

|              |   |
|--------------|---|
| Title        | 高分子系における化学ポテンシャルのChain-Increment法による全原子計算                                   |
| Author(s)    | 山田, 一雄; 松林, 伸幸  |
| Citation     | サイバーメディアHPCジャーナル. 2021, 10, p. 3-8  |
| Version Type | VoR   |
| URL          | <a href="https://doi.org/10.18910/83279">https://doi.org/10.18910/83279</a> |
| rights       |   |
| Note         |   |

*Osaka University Knowledge Archive : OUKA*

<https://ir.library.osaka-u.ac.jp/>

Osaka University

# 高分子系における化学ポテンシャルの Chain-Increment 法による全原子計算

山田 一雄、松林 伸幸

大阪大学 大学院基礎工学研究科 化学工学領域

## 1. はじめに

高分子は混合自由エネルギーが負に大きい他の高分子や溶液によく混合する。混合自由エネルギーは混合する物質種の混合前後の化学ポテンシャル差であり、この量を評価することでポリマーブレンドのような高分子複合材料の作成可能性を知ることができる。化学ポテンシャルは原子レベルの分子内/分子間相互作用に依存するが、現時点では高分子丸ごとの原子スケール自由エネルギー計算は困難な課題となっている。これは、高分子が非常に柔らかく内部自由度が膨大なために様々な構造形態を取ることができてしまうことに起因している。このような高分子化学ポテンシャル計算の基礎的・実用的重要性から、高分子構造の特徴的な性質を利用した巧妙な計算スキームを確立することが必要とされている。

本稿では、原子スケールのモデルである全原子モデル系において高分子の化学ポテンシャルを計算可能とする chain increment 法について解説する [1]。この手法は、注目している高分子と周囲の分子との分子間相互作用を、高分子を構成するモノマー（あるいはセグメント）と周囲の分子間相互作用の和として表現し、ひとつのモノマーと周囲の分子間相互作用を導入する際の自由エネルギー変化を incremental free energy と定義して溶液理論の枠組みで計算するものである。本研究では、polyethylene (PE)の水溶液、PE、polypropylene (PP)、poly(methyl methacrylate) (PMMA)、and polyvinylidene difluoride (PVDF)溶融系において chain increment 法を用いて incremental free energy の計算を行った。

溶液理論に基づく自由エネルギー計算法では、高分子鎖中の注目モノマーを「溶質」、そのほかの周辺分子を「溶媒分子」とみなす。「溶媒和」という概念は、この「溶質」と「溶媒分子」の間の相互作用を印加することと定義する。さらに「溶媒和自由エネ

ルギー」を「溶質」-「溶媒」相互作用印加に伴う自由エネルギー変化として定義する。高分子は非常に柔軟であるため、エネルギー表示法 (energy representation, ER) のように溶質分子の構造がフレキシブルな系でも適用可能な溶液理論が必要である [2-7]。ER 法は溶液系の密度汎関数理論に基づいており、溶質-溶媒ペア間相互作用エネルギーの分布関数から溶媒和自由エネルギー近似汎関数を定式化するものである。溶質-溶媒相互作用のない始状態とフルにカップルした終状態の端点のシミュレーションにおけるエネルギー分布関数から目的の自由エネルギーを近似的に計算する。中間状態のシミュレーションをパスすることで計算コストが削減される上、近似汎関数を用いたことによる誤差は力場の誤差より大きくならないことが報告されている [8]。また、ER 法は高分子やミセル、脂質膜のような不均一で柔らかいものを含んだ非常に広範な系を高精度・高効率に計算可能であるという特徴がある。例えば、様々な線状高分子への水の溶解を ER 法で計算した結果が報告されている [9, 10]。

