

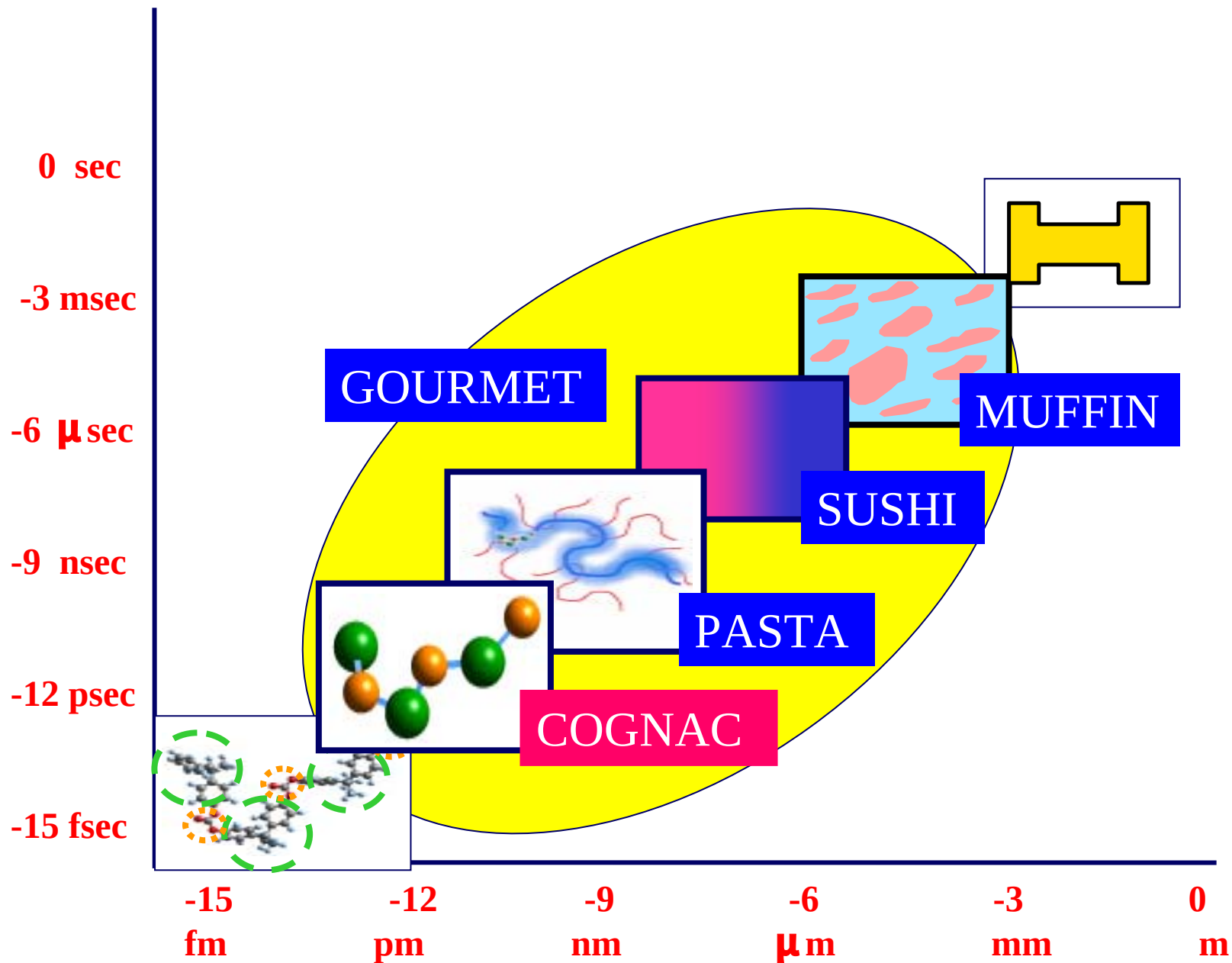
汎用粗視化分子動力学プログラム

COGNAC

(COarse-Graigned molecular dynamics program by NAgoya Cooperation)

青柳岳司

(財)化学技術戦略推進機構, 土井プロジェクト

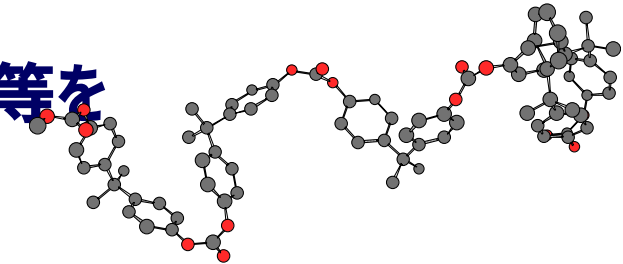
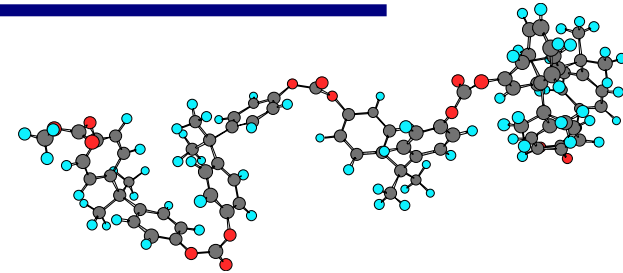


粗視化とは？

動力学を記述するための構成単位を、
原子の集合体で定義する

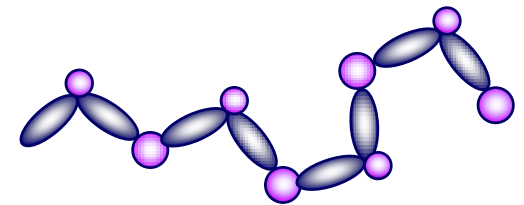
◆ United atom model

- 水素原子を省略しメチレンユニット(CH_2)等を
1つの質点と近似



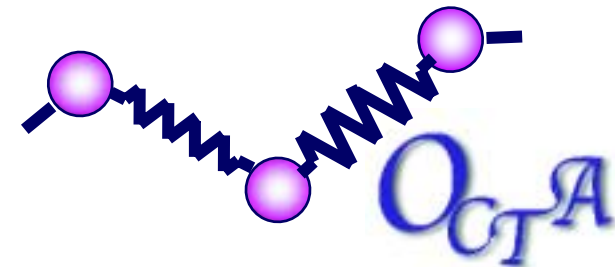
◆ Gay-Berne potential model

- 剛直分子 (ユニット) を1つの剛体と近似



◆ Bead-spring model

- 数モノマーユニットを1つの質点と近似



汎用とは？

- ◆ 多様な計算モデル、ポテンシャル関数に対応できる
- ◆ 多様な目的に対応できる
 - < COGNACの設計思想と機能 >
- ◆ 分子動力学／分子力学の基本アルゴリズム
- ◆ 粗視化モデルのための**広範なポテンシャル関数**
- ◆ **柔軟なモデリング機能**
- ◆ 材料設計のための**拡張機能と解析ツール**
- ◆ **ズーミング**を利用する新規アルゴリズム
- ◆ 新規ポテンシャル関数追加のための**プログラム拡張性**
- ◆ **ユーザーインターフェース**

分子動力学／分子力学のための基本アルゴリズム

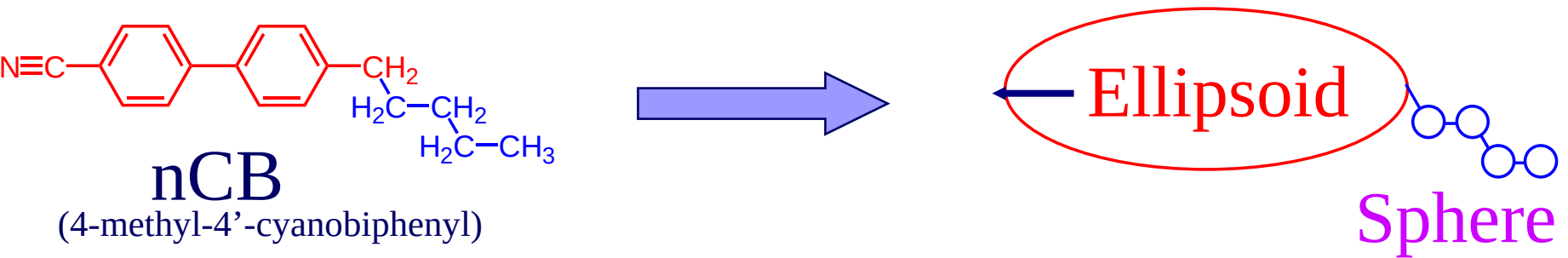
- ◆ Molecular dynamics (MD)
 - Ensembles
 - » NVE
 - » NVT,NPH,NPT
(loose-coupling / extended Hamiltonian methods)
- ◆ Langevin dynamics
- ◆ Molecular mechanics (MM)
 - Steepest descent / conjugate gradient methods

粗視化モデルのための広範なポテンシャル関数

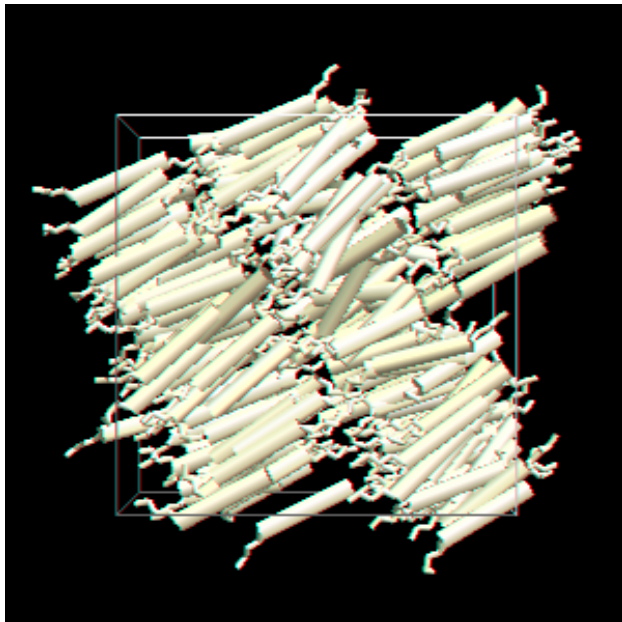
- ◆ Bonding
 - 2-body(bond): Harmonic, Morse, FENE, Gaussian, Polynomial, Table
 - 3-body(angle): Theta harmonic, Cosine harmonic, Theta polynomial, Table
 - 4-body(torsion): Cosine polynomial, Table
- ◆ Non-bonding pair interaction
 - Lennard-Jones, Gay-Berne, LJ-GB, Table
- ◆ Electrostatic
 - Coulomb interaction (Ewald, Reaction field)
 - Dipole-dipole interaction (Reaction field)

