

## 科学研究費助成事業 研究成果報告書

平成 29 年 6 月 5 日現在

機関番号：13302

研究種目：基盤研究(C) (一般)

研究期間：2014～2016

課題番号：26420785

研究課題名(和文) 遺伝子アルゴリズムを基盤とした非経験的な固体触媒構造解明

研究課題名(英文) Ab-initio structure determination of solid catalysts based on genetic algorithm

研究代表者

谷池 俊明 (Taniike, Toshiaki)

北陸先端科学技術大学院大学・先端科学技術研究科・准教授

研究者番号：50447687

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 3,500,000円

研究成果の概要(和文)：近年の計算機及び計算化学の進展は固体材料の現実的なシミュレーションを可能としたが、触媒などの不均一な固体材料においては初期構造の経験的な入力が必要な足枷となっていた。本研究では、遺伝的アルゴリズムによる広域構造探索に密度汎関数計算に基づく局所構造最適化を組み込んだプログラムを開発し、触媒ナノ構造の真に非経験的な構造決定を目指した。金属クラスターなどの一元系、及び、塩化物や酸化物などの二元系のナノ構造を非経験的に決定するプログラムを実装することに成功した。さらに、Auクラスターの準安定構造を多変量解析により分類する方法を提案し、構造-エネルギー-反応性の相関を明らかにした。

研究成果の概要(英文)：Recent advances of computers and computational chemistry have enabled realistic simulation for solid materials. Nonetheless, the uncertainty of atomic structures of non-uniform solids like catalysts has prevented empirical input of initial structures. In this study, we aimed at truly ab-initio structure determination of nanocatalysts based on a genetic algorithm for widespread structure search which was combined with density functional calculations for local geometry optimization. Programs were successfully devised for unary systems like metal clusters and binary systems like halides or oxides. We also proposed a methodology to classify structural features of metal clusters based on multivariate analyses, and explored relationships among structures, energies, and reactivities of gold clusters.

研究分野：化学

キーワード：第一原理計算 遺伝的アルゴリズム 非経験的構造決定 固体触媒 ナノ触媒 重合触媒

### 1. 研究開始当初の背景

計算機や第一原理計算の発展によって大規模な系の現実的なシミュレーションが可能となった昨今、材料科学研究における計算科学の重要性は急速に増している。しかし、現状の計算科学は、実験結果に電子・分子論的な説明を与えるツールに留まっていると言わざるを得ない。今、材料科学において計算科学が真に目指す目標は、簡易的に構築された分子モデルで実験結果にそれなりに妥当な説明を加えることではなく、実験ではアクセスできない情報を解き明かし、未知材料を予見することであろう。材料科学研究で大きな飛躍を遂げた密度汎関数計算は、新世代の交換相関汎関数の出現等によって精度面で大きく改善されている。それにも関わらず未知材料の予測に関する報告例がほとんど存在しないのは、精度の問題というよりはむしろ、複雑な系において予測を可能にするほど正確な分子モデルを構築することが非常に困難であることに起因する。一般に第一原理計算は、手法に係る各種パラメータ（基底関数、収束の閾値等）に加えて分子モデル（初期構造）をインプットとして必要とする。一方、固体触媒に代表される複雑な材料では、取り得る構造の可能性（配向空間）が大きいだけでなく、先端分析によって今なお多くの新事実が明らかにされているように、確からしい分子モデルを物理化学的な直感と経験にのみ基づいて決定することが非常に困難である。

遺伝的アルゴリズムを用いた構造最適化は、乱数によって決定した複数の構造のエネルギーを適合度として、進化論的な方法によって世代更新を繰り返し、広大な配向空間を有する材料の最も安定な構造を決定する方法である。初期構造の生成を乱数に拠るといふ点から（物理化学的な知見を束縛条件として使うこともある）、同方法論は確からしい構造の決定に実験的な知見を必要としない完全に非経験的な方法である。これまで、遺伝的アルゴリズムを用いた構造最適化に関する研究のほとんどは、経験的に求められた古典的なポテンシャルを用い、1元あるいは2元系のナノ粒子の構造最適化を効率的に行うアルゴリズムの開発に向けられてきた。一方で、第一原理計算の精度を持って実用的な材料研究を行った例は非常に少ない。

