13NA28

機能性界面の大規模第一原理計算手法の開発と応用

森川良忠 (大阪大学)

本研究では、酸化物触媒表面や界面、水/半導体界面、有機デバイス界面等、半導体デバイスや燃料電池、二次電池、触媒等の応用上重要なでの界面における原子構造や電子構造、および、反応過程を出来る限り現実に近いモデルを用いて精度の高い第一原理シミュレーションを行い、その特性を支配する要因を明らかにすることを目指す。それによって、現象の背後にある原理を解明するのみならず、それらの知見を生かして、より有用な界面を計算機シミュレーションによりデザインする指針を与えることを目指す。そのために必要な計算プログラムを高度に高速化するアルゴリズムを開発し、プログラムチューニングを行い、これまでに無い大規模で高精度な第一原理シミュレーションプログラムを作成し、一般に使用できる様に整備することも、もう一つの目的である

1. 研究の目的と意義

高性能の太陽電池や低消費電力の電力制 御デバイス、燃料電池、二次電池、触媒、など の高能率・低コスト生産は、今後の日本の発展 に寄与するのみならず、エネルギー問題や環境 問題等世界的な問題に非常に重要な意味があ る。これらデバイスの中の界面での電子状態や 反応過程がデバイスの機能を大きく左右する 要因であると認識されている。そのため、界面 での原子構造や電子状態、反応性を解明するこ とが望まれる。近年、これらの界面を実際の動 作環境に近い状況で観測する実験的研究が精 力的に進められている。しかしながら、実験的 にこれらの界面を原子スケールで解明するこ とは未だに困難な場合が多い。そのため、高精 度な第一原理シミュレーションによる界面の シミュレーションを行い、実験的に観測するこ とが困難な界面の構造、電子状態、さらには反 応過程を解明することは非常に意義が高い。さ らに、第一原理計算によって電子状態や原子の ダイナミクスを調べることにより、界面の電子 物性や反応性を支配する要因を明らかにし、さ らに、それらの知見を基により有用な界面のデ ザインを行うことが可能となる。これは応用上 極めて意義が高く、今後計算機シミュレーショ ンによる物質設計への道を拓くものである。

2. 当拠点公募型共同研究として実施した意義 (1)共同研究を実施した拠点名および役割分担 大阪大学大学院工学研究科

森川良忠:第一原理シミュレーションプログラ ム STATE-Senri の開発とその高速化

稲垣耕司:高速計算アルゴリズムの開発

小野倫也:第一原理電子状態計算プログラム RSPACEの開発とその高速化

木崎栄年:STATE-Senri プログラムの高速化と 電極界面・酸化物触媒反応に対する応用

東北大学サイバーサイエンスセンター

小林広明:高速計算アルゴリズムの開発 江川隆輔:アルゴリズムの高速化 小松一彦:アルゴリズムの高速化

物質・材料研究機構 濱田幾太郎:界面反応シミュレーション 柳澤将:有機界面 GW シミュレーション

(2) 共同研究分野

超大規模数値計算系応用分野

(3) 当公募型共同研究ならではという事項など

第一原理シミュレーションでは、計算プログラ ムが大規模になり、計算時間、計算メモリ共に巨 大になってくる。この計算をスパコン上で実行可 学際大規模情報基盤共同利用·共同研究拠点 平成 25 年度共同研究 最終報告書 2014 年 5 月

能にするには計算機科学のプロフェッショナルと 物質科学シミュレーションのプロフェッショナル との共同研究が必須であり、本公募型共同研究は 極めて有用である。

3. 研究成果の詳細と当初計画の達成状況

(1)研究成果の詳細について

自動車排ガス触媒においてシンタリングが劣 化の大きな要因として挙げられる。この熱劣化を 押さえる触媒として、ペロブスカイト酸化物に担 持した Pd, Pt 金属触媒や Pt/CeO2, Rh/AlPO4 等が 知られており、いずれも担体と金属触媒との相互 作用が重要であることが指摘されている。特にペ ロブスカイトに担持した貴金属触媒では、酸化雰 囲気では貴金属がペロブスカイト中に固溶して B サイトに入り、高分散な状態になり、一方、還元 雰囲気では貴金属が選択的に還元されて表面に金 属として析出する、この二つの状態を一秒間に数 サイクルでスイッチするために高分散な状態が保 たれ、シンタリングが劇的に抑制されると、当初 報告された。しかしながら、その後の理論的研究、 および、電顕等による実験によって、このメカニ ズムに疑問が呈せられた。本研究グループでは、 シンタリング抑制機構の解明と、より望ましい金 属/担持酸化物を提案するために第一原理熱力学 計算による研究を行ってきた。

