〔総合論文〕

高分子構造形成と両親媒性分子自己会合の分子動力学シミュレーション

藤原 進*1·橋本 雅人*1·伊藤 孝*1

(受付 2009 年 5 月 25 日·審査終了 2009 年 6 月 17 日)

要 旨 高分子構造形成および両親媒性分子自己会合に関する大規模な分子動力学シミュレーションを 行った.具体的には,孤立した一本の高分子鎖,孤立した多数本の短い鎖状分子,溶液中における一本の 高分子鎖の構造形成に関する研究,および両親媒性溶液中における自発的ミセル形成に関する研究を行っ た.構造形成過程を詳細に解析することにより,鎖状分子系および両親媒性分子系の非平衡ダイナミクス に共通する性質として,「段階的エネルギー緩和」および「動的共存」という二つの性質を明らかにした. 本研究の成果は,高分子系や両親媒性分子系などのさまざまな複雑系に普遍的に存在する非線形法則を見 いだす上で,大きな手掛かりを与えるものである.

1緒 言

高分子や両親媒性分子などの物質は、ソフトマターと 呼ばれる.ソフトマターに共通する特徴の一つとして、 メソスコピックな空間スケールでの構造形成を挙げるこ とができる.たとえば、ブロックコポリマーにおけるミ クロ相分離構造の形成や両親媒性分子水溶液における自 己会合構造の形成などである.このようなソフトマター では、内部自由度が大きいため、圧力や温度、濃度など を変えることにより容易にその構造を変化させることが できる.そのため、ソフトマターは、構造制御の工夫に より多種多様な物性を発現する新規材料として期待され る物質である.ここではとくに、「高分子構造形成」お よび「両親媒性分子自己会合」に着目し、ソフトマター 系における構造形成機構の解明を通して、さまざまな系 に普遍的に存在する非線形法則を見いだすことを究極の 目的とする.

これまで,高分子構造形成および両親媒性分子自己会 合に関するさまざまな分子シミュレーション研究がな されてきた.たとえば,高分子構造形成に関しては,1 本鎖の結晶化(一次核形成)^{1)~8)},多数本の短鎖分子の 結晶化^{9)~17)},結晶成長面上での二次核形成^{18)~21)},希薄 溶液中における結晶化(一次核形成)^{22)~26)}などの研究が 行われてきた.高分子結晶化のコンピュータ・シミュ レーションに関する最近の進展は,山本による総説に 詳しく述べられている²⁷⁾.また,両親媒性分子自己会合 に関しては,溶液中におけるミセルの自発的形成・融 合・分裂^{28)~41)},両親媒性溶液の相挙動^{42),43)},ベシクル の形成・融合・分裂^{44)~48)}などの研究が精力的に行われ てきた.

一方,筆者らも,高分子構造形成および両親媒性分子 自己会合に関する大規模な分子動力学(MD)シミュレー ションを行い,構造形成過程の詳細な解析を行ってき た.具体的には,(1)孤立した一本の高分子鎖^{3)~6)},(2) 孤立した多数本の短い鎖状分子^{11)~14)},(3)溶液中におけ る一本の高分子鎖^{24)~26)}の構造形成に関する研究,およ び(4)両親媒性溶液中における自発的ミセル形成^{36)~38)} に関する研究を行ってきた.次章以降,これらの研究成 果について順を追って解説し,最後に,高分子系および 両親媒性分子系の非平衡ダイナミクスに共通する普遍的 性質についての考察を行う.

2 孤立した一本の高分子鎖の構造形成

2.1 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,最も単純な内部構造を持つ ポリメチレン鎖(メチレン基 CH_2 が直鎖状に 500 個連結 したもの)を用い,メチレン基は 1 つの質点(united atom) として扱った.分子力場として Mayo らの DREIDING ポテンシャル⁴⁹⁾を用いた.相互作用ポテンシャルは,共 有結合ポテンシャルと非共有結合ポテンシャルは,共 有結合ポテンシャルとして,結合伸縮ポテンシャ ル V_{stretch} ,結合変角ポテンシャル V_{angle} ,および内部回 転ポテンシャルとして,Lennard-Jones (LJ)ポテンシャル V_{LI} を用いた.これらのポテンシャルの具体的な表式

^{*1} 京都工芸繊維大学大学院工芸科学研究科高分子機能工学 部門(電606-8585 京都市左京区松ヶ崎橋上町1)

 Table 1. Potential energy parameters used in the simulation^{a)}

Parameter	Value	Unit
d_0	0.153	nm
$ heta_0$	1.2310	rad
k_d	70000	kcal/nm ² mol
$k_ heta$	100	kcal/rad ² mol
k_{arphi}	2.0	kcal/mol
3	0.1984	kcal/mol
σ	0.36239	nm

- ^{a)} See Ref 49.
- は,以下のとおりである.
 - (i) 結合伸縮ポテンシャル

$$V_{\text{stretch}}(d) = \frac{1}{2} k_{\text{d}}(d - d_0)^2$$

(ii) 結合変角ポテンシャル

$$V_{\text{angle}}(\theta) = \frac{1}{2} \, k_{\theta}(\theta - \theta_0)^2$$

(iii) 内部回転ポテンシャル

$$V_{\text{torsion}}(\varphi) = \frac{1}{2} k_{\varphi} [1 - \cos(3\varphi)]$$

(iv) LJ ポテンシャル

$$V_{\rm LJ}(r) = 4\varepsilon \left[\left(\frac{\sigma}{r} \right)^{12} - \left(\frac{\sigma}{r} \right)^6 \right]$$

ここで、dは結合長、 d_0 は平衡結合長、 k_a は伸縮のバ ネ定数を表す. θ は結合角、 θ_0 は平衡結合角、 k_θ は変角 のバネ定数である.また、 φ は二面角、 k_θ は定数であ る.さらに、rは2粒子間距離、 σ と ε はそれぞれ LJ ポテンシャルの衝突直径とエネルギーの強さを表す定数 である.LJポテンシャルは、同一鎖に沿って3本以上 の結合を隔てた粒子間、および異なる鎖の粒子間には たらくものとする.DREIDINGポテンシャルのポテン シャル・パラメータを Table 1 に示す.