触媒は、現行の化学プロセスの約2/3を担い、環境・エネルギー問題に対する化学分野の要となる材料である。近年のケモメトリクス（ケモメトリクス）の醸成によって、コンピュータによる分子触媒の in-silico 設計が現実的になってきた。これは、i) 金属前駆体と配位子等から成るライブラリから合成される一連のトライアル触媒の性能を ii) 第一原理計算から求める分子の種々の性質と相関させ、iii) 得られた相関式に従って未知触媒の性能を予測する方法であり、分子触媒の初期構造が一意に決定されるが故に可能な方法である。一方、実験

プロセスの 80%を担う固体触媒では、構造が非常に複雑でありこのような方法論を用いることはほとんど不可能である。

### 2. 研究の目的

以上に述べた背景を踏まえた本研究の目的は、遺伝的アルゴリズムを用いた固体触媒材料の非経験的な構造最適化の実践である。特に、遺伝的アルゴリズムによる広域構造探索と密度汎関数計算による局所構造最適化を併せた「構造決定プログラム」を実装し、ナノ触媒の構造決定と構造性能相関研究に用いる。

### 3. 研究の方法

図1に本研究で実装した構造決定プログラムの概要を示す。プログラムは主に、①乱数による初期構造群の生成、②密度汎関数計算による構造最適化、③アウトプットの読込・保存と適合度評価、④遺伝的オペレーターによる次世代構造群の生成によって構成され、世代中の構造群の最低エネルギーが一定世代以上更新されなかった場合、ループを終了する。以下では一元系金属の構造決定を例にとり、主要なサブルーチンの詳細について述べる。

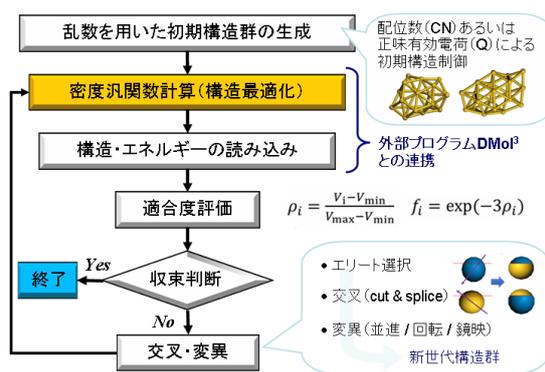


図1 本研究で実装した構造決定プログラムの概要

乱数による一連の初期構造の生成において、一般的に知られている経験則を追加ルールとして課すことで明らかに非現実的な初期構造を対象から除外する。例えば Au クラスターの初期構造生成においては、最近接原子間距離 2.7-3.0 Å、配位数 1-12 の制限を設けた。MgCl<sub>2</sub>においては、イオン結晶性の強さを鑑み、Mg<sup>2+</sup>の配位数 3-6、Cl<sup>-</sup>の配位数 1-3 の制限の下、Mg<sup>2+</sup>と Cl<sup>-</sup>を図2に従い配置した。

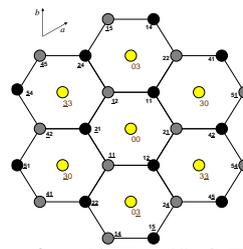


図2 MgCl<sub>2</sub> 結晶単層の模式図 (黄: Mg<sup>2+</sup>, 黒・灰: Cl<sup>-</sup>)

