

大規模計算を活用した金属ナノ粒子の機能発現機構に関する第一原理計算

石元孝佳^{1*}、古山通久^{1,2,3}、稲富雄一⁴、本田宏明⁵

¹ 広島大学工学研究科

² 九州大学稲盛フロンティア研究センター

³ 物質・材料研究機構ナノ材料科学環境拠点

⁴ 株式会社チーム AIBOD

⁵ 九州大学システム情報科学研究院

【緒言】

金属ナノ粒子は燃料電池電極触媒や排ガス浄化触媒、水素吸蔵材料など環境・エネルギーなどの幅広い分野で利用されている。これまでは金属ナノ粒子とバルク金属との相違点として、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きたが、近年、金属ナノ粒子の構造的特徴のみでは説明できない現象が数多く見出されている[1-3]。このような金属ナノ粒子特有の触媒活性や水素吸蔵特性の支配因子として金属ナノ粒子自身の電子状態変化の影響が考えられる。これまでに我々は平成 26、27 年度『先端的計算科学研究プロジェクト』に採択いただき、金属ナノ粒子に対する第一原理計算と金属ナノ粒子特有の機能発現機構の解明に挑戦してきた。

平成 27 年度『先端的計算科学研究プロジェクト』では 128 ノードを活用して 1289 原子からなる金属ナノ粒子の第一原理計算に成功し、金属ナノ粒子の不均一な構造、不均一な電子状態を解析した。さらにサイズの大きい 2406 原子からなる金属ナノ粒子の計算では 128 ノード 1 週間の計算時間内では自己無撞着場(SCF)計算を収束させることが出来なかった。我々が解析のために使用しているプログラムは計算サイズの増加に伴い並列化率が向上することから[4]、より大規模な計算機環境、つまり 256 ノードの占有利用により 2406 原子の金属ナノ粒子の第一原理計算の実現が期待される。また 2406 原子の金属ナノ粒子は現在報告されている中で最大の 2000 原子程度の金属ナノ粒子のサイズ[5]を上回る世界最大の金属ナノ粒子の電子状態計算となる。そこで本研究では、256 ノードの計算機資源をフル活用することで世界最大サイズの金属ナノ粒子の第一原理計算を実行し、電子状態を解析した。

【計算方法】

本研究では、計算プログラムとして VASP (Vienna ab-initio simulation package)[6,7]を使用し、金属ナノ粒子の構造最適化および電子状態計算を行った。交換相関汎関数には GGA-PBE[8]を使用し、カットオフエネルギーを 300 eV とした。全ての計算には九州大学情報基盤研究開発センターの計算機資源(CX400)を利用した。

【結果】

金属ナノ粒子の有する電子状態の本質的な理解に向けて図 1 に示すように粒径約 4.5 nm に相

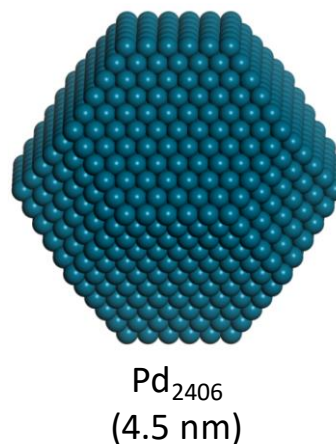


図 1 Pd ナノ粒子のモデル構造

当する Pd ナノ粒子のモデル構造(Pd₂₄₀₆)を取り上げた。これらは truncated-octahedral 構造を有している。また同サイズの Pt ナノ粒子(Pt₂₄₀₆)の電子状態計算も行った。2406 原子の計算を実行する場合、これまでの 1289 原子以下の金属ナノ粒子と同じカットオフエネルギー値 400 eV を使用すると計算が途中でフリーズするという問題があったため、2406 原子の電子状態計算にはカットオフエネルギーとして 300 eV を使用した。得られた安定構造から最近接原子間距離を計算した。Pd₂₄₀₆ および Pt₂₄₀₆ に対する最近接原子間距離の分布を図 2 に示す。

