

pirika.comの研究記録

Pirika News

このところ、ソフトウェアの開発と、できたソフトの評価にとっても忙しい。いわゆるゾーンに入ったというか、他のことに気を回す余裕がない。しばらくしたら、つきものが落ちたようになるのだろう。。

今月のPirika NewsもHPの記事でお茶を濁す。

ただし、次世代のHSPのツールは、一般のHSPiPユーザー用では無い。非常に強力なツールなので利用条件は厳しいし、高価だし、導入できる所は限定的だ。機能が練れて一般的になればHSPiPにも搭載されるようになるかもしれないので、楽しみにしておいて欲しい。

次世代HSP技術

GUIのいらないMI用ツールの解説

HSPiPにはCLIライセンスというのがある。Command Line Interfaceの略で、GUIを使わずにSphereやY-MBの計算を行うことができる。Y-MBはHSPの値も吐き出すが、MIを行う上で重要なパラメータも多く作成する。そうした機能を、CLI-Proとして別モジュールで販売することも考えたが、Abbott先生は気に入らなかったようだ。HSPiPはバージョンアップは（今のところ）無料なので、新しい機能をつけ加えても、売り上げには貢献しない。（必要なところには行き渡った？）そこでGUIのいらないMIツールに関しては、HSPiPとは別に、YMB24Pro4MIツール群の形でリリースした。HSPiP一般ユーザー向けのツールではない。コーポレート、CLIライセンスを30Set以上お持ちの場合、問い合わせさせていただきたい。

Y-PBの最新版？ 2024.7.28

Y-MBは低分子用の物性推算機能だ。HSPiPユーザーであればよく使う機能だろう。これについてはver.6で（新しい機能は搭載されなかったが）全面的に書き換えた。中分子や官能基を多数持つ分子のOvershootingは圧倒的に減って解の安定性は高くなった。同様にpolymerSmiles(繰り返しユニットをXで挟むSMILES)からポリマー物性を推算するY-PB(ver. 5.2に搭載)は2022年に計算アルゴリズムを全面的に変更していた。

Calculated data

δD	16.4	D/A	0.3/1.0
δP	2.0	CE	9.8
δH	2.0	MWt	46.0
δTot	16.7	n	1.231
MVol	35.2	γ	28.0
ρ	1.307	ε	3.63
Tg	-8		
PO2	6.23		

N-Repeats: 1
SMILES input: XC(F)CX
Formula: (C2H3F)_n

CH2:1
CHF:1

Legend:
 MVol: Molar Volume of polymer unit
 MWt: Molecular Weight of polymer unit
 Tg: Glass Transition
 pa: Density Amorphous
 pc: Density Crystalline
 ag: Thermal Expansion Glass
 al: Thermal Expansion Liquid
 cps: Heat Capacity Solid
 cp1: Heat Capacity Liquid

No	Name	Alt	SMILES	δD	δP	δH	MVol	MWt	Tg	pa	pc	ag	al	cps
50000	Polyethylene	Polythene, PE	XCCX	17.6	0.4	0.3	31.8	28.1	195	0.85	1	3	8.55	43.4
50001	Polyoxymethylene		XOCX	18.1	4.4	3.4	23.5	30	188	1.25	1.54	1.8		38.3
50002	Sulfur		XSX	24.8	9.5	7.1	17.9	32.1						
50003	Polyallene		XC(=C)CX	16.9	1.3	1.4	43	40.1	168					
50004	Polypropylene	PP	XCC(C)X	16.8	0.4	0.7	49.2	42.1	258	0.85	0.95	3.3	7.45	67.8
50005	Poly(vinyl alcohol)	PVA, PVOH	XCC(O)X	25.8	6.9	17	36.4	44.1	372	1.26	1.35	3		67.4
50006	Polyoxyethylene	PEG Polyet...	XCCOX	17.9	3.4	2.6	39.4	44.1	206	1.125	1.28		6.4	55.1
50007	Poly(vinyl fluoride)	PVF	XC(F)CX	16.4	2	2	35.2	46	314					59.5
50008	Polyacrylonitrile	PAN	XC(C#N)CX	23.2	14.3	5.8	45.1	53.1	370	1.184	1.405	1.5	3	68.4
50009	Poly(1,2-butadiene)		XC(C=C)CX	16.5	1.1	1.3	58.3	54.1	245					
50010	Poly(cis-1,4-butadiene)		XCC=CCX	16.9	0.5	1.4	59	54.1	171	0.892				88

