

### 3P042

#### FMO 計算による粗視化シミュレーションパラメータの算定の試み

(立教大理<sup>1</sup>, 東大生産研<sup>2</sup>, JSOL<sup>3</sup>) ○奥脇 弘次<sup>1</sup>, 川田 修太郎<sup>1</sup>, 望月 祐志<sup>1,2</sup>, 大畠 広介<sup>3</sup>, 小沢 拓<sup>3</sup>

#### “Evaluations for CG simulation parameters based on FMO calculations”

(Rikkyu Univ. Fac. Sci.<sup>1</sup>, Univ. Tokyo, IIS.<sup>2</sup>, JSOL<sup>3</sup>)

OKouji Okuwaki<sup>1</sup>, Kawada Shutaro<sup>1</sup>, Yuji Mochizuki<sup>1,2</sup>, Kousuke Ohata<sup>3</sup>, Taku Ozawa<sup>3</sup>

**【緒言】** フラグメント分子軌道(FMO)法[1-3]は、巨大分子系を適当なフラグメント単位に分割し、並列処理を駆使して量子論的計算を実用的に行える手法として知られている。FMO 計算からはフラグメント間の相互作用エネルギー等の詳細解析に有用な情報が得られ、ナノバイオ系や非バイオ系への適用も図られつつある[2,3]。こうした中、私たちは独自のプログラム ABINIT-MP[3]を高分子モデリングの分野でも利用すべく研究開発を進めている。その端緒として、高分子の相分離挙動のシミュレーションに重要な粗視化セグメント間の相互作用を表現する  $\chi$  パラメータ[4]を、FMO 計算のフラグメント間の相互作用エネルギー(IFIE)から算定する試みを紹介する。

**【FMO 計算と IFIE】** フラグメントの単体(モノマー)と対(ダイマー)から構成する基本の FMO スキーム(FMO2)では、系のエネルギーは以下のように与えられる[1-3]。

$$E_{(FMO2)} = \sum_{I>J} E_{IJ} - (N-2) \sum_I E_I = \sum_{I>J} \Delta E_{IJ} + \sum_I E'_I \quad (1)$$

ここで、 $IJ$ はフラグメント番号を指定し、 $N$ はフラグメントの総数である。また、 $E'_I$ は環境ポテンシャルの寄与を省いた形式的な単体フラグメントのエネルギーで、 $\Delta E_{IJ}$ が対象系の解析に有益なフラグメント間の相互作用エネルギー(IFIE)[3]である。多くの場合、基本の Hartree-Fock 法(HF)を超えて 2 次摂動論(MP2)レベルでの計算を行えば分散力の寄与が取り込めるため、IFIE として妥当な値が得られることが分かっている[1-3]。

**【 $\chi$  パラメータ】** Fan らは Flory-Huggins 理論に基づいた手法で、ポリマーを構成する基本単位をセグメントとして抽出し、2 成分のセグメント対間の有効相互作用 ( $P_{11}$ ,  $P_{12}$ ,  $P_{22}$ ) 項から以下の式で  $\chi$  を定義している[4]

$$\chi = \frac{Z\Delta P_{12}}{RT} \quad (2)$$

$$\Delta P_{12} = P_{12} - \frac{1}{2}(P_{11} + P_{22}) \quad (3)$$

$P_{ij}$  項はセグメント対間の配座を網羅的に計算し、Metropolis Monte Carlo 法で採用された配座平均をとることで、各温度で算出される。 $Z$  は配位数と呼ばれ、一つのセグメント周りに配位出来る相手セグメントの数を表す。過去の研究では、有効相互作用エネルギー項を古典力場によって見積もっていたが、分極や電荷移動が本質的な系では古典描像の限界によって信頼性が低下する問題が生じていた。そこで、量子計算である FMO 法に基づく IFIE を用いて  $\Delta P_{12}$  を評価した。

**【テスト系での試算】** Fan ら[4]により検証されている例題、①ヘキサン-ニトロベンゼン(溶媒-溶媒系)、②ジイソブチルケトン-ポリイソブチレン(溶媒-ポリマー系)について 1000~10000 配座を生成して  $\chi$  パラメータの算定を行った。配座生成と  $Z$  の評価については J-OCTA[5]の機能を用い、IFIE は FMO2-MP2 レベルで ABINIT-MP プログラム[3]を使って計算した。

