

科学研究費助成事業 研究成果報告書

平成 29 年 5 月 23 日現在

機関番号：13401

研究種目：基盤研究(C) (一般)

研究期間：2014～2016

課題番号：26400430

研究課題名(和文)メソ-マイクロシミュレーションによる親水・疎水スイッチング表面の機構解明

研究課題名(英文) Study of a hydrophilic-hydrophobic switching surface by meso and micro simulations

研究代表者

古石 貴裕 (Koishi, Takahiro)

福井大学・学術研究院工学系部門・准教授

研究者番号：20373300

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 3,600,000円

研究成果の概要(和文)：本研究の推進により、実験結果を定量的に再現する粗視化シミュレーションのための相互作用パラメータが得られた。また全原子シミュレーションである分子動力学シミュレーションの結果を用いることで、粗視化シミュレーションで現実に近い構造を再現することができた。ただし、高分子モノマーを粗視化した粒子の結合距離分布は、粗視化シミュレーションで形が左右対称なガウス型分布が得られた対し全原子シミュレーションでは非対称分布であったため、シミュレーションでの構造再現性は高いものの更なる改良の余地があることがわかった。

研究成果の概要(英文)：In this work, the interaction parameters for the coarse-grained simulation which represent experimental results quantitatively were obtained. The molecular dynamics simulation, in which the all-atom model is employed, enable us that the coarse-grained simulation can provide the realistic representation of actual polymer structures. It is, however, found that the probability distribution of coarse-grained monomer distance in the coarse-grained simulation is the symmetrical Gaussian type and that in the molecular dynamics is asymmetric. This disagreement indicates that the potential function of the bond stretching interaction between monomers should be improved.

研究分野：分子シミュレーション

キーワード：親水・疎水スイッチング界面 分子動力学シミュレーション 散逸動力学シミュレーション 国際情報交換

1. 研究開始当初の背景

材料の表面は他の物質との相互作用を担うため、表面の物理的・化学的性質を変えることで、色、摩擦、摩耗性、濡れ性、吸着性、熱伝導、電気伝導など様々な性質を変化させることができる。近年、高分子などの有機分子を表面に固定(グラフト)する技術が発展し、高分子を高密度で表面にグラフトする手法が開発され注目を集めている。Tsujii(①)は、高分子を高密度にグラフトされた濃厚ポリマーブラシ表面は高強度、高反発、極低摩擦等の性質を持つことを示した。更に Suzuki(②)は、通常の PNIPAM グラフト表面では温度上昇により親水→疎水となる表面性質の変化が、PNIPAM を高密度でグラフトした表面では疎水→親水→疎水となることを示した。このような高分子を用いた高機能表面を実用化していくためには機構の解明と性質の強化が欠かせない。そのためには分子レベルで高分子の構造やその挙動を再現し、ミクロレベルでの解析を行うことが必要である。

2. 研究の目的

本研究の目的は分子シミュレーションを用いた高分子表面の分子レベルでの再現とその解析である。高分子の全原子分子動力学(MD)シミュレーションを行う場合、扱う粒子数が多くなり緩和時間も長くなるため、重合度が100を超えるような現実に近い状態での高分子の MD シミュレーションの実現は難しい。そこで、本研究ではメソスケールを扱う粗視化シミュレーション手法である散逸粒子動力学(DPD)と分子レベルでの情報が得られる MD を組み合わせることで構造の再現を行う。構造再現の対象となる高分子は多くの実験が行われ性質がよく知られている PS(Polystyrene)とした。

3. 研究の方法

(1) MD シミュレーションと DPD シミュレーションの連携

溶解高分子の構造をシミュレーションで再現するために、粗視化粒子を用いることで現実に近いサイズの高分子の緩和構造を再現できる DPD シミュレーションを用いた。DPD シミュレーションでは複数の原子を1つの粒子で表した粗視化粒子を使用するため、その粒子間の相互作用パラメータを決める必要がある。粗視化粒子を使用した場合でも現実に近い構造を再現できるよう、粗視化粒子間の結合相互作用のパラメータを、MD シミュレーションを用いて得られた全原子での高分子の構造から求めた。

(2) MD シミュレーション

全原子を扱う MD シミュレーションで複数の高分子のある系でシミュレーションを行う場合、粒子数が多くなるため長時間にわたる計算が必要となり実現が難しい。そこでシータ溶媒中における1本鎖の高分子の MD シミュレーションの結果から DPD で使用する結合

相互作用のパラメータの導出を行った。シータ溶媒とは、この溶媒中の孤立高分子が、複数の同種高分子から成る系における高分子と同様の構造となる溶媒である。シミュレーションでは更なる計算の高速化のため、実際のシータ溶媒を用いずに、高分子を構成する原子の相互作用を調整することでシータ溶媒中の高分子を再現した。パラメータを調整した相互作用は以下の式で表される。

$$\sum_{i>j} \sum 4\epsilon_{ij} \left(\frac{\sigma_{ij}^{12}}{r_{ij}^{12}} - \frac{\sigma_{ij}^6}{r_{ij}^6} \right) + \sum_{i>j} \sum \frac{q_i q_j}{4\pi\epsilon_0 r_{ij}} \quad (1)$$

