

科学研究費助成事業 研究成果報告書

令和 6 年 5 月 13 日現在

機関番号：13903

研究種目：基盤研究(C)（一般）

研究期間：2020～2023

課題番号：20K05246

研究課題名（和文）固液界面での化学反応を加速するシミュレーション法の開発

研究課題名（英文）Development of chemical reaction acceleration method for solid-liquid interfaces

研究代表者

尾形 修司 (Ogata, Shuji)

名古屋工業大学・工学（系）研究科（研究院）・教授

研究者番号：90251404

交付決定額（研究期間全体）：（直接経費） 3,300,000円

研究成果の概要（和文）：密度汎関数理論で扱う第一原理分子動力学シミュレーションで実現可能な時間スケールを桁違いに長くする新手法を開発した。本手法では、対象系の中から反応中心となる数個の原子を含む様々な原子クラスターを用意し、それぞれの電子移動プロセスに対して周囲の原子も加えた系を使ってバリアエネルギーを計算する。Kriging法（＝ガウシアンプロセス）を用いてバリアエネルギーを予測し、そのデータベースから統計力学に従って次のプロセスを決める。また、本シミュレーションの適切な初期状態を用意するため、対象系のさまざまな部位の湿潤環境でのプロトン化・脱プロトン化を熱力学に従って定める手法を開発した。

研究成果の学術的意義や社会的意義

密度汎関数理論で電子系を扱う第一原理分子動力学シミュレーションは、様々な反応ダイナミクスに対して、数百原子規模で数ピコ秒程度の経過時間内で実施され、実績を上げてきた。しかし、産業界で重要な化学反応、例えば固液界面において常温で進む皮膜生成等は、DFT-MDシミュレーションで実行可能なピコ秒オーダーに比べて6桁以上長い経過時間の現象であるため計算量が膨大であり、既存のシミュレーション法では対処できないことが多い。本研究で開発した化学反応加速法は、長い時間スケールで生じる化学反応を、第一原理分子動力学シミュレーションで対処可能にするという夢への一歩といえる。

研究成果の概要（英文）：We have developed a novel method to accelerate chemical reactions during the first-principles molecular dynamics simulation with the density-functional theory for electrons. In the method, list of atomic clusters containing reacting atoms and their surrounding atoms is prepared for a target system as candidate reaction processes. For the clusters, barrier energies of the chemical reactions characterized as electron-transfer processes are calculated. Using the database of the barrier energies, a proceeding process is statistically chosen using Kriging method (or Gaussian process). In addition, to prepare an initial system appropriate for the present acceleration method, a novel method to predict protonation or deprotonation degrees of various parts of a target system is developed.

研究分野：異種界面の第一原理分子動力学シミュレーション

キーワード：化学反応加速化法 DFT MD

1. 研究開始当初の背景

密度汎関数理論 (DFT) で電子系を扱う第一原理分子動力学 (DFT-MD) シミュレーションは、数百原子規模で数ピコ秒程度の経過時間での様々な反応ダイナミクスに適用され、成果を上げてきた。一方、産業界で重要な化学反応には、固液界面において常温で進む皮膜生成反応の例のようにピコ秒オーダーの百万倍長い時間スケールを必要とするため、DFT-MD シミュレーションでは太刀打ちできない場合も多い。

2. 研究の目的

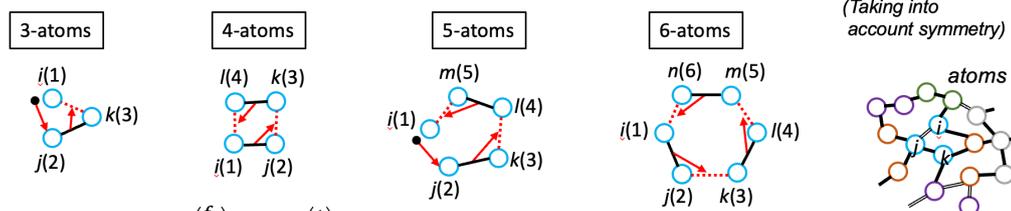
DFT-MD シミュレーションの適用範囲を広げるために、取り扱い可能な時間スケールを格段に長くする手法の開発が強く期待されている。そのためには、対象系で生じる化学反応プロセスのバリアエネルギーを予測し、化学反応を人為的に加速する必要がある。

