レオロジーのシミュレーション

Rheology Simulations

増渕 雄一

名古屋大学物質科学専攻

〒464-8603

愛知県名古屋市千種区不老町

Yuichi MASUBUCHI

Professor Department of Materials Physics,
Nagoya University

Nagoya 464-8603, Japan

論文要旨：レオロジーのシミュレーションとは、物質の変形／流動下での物質の応力を計算することである。大きく分けて、現象論的レオロジーに即した方法と、分子論的レオロジーに基づく方法がある。現象論的な方法は構成方程式に基づくもので、レオロジー特性は与えられているものとして、プロセス中でのマクロな挙動を計算する場合に用いられる。分子論的な方法は分子運動からレオロジー特性を導く立場で、与えられた分子の構造からレオロジー特性を考えるために用いられる。本稿では、主に分子論的な立場を説明する。特に、長時間の分子運動を扱うために必要な粗視化に着目して説明する。

Abstract: One can call a simulation as “rheology simulation” if the simulation can deal with the calculation of the mechanical response of materials against flows and deformations. There exist two significant branches for such rheology simulation. In the industry, a widely used direction is the phenomenological approach, where the constitutive equation gives the rheological properties of the material. The other one is the molecular basis to calculate the rheological properties from the dynamics of the molecules. The latter will be mainly explained in this review with attention to some coarse-graining technologies, which are required to trace the molecular motion for a long time.

Key words: emulsions, polymers, suspensions, Brownian dynamics, dissipative particle dynamics

1 レオロジーシミュレーションとは何か

レオロジーとは端的に言えば物質の変形／流動と応力の関係を議論することである¹⁻³⁾。したがってレオロジーのシミュレーションを行うには、直接的には、1) 物質の変形／流動を扱えること、2) 物質の応力を計算できること、が満たされていればよい。与えた変形／流動と、その結果として得られる応力との関係を計算から得られるのであれば、それがレオロジーのシミュレーションに他ならない。

レオロジーのシミュレーションには大きく分けて以下の2つがある。まず、A) 現象論的なレオロジーに即した方法である。すなわち、変形／流動と応力の関係が、構成方程式と呼ばれる方程式で与えられており、当該の方程式（多くは微分方程式）を必要に応じて数値的に解

く。次にB) 分子論的なレオロジーに基づく方法である。すなわち、変形／流動の下で分子が運動する様子を数値的に解き、分子間の相互作用から応力を求める。

Aの現象論的な方法はレオロジーそのものに対する計算コストは小さく、複雑な流動条件に対応できる。実際のプロセス中でのマクロな流れを計算する場合にはこちらが用いられる。ただし物質の個性は構成方程式中のいくつかのパラメーターに押し込められ、それらのパラメーターが物質中の分子の構造にどう依存するかは一般には不明である。また、あらかじめ構成方程式がわかっていない材料には適用できない。このため、事前に実験を行うなどして、対象とする物質のレオロジーを定式化できていないと計算できない。

Bの分子論的な方法は分子シミュレーションを行うので分子の構造を考慮できる。構成方程式を用いないので、実験をせずに計算を行うことも原理的には可能である。ただし計算コストは大きくなる。現実的な計算のために

連絡者：増渕 雄一
E-mail : mas@mp.pse.nagoya-u.ac.jp

Fig. 1 プラスチックメルトの射出成形CAEによる流動解析の例。旧プラメディア社（現在はCYBERNET社に吸収合併）より恵与。

は後述するような粗視化モデリングという方法を用いる必要があることが多い。また、分子シミュレーションにおいては境界条件に制約があるため、大規模な計算を除けば単純な流動条件にしか対応できない。

本稿では、まずAを簡単に説明してBとの違いを明確にした上で、主にBの立場を説明する。

2 現象論的なシミュレーション

現象論的なシミュレーションでは、レオロジーそのもの（すなわち、応力が変形／流動によってどのように変化するか）は興味の対象ではない。当該のレオロジーを示す液体を、複雑な流路に通した時に、どのような挙動を示すのかが計算の主たる目的になる。

