



Title	金属/絶縁ポリマー界面の接合状態が電荷注入障壁に及ぼす影響の定量的解析
Author(s)	横山, 尋斗
Citation	サイバーメディアHPCジャーナル. 2026, 16, p. 72-75
Version Type	VoR
URL	https://doi.org/10.18910/106239
rights	
Note	

The University of Osaka Institutional Knowledge Archive : OUKA

<https://ir.library.osaka-u.ac.jp/>

The University of Osaka

金属/絶縁ポリマー界面の接合状態が 電荷注入障壁に及ぼす影響の定量的解析

横山 尋斗

東京大学 大学院工学系研究科電気系工学専攻

1. はじめに

絶縁材料としての有機高分子は、無機材料に比べて軽量かつ成形性・経済性に優れ、パワーモジュールの封止材や電力ケーブルの絶縁層など幅広い分野で利用されている。脱炭素化に伴う電力機器の小型化・高電界化が進むなか、絶縁ポリマーには一層高い絶縁信頼性と長寿命が求められている。しかし高分子は高次構造が複雑で、絶縁体中の電子輸送を記述する理論的基盤も発展途上にあり、その劣化機構の理解には多くの課題が残されている。

絶縁機器では、金属電極とポリマーの界面から注入された電荷が空間電荷の蓄積や局所的な電界集中を引き起こし、材料の劣化や絶縁破壊に至る。注入電流は界面の電荷注入障壁に指数関数的に依存するため、この障壁を支配する因子の解明は絶縁性能の制御において本質的に重要である。

著者らのグループは、X 線光電子分光法 (XPS) による界面電荷注入障壁の測定手法を開発するとともに、第一原理計算による相補的解析を進めてきた [1]、[2]。これらの研究では、金属/絶縁ポリマー界面の正孔注入障壁 φ_h を、ポリマーのイオン化エネルギー IP 、金属の仕事関数 Φ_{metal} 、界面における真空準位シフト Δ を用いて式 (1) により評価している[1]。

$$\varphi_h = IP - \Delta - \Phi_{\text{metal}} \quad (1)$$

物理吸着を仮定したモデルの計算値は XPS 実測値と二乗平均平方根誤差 0.76 eV で整合しており[1]、界面の電荷注入障壁がポリマー固有の量子化学的物理量(とりわけイオン化エネルギー)と金属側の電子状態から見積もれることが示された。

このことは、絶縁ポリマー設計において分子スケールの量子化学的物理量(ミクロ物理量)の網

羅的把握が鍵となることを示唆する。しかし膨大な化学空間に存在する多数のポリマーへ第一原理計算を逐一適用することは、計算コストの観点から現実的でない。こうした課題に対し、機械学習による代理モデルで分子構造から物性を高速に予測し、膨大なポリマー化学空間を効率的に探索するポリマーインフォマティクスの枠組みが、材料開発を加速する有力な手段として急速に発展している[3]。そこで本研究では、界面電荷注入解析で重要となる代表的な量子化学記述子を多数のポリマーについて大規模に計算し、これらを分子構造から予測する機械学習モデルを構築した。本稿では、これら一連の量子化学記述子計算と機械学習予測の手法および結果を報告する。

2. 手法

絶縁性能や分子間相互作用に関連する代表的な 12 種の量子化学記述子を選定した。各ポリマーは繰り返し単位(モノマー)をメチル基で末端処理した構造として表現した。

量子化学計算には Gaussian 16 を用い、汎関数 B3LYP を採用した。理論レベルは B3LYP/6-31G(d)とし、二次収束法(scf=xqc)を併用した。計算は構造最適化、体積・分極率・イオン化エネルギー・振動数計算、および自己無矛盾反応場(SCRF)計算からなり、初期構造は Open Babel により SMILES から生成した。これらの計算フローは文献[4]を参考にした。

各記述子の定義は以下のとおりである。分子量 mw (g/mol) および原子あたりの電子数 Ne/Na (無次元) は RDKit 表現から算出した。モル体積 V_m (bohr³/mol) は体積計算から取得した。電子状態量として最高被占軌道エネルギー $homo$ (eV)、最低空軌道エネルギー $lumo$ (eV)、および

