産業界への計算化学普及の取り組み

HPCシステムズ株式会社

本田 康 岡本 拓也 石川 誠 井波 かづき https://doi.org/10.69290/j.001167-vol32

1. はじめに:計算化学普及の現状と課題

計算化学とは、分子・材料やそれらにまつわる 化学現象を計算機上で再現・予測し、実際の化学 研究に役立てる技術や学問である。計算化学は、 観測困難な状態や未知の分子の性質など、実験で は知りえない情報を取得し得ることが大きな魅 力である。さらに近年は、コーン-シャム方程式な どの物理的な基礎方程式に基づくアプローチだ けでなく、機械学習などの人工知能によって分子 や現象の性質を明らかにする試みも盛んにおこ なわれており、計算化学は今後ますますその重要 性を増すものと期待される。

しかし、産業界――特に基礎研究以外の研究・ 開発においては、計算化学は十分に受け入れられ ているとは言い難い。その理由は、各組織・各個 人の事情により異なるものの、私がこれまで様々 な顧客と接してきた経験からいささか乱暴にま とめると、主に以下の要因が考えられる。

(1) 計算は難しいと思われている

計算化学の重要性は理解しているが、難しそう で使いこなせる自信が無い、というケース。また、 常に正しい答えが得られると思っていたのに、実 際は計算条件によって結果が大きく変動し得る ことを知って億劫になったというケースもある。

(2) 計算は実験事実と合わないと思われている

計算は嘘くさい、実験に合わせに行っているようで信用できない、と考える研究者が一定数いるという話を時々耳にする。また、実測の絶対値の 再現を過度に期待し、失望したというケースもある。

(3) 計算時間が長過ぎると思われている

時間をかければ正しい答えが計算されるとし ても、実験した方が早い、開発スケジュールの時 間感覚と合致しない、というケースがある。

(4) 実際の現場では有効でないと思われている

純物質では正しい計算でも実際は混合物なので 計算結果を活用しづらい、微視的な系では正しい 計算でも実際は巨視的な性質が大きく影響する ので、計算化学導入の意義が薄い、というケース がある。

(5) 費用対効果が示しづらい

計算の利点は、現象のメカニズムを明らかにで きることや、仮説に対して理論的な根拠を与えら れることだが、それらの利点はどれだけの費用対 効果になるのか、数値で示しづらい。

もちろん、以上の問題は「思われている」だけ でなく、実際にその通りであることが多々ある。 我々を含めて、理論研究者・計算研究者はそれら の意見や批判を真摯に受け止め、今後の研究の糧 とすべきであろう。

一方で、これらの問題は研究テーマや計算の進 め方次第で乗り越えられる可能性があり、実際、 計算化学を研究や製品開発に有効に活用してい る組織も多く存在する。なにより、冒頭にも述べ たように、実験では知り得ない情報を引き出し得 る計算という選択肢を簡単に切り捨ててしまう のは、あまりにもったいないと個人的に思う。

弊社では、このような現状を少しでも改善すべ く、計算化学ソフトウェア、セミナー、学習コン テンツ、受託計算、共同研究など、計算化学普及 に関する様々な取り組みを行っている[1]。本稿で は、その取り組みの中でも、産業界にとって比較 的関心が大きいと期待される公開可能事例を3例 紹介する。

なお、2章の精密定量分析は名城大学の本田真 己先生との共同研究、3章の活性炭吸着能予測は 北九州市立大学の伊藤理彩先生との共同研究で ある。本稿への研究内容の掲載をご快諾いただい た本田先生、伊藤先生に、この紙面を借りて御礼 申し上げる。

量子化学計算を利用した食品中の機能性希少物質の超精密定量分析手法[2]



図1 トランス型カロテノイドとシス型カロテノイ ドの一例:(上) トランスアスタキサンチン、 (下)13-シスアスタキサンチン

2. 量子化学計算を利用した食品中の機能性希少物質の超精密定量分析手法[2]