前年度までは Pt, Pd, Rh を LaFeO₃をはじめと するベロブスカイト型酸化物(ABO₃ 型)の B サイ トに入って固溶した時の安定性と、還元されて金 属として析出してきた時の安定性を酸素の化学ポ テンシャルの関数として求め、両者の安定性が入 れ替わる時の酸素の化学ポテンシャル(臨界化学 ポテンシャル)を求めた。この臨界化学ポテンシャ ルが高いほど貴金属は酸化物中に固溶しにくく、 低いほど固溶しやすく金属として析出しにくいこ とを示している。この臨界化学ポテンシャルを、 Pt, Pd, Rh と様々なペロブスカイト型酸化物との 組み合わせについて計算して、貴金属のペロブス カイト酸化物への固溶・析出の傾向を系統的に調 べてきた。それによってある程度計算によって貴 金属のペロブスカイト酸化物への固溶・析出の予 測が可能であることを示した。さらに、この臨界



図 I. La₂CuO₄の状態密度.上段 GGA、下段 LDA+U。

化学ポテンシャルが約-1.0eV の場合、気体の温度 が 700K で酸素分圧が 10⁻³程度に対応するので、 排気ガス雰囲気中で固溶と析出を効率的に繰り返 すと考えられる。

以上を踏まえ、平成25年度は、貴金属を用い ない排ガス触媒の候補としてCuを取り上げ、Cu のペロブスカイト型酸化物への固溶・析出の傾向 を系統的に調べた。Cuを含むペロブスカイト型酸 化物としてはLa2CuO4が代表的である。La2CuO4 はK2NiF4構造で高温超伝導の母体物質として有 名である。Cuが固溶する担持酸化物としては、こ のK2NiF4構造をもつ酸化物の方が親和性は高い と思われるので、様々なK2NiF4構造の酸化物に 対するCuの固溶・析出の傾向を研究した。

用いた手法としては、密度汎関数法(DFT)に基 づく一般化密度勾配近似(GGA)を用いた。 La2CuO4 は強相関系物質であり、GGA ではバン ドギャップをかなり過小評価してしまうことが知られている。そこで、遷移金属酸化物のバンドギャップを補正する手法として DFT+U法知られている。この方法の妥当性についても調べた。過去の文献を参考にして、U=7.42 eV, J=1.35 eV を用いた。また、電子とイオン芯との相互作用はウルトラソフト擬ポテンシャル法を用いて記述し、波動関数と電荷密度はそれぞれ 25Ry, 225Ryのカットオフエネルギーの平面波基底で展開した。

まず、La₂CuO₄について、GGA と LDA+U の 比較を行う。図 1. に GGA と GGA+U による La₂CuO₄の状態密度を示す。GGA と LDA+U 両 者ともアンチフェロが基底状態として安定化した。 また、GGA ではバンドギャップはほとんどゼロで あるが、LDA+U によって 1.28eV となった。これ は、実験的な 2.0eV と比較するとまだ過小評価し ているが、GGA に比較してかなり実験値に近い値 となった。

次に、安定性を議論する際に重要な反応エネル ギーについて GGA, LSDA+U,および, GGA+Uの 結果を比較した。これらの結果を見ると、 LSDA+U は LSDA の欠陥を引きずって、かなり 反応エネルギーが実験値からずれていることがわ かる。さらに重要なことは、GGA+U よりはむし ろ GGA のほうがむしろ実験値に近いことである。 よって、本研究では GGA を用いて安定性の議論 を行うこととする。

