

**科学研究費助成事業 研究成果報告書**

平成 29 年 6 月 9 日現在

機関番号：14501

研究種目：若手研究(B)

研究期間：2014～2016

課題番号：26810007

研究課題名(和文)ハイブリッドQM/QM法を用いた金属クラスターによる触媒反応に関する理論的研究

研究課題名(英文)A Theoretical Study of Catalytic Reaction on Metal Clusters by Hybrid QM/QM Methods

研究代表者

大西 裕也(OHNISHI, Yu-ya)

神戸大学・システム情報学研究科・助教

研究者番号：10646178

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 3,200,000円

研究成果の概要(和文)：金属クラスターによる触媒反応を理論的に解明することを目的として、高精度かつ低コストで金属クラスターの反応性や物性を評価できる電子状態理論の開発を行った。特に反応性や物性の評価で重要であり、実験的でも観測が可能なイオン化ポテンシャルの高精度かつ低コストな計算手法の開発を行った。従来は定性的には有用であると考えられていた二次のグリーン関数法は、完全基底に近い極限では定量的にも信頼できることを明らかにした。また、より小さな基底関数で高精度にイオン化ポテンシャルを計算することができる露わに相関した二次のグリーン関数法を開発し、定量的にイオン化ポテンシャルを計算できるようにした。

研究成果の概要(英文)：In order to study catalytic reactions on metal clusters, we have developed a computationally less demanding and highly accurate method to estimate the reactivity and properties of such materials. Especially, we have invented the method to accurately calculate ionization energies, which is significantly important in estimating the reactivity and properties and experimentally observable. Conventionally, it has been believed that the second-order Green's function method is qualitatively accurate but quantitatively insufficient. However, we showed that the method can derive considerably accurate ionization energy when the complete basis set limit is considered. According to this observation, we have developed the explicitly correlated second-order Green's function method, which gives quantitatively correct ionization energy with smaller basis set.

研究分野：理論化学

キーワード：計算化学 電子状態理論 大規模並列

## 1. 研究開始当初の背景

研究を開始した当初は、金属クラスターによる触媒反応が、そのサイズを精密に制御できる技術の発展に伴い、気相・液相あるいは担持された状態を問わず実験分野において数多く報告されており、工業的にも実用化されている状況であった。しかしながら、その反応機構やサイズ効果についての理論的なアプローチは少なく、実験と理論および計算の間には大きな乖離が存在していた。その理由は、そもそもクラスターの構造の特定が困難であること、金属を多く含むために複雑な電子状態を解かなければならないなど電子状態計算にとって基本的な問題を多く含んでいるところにあった。

## 2. 研究の目的

(1) 上記のような問題を解決するためには、高精度に金属クラスターの電子状態をもとめる必要がある。そのような計算手法としては、各種の多参照理論や結合クラスター法と呼ばれる高精度な理論が存在するが、計算コストの問題から金属クラスターのような数十個の金属原子を含んだ物質に適用することは困難である。一方で、比較的計算コストの小さな電子状態理論である摂動論は、数百電子を含むようなかなり大きな分子に対しても適用可能ではあるが、複雑な電子状態をもった系に対しては、有効ではないことが知られていた。そこで、本研究では、高精度に安定して解を得ることができる結合クラスター法の利点と、精度はやや落ちるが大きな系に対しても適用可能な摂動論を組み合わせることで、金属クラスターに対しても有効な計算手法をつくることを当初の目的の一つに挙げた。

(2) また、実際の金属クラスター特に、未知の合金を用いた場合の金属クラスターの物性や反応性について、密度汎関数理論がどの程度有効であるのかについての検討も行うことを目的とした。

(3) 更に、研究計画時点では深く注目をしていなかったが、研究をすすめる上で社会的な重要性を増してきた光触媒で用いられるような金属酸化物などの半導体の活性を議論する上では、最高被占軌道の軌道エネルギーが非常に重要であることに注目し、これを大規模かつ高精度に求める計算手法についても研究を行うこととした。

