

キングモンクット工科大学ラカバン校留学生による成果報告： ゼオライトのMDシミュレーション

Parnjira Prasertnakul*¹, Jirateep Lievjaroen*²、大川政志*³

Final Report by an Exchange Students from King Mongkut's Institute of Technology Ladkrabang : MD Simulation of Zeolite

Parnjira Prasertnakul*¹, Jirateep Lievjaroen*², OOKAWA Masashi*³

Abstract: This report summarizes the outcomes of an internship program held from May 7 to June 20, 2025, at Numazu College of Technology (NIT), where two exchange students from King Mongkut's Institute of Technology Ladkrabang focused on zeolite simulations. During the program, molecular dynamics (MD) simulations were performed primarily on MOR (mordenite) zeolite framework to analyze its thermal and diffusion properties across a temperature range of 100K to 1000K. Diffusion coefficients and X-ray diffraction (XRD) patterns were calculated and compared with experimental data. The results revealed the structural characteristics of MOR-type zeolite, including its one-dimensional channel structure and anisotropic diffusion behavior. Comparison with LTL-type zeolite highlighted the influence of framework topology on thermal stability and molecular transport. These findings demonstrate the effectiveness of MD simulations in understanding zeolite behavior and provide insights into the application potential of MOR-type zeolites.

Key Words: Mordenite, MOR-Type Zeolite, Molecular Dynamics, Diffusion Coefficient, XRD Simulation

1. はじめに

本報告は、2025年5月7日から6月20日まで沼津工業高等専門学校（NIT）物質工学科にて実施された短期留学生インターンシップの成果をまとめたものである。ゼオライトのシミュレーションに関心を持つ2名の学生（Parn、Teepの両氏）がキングモンクット工科大学ラカバン校（King Mongkut's Institute of Technology Ladkrabang）より参加し、集中的な研修を行った。研修の最終日には報告会が開催され（Fig. 1）、そこで発表された内容に担当教員である大川が補足を加えて報告する。

*1 Industrial Chemistry, School of Science, King Mongkut's Institute of Technology Ladkrabang

*2 Smart Materials Technology and Robotics and AI, College of Materials Innovation and Technology, King Mongkut's Institute of Technology Ladkrabang

*3 物質工学科

Department of Chemistry & Biochemistry

本実習では、ゼオライトの構造的特性を分子動力学（Molecular Dynamics, MD）シミュレーションを用いて解析し、特に異なる温度条件下でのゼオライトの熱挙動や拡散特性を明らかにすることを目的とした。主な研究対象としたのは、モルデナイト（MOR）型ゼオライトである。MOR型は12員環構造を持つ大型ポアゼオライトに分類され、工業的に重要な触媒や吸着材として広く利用されている。比較対象として、同じく12員環を持つリンドタイプL（LTL）型ゼオライトについても一部解析を行った。

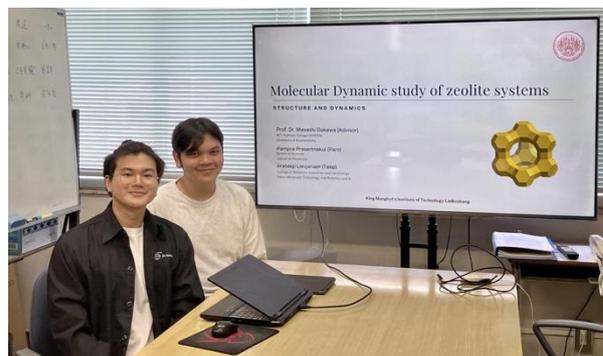


Fig. 1 留学生による成果報告会の様子

2. 計算手法

2.1 シミュレーションソフトウェア

ゼオライト骨格の分子動力学 (MD) シミュレーションには MXDTRICL[1] を、細孔内の粒子の拡散係数の算出には MXDORTO[2] と MDMSD を、粉末 X 線回折パターン計算には MXDPOWX を用いて実施した。原子間相互作用の計算には、BMH 型ポテンシャル関数を使用した。ポテンシャルパラメータの詳細については文献[3]を参照されたい。

