

令和3年度高性能汎用計算機高度利用事業
「富岳」成果創出加速プログラム
「環境適合型機能性化学品」
成果報告書

令和4年5月30日
大阪大学 基礎工学研究科

松林 伸幸

目次

1. 補助事業の目的	- 2 -
2. 令和3年度（報告年度）の実施内容	- 2 -
2-1. 当該年度（令和3年度）の事業実施計画	- 2 -
2-2. 実施内容（成果）	- 2 -
2-3. 活動（研究会の活動等）	- 9 -
2-4. 実施体制	- 9 -

補助事業の名称

「富岳」成果創出加速プログラム
環境適合型機能性化学品

1. 補助事業の目的

ポリマー材料の環境適合化を目的とし、水処理など環境の改善に資する分離膜の劣化要因であるファウリングの抑制、粘接着ポリマーのような機能性材料における環境リスク成分の使用削減、そして、バイオ由来のセルロース樹脂の機能強化のために、全原子 MD シミュレーションと自由エネルギー計算を行い有用なポリマー構造を探索する。また、樹脂／金属界面の接着およびその劣化機構を QM/MM 計算で解明し、ポリマー材料を用いたマルチマテリアル化の促進に貢献する。

2. 令和3年度（報告年度）の実施内容

2-1. 当該年度（令和3年度）の事業実施計画

(1) ポリマー界面への有機不純物の吸着

有機不純物をアミノ酸アナログとして疎水性から親水性まで系統的に幅広く変え、エチレン酢酸ビニル共重合体など多様なポリマー界面への吸着を全原子 MD シミュレーションによって解析し、自由エネルギーの分割によって吸着を支配する分子間相互作用成分を解明する。

(2) アクリル材料の機能制御およびバイオ由来粘着付与剤の溶解

側鎖を系統的に変えたアクリル材を対象とし、全原子 MD シミュレーションによって水との親和性とポリマー構造の相関を解析するとともに、バイオ由来の粘着付与剤の溶解性を規定する相互作用成分を自由エネルギー分割によって同定する。

(3) セルロースとその誘導体への水およびガスの吸収

セルロースおよびその誘導体を検討対象として、そこへの水やガスの吸収を全原子 MD シミュレーションと自由エネルギー計算によって解析し、セルロースの置換構造に対する吸収のマイクロ挙動や自由エネルギーの依存性を明らかにする。

(4) 樹脂／無機接着界面の水分子による劣化

Al/エポキシ系樹脂および SiO₂/フッ素系樹脂を対象として、電子レベルでの自由エネルギー計算と QM/MM 型ハイブリッドシミュレーションによって樹脂／金属界面におけるプロトンや水分子の反応挙動を解析し、水分侵入による界面の劣化機構を明らかにする。

(5) プロジェクトの全体推進

本事業を効率的かつ効果的に推進するため、プロジェクト推進会議を適宜開催し、参画各機関の連携・調整を実施する。具体的にはプロジェクト全体の管理・調整業務（会計・総務・連絡・調整等）、全サブテーマに共通的な課題の推進支援業務を行う。

2-2. 実施内容（成果）

(1) ポリマー界面への有機不純物の吸着

ポリマー界面の全原子 MD シミュレーションは実施例が乏しいため、信頼性の高い計算値を得る手続きについて検討した。本研究ではポリマー／水界面を研究対象としているが、ポリマーのみからなるバルク系をナノ秒オーダーでアニーリングし、さらに、ポリマー／真空界面を 10 ナノ秒オーダーで緩和させた後にポリマー／水界面に進むと計算の再現性が担保されることが明らかになった。また、バルクのアモルファス系と同様に、構造の不均一性（凹凸）や多様性が高いポリマーの界面系では、マイクロ秒オーダーの長時間 MD を行うよりも 10 ナノ秒オーダーの MD を数十本走らせて平均を取る方が早く計算が収束することを見出した。初期配置を変えたパラメータ並列による計算がもっとも効率が良いことを示している。

疎水性から親水性までの多様な有機分子のポリマー／水界面への吸着を、分子動力学 (MD) シミュレーションによって全原子レベルで解析した。分離膜の性能低下をもたらすファウリングは、ペプチドなどの有機不純物の吸着が原因となることが多い。ペプチドやタンパク質の構成単位がアミノ酸であり、吸着分子の極性や水素結合能と吸着性の関係を系統的に解析するために、疎水性と親水性を幅広く変えることのできるアミノ酸アナログを吸着分子とした。アミノ酸アナログとはアミノ酸の側鎖および主鎖のみを切り出した小分子を意味しており、生体分子の類似系として相互作用モデリングにしばしば用いられる。アミノ酸側鎖とアナログ分子の対応を、表 1 に示す。また、主鎖アナログの解析では、diketopiperazine を吸着物とした計算を行った。diketopiperazine での計算値を半分にしたものを、主鎖アナログの値とした。吸着自由エネルギーの計算では、エネルギー表示溶液理論を用いた。これは溶媒和自由エネルギーを計算する理論であり、所定の溶質と溶媒に対して溶質－溶媒相互作用の導入に伴う自由エネルギー変化を溶媒和自由エネルギーとして算出する。吸着の場合は、吸着分子（アミノ酸アナログ）を溶質、ポリマーと水を溶媒とみなし、溶質の挿入位置をポリマー／水界面に制限するという条件での溶媒和自由エネルギーをもとめ、バルク水中での溶媒和自由エネルギーとの差をとると吸着自由エネルギーとなる。本年度の計算対象としたポリマー種は、poly(2-methoxyethyl acrylate) (PMEA)、poly(butyl acrylate) (PBA)、および、poly(methyl methacrylate) (PMMA)である。ポリマー主鎖をアクリル系とし、側鎖の疎水性を変えた。