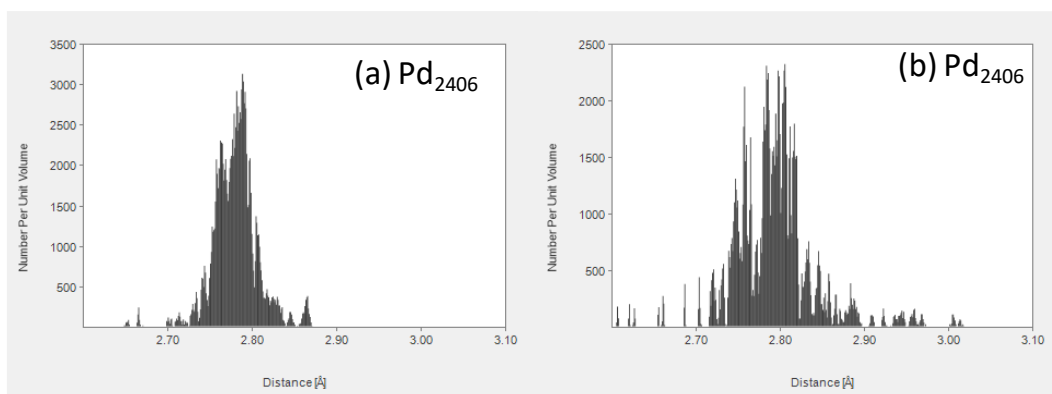


図 2 (a) Pd₂₄₀₆、(b) Pt₂₄₀₆ ナノ粒子における最近接原子間距離の分布

Pd ナノ粒子は 0.3 Å 程度、Pt ナノ粒子は 0.4 Å 程度の幅を持っていることから、金属ナノ粒子が不均一な構造をとっていることが分かる。分布の幅は Pd より Pt ナノ粒子の大きいことから Pt のほうがより不均一な構造をとっている。

次に Pd、Pt ナノ粒子の最近接原子間距離の分布の違いの詳細を解析するために各金属ナノ粒子の層内、層間における平均原子間距離を図 3 にまとめた。

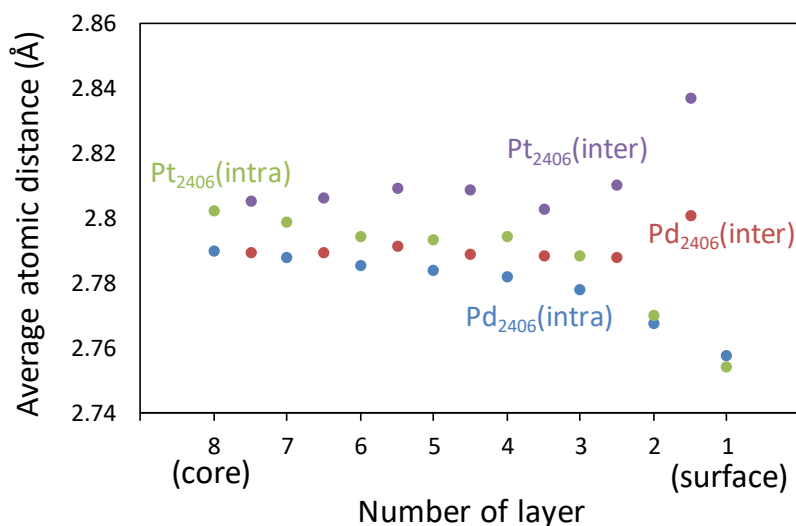


図 3 Pd₂₄₀₆、Pt₂₄₀₆ ナノ粒子の層内(intra)、層間(inter)原子間距離の平均値

ここで図の横軸は金属ナノ粒子の層を表しており、1 が surface、2 が surface、の順で 8 がコア部

分に相当する。層内の平均原子間距離に着目すると Pd より Pt のほうがコア部分と表面近傍の構造変化が大きいことが分かった。また層間の平均原子間距離は Pt のほうが Pd よりも大きな変化を示していることが分かった。以上のことから Pt の層間でのより大きな変化が最近接原子間距離の大きな分布に関係していることが明らかになった。

