

科学研究費助成事業 研究成果報告書

平成 27 年 5 月 29 日現在

機関番号：11301

研究種目：基盤研究(B)

研究期間：2012～2014

課題番号：24360300

研究課題名(和文)超高速化量子分子動力学法による希土類元素含有材料理論設計のための基盤研究

研究課題名(英文)Fundamental Study for Theoretical Design of Rare-Earth Containing Materials by Ultra-Accelerated Quantum Chemical Molecular Dynamics Method

研究代表者

畠山 望(Hatakeyama, Nozomu)

東北大学・未来科学技術共同研究センター・准教授

研究者番号：50312666

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 13,300,000円

研究成果の概要(和文)：わが国の各基盤産業に欠かせない希土類元素をより有効に活用する新たなモノづくり技術を発展させるためには、希土類元素の本質的役割を電子・原子レベルで理論的に解明する必要がある。本研究では、独自に開発してきた超高速化量子分子動力学シミュレータについて、希土類元素の電子状態計算の収束性を向上させることによって、世界初の希土類元素含有材料の理論設計を指向した超高速大規模量子ダイナミクスシミュレーション技術を構築することに成功した。

研究成果の概要(英文)：In order to develop novel manufacturing technologies which promote more effective use of rare-earth elements essential to various core industries of our country, it is necessary to understand the fundamental roles of rare-earth elements theoretically at the electronic and atomic level. In the present study, the world's first ultra-accelerated large-scale quantum dynamics simulation method oriented to a theoretical design of rare-earth containing materials has been successfully constructed by improving the convergence of the electronic state calculation of rare-earth elements about the originally-developed ultra-accelerated quantum chemical molecular dynamics simulator.

研究分野：応用物理学

キーワード：シミュレーション工学 構造・機能材料 原子・分子物理学

1. 研究開始当初の背景

希土類元素は、電子材料、磁性材料、機能性材料、触媒材料、鉄鋼材料などに欠かせない元素である。これら元素の有効活用法や、極力それらに頼らない新たなモノづくりの模索は国家戦略とも言える課題であり、その実現には実験研究のみならず量子化学計算など理論化学に基づく基礎研究を展開し、各材料における希土類の電子・原子レベルでの役割を解明し学理を究めていく必要がある。

希土類元素含有材料に関する量子化学計算として、これまでに蛍光体材料の研究が報告されている。Toyoshima らは、 Eu^{2+} 賦活 $\text{BaMgAl}_{10}\text{O}_{17}$ 青色発光蛍光体について第一原理計算を用い、4f-5d 光学吸収スペクトルの理論計算を行っている (J. Lumin., Vol. 122, 2007, pp. 104-106)。また、Denis らは、 Eu^{2+} 賦活 $(\text{Ba}, \text{Sr})_{13-x}\text{Al}_{22-2x}\text{Si}_{10+2x}\text{O}_{66}$ 蛍光体の発光特性における Eu^{2+} ドープサイト依存性を、第一原理計算で解析している (J. Mater. Chem., Vol. 19, 2009, pp. 9170-9175)。

しかし、第一原理計算は計算コストの点で未だ不利であり、実際の材料において無視することが出来ない原子配列の乱れや結晶粒界などを考慮した計算を行うのは極めて困難である。また、希土類元素は縮退した f 軌道のため電子状態計算の収束性を高めるのが難しく、計算所要時間が長くなる場合が非常に多い。さらに、希土類元素含有材料に関する量子分子動力学法の適用例、すなわち有限温度下でのダイナミクスの解析例については世界的に見ても極めて少ない。

2. 研究の目的

第一原理的手法よりも大幅な高速化を実現した、独自の超高速化量子分子動力学 (UA-QCMD; Ultra-Accelerated Quantum Chemical Molecular Dynamics) シミュレータに、独自開発の希土類元素の電子状態計算収束性を向上する占有電子数拘束アルゴリズムの拡張・一般化と実装を行うことにより、本シミュレータのさらなる大規模化・高精度化ならびに希土類含有材料の化学反応ダイナミクス解明を行う。これにより、世界初の希土類元素含有材料の理論設計を指向した、超高速大規模量子ダイナミクスシミュレーション技術を構築することが目的である。

