



HOKKAIDO UNIVERSITY

Title	Establishment and Application of an Automated Reaction Path Search Method on Oxide Surfaces Using the Artificial Force [an abstract of dissertation and a summary of dissertation review]
Author(s)	名畑, 尙志
Degree Grantor	北海道大学
Degree Name	博士(理学)
Dissertation Number	甲第15867号
Issue Date	2024-03-25
Doc URL	https://hdl.handle.net/2115/92343
Rights(URL)	https://creativecommons.org/licenses/by/4.0/
Type	doctoral thesis
File Information	NABATA_Hitoshi_abstract.pdf, 論文内容の要旨



学位論文内容の要旨

博士の専攻分野の名称 博士（理学） 氏名 名畑 壱志

学位論文題名

Establishment and Application of an Automated Reaction Path Search Method on Oxide Surfaces Using the Artificial Force
(人工力を用いた酸化物表面上における反応経路自動探索法の確立と応用)

工業的に利用される反応には分離・回収の容易さや耐久性の観点から不均一触媒が用いられており、工業的に生産される化合物の9割以上が表面反応によって生み出されていると言われている。特に、酸化物触媒は安価であることと多様な触媒活性を示すことから世界的に広く用いられており、その活性を向上する触媒設計のためには表面反応の微視的理解が有益である。しかしながら、吸着、脱離、表面拡散などの膨大に存在する表面反応の素過程の一つひとつを実験的に特定して観察することは容易ではない。したがって、表面反応の微視的理解には理論的手法の活用が有効だと考えられる。酸化物表面は酸素空孔などの表面欠陥が存在することや、表面緩和により表面構造の対称性が低下することなどから、その表面上における反応機構は複雑化しやすく、反応素過程の系統的な探索手法は限られていた。近年、反応経路自動探索法の一つである人工力誘起反応 (Artificial Force Induced Reaction; AFIR) 法が周期系に拡張されたことで、結晶構造探索や金属単結晶の表面反応解析に応用されている。本研究では、酸化物表面反応に対して AFIR 法を適用し、網羅的な反応経路探索によって構築される反応経路ネットワークに基づいて反応機構や触媒活性を解明するための酸化物表面上における反応経路自動探索法の確立を目指した。

本論文は全7章からなる。第1章では序論として上述のような本研究の研究背景を記した。第2章では、本研究で利用した計算化学的手法について説明した。第3章から第6章では実際の酸化物表面反応の解析について記述し、第7章では本研究の全体を総括した。

第2章では、量子化学の基礎となるシュレーディンガー方程式をはじめとして、それを解くための様々な近似法とその概要に触れ、密度汎関数理論 (DFT) の概念、実用的な近似法、補正法について述べた。また、最近注目されている機械学習ポテンシャルの一つである「ニューラルネットワークポテンシャル (NNP)」と、本研究で利用した NNP である「PFP」について解説した。さらに、本研究で利用した反応経路自動探索法である人工力誘起反応 (AFIR) 法について説明した。

第3章では、アナターゼ型 TiO_2 の (101) 面上におけるギ酸の熱分解反応に対して、AFIR 法による系統的な反応経路探索を適用した研究について述べた。アナターゼ型 TiO_2 は同じ結晶多型であるルチル相に比べて表面の触媒活性が高いことが知られている。また、カルボン酸は酸化物表面の活性を調べるためのプローブ分子として利用される。昇温脱離法 (TPD) を用いた実験的な先行研究によりアナターゼ型 TiO_2 (101) 面上におけるギ酸の熱分解反応が調べられており、その TPD スペクトルによると H_2O が 300 K 付近、 CO および H_2CO が 500 K 付近で脱離する。しかし、このギ酸分解物の脱離ピーク温度を説明可能な反応機構は不明であった。そこで本研究では清浄表面、プロトン化表面、酸素欠陥表面の3つのモデルを用いて、単成分人工力誘起反応 (SC-AFIR) 法による反応経路探索を実施し、得られた3つの反応経路ネットワークから反応機構を考察した。ギ酸は (101) 面上で容易に解離吸着し、表面に拡散したプロトンが表面またはギ酸からの脱水を促進し、 HCO カチオン種を生成することが明らかになった。 HCO カチオン種は高温域でプロトンと CO に分解するが、ホルムアルデヒドは熱力学的に生じないことが計算から示唆された。これより、ホルムアルデヒドは酸素欠陥の存在により生じていることが結論された。以上の考察から、実験的な TPD スペクトルピークの結果を説明可能な反応機構を計算化学的に決定することに成功した。