応用例:

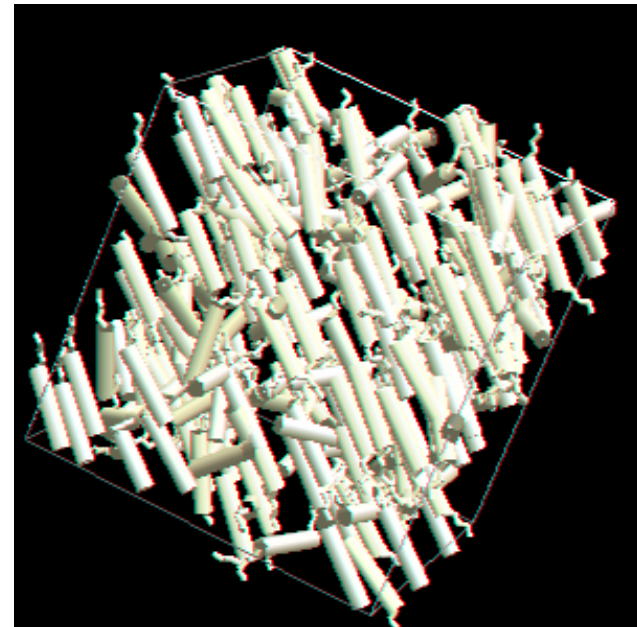
Gay-Berne - Lennard-Jones hybrid potential



Smectic phase(non-polar model)



Nematic phase(polar model)



$O_{CT}A$

SILKを用いた高分子アーキテクチャのモデリング (1)

- ◆ **SILK** は COGNACのための分子アーキテクチャを作成するためのツールである。
- ◆ **SILK** は **Python** で書かれており、GOURMET上で動作する。
- ◆ **SILK** の持つ基本機能とテンプレート機能
 - **基本機能**
原子、ボンド、アングル、トーシヨンの定義。
複雑なアーキテクチャを持つ、高分子の定義に用いられる。
 - **テンプレート機能**
ホモポリマーやブロックコポリマーなどの
単純な高分子を作成するのに用いられる。

SILKを用いた高分子アーキテクチャのモデリング(2)

◆ 基本機能利用例

```
name="mol"
numMol=10
self.engine.createMolecule(name)
for i in range(0, 4):
    self.engine.addAtoms(name, "UA", "UA_PE")
for i in range(0, 3):
    self.engine.addBonds(name, i, i+1, "BOND_PE")
for i in range(0, 2):
    self.engine.addAngles(name, i, i+1, i+2, "ANGLE_PE")
for i in range(0, 1):
    self.engine.addTorsions(name, i, i+1, i+2, i+3, "TORSION_PE")
for i in range(0, 4):
    self.engine.addInteractionSites(name, [i], "NB_PE", "PAIR")
self.engine.setSystem(name, numMol)
```

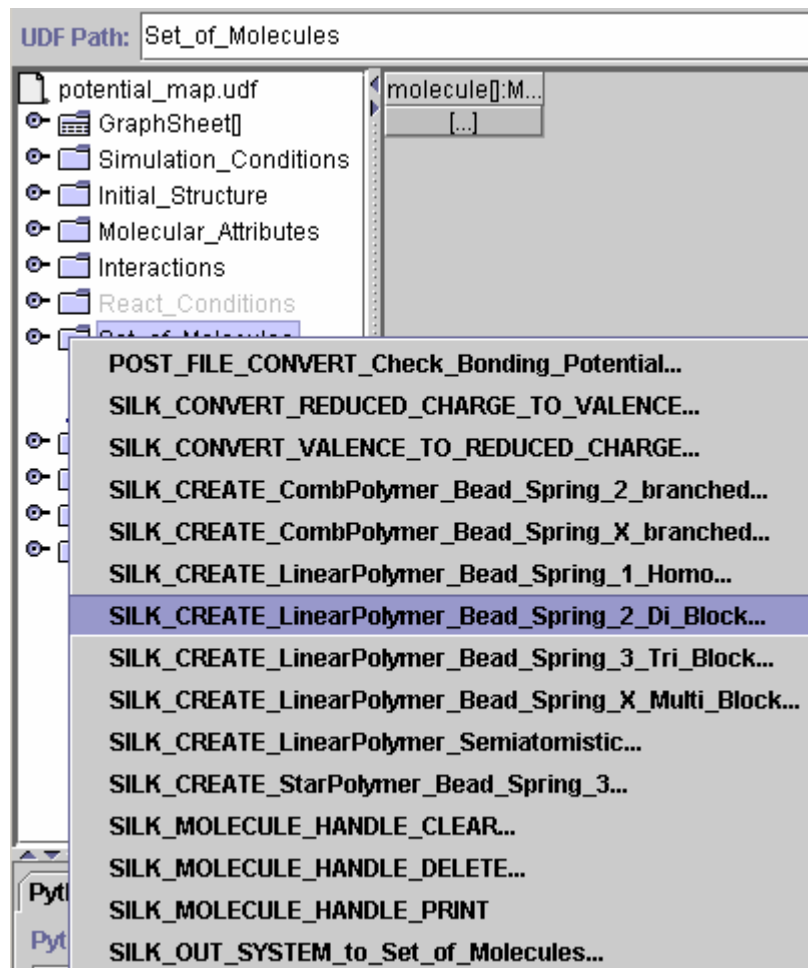
SILKを用いた高分子アーキテクチャのモデリング(3)

◆ テンプレート機能利用例

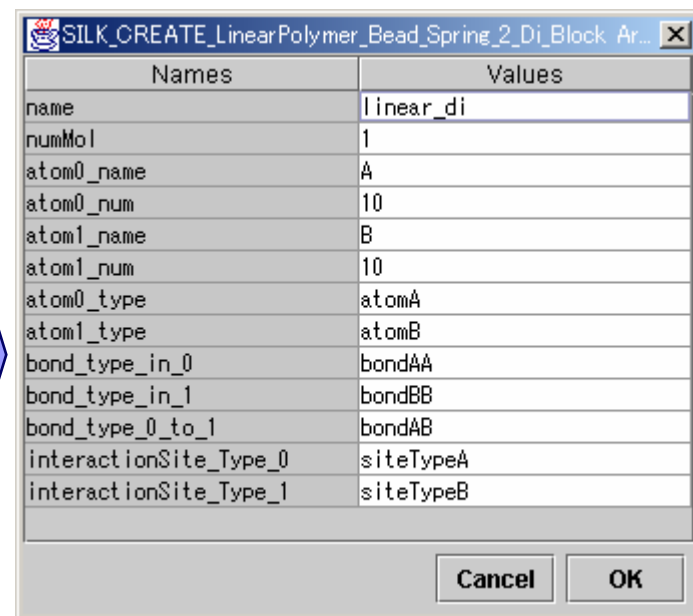
```
name="A20B40A20"  
numMol=50  
key="LINEAR"  
sequence=[("A",20),("B",40),("A",20)]  
atomType={"A":"atom1", "B":"atom2"}  
bondType={"A_A":"bond1", "A_B":"bond3", "B_B":"bond2"}  
interactionSiteType={"A":"siteType1", "B":"siteType2"}  
self.engine.makeBeadSpringPolym(name, numMol, key, sequence, atomType,  
                                bondType, interactionSiteType)
```

“Action” SILKを用いた 高分子アーキテクチャのモデリング

- ◆ “Action” により GOUMET 上で SILK を動作させる。



Selection
of diblock



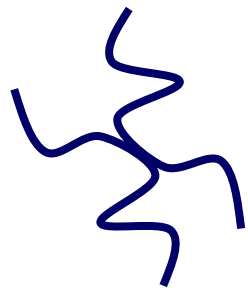
注意：この機能は gift にあり、
マニュアルには載っておりません

OCTA

応用例：トポロジカルゲル

トポロジカルゲルの特徴

- ・高膨潤度
- ・弾性に富む
- ・透明性に優れる



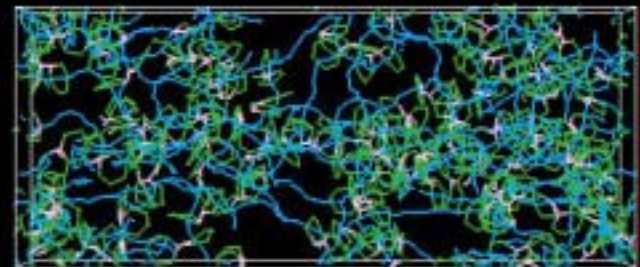
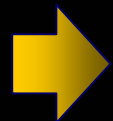
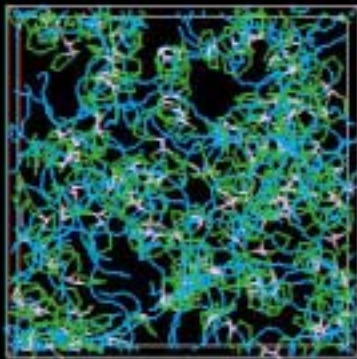
物理ゲル