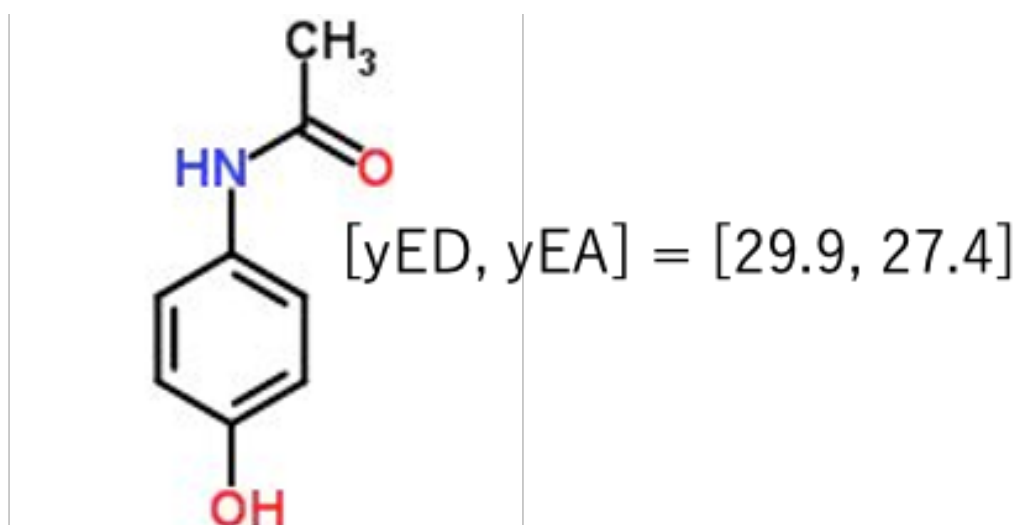
Y-PBはDIYのPolymerタブから使える。

ところが、ver.6のリリースの時に変更するのを、私が忘れたようだ。Pro版のY-PBを作っていて、計算結果がHSPiPのver.6のものと違うので発覚した。

複数の官能基を持つ場合の混合則 2024.7.28

自慢ではないが未だにわからない。HSP50周年(2017年)の時からわからないと言い続けている。逆ギレして仕舞えば、HSPの混合則だって体積分率平均が正しいとは言えない。例えば、Paracetamolの

場合、どう取るのが正しいのだろうか？

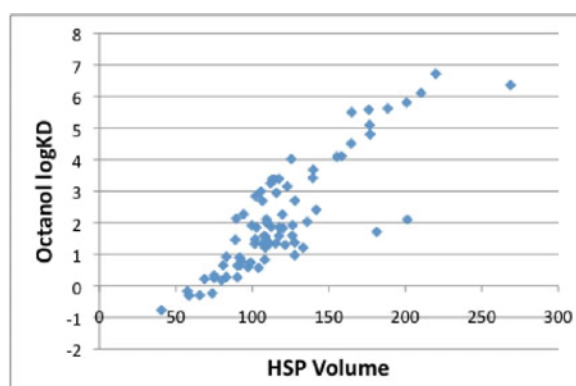
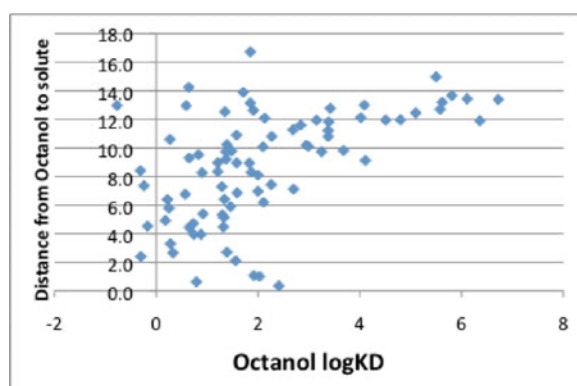


$$[y_{ED}, y_{EA}] = [5.6, 38.8]$$

[アセトアミノフェンの定量的溶解性](#)にも記載しているが、難しい。そこで全部計算して一番よく合うものがどれかを見る。カッコよく言えばデータ駆動型研究とも言えない。HSPだけで説明できない時に考えるネタを与えてくれる。

