

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	<a href="https://doi.org/10.18910/70517">https://doi.org/10.18910/70517</a>
rights	
Note	

*Osaka University Knowledge Archive : OUKA*

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

Osaka University

# 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

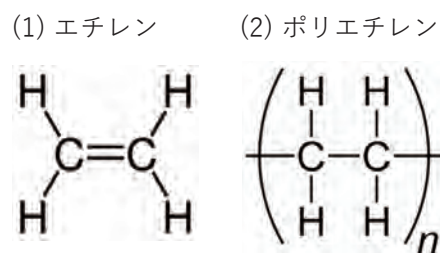
## 1. はじめに

スーパーコンピュータ（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<sup>(1)</sup>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的モンテカルロ分子シミュレーション<sup>(2,3)</sup>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（ $C_2H_4$ ）が重合された分子である。



(3) ポリエチレンのBall-Stick描画

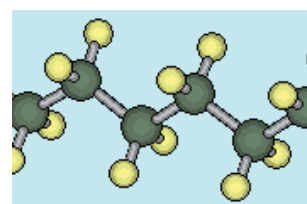


図1 ポリエチレンの概要

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<sup>(4)</sup>。

～1nm：（原子レベルの）結晶構造

～20nm：板状結晶（ラメラ層内）

～1 μm：ラメラ層+アモルファス層の積層

～100 μm：球晶

～1mm：球晶の集合体

原子のスケール（1nm 以下）においては、局部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は知られている。この直径は、100 μm 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<sup>(5)</sup>。「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<sup>(6)</sup>。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<sup>(7)</sup>。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/cm<sup>3</sup> 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/cm<sup>3</sup>）が製造され、多彩な物性のもとに、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場所である。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。

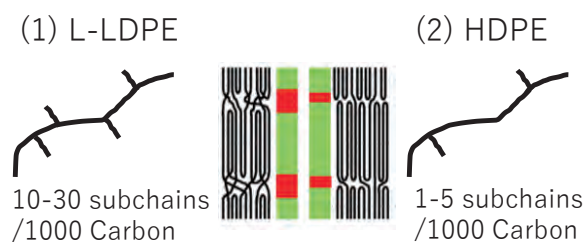


図 2 L-LDPE と HDPE の概要

## 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。

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

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ラビリティが異なる。最近では、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<sup>(8)</sup>、Amber(GAFF<sup>(9)</sup>)、Charmm<sup>(10)</sup>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、CH<sub>2</sub>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。

$$k_b=350 \text{ [kcal/\AA}^2], \quad b_0=1.53 \text{ [\AA]} \\ k_\theta=50 \text{ [kcal/rad}^2], \quad \theta_0=109.471 \text{ [deg]} \\ k_\phi=1.0 \text{ [kcal]}, \quad n=3, \quad \delta=0 \\ \epsilon=0.1984 \text{ [kcal]}, \quad \sigma=3.6239 \text{ [\AA]}$$

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<sup>(11)</sup>、Gromacs<sup>(12)</sup>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<sup>(13)</sup>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、CH<sub>2</sub>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<sup>(5)</sup>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出来る。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/10nsec 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/10nsec 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。

