

ソフトマテリアル統合シミュレータ (Advance/OCTA)

奥野 好成*

Soft Material Simulator Advance/OCTA

Yoshishige Okuno*

Advance/OCTA が扱う対象は、従来のソフトウェアでは簡単に扱えなかったソフトマテリアル、即ち、繊維・ゴムなどに関係する高分子、おむつ・塗料等に関係するコロイドやゲル、洗剤・石鹼等に関係する界面活性剤、ディスプレイ等に関連する液晶等である。Advance/OCTA によって、これらソフトマテリアルに対するシミュレーション解析を行うことができる。また、材料設計統合システムとの連携により、高分子モデルの構築やポテンシャルパラメータの取得を可能にすることができます。使い易さを向上させてきている。ここでは、この Advance/OCTA について紹介すると共に、材料設計統合システム内での Advance/OCTA の利用、及び、Advance/Biostation でのフラグメント分子軌道法と Advance/OCTA の連携による高分子のトータル解析について紹介する。

Key word: soft material, polymer, molecular dynamics, coarse-grained dynamics, polymer

1. 背景

OCTA[1]は日本の産官学の共同研究プロジェクト「高機能材料設計プラットフォームの研究開発」において開発された。このプロジェクトは経済産業省によって1997年に提案され、産業技術開発制度に基づいて、NEDOへの委託事業として名古屋大学において1998年から2002年までの間、11企業の参加により行われた。このプロジェクトの目的は、材料のミクロ構造とマクロな特性とを結びつけ、材料開発に役に立つような計算機シミュレーションシステムをつくることであった。物質の性質がそのミクロな構造とどのように関連しているのかを理解することは物理、化学、物質科学の中心的課題であると共に、ミクロな階層とマクロな階層の関係を理解することは企業における既存材料の改良、新規材料開発などの研究開発においても決定的に重要な問題であるからである。

当社は、上記のプロジェクトで開発された OCTA の商用利用の権利を2006年に OCTA 管理委員会から取得し、弊社にて改良を加えた上で Advance

*アドバンスソフト株式会社 技術第2部

2nd Technical Division, AdvanceSoft Corporation

/OCTA[2]としてサポートサービスを行ったり、カスタマイズサービスや受託解析サービスを行ってきた。また、最近、当社では、材料設計統合システム内の計算エンジンとして Advance/OCTA を位置づけ、Advance/OCTA の有効利用を推進している。

本稿では、Advance/OCTA の内容や適用例、及び、材料設計統合システム内の Advance/OCTA の利用について紹介する。

2. Advance/OCTA の内容

2.1. Advance/OCTA の概略

計算機シミュレーションシステム

Advance/OCTA の対象物質は高分子、コロイド、界面活性剤やゲルなどのソフトマテリアルであるが、このような複雑で多岐にわたる対象は単独のシミュレータで扱うことはできない。例えば、ソフトマテリアルの代表である高分子の性質はそれを構成するモノマーの性質だけで決まるものではない。分子量、分子量分布、分岐構造、分子鎖の配向の程度、結晶化度、結晶とアモルファスの界面構造などにもよる。この状況は高分子混合材料や微粒子分散

材料では、さらに複雑となる。これらの材料では、分散状態や相界面の状態によって物性が大きく変わってしまう。

そこで、Advance/OCTA では、シミュレータを、モデル化や近似の手法、解析対象と目的、長さスケール、時間スケールに応じて使い分けている。それは、対象となるソフトマテリアルが多岐にわたっていること、材料特性が分子構造のみならず分子の集合状態に依存することもあり、目的に応じて、シミュレータを使い分ける必要があるからである。

