慶應義塾大学学術情報リポジトリ
Keio Associated Repository of Academic resouces

Title	非線状高分子系のダイナミクス
Sub Title	Dynamics of nonlinear polymer systems
Author	高野, 宏(Takano, Hiroshi) 萩田, 克美(Hagita, Katsumi)
Publisher	
Publication year	2016
Jtitle	科学研究費補助金研究成果報告書 (2015.)
JaLC DOI	
Abstract	近年, 高分子合成技術の進歩により, 環状高分子, 星型高分子, θ型高分子, 樹状高分子等の非線状高分子系の物性の実験的研究が精力的に行われている。本研究では, これらの非線状高分子系に対し, 粗視化高分子模型を用いたシミュレーションを行い, 緩和モード解析の方法により非線状高分子の緩和モードと緩和率を求め, 高分子構造のダイナミクスへの影響について検討した。 In recent years, with the progress of polymer synthesis technology, physical properties of systems of nonlinear polymers, such as ring polymers, star polymers, theta-shaped polymers, and dendrimers, are actively studied by experiment. In this study, simulations of these nonlinear polymer systems are performed by using a coarse-grained polymer model and the effect of polymer architecture on dynamics of polymers is investigated by estimating relaxation modes and rates of nonlinear polymers by the relaxation mode analysis method.
Notes	研究種目 : 基盤研究(C)(一般) 研究期間 : 2012 ~ 2015 課題番号 : 24540441 研究分野 : 高分子物理学
Genre	Research Paper
URL	https://koara.lib.keio.ac.jp/xoonips/modules/xoonips/detail.php?koara_id=KAKEN_24540441seika

慶應義塾大学学術情報リポジトリ(KOARA)に掲載されているコンテンツの著作権は、それぞれの著作者、学会または出版社/発行者に帰属し、その権利は著作権法によって保護されています。引用にあたっては、著作権法を遵守してご利用ください。

The copyrights of content available on the KeiO Associated Repository of Academic resources (KOARA) belong to the respective authors, academic societies, or publishers/issuers, and these rights are protected by the Japanese Copyright Act. When quoting the content, please follow the Japanese copyright act.

様　式　Ｃ－１９、Ｆ－１９、Ｚ－１９　（共通）

科学研究費助成事業　　研究成果報告書

平成　２８　年　　５　月　２５　日現在

機関番号：　３２６１２
研究種目：　基盤研究(C)（一般）
研究期間：　2012～2015
課題番号：　２４５４０４４１

研究課題名（和文）非線状高分子系のダイナミクス

研究課題名（英文）Dynamics of nonlinear polymer systems

研究代表者
高野　宏（TAKANO, Hiroshi）

慶應義塾大学・理工学部・教授

研究者番号：９０１５４８０６

交付決定額（研究期間全体）：（直接経費）　　3,900,000円

研究成果の概要（和文）：近年、高分子合成技術の進歩により、環状高分子、星型高分子、θ型高分子、樹状高分子等の非線状高分子系の物性の実験的研究が精力的に行われている。本研究では、これらの非線状高分子系に対し、粗視化高分子模型を用いたシミュレーションを行い、緩和モード解析の方法により非線状高分子の緩和モードと緩和率を求め、高分子構造のダイナミクスへの影響について検討した。

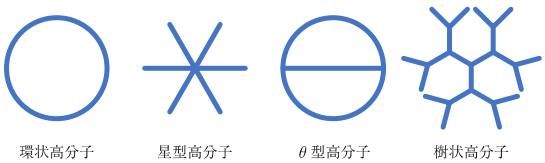
研究成果の概要（英文）：In recent years, with the progress of polymer synthesis technology, physical properties of systems of nonlinear polymers, such as ring polymers, star polymers, theta-shaped polymers, and dendrimers, are actively studied by experiment. In this study, simulations of these nonlinear polymer systems are performed by using a coarse-grained polymer model and the effect of polymer architecture on dynamics of polymers is investigated by estimating relaxation modes and rates of nonlinear polymers by the relaxation mode analysis method.

