

産業用高分子のバルクおよび接着界面 に関する分子シミュレーション

第4回SPring-8材料構造の解析に役立つ計算科学研究会 一高分子材料開発における計算物質科学と

インフォマティクスの技術動向―

2017年9月11日





本研究を実施するにあたり、高輝度光科学研究センター 本間徹生先生、兵庫県立大学 梅咲則正先生、 元日東電工株式会社 南崎喜博氏、名古屋大学 岡崎進先生, 藤本和士先生、安藤嘉倫先生、吉井範行先生、 高度情報科学技術研究機構、計算科学振興財団、 および、理化学研究所の皆様に多大なご支援をいただきました ことに深く御礼申し上げます。

本研究の一部は理化学研究所のSPring-8(課題番号: 2004B0893-RI-np-TU)、スーパーコンピュータ「京」を利用して 得られたものです(課題番号:hp120080、hp140059)。



2

1. フラットパネルディスプレイ材料の解析 (SPring-8 XAFS利用)

2. 粘着剤の接着界面現象に関する 分子シミュレーション (スーパーコンピュータ「京」利用)

3. まとめ



フラットパネルディスプレイ材料の解析 (SPring-8 XAFS利用)

偏光フィルムの機能





開発キーワード: 偏光性能 (二) 評価技術として SPring-8 XAFSの利用

ヨウ素の状態と偏光性の発現





備光性能はヨウ素分子イオンが配向することによって発現する。 ⇒EXAFSによるヨウ素分子イオンの配向性評価を実施。 ヨウ素分子の原子間距離の評価に量子化学計算を採用。

フィルム中ヨウ素分子イオンの配向性評価



6



X線の電場ベクトルとフィルム延伸軸のなす角θを変えてEXAFS を測定。X線の電場ベクトルがヨウ素分子イオンの分子主軸と平 行になるとX線吸収は最大。 ⇒X線吸収強度のθ依存からヨウ素分子イオンのフィルム延伸軸 に対する配向性を評価。







ビームライン:BL19B2 光源:偏向電磁石 温度:室温 測定:ヨウ素のK端 試料:ヨウ素含有高分子系延伸フィルム ョウ素溶液(リファレンス)

回転試料台を用いた透過法により測定

I_2 のEXAFSと原子間距離(ヘキサン溶液)



EXAFS振動関数 $k^3 \chi$ (k)と動径分布関数



実験によるI-I距離: 2.67 Å (真空中理論計算値*1: I₂として2.68 Å) *1) 量子化学計算: CCSD(T)/SDB-aug-cc-pVQZレベル

延伸フィルム中ヨウ素分子イオンの配向性評価





動径分布関数の吸収強度変化からヨウ素分子イオンの配向性を検出





- 1. SPring-8のEXAFS法の利用により、偏光フィルム中ヨウ素分子の原子間距離に関する知見が得られる。
- 2. SPring-8のEXAFS法の利用により、偏光フィルムの延伸軸に対 するヨウ素分子イオンの配向性評価が可能である。
- 3. 量子化学計算は原子間距離などに関するEXAFS結果の解釈に 役立つ。



粘着剤の接着界面現象に関する分子シミュレーション (スーパーコンピュータ「京」利用)