## 2. 理論

本節では古典力学の枠組みにおける incremental free energy の定式化を紹介する。本稿では圧力  $P$ 、温度  $T$  で制御された  $NPT$  アンサンブルを想定する。注目分子の化学ポテンシャル  $\mu$  は(1)式ようになる。

$$\mu = k_B T \log(\rho \lambda) + G^{\text{iso}} + \Delta\mu \quad (1)$$

$k_B$  と  $\rho$  はボルツマン定数と注目している分子の平均密度、 $\lambda$  はドブロイ熱波長を表している。混合ギブス自由エネルギーの評価に重要なのは第3項目の  $\Delta\mu$  であり、これは周囲の分子との分子間相互作用からの寄与を表している。 $\Delta\mu$  は注目分子を「溶質」、周囲の分子を「溶媒」とみなした際の溶媒和自由エネルギーと解釈できる量である。 $\Delta\mu$  の統計力学的表現を示

したのが(2)式である。

$$\exp(-\beta\Delta\mu) = \frac{\int dVd\psi dX \exp[-\beta(\Psi(\psi) + U(X) + Z(\psi, X) + PV)]}{\int dVd\psi dX \exp[-\beta(\Psi(\psi) + U(X) + Z(X) + PV)]} \quad (2)$$

ここで $\psi$ は着目分子の座標の集合、 $V$ は系の体積、 $\beta$ は逆温度を表す。 $\Psi(\psi)$ は着目分子の内部エネルギーであり、その他の分子の座標はまとめて $X$ で表し、この分子のみが関与する分子内・分子間相互作用を $U(X)$ で表す。 $Z(\psi, X)$ は注目分子とその他の分子の間の分子間相互作用であり、(2)式の分母のみに現れる。(2)式より、溶媒和自由エネルギー $\Delta\mu$ とは、注目分子と他の分子の分子間相互作用 $Z(\psi, X)$ を印加する際の自由エネルギー変化である。

(2)式は厳密だが、溶質が高分子のような大きな分子の場合、 $\Delta\mu$ の straightforward な計算は実質的に不可能である。これは高分子が膨大な分子内自由度を持ち、それゆえたくさんの準安定状態に落ち込むため配位空間上のサンプリングが長大となってしまう事に起因する。この問題を解決するために、高分子が同一モノマーの繰り返し構造から構成されるという事実を考慮した計算手法を提案する。

高分子に働く分子間相互作用がそれを構成するモノマーに働く分子間相互作用の和で表すことができると仮定しよう（相互作用の相加性、pairwise additive）。高分子中の $i$ 番目のモノマーの座標を $\psi_i$ と定義すると、重合度 $N$ の高分子全体の座標 $\psi$ は $\psi = (\psi_1, \psi_2, \dots, \psi_N)$ となる。この時、高分子に働く分子間相互作用は

$$Z(\psi, X) = \sum_{i=1}^N W(\psi_i, X) \quad (3)$$

となる。そこで、 $i$ 番目のモノマーにおける増分溶媒和自由エネルギー(incremental free energy of solvation)  $\Delta\mu_i^{\text{incr}}$ を(4)式で定義する。

$$\exp(-\beta\Delta\mu_i^{\text{incr}}) = \frac{\int dVd\psi dX \exp[-\beta(\Psi(\psi) + U(X) + \sum_{j=1}^i W(\psi_j, X) + PV)]}{\int dVd\psi dX \exp[-\beta(\Psi(\psi) + U(X) + \sum_{j=1}^{i-1} W(\psi_j, X) + PV)]} \quad (4)$$

$i=1$ の場合、分母の $\sum_{j=1}^{i-1} W(\psi_j, X)$ の項は0とする。(4)式から、 $\Delta\mu_i^{\text{incr}}$ は $i$ 番目のモノマーと周囲の分

子の間に働く相互作用を系に印加する際の自由エネルギー変化であることがわかる。この過程の初期状態および終状態がそれぞれ(4)式の分母と分子に対応している。注目している高分子の分子内相互作用 $\Psi(\psi)$ は始・終状態のどちらでも印加されたままであるという点に注意する。(4)式では、 $i$ 番目より後のモノマーがどちらの状態端点でも周囲分子と相互作用しないこと、および、 $i$ 番目より前のモノマーは状態に関係なく分子間相互作用の影響を受ける。高分子の全溶媒和自由エネルギー $\Delta\mu$ はこの incremental free energy of solvation  $\Delta\mu_i^{\text{incr}}$ を用いて

$$\Delta\mu = \sum_{i=1}^N \Delta\mu_i^{\text{incr}} \quad (5)$$

と書くことができる。(5)式は、高分子の $\Delta\mu$ は高分子を構成する各モノマーの分子間相互作用を逐次的に印加していくことで計算されることを示しているため、 $\Delta\mu_i^{\text{incr}}$ は $i$ 番目のモノマーの incremental free energy of solvation と呼ばれる。

