

鎖状分子のメカノストレスに伴う反応経路ネットワークの変化

¹北大院総化, ²北大院理, ³WPI-ICReDD, ⁴NIMS

○上田 一貴¹, 齊田 謙一郎², 前田 理^{2,3,4}

【序】 高分子化合物は我々の生活において欠かすことのできない材料である。そのため、高分子材料の力学的特性を理解し制御することは重要な課題だが、マクロスケールでの力学特性と原子レベルの構造変化および化学変化との間の因果関係にはいまだに解明されていない部分が多く存在している。本研究では、ポリエチレン鎖を対象とし、C-C結合が開裂する反応障壁を調べることで、ポリエチレン樹脂の破断という力学応答を記述することを目指した。この際様々な構造のポリエチレン鎖に対してC-C結合が開裂する反応障壁を調べる必要がある。我々が開発を進める人工力誘起反応 (AFIR) 法^[1]は、与えられた組成に対して考える多数の分子構造とそれらをつなぐ反応経路のネットワークを予備知識なしで網羅的に探索することが可能である。また、高分子鎖に対して機械的な引張力 (メカノストレス) が加えられた状況を、ユニットセルを伸長させることでモデル化し、その大小で反応経路ネットワークがどう変化するかを調べた。

【計算方法】 まず、 $C_{10}H_{20}$ の直鎖状ポリエチレンからなるユニットセルに対して、反応経路ネットワークを単成分 (SC-) AFIR 法により網羅的に探索した。このとき、原子座標と同様にユニットセルの並進ベクトルも最適化している^[2]。次に、得られた構造からエネルギー的に安定なものを抜粋し、ユニットセルをわずかに伸長させた摂動構造を作成して、それぞれに対し SC-AFIR 法により反応経路地図を作成した。さらに反応速度定数行列縮約 (RCMC) 法^[3]を用いた速度論解析を行った。これらの計算は GRRM プログラム開発者版 (電子状態計算は SIESTA プログラムによる PBE-D2/DZP レベルの DFT 計算) を用いた。

【結果・考察】 「無限に長い一本鎖ポリエチレン分子」に対する構造探索の結果、1375 個の構造と 1273 本の反応経路が得られた。そのうち、一本鎖の構造を維持していたものは 486 構造あり、らせん状の構造や折り畳み構造のものも含まれていた。上記で得られた一本鎖構造のうち非直鎖でエネルギー的に安定な 1 つを抜粋し、ユニットセルを伸長させた摂動構造に対して作成した反応経路地図を Figure 1(a)-(f) に示す。四角形どうしをつなぐ線はコンフォメーション変化の経路、四角形と楕円形をつなぐ線は C-C 結合開裂の経路をそれぞれ表している。このように反応経路地図を描くことで、ユニットセルが大きく伸長されるにつれて反応物領域のコンフォメーションエントロピーが減少していることが分かる。なお、直鎖の構造に対して、反応経路地図を描くと Figure 1(d)-(f) と同様のものが得られる。各ひずみに対して C-C 結合が開裂する際の速度定数をプロットした図を Figure 1(g) に示す。ひずみを大きくするとまず、速度定数の値はある極大値に至り、その後減少し、再び増加するという傾向がみられる。メカノストレスによって高分子鎖の切断の反応障壁は小さくなるということがわかる。得られた 486 個の構造に対して、それぞれ同様の図が作成でき、重みをつけて足し合わせることで、多数の構造の集合体としての力学応答を議論する。

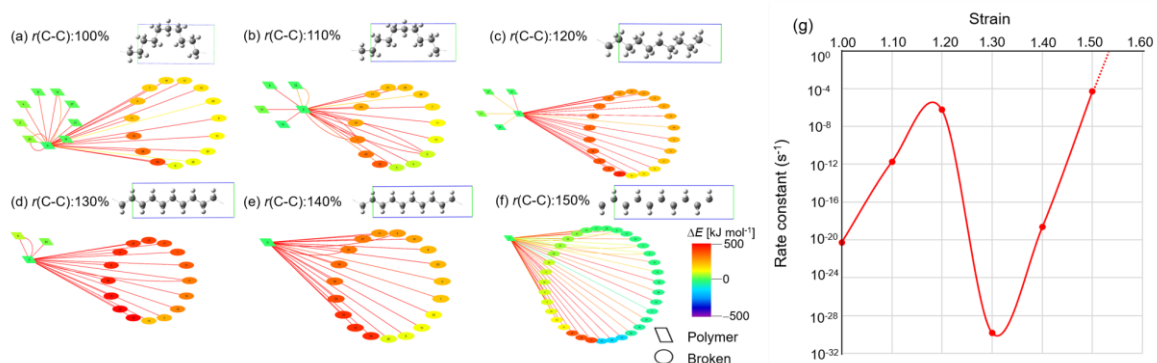


Figure 1. Reaction route maps obtained by the SC-AFIR method. (a) At 100%, (b) 110%, (c) 120%, (d) 130%, (e) 140%, and (f) 150% of strain. Quadrilateral and oval marks represent polymer and broken (not polymer) structures, respectively. Relative energy to the initial structure (which is inset at the upper right) is shown by color. (g) Plots of rate constant of C-C cleavage computed by the RCMC method.

【参考文献】

- [1] S. Maeda, Y. Harabuchi, M. Takagi, K. Saita, K. Suzuki, T. Ichino, Y. Sumiya, K. Sugiyama, Y. Ono, *J. Comput. Chem.*, **39**, 233 (2018).
- [2] M. Takagi, T. Taketsugu, H. Kino, Y. Tateyama, K. Terakura, S. Maeda, *Phys. Rev. B*, **95**, 184110 (2017).
- [3] Y. Sumiya, Y. Nagahata, T. Komatsuzaki, T. Taketsugu, S. Maeda, *J. Phys. Chem. A*, **119**, 11641 (2015).