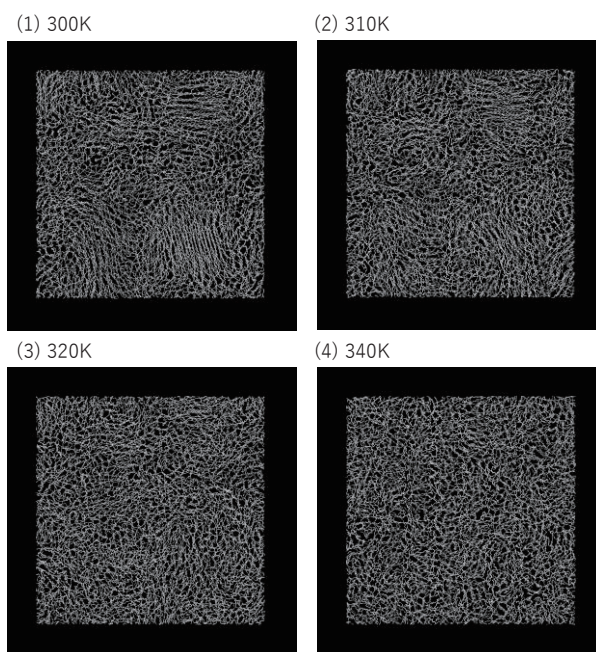


図 4 急冷させたポリエチレン直鎖のスライス像  
スライスの厚さは 3nm である。

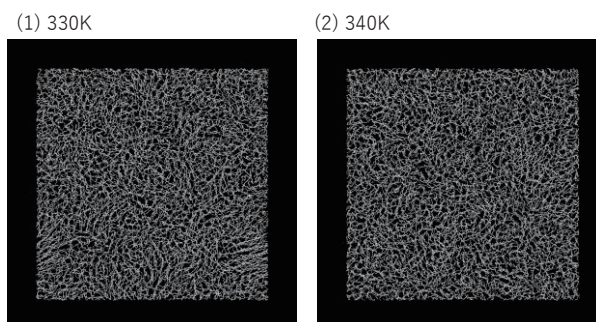


図 5 冷却したポリエチレン直鎖のスライス像  
スライスの厚さは 3nm である。375K->300K を  
5K/10nsec で降温。

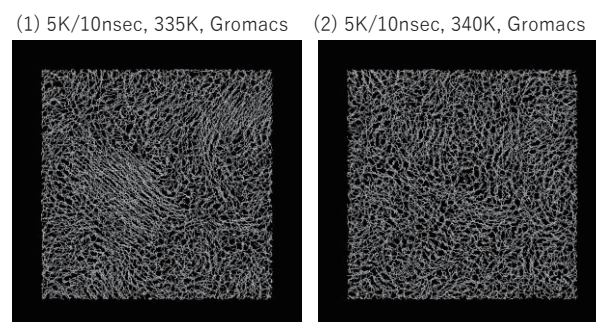


図 6 冷却したポリエチレン直鎖のスライス像  
スライスの厚さは 3nm である。375K->300K を  
5K/10nsec で降温。Gromacs で計算実施。

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

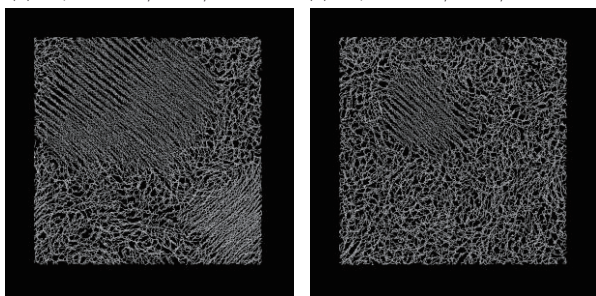


図7 冷却したポリエチレン直鎖のスライス像。スライスの厚さは 3nm である。375K->300K を 5K/100nsec で降温。Gromacs で計算実施。

