

平成 30 年 5 月 15 日現在

機関番号：11301

研究種目：基盤研究(B) (一般)

研究期間：2014～2017

課題番号：26287096

研究課題名(和文) 高分子/界面活性剤系のハイブリッド密度汎関数理論の構築

研究課題名(英文) Hybrid density functional theory for polymer/surfactant systems

研究代表者

川勝 年洋 (Kawakatsu, Toshihiro)

東北大学・理学研究科・教授

研究者番号：20214596

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 12,600,000円

研究成果の概要(和文)：本研究計画の目的は、粒子描像と連続場等の異なる手法を組み合わせた「ハイブリッド密度汎関数理論」を定式化し、その正当性の証明を行う。具体的な研究として、1) 高分子溶液を内包した膜の構造形成、2枚の膜同士が接するときに生じるstalk構造の形成の自由エネルギー、界面活性剤分子の構成するミセルの構造、マクロな流体効果をモデルにとりいれる方法、2) 液晶のような異方的な流体を内包する閉じた膜構造の形状変化、3) 分子構造に依存する高分子の秩序化過程の例として、高分子メルトの結晶化過程、生体由来のファイバーを構成するたんぱく質のアミノ酸配列から求めた粗視化モデルによるファイバーの弾性特性の計算などを行った。

研究成果の概要(英文)：The present study aims to develop and extend the hybrid approach for soft matter where different descriptions are combined together, and to apply it to 1) shape deformation of closed membranes induced by enclosing isotropic/anisotropic fluids, structure of stalk when two membranes are connected, chemical details and hydrodynamic effects on micellar structures, 2) interaction between a membrane and liquid crystal through anchoring effect, and 3) ordering processes of polymer chains in biological fibers.

研究分野：統計物理学

キーワード：ソフトマター 膜 高分子 ハイブリッドモデル 自己無撞着場理論

1. 研究開始当初の背景

本研究計画は、ソフトマター物理学の根幹をなす「階層構造の生物化学物理の解明」がテーマである。ソフトマターは、その構造の特性によりミクロな原子分子のスケールからマクロな流体・弾性体のスケールまで多数の階層の構造と動力学が共存している。系の物理的な性質は主としてマクロスケールの現象が決定しており、一方で系の化学的あるいは生物学的な特性はミクロスケールの原子分子の構造が主要因となっている。ソフトマターの研究は、物理、化学、生物、工学、薬学等の多様な研究の境界領域であるだけでなく、マルチスケールの手法の格好の研究領域として近年注目を集めている。しかしながら、この方向の研究の現状は、個々の現象に対応した多数のモデルが提案されているという状況であり、生物化学物理の境界領域を統一的に扱える方法論あるいは定式化の決定版は未だに確立されていない。

本研究計画においては、研究対象として代表的なソフトマターである高分子と界面活性剤(生体膜やブロック共重合体を含む)の系を取り上げ、密度汎関数理論にミクロな分子モデルあるいは物質の化学的個性を反映しえるモデルを追加することで、マルチスケールの生物化学物理的特性を表現するモデルの構築を行う。このような方向の研究は、申請者によって20年以上前に提案されたものである(T. Kawakatsu and K. Kawasaki, *Physica*, 167A (1990) 690, T. Kawakatsu, et al., *J. Chem. Phys.*, 99 (1993) 8200.)。この先行研究で申請者は、連続場を用いた密度汎関数理論(時間依存 Ginzburg-Landau 理論)と粒子モデルを組み合わせたハイブリッド・モデルを提案し、ミクロエマルジョンの構造形成の動力学を解明した。このようなハイブリッド・タイプのモデル化は、現在ソフトマター物理で頻りに用いられている「マルチスケール手法」の先駆けといえるものである。

申請者の提案した粒子-連続場ハイブリッド・モデルと同様の方法論は、後に多くの研究者によって種々の問題に適用されている。例えば、フィラー粒子を含んだ相分離系のドメイン成長過程にハイブリッドモデルが適用された例として、G.W.Peng, et al., *Science* 288 (2000) 1802, K.Chen, et al., *Phys. Rev. E* 65 (2002) 041501, M. Pinna, et al., *Macromol. Theory Simul.* 20 (2011) 769. などが挙げられる。さらに申請者は、ハイブリッド・シミュレーション手法の精神を拡張し、相分離の密度汎関数理論に経路積分で記述された高分子の自己無撞着場理論を埋め込むという「動的自己無撞着場理論」の枠組み(連続場-連続場ハイブリッド)を提唱した(T. Kawakatsu, *Phys. Rev. E*, 56, (1997) 3240.)。この研究は、オランダの Fraaije 教授らによって独立に提案された理論(J.G.E.M.Fraaije, *J. Chem. Phys.* 99 (1993)

