

# MPI並列による大規模粗視化分子動力学シミュレーション： 分子スケールにおける高分子材料の機械的特性の解明

樋口 祐次<sup>1,2,a)</sup> 久保 百司<sup>1</sup>

**概要：**高分子材料の衝撃や伸長に対する耐久性向上のためには、マクロなスケールだけではなく、分子スケールにおける変形・破壊プロセスの解明が必要である。実験で分子スケールの破壊ダイナミクスを完全に解明することは難しく、シミュレーションによるメカニズム解明が求められている。とくに、ポリエチレンなどの半結晶高分子は階層的な構造をとり、一様な構造として扱えないことから現象の解明が困難であり、シミュレーションによる研究が必要である。しかし、高分子の機械的特性を再現するには大きい分子量が必要であることに加え、最も基礎的な結晶構造であるラメラ構造のサイズも分子シミュレーションで扱うには大規模である。そこで本研究では、MPI並列化された粗視化分子動力学法による大規模計算を行うことで、ラメラ構造の破壊プロセスに迫った。大規模な引っ張り計算により、ラメラ層の断片化が観察された。結晶層がブロック状に壊れていく様子は実験結果と定性的に一致していることから、今回のプロセスは実験結果を良く再現できているといえる。よって、大規模粗視化分子動力学シミュレーションが分子スケールにおけるラメラ構造の破壊プロセスの解明に有効であることを示した。

**キーワード：**高分子, 破壊, 粗視化分子動力学, 分子技術

## Large-scale coarse-grained molecular dynamics simulation based on MPI parallel computing: Mechanical property of polymers in molecular scale

YUJI HIGUCHI<sup>1,2,a)</sup> MOMOJI KUBO<sup>1</sup>

**Abstract:** To increase the toughness of polymeric materials against stretching, the understanding of the fracture process of semicrystalline polymers in both macro and molecular scales is essential. Since experimental studies are difficult to reveal the dynamics in molecular scale, molecular dynamics simulation is effective. In particular, semicrystalline polymers such as polyethylene show inhomogeneous structure and thus its fracture process is difficult to be revealed. Therefore, coarse-grained molecular dynamics simulation is often used. However, large-scale simulation is needed due to its large molecular weight and crystal structure. Then, we study the fracture process of the most fundamental crystal structure, lamellar structure, in molecular scale by large-scale coarse-grained molecular dynamics simulation using MPI parallel computing. The fragmentation of lamellar layers is observed, which could not be revealed by small-scale simulations. The block structures of lamellar layers in the fracture process are in agreement with the experiment. We successfully reveal the fracture process of lamellar structure by large-scale coarse-grained molecular dynamics simulation.

**Keywords:** Polymer, Fracture, Coarse-grained molecular dynamics, Molecular technology

<sup>1</sup> 東北大学金属材料研究所  
Institute for Materials Research (IMR), Tohoku University,  
2-1-1 Katahira, Aoba-ku, Sendai 980-8577, Japan

<sup>2</sup> JST さきがけ

PRESTO, Japan Science and Technology Agency (JST), 4-  
1-8 Honcho, Kawaguchi, Saitama 332-0012, Japan  
<sup>a)</sup> yuji.higuchi@imr.tohoku.ac.jp

## 1. はじめに

高分子材料の衝撃や伸長に対する耐久性向上のためには、マクロなスケールだけではなく、分子スケールにおける変形・破壊プロセスの解明が必要である。とくに、ポリエチレンなどの半結晶高分子は階層的な構造をとり、一様な構造として扱えないことから現象の解明が困難である。これまで多くの実験や、実験から得られた現象をモデル化した理論に基づく研究が行われているが [1], 実験で分子スケールの破壊ダイナミクスを完全に解明することは難しい。そこで、高分子の特性を解明するのに適している粗視化シミュレーションによるメカニズム解明が求められている。しかし、ゴムやガラスの変形・破壊プロセスに関するシミュレーション [2] は多くある一方で、結晶状態の作成には長時間かつ大規模な計算が必要であることから半結晶高分子の破壊プロセスの研究はほとんど進んでいない。

