

# 表面・界面の第一原理シミュレーションとデザイン



研究室紹介

森川 良忠\*

First-principles simulations and design of surfaces and interfaces

Key Words : DFT, Surface, Interface, Adsorption, Reaction

## 1. はじめに

原子番号以外の実験的パラメータを用いず、物理学の第一原理（古典力学、電磁気学、熱・統計力学、量子力学）のみに基づいた物質の電子状態計算手法は第一原理（電子状態）計算法と呼ばれています。<sup>1,2)</sup> 第一原理計算法は、物質の電子状態を精度よく求めるのみならず、電子物性や物質の安定構造や運動状態、化学反応過程など、様々な性質を解析することにより、物性を支配する要因を明らかにすることを可能にしています。そのために、現在では基礎物質科学分野においては、必要不可欠な手法となってきました。さらに、未知の物質に対しても精度の良い物性予測が可能であり、望ましい性質を持つ物質を計算機シミュレーションにより設計する「計算機マテリアルデザイン法」の主要な手法として、様々な応用分野に適用されようとしています。我々の研究室では、第一原理計算法を開発し、それを駆使して表面や界面の問題に適用し、触媒や燃料電池、半導体デバイス等、応用上重要な分野の基礎的研究と、より望ましい性質を持つ物質の設計と予測を行っています。本稿ではその内容について紹介します。

## 2. 有機/金属界面の電子準位接続

有機分子を用いた電子デバイスは、有機発光素子のディスプレイへの応用をはじめ、有機トランジスタ、有機太陽電池等への応用が期待されています。このような電子デバイスの性能は有機分子と金属電極との界面での電子状態によって大きく左右されます。金属電極から有機分子層へ電子や正孔のキャリアを注入する際のバリアーは、金属のフェルミレベルと分子との最高被占軌道（HOMO）や最低空軌道（LUMO）が作るバンド端との界面でのエネルギー差と考えられます。最も単純には、金属の真空レベルと半導体の真空レベルが一致するように接合すると考えられます（図1.(a)参照）。このような接合状態では、キャリア注入のバリアーは金属の

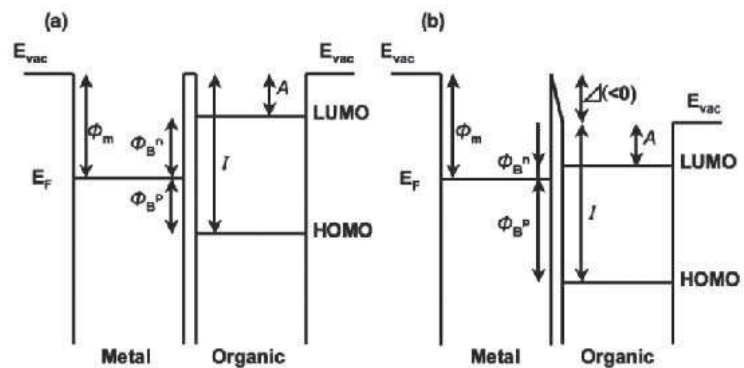


図1. 有機/金属界面における電子準位接続。  
(a) 真空準位接続モデル、(b) 界面電気二重層モデル。



\*Yoshitada MORIKAWA

1966年7月生  
東京大学・大学院理学系研究科・物理学専攻・博士課程修了（1994年）  
現在、大阪大学 大学院工学研究科 精密科学・応用物理学専攻 計算物理領域教授 博士(理学) 固体電子論、量子シミュレーション  
TEL : 06-6879-7288  
FAX : 06-6879-7290  
E-mail : morikawa@prec.eng.osaka-u.ac.jp

仕事関数に比例して変化することになります（Schottky-Mott ルール）。現実にはこのルールは成り立たず、金属-有機界面で電気二重層が生成し、両者の真空レベルが $\Delta$ だけずれていることが名大の関グループによって報告され、その後多くの実験によって支持されています（図1.(b)参照）。<sup>3)</sup> 無機半導体/金属界面の分野では、電子注入障壁 $\Phi_B^n$ を基

板電極の仕事関数  $\Phi_m$  で微分した量は界面Sパラメータと呼ばれています。分子と基板電極との相互作用が強い場合は  $S = 0$ 、すなわち Bardeen 極限的になると考えられ、相互作用が弱い場合は Schottky 極限に近くなると予測されます。しかしながら、しばしば直感的な理解と異なる実験結果があります。様々な金属表面上に  $n$ -アルカンを吸着した際に生じる界面電気二重層を、分子-基板間距離 ( $Z_c$ ) の関数として図2に示します。この図より、 $n$ -アルカン/金属界面において分子-基板間距離が同じだとすると、界面電気二重層の基板金属依存性はとても小さいこと、および、実験的に観測される基板金属依存性は、構造の違い、特に分子-基板間の距離 ( $Z_c$ ) の違いに由来している、ということがあきらかになりました。

