

環境対応ナノテク技術による 化学物質のリスク管理

環境管理研究部門 指宿 堯嗣

近年、進歩が著しいナノテクノロジーは、環境技術分野においても多くの革新的技術シーズを生み出すことが期待されており、特に、「環境保全・エネルギー利用高度化材料」は総合科学技術会議において重点課題とされています。場当たりの環境対策が製造業におけるコスト上昇要因となり、ひいては我が国産業競争力の低下につながってしまわないように、ナノテク・シーズと市場ニーズのマッチングによって環境分野における高効率で革新的な技術を生み出し、市場規模の大きい「環境ビジネス」へと展開することも期待されています。

化学物質リスク総合管理は、化学物質リスク評価およびPRTRデータ、土壌汚染などの環境実態を十分に考慮しながら進めることが不可欠です。化学物質のリスク総合管理で重要なことは、管理に必要なコスト（監視・測定、処理に必要な装置、設備の価格、運転・保守に必要なエネルギー量や試薬類など）をできる限り小さくすることです。以下、監視・計測技術、使用工程・排出過程

での処理技術および革新的クリーン製造技術について、研究の動向と最新の成果を紹介します。

環境計測技術： オンサイト・リアルタイム型 環境計測機器の開発

化学物質に環境がどのように汚染されているかを知るために、環境計測はとても重要です。例えば、地下水や土壌の場合には、どこが何で汚染されているかを把握することにかかなりの手間と多くの測定機器が必要であり、過大なコストが発生します。簡易で選択性が高く、コンパクトな計測機器の開発が求められています。図1に示すように、水晶振動子にダイオキシン、トリクロロエチレンなどの化学物質を認識するタンパクや脂質などを修飾し、化学物質の捕捉による重量増加を振動数の変化から検出する簡易で高感度なセンサーが開発され、実用化が始まっています（写真1）。

さらに、マイクロチップシステム内の任意位置に電極を配列・集積化する技術、配列された個々の電極表面にナノ

レベルの構造体を形成し、その表面を生体機能性物質（レセプター、酵素、人工抗体など）で高密度に修飾、あるいは無機触媒で被覆する技術、個々の電極表面で反応・分離・検出等の機能を電気化学的に制御する技術を開発し、マイクロチップ内に生体の分子認識システムを再現することを目指しています。これにより、目的とする環境汚染物質を従来法よりも飛躍的に高感度・高選択的に分析できるシステムを開発することができます。

有害化学物質の使用・排出過程での処理と環境浄化技術の開発

従来の大気環境汚染物質（NO_x、SO_x、COなど）が化石燃料の燃焼に伴い発生、排出されるのに対し、トルエン、キシレン、ジクロロメタン等は中小規模の様々な事業所で溶剤、有機溶媒、洗浄剤として使用されており、家屋等におけるホルムアルデヒド（接着剤溶媒、樹脂）、p-ジクロロベンゼン（殺虫剤）も含めて、大部分が常温で環境に排出されています。

