

科学研究費助成事業 研究成果報告書

令和 2 年 6 月 24 日現在

機関番号：82626

研究種目：若手研究(A)

研究期間：2016～2019

課題番号：16H06071

研究課題名(和文)帯電系のための新規分子動力学法の開発と有機熱電変換材料への応用

研究課題名(英文)Development of molecular dynamics simulation technique for net-charge systems:
Toward application to organic thermoelectric materials

研究代表者

高橋 和義 (Takahashi, Kazuaki)

国立研究開発法人産業技術総合研究所・材料・化学領域・研究員

研究者番号：60645208

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 18,600,000円

研究成果の概要(和文)：革新材料への応用が期待される高分子電解質系(帯電系)の分子動力学(MD)計算は、電荷的中性が満たされる分子系での運用が前提条件となる既存手法では困難であった。そこで本研究では、帯電系に適用可能かつ高速・精密なMD法であるLinear-combination-based Isotropic Periodic Sum/Fast Fourier Transformation(LIPS/FFT)法を開発した。

一方で、高分子物性の時空間スケールを原子レベルMD計算のみで追跡することは困難であった。そこで本研究では、原子レベルMD法と粗視化MD法の相互接続手法を開発した。

研究成果の学術的意義や社会的意義

帯電系における高速・精密なMD法の完成はMD法全体の適用範囲の大幅な拡張を意味しており、その用途は高分子電解質に留まらない。電気二重層、対イオン凝縮、イオン拡散・伝導、電極・コロイド・生体膜界面など、数多くの魅力的な問題に対する多大な貢献が期待できる。またこれらへの貢献により、有機熱電変換素子、固体高分子形燃料電池、電気二重層コンデンサ、分子アクチュエータ、イオン交換膜など、様々な革新デバイスの創生・設計に役立つと期待できる。

原子レベルMD法と粗視化MD法の相互接続は、粗視化の弱点である定量性の喪失を合理的に補うことができるため、粗視化MD法の高精度化に対して多大な貢献が期待できる。

研究成果の概要(英文)：Functions of most of organic thermoelectronic materials (OTMs) are highly dependent on the pH of their solutions. When considering constant pH conditions of these materials, the molecular systems have to permit a net-charge. This fact becomes a fatal problem on molecular simulations using conventional intermolecular interaction calculation methods that based on a charge neutrality. To solve the problem, we developed a novel intermolecular interaction calculation method which is able to use on net-charge systems.

Physical properties of OTMs are basically polymeric properties that require long-time scale observations on large-scale molecular systems. This fact indicates the difficulty to estimate physical properties of OTMs from only atomistic molecular dynamics simulations. To resolve the difficulty, we developed a multi-scale molecular dynamics simulation scheme combining atomistic and coarse-grained molecular dynamics simulations of polymers.

研究分野：熱工学

キーワード：高分子電解質 物理化学 計算科学 高分子物理学 分子動力学

様式 C - 19、F - 19 - 1、Z - 19 (共通)

1. 研究開始当初の背景

現代社会の各所で発生する未利用廃熱は、最大最後の廃棄物である。このうち約7割は200以下の低温排熱が占めており、雑多な原因から各所で少量ずつ排出されているため大量回収が困難である。低温排熱を効率的に回収し電力として変換する熱電変換技術の確立は、今後の持続可能な社会を支える技術基盤となり得る。近年、低温排熱用の熱電変換素子として有機熱電変換素子が注目されている。希少元素を含まず、加工性・柔軟性に富んでいる点が有機熱電変換材料の利点として挙げられる。有機熱電変換素子の典型材料は、Poly(3,4-ethylenedioxythiophene) (PEDOT)とPoly(styrenesulfonate) (PSS)の2つの高分子を混合した高分子電解質であり、PEDOT:PSS と呼称されている。PEDOT:PSS の熱電変換性能向上のための実験的研究は多数行われており、性能向上のためには高分子の分散性・配向性の制御が重要であること、分散性・配向性は PEDOT:PSS 分散溶液中における高次構造に強く依存することが報告されている。特に高極性溶媒や電解質塩の添加、pH の調節による高次構造の変化は、PEDOT:PSS のさらなる性能向上に役立つ可能性を秘めており、その詳細の解明が求められている。この現象には高分子電解質溶液中におけるイオンの拡散・凝縮・伝導が深く関わっており、化学種依存性の強い現象である。そのため、分子スケールにおける物質の挙動を直接的かつ統計的に観察できる計算科学的手法の応用が期待できる。特に分子動力学 (MD: Molecular Dynamics) 法は、化学種に起因する力学を直接的に取り扱う点、高分子の高次構造などの巨大系を統計熱力学的に意味のある時間・空間スケールで取り扱うことが可能な点から、上記現象への応用が期待できる。