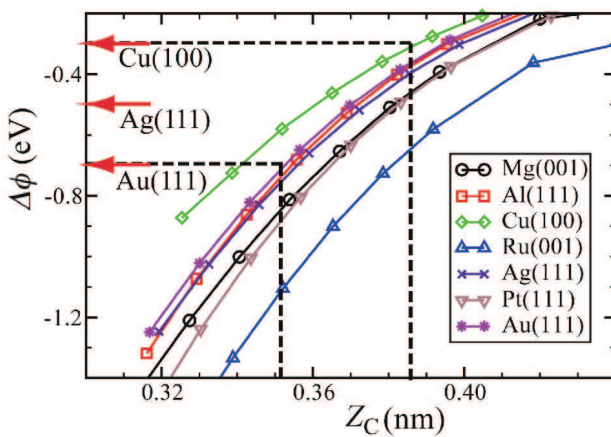


図2.  $n$ -アルカン/金属界面における界面電気二重層の分子-基板金属距離依存性。

図3に有機FETのチャンネル材料として典型的なペンタセンと金属界面での相互作用の計算結果について示します。この図から、Cu(111)、Ag(111)、およびAu(111)表面上では分子の吸着距離が大きく異なるということが明らかです。これは、 $n$ -アルカンでも予想していたことですが、より精度の高い計算方法で確かめられました。また、分子-基板間距離  $Z_c$  が大きい領域 (概ね  $Z_c > 0.34$  nm) では三つの基板金属表面上での仕事関数変化は一致するのに対し、 $Z_c$  が小さい領域 (概ね  $Z_c < 0.34$  nm) では

異なって来ることもあきらかになりました<sup>1</sup>。

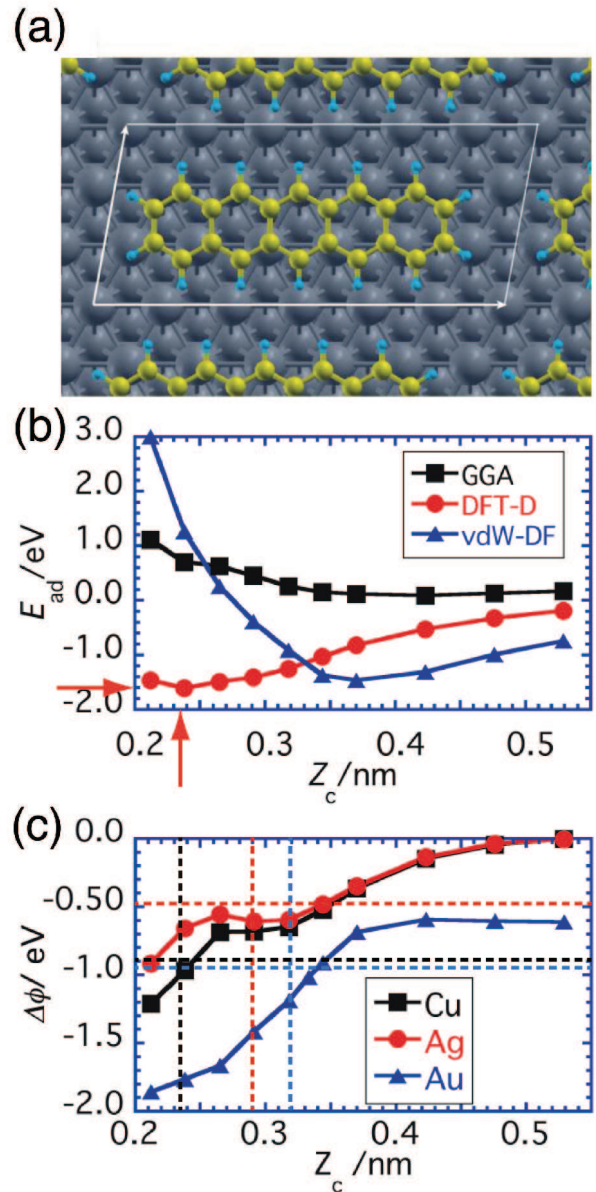


図3. (a) fcc 金属の (111) 表面に吸着したペンタセン分子の構造、(b) Cu(111) 表面上のペンタセン分子の吸着エネルギーの分子-基板間距離 ( $Z_c$ ) 依存性、(c) Cu(111), Ag(111), and Au(111) 表面上のペンタセン分子吸着による仕事関数変化。