- (1) 本研究の第一の目的は、全ての原子を DFT-MD シミュレーションで扱いつつ、機械学習による化学反応バリアの予測を適切に導入することで、通常シミュレーションでの短時間では超えることができないバリアエネルギーを超えて化学反応を進める操作を加えた、化学反応加速型 DFT-MD シミュレーション法を開発することである。
- (2) 第二の目的は、上記の化学反応加速型 DFT-MD シミュレーションを実施する際に必要となる、熱力学的に安定な有限温度での初期状態を、湿潤環境でのプロトン化・脱プロトン化を含めて得ることができる計算法を、DFT-MD シミュレーション法を用いて開発することである。

3. 研究の方法

(1) 本研究で開発した化学反応加速型 DFT-MD シミュレーション法では、図 1 に示すように、対象系の中から反応中心となる数個の原子からなる群を選び、その反応中心原子間でのそれぞれの電子移動プロセスに対して、周囲の原子も加えた系を使ってバリアエネルギーを計算する。反応中心原子群としては、相互隣接した 3 原子から 6 原子までの範囲で選ぶ。それぞれの反応中心原子群の空間構造を特徴づける第一 index \vec{f} は、化学ボンドのグラフネットワークマトリックス \vec{M} を用いて、その 4 回の繰り返し転送演算を経て得る。歪などの外部環境によって、同じ \vec{f} のプロセス同士のバリアエネルギーでも変化するため、反応中心原子群内の化学ボンド長を第二 index \vec{EN} に選び、Kriging 法 (= ガウシアンプロセス) を用いてバリアエネルギーの変化を予測する。リストした多数の化学反応プロセスについてバリアエネルギーを計算し、そこから人為的にプロセスを進めるべき 1 つプロセスを統計力学に従って選択する。

- List all bond-breaking or bond-formation processes that involve {3, 4, 5, 6}-reaction atoms for the present configuration based on the covalent bond view.



- Define vector \vec{f} from $\begin{pmatrix} f_k \\ * \\ f_i \\ * \\ f_j \end{pmatrix} \equiv \vec{M}^4 \begin{pmatrix} 1 \\ 0 \\ 1 \\ 0 \\ 1 \end{pmatrix}$, by initially setting 1 only on reaction atoms.

Note: \vec{M} is $N \times N$ (N : total number of system atoms) transfer-matrix of bonding network and element numbers on the diagonal elements.

$$\begin{array}{llll} \vec{f} = (f_i, f_j, f_k) & \vec{f} = (f_i, f_j, f_k, f_l) & \vec{f} = (f_i, f_j, f_k, f_l, f_m) & \vec{f} = (f_i, f_j, f_k, f_l, f_m, f_n) \\ \text{for 3-atoms} & \text{for 4-atoms} & \text{for 5-atoms} & \text{for 6-atoms} \end{array}$$

- Define vector \vec{EN} as the lengths-list of to-be-broken bonds in the process

$$\begin{array}{llll} \vec{EN} = (r_{jk}) & \vec{EN} = (r_{ij}, r_{kl}) & \vec{EN} = (r_{jk}, r_{lm}) & \vec{EN} = (r_{ij}, r_{kl}, r_{mn}) \\ \text{for 3-atoms} & \text{for 4-atoms} & \text{for 5-atoms} & \text{for 6-atoms} \end{array}$$

図 1: (上) 3~6 原子からなる反応中心原子群と電子移動プロセス。(中) 反応原子群とその周囲を特徴づける第一 index \vec{f} 。(下) 第二 index \vec{EN} 。

選択した反応プロセスは、化学ボンド長を反応後に相当する長さに変化させる操作を少しずつ進めることで実現し、与えた仕事からエネルギーバリアを得る。反応後は系全体を緩和する。図2に示す通り、上記の作業を繰り返すことで化学反応を逐次進展させる。