一般に、高分子電解質の溶液構造は pH によって変化するため、pH 一定の MD (CpHMD: Constant pH MD) 法が適用されるべきである。CpHMD 計算は電荷の出入を伴うため、帯電した系の計算を行う必要がある。また高分子複雑系の平衡状態を得るためには莫大な時間発展が不可欠である。ここで問題となるのが、帯電系における電荷相互作用を高速かつ高精度に計算する手法が存在しない点である。そのため、現在のところ高分子電解質系における計算科学を用いた分子論的研究は極めて限定的である。この問題を解決するために、本研究では、帯電系のための MD 計算に適う高速・高精度な新規手法を開発する。報告者がこれまでに開発してきた Linear-combination-based Isotropic Periodic Sum (LIPS) 法は、系の実質的な電荷相互作用を電荷ポテンシャルに反映させることのできる革新的な「電荷ポテンシャルのデザイン」手法であり、帯電系における電荷相互作用を高精度で計算できる高い可能性を秘めている。帯電系に即した電荷ポテンシャルをデザインすることで、高精度化を図ることが可能である。一方で LIPS 法の計算量は $O(N^2)$ (分子数 N の 2 乗のオーダー) と多い。計算速度向上のためには計算量の低減が必要であるため、LIPS 法の計算量を $O(N \log N)$ に引き下げる必要がある。この新規手法を CpHMD 法と組み合わせることにより帯電系の MD 法を革新的に進化させ、高分子電解質系の現実的な MD 計算を可能にする。

高分子電解質系の MD 計算から重要な諸物性を入手するために解決すべきもうひとつの問題がある。それは、高分子の高次構造の運動およびそれにまつわる物性を追跡するには、全原子 MD 法だけでは不十分ということである。この問題は主に現代の計算機性能の限界に根差しており、根本的な解決のためには計算機自体の技術革新 (実用的な量子コンピュータの発明など) を待たなければならない。そこで本研究では、全原子 MD 法と粗視化 MD 法 (原子団を粗視化粒子に置き換えることで計算量を削減する分子モデルを用いた MD 法) との組み合わせを積極的に取り入れる。高分子物性の定量的な予測のために、両手法を相互的に接続する新規手法の開発を目指す。また、LIPS 法と粗視化分子モデルとの親和性を調査する。

以上の課題を解決した後、高分子電解質系の CpHMD 計算を行い、高分子電解質の高次構造とイオンの分布・ダイナミクスとの関連性、およびその添加物・pH 依存性を明らかにする。ここから得られる知見は、高性能な有機熱電変換材料の創出のための重要な知的基盤となることが期待される。

2. 研究の目的

本研究は優れた熱電変換素子の材料となる高分子電解質の溶液構造を高速かつ精密に計算する新規手法の創出を目指すものである。具体的には、これまで実現困難であった高分子電解質溶液系 (帯電系) の MD 法を新たに開発する。また、全原子 MD 法と粗視化 MD 法との相互接続により高分子物性を定量的に予測可能とする手法を新たに開発する。これらを用いて高分子電解質の溶液構造に及ぼすイオン拡散・凝縮・伝導などの効果を詳細に調べる。帯電系の MD 法には報告者の手により開発された LIPS 法をたたき台として用い、高速化・高精度化を図る。更に本計算手法と CpHMD 法との組み合わせを検討する。これを高分子電解質溶液系の物性解明へと応用することで、有機熱電変換材料の知的基盤を構築する。

3. 研究の方法

以上より、本研究の課題は次の3つとなる。

[課題 1]

LIPS 法に本質的な改良を施すことで、帯電系における高速・高精度の MD 計算手法を確立する。

[課題 2]

全原子 MD 法と粗視化 MD 法との相互接続により高分子物性を定量的に予測可能とする手法を確立する。

[課題 3]

上記 2 つの手法を用いて高分子電解質系の CpHMD 計算を行い、高分子電解質の高次構造とイオンの分布・ダイナミクスとの関連性、およびその添加物・pH 依存性を明らかにする。