9202, J.G.E.M.Fraaije et al., *J. Chem. Phys.*, 106 (1997) 4260.)と基本的に同じ枠組みのモデル化である。申請者らは、この動的自己無撞着場理論を用いて、種々の外場の元でのブロック共重合体のミクロ相分離構造の応答などにおいて、実験では観測が困難な相転移の中間構造や転移の経路の解明に成功した(T. Honda and T. Kawakatsu, *Macromolecules*, 39, (2006), 2340, D.Q.Ly, et al., *Macromolecules*, 40 (2007) 2928-2935.)。

研究の背景の項目で述べたように、ソフトマターの粒子-連続場あるいは連続場-連続場ハイブリッド・シミュレーション手法を用いて現象の定性的な予測を行うことのできる理論の枠組みが構築されてきた。しかしながら、対象となる系の定量的な物性予測や系を構成する分子の化学的な性質を考慮したマテリアル・デザインを行いたい場合には、よりミクロな分子原子のスケールの情報をモデルに取り入れる必要がある。申請者は、イタリアのグループと共同で自己無撞着場理論と粗視化分子動力学シミュレーションを組み合わせた粒子-連続場ハイブリッド・モデルを提案し、物質の個性を粗視化モデルに組み込む方法論の開発に取り組んできた。このモデルは、生体膜の構造の再現(A.DeNicola, et al., *J. Chem. Theor. Comput.*, 7 (2011) 2947.)や、薬剤を内包したミセルの膜との相互作用(ドラッグ・デリバリー)(A.DeNicola, et al., *Phys. Chem. Chem. Phys.*, submitted.)などに適用され、その有効性が証明された。

2. 研究の目的

本研究計画の目的は、前項目で紹介したハイブリッド手法の方針を一層推し進め、粒子描像と連続場の描像を組み合わせた「ハイブリッド密度汎関数理論」を定式化し、ソフトマターの基本的問題に適用することで、この方法論の正当性を証明することにある。

本研究の具体的なターゲットとしては、高分子/界面活性剤膜の複合系の動力学、棒状分子と生体膜との相互作用による構造形成、高分子の結晶化過程の動力学などを取り上げ、これらの系に対して粗視化された分子シミュレーション/粗視化分子の統計理論と連続場(自己無撞着場)を用いた解析理論とを組み合わせたハイブリッド・シミュレーション法を適用する。このハイブリッド手法を用いて、粗視化手法と分子シミュレーションのそれぞれの利点、すなわち粗視化手法のもつ物理描像(マクロな定性的性質)と分子モデルのもつ生物化学的描像(系を構成する物質の個性)を1つにまとめることで、生物化学物理の境界領域で有効なモデル化が実現できる。さらに、最終的には散乱実験等の実験的な手法と本モデルによるシミュレーションを組み合わせることで、生物系や機能性高分子系の実験現場におけるリアルタイム・シミュレ

ーションが可能となる。このような実験とのコラボレーションは、ミクロな化学的な詳細を取り入れた高速のシミュレーションが可能で本モデルを用いて初めて実現できることであり、それが成功した際のインパクトは非常に大きいものと予想される。

3. 研究の方法

本研究計画の基本的方針は、連続場による記述を用いた静的/動的密度汎関数理論をベースにして、そこに別の物理量を表す連続場やミクロな分子モデルを組み合わせたハイブリッド手法を定式化し、種々のマルチスケールの現象を解明するというものである。

具体的なターゲットとなる現象としては、

- 1) 高分子/界面活性剤膜の複合系の静的構造と動力学
- 2) 棒状分子と生体膜との相互作用による構造形成
- 3) 分子構造に依存する高分子の秩序化過程

の3つの現象を解析した。

4. 研究成果

1) 高分子/界面活性剤膜の系については、界面活性剤の作る膜構造とそこに内包される親水性高分子溶液が作り出す複合系の構造を、膜に対してフェーズフィールド理論、高分子に対しては自己無動着場理論を用いてシミュレーションすることで、膜内での高分子溶液の相分離とカップルした膜の形態変化の相図を作成することに成功した。このシミュレーションでは、高分子を内包する膜構造というドラッグデリバリーの問題における基本構造を場の理論で物理的に解析する手法を与えるものである。