3. 研究の方法

(1) 占有電子数拘束アルゴリズムを多原子系へと拡張し、他の希土類元素への一般化し適用可能性を検証する。

(2) 占有電子数拘束アルゴリズムを実装した UA-QCMD シミュレータ用コードの並列化・高速化によるさらなる大規模化と、ハミルトニアンパラメータの高精度化を図る。

(3) 希土類含有材料を用いた大規模化学反応ダイナミクス解析として、希土類元素から

なる砥粒の大規模モデルによる化学機械研磨 (CMP; Chemical Mechanical Polishing) プロセスの化学反応ダイナミクスを計算するとともに、貴金属担持助触媒における希土類元素の効果について検討を行う。

4. 研究成果

(1) 占有電子数拘束アルゴリズムの多原子系への拡張と一般化に関して、独自に開発した占有電子数拘束アルゴリズムを、複数個の原子に適用できるようにプログラムを拡張した。波動関数を数学的に変換し、指定された原子の f 原子軌道の占有電子数を制御するそれまでのアルゴリズムでは、ユーザーにより計算入力条件として指定可能な占有電子数が最大 4 原子までであったところ、原子数を制限せず、より多数の原子に適用できるようにプログラムを拡張した。

次に、他の希土類元素にも幅広く適用しやすいよう、アルゴリズムの改良を行った。f 原子軌道における占有電子数のみを拘束できる仕様であったところ、任意の原子軌道の占有電子数がユーザーにより指定された占有電子数に一致するように、プログラムを拡張した。原子の電荷は、各原子軌道に占有された電子数の総和と価電子数から算出する。これにより、ユーザーが計算条件として、任意の個数の原子における占有電子数が自由自在に制御することが可能になった。また、原子ごとに電荷やスピン状態も指定することも可能になり、このような機能はこれまで発表されてきた量子化学計算プログラムには全く見られない新しい技術である。

(2) 占有電子数拘束アルゴリズムを実装したシミュレータの大規模化と高精度化について、それぞれ以下の検討を行った。

大規模化について、上記(1)で開発した占有電子数拘束アルゴリズムを実装した UA-QCMD シミュレータコードによる大規模電子状態計算、大規模ダイナミクス計算を円滑に進めるために必須となる、コードの並列化・高速化を行った。並列化・高速化は、OpenMP の適用および Math Kernel Library の利用について検討を進め、系の大きさにも依存するが、実際に大幅な高速化を達成した。また、大規模系の計算がより容易に行えるよう FORTRAN77 言語で記述されてきた UA-QCMD シミュレータコード電子状態計算部分の、Fortran90 言語への書き換えも進めた。このようなソフトウェア面からの高速化とともに、より高速なハードウェアへの適合という観点からも検討を行い、効果を確認した。

シミュレータの高精度化は、UA-QCMD シミュレータで最も計算負荷の大きな電子状態計算部分について、高速性を維持しながら第一原理計算結果および実験に基づく熱力学データによく一致するように、適切なパラメータ構築が可能かどうか検討を行った。UA-QCMD では、ハミルトニアンにパラメータ

を用い、計算の省力化をすることで高速化を実現している。パラメータは、Slater 型原子軌道関数の空間的広がりを表すゼータ指数と、軌道エネルギー準位である。第一原理計算プログラムを使用した希土類元素含有材料の電子状態計算を進めながら、この第一原理計算により得られた計算物質対象の電子状態、結合エネルギーなどを再現するように、パラメータを決定していった。希土類元素のみならず、特に貴金属元素を含む触媒系に対する適用可能性を検証していく過程で、パラメータを適切に構築することによって、多数の原子であっても精度よく計算できることが明らかとなった。実際に、Ce を含む大規模系のシミュレーションを行い、精度よく高精度に計算できることを示した。また、第一原理計算では収束が困難な希土類元素である Nd および Pr の含有物質についても、実験による熱力学データを参照することにより、高精度なパラメータを決定することに成功した。