表 1. アミノ酸側鎖とアナログ分子の対応。主鎖 (backbone) のアナログは diketopiperazine。

アミノ酸	アナログ溶質	アミノ酸	アナログ溶質	アミノ酸	アナログ溶質
Ala	methane	Val	propane	Leu	<i>iso</i> -butane
Ile	<i>n</i> -butane	Met	methyl ethyl sulfide	Cys	methanethiol
Ser	methanol	Thr	ethanol	Asn	acetamide
Gln	propionamide	Tyr	<i>p</i> -cresol	Trp	3-methylindole

図 1 に、3 つのポリマー／水界面への吸着自由エネルギーを示す。溶質とポリマーのすべての組み合わせで吸着自由エネルギーは負の値となり、Ala, Val, Leu, Ile のような疎水性アナログは炭素鎖数が長いほど吸着自由エネルギーが負に増大し、Ser, Thr, Asn, Gln, Tyr, Trp, backbone のような親水性アナログでは、吸着自由エネルギーの絶対値は溶質の大きさに応じて増大する。3 つのポリマー種を比較すると疎水性のアナログ分子は PMMA にもっと強く吸着し、親水性の溶質は PMEA に吸着する。また、Met アナログは Leu アナログのメチレン基が硫黄原子に置き換わった分子構造を

しており、Cys アナログは Ser アナログの OH 基を SH に置換することで得られる。それぞれ、分子サイズの増大と親水性の低下をもたらす置換であり、吸着性が Leu > Met、および、Cys > Ser となっていることに対応する。

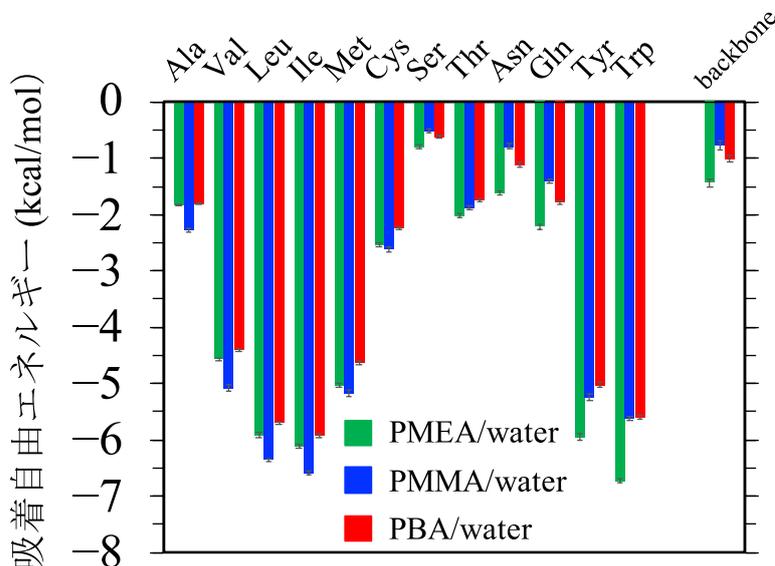


図 1. PEMA, PMMA, PBA の 3 つのポリマーと水の界面に対するアミノ酸アナログの吸着自由エネルギー。

エネルギー表示溶液理論でポリマーと水を混合溶媒とみなしたことに対応して、吸着自由エネルギーをポリマーからの寄与と水からの寄与に分割したところ、吸着能と対応するのはポリマーからの寄与であることが見出された。溶質の疎水性や親水性を規定するバルク水中での溶媒和自由エネルギーが吸着能と相関するのは疎水性溶質の場合のみであり、吸着溶質とポリマーの間の直接の相互作用の効果が重要であることがわかった。さらに、吸着自由エネルギーにおける静電相互作用成分、van der Waals 成分、および、排除体積成分の寄与を検討した。親水性アナログの静電成分は全て正であった。ポリマーとの静電相互作用による安定化が水との静電相互作用の損失による不安定化に覆られるためであり、静電相互作用はアナログ溶質の吸着を阻害する役割を果たす。吸着に正の寄与をするのは、溶質とポリマーの間の van der Waals 相互作用である。疎水性の溶質、および、親水性の溶質のそれぞれについて、吸着能はポリマーからの van der Waals 成分への寄与と相関した。吸着能へのポリマーからの寄与が溶質のサイズと相関することにも符合する結果である。また、水からの排除体積成分への寄与が吸着を駆動することも見出された。

(2) アクリル材料の機能制御およびバイオ由来粘着付与剤の溶解

アクリル樹脂は、日用品から電子部品まで広範な用途に使用されており、その水との親和性によって機能が規定されることがある。本研究では、アクリル系ポリマーの構造と水の溶解性の関係を全原子 MD シミュレーションで解析した。側鎖に、位置と個数を系統的に変えて疎水性の原子団を導入し、水の溶解性の指標として水の溶解自由エネルギーを計算した。溶解自由エネルギーの計算で

は、ポリマーを溶媒、水を溶質と見なすことでエネルギー表示溶液理論を用いた。また、ポリマー系に溶解した水の分布を原子分解能で検討することによって、親水部周辺の微細構造がポリマーの親水性／疎水性の変調に大きな影響を与えることを示した。アクリル材料における疎水性の制御指針につながる結果となっている。

次いで、粘着付与剤の溶解性の検討を行なった。粘着付与剤自身はポリマーであるが、まず、その構成モノマーを検討対象とし、親水性の原子団の導入によって溶解性が向上することを見出した。そこで、さらにポリマー同士の相互溶解性を全原子モデルで解析するために、逐次伸長法を混合ポリマー系に実装した。ポリマー系の全原子計算における新規手法であり、逐次伸長法による溶解性の計算を行うためのマニュアルを事例とともに <https://github.com/yamada1988/mypythonpkg> に公開している。逐次伸長法は、周囲の分子と着目したポリマー分子の間の相互作用をモノマー毎に順次導入していく手法である。同じ構造を持つモノマーが多数連なっているというポリマー分子の特徴に立脚し、繰返し部分と周囲環境の相互作用の導入に伴う自由エネルギー変化を扱うことでポリマー種の化学ポテンシャルを全原子モデルで計算する。逐次導入に伴う自由エネルギー変化の算出では、導入されるモノマーを溶質、ポリマー種をも含む周囲の分子を溶媒とみなす定式化によって、構造の柔軟な分子系を精度良く扱うことのできるエネルギー表示溶液理論を用いている。

