The University of Osaka
Institutional Knowledge Archive

Title	材料設計のための計算化学システムの開発と応用
Author(s)	近江, 靖則; 三浦, 隆治; 高羽, 洋充 他
Citation	大阪大学大型計算機センターニュース. 1997, 106, p. 11-18
Version Type	VoR
URL	https://hdl.handle.net/11094/66235
rights	
Note	

The University of Osaka Institutional Knowledge Archive : OUKA

https://ir.library.osaka-u.ac.jp/

The University of Osaka

特集 2

材料設計のための計算化学システムの開発と応用

東北大学大学院工学研究科

近江靖則・三浦隆治・高羽洋充・久保百司・寺石和夫・宮本明

1 はじめに

今日までのめざましい科学技術の発展および、それに基づく多数の高性能材料の開発は、人類活動のあらゆる場面で恩恵をもたらし、さらなる発展のために日夜、研究開発が続けられている。また一方で、地球温暖化、酸性雨、オゾン層破壊など、地球規模の環境問題がとりだされており、その改善のためには、科学技術の向上や、新規高性能材料の開発が急務である。しかしながら、そのような科学技術の向上や新規材料開発には多大な時間と労力が必要であり、より効率的な研究開発を行うためには、実験的な手法に加えて、理論化学的な手法による原子・分子レベルでの解析と制御が重要である。

このような背景から、コンピュータによる原子・分子レベルでのシミュレーションが行われるようになってきており、最近では、コンピュータの性能の向上および、コンピュータ自体がより身近になったことから、あらゆる科学分野で、原子・分子レベルでのシミュレーションを基礎研究および、開発現場に適用しようと試みられている。この計算化学は、すでに医薬品などの有機合成の分野において、新規材料の研究開発には欠かせないものとなっており、実際の計算からコンピュータグラフィックス(CG)などによる支援システムまで、多数のソフトウェアが開発されている。一方、触媒材料などの無機材料分野に対しては、扱う原子数や元素の種類が比較的多いため、また結晶の周期性や対称性が問題になる場合も多く、まだまだ対応するソフトウェアが少ないのが現状である。そのため、どのような系に対しても適用できる新規ソフトウェアの開発が必要である。原子・分子のダイナミックスを記述するのに適した分子動力学法(MD)、またエネルギー状態の議論に適した分子軌道法等など様々な手法が材料設計の分野に適用され始め、最近では、有限温度での原子・分子の挙動を電子状態も含めてシミュレーションが出来るMD法と量子化学の両者を統一した量子MDが極めて有効なシミュレーション手法であることが示されている。また、CGやバーチャルリアリティ(VR)などを用いて、計算結果を視覚化することにより、複雑な3次元構造をより直感的に理解し、迅速な計算結果の解析が出来るものと考えられる。

そこで、我々はMD法や量子化学などの計算化学手法を様々な系に適用してきた。さらに市販のプログラムでは出来ない、結晶成長やある一定の方向に力をかけ続けることが出来るMD計算プログラムの開発に成功している。また今後、原子・分子の挙動を電子状態も含めてシミュレーションする手段が重要となってくることから、量子分子動力学プログラムの開発も行っている。また、VR技術を用いて、計算結果をよりわかりやすく解析するために、その可視化プログラムも開発し、それらを統合した新規計算システムを構築している。そこで、本稿では、これら我々の新規分子計算プログラムの開発とそれらの応用例について概説する。

