

氏 名	こ やま あきら 小 山 暁
学位(専攻分野)	博士 (人間・環境学)
学位記番号	人 博 第 194 号
学位授与の日付	平成 15 年 3 月 24 日
学位授与の要件	学位規則第 4 条第 1 項該当
研究科・専攻	人間・環境学研究科環境相関研究専攻
学位論文題目	高分子構造形成の分子動力学シミュレーション

論文調査委員 (主査) 教授 宮 本 嘉 久 教授 林 哲 介 助教授 早 川 尚 男

論 文 内 容 の 要 旨

本論文は高分子結晶化機構を分子レベルの微視的スケールにおいて調べるために、計算機実験法の1つである分子動力学法を用いて行った研究成果をまとめたものである。最も主要な結果は、ポリエチレンをモデル物質とする現実的な分子モデルを用いて、配向非晶状態からの高分子結晶化を分子動力学シミュレーションによって実現する方法を見出したという点である。さらに、この手法を援用して高分子構造形成過程の解析を進展させた。

本論文の第1章では、本研究の背景について、高分子結晶化の古典的理論、近年の研究動向を概観し、また本研究と直接関係する、最近行われている鎖状分子の結晶化についての分子動力学シミュレーションを論じ、研究の動機とその概要について述べている。第2章では分子動力学シミュレーションについての基礎的な説明の後、本研究で用いられたモデルと計算手法を詳述した。

第3章では等方的な環境のもとでの高分子の分子鎖ダイナミクスと秩序形成過程を明らかにすることを目的として、溶融体からの冷却過程における分子動力学シミュレーションを行った結果とその解析について論じた。十分高温で等方的な溶融状態を実現させた後、段階的に降温し、系の状態変化を調べた。その結果、高温では分子鎖の局所構造についての種々の物理量は各温度において定常値となり、それらの平均値や相関量の平均値は統計力学計算から求められる結果と一致することから、計算機上で実現した系は熱平衡状態とみなせること、低温では実験で観測されているガラス転移温度とほぼ一致する温度領域でガラス転移が生じていることを示した。また、ガラス転移点近くの温度で成長核に至る以前のエンブリオと考えられる、配向の揃った複数の分子鎖からなる局所的秩序構造が形成されることを見出した。実空間での系の状態の観測、秩序を表す種々の変数の平均値やその局所的な相関、および逆空間における構造関数を調べることにより、この構造はガラス転移点以上では生成・消滅を繰り返す、転移点以下では凍結されること、また秩序構造の出現に応じて、分子鎖密度と配向の相関を表す相関体積の揺らぎが増加することを確認した。さらに、構造が現れ始める条件ではこれらの秩序変数のゆらぎが増大することを示し、ここで観測された局所的な構造が結晶化に至る初期の秩序構造であることを示唆した。

第4章では、等方的な環境下で得られた前章での知見を基に、異方的な環境下での秩序形成過程を明らかにすることを目的として、配向した非晶状態からの結晶化、およびその温度依存性について調べた結果について論じた。鎖状分子では分子量の増加とともに分子鎖の運動に関する緩和時間が急激に増大し、現実的な分子モデルによって高分子の結晶化過程を分子動力学シミュレーションで調べることは不可能であると考えられてきた。これまでの高分子結晶化についての計算機を用いた研究では、結晶化を促進する目的で大胆な単純化や恣意的な条件が持ち込まれていたが、本研究ではポリエチレンをモデル分子とし、非晶状態の分子配向に異方性を与えるという現実的な環境を与えることにより高分子結晶化を計算機上で再現することに成功した。まず、ガラス転移点以下の温度で等方的な非晶を一軸延伸し、所定の結晶化温度に昇温して結晶化挙動を調べた。実空間の高分子鎖の形態と逆空間での構造関数との時間発展より構造形成過程を観察し、まず分子鎖に垂直方向の秩序が現れ、延伸軸回りに6回対称性が発達するとともに分子鎖方向の秩序が現れ、3次元並進対称性をもった構造へ

と発達し、六方晶よりも対称性の低い、秩序度の高い結晶が生成する過程を明らかにした。併せて、密度や内部エネルギーなど系全体の平均を表す量、分子鎖の局所構造をあらわす量、分子セグメントの位置の相関と配向の相関を同時に表す配向相関秩序変数の時間発展を調べた。これらの諸量の時間発展が単一のマスターカーブで記述できることから、これまで提唱されていた結晶化に先行して分子鎖が配向するという結晶化前駆現象はここで対象とした系では生じていないことを確認した。さらにこれらの量の時間発展を特徴づける時間が結晶化温度に対して極小をもつことを示した。これは、温度の低下とともに、過冷却度に比例する結晶化への駆動力が増加するという因子と、ガラス転移点に近づいたために分子鎖の易動度が低下するという因子とのクロスオーバーに起因するとの解釈を得た。