このように、配向空間の制限方法とその程度は対象となる固体の物理化学的背景と密に関連して設定される。

全ての密度汎関数計算は、交換相関汎関数として GGA PBE を、基底関数として DNP 及び有効核ポテンシャルを採用し、市販の DMol<sup>3</sup> を用いて 108 ノード×10 コアを備えた Fujitsu CX250 Cluster 上で実行した。構造毎に異なるノードを用いることで、構造最適化を並列実行した。なお、実装したプログラムは特定の密度汎関数計算コードに限定されるものではなく、DMol<sup>3</sup> 以外のコードにも容易に対応可能である。

世代中の  $i$  番目の構造の適合度  $F_i$  を下式から算出した。

$$\rho_i = \frac{E_i - E_{\min}}{E_{\max} - E_{\min}}$$

$$F_i = \exp(-3\rho_i)$$

適合度に基づいてルーレット法により交叉・突然変異に用いる親構造を選択した。交叉率、突然変異率、ランダム構造生成率、エリート保存率はそれぞれ 0.6、0.1、0.1、0.2 に設定した。Au クラスターの場合、交叉には cut and splic 法[1]、突然変異には再配置・圧縮・ツイストの3種（各々の被選択率は等価）を採用した。MgCl<sub>2</sub> の場合、親構造の六方格子の非重複部を乱数により片親から選択する交叉法、再配置による変異法を採用した。過程で淘汰された準安定構造についてもエネルギー・構造の対応表を全保存し、構造性能相関研究に用いた。

#### 4. 研究成果

##### (1) プログラム実装：Au クラスター

Au はバルクとしては化学的に不活性であるが、1980 年代に金属酸化物上に担持した粒径 3-5 nm の Au ナノ粒子が触媒能を有すると報告されて以来盛んに研究が行われ[1]、近年では、粒径 2 nm 以下・原子数 200 以下のサイズ域において僅かな原子数の違いで触媒活性及び選択性が劇的に変化するクラスターの構造性能相関が注目されている。非経験的構造決定プログラム実装の第一段階として、一元系の金属クラスターである Au クラスターの構造決定を行った。

図3は魔法数クラスターとして知られる Au<sub>20</sub> に関する結果である。計3回の試行 (run 1-3) に関して、試行ごとの世代内エネルギー最小値の変遷を図2(左)に示した。なお、各エネルギーは最安定構造のエネルギーからの相対値である。独立に行った全ての試行が、6世代以内にエネルギー的な収束 (< 0.1 kcal/mol) を満たし、最安定構造として過去の報告と一致する正四面体構造を与えた[2]。比較的少ない世代数で収束に至った要因は、遺伝的オペレーターによる効率化のみならず、魔法数のような対称性の非常に高い最安定構造を取るクラスターでは、最安定構造にエネルギー的に近い準安定構造が存在しない

ためである。特に run 3 では、乱数による初期構造発生の段階で最安定構造に近似した構造を偶発的に得たため最も早期に収束した。独立に行った全ての試行が過去の報告と一致する構造に収束した事実は、実装した非経験的構造決定プログラムの妥当性を意味する。

続いて非魔法数であり対称性の高い構造を取り得ない Au<sub>30</sub> クラスターの構造決定を行った。計3回の試行結果を図4に示す。結論として、収束に要する世代数が大幅に増加したものの、Au<sub>20</sub> の場合と同様に、全試行で同一の最小エネルギー値に落ち着いた。最安定構造は、1原子をコアとした対称性の低い構造であった。収束に要する世代数が大幅に増加した原因は、非魔法数クラスターでは最安定構造とエネルギー的に近い準安定構造が数多く存在するためである。つまり、対象の取り得る構造多様性は、遺伝的アルゴリズムにおける世代数という形で反映され、多様性が増大するほど構造決定に要する計算量が増加する。世代更新により世代内の構造間のエネルギー差が一定以上低下した場合、遺伝的アルゴリズムの進化方法を修正することで進化の遅延を改善できるものと考えられる。一方、エネルギー的に近い準安定構造が多数存在するという事実は、検討に値する構造が多様であることに等しく、世代を重ねることでこのような準安定構造のサンプリングを行うことができるため、収束が遅い事実を一概に否定すべきではない。

