

**科学研究費助成事業 研究成果報告書**

平成 28 年 9 月 23 日現在

機関番号：82626

研究種目：若手研究(B)

研究期間：2013～2015

課題番号：25820065

研究課題名(和文)高分子材料設計のための大規模分子シミュレーション手法の開発

研究課題名(英文) A development of large-scale molecular dynamics simulation method for macromolecular systems

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・機能材料コンピューショナルデザイン研究センター・研究員

研究者番号：60645208

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)：高分子材料は工業的に幅広く用いられているが、その物理像は複雑なため、物性の定量的予測は困難である。本研究では、計算可能な時間領域は狭いが高分子物性を定量的に求めることができる分子動力学(Molecular Dynamics: MD)と、定性的だが広い時間領域で高分子物性を求めることができるLangevin Dynamics (LD)とを接続することで、広範な時間領域にわたる定量的な高分子物性の推定を試みた。MDとLDとの接続にはMDの計算可能な時間領域をマイクロ秒程度まで拡張する必要があるため、MDシミュレーション高速化のための新規相互作用計算手法を開発した。

研究成果の概要(英文)：Polymeric materials are widely used in modern industry. However, a quantitative prediction of polymeric properties is still a challenge because the physical picture behind it is quite complicated. A combinational use of a molecular dynamics (MD) and Langevin dynamics (LD) is a promising approach to solve this problem. MD can quantitatively provide polymeric properties of short time phenomena, whereas LD can qualitatively provide these of long time phenomena. In this work, we attempted to quantitatively estimate polymeric properties of long time phenomena by interconnection of MD and LD. In order to achieve it, long time MD simulations (micro second order) were needed for macromolecular systems. Therefore a novel intermolecular interaction calculation method was developed for acceleration of MD simulations.

研究分野：分子動力学

キーワード：熱工学 ナノマイクロ熱工学 分子動力学 巨大分子 高分子

## 1. 研究開始当初の背景

現代社会において、高分子材料は様々な用途で広く用いられている。ゴム・プラスチック材としての利用はその代表的一例に過ぎない。強靱な特殊繊維はその多くが高分子材料から成り、釣り糸や防弾チョッキから航空機の機体まで幅広い用途がある。また、コンデンサーや電池として導電性高分子が利用されており、電子機器の小型化・軽量化に大きく寄与している。このように、我々の生活の中で広く活用されている高分子材料ではあるが、その背景にある物理像は非常に複雑であり、予測的な材料設計は困難である。その主たる原因は3つ挙げられる。ひとつは、力学的応答の時間スケールの幅広さである。一般に高分子材料の物性は入力となる外力の周波数に応じて大きく変化するため、分子動力学(Molecular Dynamics: MD)(ナノ~サブマイクロ秒)、Langevin Dynamics (LD)(マイクロ~ミリ秒)、理論モデル(ミリ秒~)など各時間スケールに対応した力学や理論を個別に用いることで一面的な物理像を解明するに留まっている。もうひとつは、高分子材料の機能は化学種に起因するという点である。この事実は、高分子材料の設計や応用を考えた場合に最も重視すべき事項となる。各時間スケールの力学と照らし合わせたとき、化学種に起因する力学を直接的に取り扱うことができるのはMDのみであるが、上述の通り、MDのみでは高分子がもつすべての時間スケールに対応することは難しい。最後に、各時間スケールで観測される力学的現象は互いに相関関係をもつという点である。この事実は、各時間スケールの力学や理論を接続することで高分子の力学的応答のメカニズムひいては物性を説明できる可能性を示唆している。しかしながら、それぞれの時間スケールに対応した力学や理論同士を接続する手法は未だ確立されていない。以上に挙げた3つの問題点を解決するためには、各時間スケールに対応する力学・理論同士の接続、特に化学種に起因する力学を直接的に取り扱うことのできるMDを起点としたマルチスケール接続手法の開発が不可欠である。その第一歩として、MDとその直近の力学であるLDとの接続手法について焦点を当てる。