(3) 希土類含有材料を用いた大規模化学反応ダイナミクス解析について、電子デバイス材料のガラス表面研磨・平滑化プロセスにおける CMP 剤や、自動車排ガス浄化の助触媒として重要な希土類元素である、Ce を具体的に取り上げて、検討を行った。近年は一時的原料供給不足の懸念が解消されて、磁石材料として重要な重希土類元素である Dy や Nd の副産物として産出されることもあり、むしろ供給過多となっている。より有効な利用法の開発に向けて、それぞれの用途における電子・原子レベルの役割を調査することは重要な課題である。

Ce は、フラットパネルディスプレイ用パネルガラス、コンピュータ用ハードディスクドライブ内ガラスディスクなど重要な電子デバイス材料の表面研磨・平滑化プロセスに欠かせない研磨材として、重要な希土類元素である。Ce ベース研磨材における Ce の電子・原子レベルの役割を、量子論に基づき理論的に解析できるようにすることは重要である。このような技術的背景のもと、上記(1)、(2)の結果を受け、ガラス材料表面の CeO₂ 砥粒を中心とした CMP プロセスの UA-QCMD によるダイナミクス解析を行い、開発手法の適用可能性を明らかにした。

ガソリン自動車用の排ガス浄化三元触媒 (TWC; Three Way Catalyst) において、PGM (Platinum Group Metals) 触媒、Al₂O₃ 担体とともに、助触媒として Ce 酸化物が利用されている。高い酸素吸蔵放出能 (OSC; Oxygen Storage Capacity) を有することから、炭化水素、CO、NO_x の 3 成分の有害ガスを狭い理論空燃比範囲でのみ同時に浄化できる TWC において、酸素濃度を分子レベルで制御するという重要な役割を果たしている。また、PGM の耐シタリング性能を向上させることも重要であり、これについては UA-QCMD を適用し

た解析をすでに行っている。本研究では、PGM として Rh を取り上げ、CeO₂ 表面上に担持したモデルについて UA-QCMD 計算を行った。その結果、OSC について、CeO₂ 表面の方位に対する依存性や、CeO₂ に対する Rh 粒子の担持の向きによる違いを捉えることに成功した。また、ZrO₂ と比較すると酸素移動度が向上していることも UA-QCMD 計算により得られ、非希土類元素との違いが明らかとなった。

(4) 当該分野において、これまで平面波基底を用いた第一原理計算による研究例が報告されてきたが、第一原理計算は依然として計算コストが高く、理想結晶系とは異なり粒界や原子レベルでの原子配列の乱れを無視することが出来ない現実の材料については、適用が極めて困難である。さらに、量子分子動力学法により有限温度下でのダイナミクスを扱った例が極めて少ない。

これに対し、本研究によって開発した UA-QCMD シミュレータは、原子軌道数が数万個になる大規模系の電子状態計算が可能でかつダイナミクス計算も容易に行える方法であり、このようなシミュレータは世界的に見ても他に類を見ない。また、希土類元素は縮退した f 軌道の存在のため電子状態計算の収束性を向上するのが難しいが、新たに開発した独自アルゴリズムと高精度パラメータにより、これを解決した。本研究により、希土類材料理論設計のための独自シミュレーション技術の基盤が確立された。

5. 主な発表論文等

〔雑誌論文〕(計 15 件)

Kamlesh Kumar Sahu, Nozomu Hatakeyama, Akira Miyamoto, "Theoretical Investigation of the Interactions in Binding Pocket of Reverse Transcriptase," Saudi Journal of Biological Sciences, 査読有, Vol. 22, 2015, 印刷中,

DOI: 10.1016/j.sjbs.2014.12.011

Ai Suzuki, Ryuji Miura, Nozomu Hatakeyama, Akira Miyamoto, "Tight-Binding Quantum Chemical Molecular Dynamics of Oxygen Migration of Rh-supporting CeO₂ Surfaces," MRS Proceedings, 査読有, Vol. 1704, 2014, qq07-04, DOI: 10.1557/opl.2014.807

Sophie Loehle, Christine Matta, Clotilde Minfray, Thierry Le Mogne, Jean Michel Martin, Raphaelle Iovine, Yukiko Obara, Ryuji Miura, Akira Miyamoto, "Mixed Lubrication with C18 Fatty Acids: Effect of Unsaturation," Tribology Letters, 査読有, Vol. 53, 2014, pp. 319-328, DOI: 10.1007/s11249-013-0270-3

