

Accounts of Materials & Surface Research

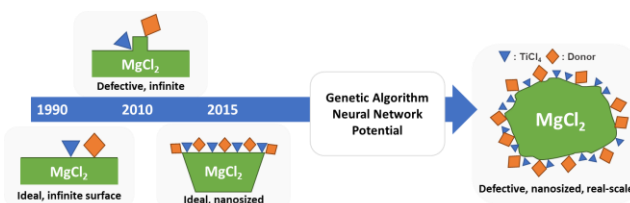
Elucidation of Structure and Function of Ziegler-Natta Catalyst Based on Computational Chemistry and Data Science

Gentoku Takasao¹, Hiroki Chikuma², João Marcos da Silveira² and Toshiaki Taniike^{2*}

1. KAUST Catalysis Center, King Abdullah University of Science and Technology, 23955-6900, Thuwal, Saudi Arabia

2. Graduate School of Advanced Science and Technology, Japan Advanced Institute of Science and Technology, 1-1 Asahidai, Nomi, Ishikawa 923-1292, Japan
taniike@jaist.ac.jp

Heterogeneous Ziegler-Natta catalysts are pivotal in the industrial production of polyolefins, such as polyethylene and polypropylene. Their nano-sized building unit is called primary particles. Elucidation of the structure of primary particle is believed to be central to understanding their catalytic functions. However, the inherent complexity of solid surfaces has made experimental characterization challenging. We show our recent efforts to determine the structure of the primary particle of the Ziegler-Natta catalysts by integrating traditional computational chemistry and machine learning. We provide the first computational insights into long-standing issues in the field, including the origin of the structural distribution of produced polymers and impact of Lewis bases on the preferential formation of stereospecific structures. Furthermore, the approach we developed holds promise as a general method to be applied to other nanoparticle surfaces, advancing the molecular modeling of complex solid surfaces.



However, the inherent complexity of solid surfaces has made experimental characterization challenging. We show our recent efforts to determine the structure of the primary particle of the Ziegler-Natta catalysts by integrating traditional computational chemistry and machine learning. We provide the first computational insights into long-standing issues in the field, including the origin of the structural distribution of produced polymers and impact of Lewis bases on the preferential formation of stereospecific structures. Furthermore, the approach we developed holds promise as a general method to be applied to other nanoparticle surfaces, advancing the molecular modeling of complex solid surfaces.

Keyword: Ziegler-Natta catalyst, structure determination, computational chemistry, machine learning, neural network potential

Gentoku Takasao is now a Postdoctoral fellow at KAUST Catalysis Center, King Abdullah University of Science and Technology. His research interest is materials informatics for accelerating materials discoveries.

Chikuma Hiroki is now a Ph.D. candidate at Graduate School of Advanced Science and Technology, Japan Advanced Institute of Science and Technology.

João Marcos da Silveira is now a Ph.D. candidate at Graduate School of Advanced Science and Technology, Japan Advanced Institute of Science and Technology.

Toshiaki Taniike is a professor at Graduate School of Advanced Science and Technology, Japan Advanced Institute of Science and Technology. He received his Ph.D. in the department of science, the University of Tokyo in 2006 on solid catalysis and computational chemistry. In the same year, he joined the School of Materials Science, Japan Advanced Institute of Science and Technology and promoted to a full professor in 2020 in the same institute. He also serves as a director of the International Excellent Core of Materials Informatics. His main interest is in the implementation of Materials Informatics based on a combination of high-throughput experimentation, data science, and computational chemistry.



計算化学とデータ科学を基盤とした Ziegler-Natta 触媒の構造・機能 説明

高棹 玄德 筑間 弘樹 João Marcos da Silveira 谷池俊明

King Abdullah University of Science and Technology KAUST Catalysis Center

北陸先端科学技術大学 先端科学技術研究科

1. はじめに

Ziegler-Natta 触媒はポリエチレン・ポリプロピレンに代表されるプラスチックであるポリオレフィン類の工業的生産の大部分を担う触媒である。本触媒は Ziegler と Natta による発見以来、その工業的重要性から 70 年以上の長きに渡って学術領域・産業分野の双方で研究開発が行われてきた。^{1,2} その触媒組成は、活性点前駆体としての TiCl_4 、それを担持する担体としての MgCl_2 、立体特異性をはじめとした触媒能を改質するための内部ドナーと呼ばれる有機ルイス塩基化合物から構成される。今日における多くの Ziegler-Natta 触媒は、触媒と反応物が異なる相として存在する不均一系で反応を進行する固体触媒である。固体触媒は、その取扱いやすさや、ポリマーの成形加工性を左右する分子量分布などにおいて工業プロセス上で大きな利点を持つ。一方、固体を構成する成分の一部のみが活性点として触媒反応に関与することや、異なる活性点構造が共存していることが、その詳細な構造を知ることの妨げとなり続けていた。^{1,2}

Ziegler-Natta 触媒を構成する最小単位である一次粒子は、 MgCl_2 ナノプレートの側面である $\{110\}$ 表面および $\{100\}$ 表面に触媒成分である TiCl_4 とドナー分子が吸着し、終端された構造であると考えられてきた。³⁻⁵ しかし、この触媒一次粒子の分子スケールでの詳細な形態と表面露出は、触媒成分の吸着と触媒作用の基本であるにもかかわらず、未だに明らかとされていない。

種々の観測から、触媒担体である塩化マグネシウムは、触媒成分をはじめとする配位分子の存在によってその表面形態を柔軟に再構成することが明らかになっており、このような表面再構成が、Ziegler-Natta 触媒の本質的な特徴である触媒活性点の構造分布、すなわちマルチ