製品の製造過程を計算するプロセスシミュレーションにおいては現象論的な方法が広く用いられる^{4, 5)}。現象論的な方法では、粘度や応力が変形／流動によってどのように変化するかを記述した構成方程式は既知のものとする。

例えば高分子液体やエマルジョンなどでは、粘度 η がせん断速度 $\dot{\gamma}$ の増加によって低下するシアニング挙動が観察される。このシアニング挙動を表現する現象式としてよく用いられる指数式とCarreau-Yasuda式⁶⁾を以下に示す。

$$\eta = K\dot{\gamma}^{n-1} \quad (1)$$

$$\frac{\eta - \eta_{\infty}}{\eta_0 - \eta_{\infty}} = [1 + (\lambda\dot{\gamma})^2]^{(n-1)/2} \quad (2)$$

これらの式には粘弾性は考慮されていないが、緩和時

Fig. 2 エマルジョンに階段状のせん断変形を加えた後の流動場の計算。OCTA活用事例集^{11, 12)}より。

間がプロセスの特徴時間に比べて短い場合には用いることができる。例えば射出成形のプラスチック成形加工CAEなどに広く用いられている。物質に依存するパラメーター K , η_0 , η_{∞} , べき指数 n は実験で求める。 K , η_0 , η_{∞} は温度にも依存する。これらのパラメーターは素材メーカーから提供される場合もある。Fig. 1は典型的な射出成形CAEの例である。この例ではゲーム機のコントローラーのカバーを高分子メルトの射出成形でつくる様子が計算されている。

2・1 メゾスケールでの現象論的なシミュレーション

サスペンションやエマルジョン、泡などの多相液体で、ブラウン運動を顕に扱わない場合には、系が含有するそれぞれの流体に上記の現象論的なシミュレーションを応用して、レオロジーを計算する場合がある⁷⁻¹⁰⁾。たとえばサスペンションであれば、粒子のサイズが概ね $100\text{ }\mu\text{m}$ を越えれば粒子のブラウン運動は無視できるので、流体のなかにボールが浮いている系の計算と原理的には同じである。エマルジョンでは液滴変形における界面張力の効果と液滴内部での流動を計算する必要がある。液滴の合一や分裂は簡単ではないが、マクロな流体計算で扱うことはできる。Fig. 2はせん断変形を受けたエマルジョンの液滴内外に発生する流れ場の計算をしたものである^{11, 12)}。このような計算から、系全体の応力を求めることができる。

3 分子論的なシミュレーション

分子論的なシミュレーションでは、物質のレオロジー挙動そのものに興味の主体がある。すなわち、系に変形／流動を与えた時にどのような応力を示すかについて、系を構成する分子の影響を調べる。この計算では系に与

える変形／流動は基本的に単純なものに限定する。

分子レベルのシミュレーションでは、マクロな応力は以下のビリアル式で与えられる。

$$\sigma_{\alpha\beta}(t) = \frac{1}{V} \sum F_{\alpha}(t) r_{\beta}(t) \quad (3)$$

ここで σ は応力テンソル、 α と β は x, y, z を表し、 $\mathbf{F} = (F_x, F_y, F_z)$ と $\mathbf{r} = (r_x, r_y, r_z)$ は 2 つの原子間に働く力と原子間の相対ベクトルを示している。 Σ は系に含まれるすべての組について和を取ることを示す。 V は体積である。

式 (3) は、系を構成する原子の位置がわかれば応力がわかることを意味している。従って応力の時間変化を知るには、原子の位置の時間変化がわかればよいことを意味している。式 (3) は変形／流動を与えた場合でも使えるので、シミュレーションが流動／変形に対応していれば、実験と同様に変形／流動と応力の関係（すなわちレオロジー）を議論することができる。