まずは、微視的分野の計算化学そのものが産業 的インパクトを与え得るという事例を紹介する。 これは、テーマによっては、1章の問題点(1)~(5) を全て克服し得るという事例となっている。

2.1. 研究背景

天然色素であるカロテノイド類は強力な抗酸 化作用を有し、疾病予防効果、肌質改善作用を示 すことから、その需要が急速に高まっている。カ ロテノイドには、分子鎖が直線的に連なったトラ ンス型と、分子鎖の一部が折れ曲がったシス型が 存在し(図1)、このうち、市場で主に流通してい るのはトランス型である。一方、シス型は希少成 分であり、トランス型よりも体内吸収性や抗癌作 用、抗老化作用などが優れている可能性が近年報 告されている。このため、食品などに含まれるシ ス型カロテノイド含有量を精密に定量する技術 の確立が重要なテーマとなっている。

一般に、ある化合物の含有量を測定する場合、 標準物質(その化合物の純物質)を用いて検量線 を作成し、その検量線を利用して定量分析を行う。 ところが、シス型カロテノイドはその希少性ゆえ に(一部の例外を除いて)標準物質が存在せず、 また分離・精製も容易ではない(カロテノイド1



図2 HPLC 強度補正係数の原理

種類につき、精製に数ヶ月~1 年以上かかること もある)ため、定量分析を行うことが極めて困難 である。そこで、量子化学計算によりシス型カロ テノイドの紫外可視光 (UV-VIS)吸収スペクトル データを精密にシミュレートし、定量分析によく 利用される高速液体クロマトグラフィー (HPLC) ピーク強度の補正係数を求めることにより、簡単 かつ精密にシス型カロテノイドの定量分析を行 う手法の確立を試みた。

2.2. 量子化学計算を利用した定量分析の原理

なぜ UV-VIS スペクトルの量子化学計算で定量 分析が可能なのか、その原理を説明する。図2に UV-VIS スペクトルを利用した HPLC 強度の補正 の原理を示す。例えば実測の HPLC において、ト ランス型とシス型カロテノイドに由来するピー クが同じ強度だったとしよう。これはトランス型 とシス型が試料中に同量含まれていることを意 味しない。なぜなら、トランス型とシス型で HPLC ピーク感度が異なるからである。この HPLC ピー ク感度は(UV-VIS 吸光度検出方式の場合)、各化 合物の UV-VIS スペクトル強度に比例する。例え ば同濃度のトランス型とシス型の UV-VIS スペク トル強度が 1.5:1 で、HPLC ピーク強度が 1:1 の 場合、シス型はトランス型の 2/3 の感度でトラン ス型と同じHPLC ピーク強度を稼いでいることを 意味する。すなわち、シス型はトランス型の 1.5 倍 存在することになり、この 1.5 がシス型の HPLC 強度補正係数に相当する。トランス型は標準物質 が豊富で、その定量分析も容易であるため、この 補正係数がわかれば、トランス型とのピーク強度 比に補正係数を掛けることにより、シス型の定量 分析が可能となる。



図 3 実験および量子化学計算によるアスタキサン チンの UV-VIS スペクトル:(上)トランス 型、(下)13-シス型

しかし実際には、シス型カロテノイドは希少で あるため、トランス型とUV-VIS スペクトル強度 を比較できるほどの濃度にまでシス型カロテノ イドを精製することは困難である。一方、量子化 学計算であれば、どんなに不安定な分子であって も短時間でUV-VIS スペクトルを予測することが できる。したがって、量子化学計算でトランス型 とシス型のUV-VIS スペクトルを求め、それらの ピーク強度を比較して補正係数を算出すれば、試 料中のシス型カロテノイドの含有量を簡単かつ 精密に見積もることが可能となる。