具体的には、Advance/OCTA は、高分子ダイナミックス解析を行う COGNAC[3]、粘弾性解析を行う PASTA[4]、相分離解析等を行う SUSHI[5]、マクロ解析を行う MUFFIN という 4 つのシミュレータとそれらを統合するグラフィックインターフェース GOURMET から構成される(図 1)。4 つのシミュレータは、モデル化や近似の手法が異なり、解析対象と目的、長さスケール、時間スケールに応じて使い分ける。また、Advance/OCTA では、これらシミュレータで得られた相分離構造から有限要素法のメッシュを発生させ構造解析を行うことも可能で、シミュレータ間の連携に大きな特徴を有している。

主なシミュレータの概略を以下に示しておく。

・汎用粗視化分子動力学シミュレータ

COGNAC[3]：原子集合体を単位として行う粗視化分子動力学法による分子レベルのダイナミックスシミュレータ。

・レオロジーシミュレータ PASTA[4]：土井

-Edwards の管模型(レプテーション理論)[6]に基づいて高分子溶融体のレオロジーを予測する分子レベルのダイナミックスシミュレータ。

・動的平均場法シミュレータ SUSHI[5]：相分離構造や界面構造などの高分子系に見られるメソスケール構造を動的平均場法によってシミュレートする界面構造シミュレータ。

・多相構造シミュレータ MUFFIN：多成分高分子混合系の分散構造を差分法、有限要素法などによってシミュレートする多相系ダイナミックスシミュレータ。

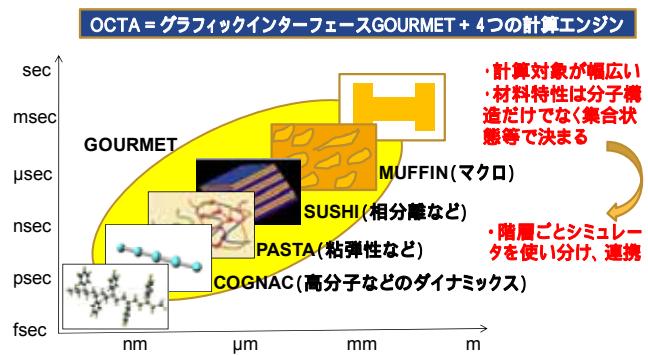


図 1 Advance/OCTA の構成

Advance/OCTA は、ソフトマテリアルに関するさまざまな現象の解析に適用できる(図 2)。例えば、シミュレーションによって、ブレンド高分子がさまざまな積層構造をとり得ることがわかる。そこで、積層構造と弾性的性質の解析による纖維材料の開発、ナノパターン形成解析による、レジストや高密度メモリの開発、水分保湿に有利な積層構造を見出すことによる化粧品開発等に Advance/OCTA が利用できる。また、架橋を有する高分子の水分吸収機能の解析によって、おむつや化粧品の開発、温度等の環境変化に伴う高分子ゲルの体積変化を解析することで、人工筋肉やドラッグデリバリー等の開発に利用することもできる。さらに、電場に対する構造変化の応答を解析することによって、液晶ディスプレイや液晶レンズの開発等に利用することもできる。