液液抽出をHSPで考えるのは難しかった 2024.7.21

2010年当時は、水とオクタノール、ジエチルエーテル、クロロホルム、四塩化炭素、ベンゼン、ヘキサンの液液平衡をHSPで考えるのは難しかった。ある化合物の水とのHSP距離、有機溶媒とのHSP距離で簡単に計算できると思ったのだが。



例えば、オクタノールのKdの値はHSP距離で考えるより、単にHSPで使っている分子体積で考える方がよっぽど良かった。今回はdHの値をいろいろと分割し、距離の式を試すことができたようになったので、再評価を行った。

HSP2Go 2024.7.19



溶媒のHSPとSphereのHSPを貼り付けると拡張現実、ARとして表示することができる。2016年にポケモンGoが流行ったときに作ったソフトだが、Processingの最新版をインストールしたらそのまま動いた。まー現実の方は入れなくても簡単に3次元表示のプログラムは作れるので有用だ。いろいろインスパイアされるのは楽しいことだ。

Flory-Huggins の χ パラメータ 2024.7.18

格子モデルに基づく高分子溶液の統計熱力学理論 数珠状につながった玉（高分子）とつながっていない玉（溶媒分子）を考えることにより、混合エントロピーを導く。

混合エントロピー

$$\Delta S = -R(n_0 \ln \phi_0 + n_1 \ln \phi_1)$$

混合エンタルピー

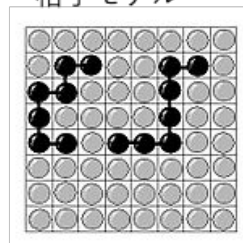
$$\Delta H = RT\chi n_0 \phi_1$$

ϕ_0 、 ϕ_1 は体積分率

自由エネルギーの変化

$$\Delta F = RT(n_0 \ln \phi_0 + n_1 \ln \phi_1 + \chi n_0 \phi_1)$$

格子モデル



● 溶媒分子

● 高分子のセグメント

$$A_{1,2} = [(\delta_{D2} - \delta_{D1})^2 + 0.25(\delta_{P2} - \delta_{P1})^2 + 0.25(\delta_{H2} - \delta_{H1})^2] \quad (2.12)$$

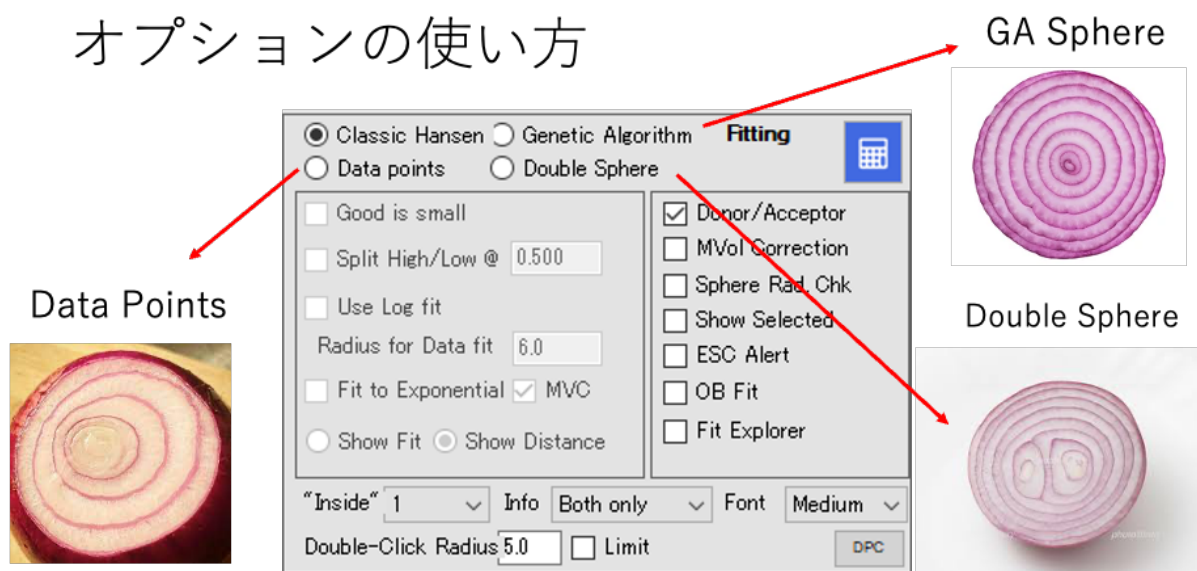
$$\chi_{12} = VA_{1,2}/RT \quad (2.13)$$