高分子の重合度 $N$ が十分大きい時、高分子の端部分(末端モノマー)近傍を除くすべてのモノマーは実質的に等価であると考えられる。この仮定が成立するとき、 $\Delta\mu_i^{\text{incr}}$ はモノマーのインデックス $i$ および重合度 $N$ に依存しなくなり、(5)式は次のように書き換えることができる。

$$\Delta\mu = N\Delta\mu^{\text{incr}} + \sum_{i \in \text{end parts}} (\Delta\mu_i^{\text{incr}} - \Delta\mu^{\text{incr}}) \quad (6)$$

ここで、 $\Delta\mu^{\text{incr}}$ は定数となることが期待される高分子内部部分の $\Delta\mu_i^{\text{incr}}$ である。(6)式より、 $N$ が十分大きいとき $\Delta\mu$ は $N$ に比例することがわかる。従って、高分子の溶媒和自由エネルギー計算には、 $\Delta\mu^{\text{incr}}$ の計算が重要となる。

最後に、溶液理論によって $\Delta\mu_i^{\text{incr}}$ を計算する近似手法の定式化について説明する。注目する高分子中の $i$ 番目のモノマーを「溶質」、それ以外の分子を「溶媒」とみなす。(3)式のモノマー-溶媒分子間相互作用 $W(\psi_i, X)$ が pairwise additive であることを仮定すると、 $W(\psi_i, X)$ は次のように書き直すことができる。

$$W(\psi_i, X) = \sum_k v(\psi_i, x_k) \quad (7)$$

$x_k$ は  $k$  番目の溶媒分子の座標である。溶媒分子は水のような小分子あるいは高分子のような大きな分子のどちらでもあり得る。混合溶媒系への拡張は容易なので、ここでは単成分溶媒系での定式化のみを紹介する。 $\Delta\mu_i^{\text{incr}}$ は以下のように書くことができる。

$$\exp(-\beta\Delta\mu_i^{\text{incr}}) = \frac{\int dV d\psi d\mathbf{X} \exp[-\beta(\tilde{U}_i(\psi, \mathbf{X}) + W(\psi_i, \mathbf{X}) + PV)]}{\int dV d\psi d\mathbf{X} \exp[-\beta(\tilde{U}_i(\psi, \mathbf{X}) + PV)]} \quad (8)$$

ここで

$$\tilde{U}_i(\psi, \mathbf{X}) = \Psi(\psi) + U(\mathbf{X}) + \sum_{j=1}^{i-1} W(\psi_j, \mathbf{X}) \quad (9)$$

は  $i$  番目のモノマーと溶媒の間の分子間相互作用の挿入過程の始状態（分母）と終状態（分子）の両方におけるアンサンブル生成に関与するポテンシャル関数である。 $\Delta\mu_i^{\text{incr}}$ は incremental な溶媒和自由エネルギーであり、(拡張された)溶媒和の概念に従って、始状態と終状態をそれぞれ「参照溶媒系」、「溶液系」と呼ぶ事にする。これらの系のアンサンブル平均をそれぞれ  $\langle \dots \rangle_0$  と  $\langle \dots \rangle$  で表すと、これらは

$$\langle \dots \rangle = \frac{\int (\dots) dV d\psi d\mathbf{X} \exp[-\beta(\tilde{U}_i(\psi, \mathbf{X}) + W(\psi_i, \mathbf{X}) + PV)]}{\int dV d\psi d\mathbf{X} \exp[-\beta(\tilde{U}_i(\psi, \mathbf{X}) + W(\psi_i, \mathbf{X}) + PV)]} \quad (10)$$

$$\langle \dots \rangle_0 = \frac{\int (\dots) dV d\psi d\mathbf{X} \exp[-\beta(\tilde{U}_i(\psi, \mathbf{X}) + PV)]}{\int dV d\psi d\mathbf{X} \exp[-\beta(\tilde{U}_i(\psi, \mathbf{X}) + PV)]} \quad (11)$$