分子シミュレーションの特性として系のサイズが小さいため、式 (3) の応力は実験に比べると非常に揺らぎが大きい。このため精度には限界がある。逆に揺らぎを生かして実験では困難な解析を行うことも可能である。例えば広く用いられている方法として、線形緩和弾性率 $G(t)$ を以下の Green-Kubo 公式から求めることがある。

$$G(t) = \frac{V}{kT} \langle \sigma_{xy}(t_0+t) \sigma_{xy}(t_0) \rangle_{t_0} \quad (4)$$

実験的には $G(t)$ は微小な階段状ひずみを与えたときの応力緩和から求められるが、式 (4) では平衡状態（つまり変形がない状態）での応力の自己相関関数から求められる。 $G(t)$ から、実験と同様に、ゼロせん断粘度 η_0 、粘度成長曲線 η^+ (貯蔵／損失弾性率 $G'(\omega)$, $G''(\omega)$) などの線形粘弾性量が算出可能である。

3・1 分子動力学シミュレーション

式 (3) に基づいてレオロジーを計算しようとするとき、最も直接的な方法はいわゆる分子動力学シミュレーションである¹³⁾。分子動力学シミュレーションとは、分子を構成するそれぞれの原子を質点と見なし、質点の運動をニュートンの運動方程式により数値的に解く方法である。すなわち、各原子の位置を $\mathbf{R}$ とすると、 $\mathbf{R}$ の従う運動方程式は以下となる。

$$m \frac{d^2 \mathbf{R}}{dt^2} = - \frac{dU}{d\mathbf{R}} \quad (5)$$

ここで m は原子の質量、 U は他の原子との相互作用ポテンシャルである。式 (5) を数値的に解いて $\mathbf{R}$ の時間変化が得られれば、式 (3) は直接計算できる。

分子動力学法を用いたレオロジーの研究は高分子や液晶では長い歴史がある。たとえば高分子のレオロジーを

ターゲットとした計算は 1980 年代から行われており、当初はガラス状態の高分子の応力ひずみ曲線を求める計算が行われていた¹⁴⁾。2000 年に近づくとき式 (4) を用いて線形緩和弾性率を出す計算が行われるようになった¹⁵⁾。一方でエマルジョンやサスペンションの研究は、2・1 で述べたような計算や、以下で述べるような粗視化された手法が主であって、分子動力学法での計算は例がみつけれない。これらの系では対象となる系に含まれる原子／分子の数が膨大であることと、何よりも緩和時間が長大であることにより、計算コストが莫大になることが理由である。たとえばエマルジョンの緩和時間は数秒から数百秒に及ぶ。分子動力学シミュレーションで一般的に扱える原子数は百万、時間スケールは、ナノ秒程度であるから、その差が大きい。しかし、本特集号の岡崎先生の記事にあるように、最新の計算科学技術によれば、かなりリアルな系を分子動力学シミュレーションで扱うことができるようになってきている。

3・2 粗視化と分子シミュレーション

粗視化とは「系を構成する自由度の中で、対象とする現象を支配する重要な自由度を選び出すこと」である¹⁶⁾。当該の自由度の動力学を記述するために用いられることも多い。端的な例としては、物体の放物運動がある。高校の物理で典型的な問題として、ボールを空中に投げ上げたときどのような運動をするかを問うものがある。このときボールは質点とみなされ、ボールを構成する原子すべての運動を考えることはない。ボールを質点とみなすことは、ボールの重心の座標を重要な自由度とみなし、他の自由度を無視することに他ならない。これは粗視化の例である。放物運動と並んで典型的な問題の一つに電気回路の問題がある。直列や並列につながれたいくつかの抵抗を合成して一つの抵抗に置き換えて考える。また流体力学においては、本来は多数の分子のあつまりである流体の特徴を粘性係数で代表する。これらも粗視化である。このように粗視化は、物理学、機械工学、化学工学など、物質をマクロに捉える学問体系では、普通に用いられている考え方である。2・1 で説明した計算も同様の考え方に基づいている。

