

 winmostar

計算・サポート事例集

NMR化学シフト計算とその解析

2020年10月9日

NMR化学シフト計算

ベンズアルデヒド分子(図1)について、Winmostarで計算入カファイルを作成して、PCM法でクロロホルム(CHCl_3)溶媒効果を加えたB3LYP/6-311G**レベルで構造最適化、NMR化学シフトの量子化学計算を行いました。その結果ファイルをWinmostarで読み込み、 ^1H 及び ^{13}C NMR化学シフトスペクトル図にして、実験データ[1]と比較しました(図2、3)。 ^1H 、 ^{13}C どちらの計算も実験スペクトルをよく再現しています。

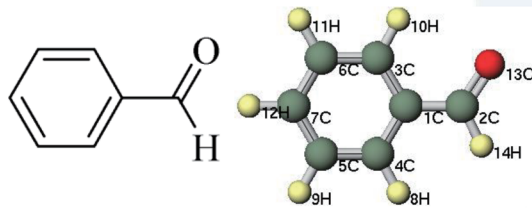


図1 ベンズアルデヒド分子

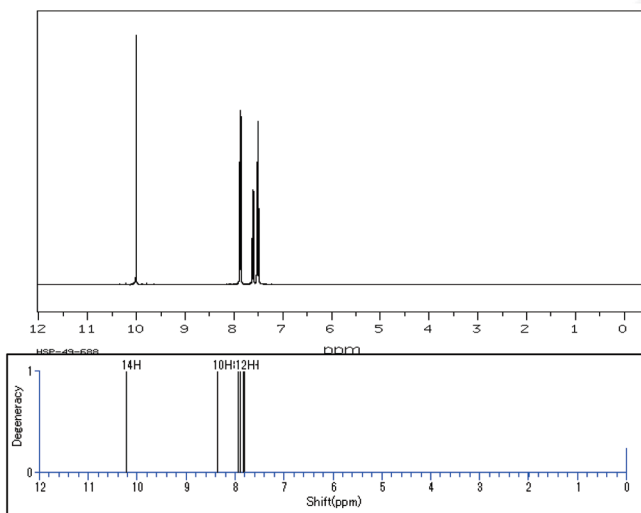


図2 ^1H NMR化学シフトスペクトル(上:実験[1]、下:計算)

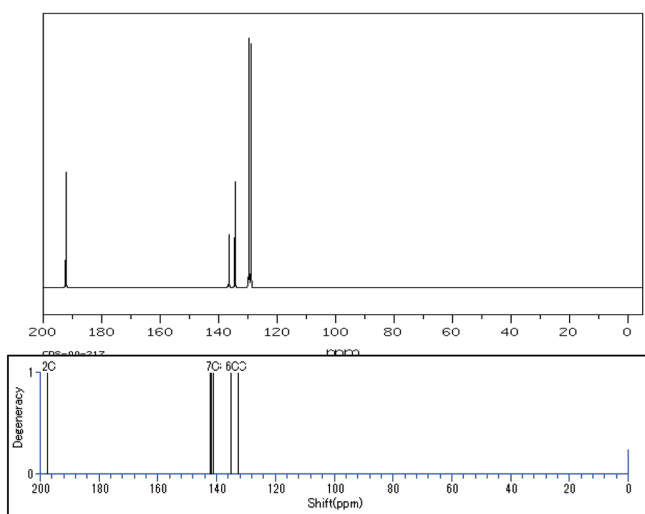


図3 ^{13}C NMR化学シフトスペクトル(上:実験[1]、下:計算)

量子化学計算から得られる値は、対象分子の各原子の磁気遮蔽定数です。NMR化学シフト値は、基準物質(本事例では ^1H 、 ^{13}C 共にテトラメチルシラン(TMS)分子)と対象分子の磁気遮蔽定数の差から算出します。そのため、TMS分子についても同じレベルでの量子化学計算を行う必要がありますが、主要な計算方法の値についてはWinmostarにあらかじめ登録されています。

Winmostarでの解析

Winmostarでは元素(Element)、基準物質と計算方法(Reference)を設定した後、図4のようにピークをクリックすると、原子の番号と化学シフト値がSelected欄に表示されます。原子の番号は、図1右のようにWinmostarメインウィンドウで確認できます。それぞれのピークがどの原子由来のものであるか、帰属を簡単に行うことができます。

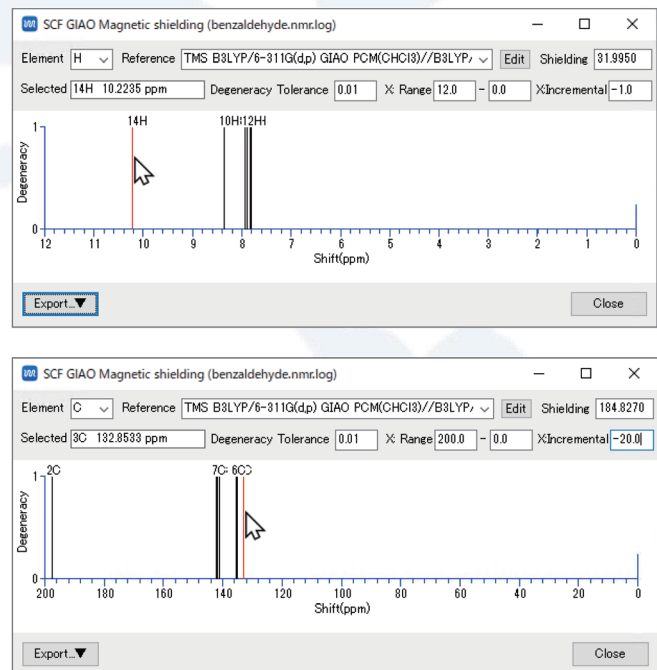


図4 Winmostarでの各ピークの情報取得(上: ^1H NMR、下: ^{13}C NMR)

Winmostarバージョン: 10.2.4

対応ソルバ: Gaussian、NWChem

引用:

[1] SDBSWeb : <https://sdb.sdb.aist.go.jp> (National Institute of Advanced Industrial Science and Technology, 2020/09)

IR・ラマン計算とその解析

2020年10月9日

IR・ラマン計算

酢酸エチル、スチレン分子(図1)について、Winmostarで計算入力ファイルを作成して、B3LYP/6-311G**レベルで構造最適化及びIR・ラマンの量子化学計算を行いました。その計算結果ファイルをWinmostarで読み込み、スペクトル図にして、実験データ[1]と比較しました(図2-4)。図の作成では、計算で得られた波数にB3LYP/6-311G**レベルのスケール因子0.967を掛けています[2]。図2と3のIR、図4のラマン、どの計算も実験スペクトルをほぼ再現しています。

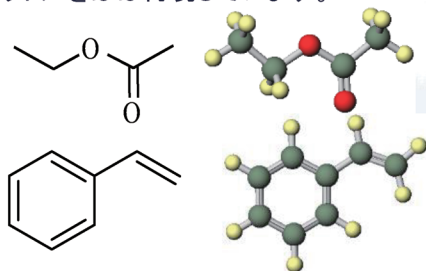


図1 酢酸エチル(上)とスチレン(下)

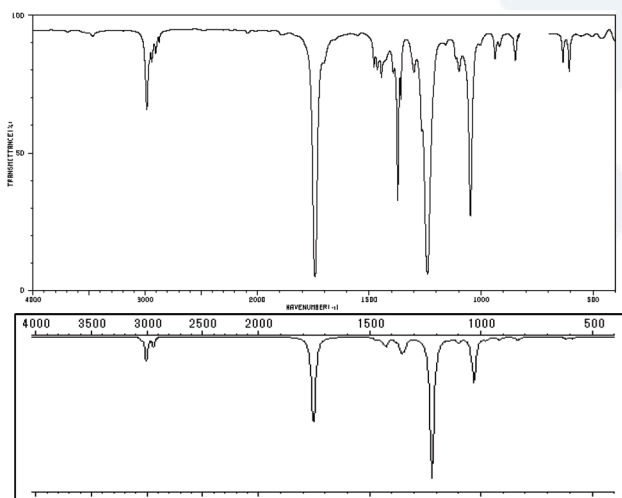


図2 酢酸エチルのIRスペクトル(上:実験[1]、下:計算)

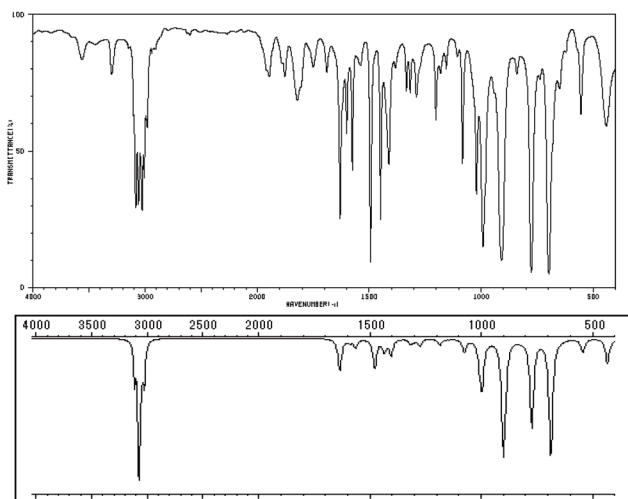


図3 スチレンのIRスペクトル(上:実験[1]、下:計算)

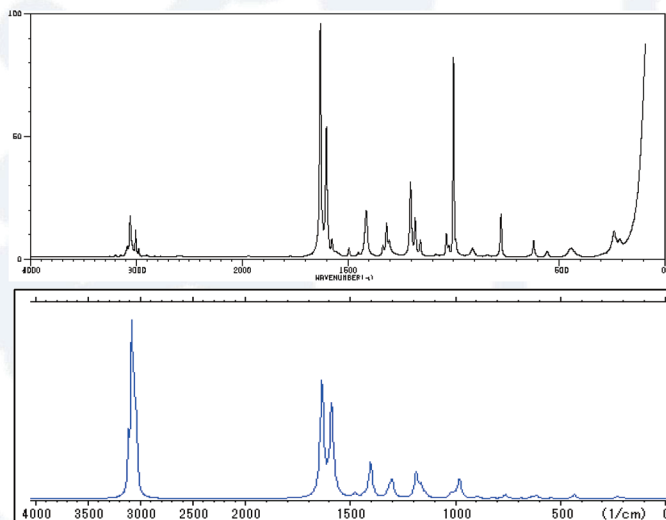


図4 スチレンのラマンスペクトル(上:実験[1]、下:計算)

Winmostarでの解析

Winmostarでは図5のように、それぞれのピークがどの振動モードであるかを簡単に知ることができます。例えば、スチレンIRスペクトル図の1635 cm^{-1} 付近をクリックして選択(スペクトルウィンドウ左欄の34番目をクリックしても選択できます)した後、Animationボタンをクリックすると、新たにウィンドウが開きC=C伸縮振動のアニメーションが表示されます。

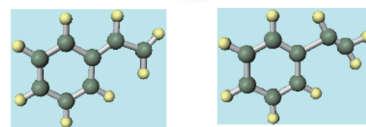


図5 Winmostarでのスチレンの各ピークの情報取得

Winmostarバージョン: 10.2.4

対応ソルバ: GAMESS、Gaussian、NWChem

引用:

[1] SDBSWeb : <https://sdb.sdb.aist.go.jp> (National Institute of Advanced Industrial Science and Technology, 2020/09)

[2] NIST Computational Chemistry Comparison and Benchmark Database, NIST Standard Reference Database Number 101, Release 20, August 2019, Editor: Russell D. Johnson III, <http://cccbdb.nist.gov/>

UV-Vis計算とその解析

2020年10月9日

UV-Vis計算

インディゴ及びインディゴ誘導体(図1)について、Winmostarで計算入力ファイルを作成して、PCM法でクロロホルムの溶媒効果を加えたB3LYP/6-311G**レベルで構造最適化、TDDFT法で励起状態の計算を行いました。その結果をWinmostarで読み込み、UV-Visスペクトル図を作成しました(図2)。

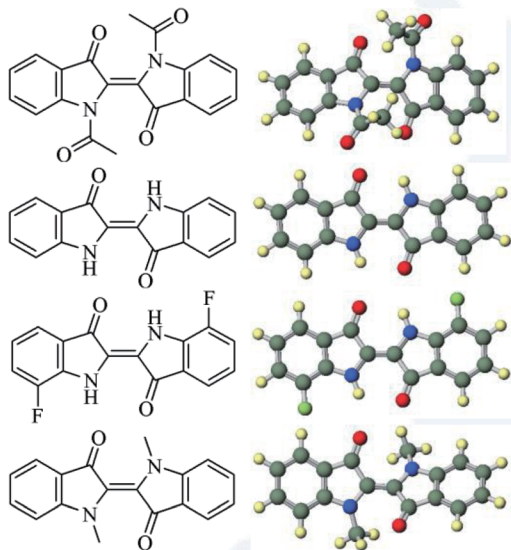


図1 分子図 (a) *N,N'*-Diacetylindigo、(b) Indigo、(c) 7,7'-Difluoroindigo、(d) *N,N'*-Dimethylindigo

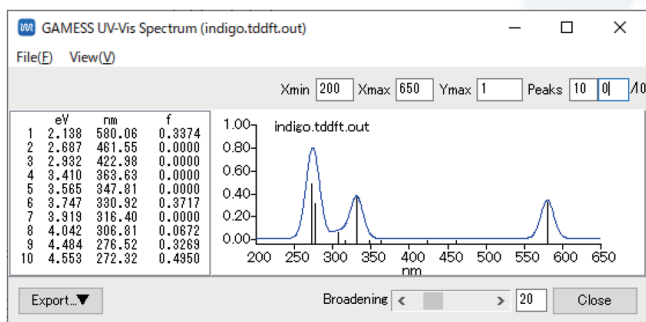


図2 計算によるIndigo分子のUV-Visスペクトル

Winmostarでの解析

計算から得られた第一吸収ピークの波長とクロロホルム溶媒の実験値との比較、HOMO-LUMOギャップを表1にまとめました。一連の分子で、実験値と計算値の傾向は一致しています。第一吸収はHOMOからLUMOへの励起であり、表1の通りHOMO-LUMOギャップが小さくなるほど長波長になっています。

表1インディゴ誘導体の第一吸収波長とHOMO-LUMOギャップ

	第一吸収波長 (nm)		HOMO-LUMO ギャップ (eV)
	実験値	計算値	
(a) <i>N,N'</i> -Diacetylindigo	559 ^[1]	554.6	2.87
(b) Indigo	604 ^[1]	580.0	2.45
(c) 7,7'-Difluoroindigo	619 ^[1]	589.4	2.41
(d) <i>N,N'</i> -Dimethylindigo	653 ^[2]	607.7	2.37

Winmostarで軌道図を作成して、HOMO、LUMOの変化を図3にまとめました。基準となる(b) Indigoと比べて、(a)は、Indigo骨格のHOMOとアセチル基の π^* 軌道が相互作用して、HOMOが大幅に安定化しています。(c)は電子吸引基のフッ素が付くことにより、HOMO、LUMO共に安定化し、この分子ではLUMOがより安定化しています。(d)は、骨格が平面ではなくなり、折れ曲がる部分が結合性のHOMOがより不安定化しています。

このように軌道図とそのエネルギーの解析から、置換基を変えることでなぜ吸収スペクトルが変化するかを理解できます。電子の広がりとそのエネルギー、立体的な影響を計算から解析して、希望する吸収波長や色を持つ新たな分子設計の指針を立てることができます。

Winmostarバージョン: 10.2.4

対応ソルバ: GAMESS、Gaussian、NWChem

引用:

[1] JACS, 1956, 78, 2387. [2] JACS, 1956, 78, 4007.

