

令和7年度 博士学位論文

からみあいのない高分子の高速せん断下での流動特性

Flow Behavior of Unentangled Polymers under High Shear

名古屋大学 大学院工学研究科 物質科学専攻
ナノ解析物質設計学講座 レオロジー物理工学研究グループ
482322007 大石達真

要旨

本研究では、高速せん断条件下におけるからみあいのない高分子のダイナミクスについて実験、シミュレーション、理論解析により検討する。一般に、高分子に高速せん断を印加すると粘度が低下する。この現象は「シアシニング」と呼ばれ、高分子の緩和時間と外部から印加されたせん断速度との競合に起因する。からみあいのない高分子系には、大きく分けて高分子のみから成る系と、高分子と溶媒が混合された系が存在する。前者は高分子メルト、後者は高分子溶液と呼ばれる。これら両者は平衡状態における粘度と緩和時間は異なるが、無次元量で整理すれば高速せん断条件下において、普遍的な粘度低下挙動を示すことが知られている。

この現象を高分子の形態の変化から物理的に理解するため、粗視化分子シミュレーションが行われた。高分子は粗視化高分子モデルで代表的な Kremer-Grest モデルを使用し、均一なせん断場と温度を仮定してせん断を印加する SLLOD 法を用いて研究が行われた。その結果、粘度がせん断速度とともに減少するシアシニング現象がシミュレーションでも再現され、高分子の形態と粘度の関係について研究がなされてきた。

しかし、SLLOD 法にはいくつかの問題点がある。1つ目は一様なせん断場の仮定である。SLLOD 法は時刻 $t = 0$ で撃力を加え、運動方程式を修正することで一様なせん断場を実現する。しかし、実験では治具を回転させることでせん断が印加されるため、一様なせん断場を仮定し撃力を印加することは実験系とは異なる。2つ目は、熱浴の存在を前提としていることである。SLLOD 法は系に一様なせん断場を印加することで外部からエネルギーを注入する手法であり、その結果として系のエネルギーは時間とともに増大する。エネルギーの発散を防ぐためには、原理的に熱浴が必要となる。しかし、その熱浴の具体的な形式や設定によって得られるレオロジー応答が変化することが報告されており、熱浴の影響を受けない、あるいは熱浴を必要としないせん断手法が望まれている。さらに、SLLOD 法は熱浴を用いることを前提としているため、系の温度は常に一定であると仮定される。この枠組みでは、粘性散逸に伴う発熱の温度上昇を取り扱うことができない。ところが、本研究で対象とする高分子のような粘性流体に高速せん

断を印加すると、粘性散逸によって系内部で発熱し、空間的に不均一な温度上昇が生じる。一般に高分子の粘度は温度に依存し、温度上昇に伴って粘度は低下する。そのため、SLLOD 法のように温度一定を仮定する手法は、高速せん断下で実際に起こる発熱とそれに伴う粘度変化を原理的に再現できない。以上より、系内部の発熱および温度場の不均一性を顕在的に取り扱うことのできるせん断手法が求められる。これらの制約は、高速せん断条件下での高分子の粘度を正確に評価する上で無視できない要素である。

また、高分子メルトと高分子溶液の系は従来高速せん断条件下において、普遍的なスケーリング則に従う粘度低下挙動を示すことが知られていた。一方で、高分子溶液の濃度を下げていくと、そのスケーリング則が成り立たないという報告も存在しており、高分子溶液の系の高速せん断下における挙動は、十分に理解されていないと考えられる。

そこで本論文では、高分子メルトに対するシミュレーションおよび理論解析を第2章から第4章、高分子溶液の実験とシミュレーションを第5章、現実系への応用例として熱劣化高分子の実験を第6章にまとめる。第2章から第6章までのそれぞれの要旨は以下のようなものである。

第2章：高速せん断下における Kremer–Grest 型メルトの逆非平衡分子動力学 (RNEMD) シミュレーション [1]。SLLOD 法は一様なせん断場を仮定していること、また原理的に熱浴が必要であり、熱浴が結果に影響を与えるという問題がある。その問題を解決する手法として、Reverse Non-Equilibrium Molecular Dynamics (RNEMD) 法を導入する。RNEMD 法は、系内部のみで粒子の速度を交換し、系内部に応力を印加し、その速度場を測定することで粘度を取得する。この手法は、外部から外場を印加することなく、ただ系内部で速度を交換し応力を発生させているので、熱浴は原理的に必要なくなる。この利点を活かし、本研究では、RNEMD 法を用いて、高速せん断下における Kremer–Grest 型メルトの粘度を取得し、RNEMD 法の適用範囲について議論する。シミュレーションの結果、系内部で温度と密度が非均一になったが、定常粘度は SLLOD 法と概ね一致した。これは、今回のシミュレーションのパラメータの範囲では、不均一な温度場や密度は高分子の形態に大きく影響を与えないことがわかった。

第3章：逆非平衡分子動力学 (RNEMD) における誘起された流束の予測 [2]。第2章において RNEMD 法を用いたシミュレーションを実施した。RNEMD は系内部の粒子の速度や運動エネルギーを交換することで系内部に応力や温度差を印加する。一方で、この手法は、シミュレーションが終了するまで、印加された運動量流束や運動エネルギー流束がわからず、トライアンドエラー式にパラメータを変更するしかないという問題がある。そこで、本研究では、RNEMD 法において誘起された運動量流束や運動エネ

ルギー流束が事前にわかる理論式を極値統計を用いて導出する。得られた理論式はシミュレーションの結果と概ね一致し、本研究の理論式の正当性が保証された。

第4章：壁駆動型のせん断流動下での高分子メルトの粘性発熱と粘度。 SLLOD 法は、均一な温度場を仮定し、せん断を印加している。一方で、高速せん断領域下における高分子は粘性散逸による発熱を生じ、系内部では温度上昇が起きる。そのため、SLLOD 法における温度一定の仮定は、実験を再現しない。したがって、本研究では、壁駆動法を導入し、系内部の発熱を顕に扱う。シミュレーションの結果、ひずみ速度が大きくなると、系内部に生じる発熱は大きくなった。そして、定常粘度は最初シアニングを示していたが、最終的にはシアッキングを示した。これは粗視化高分子モデルである Kremer-Grest モデルの粘度の温度依存性が実験に反して、温度上昇とともに粘度が上昇するからであるとわかった。

第5章：高速せん断下におけるからみあいのない高分子溶液の粘度。 従来、高分子メルトと高分子溶液のシアニング挙動は同じ冪乗則に従うことが知られていた。一方で、高分子溶液の濃度を下げていくと、冪指数が変化することも報告されている。そこで本研究では2峰性の高分子メルトの系を用意し、高分子溶液の濃度を系統的に下げることで、冪指数がどう変化していくのかを議論する。実験の結果、高分子の濃度を系統的に下げていくと、シアニング性が弱くなる傾向にあることがわかった。この起源を解明するため粗視化分子シミュレーションを実行したところ、高分子の形態の変化では説明できず、高分子が配向したことによる摩擦係数の変調に起因すると考えられる。

第6章：高速せん断下における熱劣化したからみあいのない高分子の粘度。 第5章において、からみあいのない二峰性高分子メルトに対する実験では、スケーリング則が普遍的ではないことがわかった。一方で、実材料を考えたときに、高分子は熱劣化により分子鎖の切断や架橋反応が生じ、それに伴って分子量分布が変化する。上述の通り、高速せん断下での粘度は分子量分布に依存し、その挙動は必ずしも普遍的ではない。したがって、熱劣化した非からみあい高分子においては、劣化の進行に応じてシアニング挙動が変化すると予想される。そこで本研究では、非からみあいポリスチレンを用い、大気中で熱劣化処理を施し、劣化時間を変化させた試料に対して分子量分布および高速せん断下における粘度の変化を系統的に調査した。その結果、高分子は熱劣化が進行するに従い、高分子の切断と架橋が生じ、分子量分布が変化した。また、低分子成分の揮発も確認され、分子量分布は全体にわたって変化した。次に、定常粘度のひずみ速度依存性を測定したところ、劣化進展に伴い、シアニング性は弱くなった。すなわち、高分子は熱劣化すると、高速せん断領域下における流動特性は変化するとわかった。

本論文では、高速せん断下における高分子の流動特性を明らかにすることを目的として、異なるせん断手法の比較を行うとともに、高分子溶液および熱劣化高分子について試料条件を系統的に変化させ、スケーリング則の成立性を検証した。その結果、RNEMD で得られる定常粘度は SLLOD と概ね一致した一方で、壁駆動では粘性発熱を伴う温度場の形成により、SLLOD とは異なる流動特性が現れることを示した。さらに、高分子溶液および熱劣化高分子ではスケーリング則が一般に成立せず、その支配因子として、溶液では配向に伴う摩擦係数の変調、熱劣化系では分子量分布変化が重要であることを示した。

目次

第 1 章	序論	7
1.1	からみあいのない高分子	7
1.2	せん断変形と粘度	8
1.3	高速せん断下における高分子粘度の実験的検討	9
1.4	高速せん断下のシミュレーション	11
1.5	高速せん断下における理論的記述	14
1.6	本論文のテーマ	15
第 2 章	RNEMD 法	16
2.1	要旨	16
2.2	背景	16
2.3	高分子モデルとシミュレーション手法	17
2.4	結果と議論	20
2.5	結論	28
2.6	付録 A	28
2.7	付録 B	30
2.8	付録 C	32
第 3 章	RNEMD の理論解析	33
3.1	要旨	33
3.2	背景	33
3.3	モデル	34
3.4	解析	35
3.5	シミュレーションとの比較	38
3.6	議論	41
3.7	結論	42
3.8	付録 A	43
3.9	付録 B	45
3.10	付録 C	48
3.11	付録 D	49
第 4 章	壁駆動法を用いた粗視化 MD	51
4.1	要旨	51

4.2	背景	51
4.3	シミュレーション手法	52
4.4	結果と考察	54
4.5	結論	63
4.6	付録 A	64
4.7	付録 B	65
第 5 章	高分子溶液	69
5.1	要旨	69
5.2	背景	69
5.3	実験方法	70
5.4	シミュレーション手法	71
5.5	実験結果	72
5.6	シミュレーション結果	74
5.7	結論	79
5.8	付録 A	79
第 6 章	熱劣化高分子の実験	81
6.1	要旨	81
6.2	背景	81
6.3	実験方法	82
6.4	実験結果	82
6.5	結論	84
第 7 章	結論	85
参考文献		87
7.1	謝辞	91

第 1 章

序論

本論文では、高速せん断条件下における非からみあい高分子の流動特性を物理的に理解することを主要な問題として設定し、粗視化分子シミュレーション、理論解析、および実験の三つのアプローチを組み合わせる。この問題を設定した背景を説明するために、以降では、非からみあい高分子の高速せん断流動におけるシアシンング現象と、その実験、シミュレーション、理論研究に関する先行研究について述べる。

1.1 からみあいのない高分子

熔融状態の高分子のダイナミクスを記述する上で、本論文で対象とする非からみあい高分子について説明する。高分子とはひも状の巨大分子であり、その物性は分子形態や運動を強く反映し、低分子や無機物とは大きく異なる挙動を示す [3]。高分子の運動性は、鎖同士のからみあいの有無によって大きく変化する。このからみあいは一般に濃度や分子量を大きくしていくと発現する。図 1.1.1 に高分子のからみあいに関するイメージ図を示す。

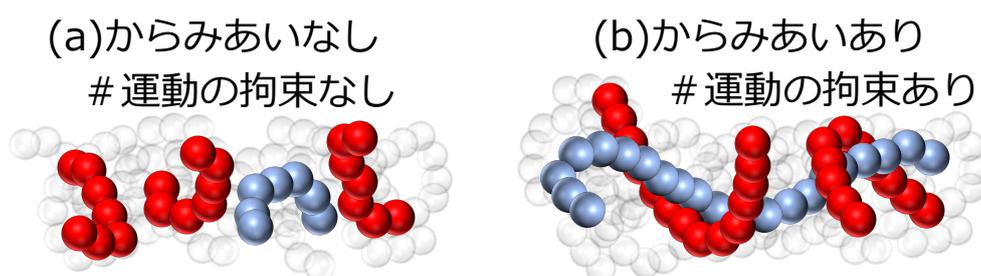


図 1.1.1 (a) からみあいのない高分子と (b) からみあいがある高分子のイメージ図。

図 1.1.1 の (a) に示すようにからみあいが無い高分子の場合、高分子は運動の拘束がなくそれぞれ独立に解析することができ、粗視化モデルでは単分子モデルで記述できる。このモデルは Rouse モデル [4] と呼ばれ、平衡状態のからみあいのない高分子の記述を可能にする。一方で、図 1.1.1 の (b) に示すように、濃度や分子量が増大すると高分子は互いに運動の拘束が生じる。この状態では、例えば青色で示した高分子に着目すると、その運動は周囲の赤色の高分子によって運動の拘束を受ける。すなわち、高分子はもはや独立に運動することができず、このからみあいを通じて周囲の高分子の影響を受けながら運動する。したがって、理論的に記述する際には、着目する高分子の運動を孤立したものとして扱うのではなく、周囲

の高分子との相互作用を考慮に入れて記述する必要がある。そのため Rouse モデルでは記述することができず、管モデル [5] が提案されている。管モデルは平衡状態の高分子ダイナミクスを記述する基本的なモデルであると考えられている。以上の記述のように、からみあいの発現により高分子ダイナミクスは異なる挙動を示すことが知られている。そのため、両者は区別して議論を展開する必要がある。

1.2 せん断変形と粘度

本研究では、非平衡高分子ダイナミクスを反映した動的物性としてせん断粘度に着目する。粘度 η は、外部から印加されるひずみ速度 $\dot{\gamma}$ と、それに応答して生じる応力 σ の比として定義され、次式で表される。

$$\eta = \frac{\sigma}{\dot{\gamma}} \quad (1.1)$$

高分子材料は、射出成形や押出成形に代表される成形加工の過程において、熔融状態で強いせん断場にさらされる。これらの加工工程は高分子製品の製造における主要な方法であり、その際に発現する流動挙動を理解することは極めて重要である。一般的な成形加工で用いられる材料は、十分に高い分子量を持ち、高分子鎖同士がからみあった状態にある高分子メルトである。樹脂成形加工における代表的な高せん断場の概念図を図 1.2.1 に示す [6]。

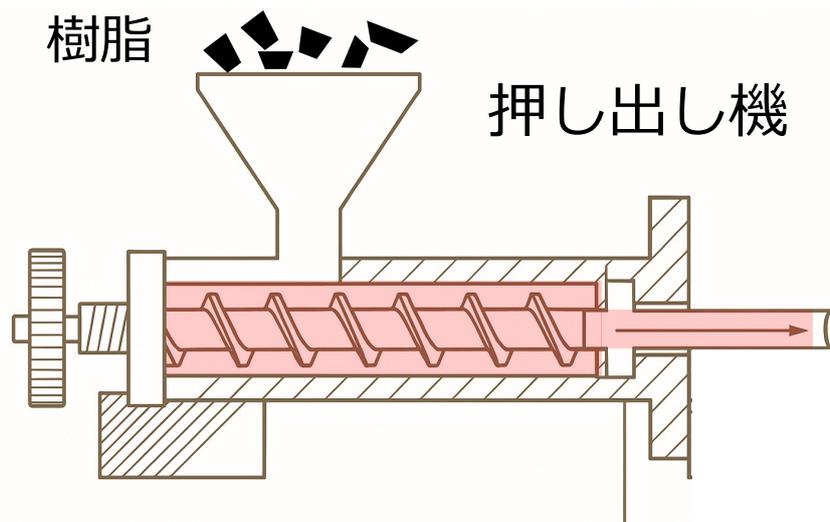


図 1.2.1 樹脂成形加工のイメージ図。

一方で、近年、循環型社会への移行を背景として、使用済みプラスチックを化学的反応によりモノマーや低分子へと戻すケミカルリサイクルが注目されている [7]。ケミカルリサイクルでは、高分子鎖の切断が生じるため、材料の分子量は低下し、鎖同士のからみあいが十分に形成されない非からみあい状態に移行しうる。このような非からみあい状態にある高分子では、せん断場などの外場印加時の流動特性や応答挙動が、従来のからみあい高分子とは異なる。そのため、非からみあい高分子のダイナミクスを明らかにし、その知見を成形加工プロセス設計へと結びつけることは、基礎科学的意義にとどまらず産業的にも極めて重要な課題である。

さらに、実用材料の中には、加工段階から非からみあい状態として扱われる系も存在する。炭素繊維複

合材料に含まれるエポキシ樹脂系は、プレポリマーと呼ばれる比較的分子量の低い高分子が反応することで硬化体が形成される系である [8]。このプレポリマーは、分子量の低さゆえに非からみあい高分子液体として取り扱われ、各種複合材やコーティング、接着剤の製造において、高速せん断下での含浸や塗布といったプロセスを経て用いられる。また、SBS（スチレーブタジエンスチレン）に代表される熱可塑性エラストマーも、非からみあいないし弱くからみあった分子量となるように設計され、熔融状態での押出や塗布などの加工プロセスが重要となる材料である。

本研究の関心は、高速せん断条件下における高分子のマクロな流動特性と、分子スケールでの運動や構造変化との対応関係を明らかにすることにある。すなわち、観測される巨視的な粘度や応力の応答が、分子鎖の配向や伸長といったミクロなダイナミクスによってどのように決定されるのかを解明することを目的とする。

1.3 高速せん断下における高分子粘度の実験的検討

高速せん断下における高分子の粘度の取得は古くから様々な実験がなされてきた。例えば、Stratton [9] は分子量 $M_w = 12500$ をもつポリスチレンメルトに対して、異なるひずみ速度における定常粘度を取得した。一方で、Colby ら [10] は、濃度が $0.0144[\text{mol/L}]$ のポリスチレンスルホン酸ナトリウム水溶液に対して定常粘度を取得した。図 1.3.1 に、Stratton と Colby らによって得られた、異なるひずみ速度を印加した際の高分子の粘度の実験結果を示す。ポリスチレンメルトは分子量が低く、水溶液は濃度が低いため、両者は共に、からみあいは生じていない。縦軸は、定常粘度 η 、横軸はひずみ速度 $\dot{\gamma}$ とした。両者はそれぞれ、ひずみ速度が小さい領域は、一定の異なるゼロせん断粘度 η_0 をもつ。一方でひずみ速度を大きくしていくと、異なるひずみ速度で粘度は低下する。この粘度低下は「シアニング」現象と呼ばれる。

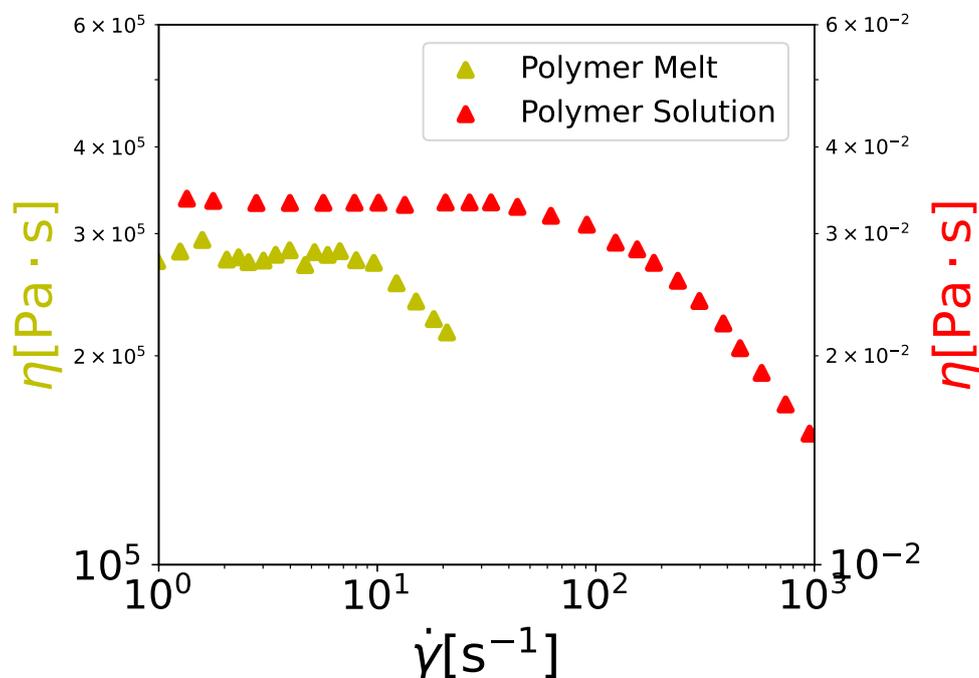


図 1.3.1 高分子メルトと高分子溶液のせん断粘度のひずみ速度依存性。高分子メルトはポリスチレンメルト [9]、高分子溶液はポリスチレンスルホン酸ナトリウム水溶液 [10] の結果を示す。

この高分子の流動特性を物理的に理解するために、高分子の緩和という概念を導入する。図 1.3.2 に高

分子の緩和挙動に対する図を示す。高分子に瞬間的な外場を印加することを考える。外場の印加直後、高分子は非平衡状態に移行し、等方的な形態から逸脱する。しかし、時間が経過するとともに高分子は次第に元の平衡状態へと戻っていく。この一連の過程を高分子の緩和と呼び、平衡状態に戻るまでに要する時間を緩和時間 τ と定義する。実験的には、動的粘弾性測定を行うことで2次平均粘弾性緩和時間を τ_w を得る。動的粘弾性測定では、振幅が γ_0 で角周波数が ω の振動ひずみ $\gamma(t)$ を印加する。

$$\gamma(t) = \gamma_0 \sin \omega t \quad (1.2)$$

ここで、得られる応力 $\sigma(t)$ は以下の式で書くことができる。

$$\sigma(t) = \gamma_0 [G'(\omega) \sin \omega t + G''(\omega) \cos \omega t] \quad (1.3)$$

このとき、 $G'(\omega)$ は貯蔵弾性率、 $G''(\omega)$ は損失弾性率と呼ぶ。2次平均粘弾性緩和時間 τ_w は $G'(\omega)$ 、 $G''(\omega)$ を用いて以下の式で定義される。

$$\tau_w = \lim_{\omega \rightarrow 0} \frac{G'(\omega)}{G''(\omega)\omega} \quad (1.4)$$

この緩和時間は高分子の粘度を決定する上で極めて重要な物理量である。ひずみ速度 $\dot{\gamma}$ は高分子の緩和時間 τ_w を基準として速いか遅いかを考える必要がある。そのため、高分子の粘度は緩和時間とひずみ速度 $\dot{\gamma}$ を掛けた無次元量であるワイゼンベルグ数 $Wi (Wi = \tau_w \dot{\gamma})$ によって支配されると考えることができる。

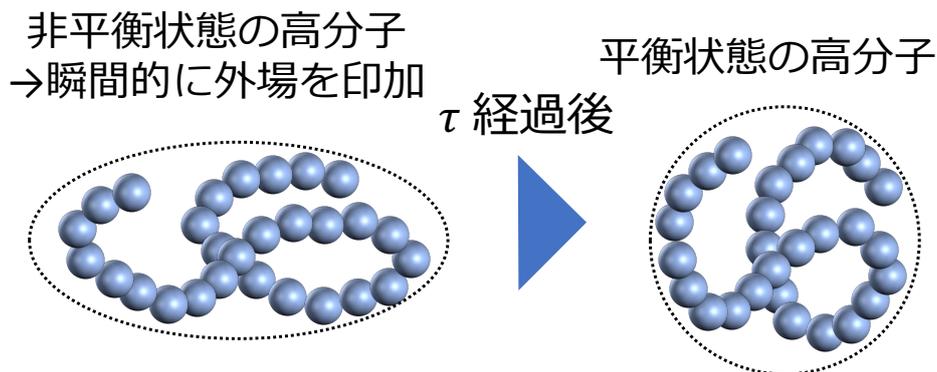


図 1.3.2 高分子緩和のイメージ図。

図 1.3.3 に、図 1.3.1 の縦軸と横軸を無次元量で整理した場合のデータを示す。縦軸は、粘度を平衡状態におけるゼロせん断粘度 η_0 で規格化した η/η_0 とし、横軸はワイゼンベルグ数 $Wi = \dot{\gamma}\tau$ とした。線形非平衡状態に対応する $Wi \leq 1$ では、粘度はひずみ速度によらず一定値を保つ。一方で、非線形非平衡状態に相当する $Wi \geq 1$ では、粘度はひずみ速度の増加に伴って低下する。さらに、高分子の流動特性は無次元量で整理すると、メルトと溶液のいずれにおいても同一の挙動を示すことが知られている。この流動特性を解析するため、以下に示す Carreau モデル [10] を用いる。

$$\eta(\dot{\gamma}) = \frac{\eta_0}{[1 + (\tau_c \dot{\gamma})^2]^{\alpha/2}}, \quad (1.5)$$

フィッティングパラメータとして、 $\tau_c = 1.03$ および、 $\alpha = 0.5$ を得た。すなわち、高速せん断領域では、からみあいのない高分子の場合、粘度は $\eta \propto \dot{\gamma}^{-0.5}$ に従う。

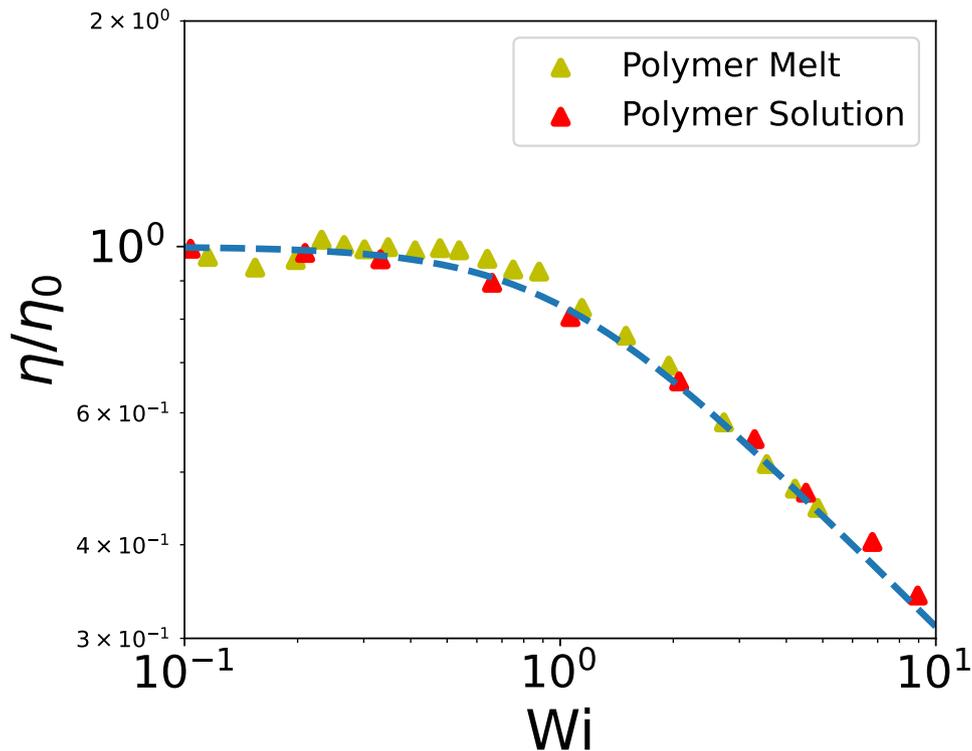


図 1.3.3 無次元化した粘度 η/η_0 の無次元化したひずみ速度 Wi (ワイゼンベルグ数) 依存性。高分子メルトはポリスチレンメルト [9]、高分子溶液はポリスチレンスルホン酸ナトリウム水溶液 [10] の結果を示す。

1.4 高速せん断下のシミュレーション

1.4.1 せん断手法：SLLOD 法

系にせん断を印加する代表的な手法として、ここでは SLLOD 法 [11, 12] について説明する。SLLOD 法では、三次元の周期的境界条件を満たす直方体の系を用いる。せん断は、系に $t=0$ で撃力を印加し、運動方程式を修正することで実現される。この手法では、系全体において均一なせん断場と温度が仮定される。特に、各粒子が位置に依存した流動を感じる atomic SLLOD について説明する。Nosé-Hoover 熱浴を用いた場合、運動方程式は以下のように表される。

$$\begin{aligned} \frac{d\mathbf{r}_{i,k}(t)}{dt} &= \frac{\mathbf{p}_{i,k}(t)}{m} + \boldsymbol{\kappa} \cdot \mathbf{r}_{i,k}(t), \\ \frac{d\mathbf{p}_{i,k}(t)}{dt} &= -\frac{\partial U(\{\mathbf{r}_{i,k}(t)\})}{\partial \mathbf{r}_{i,k}(t)} - \boldsymbol{\kappa} \cdot \mathbf{p}_{i,k}(t) - \alpha(t)\mathbf{p}_{i,k}(t), \\ \frac{d\alpha(t)}{dt} &= \frac{1}{\tau_{\text{NH}}^2} \left[\frac{2K(\{\mathbf{p}_{i,k}(t)\})}{N_{\text{DOF}} k_B T} - 1 \right]. \end{aligned} \quad (1.6)$$

ここで、 $\mathbf{r}_{i,k}(t), \mathbf{p}_{i,k}(t)$ は k 番目の高分子の i 番目の粒子の位置と運動量を示す。 $\boldsymbol{\kappa}$ は速度勾配テンソルであり、 $\boldsymbol{\kappa} = \dot{\gamma} \mathbf{e}_x \mathbf{e}_y$ と定義される。 $\dot{\gamma}$ は印加せん断速度、 \mathbf{e}_α は α 方向の単位ベクトルを表す。 $U(\{\mathbf{p}_{i,k}\}), K(\{\mathbf{p}_{i,k}\})$ はポテンシャルエネルギーと運動エネルギーである。 τ_{NH} は Nosé-Hoover 熱浴の緩和時間、 k_B はボルツマン定数、 T は温度、 N_{DOF} はその計算に用いる自由度の数を示す。境界条件には Lees-Edwards 境界条件を用いる。

1.4.2 せん断手法：Brownian dynamics simulation

他の手法として Brownian 動力学シミュレーションについて紹介する [15, 16]。この手法は系にバックフローを印加し、SLLOD 法より粗視化した手法である。Brownian 動力学シミュレーションでは、各ビーズの運動をランジュバン方程式に基づいて記述する。

$$\xi \left(\frac{d\mathbf{R}_i}{dt} - \boldsymbol{\kappa} \cdot \mathbf{R}_i \right) = \frac{\partial U}{\partial \mathbf{R}_i} + \mathbf{f}_i, \quad \boldsymbol{\sigma} = \nu \left\langle \sum_{i=1}^N \frac{\partial U}{\partial \mathbf{R}_i} \mathbf{R}_i \right\rangle \quad (1.7)$$

ここで、 \mathbf{R}_i は i 番目のビーズの位置、 $\boldsymbol{\kappa}$ は速度勾配テンソル、 \mathbf{F}_i はビーズ間に働くばねの力、 \mathbf{f}_i は平均ゼロのブラウン力である。 ξ はモノマー摩擦係数、 ν は鎖の数密度を表す。また、 $\langle \dots \rangle$ はアンサンブル平均を示す。

ブラウン力 \mathbf{f}_i は、平均がゼロであり、次の統計的性質を満たすガウシアンホワイトノイズとして与えられる。

$$\langle \mathbf{f}_i(t) \mathbf{f}_j(t') \rangle = 2\xi k_B T \delta_{ij} \delta(t-t') \mathbf{I}, \quad (1.8)$$

ここで、 $k_B T$ は熱エネルギー、 δ_{ij} はクロネッカーのデルタ、 $\delta(t-t')$ はディラックのデルタ関数、 \mathbf{I} は単位テンソルである。シミュレーションでは、各ビーズの位置 \mathbf{R}_i を時間発展させ、得られた力学応答から応力テンソル $\boldsymbol{\sigma}$ を評価することで、せん断粘度を評価する。

1.4.3 シミュレーション結果

高速せん断領域における高分子の流動特性を高分子の形態や運動性から説明するために、分子シミュレーションによる取り組みがなされてきた [13, 15–20]。例えば、Köger と Hess [13] は分子量の異なる高分子メルトの非線形粘弾性特性を調べるために、非平衡分子動力学 (NEMD) シミュレーションを実施した。モデルとして有限伸長非線形弾性 (FENE) 鎖を用いた。ビーズ数密度 $n^* = 0.84$ 、温度は $T^* = 1$ 、鎖長は $N = 4 \sim 400$ とした。図 1.4.1 に、異なるひずみ速度を印加した際の異なる鎖長を持つ Kremer-Grest [14] メルトの粘度のひずみ速度依存性を示す。全ての鎖長において、ひずみ速度が小さいときは、粘度が一定である。一方で、せん断速度を上げると、粘度が低下するシアニング現象がみられる。また、粘度が低下する特徴的なひずみ速度は高分子の鎖長を長くすると小さくなる傾向になり、これは高分子の粘度が高分子の緩和時間との競合によって決められるからである。また、高速領域に着目すると、 $N < 60$ のとき高速せん断領域下における流動特性は高分子の鎖長に依存している。すなわち、からみあいのない Kremer-Grest メルトの流動特性は $\eta \propto \dot{\gamma}^{-\alpha(N)}$ となり、鎖長に依存していることがわかる。最後に、実験的に観測される $\eta \propto \dot{\gamma}^{-0.5}$ は Kremer-Grest モデルで高分子をモデル化すると $N \simeq 60$ 程度であることがわかる。

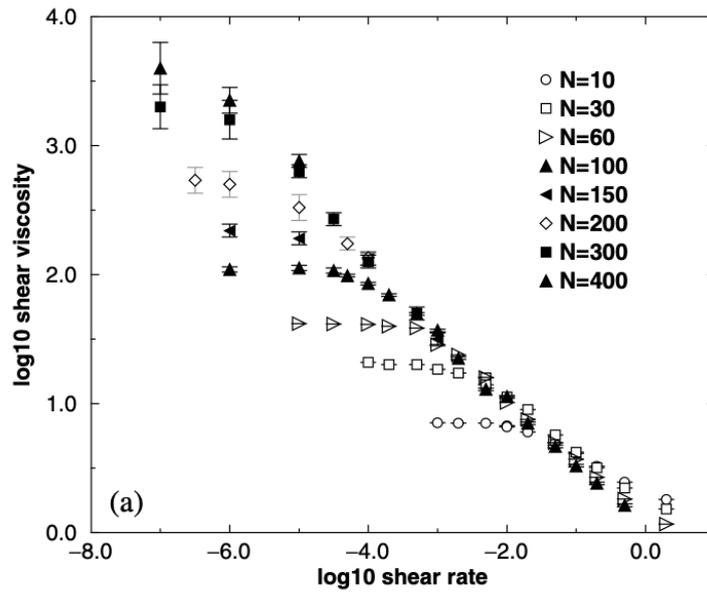


図 1.4.1 Kremer-Grest モデルの粘度のひずみ速度依存性。異なるシンボルはそれぞれ異なる分子量を用いた結果を示す [13]。

一方で、Ianniruberto と Marrucci [15, 16] は、非からみあいポリスチレンメルトにおけるシアシニングの起源を明らかにするため、Fraenkel 鎖モデルを用いた Brownian 動力学シミュレーションを実施した。Fraenkel 鎖モデルでは、高分子鎖を Kuhn 長 l_k を持つバネ粒子モデルとして表現し、各ビーズには摩擦係数 ξ を与えた。図 1.4.2 に、摩擦低減を考慮した場合と考慮しない場合の Fraenkel 鎖シミュレーションの結果および分子量 $M = 13 \times 10^3$ のポリスチレンメルトの実験結果を示す。一定の摩擦係数 $\xi = \xi_0$ を仮定した場合、シミュレーションではせん断速度の増加に伴う粘度低下が小さく、実験値を大きく上回った。そこで、流動下で鎖の配向度 (秩序パラメータ) S に応じて摩擦係数が減少する摩擦低減モデルを導入した。このモデルでは、摩擦係数が次式に従うと仮定した。

$$\xi = \xi_0 \left[1 + \left(\frac{S}{S_c} \right)^2 \right]^{-1} \tag{1.9}$$

このとき S_c は臨界配向度である。この摩擦変調を導入した Brownian シミュレーションでは、実験結果の粘度低下を定量的に再現することに成功した。しかしながら、摩擦係数と鎖の配向度との関係式は経験的であり、その定式化には一定の不定性が残る。

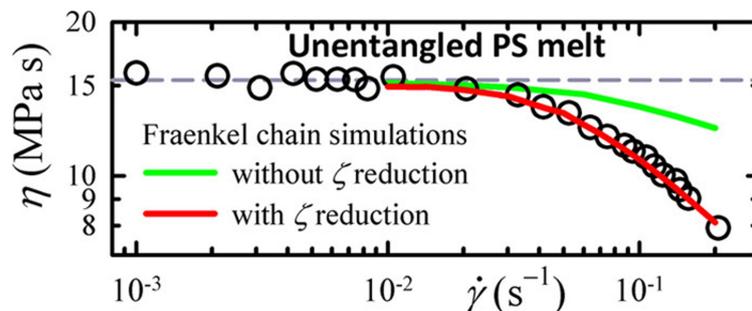


図 1.4.2 定常せん断における粘度のひずみ速度依存性。シンボルは分子量が 13×10^3 ポリスチレン実験データを示す。赤線および緑線は、それぞれモノマー摩擦低減を考慮した場合と考慮しない場合のモデル予測を示す。破線の水平線は、ゼロせん断粘度の値を示す [15, 16]。

1.5 高速せん断下における理論的記述

高速せん断領域における高分子の流動特性を説明するために、多様な理論的枠組みが提案されてきた [10, 15, 21–27]。

例えば、Ianniruberto と Marrucci [15] は、高分子メルトの高速流動下における流動特性を説明するために摩擦低減の概念を導入した。この摩擦低減は、高分子鎖がせん断方向に配向することによって生じると説明した。この摩擦低減モデルは、上記に説明したブラウン動力学シミュレーションによって妥当性が検証された。その結果、実験データは説明することができ、妥当性が示された。また、興味深いことに、実験データを説明するためには、低いワイゼンベルグ数の領域においても摩擦低減が生じていることがわかった。しかしながら、摩擦係数の予測は困難であり、その詳細は十分に理解されていない。この摩擦低減モデルを用いて渡辺ら [21] は、高速せん断下における非からみあい Rouse モデルのダイナミクスを、摩擦係数とブラウン運動の強さの変化に着目して解析した。その結果、定量的なシアシニングの予測が可能となったが、非平衡パラメータと呼ばれる摩擦係数およびブラウン運動の強さの変化を正確に決定することは依然として困難であるという課題が残されている。

一方で、摩擦係数の低下の仮定に依存しない新たなモデルが Wagner ら [22–24] によって提案された。このモデルは、Rouse 型の緩和弾性率に基づく単一積分型構成方程式であり、複数の独立した高分子 strand の配向および伸張を考慮するものである。各 strand は Rouse 鎖の異なる緩和モードを代表しており、それぞれの応答を重ね合わせることで全体の応力を表現することができる。このアプローチは、Stratton による定常せん断粘度のデータを定量的に再現することに成功している。さらに、Poh ら [23] は、伸張を考慮しない単純化モデルを用いても非からみあい高分子溶融体の定常粘度を精度良く記述できることが示され、Weissenberg 数 $Wi = \dot{\gamma}\tau_R$ に対して $\eta/\eta_0 \propto Wi^{-1/2}$ という普遍的スケーリングが得られた。しかし、これらのモデルでは、各 strand の伸張が有限の構造伸張パラメータで定義される値を超えないという制約条件を導入する必要がある。

さらに、スケーリング則に基づく単純なアプローチとして、Colby ら [10] は tension blob の概念を導入した Rouse モデルの改変により、シアシニングの説明を行った。彼らは、tension blob 内部では Rouse 緩和が生じるが、tension blob より大きな鎖に相当する長時間緩和モードは緩和できないため、結果として粘度が減少すると説明した。その結果、Weissenberg 数 $Wi = \dot{\gamma}\tau_R$ に対して $\eta/\eta_0 \propto Wi^{-1/2}$ という普遍的スケーリングを与えた。しかし、このスケーリング則では法線応力のような弾性効果を説明することはできない。

