

# 第一原理計算に基づく金属ナノ粒子のまるごと電子状態計算

石元孝佳<sup>1,2</sup>、古山通久<sup>1,2,3</sup>、稲富雄一<sup>4</sup>、本田宏明<sup>5</sup>

<sup>1</sup>九州大学稲盛フロンティア研究センター

<sup>2</sup>JST-CREST

<sup>3</sup>九州大学カーボンニュートラル・エネルギー国際研究所

<sup>4</sup>九州大学大学院システム情報科学研究院

<sup>5</sup>九州大学情報基盤研究開発センター

## 【緒言】

金属ナノ粒子は燃料電池電極触媒や排出ガス浄化触媒、水素吸蔵材料など環境・エネルギーの幅広い分野で利用されている。一般的に金属ナノ粒子とバルク構造との相違点は表面積効果や面方位などの構造的特徴に基づいて解釈されている。近年京都大学の北川(宏)らの研究グループでは、水素化プロセスによりバルクでは混ざるはずのない金属同士をナノレベルで固溶させたり、バルク状態では存在しない結晶構造を持つ金属ナノ粒子の合成に成功した[1,2]。これら金属ナノ粒子で発現する物理・化学現象にはナノ粒子の構造的特徴のみならず電子状態変化が大きな影響を及ぼしている。これまでの金属ナノ粒子に対する計算科学的なアプローチとしては主に数十原子系の小規模クラスターモデル[3]や表面構造に着目したスラブモデル[4]などが用いられてきた。しかしながらこれらの手法では実際に実験で取り扱っている数 nm サイズの金属ナノ粒子の電子状態を模擬することは困難である。近年電子状態計算に基づき金属ナノ粒子を解析する計算例がいくつか報告されているがその計算サイズは 300~500 原子程度[5,6]で 3nm に満たない粒径サイズである。例えば金属ナノ粒子は粒径サイズでその触媒活性は大きく異なっており[2]、2,3nm 程度の金属ナノ粒子の解析のみでは金属ナノ粒子の電子状態が解明されたとは言い難い。つまり金属ナノ粒子の電子状態に関する本質的な理解のためには、4nm を超えた大規模な金属ナノ粒子に対する電子状態計算が不可欠である。そこで本研究では、九州大学情報基盤研究開発センターの計算機資源(HA8000)を活用することで 4nm を超える金属ナノ粒子の電子状態計算の実現に向けた並列化計算の性能評価を行った。

## 【計算方法】

本研究では、密度汎関数理論に基づく計算プログラムとして、現在様々な分野で用いられている Vienna Ab-initio Simulation Package (VASP)[7,8]を使用した。交換相関汎関数には GGA-PBE[9]を使用し、カットオフエネルギーを 400 eV とした。金属ナノ粒子の

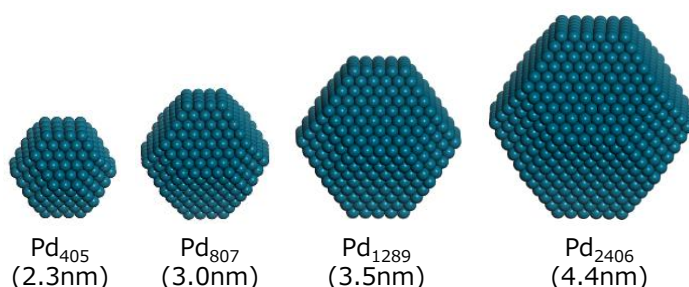


図 1 Pd ナノ粒子のモデル構造

モデル構造として 4 種類の Pd ナノ粒子を取り上げた。図 1 に示すように、405、807、1289、2406 原子の計算モデルはそれぞれ粒径が約 2.3、3.0、3.5、4.4nm に相当する。

## 【結果】

今回使用した電子状態計算では、電子のポテンシャルが自己無撞着場(SCF)となるまで計算を繰り返す必要があるため、まず始めに各モデルにおける SCF の繰り返し計算回数を解析した(図 2)。405、807、1289 原子系では SCF 計算により安定な解を得ることが出来た。一方 2406 原子では SCF の繰り返し計算を 200 回行ってもエネルギーが収束する傾向は見られず、今回の計算条件では安定な解を得ることが出来なかった。4nm を超える金属ナノ粒子の電子状態を実現するためには計算機環境だけではなく、計算条件を十分に検討する必要があることが分かった。

次に VASP による金属ナノ粒子の電子状態に関する並列化効率を解析するために、計算ノード数と 1 回の SCF 計算に要する時間について計算した(図 3)。使用ノード数を増加させることですべてのモデル構造で計算時間の減少が見られた。405 原子の計算結果と比較すると原子数がそれぞれ約 2、3 倍である 807、1289 原子では計算時間が 64 ノード利用の場合、2.7、6.7 倍程度長くなった。また 807、1289、2406 原子の金属ナノ粒子の並列化率はそれぞれ 99.74、99.88、99.95%であった。この結果から VASP では原子数の増加に伴い並列化率が向上する傾向が見られたことから、今回使用した VASP は大規模並列化計算の実現可能なプログラムであることが示唆された。

最後に並列化計算の効率に関する VASP 特有の“NPAR”というパラメータが計算時間に与える影響を解析した。この“NPAR”は k 点並列計算に関連するパラメータである。図 4 には NPAR を変化させた場合の 405 原子の SCF1 サイクルあたりの計算時間を示す。NPAR=4 の場合は 150 秒だった計算時間が 8 にすることで 135 秒程度に短縮された。NPAR の値を大きくしても計算時間は 140 秒程度であった。以上の結果を踏まえると今回の計算では NPAR を最適化することで計算時間が 10%程度短縮できる可能性が示された。