結晶構造を作成するために、ポリエチレンの最も基礎的な構造であるラメラ構造 (結晶層とアモルファス層から構成される) の作成手法の開発が行われている [3]. Yeh らは作成したモデルを用いて、アモルファス部の破壊プロセスを調べているが、ラメラ構造は一層だけであり、結晶層の変形や破壊は考慮されていない。山本らはポリエチレンの結晶化を長年研究しており、変形の初期プロセスを検討している [4]. しかし、これら先行研究では分子量や計算サイズが小さいという問題点があげられる。高分子の機械的特性を再現するには大きい分子量が必要であることに加え、最も基礎的な結晶構造であるラメラ構造のサイズも分子シミュレーションで扱うには大きいことから、変形・破壊プロセスの解明には大規模計算が必要だといえる。そこで本研究では、MPI 並列化された粗視化分子動力学法による大規模計算を行うことで、ラメラ構造の破壊プロセスに迫った。

## 2. 計算方法

ラメラ構造の破壊プロセスを明らかにするため、大規模粗視化分子動力学シミュレーションを行った。ここでは、バネ・ビーズ模型を用い、一本の高分子鎖の長さはモノマーの数  $N = 2000$  とした。先行研究で用いられている鎖長  $N = 300$  [5] や  $N = 513$  [4] に比べ、鎖長の長いモデルを採用した。ポリエチレンの結晶化プロセスで使用されているポテンシャル [6] を採用した。モノマー間をつなぐばね、高分子の曲げ弾性を表す堅さ、引力・斥力を表すレナードジョーンズ型のポテンシャルは下記で表される。

$$U_{\text{bond}}^a = \frac{1}{2} k_{\text{bond}}^a (l - l_0)^2, \quad (1)$$

$$U_{\text{bend}} = a - b(\cos \theta - \cos \theta_0) + d(\cos \theta - \cos \theta_0)^3, \quad (2)$$

$$U_{\text{LJ}} = 4\epsilon \left[ \left( \frac{\sigma}{r} \right)^{12} - \left( \frac{\sigma}{r} \right)^6 \right]. \quad (3)$$

表 1 パラメーター一覧。長さエネルギーの単位はそれぞれ  $\sigma = 1.0$  と  $\epsilon = 1.0$  で無次元化してある。

Table 1 List of parameters and their values. The units of length and energy are  $\sigma$  and  $\epsilon$ , respectively.

	Values
$k_{\text{bond}}^a$	$5.0 \times 10^3$
$l_0$	1.0
a	12.428
b	38.370
d	123.38
$\theta_0$	108.78 (deg)
$k_{\text{bond}}^b$	$3.6 \times 10^3$
$R_0$	1.5
$R_1$	0.833
$U_0$	75.0

ここで  $l$  はバネでつながっているモノマー間の距離、 $\theta$  はバネに沿った角度、 $r$  はモノマー間の距離である。パラメータを表 1 に示す。長さエネルギーの単位はそれぞれ  $\sigma = 1.0$  と  $\epsilon = 1.0$  で無次元化した。単位時間は  $\tau = \sigma(m/\epsilon)^{1/2}$ 、時間の刻み幅を  $dt = 7.5 \times 10^{-3} \tau$  とした。引力・斥力を表すレナードジョーンズポテンシャルでは、バネでつながっている隣のモノマー間は力を計算していない。レナードジョーンズポテンシャルのカットオフ距離は  $2.5 \sigma$  とした。高分子の引っ張り計算においては、高分子鎖の切断を考慮し、ボンド間のエネルギーは下記を使用した。

$$U_{\text{bond}}^b = k_{\text{bond}}^b (l - R_0)^3 (l - R_1) + U_0. \quad (4)$$

$R_0$ ,  $R_1$ ,  $U_0$  の値はそれぞれ、ボンドの切断距離、ボンドの平均距離、ボンドを切断するエネルギーバリアの高さを決定する。今回は  $l = 1.5\sigma$  でボンドが切断し、ボンド間の平均距離が  $k = 1.0\sigma$  となるように値を決定した。エネルギーバリアは  $75 \epsilon$  とした。引っ張り計算では、 $dt = 2.5 \times 10^{-3} \tau$  を採用した。

三次元周期境界条件で Langevin 方程式を解いた。

$$m \frac{d^2 \mathbf{r}_i}{dt^2} = -\gamma \frac{d\mathbf{r}_i}{dt} + \mathbf{f}_i^U + \boldsymbol{\xi}_i. \quad (5)$$