その後、Parisi ら [25, 26] は、Shear Slit モデルと呼ばれる新しいモデルを提案した。このモデルでは、二つの異なる長さスケールが導入されている。第一の長さスケールは、速度勾配方向における shear blob の大きさである。これは、せん断流中で鎖が緩和できる最長部分鎖の長さを表しており、鎖の分子量には依存しない。この shear blob は、非線形せん断流によって誘起される拘束効果を表しており、鎖はこの長さスケールよりも短い範囲でしか平衡化することができない。第二の長さスケールは、流動方向に定義される tension blob の大きさである。このスケールは、流動方向における鎖の伸張の程度を決定する。この二つの長さスケールを導入することにより、実験で得られたスケーリング則を正しく再現することに成功した。しかし、この blob の概念は shear blob の長さの制限等様々な仮定があり、正確には理解されていない。

以上のように、非からみあい高分子メルトのシアシニングを説明する理論的枠組みは大きく二つに分類される。一つは摩擦低減理論であり、もう一つは流動より遅い緩和モードは定常粘度に寄与しないとする

モデルである。これら二つのモデルは本質的には、高速流動下において線形領域と比較して鎖に作用する抗力が低減するという点で同一の描像を与える。しかしながら、どちらのモデルがより妥当であるかについては未だ決着がついていない。

次に、高速流動下の高分子の形態と粘度の関係式が導出された例を紹介する。Uneyama [27] は、一定の摩擦定数をもつランジュバン方程式に従う Rouse モデルを用い、粘度が摩擦定数 ξ 、密度 ρ 、および速度勾配方向の慣性半径 $R_{g,\perp}$ を用いて次式で与えられることを導出した。

$$\eta = \frac{\rho \xi}{2} R_{g,\perp}^2 \quad (1.10)$$

この関係式により、高速流動下の粘度は速度勾配方向の慣性半径によって支配されることが示された。高速流動下の高分子の形態変化を予測することは困難であるため粘度の定量的な予測はできないが、粘度の起源が速度勾配下方向の高分子の形態で決定されるという重要な知見を示唆している。

したがって、高速流動下における粘度の理論予測については、様々なモデルが提案検証されているものの、現時点では統一的な結論には至っていないのが現状である。

1.6 本論文のテーマ

本論文では、高速せん断下における高分子の流動特性を明らかにすることを目的とし、高速せん断流動下における高分子の粘度を SLLOD 法では考慮することができない他の手法 (壁駆動法、RNEMD 法) を用いて検証する。高分子は粗視化高分子モデルである Kremer-Grest-type モデルでモデル化する。また、高分子溶液や熱劣化した高分子など分子量分布が異なる系での実験とシミュレーションを行い、分子量分布の変化が高速せん断下における流動特性に与える影響を明らかにする。なお、本論文の構成は以下の通りである

第2章：高速せん断下における Kremer-Grest 型メルトの逆非平衡分子動力学 (RNEMD) シミュレーション。本章では、Reverse Non-Equilibrium Molecular Dynamics (RNEMD) 法を用いて高速せん断下における Kremer-Grest 型メルトの粘度を取得し、RNEMD 法の適用範囲について議論した。得られた結果を SLLOD 法と比較し、RNEMD 法自体の特性や応用可能性について議論した。

第3章：逆非平衡分子動力学 (RNEMD) における誘起された流束の予測。本章では、RNEMD 法において誘起された運動量流束や運動エネルギー流束が事前にわかる理論式を極値統計を用いて導出した。得られた結果をシミュレーション結果と比較することで、理論式の正当性について議論した。

第4章：壁駆動型のせん断流動下での高分子メルトの粘性発熱と粘度本章では、壁駆動法を導入し、系内部の発熱を顕に扱い、高速せん断領域下における粘度を取得した。粘性発熱によって生じた系内部の発熱と定常粘度の関係について議論した。

第5章：高速せん断下におけるからみあいのない高分子溶液の粘度本章では、2峰性の高分子メルトの系を用意し、高分子溶液の濃度を系統的に下げることによって、高速せん断下における流動特性がどう変化していくのかを議論した。流動特性が変化した理由を粗視化分子シミュレーションを実行することで、高分子の形態と摩擦係数の変化から考察する。

第6章：高速せん断下における熱劣化したからみあいのない高分子の粘度本章では、現実材料で起こりうる劣化による流動特性の変化を考えるため、大気中で熱劣化した非からみあいポリスチレンを用意した。劣化時間を変化させた試料に対して分子量分布および高速せん断下における粘度の変化を系統的に調査した。

第 2 章

RNEMD 法

2.1 要旨

逆非平衡分子動力学 (RNEMD) 法はこれまで広く用いられてきたが、高分子系に対する適用範囲については十分に議論されていない。本研究では、初めて、Kremer-Grest 型の非からみあい高分子メルトを対象として、RNEMD 法の有効性を系統的に検討した。シミュレーションの結果、せん断速度の増加に伴い、系内の温度および密度に不均一性が生じることが明らかとなった。しかしながら、定常粘度は、温度および密度が一様な条件下で SLLOD 法を用いて得られた結果とおおよそ一致していることが確認された。さらに、本研究で対象にしたパラメータの範囲内では、温度、密度の不均一性は、高分子の形態に大きな影響を与えないことも確認された。

2.2 背景

分子シミュレーションにおいて、せん断粘度を予測するためにはいくつかのアプローチが用いられている。例えば、ゼロせん断粘度の評価には、速度あるいは応力の自己相関関数を平衡状態下で積分することで粘度を求める Green-Kubo 公式が広く用いられている [11]。一方、高速剪断条件下における非線形応答を調べる際には、何らかの外部摂動を系に与える非平衡シミュレーションが用いられ、せん断応力から粘度を直接算出する手法が採用される [28]。例えば、非平衡分子シミュレーションで多く利用される SLLOD 法では、修正された運動方程式とを系に撃力与えることでせん断流動を維持する。[11,12]。

そのような状況の中で、Müller-Plathe によって提案された別の手法が、いわゆる逆非平衡分子動力学 (reverse nonequilibrium molecular dynamics, RNEMD) 法である [29,30]。この手法では、運動量流束 (あるいは応力) を系に印加し、流速の勾配を測定する。RNEMD 法の大きな利点の一つは、外部からエネルギーが供給されないため、外部熱浴を必要としない点である。そのため、系内では運動量およびエネルギーが保存される。また、SLLOD 法はせん断流れを伴う非平衡分子動力学シミュレーションにおいて事実上の標準手法である。SLLOD の運動方程式はニュートンの運動方程式から厳密に導出されることが知られている [31] が、定常状態を維持するためには何らかの熱浴が必要となる。しかしながら、SLLOD 法に熱浴を組み合わせると、場合によっては熱浴に起因するアーティファクトを引き起こす可能性があることも指摘されている [32]。一方で、RNEMD 法はエネルギーおよび運動量を保存するため、原理的にアーティファクトの影響は受けない。このような特徴を持つ RNEMD 法は、モノマー系 [33–39] および高分子系 [40–46] を含む多くの系に適用されてきた。たとえば、Chen ら [40] は、RNEMD 法を初めて高分子メルト系に適用し、粗視化ポリスチレンモデルに対する粘度の計算を行った。彼らは、RNEMD 法によ

て得られた粘度が、SLLOD 法による結果と、ニュートン領域から高せん断領域にわたって良好に一致することを報告している。また、Nikoubashman と Howard [45] は、RNEMD 法を流体力学的相互作用を考慮するハイブリッド分子動力学法に拡張し、セミフレキシブルな高分子溶液のせん断粘度を計算した。さらに、Chappa ら [46] は、RNEMD 法をからみあいを考慮した多体スリップスプリングモデルに適用し、その結果が実験結果とよく一致することを示した。

しかしながら、これまでの研究において RNEMD 法の有効性は検証されているものの、その適用範囲については依然として十分に議論されていない。たとえば、RNEMD 法を用いた場合、熱伝導の影響により温度および密度は一樣ではなく、せん断勾配方向に沿って定常的な 2 次関数のプロファイルを示すことが知られている [29, 30]。その結果、得られる粘度は異なる温度および密度下での値の平均として解釈される。このような空間的不均一性を伴う粘度の評価は、臨界点付近のように温度や密度に対する応答が極めて敏感な系においては、物理的に不正確な粘度評価をもたらす可能性がある。また、空間的不均一性は、せん断速度の増加に伴い顕著となり、不均一性の特徴的長さスケールと分子の空間スケールとの関係によっては、問題が生じる可能性がある。極端な場合、高分子の寸法が、温度が一樣に保たれる温度制御領域のサイズに近いとき、異なる温度領域の境界に存在するセグメントのダイナミクスが乱される可能性がある。もしセグメント間の相互作用が比較的強く、摂動が速やかに減衰しない場合、高分子の運動に非現実的な挙動が現れるおそれがある。

そこで、本研究では、Kremer-Grest 型高分子モデル [14] に対して RNEMD 法を適用し、その有効性を検討する。簡単のため、からみあいのない高分子メルトを対象とする。RNEMD 法におけるいくつかの制御パラメータを系統的に変化させ、SLLOD 法 [11, 12] と比較することで、広いせん断速度領域における適用性および精度について議論する。また、熱浴の影響を確認するため、*NVE* アンサンブルおよび *NVT* アンサンブルでの結果も比較する。

2.3 高分子モデルとシミュレーション手法

Kremer-Grest 型の高分子メルトに対してシミュレーションを行う。高分子は、有限伸長非線形弾性 (FENE) ポテンシャルによって結合されたビーズから構成されている。すべてのビーズ間には、斥力のみ Lennard-Jones ポテンシャル (LJ) あるいは Weeks-Chandler-Andersen (WCA) ポテンシャルを介して相互作用が働く。斥力のみ LJ ポテンシャルおよび FENE ポテンシャルは、以下のように与えられる：

$$U_{\text{LJ}}(|\mathbf{r}|) = \begin{cases} 4\epsilon \left[\left(\frac{\sigma'}{|\mathbf{r}|} \right)^{12} - \left(\frac{\sigma'}{|\mathbf{r}|} \right)^6 + \frac{1}{4} \right] & \text{if } |\mathbf{r}| \leq r_c, \\ 0 & \text{if } |\mathbf{r}| > r_c, \end{cases} \quad (2.1)$$

$$U_{\text{FENE}}(|\mathbf{r}|) = -\frac{1}{2}kR_0^2 \ln \left[1 - \left(\frac{|\mathbf{r}|}{R_0} \right)^2 \right]. \quad (2.2)$$

ここで、 $|\mathbf{r}|$ は 2 つのビーズ間の距離、 σ' はビーズの大きさ、 ϵ はポテンシャルの強さ、 k はバネ定数、 R_0 は FENE ポテンシャルにおける最大伸長長さを表す。

本研究では、長さ、エネルギー、および質量の単位として、それぞれ $\sigma' = 1$ 、 $\epsilon = 1$ 、 $m = 1$ を選択する。また、便宜上、ボルツマン定数も $k_B = 1$ に設定する。以下では、すべての物理量はこれらの無次元単位で表記される。FENE ポテンシャルのパラメータは、標準的な Kremer-Grest 型高分子モデル [14] と同じく、 $k = 30$ 、 $R_0 = 1.5$ とする。重合度 (1 本の鎖あたりのビーズ数) は $N = 25$ であり、これは Kremer-Grest モデルにおけるからみあいの重合度 $N_e \simeq 80$ [47–49] よりも小さい。高分子全体の本数は $M = 6400$ である。座標系の原点は、シミュレーションボックスの中心に設定している。シミュレーションボックスのサ

イズは、せん断方向および速度勾配方向 (x および y) において $L_x = L_y = 91.8$ 、せん断勾配方向 (z) において $L_z = 23.0$ としている。これらのサイズは、単一鎖の平衡状態における回転半径 $R_{g,eq} = 2.5$ よりも十分に大きい。密度は $\rho = 0.826$ である。

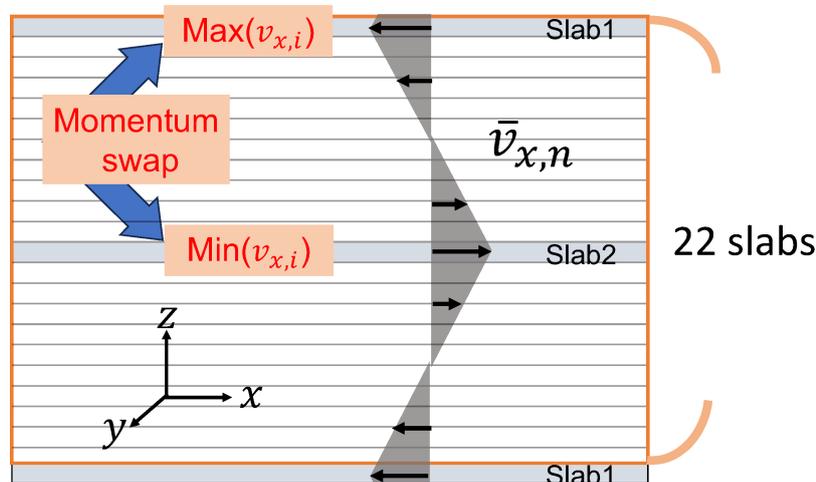


図 2.3.1 RNEMD 法における系の模式図および運動量交換の概念図。オレンジ色の枠はシミュレーションボックスを表しており、 x 軸、 y 軸、 z 軸はそれぞれ、せん断方向、ボルテックス方向、せん断勾配方向を示している。系はせん断勾配方向に沿って 22 個のスラブに分割されており、最上部および中央のスラブをそれぞれスラブ 1 およびスラブ 2 と呼ぶ。周期境界条件により、スラブ 1 はボックス下部にも表示されている。高分子ビーズの速度は、スラブ 1 内でせん断方向の速度が最大のビーズと、スラブ 2 内でせん断方向の速度が最も負となるビーズの間で交換される。

十分な平衡化の後、図 2.3.1 に示すように、三次元すべての方向に周期境界条件を課した系に対して RNEMD 法を適用する。応力は、ビーズ間の速度を交換することで印加される。速度の交換は、以下の手順に従って選定されたビーズ対の間で実施される。まず、シミュレーションボックスをせん断勾配方向に沿って 22 個のスラブに分割し、図 2.3.1 に示すように、2 つの平面 Couette 流を形成するよう設定する。具体的には、 x 方向において、ボックス上部のスラブ (スラブ 1) には最大の負の流速を、ボックス中央のスラブ (スラブ 2) には最大の正の流速を与える。このような速度差を実現するために、スラブ 1 内から x 方向の速度が最も正に大きい粒子 (すなわち、意図する流れ方向と最も逆方向の粒子) を選び、その粒子のインデックスを i' 、速度を v' とする。同様に、スラブ 2 内から x 方向の速度が最も小さい粒子を選び、そのインデックスと速度をそれぞれ i'' および v'' と表す。その後、これら 2 つの粒子の速度を交換し、 $v_{i',x} = v''$ および $v_{i'',x} = v'$ と設定する。この交換操作は、スラブ 1 およびスラブ 2 の間に限定されており、他のスラブでは実施されない。他のスラブは、局所的な速度および温度の評価に用いられる。速度交換の頻度は、得られる流れ場を制御するためのパラメータであり、1 回の交換操作での交換数 N_s と、交換操作の間隔ステップ数 W によって定義される。たとえば、 $N_s = 3$ とした場合、各 W ステップごとに、 x 方向の速度が 1 番目、2 番目、3 番目に大きい (および小さい) 粒子対を 3 組選択し、速度交換を行う。 N_s および W から、以下のように新たなパラメータ N_T を定義する：

$$N_T = \frac{N_s}{W}. \quad (2.3)$$

各速度交換操作において、交換された運動量の差 $\Delta p_{x,k,l}$ を定義する。ここで、 k は交換操作が行われたタ

イムステップ、 l はそのステップにおける交換の回数を表す。

$$\Delta p_{x,k,l} = m \left[\max_{i \in (\text{slab1})} v_{x,i} - \min_{i \in (\text{slab2})} v_{x,i} \right]. \quad (2.4)$$

ここで、 m はビーズの質量であり、交換するビーズのペア間で等しい必要がある。 $\max_{i \in (\text{slab1})}$ および $\min_{i \in (\text{slab2})}$ は、それぞれスラブ 1 およびスラブ 2 における最大および最小の速度を表す。RNEMD 法は基本的には質量が異なるビーズを含む系にも適用可能であるが、質量の異なるビーズ間での運動量交換の妥当性については現時点では明らかでない。標準的な RNEMD 法の実装では、交換される 2 つのビーズの質量は等しいと仮定されている。シミュレーション全体にわたって Δp_x を蓄積することで、平均運動量流束 p_x は次のように表される。

$$\langle p_x \rangle = \frac{1}{t_{\text{sim}}} \sum_{k=0}^{t_{\text{sim}}/\delta t} \sum_{l=1}^{N_s} \Delta p_{x,k,l}. \quad (2.5)$$

ここで、 δt は積分ステップ幅、 t_{sim} はシミュレーションの総時間である。この p_x を用いることで、応力すなわち運動量流束率 σ は次のように評価される。

$$\sigma = \frac{\langle p_x \rangle}{2L_x L_y}. \quad (2.6)$$

係数 2 は、系が周期境界条件を持つことに起因しており、この周期性によって（保存された）運動量が流体中を介してスラブ 2 からスラブ 1 へと流れることが可能となるためである。この応力 σ から、粘度 η は以下のようにして求められる。

$$\eta = \frac{\sigma}{\dot{\gamma}}. \quad (2.7)$$

ここでは、線形応答則が成り立つと仮定する（本節の式 2.7 における粘度の定義は、英語原著論文 [1] における定義とは一致しない。この相違は、元論文である Florian らの研究 [29, 30] と本論文での運動量流束の定義が異なることに起因しており、英語原著論文 [1] に記載された粘度の定義は誤植であると判断される。なお、粘度以外の式の定義および図の内容については、英語原著論文 [1] と本論文の間に不整合はなく、誤りはない。）。せん断速度 $\dot{\gamma} = \partial v_x(z)/\partial z$ は、局所速度 $\bar{v}_{x,n}$ に対するフィッティングによって評価される。

$$\bar{v}_{x,n} = \left\langle \frac{1}{\tilde{N}_n} \sum_{i=1}^{\tilde{N}_n} v_{x,i} \right\rangle, \quad (2.8)$$

ここで、 \tilde{N}_n 、 $v_{x,i}$ 、および $\bar{v}_{x,n}$ は、それぞれ全ビーズ数、第 i 番目のビーズの実験室座標系における x 成分の速度、ならびに $(n-1/2)\Delta z \leq r_{z,i} < (n+1/2)\Delta z$ に位置するビーズの速度の平均である。 Δz はスラブの厚さであり、ここでは $\Delta z = 0.5$ に設定し、 n は整数、 $r_{z,i}$ は第 i 番目のビーズのせん断速度勾配方向 (z 方向) の位置を表す。統計平均 $\langle \dots \rangle$ は定常状態における時間平均である。後述するように、粘度分布はスラブ 1 およびスラブ 2 の中心付近で非線形な挙動を示す。これは非物理的な運動量交換に起因するものである。したがって、速度勾配は、スラブ 1 およびスラブ 2 の中心からおおよそ R_g だけ離れた位置において定義されなければならない。本研究では、速度勾配をスラブ 1 および 2 から離れた領域 $-8.98 \leq z < -2.48$ にて評価した (図 2.4.6 参照)。同様に、各スラブにおける局所温度および密度 T_n と ρ_n は以下のように定義される。

$$T_n = \left\langle \frac{1}{3\tilde{N}_n} \sum_{i=1}^{\tilde{N}_n} \left[(v_{x,i} - \bar{v}_{x,n})^2 + v_{y,i}^2 + v_{z,i}^2 \right] \right\rangle, \quad (2.9)$$

$$\rho_n = \left\langle \frac{\tilde{N}_n}{L_x L_y \Delta z} \right\rangle, \quad (2.10)$$

ここで、 $v_{y,i}$ および $v_{z,i}$ は、第 i 番目のビーズの実験室座標系におけるそれぞれの速度成分である。得られる温度および密度のプロファイルは、後述するように放物線状の形状を示す。 NVT シミュレーションを行う場合、Nosé-Hoover 熱浴 [11] により、系全体の平均温度が制御される。本研究では、温度緩和パラメータを 2.0 に設定した。

運動方程式は、LAMMPS [51] に実装された velocity Verlet アルゴリズム [50] を用いて積分する。数値積分の選択は、基本的に結果に影響を与えないことが知られている [39]。平衡化のために、静止状態下での NVT シミュレーションを、温度 $T = 1.0$ において Nosé-Hoover 熱浴 [11] により制御しながら、時間刻み $\delta t = 0.005$ で 1.0×10^7 ステップ（総シミュレーション時間 $t_{\text{sim}} = 5.0 \times 10^4$ ）実行する。得られた平衡状態を初期状態として、RNEMD シミュレーションを最大で 1.0×10^8 ステップまで実施する。このとき、 NVT アンサンブルでは時間刻み $\delta t = 0.005$ ($t_{\text{sim}} = 5.0 \times 10^5$)、 NVE アンサンブルでは $\delta t = 0.0001$ ($t_{\text{sim}} = 1.0 \times 10^4$) とする。なお、 NVE アンサンブルでは温度の安定性を保つために、 NVT よりも小さい時間刻みを用いる。定常状態における速度プロファイルを得るために、 5×10^6 ステップ分のデータを用いて統計平均を行う。低せん断速度においても、定常状態の速度プロファイルからせん断速度を十分な精度で評価できるほど、統計誤差が小さいことを確認している。

比較のため、LAMMPS (23Jun2022) に実装された SLLOD 法 [11] を用いて追加のシミュレーションを実施し、Lees-Edwards 境界条件 [11] の下でせん断流を印加することで定常せん断粘度を算出した。使用した系は RNEMD シミュレーションと同一である。温度制御には Nosé-Hoover 熱浴を用いた。積分の時間刻みは $\delta t = 0.001$ とし、 1.0×10^8 ステップ（総シミュレーション時間 $t_{\text{sim}} = 1.0 \times 10^5$ ）までシミュレーションを実施した。

2.4 結果と議論

RNEMD 法では、せん断応力およびせん断速度は直接的に制御されるわけではなく、上述のように運動量の交換操作を通じて実現される。図 2.4.1 および図 2.4.2 は、交換頻度パラメータ N_r を δt で割った値（すなわち $N_r/\delta t$ ）に対する、 NVT および NVE 各アンサンブルでのせん断応力 σ およびせん断速度 $\dot{\gamma}$ を示している。交換頻度が増加するにつれて、応力およびひずみ速度はいずれも単調に増加することがわかる。すなわち、 $N_r/\delta t \lesssim 50$ の領域では、応力は $N_r/\delta t$ にほぼ比例し、図中の実線がその傾向を示している。また、せん断速度も同様に $N_r/\delta t$ に比例する。一方で、 $N_r/\delta t > 10^2$ の領域では、両者とも直線的関係から乖離し、徐々に飽和した値に近づいていく。ただし、この挙動は単に $N_r/\delta t$ のみによって記述されるわけではなく、交換間隔 $W\delta t$ にも複雑に依存する。具体的には、 $W\delta t$ が大きくなるにつれて、応力およびせん断速度はわずかに減少する傾向にある。また、同一のパラメータ組 ($N_r/\delta t, W\delta t$) で比較すれば、 NVT アンサンブルと NVE アンサンブルの間に顕著な差は見られない。なお、 NVE アンサンブルにおける低せん断速度領域では、統計誤差が比較的大きいことに注意が必要である。 NVE シミュレーションでは、長時間のシミュレーションにおけるエネルギーのドリフトを抑制するために、 NVT シミュレーションに比べて小さな時間刻み $\delta t = 0.0001$ を用いる必要がある。このため、 $W\delta t$ を NVT と同等に保つには、交換間隔 W を増加させる必要がある。しかし、 W の増加により交換操作の頻度が低くなり、統計的に信頼性のある平均値を得ることが難しくなるという課題がある。

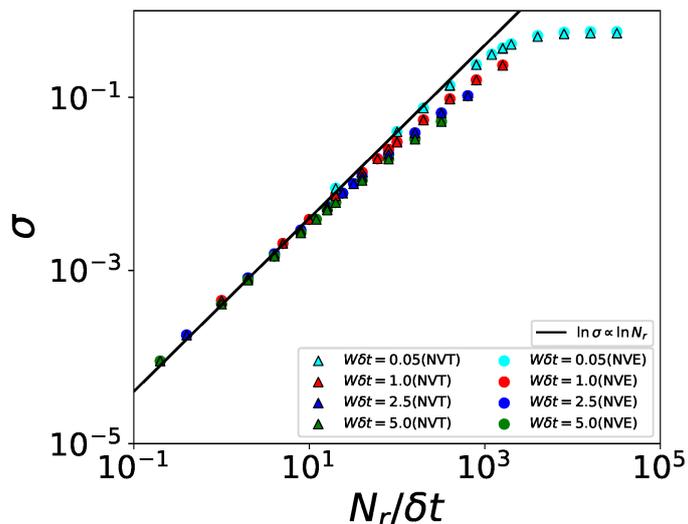


図 2.4.1 実現されたせん断応力を、交換頻度パラメータ $N_r/\delta t$ の関数として示す。対象は、さまざまな交換間隔 $W\delta t$ における NVT および NVE シミュレーションである。図中の実線は、 $\sigma \propto (N_r/\delta t)$ を示し、目安として加えたものである。統計誤差はプロット中の記号よりも小さい。

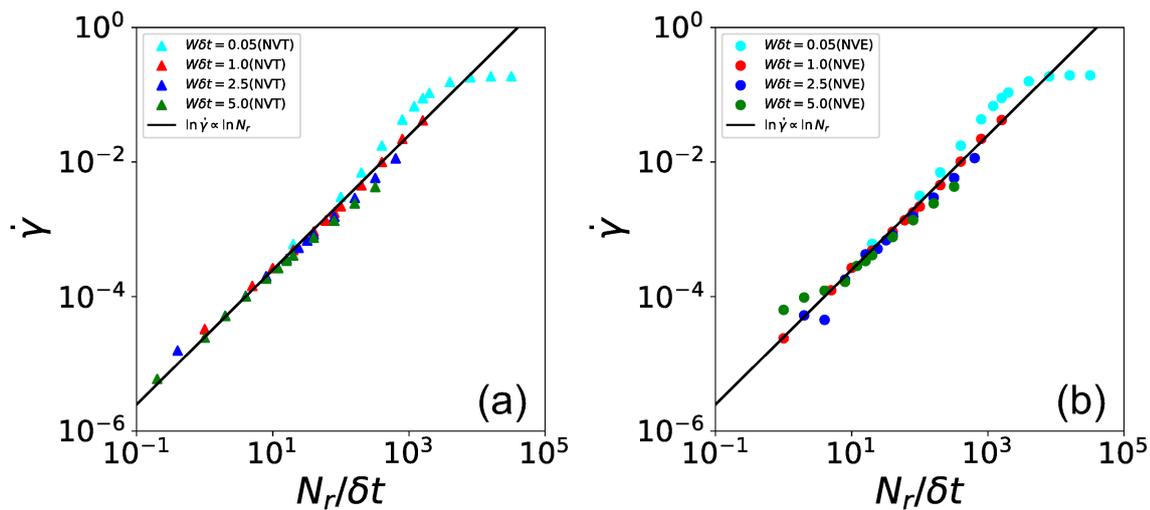


図 2.4.2 実現されたせん断速度を、交換頻度パラメータ $N_r/\delta t$ の関数として示す。対象は、各種交換間隔 $W\delta t$ における (a) NVT および (b) NVE シミュレーションである。図中の実線は、 $\dot{\gamma} \propto (N_r/\delta t)$ を示し、目安として加えたものである。

すべてのデータ点は、応力をひずみ速度に対してプロットしたフローカーブ上に重なる単一のマスターカーブ上に載る。図 2.4.3 に示すように、 $N_r/\delta t$ が大きい領域では、図 2.4.1 および 2.4.2 において $W\delta t$ に依存して散らばっていたプロットも、この図では単一の関係式に従っていることがわかる。この関係は、 $\dot{\gamma} \approx 3 \times 10^{-2}$ までは線形である。非常に小さなせん断速度領域 ($\dot{\gamma} < 10^{-4}$) では、*NVT* シミュレーションのほうが統計誤差が小さいように見える。

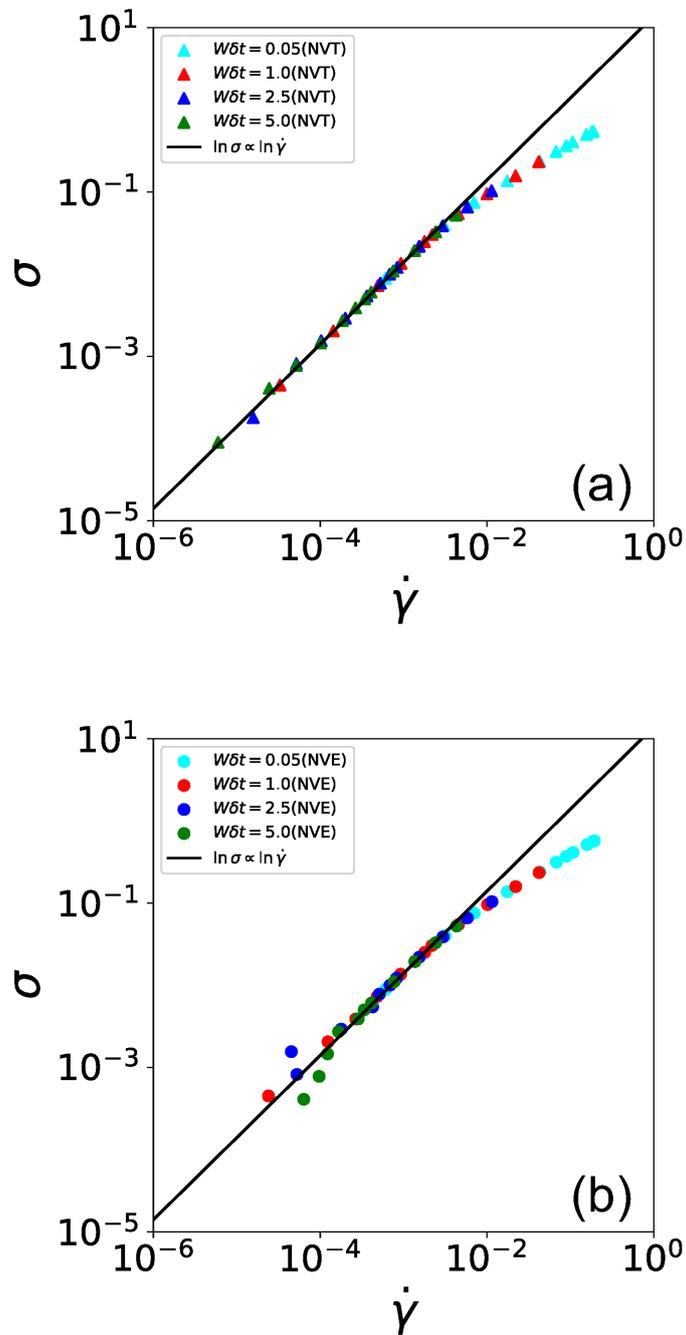


図 2.4.3 (a)*NVT* および (b)*NVE* シミュレーションにおける応力とせん断速度の関係を示す。黒の実線は、目安として $\sigma \propto \dot{\gamma}$ を示している。

図 2.4.4 に、*NVT* および *NVE* アンサンブルにおける Weissenberg 数 Wi に対する粘度 η の依存性を示す。Weissenberg 数は $Wi = \dot{\gamma}\tau_R$ で定義され、 τ_R は粘弾性的な Rouse 緩和時間を表す。本研究で扱った Kremer-Grest モデルの平衡状態における τ_R は、 $\tau_R = 2.4 \times 10^2$ と求めた (付録 B)。比較のため、SLLOD 法を用いたシミュレーション結果も併せて示している。図 2.4.4 に示すように、すべてのシミュレーション結果は単一のマスターカーブ上に収束する。 Wi が十分小さい領域では、粘度はゼロせん断粘度 $\eta_0 = 1.49 \times 10$ と一致し、これは緩和弾性率から得られた値である。 Wi が増加すると、粘度は減少し、シアシンングを示す。

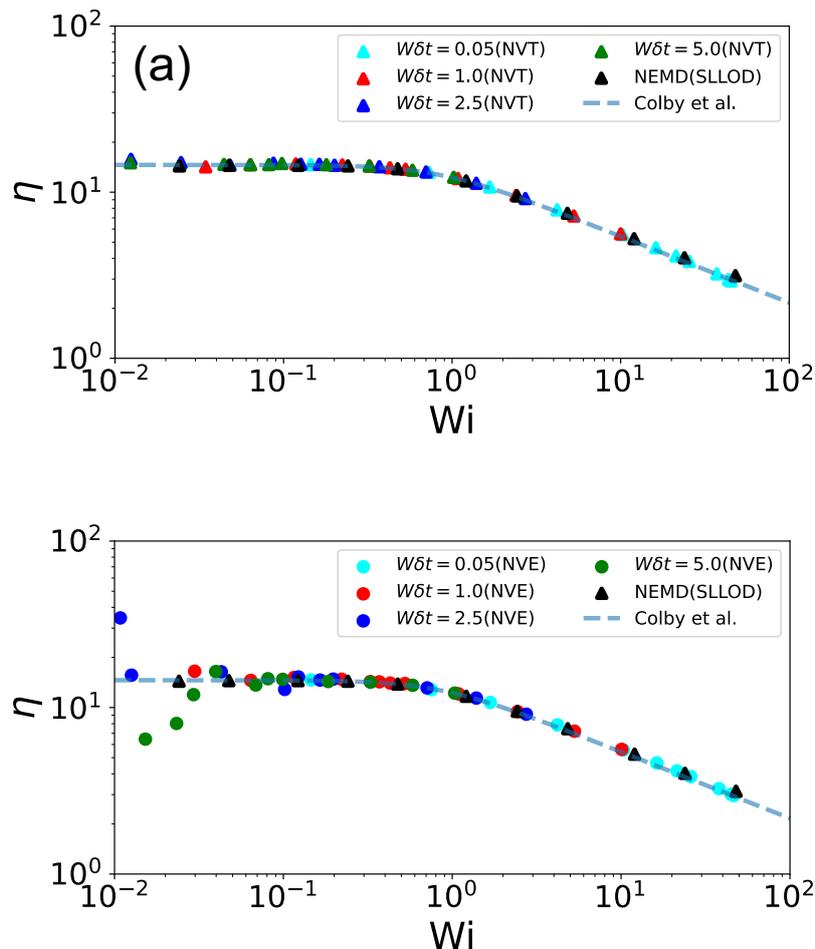


図 2.4.4 (a)*NVT* および (b)*NVE* アンサンブルにおける粘度の Weissenberg 数 Wi に対するプロットを示す。丸印は、さまざまな $W\delta t$ に対する RNEMD シミュレーションの結果を表し、三角印は SLLOD シミュレーションの結果である。破線は、 $\tau_c = 2.85 \times 10^2$ および $\alpha = 0.40$ を用いた式 (2.11) による理論曲線を示している。

得られたフローカーブは、実験的に観測されるからみ合いのない高分子の挙動と類似している。実際、図 2.4.4 の破線は、以下に示す経験的関係式 [10] を表している。

$$\eta(\dot{\gamma}) = \frac{\eta_0}{\left[1 + (\tau_c \dot{\gamma})^2\right]^{\alpha/2}}, \quad (2.11)$$

フィッティングパラメータとして、 $\tau_c = 2.85 \times 10^2$ および $\alpha = 0.40$ を得た。これは、高い Wi 領域において粘度が $\eta \propto Wi^{-0.40}$ のべき乗則に従うことを示している。なお、フィッティングにより得られた遷移時間 τ_c は、独立に評価されたラウス時間 $\tau_R = 2.4 \times 10^2$ と同程度である。

さらに、本研究の妥当性を検証するために、Stratton によるからみ合いのないポリスチレンメルトの実験データ [9] と、Kröger および Hess による異なる鎖長に対する Kremer-Grest モデルを用いたシミュレーション結果 [13] を併せてプロットした。本研究の結果は、過去の研究とわずかに異なるものの、過去の研究間にもある程度のばらつきが見られ、本研究の結果はそれらと良好に一致しているといえる。

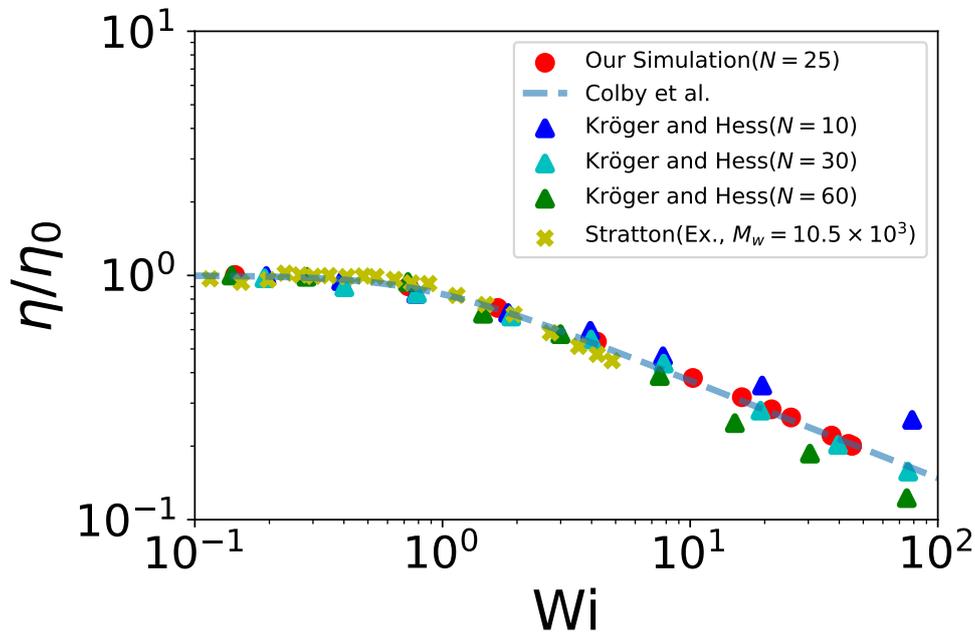


図 2.4.5 NVT アンサンブルにおける本研究のシミュレーション結果と過去の研究との比較を示す。円は RNEMD 法による本研究の結果を、三角は過去の研究の結果を表す。破線は、 $\tau_c = 2.85 \times 10^2$ および $\alpha = 0.20$ を用いた式 (2.11) を示している。

序論で述べたように、RNEMD 法においては温度、密度、および粘度が一様ではない。図 2.4.6 には、定常状態における図 2.3.1 に示した各スラブでの平均温度、密度、粘度を示す。また、粘度の評価に用いた領域 $-8.98 \leq z < -2.48$ も併せて示している。アンサンブルによる違いの影響は本質的に小さいため、ここでは NVT アンサンブルでの結果のみを示す。図 2.4.6(a) に示す温度分布は、各クエット流領域において放物線状であり、 $N_r/\delta t$ の値が大きくなるほど不均一性が顕著になる。中心および端のスラブでは、速度の交換操作に起因する人工的な尖ったピークが確認される。この温度分布に対応して、ビーズ密度も放物線状となり、温度がスパイクを示す中心および端のスラブにおいて人工的なピークを示す。図 2.4.6(c) に示す粘度分布は、温度および密度の分布に比べてより複雑な形状を示す。ここでは、局所的な速度勾配から粘度を定義している。中心および端のスラブ付近では急激な変動が見られ、それらのスラブ間では粘度はほぼ一定となっている。