ポリマーのHSPと溶媒のHSPがあれば、2.13式から χ パラメータが計算できる。今回、酸・塩基、ドナー・アクセプターと距離の式を拡張した。 χ パラメータと距離の式を見ていこう。

QSphere : 量的な問題を解く 2024.7.17

HSPiPのScoreは基本的には0,1である。

オプションの使い方



dDを分割したり、dHを5タイプに分割した新しい距離の式を作成した。さらにプログラムを拡張して、Scoreに実数を使うQSphereを作成した。これは、距離と実数が一番高い相関になるように玉ねぎの中心を求める。より多く溶解、より長く分散などを考える時にはQSphereは有効だ。無機物の分散では、yED/yEAが重要になったりする。

HSPと表面張力 2024.7.15

表面張力の推算に関してはpirikaのHPで詳しく解説している [表面張力の推算法](#) [表面張力の理解のために](#) このところ、液体の接触角をHSPで取り扱うケースが増えてきた。水素結合項 δH の取り扱いを理解していない解析があるので、HSPと表面張力の違いを解説しておく。Abbott先生は表面張力は嫌いなので、HSPiPには搭載されない。

3次元では足りない？ 2024.7.14

旧来のHSPであれば[dD, dP, dH]と3次元なのでハンセン空間、ハンセン球から溶解性や分散性を判断できた。MIで用いる分にはグラフィックは考えないで良い。しかし、MIユーザーとしては、次元削減方法は習得しておく必要がある。 [主成分分析\(PCA\)を用いた次元縮退](#)

新しいHSP距離 2024.07.11

2017年、HSP50年記念講演会で、分散項 dD の $dDvdw$, $dDfg$ への分割を発表した。さらに、 dH 項の分割を試みた。しかし、HSP距離の式が作れなく、実際の利用にまで至っていない。量子ドットの分散を例に新しいHSP距離の使い方を解説する。アバタ・チュートリアル [No12. 量子ドットのようなナノ粒子のハンセン溶解度パラメータを得る方法](#) [PirikaNews2024年7月号](#) も合わせて読んでほしい。

新しい溶媒混合則

2024年1月にリリースされたY-MB24のHSP値推算ルーチンでは、混合溶媒は体積平均で計算するのでは無い。しかし、HSPiPではそのような取り扱いができない（とても面倒）ので昔ながらの計算方法をとっている。これはMIユーザー用の機能として公開していく。

ブログ：[次世代ハンセン溶解度パラメータ\(HSP2\) 混合溶媒の混合則](#) 2024年3月20日

ハンセン空間中の分布を3次元で見る 2024.7.28

研究者の定義した"良い"溶媒がハンセン空間に集まって来るわけではない事は以下で説明した。HSPiPを持っているのが前提なので、溶媒のHSPの値を3次元で見るのも簡単だ。ここでは、Plotlyという3次元表示用のWebアプリを簡単に利用する方法を解説する。HSPiPを持っていない方に渡す、Webページに載せるなど利用方法も多いだろう。

タブ区切りのデータがあれば、自動的に表示用htmlファイルを作るWebアプリを作った。視覚的にはハンセン空間は dD 軸は長さが倍になっているので（距離の式で dD 項の前に4が付くので）HSPiPの表示とは少し異なる。

