

令和元年6月4日現在

機関番号：82626

研究種目：研究活動スタート支援

研究期間：2017～2018

課題番号：17H07396

研究課題名(和文)表面化学現象の第一原理計算におけるスピン混入誤差の補正技術確立とその影響の解明

研究課題名(英文) Clarification of effects of spin contamination error on surface reactions via development of approximate spin projection scheme

研究代表者

多田 幸平 (Tada, Kohei)

国立研究開発法人産業技術総合研究所・エネルギー・環境領域・研究員

研究者番号：70805621

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 1,800,000円

研究成果の概要(和文)：表面で進行する化学反応の電子状態計算法において、今まで定量的な算出が出来ていなかった誤差の算出スキームを確立し、その影響を解明することに成功した。また、計算から高耐久性が予測された触媒の調製も行い、予測通りの高耐久性を有することを確認した。これらの結果に関して、8報の論文を執筆し12件の学会発表を行った。執筆論文のうち、本研究の総括となる論文(DOI: 10.3390/molecules24030505)はオープンアクセス化されている。

研究成果の学術的意義や社会的意義

表面で起こる化学現象は我々の生活に密接にかかわっており、その第一原理的解明には大変興味を持たれている。しかし、従来の計算法では定量的な議論が困難である。これは従来手法の内在誤差のためであるが、その誤差の中には補正法が確立しておらずその影響すら不明瞭なものがある。「スピン混入誤差」はそのような誤差の一つである。本研究では、従来法の計算コストを上げることなく「表面化学現象の第一原理計算におけるスピン混入誤差の見積もりと除去」を行う。これにより、今まで正確に見積もる方法がなかった誤差の影響を明らかにし、従来手法の適用限界を見極めるとともに、従来手法よりも一歩進んだ高精度計算を可能にしていく。

研究成果の概要(英文)：The study established a correction scheme of an error on theoretical calculations of surface reactions, and the effects of error was clarified. In addition, the calculations predicted a nano metal material (gold catalyst) with high durability, and the predicted material was synthesized in this study. These results were reported through eight papers and twelve presentations in conference. The compilation of this study is in open access (DOI: 10.3390/molecules24030505).

研究分野：計算化学

キーワード：スピン混入誤差 密度汎関数理論 表面・界面 不均一系触媒 平面波基底

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

1. 研究開始当初の背景

化学製品の合成における不均一系触媒、電池における電極と電解質界面現象のように、表面や界面で起こる化学現象は非常に多い。一方、それらの現象に関して電子状態も含めた詳細な機構の解明例は少ない。表面化学現象を詳細に解明していくことは、人類の知見を広げるとともに、我々の生活を豊かにする新規材料の開発につながる。詳細な検討を行うためには、第一原理計算による検討が非常に有効な手段であり、国内外において精力的に研究がなされている。

表面化学現象の第一原理計算には、固体電子論を源流に持つ平面波基底 (plane-wave) を用いる密度汎関数理論 (DFT) が最も広く用いられている。DFT は比較的低い計算コストで実行することが可能な第一原理計算法であるため、多数の原子を扱わなければならない表面系の計算によく用いられている (現状、表面系の計算において、DFT/plane-wave 法よりも高精度な計算法はコストの面で実行困難である)。しかし、DFT/plane-wave 法による表面の計算では、活性化障壁の定量的見積もりなどの表面化学現象の機構解明や材料設計にとって重要となる厳密な検討が困難になっている。これは、DFT が低コストを実現するために様々な計算誤差を許容しているうえ、DFT/plane-wave 法を用いる表面系においては、算出法が確立しておらず影響が不明瞭な計算誤差もあるからである。そのような誤差の一つが「スピン混入誤差」である。