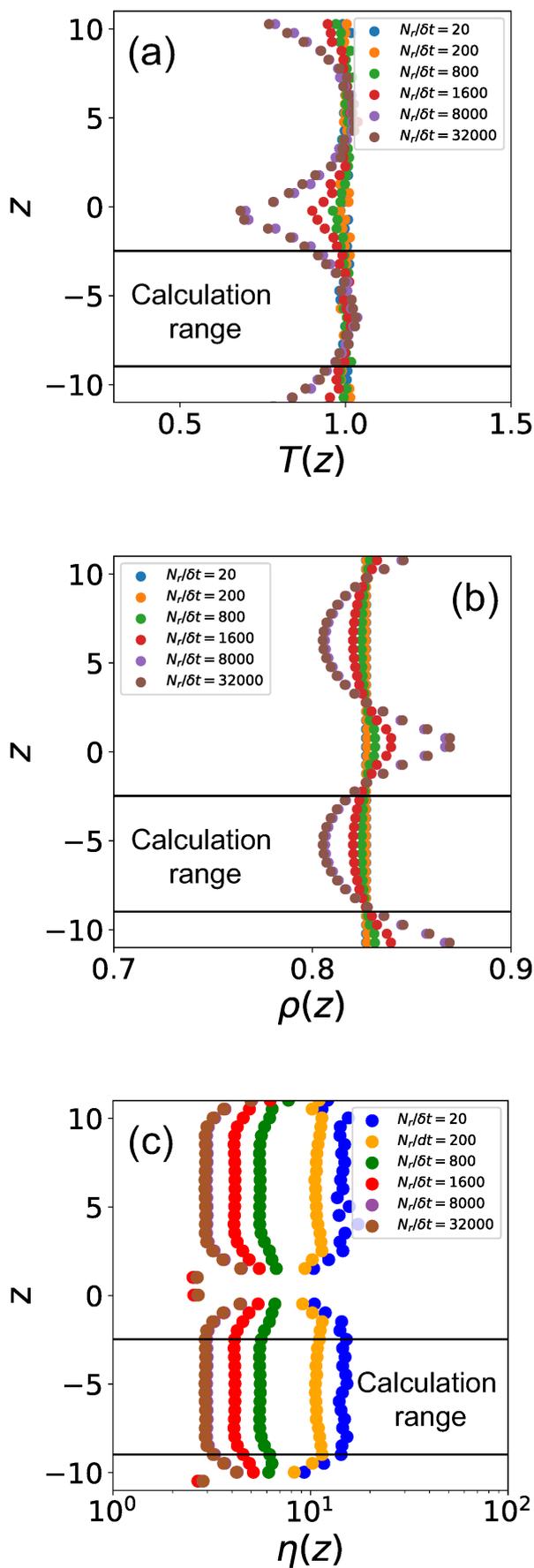


図 2.4.6 (a) 温度、(b) 密度、(c) 粘度の剪断速度勾配方向に沿ったプロファイルを NVT アンサンブルにおける $W\delta t = 0.05$ で示す。統計誤差の大きさは、各プロット中の記号よりも小さい。

図 2.4.7 に、粘度を評価する領域における平均温度および密度 \bar{T} および $\bar{\rho}$ の目標値 T および ρ からの相対偏差を示す。 $(T - \bar{T})/T$ および $(\rho - \bar{\rho})/\rho$ は、 $N_r/\delta t$ の増加に伴い増加する傾向を示す。この現象は、非物理的な速度交換によって生じる RNEMD 法特有のものである。この現象が定常状態の粘度に与える影響を理解するために、異なる密度での追加シミュレーションを実施した [52]。(平均温度の目標温度からのずれは、平均密度からのずれと比較して小さい効果である。) 応力は密度に依存するが、本研究で観測された平均密度のずれは結果に与える影響が小さく、無視可能であることがわかった。したがって、高せん断速度領域における定常せん断粘度を議論する際には、 $\bar{\rho}$ の低下を考慮する必要はない。また、低い交換レート ($N_r/\delta t < 100$) では、平均温度および密度の目標値からのずれは小さいことも付記する。系統的な過大評価は、摂動が大きく線形応答が成立しない領域 (図 2.4.1~2.4.2) でのみ顕著となる。

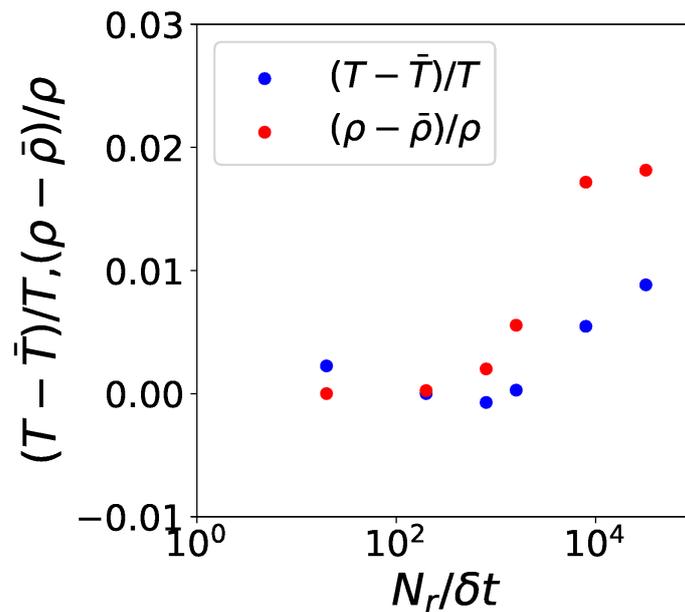


図 2.4.7 NVT アンサンブルにおいて、 $W\delta t = 0.05$ の条件下で粘度計算領域 ($-8.98 \leq z < -2.48$) における平均温度および密度の目標値からのずれを示す。統計誤差の大きさは、プロット内の記号よりも小さい。

高分子の構造についても、以下で定義される慣性テンソルに基づいて評価した。

$$R_{g,\alpha,n}^2 = \left\langle \frac{1}{N\bar{M}_n} \sum_{i=1}^{\bar{M}_n} \sum_{k=1}^N (r_{\alpha,n,i,k} - \bar{r}_{\alpha,n,i})^2 \right\rangle, \quad (2.12)$$

$$\bar{r}_{\alpha,n,i} = \frac{1}{N} \sum_{k=1}^N r_{\alpha,n,i,k}, \quad (2.13)$$

ここで、 \bar{M}_n は $(n-1/2)\Delta z \leq \bar{r}_{z,n,i} < (n+1/2)\Delta z$ に存在する高分子の総数であり、 $r_{\alpha,n,i,k}$ は n 番目のスラブの高分子 i のモノマー k の α 方向の座標を表す。慣性半径の二乗は $R_{g,n}^2 = R_{g,x,n}^2 + R_{g,y,n}^2 + R_{g,z,n}^2$ と定義される。図 2.4.8 に定常状態における慣性半径のプロファイルを示す。すべての RNEMD パラメータに対して、 R_g^2 は計算領域内ではほぼ一定である (この領域のサイズは平衡状態の慣性半径 $R_{g,\text{eq}}$ の 2.5 倍である)。この結果は、温度および密度の不均一性が高分子構造の不均一性を引き起こさないことを示している。一方、中心部および端部では、非物理的な運動量交換により高分子構造が大きく変形する可能性がある。特に高せん断速度条件下では、高分子の構造は平衡状態から大きく逸脱することが確認されている。

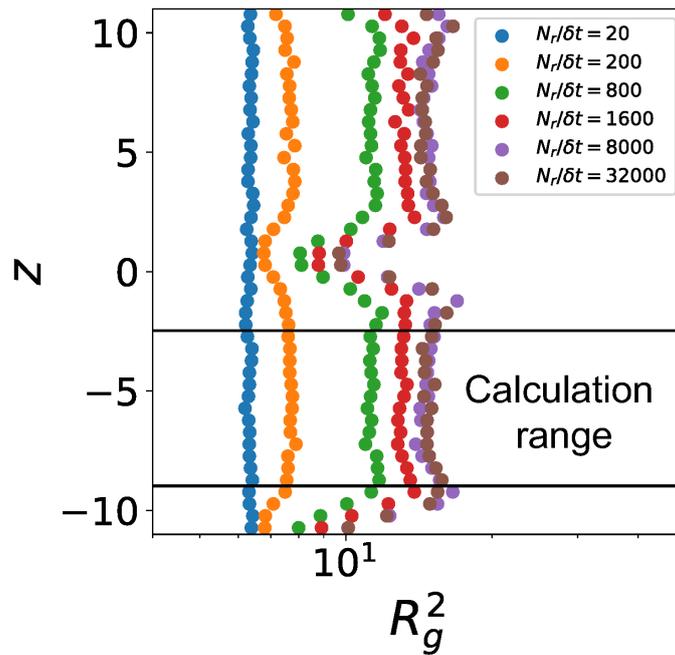


図 2.4.8 $W\delta t = 0.05$ における NVT アンサンブル下での慣性半径の二乗のプロファイルを示す。

高分子の形態について、SLLOD 法との比較も行った。図 2.4.9 に、粘度を評価した領域 ($-8.98 \leq z < -2.48$) における慣性テンソルの対角成分の平均値を示す。また、SLLOD 法による同様の結果も併せて示した。全ての Wi 数において、慣性テンソルの各成分は SLLOD 法の結果と一致しており、温度および密度の不均一性が高分子の形態に影響を与えないことがわかった。付随的な結果として、せん断に伴い高分子はせん断方向に伸長し、せん断勾配方向および渦度方向に収縮することが観察された。せん断が増加するにつれて全体として形態が拡張することは、せん断方向の伸長が垂直方向の収縮を上回るためである。この傾向は、先行研究である SLLOD 法のシミュレーション [53–55] や、異なる鎖長のポリスチレンメルトに対する RNEMD 法の研究 [40] と整合的である。

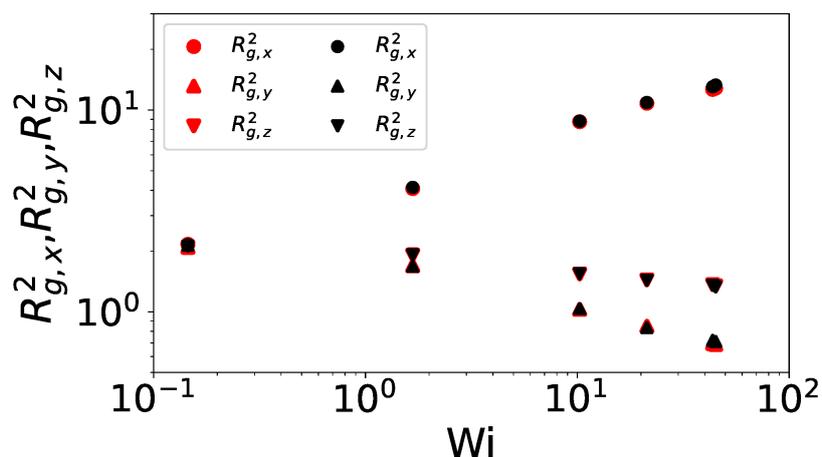


図 2.4.9 慣性テンソルの直交成分 ($R_{g,x,n}^2$, $R_{g,y,n}^2$, $R_{g,z,n}^2$) を示す。赤色は NVT アンサンブルにおける $W\delta t = 0.05$ での RNEMD シミュレーションの結果を、黒色は SLLOD シミュレーションの結果を示している。統計誤差の大きさは、プロット中の記号よりも小さい。

2.5 結論

本研究では、高速せん断下における Kremer-Grest 型モデルのからみ合いのないメルトに対して、逆非平衡分子動力学 (RNEMD) 法の適用性を検討した。運動量交換の頻度を高めることで、Weissenberg 数にして約 100 に達する高速せん断流を実現した。運動量交換が人工的に行われるため、温度、密度、粘度に不均一性が生じるが、平均粘度は、NVT および NVE 条件下の SLLOD 法で得られた結果と完全に一致した。熱浴の有無は、液体系における先行研究 [39] と同様に、粘度の予測に大きな影響を与えないことが確認された。さらに、温度、密度、定常せん断粘度、および慣性テンソルの不均一性についても調査した。その結果、定常状態での平均粘度および慣性テンソルに対する偏差は、このスケールでは小さいことが示された。計算領域内におけるわずかな温度・密度変動にもかかわらず、粘度が正しい平均値に収束するという事実は、分子性液体に対する RNEMD 法の先行研究 [54–56] と整合する結果である。

2.6 付録 A

本研究で用いた LAMMPS の input ファイルを以下に示す。

2.6.1 NVT simulation

```
dimension 3
boundary p p p
units lj
atom-style bond
special-bonds fene
pair-style lj/cut 1.12246204830937
bond-style fene
read-data data.chain.equilibrated
bond-coeff * 30.0 1.5 1.0 1.0
pair-modify shift yes
pair-coeff * * 1.0 1.0 1.12246204830937
neighbor 0.5 bin
pair-modify shift yes
neigh-modify every 1 delay 1
compute nvt all temp
fix 1 all nvt temp 1.0 1.0 2.0
fix 2 all momentum 1 linear 1 1 1
fix 4 all viscosity parameter1 x y 22 swap parameter2
timestep 0.005
compute ke all ke/atom
variable temp1 atom c-ke/1.5
compute layers2 all chunk/atom bin/1d y lower 1.0
```

```
fix 8 all ave/chunk 10 5000000 50000000 layers2 density/number norm sample file density-parameter1-  
parameter2.dat  
compute layers3 all chunk/atom bin/1d y lower 0.5  
fix 9 all ave/chunk 10 5000000 50000000 layers3 v-temp1 file temp-parameter1-parameter2.dat  
compute layers5 all chunk/atom bin/1d y lower 0.5  
fix 11 all ave/chunk 10 5000000 50000000 layers5 vx file profile-momentx-parameter1-parameter2.dat  
compute layers6 all chunk/atom bin/1d y lower 0.5  
fix 12 all ave/chunk 10 5000000 50000000 layers6 vy file profile-momenty-parameter1-parameter2.dat  
compute layers7 all chunk/atom bin/1d y lower 0.5  
fix 13 all ave/chunk 10 5000000 50000000 layers7 vz file profile-momentz-parameter1-parameter2.dat  
group free type 1  
compute cc1 free chunk/atom molecule  
compute gyration all gyration/chunk cc1 tensor  
fix 17 all ave/time 1 1 10000000 c-gyration[*] file gyrationname mode vector  
compute cc2 free chunk/atom molecule  
compute mycom all com/chunk cc2  
fix 18 all ave/time 1 1 10000000 c-mycom[*] file centername mode vector  
thermo 1000  
thermo-style custom step temp epair emol etotal f-4  
dump id all custom 20000000 dump.melt-parameter1-parameter2 id type x y z vx vy vz  
run 100000000  
write-data data.chain.equilibrated-parameter1-parameter2
```

2.6.2 NVE simulation

```
dimension 3  
boundary p p p  
units lj  
atom-style bond  
special-bonds fene  
pair-style lj/cut 1.12246204830937  
bond-style fene  
read-data data.chain.equilibrated  
bond-coeff * 30.0 1.5 1.0 1.0  
pair-modify shift yes  
pair-coeff * * 1.0 1.0 1.12246204830937  
neighbor 0.5 bin  
pair-modify shift yes  
neigh-modify every 1 delay 1  
fix 1 all nve  
fix 2 all momentum 1 linear 1 1 1
```

```

fix 4 all viscosity parameter1 x y 22 swap parameter2
timestep 0.0005
compute ke all ke/atom
variable temp1 atom c-ke/1.5
compute layers2 all chunk/atom bin/1d y lower 0.5
fix 8 all ave/chunk 10 5000000 500000000 layers2 density/number norm sample file density-parameter1-
parameter2.dat
compute layers3 all chunk/atom bin/1d y lower 0.5
fix 9 all ave/chunk 10 5000000 500000000 layers3 v-temp1 file temp-parameter1-parameter2.dat
compute layers5 all chunk/atom bin/1d y lower 0.5
fix 11 all ave/chunk 10 5000000 500000000 layers5 vx file profile-momentx-parameter1-parameter2.dat
compute layers6 all chunk/atom bin/1d y lower 0.5
fix 12 all ave/chunk 10 5000000 500000000 layers6 vy file profile-momenty-parameter1-parameter2.dat
compute layers7 all chunk/atom bin/1d y lower 0.5
fix 13 all ave/chunk 10 5000000 500000000 layers7 vz file profile-momentz-parameter1-parameter2.dat
thermo 20000
thermo-style custom step temp epair emol etotal f-4
dump id all atom 200000000 dump.melt-parameter1-parameter2
run 1000000000
write-data data.chain.equilibrated-parameter1-parameter2

```

2.7 付録 B

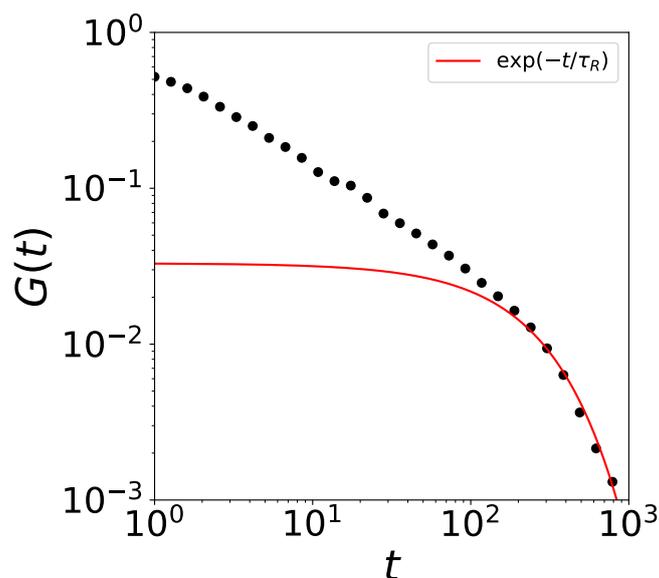
鎖長が $N = 25$ における、Kremer-Grest モデルの $T = 1.0$ のときの最長緩和時間を求める。系として、からみあいのない高分子メルトを考える。境界条件には、三次元周期的境界条件を採用する。長さ、時間、エネルギーを LJ unit で無次元化する。最長緩和時間を計算するためには、長時間の計算が必要になるため、RNEMD 法で計算した系より小さい系を採用する。具体的には、 $V = L_x L_y L_z (L_x = L_y = L_z = 23)$ の系を考える。高分子全体の本数は $N = 400$ とし、密度は $\rho = 0.826$ である。FENE ポテンシャルは Kremer-Grest モデルの標準パラメータ ($k = 30, R_0 = 1.5$) を作用する。熱浴は、Nosé-Hoover 熱浴を用いており、温度緩和パラメータは 2.0 に設定する。ここで、温度緩和パラメータをより強くすると高分子の緩和挙動が変わり、緩和時間の見積もりが変化することに注意は必要である。

平衡状態にある系に対して、応力を計算し、緩和弾性率 $G(t)$ を以下の定義 (Likhtman の形式 [57]) によって計算する。

$$\begin{aligned}
G(t) = & \frac{V}{5k_B T} \left[\langle \hat{\sigma}_{xy}(t) \hat{\sigma}_{xy}(0) \rangle_{\text{eq}} + \langle \hat{\sigma}_{yz}(t) \hat{\sigma}_{yz}(0) \rangle_{\text{eq}} + \langle \hat{\sigma}_{xz}(t) \hat{\sigma}_{xz}(0) \rangle_{\text{eq}} \right] \\
& + \frac{V}{30k_B T} \left[\langle \hat{N}_{xy}(t) \hat{N}_{xy}(0) \rangle_{\text{eq}} + \langle \hat{N}_{yz}(t) \hat{N}_{yz}(0) \rangle_{\text{eq}} + \langle \hat{N}_{xz}(t) \hat{N}_{xz}(0) \rangle_{\text{eq}} \right].
\end{aligned} \tag{2.14}$$

このとき、 $\hat{\sigma}$ は応力テンソル、 $N_{\alpha\beta} = \hat{\sigma}_{\alpha\alpha}(t) - \hat{\sigma}_{\beta\beta}(t)$ 、 V は体積、 k_B はボルツマン定数、 T は温度である。

図 2.7 に緩和弾性率の時間変化を示す。弾性率は徐々に緩和していき、 $t = 10^3$ 程度で全て緩和することがわかる。そこで、シミュレーションで得られた緩和弾性率を $G(t) \propto \exp(-t/\tau_R)$ でフィットする。この結果から、緩和時間は $\tau_R = 2.4 \times 10^2$ であることがわかった。

図 2.7.1 鎖長 $N = 25$ を持つ Kremer-Grest メルトの緩和弾性率

input ファイルは以下のように作成した。

```
dimension 3
boundary p p p
units lj
atom-style bond
special-bonds fene
pair-style lj/cut 1.12246204830937
bond-style fene
read-data data.chain.equilibrated
bond-coeff * 30.0 1.5 1.0 1.0
pair-modify shift yes
pair-coeff * * 1.0 1.0 1.12246204830937
compute satm all stress/atom NULL
compute str all reduce sum c-satm[*]
neighbor 0.5 bin
neigh-modify every 1 delay 1
fix 2 all nve
fix 1 all nvt temp relaxationnumber relaxationnumber 2.0
compute satm all stress/atom NULL
compute str all reduce sum c-satm[*]
thermo 1000
thermo-style custom step temp c-str[*]
run 100000000
```

2.8 付録 C

本付録では、応力の式に対して運動量由来の項が系全体の応力にどのくらい寄与しているのかを考察する。応力は以下の形で定義される。

$$\hat{\sigma}(\Gamma) = \frac{1}{V} \left[\sum_i \frac{\partial U(\{\mathbf{r}_i\})}{\partial r_{i,x}} r_{i,y} - \sum_i \frac{p_{ix} p_{iy}}{m_i} \right] \quad (2.15)$$

ここで、高分子の鎖長が $N = 25$ 、密度 $\rho = 0.826$ 、温度 $T = 1$ の系に対して SLLOD 法を用いてせん断を印加することを考える。ひずみ速度 $\dot{\Gamma} = 0.01$ とする。以上のとき、得られる系全体の応力は $\sigma_{total} \approx 0.14$ となる。ここで運動量の項だけを別にして計算を行うと $\sigma_{momentum} \approx 0.00018$ となる。よってオーダーとしては、3桁分応力が小さくなる。したがって、高分子の鎖長が $N = 25$ のときの運動量の項は全体の応力に対しては無視できるほど小さい値を取っている。

次に運動量の項は今回の系に対してほとんど無視できるほど小さいことがわかったので、冪指数の大きさの変化が、鎖長によらない溶媒粘度やガラスモードの粘度の寄与によって説明できるかどうかを検討する。特に、溶媒粘度と高分子由来の粘度との差が小さくなる極限において、見かけ上の冪指数が変化し得るかを考察する。図 2.8.1 には、系全体の粘度を 1 とした場合について、溶媒を含まない系と、溶媒粘度が 0.1 および 0.2 の場合の流動特性を示す。溶媒を含まない場合、高速せん断領域における粘度はせん断速度に対して冪指数 0.5 のスケーリングを示す。一方、溶媒を導入し、その粘度が 0.1、0.2 と増加すると、高速せん断下での流動特性は明らかに変化し、結果として見かけ上の冪指数が異なる値をとる。その結果、本来の高分子のスケーリング則は維持されていても、観測される粘度曲線から抽出される冪指数は変化して見える。以上より、冪指数の鎖長依存性として観測される振る舞いは、高分子固有の流動機構の変化というよりも、鎖長によらない溶媒粘度やガラスモードの粘度に由来するオフセットの大きさが支配的に効いている可能性が高い。

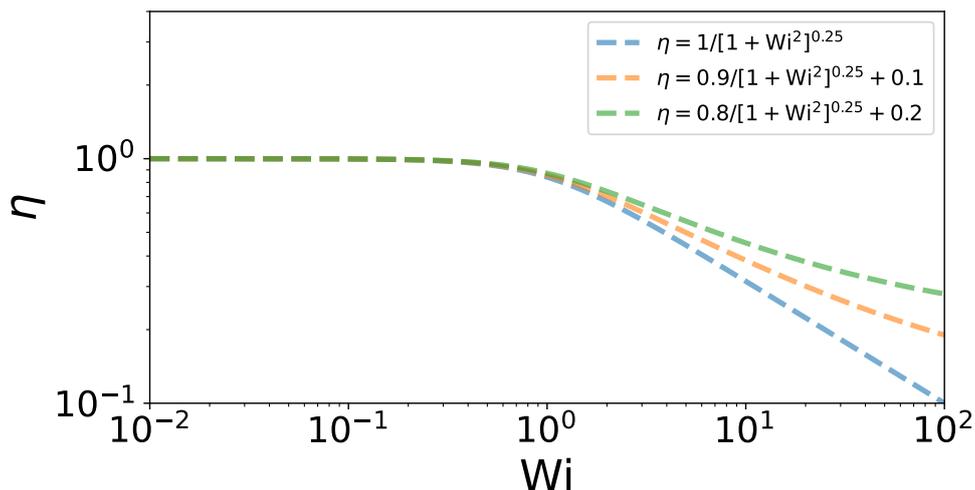


図 2.8.1 オフセットを考慮したとき的高速せん断下の流動特性

第 3 章

RNEMD の理論解析

3.1 要旨

逆非平衡分子動力学 (Reverse Nonequilibrium Molecular Dynamics, RNEMD) シミュレーションは、第 2 章で説明したメカニズムで、熱伝導率や粘度といった輸送係数を計算することが可能である。しかしながら、RNEMD により誘起される流束と、例えば交換操作の時間間隔といった制御パラメータとの間に成立する関係は、十分に理解されていない。したがって、RNEMD シミュレーションにおいて所望の流束を得るためには、現状では試行錯誤に依存せざるを得ない。そこで本研究では、極値統計理論を用いた理論的枠組みを構築し、交換操作の時間間隔とそれにより誘起される流束との定量的な関係を予測する手法を提案する。実際に、時間間隔を系統的に変化させた RNEMD シミュレーションを実施した結果、交換間隔が運動量緩和時間を超える場合には、提案理論による予測がシミュレーション結果と定量的に一致することが確認された。さらに、一度の時間間隔で交換される粒子数が多数であることを仮定した理論であるにもかかわらず、交換する粒子数が比較的少数である場合にも良好な一致が得られることを示した。以上の結果は、RNEMD により誘起される流束を理論的に見積もることが可能であることを示しており、適切な RNEMD パラメータの選定に向けた有用な指針を提供するものである。

3.2 背景

非平衡分子動力学 (Nonequilibrium Molecular Dynamics, NEMD) シミュレーションは、輸送係数を計算するために開発されてきた手法である [11, 12, 28]。通常、これらの輸送係数は、熱力学的な駆動力や場を系に印加し、その結果として生じる流束を測定することで得られる。輸送係数は、得られた流束のアンサンブル平均と印加した駆動力または場との比として定義される。

これに対して、逆非平衡分子動力学 (Reverse Nonequilibrium Molecular Dynamics, RNEMD) シミュレーションは、上記の過程を反転させたものである [29, 30, 58]。RNEMD 法では、流束を事前に与え、それに対応する場を測定する。この方法は、2 つの粒子の速度を交換する操作によって流束を印加するという極めて単純な手法であり、実装および解析が容易である。その簡便さゆえに、RNEMD 法は熱伝導率 [59–63]、粘度 [33–46]、および相互拡散係数 [64, 65] の計算に広く用いられてきた。

RNEMD 法は様々な種類の輸送係数を計算可能である一方で、印加する流束を直接制御できないという制約がある。この手法において直接調整可能なパラメータは、2 回の速度交換の間隔に相当する時間間隔 τ_{swap} および、1 回の操作で実施される交換回数 N_s に限られる。線形応答領域内で輸送係数を評価するためには、 $N_s = 1$ に固定し、 τ_{swap} のみを変化させるのが一般的である。

しかしながら、著者の知る限り、 τ_{swap} と誘起される流束との間に成り立つ関係は未解明である。そのため、流束を系統的に制御することは困難である。さらに、流束は速度交換の対象として選ばれる粒子の個数にも依存するため、その予測は一層複雑となる。結果として、流束はシミュレーションを実行した後に初めて測定可能であり、交換対象粒子数に強く依存する。このような背景から、誘起流束を理論的に見積もる手法は、シミュレーションに適した RNEMD パラメータの選定において有用であると考えられる。

そこで本研究では、極値統計理論 [66,67] を用いて、 τ_{swap} と誘起流束との関係を理論的に見積もる手法を提案する。運動量および熱の誘起流束と τ_{swap} の間に成り立つ関係式を導出し、これらの流束が τ_{swap} および交換対象粒子数に依存することを示す。また、具体例として、Weeks-Chandler-Andersen (WCA) 流体を用いて、 τ_{swap} をさまざまに変化させた RNEMD シミュレーションを実施する。シミュレーション結果と理論予測を比較することで、 τ_{swap} が運動量緩和時間を超える場合に、誘起流束が理論的に高精度で見積もれることを示す。

さらに、誘起流束が交換対象粒子数にも依存することから、 τ_{swap} が運動量緩和時間を超える条件下において、交換対象範囲内の粒子数を変化させた追加のシミュレーションも実施する。

3.3 モデル

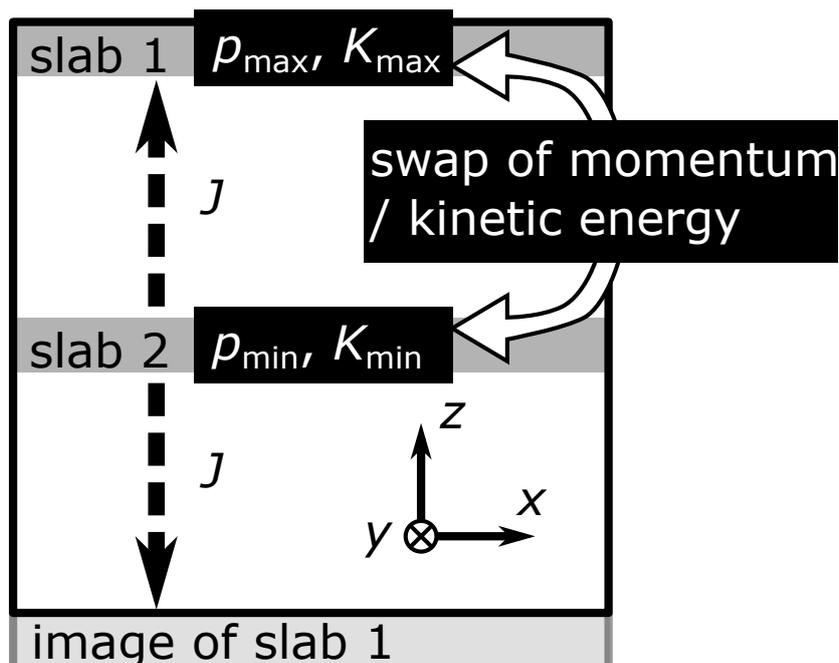


図 3.3.1 本手法における運動量および運動エネルギーの交換過程を模式的に示した図を図示する。黒枠はシミュレーションボックスを表しており、 x 軸、 y 軸、 z 軸の方向は図中に示す通りである。系は複数の領域に分割されており、最上部の領域および中央の領域は、それぞれスラブ 1 およびスラブ 2 と呼ぶ。周期境界条件のため、スラブ 1 は下部にも描かれている。運動量および運動エネルギーは、スラブ 1 とスラブ 2 の間で交換される。

図 3.3.1 に示すように、本研究では各方向にボックスサイズを L_x, L_y, L_z に設定した三次元周期系を考える。系は z 軸に垂直な 4 つの平面を挿入することで、2 つの狭い領域（スラブ 1 およびスラブ 2）と 2 つの広い領域に分割する。スラブ 1 およびスラブ 2 には、それぞれ平均して N_{slab} 個の粒子が含まれている。

運動量あるいは熱流束を誘起するために、スラブ 1 およびスラブ 2 から x 方向の速度または運動エネルギー

ギーが最大、最小の粒子を1つずつ選択する。スラブ1における x 方向に速度が最大の粒子と、スラブ2における x 方向に速度が最小の粒子の速度を交換する。この操作を繰り返すことで、系は非平衡定常状態へと遷移し、速度勾配または温度勾配が形成される。これにより、粘度または熱伝導率の計算が可能となる。

本研究は、通常の分子動力学 (MD) シミュレーションと同様に、ハミルトンの正準方程式に従う N_{total} 個の粒子から構成されている。RNEMD シミュレーションでは、粒子の速度交換が一定の時間間隔 τ_{swap} ごとに行われる。線形応答領域のみに着目する場合には、1回の交換操作につきスラブ1およびスラブ2からそれぞれ1個ずつ粒子を選ぶ、すなわち $N_s = 1$ に設定するのが一般的である。

粘度のシミュレーションでは、スラブ1において x 方向の運動量 p_{max} が最大の粒子と、スラブ2において x 方向の運動量 p_{min} が最小の粒子を選択し、これらの運動量を交換する。この操作によって誘起される運動量流束は、以下のように定義される。

$$J_p = \frac{\langle p_{\text{max}} - p_{\text{min}} \rangle}{2L_x L_y \tau_{\text{swap}}}. \quad (3.1)$$

統計平均 $\langle \dots \rangle$ は、定常状態において評価される。熱伝導率のシミュレーションでは、運動エネルギーが最大の粒子 (K_{max}) と最小の粒子 (K_{min}) を交換し、これによって熱流束が誘起される。その熱流束は次式により定義される。

$$J_q = \frac{\langle K_{\text{max}} - K_{\text{min}} \rangle}{2L_x L_y \tau_{\text{swap}}}. \quad (3.2)$$

統計平均 $\langle p_{\text{max}} - p_{\text{min}} \rangle$ および $\langle K_{\text{max}} - K_{\text{min}} \rangle$ を見積もることができれば、誘起される流束も推定可能である。本研究では、粘度に対しては x 方向の運動量、熱伝導率に対しては単一粒子の運動エネルギーに関して、その極値を評価するために極値統計理論を用いる。粘度の場合、スラブ1における最大運動量の統計的性質を知る必要がある。系の対称性により、スラブ2における最小運動量の統計的性質は、スラブ1における最大運動量のと本質的に同一である。一方で、熱伝導率の場合には、単一粒子の運動エネルギーの分布は対称ではない。このため、最大および最小の運動エネルギーの統計的性質をそれぞれ別に扱う必要がある。このようなアプローチにより、 N_{slab} や τ_{swap} といったシミュレーションパラメータに基づいて、誘起される流束を定量的に見積もることが可能となる。

3.4 解析

3.4.1 運動量

本節では、粘度に対するRNEMDシミュレーションを考察する (計算の詳細は付録Aを参照)。RNEMDにおいては、スラブ1内の N_{slab} 個の粒子の中から、 x 方向の運動量が最大の粒子を選択する。スラブ1内の j 番目の粒子に対して、次のように無次元化された運動量を導入する：

$$\tilde{p}_j = \frac{p_{j,x}}{\sqrt{mk_B T}}. \quad (3.3)$$

時間間隔 τ_{swap} が運動量緩和時間より十分に長い場合、運動量は交換対象の粒子を選択する時点で完全に平衡化されていると仮定することができる。平衡状態、あるいは平衡に近い状態においては、運動量は互いに独立かつ同一の確率分布に従う確率変数とみなすことができる。 \tilde{p}_j はガウス分布に従い、その確率密度関数 (PDF) および累積分布関数 (CDF) は次のように与えられる：

$$p(\tilde{p}) = \frac{1}{\sqrt{2\pi}} \exp\left(-\frac{\tilde{p}^2}{2}\right), \quad (3.4)$$

$$f(\tilde{p}) = \int_{-\infty}^{\tilde{p}} d\tilde{p}' p(\tilde{p}') = 1 - \frac{1}{2} \operatorname{erfc} \left(\frac{\tilde{p}}{\sqrt{2}} \right). \quad (3.5)$$

最大運動量 $\Xi = \max_j \tilde{p}_j$ は、極値統計に従う確率変数として解釈することができる。一般に、このような確率変数は、極値統計における3つの極値分布、すなわち Gumbel 分布、Fréchet 分布、Weibull 分布のいずれかに従うことが知られている [66, 67]。本研究の対象とする系において、後述するように Ξ は Gumbel 分布に従うことが示される。極値統計における標準的な計算に従えば、 Ξ の累積分布関数は次のように与えられる：

$$F_{N_{\text{slab}}}(\Xi) = f^{N_{\text{slab}}}(\Xi) = \left[1 - \frac{1}{2} \operatorname{erfc} \left(\frac{\Xi}{\sqrt{2}} \right) \right]^{N_{\text{slab}}}. \quad (3.6)$$

Ξ は N_{slab} 個の確率変数の最大値であるため、その平均値は通常、各 ξ_j の平均値よりも大きくなる。したがって、式 (3.6) を近似するために、 $\operatorname{erfc}(x)$ の $x \gg 1$ における漸近形を利用する [68]。このとき、 $\operatorname{erfc}(x)$ は次のように展開される：

$$\operatorname{erfc}(x) \approx \frac{e^{-x^2}}{\sqrt{\pi}x} \left(1 - \frac{1}{2x^2} + \dots \right). \quad (3.7)$$

したがって、式 (3.6) は次のように近似できる：

$$F_{N_{\text{slab}}}(\Xi) \approx \left[1 - \frac{\exp(-\Xi^2/2)}{\sqrt{2\pi}\Xi} \right]^{N_{\text{slab}}}. \quad (3.8)$$

極値統計における標準的な手法に従い、ここでは N_{slab} が十分に大きいと仮定する。指数関数の関係式 $\exp(x) = \lim_{N_{\text{slab}} \rightarrow \infty} \left[1 + \frac{x}{N_{\text{slab}}} \right]^{N_{\text{slab}}}$ を用いることで、式 (3.8) はさらに次のように近似できる：

$$\begin{aligned} F_{N_{\text{slab}}}(\Xi) &\approx \left[1 - \frac{\exp(-\Xi^2/2)}{\sqrt{2\pi}\Xi} \right]^{N_{\text{slab}}} \\ &\approx \exp \left[-\exp \left(-\frac{\Xi^2}{2} - \ln \Xi + \ln \left(\frac{N_{\text{slab}}}{\sqrt{2\pi}} \right) \right) \right] \\ &\approx \exp \left[-\exp \left(-(\tilde{\Xi}_{N_{\text{slab}}} + \tilde{\Xi}_{N_{\text{slab}}}^{-1})(\Xi - \tilde{\Xi}_{N_{\text{slab}}}) \right) \right]. \end{aligned} \quad (3.9)$$

ここで、 $\tilde{\Xi}_{N_{\text{slab}}}$ は次の関係式により定義される：

$$-\frac{\tilde{\Xi}_{N_{\text{slab}}}^2}{2} - \ln \tilde{\Xi}_{N_{\text{slab}}} + \ln \left(\frac{N_{\text{slab}}}{\sqrt{2\pi}} \right) = 0. \quad (3.10)$$

式 (3.10) は、Lambert 関数 $W(x)$ を用いて解くことができる。 $W(x)$ は $W(x)e^{W(x)} = x$ を満たす関数として定義される [68]：

$$\tilde{\Xi}_{N_{\text{slab}}} = \sqrt{W \left(\frac{N_{\text{slab}}^2}{2\pi} \right)}. \quad (3.11)$$

式 (3.9) より、 Ξ に関する確率密度関数 (PDF) $P_{N_{\text{slab}}}(\Xi) = dF_{N_{\text{slab}}}(\Xi)/d\Xi$ は、Gumbel 分布の形に与えられる：

$$P_{N_{\text{slab}}}(\Xi) \approx (\tilde{\Xi}_{N_{\text{slab}}} + \tilde{\Xi}_{N_{\text{slab}}}^{-1}) \exp \left[-(\tilde{\Xi}_{N_{\text{slab}}} + \tilde{\Xi}_{N_{\text{slab}}}^{-1})(\Xi - \tilde{\Xi}_{N_{\text{slab}}}) - \exp \left[-(\tilde{\Xi}_{N_{\text{slab}}} + \tilde{\Xi}_{N_{\text{slab}}}^{-1})(\Xi - \tilde{\Xi}_{N_{\text{slab}}}) \right] \right]. \quad (3.12)$$

平均値は

$$\langle \Xi \rangle \approx \tilde{\Xi}_{N_{\text{slab}}} + \frac{\gamma}{\tilde{\Xi}_{N_{\text{slab}}} + \tilde{\Xi}_{N_{\text{slab}}}^{-1}}, \quad (3.13)$$

ここで、 $\gamma = 0.57721566\dots$ はオイラー定数である [68]。対称性により、スラブ 2 における最小の無次元化運動量 Ξ' も、次の Gumbel 分布に従う：

$$P_{N_{\text{slab}}}(\Xi') \approx \left(\tilde{\Xi}_{N_{\text{slab}}} + \tilde{\Xi}_{N_{\text{slab}}}^{-1} \right) \exp \left[\left(\tilde{\Xi}_{N_{\text{slab}}} + \tilde{\Xi}_{N_{\text{slab}}}^{-1} \right) (\Xi' + \tilde{\Xi}_{N_{\text{slab}}}) - \exp \left[\left(\tilde{\Xi}_{N_{\text{slab}}} + \tilde{\Xi}_{N_{\text{slab}}}^{-1} \right) (\Xi' + \tilde{\Xi}_{N_{\text{slab}}}) \right] \right]. \quad (3.14)$$