LDは粗視化した高分子鎖のモデルとLangevin方程式とを用いることで、マイクロ~ミリ秒オーダーにおける高分子の運動を定性的に説明するという点で成功を収めた[1,2]が、モノマーの化学種に起因する力学をほとんど無視しているため、高分子材料の物性解明のための手法としては不十分である。一方、MDは化学種に依存する分子間相互作用をNewton力学における復元力として直接的に取り扱うため、ナノ~サブマイクロ秒オーダーにおける高分子の運動を定量的に示すことが可能である。そこで、LDの結果を定量的なものとするための手法として、MDシミュレーションによる結果をLDシミュレ-

ーションにおける主要なパラメータに置き換える、パラメータ接続型マルチスケールシミュレーションが挙げられる。この手法を用いる際の条件として、接続すべき力学や理論同士にある程度のオーバーラップが必要である。つまりMDとLDとを接続するためにはどちらかの対応する時間スケールを拡張する必要がある。高分子材料の物性解明のためには化学種に起因する効果の定量的な評価が不可欠であるため、MDの時間スケールをLD側に拡張するべきである。そこで本研究では、マイクロ秒オーダーの高分子MDシミュレーションを行うために、MDシミュレーション高速化のための新規手法を開発する。

MDシミュレーションにおいて高分子系を扱う際にはおよそ $10^5 \sim 10^9$ 個程度の質点に対してNewtonの運動方程式を逐次的に解く必要が生じる。運動方程式において保存力としてはたらく分子間相互作用の計算量は、仮にCoulomb力のような2体間相互作用だとしても粒子数の2乗に比例するため、膨大な計算量が要求される。この計算量を低減するために、これまで数多くの相互作用計算手法が開発されてきた[3-5]。しかしそれら既存の手法を用いて達成できる系の時間発展はサブマイクロ秒オーダーに留まり、高分子の運動を十分に観察することは困難であった。申請者はマイクロ秒の高分子MDシミュレーションを達成するために、高分子系に代表される大規模分子系(膨大な質点数の系)のための効率的な相互作用計算手法として注目されていたIsotropic Periodic Sum (IPS)法について研究を重ねてきた。MDシミュレーションにおけるいくつかの基本的な物質系にIPS法を適用し、その計算速度・精度を中心に検証を行った[6-9]。その結果明らかにされた速度面および精度面の問題点を解決するために、IPS/Tree法[10]およびLinear-combination-based IPS (LIPS)法[11]をそれぞれ開発した。本研究ではIPS/Tree法とLIPS法を組み合わせたLIPS/Tree法を用いることで、マイクロ秒オーダーの高分子MDシミュレーションの実現を目指す。その後、代表的な高分子においてMDとLDのパラメータ接続型マルチスケールシミュレーションを実行する。

以上より、広範な時間スケールにおける高分子物性の定量的推定に関する知的基盤の構築を目指す。

## 参考文献:

- [1] Kremer, K. and Grest, G.S., *J. Chem. Phys.*, **92**, 5057(1990). [2] Hoogerbrugge, P.J. and Koelman, J.M.V.A., *J., Europhys. Lett.*, **19**, 155(1992). [3] Ewald, P., *Ann. Phys.*, **64**, 253(1921). [4] Darden, T., York, D. and Pedersen, L., *J. Chem. Phys.*, **98**, 10089(1993). [5] Essmann, U., Perera, L., Berkowitz, M., Darden, T., Lee, H. and Pedersen, L., *J. Chem. Phys.*, **103**,

8577(1995). [6] Takahashi, K., Narumi, T., and Yasuoka, K., *Molecular Simulation*, **38**, 397(2012). [7] Takahashi, K.Z., Narumi, T., and Yasuoka, K., *The Journal of Chemical Physics*, **134**, 174112(2011). [8] Takahashi, K., Narumi, T., and Yasuoka, K., *The Journal of Chemical Physics*, **133**, 014109(2010). [9] Takahashi, K., Yasuoka, K., and Narumi, T., *The Journal of Chemical Physics*, **127**, 114511(2007). [10] Takahashi, K.Z., Narumi, T., and Yasuoka, K., *The Journal of Chemical Physics*, **135**, 174108(2011). [11] Takahashi, K.Z., Narumi, T., Suh, D., and Yasuoka, K., *Journal of Chemical Theory and Computation*, in press(2012).

