

置換トリチウムのベータ崩壊によるポリエチレン構造変化に関する分子動力学シミュレーション

LI HAOLUN¹, 藤原 進¹, 中村 浩章^{2,3}, 水口 朋子¹

¹京工織大院工芸, ²核融合研, ³名大院工
e-mail: m8672034@edu.kit.ac.jp

1 概要

トリチウム(tritium, T, or ³H)は水素の同位体の一種であり、ベータ崩壊によりヘリウム3に壊変する。高分子材料がトリチウム水にさらされると、高分子材料において水素からトリチウムへの置換反応が起こる。更に、トリチウムのベータ崩壊により、高分子材料に損傷を与える。この損傷のメカニズムはまだ未解明のままである。本研究では、高分子を構成する置換トリチウムのヘリウム3への壊変に伴う高分子の構造変化を粗視化分子動力学 (MD) シミュレーションにより明らかにする。具体的には、一本のポリエチレン鎖を対象として、折り畳まれた秩序構造からランダムに水素を取り除き、粗視化力場を用いた MD シミュレーションを行い、昇温による構造変化過程におけるポテンシャルエネルギーや大域的配向秩序パラメータなどを解析した。

2 モデルと方法

直線状に連結した 2998 個のメチレン基 (CH₂) の両端にメチル基 (CH₃) が繋がったポリエチレン鎖をモデルとした。力場については、Hagita^[1] のシミュレーション結果に基づき、より精度が良い modified DREIDING 力場を用いた。メチレン基およびメチル基は 1 つの粒子 (united atom) として扱い、それぞれの質量は 14 g/mol と 15 g/mol とした。具体的な計算手順は以下の通りである。まず十分に大きい真空ボックス中で一本のポリエチレン鎖を 800 K から 100 K まで冷却し、折り畳まれた配向秩序構造の形成を確認した。次に、配向秩序構造の折り畳み鎖結晶から、一定の比率でランダムに水素を取り除いた。つまり、ポリエチレンモデルでのメチレン基 (CH₂) をメチン基 (CH、質量は 13 g/mol とした) に置き換えた。全炭素数に対する取り除いた水素数の比 (f_H) は $f_H = 0, 0.001, 0.01, 0.1$ とした (取り除いた水素数はそれぞれ 0, 3, 30, 300 である)。その後、100 K から 200 K まで、5 K/ns の昇温速度で段階的な MD シミュレーシ

ョンを各温度で 1,000,000 ステップ (1ns) ずつ実行した。続いて、200 K から 400 K まで、より遅い 2 K/ns の速度で段階的に昇温して、MD シミュレーションを各温度で 1,000,000 ステップ (1ns) ずつ実行し、構造変化過程を解析した。そして、再度 100 K のポリエチレン鎖結晶からランダムに水素を取り除き、同様の MD シミュレーションを合計 5 回起った。全ての MD シミュレーションは LAMMPS^[2, 3] を用いて行った。

3 結果

昇温速度 2 K/ns での 200 K から 400 K までの昇温過程のシミュレーション結果は以下の通りである。図 1 はポテンシャルエネルギーの温度変化のグラフである。図 1 より、昇温と共に、ポテンシャルエネルギーも大きくなることが分かった。そして、325 K から 350 K の間で曲線の傾きが急激に増加することは、325 K から 350 K の間で構造変化が起こったことを示している。

大域的配向秩序パラメータ R_2 の温度変化を図 2 に示す。 R_2 は、一本の高分子鎖の配向秩序度を示す。高分子鎖が直線形である場合 $R_2 = 1$ 、高分子鎖がランダムな無配向構造である場合 $R_2 = 0$ である。図 2 より、折り畳み結晶の場合、 R_2 は 0.5 程度の値をとることが分かる。また、図 2 から、温度の上昇とともに、高分子が配向秩序構造から、ランダムな無配向構造へ変化したことが分かる。更に、今回のシミュレーション結果により、ポリエチレン構造変化の温度範囲は 325 K ~ 350 K であることも分かった。現実のポリエチレンの平衡融点は約 414 K であるが、真空中の一本鎖の場合、融点が下がると予想されるので、modified DREIDING 力場の結果は妥当なものと言える。

シミュレーション結果の詳細については、発表の時に報告する予定である。

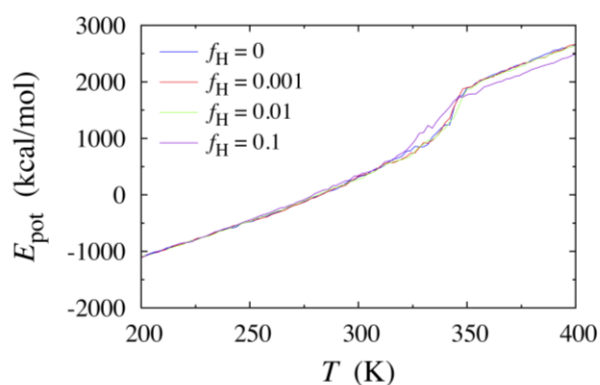


図1. 各 f_H 値に対するポテンシャルエネルギーの温度依存性。

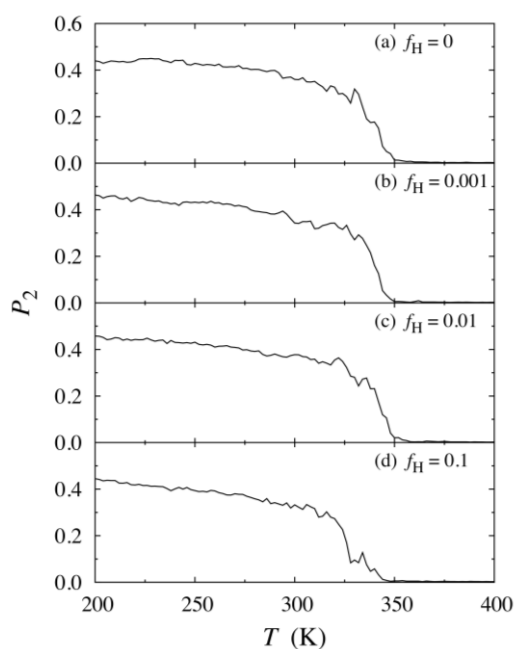


図2. 各 f_H 値に対する大域的配向秩序パラメータ P_2 の温度依存性。(a) $f_H=0$ 、(b) $f_H=0.001$ 、(c) $f_H=0.01$ 、(d) $f_H=0.1$ 。

参考文献

- [1] K. Hagita, S. Fujiwara, and N. Iwaoka, Structure formation of a quenched single polyethylene chain with different force fields in united atom molecular dynamics simulations, AIP Advances, 8 (2018), 115108.
- [2] <https://lammps.sandia.gov/>.
- [3] S. Plimpton, J. Comp. Phys., 117 (1995), 1-19.