

## コンビナトリアル計算化学による材料設計

東北大院工<sup>1</sup>・東工大応セラ研<sup>2</sup>・東工大総理工<sup>3</sup>・科技団戦略研<sup>4</sup> ○高見誠一<sup>1</sup>・谷島健二<sup>1</sup>・坂原 悟<sup>1</sup>・Belosudov Rodion<sup>1</sup>・久保百司<sup>1</sup>・宮本 明<sup>1</sup>・松本祐司<sup>2</sup>・川崎雅司<sup>3</sup>・吉本 護<sup>2</sup>・鯉沼秀臣<sup>2,4</sup>

【目的】 近年の計算理論の進歩・計算機的能力向上に伴い、従来は低分子など限られた対象にしが適用できなかった計算化学が、遷移金属を含む周期表の全ての元素を第一原理に基づき扱えるようになってきた。我々は、近年発展が著しい計算化学とコンビナトリアルケミストリーを融合させた、「コンビナトリアル計算化学」を提案している<sup>1)</sup>。このコンビナトリアル計算化学は第一原理計算・分子動力学法などの計算理論を用いて、既に実験が行なわれている・行なわれていないを問わず多くの元素・分子を対象として計算を行ない、効率的に新材料の設計を行おうとするものであり、従来の計算化学と全く異なるコンセプトに基づくものである。我々はこのコンビナトリアル計算化学を活用して、NO<sub>x</sub>還元ゼオライト触媒<sup>2)</sup>・ZnO, TiO<sub>2</sub>など酸化物半導体へのドーピング<sup>3)</sup>・リチウムイオン二次電池正極材・低温メタノール合成触媒・耐硫黄被毒性ガソリン合成触媒・メタン活性化触媒であるMgOへの添加金属など、さまざまな分野において材料の最適設計を行っている。これまで計算化学をコンビナトリアルケミストリーと融合した例は全く無く、我々は新しい材料の予測にとどまらずその作製手法の探索をも目的として研究を行なっている。

【結果と考察】 ここでは、TiO<sub>2</sub>のバンドギャップモジュレーションを目的とした金属ドーパントの探索を、コンビナトリアル計算化学を用いて行なった結果を紹介する。光触媒としての利用を視野に入ると、HOMOの準位の変化が重要であると考えられる。そこでSi, V, Ge, Sn, Zr原子をルチル型TiO<sub>2</sub>へドープした時のHOMOの準位を計算した。その結果、Snのドーピングが最も大きくHOMOの準位を下げる事が予測された。実験的にも、SnをドープしたTiO<sub>2</sub>の触媒活性の著しい向上が報告されており、計算結果と一致している。現在、ドーピングに伴うバンド構造の変化を詳細に検討している。今回示した成果に加えて、我々は多くの材料設計を対象とした材料設計をコンビナトリアル計算化学を用いて行なっており、本手法は材料設計を行なう際に必須の手法であると考えている。

### 【参考文献】

- 1) 久保百司, 寺石和夫, 宮本 明, 現代化学, 11, 51 (1998).
- 2) K. Yajima, Y. Ueda, H. Tsuruya, T. Kanougi, Y. Oumi, S. S. C. Ammal, S. Takami, M. Kubo, and A. Miyamoto, *Appl. Catal. A*, **194-195**, 183 (2000).
- 3) Y. Oumi, H. Takaba, S. S. C. Ammal, M. Kubo, K. Teraishi, A. Miyamoto, M. Kawasaki, M. Yoshimoto, and H. Koinuma, *Jpn. J. Appl. Phys.*, **38**, 2603 (1999).

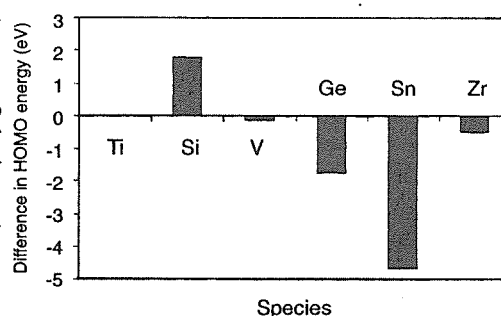


図 金属ドープルチル型TiO<sub>2</sub>のHOMO準位の変化

## P1206

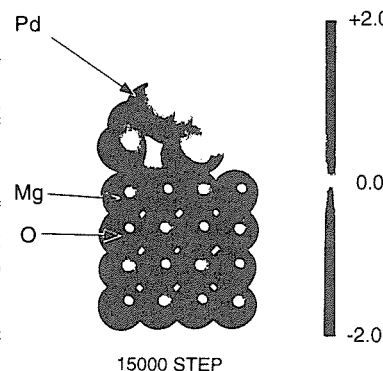
### 分子層エピタキシーと低次元超構造形成の反応設計

(東北大院工、広島国際学院大工<sup>1)</sup>、東工大応セラ研<sup>2)</sup>、東工大総理工<sup>3)</sup>、科技団戦略研<sup>4)</sup>)

○久保百司、黒川 仁、鈴木 研、Belosludov Rodion、高見誠一、宮本 明、今村 詮<sup>1)</sup>、松本祐司<sup>2)</sup>、川崎雅司<sup>3)</sup>、吉本 護<sup>2)</sup>、鯉沼秀臣<sup>2,4)</sup>

【目的】 分子層エピタキシーや低次元構造の実現には、結晶成長機構、析出分子の表面拡散過程、結晶核形成過程、ヘテロ接合界面を原子・分子レベルで理解することが必須である。著者らはこれまで、分子層エピタキシーと低次元構造形成の理論化学的設計を可能にするため、結晶成長ダイナミクスを解明可能なシミュレータ MOMODYの開発に成功してきた<sup>[1]</sup>。しかし、本プログラムは、古典的分子動力学法を基本にするため、表面での化学反応、表面での電子移動、電子移動に伴う結合の解裂・生成などを解明することは不可能であった。そこで、本年度は著者らが考案した高速化量子分子動力学法に基づく結晶成長シミュレータを開発し、電子移動や表面化学反応を伴う結晶成長ダイナミクス、さらには低次元構造設計に成功した。

【結果・考察】 ここでは紙面の関係上、高速化量子分子動力学法を用いて、MgO(001)面上にPd金属を連続的に析出させた場合の結果について説明する。結晶成長シミュレーション後、MgO(001)面上に半球形上のPd微粒子が形成されていることが理解できた。これは、実験結果と非常によく一致する。また、同じMgO(001)面上にMgO分子を連続的に析出させた場合には2次元成長が確認され、析出分子の違いによる低次元構造の差を明確にシミュレーションできることが明らかとなった。図には、MgO(001)面上に形成されたPd微粒子の電荷分布を示す。この図より、1層目のPd原子は負の電荷をとるのに対し、2層目のPd原子は正の電荷を示すといった、結晶成長における電子移動ダイナミクスを解明することに成功した。このPd金属上で触媒反応が起こる場合、1層目のPd原子は電子供与性、2層目のPd原子は電子吸引力を示すといった、全く違う触媒活性を示す可能性が解明された。低次元構造のみならず、低次元電子状態の設計に本プログラムが有効であることが示された。



【文献】 [1] M. Kubo, Y. Oumi, H. Takaba, A. Chatterjee, A. Miyamoto, M. Kawasaki, M. Yoshimoto, and H. Koinuma, *Phys. Rev. B*, **61** (2000) 16187. 図1 結晶成長シミュレータによって得られたPd/MgO(001)の電荷分布