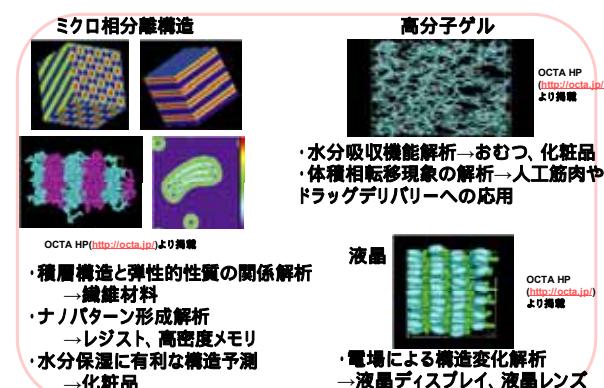


図 2 Advance/OCTA の適用範囲例

2.2. 汎用粗視化分子動力学シミュレータ COGNAC

COGNAC(COarse Grained molecular dynamics program Nagoya Cooperation)[3]とは、汎用粗視化分子動力学プログラムであり、この計算エンジンはさまざまな外場(流れや変形)のもとでの高分子の動力学計算を行うことができる。フル・アトミスティックモデルでの分子動力学計算、ビーズ・スプリングモデルのように粗視化したモデルでの粗視化動力学計算が可能である。ここで、粗視化分子動力学とは、原子を1つの質点として運動方程式を解いていく、通常のアトミスティックな古典分子動力学と異なり、いくつかの原子の集合体を1つの単位として、その構成単位のダイナミクスをシミュレーションする(図3)。それにより通常のアトミスティックな分子動力学に比較して、大きなサイズ(原子数、分子数、重合度)のシステムの長時間のダイナミクスをシミュレーションすることができる。ただし、シミュレーションモデルの自由度が大きくなる分、粗視化の単位、粗視化単位のポテンシャル関数、およびポテンシャルパラメータなどの選択の自由度も増大し、ユーザーにゆだねられる部分が大きい。

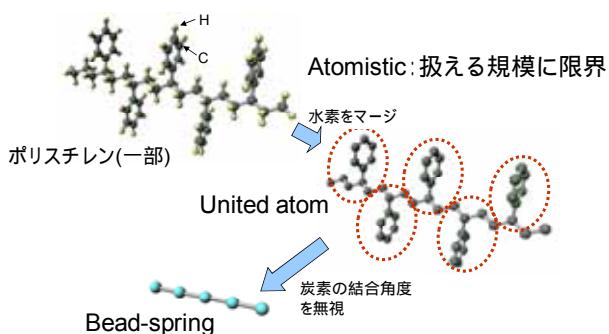


図3 粗視化の概念図

COGNACにおいては、分子動力学として一般的に用いられる各種アンサンブル、およびポテンシャル関数に加えて、ビーズ・スプリングモデル、Dissipative particle dynamics (DPD) 等の粗視化シミュレーションを行う際に利用される、ポテンシャル関数、運動方程式が組み込まれている。また材料物性予測のために有用な、流動、伸張変形、ある

いは固体壁などの外場、架橋反応等の化学反応などの機能を有する。さらにユーザーによるモデル、ポテンシャル関数等の拡張が容易に行えるプログラム構成を持っている。これら多様な機能に加えて、COGNACは相分離構造を取り扱うために、新たに開発されたアルゴリズムを持ち、平均場シミュレータSUSHIにより求められた相分離構造に基づいて、粗視化分子動力学のための分子鎖構造を生成し、シミュレーションを行うことができる。この機能により、SUSHI、Muffinなどの他のメソスケールシミュレータとの連携が可能になり、メソ領域シミュレーションによる高機能材料設計に対して、有用なツールとなっている。

次に、当社での適用事例について紹介する。ただし、残念ながら、企業様からの受託解析についてはご紹介することはできない。紹介できるのは、大学と共同で行った研究のみである。

電場印加が水溶媒蒸発に与える影響を Advance/OCTAを用いて動力学計算を行い解析した事例を示す[7]。水面に平行方向に電場を与えると蒸発が抑制される一方で、水面に垂直に電場を印加すると蒸発が促進されることがわかった(図4)。これは、水面に平行に電場を与えると、図4に示すように水分子が一列に並んだ水素結合ネットワークが形成され、このネットワークから水分子が抜け出すには、多大なエネルギーを要すると考えられる。一方、水面に対して垂直に電場を加えた場合、図のように水表面は円錐型の水素結合ネットワークが形成され、頂上にある水分子は比較的ネットワークから抜けやすくなると考えられる。その結果として、水表面に垂直に電場を印加した場合、溶媒蒸発が起こり易くなるのではないかと結論づけた。実際、電界紡糸という電圧印加でポリマーを噴流させナノファイバーを形成させる実験で、水溶媒が異常に早く蒸発することが観測されており、それは、水面に対して垂直方向で電場が印加されることによるのではないかと考えられる。