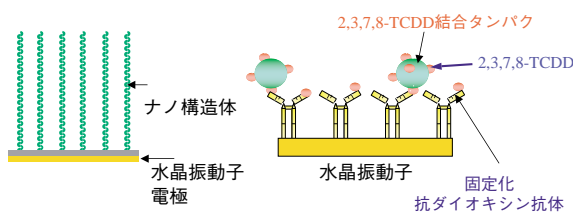


図1 高感度環境測定センサーの開発

水晶振動子、電極表面にナノレベル構造体を形成し、その表面をレセプター、人工抗体などの生体機能性物質などで高密度に修飾

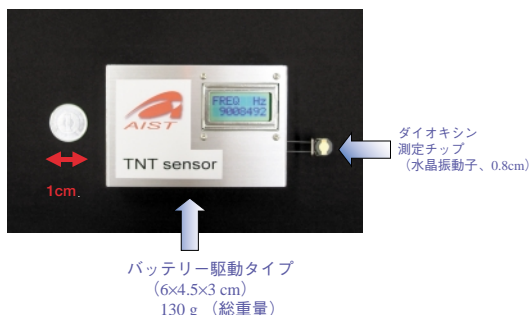


写真1 水晶振動子式ダイオキシン簡易測定装置



写真2 舗道に敷かれた光触媒材料

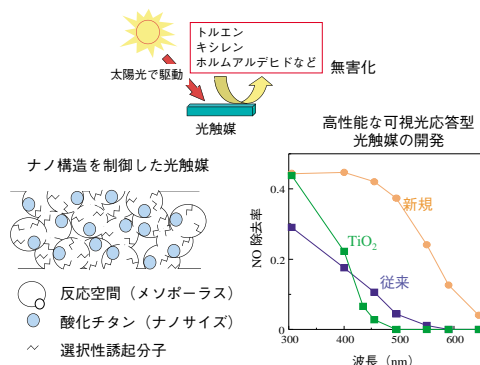


図2 高機能光触媒による有害化学物質の無害化

このため、なるべく常温に近い温度でこれらを処理でき、コンパクトでエネルギー使用量（コスト）の小さい装置、システムの開発が必要になっています。

図2に示すように、光触媒は太陽光により励起され、常温で有害化学物質有機化合物を分解することができます。産総研内の3研究ユニットが協力し、可視光を利用できる新たな光触媒の開発や有害化学物質を選択的に吸着し、効率よく分解できる構造をもつ光触媒材料を開発しています。これらの材料を室内、屋外のいろいろな場所に使用し、環境を浄化する試みが始まっています（写真2）。洗浄剤、溶媒等の処理では、繊維状活性炭を直接電気で加熱できる技術を開発し、従来の水蒸気加熱によるプロセスに比べてコンパクトでコストの低い処理システムの開発が進んでいます。

更に、選択的細孔内拡散機能をもつメソ孔 (>1nm) 材料と選択的吸着機能を有するマイクロ孔 (<1nm) を併せ持つナノ空間材料（シリカなどの無機系、シクロデキストリンなどの有機系、ハ

イブリッド系など）を合成する研究、また、複数の金属微粒子をナノレベルで複合し、高い活性をもつ触媒を開発しています（図3）。これらの材料を複合化し、有害化学物質を吸着・濃縮して、低温で分解できる触媒機能をもつ機能集積システムの構築とシステム化を目指しています。

革新的クリーン製造技術の開発

微細加工技術、ナノ構造制御技術に加えて、ナノスケールで化学反応の場を制御する技術を応用して、トルエンなどの有機溶媒や有機性塩素化合物などの使用量、排出量を削減するとともに、副生成物（無駄なもの、リスクのあるもの）をできる限り少なくしたプロセスの基盤を構築する研究をしています。例えば、図4に示すように、従来のプロピレンオキシドの合成には塩素が用いられており、塩化水素（HCl）と塩化カルシウム（CaCl₂）が副生成物になるのに対して、ナノ構造を制御した新たな触媒を合成、使用することで、酸素によってプロピレンオキシドを直接合

成できるプロセスが可能なことを見出しています。水素を選択的に透過し、活性化する機能を有するナノメンブレンを合成し、これらを組み合わせる構築したシステムでは、図5に示すように、ベンゼンからフェノールを一段の反応で合成できることが発見されています。従来のフェノール合成が多量の有機溶媒を使用し、副生成物が出るエネルギー消費型で環境への負荷が高いプロセスなので、新しいプロセスはナノテクノロジーで造られた触媒を活用することで環境にやさしい化学プロセスといえます。このように、ファインケミカル、スペシャリティ（医薬中間体等）、電子材料等を高効率で合成する選択酸化反応プロセスの実証化を目標にしています。特に、マイクロサイズで顕著な効果が現れているマイクロ化学プロセスを、ナノメンブレン、ナノ構造制御触媒などのナノテク技術と複合化することにより、革新的なインプラント型リスク削減プロセスとすることを目指しています。