サイト性を生み出すと考えられている。^{6,7} 一方、既存の計算化学は表面再構成を取り扱うに至らず、理想表面や欠陥を導入したスラブモデルや、理想表面で構成されたナノクラスターを仮定したシミュレーションが行われてきた。⁸⁻¹⁰ これらの理想的な表面モデルは、その存在を仮定されたある単一の活性点を説明するのみであり、複数種の活性点から構成される活性点の構造分布の起源に迫るには至らなかった。加えて、仮定と同様の活性点を実際の系に存在することの裏付けにも課題が残っていた。

そこで我々は、今日の量子化学計算の主流である DFT 計算と機械学習的手法である遺伝的アルゴリズム¹¹ の組み合わせによる非経験的構造決定を実装し、Ziegler-Natta 触媒一次粒子の構造決定に取り組んだ。これにより、本触媒の活性点分布・マルチサイト性の起源に対して初の計算化学的な説明をもたらしたほか、内部ドナーが触媒表面構造に与える特徴的な影響を明らかとした。また、機械学習ポテンシャルの一種である高次元ニューラルネットワークポテンシャル¹² の導入により構造決定を飛躍的に高速化し、実触媒サイズの系に対する構造決定を実現した。

本稿では、複雑な固体表面の分子モデリング、およびその物性予測においても進歩をもたらすであろうこれらの試みを総括する。

2. 遺伝的アルゴリズムと DFT 計算による非経験的構造決定の実装

計算化学による物性計算は初期構造として物質・材料の分子モデルを必要とする。分子モデルの正確性は計算結果の信頼性に直結し、不正確な分子モデルを用いた計算が妥当な計算結果をもたらすことはない。しかし、固体触媒の

ような複雑な物質に対し分子スケールの知識を実験的に獲得するのは困難である。故に、多くの場合、分子モデルの構築は物理化学的推論や限られた実験的な手がかりに頼っていた。一方、固体触媒のような複雑系において、その構造候補の数は原子・分子配置の組み合わせ爆発により膨大な数となり、総当りでの探索は実質的に不可能であった。

Ziegler-Natta 触媒系においては、塩化マグネシウム担体の表面露出パターンとその表面に対する触媒成分の吸着パターンからなる膨大な解空間を探索する必要がある。そこで我々は、遺伝的アルゴリズム¹¹とDFT計算の組み合わせにより、吸着子の表面への吸着と再構成を明に取り扱う非経験的構造決定プログラムを開発し、Ziegler-Natta 触媒の最小構成である $\text{MgCl}_2/\text{TiCl}_4$ 系の構造決定を実現した (Figure 1)¹³。遺伝的アルゴリズムは進化論における自然淘汰や遺伝学とのアナロジーに基づき、適者生存の原理の模倣によって解を探索する手法である。開発プログラムは、まず、物理化学的な制約の下、乱数に基づいて触媒粒子の初期構造を生成する。次に、生成構造に対してDFT計算による構造最適化を実施し、そのエネルギーを評価する。このエネルギーに基づいて、各構造に個別に「適応度」を割り当てる。適応度に応じて選ばれた個体から、交差・変異といった遺伝的オペレータによって、その構造の特徴を受け継いだ次の世代の構造を生成する(適者生存)。このサイクルを繰り返すことにより、エネルギーが低くなるように構造を進化させていく。

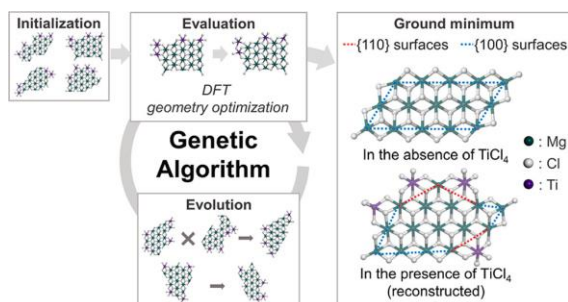


Figure 1. Workflow of the developed structure determination program and the most stable structure of 15MgCl_2 and $15\text{MgCl}_2/4\text{TiCl}_4$.

Reproduced from Ref.13.

構造決定のターゲットは、 $x\text{MgCl}_2/y\text{TiCl}_4$ ($x = 6-19, y = 0-4$)とした。^{13,14}これは、実験的に観測された触媒ナノ粒子のサイズ(2.4-7.6 nm)^{4,15-17}から遠くなく、計算コスト的にも妥当なサイズであり、実触媒におけるチタン担持量[Ti] < 10 wt%を参照している。

Figure 1 右は、 15MgCl_2 および $15\text{MgCl}_2/4\text{TiCl}_4$ について決定された最安定構造である。TiCl₄ 不在時、 MgCl_2 ナノ粒子の側面は、主に配位不飽和度の最も低い Mg^{2+} を露出する{100}表面で終端されている。一方、 $\text{MgCl}_2/\text{TiCl}_4$ においては{110}表面を露出し、その上に TiCl_4 の吸着する構造が最安定となった。つまり、 TiCl_4 の吸着により MgCl_2 表面が再構成された。 TiCl_4 は{100}表面より{110}表面に強く吸着することが理想表面上の計算によって知られている。配位露出の多い{110}面を露出することによるエネルギー的なペナルティは{110}表面に対する TiCl_4 の強い吸着によって補償される。その結果、 TiCl_4 の吸着は小さな{110}テラスを露出させるよう MgCl_2 を再構成させた。

