

論文内容要旨 (和文)

氏名 福永宏雄



論文題目

Determination and application of the effective potentials for mesoscopic simulations
(メソシミュレーション用の有効ポテンシャルの作成と応用)

本学位論文では、マイクロ MD シミュレーション及び粗視化 MD シミュレーションに用いられる相互作用ポテンシャルを作成するためのスキームを提案し、異なるシミュレーション手法の連携に関する例を示した。

第1章では、コンピュータシミュレーションの有用性と困難さについて記述した。高分子や液晶に対するシミュレーションの困難さは、幅広い空間及び時間スケールに関連する。その困難さを解決するためには粗視化が有効で、粗視化モデルに対する正確な有効ポテンシャルが必要である。この学位論文の理解を手助けするために、MO 法、MD 法、粗視化 MD 法、粗視化ポテンシャルに関して概要を簡潔に述べた。

第2章では、基底状態及び $n-\pi^*$ 励起状態にあるホルムアルデヒドと水の間の相互作用ポテンシャルを *ab initio* 分子軌道法で計算し、12-1-3 型の関数として求めた。水と相互作用したホルムアルデヒドの $n-\pi^*$ 遷移に対する遷移双極子モーメント関数も求めた。これらの関数及び量子力学と古典力学のハイブリッドスキームを用いて、1 から 3 個の水分子と錯体を形成したホルムアルデヒド-水クラスター及びホルムアルデヒド水溶液の $n-\pi^*$ 遷移における振動構造を計算した。クラスター中ではホルムアルデヒドは水の水素結合鎖と相互作用しているが、水溶液中ではホルムアルデヒドは水分子に囲まれた構造を取っている。ホルムアルデヒドの酸素原子周りの水分子は引力的に、水素原子周りの水分子は引力的にも反発的にもホルムアルデヒドと相互作用している。 $\text{H}_2\text{CO}-3(\text{H}_2\text{O})$ クラスターの遷移エネルギーシフト量は水溶液中でのシフト量には及ばないが、両者の半値幅はほぼ同等であった。

第3章では、4-メチル-4'-シアノビフェニル(1CB)及び4-n-ペンチル-4'-シアノビフェニル(5CB)に対して粗視化分子動力学シミュレーションを行い、末端アルキル鎖と末端双極子が発現する液晶相の安定化にどのような影響を及ぼすかについて調べた。1CB 部位の剛直な部分(回転楕円体で近似)と残りのフレキシブルな部分(球の連鎖で近似)からなる粗視化モデルで5CBを表現した。回転楕円体や球で表された粗視化セグメント間の非結合ポテンシャルを、一般化された Gay-Berne (GB) ポテンシャルにより表現した。回転楕円体を中心軸周りに回転させて得られた平均マイクロポテンシャルと GB ポテンシャルを直接比較することにより、ポテンシャルパラメータを決定した。また、フレキシブル側鎖とは反対側の末端に双極子を置いた。極性のある5CBモデルで得られた秩序相をネマティック相と帰属し、この粗視化モデルを用いて、静的物性

(転移温度、密度、秩序度)及び動的物性(拡散係数)の実測値を再現した。双極子-双極子相互作用とフレキシブル側鎖の熱運動はダイレクタ方向の秩序性を乱し、ネマティック相を安定化させた。このことから、極性のある5CBにおいては、フレキシブル側鎖と末端双極子の協同効果によってネマティック相が誘起されることがわかった。

第4章では、ユナイティッドアトムモデルから出発して、フレキシブル高分子鎖に対する粗視化モデルを構築した。この粗視化モデルにおいて、三つの連続する CH_2 ユニットを一つの粗視化セグメントに置いた。粗視化モデルとマイクロモデルを関係づけるために、結合セグメントと非結合セグメントに作用する粗視化ポテンシャルを孤立一本鎖に対するマイクロMD計算から求めるスキームを提案した。全粗視化ポテンシャルは、独立な粗視化変数に対するポテンシャル成分の和であると仮定した。粗視化結合ポテンシャルは、単純にマイクロ分子動力学シミュレーションから得られた粗視化変数に対する分布関数の \log から求めた。一方、粗視化非結合ポテンシャルは高分子鎖に特有のエントロピー効果を考慮した、距離一定の二つの非結合セグメント間のマイクロな相互作用のカノニカルアンサンブル平均として求めた。OPLS力場によって記述されたポリエチレン鎖に対して、これらの有効ポテンシャルとリンクした粗視化モデルは、幅広い温度範囲において慣性半径や粗視化変数に対する種々の分布関数を再現できることがわかった。また、孤立鎖に対して得られた粗視化ポテンシャルは、メルト系に適用可能であることもわかった。

