

材料設計における原子・分子スケール シミュレーションの利用動向

谷村直樹ⁱ 加藤幸一郎ⁱⁱ

Usage Trend of Atomic and Molecular Scale Simulations in Materials Design

Naoki TANIMURA Koichiro KATO

弊社では、材料・分子などの材料設計を必要とするお客さまに向け、原子・分子スケールシミュレーションを用いた解析サービスを提供しており、本サービスの利用動向として、利用の現状や解析事例を紹介する。解析事例については、企業からの解析依頼について類型化して示すとともに、研究機関からの依頼に基づく先進的な事例を紹介する。

(キーワード): 原子スケール, 分子スケール, 第一原理計算, 分子動力学, 材料設計, 解析事例

1 はじめに

弊社では、エネルギー、防災インフラ、ものづくり、材料、創薬・医療など科学技術全般にわたる分野でシミュレーションに係る業務を行っている。業務形態としては、解析サービス、ソフトウェア開発、システムインテグレーション、科学技術戦略策定支援のための調査を行っており、お客さまのニーズに即したサービスを提供している。

材料設計にかかわる材料・化学などの分野では、原子・分子スケールのシミュレーションをコア技術として、サービスを実施している。上記の業務形態の中では、解析サービスが徐々に増え始めていると感じており、本稿ではその動向について紹介する。

2 解析利用の現状

原子・分子スケールのシミュレーションを用いた解析として依頼される内容は、企業のなかでも研究開発の現場での課題に対応したものが中心である。アカデミアでの研究で行われているような解析と内容的に重なる場合もあるが、必ずしも同じではない。

企業として実施したい解析内容は、アカデミアにとっては既に確立されたと目される内容であったり、解析対象が複雑で理想的な状態から外れており結果を出すには挑戦的過ぎたりすることが良くある。そのため、アカデミアにとって研究テーマとして魅力的でないことも多く、企業も相談先に困ったり、アカデミアも相談されて困ったりすることも多いと聞いている。

企業からの解析依頼では製品性能の鍵になると思われるような材料・分子などを解析対象とすることも多く、企業にとっての重要性が感じられる。一方で、材料・分子の利用形態は最終製品からは遠く、シミュレーションを用いた解析に対する費用対効果を計りかねているという様子も見受けられることが多々ある。原子・分子スケールは最終製品から遠いといえども、製品スケールのシミュレーションに対して少なくとも同等かそれ以上の計算資源が必要であるという点も一因と見られる。

原子・分子レベルのシミュレーション手法には、原子間に働く力を模した力場による分子力学・分子動力学法や、量子力学にもとづく第一原理電子状態計算である密度汎関数法、量子化学計算（非経験的

ⁱ サイエンスソリューション部 デジタルエンジニアリングチーム シニアコンサルタント 博士（理学）

ⁱⁱ サイエンスソリューション部 業務推進チーム チーフコンサルタント 博士（理学）

分子軌道法) などがある。このような手法を実装したソフトウェアとして、アカデミアで研究開発されたオープンソース・ソフトウェアや、ソフトウェアベンダーにより提供される商用ソフトウェアなどの数多くのソフトウェアが利用可能になってきている。一般的に、アカデミアのソフトウェアは精緻な計算が可能であるが使用者に知識やスキルを要求するものになっており、ベンダーの商用ソフトウェアは使いやすく豊富な機能を持っているが高価である。

大手企業では、専門の技術者を配し、このようなソフトウェアを取りそろえて利用していることも多い。一方で、導入はしているが人材不足、スキル不足のため有効な利用がなされていない、費用対効果の点から導入に積極的でないというような企業も多くある。後者のような企業でも製品の差別化のひとつとして材料開発が必要であり、また、他社が手を出せないところこそ差別化の源泉であると考えられる企業も多く、弊社ではこのような企業で生じるニーズに応えているものと考えている。

3 企業による利用事例

企業からの委託による原子・分子スケールのシミュレーションの利用事例について述べる。様々な材料・分子に対して、種々の目的で解析を行っているが、それらを材料の特性・性質で類型化して示すこととする。

3.1 材料の機械的特性

結晶材料の機械的特性に係る物性である格子定数や弾性係数は、密度汎関数法による予測精度の高い物性値である²⁾。また、破壊靱性についても評価が可能である。同一組成の材料の相の違い、元素組成の違い、原子の置換位置による違いにより、どのように機械的特性が変化するか、所望の機械的特性に近い構造・組成はどのようなものかについて、企業の関心があり、複数の計算対象に対して同時にまたは順次に受託し解析を行っている。

