

全原子 MD を用いた高分子混合系の相溶性評価手法の開発

山田 一雄

大阪大学基礎工学研究科

1. 背景

物性の異なるポリマー同士を混合させることで望ましい物性・機能を発現する高分子材料を開発する技術をポリマーアロイ技術と呼ぶ。ポリマー混合物の物性は、混ぜ合わせるポリマーのお互いへの溶けやすさである相溶性に依存することが知られている。新規なポリマーアロイ材料を設計する安価な手段として、計算機シミュレーションを用いて相溶性の解析を行う手法が期待されている。高分子の巨大性から、シミュレーションを行うことのできる時間スケールでブレンドの各成分の相分離現象を観測することは困難である。本課題では、ブレンドの混合前後の自由エネルギー差である混合ギブス自由エネルギーという熱力学量計算を行うことで相溶性評価を行うという方針を取ることにする。一分子あたりの混合ギブス自由エネルギーは以下のように、混合状態および分離状態における各高分子成分の化学ポテンシャルを用いて表現される。

$$\Delta G_{\text{mix}} = \sum_{i=1,2} (\Delta\mu_{\text{mixed}} - \Delta\mu_{\text{pure}}) x_i$$

x_i は*i*番目の高分子のモル分率を表す。

化学ポテンシャル計算において重要となるのは、分子内・分子間相互作用に依存する過剰化学ポテンシャル（溶媒和自由エネルギー） $\Delta\mu$ である。粗視化モデルにおける高分子化学ポテンシャル計算の報告は1990年代から2000年代にかけて複数なされているが、全原子モデルにおける計算は前例がない。しかし、高分子は微視的な構成要素（原子）数が膨大な巨大分子でありメゾ・マクロスケールにおける分子の運動が原子スケールの運動とカップルするため、原子スケールの相互作用が相溶性などのマクロ物性に影響を及ぼし得る。このため、原子スケールの相互作用を考慮した高分子の化学ポテンシャル計算が必要となる。そこで我々は、化学的性質の異なる複数の高分子種からなるポリマー混合系の相溶性を計算機シミュレーションを用いて原子レベルの分子間相互作用から決定する手法を開発することを課題として設定し、Reedbush-Uにおいて研究を行なった。

2. 高分子化学ポテンシャル計算の問題点

以下では、化学ポテンシャル計算の対象となる高分子を“溶質高分子”、そのほかの分子を“溶媒分子”として議論を進める。化学ポテンシャルは溶質高分子を溶媒に導入する際の自由エネルギー変化である。化学ポテンシャルの中で、系の微視的詳細である原子スケールの相互作用に依存する溶媒和自由エネルギーは次の式で与えられる。

$$\exp(-\beta\Delta\mu) = \frac{\int dX d\phi \exp(-\beta(\Phi_N(\phi) + U(X) + V(\phi, X)))}{\int dX d\phi \exp(-\beta(\Phi_N(\phi) + U(X)))}$$

ここで ϕ, X はそれぞれ溶質・溶媒分子の配置を表し、 U は溶媒分子内・分子間エネルギー、 Φ_N は重合度 N の溶質高分子内エネルギー、 V は溶質-溶媒間相互作用エネルギーを表す。原理的には分母・分子の分

配関数を計算することで化学ポテンシャルが求まるが、それぞれを精度よく求めるためには全ての実現可能な状態をサンプリングする必要があるため現実的ではない。溶質がある程度小さい場合は、溶液状態と参照溶媒状態の間に多数の中間状態を用意して「似た状態間」で自由エネルギーを計算する自由エネルギー摂動法や熱力学積分法などを用いて化学ポテンシャルを計算することができる。ところが高分子溶質の場合は、溶質の巨大性から、従来の方法を用いたポリマー鎖全体の化学ポテンシャル計算は計算コストが膨大となるため事実上不可能である。本課題ではこの問題を解決するために、Kumar らの提案した **Chain increment ansatz** [1-4] の考え方を利用し、効率的な自由エネルギー計算方法を提案する。

