

# 鎖状高分子系の構造形成シミュレーション

核融合科学研究所 理論・シミュレーション研究センター

中村 浩章

京都工芸繊維大学 繊維学部 高分子学科

藤原 進

独立行政法人 海洋研究開発機構

地球シミュレータセンター

佐藤 哲也

## 1. 高分子系を研究対象とした背景

自然界に現れる「自己組織化」は、無秩序状態から秩序が自発的に形成されるという現象であり、生命の起源・宇宙の成り立ちに深く関係する現象であるため、多くの分野の人が研究してきた。理論・シミュレーション研究センター(核融合研)では、20年近くプラズマをメインテーマとして自己組織化現象のシナリオ解明に取り組んでおり、いよいよプラズマ以外の自己組織化現象との比較を行い、プラズマで得た自己組織化シナリオの普遍性の検証に取り組もうと考えた。そこで、我々は、ソフトマターと呼ばれる分野、さらにはライフサイエンスを念頭におき、研究テーマとして「高分子系の構造形成」を取り上げ、コンピュータシミュレーションという研究方法を用いて、研究を進めてきた。

高分子の構造は多様であり、その形態の研究は盛んに行われている。なぜなら、学問的な興味だけでなく、化学工学においても、さらには、生命科学で主役というべき生体高分子・生体膜の研究にも関係しているからである。その研究方法には、ほかの分野の研究と同様に、実験と理論がある。実験家たちは、様々な高分子を合成し、温度や溶媒を変えたりして、高分子の集まりがどんな形状をするかを、最新の計測方法を用いて観測している。また、実験事実を説明するために、理論家は、物性理論での常套手段である平均場近似などを使って、調べてきた。しかし、高分子の構造が時間によって変わっていくような現象は、相互作用を平均場として扱うような近似方法では、詳しく調べることができない。そこで、分子レベルから詳しく知りたいという要望が実験家・理論家からも起こってきた。この要望を満たす研究法として、コンピュータシミュレーションの役割に期待がかかっていた。

このような背景で、我々は、鎖状分子系のシミュレーションを始めた。その結果、鎖状分子系の構造形成に特有の現象である階段状に発達する構造成長・秩序構造のもつ剛体性という性質を発見したので、以下それを説明する。

## 2. 階段状 (stepwise) に成長する鎖状分子系構造成成

ポリエチレン系のように、メチレン基  $-CH_2-$  が共有結合で鎖のようにつながった分子は、ワンデルワールス分子間力という相互作用で結びついている。そのため高温では、各分子のもつ運動エネルギーが、分子間力より大きいため、ランダムに動いている。しかし、温度を下げると、運動エネルギーが小さくなり、やがて分子間力のため分子達は集まり、構造を形成する。この時間発展を、分

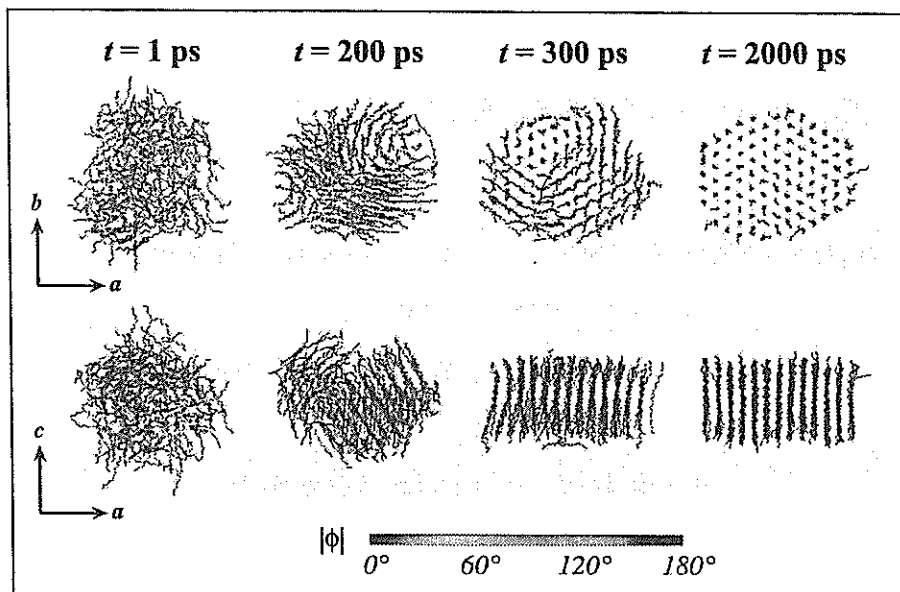


図1. 鎖状分子が構造形成する様子 (S. Fujiwara & T. Sato: Phys. Rev. Lett., 80 (1998) p. 991)