Figure 2 は、 15MgCl_2 と $15\text{MgCl}_2/4\text{TiCl}_4$ における、エネルギー的に存在が妥当と考えられる準安定構造群である。このエネルギー範囲(最安定構造から 6 kcal/mol 以内)において、非被覆の 15MgCl_2 においては 6 個の準安定構造しか存在しない。一方 $15\text{MgCl}_2/4\text{TiCl}_4$ においては約 60 個の準安定構造が得られた。この結果は、 TiCl_4 の吸着がエネルギー的にアクセス可能な準安定構造の多様性を著しく拡大し、構造の分布を生じさせることを示す。

以上のように、非経験的構造決定プログラムを開発し、 TiCl_4 の吸着による MgCl_2 表面の再構成を明示的に取り扱うことに成功した。構造決定の結果、 $\text{MgCl}_2/\text{TiCl}_4$ が本質的に分布を持つことを明らかとした。

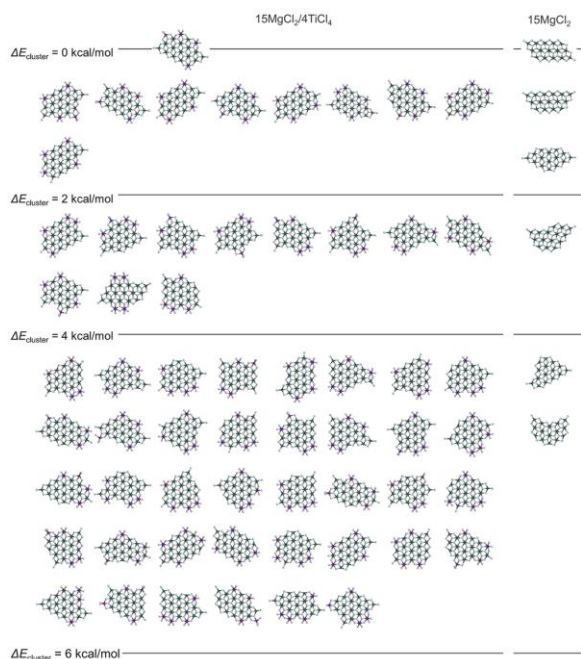


Figure 2. Energetically accessible structures for $15\text{MgCl}_2/4\text{TiCl}_4$ and bare 15MgCl_2 . The energy is denoted with respect to the energy of the corresponding most stable structure. Reproduced from Ref.13.

3. 活性点分布とエチレン重合シミュレーション

前項で明らかになった、 MgCl_2 上の TiCl_4 の持つ本質的な分布、つまり活性点の構造分布は Ziegler-Natta 触媒のマルチサイト性の解明に繋がると期待された。そこで我々は、構造決定の過程で得られた準安定構造群を対象として活性点分布の分析を行った。

TiCl_4 の MgCl_2 表面への吸着モードは $\{100\}$ 表面の単核種および二核種、 $\{110\}$ 表面の単核種に分類される。触媒的な興味の対象である $\{110\}$

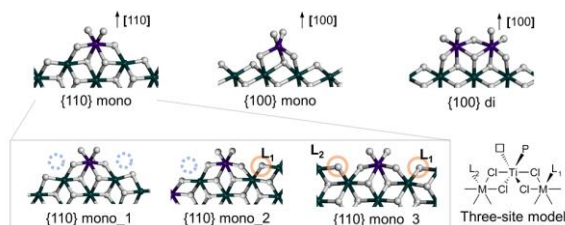


Figure 3. Classification of TiCl_4 molecules adsorbed on MgCl_2 . The mononuclear species on $\{110\}$ surfaces are further classified according to a three-site model. Reproduced from Ref.14.

単核種は、立体規制を与える 2 つの立体制御リガンドの有無によってさらに 3 つのタイプに分類される (Figure 3, 3-site model¹⁸)。工業的には高い立体規則性を持つポリマーが要求されることから、2 個の立体制御リガンドを持ち高い立体特異性を示すタイプ 3 の Ti 種が最も望ましい種とされる。また、スラブモデルを用いたこれまでの DFT 計算では、 MgCl_2 と TiCl_4 間の電子移動、つまり TiCl_4 の電荷が活性サイトの機能に影響することが報告されている。^{19,20}

そこで、 $19\text{MgCl}_2/4\text{TiCl}_4$ の TiCl_4 の電荷状態の分布を導出し、タイプ別に示した (Figure 4)。 $\{110\}$ 表面上の単核種は、 MgCl_2 からの電子供与の結果として負の電荷を帯びている。一方、 $\{100\}$ 表面上の Ti 種は、ほぼ中性 (二核種) か、正の電荷を帯びている (単核)。 $\{110\}$ 表面上の単核種の電荷は立体制御リガンドの有無に敏感であった。さらに、たとえ立体制御リガンドを持たないタイプ 1 の Ti 種であっても、系のイオン性により TiCl_4 は周囲の環境を遠隔的に感じることができ、同一タイプ内での電荷の分布をもたらす。

このように、 $\text{MgCl}_2/\text{TiCl}_4$ 系の TiCl_4 はその吸着モード、立体環境、および電子状態に分布を持つ事が明らかとなった。これらの分布が活性化時の重合性能にもたらす影響を検証するため、エチレン重合反応のシミュレーションを行った。 $19\text{MgCl}_2/4\text{TiCl}_4$ を代表する 30 個の $\{110\}$ TiCl_4 種について、活性種として $\text{TiCl}_2\text{-Me}$ を想定した場合のエチレン挿入の活性化エネルギーを計算した。^{19,21-23}

Figure 5 に示すように、活性化エネルギーは

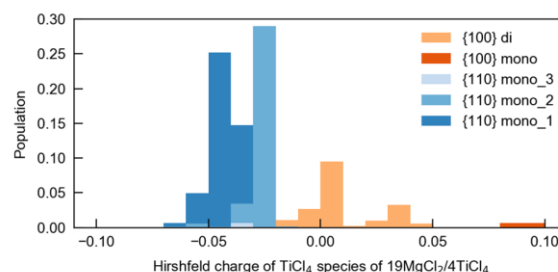


Figure 4. Charge-state distribution of TiCl_4 for $19\text{MgCl}_2/4\text{TiCl}_4$. The charge analysis was performed based on the Hirshfeld method. Reproduced from Ref.14.