2 材料設計分野への応用

2.1 NOx還元反応の反応機構[1-4)]

現在、環境問題の観点からNOxの新しい除去方法の開発が急務とされている。特に、

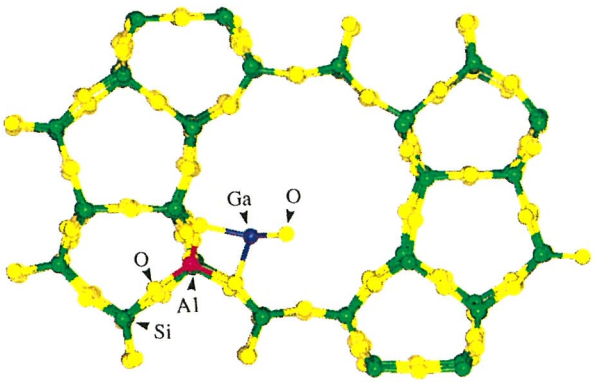


図 1: MD 法から得られた GaZSM-5 の微細構造

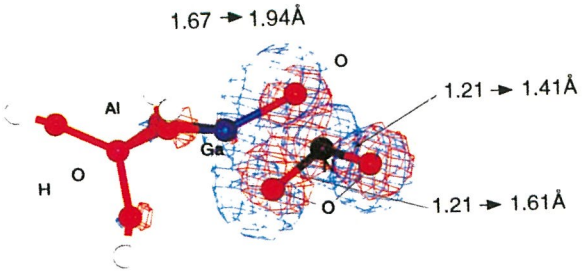


図 2: GaZSM-5 中での NO_2分子の吸着状態

従来の三元触媒では全く無力である希薄燃焼エンジンやディーゼルエンジンのための新規脱硝触媒の開発が急がれている。最近、イオン交換ゼオライト触媒が、次世代触媒として注目を浴びており、特に、Ga および In イオン交換 ZSM-5 は、これまで不活性といわれてきたメタン分子を還元剤とすることにより高い転化率を実現する触媒として期待されている [5, 6]。ここでは、分子動力学法と密度汎関数法を併用し、GaZSM-5 中における NO_2分子の吸着機構について検討した研究を紹介する。

分子動力学法を用いて、GaZSM-5 の活性点の構造を検討した。その結果、GaZSM-5 中で交換イオン $[GaO]^+$が骨格酸素に 2 配位の構造をとって安定化されることが明らかとなった（図 1）。次に、この GaZSM-5 の活性点付近を切り出して、量子化学計算のためのモデルクラスターを構築し、NO_2分子の吸着状態について検討した。その結果、NO_2分子は図 2のような吸着形態が最も安定であり、吸着エネルギーは-10.3 kcal/mol であった。気相中における NO_2分子の N-O 間距離は 1.21Å であるが、吸着により 1.41Å と 1.61Å まで伸び、NO_2分子が活性化されていることがわかった。また、電子状態の解析により、交換イオン $[GaO]^+$から NO_2分子の

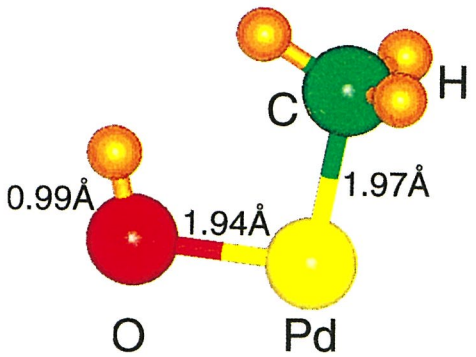


図 3: PdO クラスター上におけるメタン分子の解離吸着構造

反結合性軌道に電子が流れることによって、NO_2分子内の結合力が弱まっていることが明らかとなった。さらに、還元剤の GaZSM-5 に対する吸着状態、水分子、SOx 分子による反応阻害、その他のイオン交換ゼオライトとの比較などについても研究をすすめている。

2.2 触媒燃焼の反応機構[7-9)]

触媒燃焼とは、固体触媒上で炎をださずに燃料を燃焼させることにより、CO_2と H_2O に変換させ、同時に熱エネルギーを発生させる方法である。これは、通常の火炎燃焼とは異なり、燃焼面の温度が均一であるた

めサーマルNOxが発生しにくく、クリーンな燃焼法として期待されている。メタンの燃焼反応には、担持Pd触媒が高活性であることが広く知られているが、実用化には活性、耐熱性、触媒寿命、など問題点も多く、理論的手法を交えた触媒開発が切望されている。ここでは、担持Pd触媒上でのメタン活性化機構について密度汎関数法を用いて検討を行った例を紹介する。

担持Pd触媒においては、PdOクラスターが活性点となることが一般的に知られているので、ここではPd原子1個とO原子1個からなるモデルクラスターを考え、この上でのメタンの解離吸着について検討した。メタンの解離吸着状態を図3に示す。同時に、各原子間の距離も示した。この状態から、酸素原子に最も近い位置にあるH原子をメタン分子から引き離すことによって、活性化エネルギー17.9 kcal/molを得た。この結果は、Garbowskiらによる活性化エネルギーの実験値約19kcal/molとよく一致している[10]。また、気相におけるメタン分子の解離には約115kcal/molを要することから、PdOクラスターによりメタン分子の解離が活性化されることがわかった。さらに、Rhなどの他の金属触媒との比較などについても研究をすすめている。

