

TSUBAME 共同利用 平成 28 年度 産業利用 成果報告書

利用課題名 エポキシ樹脂の分子動力学シミュレーション
英文: Molecular Dynamics Simulation of Epoxy Resins

吉村 和明
Yoshimura Kazuaki

新日鉄住金化学株式会社
NIPPON STEEL & SUMIKIN CHEMICAL CO., LTD.
<http://www.nssc.nssmc.com/>

エポキシ樹脂の分子動力学(MD)シミュレーションの前段階として、MD シミュレーションを用いたエポキシ樹脂硬化剤の密度の推算を行った。計算資源を有効に利用するジョブ投入方法を把握するため、MD の計算時間、モデルサイズ、力場などについて事前検討を行った。並列化する計算ノード数を増やしていくと、計算時間は 2 ノードで大幅に短縮することができた。モデルサイズを段階的に増加させ、密度を計算したところ、力場に Amber を用いた計算では、中規模のモデルサイズを用いても実測値とほぼ一致する結果が得られた。

Molecular dynamics (MD) simulations were carried out to predict the density of curing agents for epoxy resin. In order to grasp the job input method to effectively utilize computational resources, we examined the calculation time, model size, force field, etc. in advance. As the number of nodes in parallel was increased, the computation time was able to be greatly shortened by 2 nodes. The model size was incrementally increased and the density was calculated. As a result, in the calculation using Amber as the force field, even when the medium size model size was used, the result almost agreed with the experimental value.

Keywords: 分子動力学法、エポキシ樹脂、材料設計、密度、力場

背景と目的

エポキシ樹脂は機械特性や寸法安定性、接着性、耐熱性などの優れた材料特性を有しているため、塗料やコーティング剤、強化材との複合材料などの広範な分野で用いられている。近年、軽量かつ機械強度に優れた次世代構造材料として発展している炭素繊維強化プラスチック(CFRP)において、そのマトリックスにエポキシ樹脂を使用することが一般的となっている。そのため、CFRP 市場拡大とともにエポキシ樹脂需要も増加が予想される。また、CFRP の利用拡大に伴い、材料特性への要求は厳しくなっている。そのため CFRP の潜在的な物性を引き出すことが必要不可欠になっており、炭素繊維の物性向上に加えて、エポキシ樹脂の靱性・強度などの向上も材料開発上の課題となる。

エポキシ樹脂はエポキシ基を含んだ主剤と呼ばれる化合物と硬化剤との反応により得られる熱硬化性樹脂である。エポキシ基で架橋しているため、架橋点では分子鎖の運動が抑制され、機械強度や耐熱性などの向

上をもたらす。そのため、エポキシ樹脂の諸物性を理解するには、巨視的な材料の挙動に着目するだけでなく、架橋構造を構成する分子集合体の挙動を調べることが必要となり、MD を利用して解析することが重要である。MD で解析するには、数十 nm 以上の巨大な計算モデルが必要になるが、社内計算資源ではその計算負荷に耐えることができないため実行不可能である。

本課題では、豊富な計算資源を持つ TSUBAME2.5 を利用することで大規模シミュレーション実施が可能であると考え、シミュレーション環境構築を試みた。まず、本格的にシミュレーションを行うための事前検討として、硬化剤の密度の実験データと、セルサイズを段階的に増加させた解析結果との比較により、解析での必要十分なセルサイズの大きさと計算能力の検証を行い、物性推算に必要なモデルサイズ、力場、必要となる計算能力を検討した。

概要

ここでは硬化剤として一般的に使用されるメチレンビスシクロヘキシルアミンを計算対象とした。MD シミュレーションには高分子材料系の標準的なソルバーである LAMMPS[1]にMPI並列化を施し、TSUBAME2.5上にインストールして利用した。力場には Dreiding[2]、電荷には Gasteiger 法で計算した値を適用した。シミュレーションモデルには 50 分子を含むセルを使用し、周期境界条件を採用して計算を実行した。LAMMPS のソースコードは 2016 年 11 月 16 日公開版を用いて、Intel Compiler 15.0.2、OpenMPI 1.6.5 利用してインストール作業を行った。LAMMPS には Intel CPU 向けに高速化された USER-INTEL パッケージが実装されている。TSUBAME2.5 では Intel Compiler を使用することができるため、USER-INTEL パッケージを使って高速化を施し利用した。また、GPU を利用するため、GPU パッケージを使って単精度で LAMMPS をコンパイルし、高速化を試みた。