### 3. 自動車排ガス触媒の自己再生機構の解明

現在では、固体表面上での吸着や反応過程について、精度の良い第一原理シミュレーションが可能に

<sup>1</sup> Au(111) 表面上の結果は Cu(111), Ag(111) 表面上と異なって  $Z_c$  が大きくなると -0.6eV 程度に収束しているように見えるが、これは GGA が分子の HOMO-LUMO ギャップを過小評価することからくる副作用で、現実には他の金属表面上と同様に 0eV に収束していくものである。

なり、様々な不均一触媒反応の解明に利用されています。現実の触媒は雰囲気ガスや温度などによって構造や反応性が大きく変わり、また、そのことを積極的に利用して貴金属触媒の熱劣化を劇的に抑制したインテリジェント触媒も開発されています。このような清浄な固体表面と実触媒との反応性の違いは「プレッシャー・ギャップ」と呼ばれる問題で、このギャップを埋めることは表面科学における重要な課題の一つでした。本稿では、第一原理電子状態計算手法と熱力学・統計力学的手法を組み合わせることによって、雰囲気ガスや有限温度等の環境に応じて変化する金属酸化物触媒の構造や反応性を精度よく予測した研究を紹介します。

自動車排気ガス中の有害物質を無害化する触媒として新たにインテリジェント触媒が提案されています。この触媒は触媒活性をもつ貴金属 (Pd, Rh, Pt) がペロブスカイト中に固溶した構造をとっており、周囲の酸化還元雰囲気の変動に応じて貴金属が析出と固溶を繰り返す特性を持っています。この特性により今まで自動車触媒で問題であったシンタリングによる触媒性能の劣化を防ぐことができます。これを貴金属の自己再生機構と呼んでいます。また貴金属の使用量も大幅に低減できることが報告されています。しかし自己再生機構のメカニズムは未だ分かっておらず解明が待たれています。貴金属の固溶と析出は実際の酸化還元雰囲気の変動 (1~4Hz) により頻繁に起こっていると考えられています。このことからバルク内部ではなく表面付近の貴金属が自己再生機構に大きく寄与することが予想されるため、触媒表面付近の構造を解明することが重要になります。そこで現在我々は第一原理熱力学計算を用いてインテリジェント触媒表面の構造の研究を進めました。<sup>6)</sup> 第一原理電子状態シミュレーションより、図4にペロブスカイトの表面付近にPdが酸化物状態で多く存在し、表面付近で酸化還元反応が起こる事により、効率的な触媒反応が起こる事を明らかにしました。

#### 4. おわりに

本稿では我々の研究室で行っている第一原理電子

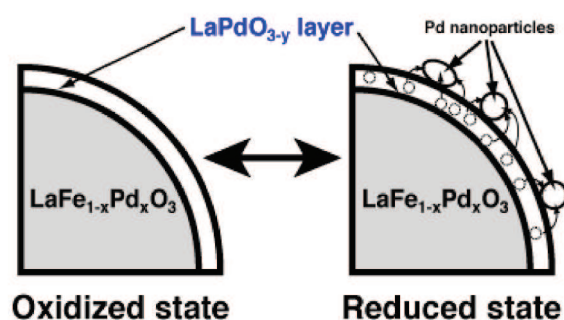


図4. LaFeO<sub>3</sub>ペロブスカイト酸化物の表面付近にPdがLaPdO<sub>3</sub>の状態に偏在する様子。これにより、表面での酸化還元反応が速やかに効率的に起こる。

状態シミュレーションによる界面の問題について紹介しました。紙数の関係上、有機/金属界面と自動車排気ガス触媒の話題に絞って紹介しましたが、これらの他にも、燃料電池電極触媒反応や半導体エッチングシミュレーション等表面や界面が重要な課題について研究を進めています。第一原理電子状態シミュレーションは今後益々発展し、将来的には試験管を振るといった実験をせずとも、より望ましい性質を持つ新規物質やデバイス等の開発が行えるようになることを目指して手法開発や具体的な課題の研究を進めています。

#### 参考文献

- 1) 森川良忠, STATE-Senri 基礎編, 応用編, 「計算機マテリアルデザイン入門」, 第四章, 大阪大学出版会, 2005年.
- 2) 赤井久純, 白井光雲編, 「密度汎関数法の発展マテリアルデザインへの応用」 丸善, 2012年.
- 3) H. Ishii, K. Sugiyama, E. Ito, and K. Seki: Adv. Mater. **11**, 605, (1999).
- 4) Y. Morikawa, H. Ishii, K. Seki, Phys. Rev. B **69**, 041403 (R) (2004).
- 5) K. Toyoda, I. Hamada, K.-H. Lee, S. Yanagisawa, and Y. Morikawa, J. Chem. Phys. **132**, 134703 (2010).
- 6) I. Hamada, A. Uozumi, Y. Morikawa, A. Yanase, and H. Katayama-Yoshida, J. Am. Chem. Soc., **133**, 18506 (2011).