

科学研究費助成事業（科学研究費補助金）研究成果報告書

平成 24 年 5 月 23 日現在

機関番号：14301

研究種目：若手研究（B）

研究期間：2010～2011

課題番号：22760502

研究課題名（和文）第一原理計算に基づく合金表面材料設計

研究課題名（英文）Alloy surface material design through first-principles

研究代表者 弓削 是貴（YUGE KORETAKA）

京都大学・大学院工学研究科・助教

研究者番号：70512862

研究成果の概要（和文）：経験的パラメータを用いない量子力学の理論計算に基づいて、構造の自由度の高い合金バルク表面や合金ナノ粒子の構造と相安定性、およびこれらの触媒特性を高い精度で系統的に予測するための計算手法の開発に成功した。また、構造の自由度の高いナノ粒子の構造・原子配置に依存した自由エネルギーを精確に取り扱える新しい理論計算手法：「格子補強クラスター展開法」を開発し、理論計算に基づく合金表面材料設計の適用範囲の飛躍的な拡大に成功した。格子振動がナノ粒子の偏析に与える影響を定量的に評価し、多元系において最近接ペアの固溶体を表面で形成する場合の固溶限に対する格子振動効果の傾向を普遍的に記述する新しい概念を提案した。

研究成果の概要（英文）：Based on quantum mechanics calculation without empirical parameters, we successfully develop calculation method for predicting structure and phase stability in alloy surfaces as well as alloy nanoparticles with high structural degree of freedom. We develop “Grid-increment cluster expansion” enabling accurate estimation of structure- and configuration-dependent free energy in nanoparticle, which significantly enhance applicability of first-principles-based approach to alloy surface phase stability. We also address how lattice vibration affects segregation for alloy nanoparticles, and propose new concept of joint free energy gain that can universally describe lattice vibrational effects on solubility in surface alloys with solid solution composed of first nearest neighbor pairs in multicomponent systems.

交付決定額

（金額単位：円）

	直接経費	間接経費	合計
2010年度	1,600,000	480,000	2,080,000
2011年度	1,500,000	450,000	1,950,000
年度			
年度			
年度			
総計	3,100,000	930,000	4,030,000

研究分野：工学

科研費の分科・細目：金属物性

キーワード：第一原理計算 クラスター展開 合金表面 相安定性 触媒特性

1. 研究開始当初の背景

合金表面の触媒活性や化学的性質はその原子構造や組成に大きくされる。そのため、表面の構造や相安定性の定量的な理解が応用上の観点から極めて重要であり、平衡状態図が出発点となる。しかし、合金表面では分子吸着による表面構造の変化、低温での原子の拡散速度の低下や、表面特有の組成・構造が一般に表面数-数十原子層に存在する等の理由から、実験における熱力学データが不足していることが多い。したがって、経験的パラメータを必要としない量子力学の理論に基づく第一原理計算を用いて、合金表面の構造と相安定性を正確に予測することの重要度は高く、表面材料の効率的な研究・開発のためには必要不可欠である。我々は過去の研究において、表面の構造緩和や格子振動効果、分子吸着の効果まで考慮した表面の構造・相安定性を第一原理計算から正確に予測するための手法を開発し、現実の系への適用を通してその有用性を確認してきた。

2. 研究の目的

本研究では次のステップとして、これまでの計算手法をさらに発展させ、従来の手法では取り扱いが困難であった、構造の自由度の高い合金表面や合金ナノ粒子の構造・相安定性を正確に予測するための手法を開発する。さらにこの手法に基づいて Pt 系合金表面や合金ナノ粒子の安定・準安定な構造やその触媒特性を予測し、本手法の有用性を確認するとともに、表面構造と触媒特性の関係を安定構造の原子配置・組成といった観点から系統的に整理し、新たな知見を得ることを目的としている。

3. 研究の方法

構造の自由度の高い合金表面や合金ナノ粒子の原子配置・組成・構造に依存した内部エネルギーや自由エネルギーは、従来のクラスター展開法では原理的に取り扱えない。これは、クラスター展開法では初めに格子の形を定義し、その与えられた格子の上で基底関数を構築しているために相互作用が構造に依存してしまうからである。このような問題を克服するために、我々は従来のクラスター展開法を大幅に発展させ、相互作用が構造に依存しない2種類の手法：可変格子クラスター展開法 (VLCE) および格子補強クラスター展開法 (GICE) を開発した。前者の手法は、

