

系統的な構造探索に基づく

ポリスチレン構造のタクティシティ依存性の理論的解析

¹北大院総合化学, ²北大院理, ³WPI-ICReDD, ⁴JST-ERATO, ⁵NIMS

○佐藤 諒太¹, 名畑 壱志¹, 前田 理^{2,3,4,5}

【序】ポリスチレン(PS)は側鎖のフェニル基の立体配置の並び方によって異なる立体規則性(タクティシティ)を有する。**Fig. 1** にアイソタクチック (IPS, **Fig. 1a**)、シンジオタクチック (SPS, **Fig. 1b**)、アタクチック (APS, **Fig. 1c**) と呼ばれる異なるタクティシティの構造を示した。また、タクティシティによって物性が異なることが知られており、SPS は IPS よりも融点が高く、早く結晶化が進行する。一方で APS は融点が明確ではなく、結晶化も進行しない。

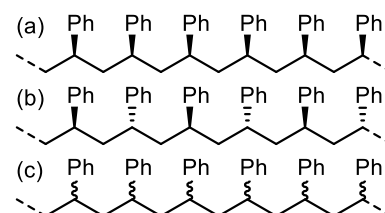


Fig. 1. Tacticity of polystyrene, (a) isotactic, (b) syndiotactic, and (c) atactic.

【方法】 Disconnectivity graph (DG) は複雑なエネルギー地形を粗視化・解析する手法として知られている^[1]。本研究では、ポリスチレンの結晶化のしやすさのタクティシティ依存性を DG に基づいて議論する。人工力誘起反応(AFIR)法^[2]によりコンフォメーション探索を行い、得られた構造遷移経路ネットワークに基づいて DG を作成した。反応経路探索には GRRM 開発者版を用い、速度論ナビゲーションを利用した^[3]。電子状態計算には DFTB+ を用い、周期境界条件を適用した。計算対象のモデルには 6 単位からなるポリスチレン鎖を 2 本配置したものをを用いた。

【結果・考察】 **Fig. 2** に SPS と IPS の DG を示した。それぞれの DG の枝は平衡構造 (EQ) に対応しており、各 EQ 特定のエネルギーレベルの遷移状態(TS)によってクラスタリングされている。SPS の DG は特に安定な EQ を有する単一の井戸型のエネルギー地形をしており、このようなエネルギー地形の特徴は SPS が容易に結晶化しやすいことと対応していると考えられる。一方、IPS の DG は複数の井戸型のエネルギー地形を有している。このような DG の形状は多数の準安定な構造の存在を示しており、IPS がアモルファスを形成しやすいことに対応すると考えられる。発表の差異は APS の DG とも比較を行い、そのエネルギー地形的な特徴と傾向に関して議論する。

【参考文献】

[1] O. M. Becker, M. Karplus, *J. Chem. Phys.* **1997**, *106* (4), 1495–1517.

[2] S. Maeda, Y. Harabuchi, *WIREs Comput. Mol. Sci.* **2021**, *11* (6), e1538.

[3] Sumiya, Y.; Maeda, S. *Chem. Lett.* **2020**, *49*, 553

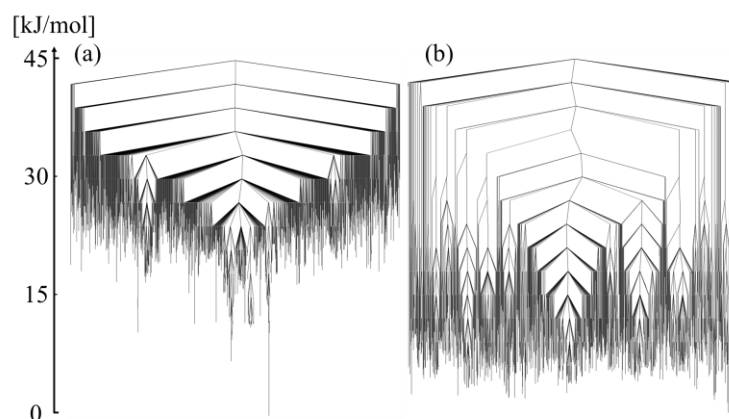


Fig. 2. Obtained DGs for (a) syndiotactic and (b) isotactic polystyrene.