

コンビナトリアル計算化学のための新手法の開発

宮本 明

東北大学大学院工学研究科 教授

1. 「コンビナトリアル計算化学」の提唱

近年の理論化学の進歩とコンピュータの発展に呼応し、計算化学が幅広く材料研究に応用されている。例えばエレクトロニクス材料については、バンド構造、ドーピング準位、光学・磁気特性などについて、触媒材料については、触媒反応機構の解明や活性化エネルギーの推算などに多大なる成果が得られるようになってきた。しかし、従来の計算化学は、すでに実験的に物性や機能がよく理解されている材料に対して、実験的には理解しがたい電子・原子レベルでの情報を得ることを主目的としてきた。例えば、実験的に NOx 分解反応に高い活性が確認されている CuZSM-5 触媒を例に挙げると、その触媒反応機構については、遷移状態を含む高精度な理論計算が行われているが、Cu 以外の活性金属種を探索しようとする理論化学的な試みは皆無であった。

しかし、著者らはこのような計算化学の活用方法では、計算化学による効率的かつ高速な材料設計は不可能であると結論した。そこで、著者らはコンビナトリアルケミストリー概念を計算化学に導入した「コンビナトリアル計算化学」を本プロジェクトの中で提言した[1]。著者らの提唱する「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材料としての機能を高速に計算化学により評価することで、計算化学による高速スクリーニングを実現しようとする新規方法論である。著者らは、この方法論を触媒、電池材料、エレクトロニクス材料、吸着剤、分離膜など様々な材料に適用し、新たな材料を理論的に提言することに成功した(図1)[2-5]。さらに、コンビナトリアル計算化学を実現するための様々な計算手法の開発にも成功した(図2)[6-7]。本稿では、それら研究成果の概要について紹介する。

2. コンビナトリアル計算化学による材料設計の成功例

地球環境に対する関心が高まるなか、人体に有害であるだけでなく、酸性雨の原因ともなる窒素酸化物(NOx)の排出が問題となっている。現在、発電所のボイラー等の固定発生源からの NOx 除去には

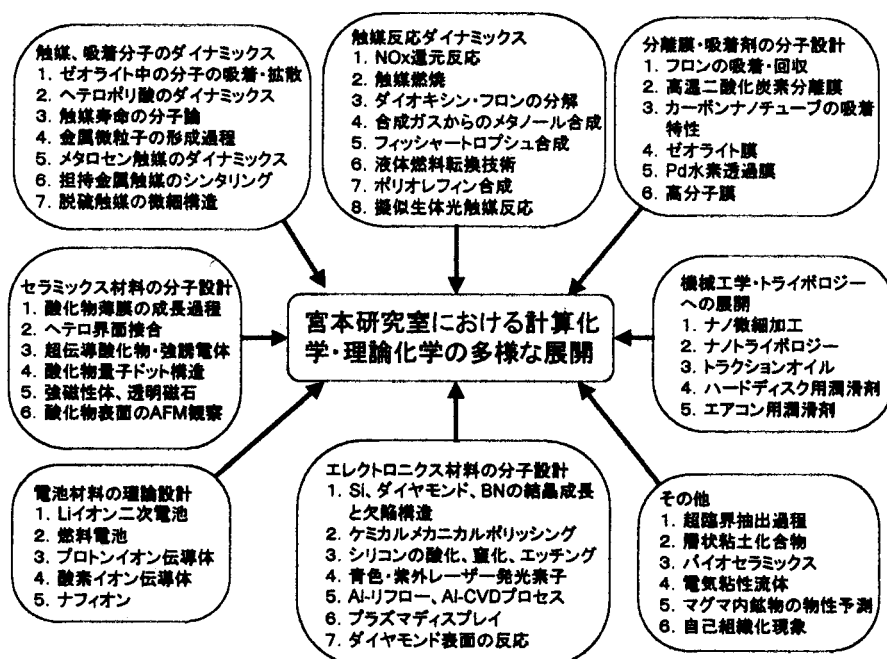


図1 宮本研究室で実施している理論化学・計算化学の様々な分野への応用展開

NH₃ 選択還元触媒が、移動発生源のガソリン自動車に対しては Rh などの貴金属を含む三元触媒が実用化されている。しかし、ディーゼルエンジンやリーンバーンエンジンの場合には三元触媒は全く無力であり、新しい NO_x 分解触媒の開発が急がれている。実験的には、CuZSM-5 と呼ばれるイオン交換ゼオライトが NO_x 還元触媒として有効であることが見出されていたが、耐水蒸気性、耐 SO_x 性などに問題があった。そこで、コンビナトリアル計算化学を用いて耐水蒸気性、耐 SO_x 性を有するイオン交換ゼ