([課題 1]解決のための研究方法)

報告者が過去に開発した LIPS 法の一つである LIPS-SW 法は、帯電・非帯電系を問わず高い計算精度を発揮する一方で、その計算量は $O(N^2)$ であるため、分子数の増加に伴い計算速度は大きく低下する。高分子電解質などの高分子複雑系を伴う帯電系を計算する場合、十分に多くの分子数を扱う必要がある上に、系の平衡化に膨大な時間発展を必要とするため、計算速度の問題は致命的である。この問題を解決するために LIPS-SW 法の高速化を図る。具体的には LIPS-SW 法を高速フーリエ変換 (FFT) によって高速化する。この高速化手法を LIPS-SW/FFT 法と呼称する。LIPS-SW/FFT 法の開発にあたり、Isotropic Periodic Sum (IPS)法の FFT による高速化手法である IPS/DFFT 法、および Ewald 法の FFT による高速化手法である Particle Mesh Ewald (PME)法を参考にする。IPS 法と LIPS 法はその基本概念を共有しているため、IPS/DFFT 法のプログラム構造は LIPS-SW/FFT 法の開発にとって重要な資料となる。また、PME 法には広く一般に公開されている高速なソースコードがあり、これを応用することで高速な LIPS-SW/FFT 法の開発が可能となる。

LIPS-SW/FFT 法が完成し次第、代表的な非帯電系および基本的な帯電系に対して LIPS-SW/FFT 法の計算速度・精度を評価する。PME 法および IPS/DFFT 法との計算速度・精度の比較を行うことで、LIPS-SW/FFT 法の有効性を明確に示す。非帯電系においては、PME 法に匹敵する性能が確認されると期待できる。帯電系においては、LIPS-SW/FFT 法による計算精度の革新的な向上が確認されると期待できる。これにより、時間発展に伴う電荷の出入が発生する CpHMD 計算における LIPS-SW/FFT 法の有効性も明らかとなる。以上の検証により、[課題 1]が解決される。

([課題 2]解決のための研究方法)

全原子 MD 法と粗視化 MD 法との間に存在するギャップは主に、粗視化に伴う原子分子の化学パラメータの欠落に起因する定性性の欠如である。つまり、粗視化が適切である場合において、現象自体は再現され得る。これを利用して、注目すべき現象を代表する物性を定量的に一致させるための「スケーリング係数」を各次元 (長さ、時間、温度など) に対して決定することができれば、粗視化の際に失われた定性性を回復することが可能となる。この発想を用いて、基本的な高分子溶液に対して全原子 MD 法と低レベル粗視化 MD 法、および高レベル粗視化 MD 法のマルチスケール接続を試みる。高分子の静的・動的性質を代表する複数の物性について、定性性の回復が可能か否かを調査する。同時に、粗視化 MD 法が全原子 MD 法を実質的に何倍程度加速可能であるかを調査する。

一方で、粗視化とは元来、その精度について非自明な操作である。そのため、粗視化分子モデルと LIPS 法との併用可能性は別途調査する必要がある。そこで高分子電解質系を模擬した粗視化分子系に対して LIPS 法を用いた MD 計算を実行し、その精度を調査する。

([課題 3]解決のための研究方法)

高分子電解質系の CpHMD 計算を行い、高分子電解質の高次構造とイオンの分布・ダイナミクスとの関連性、およびその添加物・pH 依存性を明らかにする。そのために、LIPS-SW/FFT 法と CpHMD 法とを組み合わせた新規手法を開発し、基本的な高分子電解質系に対して実行することでその精度を検証する。既存の CpHMD 法における計算精度の問題は、LIPS-SW/FFT 法の適用により解決されると期待できる。また、高分子電解質の高次構造とイオンの分布・ダイナミクスとの関連性、およびその添加物・pH 依存性を明らかにする。特に溶液中のイオンは、高分子電解質の周囲でイオン凝縮していることが予想される。これに伴い、溶液中のイオン拡散は異常拡散となっていることが推察される。これらイオンの分布・ダイナミクスと、その添加物および pH 依存性を解明し、高分子電解質の高次構造との関連性について知見を得る。

4. 研究成果

([課題 1]の研究成果)

