



HOKKAIDO UNIVERSITY

Title	Establishment and Application of an Automated Reaction Path Search Method on Oxide Surfaces Using the Artificial Force [an abstract of entire text]
Author(s)	名畑, 竜志
Description	この博士論文全文の閲覧方法については、以下のサイトをご参照ください。 https://www.lib.hokudai.ac.jp/dissertations/copy-guides/
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/2115/94641
Type	doctoral thesis
File Information	NABATA_Hitoshi_summary.pdf



学 位 論 文 の 要 約

博士の専攻分野の名称 博士（ 理学 ）

氏名 名畑 志志

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)

化学速度論の概念に基づく触媒作用という概念の確立以来、触媒化学の分野は化学の中心的存在となり、学術・工業の両面で多大な技術革新を遂げてきた。触媒とは、それ自体が化学変化を起こすことなく化学反応を加速する物質である。触媒は均一系触媒と不均一系触媒の2種類に大別されるが、前者は触媒が反応物と同じ相、後者は反応物と異なる相に存在する触媒と定義される。工業的に利用されている触媒の多くは不均一系触媒であり、固気界面における表面反応を触媒する。表面反応では吸着、解離、脱離、拡散という4種類の反応素過程が存在する(図1)。これらの素過程のバリエーションは表面反応に特有のもので、触媒機能の誘因であると同時に反応機構の複雑さを増している理由でもある。これらの特徴的な反応素過程によって、不均一触媒は均一触媒とは大きく異なる触媒的性質を見せる。現在では8割を超える工業的触媒に不均一触媒が用いられているとも言われ、その化学的性質を理解することは学術的にも産業的にも重要である。

不均一触媒として広く一般に用いられるのが金属酸化物である。金属酸化物は地球上に広範かつ豊富に存在する素材であり、最も身近な金属の一形態である。酸化物は安価で入手・取り扱いが容易であることに加え、触媒金属の担体として使用でき、それ自体が触媒として機能する。これまで過去1世紀にわたり、遷移金属酸化物の単結晶表面における化学反応の解析が活発に行われてきた。酸化物表面における最も基本的な化学反応は、有機分子の熱分解反応である。こうした単純な反応は酸化物表面の触媒特性を理解する上で重要である。

一般に、酸化物表面上の化学反応は金属単体の単結晶に比べて複雑になる傾向がある。特に酸化物の場合は表面構造が多様であるだけでなく、表面再構成により気相との界面近傍の構造が複雑化しやすい。また、酸化物の表面や内部には酸素欠陥が存在しやすいことも特徴的である。実験的には酸化物表面の反応性や特性を調べるために昇温脱離法(TPD)や熱分解生成物の分光測定などが行われる。その際、カルボン酸やア

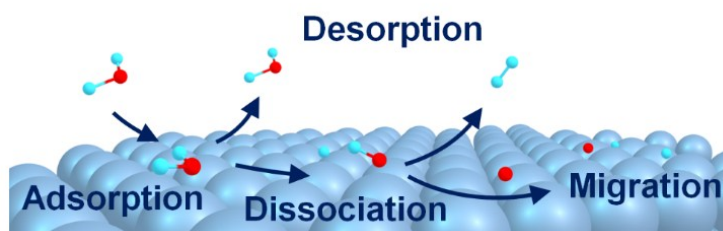


図 1. 表面反応における典型的な反応素過程。

ルコールといった有機小分子が酸化物表面の特性を調べるためのプローブ分子として利用できる。また、メタンのような炭化水素はプローブ分子としてだけでなく、有用化合物への触媒的変換という面でも酸化物表面上における反応性に興味をもたれている。低級炭化水素を有用な化合物に変換する化学反応の開発は「グリーンケミストリー」や「C1 化学」の観点から注目を集めている。こうした工業的に重要な触媒反応に用いる効率的な不均一系触媒の開発が強く望まれており、表面化学における重要なテーマとなっている。