以上の検討によって、一元系金属クラスターの非経験的構造決定を実現するプログラムの実装に成功した。

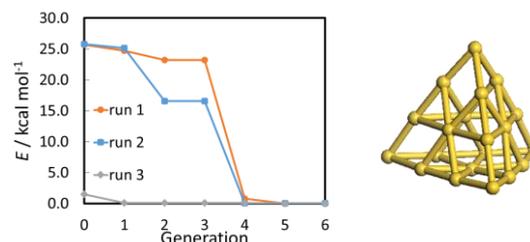


図3 遺伝的アルゴリズムを用いた Au<sub>20</sub> クラスターの構造決定：(左) 世代内エネルギー最小値の変遷、(右) 最安定構造

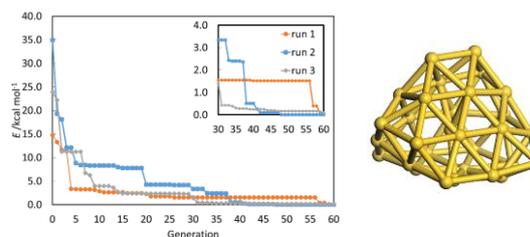


図4 遺伝的アルゴリズムを用いた Au<sub>30</sub> クラスターの構造決定：(左) 世代内エネルギー最小値の変遷、(右) 最安定構造

## (2) プログラム実装: MgCl<sub>2</sub> ナノ結晶

MgCl<sub>2</sub> は不均一系 Ziegler-Natta オレフィン重合触媒の担体として不可欠な構成成分であるが、高活性を示す MgCl<sub>2</sub> が須らく diffuse な X 線回折パターンを示すため、結晶層の薄化や積層乱れ、ナノレベルでの微細化等が推定されているものの、その構造はほとんど解明されていない[3]。そこで、二元系ナノ結晶に関するプログラム実装の実例として、MgCl<sub>2</sub> ナノ結晶の構造決定を行った。

図5(左)に Mg<sub>15</sub>Cl<sub>30</sub> の構造決定の経過を、図5(右 a, b) に第1, 6世代内の最安定構造を示す。構造探索当初は骨格を構成する Mg<sup>2+</sup> に4配位のを多く含む粗かつ結晶性の低い構造であったが、第6世代ではバルク側の Mg<sup>2+</sup> は全て6配位に変わり、単層のナノ結晶が得られた。一方、結晶層の端は、5配位の Mg<sup>2+</sup> を露出する{100}面と4配位の Mg<sup>2+</sup> を露出する{110}面となった。これらのはいずれも触媒性能を代表する表面と考えられている[4]ことから、二元系ナノ結晶の非経験的構造決定プログラムの妥当性を確認した。将来的には、構造探索の際に吸着子(例えば重合触媒の場合は TiCl<sub>4</sub> やルイス塩基化合物)の影響を考慮するアルゴリズムの導入が期待される。

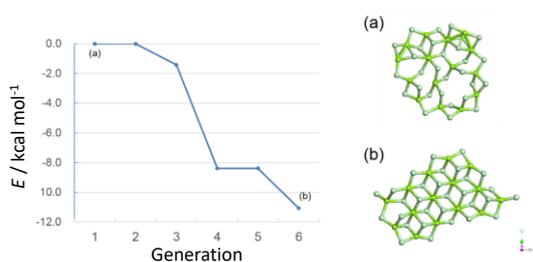


図5 遺伝的アルゴリズムを用いた Mg<sub>15</sub>Cl<sub>30</sub> ナノ結晶の構造決定: (左) 世代内エネルギー最小値の変遷、(右) 第1, 6世代内の最安定構造