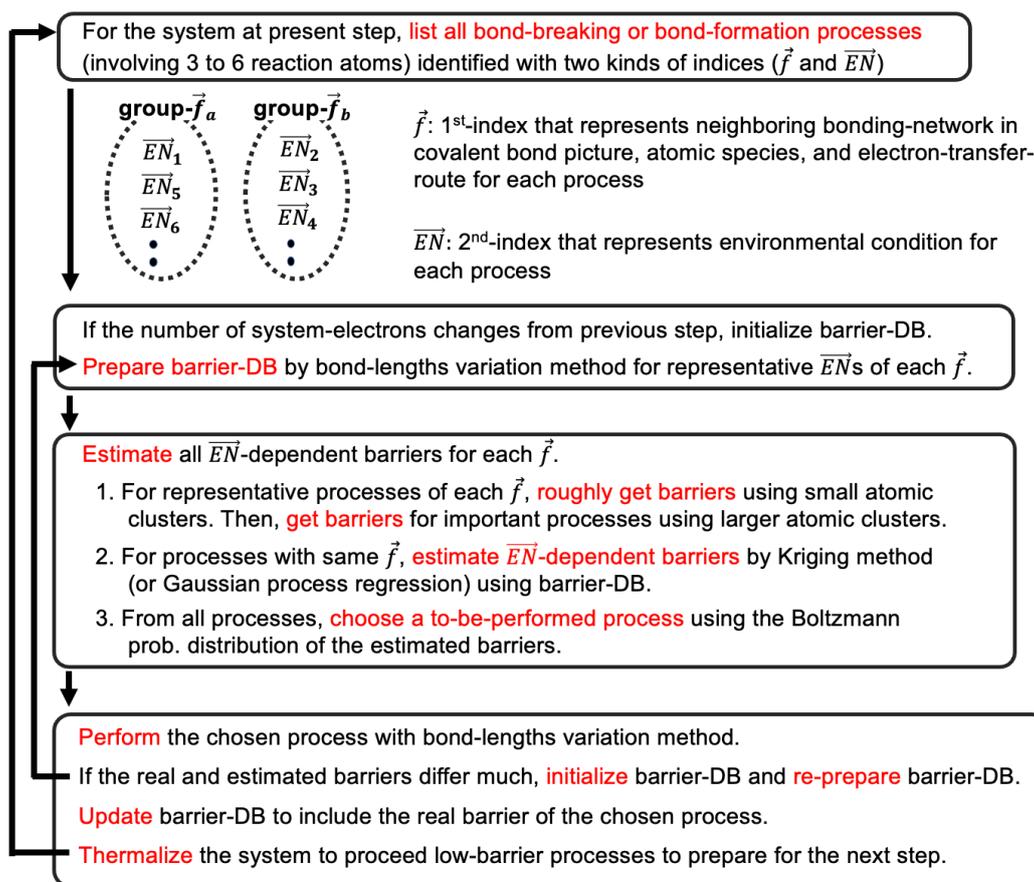


図2：化学反応加速型 DFT-MD シミュレーション法のアルゴリズム。

(2) 脱プロトン化は、湿潤環境での対象分子の酸解離定数 pKa に対応している。pKa を全原子 DFT-MD で計算するための既存法としては、H-coordination 法[1]が良く知られている (図3参照)。この方法では、対象部位周辺の H の配位数を小さくして脱プロトン化を模擬するが、どの値まで配位数を小さくする状況が、脱プロトン化の終状態に対応するかははっきりしない問題がある。Vertical Energy-Gap 法[2]では、対象とするプロトンの電荷を仮想的にゼロにするため、その電荷ゼロのプロトンと同じ位置に水分子の实在プロトンが存在する場合があります、数値的に不安定になる場合がある。このため、全原子 DFT-MD シミュレーションを用いた熱力学積分を経て脱プロトン化の自由エネルギーを数値的に安定して計算できる H⁺-shift 法[3]を新たに開発した。H⁺-shift 法では、水中に対象分子を浸した系について、全原子 DFT-MD シミュレーションで、プロトン位置を少しずつ移動させる状態毎に Bluemoon 法でサンプリングして得た拘束力について、その変位に関する積分を経て、脱プロトン化自由エネルギーを得ることができる。