MD シミュレーションのアルゴリズムとして速度 Verlet 法⁵⁰⁾を用い,系の温度を一定に保つため Nosé-Hoover 法^{51)~53)}を適用した.シミュレーションの時間 刻みは 1 fs とし,LJ ポテンシャルのカットオフ距離は 1.05 nm とした.鎖全体の並進移動および回転を無くす ため,系の全運動量および全角運動量はゼロとした.初 期配置として,すべての結合がトランス状態(内部回転 ポテンシャル最小の状態)にある平面ジグザグ構造から 出発し,まず高温(T = 800 K)で 1 ns のシミュレーショ ンを行い,ランダムな配位を作った.次にそれを,徐冷 (50 K/ns の冷却速度でT = 100 K まで 50 K 単位で段階



Figure 1. Snapshots of the final chain conformation of a single polymer chain in vacuum (a) at T = 800 K, (b) at T = 500 K, (c) at T = 400, and (d) at T = 100 K in the case of gradual stepwise cooling.

的に冷却),あるいは,さまざまな温度(T=200,250,…, 550 K)に急冷し,配向秩序構造の形成過程を解析した.

2.2 結果および考察

2.2.1 徐冷の場合

徐冷の場合に各温度で得られる高分子鎖の最終コンホ メーションを Figure 1 に示す.高温 (T = 800 K)では, 至る所でゴーシュ状態が励起されており,高分子鎖はラ ンダムな配位をとっていることがわかる (Figure 1(a)). それに対して,温度が低下するとともに,高分子鎖の形 態はより異方的になり (Figure 1(b)),T = 400 K 以下で は,折りたたまれた配向秩序構造が得られた (Figure 1 (c),1(d)).また,得られた配向秩序構造において, ゴーシュ状態の励起は折りたたみ面に偏っていた.

温度の低下とともに配向秩序がどのように成長するのかを調べるため、大域的配向秩序パラメータ P₂を以下のように定義し、計算を行った.

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

ここで、 ψ は2つのコード・ベクトル(隣接した結合の中 心をつないでできるベクトル)間の角度であり、 $\langle ... \rangle_{bond}$ はすべてのコード・ベクトル対に対する平均を表す.す べてのコード・ベクトルが平行の場合 $P_2=1.0$ であり、 コード・ベクトルの向きがランダムな場合 $P_2=0.0$ であ る.大域的配向秩序パラメータ P_2 の時間発展を Figure 2に示す. 徐冷の場合、時間は温度に対応するので、 Figure 2(a) は P_2 の温度依存性を表す. Figure 2(a) か



Figure 2. The global orientational order parameter P_2 vs. time t for a single polymer chain in vacuum (a) in the case of gradual stepwise cooling and (b) at T=300 K in the case of quenching. Note that, in the case of gradual stepwise cooling, the time corresponds to the temperature, that is, the first 1 ns corresponds to 800 K and the last 1 ns to 100 K.

ら,徐冷の場合,600 K 以上の高温領域では P_2 はほぼ ゼロであり,大域的な配向秩序は存在しないことがわか る.それに対して,温度が T=550 K 以下になると,配 向秩序の成長が始まり,およそ T=400 K まで続いた. このように,はじめランダムに絡み合っていた高分子鎖 が,温度の低下とともに折りたたまれ,配向秩序構造を 形成することがわかった.また,配向秩序は徐々に成長 することも明らかになった.

2.2.2 急冷の場合

急冷の場合, *T*=400 K 以下の温度において,折りた たまれた配向秩序構造が得られた(Figure 8(a)参照). また, Figure 2(b)から, *T*=300 K において配向秩序は 不連続に階段状に成長することが明らかになった. これ は,急冷により準安定な配向秩序構造がまず形成され, その後,熱ゆらぎの効果により,より安定な構造へと選 移を繰り返しながら,最も安定な配向秩序構造へと秩序 化するためである. このような配向秩序の段階的成長 は,*T*=400 K 以下の温度において観測された.

T = 500 K における大域的配向秩序パラメータ P_2 の時間発展,および t = 6.0, 11.5 ns における高分子鎖のコンホメーションを Figure 3 に示す. Figure 3 から,配向秩序状態($P_2 > 0.2$)と無配向状態($P_2 < 0.1$)の間の遷移が繰り返されていること,言い換えれば,配向秩序状態と無配向状態が動的に共存していることがわかった.同様の動的共存は,T = 450 K 以上の温度において観測された.



Figure 3. (a) The global orientational order parameter P_2 vs. time t for a single polymer chain in vacuum at T=500 K in the case of quenching. (b) The orientationally ordered structure of a single polymer chain in vacuum at t=6.0 ns. (c) The random chain conformation of a single polymer chain in vacuum at t=11.5 ns.

3 孤立した多数本の短い鎖状分子の構造形成

3.1 シミュレーション・モデルと方法

鎖状分子のモデルとして、2.1節と同様のモデルを用いた.分子力場として Mayo らの DREIDING ポテン シャル⁴⁹⁾を用いた.MDシミュレーションのアルゴリズ ムとして速度 Verlet 法⁵⁰⁾を用い、系の温度を一定に保つ ため Nosé-Hoover 法^{51)~53)}を適用した.シミュレーショ ンの時間刻みは1 fs とし、LJ ポテンシャルのカットオ フ距離は1.05 nm とした.鎖全体の並進移動および回転を無くすため、系の全運動量および全角運動量はゼ ロとした.

まず,20個のメチレン基からなるポリメチレン鎖を 100本準備し,高温(T=700K)においてランダムな配位 を作った.次に,それをさまざまな温度(T=300,320, …,460K)に急冷し,配向秩序構造の形成過程を解析し た.また,T=400Kに急冷して得られた配向秩序構造 については,さらに,50K/nsの冷却速度でT=100K まで100K単位で段階的に冷却し,分子運動性の解析を 行った.