2.3. 計算結果

もちろん以上の手法は、計算が実験と十分に一 致していなければ、机上の空論である。図3に、 実験および量子化学計算により得られたトラン スアスタキサンチンと13-シスアスタキサンチン のUV-VISスペクトルを示す。計算されたスペク トルは実験結果と非常に良い一致を示しており、 計算結果の信頼性の高さが伺える。ここで、図3 の実験スペクトルには縦軸の目盛りが無いが、計 算スペクトルには目盛りがあることに注意され たい。すなわち、この実験スペクトルではトラン ス型とシス型のスペクトル形状の違いは明らか であっても、トランス型とシス型のスペクトル強 度の比は不明であることを意味している。一方、 計算スペクトルでは、トランス型とシス型のスペ クトル形状はもちろん、強度の比も一目瞭然であ



図4 HPLC 強度補正係数の実験値と計算値の比較

ることがわかる。

図4は、シス型の HPLC 強度補正係数が実験的 に知られているリコピン、βカロチン、アスタキ サンチンについて、補正係数の実験値と計算値を 比較したものである。従来の定量分析では、文献 によっては 100%近い誤差での報告がなされてい ることも珍しくなかった。一方、今回の計算は平 均誤差約 2%の精度で実験値を再現し、従来法に 比べて格段の信頼性の高さを示している。

また、量子化学計算は定量分析だけでなく、未 知化合物の定性分析(同定)にも有用である。ア スタキサンチンの未知のHPLCピークを明らかに できる可能性が本章の参考文献[2]で述べられて いるので、興味のある方は参照されたい。

2.4. 今後の展望

本手法は、シス型カロテノイドのみならず、標 準物質の取得が困難なあらゆる化合物の分析精 度向上への応用が期待できる。特に、機能性表示 食品パッケージの栄養成分表示に影響を与え、食 品業界での実質的な歩留まりを数割程度向上さ せる可能性がある他、医薬品・化粧品などの分野 で産業界への大きなインパクトが期待される。

今後は、本手法をカロテノイドの標準分析手法 として推し進めるべく定量分析のさらなる精緻 化を行い、さらに、カロテノイド以外の化合物へ の応用可能性について検討を行っていく。

3. 機械学習による河川汚染リスク物質の活性炭 吸着能の予測

次に、近年盛んに研究や応用が行われている、 機械学習による化学現象予測の事例を紹介する。 機械学習は、適切な予測モデルを構築できれば、 巨視的レベルでの欲しい答えが短時間で求まる ため、1 章の問題点(3)~(5)を克服し得る。また、 問題点(1)についても弊社の AI 活用マテリアルズ インフォマティクス用ソフトウェア「M-EVO」[3] を利用することで、情報科学の専門家でなくても 比較的簡単に研究を行うことができる。

3.1. 研究背景

水道水源における有害化学物質の流出は、水の 深刻な供給停止を引き起こし、その迅速な除去手 法の確立が求められる。活性炭は、多孔質かつ高 表面積を有する吸着材として、緊急事故時などの 際、河川に流出した化学物質除去のために広く利 用されている。しかし、幅広い化学物質に対する 活性炭の吸着能に関するデータは、まだ十分とは 言えない。また、吸着能の実験データがない化学 物質について逐一実験を行うことは時間とコス トがかかるため、今後、自然災害等による流出事 故が起きた際に即座に適切な対応ができない可 能性がある。さらに、従来の吸着能経験則に基づ かない(吸着すると思われているが実は吸着しな い)物質があるならば、想定外の事態への備えと して、その物質を予め知っておく必要があろう。

このような背景から、計算化学による活性炭吸 着能の予測は有効なアプローチの1つと考えられ る。ただ、活性炭の構造は不規則であり、分子動 力学シミュレーションなどに代表される従来の 物理化学的モデルでは精度の高い定量予測が難 しく、またその取り扱いも計算化学の非専門者に とってはいささか敷居が高い。そこで、化学物質 の分子構造から活性炭への吸着係数(log K)を直 接予測するための機械学習モデルを、M-EVO を 用いて簡便に構築し、その評価を行った。