3 量子MDプログラムの開発

最近、有限温度での原子・分子の挙動を電子状態も含めてシミュレーションすることが可能なMD法と量子化学の両者を統一した量子MDが材料設計の分野で極めて有効なシミュレーション手法として注目されてきている。その量子MDの利点は、有限温度で化学反応をシミュレーションできること、ポテンシャルパラメータの設定が不要であることなどが挙げられる。量子MDの手法としてはCar Parrinello法が有名であるが、実験室レベルで計算を行う場合には、計算量の点からより"軽い"計算手法が求められる。Tight-binding分子動力学法は、電子状態の計算に拡張Hückel法を適用しており、精度の点では密度汎関数法を採用するCar-Parrinello-MD法に劣るが、計算時間が大幅に短縮できる。そこで我々は、主に無機材料の分子設計への応用を目指して、Tight-binding分子動力学計算プログラムの開発を行った。また、計算結果の解析を容易にするために、分子軌道のコンピュータグラフィックス表示、分子運動のアニメーション表示のためのプログラムも開発した。

3.1 応用例

まず、Siダイマーの振動数解析を行った。図4に、Tight-binding分子動力学計算から求められた300 KにおけるSiダイマーの結合距離の経時変化を示す。この結果から求められた平均結合距離は2.27Å であり、ab-initio計算から求められた値2.23Å [11]と良好な一致を示した。また、振動数の計算値は約520cm^{-1}であり、実験値とほぼ一致した。これは、本プログラムにより任意のadjusted parameterを用いずにSi系のポテンシャルが良好に再現できることを示している。

また、分子軌道計算結果の一例として、エ

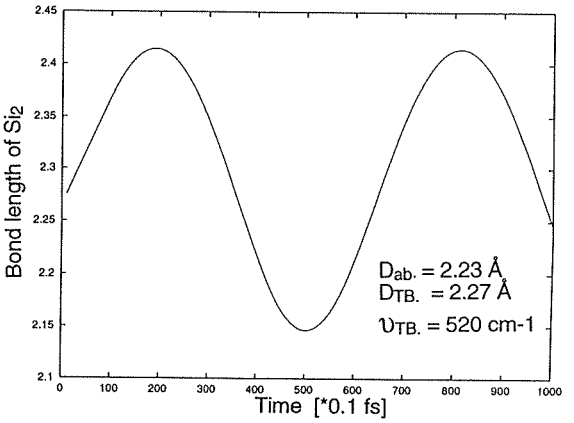


図4: Siダイマーの結合距離の経時変化

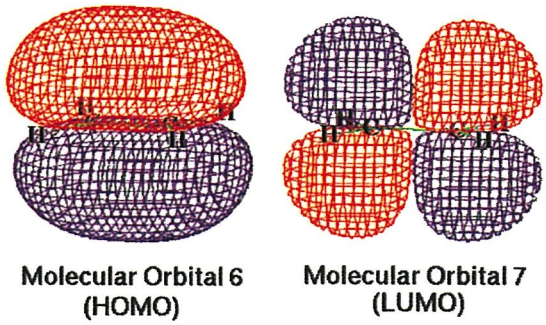


図 5: Tigiht-Binding MD から得られたエチレンの分子軌道

表 1: ソフトウェアの違いによる、Si_2、Si_3 の系を 20fs 計算するのに要した計算時間の比較 (単位は秒)

System	Si_2	Si_3
Tight-Binding-MD	75	82
Car-Parrinello-MD	30210	45316

チレンについての計算結果を図 5示す。これら分子軌道の形状は ab initio 計算から得られるものと一致した。このように、エチレンの他にも、二酸化炭素等について、分子軌道、構造を良好に再現できることを確認した。

最後に計算速度について述べる。表 1は、密度汎関数法を用いる一般的な Car-Parrinello MD 法計算との、計算速度比較を行った結果である (MSI 社の CASTEP を使用)。計算精度、計算条件を全く同じにすることはできないので、単純に比較はできないが、速度的には圧倒的に Tight-binding MD 計算の方が有利であり、この手法はより多くの粒子を取り扱うのに適した手法だといえる。