2. 研究の目的

本研究では、従来法の計算コストを上げることなく「表面化学現象の第一原理計算におけるスピン混入誤差の見積もりと除去」を行う。これにより、今まで正確に見積もる方法がなかった誤差の影響を明らかにし、従来手法の適用限界を見極めるとともに、従来手法よりも一歩進んだ高精度計算を可能にしていく。特に、表面上での解離・凝集などの化学現象におけるスピン混入誤差を正しく見積もる方法を確立する。本研究は、「定量的な議論が可能である、表面の第一原理計算法を確立する」第一歩となる研究である。

3. 研究の方法

出身研究室で開発された量子化学計算 (孤立系) におけるスピン混入誤差を簡便に見積もる手法 (Approximation spin-Projection method; AP 法, K. Yamaguchi et al., *Chem. Phys. Lett.*, 149 (1988) 537-542.) を用いて補正を行っていく。この手法は第一原理計算自体の計算コストを上げることなくスピン混入誤差を見積もれるため有用である。本研究では、AP 法の DFT/plane-wave 法への適用スキームを確立し、表面化学現象におけるスピン混入誤差の影響を明らかにしていく。

4. 研究成果

本研究の成果として、以下の5点が挙げられる。

- (1) 表面化学現象の DFT/plane-wave 計算におけるスピン混入誤差の算出スキーム確立
 - (2) 触媒反応の活性化エネルギーにおけるスピン混入誤差の影響の解明
 - (3) ポテンシャルエネルギー曲面におけるスピン混入誤差の影響の解明
 - (4) 確立した補正技術による、従来手法の計算精度の担保
 - (5) 理論計算に基づく新材料の調製と評価
- これらの点に関して順に説明していく。

(1) 表面化学現象の DFT/plane-wave 計算におけるスピン混入誤差の算出スキーム確立

主な発表論文等: 雑誌論文[6], 学会発表[7], [9], [12]

気相における二原子分子解離におけるスピン混入誤差を従来の周期境界条件を課さない原子型基底を用いる第一原理計算から算出し、スピン混入誤差が生じなくなる原子間距離を見積もる。その見積もった原子間距離を元に周期境界条件下でのユニットをまたいだ原子間相互作用が生じないように超格子を作成する。作成した超格子を用い、気相における二原子解離を DFT/plane-wave 法によって再計算した結果を、原子中心型基底の結果と比較したのが、図1である。図1には、複数の原子型基底と plane-wave を用い、 H_2 , N_2 の解離曲線における誤差を算出した結果を示している。この結果は、DFT/plane-wave 法に対して上記のスキームで AP 法を適用することによってスピン混入誤差が算出できることを明示的に示している (AP-DFT/plane-wave 法)。

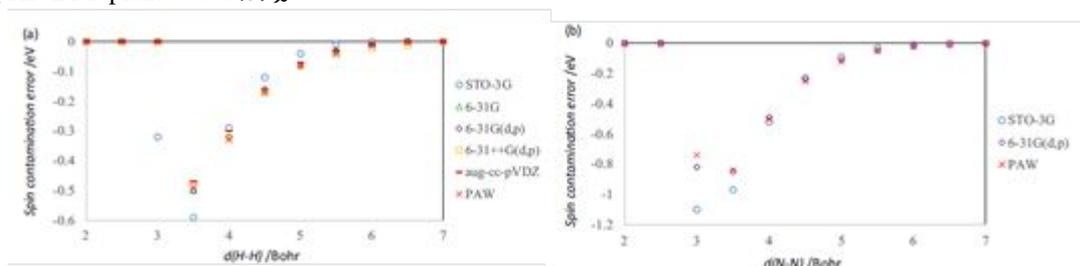


図1 H_2 (a)及び N_2 (b)の解離曲線におけるスピン混入誤差。平面波基底 (PAW) と原子型基底の比較 (雑誌論文[6]より引用)。

(2) 触媒反応の活性化エネルギーにおけるスピン混入誤差の影響の解明

主な発表論文等：雑誌論文[1], 学会発表[5], [6], [10]