## (3) 準安定構造の分類

機械学習に基づく広域探索と密度汎関数計算における局所的な構造最適化の併用は、その過程で相当数の準安定構造を生成する。この傾向は特に Au<sub>30</sub> クラスタのような最安定構造のエネルギー的近傍に多くの準安定構造を有する対象でより顕著である。エネルギー的に最安定ではないが極端に不安定(=合成が望めない)ではない準安定構造は、活性な構造を要求する触媒に関して重要な意味を持つ。一方、多数の準安定構造の各構造についてその特性を検討することは現実的ではなく、ここに準安定構造を構造的特徴に基づき分類・整理する必要性が生じる。

そこで実際に 2940 個の準安定構造を生成した Au<sub>30</sub> クラスタを例にとり、構造分類法を検討した。Au<sub>N</sub> クラスタは 3N 個の原子座標を変数として有するが、原子座標は直感的でないだけでなくクラスタの構造的特徴を効果的に反映した分類を与える必然性が

無い。そこで、3N 個の原子座標をクラスタの構造的特徴を記述する 9 つの説明変数に変換した。これらは、i) クラスタを構成する原子の重心からの平均距離  $\bar{r}^2$ 、ii) その分散  $S(\bar{r}^2)$ 、iii) アスペクト比 (Aspect ratio)、iv) クラスタ内の平均原子密度  $\bar{f}$ 、v) その分散  $S(\bar{f})$ 、vi) クラスタ内の表面原子の平均的な凹凸を記述する  $\bar{\theta}_{\text{smoothness}}$ 、vii) その分散  $S(\theta_{\text{smoothness}})$ 、viii) 表面原子の配位構造の平均的な非対称性を記述する  $\bar{\theta}_{\text{distortion}}$ 、ix) その分散  $S(\theta_{\text{distortion}})$  である。なお、紙面の都合からそれぞれの説明変数の定義は省略するが、i-v) はクラスタを構成する全原子の座標を考慮した変数、vi-ix) は表面原子のみに限定した変数であり cone angle に基づく。構造分類の手順としては、まず 2940 個の構造内の重複するものを削除し (0.1 kcal/mol 以内、且つ、説明変数の誤差が 40% 以内であれば重複とみなす)、残った 1096 個の構造の説明変数を主成分解析 (UMETRICS 社 SIMCA) で分析した。第 1-3 主成分までの累積寄与率はそれぞれ 58.2%、76.3%、86.6% と高く、本研究で用いた説明変数がクラスタの構造的特徴を効率的に整理できていることがわかる。図6に第1, 2主成分のスコア・ローディングプロットを示す。なお、スコアプロットにおける彩色は各構造のエネルギーを反映させたものである。

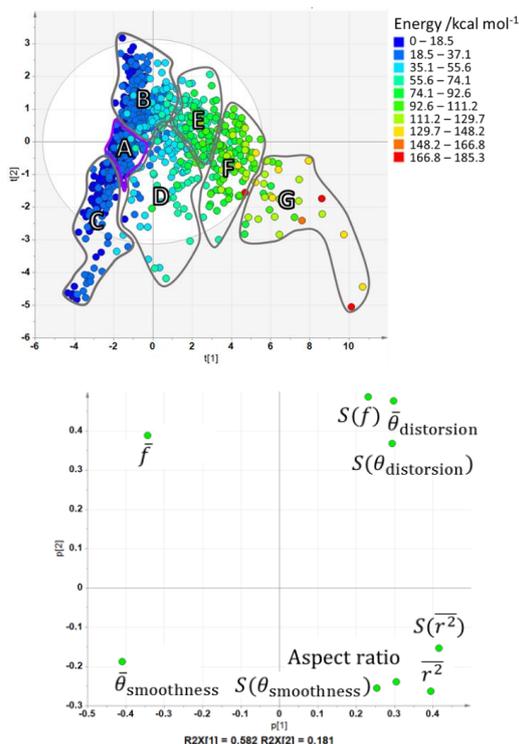


図6 Au<sub>30</sub> クラスタの構造的特徴に関する主成分解析の結果: (上) スコアプロット (各構造のエネルギー値に基づき彩色)、(下) ローディングプロット