3. 解決法の提案

我々が提案する手法の核心部分は、直鎖高分子がある小さなモノマーの繰り返し構造であるという点を利用することにある。長鎖高分子溶質全体の溶媒和自由エネルギー計算を考えるのではなく、高分子の構成要素であるモノマー単位の溶媒和自由エネルギーを計算することを考えるのである。高分子に属するモノマー単位の溶媒和自由エネルギーを incremental chemical potential $\Delta\mu_i^{\text{incr}}$ と呼ぶことにする。incremental chemical potential は同一構造の繰り返しモノマーの数が多い長鎖高分子ほど一定になることが期待される。高分子鎖全体の自由エネルギーは incremental chemical potential の総和となるため、ごく少数の incremental chemical potential 計算から全体の化学ポテンシャルを見積もることができれば、計算時間を大幅に短縮することができる。以下、具体的な数式表現を見ていこう。

全ての分子間相互作用が二体間ポテンシャルの和で書けることを仮定して、溶質高分子-溶媒分子間相互作用エネルギー V をポリマー鎖の i 番目の構成モノマー-溶媒間相互作用エネルギー v_i の和で書く。

$$V = \sum_{i=1}^{N_{\text{seg}}} v_i(\phi_i, X)$$

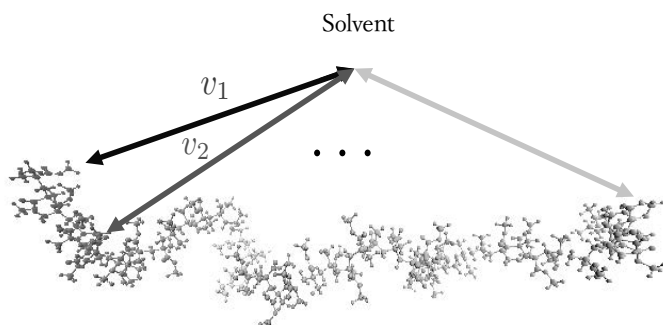


図 1: N_{mer} 溶質高分子と溶媒(Solvent)との相互作用エネルギー V 分割の模式図。

高分子はモノマーごとに異なる色に振り分けてある。 v_i は i 番目のモノマーと溶媒の相互作用を表している。

この関係を使って、溶質高分子の溶媒和自由エネルギー $\Delta\mu$ を v_i について分割する。

$$\begin{aligned}
e^{-\beta\Delta\mu} &= \frac{\int dX d\phi \exp(-\beta(\Phi_N(\phi) + U(X) + v_1(\phi, X)))}{\int dX d\phi \exp(-\beta(\Phi_N(\phi) + U(X)))} \times \frac{\int dX d\phi \exp(-\beta(\Phi_N(\phi) + U(X) + (v_1(\phi, X) + v_2(\phi, X))))}{\int dX d\phi \exp(-\beta(\Phi_N(\phi) + U(X) + v_1(\phi, X)))} \times \dots \\
&= \prod_{i=1}^{N_{\text{seg}}} \frac{\int dX d\phi \exp(-\beta(\Phi_N(\phi) + U(X) + \sum_{j \leq i} v_j(\phi, X)))}{\int dX d\phi \exp(-\beta(\Phi_N(\phi) + U(X) + \sum_{j \leq i-1} v_j(\phi, X)))} \\
&= e^{-\beta \sum_{i=1}^{N_{\text{seg}}} \Delta\mu_i^{\text{incr}}}
\end{aligned}$$

上式で、 $\Delta\mu_i^{\text{incr}}$ は i 番目の構成モノマーに関する溶媒和自由エネルギーの形をしている。実際、 $\Delta\mu_i^{\text{incr}}$ は溶液中における溶質高分子中の i モノマーについての移行自由エネルギーである。こうして、鎖長 N の溶質高分子の溶媒和自由エネルギー $\Delta\mu$ を構成モノマーについての過剰化学ポテンシャルの和に書き直すことができる。

$$\Delta\mu = \Delta\mu_N^{\text{incr}} + \Delta\mu_{N-1}^{\text{incr}} + \dots + \Delta\mu_1 \quad (2)$$