この式は Lennard-Jones 相互作用とクーロン相互作用を加えたものである。式(1)の ϵ_{ij}, q_i, q_j に調整パラメータ a, b を導入した以下の式

$$\sum_{i>j} \sum 4a\epsilon_{ij} \left(\frac{\sigma_{ij}^{12}}{r_{ij}^{12}} - \frac{\sigma_{ij}^6}{r_{ij}^6} \right) + \sum_{i>j} \sum \frac{bq_i q_j}{4\pi\epsilon_0 r_{ij}} \quad (2)$$

を用いることで相互作用を調整した。

(3) DPD シミュレーション

DPD シミュレーションにおける粒子間相互作用は保存力、散逸力、ランダム力から成る。保存力での粒子間反発パラメータは X 線小角散乱(SAXS)実験(③)によって解析された値を基に見積もった。1個の粗視化粒子に対応するモノマー数を粗視化度としたとき、粗視化度 10, 20, 50 で DPD シミュレーションを行った。粗視化粒子間の結合相互作用には以下の式

$$f^{Spring} = k(R - r_{ij}) \quad (3)$$

を用いた。

4. 研究成果

(1) MD シミュレーションの結果

シータ溶媒中における高分子の構造を再現するために重合度 100, 200, 500 での PS において調整パラメータを $a = 0.3, 0.4, 0.5$, $b = 0.1$ としてシミュレーションを行った。得られた構造における重合度で規格化した高分子の平均二乗回転半径を実験値(④)と比較したものを以下に示す。

表1: 重合度 100, 200, 300 での平均二乗回転半径(\AA^2)

重合度	100	200	500
実験値	7.6	8.2	8.4
$a=0.3$	10.6	10.8	12.2
$a=0.4$	8.1	8.5	7.6
$a=0.5$	3.8	5.8	2.1

これらの結果から相互作用調整パラメータが $a = 0.4$, $b = 0.1$ のとき、シミュレーションにおけるシータ溶媒中の高分子の構造の平均二乗回転半径が実験値を最もよく再現している

ことがわかった。そこでこの構造における DPD シミュレーションでの粗視化粒子に対応する構造の結合長分布を求め、DPD シミュレーションにおいて結合相互作用のパラメータを求めるための参照データとした。

(2) DPD シミュレーションの結果

粗視化度 10, 20, 50 で重合度 100, 200, 500 の PS を 300 本配置した系で DPD シミュレーションを行い、結合相互作用パラメータ k を変化させ MD シミュレーションの結果を再現する k を求めた。粗視化度 10、重合度 500、 $k = 50$ としたときの DPD シミュレーションのスナップショットを図 1 に示す。

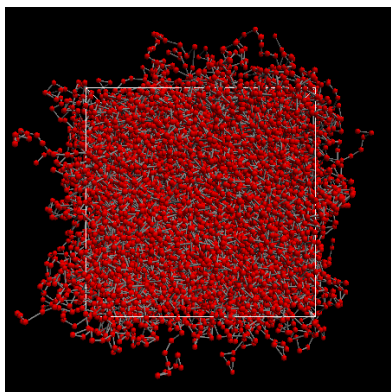


図 1: 粗視化度 10、重合度 500、 $k = 50$ におけるスナップショット

DPD シミュレーションにおける粗視化粒子の結合長分布を求め MD シミュレーションの結果と比較を行った。結合相互作用パラメータ k を変化させたとき、最も MD シミュレーションの結果と一致する k の値を表 2 にまとめた。

表 2: 各粗視化度、重合度で最も MD シミュレーションの結果と一致する結合相互作用パラメータ k

粗視化度	重合度	k
10	100	80
	200	70
	500	50
20	100	20
	200	15
	500	15
50	200	10
	500	10

表 2 で得られた k を用いて DPD シミュレーションを行い、得られた高分子の平均二乗回転半径を実験値と比較した。粗視化度 10, 20, 50 の結果をそれぞれ表 3, 4, 5 に示す。

表 3: 粗視化度 10 のときの平均二乗回転半径 回転半径の実験値との比較

重合度	実験値(\AA^2)	DPD(\AA^2)
100	7.6	6.2 \pm 0.2
200	8.2	6.2 \pm 0.2
500	8.4	6.3 \pm 0.1

表 4: 粗視化度 20 のときの平均二乗回転半径 回転半径の実験値との比較

重合度	実験値(\AA^2)	DPD(\AA^2)
100	7.6	6.4 \pm 0.2
200	8.2	8.1 \pm 0.2
500	8.4	7.4 \pm 0.2