## 2. 研究の目的

高分子材料は幅広い用途をもち、未だに最も注目を浴びている材料のひとつであるが、力学的応答の時間スケールの幅広さ(ナノ秒~分)や機能の化学種依存性など、非常に複雑な物理像をもつため、予測的な材料設計は困難である。そこで本研究では、化学種に起因する力学を直接的に取り扱うことができる MD とその直近の力学である LD とを接続することで、広範な時間スケールにおける高分子の力学的応答を明らかにする。MD と LD との接続には MD の時間スケールをマイクロ秒程度まで拡張する必要があるため、MD シミュレーション高速化のための新規相互作用計算手法を開発する。

## 3. 研究の方法

まずは LIPS/Tree 法を完成させ、大規模並列 MD シミュレーションプログラムに実装する。その後いくつかの基本的な物質系(水、エタノール、液晶系など)に対して LIPS/Tree 法の計算速度・精度を評価する。次に、代表的な鎖状高分子であるポリエチレンを対象に LIPS/Tree 法を用いた高分子 MD シミュレーションを実行し、高分子の力学的応答を示す物理量である緩和弾性率やその他の基本物性を計算する。並行して、基本的な高分子系を想定して LD シミュレーションを行い、同様の物性を計算する。その後、これら MD および LD の結果をパラメータ接続することで、広範な時間スケールにおける高分子物性を推定する。MD から LD へ接続すべきパラメータは鎖状高分子モデルの運動理論[12]を参考にする。各種物性は MD と LD のパラメータを正しく接続したとき滑らかに接続されるはずである。主にこの点から本手法の妥当性を評価検討する。

## 参考文献:

[12] Rouse, P.E., *J. Chem. Phys.*, **21**, 1272(1953).

## 4. 研究成果

高い計算精度と高速化容易なアルゴリズムを両立する相互作用計算手法である LIPS 法の、多重極展開と計算領域の階層的分割を用いた Tree 法による高速化は、大規模 MD シミュレーションのための相互作用計算手法として期待できるが、LIPS 法以外にも Tree 法による高速化が容易な相互作用計算手法が複数存在する。そこで、Tree 法と組み合わせるべき手法としての LIPS 法の優位性を明確にするために、LIPS 法と複数の代表的な相互作用計算手法との精度比較を行った。極性分子のバルク系における結果は LIPS 法の優位性を確認するに十分であった[雑誌論文 6]。一方で、極性分子の気液界面系においては、通常の IPS 法と比較して LIPS 法の優位性は十分に確認できていなかった[12]。これは IPS/Tree 法に対する LIPS/Tree 法の優位性が十分でないことを意味する。そこで、LIPS 法の理論的枠組を用い、新たな相互作用計算手法である LIPS-Switch(LIPS-SW)法を開発した[雑誌論文 5]。LIPS-SW 法は極性分子のバルク系において LIPS 法と同等の精度を確保しつつ、気液界面系において大幅な精度の改善を達成した[雑誌論文 2,4,5]。また、LIPS-SW 法は MD シミュレーション上の難題のひとつである液晶相転移現象についても高い計算精度を発揮することを明らかにした[雑誌論文 1,3]。これらの結果から、当初の課題であった LIPS/Tree 法の開発を LIPS-SW/Tree 法の開発へと切り替えた。LIPS-SW/Tree 法を開発し、MD シミュレーションプログラムへと実装した。

