



ハイブリッドソフトマテリアルの 集合物性探索に向けた 計算化学の展開

石井良樹 Yoshiki ISHII

有機ケイ素化合物はシロキサン結合が高い安定性を示すことで、多彩な性質を発現することから、様々なシーンで応用が期待されている。そのような材料機能を決めるナノレベルの分子の働きを理解するため、計算化学の応用が期待されるが、実は有機化合物と無機化合物のモデルは別々に設計されてきた背景があり、併用ができない。本稿ではその計算化学の事情と、実際に構築してきて見えてきた違い、さらにその応用例について解説する。

はじめに

分子シミュレーションで得られる現象の再現性は、原子一つ一つに作用する相互作用のモデルに依存する。このようなナノメートルスケールの相互作用を表現する分子モデルは、パラメータとセットで「分子力場」と呼称され、計算化学の歴史とともに脈々と構築されてきた。1990年代に提案された OPLS 力場¹⁾は水やアルカン、アルコールを基にしており、有機溶剤から電解質まで、様々な溶液系に適用できる。生体分子系では AMBER や CHARMM 力場^{2,3)}がよく用いられており、複雑な官能基に対しても汎用性が高く、化学的な機微を表現可能なモデルに位置付けられる。これらに加えて、孤立分子系の量子化学計算により原子電荷を最適化する General AMBER 力場 (GAFF)⁴⁾も登場したことで方法論の一般化が進み、ソフトな分子集合体を対象とした大規模シミュレーションが多方面で展開されてきた。

これらの分子力場はいずれもあくまで有機材料系に対して汎用化されてきたものだが、無機化合物を少量でも含むと話が変化する。有機分子と接触する金属基板のモデルこそ過去検討されてきた例があるが、有機化

合物と無機化合物の分子モデルは、本来別々の分野で構築・改良されてきた背景があり、それらのモデルを融合して適用することは難しい。例えば、無機元素として一般的な「ケイ素」が有機分子に1つ含まれるだけで、一般的な OPLS や AMBER, CHARMM の適用ができない。シリコンやシリカを対象とした分子モデルの報告例は多数あるものの、これは無機化合物のためのモデルであり、有機化合物系のルールと取り扱いが異なる。このような問題を回避するため、機械学習などを活用した新しい分子モデルの設計も進められているが、計算コストがネックとなってしまう、メゾ空間で集合体を形成して様々な物性を発現するトランススケールな材料への適用は依然として難しい。そこで筆者らは量子化学計算を用いることで、ケイ素系ハイブリッドマテリアルに適用可能な分子力場を設計した。このモデルを用いることで有機ケイ素オリゴマーや集合体の物性探索を近年進めてきたため、その内容について紹介したい。

有機ケイ素化合物のモデル設計

ケイ素を含む有機分子では Si-Si や Si-H 結合のエネルギーが C-C, C-H 結合と比べて弱いものの、シロキサン (Si-O-Si) 結合はエーテル (C-O-C) 結合よりも強く、重合するとポリシロキサン ($[-\text{Si-O}]_n$) 骨格を形成する。このような主鎖をもつ有機ケイ素ポリマーは優れた物理・化学的安定性をもつことから、まず本研究では Si-O-Si 結合の相互作用モデルの設計に着手した。C-O-C 結合および Si-O-Si 結合の角度を細かく刻んで量子化学計算を実行し、両者の変角運動に伴う

いしい・よしき

北里大学未来工学部データサイエンス学科 講師
〔経歴〕2017年新潟大学大学院自然科学研究科博士後期課程修了、博士(理学)。同年大阪大学大学院基礎工学研究科 日本学術振興会特別研究員(PD)、20年兵庫県立大学大学院シミュレーション研究科特任助教、21年改組により情報科学研究科特任講師、23年より現職。〔専門〕計算化学、統計力学、溶液化学。〔趣味〕パン屋巡り。
E-mail: ishii.yoshiki@kitasato-u.ac.jp



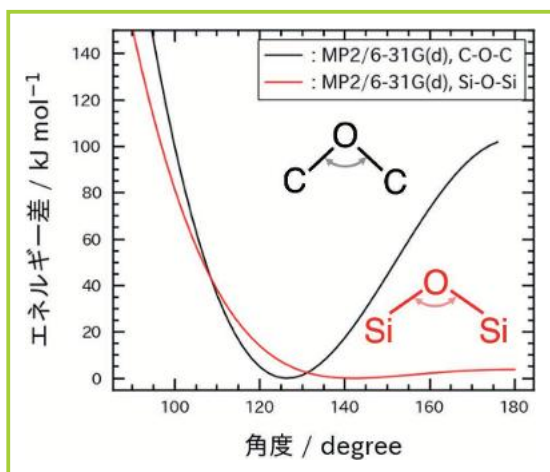


図1 量子化学計算で得られたエーテル (C-O-C) 結合とシロキサン (Si-O-Si) 結合のエネルギー準位。Si-O-Si 角の平衡値は 140° 付近だが、Si-Si 間のクーロン反発が大きいことで伸び切ることが容易となる。