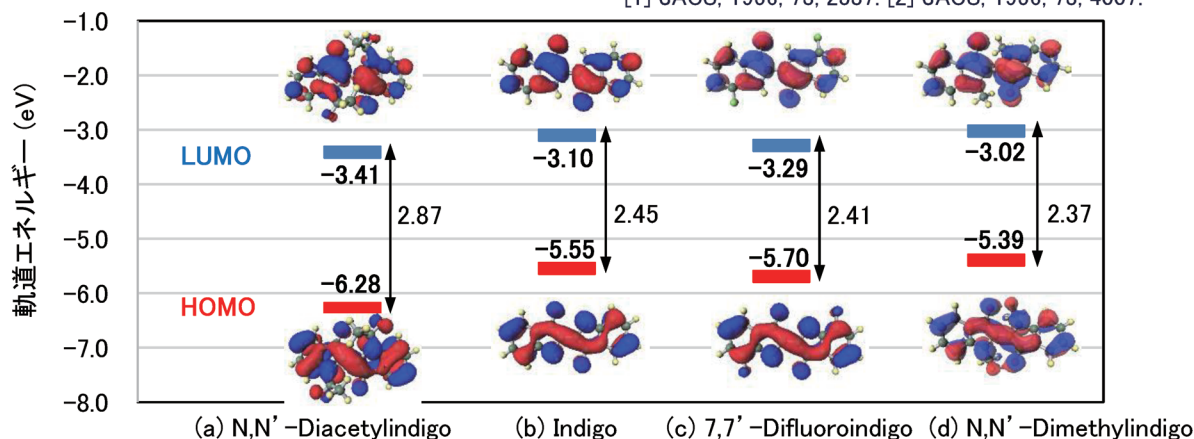


図3 HOMO、LUMOエネルギー及び軌道図解析

有機高分子のXPS計算とその解析

2023年12月26日

概要

XPS(X線光電子分光法、X-ray Photoelectron Spectroscopy、ESCAともいう)はX線照射により放出される光電子のエネルギーを測定し、試料の構成元素及び結合状態を分析する手法です。XPSの対象になる光電子は原子の内殻軌道のものであり、XPSスペクトルのエネルギー値は内殻軌道から電子一個を引き抜くのに要するエネルギーになります。

本資料では、有機高分子を対象として、DFTレベルの量子化学計算によって得られるモノマーの軌道エネルギーの絶対値をXPSスペクトルのピーク値とする近似的な方法を使います。

計算内容

ポリ塩化ビニル(PVC)、ポリメチルメタクリレート(PMMA)、ポリトリフルオロ酢酸ビニル(PVTFA)について、それぞれのモノマーユニットの両端をメチル基で修飾した分子の構造最適化計算をB3LYP/6-31G*レベルで行い、得られた構造での内殻軌道エネルギーと軌道図を取得します。

計算結果

最適化構造での内殻軌道を図1のようにそれぞれ描画し、内殻軌道エネルギーと原子を対応付け、実験値[1]とともにXPSピーク値を表1にまとめました。

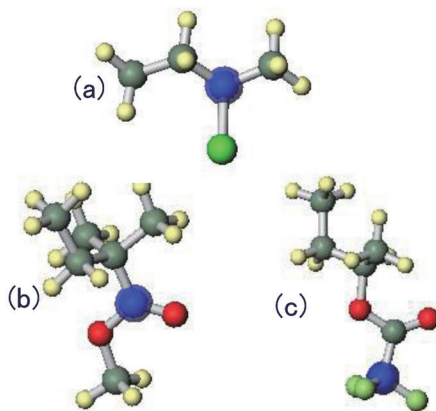


図1 軌道係数0.03の等高面を青で表示したPVCの²Cの1s軌道(a)、PMMAの⁴Cの1s軌道(b)、PVTFAの⁴Cの1s軌道(c)

今回計算した3分子は空間対称性が無いため、内殻軌道はどれも特定の原子に局在化しており、対応付けは容易に行えました。

表1 PVC、PMMA、PVTFAのXPSピーク値(eV)

	計算値	実験値
PVC		
$\left[\overset{1}{\text{CH}_2} - \overset{2}{\text{CHCl}} \right]_n$		
1C	277.46	285.90
2C	278.94	287.00
PMMA		
$\left[\overset{1}{\text{CH}_2} - \overset{2}{\text{C}} \left(\overset{3}{\text{CH}_3} \right) \overset{4}{\text{C}} = \overset{1}{\text{O}} \right]_n$		
1C	277.18	285.00
2C	277.77	285.72
3C	278.60	286.79
4C	280.41	289.03
1O	520.58	532.21
2O	522.14	533.77
PVTFA		
$\left[\overset{1}{\text{CH}_2} - \overset{2}{\text{CH}} \left(\overset{3}{\text{C}} = \overset{1}{\text{O}} \right) \overset{4}{\text{CF}_3} \right]_n$		
1C	277.57	285.00
2C	279.30	286.71
3C	281.46	289.53
4C	284.22	292.65
1O	521.50	532.58
2O	522.85	533.78

炭素及び酸素原子の1s電子のXPSスペクトルピークの計算値は実験値とのずれが最大3%程度ありますが、1eV前後の差しか無いピークの順番は再現できています。両末端をメチル基で修飾したモノマーの軌道エネルギーによる近似的なアプローチではありますが、有機高分子のXPSピークの同定には有用であることがわかります。

Winmostarバージョン:11.5.8

対応ソルバ: GAMESS、Gaussian、NWChem

引用:[1] High resolution XPS of organic polymers: The Scienta ESCA 300 database, G. Beamson and D. Briggs, John Wiley & Sons, 1992.

高分子の複屈折計算

2025年9月1日

概要

屈折率に異方性がある物質では、光が通過する際1本の光線が2本以上に分かれる特性があり、この異方性の指標として複屈折が使われます。複屈折特性を持つ高分子材料は偏光を利用する光学材料やデバイスに使われるため、新たな材料開発では複屈折の制御が重要になります。本書では、複数の高分子の複屈折を量子化学計算から算出します。

計算手順

量子化学計算によりx、y、z成分の平均の分極率 α を求め、Lorentz-Lorenzの式に代入して平均の屈折率 n を算出します。

$$\frac{n^2 - 1}{n^2 + 2} = \frac{4\pi \rho N_A}{3 M} \alpha$$

ρ は高分子の密度、 M は量子化学計算を行う分子の分子量、 N_A はアボガドロ数です。続いてVuksの式にx、y、z成分の分極率 α_i ($i = x, y, z$)を代入してそれぞれの成分の屈折率 n_i を算出します。

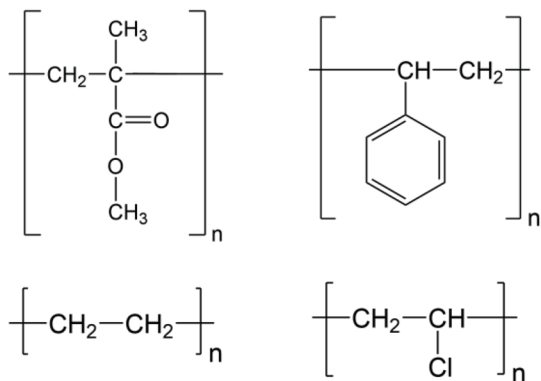
$$\frac{n_i^2 - 1}{n_i^2 + 2} = \frac{4\pi \rho N_A}{3 M} \alpha_i$$

高分子の延伸方向の屈折率を $n_{//}$ 、それに直交する2軸の屈折率の平均値を n_{\perp} とすると、複屈折 Δn は次の通りになります。

$$\Delta n = n_{//} - n_{\perp}$$

計算条件

PMMA(ポリメチルメタクリレート)、ポリスチレン、ポリエチレン、ポリ塩化ビニルの4つの高分子について、末端を水素原子で修飾した構成単位の2量体の構造最適化をwB97XD/6-31G*レベルで、D線の589.3nmにおける分極率をwB97XD/6-311+G**レベルでGaussianプログラムを使って計算しました。最適化構造の高分子延伸方向と考えられる方向をx軸と同一になるよう分子を回転させ、分極率計算を行いました。屈折率算出において、高分子の密度は実験値を採用しました。もし実験値が無い場合は、分子動力学(MD)計算から算出することができます。



計算結果

量子化学計算の結果から得られた屈折率及び複屈折を表1及び2にまとめました。2量体の計算にもかかわらず、高分子の屈折率は実験の傾向をほぼ再現し、複屈折は符号も含めて実験値をよく再現しています。

表3に基底関数ごとの屈折率をまとめました。分極率はエネルギーの電場による2階微分により求めるため、一般的に構造最適化よりも大きな基底関数が必要になります。

表1 各高分子の屈折率

	計算値	実験値[1]
PMMA	1.481	1.493
ポリスチレン	1.612	1.592
ポリエチレン	1.529	1.519
ポリ塩化ビニル	1.513	1.542

表2 各高分子の複屈折

	計算値	実験値[2]
PMMA	-0.024	-0.0043
ポリスチレン	-0.210	-0.10
ポリエチレン	0.083	0.044
ポリ塩化ビニル	0.031	0.027

表3 基底関数ごとの屈折率

	6-31G*	6-311G**	6-311+G**
PMMA	1.413	1.448	1.481
ポリスチレン	1.505	1.556	1.612
ポリエチレン	1.466	1.508	1.529
ポリ塩化ビニル	1.421	1.461	1.513

Winmostarを用いた複屈折の算出手順については[無料のチュートリアル資料](#)において細かく紹介されており、初心者の方でも実施できるようになっています。通常、分子構造作成や配向調整、出力ファイルから必要なデータ抽出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で手軽に実行でき、作業を大幅に効率化できます。

Winmostarバージョン: 11.12.4

対応ソルバ: Gaussian

引用: [1] Sci. Data 11, 94 (2024).

[2] 透明ポリマーの屈折率制御、
季刊化学総説 No.39 (1998).

高分子のアッペ数計算

2025年9月1日

概要

屈折率は同じ物質でも光の波長により異なる特性があり、この違いはメガネのレンズの性能などに影響します。屈折率の波長による変化の分散の指標としてアッペ数が使われ、アッペ数が大きいほど分散が小さくなり、レンズの色のにじみが小さくなります。本書では複数の高分子のアッペ数を量子化学計算から算出します。

計算手順

量子化学計算により入力指定した波長の分極率 α を求め、Lorentz-Lorenzの式に代入して屈折率 n を算出します。

$$\frac{n^2 - 1}{n^2 + 2} = \frac{4\pi \rho N_A}{3M} \alpha$$

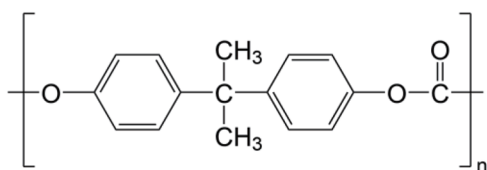
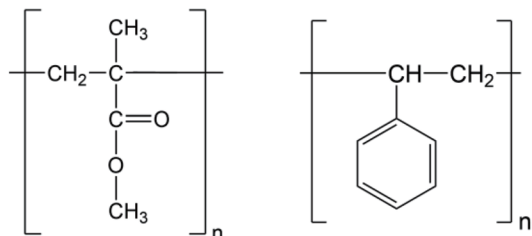
ρ は高分子の密度、 M は量子化学計算を行う分子の分子量、 N_A はアボガドロ数です。得られた屈折率から次の定義のアッペ数を算出します。

$$v_D = \frac{n_D - 1}{n_F - n_C}$$

n_D : 589.3 nmに対する屈折率、 n_F : 486.1 nmに対する屈折率、 n_C : 656.3 nmに対する屈折率です。

計算条件

PMMA(ポリメチルメタクリレート)、ポリスチレン、ポリカーボネートの3つの高分子について、末端を水素原子で修飾した構成単位の単量体の構造最適化をwB97XD/6-31G*レベルで、589.3nm、486.1nm、656.3nmにおける分極率をwB97XD/6-311+G**レベルでGaussianプログラムを使って計算しました。屈折率算出において、高分子の密度は実験値を採用しました。もし実験値が無い場合は、分子動力学(MD)計算から算出することができます。



計算結果

量子化学計算の結果から得られた屈折率及びアッペ数を表1及び2にまとめました。単量体の計算にもかかわらず、高分子の屈折率及びアッペ数は実験をよく再現しています。

表3に基底関数ごとの屈折率をまとめました。分極率はエネルギーの電場による2階微分により求めるため、一般的に構造最適化よりも大きな基底関数が必要になります。

表1 各高分子の屈折率

	波長 (nm)	計算値	実験値 [1]
PMMA	589.3	1.498	1.493
	486.1	1.504	
	656.3	1.496	
ポリスチレン	589.3	1.619	1.592
	486.1	1.613	
	656.3	1.634	
ポリカーボネート	589.3	1.618	1.585
	486.1	1.612	
	656.3	1.635	

表2 各高分子のアッペ数

	計算値	実験値[2]
PMMA	56.9	58
ポリスチレン	29.2	30
ポリカーボネート	26.1	31

表3 基底関数ごとのD線(589.3nm)の屈折率

	6-31G*	6-311G**	6-311+G**
PMMA	1.420	1.458	1.496
ポリスチレン	1.503	1.555	1.614
ポリカーボネート	1.518	1.559	1.612

Winmostarを用いたアッペ数の算出手順については[無料のチュートリアル資料](#)において細かく紹介されており、初心者の方でも実施できるようになっています。通常、分子構造作成、出力ファイルから必要なデータ抽出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で手軽に実行でき、作業を大幅に効率化できます。

Winmostarバージョン: 11.12.4

対応ソルバ: Gaussian

引用: [1] Sci. Data 11, 94 (2024).

