

機関番号：13401

研究種目：基盤研究（C）

研究期間：2007～2010

課題番号：19550121

研究課題名（和文）外部刺激による結晶内微小空間の構造制御とその機能材料への応用

研究課題名（英文）Control of small cavities in polymer crystals by an external stimulus and its application to functional materials

研究代表者

玉井 良則（TAMAI YOSHINORI）

福井大学・大学院工学研究科・准教授

研究者番号：50324140

研究成果の概要（和文）：

本研究では、微小な空孔を有する高分子結晶に応力（一軸延伸，圧縮，ひねり等）などの外部刺激を与えたときの構造変化を，分子動力学(MD)シミュレーションを用いて再現し，結晶の変形によって引き起こされる結晶内の微小な空間の構造変化を定量的に解析する。人為的な刺激により微小空間の構造を変化させることができれば，結晶の機能性を自在にコントロールすることが可能になり，分離膜などの機能材料に応用できる可能性がある。特に，CO<sub>2</sub>の分離を念頭におき，結晶内に比較的大きなキャビティーを残存させつつ，キャビティーの形や結合性をCO<sub>2</sub>の効率的分離に最適な形状に変化させることを目指した。

研究成果の概要（英文）：

In this study, a molecular dynamics (MD) simulation was performed to investigate a structural change of small cavities in polymer crystals caused by an external stimulus, such as uniaxial loading, compression, torsional stress. A desirable control of cavity structures by artificial stimulus may lead to a development of a controllable functional separation membrane. A condition suitable for CO<sub>2</sub> separation was particularly examined.

交付決定額

(金額単位：円)

	直接経費	間接経費	合計
2007年度	2,100,000	630,000	2,730,000
2008年度	600,000	180,000	780,000
2009年度	600,000	180,000	780,000
2010年度	500,000	150,000	650,000
年度			
総計	3,800,000	1,140,000	4,940,000

研究分野：高分子物理化学

科研費の分科・細目：複合科学・高分子化学

キーワード：高分子物性，計算化学

## 1. 研究開始当初の背景

(1) 結晶は，安定構造において原子が密にパッキングしている。しかし，ある種の包接化合物結晶からゲスト分子を取り除くと，準安定状態として結晶中に空孔が形成される場合がある。このような結晶内の微小空間は，結晶の規則性を反映して，形と大きさがそ

った分子オーダーの反応場を提供する。そこには，ある特定の分子が吸着され，さらには，分子変換や電子移動反応の場ともなる可能性がある。

(2) 結晶は固定されたものというイメージがあるが，温度や圧力により構造転移が生じるなど，バラエティーに富んだダイナミックな

側面もある。包接結晶中に存在する微小空間は微妙なバランスにより形成されており、結晶のダイナミックな構造変化により、そのサイズや形、結合性が大きく変化する。結晶内微小空間の構造変化は、その中で生ずる分子吸着、気体透過、分子変換などの挙動を大きく変化させる。

(3) 申請者は、高分子結晶中における分子サイズのキャビティーを、分子シミュレーションにより可視化・定量化する手法を開発してきた。これまでに、シンジオタクチックポリスチレン(s-PS)の $\alpha$ 型結晶において、微小空間が温度により大きく変化し、これに伴い、気体の拡散挙動が低温では一次元的であるが、高温では階層的な三次元拡散へと変化するを見出している。また、s-PSの包接結晶である $\delta$ 型結晶において、包接されるゲスト分子がキャビティーの構造におよぼす影響について研究を進めており、包接されるゲスト分子の種類により、キャビティーのサイズや形のみならず、三次元の結合性にも変化が生ずることを見出した。