研究分野：　高分子物理学

キーワード：　非線状高分子　粗視化高分子模型　シミュレーション　緩和モード解析　緩和モード　緩和率

１．研究開始当初の背景

近年、高分子の合成技術が進歩し、環状高分子、星型高分子、θ型高分子、樹状高分子等の非線状のアーキテクチャ(下図 参照)をもつ高分子が自在に生成できるようになり、その物性について実験研究が精力的に行われている。これらの非線状高分子系は、特にその動的性質において、線状高分子とは異なる独特の性質を示すことが期待されており、その理論的解析が必要とされている。線状高分子系のダイナミクスの理論においては、セグメント(モノマー) が線形バネで繋がれた Rouse 模型が基礎的な模型となっている。Rouse 模型の運動方程式は線形であり、Rouse モードと呼ばれる基準モードとそれらの緩和時間を用いて、セグメントの運動を解析することができる。線状高分子濃厚系の粘弾性を記述する Doi-Edwards の理論では、複数の Rouse モードとそれらの緩和時間を用いて解析が行われている。さらに、絡まり合っていない短い線状高分子濃厚系のシミュレーションにおいて、Rouse モードに基づいた粘性係数の評価の有効性が確認されている。このように、Rouse モードとその緩和時間は、線状高分子系のダイナミクスの理解に重要な役割を果たしている。



環状高分子　星型高分子　θ型高分子　樹状高分子

研究代表者は、シミュレーションデータから複数の緩和モードおよびそれらの緩和時間を系統的に評価する緩和モード解析の方法を提案し、これまでに様々な線状高分子系に適用してきた。この方法は、複数の重要な物理量の時間相関行列を 2 つの時間間隔に対して計算し、複数の緩和モードと緩和時間を評価する方法である。この方法は、最も遅い緩和モードを自動的に抽出することができる、最長緩和時間だけでなく複数の緩和時間の分布が得られる、という特長をもっている。この方法で得られた緩和モードは、セグメントの運動方程式が非線形の場合に対する Rouse モードの拡張になっている。研究代表者と研究分担者は、線状高分子の濃厚系の世界最大規模のシミュレーションを行い、この方法を適用することにより、最長緩和時間が分子量の 3.5 乗に比例するという実験と合う結果と、分子量一定の場合に p 番目に長い緩和時間が p の-2 乗に比例するという Doi-Edwards 理論の予測と合う結果を得ている。これらは、この方法の上記の特長によって初めて得られた結果である。

このように、研究代表者の提案した緩和モード解析の方法により、Rouse モードを仮定することなく、線状高分子系のダイナミクスの特徴を明らかにしてきた。同様に、非線状高分子系に関しても、緩和モード解析の方法を用いてそのダイナミクスの特徴を明らかにすることができると期待される。例えば、環状高分子の場合に、そのトポロジー(結び目型) によって緩和時間分布が大きく変化することを明らかにしている。

２．研究の目的

近年、高分子合成技術の進歩により、環状高分子、星型高分子、θ型高分子、樹状高分子等の非線状高分子系の物性の実験的研究が精力的に行われている。これらの非線状高分子系は、特にそのダイナミクスにおいて、線状高分子系とは異なる独特の性質を示すことが期待されている。

本研究の目的は、粗視化高分子模型のシミュレーションにより、非線状高分子系のダイナミクスの特徴を明らかにすること、特に、環状、星型、θ型、樹状等の高分子構造のダイナミクスへの影響を明らかにすることである。

ダイナミクスの解析には、研究代表者の提案した緩和モード解析の方法を用いるが、非線状高分子系への応用を通じたこの方法の改良、高分子濃厚系の線形粘弾性の評価へのこの方法の応用もめざす。

３．研究の方法

孤立非線状高分子の系、線状高分子の濃厚系に非線状高分子が少数含まれる系、非線状高分子の濃厚系に対し、粗視化高分子模型を用いたシミュレーションを行い、研究代表者が提案した緩和モード解析の方法を用いて、非線状高分子のダイナミクスを解析する。

粗視化高分子模型としては、排除体積をもった球状のセグメントが伸びきり長をもった非線形バネで繋がれた標準的な模型である Kremer-Grest 模型を用いる。この模型では、高分子鎖同志が互いを横切ってすり抜けることが無いようにパラメターが選ばれている。

シミュレーションには、パッケージソフト LAMMPS による大規模並列化が可能な分子動力学法を用いるか、または質量項の無い過減衰の運動方程式に基づくブラウン動力学法を用いる。