オライトの高速スクリーニングを行った[1]。図3に、著者らが提唱している「コンビナトリアル計算化学」によって得られた各種イオン交換 ZSM-5 に対する NO 分子と H₂O 分子の吸着エネルギー差を示す。吸着エネルギーの差が下に伸びているほど、水蒸気に比べて NO が強く吸着していることを示しており、水蒸気への耐被毒性能が高い触媒であることを示している。Pd、Co、Fe などでイオン交換した ZSM-5 触媒が高い耐水蒸気性を持つことは以前の実験結果に一致し、全く新しい新触媒として IrZSM-5 が理論的に予測された。また、IrZSM-5 が高い耐 SO_x 性を有することもコンビナトリアル計算化学により明らかにされた。この予測の後に、三菱重工(株)と早稲田大学のグループによって別々にこの予測が実験的に確められ、著者らの提唱する「コンビナトリアル計算化学」が新規材料設計手法として、非常に有効であることが確認された。

さらに、著者らはこのコンビナトリアル計算化学を、燃料電池触媒、ダイオキシン分解触媒など多数の触媒系に応用し、全く新規な触媒材料の予測に成功した。さらに、触媒のみならず、鯉沼グループが取り組んでいる ZnO 紫外発光素子や酸化物透明磁石などにも応用展開し、新たな材料設計を実現した[2-5]。

3. コンビナトリアル計算化学を実現するための高速化量子分子動力学計算プログラムの開発

コンビナトリアル計算化学による高速スクリーニングの実現には、高速かつ精密に理論計算を行うことが可能な新規プログラムの開発が必須である。そこで、著者らはオリジナルなアイデアに基づく Tight-Binding 近似を考案し、第一原理分子動力学法に比較して圧倒的な高速計算を実現する高速化量子分子動力学計算プログラムの開発に成功した[6-7]。図4に従来の第一原理分子動力学法と著者らが開発した高速化量子分子動力学法の計算時間の比較を示す。図より、著者らの開発した高速化量子分子動力学法は、従来の第一原理分子動力学法に比較し、5000 倍以上の高速計算を実現していることがわかる。これは、第一原理分子動力学法で 10 年かかる計算を、本プログラムを用いればたったの 1 日で終了可能であることを意味している。

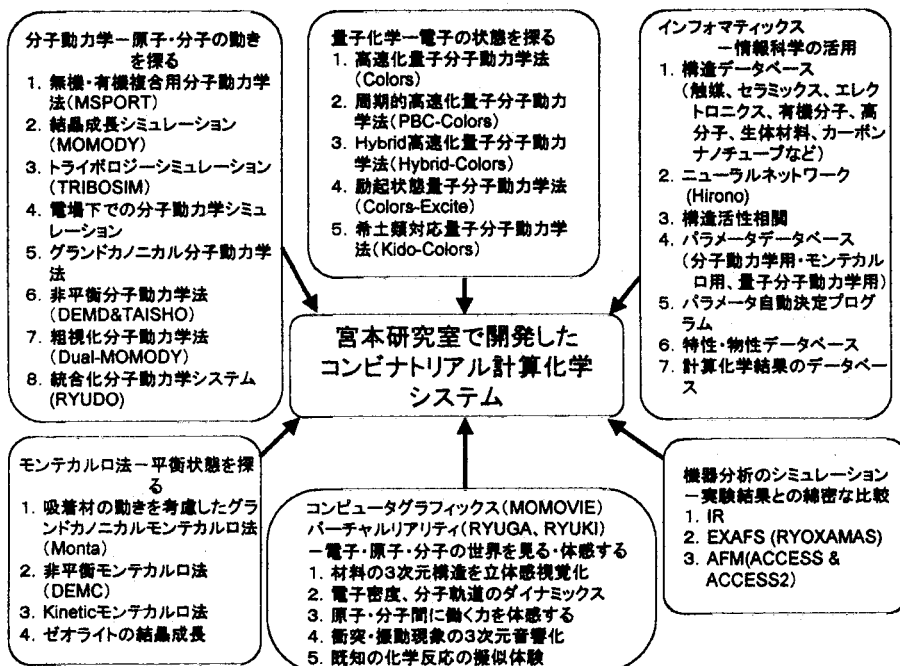


図2 宮本研究室で開発しているコンビナトリアル計算化学システム

本プログラムではパラメータを採用することで高速計算を実現しているが、これらパラメータを実験結果を再現するように決定したのでは、未知の系に適用することはできず、予測性が失われてしまう。そこで、第一原理計算に基づいてパラメータを非経験的に決定する新規方法論をも開発した。これにより、本プログラムにおいては高速性を維持しつつ、第一原理分子動力学法に匹敵する計算精度を実現することに成功した。