第5章では、DREIDING力場で表現されたポリエチレン鎖を用いて、前章で提案した粗視化スキームの有効性について調べた。このスキームは高分子鎖が非晶状態にある温度範囲ではうまく機能することがわかった。また、相対的に短い鎖長の高分子鎖に対して決定された粗視化ポテンシャルは、より長い鎖長の高分子鎖に適用できることがわかった。しかしながら、温度が下がると、粗視化結合長及び粗視化二面角は粗視化結合角と強く相関するようになる。局所的な結合変数間の相関に由来するこの弱い効果は、この粗視化スキームでは取り込むことができない。

第6章では、高分子に対して局所的な結合変数間の相関を考慮した粗視化ポテンシャルを得るためのスキームを提案した。これらの粗視化変数間の交差項は、お互いに強く相関しあった二変数分布関数と一変数分布関数を用いて決定された。この結合変数間の相関を考慮した粗視化スキームは高分子鎖の平均構造を与える分布関数のみならず、固体状態において形成される特異的な局所構造を表現した部分分布関数も再現できることがわかった。

本論文では、二つの粗視化スキームを提案し、粗視化結合変数間、粗視化非結合変数間、及び粗視化結合変数と粗視化非結合変数の間の相関を粗視化ポテンシャルに含める方法について示した。実際的には、正確な粗視化ポテンシャルを得るためには、反復法あるいは最適化の方法を用いる必要がある。我々のスキームはたった一つの調節パラメータしか含まないので、容易に複雑な構造を有する系にも適用でき、このスキームのさらなる応用に現在取り組み中である。

論文内容要旨 (英文)

氏名 福永宏雄



論文題目

Determination and application of the effective potentials for mesoscopic simulations

In this thesis, we have proposed schemes to determine the interaction potentials used in the atomistic and the coarse-grained MD simulations, respectively, and exemplified cooperation of different simulation methods.

In chapter 1, we describe the usefulness and the difficulty in computer simulations. In polymer and liquid crystalline systems, this difficulty is associated with a wide range of length and time scales. To overcome this difficulty, coarse-graining is essential, and accurate effective potentials are required for the coarse-grained models. To aid understanding of this thesis, we briefly overview the MO method, the atomistic MD method, the coarse-grained MD method and the coarse-grained potential.

In chapter 2, on the basis of ab initio molecular orbital calculations, we have derived 12-1-3 potential functions for interaction between formaldehyde, in both the ground and the $n-\pi^*$ singlet excited state, and one water molecule as well as the transition dipole moment functions in the $n-\pi^*$ transition of formaldehyde interacting with a water molecule. Using these functions and the hybrid scheme of quantum and classical mechanics, we carried out simulations of vibrational structures in the $n-\pi^*$ absorption spectrum of formaldehyde complexed with a few water molecules ($n=1$ to 3) and in water solution. Formaldehyde in cluster interacts with the chain of hydrogen-bonding water molecules, while formaldehyde in water solution is surrounded by water molecules. Water molecules around the oxygen atom of formaldehyde interact attractively and those around the hydrogen atoms of formaldehyde interact both attractively and repulsively with formaldehyde. Though the transition energy shift in the $\text{H}_2\text{CO}-3(\text{H}_2\text{O})$ cluster does not reach that in water solution, the bandwidth of the simulated absorption spectrum in the $\text{H}_2\text{CO}-3(\text{H}_2\text{O})$ cluster is nearly the same as that in water solution.