Cu がペロブスカイト酸化物中に固溶した状態 と金属として析出した時の状態の安定性は、温度 Tと酸素の化学ポテンシャル μ_0 の関数としてグ ランドポテンシャルを計算することによって比較 を行うことができる。

$$\Omega(T, \{\mu_i\}) = F(T, \{N_i\}) - \sum_i N_i \mu_i(T, p_i), \qquad (1)$$

ここで $F(T, \{N_i\})$ は Helmholtz の自由エネルギー、 $N_i \ge \mu_i$ はそれぞれ、原子種 i の原子数と化学ポ テンシルである。酸素の化学ポテンシャル μ_0 と 酸素の分圧は理想気体を仮定して次の関係式で表 される:

$$\mu_{\rm O}(T, p) = \mu_{\rm O}(T, p^0) + \frac{1}{2}k_B T \ln\left(\frac{p}{p^0}\right), \qquad (2)$$



図 2. La₂CuO₄および LaCuO₃と金属 Cu との 相対的なグランドポテンシャル。

ここで *T* は系の温度、 $p^0 = 1$ 気圧である。 μ_0 は 0K での気相で孤立した O₂ 分子のエネルギーを 基準としている。すなわち、 $\mu_0(0 \text{ K}, p^0) = 1/2$ E_{02}^{total} において 0 としている。 $\mu_0(T, p^0)$ は次式 で定義される。

$$\mu_{\rm o}(T, p^{\rm o}) = \mu_{\rm o}(0 \,\mathrm{K}, p^{\rm o}) + \frac{1}{2}\Delta G_{\rm o_2}(T, p^{\rm o})$$
$$= \frac{1}{2} \Big[H_{\rm o_2}(T, p^{\rm o}) - H_{\rm o_2}(0 \,\mathrm{K}, p^{\rm o}) \Big]$$
$$- \frac{1}{2} T \Big[S_{\rm o_2}(T, p^{\rm o}) - S_{\rm o_2}(0 \,\mathrm{K}, p^{\rm o}) \Big], \qquad (3)$$

ここで G は Gibbs 自由エネルギー、H はエンタ ルピー、S はエントロピーである。

図 2. に La₂CuO₄および LaCuO₃と金属 Cu との 相対的なグランドポテンシャルを酸素の化学ポテ ンシャルの関数として示す。この結果は通常の温 度と圧力化では La₂CuO₄の方が LaCuO₃よりも 安定であることを示しており、実験と一致してい る。

図 3. に La₂CuO₄、La₂NiO₄、La₂CoO₄、への Cuの固溶・析出の安定性をしめす。排ガス触媒と して都合の良い臨界化学ポテンシャルの範囲を黄 色で示してある。この図をみてわかるように、こ れら三種類のペロブスカイトへの Cu の固溶・析 出の臨界化学ポテンシャルは約-1.5eV と適切な 値よりも低くなってしまい、析出しにくいことが 次に図4にSr₂TiO₄、Sr₂VO₄、Sr₂CrO₄、Sr₂MnO₄ へのCuの固溶・析出の安定性を示す。この結果 から、Sr₂VO₄、Sr₂CrO₄はCuの担体酸化物とし て用いると、適切な温度と圧力領域で固溶と析出 の状態をスイッチする可能性が高く、担体酸化物 として有望であると予想される。



図 3. La₂CuO₄、La₂NiO₄、La₂CoO₄への Cuの固溶・析出の安定性。



図 4. Sr₂TiO₄、 Sr₂VO₄、 Sr₂CrO₄、 Sr₂MnO₄へのCuの固溶・析出の安定性。

(2) 当初計画の達成状況について

東北大学サイバーサイエンスセンターとの共同 研究により、第一原理シミュレーションプログラ ム STATE-Senri を東北大学の SX-9上で非常に効 率的に稼働させることが可能となり、これを用い た研究が非常に進展した。具体的な研究対象とし ては、元素戦略プロジェクトでも関連しているペ ロブスカイト型酸化物触媒の最適な貴金属と担体 との組み合わせを探索する研究に顕著な進展が有 り、論文としてまとめて出版することができた。

