

Title	水素貯蔵材料における分子吸着相互作用の第一原理解析
Author(s)	GENKI, IMAM PRAYOGO
Citation	
Issue Date	2022-09
Type	Thesis or Dissertation
Text version	ETD
URL	http://hdl.handle.net/10119/18133
Rights	
Description	Supervisor:前園 涼, 先端科学技術研究科, 博士

氏名	PRAYOGO, Genki Imam		
学位の種類	博士 (情報科学)		
学位記番号	博情第 477 号		
学位授与年月日	令和 4 年 9 月 22 日		
論文題目	<i>Ab initio</i> Investigation of Molecular Adsorption in Hydrogen Storage Materials		
論文審査委員	主査	前園涼	北陸先端科学技術大学院大学 教授
		東条敏	同 教授
		大島義文	同 教授
		本郷研太	同 准教授
		小口多美夫	大阪大学大学院基礎工学研究科 特任教授

論文の内容の要旨

Hydrogen is an interesting candidate for an environmentally-friendly energy carrier, due to its low weight, ability to be produced from water through electrolysis, and carbon-less combustion by-product. Storing hydrogen however, is known to be notoriously difficult, requiring very high pressure or ultra low temperature to satisfy certain industrial requirements. This remains one of the most important bottleneck to its more widespread adoption.

In a separate development, nanotechnologies have enabled high performance materials beyond what is conventionally possible. Relevant to the problem is the development of nanostructures allowing increased surface area and optimized shape, with examples such as carbon nanotubes (CNTs) and silicon carbide nanotubes (SiCNTs). To further enhance their performance, surface modifications by doping or defect formation is being continuously investigated, although the sheer amount of possible combination of materials and structures means experimental researches have seen limited progress.

Material informatics is a promising emerging field, offering faster iteration at lowered cost. With the help of massive computational facilities and multiscale modelling, from fundamental *ab initio* physics to coarse grained models with observable physical quantities, material properties can be estimated without the need for expensive experimentation. Unfortunately, the hydrogen interaction with the nanostructures is dominated by van der Waals (vdW) force, which has its origin in quantum fluctuation thus causing the popular density functional theory (DFT) to fail. Ideas for incorporating vdW into DFT have been explored in recent years, however these corrections can fail in different manner for different materials, making it difficult to judge their accuracy. If reference experimental data are widely available, it becomes a simple problem of finding which one best matches the reference, however this severely limits the reach of material informatics in handling novel materials.

Quantum Monte Carlo (QMC), in particular the diffusion Monte Carlo (DMC) is a separate approach that completely avoids the problem by solving the true many body wavefunction, therefore treating vdW by default without any corrections. In the past, its application is limited to small systems due to the lack of computational power, but with the development of supercomputers it is increasingly applied to larger problems. Moreover, the algorithm is fundamentally more amenable to parallelization than the conventional DFT, allowing it to run at a higher scale. Its accuracy means that it can be used for generating reference values in lieu of experimentation, accelerating the search for hydrogen storage material while also helping the development of the vdW corrections into DFT.

The present work demonstrates the utility and benefit of having DMC as a reliable benchmark, using the H₂ on SiCNT as the model system. SiCNT is one of the more promising candidate materials, having suitable bond length with better adsorbance than CNT. It is also often used for benchmark given the variability of its binding energy with regard to the chosen exchange-correlation functional. The plain local density approximation and generalized gradient model was found to (predictably) be insufficient, with significant over-/under-estimation of the binding energy and inaccurate geometry. Tkatchenko-Scheffler pairwise correction and vdW-DF2 nonlocal functional were found to best approximate DMC energetics, within 0.25 kcal/mol of the predicted 1.370(106) kcal/mol binding energy, while the geometry were found to be best predicted by exchange-dipole model and DFT+D3. Charge density analysis revealed some nonlocal functionals to produce unphysical densities, but with seemingly no bearing on the optimized geometry. It is concluded that combinations of corrections should be used at different stages (geometry and energy) for the most accurate result.

Keywords: Hydrogen storage, SiCNT, van der Waals, *ab initio*, Diffusion Monte Carlo

論文審査の結果の要旨

分子が固体表面に吸着する過程は「さまざまな化学反応やガスセンサなどの機能性を電子論レベルから設計する上で理解すべき重要な素過程」と位置付けられている。水素分子の吸着過程は近年、水素エネルギーの貯蔵や輸送にかかる水素吸蔵技術と関連して注目を集めている。水素分子を望ましい温度レンジで吸着・脱離させるような吸蔵材料が必要とされるが、こうした材料を電子論的シミュレーションで予見設計するという研究努力が長く続けられてきた。ところが、分子間引力による結合力が主要となる問題では、分子間相互作用の記述自体が、従前の第一原理計算法にとって難易度の高い挑戦的問題となっており、この事が当該課題のシミュレーション設計の進展を妨げてきた。分子間引力は量子力学的揺らぎでトリガーされる非局所現象であり、局所化された近似をベースにする従前の手法で十分に記述する事ができない。局所化モデルなどに依拠しない全く別のアプローチで多体電子系の問題を取り扱う事で、このような限界を越えることができる。このような手法に相当するのが第一原理量子モンテカルロ法で、分子間引力を正確に記述できる手法として期待されている。この手法はスパコンによる大規模超並列シミュレーションによって初めて実現されるものである。本研究は、このような着想に基づき、代表的な水素吸蔵ナノ材料であるシリコンカーバイドナノチューブへの水素分子の吸着を第一原理量子モンテカルロ法によって詳細に解析した研究である。当該法を用いる事で極めて信頼性の高い結合乖離曲線を予測することに成功した。この結果を基準に、複数の従前法予見を較正することで、従前手法ごとの記述性の向き不向きが明らかになった。特筆すべきは、従前法が「電荷密度を基にした正しい機序で再現されたわけではない偽の結合」を与えていることを詳細に解明したことで、その成果は、インパクトの高い筆頭国際原著論文[G.I. Prayogo *et al.*, ACS Omega 6, 24630 (2021), Q1-journal]]に採録されている。

以上、本論文は、分子間引力による表面上への分子吸着をシミュレーション予見する際に生じる予見誤差発生機序を明確に洗い出し、最先端の大規模シミュレーションを駆使した系統的な研究調査によりシミュレーション科学の地平拡大に大きく貢献する新たな知見を提供した業績として学術的に貢献するところを認め、よって博士(情報科学)の学位論文として十分価値あるものと判断した。