3.2 結果および考察

Figure 4 に, *T*=440 K における, 時刻 *t*=1, 150, 200, 2000 ps での鎖状分子のコンホメーションを示す. 初期の時刻 *t*=1 ps では, 鎖状分子の構造はランダムである



Figure 4. Snapshots of the chain conformation of 100 short chain molecules for T=440 K at (a) t=1 ps, (b) t=150 ps, (c) t=200 ps, and (d) t=2000 ps.



Figure 5. The global orientational order parameter P_2 vs. time t for 100 short chain molecules (a) at T=440 K and (b) at T=380 K.

(Figure 4(a)).時間が経過するとともに,局所配向秩 序領域がさまざまな場所で成長し(Figure 4(b),4(c)), それらが合体を繰り返して最終的に一つの大きな配向秩 序構造へと成長することがわかった(Figure 4(d)).ま た,ほとんどすべての結合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ことも明らかに なった(Figure 4(d)).

次に,配向秩序の形成過程を詳細に解析するため, 大域的配向秩序パラメータ P_2 の計算を行った.T=440K およびT=380 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 Figure 5 に示す.T=440 K において (Figure 5(a)), t=130 ps までは P_2 はほぼゼロであり,



Figure 6. The center-of-mass positions of 100 short chain molecules at T = 400 K viewed along the *c*-axis. Hexagons are depicted in order to indicate the hexagonal packing of the chain molecules. The numbers denote the shell number.

大域的配向秩序は存在しない. $t = 130 \text{ ps} \circ P_2$ は急激に 増加し始め, $t = 160 \text{ ps} \circ \approx 0.3$ に達する. その後, t = 230 ps までは 0.3 の周りをゆらいでおり, $t = 230 \text{ ps} \circ \approx 7$ 再び急激に増加し, $t = 240 \text{ ps} \circ \approx 10.7$ に達する. つま り, $t = 240 \text{ ps} \circ \approx 10.7$ に達する. つま り, $t = 240 \text{ ps} \circ \approx 10.7$ に達する. つま り, $t = 240 \text{ ps} \circ \approx 10.7$ に達する. つま り, $t = 240 \text{ ps} \circ \approx 10.7$ に達する. つま り, $t = 240 \text{ ps} \circ \approx 10.7$ に達する. つま り, $t = 240 \text{ ps} \circ \approx 10.7$ に達する. しま り, $t = 240 \text{ ps} \circ \approx 10.7$ に達 りのすべての温度においても確認された (Figure 5(b)). このことから, 大域的配向秩序の成長は, 不連続に階段 状に進行すると結論付けることができる. また, 局所配 向秩序領域の大きさの時間発展を解析することにより, 局所配向秩序も段階的に成長することが明らかになっ た. これは, 配向秩序の成長が, 局所配向秩序領域の合 体を通して進むためである.

最後に,得られた配向秩序構造の構造解析および分 子運動性の解析を行った.Figure 6 に,400 K における 個々の鎖状分子の質量中心の位置を示す.Figure 中の 数字はシェル番号を表す.また,Figure 中の六角形は 正六角形であり,鎖状分子が六方相を形成しているこ とがわかる.実際,格子定数 $a \ge b$ の比は $a/b \approx \sqrt{3} \ge$ なっている.また,格子定数の比a/bは,温度の低下 とともに減少し,六方相から斜方相へと転移すること がわかる.続いて,鎖状分子の並進運動性を調べるた め,各結晶軸(a-軸,b-軸およびc-軸)に沿った鎖の質 量中心の平均ゆらぎを,以下のようにシェルごとに計 算した.

$$\Delta a(l) = \left[\sum_{m \in l \text{-th shell}} \frac{1}{n_l} \langle (a_c^m - \langle a_c^m \rangle)^2 \rangle \right]^{1/2}$$



Figure 7. Average fluctuation (a) along the *a*-axis Δa and (b) along the *c*-axis Δc vs. shell number at various temperatures for 100 short chain molecules. The horizontal solid line in (b) corresponds to c/2.

$$\Delta b(l) = \left[\sum_{m \in l \text{-th shell}} \frac{1}{n_l} \langle (b_c^m - \langle b_c^m \rangle)^2 \rangle \right]^{1/2}$$
$$\Delta c(l) = \left[\sum_{m \in l \text{-th shell}} \frac{1}{n_l} \langle (c_c^m - \langle c_c^m \rangle)^2 \rangle \right]^{1/2}$$

ここで、 $\mathbf{r}_{c}^{m} = (a_{c}^{m}, b_{c}^{m}, c_{c}^{m})$ は *m* 番目の鎖の質量中心の 位置ベクトル, n_lは l 番目のシェルに含まれる鎖状分子 の数、 〈…〉 は時間平均を表す. また、 0 番目のシェルは 中心の鎖を表す. a-軸および c-軸に沿った平均ゆらぎ を Figure 7 に示す. ここでは示していないが, b-軸に 沿った平均ゆらぎ $\Delta b(l)$ は、 $\Delta a(l)$ と同様の温度依存性、 シェル番号依存性を示す. Figure 7 から, 鎖の並進運動 性に関して、以下のことが明らかになった. (1)鎖軸方 向(c-軸方向)の鎖状分子の運動性は、温度の上昇とと もに、劇的に増加する. それに対して、横方向(a-軸ま たは b- 軸方向)の運動性は,温度変化にそれほど敏感で はない. (2)外側表面の数シェル(l=4~6)における鎖の 分子運動性は、内側のシェル(l=0~3)における鎖の運 動性よりも大きい. (3) T=300 K 以下では,内側のシェ ルにおける鎖軸方向の平均ゆらぎ Δc は c/2≈0.125 nm (cは c-軸に沿った平衡格子定数)よりも小さい. それに 対して, T=400 K の場合, 内側のシェルを含むすべて のシェルにおいて Δc は c/2 よりも大きくなる. Δc が c/2よりも大きいということは、鎖状分子が鎖軸方向に 移動しやすいということを表している. T = 400 Kでは 鎖状分子が六方相を形成していることを考慮すると,今 の場合、六方相において鎖状分子は鎖軸方向に移動しや すいと結論付けることができる.この結果は,高分子結 晶化の滑り拡散理論54),55)の基礎となる「六方相におけ



Figure 8. Snapshots of the final chain conformation of a single polymer chain (a) in vacuum and (b) in solution at each temperature: T = 400 K, 350 K and 300 K. Solvent molecules are not shown in (b) for clarity.

