

修士論文

分子動力学法によるアモルファスポリエチレンの押し込み
挙動評価
押し込み速度・架橋点の効果

指導教員： 田中 克志

藤麻 成貴

2015年2月

神戸大学大学院 工学研究科 博士課程前期課程 機械工学専攻

Master thesis

**Molecular Dynamics Studies
on indentation behavior evaluation of the
amorphous polyethylene**

Shigeki FUJIMA

February 2015

**Department of Mechanical Engineering,
Graduate School of Engineering,
Kobe University, Kobe, Japan**

要約

本研究では、高分子の分子鎖の変形挙動を原子レベルから検討する為、アモルファスポリエチレン (PE) に対するナノインデンテーションを分子動力学法を用いて行った。まず、周期境界下でバルクとして作成したアモルファス構造の PE について、一方向の周期境界を外して表面とした無限薄膜を横方向応力 0 と横ひずみ 0 の 2 種類で緩和を行った後、架橋の有無を考慮しながら球体及びピラミッド型圧子の押し込みシミュレーションを行った。横応力 0 では厚さ方向の変形抵抗が小さいため急激に圧縮され、全体の密度が高くなり自由表面側に分子鎖が流動し、周期セルが厚さ方向に細長くなる問題点が明らかになった。押し込みを行った結果、架橋を有する系は含まない系よりも反力が上昇し、特にピラミッド型圧子ではこれが顕著であった。また、内部エネルギーが減少する要因は van der Waals であり、押し込みにより高密度となった分子鎖が流動変形した「粘弾性挙動」によるものであることを明らかにした。横ひずみ 0 では横のセル長は固定されているものの、やはり分子鎖は自由表面方向に流動することや、架橋を含む系ではそれが抑制されることが判明した。同様に押し込みを行うと、これまでよりも高速押し込みを行ったことで、押し込み時は全体のエネルギー変動を支配する van der Waals は増加し、押し込み保持直後減少した。この現象も高速押し込みによる粘弾性挙動が顕著に表れた為発生したことを明らかにした。

Summary

Nanoindentation is a powerful tool to evaluate the mechanical properties in the extremely small region. However, polymeric materials have the complicated chain structure in the scale of nanoindentation, and show viscoelastic behavior, so that the deformation mechanism under indentation is still open for discussion. In order to clarify the deformation behavior of molecular chains under indenter, nanoindentations are performed on an amorphous block of polyethylene(PE) by molecular dynamics simulations. First, bulk amorphous structure is made in a cubic periodic cell by growing random PE chains freely. Then the periodicity in the z-direction is removed and relaxed during 100,000fs controlling horizontal stress 0. Here we set two PE films, one is the original, the other adding the chain bridging randomly. However, the lateral stress control shrink the parallelepiped periodic cell endlessly, due to the gap between very thin thickness and infinite width in the lateral direction. Thus we stopped the stress control and performed indentation by a spherical and pyramid indenter of rigid diamond on to the amorphous PE film surface. The potential energy of the PE chains decreases in the later stage of the indentation, while it increases during the tip holding at the maximum depth. This strange behavior can be explained by the change of the van der Waals potential (VDW). That is, the VDW is certainly increased and gives repulsive forces between near-miss two particles under high compression; however, the total of VDW is decreased since many far-flung particles come into the VDW interaction. During the holding process, the repulsive motion of near-miss particles spreads the chains, so that the VDW increases without external work. It should be noted that we revealed the role and mechanism of the VDW in the viscoelastic motion of polymeric materials. We also made infinite thin PE film under the condition of the lateral strain $\epsilon' = 0$ and performed indentation in the same manner. The indentation response is changed since the chain structure of the surface is different, e.g. different density and entanglements; however, the delayed response by the VDW is still key mechanism.

目次

第1章 緒論	3
第2章 解析手法の基礎	6
2.1 分子動力学法	6
2.2 原子間ポテンシャル	7
2.3 架橋点のモデル化	15
2.4 高速化手法	16
第3章 横応力0条件下で作成した薄膜への押し込みシミュレーション	18
3.1 横応力0条件下での薄膜の作成	18
3.1.1 シミュレーション条件	18
3.1.2 初期構造緩和結果及び考察	22
3.2 球体圧子での押し込み	28
3.2.1 押し込み反力の変化	28
3.2.2 内部エネルギー変化	29
3.2.3 ポテンシャル成分の変化	31
3.2.4 局所密度及び2面角の変化	34
3.3 ピラミッド型圧子での押し込み	38
3.3.1 シミュレーション条件	38
3.3.2 押し込み反力の変化	40
3.3.3 アモルファスの内部エネルギー変化	41
3.3.4 局所密度変化	46
第4章 横ひずみ0条件下で作成した薄膜への押し込みシミュレーション	48
4.1 横ひずみ0条件下での薄膜の作成	48
4.1.1 シミュレーション条件	48

4.1.2	初期構造緩和結果及び考察	49
4.2	球体及びピラミッド型圧子の押し込み	55
4.2.1	押し込み反力の変化	55
4.2.2	内部エネルギー変化	56
4.2.3	ポテンシャル成分の変化	58
4.2.4	局所密度及び2面角の変化	61
	第5章 結論	64
	参考文献	66
	学術論文・学術講演	69
	謝辞	73

第1章

緒論

近年、ナノテクノロジーの進歩に伴い、新しい機能特性を有する材料の研究・開発が盛んにおこなわれている。中でも、半導体デバイスや微小電子機械システム (MEMS) などの設計・開発では、精密機械が微小化・極薄化になるに従い、その表面近傍における微小領域での力学特性評価の必要性が増している^[1]。この微小領域における局所的な力学特性の実験的評価法として、ナノインデンテーション試験が挙げられる。ナノインデンテーション試験は、局所の力学特性を容易に評価できるという利点があり、高分子の分野でも数々の適用例がある。例えば、AFM (原子間力顕微鏡) を用いたナノインデンテーションでは、 μN から pN レベルの荷重域での押し込み試験が可能だけでなく、形成された圧痕形状を直接観察することができる。Jee らは、これを用いて Berkovich 圧子の押し込みによるポリエチレンやポリ塩化ビニルなど様々な高分子の機械特性を測定している^[2]。また、この AFM を用いて人工膝関節置換術で用いられる超高分子量ポリエチレンの硬度の検証もされている^[3]。このほかにも、Loubet らは、同様に Berkovich 圧子の押し込みで、低密度ポリエチレンの表面の線形粘弾性を測定している^[5]。中上らはナノインデンテーション法による金属や高分子の薄膜の硬さ、ヤング率の評価・解析の測定方法と、その適用例について紹介している^[4]。

一方、仮想的な原子レベルの現象観察手法として分子動力学法 (MD) が注目され、高分子材料への適用も古くからみられている。MD を用いたポリエステル層状構造作成^[6] や、折り畳み分子鎖によるポリマー結晶のモデル作成^[7]、ポリエチレン結晶の薄膜モデル形成^[8] など数多くのシミュレーションが行われている。また、数モノマーを1 ユニットとした粗視化 MD では大規模な系を長時間シミュレーションすることができ、

表面解析やエネルギーの研究^{[9][10][11]}や、ガラス転移点^{[12][13][14]}、Langmuir-Blodgett膜^[15]や高分子の溶融^[16]の研究のほか、架橋の効果^{[17][18]}、reptation^[19]についての研究も行われている。

増淵^[20]のレビューによれば、高分子系のマイクロシミュレーションには、高分子を構成する粒子間の相互作用を考える「エンタルピー」ベースのシミュレーション(本研究で用いる粗視化分子動力学法もその一つである)と、高分子の構成粒子の種類を問題とせず、ひとみなした分子鎖の長さ(セグメント長さ)と絡み点のみで高分子の挙動を表現する「エントロピー」ベースのシミュレーションに分けられる。「エンタルピー」によるシミュレーションは生体高分子の構造解析などの化学的反応が主となる現象には重要であるが、高分子やナノ粒子の動きは非常に複雑かつ緩慢なので、実験観察可能な時間スケールでのシミュレーションが困難で大きな系への適用も難しい。このため、エンタルピーベースでの「メカニカル」な変形破壊シミュレーションは現実とのギャップから敬遠されてきたが、素過程を原子レベルで議論する場合、単純かつむしろ極端な条件のシミュレーションの方がメカニズムの解明のヒントとなることが多い^[21]。このような信念のもとで我々の研究グループでは粗視化分子動力学によるポリエチレン・ポリブタジエンの「メカニカル」なシミュレーションを早くから行ってきた。^{[22][23][24]}アモルファスポリエチレン(PE)へのナノインデンテーションを行った例では、押し込みを与えているにもかかわらずエネルギーが減少するエントロピー弾性的な挙動を示す事を報告した^[25]。エントロピーベースのシミュレーションは当然エントロピー弾性を再現可能であるが、現象論的に導入されたからみ点は、エンタルピーベースのシミュレーションではその存在が立証できない。従って、エンタルピーベースのシミュレーションでエントロピー弾性的挙動を追求する事は、両者を関係付ける架け橋となる可能性を秘めている。

本研究では、前述のナノインデンテーションの更なる考察を目的とし、横方向無限周期境界条件下のポリエチレン薄膜に対して、球体・三角錐・平板の圧子を押し込む押し込みシミュレーションを行う。架橋を導入した場合や押し込み速度・押し込み深さを変化した場合のシミュレーションも行い、得られた内部エネルギーの変化を第2章で示す各ポテンシャルエネルギーの変化から考察するとともに、鎖状高分子の2面角の変化や局所密度の観点から検討する。

第2章では解析手法の基礎として、分子動力学法を簡単に説明し、分子動力学計算で最も重要となるポテンシャルエネルギーについて述べる。また、大規模シミュレーションに必要な計算の高速化手法について示す。

第3章では、架橋を含む系と含まない系それぞれの薄膜を作成し横応力0条件下で構造緩和を施した後その内部構造を解析する。また、球体及びピラミッド型圧子による押し込みシミュレーションを行い、押し込み反力、内部エネルギーの変化、局所密度および2面角の変化から分子鎖の構造変化を議論する。

第4章では、3章と同様に作成した薄膜を横ひずみ0条件下で構造緩和を施し解析した後圧子の押し込みを行い、3章と同様の観点から分子鎖に与える影響を考察する。最後に、第5章で本研究の総括を述べる。

第2章

解析手法の基礎

2.1 分子動力学法

分子動力学法 (molecular dynamics method, 略して MD 法) は, 系を構成する各粒子についてニュートンの運動方程式

$$m_i \frac{d^2 \mathbf{r}_i}{dt^2} = \mathbf{F}_i \quad (2.1)$$

を作成し, これを数値積分することにより粒子の軌跡を求める方法である. ここで, m_i , \mathbf{r}_i はそれぞれ粒子 i の質量および位置ベクトルである. 粒子 i に作用する力 \mathbf{F}_i は, 系のポテンシャルエネルギー E_{tot} の各位置における空間勾配として次式により求められる.

$$\mathbf{F}_i = -\frac{\partial E_{tot}}{\partial \mathbf{r}_i} \quad (2.2)$$

式 (2.1) の数値積分には, Verlet の方法, 予測子-修正子法等がよく用いられる [27]. 本研究では, 以下に示す Verlet の方法を用いた.

時刻 $t + \Delta t$ と $t - \Delta t$ での粒子 i の位置ベクトル $\mathbf{r}_i(t \pm \Delta t)$ を Taylor 展開すると,

$$\mathbf{r}_i(t + \Delta t) = \mathbf{r}_i(t) + \Delta t \frac{d\mathbf{r}_i(t)}{dt} + \frac{(\Delta t)^2}{2} \frac{d^2 \mathbf{r}_i(t)}{dt^2} + \frac{(\Delta t)^3}{3!} \frac{d^3 \mathbf{r}_i(t)}{dt^3} + \dots \quad (2.3)$$

$$\mathbf{r}_i(t - \Delta t) = \mathbf{r}_i(t) - \Delta t \frac{d\mathbf{r}_i(t)}{dt} + \frac{(\Delta t)^2}{2} \frac{d^2 \mathbf{r}_i(t)}{dt^2} - \frac{(\Delta t)^3}{3!} \frac{d^3 \mathbf{r}_i(t)}{dt^3} + \dots \quad (2.4)$$

となる. ここで, \mathbf{v}_i を時刻 t における粒子 i の速度とすると,

$$\frac{d\mathbf{r}_i}{dt} = \mathbf{v}_i(t) \quad (2.5)$$

であり，式(2.1)と式(2.5)を式(2.3)と式(2.4)に代入すると，

$$\mathbf{r}_i(t + \Delta t) = \mathbf{r}_i(t) + \Delta t \mathbf{v}_i(t) + \frac{(\Delta t)^2}{2} \frac{\mathbf{F}_i(t)}{m_i} + \frac{(\Delta t)^3}{3!} \frac{d^3 \mathbf{r}_i(t)}{dt^3} + \dots \quad (2.6)$$

$$\mathbf{r}_i(t - \Delta t) = \mathbf{r}_i(t) - \Delta t \mathbf{v}_i(t) + \frac{(\Delta t)^2}{2} \frac{\mathbf{F}_i(t)}{m_i} - \frac{(\Delta t)^3}{3!} \frac{d^3 \mathbf{r}_i(t)}{dt^3} + \dots \quad (2.7)$$

となる．両式の和と差をとると，

$$\mathbf{r}_i(t + \Delta t) + \mathbf{r}_i(t - \Delta t) = 2\mathbf{r}_i(t) + (\Delta t)^2 \frac{\mathbf{F}_i(t)}{m_i} + \dots \quad (2.8)$$

$$\mathbf{r}_i(t + \Delta t) - \mathbf{r}_i(t - \Delta t) = 2\Delta t \mathbf{v}_i(t) + 2 \frac{(\Delta t)^3}{3!} \frac{d^3 \mathbf{r}_i(t)}{dt^3} + \dots \quad (2.9)$$

が得られる．これより， $(\Delta t)^3$ 以上の高次項を無視すると，時刻 $t + \Delta t$ での位置ベクトルと t での速度は

$$\mathbf{r}_i(t + \Delta t) = 2\mathbf{r}_i(t) - \mathbf{r}_i(t - \Delta t) + (\Delta t)^2 \frac{\mathbf{F}_i(t)}{m_i} \quad (2.10)$$

$$\mathbf{v}_i(t) = \frac{1}{2\Delta t} \{\mathbf{r}_i(t + \Delta t) - \mathbf{r}_i(t - \Delta t)\} \quad (2.11)$$

と求められる．これより，時刻 $t + \Delta t$ での座標は，時刻 t と $t - \Delta t$ での座標，ならびに時刻 t における力 \mathbf{F}_0 がわかれば計算できる．最初の計算($t = 0$)では， $t = \Delta t$ での座標 $\mathbf{r}_i(\Delta t)$ は式(2.6)と初速度から決定される．これより $\mathbf{r}_i(\Delta t)$ と $\mathbf{r}_i(0)$ が既知となり，式(2.10)を繰り返し適用することにより各粒子の座標を更新していく．

2.2 原子間ポテンシャル

粒子に作用する力は系のポテンシャルエネルギーにより決定される．従って，系のポテンシャルエネルギーの評価が分子シミュレーションにおいて重要となる．本研究で扱うポリマー材料は強い共有結合と弱い共有結合からなり，また共有結合には分子鎖内部の結合角度や回転等の内部自由度があるため，ポテンシャルエネルギー E_{tot} は次式のように表される．

$$E_{tot} = \Phi_{BS}(r) + \Phi_{BE}(\theta) + \Phi_{TO}(\phi) + \Phi_{VW}(\bar{r}) \quad (2.12)$$

右辺各項は，分子内の炭素間の結合長 r ，結合角 θ ，2面角 ϕ の共有結合に対するポテンシャルと，異分子鎖間および同一分子鎖内の十分離れた非共有原子間距離 \bar{r} に対す

る van der Waals ポテンシャルを表す. 本研究で解析対象とするポリエチレンに対しては, 水素原子の運動は陽に扱わず, メチレン炭素 (-CH₂-) を単一粒子として粗視化する united atom model により, 以下の関数形及びパラメータが提案されている [26].

bond stretch ポテンシャル (2 体間ポテンシャル)

$$\Phi_{\text{BS}}(r) = \sum \frac{1}{2} \{k_r (r - r_0)^2\} \quad (2.13)$$

bending ポテンシャル (3 体間ポテンシャル)

$$\Phi_{\text{BE}}(\theta) = \sum \frac{1}{2} \{k_\theta (\theta - \theta_0)^2\} \quad (2.14)$$

torsion ポテンシャル (4 体間ポテンシャル)

$$\Phi_{\text{TO}}(\phi) = \sum (V_1 \cos \phi + V_2 \cos 2\phi + V_3 \cos 3\phi + V_6 \cos 6\phi) \quad (2.15)$$

van der Waals ポテンシャル (2 体間ポテンシャル)

$$\Phi_{\text{VW}}(\bar{r}) = \sum \{A(\bar{r})^{-12} - C(\bar{r})^{-6}\} \quad (2.16)$$

各関数のパラメーターの値を表 2.1~2.4 に, ポテンシャル曲線を図 2.1~2.4 にそれぞれ示した. なお, 式中の総和は対象とする高分子の全ノードについて行うが, ダイヤモンド圧子内部の炭素原子は剛体として扱うため MD 計算を行わない. van der Waals ポテンシャルの計算は異なる分子鎖の粒子間, 4 原子団以上離れた粒子間, C 原子と -CH₂- に対して行う. また, 今回の押し込みシミュレーションにおける圧子-粒子間は, van der Waals ポテンシャルの斥力項のみを用いている

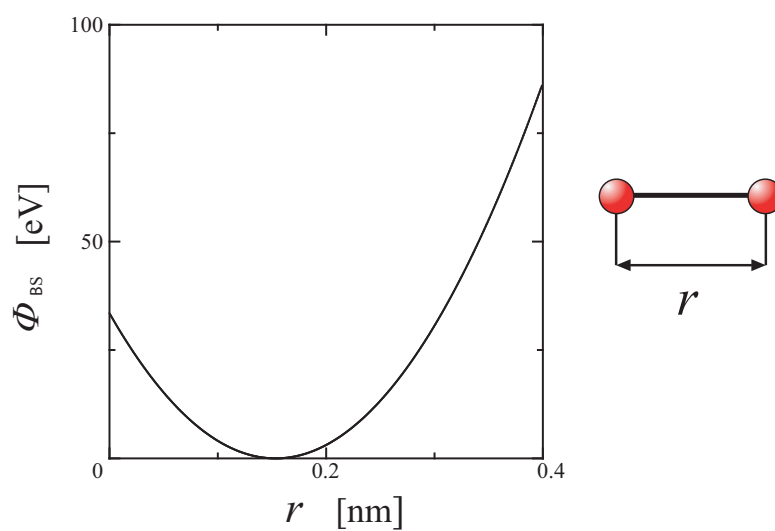
式(2.2)による力の評価において, 2 体間相互作用の bond stretch および van der Waals は式(2.17)~(2.18), 3 体間の bending は式(2.19)~(2.21), 4 体間の torsion は式(2.22)~(2.25) を用いて評価される. 式中の記号はそれぞれ図 2.5~2.7 に示した.

○ bond stretch ポテンシャル

$$\Phi_{\text{BS}}(r) = \sum \frac{1}{2} \{k_r (r - r_0)^2\}$$

Table 2.1 Potential parameter for bond stretch.

	r_0 [nm]	k_r [kJ/(mol · nm ²)]
CH ₂ – CH ₂	0.1533	1.373×10^5

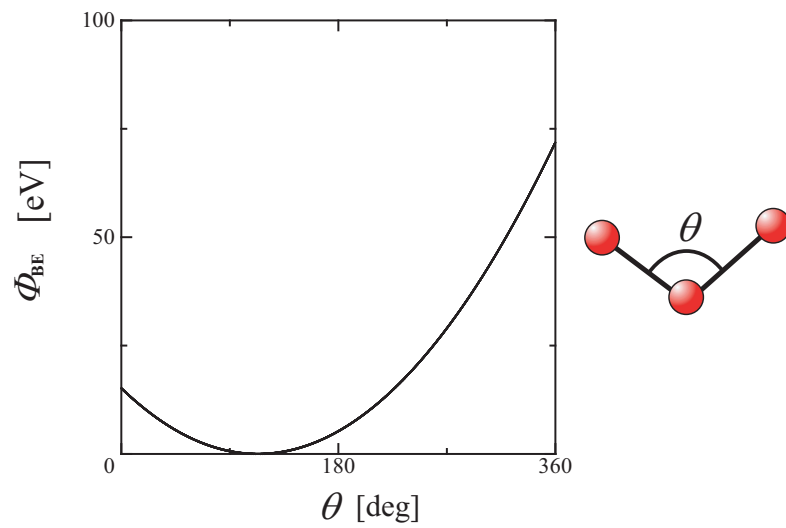
Fig.2.1 Relationship between bond stretch potential Φ_{BS} and bond length r .

○ bending ポテンシャル

$$\Phi_{\text{BE}}(\theta) = \sum \frac{1}{2} \{k_{\theta} (\theta - \theta_0)^2\}$$

Table 2.2 Potential parameter for bending.

	θ_0 [deg.]	k_{θ} [kJ/(mol · rad ²)]
C - CH ₂ - C	113.3	374.7

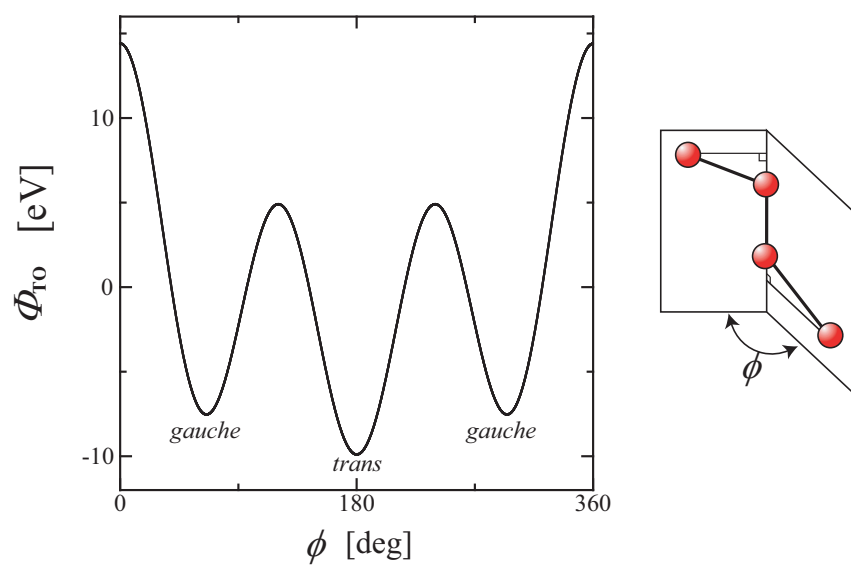
Fig.2.2 Relationship between bending potential Φ_{BE} and bending angle θ .

○ torsion ポテンシャル

$$\Phi_{\text{TO}}(\phi) = \sum (V_1 \cos \phi + V_2 \cos 2\phi + V_3 \cos 3\phi + V_6 \cos 6\phi)$$

Table 2.3 Potential parameter for torsion.

	V_1	V_2	V_3	V_6
	[kJ/mol]	[kJ/mol]	[kJ/mol]	[kJ/mol]
C - CH ₂ - CH ₂ - C	3.935	2.177	7.786	0.0

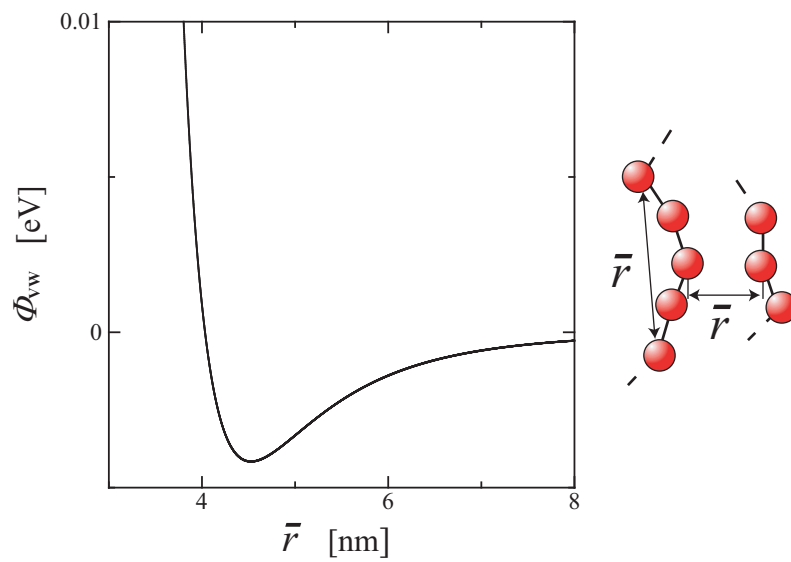
Fig.2.3 Relationship between torsion potential Φ_{TO} and torsion angle ϕ .

