

粗視化分子動力学シミュレーションを用いた
高分子溶融体系の研究

2014 年度

岩岡 伸之

主 論 文 要 旨

報告番号	甲 乙 第	号	氏 名	岩岡 伸之
主 論 文 題 目：				
粗視化分子動力学シミュレーションを用いた高分子溶融体系の研究				
(内容の要旨)				
高分子は非常に多数のモノマーが連結してできた巨大分子であり、多様な物性を示す。特に、高分子系の巨視的な物性にみられる特徴的な緩和挙動は、高分子鎖のダイナミクスに強く影響を受ける。そのため、微視的な高分子鎖のダイナミクスを理解することは、基礎・応用物理学的に重要な意味をもつ。近年、計算機性能の大幅な向上により、高分子系の普遍的な性質を再現できる粗視化分子動力学シミュレーションに注目が集まっており、高分子材料の物性予測やその物理的機構の解明を目指した研究が盛んに行われている。本論文では、粗視化分子動力学シミュレーションを用いた高分子溶融体を対象に、微視的な緩和ダイナミクスを援用した粘弾性挙動の予測方法の開発と過冷却状態における高分子鎖の緩和ダイナミクスの物理的機構の解明を試みた。 第1章に本論文の目的と概略を記す。第2章で本論文の背景となる高分子の動的な性質を説明する。第3章では本論文で用いたモデル系とシミュレーションデータから高分子鎖の緩和ダイナミクスを抽出する方法、緩和モード解析について述べる。 第4章の高分子溶融体の線形粘弾性評価の研究では、溶融体系の緩和弾性率を効率的に評価することを目的に、高分子鎖の緩和ダイナミクスを利用した評価方法を提案し、モデル系への適用結果を報告する。一般に、線形粘弾性の応答関数である緩和弾性率の計算データは多大な雑音を含む。特に、高分子系の緩和弾性率は極めて遅い緩和挙動を示すため、高精度な計算結果を得るには膨大な計算コストが必要となる。近年開発された計算アルゴリズムを用いても、雑音を除いた緩和弾性率を得るには最長緩和時間の数十倍～数百倍もの計算コストが要求される。本研究では、緩和モード解析で得られる高分子鎖の緩和率が一般化 Maxwell 模型の時間スケールに対応付くことを示し、雑音を含む緩和弾性率の計算データを緩和モードの緩和率を援用した一般化 Maxwell 模型に当てはめることで、緩和弾性率の振る舞いの推定を試みた。推定結果の妥当性をモデル系で検証し、従来の10分の1程度の計算コストで高分子溶融体の緩和弾性率を予測できることを確認した。 第5章の過冷却溶融体中の高分子鎖の緩和ダイナミクスの研究では、過冷却系で一般に発現する動的不均一性の概念を考慮しつつ高分子鎖の緩和モード・緩和率を調べるために、1本1本の鎖に緩和モード解析を適用した結果を報告する。特に、自由エネルギー曲面上におけるある局所的な最小点周りの構造ゆらぎを解析できるように、シミュレーション時間を低温における高分子鎖の最長緩和時間程度に調整した。温度が下がるにつれ、溶融体中の高分子鎖の緩和が遅くなり、系全体でみた緩和率の分布には広がり観測された。さらに、高分子鎖の緩和モードの振る舞いは Rouse モードで記述できず、鎖ごとに不規則であることが分かった。これらの結果から、低温では高分子コンフォメーションレベルで動的不均一性が発現することが明らかになった。また、最長緩和時間に比べて十分に長いシミュレーションを別途行い、過冷却溶融体の液体的な性質を解析した。この場合にも動的不均一性を反映した緩和率の分布が得られたが、緩和モードの動きは低温でも Rouse モードに近いことが分かった。過冷却液体としての溶融体の構造緩和時間の温度依存性は、Vogel-Fulcher-Tammann 則に従うことを示した。 第6章に本論文の結論を与え、得られた知見の総括を記す。				

SUMMARY OF Ph.D. DISSERTATION

School	Student Identification Number	SURNAME, First name
Science and Technology		IWAOKA Nobuyuki
Title		
Coarse-grained Molecular Dynamics Simulation Study of Polymer Melts		
Abstract		
Polymers are long string-like molecules made up of the repetition of a simpler unit called monomers. They exhibit various mechanical and physical properties which one cannot observe in simple molecule systems. Especially, characteristic behaviors of polymeric systems in macroscopic scale are strongly affected by dynamics of polymers in microscopic scale. It is therefore crucially important for the design and processing of polymeric materials to understand the microscopic dynamics of polymers. Recently, coarse-grained molecular dynamics (CGMD) simulations have attracted much attention since they offer some advantages such as prediction of macroscopic behaviors, and observation of microscopic structure and dynamics. In this thesis, by using CGMD simulations and relaxation mode analysis (RMA) method, a new method for estimating linear viscoelastic properties of polymer melts has been developed, and the conformational dynamics of polymers in a supercooled melt have been examined. Chapter 1 describes the objective and overview of this thesis. Chapter 2 gives brief introduction of this field. Chapter 3 is devoted to model and method used in this thesis. Chapter 4 presents a framework to predict the relaxation modulus, linear response function under small perturbations, of polymer melts with the help of RMA method. Due to its large noisy signal and long relaxation time, quite a large computational effort, which is tens or hundreds times larger than the longest relaxation time of a polymer in the melt, is involved in the standard calculation of relaxation modulus of polymer melts. In the present method, the relaxation modulus is evaluated by fitting its noisy data to the generalized Maxwell model whose relaxation times are already identified by the relaxation spectrum of a polymer obtained by RMA. It is demonstrated that this method reasonably predicts the relaxation modulus of polymer melts with one-tenth of the computational cost of the standard method. Chapter 5 investigates the conformational dynamics of short flexible polymers in a supercooled melt. To analyze the dynamics around a local minimum of free energy landscape, the simulation time at low temperature is chosen to be the same order as the longest relaxation times of polymers. As the temperature is lowered, a slowing down of relaxation and a broadening of the relaxation rate spectrum are observed. Not only the conformation of each polymer fluctuates heterogeneously but also its dynamics deviates from that expected from the Rouse model. These results are regarded as direct evidence of dynamics heterogeneity at the level of conformational relaxation. By employing a much longer simulation than the longest relaxation times of polymers at each temperature, relaxational properties of supercooled polymers in equilibrium are also discussed. Chapter 6 summarizes the conclusions obtained in this thesis.		