分子動力学シミュレーションで調べた。(図1参照)

シミュレーションモデルとしては、メチレン基が20個鎖状につながった分子を100本用意した。これらは、分子間力という短距離相互作用をしており、具体的にはレナードジョーンズポテンシャルを用いた。この分子間力の強さは、同じ分子内で原子をつないでいる共有結合に比べたら弱い。シミュレーションの初期状態として、最初は温度が700Kという高温状態にする。高温では、図1の左端のように各分子はバラバラに勝手に動き回っている。次に、温度を400Kに冷やす。すると、分子がある程度仲良く手をつないで向きを揃えて図1の右端のように100本の分子がほぼ規則的に並ぶ。この構造形成過程を、詳しく調べると、いきなり100本全体で一つになるのではなく、最初は分子が近所の分子と配向秩序ドメイン(以下ドメインと略す)を作る。この系では、三つのドメインが局所的に成長していく。やがてドメイン同士が接触し、そして、お互いのドメインの配向は異なっているため、配向を揃えようとする。その結果、三つのグループが二つになり、最終的には一つの大きなグループができあがる。このような一連の構造形成の成長過程を定量的に調べるため“秩序パラメータ”として、最大ドメインに含まれる分子数の時間発展を、図2に示した。この図2より、局所的に3つのドメインが発生した状態(a)から、2つのドメインへと合体し(b)、そして、ドメインが系全体へと成長する(c)。この一連の成長は、階段状におきるということを見出すことができた。このように構造の形成が徐々に起きるのではなく、階段状の構造変化は、開放系非平衡での自己組織化の一つの特徴的な現象である。

### 3. 配向秩序ドメインの剛体的な集団運動

さらに、鎖状分子系の構造形成の基礎過程というべきドメインの合体プロセスを明らかにし、階段状構造変化の仕組みを解明に取り組んだ。そのため、2つの理想的配置を持つ2つのドメインを、図3の左端のように角度をずらして接触させ、このドメインの時間発展を運動方程式を解くことで調べた。すると、お互いのドメインは、集団としてまとまって動き、やがてひとつの固まりに合体した。この振舞いは、我々の予想していたものではなかった。我々は、「ドメインから一つずつ分子が抜け出して、やがてドメインが壊れて新しい大きなドメインになる」と考えており、まさかドメインが集団として剛体のようにまとまって動くとは思っていなかった。実際、磁性体の場合だと、二つの違

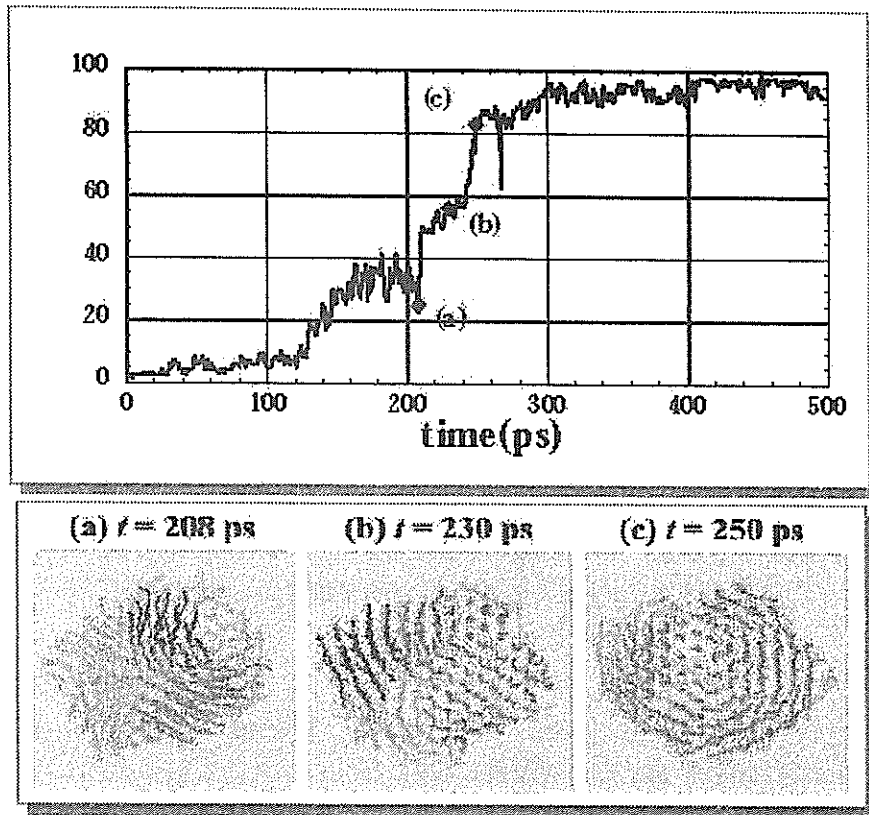


図2. 最大ドメインサイズの時間 (S. Fujiwara & T. Sato: Phys. Rev. Lett., 80 (1998) p. 991)