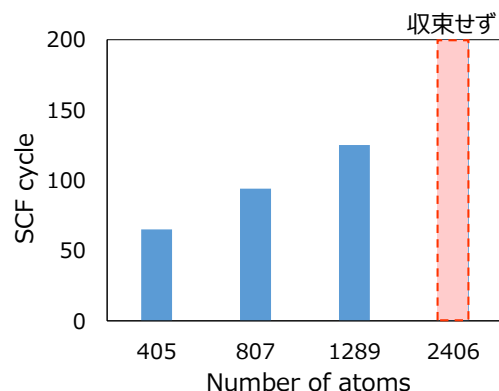


図 2 各モデルにおける SCF 回数

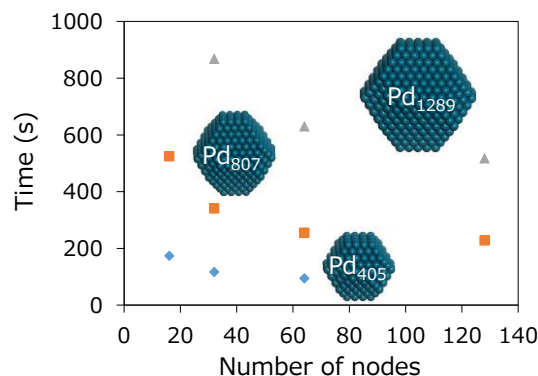


図 3 Pd<sub>405</sub>、Pd<sub>807</sub>、Pd<sub>1289</sub> に対する SCF1 サイクルあたりの計算時間

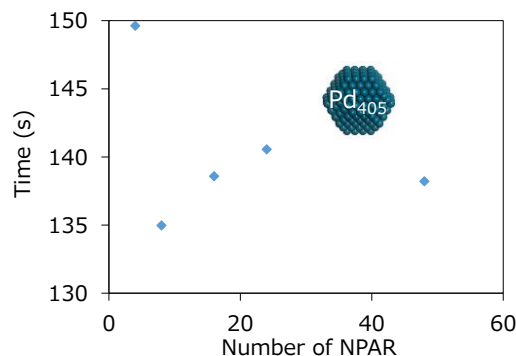


図 4 Pd<sub>405</sub> の SCF1 サイクルあたりの計算時間に与える NPAR の影響

## 【まとめ】

本研究では、4nm を超える金属ナノ粒子の電子状態計算の実現に向けた並列化計算の性能評価を行った。HA8000 の 128 ノード(3072 コア)を用いて VASP の並列化率の解析を行ったところ、2406 原子の金属ナノ粒子では 99.95% という高い値を示し、VASP により大規模並列計算が実現可能であることが分かった。今回の計算では 3.5nm に相当する 1289 原子の安定な電子状態計算に成功した。また VASP に実装されている並列化関連パラメータを最適化することで計算時間の短縮の可能性が示された。今回の計算期間内では最終的な計算対象である 4nm の SCF 計算の安定解を求めることが出来なかったが、SCF 計算を収束させるためのパラメータを調整することで今後改善できると考えている。

## 【参考文献】

- [1] H. Kobayashi, M. Yamauchi, H. Kitagawa, Y. Kubota, K. Kato, and M. Takata, *J. Am. Chem. Soc.*, **130**, 1818 (2008).
- [2] K. Kusada, H. Kobayashi, T. Yamamoto, S. Matsumura, N. Sumi, K. Sato, K. Nagaoka, Y. Kubota, and H. Kitagawa, *J. Am. Chem. Soc.*, **135**, 5493 (2013).
- [3] D. Cheng and W. Wang, *Nanoscale*, **7**, 2408 (2012).
- [4] R. van Rijn, O. Balmes, A. Resta, D. Wermeille, R. Westerström, J. Gustafson, R. Felici, E. Lundgren, and J. W. M. Frenken, *Phys. Chem. Chem. Phys.*, **13**, 13167 (2011).
- [5] D. Becerril and C. Noguez, *J. Phys. Chem. C*, in press.
- [6] J. Jang, E. Lee, J. Park, G. Kim, S. Hong, and Y. Kwan, *Scientific Reports*, **3**, 2872 (2013).
- [7] G. Kresse and J. Hafner, *Phys. Rev. B*, **47**, 558 (1993).
- [8] G. Kresse and J. Furthmüller, *Phys. Rev. B*, **54**, 11169 (1996).
- [9] J. P. Perdew, K. Burke, and M. Ernzerhof, *Phys. Rev. Lett.*, **77**, 3865 (1996).

## 【成果発表リスト】

学会発表

1. Takayoshi Ishimoto and Michihisa Koyama “Theoretical study of stability of Pd/Pt nanoparticles” Pacificchem2015、Hawaii (USA)、December、2015.
2. 石元孝佳、稲富雄一、本田宏明、古山通久 “金属ナノ粒子の物性発現機構に関する理論解析” 日本コンピュータ化学会 2015 春季年会、東京、5 月、2015.
3. 石元孝佳 “大規模計算を活用した金属ナノ粒子の物性発現機構の解析” 第 17 回稲盛フロンティア研究講演会、福岡、1 月、2015.