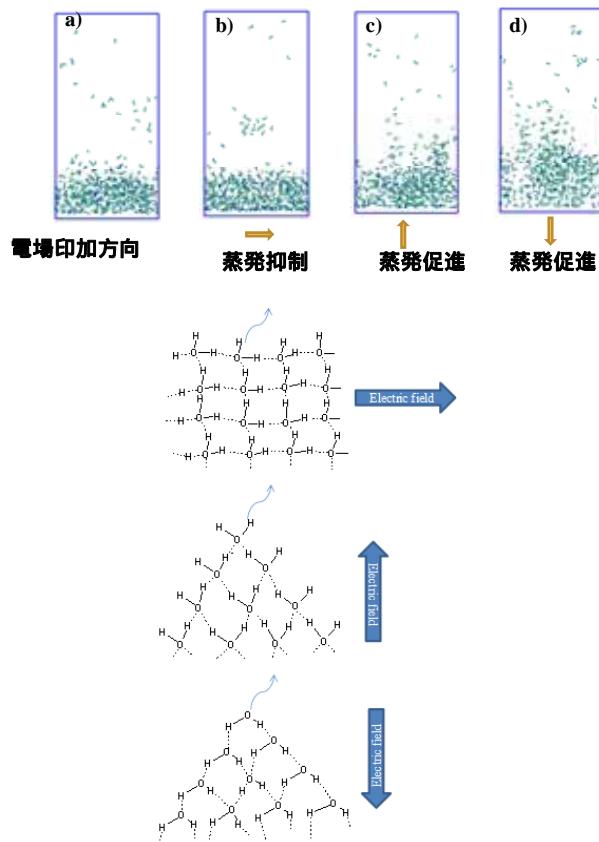
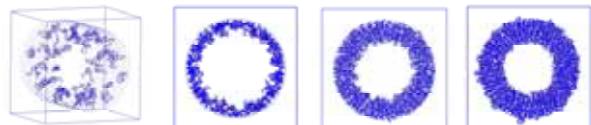


図 4 電場印加時の水の蒸発解析

次に、透過膜中のグラフトポリマーの解析事例を示す[8]。透過膜としてポリアクリロニトリル等の多孔質にポリマーをグラフトさせ、ポリマーの状態変化を利用して透過性を制御する実験が数多く行われている。しかしながら、グラフトされたポリマーがどのような状態にあるのかを詳細に解析した例があまりない。そこで、グラフトポリマーの構造を解析するため、粗視化動力学シミュレーションを行った。その結果、細孔の壁面にグラフトされた場合、図5に示すようにグラフトポリマーは壁面に近いところでうろうろする傾向にあり、グラフト密度が低いあるいはポリマー重合度が低い場合は細孔の大きさを小さくできず、グラフト密度やポリマー重合度を大きくするとそれに比例するように細孔の大きさが小さくなることがわかった。また、細孔内部ではなく、細孔に入り口にポリマーをグラフトさせた場合、グラフト密度がかなり大きい場合でも、細孔を塞ぐ効果はほとんどなく、透過性に重要なのは細孔内部にグラフトされたポリマーではな

いか、ということが示唆された。

透過膜細孔内部にグラフトされた場合



透過膜細孔出入り口にグラフトされた場合

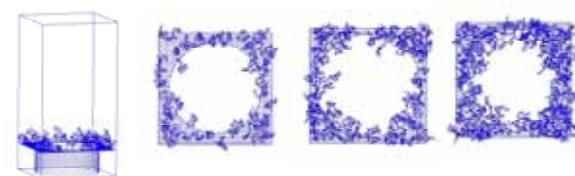


図 5 細孔にグラフトされたポリマーの構造

その他、一般的には、COGNAC で以下のような解析が可能である。

応力歪み解析: 1 方向に一定速度で変形を加え、応力歪み曲線を計算し、ヤング率、降伏応力、降伏後の挙動等を評価することにより、高分子材料の力学的特性を明らかにできる。