さらに、高速化した第一原理電子状態計算プロ グラムは、大阪大学にて春と秋に開催している Computational Materials Design (CMD) Workshop にてチュートリアルコースを開催し、ビギナーコ ース、アドバンスとコースとスパコンコースに参 加してきた他大学や企業、国立研究所等からの参 加者に原理と使用方法を解説し、さらに、具体的 な問題について実習を行って自力でプログラムを 操作することが可能なまでにした。これによって、 今後、このプログラムを使用した研究がさらに進 展すると期待される。

4. 今後の展望

界面での化学反応過程は産業やエネルギー問題、 環境問題で極めて重要であり、今後益々高度なシ ミュレーションが必要となってくる。本研究で開 発したプログラムにも、さらに、新しいアルゴリ ズムや計算手法、計算ルーチンを常に加えて整 備・拡張しており、これによって複雑であるが現 実に重要な界面の問題に適用可能なプログラムを 発展させていく。このプロジェクトによって得ら れた成果は、今後さらに発展させて、この分野で 必要な研究成果を生み出すとともに、チュートリ アルコース等でプログラムを配布することにより、 第一原理電子状態計算計算による物質科学の発展 に今後も寄与していく。 (2013).

5. 研究成果リスト

 (1) 学術論文(投稿中のものは「投稿中」と明記)
 1. <u>S. Yanagisawa</u>, A. Uozumi, <u>I. Hamada</u>, and <u>Y.</u> <u>Morikawa</u>, "Search for a Self-Regenerating Perovskite Catalyst Using ab initio Thermodynamics Calculations", *J. Phys. Chem. C*, 117, 1278-1286 (2013).

 Z.-X. Tian, A. Uozumi, <u>I. Hamada</u>, <u>S. Yanagisawa</u>, <u>H. Kizaki</u>, <u>K. Inagaki</u>, and <u>Y. Morikawa</u>, "First-principles investigation on the segregation of Pd at LaFe1-xPdxO3-y surfaces", *Nanoscale Research Letters*, 8, 203-1-7 (2013).

3. M. Oue, <u>K. Inagaki</u>, K. Yamauchi, <u>Y. Morikawa</u>, "First-principles theoretical study of hydrolysis of stepped and kinked Ga-terminated GaN surfaces", *Nanoscale Research Letters*, 8, 232-1-12 (2013).

4. T. Kawamura, H. Imabayashi, Y. Yamada, M. Maruyama, M. Imade, M. Yoshimura, Y. Mori, and <u>Y. Morikawa</u>, "Structural Analysis of Carbon-Added Na–Ga Melts in Na Flux GaN Growth by First-Principles Calculation", *Jpn. J. Appl. Phys.*, 52, 08JA04-1-4 (2013).

5. <u>S. Yanagisawa, Y. Morikawa</u>, and A. Schindlmayr, "HOMO band dispersion of crystalline rubrene: Effects of self-energy corrections within the GW approximation", *Phys. Rev. B* 88, 115438-1-7 (2013).

6. <u>S. Yanagisawa</u>, T. Yasuda, <u>K. Inagaki</u>, <u>Y. Morikawa</u>,
K. Manseki, and S. Yanagida, "Intermolecular Interaction as the Origin of Red Shifts in Absorption Spectra of Zinc-Phthalocyanine from First-Principles", *J. Phys. Chem. A*, 117, 11246-11253 (2013).

7. T. Ota and <u>T. Ono</u>, First-principles study of spin-dependent transport through graphene/BNC/ graphene structure, *Nanoscale Research Letters*, 8, 199 (2013).

8. <u>H. Kizaki</u> and H. Katayama-Yoshida, Spinodal nano decomposition in perovskite three-way catalysts: First-principles calculations and Monte Carlo simulations, Chemical Physics Letters, 579, 85-89 9. H.-D. Nguyen and <u>T. Ono</u>, Doping Effect on Magnetism and Transport Property of Heterojunction between Carbon and Boron Nitride Nanotubes, The Journal of Physical Chemistry C, 117, 24115-24120 (2013).