平均値は $\langle \Xi' \rangle = -\langle \Xi \rangle$ に等しい。したがって、スラブ 1 における x 方向の最大運動量の統計平均は、次のように見積もることができる：

$$\langle p_{\text{max}} \rangle = \sqrt{mk_B T} \langle \Xi \rangle. \quad (3.15)$$

したがって、運動量流束は次のように見積もられる：

$$\begin{aligned} J_P &= \frac{\sqrt{mk_B T}}{2L_x L_y \tau_{\text{swap}}} 2 \langle \Xi \rangle \\ &\approx \frac{\sqrt{mk_B T}}{L_x L_y \tau_{\text{swap}}} \left[\sqrt{W \left(\frac{N_{\text{slab}}^2}{2\pi} \right)} + \frac{\gamma}{\sqrt{W \left(\frac{N_{\text{slab}}^2}{2\pi} \right)} + 1/\sqrt{W(N_{\text{slab}}^2/2\pi)}} \right]. \end{aligned} \quad (3.16)$$

3.4.2 運動エネルギー

本節では、熱伝導率に対する RNEMD シミュレーションを考察する (計算の詳細は付録 B を参照)。まず、スラブ 1 について検討する。 j 番目の粒子に対して、次のように無次元化された単一粒子の運動エネルギーを導入する： $\phi_j = \frac{p_j^2}{2mk_B T}$ 。先の場合と同様に、無次元化された単一粒子の運動エネルギー ϕ_j は、互いに独立かつ同一の確率分布に従う確率変数として解釈できる。この場合、分布はガンマ分布 (あるいは χ^2 分布) に従う [69]。このとき PDF と CDF は以下となる。

$$p(\phi) = \frac{2}{\sqrt{\pi}} \sqrt{\phi} \exp(-\phi), \quad (3.17)$$

$$f(\phi) = \text{erf}(\sqrt{\phi}) - \frac{2}{\sqrt{\pi}} \sqrt{\phi} e^{-\phi}. \quad (3.18)$$

対象粒子の運動エネルギーは、 $\Phi = \max_j \phi_j$ によって与えられる。先の場合と同様に、 Φ は Gumbel 分布に従う [66, 67]。 Φ の累積分布関数は、次のように表される：

$$F_{N_{\text{slab}}}(\Phi) = f^{N_{\text{slab}}}(\Phi) = \left[1 - \text{erfc}(\sqrt{\Phi}) - \frac{2}{\sqrt{\pi}} \sqrt{\Phi} e^{-\Phi} \right]^{N_{\text{slab}}}. \quad (3.19)$$

式 (3.7) を用いることで、次のような近似式が得られる：

$$\begin{aligned} F_{N_{\text{slab}}}(\Phi) &\approx \left[1 - \frac{2}{\sqrt{\pi}} \sqrt{\Phi} e^{-\Phi} \right]^{N_{\text{slab}}} \\ &\approx \exp \left[-\exp \left(-\Phi + \frac{1}{2} \ln \Phi + \ln \left(\frac{2N_{\text{slab}}}{\sqrt{\pi}} \right) \right) \right] \\ &\approx \exp \left[-\exp \left(-\left(1 - \frac{1}{2\tilde{\Phi}_{N_{\text{slab}}}} \right) (\Phi - \tilde{\Phi}_{N_{\text{slab}}}) \right) \right]. \end{aligned} \quad (3.20)$$

ここで、 $\tilde{\Phi}_{N_{\text{slab}}}$ は、次の方程式の解である：

$$-\tilde{\Phi}_{N_{\text{slab}}} + \frac{1}{2} \ln \tilde{\Phi}_{N_{\text{slab}}} + \ln \left(\frac{2N_{\text{slab}}}{\sqrt{\pi}} \right) = 0. \quad (3.21)$$

式 (3.21) は 2 つの解を持つが、大きい方の解を採用する必要がある。このとき、確率分布は次のように与えられる：

$$P_{N_{\text{slab}}}(\Phi) = \left(1 - \frac{1}{2\tilde{\Phi}_{N_{\text{slab}}}}\right) \exp\left[-\left(1 - \frac{1}{2\tilde{\Phi}_{N_{\text{slab}}}}\right)(\Phi - \tilde{\Phi}_{N_{\text{slab}}})\right] - \exp\left[-\left(1 - \frac{1}{2\tilde{\Phi}_{N_{\text{slab}}}}\right)(\Phi - \tilde{\Phi}_{N_{\text{slab}}})\right]. \quad (3.22)$$

平均値は、

$$\langle\Phi\rangle \approx \tilde{\Phi}_{N_{\text{slab}}} + \frac{\gamma}{1 - \frac{1}{2\tilde{\Phi}_{N_{\text{slab}}}}}. \quad (3.23)$$

次に、スラブ 2 について考察する。 j 番目の粒子に対して、無次元化された単一粒子の運動エネルギーを $\phi'_j = \frac{p_j^2}{2mk_B T}$ と定義する。このときの確率分布関数および累積分布関数は、それぞれ式 (3.17) および式 (3.18) と同一である。本場合に必要となるのは、 $\Phi' = \min_j \phi'_j$ の統計的性質である。 Φ' は Weibull 分布に従い、その生存関数は次のように与えられる：

$$1 - F_{N_{\text{slab}}}(\Phi') = [1 - f(\Phi')]^{N_{\text{slab}}}. \quad (3.24)$$

$\Phi' = 0$ 付近における $f(\Phi')$ の近似は、次のように与えられる：

$$f(\Phi') = \int_0^{\Phi'} d\phi \frac{2}{\sqrt{\pi}} \sqrt{\phi} \exp(-\phi) \approx \int_0^{\Phi'} d\phi \frac{2}{\sqrt{\pi}} \sqrt{\phi} = \frac{4}{3\sqrt{\pi}} \Phi'^{3/2}. \quad (3.25)$$

したがって、式 (3.24) は次のように近似される：

$$1 - F_{N_{\text{slab}}}(\Phi') \approx \left[1 - \frac{4}{3\sqrt{\pi}} \Phi'^{3/2}\right]^{N_{\text{slab}}} \approx \exp\left(-\frac{4N_{\text{slab}}}{3\sqrt{\pi}} \Phi'^{3/2}\right). \quad (3.26)$$

したがって、次のような確率分布が得られる：

$$P_{N_{\text{slab}}}(\Phi') = \frac{dF_{N_{\text{slab}}}(\Phi')}{d\Phi'} \approx \frac{2N_{\text{slab}}}{\sqrt{\pi}} \sqrt{\Phi'} \exp\left(-\frac{4N_{\text{slab}}}{3\sqrt{\pi}} \Phi'^{3/2}\right). \quad (3.27)$$

平均値は以下である。

$$\langle\Phi'\rangle \approx \left(\frac{3\sqrt{\pi}}{4}\right)^{2/3} \Gamma(5/3) N_{\text{slab}}^{-2/3}. \quad (3.28)$$

ここで、 $\Gamma(x)$ はガンマ関数である。 N_{slab} が十分に大きい場合、 $\langle\Phi'\rangle$ は $\langle\Phi\rangle$ よりもはるかに小さくなる。これは、実際には $\langle\Phi'\rangle$ の寄与を無視できることを意味し、すなわち $\langle\Phi\rangle - \langle\Phi'\rangle \approx \langle\Phi\rangle$ と近似できる。平均熱流束は、次のように見積もられる：

$$\begin{aligned} J_q &= \frac{k_B T}{2L_x L_y \tau_{\text{swap}}} (\langle\Phi\rangle - \langle\Phi'\rangle) \\ &\approx \frac{k_B T}{2L_x L_y \tau_{\text{swap}}} \left[\tilde{\Phi}_{N_{\text{slab}}} + \frac{\gamma}{1 - \frac{1}{2\tilde{\Phi}_{N_{\text{slab}}}}} \right] \end{aligned} \quad (3.29)$$

ここで、 $\tilde{\Phi}_{N_{\text{slab}}}$ は式 (3.21) によって与えられる。

3.5 シミュレーションとの比較

3.5.1 シミュレーション方法

本研究では、WCA 流体に対してシミュレーションを実施する。すべての粒子は、WCA ポテンシャル (カットオフを導入した Lennard-Jones ポテンシャル) を介して相互作用し、このポテンシャルは斥力の

みをもつ。WCA ポテンシャルは、次のように表される：

$$U_{\text{WCA}}(r) = \begin{cases} 4\varepsilon \left[\left(\frac{\sigma}{r}\right)^{12} - \left(\frac{\sigma}{r}\right)^6 + \frac{1}{4} \right] & \text{if } (r \leq 2^{1/6}\sigma), \\ 0 & \text{if } (r > 2^{1/6}\sigma). \end{cases} \quad (3.30)$$

ここで、 r は 2 粒子間の距離、 σ は粒子径、 ε はポテンシャルの強さを表すパラメータである。本研究では、長さ、エネルギー、質量の単位としてそれぞれ $\sigma = 1$ 、 $\varepsilon = 1$ 、 $m = 1$ を選択する。また、便宜上、ボルツマン定数 $k_B = 1$ とする。以下では、すべての物理量はこれらの無次元単位で表記される。本系は $N_{\text{total}} = 108000$ 個の粒子から構成され、粒子の密度は $\rho = 0.83$ とする。シミュレーションボックスのサイズは、 $L_x = L_y = L_z = (N_{\text{total}}/\rho)^{1/3}$ により決定される。平衡化後、図 3.3.1 に示すように、三次元周期境界条件を満たす系に対して RNEMD 法を適用する。運動量および熱の流束は、粒子間の速度交換操作によって印加される。速度の交換は、次の手順で選定された粒子間で行われる。まず、シミュレーションボックスを、運動量および熱流束の方向に沿って複数のスラブに分割する。印加される流れ場および温度場を制御するために、速度交換の頻度を制御する。この交換頻度は、シミュレーション中における交換操作のステップ間隔 τ_{swap} により定義される。

運動方程式の時間積分には、LAMMPS [51] に実装された速度 Verlet アルゴリズム [50] を用いる。平衡化のため、静的状態における NVT シミュレーションを、時間刻み $\delta t = 0.001$ 、温度 $T = 1.0$ に設定し、Nosé-Hoover 熱浴 [11] により温度制御を行いながら 1.0×10^7 ステップ実行した。ここで、熱浴の緩和時間は 2.0 に設定した。このようにして得られた平衡状態を初期状態として、NVT アンサンブル下で時間刻み $\delta t = 0.005$ により最大 4.0×10^7 ステップの RNEMD シミュレーションを実施した。

3.5.2 結果

図 3.5.1 に、固定された $N_{\text{slab}} = 2160$ (スラブ数は 50) の条件下における、 τ_{swap} に対する運動量および熱流束の理論予測値とシミュレーション結果を示す。理論解析に用いた変数は、シミュレーションの入力条件に基づいており、 $N_{\text{slab}} = N_{\text{total}}/50 = 2160$ と設定している。図 3.5.1 より、 τ_{swap} が小さい一部のデータ点を除き、理論予測はシミュレーション結果と定量的に一致していることが確認できる。 τ_{swap} が小さい領域におけるずれは、局所的な運動量の緩和が不十分であることに起因すると解釈できる。本理論では、速度交換後に運動量分布（あるいは運動エネルギー分布）が即座に平衡化すると仮定している。しかし、実際には平衡化には運動量緩和時間 τ_p よりも長い時間スケールが必要である。ここで、 τ_p は運動量の相関がなくなるのに必要な時間である。したがって、 $\tau_{\text{swap}} \lesssim \tau_p$ の条件では、理論予測は精度を欠くと考えられる。 τ_p は、平衡状態における平均二乗変位 (MSD) から 0.13 と見積もられる。図 3.5.1 のデータはこの見積もりと整合的である。 $\tau_{\text{swap}} \lesssim \tau_p$ の領域では、シミュレーションにおける流束が理論予測よりも小さくなっており、本理論が誘起流束を過大評価していることがわかる。このような傾向は物理的にも自然であり、平衡化前の運動量の最大値は、前回の速度交換イベント時にサンプリングされた最大運動量よりも小さいと予想されるからである。なお、理論予測とのずれは、運動量交換によってスラブ 1 およびスラブ 2 内に誘起される平均運動量の影響にも一部起因している可能性がある。この点については後述する。

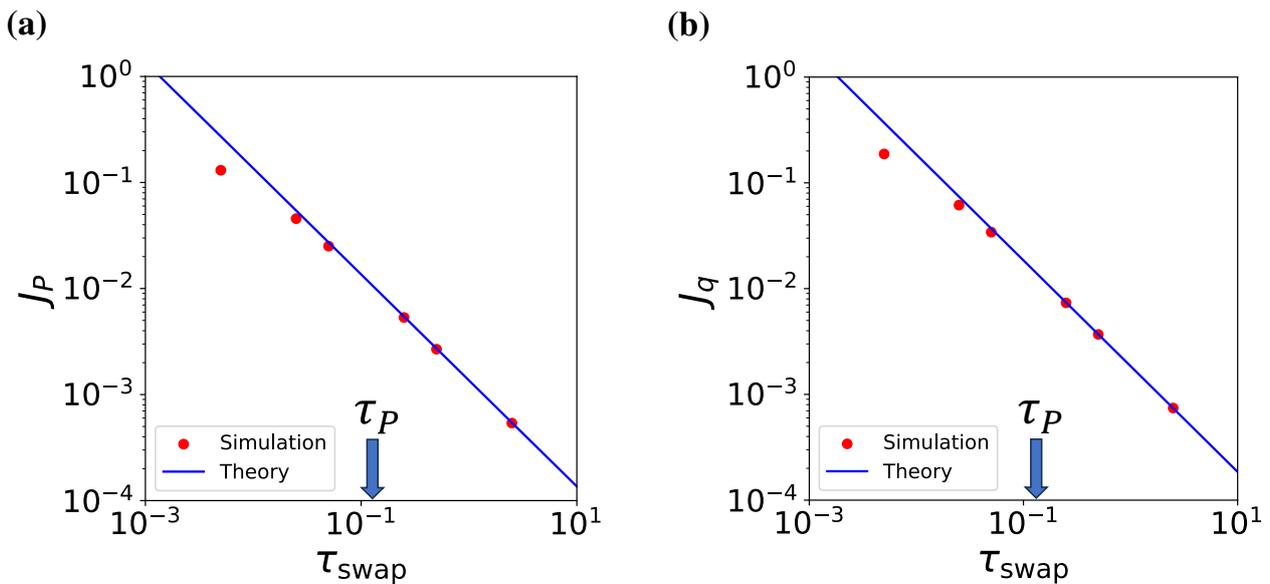


図 3.5.1 図は、 τ_{swap} の異なる値に対するシミュレーションおよび理論に基づく (a) 運動量・(b) 熱流束の予測を示す。1 回あたりの交換数は $N_s = 1$ 、スラブ内の粒子数は $N_{\text{slab}} = 2160$ であり、運動量の緩和時間は矢印で示している。

図 3.5.2 は、固定された $\tau_{\text{swap}} = 0.5$ のもとで、 N_{slab} に対する運動量および熱流束の理論予測とシミュレーション結果を示している。 N_{slab} の値を変化させるために、スラブ数を調整し、 $N_{\text{slab}} = 1080, 216, 108, 21.6, 10.8$ となるように設定した。図より、 $N_{\text{slab}} \gtrsim 100$ のような比較的大きな領域では、理論予測とシミュレーション結果が定量的に一致していることがわかる。一方で、 N_{slab} が小さい場合には、本理論は誘起流束を過大評価する傾向が見られる。このずれの原因としては、最大および最小の運動量あるいは運動エネルギーの分布が、極値分布に十分収束していないことが考えられる。また、スラブ 1 およびスラブ 2 に含まれる粒子数のゆらぎも、ずれの一因となっている可能性がある。興味深いことに、 $N_{\text{slab}} = 10.8$ のように比較的小さい場合であっても、流束の理論値とのずれはそれほど大きくない。以上より、本理論は N_{slab} に対して堅牢であり、小規模系においても流束の推定に有用であると考えられる。

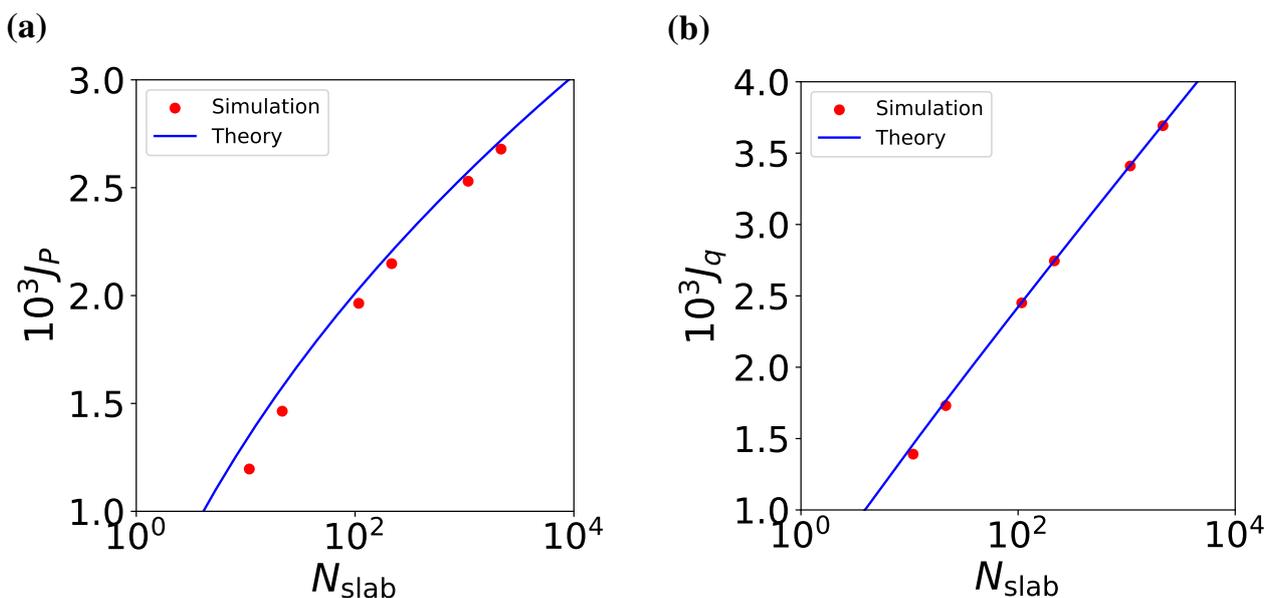


図 3.5.2 複数の N_{slab} に対する、シミュレーション結果と理論予測に基づく (a) 運動量および (b) 熱流束の比較。

3.6 議論

ここでは、本理論の可能な一般化について簡単に議論する。まず、非平衡状態における確率分布関数 (PDF) を考慮することで、理論の精度を向上させることができる可能性がある。本研究では、運動量分布が平衡状態におけるマクスウェル・ボルツマン分布に従うと仮定している。しかし、RNEMD シミュレーションにおいて系が定常状態に達した場合、誘起される運動量あるいは温度の流束により、運動量分布は平衡分布から逸脱する。このとき、最大値や最小値の確率分布も、平衡分布に基づく理論予測からずれが生じると考えられる。非平衡 PDF が誘起される流束にどのように影響を与えるかを定量的に評価するために、粘度のシミュレーションにおけるスラブ 1 内の運動量分布関数を解析する。図 3.6.1 は、 $\tau_{\text{swap}} = 0.005$ および $N_{\text{slab}} = 2160$ の条件下で、スラブ 1 内における運動量分布関数 $p(\tilde{p}_\alpha)$ (ここで α は無次元化された運動量 $\tilde{p}_\alpha = p_\alpha / \sqrt{mk_B T}$ の成分) を示している。この条件では、図 3.5.1 において理論予測から運動量流束 J_P のずれが観測された。図より、 $p(\tilde{p}_y)$ および $p(\tilde{p}_z)$ は、平衡分布 $p_{\text{eq}}(\tilde{p}_\alpha) = (1/\sqrt{2\pi}) \exp(-\tilde{p}_\alpha^2/2)$ とほぼ一致していることがわかる。一方、 $p(\tilde{p}_x)$ は平衡分布からの明確な逸脱を示している。しかしながら、平衡分布を平均運動量によって平行移動させることで、 $p(\tilde{p}_x)$ とよく一致することが確認できる：すなわち $p(\tilde{p}_x) \approx p_{\text{eq}}(\tilde{p}_x - \bar{\tilde{p}}_x)$ 。ここで、 $\bar{\tilde{p}}_x$ は誘起された平均運動量として解釈できる。この結果は、非平衡状態における PDF が、単純に平衡分布を平均運動量だけ平行移動させることで十分に表現可能であることを示している。

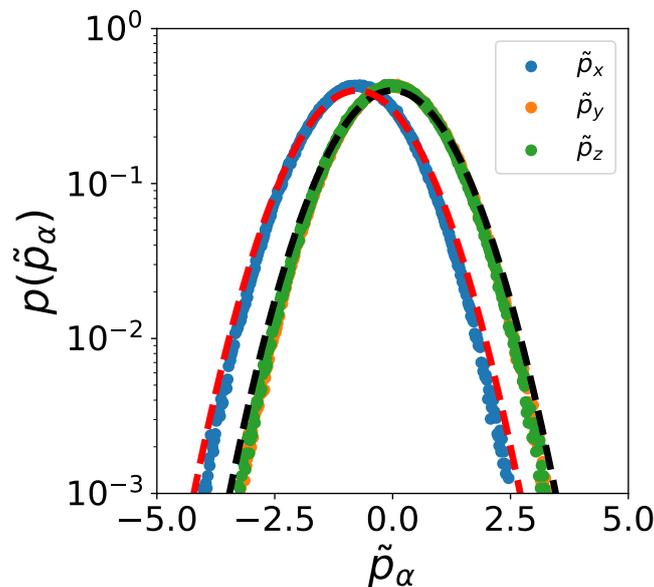


図 3.6.1 $\tau_{\text{swap}} = 0.005$ および $N_{\text{slab}} = 2160$ の条件における、スラブ 1 内の運動量分布。黒の破線は平衡状態のマクスウェル・ボルツマン分布を、赤の破線は平均値 $\bar{\tilde{p}}_x$ によって平行移動されたマクスウェル・ボルツマン分布を示す。

誘起される流束 J_P は、平衡分布ではなく非平衡状態の確率分布関数 (PDF) に基づいて決定されるべきである。図 3.6.1 より、非平衡 PDF は平衡 PDF を平均値だけ平行移動することで近似的に表現できると考えられる。したがって、 $\bar{\tilde{p}}_x$ を自己無撞着的な計算などによって推定することができれば、誘起される流束の予測精度はさらに向上する可能性がある。平衡 PDF に基づく予測がどの程度正確であるかは、最大運動量に対する平均運動量の相対的な寄与に依存すると考えられる。図 3.6.2 は、スラブ 1 における

τ_{swap} に対する比率 $|\bar{p}_x|/\langle\bar{p}\rangle$ の依存性を示している。この比が十分に小さい場合、平衡統計に基づく我々の理論予測は良好な近似として利用可能であり、そのような条件は τ_{swap} が極端に小さくない限り実現される。この理由は、極値統計が分布の裾 (tail) にのみ依存しており、その領域は平均値の変化に対して敏感ではないためである。したがって、我々の理論予測は多くの場合において合理的に利用可能であると期待される。

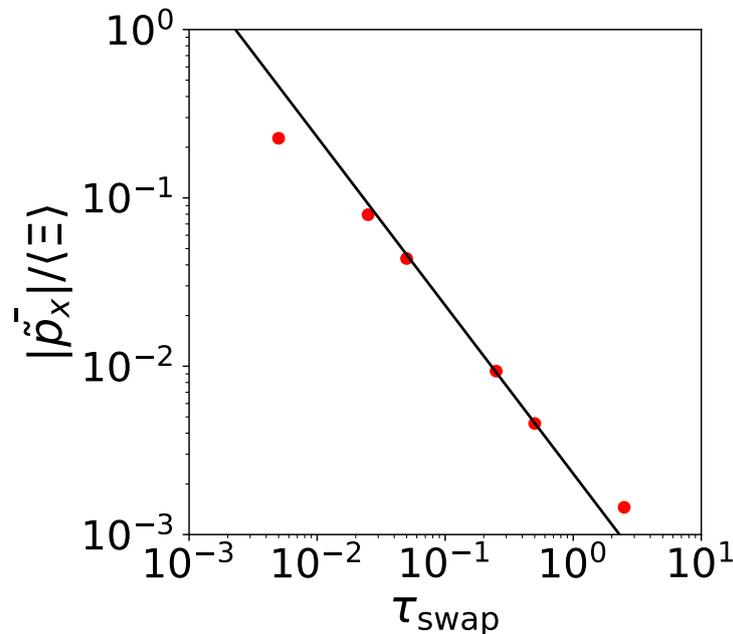


図 3.6.2 $\tau_{\text{swap}} = 0.005$ および $N_{\text{slab}} = 2160$ の条件における、スラブ 1 内の x 方向の平均運動量 $|\bar{p}_x|$ と $\langle\bar{p}\rangle$ の比。黒線は $|\bar{p}_x|/\langle\bar{p}\rangle \propto \tau_{\text{swap}}^{-1}$ を示す。

次に、本理論は他のバージョンの RNEMD 手法にも拡張可能である。たとえば、1 回のスワップ操作で 2 つ以上の粒子の運動量（あるいは運動エネルギー）を交換する手法が考えられる。また、最大値や最小値の代わりに、所望のターゲット値に最も近い運動量を持つ粒子を選択する方法も存在する [70]。本理論は、これらの異なる RNEMD スキームにおける流束を予測するように一般化することが可能である。複数の粒子の運動量を交換する場合には、最大値（あるいは最小値）に加えて、2 番目に大きい（あるいは小さい）値の統計的性質を考慮する必要がある。これらは、与えられた最大値（または最小値）のもとでの極値統計として計算することができる。また、ターゲット値に最も近い値をサンプリングする場合には、所定の値より小さい最大値（あるいは所定の値より大きい最小値）の統計を用いることができ、これも極値統計に基づいて得ることが可能である。これらの異なる RNEMD 手法に対する理論の一般化は、今後の興味深い研究課題である。

3.7 結論

本研究では、RNEMD シミュレーションにおいて誘起される運動量および熱の流束に対する理論的な推定について検討した。我々は、極値統計理論に基づく枠組みを構築し、速度交換イベント間の時間間隔 τ_{swap} に基づいて流束を推定する手法を提案した。WCA 流体に対して広範に実施したシミュレーションの結果、 τ_{swap} が運動量緩和時間を上回る場合において、理論予測がシミュレーション結果と良好に一致することが確認された。この一致は、本理論が運動量および熱流束の挙動を的確に捉えていることを示し

ている。さらに、RNEMD シミュレーションの結果から、 $N_{\text{slab}} > 100$ の条件下で本理論が有効であることが明らかとなった。これにより、 τ_{swap} と誘起流束の関係を理論的に見積もることが可能となる。本研究で導出した式 (式 (3.16) および 式 (3.29)) は、RNEMD シミュレーションを実施する際に、所望の流束を得るための適切な τ_{swap} を前もって推定するために利用できる。また、これらの式を数値的に逆算することで、与えられた N_{slab} に対して必要な運動量流束 J_p および熱流束 J_q を誘起するための τ_{swap} を見積もることができる。本理論はさまざまな系に適用可能であり、RNEMD シミュレーションを効率的かつ確実に実行するための強力な支援ツールとなると期待される。

3.8 付録 A

本付録では運動量流束の導出の詳細について記述する。まず初めに、式 (3.9) の導出を行う。 $\Xi = \tilde{\Xi}_{N_{\text{slab}}} + \Delta\Xi$ とし、ここで $\Delta\Xi$ は小さな摂動であるとする。各項について $\tilde{\Xi}_{N_{\text{slab}}}$ のまわりでテイラー展開を用いる。

$$\frac{\Xi^2}{2} = \frac{(\tilde{\Xi}_{N_{\text{slab}}} + \Delta\Xi)^2}{2} = \frac{\tilde{\Xi}_{N_{\text{slab}}}^2}{2} + \tilde{\Xi}_{N_{\text{slab}}} \Delta\Xi + \frac{(\Delta\Xi)^2}{2} \quad (3.31)$$

$x = \tilde{\Xi}_{N_{\text{slab}}}$ のまわりで $\ln x$ のテイラー展開を用いる：

$$\ln(\tilde{\Xi}_{N_{\text{slab}}} + \Delta\Xi) \approx \ln \tilde{\Xi}_{N_{\text{slab}}} + \frac{\Delta\Xi}{\tilde{\Xi}_{N_{\text{slab}}}} - \frac{(\Delta\Xi)^2}{2\tilde{\Xi}_{N_{\text{slab}}}^2} \quad (3.32)$$

これらの展開を指数の中の式に代入する：

$$-\frac{\Xi^2}{2} - \ln \Xi + \ln(N\sqrt{2\pi}) \approx -\left(\frac{\tilde{\Xi}_{N_{\text{slab}}}^2}{2} + \tilde{\Xi}_{N_{\text{slab}}} \Delta\Xi + \frac{(\Delta\Xi)^2}{2}\right) - \left(\ln \tilde{\Xi}_{N_{\text{slab}}} + \frac{\Delta\Xi}{\tilde{\Xi}_{N_{\text{slab}}}} - \frac{(\Delta\Xi)^2}{2\tilde{\Xi}_{N_{\text{slab}}}^2}\right) + \ln(N\sqrt{2\pi}) \quad (3.33)$$

$\tilde{\Xi}_{N_{\text{slab}}}$ に関する主要項は、 $\tilde{\Xi}_{N_{\text{slab}}}$ の定義により相殺されることに注意する：

$$-\frac{\tilde{\Xi}_{N_{\text{slab}}}^2}{2} - \ln \tilde{\Xi}_{N_{\text{slab}}} + \ln(N\sqrt{2\pi}) = 0 \quad (3.34)$$

したがって、残りの項は次のようになる：

$$-\left(\tilde{\Xi}_{N_{\text{slab}}} \Delta\Xi + \frac{(\Delta\Xi)^2}{2}\right) - \left(\frac{\Delta\Xi}{\tilde{\Xi}_{N_{\text{slab}}}} - \frac{(\Delta\Xi)^2}{2\tilde{\Xi}_{N_{\text{slab}}}^2}\right) \quad (3.35)$$

N が大きい場合、 $\tilde{\Xi}_{N_{\text{slab}}}$ は大きくなり、 $\frac{1}{\tilde{\Xi}_{N_{\text{slab}}}}$ およびそれ以上の高次の項は相対的に小さくなる。したがって、次のように近似できる：

$$-\tilde{\Xi}_{N_{\text{slab}}} \Delta\Xi - \frac{\Delta\Xi}{\tilde{\Xi}_{N_{\text{slab}}}} - \frac{(\Delta\Xi)^2}{2} \quad (3.36)$$

したがって、この式は次のように簡略化される：

$$F_N(\Xi) \approx \exp \left[-\exp \left(\tilde{\Xi}_{N_{\text{slab}}} \Delta\Xi + \frac{\Delta\Xi}{\tilde{\Xi}_{N_{\text{slab}}}} + \frac{(\Delta\Xi)^2}{2} \right) \right] \quad (3.37)$$

$\Delta\Xi = \Xi - \tilde{\Xi}_{N_{\text{slab}}}$ とおく：

$$F_N(\Xi) \approx \exp \left[-\exp \left(-\left(\tilde{\Xi}_{N_{\text{slab}}} + \frac{1}{\tilde{\Xi}_{N_{\text{slab}}}} \right) (\Xi - \tilde{\Xi}_{N_{\text{slab}}}) \right) \right] \quad (3.38)$$

したがって、最終的な展開形は次のように得られる：

$$F_N(\Xi) \approx \exp \left[-\exp \left(-\left(\tilde{\Xi}_{N_{\text{slab}}} + \frac{1}{\tilde{\Xi}_{N_{\text{slab}}}} \right) (\Xi - \tilde{\Xi}_{N_{\text{slab}}}) \right) \right] \quad (3.39)$$

次に、図 (3.12) の導出を行う。

確率密度関数 (PDF) $P_N(\Xi)$ は、累積分布関数の導関数として定義される：

$$P_N(\Xi) = \frac{d}{d\Xi} F_N(\Xi) \quad (3.40)$$

まず、累積分布関数 (CDF) を微分する必要がある。定義より、CDF は次のように与えられる：

$$F_N(\Xi) = \exp \left[-\exp \left(-A(\Xi - \tilde{\Xi}_{N_{\text{slab}}}) \right) \right] \quad (3.41)$$

ここで、 $A = \tilde{\Xi}_{N_{\text{slab}}} + \frac{1}{\tilde{\Xi}_{N_{\text{slab}}}}$ である。この式を微分すると、次のようになる：

$$P_N(\Xi) = \frac{d}{d\Xi} \exp \left[-\exp \left(-A(\Xi - \tilde{\Xi}_{N_{\text{slab}}}) \right) \right] \quad (3.42)$$

連鎖律を用いると、次のようになる：

$$P_N(\Xi) = \exp \left[-\exp \left(-A(\Xi - \tilde{\Xi}_{N_{\text{slab}}}) \right) \right] \cdot \frac{d}{d\Xi} \left[-\exp \left(-A(\Xi - \tilde{\Xi}_{N_{\text{slab}}}) \right) \right] \quad (3.43)$$

$$P_N(\Xi) = \exp \left[-\exp \left(-A(\Xi - \tilde{\Xi}_{N_{\text{slab}}}) \right) \right] \cdot \left[A \exp \left(-A(\Xi - \tilde{\Xi}_{N_{\text{slab}}}) \right) \right] \quad (3.44)$$

上式を簡単にすると、次のようになる：

$$P_N(\Xi) = A \exp \left[-\exp \left(-A(\Xi - \tilde{\Xi}_{N_{\text{slab}}}) \right) \right] \cdot \exp \left(-A(\Xi - \tilde{\Xi}_{N_{\text{slab}}}) \right) \quad (3.45)$$

$$P_N(\Xi) = A \exp \left[-\exp \left(-A(\Xi - \tilde{\Xi}_{N_{\text{slab}}}) \right) - A(\Xi - \tilde{\Xi}_{N_{\text{slab}}}) \right] \quad (3.46)$$

$A = \tilde{\Xi}_{N_{\text{slab}}} + \frac{1}{\tilde{\Xi}_{N_{\text{slab}}}}$ を代入し直すと、次のように得られる：

$$P_N(\Xi) = \left(\tilde{\Xi}_{N_{\text{slab}}} + \frac{1}{\tilde{\Xi}_{N_{\text{slab}}}} \right) \exp \left[-\exp \left(-\left(\tilde{\Xi}_{N_{\text{slab}}} + \frac{1}{\tilde{\Xi}_{N_{\text{slab}}}} \right) (\Xi - \tilde{\Xi}_{N_{\text{slab}}}) \right) - \left(\tilde{\Xi}_{N_{\text{slab}}} + \frac{1}{\tilde{\Xi}_{N_{\text{slab}}}} \right) (\Xi - \tilde{\Xi}_{N_{\text{slab}}}) \right] \quad (3.47)$$

したがって、確率密度関数の最終的な形は次のようになる：

$$P_N(\Xi) = \left(\tilde{\Xi}_{N_{\text{slab}}} + \frac{1}{\tilde{\Xi}_{N_{\text{slab}}}} \right) \exp \left[-\left(\tilde{\Xi}_{N_{\text{slab}}} + \frac{1}{\tilde{\Xi}_{N_{\text{slab}}}} \right) (\Xi - \tilde{\Xi}_{N_{\text{slab}}}) \right] \times \exp \left[-\exp \left(-\left(\tilde{\Xi}_{N_{\text{slab}}} + \frac{1}{\tilde{\Xi}_{N_{\text{slab}}}} \right) (\Xi - \tilde{\Xi}_{N_{\text{slab}}}) \right) \right] \quad (3.48)$$

式 (3.13) の導出を行う。Gumbel 分布に従う最大値の期待値を導くために、以下の手順に従う。Gumbel 分布の確率密度関数 (PDF) は次のように定義される：

$$f(x) = \frac{1}{\beta} \exp \left(-\frac{x-\mu}{\beta} \right) \exp \left[-\exp \left(-\frac{x-\mu}{\beta} \right) \right] \quad (3.49)$$

ここで、 μ は位置パラメータ、 β は尺度パラメータである。累積分布関数 (CDF) は次のように与えられる：

$$F(x) = \exp \left[-\exp \left(-\frac{x-\mu}{\beta} \right) \right] \quad (3.50)$$

Gumbel 分布に従う最大値の期待値 $\langle \Xi \rangle$ を導くために、以下の手順を用いる。標準化変数 $y = \frac{x-\mu}{\beta}$ を導入すると、Gumbel 分布の確率密度関数 (PDF) は次のように書き換えられる：

$$f(y) = \exp(-y) \exp(-\exp(-y)) \quad (3.51)$$

期待値は次のように定義される：

$$\langle y \rangle = \int_{-\infty}^{\infty} y f(y) dy \quad (3.52)$$

標準化された Gumbel 分布に対して、期待値は次のように計算される：

$$\langle y \rangle = \int_{-\infty}^{\infty} y \exp(-y) \exp(-\exp(-y)) dy \quad (3.53)$$

この積分は解析的に解くことができ、次の結果が得られる：

$$\langle y \rangle = \gamma \quad (3.54)$$

元の変数に戻すと、期待値は次のように表される：

$$\langle x \rangle = \mu + \beta \gamma \quad (3.55)$$

本研究の文脈では、位置パラメータ μ を $\tilde{\Xi}_{N_{\text{slab}}}$ 、尺度パラメータ β を $\left(\tilde{\Xi}_{N_{\text{slab}}} + \frac{1}{\tilde{\Xi}_{N_{\text{slab}}}} \right)^{-1}$ と設定する。

$$\langle \Xi \rangle = \tilde{\Xi}_{N_{\text{slab}}} + \left(\tilde{\Xi}_{N_{\text{slab}}} + \frac{1}{\tilde{\Xi}_{N_{\text{slab}}}} \right)^{-1} \gamma \quad (3.56)$$

ここで、 β は正しく計算された尺度パラメータである。

$$\langle \Xi \rangle \approx \tilde{\Xi}_{N_{\text{slab}}} + \frac{\gamma}{\tilde{\Xi}_{N_{\text{slab}}} + \tilde{\Xi}_{N_{\text{slab}}}^{-1}} \quad (3.57)$$

この結果は、Gumbel 分布に従う最大値の期待値を与える。

3.9 付録 B

本付録では熱流束の導出の詳細について記述する。まず初めに、式 (3.18) の導出を行う。3次元における速度成分の二乗和がカイ二乗分布に従う理由を理解するために、まず粒子の速度成分が正規分布に従うと仮定する。その後、この仮定がどのようにしてカイ二乗分布につながるかを示す。熱平衡状態において、粒子の速度成分 v_x, v_y, v_z は互いに独立な正規分布 $N(0, \sigma^2)$ に従う。ここで、 $\sigma^2 = \frac{k_B T}{m}$ である。正規分布の確率密度関数 (PDF) は次のように与えられる：

$$p(v_i) = \frac{1}{\sqrt{2\pi\sigma^2}} \exp\left(-\frac{v_i^2}{2\sigma^2}\right) \quad (3.58)$$

ここで、 $i = x, y, z$ とする。各速度成分 v_i に対して、標準正規変数 Z_i を次のように定義できる：

$$Z_i = \frac{v_i}{\sigma} \quad (3.59)$$

$v_i \sim N(0, \sigma^2)$ であるため、 $Z_i \sim N(0, 1)$ となり、その確率密度関数 (PDF) は次のように与えられる：

$$p(Z_i) = \frac{1}{\sqrt{2\pi}} \exp\left(-\frac{Z_i^2}{2}\right) \quad (3.60)$$

これらの標準化された変数の二乗和の分布に注目する：

$$\xi = Z_x^2 + Z_y^2 + Z_z^2 \quad (3.61)$$

ξ の確率密度関数 (PDF) は、 Z_x, Z_y, Z_z の同時分布を考え、それを球座標に変換することで求められる。3つの独立な標準正規変数の同時確率密度関数は次のように与えられる：

$$p(Z_x, Z_y, Z_z) = \left(\frac{1}{\sqrt{2\pi}} \right)^3 \exp\left(-\frac{Z_x^2 + Z_y^2 + Z_z^2}{2} \right) \quad (3.62)$$

