

らせん高分子の結晶化とキラリティー選択の分子動力学シミュレーション

山口大学院理工 山本 隆

[はじめに]

らせん高分子は、その結晶化過程において明瞭なキラリティー選択を示す。そこでは、分子内秩序化（らせん分子形成）におけるキラル選択と分子間秩序化（結晶化）に結晶キラリティーの形成が共に進行する。完成したキラル結晶の構造に関しては既に膨大な実験的研究が報告されているが、結晶化におけるキラリティー選択の分子レベルのメカニズムに関しては極めて謎が多い；

- ・らせん高分子はどのような機構でらせん認識を行い、分子内・分子間秩序を形成するのか？
- ・両者は独立な過程なのか協同的に進行するのか？
- ・液体状態でも分子内秩序は存在するのか？

これらは古くからの問いであるが、実験的に明確な答えを出すことは非常に難しい。

我々は、比較的鎖長の短い典型的な螺旋分子オリゴマーに対して、分子シミュレーションを用いた研究を行ってきたが¹⁻⁵、十分に長い高分子鎖の結晶化においては明瞭なキラル選択を伴った結晶化過程を再現することには成功しなかった。最近我々は、基本的に以前と同じ分子特性を有する十分に鎖長の長いらせん高分子に対して融液からの結晶化を直接的に観測し、明瞭なキラル結晶の成長過程を確認することに成功した。ここでは、これらの最近の研究成果を紹介する。

[分子モデルとシミュレーション]

ここでも、我々が従来から研究してきた二種類のモデル螺旋高分子（POM-like^{1,3}, iPP^{1,2,5}）を考える。前者は主鎖骨格だけで構成され、運動性の良いモデルらせん高分子であり、等方的な液体からでも明瞭な結晶化とキラル結晶の生成を観測できることが示される。後者は、より現実的で側鎖を有する高分子モデルであるが、結晶化は極めて緩慢である。ここでは伸長液体からの配向結晶化だけを考える。システムサイズは、前者では鎖長 500 原子の 100 分子系、後者では鎖長 200 モノマーの 40 分子系とした。力場等は以前の研究と同じものを用いた²⁻⁵。計算には、OCTA の COGNAC を使い、温度・圧力制御には、Nose-Hoover-Andersen と Loose-Coupling 法を用いた。

[計算結果の紹介]

上記二種類のいずれの螺旋高分子においても、明瞭なキラル結晶の生成が確認された。図 1 は、POM-like 高分子の等方的な液体からの核形成と結晶成長過程を示す。等方的な融液領域を消去して、成長する単独ラメラ結晶の三次元形態を表した例を図 2 に示す。左図は単独で成長する螺旋高分子のラメラを表すが、ポリエチレンの場合によく知られたレンズ状の結晶が成長していることが分かる。また、この結晶の分子鎖に垂直な断面の様子の観察から、核形成や結晶成長過程における結晶キラリティーの発展過程を観測することが出来る。右図は比較的大きくなったラメラ結晶（左図）では明瞭なキラルドメインが生成していることを示す。詳細な計算から、結晶相の発生初期では明瞭なキラリティー選択は行われず、結晶の成熟（ラメラ厚化）に伴ってキラリティーの選択が明瞭になることが分かった。

同様な計算を、もう一つの代表的な螺旋高分子（iPP）に対しても行い、一軸配向液体からのキラル構造（β相）の成長を観測した。

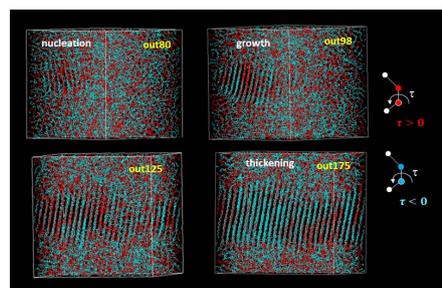


Fig.1 Primary nucleation and growth of POM-like chains from the isotropic melt. Colors indicate the R-handed and Left-handed helices.

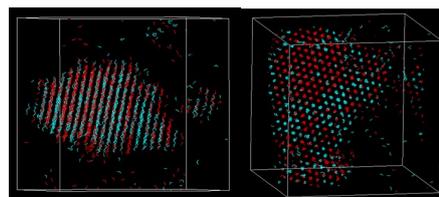


Fig.2 3D-shape of the isolated lamella growing from the melt (left figure), and the cross-section perpendicular to the chain axis indicating the growth of chiral domains (right figure).

[参考文献]

1. T. Yamamoto et al., Molecular dynamics modeling of polymer crystallization, Faraday Discussion **128** (Self-Organizing Polymers) 75 (2005)
2. T. Yamamoto and K. Sawada, Molecular dynamics simulation of crystallization in helical polymers, J. Chem. Phys. **123**, 234906 (2005)
3. T. Yamamoto, Crystallization of helical oligomers with chirality selection. I. A molecular dynamics simulation for bare helix, J. Chem. Phys. **125**, 064902 (2006)
4. T. Yamamoto, Molecular Dynamics in Crystallization of Helical Polymers, Crystal Ordering and Chirality Selection, in *Understanding Soft Condensed Matter via Modeling and Computation*, W.Hu and A-C Shi Ed. (World Scientific 2011)
5. T. Yamamoto, Molecular Dynamics of Crystallization in a Helical Polymer Isotactic Polypropylene from the Oriented Amorphous State, *Macromolecules* **47**, 3192 (2014)