○ van der Waals ポテンシャル

$$\Phi_{\text{VW}}(\bar{r}) = \sum 4\varepsilon \left\{ \left(\frac{\sigma}{\bar{r}} \right)^{12} - \left(\frac{\sigma}{\bar{r}} \right)^6 \right\}$$

Table 2.4 Potential parameter for van der Waals.

	A [kJ/(mol · nm ¹²)]	V [kJ/(mol · nm ⁶)]
CH ₂ – CH ₂	2.972×10^{19}	6.907×10^9

Fig.2.4 Relationship between van der Waals potential Φ_{VW} and internuclear separation \bar{r} .

2 体間相互作用

$$r = |\mathbf{r}^{\alpha\beta}|$$

$$\mathbf{F}^\alpha = -\frac{\Phi'(r)}{r} \mathbf{r}^{\alpha\beta} \quad (2.17)$$

$$\mathbf{F}^\beta = -\mathbf{F}^\alpha \quad (2.18)$$

3 体間相互作用

$$\cos \theta = \frac{\mathbf{r}^{\alpha\gamma} \cdot \mathbf{r}^{\beta\gamma}}{|\mathbf{r}^{\alpha\gamma}| |\mathbf{r}^{\beta\gamma}|}$$

$$\mathbf{F}^\alpha = \frac{\Phi'(\theta)}{\sin \theta} \frac{1}{|\mathbf{r}^{\alpha\gamma}| |\mathbf{r}^{\beta\gamma}|} \left\{ \mathbf{r}^{\beta\gamma} - \frac{\mathbf{r}^{\alpha\gamma} \cdot \mathbf{r}^{\beta\gamma}}{|\mathbf{r}^{\alpha\gamma}|^2} \mathbf{r}^{\alpha\gamma} \right\} \quad (2.19)$$

$$\mathbf{F}^\beta = \frac{\Phi'(\theta)}{\sin \theta} \frac{1}{|\mathbf{r}^{\alpha\gamma}| |\mathbf{r}^{\beta\gamma}|} \left\{ \mathbf{r}^{\alpha\gamma} - \frac{\mathbf{r}^{\alpha\gamma} \cdot \mathbf{r}^{\beta\gamma}}{|\mathbf{r}^{\beta\gamma}|^2} \mathbf{r}^{\beta\gamma} \right\} \quad (2.20)$$

$$\mathbf{F}^\gamma = -\mathbf{F}^\alpha - \mathbf{F}^\beta \quad (2.21)$$

4 体間相互作用

$$\mathbf{A}^\alpha = \mathbf{r}^{\alpha\gamma} - \frac{\mathbf{r}^{\alpha\gamma} \cdot \mathbf{r}^{\gamma\eta}}{|\mathbf{r}^{\gamma\eta}|^2} \mathbf{r}^{\gamma\eta}$$

$$\mathbf{A}^\beta = \mathbf{r}^{\beta\eta} - \frac{\mathbf{r}^{\beta\eta} \cdot \mathbf{r}^{\gamma\eta}}{|\mathbf{r}^{\gamma\eta}|^2} \mathbf{r}^{\gamma\eta}$$

$$\cos \phi = \frac{\mathbf{A}^\alpha \cdot \mathbf{A}^\beta}{|\mathbf{A}^\alpha| |\mathbf{A}^\beta|}$$

$$\mathbf{F}^\alpha = \frac{\Phi'(\phi)}{\sin \phi} \frac{1}{|\mathbf{A}^\alpha| |\mathbf{A}^\beta|} \left\{ \mathbf{A}^\beta - \frac{\mathbf{A}^\alpha \cdot \mathbf{A}^\beta}{|\mathbf{A}^\alpha|^2} \mathbf{A}^\alpha \right\} \quad (2.22)$$

$$\mathbf{F}^\beta = \frac{\Phi'(\phi)}{\sin \phi} \frac{1}{|\mathbf{A}^\alpha| |\mathbf{A}^\beta|} \left\{ \mathbf{A}^\alpha - \frac{\mathbf{A}^\alpha \cdot \mathbf{A}^\beta}{|\mathbf{A}^\beta|^2} \mathbf{A}^\beta \right\} \quad (2.23)$$

$$\mathbf{F}^\gamma = -\mathbf{F}^\alpha - \frac{\mathbf{r}^{\alpha\gamma} \cdot \mathbf{r}^{\gamma\eta}}{|\mathbf{r}^{\gamma\eta}|^2} \mathbf{F}^\alpha - \frac{\mathbf{r}^{\beta\eta} \cdot \mathbf{r}^{\gamma\eta}}{|\mathbf{r}^{\gamma\eta}|^2} \mathbf{F}^\beta \quad (2.24)$$

$$\mathbf{F}^\eta = -\mathbf{F}^\beta + \frac{\mathbf{r}^{\alpha\gamma} \cdot \mathbf{r}^{\gamma\eta}}{|\mathbf{r}^{\gamma\eta}|^2} \mathbf{F}^\alpha + \frac{\mathbf{r}^{\beta\eta} \cdot \mathbf{r}^{\gamma\eta}}{|\mathbf{r}^{\gamma\eta}|^2} \mathbf{F}^\beta \quad (2.25)$$

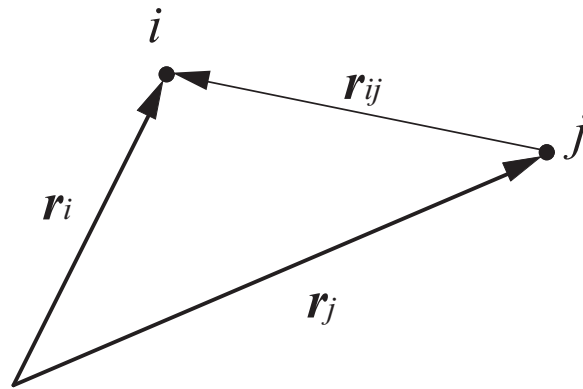


Fig.2.5 Two molecules i, j and intermolecule vector \mathbf{r}_{ij} .

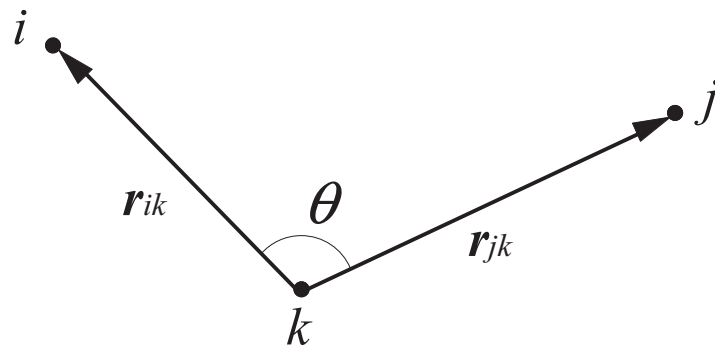


Fig.2.6 Three molecules i, j, k and bending angle θ .

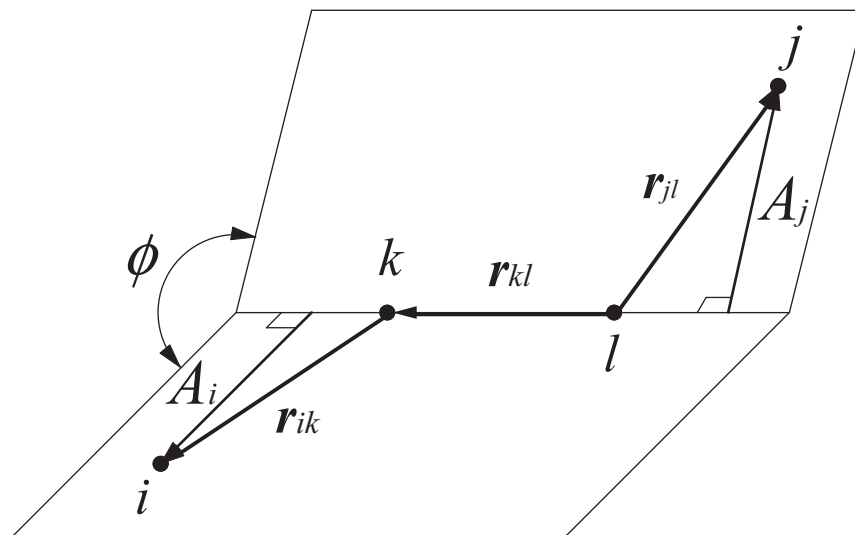


Fig.2.7 Four molecules i, j, k, l and torsion angle ϕ .

2.3 架橋点のモデル化

先に述べた分子鎖内の共有結合 (bond stretch, bending, torsion) および非共有結合 (van der Waals) ポテンシャルだけでなく, 異なる分子鎖間で近接した2粒子を無作為に選びだし, bond stretch と同様の2体間ポテンシャル

$$\Phi_{\text{CL}}(r') = \sum \frac{1}{2} \{k_{r'} (r' - r'_0)^2\} \quad (2.26)$$

で接続することで架橋点をモデル化する. ばね定数 $k_{r'}$ を弱く設定した場合, 引張時に架橋点間距離が開き他の分子鎖がすり抜けてしまうため, 変形途中に架橋点間が開かないように bond stretch の約4分の1とした. 安定長 r'_0 は van der Waals の LJ ポテンシャルにおける安定位置と同じ値とした. パラメーターの値を表2.5に, ポテンシャル曲線を図2.8に示す.

Table 2.5 Potential Parameter for crosslink.

	r'_0 [nm]	$k_{r'}$ [kJ/(mol · nm ²)]
CH ₂ - CH ₂	0.45	3.474×10^4

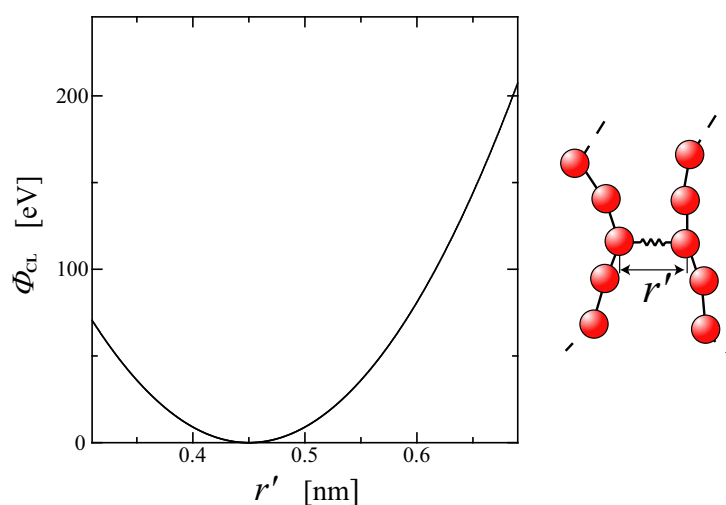


Fig.2.8 Relationship between crosslink potential Φ_{CL} and length r' .

2.4 高速化手法

粒子数 N の系において粒子間の全相互作用を評価すると、1stepに $N \times (N - 1)$ 回の計算が必要となり、 N が大きくなると極めて膨大な計算量となる。実際には、一定距離以上離れた粒子は影響を及ぼさないので、作用を及ぼす範囲 (カットオフ半径 r_c) 内の粒子からの寄与を効率よく計算することにより高速化できる。従来よく用いられてきた高速化手法に粒子登録法^[27]がある。これは、図2.9に示したように、 r_c よりひとまわり大きい半径 r_{fc} 内の粒子をメモリーに記憶し、その中で r_c 内の相互作用を評価する方法であり、 $N \times (r_c$ 内粒子数 $\ll N - 1)$ に計算負荷が減少される。しかし、粒子登録法では r_{fc} 半径より外の粒子が r_c 内に達すると力の評価が適切でなくなるので、一定のステップ毎に登録粒子の更新 ($N \times (N - 1)$ 回の探査) を行わなければならない。このため、系がある程度の規模以上になると、粒子登録による高速化は登録更新の計算負荷により打ち消される。

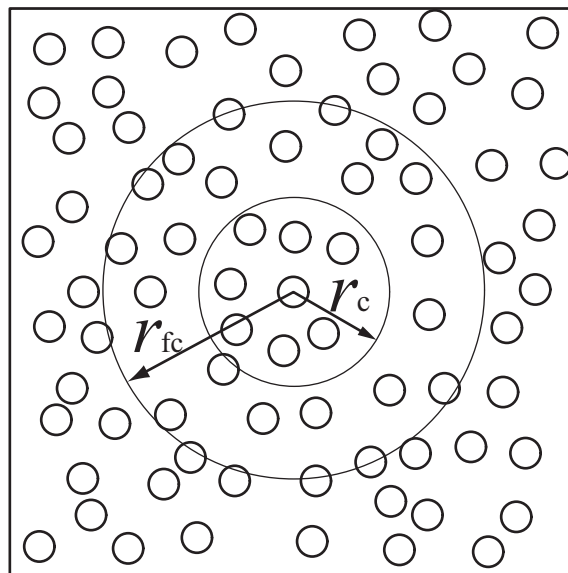


Fig.2.9 Schematic of bookkeeping method.

別の高速化手法としてブロック分割法がある．図 2.10(a) に示すように，シミュレートする系をカットオフ距離程度の格子状に分割し，各ブロックに属する粒子をメモリーに記憶する．着目している粒子に作用する力を評価する際には，その粒子が属するブロックおよび隣接するブロックから相互作用する粒子を探索して行う (図 2.10(b))．粒子が属するブロックは，粒子の位置座標をブロックの辺長 bx ， by で除した際の整数により判断できるので，ブロック登録時の計算負荷は粒子数 N のオーダーとなる．したがって，粒子登録法では登録更新の負荷が大きくなるような大規模な系でも高速化が可能である．

ポリマーのポテンシャルでは，共有結合部の bond stretch, bending, torsion ポテンシャルは相互作用する粒子が同一分子鎖内で予め決まっているため，原子対を探索する必要はなく分子鎖単位での並列化による高速化も容易である．一方，van der Waals ポテンシャルは異分子鎖間，あるいは，同一分子鎖内の 4 粒子以上離れた全粒子に対して相互作用を評価する必要があり，本研究で扱うような大規模な系では，ブロック分割による高速化が必要となる．

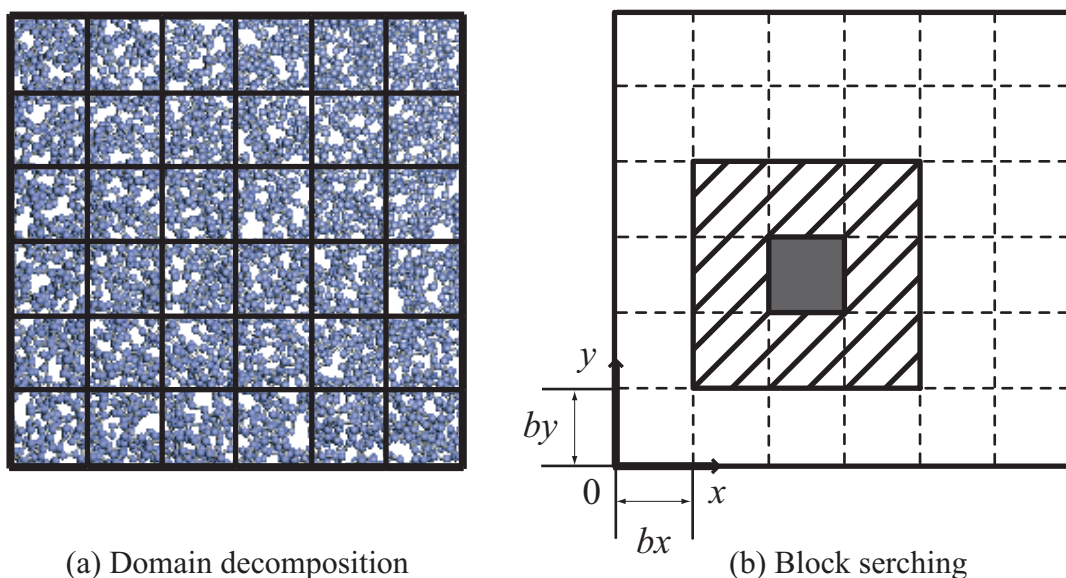


Fig.2.10 Schematic of domain decomposition method.

第3章

横応力0条件下で作成した薄膜への 押し込みシミュレーション

3.1 横応力0条件下での薄膜の作成

3.1.1 シミュレーション条件

図3.1(a)に示すように, $14\text{nm} \times 14\text{nm} \times 14\text{nm}$ の立方体セル中に, 全方向周期境界条件の下で乱数を用いて多数のランダムコイル状分子鎖を成長させ, ポリエチレンアモルファス構造を作成した. 図3.2に模式的に示すように, 結合長 r および結合角 θ は最安定値 0.1533nm と 113.3° に固定した上で, 二面角は最安定な $\phi = 180^\circ$ (*trans*点) または準安定な $\phi = \pm 67.5^\circ$ (*gauche*点) のいずれかをランダムに設定することで不規則に分子鎖成長させている. 分子鎖は周期境界を越えて自由に成長できる条件としており, 図3.1(a)は周期境界を考慮して分子鎖を1つのセルに折り畳んで表示したもので, (b)は折り畳まずに表示したものである. 総粒子数は100,000に固定し, 分子鎖は100本, 分子鎖長さは 1000CH_2 に統一している. 作成時の密度は $\rho=0.85\text{g}/\text{cm}^3$ となる.

まず, 得られた初期構造に対し, 全方向周期境界境界条件のもとで $10,000\text{fs}$ の初期緩和計算を行い内部構造緩和を行った. 数値積分には Verlet 法を用い, 積分の時間ステップは 0.1fs とした. 温度は 300K とし, 速度スケージングにより制御した.

架橋の効果を議論する為, 第2章でモデル化した架橋ポテンシャルを用いて, 近接した2粒子をランダムに選び出し20ヶ所架橋を導入したモデルと, 作成したそのままのアモルファスポリエチレンの2つの系について解析を行った. いずれも, 押し込み

を行う上面を自由表面とするために、バルク状態である全方向周期境界から、 z 方向上面の周期境界を越えた分子鎖をブロック内部に折り畳んだ後、圧子を薄膜上部に配置する為に z 方向の空間領域を2倍にした。その後、横方向周期境界条件で、底面は粒子が越えられない仮想壁の条件下で100,000fsの緩和計算を行った。

球体圧子を押し込むシミュレーションは、図3.3に示すような直径11nmのダイヤモンド球体圧子で行った。押し込み開始時のスナップショットを図3.4に示す。圧子のC原子数は9786であり、先に述べたように圧子は剛体として扱うため、シミュレーション中はC原子の運動(=圧子の変形)は考慮しない。圧子の押し込みは変位制御で行い、図3.5に示すような2つの押し込みプロファイルで行った。いずれも、(1)圧子先端の最大押し込み深さが4nmとなるまで一定速度で押し込み、(2)圧子を保持、することにより押し込みを行う。押し込み速度は、図3.5(a)の遅い押し込み(40m/s)と、(b)の速い押し込み(100m/s)で行った。温度は構造緩和時と同様300Kとし、速度スケールングにより制御した。緩和計算では横方向応力を0に制御したが、押し込みシミュレーションではセル寸法を固定する条件とした。

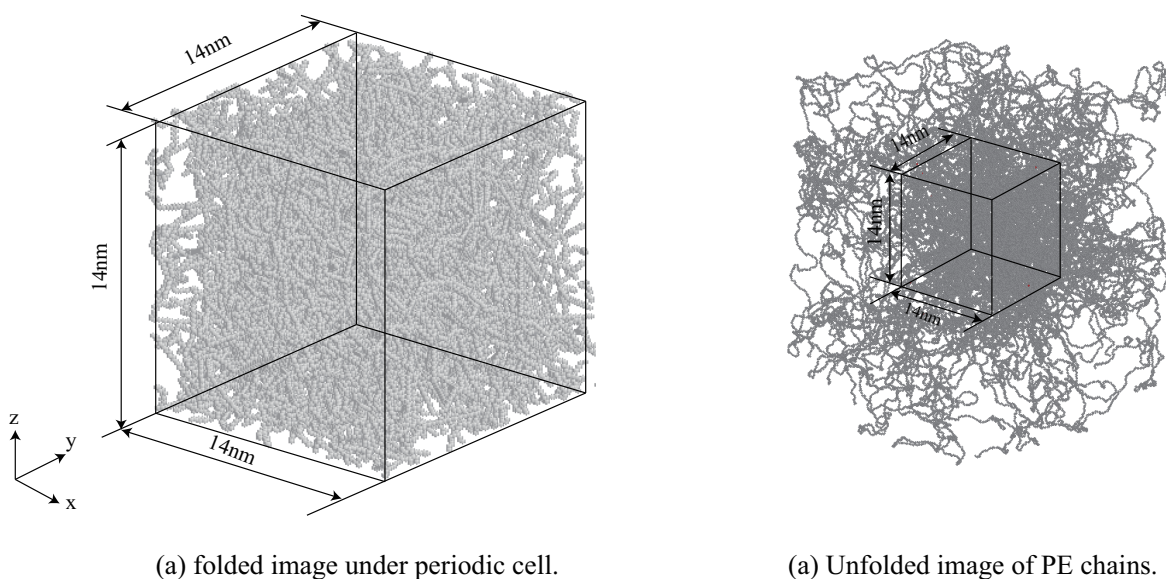


Fig.3.1 Dimensions of simulation cell.

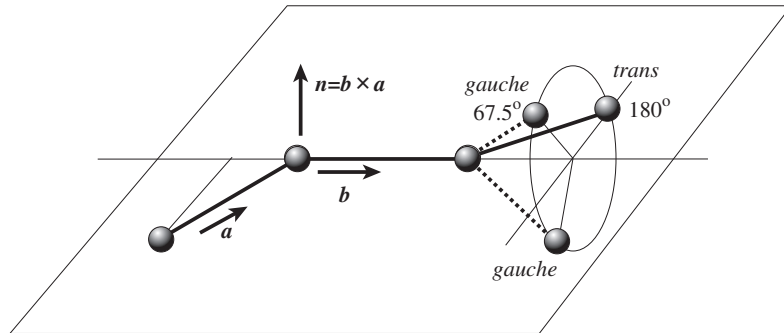


Fig.3.2 Conformation of dihedral angles.

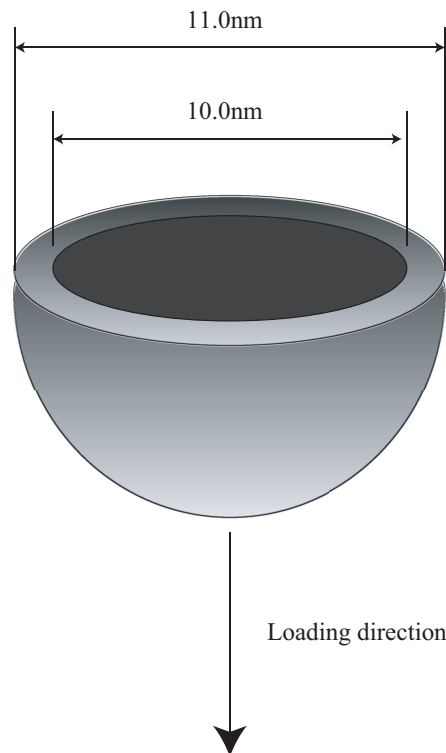


Fig.3.3 Dimensions of diamond sphere indenter.

