

Title	スパコンに期待する結晶性高分子材料の基礎メカニズ ム解明
Author(s)	萩田, 克美
Citation	サイバーメディアHPCジャーナル. 2017, 7, p. 3-11
Version Type	VoR
URL	https://doi.org/10.18910/70517
rights	
Note	

The University of Osaka Institutional Knowledge Archive : OUKA

https://ir.library.osaka-u.ac.jp/

The University of Osaka

スパコンに期待する結晶性高分子材料の基礎メカニズム解明

萩田 克美 防衛大学校 応用物理学科

1. はじめに

スーパーコンピューター(以下、スパコン)は、 1976 年に登場したベクトル計算機 Cray-1 以降、ム ーアの法則(1年半で2倍)に従うかのように計算 処理性能が向上するとともに、多くの基礎的な科学 的成果創出に大きく貢献している。現在、古典分子 動力学(MD)シミュレーションのスパコン大規模計 算は、高分子系材料や分子生物などの研究に欠かせ ないツールとなっている。従来の理論的取り扱いや 実験観察では詳細に調べることができない事柄を、 計算シミュレーションで明らかにすることができ る。高分子物理学の視点では、高分子の最大の特徴 は、長い鎖状の構造を有することである。長い鎖が 互いに絡み合うことで粘弾性を発現し、ゴムのよう な物質が実現されている。1970年代に土井、 Edwards、de Gennes らによるレプテーション理論⁽¹⁾ で、高分子の溶融体の挙動に対する大枠の説明が与 えられた。この理論のポイントは、周りに存在する 他の鎖の束縛により、鎖が自分自身の周りを這うよ うに運動すると考えることである。この理論に従え ば、化学的な詳細によらず、長い鎖状のものは、互 いに絡み合い、遅い緩和を示すと考えられ、シミュ レーションによる実証が可能と期待できる。スパコ ン登場以降、ドイツの Binder らのグループを中心 に、この問題の解決に向け、格子モンテカルロ法や ばねビーズ模型の MD 法によるシミュレーション 研究が精力的に進められてきた。2000年頃の著者 らによる大規模な格子上のモンテカルロ分子シミ ュレーション^(2,3)で、終止符が打たれた。このとき、 スパコンが研究の武器であった。

多くの高分子材料は、溶融状態から冷却されて固 くなった状態で実用に供されている。(なお、高分 子材料の代表格であるゴムは、溶融状態にあり、架 橋により構造を維持する軟らかい状態である。)こ の固くなった状態は、ガラス化や結晶化と密接に関 係している。高分子材料の結晶化は、局所的に鎖が 配向し、結晶構造をとることである。(なお、蛋白 質の結晶化は、蛋白質が規則的に並ぶことであり、 局所的に配向する高分子材料とは若干様相が異な る。)一方で、ガラス化とは、分子運動が凍結し、動 きがなくなる状態である。徐々に冷却しガラス化さ せると、流動性を失うとともに、体積変化が緩やか になることが知られている。鎖長が長い高分子の場 合、結晶とは異なったアモルファスな構造を取る。 現実の高分子材料では、結晶化やガラス化が競合 し、結晶状態とアモルファス状態が共存し、複雑な 物性を示すことが知られている。特に、高分子材料 の破壊挙動には、大きな影響がある。

これらの基礎メカニズムを解明するために、多く の研究がなされている。その中で、最も単純な高分 子として、ポリエチレンの結晶化挙動が、基礎科学 として、長年、多くの研究が行われている。ポリエ チレンは、図1に示すように、エチレン(C₂H₄)が 重合された分子である。