3.2. 吸着能予測モデルの構築

log K の実測データ[4]の対象である 101 化合物



図5 文献[4]の化学物質に対する活性炭吸着係数 log K の実測値と機械学習による予測値

のうち、分子構造が明確である 95 化合物を使用 し、それらを学習データセット(85 化合物)とテ ストデータセット(10 化合物)に分割して、段階 的に学習精度の評価を実施した。学習データとテ ストデータの選別においては、学習データとして 抽出した化学物質の性状が均一になるよう、ラン ダムな選別を5回繰り返した。その結果、テスト データセットの10 化合物の log K が文献値[4]を 良好に(5回の R²平均値:0.895)予測できている ことを確認した(その一例を図5に示す)。

log K 予測モデルは、分子構造からの特徴量抽 出と相性の良い、グラフ畳み込みネットワーク (GCN)による深層学習を用いて構築した。本来、 GCN を用いて精度良く予測するには大量の学習 データが必要とされるが、図 5 に示したように、 今回の 100 個程度の学習データでも比較的良好な 予測精度を得ることができた。これは、分子の吸 着能がもともと、官能基の種類や芳香環の大きさ など、分子構造に由来する特徴量と強い相関があ るためと推測される。

3.3. 計算結果

上記により構築した5個の予測モデルを使って、
米国 Environmental Protection Agency の実測データ
[5,6]のうち文献[4]と実験条件が類似する12化合物について log K の予測を行い、実測値との相関や誤差分布などを解析した。



図 6 文献[5,6]の化学物質に対する log K の実測値 と予測値(予測モデル 5 個の平均値)の相関

図6および図7は12化合物のlogKの実測値と 予測値の相関図および比較図である。5個の予測 モデルのR²平均値は0.869、二乗平均平方根偏差 (RMSD)は0.546であり、全体的に予測値は実測 値と整合していることが示された。中でもベンゼ ン環1枚の芳香族化合物については、ベンゼン、 *p*-キシレン、スチレン、エチルベンゼンなどで、 良好に実測値を再現している。また、極性分子の アクリロニトリルやホルムアルデヒドも、実測値 と同様に負のlogKを予測できている。

一方、2枚のベンゼン環を持つ化合物、4,4'-メチ レン-ビス-(2-クロロアニリン)、4-アミノビフェニ ル、ナフタレンなどでは、log K を 0.7~1.2 ほど 実測値より過大評価する傾向が見られた。この原因としては、学習に用いた実測データの信頼性に疑問がある(吸着能の再実験が必要である)ものが含まれている可能性があること、GCNモデルが局所的な分子構造と吸着能の相関を学習できている一方で、立体的な効果や長距離の相互作用の影響を一部考慮できていない可能性があることなどが考えられる。

M-EVO はこのような物性予測が手軽に行える ソフトウェアであり、人工知能や機械学習は苦手 だが、自身の研究(特に分子物性や材料開発分野) に役立ててみたいという方は、ぜひ検討されたい。

3.4. 今後の展望

本研究は環境省の推進プロジェクト(1MF-2303) の一環であり、行政ニーズのみならず、環境保全 が求められる産業界にも重要なテーマである。

今後は、文献のデータのうち再実験が必要な化 合物や吸着能の情報の無い化合物について新た に実験を行い、現モデルでの予測値と実測値の整 合性やモデルの再構築について検討を行う。また、 説明変数の改良やデータの拡充を進め、より高精 度の予測モデルを目指すと共に、研究者が与えた 化合物の吸着能を予測するだけでなく、逆問題的 に、従来の経験則に従わない吸着能を持つ化合物 の探索と提案も行っていきたい。



図7 文献[5,6]の化学物質に対する log K の実測値と予測値の比較

4. 化学反応計算との連成による流体シミュレー ションの精度改善

最後に、微視的な計算化学の結果を(機械学習 などの方法を用いずに)巨視的レベルの物性計算 に反映させる、いわゆるマルチスケールシミュレ ーションに関する野心的な取り組みを紹介する。 一般に、流体解析のような巨視的シミュレーショ ンは実際の製品開発レイヤーに近い現象を取り 扱うため、もしその解析精度を計算化学で改善す ることができれば、現場レベルでの有効性があり、 費用対効果も比較的見えやすい。すなわち、1章 の問題点(4)~(5)の克服が期待できることになる。

