

# 孤立鎖の折りたたみや多数本の結晶化の挙動解明を目的とした ユナイテッドアトム MD 法の検討

防衛大学校 応用物理学科 萩田 克美

高分子材料において、結晶化挙動は、その機能に関して重要である。結晶化の問題に対して、多くの分子動力学 (MD) シミュレーション研究がなされ、最近のスパコンの発達により、多数本の系を扱う研究も報告されている。これらの分子シミュレーションを大別すると、結晶化のメカニズムを陽に設定したモデルと、結晶化のメカニズムを陽に設定せず分子構造に由来した性質から導くものがある。後者については、さらに、現実の分子構造を反映したものと、結晶を作りやすい構造を仕込むもの (Over-Coarse-Grained モデル) がある。この O-CG モデルは、概ねとしては、部分鎖に剛直性があり、配向を誘起することで、結晶になると思われる。一方で、分子構造を保つ MD 模型としては、フルアトム (FA) 模型やユナイテッドアトム (UA) 模型がある。ここで、UA 模型は、荒く言えば、FA 模型の構造から水素原子を無視して、クーロン力の計算を簡略化したものである。よって、長時刻の挙動を、相対的に簡便に計算できることになる。(逆に言えば、水素原子や電荷を考慮する意義、固定電荷でいいのか動的電荷を考慮すべきかについては、必要とする精度に依存する。結晶化の挙動において、重要な役割を示すのかは、今後明らかにされるべきである。)

さて、歴史的には、多数本の高分子による結晶化の MD 研究の前に、1 本鎖の折りたたみ (folding) に関する研究が行われた。1 本鎖の折りたたみは、たんぱく質などの生体高分子の折りたたみの (簡単な) モデルとして扱われた。(実際には、特定の折りたたみ構造を持たないため、別の意味での難しさがある。) 最も簡単な高分子として、ポリエチレン 1 本鎖の折りたたみのシミュレーション研究が、Kavassalis-Sundararajan ら[1]によって報告された。UA 模型の MD シミュレーション研究として、2000 年前後に、藤原ら[2]によって、汎用の DREIDING-UA 力場を用いたポリエチレン 1 本鎖の折りたたみの研究が報告された。汎用力場ではなく、ポリエチレン専用の力場を用いるアプローチとして、Rigby-Roe、Paul-Yoon-Smith(PYS)、Rutledge らによる PYS の改良、Theodorou らの力場が、提案され、多くの研究が報告された。その後、2010 年に、Li-Choi-Sundararajan [3]によって、DREIDING-UA 力場と、水素原子を陽に扱う COMPASS 力場での折りたたみ挙動を調べる研究が報告されているが、力場の特性に着目した研究はほとんどなかった。一方で、UA 模型について、TraPPE-UA や OPLS-UA などの最近の力場は、物性の再現性が高くなっていることが知られている。そこで、我々は、ポリエチレン 1 本鎖の折りたたみについて、これらの力場について比較する研究を行った[4]。1つの結論として、DREIDING-UA

力場は、ポリエチレンの結晶構造を過剰に作りやすい力場であることがわかった。また、それぞれの力場で、折りたたみ挙動は観察されるが、その特徴的なタイムスケールが異なることも明らかにした。図1に、汎用力場の OPLS-UA と TraPPE-UA の検討結果を示す。