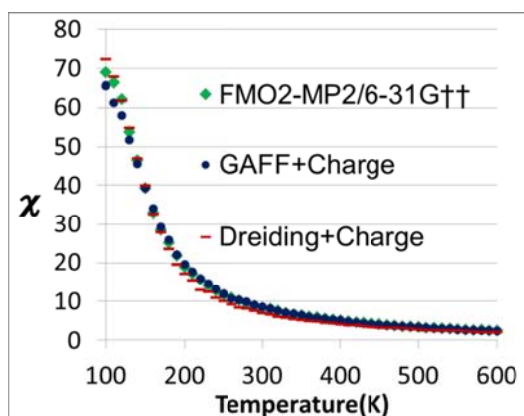


Fig.1. ヘキサニトロベンゼン系における各計算法での  $\chi$  のプロット

Table1. ジイソブチルケトン-ポリイソブチレン系の分子量ごとの臨界温度の比較

Mol. Wgt	Tcr. (K)	
	Exptl.	Present
22,700	292	330
285,000	319	350
6,000,000	329	360

Fig.1 に①の  $\chi$  パラメータのプロットを与えるが、FMO 計算の結果は参照となる古典力場計算と良い対応関係が得られていることが見てとれる。なお、有効相互作用エネルギーを PIEDA[7]で成分毎に見

ると、セグメントの配置によっては古典の描像と若干異なる場合も確認されている。

次に、FMO 計算による  $\chi$  を使って臨界温度を算定した②の結果を Table 1 にまとめるが、実験値との一致は十分に及第である。ここでは紙面的に示せないが、Fan ら[4]の例題③ポリイソブレン-ポリスチレン(ポリマー-ポリマー系)でも良好な結果が得られている。これらの基本検証より、FMO による  $\chi$  算定のプロトコルは確立出来たと考えている。

**【ナフィオン系での試行】** 燃料電池などのイオン交換膜に関わるナフィオンについて、先行論文[8]を元に 3 つの部位に区切り、それらと水 4 分子間の  $\chi$  パラメータ計算を系統的にを行った。得られた  $\chi$  を基に DPD シミュレーション[9]を行ったところ、Fig.2 に示すように、水分子がスルホン酸末端に集まってマイクロ相分離を起こし、海島構造が作られている様子が再現された。

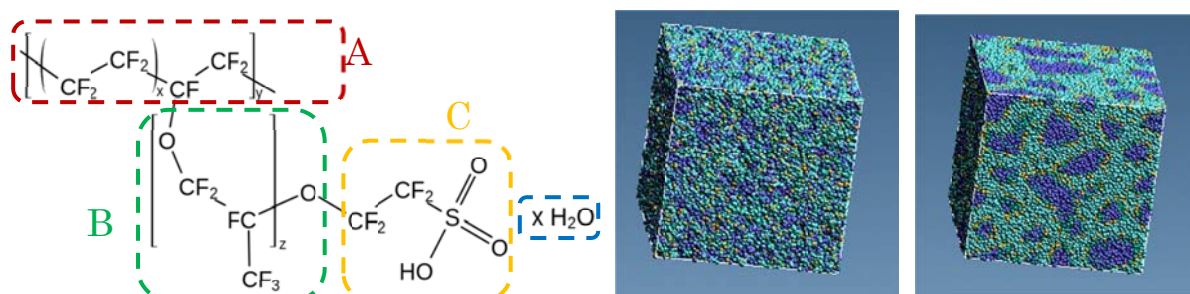


Fig.2. ナフィオンの構造式と DPD シミュレーションの様子

**【その他】** より定量的な  $\chi$  パラメータの算定に向け、配座生成の手法、配座数  $Z$  の評価も含めて改善を進めている。当日は、ポリエチレングリコール系などの結果も紹介する予定である。

**【謝辞】** 本研究開発は、「HPCI 戦略プログラム 分野 4」と「フラッグシップ-2020 プロジェクト 課題⑥」から支援を受けている。また、ご協力・議論をいただいた福澤薫氏に深謝する。

**【文献】** [1] "The Fragment Molecular Orbital Method: Practical Applications to Large Molecular Systems", (2009, CRC). [2] D. G. Fedorov et al., *Phys. Chem. Chem. Phys.* **14** (2012) 7562. [3] S. Tanaka, et al., *Phys. Chem. Chem. Phys.* **16** (2014) 10310. [4] C. F. Fan et al., *Macromolecules* **25** (1992) 3667. [5] <<http://www.j-octa.com/jp/>>. [7] D. G. Fedrov et al., *J. Comp. Chem.* **28** (2007) 222. [8] Yamamoto et al., *Polymer J.* **6** (2003) 519. [9]. R.D.Groot et al., *J. Chem. Phys.* **107** (1997) 4423.