

2.2 高分子鎖の構造形成の分子動力学シミュレーション

藤原進 fujiwara@toki.theory.nifs.ac.jp 核融合科学研究所

2.2.1 はじめに

高分子や液晶など「構成要素に由来する複雑さ」をもつ複雑液体における構造形成の問題は、非常に興味深い。鎖状に連なった分子である高分子は、内部自由度が非常に大きいため、多様な構造を取り得る。この構造の多様性が、高分子物質の持つ様々な機能の基礎となっている。そのため、高分子の構造形成機構の分子レベルでの理解は、基礎物理においてだけでなく、工学においても重要となる。ところが、例えばポリエチレン単結晶の結晶成長機構の分子レベルでの理解は、実験の困難さのために非常に遅れている。この困難を克服するため、近年、特に1990年代に入って、コンピュータ・シミュレーションが威力を発揮し始めている [1, 2, 3, 4, 5, 6, 7, 8, 9, 10]。本研究の目的は、高分子鎖の構造形成過程を分子レベルで解明することである。そのためここでは、多数本の短い高分子鎖の分子動力学(MD)シミュレーションを行い、配向秩序構造の形成過程を解析する。

2.2.2 シミュレーション・モデルと方法

高分子鎖のモデルとして、メチレン基(CH₂)が直線上に連結したポリメチレン鎖を用い、メチレン基は1つの質点として扱う。分子力場として、Mayo *et al* [11]のDREIDINGポテンシャルを用いる。MDシミュレーションのアルゴリズムとして速度Verlet法[12]を用い、系の温度を一定に保つためNosé-Hoover法[13, 14]を適用する。シミュレーションの時間刻みは、1 fsであり、Lennard-Jonesポテンシャルのカットオフ距離は、10.5 Åである。高分子鎖は真空中に孤立しており、周期境界条件は適用しない。鎖全体の並進及び回転を無くすため、系の全運動量及び全角運動量はゼロにする。ここでは、1本当たり20個のメチレン基から成る100本の高分子鎖を扱う。最初に、高温(700 K)において高分子鎖のランダムな配位を作り、次にそれを、様々な温度(300, 320, ..., 460 K)に急冷する[8, 9, 10]。

2.2.3 結果

2.2.3.1 高分子鎖の形態

図 1 に、 $T = 440$ Kにおける、時刻 $t = 1, 150, 2000$ psでの高分子鎖の構造を示す。初期の時刻 $t = 1$ psでは、高分子鎖の構造はランダムである[図 1(a)]。時間が経過すると共に、局所配向秩序領域(ドメイン)が様々な場所で成長し、最終的にそれらが合体して、1つの大きなドメインになる[図 1(b), (c)]。形成された配向秩序構造は、6回対称性を有している。また、ほとんど全てのボンダがトランス状態にあり、ゴーシュ状態はおおむね鎖端に偏っている[図 1(c)]。

2.2.3.2 大域的配向秩序

先ず、大域的配向秩序の成長過程を調べる。そのため、次式で定義される大域的配向秩序パラメータ P_2 を導入する。

$$P_2 = \left\langle \frac{3 \cos^2 \psi - 1}{2} \right\rangle_{\text{bond}} \quad (1)$$