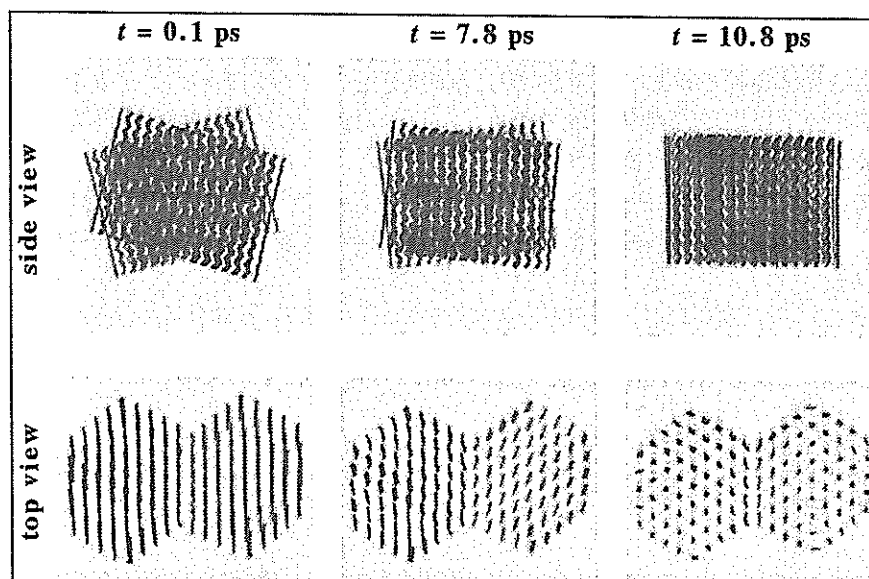


図3. 二つの理想的なグループを接触させた場合の時間発展 (H. Nakamura, S. Fujiwara & T. Sato: J. Phys. Soc. Jpn., 70(2001) P.943)

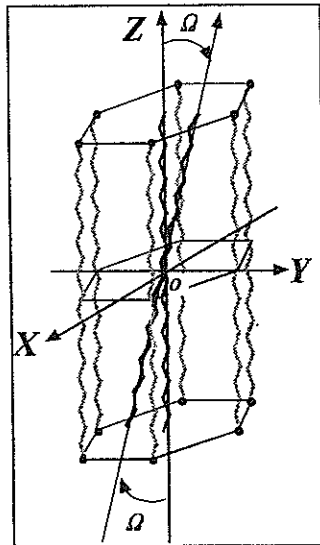


図4. 鎖状分子ドメインの最小単位の分子構成 (H. Nakamura, S. Fujiwara & T. Sato: J. Phys. Soc. Jpn., 70(2001) P.943)

う磁区というグループが接触したら、接触したところから、徐々に新しい磁区を作り始める。鎖状分子のようにグループ全体が一丸となって運動しない。

この剛体性の起源を探るべく私たちは図4のように、7本の鎖状分子でできた一番基本的なドメインの分子間に働く結合の強さを計算した。すると、中心の赤い分子と周りの6本の分子に働く結合の強さは、分子がバラバラである時に比べて数倍強くなって原子同士をつないでいる共有結合レベルまで強化され、同じグループに所属する分子を強く繋ぎとめていることがわかった。

#### 4. まとめと今後の課題

以上をまとめると、鎖状分子が自己組織化をするときには、まず、局所的に小さな配向秩序ドメインを作り、そのドメインが剛体のように一丸となってほかのドメインと合体をして、大きなドメインを作る。この合体を繰り返して、より大きな全体構造をこしらえていく。このため、合体の秩序形成が一つずつの分子単位で成長するのではなく、ドメインが単位となり秩序が成長する。ゆえに、構造形成が階段状に成長するように観測される。

このように鎖状分子の自己組織化のシナリオを描くことができた。ここで得られたシナリオを、より普遍化すべく、両親媒性分子の形成する超分子構造の形態の変化をシミュレーションで調べようと取り組んでいる。