緩和モード解析では、各高分子の配座の変化を記述するために、一つの高分子の全セグメントの重心からの相対位置座標を考え、それらの量の時間相関行列を 2 つの時間間隔に対して計算する。2 つの時間相関行列に対する一般化固有値問題を解くことで、緩和モードと緩和率を得る。それらの振舞いから高分子構造のダイナミクスへの影響を調べる。非線状高分子のセグメント数が大きい場合に緩和モード解析の方法を使う場合には、何らかの方法で自由度の逓減を行う必要があり、その方法についても検討する。

４．研究成果

(1) 孤立樹枝状高分子に対し、排除体積相互

作用を取り入れ、流体力学的相互作用を無視した粗視化高分子模型を用いてブラウン動力学シミュレーションを行い、緩和モード解析の方法を適用し、緩和モードと緩和率を評価した。樹枝状高分子の構造は、中心での分岐数、中心以外の分岐点での分岐数、分岐点間の高分子の長さというパラメターで特徴付けられる。外側の枝から内側に向かって階層的に緩和が起こることを仮定し、枝の交換に対応する反対称緩和モードに対し、緩和率がこれらのパラメターにどう依存するかのスケーリング則を導出した。シミュレーションから得られた緩和率のパラメター依存性は、導いたスケーリング則と良く一致していた。

(2) 孤立星型高分子に対し、排除体積相互作用を取り入れ、流体力学的相互作用を無視した粗視化高分子模型を用いて分子動力学シミュレーションを行い、排除体積相互作用が無いときの緩和モードの自己相関関数を計算し、その長時間での振舞いから緩和率を評価した。星型高分子の構造は、中心での分岐数と、各枝の長さというパラメターで特徴付けられる。枝の交換に対して符号を変えない対称緩和モードの一番遅い緩和率のパラメター依存性は、従来の理論で予想されている、星型高分子の全体の形の揺らぎに対応する緩和率のスケーリング則と良く一致していた。枝の交換が阻害されない分岐数迄で解析を行ったところ、枝の交換に対して符号を変る反対称モードの一番遅い緩和率が、枝の位置の交換に対応する緩和率のスケーリング則と良く一致した。

(3) 非線状高分子に対し、セグメント間を繋ぐボンドを線形バネと考えたときの低振動数の基準座標(Rouse モード)や、主成分分析で得られるゆらぎの大きな主成分、短時刻での緩和モード解析で得られる遅い緩和モードに対し、さらにより長時刻での緩和モード解析を行うことで、遅い緩和モード・緩和率を評価する枠組みを確立した。孤立星型高分子に対し、排除体積相互作用を取り入れ、流体力学的相互作用を無視した粗視化高分子模型を用いて分子動力学シミュレーションを行い、この方法を適用した。星型高分子の中心部のトポロジーの違いにより、緩和率の縮退の様子が変化することを見出した。

(4) 2 つの環状高分子が絡み目を作っている系に対し、排除体積相互作用を取り入れ、流体力学的相互作用を無視した粗視化高分子模型を用いてブラウン動力学シミュレーションを行った。緩和モード解析を行うと、緩和モードが、重心間を繋ぐベクトルのモードと、単体の環状高分子と同じ緩和モードになることがわかった。これらの緩和モードの自己相関関数を計算し、その長時間挙動から緩和率を評価した。最も遅い緩和モードは２つの環の重心間ベクトルで、その緩和時間のセグメント数依存性の指数は孤立線状高分子の通常の指数より大きかった。これは慣性半径のセグメント数依存性の指数が、絡まり合い部分を局所化するために、通常の指数より大きいことに対応していた。

(5) (3)の方法の発展として，次のような緩和モード解析の方法を開発した。最初に短時刻で緩和モード解析を行い、得られた少数の遅い緩和モードに対して更に緩和モード解析を行う。その際、各モードの発展時間をそのモードの緩和時間に比例するようにとる。複数の環状高分子が絡み合いにより鎖状に繋がった系に対し、排除体積相互作用を取り入れ，流体力学的相互作用を無視したブラウン動力学シミュレーションを行い、各環の重心の位置に関する緩和モードを調べる際に、この方法を用いた。得られた緩和率、緩和モードは、孤立線状高分子の場合と同様の振舞いを示した。