HOMO–LUMO ギャップ E_{gap} ($= \text{lumo} - \text{homo}$, eV) を用いた。垂直イオン化エネルギー E_{iv} (eV) および垂直電子親和力 E_{av} (eV) は、中性分子の最適構造を固定したままカチオン・アニオンの一点計算を行い、 Δ SCF 法による全エネルギー差として求めた。応答物性として等方分極率 α (bohr^3) および双極子モーメント μ (Debye) を取得した。さらに SMD 連続誘電体モデルを用い、水中および n -オクタノール中の中性分子エネルギーと気相値との差を、溶媒和エネルギー変化 dE_{w} (eV) および dE_{o} (eV) として定義した。

各記述子を分子構造から予測する回帰モデルとして、拡張結合性フィンガープリント (ECFP) を入力とする多層パーセプトロン (MLP) を構築した。入力特徴量にはメチル末端化 SMILES から生成した半径 $2 \cdot 2048$ ビットの Morgan フィンガープリント[5]を用い、回帰器には scikit-learn の MLPRegressor[6]を、ハイパーパラメータには Optuna による探索を採用した。

モデルの評価には 5 分割交差検証を用い、各分割の予測を 5 個のアンサンブル平均として統合した。使用するデータは約 1.2 万種のポリマーに対する記述子計算結果である。さらにデータ数に対する予測精度の変化を評価するため、データ量を系統的に変化させてモデルの予測精度を取得し、各データ数で乱数条件を変えた 3 回のサブサンプリングの平均と標準偏差を評価した。

3. 結果と考察

構築したモデルによる全データに対する予測結果を図 1 のパリディプロットに示す。各記述子について予測値は真値とよく一致し、決定係数 R^2 は多くの記述子で $0.84 \sim 0.95$ の範囲にあった。特に垂直電子親和力 E_{av} では $R^2 = 0.95$ 、標準偏差で規格化した NRMSE = 0.23 と最も高い精度が得られた。一方、双極子モーメント μ は $R^2 = 0.58$ 、NRMSE = 0.65 と、他の記述子に比べて予測が困難であった。

データ数に対する予測誤差の変化を図 2 に示

す。いずれの記述子においても、規格化した予測誤差はデータ数の増加に伴っておおむね減少し、その挙動は冪則 $y = a n^{-b}$ によってよく記述された。減衰指数 b は記述子によって異なり、 E_{av} では $b = 0.18$ と最も急峻に誤差が減少したのに対し、 μ では $b = 0.06$ 、 V_{m} では $b = 0.09$ と緩やかであった。なお、図 1 および図 2 の NRMSE は、いずれも真値の標準偏差で規格化した RMSE として定義した。

多くの記述子が分子構造のフィンガープリントから高精度に再現できたことは、これらの量子化学的物理量が主として局所的な化学組成や結合様式によって決定されることを示唆している。実際、分子量 mw や原子あたり電子数 Ne/Na のように構成原子に直接対応する量に加え、軌道エネルギーや電子親和力といった電子状態に関わる量についても高い予測精度が得られた。これは、これらの量が分子内の限られた近傍環境に強く支配され、Morgan フィンガープリントが捉える二次元的な部分構造情報によって十分に表現できることを意味している。

これに対して双極子モーメント μ の予測精度が低かったのは、双極子モーメントが分子全体の三次元的な電荷分布と立体配座に敏感であり、二次元的な結合情報に基づくフィンガープリントでは表現が難しいためと考えられる。さらに μ は減衰指数 b が小さく初期精度も低いことから、データ拡充のみによる改善が限定的であることを示している。配座依存性の強い物理量に対しては、三次元構造を反映した記述子の導入が今後の課題となる。

機械学習モデルの予測誤差が学習データ数に対して冪則的に減少する挙動は、自然言語処理や画像認識をはじめとする幅広い分野で経験的に観測される普遍的な性質であり、その冪指数は学習効率の指標として広く用いられている[7]。分子物性予測においても、学習曲線を用いて記述子や回帰手法ごとのデータ効率を比較し、目標精度の達成に要するデータ規模を見積もる枠組みが確立されてきた[8]。本研究で得られた記述子ご

との冪則挙動はこれらの知見と整合しており、量子化学記述子の構造ベース予測におけるデータ効率の差を定量的に裏付けるものである。

学習曲線が冪則に従うことは、追加のデータ取得によって到達しうる予測精度をあらかじめ見積もるうえで有用な指針となる。減衰指数 b の大小は記述子ごとのデータ効率の違いを反映しており、 E_{av} のように b が大きい量はデータ数の増加によって効率的に精度が向上する一方、 μ のように b が小さい量では、同等の精度向上に多大なデータを要する。この知見は、限られた計算資源のもとでどの記述子にデータ取得を優先すべきかを判断する際の指針ともなる。

