

特集

化学工学に展開する量子化学計算

量子化学計算は、複雑な反応経路において主要となる経路を推定し研究開発を促進するツールとして、あるいは各種分離や吸着の単位操作における構造解析や材料開発(材料分子設計)の手段として、その効力を発揮することで、化学工学の分野でもその有用性の認知度は高い。本特集では、量子化学計算を駆使して化学工学的な側面で成果をあげた研究を紹介する。

(編集担当：吉見智之)†

量子化学が創る新しい化学工学

宮本 明・畠山 望・鈴木 愛・三浦 隆治

1. 実験と同じ精度での計算が可能となった量子化学とそれに基づく学問体系

量子化学を中心とする計算化学の計算精度は、実験精度に近づき、場合によっては凌駕するまでに高まってきた。量子化学手法では、電磁相互作用や量子力学の基本法則と原子の属性のみに基づいて、非経験的(*ab initio*)に原子間力の源となる電子状態の計算をおこなう。密度汎関数理論(DFT)¹⁾に基づく局所密度近似(LDA)²⁾により、多くの物質において非常に高い精度の計算が可能となった。DFTに基づく量子化学計算により、実験的に原子配列構造を決定す

ることが困難な場合でも、理論的に構造が決定されるようになった。鉄の基底状態など、LDAでは正しく計算できない場合についても、一般化密度勾配近似(GGA)等の高精度な手法が開発されており、さらなる研究が進められている。化学反応ダイナミックスの解析には、量子化学的に計算した力をもとに原子の動きを計算する、量子分子動力学法(第一原理分子動力学法とも呼ぶ)を使うことができる³⁾。図1には、古典分子動力学法、量子化学手法と比べた量子分子動力学法の特徴を示した。この際、量子化学計算手法としてDFT法を用いると、計算負荷が大きくなり、計算モデルとしては単純なものになってしまう。著者らは、量子化学計算部分について、独自のTight-Binding量子化学計算手



Contribution of Quantum Chemistry to Chemical Engineering for Industrial Innovations
Akira MIYAMOTO (正会員)
1975年 東北大学大学院工学研究科博士課程修了
現在 東北大学未来科学技術共同研究センター 教授
連絡先：〒980-8579 宮城県仙台市青葉区荒巻字青葉6-6-10
E-mail miyamoto@aki.niche.tohoku.ac.jp



Nozomu HATAKEYAMA (正会員)
1999年 東京大学大学院理学系研究科博士課程修了
現在 東北大学未来科学技術共同研究センター 准教授
連絡先：〒980-8579 宮城県仙台市青葉区荒巻字青葉6-6-10
E-mail hatakeyama@aki.niche.tohoku.ac.jp

2013年3月11日受理



Ai SUZUKI
2007年 東北大学大学院工学研究科博士課程修了
現在 東北大学未来科学技術共同研究センター 助教
連絡先：〒980-8579 宮城県仙台市青葉区荒巻字青葉6-6-10
E-mail ai@aki.niche.tohoku.ac.jp



Ryuji MIURA (正会員)
1999年 東北大学大学院工学研究科博士課程修了
現在 東北大学未来科学技術共同研究センター 助教
連絡先：〒980-8579 宮城県仙台市青葉区荒巻字青葉6-6-10
E-mail miura@aki.niche.tohoku.ac.jp