3.2 材料の導電性

材料物質が導体・半導体・絶縁体のいずれであるかについては、既知の材料に対してよく調べられている性質である。未知の材料に対しては、密度汎関数法によりバンドギャップを算出して予測することができる。いずれも炭素の単体であるダイヤモンド

が絶縁体でグラファイトが導体であるように、導電性は材料の組成だけでなく構造にも基づくものである。そのため、未知の材料に対しては、類似物質の構造からの類推や密度汎関数法による構造の推定が必要になる。企業の関心は、物質の組成・構造によって導電性が変わりうるかを検討することであり、機械的特性と同様に、複数の計算対象に対して同時にまたは順次に受託し解析を行っている。

3.3 材料の電気伝導特性

バルク材料の電気伝導率は測定が容易な物性値であるが、物質中の電子の平均自由行程などの情報なしに、密度汎関数法などの第一原理計算のみから推定することは難しい。一方で、ナノ構造や分子を利用した微細な(平均自由行程以下)構造では、電子状態に起因するコンダクタンスの量子化³⁾が知られており、それらを予測することは可能である。このような微細構造は、半導体の微細化に伴いますます重要になってくると考えられる。

代表的な例として、グラフェン⁴⁾(図1)について解析を行った事例を示す。図2は電子のエネルギーに依存したチャンネルの透過能(透過関数)の解析結果を示している。透過関数はコンダクタンスの算出に用いられるものであり、エピタキシャル成長による基板の影響、図1左右方向のバイアスの影響、さらに垂直方向の電場の影響について評価を行った⁵⁾。また、基板に用いる材料の違いが透過関数に与える影響にも関心が持たれており、評価を行っている。

3.4 材料の電子状態の時間発展

物質中の電子状態(電荷密度、バンド構造など)は、材料物性を特徴付けるものであるが、ナノ構造や分子を利用した微細構造を持つデバイスでは、電子状態の動的変化に興味を持たれる場合がある。例

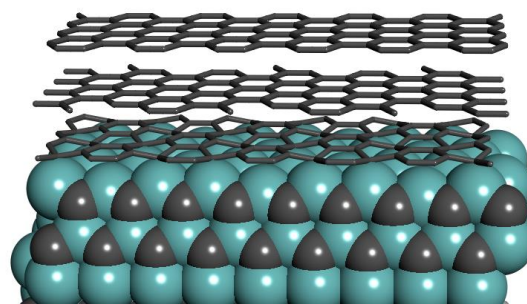


図1 基板上に製膜した2層グラフェン

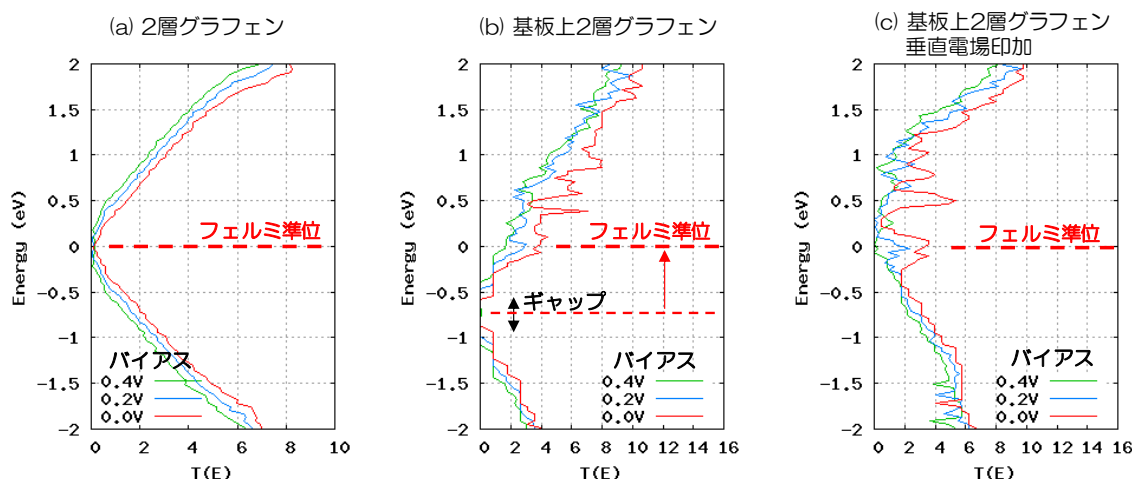


図 2 2層グラフェンの透過関数 (基板, バイアス, 垂直電場の影響評価)

えば, 外部から印加された電場や電子の注入に対する電子状態の応答などである. このような場合には, 時間依存シュレーディンガー方程式に対応する時間依存密度汎関数理論を用い, 電子波束の時間発展を追いかけることで応答を把握することができる^{6,7)} (図 3). 材料組成や分子・ナノ構造の違いによる電子状態の時間発展の違いを把握することで, デバイスの検討が行われている.