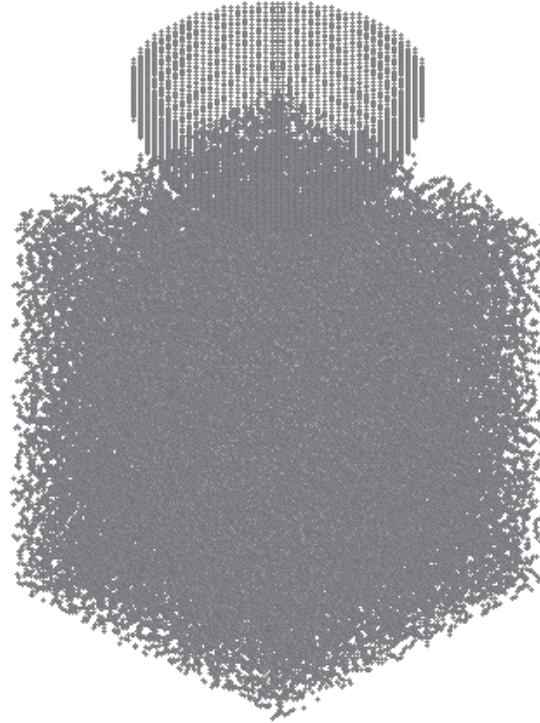


Fig.3.4 Snapshots of PE chains in amorphous block and C atoms of diamond sphere indenter.

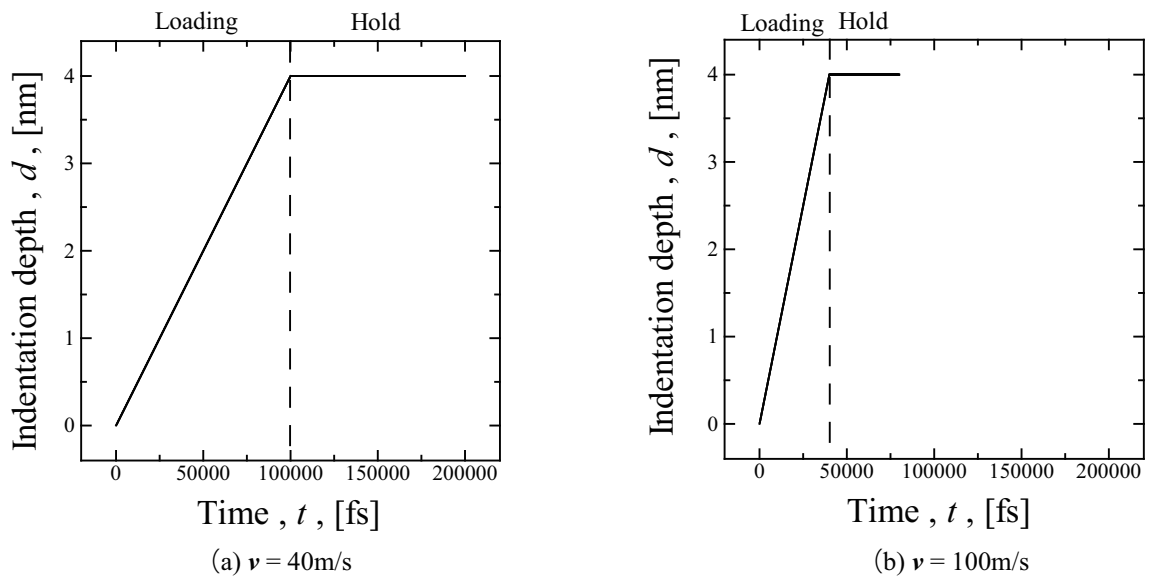


Fig.3.5 Load waveform.

3.1.2 初期構造緩和結果及び考察

架橋を含まない系の 100,000fs の初期緩和中のエネルギー変化を図 3.6(a) に、最初の急激なエネルギー変化を外して 1,000fs 以降のエネルギー変化を拡大したものを図 3.6(b) に示す。上面を自由表面にし分子鎖を折り畳んだ無限薄膜にした際、表面形成による高エネルギーが急激に緩和され 1,000fs までは大きく振動した。その後、エネルギーは安定しているように見えるが、1,000fs 以降の拡大図 3.6(b) ではエネルギーは一旦減少した後、緩やかに上昇している事が確認される。ポテンシャルエネルギーの各成分を、1,000fs における値からのエネルギー変化量を縦軸にとり図 3.7 に示す。図 3.7 より、100,000fs 経過しても van der Waals 及び torsion が安定値を取っておらず、緩和は終了していないことがわかる。van der Waals は 20,000fs 近傍で底打ちし、以降わずかながら上昇し続けている。torsion は、これもエネルギーの上昇がみられるが、緩和後期につれて上昇は鈍化している。周期セルの底面積の変化を図 3.8(a) に、薄膜の厚さ変化を図 3.8(b) に示す。底面積の変化をみると、緩和直後から横方向の応力制御により面積の急減がみられるが、20,000fs 近傍から減少が緩やかになっている。図 3.8(b) の厚さ変化のグラフでは、 z 方向へ増加していることがわかる。図 3.8(c) に系全体の密度変化のグラフを示す。緩和初期に全体の密度が上昇するが、これは図 3.8(a) に示したように横方向応力制御のため急激に圧縮されたことによる。その後緩和するに従い密度が低下しており、図 3.8(b) の高さ変化とあわせて考えると自由表面側に分子鎖が流動していることが示唆される。図 3.9(a) に、各粒子位置においてカットオフ半径内の粒子数から評価した局所密度 ρ のノード変化を示す。各時間ステップにおける局所密度を、 $\rho > 1.00\text{g/cm}^3$ の高密度、 $0.92\text{g/cm}^3 < \rho$ の低密度、その間と 3 種類に分けてカウントしている。なお、1,000fs の時の値を基準としてそこからの変化量で示している。緩和初期に高密度を示す赤色のグラフが上昇し、密度が疎な青色のグラフは減少している。その後、20,000fs 近傍で高密度粒子の数が負になり、以降全体的に密度が減少していることが見て取れる。図 3.9(b) は全ての 2 面角ノードを調べ、その角度が $175^\circ < \phi < 180^\circ$ のものを *trans*、 $65^\circ < \phi < 70^\circ$ のものを *gauche*、それ以外を *others* として数をカウントし、変化を調べたものである。大きな変化は認められないが、最安定点の *trans* がゆるやかに減少し、準安定点の *gauche* 及びエネルギー的に不安定な *others*

が増加の傾向を示している。

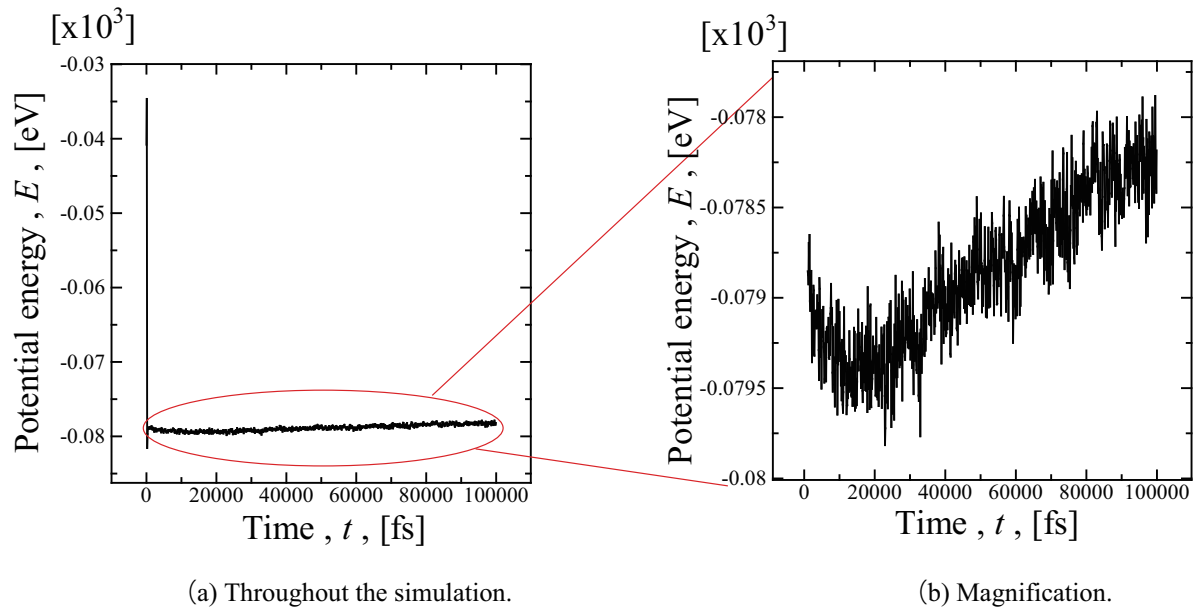


Fig.3.6 Relationship between potential energy and time (without crosslink).

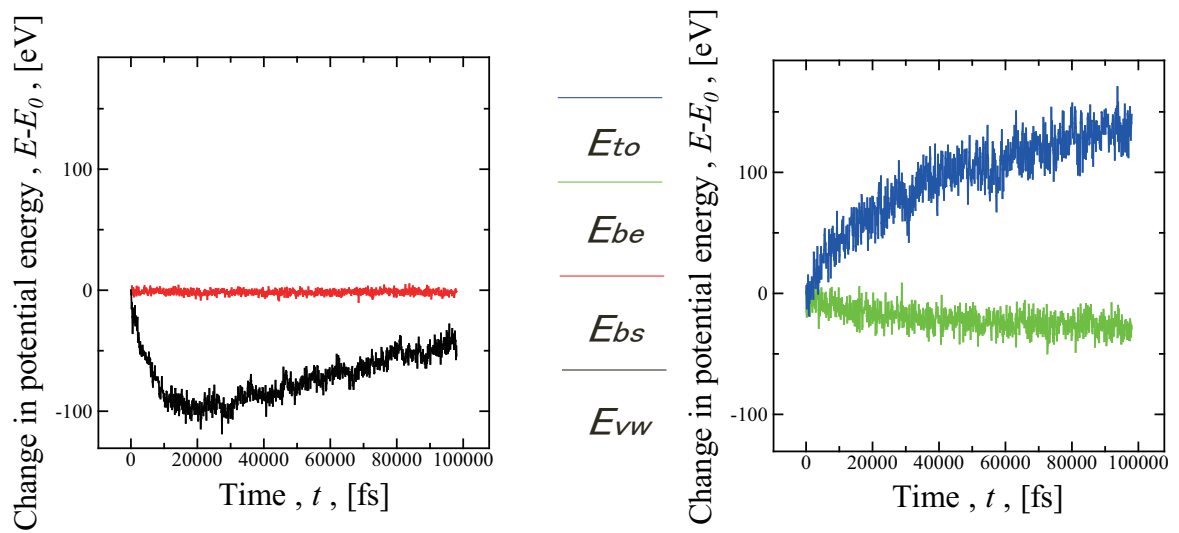


Fig.3.7 Change in components of potential energy (without crosslink).

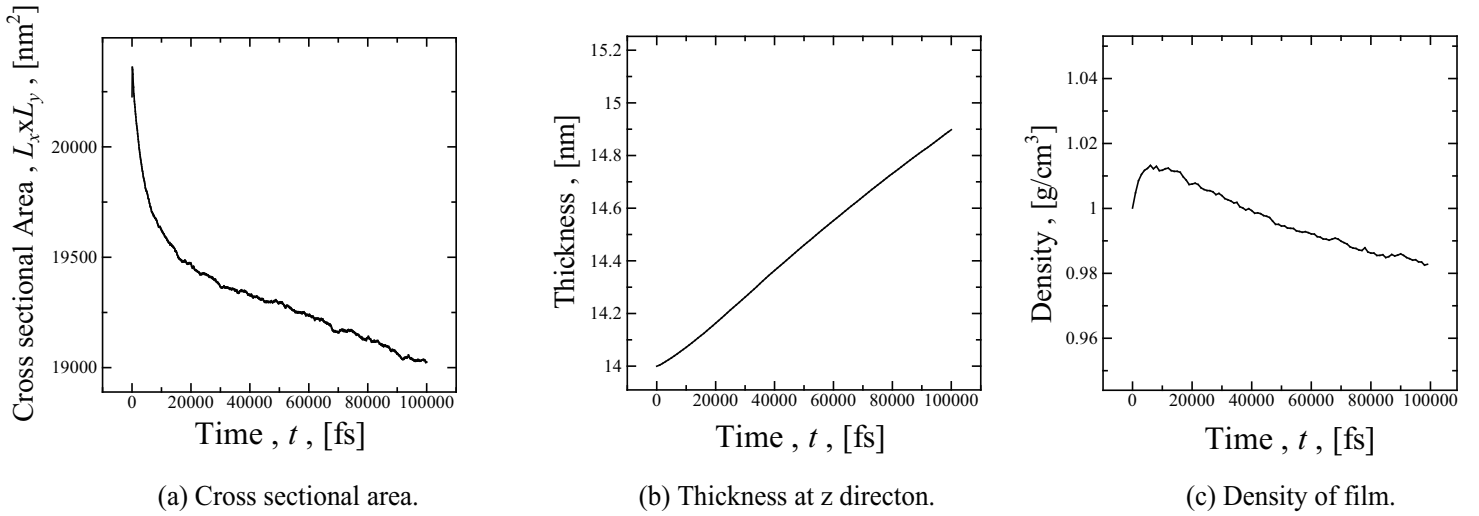


Fig.3.8 Change in the crosssection of periodic cell, thickness and density (without crosslink).

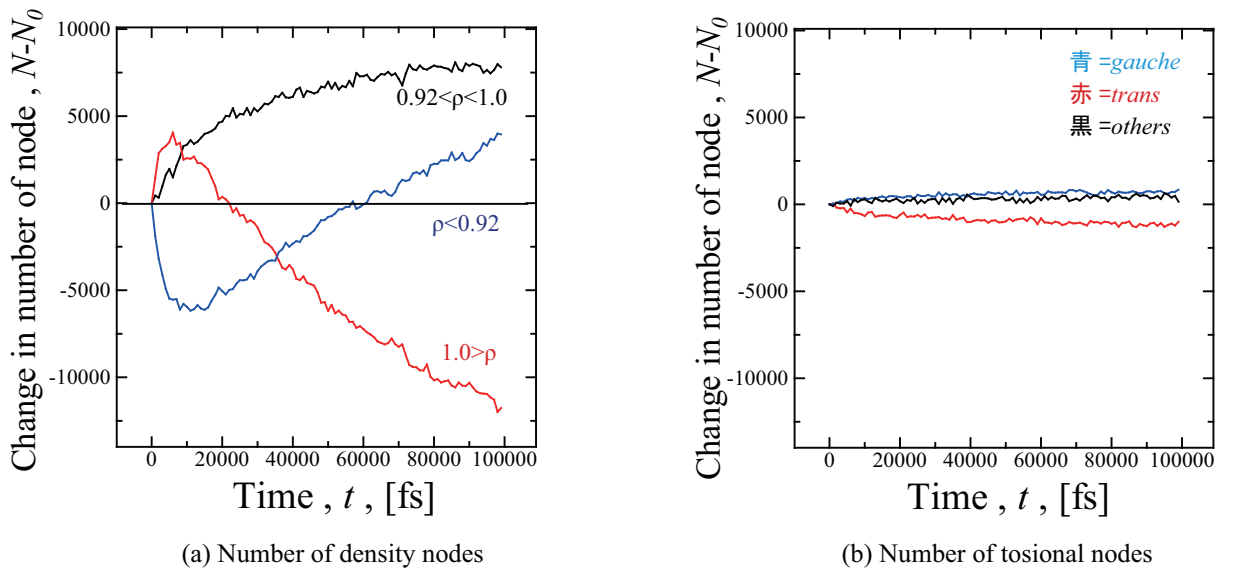


Fig.3.9 Change in local density and torsional nodes (without crosslink).

架橋を導入した系の100,000fsの初期緩和中でのエネルギー変化を図3.10(a)に、1,000fs以降のエネルギー変化を拡大したものを図3.10(b)に示す。全体的な変化は先の架橋の無い系と同じであり大きな差は見られない。ポテンシャルエネルギーの各成分を、1,000fsにおける値からのエネルギー変化量を縦軸にとり図3.11に示す。架橋なしの系と異なり、van der Waalsの緩和後期のエネルギー上昇は抑えられているが、それ以外に顕著な差はない。周期セルの底面積の変化を図3.12(a)に、厚さ変化を図3.12(b)に示す。底面積の変化を見ると、架橋未導入とは異なる変動をしている。表面形成直後の横方向の急激な応力制御に対し、一度反発してから底面積が減少している。これは、架橋によってアモルファスの剛性が上昇したためと考えられる。しかしながら、長時間の緩和中に横方向の応力制御のために、自由表面方向に流動変形する傾向は同じである(図3.12(b))。図3.12(c)に全体の密度変化、図3.13に局所密度と2面角のノード変化を示す。架橋による反発で緩和ごく初期は架橋なしのものとは異なるが、緩和後期の傾向には大きな差はない。

以上をまとめると、「無限の」厚さを持つ横方向の応力を0とするために、圧縮変形が与えられ続けている状態となっている。このまま緩和を継続しても極めて細い棒状のセルとなって押し込みシミュレーションができない可能性があるため、以後の計算では100,000fs計算後の状態について押し込みシミュレーションを行う。

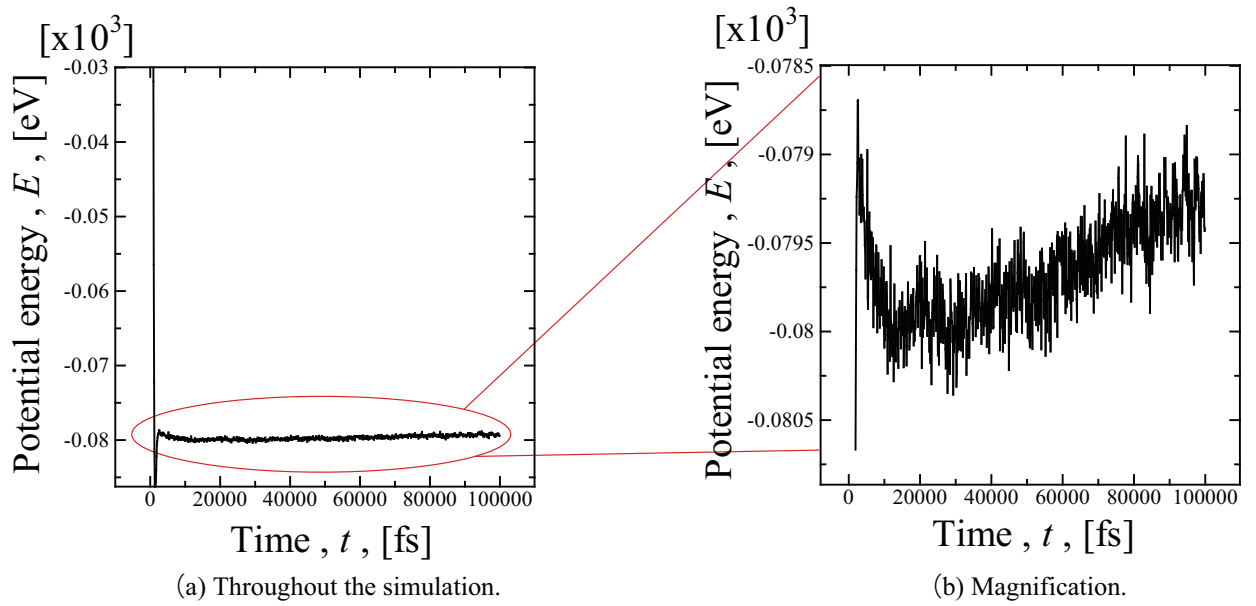


Fig.3.10 Relationship between potential energy and time (with crosslink).

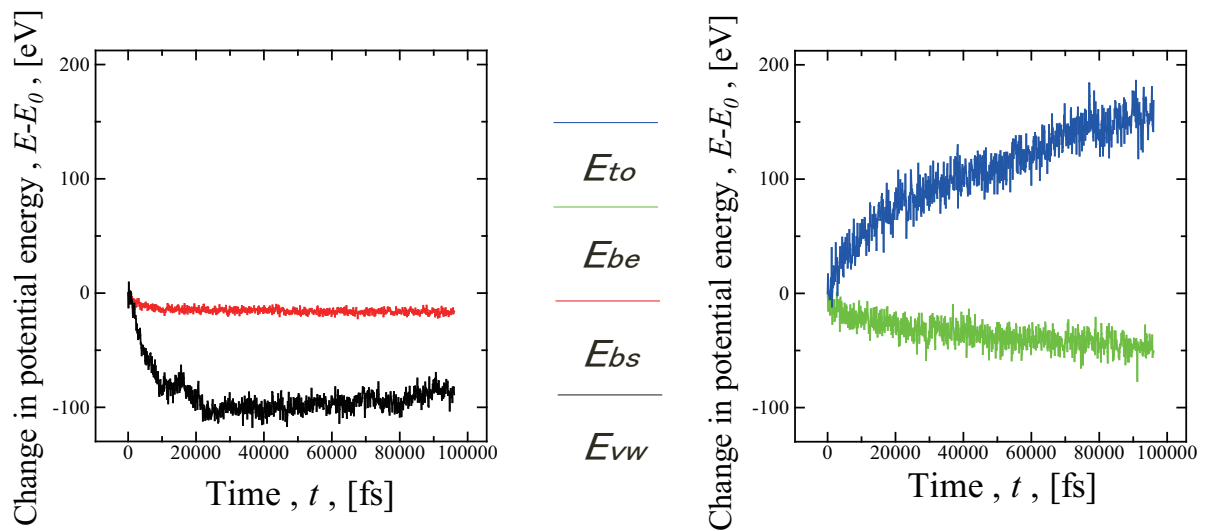


Fig.3.11 Change in component of potential energy (with crosslink).

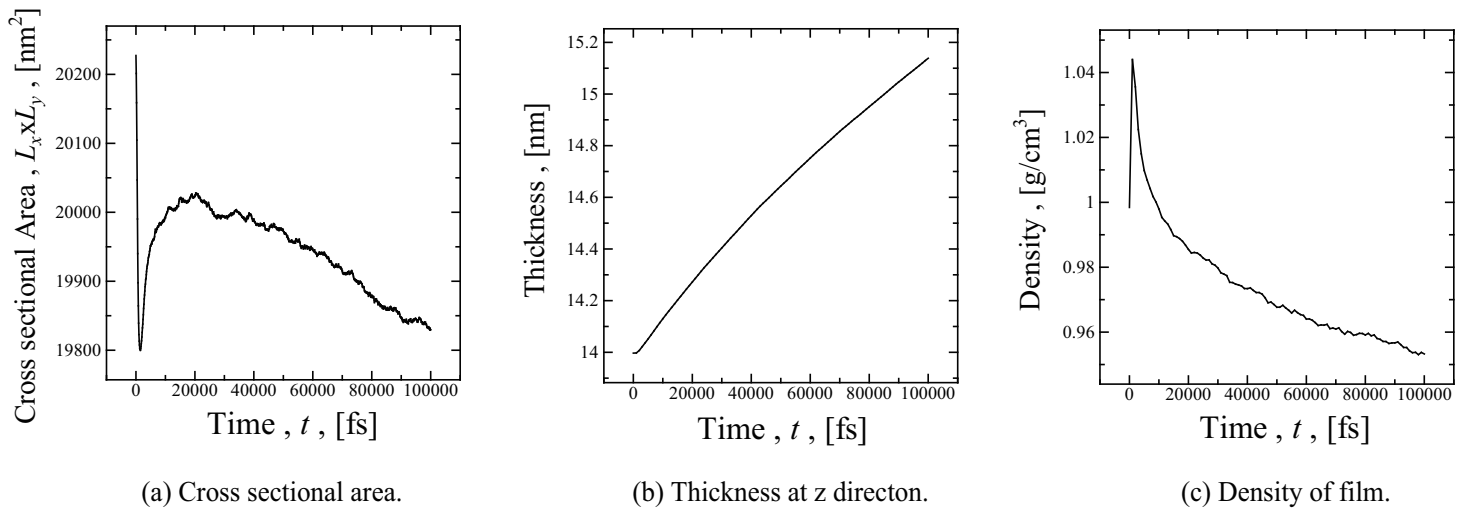


Fig.3.12 Change in the crosssection of periodic cell, thickness and density (with crosslink).