いわゆるソフトマター物理学と呼ばれる分野では、粗視化の考え方が、分子のようなミクロなスケールでも成り立つ場合があるとの期待に基づいて様々な議論がなされる。ここでミクロとマクロの境目は、ブラウン運動を頭に考えるか否かである。例えば Fig. 3 に示すような高分子を考える。この分子はもちろん原子から構成されているが、いくつかの原子をひとまとめにして粗視化した粒子を考えたとする（このとき、どのように粗視化したらよいかについて明確な指針はない。粗視化されたモデ

Fig. 3 ポリステレンの全原子モデルの粗視化の例

ルを用いた計算が実験を再現すればよし、しなければモデルを作り直す、という半経験的な作業が必要である)。Fig. 3のスケールでの粗視化であれば、粗視化粒子もブラウン運動する。

ブラウン運動が重要なスケールの粗視化では、ブラウン運動する粒子（微小なナノ粒子の場合もあれば、分子の場合もある）について、その運動方程式が以下の一般化ランジュバン方程式で書ける¹⁷⁾。

$$m' \frac{d^2 \mathbf{R}'}{dt^2} = - \frac{dU'}{d\mathbf{R}'} + \mathbf{F}_D + \mathbf{F}_R \quad (6)$$

ここで m' , $\mathbf{R}'$ は粒子の質量と位置、 U' は粗視化粒子間に働く相互作用ポテンシャルである。左辺と右辺第1項は式 (5) を粗視化粒子について書いたと考えればよい。これに加えて、粗視化粒子の運動には、粗視化される前の粒子の運動を反映する項が追加される。これが右辺の第2項と第3項である。第2項 $\mathbf{F}_D$ は摩擦による散逸を示す項で、一般に時間に依存し、等方的でなく、粒子毎に異なり、さらに他の粒子も含む全粒子の位置と速度に依存する。第3項 $\mathbf{F}_R$ はブラウン運動を表すランダム力である。 $\mathbf{F}_D$, $\mathbf{F}_R$ は、その起源が同じ（粗視化前の自由度の運動）なので、カップルしている。つまり $\mathbf{F}_R$ も一般に時間に依存し、等方的でなく、粒子毎に異なり、他の全粒子の位置と速度に依存する。選ばれた遅い自由度の運動（粗視化粒子の運動）を決めるには、 m' , U' , $\mathbf{F}_D$, $\mathbf{F}_R$ を決めなければならない。

粗視化粒子間の相互作用関数 U' については求めるための方法論が確立されてきている¹⁸⁾。ただし、ほとんどの場合に U' は粗視化粒子間の二体の相互作用として書かれることには注意が必要である。粗視化前の状況を考えれば、粗視化粒子間には多体の相互作用が重要な場合もある。

一方、 $\mathbf{F}_D$ と $\mathbf{F}_R$ については直接決めることが困難であるため、いくつかの方法で近似されている。以下では、

近似が異なる方法を紹介する。なお、これらの方法はあくまでも運動方程式の違いであって、粗視化レベルの違いを示すものではない。粗視化レベルに関係なく、どの運動方程式を用いることもできる。ただし、各項目に示すように、それぞれの運動方程式に適した粗視化レベルがあるように思われる。