ガス拡散解析: 高分子アモルファス中での単分子の拡散係数を計算し、対象材料の単分子に対するバリア特性を評価し、ポリマー容器やコンタクトレンズ等の高分子材料に対する単分子の透過性や溶解度の改善に役立てる。

光学特性評価: 射出成型時のポリマー分子の配向を解析することで、ポリマー材料の光学特性を解析できる。

体積弾性率評価: 圧力変化に伴う体積変化を計算し、対象材料の体積弾性率を評価する。体積弾性率の異なる材料を組み合わせて使う場合、温度変化により応力が発生し材料にクラックが発生し壊れるが、この問題解決に役立てる。

ガラス転移温度(T_g)評価: 高温から一定間隔で温度を下げていき系の体積変化を計算し、体積変化の屈曲点であるガラス転移温度を求める。例えば、ゴム状態の軟質ウレタンフォーム($T_g \ll \text{室温}$)はスponジやクッシュン、硬質ウレタンフォーム($T_g \gg \text{室温}$)は断熱材、中間状態ウレタンフォーム

μ ($T_g \leq$ 室温) は低反発まくらに利用される。

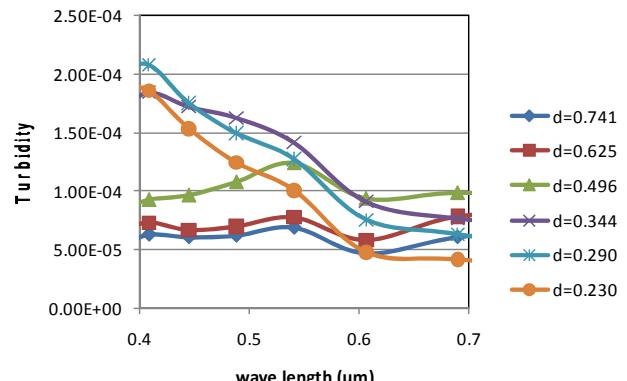
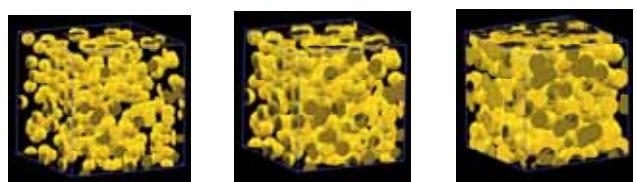
2.3. SUSHI、PASTA、MUFFIN

PASTA[4]は、からみあつた高分子のレオロジー的応答をレプロテーションモデル[6]とからみあいのデュアル・スリップリンクモデル[6]で計算し、解析を行うシミュレータである。

SUSHI[5]は、Edwards の自己無撞着場方程式[6]を解くことによって、高分子の相分離や表面の効果によって生ずる高分子の構造を計算する。相分離構造の解析でブレンド高分子の積層構造や相溶性を計算することができ、積層構造を利用した材料開発（レジスト、高密度メモリ）や相溶性を利用した材料開発に利用することができる。

MUFFIN はソフトマテリアルのさまざまな問題に現れる偏微分方程式に対する汎用的なソルバーエンジンである。実際には以下に示すシミュレーションプログラムで構成される。多相流体シミュレータ (PhaseSeparation) [9]、電解質流体シミュレータ (Electrolyte)、マイクロ電気化学チップ流体シミュレータ (MEMFluid)、線形弾性体シミュレータ (Elastica) [10]、ゲル大変形力学シミュレータ (Geldyn) [11]、光透過性シミュレータ (Turban)。

ここでは、光透過性シミュレータ Turban を用いた解析例を示す。Turban によりポリエチレン球晶の充填構造を求め、その構造について、誘電テンソルから、光透過性の尺度である濁り度を計算した。図 6 に示すような、充填構造や、球晶直径変化と濁り度スペクトルとの関係を求めることができた。



