

# 分子動力学シミュレーションによる高分子のボゾンピークの研究

豊田高専 小山 暁

## 1. はじめに

分子性ガラス、金属ガラス、タンパク質などに対して各種非弾性散乱実験を行うと、数 100 GHz の周波数付近に、普遍的に、ブロードなピークが観測される。このピークは SiO<sub>2</sub> ガラスで盛んに研究され、数 K 以下の低温でピーク高さがボーズ因子でスケール出来ることから、ボゾンピーク (BP) と呼ばれた [1]。高分子ガラスにおいても、金谷らによる非弾性中性子散乱実験で、1~5 meV のエネルギー範囲に BP のブロードなピークが観測されている [2]。BP は低温でのガラス材料の熱物性に影響を与えると考えられており [1-3]、膨大な研究蓄積がある。一方、最近、シンクロトロン放射光を用いた非弾性 X 線散乱実験などで、BP がガラス転移温度以上の過冷却液体でも観測されることが報告されており [4-6]、高温で観測される BP を説明するための多種多様なモデルが提案されている。しかし、どのモデルが BP を説明する上で最も適しているか、どういった分子運動が BP の起源であるかは、はっきりしていない。

BP の観測周波数域は分子動力学 (MD) シミュレーションで到達し得る時間域にあるので、MD シミュレーションでの研究も進んでいる [4, 7, 8]。シミュレーションならば、個々の原子の運動を追跡することが出来るので、BP の起源となる分子運動を特定できると期待されている。これらの研究では、各種散乱実験で得られるスペクトルをシミュレーションで求め、実験結果との比較を行っている。しかし、通常これを行うには、原子の位置と速度をシミュレーション中の全ての時刻で出力し、出力したデータを用いて緩和関数 (速度相関関数や中間散乱関数) の計算、および、そのフーリエ変換の計算をする必要があるため、大変な困難を伴う。

ところで、松井らは、原子位置と速度を全ての時刻で出力する代わりに、シミュレーション中に、On-the-fly で物理量の時間フーリエ変換を行うアルゴリズムを開発した [9]。これにより、シミュレーション後に物理量のフーリエ変換のパワースペクトルを計算するだけで、簡単に、緩和関数のフーリエ変換 (すなわち、各種散乱実験のスペクトルに対応する結果) を求めることが出来るようになった。さらに、通常、実験では失われてしまうスペクトルの虚部を求めるために、On-the-fly で緩和関数の片側フーリエ変換 (フーリエラプラス変換: FLT) を行う方法を開発した。しかし、松井らの方法では高周波数域で緩和関数の FLT にアーティファクトが現れることが知られており、この原因が不明なままであった。我々は、緩和関数の FLT の式を離散化の際に必要な補正項が見落とされていることを発見し、補正項を加えることでアーティファクトを取り除けることを見出した [10]。また、新たに、緩和関数を時間に関して 1 回微分して得られる、応答関数の離散 FLT 式を定式化した。これら、新たな離散 FLT 式と On-the-fly アルゴリズムを用いて緩和関数・応答関数の FLT を求め、実験結果と比較することで、BP の起源となる運動が特定されることが期待される。

本研究では、非晶高分子で観測される BP の起源を探索する目的で、高分子モデルの MD シミュレーションを行い、新たな離散 FLT 式、および、On-the-fly アルゴリズムを用いて、振動状態密度  $D(\omega)$ 、複素動的構造因子  $S^+(q, \omega)$ 、波数に依存する複素感受率  $\chi^+(q, \omega)$  を求める。

## 2. シミュレーション

分子モデルとしてユナイテッドアトム (UA) 線形ポリエチレン (PE) モデルを採用した。2048 個の UA から成る PE 鎖 1 本を、周期境界条件を課した MD セルの中に入れて、界面の効果を省いた。600 K で数 ns の緩和シミュレーションを行い等方的な熔融状態を作成した後、様々な温度に急冷して、 $D(\omega)$ ,  $S^+(q, \omega)$ , および、 $\chi^+(q, \omega)$  を求めた。

