

第一原理シミュレーションによる不均一触媒反応過程の研究

(大阪大学) 森川良忠

First-principles Simulations of Chemical Reactions at Surfaces and Interfaces

(Osaka University) Yoshitada Morikawa

不均一触媒の反応性は、温度や雰囲気ガスなど、環境によって大きく影響を受け、これらの効果を理論的に取り扱う枠組みが必要である。近年、理論化学においては、固体表面やクラスター表面上の分子の吸着・反応過程について、第一原理シミュレーションによる研究が格段に進み、理解が深まってきている。ここでは、理論的に設定する計算モデルとして、理想的な結晶表面のみならず、クラスター、担体などの効果を取り入れる努力がなされている。しかしながら、それでも、現実の環境中に置かれた触媒とは異なる状態や反応性になってしまう場合が多い。現実の触媒では、温度の効果や雰囲気ガスの吸着・脱離に依存して触媒の状態が大きく変わり、それが反応性や触媒特性に大きな影響を及ぼす。これらの効果を取り入れたシミュレーションを行うために、我々の研究グループでは、第一原理シミュレーション手法と統計力学的な手法を組み合わせたシミュレーションを用いて、不均一触媒の研究に適用してきている。

本講演では、最近我々の研究グループで行っている固体表面や界面での不均一触媒反応、結晶成長過程、および、エッチング反応過程に関する第一原理シミュレーションによる研究について紹介する。

一つ目は、銅表面上における二酸化炭素分子の吸着・反応過程について紹介する。二酸化炭素分子は地球温暖化の原因物質として考えられており、その回収・貯蔵・有効利用などに関する研究が盛んに行われており、二酸化炭素分子の固体表面上での吸着過程に関する基礎研究は重要である。二酸化炭素は不活性な分子であり、また、どう表面も他の遷移金属に比較してそれほど反応性が高いわけではなく、低温では分子状で弱く吸着することが知られている。また、二酸化炭素は 80K 程度の低温で解離吸着することが報告されており、注目されている。そこで、二酸化炭素の低温での解離過程に関する理論的研究を行った。弱い吸着状態を再現するためには長距離の電子相関による分散力を取り入れる必要があり、vdW-DF による計算も含めた結果について議論する[1]。

二つ目の課題としては、Na フラックス法による GaN 結晶成長機構に関する研究について紹介する。Na フラックス法はバルクの GaN 単結晶を作成する方法として注目されている。純粋な Ga 液体金属中には窒素の溶解度は極めて低く、GaN 結晶を成長させるには非常に高温・高圧の条件が必要となる。それに比較して Ga と Na の合金

液体にすると窒素の溶解度は劇的に上昇し、比較的マイルドな条件での GaN 結晶成長が可能となる。さらに、炭素を添加することにより多結晶 GaN の成長が抑制され単結晶 GaN の成長が促進されることが知られている。これらの現象の微視的機構を実験的に解明することは困難であったが、第一原理シミュレーションにより明らかにされた反応機構について紹介する[2-5]。

第三に時間があれば、Pt 触媒による SiC や GaN 表面エッチング機構に関する研究を紹介する。SiC や GaN はパワーデバイスに有望な半導体材料として注目されているが、安定で硬い材料であるため、原子レベルでの精密な加工が極めて難しい。最近大阪大学の山内教授らのグループでは Pt 触媒を用いることにより、原子レベルで平坦な表面加工に成功している。この反応機構に関する第一原理電子状態計算による研究を紹介する[6]。

参考文献

- [1] F. Muttaqien, Y. Hamamoto, K. Inagaki, and Y. Morikawa, *J. Chem. Phys.*, **141**, 034702-1-6 (2014).
- [2] M. Kawahara, F. Kawamura, M. Yoshimura, Y. Mori, T. Sasaki, S. Yanagisawa, Y. Morikawa, *J. Appl. Phys* **101**, 066106-1-3 (2007),
- [3] M. Kawahara, F. Kawamura, M. Yoshimura, Y. Mori, T. Sasaki, S. Yanagisawa, Y. Morikawa, *J. Crystal Growth* **303**, 34-36 (2007).
- [4] T. Kawamura, H. Imabayashi, Y. Yamada, M. Maruyama, M. Imade, M. Yoshimura, Y. Mori, and Y. Morikawa, *Jpn. J. Appl. Phys.*, **52**, 08JA04-1-4 (2013).
- [5] T. Kawamura, H. Imabayashi, M. Maruyama, M. Imade, M. Yoshimura, Y. Mori, and Y. Morikawa, *Phys. Status Solidi B* **252**, 1084-1088, (2015).
- [6] P. V. Bui, K. Inagaki, Y. Sano, K. Yamauchi, and Y. Morikawa, *Current Appl. Phys.*, **12**, S42-S46 (2012), and submitted to *Appl. Phys. Lett.*