以上のように、外的要因により結晶内微小空間の構造が変化し、それにより、気体の透過性等が大きく変化するのである。

## 2. 研究の目的

本研究では、外部刺激(温度、結晶に印加する応力、包接されるゲスト分子の種類や数の変化など)による結晶構造変化を分子動力学(MD)シミュレーションによって再現し、それによって引き起こされる結晶内微小空間の構造変化を定量的に解析する。さらに、ゲスト分子が感じるポテンシャル場が、結晶内微小空間の変化によってどのように変化するかを、MD法、および、量子化学計算により解明する。人為的に結晶構造を変化させることにより微小空間の構造変化を誘起することができれば、結晶内微小空間の機能性を自在にコントロールすることが可能になる。これを実現するためには、どのような外的要因の変化を与えれば、どのような微小空間におけるポテンシャル場の変化が生ずるかを、分子レベルから定量的に解析する必要がある。本研究は、この関係を明らかにするものであり、結晶内微小空間の機能材料としての応用の道を拓くものである。

## 3. 研究の方法

### (1) 対象とする系の選定

実験によって結晶構造が既に決定されている種々の包接化合物をモデル系とし、研究を進める。s-PSの他、シンジオタクチックポリメチルスチレン(s-PMS)などの立体規則性高分子、および、ピラジン誘導体などの有機金属錯体を取り上げる。また、結晶構造相転移そのもののメカニズムの解明も重要であ

るため、ポリエチレンやポリブタジエンなど、空孔を持たないが、多形を示す高分子結晶についても検討対象とする。透過分子としては、 $O_2$ 、 $N_2$ 、 $CO_2$ 、 $CS_2$ 、 $CH_4$ などを取り上げる。

### (2) 結晶構造転移の再現

上述の包接化合物について、単結晶モデルを作成する。これを初期構造として、MDシミュレーションを行い、結晶構造の安定性を調べる。ポテンシャルパラメータはOPLS-AAをベースとしたものを主として用いるが、結晶構造の再現が不十分な場合には、量子化学計算などによりパラメータの最適化を行う。続いて、構造転移挙動をシミュレーションによって再現し、その分子機構を解明する。(a) 相転移が始まる引き金となる分子運動、(b) 転移過程における集団的な原子の動きなどを詳細に解析する。また、転移の過程で生ずる結晶層間のすべりを、結晶面間に働く応力などを目安として解析する。

### (3) 結晶内微小空間の定量的解析

結晶内微小空間を可視化し、その大きさ、形、結合性を定量化する。シミュレーションセル上に三次元の格子を考え、各格子点から最近接の原子表面までの距離を計算することによって、その格子点に配置することができる最大のプローブの半径 $R_{max}$ が求まる。これを元に、結晶内微小空間のサイズ分布 $P(R)$ が計算できる。また、クラスター解析を行うことにより、結晶内微小空間の結合性を計算する。個々の独立した微小空間の慣性半径、非球面性などを、クラスターの慣性テンソルの固有値から計算する。一方、結晶内微小空間の三次元画像をグラフィックスワークステーションにより生成し、観察することにより、定量的な数値を定性的にも理解する。一連の解析により、各種結晶の微小空間の類似点と相違点を詳細に比較検討する。

### (4) 外部刺激による微小空間の構造変化

温度、圧力、応力などを結晶に印加し、結晶構造の変化を誘起させる。また、種々のゲスト分子が包接されることによって生ずる結晶構造の変化についても調べる。外的要因による結晶構造の変化と結晶内微小空間の構造変化との関係を詳細に比較検討する。

### (5) 結晶内微小空間のポテンシャル場

結晶内微小空間の機能性について考えるにあたり、微小空間内の環境を詳細に調べておく必要がある。このため、仮想的なプローブを用いて、微小空間内のポテンシャル場を解析する。古典ポテンシャル関数による計算、および、分子軌道法による計算を行う。外的要因により誘起された結晶内微小空間の構造変化が、空間内のポテンシャル場にどのよ

うな影響を及ぼすかを定量的に解析する。

#### (6) 結晶内微小空間の機能性

以上の研究により、どのような外部刺激を加えれば、どのように結晶内微小空間のポテンシャル場が変化するかを定量的に解析する手法が確立する。これは結晶内微小空間の機能制御へとつながるものであり、今後の応用の広がり期待できる。以下に挙げる機能性についてシミュレーションの立場から提案し、その実用化に向けて、分子レベルの情報を提供する。