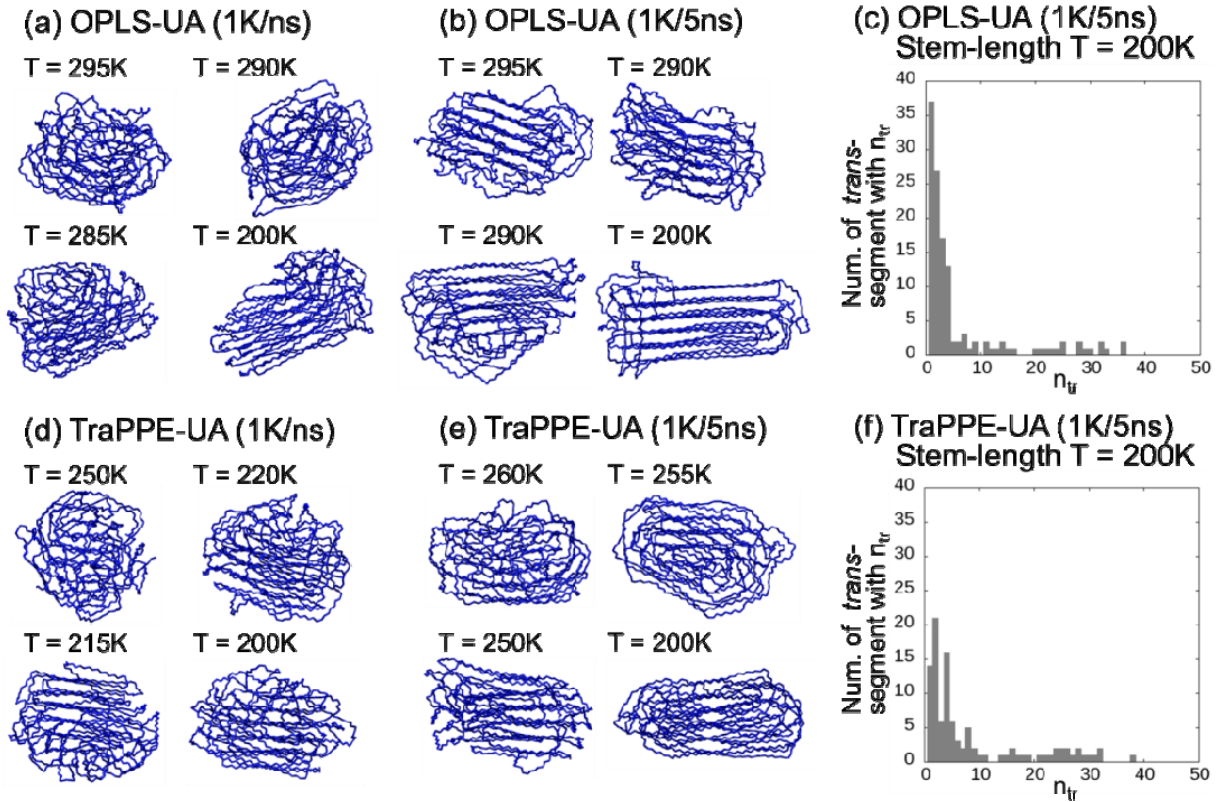


図1 Snapshots of the folded structures from  $T = 300 K$  to  $200 K$  under quenching at  $1 K/ns$  and  $1 K/5 ns$  in simulations with OPLS-UA and TraPPE-UA FFs (a, b, d, e). Distributions of length  $n_{tr}$  of trans-segments at  $T = 200 K$  (c, f). Reprint from Figure 7 of reference 4.

上記の研究結果から、DREIDING-UA 力場はポリエチレンの結晶化を加速する力場と見なすことができる。そこで、我々は、DREIDING-UA 力場を用いて、環状鎖のメルトの結晶化と、線状鎖のメルトの結晶化を比較するシミュレーション研究を実施した[5]。ポリエチレンの鎖長が、 $N=100, 200, 1000$  の場合を比較検討した。図2は、 $T=340K$  で静置して結晶化の挙動を比較した結果 ( $N=100$ ) である。赤い部分鎖が結晶化度の高い部分鎖である。環状鎖の方が、線状鎖に比べて、結晶化が早いことを確かめた。環状鎖は、線状鎖に比べ、高い温度で結晶化する。この傾向は、鎖長  $N$  が小さいほど顕著であった。