4 新規計算化学システムの構築

今回開発したシステムは、計算化学視覚化プログラム「RYUGA [12]」、構造作成支援プログラム「RYUKI」、および MD 計算プログラム「RYUDO」の 3 つから構成されている。これらの開発には、一般的な UNIX ワークステーションや、Linux などの PC-UNIX をのせた DOS/V パソコンなど、X-Window および UNIX が稼働する環境上で行った。プログラムは全て ANSI 準拠の C 言語で記述し、ウィンドウ制御などには X-Window の基本ライブラリである X-Lib のみを用いて、高い互換性、移植性を実現している。また、VR 機器として、Logitech 社製の 3 次元マウス「3D-Mouse」と、OPTICS-1 社製のヘッドマウンテッドディスプレイ (HMD)「PT-01」を用いた。また、この PT-01 への入力信号を作成するために、SONY 社製のビデオカメラ 2 台を用いた。

4.1 RYUGA[12)]

「RYUGA」は MD 計算結果の視覚化など各種解析を行うためのプログラムである。RYUGA では、3D マウスなどによって系の表示を自由に回転できるほか、奥に行くほど小さく表示する遠近図法を実現することで、より立体感のある画像を作成することに成功した (図 6)。また、この遠近図法において、視点を系内でマウスなどによって自由に移動させることが出来るため、構造外だけではなく、内側に入り込んで観察することなども可能である (図 7)。さらに、この遠近図法による表示を左目用、右目用 2 つ作成することで、ステレオグラム表示を実現しており、本システムではこれを用いて VR 画像を作成している (図 8)。

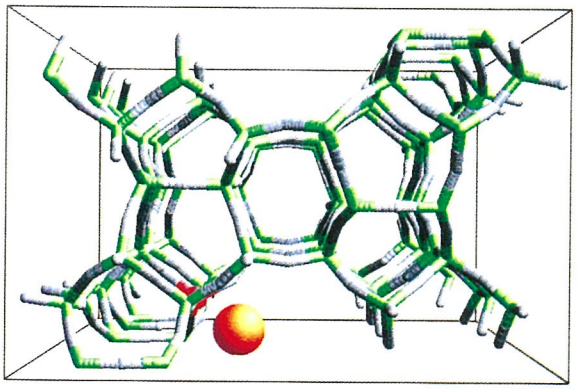


図 6: 遠近図法 (CuZSM-5)

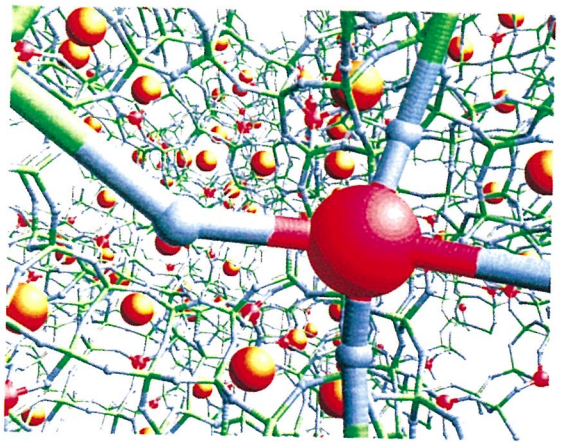


図 7: 構造内部から見た図 (CuZSM-5)

4.2 RYUKI

「RYUKI」は MD 計算に用いる初期座標データを加工・作成するためのプログラムであり、CG および VR を用いて視覚化を行う。基本的には「RYUGA」と同等の視覚化機能を持ち、部分的に構造の微細加工を実現するために、任意の原子や、分子、元素群に限定した移動、回転を可能にした。さらに、現在加工中の構造内に、他の構造データを導入することが出来るため、吸着分子などを混在させた複雑な系を、他の市販のソフトウェアに比べ簡単に構築することが出来る。