AP-DFT/plane-wave 法を用い、コアシェル型の ZrO_2/Cu ならびに TiO_2/Ag 触媒モデルによる NO の還元反応 ($2NO + 2CO \rightarrow N_2 + 2CO_2$) の活性化障壁におけるスピン混入誤差の影響を算出した。この NO の還元反応は自動車排ガス中の NO 除去反応であり、検討した触媒モデルの場合は3つの素反応からなっている ($2NO \rightarrow N_2O + O^{ad}$, $N_2O \rightarrow N_2 + O^{ad}$, $O^{ad} + CO \rightarrow CO_2$)。これら3つの素反応の活性化障壁の値を表1にまとめた。AP法によって一段階目の反応 ($2NO \rightarrow N_2O + O^{ad}$) にスピン混入の影響があることが分かった。AP法を適用することによって ZrO_2/Cu の場合は活性化障壁が低くなり、 TiO_2/Ag の場合は活性化障壁が高くなることが明らかとなった。この差異に関して議論・検討を行ったところ、 ZrO_2 と TiO_2 の結晶構造の違いに起因していることが明らかとなった (図2)。

表1 $2NO + 2CO \rightarrow N_2 + 2CO_2$ のコアシェル型触媒モデル (ZrO_2/Cu , TiO_2/Ag) による素反応の活性化エネルギー。

		ZrO_2/Cu		TiO_2/Ag	
		誤差補正有り	誤差補正無し	誤差補正有り	誤差補正無し
$2NO$	$N_2O + O^{ad}$	0.35 eV	0.39 eV	0.32 eV	0.29 eV
N_2O	$N_2 + O^{ad}$	0.06 eV	0.06 eV	0.38 eV	0.38 eV
$O^{ad} + CO$	CO_2	0.36 eV	0.36 eV	0.51 eV	0.51 eV

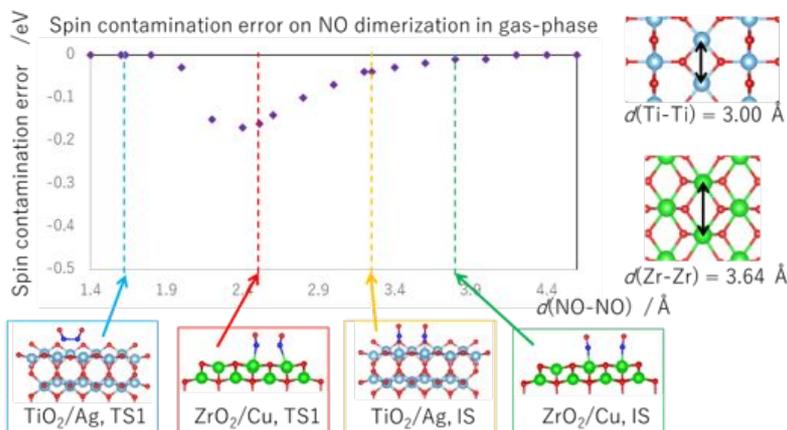


図2 スピン混入誤差の大きさと結晶構造の関連性 (雑誌論文[1]より引用)

(3) ポテンシャルエネルギー曲面におけるスピン混入誤差の影響の解明

主な発表論文等：雑誌論文[4], 学会発表[1], [5], [7]

図3に示した、 $MgO(001)$ 面上での金原子の拡散・凝集におけるエネルギー曲線を計算し、スピン混入誤差の影響に関して検討を行った。計算結果は図4に示した通りであり、スピン混入誤差はエネルギー曲線に影響を与えている。この結果は、遷移状態探索におけるスピン混入誤差の補正の重要性を示している。さらに、気相における金原子の凝集反応の計算結果と比較することによって、吸着種/表面の相互作用がスピン混入誤差に与える影響に関して検討した。その結果、表面化学現象におけるスピン混入誤差は気相反応におけるスピン混入誤差と比較して、誤差の絶対値は小さくなるが、誤差が生じる領域は広くなることがそのメカニズムとともに明らかとなった。