膜の変形と融合に関しては、2枚の膜同士が接するとき生じる stalk という膜同士の連結構造の生成が重要になる。特に2成分膜の場合には、膜上に形成されたドメインが膜の融合を促進していることが実験的に知られている。我々は、リン脂質分子の implicit solvent の粗視化分子モデルを用いたモンテカルロ・シミュレーションと熱力学的積分法により、2成分膜の相分離ドメインの場所に生成される stalk 構造の形成の自由エネルギーを計算することで、相分離による安定性を議論した。この研究は、十分な計算精度を得ることが困難で確定的な結果が得られなかったが、stalk の安定性にドメイン構造が寄与している傍証が得られた。

一方、よりミクロなモデルとしては、自己無撞着場理論と粗視化分子シミュレーション手法を組み合わせさせた粒子連続場ハイブリッド・シミュレーションにより界面活性剤分子の構成するミセルの構造を計算し、界面活性剤分子の分子レベルでの特性がミセルの構造にどのように影響するかを考察した。

このような界面活性剤/高分子系のハイブ

リッド・シミュレーションにおいては、マクロな流体効果は系の時間発展に大きな影響を及ぼすことが知られている。流体効果を取り入れる方法には、Navier-Stokes 方程式の直接数値シミュレーションや格子ボルツマン法などがある。我々は、格子ボルツマン法をハイブリッド粒子連続場法に適用し、流体力学効果によるミセルの成長率の変化を解析することに成功した。

2) 高分子溶液のような等方性の液体の場合には、そのような溶液を内包する閉じた膜構造(ベシクル)の形状が変化することは1)のフェーズフィールドの計算により示されているが、内包する液体が液晶のような異方な液体の場合には、アンカリング効果と呼ばれる膜と液晶分子の間の相互作用のために、膜がより変形することが予想される。我々は、分子モデルのモンテカルロ・シミュレーションと連続場の理論を用いて、棒状分子からなる液晶を内包する膜の形状変化を計算することで、膜近傍での棒状分子の配向秩序化の過程を詳しく再現することに成功し、さらに膜の連続体モデルを用いた理論解析から、この配向秩序化の機構を説明することができた。

3) 分子構造に依存する高分子の秩序化過程の代表的な例として、高分子メルトの結晶化過程を取り上げた。高分子鎖の粗視化分子モデルを用いて高分子鎖の配位の確率分布を計算し、転送行列と経路積分の方法を用いて鎖の配位の確率分布を計算し、粗視化された場の理論である Ginzburg-Landau 理論と組み合わせることで、高分子の結晶化においてスピノダル分解が生じる可能性を示唆した。

また、ミクロな高分子鎖の分子構造とマクロ物性を結びつけるモデル化として、生体由来のファイバー(具体的にはヤモリの手の表面のファイバー)を構成するたんぱく質のアミノ酸配列から粗視化モデルを構築し、分子動力学シミュレーションを用いてファイバーの弾性特性を計算し、実験に非常によく一致する結果が得られることを示した。

5. 主な発表論文等

[雑誌論文](計 6件)

“ Coarse-grained molecular simulation model for gecko feet keratin ” ,
Kenkoh S. Endoh, Toshihiro Kawakatsu, and Florian Mueller-Plathe,
J. Phys. Chem. B, 査読あり, 122(No. 8)
(2018) 2203-2212.

“ Modeling induction period of polymer crystallization ” ,

Hiroshi Yokota and Toshihiro Kawakatsu,
Polymer, 査読あり, 129 (2017) 189-200.

“ Orientation-shape coupling between liquid crystal and membrane through the anchoring effect ”,
Shun Okushima and Toshihiro Kawakatsu,
Phys. Rev. E, 査読あり, 96(No.5) (2017) 052704-1-10.

“ Combining cell-based hydrodynamics with hybrid particle-field simulations: Efficient and realistic simulation of structuring dynamics ”,
G. J. A. Sevink, Friederike Schmid, Toshihiro Kawakatsu and Giuseppe Milano;
Soft Matter, 査読あり, 13 (No.8) (2017) 1594-1623.

"Self Assembly of Triton X-100 in water solutions: A Multiscale Simulation Study Linking Mesoscale to Atomistic Models",
Antonio De Nicola, Toshihiro Kawakatsu, Camillo Rosano, Massimo Celino, Mattia Rocco, and Giuseppe Milano,
J. Chem. Theory Computation, 査読あり, 11 (2015) 4959-4971.