る鎖の滑り拡散」の存在の微視的証拠である.

4 溶液中における一本の高分子鎖の構造形成

4.1 シミュレーション・モデルと方法

高分子鎖および溶媒分子のモデルとして, 2.1 節と 同様のモデルを用いた.分子力場として Mayo らの DREIDING ポテンシャル⁴⁹⁾を用いた. MD シミュレー ションのアルゴリズムとして速度 Verlet 法⁵⁰⁾を用い, 系の温度を一定に保つため速度スケーリング法⁵⁶⁾を,系 の圧力を一定に保つため Andersen の方法⁵⁷⁾を適用し た.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 とし,LJ ポテンシャルのカットオフ 距離は1.05 nm とした.ここでは,500 個のメチレン基 から成る1本の高分子鎖,および6 個のメチレン基から 成る 3747 本の溶媒分子を扱った.

最初に,高温(T=550K)でランダムな配位の高分子 溶液を作り,次にそれをさまざまな温度(T=450,400, 350,300K)に急冷し,配向秩序構造の形成過程の解析 を行った.各温度において,10ns(1.0×10⁷ステップ) のMDシミュレーションを行った.

4.2 結果および考察

真空中および溶液中において,各温度で得られる高分 子鎖の最終コンホメーションを Figure 8 に示す. Figure 8 から,どの温度においても,溶液中で形成される配向 秩序構造のステム長は,真空中の場合よりも数倍長いこ とがわかる.また,配向秩序の形成過程を詳細に解析し



Figure 9. The temperature dependence of the potential energies in the cases of long stems and short stems for a single polymer chain in solution: (a) the bonded potential energy $E_{\rm b}$, (b) the bonded and LJ potential energy $E_{\rm b}+E_{\rm pp}$, and (c) the bonded and LJ potential energy $E_{\rm b}+E_{\rm pp}+E_{\rm ps}$.

た結果, **T**=350 K 以上では,大域的配向秩序および局 所配向秩序の成長は段階的に進行することが明らかに なった.

溶液中で形成される配向秩序構造のステム長が真空中 の場合よりも長くなる理由を明らかにするため、以下の ような高分子鎖のエネルギー解析およびエントロピー考 察を行った.まず,真空中および溶液中における高分子 鎖の共有結合ポテンシャルエネルギー Eb を Figure 9(a) に示す. Figure 9(a)から, E_b は, 溶液中における長い ステムの場合の方が、真空中における短いステムの場合 よりも小さいことがわかる.これは、ステム長の長い構 造の方が折りたたみ(fold)の数が少なく、それゆえ内部 回転ポテンシャルの損失が小さいためであると考えられ る.次に,高分子が関与するLJポテンシャルエネル ギーを, 高分子-高分子間の LJ ポテンシャル Epp と高 分子-溶媒分子間のLJポテンシャルEpsに分けて、各々 の寄与を計算した. 長いステムと短いステムの場合にお ける $E_{\rm b} + E_{\rm pp}$ および $E_{\rm b} + E_{\rm pp} + E_{\rm ps}$ を, それぞれ Figure 9 (b)および Figure 9(c)に示す. Figure 9(c)において, 短 いステムの場合における Eps の計算は、真空中で得られ

高分子論文集, Vol. 66, No. 10 (2009)

たステム長の短い孤立高分子鎖を溶媒中に入れることに よって行った. Figure 9(b)から, $E_b + E_{pp}$ は, 溶液中に おけるステム長の長い場合の方が、真空中におけるステ ム長の短い場合よりも大きいことがわかる. このこと は、高分子鎖と溶媒分子の間の van der Waals 相互作用 を考慮に入れない場合、ステム長の長い構造の方が、ス テム長の短い構造よりもエネルギー的に不安定であるこ とを示している. それに対して, $E_{\rm b}+E_{\rm pp}+E_{\rm ps}$ は, ステ ム長の長い場合の方が、ステム長の短い場合よりも小さ いことがわかる(Figure 9(c)). つまり, 溶液中におい ては、周りの溶媒分子との van der Waals 相互作用によ り、ステム長の長い配向秩序構造の方がステム長の短い 構造よりもエネルギー的に安定になることが明らかに なった.一方,高分子鎖のトランス状態の割合に基づく コンホメーション・エントロピーを考察することによ り、ステム長の長い配向秩序構造の方がステム長の短い 構造よりもエントロピー的に不安定であることが示唆さ れた. したがって, 溶液中では, ステム長の長い配向秩 序構造はステム長の短い構造よりも、エネルギー的には 安定であるがエントロピー的には不安定であることがわ かった.実際に溶液中において得られる構造がステム長 の長い構造であることから、今の場合、エネルギーの寄 与の方がエントロピーの寄与よりも大きいと考えること ができる.

高分子鎖の構造形成に及ぼす溶媒分子の効果をより詳細に調べるため,3種類の局所配向相関関数を以下のように定義し,計算を行った.