4.1. 研究背景

流体解析において、容器の中で化学反応が発生 し、その影響で流体物質の組成や基礎的物性が変 化することがある。例えば、化学プラント、電池、 内燃機関の内部や、化学蒸着、プラズマ、光化学 反応を伴う大気循環を取り扱う場合などである。 このような系では反応と流れの両方が主役であ り、本来は化学反応計算と流体計算を連成させて 解析を行う必要がある。しかし、この連成解析は 一般に難易度が非常に高く、その重要性は認識さ れながらも単なる流体解析が行われていること が多いのが実情である。その主な理由は、流体計 算に入力情報として読み込ませる、いわゆる「反 応メカニズムデータ」と呼ばれるデータの作成が 非常に困難だからである。また、化学反応計算と 流体計算はほとんど畑違いの分野であり、両方の 計算を扱える研究者が少ないことも要因の1つと 言えるかもしれない。

このような背景の中、弊社では最近、化学反応 計算の結果が流体計算の結果にどのくらい影響 を与えるのかを研究している。本稿ではその一例 として、流体解析ソフトウェア Fluent の反応-流体 連成のチュートリアル題材として知られている Kleijn の半導体 CVD 成膜(図8)の研究[7]をベー スに、当該文献での反応メカニズムデータを我々 の化学反応計算(量子化学計算)に基づくデータ に変更した時の流体計算結果を報告する。



図8半導体 CVD 成膜の模式図

4.2. 反応-流体連成解析の基礎知識

実際の計算結果を示す前に、反応-流体連成解析 において必要となる基礎的事項について触れて おこう。以下、流体解析ソフトとして Fluent を使 用することを前提に話を進める。

Fluent で反応-流体連成解析を行うには、以下の4つの入力データが必要である。

- 気相反応メカニズムデータ
- 表面反応メカニズムデータ
- 熱力学関数データ
- 輸送データ

ただし、容器表面での反応を考えない場合、表面 反応メカニズムは不要である。また、輸送データ は Fluent にデータベースがあり、そのデータベー スに記載された分子のみで反応が進行するなら、 ユーザが新たに作成する必要は無い。

気相反応メカニズムと表面反応メカニズムは、 図 9 に示す「CHEMKIN フォーマット」と呼ばれ るデータとして用意する必要がある。これらのデ ータで重要なのは、素反応(全体反応を構成する 最小単位の反応)の化学式と、その左側に記され た 3 つの反応パラメータの値である。これらの値 は以下の修正アレニウス式(1)の A, β , E_a に対応し ており、それぞれ、前指数因子(もしくは頻度因 子)、温度指数因子、活性化エネルギーと呼ばれる。 また、R は気体定数、T は絶対温度である。

