

|              |   |
|--------------|---|
| Title        | 遺伝子アルゴリズムと第一原理計算の併用による金属<br>クラスターの非経験的構造決定  |
| Author(s)    | 相原, 亮一  |
| Citation     |   |
| Issue Date   | 2015-03   |
| Type         | Thesis or Dissertation  |
| Text version | none  |
| URL          | <a href="http://hdl.handle.net/10119/12703">http://hdl.handle.net/10119/12703</a> |
| Rights       |   |
| Description  | Supervisor: 谷池 俊明, マテリアルサイエンス研究科<br>, 修士  |

### 1. 緒言

金属クラスターは、バルク金属や金属錯体とは異なる物性を示し、低温で CO 酸化触媒能を持つ Au クラスターが特に注目される。これまでに、金属クラスターの構造のサイズ特異性、及び、反応性の形態依存性が実験科学的方法により明らかにされてきた。構造-反応性の相関関係の解明という観点から、様々な構造に対する反応性の知見を蓄積していくことが求められるが、金属クラスターは広大な配向空間を持つため、種々の計測機器の発展を以ってしてもクラスターのとり得る構造全てを網羅することは実現し難い。一方で、近年では計算機・計算理論の発達によって材料の高精度なシミュレーションが可能になり、複雑な材料系への適応が期待されている。しかし、第一原理計算による構造予測には、初期情報としての分子モデルの入力が必須であるため、複雑な材料系では構造に関する情報が乏しいこと自体が大きな障壁となる。

本研究では、遺伝子アルゴリズム (GA) による広域最適化と、第一原理計算による局所最適化を併用した分子構造決定プログラムを開発する。これを金属クラスター系に適応し、安定構造を1つに定義するに留まらず主成分解析 (PCA)・階層的クラスタリング (HCA) によって種々の準安定構造群を定義した上で反応性を比較することで、従来の計算科学の枠を超えた先駆的材料シミュレーションを実現する。計算対象として、魔法数の Au<sub>20</sub>、及び非魔法数の Au<sub>30</sub> クラスターを選択した。

### 2. 計算結果

Au<sub>20</sub> クラスターに対するベンチマーク計算の結果、僅か6世代で収束に至り魔法数構造として知られるピラミッド型の最安定構造を得たことから、本プログラムの正常な機能が保証された。一方で、Au<sub>30</sub> クラスターについては並列 GA が収束に達するまでに 60 世代要し、計 2940 個の Au<sub>30</sub> クラスターの構造を出力した (図1)。これらの中から構造・エネルギー値が類似するものを排除した後、PCA を実施し構造-エネルギーの相関図を獲た (図2)。更に、獲得した主成分スコアの類似度に基づいて HCA を実施し、準安定構造群をそれぞれ定義した後、各グループから代表構造を抽出し、全ての吸着サイトに際する CO 分子の吸着エネルギーを算出した (図3)。異種グループ間では所有するサイトの化学環境が異なることが明確に示され、単独で存在する尖った不飽和サイトが多い程 CO 吸着に適した構造であると言える。

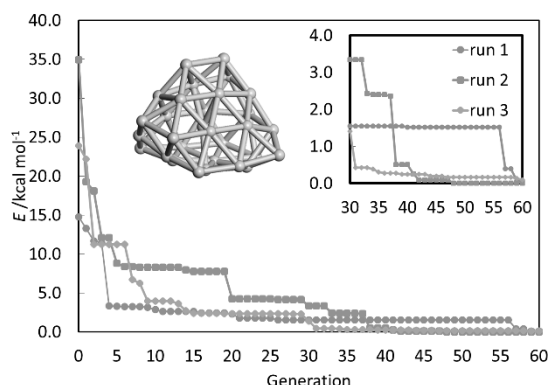


図1. 並列 GA を用いた Au<sub>30</sub> クラスターの構造最適化

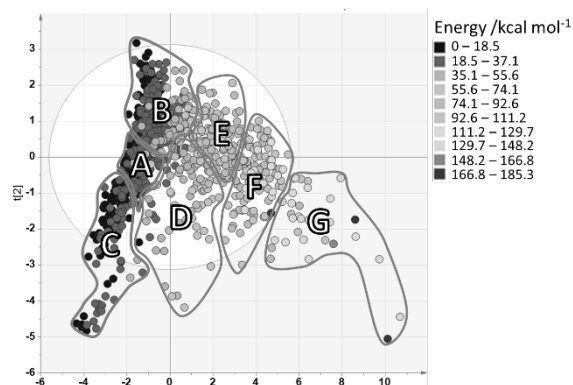


図2. Au<sub>30</sub> クラスターの準安定構造分類

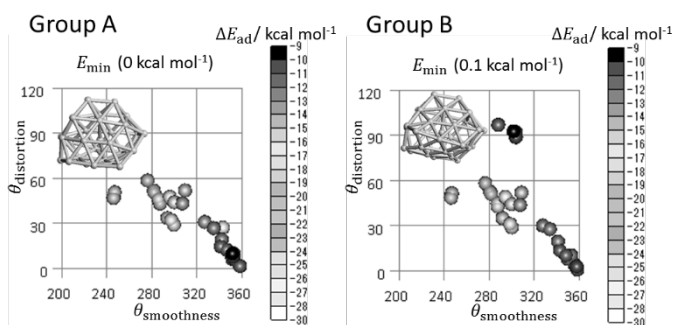


図3. CO 分子吸着による Group A, B の反応性の比較

### 3. 結論

多様な構造をとり得る金属クラスターの安定構造を非経験的に決定するプログラムを作成した。また、本プログラムが出力したクラスター群から PCA・HCA によって準安定構造を定義する手法を確立した。これにより、構造-エネルギー-反応性の全てを包括した上で金属クラスターの構造分類が実現された。

キーワード：非経験的構造決定、遺伝子アルゴリズム、第一原理計算、準安定構造分類、金属クラスター