3・3 粗視化分子動力学法

第ゼロ近似として $\mathbf{F}_D$ と $\mathbf{F}_R$ を無視することがある。すなわち運動方程式を以下のように書く。

$$m' \frac{d^2 \mathbf{R}'}{dt^2} = - \frac{dU'}{d\mathbf{R}'} \quad (7)$$

代表例は CH_2 や CH_3 を一つの質点として扱う、いわゆる United atom シミュレーションである¹⁹⁾。Padding と Briels²⁰⁾ の分類によると、粗視化分子動力学法 (Coarse grained molecular dynamics : CGMD) と呼ばれる。 $\mathbf{F}_D$ と $\mathbf{F}_R$ を無視することの代償として、ダイナミクスは粗視化前の結果とは異なる。しかし、まとめる原子の数があまり大きくないときには、粗視化前に比べて数倍の加速が見られるだけで、この時間の加速だけを調整すれば妥当な結果が得られることが多いようである。この加速因子は全自由度を残した計算の結果と分子の拡散定数等を比較することによって経験的に得ることができるが、理論的に求める方法論は確立されていない。また、粗視化の方法によっては、たとえば拡散定数と回転緩和時間で加速因子が異なるようなことも起きる。

3・4 ブラウンian動力学法

次によく見られる立場は、 $\mathbf{F}_D$ と $\mathbf{F}_R$ が等方的で、かつ時間方向および異なる粒子間での相関を持たないとする近似である。この場合の運動方程式は以下で書かれる。

$$m' \frac{d^2 \mathbf{R}'}{dt^2} = - \frac{dU'}{d\mathbf{R}'} - \zeta \frac{d\mathbf{R}'}{dt} + \mathbf{F}_R \quad (8)$$

ここで ζ は等方的で時間に依存しない摩擦係数である。 $\mathbf{F}_R$ は以下を満たす。

$$\langle \mathbf{F}_R \rangle = 0, \langle \mathbf{F}_R^i(t) \mathbf{F}_R^j(t') \rangle = 6\zeta kT \delta_{ij} \delta(t-t') \quad (9)$$

式 (8) を使う方法は Brownian Dynamics (BD) 法と呼ばれる。ただし式 (7) と同じく粗視化 MD 法と呼ばれることもある。高分子では Kremer-Grest モデル²¹⁾がこの範疇にはいる。

BD 法は $\mathbf{F}_D$ と $\mathbf{F}_R$ を考慮している分、CGMD 法に比べると粗視化の度合いを大きく取れる。しかし、粒子間に相関のない $\mathbf{F}_D$ と $\mathbf{F}_R$ のために、系の運動量が保存されず流体相互作用を考慮できないなどの問題がある。

BD 法では一般に U' は Lennard-Jones 型の相互作用を用いる。しかし計算コストが高いため、粒子の濃度場で置き換えて高速計算を行う手法²²⁾も提案されている。

Fig. 4 DPD法によるひも状ミセルのシミュレーション²⁴⁾

3・5 散逸粒子動力学法

各粒子の F_D と F_R を粒子ごとに独立にせずに、他の粒子の寄与を考えたものが散逸粒子動力学 (Dissipative Particle Dynamics: DPD) 法²³⁾ である。DPD 法の運動方程式は以下のように書かれる。

$$m^i \frac{d^2 \mathbf{R}^i}{dt^2} = -\frac{dU^i}{d\mathbf{R}^i} + \sum_j (\mathbf{F}_D^i + \mathbf{F}_R^i) \quad (10)$$

ここで F_D^i と F_R^i は、今考えている粗視化粒子とは別の粒子 i との相対距離／相対速度で決まる散逸力とランダム力で、全粒子の寄与が入っている。DPD 法は BD 法に対して系の運動量が保存される点が優れており、流体力学的相互作用が自然に考慮される。DPD 法は界面活性剤の構造形成などに用いられ、エマルジョンの計算にも用いられる。Fig. 4 にひも状ミセルの計算例を示す²⁴⁾。DPD 法では 2・1 で述べた方法よりも計算コストはかかるが、例えば界面張力の場所による不均一性や時間変化を直接取り入れることができる。

DPD 法は F_D と F_R の扱いが CGMD 法や BD 法に比べて優れているために、それらの手法に比べると粗視化の度合いを大きく取れる。粗視化度を大きくすると、系の密度を保つために粒子間の重なりを許す必要があるため、 U' にはソフトな相互作用が用いられる。

