

溶液中における高分子構造形成に及ぼす溶媒効果： 分子動力学シミュレーション

京都工芸繊維大学 繊維学部 藤原 進¹, 橋本 雅人, 伊藤 孝
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

1 はじめに

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、多様な構造をとることができる。この構造多様性が、高分子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を解明することは、学問的に重要であるだけでなく、構造を制御して新機能物質を創造するといった工業的な観点からも、極めて重要な課題である。

これまで、溶液中における高分子構造形成の研究は、主にランジュバン・ダイナミクス・シミュレーションにより行われてきた [1, 2]。ランジュバン・ダイナミクスでは、溶媒分子の効果を熱雑音として扱うため、高分子構造形成に及ぼす溶媒の効果を微視的に解析することはできない。そこで、本研究では、溶媒分子を粒子として顕わに扱った高分子溶液の分子動力学 (MD) シミュレーションを実行し、高分子構造形成に及ぼす溶媒効果を明らかにする [3, 4]。

2 シミュレーションモデルと方法

高分子鎖及び溶媒分子のモデルとして、メチレン基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.* [5] 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 法を用いる。また、系の温度を一定に保つため速度スケールリング法を、系の圧力を一定に保つため Andersen の方法を適用する。系の圧力は、1気圧に設定した。シミュレーションの時間刻みは、1 fs であり、Lennard-Jones (LJ) ポテンシャルのカットオフ距離は、10.5 Å である。ここでは、500 個のメチレン基から成る1本の高分子鎖、及び、6 個のメチレン基から成る 3747 本の溶媒分子を扱う。最初に、高温 (550 K) でランダムな配位の高分子溶液を作り、次にそれを様々な温度 (450, 400, 350, 300 K) に冷却し、配向秩序構造の形成過程の解析を行う。

3 結果および考察

図 1 に、300 K における溶液中の一本の高分子鎖の構造の時間発展を示す。初期において、高分子鎖は広がったランダム・コイル状態をとっているが、時間の経過と共に、局所配向秩序領域が形成される [図 1(a)]。その後、局所配向秩序領域が成長し [図 1(b), (c)]、最終的に折り畳まれた配向秩序構造を形成することが分かる [図 1(d)]。

¹ E-mail: fujiwara@ipc.kit.ac.jp

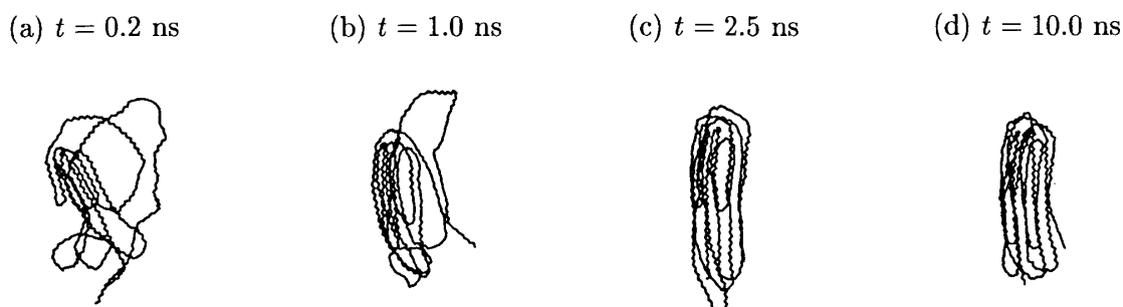


図 1: 300 K における溶液中の一本の高分子鎖の立体配位: (a) $t = 0.2$ ns、(b) $t = 1.0$ ns、(c) $t = 2.5$ ns、(d) $t = 10.0$ ns。見やすくするため、溶媒分子は描いていない。

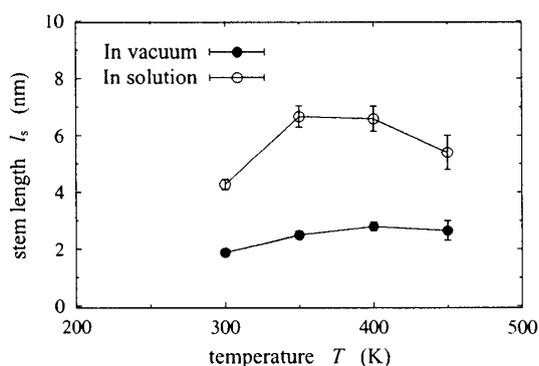


図 2: 真空中および溶液中における配向秩序構造のステム長の温度依存性。

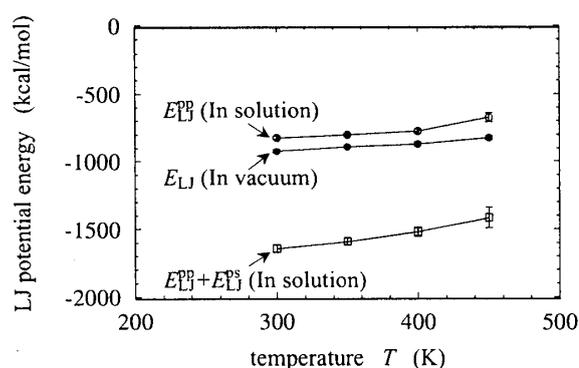


図 3: 真空中および溶液中における LJ ポテンシャルエネルギーの温度依存性。

各温度において形成された配向秩序構造のステム長を、図 2 に示す。比較のため、真空中に孤立した場合に形成された配向秩序構造のステム長も示す。この図より、ステム長は、溶液中の方が真空中よりも数倍長くなることが分かる。この理由を明らかにするため、高分子鎖の LJ ポテンシャルエネルギーを、高分子内の粒子同士からの寄与 (E_{LJ}^{PP}) と高分子内の粒子と溶媒分子からの寄与 (E_{LJ}^{PS}) に分けて計算した。その結果を、図 3 に示す。この図より、ステム長の長い配向秩序構造は、周りに溶媒分子が無い場合エネルギー的に不安定であるが、周りの溶媒分子との相互作用により大いに安定化されることが分かる。

参考文献

- [1] C. Liu and M. Muthukumar, J. Chem. Phys. **109** (1998), 2536.
- [2] M. Muthukumar and P. Welch, Polymer **41** (2000), 8833.
- [3] S. Fujiwara and T. Sato, Comput. Phys. Commun. **147** (2002), 342.
- [4] S. Fujiwara and T. Sato, J. Macromol. Sci. - Physics **B42** (2003), 455.
- [5] S.L. Mayo, B.D. Olafson and W.A. Goddard III, J. Phys. Chem. **94** (1990), 8897.