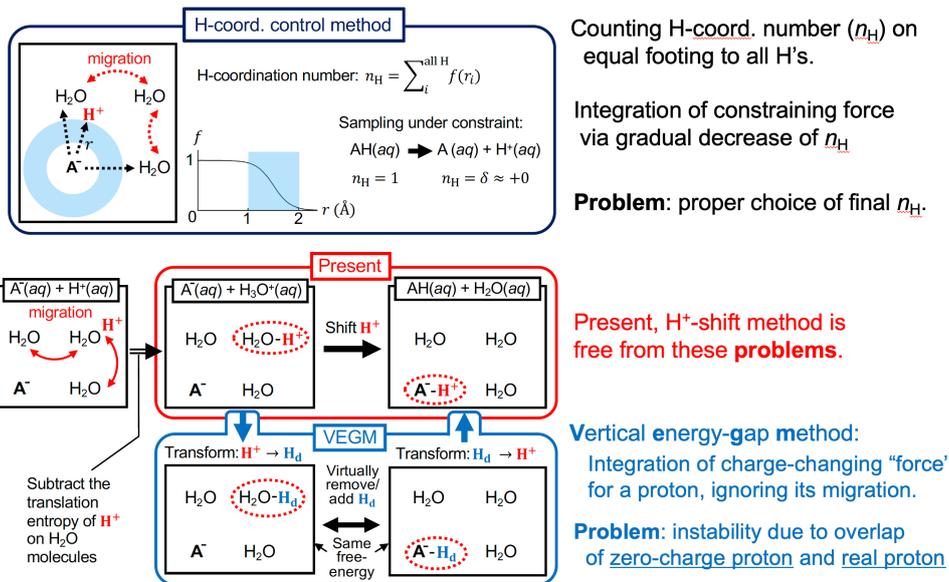


図3：脱プロトン化の自由エネルギーの計算法の比較.

4. 研究成果

(1) 49個の ethylene carbonate (EC) 分子と 13 個の Li イオンから成る系を、温度 350 K で、周期境界条件で扱った。これは、リチウムイオン電池の負極近傍での固体電解質皮膜生成の実験に対応している。この系に電子を 1 つずつ、電荷中性にするまで増やしつつ、本研究で開発した化学反応加速型 DFT-MD シミュレーション法を適用した。図 4 に示す通り、選択した反応プロセスについて、機械学習での予測値と実際の値とは良く一致していた。図 5 に示すように、電子供給につれ、Li イオン付着による EC 開環から始まって、 $Li_{10}(CO_3)_4(CO)O_4(C_2H_4)_4$ の大きな化合物が生じた。この化合物内には、 Li_2O 型の O が互いに 11 個連結した領域が存在していた。この結果は、実験から Peled モデル[4]として知られていること「SEI にはモザイク状に Li_2O 領域が負極近傍で観察されること」と整合している。これらの結果は、化学反応加速型 DFT-MD シミュレーション法の実用性を示している。