で定義される。(8)式で特筆すべきは、着目する高分子中のすべてのモノマーはモノマー同士で互いに相互作用する一方で  $i$  番目より後のモノマーは周囲の分子（溶媒分子）と相互作用しない点である。(5)式で記述された incremental 過程では、着目分子内の相互作用は常に入れたまま高分子と溶媒分子の間の相互作用を逐次的に印加させることになる。

最後に、エネルギー表示溶液理論の枠組みにおける  $\Delta\mu_i^{\text{incr}}$  の表現について述べる。以下の一連の式では、簡略化のために添え字  $i$ （着目高分子の incremented モノマーのインデックス）を落とす。溶質-溶媒ペア相互作用  $v(\psi, \mathbf{x})$  の値  $\varepsilon$  の瞬間的な分布  $\hat{\rho}(\varepsilon)$  および分布関数を定義する。

$$\hat{\rho}(\varepsilon) = \sum_k \delta(v(\psi, \mathbf{x}_k) - \varepsilon) \quad (12)$$

$$\rho(\varepsilon) = \langle \hat{\rho}(\varepsilon) \rangle \quad (13)$$

$$\rho_0(\varepsilon) = \langle \hat{\rho}(\varepsilon) \rangle_0 \quad (14)$$

これらの量を用いるとエネルギー表示法の  $\Delta\mu^{\text{incr}}$  は

$$\Delta\mu^{\text{incr}} = \int d\varepsilon \varepsilon \rho(\varepsilon) - k_B T \int d\varepsilon (\rho(\varepsilon) - \rho_0(\varepsilon)) - k_B T \int d\varepsilon \left[ \rho(\varepsilon) \log \left( \frac{\rho(\varepsilon)}{\rho_0(\varepsilon)} \right) - \beta(\rho(\varepsilon) - \rho_0(\varepsilon)) \Omega(\varepsilon) \right] \quad (15)$$

と書かれる。 $\Omega(\varepsilon)$ は溶質-溶媒相互作用の導入に伴う溶媒-溶媒相関の変化による寄与を記述する関数である。(15)式の第一項は溶質-溶媒相互作用エネルギーの平均和であり、それ以外の項は溶媒再配向の効果を表している。現行のエネルギー表示法では、 $\Omega(\varepsilon)$ は Percus-Yevick (PY) と hypernetted-chain (HNC) 近似を組み合わせて構成されている。上の手法では近似は溶媒効果のみに入っており、 $\Psi(\psi)$ で表される着目高分子の分子内エネルギーは厳密である。incremented モノマーは、着目高分子内の他のモノマーからの影響を化学結合を通して非常に強く受けるため、ER 法が  $\Psi(\psi)$  について厳密であるという性質は有用である。

### 3. 計算手順

本研究で扱う系は PE-水系および PE、PP、PMMA、PVDF の単成分溶融系である。各分子の化学構造を図 1 に示す。系の平衡構造はオープンソースソフトウェアである OpenMM を用いた分子動力学シミュレーション(MD)で生成した。立方体セルに周期境界条件を仮定し、イメージセルとの相互作用には minimum image convention を採用している。PE-水系では水 10000 分子で満たされた系にひとつの PE 分子（重合度 50）が入っている。高分子溶融系に関しては、計算で扱った分子の重合度  $N$  と分子量を表 1 にまとめている。PP と PMMA の tacticity（立体規則性）はアイソタクチックに設定している。高分子および水分子の分子内・分子間相互作用は General Amber force field (GAFF) および TIP3P モデルをそれぞれ使用しており、高分子の部分電荷は CHelpG 法を用いた。MD シミュレーションにおけるポテンシャル関数は(9)式の  $\tilde{U}_i(\psi, \mathbf{X})$  である。各系の計算手順を表 2、3 に示す。

