KG チェインについて

佐々木 裕

東亜合成株式会社

February 21, 2018

KG 鎖の平衡シミュレーションの条件

長さの異なる KG 鎖の平衡シミュレーションの条件

- 初期緩和：
  τ_{E2E} の 20 倍程度
- 本計算：
  $0.1 \times \tau_{E2E} \times$ 800 ステップ

それぞれの長さの場合の計算条件を示した。

Seg.	本数	τ_{E2E}	Init. Relux.(τ)	Main (τ)
10	200	1.0E2	1.0E4	1.0E1 $\times$ 800 steps
20	200	4.1E2	5.0E4	5.0E2 $\times$ 800 steps
30	200	1.1E3	1.0E5	1.0E2 $\times$ 800 steps
40	200	1.9E3	2.0E5	2.0E2 $\times$ 800 steps
50	200	3.6E3	4.0E5	4.0E2 $\times$ 800 steps

平衡シミュレーションの結果

長さの異なる KG 鎖の平衡シミュレーションの結果を以下に示した。

Seg.	Bonds	Ave. Bond Len.	$\langle R^2 \rangle$	C_N
10	9	0.965	13.0	1.55
20	19	0.965	29.3	1.65
30	29	0.965	46.2	1.71
40	39	0.965	63.7	1.75
40	49	0.965	79.9	1.75

$$C_\infty = \frac{\langle R^2 \rangle}{N b^2}$$

KG 鎖のポテンシャル

非結合ポテンシャル：ビーズ間に LJ ポテンシャル $U_{LJ}(r)$

$$U_{LJ}(r) = \begin{cases} 4\epsilon\left[\left(\frac{\sigma}{r}\right)^{12} - \left(\frac{\sigma}{r}\right)^{6} + \frac{1}{4}\right] & r < 2^{1/6}\sigma \\ 0 & r \geq 2^{1/6}\sigma \end{cases}$$

ボンドポテンシャル：FENE-LJ ポテンシャル U_{FENE}

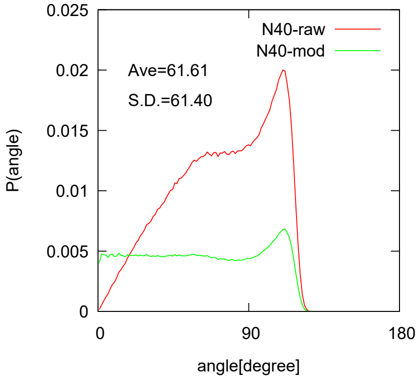
$$U_{FENE}(r) = \begin{cases} -\frac{K}{2}\frac{\epsilon R_0^2}{\sigma^2}\ln\left[1 - \left(\frac{r}{R_0}\right)^2\right] & if\ r < R_0 \\ \infty & otherwise \end{cases}$$

なお、一般的なパラメタセットは、

$$\begin{cases} \epsilon = \sigma = 1 \\ R_0 = 1.5 \\ K = 30 \end{cases}$$

KG 鎖のアングル

- 生データをヤコビアンで処理したものと合わせて示した。
- ビーズ間の 1,3 位の反発により、アングルが規制されていた。
- 単純に算術平均した場合の値を図中に示した。



KG 鎖の特性比

1,3 位の反発をポテンシャルに基づき考慮すると、アングルの平均値は以下のように見積もれる。

$$\langle \cos(\theta) \rangle = \frac{\displaystyle\int_0^{\pi} \mathrm{d}\theta \sin(\theta) \cos(\theta) \exp\left(-\frac{\mathrm{U_{LJ}}(\mathrm{r}(\theta))}{\mathrm{k_B T}}\right)}{\displaystyle\int_0^{\pi} \mathrm{d}\theta \sin(\theta) \exp\left(-\frac{\mathrm{U_{LJ}}(\mathrm{r}(\theta))}{\mathrm{k_B T}}\right)} \simeq 0.274$$

$$\theta \simeq 74.1$$

したがって、

$$\langle R^2 \rangle = (N-1)b^2 \left(\frac{1+\langle \cos(\theta) \rangle}{1-\langle \cos(\theta) \rangle} - \frac{1}{N-1} \frac{2\langle \cos(\theta) \rangle (1-\langle \cos(\theta) \rangle^{N-1})}{(1-\langle \cos(\theta) \rangle)^2} \right)$$

$$\therefore C_N = \left(\frac{1+\langle \cos(\theta) \rangle}{1-\langle \cos(\theta) \rangle} - \frac{1}{N-1} \frac{2\langle \cos(\theta) \rangle (1-\langle \cos(\theta) \rangle^{N-1})}{(1-\langle \cos(\theta) \rangle)^2} \right)$$