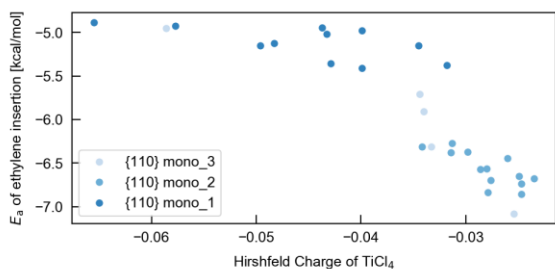


Figure 5. Distribution in the activation energy of ethylene insertion. 30 mononuclear species on {110} surfaces were selected from energetically accessible metastable structures for 19MgCl₂/4TiCl₄. Reproduced from Ref. 14.

Ti 種が電子欠乏になるにつれて低下する傾向にある。連鎖移動反応との兼ね合いではあるが、ポリマー伸長に対応する挿入の活性化エネルギーの分布は、合成されるポリマーの分子量分布を示唆する。すなわち、MgCl₂/TiCl₄ 系の本質的な性質である TiCl₄ の電荷分布が、活性点の性能分布、すなわち合成されるポリマーの一次構造分布を引き起こすことが考えられる。これは、Ziegler-Natta 触媒のマルチサイト性の起源を計算化学的に説明する初の結果である。

3. 内部ドナーへの拡張

内部/外部ドナーの発明は、プロピレン重合における Ziegler-Natta 触媒の性能(立体特異性及び活性)を飛躍的に改善した。¹ 以来、新規

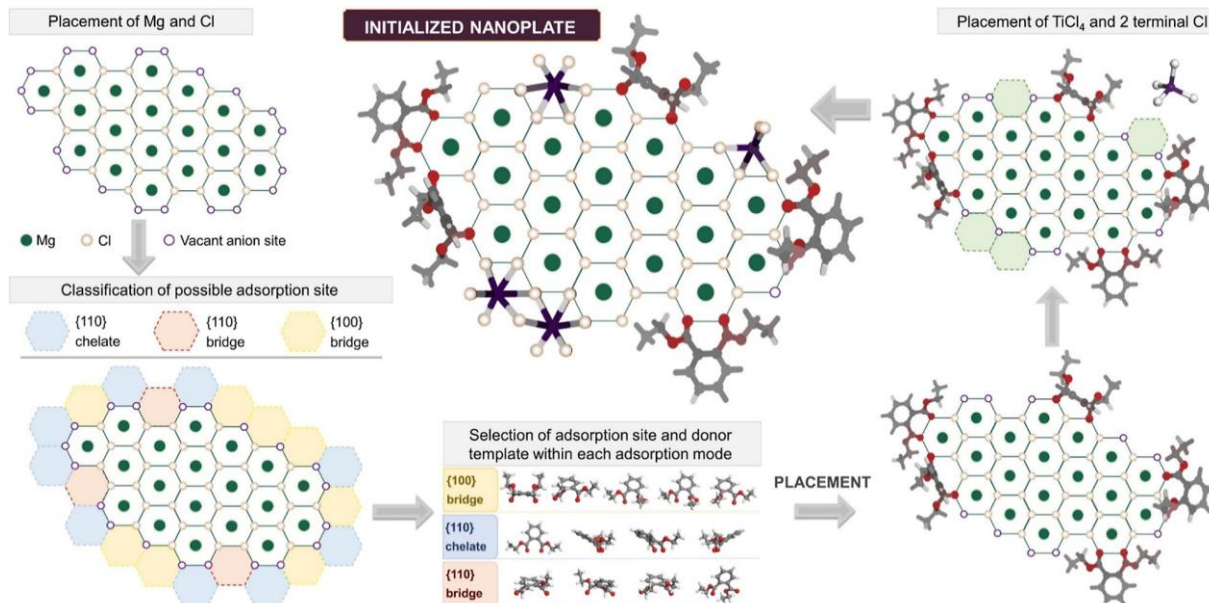


Figure 6. Nanoplate initialization workflow, consisting of MgCl₂ skeleton generation, placement of donor templates, and placement of TiCl₄ and terminal Cl. Reproduced from Ref. 24.