Hiroaki Onuma, Ryo Nagumo, Ryuji Miura, Ai Suzuki, Hideyuki Tsuboi, Nozomu Hatakeyama, Hiromitsu Takaba, Akira Miyamoto, "Theoretical Assessment of Emission Efficiency of Eu²⁺-doped Phosphors Based on Alkaline-Earth Network," Journal of Ceramic Processing Research, 査読有, Vol. 14, 2014, pp. s48-s51, http://jcpr.kbs-lab.co.kr/file/JCPR_vol.14_2013/JCPR14-S1/s_06.pdf

Ai Suzuki, Mark C. Williams, Kenji Inaba, Ryo Sato, Kotaro Okushi, Ryuji Miura, Nozomu Hatakeyama, Akira Miyamoto, "Development of Three Dimensional Kinetic Monte Carlo (3D-KMC) Grain Growth Simulator Based on Tight Binding Quantum Chemical Molecular Dynamics and Its Application to the Analysis of Thermal Grain Growth of CeO₂ and Rh/CeO₂," Journal of Computer Chemistry, Japan, 査読有, Vol. 12, 2013, pp. 61-70, DOI: 10.2477/jccj.2012-0008

Jean Michel Martin, Tasuku Onodera, Maria Isabel De Barros Bouchet, Nozomu Hatakeyama, Akira Miyamoto, "Anti-wear Chemistry of ZDDP and Calcium Borate Nano-additives. Coupling Experiments, Chemical Hardness Predictions and MD Calculations," Tribology Letters, 査読有, Vol. 50, 2013, pp. 95-104, DOI: 10.1007/s11249-013-0108-z

Tasuku Onodera, Jean Michel Martin, Clotilde Minfray, Fabrice Dassenoy, Akira Miyamoto, "Antiwear Chemistry of ZDDP: Coupling Classical MD and Tight-Binding Quantum Chemical MD Methods (TB-QCMD)," Tribology Letters, 査読有, Vol. 50, 2013, pp. 31-39, DOI: 10.1007/s11249-012-0063-0

Farouq Ahmed, Ryuji Miura, Nozomu Hatakeyama, Hiromitsu Takaba, Akira Miyamoto, Dennis R. Salahub, "Quantum Chemical Molecular Dynamics Study of the Water-Gas Shift Reaction on a Pd/MgO(100) Catalyst Surface, Journal of Physical Chemistry C, 査読有, Vol. 117, 2013, pp. 5051-5066, DOI: 10.1021/jp310946x

Ai Suzuki, Yuka Ohno, Mark C. Williams, Ryuji Miura, Kenji Inaba, Nozomu Hatakeyama, Hiromitsu Takaba, Michio Hori, Akira Miyamoto, "Evaluation for Sintering of Electrocatalysts and Its Effect on Voltage Drops in High-Temperature Proton Exchange Membrane Fuel Cells (HT-PEMFC),"

International Journal of Hydrogen Energy, 査読有, Vol. 37, 2012, pp. 18272-18289, DOI: 10.1016/j.ijhydene.2012.09.016

Shandan Bai, Tasuku Onodera, Ryo Nagumo, Ryuji Miura, Ai Suzuki, Hideyuki Tsuboi, Nozomu Hatakeyama, Hiromitsu Takaba, Momoji Kubo, Akira Miyamoto, "Friction Reduction Mechanism of Hydrogen- and Fluorine-Terminated Diamond-Like Carbon Films Investigated by Molecular Dynamics and Quantum Chemical Calculation," Journal of Physical Chemistry C, 査読有, Vol. 116, 2012, pp. 12559-12565, DOI: 10.1021/jp300937n

Akira Miyamoto, Ryo Nagumo, Ai Suzuki, Ryuji Miura, Hideyuki Tsuboi, Nozomu Hatakeyama, Hiromitsu Takaba, Sumio Kozawa, Athonu Chatterjee, Akira Okada, "Electronic and Atomistic Roles of Cordierite Substrate in Sintering of Washcoated Catalysts for Automotive Exhaust Gas Emissions Control: Multi-scale Computational Chemistry Approach based on Ultra-Accelerated Quantum Chemical Molecular Dynamics Method," SAE Paper, 査読有, No. 2012-01-1292, 2012, pp. 1-10, DOI: 10.4271/2012-01-1292