表 5: 粗視化度 50 のときの平均二乗回転半径 回転半径の実験値との比較

重合度	実験値(\AA^2)	DPD(\AA^2)
200	8.2	8.2 \pm 0.2
500	8.4	7.3 \pm 0.2

これらの結果から粗視化度が 10 の結果よりも 20, 50 の結果の方が実験値をよく再現していることがわかる。これは、DPD シミュレーションを行うときに、高分子鎖を自由連結鎖として計算したためであると考えられる。自由連結鎖とは粗視化粒子を結合するときに結合長相互作用のみを考慮し、結合角相互作用等を考慮しないモデルである。実際の高分子ではモノマー間で結合長に加え結合角も特定の値を取ると考えられるので、粗視化度が小さい場合は結合角の影響を受けやすく、実験値との一致度が低くなったと考えられる。一方、粗視化度が大きい場合は隣接する粗視化粒子との相関が低くなるため結合角の影響が少なくなり、実験値をよく再現するようになったと考えられる。また、DPD シミュレーションで得られた結合長分布を MD シミュレーションで得られたものと比較したところ、DPD シミュレーションでの結果は左右対称なガウス分布になっていたのに対し、MD シミュレーションでは左右で非対称な分布となっていた。これも MD シミュレーションで再現された高分子の構造が自由連結鎖と異なっていたことが原因であると考えられる。以上から、DPD シミュレーションの結果を更に実験値に近づけるためには結合長相互作用だけではなく結合角相互作用などを導入し、より MD シミュレーションで得られた構造に近い構造を再現できるようにする必要があると考えられる。

<引用文献>

- ① Tsujii, Adv. Polym. Sci., 197, 1 (2006)
- ② Suzuki, Macromolecules, 43, 9945 (2010)
- ③ Zhao, Macromolecules, 41 (2008)
- ④ Konishi, Macromolecules, 23, 290 (1990)

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 Koji Takahashi and Takahiro Koishi, Study of the stability of long-range-ordered lamellar structures for directed self-assembly lithography, performed using dissipative particle dynamics, *Mol. Sim.*, vol. 41, 2015, 1459-1465

DOI:10.1080/08927022.2014.987672

② Koji Takahashi and Takahiro Koishi, Spontaneous self-assembly of diblock copolymers in nanoconfined geometries by dissipative particle dynamics, *Mol. Sim.*, vol. 41, 2015, 961-967

DOI:10.1080/08927022.2014.928708

③ Takahiro Koishi and Hironori Takeichi, An efficiently extendable and fine-grain parallelised molecular dynamics simulation program: Mid, *Mol. Sim.*, vol. 41, 2015, 801-807

DOI:10.1080/08927022.2014.923569

〔学会発表〕(計 9 件)

① Takahiro Koishi, Kenji Yasuoka, Xiao Cheng Zeng, Molecular dynamics simulation of a bouncing droplets on a solid surface, 4th International Conference on Molecular Simulation (ICMS2016), Shanghai, China, Oct 23 - 26 (2016)

② 古石貴裕, 泰岡顕治, X. C. Zeng, 水-メタノール液滴に対する凹凸構造のある表面の濡れ性, 第 30 回分子シミュレーション討論会, 大阪大学, 2016 年 11 月 30 日

③ 古石貴裕, 泰岡顕治, X. C. Zeng, 固体表面上での水-メタノール液滴の分子動力学シミュレーション, 日本物理学会 2016 年秋季大会, 金沢大学, 2016 年 9 月 14 日

④ 古石貴裕, 泰岡顕治, X. C. Zeng, 固体表面上での水滴跳ね返りの分子動力学シミュレーション II, 日本物理学会 第 71 回年次大会, 東北学院大学, 2016 年 3 月 20 日

⑤ 古石貴裕, 泰岡顕治, X. C. Zeng, 固体表面への水滴の衝突及び跳ね返りの分子動力学シミュレーション, 第 29 回分子シミュレーション討論会, 新潟市朱鷺メッセ, 2015 年 12 月 1 日

⑥ 古石貴裕, 泰岡顕治, X. C. Zeng, 固体表面上での水滴跳ね返りの分子動力学シミュレーション, 日本物理学会 2015 年秋季大会, 関西大学, 2015 年 9 月 16 日

⑦ 古石貴裕, イオン液体に水を添加した系に

おける分子動力学シミュレーション II, 日本物理学会 第 70 回年次大会, 早稲田大学, 2015 年 3 月 23 日

⑧ 古石貴裕, イオン液体に水を添加した系の構造と動的性質, 第 28 回分子シミュレーション討論会, 仙台, 2014 年 11 月 13 日

⑨ 古石貴裕, イオン液体に水を添加した系における分子動力学シミュレーション, 日本物理学会 2014 年秋季大会, 中部大学, 2014 年 9 月 9 日

6. 研究組織

(1) 研究代表者

古石 貴裕 (KOISHI, Takahiro)

福井大学・学術研究院工学系部門・准教授

研究者番号 : 20373300