化学ゲル



トポロジカルゲル



一軸伸張時のスナップショット

Time: 20550.000000
Boundary: PERIODIC
Repeat: ONCE

Time: 20550.000000
Boundary: PERIODIC
Repeat: ONCE

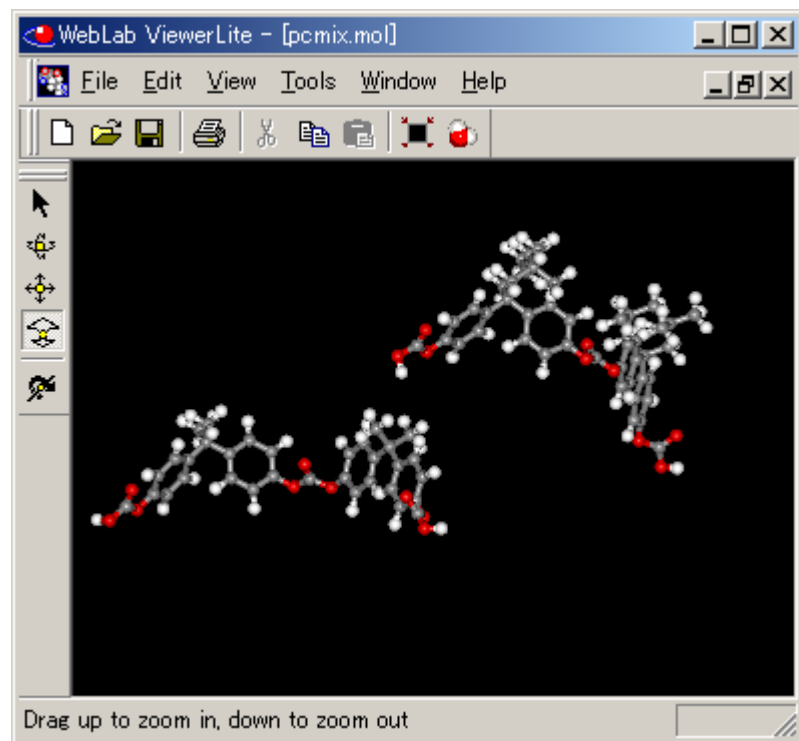
初期構造の生成

◆ COGNACによる初期構造生成法

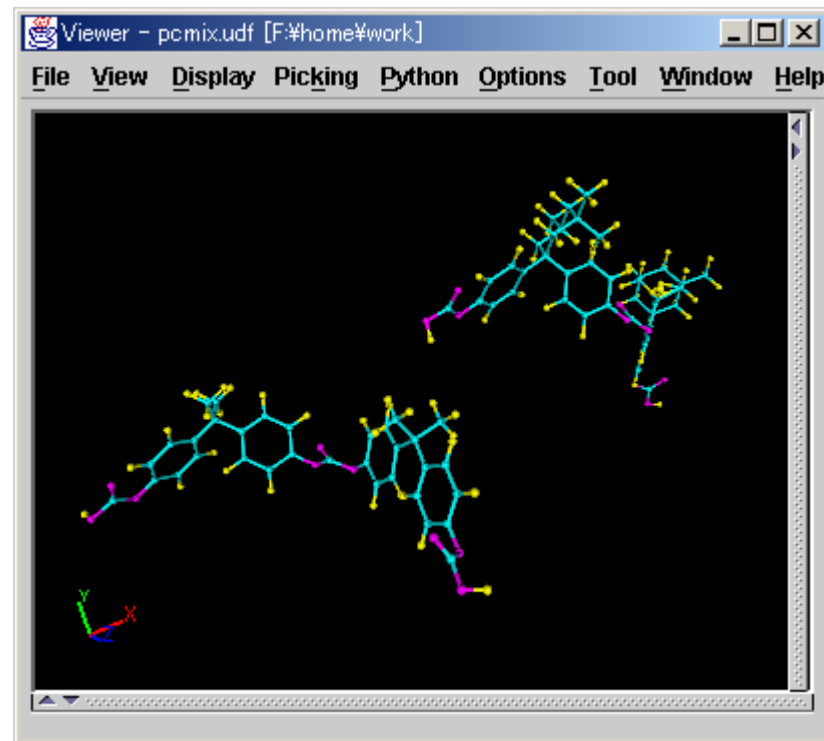
- **Random**: Amorphous like structures
- **Helix**: Helical structures at regular lattice points
- **Crystal**: Crystal structures defined by crystal data, i.e. unit lattice, symmetric operation and fractional coordinates
- **Semi-crystalline lamella**: Semi-crystalline lamella structures consisting of a crystal phase and an amorphous phase
- **Multi phase structure**: Micro/macro phase-separated structures of block copolymer/polymer blend obtained by SUSHI

他のフォーマットからの分子構造データの変換

◆ mol/PDBフォーマットからUDFへの変換



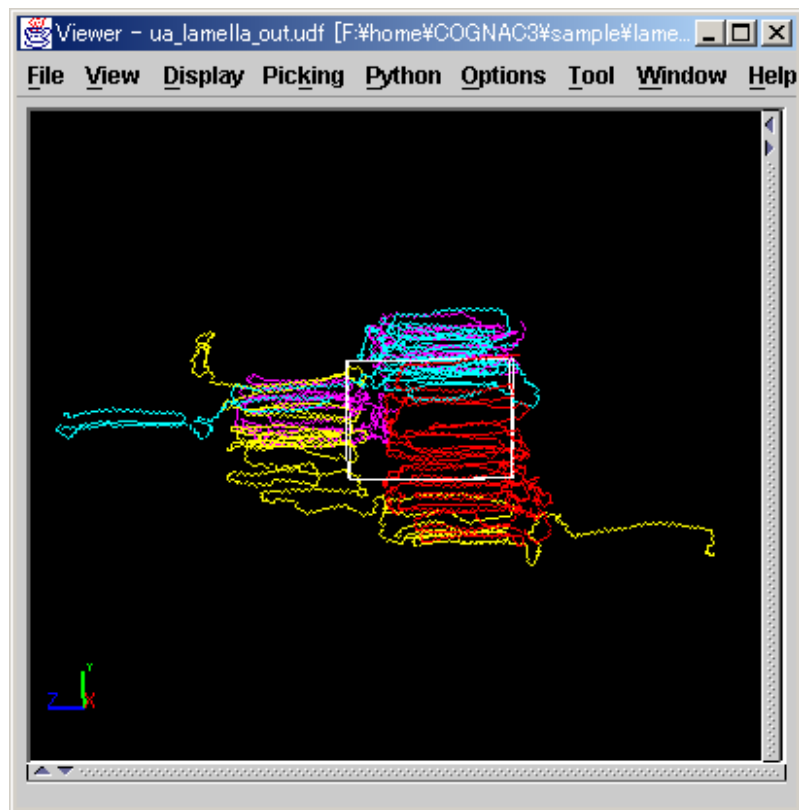
WebLab ViewerLiteTM
で表示されたmolファイル



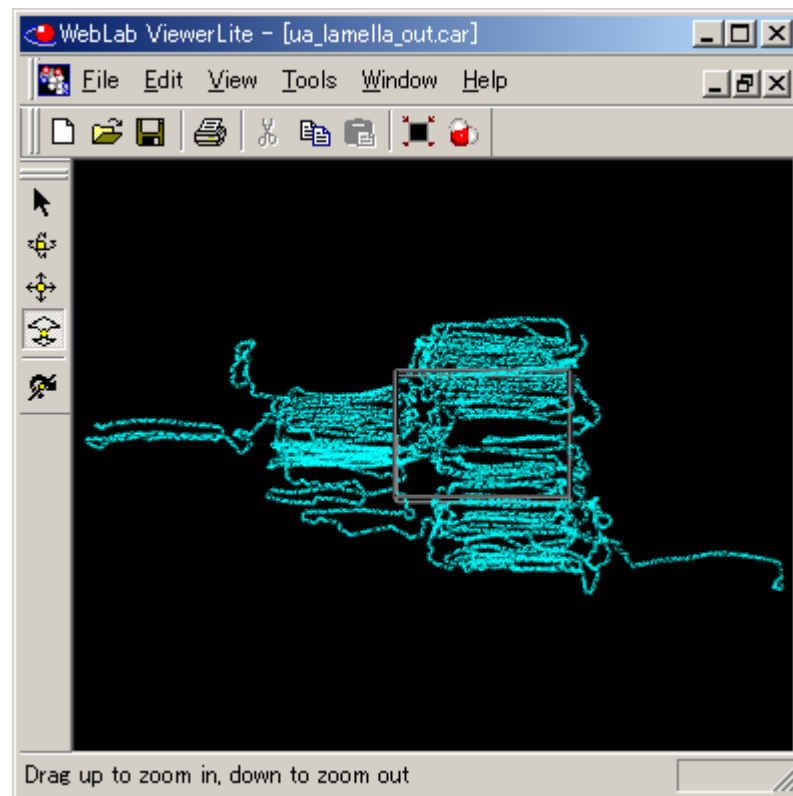
GOURMETで表示された
UDFファイル

分子構造データの他のフォーマットへの変換

◆ UDFファイルから PDB/car/XYZ フォーマットへの変換



GOURMETで表示された
UDFファイル



WebLab ViewerLiteTM
で表示されたcarファイル

材料設計のための拡張機能

◆ 外場および変形

- 一様な外場 (電場、磁場 etc.)
- Lees-Edwardsによるずり流動
- ユニットセルの変形を伴うMD

◆ 固体壁

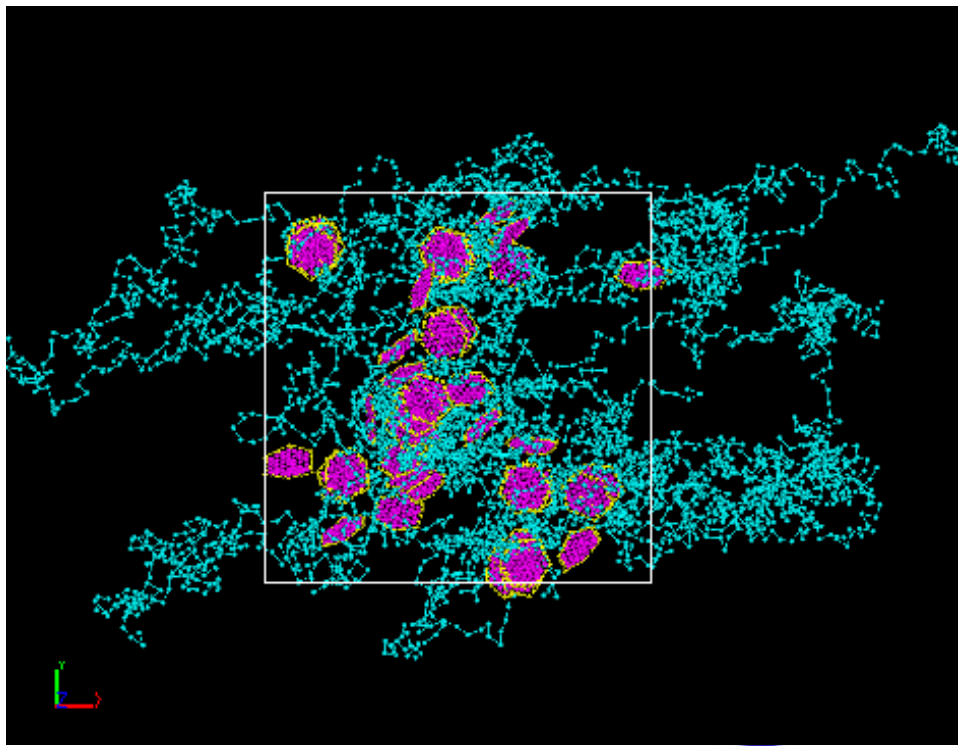
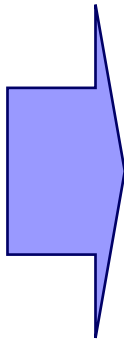
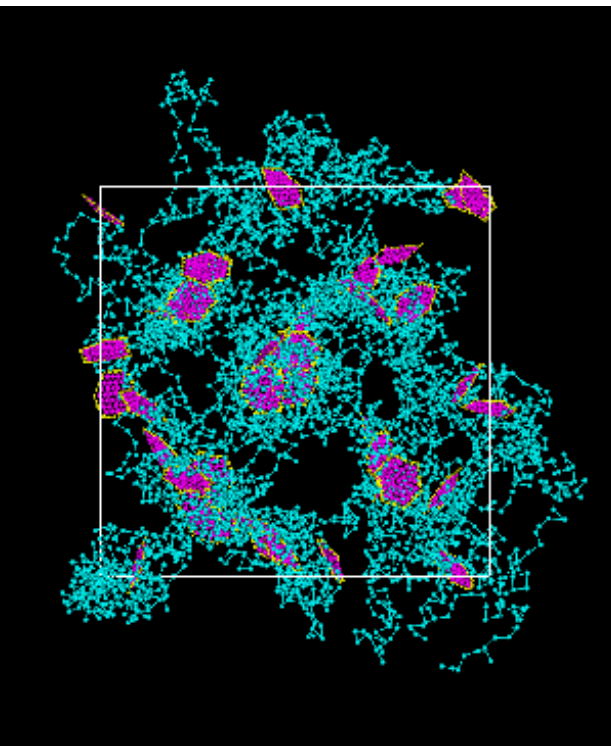
- 構造を持たないフラットな壁
- 構造を持つ壁
 - » 流動、表面における分子配向