代表的な鎖状高分子であるポリエチレンのマイクロ秒 MD シミュレーションを行い、複数の基本的な高分子物性を算出した。その結果を実験結果や経験式などと比較することで、高分子運動の MD シミュレーションに関する新たな知見を得た。一方で、鎖状高分子に対して LD シミュレーションを行い、MD と同様に各種物性を算出した。その後、これら MD および LD の結果のパラメータ接続を行った。その結果、MD と LD の両者から得られた結果を合理的に相互接続できる可能性を見出した[学会発表 11]。その他多数の高分子物性に関しても同様の可能性が確認された[学会発表 1-8,11]。

## 5. 主な発表論文等

(研究代表者、研究分担者及び連携研究者には下線)

[雑誌論文](計6件)

1. Takuma Nozawa, Kazuaki Z. Takahashi, Tetsu Narumi, Kenji Yasuoka, "Comparison of the accuracy of periodic reaction field methods in molecular dynamics simulations of a model liquid crystal system", *Journal of Computational Chemistry*, vol.36, pp.2406-2411, 2015.

2. Kazuaki Z. Takahashi and Kenji Yasuoka,

" A determination of liquid-vapor interfacial properties for methanol using a linear-combination-based isotropic periodic sum " , *Molecular Simulation*, vol.41, pp.795-800, 2015.

3. Takuma Nozawa, Kazuaki Z. Takahashi, Shun Kameoka, Tetsu Narumi, Kenji Yasuoka, " Application of isotropic periodic sum method for 4-pentyl-4'-cyanobiphenyl liquid crystal " , *Molecular Simulation*, vol.41, 927-935, 2015.

4. Kazuaki Z. Takahashi, " An improvement of truncation method by a novel reaction field: Accurate computation for estimating methanol liquid-vapor interfacial systems " , *Computational Materials Science*, vol.100, pp.191-194, 2015.

5. Kazuaki Z. Takahashi, " Design of a reaction field using a linear-combination-based isotropic periodic sum method " , *Journal of Computational Chemistry*, vol.35, pp.865-875, 2014.

6. Kazuaki Z. Takahashi, " Truncation Effects of Shift Function Methods in Bulk Water Systems " , *Entropy*, vol.15, pp.3339-3354, 2013.

[学会発表](計 19 件)

1. Ryuto Nishimura, Kazuaki Z. Takahashi, Kenji Yasuoka, Yuichi Masubuchi, " Evaluation of Viscoelastic Properties of Polyethylene Melt by Molecular Dynamics and Comparison with Coarse-Grained Molecular Dynamics " , The 2015 International Chemical Congress of Pacific Basin Societies (Pacifichem 2015), 2015.12.

2. 西村龍斗, 高橋和義, 泰岡顕治, 増淵雄一, " 分子動力学法と粗視化分子動力学法を用いた高分子流体の粘弾性評価 " , 第 29 回分子シミュレーション討論会, 新潟, 2015.12.

3. 高橋和義, " 高分子材料の機能予測を目指した新規分子動力学シミュレーション " , 先端化学・材料技術部会 新材料分科会, 東京, 2015.11(招待講演).

4. 高橋和義, " 鎖状高分子溶融体における全原子および粗視化分子動力学シミュレーションの相互接続 " , 第 14 回関東ソフトマター研究会, 2015.8.

5. 高橋和義, " 粗視化分子シミュレーションの応用例 ~ 最近の研究から ~ " , 近畿大学計算熱工学研究室セミナー, 大阪, 2015.4(招待講演).

6. 高橋和義, " 粗視化 MD の応用例 ~ マイクロバブルと高分子流体 ~ " , 一般社団法人企業研究会第 28 期 CAMM 本例会, 東京, 2015.1(招待講演).

7. 西村龍斗, 高橋和義, 泰岡顕治, 増淵雄一, " ポリエチレンの UA モデルと Kremer-Grest モデルの比較 " , 2014 年度高分子計算科学研究会・高分子ナノテクノロジー研究会合同討論会, 東京, 2014.12.

8. 西村龍斗, 高橋和義, 泰岡顕治, 増淵雄一, " 分子動力学法とマルチスケール接続を利用した高分子の粘弾性予測法の開発 " , 第 28 回分子シミュレーション討論会, 仙台, 2014.11.