図 8: 計算化学システムの概要図

4.3 RYUDO

「RYUDO」は応用的なシミュレーションを行うための MD 計算プログラムであり、結晶構造を三次元周期境界条件で表し、原子運動を Verlet アルゴリズムで計算するほか、複雑な条件下での MD 計算を行うため、従来の市販のソフトウェアにはない計算機能を実現した (図 9)。まず、系内にある任意の元素に一定の力を掛け続けることが出来るようにした。これにより、引き延ばしによる結晶構造の機械的破壊過程などを観察することが可能である。また、任意の元素を強制的に移動させることができるため、剪断場による構造の変化や破壊過程などの応用計算を実現した。さらに、系内に任意の速度を持つ分子を発生させることを可能にし、様々な結晶成長過程などの応用計算を実現した。また発生した分子を一定時間後に消滅させることができるので、分子線照射過程などの計算が可能である。

4.4 応用例

今回構築した計算化学システムを用いて種々の応用計算と解析を行った。

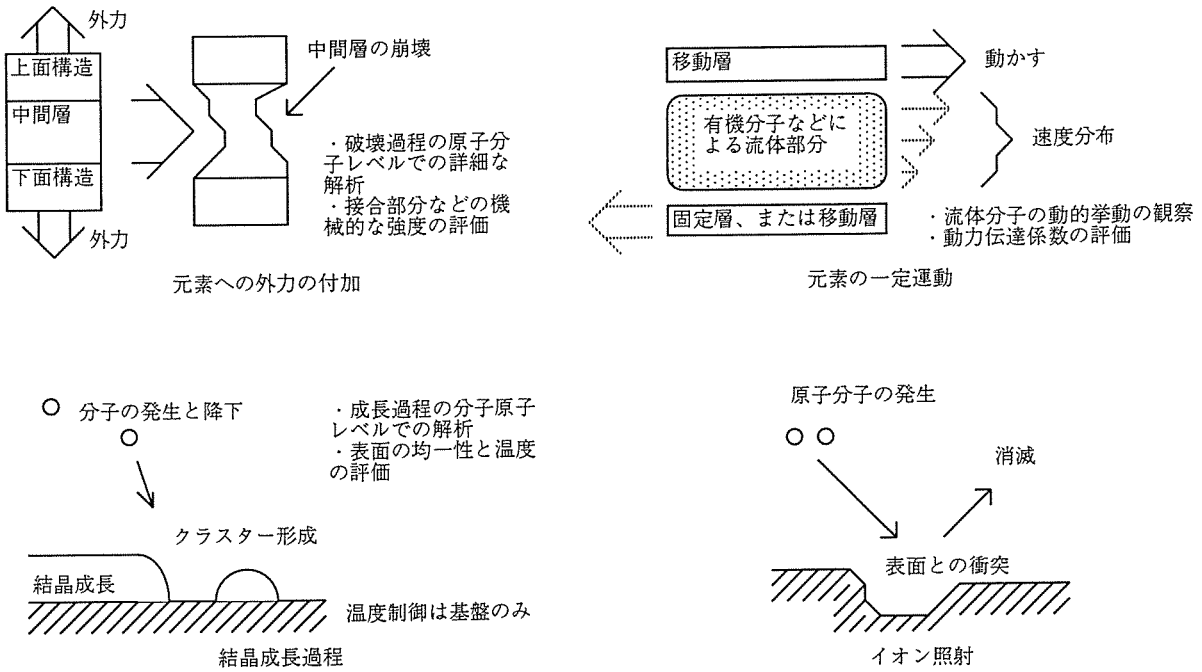


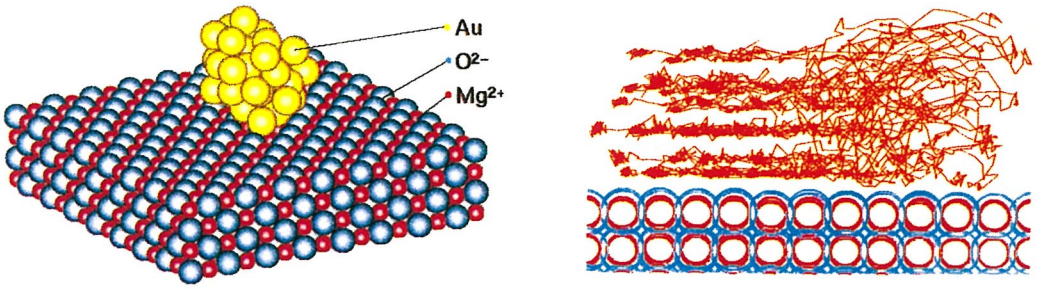
図 9: RYUDO で実現した機能

4.4.1 担持金属触媒

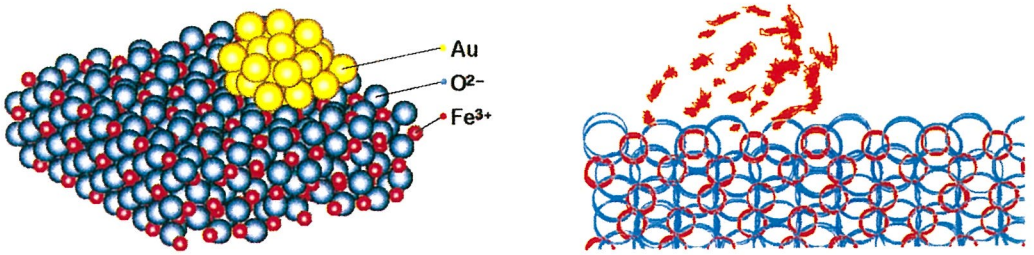
アルミナなどの金属酸化物は担持金属触媒の担体として非常に多用されているが、近年担持されている金属粒子だけでなく、担体の金属酸化物が触媒活性に与える影響についても数多くの研究が行われるようになってきた。また、金はこれまでその高い安定性のため、触媒材料としてはあまり注目されていなかったが、近年、その超微粒子を金属酸化物に担持させた系で、これまでにない低温や水の存在下でも高い CO 酸化活性を示すことが明らかになり [13]、精力的に研究が進められている。そこで、金属微粒子の金属酸化物表面上での挙動および、その微細構造などについて検討した。