"Soft confinement for polymer solutions",
Yutaka Oya and Toshihiro Kawakatsu,
EPL, 査読あり, 107 (2014) 28003-1-5.

〔学会発表〕(計 16 件)

「アンカリングを介した液晶と膜との相互作用」
奥島駿, 川勝年洋,
日本物理学会第 72 回年次大会,
大阪大学吹田キャンパス(大阪府豊中市)
2017-03-20

「高分子結晶化の初期過程における密度と配向の関係」
横田宏, 川勝年洋,
日本物理学会第 72 回年次大会,
大阪大学吹田キャンパス(大阪府豊中市)
2017-03-18

「 Bridging microscopic and mesoscopic properties in multiscale modeling of polymer melts and composite systems 」
Toshihiro Kawakatsu,
CDMSI International Workshop on “Scale bridging for the atomistic design of high performance materials,
Station Conference Tokyo(東京都千代田区)
2017-02-21

「高分子濃厚系の相分離構造の動力学」
川勝年洋,
高分子学会東北支部講演会,
東北大学片平キャンパス(宮城県仙台市)
2017-02-07

「Dynamics of dense polymer blends and blockcopolymer systems」
Toshihiro Kawakatsu,
CECAM Workshop on “ Multiscale Simulation Methods for Soft Matter Systems ”,
Technische Universitaet Darmstadt (Darmstadt, Germany)
2016-10-06

「Phase separation dynamics of polymer blends and blockcopolymer systems」,
Toshihiro Kawakatsu,
The A3 mini-Workshop on Soft matter,
北京航空航天大学, Beijing, China
2016-03-23 - 2016-03-25

「膜近傍における液晶配向と膜法線の関係」
奥島駿, 川勝年洋,
日本物理学会 第 71 回年次大会,
東北学院大学, 仙台市
2016-03-19 - 2016-03-22

「モデル多成分生体膜の理論的研究」
上町 正志, 川勝年洋,
第 5 回ソフトマター研究会,
東北大学青葉山キャンパス, 仙台市
2015-12-17 - 2015-12-19

「液晶が膜に及ぼす影響」
奥島駿, 川勝年洋,
第 5 回ソフトマター研究会
東北大学青葉山キャンパス, 仙台市
2015-12-17 - 2015-12-19

「液晶秩序化に伴う界面張力の変化」
奥島駿, 川勝年洋,
日本物理学会 2015 年秋季大会,
関西大学・千里山キャンパス, 大阪府吹田市
2015-09-16 - 2015-09-19

「Dynamic Self-Consistent Field Theory for Entangled Polymer Systems」
Toshihiro Kawakatsu,
Lorentz Center Workshop on “The Future of Multi-Scale Soft Matter Modeling”
Lorentz Center, Leiden University, Leiden, The Netherlands
2015-08-31 - 2015-09-04

「 Coarse-grained structures and dynamics of amphiphilic systems 」
Toshihiro Kawakatsu,
KITPC/ITP-CAS Workshop on “Controlled

Structural Formation of Soft Matter”、
Kavli Institute of Theoretical Physics
China, Beijing, China
2015-08-03 – 2015-08-28

「粒子 - 連続場ハイブリッド法を用いた高
分子/膜系の組織構造と動力学」
川勝年洋、
第 18 回理論化学討論会、
大阪大学、大阪府豊中市
2015-05-20 – 2015-05-22

「液晶アンカリングと単層膜物性の相関」
奥島駿、川勝年洋；
日本物理学会 2014 年秋期大会、
中部大学・春日井キャンパス(春日井)
2014-09-07 - 2014-09-10.

「Hybrid field theories for complex
domains in polymer/membrane systems」
Toshihiro Kawakatsu、
“Computational condensed matter:
advances and challenges (CompMat2014)、
Whitehaven, The Lake District, UK,
2014-09-07 – 2014-09-09.

「Field theories for shape deformations of
vesicles」
Toshihiro Kawakatsu、
Computational condensed matter:
advances and challenges (CompMat2014)、
Whitehaven, The Lake District, UK
2014-09-07 – 2014-09-09

〔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〕
特に該当事項なし。

6. 研究組織

(1) 研究代表者

川勝年洋 (KAWAKATSU, Toshihiro)
東北大学・大学院理学研究科・教授
研究者番号：20214596

(2) 研究分担者
なし。

(3) 連携研究者
なし。

(4) 研究協力者
なし。