[2] 透明ポリマーの屈折率制御、

季刊化学総説 No.39 (1998).

ホッピング伝導による有機分子結晶のキャリア移動度計算

2022年12月20日

概要

有機発光ダイオード、有機電界効果トランジスタ、有機太陽電池を始めとする有機半導体材料は、柔軟性、軽量、低コストといった特徴を持ち、次世代電子デバイスとして期待が高まっています。デバイス性能において最も重要な物性の一つであるキャリア移動度は、Marcus理論と量子化学(第一原理)計算を組み合わせることで計算することができます。本事例では、テトラセン、ペンタセン、ルブレン分子結晶のホッピング伝導による正孔移動度の計算手順とその結果について紹介します。MD計算を行いその構造を使うことで、アモルファス構造のキャリア移動度を計算することもできます。

計算手順

論文”First-Principles Investigation of Anisotropic Hole Mobilities in Organic Semiconductors” [1]の計算方法を使った、有機分子結晶の正孔(hole)移動度計算について紹介します。

電荷ホッピング率 W は、Marcus-Hush式により次のように計算されます。

$$W = \frac{V^2}{\hbar} \left(\frac{\pi}{\lambda k_B T} \right)^{1/2} \exp\left(-\frac{\lambda}{4k_B T}\right)$$

ここで、 V は隣り合う分子間の電子カップリング項、 λ は再配置(再配向)エネルギー、 T は温度、 k_B はボルツマン定数です。それぞれのホッピングに相関が無く、電荷の動きがランダムウォークであると仮定して、3次元系ではキャリア移動度 μ はEinstein関係式から次の式から算出します。

$$\mu = \frac{e}{k_B T} D, \quad D = \frac{1}{6} r_i^2 W_i P_i, \quad P_i = \frac{W_i}{\sum_j W_j}$$

D は拡散係数、 i は分子ペア、 r_i は2分子間距離、 P_i はホッピング確率です。

キャリア移動度計算において、量子化学計算から求める値は再配置エネルギー λ と電子カップリング項 V となります。再配置エネルギーは、

$$\lambda = (E_0^* - E_0) + (E_+^* - E_+)$$

から計算します。 E_0 と E_+ は中性及びカチオンにおける最安定構造のエネルギー、 E_0^* と E_+^* はカチオン構造での中性状態エネルギーと中性構造でのカチオン状態エネルギーです。電子カップリング項は基底重なり項(S_{RP})、電荷移動積分(J_{RP})、サイトエネルギー(H_{RR} 、

H_{PP})から計算します。

$$V = \frac{J_{RP} - S_{RP}(H_{RR} + H_{PP})/2}{1 - S_{RP}^2}$$

$$J_{PR} = \langle \varphi_{\text{HOMO}}^1 | h_{\text{ks}} | \varphi_{\text{HOMO}}^2 \rangle, \quad S_{PR} = \langle \varphi_{\text{HOMO}}^1 | \varphi_{\text{HOMO}}^2 \rangle$$

$$H_{RR} = \langle \varphi_{\text{HOMO}}^1 | h_{\text{ks}} | \varphi_{\text{HOMO}}^1 \rangle, \quad H_{PP} = \langle \varphi_{\text{HOMO}}^2 | h_{\text{ks}} | \varphi_{\text{HOMO}}^2 \rangle$$

$\varphi_{\text{HOMO}}^1, \varphi_{\text{HOMO}}^2$ はそれぞれ2つのモノマーのHOMOです。

計算結果

B3LYP/6-311G**レベルで、テトラセン($C_{18}H_{12}$)、ペンタセン($C_{22}H_{14}$)、ルブレン($C_{42}H_{28}$)分子結晶の正孔移動度を計算しました。まずWinmostarを使って、結晶構造から図1のように隣接するダイマーを抜き出し、ダイマーとモノマーの量子化学計算を行い、モノマーの再配置エネルギー λ 算出及び電子カップリング項 V を計算するためのデータ取得を行いました。得られたデータを基に独自プログラムで V を算出後、正孔移動度 μ を算出し、表1にまとめました。

再配置エネルギー λ は実験値をほぼ再現しています。正孔移動度 μ については、実験では測定対象が薄膜のものであったり、分子によっては測定の配向依存性もあるため、値はある程度の範囲に広がっていますが、傾向は再現できています。

再配置エネルギー計算でカチオンからアニオンに、電子カップリング項計算でHOMOからLUMOに変えると、電子移動度計算を行うことができます。

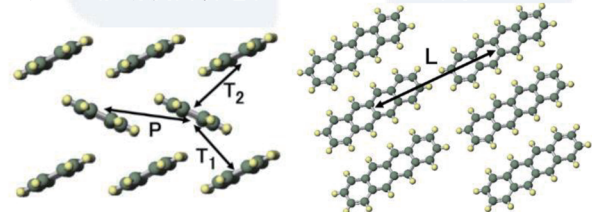


図1 テトラセン結晶の隣接するダイマー

対応ソルバ: Gaussian, GAMESS, SMASH

引用: [1] J. Phys. Chem. B 2009, 113, 8813. [2] (a) Appl. Phys. Lett. 2003, 82, 1739, (b) Appl. Phys. Lett. 2003, 83, 3504. [3] Adv. Mater. 2005, 17, 1072. [4] Solid State Commun. 2003, 128, 431. [5] J. Appl. Phys. 2004, 96, 2080. [6] Adv. Mater. 2006, 18, 2320. [7] Appl. Phys. Lett. 2006, 88, 252106. [8] Appl. Phys. Lett. 2006, 89, 202108. [9] J. Am. Chem. Soc. 2005, 127, 3069. [10] Mater. Res. Soc. Symp. Proc. 2003, 771, 169. [11] Synth. Met. 2007, 157, 257. [12] Chem. Mater. 2006, 18, 244. [13] Science 2004, 303, 1644. [14] Nature 2006, 444, 913.

表1 再配置エネルギー及び正孔移動度(計算値の温度は300 K)

	再配置エネルギー λ (eV)		電子カップリング項計算値 V (eV)				正孔移動度 μ (cm ² /(V·s))	
	計算値	実験値	T ₁	T ₂	P	L	計算値	実験値
テトラセン	0.115	0.118 ^[2]	0.028	-0.080	0.019	-0.001	1.32	0.15 ^[4] , 1.3 ^[5] , 2.4 ^[6]
ペンタセン	0.097	0.099 ^[2]	0.105	0.065	0.043	0.001	2.58	0.6-2.3 ^[7] , 1.9 ^[8] , 2.2 ^[9] 5 ^[10]
ルブレン	0.154	0.159 ^[3]	-0.019	-0.019	0.105	0.002	3.28	1.2-5.0 ^[11] , 1.8-5.3 ^[12] , 4.4-15.4 ^[13] , 2.4 ^[14] , 8 ^[2]

第一原理計算による仕事関数の評価

2023年8月17日

概要

第一原理計算を用いると、結晶・表面など様々な物質の状態における電子・原子構造を取得することが可能です。取得した情報はそのまま材料開発の指標に使用されたり、実験値が既知の場合は計算の妥当性の検証に使用されます。

第一原理計算において金属の特定面が真空中に接した表面(スラブ)モデルの計算を行い、フェルミエネルギー(E_F)と真空中におけるポテンシャルエネルギーの準位を算出することで仕事関数を評価することができます。仕事関数は物質から1つの電子を取り出すのに必要なエネルギーであり、金属表面の性質を表す基本的な物理量となっています。

本書では、Winmostarで各種金属の仕事関数を評価した例を示します。

計算条件

Al, Pd, Pt, Auそれぞれについて厚さ5原子層、真空層厚さ16 Å、(100)面の表面モデルを作成しました(図1)。本書の計算にはQuantum ESPRESSO 7.1を使用しました。汎関数にはLDA(PZ)とPBEを使用し、ウルトラソフト型の擬ポテンシャルを使用しました。波動関数および電荷密度に対するカットオフエネルギーはそれぞれ50 Ry、450 Ryとしました。k点の計算にはMonkhorst-Packの方法を利用し、k点の密度(Spacingパラメータ)は0.31 Å⁻¹としました。スメアリングにはMarzari-Vanderbilt法を使用し、broadeningのパラメータは0.02 Ryとしました。結晶の格子定数は文献[1]の値として作成した表面モデルについてSCF計算を実行しました。

計算結果

図2に、Ptについて算出した表面垂直方向のポテンシャルエネルギー分布 $V(z)$ (青線)と E_F (赤線)を示します。 E_F は位置に依存しませんが、図2において仕事関数を分かりやすく図示するために $V(z)$ の高さにプロットされています。図2より、表面モデルが作り出すポテンシャルエネルギーにより、表面モデル付近(図2中央付近)の $V(z)$ が真空領域(図2両端付近)よりも低くなっている様子が分かります。仕事関数の計算値は表面モデルから最も離れた位置の $V(z)$ と E_F の差としました。

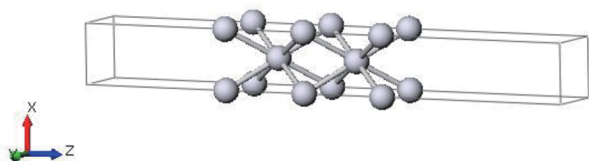


図1 計算に用いた(100)面のPt表面モデル

図3に、各物質における仕事関数の実験値 $\Phi_{\text{expt.}}$ [1]、LDAおよびPBEでの計算値 Φ_{calc} を示します。図3より、実験値と計算値の間である程度相関がみられ、本書の計算では実験値と計算値(LDA)の差は大きくとも0.3 eV程度に収まっていることが分かります。また、本書の計算値は先行研究[1]における計算結果を0.1 eV以内で再現しました。本書の計算値には汎関数に対する依存性が見られ、異なる汎関数で検証することの重要性も示されました。

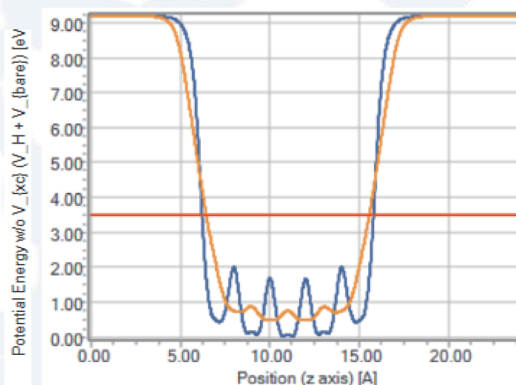


図2 Ptスラブモデルのポテンシャルエネルギー分布

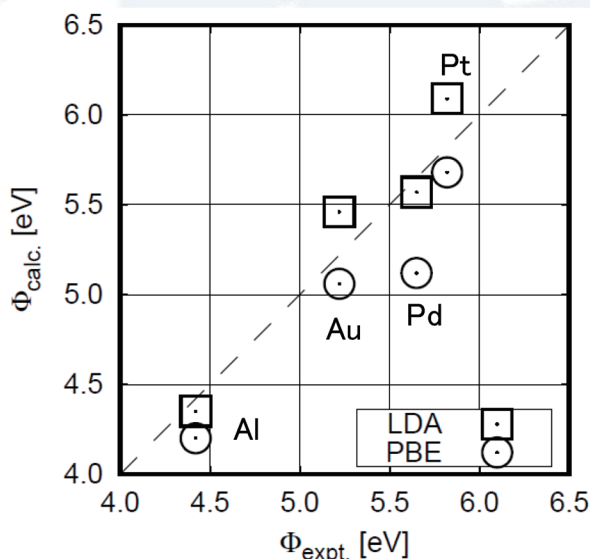


図3 実験値と計算値の比較

Winmostarを用いた仕事関数の算出手順については無料のチュートリアル資料において細かく紹介されており、初心者の方でも実施できるようになっています。

通常、様々な物質に対するモデルの作成や物性値の算出作業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実行でき、作業を大幅に効率化できます。Winmostar V11以降では、各種処理の高速化、オプション設定の拡充、さらなる自動化を予定しています。

Winmostarバージョン: 11.5.2

対応ソルバ: Quantum ESPRESSO

引用: [1] Phys. Rev. B 80, 235407 (2009).