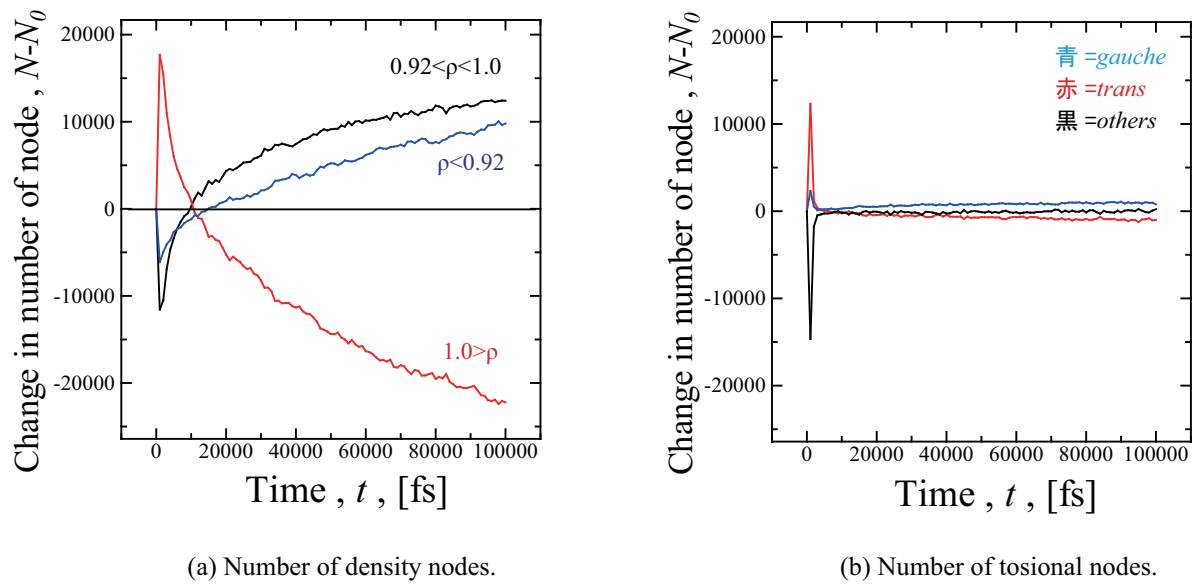


Fig.3.13 Change in density and tosional nodes (with crosslink).

3.2 球体圧子での押し込み

3.2.1 押し込み反力の変化

球体圧子の押し込みシミュレーションにより得られた、押し込み力 R と押し込み時間 t の関係を、時間スケールを揃えて図3.14に示す。押し込み力 R は圧子のC原子が受ける力の z 方向成分により評価した。圧子の押し込みに伴い反力は増加するが、押し込み速度が遅い(b)は、速度が速い(a)と比べて反力の大きさは小さい。圧子を保持すると、(a)(b)共に反力は減少するが、両方とも $0.02\mu\text{N}$ 程度の反力を保持している。

架橋による差は、速い押し込みの(a)ではほとんどないように見えるが、架橋がある方がわずかながら高い値を取っている。遅い押し込みの(b)ではその傾向が明白に認められる。これは、架橋点の効果によりブロック内部の構造が変形しにくいからと考えられる。押し込み保持時でも架橋を含む方の反力の減少は少なく、押し込み速度が速い(a)よりも同様の架橋による効果ははっきりとみられている。

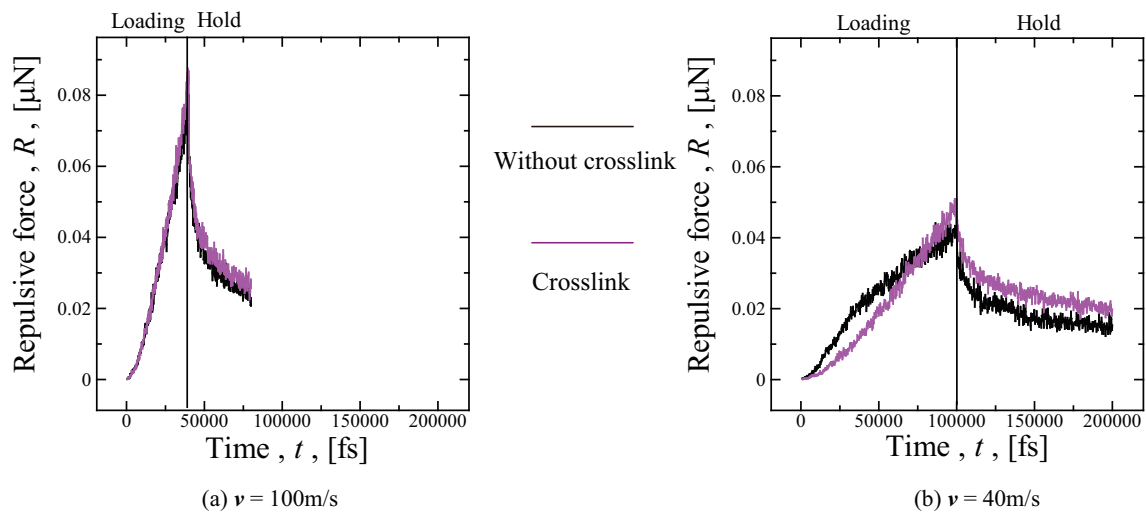


Fig.3.14 Relationship between indentation force and time (spherical indenter).

3.2.2 内部エネルギー変化

押し込み時の全ポテンシャルエネルギーの時間変化を図3.15及び図3.16に示す。それぞれ、架橋未導入のグラフが(a)、架橋導入のグラフが(b)であり、図3.15は $v=100\text{m/s}$ 、図3.16は $v=40\text{m/s}$ のものである。いずれも、初期緩和計算100,000fs時の値からの変化量($E-E_0$)をとって示している。ただし、押し込み-保持過程では横方向応力制御は行っていない。100000fs緩和時に横方向の応力制御を外すとエネルギー上昇が止まることを確認しているため、押し込み時には先に述べた横応力制御によるエネルギー上昇の寄与はない。

図中の実線は押し込み初期ならびに圧子保持時のエネルギー変化を最小二乗フィッティングした勾配である。いずれのグラフも押し込み開始時においてエネルギーの上昇が確認される。特に、架橋を含まない $v=100\text{m/s}$ の系では他の系よりも実線の勾配より大きい。架橋を含まない系はエネルギーの上昇は含む系よりも小さいものとなっている。一方、 $v=40\text{m/s}$ の遅い押し込みでは架橋の有無にかかわらずエネルギーの上昇幅は変わらない。その後、いずれの系も押し込みを継続していくとエネルギーが減少に転じる。圧子保持時にはエネルギーが上昇していること、また押し込み中期にエネルギーが減少していることについては次節で考察する。

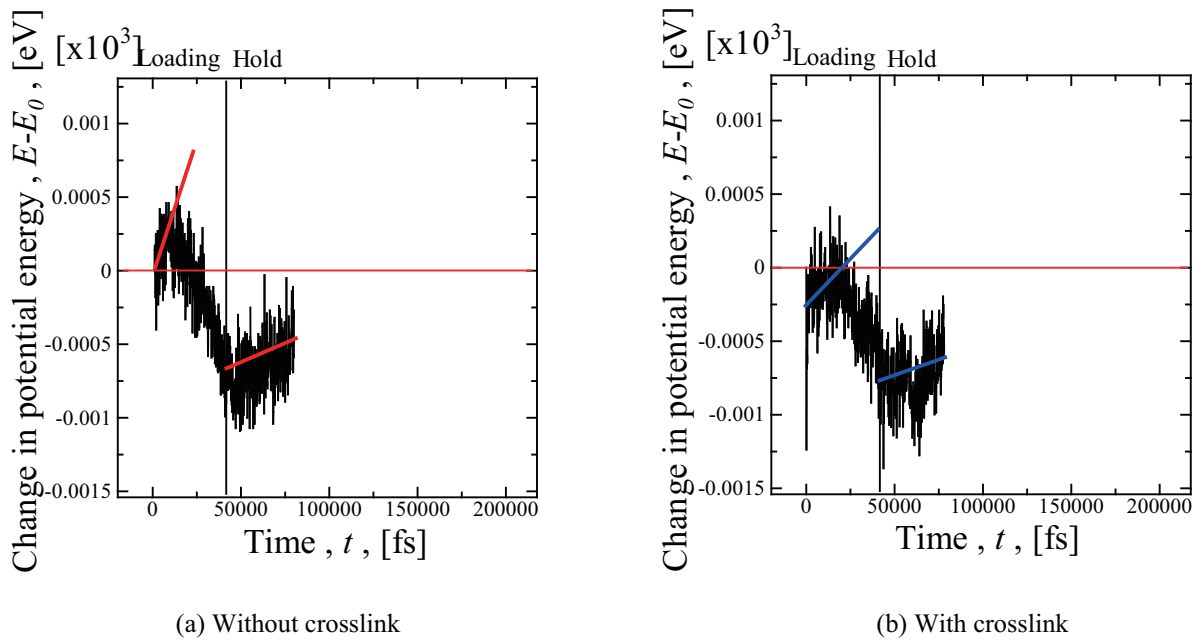


Fig.3.15 Change in total energy under spherical indenter, ($v=100\text{m/s}$).

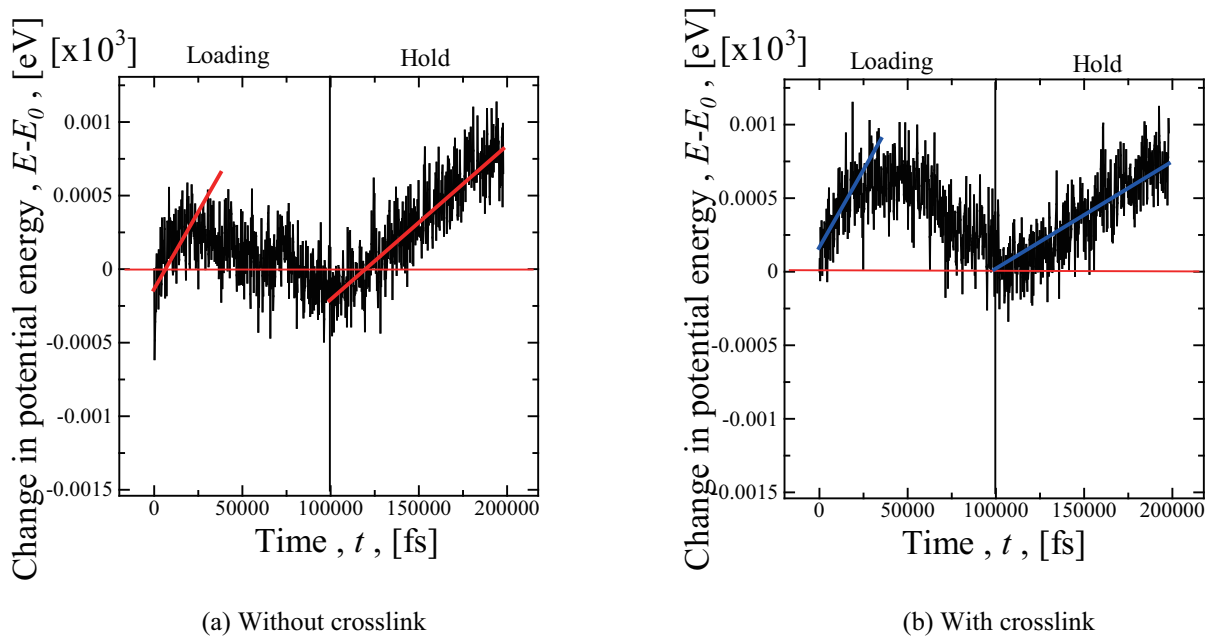


Fig.3.16 Change in total energy under spherical indenter, ($v=40\text{m/s}$).

3.2.3 ポテンシャル成分の変化

各ポテンシャルエネルギー成分の時間変化を図 3.17～図 3.20 に示す。それぞれ、 $v=100\text{m/s}$ で架橋なしを図 3.17, 架橋ありを図 3.18, $v=40\text{m/s}$ で架橋なしを図 3.19, 架橋ありを図 3.20 としている。いずれも、初期緩和計算 100,000fs 時の値からの変化量 ($E-E_0$) をとって示している。

いずれの系も、全ステップを通して bending と bond stretch のエネルギー変化はほぼ 0 である。押し込み後期のエネルギー減少は van der Waals によるものであることがわかる。式 2.4 および図 2.4 に示した 2 粒子間の van der Waals エネルギーには平衡距離が存在するものの、粒子が極めて接近した状態にならない限り、系の van der Waals エネルギーは相互作用距離内に存在する粒子が多ければ多いほど大きな負の値となる。具体的には、最も近い粒子同士が反力を感じる距離より高密度に圧縮されると、その粒子間には強い反力を生じるが、それより遠方の粒子が van der Waals 半径内に入ってくることにより系の van der Waals エネルギーは減少する。したがって、van der Waals エネルギーの低下は押し込みによって高密度となったためであり、これが押し込み時の反力を担っているものと考えられる。圧子保持時には反力が低下していることから、高密度となった分子鎖が流動変形している「粘弾性挙動」によるものと考えられる。図 3.17 および図 3.18 の一見奇異にみえるエネルギー変化は、このような高分子特有のメカニズムで説明される。

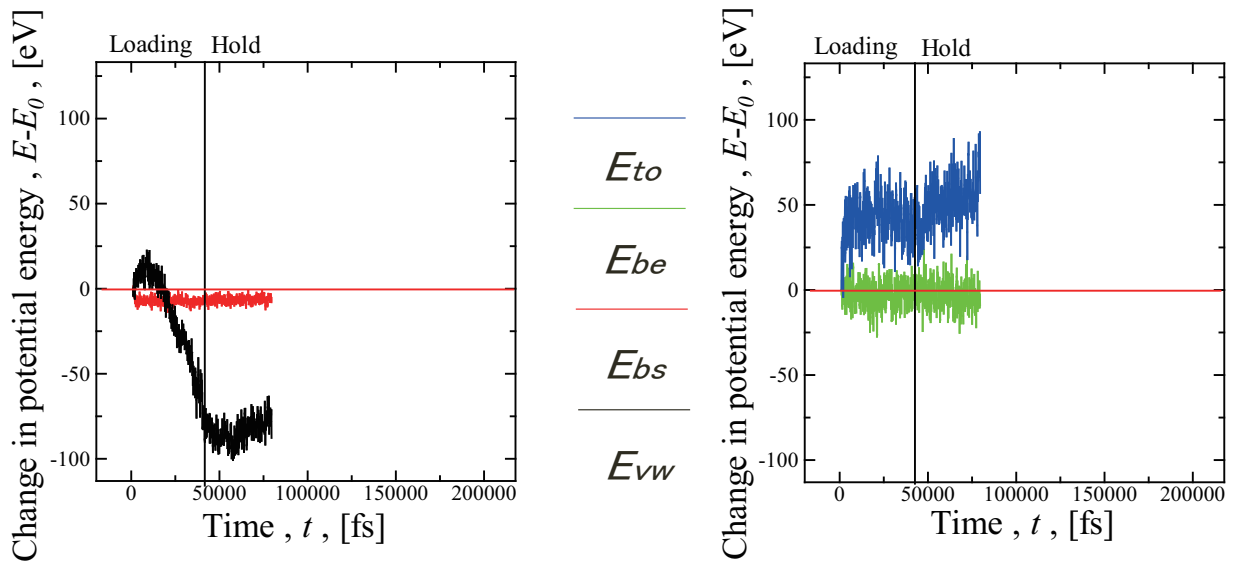


Fig.3.17 Change in total energy under spherical indenter (without crosslink), ($v=100\text{m/s}$).

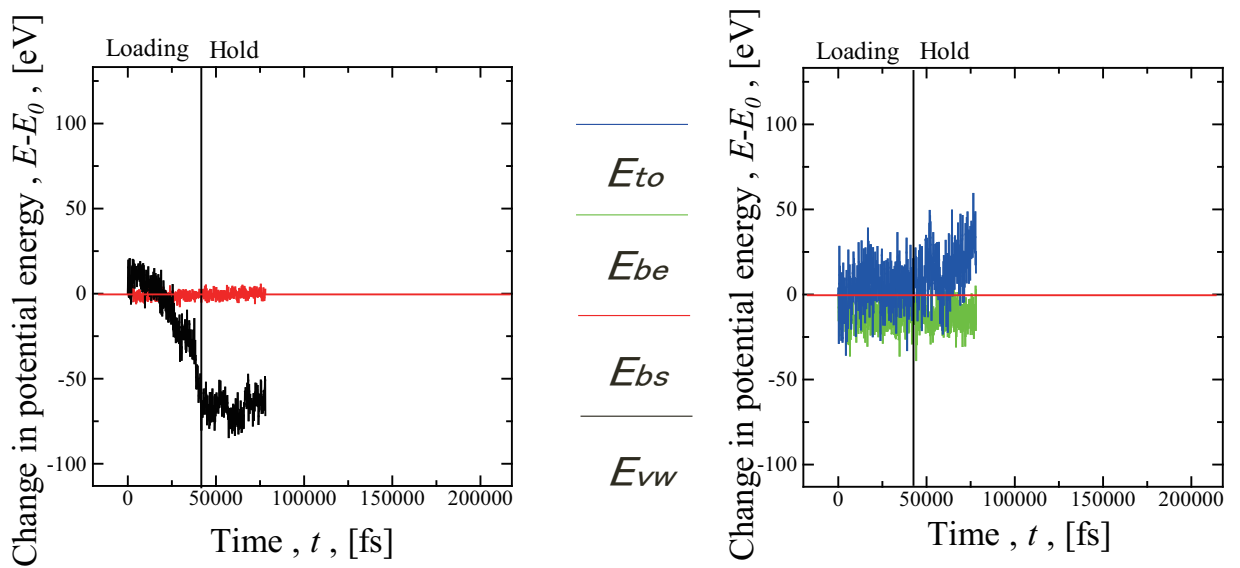


Fig.3.18 Change in total energy under spherical indenter (with crosslink), ($v=100\text{m/s}$).

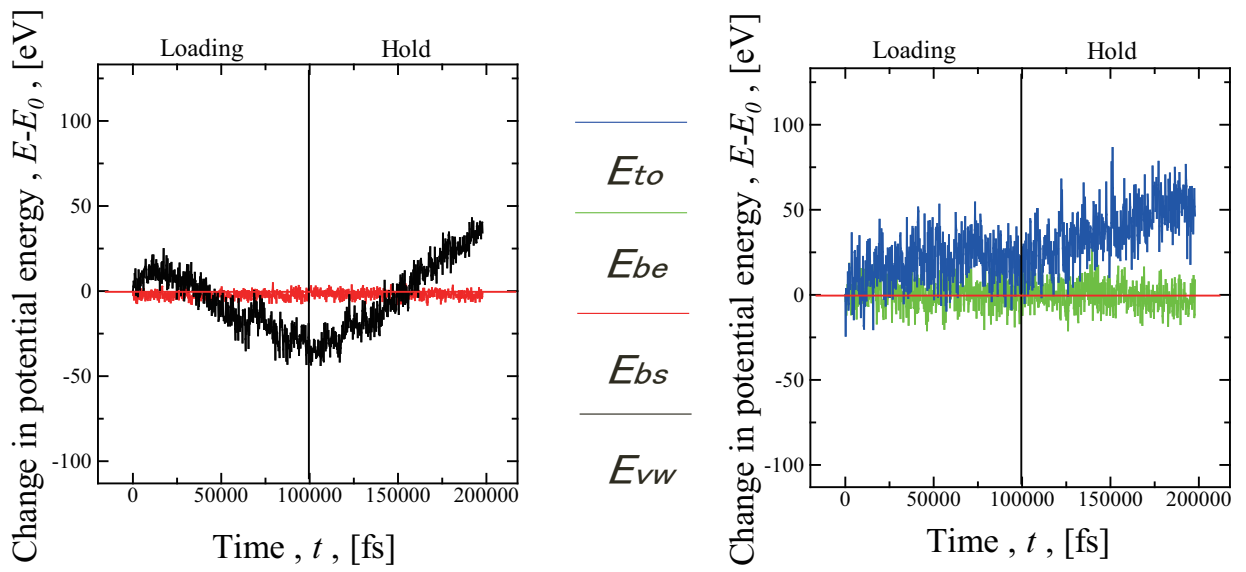


Fig.3.19 Change in total energy under spherical indenter (without crosslink), ($v=40\text{m/s}$).

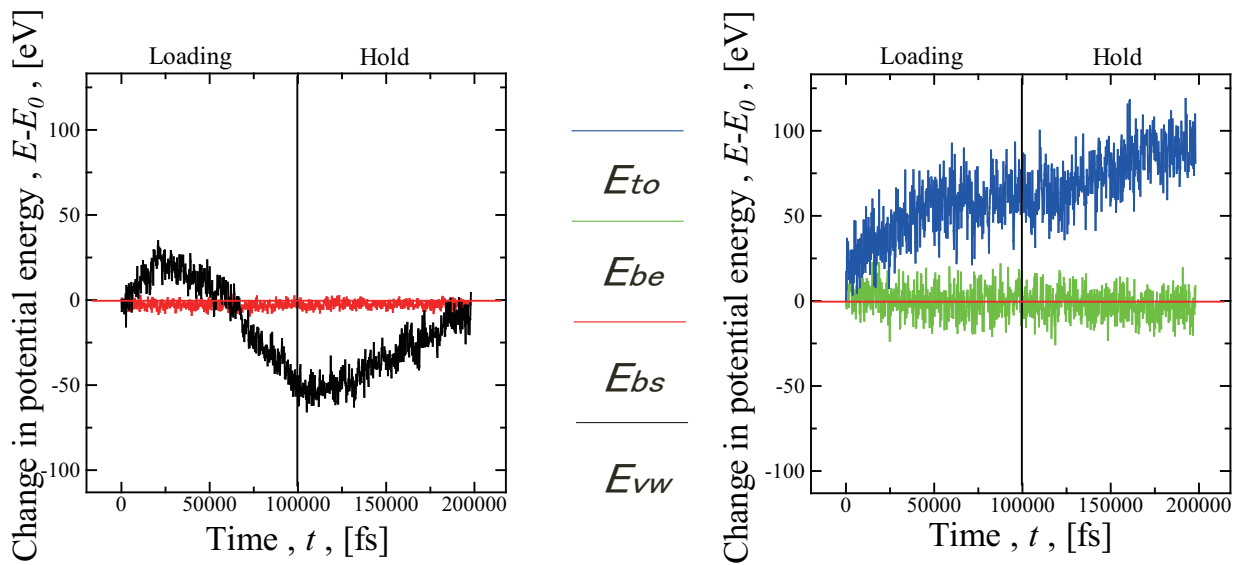


Fig.3.20 Change in total energy under spherical indenter (with crosslink), ($v=40\text{m/s}$).

3.2.4 局所密度及び2面角の変化

各粒子位置においてカットオフ半径内の粒子数から局所密度 ρ を評価した。図3.21及び図3.22は、密度が緩和時より少し高い $0.92 < \rho < 1.00 \text{g/cm}^3$ のノード数を黒色で、密度が非常に高い $\rho > 1.00 \text{g/cm}^3$ のノード数を赤色で、それ以外の比較的緩和時と変わらない $\rho < 0.92 \text{g/cm}^3$ のノード数を青色で示したものである。なお、2つのグラフ共に、縦軸は初期緩和計算 100,000fs 時の値からの粒子数の変化量 ($N - N_0$) をとって示している。

いずれもの系においても、 $\rho > 1.00 \text{g/cm}^3$ の密度が高いノードははじめ減少する。また、 $\rho < 0.92 \text{g/cm}^3$ の低密度ノードも増加している。これは分子鎖が表面流動した効果である。遅い押し込みでは表面流動に十分時間があるため大きく減少する。その後は押し込みによって $\rho < 0.92 \text{g/cm}^3$ の低密度のノードは著しく低下し、 $\rho > 1.00 \text{g/cm}^3$ の高密度が著しく増加する。押し込み保持時は横方向の応力制御が無く上にふたをされた状態で内部緩和が行われるため、低密度への変化が生じている。特に、押し込み速度が遅い図 3.22 では保持時間が長いため、最終的に押し込み前とほぼ同じ状態まで戻っている。

架橋による差を見ると、架橋した (b) は架橋のない (a) に比べて押し込み終了時に低密度 (青色) の減少値が小さく、黒色の $0.92 < \rho < 1.00 \text{g/cm}^3$ の減少が大きい。これは架橋導入により分子鎖同士が束縛されている為、高速での押し込みによる局所的な変形集中が分散されたためと考える。この傾向は、速度が遅い図 3.22 でも同様に見られる。

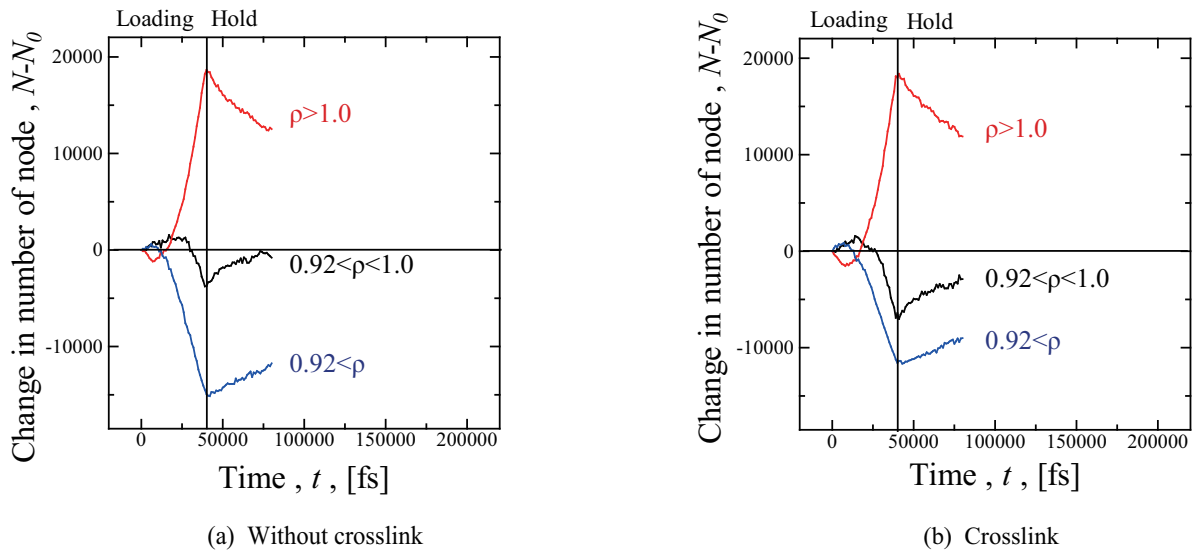


Fig.3.21 Time change in number of node and atomic density under spherical indenter, ($v=100\text{m/s}$).