† Yoshimi, T. 平成23, 24年度化工誌編集委員(6号特集主査)(株)カネカ生産技術研究所

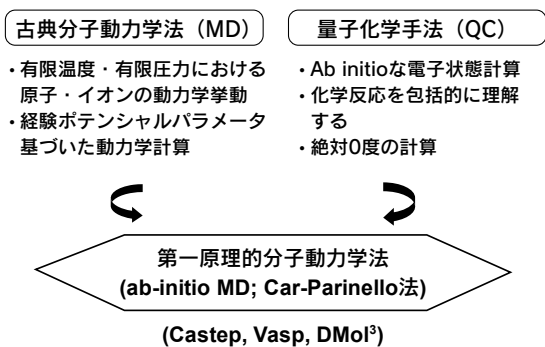


図1 量子分子動力学法の特徴

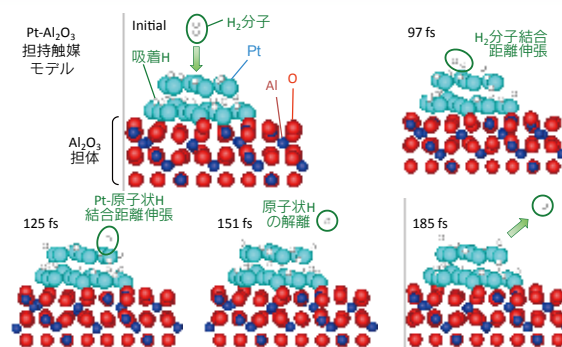


図3 Pt上のH₂分子の超高速量子分子動力学計算

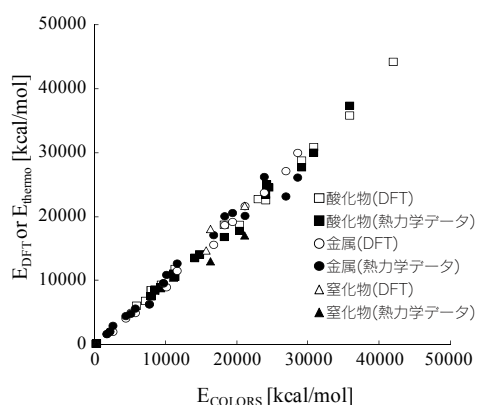


図2 超高速量子分子動力学法の計算精度

法を用いることにより、既存の第一原理分子動力学法に比べて5000倍の高速化を実現した⁴⁾。そのパラメータ決定法にも独自の工夫を加えることにより、図2に示すように、多くの金属、酸化物、窒化物について、DFTや実測に基づく熱力学データと比較して高い計算精度を有することが示された。さらなる高速化を目的に、既存の第一原理分子動力学法に比べて約1000万倍の高速化を実現した、超高速量子分子動力学法⁵⁾の開発にも成功しており、実際にその手法の有効性も多くの事例について検証されている。

2. 実験結果、仮説の検証

量子化学に基づく計算手法を、工学、産業分野において、実験結果、仮説の検証に活用する例が広がってきている。一例として、実用自動車触媒の実験検証への適用例を示す。今でも多くの実験的試行錯誤を要する領域であるが、構造解析に加えて、コンピュータ化学への期待も高まっている。自動車排出ガス浄化触媒において中心となる機能を担うのは、貴金属部分である。資源的にも乏しく高価であるので、なぜ貴金属が必要なのか、ほかの資源的にも豊富な元素で代替できないかが常に課題となる。この目的のための強力な手法が、量子分子動力学法を1000万倍の速度で実現する超高速量子分子動力学手法である。図3に示したのは、

Ptクラスター上でのH₂分子への適用例であるが、裸のPtサイトにH₂分子が衝突、一つはPt-H結合を形成、もう一つは活性な原子状Hを形成するという貴金属触媒に特有な反応ダイナミクスを明らかにしている⁵⁾。同時に、実用触媒では極めて重要となるのが、触媒劣化現象のコンピュータシミュレーションである。そのために、透過型電子顕微鏡で確認できるような、nmサイズの担持貴金属微粒子を含むμmサイズの触媒単体構造のモデリング手法、また、その触媒表面における貴金属の拡散から凝集に至る過程や、触媒構造の内部で起こる担体の粒成長の過程の3次のシミュレーション手法を開発することにより、実験結果との比較が可能となった⁶⁾。マルチスケール計算化学の必要性が示されると同時に、さらに複雑な多粒子の充填構造についての拡散、反応、伝熱シミュレーションとも合わせることにより、もっと複雑な実用自動車触媒特性シミュレーションの開発を推し進めている。

3. マルチスケール計算化学への発展とCAD, CAM, CAEへのリンク

すでに示したように、電子、原子レベルのマイクロシミュレーションは、非経験的な材料特性の理解、予測に有効であるが、それだけでは実用材料の的確な予測、設計には繋がらない。メソ、粒子レベルでのシミュレーションが不可欠となるが、そのような手法を開発した⁷⁾。空隙率、粒径分布、細孔分布など多孔体の特性をもとに、多様な構造をモデリングできる。それらは、直接、電子顕微鏡像とも比較できる。このようにメソ構造がモデル化されると、マイクロ物性をもとに、メソレベルでの電気伝導、イオン伝導、拡散、強度、光吸収・散乱特性が評価され、それをベースに製品・部品レベルでのマクロシミュレーションと連係させることができる。このような、マルチスケールシミュレーション手法の発展が、産業応用上重要となる。