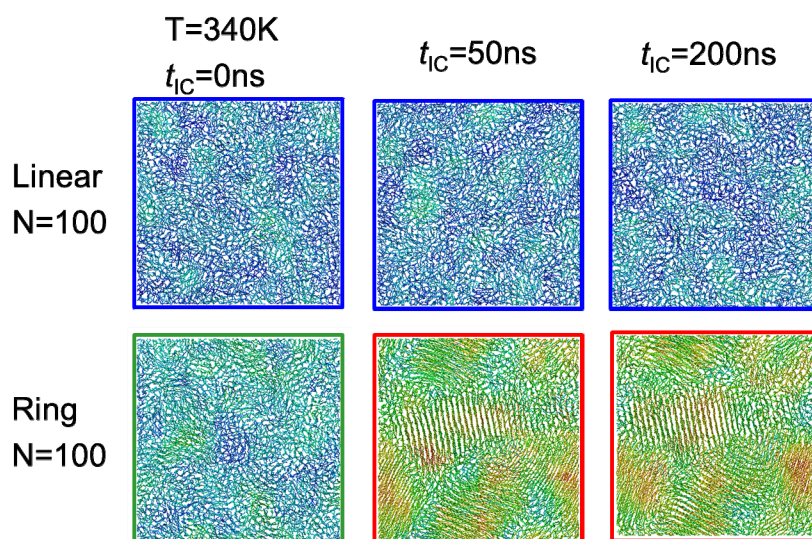


図2 鎖長  $N=100$  のポリエチレンの結晶化挙動を示すスライス像。

次に、ポリエチレンに次ぐ簡単な分子構造の高分子として、ポリプロピレンの結晶化や折りたたみ挙動について検討した。ポリプロピレンでは、結晶化にタクティシティが重要な役割を果たしている。アイソタクティック・ポリプロピレン (iPP) の結晶化のシミュレーション研究として、山本[6]による先行研究がある。この先行研究では、タクティシティを保つために、TraPPE-UA 力場に対して、側鎖のメチル基の対の位置に陽に水素原子を配置する方法を提案している。タクティシティを保つ別の手法として、Pütz ら[7]は、TraPPE-UA 力場に対して、側鎖に improper ポテンシャルを課す方法を提案している。そこで、我々は、これらの手法の検証と、両者の複合利用について、1本鎖の折りたたみ挙動の観点で、詳しく検討した。図3には、その検討結果の概要を示す。

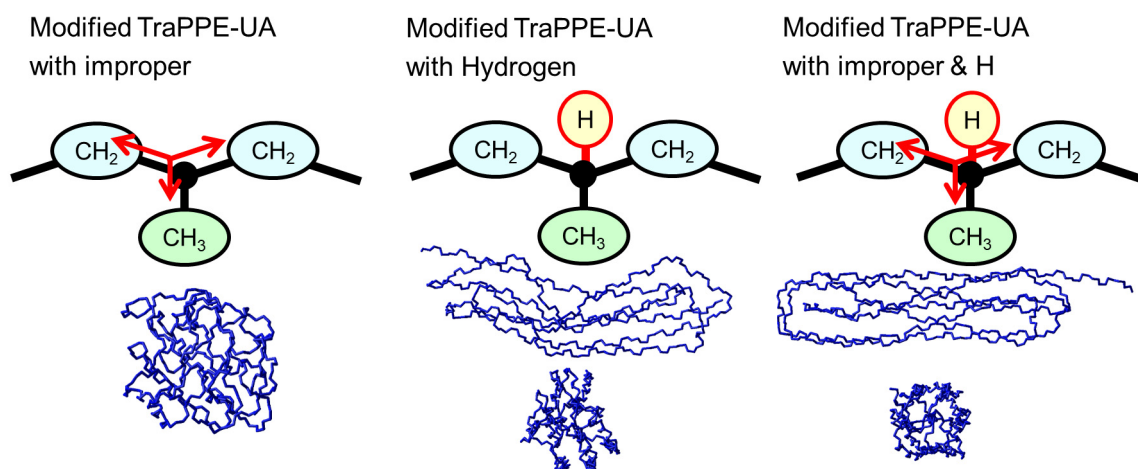


図3 タクティシティを保つための手法と、1本鎖の折りたたみ状況。

試行的検討として、TraPPE-UA (Imp. & H)モデルについて、付加した水素原子に関連する Angle と Torsion ポテンシャルの強さが、折りたたみ挙動に与える影響を評価した。図4に示すとおり、一見寄与が小さいと思われるパラメータの強さが、折りたたみ挙動に影響を与えるという興味深い結果を得た。