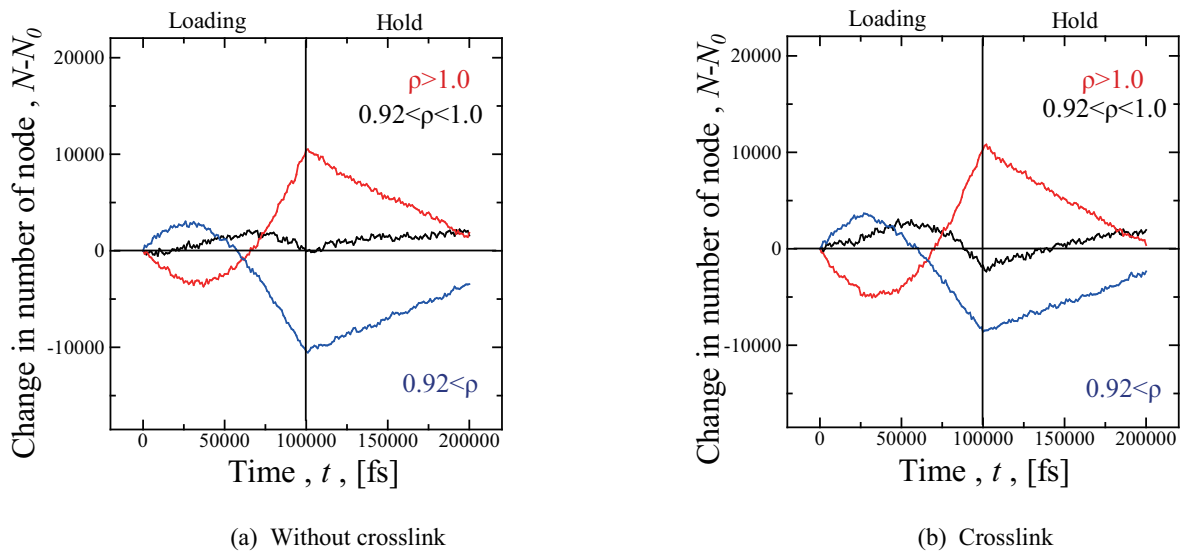


Fig.3.22 Change in the local density under spherical indenter, ($v=40\text{m/s}$).

2面角ノードの変化を、押し込み速度が速い($v=100\text{m/s}$)ものを図3.23に、押し込み速度が遅い($v=40\text{m/s}$)ものを図3.24に示す。前節同様、 $175^\circ < \phi < 180^\circ$ のものを *trans*, $65^\circ < \phi < 70^\circ$ のものを *gauche*, その他の high energy ノードを *others* として示している。なお、両図とも初期緩和計算 100,000fs 時の値からの粒子数の変化量 ($N-N_0$) として示している。

いずれも、押し込み→圧子保持の切り換えの際に急激な変化は認められず、圧子下での分子鎖の直線化などは生じていない。特に遅い速度での押し込みは、押し込み保持時に圧子に押しつけられた分子鎖が自由表面に流動する為、先の図3.10(b)及び図3.15(b)と同様な変化で見えなくなっているものと推測される。

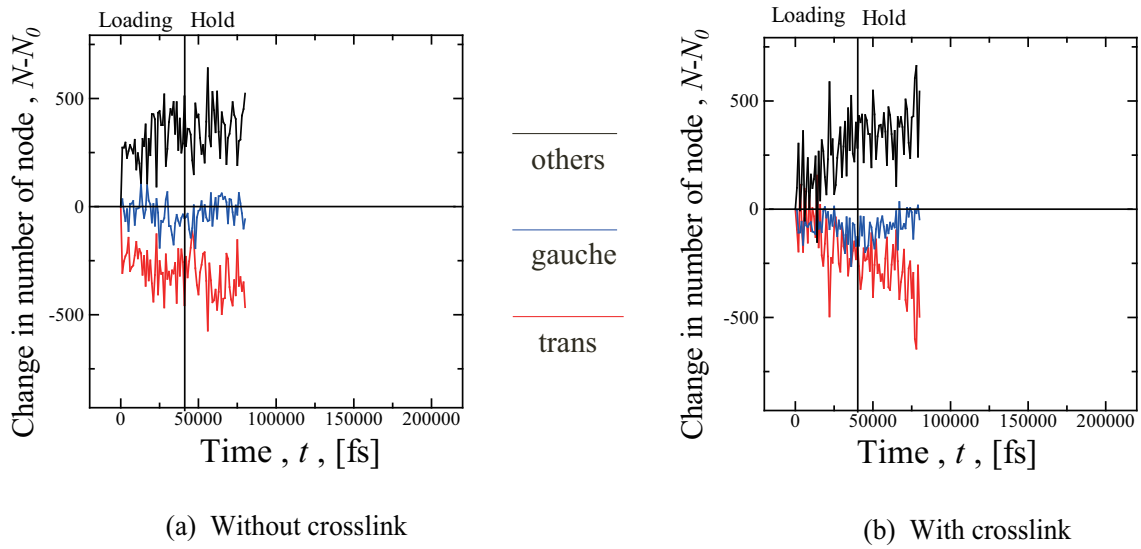


Fig.3.23 Change in the conformation of torsion under spherical indenter, ($v=100\text{m/s}$).

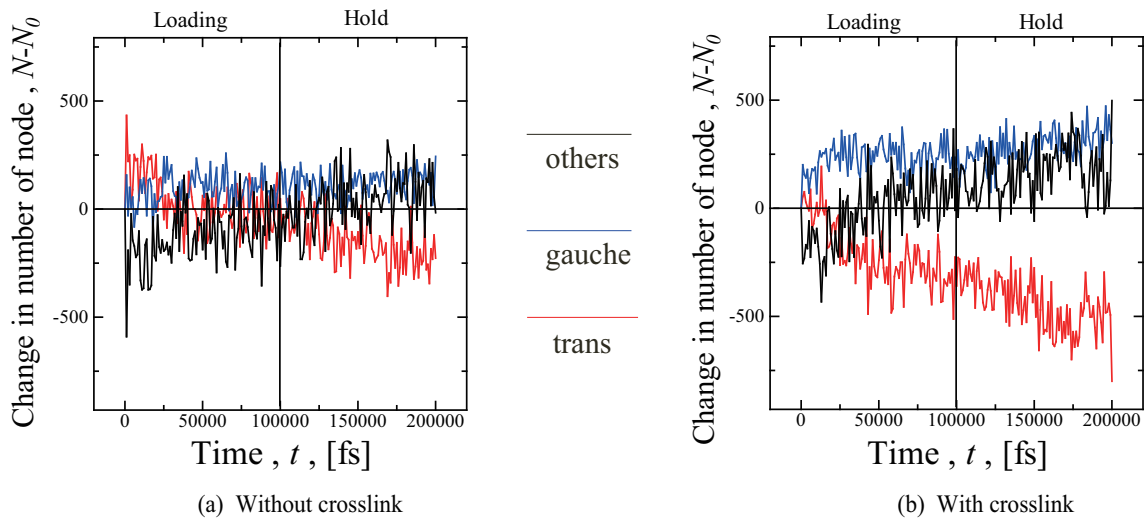


Fig.3.24 Time change in number of node and torsion angle under spherical indenter, ($v=40\text{m/s}$).

3.3 ピラミッド型圧子での押し込み

3.3.1 シミュレーション条件

前節と同じ，架橋導入・架橋未導入のアモルファスポリエチレンに対し，横方向周期境界条件のもと構造緩和を施し，ピラミッド型圧子を押し込むシミュレーションを行った．図3.25にピラミッド圧子の形状及び寸法を示す．圧子の原子数は23180であり，前節同様シミュレーション中はC原子の運動(=圧子の変形)は考慮しない．図3.26に押し込み前のスナップショットを示す．押し込み速度，温度等は前節と同じとした．

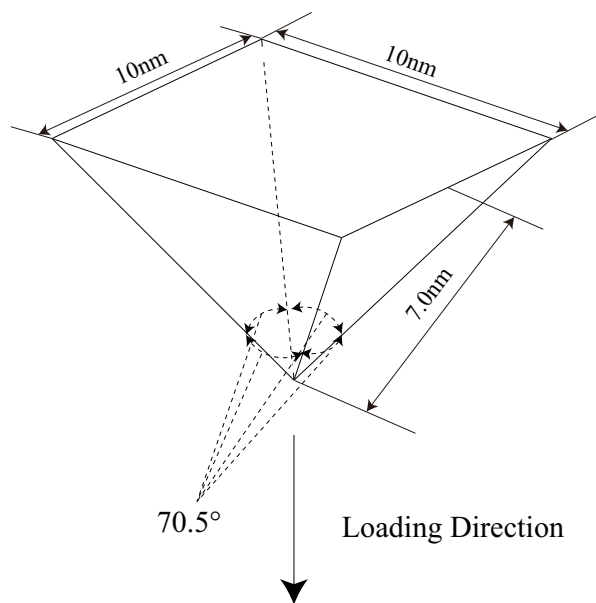


Fig.3.25 Dimensions of diamond pyramid indenter.

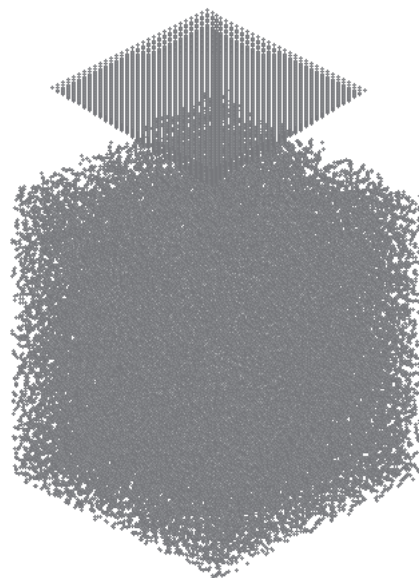


Fig.3.26 Snapshots of PE chains in amorphous block and C atoms of diamond pyramid indenter.

3.3.2 押し込み反力の変化

ピラミッド型圧子の押し込みより得られた押し込み力 R と押し込み時間 t の関係を図 3.27 に示す。球体圧子の時と同様，押し込み速度が速い (a) は速度が遅い (b) と比べて大きな反力を示している。最大押し込み時の反力は球体圧子の時と比べ，どのグラフとも約 2 割程度低い。圧子を保持すると，(a)(b) 共に反力は減少し，いずれも $0.015\mu\text{N}$ 近傍の値を示す。この値は球体圧子と比べ $0.005\mu\text{N}$ 程小さい値である。架橋による差は，球体圧子の時に比べ顕著となっており，局所的に押し込まれたときに周囲の分子鎖へのアンカーとしての効果が表れているものと考えられる。

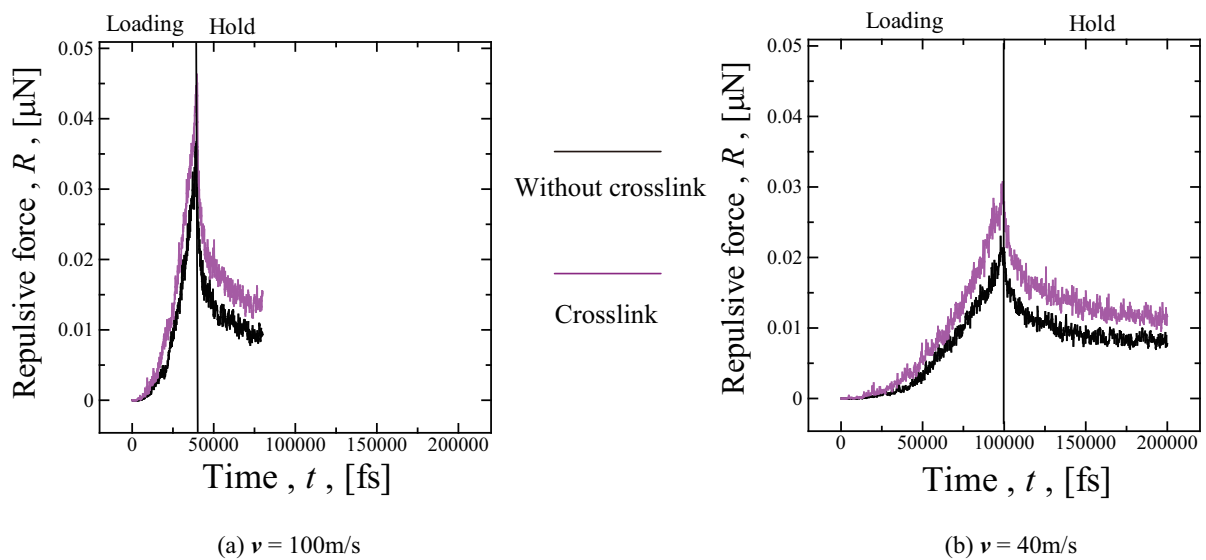


Fig.3.27 Relationship between indentation force and time (pyramid indenter).

3.3.3 アモルファスの内部エネルギー変化

押し込み時の全ポテンシャルエネルギーの時間変化を図 3.28 及び図 3.29 に示す。実線は押し込み時、保持時の変化を最小二乗近似したものである。押し込み開始時のエネルギー上昇をみると、球体圧子と異なり、 $v=100\text{m/s}$ の架橋を含む系のほうが架橋を含まない系よりも上昇幅が大きいことがわかる。一方、 $v=40\text{m/s}$ の遅い押し込みでは、架橋を含まない系 (a) が含む系 (b) よりもやや大きい。いずれの系でも押し込みを継続していくとエネルギーは減少に転じるが、押し込み速度が遅い系ではこの減少幅は小さい。押し込み保持時は全ての系でエネルギー上昇が見られるが、このエネルギーの勾配は押し込み時の上昇よりも小さい。

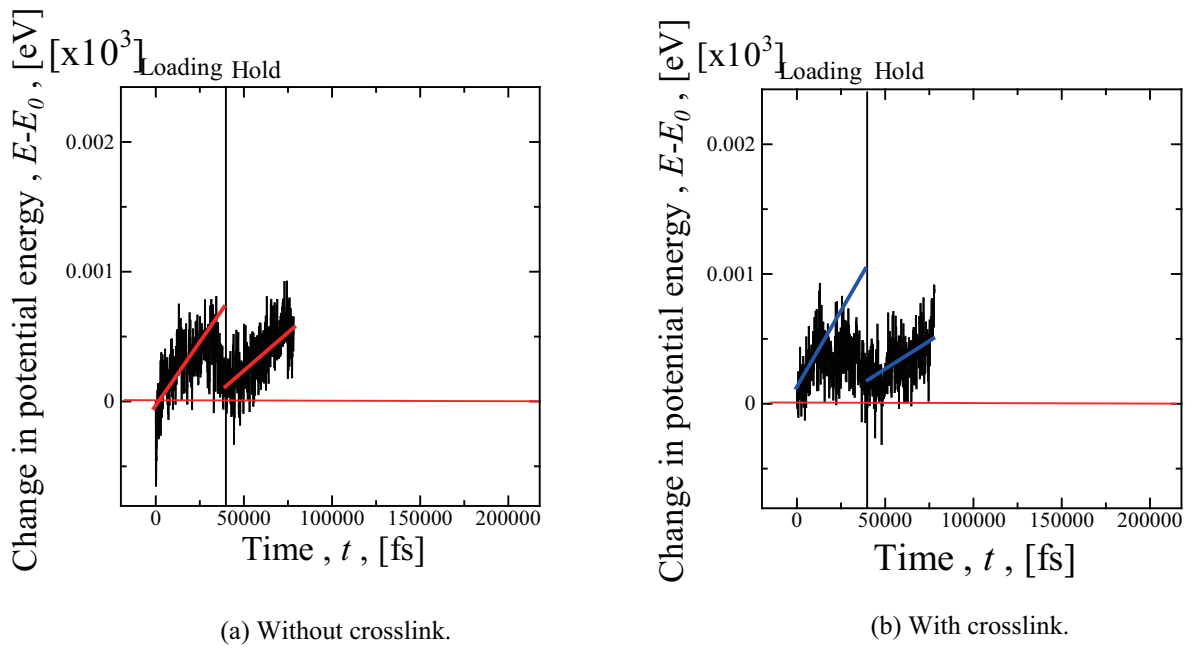


Fig.3.28 Change in total energy under pyramid indenter , ($v=100\text{m/s}$).

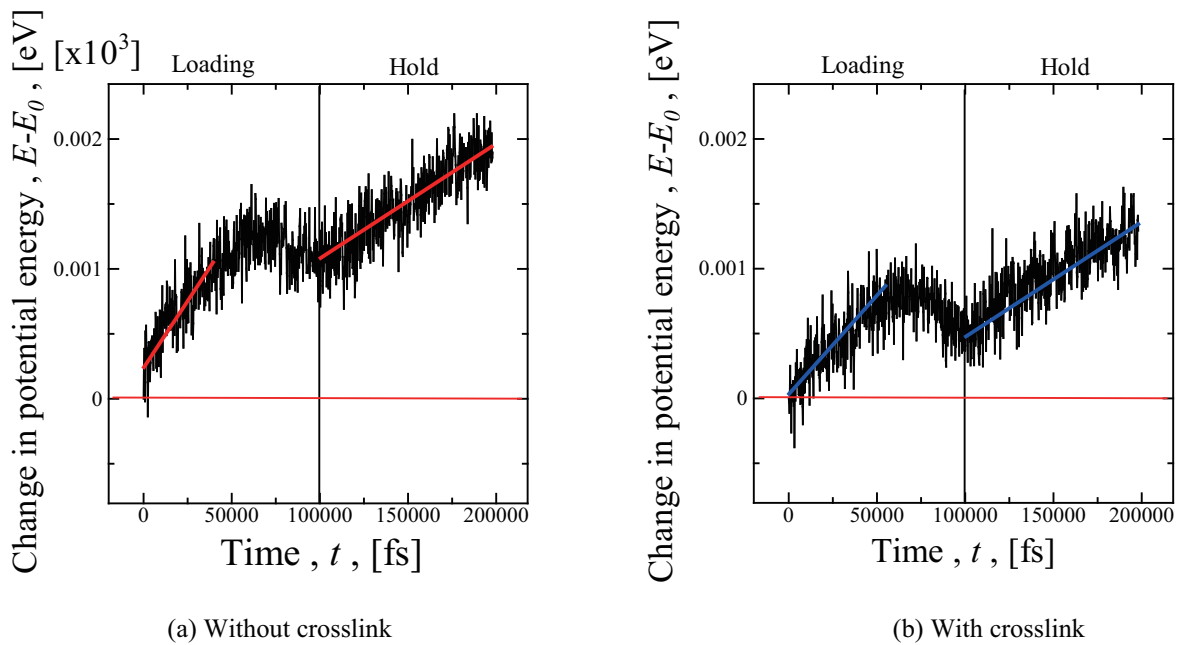


Fig.3.29 Change in total energy under pyramid indenter , $v=40\text{m/s}$.

各ポテンシャルエネルギーの成分ごとの時間変化を図 3.30～図 3.33 に示す。それぞれ、 $v=100\text{m/s}$ で架橋なしを図 3.30、架橋ありを図 3.31、 $v=40\text{m/s}$ で架橋なしを図 3.32、架橋ありを図 3.33 としている。いずれも、初期緩和計算 100,000fs 時の値からの変化量 ($E-E_0$) をとって示している。

いずれの系も、全ステップを通して bending と bond stretch のエネルギー変化はほぼ 0 である。ピラミッド型圧子の場合も球体圧子同様、いずれの系でも押し込み開始時に van der Waals のエネルギー上昇がみられる。架橋がある PE に速い押し込みを行った場合は押し込み終了時に負の値をとっており、押し込み前より高密度の所が存在する事が示唆される。その他の系では、圧子直下の高密度部分の影響よりも、低密度である自由表面に流動した効果が大きいため、圧子保持時には正值に留まっている。押し込み保持時に van der Waals は再度上昇するが、架橋を含む系はエネルギー上昇の勾配が架橋を含まない系と比べやや小さい。

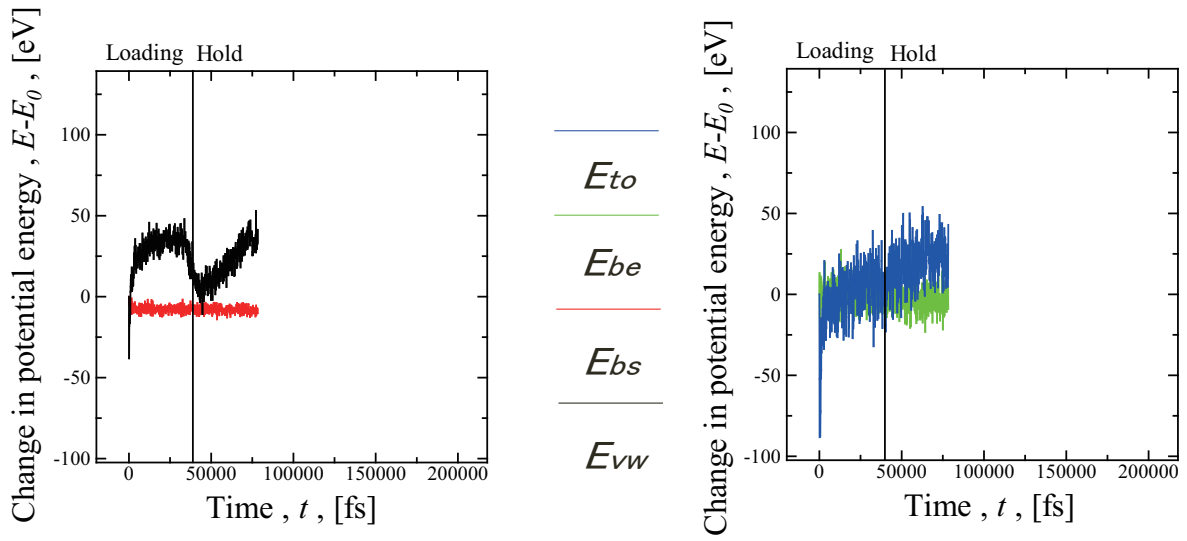


Fig.3.30 Change in total energy pyramid indenter (without crosslink), ($v=100\text{m/s}$).