しかしながら、このような一見単純な反応であっても上述の酸化物表面特有の複雑さが障害となり、その表面上でどのような反応素過程が進行しているのかを知ることは容易ではない。こうした背景から、酸化物表面の反応性に関する系統的な研究は、表面化学の分野において重要な課題である。

材料表面の特性を明らかにするための方法論としては、実験的なものと理論的なものに大別される。実験的な方法論は、実際に表面で起きている現象そのものを観測することができるため、最も正確に現象を把握できる。しかし実験的な手法では、空間分解能や時間分解能の観点で、表面上で起こる反応素過程の全てを捉えることが難しい場合がある。一方で、理論的・計算化学的な手法による調査は、用いるモデルや計算のパラメータに結果が依存するという恣意性を孕んでいるものの、表面上で起こる現象のミクロな描像を原子レベルで理解する上で非常に有用である。

Schrödinger による量子化学の提唱から現在に至る 100 年間で、多くの実用的な理論やそれらの応用技術が開発されてきた。Schrödinger の提案した波動方程式、いわゆる Schrödinger 方程式を解くための様々な近似法が編み出され、今日では多数の実用的な電子状態計算ソフトウェアが利用できるようになっている。電子状態計算により得られるエネルギーと分子の構造を対応させることでポテンシャルエネルギー面 (PES) を構築することができる (図 2)。N 原子分子の場合、PES は $3N-6$ 次元の空間内に存在する超曲面として定義される。この超曲面上に存在する極小点は分子の平衡構造、1 次の鞍点は遷移状態に対応しており、これらを結ぶ構造変化 (これを反応経路と呼ぶ) によって化学反応を理解することができる。

現在、密度汎関数法 (DFT) は手軽な計算コストと妥当な精度との兼ね合いから、理論的解析から実験結果のサポートに至るまで、幅広い研究において用いられている。近年では、DFT 計算のデータを学習データとして構築した「機械学習ポテンシャル (MLP)」を用いた研究が多数報告されている。特に最近では、優れた機械学習アルゴリズムを使用して構築された汎用性の高いモデルポテンシャルが商用・非商用ともに複数公開されている。望ましい物性や反応性を有する化合物や素材を計算化学的に網羅的に探索するには構造や反応経路のスクリーニングが必要となるが、MLP は DFT に比べて化合物の構造変化の追跡を劇的に加速す