ハンセンの溶解球の誤解：良いものが集まって球を作る。 2024.7.13

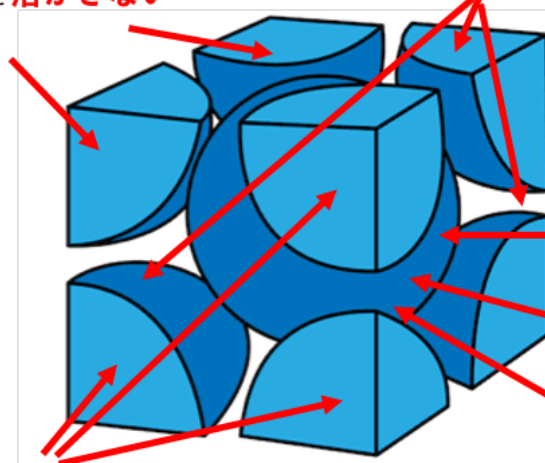
研究者が定義した良いものが集まるわけではない。HSPが近いものが、同じような性質を持ちHansen空間中で集まるだけだ。研究者にとって良くない、長い緩和時間の溶媒が集まってしまうこ

とだってある。

Sphereの理論 Again

ポリマーを溶かさない

短い緩和時間



粒子の遅い沈降性

(拡張された)
HSPが近いものが
同じような性質を持ち
Hansen空間中で集まる

ポリマーの**良い**溶解性
が集まることある

粒子の**早い**沈降性
が集まることある

長い緩和時間
が集まることある

良いとか悪いというのは、あくまでも研究者の主観であることをお忘れなく。

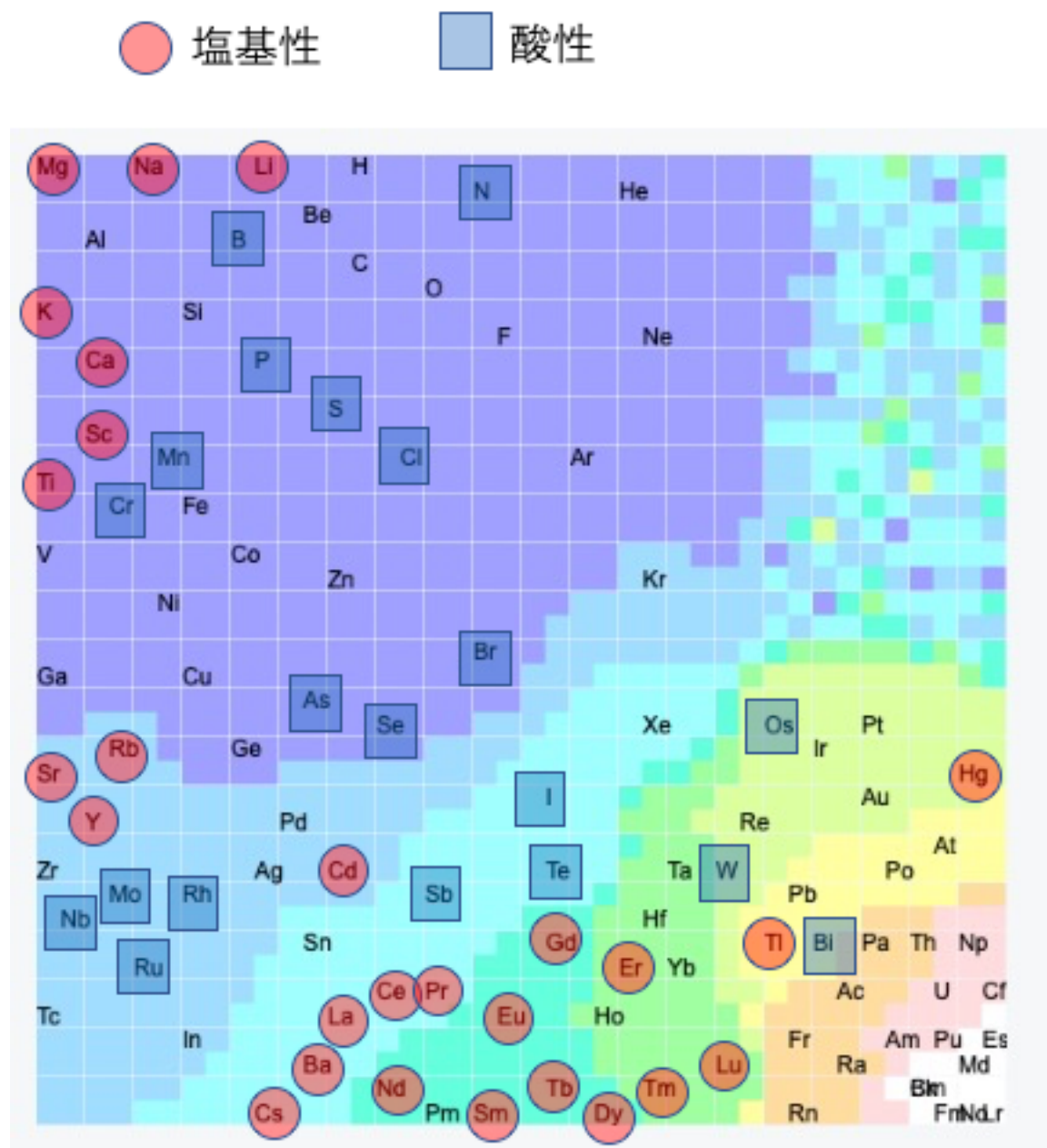
その溶解はHSP依存だろうか？

HSPiPを開発している私が言うのもなんだが、その溶解、分散はハンセンの溶解度パラメータでしか説明できないものだろうか？

特に第3周期以降の原子が絡んでくると、d,f軌道の空軌道が電子を受けとったり解釈が難しくなる。HSPだけでなく、他の識別子で重要なものを選択し、総合的に判断していくことがMIstには重要になる。MIツールの中の識別子ジェネレータと変数選択重回帰法の解説をしよう

無機物の分散に酸性、塩基性は影響するだろうか？

2017年のHSP50周年記念講演会でY-MBでElectron Donor/Acceptorを推算する方法を発表した。HSPiPではプロトンのDonor/Acceptorなので、活性水素を持った化合物以外には関係ない。化学総説 No.18 1978年「情報化学」 日本化学会編の125ページには、酸化物の酸性、塩基性が分類されている。こうした酸化物はLewisの酸/塩基で考えなくてはならない。そうした相互作用を合理的に取り込める距離の式が作れなかった。しかし、MI的に使うのであれば良いので、HSPiPとは離れMIユーザーに提供していく。ここでは、水素結合項の分割について解説する。