特に fcc-hcp 最稠密表面など、積層構造が原子配置や組成に依存しうる系を高効率に取り扱える。後者の手法は、ユニットセル内の原子数が変化しうる場合を効率的に取り扱えるため、ナノ粒子の多様な構造を記述する際に用いる。これらの手法を第一原理計算や Monte Carlo 法と組み合わせたプログラムを作成し、一連の安定・準安定な合金表面・合金ナノ粒子の構造を予測した。

4. 研究成果

(1) 合金ナノ粒子の偏析挙動に対する組成の効果および格子振動効果 偏析挙動と電子状態の評価

まず我々は、ナノ粒子の形状が偏析に与える影響を調べるために、55 原子から構成される cuboctahedron および icosahedron Pt-Rh ナノ粒子中の Pt の偏析エネルギーを定量的に評価した。その結果、icosahedron では cuboctahedron とことなり、最も配位数の少ない vertex サイトよりも 2 番目に配位数の少ない edge サイトに Pt 原子が優先的に偏析する傾向があることを明らかにした。これは、icosahedron の edge サイトにおける Pt 原子の周囲の Rh 原子の緩和効果が大きいことと、Pt と Rh の原子間距離の広がりによって実質的に局所 2 次モーメントが減少することと関連づけられる。Fig. 1 には icosahedron クラスタ中 Pt が 1 サイトおよび 2 サイトを占有する場合の第 3 近接までの原子間距離の分布を示す。

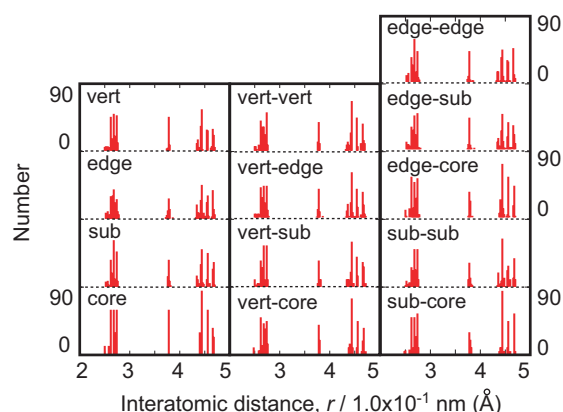


Fig. 1 Distribution of interatomic distances up to 3-NN coordination.

Fig. 1 より、原子間距離の分布の傾向は Pt の占有するサイトに殆ど依存せず、Pt 濃度が希薄極限における偏析エネルギーの傾向が全組成域における偏析傾向と密接に関連し

ていることが示唆される．実際に合金ナノ粒子の偏析挙動に対する組成の効果を第一原理計算およびクラスター展開法, Monte Carlo 法に基づいて評価すると, Fig. 2 に示す結果が得られる．

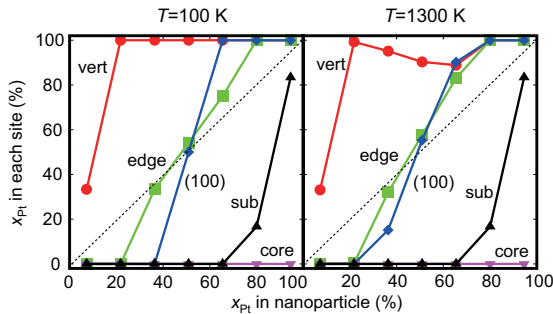


Fig. 2 Pt composition at symmetry nonequivalent five sites as a function of Pt composition in Pt-Rh nanoparticle at $T=100\text{K}$ and 1300K .