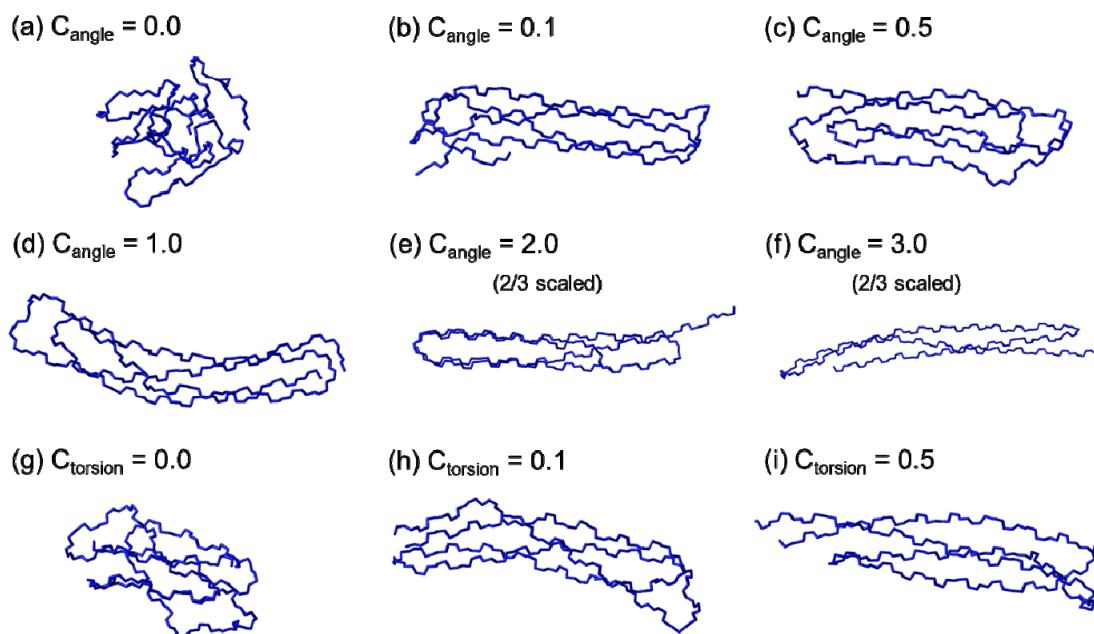


図4 Snapshots of a quenched single iPP chain of  $n = 120$  with the modified TraPPE-UA (Imp. & H) model for various  $C_{\text{angle}}$  and  $C_{\text{torsion}}$ .

これらの研究で用いた物性再現性の高い汎用 UA 力場を用いることで、フィラーを含むコンジット系の物性評価や、(相分離の駆動力となる  $\chi$  パラメータを仮定せず) 分子構造のみによる相分離構造の再現などが可能になると考えられる。

例えば、フィラーを含むコンジットの一例として、カーボンナノチューブに誘起された結晶化の検討も可能である。ポリエチレン (PE) は、TraPPE-UA でも OPLS-UA でも実現できる。iPP は、上記に示した TraPPE-UA 模型で、タクティシティを保つ模型を実現できる。一方で、二重結合を有するポリイソプレン (PI) は、OPLS-UA を用いることで、cis-trans 構造を保つことができる。

なお、CNT などの基板との相互作用を検討する場合、CNT の外側に高分子 1 本鎖を配置すると両者がどのタイミングで会合するかがポイントになる。CNT の内部に閉じ込めてしまえば、その問題からは解放される。(その方向の研究は、今回のポスター発表で共同研究者が実施している。)

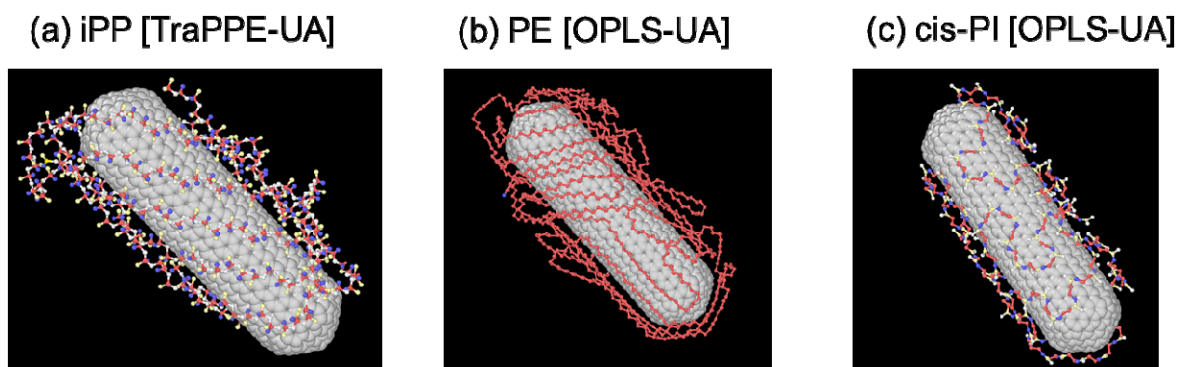


図5 Capped-CNT に吸着して基板上で、配向・結晶化の傾向を示す 1 本鎖のスナップショット。(a) iPP、(b) PE、(c) cis-PI。

UA 模型では分子構造に基づく相分離の再現も可能である。図 6 に、iPP<sub>107</sub>PS<sub>57</sub> のブロックコポリマーの相分離構造の例を示す。この系は、113152 原子で、PBC の大きさは、14.5 nm x 12.0 nm x 15.6 nm である。512 cores のワークステーションを用いた 300 時間程度の計算で、このようなメソスケールの構造形成を観察することができる。iPP<sub>107</sub>PS<sub>57</sub> は、計算のためのモデル系であるが、実験では、iPP<sub>216</sub>PS<sub>74</sub>、iPP<sub>227</sub>PS<sub>132</sub>、iPP<sub>250</sub>PS<sub>57</sub> を比較して、メソスケールの構造の違いが確かめられている。分子構造の設定のみで、メソスケールの相分離構造を再現する計算も、まもなく可能となった。

