideaki Kasai

“Pt monolayer on Fe(001) cathode catalyst for O₂ reduction: a first principles study”

e-Journal of Surface Science and Nanotechnology, 5/117-121/査読有/2007

Nelson B. Arboleda Jr., Hideaki Kasai, Wilson Agerico Diño, Hiroshi Nakanishi

“Potential energy of H₂ dissociation and sticking on Pt(111) surface: a first principles calculation”

Japanese Journal of Applied Physics, 46/7A/4233/査読有/2007

Nobuki Ozawa, Tanglaw Roman, Nelson Buntimil Arboleda Jr., Wilson Agerico Diño, Hiroshi Nakanishi, Hideaki Kasai

“Potential energy of hydrogen atom motion on Pd(111) surface and in subsurface- A first principles calculation”

Journal of Applied Physics, 101/12/123530-123535/査読有/2007

Eben Sy Dy, Hideaki Kasai

“A comparative study on the interaction between tin(II) porphyrin and selected group 8B metals for potential application as reduction catalysts”

The European Physical Journal D, 41/2/241-245/査読有/2007

Nobuki Ozawa, Tanglaw Roman, Hiroshi Nakanishi, Wilson Agerico Diño, Hideaki Kasai

“Quantum states of a hydrogen atom

adsorbed on Cu(100) and (110) surfaces"
Physical Review B,
75/11/ 115421/査読有/2007
〔学会発表〕(計 260 件)
(国内学会発表 137 件)

笠井秀明

"金属表面での磁性原子の振舞-近藤効果の
実空間像と RKKY 相互作用の影響"

日本物理学会第 64 回年次大会/2009

Melanie David, Eben Dy, Tanglaw Roman,
Mary Clare Escaño, Ngoc Son Do, Hiroshi
Nakanishi, Hideaki Kasai

"A DFT-based design for the atomic scale
processes on polymer exchange fuel cell
electrodes"

日本物理学会第 64 回年次大会/2009

笠井秀明

"量子ダイナミクスシミュレーション NANIWA
とその燃料電池開発への応用事例"

第 37 回薄膜・表面物理基礎講座計算機実習
予定と技術的課題/2008

Hiroshi Nakanishi

"Theoretical study of the hydrogen
absorption on the Pd surface"

日本物理学会 2008 年秋季大会シンポジウム
/2008

藤尾孝郎, Mary Clare Sison Escaño,
Wilson Agerico Diño, 中西寛, 笠井秀明

"固体表面における酸素分子の解離吸着に関
する量子ダイナミクス"

日本物理学会第 63 回年次大会/2008

(国際学会発表 123 件)

Nobuki Ozawa, Tanglaw Roman, Hiroshi
Nakanishi, Hideaki Kasai

"A systematic study of hydrogen atom
behaviors on various Pd alloy surfaces
with the aid of the first principles
calculations"

The 4th Vacuum and Surface Sciences
Conference of Asia and Australia
(VASSCAA-4)/2008

Mary Clare Escaño, Hideaki Kasai
"Reactivity of diatomic molecule on
bimetallic surface: the case of O₂
adsorption and dissociation on Pt/Fe"
AVS 55th International Symposium and
Exhibition/2008

Mary Clare Sison Escaño, Hiroshi
Nakanishi, Hideaki Kasai

"Alternative PEFC cathode catalyst design
by first principles"

International Conference on Quantum
Simulators and Design (QSD2008)/2008

Kourou Fujio, Tanglaw Roman, Mary Clare
Sison Escaño, Wilson Agerico Diño, Hiroshi
Nakanishi, Hideaki Kasai

"Quantum dynamics of the dissociative

adsorption of O₂ on monolayer Pt covered
Fe(001) surface"

International Conference on Quantum
Simulators and Design (QSD2008)/2008

Hiroshi Nakanishi, Hideaki Kasai

"Atom scale dynamics in fuel cell and
computational materials design (CMD)"

Asian Physics Symposium 2007 - The 2nd
Asian Physics Symposium -/2007

Hideaki Kasai, Tanglaw Roman, Wilson
Agerico Diño, Eben Sy Dy, Muneyuki Tsuda

"Computational nanomaterials design:
Recent progress in fuel cell research"
American Chemical Society 234th National
Meeting & Exposition/2007

Nobuki Ozawa, Nelson B. Arboleda Jr.,
Hiroshi Nakanishi, Hideaki Kasai

"Theoretical study of hydrogen atom
behaviors on the Pd(111) surface and in its
subsurface via quantum dynamical manners"
IVC-17/ICSS-13 and ICN+T 2007 Congress/
2007

(研究会発表) 合計 59 件

Hideaki Kasai, Tanglaw Roman, "Hydrogen
Energy and Fuel Cells", 第 3 回環境・エネ
ルギーワークショップ, 大阪大学中之島セン
ター, 大阪, 2006 年 3 月 8~9 日

〔図書〕(計 2 件)

笠井秀明, 津田宗之

"固体高分子形燃料電池要素材料・水素貯蔵
材料の知的設計"

大阪大学出版会/2008

笠井秀明, 赤井久純, 吉田博編

"計算機マテリアルデザイン入門"

大阪大学出版会/2005

〔産業財産権〕

出願状況 (計 1 件)

名称: スピン分極された白金を用いて反応を促進
させる方法およびその利用

発明者: 笠井秀明、中西寛、津田宗幸

権利者: 国立大学法人 大阪大学

種類: 特許権

番号: 特許出願 2006-176888

出願年月日: 平成 18 年 6 月 27 日

国内外の別: 国内

6. 研究組織

(1) 研究代表者

笠井 秀明 (KASAI HIDEAKI)

大阪大学大学院工学研究科・教授

研究者番号: 00177354

(2) 研究分担者

中西 寛 (NAKANISHI HIROSHI)

大阪大学大学院工学研究科・助教

研究者番号: 40237326

Dino, Wilson

大阪大学大学院理学研究科・講師

研究者番号: 60379146