高分子の接着界面とその近傍における現象







量子化学計算(密度汎関数法) による接着界面相互作用の解析

相互作用エネルギー計算





エネルギー分割法で算出されるエネルギー内容



項目	現象
静電項 (ES)	プラス/マイナス電荷の相互作用による
$E_{AB}[\rho_2] - E_A[\rho_A] - E_B[\rho_B]$	引力の原因であり、クーロンカ、配向力
	に対応する。
分極項 (PL)	相手分子の電場により誘起されて生じた
$E_{\scriptscriptstyle AB}[ho_{\scriptscriptstyle 3}] - E_{\scriptscriptstyle AB}[ho_{\scriptscriptstyle 2}]$	電荷の相互作用による引力の原因であり、
	誘起力、(分散力)に対応する。
電荷移動項 (CT)	電子が相手分子に移動することによって
$E_{\scriptscriptstyle AB}[ho_{\scriptscriptstyle 4}] - E_{\scriptscriptstyle AB}[ho_{\scriptscriptstyle 3}]$	生じる引力の原因であり、化学結合性を
	表す。
交換斥力項 (EX)	分子同士が接近した際、互いの電子雲の
$E_{\scriptscriptstyle AB}[ho_{\scriptscriptstyle 5}] - E_{\scriptscriptstyle AB}[ho_{\scriptscriptstyle 4}]$	重なりにより、電子の交換が起こって
	生じる斥力の原因である。

南崎喜博, 接着, 48, (5) 19, 高分子刊行会 (2007)

エネルギー分割法で考慮する電子状態





16

接着剤モノマー/被着体モデルクラスター間の相互作用解析例





17

接着剤モノマー/被着体モデ゛ルクラスター間相互作用エネルキ、ー





エネルギー分割計算例







分子動力学法による接着界面挙動の解析

分子動力学法によるアモルファス高分子構造の作成例







スーパーコンピュータの産業利用



本研究の目的と産業上の意義





~スマートフォンを一例として~

粘着剤(粘着テープ)に よる部材の接着技術は 製品開発上不可欠に なっている。

粘着剤の設計指 針に資する接着 界面現象に関す る分子シミュレー ション技術を開 発すること









結合原子間相互作用

結合伸縮力

結合変角力

ねじれカ

反転力

 $E_{B} = \frac{1}{2} \left(K_{B} \left(r - r_{0} \right)^{2} \right)^{2}$ $E_{A} = \frac{\tilde{1}}{2} \left(K_{A} \cos\theta - \cos\theta_{0} \right)^{2}$ $E_{T} = \frac{1}{2} \left(K_{T} \left[1 - \cos(n(\varphi - \varphi_{0})) \right] \right)$ $E_{I} = \frac{1}{2} (K_{I}) (\psi - (\psi_{0}))^{2}$

 Or^{-12} – Dr

(Dreding Force Fieldの例)

時間刻みの差分方程式 を解く 分子動力学 (MD)

ペラメータ

非結合原子間相互作用

ファンデ・アワールスカ $E_{vdw} = Ar^{-12} - Br^{-6}$ 静電相互作用力 $E_{Q} = \frac{Q_i Q_J}{\varepsilon r}$

 $E_{hb} = K_{hb}$

水素結合力

 r^{-10}) $\cos^4 heta$ 紀会社 ©2017 Nitto Denko Corporation. All Rights Reserved.

巨大分子モデルの作成





数100万原子から成る高分子鎖で充填された全原子系アモル ファス構造生成プログラムを開発

全原子系分子動力学計算の「京」によるベンチマーク





MODYLAS Number of atoms: 10 million Model: PYP protein/water/ion mixture Ensemble: NVE, Number of steps: 10 Long ranged interaction: FMM Cut-off: 12 Å

LAMMPS

Number of atoms: 2.16 million Model: Acrylic polymer Ensemble: NVE Number of steps: 10 Long ranged interaction: PPPM Cut-off: 12 Å

[1] Y. Andoh et al., J. Chem. Theory Comput., 9, 3201 (2013).

剥離過程における高分子鎖の振る舞い解析



分子動力学計算









剥離力、剥離挙動を高分子鎖の解きほぐれに関連付けて議論

剥離過程における高分子鎖の振る舞い解析(含水系)







実用環境下に対応したラー ジスケールかつ全原子レベ ルの解析技術が得られた。





- 1. 密度汎関数法は高分子接着界面における分子レベルの相互作用解析に有効である。
- 2. 「京」の利用によって、スマートフォンなどに使われる粘 着剤の接着界面挙動に関する全原子系大規模分子シ ミュレーション技術が得られた。

3. 材料界面を対象とした量子化学計算、分子動力学計算 はフィルムやシートの界面から界面近傍における分子 レベルの研究に有効である。