極性基が相互作用する系として、poly(vinyl alcohol) (PVA)と poly(vinylpyrrolidone) (PVP)の混合自由エネルギーを全原子モデルで計算した。結果を図 2 に示す。混合自由エネルギーは負であり、これらのポリマーが相互混合することを示す。さらに、混合自由エネルギーを PVA からの寄与と PVP からの寄与に分割した。PVA からの寄与は、PVP のモル分率の増加に対して値が正の方向に変化することが見出された。混合を阻害することを意味する。これに対して、PVP からの寄与は、PVP のモル分率が増えると、値が正の方向に変わり、その変化は PVA からの寄与よりも大きい。PVP からの寄与が混合を促進する方向に働くことを意味しており、PVA からの寄与を上回るため、結果として 2 つのポリマーの混合に至る。相互作用が強いポリマー分子系に対して、その相溶性の全原子モデルによる解析が可能になった。

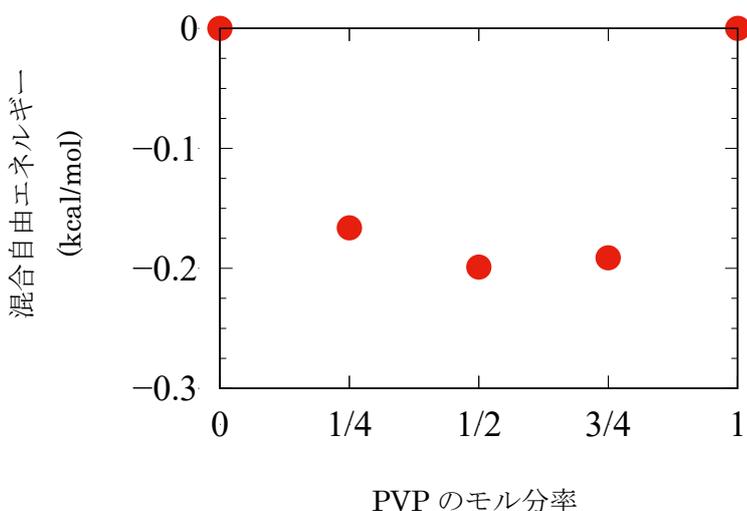


図 2. PVA と PVP の混合自由エネルギー。自由エネルギーは、モノマー1つ当たりの値。

(3) セルロースとその誘導体への水およびガスの吸収

セルロースはバイオ由来のポリマーであり、環境に配慮した材料設計に有用である。セルロースの構造を図 3 に示す。R₁, R₂, および、R₃ は置換基であり、その選択に応じて多様な物性が発現する。本研究では、分離膜への展開を念頭に置いて小分子の吸収を検討した。分離性能は、ポリマー膜への吸収性および膜内での拡散性で規定され、しばしば、前者が支配因子となる。本研究では、セルロースおよびその誘導体への小分子の吸収性を全原子モデルで解析した。図 3 に示す通り、セルロース（とその誘導体）には多種の官能基が含まれており、アモルファス固体条件における緩和が遅い。そこで、信頼性の高い計算値を得る手続きの検討を行なった結果、アニーリングを経て初期構造を生成しナノ秒オーダーの MD を走らせるという過程を数十回繰り返すと良いことが分かった。これは、前年度に検討した周期およびグラフト共重合体の場合と同様である。広範なポリマー系に共通した全原子 MD の手続きが確立されつつある。

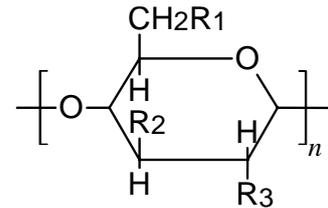


図 3. セルロースの構造。
R₁, R₂, R₃ が置換基であり、置換前には OH。

水やガスの吸収能を検討した。吸収能は水やガスの溶解自由エネルギーで定量化され、その計算には、セルロースまたはその誘導体からなるポリマー媒体を溶媒、水やガスを溶質とすることで全原子 MD シミュレーションとエネルギー表示溶液理論を用いた。水の場合、図 3 における置換基を疎水的なものにすると吸収能が下がるが、無極性のガス分子の場合、その吸収能は R₁, R₂, R₃ の置換に強く依存しない。溶解自由エネルギーに対する静電相互作用や van der Waals 相互作用のような分子間相互作用成分の寄与を解析したところ、静電成分が、水の溶解自由エネルギーの置換基依存性を規定するとともに、分子内分極が大きいガス分子の溶解性の向上にも寄与することが分かった。セルロースは、ピラノース環が連なり、置換基の設定によって分子間相互作用を多様に変化させることができる。このようなポリマー系に対しても、全原子計算による吸収能の解析が可能になった。

(4) 樹脂／無機接着界面の水分子による劣化

金属と樹脂との接着は、自動車等のマルチマテリアル化に必要であるが、湿潤環境で接着力が低下し破壊してしまう問題があるため、接着界面の破壊機構を解明し劣化を防止する技法の開発が望まれている。本研究では接着剤と金属の界面破壊を対象とし、有機系およびフッ素系の 2 ケースのポリマーについて、ポリマーをシランカップリング剤で SiO₂ 基板に結合させた界面系を検討した。界面には周囲環境から水分が侵入することが知られており、水分との間でプロトンが移動する可能性がある。常温での脱プロトン化の自由エネルギーを、DFT-MD による第一原理シミュレーションを用いて脱離サイト毎に計算した。その際、独自開発の実空間型 DFT コードである DC-RGDFT に脱プロトン化過程に対応した熱力学積分が導入された拡張コードを用いた。

脱プロトン化の自由エネルギーの計算値を比較し、有機系とフッ素系の両ポリマーに対して、中性あるいはアルカリ性の水分の場合に、SiO₂ 基板表面を終端化している OH 基は部分的に脱プロトン化した状態が熱力学的に安定であることを発見した。さらに、脱プロトン化で生じた基板表面の電子は、SiO₂ 基板とポリマーを結合させているシリカカップリング剤の Si-O ボンドの破壊に際して、