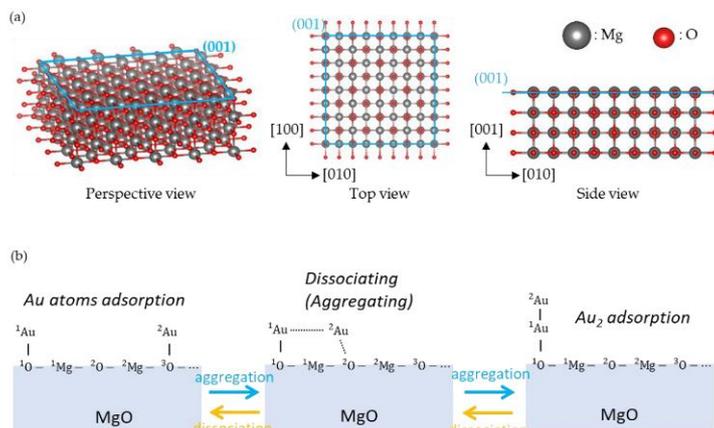


図3 (a)計算モデル、(b)誤差を算出したモデル反応 (金二量体の $MgO(001)$ 面上での拡散凝集反応) の模式図 (雑誌論文[4]より引用)

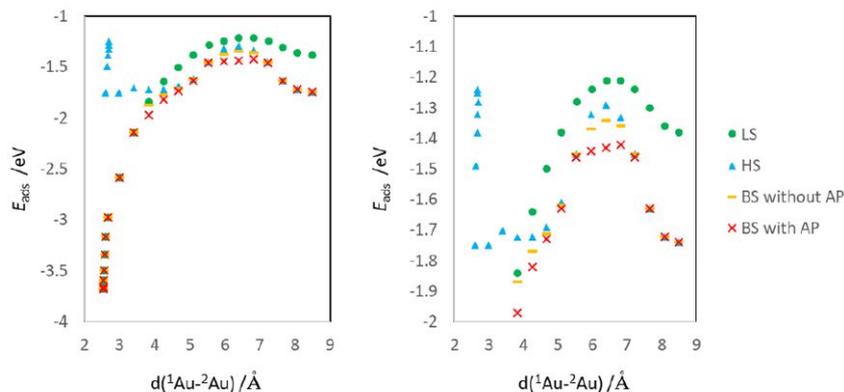


図4 金二原子間距離の変化に伴う吸着エネルギー（雑誌論文[4]より引用）。LS: low spin state（閉殻一重項）HS: high spin state（三重項）BS: broken symmetry state（開殻一重項）without AP: 誤差補正無し、with AP: 誤差補正有り。

（4）確立した補正技術による、従来手法の計算精度の担保

主な発表論文等：雑誌論文[2], [3], [7], [8], 学会発表[3], [11]

AP-DFT/plane-wave 法によってスピン混入誤差が定量されたため、ZrO₂/Cu ならびに TiO₂/Ag 触媒モデルで展開できる議論が明確となった。具体的には、2つの触媒モデルの活性化能の比較と活性化エネルギーが十分に低いかに関してスピン混入誤差が影響を与えていないことが分かり、その検討から ZrO₂/Cu コアシェル構造に高い NO 還元能力があることが理論計算から提案された。

また、金の単原子吸着におけるスピン混入誤差は無視できる程度であることが明らかとなったので、TiO₂ や Al₂O₃ への単原子吸着を計算し、表面との相互作用に関して結晶面の影響も含めて詳細に議論を展開した。その結果、金を表面に固定化するためには電荷移動が最も需要であること（図5）配位結合性を高めることによって吸着安定化を高めることができること（図6）が明らかとなった。