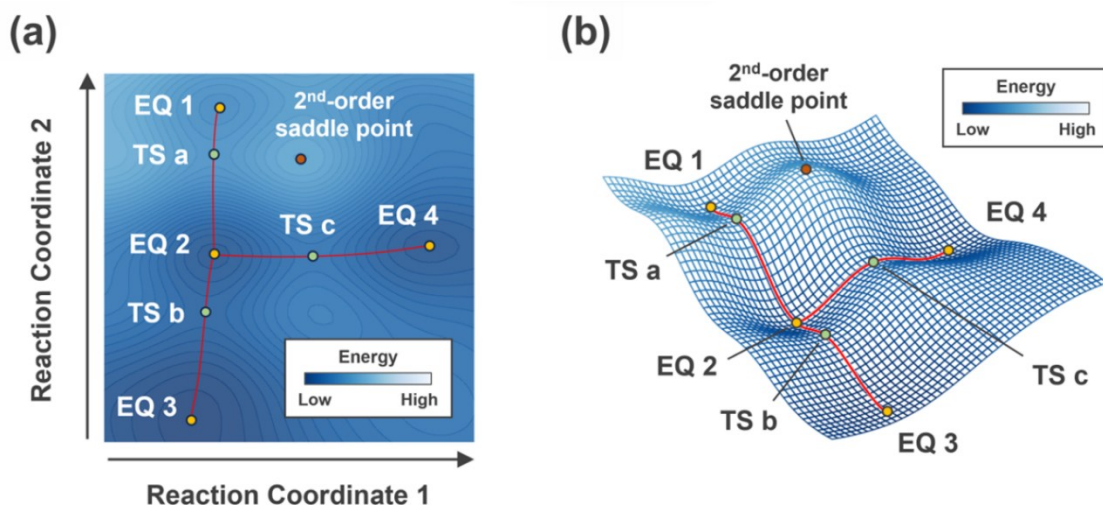


図 2. PES の模式図。白抜き点は遷移状態と平衡構造を、赤い実線は IRC 経路をそれぞれ表す。(a) 上面図、(b) 鳥瞰図。

るため、データ収集プロセスに要する時間を大幅に短縮することができる手法として期待されている。

化合物の安定なコンフォーマーを探索することは、PES 上の極小点を見つけることに相当する。これを効率的に実現する手法として、Wales らによって提案された Basin-Hopping 法や、Eberhart らによって提案された粒子群最適化 (PSO) 法などが知られている。また、分子動力学(MD)シミュレーションによる構造サンプリングは古くから用いられており、特に大きな系を対象とした様々な理論研究で広く利用されている。エネルギー地形の形状を調べる手法としては 1977 年に Torrie および Valleau によって Umbrella Sampling が提案されており、より発展的なサンプリング手法としては 2002 年に Laio と Parrinello によって Metadynamics 法が開発され、この 20 余年で様々な系に適用されている。

これらの手法は確率的に (ランダムに) 反応経路をサンプリングする手法であるが、近年では組合せ論的手法で反応経路を網羅的に探索する手法も複数提案されている。そのような手法は主に、グラフ理論的な数学的アプローチと、PES の形状の特徴を上手く捉えた手法に分類される。前者については分子グラフを活用した手法として Chemoton、MechGen、YARP などが報告されており、一定の成果を上げている。特に、Savoie らの YARP や、Green および West らの Graph-based Reaction Mechanism Generator (RMG) は表面上の化学反応の研究に応用されている。後者の PES の特性を利用した手法としては、Liu らの確率的曲面ウォーキング (SSW) 法や、Martínez-Núñez らの TSSCDS 法、大野、前田らの非調和下方歪み追跡 (Anharmonic Downward Distortion Following, ADDF) 法、および、前田、諸熊らの人工力誘起反応 (Artificial Force Induced Reaction, AFIR) 法がある。

中でも、当研究室で開発されている AFIR 法は PES に線形なポテンシャルを加えて反応経路をサンプリングする非常にシンプルな手法であり、これまでに均一系だけでなく、結晶構造探索や表面反応などの不均一系の反応経路探索にも応用されてきている。また、住谷らによって開発された速度定数行列縮約 (Rate Constant Matrix Contraction, RCMC) 法は遷移状態理論とグラフクラスタリングを組み合わせた速度論解析手法であり、所与の反応経路ネットワークに対して任意の構造を出発物とする生成物収率の簡便計算を実現する。AFIR 法と RCMC 法を組み合わせた反応経路探索により、近年では有機反応の「量子化学的逆合成解析」(QCaRA) が実現している。

AFIR 法は汎用性の高い反応経路探索手法であるが、周期境界条件を利用した AFIR 法による酸化物表面上の反応経路探索は、これまで報告されていなかった。そこで本研究では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を目指し、種々の酸化物表面上における化学反応の解析に AFIR 法を応用することで、手法の有用性を示すことを目的とした。ここで得られる知見及び確立される手法は、工業的に重要な酸化物表面という反応系の理論解析をさらに推し進めるための有効なツールとして AFIR 法の価値を高め、計算化学だけでなく触媒化学など多岐にわたる関連分野に高いインパクトを与えて化学の発展に寄与するものと期待される。本研究では特に酸化物表面上における C1 化合物の変換反応に着目し、AFIR 法を用いてそれらの反応機構の理論的解明を目指した。これらの成果に基づき、酸化物表面上における反応経路自動探索手法の確立を本研究の中心的な目的とした。

本研究論文は全 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、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。以下、第 2 章以降の各章の内容について概要を述べる。