LIPS/FFT 法の開発に成功した[1]。図 1 は LIPS/FFT 法を水バルク系および水気液界面系に適用した際の諸物性の算出結果である。LIPS-SW/FFT 法は静的・動的性質を問わず様々な物性に対して高い計算精度を達成した。特に、高分子電解質系において重要となる界面系の静電ポテンシャルプロファイル (図 1 右最下段) については、帯電系への適正をもつ他の既存手法を明らかに上回る計算精度を発揮することが示された。図 2 は LIPS/FFT 法の計算速度の測定結果である。LIPS/FFT は当初の研究目標どおりに $O(N \log N)$ の計算速度を達成することが示された。

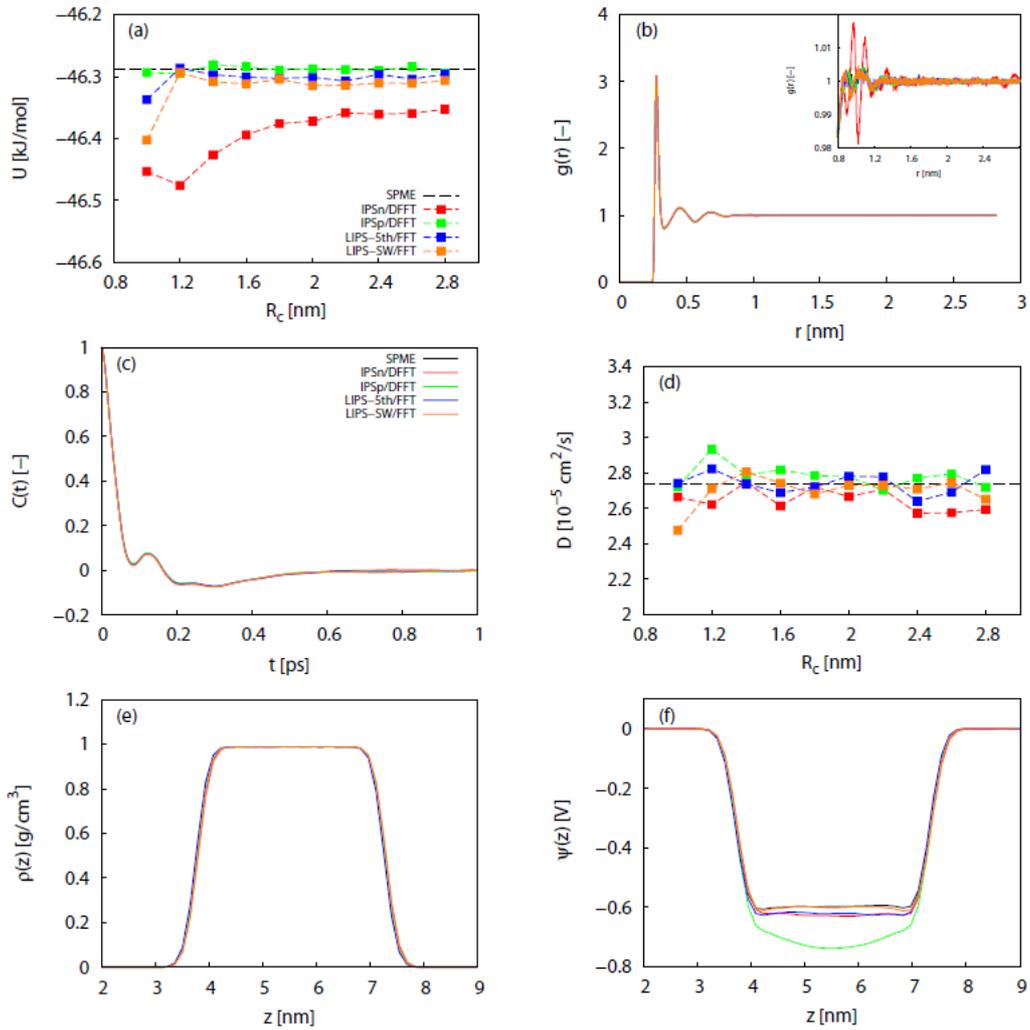


図 1：水バルク系 (a)~(d)・気液界面系 (e), (f) 諸物性における LIPS/FFT 法の計算精度。(a)ポテンシャルエネルギー, (b)酸素原子間動径分布関数, (c)速度自己相関関数, (d)自己拡散係数, (e)密度プロファイル, (f)静電ポテンシャルプロファイル