本研究で用いた SC-AFIR 法のような包括的な反応経路自動探索法における課題は、ポテンシャル面上での勾配計算を多数必要とするために電子状態計算に要する時間が研究時間の大半を占めることである。これを克服する方法として、近年盛んに開発されている機械学習ポテンシャル (MLP) の利用が有望である。第4章では、先行研究が多数報告されているルチル型 TiO_2 (110) 面上におけるギ酸分解反応に着目し、汎用 NNP の一つである PFP の計算精度を検証した。この反応経路探索は、GRRM プログラムと PFP を提供するプラットフォーム「Matlantis」とを組み合わせるベンチマークとして実施した。この結果、反応経路ネットワークを迅速に構築できる可能性が示された一方、PFP の計算

精度の限界も明らかになった。現状の PFP には熱力学的エネルギーの差を十分に表現できない構造や反応素過程が存在し、より正確なエネルギープロファイルを得るためには DFT 計算による再計算が必要であることが示唆された。

第 5 章では、PdO(101) 面上におけるメタンの完全酸化反応、および酸化的カップリング反応に対して、AFIR 法による系統的な反応経路探索を適用した研究について述べた。この反応では複数の酸素分子とメタンが反応物となるため、反応経路ネットワークは膨大な反応素過程を含み、莫大な計算コストが要求されると考えられる。本研究では、PdO(101) 面上にメタン 1 分子と酸素分子 2 分子を吸着させた表面モデルを用いて、SC-AFIR 法と PFP を用いた反応経路探索を実施した。NNP を用いたことにより、従来の DFT 計算を利用した反応経路探索に比べて約 4000 倍の速さで同等の規模および計算精度の反応経路ネットワークを構築することに成功した。これらの反応経路探索により得られた反応経路ネットワークに基づいて、速度論的に有利なメタン完全酸化反応経路を特定した。また、この経路について DFT 計算による再最適化計算を行った。この経路に含まれる反応中間体は DFT レベルの探索結果とほぼ一致しており、DFT 計算を用いた場合の結果と整合する結果が得られたことを確認した。

第 6 章では、 β -MnO₂(110) 面上におけるメタンの完全酸化反応、および酸化的カップリング反応に対して、AFIR 法による系統的な反応経路探索を適用した研究について述べた。本研究においても NNP を利用し、SC-AFIR 法による反応経路探索を大幅に高速化した。反応経路探索は β -MnO₂(110) 面上にメタン 1 分子と酸素分子 2 分子を吸着させた系で実施した。この反応経路ネットワークから抽出された速度論的に最も有利な経路を調べたところ、PdO 表面の場合とは異なり、 β -MnO₂(110) 面上では過酸化物を經由して酸化プロセスが進行することが明らかになった。この反応経路について DFT 計算による再最適化計算を実施したところ、PFP レベルのエネルギープロファイルは DFT レベルでの計算結果を概ね再現していた。以上の内容から、汎用 NNP と AFIR 法を組み合わせた網羅的な反応経路探索により、速度論的に有利な反応経路を高速でスクリーニングできる可能性が示された。

第 7 章では、これまでの全ての章について総括した。本研究で達成した内容と、計算化学的な表面反応を解析する上で解決すべき課題について述べた。