2.2 シミュレーション手順

MOR を例として実施したシミュレーションの手順を示す。

(1) ゼオライト構造の作成

MOR (モルデナイト) のフレームワーク構造を、International Zeolite Association (IZA) の Structure Database[4] に収録されている結晶構造データから取得した。MOR 型ゼオライトの一般的な化学式は $\text{Na}_8\text{Al}_8\text{Si}_{40}\text{O}_{96} \cdot 24\text{H}_2\text{O}$ (Si/Al 比 \approx 6) であるが、本研究では計算モデルの簡便さを優先し、電荷中性を考慮してすべての Al を Si に置き換えた SiO_2 組成で作成した。MOR 型ゼオライトは斜方晶系に属し、空間群 Cmcm (No. 63) を持つ。その構造は 12 員環からなる一次元の主チャンネル (直径約 $6.5 \times 7.0 \text{ \AA}$) と、これに垂直な 8 員環のサイドポケット (直径約 $2.6 \times 5.7 \text{ \AA}$) から構成される。

(2) 構造緩和と温度変化シミュレーション

計算には BMH 型ポテンシャルを用い、NPT アンサンブル、周期境界条件下で実施した。MXDTRICL.exe を使用して 300K で構造緩和を行った後、100K~1000K の温度範囲でシミュレーションを実行し、温度変化による MOR 型ゼオライトの熱挙動を解析した。

(3) 粉末 X 線回折パターンの計算

実験データとシミュレーション結果を比較し、構造の変化を評価するために、MXDPOWX.exe を用いて各温度における粉末 X 線回折 (XRD) パターンを計算した。

(4) 拡散係数の計算

拡散係数の計算を行うにあたり、単位格子の細孔一つあたりにアルゴン原子 1 個を配置した MOR 型ゼオライト構造を作成し、MXDTRICL.exe で 300K での計算を行った。その後、MXDORTO.exe を用いて拡散係数計算のための追加計算を実施し、mdmsd.exe を用いて平均二乗変位 (Mean Square Displacement, MSD) から拡散係数を算出した。さらに、mdmsdxyz.exe を用いて x、y、z 各方向の MSD を解析し、拡散の異方性を評価した。

3. 結果と考察

3.1 MOR 型ゼオライトの XRD による構造評価

100K から 1000K までの温度範囲で XRD パターンを計算し、実験データと比較した。MOR 型の XRD 測定結果とシミュレーションの結果を Fig. 2 に示した。シミュレーションで得られた XRD パターンは実験データと良好に一致し、MOR 型ゼオライトの斜方晶系構造および 12 員環チャンネルの存在を反映する特徴的なピークが正確に再現された。

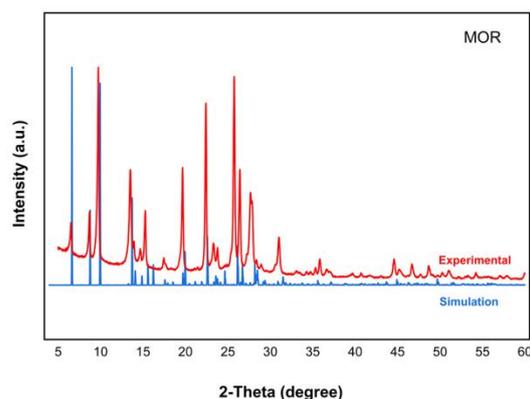


Fig. 2 MOR 型の XRD 測定結果 (Experimental) と MD シミュレーション (Simulation) から得た XRD パターン

Fig. 3 に、100K から 1000K までの各温度における MOR 型ゼオライトの XRD シミュレーション結果を示す。低温域 (100K~300K) では XRD パターンはほぼ一定であり、結晶構造が安定していることが確認できる。中温域 (400K~600K) では、ピーク位置のわずかなシフトが観察された。高温域 (700K 以上) では、ピークのプロード化や強度減少が顕著となり、特に 12 員環チャンネル構造に由来する主要ピークの変化が明確に観察される。1000K 付近では主要ピークの減衰が顕著となった。比較対象として解析した LTL 型ゼオライトは同条件下でも比較的安定した XRD パターンを示した。