(6) 孤立シータ型高分子に対し、排除体積相互作用を取り入れ、流体力学的相互作用を無視した粗視化高分子模型を用いて分子動力学シミュレーションを行い、緩和モード解析を行った。3 つの円弧部分の長さが同じ場合を扱い、円弧部分の交換に対し符号を変えない対称モードと符号を変える反対称モードに分け、さらに縮退を考慮してモード番号の付け替えを行い、セグメント数とモード番号に関する緩和率のスケーリングを調べた。対称、反対称のいずれの場合にも、最も遅いモードとそれ以外の緩和率で、スケーリングが異なっていた。最も遅いモードは、環状構造の直径ベクトルに対応していることがわかった。このスケーリングと最も遅いモードの形状は、結び目の無い環状高分子でも同様であることが知られていた。また、2 つの環状部分が１セグメントで結合した 8 の字高分子でも同様の解析を行ったところ、同様の結果を得た。これにより、この性質は環状部分を持つ非線状高分子に共通のものと考えられる。

(7)非線状高分子溶融体への応用を目指し、緩和モード解析を用いて高分子溶融体の線形粘弾性をシミュレーションにより効率的に評価する方法を開発した。具体的には、緩和モード解析で得られる高分子の緩和時間分布を、緩和弾性率を指数関数的に緩和する項の和で表した一般化 Maxwell 模型の緩和時間分布と対応させ、シミュレーションで得られた緩和弾性率のデータをフィットして、緩和弾性率を推定する方法である。粗視化高分子模型を用いて線状高分子溶融体の分子動力学シミュレーションを行い、この方法を適用し、Green-Kubo 公式を用いてシュレーションから緩和弾性率を計算する従来の方法に対し、必要なシミュレーション時間を約

十分の一にできることを示し、その有効性を確認した。

(8) 線状高分子溶融体に少量の環状高分子を含む系を扱い、粗視化高分子模型の分子動力学シミュレーションの大規模並列計算を行った。少量の環状高分子の割合をゼロから２%程度まで増やし、線状高分子と環状高分子のそれぞれについて、緩和モード・緩和率の評価を行った。成分数の少ない環状高分子については、対称性から予想されるモードで緩和挙動を評価した。評価した最小緩和率は、線状高分子と環状高分子ともに、環状高分子の濃度の増加に応じて遅くなっていた。

(9) 腕の数が３で腕の長さが同じ対称星型高分子の溶融体の系に対し、粗視化高分子模型の分子動力学シミュレーションの大規模並列計算を行った。(3)の方法で緩和モード解析を行い、最長緩和時間が腕の長さの関数として指数関数的に長くなることを見出した。指数関数の中の腕の長さにかかる係数について、実験、理論との対応について検討した。

５．主な発表論文等
（研究代表者、研究分担者及び連携研究者には下線）

〔雑誌論文〕（計 5 件）
① 萩田 克美、高分子鎖の大規模な LAMPS 粗視化 MD のデータ解析の高速化、スーパーコンピューティングニュース（東京大学情報基盤センター）、査読無、Vol. 17、No. 2、2015、pp. 15-26、
http://www.cc.u-tokyo.ac.jp/support/press/news/VOL17/No2/07_201503wakate-1.pdf

② Nobuyuki Iwaoka, Katsumi Hagita, and Hiroshi Takano, Estimation of Relaxation Modulus of Polymer Melts by Molecular Dynamics Simulations: Application of Relaxation Mode Analysis, Journal of the Physical Society of Japan, 査読有, Vol. 84, 2015, pp. 044801-1-7,
DOI: 10.7566/JPSJ.84.044801

③ 萩田 克美、高分子研究のための LAMMPS 利用の入門、高分子（高分子学会誌）、査読無、Vol. 64、No. 3、2015、pp. 147-149、
http://main.spsj.or.jp/c5/kobunshi/kobu2015/1503.html#147

④ 萩田 克美、特集「高分子素材の分子シミュレーション応用」にあたって、アンサンブル（分子シミュレーション研究会会誌）、査読無、Vol. 16、No. 3、2014、pp. 143-144、
https://www.jstage.jst.go.jp/article/mssj/16/3/16_143/_pdf