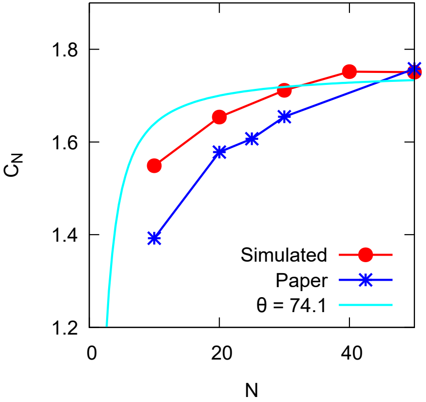
KG 鎖の特性比

長さの異なる KG 鎖の平衡シミュレーションの結果を以下に示した。

Seg.	Bond Len.	$\langle R^2 \rangle$	C_N
10	0.965	13.0	1.55
20	0.965	29.3	1.65
30	0.965	46.2	1.71
40	0.965	63.7	1.75
40	0.965	79.9	1.75

$$C_N = \frac{\langle R^2 \rangle}{Nb^2}$$

J.C.P. の論文記載のデータも併せて示した。



ボンドポテンシャル

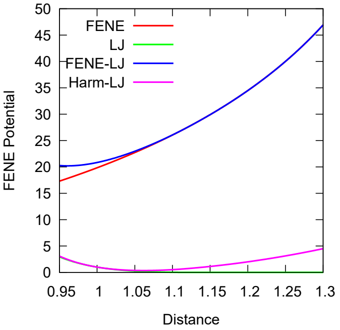
KG 鎖においてのボンドポテンシャルは、LJ ポテンシャル U_{LJ} と伸びきりバネの FENE ポテンシャル U_{FENE} との和である $U_{FENE-LJ}(r)$ を用いている。

$$U_{FENE-LJ}(r) = U_{LJ} + U_{FENE}$$

これを、伸びきりの無い線形バネポテンシャル U_{Harm} と組み合わせることもできる。

$$U_{Harm} = \frac{K}{2}(r - r_0)^2$$

$K = 100, R_0 = 1.0$ のポテンシャルも併せて示した。

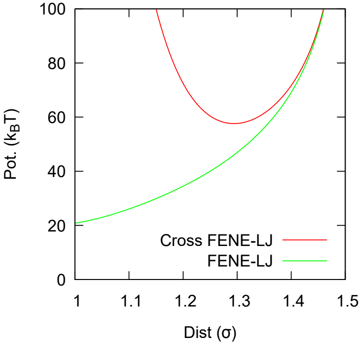


鎖の交差

$U_{FENE-LJ}(r)$ の二つのポテンシャルを設定することにより、KG 鎖においては鎖同士のすり抜けを抑制している。この抑制効果を、上述のポテンシャルからエネルギー的に確認しよう。

二本のポリマー鎖が、任意のボンドが直交するように接近した場合を考える。
エネルギーバリアーが最大となる場合は、ボンドが直角に重なった場合と考えられるので、この時のボンド長を l とすると、異なる鎖に属するビーズ間の距離は、$\frac{\sqrt{2}}{2}l$ となる。ボンドは二本あり、非結合相互作用は四個あるので、一本の鎖当たりでは、

$$U_{cross} = U_{FENE}(r = l) + 2 \times U_{LJ}(r = \frac{\sqrt{2}}{2}l)$$



したがって、鎖の交差に対するポテンシャルは、約 $60k_BT$ 程度と見積もれた。

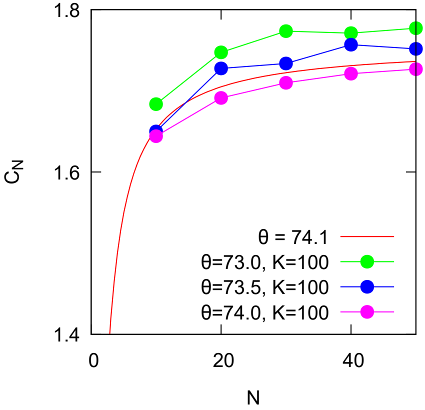
やりたいこと

KG 鎖からのバリエーション
KG 鎖の特徴を残しながら、各種のバリエーションを考えてみたい。

- アングルポテンシャル
  KG 鎖のアングルは、少しわかりにくい形になっている。できるだけ他のパラメタを残しながら、アングルを固定してみたい。
- 排除体積効果
  排除体積効果を残しながら、鎖のすり抜けができるようにしてみたい。

アングルポテンシャルの導入

非結合ポテンシャルを切って、$U_{FENE-LJ}$ のみを働かせると、自由連結鎖としての振る舞いを示すことは、すでに確認している。
ここに、アングルポテンシャルを入れてみる。



ボンドポテンシャルの変更

ボンドポテンシャルとして、線形バネを用いることを考える。

二本のポリマー鎖が、任意のボンドが直交するように接近した場合を考える。
エネルギーバリアーが最大となる場合は、ボンドが直角に重なった場合と考えられるので、この時のボンド長を l とすると、異なる鎖に属するビーズ間の距離は、$\frac{\sqrt{2}}{2}l$ となる。ボンドは二本あり、非結合相互作用は四個あるので、一本の鎖当たりでは、

$$U_{cross} = U_{Harm}(r = l) + 2 \times U_{LJ}(r = \frac{\sqrt{2}}{2}l)$$

このとき、

$$U_{Harm} = \frac{K}{2}(r - r_0)^2$$