## 4. 結果

図 1 に、 $\omega/2\pi$  に対する  $D(\omega)/\omega^2$  と  $\text{Re}[S^+(q_{1st}, \omega)]$  のグラフを示す。ここで、 $q_{1st}$  は静的構造因子  $S(q)$  の第 1 ピーク位置である。また、50 K から 400 K まで、50 K ごとの結果を重ねて示している。温度が下がるにつれて、0.3 THz ( $\equiv \omega_{BP}/2\pi$ ) 付近にブロードなピークが現れており、これが、金谷らが PE の非弾性中性子散乱実験で観測した BP に対応すると考えられる[2]。図 1 では、温度が下がっても、BP の  $\omega$  方向のピーク位置が変わらないことが分かり、報告されている実験結果と特徴が一致している。

次に、図 2 に 150 K での、 $q/2\pi$  と  $\omega/2\pi$  に対する  $\text{Re}[S_S^+(q, \omega)]$  の 3 次元図を示す。ここで、 $S_S^+$  は複素動的構造因子の非干渉性成分である。図 2 の等高線図で、矢印の位置に孤立したピークがあるのが分かる。これが、BP として図 1 で観測されたピークの源だと考えられる。この孤立したピークは 350 K 以下の温度で現れ、温度が下がるにつれて、高波数 (高  $q$ ) 側にシフトしていった。しかし、図 1 の場合と同様に、 $\omega$  方向の位置は変わらなかった。

そのほか、BP の起源を調べるための解析を行った。結果および解析の詳細は当日報告する。

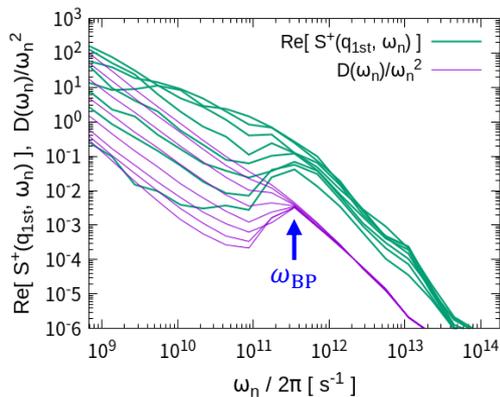


図1.  $D(\omega)/\omega^2$ ,  $\text{Re}[S^+(q_{1st}, \omega)]$  vs.  $\omega/2\pi$  のグラフ。50 K から 400 K まで、50 K ごとに結果を示している。

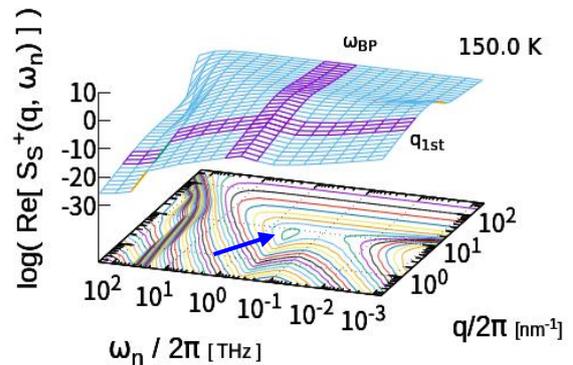


図2. 150 K での  $\text{Re}[S_S^+(q, \omega)]$  の 3 次元図。

- [1] U. Buchenau et al., *Phys. Rev. Lett.* **60**, 1318 (1998)
- [2] T. Kanaya et al., *Chem. Phys. Lett.* **150**, 334 (1988)
- [3] O. Yamamuro et al., *J. Chem. Phys.* **105**, 732 (1996); *J. Chem. Phys.* **106**, 2997 (1997)
- [4] G. Ruocco and F. Sette, *J. Phys.: Cond. Matt* **13**, 9141 (2001)
- [5] S. Caponi et al., *Phys. Rev. Lett.* **102**, 027402 (2009)
- [6] G. Baldi et al., *Phys. Rev. Lett.* **104**, 195501 (2010)
- [7] R. J. Roe, *J. Chem. Phys.* **100**, 1610 (1994)
- [8] H. Shintani and H. Tanaka, *Nature Matt.* **7**, 870 (2008)
- [9] J. Matsui, T. Odagaki, and T. Hiwatari, *Mol. Sim.* **12**, 305 (1994)
- [10] A. Koyama, D. Nicholson, M. Andreev, K. Fukao, T. Yamamoto and G. C. Rutledge, (in preparation)