◆ 結合の生成と解離

- 擬似化学反応

応用例： Clay(laponite) - Polymer(PEO) composite

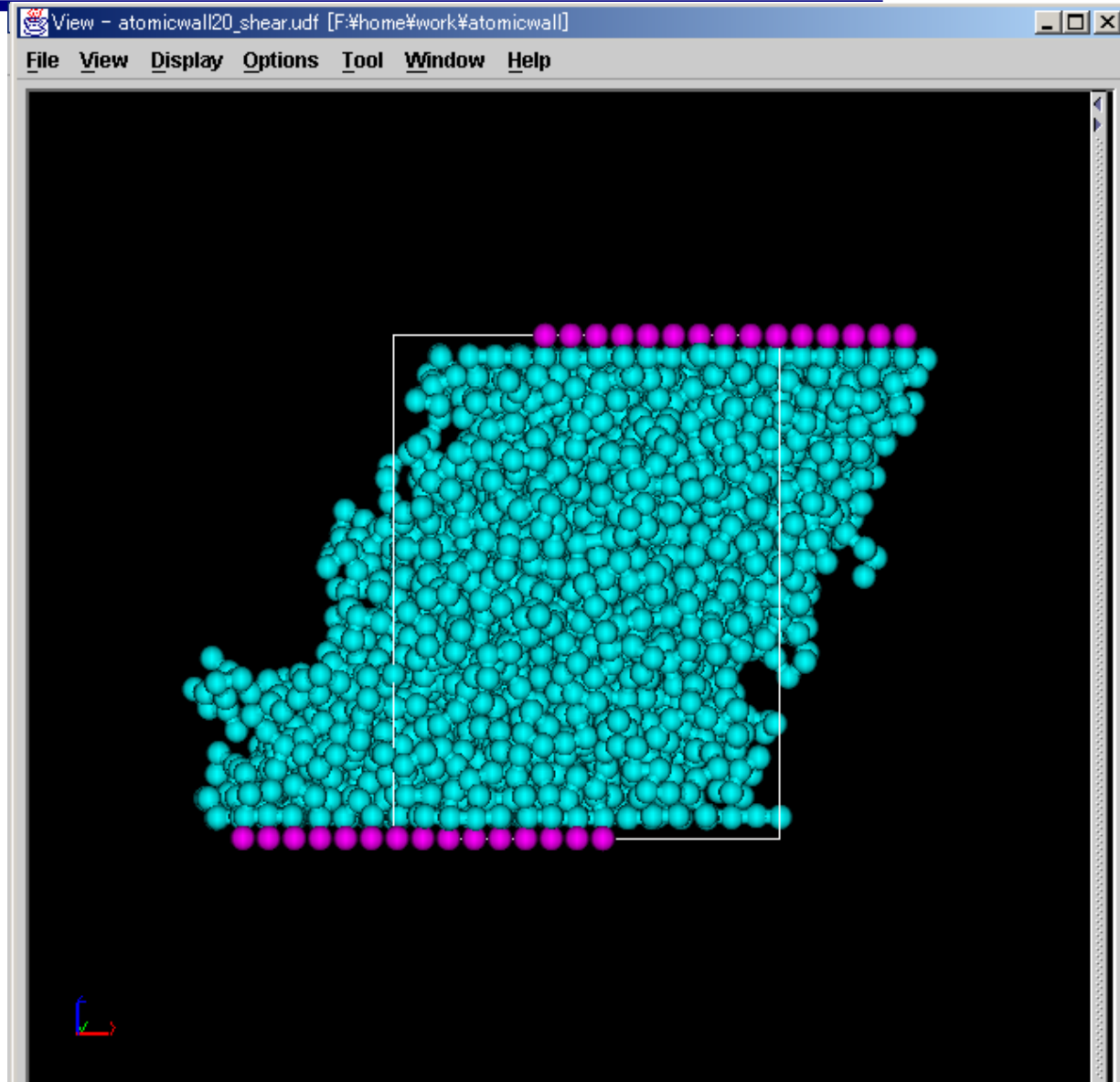
水中での clay-polymer のネットワーク構造
ずり流動下で Clay プレートが配向