一例として、機械産業を中心に重要な学問領域を形成している、摩擦、磨耗、潤滑に関するトライボロジーを取り

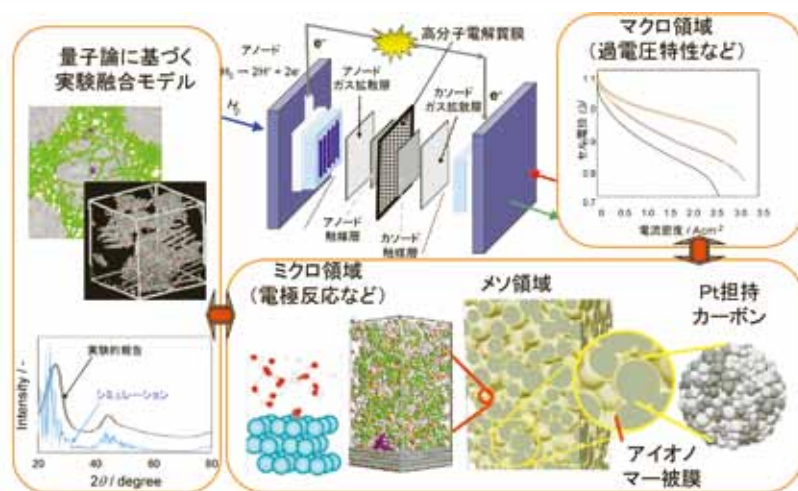


図4 マルチスケール計算化学による固体高分子形燃料電池の解析

上げる。自動車エンジンの摩擦損失はエンジン内で発生したエネルギーの約4割にも達していると言われていいる。トライボロジーは、機械の信頼性を高め、さらなる高性能化・長寿命化の鍵を握る社会的・産業的に重要なキーテクノロジーである。複雑な系であるので、多くの実験的な研究が不可欠となるが、それを支援する実践的なシミュレーションシステムが構築されれば、その効果は絶大となる。そのため、20年近く、多様なソフトウェアを構築している。自動車のエンジン油への添加剤を例にすると、超高速化分子動力学法によって、高压せん断条件での化学反応ダイナミクスを高速に求め、シミュレーションすることができる。これをベースに、もっと大きな範囲をトライボロジー専用分子動力学法に連係させることにより、局所摩擦係数などの物性評価が可能となる。それをさらに大きなスケールでの表面凹凸を考慮したメソ・マクロシミュレータと連係することにより、実部品・実加工プロセスのマルチスケールシミュレーションが実現される。

また、図4に示した固体高分子形燃料電池 (Polymer Electrolyte Fuel Cell : PEFC) を例にすると、マルチスケール計算化学手法では、原子、分子のミクロ、粒子、組織のメソ、MEA (Membrane Electrode Assembly)、部材のマクロをシームレスに計算することになる。これは、多くのソフトウェアを的確につなぐことにより実現される⁸⁾。マルチスケール計算化学が進展するに従って、マクロのコンピュータ利用手法として成熟しているCAD, CAM, CAMとの距離が縮まり、すでにリンクも始まっている。

4. マルチフィジックス計算化学

図4に示したように、PEFCではプロトン伝導、酸素拡散、水輸送、電子伝導、熱伝導、電極反応、電位分布などの多くの物理現象の計算が必要となる。また、耐久性の観点か

らは力学特性も重要である。ほかにも例えば、基礎学術面はもとより、産業面での応用の広がり大きい半導体、エレクトロニクスについても、シリコン酸化膜を形成するための酸素熱酸化、水蒸気酸化、プラズマ酸化、あるいは化学機械研磨、化学気相成長、絶縁破壊、イオン注入、アニール処理、GaNの結晶成長など、マルチフィジックスのアプローチが必須である。それらを全て開発することで、的確なマルチスケール・マルチフィジックス計算が実現する。ここでは、電気伝導度、熱伝導度、粘性係数、力学特性の予測シミュレーションについて説明する。

