

# 研究報告書

## 特定混合比で発現する特異物性を利用した新材料創成のための 第一原理分子シミュレーションと機械学習の連携

研究タイプ: 通常型

研究期間: 2016年10月～2020年3月

研究者: 森 寛敏

### 1. 研究のねらい

我々の生活を支える空調技術は、エネルギー消費により実現される。投入したエネルギーに対する冷却効率の向上は、省エネルギー・環境的観点から重要な課題である。空調効率の決定因子の一つに冷媒が挙げられる。冷媒の善し悪しは、蒸発潜熱や蒸気圧の大きさに決まり、従来、それらの特性に優れたフロン類が使われてきた。だが、フロン類は塩素が分子内に含まれる場合、オゾン層破壊の原因になり、塩素を含まない場合でも、その高い安定性と赤外光吸収率により地球温暖化の原因となる。CO<sub>2</sub>等の自然冷媒を用いる手法も開発されているが、その冷却効率は低く、CO<sub>2</sub>の化学特性から現存する空調デバイスの冷媒を単純に入れ替えることも現実的ではない。

この背景の下、近年、各種冷媒材料を「混合」することで冷却効率を向上させようとする試みが行なわれている。系中で生じる同種・異種分子間の相互作用がモル分率に対して非線形に変化することを利用し、純冷媒で実現し得ない良特性を生む可能性を探索しているわけである。従来、混合物性は主に実験結果を基に語られ、純物性のモル分率に対する線形和からのずれ、すなわち活量で説明されてきた。だが、活量の定量的予測法は確立されていない。そのため、混合冷媒の開発は、地球規模の喫緊の課題であるにも関わらず、その開発は困難を極めている。

本研究では、第一原理分子シミュレーションと機械学習の連携によるこの状況の打破を目標に掲げた。すなわち、環境・エネルギー分野を支える機能材料「混合冷媒」の開発に際し、無限に存在しうる「成分の組み合わせ・組成」と「冷媒機能」の関係解明に挑戦した。混合冷媒の冷却効率を最大化するには、混合系でありながら温度すべり現象を示さない「共沸混合物」を探索せねばならない。本研究では、混合の化学的非線形性が分子間相互作用に由来することに着目し、各成分を構成する分子フラグメントの電子状態と、各種混合冷媒の候補となる混合物の共沸特製の関係性解明を目指した。

### 2. 研究成果

#### (1) 概要

本研究では、分子集合体としての溶液物性が、その構成要素である各分子フラグメントの一分子物性と分子間相互作用により記述できることに着目することで、従来、困難とされてきた混合冷媒（機能性混合溶液）の熱力学物性の迅速予測に挑戦した。冷媒の候補となり得る7万超の有機分子（構造を系統的に変化させたフルオロカーボン・ハイドロカーボン・ハイドロフルオロカーボン・フルオロオレフィン・ハイドロフルオロオレフィン・ハイドロオレフィン）につい

て、RI-BP86/TZVPD レベルの密度汎関数計算(分散力補正含む)により、分子体積・表面積・アスペクト比などの分子の幾何的特徴量と、単位表面積あたりの電荷密度分布、多極子モーメントなどの分子の電子的特徴量をデータベース化した。作成した特徴量と、アメリカ化学工学会データベースに登録されている、純物質の標準沸点(1166 化合物)・標準融点(1190 化合物)の実験データを正解情報とした、教師あり機械学習(ガウス過程回帰)を実施したところ、分子の単位表面電荷分布( $\sigma$ -moment)と、体積や表面積、Coulomb-Matrix など、種々の分子構造に由来する情報を特徴量とした場合、標準沸点・標準融点予測の平均絶対誤差が、それぞれ 3 および 10 K になること」が分かった。また同様に、二成分混合物に関して共沸の可能性を判定する識別器を作成したところ、9 割弱の正解率で共沸可能性の判定が可能になった。今後、地球温暖化係数を加味して、作成した共沸判定器および沸点予測器を活用することで、共沸混合冷媒の迅速設計を行うことができる。

## (2) 詳細

本研究では、分子集合体としての溶液物性が、その構成要素である各分子フラグメントの一分子物性と分子間相互作用により記述できることに着目することで、従来、困難とされてきた混合冷媒(機能性混合溶液)の熱力学物性の迅速予測に挑戦した。