## 3. 研究の方法

(1) 結合クラスター法と摂動論の組み合わせでは、軌道エネルギーに基づいた分割を行い、最高被占軌道や最低空軌道に近く、重要な寄与をすすると思われる領域を結合クラスター法で、それ以外を摂動論で取り込む手法を考えた。

(2) クラスターによる触媒反応の計算においては、既存のソフトウェアに実装されている密度汎関数理論を用いた。

(3) 軌道エネルギーの高精度計算では、ハイブ

リッド QM/QM 法にとらわれず、グリーン関数法に露わに相関した電子状態理論を適用することを考えた。

## 4. 研究成果

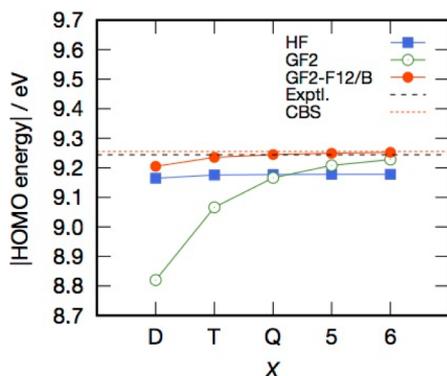
(1) 結合クラスター法と摂動論の組み合わせによる大規模高精度理論の開発は、特に精度の面で芳しい結果を得ることができなかった。銅二量体のエネルギー曲線を描くために、電子相関理論を適用する軌道エネルギーの範囲を制限した結合クラスター理論と、すべての軌道エネルギー領域を考慮に入れた摂動論の結果を組み合わせたところ、計算コストは当然のことながら大幅に削減することが可能であったが、軌道の選択によって、結果がほとんど摂動論に近くなってしまったり、またエネルギー曲線が連続でなくなってしまうという結果となった。多参照理論とは異なり本研究で試みた手法では、軌道の選択に敏感ではないと予想していたが、高精度理論が求める精度をブラックボックス的に達成するためには、すべての軌道を等しい精度で取り扱う必要があることがわかった。この方向性では、研究の成果を出すことが困難であると思われたため、後述するように (3) の開発を行うことにした。

(2) 密度汎関数理論による金属クラスターの触媒反応の研究においては、特に金属クラスターの安定性や電子状態について検討を行った。しかしながら、従来の分子科学計算ソフトウェアに実装されている密度汎関数理論は、少しでも安定な構造から離れた初期構造を入力してしまうと、そもそも SCF 計算が収束せず、その後の計算を行うことができないという問題に多く遭遇した。特に、白金クラスターのようにスピン状態も構造もはっきりとしないような場合には、クラスター単体の密度汎関数計算が非常に難しいことが明らかとなった。これは、これらの金属クラスターの計算で広く用いられている平面波基底を用いた密度汎関数理論ではあまり問題にされていない点であるが、いくつかの白金クラスターでは、平面波基底と本研究で用いたガウス基底での計算結果に構造やスピン多重度の違いが見られるなど慎重な検討が必要である。局所構造については、原子間ポテンシャルを用いて高速に計算し、大域的最適化を遺伝アルゴリズムなどによって行うという方法が広くとられてはいるが、そのようなアプローチは本課題の枠を大きく逸脱すると考え、また、どのような計算手法が高精度計算という観点から有効であるのかについて判断することが事前に必要であると考え、次に述べる (3) を重点的に進めることにした。

(3) 占有軌道の軌道エネルギーは、電子供与性の指針であり、またイオン化ポテンシャルの符号を変えたものに相当するため、物質の反応性や物性を評価する上で、実験的にも理

論的にも有用な物性値である。しかしながら、理論的アプローチによってこれを正確に求めることはそれほど容易ではなかった。固体物理の分野では、通常密度汎関数理論によって過小評価されたバンドギャップを補正するためにグリーン関数法が広く用いられており、一定の成果を挙げている。分子科学においても、電子伝搬理論 (electron propagator theory) やダイソン方程式法と呼ばれ、Gaussian プログラムにも実装されているが、それほど用いられてはいなかった。その理由として、Hartree-Fock 法が定性的に誤った結果を与えるような場合でもダイソン方程式法は正しい結果を与えることはできるものの、定量的には精度が不十分であると考えられていたからであった。我々は、二次のダイソン方程式 (二次のグリーン関数法, GF2) の表式が、二次の摂動エネルギーの差から得られること、またその物理的な意味が電気的に中性な分子とイオン化状態の分子の相関エネルギーの差に起因することに注目し、従来考えられていた精度の不備が基底関数の不完全さであることをあきらかにした。