(i) 高分子鎖内の局所配向相関関数

$$p_2^{\rm pp}(r) = \left\langle \frac{3\cos^2\psi(r) - 1}{2} \right\rangle_{\rm pp}$$

(ii) 高分子鎖と溶媒分子間の局所配向相関関数

$$p_2^{\rm ps}(r) = \left\langle \frac{3\cos^2\psi(r) - 1}{2} \right\rangle_{\rm II}$$

(iii) 溶媒分子間の局所配向相関関数

$$p_2^{\rm ss}(r) = \left\langle \frac{3\cos^2\psi(r) - 1}{2} \right\rangle_{\rm ss}$$

ここで、 $\psi(r)$ は距離 r隔てた2つのコード・ベクトル 間の角度、 $\langle \cdots \rangle_{pp}$, $\langle \cdots \rangle_{ps}$, $\langle \cdots \rangle_{ss}$ は距離が $[r, r + \Delta r]$ 内 にあるコード・ベクトル対に対する平均を表し、添え字 pp, ps, ss は、それぞれ高分子鎖内のコード・ベクトル 対、高分子鎖と溶媒分子のコード・ベクトル対、溶媒分 子のコード・ベクトル対についての平均を表す.また、 高分子鎖に沿って近い位置にあるコード・ベクトル間の 相関を取り除くため、 $p_2^{pp}(r)$ の計算においては、2つの コード・ベクトル*i*と*j*に対して、|i-j| > 10という制



Figure 10. The local orientational correlation function at T = 300 K for a single polymer chain in solution. p-p: $p_2^{\text{pp}}(r)$, p-s: $p_2^{\text{ps}}(r)$ and s-s: $p_2^{\text{ss}}(r)$.

限を課した⁵⁸⁾. *T*=300 K における局所配向相関関数 p_2^{pp} (*r*), $p_2^{\text{ps}}(r)$, および $p_2^{\text{ss}}(r)$ を Figure 10 に示す. Figure 10 から, 高分子鎖内の局所配向には *r*>1 nm において も顕著な相関があるのに対して, 溶媒分子間には短距離 の配向相関しか存在しないことがわかる. また, 高分子 鎖と溶媒分子間の局所配向相関に関しては, 局所配向相 関関数 $p_2^{\text{ps}}(r)$ において, 第1ピークだけではなく第2, 第3ピークも存在するが, そのピーク強度は距離 *r* とと もに減少することがわかる.

5 両親媒性溶液中における自発的ミセル形成

5.1 シミュレーション・モデルと方法

シミュレーション・モデルとして,Goetzらのモデル⁵⁹⁾とNoguchiらのモデル⁶⁰⁾に基づいた以下の粗視化 モデルを用いた.両親媒性分子は1つの親水性粒子(親 水基)と2つの疎水性粒子からなり,直線状に等間隔に 並んだ剛体棒であるとした.溶媒分子は1つの親水性粒 子でモデル化した.各粒子の質量はmであるとした. 親水性粒子(親水基および溶媒分子)と疎水性粒子の間の 相互作用は,ソフトコア(SC)ポテンシャル

$$U_{\rm SC}(r) = 4 \varepsilon_{\rm SC} \, \left(\frac{\sigma_{\rm SC}}{r} \right)^9$$

で表し、親水基と溶媒分子の間の相互作用は、LJ ポテ ンシャル

$$U_{\rm LJ}^{\rm hs}(r) = 4\varepsilon_{\rm hs} \left[\left(\frac{\sigma}{r} \right)^{12} - \left(\frac{\sigma}{r} \right)^6 \right]$$

で表わした.また、これら以外の粒子間相互作用は、 LJポテンシャル

$$U_{\rm LJ}(r) = 4\varepsilon \left[\left(\frac{\sigma}{r} \right)^{12} - \left(\frac{\sigma}{r} \right)^{6} \right]$$



Figure 11. Snapshots of the micelles formed by amphiphilic molecules for $\varepsilon_{SC}^* = 1.0$: (a) $\varepsilon_{hs}^* = 1.0$ (disk micelle), (b) $\varepsilon_{hs}^* = 2.0$ (cylindrical micelle), and (c) $\varepsilon_{hs}^* = 4.0$ (spherical micelle). Gray and black particles denote hydrophilic head portions and hydrophobic tail portions of the molecules, respectively. In (a) and (b), light gray shadows of the amphiphilic molecules projected on three planes are also depicted to make the micellar shape understandable. Note that solvent molecules are not displayed for clarity.

で表した.ここで、rは粒子間距離であり、パラメータ σ_{sc} は $\sigma_{sc}=1.05\sigma$ とした.このモデルにおいて、親水 性粒子と疎水性粒子の間の相互作用パラメータ(ϵ_{sc})は 疎水性相互作用の強さを表し、親水基と溶媒分子の間の 相互作用パラメータ(ϵ_{hs})は親水性相互作用の強さを表 す.以下では、無次元量には右肩に*を付けて表す.た とえば、エネルギー $\epsilon_{hs}^*=\epsilon_{hs}/\epsilon$ 、数密度 $\rho^*=\rho\sigma^3$ 、時間 $t^*=t\sqrt{\epsilon/m\sigma^2}$,温度 $T^*=k_BT/\epsilon(k_B$ はボルツマン定数) などである.MDシミュレーションのアルゴリズムとし て、かえる跳び法を用いた⁵⁶⁾.アンサンブルとして *NVT*アンサンブルを用い、系の温度を一定に保つため 速度スケーリング法を適用した⁵⁶⁾.シミュレーションの 時間刻みは $\Delta t^*=0.0025$ であり、相互作用ポテンシャル のカットオフ距離は $r_c^*=3.0$ とした.また、周期境界条 件を適用し、数密度は $\rho^*=0.75$ とした.

最初に、97 個の両親媒性分子と5541 個の溶媒分子を 準備し、高温 (T^* =10.0)においてランダムな両親媒性 溶液を、さまざまな相互作用パラメータ($1.0 \le \epsilon_{sc}^*, \epsilon_{k}^* \le$ 4.0)の値に対して作った.この場合、全粒子数は5832 個であり、両親媒性分子濃度 c_s は c_s =0.05 である.そ の後、 T^* =1.3 に急冷し、ミセル形成過程の解析を行っ た.各温度において、 t^* =4.0×10⁴(1.6×10⁷ ステップ) の MD シミュレーションを行った.