球座標への変換を行うと、 $r^2 = Z_x^2 + Z_y^2 + Z_z^2$ 、 θ は極角、 ϕ は方位角であり、次のように表される：

$$Z_x = r \sin \theta \cos \phi, \quad Z_y = r \sin \theta \sin \phi, \quad Z_z = r \cos \theta \quad (3.63)$$

球座標における体積要素は $dV = r^2 \sin \theta dr d\theta d\phi$ である。したがって、同時確率密度関数は次のようになる：

$$p(r, \theta, \phi) = \left(\frac{1}{\sqrt{2\pi}} \right)^3 \exp\left(-\frac{r^2}{2} \right) r^2 \sin \theta \quad (3.64)$$

角度成分はそれぞれの範囲で一様に分布しているため、それらを積分すると、 r の周辺確率密度関数が得られる：

$$p(r) = \left(\frac{1}{\sqrt{2\pi}} \right)^3 \int_0^{2\pi} \int_0^\pi \exp\left(-\frac{r^2}{2} \right) r^2 \sin \theta d\theta d\phi \quad (3.65)$$

θ および ϕ に関して積分を実行すると、次のようになる：

$$p(r) = \left(\frac{1}{\sqrt{2\pi}} \right)^3 \exp\left(-\frac{r^2}{2} \right) r^2 \cdot 2\pi \int_0^\pi \sin \theta d\theta \quad (3.66)$$

$\int_0^\pi \sin \theta d\theta = 2$ であるため、次のように簡略化される：

$$p(r) = \frac{1}{(2\pi)^{3/2}} \exp\left(-\frac{r^2}{2} \right) r^2 \cdot 2\pi \cdot 2 = \frac{r^2}{\sqrt{2\pi}} \exp\left(-\frac{r^2}{2} \right) \quad (3.67)$$

したがって、 r^2 、すなわち ξ の確率密度関数 (PDF) は次のようになる：

$$p(\xi) = \frac{1}{2^{3/2} \Gamma(3/2)} \xi^{(3/2)-1} \exp\left(-\frac{\xi}{2} \right) \quad (3.68)$$

$\Gamma\left(\frac{3}{2}\right) = \frac{\sqrt{\pi}}{2}$ を用いると、次のように得られる：

$$p(\xi) = \frac{1}{2^{3/2} \cdot \frac{\sqrt{\pi}}{2}} \xi^{1/2} \exp\left(-\frac{\xi}{2} \right) = \frac{1}{\sqrt{2\pi}} \xi^{1/2} \exp\left(-\frac{\xi}{2} \right) \quad (3.69)$$

これは自由度 3 のカイ二乗分布の確率密度関数 (PDF) である。まずガンマ分布で与えられる確率密度関数 (PDF) から出発する：

$$p(\xi) = \frac{2}{\sqrt{\pi}} \sqrt{\xi} \exp(-\xi) \quad (3.70)$$

累積分布関数 (CDF) は、確率密度関数 (PDF) を積分することで求められる：

$$F(\xi) = \int_0^\xi p(\xi') d\xi' = \int_0^\xi \frac{2}{\sqrt{\pi}} \sqrt{\xi'} \exp(-\xi') d\xi' \quad (3.71)$$

部分積分を用いる。その公式は次のとおりである：

$$\int u dv = uv - \int v du \quad (3.72)$$

次のようにおく：

$$u = \sqrt{\xi'}, \quad dv = \frac{2}{\sqrt{\pi}} \exp(-\xi') d\xi' \quad (3.73)$$

すると、その微分は次のようになる：

$$du = \frac{1}{2\sqrt{\xi'}} d\xi', \quad v = -\frac{2}{\sqrt{\pi}} \exp(-\xi') \quad (3.74)$$

部分積分の公式を適用すると、次のようになる：

$$\int_0^\xi \sqrt{\xi'} \exp(-\xi') d\xi' = \left[-\frac{2}{\sqrt{\pi}} \sqrt{\xi'} \exp(-\xi') \right]_0^\xi + \int_0^\xi \frac{2}{\sqrt{\pi}} \frac{1}{2\sqrt{\xi'}} \exp(-\xi') d\xi' \quad (3.75)$$

第1項を積分範囲の端点で評価すると、次のようになる：

$$= \left[-\frac{2}{\sqrt{\pi}} \sqrt{\xi} \exp(-\xi) \right] + \frac{1}{\sqrt{\pi}} \int_0^\xi \frac{1}{\sqrt{\xi'}} \exp(-\xi') d\xi' \quad (3.76)$$

第2項は、ガウス誤差関数に関連していることが知られている：

$$\int_0^\xi \frac{1}{\sqrt{\xi'}} \exp(-\xi') d\xi' = \sqrt{\pi} \operatorname{erf}(\sqrt{\xi}) \quad (3.77)$$

これらの結果を組み合わせると、累積分布関数 (CDF) は次のように得られる：

$$F(\xi) = \operatorname{erf}(\sqrt{\xi}) - \frac{2}{\sqrt{\pi}} \sqrt{\xi} \exp(-\xi) \quad (3.78)$$

式 (3.20) の導出を行う。まず以下の式よりスタートする。

$$F_N(\Xi) \approx \exp \left[-\exp \left(-\Xi + \frac{1}{2} \ln \Xi + \ln \left(\frac{2N}{\sqrt{\pi}} \right) \right) \right] \quad (3.79)$$

次にこの式を導入すると。

$$-\tilde{\Xi}_{N_{\text{slab}}} + \frac{1}{2} \ln \tilde{\Xi}_{N_{\text{slab}}} + \ln \left(\frac{2N}{\sqrt{\pi}} \right) = 0 \quad (3.80)$$

$\tilde{\Xi}_{N_{\text{slab}}}$ について解くと、次のように得られる：

$$\tilde{\Xi}_{N_{\text{slab}}} = \ln \left(\frac{2N}{\sqrt{\pi}} \right) + \frac{1}{2} \ln \tilde{\Xi}_{N_{\text{slab}}} \quad (3.81)$$

これを用いて、 Ξ を $\tilde{\Xi}_{N_{\text{slab}}}$ のまわりで近似する：

$$-\Xi + \frac{1}{2} \ln \Xi + \ln \left(\frac{2N}{\sqrt{\pi}} \right) \quad (3.82)$$

$\ln(\Xi)$ を $\tilde{\Xi}_{N_{\text{slab}}}$ のまわりでテイラー展開する：

$$\ln(\Xi) \approx \ln(\tilde{\Xi}_{N_{\text{slab}}}) + \frac{\Xi - \tilde{\Xi}_{N_{\text{slab}}}}{\tilde{\Xi}_{N_{\text{slab}}}} \quad (3.83)$$

これを元の式に代入すると、次のように得られる：

$$-\Xi + \frac{1}{2} \left(\ln(\tilde{\Xi}_{N_{\text{slab}}}) + \frac{\Xi - \tilde{\Xi}_{N_{\text{slab}}}}{\tilde{\Xi}_{N_{\text{slab}}}} \right) + \ln \left(\frac{2N}{\sqrt{\pi}} \right) \quad (3.84)$$

さらに簡略化すると、次のようになる：

$$-\Xi + \frac{1}{2} \ln(\tilde{\Xi}_{N_{\text{slab}}}) + \frac{1}{2} \frac{\Xi - \tilde{\Xi}_{N_{\text{slab}}}}{\tilde{\Xi}_{N_{\text{slab}}}} + \ln \left(\frac{2N}{\sqrt{\pi}} \right) \quad (3.85)$$

式 (69) の関係式 $\ln \left(\frac{2N}{\sqrt{\pi}} \right) = \tilde{\Xi}_{N_{\text{slab}}} - \frac{1}{2} \ln \tilde{\Xi}_{N_{\text{slab}}}$ を用いて、これを代入すると次のようになる：

$$-\Xi + \frac{1}{2} \ln(\tilde{\Xi}_{N_{\text{slab}}}) + \frac{1}{2} \frac{\Xi - \tilde{\Xi}_{N_{\text{slab}}}}{\tilde{\Xi}_{N_{\text{slab}}}} + \tilde{\Xi}_{N_{\text{slab}}} - \frac{1}{2} \ln \tilde{\Xi}_{N_{\text{slab}}} \quad (3.86)$$

$\frac{1}{2} \ln(\tilde{\Xi}_{N_{\text{slab}}})$ の項は相殺される：

$$-\Xi + \tilde{\Xi}_{N_{\text{slab}}} + \frac{1}{2} \frac{\Xi - \tilde{\Xi}_{N_{\text{slab}}}}{\tilde{\Xi}_{N_{\text{slab}}}} \quad (3.87)$$

さらに簡略化すると、次のようになる：

$$-(\Xi - \tilde{\Xi}_{N_{\text{slab}}}) + \frac{1}{2\tilde{\Xi}_{N_{\text{slab}}}} (\Xi - \tilde{\Xi}_{N_{\text{slab}}}) \quad (3.88)$$

共通項をくくり出すと、次のようになる：

$$\left(-1 + \frac{1}{2\tilde{\Xi}_{N_{\text{slab}}}} \right) (\Xi - \tilde{\Xi}_{N_{\text{slab}}}) \quad (3.89)$$

したがって最終形は

$$-\Xi + \frac{1}{2} \ln \Xi + \ln \left(\frac{2N}{\sqrt{\pi}} \right) = - \left(1 - \frac{1}{2\tilde{\Xi}_{N_{\text{slab}}}} \right) (\Xi - \tilde{\Xi}_{N_{\text{slab}}}) \quad (3.90)$$

これを元の式に代入すると、最終形が得られる：

$$F_N(\Xi) \approx \exp \left[- \exp \left[- \left(1 - \frac{1}{2\tilde{\Xi}_{N_{\text{slab}}}} \right) (\Xi - \tilde{\Xi}_{N_{\text{slab}}}) \right] \right] \quad (3.91)$$

3.10 付録 C

LAMMPS の input データを以下に示す。

```
units lj
atom-style atomic
boundary p p p
pair-style lj/cut 1.122462048309373
read-data data.WCA.equilibrated.1.0
mass * 1.0
pair-coeff * * 1.0 1.0 1.122462048309373
neighbor 0.5 bin
pair-modify shift yes
```

```

neigh-modify every 1 delay 1
compute nvt all temp
fix 1 all nvt temp 1.0 1.0 2.0
fix 2 all momentum 1 linear 1 1 1
fix 4 all viscosity parameter1 x y 50 swap parameter2
compute ke all ke/atom
variable temp1 atom c-ke/1.5
compute layers2 all chunk/atom bin/1d y lower 2.0
fix 8 all ave/chunk 10 2000000 20000000 layers2 density/number norm sample file density-parameter1-
parameter2.dat
compute layers3 all chunk/atom bin/1d y lower 2.0
fix 9 all ave/chunk 10 2000000 20000000 layers3 v-temp1 file temp-parameter1-parameter2.dat
compute layers5 all chunk/atom bin/1d y lower 2.0
fix 11 all ave/chunk 10 2000000 20000000 layers5 vx file profile-momentx-parameter1-parameter2.dat
compute layers6 all chunk/atom bin/1d y lower 2.0
fix 12 all ave/chunk 10 2000000 20000000 layers6 vy file profile-momenty-parameter1-parameter2.dat
compute layers7 all chunk/atom bin/1d y lower 2.0
fix 13 all ave/chunk 10 2000000 20000000 layers7 vz file profile-momentz-parameter1-parameter2.dat
thermo 1000
thermo-style custom step temp epair emol etotal f-4
run 40000000

```

3.11 付録 D

本研究において用いた緩和時間は MSD のシミュレーションによって計算された値である。 τ_p が理論的に粗くてもいいので導出できるかどうか議論する。本研究では、Lennard-Jones (WCA) 単位系

$$m = 1, \quad k_B = 1, \quad \sigma = 1, \quad \varepsilon = 1$$

を用い、密度 $\rho = 0.85$ 、温度 $T = 1$ の WCA 流体を考える。

まず初めに、平均粒子間距離を導出する。粒子数密度が ρ の一様三次元系では、1 粒子あたりの体積は $1/\rho$ である。したがって、平均的な粒子間距離 l はその立方根として

$$l \simeq \left(\frac{1}{\rho}\right)^{1/3} = \rho^{-1/3}$$

と見積もられる。 $\rho = 0.85$ を代入すると、

$$l = 0.85^{-1/3} \approx 1.06$$

となる。

次に、温度 $T = 1$ における平均速度を導出する。温度 T における粒子の速度ベクトル $\mathbf{v} = (v_x, v_y, v_z)$ は、Maxwell-Boltzmann 分布

$$f(\mathbf{v}) = \left(\frac{m}{2\pi k_B T}\right)^{3/2} \exp\left[-\frac{m}{2k_B T} (v_x^2 + v_y^2 + v_z^2)\right] \quad (3.92)$$

に従う。各速度成分は独立なガウス分布であり、

$$\int_{-\infty}^{\infty} e^{-ax^2} dx = \sqrt{\frac{\pi}{a}}$$

というガウス積分により正規化されている。

速度の大きさ $v = |\mathbf{v}|$ の分布関数は、速度空間を球座標で積分することにより

$$f(v) = 4\pi \left(\frac{m}{2\pi k_B T} \right)^{3/2} v^2 \exp\left(-\frac{mv^2}{2k_B T}\right) \quad (3.93)$$

と書ける。

平均速度は

$$\langle v \rangle = \int_0^{\infty} v f(v) dv \quad (3.94)$$

で定義される。これに上式を代入すると、

$$\langle v \rangle = 4\pi \left(\frac{m}{2\pi k_B T} \right)^{3/2} \int_0^{\infty} v^3 \exp\left(-\frac{mv^2}{2k_B T}\right) dv. \quad (3.95)$$

ここで現れる積分は

$$\int_0^{\infty} v^3 e^{-av^2} dv, \quad a = \frac{m}{2k_B T}$$

の形であり、ガウス積分の一般公式

$$\int_0^{\infty} x^n e^{-ax^2} dx = \frac{1}{2} a^{-(n+1)/2} \Gamma\left(\frac{n+1}{2}\right) \quad (3.96)$$

を用いて評価できる。 $n=3$ の場合、

$$\int_0^{\infty} v^3 e^{-av^2} dv = \frac{1}{2} a^{-2} \quad (3.97)$$

となる。

以上を用いて整理すると、

$$\langle v \rangle = \sqrt{\frac{8k_B T}{\pi m}} \quad (3.98)$$

を得る。Lennard–Jones (WCA) 単位系 ($m = 1, k_B = 1$) を用い、温度 $T = 1$ とすると、

$$\langle v \rangle = \sqrt{\frac{8}{\pi}} \approx 1.60 \quad (3.99)$$

となる。

最後に平均的な粒子衝突時間を計算する。平均自由行程を平均粒子間距離 l 程度と近似すると、衝突するまでの時間スケール τ_{coll} は

$$\tau_{\text{coll}} \simeq \frac{l}{\langle v \rangle}$$

と見積もられる。上記で求めた値を用いると、

$$\tau_{\text{coll}} \simeq \frac{1.06}{1.60} \approx 0.66$$

となる。

これらは厳密な理論ではなくオーダー評価であることに注意する。しかし、シミュレーションより求めた緩和時間 $\tau_p = 0.13$ とオーダー評価として良い結果を得ることができた。

第 4 章

壁駆動法を用いた粗視化 MD

4.1 要旨

本研究では、高速せん断下における高分子メルトの粘度挙動に対する粘性散逸の発熱の影響を明らかにするため、壁駆動型のせん断方式を用いた分子動力学シミュレーションを実施した。高分子は Kremer–Grest 型モデルによりモデル化し、鎖長は $N = 25$ とした。本シミュレーションにおいて、せん断速度の増加に伴って粘性散逸により系内部で温度が不均一に上昇し、平均温度も上昇することが確認された。その結果、低せん断速度領域では粘度が実験と同様にシアニングを示す一方で、高速せん断領域ではひずみ速度上昇に伴い粘度が上昇するシアシックニング挙動が観測された。この挙動は Kremer–Grest モデル特有の粘度の温度依存性に起因している。

4.2 背景

本研究では、高速せん断下における高分子メルトの粘度を考える。高分子メルトに高速せん断を印加すると粘度が低下するシアニング現象が観測される。この現象を物理的に理解し粘度予測をするために、温度一定の環境を仮定し、流動下での分子の形態変化で粘度が減少する粗視化分子理論が提案された。この分子理論によって多くの実験結果を分子形態や運動に基づき説明できるようになった [5]。一方で、粘性を持つ流体に流動をかけるとエネルギーが散逸し熱が発生するため、高速せん断下で温度が不均一に上昇する現象が古くから知られている [71]。一般に温度が上がると、高分子メルトの粘度は下がる [72]。そのため、実験結果を再現している温度一定の仮定に基づいた分子理論の正当性は未解決のままである。

近年の実験技術の進展に伴い、より高速せん断の実験が可能になり、提案されていた分子理論では説明できない実験結果が報告された [15, 16]。具体的には、より高せん断速度領域で、分子理論の粘度予測より実験結果の粘度の値が小さくなった。実験結果を再現するため、分子理論を拡張した理論が数多く提案された。例えば、温度一定の環境のもとで高分子を粗視化し、その過程で導入される摩擦係数が配向と伸長に応じて減少し、粘度が従来の分子理論に加えてさらに減少するという理論である [15, 16, 21]。このような分子理論を拡張した理論は実験結果を再現するが、変調される物理量 (例：摩擦係数) 自体が物理的機構不明のパラメータとなっているのが課題である。

実験結果を説明するために、分子シミュレーションによる取り組みも多くされてきた。例えば、Köger と Hess [13] は、SLLOD 運動方程式に熱浴を組み合わせた温度一定の条件下で計算した。しかし、高速せん断下の温度上昇を見積もるために熱拡散方程式で概算すると、熔融ポリスチレンに高速せん断 ($\dot{\gamma} = 50 \text{ s}^{-1}$) を印加した場合、実験系によっては 10K 程度温度上昇することがわかった。この程度の温度

上昇があるともはや温度一定と仮定することはできない。

そこで本研究では、せん断流動下での温度上昇の効果を考慮することができる壁駆動型のせん断方式を採用し、流動下での温度上昇を位置依存性も含めて顕に扱う (図 4.2.1)。この方法で、多数の粒子をバネで繋げた Kremer-Grest 型モデル [14] を用いて、簡単のためからみあいのない高分子メルトの粘度を調べる。

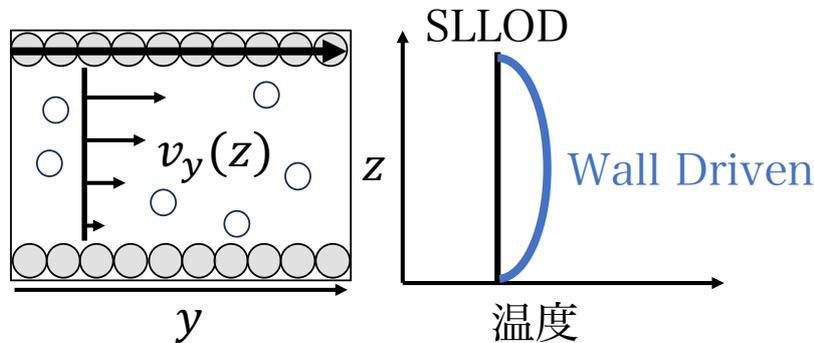


図 4.2.1 壁駆動法のイメージ図。SLLOD 法では温度一定の過程のもと計算され、壁駆動法では温度上昇を顕に扱う。

4.3 シミュレーション手法

4.3.1 粗視化高分子モデル

Kremer-Grest モデルを用いて、せん断流動下における非からみあい高分子のシミュレーションを行う。高分子鎖は、伸び切り長を有する (FENE) ポテンシャルで結ばれたビーズによって構成される。すべてのビーズ同士は、斥力のみ Lennard-Jones (LJ) ポテンシャルにより相互作用する。 i 番目の鎖 (または分子) に属する k 番目の粒子の位置と運動量は、それぞれ $r_{i,k}$ および $p_{i,k}$ で表す。 $|r|$ 距離離れた粒子同士の、斥力のみ LJ ポテンシャルおよび FENE ポテンシャルで与えられる式 (2.2)。

4.3.2 せん断手法

壁駆動系では、2つの固体壁を用意し、その表面にいくつかの高分子鎖をグラフトする(図4.3.1)。

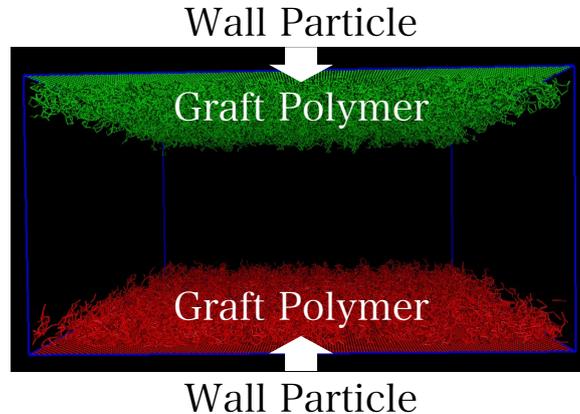


図4.3.1 壁粒子とグラフト高分子のスナップショット。

グラフトされた高分子をグラフト鎖、自由に動ける高分子を自由鎖と定義する。グラフトされた鎖は、スリップの抑制に用いられ、また自由鎖の温度制御にも使用される。自由高分子鎖は、上下の2つの固体壁の間に配置される。固体壁はビーズから構成され、ビーズ同士はLJポテンシャルによって相互作用する。グラフト鎖は自由鎖と同じであるが、片方の末端がFENEポテンシャルによって固体壁粒子に接続されている点異なる。これらのグラフト鎖が存在しない場合、移動する固体壁と自由鎖の間にスリップが発生する。便宜上、自由鎖を表すためにインデックスを $i = 1, 2, \dots, M$ 、グラフト鎖を表すために $i = M + 1, \dots, M + M_{\text{graft}}$ 、固体壁を表すために $i = M + M_{\text{graft}} + 1$ と設定する。このとき、系の全ポテンシャルエネルギーは次のように表される。

$$\begin{aligned}
 U_{\text{total}}(\{\mathbf{r}_{i,k}\}) = & \sum_{(i,k),(j,l):\text{pair}} u_{\text{LJ}}(\mathbf{r}_{i,k} - \mathbf{r}_{j,l}) + \sum_{i=1}^{M+M_{\text{graft}}} \sum_{k=1}^{N-1} u_{\text{FENE}}(\mathbf{r}_{i,k+1} - \mathbf{r}_{i,k}) \\
 & + \sum_{i=M+1}^{M+M_{\text{graft}}} u_{\text{FENE}}(\mathbf{r}_{i,1} - \mathbf{r}_{M+M_{\text{graft}}+1,s_i})
 \end{aligned} \tag{4.1}$$

ここで、 s_i は壁粒子にグラフトされた i 番目の高分子の要素である。 M 本の自由鎖の運動方程式は熱浴のない運動方程式に従う。

$$\begin{aligned}
 \frac{d\mathbf{r}_{i,k}(t)}{dt} &= \frac{\mathbf{p}_{i,k}(t)}{m}, \\
 \frac{d\mathbf{p}_{i,k}(t)}{dt} &= -\frac{\partial U_{\text{total}}(\{\mathbf{r}_{i,k}(t)\})}{\partial \mathbf{r}_{i,k}(t)}.
 \end{aligned} \tag{4.2}$$

グラフト高分子は熱浴としても機能させるため、Langevin ダイナミクスに従うとする。グラフト高分子 ($i = M + 1, \dots, M + M_{\text{graft}}$) の運動方程式は

$$\begin{aligned}
 \frac{d\mathbf{r}_{i,k}(t)}{dt} &= \frac{\mathbf{p}_{i,k}(t)}{m} \\
 \frac{d\mathbf{p}_{i,k}(t)}{dt} &= -\frac{\partial U_{\text{total}}(\{\mathbf{r}_{i,k}(t)\})}{\partial \mathbf{r}_{i,k}(t)} - \xi \left[\frac{\mathbf{p}_{i,k}(t)}{m} - \bar{\mathbf{v}}_{\pm}(t) \right] + \mathbf{w}_{i,k}(t),
 \end{aligned} \tag{4.3}$$

ここで、 ξ は摩擦定数、 $\bar{v}_{\pm}(t)$ は上下それぞれのグラフト高分子の平均速度であるとする。 $\mathbf{w}_{i,k}(t)$ はガウシアンホワイトノイズであり、以下の揺動散逸定理を満たす。

$$\langle \mathbf{w}_{i,k}(t) \rangle = 0, \quad \langle \mathbf{w}_{i,k}(t) \mathbf{w}_{j,l}(t') \rangle = 2\xi k_B T \delta_{ij} \delta_{kl} \mathbf{I} \delta(t-t'). \quad (4.4)$$

ここで \mathbf{I} は単位テンソルであるとする。せん断を印加するために用意された壁粒子は、一定の速度で動くとする。

$$\mathbf{r}_{M+M_{\text{graft}}+1,k}(t) = \mathbf{r}_{M+M_{\text{graft}}+1,k}(0) \pm V_{\text{wall}} \mathbf{e}_z. \quad (4.5)$$

ここで、 V_{wall} は、壁の速度となり、実効的なひずみ速度は $\dot{\gamma}_{\text{app}} = 2V_{\text{wall}}/L_z$ となる。ここで、 L_z は z 方向のシミュレーションボックスの大きさである。上の壁の速度の符号は正 ($k = 1, 2, \dots, N_{\text{wall}}$ 、ここで N_{wall} は1つの壁に含まれる粒子数) であり、下の壁の速度の符号は負 ($k = N_{\text{wall}} + 1, \dots, 2N_{\text{wall}}$) である。境界条件としては、 x 方向および y 方向に周期境界条件を用いる。シミュレーションでは、次元を持たない単位系を使用し、 $\sigma' = 1$ 、 $\varepsilon = 1$ 、 $m = 1$ と設定する。さらに便宜上、 $k_B = 1$ とする。以降では、すべての物理量はこの無次元単位系で表現される。FENE ポテンシャルのパラメータは標準的な Kremer-Grest モデルと同様であり、 $k = 30$ 、 $R_0 = 1.5$ である。高分子の重合度 (1鎖あたりのビーズ数) は $N = 25$ である。自由高分子鎖の総数は $M = 6400$ であり、また、 $M_{\text{graft}} = 1152$ 本の鎖が壁にグラフトされている。各壁は六方密に単層で粒子が充填されており、1つの壁に含まれる粒子数は $N_{\text{wall}} = 18432$ である (壁粒子の総数は $2N_{\text{wall}}$)。壁粒子の z 方向の位置は、上壁粒子 ($k = 1, 2, \dots, N_{\text{wall}}$) に対して $r_{i,k,z} = +L_z/2$ 、下壁粒子 ($k = N_{\text{wall}} + 1, \dots, 2N_{\text{wall}}$) に対して $r_{i,k,z} = -L_z/2$ である。システムサイズ $L_x = L_y = 76.8$ 、 $L_z = 39.8$ 、密度 $\rho = 0.826$ とする。このとき、 y 方向がせん断方向、 z 方向をせん断勾配方向とする。壁駆動系における Langevin サーモスタットの摩擦係数は、 $\xi = 1/2$ に設定する。運動方程式は離散化され、速度 Verlet 型のスキームにより積分される。タイムステップ幅は $\Delta t = 0.001$ とする。すべてのシミュレーションは LAMMPS (23Jun2022 版) を用いて実行した。

4.3.3 平衡 MD

Kremer-Grest モデルの粘度の温度依存性を評価するため、平衡状態にある系に対して、応力を計算し、緩和弾性率 $G(t)$ を以下の定義 (Likhtman の形式 [57]) によって計算する。

$$G(t) = \frac{V}{5k_B T} \left[\langle \hat{\sigma}_{xy}(t) \hat{\sigma}_{xy}(0) \rangle_{\text{eq}} + \langle \hat{\sigma}_{yz}(t) \hat{\sigma}_{yz}(0) \rangle_{\text{eq}} + \langle \hat{\sigma}_{xz}(t) \hat{\sigma}_{xz}(0) \rangle_{\text{eq}} \right] \\ + \frac{V}{30k_B T} \left[\langle \hat{N}_{xy}(t) \hat{N}_{xy}(0) \rangle_{\text{eq}} + \langle \hat{N}_{yz}(t) \hat{N}_{yz}(0) \rangle_{\text{eq}} + \langle \hat{N}_{xz}(t) \hat{N}_{xz}(0) \rangle_{\text{eq}} \right]. \quad (4.6)$$

このとき、 σ は応力テンソル、 $N_{\alpha\beta} = \hat{\sigma}_{\alpha\alpha}(t) - \hat{\sigma}_{\beta\beta}(t)$ 、 V は体積、 k_B はボルツマン定数、 T は温度である。境界条件には、三次元周期的境界条件を採用する。 $V = L_x L_y L_z$ ($L_x = L_y = L_z = 23$) の系を考える。LJ 単位で無次元化する。FENE ポテンシャルは Kremer-Grest モデルの標準パラメータ ($k = 30, R_0 = 1.5$) を作用する。高分子を構成する粒子数は 25。高分子は 400 個入れる。長時間側の統計平均を取るため、初期状態の違う系を 100 個用意した。

4.4 結果と考察

まず初めに系に印加されたひずみ速度を計算する。速度分布は以下のように定義する。

$$v_y(n\Delta z, t) = \frac{1}{N_n} \sum_{i=1}^{N_n} \frac{p_{y,i}}{m} \quad (4.7)$$

ここで、 $v_y(n\Delta z, t), N_n, p_{y,i}$ は $(n-1/2)\Delta z \leq r_{z,i} < (n+1/2)\Delta z$ の範囲にある平均速度、粒子の数、粒子の運動量である。 m は粒子の質量である。移動する粒子壁によって生成されるせん断流を検討する。駆動される壁によって一様な速度勾配場が生成される場合、単純に $\dot{\gamma} = \dot{\gamma}_{app}$ が成り立つ。そこで上記の速度の定義によって計算された定常状態の速度プロファイルを Fig. 4.4.1 に示す。速度勾配場は一様ではないことが分かる。特に、壁近傍の速度勾配は他の領域よりもわずかに小さい。この原因は、壁に結合されたグラフト鎖の存在によると考えられる。したがって、グラフト鎖の影響が無視できる領域である $8 \leq y \leq 32$ の中心領域を用いる。中心領域においては、速度プロファイルを実際のせん断速度 $\dot{\gamma}$ を用いて $v_y(y) = \dot{\gamma}z$ として良好にフィッティングできる。壁駆動系における見かけのせん断速度 $\dot{\gamma}_{app}$ と実際のせん断速度 $\dot{\gamma}$ の関係を Fig. 4.4.2 に示す。この関係は、調査したせん断速度の範囲内で単純なべき則 $\dot{\gamma} = 1.18\dot{\gamma}_{app}$ によって良好にフィッティングできる。以下では、壁駆動系のせん断速度として実際のせん断速度 $\dot{\gamma}$ を用いる。

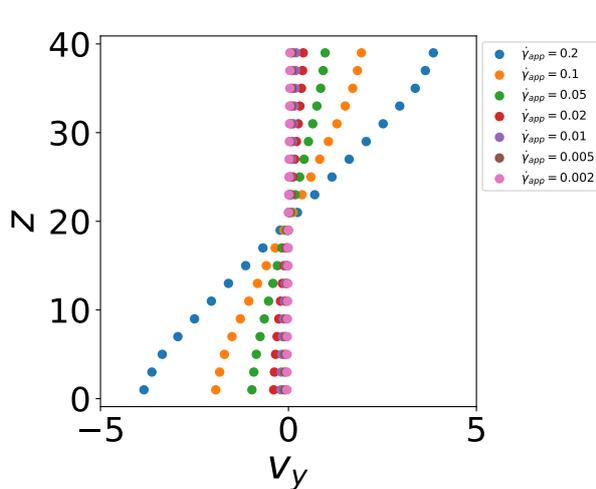


図 4.4.1 粒子速度の速度勾配方向の位置依存性。

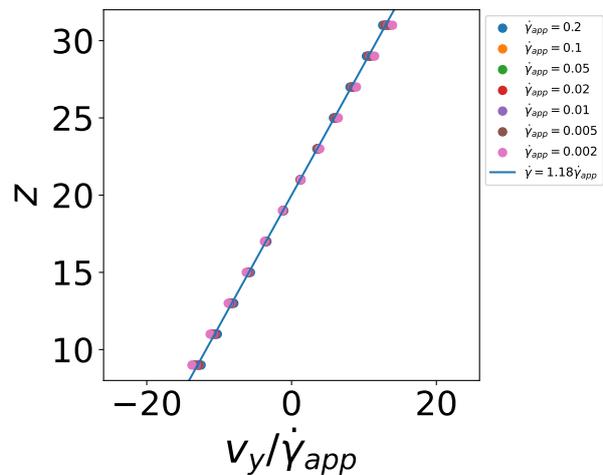


図 4.4.2 実効ひずみ速度で規格化した粒子速度の速度勾配方向の位置依存性。

次に系内部に発熱した温度について議論する。温度は以下のように定義する。

$$T(n\Delta z, t) = \frac{1}{N_n} \sum_{i=1}^{N_n} \frac{[p_i(t) - mv_y(n\Delta z, t)e_y]^2}{3k_B m} \quad (4.8)$$

ここで、 $T(n\Delta z, t)$ は $(n-1/2)\Delta z \leq r_{z,i} < (n+1/2)\Delta z$ の範囲の温度とする。Fig. 4.4.3 に式で定義した温度分布の計算結果を示す。ひずみ速度が十分に小さければ、温度上昇は起こらず、おおよそ設定温度に一致する。一方でひずみ速度を上げていくと、グラフト高分子がある系の両端では発熱の寄与はある程度抑えることができるが、系の中心の部分で粘性散逸による発熱が顕著に見られる。次に、Fig. 4.4.4 に系に発熱した平均温度 \bar{T} を示す。青の波線がグラフト高分子の設定温度である。せん断速度が遅い領域では、グラフト高分子が熱浴の働きをし、系の温度は設定温度と一致している。一方でせん断速度を上昇させると、系の内部で粘性散逸による発熱が生じ、系の温度は上昇する。その結果、系の平均温度は最大、 $\dot{\gamma} = 0.236$ で $\bar{T} = 6.83$ まで上昇する。これは実験的に見られる系内部での発熱を定性的には再現していることになり、系の内部の温度を一定と仮定する SLLOD 法では見られない結果となる。

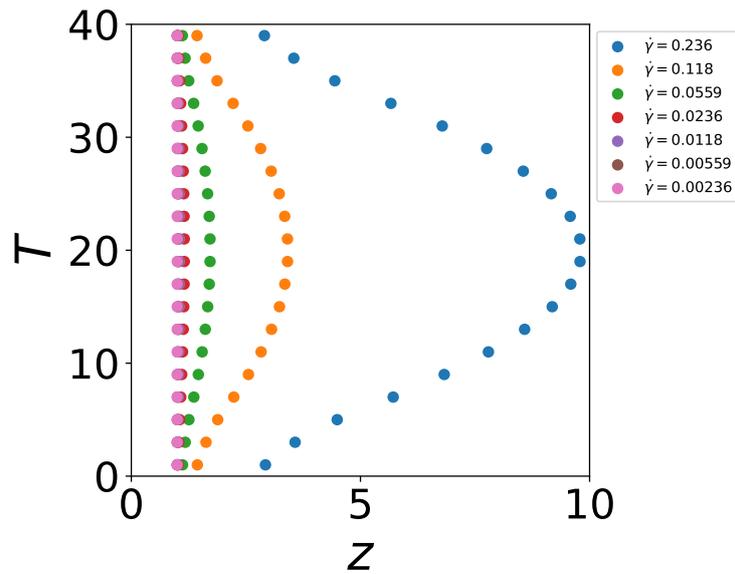


図 4.4.3 温度分布のひずみ速度依存性。

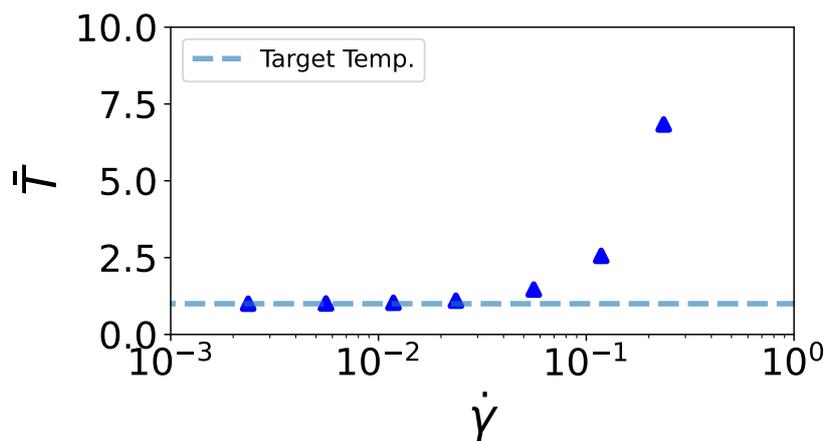


図 4.4.4 系内部に発熱した平均温度のひずみ速度依存性。

以上の温度分布によって生じた密度分布 $\rho(z)$ を Fig. 4.4.5 に示す。密度は以下のように定義する。

$$\rho(n\Delta z, t) = \frac{N_n}{V_n} \tag{4.9}$$

ここで、 $\rho(n\Delta z, t)$ と V_n は $(n-1/2)\Delta z \leq r_{z,i} < (n+1/2)\Delta z$ の範囲の温度と体積とする。ひずみ速度が小さい領域では温度分布が小さく、密度分布も生じていなく、一定の値を取っている。一方で、せん断速度を上げていくと、系の中心部で温度が上昇し、熱膨張が起こる。そのため、系の中心部の密度は平均値と比べて小さくなる。

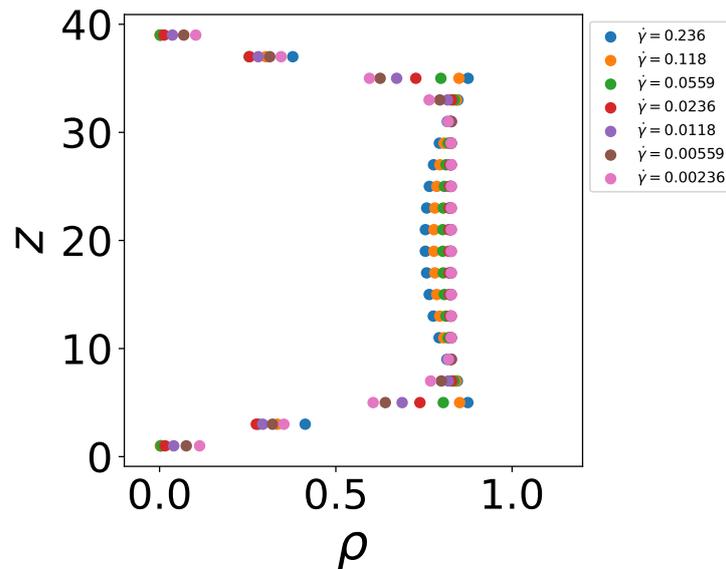


図 4.4.5 密度分布のひずみ速度依存性。

次に異なるせん断速度を印加した際の粘度成長関数を計算する。応力は以下の式で定義する。

$$\hat{\sigma}(\{\mathbf{r}_{i,k}\}, \{\mathbf{p}_{i,k}\}) = \frac{1}{V_{\text{free}}} \sum_{i=1}^M \sum_{k=1}^N \left[\mathbf{r}_{i,k} \frac{\partial U_{\text{free}}(\{\mathbf{r}_{i,k}\})}{\partial \mathbf{r}_{i,k}} - \frac{\mathbf{p}_{i,k} \mathbf{p}_{i,k}}{m} \right]. \quad (4.10)$$

ここで、 $\hat{\sigma}(\{\mathbf{r}_{i,k}\}, \{\mathbf{p}_{i,k}\})$ は応力、 V_{free} は高分子の体積であり、壁駆動型の場合、 $V_{\text{free}} = MN/\rho$ とする。 M は高分子の数、 N は1つの高分子を構成する粒子の数、 ρ は密度、 $\mathbf{r}_{i,k}, \mathbf{p}_{i,k}$ は i 番目の高分子を構成する k 番目の粒子の位置と運動量であるとする。粘度成長関数は以下の式で与えられる。

$$\eta^+(t, \dot{\gamma}) = \frac{\hat{\sigma}_{xy}(\{\mathbf{r}_{i,k}(t)\}, \{\mathbf{p}_{i,k}(t)\})}{\dot{\gamma}}. \quad (4.11)$$