ドナー分子の開発は熱心に行われ続けてきた。一方、ドナー分子の導入が触媒表面をいかに再構成し、どのような活性点を形成するかは、科学的にも工業的にも大きな興味でありながら長らく謎のままであった。

そこで我々は、構造決定プログラムを MgCl₂/TiCl₄/内部ドナー(ID)からなる三元系に拡張し、構造決定を実施した。²⁴ 拡張された構造決定プログラムでは、MgCl₂ 表面に吸着サイトを定義し、各内部ドナーと吸着サイト構造の組み合わせに対し事前定義した吸着モードと、その三次元座標による構造テンプレートを用いて吸着を取り扱う(Figure 6)。この実装により、触媒表面への有機分子の吸着を効率的に取り扱うことに成功した。構造決定の対象には、実験的に観測されている粒子サイズとの対比、およびドナー分子の導入による計算コストの増大におけるバランスから 19MgCl₂/4TiCl₄/5ID 系を選択した。これは現実的な計算コストでありながら、実触媒と同等の被覆率を再現する。内部ドナーには、工業的に用いられ、かつ生成されるポリマーの分子量分布において異なる特性を示すことから、フタル酸ジエチル(DEP)と 9,9-ビス(メキシメチル)フルオレン(DE)を採用した。²⁵

Figure 7 に構造決定の結果を示す。内部ドナーを含む系では、ナノ粒子の生成エンタルピーである E_{cluster} が負となった。内部ドナーの存在は

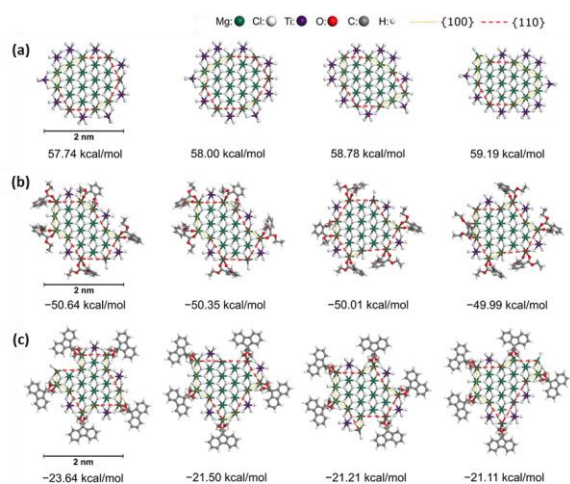


Figure 7. Most stable structures, from left to right, per composition: (a) $19\text{MgCl}_2/9\text{TiCl}_4$, (b) $19\text{MgCl}_2/4\text{TiCl}_4/5\text{DEP}$, and (c) $19\text{MgCl}_2/4\text{TiCl}_4/5\text{DE}$. Reproduced from Ref. 24.

より小さなクラスターを安定化させることができ、粒子サイズの減少をもたらす。また、内部ドナーの存在下において、 TiCl_4 のみでは得られない特徴的な表面構造のパターン(3配位 Mg^{2+} エッジと5配位 Mg^{2+} からなる凹面、それらに形成される短い{110}テラス)が。これらはIDと TiCl_4 の協奏的な吸着によって安定化されていた。つまり、IDの有無は MgCl_2 の再構成に決定的な影響を与える。

続いて、 TiCl_4 を吸着モードと立体制御リガンドの有無に基づいて分類し、その存在比率の分布を求めた (Figure 8)。 $\text{MgCl}_2/\text{TiCl}_4$ 系において、高い立体特異性を持つタイプ3の{110}単核

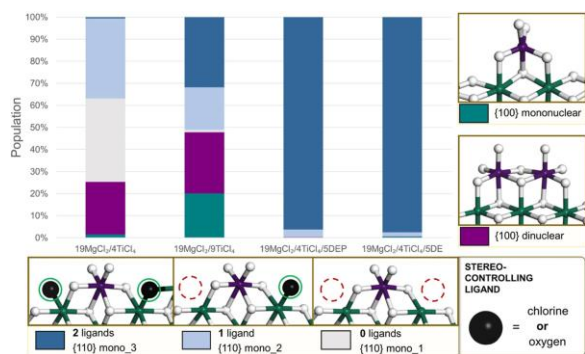


Figure 8. Population of TiCl_4 species, classified according to the adsorption mode as well as the presence/absence of stereocontrolling ligands. The population was estimated from the metastable structures with a Boltzmann weight at 350 K. Reproduced from Ref. 24.

種は、たとえ高被覆率系であっても全体の32%を占めるのみであった。一方、IDを含む系では、DEPとDEの両方でタイプ3の{110}単核種が96%以上を占め、極めて支配的となった。

結論として、IDは TiCl_4 との協奏的吸着により、立体特異的な構造が生成するように MgCl_2 を再構成する。これは、Ti種に偶然的に隣接吸着したIDによって立体特異性が発現するという従来の仮説を覆す結果である。

続いて、 TiCl_4 の近傍の構造パターンの観点から{110}単核 TiCl_4 種の集団を分析し、最も顕著な3つの近傍構造のパターンとその存在比率をFigure 9に示した。

IDの存在しない $19\text{MgCl}_2/9\text{TiCl}_4$ では、{100} TiCl_4 単核種のClと末端Clを立体制御リガンドに持つ種が最も普遍的であり、全 TiCl_4 種の21.5%を占めた。これらのClは表面上で比較的変位しやすく立体障害としての機能が弱いため、IDを有さない $19\text{MgCl}_2/9\text{TiCl}_4$ が高い立体特異性を発揮するとは考えにくい。一方、IDが存在する場合、最も一般的な立体制御リガンドはIDそのもの、次いで Mg^{2+} 間の架橋Clとなった。架橋Clは2つの Mg^{2+} カチオンによって位置が固定されているため、末端Clよりも強い立体規制をもたらすと考えられる。

続いて、それぞれのIDに注目したとき、DEPにおける{100}架橋モードの存在は、その安定構造中に存在する構造モチーフの多様性を大幅に増加させ、DEPがDEよりも頻繁に立体制御