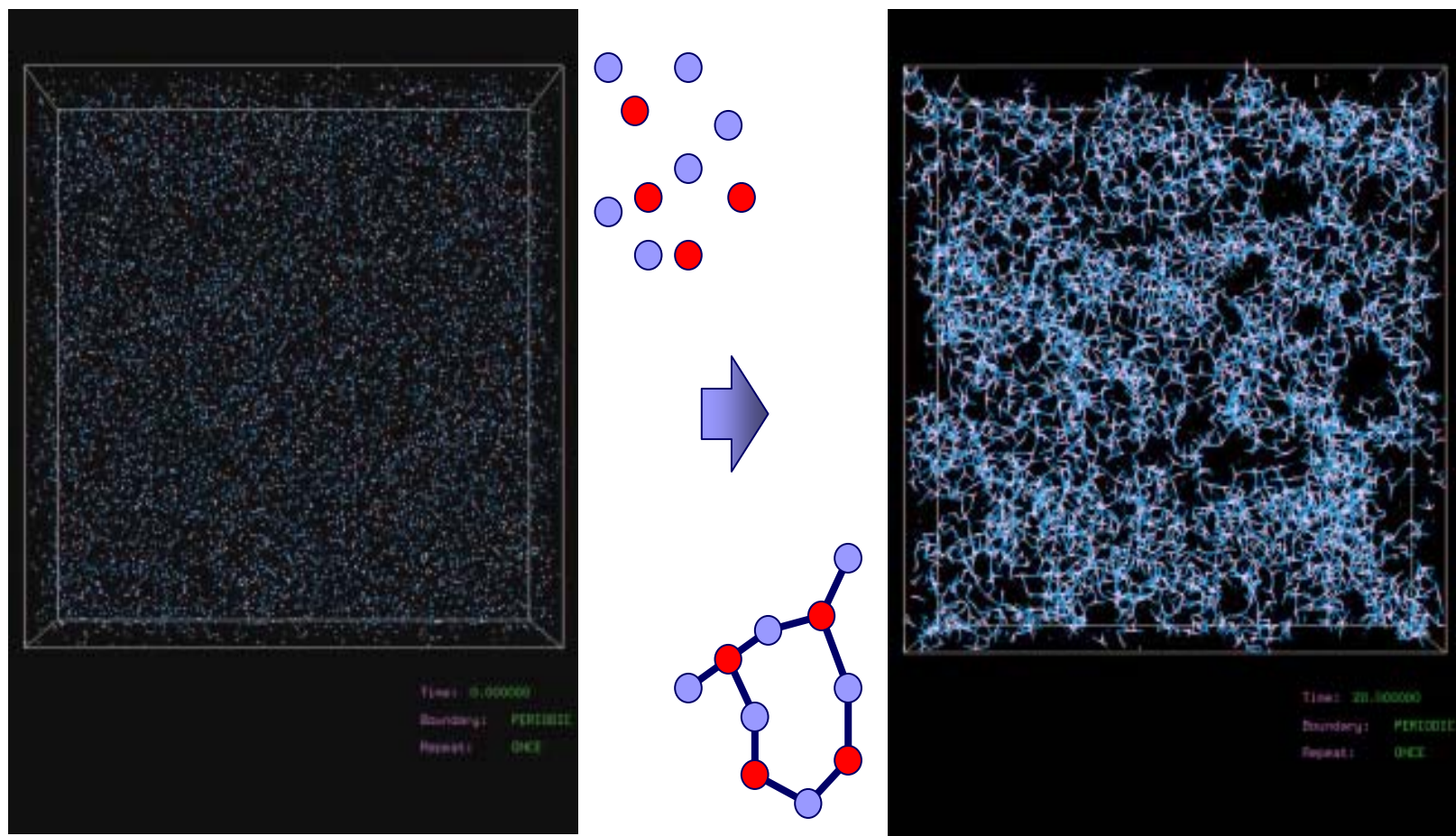
応用例： ずり流動下での固体壁間の溶融ポリマー

固体壁に挟まれた溶
融ポリマー

壁にずりを与える



応用例：高分子ネットワークの形成



2官能と3官能のモノマーから成る系の反応挙動

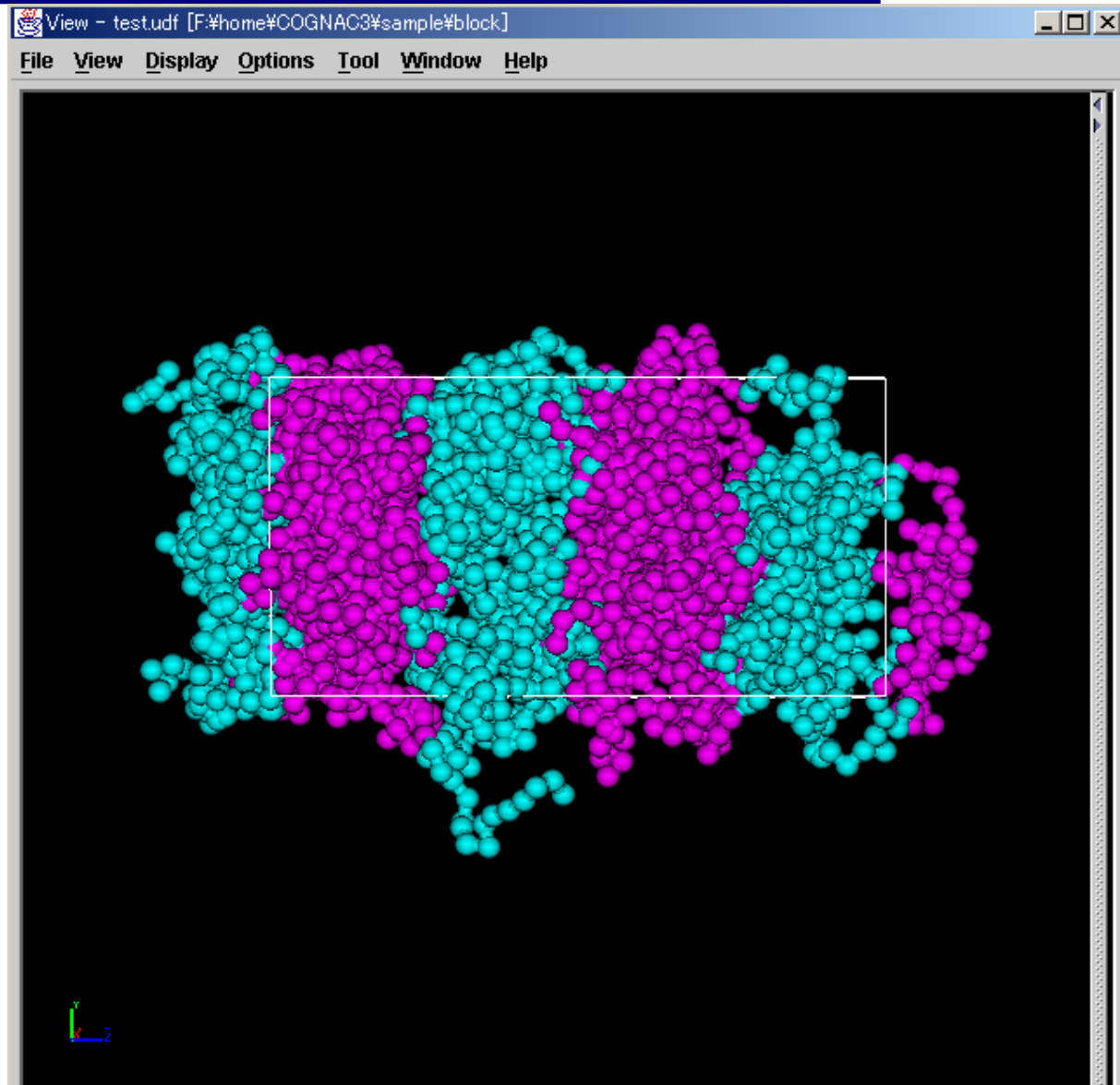
ズーミングを利用する新規アルゴリズム

- ◆ Density biased Monte Carlo (DBMC)
- ◆ Density biased potential (DBP)
 - SUSHIにより得られたモルフォロジーを再現する分子構造の構築
- ◆ Staggered reflective boundary condition (SRBC)
 - 高分子ブレンドの界面構造をシミュレーションするための境界条件
- ◆ Lamella builder
 - 結晶ラメラ構造の生成

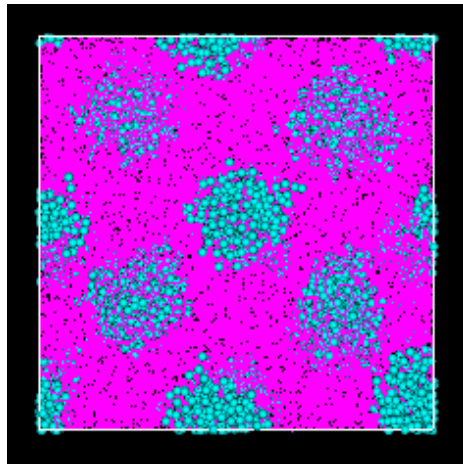
応用例： ABA triblock copolymer

ABA triblock
copolymer
ラメラ構造
(周期境界条件)

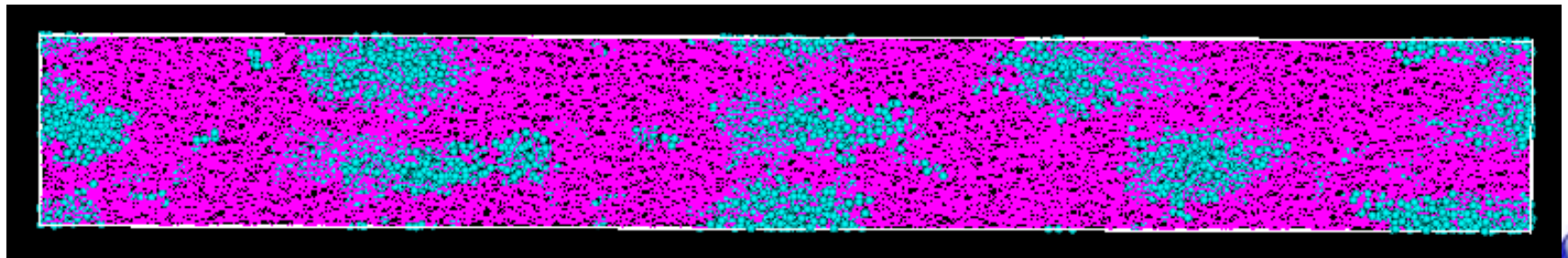
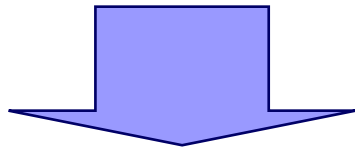
SUSHIで得られた
Loop/Bridge比を再現



