

## 高分子破壊シミュレーションに向けた、 新規ポテンシャルモデルの開発

○服部智成<sup>1</sup>, 藤本和士<sup>1</sup>, Rajdeep Singh Payal<sup>1</sup>,

中垣雅之<sup>2</sup>, 榊茂好<sup>2</sup>, 篠田渉<sup>1</sup>, 岡崎進<sup>1</sup>

<sup>1</sup>名大工院, <sup>2</sup>京大福井謙一セ

hattori.tomonari@d.mbox.nagoya-u.ac.jp

**[はじめに]** 高分子衝撃破壊において高分子鎖の機械的切断は非常に重要である。この高分子鎖の切断を取り扱った破壊シミュレーションは、**Kremer-Grest**モデルと呼ばれる粗視化モデルを用いて行われている。しかし、このモデルはバネと**Lennard-Jones**球だけで構成された単純モデルであるため、原子・分子の特徴を粗視化しており、化学種による違いを議論することができない。そのため我々は化学種の違いを考慮でき、かつ、高分子鎖の切断も記述できる全原子分子動力学(MD)計算により高分子破壊の分子論的メカニズムを明らかにする。しかしながら、既存のポテンシャルモデルである**CHARMM**や**AMBER**では、原子間の結合を調和振動子として取り扱っているため、結合の切断を取り扱うことができない。そこで、我々は化学結合の切断を記述できるポテンシャル関数の開発を計画し、その第1段階として代表的な高分子であるポリエチレン、**PMMA**の化学結合切断の古典的力場パラメーターを、電子状態計算結果と比較することにより開発した。

**[計算]** ブタン、プロパン、**PMMA**二量体のC-C結合の切断エネルギーを得るために、量子化学計算を行い、それぞれの分子のC-C結合切断に関するポテンシャルエネルギー曲面を求めた。構造最適化には**GAUSSIAN09**を用い、**uB3LYP/cc-pVTZ**レベルの計算を行った。エネルギー計算には**MolCas8**を用い、**CASPT2/cc-pVTZ**(ブタン、プロパン)、**CASPT2/cc-pVDZ**(**PMMA**二量体)レベルで行った。

**[結果]** 古典的MD計算で用いられるポテンシャルエネルギーは式(1)である。プロパンの様々な結合長、結合角での量子化学計算を行ったところ、結合長の変化に関するポテンシャルエネルギーはモース型の形をしており、結合角については平衡角度から変化が大きくなるにつれ結合エネルギーが小さくなることが分かった(図1: 丸印)。この結果から我々は式(1)の内  $V_{\text{bond}}$ ,  $V_{\text{angle}}$  をそれぞれ式(2), (3)のようにモデル化した。

$$V_{\text{total}} = V_{\text{bond}} + V_{\text{angle}} + V_{\text{dihedral}} + V_{\text{LJ}} + V_{\text{Coul}} \quad (1)$$

$$V_{\text{bond}}(r, \theta) = \{D - V_{\text{angle}}(\theta)\} [1 - \exp\{-a(r - r_0) - b(r - r_0)^2\}]^2 \quad (2)$$

$$V_{\text{angle}}(\theta) = k_1(\theta - \theta_0) + k_2(\theta - \theta_0)^2 + k_3(\theta - \theta_0)^3 + k_4(\theta - \theta_0)^4 \quad (3)$$

一方で、 $V_{\text{dihedral}}$ ,  $V_{\text{LJ}}$ ,  $V_{\text{Coul}}$ は、結合の切断には直接関与しないため既存の**OPLS-AA**のものを用いる。図1には、いくつかの結合角に対してプロパンの量子化学計算から得られたエネルギーを丸印で、新たに開発したポテンシャルモデルを用いて計算したエネルギーを実線で示した。次にブタンと**PMMA**二量体の両末端を引っ張った際の量子化学計算(丸印)と新規ポテンシャルモデル(実線)の比較を図2に示す。図1, 図2ともに両エネルギーが非常に良い一致を示しており、我々のポテンシャルモデルが化学結合の切断を良好に記述できるものであることを示している。

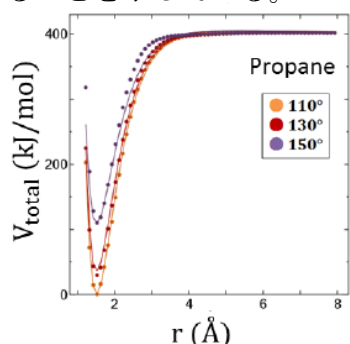


図1 プロパンの結合長、結合角エネルギーの関係

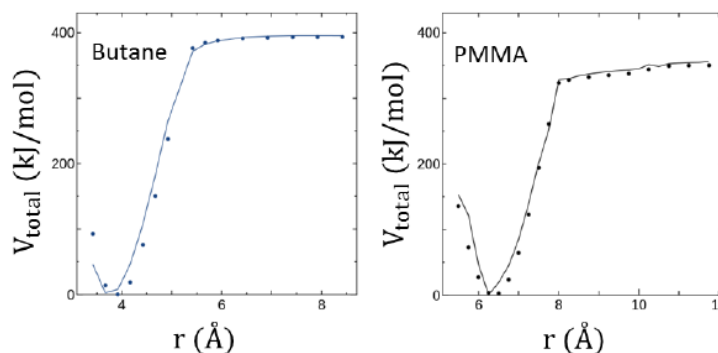


図2 ブタンとPMMA二量体のC-C化学結合に関する量子化学計算と新規ポテンシャルモデルの比較

実線 :  $V_{\text{total}} = V_{\text{bond}}(r, \theta) + V_{\text{angle}}(\theta) + V_{\text{dihedral}} + V_{\text{LJ}} + V_{\text{Coul}}$

丸印 :  $V_{\text{total}} = V_{\text{QC}}(\text{CASPT2/cc-pVTZ}, \text{CASPT2/cc-pVDZ})$