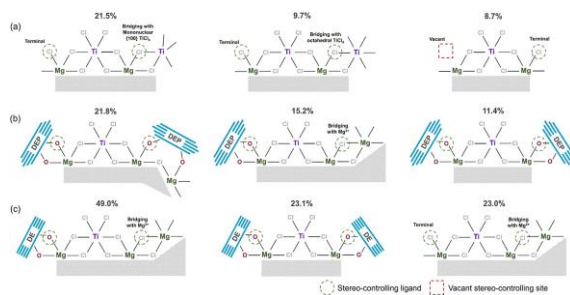


Figure 9. Most common ligand neighborhood patterns of {110} mononuclear TiCl_4 species for (a) $19\text{MgCl}_2/9\text{TiCl}_4$, (b) $19\text{MgCl}_2/4\text{TiCl}_4/5\text{DEP}$, and (c) $19\text{MgCl}_2/4\text{TiCl}_4/5\text{DE}$. The percentage is related to all TiCl_4 species and was estimated from the metastable structures with a Boltzmann weight at 350 K. Reproduced from Ref. 24.

ガンドになることを可能にした。一方、DE は TiCl_4 種の集団を 3 つの支配的な構造のみに制約し、1 つのキレート DE 分子と 1 つの Cl^- アニオンが Mg^{2+} と架橋するパターンは母集団の 49% を占めた。このように、 TiCl_4 の周囲の環境は、DE よりも DEP の場合の方が多様であり、これは DE と DEP から生成されるポリマー間での著しく異なる分子量分布²⁵を説明し得る。

4. 高次元ニューラルネットワークポテンシャル (HDNNP) の導入による大規模系への挑戦

前項までは、計算コスト上の制約から実触媒系のサイズよりもやや小さな 19MgCl_2 ナノプレート構造決定における最大のサイズとしてきた。より現実的なサイズの構造を対象とする際の障害は、単体の DFT 計算コストおよび探索すべき構造空間の双方が、系のサイズと共に急速に増大することにある。そこで、我々は機械学習ポテンシャル (MLP) の導入によって DFT 計算を近似し、構造決定の飛躍的な高速化に取り組んだ (Figure 10)²⁶

機械学習ポテンシャルは原子間の化学環境とそれが与えるエネルギーを記述するために機械学習モデルを用いる手法である。規定の数式を用いて設計される従来のポテンシャルモデルに対し、MLP は大量の実験/高精度計算の結果を学習することによってポテンシャルモデルを構築する。MLP のモデルには、高次元ニューラルネットワークポテンシャル (HDNNP)¹² を採用した。HDNNP は 2007 年に Behler と Parrinello によって考案されたポテンシャルであり、原子の周辺環境を記述子化する Atom-Centered Symmetry Functions (ACSF) の導入により、様々な系に対

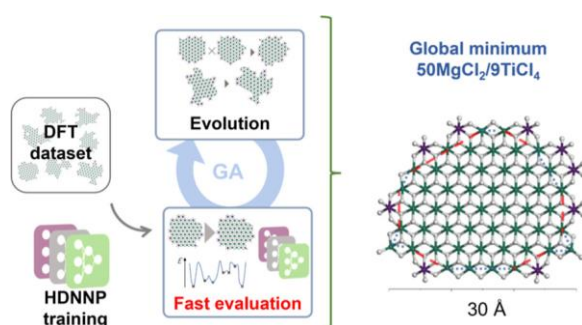


Figure 10. Workflow of the structure determination with HDNNP. Reproduced from Ref. 26.

する汎用性と高い精度を持つ。

本研究では、HDNNP に Ziegler-Natta 触媒に関する DFT 計算結果を学習させることにより、原子配置から DFT 計算の結果を高精度に予測する。これにより、構造決定プログラム中における構造最適化とエネルギー評価の飛躍的な高速化を試みた。

はじめに、HDNNP の検証のため、構造決定の結果が既知である系を検証系として HDNNP に基づく構造決定を実証した。検証系には、 19MgCl_2 、 $19\text{MgCl}_2/4\text{TiCl}_4$ 、 $50\text{MgCl}_2/3\text{TiCl}_4$ を用いた。これらの系には、構造決定の過程で多数の DFT 計算結果が蓄積されている (DFT データベース)。

効率的な機械学習を行うためには、元のデータベースから適切にデータを間引く (ダウンサンプリング) 必要がある。ここでは、 $19\text{MgCl}_2/4\text{TiCl}_4$ におけるサンプリングを例示する。

まず、15,000 構造を最遠点サンプリング (FPS) によって抽出した (FPS セット)。FPS は、サンプリング済みの点から最も遠い距離にある点を選ぶことで、空間的に一様に点を選択する手法である。FPS は各原子の化学環境を記述子化した ACSF ベクトルに基づいて行われた。

さらに、学習が不十分な空間を特定するため、FPS セットから 2 つの HDNNP を構築し、これら 2 つの HDNNP による構造最適化の結果を比較した。2 つの HDNNP 間で大きく乖離した結果が得られた構造、および HDNNP の外挿 (学習に用いられた構造空間からの明確な逸脱) が発生した構造を DFT データベースから抽出し、FPS セットに追加した (FPS+セット)。

この FPS+セットを学習して構築されたポテンシャルによって DFT 計算を代替し、 19MgCl_2 、

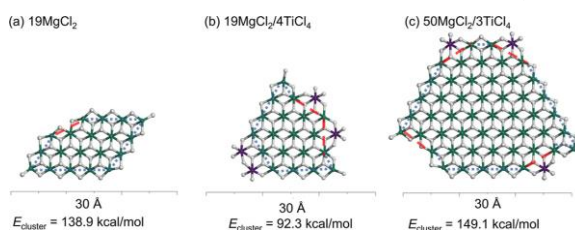


Figure 11. Most stable structures and their energies for (a) 19MgCl_2 , (b) $19\text{MgCl}_2/4\text{TiCl}_4$, and (c) $50\text{MgCl}_2/3\text{TiCl}_4$ determined by HDNNP-GA. Reproduced from Ref. 26.