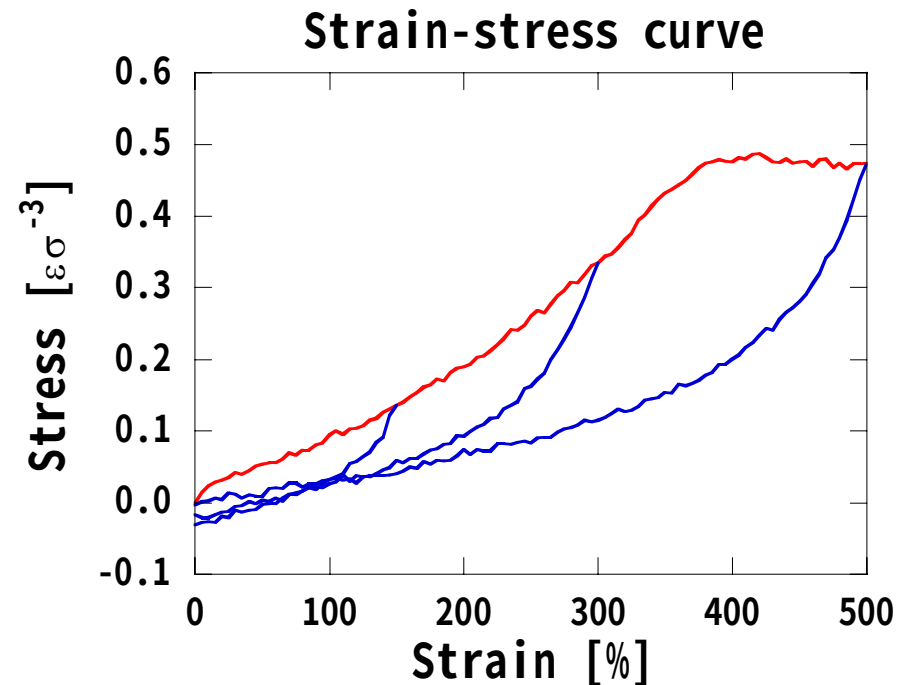
応用例： ABA triblock copolymerの弾性挙動



BCC sphere phase

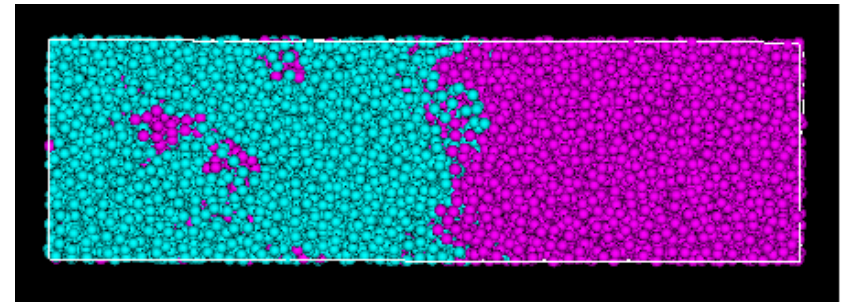


300% Strain

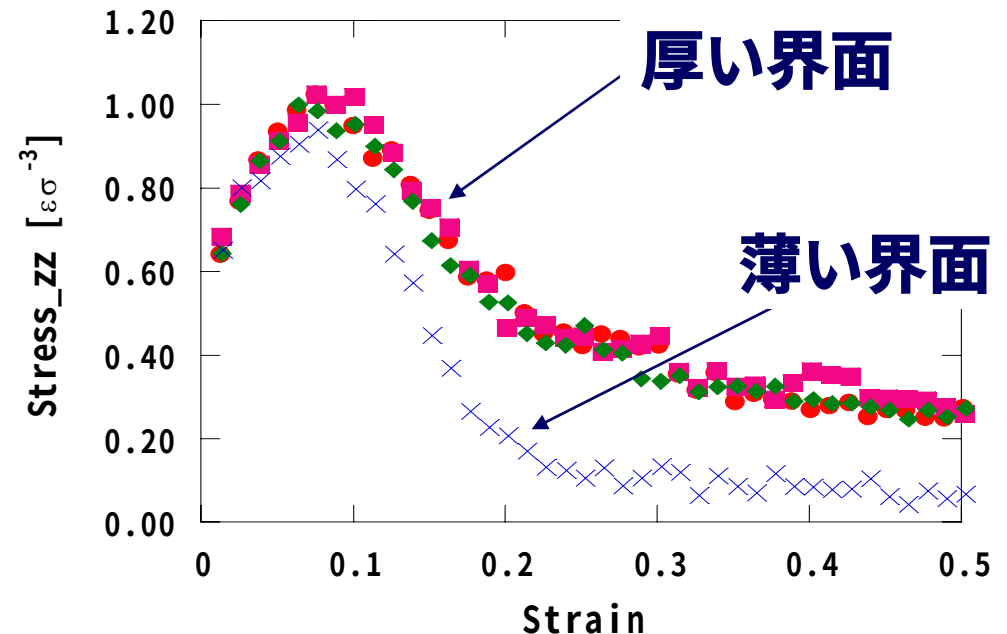


応用例： 高分子ブレンドの界面

A/B 高分子ブレンドの
界面構造

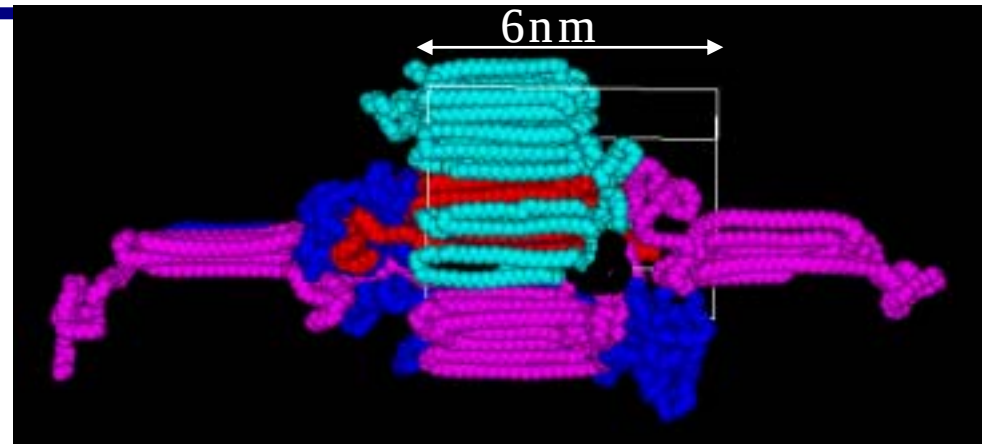


ユニットセルの変形に
よる伸張



応用例：半結晶ラメラ

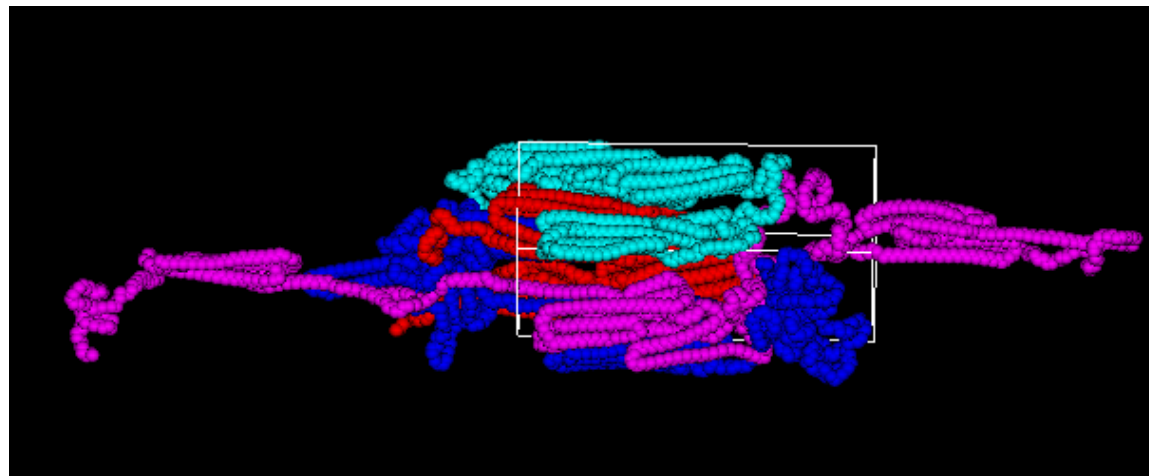
ユナイテッドアトムモデル
による半結晶ラメラ
初期構造構築



平均場理論より予測した
結晶間非晶の鎖長分布、
ループ／ブリッジ比を
再現する

elongation

伸張時の結晶構造の変化



独自のポテンシャル関数導入のための プログラム拡張性

- ◆ COGNAC はC++によりかかれたプログラムである。
- ◆ COGNAC はユーザー定義ポテンシャル関数クラスを持つ
 - UserBond1, UserAngle1...
- ◆ ユーザーポテンシャル
クラスにおけるパラメータ
設定、関数定義のみを
追加

```
#include "userbond1.h"
double UserBond1::calcforce(const Vector3d& dr,
                             Vector3d& ftmp)
{
    double r,delR,ene,tmp;

    r=dr.length();
    delR=r-r0;
    tmp=kconst*delR;
    ftmp=dr*(tmp/r);
    ene=0.5*tmp*delR;
    return ene;
}
```

ユーザー定義のダイナミクスとポテンシャル関数の例: DPD

- ◆ Dissipative particle dynamics (DPD) の運動方程式とポテンシャル関数

$$\frac{d\mathbf{r}_i}{dt} = \mathbf{v}_i, \frac{d\mathbf{v}_i}{dt} = \mathbf{f}_i$$

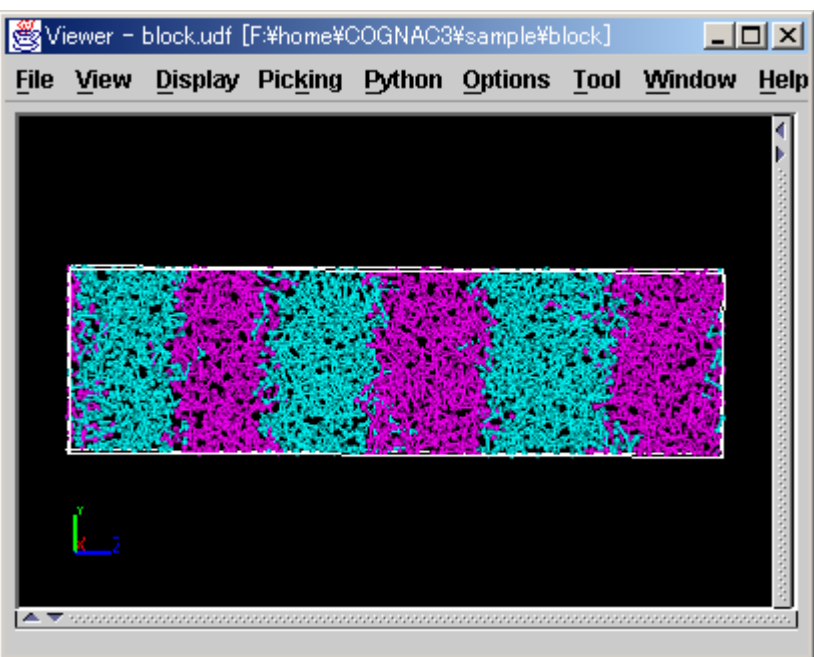
$$\mathbf{f}_i = \sum_{i \neq j} (\mathbf{F}_{ij}^C + \mathbf{F}_{ij}^D + \mathbf{F}_{ij}^R)$$

$$\mathbf{F}_{ij}^C = \begin{cases} a_{ij}(1 - r_{ij})\hat{\mathbf{r}}_{ij} & (r_{ij} < 1), \\ 0 & (r_{ij} \geq 1) \end{cases}$$

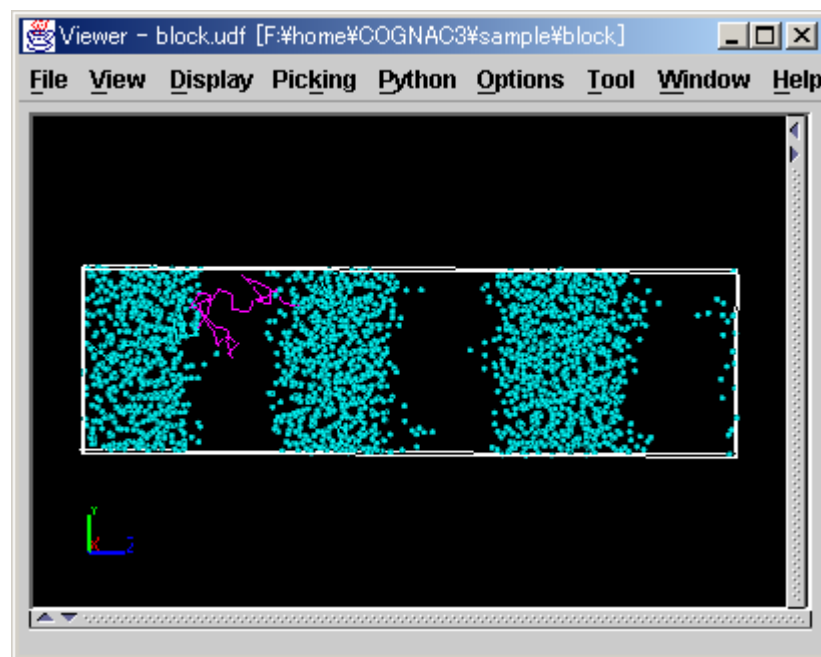
$$\mathbf{F}_{ij}^D = -\gamma w^D(r_{ij})(\hat{\mathbf{r}}_{ij} \cdot \mathbf{v}_{ij})\hat{\mathbf{r}}_{ij}, \quad \mathbf{F}_{ij}^R = \sigma w^R(r_{ij})\theta_{ij}\hat{\mathbf{r}}_{ij}$$

分子構造の表示

- ◆ “Action”ツールかPythonスクリプトを利用することで、分子構造を構築できる。
 - 任意のmolecules/atoms/bondsのセットを表示可能