SOMを使ったMy周期律表

MI用ツール群の紹介

HSPiPのGUIを離れ、YMBの推算値をMI用のインプットに用いる使い方が増えている。Excelのoffice scriptやJSreadSheetなどを使って簡単にMI用のDescriptorを作るWebアプリを作成している。さらに機械学習に使う便利なツール群の整備も進んだ。これはMIユーザー用のツールだ。ブログ：[ハンセン溶解度パラメータ\(HSP\)推算がExcel上で動くようになった](#)。2023年4月29日 ブログ：[Power AutomateでY-MB計算の自動化](#) 2023年5月4日

2024.7.12 MIユーザーには次のMIツール群(Webアプリ)を提供している

1			
2	データ処理		
3		変数間の相関係数	多重共線性のチェックなど
4		拡張相関係数	列のX, logX, 1/X, sqrtXなどをとった相関
5		データのスケーリング	正規化、0.1-0.9へのスケーリング
6		Tabデータコンバータ	Tabデータコンバータ 、 Plotlyデータ
7	解析		
8		重回帰	通常の重回帰、普段はCTMRが良い
9		CT重回帰	クロスターム重回帰、列間の相互作用を考える
10		変数選択重回帰	重要な列を探す
11		Lassdgc重回帰	回帰係数の最適化
12		SOM	自己組織化マップ法
13		K-Means	K種類のグループわけ
14		PCA	主成分分析
15		LogisticR	ロジスティック回帰
16	識別子作成		
17		Y-MB	Y-MB HSPや熱力学物性値
18		RDKit	トポロジカルインデックスなど
19		MO	分子軌道など
20	HSPiP用		
21		データ変換	CASやHcodeからSmilesや名称へ
22		HSPiP用データ作成	CASからHSPiP用、hsdxやsofxファイル作成
23			hsdxをテーブルへ変換
24		新しい距離の計算	33種類の距離を評価
25			