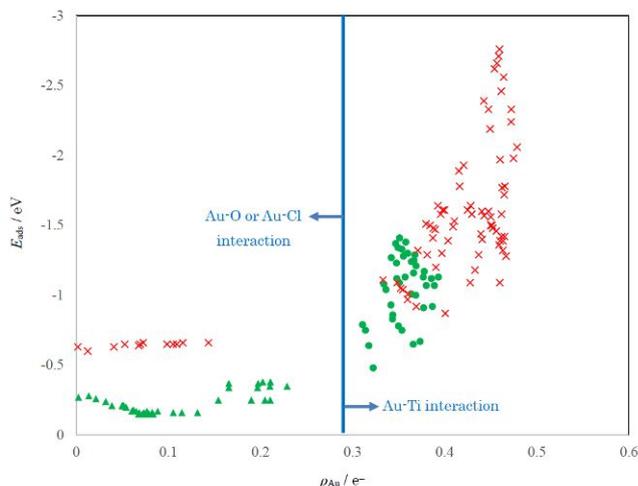


図5 担体への電荷移動量と金単原子の吸着エネルギーの関係（雑誌論文[7]より引用）

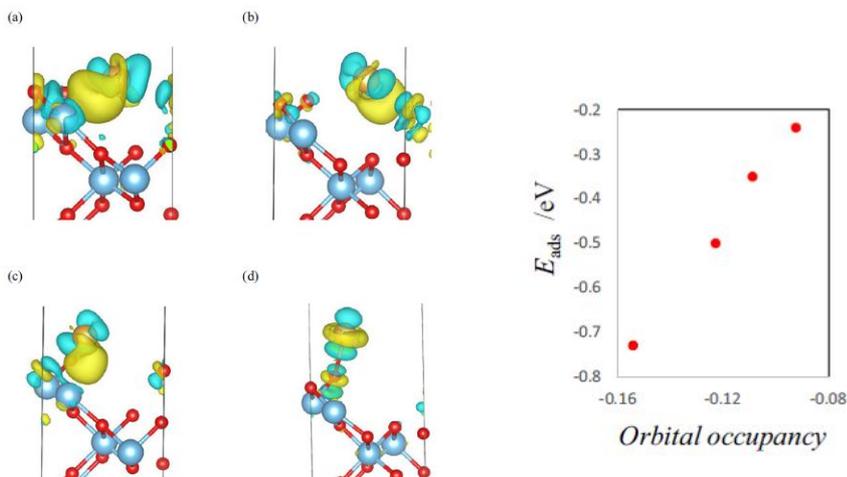


図6 Au/TiO₂(111)の安定構造の差電荷分布図と、その吸着エネルギー（雑誌論文[8]より引用）

(5) 理論計算に基づく新材料の調製と評価

主な発表論文等：雑誌論文[5], [7], [8], 学会発表[2], [11]

AlPO₄への金吸着を計算したところ、金がAlへ配位し電子を与えていることがわかった(図7)。これは、AlPO₄が高い金固定化能力を有していることを意味しており、AlPO₄上に担持された金微粒子が高耐久であることを示唆している。この結果を受け、AlPO₄上へ化学的にAuを担持しその耐久性と活性に関して評価を行った。その結果、Au/AlPO₄は高い熱安定性と水素化触媒能を有していることが明らかとなった(図7)。この結果は、本研究での開発手法(AP-DFT/plane-wave法)が材料研究において有用であることを示している。

