

粗視化分子シミュレーションと緩和モード解析による
[n] カテナン高分子と濃厚高分子ブラシの研究

2018 年度

名取 慧

報告番号	○甲乙 第 号	氏 名	名取 慧
<p>主論文題名： 粗視化分子シミュレーションと緩和モード解析による [n]カテナン高分子と濃厚高分子ブラシの研究</p>			
<p>(内容の要旨)</p> <p>本論文では、複雑な高分子系のシミュレーションに緩和モード解析を適用した研究について述べる。各シミュレーションでは、熱平衡、良溶媒条件、そして流体力学的相互作用がないことを想定している。</p> <p>第一のケースは、n 個のループ状の分子が鎖のようにつながった[n]カテナン高分子である。分子をこのように結び付ける作用は力学的架橋と呼ばれ、分子機械の構成要素の一つとして注目されている。本研究では、環を小さくして(10 個のセグメント)環の数を増やし(32 個の環)、多くの力学的架橋を持てるようにする。高分子の運動の解析は緩和モード解析(RMA)により行なった。緩和モード解析は、物理量の任意の組の時間相関が指数関数的に減衰する項に分解できると仮定し、物理量を緩和モードで展開する。RMAの結果と、直鎖高分子で有効な線形化近似を適用した結果を比較した。RMAでの緩和時間は線形化近似でのそれより大きく、力学的架橋が従来の架橋より高分子の運動を遅くすることを示唆した。</p> <p>第二のケースは、線状、または環状の高分子が高密度で基板表面に植え付けられた高分子ブラシである。ブラシ中で高分子は極端に伸長した形態をとり、基礎、応用両面で活発に研究されている。シミュレーションでは、基盤とモノマーの間に反発的なポテンシャルを設定した。高分子の植え込み密度は一定とし、高分子の長さを 50 から 200 とした(環状ブラシでは長さを 2 倍にして植え込み密度を 1/2 にした)。緩和モード解析の物理量として、円筒座標上の各鎖のモノマーの動径と高さの変位をとった。解析で得た線状鎖の最も遅い緩和モードの緩和時間は、鎖長の 5.9 乗に比例していた。この指数は、理論による値 3 やシミュレーションによる先行研究の値 3.7 よりずっと大きい。一方で、環状高分子ブラシでの結果はシミュレーションによる先行研究と一致した。不一致の原因は、先行研究では言及されていない根元の遅い運動にあると考えられる。</p> <p>本研究では、緩和モード解析を多段階へと拡張した。この方法では、物理量の時間相関の短時間での挙動を用いて評価した前段階の緩和モードを後段階の物理量として再定義することで、緩和モードの近似の正確さを高める。[n]カテナン高分子へ前駆的な二段階 RMA を適用し、濃厚高分子ブラシへ本格的な多段階 RMA を適用した。</p>			

Thesis Abstract

No. _____

Registration Number	<input checked="" type="checkbox"/> "KOU" <input type="checkbox"/> "OTSU" No. _____ *Office use only	Name	Satoshi Natori
Thesis Title Study of $[n]$ Polycatenane and Dense Polymer Brushes by Coarse-Grained Molecular Dynamics Simulation and Relaxation Mode Analysis			
Thesis Summary <p>In this thesis, the dynamics of a single chain in complex polymer systems is studied by molecular dynamics simulation and relaxation mode analysis. Thermal equilibrium, good solvent condition, and free-draining limit are assumed in the simulations.</p> <p>The first part of this thesis deals with $[n]$polycatenane, a chain-like polymer, which consists of n looped molecules interlocked with each other. Such interaction is called "mechanical link," which draws interests of researchers in terms of artificial molecular machines. Here, $n=32$ rings, each of which consists of 10 monomers, are considered to treat many mechanical links. The dynamics of the polymers is studied by relaxation mode analysis (RMA). RMA is based on the assumption that the time correlation function of any pair of physical quantities can be decomposed into exponentially decaying terms, and RMA expands physical quantities in terms of estimated relaxation modes. The physical quantities of the $[n]$polycatenane are the Cartesian coordinates of the centers of mass of rings. The results of the RMA is compared with those of linearization approximation, which is valid for simple linear polymers. The relaxation time in RMA is larger than those in the approximation. This indicates that the mechanical links would make the dynamics of polymers slower than the conventional bonds do.</p> <p>The second part of this thesis deals with linear and ring polymers densely grafted on a substrate, polymer brushes. Polymers are strongly stretched in the brushes, and their anomalous conformations are investigated extensively. Grafting density is fixed, and length of polymers is varied between 50 and 200 for linear brushes (for ring brushes, the grafting density is halved and the chain length is doubled). To investigate whole chain motions, the radius vectors and the height vectors of all monomers of each chain are taken as physical quantities in the RMA. The exponent of the scaling relation between the longest relaxation times estimated by the RMA and the chain length is 5.9, much larger than the theoretical prediction, 3, and previous simulation results, 3.7. Meanwhile, the scaling relation for ring brushes is consistent with the previous simulation work. The discrepancies can be attributed to a slow motion of the part of each polymer near the substrate, which are not referred in the previous works.</p> <p>In this study, the RMA is extended to allow multi-step analysis, where relaxation modes estimated from the short-time behavior of time correlation functions of the physical quantities in the previous step are redefined as physical quantities in the following step. A preliminary two-step RMA is applied to the $[n]$polycatenane, and a full multi-step RMA is applied to the dense polymer brushes.</p>			