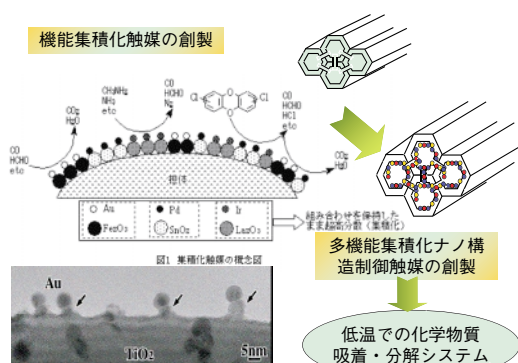


図3 ナノポア・ナノ構造を制御した触媒による有害化学物質の処理（環境調和技術研究部門）

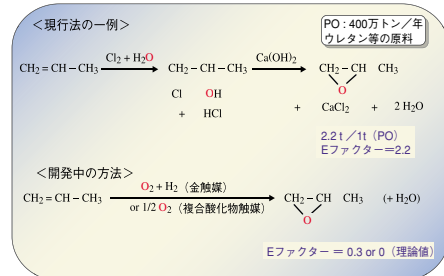
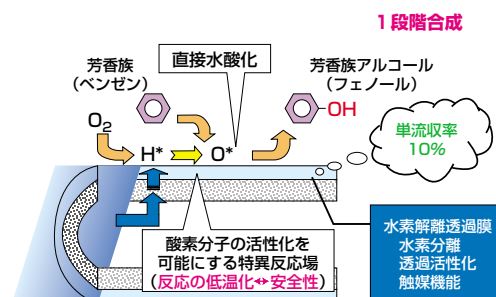


図4 プロピレンオキシド（PO）の一段合成プロセスの開発（環境調和技術研究部門）

図5 ナノメンブレンを用いるフェノールの一段合成プロセスの開発（メンブレン化学研究ラボ）



ナノテクノロジーの フロンティアを作る計算科学

計算科学研究部門 池庄司 民夫

ナノテクノロジーは、ナノメータサイズすなわち原子や分子あるいはその集合体であるクラスターから、分子素子や触媒などについてバルクにはない新しい機能をもつ物を作ろうとする技術と言えます。バルクにはない新しい機能というのは、実験の積み重ねで予測できる場合もありますが、計算科学からその発現機構とナノ構造が予測できれば、それを実現するのに非常に有効なサポートとなるでしょう。ナノテクにおいては、計算科学にそのような役割が期待されています。

ナノテクで実現しようとする機能には、デバイス、触媒、センサーなど種々ありますが、計算科学の立場からみますと、これら異なる機能を電子状態計算、分子動力学計算など比較的わずかな種類の計算方法で対応できます。このような計算科学の特徴から、計算科学には種々の異なるナノテク研究を融合化する役割も期待されています。

計算科学研究部門では、ナノテクを最重点課題として、それに必要な計算手法の開発と計算コードの高速化・高精度化を行っています。これらを使いやすい形に整備して公開する作業も行っています。当研究部門でどのような計算手法・プログラムを開発し、それらがどのようにナノテクの計算に利用されているかを紹介します。また、今後、どのような方向の研究が必要で、何が開発途上にあるかも紹介します。

電子状態計算 - 第一原理分子動力学 -

量子力学に基づいて電子状態計算を行い、原子の安定配置やダイナミクスを計算するのが第一原理分子動力学計算です。当研究部門では、このような計算のためのソフトウェアとして、STATEと名付けたコードを開発しています。このコードは、並列化による高速化、表面計算の高精度化、振動スペクトルの強度計算、磁性計算など他のコードにはない特徴を有しています。STATEを用いて、ギ酸の酸化チタン上での分解反応(図1)やその他のいくつかの基礎的な触媒系で、反応熱や吸着種の振動数・強度などについて、実験と良く一致する結果が得られています。STATEは、すでに共同研究を通して多くのグループで使われていますが、本年7月には、産総研の先端情報計算センターを中心に別途開発した統合ソフトウェアTACPACKに組み込んで、産総研内で公開されました。

