

2P11

FMO 計算を援用する高分子マルチスケールシミュレーション

○奥脇 弘次¹, 川田 修太郎¹, 望月 祐志^{1,2}, 大畠 広介³, 小沢 拓³

¹立教大理, ²東大生産研, ³JSOL

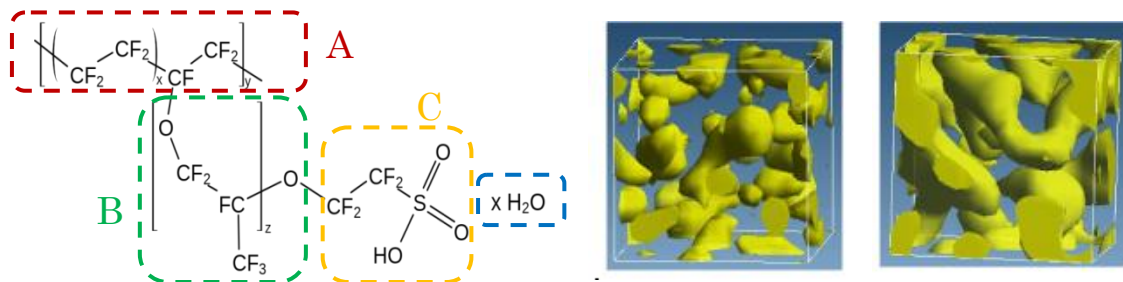
E-mail: okuwaki@rikkyo.ac.jp

高分子の混合における相分離挙動を予測する際、粗視化モデルを用いた計算が有効であるが、その際、成分間の相互作用を示すパラメータ(χ)が重要となる。この値について、高分子を構成する基本単位間の相互作用エネルギーから算出する手法[1]がある。高分子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相互作用エネルギー(E_{11}, E_{12}, E_{22})項を、網羅的な配座の計算から Monte Carlo 法を用いて温度ごとに見積もることで、混合における周囲の場との相互作用の変化量に相当する値として以下の式で算出される。

$$\left[\begin{array}{l} \chi = \frac{Z\Delta E_{12}}{RT} \\ Z\Delta E_{12} = \{(Z_{12}E_{12} + Z_{21}E_{21}) - (Z_{11}E_{11} + Z_{22}E_{22})\}/2 \\ (Z_{ij} : \text{セグメント } i \text{ 周りに配置可能なセグメント } j \text{ の数}) \end{array} \right]$$

しかし、この手法は古典力場計算に基づいているため、分極や電荷移動が本質的な系では信頼性が低下する問題が知られていた。そこで本研究では、フラグメント分子軌道(FMO)法(使用プログラム:ABINIT-MP[2])を用いて上記の相互作用エネルギーを求めることにした。この際、計算対象となる配座群の生成や周囲との相互作用の評価法を非古典の扱いに合わせて改良を行った(J-OCTA[3]の機能と連携)。その結果、Hexane-Nitrobenzene などのテスト系において、算定した χ パラメータから得られる相転移の臨界温度が実験値を 10% 程度の誤差で再現した。更に、FMO 計算による χ を用いた散逸粒子動力学(DPD)シミュレーション[4]により得られた相分離構造について、相構造を保った上で再原子化し(リバースマッピング[5])、FMO 法で相互作用を再評価する整合性検証も行った。これは、FMO 法を援用したナノとメソスケールを双方向で繋ぐマルチスケールシミュレーションの先導的な試みと言える。

応用事例として、燃料電池のイオン交換膜として使われる Nafion について水和モデルの解析を行った。先行論文[6]を元に基本単位を以下の 3 部位に分割し、水 4 分子を含めた 4 成分の間の χ 値を算定して DPD を行ったところ、水の含有量や、スルホン酸基の配置間隔によって内部の水クラスタ構造の変化がみられた。当日は Nafion の代用品としての可能性が期待されているスルホン基含有の芳香族系 PEEK 膜との比較も報告する。



- [1] C. F. Fan et al., *Macromolecules* **25** (1992) 3667. [2] Tanaka et al., *Phys. Chem. Chem. Phys.* **16** (2014) 10310. [3] <<http://www.j-octa.com/jp/>>. [4] Groot et al., *J. Chem. Phys.* **107** (1997) 4423. [5] Doruker et al., *Macromolecules* **30** (1997) 5520. [6] Yamamoto et al., *Polymer J.* **35** (2003) 519.