球晶直径を変化させた時の濁度スペクトル

図 6 球晶多孔質の構造と光透過解析

2.4. 材料設計統合システム内の Advance/OCTA の位置づけ

高分子モデリング、高分子数設定、ポテンシャルパラメータの設定等は材料設計統合プラットフォームで行うことができる。例えば、材料設計統合プラットフォームにて、モノマーをマウスクリックで構築し、Head 原子と Tail 原子をクリックで指定した後、重合度を指定すれば、ポリマーを容易に構築できる。また、ポリマーの数の指定も材料設計統合プラットフォーム内で可能である。さらに、COGNAC での分子動力学計算に必要なポテンシャルパラメータは、材料設計統合プラットフォームにおいて装備しており、ボタン操作だけで、COGNAC の入力にポテンシャルパラメータのデータを取り込むことができる。現在 Dreiding ポテンシャル[12]が利用可能であり、今後 UFF ポテンシャル[13]と Amber ポテンシャル[14]を装備していく予定である。

従って、最初の高分子モデリング、高分子数指定、ポテンシャル指定等は材料設計統合プラットフォームで行って Advance/OCTA 入力ファイルを作成し、それを用いて Advance/OCTA の計算を実行できるようになっている。

2.5. 材料設計統合システムを介した Advance/OCTA と Advance/Biostation の連携

高分子の電子状態計算に関しては、当社が販売しているフラグメント分子軌道計算法[15]プログラム Advance/Biostation[16]で行うことができる。Advance/Biostation も材料設計統合システムの計算ソルバーであるため、Advance/Biostation で計算したデータを、材料設計統合システムを介して Advance/OCTA の計算に利用することも可能となっている。

実際に、材料設計統合システムを介して、Advance/Biostation と Advance/OCTA を連携させて行ったブタジエンポリマーに関するシミュレーションの例を示す。まず、モノマーを材料設計統合システムにてマウスクリックで構築した。Head 原子と Tail 原子をクリックで指定した後、重合度を指定すれば、ブタジエンポリマーが容易に構築できる。その構造を入力構造として、高分子のフラグメント分割を行った後、Advance/Biostation でのフラグメント分子軌道計算を行い最適化構造と原子電荷を求めた（図 7）。

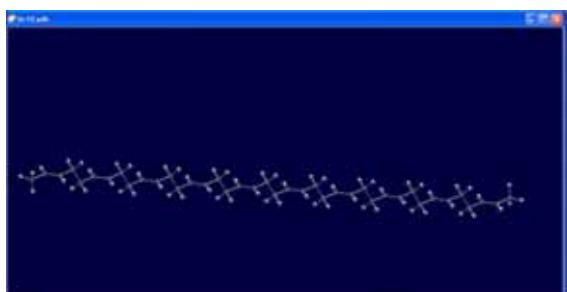


図 7 フラグメント分子軌道法で最適化したブタジエンポリマー構造を材料設計統合システムで表示した図

次に、求めた原子電荷を、Advance/OCTA の入力ファイルに取り込み、ポリマーの数や密度等を指定して、Advance/OCTA の入力ファイルを構築した後、Advance/OCTA による分子動力学計算を実施し、ポリブタジエンポリマーの常温での平衡状態の構造を求めることができた（図 8）。

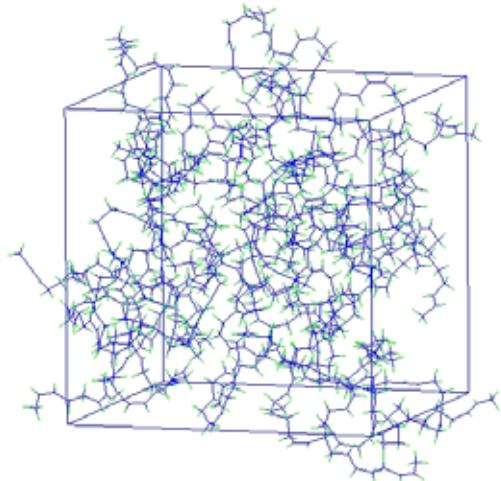


図 8 材料設計統合システムでブタジエンポリマー構造を作成し、その構造を入力構造として Advance/Biostation で最適化構造と原子電荷を求め、その電荷データを用いて Advance/OCTA で分子動力学計算を行い求めた、ブタジエンポリマーの平衡状態構造。