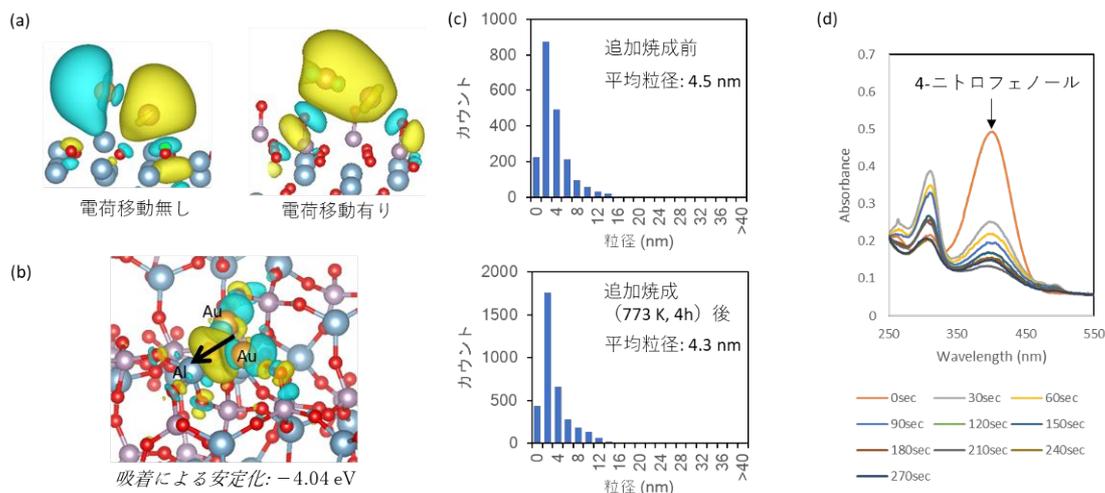


図7 (a)電荷移動の有無によるLUMOの違い。電荷移動時はAu-Au間の結合性。(b)Au/AlPO₄の計算結果(差電荷密度分布)。Au-Au結合を用いたAlへの配位が確認できる。(c)劣化試験前後のAu/AlPO₄の粒径分布。(d)Au/AlPO₄の触媒活性。ニトロ基の還元活性を示す。

5. 主な発表論文等

[雑誌論文](計8件)

- [1] **Kohei Tada**, Hiroaki Koga, Yoshinori Ato, Akihide Hayashi, Mitsutaka Okumura, Shingo Tanaka, “Effect of spin contamination error on surface catalytic reaction: NO reduction by core-shell catalysts”, Molecular Physics, in press. DOI: 10.1080/00268976.2018.1522457
- [2] Hiroaki Koga, **Kohei Tada**, Akihide Hayashi, Yoshinori Ato, Mitsutaka Okumura, “NO-CO Reaction Over Metal-supported Ultrathin Oxide Films: Evaluating Novel Catalysts by Density-functional Theory Calculations”, Journal of Computer Chemistry, Japan, in press. DOI: 10.2477/jccj.2018-0039
- [3] Hiroaki Koga, Akihide Hayashi, Yoshinori Ato, **Kohei Tada**, Saburo Hosokawa, Tsunehiro Tanaka, Mitsutaka Okumura, “Effect of ceria and zirconia supports on NO reduction over platinum-group metal catalysts: A DFT study with comparative experiments”, Catalysis Today, in press. DOI: 10.1016/j.cattod.2018.07.023
- [4] **Kohei Tada**, Tomohiro Maruyama, Hiroaki Koga, Mitsutaka Okumura, Shingo Tanaka, “Extent of Spin Contamination Errors in DFT/Plane-wave Calculation of Surfaces: A Case of Au Atom Aggregation on a MgO Surface”, Molecules, 24 (2019) 505. DOI: 10.3390/molecules24030505
- [5] **Kohei Tada**, Hiroaki Koga, Hiroaki Sakurai, Shingo Tanaka, Yoshinori Ato, Akihide Hayashi, Takashi Kawakami, Shusuke Yamanaka, Mitsutaka Okumura, “Theoretical investigation of the effect of phosphate doping on the aggregation of Au atoms on an Al₂O₃ (0001) surface”, Applied Surface Science, 465 (2019) 1003-1013. DOI: 10.1016/j.apsusc.2018.09.172
- [6] **Kohei Tada**, Hiroaki Koga, Mitsutaka Okumura, Shingo Tanaka, “Estimation of spin

contamination error in dissociative adsorption of Au₂ onto MgO(001) surface: First application of approximate spin projection (AP) method to plane wave basis”, Chemical Physics Letters, 701 (2018) 103-108. DOI: 10.1016/j.cplett.2018.03.064