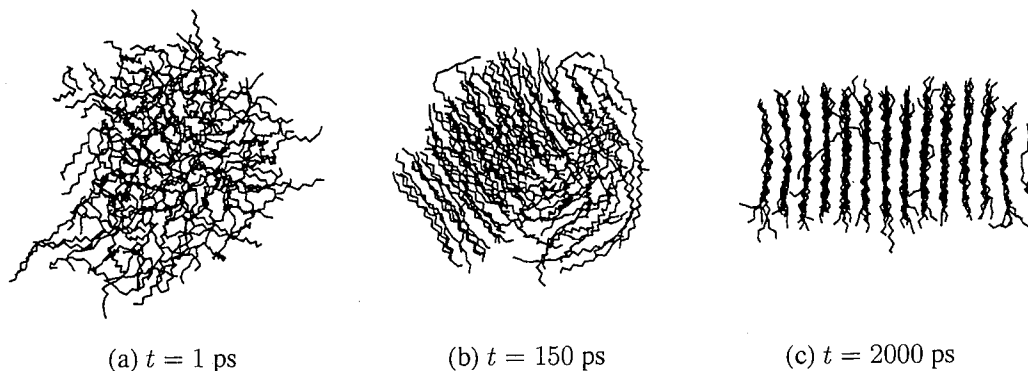


図 1: 440 Kにおける100本の短い高分子鎖の構造形成。(a) 1 ps、(b) 150 ps、(c) 2000 ps。

ここで、 ψ は、二つの弦ベクトル(鎖に沿った隣同士のボンドの中心を結んでできるベクトル)の間の角度であり、 $\langle \dots \rangle_{\text{bond}}$ は、全ての弦ベクトル対についての平均を表す。このパラメータ P_2 は、全ての弦ベクトルが平行なら $P_2 = 1$ 、弦ベクトルが各々ランダムな方向を向いているなら $P_2 = 0$ となる。440 Kにおける大域的配向秩序パラメータ P_2 の時間発展を、図 2に示す。 $t = 130$ psまでは、 P_2 はほぼゼロであり、大域的配向秩序は存在しない。 $t = 130$ psで P_2 は急激に増加し始め、 $t = 160$ psで約0.3に達する。その後、 $t = 230$ psで再び急激に増加し、 $t = 240$ psで約0.7に達する。つまり、 $t = 240$ psで、大域的配向秩序構造が形成される。このように、大域的配向秩序の成長は段階的に進行することが分かる。この段階的振舞いは、440 Kに限らず、他の全ての温度においても確認することができる。

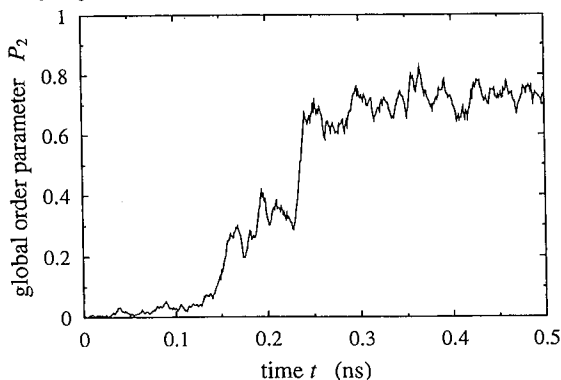


図 2: 440 Kにおける大域的配向秩序パラメータ P_2 の時間発展。

2.2.3.3 局所配向秩序

次に、局所配向秩序の成長過程を調べるため、「ドメイン」の概念を導入する[3, 8, 9, 10]。2本の鎖が互いに隣接し、同じ方向を向いているとき、それらは同じドメインに属していると見なす。つまり、各鎖の重心の位置ベクトル \mathbf{r}_c^i ($i = 1, \dots, 100$)と、最小の慣性モーメントを持つ主軸の方向を計算し、2本の鎖 i と j が次の2つの条件：(i) $|\mathbf{r}_c^i - \mathbf{r}_c^j| < r_0$ 、及び(ii) $\alpha_{ij} < \alpha_0$ を満たすとき、それらが同じドメインに属すると定義する。ここで、 α_{ij} は、鎖 i の主軸と鎖 j の主軸のなす角 ($0 < \alpha_{ij} < \pi/2$)である。我々の計算では、 $r_0 = 0.54$ nm、 $\alpha_0 = 10^\circ$ とした。図 3に、440 Kにおける最大ドメインサイズ s の時間発展を示す。 $t = 130$ psまでは、ドメインサイズが10前後の小さなドメインしか存在しない。最大ドメインサイズ s は、 $t = 130$ psで急激に増加し始め、 $t = 150$