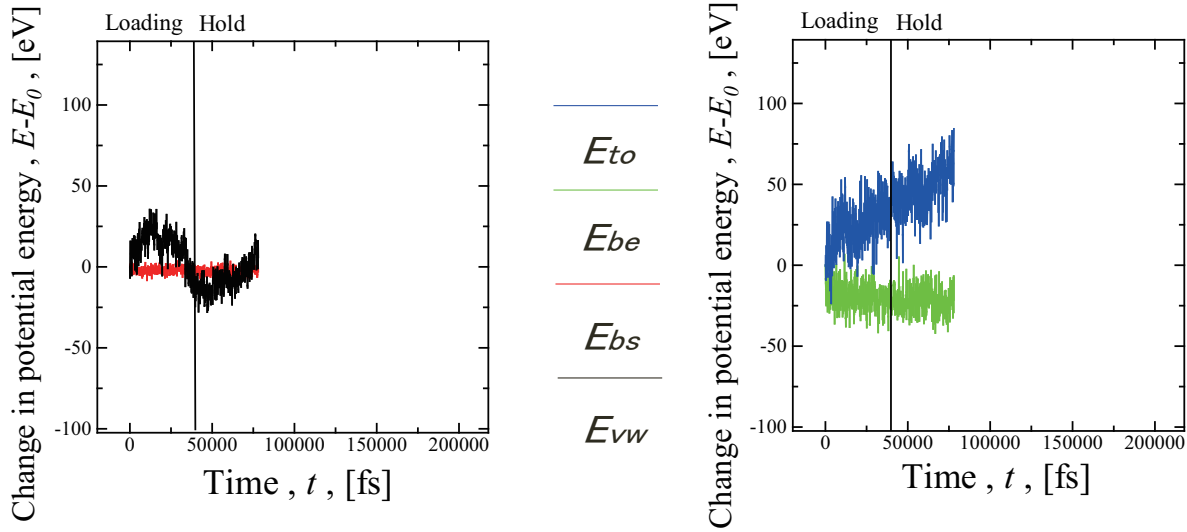


Fig.3.31 Change in total energy pyramid indenter (with crosslink), ($v=100\text{m/s}$).

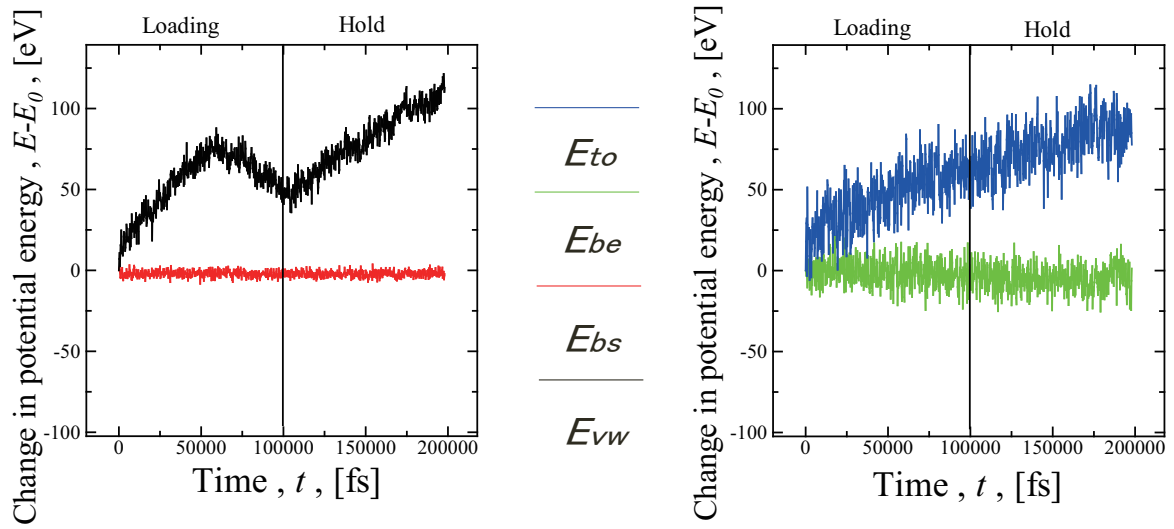


Fig.3.32 Change in total energy pyramid indenter (without crosslink), ($v=40\text{m/s}$).

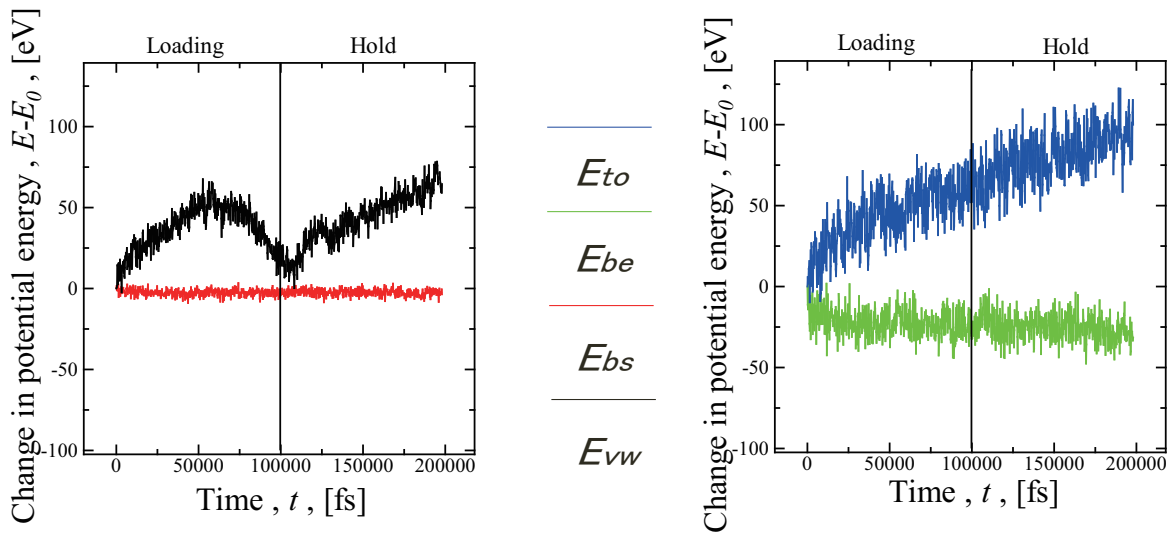


Fig.3.33 Change in total energy pyramid indenter (with crosslink), ($v=40\text{m/s}$).

3.3.4 局所密度変化

図 3.34 及び図 3.35 に局所密度 ρ の変化を示す. 高, 中, 低密度の分け方は前章と同じである.

前節で述べた, 押し込み初期の高密度ノードの減少と低密度ノードの増加は顕著になっている. ピラミッド型圧子の先端は球体圧子に比べて先端が鋭く, 面に沿って分子鎖が z 方向に流動しているためである. 特に, 押し込み速度が遅い図 3.35 ではその傾向が顕著である. 先の図 3.30 および図 3.31 の vanderWaals 変化と同じく, 上昇→下降の変化が明白である. これはピラミッド型圧子の投影面積が周期セルを覆う時に対応するものと考えられる.

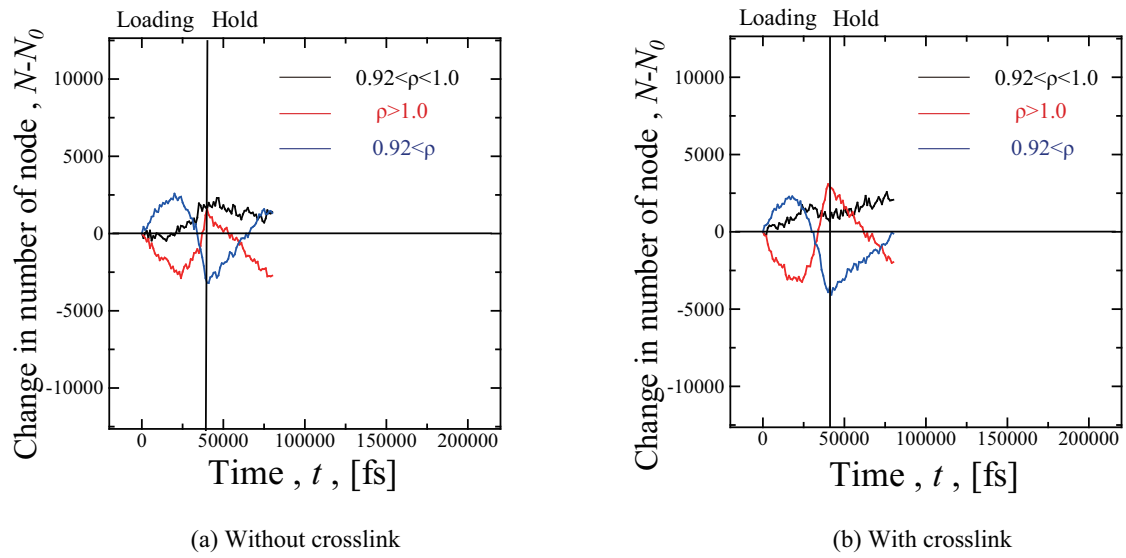


Fig.3.34 Time change in number of node and atomic density under pyramid indenter, ($v=100\text{m/s}$).

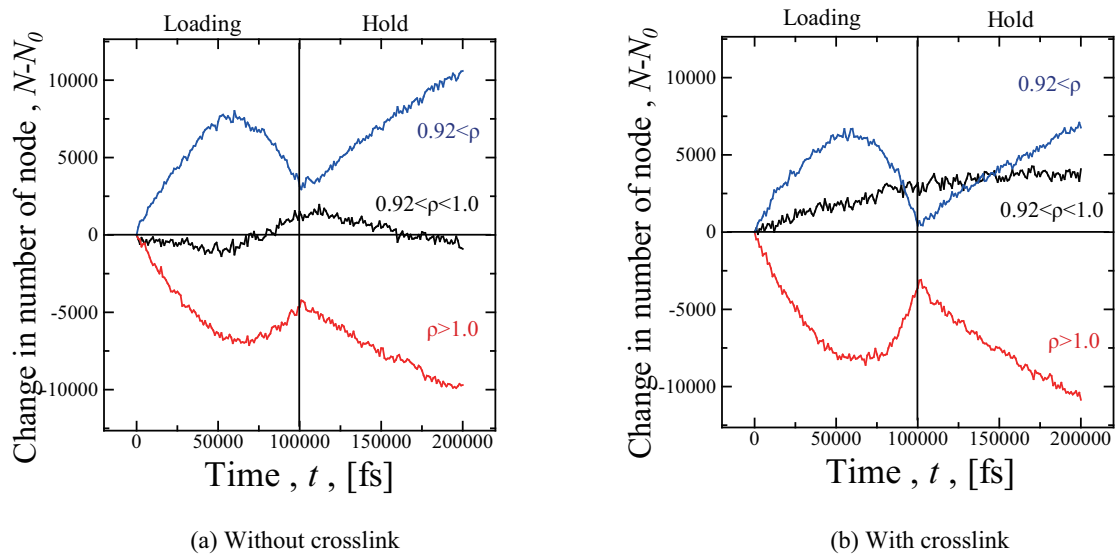


Fig.3.35 Time change in number of node and atomic density under pyramid indenter, ($v=40\text{m/s}$).

第4章

横ひずみ0条件下で作成した薄膜への押し込みシミュレーション

4.1 横ひずみ0条件下での薄膜の作成

4.1.1 シミュレーション条件

先の $14\text{nm} \times 14\text{nm} \times 14\text{nm}$ のアモルファス構造について、バルクでの緩和計算後に表面を緩和して作成する際に、横方向応力制御を行わずセル寸法を固定とした。その後、作成した薄膜に対し球体圧子及びピラミッド型圧子の押し込みシミュレーションを行った。寸法、押し込み深さは前節同様であるが、押し込み速度は 500m/s とした。押し込みプロファイルを図 4.1 に示す。制御温度は構造緩和時と同様 300K である。

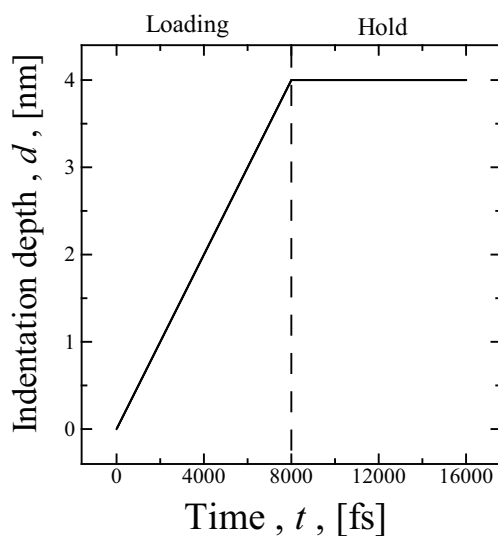
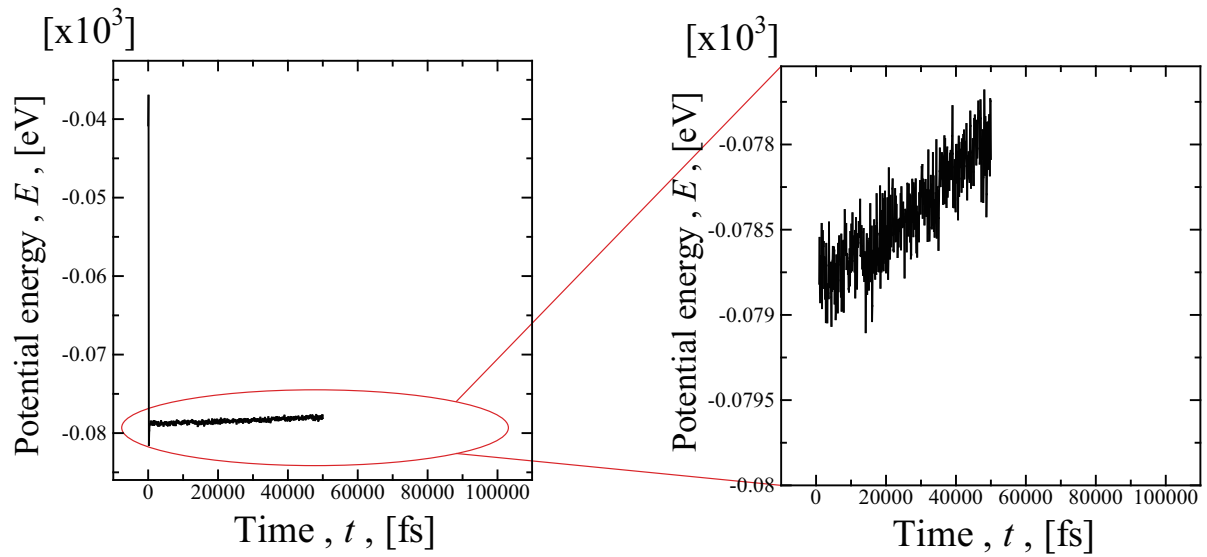


Fig.4.1 Load waveform.

4.1.2 初期構造緩和結果及び考察

前章同様、50,000fsの初期緩和中のエネルギー変化を、架橋なしを図4.2(a)、架橋ありを図4.3(a)に示す。また、1,000fs以降のエネルギー変化を拡大した架橋なしを図4.2(b)、架橋ありを図4.3(b)に示す。比較のため、全てのグラフの時間スケールを前章で扱った100,000fsに揃えている。1,000fs以降の拡大図4.2(b)でもやはりエネルギーは減少せず、緩やかに上昇している。一方、架橋ありの図4.3(b)はエネルギーが大きく振動した後一旦減少し、横応力0条件下と同様のエネルギー概形を示した。ポテンシャルエネルギーの各成分を、1,000fsにおける値からのエネルギー変化量を縦軸にとり架橋なしを図4.4に、架橋ありを図4.5に示す。架橋ありの図4.5では、van der Waalsは架橋なしの時と異なり緩和開始直度に急減し20,000fs近傍で底打ちする前章の変化と同様の傾向を示す一方、架橋なしの図4.4では10,000fs近傍で底打ちし、かつ減少も小さい。薄膜全体の密度変化を、架橋なしを図4.6(a)、架橋ありを図4.7(a)に、厚さ変化を図4.6(b)、架橋ありを図4.7(b)に示す。なお、横方向のセル長を固定している為、底面積は初期値(14nm × 14nm)で不変としている。密度変化をみると、いずれも前章の様な緩和直後からの密度増加は見られず終始単調に減少し、薄膜の厚さはz方向へ増加している事が分かる。つまり、緩和するに従い密度が低下し厚さが増加している事から、横方向応力制御を外しても自由表面側に分子鎖が流動していることが示唆される。各粒子位置においてカットオフ半径内の粒子数から評価した局所密度 ρ のノード変化を、架橋なしを図4.8(a)、架橋ありを図4.9(a)に示す。高、中、低密度の分け方は前章と同じである。いずれも緩和全体を通して赤色のグラフが減少し青色のグラフは増加していることから、全体的に密度が減少していることが見て取れる。図4.9(a)では架橋なしの系と比べやや大きく減少するが、薄膜の厚さは架橋なしの系よりも増えていない。架橋の効果により粒子が自由表面へ流動しにくくなった為、薄膜内部でより緩和が進んでいる。全ての2面角ノード変化を架橋なしを図4.8(b)、架橋ありを図4.9(b)に示す。*trans*、*gauche*、*others*の分け方は前章と同様である。大きな変化は認められないが、前章とは異なり最安定点の*trans*が増加し、準安定点の*gauche*はほぼ変わらず、エネルギー的に不安定な*others*が減少している事から、2面角は安定の方向へ向かっている。これと図4.4の*torsion*変化より、自由表面へ流動している粒子

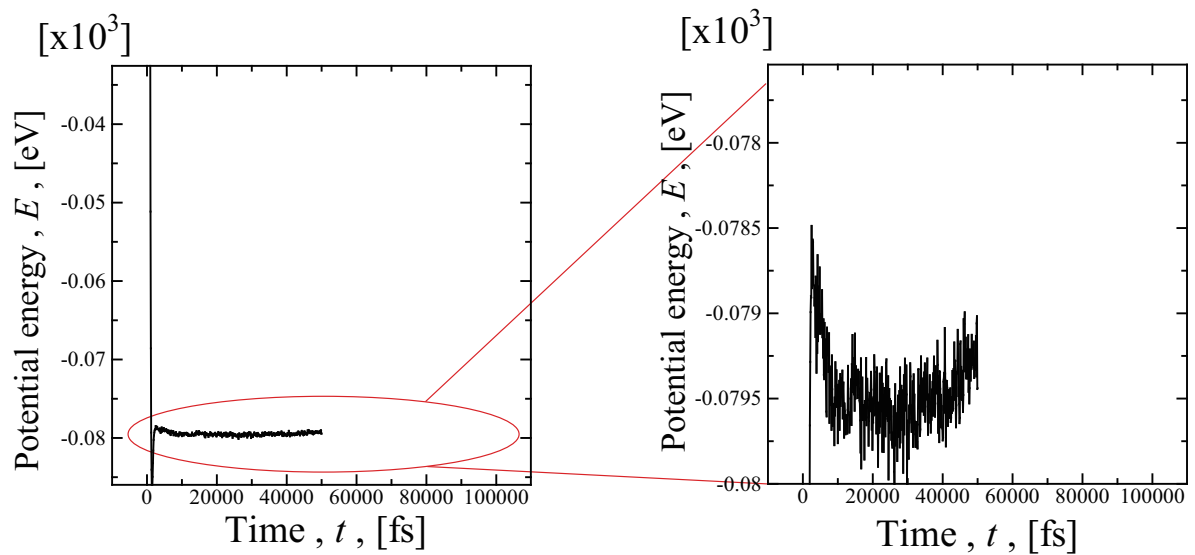
は全体の個数からは少数であるものの、1つ1つが高エネルギーとなったため全体の torsion が増加したが、内部は安定となる2面角が形成されていることが分かる。架橋ありを図4.9(b)は架橋による反発で緩和ごく初期は架橋なしの系と異なるが、緩和後期はほぼ同様の傾向を示す。



(a) Throughout the simulation.

(b) Magnification.

Fig.4.2 Relationship between potential energy and time (without crosslink).



(a) Throughout the simulation.

(b) Magnification.

Fig.4.3 Relationship between potential energy and time (with crosslink).

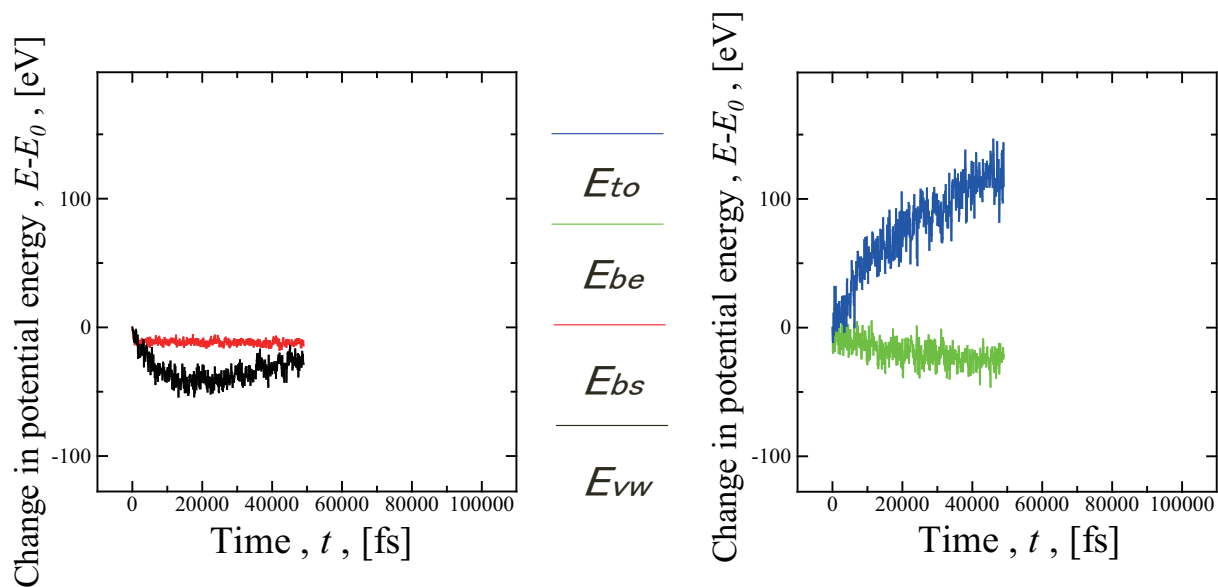


Fig.4.4 Change in components of potential energy (without crosslink).

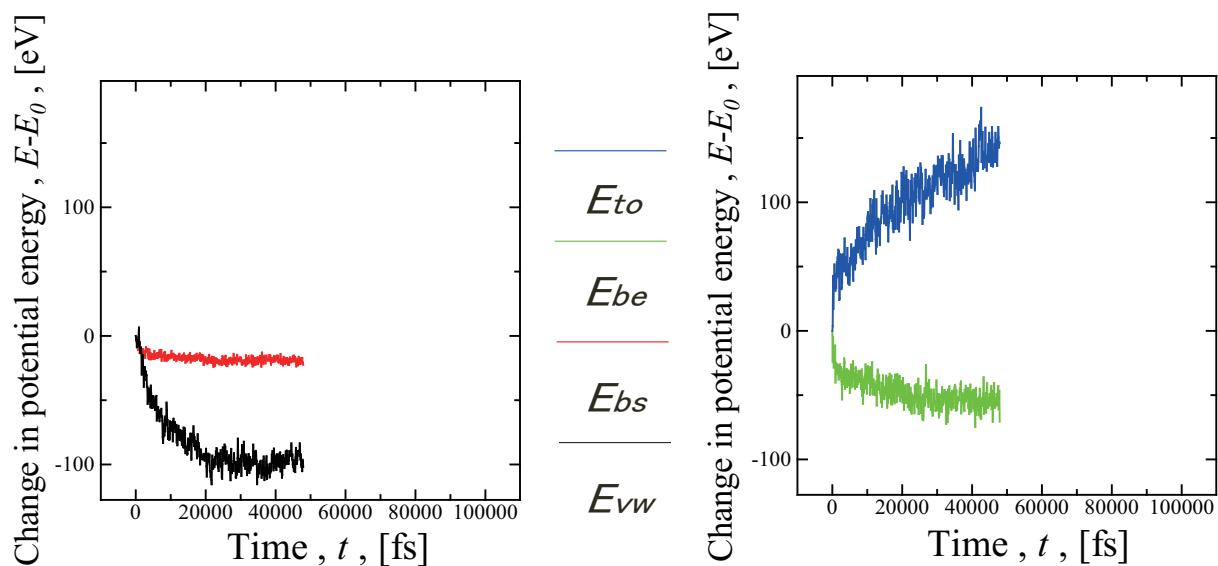
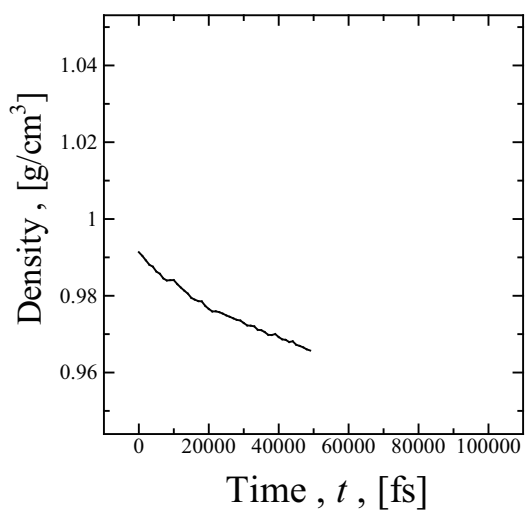
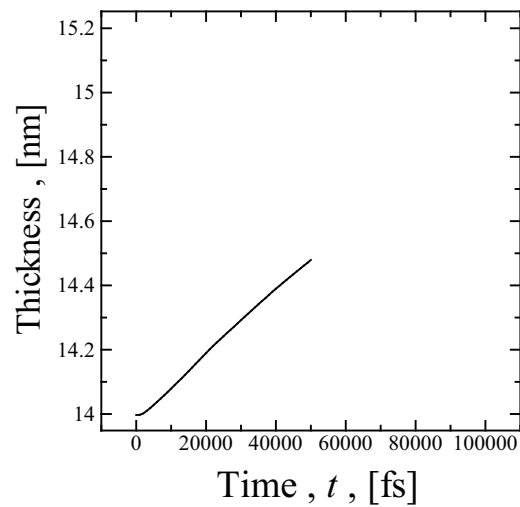


Fig.4.5 Change in component of potential energy (with crosslink).