例えば、ベンゼンでは、下に示すように

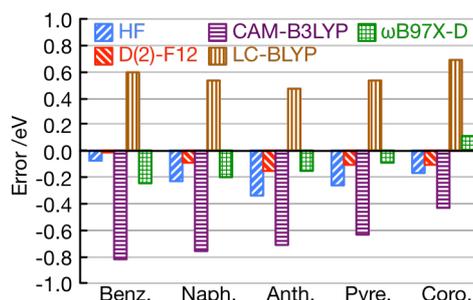


aug-cc-pVXZ と呼ばれる一連の基底関数を用いた場合、Hartree-Fock (HF) では HOMO のエネルギーの絶対値はほとんど基底関数依存性を示さないのに対して、GF2 は強い基底関数依存性を示し、aug-cc-pV5Z という非常に大きな基底関数を用いなければ、HF よりも良い結果が得られないことが明らかとなった。このことは本研究を行うまで知られていない点であり、本研究の一つの成果であると言える。

このような基底関数に対する収束性の遅さは、露わに相関した電子状態理論と組み合わせることで大幅に改善することができる。具体的には、二次の摂動論に対して既によく知られていた露わに相関した電子状態理論とほとんど同じ定式化によって、二次のダイソン方程式 (二次のグリーン関数法) によるイオン化ポテンシャルを、より小さな基底関数で高精度に求めることができるようになった。その結果が、上図の赤丸で示した GF2-F12/B の結果である。この図から明らかなように、aug-cc-pVTZ という比較的小さく、広く用いられている規模の基底関数によって、非常に高精度に軌道エネルギー (HOMO のエネルギー)

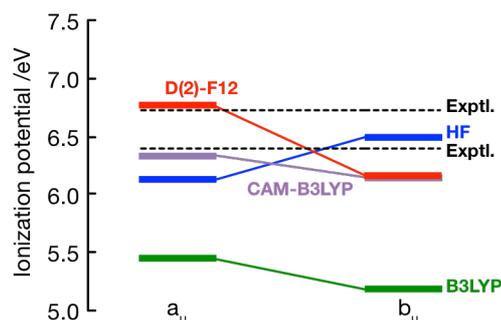
が求められることが明らかとなった。

下図に示すように多環芳香族炭化水素のイオン化ポテンシャルを密度汎関数理論と比較したところ



本研究の方法 (ここでは D(2)-F12 と表記) は、実験値との誤差がどの密度汎関数理論よりも小さく、非常に正確に計算できていることがわかる。

また、計算コストの面では二次の摂動論よりも小さいため、超並列計算による大規模電子状態計算に適していると考え、超並列実装をおこなった。これにより例えばテトラフェニルポルフィリンのような大きな系でも高精度な計算が可能となった。



テトラフェニルポルフィリンは、HF 法と密度汎関数理論で結果が異なることが知られていたが、定性的にも定量的にも正しい結果がえられる本研究で開発した手法によって密度汎関数理論が定性的には正しい結果を与えていることを明らかにした。

この手法は二次の摂動論に基づいているため、金属を含んだ系やより軌道エネルギーの低い、内殻電子の軌道エネルギーを定量的に求めることはできないことを確認した。しかし、二次のダイソン方程式 (グリーン関数法) において精度が不十分であったことの原因が基底関数の不完全さにあることが本研究で明らかとなったため、露わに相関した電子状態理論と、より高次のダイソン方程式法や繰り返し計算を含んだグリーン関数法を用いることで、金属酸化物クラスターのような金属を含んだ系でも高精度に軌道エネルギーの計算が可能となることが十分に期待される。