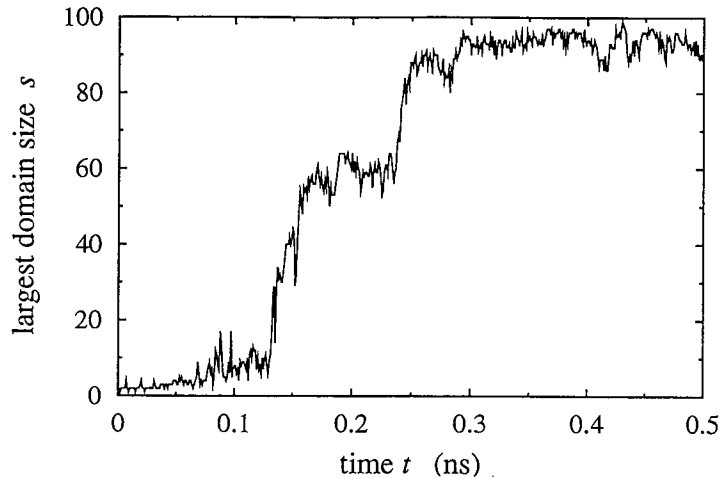


図 3: 440 Kにおける最大ドメインサイズ s の時間発展。

psで約60に達する。その後、 $t = 240$ psまではほぼ一定値をとり、 $t = 240$ psで再び急激に増加し、 $t = 250$ psで約90に達する。つまり、 $t = 250$ psで、一つの大きなドメインが形成される。このことから、局所配向秩序の成長も段階的に進行すると結論付けることができる。局所配向秩序の段階的の振舞いもまた、他の全ての温度において確認された。

2.2.4 結論

本研究では、多数本の短い高分子鎖のMDシミュレーションを行い、構造形成過程の解析を行った。その結果、以下の結論が得られた。

1. 高温(700 K)でランダムな状態にある高分子鎖を冷却することによって、配向秩序構造が形成される。
2. 大域的配向秩序の形成は、段階的に進行する。
3. 局所配向秩序ドメインも、段階的に成長する。

本研究は、初期にエネルギー的に高い非平衡状態から出発して、系がどのような状態に緩和していくのかを調べたものである。系の状態が瞬間的に非平衡になったとき、平衡状態への緩和が段階的に進行するという事実は、長距離相互作用が働く系であるプラズマの自己組織化過程においても見出すことができる[15]。高分子系が短距離相互作用の系であることを考えると、この階段状の緩和現象は、相互作用の種類に関係ない普遍的な現象であると考えられる。

本研究では、高分子は仮想的な熱浴の中に入っていると仮定してシミュレーションを行っている。従って、例えば溶媒分子とのエネルギー交換過程などは入っていない。現在、高分子溶液中の高分子鎖の構造形成に関するMDシミュレーションに取り組んでいる。これにより自己組織化に関する普遍法則の抽出など、自己組織化研究のより一層の発展を得ることができる。

文献

- [1] T.A. Kavassalis and P.R. Sundararajan, *Macromolecules* **26**, 4144 (1993).

- [2] P.R. Sundararajan and T.A. Kavassalis, *J. Chem. Soc. Faraday Trans.* **91**, 2541 (1995).
- [3] K. Esselink, P.A.J. Hilbers and B.W.H. van Beest, *J. Chem. Phys.* **101**, 9033 (1994).
- [4] T. Yamamoto, *J. Chem. Phys.* **107**, 2653 (1997).
- [5] T. Yamamoto, *J. Chem. Phys.* **109**, 4638 (1998).
- [6] H. Takeuchi, *J. Chem. Phys.* **109**, 5614 (1998).
- [7] S. Fujiwara and T. Sato, *J. Chem. Phys.* **107**, 613 (1997).
- [8] S. Fujiwara and T. Sato, *Phys. Rev. Lett.* **80**, 991 (1998).
- [9] S. Fujiwara and T. Sato, *Molecular Simulation* **21**, 271 (1999).
- [10] S. Fujiwara and T. Sato, *J. Chem. Phys.* **110**, 9757 (1999).
- [11] S.L. Mayo, B.D. Olafson and W.A. Goddard III, *J. Phys. Chem.* **94**, 8897 (1990).
- [12] W.C. Swope, H.C. Andersen, P.H. Berens and K.R. Wilson, *J. Chem. Phys.* **76**, 637 (1982).
- [13] S. Nosé, *J. Chem. Phys.* **81**, 511 (1984).
- [14] W.G. Hoover, *Phys. Rev. A* **31**, 1695 (1985).
- [15] S.P. Zhu, R. Horiuchi and T. Sato, *Phys. Rev. E* **51**, 6047 (1995).