PE-水系では  $i = 1, 5, 10, \dots, 45, 50$  に関する



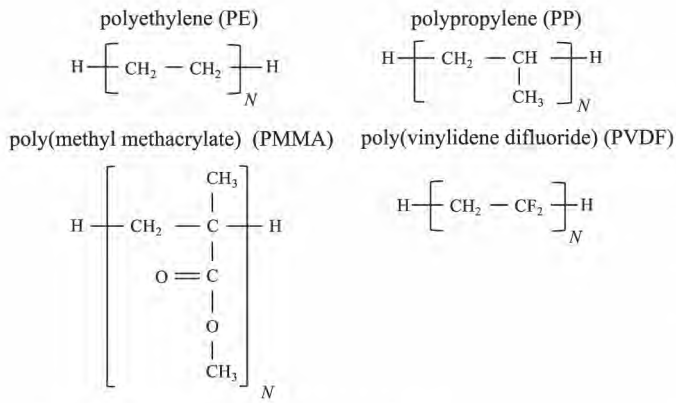


図 1: 本研究で用いた高分子の化学式

incremental free energy of solvation  $\Delta\mu_i^{\text{incr}}$  の計算を行った。各  $i$  について、初期構造を変えた 50 個の独立な MD シミュレーションを走らせアンサンブル平均をとることで合計 50 ns 分の平衡状態 trajectories から自由エネルギー計算を行った。さらに、エネルギー表示法の近似精度を確かめるために incremental Widom insertion method で  $\Delta\mu_i^{\text{incr}}$  を計算した。incremental Widom insertion method とは、(7)式で与えられた水に関する全分子間エネルギー相互作用を計算し、そのボルツマン因子のアンサンブル平均から (数値的に) 厳密な  $\Delta\mu_i^{\text{incr}}$  を得る手法である。

| 高分子  | 重合度 | 分子量     | 分子数 | 温度 (K) |
|------|-----|---------|-----|--------|
| PE   | 25  | 703.3   | 400 | 423    |
| PE   | 50  | 1404.7  | 200 | 423    |
| PE   | 100 | 2807.3  | 100 | 423    |
| PP   | 100 | 4210.0  | 100 | 423    |
| PMMA | 25  | 2504.9  | 400 | 453    |
| PMMA | 50  | 5007.8  | 200 | 453    |
| PMMA | 100 | 10013.6 | 100 | 453    |
| PVDF | 100 | 6405.4  | 100 | 453    |

表 1: 溶解系の重合度、分子量、分子数、温度

高分子溶解系では、重合度  $N = 100$  の単成分系においては、 $i = 1, 5, 10, \dots, 95, 100$  について、 $N = 25$  の系では  $i = 1, 5, \dots, 20, 25$ 、 $N = 50$  の系では  $i = 1, 5, \dots, 45, 50$  について  $\Delta\mu_i^{\text{incr}}$  計算を行なった。高分子の種類と分子量、MD の単位セル中の分子数、系の平衡温度は表 1、シミュレーション手順は表 3 にまと

めてある。表中の  $T_{\text{target}}$  は PE、PP、PMMA、PVDF でそれぞれ 423、423、453、453 K であり、 $T_{\text{high}}$  はアニーリング温度でそれぞれ 483、483、523、523 K に設定した。表 3 の 4 ステップ目は高分子溶解系の平衡化時間を短縮するためのアニーリング過程であり、圧力と温度の値は緩和時間の短縮のために高い値に設定してある。サンプリング間隔は溶液系で 0.25 ps、参照溶媒系で 0.1 ps にそれぞれ設定してある。各モノマーインデックス  $i$  について溶液系で 100 個、参照溶媒系で 500 個の独立な初期構造から出発して平衡化およびサンプリング計算を行った。溶液系、参照溶媒系における全サンプリング時間は各  $i$  についてそれぞれ 50 および 250 ns となる。

| Step | ensemble     | 時間 (ps) | 温度 (K) | 圧力 (bar) |
|------|--------------|---------|--------|----------|
| 1    | Minimization |         |        |          |
| 2    | <i>NVT</i>   | 100     | 298    |          |
| 3    | <i>NPT</i>   | 2000    | 298    | 1        |
| 4    | <i>NPT</i>   | 1000    | 298    | 1        |

