

粗視化分子動力学シミュレーションによる溶融ポリスチレンの粘弾性計算

概要

本事例では、LAMMPSを用いた粗視化分子動力学 (Coarse Grained Molecular Dynamics: CG MD) について紹介します。CGMDでは、個々の粒子は原子ではなく、複数の原子からなる原子団をひとまとめにして系をモデル化します。この“粗視化”により、CGMDでは全原子MDよりも空間・時間的に大きなモデルおよび現象を扱うことができます。

プラスチックやゴムなどの高分子材料は、様々な製品で使用されており、その成形・加工は産業上きわめて重要なプロセスです。このとき最も基本的な物性は、原材料となる溶融高分子の粘弾性です。MDから分子論的に計算される応力テンソルの自己相関関数に関するグリーン・久保公式を用いて応力緩和を計算し、これをフーリエ変換することにより粘弾性を算出することができます。溶融高分子の応力は数桁以上にわたる緩和を示すので、multiple-tau correlator法を用いて計算します[1]。

ポリスチレンの粗視化モデル

ポリスチレンは常温で固体、100°C以上で溶融状態となる、物理的および化学的に安定で成形・加工が比較的容易な高分子材料です。ポリスチレン高分子を全原子モデルで記述すると、MDシミュレーションに膨大な計算資源を要するため、その粗視化モデルを用いた省力化を目指します。粗視化は、例えば右のように4個のスチレンモノマーからなるオリゴマー (仮にSTY4とします) を1粒子として扱ってみます。

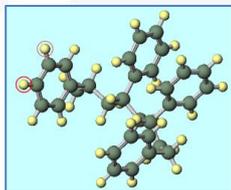


図1 スチレンオリゴマー

粗視化スチレン粒子間相互作用

様々な粗視化粒子間の相互作用を決定する方法が知られていますが、ここではBI(Boltzmann inversion)法を用います。まず、STY4粒子間の非結合相互作用ポテンシャルを決定するために、STY4の全原子MDシミュレーションを実行します。全原子モデル作成と全原子MD計算実行制御はWinmostarを用いて行いました。計算条件は1気圧・433K=160°Cとします。STY4の幾何中心に関する動径分布関数(図2)の対数に絶対温度を掛けたものが、粗視化STY4粒子間の非結合相互作用ポテンシャルとなります。これを解析的な関数として与えることは困難なので、数表の形式で定義したものをMD計算に使用します。LAMMPSには、こうした方法が実装されています。ポリスチレン高分子をモデル化するためには、粗視化STY4粒子間の結合相互作用も決定する必要があります。そこで、

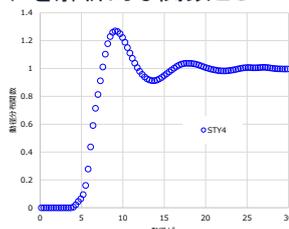


図2 STY4の動径分布関数

二つのSTY4が連結されたスチレンオリゴマーモデルを作成し、温度433KでMDシミュレーションを実行します。二つのSTY4の幾何中心間距離のヒストグラムから、BI法を用いて図3に示した調和ポンドポテンシャルを得ることができます。

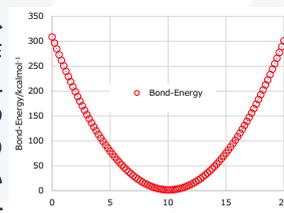


図3 調和ポンドポテンシャル

溶融ポリスチレンの粗視化MD

BI法に基づいて決定した粗視化ポテンシャルによって相互作用する、STY4粒子300個が連結されたポリスチレン100分子からなる、溶融ポリスチレンモデル(図4、各分子で色分け)を作成します。このモデルで1気圧・433Kの条件でLAMMPSを用いてMDシミュレーションを実行します。LAMMPSには物理量の相関関数をmultiple-tau correlatorで計算する機能が実装されているので、長時間の応力緩和(図5)が簡単に得られます。ここで、赤のプロットは粗視化MD計算で得られた応力緩和、青のプロットはこれをProny級数で近似したものを示しています。

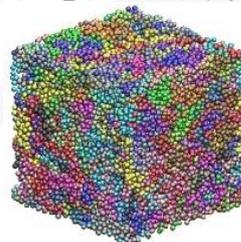


図4 溶融ポリスチレンモデル

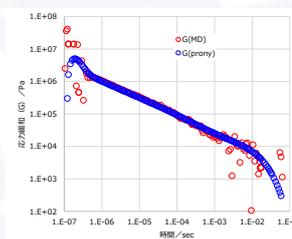


図5 長時間の応力緩和

また、時間スケールを全原子および粗視化MDによるポリスチレン1分子のスチレン溶液中の応力緩和時間の比によって変換しています。これにより、全原子MDと比較して、有効的におよそ 10^5 倍の時間スケールのシミュレーションとなっています。応力緩和のProny級数表示をフーリエ変換して算出した複素弾性率=粘弾性は図6のようになります。青のプロットが貯蔵弾性率、赤のプロットが正接損失を示しています。また、160°Cにおける溶融ポリスチレンの粘弾性測定[2]から抽出した貯蔵弾性率を四角のプロットで示します。粗視化MDから計算された貯蔵弾性率は、絶対値としては実験値の1/3~1/4となりましたが、周波数依存性を定性的に再現しています。

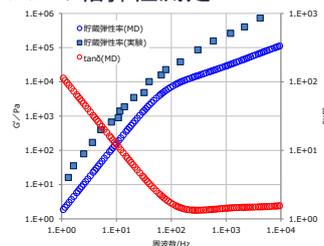


図6 計算と実験の弾性率比較

対応ソルバ: LAMMPS

引用:[1] J. Chem. Phys., 133, 154103, (2010).

[2] Macromolecules, 3, 109, (1970).