ボンド破壊後の終端化を促進する。水分子の解離も促進することから、ボンド破壊のバリアエネルギーを 0.77eV 程度まで大きく下げることを見出した (図 4)。実験でも、特にアルカリ環境で、 SiO_2 基板とポリマーを結合させているシリカカップリング剤が破壊されやすいことが観察されている。本シミュレーションによって、 pH に依存したシリカカップリング剤の破壊のメカニズムが電子レベルから初めて解き明かされた。

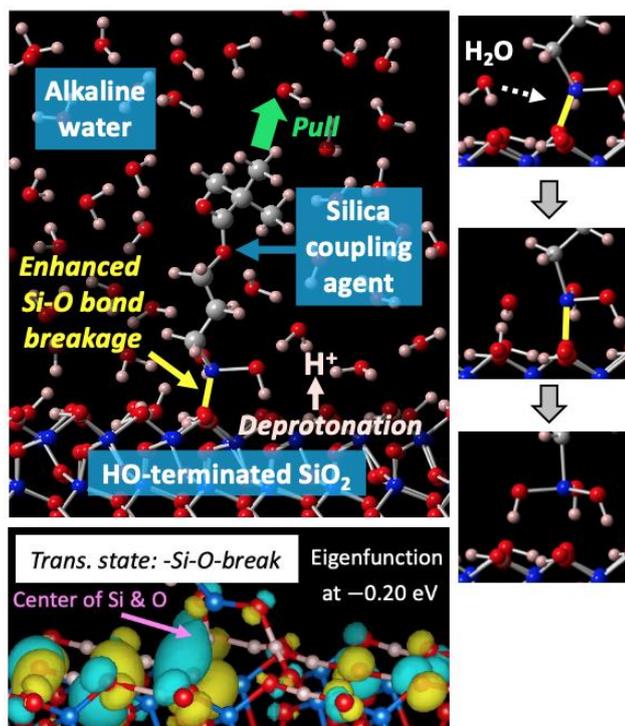


図 4. シリカカップリング剤を経て接着している樹脂/ SiO_2 界面に水分が侵入した状況のシミュレーション。中性あるいはアルカリ性の水分の場合、 SiO_2 表面は部分的に脱プロトン化して表面電子が生じ、さらに水分子の解離も相まって、カップリング剤と SiO_2 基板をつなぐ Si-O ボンドの破壊に関わるバリアエネルギーは大きく下がる。

樹脂材料と溶媒が接触し界面を形成すると、材料の破壊強度が変化する。その 1 つがソルベントクラックと呼ばれる現象で、例えば、アクリル樹脂である poly(methyl methacrylate) (PMMA) はメタノールと接触すると、通常より弱い力でクラックが発生する。ポリマー破壊に対する溶媒効果を化学的視点から解明するために全原子 MD 計算を行なった。PMMA と、PMMA に浸透するメタノールおよび浸透しない水の組み合わせについて破壊シミュレーションを実施した。図 5 に破壊シミュレーションにより得られた応力歪み曲線を示す。PMMA に溶媒が接触することで降伏応力が小さくなっており、メタノールは水に比べて降伏応力がさらに小さかった。つまり、溶媒が無い状態に比べて小さな力で PMMA が破壊することが MD 計算により示された。この傾向は、PMMA の液浸引張試験の傾向とも一致している。興味深いことは、PMMA に溶解しない水との接触ですら降伏応力が下がることである。この結果は、液体が接触した界面のポリマー鎖の運動性が大きくなることに由来する。水は PMMA の内部までは浸透しないが、PMMA 界面を濡らすことで分子の運動性を上昇さ

せ降伏応力を下げることが分かった。

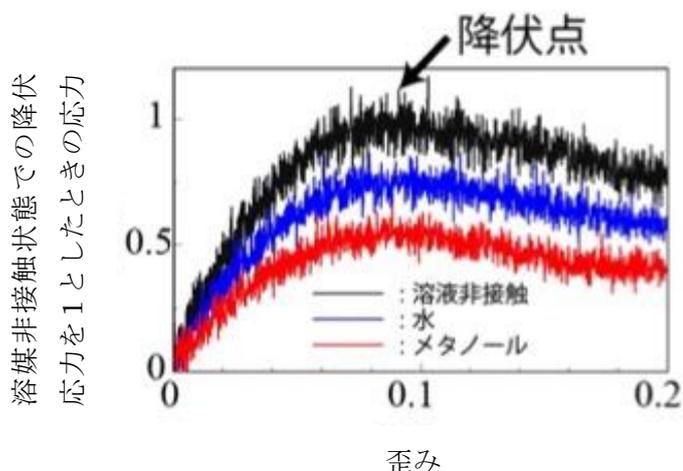


図 5. 水 (青) またはメタノール (赤) と接触した系の応力歪み曲線と、接触していない系 (黒) の応力歪み曲線。溶媒が接触していない場合の降伏応力が 1 となるように規格化している。