### 研究テーマ①

#### 「混合溶媒・冷媒の構成要素となる有機分子フラグメントの電子状態 DB の蓄積」

テーマ①では、二つの観点から有機分子フラグメントの電子状態データベースの構築を実施した。

まず、「最終的に二成分混合共沸冷媒の候補が予測された際、その分子を材料として昇華できるか」、という観点からデータベースの構築に着手した。具体的には、アメリカ暖房冷凍空調学会(ASHRAE)に登録され安全性が考慮された冷媒分子(217 種類)について、電子状態を系統的に評価した。即ち、RI-BP86/TZVPD レベルの密度汎関数計算(分散力補正含む)により、分子体積・表面積・アスペクト比などの分子の幾何的特徴量と、単位表面積あたりの電荷密度分布、多極子モーメントなどの分子の電子的特徴量をまとめた。

続いて、既存の ASHRAE に登録済みかどうかに関わらず、候補となり得る塩素非含有化合物(炭素数=C<sub>2</sub>-C<sub>8</sub>)の中から、混合冷媒の構成要素となり得る良熱力学物性を示す候補分子を迅速探索するため、構造を系統的に変化させたフルオロカーボン・ハイドロカーボン・ハイドロフルオロカーボン・フルオロオレフィン・ハイドロフルオロオレフィン・ハイドロオレフィン(合計7万種超)について、上述と同様な密度汎関数計算を実施し、これら化合物群の電子状態データベースを構築した。アメリカ化学工学会データベースに登録されている、純物質の標準沸点(1166 化合物)・標準融点(1190 化合物)の実験データを正解情報とした、教師あり機械学習(ガウス過程回帰)を実施したところ、分子の単位表面電荷分布( $\sigma$ -moment)と、体積や表面積、Coulomb-Matrix など、種々の分子構造に由来する情報を特徴量とした場合、標準沸点・標準融点予測の平均絶対誤差が、それぞれ 3 および 10 K になること」が分かった。

## 研究テーマ②

### 「実験データを正解情報とした純物質の熱力学物性高精度予測方法の開発」

続くテーマ②では、テーマ①で作成した冷媒候補となる有機化合物の幾何的特徴量と電子的特徴量を活用して、純物質熱力学物性の高精度予測方法の開発に取り組んだ。アルカンやアルケンなどの単純な化合物に限れば、化学工学分野において Joback 法や量子化学計算に基づく COSMO-RS 法などの熱力学物性予測法が確立されている。だが、Joback 法は、熱力学物性を予測した化合物が未知の官能基を有する場合、適用することができない。また COSMO-RS 法については、アメリカ化学工学会データベースに登録されている有機化合物群の標準沸点(1166 化合物)・標準融点(1190 化合物)予測に網羅的に適用したベンチマークを取ったところ、実測値と予測値の平均絶対誤差が標準沸点では 17.5 K、標準融点については 46.0 K 存在することが明らかとなった。この実測値と予測値の大きな違いは、当該手法を、直接冷媒探索に用いる際には慎重を期すべきであることを意味する。そこで本研究では、COSMO-RS 計算時に利用する分子の単位表面電荷分布( $\sigma$ -moment)と、体積や表面積、Coulomb-Matrix など、種々の分子構造に由来する情報を特徴量とした機械学習により、COSMO-RS 法の標準沸点・標準融点の推算精度向上を検討した。その結果、ガウス過程回帰を用いた場合、有機純物質の標準沸点・標準融点予測には、「500 分子程度の熱力学データを学習させれば、データ数に対して十分に収束した学習モデルが得られること」、「分子の幾何的特徴量と電子的特徴量のみをそれぞれ使用した標準沸点・標準融点予測モデルの精度比較より、標準沸点・標準融点を支配している要因は、幾何構造が主な部分を占めること」、「Coulomb-Matrix を特徴量として加えた場合には、異なる沸点・融点を与える幾何異性体の区別より精密にできるようになり標準沸点・標準融点予測の平均絶対誤差が、それぞれ 3 および 10 K になること」が分かった。

## 研究テーマ③

### 「実験データを正解情報とした二成分混合物の熱力学物性高精度予測方法の開発」

テーマ②で実施した、純物質の熱力学物性予測の高精度化を受け、テーマ③では、テーマ①で作成した冷媒候補となる有機化合物の幾何的特徴量と電子的特徴量を活用した、二成分混合物の共沸物性を機械学習により予測する方法の開発を行った。具体的には、混合物が共沸点を持つか否かを判定する識別器を、教師あり機械学習法により作成することとした。

