

令和 3 年 6 月 1 日現在

機関番号：12601

研究種目：若手研究

研究期間：2019～2020

課題番号：19K14901

研究課題名(和文)局所的な電荷を持つ分子混合系において熱泳動現象を予測するための計算手法開発

研究課題名(英文)Development of new computational approach to predict Ludwig-Soret effect in mixture of charged particles using molecular dynamics simulation

研究代表者

金子 敏宏 (Kaneko, Toshihiro)

東京大学・大学院新領域創成科学研究科・特任研究員

研究者番号：00711540

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 3,200,000円

研究成果の概要(和文)：本研究では、イオン液体や水溶液のように局所的な電荷を持つ分子混合系において、熱泳動現象の度合いを特徴付ける物理量である Soret 係数が決定する機構を明らかにすることを目指し、理論式の導出と計算手法の自作コードへの実装の両面から研究を進めた。質量・直径・分子間相互作用がそれぞれ異なる2種類の分子を混合したときの分子動力学シミュレーションが実行可能となり、Soret 係数の計算方法を検証するための土台ができた。また、将来的に汎用ソフトでの計算結果を解析できる状態を目指して、力場パラメータや原子座標時系列を読み込むためのツール群を作成した。

研究成果の学術的意義や社会的意義

熱泳動現象(Ludwig-Soret効果)とは多成分混合系に温度勾配をかけることで濃度勾配が生じる現象であり、同現象を積極的に発現させることで物質供給や熱電変換などに応用できると期待されている。このため、未知の物質の混合系に対して熱泳動現象の度合いを予測することが求められている。本研究により、分子動力学シミュレーションにおいて、非現実的に大きい温度勾配を使用せずに Soret 係数を予測するための基礎部分が完成した。

研究成果の概要(英文)：In this study, we aim to clarify the mechanism by which the Soret coefficient, which is a physical quantity that characterizes the degree of thermomigration phenomenon, is determined in a molecular mixture system with a local charge such as an ionic liquid or an aqueous solution. We proceeded with the research from both sides of implementing the calculation method and our own code. Molecular dynamics simulations when two types of molecules with different mass, diameter, and intermolecular interaction are mixed have become feasible, and the basis for verifying the calculation method of Soret coefficient has been laid. In addition, we created a group of tools for reading force field parameters and atomic coordinate time series with the aim of being able to analyze calculation results with general-purpose software in the future.

研究分野：分子熱流体工学

キーワード：分子動力学 熱泳動 ソレー効果 混合系

## 1. 研究開始当初の背景

熱泳動現象(Ludwig-Soret 効果)とは温度勾配に比例して、水溶液のように多成分が混合した系に濃度勾配が生じたり、溶媒に浮かんだマイクロ粒子が高温側もしくは低温側に泳動する現象であり、Soret 係数により現象の強さが評価されている。とくに温度差のみで混合系に濃度勾配を形成できるという特徴は、物質分離技術としてだけでなく、Ludwig-Soret 効果を利用した拡散係数の測定や、荷電粒子の液体中の移動を利用した熱電変換など、様々な応用面で注目されている。このため、未知の物質、とくにイオンのように局所的な電荷をもつ物質の Soret 係数を予測することは熱工学的に重要である。

これまでに強制レイリー散乱法や beam-deflection 法のように Soret 係数を測定する実験手法が確立され、熔融塩、アルコール水溶液、溶媒中の高分子など様々な系で Soret 係数が報告されてきた。局所的な電荷をもたない単純な分子の混合系に限れば、小さく重く分子間相互作用が強い分子が低温側に、大きく軽く分子間相互作用が弱い分子が高温側に移動すると理解されている。しかし、水酸基に代表される局所的な電荷を持つ分子の混合系では Soret 効果の体系的な理解がなされておらず、物質ごとの測定が必要になっている。実際に水/エタノール系では水分子が高温側に移動する温度、濃度条件と低温側に移動する温度、濃度条件の両方が報告されている。また、温度勾配下の実験では、試料容器もしくは試料の表面の影響や対流の発生により Soret 係数そのものの評価が難しく、宇宙空間での測定が必要になるなど、Soret 係数の実験には困難が多い。