## 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)

[雑誌論文] (計 4 件)

(1) Yu-ya Ohnishi, Kazuya Ishimura, Seiichiro Ten-no

“Interaction Energy of Large Molecules from Restrained Denominator MP2-F12”, 『Journal of Chemical Theory and Computation』、10、pp4857-4861、2014 年

(2) Yu-ya Ohnishi, Kazuya Ishimura, Seiichiro Ten-no

“Massively parallel MP2-F12 calculations on the K computer”, 『International Journal of Quantum Chemistry』、115、pp333-341、2015 年

(3) Yu-ya Ohnishi, Seiichiro Ten-no

“Explicitly correlated frequency-independent second-order green’s function for accurate ionization energies”, 『Journal of Computational Chemistry』、37、pp2447-2453、2016 年

(4) Andreas Grüneis, So Hirata, Yu-ya Ohnishi, Seiichiro Ten-no

“Perspective: Explicitly correlated electronic structure theory for complex systems” 『The Journal of Chemical Physics』、146、080901、2017 年

[学会発表] (計 件)

(1) Yu-ya Ohnishi, Seiichiro Ten-no

「Accurate calculation of ionization potential by explicitly correlated second-order Dyson equation」、『CMSI International Symposium 2015』、Tokyo, JAPAN (February 2015)

(2) Yu-ya Ohnishi, Seiichiro Ten-no

「Accurate Calculation of Ionization Potential by Explicitly Correlated Quasi-particle Energy」、『ICCMSE 2015』、Athens, GREECE, (March 2015)

(3) Yu-ya Ohnishi, Seiichiro Ten-no

「Explicitly correlated second-order Green’s Function (GF2-F12) for ionization energies」、『57th Sanibel Symposium』、St. Simons Island, GA, USA, (February 2017)

(4) 大西 裕也, 石村 和也, 天能 精一郎、「エネルギー分母を修正した二次の摂動論と分散相互作用系への適用」、『第 17 回理論化学討論会』、3L06、愛知、2014 年 5 月

(5) 大西 裕也, 天能 精一郎、「露わに 관련된二次のダイソン自己エネルギーによるイオン化ポテンシャルの計算」、『第 8 回分子科学討論会』、2E01、広島、2014 年 9 月

(6) 大西 裕也, 石村 和也, 天能 精一郎、「有機電子デバイス材料分子のための露わに 관련된電子状態理論」、『第 5 回 CMSI 研究会』、宮城、2014 年 12 月

(7) 大西 裕也、「大規模高精度超並列電子状態計算」、『第 38 回溶液化学シンポジウム プレシンポジウム』、高知、2015 年 10 月 (招待講演)

(8) 大西 裕也, 天能 精一郎、「露わに 관련된二次のダイソン自己エネルギーによる有機電子材料のイオン化ポテンシャルの高精度計算」、『第 5 回 TCCI 研究会』、岡崎、2014 年 10 月

(9) 大西 裕也, 石村 和也, 天能 精一郎、「露わに 관련된電子状態理論の超並列実装による有機電子材料の高精度計算」、『第 6 回 CMSI 研究会』、東京、2015 年 12 月

(10) 大西 裕也, 石村 和也, 天能 精一郎、「露わに 관련된電子状態理論の超並列実装による有機電子材料の高精度計算」、『第 6 回 TCCI 研究会』、愛知、2016 年 3 月

(11) 大西 裕也, 天能 精一郎、「露わに 관련된グリーン関数法による高分子のイオン化ポテンシャルの高精度計算」、『第 10 回分子科学討論会』、兵庫、2016 年 9 月

[図書] (計 0 件)

[産業財産権]

○出願状況 (計 0 件)

○取得状況 (計 0 件)

[その他]

ホームページ等

## 6. 研究組織

(1) 研究代表者

大西 裕也 (OHNISHI, Yu-ya)

神戸大学・大学院システム情報学研究所・助教

研究者番号：10646178

(2) 研究分担者

なし

(3) 連携研究者

なし

(4) 研究協力者

なし