(3) ポリエチレンのBall-Stick描画



図1 ポリエチレンの概要

ポリエチレンの結晶化挙動は、階層構造を持つこ とが知られている⁽⁴⁾。

~1nm: (原子レベルの)結晶構造

- ~20nm: 板状結晶 (ラメラ層内)
- ~1μm: ラメラ層+アモルファス層の積層

~100µm: 球晶

~1mm: 球晶の集合体

原子のスケール(1nm以下)においては、局所的 に結晶構造をとっている。多数本のポリエチレン 鎖の系でも、1本鎖の場合と同じように、ポリエチ レン鎖は折りたたむ振る舞いを示す。それにより 層状の板状結晶が形成される。その板状結晶の厚 みは、10~20nm程度である。板状結晶の中心部は 結晶化の度合いが高く、鎖が曲げられている周辺 部は結晶化の度合いが低い。この層状の板状結晶 は積層し、ラメラ構造を形成する。このとき、層間 の結晶化の度合いが低い部分は、アモルファス構 造となり、アモルファス層と呼ばれる。µmスケー ルでは、球晶と呼ばれる構造を取ること知られて いる。この直径は、100µmのオーダーである。さ らに、球晶の集合体が、mmスケールの構造を形成 している。

現時点での分子シミュレーションのターゲット は、板状結晶やラメラ層のスケールである⁽⁵⁾。「こ の板状結晶がどのように成長していくのか」「破壊 挙動にどのように影響するか」などのメカニズム 解明が、分子シミュレーションに期待されている。 特に、現実材料での物性発現メカニズムにおける 分岐鎖の役割を、直接的に解明できることが、分子 シミュレーションの潜在的強みである。

分子シミュレーションによる取り組みとして、 1本のポリエチレン直鎖の折りたたみは、2000 年 頃に盛んに研究されている⁽⁶⁾。最近では、樋口らが、 ポリエチレンの直鎖の粗視化分子シミュレーショ ンで、意図的に結晶層とアモルファス層を配置し た系を延伸させ、アモルファス層から破壊する様 子を報告している⁽⁷⁾。これは、結晶層がアモルファ ス層に比べて強固であることに由来すると考えら れる。

現実の工業材料用のポリエチレンでは、鎖は完 全な直鎖ではなく、短い部分鎖(炭素数が1~7程 度)を持つ分岐した形状をしている。直鎖に近い HDPE (高密度ポリエチレン、旧 JIS K6748: 1995 で密度 0.942 g/cm³ 以上)から、分岐を多く含む LDPE (低密度ポリエチレン、旧 JIS K6748: 1995 で 密度 0.91~0.93 g/cm3)が製造され、多彩な物性をも とに、多くの応用製品が作られている。LDPE は結 晶化の度合いが低く、柔らかい。一方で、HDPE は、 ラメラ状の結晶構造が形成される。破壊に強いも のとして、従来の LDPE に比べ分岐が少ない L-LDPE (リニア-低密度ポリエチレン、JIS K6899-1: 2000) がある。L-LDPE は、ラメラ層構造を形成す るとともに、ラメラ層とラメラ層の間のアモルフ ァス層に分岐が局在しつつ、互いに絡むことで機 械的物性を良くしている。なお、NMR による構造 解析では、HDPEは、炭素原子1000個あたり、1~ 5 の短い分岐鎖を持ち、L-LDPE では、10~30 と知 られている。短い分岐鎖は、炭素数で3~7程度で ある。

分岐鎖の効果として、ガラス転移温度や結晶化し 始める温度が、低下することが知られている。また、 分岐鎖が多い場合は、分岐鎖がアモルファス層に局 在するために、図2に示すように、結晶層が薄く、 アモルファス層が厚くなると考えられている。これ らの挙動の直接的な検証は、大規模な分子シミュレ ーションに期待される事柄である。さらには、高分 子のトポロジー制御による物性の改良など、シミュ レーションによる予測設計は、工業的な応用として 期待されるところである。本稿では、分岐したポリ エチレン鎖の破壊の理解に向けた準備的シミュレ ーションについて、初歩的な内容から紹介する。