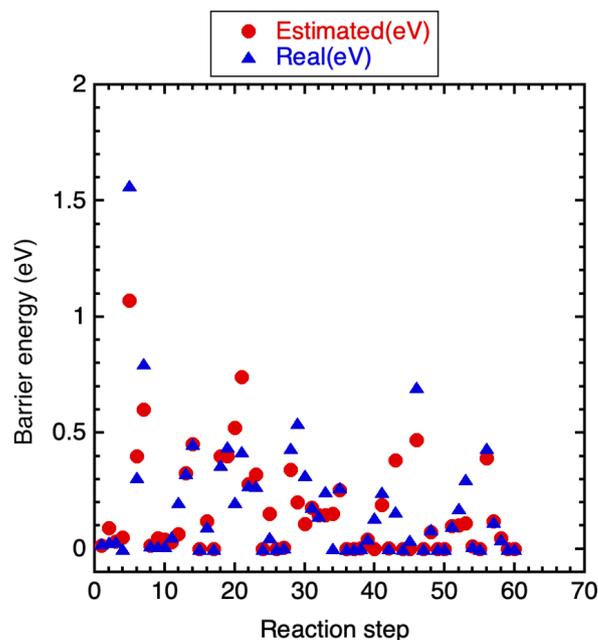


図4：化学反応加速型 DFT-MD シミュレーションでの、エネルギーバリアの予測値と実際の値。両者は良く一致している。

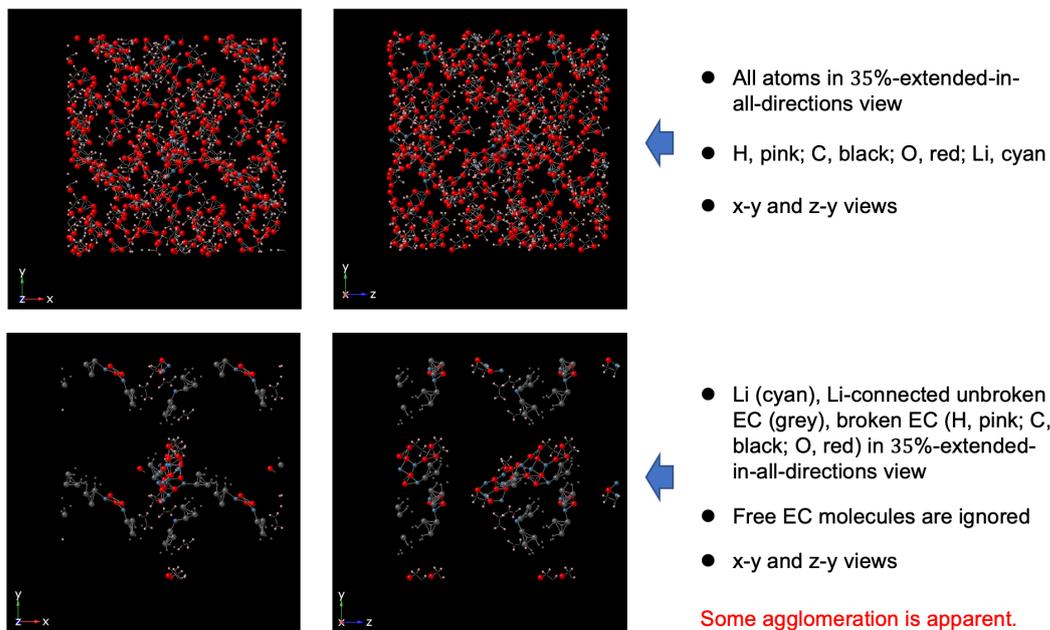


図5： 化学反応加速型 DFT-MD シミュレーション法を適用して、49 個の EC 分子と 13 個の Li イオンから成る対象系で、温度 350 K での化学反応をすすめた際の最終状態。

(2) 湿潤環境で引っ張られた接着剤が破壊することは、凝集破壊として広く知られている。アミン硬化エポキシ樹脂は接着剤として一般的であり、多くの産業分野で利用されている。アミン硬化エポキシ樹脂が中性あるいは酸性環境でプロトン化を経て破壊が促進される凝集破壊の機構が、歪みがないアミン硬化エポキシ樹脂についてプロトン化の自由エネルギー計算結果から最近提案された[5]。本研究では、実際の実験状況を踏まえて、歪んだ状況でのアミン硬化エポキシ樹脂についてのプロトン化の度合いを、歪みがある対象系にも適用できる H^+ -shift 法[3]を適用することで、第一原理的に明らかにした。本計算の結果、298 K で中性環境においては、アミン硬化エポキシ樹脂のアミン基は、応力ゼロの状況では部分的にプロトン化すること、また引っ張られた状況ではプロトン化がより進むこと等がわかった。これらの結果は、湿潤環境で引っ張られたアミン硬化エポキシ樹脂がアミン基のプロトン化を起点として凝集破壊を起こす機構をサポートする。また別途、適用対象の 1 つに予定している酸化鉄基板上の Tricresyl phosphate (TCP) 分子液体の系に対して、高圧で DFT-MD シミュレーションを行うことで、鍵となる反応プロセスを同定した[6]。この結果は今後の、化学反応加速型 DFT-MD シミュレーションの検証用データとして重要である。

<引用文献>

- [1] M. Sprik *etal.*: Faraday Discuss. (1998), 437-445.
- [2] M. Sulpizi *etal.*: J. Chem. Theory Comput. (2012) 8, 1037-1048.
- [3] S. Ogata and M. Uranagase: J. Phys. Chem. B (2023) 127, 2629.
- [4] E. Peled, O. Golodnitsky, and G. Arde: J. Electrochem. Soc. (1997) 144, L208-L210.
- [5] S. Ogata, M. Uranagase, Y. Takahashi, and T. Kishi: J. Phys. Chem. B. (2021) 125, 8989-8996.
- [6] S. Hayashi, N. Uemura, M. Uranagase, and S. Ogata: J. Comp. Chem. (2023) 44, 766-776.