このように, Pt の組成が希薄な場合に, vertex サイトに Pt が強く偏析する傾向は全ての組成において当てはまる．その一方で, edge, (100) サイトにおいては $x=50\%$ 付近で優先偏析サイトの逆転が見られ, 合金ナノ粒子の偏析挙動の精確な評価には希薄極限の偏析の寄与だけでなく, ナノ粒子中の組成の効果や原子配置の寄与を定量的に取り入れる必要があることを明らかにした．上記の計算は全て格子振動効果を無視しているため, 格子振動を考慮したナノ粒子の偏析挙動の計算を続けて行った．その結果を Fig. 3 に示す．

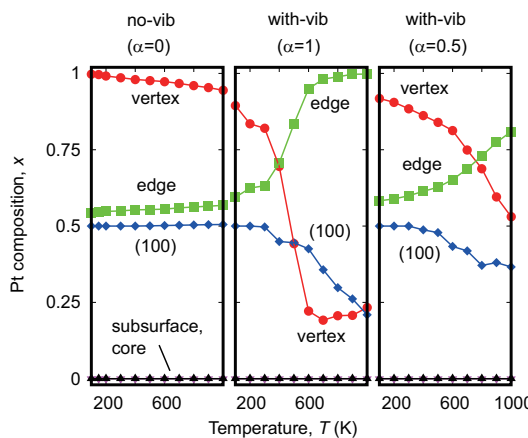


Fig. 3 Pt segregation profile of symmetry-distinct five sites for $\alpha = 0, 1,$ and $0.5,$ as a function of temperature.

格子振動を考慮した場合 ($\alpha=1, 0.5$), 格子振動を無視した場合 ($\alpha=0$) に比べて vertex サイトの Pt の偏析エネルギーの増加に起因

して優先偏析サイトが逆転する．このような優先偏析サイトの逆転は Pt-Rh 合金バルク表面では見られず, 合金ナノ粒子は合金バルク表面に比べて偏析に対する格子振動効果が助長されうることを見事に明らかにした．

(2) 構造の自由度の高い合金表面, 合金ナノ粒子を取り扱うための新規クラスター展開法の開発と応用

通常, 結晶構造は $\text{crystal}=\text{lattice}+\text{basis}$ として表現され, この表現のもとでクラスター展開法は相互作用が格子に依存するハミルトニアンで記述される．このような格子依存性をなくすためには, 従来然とした結晶構造の表現では実現できない．そのため, 我々は基準格子と仮想格子という新しい概念の格子を考え, $\text{crystal}=\text{base lattice}+\text{virtual lattice}$ という表現を導入した．この概念により, 複数の格子状のクラスター展開の相互作用は virtual lattice 上の仮想クラスターとの coupling を通して一つのハミルトニアンで表現され, さらに従来の手法では考慮できなかった, エネルギーに対する原子配置と構造の相関の寄与を精確に取り入れることのできる VLCE 法の開発に成功した．また, VLCE 法では対称性の異なる複数の格子を同時に取り扱うため, 従来の手法のように相互作用を格子の対称操作に基づいて分類することができない．これを解決するために, 我々は複数の格子の対称操作で決定される演算子の満たす性質から厳密に VLCE クラスターを分類する手法 (ASSM) を開発し, VLCE 法によるエネルギーの予測の飛躍的な高精度化に成功した．VLCE および ASSM を第一原理計算と組み合わせ, 2次元格子状の BN に適用した結果を Fig. 4 に示す．

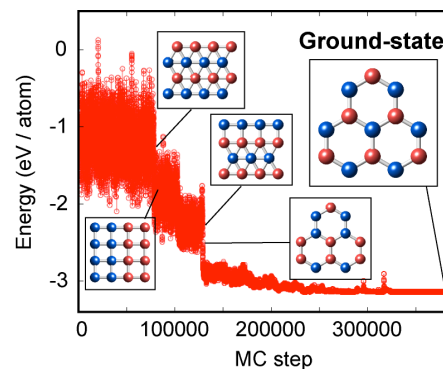


Fig. 4 VLCE-predicted energy for atomic arrangements on a number of lattices as a function of MC