⑤ Nobuyuki Iwaoka and Hiroshi Takano, Relaxation of a Single Dendrimer, Journal of the Physical Society of Japan, 査読有, Vol.82, 2013, pp. 064801-1-7,
DOI: 10.7566/JPSJ.82.064801

〔学会発表〕（計 17 件）
① 萩田　克美、高野　宏、対称星形高分子の濃厚系における緩和モード解析、日本物理学会第 71 回年次大会、2016 年 3 月 19 日、東北学院大学（宮城県・仙台市）

② 名取　慧、高野　宏、[n]カテナン高分子の静的構造揺らぎの解析、日本物理学会第 71 回年次大会、2016 年 3 月 19 日、東北学院大学（宮城県・仙台市）

③吉田　圭佑、高野　宏、シータ型高分子の緩和、日本物理学会第 71 回年次大会、2016 年 3 月 19 日、東北学院大学（宮城県・仙台市）

④ 高野　宏、石田　友紀、孤立星型高分子の緩和 VI、日本物理学会 2015 年秋季大会、2015 年 9 月 17 日、関西大学（大阪府・吹田市）

⑤ 名取　慧、高野　宏、[n]カテナン高分子の動的特性、日本物理学会 2015 年秋季大会、2015 年 9 月 17 日、関西大学（大阪府・吹田市）

⑥ 萩田　克美、高野　宏、希薄系と濃厚系における非線状高分子の緩和モード解析、日本物理学会 2015 年秋季大会、2015 年 9 月 17 日、関西大学（大阪府・吹田市）

⑦ 萩田　克美、Lammps の概要と活用のノウハウ、第 20 回高分子計算機科学研究会講座、2015 年 6 月 26 日、東京工業大学（東京都・目黒区）

⑧ 萩田 克美、高野 宏、少数の非線状高分子を含む高分子鎖溶融体の緩和モード解析、日本物理学会第 70 回年次大会、2015 年 3 月 23 日、早稲田大学（東京都・新宿区）

⑨ 名取 慧、高野 宏、[2]カテナンの静特性と動特性、日本物理学会第 70 回年次大会、2015 年 3 月 23 日、早稲田大学（東京都・新宿区）

⑩ 萩田　克美、粗視化分子動力学法による高分子材料研究、高分子計算機科学研究会、2014 年 10 月 24 日、東京工業大学（東京都・目黒区）

⑪ 萩田　克美、シミュレーションを組み合わせた高分子材料の物性解析、第 63 回高分子討論会、2014 年 9 月 24 日、長崎大学（長

崎県・長崎市）

⑫ Katsumi Hagita, Large-scale cg-MD simulation of polymer nano-composite filled with nano-particles, International workshop on Flow, Fracture, Interfaces in Soft Heterogeneous Materials (Organized by The Michelin Materials Science Chair at ESPCI ParisTech), 2013 年 12 月 9 日、パリ（フランス）

⑬ 萩田 克美、高野 宏、非対称非線状な孤立高分子の緩和モード、日本物理学会 2013 年秋季大会、2013 年 9 月 27 日、徳島大学（徳島県・徳島市）

⑭ Katsumi Hagita, Study of interface effect of nano-particles of polymer nano-composite system, International workshop on mesoscale dynamics on interface 2013, 2013 年 9 月 4 日、北京（中国）

⑮ Katsumi Hagita, Brief reviews of combined simulations of polymer nano-composite systems, CECAM Workshop: Coarse-graining multicomponent soft matter
systems: equilibrium and dynamics, 2013 年 8 月 22 日、マインツ（ドイツ）

⑯ Katsumi Hagita, Brief reviews of combined simulations of polymer nano-composite systems by using LAMMPS, LAMMPS Users' Workshop, 2013 年 8 月 8 日、アルバカーキ（アメリカ）

⑰ 高野宏、石田友紀、孤立星型高分子の緩和 V、日本物理学会第 68 回年次大会、2013 年 3 月 26 日、広島大学（広島県・東広島市）

６．研究組織

(1)研究代表者

高野 宏（TAKANO, Hiroshi）

慶應義塾大学・理工学部・教授

研究者番号：90154806

(2)研究分担者

萩田 克美（HAGITA, Katsumi）

防衛大学校（総合教育学群、人文社会科学群、応用科学群、電気情報学群及びシステム工学群）・応用科学群・講師

研究者番号：80305961