$$k = AT^{\beta} \exp\left(-\frac{E_a}{RT}\right) \tag{1}$$

式(1)の k は反応速度定数と呼ばれ、その素反応の

REACTIONS KJOULES/MOLE				REACTIONS KJOULES/MOLE MWOFF			
02 + H <=> 0H + 0	9.756E+13	0.000	62.100	02 + (Pt) => 02(Pt)	5.000E-02	0.000	0.000
0 + H2 <=> OH + H	5.060E+04	2.670	26.300	STICK			
OH + H2 <=> H2O + H	1.000E+08	1.600	13.800	$02(Pt) \Rightarrow (Pt) + 02$	5.243E+11	-0.069	19.573
OH + OH <=> O + H2O	1.500E+09	1.140	0.420	02(Pt) + (Pt) => 0(Pt) + 0(Pt)	8.325E+13	-0.000	39.933
H + H +M <=> H2 +M	1.800E+18	-1.000	0.000	O(Pt) + O(Pt) => O2(Pt) + (Pt)	4.444E+21	0.000	264.067
0 + 0 +M <=> 02 +M	2.900E+17	-1.000	0.000	COV / 0(Pt)	0.000E+00	0.000	-88.200 /
OH + H +M <=> H2O +M	5.530E+22	-2.000	0.000	$CO + (Pt) \Rightarrow CO(Pt)$	8.400E-01	0.000	0.000
02 + H +M <=> HO2 +M	2.100E+18	-0.800	0.000	STICK			
HO2 + H <=> OH + OH	1.500E+14	0.000	3.800	$CO(Pt) \Rightarrow (Pt) + CO$	7.635E+12	-0.139	143.145
H02 + H <=> 02 + H2	3.000E+13	0.000	4.000	COV / CO(Pt)	0.000E+00	0.000	-29.300 /
H02 + H <=> 0 + H20	3.000E+13	0.000	7.200	CO2 + (Pt) => CO2(Pt)	3.193E-03	-0.035	2.68
0 + H02 <=> 0H + 02	2.000E+13	0.000	0.00	STICK			
OH + HO2 <=> O2 + H2O	6.000E+13	0.000	0.000	CO2(Pt) => (Pt) + CO2	1.894E+10	0.139	21.855
H02 + H02 <=> 02 + H202	4.220E+14	0.000	50.140	CO(Pt) + O2(Pt) => CO2(Pt) + O(Pt)	4.124E+13	0.069	9.494
H02 + H02 <=> 02 + H202	1.320E+11	0.000	-6.820	COV / 0(Pt)	0.000E+00	0.000	44.100 /
OH + OH (+M) <=> H2O2 (+M)	7.230E+19	-0.370	0.000	CO2(Pt) + O(Pt) => CO(Pt) + O2(Pt)	2.910E+23	-0.069	272.506
LOW /	5.530E+13	-0.760	0.000 /	COV / CO(Pt)	0.000E+00	0.000	29.300 /
TROE / 0.5 0. 0. 0. /				CO(Pt) + O(Pt) => CO2(Pt) + (Pt)	4.764E+13	0.069	101.361
H2O2 + H <=> HO2 + H2	1.700E+12	0.000	15.700	COV / CO(Pt)	0.000E+00	0.000	-29.300 /
H2O2 + H <=> OH + H2O	1.000E+13	0.000	15.000	CO2(Pt) + (Pt) => CO(Pt) + O(Pt)	6.297E+20	-0.069	140.239
				COV / 0(Pt)	0.000E+00	0.000	44.100 /
END				END			

図 9 CHEMKIN フォーマットデータの例:(左)気相反応メカニズム、(右)表面反応メカニズム(ただし、 これらは文献[7]のデータではない)

反応しやすさを決定する重要な値である。反応メ カニズムデータから読み込まれた反応パラメー タ(*A*, β, E_a)は式(1)により k に変換され、これが 流体計算の初期パラメータとして取り込まれる。 反応メカニズムデータ作成の困難は、素反応の解 明と、その反応パラメータの決定である。もし対 象反応メカニズムの既存データベースが存在す るのであれば、それを取得すれば容易に連成が可 能だが、そうでない場合はユーザ自身がデータを 構築していかねばならない。

熱力学関数データは、反応に登場する各分子の 定圧モル比熱 *C_p、エンタルピーH、エントロピー S*(式(2)~(4))を計算するためのパラメータ *a*1~*a*7 (より正確に言えば、低温域と高温域での計 14 個 の *a*1~*a*7)を記したものである。熱力学関数データ は反応メカニズムデータと連動しているため、反 応メカニズムのデータベースが存在しない場合、 これもユーザがデータ構築する必要がある。

$$\frac{C_p}{R} = a_1 + a_2 T + a_3 T^2 + a_4 T^3 + a_5 T^4 \tag{2}$$

$$\frac{H}{RT} = a_1 + \frac{a_2}{2}T + \frac{a_3}{3}T^2 + \frac{a_4}{4}T^3 + \frac{a_5}{5}T^4 + \frac{a_6}{T}$$
(3)

$$\frac{S}{R} = a_1 \ln T + a_2 T + \frac{a_3}{2} T^2 + \frac{a_4}{3} T^3 + \frac{a_5}{4} T^4 + a_7 \quad (4)$$