In chapter 3, we have carried out molecular dynamics simulations for 1CB (4-methyl-4'-cyanobiphenyl) and 5CB (4-n-pentyl-4'-cyanobiphenyl) by using a coarse-grained model to study the effect of the alkyl tail and the terminal dipole on the

stability of the liquid crystalline phase of mesogens. In the coarse-grained model, a 5CB molecule is divided into the rigid part of 1CB moiety which is represented by an ellipsoid, and the remaining flexible part which is represented by a chain of united atoms. The nonbonded potential between coarse-grained segments is represented by the generalized Gay-Berne (GB) potential and the potential parameters were determined by directly comparing the GB potential with the atomistic potentials averaged over the rotation of the mesogen around its axis. In addition, a dipole moment is placed at one end of the ellipsoid opposite to the flexible tail. The ordered state obtained in the polar 5CB model was assigned as the nematic phase, and the experimental static and dynamical properties were reproduced well by using this coarse-grained model. Both the dipole-dipole interactions and the thermal fluctuation of the flexible tail increase the positional disorder in the director direction, and stabilize the nematic phase. Thus the nematic phase in the polar 5CB is induced by a cooperative effect of the flexible tail and the terminal dipole.

In chapter 4, starting from the united atom model, we constructed a coarse-grained model for a flexible polymer chain, in which three successive CH_2 atoms are combined into an effective segment. To connect the coarse-grained model with the atomistic model, we have proposed a scheme to obtain the effective potentials acting between bonded and nonbonded segments from atomistic molecular dynamics simulation for a single isolated chain. We assume that the total effective potential is a sum of potential components for independent coarse-grained variables. The effective bonded potentials were determined by simply taking the logarithm of the corresponding distribution functions calculated from the atomistic simulations. On the other hand, to consider the characteristic entropy effects of the polymer chain system, the effective nonbonded potentials were evaluated using the canonical ensemble average for fixed distance between the segments. For the polymer system described by the OPLS potential, we confirmed that the coarse-grained model using these effective potentials can reproduce the radii of gyration and various distribution functions of the coarse-grained variables over a wide temperature range. We also confirmed that the effective potentials obtained for the isolated chain system are applicable to the melt system.

In chapter 5, we examined our coarse-graining scheme described in chapter 4 for another polymer system described by the DREIDING potential. We confirmed that the scheme works in the temperature range at which the chain is in an amorphous state and that the coarse-grained potentials are independent of the chain length: the potential determined for a relatively short chain can be used for longer chains. As the

temperature decreases, however, the segment bond length and the segment torsion angle correlate strongly with the segment bond angle. Such a weak effect arising from the local bond correlations cannot be totally resolved by the present scheme.

In chapter 6, we have proposed an extension of the scheme described in chapter 4 to obtain the effective potentials which take the local bond correlations into account. The cross coupling terms between coarse-grained variables were determined with the two variable distribution functions which strongly correlate with each other. We confirmed that the coarse-grained model with the correlated effective potential can reproduce the partial distribution functions which represent the specific local structures formed in the solid state as well as the distribution functions which represent the averaged structural features.

In this thesis, we proposed two coarse-graining schemes, and showed how to include correlation between bonded variables, between nonbonded variables, and between bonded and nonbonded variables in proper effective potentials. In practice, an iterative step or an optimization step is required to obtain the accurate effective potential. Since our schemes require only one adjustable parameter, the schemes can be applied easily to systems containing complicated structures, and the further applications of the schemes are under study.

学位論文の審査及び学力確認の結果の要旨

平成17年 2月17日

理工学研究科長 殿

論文博士論文審査委員会

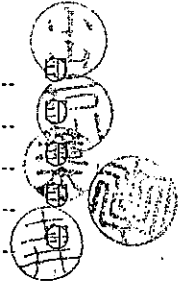
主査 小山 清人.....

副査 石川 優.....

副査 滝本 淳一.....

副査 川口 正剛.....

副査 土井 正男.....



学位論文の審査及び学力確認の結果を下記のとおり報告します。

記

1. 論文申請者

氏名 福永 宏雄.....

