

Title	Ziegler-Natta触媒の大規模モデリングを目的とした高次元ニューラルネットワークポテンシャルの構築及びその応用
Author(s)	筑間, 弘樹
Citation	
Issue Date	2025-03
Type	Thesis or Dissertation
Text version	none
URL	http://hdl.handle.net/10119/19938
Rights	
Description	Supervisor: 谷池 俊明, 先端科学技術研究科, 博士

氏名	筑間 弘樹		
学位の種類	博士 (マテリアルサイエンス)		
学位記番号	博材第 602 号		
学位授与年月日	令和 7 年 3 月 21 日		
論文題目	Construction and Application of High-Dimensional Neural Network Potentials for Large-Scale Modeling of Ziegler-Natta Catalysts		
論文審査委員	谷池 俊明	北陸先端科学技術大学院大学	教授
	長尾 祐樹	同	教授
	西村 俊	同	准教授
	本郷 研太	同	准教授
	中山 哲	東京大学	教授

論文の内容の要旨

Ziegler-Natta (ZN) catalysts are heterogeneous catalysts, essential for industrial olefin polymerization. Their functional units, called primary particles, consist of MgCl_2 nanoplates with chemisorbed TiCl_4 , active site precursor, and internal donors (IDs), used to improve stereoregularity of resulting polymers. Insights of the primary particles are essential to understanding the functional origin of ZN catalysts. However, surface reconstruction due to chemisorption introduces structural heterogeneity, posing significant challenges for modeling the nano-scaled structure of ZN catalysts. The non-empirical structural determination of primary particles with such surface reconstructions explicitly considered was achieved using a combination of density functional theory (DFT)-based local geometry optimization and global exploration based on a genetic algorithm (GA). However, the computational cost of DFT limits the structure determination to scales smaller than realistic ones.

Accelerating the DFT geometry optimization is crucial to investigate catalyst structures at real catalyst sizes and compositions. In recent years, methods have been proposed to replace computationally expensive DFT calculations by constructing machine learning potentials (MLPs) that accurately reproduce DFT results. Here, the high-dimensional neural network potential (HDNNP) approach² was introduced to accelerate structure determination of ZN catalyst primary particles. The HDNNP expresses the total energy as the sum of environmentally dependent atomic energies, where the environment of each atom is described based on the atom-centered symmetry functions (ACSFs).

In **Chapter 3**, HDNNPs were developed for the $\text{MgCl}_2/\text{TiCl}_4$ binary system, enabling rapid non-empirical structural determination. The reference datasets used for training HDNNPs were sampled from a DFT database, which was accumulated through past DFT-based GA calculations. The accuracy of the constructed HDNNPs was evaluated by comparing geometry optimization results with those obtained from DFT. Constructed HDNNP applied for

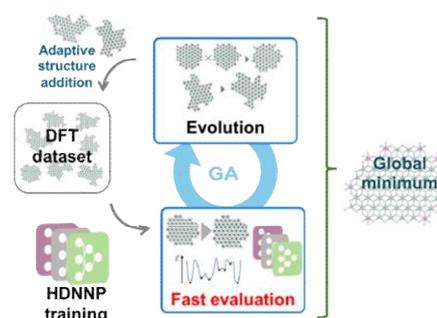


Figure 1. Scheme of constructing HDNNP and its application to

50MgCl₂/9TiCl₄ with experimental size and TiCl₄ coverage.

Chapter 4 a HDNNP which applies across multiple systems was successfully established, where a reference dataset comprised multiple systems with different numbers of MgCl₂ units and TiCl₄ molecules. The established HDNNP was used to investigate the impact of the TiCl₄ coverage on the stability and active-site distribution. Analysis of metastable structures demonstrated a clear trend of increasing stereospecificity with higher TiCl₄ coverage.

Chapter 5 details the development of a HDNNP for a MgCl₂/TiCl₄/ID system. While IDs are known to enhance polymer stereoselectivity, their precise impact on catalytic performance remains unclear. Previous studies using DFT and GA by da Silveira et al. identified key structural features for the 19MgCl₂/4TiCl₄/5diethyl phthalate (DEP) system,³ but their scope was limited by computational cost. The construction of the HDNNP for this system overcame this limitation, enabling a more comprehensive exploration of the parametric space. This expanded search identified many previously unreported stable and metastable structures, providing deeper insights. Analysis showed that DEP's diverse adsorption patterns significantly contribute to the geometric and electronic diversity of active sites.