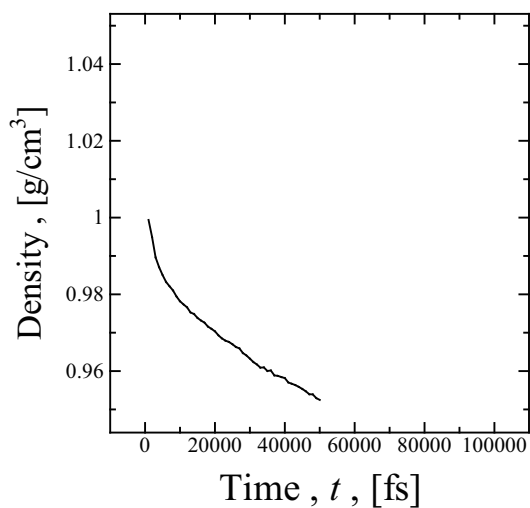


(a) Change in the density.

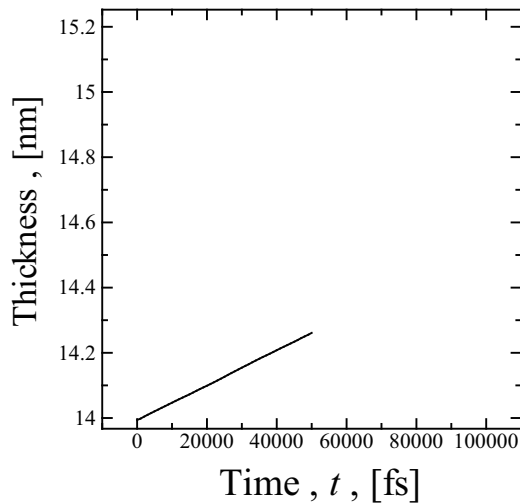


(b) Thickness at z direction.

Fig.4.6 Change in the density and thickness (without crosslink).

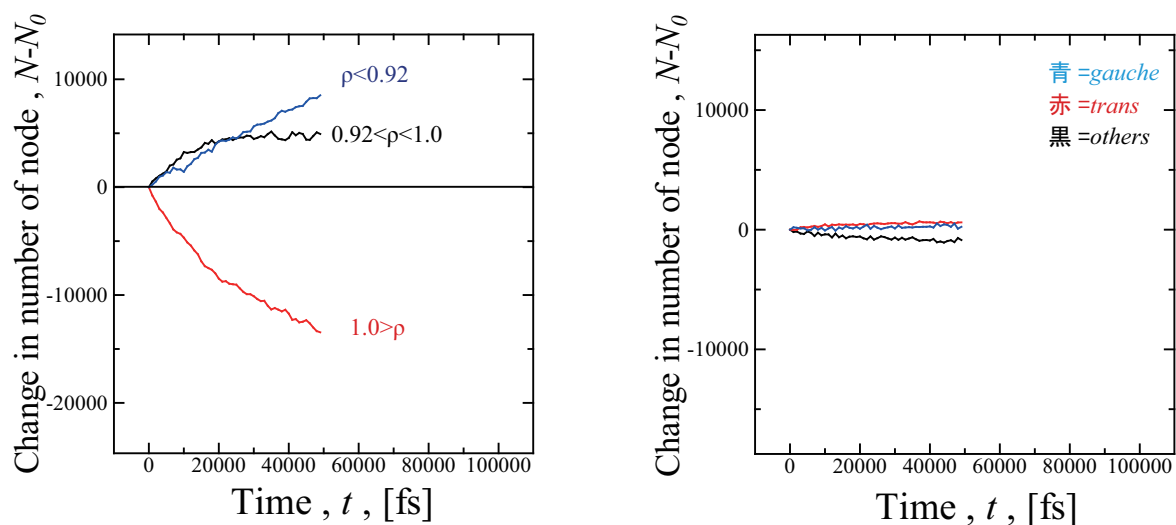


(a) Change in the density.



(b) Thickness at z direction.

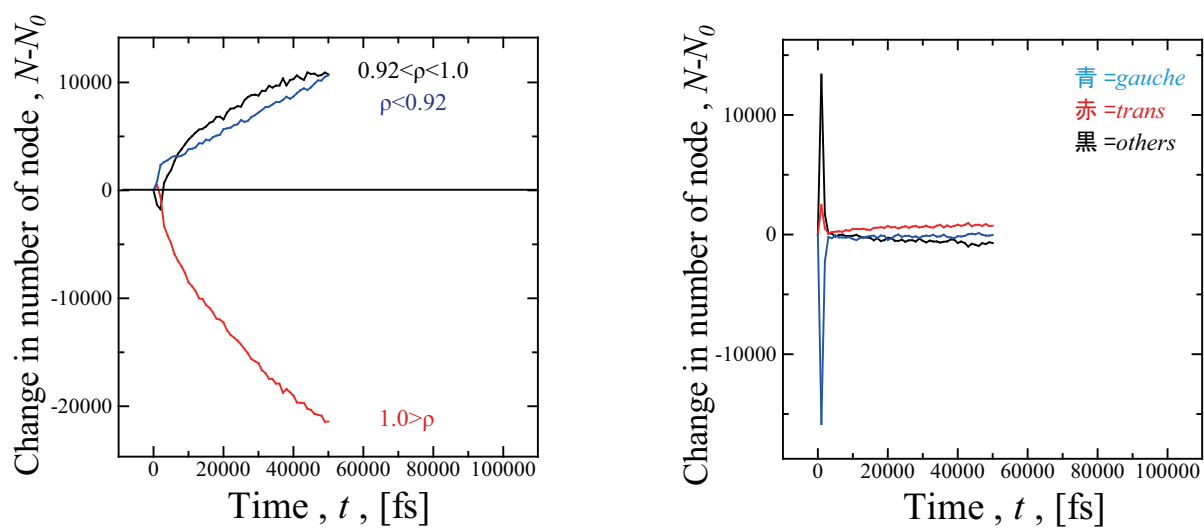
Fig.4.7 Change in the density and thickness (with crosslink).



(a) Number of density nodes.

(b) Number of torsional nodes.

Fig.4.8 Change in local density and torsional nodes (without crosslink).



(a) Number of density nodes.

(b) Number of torsional nodes.

Fig.4.9 Change in density and torsional nodes (with crosslink).

4.2 球体及びピラミッド型圧子の押し込み

4.2.1 押し込み反力の変化

押し込みシミュレーションにより得られた押し込み力 R と押し込み時間 t の関係を、球体圧子を図 4.10(a) に、ピラミッド型圧子を図 4.10(b) に示す。押し込み力 R は圧子の C 原子が受ける力の z 方向成分により評価した。押し込み速度が 500m/s と速いため、反力はいずれも前章よりも高い値を取っている。圧子の押し込みに伴い反力は増加するが、球体圧子の方が大きな反力を示している。圧子を保持すると、(a)(b) 共に反力は減少するが、球体圧子の方は同じ押し込み深さでの体積が大きいいためピラミッド型圧子よりも高い反力を示す。

架橋による差は、球体圧子ではほとんどないように見えるが、ピラミッド型圧子では押し込み時の反力の勾配に大きな差があり、最大値も著しく異なる。圧子保持時も架橋を含む系が含まない系よりも大きな反力を示す。やはり、架橋点の効果は局所的に押し込まれた時の周囲の分子鎖へのアンカー効果で顕著となる。

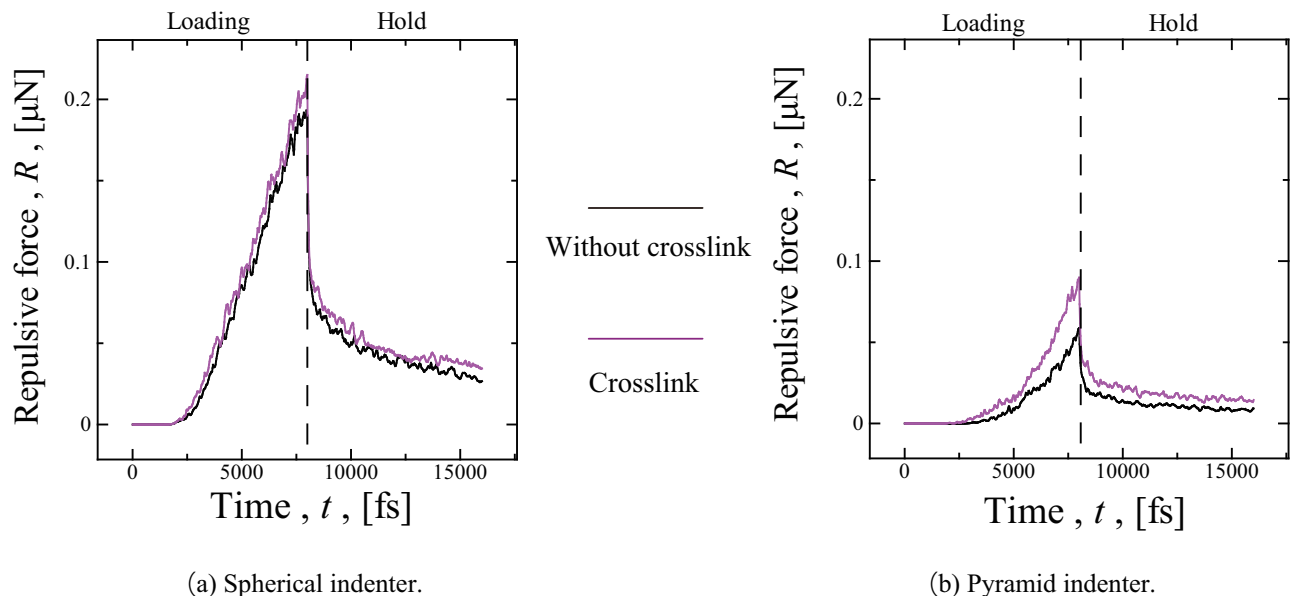
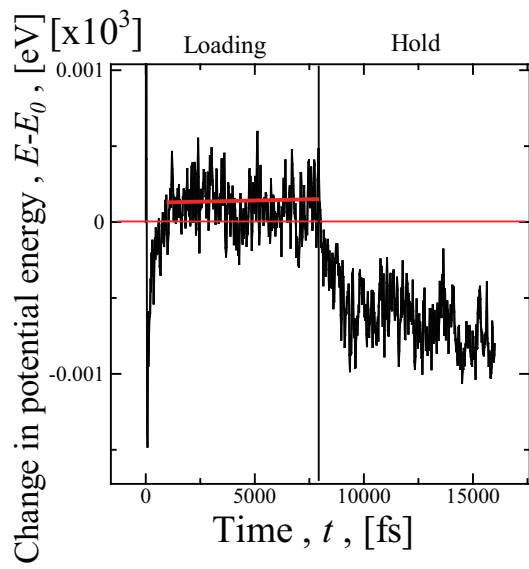


Fig.4.10 Relationship between indentation force and time.

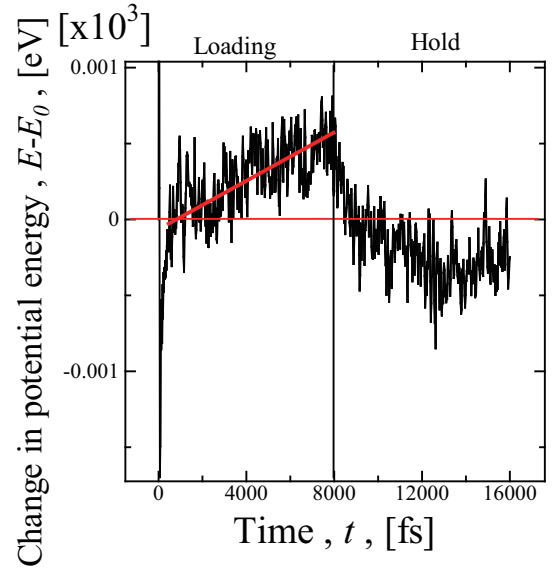
4.2.2 内部エネルギー変化

押し込み時の全ポテンシャルエネルギーの時間変化を図 4.11 および図 4.12 に示す。これまで同様、架橋未導入のグラフが (a)、架橋導入のグラフが (b) としている。

いずれも圧子が表面に触れた時にエネルギーが大きく振動し、低いエネルギー状態となる。その後エネルギーは上昇するが、架橋ありの系に球体圧子で押し込んだ図 4.11(b) 以外では一定値で頭打ちとなり横ばいとなっている。押し込み保持時には球体圧子は初期にエネルギーの減少がみられたが、ピラミッド型圧子では架橋を含む (b) のみわずかに認められるもののほとんど低下していない。

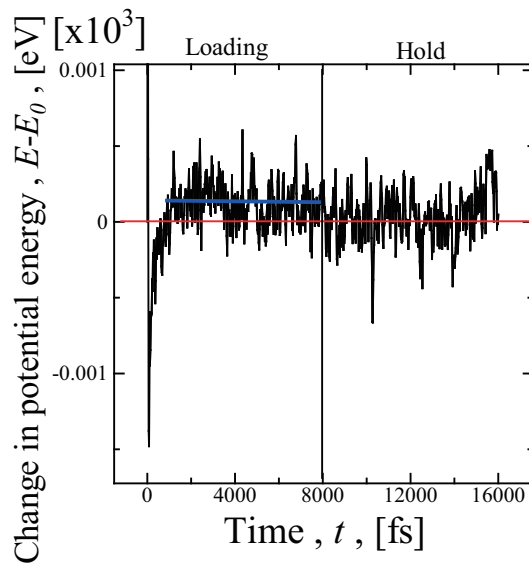


(a) Without crosslink.

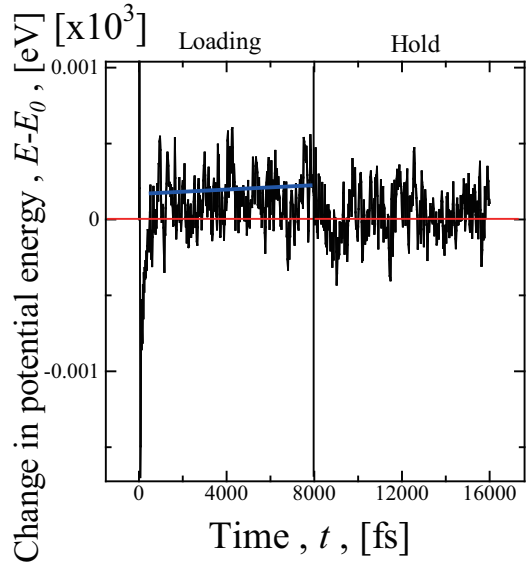


(b) With crosslink.

Fig.4.11 Change in total energy under spherical indenter.



(a) Without crosslink.



(b) With crosslink.

Fig.4.12 Change in total energy under pyramid indenter.

4.2.3 ポテンシャル成分の変化

各ポテンシャルエネルギー成分の時間変化を図4.13～図4.16に示す。

いずれの系も、表面に接触した際に bond stretch が急上昇し、torsion が急減している。また、van der Waals も減少している。これは、表面の分子鎖が圧子表面に張り付いた形状となり直線化したためと考える。先の横応力0に制御したアモルファスでこの応答がみられなかったのは、分子鎖流動によって自由に動ける分子鎖が表面近傍ではほぼ直線状態になっており、絡んでいない状態になっていた可能性がある。

球体圧子では、押し込み後期に van der Waals の増加がみられ、これが圧子を停止させた時に減少する事でエネルギーの低下をもたらしている。これは先に述べた「粘弾性挙動」に対応するものと考えられる。ピラミッド型圧子でも同様の傾向がみられるが、同一の押し込み深さでは押し込み体積が小さいため変化が大きく現れなかったものと考えられる。

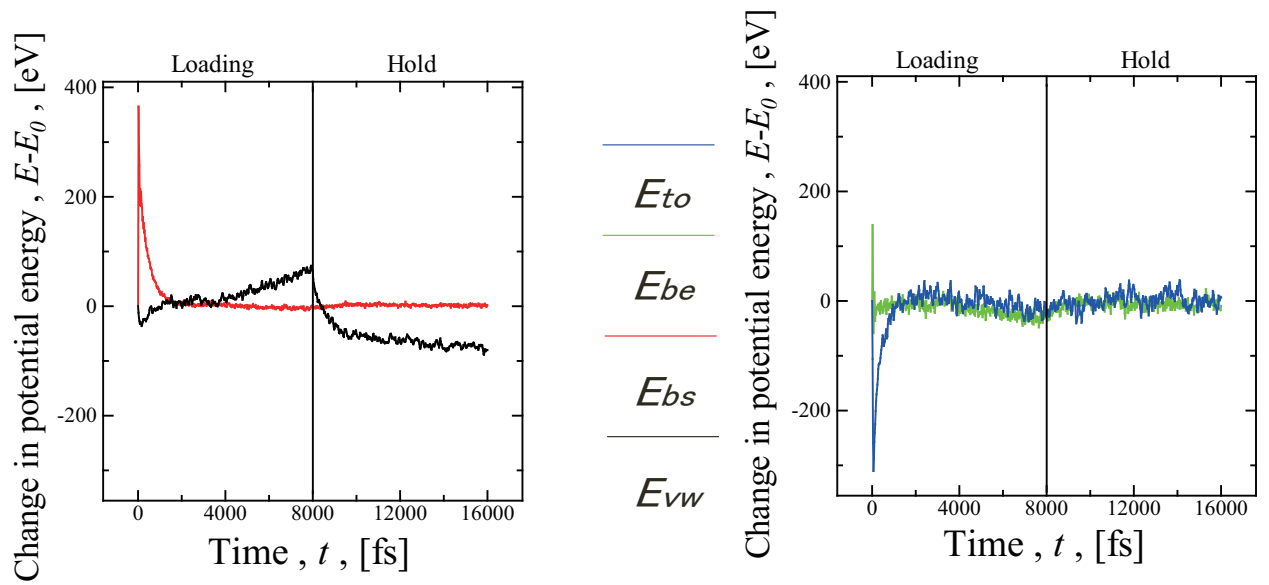


Fig.4.13 Change in total energy under sphere indenter , (without crosslink).

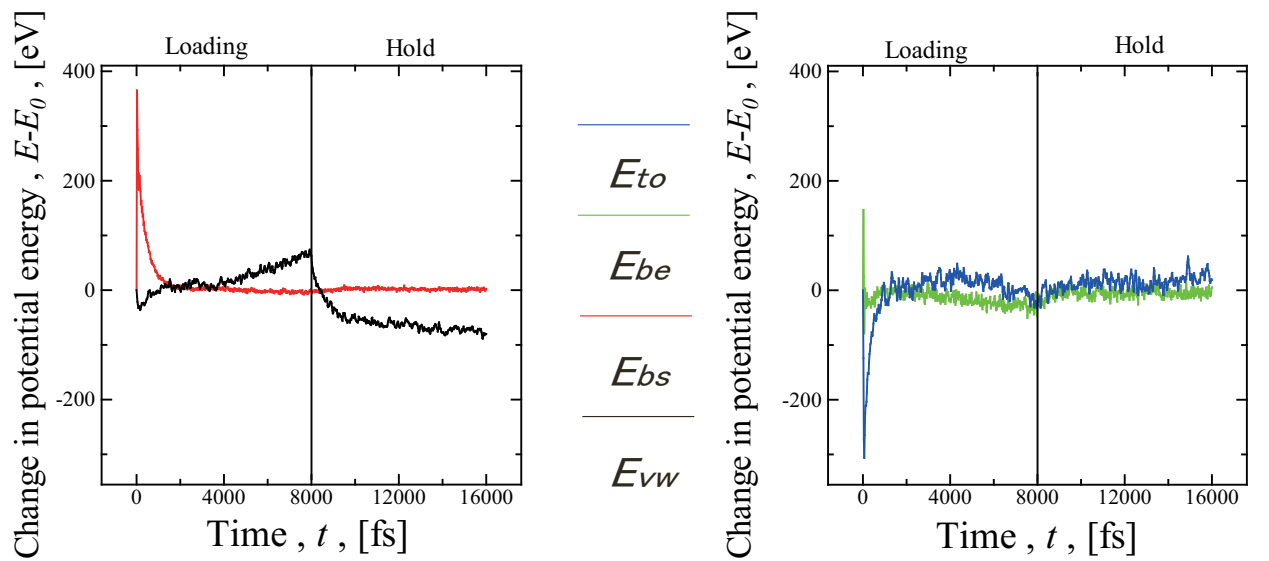


Fig.4.14 Change in total energy under sphere indenter , (with crosslink).

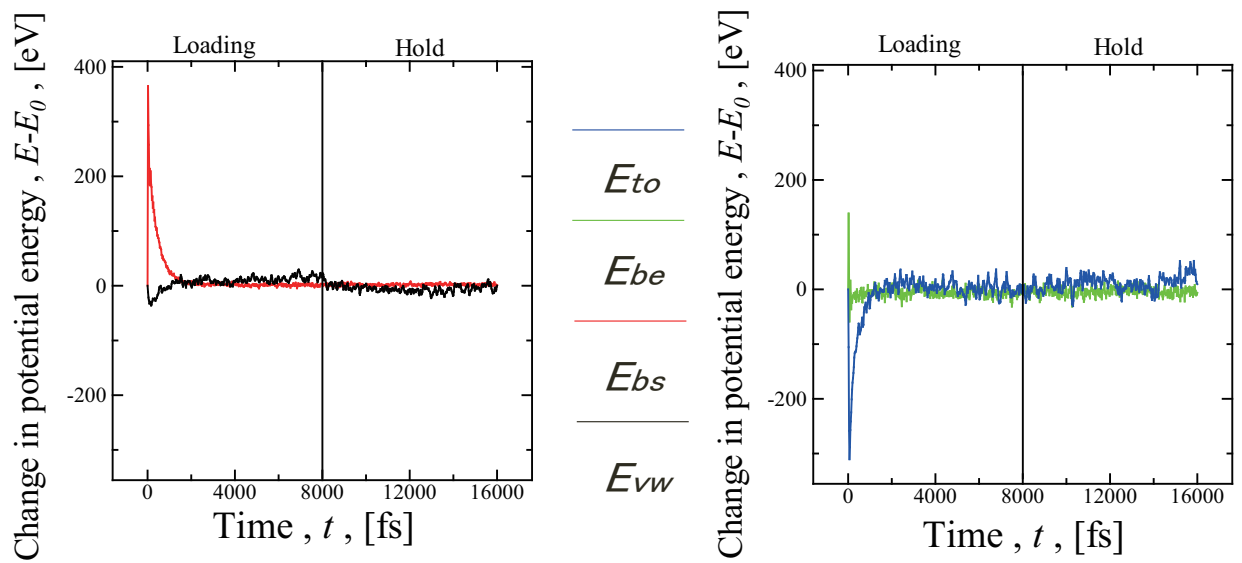


Fig.4.15 Change in total energy under pyramid indenter , (without crosslink).