10. M. Heide and <u>T. Ono</u>, "Convergence of the Broyden density mixing method in noncollinear magnetic systems", J. Phys. Soc. Jpn., 82, 114706-1-10 (2013).

 S. Yanagisawa, A. Takeda, <u>K. Inagaki</u>, <u>I. Hamada</u>, and <u>Y. Morikawa</u>, "Search for a Self-Regenerating Perovskite Catalyst with Ab Initio Thermodynamics II: Cu-Doped Layered Perovskite with K₂NiF₄ Structure", *Catal. Lett.*, 144, 736-743 (2014).

12. <u>S. Yanagisawa, Y. Morikawa</u>, and A. Schindlmayr, "Theoretical investigation of the band structure of picene single crystals within the GW approximation", *Jpn. J. Appl. Phys.*, 53, 05FY02-1-6 (2014).

(2) 国際会議プロシーディングスなし

(3) 国際会議発表

1. <u>Y. Morikawa</u> and <u>S. Yanagisawa</u>, "Electronic Structure Calculations of Organic Materials using GW approximation and TDDFT", Electronic Structure and Processes at Molecular-Based Interfaces (ESPMI VII), 2013 年 5 月, Rehovot, Israel.

2. <u>Y. Morikawa</u>, First-Principles Investigation of Chemical Reactions at Surfaces and Interfaces, International Workshop of Computational Nano-Materials Design on Green Energy, 2013年6月, Awaji-city, Japan.

3. <u>T. Ono</u>, First-Principles study on scattering properties of nanostructures, International Workshop of Computational Nano-Materials Design on Green Energy, 2013 年 6 月, Awaji-city, Japana.

4. <u>Y. Morikawa</u>, "First-principles Investigation of Chemical Reactions at Surfaces and Interfaces", Hayashi Conference : Next decades of Surface Science, 2013 年 7 月, Shonan, Japan.

5. T. Nishitani, <u>H. Kizaki</u>, and <u>Y. Morikawa</u>, "Self-interaction corrected density functional approach", SLAC/Stanford Summer School 2013, 2013 年 8 月, Stanford university, California, USA.

6. Y. Matsuoka and <u>T. Ono</u>, "First-Principles Electronic-Structure Calculation of Electron-Beam Irradiated Fullerene Thin Film", SLAC/Stanford Summer School 2013: Heterogenous Catalysis for Energy Transformations, 2013 年 8 月, California, USA.

7. <u>Y. Morikawa</u>, Z.-x. Tian, <u>H. Kizaki</u>, <u>K. Inagaki</u>, <u>S.</u> <u>Yanagisawa</u>, and <u>I. Hamada</u>, "First-principles Study on the Self-regenerating Mechanism of LaFe1-xPdxO3 Catalyst", 2013 JSAP-MRS Joint Symposia, 2013 年 9 月, Kyoto, Japan.

8. <u>Y. Morikawa</u>, Z.-X. Tian, <u>H. Kizaki</u>, <u>K. Inagaki</u>, <u>S.</u> <u>Yanagisawa</u>, and <u>I. Hamada</u>, "First-principles simulations of chemical reactions at interfaces", 5th JCS International Symposium on Theoretical Chemistry, 2013 年 12 月, Nara, Japan.

9. S. Makihara, D. Mimura, <u>K. Inagaki, Y. Morikawa,</u> "Adsorption states of NO molecule on stepped and kinked Pt(111) surfaces studied by DFT simulation", 5th JCS International Symposium on Theoretical Chemistry, PIIb-03, 2013 年 12 月, Nara, Japan.

10. D. Mimura, A. Takeda, <u>S. Yanagisawa, K. Inagaki,</u> <u>Y. Morikawa</u> and T. Ikeda, "First-principles Calculation of Suzuki-Miyaura Cross Coupling Reaction by Palladium Catalyst", 5th JCS International Symposium on Theoretical Chemistry, PIIb-13, 2013 年 12 月, Nara, Japan.

11. <u>Y. Morikawa</u>, "First-principles Investigation of Self-regenerating Mechanism of LaFe1-xPdxO3", The 17th SANKEN International Sympsium, 2014 年 1 月, Osaka, Japan.