Chain increment ansatz とは、 N が十分大きいポリマー鎖において、末端基から十分遠いモノマーに関して、モノマー過剰化学ポテンシャル $\Delta\mu_i^{\text{incr}}$ が鎖長に依存しなくなるだろうという仮説である。

これを仮定すると、(2)式から

$$\Delta\mu = (N - l) \times \Delta\bar{\mu}^{\text{incr}} + \sum_{i=1}^l \Delta\mu_i^{\text{incr}} \quad (3)$$

となる。 l は $\Delta\mu_i^{\text{incr}}$ が鎖長に依存する最大の整数である。 N が大きくなるほど(3)式の第1項が主要な項となるため、末端基から十分遠いモノマーについての過剰化学ポテンシャル $\Delta\bar{\mu}^{\text{incr}}$ を見積もることができれば、ポリマーに比べてはるかに内部自由度の小さな溶質について、少数のモノマーについての化学ポテンシャル計算から長鎖ポリマー全体の過剰化学ポテンシャル $\Delta\mu$ を計算できる。

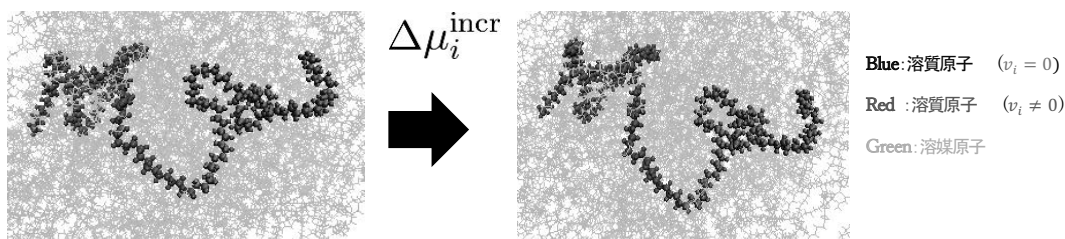


図 2: $\Delta\mu_i^{\text{incr}}$ の模式図。

赤矢印で示した部分が i 番目のモノマーを表す。

4. 計算手法

本研究では、諸物性を再現するようにチューニングされた汎用パラメータ力場を用いた全原子分子動力学(all-atom molecular dynamics, MD)シミュレーションを用いて高分子凝縮系の化学ポテンシャル計算を行う。MD法ではニュートンの運動方程式を数値的に解くことで分子凝縮系の時間発展を計算し、様々な物性を解析する。分子動力学計算には無償のMD計算ソフトウェアである Gromacs (<http://manual.gromacs.org/documentation/2016/index.html>)を用いた。

分子動力学計算法を用いて計算するのは、汎用力場で表現される具体的な数種類の高分子溶融体中の直鎖高分子の incremental chemical potential である。自由エネルギー計算には ERmod (エネルギー表示理論による溶液系の近似理論[5])を用いた。

5. 結果

本課題では、polyethylene (PE), polymethyl methacrylate (PMMA), polyvinyl alcohol (PVA),

polystyrene (PS) という三種類の直鎖高分子溶融体における各高分子の化学ポテンシャルについて分子動力学計算および自由エネルギー計算を行った。3節で述べた incremental chemical potential の鎖長依存性を確かめるため、10 ユニット程度の短鎖から 100 ユニット程度の長鎖まで、異なる鎖長でそれぞれ計算を行った。