異なるせん断速度を印加した際の定常粘度 Fig. 4.4.6 を示す。Weissenberg 数は $Wi = \dot{\gamma} \tau_R$ で定義され、 τ_R は粘弾性的な Rouse 緩和時間を表す。本研究で扱った Kremer-Grest モデルの平衡状態における τ_R は、 $\tau_R = 2.4 \times 10^2$ と求めた。 $Wi < 10$ までのフローカーブは、実験的に観測されるからみ合いのない高分子の挙動と類似している。実際、図 4.4.6 の破線は、以下に示す経験的関係式 [10] を表している (式 (2.11))。フィッティングパラメータとして、 $\tau_c = 2.85 \times 10^2$ および $\alpha = 0.20$ を得た。これは、高い Wi 領域において粘度が $\eta \propto Wi^{-0.40}$ のべき乗則に従うことを示している。なお、フィッティングにより得られた遷移時間 τ_c は、独立に評価されたラウス時間 $\tau_R = 2.4 \times 10^2$ と同程度である。せん断速度が小さい領域では、ひずみ速度によらず粘度は一定の値を持つ。一方で、せん断速度を上げていくと、粘度が減少するシアシニング現象が見られる。これは高分子がせん断方向に配向し、速度勾配方向の高分子の大きさが小さくなるからだと考えられる。さらに、ひずみ速度を上げていくと粘度が上昇するシアシックニング現象が観測される。これは実験的にも観測されておらず、壁駆動型のせん断手法特有の現象であると考えられる。そこで、系内部で発熱した温度と粘度の関係を分布として観測する。

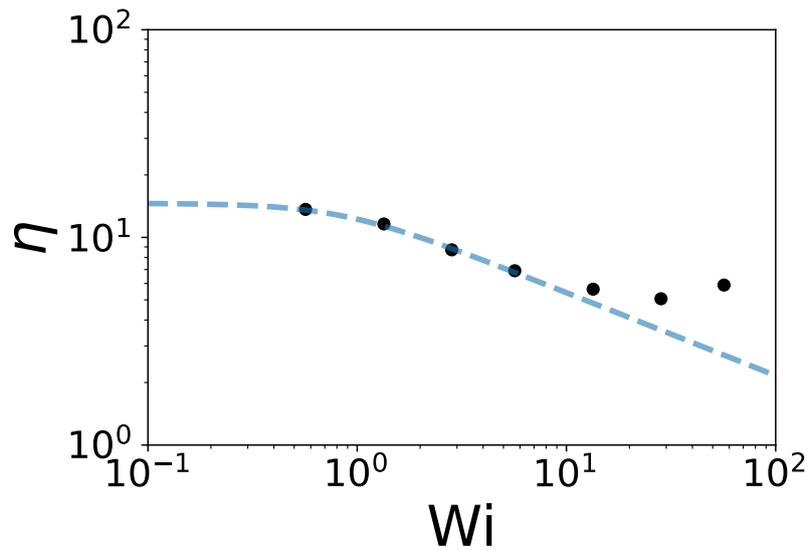


図 4.4.6 定常粘度のワイゼンベルグ数 Wi 依存性。破線は、 $\tau_c = 2.85 \times 10^2$ および $\alpha = 0.20$ を用いた式 (2.11) による理論曲線を示している。

Figure 4.4.7 に定常粘度の粘度分布関数を示す。ひずみ速度と V_{free} は一定とし、応力分布を計算で取得した。ひずみ速度が小さい領域では、壁粒子付近のグラフト高分子の近くを除いて一定の値をとる。一方でせん断速度を上げていくと、定常粘度は中心付近でも一定にはならず、放物線となる。この放物線は温度分布の形と似ており、温度分布の変化が粘度分布の変化をもたらしていると考えられる。そこで Kremer-Grest モデルのゼロせん断粘度の温度依存性を平衡 MD 計算する。

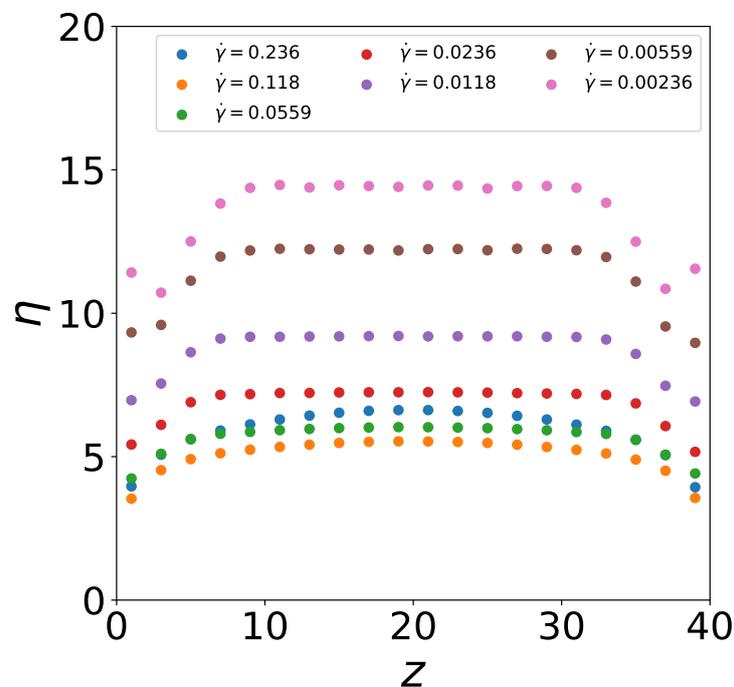


図 4.4.7 粘度分布のひずみ速度依存性。

Kremer-Grest モデルの粘度の温度依存性を評価する。図 4.4.8 に Kremer-Grest メルトの緩和弾性率の温度依存性を示す。温度を高くすると粒子同士が衝突する寄与が増大し、 $G(t=1)$ の値が大きくなっていることがわかる。一方で長時間側に着目すると、高分子の緩和が早くなっていることがわかる。そこで、異なる温度で計算した際の緩和弾性率に対して粘度が $\eta(T) = a_T b_T \eta(T_0)$ の依存性をもつためシフトファクターを見積もる。

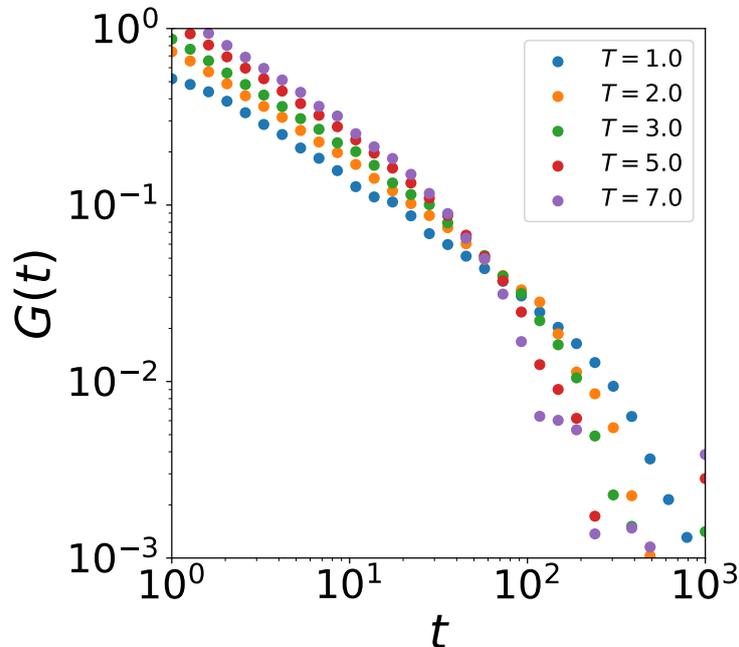


図 4.4.8 緩和弾性率の温度依存性。

図 4.4.9 に異なる温度で計算した際の緩和弾性率のデータを元に、基準温度 $T_0 = 1.0$ とした際のマスターカーブを示す。全てのデータがよく重なっており、マスターカーブが綺麗に重なっていることがわかる。そこで用いたシフトファクターを元に、粘度の温度依存性を Fig. 4.4.10 に示す。温度上昇とともに粘度が上昇していることがわかり、典型的な高分子の粘度の温度依存性と逆の傾向を示す。これは温度上昇とともに高分子の緩和時間は大きく変わるが、Kremer-Grest モデルの緩和時間は温度に鈍感であったことに起因する。そのため、高速せん断下において粘性散逸による発熱により温度が上昇し粘度が上がったことがわかった。もし実験結果を再現するようにするならば、摩擦の温度依存性を検討する必要があると考えられる。

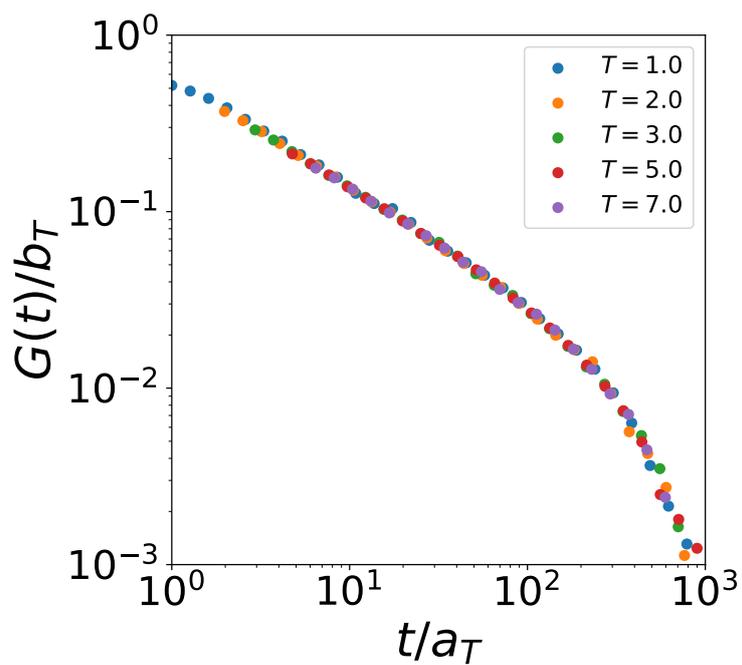


図 4.4.9 緩和弾性率のマスターカーブ。 a_T, b_T は縦横のシフトファクターを示す。

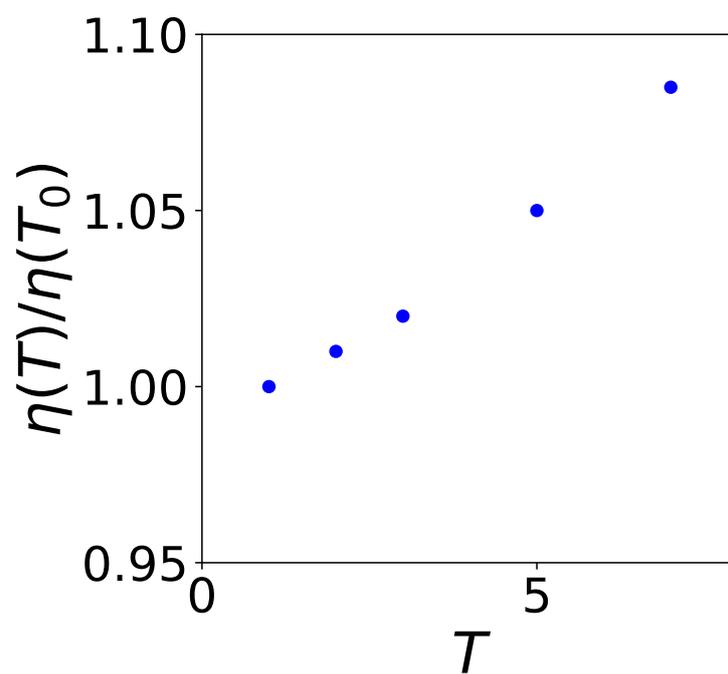


図 4.4.10 粘度の温度依存性。

からみあいのない高分子系では、粘度 η は速度勾配下方向の高分子の大きさ S_{zz} と摩擦定数 ξ を用いて以下の関係式を満たすことが知られている (式 (1.10))。慣性テンソルは以下の式で定義される。

$$S = \left\langle \frac{1}{NM} \sum_{i=1}^M \sum_{k=1}^N (\mathbf{r}_{i,k} - \bar{\mathbf{r}}_i) (\mathbf{r}_{i,k} - \bar{\mathbf{r}}_i) \right\rangle, \tag{4.12}$$

$$\bar{\mathbf{r}}_i = \frac{1}{N} \sum_{k=1}^N \mathbf{r}_{i,k}.$$

すなわち、慣性テンソルを計算することでマクロ量である粘度とマイクロな高分子の形態を摩擦定数を介して議論することができる。

図 4.4.11 に各方向に対する定常状態の慣性テンソルの結果を示す。せん断方向である S_{yy} に着目するとせん断速度上昇とともに $S_{yy}(=R_{g,y}^2)$ は上昇していることがわかる。これはせん断が印加されたことにより高分子が配向したことを意味する。一方でせん断速度勾配下方向の慣性テンソル S_{zz} に着目すると、せん断速度上昇とともに S_{zz} は減少している。これは高分子がせん断速度上昇とともにせん断方向に配向したことにより収縮したことを意味する。一方でさらにせん断速度を上昇していくと S_{zz} は上昇することがわかった。これは高せん断速度域において温度が上昇し、緩和時間が上昇したからであると考えられる。

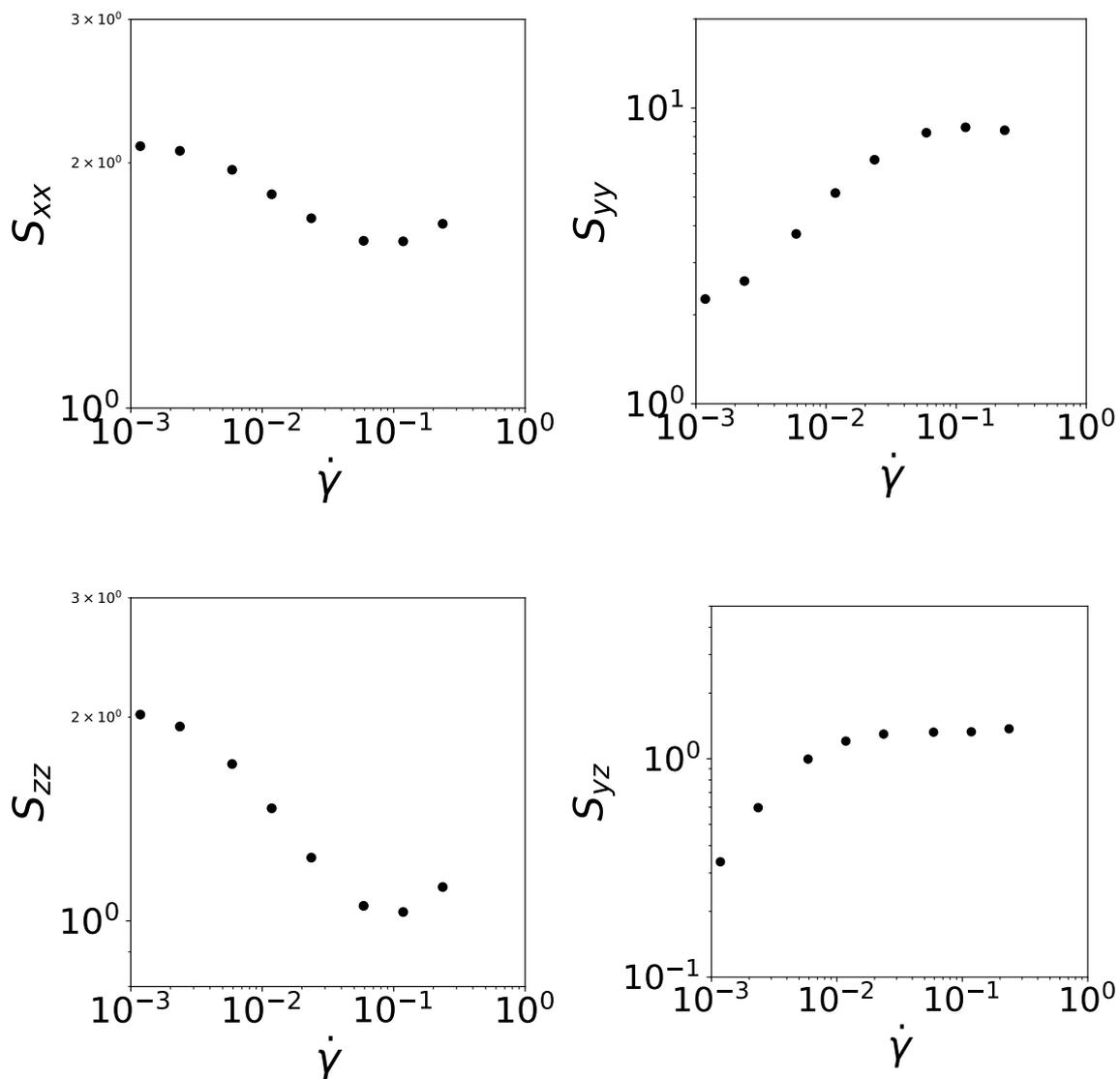


図 4.4.11 慣性テンソル (S) のひずみ速度依存性。

次に計算された粘度と慣性半径を用いて実効摩擦定数 ξ_{eff} を計算する。実効摩擦定数を以下のように定義する。

$$\xi_{eff} = \frac{2\eta(\dot{\gamma})}{\rho S_{zz}} \quad (4.13)$$

図 4.4.12 に実効摩擦定数のひずみ速度依存性を示す。ひずみ速度上昇とともに、摩擦定数が下がっていくことがわかる。これは先行研究でも報告されているように、せん断速度上昇とともに摩擦が低減していることを意味している。さらにひずみ速度を上げると最終的には摩擦定数が上昇する。これは系の内部で温度が上昇したことに起因すると考えられる。

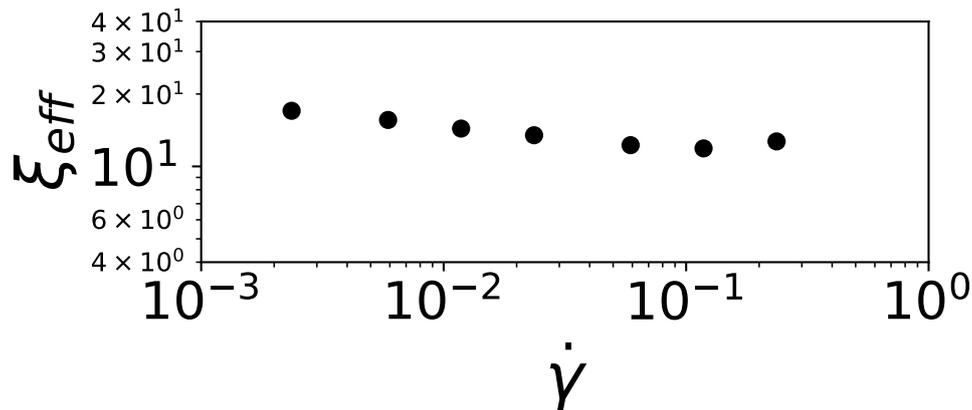


図 4.4.12 実効摩擦定数 (ξ_{eff}) のひずみ速度依存性。

高速せん断下において粘性散逸による系の発熱により温度上昇が起こることがわかった。また、温度上昇は系に均一ではなく、温度分布を持つことによって粘度分布が生じていることもわかった。以上の結果を踏まえて、慣性半径も一定とはならず分布を持っていることが想定される。そこで、慣性半径のせん断速度依存性を位置の関数として計算する。

図 4.4.17 に慣性半径テンソルに関するせん断速度勾配方向の分布を示す。せん断速度方向である S_{yy} に着目すると、せん断速度上昇とともに S_{yy} は上昇し、かつ分布を持たないことがわかる。さらにせん断速度を上昇させると、配向の大きさは一定になるが、バルクを中心部で最下点を維持する分布となる。これはバルクを中心部分で温度が上昇し、配向が抑制されたからであると考えられる。一方で、速度勾配下方向の慣性テンソル S_{zz} に着目すると、せん断速度上昇とともに S_{zz} の減少が見られる。これはせん断速度上昇とともに高分子がせん断方向に配向したことによる収縮が原因である。一方でさらにせん断速度を上げていくと、 S_{zz} は分布を持ちながら上昇することがわかる。これはバルク中心部部分で温度が上昇し、それぞれの位置で異なる緩和時間を持つことが原因であると考えられる。

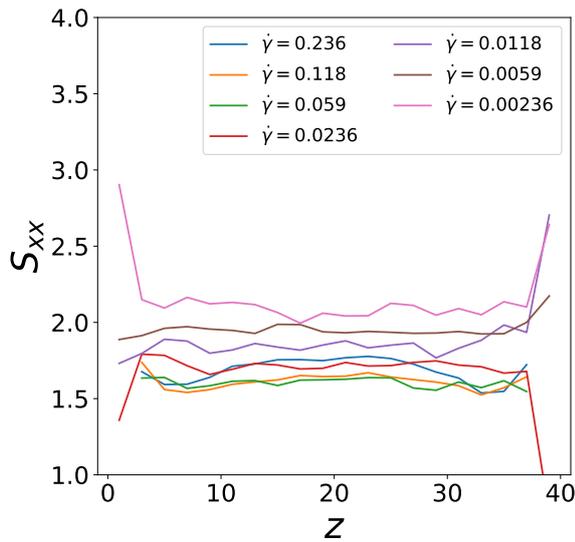


図 4.4.13 慣性テンソル (S_{xx})

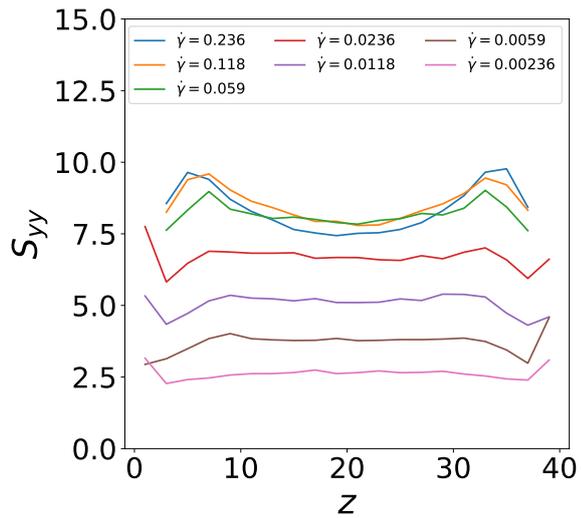


図 4.4.14 慣性テンソル (S_{yy})

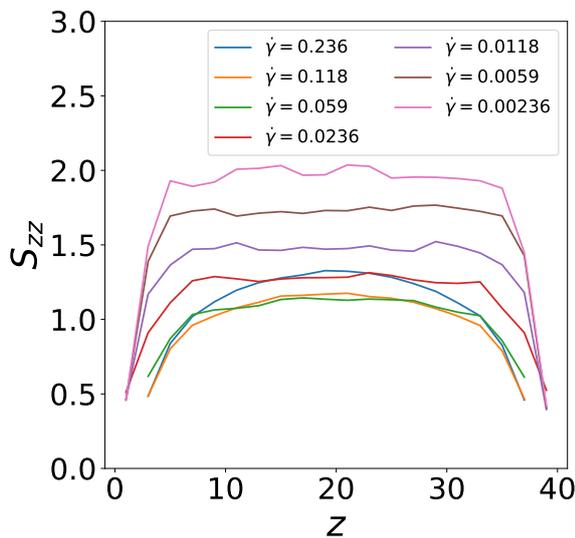


図 4.4.15 慣性テンソル (S_{zz})

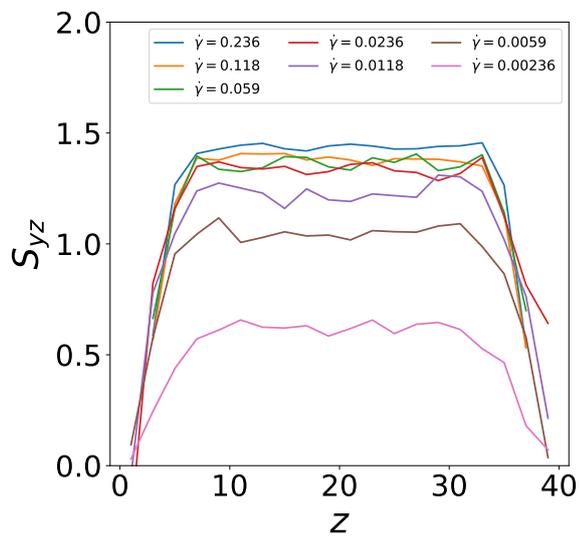


図 4.4.16 慣性テンソル (S_{yz})

図 4.4.17 異なるひずみ速度の慣性テンソル分布。

4.5 結論

本研究では、壁駆動型のせん断方式を採用し、非からみあい高分子メルトに対して高速せん断下の温度上昇効果を顕に考慮した分子動力学シミュレーションを行った。その結果、せん断速度の増加に伴い系内部で顕著な温度上昇が生じた。また、粘度は低せん断速度領域ではシアシニング挙動を示したが、高せん断速度領域ではシアシックニングを示した。この挙動は、Kremer-Grest モデルにおいて粘度が温度上昇とともに増大するという、実験結果とは逆の温度依存性に起因している。したがって、温度上昇の影響を顕に扱うことは高分子メルトの流動挙動を理解する上で不可欠である一方、Kremer-Grest モデルには緩和挙動の温度依存性を適切に再現できないことが明らかになった。今後は、摩擦係数に温度依存性を導入するなど、実験結果をより忠実に再現可能なモデルの構築が求められる。

4.6 付録 A

応力の表式について議論する。本研究において応力は以下の形で定義される。

$$\hat{\sigma}(\{r_{i,k}\}, \{p_{i,k}\}) = \frac{1}{V_{\text{free}}} \sum_{i=1}^M \sum_{k=1}^N \left[r_{i,k} \frac{\partial U_{\text{free}}(\{r_{i,k}\})}{\partial r_{i,k}} - \frac{p_{i,k} p_{i,k}}{m} \right]. \quad (4.14)$$

上記の式の導出を行う。まず初めに運動方程式にひずみを印加することを考える。 x 方向にせん断方向、 y 方向に速度勾配方向とする。ひずみ速度は $\dot{\gamma}$ とする。運動方程式は以下ようになる。

$$\begin{aligned} \frac{d\mathbf{r}_i(t)}{dt} &= \frac{\partial \mathcal{H}(\mathbf{\Gamma}(t))}{\partial \mathbf{p}_i(t)} + \dot{\gamma}(t) r_{iy}(t) \mathbf{e}_x \\ \frac{d\mathbf{p}_i(t)}{dt} &= -\frac{\partial \mathcal{H}(\mathbf{\Gamma}(t))}{\partial \mathbf{r}_i(t)} - \dot{\gamma}(t) p_{iy}(t) \mathbf{e}_x \end{aligned} \quad (4.15)$$

ここで、 $\mathbf{r}_i(t), \mathbf{p}_i(t)$ は粒子の位置と運動量であるとする。ハミルトニアンは $\mathcal{H}(\mathbf{\Gamma})$ とする。 \mathbf{e}_x は x 方向の単位ベクトルとする。このときの Liouville 演算子は

$$\begin{aligned} \mathcal{L}(t) &= \mathcal{L}_0 + \Delta \mathcal{L}(t) \\ \mathcal{L}_0 &= \frac{\partial \mathcal{H}(\mathbf{\Gamma})}{\partial \mathbf{p}_i} \cdot \frac{\partial}{\partial \mathbf{r}_i} - \frac{\partial \mathcal{H}(\mathbf{\Gamma})}{\partial \mathbf{r}_i} \cdot \frac{\partial}{\partial \mathbf{p}_i} \\ \Delta \mathcal{L}(t) &= \dot{\gamma}(t) r_{iy} \frac{\partial}{\partial r_{ix}} - \dot{\gamma}(t) p_{iy} \frac{\partial}{\partial p_{ix}} \end{aligned} \quad (4.16)$$

このとき、 \mathcal{L}_0 は流れのない平衡系での時間発展を表す Liouville 演算子であり、 $\Delta \mathcal{L}(t)$ はせん断流の寄与を表す Liouville 演算子である。ここで、瞬間的にせん断方向に変形を与えた場合を考える。変形後の位置と運動量は以下ようになる。

$$\mathbf{r}'_i = \mathbf{r}_i + \gamma r_{iy} \mathbf{e}_x, \quad \mathbf{p}'_i = \mathbf{p}_i - \gamma p_{iy} \mathbf{e}_x \quad (4.17)$$

そして、変形前後のエネルギーの変化は、

$$\begin{aligned} \Delta E &= \sum_i \frac{p_i'^2 - p_i^2}{2m_i} + U(\{\mathbf{r}'_i\}) - U(\{\mathbf{r}_i\}) = \sum_i \frac{-\gamma p_{ix} p_{iy}}{m_i} + \sum_i \frac{\partial U(\{\mathbf{r}_i\})}{\partial r_{i,x}} \gamma r_{i,y} \\ &= \gamma \left[\sum_i \frac{\partial U(\{\mathbf{r}_i\})}{\partial r_{i,x}} r_{i,y} - \sum_i \frac{p_{ix} p_{iy}}{m_i} \right] \end{aligned} \quad (4.18)$$

このとき、 Γ について高次の項は無視している。エネルギーの変化とせん断応力の関係は

$$\Delta E = \gamma \hat{\sigma} V \quad (4.19)$$

のため、せん断応力は

$$\hat{\sigma}(\mathbf{\Gamma}) = \frac{1}{V} \left[\sum_i \frac{\partial U(\{\mathbf{r}_i\})}{\partial r_{i,x}} r_{i,y} - \sum_i \frac{p_{ix} p_{iy}}{m_i} \right] \quad (4.20)$$

となる。この形式は上田 [74] の定義と一致する。

一方で Doi-Edwards の教科書の応力の式について議論する。Doi-Edwards の教科書の応力は以下のよう書ける。

$$\sigma_{\alpha\beta}^p = -\frac{c}{N} \sum_{n=1}^N \langle F_{n\alpha} R_{n\beta} \rangle \quad (4.21)$$

となる。力 \mathbf{F}_n を以下のように書く。

$$\mathbf{F}_n = -\frac{\partial}{\partial \mathbf{R}_n} (k_B T \ln \Psi + U) \quad (4.22)$$

上記の式を代入すると応力の式に鎖の分布関数 Φ の項

$$\int d\mathbf{r}_n kT \frac{\partial \Psi}{\partial r_{n\alpha}} r_{n\beta} \quad (4.23)$$

が出てくる。Doi-Edwards の教科書では式 (4.23) の項は非圧縮条件を考え、無視する。一方で、この \mathbf{F}_n の書き方はそもそも誤り、式 (4.23) はそもそも考える必要がないことを言及する。第一に、ランジュバン方程式から得られる力は $-\frac{\partial U}{\partial \mathbf{R}_n}$ だけであり、他の項はノイズ由来である。したがって、そもそも、力の中に $-\frac{\partial}{\partial \mathbf{R}_n} (k_B T \ln \Psi)$ があるのは間違いである。第二に、ミクロな応力を定義するのに、分布関数が力の中に入っているのも間違いである。なぜなら、応力は個々の粒子の位置と運動量があれば、原理的に計算できるはずなのに、粒子全体の分布関数が力の中に入ってくるのはおかしい。したがって、Doi-Edwards の本の力の形式は明らかな間違いであり、式 (4.23) はそもそも考える必要がない。

4.7 付録 B

4.7.1 壁駆動法の LAMMPS の input ファイル

```
dimension 3
boundary p p f
units lj
atom-style bond
special-bonds fene
pair-style lj/cut 1.12246204830937
bond-style fene
read-data data.chain.equilibrated
bond-coeff * 30.0 1.5 1.0 1.0
pair-modify shift yes
pair-coeff * * 1.0 1.0 1.12246204830937
neighbor 0.5 bin
neigh-modify every 1 delay 1
group free type 1
group lgraft type 2
group ugraft type 3
group lwall type 4
group uwall type 5
compute ltemp lgraft temp/com
compute utemp ugraft temp/com
compute ftemp free temp
compute satm free stress/atom NULL
compute str all reduce sum c-satm[*]
```

```
fix 1 free nve
fix 2 lgraft nve
fix 3 ugraft nve
fix 4 lgraft langevin 1.0 1.0 2.0 431297
fix 5 ugraft langevin 1.0 1.0 2.0 7893421
fix 6 lwall move linear 0.0 -1.995851519374029500 0.0
fix 7 uwall move linear 0.0 1.995851519374029500 0.0
fix-modify 4 temp ltemp
fix-modify 5 temp utemp
compute ke free ke/atom
variable temp1 atom c-ke/1.5
thermo 100
thermo-style custom step temp c-ftemp epair emol etotal press c-str[*]
compute layers2 free chunk/atom bin/1d z lower 2.0
fix 8 all ave/chunk 100 2000 200000 layers2 density/number norm sample file profile-x.dat
compute layers3 free chunk/atom bin/1d z lower 2.0
fix 9 free ave/chunk 100 2000 200000 layers3 v-temp1 file profile-temp.dat
compute layers5 free chunk/atom bin/1d z lower 2.0
fix 11 all ave/chunk 100 2000 200000 layers5 vx file profile-momentx.dat
compute layers6 free chunk/atom bin/1d z lower 2.0
fix 12 all ave/chunk 100 2000 200000 layers6 vy file profile-momenty.dat
compute layers7 free chunk/atom bin/1d z lower 2.0
fix 13 all ave/chunk 100 2000 200000 layers7 vz file profile-momentz.dat
compute cc1 free chunk/atom molecule compute gyration free gyration/chunk cc1 tensor fix 17 all ave/time 100
10000 1000000 c-gyration[*] file gyrationname mode vector run 10000000
```

4.7.2 平衡 MD 計算

Kremer-Grest モデルにおいて長時間領域の緩和弾性率を精度良く評価するためには、多数の独立した系に基づく統計平均が必要である。本研究では、この統計精度を向上させるために、初期構造の異なる複数の系を作成した。その際、効率的に多様な初期状態を生成する手法として LAMMPS の `bond/swap` コマンドを用いた。図 4.7.1 に `bond/swap` コマンドを使用した際の、イメージ図を示す。`bond/swap` コマンドは、モンテカルロ法に基づき二つの結合を交換する操作を行い、ボルツマン因子に基づく受理判定によってエネルギー的に妥当な結合交換のみを許可する機能である [73]。そのため、各時間おきに、高分子は条件を満たすと分子量を変えずにボンドは交換される。この操作により、ポリマー鎖の構造緩和が促進され、分子動力学シミュレーション単独では得にくい平衡状態を短時間で実現できる。さらに、この結合交換操作を利用することで、高分子鎖の結合様式を変化させ、異なる初期構造を容易に生成することが可能となる。

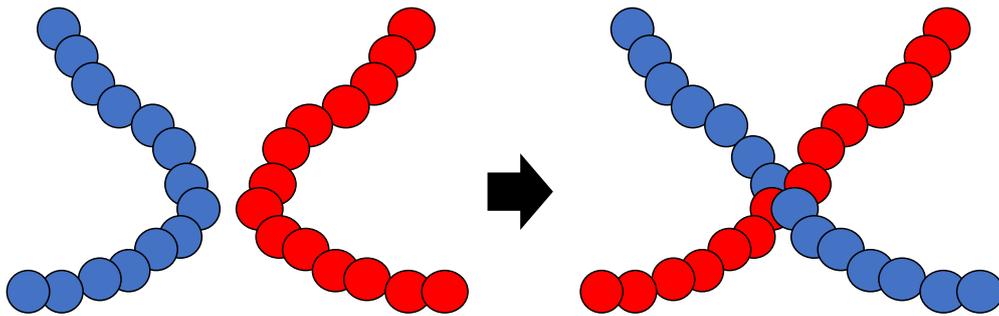


図 4.7.1 bond/swap コマンドのイメージ図

最初に異なる初期状態を持ちかつ、平衡化するための input ファイルを示す。

```

units lj
atom-style bond
special-bonds fene
bond-style fene
pair-style lj/cut 1.12246204830937
read-data data.chain.equilibrated.parameter1-2-swap
neighbor 0.4 bin
neigh-modify every 1 delay 1
pair-modify shift yes
pair-coeff 1 1 1.0 1.0 1.12246204830937
bond-coeff 1 30.0 1.5 1.0 1.0
fix 1 all nve
fix 2 all langevin parameter1 parameter1 2.0 random1
fix 3 all bond/swap 10 0.5 1.2 random2
compute 1 all pressure thermo-temp
thermo 1000
thermo-style custom step temp epair emol etotal press pxx pyy pzz pxy pyz pxz
timestep 0.001
run runnumber
write-data data.chain.equilibrated.parameter1-runnumber-2-swap
上記の input ファイルで並行化させた 100 個の系を用意し、緩和弾性率を以下の input ファイルで計算し
た。dimension 3
boundary p p p
units lj
atom-style bond
special-bonds fene
pair-style lj/cut 1.12246204830937
bond-style fene
read-data data.chain.equilibrated.parameter1-2
bond-coeff * 30.0 1.5 1.0 1.0

```

```
pair-modify shift yes
pair-coeff * * 1.0 1.0 1.12246204830937
timestep 0.001
neighbor 0.5 bin
neigh-modify every 1 delay 1
compute nvt all temp
fix 1 all nvt temp parameter1 parameter1 2.0
compute satm all stress/atom NULL
compute str all reduce sum c-satm[*]
thermo 1000
thermo-style custom step temp c-str[*]
run 1000000000
write-data data.chain.equilibrated.parameter1-3
```

第5章

高分子溶液

5.1 要旨

本研究では、高速せん断下における非からみあい高分子溶液の流動特性を、実験および粗視化分子動力学シミュレーションにより系統的に調査した。非からみあい高分子メルトの粘度は、せん断速度に対して $\eta \propto \dot{\gamma}^{-0.5}$ の冪乗則に従うことが知られている。しかしながら、高分子溶液におけるこの普遍的関係は必ずしも成立しないことが指摘されている。そこで本研究では、Cone Partitioned Plate(CPP) 治具を用いて高速せん断領域での測定を行い、二峰性分布および異なる二様分布を有するポリスチレンの定常粘度を測定した。二様分布のポリスチレンは、高分子量成分のポリスチレンと低分子量成分のポリスチレンを系統的に重量分率を変えながら混ぜた。その結果、高分子量成分の重量分率が減少するにつれて、シアニング指数 α が低下し、10 wt% で $\alpha = 0.26$ を示した。すなわち、非からみあい高分子系における普遍的な $\eta \propto \dot{\gamma}^{-0.5}$ の関係は、高分子溶液では破れることが明らかとなった。さらに、その起源を明らかにするため、Kremer-Grest 型モデルを用いた非平衡分子動力学シミュレーションを実施し、溶媒を Weeks-Chandler-Andersen 流体として高分子重量分率を系統的に変化させた。その結果、実験と同様に重量分率の低下に伴いシアニング指数が減少することが確認された。また、高分子の速度勾配方向の慣性半径 $R_{g,z}^2$ で粘度を規格化すると、すべてのデータが同一曲線上に重なった。この結果は、高分子溶液における普遍性の破れが高分子の形態変化のみでは説明できず、せん断に伴う摩擦係数の変調が支配的である可能性を示唆するものである。

5.2 背景

本研究では、高速剪断下におけるからみあいのない高分子溶液の粘度を対象にする。一般に、高分子に高速せん断を印加すると粘度が低下するシアニング現象が見られる。からみあいのない高分子メルトの粘度は、Colby ら [10] が Rouse モデルを改変し、せん断速度 $\dot{\gamma}$ に対して $\eta \propto \dot{\gamma}^{-0.5}$ の冪乗則に従うことを提案した。実験的にも、Stratton [9] によって分子量 10.5×10^3 および 19.8×10^3 のポリスチレンメルトに対し、キャピラリーレオメーターを用いた定常せん断粘度の測定が行われ、見かけの粘度が $\eta \propto \dot{\gamma}^{-0.5}$ に従うことが報告された。Santangelo および Roland [90] は、分子量 13.7×10^3 のポリスチレンメルトに対して、回転式レオメータによるスタートアップせん断実験を実施した。この系においても $\eta \propto \dot{\gamma}^{-0.5}$ であることが確認されている。一方で、回転式レオメータを用いた高分子メルトの非線形せん断測定では、高せん断速度領域において試料外縁部が破断し、測定信頼性が低下することが知られている。この現象はエッジフラクチャー不安定性 (edge fracture instability) と呼ばれ、流体と空気の界面が不安定化すること