表 2: PE-水系の計算手順

| Step | ensemble     | 時間 (ps) | 温度 (K)              | 圧力 (bar) |
|------|--------------|---------|---------------------|----------|
| 1    | Minimization |         |                     |          |
| 2    | <i>NVT</i>   | 100     | $T_{\text{target}}$ |          |
| 3    | <i>NPT</i>   | 5000    | $T_{\text{target}}$ | 1        |
| 4    | <i>NPT</i>   | 2000    | $T_{\text{high}}$   | 1000     |
| 5    | <i>NPT</i>   | 1000    | $T_{\text{target}}$ | 1        |
| 6    | <i>NPT</i>   | 500     | $T_{\text{target}}$ | 1        |

表 3: 高分子溶解系の計算手順

#### 4. 結果と議論

まず、PE-水系の結果を紹介する。incremental free energy of solvation  $\Delta\mu_i^{\text{incr}}$  は PE 中の  $i$  番目のモノマーと溶媒水分子の間の相互作用を系に印加する過程の自由エネルギー差である。図 2 は厳密法である incremental Widom insertion method と近似法であるエネルギー表示法を用いて計算した  $\Delta\mu_i^{\text{incr}}$  を PE モノマーのインデックス  $i$  についてプロットしたものである。図 2 より、 $\Delta\mu_i^{\text{incr}}$  は末端モノマー  $i = 1$  を除いて 0.2 kcal/mol の範囲内で一定であることがわかる。

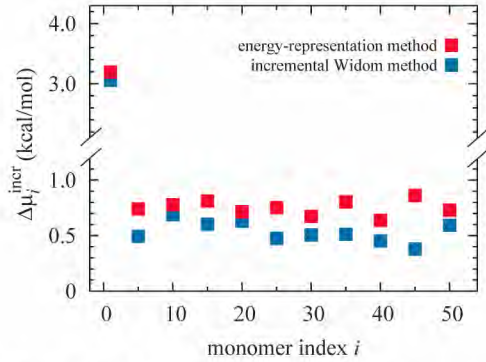


図 2: PE (重合度 50) -水系における incremental free energy  $\Delta\mu_i^{\text{incr}}$  のモノマーインデックス依存性.  $\Delta\mu_i^{\text{incr}}$  は  $i = 1, 5, 10, 15, \dots, 50$  で計算

$\Delta\mu_i^{\text{incr}}$  を末端を除いた  $i = 5, 10, \dots, 45$  で平均した値はエネルギー表示法で 0.6 kcal/mol、incremental Widom insertion method で 0.8 kcal/mol であることから、近似法であるエネルギー表示法による  $\Delta\mu_i^{\text{incr}}$  は厳密法である incremental Widom insertion method とよく一致している。

次に高分子溶液系の結果について述べる。これらの系は単成分溶液系であり、着目している高分子は溶媒高分子と同種のものである。図 3 に PE、PP、PMMA、PVDF の  $\Delta\mu_i^{\text{incr}}$  を示す。エネルギー表示法を用いて計算した結果を  $i$  に対してプロットしたものである。 $\Delta\mu_i^{\text{incr}}$  が端のものを除いて 0.5 kcal/mol 程度の範囲内で一定の値をとるという結果が見られた。 $\Delta\mu_i^{\text{incr}}$  の定常性の範囲は図 2 の PE-水系で見られたものと同程度のものであり、溶媒分子の種類に依らず chain increment 法が有用であることを示している。(15)式にある通り、 $\Delta\mu_i^{\text{incr}}$  は溶質-溶媒間平均相互作用エネルギー  $\langle u \rangle_i$  および溶媒再配向の項からなる。現在の取り扱いでは、 $\langle u \rangle_i$  は  $i$  番目のモノマーと他の高分子鎖の間の相互作用エネルギーの平均和である。 $\langle u \rangle_i$  は、相互作用の強さについての直感的で分かりやすい尺度であり、統計的誤差を除いて厳密に計算可能な項でもある。 $i$  に対する依存性は  $\langle u \rangle_i$  についても  $\Delta\mu_i^{\text{incr}}$  についても同じような挙動を示す。 $\langle u \rangle_i$  は端の部分を除いたすべての  $i$  に対して 1 kcal/mol 以下の範囲で一定であり、 $i=1$  において負に大きくなる。また、incremental free energy  $\Delta\mu_i^{\text{incr}}$  の  $i=5, 10, \dots, 90,$