5.2 結果および考察

Figure 11 に, $\varepsilon_{sc}^* = 1.0$ において両親媒性分子によっ て形成されるミセルのスナップショットを示す. Figure 11 ではミセル構造を見やすくするため,両親媒性分子 のみを示している.また,Figure 11(a),11(b)には,ミ セル形状をわかりやすくするため,3つの面(底面と2 つの側面)に射影されたミセルの影を薄い灰色で描いて いる.Figure 11 から,親水性相互作用の強さ ε_{hs}^* が増加 するとともに,ミセル形状はディスク状から円筒状に,



Figure 12. The total potential energy E_{pot} vs. time t (a) for $(\varepsilon_{\text{SC}}^*, \varepsilon_{\text{hs}}^*) = (1.0, 4.0)$, (b) for $(\varepsilon_{\text{SC}}^*, \varepsilon_{\text{hs}}^*) = (1.0, 1.0)$, and (c) for $(\varepsilon_{\text{SC}}^*, \varepsilon_{\text{hs}}^*) = (3.0, 1.0)$.

さらに球状に変化することが明らかになった.また、ミ セル形成は、小さなミセルの合体を通して段階的に進行 することがわかった.

次に、ミセル形成過程におけるエネルギー緩和の解析 を行った. (ε_{SC}^* , ε_{hs}^*) = (1.0, 4.0), (1.0, 1.0), (3.0, 1.0)に 対する全ポテンシャルエネルギーの時間依存性を Figure 12 に示す. Figure 12 から, ポテンシャルエネルギーは 段階的に緩和することがわかった. また, この段階的緩 和の程度は、親水性相互作用の強さ εk が減少するとと もに(Figure 12(a), 12(b)), あるいは疎水性相互作用の 強さ *ɛ*^{*}_{SC} が増加するとともに(Figure 12(b), 12(c)), 増 すことも明らかになった.この結果は、以下のように解 釈することができる. ะhs が小さい, あるいは ะsc が大 きい場合、ミセルの合体によるエネルギーの利得は大き くなる. なぜなら, ะhs が減少, あるいは ะsc が増加す るとともに、両親媒性分子による凝集エネルギーは増大 するからである.小さい ะhs あるいは大きい ะsc に対す る、このようなミセルの合体による大きなエネルギー利 得のため、全ポテンシャルエネルギーの段階的緩和の程 度が増大するのである.

最後に、ミセル形状の動的共存に関する解析を行った. Figure 11 から、 $\epsilon_{sc}^*=1.0$ におけるミセル形状は、 $\epsilon_{hs}^*=1.0$ の場合はディスク状、 $\epsilon_{hs}^*=2.0$ の場合は円筒状、 $\epsilon_{hs}^*=4.0$ の場合は球状であることが示された. ここでは、 $\epsilon_{sc}^*=1.0$ に対する各中間パラメータ領域($1.0 < \epsilon_{hs}^* < 2.0$ 、あるいは $2.0 < \epsilon_{hs}^* < 4.0$)におけるミセル形状分布についての解析を行った. そのため、以下のように配 向秩序パラメータに基づいたミセル形状の分類を行った^{37),38)}. 各ミセルの3つの慣性主軸からなる座標系を 導入した. 座標原点はミセルの質量中心とし,最大慣性 モーメントを持つ慣性主軸を*x*-軸,最小慣性モーメン トを持つ慣性主軸を*z*-軸とした. 各座標軸に関する配 向秩序パラメータ*p_x*, *p_y*, *p_z* を,以下のように定義した.

$$p_i = \left\langle \frac{3\cos^2\theta_i - 1}{2} \right\rangle \qquad (i = x, y, z)$$

ここで、 θ_i は両親媒性分子の分子軸と*i*-軸(*i*=x, y, z) の間の角度、 <…> は両親媒性分子についての平均を表 す. ただし、ミセルの質量中心近傍 $(-\Delta r < x, y, z < \Delta r)$ の両親媒性分子についてのみ平均を取るものとした. ここでは、 $\Delta r = 2.5\sigma$ として計算を行った.理想的に は、配向秩序パラメータは以下の値を取る. すなわち, 無限に薄いディスクに対しては $(p_x, p_y, p_z) = (1, -0.5,$ -0.5), 無限に細い円筒に対しては $(p_x, p_y, p_z) = (0, 0, 0)$ -0.5),完全な球に対しては(p_x, p_y, p_z) = (0, 0, 0)とな る. この配向秩序パラメータの分布関数を詳細に解析し た結果、現実には、以下のような配向秩序パラメータに 関する判定基準を課すことにより、3種類のミセル形状 を明確に区別できることが明らかになった37). すなわ ち,ディスク状ミセルに対しては 0.5 < px < 1.0, -0.5 < $p_{y}, p_{z} < -0.25$, 円筒状ミセルに対しては $-0.25 < p_{x}, p_{y}$ <0.5, -0.5<pz<-0.25, 球状ミセルに対しては-0.25 $< p_x, p_y, p_z < 0.5$ である.上記の配向秩序パラメータに 基づいて,各ミセル形状の割合の計算を行った.(Esc, ε^{*}_{hs}) = (1.0, 1.5), (1.0, 3.0)における最大ミセルのさまざ まな形状(ディスク,円筒,球,その他)の割合とミセル 数 *n*_mの時間発展を,それぞれ Figure 13, Figure 14 に示 す. ミセル形状の割合は、ヒストグラムとして表した. Figure 13 から, $(\epsilon_{sc}^*, \epsilon_{hs}^*) = (1.0, 1.5)$ におけるミセル形 状の動的共存に関して、以下のことが明らかになった. (1)小さなミセルの合体により最終的に1つのミセルが 形成されるまで(*t**<12000),ミセル数 *n*_m は段階的に減 少し、その後は一定値 $(n_m=1)$ となった. (2)最大ミセ ルの形状は,t*<4000の初期において球状が支配的で あるが、その後1つのミセルが形成されるまでは(4000 <t*<12000),円筒状が支配的であった.それ以後(t* >12000)、支配的なミセル形状は、ディスク状と円筒状 の間の遷移を頻繁に繰り返した.(3)1つのミセルが形 成された後(t*>12000),3種類のミセル形状(ディス ク,円筒,球)に分類されないその他のミセル形状の割 合が相対的に大きくなった.これは, t*>12000 におい てはミセルの合体・分裂が起こらないので、ディスクと 円筒の間のミセル形状変化が連続的に起こり、その結 果、ディスクと円筒の間の中間的な形状の割合が相対的 に大きくなったためである. それに対して, Figure 14



Figure 13. The time evolution of (a) the fraction of various micellar shapes of the largest micelle and (b) the number of micelles n_m in the case of $(\epsilon_{SC}^*, \epsilon_{hs}^*) = (1.0, 1.5)$.