第一原理計算による表面エネルギーの評価

2023年9月12日

概要

第一原理計算を用いると、結晶・表面など様々な物質の状態における電子・原子構造を取得することが可能です。取得した情報はそのまま材料開発の指標に使用されたり、実験値が既知の場合は計算の妥当性の検証に使用されます。

第一原理計算において結晶の特定面が真空中に接した表面(スラブ)モデルの計算を行い、その全エネルギーと単結晶(バルク)モデルの全エネルギーとの差を計算することにより、表面エネルギーを求めることができます。表面エネルギーはへき開面の安定性や、ぬれ、付着を議論する際に参照される指標となっており、結晶表面の性質を表す基本的な物理量となっています。

本書では、Winmostarで各種金属の表面エネルギーを評価した例を示します。

計算条件

Al, Pd, Pt, Auそれぞれについてバルクモデルと(111)面の表面モデルを作成しました(図1)。結晶の格子定数は文献[1]の値としています。また、バルクモデルから作成した表面モデルは厚さ5原子層、真空層厚さ16 Åとしました。本書の計算にはQuantum ESPRESSO 7.1を使用しました。汎関数にはLDA(PZ)とPBEを使用し、ウルトラソフト型の擬ポテンシャルを使用しました。波動関数および電荷密度に対するカットオフエネルギーはそれぞれ50 Ry、450 Ryとしました。k点の計算にはMonkhorst-Packの方法を利用し、k点の密度(Spacingパラメータ)は0.28 Å⁻¹としました。スメアリングにはMarzari-Vanderbilt法を使用し、broadeningのパラメータは0.02 Ryとしました。

計算結果

図2に、各物質における表面エネルギーについて、実験値と、LDAとPBEを用いたときの計算値との比較を示します。なお、本書のPBEでの計算値は先行研究[1]におけるPBEでの計算値を0.1 eV/atom以内で再現しました。

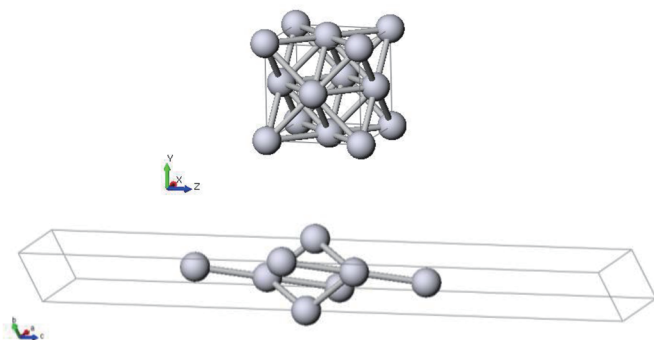


図1 計算に用いたPtバルクモデル(上)と表面モデル(下)

図2より、本書の計算と実験値との間では、ある程度相関があることが分かります。また、本書の計算と実験値とのずれはLDAで最大0.5 J/m²、PBEで最大1.0 J/m²程度となっており、今回の検証の範囲ではLDAの方が実験値に近いことがわかりました。

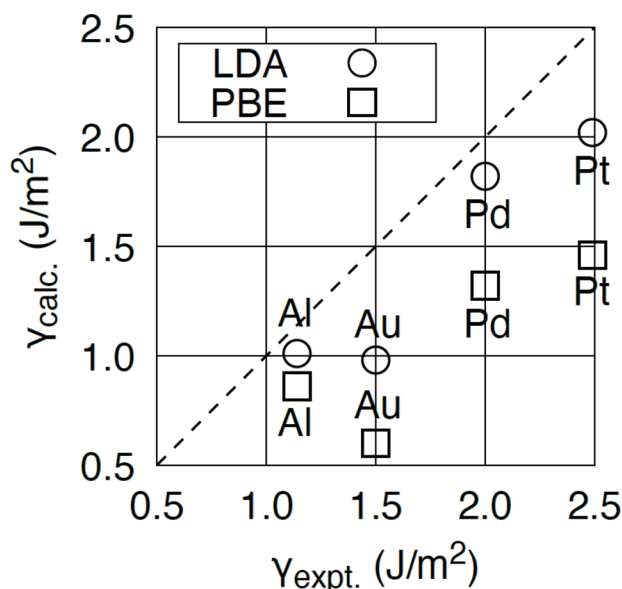


図2 実験値と計算値の比較

Winmostarを用いたバルクおよび表面モデルのエネルギー算出手順については無料のチュートリアル資料において細かく紹介されており、初心者の方でも実施できるようになっています。

通常、様々な物質に対するモデルの作成や物性値の算出作業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実行でき、作業を大幅に効率化できます。Winmostar V11以降では、各種処理の高速化、オプション設定の拡充、さらなる自動化を予定しています。

Winmostarバージョン: 11.5.3

対応ソルバ: Quantum ESPRESSO

引用: [1] Phys. Rev. B 80, 235407 (2009).

第一原理計算による体積弾性率の評価

2023年12月26日

概要

第一原理計算を用いると、結晶・表面など様々な物質の状態における電子・原子構造を取得することが可能です。取得した情報はそのまま材料開発の指標に使用されたり、実験値が既知の場合は計算の妥当性の検証に使用されます。

第一原理計算において結晶の全エネルギーの格子定数依存性を計算し、格子定数と全エネルギーをBirch-Murnaghanの状態方程式にフィッティングすることで体積弾性率を求めることができます。体積弾性率は圧力に対する体積変化の度合いを示す物理量となっており、材料の強度評価や熱膨張の議論の際に参照される指標です。そのため、結晶の性質を表す基本的な物理量となっています。

本書では、Winmostarで各種金属の体積弾性率を評価した例を示します。

計算条件

本書の計算にはQuantum ESPRESSO 7.1を使用しました。汎関数にはLDA(PZ)とPBEを使用し、ウルトラソフト型の擬ポテンシャルを使用しました。波動関数および電荷密度に対するカットオフエネルギーはそれぞれ50 Ry、450 Ryとしました。スミアリングにはMarzari-Vanderbilt法を使用し、broadeningのパラメータは0.02 Ryとしました。

手順については、まずAl, Pd, Pt, Auそれぞれについてバルク結晶モデルを作成しました。k点の計算にはMonkhorst-Packの方法を利用し、k点の密度(Spacingパラメータ)は 0.28 \AA^{-1} としました。そして構造最適化計算によって格子定数を求めました。次にAl, Pd, Pt, Auそれぞれについて、求めた格子定数を基準として体積を変えた11種の構造に対し、全エネルギーを計算しました。k点数はSpacingパラメータ 0.28 \AA^{-1} と同等である 8^3 で固定しました。最後にWinmostarの関数フィッティング機能を使い体積弾性率を求めました。

計算結果

図1に、Ptで汎関数にPBEを用いたときのフィッティング結果を示します。青線が計算した11点を直線です。

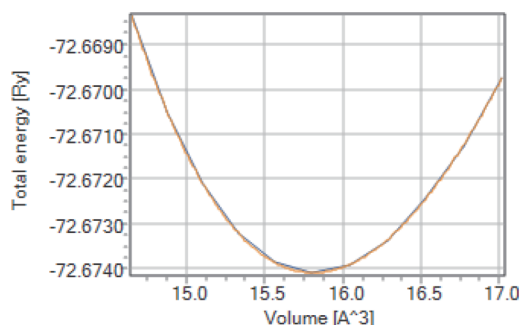


図1 フィッティングの結果

ないものの、橙の線がフィッティングした曲線となっていますが、計算した11点に対し良好にフィッティングされていることが分かります。

図2に、各物質におけるGPa単位での体積弾性率について、先行研究[1]における計算値と本書での計算値との比較を示します。いずれも交換相関にはPBEを使用しています。先行研究における計算結果が良好に再現されていることが分かります。

図3に、各物質におけるGPa単位での体積弾性率について、実験値と、LDAとPBEを用いたときの計算値との比較を示します。ここでは実験に比べLDAでは過大評価、PBEでは過小評価している傾向が見られます。この傾向は先行研究[2]で60種の固体の体積弾性率を計算で調べた結果と一致します。

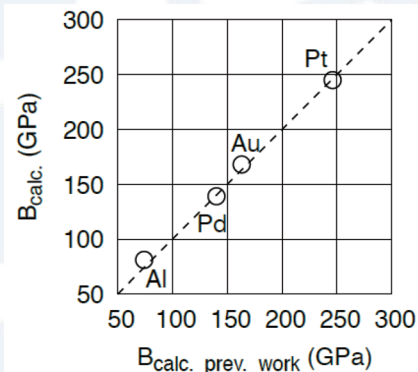


図2 計算値の比較

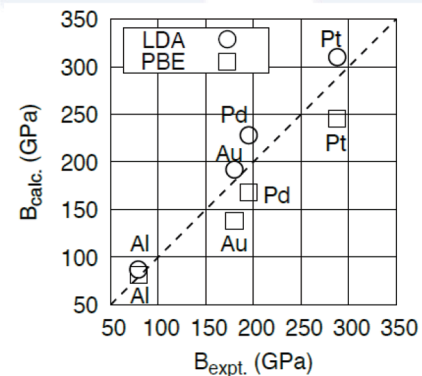


図3 実験値と計算値の比較

Winmostarを用いた体積弾性率の算出手順については無料のチュートリアル資料において細かく紹介されており、初心者の方でも実施できます。通常、様々な物質に対するモデルの作成、体積を変化させた構造の生成、物性値の算出作業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実行でき、作業を大幅に効率化できます。

Winmostarバージョン: 11.6.3

対応ソルバ: Quantum ESPRESSO

引用: [1] Phys. Rev. B 80, 235407 (2009).

[2] Phys. Rev. B 79, 085104 (2009).

酸化物半導体欠陥準位の第一原理計算

2025年5月8日

概要

第一原理計算を用いると、結晶・表面など様々な物質の状態における電子・原子構造を取得することが可能です。取得した情報はそのまま材料開発の指標に使用されたり、実験値が既知の場合は計算の妥当性の検証に使用されます。

第一原理計算において、欠陥を持った結晶の欠陥準位の推定とその波動関数の分布は、バンド計算とその後処理で見積もることができます。半導体のギャップ中に現れる結晶中の欠陥に由来する中間バンドは半導体材料の光学特性評価に利用されます。

本書では、Winmostarで β 型酸化ガリウム(β - Ga_2O_3)を例にして酸素欠陥(V_O)で形成される欠陥準位とその電荷密度分布について評価した例を示します。

計算条件

本書の計算にはQuantum ESPRESSO 7.1を使用しました。汎関数はGGA-PBEを用い、ウルトラソフト型の擬ポテンシャルを使用しました。波動関数および電子密度に対するカットオフエネルギーはそれぞれ35 Ry, 315 Ryとしました。

手順については、まず β - Ga_2O_3 のバルク結晶モデルを作成しました。逆格子空間における積分はMonkhorst-Pack法を用い、 k 点数は $2 \times 8 \times 4$ としました。まずは欠陥のない β - Ga_2O_3 結晶構造においてバンド計算を行いバンドギャップを求めました。一般にGGA-PBEではバンドギャップを過少に評価する傾向があります。過少に評価されるバンドギャップを適切な幅で評価するためDFT+U法を適用しました。Uパラメータは文献[1]に従い、Ga-3dに7.0 eV、O-2pに8.5 eVを設定しました。酸素欠陥は先に構造最適化した β - Ga_2O_3 結晶より酸素原子を一つ削除することで作成し、削除される酸素原子は対称性を考慮すると3か所の候補がありますが、本稿ではその中の一つを例にして酸素欠陥 β - Ga_2O_3 構造についてバンド計算と波動関数の分布について評価しました。

計算結果

図1の左図に欠陥を持たない β - Ga_2O_3 構造のバンド図を示します。バンドギャップはおよそ5.31 eVであり文献値が4.9 eV[2]であるので良い一致を示しています。尚、DFT+U法を適用しない場合のバンドギャップは2.42 eVと過少に評価されます。図1の右図には、酸素欠陥を持った β - Ga_2O_3 (V_O)のバンド分散を示します。コンダクションバンドとバレンスバンドの間におよそ2 eVの幅で分散したバンド表れていることが分かります(欠陥バンドには電子が占有していますので、欠陥バンドの上端にフェルミレベルがきます)。これが酸素欠陥形成による欠陥バンドです。ここで、光学特性に関連して同じ k 点でのバンドギャップに注目します。「 Γ 点

でバレンスバンドと欠陥バンドのギャップは最小となり2.2 eVとなりました。D点で欠陥バンドとコンダクションバンドとのギャップは最小になり、その値は2.2 eVとなりました(数値は用いた手法や計算精度に影響されますので参考値です)。欠陥バンド Γ 点の電荷密度分布は図2に示す通り、元々酸素原子が位置していた場所に局在化していることが分かります。

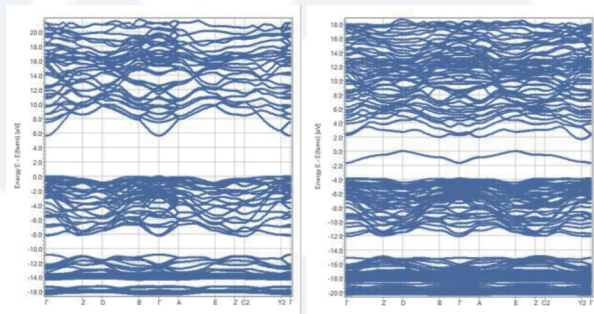


図1 左) 無欠陥 β - Ga_2O_3 のバンド分散. 右) 酸素欠陥 β - Ga_2O_3 (V_O)のバンド分散

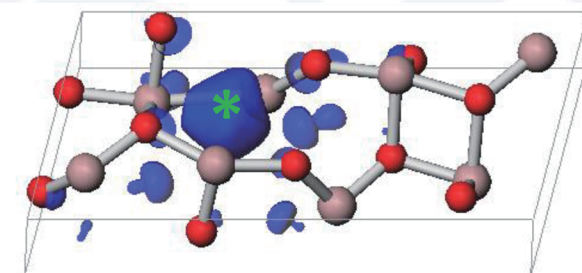


図2 欠陥準位 Γ 点の電荷密度分布. 中央青く広がった領域と酸素欠陥位置(緑*)が重なります

Winmostarを用いた半導体の中間準位の評価については初心者の方でも実施できるように無料のチュートリアル資料で公開予定です。通常、欠陥形成に関連する物性値の算出作業はモデルの作成が煩雑になり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実行でき、作業を大幅に効率化できます。Winmostarを用いた様々な第一原理計算の算出手順については[無料のチュートリアル資料](#)において細かく紹介されており、初心者の方でも実施できるようになっています。Winmostar V11以降では、各種処理の高速化、オプション設定の拡充、さらなる自動化を予定しています。

Winmostarバージョン: 11.12.0

対応ソルバ: Quantum ESPRESSO 7.1

引用: [1]Sci. Rep. 7, 40160 (2017).