また輸送データは、粘性係数・拡散係数・熱伝 導率を Fluent 内部で算出するために必要なパラメ ータ群であるが、これは流体計算の結果にさほど 影響を与えないため、ここでは説明を省略する。

4.3. 化学反応計算結果の流体解析への影響

文献[7]では、CVD 成膜過程の素反応として、全部で26個の気相反応と13個の表面反応が提案されている。我々はこのうち、26個の気相反応に着目し、量子化学計算を用いてこれらの反応パラメータを全て決定し直した。また、登場する各分子の熱力学関数データも量子化学計算により改めて決定した。このようにして得た反応メカニズムデータと熱力学関数データを既存の文献データの代わりに Fluent に読み込ませ、CVD 成膜過程の流体解析を行った。

表1は、気相素反応の反応パラメータに対する 文献値および我々の計算値の抜粋である。最も重 要な値である活性化エネルギーE_aを両者で比較 すると、R1 や R2 などでは文献値と計算値で良い 一致を示しているが、R3、R5、R6 のように大き く値が異なる素反応も多い。また R8 は Si の堆積 に関わる重要な素反応だが、文献値が 189 kJ/mol、 計算値が約 198.6 kJ/mol と、無視できない程度の エネルギー差が認められる。

図 10 に、文献のデータ(ref) および今回の化学 反応計算のデータ(calc)に基づいた流体解析結果を 示す。左の図は、ディスク動径方向の Si 堆積速度分 布である。calc により計算された堆積速度は全体的 に ref による堆積速度より低下しており、従来の結 果より Si が成膜しにくくなるという結果が得られ た。この原因を解析するために、ディスク動径方向 の各化学種のモル分率を調べたのが右の図である。

ヘロの利答は

表 I 谷系反応の反応パノメータの文献値(rei)と今回の計算値(caic)の比較(抜件)											
No	表反応式		ref		calc						
110.	未及心式	A	β	Ea	A	β -1.820 -2.987 -0.636 -0.485 -1.070 -0.680 1.000 -1.280 1.000	Ea				
R1	SiH4 = SiH2 + H2	1.09E+25	-3.37	256	2.37E+20	-1.820	256.598				
R2	SiH4 = SiH3 + H	3.69E+15	0	390	1.34E+30	-2.987	396.858				
R3	Si2H6 = SiH4 + SiH2	3.24E+29	-4.24	243	8.52E+15	-0.636	189.879				
R4	SiH4 + H = SiH3 + H2	1.46E+07	0	10	2.15E+11	-0.485	7.652				
R5	SiH4 + SiH3 = Si2H5 + H2	1.77E+06	0	18	8.32E+11	-1.070	91.445				
R6	SiH4 + SiH = Si2H3 + H2	1.45E+06	0	8	1.35E+10	-0.680	126.818				
R7	SiH4 + SiH = Si2H5	1.43E+07	0	8	2.08E+10	1.000	0.000				
R8	SiH2 = Si + H2	1.06E+14	-0.88	189	2.33E+17	-1.280	198.564				
R9	SiH2 + H = SiH + H2	1.39E+07	0	8	2.08E+10	1.000	0.000				
R10	SiH2 + H = SiH3	3.81E+07	0	8	2.08E+10	1.000	0.000				



図 10 文献データ (ref) および今回の化学反応計算データ (calc) に基づいた流体解析結果:(左) ディス ク動径方向の Si 堆積速度分布、(右) ディスク動径方向の各化学種のモル分率

これらの図で、ref と calc の違いが最も端的に 現れているのは H₂ と Si₂H₆のモル分率である。こ の系の原料ガスは SiH₄ なので、これが Si 原子と してディスクに堆積すると、H₂が発生する(素反 応 R1 および R8)。ところが、calc の H₂ モル分率 は明らかに ref のそれより低く、Si 堆積に寄与す る H₂ 発生反応が起こりにくくなっていることが わかる。実際、表 1 において R1 の E_a は ref と calc でほとんど同じだが、R8 では約 10 kJ/mol の差が あり、この差が全体反応の H₂ 発生量に影響して いる可能性が考えられる。