ラメラ相のABA triblock copolymers
のすべての原子を表示



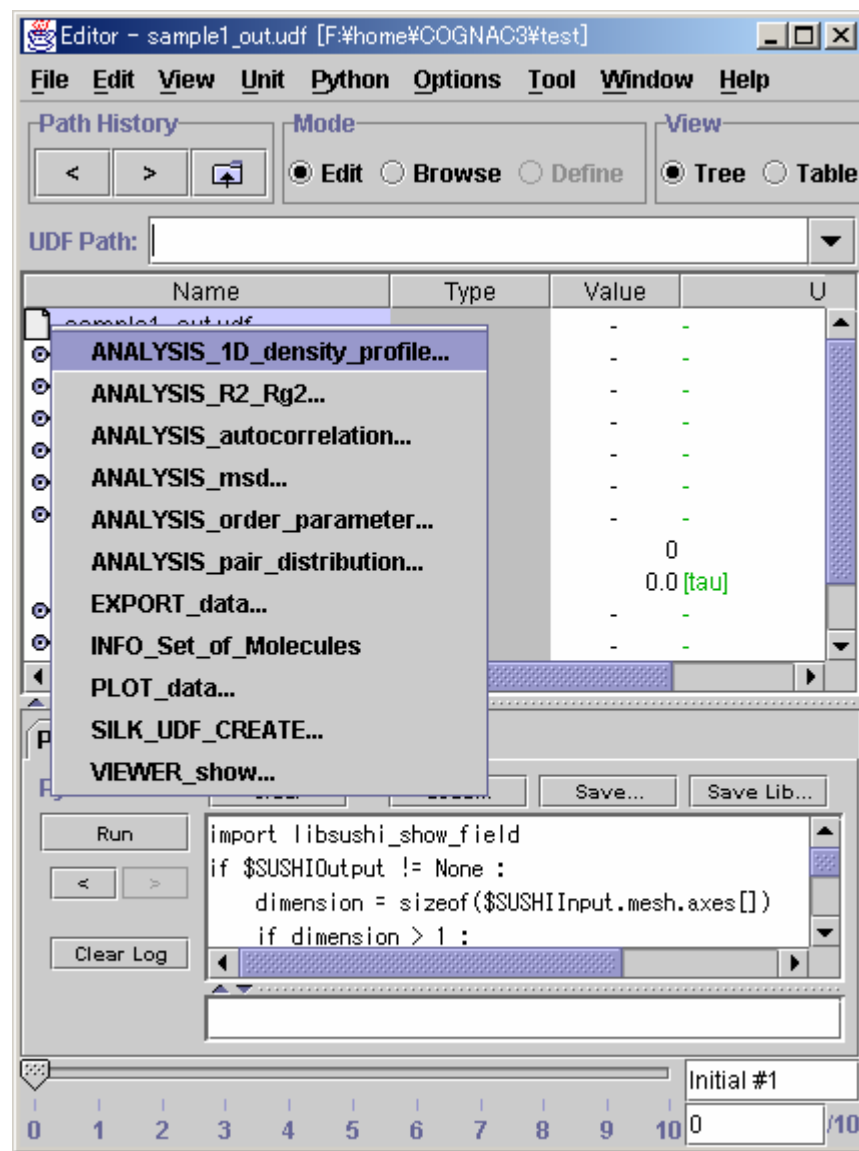
A 原子と1本のブリッジ鎖のみを表示

解析ツール

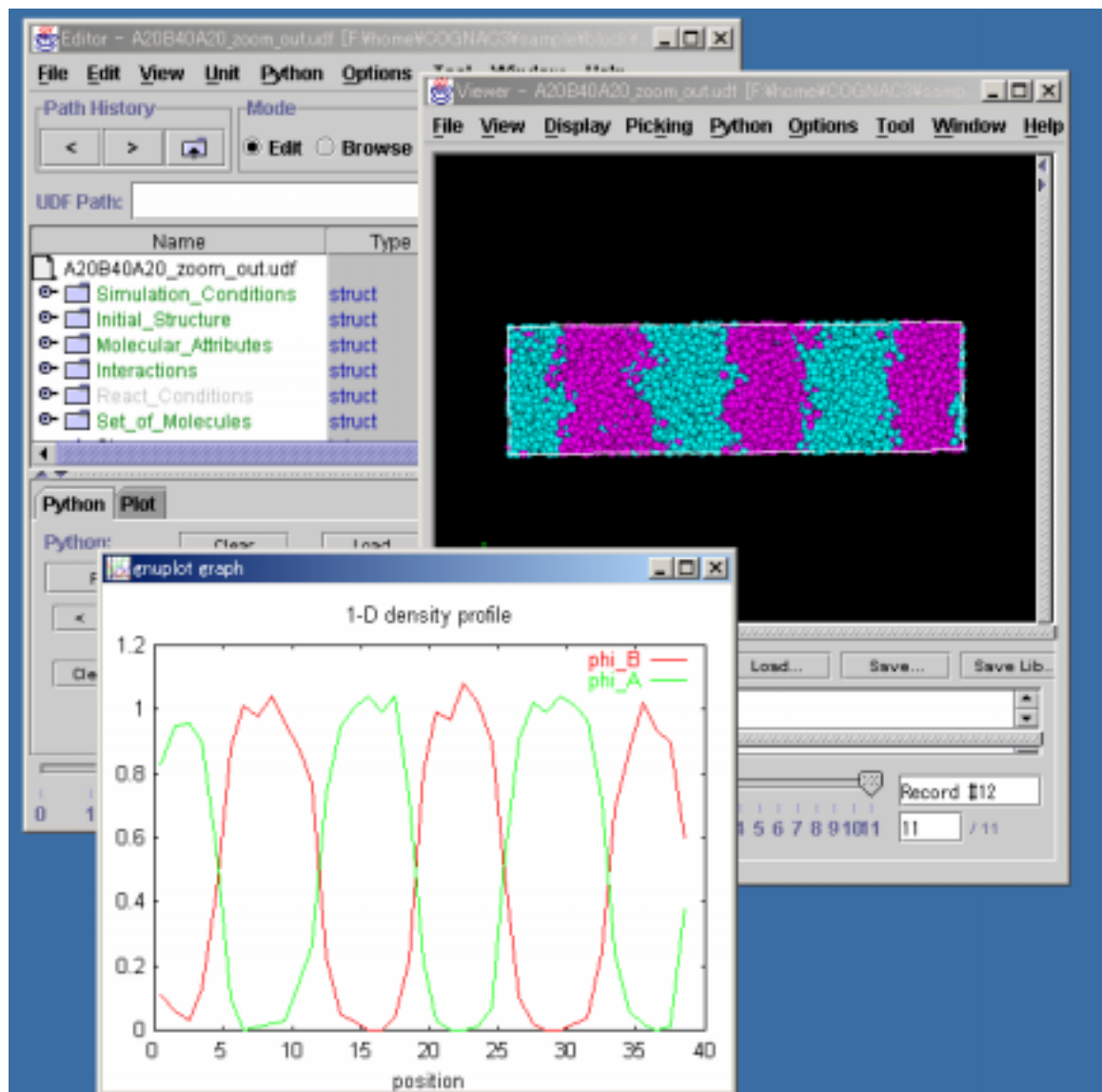
- ◆ COGNAC 出力データの解析のためのPythonスクリプト
 - 基本解析機能
 - » 距離、アングル、トーション
 - » 慣性半径、など
 - 幾何形状解析機能
 - » ペア分布関数
 - » 配向オーダーパラメータ、など
 - トラジェクトリ解析機能
 - » 平均自由行程
 - » 直交座標についての相関関数、など

GOURMET上での“Action”を用いた解析

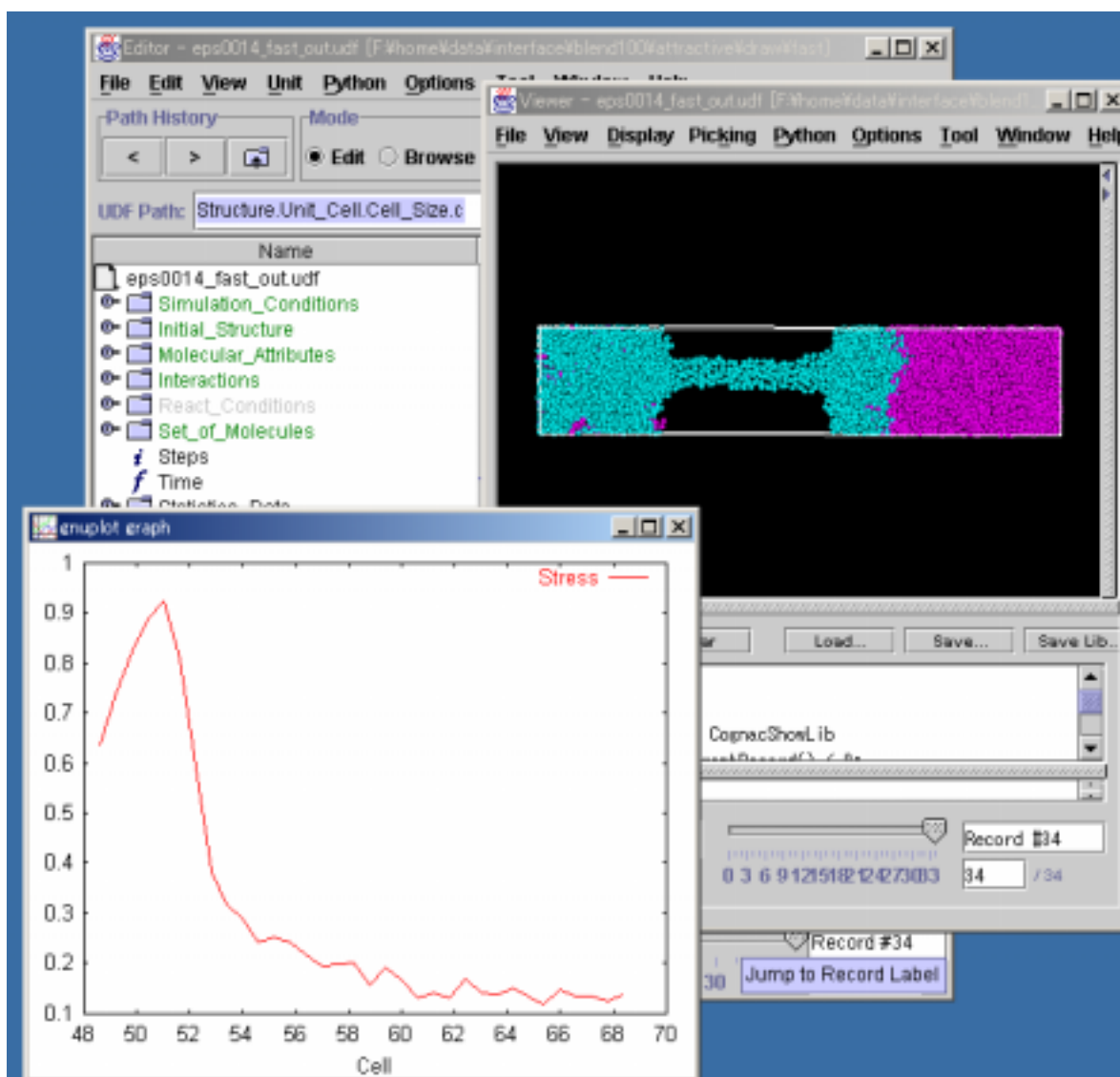
- ◆ 幾つかの解析ツールは、GOURMET上での“Action”ツールで実行可能。