結果および考察

1. 計算ノード数に対する計算時間についての検証

本課題における LAMMPS の最適なジョブ投入条件を検証するため、使用するノード数を 1 ノードから 10 ノードまで増やし、計算時間を計測した。計算は Thin ノードに投入し、1 ノードあたりのコア数はハイパースレッド用いて 24 コア使用した。図 1 に示すように高速化パッケージを使用していない LAMMPS 実行ファイルの結果は、4 ノード使用まではノード数に対して計算時間は大幅に減少したが、4 ノード以上使用しても顕著な計算時間減少はなく、計算を高速化することはできなかった。並列化効率は 2 ノードの 1.59 であり、ノード数を増やし 4 ノードにしても著しい改善はなく、並列化効率は 2.13 であった。この結果を考慮すると、計算資源を有効に活用するためには並列化するノード数を 2 ノードに抑え、複数のジョブ数を投入する方法が推奨される。

次に、高速化パッケージとして USER-INTEL パッケージを使用して、シミュレーションの高速化を検討した。図 2 に示すように高速化パッケージを有効にして計算することで、計算時間は 0.63 倍(=1076sec/1705sec)に短縮された。さらに、ハイパースレッドを有効にすると、

0.57 倍(=978sec/1705sec)に高速化することができた。詳細な理由は不明であるが、高速化パッケージを用いてノード数を増やし過ぎると計算時間が長くなった。USER-INTEL パッケージを使用する場合は、事前計算を行い、ノード数と計算時間の関係を把握した上で使用する必要がある。

図 3 にはモデルサイズを大きくした計算結果を示す。並列化する GPU 数を 1 にした結果は、モデルサイズに対して計算時間はほぼ線形に増加しており、大規模モデルを用いて計算時間の増加を抑制することができる。また、CPU を 2 ノード使用した結果とほぼ同じ計算時間であり、GPU を使用することで少ない計算資源で高速化することができる。さらに並列化する GPU の数を増やしていくと、計算時間は減少し、GPU 使用により 0.38 倍となった。

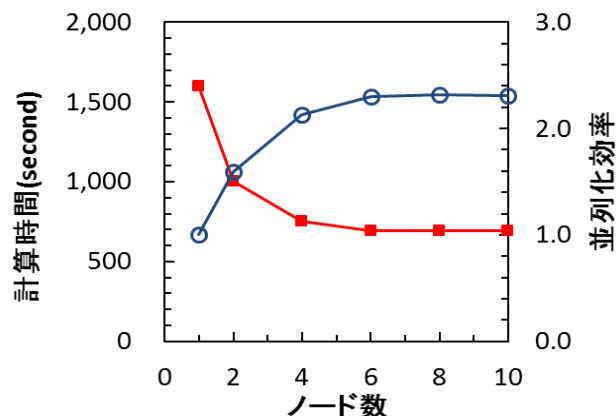


図 1. (a)計算時間とノード数、(b)並列化効率(=n ノード計算時間/1 ノード計算時間)とノード数

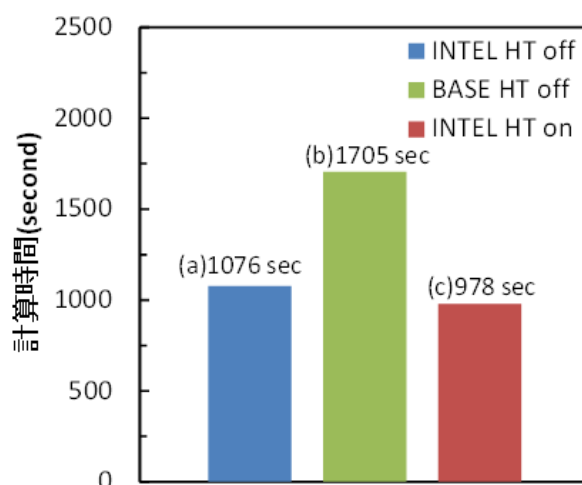


図 2. 高速化パッケージ利用による計算時間短縮化
(a)USER-INTEL 有効、ハイパースレッド無効
(b)USER-INTEL 無効、ハイパースレッド無効
(c)USER-INTEL 有効、ハイパースレッド有効

