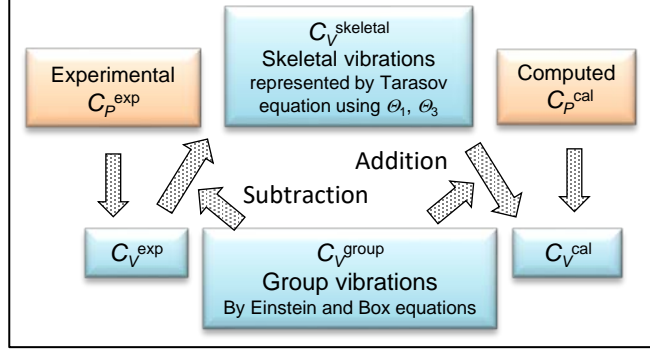


深層学習による高分子の熱容量予測

東レリサーチセンターでは、高分子の熱容量について、高度な測定・解析を実施可能である。以下では、ポリ(*N*-ビニルピロリドン)(PVP)への適用例について紹介する。断熱型熱量計*と示差走査熱量計を用いて極低温からPVPの熱容量を測定し、振動モードに基づき熱容量を解析した。深層学習による熱容量の予測値と比較した結果、実測値と相対誤差10%以内で一致することがわかった。

1. 高分子の熱容量の解析方法 [1]

ATHAS (Advanced Thermal Analysis System)解析法



$$C_V = C_P - 3RA_0^2 C_P T/T_m^0 \quad (1)$$

$$C_V^{\text{skeletal}}/N_S R = D_1(\theta_1/T) - (\theta_3/\theta_1)[D_1(\theta_3/T) - D_3(\theta_3/T)] \quad (2)$$

$$D_i(\theta_i/T) = i(T/\theta_i)^i \int_0^{\theta_i/T} (\theta/T)^{i+1} e^{\theta/T} / [e^{\theta/T} - 1]^2 d(\theta/T)$$

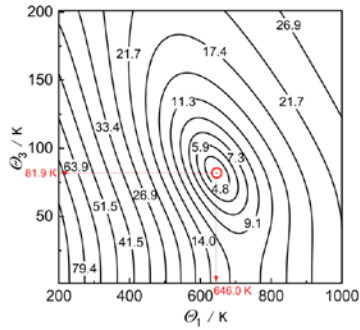
T_m^0 : 平衡融点, θ_1, θ_3 : 特性温度, N_S : 骨格振動の数

- 1) 実測の定圧熱容量 C_P^{exp} から、Nernst-Lindemanの(1)式を使って定積熱容量 C_V^{exp} を算出する。
- 2) グループ振動寄与分の熱容量 C_V^{group} を差し引くことによって、骨格振動寄与分の熱容量 C_V^{skeletal} を算出する。
- 3) 一方、 C_V^{skeletal} は Tarasov 関数の(2)式によって近似できるので、2)で得られた実測値との二乗平均平方根誤差の最小点から、(2)式の特性温度 θ_1 と θ_3 を決定できる。
- 4) θ_1 と θ_3 を決定できれば、 C_V^{skeletal} を計算できる。それに C_V^{group} を加算してから、(1)式を使えば熱容量の計算値 C_P^{cal} を求めることができる。
- 5) 上記解析により、測定困難な温度領域での熱容量 C_P^{cal} (DSCのベースライン) を計算により求められる。 C_P^{cal} により、ガラス転移、融点、固相転移、液晶転移等の温度範囲・熱量等を正確に見積もることが可能となる。