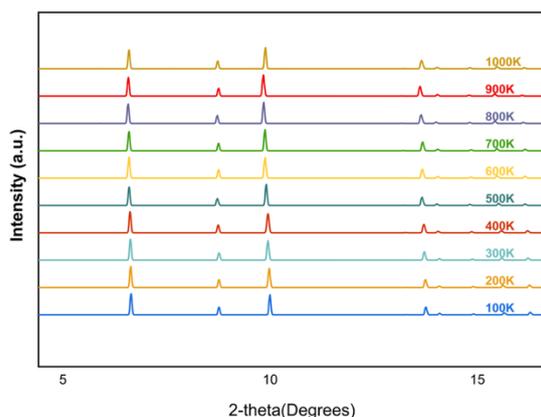


Fig. 3 MOR 型ゼオライトの温度変化による XRD パターンの変化 (100K~1000K)

3.2 MOR 型ゼオライトにおける拡散挙動の解析

300K における MOR 型ゼオライト構造内でのアルゴン原子の拡散特性を解析した。拡散係数の算出には、平均二乗変位 (Mean Square Displacement, MSD) 法を用いた。Fig. 4 に、300K における MOR 型ゼオライト内のアルゴン原子の MSD の時間変化を示す。MSD は時間とともに直線的に増加しており、アルゴン原子がゼオライト内で拡散運動を行っていることが確認できる。

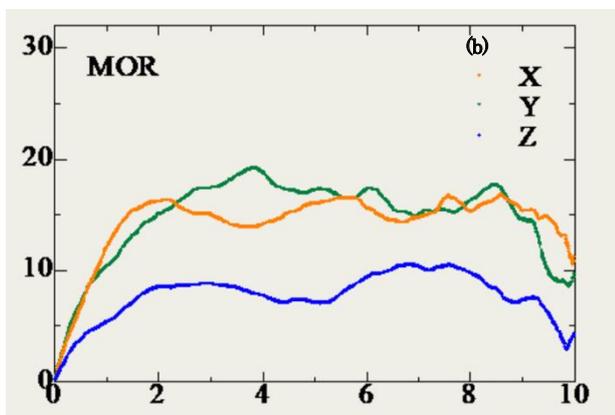
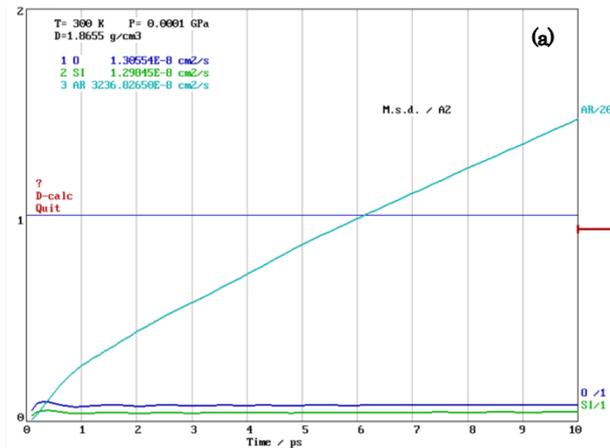


Fig. 4 MOR 型ゼオライト内のアルゴン原子の MSD (平均二乗変位) の時間変化 (300K)。横軸は時間 (ps)、縦軸は MSD。(a) 全体の MSD (Total) および(b)x、y、z 各方向成分を示す。

Einstein の関係式を用いて、MSD の傾きから拡散係数を算出した結果、MOR 型ゼオライトで $D = 3.24 \times 10^{-8} \text{ cm}^2/\text{s}$ が得られた。比較対象として解析した LTL 型ゼオライトでは $D = 4.73 \times 10^{-8} \text{ cm}^2/\text{s}$ が得られており、MOR 型の拡散係数は LTL 型の約 68% 程度であった。Fig. 4 において、z 方向 (主チャンネル方向) の MSD は他の方向に比べて明らかに大きな傾きを持ち、MOR 型ゼオライトの顕著な拡散異方性を示している。x 方向と y 方向の MSD はほぼ同程度の傾きを示しており、主チャンネルに垂直な面内では拡散が制限されている。温度が上昇するにつれて MOR 型ゼオライトの拡散係数が増加