3・6 ストークス動力学法

サスペンションの計算をするために開発された Stokesian Dynamics (SD) 法²⁵⁾ は、BD 法と DPD 法の間での立場をとる。すなわち、 F_D は流体力学的相互作用を通して生ずる他の粒子の寄与を考えて計算される一方、 F_R はそれぞれの粒子について独立とする。粒子の運動方程式を形式的に式で表すと以下ようになる。

$$m^i \frac{d^2 \mathbf{R}^i}{dt^2} = -\frac{dU^i}{d\mathbf{R}^i} + \sum_j \mathbf{F}_D^i + \mathbf{F}_R \quad (11)$$

Fig. 5 高分子のからみあいを考慮した種々の粗視化モデル。互いに等価な高分子を表現している。

オリジナルの SD 法では F_D の計算に大幅な近似がなされていたが、粒子周りの流体の運動をより正確に扱うための手法も開発されている^{26, 27)}。

SD 法はサスペンション中の粒子の運動を計算するのに用いられるほか、溶液中の高分子の運動にも適用されることもある。DPD 法では溶媒の流体も粒子として考える必要があるが、SD 法では溶媒はあらわに考えない。このため DPD 法よりも計算コストは抑えられる。

3・7 高分子のからみあい

高分子の熔融体や濃厚溶液を計算する場合には「からみあい効果」を考慮する必要がある²⁸⁻³³⁾。からみあいとは、高分子どうしが幾何学的にすり抜けられないために発生する、分子運動に対する動的な束縛をさす。この効果は、分子動力学法や粗視化度が低い CGMD 法、BD 法など、粒子間の重なりを許さないレベルで粗視化されたモデルを用いる方法であれば、自動的に入っている。しかし、ソフトな相互作用を用いた BD 法や DPD 法では、分子が互いにすり抜けるので、からみあい効果が入らない。この問題を解決するためにいくつかの方法が提案され、それぞれ成功を収めている。例えば純粋に幾何学的に高分子間のすり抜けを検出し、それを許さないように分子を動かす方法³⁴⁾ は直感的に理解しやすい。

相互作用に頼らずにからみあい効果を表現する方法として有名なものが管理論³⁵⁾ である。管理論では、高分子は自らの鎖に沿った方向の拡散運動が支配的であると仮定し、それ以外の方向への運動を考えない。分子鎖に沿った方向の運動は BD 法の運動方程式で表す。粗視化ポテンシャル U' としては分子内結合相互作用のみを考え、分子間相互作用は考慮しない。管理論は多数の分子の運動を管中の 1 つの高分子の運動に置き換えて考える。よって分子運動とその結果生じるレオロジーは、分子シミュレーションによらずに解析的に求められてい

る。

管理論と通常の多体シミュレーションの間に位置するモデルも開発されている。例えば多体スリップリンクモデル³⁶⁾では相互作用のない鎖をスリップリンクと呼ばれる拘束で接続して互いの運動を束縛することでからみあいを表現する。多体スリップスプリングモデル^{37, 38)}においては相互作用のない鎖を仮想的なバネで結合してからみあい編み目を形成する。Fig. 5は、Kremer-Grestモデルとこれらのモデルで同じ分子量の高分子をモデル化したときの比較である。からみあいをうまくモデル化できると粗視化の度合いを大きくできるので、計算コストを劇的に下げることが可能になる。また線形/非線形粘弾性も定量的に再現できる。