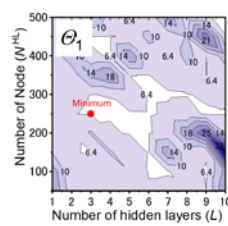
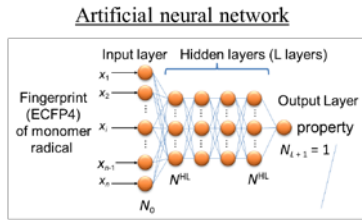
$$C_V^{\text{group}} = \sum C_V^{\text{Einstein}} + \sum C_V^{\text{box}} \quad C_V^{\text{Einstein}}/N_E R = E(\theta_E/T)$$

$$C_V^{\text{box}}/N_B R = \frac{\theta_U}{\theta_U - \theta_L} \left[D_1\left(\frac{\theta_U}{T}\right) - \frac{\theta_L}{\theta_U} D_1\left(\frac{\theta_L}{T}\right) \right] \quad E(\theta/T) = (\theta/T)^2 e^{\theta/T} / (e^{\theta/T} - 1)^2$$

2. ポリ(*N*-ビニルピロリドン) (PVP)への適用: 熱容量の実測値と深層学習による予測値の比較 [2,3]

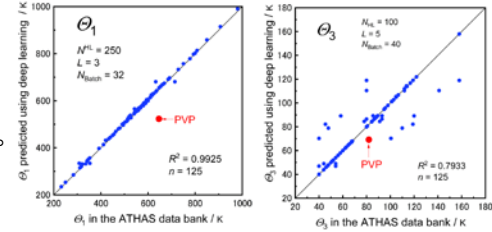


上に C_V^{skeletal} の実測値と計算値 (Tarasov関数) の二乗平均平方根誤差RMSE (Root Mean Squared Error) の等高線図を示す。最小点から、 $\theta_1 = 646.0$ K, $\theta_3 = 81.9$ Kと決定した。



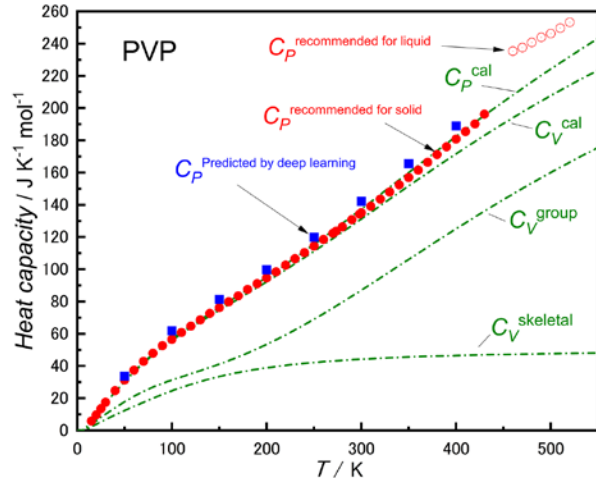
左に機械学習による予測値と実測値とのRMSE等高線図を示す。赤丸は最小値(最適な隠れ層構造)を示す。

右に特性温度 θ_1, θ_3 に対する実測値(横軸)と予測値(縦軸)の比較図を示す。PVPの結果を赤丸で示す。



Thermal property	Artificial neural network			Lasso	XGBoost	Random forest
	Hidden-layer structure					
	N_1^{HL}	L_{max}	RMSE			
θ_1	250	3	6.2	18.0	19.9	35.3
θ_3	100	5	12.7	13.2	16.1	13.8

左表から人工ニューラルネットワーク(深層学習)は、他手法(Lasso, XGBoost, Random forest)に比べて、最も誤差(RMSE)が小さいことがわかる。



PVP(乾燥)の熱容量を実測した結果(●)を示す。深層学習による予測値(■)と相対誤差10%以内で一致する。

文献:[1] 石切山一彦, 熱測定, 48, 114-121 (2021). [2] K. Ishikiriyama, *Thermochimica Acta*, 708, (2022) 179135. [3] K. Ishikiriyama, K. Kondo, Y. Miyazaki, Y. Sasada, K. Sawada, R. Endo, N. Man, M. Nakano and Y. Nakazawa, *Thermochimica Acta*, 722, (2023) 179456.

*測定は大阪大学 大学院理学研究科 附属 熱・エントロピー科学研究センターで実施。

新規高分子や実測困難な高分子の物性予測、実測結果の妥当性検証用として、深層学習は有効!