最後に Pd₂₄₀₆ および Pt₂₄₀₆ の電子状態について解析した。図 4 に各層における平均電荷を示す。

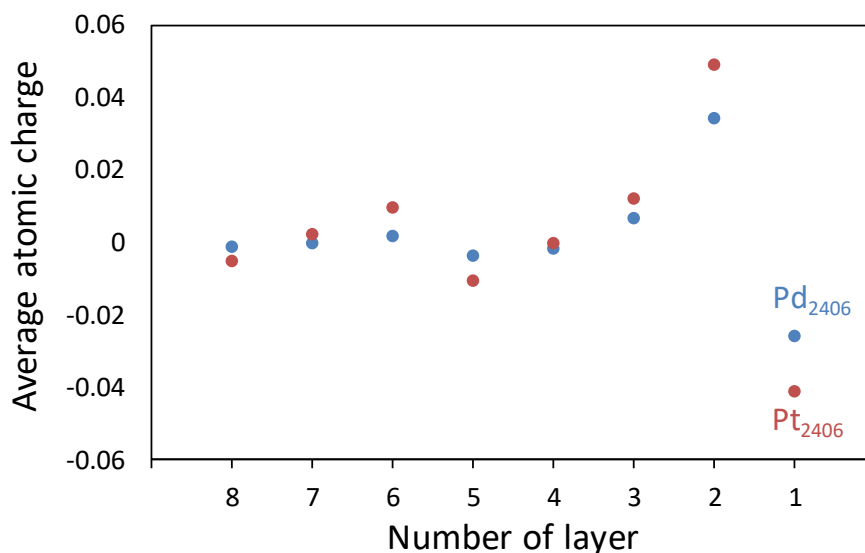


図 4 Pd₂₄₀₆、Pt₂₄₀₆ ナノ粒子の各層における電荷の平均値

Pd ナノ粒子の場合、コア部分は電荷が 0 に近く、バルク Pd と同じ傾向を示していた。1 層目である surface は負、2 層目である subsurface は正の値をとっていることから電子が subsurface から surface に移動していることが分かった。また 3 層目も 2 層目の電子移動の影響をうけてわずかに正の電荷を示している。Pt ナノ粒子でも同様の傾向を見ることが出来るが、電子の移動量は Pd よりも多くなっていた。またコア部分の電荷は Pd ほどフラットな値を示していない。これが Pt ナノ粒子の性質を反映したものか、計算上の何かしらの影響なのかは今後さらに検討を進めていく必要がある。また、2406 原子の金属ナノ粒子では状態密度(DOS)の解析に必要なファイルが生成されない、という問題にも直面したが、期間内に解決策を見出すには至らなかった。一つの計算あたりの計算時間や計算資源への負荷が大きくなっていく中で効率的に問題を解決するための対策も今後の重要な課題の一つである。

【まとめ】

本研究では、DFT に基づく VASP という計算プログラムを使用し、粒径約 4.5 nm に相当する Pd₂₄₀₆ および Pt₂₄₀₆ ナノ粒子の大規模電子状態計算を実行した。256 ノードを活用し、既報の計算サイズを上回る世界最大サイズの金属ナノ粒子の電子状態計算に成功した。金属ナノ粒子の有する不均一な構造、電子状態に加え、Pd と Pt という金属種の違いが構造、電子状態にどのような影響を及ぼすのか明らかにすることが出来た。また一方では、これまで遭遇したことのない、カットオフエネルギーの値や DOS 解析のファイル生成の問題など、大規模計算を実行する中で新

たな問題点も発生してきた。一つ一つの計算時間、計算資源の負荷が大きくなる中で、如何にこれらの問題を効率よく解決していくのか、という課題も明らかになった。

【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] H. Kobayashi, K. Kusada, and H. Kitagawa, *Acc. Chem. Res.*, **48**, 1551 (2015).
- [4] T. Ishimoto, Y. Inadomi, H. Honda, and M. Koyama, *J. Comput. Chem. Jpn.*, **14**, 52 (2015).
- [5] Á. Ruiz-Serrano and C. Skylaris, *J. Chem. Phys.*, **139**, 054107 (2013).
- [6] G. Kresse and J. Hafner, *Phys. Rev. B*, **47**, 558 (1993).
- [7] G. Kresse and J. Furthmuller, *Phys. Rev. B*, **54**, 11169 (1996).
- [8] J. P. Perdew, K. Burke, and M. Ernzerhof, *Phys. Rev. Lett.*, **77**, 3865 (1996).