ここで  $\mathbf{f}_i^U$  はポテンシャルから計算される力、 $\gamma = 0.5$  は抵抗係数である。ランダム力  $\boldsymbol{\xi}_i$  は揺動散逸定理

$$\langle \boldsymbol{\xi}_i(t) \boldsymbol{\xi}_i(t') \rangle = 6k_B T \gamma \delta_{ij} \delta(t - t'), \quad (6)$$

を満たすように決定した。

ポリエチレンは結晶層とアモルファス層から構成されるラメラ構造をとることが知られている。このため結晶性が重要なパラメータとなることから、結晶性を示すパラメータ  $\eta$  を導入した。 $\phi$  をボンドに沿ったベクトル  $i$  と  $j$  の角度として

$$\eta = \frac{1}{2} (3 \langle \cos^2 \phi_{ij} \rangle - 1), \quad (7)$$

を計算した。ブラケット  $\langle \rangle$  は距離  $1.5 \sigma$  内のボンドベクト

ルのペアの平均量を意味する。シミュレーションのスナップショットにおいて、 $\eta$ に基づき色を決定した。 $\eta < 0$ の場合は0として、1の時は青色(結晶)、0の時は緑色(アモルファス)となるように連続的にモノマーの色を変化させた。各時刻において、 $\eta$ の値を計算し、結晶化度の時間変化も可視化した。

### 3. 並列化手法と効率

本研究ではMPIを利用した大規模並列計算を行った。スレッド並列は行わず、フラットMPI並列で計算した。領域分割法 [7] を用いて、CPUコアごとプロセスを立てた上で、空間をプロセス数(CPUコア数)で分割し、それぞれのコアで計算した。概念図を図1に示す。プロセス間では、接している領域に存在するモノマーの位置情報等を通信した。隣の領域と接する表面積の大きさで、モノマーの位置情報等の情報が決定されることから、領域の分割数は任意に設定可能とした。レナードジョーンズポテンシャルの計算量を低減するために、1コアで計算する領域においてもセル分割法を用いて領域を分割した。隣接したセルに属するモノマーの組み合わせだけを力の計算に使用した。分割するセルの大きさを調整することで、高速化が可能であるが、本研究ではセルの変形や密度の粗密が生じる計算を行うため、最適な値を設定することは難しいと考えられる。よって、今回の計算では直方体の1辺の長さはレナードジョーンズポテンシャルのカットオフ距離より大きい値を採用した。コアごとに立てたMPIプロセス間の通信領域は、レナードジョーンズポテンシャルのカットオフ距離と同じとした。通信の際に必要な最低限のデータ数は、データ通信を行う領域内に存在するモノマーの個数となることから、あらかじめ通信することで通信量の低減を行った。この操作を行わない場合、事前に設定したデータ数だけ通信することになり、意味のないデータの送受信が行われてしまい、計算時間の増加につながる。また、事前に設定したデータ数が、通信すべきモノマーの数を下回っていた場合にはエラーになってしまうため、計算の安定性のためにも必要なデータ通信である。コア間で通信する情報は、モノマーの座標、速度、通し番号、ボンドを結合しているモノマーの通し番号、レナードジョーンズポテンシャルを計算しないモノマーの通し番号である。NPT計算(等温定圧)や変形プロセスを計算することからセルの長さ、応力も通信で同期した。

弱スケールで並列化効率を測定した。1ノードあたり  $8 \times 10^4$  モノマーとし、 $1.0 \times 10^4$  ステップのNVT計算(等温定積)を行った。CPUはIntel Xeon E5-2687Wを使用し、1ノードあたり16コアとなる。ノード間はInfiniBand FDRで接続されており、ノンブロッキングで実行した。インテルコンパイラを使用した。バージョンは12.1.7.367、オプションはfastを使用した。1, 2, 4, 8ノードでMPI