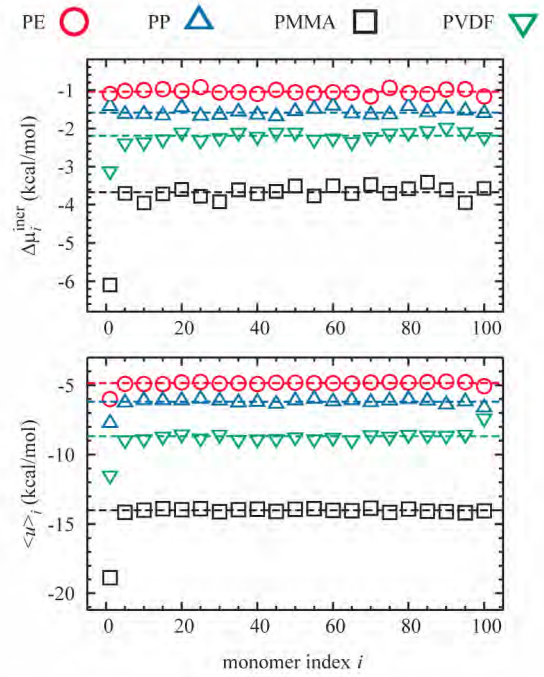


図 3: 高分子溶液系における incremental free energy  $\Delta\mu_i^{\text{incr}}$  および溶質-溶媒相互作用エネルギー  $\langle u \rangle_i$  のモノマーインデックス依存性。それぞれ  $i = 1, 5, 10, 15, \dots, 100$  について計算しており、破線は、端のモノマーを除いた平均を示す

95 についての平均値は PE、PP、PMMA、PVDF でそれぞれ -1.0, -1.6, -3.7, -2.2 kcal/mol である。標準偏差はそれぞれ 0.1, 0.1, 0.2, 0.1 kcal/mol であり、最大偏差は 0.1, 0.2, 0.3, 0.2 kcal/mol となった。したがって、平均化された  $\Delta\mu_i^{\text{incr}}$  はおよそ 0.1 kcal/mol 程度の精度を持ち、これは高分子種を区別するのに十分な精度となっている。さらに、 $\Delta\mu_i^{\text{incr}}$  は PMMA > PVDF > PP > PE の順に負に大きな値を取っている。PMMA や PVDF の  $\Delta\mu_i^{\text{incr}}$  と  $\langle u \rangle_i$  が PP や PE に比べて負に大きいのは極性高分子の方が非極性高分子に比べてより強く相互作用していることを反映し、PP > PE となるのは PP の方が PE に比べてモノマーサイズが大きいことに対応している。

さらに、(6)式に基づいて、重合度  $N$  が 25, 50, 100 のときの高分子の全溶媒和自由エネルギー  $\Delta\mu$  を評価した。(6)式の  $\Delta\mu^{\text{incr}}$  は、 $\Delta\mu_i^{\text{incr}}$  を  $i = 5, 10, \dots, (N-10), (N-5)$  について平均した値とし、末端部分の  $\Delta\mu_i^{\text{incr}}$  には  $i = 1$  および  $N$  での値を用いた。PE と PMMA の全溶媒和自由エネルギー  $\Delta\mu$  の  $N$  に対する