Figure 14. The time evolution of (a) the fraction of various micellar shapes of the largest micelle and (b) the number of micelles $n_{\rm m}$ in the case of $(\epsilon_{\rm SC}^*, \epsilon_{\rm hs}^*) = (1.0, 3.0)$.

から、(ϵ_{sc}^{*} , ϵ_{hs}^{*}) = (1.0, 3.0)におけるミセル形状の動的 共存に関して、以下のことが明らかになった.初期のミ セル形成の後(t^{*} >4000)、ミセル数 n_{m} は1と3の間を ゆらぐが、これはミセルの合体・分裂が頻繁に起こるこ とを示している.また、ミセルの合体・分裂に対応し て、支配的なミセル形状は、円筒状と球状の間の遷移を 数回繰り返した.以上の結果をまとめると、(ϵ_{sc}^{*} , ϵ_{hs}^{*}) = (1.0, 1.5)の場合、ディスク状ミセルと円筒状ミセル の動的共存は合体・分裂を伴わず、ミセル形状が連続的 に変化するのに対して, (ϵ_{sc}^{*} , ϵ_{hs}^{*}) = (1.0, 3.0)の場合, 円筒状ミセルと球状ミセルの動的共存はミセルの合体・ 分裂を伴うことが明らかになった.

6 結 言

高分子構造形成および両親媒性分子自己会合に関する 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,鎖状分子系および両親媒性分子系の 非平衡ダイナミクスに共通する性質として,以下の二つ の性質が明らかになってきた.

(i) 段階的エネルギー緩和

高温でランダムな初期配置にある鎖状分子系および両 親媒性分子系を急冷することにより,エネルギー緩和が 段階的に進行する.言い換えれば,初期にエネルギー的 に高い非平衡状態から出発すると,系は不連続的にエネ ルギー極小状態に緩和していく.このような「段階的エ ネルギー緩和」現象は,粒子間相互作用のまったく異な るプラズマ系(長距離相互作用系)における磁気エネル ギー緩和においても見いだされている⁶¹.

(ii) 動的共存

中間的なパラメータ領域において,二つの状態が動的 に共存する.孤立した一本の高分子鎖の構造形成の場 合,配向秩序構造が形成される温度より少し高い温度領 域において,配向秩序状態と無配向状態が動的に共存す る.また,両親媒性溶液中における自発的ミセル形成の 場合,中間的な相互作用パラメータ領域において,ディ スク状ミセルと円筒状ミセル,あるいは円筒状ミセルと 球状ミセルが動的に共存する.

本研究の成果は、ソフトマター系やプラズマ系などの さまざまな複雑系に普遍的に存在する非線形法則を見い だす上で、大きな手掛かりを与えるものである.また、 本研究により、個々の要素間相互作用の形に依存しない 多体集団系の自己組織化研究に新しい局面が開かれるこ とを期待する.

文 献

- 1) T. A. Kavassalis and P. R. Sundararajan, *Macromolecules*, 26, 4144 (1993).
- P. R. Sundararajan and T. A. Kavassalis, J. Chem. Soc., Faraday Trans., 91, 2541 (1995).
- 3) S. Fujiwara and T. Sato, J. Chem. Phys., 107, 613 (1997).
- S. Fujiwara and T. Sato, Prog. Theor. Phys. Supplement, No. 138, 342 (2000).
- 5) S. Fujiwara and T. Sato, J. Chem. Phys., 114, 6455 (2001).
- 6) S. Fujiwara and T. Sato, *Comput. Phys. Commun.*, **142**, 123 (2001).
- 7) Q. Liao and X. Jin, J. Chem. Phys., 110, 8835 (1999).
- X. Zhang, Z. Li, Z. Lu, and C. Sun, J. Chem. Phys., 115, 3916 (2001).
- 9) K. Esselink, P. A. J. Hilbers, and B. W. H. van Beest, J. Chem. Phys., 101, 9033 (1994).

- 10) H. Takeuchi, J. Chem. Phys., 109, 5614 (1998).
- 11) S. Fujiwara and T. Sato, Phys. Rev. Lett., 80, 991 (1998).
- 12) S. Fujiwara and T. Sato, J. Plasma Fusion Res. SERIES, 2, 498 (1999).
- 13) S. Fujiwara and T. Sato, Mol. Simul., 21, 271 (1999).
- 14) S. Fujiwara and T. Sato, J. Chem. Phys., 110, 9757 (1999).
- 15) H. Meyer and F. Müller-Plathe, J. Chem. Phys., 115, 7807 (2001).
- 16) H. Meyer and F. Müller-Plathe, *Macromolecules*, **35**, 1241 (2002).
- 17) T. Miura, R. Kishi, M. Mikami, and Y. Tanabe, *Phys. Rev.* E: Stat., Nonlinear, Soft Matter Phys., 63, 061807 (2001).
- 18) T. Yamamoto, J. Chem. Phys., 107, 2653 (1997).
- 19) T. Yamamoto, J. Chem. Phys., 109, 4638 (1998).
- 20) T. Yamamoto, J. Chem. Phys., 115, 8675 (2001).
- 21) T. Yamamoto, J. Macromol. Sci., Part B: Phys., 42, 629 (2003).
- 22) C. Liu and M. Muthukumar, J. Chem. Phys., 109, 2536 (1998).
- 23) M. Muthukumar and P. Welch, Polymer, 41, 8833 (2000).
- 24) S. Fujiwara and T. Sato, *Comput. Phys. Commun.*, **147**, 342 (2002).
- 25) S. Fujiwara and T. Sato, J. Macromol. Sci., Part B: Phys.,
 42, 455 (2003).
- 26) S. Fujiwara, M. Hashimoto, T. Itoh, and H. Nakamura, J. Phys. Soc. Jpn., 75, 024605 (2006).
- 27) T. Yamamoto, Polymer, 50, 1975 (2009).
- 28) B. Smit, P. A. J. Hilbers, K. Esselink, L. A. M. Rupert, N. M. van Os, and A. G. Schlijper, *Nature*, 348, 624 (1990).
- 29) B. Smit, P. A. J. Hilbers, K. Esselink, L. A. M. Rupert, N. M. van Os, and A. G. Schlijper, *J. Phys. Chem.*, **95**, 6361 (1991).
- 30) P. H. Nelson, G. C. Rutledge, and T. A. Hatton, J. Chem. Phys., 107, 10777 (1997).
- 31) M. Kenward and M. D. Whitmore, J. Chem. Phys., 116, 3455 (2002).
- 32) R. Goetz and R. Lipowsky, J. Chem. Phys., 108, 7397 (1998).
- 33) R. Goetz, G. Gompper, and R. Lipowsky, *Phys. Rev. Lett.*,82, 221 (1999).
- 34) S. J. Marrink, D. P. Tieleman, and A. E. Mark, J. Phys. Chem. B, 104, 12165 (2000).
- 35) N. Arai, K. Yasuoka, and Y. Masubuchi, J. Chem. Phys., 126, 244905 (2007).
- 36) S. Fujiwara, M. Hashimoto, and T. Itoh, J. Plasma Phys., 72, 1011 (2006).