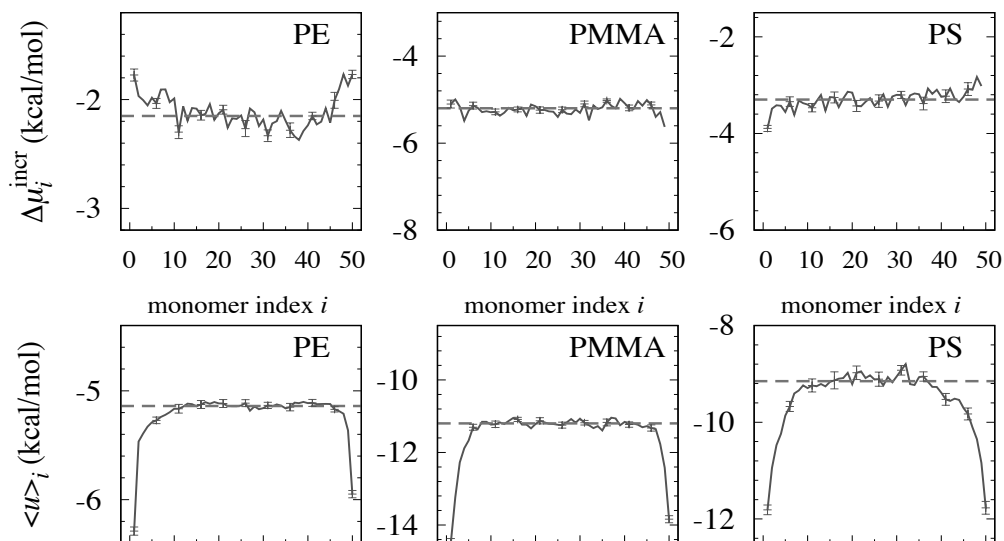


図 3: 鎖長 50 の PE, PMMA, PS 溶融体中の各高分子鎖の incremental chemical potential および平均相互作用エネルギー。

横軸はポリマーに沿ったモノマー番号を表す。

図 3 は総ユニット数 50 の PE, PMMA, PS の各モノマーの平均溶質-溶媒相互作用エネルギーおよび incremental chemical potential の計算結果である。横軸は高分子に沿ったモノマーの番号であり、 $i = 0, 50$ が高分子の両端を表している。図 3 より、PE, PMMA, PS の全ての場合について鎖長 50 程度であれば、端から遠い中間領域付近のモノマーに関して incremental chemical potential が i によらず一定の値に収束する性質があることが分かる。前述の通り、ポリマー鎖全体の自由エネルギーは incremental chemical potential の総和であるため、この性質を利用して、中間領域の incremental chemical potential を数個の中間モノマーについての結果から見積もる事が可能になる。最終的に (3) 式を用いる事で高分子全体の溶媒和自由エネルギー計算を効率化することができることを全原子分子動力学シミュレーションによって明らかにする事ができた。

6. まとめと展望

我々は、対象高分子の化学的詳細を考慮した全原子分子動力学計算を用いた化学ポテンシャル計算を効率的に行う手法を開発した。モノマー単位の化学ポテンシャルである incremental chemical

potential という量を導入し、高分子全体の化学ポテンシャルを incremental chemical potential の挿話として表現し、incremental chemical potential をスーパーコンピュータ上で計算する手法の開発を行った。実際に具体的な高分子種として PE, PMMA, PS の 3 種類の高分子について Reebush-U にて計算を行った。得られた結果から、鎖長 50 程度の直鎖高分子について、端の影響の少ない中間領域における incremental chemical potential が一定の値に収束することが分かった。

今回得られた成果は高分子の溶媒和自由エネルギーの効率的計算手法の開発に関するものであり、純粋状態における高分子の溶媒和自由エネルギーをいくつかの高分子種について求める事ができた。目的であるポリマーブレンドの相溶性評価のためには混合状態の高分子溶媒和自由エネルギーを求める必要がある。今回得られた手法は混合状態にも適用可能であり、今後計算していく予定である。

参考文献

1. S. K. Kumar, I. Szleifer, and A. Z. Panagiotopoulos, Phys. Rev. Lett. 66, 2935-2938 (1991).
2. S. K. Kumar, Fluid Phase Equilib. 83, 333-340 (1993).
3. Y. Sheng, A. Panagiotopoulos, S. Kumar, and I. Szleifer, Macromol. 27, 400-406 (1994).
4. N. Kacker, J. D. Weinhold, and S. K. Kumar, J. Chem. Soc., Faraday Trans. 91, 2457-2464 (1995).
5. N. Matubayasi and M. Nakahara, J. Chem. Phys., 119, 18 (2003).