結果のプロット：濃度分布



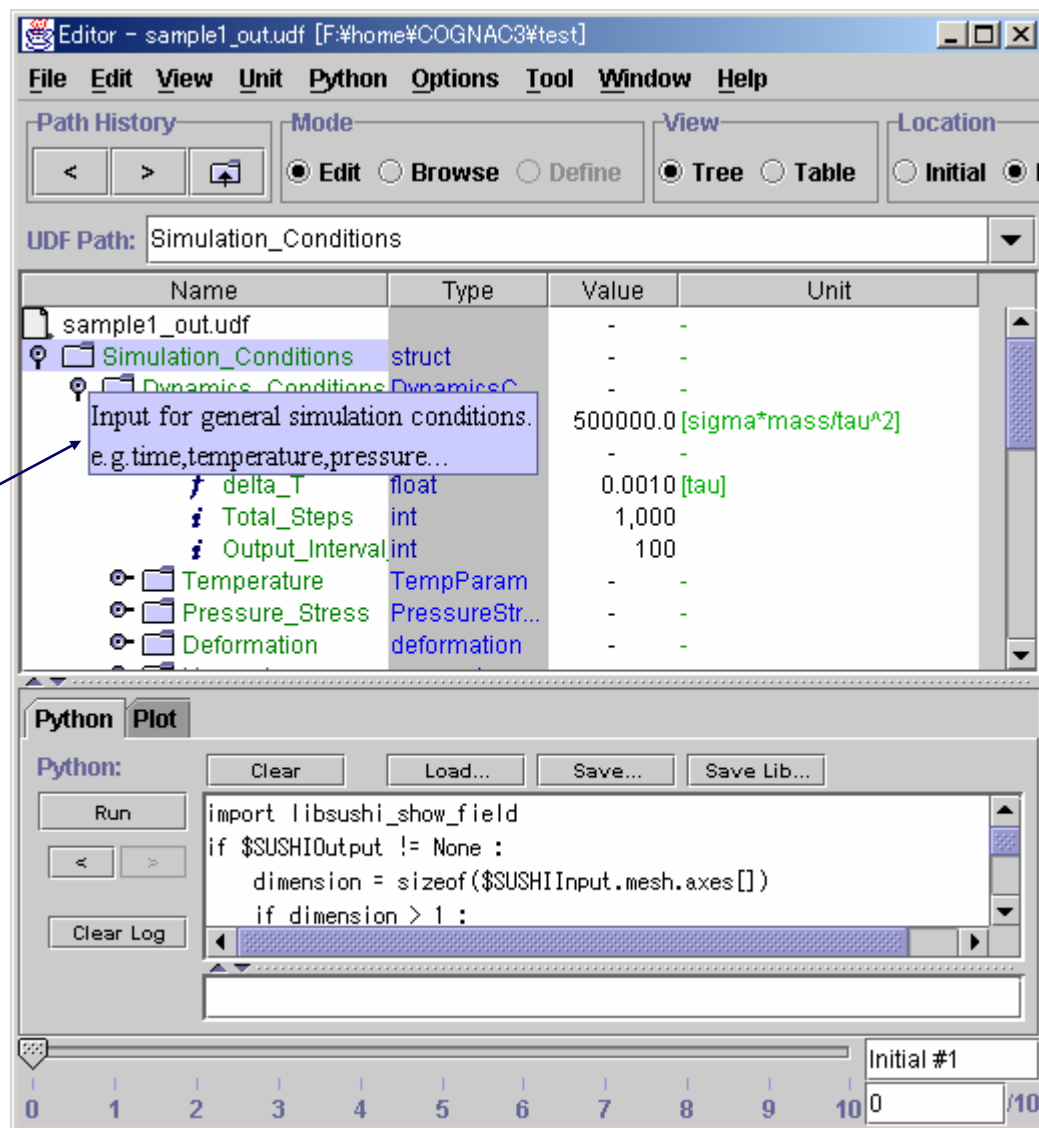
結果のプロット : 応力-歪み曲線



ヘルプ機能

- ◆ UDFの構造とパラメータについての簡単なコメントが表示される。

HELP



単位変換

COGNAC UDF が以下のよ
うな unit parameters を持つ
場合に、

reduced mass in [amu]
reduced energy in [kJ/mol]
reduced length in [nm].

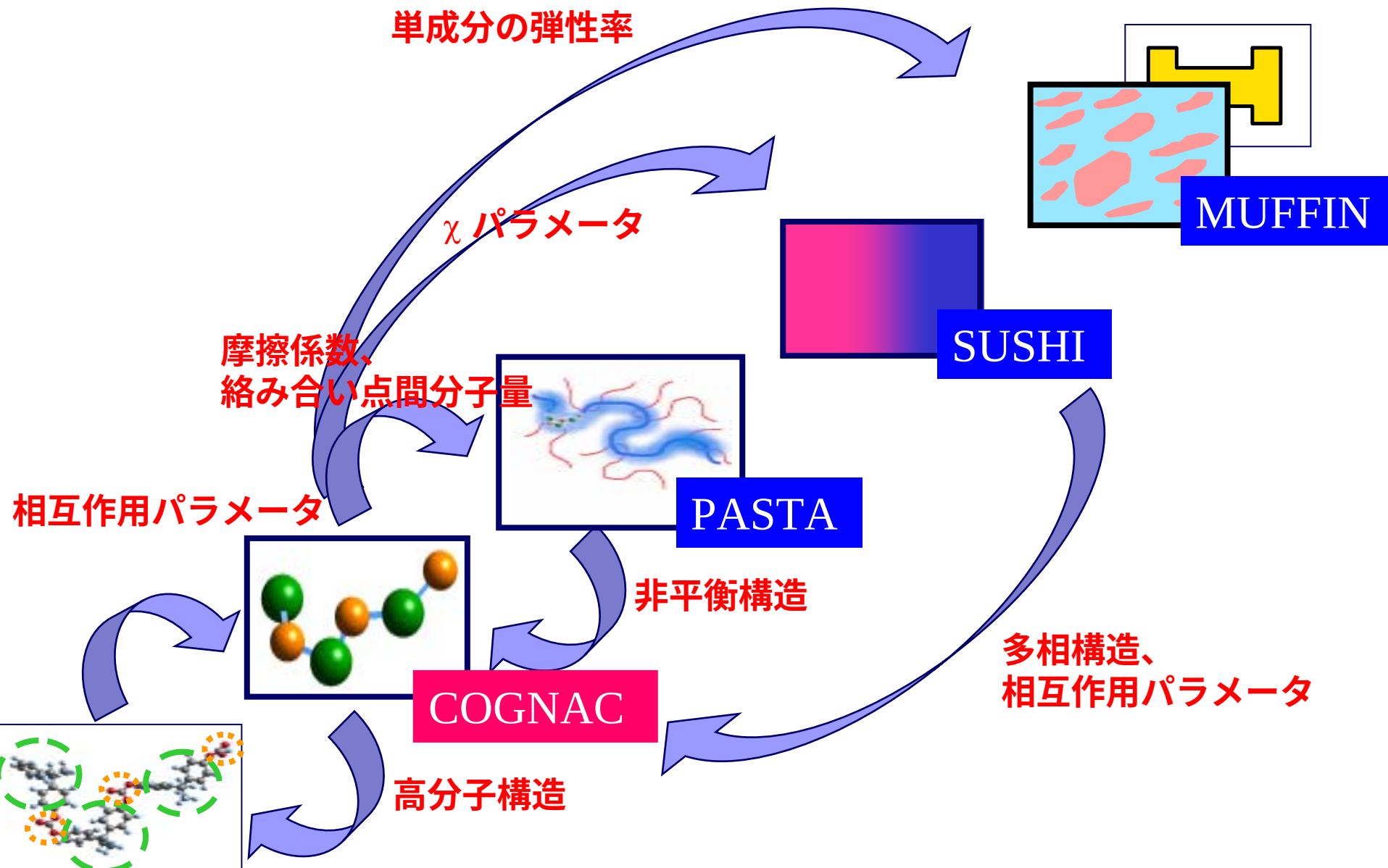
各々のパラメータの単位は任
意の単位系に変換可能。

Name	Type	Value	Unit
pentane50_out.udf		-	-
Simulation_Conditions	struct	-	-
Dynamics_Conditions	Dynamics...	-	-
Max_Force	float	10000.0	[sigma*mass/tau^2]
Time	time	-	-
delta_T	float	0.0010	[tau]
Total_Steps	int	2,000	
Output_Interval_Steps	int	20	
Temperature	TempParam	-	-
Temperature	float	3.0	[T]
Interval_of_Scale_Tem	int	10,000,000	
Pressure_Stress	PressureSt...	-	-
Pressure	float	1.0	[P]
Stress	SymMat3x3	-	-



Name	Type	Value	Unit
pentane50_out.udf		-	-
Simulation_Conditions	struct	-	-
Dynamics_Conditions	Dynamics...	-	-
Max_Force	float	2.1849212...	[N]
Time	time	-	-
delta_T	float	2.0107708	[fs]
Total_Steps	int	2,000	
Output_Interval_Steps	int	20	
Temperature	TempParam	-	-
Temperature	float	180.4075	[K]
Interval_of_Scale_Tem	int	10,000,000	
Pressure_Stress	PressureSt...	-	-
Pressure	float	15.131034	[MPa]
Stress	SymMat3x3	-	-

COGNAC:他のスケールとの連携



結論

- ◆ COGNAC は次の機能を持つ:
 - MD/MMの基本機能
 - 分子設計のための多用途な機能
 - 粗視化モデルのためのさまざまなポテンシャル関数とアンサンブル
 - 材料設計のためのさまざまな機能とツール
 - ズーミングのための新機能
 - プログラムの拡張性

◆ **COGNAC開発者**

- **青柳岳司、澤 史雄、庄司達也、福永宏雄** (JCII 土井プロ)
- **滝本淳一 助教授 (名古屋大)**