STATEは、大規模・高精度の計算が可能ですが、計算時間は原子数の2乗から3乗に比例して増えますので、系が大きくなると急激に計算が困難になってきます。そこで、当研究部門ではリカージョン法に基づくユニークなオーダー(N)法(計算負荷が原子数の1乗に比例する方法)を世界に先駆けて開発中です。このプログラムはまだ並列化されていませんが、PC 1台で数百原子の計

算が可能です。すでにカーボンナノチューブやマンガンの多核錯体の計算などに応用されています。他のオーダー(N)法と比較して特徴的なことは、金属の計算にも使えることです。これまでに、第4列までの原子について計算できるようにしましたが、さらにプログラムを並列化して一般公開する予定です。

その他にも電子状態計算の方法としては、並列性の非常に良い有限要素基底を使った密度汎関数法や、タンパク質などの大きな分子に有効なフラグメント分子軌道計算法などを開発中です。いずれも、産総研のスパコンHitachi SR8000を用いて、高い効率の並列計算が可能なることを512cpuで実証済みです。フラグメント分子軌道計算法については、大規模PCクラスタを用いて、数千個の原子からなるタンパク質の構造計算を、2、3年以内に実現することを目標にしています。

電子状態計算の高精度化 - 電子相関の取込み -

密度汎関数法は非常に有力な方法で、広く用いられていますが、局所密度近似を用いるために、一部の電子相関を取り込めない問題があります。そのために、実用上重要な発光特性や光吸収、バンドギャップ、磁性等の計算結果に質的・量的な問題のことが多くあります。これらの電子相関問題を取り扱う理論的な方法を当研究部門で開発中

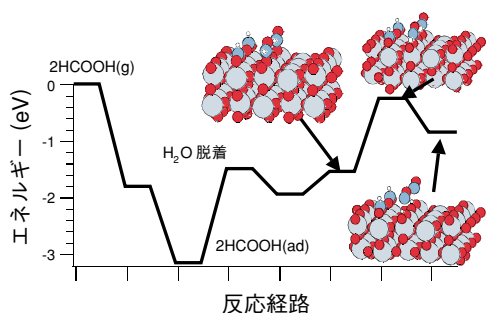


図1 ギ酸のTiO₂上の分解反応の第一原理分子動力学計算によるエネルギーダイアグラムと、各中間体の構造(東京大学との共同研究)

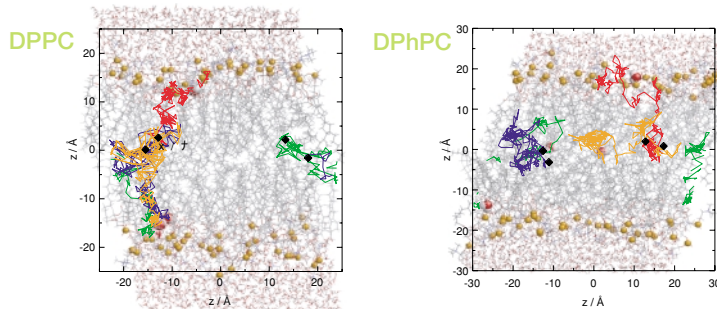


図2 脂質二重膜中の水分子透過の分子動力学シミュレーション

(水分子を炭化水素中(セルの中心領域)にいくつか置いて、そこから周囲の水の領域への拡散の軌跡を異なる色の線で表示した。側鎖のないDPPCによる膜では、良く透過するが、側鎖のあるDPhPCでは透過しにくいことがわかる。ナノテクノロジー研究部門との共同研究)

です。実用的な計算手法という面からは、膨大な計算時間がかかるという問題が残っていますが、すでに実験値を再現する手法を得ています。強相関エレクトロニクス、スピンエレクトロニクスやオプトエレクトロニクスの研究分野での電子・光物性を計算機でシミュレートする際に重要な武器になります。