図2 L-LDPE と HDPE の概要

2. 古典分子動力学シミュレーションの概要

古典分子動力学(MD)計算は、高分子を構成する原 子1つ1つの運動をシミュレートする計算手法で ある。与えたポテンシャル関数(力場)に対して、 ニュートン方程式を数値的に解く手法である。電子 の状態を詳しく計算する量子化学計算に比べて、計 算コストの軽い手法であり、現在では、数億原子の システムサイズを扱うことも可能である。

ポテンシャル関数としては、下式に示すように、 「結合力」と「非結合力」の項から構成される。

$$U(r) = \sum_{bond} k_b (b - b_0)^2 + \sum_{angle} k_\theta (\theta - \theta_0)^2$$
$$+ \sum_{dihedral} k_\phi (1 + \cos(n\phi - \delta))^2 + \sum_{improper} k_{\phi_i} (\phi_i - \phi_{i,0})^2$$
$$+ \sum_{nonbond} \varepsilon_{ij} \left[\left(\frac{\sigma_{ij}}{r_{ij}} \right)^{12} - \left(\frac{\sigma_{ij}}{r_{ij}} \right)^6 \right] + \sum_{nonbond} \frac{q_i q_j}{\varepsilon_q r_{ij}}$$

この非結合力には、短距離力と、静電相互作用の 長距離力がある。大規模な超並列計算では、この長 距離力に対する扱いが重要である。基本的には、規 定した数値精度を近似する計算手法が用いられる。 PME 法、MSM 法、FMM 法などが知られ、並列プ ロセス数に対するスケーラビリティが異なる。最近 は、PP-PME split という形で、粒子間短距離力と静 電相互作用の計算担当ノードを分割し、長距離力計 算を担うノード数を削減し、全体性能を高める手法 が用いられている。本計算では、静電相互作用を扱 わないため、長距離計算に関する詳細は、割愛する。

ポテンシャル関数の係数は、量子化学計算で得た 近距離の静的構造等を再現するように決定するな どの方法が一般的である。汎用的なパラメータセッ ト(汎用力場)としては、DREIDING⁽⁸⁾、Amber

(GAFF⁽⁹⁾)、Charmm⁽¹⁰⁾がよく用いられている。こ れらの汎用力場は、大まかな近似というべきもので あり、個々の材料特性の再現精度を高めるために、 様々な力場の開発・改良が進められていることを付 記しておく。

ポリエチレンの結晶化の研究では、CH₂を単位と した DREIDING 粗視化ポテンシャルがよく用いら れる。ここで、質量 14 の粒子が、基本単位である。 この粗視化 MD のパラメータは、下記の通りであ る。

 k_b =350 [kcal/Å²], b_0 =1.53 [Å]

 k_{θ} =50 [kcal/rad²], θ_0 =109.471 [deg]

 $k_{\phi}=1.0$ [kcal], n=3, $\delta=0$

ε =0.1984 [kcal], σ =3.6239 [Å]

本研究の粗視化 MD シミュレーションでは、クーロ ン力の寄与は無視し、時間刻みは 5fsec、非結合力 のカットオフ長は 8.7[Å]とした。このような古典 MD の大規模な並列計算は、LAMMPS⁽¹¹⁾、 Gromacs⁽¹²⁾等の汎用パッケージを利用することで、 簡単で効率よく実施することができる。国産アプリ としては、理研 AICS が開発した GENESIS⁽¹³⁾など がある。

3. 準備的なシミュレーション

3.1 1本のポリエチレン鎖の折りたたみの確認

初歩的な確認として、1000 個の炭素原子(正確に は、CH₂ユニット)が連なったポリエチレン直鎖の 折りたたみ挙動を確認した。藤原らの先行研究⁽⁵⁾と 同様の冷却プロセスとした。800K で初期緩和計算 を行い、1nsec の計算後に、50K 降温させて 1nsec 計 算する過程を、100K まで繰り返した。MD ソルバ ーの比較検討のために、LAMMPS、Gromacs(単精 度、倍精度)、GENESIS のそれぞれで独立に、温度 体積一定(NVT)の計算を実施した。なお、LAMMPS と Gromacs の温度制御法は Nose-Hoover 法であり、 GENESIS は、BUSSI 法である。図3に、100K まで 降温させ自発的に折りたませた1本鎖のスナップ ショットを示す。