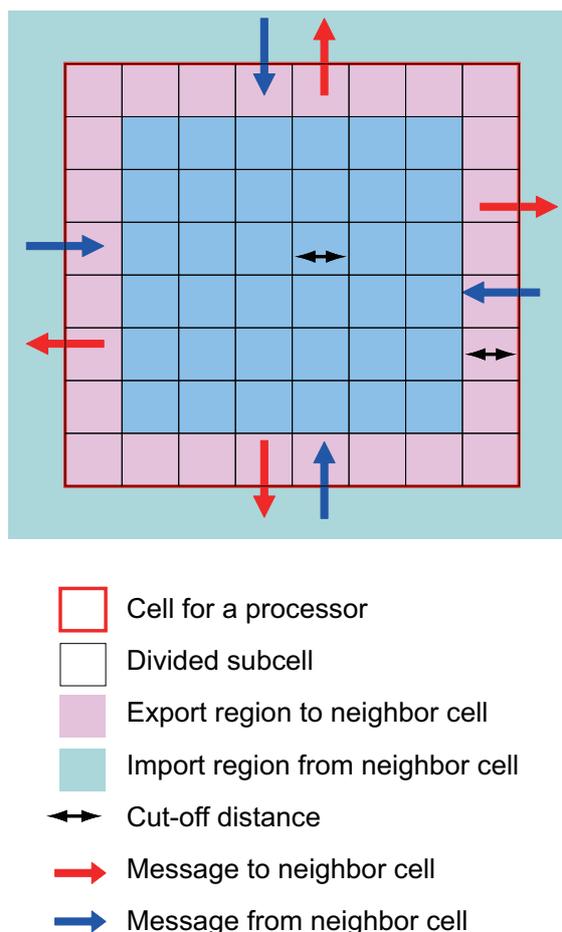


図1 セルの区切り方とカットオフ距離、および通信範囲の概念図。  
Fig. 1 A cut-off distance and a method how to divide a cell into subcell. Export and import regions are also shown.

による並列計算を行い、効率を調べた。1ノードの計算時間を  $t_1$ 、ノード数  $p$  の計算時間を  $t_p$  として、計算時間は1ノードの結果で割った値 ( $t_p/t_1$ ) を算出した。2ノードでは0.99、4ノードでは0.98となり、1ノードよりも計算時間が短くなった。高分子では揺らぎが大きく、座標位置が大きく動くことから、各計算コアに割り当てられるモノマーの数も変化し、正確に並列化効率を測定することは困難である。このため、理論値を超える値が出力されると予想される。8ノードにおいても計算効率1.07と高い水準を保った。

## 4. 結果と考察

### 4.1 ラメラ構造の作成

初めに、モノマー数100万から構成されるラメラ構造を作成した。高分子の結晶化には長時間のシミュレーションが必要であり、鎖長が長くなると計算時間も増加する。そこで、本研究では高分子に  $z$  方向に配向する周期的なポテンシャルを加えることで結晶化プロセスを加速した。力をかけた配向方向のベクトルを  $\mathbf{r}_0$ 、鎖に沿ったベクトルを  $\mathbf{r}_{i,i+1}$ 、両者の角度を  $\psi$  とし、ポテンシャルは下記とした。

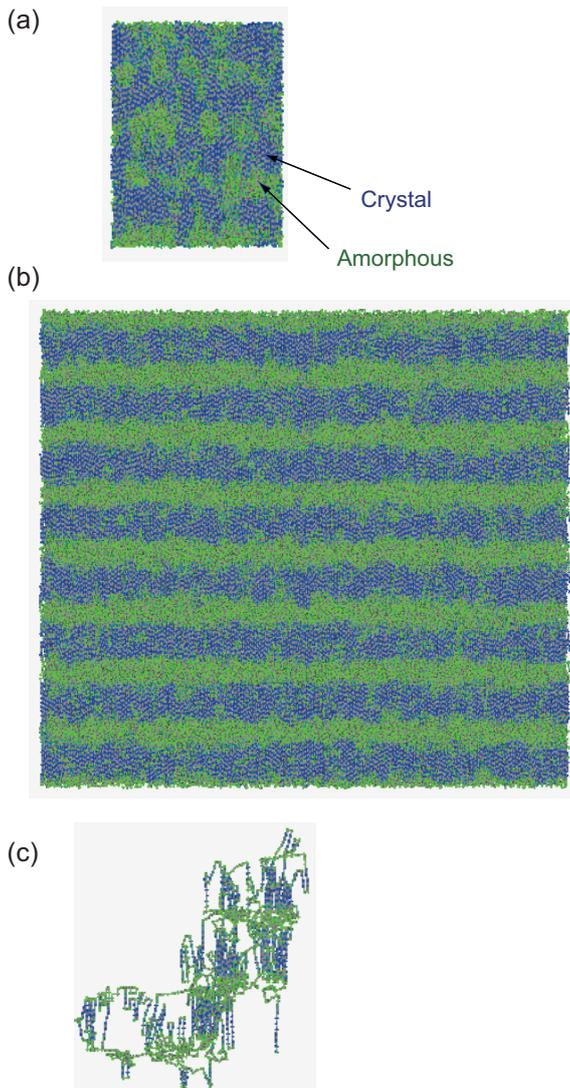


図 2 ラメラ構造のスナップショット。(a) 高分子鎖 20 本, 4 万モノマーから作成したラメラ構造。(b) 高分子鎖 500 本, 100 万モノマーから作成したラメラ構造。(c) 典型的な一本の高分子鎖。