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。反応経路探索の手法に関する歴史的な概略について述べ、本研究で利用した AFIR 法について内容とその位置付けを説明した。表面構造のモデリング

手法についてもこの章で述べている。

第3章では、アナターゼ型 TiO_2 (101) 面上におけるギ酸分解反応の機構解明を行った研究について述べた。酸化チタンのアナターゼ相は、同じ酸化チタンの多形であるルチル相に比べて活性が高いことが知られている。カルボン酸は酸化物表面の性質を調べるためのプローブ分子として利用されることがあり、近年、昇温脱離 (TPD) 法によるギ酸熱分解の実験的報告がなされた。この先行研究の TPD スペクトルによると、分解生成物の脱離温度ピークには温度依存性が存在するが、その反応機構は不明瞭であった。そこで、AFIR 法を用いてこの反応の理論的解析を行い、反応機構の解明を目指した。

網羅的な反応経路探索の結果から導かれた推定反応機構を図3に示す。清浄表面の反応経路ネットワークからは、ギ酸が直接分解せず、解離吸着して表面上にプロトンが拡散することが示唆された。プロトン化表面の反応経路ネットワークから、プロトンが表面及び HCOO^- 吸着種からの脱水を触媒することが明らかになった。これによって生じる HCO^+ カチオン種がプロトンと CO に分解する活性化エネルギーは、実験の温度条件から想定される活性化障壁の高さとおおよそ対応していた。また、このプロトンが拡散している表面からホルムアルデヒドが生じることはエネルギー的に非常に不利であることが計算で示された。このことから、表面内部の酸素欠陥が高温条件下で最表面付近に拡散した際に生じる表面上の酸素空孔によってギ酸が還元されることでホルムアルデヒドが発生することが結論された。またこのとき、ホルムアルデヒドと競合する形で CO も発生することも明らかになった。したがって、ホルムアルデヒドおよび CO はギ酸吸着種に対し化学量論的な量比で生成しない可能性が示唆された。