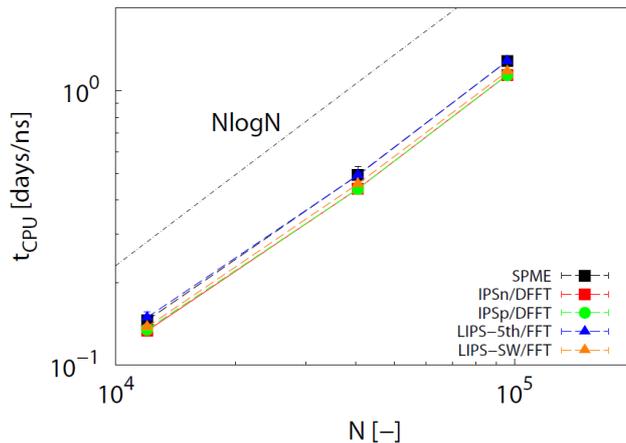


図 2：計算速度の粒子数依存性

帯電系における高精度かつ $O(N \log N)$ の高速な MD 計算手法の完成は、MD 法全体の適用範囲の大幅な拡張を意味しており、その用途は高分子電解質の研究に留まらない。電気二重層、対イオン凝縮、イオン拡散・伝導、電極・コロイド・生体膜界面など、数多くの理学的・工学的に魅力的な問題に対する多大な貢献が期待できる。また、これらへの貢献により、有機熱電変換素子、固体高分子形燃料電池、電気二重層コンデンサ、分子アクチュエータ、イオン交換膜など、様々な革新デバイスの創生・設計に役立つものと期待できる。

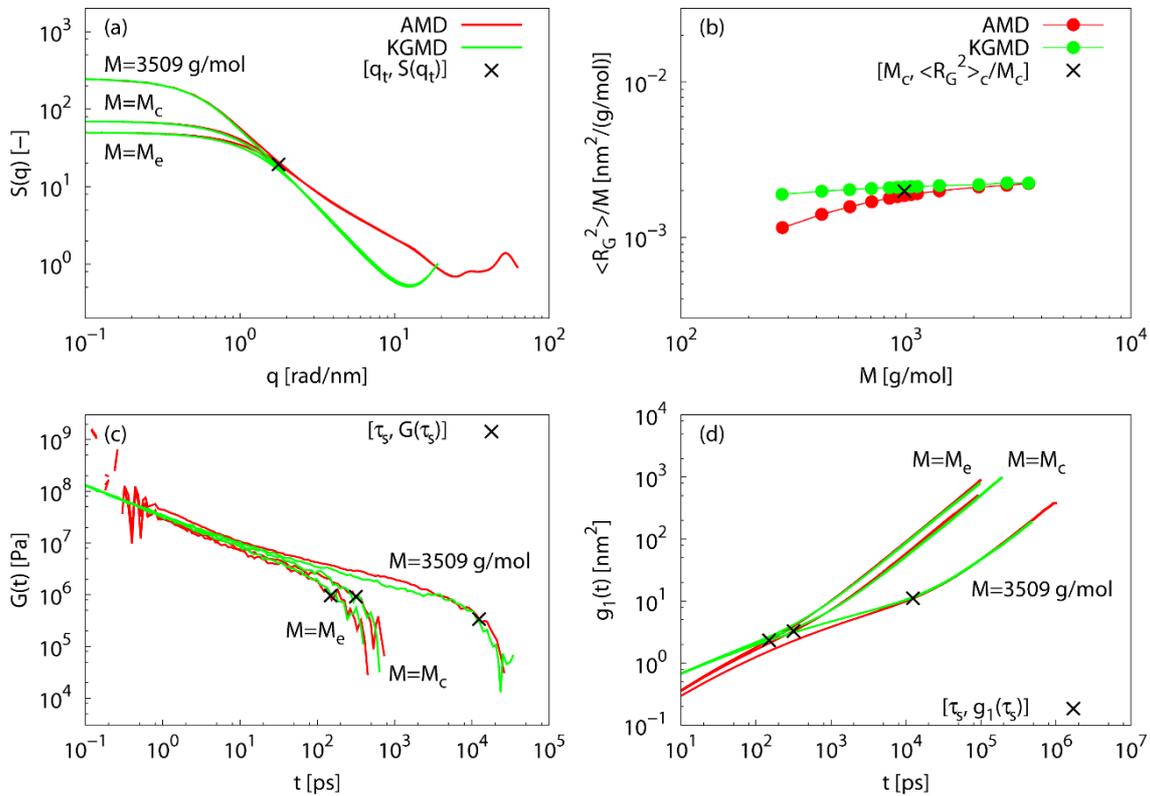


図3：原子レベルMD法と高レベル粗視化MD法との相互接続結果。(a)静的構造因子，(b)慣性半径，(c)緩和弾性率，(d)平均二乗変位。粗視化MD法による結果は相互接続のためのスケール係数によって有次元化されている。スケール係数は長さ，時間，温度について決定され，それぞれ平均二乗末端間距離，末端間ベクトルの緩和時間，分子1個あたりの運動エネルギーの比較から算出された。