Fig. 2 A snapshot of lamellar structure consisting of (a)  $4 \times 10^4$  and (b)  $1 \times 10^6$  monomers. (c) A typical polymer chain.

$$U_{\psi} = \begin{cases} \sin^2\left(\frac{n\pi(r_z - L_z^0)}{L_z}\right)k_o\psi^2 & (\psi < \frac{\pi}{2}) \\ \sin^2\left(\frac{n\pi(r_z - L_z^0)}{L_z}\right)k_o(\psi - \pi)^2 & (\psi > \frac{\pi}{2}) \end{cases} \quad (8)$$

ここで  $n$  は結晶層の数,  $r_z$  はモノマーの  $z$  座標の位置,  $L_z$  はセルの  $z$  方向の長さ,  $L_z^0$  はセルの  $z$  方向の始点の座標とした。今回の計算では  $n = 8$ ,  $k_o = 10.0$  とした。その後 NPT 緩和計算を行った。構造を作成した後のスナップショットを図 2 に示す。比較のために 4 万モノマーから作成したスナップショットを図 2(a) に示す。図 2(b) から, 100 万モノマーの場合には結晶層とアモルファス層が交互に配置されているラメラ構造が観察される。一方, 小さいサイズの 4 万モノマーの場合には結晶層とアモルファス層が混在しており, ラメラ構造が安定して存在していないことがわかる。図 2(c) に構成している高分子鎖の一本の

スナップショットを示す。結晶層では伸張しており, アモルファス層では折りたたまれている様子がわかる。今回の計算では鎖長が十分に長く, 結晶層をつなぐ高分子の数が増えている。このため, 機械的特性を測定するのに十分な計算サイズだと考えられる。大規模計算を行うことで, 安定したラメラ構造の作成に成功した。

## 4.2 ラメラ構造の破壊プロセス

ラメラ構造の破壊プロセスを明らかにするために, セルを結晶方向 ( $z$  方向) に伸張した。引っ張り速度は  $0.06 \sigma/\tau$  とした。セルを伸張した際のスナップショットを図 3 に示す。結晶方向に伸長すると, アモルファス層や結晶層とアモルファス層の界面から空孔が生じた (図 3(b))。空孔の生成した箇所は初期構造 (図 3(a)) において密度の薄い欠陥部分だと考えられる。さらに伸長していくと, アモルファス層に沿って空孔が成長していく様子が観察された (図 3(c),(d))。その後, 結晶層が断片化していくが, ブロック状で大きさを保ったまま壊れていった (図 3(e-g))。空孔が成長していく過程で, 図 3(f) の丸で示すようにアモルファス層の再結晶化も観察された。電子顕微鏡を用いた実験結果 [8] でも, ラメラ構造がブロック状で壊れていく様子が観察されている。さらに, アモルファス層の再結晶化も観察されていることから, 今回のシミュレーション結果は変形プロセスをよく再現できたと考えられる。ラメラ構造の破壊プロセスの応力ひずみ曲線を図 4 に示す。引っ張りに対して空孔が生じるひずみ 0.08 付近で降伏し, 空孔の成長に従い応力は少しずつ低下した。

Yeh らの計算では, 結晶層とアモルファス層がそれぞれ 1 層のみから構成された計算規模の小さいモデルを用いており, アモルファス層の変形のみが観察されている [3]。山本らのラメラ構造の変形プロセスに着目した計算 [4] では, 結晶がブロック状の構造を保てる計算サイズではないことから, 空孔の生成のみが観察されている。庄司らは小規模ながらラメラ構造の破壊プロセスをシミュレーションしており [9], 本研究は彼らの結果と定性的に一致している。過去の研究では数万モノマー程度しか考慮されておらず, 本研究で明らかになった, ラメラ層が断片化していくプロセスは計算規模が大きくないと観察されない現象だと考えられる。以上より, 半結晶高分子の破壊プロセスにおいて大規模粗視化分子動力学法が有効であることが示された。結晶性高分子は今回示したラメラ構造が集まってマイクロメートルスケールで球晶構造をとることが知られている。計算の大規模化に伴い, より大きなスケールの現象が解明されることを期待する。

