



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_review.pdf, 審査の要旨 |



学 位 論 文 審 査 の 要 旨

博士の専攻分野の名称 博士（理学） 氏名 名畑 壱志

| | | | |
|-------|----|----|--------|
| 審査担当者 | 主査 | 教授 | 長谷川 淳也 |
| | 副査 | 教授 | 前田 理 |
| | 副査 | 教授 | 長谷川 靖哉 |
| | 副査 | 教授 | 清水 研一 |

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)

酸化物表面を触媒とする化学反応の系統的な理解は、学術的にも工業的にも重要な課題です。一方、膨大に存在する表面反応の素過程すべてを実験的に観察することは容易ではありません。また、量子化学計算による解析では、膨大な素過程を網羅的に検証しなければならず、十分に信頼できるやり方が存在しないという状況が続いていました。本学位論文では、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) 法を用い、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酸化物表面触媒の反応機構を解明する研究に取り組みました。本アプローチを、密度汎関数理論に基づく電子状態計算または汎用ニューラルネットワークポテンシャルと組み合わせ、複数の触媒反応へと適用することで、その有用性を実証しています。

第1章では序論として上述の研究背景をまとめています。

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ています。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」について解説しました。さらに、本研究で利用した反応経路自動探索法である AFIR 法について説明しています。

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、DFT 計算と AFIR 法による系統的な反応経路探索を適用した結果について述べています。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ました。その結果、昇温脱離法 (TPD) を用いた実験的な先行研究により示されている、水脱離、CO 脱離、および、HCHO 脱離ピークの温度依存性を定性的に説明し、それらの機構についても包括的に解明することに成功しています。

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ました。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」とを組み合わせ実施しました。その結果、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、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、実験データや DFT 計算等を用いた結果の検証が必要であることが示唆されました。

第5章では、PdO(101) 面上におけるメタンの完全酸化反応に対して、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ています。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ました。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ました。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ました。また、この経路について DFT 計算による再最適化計算を行い、その妥当性を確認しました。

第6章では、 β - $\text{MnO}_2(110)$ 面上におけるメタンの完全酸化反応について、メタン1分子と酸素分子2分子を吸着させた系における系統的な反応経路探索を実施した研究について述べています。ここでも PFP を利用し、SC-AFIR 法による反応経路探索を大幅に高速化しました。得られた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 - $\text{MnO}_2(110)$ 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りました。この反応経路の妥当性についても、DFT 計算による再最適化計算から検証しています。

第7章では、これまでの全ての章について総括し、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ています。

これを要するに、著者は DFT 計算または汎用 NNP と AFIR 法を組み合わせた網羅的な反応経路自動探索によって酸化物表面における触媒反応を包括的に理解するアプローチを提案し、複数の既知反応に対して適用することで有用性を実証しており、化学分野の発展に貢献するところ大なるものがあります。

よって著者は、北海道大学博士（理学）の学位を授与される資格あるものと認めます。