3.5 分子の立体配座・複合体の立体配座

電解液中の有機分子の安定性や溶液中での有機分子合成での反応促進などでは, 分子の溶媒和状態, 反応開始複合体の形成が重要になることが多い. これら安定性・反応性をコントロールするひとつの鍵は, 有機分子自身の配座や溶媒分子・反応分子を含めた複合体の配座である. 安定性・反応性の裏づけや, 置換基によるパフォーマンスの向上のためには, 実際にどのような配座をとっているかを把握する必要がある.

実験により得られる配座の構造情報が部分的であ

る場合には, 分子力学・分子動力学・量子化学計算などを活用することができる. 単結合による鎖状構造を持つような分子はそれ自体が多くの配座をとり, また, 特定の配座を持った分子同士でもその会合状態 (位置, 向き) には無数の候補が考えられる. 計算によりこのような無数の候補を作成するとともに, 可能性の高い候補を絞り込むことが可能である. さらに実験による構造情報を踏まえて, 実験に合致した立体配座の推定を行っている.

3.6 高分子の立体配座と特性

分子量が1万を超える高分子で基本となる分子単位からなるポリマーの性質は, 構造単位となるモノマー分子, 重合度, 立体規則性, 試料の分子量分布や, 分岐・架橋の状況等によってかなり異なるものとなる. そのため, 任意のポリマーに対してその性質を予測することは難しいが, ポリエチレンやポリプロピレンの誘導体など, 主鎖が同じで側鎖が異なるものであれば, 側鎖の違いによる性質の違いを説明することが可能である.

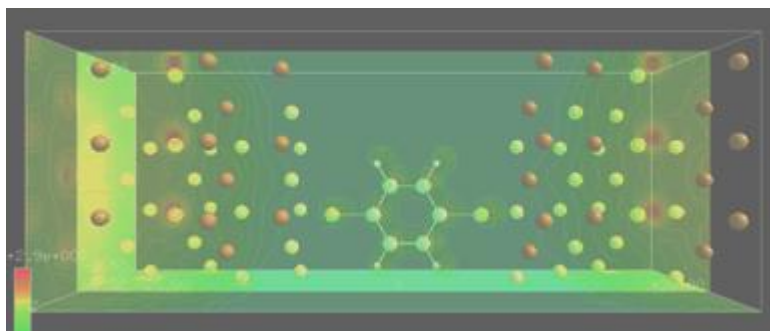


図 3 分子チャンネルへの電子注入による電子波束の時間発展計算 (スナップショット)

ある事例では、ポリエチレンと同じ骨格を持つプラスチック群に特定の物理化学的処理を施した際の空間的ばらつきは、この側鎖の違いにより生じていることが実験的に示されており、何らかの説明が必要とされていた。これに対する解析として、分子力学・モンテカルロ法により側鎖種毎にポリマーのアンサンブルを作成したうえで、ポリマー分子の空間的広がり分布を算出し、側鎖種と空間的ばらつきとの相関関係を示すことができています。

3.7 界面への有機分子の吸着構造

化学気相成長や分子線エピタキシーなどの固体表面での結晶成長プロセスや、電池、触媒などでの固液界面反応、自己組織化単分子膜 (SAM) による表面改質・微細構造形成など、界面で有機分子やその活性種・イオンに係る現象が数多くある。これらの現象では、界面での有機分子の配座や吸着構造に興味を持たれており、さらに、吸着構造の安定性・反応性、吸着分子間の相互作用、界面や有機分子の電荷分布、SAM 表面と溶媒分子の相互作用などの解析を行っている。

前述のように有機分子の立体配座にはかなり多くの構造候補が存在する場合があります。また複合体構造と同様に吸着構造にも位置・向きは無数の候補がある。分子力学・分子動力学を用いてこのような候補を作成し、可能性の高いものを絞り込んだ後、量子化学計算を行って精緻化を図っている。

