

導電性高分子ナノファイバーの結晶核形成における 分子動力学シミュレーション

Molecular dynamics in the process of crystal nucleation of conductive polymer
nanofibers structure

農工大院 BASE¹, 農工大院工², 産総研³ ◯滝澤 佑美¹, 下村 武史², 三浦 俊明³

Tokyo Univ. of Agri. & Tech.,BASE¹, Tokyo Univ. of Agri. & Tech.,Grad. Sch. Eng.²,AIST³,

◯Yuumi Takizawa¹, Takeshi Shimomura², Toshiaki Muira³

E-mail: simo@cc.tuat.ac.jp

【緒言】近年、(poly)3-hexylthiophene (P3HT)に代表される導電性高分子の針状結晶が作製され、ナノファイバーとして研究開発が盛んに行われている。ナノファイバーの構造は分子量、立体規則性、溶媒などに大きく依存し、これまでナノファイバーの結晶構造に関する研究は数多く試みられてきたが、結晶成長のダイナミクスなど、秩序化のメカニズムに関しては、未解明の点が多く残されている。そこで、分子動力学シミュレーションの手法を適用することで、P3HT のナノファイバー状の結晶構造形成過程に関して、特に、結晶化初期の核生成過程や、分子の主鎖や側鎖の秩序プロセスを解明することを目指した。

【実験】分子動力学計算には GROMACS を用いた。また、溶媒分子を実際に使って溶媒中の高分子結晶構造のシミュレーションを行うと実行時間が長時間かかることが想定されるため、Langevin Dynamics を使い、系に溶媒と等しい誘電率をかけることで、溶媒中の効果を取り入れた。対象は P3HT 10 量体 32 分子、15 nm 立方の系に周期境界条件を適用したもので、温度 400 K で行った。構造解析は分子鎖のボンドベクトル方向相関やチオフェン環の向きの秩序を求めるプログラムを C 言語で自作し行った。

【結果と考察】図 1 には、50 ns 間シミュレーションを行った結果得られた構造を示した。チオフェン環を合わせるように重なり、面の向きに長く伸びる異方的な核が形成され、P3HT が周囲に付くように成長している。これらの構造形成の様子を詳しく解析した結果を図 2 に示す。ただし、秩序度の高い方から順に、チオフェン環の法線の方向相関、主鎖を構成するボンドベクトルの近接間における方向相関、主鎖、側鎖のボンドベクトルの方向相関を表す。このように、非常に短時間で近接間にあるチオフェン環どうしがその面の向きを揃えた後、P3HT の主鎖全体が揃うことがわかる。側鎖の秩序化は主鎖の秩序化により十分なパッキングが形成された後である。このように、P3HT のチオフェン環の強い $\pi-\pi$ 相互作用がナノファイバーの構造形成に重要な役割を果たしていると考えられる。

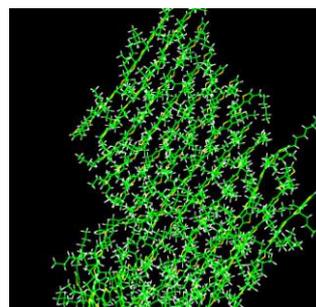


Figure 1. Appearance of crystal nucleation of P3HT.

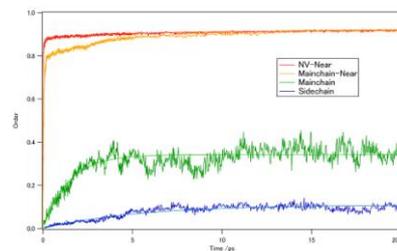


Figure 2. Development of orientational order by crystallization of the P3HT.