Fig. 4 のシミュレーションに用いた VLCE 相互作用は, honeycomb 格子以外の格子状の原

子配置から構築したにもかかわらず、最も安定な構造は h-BN の単層であることが予測されている。このことから、VLCE と ASSM を組み合わせることで、従来の手法では不可能であった、複数の格子上的組成・原子配置に対するエネルギーを高精度に予測することに成功した。この手法を fcc-hcp 最稠密表面の積層構造の変化を考慮した表面混合エネルギーに適用した結果を Fig. 5 に示す。実線は fcc と hcp の積層、また破線はそれ以外の積層構造の場合の不規則相の表面混合エネルギーを示す。

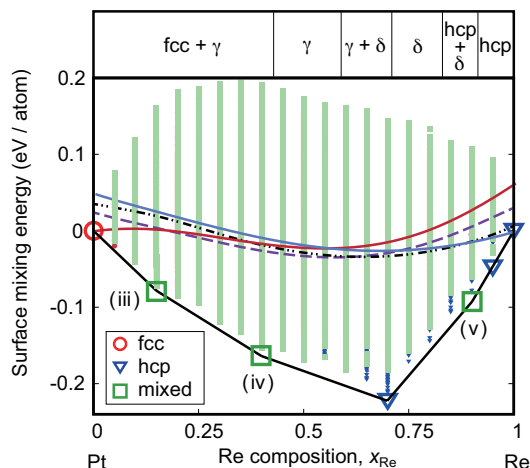


Fig. 5 Surface mixing energy for all possible structures for fcc (open circles), hcp (open triangles), and mixed-stacking (open squares). Solid and broken curves denote mixing energy for disordered phase in each stackings.

Fig. 5 より、(iii), (iv), (v) で示すように fcc や hcp 以外の積層構造上の表面規則構造が基底状態となる表面組成が存在する。さらに基底状態のみならず、不規則相においても γ や δ といった fcc, hcp 以外の積層構造を有する相が安定となる。このことから、従来は定量的に考慮されていなかった、エネルギーに対する積層と原子配置・組成の相関の寄与を精確に取り入れることの重要性が示唆される。

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 6 件)

- 1) K. Yuge, "Modeling configurational energetics on multiple lattices through extended cluster expansion", Phys. Rev. B 85, 144105 (2012). 査読有
DOI: 10.1103/PhysRevB.85.144105
- 2) K. Yuge, "Grid-increment cluster expansion for polymorphic structures in alloys", Calphad 36, pp. 23-27 (2012). 査読有
DOI: 10.1016/j.calphad.2011.10.009
- 3) K. Yuge, M. Kusaka, and J. Kawai, "Reversal segregation driven by lattice vibration for alloy nanoparticles", Calphad 36, pp. 151-154 (2012). 査読有
DOI: 10.1016/j.calphad.2011.07.001
- 4) K. Yuge, "Trends in solubility between boron-nitride and carbon", Phys. Rev. B 84, 134207-1-6 (2011). 査読有
DOI: 10.1103/PhysRevB.84.134207
- 5) K. Yuge, "Concentration effects on segregation behavior of Pt-Rh nanoparticles", Phys. Rev. B 84, 085451-1-5 (2011). 査読有
DOI: 10.1103/PhysRevB.84.085451
- 6) K. Yuge, "Stability and electronic structures of icosahedral Pt-Rh nanoparticles", Mater. Trans. 52, pp. 1339-1343 (2011). 査読有
DOI: 10.2320/matertrans.M2011055

[学会発表] (計 4 件)

- 1) 弓削是貴, " Alloy materials design through first-principles and statistical thermodynamics calculations", MRS-J 2011, 2011 年 12 月 19 日, 横浜 (招待講演)
- 2) 弓削是貴, 「炭窒化ホウ素の固溶限の傾向」, 日本金属学会, 2011 年 11 月 9 日, 宜野湾市
- 3) 弓削是貴, " Accurate prediction of alloy phase stability through variable-lattice cluster expansion", MRS-J 2010, 2010 年 12 月 21 日
- 4) 弓削是貴, 「可変格子クラスター展開法におけるクラスターの分類」, 日本金属学会, 2010 年 9 月 26 日

6. 研究組織

(1) 研究代表者

弓削 是貴 (YUGE KORETAKA)
京都大学大学院工学研究科・助教
研究者番号: 70512862

(2) 研究分担者 なし

(3) 連携研究者 なし