3. まとめ

従来のソフトウェアでは簡単に扱えなかったソフトマテリアル、即ち、繊維・ゴムなどに関係する高分子、おむつ・塗料等に関係するコロイドやゲル、洗剤・石鹼等に関係する界面活性剤、ディスプレイ等に関連する液晶等に対して、Advance/OCTA を用いたシミュレーション解析を行うことができる。また、材料設計統合システムとの連携により、高分子モデルの構築やポテンシャルパラメータの取得が可能になり、使い易さが向上してきている。さらに、材料設計統合システムを介して、他の計算エンジンとの連携が容易になってきており、今までできなかった解析もできるようになってきている。特に、材料設計統合システムを介した、フラグメント分子軌道計算と分子動力学計算の連携によって、高分子解析において、Advance/OCTA の活用範囲が大幅に広がる可能性が出てきている。

参考文献

[1] OCTA; http://octa.jp/index_jp.html

[2] Advance/OCTA web site:
http://www.advancesoft.jp/product/advance_octa/

[3] COGNAC: T. Aoyagi, F. Sawa, T. Shoji, H. Fukunaga, J. Takimoto, M. Doi, *Comput. Phys. Commun.*, 145, 267 (2002).

[4] PASTA: J. Takimoto, H. T. and Doi, M.: Predictions of the rheological properties of polymer melts by stochastic simulation, in *Proceeding of XIIIth International Congress on Rheology*, 97 (2000) and the references therein..

[5] SUSHI Honda, T. and Kawakatsu, T.: *Macromolecules*, 39, 2340 (2006) and the references therein.

[6] M.Doi, and S.F.Edwards, eds.: *The Theory of Polymer Dynamics*, Oxford University Press (1986).

[7] Y. Okuno, M. Minagawa, H. Matsumoto, A. Tanioka, *J. Mol. Struct. THOECHEM*, 2009, 904, pp.83-90.

[8] Y. Okuno, S. Zhang, K. Saito, H. Matsumoto, M. Minagawa, and A. Tanioka, *Computational Materials Science*, submitted.

[9] Phaseseparation: 日本数値流体力学有限要素法研究委員会(編): *有限要素法による流れのシミュレーション、シュプリンガー・フェアラーーク東京(1998)*

[10] Elastica: 矢川元基、吉村忍: *有限要素法(計算力学とCAEシリーズ1)* 培風館(1991).

[11] Geldyn: T. Yamaue and M. Doi, *AIP Conference Proceedings*, 519, 584 (2000).

[12] S. L. Mayo, B. D. Olafson, and W. A. Goddard, *J. Phys. Chem.* 94, 8897 (1990).

[13] A. K. Rappe, C. J. Casewit, K. S. Colwell, W. A. Goddard III, and W. M. Skiff, *J. Am. Chem. Soc.* 114, 10024 (2002).

[14] W. D. Cornell, P. Cieplak, C. I. Bayly, I. R. Gould, K. M. Merz Jr., D. M. Ferguson, D. C. Spellmeyer, T. Fox, J. W. Caldwell, and P. A. Kollman, *J. Am. Chem. Soc.* 117, 5179 (1995).

[15] K. Kitaura, T. Sawai, T. Asada, T. Nakano, M. Uebayasi: *Chem. Phys. Lett.* 312, 319 (1999).

[16] Advance/Biostation web site:
http://www.advancesoft.jp/product/advance_biostation/