第4章では、汎用 NNP と AFIR 法を組み合わせた反応経路自動探索の有効性を調べた。ここでは第3章

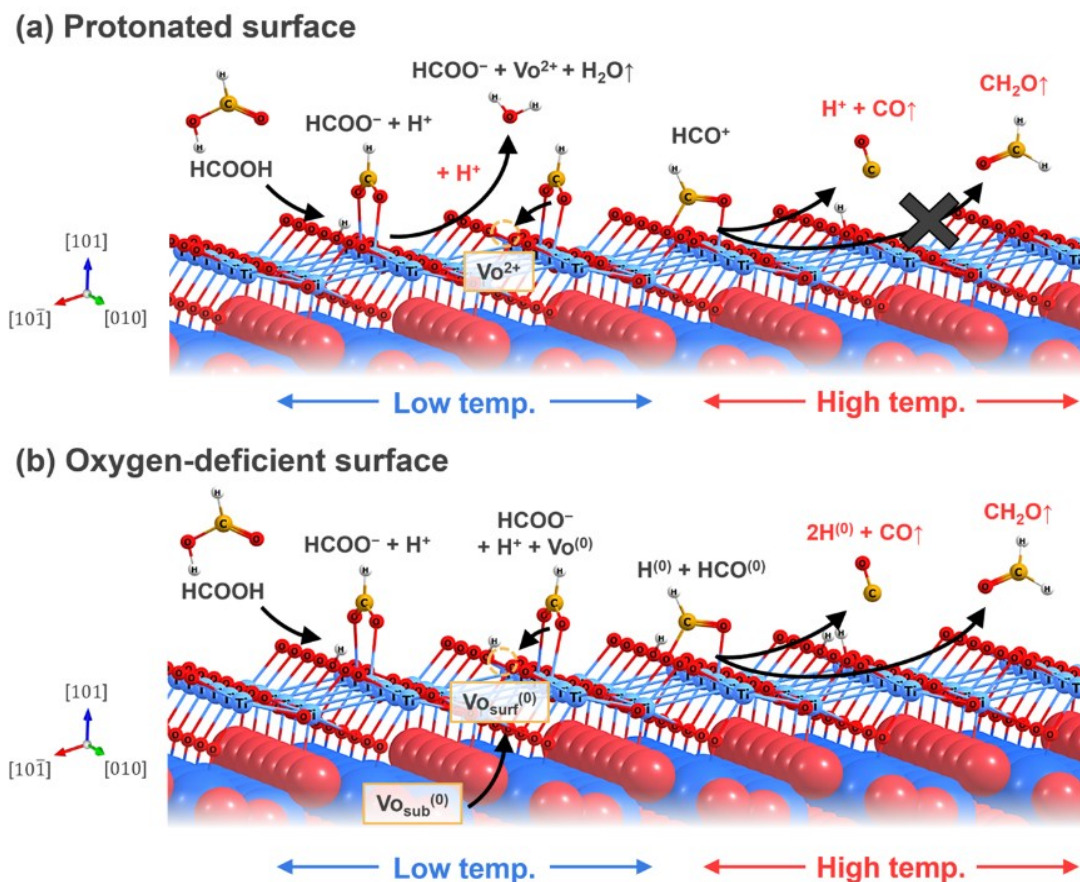


図3. アナターゼ型 TiO_2 (101) 面上におけるギ酸の熱分解反応の推定メカニズム。(a) プロトン化表面、(b) 酸素欠陥表面。

で取り扱った TiO_2 の多型であるルチル型 TiO_2 (110)面上におけるギ酸分解反応に着目した。この系は先行研究が多数報告されており、計算結果と実験結果を比較することで汎用 NNP の一つである「PFP」の計算精度を検証することができる。AFIR 法が実装されている GRRM プログラムと PFP を提供するプラットフォーム「Matlantis」とを接続するインターフェースを新たに開発し、両者を組み合わせて反応経路探索を実施した。その結果、従来の DFT 計算を用いた探索に比べ、約 1000 倍の速さで同等の反応経路ネットワークを構築できる可能性が示された。PFP レベルの計算で得られた反応経路ネットワークは DFT レベルでの再計算が行われ、アナターゼ表面の結果と比較された。アナターゼ型 TiO_2 (101)面とルチル型 TiO_2 (110)面はいずれもギ酸の熱分解により CO が選択的に生じることが知られている。先行研究で報告されている TPD スペクトルによれば、 CO の脱離温度はアナターゼ表面よりもルチル表面の方が高い。実際、反応経路探索で得られた CO 発生過程の律速段階の活性化エネルギーは、ルチル表面の方が高いことが計算により示された。その理由として、 TiO_2 表面の酸素原子に対してプロトンが接近する方向の違いが考えられる (図 4)。アナターゼ型 TiO_2 (101)面ではプロトンの移動方向が表面酸素の非共有電子対の向きに一致しているのに対し、ルチル型 TiO_2 (110)面では表面酸素の非共有電子対の向きと垂直な $[001]$ 方向からプロトンが接近する。この遷移状態におけるコンフォメーションの違いが、 HCO^+ カチオン種の分解過程の活性化障壁の高さに影響していることが示唆された。

以上の結果から、化学的な知見を第一原理的にかつ迅速に得るという目的において、本探索手法が有効である可能性が示された。一方で、反応経路ネットワーク内の個々の反応素過程を観察すると、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素過程が存在していることも確認できており、探索結果に対して実験データや DFT 計算等を用いた検証が必要であることが示唆された。また、実験的な報告によると、反応条件によっては水素分子やホルムアルデヒド分子が観測されているが、これらの生成物が生じる理由について、理論的な説明は未だになされていない。これらの生成物の違いは表面の状態だけでなくギ酸分圧も影響していると言われている。気相との相互作用や吸着平衡を考慮するには反応経路ネットワークの表面被覆率による変化を系統的に調べる必要があるが、現在の探索手法では網羅できていない。こうした固気界面における「vertical (垂直方向) 効果」は、表面被覆率と密接に関連する「lateral (側方方向) 効果」と同様に重要であり、これらの効果を適切に反映した反応経路探索手法は、酸化物表面反応を正確に理解するための今後の重要な課題である。