4 研究機関による利用事例

研究機関からの委託による解析として、3 事例について詳細に踏み込んで説明する。大規模な計算資

源を必要とする事例もあるが、同様な内容・規模の解析は、既に企業でも実施され始めている。

4.1 アパタイトへのペプチド吸着

ナノ・バイオ境界領域では材料表面と生体分子間の相互作用解明が課題の一つとして挙げられるが、実験を中心とした研究が主流であり、シミュレーションを用いた解析は未だ多くは行われてはいない。これは主として計算対象となる系が巨大である事に起因しているが、弊社ではフラグメント分子軌道法⁸⁾ (以下 FMO 法と呼ぶ) を適用することで、巨大な系に対する電子状態レベルの解析をクラスタレベルの計算機を用いて実施している⁹⁾。FMO 法は、タンパク質の様な巨大分子を効率的に計算する事が可能な量子化学計算の一種であり、創薬分野での利活用¹⁰⁾が検討され始めている手法である。ここでは歯や骨の主成分として知られるハイドロキシアパタイト (HA) に対する FMO 解析事例¹¹⁾を紹介する。

この解析では HA とタンパク質との親和性の検討のため、HA とタンパク質の一部を切り出したペプチドのとの相互作用解析を行った。HA に吸着させた生体分子は ESQES なるアミノ酸 5 残基からなるペプチドである。古典分子動力学法を用いた構造サンプリングによって複数の吸着配位を生成し、FMO 計算を実施することで、ペプチド末端の S₅ (セリン) が吸着に大きく寄与している事が分かった。図 4(a) には S₅ と HA や周辺水分子の間に働く相互作用を可視化した。S₅ が HA を構成するリン酸イオン (PO₄³⁻) と強く相互作用している事が見て取れる。この強い引力相互作用には図 4(b) に示す通り HA と ESQES の吸着による電荷移動が重要な役割を果たしている事が分かっている。この電荷移動による強い相互作

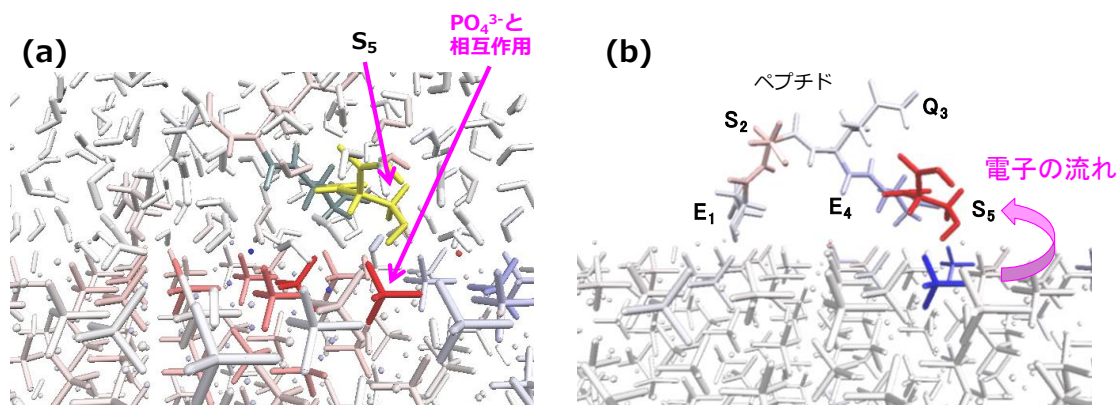


図 4 HA へのペプチド吸着の FMO 計算結果. (a) S₅ との相互作用の強さを濃淡で表示. (b) 電子の流出入の多さを濃淡で表示 (水分子は非表示).