##### ① 分子吸着

有機溶媒や環境ホルモンなど、特定の構造を持った分子を選択的に吸着できれば、有害物質の除去や有用な物質の抽出などに利用できる。また、外的要因により吸着分子の放出をコントロールできれば、薬効成分の適宜放出など、ドラッグデリバリーへの応用も考えられる。

##### ② 気体の貯蔵

二酸化炭素や天然ガスの貯蔵に関しては、水の包接結晶であるクラスレートハイドレートを利用する試みが実用化に向けて進行している。これと同様の機能を、高分子や有機金属化合物の包接結晶に持たせることができれば、熱安定性の面で有利である（クラスレートハイドレートは低温、高压下でのみ安定である）。さらに、外部刺激により貯蔵と放出をコントロールできるようになれば、燃料電池用の安全な燃料タンクへの応用も考えられる。

##### ③ 分子レベルの反応容器

通常の合成高分子の結晶には触媒機能は期待できないが、結晶内に触媒を均一に分散担持させることにより、少量の触媒で効率的に反応を進めることができる可能性がある。また、有機金属化合物では、金属原子による配位子場の効果により、結晶内微小空間そのものを、触媒機能を持った分子レベルの反応容器として利用できる可能性がある。

#### 4. 研究成果

(1) 計算機環境の整備を進めた。当研究室所有のクラスター型並列計算機の CPU 等の基幹部品を最新のものに入れ替え、計算処理能力の大幅な向上を図った。また、研究代表者が開発した分子シミュレーションプログラム PAMPS を改良し、結晶に任意の応力を印加できるようにした。

(2) シンジオタクチックポリメチルスチレン (s-PMS) に各種有機分子を包接した結晶を対象として、MD シミュレーションにより結晶構造の安定性を調べた。ゲスト分子の占有率や温度を変え、結晶が安定に存在できる領域を明らかにした。

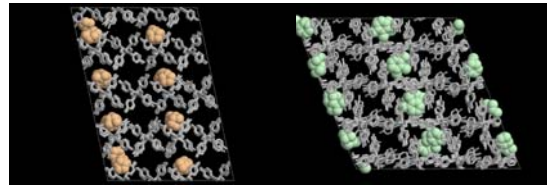


図1. テトラヒドロフラン(THF, 左)およびオルトジクロロベンゼン( $\sigma$ -DCB, 右)を包接した s-PMS 結晶のスナップショット。包接された低分子を球で表している。

(3) s-PMS 系の包接結晶について、結晶内微小空間の構造をクラスター解析の手法を用いて詳細に調べた。特に s-PMS/テトラヒドロフラン(THF)系の包接結晶中に比較的大きなキャビティーが存在し、かつ、結晶の安定性も高いことが示された。

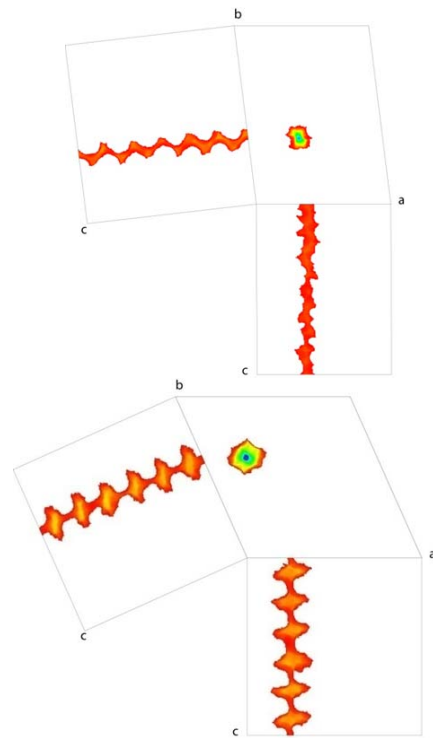


図2. クラスター解析によって得られた、THF (上)および  $\sigma$ -DCB (下)を包接した s-PMS 結晶中におけるキャビティーの投影図。多数のキャビティーの中から連続するひとつつながりの最大キャビティーのみを表示した。

(4) 結晶に応力を印加した場合の結晶内微小空間の変化を調べた。応力下においては、大きなキャビティーを安定に存在させることは難しいことが示された。大きなキャビティーに対して応力による構造変化が可能となる領域を探索した。