特徴量は、テーマ②と同じものを用いた。正解情報としての共沸・非共沸のデータは、Dortmund Data Bank に登録されている 54074 件の実験データ(共沸混合物 707 組・非共沸混合物 53367 組)を用いた。サポートベクトルマシン(3 次 SVM)による識別学習を実施した結果、混合物の学習データ数を系統的に変えた機械学習により、データ数が(共沸:非共沸)=500:500 のとき、十分に学習曲線が収束し、9 割弱の高い識別正解率を得た。共沸が生じるか否かについて、簡便に実施できる小分子の量子化学計算から得た分子の幾何的特徴量と電子的特徴量を組み合わせることで、化学工学分野で重要な共沸の有無を、高精度かつ迅速に推定できる技術を開発した。

### 3. 今後の展開

本研究では、二成分混合系の共沸物性に焦点を当てた研究を実施したが、開発した技術は、共沸以外の混合熱力学物性の予測にも応用できると考えられる。具体的には、共融点の予測、表面張力などの予測に引き続き取り組みたい。

### 4. 自己評価

本研究では、共沸混合冷媒の設計を目指した、共沸点の予測器の開発を一つのマイルストーンとした。研究提案時に定義した、このマイルストーンについては、一定の成果を得ることができたと感じている。しかし、この成果は、社会・経済への波及効果を、この3年半で生み出すことはできず、理学的研究の枠組みに留まった点は、反省すべき点だと考えている。想定したよりも、共沸予測器の開発に時間を要したのが原因であるが、実用レベルでの共沸予測の精度向上のために、正解情報として、理論計算値ではなく、熱力学的「実験データ」そのものを精査する方向に最終的に拘った点は、本プロジェクト全体を完遂してよかった点だと考えている。今後、本研究で開発した技術を、社会実装できるよう、更なる研究に挑戦していく。

### 5. 主な研究成果リスト

#### (1) 論文(原著論文)発表

- |  |
|--|
| 1. N. Kuroki, H. Mori*, Applicability of Effective Fragment Potential Version 2 – Molecular Dynamics (EFP2-MD) Simulations for Predicting Dynamic Liquid Properties Including Supercritical Fluid Phase, <i>J. Phys. Chem. B</i> , 2019, 123, 194–200 ( <b>Inside Cover</b> ). |
| 2. N. Kuroki, H. Mori*, Applicability of Effective Fragment Potential version 2 – Molecular Dynamics (EFP2-MD) Simulations for Predicting Excess Properties of Mixed Solvents, <i>Chem. Phys. Lett</i> , 2018, 694, 82–85 ( <b>Frontiers Article</b> ).                        |
| 3. N. Kuroki*, S. Maruyama, H. Mori*, Theoretical Strategy for Improving CO <sub>2</sub> Absorption of Mixed Ionic Liquids Focusing on the Anion Effect: A Comprehensive COSMO-RS Study, <i>Ind. Eng. Chem. Res.</i> , 2020, 59, 8848–8854 ( <b>Inside Cover</b> ).            |

#### (2) 特許出願

該当なし

#### (3) その他の成果(主要な学会発表、受賞、著作物、プレスリリース等)

- |  |
|--|
| 1. [学会発表(基調講演)] 森 寛敏、有効フラグメント法を基とした第一原理分子シミュレーションと機械学習との連携による溶液物性予測法、分離技術会年会、S1-1、名古屋、2019年、5月   |
| 2. [学会発表] H. Mori, Materials Informatics toward Green Cooling., 7th Asia-Oceania Conference on Green and Sustainable Chemistry (AOC7-GSC 2018), Singapore, Nov., 2018. |

3. [学会発表・受賞] N. Kuroki, H. Mori, Exploring ionic liquids for efficient CO<sub>2</sub> capture and storage by electronic structure calculation and machine learning., 7th Asia-Oceania Conference on Green and Sustainable Chemistry (AOC7-GSC 2018), Singapore, Nov., 2018., GREEN Chemistry Prize 受賞
4. [学会発表(招待講演)] H. Mori, Materials Informatics for Designing Functional Liquids, 8th International Symposium on Molecular Thermodynamics and Molecular Simulation. (MTMS 2018), IL07, Narashino, Japan, Aug., 2018.
5. [学会発表(招待講演)] H. Mori, Design on Functional Liquid base on *ab initio* Materials Informatics, International Congress on Pure & Applied Chemistry (ICPAC 2018), PCC29, Siem Reap, Cambodia, Mar., 2018.