9. 野澤拓磨, 高橋和義, 成見哲, 泰岡顕治, " Isotropic Periodic Sum 法を用いた液晶相転移の分子動力学シミュレーション " , 第 28 回分子シミュレーション討論会, 仙台, 2014.11.

10. Takuma Nozawa, Kazuaki Z. Takahashi, Tetsu Narumi, Kenji Yasuoka, " The effects of handling coulomb interaction on transport characteristic of liquid crystal system " , *International Symposium on Extended Molecular Dynamics and Enhanced Sampling: Nose Dynamics 30 Years (Nose30)*, Tokyo (Japan), 2014.11.

11. 高橋和義, 大和伸好, 西村龍斗, 泰岡顕治, 増淵雄一, " 分子動力学法を起点としたマルチスケール接続による粘弾性予測法の開発 " , 第 63 回高分子討論会, 長崎, 2014.9(依頼講演).

12. Takuma Nozawa, Kazuaki Z. Takahashi, Tetsu Narumi, Kenji Yasuoka, " Molecular dynamics simulation for liquid crystal system using isotropic periodic sum method " , *The 9th Liquid Matter Conference (Liquids 2014)*, Lisbon (Portugal), 2014.7.

13. 高橋和義, " 計算化学の工学的応用はどこまで可能か ~ 最近の研究から ~ " , 慶應義塾大学大学院開放環境科学専攻環境・資源・エネルギー科学専修特別講義(環境・資源・エネルギー科学特論第 1), 横浜, 2014.5(招待講演).

14. Kazuaki Z. Takahashi, " Evaluation, Improvement and Application of Isotropic Periodic Sum Method " , *Seminar in Laboratory of Computational Biology, Biochemistry and Biophysics Center, National Heart, Lung, and Blood Institute, National Institutes of Health*, Bethesda (U.S.A.), 2014.3(招待講演).

15. Kazuaki Z. Takahashi, Takuma Nozawa, Shun Kameoka, Donguk Suh, Tetsu Narumi, Kenji Yasuoka, " Applications of a Linear-combination-based Isotropic Periodic Sum Method in Molecular Dynamics Simulations " , *3rd International Conference on Molecular Simulation (ICMS2013)*, Kobe (Japan), 2013.11.

16. Nobuyoshi Yamato, Iori Yonekawa, Kazuaki Z. Takahashi, Kenji Yasuoka, Yuichi Masubuchi, " Relaxation modulus

connection between Atomistic and Coarse-Grained Molecular Simulation of Polymer Melts using the Rouse Parameters” ,3rd *International Conference on Molecular Simulation (ICMS2013)*, Kobe (Japan), 2013.11.

17. Takuma Nozawa, Kazuaki Z. Takahashi, Tetsu Narumi, Kenji Yasuoka, “Molecular dynamics of 5Cb with GPU accelerated Coulombic calculation” ,3rd *International Conference on Molecular Simulation (ICMS2013)*, Kobe (Japan), 2013.11.

18. 野澤拓磨, 高橋和義, 成見哲, 泰岡顕治, “5CB 液晶の秩序化における静電相互作用の影響”, 熱光学コンファレンス 2013, 青森, 2013.10.

19. 野澤拓磨, 高橋和義, 成見哲, 泰岡顕治, “棒状液晶の分子動力学シミュレーションにおける静電相互作用の影響”, 第 17 回液晶化学研究会シンポジウム, 茨城, 2013.6.

〔図書〕(計 0 件)

〔産業財産権〕

出願状況 (計 0 件)

取得状況 (計 0 件)

〔その他〕

特になし

## 6. 研究組織

### (1) 研究代表者

高橋 和義 (TAKAHASHI, Kazuaki)

産業技術総合研究所・機能材料コンピューショナルデザイン研究センター・研究員  
研究者番号：60645208

### (2) 研究分担者

なし

### (3) 連携研究者

なし