(5) プロジェクトの全体推進

研究を効率的かつ効果的に推進するために、各参画大学の責任者である松林、尾形、泰岡、石山、藤本をメンバーとするプロジェクト推進会議を適宜開催した。サブテーマ「アクリル材料の機能制御およびバイオ由来粘着付与剤の溶解」と「セルロースとその誘導体への水およびガスの吸収」では拡散係数を推算するために機械学習と全原子 MD を組み合わせた手法の開発を行っており、手法の開発と応用のために松林と泰岡が主となり他の 3 名が適宜参画する会議を行った。物性推算に必要なデータの共有には、Dropbox のようなファイル共有サービスを用いた。さらに、サブテーマ「ポリマー界面への有機不純物の吸着」および「樹脂/無機接着界面の水分子による劣化」では、ポリマー界面のモデリングを行う必要がある。松林、尾形、石山が中心となり他の 2 名が適宜参画する形で界面のモデリングに関する議論を行なった。ここでも、ファイル共有サービスを用いてデータを共有した。また、ポリマー系の全原子 MD シミュレーションはその計算手続き自体が開発対象である。MD 技法に関する情報共有と意見交換は、松林と藤本が中心となった。会議はオンラインとし、1 ヶ月に 2 回程度の頻度であった。オンライン会議システムとファイル共有サービスを用いることによって、モデリング技法や計算設定の詳細、および、計算結果の解釈とそれに基づく次のステップへの展開に関する議論を、各テーマの進展に合わせてリアルタイムで進めることができた。予算は、大阪大学で受け取った後に、研究開発委託費として名古屋工業大学、慶應義塾大学、富山大学、名古屋大学に配分された。設備備品費や人件費、消耗品費、旅費、電子計算機使用料は各大学で管理し、広報に関わる手続きは大阪大学で一括して受け持った。材料系ワークショップを 2 回共催し、本研究課題と関連する化学系・素材系の研究者と意見や情報を交換するとともに、物質・材料系課題の研究会を材料系 7 課題で合同開催した。

2-3. 活動（研究会の活動等）

各研究グループ間の打合わせや情報交換：月2回程度のペース（オンライン）

材料系ワークショップの共催：10月6日および2月9日

材料系7課題による物質・材料系課題合同研究会：12月8, 9日に合同開催

2-4. 実施体制

業務項目	担当機関	担当責任者
(1) ポリマー界面への有機不純物の吸着	〒560-8531 大阪府豊中市待兼山町 1-3 国立大学法人 大阪大学 〒930-8555 富山県富山市五福3190 国立大学法人 富山大学 〒464-8603 愛知県名古屋市千種区不老町 国立大学法人東海国立大学機構 名古屋大学	松林 伸幸（大阪大学） 石山 達也（富山大学） 藤本 和士（名古屋大学）
(2) アクリル材料の機能制御およびバイオ由来粘着付与剤の溶解	〒560-8531 大阪府豊中市待兼山町 1-3 国立大学法人 大阪大学 〒223-8522 神奈川県横浜市港北区日吉 3-14-1 学校法人慶應義塾 慶應義塾大学 〒930-8555 富山県富山市五福3190 国立大学法人 富山大学	松林 伸幸（大阪大学） 泰岡 顕治（慶應義塾大学） 石山 達也（富山大学）
(3) セルロースとその誘導体への水およびガスの吸収	〒560-8531 大阪府豊中市待兼山町 1-3 国立大学法人 大阪大学 〒223-8522 神奈川県横浜市港北区日吉 3-14-1 学校法人慶應義塾 慶應義塾大学 〒464-8603 愛知県名古屋市千種区不老町 国立大学法人東海国立大学機構 名古屋大学	松林 伸幸（大阪大学） 泰岡 顕治（慶應義塾大学） 藤本 和士（名古屋大学）

<p>(4) 樹脂／無機接着界面の水分子による劣化</p>	<p>〒466-8555 愛知県名古屋市昭和区御器所町 国立大学法人 名古屋工業大学 〒560-8531 大阪府豊中市待兼山町 1-3 国立大学法人 大阪大学 〒930-8555 富山県富山市五福3190 国立大学法人 富山大学 〒464-8603 愛知県名古屋市千種区不老町 国立大学法人東海国立大学機構 名古屋大学</p>	<p>尾形 修司 (名古屋工業大学) 松林 伸幸 (大阪大学) 石山 達也 (富山大学) 藤本 和士 (名古屋大学)</p>
<p>(5) プロジェクトの全体推進</p>	<p>〒560-8531 大阪府豊中市待兼山町 1-3 国立大学法人 大阪大学</p>	<p>松林 伸幸 (大阪大学)</p>

別添1 学会等発表実績

【原著論文および総説】

- Naoya Tomoshige, Shota Goto, Hideyuki Mizuno, Tatsuya Mori, Kang Kim, Nobuyuki Matubayasi, Understanding the scaling of boson peak through insensitivity of elastic heterogeneity to bending rigidity in polymer glasses, *J. Phys. : Condens. Matter*, 33, 274002 (7 pages) (2021). DOI: 10.1088/1361-648X/abfd51
- Takuma Kikutsuji, Kang Kim, Nobuyuki Matubayasi, Transition pathway of hydrogen bond switching in supercooled water analyzed by the Markov state model, *J. Chem. Phys.*, 154, 234501 (7 pages) (2021). DOI: 10.1063/5.0055531
- Seishi Shimizu, Nobuyuki Matubayasi, Sorption: A Statistical Thermodynamic Fluctuation Theory, *Langmuir*, 37, 7380-7391 (2021). DOI: 10.1021/acs.langmuir.1c00742
- Seishi Shimizu, Nobuyuki Matubayasi, Adsorbate-adsorbate interactions on microporous materials, *Micropor. Mesopor. Mater.*, 323, 111254 (8 pages) (2021). DOI: 10.1016/j.micromeso.2021.111254
- Yuto Suzuki, Mario Gutiérrez, Senri Tanaka, Eduardo Gomez, Norimitsu Tohnai, Nobuhiro Yasuda, Nobuyuki Matubayasi, Abderrazzak Douhal, Ichiro Hisaki, Construction of isostructural hydrogen-bonded organic frameworks: limitations and possibilities of pore expansion, *Chem. Sci.*, 12, 9607-9618 (2021). DOI: 10.1039/d1sc02690a
- Yoshiki Ishii, Nobuyuki Matubayasi, Go Watanabe, Takashi Kato, Hitoshi Washizu, Molecular insights on confined water in the nanochannels of self-assembled ionic liquid crystal, *Sci. Adv.*, 7, eabf0669 (2021). DOI: 10.1126/sciadv.abf0669
- Hidekazu Kojima, Kazuya Handa, Kazuo Yamada, Nobuyuki Matubayasi, Water Dissolved in a Variety of Polymers Studied by Molecular Dynamics Simulation and a Theory of Solutions, *J. Phys. Chem. B*, 125, 9357-9371 (2021). DOI: 10.1021/acs.jpccb.1c04818
- Seishi Shimizu, Nobuyuki Matubayasi, Cooperative Sorption on Porous Materials, *Langmuir*, 37, 10279-10290 (2021). DOI: 10.1021/acs.langmuir.1c01236
- Raffaele Pastore, Takuma Kikutsuji, Francesco Rusciano, Nobuyuki Matubayasi, Kang Kim, Francesco Greco, Breakdown of the Stokes-Einstein relation in supercooled liquids: A cage-jump perspective, *J. Chem. Phys.*, 155, 114503 (7 pages) (2021). DOI: 10.1063/5.0059622
- Seishi Shimizu, Nobuyuki Matubayasi, Temperature Dependence of Sorption, *Langmuir*, 37, 11008-11017 (2021). DOI: 10.1021/acs.langmuir.1c01576
- Shota Goto, Kang Kim, Nobuyuki Matubayasi, Effects of chain length on Rouse modes and non-Gaussianity in linear and ring polymer melts, *J. Chem. Phys.*, 155, 124901 (10 pages) (2021). DOI: 10.1063/5.0061281
- Takuma Yagasaki, Nobuyuki Matubayasi, Crystallization of Polyethylene Brushes and Its Effect on Interactions with Water, *Macromolecules*, 54, 8303-8313 (2021). DOI: 10.1021/acs.macromol.1c01145