本研究で計算・予測の対象とした記述子には、界面電荷注入障壁の評価で中心的役割を果たすイオン化エネルギーに対応する垂直イオン化エ

ネルギー E_{iv} が含まれており、 $R^2=0.90$ と良好な精度で構造から予測できることが確認された。これは、界面解析で重要となる分子スケールの物理量を、膨大な化学空間に対して低コストで推定できる見通しを与えるものである。さらに、ここで整備した量子化学記述子群は、分子動力学(MD)記述子や力場(FF)記述子と組み合わせた階層的・物理情報型記述子の一部として活用されている[9]。これらを用いることで、一部物性に対して学習データの物性範囲や分子構造の分布外への外挿予測が可能であること[10]が示されている。今後は、データベースのさらなる拡大を通じて、ポリマー物性を高い汎化性能で予測するための基盤を構築する予定である。

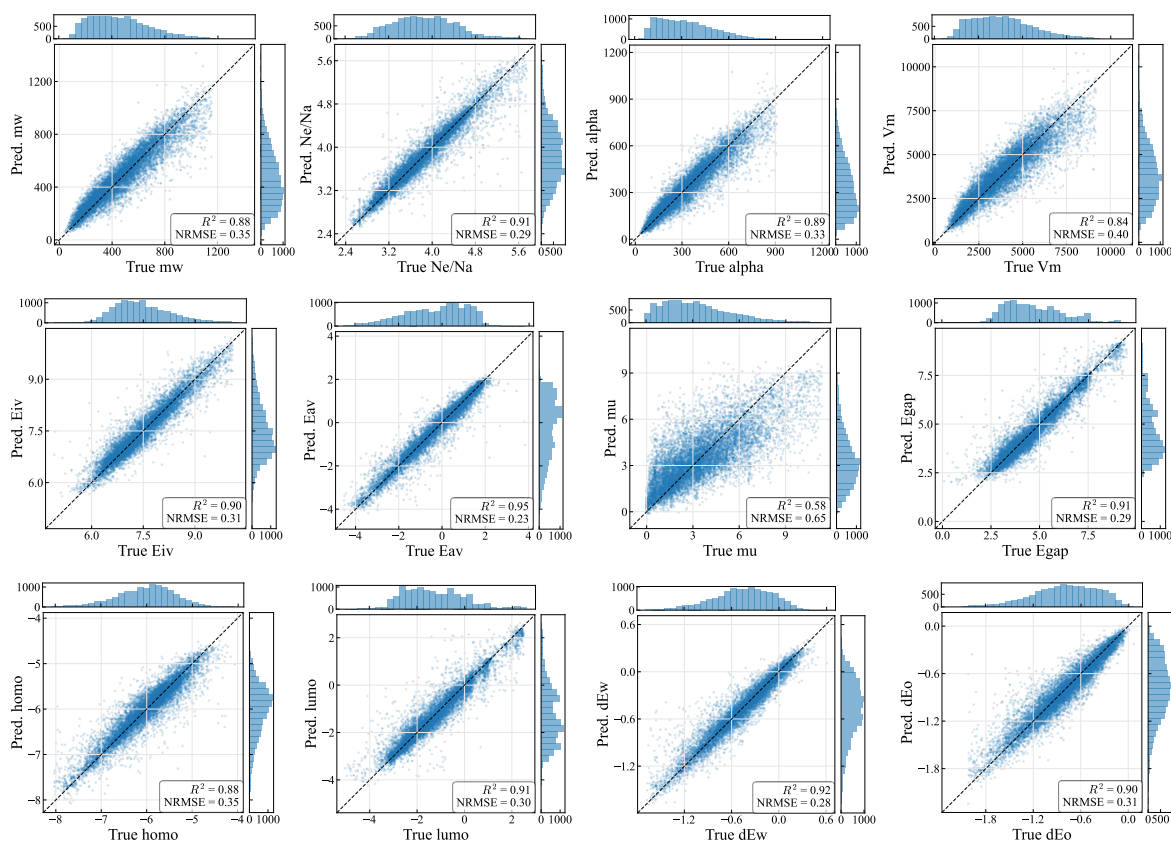


図1：12種の量子化学記述子に対する予測値と真値のパリティプロット。破線は $y=x$ 、各パネルの右下に決定係数 R^2 と NRMSE（真値の標準偏差で規格化した RMSE）を示す。

