

## 分子動力学シミュレーションによる アクリレートポリマー/水界面の分子構造の解明

<sup>1</sup>富山大院工, <sup>2</sup>東北大院理, 京大・ESICB

○岸中翔<sup>1</sup>, 森田明弘<sup>2</sup>, 石山達也<sup>1</sup>

### Molecular Dynamics Study of Molecular Structure at Acrylate Polymer/Water Interfaces

○Sho Kishinaka<sup>1</sup>, Akihiro Morita<sup>2</sup>, Tatsuya Ishiyama<sup>1</sup>

<sup>1</sup> *Department of Applied Chemistry, Graduate School of Science and Engineering,  
University of Toyama, Japan*

<sup>2</sup> *Department of Chemistry, Graduate School of Science, Tohoku University, Japan;  
ESICB, Kyoto University, Japan*

#### 【Abstract】

The acrylate-type polymer is widely used polymeric materials, and possesses transparency, softness, and weather resistance characteristics. Poly (2-methoxyethyl acrylate) (PMEA) and Poly (methyl methacrylate) (PMMA) are representative acrylate polymers. Although PMEA shows blood compatibility in a human body, its molecular mechanism has not yet become clear. In this study, we focus on molecular structure at the PMEA/HOD and PMMA/HOD interfaces by molecular dynamics (MD) simulation. First, we develop classical force fields of monomer consisting of side chain of each polymer in a hydrated condition so as to reproduce radial distribution function (RDF) and vibrational density of state calculated by ab initio molecular dynamics (AIMD). Next, we calculate molecular structures and vibrational sum frequency generation spectra at PMEA/HOD and PMMA/HOD interfaces by classical MD (CMD) simulation. Vibrational spectrum characteristic to each polymer interface and its relation to interfacial structure are discussed.

#### 【序】

アクリレートポリマーは透明性や柔軟性、耐候性を持ち、幅広く利用されているポリマー材料である。代表的なアクリレートポリマーとして、Poly(2-methoxyethyl acrylate)(PMEA)と Poly(methyl methacrylate)(PMMA)が挙げられる。PMEAは血液適合性を示すことが知られているが、その理由として含水中で側鎖末端メトキシ基と水との相互作用により中間水なる特殊な水構造が形成されるためであるとする議論<sup>[1]</sup>がある。しかし、そのメカニズムの詳細は明らかになっていない。一般的に高分子材料が水と接するのは高分子/水界面であり、本研究ではPMEA/HOD界面とPMMA/HOD界面における水構造に注目した。界面という分子スケールの領域を実験的に調べる強力な方法のひとつとして和周波発生分光法がある。和周波発生分光法で観測される2次の非線形感受率 $\chi^{(2)}$ の虚部の符号は界面に対する分子の方向を反映する。水/空気界面では $\text{Im}\chi^{(2)} > 0$ のとき水分子はH原子を気相側、 $\text{Im}\chi^{(2)} < 0$ のとき水相側に向けた配向をとる<sup>[2]</sup>。本研究では、まず初めにAIMDシミュレーションにより、それぞれのポリマーの側鎖であるMEAとMMAを水に溶媒和させ、動径分布関数(RDF)と水の振動状態密度計算し、古典MD(CMD)でそれらを再現するようなMEAとMMAの分子のモデリングを行った。本要旨では、このモデリング部分について述べる。発表当日は、開発したモデルを用いたCMDシミュレーションにより、PMEA/HOD界面とPMMA/HOD界面における分子構造、 $\text{Im}\chi^{(2)}$ スペクトルを計算した結果を議論する。

## 【計算方法】

AIMD シミュレーションは CP2K パッケージを用いて、BLYP/TZV2P+GTH 擬ポテンシャル+Grimme D2 分散力補正のレベルで行った。3次元周期境界条件のもと MEA (MMA)と 128HOD からなる立方体ボックスに対して、定温定圧条件(温度 300K, 圧力 1atm)で 4ps の平衡化計算を行った。また統計量はそれぞれ初期構造の異なる 8 本のトラジェクトリーに対して、合計 320ps のアンサンブル平均を行った。一方、CMD シミュレーションは GROMACS (Ver. 5.1)パッケージを用いた。水、ポリマーのモデルとしてそれぞれ TIP3P<sup>[3]</sup>のフレキシブルモデル<sup>[4]</sup>、Generalized Amber Force Field(GAFF)<sup>[5]</sup>を用いた。3次元周期境界条件のもと MEA (MMA)と 128HOD からなる立方体ボックスに対して、定温定圧条件で 4ps の平衡化計算を行った。また統計量はそれぞれ初期構造の異なる 8 本のトラジェクトリーに対して、合計 2ns のアンサンブル平均を行った。