図3 1本鎖の折りたたみの状況

見た目の差はあるものの、数値誤差の影響であり、 力場が同じであれば、アプリ間の差は小さいと考え られる。なお、ここでは詳細を示さないが、炭素原 子の GAFF 力場パラメータを粗視化したポテンシ ャルと見なして LAMMPS で計算した場合、折りた たみの状況は大きく異なるものであった。

3.2 急冷による部分結晶化の確認

多数本のポリエチレン直鎖が、結晶化することを 確認するために、1000 個の粗視化炭素原子が連な った鎖を125本含む系の予備計算を実施した。800K で十分に初期緩和計算をした後に、800K->500K で は、50K 毎に降温させて 1nsec 計算し、500K->300K では、5K 毎に降温させて 1nsec 計算する過程を実 施した。そのスナップショットを、図4に示す。

320K 以下で、結晶化した部分を見ることができ る。結晶化挙動は、降温速度に依存することが知ら れているので、375K->300K を 5K 毎に降温させ 10nsec 計算する過程を実施した。その結果を、図5 に示す。330K 以下で、結晶化した部分が観察され た。

さらにゆっくりした降温過程の計算ために、 Gromacs(単精度)での計算を行った。5K/10nsec で降温させた結果を図6に示す。5K/10necsで降温 させた場合、335K以下で結晶化した部分が観察さ れた。LAMMPS と Gromacs で、結晶化する温度に 差異が見られた。5K/100nsec でゆっくりと降温させ た場合の結果を、図7に示す。340K で結晶化の挙 動が観察された。また、降温速度が遅いほど、大き な結晶化領域として観察されることがわかる。この ことから、結晶化には、温度が一定値以下であると ともに、鎖が再配置して秩序化するために高分子が 動くことが重要であることが分かる。また、それぞ れの結晶領域は様々な所から生じ、その軸方向はラ ンダムな向きに成長することが分かる。なお、周期 境界条件下では、衝突した結晶の軸方向は、最終的 に周期境界条件の制約を受けることが分かる。



図4 急冷させたポリエチレン直鎖のスライス像 スライスの厚さは 3nm である。



図 5 冷却したポリエチレン直鎖のスライス像 スライスの厚さは 3nm である。375K->300K を 5K/10nsec で降温。



図 6 冷却したポリエチレン直鎖のスライス像 スライスの厚さは 3nm である。375K->300K を 5K/10nsec で降温。Gromacs で計算実施。

(1) 5K/100nsec, 335K, Gromacs (2) 5K/100nsec, 340K, Gromacs



図7 冷却したポリエチレン直鎖のスライス像ス ライスの厚さは 3nm である。375K->300K を 5K/100nsec で降温。Gromacs で計算実施。

4. ポリエチレンの結晶化挙動の可視化観察

前章までで、降温させたポリエチレンは、様々な 所から結晶化が始まり、結晶化領域が衝突する振る 舞いがわかった。より大規模かつより長時間の計算 を実施すれば、結晶化領域が融合し、ラメラ層を形 成すると期待される。しかしながら、このような計 算の実現には、ミリ秒ないし秒単位の長時間計算が 必要と考えられ、現時点では、容易に実現できない。 この実現は、将来のスパコンに期待する事項である。

本章では、アモルファスな様相から、鎖が折りた たみ挙動を介して、自発的にラメラ層を形成する様 子の観察を考える。また、ラメラ層が一定方向に形 成するように、z軸方向へ一軸延伸でマクロな配向 を与え、その後、静置させて観察することとした。