[2]Adv. Eng. Mater. 17, 709 (2014).

[3]J. Appl. Crystallogr. 44, 1272 (2011).

量子化学計算・分子動力学計算による 溶媒和自由エネルギーの評価

2025年10月3日

概要

ある物質が他の物質に溶けやすい・溶けにくい、といった溶解性の評価は、材料やプロセスの開発・合成・現象のメカニズム解明などの場面で重要です。溶解性の予測手法には様々なものが提案されています。例えば、簡易的な指標で評価したい場合は溶解度パラメータ、エネルギーに基づいて評価したい場合は溶媒和自由エネルギーを使います。

原子スケールのシミュレーションからの溶媒和自由エネルギーの計算方法にも様々なアプローチがあります。本資料では、Winmostarを用いて①量子化学計算と連続体溶媒モデル[1]を用いる方法と、②古典分子動力学計算とエネルギー表示法[2]を用いる方法で溶媒和自由エネルギーを評価した例を示します。

計算条件

アミノ酸アナログ分子を中心とした低分子化合物13種(メタン、プロパン、イソブタン、*n*-ブタン、トルエン、メタノール、エタノール、*p*-クレゾール、メタンチオール、エチルメチルスルフィド、アセトアミド、プロピオンアミド、3-メチルインドール)について溶媒和自由エネルギーの計算を行いました。溶媒は水(H₂O)としました。

①量子化学計算(QM)の実行にはGAMESS 2020を使用しました。計算レベルはB3LYP/6-31G*とし、溶媒モデルにはSMDを使用しました。SMDの原著論文[1]の手順に従い、量子化学計算から溶媒和自由エネルギーを算出しました。まず、真空中で溶質分子の構造最適化を行いました。次に、真空中での最適化構造を用いてSMDを適用し1点計算でエネルギーを計算しました。そして、真空中での最適化構造でのエネルギーとSMDの1点計算のエネルギーの差を溶媒和自由エネルギーとしました。

②古典分子動力学計算(MD)の実行にはGromacs 2024.4を使用しました。点電荷はRESP(HF/6-31G*)、力場はGAFF2(有機分子)とSPC/E(水)、温度は298 K、圧力は1 bar、溶媒分子数は900としました。平衡化は500 ps、本計算は100 ps(溶液系)、10 ps(溶媒系)、10 ns(溶質系)とし、座標出力間隔は10 fs(溶液系)、100 fs(溶媒系)、100 fs(溶質系)としました。自由エネルギーの計算にはERmod0.3.4を使用しました。

計算結果

実験から得られた溶媒和自由エネルギー $\Delta G(\text{Exp})$ [3]と本書で取得した値 $\Delta G(\text{Sim})$ を図に示します。実験値と計算値の間の決定係数 R^2 は0.991(QM)、0.946(MD)となりました。本書の計算においてMDよりQMの R^2 が高かった要因の一つは、SMDが溶媒和自由エネルギーを再現するようにパラメータ設計されている点にあると考えられます。

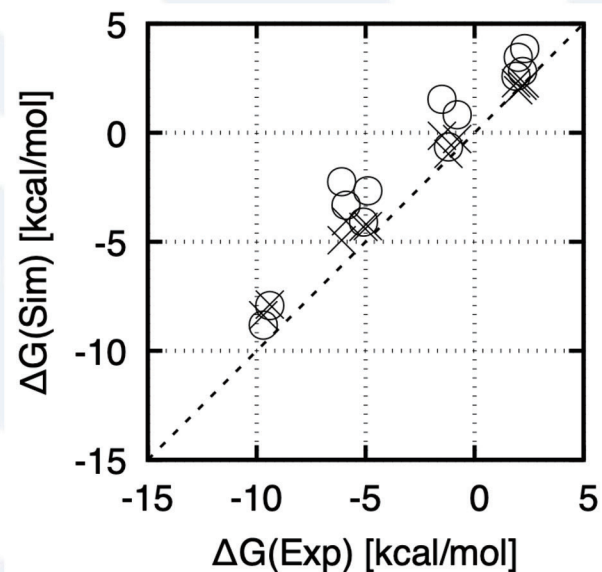


図: 水中における各種化合物の溶媒和自由エネルギーの実験値 $\Delta G(\text{Exp})$ [2]と本書の計算値 $\Delta G(\text{Sim})$ の比較(xはQM、oはMDの値)

SMDは約180種類の溶媒に対応しているため、QM+SMDを用いることで本書で取り上げた化合物に限らず様々な溶質・溶媒間の溶媒和自由エネルギーを予測できると期待されます。

MDは熱運動を直接考慮できるため、分子内配座の変化が大きい系や溶質-溶媒間で特異な分子間結合が生じる系においてQMよりも優位性を持つと考えられます。

Winmostarを用いた自由エネルギーの算出手順については無料のチュートリアル資料(SMD、ER)において細かく紹介されており、初心者の方でも実施できるようになっています。また、Winmostarには、溶解性を評価する指標として、本書で紹介した方法以外に、MDでBAR法を用いて溶媒和自由エネルギーを計算する方法や、Hildebrand溶解度パラメータを用いる方法が用意されており、目的とする精度、対象とする物質に応じてユーザが手法を選択できるようになっています。

通常、様々な物質に対するモデルの作成や物性値の算出作業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実行でき、作業を大幅に効率化できます。Winmostar V11以降では、各種処理の高速化、オプション設定の拡充、さらなる自動化を予定しています。

Winmostarバージョン: 11.7.4 (QM), 11.13.2 (MD)

対応ソルバ: GAMESS, Gaussian, NWChem, Gromacs

引用: [1] J. Phys. Chem. B, 113 (18), 2009, 6378.

[2] J. Chem. Phys., 113, 2000, 6070.

[3] Biochemistry, 20, 1981, 849.

分子動力学における各種汎用力場の評価

2024年1月5日

概要

分子動力学計算を用いると、液体・ポリマー・固体など様々な状態の熱物性を取得することが可能です。取得した熱物性はそのまま材料開発の指標に使用されたり、実験値が既知の場合は計算の妥当性の検証に使用されます。

分子動力学計算では選択した力場の種類に結果が依存することが知られており、様々な種類の力場を簡単に使える環境が重要です。Winmostarを使うと、世界中の研究者が十分に検証して利用している様々な力場を簡単に使用することができます。Winmostar V11はUniversal Force Field (UFF), Dreiding, GAFF, GAFF2, OPLS-AA/L+GAFF¹⁾, OPLS-AAに対応しており、比較的精度ながら様々な分子に適用可能なものから、適用対象は少ないものの高精度な力場まで揃っています。

本書では、Winmostar上で各種の力場を用いていくつかの物質に対し熱物性を計算した例を示します。

計算条件

電荷はAM1-BCC、力場はGAFF、Dreiding、UFF、GAFF2としました。初期構造は密度0.6 g/cm³で生成し、分子数は1024としました。本書の計算にはGromacs 5.0.7を使用し、系の作成から熱物性の取得までの全ての操作はWinmostar上で実行されました。温度、圧力は293.15 K、1 barとし、計算時間は10 nsとしました。また、本書の計算は以下の手順で実行されました。

- ① 平衡化: Preset=Minimizeで計算を実行
- ② 平衡化: Preset=NVTで計算を実行
- ③ 平衡化: Preset=NPT から ref-t=400、ref-p=100、rcoulomb-switchおよびrvdw-switch=1、rcoulombおよびrvdw=1.1、nsteps=200000に変更して計算を実行
- ④ 平衡化: Prset=NPT から ref-t=293.15、ref-p=1、nsteps=800000に変更して計算を実行
- ⑤ 本計算: Prset=NPT から ref-t=293.15、ref-p=1、nsteps=20000000に変更して計算を実行

計算した物質を図1に示します。

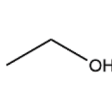

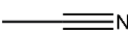

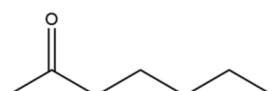
		
エタノール	ベンゼン	アセトニトリル
		
フラン	2-ヘプタン	

図1 計算した物質

1) 分子間にOPLS-AA/L、分子間にGAFFを利用したacpype独自の力場

計算結果

図2に、各物質に対し各力場を用いて取得した密度と比誘電率を示します。実験値は文献[1]から取得しました。

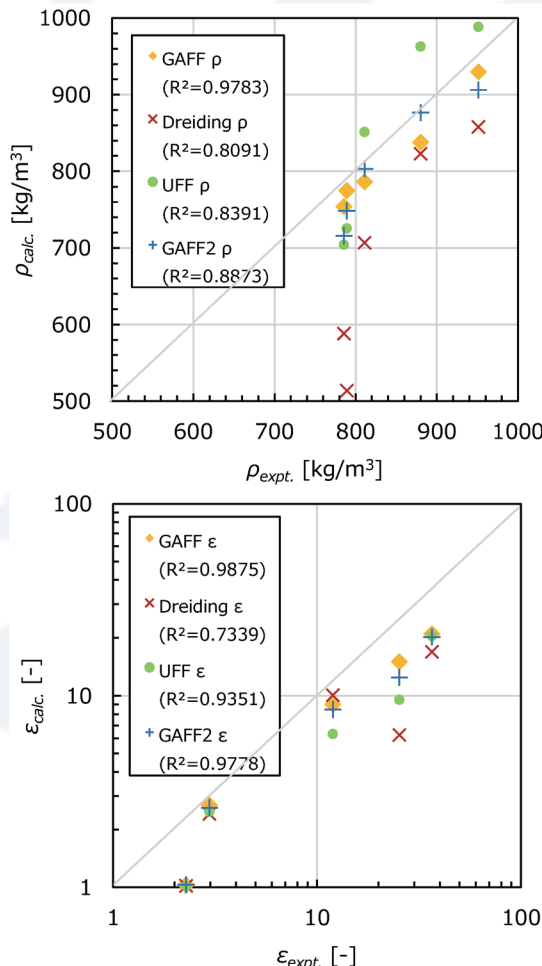


図2 実験値と計算値の比較(上:密度、下:比誘電率)

図2で各力場のデータに着目すると、実験値と計算値との間である程度相関が見られることが分かります。計算値の絶対値の解釈についてはその都度注意が必要となります。また、図2で各物質のデータに着目すると、力場ごとの実験値の再現性の傾向が見えます。ただし、ここで計算していない物質や物性に対する傾向についてはより詳細な検証が必要です。(例えばGAFF、OPLSのより多数の物質での比較については文献[1]を参照のこと)。

通常、力場の検証作業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実行でき、作業を大幅に効率化できます。Winmostar V11以降では力場の種類の拡充と処理の更なる自動化を予定しています。

Winmostarバージョン: 10.7.0

対応ソルバ: Gromacs、LAMMPS

引用: [1] J. Chem. Theory Comput. 8, 61, (2012).

気液界面系における表面張力の評価

2022年1月4日

概要

分子動力学計算を用いると、液体・ポリマー・固体など様々な状態の熱物性を取得することが可能です。取得した熱物性はそのまま材料開発の指標に使用されたり、実験値が既知の場合は計算の妥当性の検証に使用されます。

分子動力学計算では古典力場を利用することで数nmオーダーの領域を計算することができるようになり、安定した気液界面の計算が可能となります。Winmostarを使うと、気液界面の分子動力学計算からは、表面張力、蒸気圧、界面垂直方向の密度分布変化などを算出できます。密度分布からは、界面への分子吸着を定量化できます。またトラジェクトリファイルを別途解析することで、界面とバルクでの分子構造の違い(配向性、配位数、ネットワーク構造など)も評価できます。

本書では、Winmostar上で各種溶媒の表面張力を計算した例を示します。

計算条件

電荷はAM1-BCC、力場はSPC/E (H₂O)、GAFF (H₂O以外)としました。初期構造は密度0.6 g/cm³で生成し、分子数は1024としました。本書の計算にはGromacs 5.0.7を使用し、系の作成から熱物性の取得までの全ての操作はWinmostar上で実行されました。温度、圧力は293.15 K、1 barとし、計算時間は10 nsとしました。本書の計算は以下の手順で実行されました。

- ①平衡化: Preset=Minimizeで計算を実行
- ②平衡化: Preset=NVTからnsteps=200000に変更して計算を実行
- ③平衡化: Preset=NPTからref-t=293.15、nsteps=2000000に変更して計算を実行
- ④セルサイズをz方向に5倍に拡大し真空層を挿入
- ⑤平衡化: Preset=NVTからref-t=293.15、nsteps=200000に変更して計算を実行
- ⑥本計算: Prset=NVTからref-t=293.15、nsteps=10000000に変更して計算を実行

今回計算したH₂O以外の物質を図1に示します。

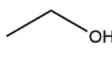
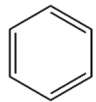
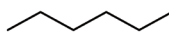
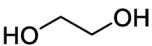
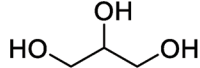
		
エタノール	ベンゼン	n-ヘキサン
		
エチレングリコール	グリセリン	

図1 H₂O以外に計算した物質

計算結果

図2に、一例としてn-ヘキサンの最終座標を示します。安定した液相のスラブが図中央に存在し、一部の分子は自発的に気相側に飛び出て(図の左右端)、気液平衡系が形成されている様子がわかります。

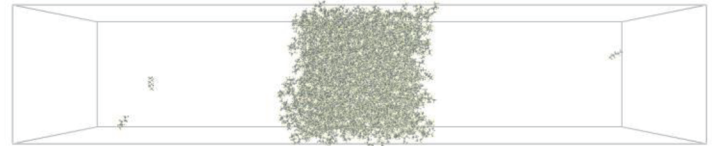


図2 n-ヘキサン気液平衡系の最終座標

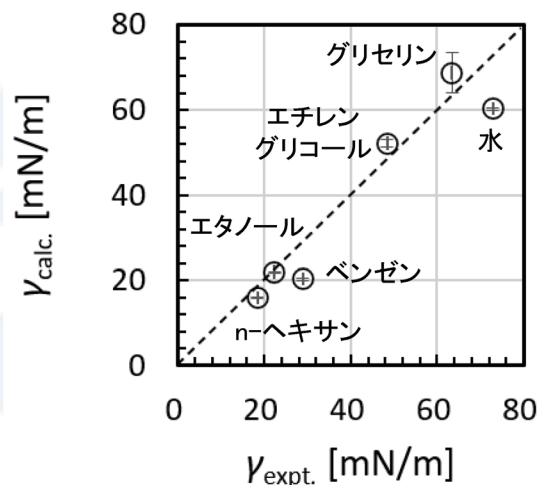


図3 実験値と計算値の比較

図3で各物質の表面張力の実験値と計算値[1]を示します。エラーバーはGromacsが出力したErr.Est.の値です。図3より、実験値と計算値との間である程度相関が見られることが分かります。また、先行研究の計算値との一致も確認されました[2]。なお、力場の種類によって表面張力の値が変化することが知られているので[2]、計算値の絶対値の解釈についてはその都度注意が必要となります。また、この計算値にはLJ相互作用の長距離補正が考慮されておらず、考慮すると相関が向上する可能性もあります[2]。

通常、様々な物質に対する物性値の算出作業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実行でき、作業を大幅に効率化できます。Winmostar V11以降では力場の種類の拡充と処理の更なる自動化を予定しています。

Winmostarバージョン: 10.6.1

対応ソルバ: Gromacs, LAMMPS

引用: [1] <http://www.surface-tension.de>

[2] J. Chem. Phys. 134, 124708 (2011).