2. モデルサイズおよび力場の検証

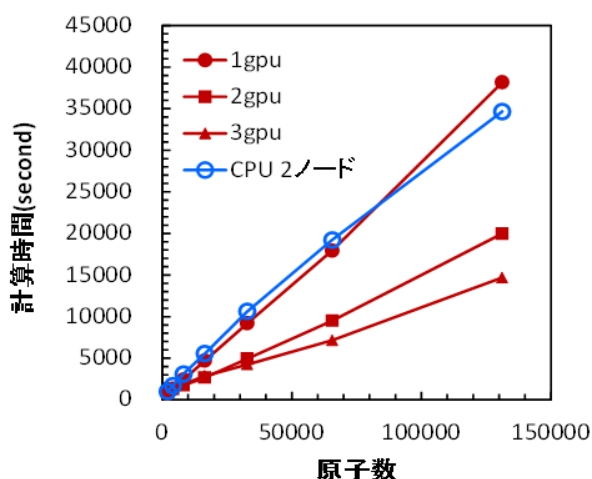


図 3. GPU パッケージにより高速化した LAMMPS を用いて、段階的にモデルサイズを大きくした計算結果

シミュレーションモデルの検証のため、モデルサイズを 50 分子から 800 分子まで段階的に増大させて、密度に及ぼす影響を調査した。密度はモデルの初期構造や構造緩和の方法の影響を受けるため、文献[5]の方法を参考にして次の手順でシミュレーションを実施した。(1)低密度になるように分子を配置する。(2)体積温度を一定にして MD シミュレーションを実施する。(3)温度 500K、圧力 1atm、(4)温度 500K、圧力 5000atm、(5)温度 500K、圧力は 5000atm から 1atm に徐々に低下させる。(6)温度 500K から 300K に徐々に下げ、圧力は 1atm で一定。(7)温度 300K、圧力 1atm、(8) 温度 300K、圧力 1atm。(2)～(8)の一連の手順では各々の計算時間を 200 picosecond とした。力場に Dreiding、PCFF[3]、Amber[4]を採用して密度を計算した結果を表 1 に示す。Dreiding、PCFF を使用した結果ではモデルサイズを変更しても密度に顕著な改善はなく、実測値と比べて 1 割程度低密度であった。一方、Amber ではモデルサイズが小規模であっても、実測値に近い密度を再現することができたことがわかった。

まとめ、今後の課題

大規模シミュレーションを実施するためには、TSUBAME2.5 でソフトウェアを利用するための準備やジョブ投入方法、計算速度などを把握しておくことが

表 1. モデルサイズと力場

分子数	力場	密度(g/cm ³)
50	Dreiding	0.813
200	Dreiding	0.812
400	Dreiding	0.805
50	PCFF	0.835
200	PCFF	0.821
400	PCFF	0.848
50	Amber	0.961
200	Amber	0.957
400	Amber	0.951
800	Amber	0.950
-	-	0.96 ¹⁾

¹⁾ 実測値

必要である。今回は LAMMPS をインストールして、適切なジョブ投入方法を調べるため、並列化するノード数や高速化パッケージ利用、GPU 利用の効果を検証した。その結果、MD シミュレーションでは並列化効率を考慮するとノード数は 2 ノードまでに抑え、ジョブ投入数を増やすことで計算資源を有効利用できることが分かった。

また、メチレンビスシクロヘキシルアミンの密度について計算し、実測値との比較を行った。力場を様々に変えて密度を計算した結果、Amber を用いた計算では実測値を良く再現していた。本検討結果から TSUBAME2.5 を用いてエポキシ樹脂について適切な結果を得ることが可能であることを確認できた。

今後は、TSUBAME2.5 上で構築したシミュレーション環境を用いて、エポキシ樹脂の材料設計に活用する。TSUBAME2.5 では必要な計算資源を必要な時に使用することができるため、材料開発で膨大な数の合成候補化合物を限られた期間内に計算することができる。ここで得たシミュレーション技術を活用して、他の材料にも適用していきたい。

参考文献

- [1] <http://lammps.sandia.gov/>
- [2] Stephen L. Mayo; Barry D. Olafson; William A. Goddard III; *J. Phys. Chem.* **1990**, *94*,

8897-8909.

- [3] Huai Sun; Stephen J. Mumby; Jon R. Maple; Arnold T. Hagler *J. Am. Chem. Soc.* **1994**, *116*, 2978-2987.
- [4] Wendy D. Cornell; Piotr Cieplak; Christopher I. Bayly; Ian R. Gould; Kenneth M. Merz, Jr.; David M. Ferguson; David C. Spellmeyer; Thomas Fox; James W. Caldwell; Peter A. Kollman, *J. Am. Chem. Soc.* **1995**, *117*, 5179-5197.
- [5] Larsen, G. S.; Lin, P.; Hart, K. E.; Colina, C. M. *Macromolecules* **2011**, *44*, 6944-6951.