- Kento Kasahara, Ren Masayama, Kazuya Okita, Nobuyuki Matubayasi, Atomistic description of molecular binding processes based on returning probability theory, *J. Chem. Phys.*, 155, 204503 (15 pages) (2021). DOI: 10.1063/5.0070308
- Nobuhiro Yasoshima, Tatsuya Ishiyama, Makoto Gemmei-Ide, Nobuyuki Matubayasi, Molecular Structure and Vibrational Spectra of Water Molecules Sorbed in Poly(2-methoxyethylacrylate) Revealed by Molecular Dynamics Simulation, *J. Phys. Chem. B*, 125, 12095-12103 (2021). DOI: 10.1021/acs.jpcc.1c07342
- Shuji Ogata, Masayuki Uranagase, Yusuke Takahashi, Tomoya Kishi, First-Principles Calculations of the Protonation and Weakening of Epoxy Resin under Wet Conditions, *J. Phys. Chem. B*, 125, 8989-8996 (2021). DOI: 10.1021/acs.jpcc.1c03912
- Shuji Ogata, Masayuki Uranagase, First-Principles Simulation Study on the Weakening of Silane Coupling to Silica under Alkaline Conditions, *J. Phys. Chem. C*, 125, 22907-22916 (2021). DOI: 10.1021/acs.jpcc.1c07251
- Masayuki Uranagase, Shuji Ogata, Nonequilibrium molecular dynamics method based on coarse-graining formalism: Application to nonuniform temperature field system, *Phys. Rev. E*, 104, 065301-1-17 (2021). DOI: 10.1103/PhysRevE.104.065301
- Tatsuya Ishiyama, Energy Relaxation Dynamics of Hydrogen-bonded OH Vibration Conjugated with Free OH Bond at an Air/water Interface, *J. Chem. Phys.*, 155, 154703 (12pages) (2021). DOI: <https://doi.org/10.1063/5.0069618>
- Y. Yamamoto, T. Ishiyama, A. Morita, and T. Suzuki, Exploration of Gas-Liquid Interfaces of Liquid Water and Methanol using Extreme Ultraviolet Laser Photoemission Spectroscopy, *J. Phys. Chem. B*, 125, 10514-10526 (2021). DOI: <https://doi.org/10.1021/acs.jpcc.1c04765>
- Seishi Shimizu, Nobuyuki Matubayasi, Ensemble transformation in the fluctuation theory, *Physica A*, 585, 126430 (14 pages) (2022). DOI: 10.1016/j.physa.2021.126430
- Kengo Takemoto, Yoshiki Ishii, Hitoshi Washizu, Kang Kim, Nobuyuki Matubayasi, Simulating the nematic-isotropic phase transition of liquid crystal model via generalized replica-exchange method, *J. Chem. Phys.*, 156, 014901 (8 pages) (2022). DOI: 10.1063/5.0073105
- Stefan Hervø-Hansen, Jan Heyda, Mikael Lund, Nobuyuki Matubayasi, Anion-cation contrast of small molecule solvation in salt solutions, *Phys. Chem. Chem. Phys.*, 24, 3238-3249 (2022). DOI: 10.1039/d1cp04129k
- Takuma Kikutsuji, Yusuke Mori, Kei-ichi Okazaki, Toshifumi Mori, Kang Kim, Nobuyuki Matubayasi, Explaining reaction coordinates of alanine dipeptide isomerization obtained from deep neural networks using Explainable Artificial Intelligence (XAI), *J. Chem. Phys.*, 156, 154108 (8 pages) (2022). DOI: 10.1063/5.0087310
- Kiyoshiro Okada, Paul E. Brumby, and Kenji Yasuoka, An Efficient Random Number Generation Method for Molecular Simulation, *J. Chem. Inf. Model.* 62, 71-78 (2022). DOI: 10.1021/acs.jcim.1c01206

Katsuhiro Endo, Daisuke Yuhara, and Kenji Yasuoka, Efficient Monte Carlo Sampling for Molecular Systems Using Continuous Normalizing Flow, *J. Chem. Theory Comput.* 18, 1395-1405 (2022). DOI: 10.1021/acs.jctc.1c01047

Kazushi Fujimoto, Fracture and Toughening Mechanisms of Glassy Polymer at the Molecular Level, *Nihon Reoroji Gakkaishi*, 50, 37-41 (2022). DOI: 10.1678/rheology.50.37

Kazushi Fujimoto, Tetsuro Nagai, Tsuyoshi Yamaguchi, Momentum removal to obtain the position-dependent diffusion constant in constrained molecular dynamics simulation, *J. Comput. Chem.* 42, 2136-2144 (2021). DOI: 10.1002/jcc.26742