平衡および非平衡分子動力学計算による粘度の評価

2025年10月3日

概要

粘度は代表的な物性であるにも関わらず、分子動力学(MD)計算においてはその算出に必要なシミュレーション時間が物質ごとに予め分かっていないため、MD計算から算出する場合は計算結果を十分検証する必要があります。Winmostarでは、粘度の算出について①平衡MDからGreen-Kubo式を使って計算する方法と、②SLLOD法による非平衡MDから算出する方法を利用できます。本書では水(H₂O)を例にそれらの方法を用いて粘度を算出した例を示します。

計算条件

SPC/E水分子モデルについて、298 K、1 barでの粘度を算出しました。分子数は500、静電相互作用の計算はPPPM法、短距離相互作用のカットオフ半径は10 Åとしました。4 nsのNPT一定計算(LJ相互作用の長距離補正あり)の平衡化計算において平均密度を算出し、本計算においてはその密度に固定しNVT一定計算としました。MD計算にはLAMMPS 2021年09月29日版を使用しました。平衡MDの本計算のシミュレーション時間は50 nsとし、応力 $\sigma(t)$ の自己相関関数 $C(t) = \frac{1}{3} (\langle \sigma_{xy}(t)\sigma_{xy}(0) \rangle + \langle \sigma_{yz}(t)\sigma_{yz}(0) \rangle + \langle \sigma_{zx}(t)\sigma_{zx}(0) \rangle)$ をMultiple-tau correlator法で取得しました。SLLOD法を用いた非平衡MDにおいて、せん断ひずみ速度 $\dot{\gamma} = \frac{\partial \gamma}{\partial t}$ は1, 0.4, 0.2, 0.1, 0.04, 0.02, 0.01, 0.004, 0.002, 0.001 ps⁻¹、シミュレーション時間はそれぞれ0.01, 0.025, 0.05, 0.1, 0.25, 0.5, 1, 2.5, 5, 10 nsとしました。

計算結果

平衡MDから取得した規格化された応力自己相関関数 $\phi(t) = C(t)/C(0)$ と応力自己相関関数の積分から得られる粘度 $\eta'(\tau) = \frac{V}{k_B T} \int_0^\tau C(t) dt$ を図1に示します。

図1(上)(中)より10 ps程度で自己相関関数が0に収束していると判断でき、図1(下)よりその積分値は10 ps付近で概ね平坦になっているため、本計算からある程度妥当な粘度が得られると考えられます。概ね平坦とみられる10~20 psの範囲の $\eta'(\tau)$ の平均値と標準偏差を表1に示します。20 ps以上の範囲はサンプル不足のため、平均の範囲には含めませんでした。

せん断ひずみ速度 $\dot{\gamma}$ における非平衡MDから得られた粘度は $\eta_s(\dot{\gamma}) = -\frac{\langle \sigma_{xy} \rangle}{\dot{\gamma}}$ を図2に示します。図中のエラーバーは標準誤差です。主に $\dot{\gamma} < 0.01$ の領域ではサンプル不足により値のばらつきが大きですが、 $\dot{\gamma} \rightarrow 0$ で0.7 mPa*s付近に $\eta_s(\dot{\gamma})$ の値が収束しているように見られます。また、図2にはCarreau-Yasuda式 $\eta_s(\dot{\gamma}) = \eta_\infty + \frac{(\eta_0 - \eta_\infty)}{(1 + (\dot{\gamma}/\dot{\gamma}_0)^a)^{n-1/a}} - \frac{\langle \sigma_{xy} \rangle}{\dot{\gamma}}$ へのフィッティング曲線も載せています。フィッティングから得られた $\dot{\gamma} \rightarrow 0$ の極限における粘度 η_0 の値を表1に示します。

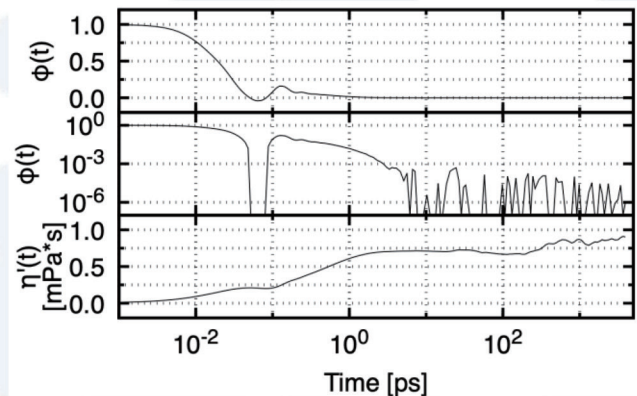


図1: 規格化された応力自己相関関数 $\phi(t)$ (上: 線形、中: 対数)とその積分から得られる粘度 $\eta'(\tau)$ (下)

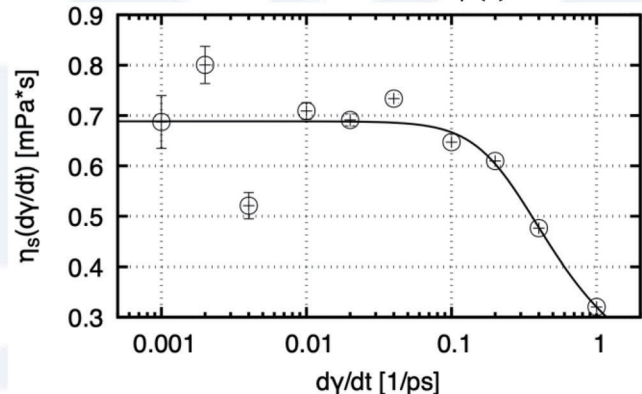


図2: 各せん断ひずみ速度 $\dot{\gamma}$ における粘度 $\eta_s(\dot{\gamma})$

表1: 本書および先行研究における粘度計算値の比較

	本書平衡MD	本書非平衡MD	平衡MD[1]
粘度 [mPa*s]	0.707 ± 0.002	0.689	0.729

表1より平衡MD、非平衡MDから得られた値と先行研究[1]の値は比較的良好に一致しており、本書の平衡MD、非平衡MDの手順はどちらも妥当であると考えられます。なお、本書の物質・温度圧力条件以外で計算する際には、シミュレーション時間・せん断ひずみ速度の見直しが必要です。

Winmostarを用いた粘度の算出手順については無料のチュートリアル資料において細かく紹介されており、初心者の方でも実施できるようになっています。Winmostar上では、自己相関関数の計算やその数値積分、せん断ひずみ速度などのパラメータを少しずつ変えた計算の一括実行と計算結果の一括表示、モデル式へのフィッティング、といった通常では煩雑な操作を自動で手軽に実行でき、作業を大幅に効率化できます。また、継続的に、各種処理の高速化、オプション設定の拡充、さらなる自動化を予定しています。

Winmostarバージョン: 11.14.0

対応ソルバ: LAMMPS

引用: [1] J. Chem. Phys., 132, 2010, 096101.

分子動力学計算による溶解度パラメータの評価

2022年7月24日

概要

ある物質が別の物質の中に溶けやすいか否かを評価することは様々な場面で重要となります。この相溶性を評価する方法には様々なものが提案されており、例えば一番原理的なものとして溶媒和自由エネルギー、簡便かつ実用的な予測精度を持つものとして各種の溶解度パラメータ(ヒルデブランド、ハンセンなど)が提案されています。

ヒルデブランド(Hildebrand)の溶解度パラメータは、蒸発熱を比体積で規格化した値です。値が近い化合物ほど互いに相溶しやすことが知られています。疎水性・親水性などの化学的な個性が直接的に表現されていないため比較的精度が低いものの、蒸発熱や比体積といった比較的測定しやすい物性値から算出できるのが特徴です。また、力場さえ割り当てられれば分子動力学計算から算出することができます。

本書では、Winmostar上で各種低分子化合物のヒルデブランド溶解度パラメータを計算した例を示します。

計算条件

電荷はAM1-BCC、力場はGAFFとしました。液相の初期構造は密度0.6 g/cm³で生成し、分子数は1024としました。本書の計算にはGromacs 5.0.7を使用し、系の作成から溶解度パラメータの取得までの全ての操作はWinmostar上で実行されました。温度、圧力は300 K、1 barとしました。

本書の液相の計算は以下の手順で実行されました。

- ①平衡化: Preset=Minimizeで計算を実行
- ②平衡化: Preset=NVTからnsteps=100000、dt=1 fsに変更して計算を実行
- ③平衡化: Preset=NPTからnsteps=5000000、dt=1 fsに変更して計算を実行
- ④平衡化: Preset=NPTからnsteps=1000000、dt=1 fsに変更して計算を実行






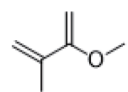

		
クロロエタン	トルエン	テトラヒドロフラン
		
ネオペンタン	n-ヘキサン	
		
メタクリル酸メチル	2-ブタノール	

図1 計算した物質

- ⑤本計算: Prset=NVTからref-t=293.15、nsteps=10000000に変更して計算を実行

本書の気相の計算は以下の手順で実行されました。

- ①平衡化: Preset=Minimize(vapor)で計算を実行
 - ②平衡化: Preset=NVT(vapor)で計算を実行
 - ⑤本計算: Prset=NVT(vapor)からnsteps=1000000、dt=1 fs、gen-vel=noに変更して計算を実行
- 今回計算した物質を図1に示します。

計算結果

図2に各物質のヒルデブランド溶解度パラメータの実験値[1,2]と計算値(本書および文献[1])を示します。本書と文献[1]で使用している力場の設定(Dreiding+HF/6-31G** ESP電荷)が異なり、本書が文献[1]の厳密な再現ではない点にはご注意ください。

まず、本書の結果は力場の設定が異なるにも関わらず、文献値[1]の結果をある程度再現していることが分かります。それにより、本書(Winmostar)の計算手順の妥当性が示されたと考えられます。また、一部の化合物については本書と文献[1]のどちらについても実験値から大きくずれるものがあり(例えばクロロエタン、実験値:9.20)、化合物によっては実験値の予測時に注意が必要です。これは力場の改良により改善することが見込まれます。Winmostarでは今後対応する力場の種類を拡充することを予定しています。

通常、様々な物質に対する物性値の算出作業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実行でき、作業を大幅に効率化できます。

Winmostarバージョン: 10.8.0

対応ソルバ: Gromacs

引用: [1] J. Comp. Chem., 25, 1814 (2004).

[2] J. Appl. Polym. Sci., 116, 1 (2010).

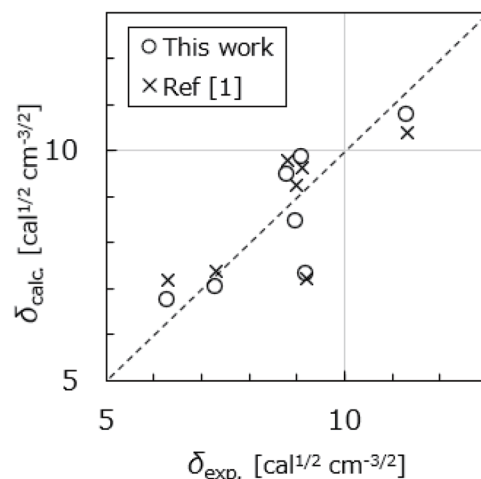


図2 実験値と計算値の比較

分子動力学シミュレーションを用いた誘電関数計算

2024年11月10日

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 $\mathbf{M}(t)$ から、静的な比誘電率 ϵ_s と $\mathbf{M}(t)$ の減衰関数 $\phi(t)$ 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KWW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。

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

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

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

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

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。 $\langle \dots \rangle$ 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。

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

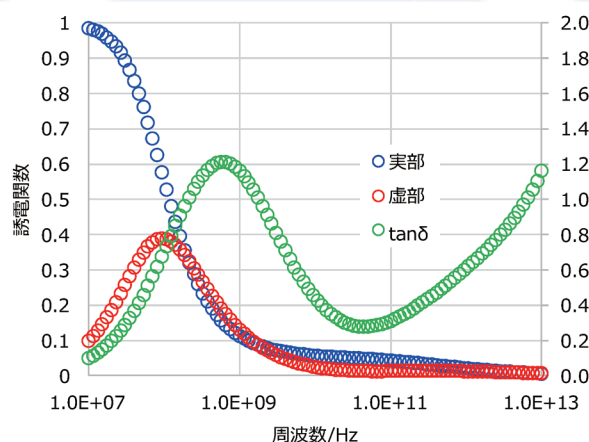


図2 グリセロールの規格化された誘電関数

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).

