分子動力学シミュレーションを用いた誘電関数計算

概要

物質の誘電関数は、マイクロ波を用いた加熱プロセスの理解や、絶縁材料の設計において重要です。本事例では、LAMMPSを用いた分子動力学（MD）シミュレーションに基づいた誘電関数計算について紹介します。本事例では、平衡MDシミュレーションにおける全双極子モーメントの自己相関関数から減衰関数を算出し（グリーン・久保公式）、それをフーリエ変換する方法を用いて、液体グリセロールの誘電関数を計算した結果について説明し、文献[1]の計算および実験値と比較します。

計算手順

液体グリセロールのMD計算をWinmostar V11上で実行しました。GAMESSを用いたB3LYP/6-31G*による構造最適化後、HF/6-31G*のRESP電荷をグリセロール分子に割り当てました。分子数は1000個とし、LAMMPSを用いてエネルギー最小化計算、298 Kにおける*NVT*一定計算、298 K、1 atmにおける*NPT*一定計算を実行し系を平衡化しました。文献[1]と同様，力場にはGAFFを用いました。そして本計算として298 K、1 atmにおける*NPT*一定計算を100ナノ秒実行しました。

比誘電率および誘電関数の計算

MD計算より得られた全双極子モーメントの時間変化**M**(t)から、静的な比誘電率 ε_s と**M**(t)の減衰関数 ϕ(t)の緩和時間 τ_R を算出し、文献[1]の計算値・実験値と比較を行いました（表1）。比誘電率は式(1)から算出しました。緩和時間は、減衰関数を式(2)で計算した後3個のKKW関数の一次結合（式(3)）にフィッティングした上で、式(4)から算出しました。

$$\epsilon_s = 1 + \frac{\langle \mathbf{M}^2 \rangle - \langle \mathbf{M} \rangle^2}{3k_\mathrm{B}\epsilon_0 \langle V \rangle \langle T \rangle} \quad \text{式(1)}$$

$$\phi(t) = \frac{\langle \mathbf{M}(t) \cdot \mathbf{M}(0) \rangle}{\langle \mathbf{M}(0) \cdot \mathbf{M}(0) \rangle} \quad \text{式(2)}$$

$$\phi(t) \approx \sum_{i=1}^{3} a_i \exp\left\{ -\left(\frac{t}{\tau_i}\right)^{\alpha_i} \right\} \quad \text{式(3)}$$

$$\tau_R = \int_0^\infty \phi(t) dt \quad \text{式(4)}$$

ここで*V*、*T*、k_B、ε_0はそれぞれ、体積、温度、ボルツマン定数、真空の誘電率を表しています。 <…>は*NPT*アンサンブル平均を意味しています。また、本事例では自己相関関数を高効率に計算するためにmultiple-tau correlator法 [2]を使用しました。

表1 グリセロールの比誘電率と緩和時間

	計算値 (本事例)	計算値 (文献[1])	実験値 (文献[1])
比誘電率	32.4±6.1	25±5	42.5
緩和時間 [ピコ秒]	1612±20	9200±900	933

表1より、比誘電率は不確かさの範囲で先行研究[1]を再現している様子が分かります。緩和時間については、先行研究において長時間領域で精度が低下する方法[3]を利用しているため、先行研究よりも実験値に近い結果が得られました。本事例と実験値とのずれについては、より高精度な汎用力場の使用や力場パラメータのチューニングにより改善することが期待されます。

また、式(5)により計算された各物質の誘電関数を図1に示します。誘電関数の実部、虚部から誘電正接も計算することができます。

$$\frac{\epsilon(\omega) - \epsilon_s}{\epsilon_\infty - \epsilon_s} = \int_0^\infty \left(-\frac{d\phi(t)}{dt} e^{-i\omega t} \right) dt \quad \text{式(5)}$$

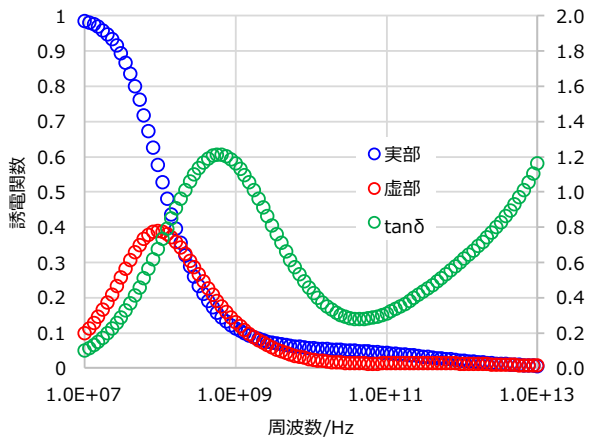

図2 グリセロールの規格化された誘電関数

通常、このようなMD計算は煩雑で大きな作業コストを伴いますが、Winmostarを用いるとマウス操作のみで手軽に計算を実行でき、作業を大幅に効率化できます。また今後、Winmostarにおける力場の種類の拡充、力場パラメータのチューニング機能の追加、誘電関数を含む高度な結果処理機能の追加が予定されています。

対応ソルバ：LAMMPS

引用：[1] Mol. Simul., 42, 370, (2016).

[2] J. Chem. Phys., 133, 154103, (2010).

[3] M.P. Allen and D.J. Tildesley, *Computer simulations of liquids.*, § 8.3, Oxford Science Publications, Oxford, (1987).

Copyright 2008-2024 X-Ability Co., Ltd.