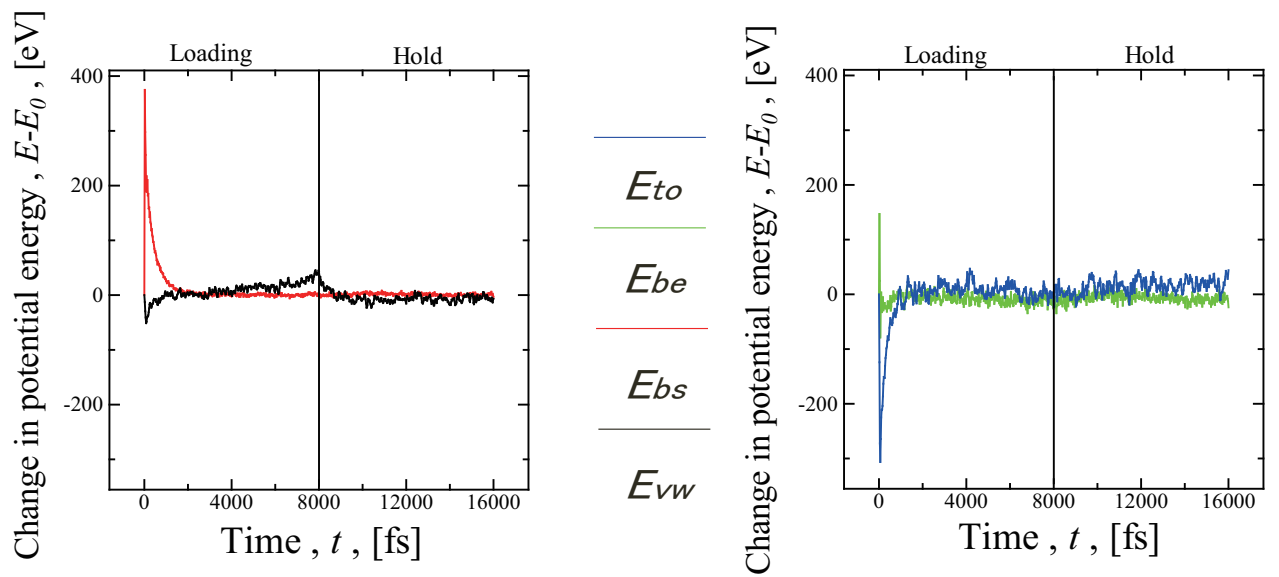


Fig.4.16 Change in total energy under pyramid indenter , (with crosslink).

4.2.4 局所密度及び2面角の変化

図4.17および図4.18に局所密度 ρ の変化を示す。

前章の横応力0の薄膜に比べ、押し込み初期の密度変化は小さい。架橋した系では高密度ノードがやや減少しているのが認められる。この初期応答の違いは、やはり前章のアモルファス表面は絡みが解消した形状の抵抗がない構造になっているため、圧子下とそれ以外の密度変化が生じやすかったものと考えられる。押し込み後期には圧子下での局所密度の増加が認められる。やはり押し込み体積が多い球体圧子の方がこの変化が著しい。架橋による差は押し込み体積が小さいピラミッド型圧子ではほとんどないが、球体圧子では差が生じている。 $\rho > 1.00 \text{g/cm}^3$ の圧子直下の高密度部分に差はないが、架橋があると $\rho < 0.92 \text{g/cm}^3$ の「疎」になった部分が抑えられている。架橋がある場合はアンカー効果によって全体的に圧縮されるので黒の $0.92 < \rho < 1.00 \text{g/cm}^3$ も大きく減少している。保持時の流動変形で圧子下の高密度部分が緩和されるが、これは主に圧子下の高密度ノード・圧子下でない表面の低密度ノード以外となる為、黒線が架橋の有無にかかわらず同じように増加する。

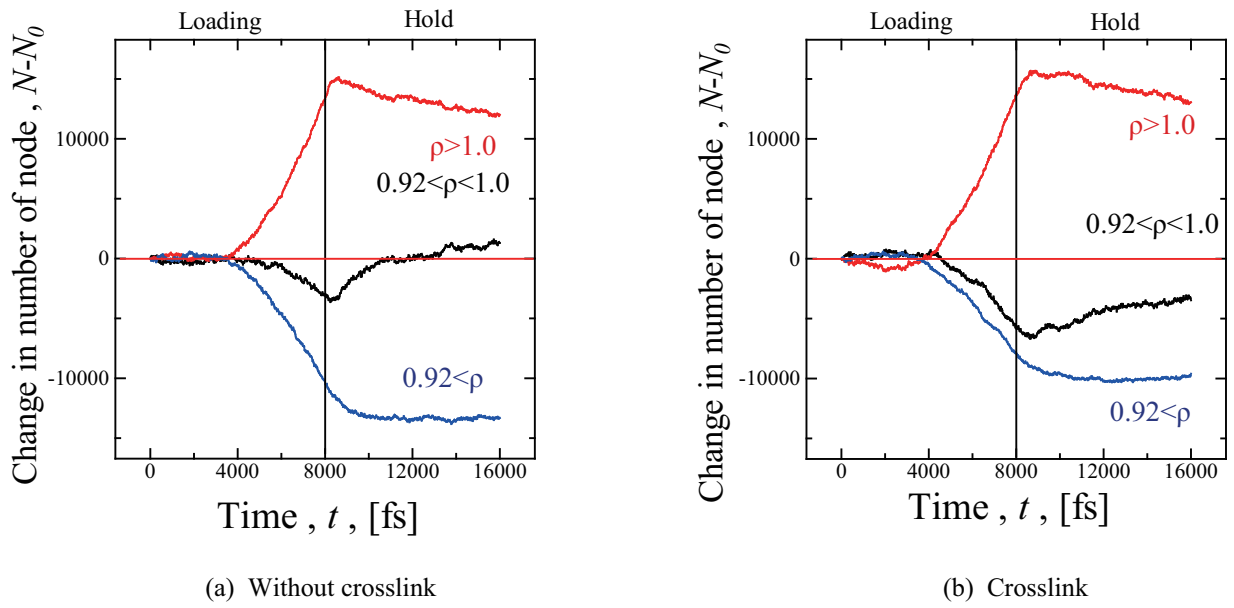


Fig.4.17 Change in the atomic density (spherical indenter).

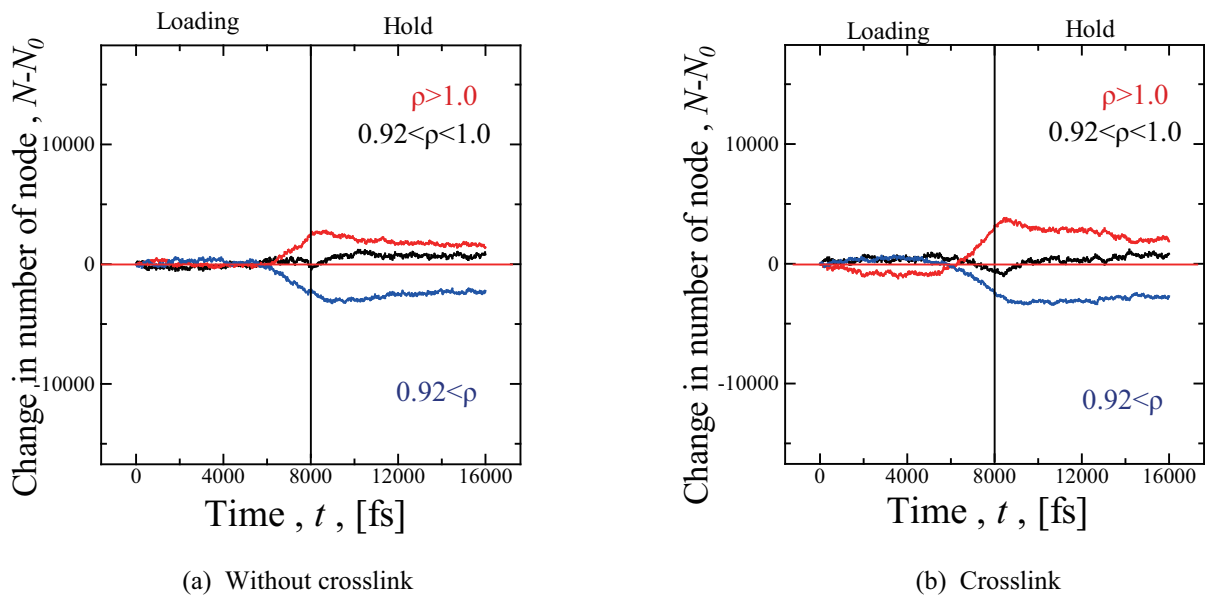


Fig.4.18 Change in the atomic density (pyramid indenter).

2面角ノードの変化を，図4.19および図4.20に示す。

先述の圧子表面への分子鎖はりつきが，*trans*ノードの著しい増加と*others*の減少から確認される．一方，押し込み後期や保持への切り換え時に特に変化は見られず，これまでの応答は分子鎖の形態変化よりも van der Waals による時間遅れが支配的であると結論付けられる．

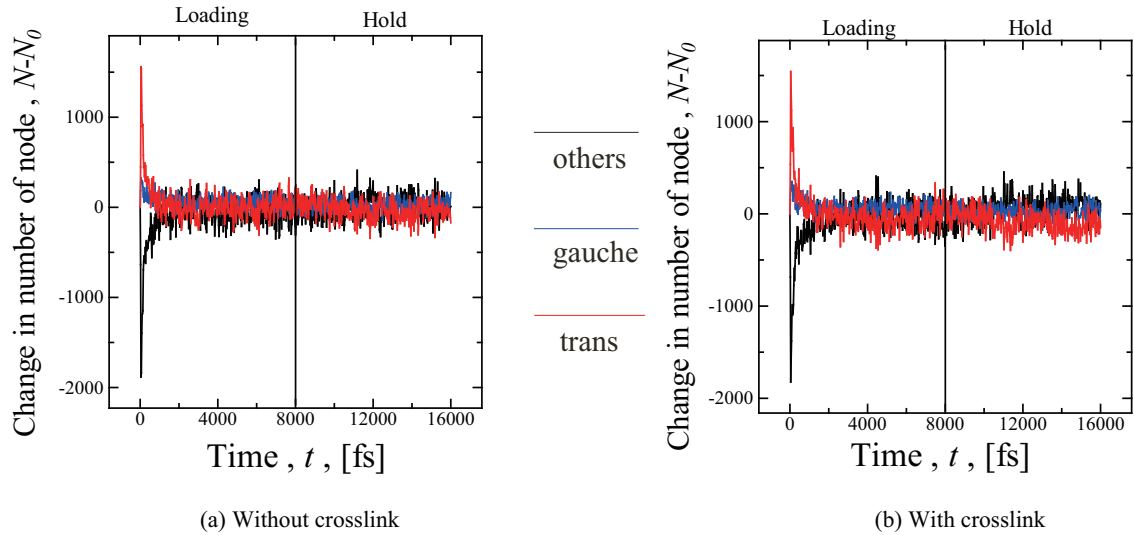


Fig.4.19 Change in the conformation of torsional angle (spherical indenter).

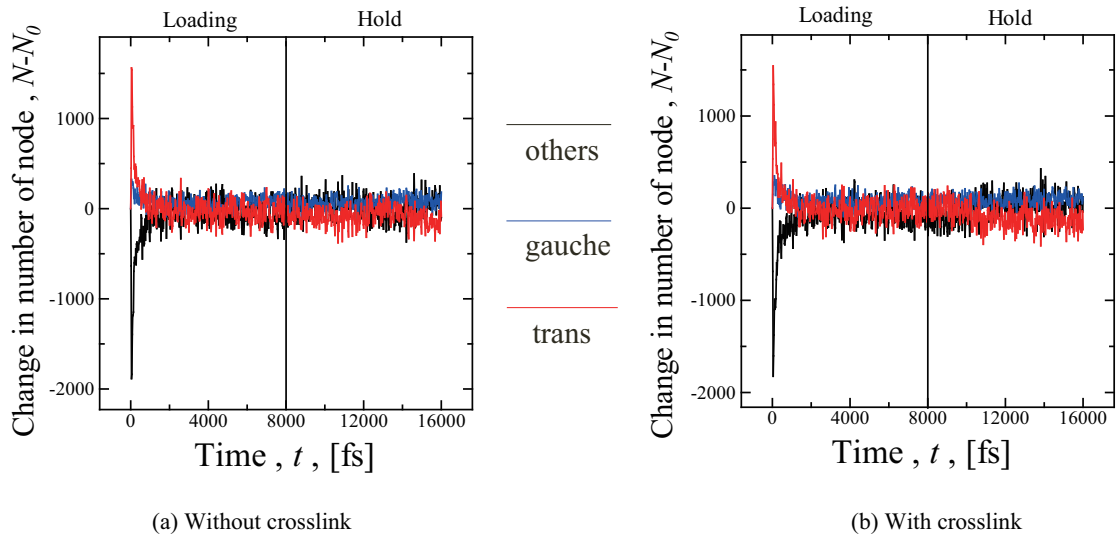


Fig.4.20 Change in the conformation of torsional angle (pyramid indenter).

第5章

結論

本研究では、高分子の分子鎖の変形メカニズムを原子レベルから検討する為、アモルファスポリエチレン (PE) に対する押し込みシミュレーションを分子動力学法を用いて行った。周期境界下でバルクとして作成したアモルファス構造に、一方向の周期境界を外して表面とした無限薄膜を横方向応力制御 0 としたものと横ひずみ 0 で緩和し、それぞれに架橋ポテンシャルを導入して架橋の有無を考慮しながら球体およびピラミッド型圧子の押し込みシミュレーションを行った。以下に、得られた結果を総括する。

第2章では、本研究で用いた解析手法の基礎について述べた。まず、分子動力学法の概要ならびに基礎方程式を示し、本研究で用いた数値積分法について説明した。次に、粒子間相互作用の評価に用いられるポテンシャルエネルギーについて述べ、 CH_2 をひとつの粒子として扱う United Atom model によるポリエチレンのポテンシャル関数と、化学的架橋をモデル化した架橋ポテンシャルについて詳述した。さらに、大規模シミュレーションに必要な計算の高速化手法について述べた。

第3章では、横応力 0 の条件下で無限薄膜 PE を作成した後、球体およびピラミッド型圧子を押し込むシミュレーションを行った。まず横方向 0 下での構造緩和について、内部エネルギー、各ポテンシャルエネルギーの成分、局所密度、2 面角の変化から、架橋の有無にかかわらず (1) 厚さ方向は数 nm で横方向無限のアモルファス PE に、横方向応力 0 の制御を行うと厚さ方向の変形抵抗が小さいため急激に圧縮される、(2) そのため全体の密度が大きく上昇し自由表面側に分子鎖が流動する、(3) その後も横方向の圧縮が続けられ周期セルが (厚さ方向) に細長い形状になる、などの問題点が明らかに

なった。100,000fs 緩和時の状態で応力制御を外し、押し込みシミュレーションを行った結果、(4) 架橋を有する系は反力が上昇し、特にピラミッド型圧子の押し込みで顕著となる、(5) 押し込みを行うと内部エネルギーが上昇→減少する、(6)(4) の変化は van der Waals によるものであり、圧子の下で押し込みにより高密度となったため、である。(7) 圧子保持時は van der Waals が上昇することによってポテンシャルエネルギーが上昇する、(8) 一見奇異に見える (7) の挙動は、高密度になると近接粒子同士の van der Waals エネルギーが上がってもそれより遠方の粒子が引力に寄与するためエネルギーが下がるという (5) の挙動で説明できる。これが高分子の「粘弾性挙動」に対応する、などを明らかにした。

第4章では、横ひずみ 0 条件下で無限薄膜 PE を作成し押し込みシミュレーションを行った。まず構造緩和時の変化から、(1) 横ひずみ 0 条件下でも分子鎖は自由表面に流動し密度が低下する、(2) 架橋を有すると (1) の効果は抑制される、ことがわかった。球体圧子・ピラミッド圧子による押し込みを行った結果、(3) 押し込み深さ-反力は架橋した系が反力が大きくなり、その効果はやはりピラミッド型が顕著である、(4) 横方向応力 0 のときと異なり圧子が接触した時にエネルギーが大きく減少する、(5) 接触時は bond stretch が上昇、torsion が減少しており、圧子表面に付着した分子鎖が直線化する為 (4) を生じる、(6) 球体圧子では押し込み後期に van der Waals が上昇する、(7) 球体圧子のみ、押し込み保持時にエネルギーが減少したがこれは (6) の高密度部分が緩和されたためである、などが明らかとなった。

アモルファス構造では最安定という状態は存在せず、特に今回は有限セルでの表面構造作成時の状態に依存した結果となった。すなわち、横方向応力 0 とした系では絡み点が解消した状態の側面となり、そのため今回の検証だけでは普遍的なメカニズムを見出す事は難しいが、高密度となっても van der Waals が下がり、それが時間遅れ応答を担うという点では今回の検証で得た重要な知見である。

参 考 文 献

- [1] 三宅正二郎, "Evaluation of Nanomechanical Properties of Surfaces.", 精密工学
会誌, **73**, 8, (2007), 859-863.
- [2] Jee, Ah-Young, and Minyung Lee, "Comparative analysis on the nanoindentation
of polymers using atomic force microscopy.", *Polymer Testing*, **29**, 1, (2010), 95-
99.
- [3] Ho, S. P., et al, "Nanoindentation properties of compression-moulded ultra-high
molecular weight polyethylene.", *Proceedings of the Institution of Mechanical En-
gineers, Part H: Journal of Engineering in Medicine*, **217**, 5, (2003), 357-366.
- [4] 中上明光, and 川上信之, "ナノインデンテーション法による薄膜の機械的特性評
価", *RD 神戸製鋼技報*, **52**, 2, (2002), 74-77.
- [5] Loubet, J. L., W. C. Oliver, and B. N. Lucas, "Measurement of the loss tan-
gent of low-density polyethylene with a nanoindentation technique.", *Journal of*
Materials Research, **15**, 05, (2000), 1195-1198.
- [6] 福田 光完, 玉井 良則, 桑島 聖, "分子動力学シミュレーションによるアルキル基側
鎖を有する液晶ポリエステル層状構造の作成", *Journal of Computer Chemistry,*
Japan, Vol.3, No.1, (2004), pp.13-20.
- [7] Yamamoto, Takashi, "Molecular dynamics simulation of polymer crystallization
through chain folding.", *The Journal of chemical physics*, **107**, 7, (1997), 2653-
2663.
- [8] Ko, Min Jae, et al., "Characterization of polyethylene crystallization from an ori-
ented melt by molecular dynamics simulation.", *The Journal of chemical physics*,
121, 6, (2004), 2823-2832.

- [9] Mansfield, Kevin F., and Doros N. Theodorou., "Molecular dynamics simulation of a glassy polymer surface.", *Macromolecules*, **24**, 23, (1991), 6283-6294.
- [10] Thompson, Peter A., and Sandra M. Troian., "A general boundary condition for liquid flow at solid surfaces.", *Nature* , **389**, 6649, (1997), 360-362.
- [11] Fan, Cun Feng, and Tahir Çağın., "Wetting of crystalline polymer surfaces: A molecular dynamics simulation.", *The Journal of chemical physics*, **103**, 20, (1995), 9053-9061.
- [12] Bulacu, Monica Iulia., "Molecular dynamics studies of entangled polymer chains", *University Library of Groningen*, **Host**, 2008.
- [13] Takeuchi, Hisao, and Ryong - Joon Roe., "Molecular dynamics simulation of local chain motion in bulk amorphous polymers. I. Dynamics above the glass transition.", *The Journal of chemical physics*, **94**, 11, (1991), 7446-7457.
- [14] Takeuchi, Hisao, and Ryong - Joon Roe., "Molecular dynamics simulation of local chain motion in bulk amorphous polymers. II. Dynamics at glass transition.", *The Journal of chemical physics*, **94**, 11, (1991), 7458-7465.
- [15] Moller, M. A., et al., "Molecular dynamics simulation of a Langmuir-Blodgett film.", *The Journal of chemical physics*, **94**, 12, (1991), 8390-8401.
- [16] Harmandaris, Vagelis A., Kostas Ch Daoulas, and Vlasis G. Mavrantzas., "Molecular dynamics simulation of a polymer melt/solid interface : local dynamics and chain mobility in a thin film of polyethylene melt adsorbed on graphite.", *Macromolecules*, **38**, 13, (2005), 5796-5809.
- [17] Bandyopadhyay, Ananyo, et al., "Molecular modeling of crosslinked epoxy polymers: The effect of crosslink density on thermomechanical properties.", *Polymer*, **52**, 11, (2011), 2445-2452.

- [18] Li, Ying, Martin Kroger, and Wing Kam Liu., "Primitive chain network study on uncrosslinked and crosslinked cis-polyisoprene polymers.", *Polymer*, **52**, 25, (2011), 5867-5878.
- [19] Öttinger, Hans Christian., "Coarse-graining of wormlike polymer chains for substantiating reptation.", *Journal of non-newtonian fluid mechanics*, **120**, 1, (2004), 207-213.
- [20] 増渕 雄一, "高分子系のナノシミュレーション", *CICSJ-Bulletin*, **24**, (2006), 152.
- [21] 屋代 如月, 富田 佳宏, "高分子材料の力学特性評価と高機能化 (20) -粗視化分子動力学法による高分子マイクロシミュレーション その2-", *機械の研究 Vol.63, No.11*, (2011), pp.955-961.
- [22] 谷口 誠典, and 屋代如月. "820 架橋条件の違いによる鎖状高分子のヒステリシス変化: 分子動力学法による検討 (OS7. 材料の組織・強度に関するマルチスケールアナリシス/OS8. 電子・原子・マルチシミュレーションに基づく材料特性評価 合同ポスターセッション, OS・一般セッション講演)." *計算力学講演会講演論文集 2011.24* (2011): 269-270.
- [23] 屋代 如月, et al. "A molecular dynamics study on hysteresis of amorphous polymers." *日本機械学会論文集 A 編 72.715* (2006):
- [24] 谷口 誠典, 神戸大学大学院工学研究科修士論文, (2012).
- [25] 屋代, 古田, 富田, "分子動力学法による結晶/非晶ポリエチレンへのナノインデンテーション", *計算力学講演会講演論文集*, (2005), pp.673-674.
- [26] Rigby, David, and Ryong - Joon Roe. "Molecular dynamics simulation of polymer liquid and glass. I. Glass transition." *The Journal of chemical physics* **87.12** (1987): 7285-7292.
- [27] 上田 顯, *コンピュータシミュレーション*, (1990), 朝倉書店.

学術論文・学術講演

学術講演

▷ 粗視化分子動力学によるポリエチレンのエントロピー挙動の検討

藤麻 成貴, 屋代 如月

日本材料学会 第18回分子動力学シンポジウム, 東京工業大学, (2013.5)

論文貼り付け用ページ

論文貼り付け用ページ

論文貼り付け用ページ

謝 辞

本研究を遂行するにあたり、日ごろの研究生活に対して幅広い視点から御助言・御指導を賜りました屋代如月教授(現岐阜大学)に、深甚な感謝の意を表します。研究を進めるにあたり、研究報告会だけでなく日頃から多くの御助言を賜りました田中克志教授に心より感謝いたします。また、日々の研究活動が円滑に行えるよう便宜を図っていただきました片山雷太技術職員に心から御礼申し上げます。

日々の研究内容や大学院一年次の就職活動において、若輩だった私に多くの有益なアドバイスを与えてくださった表面・界面工学研究室の諸先輩方に厚く御礼申し上げます。特に浅識な著者にプログラム、材料等に関して幅広く教えてくださった藤原正大様(現 株式会社神戸製鋼所)、山根堯様(現 コマツ)、寺田駿様(現 マツダ株式会社)に深く感謝致します。

さらに、常日頃から共に研究に取り組み、御助言、御協力、御討論下さいました同研究室諸氏に深く感謝致します。同じ研究室に配属されて以来共に研究に取り組み、互いに切磋琢磨し、時には励ましあった伊藤貴彦君、小出卓矢君、菱谷卓也君、森太一君に御礼申し上げます。特に、同じシミュレーション班で日々議論しあい多くの時間を共有した津川悠太君、毛利友宙君、本馬剛徳君には研究活動においても多大なご協力を頂きました。御礼申し上げます。

最後に、六年間の学生生活を暖かく見守り、経済的にも精神的にも支えて頂いた父母に最大限の敬意と感謝の意を表します。

平成 27 年 2 月

藤麻 成貴