〔課題2〕の研究成果

原子レベルMD法，低レベル粗視化MD法，および高レベル粗視化MD法を相互接続可能な新規手法の開発に成功した〔2〕。図3は原子レベルMD法と高レベル粗視化MD法との相互接続結果である。高分子の両端の長さとその緩和時間という簡便かつ一般性の高い高分子物性から長さ・時間のスケール係数を決定することで，少なくとも高次構造および長時間挙動に対応する高分子の物性について，粗視化MD法による計算結果の定量性を合理的に回復させることが可能となった。

粗視化MD法における定量性の喪失は，同手法における根本的な課題として長年議論されてきた。合理的な相互接続法を介した定量性の回復は，上記課題へのひとつの解決策を提示する。様々な粗視化分子シミュレーションの高精度化に対する多大な貢献が期待できる。

〔課題3〕の研究成果

CpHMD法における主要ルーチンであり，同MD法の計算精度を決定づける帯電系の自由エネルギーの精密計算は，これまで解決の難しい問題として放置，あるいは大胆な近似のもとに処理されてきた。本研究ではLIPS/FFT法を用いることで，高分子電解質を模擬した脂質膜-水-イオンからなる帯電系の自由エネルギーの精密計算を世界で初めて実現した（国内学会にて発表済。2020年6月現在，査読付き国際誌論文への投稿を目指し執筆中）。これにより，既存手法と同等の計算速度を保ちつつ，はるかに高精度なCpHMD計算が可能となった。現在，より実在材料に近い高分子電解質系に対してCpHMD計算を実行中であり，高分子電解質の高次構造とイオンの分布・ダイナミクスとの関連性，およびその添加物・pH依存性を明らかにすることが可能となると期待している。

<参考文献>

〔1〕 K. Z. Takahashi, T. Nozawa, K. Yasuoka, “A fast and accurate computational method for the linear-combination-based isotropic periodic sum”, *Scientific Reports*, vol.8, pp.11880(1-10), 2018.

〔2〕 K. Z. Takahashi, R. Nishimura, N. Yamato, K. Yasuoka, Y. Masubuchi, “Onset of static and dynamic universality among molecular models of polymers”, *Scientific Reports*, vol.7, 12379(1-7), 2017.

5. 主な発表論文等

〔雑誌論文〕 計9件（うち査読付論文 9件/うち国際共著 0件/うちオープンアクセス 7件）

1. 著者名 Miwatani Ryota, Takahashi Kazuaki Z., Arai Noriyoshi	4. 巻 12
2. 論文標題 Performance of Coarse Graining in Estimating Polymer Properties: Comparison with the Atomistic Model	5. 発行年 2020年
3. 雑誌名 Polymers	6. 最初と最後の頁 382(1-20)
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.3390/polym12020382	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスとしている (また、その予定である)	国際共著 -
1. 著者名 高橋和義	4. 巻 21
2. 論文標題 Linear-combination-based Isotropic Periodic Sum 法開発後の展開	5. 発行年 2019年
3. 雑誌名 分子シミュレーション学会誌「アンサンブル」	6. 最初と最後の頁 265-269
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) なし	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスとしている (また、その予定である)	国際共著 -
1. 著者名 Takahashi Kazuaki Z., Nozawa Takuma, Yasuoka Kenji	4. 巻 8
2. 論文標題 A fast and accurate computational method for the linear-combination-based isotropic periodic sum	5. 発行年 2018年
3. 雑誌名 Scientific Reports	6. 最初と最後の頁 11880(1-10)
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1038/s41598-018-30364-2	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスとしている (また、その予定である)	国際共著 -
1. 著者名 Takuma Nozawa, Kenji Yasuoka, Kazuaki Z. Takahashi	4. 巻 8
2. 論文標題 Critical test of isotropic periodic sum techniques with group-based cut-off schemes	5. 発行年 2018年
3. 雑誌名 Scientific Reports	6. 最初と最後の頁 4185(1-11)
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1038/s41598-018-22514-3	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスとしている (また、その予定である)	国際共著 -

