

分子動力学法による高分子ガラス低エネルギー励起の研究

豊田高専 小山 暁

1. はじめに

分子性ガラスに対する各種散乱実験の結果から、低温で低エネルギー励起 (LEE) と呼ばれるブロードなピークが動的構造関数(動的構造因子)の中に見出されることが知られている [1]。通常、LEE のピーク高さはボーズ因子でスケールすることができ、 ω 方向のピーク位置 (ω_{LEE}) は温度に依存せず、分散関係がないことから、LEE は局所的で孤立した振動に由来していると考えられている。LEE はガラス形成物質で普遍的に観測される現象であるため、古くから物性物理学の分野で理論的・実験的研究がなされており、ガラスの比熱や熱伝導率に影響を与えることがわかっている。しかし、具体的にどのような運動が原因でこのピークが観測されるのかははっきりとしていない。

高分子系において、LEE は T_g よりもおよそ 50 K 程度低い温度で観測される [2]。比較的高いガラス転移温度を有している高分子も多いことから、我々が生活する温度範囲において、LEE はこれらの高分子材料の熱物性により顕著に影響を与えるものと予想される。したがって、LEE の起源を知ることは高分子材料科学の観点からも重要であると言える。しかし、高分子系においても、LEE の原因となる分子運動の実際のイメージはいまだ明らかでない。

ところで、LEE に関する特徴的な時間は分子シミュレーションで追跡可能であるため、分子シミュレーションによる研究も盛んにおこなわれてきた。我々は、線形ポリエチレンの非晶状態の分子動力学 (MD) シミュレーションを行い、松井の方法 [3] によって広範囲の q および ω に対して動的構造関数の自己相関部分 $S_S(q, \omega)$ を求めて、LEE をシミュレーション的に観測することに成功した。また、 $S_S(q, \omega_{LEE})$ の q 方向のプロファイルを解析して、LEE に関連するモノマー数がおおよそ 6 個程度であることを明らかにした [4]。

今回、LEE の起源となる分子運動のイメージを得ることを目標に、鎖状分子の鎖長を変えて MD シミュレーションを行い、 $S_S(q, \omega)$ を求めて LEE への影響を調査する。

2. モデルとシミュレーション

分子モデルとして、Rigby と Roe が開発したユナイテッドアトム (UA) 線形ポリエチレンモデルを採用する。系の全 UA 数は 2048 UA に固定し、鎖長を変えた線形鎖状分子を、周期境界条件を課した MD セルの中に入れてバルクな状況を再現する。融点以上の高温で 100 ps の緩和シミュレーションを行い等方的な初期熔融状態を作成する。この初期状態を様々な温度に急冷し緩和シミュレーションを行う。その後、各温度で NVE 一定のシミュレーションを 1 ns 行って、 $S_S(q, \omega)$ を求める。

3. 解析方法

中間散乱関数の自己相関部分 $F_S(\vec{q}, t)$ 、および、そのフーリエ=ラプラス (FL) 変換である動的構造関数の自己相関部分 $S_S(\vec{q}, \omega)$ を次のように書く。

$$F_S(\vec{q}, t) = \frac{1}{N} \sum_{j=1}^N \langle f_j(\vec{q}, t + t_0) f_j^*(\vec{q}, t) \rangle_{t_0} = \frac{1}{N} \sum_{j=1}^N \langle e^{-i\vec{q} \cdot (\vec{r}_j(t+t_0) - \vec{r}_j(t))} \rangle_{t_0}$$

$$S_S(\vec{q}, \omega) = \int_0^T dt F_S(\vec{q}, t) e^{i\omega t}$$

ここで、 N は UA 数、 \vec{q} は波数ベクトル、 t は時刻、 $f_j(\vec{q}, t)$ は j 番目 UA による時刻 t での構造に関する複素散乱振幅である。また、 $\langle \dots \rangle_{t_0}$ は時刻 t_0 に関する時間平均を意味し、 T は MD シミュレーションを行った時間を表している。本研究では、MD シミュレーション中に逐次的に上の第 2 式右辺の積分を行い $S_S(\vec{q}, \omega)$ を求める。