文 献

- 1) 講座・レオロジー. 日本レオロジー学会編, 高分子刊行会 (1992).
Lecture/Rheology. Japan Society of Rheology ed., Kobunshi Shuppankai (1992).
- 2) 尾崎邦宏. レオロジーの世界. 森北出版 (2011).
Ozaki, K. World of Rheology. Morikita Publishing Co., Ltd. (2011).
- 3) 増渕雄一. おもしろレオロジー. 技術評論社 (2010).
Masubuchi, Y. Interesting rheology. Gijutsu-Hyohron Co., Ltd. (2010).
- 4) Zheng, R.; Tanner, R. I.; Xi-Jun, F. *Injection Molding: Integration of Theory and Modeling Methods*. Springer (2011).
- 5) Agassant, J.-F.; Mackley, M. R. Principles of Polymer Processing Modelling. *MATEC Web Conf.* **80**, 11002 (2016).
- 6) Yasuda, K.; Armstrong, R. C.; Cohen, R. E. Shear Flow Properties of Concentrated Solutions of Linear and Star Branched Polystyrenes. *Rheol. Acta* **20**, 163-178 (1981).
- 7) Ladd, A. J. Numerical Simulations of Particulate Suspensions Via a Discretized Boltzmann Equation. Part 1. Theoretical Foundation. *J. Fluid Mech.* **271**, 285-309 (1994).
- 8) Koelman, J. M. V. A.; Hoogerbrugge, P. J. Dynamic Simulations of Hard-Sphere Suspensions under Steady Shear. *Epl* **21**, 363-368 (1993).
- 9) Li, J.; Renardy, Y. Y.; Renardy, M. Numerical Simulation of Breakup of a Viscous Drop in Simple Shear Flow through a Volume-of-Fluid Method. *Phys. Fluids* **12**, 269-282 (2000).
- 10) Fischer, P.; Erni, P. Emulsion Drops in External Flow Fields-The Role of Liquid Interfaces. *Curr. Opin. Colloid Interface Sci.* **12** (4-5), 196-205 (2007).
- 11) 新化学技術推進協会. 高分子材料シミュレーション: OCTA 活用事例集. 化学工業日報社 (2014).
New chemical technology promotion association. Polymer material simulation-OCTA application casebook. The Chemical Daily Co., Ltd. (2014).
- 12) JACI. *Computer Simulation of Polymeric Materials*. Chemical Innovation, J. A. for (Ed.). Springer, Singapore (2016).
- 13) 岡崎進; 吉井範行. コンピュータ・シミュレーションの基礎 (第2版): 分子のミクロな性質を解明するために. 化学同人 (2011).
Okazaki, S.; Yoshii, N. Basics of computer simulation (2nd ed.)-To elucidate the microscopic properties of molecules. Kagaku-Dojin Publishing Company, INC. (2011).
- 14) Theodorou, D. N.; Suter, U. W. Atomistic Modeling of Mechanical Properties of Polymeric Glasses. *Macromolecules* **19**, 139-154 (1986).
- 15) Harmandaris, V. A.; Mavrantzas, V. G.; Theodorou, D. N. Atomistic Molecular Dynamics Simulation of Stress Relaxation upon Cessation of Steady-State Uniaxial Elongational Flow. *Macromolecules* **33**, 8062-8076 (2000).
- 16) Doi, M. *Soft Matter Physics*. Oxford University Press (2013).
- 17) Seifert, U. Stochastic Thermodynamics, Fluctuation Theorems and Molecular Machines. *Reports Prog. Phys.* **75**, 126001 (2012).
- 18) Müller-Plathe, F. Coarse-Graining in Polymer Simulation: From the Atomistic to the Mesoscopic Scale and Back. *ChemPhysChem* **3**, 754-769 (2002).
- 19) Rigby, D.; Roe, R. Molecular Dynamics Simulation of Polymer Liquid and Glass. I. Glass Transition. *J. Chem. Phys.* **87**, 7285-7292 (1987).
- 20) Padding, J. T.; Briels, W. J. Systematic Coarse-Graining of the Dynamics of Entangled Polymer Melts: The Road from Chemistry to Rheology. *J. Phys. Condens. Matter* **23**, 233101 (2011).
- 21) Kremer, K.; Grest, G. S. Dynamics of Entangled Linear Polymer Melts: A Molecular-Dynamics Simulation. *J. Chem. Phys.* **92**, 5057-5086 (1990).
- 22) Milano, G.; Kawakatsu, T. Hybrid Particle-Field Molecular Dynamics Simulations for Dense Polymer Systems. *J. Chem. Phys.* **130**, 214106 (2009).
- 23) Groot, R. D.; Warren, P. B. Dissipative Particle Dynamics: Bridging the Gap between Atomistic and Mesoscopic Simulation. *J. Chem. Phys.* **107**, 4423-4435 (1997).
- 24) Arai, N.; Yasuoka, K.; Masubuchi, Y. Spontaneous Self-Assembly Process for Threadlike Micelles. *J. Chem. Phys.* **126**, 244905 (2007).
- 25) Brady, J. F. The Rheological Behavior of Concentrated Colloidal Dispersions. *J. Chem. Phys.* **99**, 567-581 (1993).
- 26) Yamamoto, R.; Nakayama, Y.; Kim, K. A Method to Resolve Hydrodynamic Interactions in Colloidal Dispersions. *Comput. Phys. Commun.* **169**, 301-304 (2005).
- 27) Tanaka, H.; Araki, T. Simulation Method of Colloidal Suspensions with Hydrodynamic Interactions: Fluid Particle Dynamics. *Phys. Rev. Lett.* **85**, 1338-1341