一方で分子動力学シミュレーションは、理想的な系を容易に作成でき、全原子座標の時間発展を解析できる長所があり、未知の物質の熱物性値が決定する機構を解明する上で強力な手法である。過去にも、分子動力学シミュレーションを用いて Soret 係数を算出しようとする試みはなされており、局所的な電荷をもたない単純な分子であれば Green-Kubo 公式により Soret 係数が評価可能であり、小さく重く分子間相互作用が強い分子が低温側に移動するという実験結果をよく再現している。しかし、水酸基を含む分子やイオンのように、局所的な電荷を持つ分子の混合系では Green-Kubo 公式を直接適用することができず、 $10^0 \sim 10^2$  K/nm 程度の大きな温度勾配下でのシミュレーションをしなければならぬ。この温度勾配は Soret 効果の実験における典型的な温度勾配( $10^{-1} \sim 10^1$  K/ $\mu$ m)と比べて非現実的に大きすぎるため、温度勾配下の分子動力学シミュレーションで得られた Soret 係数は信頼できないという問題があった。

## 2. 研究の目的

本研究では、分子混合系のソレー係数がきまる機構を明らかにすることを目指し、分子動力学シミュレーションにおける計算手法開発に取り組む。非現実的に大きい温度勾配をかけることなく、分子が混在した系の Soret 係数を算出する方法を確立し、計算コードを開発することを目的とする。

## 3. 研究の方法

(1) 既存の手法の問題点である Soret 係数を計算するとき非現実的に大きい温度勾配が必要となる点を解決するため、温度勾配を必要としない Green-Kubo 公式を用いた計算手法について、理論式を再導出し計算式を整理した。

(2) 導出した計算式をもとに、自作コードの作成を進めた。

## 4. 研究成果

(1) 熱伝導率計算に利用されている多体ポテンシャルでのエネルギー流束表示や電荷を含む系で圧力を計算する方法を参考に、大きい温度勾配をかけずに Soret 係数を計算する方法を整理した。その結果、二体間相互作用であれば問題なく計算可能であるものの、多体間相互作用を含む計算では多重ループが生じるため計算量が急増し、現実的な計算時間では解が得られないとの知見が得られた。このため、多重ループを必要とする長距離分子間相互作用による寄与は除外し、二体間相互作用で記述できる部分に研究対称を絞った。同時に、アルカン系の Soret 係数の測定例を調査し、分子の質量や慣性モーメントが Soret 係数に与える影響に関する研究動向

をまとめた。

(2) 局所的な電荷を含む系での Soret 係数の予測について、二体間相互作用で記述できる部分に絞って研究を実施した。質量・直径・分子間相互作用がそれぞれ異なる 2 種類の分子を混合したときの分子動力学シミュレーションが実行可能となり、Soret 係数の計算方法を検証するための土台ができた(図 1)。つぎに、Soret 係数の計算に必要な値の一部である、瞬間の熱流束の計算を実装した(図 2)。現時点で、瞬間の熱流束の一部が計算できており、今後、瞬間の物質流速との相関を計算することで、Soret 係数の計算が可能になると期待される。また、将来的に汎用ソフトでの計算結果を解析できる状態を目指して、力場パラメータや原子座標時系列を読み込むためのツール群を作成した。

以上を通して、分子動力学シミュレーションにおいて非現実的に大きい温度勾配を使用せずに Soret 係数を予測するための基礎部分が完成した。

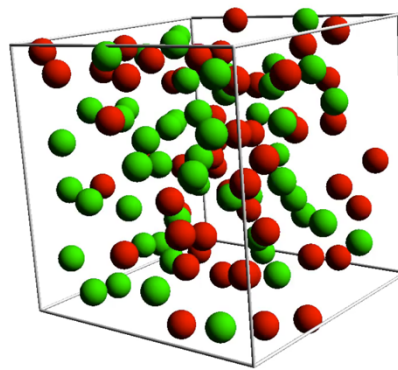


図 1 : 2 成分混合系の分子動力学シミュレーションの様子。

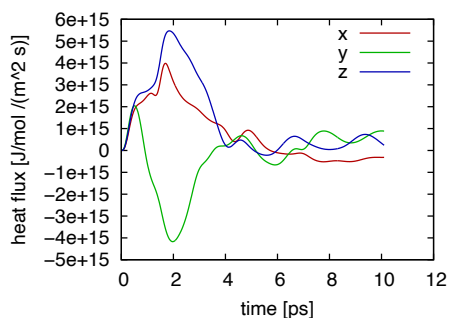


図 2 : 計算中の瞬間の熱流束の一部。

5. 主な発表論文等

〔雑誌論文〕 計0件

〔学会発表〕 計1件（うち招待講演 0件 / うち国際学会 0件）

1. 発表者名 金子敏宏
2. 発表標題 多体間ポテンシャルが Soret 係数に与える影響の検討
3. 学会等名 第33回分子シミュレーション討論会
4. 発表年 2019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
---------------------------	-----------------------	----

7. 科研費を使用して開催した国際研究集会

〔国際研究集会〕 計0件

8. 本研究に関連して実施した国際共同研究の実施状況

共同研究相手国	相手方研究機関
---------	---------