ローディングプロットにおける説明因子の分布からクラスタの構造的特徴は以下の2点に集約される。すなわち、原子密度が高

く、且つ粒径・アスペクト比が小さいもの(第2,4象限を結ぶ対角線)、及び、原子密度に斑があり、且つ表面原子の配位構造の対称性が低いもの(第1,3象限を結ぶ対角線)である。スコアプロットにおける彩色分布から、クラスターのエネルギーは第2象限から第4象限の方向に高くなっていく傾向が見て取れる。これは、密で球状に近い構造ほどエネルギー的に安定であることを意味する(言い換えると、これらの説明変数がエネルギーに対する良い記述子になるということ)。一方、エネルギー的に似通った構造は凡そ第1象限から第3象限に掛けて分布しており、原子密度の斑や表面原子の配位構造の対称性といった局所構造の差は、エネルギー的な不利を強いることなく多数の準安定構造を与え得る。この事実は、触媒作用が局所構造に大きく依存する事実を鑑みれば極めて重要である。

階層的クラスター分析によってAu<sub>30</sub>クラスターの構造分類を実施した(主成分解析のスコアに基づきウォード法によって構造間の類似度を定量)。階層的クラスター分析の結果を図7(上)に、7グループに分類した際のグループ内最安定構造を図7(下)に示す。最安定構造が属するグループをGroup Aとし、他のグループはエネルギー最小値の順列に基づき番号づけた。図6の彩色とグループの対応からも明らかなように、説明変数にエネルギーを使用しなかったにも関わらず分類結果とエネルギーに明らかな相関が認められる。特にGroup A-CとGroup D以降では構造的にもエネルギー的にも大きな開きがある。一方、Group A-Cは最安定構造のそれと比較してもエネルギー的に遜色なく、その差は主に局所構造(特に表面原子の配位構造の対称性の大小)の違いから来ている。

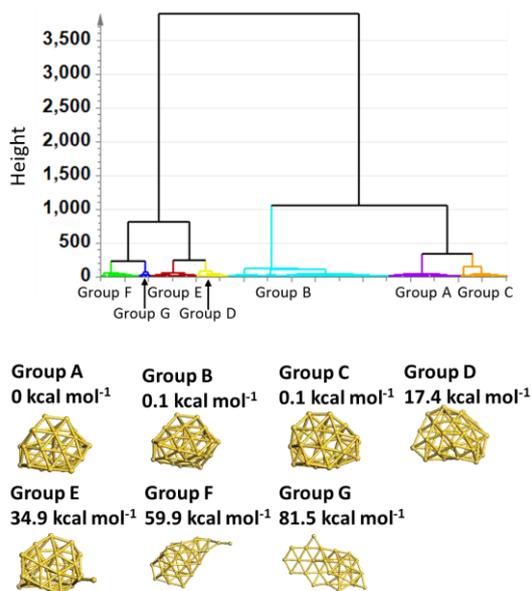


図7 構造分類の結果:(上)階層的クラスター分析、(下)グループ内最安定構造

以上のように、本研究では金属クラスターの準安定構造を適切な説明変数の選択と主

成分解析によって客観的に分類する方法論を提案した。

#### (4) Au クラスターの構造性能相関

求めた Au<sub>20,30</sub> クラスターの最安定構造及び代表的な準安定構造の構造性能相関を検討した。自作プログラムを用いて表面原子の判別とCO分子の配置(atop吸着を仮定[5])を自動化し、構造に含まれる全表面原子に対するCOの吸着エネルギーを密度汎関数計算(構造最適化)によって求めた。魔法数であるAu<sub>20</sub>クラスターは最安定構造とエネルギー的に競合し得る準安定構造を持たないため、最安定構造についてのみ計算を行った。一方、Au<sub>30</sub>クラスターについては、分類されたグループの内、最安定構造とエネルギー的に遜色のないGroup A-Cについて、それぞれグループ内最安定構造とスコアの重心に当たる構造を対象に計算を行った。