電気伝導度は、Drude理論に基づき $\sigma = ne\mu$ により求められる。ここで、キャリア数 n は温度依存性を含むフェルミ分布から求め、 e は電荷素量、キャリア移動度 μ は各分子軌道の空間分布に基づいてキネティック・モンテカルロ法 (KMC) により評価する (図5)。分子軌道は、大規模量子計算が可能な独自の Tight-Binding 量子化学計算手法⁴⁾ により求められる。エネルギー準位は n に反映され、電子密度分布からは KMC 計算を通して μ が計算される。このとき、電気伝導度に寄与する全ての分子軌道について計算をおこない、総和を取る。Ti および Sn の計算結果を表1に示す。バルク金属のみならず、Zn ドープ In_2O_3 、 MgO 、 SnO_2 (100) 表面、グラファイト等に適用し、本手法の有効性を確認している⁹⁾。また、金属では伝導電子による熱伝導が支配的となる。このとき、Wiedemann-Franz 則 $\lambda = LT$

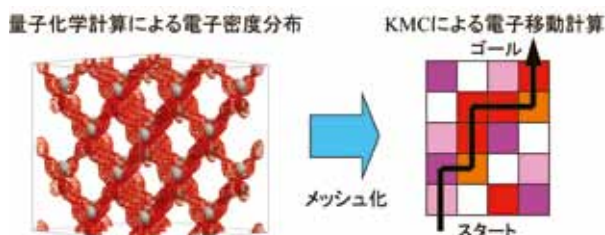


図5 量子化学計算に基づく電気伝導シミュレータの概要

表1 電気・熱伝導シミュレーション結果⁹⁾

	電気伝導度 (S cm ⁻¹)		熱伝導度 (W m ⁻¹ K ⁻¹)	
	計算値	実測値	計算値	実測値
Ti	2.9 × 10 ⁴	2.4 × 10 ⁴	21.2	21.9
Sn	1.6 × 10 ⁵	0.9 × 10 ⁵	118	65

σ より、電気伝導度から熱伝導度を求めることが可能となる。ここで、 λ は熱伝導度、 L はLorentz数、 T は温度である。表1には、TiとSnの熱伝導も示している。絶縁体では、格子振動による熱伝導が支配的となるため、これを推算する目的で、分子動力学法に基づく熱伝導シミュレータも開発している。

粘性係数予測については、実測に用いられる、ストークスの式に基づくfalling-ball法に対応した、独自のシミュレータを開発している。特に、高压条件でもよい予測精度を保つという特徴があり、イオン液体など多方面への応用を進めている¹⁰⁾。図6にその概要を示す。実際の構造を忠実に再現した高精度モデリングをベースに、一定の速度を与えた仮想的な測定球に働く力を、分子動力学法により計算することにより、粘性係数が得られる。表2には、bicyclohexyl-cyclohexylmethane (BCCM)を高圧領域の異なる条件下で粘性係数予測シミュレーションをおこなった結果を、実験値と比較して示している。ほかの計算手法では解析が困難な極限条件であっても、10%以下の誤差精度で粘性係数を予測できる可能性が示されている。

大規模精密モデリングをベースとすることにより、ヤング率やポアソン比などの力学特性についても、量子化学に基づくシミュレーションが可能となる。これまで、リン酸亜鉛トライボフィルムの酸化鉄表面上での傾斜構造の力学

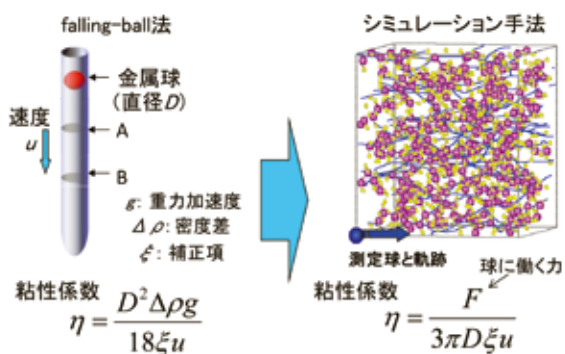


図6 粘性係数予測シミュレータの概要

表2 BCCM粘性係数予測シミュレーション結果¹⁰⁾

圧力 (GPa)	密度 (g cm ⁻³)	計算粘度 (Pa.s)	実測粘度 (Pa.s)	差 (%)
0.104	0.978	1.150	1.155	0.433
0.125	0.989	2.726	2.895	5.838
0.146	0.998	6.580	6.575	-0.076
0.167	1.005	22.981	22.864	-0.512