【学会発表】

山田 一雄、松林 伸幸、全原子モデル chain increment 法を用いたポリマーブレンド相溶性解析、第 23 回理論化学討論会、2021 年 5 月、オンライン開催

小嶋 秀和、半田 和也、山田 一雄、松林 伸幸、共重合体高分子膜の透過性評価における高分子構造の検討、第 23 回理論化学討論会、2021 年 5 月、オンライン開催

向井 陵、山田 一雄、松林 伸幸、分子動力学シミュレーションによる 2 成分ハイドロゲル系の全原子解析、第 23 回理論化学討論会、2021 年 5 月、オンライン開催

下岡 稔、藤本和士、PMMA の溶剤塗布による破壊の分子シミュレーション、第 23 回理論化学討論会、2021 年 5 月、オンライン開催

藤本和士、全原子分子動力学法による、ガラス状高分子の破壊メカニズムの分子論、第 105 回高分子材料セミナー 2021 年 6 月、オンライン開催

京田奈津実、石山達也、Polyethylene の全原子分子動力学シミュレーション:熱物性、からみあい構造の計算、第 67 回高分子研究発表会(神戸)、2021 年 7 月、オンライン開催

松林 伸幸、ポリマー系における溶解、吸着、相溶性の全原子 MD による解析、新化学技術推進協会 先端化学・材料技術部会 コンピュータケミストリ分科会高分子WG、2021 年 8 月、オンライン開催

Shuji Ogata, Large-scale DFT-based simulations about stability and breaking of metal-organic adhesion in moist condition、Vebleo Webinar on Science, Engineering and Technology 2021、2021 年 8 月、オンライン開催

Shuji Ogata, DFT-based simulations about stability and adhesion of metal-organic interfaces, Euro. Adv. Mat. Cong. 2021、2021 年 8 月、オンライン開催

Nobuyuki Matubayasi, Water-Polymer Interactions Analyzed by All-Atom MD Simulations: Fugaku Supercomputer Project toward Materials Design, The International Association for the Properties of Water and Steam 2021 Annual Meeting、2021 年 9 月、オンライン開催

Tatsuya Ishiyama, Molecular dynamics study of transport, structure, and spectroscopy at liquid interfaces, IAPWS 2020 Helmholtz Award Lecture、2021 年 9 月、オンライン開催

菊辻 卓真、八十島 亘宏、金 鋼、松林 伸幸、含水アクリレートポリマーにおける水の挙動:水素結合で特徴付ける微視的構造とダイナミクス、第 15 回分子科学討論会、2021 年 9 月、オンライン開催

下岡稔、篠田渉、三宅大輝、原光生、藤本和士、全原子分子動力学計算による PMMA の溶剤破壊シミュレーション、第 15 回分子科学討論会、2021 年 9 月、オンライン開催

藤本和士、石川博章、下岡稔、金子敏宏、岡崎進、分子動力学計算による p-ヒドロキシ安息香酸重合体結晶の熱物性の分子論的起源、第 15 回分子科学討論会、2021 年 9 月、オンライン開催

金子敏宏、藤本和士、石川博章、下岡稔、岡崎進、分子動力学計算による p-ヒドロキシ安息香酸重合体結晶の誘電分散とその分子論的起源、第 15 回分子科学討論会、2021 年 9 月、オンライン開催

金 鋼、菊辻 卓真、八十島 亘宏、松林 伸幸、高分子中に強く束縛された水分子のダイナミクスに関する分子動力学解析、化学工学会第 52 回秋季大会、2021 年 9 月、オンライン開催

山田 一雄、松林 伸幸、相溶/非相溶ポリマーブレンドの全原子モデル分子動力学シミュレーションを用いた相溶性評価、化学工学会第 52 回秋季大会、2021 年 9 月、オンライン開催

小嶋 秀和、半田 和也、山田 一雄、松林 伸幸、共重合体高分子膜の透過性への高分子構造依存性の分子シミュレーションによる解析、化学工学会第 52 回秋季大会、2021 年 9 月、オンライン開催

後藤 頌太、水野 英如、金 鋼、松林 伸幸、高分子集合系における熱振動と構造緩和の関係性に対する分子シミュレーション解析、化学工学会第 52 回秋季大会、2021 年 9 月、オンライン開催

向井 陵、松林 伸幸、山田 一雄、MD シミュレーションによる 2 成分ハイドロゲル系の分子レベル解析、化学工学会第 52 回秋季大会、2021 年 9 月、オンライン開催

藤本和士、石川博章、下岡稔、金子敏宏、岡崎進、非晶性高分子および結晶性高分子の分子シミュレーション、第 70 回高分子討論会、2021 年 9 月、オンライン開催

金子敏宏、藤本和士、石川博章、下岡稔、岡崎進、全原子分子動力学計算による p-ヒドロキシ安息香酸重合体結晶の誘電分散とその分子論的起源、第 70 回高分子討論会、2022 年 9 月、オンライン開催

Nobuyuki Matubayasi, All-Atom Analysis of Water-Polymer Interactions: Fugaku Supercomputer Project toward Materials Design, International Virtual Symposium on Chemistry: Chemistry Beyond Borders、2021 年 11 月、オンライン開催

林 宗汰、尾形 修司、浦長瀬 正幸、ハイブリッド量子古典法を用いた極圧添加剤 TCP と酸化鉄との高圧下での反応シミュレーション、第 35 回分子シミュレーション討論会、2021 年 11 月、オンライン開催

尾形 修司、浦長瀬 正幸、無機・有機界面の水分によるプロトン化と接着耐久性の低下に関する DFT 計算、第 35 回分子シミュレーション討論会、2021 年 11 月、オンライン開催

浦長瀬 正幸、尾形修司、粗視化物理量を拘束することによる非平衡分子動力学シミュレーション、第 35 回分子シミュレーション討論会、2021 年 11 月、オンライン開催