高分子-無機結晶間剥離現象の分子動力学シミュレーション

2022年10月4日

概要

材料の剥離・破壊挙動は、原子スケールの欠陥・ポイド生成に始まり、それが部材あるいは機器のスケールに発展していく、いわゆるマルチスケール的な現象です。分子動力学(MD)シミュレーションは、原子スケールの剥離・破壊の解析・観察手段の一つとして最先端の材料開発の現場で取り入れられています。

本書では、リチウムイオン電池劣化の主要因の一つと考えられている、電極材料とその上に塗布されたバインダー(ポリマー)の間の剥離を評価しました。電極材料としてグラファイト、バインダーとしてポリフッ化ビニリデン(PVDF)を計算しました。計算のプランニングにおいて文献[1]を参考にしました。

計算手順

PVDF-グラファイト界面の初期構造作成にはWinmostarの点電荷割り当て機能、ポリマービルダ機能、スーパーセル作成機能、界面ビルダ機能を使用しました。PVDFの電荷にはRESP電荷を使用し、グラファイトの部分電荷は0としました。グラファイト-グラファイト間の力場は文献[2]のAIREBO、PVDF-PVDF間の力場はGAFF、グラファイト-PVDF間の力場は文献[2]のAIREBOのLJ相互作用に設定しました。PVDFは20量体とし、30個のPVDF分子を計算しました。

MD計算はLAMMPSで実行されました。固体にポリマーまたは液体が圧着した構造を作成するために部分構造に一定圧力を印加しました。そして、圧着した構造に対し、300 Kに温度を制御した状態でグラファイトから離れたポリマーの一部に一定速度(2.0×10^{-4} Å/fs)の変位を与えました。

計算結果

図1に剥離過程における各時刻のスナップショットを示します。剥離に伴いグラファイト付近に空孔(ポイド)が生成し、剥離が進行するとフィブリルが形成している様子が見られます。

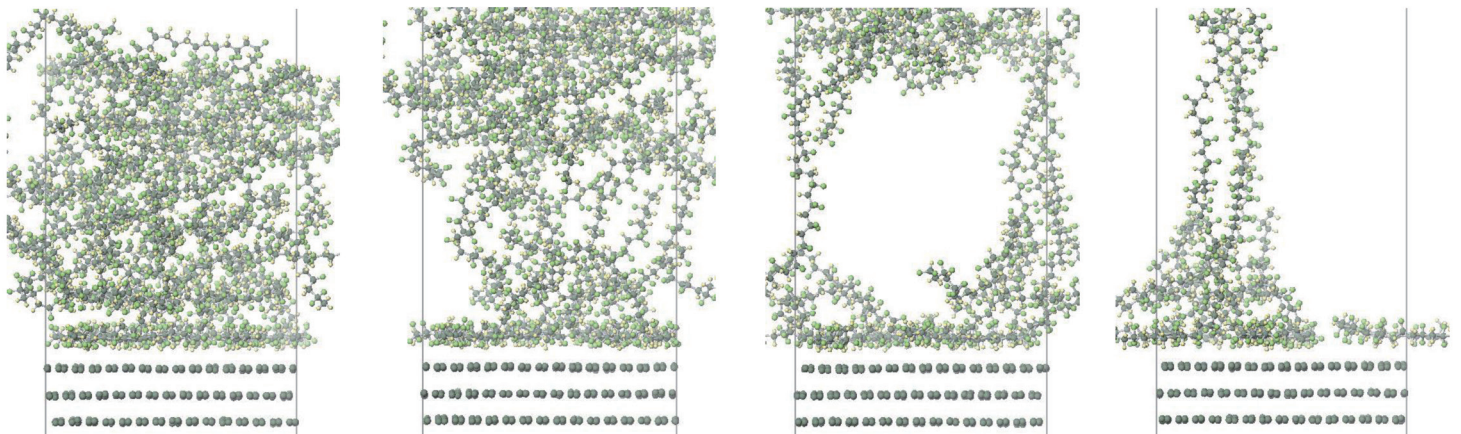


図1 各時刻のスナップショット(左から0, 60, 120, 180 ps)

図2に剥離過程で与えた変位と引張力の関係を示します。引張力は、PVDFの上半分にかかるz方向の力として定義しました。引張力は3~4 Å付近で極大点を迎え降伏している様子が分かります。図2には有限要素法(FEM)解析による亀裂進展解析でcohesive要素を定義する際に用いられる構成式(下式)に計算値をフィッティングしたデータもプロットしています。このようにMD計算の結果からFEMのパラメータを導出することも可能です。

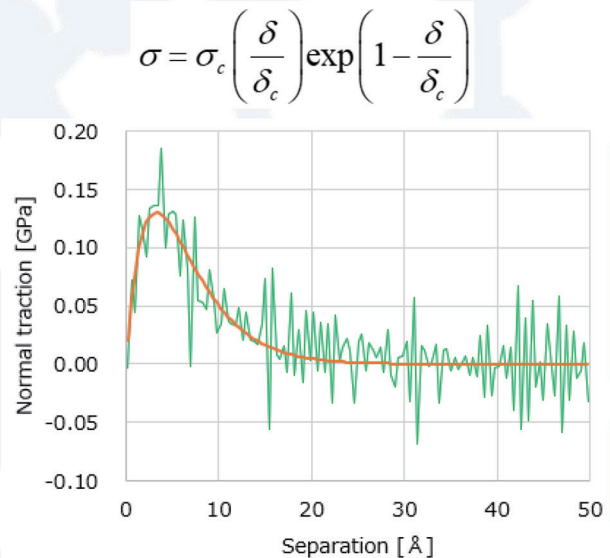


図2 変位-引張力の関係
(緑: 計算値, 橙: フィッティング後の構成式)

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を用いると作業を大幅に効率化できます。また今後、圧着過程や剥離過程の設定の自動化機能や剥離過程の可視化機能の実装を予定しています。

対応ソルバ: LAMMPS

引用: [1] J. Electrochem. Soc., 161, A1218, (2014).

[2] J. Chem. Phys., 112, 6472-6486, (2000).

[3] Fracture Mechanics, in, Academic Press (2011).

密度汎関数タイトバインディング法によるプロトン拡散係数の計算

2023年2月1日

概要

プロトン移動反応は、酸・塩基反応、生体中の酵素触媒反応など化学の幅広い範囲における重要な素過程です。電解質などの開発においてはプロトン移動自体が設計対象となることもあります。

水中におけるプロトン移動過程では、分子の溶液中の自己拡散と水分子間の水素結合ネットワークを介したホッピング移動の2つが寄与を果たしていると考えられています。ホッピング移動は共有結合の切断・生成を伴うため古典分子動力学法(古典MD)で扱えず、一方で毎ステップDFT計算を実行する第一原理分子動力学法では困難な粒子数・シミュレーション時間の計算を必要とします。

本書では半経験的量子化学計算の一種である密度汎関数タイトバインディング(DFTB)法と高速化手法である分割統治法を組み合わせたDCDFTBMDプログラムを用いて水中におけるプロトン拡散を解析した例を示します。DCDFTBMDを用いると、電子状態を直接計算しながら大規模系の計算が可能となります。

計算条件

まずDCDFTBMDを実行する前に水液相の古典MDを実行しました。古典MDで平衡化せずにDCDFTBMDを実行するとSCF計算が収束しない場合があります。また、平衡化に古典MDを併用することで平衡化に必要な計算時間を短縮することができます。水の力場はTIP3P、初期密度は0.9972 g/cm³、分子数は512、温度は300 K、時間刻み0.5 fsとしました。古典MDの実行にはGromacs 5.0.7を使用しました。エネルギー極小化計算に続けて100 psのNVT一定計算を実行しました。

古典MD計算の後、系にプロトンを1個追加しDCDFTBMDを実行しました。計算レベルはDC-DFTB3-diag-D3(BJ)、DFTBパラメータはmio-IBI-BLYP[1]、温度は300 Kとしました。時間刻み0.5 fsでNVT一定計算を10 ps実行した後、時間刻み0.25 fsでNVE一定計算を50 ps実行しました(本計算)。

なお計算にはIntel Xeon Platinum 8358 (2.6 GHz, 64 cores/node)を利用し、DCDFTBMDの本計算に掛かった時間は約62時間でした。初期座標、古典MDの実行、DCDFTBMDのトラジェクトリ可視化、自己拡散係数の算出はWinmostar上で実行しました。

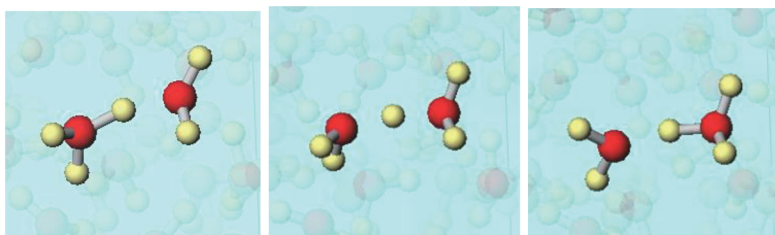


図1 ホッピング拡散の様子
(左から右にかけて50 fs毎に表示、
ホッピングに関わる分子以外は半透明で表示)

計算結果

図1に、水分子間の水素結合ネットワークを介したプロトンのホッピング移動の様子を示します。図中のH₃O⁺分子からH₂O分子に対してプロトンが受け渡されている様子がわかります。このような拡散が長時間に渡り玉突き的に発生します。

次に、水の酸素原子に対する平均二乗変位の傾きから自己拡散係数を算出したところ、0.24 Å²/psとなり、実験値(0.23 Å²/ps)とよく一致しました。

図2に、専用の解析スクリプトを利用して算出したプロトンのホッピング移動回数の時間変化を示します。この点線で示した回帰直線の傾きから算出したホッピングによる拡散係数は0.75 Å²/psとなり、実験値(0.70 Å²/ps)と近い値をとることが確認されました。なお、拡散係数の温度依存性を検討することで、プロトン移動の活性化エネルギーについても合理的な精度で求められることが分かっています[2]。

通常、複数の計算からなるMDの実施やソルバ間でのデータコンバートは煩雑で大きな作業コストを伴いますが、Winmostarを用いると作業を大幅に効率化できます。また、DCDFTBMDのGUIとDCDFTBMD本体はWinmostarアドオンにて提供されており、ユーザは必要に応じて専門家のサポートを受けることができます。今後、最新のDCDFTBMDの機能への対応、プロジェクトモードへの対応、複数のパラメータまたは構造に対するスキャン計算機能への対応を予定しています。

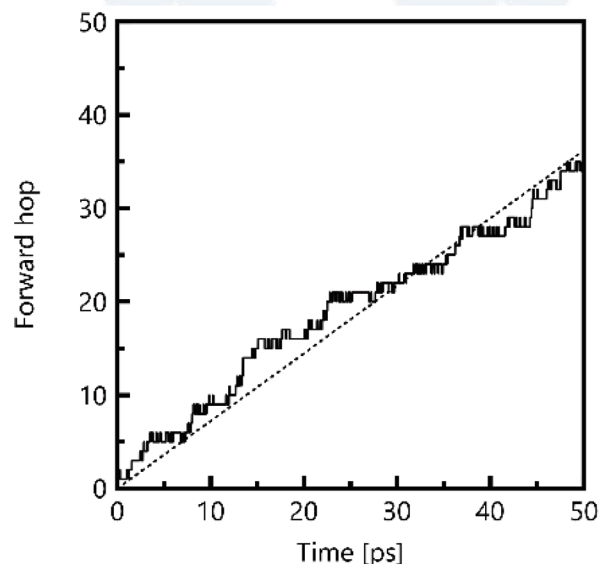


図2 プロトンホッピング回数の経時変化

対応ソルバ: Gromacs, DCDFTBMD

引用:[1] J. Phys. Chem. B 121, 1362 (2017).

[2] J. Phys. Chem. B 120, 217 (2016).

GEMC法によるナノ多孔質体へのCO₂吸着量の予測

2024年1月5日

概要

CO₂の貯蔵・回収技術は近年のカーボンニュートラルの取り組みにおける重要な技術の一つです。金属有機構造体(Metal Organic Framework、MOF)、ゼオライトなどの多孔質体、クラスレート水和物などのナノ構造体はCO₂を貯蔵・回収するための物質として着目されていますが、分子レベルでの現象の理解・観察が困難なために技術確立が容易ではありません。

これらの物質の解析が可能な原子スケールのシミュレーション手法のうち、特にモンテカルロ(MC)法は気相分子が固体に吸着する過程の解析に向いています。本書では、Winmostarを活用してTowhee[1]を使用し、MOFへのCO₂吸着量を解析した事例を紹介します。

TowheeはギブスアンサンブルMC(GEMC)や配置バイアスMCなどの近年のMC法で主流となっているアルゴリズムに対応している高機能かつ汎用的なMC法のプログラムの一つです。TowheeのライセンスはGPLで、世界的に利用されています。

計算手順

複数の系の相平衡状態を直接計算するギブスアンサンブルMC法(Gibbs Ensemble Monte Carlo, GEMC)を使用し、CO₂分子20個からなる気相の系と、MOF-5(IRMOF-1)の2x2x2のスーパーセルの相の系を計算しました。温度は298 K、圧力は0.25, 0.50, 0.75, 1.00 barの4条件に設定し、吸着等温線を作成しました。CO₂、MOFの力場はそれぞれTraPPE[2]、Dreiding[3]にしました。MOFの電荷は文献[4]に従いました。各計算は100,000 MCステップ計算し、CO₂、MOFの分子内自由度は固定しました。各MCステップは、総分子数分の操作からなり、並進移動操作、剛体回転操作、セルの拡大縮小操作、系間の分子移動操作を乱数的に選択しました。初期状態でCO₂分子は気相のみに配置しました。静電相互作用の計算にはEwald法を使用し、相対誤差1e-6となるようにパラメータを調整しました。

MC法はTowheeで実行しました。入力ファイルの作成、計算の実行、入出力ファイルの可視化、結果解析には開発版のWinmostar V11を使用しました。

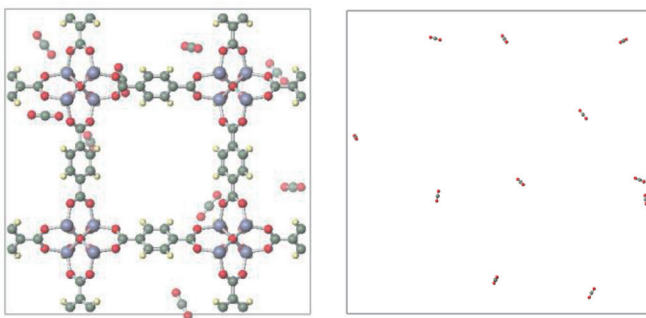


図1 P=1.00 barでのスナップショット

(左:MOF相、左: 気相、画像サイズに合わせ左図、右図独立に拡大縮小済み)