今回構築したシステムを用いて、各種金属酸化物の表面を作成し、その上に金属微粒子を接近させて、析出過程の計算を行った(図 10)。その結果、MgO(001) 表面上で、金属微粒子が他の場合よりも大きく運動することがわかった。また、MgO、Co_3O_4、α-Fe_2O_3、α-Al_2O_3などについて、種々の低指数面をモデル化し MD 計算を行った結果、α-Fe_2O_3(110) 面における表面原子の緩和挙動や、α-Al_2O_3 の (0001) 面における表面アルミイオンの沈み込み等についての知見を得た。

4.4.2 マイクロトライボロジー[14)]

近年、自動車工業の分野では、無段変速機が注目を集め、そのいくつかについては実用化研究も進められている。無段変速機は、エンジンの最も効率のよい回転数で運転させることができるため、燃費の改善だけでなく、不完全燃焼による排気ガス中の有害物質を削減することができる。しかしながら、これまでに実用化されてきた無段変速機はベルトドライブ式であるため、強度の問題で大型車に適用するのは困難であった。そこで、金属の円盤同士を直接接触させる方式が考案されているが、ここに用いる潤滑油が新たな問題となっている。すなわち、金属の点接触という高圧下でも油膜が切れること無く金属の摩耗を防ぎ、しかもこれまでのように単に滑るのではなく、一方の金属面からもう一方の金属面に力を伝える機能が要求される。このため研究開発のさらなる高効率化、迅速化が必要とされており、計算化学の適用が効果的であると考えられる。そこで、2 つの金属表面にはさまれた有機分子について、一方の金属表面を一定



MgO(001)



α -Fe_2O_3(110)

図 10: 金属酸化物表面上での金超微粒子の CG 像およびその軌跡

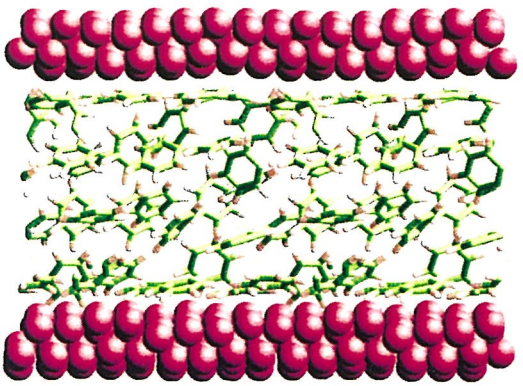


図 11: 剪断場のベンゼン分子

の速度で並進させることで、剪断場におけるシミュレーションを行った(図 11)。その結果を図 12で示す。ベンゼンとシクロヘキサンでは、運動の伝達にははっきりとした違いが認められことが明らかとなった。