## 5. おわりに

本研究では MPI 並列による大規模粗視化分子動力学法を用いてポリエチレンのラメラ構造を作成し, 引っ張り試

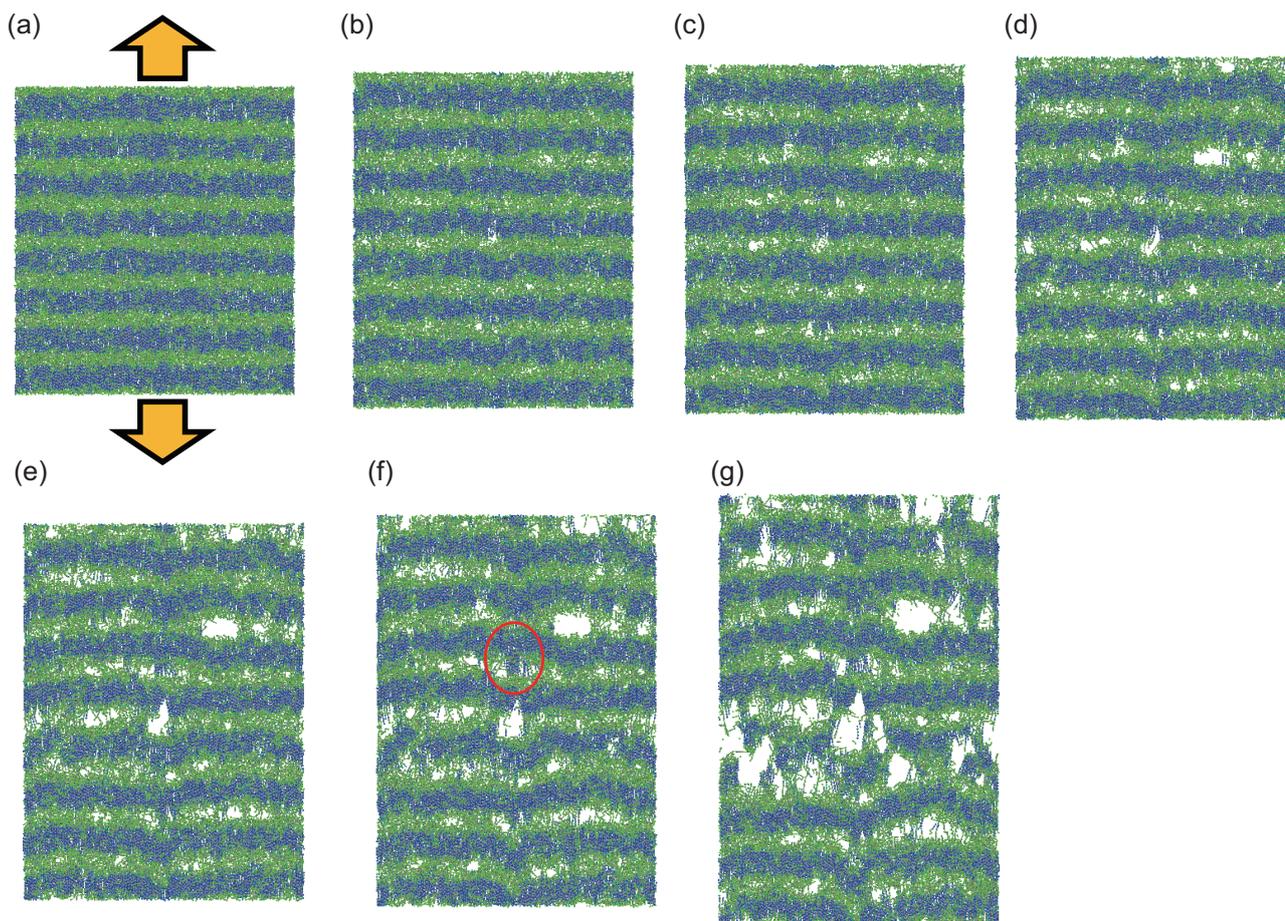


図 3 引っ張りに対するラメラ構造の破壊プロセス. (a)  $t=0 \tau$ , (b)  $t=150 \tau$ , (c)  $t=225 \tau$ , (d)  $t=300 \tau$ , (e)  $t=375 \tau$ , (f)  $t=450 \tau$ , (g)  $t=675 \tau$ .