第5章ではこの論文の結論と今後の展望について述べた。

論文審査の結果の要旨

高分子と呼ばれる大きな分子内自由度をもつ物質群は、汎用のプラスチック、繊維から食品、生物体を構成する物質として、身近に多く存在している。高分子の結晶化過程やタンパク質の折りたたみ構造形成は複数の分野で興味をもたれている話題であり、高分子物質の結晶化過程についての研究は1957年の折りたたみ鎖結晶の発見を契機として、実験的、理論的研究が行われてきた。1本の線形高分子は熔融状態では糸まり状であり、結晶化すると規則正しく折りたたまれ、3次元並進対称性をもつ秩序構造へと変化するが、この過程はまだ明らかにされていない。いくつかの理論モデルが提唱され、膨大な実験データが蓄積されているが、結論は得られておらず、諸説併存状態にある。計算機を用いた研究も近年増加しており、鎖長の短い鎖状分子の結晶化分子動力学計算や現象論レベルのモンテカルロ計算が行われ、異なる側面から問題の解決を目指している。

本学位申請論文は分子スケールでの高分子結晶化機構解明を目的として行われた、ポリエチレンをモデル物質とする分子動力学シミュレーション計算機実験の結果とその解析結果をまとめたものである。まず静置下の等方的環境での熔融状態からの段階的冷却を行い、そこで得られた知見を基に、分子鎖を延伸して作成した異方的環境からの構造形成を調べることににより、高分子結晶化を分子動力学シミュレーションによって実現することに成功した。本研究の成果は以下のように要約できる。

- (1)等方的環境での冷却において、高温では統計力学計算結果との一致から計算機実験での空間・時間スケールでは系は熱平衡とみなせること、低温では実測とはほぼ一致する温度でガラス転移現象が観測されることを示した。これらの結果はモデル分子の設定、用いたエネルギーパラメータ、計算の適切さを示しており、シミュレーションによる長鎖状分子の物性が予測可能であることを表している。
- (2)ガラス転移点近くでの熱的に不安定な局所的秩序構造形成の確認は、核生成理論により示唆されている安定成長を導く大きなゆらぎが生じるまでの状態が再現されたものと考えられる。この結果は等方環境下でも構造形成初期過程の観察が可能であることを示しており、また、計算機の今後の進歩によって更なる発展が期待される。
- (3)この結晶化初期過程が観測された温度領域において、ガラス状態で4倍に延伸して準備した配向非晶状態を初期状態としてシミュレーションを行うことにより、対称性の低い高秩序度の結晶状態を得ることに成功した。またその秩序形成過程が詳細に調べられている。結晶化を促進するための恣意的なモデルや人為的な環境を用いることなく、初期状態に異方性を導入することにより、系の自発的な時間発展により秩序度の高い結晶状態を得たことは、本研究における最も主要な成果である。この研究成果は国内外の研究者から注目され、ここでの手法を用いた研究が既に報告されている。
- (4)構造形成過程において、いくつかの物理量の系全体の平均値や相関を表す量の時間発展が単一の時間発展関数で記述できることから、提唱されている結晶化前駆現象はここで対象とした系では生じていないことを確認し、この時間発展の速さが結晶化温度に対して極大をもつことを示した。これらは現在のところ実験結果との定量的比較は困難であるが、高分子結晶化機構の解明に直接関係する議論であり、結晶化モデルの選択、結晶化の速度論的解釈に大きな寄与をしている。

長鎖状分子では秩序形成の時間が長く、高分子の結晶化過程を分子動力学計算で調べることは、最近の計算機の急速な進歩をもってしても困難であると考えられてきた。対象とする系の性質から非常に多くの自由度を扱うのは不可避であるが、高分子の結晶化速度は結晶化する前の系の非晶状態に依存する。よって、この非晶状態を操作することにより、高分子結晶

化を分子動力学計算で実現することは可能ではないのか、というのが本研究の発想である。このような着想の下に分子動力学シミュレーションを行い、高分子結晶化を実現させただけでなく、その構造形成過程を詳しく調べ、提唱されている結晶化モデルの検討と結晶化の速度論的解析を行った結果は高く評価できる。

以上のように、申請者は独自の着想に基づいて分子動力学計算による高分子の結晶化を実現し、その成果は国内外の研究に既に大きな影響を与えている。また、本学位申請論文は、物質の構造形成メカニズムの解明とその制御法の確立を目指して創設された環境相関研究専攻物質環境相関論講座にふさわしい内容を備えたものといえる。

よって本論文は博士（人間・環境学）の学位論文として価値あるものと認める。また、平成15年1月17日、論文内容とそれに関連した事項について試問を行った結果、合格と認めた。