4. 高速化量子分子動力学法の大規模電子状態ダイナミクスへの応用

第一原理計算を用いることで、主触媒成分のコンビナトリアルスクリーニングを実現することは可能である。しかし、工業的には主触媒成分以外に担体、助触媒、さらには第4、第5成分といった多成分添加物の高速スクリーニングが重要である。しかし、第一原理計算では計算時間の関係から十数原子系のスクリーニングが限度であり、担体、助触媒など多成分添加物の高速スクリーニングは事実上不可能である。それに対し、著者らが開発した高速化量子分子動力学法は、第一原理分子動力学法に比較し 5000 倍以上の高速計算を実現しているため、主触媒のみならず、担体、助触媒を含む千原子以上の大規模複雑系の電子状態ダイナミクス、化学反応ダイナミクスの解明が可能である。図5にはチーグラナッタ触媒として有名な $\text{TiCl}_4/\text{MgCl}_2(001)$ 面上でのポリプロピレンの重合ダイナミクスを高速化量子分子動力学法で解明した結果を示す。助触媒である安息香酸エチルにより、ポリプロピレンの高いアイソタクチック選択率が維持されていることが理解される。著者らは、酸化物薄膜の結晶成長、酸化物イ

オン伝導体、チタニア触媒、ダイオキシン分解触媒、Li イオン電池など多様な系に本プログラムを応用し、世界を先導する成果を得ている[8]。

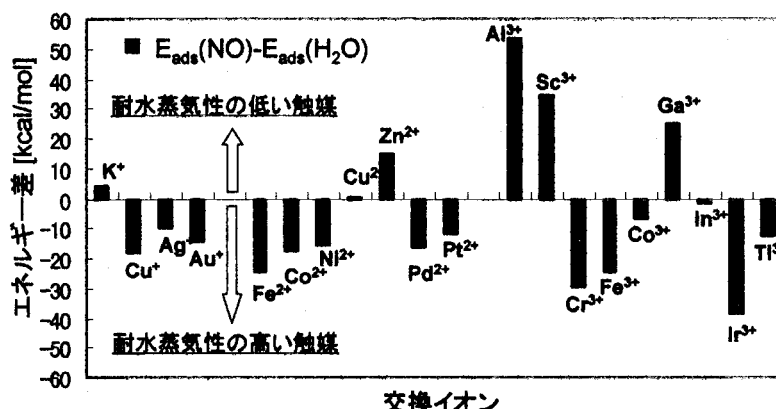


図3 提唱したコンビナトリアル計算化学による各種イオン交換 ZSM-5 の耐水蒸気性評価

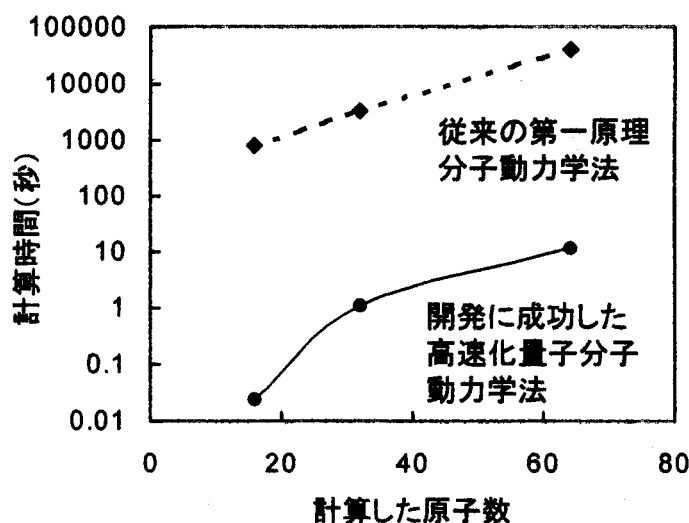


図4 開発プログラムと第一原理分子動力学計算プログラムの計算時間の比較

5. まとめと今後の展開

著者らは「実践的に役に立つ計算化学による材料設計」を実現するための方法論として、「コンビナトリアル計算化学」を提唱した。また、本手法が触媒、エレクトロニクス材料を含む多様な材料設計に有効な手法であることを示した。さらに、多成分複雑系のコンビナトリアル計算化学を実現するための方法論として、従来の第一原理分子動力学法に比較し、圧倒的な高速計算を実現する高速化量子分子動力学法の開発にも成功した。また、著者らが開発した図2に示す様々な計算手法を活用し、低次元構造の分子層エピタキシーに関する原子レベル設計を実現してきた[9-14]。今後、更なる新規理論計算化学プログラムの開発により、「理論化学・計算化学に先導された材料開発」を実現させたい。