1本の鎖が 1000 個の炭素原子で構成されるポリ エチレン鎖を 1000 本用意し、NPT 計算で 345K ま で降温(5K/Insec)させた後に、10nsec で 100%の 延伸を NVT 計算で行い、その後に、静置させた。 その結果を図8に示す。なお、この系のサイズは、 1辺 30nm 程度の立方体である。結晶の軸が z 方向 に向きやすいことから、パッキングの特徴量で色づ けを行った。黄色い部分は、三角格子状のパッキン グの傾向が強いことを表している。ここでは詳細を 示していないが、340K で静置させた場合も、同様 の結果を得た。なお、350K 以上では、50nsec 経過 後でも結晶化した部分が観察されなかった。より長 時間の静置が必要であると考えられる。

1本の鎖の挙動に着目すると、図8で太く表示し

た1本の鎖のように、比較的短時間で、きれいに折 りたたむ鎖もある。複数の結晶化領域にまたがり、 綱引きのように均衡した鎖もある。長時間の計算で の挙動は興味深いが、将来の課題である。

自発的に形成したラメラ層間の間隔が、実験で知 られる値の10~20nm程度であるかを確認するため に、z方向のセルサイズを2倍とした系も計算した。 その結果を図9に示す。図8と同様に、z方向に、 10nm 程度の大きさの結晶化領域を形成した。ラメ ラ層間隔については、傾向は見られるが、断定する のは難しい。これも将来の課題である。



図8 延伸後に静置したポリエチレンの結晶化領 域形成の様子。スライスの厚さは 8nm である。図の 左上に延伸後からの経過時間を表示。ある1本の鎖 のみを太く表示している。



図 9 延伸後に静置したポリエチレン直鎖のスライス像。スライスの厚さは 8nm である。延伸後200nsec 経過後の結果。(左) 340K、(右) 345K。

5. ポリエチレンの結晶化挙動のトポロジー効果の 予備検討 ~環状鎖と分岐鎖の効果~

ポリエチレンの結晶化のプロセスにおいて、分岐 などのトポロジー効果は大きいと考えられる。トポ ロジー効果の確認として、最初に、環状鎖を調べた。 環状鎖は、末端を持たないことから、ガラス転移温 度は、線状にくらべ大きくなることが期待される。 それにより、結晶化が観察される温度も高くなる。 380K まで、線状の鎖の場合と同じ降温過程とし、 375K->300K は、5K/1nsec と 5K/10nsec で降温させ た。LAMMPS で計算した結果を図10に示す。 5K/1nsec の場合、330K 以下で、5K/10nsec の場合、 345K 以下で、結晶化した部分が観察された。環状 の場合に、結晶化する温度が高くなることを確認し た。

さらに、ゆっくりした冷却の評価として、Gromacs (単精度)で、5K/10nsecと5K/100nsecの計算を行 った。その結果を、図11に示す。5K/10nsecの場 合、350K付近で、5K/100nsecの場合、360K付近で、 結晶化した部分が観察された。環状鎖の結晶化した 温度は、線状の結晶化した温度よりも高い挙動を示 していた。この挙動は温度プロセスやアプリによら ず同様の傾向であった。



図10 冷却した環状ポリエチレンのスライス像。 スライスの厚さは、3nm である。375K->300K を 5K/1nsec と 5K/10nsec で降温。



図11 冷却した環状ポリエチレンのスライス像。 スライスの厚さは、3nm である。375K->300K を 5K/10nsec と 5K/100nsec で降温。Gromacs で実施。

分岐鎖の効果を調べるため、n=3,6 個の炭素原子 で構成される部分鎖を側鎖として、k=4 本の側鎖を ランダムに配置した系について、先の線状鎖や環状 鎖と同様に、降温させて、結晶化の挙動を確かめた。Gromacs で、5K/10nsec と 5K/100nsec で計算した結果を図12と図13に示す。