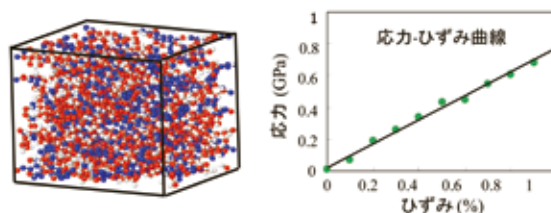


図7 DLCのモデル化と力学特性シミュレーション結果

表3 水素含有DLCの力学特性シミュレーション結果¹²⁾

水素含有率 (%)	ヤング率 (GPa)	ポアソン比
10	310	0.36
20	269	0.26
30	174	0.20
40	76	0.16

特性推算などに応用してきた¹¹⁾。ここでは、水素含有 diamond like carbon (DLC) の例を示す¹²⁾。図7左に示すようなDLCバルクモデルに対して、セルの一辺にひずみを与えてセル長を固定し、ほかの二辺は固定せずに分子動力学法を用いて安定状態を計算して応力を求めることにより、図7右に示すような応力-ひずみ曲線が得られ、ヤング率が推算できる。同時に、横方向のひずみを求めることにより、ポアソン比も推算される。水素含有率を変化させて力学特性シミュレーションをおこなった結果を表3に示す。水素含有率が増すと、炭素間結合の数が減少し、ヤング率が小さくなって強度が減ることが示されている。

5. コンビナトリアル計算化学への展開

実験でも何千、何万、何千万という実験を一度におこなうコンビナトリアル化学が進められているが、それを計算化学により実現する。具体的にコンビナトリアル計算化学とは、周期表のありとあらゆる元素の組み合わせについて、材料としての性能・機能を計算化学により高速に予測することで、計算化学を材料開発のための高速スクリーニングとして活用する方法論である。高い計算精度を有する、超高速化量子分子動力学法に基づくコンビナトリアル計算化学により、高価な元素、危険な素材、超高温、超高压条件も、容易にスクリーニングできる。従来の実験的アプローチに基づく試行錯誤的な研究開発手法に代わって、理論に裏付けられた、高速かつ高効率な材料開発が可能となる。

6. 実験融合計算化学への展開

計算化学に適用するためにモデル化した構造が、本当に現実材料を忠実に反映したものになっているかを確認することは重要である。幸い、複雑固体についても、多様な計



図8 実験融合計算化学の概要

測技術が大きく発展している。X線構造解析，中性子線構造解析，赤外分光，ラマン分光，SFG (Sum Frequency Generation) など，それぞれ特徴ある情報が得られる。それらの機器計測シミュレータを開発し，コンピュータモデリング像のスクリーニングに適用することにより，的確なモデリングが実現する。著者らは，この手法を実験融合計算化学と名付け，マルチスケール，マルチフィジックス計算化学手法と併せて，各分野に適用を進めている (図8)。実験情報そのものも計算化学に包含することになり，より実践的な解析が可能となる。それはまた，さらに精密な物性予測にも繋がる。

7. 安全技術，劣化予測など技術リスクへの対応

実験では，新しい素材の開発，新しいシステムの開発が進められ，注目されるが，多くのものは，劣化などの理由により産業化の前に開発中止に到ることになる。また，日本の製品が世界に巡るようになると，環境も，原料も同じではなく，従って思わぬトラブルが引き起こされることになる。その評価には莫大な費用と時間がかかる。コンピュータによる劣化，トラブルの予測精度が高まってくると，これらグローバル展開の際への強力なツールになるはずである。近年では，津波予測，汚染物質拡散予測への関心が広がっているが，計算化学でも劣化予測など技術リスク予測へのニーズが高い。特に，ハイブリッド自動車，電気自動車，グリーンテクノロジーとの関連で期待が高まっている。電池技術の安全性については，ボーイング787の例を挙げるまでもなく，社会的な重要性が一層増している。電池技術においても，実践的コンピュータ化学は役立っている。Liイオン二次電池について言えば，実際の電池電極では，多くの粒子界面が存在し，固-液界面に加え，固-固界面の挙動のシミュレーションが重要になっている。Liイオンについての拡散挙動だけでなく，熱・電気伝導度シミュレータ，本物構造のモデリングと機器測定シミュレー