## 【結果・考察】

Figure 1 に MEA、MMA を HOD で溶媒和した時の、AIMD、CMD における O(water)-O(polymer) 間の RDF を示す。このとき、カルボニル酸素を O1、エステル酸素を O2、メトキシ酸素を O3 と標記する(Fig.2 右図)。また CMD では、Hartree Fock/6-31G\*のレベルで決められた RESP 電荷に基づくポリマーモデルを model1 と表記する。Figure 1 より、MMA は AIMD と CMD (model 1)の RDF が類似した結果となった。しかし、MEA の場合は、AIMD に比べ CMD における O3 の第一ピークが小さくなるのが分かった。そこで MEA の O3 の電荷とその両隣の炭素の電荷を調節することで側鎖の極性を増大させたモデル(model 2)を新たに構築した。Figure 2 に CMD(model2)における O(water)-O(polymer) 間の RDF を示す。model2 は model1 と比べて、AIMD シミュレーションにおける RDF の計算結果を再現することがわかる。発表当日は、この理由を議論するとともに、PMEA/HOD 界面と PMMA/HOD 界面の構造と  $\text{Im}\chi^{(2)}$  スペクトルとの関係の詳細を報告する予定である。

## 【参考文献】

- [1] Tanaka, M. Hayashi, T. *Polym. J.*, 45, 701 (2013)
- [2] S. Nihonyanagi, S. Ymaguchi, T. Tahara, *J. Chem. Phys.*, 130, 204704 (2009)
- [3] W. L. Jorgensen et al. *J. Chem. Phys.* 79, 926 (1983)
- [4] T. Ishiyama et al. *J. Phys. Chem. Lett.* 7, 216 (2016)
- [5] J. Wang et al. *J. Comput. Chem.* 25, 1157 (2004)

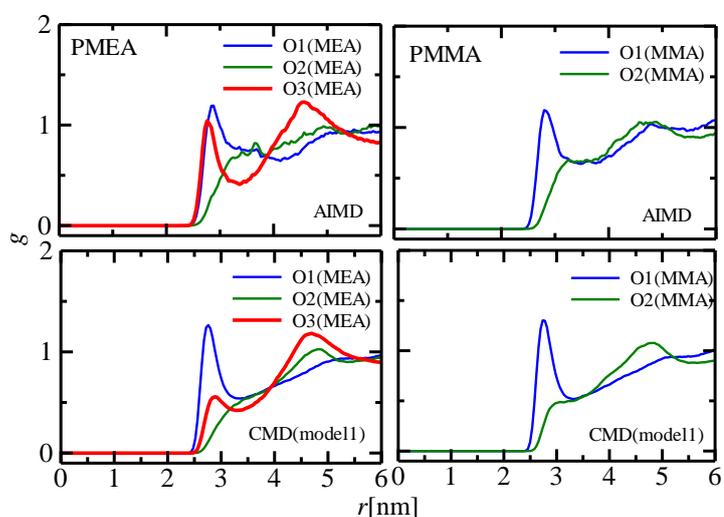


Figure 1. RDFs of O (water) – O (polymer) in AIMD and CMD(model 1).

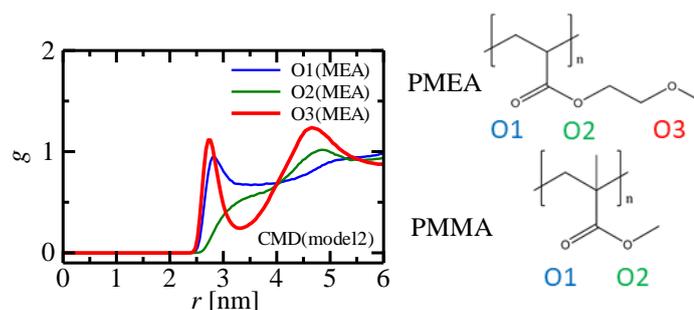


Figure 2. Rdf of O (water) – O (polymer) in CMD(model 2).