

# TEAM力場による熱伝導率計算

電子機器の小型化・高機能化により増大する発熱方向の制御、車載電子機器の動作温度の維持、排熱再利用による未利用エネルギーの削減などにおいて、材料による伝導熱の制御（サーマルマネージメント）は1つの課題となっています。原子の分布、官能基の配向等の原子・分子レベルでの挙動と熱伝導率の関係を詳細に調べられる分子シミュレーションによるアプローチは、ナノスケールの情報によるサーマルマネージメント材料の探索手法として利用されています。本稿ではとDirect Force Fieldの力場TEAMと材料設計支援プラットフォームSciMAPSの分子構築機能、熱伝導率計算機能を用いて、低分子、高分子、アモルファスと結晶の3つの観点から検討した事例を紹介します。

## ■ Direct Force Field

Direct Force Field（以下DFF）は分子シミュレーションを行うのに必要となる力場パラメータを利用するためのソフトウェアです。特徴としては以下の3つが挙げられます。

- 1) 開発元の作成した高精度力場パラメータは力場データベースとして提供
- 2) 低分子から高分子まで様々な分子に対応
- 3) 量子化学計算のデータからパラメータを作成する機能により、力場データベースに追加することで対応する化学種を増やすことが可能

ここではDFFで利用できる低分子から合成高分子に対応した材料設計向けの力場のTEAM力場を利用し、熱伝導率を推算しました。

## ■ 計算手順

### 1. 初期構造構築

計算対象となるモデルは  $35 \text{ \AA} \times 35 \text{ \AA} \times 80 \text{ \AA}$  程度の直方体になるように構築します。Amorphous Builder で実験値の密度になる分子数を入れることで系を構築しました。高分子に関しては  $100 \sim 150$  量体を1本鎖としました。ポリエチレンの結晶構造については実験で得られている結晶構造（cif ファイル）から結晶構築ツール（Crystal Builder）を利用して、同様の大きさの系を構築しました。

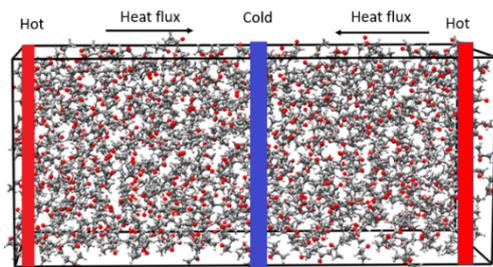


図1. 熱伝導率計算の熱源の配

### 2. サンプリング構造の作成

手順1で得られた初期構造に対してTEAM力場を割付け、LAMMPSにより極小化計算後、NVTアンサンブルの分子動力学（MD）計算で1 ns 緩和させ、さらにNPTアンサンブルで1 ns 緩和させることで指定した温度・圧力下での平衡状態を求めました。計算条件は以下の通りです。

#### 1) エネルギー計算の設定

##### ① 非結合相互作用

VDW相互作用：Cut off法（カットオフ距離は12 Å）  
クーロン相互作用：PPPM法

#### 2) MD計算設定

① 時間刻み：1 fs

② 温度制御法：Nose-Hoover法 温度：298.15 K  
(NVT、NPTアンサンブル)

③ 圧力制御法：Nose-Hoover法 圧力：101.325 kPa  
(NPT MDアンサンブル)

### 3. 熱伝導計算のためのMD計算

手順2で最終的に得られた構造に対して、Direct thermostatting 法を適用して、熱伝導計算のためのMD計算を行いました。Direct thermostatting 法では、温度勾配を格子内に発生させるために高温域を末端、低温域を中央に設け、NVT アンサンブルによるMD計算により平衡化後、Langevin 法によるMD計算を行いながら温度勾配のサンプリングを行います。ポリエチレンの結晶については、直鎖方向とそれに垂直な方向の熱伝導を調べるため、それぞれ対応する方向に高温域と低温域を設けました。エネルギー計算の設定については手順2の1)と同じ条件を採用しています。

#### 1) 平衡化のMD計算

① NVTアンサンブル（10 ps）

② 時間刻み0.25 fs

#### 2) 熱勾配をかけた平衡化MD計算

① Langevin法によるNVEアンサンブル（10 ps）

② 低温領域の厚み：5 Å 設定温度：308.15 K

③ 高温領域の厚み：5 Å 設定温度：288.15 K

#### 3) 温度勾配のサンプリングMD計算

① Langevin法によるNVEアンサンブル（1 ns）

② 1 ps毎に温度設定領域の間の5 Å 間隔の温度分布のブロック平均をサンプリング

③ 他の設定については2)と同じ

最終的に計算の出力により得られた温度分布から熱伝導率を得ます。

## ■ パラメータの作成

機械学習により高熱伝導率と予測した新規ポリアミド  
PAD4 (poly[(1,3-benzenedicarbohydrazide)-alt-isophthaloyl

dichloride])<sup>3)</sup>についてはパラメータが力場DB中にないため、量子化学計算により新たにパラメータを作成し、追加して計算できるようにしました。VDWパラメータについてはフィッティングをせずデフォルトの値を利用しています。

## ■計算結果

初期構造依存性排除のため、低分子、高分子のアモルファス構造については異なる乱数を用いて初期構造を3つ構築し、得られたそれぞれの構造について熱伝導率計算を行いました。得られた3つの結果の平均を計算結果として実験値<sup>2)</sup>と比較しました。単位は W/(m・K) です。