図12 分岐ポリエチレン(n=3,k=4)のスライス像。 スライスの厚さは、3nm である。375K->300K を 5K/10nsec と 5K/100nsec で降温。Gromacs で実施。



スライスの厚さは、3nm である。375K->300K を 5K/10nsec と 5K/100nsec で降温。Gromacs で実施。

5K/10nsec の場合、335K で結晶化の挙動が見られ た。5K/100nsec の場合、n=3 は、335K、n=6 は、330K で結晶化の挙動が見られた。分岐鎖の効果により、 直鎖の場合に比べて、結晶化を示す温度が低下する ことを確かめた。なお、LAMMPS で、5K/10nsec の 降温過程を計算した場合も、315K で結晶化の挙動 が観察され、直鎖の場合に比べて、結晶化を示す温 度は低かった。結果的に、Gromacs で計算した 5K/10nsec と 5K/100nsec の降温過程の計算結果は、 図 1 4 のように整理でき、トポロジーの効果を明確 に見て取ることができた。



図14 結晶化を示した温度の整理。●印は結晶化
を確認、×印は確認できずの意味。降温速度は
(左) 5K/10nsec(右) 5K/100nsec。Gromacs。

本章で実施した計算は、あくまでも、予備的なも のである。鎖の再配置運動性に関わる緩和時間と、 降温速度は密接に関連している。様々な温度に急冷 させて、長時間静置する計算などで、評価する必要 がある。また、結晶化した領域の判別についても、 定量的な評価法の開発検討が必要である。これらの 詳細の検討は、今後の課題である。

6. 分岐を持つポリエチレンの結晶化挙動の検討

ポリエチレン材料における結晶化挙動を調べる ために、短い側鎖をもつ分岐鎖の系の計算を行っ た。特に、ラメラ結晶化した際の分岐側鎖の空間分 布に着目した。1本の鎖に、n個の炭素原子からな る側鎖をランダムな位置に k 本配置した分岐鎖を 考えた。ここで、nは 3,6とし、kは 2,4,10,20 とし た。また、1本の分岐鎖の炭素原子数は、側鎖を含 めて、1000 となるようにした。この分岐鎖が 125 本 ある系を扱った。前章までと同じように、320K ま で 5K/1nsec で降温させ、その後、60nsec の計算を 実施した。n=3 と 6 の結果を図15と図16に示す。 ここで、分岐した側鎖を大きな赤い球で表示した。



図15 結晶化したポリエチレン中での側鎖の分 布の様子。3nm でスライスした像。赤色の球は、側 鎖を表している。1つの側鎖の炭素原子数 n=3。



図16 結晶化したポリエチレン中での側鎖の分 布の様子。3nm でスライスした像。赤色の球は、側 鎖を表している。1つの側鎖の炭素原子数 n=6。 側鎖の本数 k が、2 や4 の場合、側鎖はラメラ結 晶層の外側、すなわち、アモルファス層に押し出さ れていた。k=10 の場合、側鎖が短い n=3 ではラメ ラ結晶層を形成しているが、n=6 では側鎖が存在し ているアモルファス層が広く、結晶層が海島構造の 島の様相を示していた。k=20 の場合、n=3 でも島の ような振る舞いであった。n=6 で本数 k が大きい場 合は、アモルファス層の割合が多く、L-LDPE や LDPE に対応していると考えられる。L-LDPE や LDPE が、HDPE に比べ脆い材料であることに対応 すると考えられる。

7.まとめと今後の課題

部分的に結晶化したポリエチレン分岐鎖の破壊 挙動などの基礎メカニズム解明を目的として、多数 本のポリエチレン鎖の結晶化挙動について、粗視化 分子動力学シミュレーションで準備的計算を実施 し、それらの検討結果を紹介した。マクロに緩やか な配向を与えた環境下で、ポリエチレン鎖が動きな がら折りたたんでいくことで自発的に配置秩序を 形成させ、結晶化していく様子を観察した。また、 側鎖を持つ分岐鎖における、側鎖長や側鎖数に応じ たラメラ結晶領域の構造の違いも確かめた。