5. 主な発表論文等

〔雑誌論文〕 計5件（うち査読付論文 5件/うち国際共著 0件/うちオープンアクセス 2件）

1. 著者名 Hayashi Sota, Uemura Naoki, Uranagase Masayuki, Ogata Shuji	4. 巻 44
2. 論文標題 Pressure assisted decomposition of tricresyl phosphate on amorphous FeO using hybrid quantum classical simulations	5. 発行年 2022年
3. 雑誌名 Journal of Computational Chemistry	6. 最初と最後の頁 766 ~ 776
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1002/jcc.27039	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 Ogata Shuji, Uranagase Masayuki	4. 巻 127
2. 論文標題 Protonation of Strained Epoxy Resin under Wet Conditions via First-Principles Calculations Using the H ⁺ -Shift Method	5. 発行年 2023年
3. 雑誌名 The Journal of Physical Chemistry B	6. 最初と最後の頁 2629 ~ 2638
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1021/acs.jpcc.3c00401	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 Ogata Shuji, Uranagase Masayuki, Takahashi Yusuke, Kishi Tomoya	4. 巻 125
2. 論文標題 First-Principles Calculations of the Protonation and Weakening of Epoxy Resin under Wet Conditions	5. 発行年 2021年
3. 雑誌名 The Journal of Physical Chemistry B	6. 最初と最後の頁 8989 ~ 8996
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1021/acs.jpcc.1c03912	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 Ogata Shuji, Uranagase Masayuki	4. 巻 125
2. 論文標題 First-Principles Simulation Study on the Weakening of Silane Coupling to Silica under Alkaline Conditions	5. 発行年 2021年
3. 雑誌名 The Journal of Physical Chemistry C	6. 最初と最後の頁 22907 ~ 22916
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1021/acs.jpcc.1c07251	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 Ogata Shuji, Uranagase Masayuki, Takahashi Yusuke, Kishi Tomoya	4. 巻 12
2. 論文標題 Protonation and weakening of an epoxy resin-SiO ₂ composite with silane coupling agents under moist conditions	5. 発行年 2022年
3. 雑誌名 MRS Communications	6. 最初と最後の頁 315 ~ 321
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1557/s43579-022-00178-5	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9件 (うち招待講演 5件 / うち国際学会 6件)

1. 発表者名 Shuji Ogata and Masayuki Uranagase
2. 発表標題 How Protonation and Deprotonation Affect Weakening of Epoxy Resin and Silane Coupling: First-Principles Simulation Based on Free Energy Calculation
3. 学会等名 BCS-AMC2022 (招待講演) (国際学会)
4. 発表年 2022年

1. 発表者名 Shuji Ogata and Masayuki Uranagase
2. 発表標題 Moisture-Induced Weakening of Adhesion Bonding: First-principles Calculations of Protonation Free-Energy and Bond-Breaking Barrier Energy
3. 学会等名 PCM2022 (招待講演) (国際学会)
4. 発表年 2022年

1. 発表者名 尾形修司
2. 発表標題 高速なシミュレーションによる金属と有機液体との化学反応
3. 学会等名 HPCI第9回成果発表会
4. 発表年 2022年

1. 発表者名 Shuji Ogata and Masayuki Uranagase
2. 発表標題 Protonation and Weakening of Epoxy Resin Under Wet Conditions from First-Principles Calculations
3. 学会等名 MRS Fall Meeting and Exhibit (国際学会)
4. 発表年 2021年

1. 発表者名 尾形修司, 浦長瀬 正幸
2. 発表標題 湿潤環境でのプロトン移動とシランカップリングの耐久性低下に関する第一原理シミュレーション
3. 学会等名 2022年第69回応用物理学会春季学術講演会
4. 発表年 2022年

1. 発表者名 尾形 修司, 浦長瀬 正幸
2. 発表標題 湿潤環境での無機有機界面のプロトン化と接着力低下に関する第一原理シミュレーション
3. 学会等名 日本化学会第102春季年会
4. 発表年 2022年

1. 発表者名 Shuji Ogata
2. 発表標題 Weakening of adhesion in moist environment theoretically explained via protonation calculations
3. 学会等名 Advanced Materials Congress 2023 (招待講演) (国際学会)
4. 発表年 2023年

1. 発表者名 Shuji Ogata and Masayuki Uranagase
2. 発表標題 DFT-based Simulations on Protonation Free-Energy and Adhesion Strength of Epoxy Resin in Moist Environment
3. 学会等名 Nano Sci. & Tech. 2023 (招待講演) (国際学会)
4. 発表年 2023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
---------	---------