参考文献

- [1] K. Yajima, Y. Ueda, H. Tsuruya, T. Kanougi, Y. Oumi, S. S. C. Ammal, S. Takami, M. Kubo, and A. Miyamoto, *Appl. Catal. A*, 194/195 (2000) 183.
- [2] A. Endou, N. Ohashi, K. Yoshizawa, S. Takami, M. Kubo, and A. Miyamoto, *J. Phys. Chem. B*, 104 (2000) 5110.
- [3] K. Suzuki, Y. Kuroiwa, S. Takami, M. Kubo, and A. Miyamoto, *Appl. Surf. Sci.*, in press.
- [4] S. Sakahara, K. Yajima, R. Belosludov, S. Takami, M. Kubo, and A. Miyamoto, *Appl. Surf. Sci.*, in press.
- [5] R. V. Belosludov, S. Sakahara, K. Yajima, S. Takami, M. Kubo, and A. Miyamoto, *Appl. Surf. Sci.*, in press.
- [6] A. Yamada, A. Endou, H. Takaba, K. Teraishi, S. S. C. Ammal, M. Kubo, K. G. Nakamura, M. Kitajima, and A. Miyamoto, *Jpn. J. Appl. Phys.*, 38 (1999) 2434.
- [7] H. Takaba, A. Endou, A. Yamada, M. Kubo, K. Teraishi, K. G. Nakamura, K. Ishioka, M. Kitajima, and A. Miyamoto, *Jpn. J. Appl. Phys.*, 39 (2000) 2744.
- [8] T. Yokosuka, H. Kurokawa, S. Takami, M. Kubo, A. Miyamoto, and A. Imamura, *Jpn. J. Appl. Phys.*, in press.
- [9] M. Kubo, Y. Oumi, R. Miura, A. Stirling, A. Miyamoto, M. Kawasaki, M. Yoshimoto, and H. Koinuma, *Phys. Rev. B*, 56 (1997) 13535.
- [10] K. Suzuki, M. Kubo, Y. Oumi, R. Miura, H. Takaba, A. Fahmi, A. Chatterjee, K. Teraishi, and A. Miyamoto, *Appl. Phys. Lett.*, 73 (1998) 1502.
- [11] M. Kubo, Y. Oumi, R. Miura, A. Stirling, A. Miyamoto, M. Kawasaki, M. Yoshimoto, and H. Koinuma, *J. Chem. Phys.*, 109 (1998) 8601.
- [12] H. Tamura, H. Zhou, K. Sugisako, Y. Yokoi, S. Takami, M. Kubo, K. Teraishi, R. V. Belosludov, *Phys. Rev. B*, 61 (2000) 11025.
- [13] H. Tamura, H. Zhou, Y. Hirano, S. Takami, M. Kubo, R. V. Belosludov, A. Miyamoto, A. Imamura, M. N. Gamo, and T. Ando, *Phys. Rev. B*, 62 (2000) 16995.
- [14] M. Kubo, Y. Oumi, H. Takaba, A. Chatterjee, A. Miyamoto, M. Kawasaki, M. Yoshimoto, and H. Koinuma, *Phys. Rev. B*, 61 (2000) 16187.

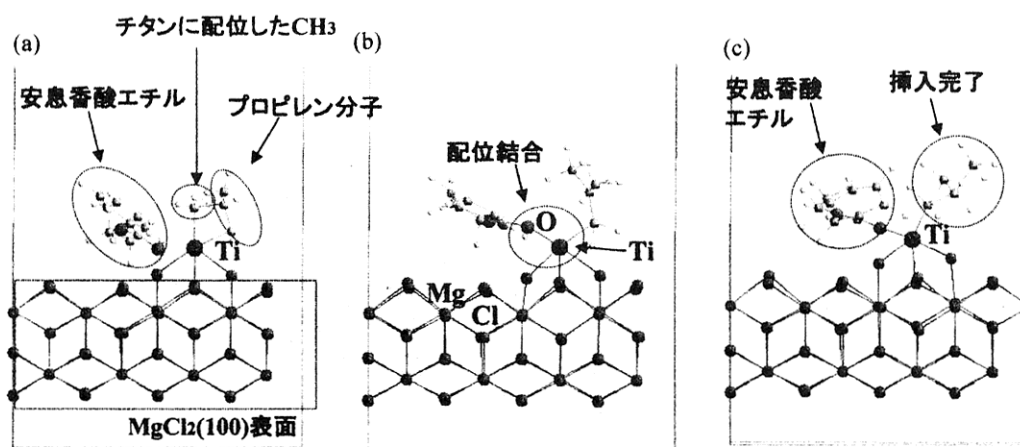


図5 高速化量子分子動力学法によるチーグラーナッタ触媒上でのプロピレン重合ダイナミックス