- (2000).
- 28) Masubuchi, Y. Simulating the Flow of Entangled Polymers. *Annu. Rev. Chem. Biomol. Eng.* **5**, 11-33 (2014).
 - 29) Masubuchi, Y. Molecular Modeling for Polymer Rheology, in *Reference Module in Materials Science and Materials Engineering*, Elsevier, pp. 1-7 (2016).
 - 30) 増渕雄一. 高分子成形加工の分子シミュレーション. 日本機械学会計算力学部門ニュースレター **44**, 14-15 (2010).
Masubuchi, Y. *CMD Newsletter* No. 44, 14-15 (2010).
 - 31) 増渕雄一. 高分子ダイナミクスのシミュレーション. 高分子 **60**, 85-88 (2011).
Masubuchi, Y. *POLYMERS* (The Society of Polymer Science, Japan) **60**, 85-88 (2011).
 - 32) 増渕雄一. 高分子材料のレオロジーの分子シミュレーション. 日本ゴム協会誌 **86** (4), 113-118 (2013).
Masubuchi, Y. *NIPPON GOMU KYOKAISHI* (THE SOCIETY OF RUBBER SCIENCE AND TECHNOLOGY, JAPAN) **86** (4), 113-118 (2013).
 - 33) 増渕雄一. 高分子のからみあいと分子シミュレーション. アンサンブル **17** (3), 162-166 (2015).
Masubuchi, Y. *Ensemble* (The Molecular Simulation Society of Japan) **17** (3), 162-166 (2015).
 - 34) Padding, J. T.; Briels, W. J. Uncrossability Constraints in Mesoscopic Polymer Melt Simulations: Non-Rouse Behavior of $C_{120}H_{242}$. *J. Chem. Phys.* **115**, 2846-2859 (2001).
 - 35) Doi, M.; Edwards, S. F. *The Theory of Polymer Dynamics*. Clarendon press, Oxford (1986).
 - 36) Masubuchi, Y.; Takimoto, J.-I.; Koyama, K.; Ianniruberto, G.; Marrucci, G.; Greco, F. Brownian Simulations of a Network of Reptating Primitive Chains. *J. Chem. Phys.* **115**, 4387-4394 (2001).
 - 37) Uneyama, T.; Masubuchi, Y. Multi-Chain Slip-Spring Model for Entangled Polymer Dynamics. *J. Chem. Phys.* **137**, 154902 (2012).
 - 38) Langeloth, M.; Masubuchi, Y.; Böhm, M. C.; Müllerplathe, F. Recovering the Reptation Dynamics of Polymer Melts in Dissipative Particle Dynamics Simulations via Slip-Springs. *J. Chem. Phys.* **138**, 104907 (2013).