タ，三次元メソ多結晶構造シミュレータ，膨張収縮に伴う機械強度シミュレータなども重要である。これらのマルチスケール，マルチフィジックス手法をそれぞれの正極，電解質，負極，集電体などについて組み合わせると，電池システム全体の特性，劣化解析シミュレーションが実現する。

8. 今後の展望

量子化学に基づく計算化学は，マテリアルインフォマティクス，可視化技術とも連携することにより，今後さらに多様な産業分野での実用性を高め，発展を加速することができる。多くの特徴ある人・企業・組織が連携して新しいビジネスを推進するオープン・イノベーションの時代においては，強力なシミュレーション技術としての量子論に基づく実践的マルチスケール・マルチフィジックス計算化学は，差別化の手法としての期待も広がっている。

引用文献

- 1) Hohenberg, P. and W. Kohn : *Phys. Rev.*, **136**(3B), B864-B871 (1964)
- 2) Kohn, W. and L. J. Sham : *Phys. Rev.*, **140**(4A), A1133-A1138 (1965)
- 3) Car, R. and M. Parrinello : *Phys. Rev. Lett.*, **55**(22), 2471-2474 (1985)
- 4) Elanany, M., P. Selvam, T. Yokosuka, S. Takami, M. Kubo and A. Miyamoto : *J. Phys. Chem. B*, **107**(7), 1518-1524 (2003)
- 5) Ahmed, F., M. K. Alam, A. Suzuki, M. Koyama, H. Tsuboi, N. Hatakeyama, A. Endou, H. Takaba, C. A. Del Carpio, M. Kubo and A. Miyamoto : *J. Phys. Chem. C*, **113**(35), 15676-15683 (2009)
- 6) Suzuki, A., K. Nakamura, R. Sato, K. Okushi, H. Tsuboi, N. Hatakeyama, A. Endou, H. Takaba, M. Kubo, M. C. Williams and A. Miyamoto : *Surf. Sci.*, **603**(20), 3049-3056 (2009)
- 7) Koyama, M., H. Tsuboi, N. Hatakeyama, A. Endou, H. Takaba, M. Kubo, C. A. Del Carpio and A. Miyamoto : *ECS Trans.*, **7**(1), 2057-2064 (2007)
- 8) Suzuki, A., Y. Ohno, M. C. Williams, R. Miura, K. Inaba, N. Hatakeyama, H. Takaba, M. Hori and A. Miyamoto : *Int. J. Hydrogen Energy*, **37**(23), 18272-18289 (2012)
- 9) Tsuboi, H., A. Chutia, C. Lv, Z. Zhu, H. Onuma, R. Miura, A. Suzuki, R. Sahnoun, M. Koyama, N. Hatakeyama, A. Endou, H. Takaba, C. A. Del Carpio, R. C. Deka., M. Kubo and A. Miyamoto : *J. Mol. Struct. : THEOCHEM*, **903**, 11-22 (2009)
- 10) Mart, U., H. Tsuboi, N. Hatakeyama, A. Endou, H. Takaba, C. A. Del Carpio, T. Tsubouchi and A. Miyamoto : *Proc. ISME-IIP/ASME-ISPS Joint Conf. MIPE*, pp.277-278, Tsukuba, Japan (2009)
- 11) Onodera, T., T. Kuriaki, Y. Morita, A. Suzuki, M. Koyama, H. Tsuboi, N. Hatakeyama, A. Endou, H. Takaba, C. A. Del Carpio, M. Kubo, C. Minfray, J.-M. Martin and A. Miyamoto : *Appl. Surf. Sci.*, **256**(4), 976-979 (2009)
- 12) Bai, S., T. Onodera, R. Nagumo, R. Miura, A. Suzuki, H. Tsuboi, N. Hatakeyama, H. Takaba, M. Kubo and A. Miyamoto : *J. Phys. Chem. C*, **116**(23), 12559-12565 (2012)