Au<sub>20</sub> クラスターの最安定構造に関して、表面サイトの特徴とCOの吸着エネルギーの相関を図8にまとめた。対称性の高いAu<sub>20</sub>クラスターの表面原子は、正四面体の頂点、稜、面の3種類である。頂点の3配位原子がCOを最も強く吸着する(-18 kcal/mol)。稜線・面上の表面原子は共に6配位であるが、稜線での吸着エネルギー(-12 kcal/mol)は面上でのそれ(-8.9 kcal/mol)よりも大きい。このように配位数は表面原子の性質を記述するに十分に詳細ではなく、本研究では平滑性を表す $\theta_{smoothness}$ と配位構造の非対称性を表す $\theta_{distortion}$ を説明変数として用いた。

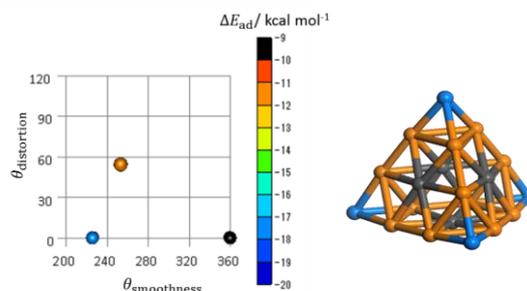


図8 Au<sub>20</sub> クラスターの最安定構造とCO吸着

図9はAu<sub>30</sub>クラスターの代表構造に関する同様な検討結果をまとめたものである。結論のみを述べると、①いずれのクラスター構造においても、300 Kでのエントロピー損失(10 kcal/mol程度)を補うに十分な吸着エネルギーを与える表面原子を有し、②このような表面原子は概して(Au<sub>20</sub>クラスターでの頂点のように)表面から突き出している。③局所的な歪みを有する準安定構造は最安定構造と比較してこのような表面原子の割合が多い傾向にある(高活性サイトの比率が多いものと推測される)。