19MgCl₂/4TiCl₄、50MgCl₂/3TiCl₄ に対する非経験的構造決定を実施した。その結果を **Figure 11** に示す。以後、HDNNP を用いた構造決定を HDNNP-GA、DFT 計算を用いたものを DFT-GA を称する。

19MgCl₂ と 50MgCl₂/3TiCl₄ に対して得られた最安定構造は、DFT-GA によって得られた最安定構造と同一だった。また、19MgCl₂/4TiCl₄ の HDNNP-GA によって決定された最安定構造は、DFT-GA によって決定されたものとは異なっていたものの、DFT-GA における二番目に安定な構造に対応しており、HDNNP-GA は構造決定の最中に DFT-GA における最も安定な構造を発見している。これら 2 つの構造間のエネルギーはわずか 0.1 kcal/mol であり、DFT 計算の条件によっても容易に順位が逆転する。したがって、HDNNP-GA は DFT-GA を、計算コストを劇的に削減しながらも、その結果を再現すると結論付けた。

50MgCl₂/3TiCl₄ の構造最適化に必要な計算時間は、DFT の 10000 秒に対して HDNNP は 7 秒と、約 1400 倍の高速化を実現した。DFT 計算と HDNNP のスケーラビリティの違いから、より大きな系においては、さらなる高速化の恩恵が期待される。

次に、HDNNP-GA を現実的なサイズと被覆率を持つ 50MgCl₂/9TiCl₄ 系に拡張した。この系は、計算コストの観点から DFT-GA による構造決定が実現されておらず、学習データの蓄積は限定的であった(約 20 万構造、約数千の初期構造に対応)。これは、HDNNP の導入における実践的な試みと言える。

実践系のデータセットは、FPS によって取得した 12000 構造から開始した(FPS セット)。FPS セットを用いて HDNNP-GA を実施し、その最中に生成された外挿構造を収集した。外挿構造から FPS に基づいて 1200 個の構造を抽出し、DFT 計算を実施して FPS セットに追加した(FPS+セット)。さらに、検証系と同様に FPS+セットから 2 つの HDNNP を構築することで追加の構造を収集し、DFT 計算を実施して FPS+セットに追加した(FPS++セット)。

この FPS++データセットを用いて HDNNP-GA

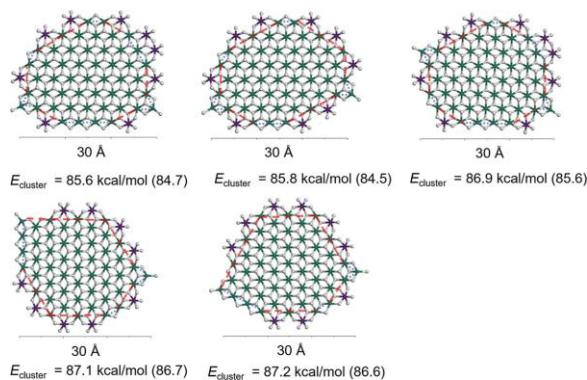


Figure 12. Five most stable structures and their energies for 50MgCl₂/9TiCl₄ determined by HDNNP-GA. The energies of the DFT geometry optimizations are given in the parentheses. Reproduced from Ref. 26.

による 50MgCl₂/9TiCl₄ の構造決定を実施した。DFT-GA における 50MgCl₂/9TiCl₄ の最安定構造は事前に分かっていたなかった。そのため、HDNNP-GA で得られた最も安定な 5 つの構造に対し DFT による構造最適化を実施し、構造を比較した。その結果を **Figure 12** に示す。最安定構造と 2 番目に安定な構造のエネルギーが HDNNP と DFT で逆転しているが、その差はわずか 0.2 kcal/mol であり、HDNNP-GA による構造決定に成功したと言える。

このように、HDNNP の導入によって、DFT-GA では扱うことのできなかった実触媒サイズの系の構造決定に成功した。このようにして得られた現実的な構造モデルは、触媒の構造機能相関や分光学的な解釈など、新たな知見をもたらすものである。

5. おわりに

本稿では、Ziegler-Natta 触媒の構造を明らかにしその機能を解明するための、近年の我々の計算化学的アプローチを総括した。

DFT 計算と遺伝的アルゴリズムの組み合わせによる非経験的構造決定の実装と MgCl₂/TiCl₄ 系に対する構造決定は、Ziegler-Natta 触媒において長らく謎とされていた、生成ポリマーの構造分布、すなわち活性点のマルチサイト性の起源に対して初の計算化学的な説明をもたらした。

構造決定プログラムの内部ドナー(ID)に対する拡張と MgCl₂/TiCl₄/ID 系に対する構造決定

の実現は、ID の添加が立体特異的な活性点の生成を促進するメカニズムを初めて解明した。ID と TiCl_4 の協奏的吸着は触媒表面を特定の形状に再構成し、その結果として立体特異的な活性点をもたらす。これは、Ti 種に偶然的に隣接吸着した ID によって立体特異性が発現するという従来の仮説を覆すものである。また、異なる ID の構造決定は、ID 間における顕著な分子量分布の違いにも説明を与えた。

他の ID に対する構造決定や、得られた構造の活性点群に対する重合シミュレーションの実施により、本触媒系へのさらなる理解が期待され、最終的には新規 ID の系統的な設計が規定される。