### 1. 低分子

低分子については熱伝導率の傾向を良く再現しています(図2)。ただ、水素結合のある系(エチレングリコール(EG)、水)については過大評価する傾向にあります。特に水については1.5倍程度に大きく見積られています。これは分子間の水素結合の強さが大きく関与しているためと考えられます。

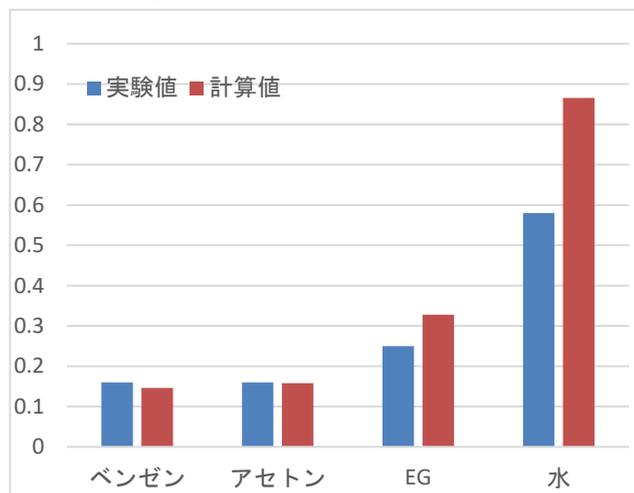


図2. 低分子の熱伝導率

### 2. 高分子(アモルファス)

高分子についてはポリエチレン、水素結合をする可能性のあるナイロン6、PAD4について調べました。低分子と同

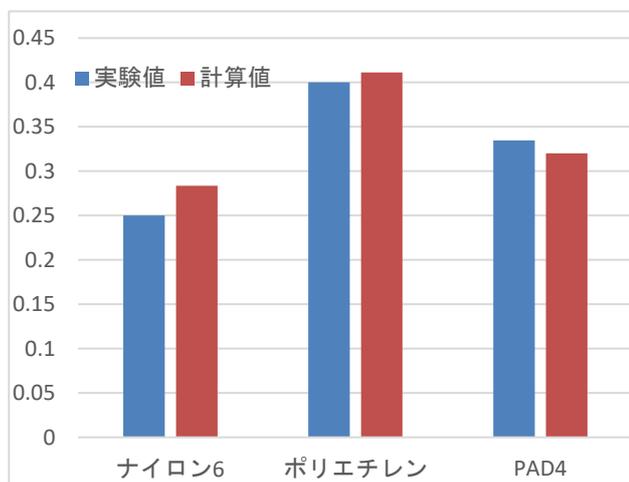


図3. 高分子の熱伝導率

様に傾向は良く再現しています(図3)。アモルファス構造で比較的高い熱伝導率を持つと予想されるPAD4についても良い一致が見られるので、量子化学計算を用いて新たに追加した力場パラメータが、未知の系に対しても有用であることがわかります。

### 3. 高分子のアモルファスと結晶

高分子に関して結晶化した部分での異方性がどの程度あるのかを見積もるためにアモルファス状態と比較しました(図4)。a軸はポリエチレン鎖方向に垂直な面の1方向、c軸はポリエチレン鎖方向の熱伝導率を示します。a軸方向に関しては弱い分子間力での相互作用のみが熱伝播に利用されるため約0.16 W/(m・K)とアモルファス状態と比較して1/2以下の非常に小さい熱伝導率を与えます。これに対してc軸方向には炭素原子間に共有結合が存在するため高い熱伝導率を示します。このことから、ポリエチレンの結晶部分については熱伝導について高い異方性を示し、c軸方向はa軸の20倍の熱伝導率を示すと予想されます。

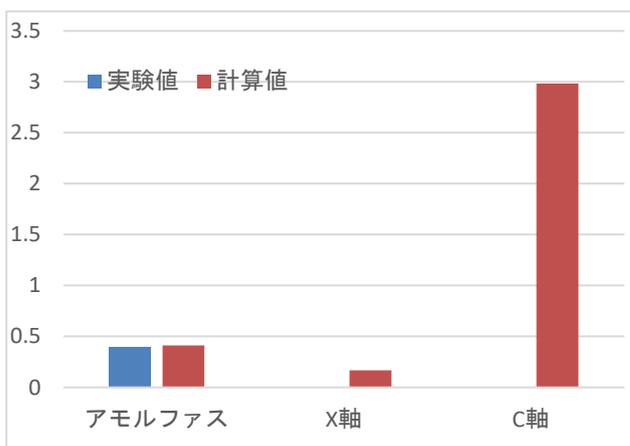


図4. 高分子結晶と非晶の熱伝導

## ■まとめ

低分子、高分子および高分子結晶に対して、TEAM力場を用いて熱伝導率を推算しました。低分子、高分子共に傾向をよく再現していますが、水素結合が存在する系では低分子・高分子のいずれも過大評価される傾向にありました。また、機械学習で高い熱伝導率が予測された新規化合物に関しても計算値は実験値と比較的良好一致を示し、この手法の未知の高分子への適用の可能性を示しました。高分子結晶に関しては高分子鎖方向とそれに垂直な方向について異方性を調べることができ、分子鎖や分子配向と熱伝導率の関係の検討にも適用できることが示されました

### 参考文献

- Ikeshoji, T. and Hafskjold, B. *Molecular Physics*, 1994, 84, 251 (2), 251-261.
- <http://wikitech.info/1165>
- Wu, S.; et al. *npj Computational Materials*, 2019, 5 (1), 66. <https://doi.org/10.1038/s41524-019-0203-2>