に起因する。この問題は古くから知られており、その発生機構や抑制方法に関して多くの実験的・理論的研究が行われてきた [75–83]。このエッジフラクチャー問題を軽減する有効な手法として、コーン・パーティションド・プレート (cone-partitioned plate, CPP) 治具が提案されている。CPP 治具は、通常のコーン・プレート (CP) 型治具を下側に装着し、分割された非測定領域と測定領域の治具によって構成される。非測定領域を設けることで、外縁部の破断が生じてもトルクへの影響を小さくすることができる。その結果、CPP 法は従来の CP 法に比べて高いせん断速度領域での測定を可能にする。そのため、本研究では、高速せん断領域において CPP 治具を使用し、測定を行う。

次に、系を低分子を含む高分子溶液へと拡張することを考える。高速せん断下における高分子溶液のシアニングは高分子メルトの系と同様に実験的、シミュレーション、理論的に古くから多く観測されてきた [10, 84–89]。Colby ら [10] は、異なる濃度におけるポリスチレンスルホン酸ナトリウム水溶液の定常粘度を測定した。その結果、からみあいのない濃度範囲においては、濃度が高い場合に定常粘度が $\eta \propto \dot{\gamma}^{-0.5}$ に従うことを示した。一方で、濃度を低下させると、シアニング指数 α ($\eta \propto \dot{\gamma}^{-\alpha}$) が小さくなることを実験的に明らかにした。このことから、希薄高分子溶液では流動特性の普遍性が成立しないことがわかる。さらに、Costanzo ら [88] は、分子量 $M = 30 \times 10^3$ のからみあいのない高分子メルトと同等のからみあい数をもつ二峰性高分子溶液を作成し、定常粘度を測定した。この高分子溶液は、異なる分子量を有する長い直鎖状ポリスチレン鎖 ($M = 1000 \times 10^3, 483 \times 10^3, 126 \times 10^3$) を、オリゴスチレン ($M = 2 \times 10^3$) に溶解して調製したものである。その結果、長鎖ポリスチレンが $M = 126 \times 10^3$ の場合、定常粘度は $\eta \propto \dot{\gamma}^{-0.5}$ には従わず、シアニング指数 α はより小さな値を示した。さらに、 $M = 1000 \times 10^3$ および $M = 483 \times 10^3$ の溶液では、 $\alpha = 0.2$ が得られた。したがって、同じからみあい数を有していても、高分子溶液を構成する長鎖ポリマーの分子量が大きくなると、流動特性の普遍性は破れることが示された (からみあいがある系に対しては普遍性は成立する [89])。この現象の起源を明らかにするため、同論文ではブラウン力学シミュレーションが実施された。シミュレーションには、伸び切り長をもつ Rouse モデルが用いられた。その結果、摩擦係数を一定とした場合には、実験結果を再現できないことが示された。そこで、高分子の形態と摩擦係数の間に経験的な関係式を導入し、高速せん断下において摩擦が変調されると仮定したところ、実験結果を再現できることがわかった。しかしながら、摩擦係数と高分子形態との関係には依然として不定性が残されている。

そこで本研究では、 $\eta \propto \dot{\gamma}^{-0.5}$ の普遍性が破れるという領域において着目し、その起源を明らかにする。そこで、分子量分布を持つからみあいのないポリスチレンでの実験と、粗視化分子シミュレーションを行った。分子量分布の効果を明らかにするため二様分布系でも実験を行い、分子量分布の効果も検証した。粗視化分子シミュレーションでは、Costanzo らのシミュレーションとは異なり摩擦係数は input にはせず、畝山の式 [48] によって評価した。

5.3 実験方法

試料として、重量平均分子量 $M_w = 3.5 \times 10^4$ で $M = 1.4 \times 10^4$ と $M = 1.2 \times 10^3$ に 2 つのピークを持つ二峰性分布ポリスチレンメルト (Aldrich, 型番 331651) を用いた。分子量分布の効果も検証するため、異なる二様分布を持つポリスチレンメルトを作成した。高分子量標準ポリスチレン $M_w = 1.10 \times 10^5$ (TOSOH, $M_w/M_n = 1.06$, 品番 0005210) に対して、高分子量成分が 40wt%、20wt%、10wt% になるように低分子量標準ポリスチレン $M_w = 2.56 \times 10^3$ (TOSOH, $M_w/M_n = 1.04$, 品番 0005205) を混合した。所定の割合で混合したポリスチレンをベンゼンに溶解し、凍結乾燥することで二様分布サンプルを調製した。回収した試料を、180 度のオープン内で真空引きし、気泡を抜いた。

試料の緩和時間を見積るため、回転型レオメーター（Discovery HR-2, TA インストルメンツ）のコーンプレートを用い、異なる温度で周波数分散測定を行った。得られたデータは時間温度換算則を用いてマスターカーブを作成した。基準温度は、 $T = 110^{\circ}\text{C}$ (Aldrich)、 $T = 120^{\circ}\text{C}$ (40wt%)、 $T = 110^{\circ}\text{C}$ (20wt%)、 $T = 100^{\circ}\text{C}$ (10wt%)とした。

回転型レオメーター（MCR702e, Anton paar）の Cone Partitioned Plate(CPP, 図 5.3) 治具を用い、上記の温度で一定の剪断速度を印加し定常粘度を測定した。剪断速度は $\dot{\gamma} = 0.01 \sim 6.0$ [1/s] まで変化させ、線形領域からシアシニングが観測される高速せん断領域まで測定した。

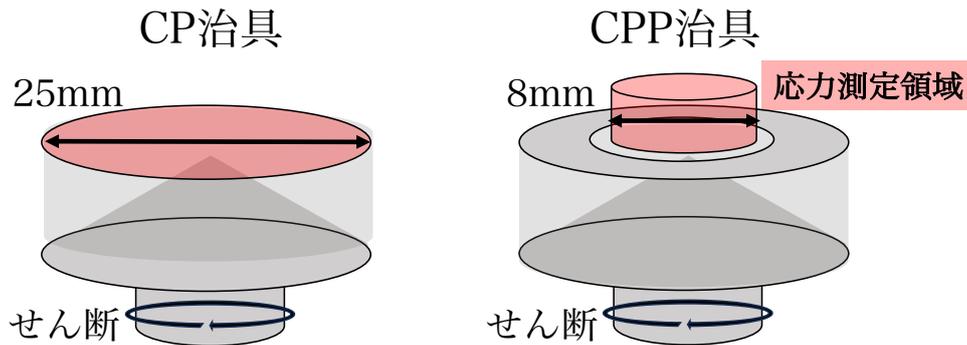


図 5.3.1 CP 治具と CPP 治具のイメージ図。CP 治具は 25mm の治具で応力を検出し、CPP 治具は 8mm の治具で応力を検出する。

5.4 シミュレーション手法

本研究では、からみあいのない高分子溶液を考える。図 5.4 にシミュレーションのスナップショットとモデル化のイメージ図を示す。高分子は多数の粒子をバネで繋げた Kremer-Grest 型モデル [6] を用いてモデル化し、溶媒は Lennard-Jones ポテンシャルの斥力のみを持つ Weeks-Chandler-Andersen 流体を採用する。高分子量成分の重量分率を 40wt%, 20wt%, 10wt% のように系統的に変化させる。LJ 単位で無次元化をし、1 分子あたりの重合度 $N=400$ 、システムサイズ $L_x = L_y = 128, L_z = 28.7$ 、密度 $\rho = 0.85$ とする。このとき、 x 方向が剪断方向、 z 方向を速度勾配方向とする。SLLOD 法を用いてせん断を印加し、温度を $T = 1.0$ 、熱浴は Nosé-Hoover 熱浴を使用する。

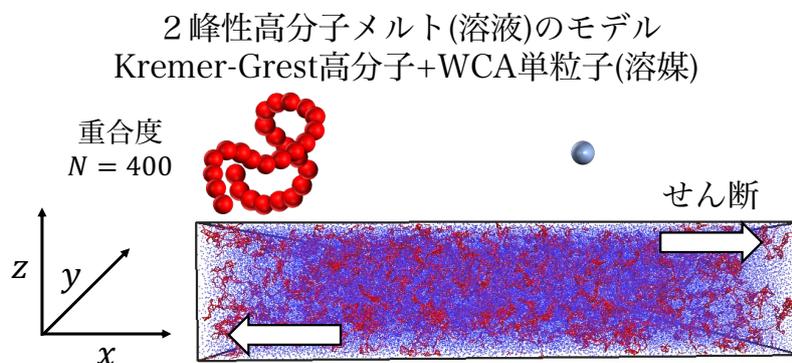


図 5.4.1 高分子溶液のシミュレーションのスナップショット。高分子は Kremer-Grest モデルでモデル化し、赤色の粒子で表す。溶媒は WCA 単粒子としてモデル化し、青色の粒子で表す。

5.5 実験結果

図 5.5.1 に二峰性分布ポリスチレンメルト (Aldrich) と異なる二様分布を持つポリスチレンに対して、周波数分散測定を行った結果を示す。どのサンプルにおいても平坦部が見られず、からみあいが発現していないことがわかる。次に、高分子の緩和時間を見積もるため、2次平均粘弾性緩和時間 τ_w を見積もる。2次平均粘弾性緩和時間 τ_w は以下の式で定義される。

$$\tau_w = \lim_{\omega \rightarrow 0} \frac{G'}{G''\omega} \tag{5.1}$$

以上の式を用いて低周波領域の $G'(\omega), G''(\omega)$ から、2次平均粘弾性緩和時間 τ_w を見積もったところ、 $\tau_w = 5.2$ [s] ($T = 110^\circ\text{C}$ (Aldrich)), 8 [s] ($T = 120^\circ\text{C}$ (40wt%)), 6 [s] ($T = 110^\circ\text{C}$ (20wt%)), 8.5 [s] ($T = 100^\circ\text{C}$ (10wt%)) となった。

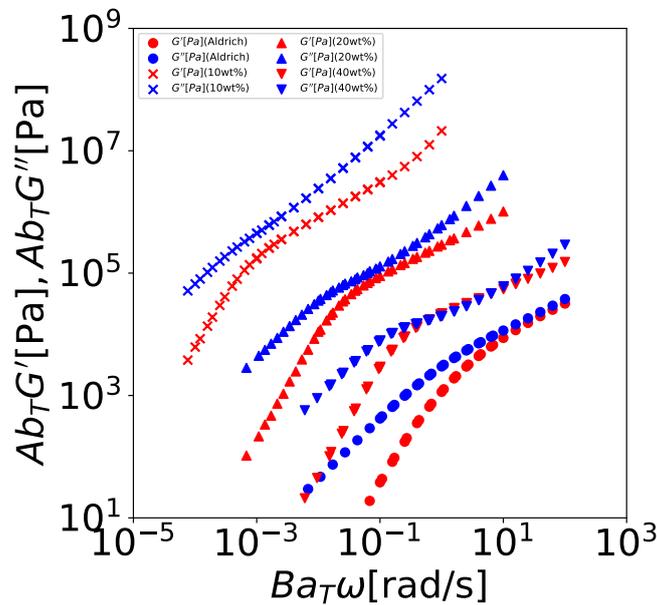


図 5.5.1 異なる重量分率および非からみあいポリスチレン (Aldrich) を含む二分散性ポリスチレンメルト (溶液) の線形粘弾性。A と B は任意のシフト量であり、 $A = 10, B = 0.1$ (20wt%) および $A = 100, B = 0.01$ (10wt%) シフトして表示。

図 5.5.2 と図 5.5.3 に二峰性分布ポリスチレンメルト (Aldrich) と異なる二様分布を持つポリスチレンに対して、一定の剪断速度 $\dot{\gamma}$ で印加したときの定常粘度 η をゼロ剪断粘度 η_0 で除した η/η_0 を示す。横軸は、 τ_w で規格化した Weissenberg 数 $Wi(Wi = \tau_w \dot{\gamma})$ でプロットする。ここでは、異なるゼロせん断粘度と緩和時間をもつ試料に対して比較するため、無次元量でプロットした。全ての試料において $Wi < 1$ のときは一定の値を持つが、 $Wi > 1$ のとき、粘度が低下するシアシニング挙動が見られる。シニング性を定量化するため、データを経験式 $\eta = \eta_0 / [1 + (\tau_w \dot{\gamma})^2]^{\alpha/2}$ にフィットしてシアシニングを特徴づけるパラメータを抽出する。二峰性分布ポリスチレンメルト (Aldrich) に着目すると、図 5.5.2 に示すように $\eta \propto \dot{\gamma}^{-0.38}$ の冪乗則に従うことがわかった。この結果は先行研究で報告されているポリスチレンメルトの高速せん断下における $\eta \propto \dot{\gamma}^{-0.5}$ の冪乗則と異なる。

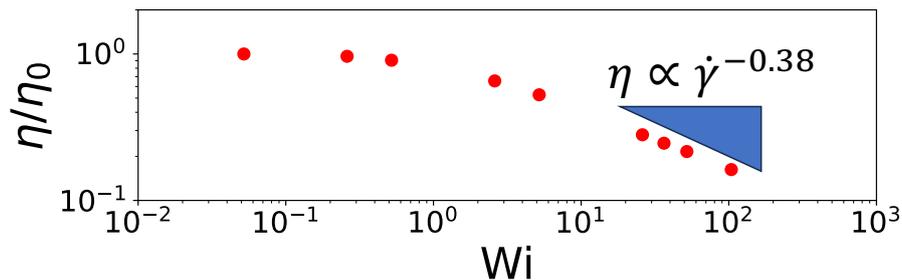


図 5.5.2 非からみあいポリスチレン (Aldrich, $M_w = 3.5 \times 10^4$) のせん断粘度。傾きはべき乗則型の関係 $\eta \propto \dot{\gamma}^{-0.38}$ を示す。

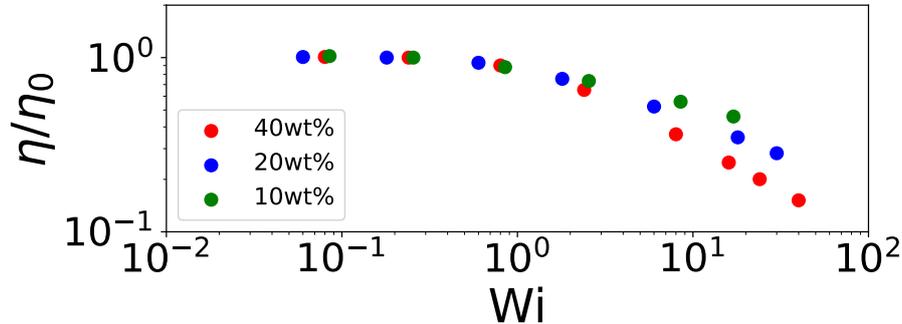


図 5.5.3 異なる重量分率を持ついくつかの二分散性ポリスチレンメルトのせん断粘度の Wi 依存性。

分子量分布の違いが冪乗則の指数に与える影響を理解するために、異なる二様分布を持つポリスチレンに対して粘度測定を行った。シニング性は試料ごとに異なり、高分子量成分の重量分率が大きくなるにつれて、シニング性が強くなることがわかる。式 (2.11) にフィットして得られた α の重量分率依存性を図 5.5.4 に示す。高分子量成分の重量分率が 40wt% のとき、先行研究で報告されている $\alpha = 0.5$ が観測される。一方で、低重量分率では α はより低い値を取り、10wt% では $\alpha = 0.26$ の値を取る。すなわち、高速せん断下において二様分布高分子メルトの重量分率が異なると、高速剪断下では高分子の形態変化は普遍的ではないことが予測される。もしくは、高分子が配向したことにより摩擦の変調が考えられる。

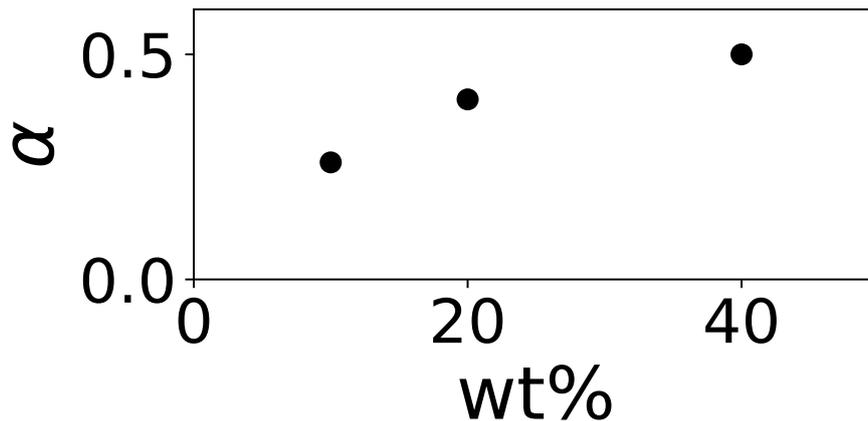


図 5.5.4 高せん断速度領域におけるシアニングの指数の重量分率依存性。

5.6 シミュレーション結果

非からみあい高分子溶液では、高速せん断における流動特性は普遍的ではないことが実験により明らかになった。そこで、実験と類似の非からみあい二様分布系的高速剪断シミュレーションを行い、重量分率によってシアニング挙動と分子形態がどのように変化するか調べた。図 5.6.1 には、系に発現した応力と、SLLOD 法を用いて系に印加したせん断速度 $\dot{\gamma}$ から得られた粘度 η のひずみ速度依存性を示す。高分子の重量分率が大きくなるにつれて全体的に粘度が上がっているのが確認できる。また、すべての系において、高せん断速度領域では粘度が減少するシアニング現象が観測された。さらに、冪指数は高分子量成分の重量分率が低下するに伴い緩やかとなった。これは、せん断粘度の減少挙動において、実験と同様に高速せん断条件下における冪指数の普遍性は成立しないことを示している。

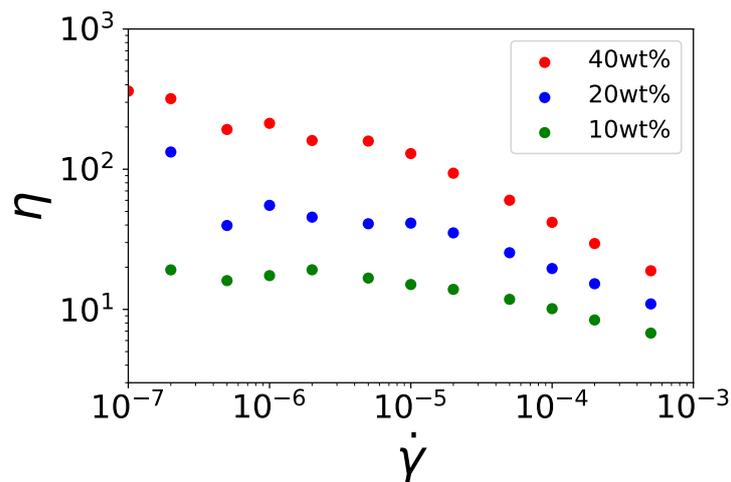


図 5.6.1 異なる高分子重量分率を有する非からみあい高分子溶液のフローカーブ。

式 (2.11) にフィットして得られた α の重量分率依存性の実験とシミュレーションの比較を図 5.6.2 に示す。シミュレーションで得られた結果は、実験と完全には一致しないがおおよそ一致しており、高速剪断下における流動特性の変化は再現できていることがわかる。そこで、実験も今回のシミュレーションと同

様の物理が生じていると仮定し、高分子の形態の変化を解析する。

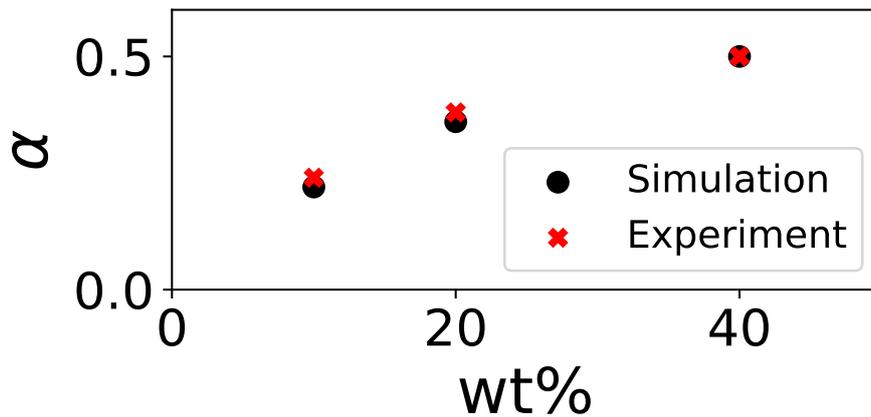


図 5.6.2 高せん断速度領域におけるシアシニングの指数の重量分率依存性。実験とシミュレーションの比較。

次に、高分子の形態と粘度の関係に着目する。高分子の形態は慣性半径を用いて評価する。

$$R_{g,\alpha}^2 = \left\langle \frac{1}{NM} \sum_{i=1}^M \sum_{k=1}^N (r_{\alpha,i,k} - \bar{r}_{\alpha,i})^2 \right\rangle \quad (5.2)$$

$$\bar{r}_{\alpha,i} = \frac{1}{N} \sum_{k=1}^N r_{\alpha,i,k}$$

ここで、 $R_{g,\alpha}^2$ は高分子の大きさの2乗であり、 M は高分子数、 N は1高分子あたりの粒子数である。慣性半径は $R_g^2 = \text{Tr } R_{g,\alpha}^2$ とする。図 5.6.3 に異なる重量分率を有する平衡状態の高分子の形態を示す。重量分率を大きくすると、慣性半径が小さくなることが確認された。これは、溶媒中に高分子が希薄に存在する場合、液体の構造かエントロピーの効果を反映して高分子鎖がより膨張した構造をとることを示唆している。すなわち、高分子の形態は平衡状態においてすでに重量分率に依存して変化しており、高速せん断条件下で形態を比較する際には、平衡状態の構造を基準に規格化する必要があることを意味している。

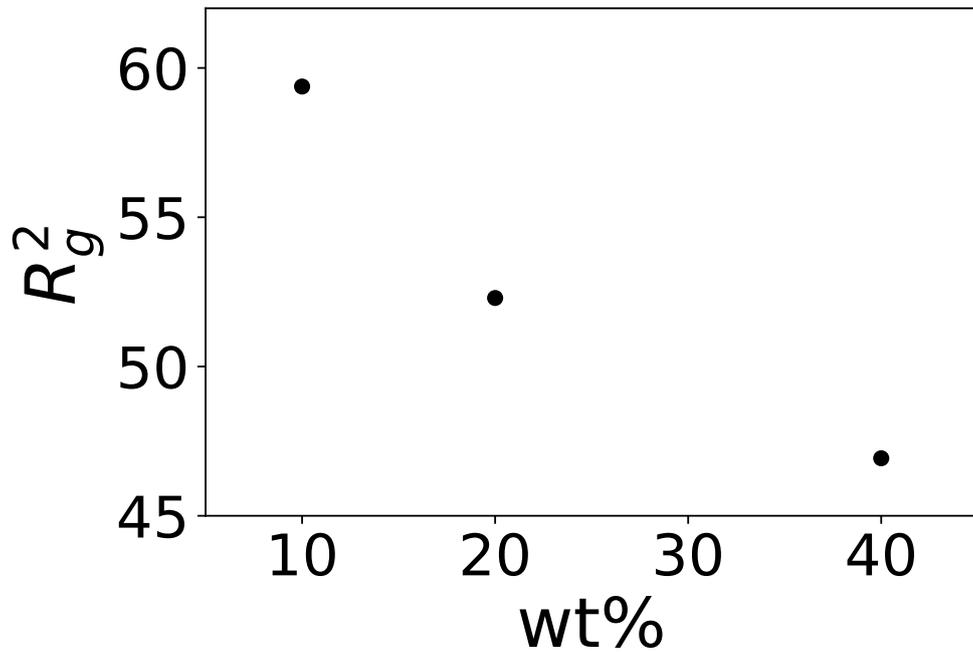
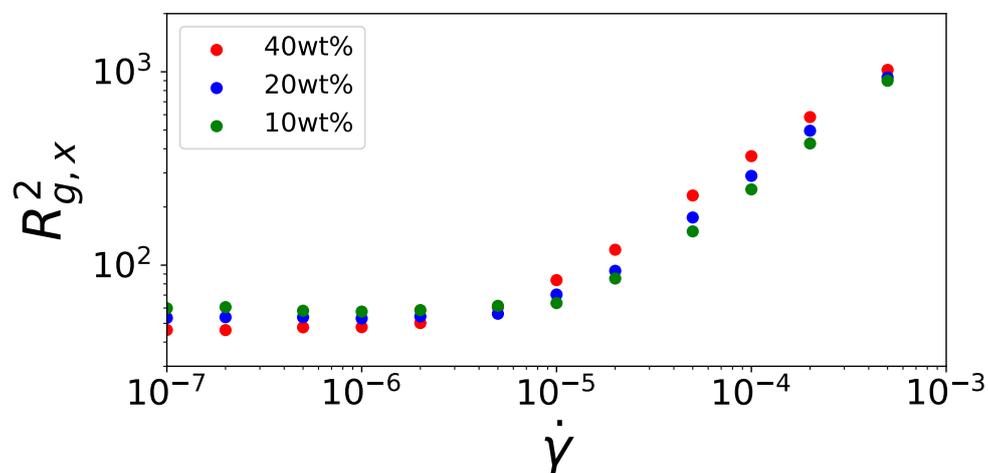


図 5.6.3 異なる高分子重量分率における平衡状態の慣性半径。

図 5.6.4 に、高分子の慣性半径 R_g^2 のせん断速度依存性を示す。せん断速度 $\dot{\gamma}$ が十分に小さい領域では、慣性半径はほぼ一定の値を示す。また、平衡状態における結果と同様に、重量分率が 10 wt% の場合に最も大きな慣性半径が得られる。これは、希薄系では高分子鎖同士の相互作用が弱く、より自由に広がることができるためである。一方で、せん断速度を増加させていくと、高分子鎖がせん断方向である x 方向に配向し、鎖が流動方向に沿って伸長することが確認される。特に、重量分率が 40 wt% の系では、この伸長が最も顕著である。平衡状態においては、周囲の高分子濃度が高いため高分子鎖は圧縮されて小さくなるが、せん断場の印加により周囲の高分子も同時に配向することで、配向状態がエネルギー的に安定化し、結果として鎖の伸長が促進されると考えられる。さらに、せん断方向に対して垂直な方向、すなわち速度勾配方向および渦度方向においては、せん断速度の増加とともに高分子が収縮する傾向が見られる。また、せん断方向の慣性半径 $R_{g,x}^2$ とは異なり、垂直方向成分には重量分率間でクロスオーバーは現れず、すべての系で系統的に小さくなる傾向が確認される。



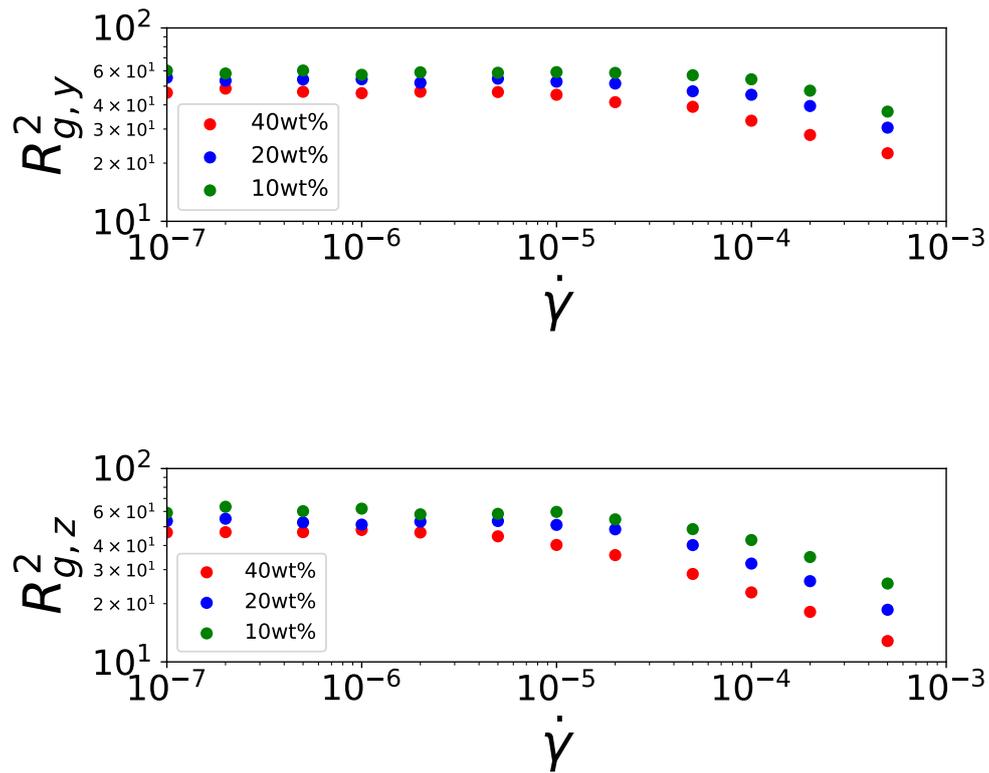


図 5.6.4 異なる高分子重量分率における慣性半径のせん断速度依存性。

次に、重量分率が異なる系に対して、平衡状態の高分子の慣性半径は同じではなかったため、平衡状態における慣性半径で規格化する。図 5.6.5 に、平衡状態における速度勾配方向の高分子の大きさ $\bar{R}_{g,z}^2$ で規格化した $R_{g,z}^2/\bar{R}_{g,z}^2$ のせん断速度依存性を示す。なお、高分子量成分が 20 wt%、10 wt% の系においては、高分子の緩和時間の違いを補正するため、任意のシフト係数 A を用いて横軸を補正している。からみあいのない高分子系では、粘度 η は速度勾配方向の高分子の大きさ $R_{g,z}^2$ と摩擦係数 ξ を用いて、 $\eta \propto \xi R_{g,z}^2$ という関係に従うことが知られている。そこで、本研究では速度勾配方向の高分子の大きさ $R_{g,z}^2$ に着目する。もしシアニング挙動が速度勾配方向の高分子の大きさのみによって決定されるのであれば、高 $\dot{\gamma}$ 領域におけるデータは一致せず、冪指数にも差が生じるはずである。しかしながら、すべてのデータが同一の曲線上に重なっていることが確認された。すなわち、高分子溶液における普遍性の破れは、高分子の形態変化のみでは説明できず、摩擦係数の変化が支配的である可能性が示唆された。

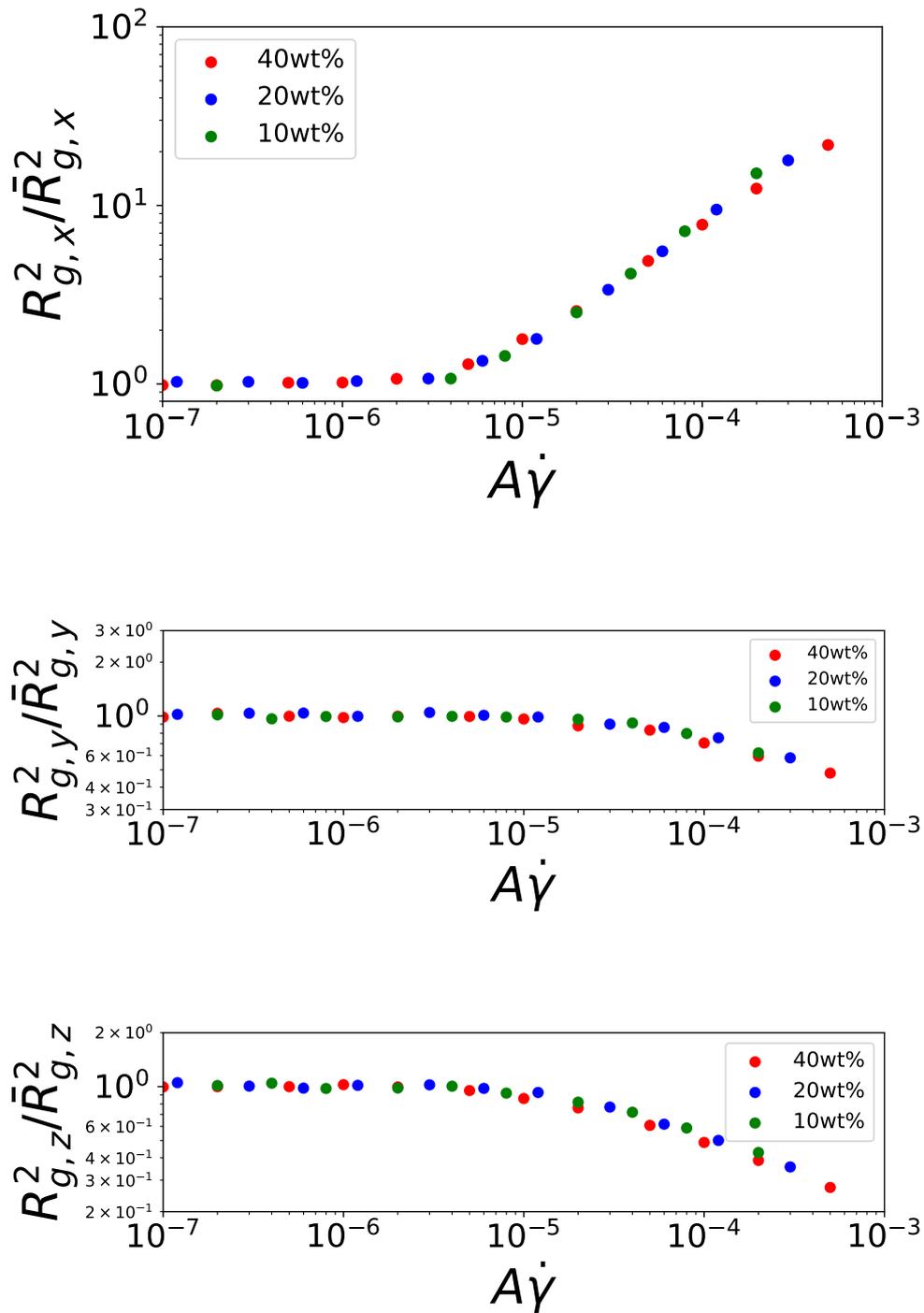


図 5.6.5 異なる高分子重量分率における規格化した慣性半径のせん断速度依存性。

本研究で得られた粘度および慣性半径の結果を基にして、ひずみ速度依存性の有効摩擦係数 $\xi_{eff}(\dot{\gamma})$ を算出する [48]。摩擦係数を以下の式で定義する。

$$\xi_{eff}(\dot{\gamma}) = \frac{2\eta(\dot{\gamma})}{\rho R_{g,z}^2(\dot{\gamma})} \tag{5.3}$$

ここで、 $\eta(\dot{\gamma})$ はせん断速度 $\dot{\gamma}$ に依存する粘度、 ρ は系の密度、 $R_{g,z}$ は流動勾配方向における慣性半径である。図 5.6.6 に摩擦係数のひずみ速度依存性を示す。重量分率の増加に伴い、摩擦係数が大きくなる傾向が見られる。これは、系中の高分子濃度が高くなることで、個々の高分子鎖が周囲の鎖とより強く相互作用

用し、運動が抑制されるためである。一方で、重量分率が 10 wt% の希薄系では、摩擦係数はほぼ一定値を示す。これに対して、高分子濃度が高い系では、ひずみ速度の増加とともに摩擦係数が低下する傾向が確認される。すなわち、高分子溶液において高速せん断場で観測される流動特性の変化は、摩擦係数の変調に起因していると考えられる。

なお、この有効摩擦係数の定義は、高分子鎖の運動が Langevin 方程式により記述できるという仮定に基づいている。したがって、今回の系においてこの仮定がどの程度妥当であるかを検証する必要がある。今後の展望としては、拡散係数などを計算し、アインシュタインの関係式から導かれる摩擦係数と本研究で算出した値を比較することで、この定義の有効性を確認することが挙げられる。

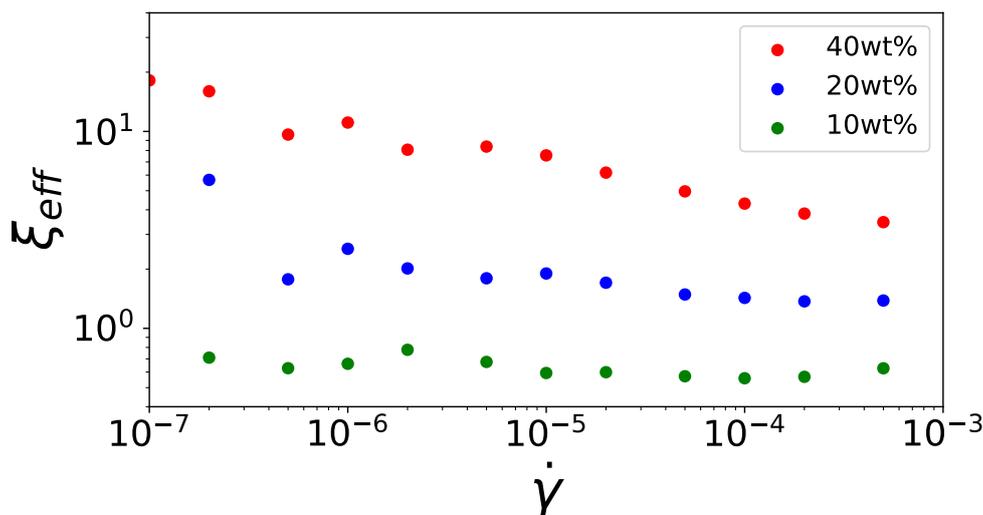


図 5.6.6 摩擦係数 (ξ) のひずみ速度依存性。

5.7 結論

本研究では、非からみあい高分子溶液における高速せん断下の粘度挙動を、実験および分子動力学シミュレーションの両面から検討した。CPP 治具を用いた実験により、高分子量成分の重量分率が低下するにつれて、シアニング指数 α が 0.5 から 0.26 へと低下することが明らかとなった。これは、非からみあい高分子系における $\eta \propto \dot{\gamma}^{-0.5}$ の普遍則が破れることを意味している。シミュレーションの結果からも同様の傾向が確認され、高分子の形態（慣性半径）の変化のみではこの普遍性の破れを説明できないことが示された。そのため、高分子溶液におけるシアニング挙動は、せん断によって変調される摩擦係数に強く依存していると考えられる。

5.8 付録 A

本研究で用いた試料のゲル浸透クロマトグラフィー (GPC) 測定 (Shimadzu GPC システム、Tosoh G4000H-HR, G3000H-HR×2) の結果を示す。まず最初に二峰性分布ポリスチレンメルト (Aldrich, 型番 331651) の GPC 測定の結果を図 5.8.1 に示す。図 5.8.1 より、分子量分布は単分散ではなく、2 峰性であることがわかる。次に、低分子量成分に着目すると、低分子量成分は測定限界により確率が 0 になるまで測定することができていないことがわかる。これは、この高分子には酸化防止剤を含む、多くの低分子が

混在していることに起因する。

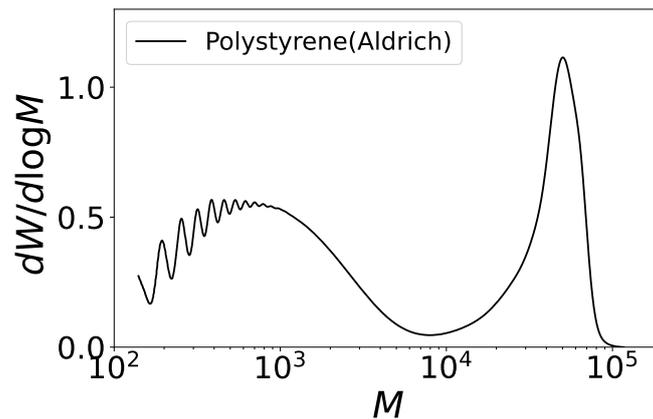


図 5.8.1 二峰性分布ポリスチレンメルト (Aldrich) の分子量分布。

次に、高分子量標準ポリスチレン $M_w = 1.10 \times 10^5$ ($M_w/M_n = 1.06$) に対して、高分子量成分が 40wt%、20wt%、10wt% になるように低分子標準ポリスチレン $M_w = 2.56 \times 10^3$ ($M_w/M_n = 1.04$) を混合したときの GPC 測定の結果を図 5.8.1 に示す。を図 5.8.1 より、サンプルは実験条件通りによく混合されていることがわかる。