[学会発表](計46件)

Nozomu Hatakeyama, Ryuji Miura, Ai Suzuki, Akira Miyamoto, "Multiscale, Multiphysics Computational Chemistry Simulations Based on Ultra-Accelerated Quantum Chemical Molecular Dynamics Method for Automobile Catalyst," An International Symposium on Recent Advances in Chemistry (REACH-2015), 2015年3月3日~2015年3月5日, Shillong (India)

Akira Miyamoto, Nozomu Hatakeyama, Ai Suzuki, Ryuji Miura, "Multiscale, Multiphysics Computational Chemistry Methods: Interface Design for Energy and Mass Transport," ELYT Workshop 2015 in Matsushima, 2015年2月18日~2015年2月21日, 松島センチュリーホテル(宮城県松島町)

Akira Miyamoto, Patrick Bonnaud, Ryuji Miura, Ai Suzuki, Naoto Miyamoto, Nozomu Hatakeyama, Sumio Kozawa, Mark C. Williams, "Multiscale, Multiphysics Computational Chemistry Methods Based on Ultra-Accelerated Quantum Chemical Molecular Dynamics

for Luminescence Materials,” International Conference on Luminescence and its Applications (ICLA 2015), 2015年2月9日~2015年2月12日, Bangalore (India)
Akira Miyamoto, Ryuji Miura, Ai Suzuki, Nozomu Hatakeyama, Sumio Kozawa, Mark C. Williams, “Multiscale, Multiphysics Modeling/Simulation based on Ultra-Accelerated Quantum Chemical Molecular Dynamics Method,” 15th International Conference on Theoretical Aspects of Catalysis (ICTAC-15), 2014年6月30日~2014年7月4日, London (UK)
宮本 明, 畠山 望, 鈴木 愛, 三浦 隆治, “産業革新のための実践的コンピュータ化学 - 未来に向けた発展方向 -,” 日本コンピュータ学会 2013 年秋季年会, 2013年10月18日~2013年10月19日, 九州大学(福岡県福岡市)
Akira Miyamoto, Nozomu Hatakeyama, Ai Suzuki, Sumio Kozawa, Mark C. Williams, “Multiscale, Multiphysics Computational Chemistry Simulator for Practical Automotive Exhaust Gas Emission Control Catalyst,” The 6th Asia-Pacific Congress on Catalysis (APCAT-6), 2013年10月13日~2013年10月17日, Taipei (Taiwan)
宮本 明, “コンビナトリアル計算化学 - 日本再生・理論による新しいモノづくり,” 産業技術総合研究所 第14回 Clayteam セミナー, 2013年08月27日, TKP ガーデンシティ仙台(宮城県仙台市)
Akira Miyamoto, Nozomu Hatakeyama, Ai Suzuki, Ryuji Miura, Sumio Kozawa, Mark C. Williams, “Multiscale, Multiphysics Computational Chemistry Method for Industrial Innovations,” Collaborative Conference on 3D & Materials Research (CC3DMR) 2013, 2013年06月24日~2013年06月28日, Jeju (Korea)

以上, 全て招待講演

〔その他〕

ホームページ等

<http://aki.niche.tohoku.ac.jp/>

6. 研究組織

(1) 研究代表者

畠山 望 (HATAKEYAMA, Nozomu)

東北大学・未来科学技術共同研究センター・准教授

研究者番号: 50312666

(2) 研究分担者

宮本 明 (MIYAMOTO, Akira)

東北大学・未来科学技術共同研究センター

一・教授

研究者番号: 50093076

高羽 洋充 (TAKABA, Hiromitsu)

東北大学・大学院工学研究科・准教授

研究者番号: 80302769

(平成24年度まで)

三浦 隆治 (MIURA, Ryuji)

東北大学・未来科学技術共同研究センター

一・助教

研究者番号: 00570897

鈴木 愛 (SUZUKI, Ai)

東北大学・未来科学技術共同研究センター

一・助教

研究者番号: 40463781

(平成25年度より)