



ORIST

## 有機分子の相転移挙動の計算機シミュレーション

キーワード：分子物性シミュレーション、相転移挙動、融点、ガラス転移温度、混合系

### はじめに

ある環境下で有機分子が液体なのか、固体なのかは製品の開発・製造において重要な情報です。このような状態の変化(相転移)は、ミクロな観点からは分子の熱運動と分子間力の関係から考えることができ、凝集体の分子動力学シミュレーションで観測することができます。

当研究所森之宮センターで行っている分子動力学計算は、数ナノ秒の極短時間・数ナノメートルの微小領域の全原子シミュレーションであり、実際の結晶構造や高次構造の再現は困難ですが、設定した圧力・温度範囲における凝集体の体積変化を追跡することで、相転移が起きる条件を見積もることが可能です。

### 相転移挙動シミュレーションの例

ここでは、ポリスチレン(PSt)のオリゴマーモデル(図1)を用いたガラス転移シミュレーションの例を紹介します。スチレン5量体50分子からなる凝集体を10K間隔で自動的に降温・平衡化し、各温度での比体積をプロットすると、364Kに勾配の屈曲が見られました(図2)。温度

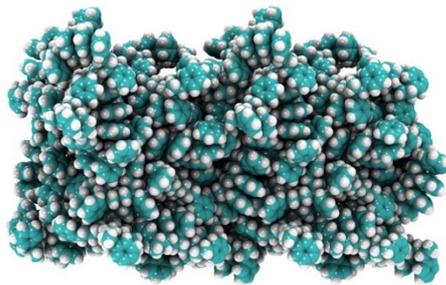


図1 ポリスチレン凝集体モデル

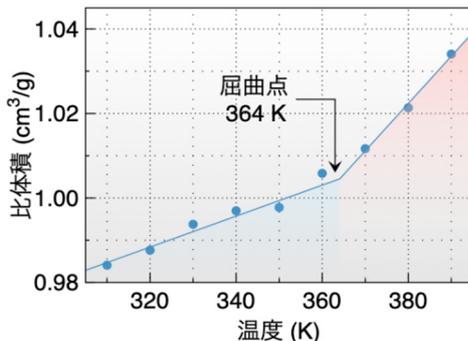


図2 PStモデルの温度に対する比体積の変化

変化が現実と違い急激で不連続であるため、実験でのガラス転移温度(373K)よりやや低い温度となっています。またプロパン、ブタン、イソブタンの僅かな構造の違いによる融点の差も確認できました(図3)。一方でブタンでは86Kにも帰属不明な屈曲点が見られました。

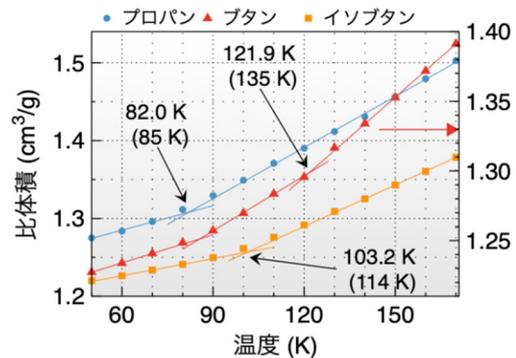


図3 プロパン(500分子)などのシミュレーションによる融点；()内は実験値

### 混合系のシミュレーション

図4ではステアリン酸(mp:343K)とオレイン酸(mp:287K)の混合物の融点変化を示しています。このようにシミュレーションでは任意の比率の混合物の挙動を簡便に予測することが出来ます。相転移挙動は温度範囲にもよりますが、一分子当たり数時間程度で結果が得られます。

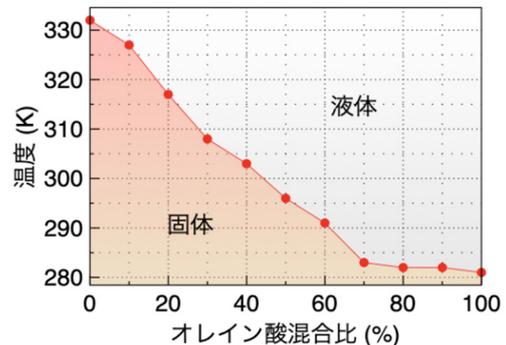


図4 ステアリン酸/オレイン酸混合物の融点おわりに

以上のように、低温条件や混合系などコストや手間のかかる実験の代替手段としてシミュレーションを利用することができます。製品開発のコスト削減に活用をご検討下さい。