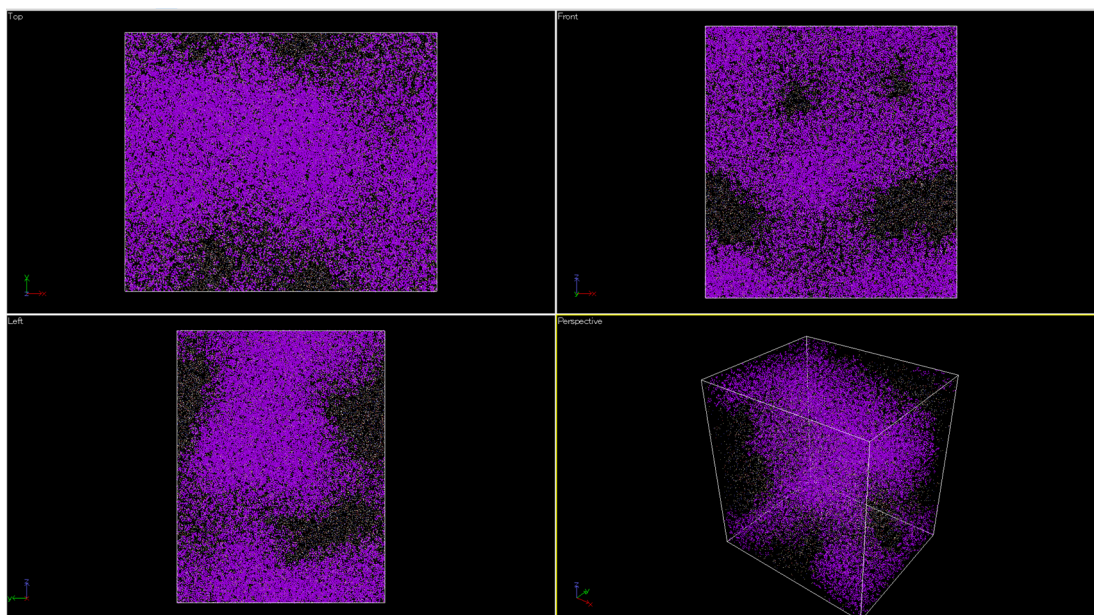


図6 iPP<sub>107</sub>PS<sub>57</sub> のブロックコポリマーの相分離構造。ポリスチレンの炭素原子のみをハイライトして表示したもの。

## 謝辞

本研究に関し、藤原進先生、岩岡伸之先生、山本隆先生、陣内浩司先生らとの議論に感謝いたします。

## 参考文献

- [1] T. A. Kavassalis, P. R. Sundararajan, A molecular-dynamics study of polyethylene crystallization. *Macromolecules* **1993**, 26, 4144.
- [2] S. Fujiwara, T. Sato, Molecular dynamics simulations of structural formation of a single polymer chain: Bond-orientational order and conformational defects. *J. Chem. Phys.* **1997**, 107, 613.
- [3] C. Li, P. Choi, P. R. Sundararajan, Simulation of chain folding in polyethylene: A comparison of united atom and explicit hydrogen atom models. *Polymer* **2010**, 51, 2803.
- [4] K. Hagita, S. Fujiwara, N. Iwaoka, Structure formation of a quenched single polyethylene chain with different force fields in united atom molecular dynamics simulations. *AIP Advances* **2018**, 8, 115108.
- [5] K. Hagita, S. Fujiwara, N. Iwaoka, An accelerated united-atom molecular dynamics simulation on the fast crystallization of ring polyethylene melts. *J. Chem. Phys.* **2019**, 150, 074901.
- [6] T. Yamamoto, Molecular Dynamics of Crystallization in a Helical Polymer Isotactic Polypropylene from the Oriented Amorphous State. *Macromolecules* **2014**, 47, 3192.
- [7] M. Pütz, J. G. Curro, G. S. Grest, Self-consistent integral equation theory for polyolefins: Comparison to molecular dynamics simulations and x-ray scattering. *J. Chem. Phys.* **2001**, 114, 2847.
- [8] K. Hagita, S. Fujiwara, Structural formation of a quenched single isotactic-polypropylene chain through united atom molecular dynamics simulations. Submitted to *Polymer*.