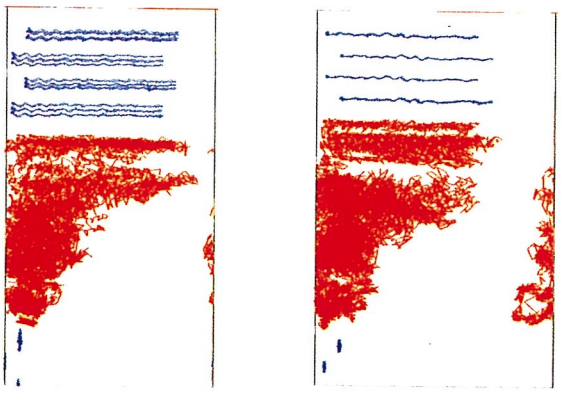


図 12: ベンゼン (左) とシクロヘキサン (右) の軌跡 (それぞれ左側の一部の有機分子のみの軌跡表示。上下の点は金属鉄原子の軌跡)

5　おわりに

今回、紹介したプログラムおよびシステムはいずれも開発を継続しており、今後さらに効果的かつ、応用的なプログラムおよびシステムに発展させて行く予定である。例えば、量子 MD プログラムで定量的に温度効果を考慮した自由エネルギー面を求める

ことが出来るアンブレラサンプリング法を組み込むことにより、触媒反応などの化学反応速度および、活性化エネルギーを見積もることが可能になる。また、計算化学システムに、より進んだVR技術を導入することにより、より直観的な表現方法が可能となる。このように、実際に実験を予測できるまでなった計算化学が高度の機能を要求される新規材料の開発に、どれだけ貢献できるか楽しみである。

参考文献

[1] H. Himei, M. Yamadaya, M. Kubo, R. Vetrival, E. Broclawik and A. Miyamoto, J. Phys. Chem., **99**, 12461(1995).

[2] E. Broclawik, H. Himei, M. Yamadaya, M. Kubo, A. Miyamoto and R. Vetrival, J. Chem. Phys., **103**, 2102(1995).

[3] M. Yamadaya, H. Himei, T. Kanougi, Y. Oumi, M. Kubo. A. Stirling, R. Vetrivel, E. Broclawik and A. Miyamoto, Stud. Surf. Sci. Catal., **105**, 1485(1997).

[4] T. Kanougi, K. Furukawa, M. Yamadaya, Y. Oumi, M. Kubo, A. Stirling, A. Fahmi, and A. Miyamoto, Appl. Surf. Sci., in press.

[5] K. Yogo, S. Tanaka, M. Ihara, T. Hishiki, and E. Kikuchi, Chem. Lett., 1025(1992).

[6] E. Kikuchi and K. Yogo, Catal. Today, **22**, 73(1994).

[7] E. Broclawik, R. Yamauchi, A. Endou, M. Kubo and A. Miyamoto, J. Chem. Phys., **104**, 4098(1996).

[8] E. Broclawik, R. Yamauchi, A. Endou, M. Kubo and A. Miyamoto, Int. J. Quantum Chem. **61**, 673(1997).

[9] E. Broclawik, J. Haber, A. Endou, A. Stirling, R. Yamauchi, M. Kubo and A. Miyamoto, J. Mol. Catal., **119**, 35(1997).

[10] E. Garbowski, C. Feumi-Jantou, N. Mouaddib and M. Primet, Appl. Catal., **A109**, 277 (1994).

[11] K. Raghavachari, J. Chem. Phys., **84** 5672(1986).

[12] R. Miura, H. Yamano, R. Yamauchi, M. Katagiri, M. Kubo, R. Vertrivel and A. Miyamoto, Catal. Today, **23**, 409(1995).

[13] M. Haruta, H. Sano, "Preparation of Catalysts III",G. Poncelet, P. Grange, P. A. Jacobs eds., Elsevier Sci. Pub., Amsterdam, p.225-234 (1983).

[14] H. Yamano, K. Shiota, R. Miura, M. Katagiri, M. Kubo, A. Stirling, E. Broclawik, A. Miyamoto, and T. Tsubouchi, Thin Solid Films, **281/282**, 598(1996).