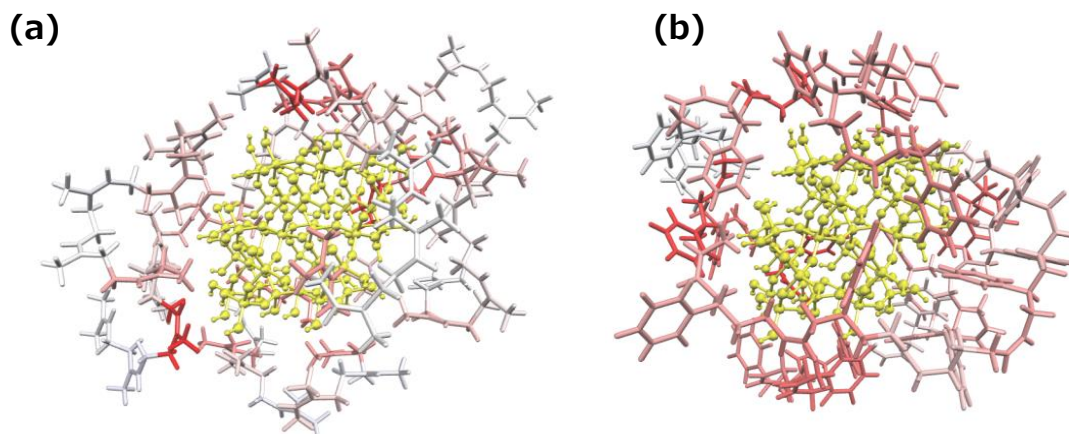


図 5 ゴム高分子 (周辺:スティック表示) とシリカナノ粒子 (中央:ボール&スティック表示) の FMO 計算結果. シリカナノ粒子との相互作用の強さを濃淡で表示. (a) 天然ゴム (ポリイソプレン) (b)合成ゴム (スチレン-ブタジエンゴム)

用は、量子力学に立脚した FMO 計算を行う事で新たに得られた知見である。

4.2 ゴム高分子とシリカ

上述の FMO 計算は、創薬、ナノ・バイオ以外にも一般の材料工学の課題にも適用可能である。ここでは、その様な材料工学系の事例として FMO 法を用いたゴム高分子とシリカ界面における原子・分子スケールの相互作用解析を紹介する。

近年、高性能タイヤ開発においてゴム中にフィラーとしてシリカを添加した製品が多く開発されているが、ゴム高分子とシリカ界面の特性については詳細な解析が多くは行われていない。そこで、天然ゴム (ポリイソプレン) と合成ゴム (スチレン-ブタジエンゴム) の場合に、シリカとの相互作用がどの様に変化するのかについて解析を行ったところ、合成ゴムの方が天然ゴムよりもシリカとの引力的相互作用が強く働く事が分かった。図 5 はシリカとゴム高分子の相互作用解析結果を可視化したものであるが、

(a)の天然ゴムよりも(b)の合成ゴムの方が濃い部分が広く分布している事が見取れる。これは、合成ゴムに含まれるスチレンの π 電子とシリカ表面シラノール基との OH/ π 相互作用が広く引力的に作用している事に由来していると考えられる。

4.3 欠陥グラフェンへの窒素・金属・酸素吸着

燃料電池は家庭用や車載用などで実用化が進められているが、更なる普及に向けて低コスト化が課題となっている。燃料電池のコストで大きな比重を占めているのが白金触媒であり、白金使用量の低減に向けてカーボンアロイ・CNT・グラフェンを燃料電池触媒として用いる研究¹²⁻¹⁵⁾が行われている。これらの研究においては、欠陥導入や窒素ドープ、さらには金属不純物などの影響も議論されている。

そこで弊社では、欠陥導入グラフェンに対する窒素ドープ・金属原子吸着の第一原理計算を行うことで、欠陥構造の安定性や欠陥部位における金属不純物の存在可能性の評価を実施した。さらに、金属不

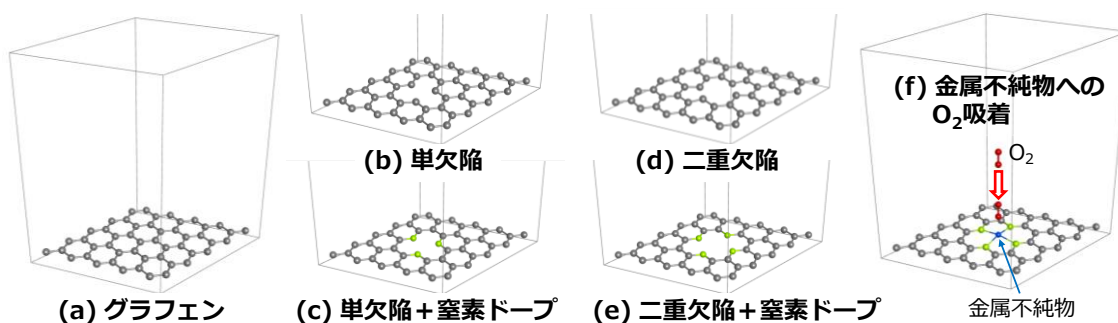


図 6 グラフェンへの欠陥・ドープ・不純物吸着の安定性評価モデル構造

純物に対する酸素分子の吸着計算も行い、酸素還元反応の初期過程が生じ得るのかの比較を行った。

計算に用いたモデル構造を図 6 に示す。第一原理計算からは、欠陥構造の生成エネルギーより窒素ドープした欠陥構造が安定に存在し得ること、Fe, Mn, Pt のいずれも欠陥構造に吸着し不純物として存在し得ることが分かった。さらに、O₂ 吸着エネルギーの評価から、単欠陥の場合には窒素ドープをした方が、二重欠陥の場合には窒素ドープをしない方が酸化還元反応の初期過程が起こりやすいことが分かった。