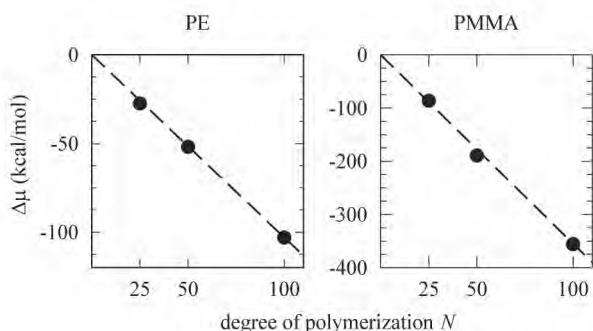


図 4: chain increment 法を用いて見積もった PE と PMMA の全溶媒和自由エネルギー  $\Delta\mu$  の重合度依存性

依存性を、図 4 に示す。 $\Delta\mu$  の  $N$  に対する線形性は良く、これは末端部分における  $\Delta\mu_i^{\text{incr}}$  の  $\Delta\mu^{\text{incr}}$  からのずれが今回扱った重合度  $N$  の高分子において無視できることを示している。(6)式で述べたとおり、長鎖高分子の溶媒和自由エネルギーは chain increment 法で計算される  $\Delta\mu^{\text{incr}}$  によって決まるが、 $\Delta\mu^{\text{incr}}$  が重合度数十以上程度の高分子の全原子シミュレーションから評価できることを図 4 は示している。

## 5. おわりに

全原子モデルを用いた高分子系のエネルギー論を展開するために、chain increment 法の開発を行った。この手法では溶媒分子との相互作用を高分子中のモノマーごとに逐次的に印加していき、それに対応する自由エネルギー変化を全体の高分子の化学ポテンシャルを決定するために計算する。increment されるモノマーを溶質、周囲の分子を溶媒とみなし、chain increment に関わる自由エネルギー変化 (incremental free energy of solvation) を溶質-溶媒間相互作用の印加に伴う自由エネルギー変化と定義することでエネルギー表示法を実装した。開発した手法を PE-水系、PE、PP、PMMA、および、PVDF の単成分溶融系に適用した。数値的に厳密な自由エネルギー値を incremental Widom insertion method から PE-水系について別途求め、エネルギー表示法による incremental free energy of solvation の近似値が厳密法の結果とよく一致することを確かめた。高分子溶融系の結果によると、incremental free energy of solvation は高分子の端の部分を除いて一定の値をとることが

わかった。高分子鎖の自由エネルギーは内部部分からの寄与によって決まっており、さらに PE と PMMA について内部部分の incremental free energy of solvation の重合度依存性を調べた結果、平均の incremental free energy は重合度にあまり依存しないことが見出された。 $10^4$  から  $10^5$  個程度の原子数の MD シミュレーションから incremental free energy の全原子モデル計算が可能であることを示したことになる。

高分子の溶媒和自由エネルギーを全原子モデルで計算する際には、高分子全体と溶媒分子との相互作用を同時に印加すると多くの計算資源が必要となる。これに対して chain increment 法は相互作用を高分子鎖に沿って逐次的に導入していく。本研究では、chain increment 法を全原子モデルに適用し、MD シミュレーションエネルギー表示溶液理論を組み合わせることで incremental free energy が 0.2~0.3 kcal/mol の精度で得られることを示した。

## 参考文献

- (1) K. Yamada and N. Matubayasi, *Macromol.*, **53**, 775 (2020).
- (2) N. Matubayasi and M. Nakahara, *J. Chem. Phys.*, **113**, 6070 (2000).
- (3) N. Matubayasi and M. Nakahara, *J. Chem. Phys.*, **117**, 3605 (2002).
- (4) N. Matubayasi and M. Nakahara, *J. Chem. Phys.*, **118**, 2446 (2003).
- (5) N. Matubayasi and M. Nakahara, *J. Chem. Phys.*, **119**, 9686 (2003).
- (6) S. Sakuraba and N. Matubayasi, *J. Comput. Chem.*, **35**, 1592 (2014).
- (7) N. Matubayasi, *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, 1910 (2019).
- (8) Y. Karino, M. Fedorov, and N. Matubayasi, *Chem. Phys. Lett.*, **496**, 351 (2010).
- (9) T. Kawakami, I. Shigemoto, and N. Matubayasi, *J. Chem. Phys.*, **137**, 234903 (2012).
- (10) T. Kawakami, I. Shigemoto, and N. Matubayasi, *J. Chem. Phys.*, **140**, 169903 (2014).