分子動力学シミュレーション

有機FETや分子センサーを実現するにはまず、分子を表面に一定のパターンをもって並べる必要がありますが、その内の一つの方法として超分子化学などのウェットケミストリーの分野で発展してきた自己組織化法を使って自動的に並べることが考えられています。ところが、どのような分子構造の分子からどのように自己組織化した構造ができるかは、わからないことが多いのが現状です。このような場合に、分子構造から集合体の構造および機能を予想するには、分子動力学法が適しています。しかし、古典分子動力学計算を用いた構造予想には、いくつかの解決すべき問題点があります。一つは、分子間力をより正確に求めること、もう一つは、効率的なサンプリングを実現する方法、長時間の計算を正確に行う方法などを確立することです。このような手法開発で得られた高速かつ高精度なコードを用いた計算の一例として、図2に脂質二重膜の低分子透過のダイナミクスを明らかにした研究を紹介しま

す。我々は、このような分子集合体の予測技術を、実験系と共同して将来のナノ構造体設計システムへと発展させることを目標としております。

ナノスケールの伝導

半導体微細加工技術を始めとする原子分子加工技術の発展により、様々なナノスケール構造体を作製することが可能となってきました。ナノスケールの電子素子では、その材料の電子状態計算だけでは分からない特異な振る舞いが電気伝導に現れます。例えば、カーボンナノチューブは普通の銅線と違い見かけ上、電気抵抗の無い電線のように振舞う事を理論シミュレーションにより予言されています。最近、実験的にカーボンナノチューブでバリスティック伝導が観測され、この事が確認されました。一般に微細なスケールでは、量子干渉効果が電気伝導に重要な影響を及ぼすことが期待されます。我々は、このような問題を解決するために、適切なモデリングと電子状態計算を融合する理論シミュレーション技術を開発中です。この理論は、将来、ナノエレクトロニクスを切り開く上で重要となる回路CADへと発展するでしょう。

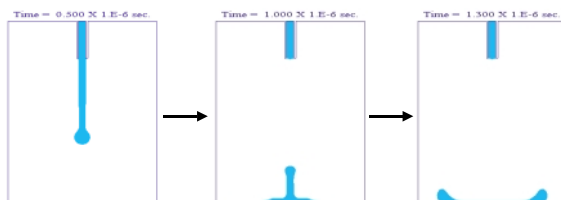
連続体シミュレーション

ナノサイズと言っても、ある程度大きく原子・分子を平均化して見られるようになると連続体の計算手法が使

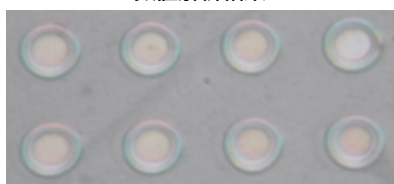
えます。例えば、金属やセラミックスの組織形成の計算に用いられるPhase Field法やVertexモデルなどがあります。さらに大きくなり、MEMSと言われる微小な機械部品や、ナノ構造を作る装置のシミュレーションでは、固体あるいは流体力学などの連続体シミュレーションを使いたいところです。しかし、このような微小な領域では、計算条件が通常の場合に比べて過酷で商用ソフトでは問題が解けないことがあります。例えば、ナノテクノロジー研究部門で開発中の微小インクジェットがその一例であり、インクがノズルからでるところで高速二相流の問題となります。当研究部門では新たな解法を開発して、図3に示すようにインクの着弾形状が実験と良く一致するようなシミュレーションを可能としています。

独自のソフトウェアへ

市販あるいはフリーウェア・シェアウェアとして流通しているソフトウェアを用いても、かなりの計算シミュレーションはできますが、本稿では新規の手法開発をどのような動機で行い、それらがどのように使われているかを紹介しました。商用ソフトウェアも、かつてはこのようにして開発されたものであり、今回紹介しました計算手法も、いずれ商用ソフトウェアに組み込まれて、あるいは独自のソフトウェアとして普及することでしょう。



数値解析結果



実験写真（着弾形状）

図3 インクジェットのノズルからのインクの放出および着弾のVOF法および新規の安定化法を用いた有限要素計算

(インクジェットを用いた圧電素子形成の実験結果とよく一致する。ナノテクノロジー研究部門およびスマートストラクチャ研究センターとの共同研究)