5 解析利用の今後

近年では、物質材料科学/工学分野で Materials Informatics¹⁶⁾という研究領域が立ち上がってきている。これは、材料や分子の組成・構造に係る大量の計算を予め行ってデータを蓄積しておいて、実験データを含め、データ科学的手法により所望の特性を持つ新しい材料の発見につなげようとするものである。米国ではオバマ大統領による 2011 年の Materials Genome Initiative¹⁷⁾として公表され国家プロジェクトが動き始めている。また、日本でも 2015 年より物質・材料研究機構を中心とした、情報統合型物質・材料開発イニシアティブ¹⁸⁾ (MI2I : “Materials research by Information Integration” Initiative) として取り組みが始まった。

今後、これらのプロジェクトの成果である解析ツールやデータベース等が利用され、現実の材料設計に生かされてくるものと思われる。これらは、材料設計の膨大な自由度の海を航海するための羅針盤や海図となり、発見された新材料候補やその周辺の材料について、より詳細な解析が身近に行われるようになるだろう。

6 おわりに

材料・化学分野での原子・分子レベルのシミュレーションによる解析では、計算対象の原子数・分子数レベルの自由度を扱うことから、お客さまのご要望に盲目的に応えようとするると計算量が莫大になってしまうことも多い。このような状況では、いかにして現実的な計算量でお客さまにとって有益な結果が導き出せるかがサービス成立の鍵であると感じている。

そのためには、弊社として、お客さまの課題、解析対象とする材料・分子と物理化学的状況、解析内容を的確に理解する力が必要である。また、お客さまがお持ちの知見・実験データを可能な限り活用させていただくことも重要になってくる。さらに、理論的背景・計算手法に対する知識と、利用可能な計算プログラムの選択・実際の使用法などの計算技術・ノウハウも求められる。弊社のこれまでの解析業務の経験や物理・化学・生物分野などの科学に基づく知識背景により、これらの要求に応えることができていると自負しているが、慢心することなく、お寄せいただいている多様なご要望に対応できるようにサービス向上に努めていきたい。

引用文献

- 1) 谷村直樹ほか:みずほ情報総研技報, 8(1)(2016) 59
- 2) K. Lejaeghere, et al.: Science, 351(2016) aad3000
- 3) B. J. van Wees, et al.: Phys. Rev. Lett. 60(1988) 848
- 4) K. S. Novoselov, et al.: Nature, 438(2005) 197
- 5) 加藤幸一郎ほか:みずほ情報総研技報, 6(1)(2014) 46
- 6) N. Watanabe and M. Tsukada: Phys. Rev. E 65(2002) 036705
- 7) 渡辺尚貴:みずほ情報総研技報, 1(1)(2007) 59
- 8) K. Kitaura et al.: Chem. Phys. Lett., 312(1999) 319
- 9) みずほ情報総研ウェブページ, 生体高分子シミュレーション,
<https://www.mizuho-ir.co.jp/solution/research/life/macromolecule/index.html>
- 10) FMO 創薬コンソーシアム,
<http://eniac.scitec.kobe-u.ac.jp/fmodd/index.html>
- 11) K. Kato, et al.: Chem. Phys. Lett., 629(2015) 58
- 12) J. Ozaki, et al.: Carbon, 44(2006) 3358
- 13) K. Gong, et al.: Science, 323(2009) 760
- 14) L. T. Qu, et al.: ACS Nano 6(2012) 205
- 15) L. Wang, et al.: Angew. Chem. Int. Ed., 52(2013) 13818
- 16) K. Rajan: Materials Today 8(10)(2005), 38
- 17) The White House, About the Materials Genome Initiative, <https://www.whitehouse.gov/mgi>
- 18) 情報統合型物質・材料開発イニシアティブ,
<http://www.nims.go.jp/MII-I/about/index.html>