12. <u>Y. Morikawa, H. Kizaki, S. Yanagisawa, I.</u> <u>Hamada, K. Inagaki</u>, and Z.-X. Tian, "First-principles Investigation of Self-regeneration Mechanism in Three-way Catalysts," 1st KANSAI Nanoscience and Nanotechnology International Sympsium, 2014年2月, Osaka, Japan.

(4) 国内会議発表

 <u>森川良忠</u>, "固体表面への分子吸着・反応過程に 関する第一原理シミュレーション", (公)化学工学
 反応工学部会 CVD 反応分科主催 第21回
 シンポジウム「ALD プロセスの基礎と応用」, 2013
 年11月, 東京大学, 依頼講演.

2. <u>森川良忠</u>, 界面反応の第一原理シミュレーション, (公)新化学技術推進協会 先端科学材料技術部会・コンピュータケミストリ分科会講演会, 2013 年 11 月, 新化学技術推進協会, 依頼講演.

3. <u>森川良忠</u>, 有機分子の CD スペクトルの計算: 予備的結果, 基盤 S 研究会, 2013 年 11 月, ホテル ラフォーレ琵琶湖.

4. <u>柳澤将</u>, "有機結晶・分子会合体の電子状態に関 する理論的研究: バンド構造・光吸収への分子間 相互作用の影響", 基盤S研究会, 2013年11月, ホ テルラフォーレ琵琶湖.

 <u>森川良忠</u>,自動車排ガス触媒における自己再生 機構の解明,ワークショップ『表面化学の新展開』, 2014年2月,北海道大学,依頼講演.

6. <u>森川良忠</u>, 酸化物表面における化学反応の第一 原理シミュレーション, 日本物理学会第69回年次 大会, 28pAQ-6, 2014 年 3 月, 東海大学, シンポジ ウム講演.

7. 西谷卓也、田之雪、<u>木崎栄年</u>、<u>稲垣耕司、森川</u> <u>良忠</u>, LaFe1-xPDxO3 ペロブスカイト触媒の自己再 生機構に関する理論的研究,日本物理学会第69回 年次大会,28pPSA-18,2014年3月,東海大学.

8. 畑田真之介、<u>柳澤将、森川良忠</u>,キラル有機分 子の光学的・電子的性質の理論的研究,日本物理 学会第 69 回年次大会, 30aPS-147, 2014 年 3 月,東 海大学.

9. 平川皓朗、三村大輔、<u>稲垣耕司</u>、<u>森川良忠</u>、池 田隆司,溶媒分子を含んだ鈴木・宮浦クロスカッ プリングの反応機構の検討,日本物理学会第69回 年次大会,30aPS-145,2014年3月,東海大学. 学際大規模情報基盤共同利用·共同研究拠点 平成 25 年度共同研究 最終報告書 2014 年 5 月

松岡佳史、小島隆史、小野倫也,第一原理計算
 による HfO2/SiO2/Si 界面の原子構造と界面欠陥の
 解明,日本物理学会第 69 回年次大会,28pPSA-52,
 2014年3月,東海大学.

11. H.-D. Naguyen, <u>T. Ono</u>, Rashba Effect in Graphene Doped with Transition Metals, 日本物理学 会第 69 回年次大会, 28pPSA-74, 2014 年 3 月, 東海 大学.

 F. Muttaqien, S. Makihara, Y. Hamamoto, <u>K.</u> Inagaki, and <u>Y. Morikawa</u>, Dissociative Adsorption of CO2 on Flat Cu(111) and Stepped Cu(221) Surfaces, 日本物理学会第69回年次大会, 28pPSA-57, 2014年 3月, 東海大学.

 濱本雄治、F. Muttaqien、<u>稲垣耕司、森川良忠</u>, 単層グラフェンに担持したPtクラスターに対する
 van der Waals 相互作用の影響,日本物理学会第69
 回年次大会,28aAQ-1,2014年3月,東海大学.

(5) その他(特許, プレス発表, 著書等) なし