#### 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/1nsec) 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。

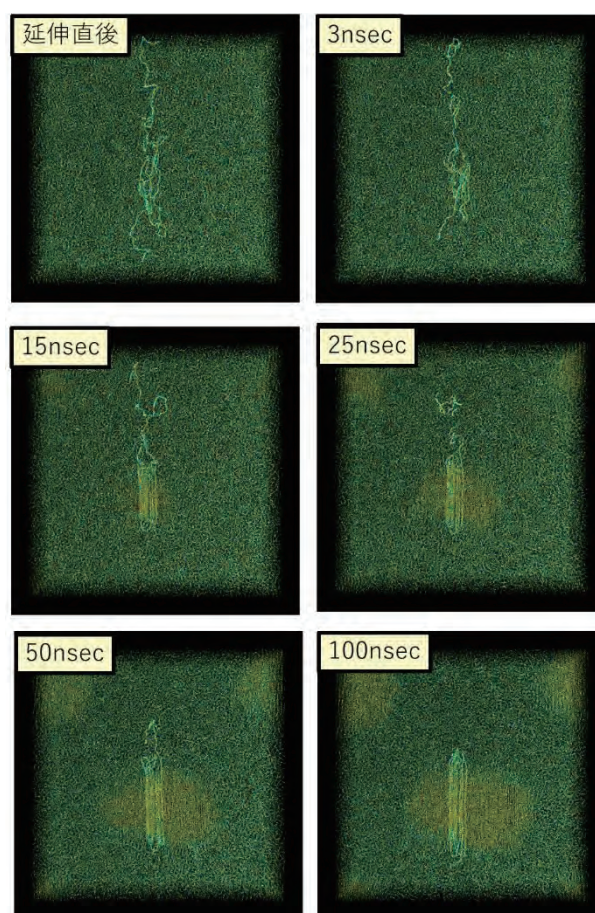


図8 延伸後に静置したポリエチレンの結晶化領域形成の様子。スライスの厚さは 8nm である。図の左上に延伸後からの経過時間を表示。ある 1 本の鎖のみを太く表示している。