(5) 二酸化炭素の分離を念頭に置き、結晶内微小空間における気体分子の透過挙動の解析を進めた。分子シミュレーションにより、溶解度および拡散係数を定量的に計算した。表1に示すように、 $\text{CO}_2$ の透過係数が1桁程

度高くなり、CO<sub>2</sub>を優先的に透過することが示された。実用的に用いるためには、もう1桁程度分離係数を高める必要があり、より分離係数が高くなる条件を見出す必要がある。

表1. THF を包接した s-PMS 結晶中における気体の拡散係数  $D_c$ , 溶解度  $S$ , および、透過係数  $P_c$ .

気体	$D_c$ (cm <sup>2</sup> /s)	$S$	$P_c$ (cm <sup>2</sup> /s)
O <sub>2</sub>	$5.55 \times 10^{-5}$	7.2	$4.00 \times 10^{-4}$
N <sub>2</sub>	$3.94 \times 10^{-5}$	5.9	$2.32 \times 10^{-4}$
CO <sub>2</sub>	$2.17 \times 10^{-5}$	120.4	$2.61 \times 10^{-3}$
CH <sub>4</sub>	$5.22 \times 10^{-5}$	14.4	$7.52 \times 10^{-4}$

## 5. 主な発表論文等

(研究代表者、研究分担者及び連携研究者には下線)

[雑誌論文] (計3件)

- ① 玉井良則, 福田光完, 高分子と水に関する分子動力学シミュレーション, 高分子, 58巻, 70-73 (2009) 査読無
- ② 田中正人, 玉井良則, インバートガラスの永久高密度化に伴う構造変化—分子動力学法による特異な高密度化現象の解明, 福井大学大学院工学研究科研究報告, 57巻, 1-9 (2009) 査読無
- ③ 玉井良則, 福田光完, 高分子結晶を利用した気体分離膜の分子設計, 分離技術, 39巻, 161-166 (2009) 査読無

[学会発表] (計8件)

- ① 益子勇輝, 玉井良則, 分子シミュレーションによるアミロイド線維の凝集機構の解明, 第24回分子シミュレーション討論会, 2010.11.25, 福井県民ホール (福井市)
- ② 田中正人, 玉井良則, インバートガラスの永久高密度化に伴う構造変化, 第24回分子シミュレーション討論会, 2010.11.25, 福井県民ホール (福井市)
- ③ 玉井良則, 高分子結晶中のキャビティーを利用した気体分離, 第23回分子シミュレーション討論会, 2009.12.1, 名古屋工業大学 (名古屋市)
- ④ 玉井良則, 福田光完, ポリメチルスチレン包接結晶のゲスト占有率と気体透過性の関係, 第57回高分子討論会, 2008.9.24, 大阪市立大学 (大阪市)
- ⑤ Y. Tamai, Effects of Guest Clathration on Sorption of Organic Liquids into Crystalline Polymer Membranes, 7th Liquid Matter Conference, 2008.6.27, ルンド大学 (スウェーデン)
- ⑥ 玉井良則, 福田光完, シンジオタクチックポリメチルスチレン包接結晶における分子キャビティーの安定性, 第57回高

子学会年会, 2008.5.28, パシフィコ横浜 (横浜市)

- ⑦ Y. Tamai, M. Fukuda, Cavity structures in crystalline membranes of clathrate syndiotactic poly(methylstyrene), The 10th Pacific Polymer Conference (PPC10), 2007.12.5, 神戸国際会議場 (神戸市)
- ⑧ 玉井良則, 福田光完, シンジオタクチックポリメチルスチレン包接結晶のキャビティー構造解析, 第56回高分子討論会, 2007.9.19, 名古屋工業大学 (名古屋市)

[図書] (計0件)

[産業財産権]

- 出願状況 (計0件)
- 取得状況 (計0件)

[その他]

ホームページ等

## 6. 研究組織

### (1) 研究代表者

玉井良則 (TAMAI YOSHINORI)  
福井大学・大学院工学研究科・准教授  
研究者番号: 50324140

### (2) 研究分担者

なし

### (3) 連携研究者

なし