する傾向が確認された。

4. 結言

本研究では、MOR 型ゼオライトの熱挙動と拡散特性を分子動力学シミュレーションにより解析した。シミュレーションで得られた XRD パターンは実験データと良好に一致し、MD シミュレーションの有効性が確認された。MOR 型ゼオライトは低温～中温域では構造的に安定であるが、高温域ではフレームワーク構造の変化が観察され、比較対象とした LTL 型ゼオライトの方が高い熱安定性を示した。拡散係数の解析から、MOR 型 ($3.24 \times 10^{-8} \text{ cm}^2/\text{s}$) は LTL 型 ($4.73 \times 10^{-8} \text{ cm}^2/\text{s}$) と比較して約 68% の値を示し、MOR 型の一次元チャンネル構造に起因する顕著な拡散異方性が確認された。本研究で確立された MD シミュレーション手法は、ゼオライトの構造・物性相関を理解する上で有用なツールとなることが実証された。

5. 受け入れを終えて

本インターンシッププログラムでは、キングモンクット工科大学ラカバン校から Parnjira Prasertnakul 氏と Jirateep Liewjaroen 氏の 2 名を受け入れ、約 6 週間にわたりゼオライトの分子動力学シミュレーションに関する研修を実施した。両名は異なる専門性を持ちながらも、MD シミュレーションの基礎から XRD 解析、拡散係数の計算に至るまで、計算化学の一連のプロセスを短期間で習得し、本報告書にまとめられた成果を得ることができた。

本プログラムの教育的意義として特筆すべきは、国際交流を通じた相互学習の効果である。正直に言えば、英語でのコミュニケーションがうまくいかない場面も少なからずあったが、そうした言語の壁を乗り越えようとする過程そのものが、教員と学生双方にとって貴重な学びの機会となった。本研究室の日本人学生にとっても、タイからの留学生との日常的な交流は科学的コミュニケーション能力を向上させる絶好の機会となり、こうした試行錯誤を含めた 6 週間は非常に楽しく充実した時間であった。研修期間中には、たこ焼きパーティやそうめんパーティなどの文化交流の機会も設け、研修最終日には学校近隣の和風レストランで送別会を開催した。これらの非公式な交流の場は、研究室での緊張を和らげ、より自由な意見交換を促進する効果があったと感じている。

本インターンシップで開始されたゼオライト結晶中を拡散する原子の挙動に関する分子動力学シミュレーション研究は、現在、本研究室の日本人学生の卒業研究テーマとして引き継がれている。留学生が始めた解析プロトコルをベースに、さらに多様なゼオライト構造や吸着分子種への展開を進めており、本プログラムが単なる短期研修にとどまらず、継続的な

研究活動の基盤となっていることは特筆に値する。

最後に、本プログラムの実施にあたり、物質工学科の教職員の皆様、特に学生の受け入れと生活面でのサポートにご協力いただいた関係各位に心より感謝申し上げます。また、遠く離れた異国の地で研究に励んだ2名の留学生の努力と熱意に敬意を表するとともに、今後の活躍を期待している。



Fig. 5 短期留学生の送別会 (2025年6月16日、沼津市内和風レストランにて)

参考文献

- [1] 河村雄行 : MXDTRICL, JCPE Newslett., 6, 1995, p.72.
- [2] 河村雄行 : MXDORTO, JCPE Program #029, 1996.
- [3] Ookawa, M., Kawamura, K., Yamaguchi, T.: Pore Wall Structure Modeling of MCM-41 Type Silica Using Molecular Dynamics Simulation, Stud. Surf. Sci. Catal., 154, 2004, pp.1478-1484.
- [4] International Zeolite Association: Structure Database, International Zeolite Association Website, <https://america.iza-structure.org/IZA-SC/>, 参照日 : 2025-6-1.