2. 論文題目 (外国語の場合は、その和訳を併記すること。)

Determination and application of the effective potentials for mesoscopic simulations.....

(メゾシミュレーション用の有効ポテンシャルの作成と応用).....

3. 学位論文公聴会

開催日 平成 17年 2月 7日

場所 ベンチャー・ビジネス・ラボラトリー3階 秦ホール

4. 審査年月日

論文審査 平成17年 2月 7日 ~ 平成17年 2月 9日

学力確認 平成17年 2月14日 ~ 平成17年 2月16日

5. 学位論文の審査及び学力確認の結果 (「合格」・「不合格」で記入すること。)

(1) 学位論文審査合格.....

(2) 学力確認合格.....

6. 学位論文の審査結果の要旨 (1,200字程度)

別紙のとおり

7. 学力確認の結果の要旨

別紙のとおり

別紙

氏名	福永 宏雄
学位論文の審査結果の要旨	
<p>近年、計算機シミュレーションによる材料設計に期待が集まっているが、分子集合体や高分子系においては、原子スケールの計算では到達できない時間・空間スケール（メソスケール）の現象が重要になるため、成功例は少ない。そこでこれまでも、複数の原子をまとめて一つのシミュレーション単位とする粗視化により計算可能なスケールを拡大する試みが数多く提案されてきているが、粗視化の過程で元の物質の化学的個性が失われてしまうため、材料開発への応用が困難であった。本論文は、物質の個性を極力残したまま粗視化する手法を提案することで、この問題の解決を目指したものである。</p> <p>本論文は7章からなる。第1章では本研究の背景・意義と目的をまとめている。</p> <p>第2章では、溶媒分子は古典的に扱い、その影響下での溶質分子は量子的に扱うことで、溶液中の溶質分子の吸収スペクトルを求めるハイブリッド手法を提案し、水溶液中でのホルムアルデヒドの吸収スペクトルの計算に成功している。</p> <p>第3章では、代表的な液晶分子である5CBを例にとり、メソゲン基を回転楕円体で粗視化し、粗視化要素間のポテンシャルをミクロな相互作用から求める手法を提案した。さらにそのポテンシャルを用いて分子動力学シミュレーションを行い、メソゲン基末端の電気双極子とアルキル鎖は共に結晶相を不安定化させ、両者の相乗効果でネマティック相が出現することを示した。</p> <p>第4章以降では高分子の粗視化モデルを扱う。第4章では、ポリエチレン鎖の3つの連続するCH₂をひとつの粗視化単位とする粗視化モデルについて、ミクロなポテンシャルを元に粗視化モデルの相互作用ポテンシャルを構築する手法を提案している。ついでミクロなポテンシャルとしてOPLSポテンシャルを用いて実際に粗視化モデルを構築し、低分子量の鎖一本を用いて決定したポテンシャルが、より高分子量の系や多数の鎖からなる系に適用可能であることも示した。</p> <p>第5章では、前章で提案した手法が、別のミクロなポテンシャルであるDREIDINGポテンシャルに対しても、低温を除き適用可能であることを示した。</p> <p>第6章では、第4章の粗視化手法が低温で持つ問題が、粗視化自由度間の相関を表すポテンシャルを導入することで、解決可能であることを示した。</p> <p>第7章では、本論文の成果を総括し、今後の展望をまとめている。</p> <p>以上のように本論文では、対象物質の化学的個性を残したままシミュレーション可能な時間・空間スケールを拡大する手法を提案しており、学術的にも工学的にも価値が高い。また、論文の内容は、7編の英語論文として発表済みであり、国際会議においても3回発表されている。以上のことから、博士（工学）学位論文として合格と判定する。</p>	
学力確認の結果の要旨	
<p>本学の規定に従い、本論文および関連分野に関して口頭により最終試験を行い、本学位申請者は関連分野を含め広い基礎学力を有していることが認められた。また応用上重要な未解決の問題を発見し、解決手法を自ら考案してプログラムとして実現し、優れた解析・考察を通して解決していく力を有することが審査員一同によって認められた。よって博士(工学)の学位授与に関する最終試験に合格であると判定する。</p>	