4. 結果

図 1(a) に、1 分子が 8 UA から構成され 256 分子からなる系で温度が 63 K の場合、および、図 1(b) に、1 分子が 2048 UA から構成され 1 分子のみからなる系で温度が 66 K の場合の $S_S(q, \omega)$ の実部を示す。ここで、 $S_S(q, \omega)$ は、 $\vec{q} = (q_x, q_y, q_z)$ 空間で q_x 軸、 q_y 軸、 q_z 軸に沿った方向に対して $S_S(\vec{q}, \omega)$ を求め、それらを平均して求めている。それぞれ、矢印で示したピークが LEE である。図 1(a) で 8 UA の系では $\omega_{\text{LEE}}/2\pi = 1.7 \times 10^{11} \text{ s}^{-1}$ 、図 1(b) で 2048 UA の系では $\omega_{\text{LEE}}/2\pi = 2.5 \times 10^{11} \text{ s}^{-1}$ であった。2 つを比べると、鎖長が長いほうが LEE のピーク位置 ω_{LEE} がわずかに大きい結果となった。 ω_{LEE} の値が異なることについて、2 つの系では鎖端の密度が異なるので、第一感として、鎖端の運動が LEE と関連していると考えうるが、これについて現在調査中である。また、 $S_S(\vec{q}, \omega)$ を求めたのと同じ方法で、分子配向に関する緩和関数の FL 変換、および、これから求められる複素アドミッタンス (複素感受率) $\chi(\omega)$ を求めている。これらについて、当日報告する。

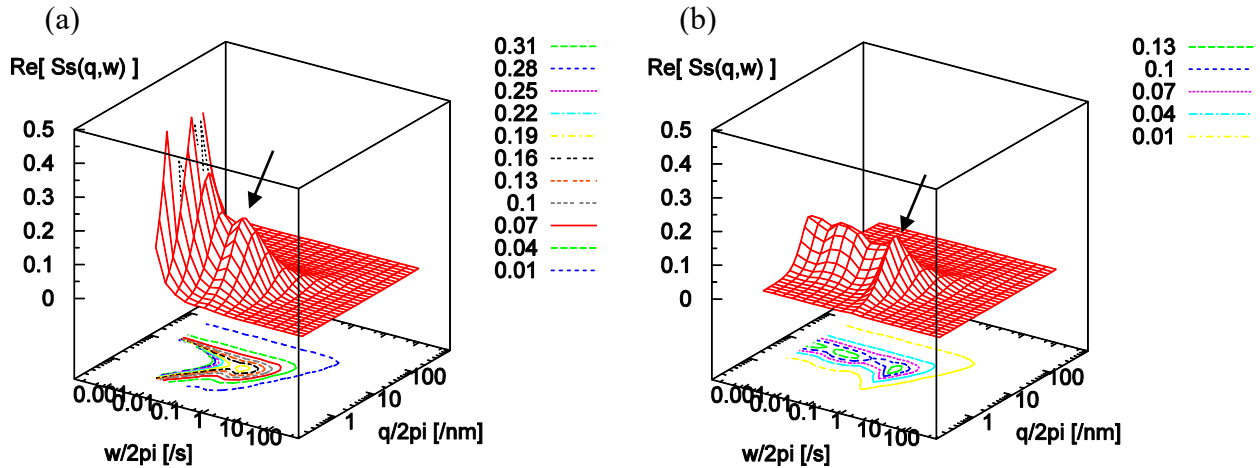


図 1. (a) 8UA-256 分子からなる系で温度が 63 K の場合、および、(b) 2048UA-1 分子からなる系で温度が 66 K の場合の $S_S(q, \omega)$ の実部。矢印の部分に LEE のピークがある。LEE の周波数方向のピーク位置 $\omega_{\text{LEE}}/2\pi$ の値は、(a) では $1.7 \times 10^{11} \text{ s}^{-1}$ 、(b) では $2.5 \times 10^{11} \text{ s}^{-1}$ であった。

- [1] O. Yamamuro et al., *J. Chem. Phys.* **105**, 732-737 (1996); *J. Chem. Phys.* **106**, 2997 (1997)
- [2] 金谷, 梶, 固体物理 Vol **29**, No. 4, 303 (1994)
- [3] J. Matsui, T. Odagaki, and T. Hiwatari, *Phys. Rev. Lett.* **73**, 2452 (1994)
- [4] Akira Koyama, Takashi Odagaki, Koji Fukao: <http://jp.arxiv.org/abs/0704.2443>, Apr 19(2007)