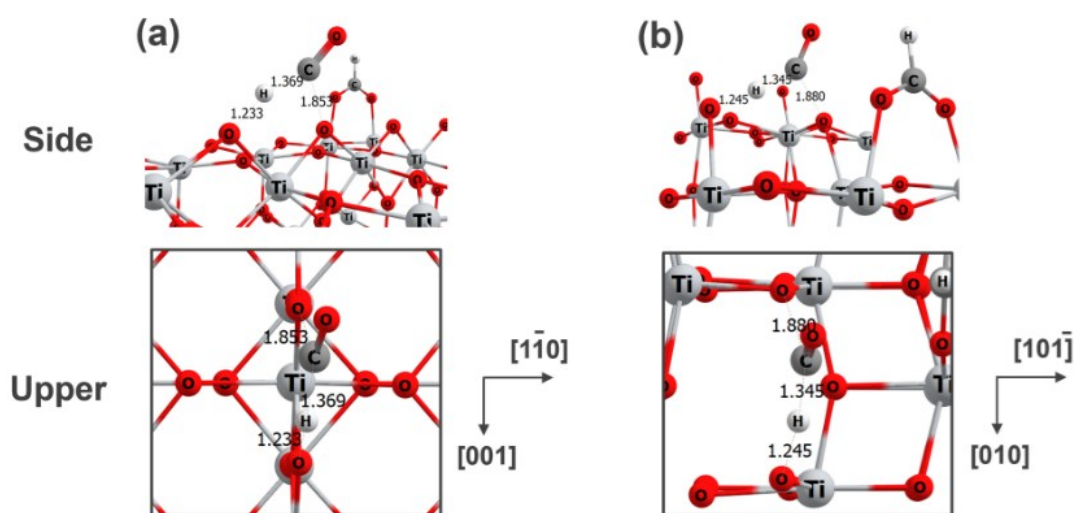


図 4 CO 発生過程の遷移状態構造。(a) ルチル型 TiO_2 (110)面、(b) アナターゼ型 TiO_2 (101)面。

第5章および第6章では、酸化物表面上におけるメタンの完全酸化反応の機構解明を目的として、PdO(101)面上および β -MnO₂ (110)面上におけるメタン酸化反応に対して AFIR 法を適用した。この系はメタン分子を酸化的に増炭する「メタン酸化カップリング反応」における最も基本的な反応過程の一つである。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様々な中間体酸化物とそれらを結ぶ膨大な反応素過程を含んでおり、反応経路探索には莫大な計算コストが要求されると考えられる。そこで本研究では汎用 NNP と AFIR 法による反応経路探索を組み合わせることで、計算コストを大幅に低減することを企図した。得られた反応経路から速度論的に進行する可能性のある経路を抽出し、DFT レベルでエネルギー最適化することにより最終的な反応プロファイルを取得し、最終的に決定された反応機構に基づいて PdO 表面と MnO₂ 表面の反応性の違いを考察した。

PdO(101)面においては、DFT レベル、および、汎用 NNP である PFP レベルでの計算に基づく反応経路自動探索がそれぞれ独立に実施された。前者では総計 1344 コアの CPU を用い、GRRM プログラムを 168 並列で実施し、計算期間は約 1 カ月であった。一方、後者ではプラットフォームの制約のため GRRM プログラムは並列せずに探索を実施し、なおかつスラブモデルには DFT レベルで用いたモデルの 9 倍の広さをもつ大きなモデルを用いた。この計算資源の差にもかかわらず、PFP レベルでの探索は約 250 時間で終了し、得られた反応経路ネットワークには DFT レベルの結果と同様の生成物と反応素過程が含まれていた。このことから、汎用 NNP を用いることにより単純計算で約 4000 倍の高速化が実現したことになる。DFT 計算では通常取り扱えないような巨大なスラブモデルを用いていることを加味すると、この高速化は汎用 NNP を利用することの特筆すべき利点だと言える。