In summary, the acceleration of structural determination using HDNNPs enabled the modeling of complex solid catalysts, providing new morphological insights into ZN catalysts that are critical for understanding catalytic systems. This approach demonstrates the importance for large-scale modeling of complex material systems, offering a deeper understanding of their properties.

- (1) Takasao, G. et al., *ACS Catal.* **2019**, *9* (3), 2599–2609.
- (2) Behler, J. et al., *Phys. Rev. Lett.* **2007**, *98* (14), 1–4.
- (3) Da Silveira, J. M., et al. *ACS Catal.* **2024**, *14* (4), 2300–2312.

Keywords: machine learning potential, interatomic potential, density functional theory, genetic algorithm, structure determination, Ziegler-Natta catalyst, internal donor

論文審査の結果の要旨

本論文は、計算精度と速度を両立する機械学習ポテンシャルを、固体触媒の大規模な構造決定に応用する研究成果をまとめたものである。

材料の機能を理解し系統的な設計を実現するには、その分子構造を把握することがまず必要である。しかし、固体触媒のような実用材料の分子構造は極めて複雑であり実験的に決定し難い。そこで、密度汎関数法 (DFT) 等の第一原理計算と遺伝的アルゴリズム (GA) 等の探索アルゴリズムを組み合わせた非経験的な構造決定が試みられてきたが、第一原理計算の計算コストが、実スケールでの大規模な構造探索を阻んできた。本論文では、オレフィン重合触媒である Ziegler-Natta (ZN) 触媒を対象に、高次元ニューラルネットワークポテンシャル (HDNNP) を構築し、これを用いて実スケールでの大規模な構造探索に挑戦した。HDNNP は機械学習ポテンシャルの一種であり、第一原理計算の精度を維持したまま計算を飛躍的に高速化させる狙いがある。機械学習ポテンシャルの精度は学習の源となるデータに大きく依存するため、既存のポテンシャルは用いることが出来ない。さらに、構造探索に出現する多様で複雑な触媒の構造を一様に高精度に記述可能なポテンシャルは前例が殆どない。

第 3 章では、主にエチレン重合に用いられる MgCl₂/TiCl₄ 二元系に対して HDNNP を構築し、非経験的な構造決定を高速化した。ここでは、多様な化学環境のサンプリングと HDNNP の精度評価法について検討し、複雑系における効率的な HDNNP 構築法を確立した。HDNNP により 1000 倍以上の計算高速化を達成し、これまで達成できなかったサイズと被覆率を持つ 50MgCl₂/9TiCl₄ の構造決定に成功した。

第4章では、HDNNPによる構造決定を異なるTiCl₄被覆率を持つ複数の組成に対して実施し、TiCl₄被覆率が構造の安定性と活性点分布に与える影響を検討した。準安定構造の解析から、被覆率の増加は、立体特異的な活性点だけでなく、非触媒的なTi種の割合をも増加させることがわかった。これは、MgCl₂/TiCl₄触媒の限定的な立体特異性を説明する発見である。

第5章では、主にプロピレン重合に用いられるMgCl₂/TiCl₄/内部ドナー(ID)系のHDNNPを構築した。IDが触媒の立体特異性を飛躍的に向上させることは良く知られるが、その添加が触媒構造に与える影響については不明な点が多い。DFTを用いた研究室の先行研究では、探索空間が計算コストによって大きく制限されていた。そこで、HDNNPを用いた大規模な探索を実施し、これまで報告されていなかった多くの安定構造や準安定構造を発見することに成功した。解析の結果、IDの多様な吸着モードが、活性部位の幾何学的・電子的多様性に大きく寄与していることが示された。

以上、本論文ではHDNNPを用いた大規模な構造探索を通して、ZN触媒に関する実スケールでのモデリングを可能にし、新たな分子論的洞察を複数導いた。固体触媒のモデリングにおいて、計算と現実のスケールの乖離を埋める汎用的なアプローチであり、関連分野への貢献は極めて大きい。よって、博士(マテリアルサイエンス)の学位論文として十分価値あるものと認めた。