

非晶高分子系のダイナミクスの評価： 分子動力学シミュレーション

久留米高専 小山暁

等方的な非晶状態にあるポリエチレン系の動的性質の温度変化を調べるために、6.25 K～600 K の温度範囲で分子動力学シミュレーションを行った。温度が下がるにつれて、分子鎖が部分的に伸長する一方で、原子のパッキングが密になる様子が、それぞれ、動径分布関数 $g(r)$ と静的構造因子 $S(q)$ の結果から確認された (図 1)。これより、系内でフラストレーションが生じ、ガラス転移が起こっていると考えられる。続いて、片側フーリエ変換に拡張した離散 Wiener-Khinchin 定理を用い、広範囲の波数・振動数に対して、波数に依存した複素密度応答関数 $\chi^+(q, \omega)$ を計算した (図 2)。その結果、高温では $\chi^+(q, \omega)$ の実部と虚部で、 $S(q)$ の第一ピーク位置 (q_{1st}) に強いストリークとピークが、それぞれ、観測された。温度が低くなるにつれて、ストリークとピークは形を変えながら低 ω 側にシフトし、200 K 以下のガラス状態では $q = q_{1st}$ の直線上に強度が殆ど観測されなかった。これより、熔融状態では最近接原子間の協動的な運動が存在し、ガラス状態ではこれが殆ど起こらず運動が局在化していることが分かった。

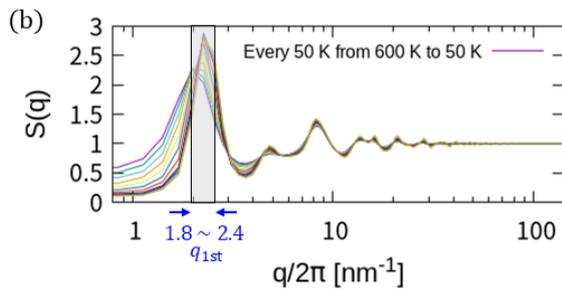
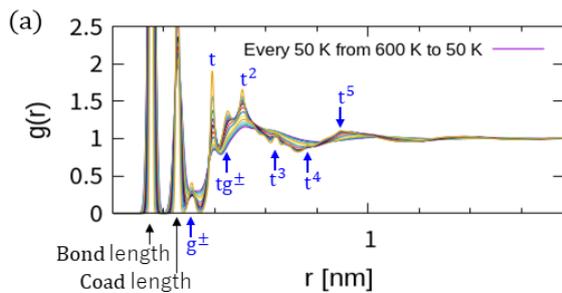


図 1: 静的構造の温度変化: (a) 動径分布関数 $g(r)$, (b) 静的構造因子 $S(q)$ 。温度降下と共に $g(r)$ 上に trans (t), \pm gauche (g^\pm), および、それらの連鎖からくるピークが目立ってくる。また、 $S(q)$ の第一ピークが高 q 側にシフトする。

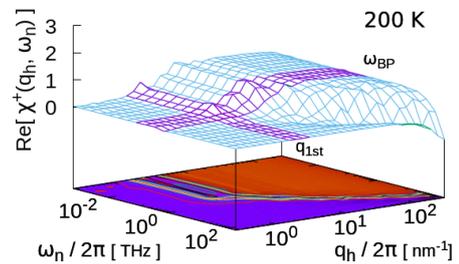
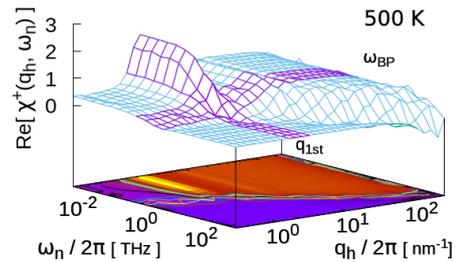


図 2: 複素密度応答関数 $\chi^+(q, \omega)$ の実部。500 K で、 $S(q)$ の第一ピーク位置 (q_{1st}) に強いストリークが見える。一方、200 K では強度が殆ど観測されなくなる。