計算結果

図1にP=1.00 barでの計算のスナップショットを示します。初期状態ではMOF相にCO₂が配置されていないに関わらず、GEMCにより気相とMOF相内のCO₂の化学ポテンシャルが一致するよう自発的にMOF相内にCO₂が配置されたことが分かります。

図2には吸着等温線について、本事例の計算値と先行研究[4]の計算値、実験値を示しています。CO₂吸着量は文献[5]の方法を用いて算出されました。なお、先行研究[4]の計算では本事例と同じ力場を使用していました。図2より、本事例の計算結果は先行研究の計算値[4]に近い挙動を示しており、WinmostarからのTowheeの設定の妥当さが確かめられました。若干の値のずれに関しては、文献[4]に記載のない静電相互作用の設定等に由来すると考えられます。また、本事例の計算値については、ステップ数を増やすことでさらなる精度向上が期待されます。また、先行研究[4]では1相の計算でCO₂の化学ポテンシャルを指定するグランドカニカルMCを利用していますが、本事例ではGEMCを利用しており温度と圧力しか指定する必要がないため、より簡便に計算できたこととなります。

先行研究の実験値[4]にも概ね一致していることから、吸着等温線の実験値の予測にも利用できることが示されました。今回計算したMOF-5に限らず、他のMOFやゼオライト、クラスレート水和物などの構造体への気体分子の吸着解析にも利用できることが期待されます。

Winmostar V11プロフェッショナル版エリートに搭載されているTowhee GUIのGEMC機能を利用すると、今回の固気吸着量の他にも気液平衡密度、蒸発熱、ヘンリー定数などの計算や複数相の相平衡状態のシミュレーションが可能となります。通常、それらの計算を実施するには大きな作業コストを伴いますが、Winmostarを用いると作業を大幅に効率化できます。

対応ソルバ: Towhee

引用: [1] <http://towhee.sourceforge.net/>. [2] AIChE J, 47, 1676, (2001). [3] J. Phys. Chem, 94, 8897, (1990). [4] J. Am. Chem. Soc, 131, 18198, (2009). [5] J. Phys. Chem. B., 110, 9565, (2006).

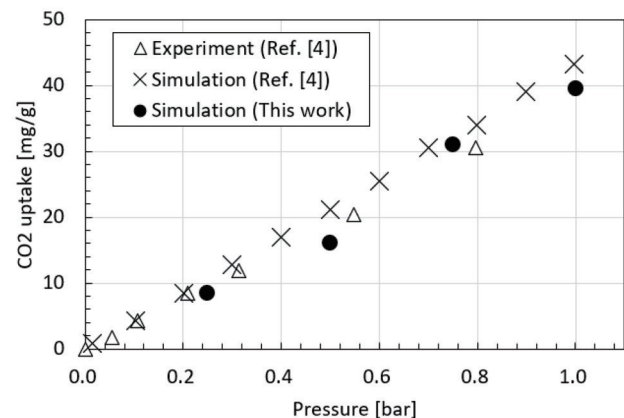


図2 MOF-5へのCO₂の吸着等温線

粗視化分子動力学シミュレーションによる溶融ポリスチレンの粘弾性計算

2020年10月9日

概要

本事例では、LAMMPSを用いた粗視化分子動力学 (Coarse Grained Molecular Dynamics: CG MD) について紹介します。CGMDでは、個々の粒子は原子ではなく、複数の原子からなる原子団をひとまとめにして系をモデル化します。この“粗視化”により、CGMDでは全原子MDよりも空間・時間的に大きなモデルおよび現象を扱うことができます。

プラスチックやゴムなどの高分子材料は、様々な製品で使用されており、その成形・加工は産業上極めて重要なプロセスです。このとき最も基本的な物性は、原材料となる溶融高分子の粘弾性です。MDから分子論的に計算される応力テンソルの自己相関関数に関するグリーン・久保公式を用いて応力緩和を計算し、これをフーリエ変換することにより粘弾性を算出することができます。溶融高分子の応力は数桁以上にわたる緩和を示すので、multiple-tau correlator法を用いて計算します[1]。

ポリスチレンの粗視化モデル

ポリスチレンは常温で固体、100°C以上で溶融状態となる、物理的および化学的に安定で成形・加工が比較的容易な高分子材料です。ポリスチレン高分子を全原子モデルで記述すると、MDシミュレーションに膨大な計算資源を要するため、その粗視化モデルを用いた省力化を目指します。粗視化は、例えば右のように4個のスチレンモノマーからなるオリゴマー (仮にSTY4とします) を1粒子として扱ってみます。

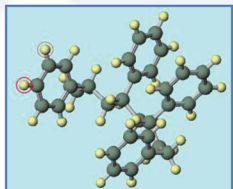


図1 スチレンオリゴマー

粗視化スチレン粒子間相互作用

様々な粗視化粒子間の相互作用を決定する方法が知られていますが、ここではBI(Boltzmann inversion)法を用います。まず、STY4粒子間の非結合相互作用ポテンシャルを決定するために、STY4の全原子MDシミュレーションを実行します。全原子モデル作成と全原子MD計算実行制御はWinmostarを用いて行いました。計算条件は1気圧・433K=160°Cとします。STY4の幾何中心に関する動径分布関数(図2)の対数に絶対温度を掛けたものが、粗視化STY4粒子間の非結合相互作用ポテンシャルとなります。これを解析的な関数として与えることは困難なので、数表の形式で定義したものをMD計算に使用します。LAMMPSには、こうした方法が実装されています。ポリスチレン高分子をモデル化するためには、粗視化STY4粒子間の結合相互作用も決定する必要があります。そこで、

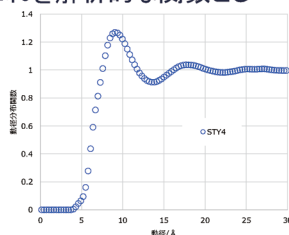


図2 STY4の動径分布関数

二つのSTY4が連結されたスチレンオリゴマーモデルを作成し、温度433KでMDシミュレーションを実行します。二つのSTY4の幾何中心間距離のヒストグラムから、BI法を用いて図3に示した調和ポンドポテンシャルを得ることができます。

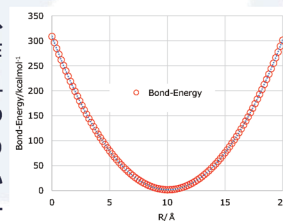


図3 調和ポンドポテンシャル

溶融ポリスチレンの粗視化MD

BI法に基づいて決定した粗視化ポテンシャルによって相互作用する、STY4粒子300個が連結されたポリスチレン100分子からなる、溶融ポリスチレンモデル(図4、各分子で色分け)を作成します。このモデルで1気圧・433Kの条件でLAMMPSを用いてMDシミュレーションを実行します。LAMMPSには物理量の相関関数をmultiple-tau correlatorで計算する機能が実装されているので、長時間の応力緩和(図5)が簡便に得られます。ここで、赤のプロットは粗視化MD計算で得られた応力緩和、青のプロットはこれをProny級数で近似したものを示しています。

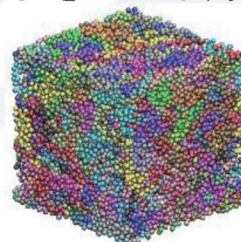


図4 溶融ポリスチレンモデル

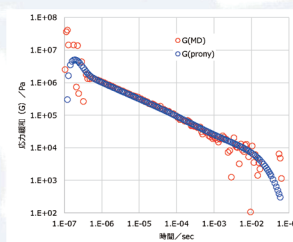


図5 長時間の応力緩和

また、時間スケールを全原子および粗視化MDによるポリスチレン1分子のスチレン溶液中の応力緩和時間の比によって変換しています。これにより、全原子MDと比較して、有効的におよそ 10^5 倍の時間スケールのシミュレーションとなっています。応力緩和のProny級数表示をフーリエ変換して算出した複素弾性率=粘弾性は図6のようになります。青のプロットが貯蔵弾性率、赤のプロットが正接損失を示しています。また、160°Cにおける溶融ポリスチレンの粘弾性測定[2]から抽出した貯蔵弾性率を四角のプロットで示します。粗視化MDから計算された貯蔵弾性率は、絶対値としては実験値の1/3~1/4となりましたが、周波数依存性を定性的に再現しています。

図6 計算と実験の弾性率比較

対応ソルバ: LAMMPS

引用:[1] J. Chem. Phys., 133, 154103, (2010).

[2] Macromolecules, 3, 109, (1970).

分子動力学による高分子のガラス転移温度計算

2020年10月13日

はじめに

本事例では、分子動力学(Molecular Dynamics:MD)による高分子のガラス転移温度(T_g)の計算について紹介します。

プラスチックやゴムなどの高分子材料は、様々な製品で使用されており、それらが用途に従って正しく機能するためには、高分子材料の T_g が正しく調節されていることが前提となります。技術史上に残る、スペースシャトル・チャレンジャー号の爆発事故では、打ち上げ時の気温が固体燃料補助ロケットの密閉用リングに使用されていたゴム材料の T_g に近かったため柔軟性が失われ、燃料漏れ起こしたことによるものされています。このように、高分子材料ではそのガラス転移温度はきわめて重要な物性値となります。

計算モデル

本事例では、様々なプラスチック用品で使用されているポリエチレン(PE)、ポリスチレン(PS)の T_g を全原子MDを用いて計算します。ただし、各高分子の重合度はそれぞれ50、30とします。一般に高分子の T_g は、分子量が大きくなるほど低下することが知られています。そのため、分子量の異なるいくつかのモデルを用いて T_g を計算し、それらを外挿して分子量の大きな高分子の T_g を推定するのがより精密ですが、ここでは上にしめした重合度における T_g のみを算出します。計算モデルはすべてWinmostarを用いて作成しました。

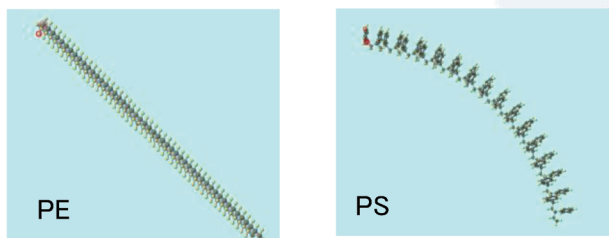


図1 PE、PSモデル

アモルファスモデルの初期構造は、図1に示したモデルを50個ランダムに配置したものを1気圧、600Kで平衡化することにより作成しました。これらの初期構造作成に関する分子動力学計算はLAMMPSを用いて行いました。

ガラス転移温度計算

分子動力学による高分子の T_g の標準的な計算方法は、比体積の温度勾配の変化点とするものです。本事例においても、この方法を使って T_g を計算するほかに、各高分子の平均2乗変位(MSD)の勾配を分子数で割った値(ここではMSD勾配と呼ぶことにします)の温度勾配の変化点も計算します。

まず、比体積を、1気圧で高温(600K)から低温へ徐々にアニールしながらモニターした結果をプロットしたものを以下に示します。○と●はそれぞれ T_g 以下および T_g 以上の値を示しています。

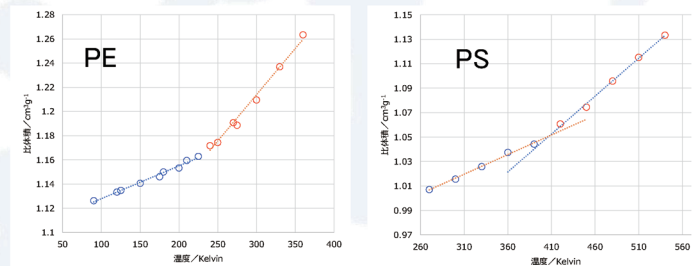


図2 PE、PSのアモルファスモデルによる比体積と温度の関係

次に、MSD勾配と温度の関係を以下に示します。

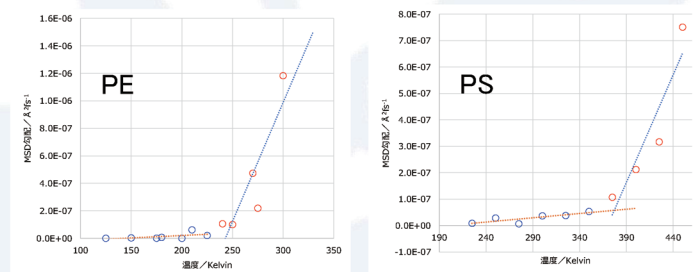


図3 PE、PSのアモルファスモデルによるMSD勾配と温度の関係

以下の表は、PE、PSの比体積および分子MSD勾配の温度勾配変化点と T_g の実験値[1]をまとめたものです。

表1 PE、PSの比体積およびMSD勾配から得られたガラス転移温度(°C)と実験値

	比体積	MSD勾配	実験値
PE	-37.5	-28.1	-57.0
PS	134.2	103.8	98.1

計算値はいずれも実験値よりも高温側にずれていますが、その理由の一つとして、分子量の小さな高分子モデルを使用していることが挙げられます。比体積とMSD勾配を用いて計算した T_g の計算精度は、この例からだけでは優劣は判定できません。しかし、図2および図3からMSD勾配の方が変化点が識別しやすいという特長をもつことが分かります。このため、MSD勾配を用いると、比体積を用いるよりも短いアニール時間で T_g を算出することが可能となります。

通常、様々な物質に対するポリマーモデルの作成や力場の割り当て、温度違いの計算の実施とその集計は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実行でき、作業を大幅に効率化できます。

対応ソルバ: LAMMPS

引用:[1] PoLyInfo: <https://polymer.nims.go.jp/> (National Institute for Materials Science., 2020/10)



<https://winmostar.com/>

2025年10月版

株式会社クロスアビリティ