



Title	The Multi-scale Simulations of the Non-equilibrium States of Cu Surfaces
Author(s)	Halim, Harry Handoko
Citation	大阪大学, 2023, 博士論文
Version Type	VoR
URL	https://doi.org/10.18910/92936
rights	
Note	

The University of Osaka Institutional Knowledge Archive : OUKA

<https://ir.library.osaka-u.ac.jp/>

The University of Osaka

Abstract of Thesis

Name (HALIM HARRY HANDOKO)	
Title	The Multi-scale Simulations of the Non-equilibrium States of Cu Surfaces (銅表面における非平衡状態のマルチスケールシミュレーション)
Understanding the nature of heterogenous catalysis is a non-trivial task especially when the catalyst is sensitively affected by the operating conditions. The challenge lies in the complex non-equilibrium states that are intractable in experiments as they occur in atomic size and timescale. A notable problem is the struggle in the identification of the active sites of Cu-based catalyst for methanol synthesis. By applying multi-scale simulations, this study aims to elucidate the non-equilibrium states of the Cu surface that are relevant to the development of catalyst for methanol synthesis. These include: (i) the step edge fluctuations, (ii) the surface alloying with Zn, and (iii) the surface transformation induced by CO molecules. The overview of these three works is provided as follows. Graph Theoretical Kinetic Monte Carlo (GTKMC) simulation has been conducted to investigate the microscopic mechanism of surface diffusions of Cu with defects such as steps and kinks. Various diffusion events during the step fluctuations are discussed in detail. The diffusion along the step edge was found to be the dominant mass transport mechanism, indicated by the lowest energy barrier. The time correlation functions at 300 K, 400 K, and 500 K have been calculated and compared with experiments and theoretical studies. The multi-scale simulation in the form of Machine Learning Molecular Dynamics (MLMD) has been conducted to investigate the structure and the formation process of Cu-Zn surface alloy on Cu(997). The simulation reveals atomistic details of the alloying process, i. e., the incorporation of deposited Zn adatoms to the Cu substrate. The surface alloying is found to start at upper and lower terraces near the step edge, which emphasize the role of steps and kinks in the alloying. The incorporation of Zn at the middle terrace was found at the later stage. The rationalization of alloying behavior and the connection to the STM experiment were performed based on statistics and barriers of various elementary events observed during simulation. By applying the similar framework, the influence of CO adsorption upon the formation of Cu clusters on the Cu(111) has been elucidated. The simulations at 450 K to 550 K show Cu clusters are formed within a hundred of ns when the Cu surface is exposed with CO. On the other hand, no cluster is formed on the clean Cu surface even at 550 K. The clusters can be formed directly through instantaneous detachment of a group of step-atoms or indirectly by aggregation of wandering Cu-CO monomers and smaller CO-decorated clusters on the surface terrace. The preference to the indirect mechanism is indicated by the higher frequency of its occurrence. The DFT calculations also confirmed the promotion of CO adsorptions to the detachment of Cu step-atoms by lowering their detachment barriers.	

論文審査の結果の要旨及び担当者

氏 名 (HALIM HARRY HANDOKO)			
	(職)	氏 名	
論文審査担当者	主 査	教授	森川 良忠
	副 査	教授	桑原 裕司
	副 査	教授	岡田 美智雄 (放射線科学基盤機構)
	副 査	准教授	濱田 幾太郎

論文審査の結果の要旨

固体表面・界面での化学反応は化学製品の合成や自動車排ガス触媒、燃料電池電極触媒などで用いられる不均一触媒をはじめ、半導体エッチング、摩耗、腐食など、様々な分野で重要な現象であり、化学反応機構を調べ、反応性を支配する要因を解明することによって、より望ましい表面・界面の構造や反応過程を設計する指針を与えることができる」と期待される。しかしながら、実用表面・界面での化学反応は、化学的組成も原子構造も複雑な上、高温の反応条件下で起こる場合も多く、実験的に原子レベルで反応を解明することは難しい場合が多い。そこで、この分野では高精度で高効率な第一原理電子状態計算手法の果たす役割は極めて大きいと期待されている。事実、最近の第一原理電子状態計算手法は、固体表面上での化学反応過程を極めて精緻に再現することが可能になり、原子レベルでよく規定された固体表面上で表面科学的な実験的手法で観測される原子・分子の吸着・反応過程の予測や解釈には必要不可欠な手法となってきた。しかしながら、実用的な表面や界面の反応では、反応ガスの吸着によって表面構造が変わり、そのために清浄な固体表面で観測される反応性とはかなり異なってしまうことが多く観測され、これは表面科学分野で「プレッシャー・ギャップ」と呼ばれる長年の課題であった。

この課題を克服するために、触媒反応動作中のEXAFS観測や環境型透過型電子顕微鏡 (環境型TEM)、さらに大気圧雰囲気下でのX線光電子分光 (Near Ambient Pressure X-ray photoelectron spectroscopy: NAP-XPS) などの実験的手法が実用化され、「オペランド観測」として研究が非常に盛んになって来ている。しかしながら、これらの手法は触媒反応を直接原子レベルで観るものでは無いため限界もある。例えば、CO₂と水素からメタノールを合成するCu/ZnO/Al₂O₃触媒はエネルギーや環境問題に関連して非常に注目されているが、その活性サイトは長年の論争的となっている。従来、反応中にZnOは還元されてCuZn合金が生じ活性サイトを形成するというモデルが報告されていたが、2012年にはベルリンとスタンフォードのグループによる中性子散乱と密度汎関数理論(DFT)による研究から、CuとZnの合金表面に生じるステップなどの表面欠陥サイトが反応の活性サイトになっていると示唆する結果が報告された。これらの活性サイトは反応中に形成されると考えられる。雰囲気X線光電子分光(AP-XPS)を用いてZnを蒸着したCu表面上でのCO₂の水素化反応について調べたところ、CuZn合金表面の酸化状態は雰囲気ガスの組成や温度によって動的に変化することが報告されている。しかしながら、これらの実験手法は反応過程を直接原子レベルで見ているわけでは無いため、触媒反応の活性サイトがZnO/Cu界面なのか、あるいは金属的なCuZn合金表面なのか、未だに決着がついていない。

本学位論文では、上記の課題を克服するために、高精度な第一原理電子状態計算の結果に基づいて、動的モンテ・カルロ法や、機械学習法の手法を用いて内挿したポテンシャルを用いて分子動力学(MD)シミュレーションを行うことにより、従来の第一原理電子状態計算では不可能であった有限温度の固体表面の動的過程の解明を行っている。特に以下の知見について報告している。

- まず、最も簡単な系として、Cu(111)表面上でのステップの動的過程について、密度汎関数理論(DFT)と動力学的モンテ・カルロ法(KMC)を組み合わせで解明を行なっている。ステップ変動中に発生する可能性のある 13 の異なる拡散イベントを DFT で計算し、クラスター展開法によってクラスターの総合作用エネルギーを求め、得られたパラメータを用いて KMC を実行している。活性化エネルギーの計算から、ステップエッジに沿った

吸着原子の拡散の障壁がかなり低いことを示しており、したがってステップ変動中の物質輸送プロセスにおいて支配的であると予想している。300 K、400 K、および 500 K における平衡状態でのステップ変動の時間相関関数を計算し、過去の実験およびモデルを用いた理論的研究と比較し、DFT によって精度よく再現されることを示している。

- 次に、メタノール合成に対して高い活性を示すことが示されている CuZn 合金の形成過程について、機械学習分子動力学を用いて解明を行なっている。まず、オンザフライ学習スキームを利用したガウス過程 (GP) 回帰を使用して、第一原理計算のデータに基づいて力場を構築し、それを用いて分子動力学法シミュレーションを実行している。このシミュレーションにより、合金化プロセス、つまり堆積された Zn 吸着原子の Cu 基板への取り込みの原子学的詳細を明らかにしている。特筆すべきこととして、合金化がステップエッジ近くの上部および下部テラスで開始されることを示しており、ステップ端近くでは空孔生成や直接交換などの反応素過程の活性化エネルギー障壁を下げることを明らかにし、表面合金化におけるステップとキンクの役割が大きいことを見出した。
- 第三点として、CO 吸着子によって引き起こされる Cu 表面の表面再構築に関する研究を行なっている。メタノールは Cu/ZnO/Al₂O₃ 触媒を用いて CO/CO₂/H₂ の金剛ガスから合成されるが、同位体を用いた実験から、メタノールの炭素は CO ではなく CO₂ 由来であることが結論されている。そのため、CO は反応には必要ないと思われるが、CO を含む反応ガスを用いた方が CO を含まない反応ガスを用いた場合よりも反応速度が高いことが報告され、CO が反応中に反応活性サイトの形成に寄与していると考えられる。そこで、DFT と機械学習ポテンシャルによる分子動力学法シミュレーションにより Cu(111) 表面上の Cu クラスターの形成過程について研究を行なっている。Cu(111) 表面を CO 分子に曝露すると、450 K および 550 K で CO 修飾された Cu クラスターが数 100 ns 以内に形成されることを見出した。その一方で、CO 分子が無い場合は 550 K でも清浄な Cu 表面上にはクラスターは形成されなかった。小さなクラスターは主として表面テラス上を拡散する Cu(CO)モノマー錯体が凝集することによって形成されるのが主な過程であることも明らかにしている。

以上のように、本論文は高精度なDFT計算と動的モンテ・カルロ法や、機械学習法ポテンシャルを用いたMDシミュレーションを行うことにより、従来の第一原理電子状態計算では不可能であった有限温度の固体表面の動的過程の解明を行い、今後の実用表面・界面の反応過程の理論的解明に道を拓く研究である。

よって本論文は博士論文として価値あるものと認める。