エネルギー準位を調べた (図1)。その結果、エーテル結合の炭素がケイ素原子に置換されると、架橋する酸素原子の振動モードの非調和性が大きくなり、結合角の変角運動が活性化しやすいことがわかった。これは Si-O-Si 結合を主骨格とする有機ケイ素ポリマーに対しては、調和振動子型のばねモデルを基軸とする有機分子に一般的な分子力場のルールをそのまま適用することが難しいことを意味している。その一方で、この変角モードの非調和性は無機系のシリカなどでは一般的な挙動であり⁵⁾、この無機化合物系の関数モデルを部分的に導入することで、有機ケイ素化合物の振動モードを表現できることがわかった。このモデルを用いて様々な有機ケイ素化合物の基準振動数や分子間力を解析して分子モデルのパラメータを決定し、シロキサン結合の変角運動の柔らかさを考慮した有機ケイ素ポリマーの分子力場の拡張セットを新たに構築した。

有機ケイ素ポリマーの集合構造と物性探索

得られたモデルの適用可能性を計るため、小規模な分子動力学 (MD) シミュレーションを実施して、有機ケイ素オリゴマーの油と水への溶解性から物質分配係数 $\log P_{ow}$ を評価した。その結果、一般的な有機化合物で得られたシミュレーション結果の一致度と同程度の再現性が得られており (図2)、分子間力の記述もこれまでと同程度の精度であることが検証できた。そこで筆者はこのモデルを用いて、力学特性が湿潤環境によって変調するシロキサンポリマーの大規模 MD シミュレーションを展開した。このポリマーは、乾燥環境ではラメラ構造、湿潤環境では無秩序構造を形成することが実験から報告されている⁶⁾。この湿潤条件の

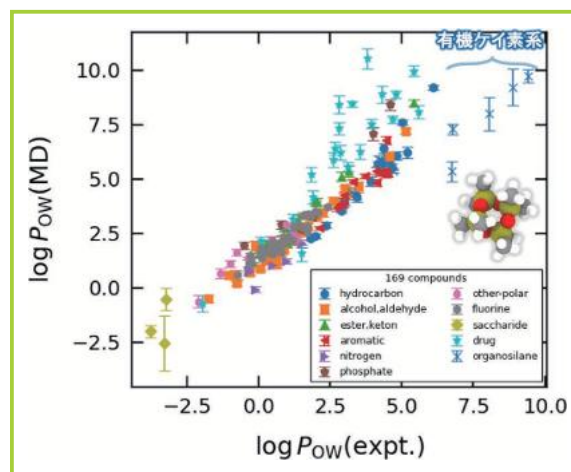


図2 有機ケイ素系を含む計 169 化合物の MD 計算で得られた油水分配係数 $\log P_{ow}$ の計算値と実験値の比較

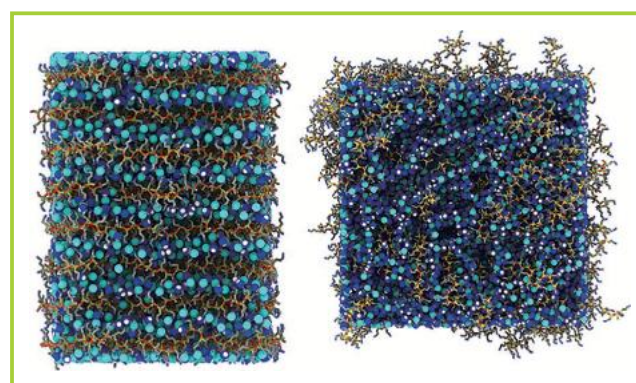


図3 側鎖にイオン基を有するシロキサンポリマーの大規模 MD 計算で得られた集合構造のスナップショット。低含水量 (左図) では縞々状のラメラ形態が維持できるが、高含水量になると壊れてしまう (右図)。

変化を、含水量を変えて模擬したところ、図3に示すように、乾燥環境や少量の湿潤環境では縞々に集合したラメラ構造が観測でき、水分子が増えるとラメラ構造が壊れて無秩序な構造を形成した。これは実験による観測事実と合致しており、弾性定数も含水量に応じて実験結果⁶⁾と同様に減少し、シロキサンポリマーの力学特性を正しく再現した。これによりケイ素系に対する有機・無機化合物の壁を横断したナノレベルの計算化学基盤を開拓することに成功した。現在はこの分子モデルを用いて、メゾ集合構造の物性探索とマクロな機能と分子論の関係解明を進めている。

- 1) W. L. Jorgensen, D. S. Maxwell, J. Tirado-Rives, *J. Am. Chem. Soc.* **1996**, *118*, 11225.
- 2) W. D. Cornell, P. Cieplak, C. I. Bayly, I. R. Gould, K. M. Merz, D. M. Ferguson, D. C. Spellmeyer, T. Fox, J. W. Caldwell, P. A. Kollman, *J. Am. Chem. Soc.* **1995**, *117*, 5179.
- 3) A. D. MacKerell, M. Karplus et al., *J. Phys. Chem. B* **1998**, *102*, 3586.
- 4) J. Wang, R. M. Wolf, J. W. Caldwell, P. A. Kollman, D. A. Case, *J. Comput. Chem.* **2004**, *25*, 1157.
- 5) P. Vashishta, R. K. Kalia, J. P. Rino, I. Ebbsjo, *Phys. Rev. B* **1990**, *41*, 12197.
- 6) M. Hara, Y. Iijima, S. Nagano, T. Seki, *Sci. Rep.* **2021**, *11*, 17683.