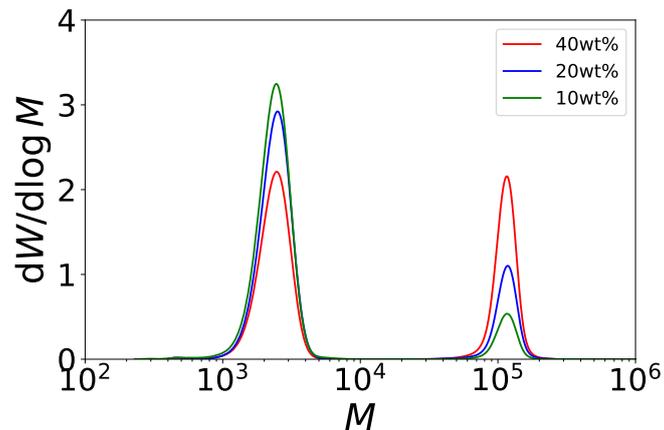


図 5.8.2 高分子量標準ポリスチレン $M_w = 1.10 \times 10^5$ ($M_w/M_n = 1.06$) に対して、高分子量成分が 40wt%、20wt%、10wt% になるように低分子標準ポリスチレン $M_w = 2.56 \times 10^3$ ($M_w/M_n = 1.04$) を混合したときの分子量分布。

第6章

熱劣化高分子の実験

6.1 要旨

180°Cの空気雰囲気下で、劣化時間を変化させた非からみあいポリスチレンの熱劣化試料を複数作製した。これらの試料に対して、分子量分布測定および定常せん断粘度測定を行った。すべての劣化時間において、試料はせん断粘度の低下を示すシアシニング挙動を示した。しかしながら、得られた定常粘度データは、非からみあいポリマーメルトおよび溶液に対して提案されている普遍的な形式には従わなかった。本研究の結果は、分子量分布の変化がシアシニング挙動に質的な影響を与えることを示している。

6.2 背景

成形加工において高分子は高速せん断場に置かれることが知られており、高速せん断下の流動特性を知ることは重要である。そこで、理想的な直鎖単分散の線状高分子を用いて、実験、理論、シミュレーションから様々な研究がなされてきた。実験的には、Strattonによって分子量 10.5×10^3 および 19.8×10^3 のポリスチレンメルトに対し、定常せん断粘度の測定が行われた [9]。また、Santangelo および Roland は、分子量 13.7×10^3 のポリスチレンメルトに対して、スタートアップせん断実験を実施した [90]。どちらの系においても、高速せん断を印加すると、粘度が低下するシアシニング現象が観察された。また、からみあいのない高分子系におけるシアシニング挙動は、せん断速度 $\dot{\gamma}$ に対して粘度が $\eta(\dot{\gamma}) \propto \dot{\gamma}^{-0.5}$ に従うという普遍的な冪乗則に従った。この挙動について、Colby らが Rouse モデルを改変し、せん断速度 $\dot{\gamma}$ に対して $\eta \propto \dot{\gamma}^{-0.5}$ の冪乗則に従うことを提案した [10]。しかし、近年の研究により、からみあいのない二峰性高分子メルトに対する実験では、このような普遍性が成立しないことが示された [91]。この原因としては、低分子量成分が高分子に対して溶媒のように振る舞うことや、個々の高分子鎖の形態や運動が周囲の高分子環境によって影響を受けることが考えられている。

また、高分子は熱劣化により分子鎖の切断や架橋反応が生じ、それに伴って分子量分布が大きく変化することが知られている [92,93]。上述の通り、高速せん断下での粘度は分子量分布に依存し、その挙動は必ずしも普遍的ではない。したがって、熱劣化した非からみあい高分子においては、劣化の進行に応じてシアシニング挙動が変化すると予想される。そこで本研究では、非からみあいポリスチレンを用い、大気中で熱劣化処理を施し、その劣化時間を変化させた試料に対して分子量分布および高速せん断下における粘度の変化を系統的に調査した。

6.3 実験方法

試料には、重量平均分子量 $M_w = 3.5 \times 10^4$ であり、 $M = 4.0 \times 10^4$ および $M = 1.2 \times 10^3$ に2つのピークを持つ二峰性分布のポリスチレンメルト (Aldrich, 型番 331651) を用いた。試料の熱劣化処理にはイナートオープン (Espec, IPHH-202) を使用し、 180°C の空気雰囲気下で加熱した。熱処理時間 t_{deg} は最大 48 時間まで変化させ、一連の劣化試料を作製した。劣化試料の分子量分布を評価するため、ゲル浸透クロマトグラフィー (GPC) 測定を実施した (Shimadzu GPC システム、カラム: Tosoh G4000H-HR, G3000H-HR)。また、各劣化試料の線形粘弾性特性を測定するため、回転型レオメーター (Discovery HR-2, TA Instruments) を使用した。使用治具には直径 25mm、角度 0.04rad のコーンプレートを用い、温度は $100 \sim 110^\circ\text{C}$ に設定した。さらに、定常粘度測定には回転型レオメーター (MCR702e, Anton Paar) を用いた。高速せん断印加時に生じるエッジ不安定性を抑制するため、コーン分割プレート治具 (直径 25mm、測定部直径 8mm、角度 0.07rad) を用いた。温度条件は線形粘弾性測定と同様とし、せん断速度 $\dot{\gamma}$ は $0.01 \sim 20 \text{ s}^{-1}$ の範囲で変化させ、線形粘度領域からシアニングが観測される高速せん断領域に至るまでの粘度を測定した。

6.4 実験結果

図 6.4.1 に、劣化時間の異なる二峰性分布ポリスチレンメルトの分子量分布を示す。分子量領域 $M = 10^4 \sim 10^5$ に着目すると、劣化が進行するにつれて平均分子量が低下し、分子量分布が広がっていることがわかる。この傾向は、高分子鎖が熱劣化により切断されることに起因すると考えられる。一方、 $M = 10^2 \sim 10^4$ の低分子量領域では、未劣化試料を除き、分子量分布に顕著な変化は見られない。これは高温条件下において、低分子が揮発したため、未劣化のみ低分子量成分の割合が変わったと考えられる。

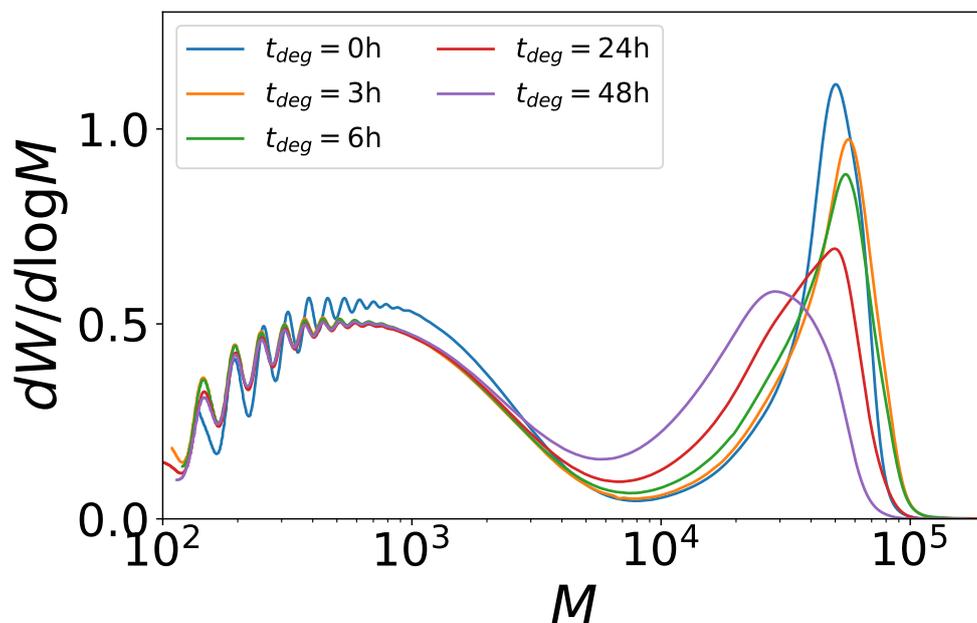


図 6.4.1 熱劣化した非からみあいポリスチレンの分子量分布。

図 6.4.2 には、各劣化試料の線形粘弾性測定結果を示す。いずれの試料においても、貯蔵弾性率 $G'(\omega)$ に平坦部は見られず、高周波領域において $G'(\omega) \approx G''(\omega) \propto \omega^{1/2}$ の挙動が確認される。この特徴は、試料がからみあいのない状態にあることを示唆している。図 6.4.2 より、各劣化試料に対して二次平均粘弾性緩和時間 τ_w を見積もった結果、 $\tau_w = 1.0 \sim 7.4$ s の範囲に分布した。

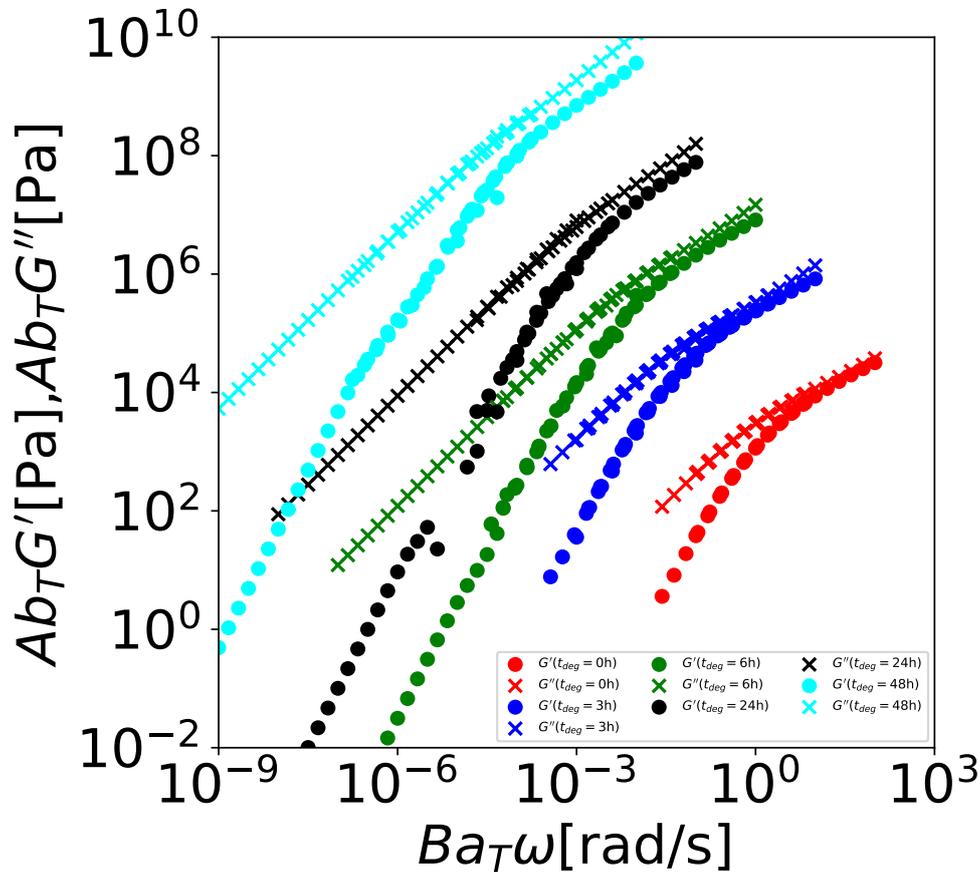


図 6.4.2 熱劣化した非からみあいポリスチレンの貯蔵弾性率および損失弾性率。重なりを避けるため、データは縦軸および横軸方向にシフトして表示している。 a_T および b_T は温度変化に対するシフトファクター、 A および B は重なり回避のための追加シフトファクターである。 $A = 10, B = 0.1 (t_{deg} = 3h), A = 100, B = 0.01 (t_{deg} = 6h), A = 1000, B = 0.001 (t_{deg} = 24h), A = 10000, B = 0.0001 (t_{deg} = 48h)$ とした。

図 6.4.3 には、各劣化試料の定常粘度 η を示す。ただし、縦軸には定常粘度そのものではなく、ゼロせん断粘度 η_0 によって規格化した比 η/η_0 を用いている。横軸には、せん断速度 $\dot{\gamma}$ の代わりに、Weissenberg 数 $Wi = \tau_w \dot{\gamma}$ を用いている。図 6.4.3 より、すべての試料に対して Wi が大きい領域において、シアシニング挙動が観測されることがわかる。仮にシアシニング挙動が普遍的であれば、すべての劣化試料のデータは同一のマスターカーブ上に重なるはずである。しかし、図 6.4.3 において高 Wi 領域のデータは一致しておらず、このことは、熱劣化試料においても、二峰性高分子メルトと同様にシアシニング挙動の普遍性が破れていることを示している。さらに、劣化時間が長くなるにつれて、シアシニング挙動の程度が弱くなる傾向も確認された。

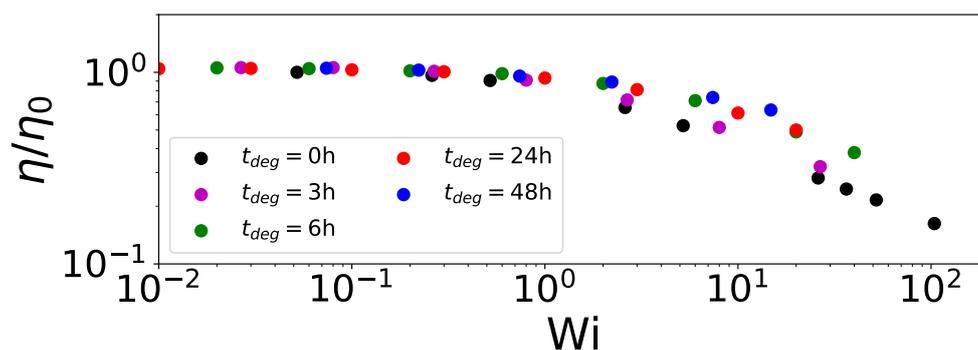


図 6.4.3 熱劣化した非からみあいポリスチレンの定常粘度。粘度およびせん断速度は、それぞれゼロせん断粘度および平均緩和時間を用いて規格化している。

6.5 結論

本研究では、非からみあいポリスチレンを対象として、 180°C の空気雰囲気下で熱劣化時間を変化させた試料を作製し、分子量分布および定常せん断粘度の測定を行った。その結果、すべての試料において、せん断速度の増加に伴い粘度が低下するシアニング挙動が確認された。一方で、得られた定常粘度データを Weissenberg 数で整理したところ、すべての試料の粘度曲線は普遍的なマスターカーブ上には重ならなかった。この結果は、熱劣化による分子量分布の変化がシアニング挙動の普遍性を破ることを示している。また、劣化時間の増加に伴い、シアニングの程度が緩やかになる傾向も確認された。すなわち、分子量分布の広がりから高速せん断下における鎖配向および摩擦挙動に影響を及ぼしていると考えられる。

第7章

結論

本論文では、高速せん断条件下における非からみあい高分子の流動特性を物理的に理解することを主要な問題として設定し、粗視化分子シミュレーション、理論解析、および実験の三つのアプローチを組み合わせ取り組んだ。まず初めに従来の標準シミュレーション手法であった SLLOD 法は、一様なせん断場の仮定と熱浴の必要性という2つの重大な制約を内包していた。そこで本博士論文では、これらの課題を克服したシミュレーション手法 (RNEMD 法, 壁駆動法) を用いてシミュレーションを実施した。

第2章において、SLLOD 法の熱浴アーティファクトの問題を回避するため、熱浴を原理的に必要としない RNEMD 法を Kremer-Grest 型高分子メルト系に系統的に適用した。その結果、系内に温度・密度の不均一性が生じるものの、定常粘度や高分子の形態は SLLOD 法の結果と良好に一致することを見出し、高分子系への適用における有効性を実証した。

第3章において、RNEMD 法の未解決の課題であった印加流束の事前予測が不可能という運用上の問題を解決するため、極値統計を用いて理論式を提案した。運動量交換プロセスを「極値統計」の枠組みで理論化し、流束予測式を導出した。この理論式はシミュレーション結果と良好に一致し、RNEMD 法における印加流束の試行錯誤の不要な、理論的基盤を築いた。

第4章では、SLLOD 法の第二の問題点である熱浴による粘性散逸の発熱の抑制を克服するため、壁駆動法を用いてシミュレーションを実施した。その結果、ひずみ速度を上昇させると最初はシアシンニング現象を示すが、最終的に非物理的なシアシックニングが観測された。本研究では、この現象の起源を明らかにするため、Kremer-Grest モデルが持つ「温度上昇に伴い粘度が上昇する」という非物理的な温度依存性 ($\partial\eta/\partial T > 0$) が原因であることを明らかにした。これは、標準的な Kremer-Grest モデルが非等温シミュレーションへ適用する際の問題点を明らかにした。

次に、高分子メルトの系を高分子溶液の系に発展させ、高速せん断下における普遍的スケーリング則 ($\eta \propto \dot{\gamma}^{-0.5}$) に着目した。第5章および第6章において、従来、系によらず普遍的 ($\eta \propto \dot{\gamma}^{-0.5}$) とされてきたシアシンニング挙動が、実際には普遍的ではないことを実験とシミュレーションの両面から明らかにした。具体的には、高分子溶液および熱劣化高分子の両方において、シンニング性が弱くなることを明らかにした。第5章では、この起源を明らかにするため、粗視化分子シミュレーションを実施した。シミュレーションの結果、高分子の形態変化では説明できないことがわかった。この結果から、粘度に影響を与えるもう一つの因子である摩擦係数 ξ_{eff} の変調が、非普遍的な挙動の起源であることを明らかにした。第6章では、分子量分布測定を行ったところ、分子量分布が系統的に変化していることがわかった。すなわち、分子量分布の広がりが高速せん断下における鎖配向および摩擦挙動に影響を及ぼしていると考えられる。

最後に本論文では、高速せん断下における高分子の流動特性を明らかにすることを目的として、異なるせん断手法の比較を行うとともに、高分子溶液および熱劣化高分子について試料条件を系統的に変化さ

せ、スケーリング則の成立性を検証した。その結果、RNEMD で得られる定常粘度は SLLOD と概ね一致した一方、壁駆動では粘性発熱を伴う温度場の形成により、SLLOD とは異なる流動特性が現れることを示した。さらに、高分子溶液および熱劣化高分子ではスケーリング則が一般に成立せず、その支配因子として、溶液では配向に伴う摩擦係数の変調、熱劣化系では分子量分布変化が重要であることを示した。今後の展望として、工業的に重要な高分子材料の多くはからみあいを有するため、本研究をからみあい高分子系へ発展させることが重要である。からみあい系も高速せん断下でシアニングを示し、形態変化や摩擦変化の観点から説明が試みられてきた。しかし、からみあいの存在により鎖は独立に扱えず、からみあいのない系で可能であった粘度と形態を結び付ける uneyama [48] のような理論式を導出することができない。したがって、本論文で得られた知見に基づいたからみあいの粗視化モデルや解析手法の開発を考えていくことは重要であると考えられる。

参考文献

- [1] T. Oishi, Y. Koide, T. Ishida, T. Uneyama, Y. Masubuchi and F. Müller-Plathe, Reverse non-equilibrium molecular dynamics simulations of a melt of Kremer-Grest type model under fast shear, *J. Chem. Theo. Comput.*, 20, 9666-9762 (2024).
- [2] T. Oishi, Y. Koide, T. Ishida, Y. Masubuchi and T. Uneyama, Prediction of induced fluxes in reverse nonequilibrium molecular dynamics, *J. Chem. Phys.*, 162, 054120 (2025).
- [3] 松下裕秀, 佐藤尚弘, 金谷利治, 伊藤耕三, 渡辺宏, 田中敬二, 下村武史, 井上正志, 高分子の構造と物性, 講談社 (2013).
- [4] E. P. Rouse, A theory of the linear viscoelastic properties of dilute solutions of coiling polymers, *J. Chem. Phys.*, 21, 1272-1280 (1953).
- [5] M. Doi and S. F. Edwards, *The Theory of Polymer Dynamics*, Oxford University Press (1986).
- [6] 本間精一, プラスチックポケットボックス, 技術評論社 (2011).
- [7] 吉岡敏明プラスチックのケミカルリサイクル技術株式会社シーエムシー (2021).
- [8] V. Goncalvez, F. L. Barcia, B. G. Soares Composite materials based on modified epoxy resin and carbon fiber *J. Braz. Chem. Soc.*, 17 (2006).
- [9] R. A. Stratton, Non-Newtonian flow in polymer systems with no entanglement coupling, *Macromolecules*, 5, 304-309 (1972).
- [10] R. H. Colby, D. C. Boris, W. E. Krause and S. Dou, Shear thinning of unentangled flexible polymer liquids, *Rheol. Acta*, 46, 569-580 (2007).
- [11] B. D. Todd and P. J. Daivis, *Nonequilibrium Molecular Dynamics*, Cambridge University Press (2017).
- [12] S. Bernardi, S. J. Brookes, D. J. Searles and D. J. Evans, Response theory for confined systems, *J. Chem. Phys.*, 137, 074114 (2012).
- [13] M. Kröger and S. Hess, Rheological evidence for a dynamical crossover in polymer melts via nonequilibrium molecular dynamics, *Phys. Rev. Lett.*, 85, 1128-1131 (2000).
- [14] K. Kremer and G. S. Grest, Molecular dynamics (MD) simulations for polymers, *J. Chem. Phys.*, 92, 5057-5065 (1990).
- [15] G. Ianniruberto and G. Marrucci, Origin of shear thinning in unentangled polystyrene melts, *Macromolecules*, 53, 1338-1345 (2020).
- [16] G. Ianniruberto, G. Marrucci, and Y. Masubuchi, Melts of linear polymers in fast flows, *Macromolecules*, 53, 5023-5033 (2020).
- [17] T. Aoyagi and M. Doi, Molecular dynamics simulation of entangled polymers in shear flow, *Comput. Theor. Polym. Sci.*, 10, 317-321 (2000).
- [18] C. Baig, V. G. Mavrantzas, and M. Kröger, Flow effects on melt structure and entanglement network of

- linear polymers: Results from a nonequilibrium molecular dynamics simulation study of a polyethylene melt in steady shear, *Macromolecules*, 43, 6886–6902 (2010).
- [19] A. Dambal, A. Kushwaha, and E. S. G. Shaqfeh, Slip-link simulations of entangled, finitely extensible, wormlike chains in shear flow, *Macromolecules*, 42, 7168–7183 (2009).
- [20] N. Jiang and E. van Ruymbeke, Variation of spring stiffness, monomeric friction, and Brownian intensity in the simulation system of unentangled melt under steady flow, *Macromolecules*, 56, 2911–2929 (2023).
- [21] H. Watanabe, Y. Matsumiya, and T. Sato, Revisiting nonlinear flow behavior of Rouse chain: Roles of FENE, friction-reduction, and Brownian force intensity variation, *Macromolecules*, 54, 3700–3715 (2021).
- [22] E. Narimissa and M. Wagner, Modeling nonlinear rheology of unentangled polymer melts based on a single integral constitutive equation, *J. Rheol.*, 64, 129–140 (2020).
- [23] L. Poh, E. Narimissa, and M. H. Wagner, Universality of steady shear flow of Rouse melts, *Rheol. Acta*, 59, 755–763 (2020).
- [24] M. H. Wagner, S. Liu, and Q. Huang, The effect of rotationality on nonlinear shear flow of polymer melts and solutions, *Rheol. Acta*, 63, 573–584 (2024).
- [25] M. Dalne, S. Costanzo, K. Peponaki, N. Jiang, S. Alexandris, N. Grizzuti, D. Vlassopoulos, M. Rubinstein and E. v. Ruymbeke, Nonlinear shear rheology of unentangled polymer melts, *Macromolecules*, 58, 7062–7083 (2025).
- [26] D. Parisi, S. Costanzo, Y. Jeong, J. Ahn, T. Chang, D. Vlassopoulos, J. D. Halverson, K. Kremer, T. Ge, M. Rubinstein, G. S. Grest, W. Srinin and A. Y. Grosberg, Nonlinear shear rheology of entangled polymer rings, *Macromolecules*, 54, 2811–2827 (2021).
- [27] T. Uneyama, Radius of gyration in shear gradient direction governs steady shear viscosity of Rouse-type model, *Nihon Rheorōji Gakkaishi*, 53, 11 (2025).
- [28] N. Pottier, *Non-equilibrium Statistical Physics*, Oxford University Press (2010).
- [29] F. Müller-Plathe, Reversing the perturbation in nonequilibrium molecular dynamics: An easy way to calculate the shear viscosity of fluids, *Phys. Rev. E*, 59, 4894–4898 (1999).
- [30] F. Müller-Plathe and P. Bordat, Reverse nonequilibrium molecular dynamics, *Lect. Notes Phys.*, 640, 310–317 (2004).
- [31] D. J. Evans and G. P. Morriss, Nonlinear-response theory for steady planar Couette flow, *Phys. Rev. A*, 30, 1528–1530 (1984).
- [32] K. P. Travis, P. J. Davis and D. J. Evans, Computer simulation algorithms for molecules undergoing planar Couette flow: A nonequilibrium molecular dynamics study, *J. Chem. Phys.*, 103, 1109–1118 (1995).
- [33] P. Bordat and F. Müller-Plathe, The shear viscosity of molecular fluids: A calculation by reverse nonequilibrium molecular dynamics, *J. Chem. Phys.*, 116, 3362–3369 (2002).
- [34] H. Guo, K. Kremer and T. Soddemann, Nonequilibrium molecular dynamics simulation of shear-induced alignment of amphiphilic model systems, *Phys. Rev. E*, 66, 061503 (2002).
- [35] T. Soddemann, G. K. Auernhammer, H. Guo, B. Dünweg and K. Kremer, Shear-induced undulation of smectic-A: Molecular dynamics simulations vs. analytical theory, *Eur. Phys. J. E*, 13, 141–151 (2004).
- [36] M. Cerbelaud, A. M. Laganapan, T. Ala-Nissilä, R. Ferrando and A. Videcoq, Shear viscosity in hard-sphere and adhesive colloidal suspensions with reverse non-equilibrium molecular dynamics, *Soft Mat-*

- ter, 13, 3909–3917 (2017).
- [37] Z. Donkó, J. Goree, P. Hartmann and K. Kutasi, Shear viscosity and shear thinning in two-dimensional Yukawa liquids, *Phys. Rev. Lett.*, 96, 145003 (2006).
- [38] W. L. Cavalcanti, X. Y. Chen and F. Müller-Plathe, Shear viscosity calculations through a reverse nonequilibrium method, *Phys. Status Solidi A*, 204, 935–942 (2007).
- [39] T. J. Müller, M. Al-Samman and F. Müller-Plathe, The influence of thermostats and manostats on reverse nonequilibrium molecular dynamics calculations of fluid viscosities, *J. Chem. Phys.*, 129, 014102 (2008).
- [40] X. Chen, P. Carbone, W. L. Cavalcanti, G. Milano and F. Müller-Plathe, Viscosity and structural alteration of a coarse-grained model of polystyrene under steady shear flow studied by reverse nonequilibrium molecular dynamics, *Macromolecules*, 40, 8087–8096 (2007).
- [41] J. P. Crusius, S. Delage-Santacreu, G. Galliero and V. Vesovic, Molecular simulation of the viscosity of asymmetric dense mixtures, *J. Mol. Liq.*, 346, 117052 (2022).
- [42] H. Eslami and F. Müller-Plathe, Viscosity of nanoconfined polyamide-6,6 oligomers: Atomistic reverse nonequilibrium molecular dynamics simulation, *J. Phys. Chem. B*, 114, 387–395 (2010).
- [43] X. Guo, X. Chen, W. Zhou and J. Wei, Effect of polymer drag reducer on rheological properties of rocket kerosene solutions, *Materials*, 15, 3343 (2022).
- [44] K. Oda and S. Yasuda, Effect of shear flow on the transverse thermal conductivity of polymer melts, *Phys. Rev. E*, 109, 064501 (2024).
- [45] A. Nikoubashman and M. P. Howard, Equilibrium dynamics and shear rheology of semiflexible polymers in solution, *Macromolecules*, 50, 8279–8289 (2017).
- [46] V. C. Chappa, D. C. Morse, A. Zippelius and M. Müller, Translationally invariant slip-spring model for entangled polymer dynamics, *Phys. Rev. Lett.*, 109, 148302 (2012).
- [47] M. Pütz, K. Kremer and G. S. Grest, What is the entanglement length in a polymer melt?, *Europhys. Lett.*, 49, 735–741 (2000).
- [48] T. Uneyama and Y. Masubuchi, Plateau moduli of several single-chain slip-link and slip-spring models, *Macromolecules*, 54, 1338–1346 (2021).
- [49] Y. Masubuchi, Y. Doi and T. Uneyama, Entanglement molecular weight, *J. Soc. Rheol. Jpn.*, 48, 177–183 (2020).
- [50] M. P. Allen and D. J. Tildesley, *Computer Simulation of Liquids*, Oxford University Press (1986).
- [51] S. Plimpton, Fast parallel algorithms for short-range molecular dynamics, *J. Comput. Phys.*, 117, 1 (1995).
- [52] Y. Rouault and K. Kremer, Time–temperature and time–density superposition in the simulation of rheological properties of polymers, *J. Chem. Phys.*, 111, 3288–3294 (1999).
- [53] M. Kröger, W. Loose and S. Hess, Rheology and structural changes of polymer melts via nonequilibrium molecular dynamics, *J. Rheol.*, 37, 1057–1078 (1993).
- [54] X. Xu, J. Chen and L. An, Probing relationship between structure and viscosity of unentangled polymers in steady shear flow, *Sci. China Chem.*, 12, 1609–1618 (2017).
- [55] U. Gürel and A. Giuntoli, Shear thinning from bond orientation in model unentangled bottlebrush polymer melts, *Macromolecules*, 56, 5708–5717 (2023).
- [56] W. Zhao, F. Leroy, S. Balasubramanian and F. Müller-Plathe, Shear viscosity of the ionic liquid 1-

- n-butyl-3-methylimidazolium hexafluorophosphate [bmim][PF6] computed by reverse nonequilibrium molecular dynamics, *J. Chem. Phys.*, 112, 8129–8138 (2008).
- [57] A. E. Likhtman, *Polymer Science: A Comprehensive Reference*, edited by K. Matyjaszewski and M. Möller, Elsevier, Amsterdam, 133–179 (2012).
- [58] F. Müller-Plathe, A simple nonequilibrium molecular dynamics method for calculating the thermal conductivity, *J. Chem. Phys.*, 106, 6082-6085 (1997).
- [59] H. Zhao, D. Wei, L. Zhou, H. Shi and X. Zhou, Thermal conductivities of graphyne nanotubes from atomistic simulations, *Comput. Mater. Sci.*, 106, 69-75 (2015).
- [60] Y. Y. Zhang, Q. X. Pei and C. M. Wang, A molecular dynamics investigation on thermal conductivity of graphynes, *Comput. Mater. Sci.*, 65, 406-410 (2012).
- [61] S. G. Volz and G. Chen, Molecular-dynamics simulation of thermal conductivity of silicon crystals, *Phys. Rev. B*, 61, 2651 (2000).
- [62] A. Bargri, S. P. Kim, R. S. Ruoff and V. B. Shenoy, Thermal transport across twin grain boundaries in polycrystalline graphene from nonequilibrium molecular dynamics simulations, *Nano Lett.*, 11, 3917-3921 (2011).
- [63] H. A. Yang and B. Y. Cao, Effects and correction of angular momentum non-conservation in RNEMD for calculating thermal conductivity, *Comput. Mater. Sci.*, 183, 109753 (2020).
- [64] H. K. Chilukoti, F. Müller-Plathe and H. Yang, Application of reverse nonequilibrium molecular dynamics to the calculation of the mutual diffusion coefficient of alkane mixtures, *J. Phys. Chem. B*, 122, 9210 (2018).
- [65] H. Yang, J. Zhang and F. Müller-Plathe, Extending reverse nonequilibrium molecular dynamics to the calculation of mutual diffusion coefficients in molecular fluid mixtures, *Mol. Sim.*, 42, 1379 (2016).
- [66] A. Hansen, The three extreme value distributions: An introductory review, *Front. Phys.*, 8, 604053 (2020).
- [67] S. Coles, *An Introduction to Statistical Modeling of Extreme Values*, Springer (2021).
- [68] F. W. J. Olver, D. W. Lozier, R. F. Boisvert and C. W. Clark (eds.), *NIST Handbook of Mathematical Functions*, Cambridge University Press (2010).
- [69] N. G. van Kampen, *Stochastic Processes in Physics and Chemistry*, Elsevier (2007).
- [70] C. M. Tenney and E. J. Maginn, Limitations and recommendations for the calculation of shear viscosity using reverse nonequilibrium molecular dynamics, *J. Chem. Phys.*, 132, 014103 (2010).
- [71] R. B. Bird, R. C. Armstrong and O. Hassager, *Dynamics of Polymeric Liquids*, Wiley (1987).
- [72] J. D. Ferry, *Viscoelastic Properties of Polymers*, Wiley (1980).
- [73] S. W. SIDES, G. S. GREY, M. J. STEVENS, S. J. PLIMPTON, Effect of End-Tethered Polymers on Surface Adhesion of Glassy Polymers *J Polym. Sci. B*, 42, 199-208 (2004).
- [74] 上田顕分子シミュレーション：古典系から量子系手法まで, 裳華房 (2003).
- [75] B. Li, C. Pyromali, S. Costanzo, A. Mavromanolakis and D. Vlassopoulos, A practical guide to mitigate edge fracture instability in sheared polymer melts *Physics of fluids*, 36, 037148 (2024).
- [76] R. I. Tanner and M. Keentok, Shear fracture in cone-plate rheometry, *J. Rheol.*, 27, 47–57 (1983).
- [77] M. Keentok and S.-C. Xue, Edge fracture in cone-plate and parallel plate flows, *Rheol. Acta*, 38, 321–348 (1999).
- [78] E. J. Hemingway, H. Kusumaatmaja, and S. M. Fielding, Edge fracture in complex fluids, *Phys. Rev.*

- Lett.*, 119, 028006 (2017).
- [79] E. J. Hemingway and S. M. Fielding, Edge fracture instability in sheared complex fluids: Onset criterion and possible mitigation strategy, *J. Rheol.*, 63, 735–750 (2019).
- [80] S. T. Chan, S. Varchanis, S. J. Haward, and A. Q. Shen, Perspective on edge fracture, *J. Rheol.*, 67, 949 (2023).
- [81] C. Sui and G. B. McKenna, Instability of entangled polymers in cone and plate geometry, *Rheol. Acta*, 46, 877–888 (2007).
- [82] E. Broyer and C. W. Macosko, Comparison of cone and plate, bicone and parallel plates geometries for melt rheological measurements, *SPE Tech. Pap.*, 21, 343–345 (1975); presented at 33rd Annual SPE Technical Conference, Atlanta, GA, 1975.
- [83] R. L. Crawley and W. W. Graessley, Geometry effects on stress transient data obtained by cone and plate flow, *Trans. Soc. Rheol.*, 21, 19–49 (1977).
- [84] T. Kotaka, H. Suzuki and H. Inagaki, Shear-Rate Dependence of the Intrinsic Viscosity of Flexible Linear Macromolecules, *J. Chem. Phys.*, 45, 2770-2773 (1966).
- [85] R. B. Bird, R. C. Armstrong and O. Hassager *Dynamics of Polymer liquids, Volume 1 Fluids Mechanics* Wiley, New York (1976).
- [86] J. F. Ryder and J. M. Yeomans Shear thinning in dilute polymer solutions *J. Chem. Phys.*, 125, 194906 (2006).
- [87] R. E. Teixeira, H. P. Babcock, E. S. G. Shaqfeh and S. Chu, Shear Thinning and Tumbling Dynamics of Single Polymers in the Flow-Gradient Plane, *Macromolecules*, 38, 581-592 (2005).
- [88] S. Costanzo, V. Ianniello, R. Pasquino, N. Grizzuti, G. Ianniruberto and G. Marrucci, Strain Hardening of Unentangled Polystyrene Solutions in Fast Shear Flows *Macromolecules*, 55, 9206-9219 (2022).
- [89] S. Costanzo, Q. Huang, G. Ianniruberto, G. Marrucci, O. Hassager and D. Vlassopoulos, Shear and Extensional Rheology of Polystyrene Melts and Solutions with the Same Number of Entanglements *Macromolecules*, 49, 3925-3935 (2016).
- [90] P. G. Santangelo and M. C. Roland, Interrupted shear flow of unentangled polystyrene melts *J. Rheol.*, 45, 583–594 (2001).
- [91] 大石達真, 小井手祐介, 石田崇人, 畝山多加志, 増渕雄一, 粗視化分子シミュレーションにおける高速せん断下のからみあいのない高分子溶液の粘度, 第 72 回レオロジー討論会, 2C08 (2024).
- [92] P. Kannan, J. J. Biernacki and D. P. Visco Jr., A review of physical and kinetic models of thermal degradation of expanded polystyrene foam and their application to the lost foam casting process *J. Anal. Appl. Pyrolysis*, 78, 162–171 (2007).
- [93] M. Ballauff and B. A. Wolf, Degradation of chain molecules. 1. Exact solution of the kinetic equations *Macromolecules*, 14, 654–658 (1981).

第 8 章

謝辞

本博士論文をまとめるにあたり、終始温かくご指導・ご支援を賜りました、名古屋大学の増渕雄一教授、畝山多加志准教授、石田崇人助教、小井手祐介研究員に、心より御礼申し上げます。また、本論文の副査をお引き受けくださり、貴重なご助言を賜りました、東京大学の長谷川龍一先生、名古屋大学の日出間るり先生にも、深く感謝申し上げます。

増渕先生には、研究の方向性に関するご指導にとどまらず、日々の生活面も含め多方面にわたり親身にご相談に乗っていただきました。研究に行き詰まった際にも温かく支えてくださったことは、今後の研究者人生における大きな励みであり、忘れ得ぬ経験です。さらに、ドイツの Florian Müller-Plathe 教授をご紹介いただき、共同研究の機会を与えてくださいました。共同研究に際しては研究費面でもご支援を賜りました。本博士論文の第 2 章および第 3 章の研究は、この共同研究により実現したものであり、ここに改めて深く感謝申し上げます。

畝山先生には、研究内容について多くの時間を割いて議論していただき、研究を前進させるためのアドバイスを数多く頂戴しました。特に第 3 章、第 4 章、第 5 章の内容は、畝山先生との継続的な議論を通じて形になった成果です。また、シミュレーションに加えて、実験および理論解析の基礎についても丁寧にご指導いただきました。ここで得た視点と姿勢を、今後も大切にしていまいります。

石田先生には、研究活動のみならず私生活の面でもご支援をいただきました。第 6 章の研究は、劣化高分子に関する議論を重ねる中で着想を得て発展させることができたものです。加えて、発表や説明の技術についても多くを学ばせていただきました。心より感謝申し上げます。

小井手先生には、論文執筆に際し、解析方針や結果の解釈、文章構成に至るまで、数多くのご助言を賜りました。丁寧にご相談に乗っていただいたおかげで、研究成果を論文として形にすることができました。深く御礼申し上げます。

また、ドイツ・ダルムシュタット工科大学の Florian Müller-Plathe 教授には、二度にわたり共同研究を受け入れていただき、多くの議論の機会を賜りました。最終的に共著論文として成果をまとめることができた経験は、私にとって生涯の財産です。さらに、同研究グループの皆様にも温かく迎えていただき、多くの場面で助けていただきました。特に Eva 先生には、研究面のみならず生活面においても多大なご配慮をいただきました。ここに記して深く感謝申し上げます。

最後に、研究室の先輩・同期・後輩の皆様には、日々の議論や助け合いを通じて多くの学びをいただきました。特に仲井先輩には、私が増渕研究室に所属するきっかけを与えていただき、心より感謝申し上げます。増渕研究室で出会ったすべての方々に感謝するとともに、ここで得たご縁と学びを胸に、今後も一層努力してまいります。

そして、学生生活を支えてくれた家族、友人の存在なくして本研究の遂行は成し得ませんでした。これ

まで支えてくれたことに深く感謝申し上げます。ありがとうございました。