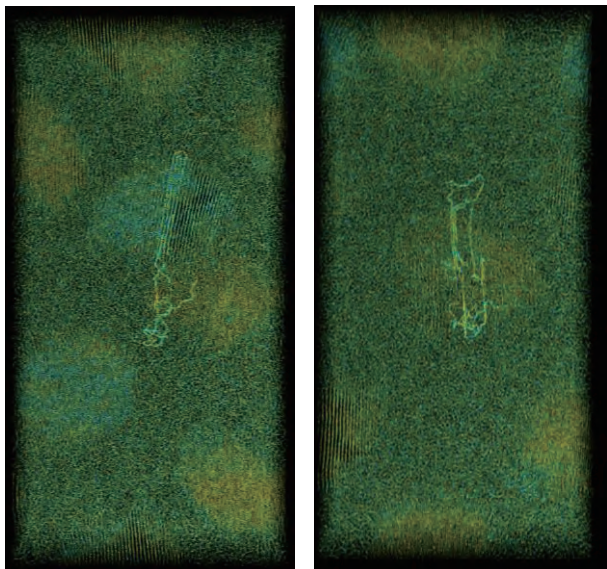


図9 延伸後に静置したポリエチレン直鎖のスライス像。スライスの厚さは 8nm である。延伸後 200nsec 経過後の結果。(左) 340K、(右) 345K。

### 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。

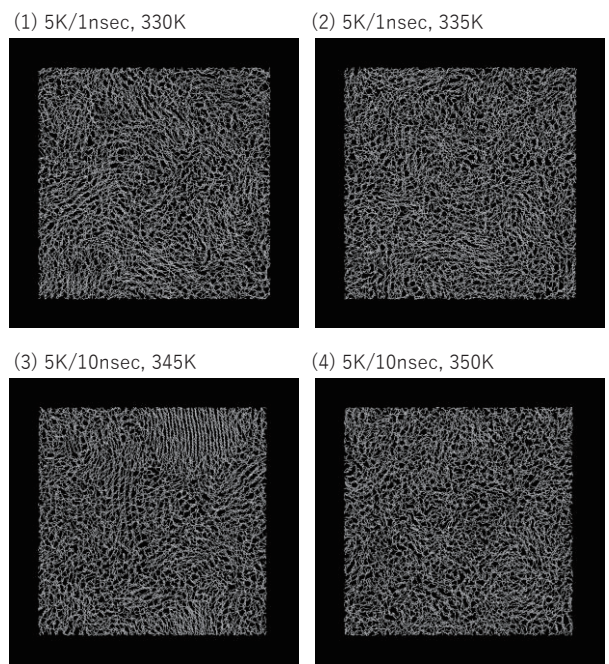


図10 冷却した環状ポリエチレンのスライス像。スライスの厚さは、3nm である。375K->300K を 5K/1nsec と 5K/10nsec で降温。

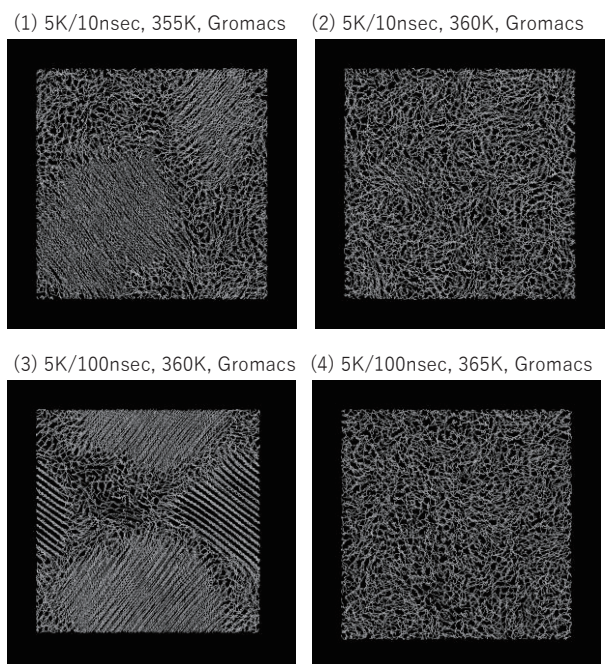


図11 冷却した環状ポリエチレンのスライス像。スライスの厚さは、3nm である。375K->300K を 5K/10nsec と 5K/100nsec で降温。Gromacs で実施。

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 1 2 と図 1 3 に示す。

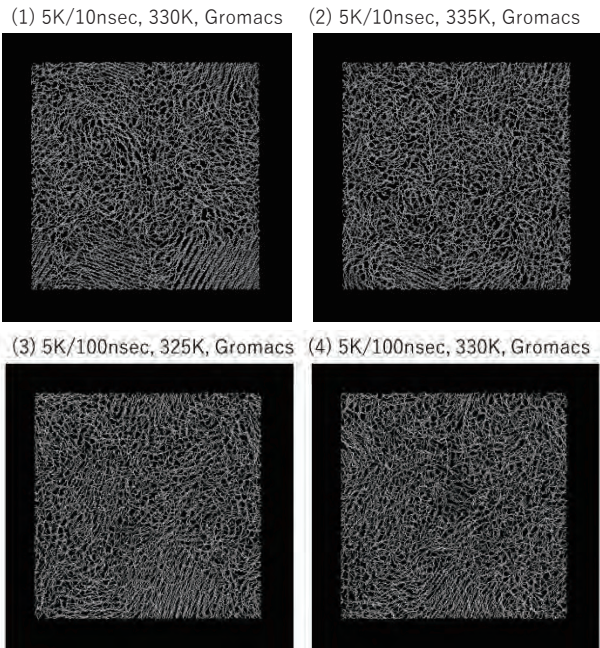


図 1 2 分岐ポリエチレン(n=3,k=4)のスライス像。スライスの厚さは、3nm である。375K->300K を 5K/10nsec と 5K/100nsec で降温。Gromacs で実施。

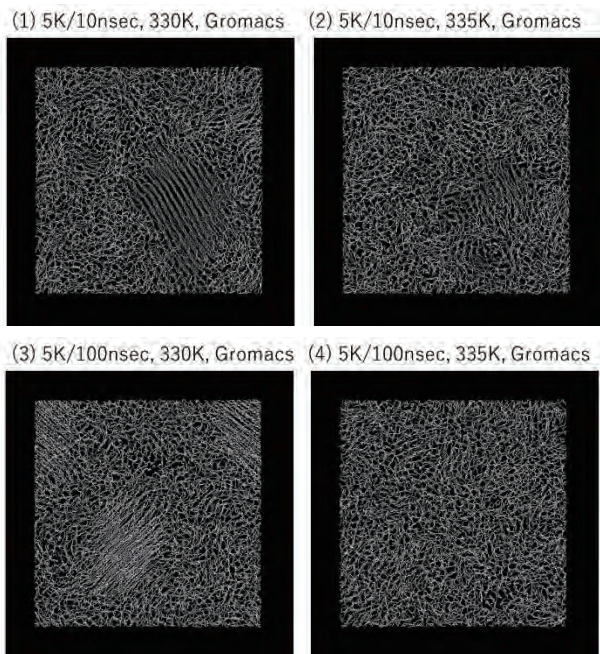


図 1 3 分岐ポリエチレン(n=6,k=4)のスライス像。スライスの厚さは、3nm である。375K->300K を 5K/10nsec と 5K/100nsec で降温。Gromacs で実施。