終わりに、本研究では遺伝的アルゴリズムと密度汎関数計算の併用によって、触媒ナノ構造を非経験的に決定するプログラムを実装し、これを構造性能相関研究に展開するま

での一連の方法論を示すことに成功した。

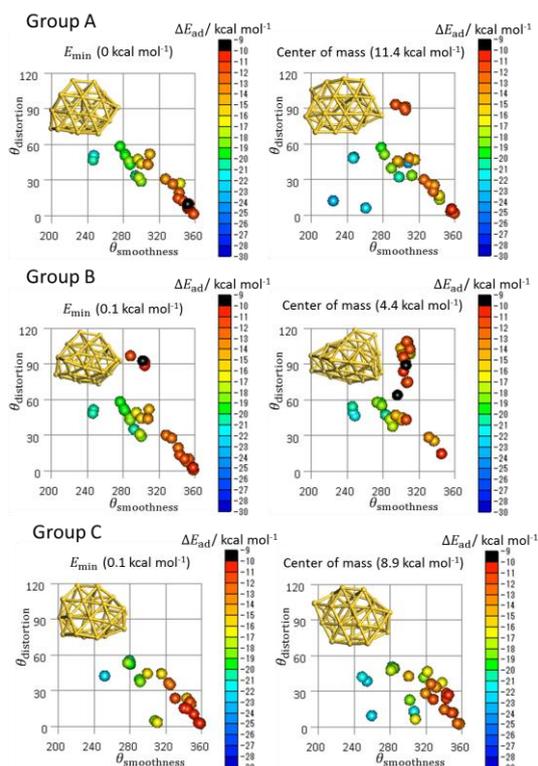


図9 Au<sub>30</sub> クラスターの代表構造と CO 吸着

- [1] A. Taketoshi, M. Haruta, Chem. Lett., 43, 380–387, 2014  
 [2] Y. Dong, M. Springborg, Eur. Phys. J. D, 43, 15–18, 2007  
 [3] T. Taniike, M. Terano, J. Catal., 293, 39–50, 2012  
 [4] R. Credendino, V. Busico, M. Causà, V. Barone, P. H. M. Budzelaar, C. Zicovich-Wilson, Phys. Chem. Chem. Phys., 11, 6525–6532, 2009  
 [5] L. M. Molina, B. Hammer, Phys. Rev. B, 69, 155424, 2004

## 5. 主な発表論文等

(研究代表者、研究分担者及び連携研究者には下線)

[学会発表] (計9件)

- ① Toshiaki Taniike, In-silico design of solid catalysts based on high-precision surface modeling, JAIST-Tianjin University 2017 Academic Symposium on Information Science & Materials Science, 2017. 1. 17, 石川ハイテク交流センター (石川県能美市)  
 ② 谷池 俊明, 計算化学を利用した固体触媒の研究、第10回触媒道場、2016. 8. 31、まつさき (石川県能美市)  
 ③ 谷池 俊明, Chammingkwan Patchanee, 寺野 稔, ポリオレフィンの研究開発におけるスループットの向上、第11回次世代ポリオレフィン総合研究会、2016. 8. 5、北

陸先端科学技術大学院大学東京サテライト (東京都品川区)

- ④ 鈴木 聖人, 谷池 俊明, 金クラスターの構造物性相関と溶媒和効果に関する計算化学的検討、日本化学会第96春季年会、2016. 3. 24、同志社大学京田辺キャンパス (京都府京田辺市)  
 ⑤ 鈴木 聖人, 相原 亮一, 谷池 俊明, 密度汎関数計算を用いた金クラスターへの溶媒効果の検討、平成27年度日本化学会近畿支部北陸地区講演会と研究発表会、2015. 11. 27、金沢大学角間キャンパス (石川県金沢市)  
 ⑥ Toshiaki Taniike, Minoru Terano, High precision molecular modeling for structure-performance relationship of alkoxysilane donors in Ziegler-Natta propylene polymerization, Asian Polyolefin Workshop 2015, 2015. 11. 25, 首都大学東京南大沢キャンパス (東京都八王子市)  
 ⑦ 谷池 俊明, 相原 亮一, 寺野 稔, 遺伝子アルゴリズムを用いた非経験的構造探索: 触媒一次粒子の構造決定へ、第10回次世代ポリオレフィン総合研究会、2015. 8. 7、首都大学東京秋葉原サテライトキャンパス (東京都千代田区)  
 ⑧ Toshiaki Taniike, Minoru Terano, First-principle molecular design of donors in Ziegler-Natta olefin polymerization, 11th International Seminar on Polymer Science & Technology, 2014. 10. 7, Tehran (Iran)  
 ⑨ 相原 亮一, 谷池 俊明, 遺伝子アルゴリズムと第一原理計算の併用による金ナノクラスターの非経験的構造決定、第114回触媒討論会、2014. 9. 25、広島大学東広島キャンパス (広島県広島市)

[その他]

ホームページ等

- ① [https://www.jaist.ac.jp/profiles/info.php?profile\\_id=93](https://www.jaist.ac.jp/profiles/info.php?profile_id=93)  
 ② <http://www.jaist.ac.jp/ms/labs/taniike/achievements/>

## 6. 研究組織

(1) 研究代表者

谷池 俊明 (TANIIKE TOSHIKI)  
 北陸先端科学技術大学院大学・先端科学技術研究科・准教授  
 研究者番号: 50447687

(2) 研究分担者

( )  
 研究者番号:

(3) 連携研究者

( )  
 研究者番号: