

# ナノスケール触媒創成シミュレータの開発

物質・材料研究機構 計算材料科学研究センター 大野 隆央

Development of a nano-scaled catalysis simulator  
Takahisa Ohno, National Institute for Materials Science

Abstract:

We have developed a computer simulation system, made of a set of computer programs using a linear-scaling and a conventional planewave DFT codes, to analyze the catalytic reaction of nano-scale catalysts. Here, we briefly explain our computer codes and computational methods we have developed and report the results obtained using this system.

## 1. はじめに

触媒は、物質・材料、エネルギー・資源、バイオ・環境等の多くの分野において劇的な大変革を引き起こす可能性を秘めているが、従来の触媒研究は反応機構が十分に理解されないまま膨大な経験的事実が集積された「Black art」であった。ナノテクノロジーの急速な進展により作製されるナノスケールで制御された触媒系（ナノスケール触媒）は、複雑で未定義な現実触媒の機能解明のためのモデル・システムであり、かつナノスケールで発現する新奇で革新的な触媒機能の宝庫であり、従来の触媒研究に大きな変革をもたらすものである。本研究は、ナノスケール触媒における触媒反応を解析するための第一原理に基づく大規模シミュレーション手法を開発し、新奇な機能をもつナノスケール触媒の設計システムを構築することにより、計算科学技術による触媒研究のブレークスルーを目指すものである。

ナノスケール触媒の構造、触媒機能を理論的に解明、予測、設計するためには、以下の問題を克服することが必須となる。

多数原子系（ナノスケール構造体）に対する第一原理計算：酸化物上の金属クラスターの構造や、それに対する表面欠陥の影響などを明らかにするために、量子力学的な超大規模計算が必要  
多数の活性点（クラスターの頂点、縁など）と複雑な反応経路：マルチタスクな機能解析が必要  
機能解明が困難：実験による検証と実験の解析が必要

そこで、我々は図1に示されるような、大規模・マルチタスク・シミュレーションを可能にするナノスケール触媒創成シミュレータの開発を目指した。システムの流れの概略は、(1) 第一原理オーダーN法 (CONQUEST) を用いた超大規模数値解析によりナノスケール触媒を創成する、(2) 平面波基底第一原理手法 (STATE) を用い

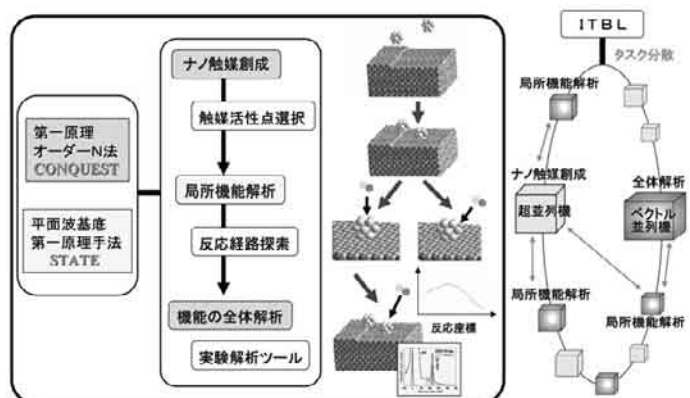


図1： ナノスケール触媒創成シミュレータの概念図

て反応経路などの局所機能の解析や、実験の解析を行う、さらに、(3) より大域的な影響を考慮した触媒機能の全体解析を行い、ナノスケール触媒機能の解明を行う、というものである。このシステムでは、大規模解析が可能なオーダーN法と高精度解析に向く平面波基底法を相補的に用いている。

## 2. 研究開発項目とその成果概要

以下に、本研究プロジェクトで開発した計算手法、プログラム、そして応用計算（計算実例）の例を紹介する。

### 2.1 オーダーN法第一原理電子状態計算プログラムCONQUESTの開発：

オーダーN法第一原理計算プログラムCONQUESTは、英国University College LondonのM. J. Gillan教授（本研究課題の研究協力者）のグループで主に開発されてきたプログラム（物質・材料研究機構との共同開発）であるが、ナノスケール触媒創成シミュレータの実現のためにいくつかの改良（手法、プログラム効率の改善）が行われた。特に、PCクラスタや、ベクトル並列計算機上での効率的な粗行列の積の実行プログラムなどが整備され、マルチプラットフォームに対応することが可能となっている。

### 2.2 異なる計算手法の比較：

オーダーN法を用いた詳細な第一原理計算の報告例が皆無、もしくは、ほとんどないことを考慮すると、オーダーN法計算プログラムCONQUESTの結果と、従来の方法を用いた信頼性の高い平面波展開第一原理計算プログラムSTATEの結果を比較できるようにすることは重要である。特に、本シミュレータは、この2つのプログラムを併用するので、この点は重要課題の一つである。これを実現するために、我々はSTATE-CONQUEST擬ポテンシャル共通化プログラム（そして、擬ポテンシャルに対応した擬原子波動関数生成プログラム）を作成した。現在、CONQUESTは、STATEの擬ポテンシャルに加えて、世界で広く用いられている第一原理プログラムSIESTAの擬ポテンシャルも使用可能である。また、CONQUESTに局在基底を導入することにより、精度の異なる第一原理計算（セルフコンシステントでない強束縛第一原理計算、セルフコンシステント強束縛第一原理計算、完全な第一原理計算）を実現することが可能となり、計算速度の改善を得ることに成功した。

方法	基底	結合長	結合角
Conquest-NSC	SZ	2.50	15.9
Siesta-NSC	SZ	2.50	14.5
Conquest-SCF	SZ	2.41 & 2.49	11.7 & 31.2
Siesta-SCF	SZ	2.41 & 2.49	10.2 & 33.5
Conquest-SCF	blips	2.37	22.8
Siesta-SCF	DZP	2.40	19.9
VASP	planewave	2.41	19.7

表1：様々な精度の第一原理計算によって得られたSi表面の構造

### 2.3 反応経路探索法：

触媒機能を理解するためには、反応経路、遷移状態、活性化エネルギーなど触媒反応の詳細を解析する必要がある。我々は、反応経路探索法としてNudged Elastic Band (NEB) 法、NEB法の改良、dimer法などを導入し、レプリカ生成モジュールを利用したマルチタスクな機能解析を可能にした。計算例として、NEB+GDIIS法を用いて得られた、TiO<sub>2</sub>(110)表面上での蟻酸HCOOH分解反応、銅表面上のフォーマートの生成分解過程を図2に示す。本プロジェクトで開発されたレプリカ生成モジュールは、今回使用している2つの第一原理計算プログラムだけでなく、もっと簡便な経験的強束縛モデル計算、古典分子動力学計

算プログラムなどを用いた計算も行うことができるようになっている。

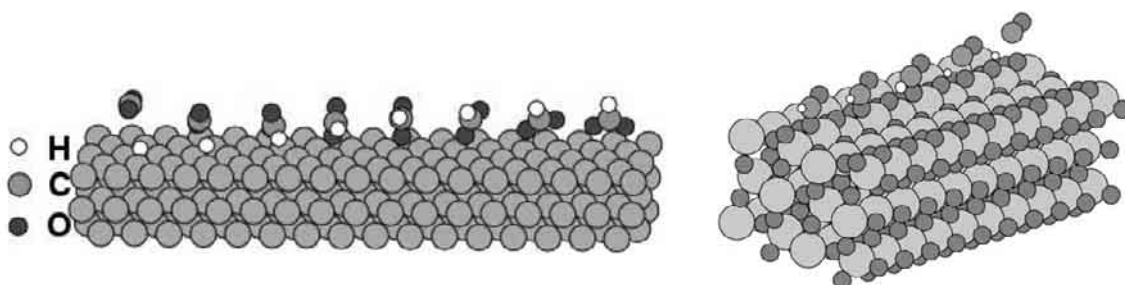


図2：銅表面上におけるフォーマート生成（左図）と $\text{TiO}_2(110)$ 上の蟻酸分解（右図）における反応経路

## 2.4 実験解析ツール：

計算結果を実験によって確認するために、振動スペクトル解析、電子常磁性共鳴解析等の実験解析ツールを開発した。計算例として、Pt(111)表面上のNO分子の異常な振動スペクトルを図3に示す。

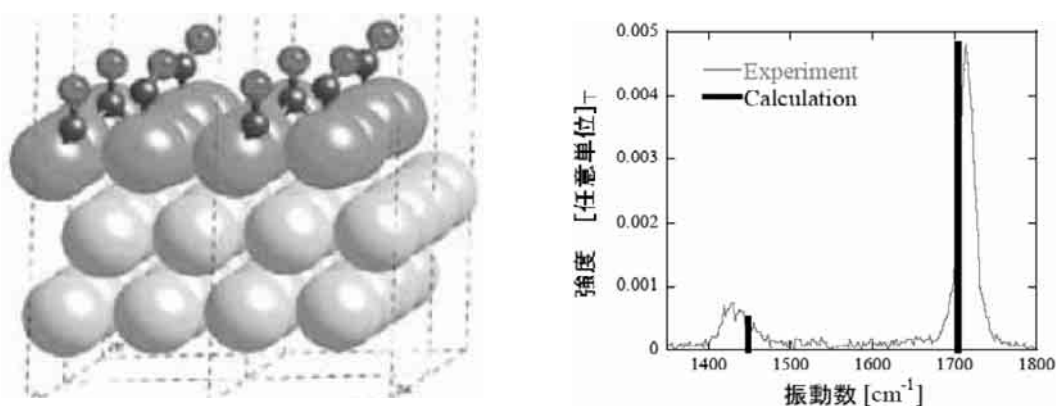


図3：Pt(111)表面上のNO分子の吸着構造とその振動スペクトル

## 2.5 計算例1：酸化物表面に担持された微小金クラスターの構造と電子状態

バルクの金は触媒反応に不活性であることがよく知られているが、ナノサイズのクラスターにすることによって様々な触媒反応に対して活性となることが報告され、注目を集めている。我々は、 $\text{MgO}(001)$ 、 $\text{TiO}_2(110)$ 、 $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3(0001)$ 表面上の微小金クラスターの構造と電子状態を第一原理計算によって明らかにし、表面上に存在する酸素欠陥などの影響を明らかにした。

## 2.6 計算例2：オーダーN法第一原理計算の現実系への適用

シリコン上のゲルマニウム成長は、自己組織化された量子ドットを形成することで、基礎科学の面からも応用面からも重要な系であり、今までに数多くの研究がある。シリコン(001)上に形成されるゲルマニウムのハットクラスターは、構成する原子数が数千から数万原子になるので従来の第一原理計算では扱うことができず、今までその安定性はクラスタ

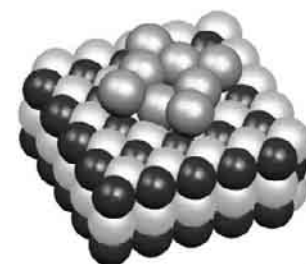


図4： $\text{MgO}(001)$ 酸素欠陥上のAu8クラスター吸着構造

ーを構成するファセット面の安定性によって議論されているに過ぎない。今回、我々はこの系に対してオーダーN法第一原理計算を初めて適用した。また、触媒の担持表面として重要なMgO表面に対しても計算を行っている。

### 3. ネットワークの活用について

本研究によって開発されたレプリカシステムモジュールは、MPIを用いて2重の並列化を行っており、高速ネットワークでつながれているITBL上の計算機を用いて効率的な計算ができるように設計されている。今後、本シミュレータのITBL上での活用を目指す。

### 4. まとめ

本研究開発によって、ナノスケール触媒反応を理論的に解明、予測、設計するための基本的なツール群を開発することに成功したと考えている。特に、従来の方法と同等の精度を持ったオーダーN法第一原理計算が興味深い現実の系に適用可能となったことは、大きな進歩と言える。今後は、様々なナノスケール触媒系に対する積極的な適用を図る。

### 5. 研究開発実施体制

代表研究者 物質・材料研究機構 計算材料科学研究センター 大野 隆央

研究分担

研究開発項目：触媒創成シミュレータの開発、第一原理オーダーN手法の開発

物質・材料研究機構 計算材料科学研究センター

大野隆央、宮崎剛、木野日織、D-H. Oh (JST研究員)

ロンドン大学天文物理学部 M. J. Gillan、D. R. Bowler (研究協力者)

研究開発項目：触媒活性点選択法の研究

物質・材料研究機構 計算材料科学研究センター 大野隆央

北海道大学 創成科学研究機構 相澤秀昭 (研究協力者)

研究開発項目：局所機能シミュレータの開発

産業技術総合研究所 計算科学研究部門

橋本保、森川良忠 (併：大阪大学 産業科学研究所)

研究開発項目：ナノスケール触媒の機能解明の実験的考察

東京大学生産技術研究所 福谷 克之

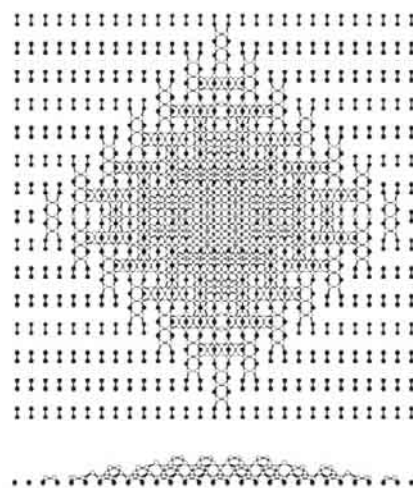


図5：Si表面上のGeハットクラスタの構造モデル