- [7] **Kohei Tada**, Hiroaki Koga, Mitsutaka Okumura, Akihide Hayashi, Yoshinori Ato, Takashi Kawakami, Shusuke Yamanaka, “Au Atom Diffusions on Reduced and Cl-Adsorbed Rutile TiO₂(110) Surfaces: A DFT+*U* Study”, e-Journal of Surface Science and Nanotechnology, 16 (2018) 267-273. DOI: 10.1380/ejsnt.2018.267
- [8] **Kohei Tada**, Hiroaki Koga, Mitsutaka Okumura, Shingo Tanaka, “Clarification of the interaction between Au atoms and the anatase TiO₂ (112) surface using density functional theory”, Surface Science, 670 (2018) 23-32. DOI: 10.1016/j.susc.2017.12.007

〔学会発表〕(計12件)

- [1] **多田幸平**、丸山智大、古賀裕明、奥村光隆、田中真悟、“表面化学反応のDFT計算におけるスピン混入誤差と静的電子相関に関する考察”, 第66回応用物理学会春季学術講演会, 2019年
- [2] **多田幸平**、古賀裕明、櫻井宏昭、田中真悟、安渡佳典、林亮秀、川上貴資、山中秀介、奥村光隆、“Au/AlPO₄触媒の耐久性の理論計算による予測とその検証”, 第123回触媒討論会, 2019年
- [3] 古賀裕明、**多田幸平**、林亮秀、安渡佳典、奥村光隆、“ジルコニア超薄膜で覆われた同表面におけるNO-CO触媒反応密度汎関数計算による検討”, 第123回触媒討論会, 2019年
- [4] 丸山智大、大成仁太、**多田幸平**、川上貴資、山中秀介、奥村光隆、“線形応答関数を用いた岩塩型化合物表面モデルの層厚最適化と格子酸素欠陥の安定性予測”, 日本化学会第99春季年会, 2019年
- [5] **多田幸平**、古賀裕明、丸山智大、安渡佳典、林亮秀、奥村光隆、田中真悟、“不均一系触媒のDFT計算におけるスピン混入誤差の影響”, 第122回触媒討論会, 2018年
- [6] **Kohei Tada**, Hiroaki Koga, Yoshinori Ato, Akihide Hayashi, Mitsutaka Okumura, Shingo Tanaka, “Theoretical investigation of effects of spin contamination error on DFT calculations for core-shell catalyst models”, TOCAT8, 2018年
- [7] **多田幸平**、古賀裕明、丸山智大、安渡佳典、林亮秀、奥村光隆、田中真悟、“分子/表面相互作用が二量化反応のスピン混入誤差に与える影響”, 第12回分子科学討論会, 2018年
- [8] 丸山智大、大成仁太、**多田幸平**、川上貴資、山中秀介、奥村光隆、“線形応答関数を用いた固体表面シミュレーションのためのスラブモデリング法の理論的研究”, 第12回分子科学討論会, 2018年
- [9] **Kohei Tada**, Hiroaki Koga, Mitsutaka Okumura, Shingo Tanaka, “Estimation of Spin Contamination Errors on Surface Reactions: Application of Approximate spin Projection method to UDFT/PAW method”, The 58th Sanibel Symposium, 2018年
- [10] **多田幸平**、古賀裕明、奥村光隆、田中真悟、“表面化学反応のDFT計算におけるスピン混入誤差に関する検討”, 第65回応用物理学会春季学術講演会, 2018年
- [11] **Kohei Tada**, Hiroaki Koga, Akihide Hayashi, Yoshinori Ato, Takashi Kawakami, Shusuke Yamanaka, Shingo Tanaka, Mitsutaka Okumura, “Au atom diffusions on reduced and Cl-adsorbed rutile TiO₂ (110) surfaces: A DFT+*U* study”, The 8th International Symposium on Surface Science, 2017年
- [12] **多田幸平**、古賀裕明、奥村光隆、田中真悟、“金二量体の解離吸着状態におけるスピン混入誤差の算出と除去”, 第78回応用物理学会秋季学術講演会, 2017年

〔図書〕(計0件)

〔産業財産権〕

○出願状況(計0件)

○取得状況(計0件)

〔その他〕無し

6. 研究組織

(1)研究分担者 無し

(2)研究協力者 無し

※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。