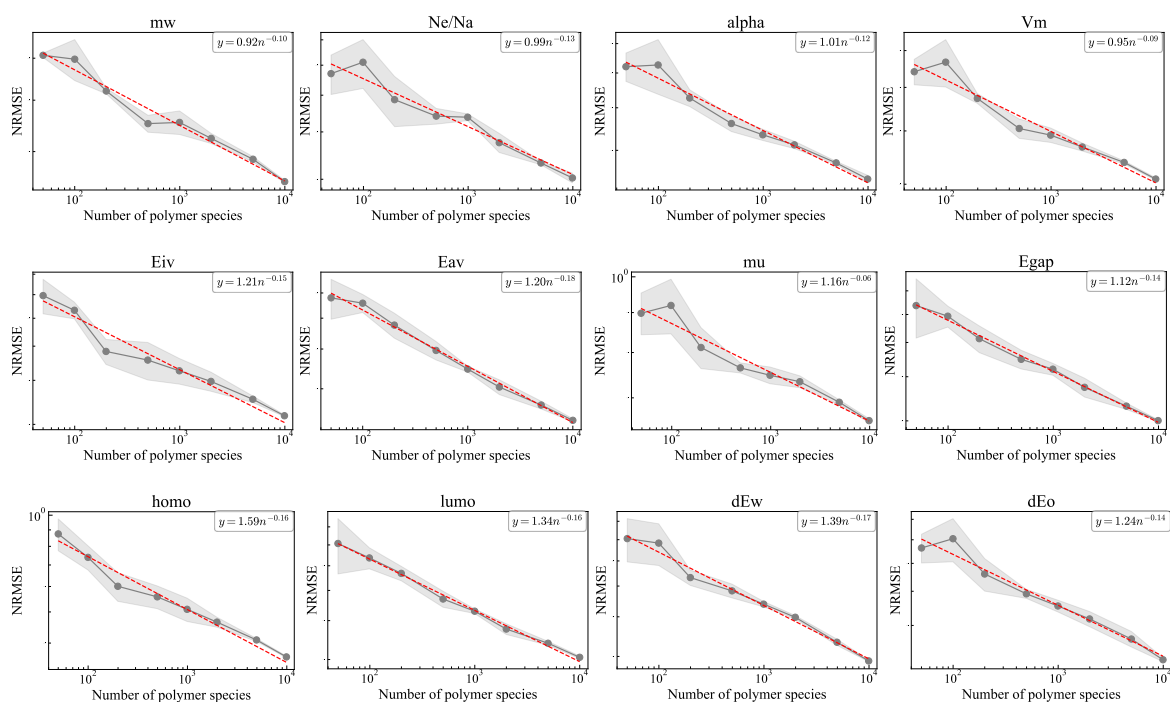


図2：各記述子におけるデータ数に対する予測誤差の変化。横軸はモデルで使用したポリマー種数、縦軸は NRMSE（真値の標準偏差で規格化した RMSE）、赤破線は冪則 $y = a n^{-b}$ による最小二乗フィットを表す。

参考文献

- (1) 片瀬 大祐, 電荷注入現象の解明を目的とした金属/ポリマー界面モデリング, サイバーメディア HPC ジャーナル, **15**, 55-58 (2025).
- (2) D. Katase, et al., IEEE Trans. Dielectr. Electr. Insul., **30**, 2923-2925 (2023).
- (3) L. Chen, et al., Mater. Sci. Eng. R Rep., **144**, 100595 (2021).
- (4) H. Shimakawa, et al., npj Comput. Mater., **10**, (2024).
- (5) D. Rogers, M. Hahn, J. Chem. Inf. Model., **50**, 742-754 (2010).
- (6) F. Pedregosa, et al., J. Mach. Learn. Res., **12**, 2825-2830 (2011).
- (7) J. Hestness, et al., arXiv:1712.00409 (2017).
- (8) F. A. Faber, et al., J. Chem. Theory Comput., **13**, 5255-5264 (2017).
- (9) H. Yokoyama, et al., IEEE Trans. Dielectr. Electr. Insul., online (2026).
- (10) H. Yokoyama, et al., Appl. Phys. Lett., **127**, 232704 (2025).