今後は、6章までの方法で計算した分岐を持つポ リエチレンについて、延伸させた場合の破壊挙動を 詳しく調べる予定である。また、分岐ポリエチレン に関するMD計算の文献^(14,15)との詳細な比較を行 う予定である。Yeh らのポリエチレン直鎖の延伸破 壊の MD 計算では、アモルファス層でのボイド形 成が延伸速度に依存することを報告している⁽¹⁶⁾。分 岐鎖の効果として、遅い延伸速度でもボイドが発生 すると考えられる。また、分岐がある場合、力が局 所的に集中することで、鎖が切断することも予想さ れる。現実のポリエチレン材料である HDPE、L-LDPE、LDPE の破壊特性の違いの基礎メカニズム を、スパコンでの大規模シミュレーションで解明し たいと考えている。 謝辞

ポリエチレンの結晶化に関する粗視化 MD シミ ユレーション研究は、京都工芸繊維大学 藤原進 先生と鶴岡工業高等専門学校 岩岡伸之 先生との 共同研究として実施しており、議論・アドバイス に感謝いたします。計算の実施等にあたり、

JHPCN 課題を通じ、大阪大学サイバーメディアセ ンターをはじめとする JHPCN スパコンを利用させ ていただき感謝いたします。GENESIS を用いた京 コンピュータでの計算は、課題番号 hp160089 にお いて、初期緩和計算用の高速なアプリ候補の利用 検討として実施しました。計算実施にあたり、 様々の方に種々のご支援をいただいたことに感謝 いたします。

参考文献

- M. Doi, S. F. Edwards, "The Theory of Polymer Dynamics", Oxford University Press, Oxford, (1986).
- (2) K. Hagita, H. Takano, J. Phys. Soc. Jpn. 71 (2002) 673.
- (3) K. Hagita, H. Takano, J. Phys. Soc. Jpn. 72 (2003) 1824.
- (4) 戸田 昭彦, "高分子結晶の3次元形態:単結晶と 球晶",繊維と工業, 63 (2007) 395-400.
- (5) T. Yamamoto, J. Chem. Phys. 139 (2013) 054903.
- (6) S. Fujiwara and T. Sato, J. Chem. Phys. 107 (1997) 613.
- (7) Y. Higuchi, M. Kubo, *Macromolecules* (2017) in press. DOI: 10.1021/acs.macromol.6b02613
- (8) S. L. Mayo, B. D. Olafson, W. A. Goddard, J. Phys. Chem. 94 (1990) 8897–8909
- (9) J. Wang., R. M. Wolf, J. W. Caldwell, P. A. Kollman, and D. A. Case, J. Comp. Chem. 25 (2004) 1157-1174.
- (10) B. R. Brooks, R. E. Bruccoleri, B. D. Olafson, D. J. States, S. Swaminathan, and M. Karplus., *J. Comp. Chem.* 4 (1983) 187-217.
- (11) S. Plimpton, J. Comp. Phys., 117 (1995) 1-19.
- (12) H. J. C. Berendsen, et al., Comp. Phys. Comm. 91 (1995) 43-56.
- (13) J. Jung, T. Mori, C. Kobayashi, Y. Matsunaga, T.

Yoda, M. Feig, and Y. Sugita, *WIREs Comput. Mol. Sci.* **5** (2015) 310-323.

- (14) X. Zhang, Z. Li, Z. Lu, and C. Sun, J. Chem. Phys. 115 (2001) 3916.
- (15) R. Gao, X. He, Y. Shao, Y. Hu, H. Zhang, Z. Liu, B. Liu *Macromol. Theory Simul.* 25 (2016) 303–311.
- (16) I. C. Yeh, J. W. Andzelm, G. C. Rutledge *Macromolecules* 48 (2015) 4228-4239.