また、それと並行して取り組んだ HDNNP の導入による計算の高速化により、実触媒サイズのナノ粒子の構造決定にも成功した。

我々の開発した構造決定手法は、他の不均一触媒や有機分子の吸着を伴う系に拡張する事も可能であり、複雑な固体表面全般の分子モデリングに大きな進歩をもたらすものであると考えられる。

6. 謝辞

本研究は、JSPS KAKENHI JP20J15042/JP22 H01865, MEXT ID 23472, JST SPRING JPM JSP2102 の補助を受け、北陸先端科学技術大学院大学 谷池研究室で行われた。

参考文献

- Busico, V. *MRS Bull.* **2013**, 38 (3), 224–228.
- Pasquini, N.; Addeo, A. In *Polypropylene Handbook*; Hanser Gardner Publications, 2005; pp 11–112.
- Taniike, T.; Terano, M. In *Polyolefins: 50 years after Ziegler and Natta I: Polyethylene and Polypropylene*; Kaminsky, W., Ed.; Springer: Berlin, Heidelberg, 2013; pp 81–97.
- Wada, T.; Takasao, G.; Piovano, A.; D'Amore, M.; Thakur, A.; Chammingkwan, P.; Bruzzese, P. C.; Terano, M.; Civalleri, B.; Bordiga, S.; Groppo, E.; Taniike, T. *J. Catal.* **2020**, 385, 76–86.
- Piovano, A.; D'Amore, M.; Wada, T.; Cleto Bruzzese, P.; Takasao, G.; Thakur, A.; Chammingkwan, P.; Terano, M.; Civalleri, B.; Bordiga, S.; Taniike, T.; Groppo, E. *J. Catal.* **2020**, 387, 1–11.
- D'Amore, M.; Thushara, K. S.; Piovano, A.; Causà, M.; Bordiga, S.; Groppo, E. *ACS Catal.* **2016**, 6 (9), 5786–5796.
- Taniike, T.; Chammingkwan, P.; Thang, V. Q.; Goto, K.; Fujitani, T.; Terano, M. *J. Phys. Chem. C* **2017**, 121 (43), 24085–24092.
- Kuklin, M. S.; Bazhenov, A. S.; Denifl, P.; Leinonen, T.; Linnolahti, M.; Pakkanen, T. *A. Surf. Sci.* **2015**, 635, 5–10.
- Bazhenov, A.; Linnolahti, M.; Pakkanen, T. A.; Denifl, P.; Leinonen, T. *J. Phys. Chem. C* **2014**, 118 (9), 4791–4796.
- Breuza, E.; Antinucci, G.; Budzelaar, P. H. M.; Busico, V.; Correa, A.; Ehm, C. *J. Phys. Chem. C* **2018**, 122 (16), 9046–9053.
- Whitley, D. *Stat. Comput.* **1994**, 4 (2), 65–85.
- Behler, J.; Parrinello, M. *Phys. Rev. Lett.* **2007**, 98 (14), 146401.
- Takasao, G.; Wada, T.; Thakur, A.; Chammingkwan, P.; Terano, M.; Taniike, T. *ACS Catal.* **2019**, 9 (3), 2599–2609.
- Takasao, G.; Wada, T.; Thakur, A.; Chammingkwan, P.; Terano, M.; Taniike, T. *J. Catal.* **2021**, 394, 299–306.
- Zannetti, R.; Marega, C.; Marigo, A.; Martorana, A. *J. Polym. Sci. Part B Polym. Phys.* **1988**, 26 (12), 2399–2412.
- Marigo, A.; Marega, C.; Zannetti, R.; Morini, G.; Ferrara, G. *Eur. Polym. J.* **2000**, 36 (9), 1921–1926.
- Chang, M.; Liu, X.; Nelson, P. J.; Munzing, G. R.; Gegan, T. A.; Kissin, Y. V. *J. Catal.*

- 2006**, 239 (2), 347–353.
- 18) Busico, V.; Cipullo, R.; Monaco, G.; Talarico, G.; Vacatello, M.; Chadwick, J. C.; Segre, A. L.; Sudmeijer, O. *Macromolecules* **1999**, 32 (13), 4173–4182.
 - 19) Taniike, T.; Terano, M. *J. Jpn. Pet. Inst.* **2018**, 61 (3), 182–190.
 - 20) Taniike, T.; Terano, M. *Macromol. Rapid Commun.* **2007**, 28 (18–19), 1918–1922.
 - 21) Taniike, T.; Terano, M. *J. Catal.* **2012**, 293, 39–50.
 - 22) Taniike, T.; Funako, T.; Terano, M. *J. Catal.* **2014**, 311, 33–40.
 - 23) Bahri-Laleh, N.; Correa, A.; Mehdipour-Ataei, S.; Arabi, H.; Haghighi, M. N.; Zohuri, G.; Cavallo, L. *Macromolecules* **2011**, 44 (4), 778–783.
 - 24) da Silveira, J. M.; Chikuma, H.; Takasao, G.; Wada, T.; Chammingkwan, P.; Taniike, T. *ACS Catal.* **2024**, 14 (4), 2300–2312.
 - 25) Andoni, A.; Chadwick, J. C.; Niemantsverdriet, H. J. W.; Thüne, P. C. *J. Catal.* **2008**, 257 (1), 81–86.
 - 26) Chikuma, H.; Takasao, G.; Wada, T.; Chammingkwan, P.; Behler, J.; Taniike, T. *J. Phys. Chem. C* **2023**, 127 (24), 11683–11691.