Fig. 3 Fracture process of lamellar structure via stretching at (a)  $t=0 \tau$ , (b)  $t=150 \tau$ , (c)  $t=225 \tau$ , (d)  $t=300 \tau$ , (e)  $t=375 \tau$ , (f)  $t=450 \tau$ , and (g)  $t=675 \tau$ .

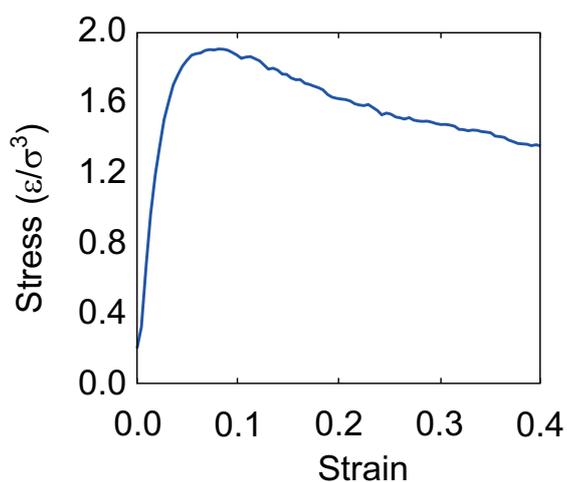


図 4 ラメラ構造の破壊プロセスにおける応力ひずみ曲線.

Fig. 4 Stress-strain curve in the fracture process of lamellar structure.

験を行った。大規模計算を行うことで、ラメラ層の断片化が観察された。これらプロセスは小規模な計算では観察されないことから、大規模計算が有効であることを明らかに

した。ブロック状で壊れていく様子は実験結果と定性的に一致したことから、今回のシミュレーション結果はポリエチレンの破壊プロセスを再現できていると考えられる。高分子材料の特性を解明するためには今回のような大規模計算が必要であり、今後も発展が望まれる。

#### 参考文献

- [1] Patlazhan, S. and Remond, Y.: Structural mechanics of semicrystalline polymers prior to the yield point: a review, *Journal of Materials Science*, Vol. 47, No. 19, pp. 6749–6767 (2012).
- [2] Rottler, J.: Fracture in glassy polymers: a molecular modeling perspective, *Journal of Physics: Condensed Matter*, Vol. 21, No. 46, p. 463101 (2009).
- [3] Yeh, I.-C., Andzelm, J. W. and Rutledge, G. C.: Mechanical and Structural Characterization of Semicrystalline Polyethylene under Tensile Deformation by Molecular Dynamics Simulations, *Macromolecules*, Vol. 48, No. 12, pp. 4228–4239 (2015).
- [4] Yamamoto, T.: Molecular dynamics in fiber formation of polyethylene and large deformation of the fiber, *Polymer*, Vol. 54, No. 12, pp. 3086 – 3097 (2013).
- [5] Jabbari-Farouji, S., Rottler, J., Lame, O., Makke, A.,

- Perez, M. and Barrat, J.-L.: Plastic Deformation Mechanisms of Semicrystalline and Amorphous Polymers, *ACS Macro Letters*, Vol. 4, No. 2, pp. 147–150 (2015).
- [6] Yamamoto, T.: Molecular dynamics simulation of polymer ordering. II. Crystallization from the melt, *The Journal of Chemical Physics*, Vol. 115, No. 18, pp. 3086–3097 (2001).
- [7] Aktulga, H. M., Fogarty, J. C., Pandit, S. A. and Grama, A. Y.: Parallel Reactive Molecular Dynamics: Numerical Methods and Algorithmic Techniques, *Parallel Computing*, Vol. 38, No. 4-5, pp. 245–259 (2012).
- [8] Adams, W. W., Yang, D. and Thomas, E. L.: Direct visualization of microstructural deformation processes in polyethylene, *Journal of Materials Science*, Vol. 21, No. 7, pp. 2239–2253 (1986).
- [9] Syoji, T., Aoyagi, T., Takimoto, J. and Doi, M., *Polymer Preprints Japan*, Vol. 50, No. 9, pp. 2013 (2002).