矢ヶ崎 琢磨、松林 伸幸、ポリエチレンブラシの結晶化、第 35 回分子シミュレーション討論会、2021 年 11 月、オンライン開催

山田 一雄、松林 伸幸、chain-increment 法を用いたポリマーブレンドの相溶性解析、第 35 回分子シミュレーション討論会、2021 年 11 月、オンライン開催

小嶋 秀和、半田 和也、山田 一雄、松林 伸幸、共重合体高分子膜への水の透過性に対する高分子構造依存性の解析、第 35 回分子シミュレーション討論会、2021 年 11 月、オンライン開催

八十島 亘宏、松林 伸幸、生体関連分子が吸着するポリマー／水界面のエネルギー論的研究、第 35 回分子シミュレーション討論会、2021 年 11 月、オンライン開催

後藤 頌太、水野 英如、金 鋼、松林 伸幸、環状高分子の拡散過程における非ガウス性と分子内運動モード特性、第 35 回分子シミュレーション討論会、2021 年 11 月、オンライン開催

川田 稜、遠藤 克浩、湯原 大輔、泰岡 顕治、MD-GAN を用いたポリエチレンの拡散予測、第 35 回分子シミュレーション討論会、2021 年 11 月、オンライン開催

小和口 昌愛、遠藤 克浩、Paul Brumby、泰岡 顕治、機械学習を用いた効率的なレプリカ交換 モンテカルロ法による Lennard-Jones 粒子の相挙動、第 35 回分子シミュレーション討論会、2021 年 11 月、オンライン開催

京田奈津実、石山達也、高分子表面のからみあい構造に関する分子シミュレーション研究、第 35 回分子シミュレーション討論会、2021 年 11 月、オンライン開催

松林 伸幸、ポリマー系における溶解、吸着、相溶性の全原子解析、「富岳」成果創出加速プログラム 物質・材料系課題 合同研究会、2021 年 12 月、オンライン開催

尾形 修司、浦長瀬 正幸、水分侵入による無機・有機界面でのプロトン移動と接着耐久性の低下、「富岳」成果創出加速プログラム 物質・材料系課題 合同研究会、2021 年 12 月、オンライン開催

後藤 頌太、水野 英如、金 鋼、松林 伸幸、高分子集合系における熱振動と構造緩和の関係性に対する分子シミュレーション解析、2021 年度高分子基礎物性研究会・高分子計算機科学研究会 合同討論会、2021 年 12 月、オンライン開催

Shuji Ogata, Masayuki Uranagase, Protonation and Weakening of Epoxy Resin Under Wet Conditions from First-Principles Calculations, MRS Fall Meeting and Exhibit, 2021 年 12 月、オンライン開催

Nobuyuki Matubayasi, Chain-increment method for free-energy computation of a polymer with all-atom molecular simulation and a theory of solutions, Pacificchem 2021 (The International Chemical Congress of Pacific Basin Societies 2021)、2021 年 12 月、オンライン開催

Nobuyuki Matubayasi, All-atom analysis of physisorption on solid-liquid interface with molecular simulation and a theory of solutions, Pacificchem 2021 (The International Chemical Congress of Pacific Basin Societies 2021)、2021 年 12 月、オンライン開催

Tatsuya Ishiyama, Recent progress in theoretical studies of structures and vibrational spectra at ice surface, Pacificchem 2021 (The International Chemical Congress of Pacific Basin Societies 2021)、2021 年 12 月、オンライン開催

下岡 稔、篠田 渉、三宅大輝、原 光生、河原聡平、眞弓皓一、藤本和士、全原子分子動力学計算による PMMA の溶剤破壊の分子論、溶液化学研究会若手の会第 1 回冬季発表会、2021 年 12 月、オンライン開催

尾形 修司、有機無機界面のシミュレーション: 水分による接着力の低下, プロトン移動による劣化, 極圧添加剤の高压化での分解、第 35 期 CAMM フォーラム 本例会、2022 年 1 月、オンライン開催

松林 伸幸、ポリマー系における物質分配と輸送の全原子解析、「富岳」成果創出加速プログラム シンポジウム・研究交流会「富岳百景」、2022 年 3 月、オンライン開催

- 山田 一雄、松林 伸幸、全原子モデルを用いたポリマー相溶性の解析、「富岳」成果創出加速プログラム シンポジウム・研究交流会「富岳百景」、2022年3月、オンライン開催
- 尾形 修司、浦長瀬 正幸、水分侵入による無機・有機界面でのプロトン移動と接着耐久性の低下、「富岳」成果創出加速プログラム シンポジウム・研究交流会「富岳百景」、2022年3月、オンライン開催
- 川田 稜、遠藤 克浩、泰岡 顕治、小嶋 秀和、松林 伸幸、MD-GANを用いた高分子中における水の拡散予測、「富岳」成果創出加速プログラム シンポジウム・研究交流会「富岳百景」、2022年3月、オンライン開催
- 小和口 昌愛、遠藤 克浩、Paul Brumby、泰岡 顕治、進化戦略を用いたレプリカ交換分子シミュレーションの最適化「富岳」成果創出加速プログラム シンポジウム・研究交流会「富岳百景」、2022年3月、オンライン開催
- 小嶋 秀和、半田 和也、山田 一雄、松林 伸幸、分子動力学シミュレーションによる共重合体高分子膜の水分子透過性への高分子構造依存性の解析、化学工学会 第87年会、2022年3月、オンライン開催
- 林 宗汰、尾形 修司、浦長瀬 正幸、ハイブリッド量子古典シミュレーションによる極圧添加剤TCPと酸化鉄皮膜との高圧下の反応、日本化学会第102春季年会、2022年3月、オンライン開催
- 尾形 修司、浦長瀬 正幸、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、日本化学会第102春季年会、2022年3月、オンライン開催
- 尾形 修司、浦長瀬 正幸、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、第69回応用物理学会春季学術講演会、2022年3月、オンライン開催
- 松林 伸幸、環境適合型機能性化学品、「富岳」成果創出加速プログラム シンポジウム・研究交流会「富岳百景」、2022年3月、オンライン開催