1. 著者名 Kazuaki Z. Takahashi, Ryuto Nishimura, Nobuyoshi Yamato, Kenji Yasuoka, Yuichi Masubuchi	4. 巻 7
2. 論文標題 Onset of static and dynamic universality among molecular models of polymers	5. 発行年 2017年
3. 雑誌名 Scientific Reports	6. 最初と最後の頁 12379(1-7)
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1038/s41598-017-08501-0	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスとしている (また、その予定である)	国際共著 -

1. 著者名 Kazuaki Z. Takahashi, Nobuyoshi Yamato, Kenji Yasuoka, Yuichi Masubuchi	4. 巻 43
2. 論文標題 Critical test of bead-spring model to resolve the scaling laws of polymer melts: a molecular dynamics study	5. 発行年 2017年
3. 雑誌名 Molecular Simulation	6. 最初と最後の頁 1196-1201
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1080/08927022.2017.1334883	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -

1. 著者名 高橋和義	4. 巻 19
2. 論文標題 高分子ダイナミクスに発現する普遍性を応用した原子レベル分子動力学法と粗視化分子動力学法の相互接続	5. 発行年 2017年
3. 雑誌名 分子シミュレーション研究会会誌「アンサンブル」	6. 最初と最後の頁 274-278
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) なし	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスとしている (また、その予定である)	国際共著 -

1. 著者名 Kazuaki Z Takahashi, Ryuto Nishimura, Kenji Yasuoka, Yuichi Masubuchi	4. 巻 9
2. 論文標題 Molecular Dynamics Simulations for Resolving Scaling Laws of Polyethylene Melts	5. 発行年 2017年
3. 雑誌名 Polymers	6. 最初と最後の頁 24(1-12)
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.3390/polym9010024	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスとしている (また、その予定である)	国際共著 -

1. 著者名 Kazuaki Z Takahashi	4. 巻 印刷中
2. 論文標題 Combined use of periodic reaction field and coarse-grained molecular dynamics simulations. I. phospholipid monolayer systems	5. 発行年 2017年
3. 雑誌名 Molecular Simulation	6. 最初と最後の頁 (1-6)
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1080/08927022.2016.1271948	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -

〔学会発表〕 計5件 (うち招待講演 0件 / うち国際学会 4件)

1. 発表者名 Takahashi Kazuaki Z.
2. 発表標題 Connections of static and dynamic properties among molecular models of polymers: Mapping scheme focused on scaling laws
3. 学会等名 CSW2019 (国際学会)
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 高橋和義
2. 発表標題 Heterogeneousなnet-charge系の分子動力学シミュレーション
3. 学会等名 第32回分子シミュレーション討論会
4. 発表年 2018年

1. 発表者名 Kazuaki Takahashi, Ryuto Nishimura, Kenji Yasuoka, Yuichi Masubuchi
2. 発表標題 COMPARISON AND LINKAGE OF STATIC AND DYNAMIC POLYMER PROPERTIES BETWEEN ATOMISTIC MODEL OF POLYMERS AND BEAD-SPRING MODEL
3. 学会等名 The Ninth JSME-KSME Thermal and Fluids Engineering Conference (国際学会)
4. 発表年 2017年

1. 発表者名 Kazuaki Z Takahashi, Ryuto Nishimura, Kenji Yasuoka, Yuichi Masubuchi
2. 発表標題 A linkage of static and dynamic polymer properties between atomistic and bead-spring model
3. 学会等名 6th EuCheMS Chemistry Congress (国際学会)
4. 発表年 2016年

1. 発表者名 Kazuaki Z Takahashi
2. 発表標題 Combined Use of Linear-combination-based Isotropic Periodic Sum Method and Coarse-Grained Molecular Dynamics Simulations for Zwitterionic Lipid Systems
3. 学会等名 4th International Conference on Molecular Simulation (ICMS 2016) (国際学会)
4. 発表年 2016年

〔図書〕 計0件

〔産業財産権〕

〔その他〕

-

6. 研究組織

	氏名 (ローマ字氏名) (研究者番号)	所属研究機関・部局・職 (機関番号)	備考