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。

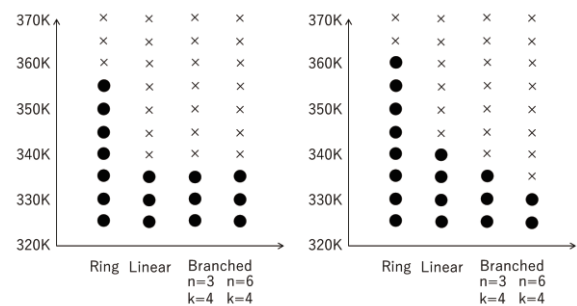


図 1 4 結晶化を示した温度の整理。●印は結晶化を確認、×印は確認できずの意味。降温速度は (左) 5K/10nsec (右) 5K/100nsec。Gromacs。

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 1 5 と図 1 6 に示す。ここで、分岐した側鎖を大きな赤い球で表示した。

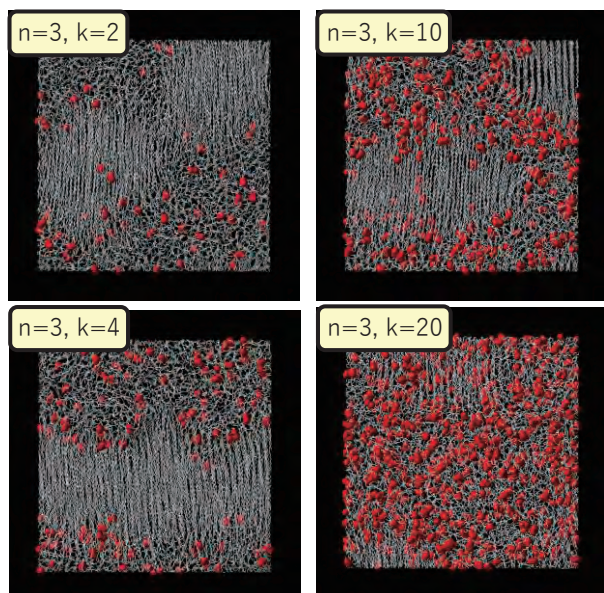


図 1 5 結晶化したポリエチレン中での側鎖の分布の様子。3nm でスライスした像。赤色の球は、側鎖を表している。1つの側鎖の炭素原子数  $n=3$ 。

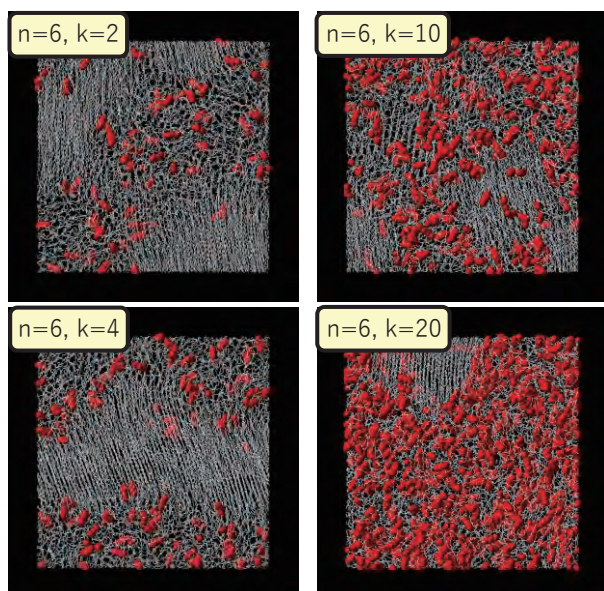


図 1 6 結晶化したポリエチレン中での側鎖の分布の様子。3nm でスライスした像。赤色の球は、側鎖を表している。1つの側鎖の炭素原子数  $n=6$ 。

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、 $n=3$  でも島のような振り舞いであった。 $n=6$  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<sup>(14,15)</sup>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<sup>(16)</sup>。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 シミュレーション研究は、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

- (1) 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.