また、Si₂H₆は主に R3 の逆反応で発生するが、 この反応は Si 堆積反応(R8)の原料となる SiH₂ を消費し、結果として Si 堆積を阻害してしまうこ とが予想される。表1でのR3のEaを見てみると、 calcの値はrefより50kJ/mol以上も低下しており、 我々の計算に依ればこの反応は従来言われてい るよりずっと起こりやすいことを意味している (表1のEaはあくまで正反応での値だが、この値 が下がれば、逆反応の活性化エネルギーも必然的 に下がる)。これらの結果より、表1の化学反応計 算と図 10 の流体解析は大きな矛盾なく連成でき ていることが示唆される。

今回は気相反応についての結果を報告したが、 表面反応についても原理的には今回と同様の化 学反応計算が可能と考えており、現在研究を重ね ているところである。

4.4. 今後の展望

4.2 節でも触れたが、反応メカニズムデータの 構築は大きな課題である。特に、詳細な素反応が 不明である場合のメカニズム構築は困難を極め る。本稿では文献[7]の素反応が正しいものとして 検討した結果を報告したが、本来であれば、それ らの素反応が妥当であるかも疑ってかからねば ならない。

与えられた反応系を構成する素反応の解明は 難しいテーマであるが、道筋が無いわけではない。 例えば、弊社の「Reaction plus」[8]や、北大の前田 先生らが開発された「GRRM」[9]は、適切な反応 経路を計算し、複雑な化学反応ネットワークを探 索するためのソフトウェアで、これらを上手く利 用することで、素反応解明の敷居を下げられる可 能性がある。今後の長期的な研究課題としたい。

5. まとめ

純粋な量子化学計算、機械学習による物性予測、 流体解析との連成という、毛色の違う3つの計算 化学事例を紹介してきたが、いかがだっただろう か。本稿の冒頭で、計算化学が普及しない理由を 5 つ挙げたが、よくよく考えてみると、本質は問 題点(4)の「実際の現場では有効でない」ことでは ないかという気がしている。現場で抱える課題に 対して計算化学が有効であると認められれば、問 題点(5)の「費用対効果」はある程度数値化できる し、他の問題点もそれを上回る有効性があればそ れほど問題にならないはずである。本稿の3つの 事例も、共通して、問題点(4)に対して計算化学の 有効性を上手く引き出していることが特徴であ ると言える。

もちろん、全ての研究課題に計算化学が活用で きるというわけではない。しかし、特に材料開発 の分野においては、巨視的な現象の中にも微視的 な性質が影響を及ぼしていることが決して少な くなく、工夫次第で計算化学は産業的なインパク トを与え得る。本稿が実験化学者あるいは理論・ 計算化学者にとっても、何らかの興味やヒントと なれば幸甚である。

参考文献

- [1] https://www.hpc.co.jp/chem/
- [2] Y. Honda, A. Ghosh, Y. Nishida, M. Honda, Biochem. Biophys. Res. Commun. 735 (2024) 150858.
- [3] https://www.hpc.co.jp/chem/m-evo/
- [4] 安部郁夫、水質汚濁研究(日本水環境学 会)9(1986)153.
- [5] Carbon Adsorption Isotherms for Toxic Organics, U.S. Environmental Protection Agency (1980).
- [6] Health and Environmental Effects Profile for Formaldehyde, U.S. Environmental Protection Agency (1988).
- [7] C. R. Kleijn, Thin Solid Films, **365** (2000) 294.
- [8] https://www.hpc.co.jp/chem/software/react2/
- [9] https://afir.sci.hokudai.ac.jp/ https://www.hpc.co.jp/chem/software/grrm23/
- ※ 技術情報誌アドバンスシミュレーションは、 それぞれの文献タイトルの下に記載した DOI から、PDF ファイル (カラー版) がダウンロー ドできます。また、本雑誌に記載された文献は、 発行後に、JDREAMIII(日本最大級の科学技術 文献情報データベース)に登録されます。