- 37) S. Fujiwara, T. Itoh, M. Hashimoto, and Y. Tamura, *Mol. Simul.*, 33, 115 (2007).
- 38) S. Fujiwara, T. Itoh, M. Hashimoto, and R. Horiuchi, J. Chem. Phys., 130, 144901 (2009).
- 39) H. Noguchi and G. Gompper, J. Chem. Phys., 125, 164908 (2006).
- 40) R. Pool and P. Bolhuis, J. Chem. Phys., 126, 244703 (2007).
- 41) G. Mohan and D. I. Kopelevich, J. Chem. Phys., 128, 044905 (2008).
- 42) S. Jury, P. Bladon, M. Cates, S. Krishna, M. Hagen, N. Ruddock, and P. Warren, *Phys. Chem. Chem. Phys.*, 1, 2051 (1999).
- 43) H. Nakamura, Mol. Simul., 30, 941 (2004).
- 44) H. Noguchi and M. Takasu, *Phys. Rev. E*, **64**, 041913 (2001).
- 45) H. Noguchi and M. Takasu, J. Chem. Phys., 115, 9547 (2001).
- 46) M. J. Stevens, J. H. Hoh, and T. B. Woolf, *Phys. Rev.* Lett., **91**, 188102 (2003).
- 47) S. Yamamoto and S. Hyodo, J. Chem. Phys., 118, 7937 (2003).
- 48) A. J. Markvoort, K. Pieterse, M. N. Steijaert, P. Spijker, and P. A. J. Hilbers, J. Phys. Chem. B, 109, 22649 (2005).
- 49) S. L. Mayo, B. D. Olafson, and W. A. Goddard III, J. Phys. Chem., 94, 8897 (1990).
- 50) W. C. Swope, H. C. Andersen, P. H. Berens, and K. R. Wilson, J. Chem. Phys., 76, 637 (1982).
- 51) S. Nosé, Mol. Phys., 52, 255 (1984).
- 52) S. Nosé, J. Chem. Phys., 81, 511 (1984).
- 53) W. G. Hoover, *Phys. Rev. A: At., Mol., Opt. Phys*, **31**, 1695 (1985).
- 54) M. Hikosaka, Polymer, 28, 1257 (1987).
- 55) M. Hikosaka, Polymer, 31, 458 (1990).
- 56) M. P. Allen and D. J. Tildesley, "Computer Simulation of Liquids", Clarendon Press, Oxford (1987).
- 57) H. C. Andersen, J. Chem. Phys., 72, 2384 (1980).
- 58) A. Koyama, T. Yamamoto, K. Fukao, and Y. Miyamoto, J. Chem. Phys., 115, 560 (2001).
- 59) R. Goetz and R. Lipowsky, J. Chem. Phys., 108, 7397 (1998).
- 60) H. Noguchi and M. Takasu, *Phys. Rev. E: Stat., Nonlinear, Soft Matter Phys.*, 64, 041913 (2001).
- 61) S. P. Zhu, R. Horiuchi, and T. Sato, *Phys. Rev. E: Stat., Nonlinear, Soft Matter Phys.*, **51**, 6047 (1995).

[Comprehensive Papers]

Molecular Dynamics Simulations for Structure Formation of Polymers and Self-Assembly of Amphiphilic Molecules Susumu FUJIWARA^{*1}, Masato HASHIMOTO^{*1}, and Takashi ITOH^{*1}

Molecular dynamics simulations were carried out to study the structure formation of polymers and the self-assembly of amphiphilic molecules. In particular, the structure formation of an isolated single polymer chain, isolated short chain molecules, and a single polymer chain in solution, and the spontaneous micelle formation in amphiphilic solution were investigated. From the detailed analyses of the structure formation processes, two characteristic features, the stepwise energy relaxation and the dynamic coexistence, are clarified as those common to the nonequilibrium dynamics in chain-like molecules and amphiphiles. We believe that these two findings will provide a key to the research on the universality of nonequilibrium dynamics.

KEY WORDS Structure formation of Polymers / Self-Assembly of Amphiphilic Molecules / Molecular Dynamics Simulation / Polymer Crystallization / Micelle Formation / Stepwise Relaxation / Dynamic Coexistence /

(Received May 25, 2009: Accepted June 17, 2009) [Kobunshi Ronbunshu, 66 396—405 (2009)] ©2009, The Society of Polymer Science, Japan

^{*&}lt;sup>1</sup>Department of Macromolecular Science and Engineering, Graduate School of Science and Technology, Kyoto Institute of Technology (Matsugasaki, Sakyo-ku, Kyoto 606–8585, Japan)