反応経路ネットワークから、副反応を含む、速度論的に有利な反応素過程を抽出した。一連のメタン分子の酸化プロセスは段階的に進行しており、反応全体を通じて発熱的であった。炭素原子の酸化数の増加に伴ってエネルギーが下がっていく様子は、燃焼反応が一般に発熱反応であることと整合している。反応経路ネットワークには先行研究で示唆されている中間体が含まれており、熱力学的な最安定領域には CO₂ およびその等価体である炭酸や炭酸水素イオンを含む化学種が属していた。反応の初期段階であるメタンの C-H 結合開裂の活性化障壁が表面上の配位サイトに依存することが確かめられ、先行研究と矛盾しない結果が得られた。PFP の計算精度について検証するために速度論シミュレーションを実施し、中間体の生成する順番が DFT レベルと PFP レベルで一致することが確かめられた。以上から、PFP レベルの反応経路探索では定性的に妥当な反応機構が得られており、良い初期推測となることが示唆された。一方で、PFP は活性化障壁を過小評価しており、本来は進行しないような反応の生成物にまで収率が生じる可能性があることも示唆された。

上記の結果を受け、 β -MnO₂ (110)面については PFP レベルでのみ反応経路探索を実施した。得られた反応経路ネットワークの全体像は PdO 表面と似通っているが、速度論的に最も有利な経路を抽出したところ、反応過程の中で酸素分子が反応に関与するタイミングが異なっていることが観察された。特に、MnO₂ 表面では中間体として過酸化物が生じることが明らかになった。メタンの活性化で最も重要なステップである最初の C-H 結合の切断過程を比較したところ、 β -MnO₂ (110)面では PdO(101)面よりも遷移状態における C-H 結合距離が短くなっており、表面のルイス塩基性が強いことが示唆された。また、DFT レベルによる再計算の結果、PFP レベルの探索結果から得られるエネルギープロファイルは、DFT 計算の結果と良く一致した。

以上のような酸化物表面上での反応の理論解析は、従来のような DFT 計算を用いた場合と比較して、汎用 NNP である PFP と AFIR 法を組み合わせた反応経路探索により大きく加速されている。第 4 章で確認した通り、PFP レベルの反応経路探索で得られる反応経路ネットワークから速度論的に有利な反応機構を初期推測として導き、DFT 計算を用いて最終的なエネルギーを議論するという手順は、酸化物表面という多数の反応素過程が存在する反応系の計算化学的解析手法として有用だと言える。

第7章では、本研究の内容を総括した。第3章ではアナターゼ型 TiO_2 (101)面上におけるギ酸分解反応の解析を通じ、AFIR法が酸化物表面上の反応経路探索に対して有用であることを示した。第4章ではルチル型 TiO_2 (110)面上におけるギ酸分解反応の解析を通じ、PFPとAFIR法を組み合わせた反応経路探索によって反応機構の初期推測を効率的に取得できる可能性を示した。第5章と第6章では PdO (101)面上および β - MnO_2 (110)面上メタンの完全酸化反応の解析を通じ、本手法が反応機構の高速なスクリーニングを実現することを確認した。

本研究で用いられた単成分人工力誘起反応 (SC-AFIR) 法のような網羅的な反応経路探索手法において困難となるのは、多数の勾配計算に伴う電子状態計算の時間が探索時間の大部分を占める点である。これを克服するため、本研究では汎用 MLP をエネルギー計算に用いることで、特別なチューニングが不要で、任意の系に適用可能な反応経路自動探索を実現できることを示した。本論文で示されたように、本手法は反応機構が複雑化しやすい酸化物表面上の化学反応の解析において有効に機能するが、その適用範囲は酸化物表面反応のみに限定されるものではない。今後、GRRM プログラムのさらなる改良と相まって、より広範な反応系に対して本手法が活用されることが期待される。